

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5097541号
(P5097541)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 8/48 (2006.01) C O 8 F 8/48

請求項の数 17 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2007-513512 (P2007-513512)	(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ
(86) (22) 出願日	平成18年12月8日 (2006.12.8)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/324579	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(87) 国際公開番号	W02007/066767	(72) 発明者	中原 淳裕 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会 社クラレ内
(87) 国際公開日	平成19年6月14日 (2007.6.14)	(72) 発明者	魚住 俊也 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会 社クラレ内
審査請求日	平成21年5月26日 (2009.5.26)	(72) 発明者	前川 一彦 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会 社クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願2005-355933 (P2005-355933)		
(32) 優先日	平成17年12月9日 (2005.12.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-156521 (P2006-156521)		
(32) 優先日	平成18年6月5日 (2006.6.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明耐熱性樹脂およびその製造方法、並びに透明耐熱性樹脂を含有する光学材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位を含有する共重合体(A)が環化されてなり、前記スチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位の少なくとも一部が水素添加されているもよい重合体環化物であって、ガラス転移温度が105 ~ 200である、前記重合体環化物。

【請求項2】

スチレン誘導体に由来する芳香環が、¹H-NMRスペクトルにおける水素添加前の芳香族プロトンの積分値を100%としたときの芳香族プロトンの減少率に基づき、10%以上水素添加されている、請求項1に記載の重合体環化物。

【請求項3】

環化する前の共重合体(A)中のスチレン誘導体と共役ジエン誘導体のモル含有量比(スチレン誘導体/共役ジエン誘導体)が30/70~80/20である、請求項1または2に記載の重合体環化物。

【請求項4】

環化率が70%以上である、請求項1~3のいずれかに記載の重合体環化物。

【請求項5】

スチレン誘導体がスチレン、 -メチルスチレンおよび4-メチルスチレンの少なくとも1種である、請求項1~4のいずれかに記載の重合体環化物。

【請求項6】

共役ジエン誘導体がブタジエンおよびイソプレンの少なくとも1種である、請求項1～5のいずれかに記載の重合体環化物。

【請求項7】

数平均分子量が1万～100万g/molである、請求項1～6のいずれかに記載の重合体環化物。

【請求項8】

環化率が80%以上である、請求項1～7のいずれかに記載の重合体環化物。

【請求項9】

オレフィン性二重結合が共重合体(A)中の共役ジエン誘導体に対し10mol%以下である、請求項1～8のいずれかに記載の重合体環化物。

10

【請求項10】

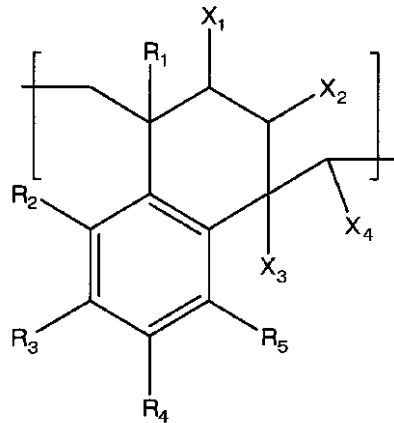
スチレン誘導体と共役ジエン誘導体とにより形成される環化構造を有する、請求項1～9のいずれかに記載の重合体環化物。

【請求項11】

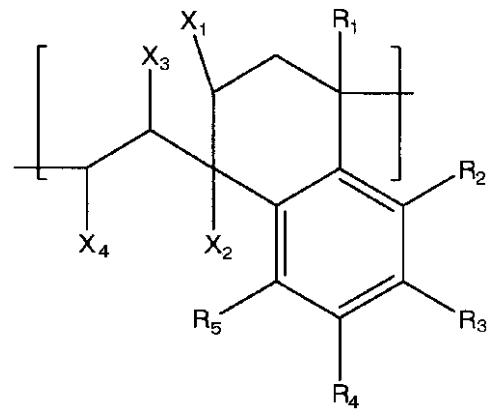
環化構造が下記一般式[I]～[IV]：

【化1】

一般式[I]

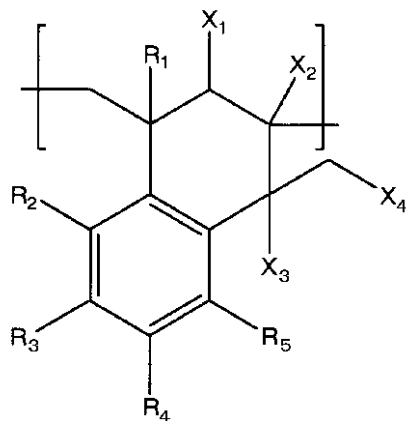


一般式[II]

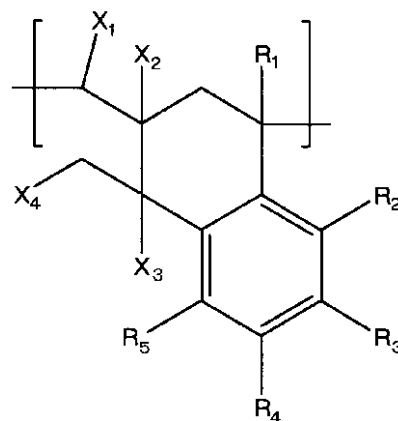


20

一般式[III]



一般式[IV]



40

(一般式[I]～[IV]中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基またはビニル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅のうち隣接する2つの基が互いに結合してベンゼン環を形成していてもよく、X₁、X₂、X₃およびX₄はそれぞれ独立して水素原子、

50

炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を示す) で表される構造の少なくとも 1 つを含む、請求項 10 に記載の重合体環化物。

【請求項 12】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルの 0 ~ 3 ppm のプロトンの積分値と 6 ~ 8 ppm のプロトンの積分値の比 (0 ~ 3 ppm のプロトンの積分値 / 6 ~ 8 ppm のプロトンの積分値) が 0.7 ~ 2.0 である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の重合体環化物。

【請求項 13】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルの 0 ~ 1 ppm のプロトンの積分値と 6 ~ 8 ppm のプロトンの積分値の比 (0 ~ 1 ppm のプロトンの積分値 / 6 ~ 8 ppm のプロトンの積分値) が 0.1 ~ 5.0 である、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の重合体環化物。

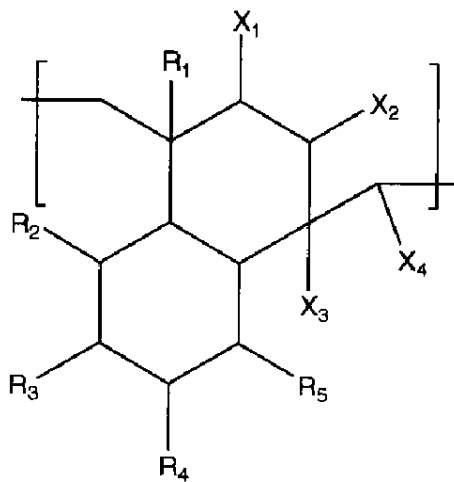
10

【請求項 14】

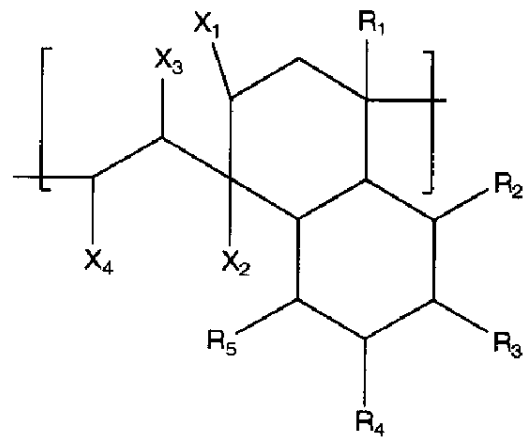
環化構造が下記一般式 [I''] ~ [IV''] :

【化 2】

一般式 [I'']

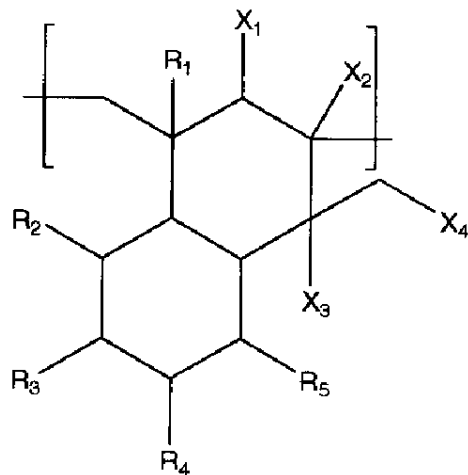


一般式 [II'']



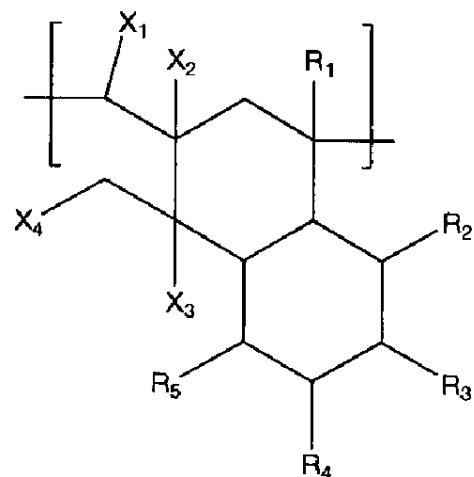
20

一般式 [III'']



30

一般式 [IV'']



40

(一般式 [I''] ~ [IV''] 中、R₁ は水素原子またはメチル基を示し、R₂、R₃、R₄ および R₅ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基またはビニル基を示し、R₂、R₃、R₄ および R₅ のうち隣接する 2 つの基が互いに結合して環を形成していてもよく、X₁、X₂、X₃ および X₄ はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を示す) で表される構造

50

の少なくとも1つを含む、請求項10に記載の重合体環化物。

【請求項15】

^1H -NMRスペクトルの0～1ppmのプロトンの積分値と全プロトンの積分値の比(0～1ppmのプロトンの積分値/全プロトンの積分値)が0.05～0.5である、請求項1～14のいずれかに記載の重合体環化物。

【請求項16】

赤外分光分析測定で得られる赤外吸収スペクトルの 1450 cm^{-1} と 1375 cm^{-1} の強度比(1375 cm^{-1} の強度/ 1450 cm^{-1} の強度)が0.2～0.8であって、かつ 1450 cm^{-1} と 890 cm^{-1} の強度比(890 cm^{-1} の強度/ 1450 cm^{-1} の強度)が0.6以下である、請求項1～15のいずれかに記載の重合体環化物。

10

【請求項17】

請求項1～16のいずれかに記載の重合体環化物を構成成分とする光学材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安価で入手し易いモノマーを用いて安価に製造でき、耐熱性、透明性等に優れ、吸水性が低い新規な重合体環化物およびその製造方法、並びに重合体環化物を含有する光学材料に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、光学用樹脂への要求はますます高度になり、安価で入手し易いモノマーを用いて安価に製造でき、耐熱性に優れ、吸水性が低く、かつ高い透明性を有する樹脂が求められている。しかし、従来の光学用樹脂においてはこれらの要求性能が高い次元でバランスよく備わっておらず、光学用樹脂として種々の欠点を有する。

【0003】

例えば、透明性の高い光学用樹脂としては、従来ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート等が使用されてきた。ポリメタクリル酸メチルは透明性が高く、複屈折率が小さい等、光学的な性質は優れているが、吸水性が大きいため寸法が変化し易く、また耐熱性も低いという欠点を有する。一方、ポリカーボネートはガラス転移温度(T_g)が高く耐熱性は優れているが、吸水性がやや大きく、アルカリによる加水分解を起こしやすいという欠点を有する。

30

【0004】

耐熱性が高く、吸水性が小さく、かつ透明性に優れた光学用樹脂としてはノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物やノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加型共重合体が知られている(特許文献1～4)。しかしながら、これらは一般に光弾性係数の制御が困難であり、またノルボルネン系モノマーとして使用しているテトラシクロドデセン類の多環モノマーは、その製造が必ずしも容易ではない。

【0005】

上記の課題を改善した光学用樹脂として、共役ジエン系重合体環化物およびその水素添加物が知られている(特許文献5)。しかし、これらの共役ジエン系重合体環化物およびその水素添加物は安価で入手し易いモノマーから得られ、透明性に優れ、吸水性が低いものの、 T_g が低く、耐熱性が十分とはいえない。

40

【0006】

重合体環化物の耐熱性を改善した例として、フェニル-ノルボルネン類の開環重合体の環化物が知られている(特許文献6～7)。しかし、フェニル-ノルボルネン類モノマーは入手が困難であり、製造が必ずしも容易ではない。

【0007】

また、スチレンとイソプレンの共重合体を酸性条件下で処理することにより、隣接するイソプレン同士を環化した環化共重合体(非特許文献1)が報告されている。しかし、上

50

記文献は隣接する共役ジエン同士の環化構造のみを示し、スチレン誘導体と共役ジエン誘導体とによる環化構造を示しておらず、またスチレンとイソプレンの共重合体を合成する条件を示すのみで生成した共重合体中のスチレン単位とイソプレン単位の割合を示していない。さらにこの環化共重合体はフォトレジストとして使用するものであり、耐熱性の観点からは全く検討されていない。

【特許文献 1】特開昭 64 - 24826 号公報

【特許文献 2】特開昭 60 - 168708 号公報

【特許文献 3】特開昭 61 - 115912 号公報

【特許文献 4】特開昭 61 - 120816 号公報

【特許文献 5】特開昭 64 - 1705 号公報

【特許文献 6】特開昭 50 - 154399 号公報

【特許文献 7】特許第 3259465 号

【非特許文献 1】Journal of Photopolymer Science and Technology, vol.6, No.1, (1993), pp7-14

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って本発明の目的は、安価で入手し易いモノマーを用いて安価に製造でき、耐熱性に優れ、吸水性が低く、高い透明性を有する重合体環化物およびそれを用いた光学用材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、スチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位を含有する共重合体を環化することにより、ガラス転移温度 (T_g) が 105 以上に上昇し、耐熱性が著しく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、スチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位を含有する共重合体 (A) が環化されてなり、前記スチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位の少なくとも一部が水素添加されていてもよい重合体環化物であって、ガラス転移温度が 105 ~ 200 である、前記重合体環化物に関する。なお、本明細書ではスチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位をそれぞれ単にスチレン誘導体および共役ジエン誘導体とも記す。

【0011】

また本発明は、スチレン誘導体に由来する芳香環が、 ^1H -NMR スペクトルにおける水素添加前の芳香族プロトンの積分値を 100% としたときの芳香族プロトンの減少率に基づき、10% 以上水素添加されている、前記重合体環化物に関する。

【0012】

さらに本発明は、環化する前の共重合体 (A) 中のスチレン誘導体と共役ジエン誘導体のモル含有量比 (スチレン誘導体 / 共役ジエン誘導体) が 30 / 70 ~ 80 / 20 である、前記重合体環化物に関する。

【0013】

また本発明は、環化率が 70% 以上である、前記重合体環化物に関する。

【0014】

さらに本発明は、スチレン誘導体がスチレン、 α -メチルスチレンおよび 4-メチルスチレンの少なくとも 1 種である、前記重合体環化物に関する。

【0015】

また本発明は、共役ジエン誘導体がブタジエンおよびイソプレンの少なくとも 1 種である、前記重合体環化物に関する。

【0016】

10

20

30

40

50

さらに本発明は、数平均分子量が1万～100万g/molである、前記重合体環化物に関する。

【0017】

また本発明は、環化率が80%以上である、前記重合体環化物に関する。

【0018】

さらに本発明は、オレフィン性二重結合が共重合体(A)中の共役ジエン誘導体に対し10mol%以下である、前記重合体環化物に関する。

【0019】

また本発明は、スチレン誘導体と共役ジエン誘導体とにより形成される環化構造を有する、前記重合体環化物に関する。

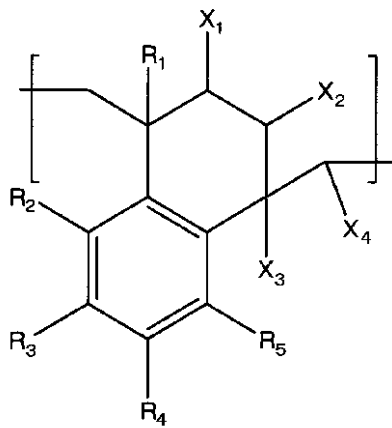
10

【0020】

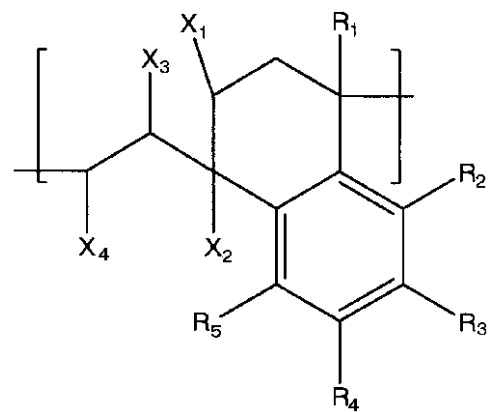
さらに本発明は、環化構造が下記一般式[I]～[IV]：

【化1】

一般式[I]

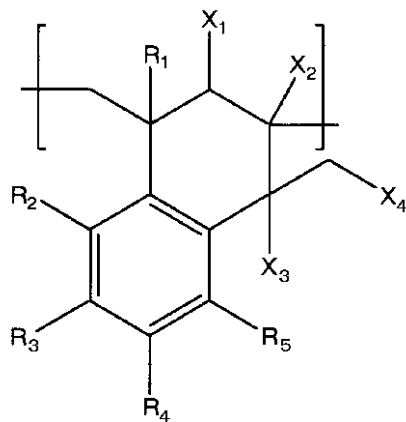


一般式[II]

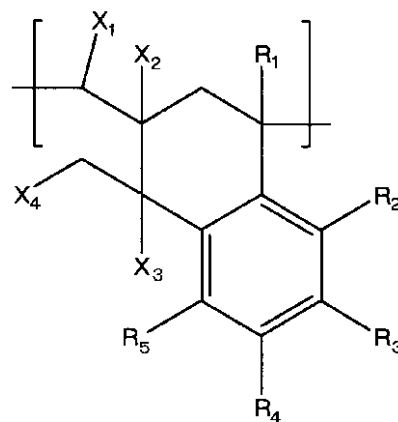


20

一般式[III]



一般式[IV]



30

40

(一般式[I]～[IV]中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基またはビニル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅のうち隣接する2つの基が互いに結合してベンゼン環を形成していてもよく、X₁、X₂、X₃およびX₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を示す)で表される構造の少なくとも1つを含む、前記重合体環化物に関する。

【0021】

50

また本発明は、 ^1H -NMRスペクトルの0～3ppmのプロトンの積分値と6～8ppmのプロトンの積分値の比(0～3ppmのプロトンの積分値/6～8ppmのプロトンの積分値)が0.7～2.0である、前記重合体環化物に関する。

【0022】

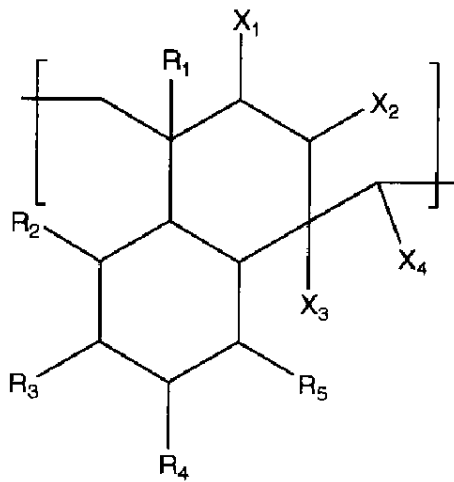
さらに本発明は、 ^1H -NMRスペクトルの0～1ppmのプロトンの積分値と6～8ppmのプロトンの積分値の比(0～1ppmのプロトンの積分値/6～8ppmのプロトンの積分値)が0.1～5.0である、前記重合体環化物に関する。

【0023】

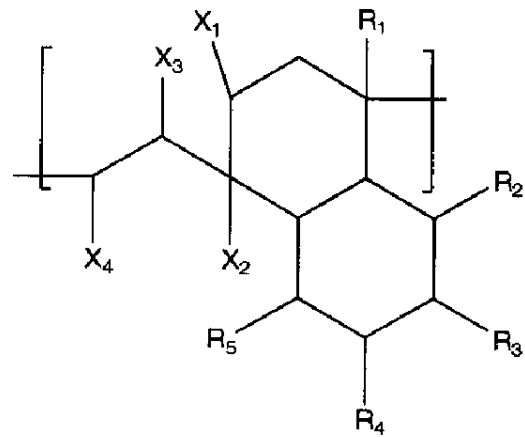
また本発明は、環化構造が下記一般式[I'']～[IV'']:

【化2】

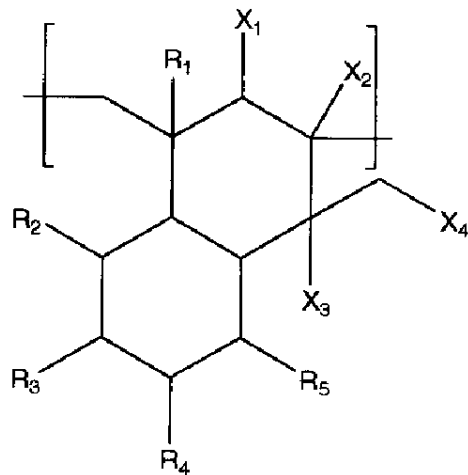
一般式[I'']



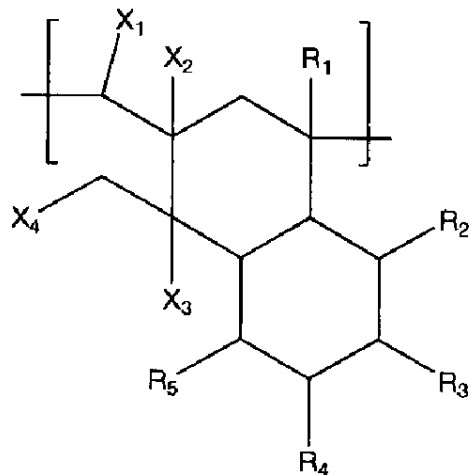
一般式[II'']



一般式[III'']



一般式[IV'']



(一般式[I'']～[IV'']中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基またはビニル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅のうち隣接する2つの基が互いに結合して環を形成していてもよく、X₁、X₂、X₃およびX₄はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を示す)で表される構造の少なくとも1つを含む、前記重合体環化物に関する。

【0024】

さらに本発明は、 ^1H -NMRスペクトルの0～1ppmのプロトンの積分値と全プロトン

の積分値の比（0～1 ppmのプロトンの積分値/全プロトンの積分値）が0.05～0.5である、前記重合体環化物に関する。

【0025】

また本発明は、赤外分光分析測定で得られる赤外吸収スペクトルの 1450 cm^{-1} と 1375 cm^{-1} の強度比（ 1375 cm^{-1} の強度/ 1450 cm^{-1} の強度）が0.2～0.8であって、かつ 1450 cm^{-1} と 890 cm^{-1} の強度比（ 890 cm^{-1} の強度/ 1450 cm^{-1} の強度）が0.6以下である、前記重合体環化物に関する。

【0026】

さらに本発明は、スチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位を含有する共重合体（A）を、環化触媒により環化反応を行い、必要に応じてさらに水素添加反応を行う、重合体環化物の製造方法に関する。

10

【0027】

また本発明は、少なくとも1種の環化触媒が、ハメットの酸度関数（ H_0 ）が-11以下のブレンステッド酸、もしくは下記一般式[VIII]：



（一般式[VIII]中、MはAl、Ti、BまたはFeを示し、Xはハロゲン原子を示し、Rはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基またはフェノキシ基を示し、mはMの原子価と等しい数を示し、 $0 \leq n \leq m$ である）で表されるルイス酸である、前記重合体環化物の製造方法に関する。

【0028】

20

さらに本発明は、水素添加触媒がチーグラ型触媒である、前記重合体環化物の製造方法に関する。

【0029】

また本発明は、前記重合体環化物を構成成分とする光学材料に関する。

【0030】

本発明の重合体環化物はスチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位を含有する共重合体（A）が環化されてなり、必要に応じてスチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位の少なくとも一部が水素添加されてなる。本発明の重合体環化物はガラス転移温度（ T_g ）が高く、スチレン誘導体、共役ジエン誘導体の種類または環化反応条件により異なるが、 T_g を105以上とすることができるため、従来の重合体環化物に比べ耐熱性が顕著に向上している。 T_g の上限はスチレン誘導体や共役ジエンの種類により異なるが、約200である。一方、上記の特許文献5には共役ジエンとしてポリブタジエンまたはポリイソプレンを環化した重合体環化物が記載されているが、72～96%の高度の環化率にもかかわらず、 T_g は102以下である。このように、本発明はスチレン誘導体単位および共役ジエン誘導体単位を含有する共重合体を環化することにより耐熱性、耐吸水性および透明性が顕著に向上した、従来にない耐熱性樹脂を実現したものである。

30

【0031】

重合体環化物の T_g は、スチレン誘導体と共役ジエン誘導体の比率（モル含有量比）の調整および環化条件の適切な選択により、より効果的に向上させることができる。本発明の重合体環化物に見られる T_g の向上は、スチレンの T_g が約100であることから、単なるスチレンの添加効果によるものではなく、また特許文献5に示すように共役ジエンの環化だけでは T_g が大きく上昇しない（102以下）ことから、構成成分の共役ジエン誘導体同士の環化のみにより得られたものでもなく、上記の一般式[I]～[IV]に示すようにスチレン誘導体と共役ジエン誘導体とによる環化構造の形成によるものであり、また、上記の一般式[I']～[IV']に示すように、環化構造の形成とともにスチレン誘導体由来の芳香環の水素添加によるものである。

40

【0032】

すなわち、本発明の重合体環化物の環化構造には、下記一般式[V]で表される隣接する共役ジエン同士の環化構造以外に、スチレン誘導体と共役ジエン誘導体とによる環化構造が含まれる。スチレン誘導体と共役ジエン誘導体とによる環化構造は、例えば共重合体

50

(A)に含まれる共役ジエン誘導体由来のオレフィン性二重結合が、環化触媒によりカチオン化され、重合体(A)中の他のオレフィン性二重結合およびスチレン誘導体の芳香環とのフリーデル・クラフツ反応によりアルキル化された二環式ないし多環式の構造であり、具体的には下記の一般式[I']から一般式[I]へ、一般式[II']から一般式[II]へ、一般式[III']から一般式[III]へ、および/または一般式[IV']から一般式[IV]への反応により環化した構造を含む。これらの一般式[I]~[IV]で表される構造は嵩高く、耐熱性向上への寄与が大きいと考えられる。

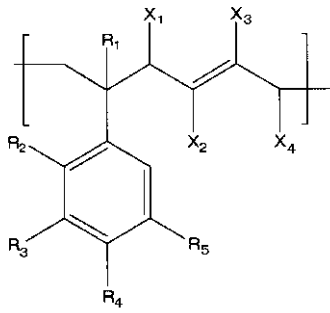
【0033】

なお、一般式[I]~[IV]で表されるベンゼン環の1位と2位の炭素原子を含む環化構造は安定な6員環であるため、形成し易いと考えられるが、それ以外の構造、例えばベンゼン環の1位と2位の炭素原子を含む5員環構造、ベンゼン環の1位と3位の炭素原子やベンゼン環の1位と4位の炭素原子を含む環構造を形成してもよい。

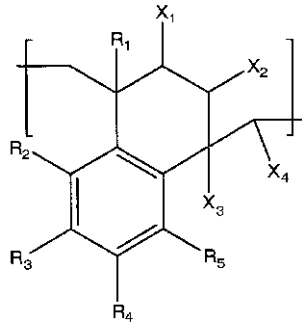
【0034】

【化3】

一般式 [I']

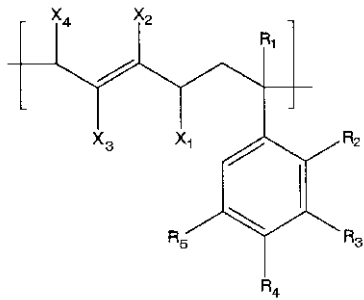


一般式 [I]

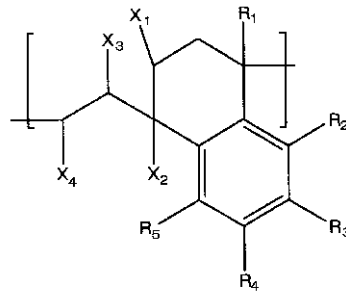


10

一般式 [II']

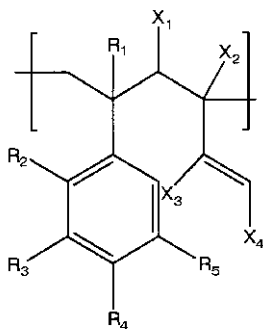


一般式 [II]

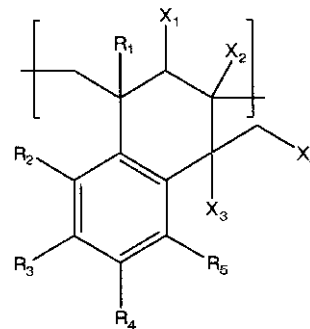


20

一般式 [III']

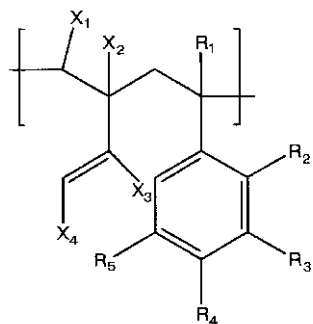


一般式 [III]

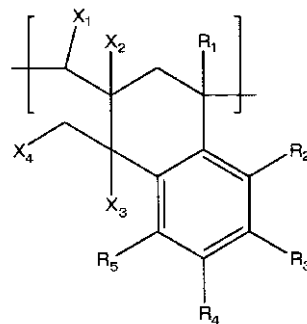


30

一般式 [IV']

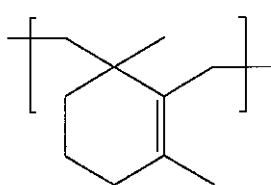


一般式 [IV]



40

一般式 [V]



本発明の重合体環化物は、スチレン誘導体と共役ジエン誘導体の比率、および環化条件を適切に選択することにより環化率が上昇し、環化率の上昇に伴いTgが上昇することにより耐熱性が向上する。環化率の上昇によりスチレン誘導体と共役ジエン誘導体とによる環化構造の形成が促進されるものと考えられる。スチレン誘導体と共役ジエン誘導体のモル含有量比（スチレン誘導体 / 共役ジエン誘導体）は15 / 85 ~ 90 / 10が好ましく、20 / 80 ~ 90 / 10がより好ましく、30 / 70 ~ 80 / 20がさらに好ましく、40 / 60を超え、80 / 20以下が特に好ましい。環化率は70%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。重合体環化物のTgは共重合体の構成成分、環化率、水素化率等によって変動する可能性があるが、通常上記のモル含有量比および環化率の範囲により105 ~ 200のTgを有する重合体環化物を得ることができる。

10

【0036】

さらに、本発明の重合体環化物は、上記一般式 [I] ~ [I V] で表される環化物がさらに水素添加された、上記一般式 [I ' '] ~ [I V ' '] で表される構造を有していてもよい。スチレン誘導体と共役ジエン誘導体との環化構造の形成に加え、スチレン誘導体由来の芳香環の10%以上が水素添加されることにより、Tgが上昇し、耐熱性がさらに向上する。このように本発明の重合体環化物の耐熱性は、スチレン誘導体と共役ジエン誘導体の比率、環化率、スチレン誘導体由来の芳香環の水素添加率等を適宜調整することにより所望する範囲に調節することが可能である。

【発明の効果】

【0037】

20

本発明の重合体環化物は、耐熱性に優れ、吸水性が低く、高い透明性を有するため、特に光学用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】示差走査熱量測定法（DSC）により測定されるガラス転移温度（Tg）を示す図である。

【図2】参考例4で得られたスチレン - イソプレン共重合体（a4）の¹H - NMRスペクトルを示す図である。

【図3】実施例5で得られた重合体環化物（A5）の¹H - NMRスペクトルを示す図である。

30

【図4】実施例9で得られた重合体環化物の水素添加物（H2）の¹H - NMRスペクトルを示す図である。

【図5】参考例10で用いたモデル化合物 [M 1] の¹H - NMRスペクトルを示す図である。

【図6】参考例11で得られたモデル環化物 [M 2] の¹H - NMRスペクトルを示す図である。

【図7】実施例18で得られた重合体環化物（H7）の¹H - NMRスペクトルを示す図である。

【図8】実施例18で得られた重合体環化物（H7）のIRスペクトルを示す図である。

【符号の説明】

40

【0039】

- 1・・・発熱方向
- 2・・・温度（温度軸）
- 3・・・ガラス転移温度（Tg）
- 4・・・中央接線
- 5・・・転移前ベースライン
- 6・・・転移後ベースライン
- 7・・・中央接線と転移前ベースラインの交点を通る平行線
- 8・・・中央接線と転移後ベースラインの交点を通る平行線
- 9・・・平行線7と平行線8を2等分する平行線

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

[I] 重合体環化物

本発明の重合体環化物は、スチレン誘導体および共役ジエン誘導体を構造単位として含有する共重合体(A)が、環化されてなる重合体環化物である。共重合体(A)は、スチレン誘導体および共役ジエン誘導体を含むモノマーを共重合して得られる。

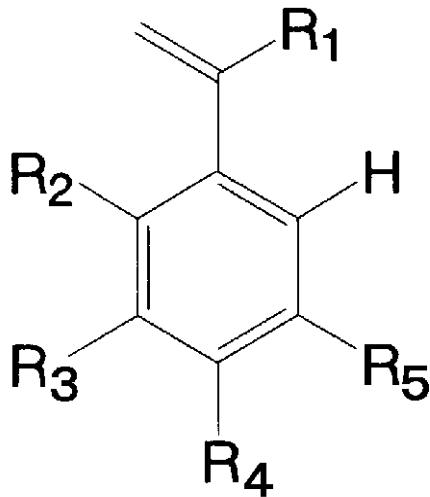
【0041】

(1) スチレン誘導体

本発明に用いるスチレン誘導体は、例えば一般式[V I]で示される化合物である。

【化4】

10



20

[V I]

【0042】

一般式[V I]中、R₁は水素原子またはメチル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基またはビニル基を示し、R₂、R₃、R₄およびR₅のうち隣接する2つの基が互いに結合してベンゼン環を形成していてもよい。

30

【0043】

一般式[V I]で表される化合物の好ましい具体例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、1-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物を挙げることができ、安価で、入手が容易という点でスチレン、*o*-メチルスチレンまたは*p*-メチルスチレンがより好ましい。これらのスチレン誘導体は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0044】

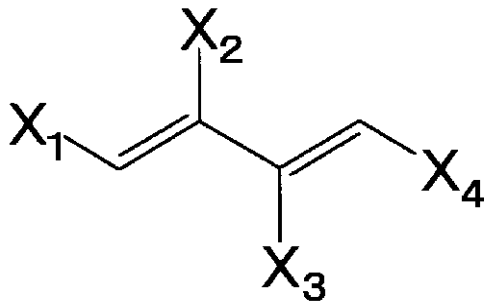
40

(2) 共役ジエン誘導体

本発明に用いる共役ジエン誘導体は、例えば一般式[V I I]で示される化合物である。

。

【化5】



[VII]

10

【0045】

一般式 [VII] 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を示す。ここで、例えば X_2 または X_3 が水素原子の場合、一般式 [VII] で表されるモノマーの重合体は、上記一般式 [V] で表される環化構造を形成し得る。

【0046】

一般式 [VII] で示される化合物の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-シクロヘキサジエン等の共役ジエン化合物を挙げることができ、安価で、入手が容易という点で1,3-ブタジエンまたはイソプレンがより好ましい。これらの共役ジエン誘導体は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0047】

本発明に用いる共重合体 (A) は、上記のスチレン誘導体および共役ジエン類を任意に組合せて重合した共重合体であってよい。共重合体 (A) の具体例としてはスチレン-イソプレン共重合体、スチレン-1,3-ブタジエン共重合体、 α -メチルスチレン-イソプレン共重合体、 α -メチルスチレン-1,3-ブタジエン共重合体、3-(または4-)メチルスチレン-イソプレン共重合体、3-(または4-)メチルスチレン-1,3-ブタジエン共重合体、4-エチルスチレン-イソプレン共重合体、4-エチルスチレン-1,3-ブタジエン共重合体、4-t-ブチルスチレン-イソプレン共重合体、4-t-ブチルスチレン-1,3-ブタジエン共重合体、1-ビニルナフタレン-イソプレン共重合体、1-ビニルナフタレン-1,3-ブタジエン共重合体、ジビニルベンゼン-イソプレン共重合体、ジビニルベンゼン-1,3-ブタジエン共重合体、スチレン-1,3-ペンタジエン共重合体、 α -メチルスチレン-1,3-ペンタジエン共重合体、スチレン-2,3-ジメチルブタジエン共重合体、 α -メチルスチレン-2,3-ジメチルブタジエン共重合体、スチレン-2-フェニル-1,3-ブタジエン共重合体、 α -メチルスチレン-2-フェニル-1,3-ブタジエン共重合体、スチレン-2-クロロ-1,3-ブタジエン共重合体、 α -メチルスチレン-2-クロロ-1,3-ブタジエン共重合体、スチレン-1,3-シクロヘキサジエン共重合体、 α -メチルスチレン-シクロヘキサジエン共重合体等が挙げられる。

30

40

【0048】

共重合体 (A) の構造は特に制限されず、例えばランダム、ブロックおよびテーパーのいずれの共重合体でもよい。共重合体 (A) は耐熱性の観点からランダム共重合体が特に好ましい。また、共役ジエンがイソプレンの場合、トランス-1,4-構造単位、シス-1,4-構造単位、1,2-構造単位および3,4-構造単位のいずれの構造単位により構成されていてよく、またこれらの構造単位が単独で構成されていて、2種以上組合されて構成されていてよい。

50

【0049】

本発明に用いる共重合体(A)中のスチレン誘導体と共役ジエン誘導体のモル含有量比(スチレン誘導体/共役ジエン誘導体)は、環化反応後に得られる重合体環化物の耐熱性の観点から、15/85~90/10の範囲が好ましく、20/80~90/10の範囲がより好ましく、30/70~80/20の範囲がさらに好ましく、40/60を超え、80/20以下が特に好ましい。

【0050】

重合体環化物のスチレン誘導体と共役ジエン誘導体のモル含有比は、スチレン誘導体と共役ジエン誘導体の種類により異なるため、正確に分析することは一般に困難であるが、それらの種類を所定の範囲に特定することにより大体のモル含有比を求めることができる。例えばスチレン誘導体が、スチレン、 α -メチルスチレンおよび4-メチルスチレンの少なくとも1種であり、共役ジエン誘導体が1,3-ブタジエンおよびイソプレンの少なくとも1種である場合には、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルからスチレン誘導体と共役ジエン誘導体の大体のモル含有比を求めることができる。即ち、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(テトラメチルシラン(TMS)のプロトンを0ppmとする)の0~3ppmのプロトンの積分値と6~8ppmのプロトンの積分値の比(0~3ppmのプロトンの積分値/6~8ppmのプロトンの積分値)が約0.7~2.0であれば、重合体環化物のスチレン誘導体と共役ジエン誘導体のモル含有比がほぼ15/85~90/10の範囲にあり、0~3ppmのプロトンの積分値と6~8ppmのプロトンの積分値の比が約1.0~1.2であれば、ほぼ30/70~80/20の範囲にある。

【0051】

(3) 他の共重合モノマー

本発明の重合体環化物は、スチレン誘導体および共役ジエン誘導体と共重合可能な他のモノマーを構成成分として含有していてもよい。共重合可能なモノマーはビニルモノマーであれば特に制限はなく、具体例としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニルモノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニルモノマー；エチレン、プロピレン、ノルボルネン等のオレフィン類；酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；極性基を有するスチレン誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0052】

上記共重合可能なモノマーをスチレン誘導体および共役ジエン誘導体と共重合する場合、その共重合量はポリマー中の全モノマー単位あたり0.001~50モル%が好ましく、0.01~20モル%がより好ましく、0.05~10モル%が最も好ましい。共重合量が多すぎると、環化反応が進行し難くなる場合がある。

【0053】

(4) 数平均分子量

本発明で使用するスチレン誘導体および共役ジエン誘導体を含有する重合体の数平均分子量は特に限定されないが、得られる重合体環化物の力学的物性や加工性の観点から、約1万~100万g/モルが好ましい。数平均分子量が小さすぎると機械的強度が不足し、大きすぎると成形が困難になる。ここで、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の分子量を意味する。

【0054】

(5) 環化率

本発明の重合体環化物の環化率は70%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。環化率が低いと得られる重合体環化物の耐熱性が低下する。

【0055】

ここで、本明細書において環化率とは、共重合体(A)の ^1H -NMRスペクトルから求めたオレフィン性二重結合プロトンの積分値/全プロトンの積分値の割合を基準としたときの、重合体環化物の ^1H -NMRスペクトルから求めたオレフィン性二重結合プロトンの積分値/全プロトンの積分値の割合の減少率(%)により求めた環化率を意味する。

【0056】

本発明の重合体環化物の ^1H -NMRスペクトル(テトラメチルシラン(TMS)のプロトンを0ppmとする)は、0~1ppmのプロトンの積分値の割合が多いことが特徴である。 ^1H -NMRスペクトルにおいて、0~1ppmのプロトンの積分値と6~8ppmのプロトンの積分値の比(0~1ppmのプロトンの積分値/6~8ppmのプロトンの積分値)は0.1~5.0が好ましく、0.1~3.0がより好ましく、0.15~2.0がさらに好ましい。0~1ppmのプロトンの積分値と6~8ppmのプロトンの積分値の比が小さいと、共役ジエン誘導体の含有量が低いか(スチレン誘導体の含有量が高いか)もしくは環化率が低いため、耐熱性が低くなる。一方、0~1ppmのプロトンの積分値と6~8ppmのプロトンの積分値の比が大きいとスチレン誘導体の含有量が低いため、やはり耐熱性が低下してしまう。

10

【0057】

(6) 水素添加物

(a) オレフィン性二重結合への水素添加

本発明の重合体環化物は、空気中の酸素による劣化防止のため、好ましくは芳香族以外のオレフィン性二重結合が共重合体(A)中の共役ジエン誘導体単位に対し10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、最も好ましくは1モル%以下である。本発明の重合体環化物は、その ^1H -NMRスペクトル(テトラメチルシラン(TMS)のプロトンを0ppmとする)における4~6ppmのプロトンの積分値と全プロトンの積分値との比率(4~6ppmのプロトンの積分値/全プロトンの積分値)が好ましくは0.05以下であり、より好ましくは0.01以下である。上記比率が大きいと、オレフィン二重結合の量が多くなり劣化しやすい傾向がある。

20

【0058】

(b) スチレン誘導体由来の芳香環への水素添加

本発明の重合体環化物は、上記のオレフィン性二重結合だけでなく、スチレン誘導体由来の芳香環にも水素添加されていてよい。芳香環が水素添加されることにより、ガラス転移温度がさらに上昇し耐熱性が向上する。芳香環の水素添加率は、 ^1H -NMRスペクトルにおける水素添加前の芳香族プロトンの積分値を100%としたときの芳香族プロトンの減少率に基づき、10%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上がさらに好ましく、50%以上が最も好ましい。スチレン誘導体由来の芳香環が水素添加されているかは、 ^1H -NMRおよび赤外分光分析測定により調べることができる。

30

【0059】

芳香環の水素添加率は、上記のように水素添加反応前後の ^1H -NMRスペクトルから求めることができる。具体的には、下記に示すように内部標準法を用い、水素添加前の芳香族プロトン(6~8ppm)の積分値を100%としたときの芳香族プロトンの減少率から算出することができる。

40

芳香環水素添加率(%) = $[(B - A) / B] \times 100 \dots (1)$

A = 水素添加後の6~8ppmのプロトンの積分値/内部標準物質のプロトンの積分値

B = 水素添加前の6~8ppmのプロトンの積分値/内部標準物質のプロトンの積分値

【0060】

FT-IR分光分析測定からスチレン誘導体由来の芳香環の水素添加率を測定する場合、IR吸収スペクトルの 1450 cm^{-1} と 756 cm^{-1} の強度比(756 cm^{-1} の強度/ 1450 cm^{-1} の強度)の減少量から算出することが可能である。ここで 756 cm^{-1} は芳香環由来の吸収波長(逆数で表示)であり、水素添加率は 1450 cm^{-1} の吸収強度で規格化している。

【0061】

50

また、芳香環を水素添加した場合、FT-IR分光分析測定から得られるIR吸収スペクトルの 1450 cm^{-1} と 1375 cm^{-1} の強度比(1375 cm^{-1} の強度/ 1450 cm^{-1} の強度)が $0.2\sim 0.8$ であって、かつ 1450 cm^{-1} と 890 cm^{-1} の強度比(890 cm^{-1} の強度/ 1450 cm^{-1} の強度)が 0.6 以下であるのが好ましい。ここで、FT-IR分光分析測定は、サンプルを粉末、プレス成形体、射出成形体、溶融押出シート、キャストフィルム等の形態にして測定する。これらの中でサンプルが粉末の場合はKBr法、薄膜の場合は透過法、厚いサンプルの場合はATR法で測定するのが好ましい。

【0062】

本発明の重合体環化物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(テトラメチルシラン(TMS)のプロトンを 0 ppm とする)は、 $0\sim 1\text{ ppm}$ のプロトンの積分値の割合が多い。 $0\sim 1\text{ ppm}$ のプロトンの積分値と全プロトンの積分値の比($0\sim 1\text{ ppm}$ のプロトンの積分値/全プロトンの積分値)は $0.05\sim 0.5$ であるのが好ましく、 $0.07\sim 0.3$ であるのがより好ましい。 $0\sim 1\text{ ppm}$ のプロトンの積分値と全プロトンの積分値の比が小さすぎると、共役ジエン誘導体の含有量が低いか(スチレン誘導体の含有量が高いか)もしくは環化率が低くなり、耐熱性が低くなる。一方、 $0\sim 1\text{ ppm}$ のプロトンの積分値と全プロトンの積分値の比が大きすぎるとスチレン誘導体の含有量が低くなり、やはり耐熱性が低下してしまう。

【0063】

(7) ガラス転移温度(Tg)

本発明の重合体環化物は、環化反応前に比べTgが著しく上昇する。Tgの上昇は共重合体(A)中の隣接する共役ジエン誘導体ユニット同士の環化反応だけでなく、隣接するスチレン誘導体ユニットと共役ジエン誘導体ユニットの環化反応が起きていること、さらには芳香環が水素添加、好ましくは 10% 以上水素添加されていることによる。

【0064】

Tgは、示差走査熱量測定法(DSC)により測定することができる。まずサンプルを窒素気流下、 25 から 10 /分で 200 まで昇温し、DSCカーブを得る。次に、図1に示すDSCカーブの中央接線4と転移前のベースライン5の交点を通り温度軸2に対して平行な平行線7と、中央接線4と転移後のベースライン6の交点を通り温度軸2に対して平行な平行線8を引く。本明細書では、この2本の平行線7、8を2等分する平行線9とDSCカーブの交点における温度3をTgと定義する。

【0065】

Tgは用いる樹脂、環化触媒の種類や量、反応温度、反応圧力、反応時間等の条件により、所望する温度に調整することが可能であるが、重合体環化物の耐熱性および強度の観点から $105\sim 200$ が好ましく、 $105\sim 190$ がより好ましく、 $108\sim 180$ がさらに好ましく、 $110\sim 150$ が特に好ましい。Tgが低いと耐熱性が不足し、高過ぎると重合体環化物が脆くなる。

【0066】

(8) 全光線透過率

本発明の重合体環化物は、特に光学材料に使用する場合は全光線透過率が高い方が好ましい。重合体環化物の全光線透過率は 80% 以上が好ましく、 85% 以上がより好ましい。

【0067】

(9) 吸水率

本発明の重合体環化物は、寸法安定性の観点から吸水率が低い方が好ましい。重合体環化物の吸水率は、 60 、 90% RH雰囲気下に置いたときの飽和吸水率として 0.3 重量%以下が好ましく、 0.1 重量%以下がより好ましく、 0.05 重量%以下が最も好ましい。

【0068】

(10) 比重

本発明の重合体環化物は、比重が大きいと光学材料等の材料に適用する場合に重量が嵩み、その適用範囲が狭くなる。したがって、重合体環化物の比重は1.10以下が好ましく、1.05以下がより好ましい。

【0069】

(11) 屈折率

本発明の重合体環化物の屈折率は、光学材料として使用する場合、1.50以上であるのが好ましく、1.52以上であるのがより好ましい。屈折率が大きいとレンズ等の用途に用いた場合に成形体を薄くすることができる。

【0070】

(12) 光弾性係数

本発明の重合体環化物は、スチレン誘導体の含量を制御することにより、 T_g 以上の温度における光弾性係数を制御できる。 T_g 以上の温度における光弾性係数が大きいほど、得られる成形品の光学歪みが大きくなることが知られている。また、スチレン誘導体の含量を適切に制御することにより、ポリメタクリル酸メチルと同程度の小さい光弾性係数にすることも可能である。さらに、位相差フィルム用途では、 T_g 以上の温度における光弾性係数を制御した重合体環化物を用いることにより、生産性のよいフィルムの厚さや延伸倍率を設定することができる。好ましい T_g 以上の温度、たとえば $T_g + 20$ における光弾性係数は、用途により一概に規定できないが、 $-2.0 \times 10^{-10} \sim 3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 / \text{dyn}$ であることが好ましく、 $-6.0 \times 10^{-11} \sim 5.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{dyn}$ がより好ましい。

【0071】

[II] 重合体環化物の製造方法

(1) 重合反応

スチレン誘導体および共役ジエン誘導体を構造単位として含有する共重合体(A)は、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法等の公知の方法により得ることができる。工業的に容易に実施できるという観点から、特にラジカル重合法またはアニオン重合法が好ましい。

【0072】

(2) 環化反応

環化反応は、触媒の種類、触媒量、反応温度、反応圧力、反応時間等により制御することが可能である。本発明の重合体環化物は、好ましくはスチレン誘導体および共役ジエン誘導体の種類、それらの構成比率等により、予め触媒の種類、触媒量、反応温度、反応圧力、反応時間等を適宜選択し、重合体の T_g が105 ~ 200 となる条件で行う。

【0073】

(3) 環化溶媒

本発明に用いる環化反応は、特許第3170937号等に記載の公知の方法により行うことができる。具体的には、例えば不活性有機溶媒中または共重合体(樹脂)の溶融状態において、環化触媒を添加または接触させることにより行う。不活性有機溶媒は、樹脂が溶解し、かつ環化触媒に不活性な有機溶媒であれば特に制限なく使用することができる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素系溶媒；塩化メチル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；エステル、エーテル等の含酸素系溶媒等を用いることができる。反応性を考慮すると、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒等が好ましい。これらの溶媒は単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0074】

環化反応において不活性有機溶媒を使用する場合、不活性有機溶媒の使用量は特に限定されないが、共重合体(A)100重量部に対して通常100 ~ 10000重量部、好ましくは150 ~ 5000重量部、より好ましくは200 ~ 3000重量部である。不活性

10

20

30

40

50

溶媒量が少ないと環化触媒の均一な混合が困難になるため、反応が不均一となり、均一な樹脂が得られなかったり、反応の制御が困難になる。不活性溶媒量が多いと生産性が低下してしまう。

【0075】

環化反応を溶融状態で実施する場合、溶融粘度を下げる目的で、少量の不活性有機溶媒を加えてもよい。この場合に用いる不活性有機溶媒は特に制限されず、例えば上記の不活性有機溶媒を用いることができる。不活性有機溶媒の使用量は共重合体(A)100重量部に対し、通常0.001~30重量部、好ましくは0.005~10重量部、より好ましくは0.01~5重量部である。不活性溶媒量が少ないと溶融粘度が十分に低下しない場合がある。不活性溶媒が多いと、溶媒粘度が低すぎて溶融状態での反応が困難になる。

10

【0076】

(4) 環化触媒

本発明の製造方法は、環化触媒として酸性化合物を用いることができる。好ましい酸性化合物としてはハメットの酸度関数(H_0)が-11以下のブレンステッド酸、もしくは下記一般式[VIII]：



(一般式[VIII]中、MはB、Al、TiまたはFeを示し、Xはハロゲン原子を示し、Rはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシル基またはフェノキシ基を示し、mはMの原子価と等しい数を示し、 $0 < n < m$ である。)

で表されるルイス酸が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を組み合わせ使用してもよい。ハメットの酸度関数(H_0)が-11以下のブレンステッド酸の具体例としては、硫酸($H_0 = -11.93$)、 $ClSO_3H$ ($H_0 = -13.8$)、 CF_3SO_3H ($H_0 = -14.1$)、 FSO_3H ($H_0 = -15.07$)等の液体状化合物、ナフィオン($H_0 = -12$)、硫酸化ジルコニア($H_0 = -16.1$)等の固体状化合物等が挙げられる。なお、Canadian Journal Chemistry, Vol.61, 2225-2243, 1983には多種の酸のハメットの酸度関数(H_0)の参考文献の一覧が記載されており、それらの参考文献に記載の酸を本発明に用いる酸性化合物として挙げるができる。

20

【0077】

ルイス酸の具体例としては、 BF_3 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $BF_3 \cdot$ フェノール、 BBr_3 、 $BBr_3 \cdot OEt_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlCl_2Et$ 、 $Al_2Cl_3Et_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3(OiPr)$ 、 $TiCl_3(OPh)$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 等が挙げられる。これらの酸性化合物は SiO_2 、 Al_2O_3 、 $SiO_2 - Al_2O_3$ 、 $MgO - SiO_2$ 、 $B_2O_3 - Al_2O_3$ 、 $WO_3 - Al_2O_3$ 、 $Zr_2O_3 - SiO_2$ 等の担持体に担持した固体酸として用いてもよい。これらの酸性化合物は組み合わせ用いても良く、また、さらに他の化合物等を添加してもよい。他の化合物等としては、例えばそれを添加することにより酸性化合物の活性を向上させることができる化合物等である。金属ハロゲン化合物の酸性化合物としての活性を向上させる化合物の例としては、 $MeLi$ 、 $EtLi$ 、 $BuLi$ 、 Et_2Mg 、 $EtMgBr$ 、 Et_3Al 、 Me_4Sn 、 Et_4Sn 、 Bu_4Sn 、 Bu_3SnCl 等の金属アルキル化合物；酢酸、パラトルエンスルホン酸、塩酸等のハメットの酸度関数(H_0)が-11より大きいブレンステッド酸；2-メトキシ-2-フェニルプロパン、t-ブタノール、1,4-ビス(2-メトキシ-2-プロピル)ベンゼン、2-フェニル-2-プロパノール、ベンジルクロライド等のリビングカチオン重合における重合開始剤として用いられる化合物等が例示される。

30

40

【0078】

本発明の環化反応で使用する環化触媒の使用量は、環化触媒の種類により触媒能が異なるため、一概に使用量を規定することは難しいが、均一系触媒の場合、その使用量は、共重合体(A)100重量部に対し、0.001~1000重量部が好ましく、0.01~100重量部がより好ましく、0.01~10重量部が最も好ましい。環化触媒に固体酸やイオン交換樹脂等の不均一触媒を使用する場合、その使用量は共重合体(A)100重

50

量部に対し、0.1～10000重量部が好ましく、1～1000重量部がより好ましい。触媒量が少ないと環化反応の進行が遅く、多いと不経済である。

【0079】

本発明において、不活性有機溶媒中で環化反応を行う場合、反応温度は通常-40～200が好ましく、0～150がより好ましく、20～130が最も好ましい。樹脂が溶融した状態で環化反応を行う場合は、樹脂が熱分解しない温度であればよく、通常350以下、好ましくは300以下で行う。反応温度が低すぎると反応の進行が遅く、高すぎると反応の制御が困難であり、再現性が得られにくい。

【0080】

環化反応を行うための反応圧力は特に限定されないが、0.5～50気圧が好ましく、0.7～10気圧がより好ましい。通常1気圧前後で環化反応を行う。

10

【0081】

環化反応を行う反応時間は、特に限定されず、用いる樹脂、その量、環化触媒の種類や量、反応温度、反応圧力等の条件に応じて、環化反応後に所望する性能の樹脂が得られるように、反応時間を適宜決めればよい。通常は0.01時間～24時間、好ましくは0.2時間～10時間である。

【0082】

環化反応後の重合体は、例えば、再沈澱、加熱下での溶媒除去、減圧下での溶媒除去、水蒸気による溶媒の除去（スチームストリッピング）等の、重合体を溶液から単離する際の通常の操作によって、反応混合物から分離、取得することができる。

20

【0083】

(5) 水素添加

本発明の重合体環化物は、耐熱性の向上、空気中の酸素による劣化防止等の目的のために水素添加されていてもよい。水素添加は、オレフィン性二重結合の90%以上、またはスチレン誘導体由来の芳香環の10%以上が水素添加されているのが好ましく、オレフィン性二重結合の90%以上が水素添加され、かつ芳香族プロトンの減少率に基づき、スチレン誘導体由来の芳香環の10%以上が水素添加されているのがより好ましく、芳香環の30%以上が水素添加されているのが特に好ましい。

【0084】

水素添加方法は特に限定されず、例えばロジウム、ルテニウム等の貴金属を活性炭、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ジルコニア、チタニア等の担体に担持させた不均一触媒、ウィルキンソン錯体等のロジウム錯体、ジトリフェニルホスフィンルルテニウムジクロライド等のルテニウム錯体等の錯体系均一触媒、ニッケル塩および/またはコバルト塩をアルキルアルミニウム、アルキルリチウム等の還元剤で還元したマルチサイト型チーグラ触媒等を使用することができる。経済性、触媒の除去性、触媒除去による金属の影響等の観点から、チーグラ触媒の使用が特に好ましい。

30

【0085】

触媒の使用量は特に制限されず、使用する触媒により使用量を変更してよい。チーグラ触媒を使用する場合、触媒中心金属の使用量は、還元する二重結合に対して、通常0.01モル%から50モル%であり、反応性、経済性の観点から、0.05から30モル%が好ましい。中心金属塩を還元する有機金属化合物の使用量は中心金属塩に対して、通常0.5から10モル倍であり、トリアルキルアルミニウムの場合には、中心金属塩に対して1から5モル倍量を使用するのが好ましい。また、これらのチーグラ触媒の形成時に、アルコール、水等の活性プロトン化合物を添加し、チーグラ触媒の形成を速やかに実施することもできる。

40

【0086】

水素添加する場合に用いる溶媒としては、樹脂が溶解し、かつ水素添加触媒に不活性な有機溶媒であれば使用することができる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族

50

炭化水素系溶媒等を用いることができる。これらは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。芳香族炭化水素系溶媒は自身も水素化されるため、経済的な観点からは、脂肪族炭化水素系溶媒を使用するのが好ましい。

【0087】

水素添加反応の反応温度は、使用する水素添加触媒や水素圧に依存するが、例えば20～250が好ましく、30～200がより好ましく、60～170が最も好ましい。反応温度が低すぎると反応が円滑に進行し難く、反応温度が高すぎると副反応や分子量低下が起こりやすい。また水素圧としては、好ましくは常圧～200kgf/cm²、より好ましくは5～50kgf/cm²を用いることができる。水素圧が低すぎると反応が円滑に進行し難く、水素圧が高すぎるとチーグラー触媒が過剰に還元され、マルチサイト構造が崩壊し、反応活性が低下するだけでなく、装置上の制約が生じてしまう。

10

【0088】

水素添加反応系中における重合体環化物の濃度は、通常2重量%～40重量%であり、好ましくは3重量%～30重量%、より好ましくは5重量%～20重量%である。重合体環化物の濃度が低いと生産性の低下が起こり易く好ましくない。また重合体環化物の濃度が高すぎると、水素化重合体が析出したり、反応混合物の粘度が高くなり、攪拌が円滑に行えなくなる場合が生じ、好ましくない。

【0089】

水素添加反応の反応時間は、使用する水素添加触媒や水素圧、反応温度に依存するが、通常0.1時間～50時間、好ましくは0.2時間～20時間、より好ましくは0.5時間～10時間で行う。

20

【0090】

水素添加反応後の重合体は、例えば、再沈澱、加熱下での溶媒除去、減圧下での溶媒除去、水蒸気による溶媒の除去（スチームストリッピング）等の、重合体を溶液から単離する際の通常の操作によって、反応混合物から分離、取得することができる。

【0091】

[III] 光学材料

本発明の重合体環化物は、種々の光学材料に使用可能であり、その範囲は特に限定されないが、耐熱性に優れ、低吸水性および高透明性が要求される光学材料に好適である。光学材料としては、例えばレンズ、非球面レンズ、フレネルレンズ、銀塩カメラ用レンズ、デジタル電子カメラ用レンズ、ビデオカメラ用レンズ、プロジェクター用レンズ、複写機用レンズ、携帯電話用カメラレンズ、メガネ用レンズ、コンタクトレンズ、青色発光ダイオードを使用するデジタル光ディスク装置用非球面ピックアップレンズ、ロッドレンズ、ロッドレンズアレー、マイクロレンズ、マイクロレンズアレー、比較的高温の熱環境下で使用する上記の各種レンズ、各種レンズアレー、ステップインデックス型、グラジエントインデックス型、シングルモード型、マルチコア型、偏波面保存型、側面発光型等の光ファイバー、光ファイバーコネクタ、光ファイバー用接着剤、デジタル光ディスク（コンパクトディスク、光磁気ディスク、デジタルディスク、ビデオディスク、コンピュータディスク、青色発光ダイオード等）等の各種ディスク基板、液晶用偏光フィルム、バックライト用またはフロントライト用液晶用導光板、液晶用光拡散板、異なる屈折率を有する微粒子を分散させた液晶用光拡散板、液晶用ガラス基板代替フィルム、位相差フィルム、液晶用位相差板、携帯電話の液晶用導板、有機エレクトロルミネッセンス用位相差板、液晶用カラーフィルター、フラットパネルディスプレイ用反射防止フィルム、タッチパネル用基板、透明導電性フィルム、反射防止フィルム、防げんフィルム、電子ペーパー用基板、有機エレクトロルミネッセンス用基板、プラズマディスプレイ用前面保護板、プラズマディスプレイ用電磁波防止板、フィールドエミッションディスプレイ用前面保護板、圧電素子を使用し特定部位の光を前面拡散させる導光板、偏光子、検光子等を構成するプリズム、回折格子、内視鏡、高エネルギーレーザーを導波する内視鏡、ダハミラーに代表されるカメラ用ミラーもしくはハーフミラー、自動車用ヘッドライトレンズ、自動車用ヘッドライト用リフレクター、太陽電池用前面保護板、住宅用窓ガラス、移動体（自動車、電車、船

30

40

50

船、航空機、宇宙船、宇宙基地、人工衛星等)用窓ガラス、窓ガラス用反射防止フィルム、半導体露光時の防塵フィルム、電子写真感光材用保護フィルム、紫外光により書き込みもしくは書き換え可能な半導体(EPRROM等)封止材、発光ダイオード封止材、紫外光発光ダイオード封止材、白色発光ダイオード封止材、SAWフィルター、光学的バンドパスフィルター、第二次高調波発生体、カー効果発生体、光スイッチ、光インターコネクション、光アイソレーター、光導波路、有機エレクトロルミネッセンスを使用した面発光体、半導体微粒子を分散させた面発光体、蛍光物質を溶解または分散させた蛍光体等が挙げられる。

【0092】

本発明の重合体環化物は、単独で使用することもできるし、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン系ブロック共重合体等の他の重合体と配合した組成物として使用することもできる。組成物として使用する場合、安定剤、滑剤、顔料、耐衝撃性改良剤、加工助剤、補強剤、着色剤、難燃剤、耐候性改良剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防かび剤、抗菌剤、光安定剤、耐電防止剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、離型剤、発泡剤、香料等の各種添加剤；ガラス繊維、ポリエステル繊維等の各種繊維；タルク、マイカ、モンモリロナイト、スメクタイト、シリカ、木粉等の充填剤；各種カップリング剤等の任意成分を必要に応じて配合することができる。

【0093】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記の具体例に限定されるものではない。また、例示した材料は、特に説明がない限り、単独で用いても組み合わせて用いてもよい。

【0094】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0095】

参考例1

スチレン-イソプレン共重合体(a1)

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン640g、テトラヒドロフラン0.48g、sec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)1.17mlを添加し40に加熱した。そこにスチレン36.8gとイソプレン123.2gからなる混合モノマー溶液を2.0ml/分の速度で逐次添加し、添加終了後さらに40で60分反応後、メタノール1mlを添加して重合を終了させた。得られた重合溶液をメタノール/アセトン(50/50vol)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥してスチレン-イソプレン共重合体(a1)153gを得た。数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は、126000であり、¹H-NMRから求めたスチレン含有量は16モル%(23重量%)、ビニル化度は25%であった。

【0096】

ここでビニル化度は、スチレン-イソプレン共重合体の¹H-NMRにおける3.8~4.8ppmのプロトンの積分値(イ)を3,4構造単位、および4.8~5.8ppmのプロトンの積分値(ロ)を1,4構造単位とし、下記式から求めた。

$$\text{ビニル化度} = \left(\frac{\text{イ}}{2} \right) \times 100 / \left[\left(\frac{\text{イ}}{2} \right) + (\text{ロ}) \right]$$

【0097】

参考例2

スチレン-イソプレン共重合体(a2)

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン640g、テトラヒドロフラン0.48g、およびsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)1.22mlを添加し40に加熱した。そこにスチレン60.8gとイソプレン99.2gからなる混合モノマー溶液を2.0ml/分の速度で逐次添加し、添加終了後さらに40で60

分反応後、メタノール1mlを添加して重合を終了させた。得られた重合溶液をメタノール/アセトン(50/50vol)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥してスチレン-イソプレン共重合体(a2)150gを得た。数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は、121000であり、¹H-NMRから求めたスチレン含有量は29モル%(38重量%)、ビニル化度は27%であった。

【0098】

参考例3

スチレン-イソプレン共重合体(a3)

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン640g、テトラヒドロフラン0.48g、およびsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)1.26mlを添加し、40に加熱した。そこにスチレン75.2gとイソプレン84.8gからなる混合モノマー溶液を2.0ml/分の速度で逐次添加し、添加終了後さらに40で60分反応後、メタノール1mlを添加して重合を終了させた。得られた重合溶液をメタノール/アセトン(50/50vol)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥してスチレン-イソプレン共重合体(a3)152gを得た。数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は、117000であり、¹H-NMRから求めたスチレン含有量は39モル%(47重量%)、ビニル化度は28%であった。

【0099】

参考例4

スチレン-イソプレン共重合体(a4)

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン640g、テトラヒドロフラン0.48g、およびsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)1.20mlを添加し、40に加熱した。そこにスチレン92.8gとイソプレン67.2gからなる混合モノマー溶液を2.0ml/分の速度で逐次添加し、添加終了後さらに40で60分反応後、メタノール1mlを添加して重合を終了させた。得られた重合溶液をメタノール/アセトン(50/50vol)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥してスチレン-イソプレン共重合体(a4)148gを得た。数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は、127000であり、¹H-NMRから求めたスチレン含有量は48モル%(58重量%)、ビニル化度は28%であった。また、スチレン-イソプレン共重合体(a4)の¹H-NMRスペクトルを図2に示す。

【0100】

参考例5

スチレン-イソプレン共重合体(a5)

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン640g、テトラヒドロフラン0.48g、およびsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)1.20mlを添加し、40に加熱した。そこにスチレン104gとイソプレン56.0gからなる混合モノマー溶液を2.0ml/分の速度で逐次添加し、添加終了後さらに40で60分反応後、メタノール1mlを添加して重合を終了させた。得られた重合溶液をメタノール/アセトン(50/50vol)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥してスチレン-イソプレン共重合体(a5)151gを得た。数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は、129000であり、¹H-NMRから求めたスチレン含有量は55モル%(65重量%)、ビニル化度は28%であった。

【0101】

参考例6

スチレン-イソプレン共重合体(a6)

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン640g、テトラヒドロフラン0.48g、およびsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)1.10mlを添加し、40に加熱した。そこにスチレン120gとイソプレン40.0gからなる混合モノマー溶液を2.0ml/分の速度で逐次添加し、添加終了後さらに40で60分反応後、メタノール1mlを添加して重合を終了させた。得られた重合溶液をメタノール

ル/アセトン(50/50 vol)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥してスチレン-イソプレン共重合体(a6)154gを得た。数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は、139000であり、¹H-NMRから求めたスチレン含有量は66モル%(75重量%)、ビニル化度は30%であった。

【0102】

参考例7

イソプレン重合体(b1)

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン640g、テトラヒドロフラン0.48g、およびsec-ブチルリチウム(1.3Mシクロヘキサン溶液)1.5mlを添加し、40℃に加熱した。そこにイソプレン160gを2.0ml/分の速度で逐次添加し、添加終了後さらに40℃で60分反応後、メタノール1mlを添加して重合を終了させた。得られた重合溶液をメタノール/アセトン(50/50 vol)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥してイソプレン重合体(b1)150gを得た。数平均分子量(GPC測定、ポリスチレン換算)は90000、ビニル化度は27%であった。

10

【0103】

参考例8

水素添加触媒の調製

トリイソブチルアルミニウム(東ソー・ファインケム株式会社製)をあらかじめシクロヘキサンに20重量%の濃度で溶解しておいた溶液を、窒素置換したガラス製ナスフラスコに窒素気流下で29.2ml添加し、0℃に冷却した。そこに、2-エチルヘキサン酸ニッケル(キシダ化学株式会社製)のトルエン溶液(ニッケル6%)を窒素気流下で7.4ml添加し、水素添加触媒を調製した。

20

【0104】

参考例9

水素添加触媒の調製

温度計、還流管および攪拌機を装着した300ml容三口フラスコを十分窒素置換した後、シクロヘキサン45.8mlを窒素気流下で加え、60℃に昇温した。さらに60℃で攪拌しながら、2-エチルヘキサン酸ニッケル(キシダ化学(株)製)のシクロヘキサン溶液(ニッケル6%)17.2mlおよび蒸留水0.51mlを添加した。そこにトリイソブチルアルミニウム(東ソー・ファインケム(株)製)をあらかじめシクロヘキサンに20重量%の濃度で溶解した溶液52.0mlを窒素気流下で15分かけてゆっくり滴下したところ、溶液の色が鮮やかな緑から黒へと変化した。得られた溶液を室温で1時間攪拌して、水素添加触媒を調製した。

30

【0105】

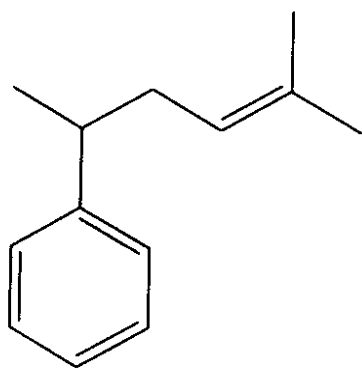
参考例10

一般式[I]~[IV]で表される、スチレン誘導体と共役ジエン誘導体とによる環化構造が形成されていることを確認するため、構造の同定が容易な下記構造式を有するモデル化合物[M1](スチレン1分子とイソプレン1分子が結合した化合物)を用いて環化反応を行った。

【0106】

40

【化6】



10

モデル化合物 [M1]

【0107】

(1) モデル化合物 [M1] の合成

J. Am. Chem. Soc., Vol. 119, No. 45, 1997, p. 10947 -) に記載の方法に基づきモデル化合物 [M1] を合成した。モデル化合物 [M1] の¹H-NMRスペクトルを図5に示す。

20

【0108】

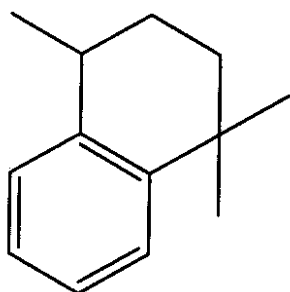
(2) モデル化合物 [M1] の環化反応

後述する実施例1のスチレン-イソプレン共重合体として、上記(1)で得られたスチレン-イソプレンモデル化合物 [M1] を用いた以外、実施例1と同様にして下記構造式を有するモデル環化物 [M2] を得た。モデル環化物 [M2] の¹H-NMRスペクトルを図6に示す。¹H-NMRスペクトルおよびHH-COSY法による二次元NMRスペクトルからモデル環化物 [M2] の構造が下記構造式で表されることを確認した。

【0109】

【化7】

30



40

モデル環化物 [M2]

【0110】

以下の実施例および比較例における重合体環化物の各パラメータの測定方法を以下に示す。

分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算で求めた数平均分子量ある。ここでは、GPC装置として東ソー株式会社製、HLC-8020 (

50

品番)、カラムとして東ソー株式会社製、T S K g e l G M H - Mを2本とG 2 0 0 0 H 1本を直列に繋いだものを用いた。

【0111】

環化率

¹H-NMRスペクトルからスチレン-イソブレン共重合体のオレフィン性二重結合プロトンの積分値/全プロトンの積分値の割合を基準としたときの、重合体環化物の¹H-NMRスペクトルから求めたオレフィン性二重結合プロトンの積分値/全プロトンの積分値の割合の減少率(%)を環化率とした。

ここでは重水素化クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシラン(TMS)を0ppmとして、日本電子株式会社製、JNM-LA-400(品番)を用いて¹H-NMRスペクトルを得た。測定は室温で実施した。

10

【0112】

ガラス転移温度(Tg)

十分に乾燥し、溶媒を除去したサンプルを用いて示差走査熱量測定法(DSC)により測定した。サンプルを窒素100ml/分の気流下、25から10/分で200まで昇温し、DSCカーブを得る。次に、図1に示すDSCカーブの中央接線4と転移前のベースライン5の交点を通り温度軸2に対して平行な平行線7と、中央接線4と転移後のベースライン6の交点を通り温度軸2に対して平行な平行線8を引く。本明細書では、この2本の平行線7、8を2等分する平行線9とDSCカーブの交点における温度3をTgとした。ここでは、測定装置としてメトラートレド社製、DSC30(品番)を用いた。

20

【0113】

全光線透過率

村上色彩研究所製、HR-100(品番)を用いて測定した。

吸水率

プレス成形した長さ140mm、幅60mm、厚さ0.8mmの板を60、90%RH雰囲気下に10日間置き、初期重量からの増加した重量の割合を吸水率とした。

吸水率(%) = 重量増加分 × 100 / 初期重量

【0114】

屈折率(nD)

ATAGO社製、RX-2000(品番)により25で測定した。

30

0~3ppm/6~8ppm、0~1ppm/6~8ppmの積分値の比

¹H-NMRスペクトル(テトラメチルシラン(TMS)のプロトンを0ppmとする)の0~3ppmのプロトンの積分値と6~8ppmのプロトンの積分値の比(0~3ppmのプロトンの積分値/6~8ppmのプロトンの積分値)および0~1ppmのプロトンの積分値と6~8ppmのプロトンの積分値の比(0~1ppmのプロトンの積分値/6~8ppmのプロトンの積分値)から求めた。

【0115】

光弾性係数

厚さ200μmのプレスフィルムをTg-20で一晩アニールした後、Tg+20で長軸方向に引っ張り応力をかけ、その際のレターデーションをエリプソメーターM220(日本分光(株)製)で測定し、応力に対するレターデーションの変化量から光弾性係数を算出した。

40

【0116】

0~1ppm/0~10ppm、4~6ppm/0~10ppmの積分値の比

¹H-NMRスペクトル(テトラメチルシラン(TMS)のプロトンを0ppmとする)の0~1ppmのプロトンの積分値と0~10ppmのプロトンの積分値の比(0~1ppmのプロトンの積分値/0~10ppmのプロトンの積分値)および4~6ppmのプロトンの積分値と0~10ppmのプロトンの積分値の比(4~6ppmのプロトンの積分値/0~10ppmのプロトンの積分値)から求めた。

【0117】

50

F T - I R 分光分析測定

日本電子（株）製、J I R - 5 5 0 0（品番）を用い、実施例でプレス成形により作製した重合体環化物の板を、ダイヤモンドのプリズムを使用して入射角45度のA T R法、1回反射により測定し、吸収を縦軸としてスペクトルを得た。得られたI R吸収スペクトルの 1450 cm^{-1} と 1375 cm^{-1} の強度比（ 1375 cm^{-1} の強度 / 1450 cm^{-1} の強度）および、 1450 cm^{-1} と 890 cm^{-1} の強度比（ 890 cm^{-1} の強度 / 1450 cm^{-1} の強度）を算出した。強度は、それぞれの吸収ピークの低波数側および高波数側の谷部を結んでベースラインとし、吸収スペクトルの最大点からベースラインを2等分するように線を引き、ベースラインまでの高さを強度とした。ここで、 890 cm^{-1} 、 1375 cm^{-1} および 1450 cm^{-1} のそれぞれの吸収スペクトルは、 $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ 程度の範囲で、ピークに最も近いスペクトルの最大点を吸収強度として採用した。

10

【0118】

実施例1

参考例1で得られたスチレン - イソプレン共重合体（a1）50gをガラス製コック付フラスコに入れ、十分窒素置換した後、脱水したシクロヘキサン1000gを窒素気流下に加え、攪拌して均一に溶解した。さらに25℃で攪拌しながら、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸（和光純薬工業（株）製）を窒素気流下で0.5g添加し、30分攪拌した。次いで、攪拌しながら炭酸ナトリウム水溶液（1重量%）100gを添加し、反応を終了した。炭酸ナトリウム水溶液層を抜き取り、蒸留水を加えて水層が中性になるまで洗浄し、触媒を除去した。得られたシクロヘキサン層をメタノール / アセトン（50 / 50 vol%）の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥して重合体環化物（A1）48gを得た。得られた重合体環化物（A1）を220℃でプレス成形し、厚さ0.8mmの板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物（A1）の評価結果を表1に示す。

20

【0119】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
重合体環化物	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
St/Ip 共重合体	a1	a2	a3	a3	a4	a5	a6
Stモル含有量比	16 モル%	29 モル%	39 モル%	39 モル%	48 モル%	55 モル%	66 モル%
数平均分子量(万 g/mol)	8.3	6.7	6.2	3.2	6.6	7.0	8.2
環化率 (%)	80	85	88	98	91	91	95
水素添加率 (%)	-	-	-	-	-	-	-
Tg (°C)	108	118	128	159	130	128	127
全光線透過率 (%)	89	87	89	89	88	90	90
吸水率 (重量%)	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
比重	1.01	1.02	1.02	1.03	1.03	1.04	1.04
屈折率	1.55	1.56	1.56	1.56	1.57	1.57	1.58
0~3ppm/6~8ppm	9.4	5.1	4.0	3.7	2.7	2.2	1.7
0~1ppm/6~8ppm	2.05	1.03	0.75	0.73	0.44	0.33	0.23
光弾性定数 (Tg+20°C)、cm ² /dyn	-	-	-	-	-	-1.00×10 ⁻¹¹	-

表 1

【 0 1 2 0 】

10

20

30

40

【表 2】

表 1 (続き)

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
重合体環化物	H1	H2	H3	B1	-	-	-
St/Ip共重合体	a1	a4	a6	b1	a3	PMMA	PSt
Stモル含有量比	16モル%	48モル%	66モル%	0モル%	39モル%	-	100モル%
数平均分子量(万 g/mol)	8.6	6.9	8.5	4.4	12.4	8.5	8.4
環化率 (%)	85	91	95	88	0	-	-
水素添加率 (%)	94	95	97	-	0	-	-
Tg (°C)	107	131	128	98	-2	109	100
全光線透過率 (%)	90	89	88	88	-	91	91
吸水率 (重量%)	0.03	0.04	0.05	0.03	-	1.7	0.3
比重	1.01	1.02	1.04	0.98	0.95	1.19	1.04
屈折率	1.54	1.56	1.58	1.54	-	1.49	1.59
0~3ppm/6~8ppm	9.4	2.7	1.7	∞	3.0	-	0.68
0~1ppm/6~8ppm	3.28	0.57	0.26	∞	0.022	-	0.030
光弾性定数(Tg+20°C)、cm ² /dyn	-	4.00×10 ⁻¹¹	-5.70×10 ⁻¹¹	3.50×10 ⁻¹⁰	-	-4.00×10 ⁻¹²	-2.20×10 ⁻¹⁰

PMMA : ポリメタクリル酸メチル

PSt : ポリスチレン

【 0 1 2 1 】

実施例 2

実施例 1 のスチレン - イソブレン共重合体として参考例 2 で得られたスチレン - イソブレン共重合体 (a 2) を用いた以外、実施例 1 と同様にして重合体環化物 (A 2) を 47 g 得た。得られた重合体環化物 (A 2) を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (A 2) の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

実施例 3

実施例 1 のスチレン - イソブレン共重合体として参考例 3 で得られたスチレン - イソブレン共重合体 (a 3) を用いた以外、実施例 1 と同様にして重合体環化物 (A 3) を 4 9 g 得た。得られた重合体環化物 (A 3) を 2 2 0 でプレス成形し、厚さ 0 . 8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (A 3) の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 3 】

実施例 4

実施例 3 の反応温度を 2 5 から 7 0 に変更した以外、実施例 3 と同様にして重合体環化物 (A 4) を 4 8 g 得た。得られた重合体環化物 (A 4) を 2 3 0 でプレス成形し、厚さ 1 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (A 4) の評価結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 2 4 】

実施例 5

実施例 1 のスチレン - イソブレン共重合体として参考例 4 で得られたスチレン - イソブレン共重合体 (a 4) を用いた以外、実施例 1 と同様にして重合体環化物 (A 5) を 4 9 g 得た。得られた重合体環化物 (A 5) を 2 2 0 でプレス成形し、厚さ 0 . 8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (A 5) の評価結果を表 1 に示す。また、重合体環化物 (A 5) の ¹ H - N M R スペクトルを図 3 に示す。

【 0 1 2 5 】

20

実施例 6

実施例 1 のスチレン - イソブレン共重合体として参考例 5 で得られたスチレン - イソブレン共重合体 (a 5) を用いた以外、実施例 1 と同様にして重合体環化物 (A 6) を 4 9 g 得た。得られた重合体環化物 (A 6) を 2 2 0 でプレス成形し、厚さ 0 . 8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (A 6) の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 6 】

実施例 7

実施例 1 のスチレン - イソブレン共重合体として参考例 6 で得られたスチレン - イソブレン共重合体 (a 6) を用いた以外、実施例 1 と同様にして重合体環化物 (A 7) を 4 9 g 得た。得られた重合体環化物 (A 7) を 2 2 0 でプレス成形し、厚さ 0 . 8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (A 7) の評価結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 2 7 】

実施例 8

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン 2 7 0 g、実施例 1 で得られた重合体環化物 (A 1) 3 0 g を加え攪拌することにより、重合体環化物 (A 1) を完全に溶解した。耐圧容器内を十分に水素で置換し、室温下、1 0 0 0 r p m で攪拌しながら、参考例 9 で調製した水素添加触媒を 7 . 9 m l 添加した。ただちに、水素で 1 0 k g f / c m ² まで加圧し、5 0 まで昇温した。5 0 に昇温後、さらに水素添加触媒を 7 . 9 m l 添加し、7 0 まで昇温した。7 0 で 5 時間反応させた後、常圧に戻した。蒸留水 1 0 0 g にクエン酸 8 . 1 g と 3 0 % 過酸化水素水溶液 4 . 8 g を添加した水溶液を耐圧容器に添加し、3 0 分攪拌した。水層を抜き取り、蒸留水を加えて水層が中性になるまで洗浄し、触媒を除去した。得られたシクロヘキサン層をメタノール / アセトン (5 0 / 5 0 v o l %) の混合溶媒 5 L に再沈後、十分に乾燥して水素添加物した重合体環化物 (H 1) 2 8 g を得た。水素添加物した重合体環化物 (H 1) を 2 2 0 でプレス成形し、厚さ 0 . 8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (H 1) の評価結果を表 1 に示す。

40

【 0 1 2 8 】

水素添加率

表 1 における実施例の水素添加率は、¹ H - N M R スペクトルから原料樹脂であるスチレン - イソブレン共重合体のオレフィン性二重結合プロトン (4 ~ 6 p p m) の積分値 /

50

ベンゼン環プロトン (6 ~ 8 ppm) の積分値の割合を基準としたときの、水素添加物した重合体環化物の ^1H -NMR スペクトルから求めたオレフィン性二重結合プロトン (4 ~ 6 ppm) の積分値 / ベンゼン環プロトン (6 ~ 8 ppm) の積分値の割合の減少率 (%) により水素添加率を求めた。

【0129】

実施例 9

実施例 8 の重合体環化物の代わりに実施例 5 で得られた重合体環化物 (A5) を用いた以外、実施例 8 と同様にして水素添加物した重合体環化物 (H2) を 27 g 得た。水素添加物した重合体環化物 (H2) を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (H2) の評価結果を表 1 に示す。また、重合体環化物 (H2) の ^1H -NMR スペクトルを図 4 に示す。

10

【0130】

実施例 10

実施例 8 の重合体環化物の代わりに実施例 7 で得られた重合体環化物 (A7) を用いた以外、実施例 8 と同様にして水素添加物した重合体環化物 (H3) を 27 g 得た。水素添加物した重合体環化物の水素添加物 (H3) を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (H3) の評価結果を表 1 に示す。

【0131】

比較例 1

実施例 1 のスチレン - イソプレン共重合体の代わりに、参考例 7 で得られたイソプレン重合体 (b1) を用いた以外、実施例 1 と同様にして重合体環化物 (B1) を 47 g 得た。得られた重合体環化物 (B1) を 200 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本比較例により得られた重合体環化物 (B1) の評価結果を表 1 に示す。

20

【0132】

比較例 2

参考例 3 で得られたスチレン - イソプレン共重合体 (a3) を本比較例とした。スチレン - イソプレン共重合体 (a3) は Tg が室温以下でゴム状であるため、形状を保持したプレス成形品ができなかった。

【0133】

比較例 3

ポリメタクリル酸メチル (以下 PMMA と表記する) としてパラペット GH-S (株式会社クラレ製) を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本比較例により得られた PMMA の評価結果を表 1 に示す。

30

【0134】

比較例 4

ポリスチレン (以下 PS t と表記する) としてトーヨースチロール G-32 (東洋スチレン株式会社製) を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本比較例により得られた PS t の評価結果を表 1 に示す。

【0135】

表 1 から本発明の重合体環化物について以下のことがわかる。

- (1) 実施例 1 ~ 10 から、いずれの重合体環化物も Tg が 105 以上であって、吸水率および比重が低く、全光線透過率が高いことがわかる。
- (2) 実施例 1 ~ 10 と比較例 1 からスチレン - イソプレン共重合体の方がイソプレン重合体よりも、Tg が向上していることがわかる。
- (3) 実施例 3 および 4 から、反応温度を変えることにより Tg をコントロールできることがわかる。
- (4) 実施例 1 ~ 3 および実施例 5 ~ 7 から、同じ反応条件で環化した場合、スチレン含有量によって Tg が変化することがわかる。上記実施例の範囲では特にスチレン含量 29 ~ 66 モル% で最も Tg が高くなり易いことがわかる。

40

50

(5) 実施例 6、9 および 10 と比較例 1、3 および 4 から本発明の重合体環化物はスチレン誘導体の含量を適切に制御することにより、光弾性係数を制御することが可能であることがわかる。特に実施例 6 からポリメタクリル酸メチルレベルの小さい光弾性係数の重合体環化物を得ることが可能であることがわかる。

【0136】

実施例 11

参考例 4 で得られたスチレン - イソブレン共重合体 (a4) 50 g をガラス製コック付フラスコに入れ、十分窒素置換した後、脱水したトルエン 1000 g を窒素気流下に加え、攪拌して均一に溶解した。さらに 65 で攪拌しながら、触媒として $\text{BF}_3 \cdot \text{酢酸錯体}$ (和光純薬工業(株)製) を窒素気流下で 0.5 g 添加し、30分攪拌した。次いで、攪拌しながら炭酸ナトリウム水溶液 (1重量%) 100 g を添加し、反応を終了した。炭酸ナトリウム水溶液層を抜き取り、蒸留水を加えて水層が中性になるまで洗浄し、触媒を除去した。得られたトルエン層をメタノールの混合溶媒 10 L に再沈後、十分に乾燥して重合体環化物 (A8) 48 g を得た。得られた重合体環化物 (A8) を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物 (A8) の評価結果を表 2 に示す。

【0137】

【表 3】

表 2

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例5
重合体環化物	A8	A9	H4	H5	A10	A11	B2
St/Ip共重合体	a4	a4	a4	a4	a4	a4	a4
環化反応触媒	BF ₃ ・酢酸	Al ₂ Cl ₃ Et ₂ /BzCl	BF ₃ ・酢酸	Al ₂ Cl ₃ Et ₂ /BzCl	TiCl ₄	FeCl ₃	p-TSA
数平均分子量(万 g/mol)	7.1	3.1	7.2	3.8	6.5	4.3	7.5
環化率 (%)	80	83	80	83	78	91	50
水素添加率 (%)	-	-	93	97	-	-	-
Tg (°C)	115	126	115	128	107	130	42
全光線透過率 (%)	90	89	90	90	89	89	-
吸水率 (重量%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	-
比重	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	-
屈折率	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	-
0~3ppm/6~8ppm	2.62	2.44	2.83	2.40	2.8	2.51	2.06
0~1ppm/6~8ppm	0.42	0.40	0.55	0.40	0.56	0.43	0.08

BzCl:ベンジルククロライド

p-TSA: p-トールエンスルホン酸一水和物

【0138】

実施例 12

参考例 4 で得られたスチレン - イソプレン共重合体 (a 4) 50 g をガラス製コック付

10

20

30

40

50

フラスコに入れ、十分窒素置換した後、脱水したトルエン 1000 g を窒素気流下に加え、攪拌して均一に溶解した。さらに 65 で攪拌しながら、助触媒としてベンジルクロライド（和光純薬工業（株）製）を 0.5 g、さらに触媒としてトルエンで 2 M に調整した $Al_2Cl_3Et_3$ （東ソー・ファインケム株式会社製）を窒素気流下で 5 ml 添加し、30 分攪拌した。次いで、攪拌しながら炭酸ナトリウム水溶液（1 重量%）100 g を添加し、反応を終了した。炭酸ナトリウム水溶液層を抜き取り、蒸留水を加えて水層が中性になるまで洗浄し、触媒を除去した。得られたトルエン層をメタノールの混合溶媒 10 L に再沈後、十分に乾燥して重合体環化物（A9）46 g を得た。得られた重合体環化物（A9）を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物（A9）の評価結果を表 2 に示す。

10

【0139】

実施例 13

実施例 8 の重合体環化物の代わりに実施例 11 で得られた重合体環化物（A8）を用いた以外、実施例 8 と同様にして水素添加した重合体環化物（H4）28 g を得た。水素添加した重合体環化物の水素添加物（H4）を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物（H4）の評価結果を表 2 に示す。

【0140】

実施例 14

実施例 8 の重合体環化物の代わりに実施例 12 で得られた重合体環化物（A9）を用いた以外、実施例 8 と同様にして水素添加した重合体環化物（H5）を 28 g 得た。水素添加した重合体環化物（H5）を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物（H5）の評価結果を表 2 に示す。

20

【0141】

実施例 15

参考例 4 で得られたスチレン - イソプレン共重合体（a4）50 g をガラス製コック付フラスコに入れ、十分窒素置換した後、脱水したシクロヘキサン 1000 g を窒素気流下に加え、攪拌して均一に溶解した。さらに 60 で攪拌しながら、触媒として $TiCl_4$ （和光純薬工業（株）製）を窒素気流下で 0.5 g 添加し、30 分攪拌した。次いで、攪拌しながら炭酸ナトリウム水溶液（1 重量%）100 g を添加し、反応を終了した。炭酸ナトリウム水溶液層を抜き取り、蒸留水を加えて水層が中性になるまで洗浄し、触媒を除去した。得られたトルエン層をメタノールの混合溶媒 10 L に再沈後、十分に乾燥して重合体環化物（A10）48 g を得た。得られた重合体環化物（A10）を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物（A10）の評価結果を表 2 に示す。

30

【0142】

実施例 16

参考例 4 で得られたスチレン - イソプレン共重合体（a4）50 g をガラス製コック付フラスコに入れ、十分窒素置換した後、脱水したトルエン 1000 g を窒素気流下に加え、攪拌して均一に溶解した。さらに 60 で攪拌しながら、触媒として $FeCl_3$ （アルドリッチ社製）を窒素気流下で 0.5 g 添加し、30 分攪拌した。次いで、攪拌しながら炭酸ナトリウム水溶液（1 重量%）100 g を添加し、反応を終了した。炭酸ナトリウム水溶液層を抜き取り、蒸留水を加えて水層が中性になるまで洗浄し、触媒を除去した。得られたトルエン層をメタノールの混合溶媒 10 L に再沈後、十分に乾燥して重合体環化物（A11）47 g を得た。得られた重合体環化物（A11）を 220 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物（A11）の評価結果を表 2 に示す。

40

【0143】

比較例 5

参考例 4 で得られたスチレン - イソプレン共重合体（a4）50 g をガラス製コック付フラスコに入れ、十分窒素置換した後、脱水したキシレン（和光純薬工業（株）製）45

50

0 g を窒素気流下で加え、攪拌して均一に溶解した。さらに 65 で攪拌しながら、触媒として p - トルエンスルホン酸一水和物 ($H_0 < 11$: 濃度 100 % の値は明記されていないが、Journal of the American Chemical Society, 88, 1177-1183, 1066 の記載から明らかである) (和光純薬工業 (株) 製) を窒素気流下で 2.0 g 添加し、240 分攪拌した。次いで、攪拌しながら炭酸ナトリウム水溶液 (1 重量 %) 100 g を添加し、反応を終了した。炭酸ナトリウム水溶液層を抜き取り、蒸留水を加えて水層が中性になるまで洗浄し、触媒を除去した。得られたキシレン層をメタノール 10 L に再沈後、十分に乾燥して重合体環化物 (B 2) 48 g を得た。得られた重合体環化物 (B 2) は T g が低く、良好なプレス成形体が得られなかった。比較例により得られた重合体環化物 (B 2) の評価結果を表 2 に示す。

10

【 0 1 4 4 】

表 2 から環化触媒として上記のルイス酸を用いた実施例 11 ~ 16 の重合環化物は環化反応が良好に進み高い T g の重合体環化物が得られることがわかる。これに対し、非特許文献 1 に記載の環化触媒を用いた比較例 5 の重合環化物では環化反応が十分進まず、高い T g の重合体環化物が得られないことがわかる。

【 0 1 4 5 】

実施例 17

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン 320 g、実施例 5 で得られた水素未添加の環化物 (A 5) 20 g を加え攪拌することにより、環化物 (A 5) を完全に溶解した後、耐圧容器内を十分に水素で置換し、100 まで昇温した。攪拌しながら、参考例 9 で調製した水素添加触媒 90 ml を添加し、直ちに水素で 10 kgf / cm² まで加圧した。100 で 5 時間反応させた後、常圧に戻し、水素を窒素で置換した。蒸留水 150 g にクエン酸 37 g と 30 % 過酸化水素水溶液 21 g を添加した水溶液を耐圧容器に添加し、50 で 2 時間攪拌した。室温で 30 分静置し、シクロヘキサン層と水層を分離し、水層のみを除去し、さらに水層が中性になるまでシクロヘキサン層を蒸留水で分液洗浄し、触媒を除去した。得られたシクロヘキサン層をメタノール / アセトン (50 / 50 vol %) の混合溶媒 5 L に再沈後、十分に乾燥して重合体環化物 (H 6) 19 g を得た。得られた重合体環化物 (H 6) を 180 でプレス成形し、厚さ 0.8 mm の板を製作した。本実施例により得られた重合体環化物 (H 6) の評価結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 4 6 】

芳香環水素添加率

表 3 における実施例の芳香環水素添加率は、¹H - NMR スペクトルから水素添加反応前の 6 ~ 8 ppm の積分値 / テトラメチルシランの積分値を基準としたときの、重合体環化物の ¹H - NMR スペクトルから求めた 6 ~ 8 ppm の積分値 / テトラメチルシランの積分値の減少率 (%) を芳香環水素添加率とした。ここではテトラメチルシランを 0.5 重量 % 含有した重水素化クロロホルムを溶媒とし、サンプルが 5 重量 % になるように溶解した。テトラメチルシラン (TMS) を 0 ppm として、日本電子 (株) 製、JNM - LA - 400 (品番) を用いて ¹H - NMR スペクトルを得た。測定は室温で実施した。

30

【 0 1 4 7 】

オレフィン性二重結合の残存率

表 3 における実施例のオレフィン性二重結合の残存率は、¹H - NMR スペクトルから求めたスチレン - イソプレン共重合体のオレフィン性二重結合プロトン (4 ~ 6 ppm のプロトンの積分値) / 全プロトンの積分値の割合を基準としたときの、重合体環化物の ¹H - NMR スペクトルから求めたオレフィン性二重結合プロトン (4 ~ 6 ppm のプロトンの積分値) / 全プロトンの積分値の割合の比率 (モル %) をオレフィン性二重結合の残存率とした。

40

オレフィン性二重結合の残存率 (モル %) = (A / B) × 100

A : 重合体環化物のオレフィン性二重結合のプロトン (4 ~ 6 ppm のプロトンの積分値) / 全プロトンの積分値

B : スチレン / イソプレン共重合体 (a 1) のオレフィン性二重結合プロトン (4 ~ 6 p

50

ppmのプロトンの積分値) / 全プロトンの積分値

ここでは重水素化クロロホルムを溶媒とし、テトラメチルシラン(TMS)を0ppmとして、日本電子(株)製、JNM-LA400(品番)を用いて¹H-NMRスペクトルを得た。測定は室温で実施した。

【0148】

【表4】

表3

	実施例 5	実施例 17	実施例 18	実施例 19	比較例 3	比較例 4
重合体環化物	A5	H6	H7	H8	-	-
St/Ip共重合体	a4	a4	a4	a4	PMMA	PSt
Stモル含有量比	48モル %	48モル %	48モル %	48モ ル%	-	100モ ル%
数平均分子量(万g/mol)	6.6	5.1	4.0	5.8	8.5	8.4
環化率(%)	91	91	91	91	-	-
芳香環の水素添加率 (%)	0	50	97	30	-	-
オレフィン性二重結合(モ ル%)	9.0	1.9	0.9	4.8	-	-
T _g (°C)	130	133	141	132	109	100
全光線透過率(%)	88	89	89	86	91	91
吸水率(重量%)	0.04	0.03	0.02	0.03	1.7	0.3
比重	1.03	1.01	1.00	1.02	1.19	1.04
屈折率	1.57	1.55	1.53	1.56	1.49	1.59
IR 1375cm ⁻¹ の強度/ 1450cm ⁻¹ の強度	0.430	0.400	0.394	0.428	0.000	0.220
IR 890cm ⁻¹ の強度/ 1450cm ⁻¹ の強度	0.095	0.142	0.142	0.105	0.020	0.000
0~1ppm/0~10ppm	0.117	0.225	0.238	0.120	-	-
4~6ppm/0~10ppm	0.0080	0.00124	0.00079	0.0064	-	-

PMMA : ポリメタクリル酸メチル

PSt : ポリスチレン

【0149】

実施例18

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン320g、実施例5で得られた水素未添加の環化物(A5)20gを加え攪拌することにより、環化物(A5)を完全に溶解した後、耐圧容器内を十分に水素で置換し、100℃まで昇温した。攪拌しながら、参考例9で調製した水素添加触媒90mlを添加し、直ちに水素で10kgf/cm²まで加圧した。100℃で5時間反応させた後、さらに水素添加触媒90mlを添加し、直ちに水素で10kgf/cm²まで加圧し10時間反応させた。その後、常圧に戻し、水素を窒素で置換した。蒸留水150gにクエン酸74gと30%過酸化水素水溶液42gを

添加した水溶液を耐圧容器に添加し、50 で2時間攪拌した。室温で30分静置し、シクロヘキサン層と水層を分離し、水層のみを抜き取り、さらに水層が中性になるまでシクロヘキサン層を蒸留水で分液洗浄し、触媒を除去した。得られたシクロヘキサン層をメタノール/アセトン(50/50 vol%)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥して重合体環化物(H7)19gを得た。得られた重合体環化物(H7)を180 でプレス成形し、厚さ0.8mmの板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物(H7)の評価結果を表3に示す。また、重合体環化物(H7)の¹H-NMRスペクトルを図7に、IRスペクトルを図8に示す。

【0150】

実施例19

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器にシクロヘキサン320g、実施例5で得られた水素未添加の環化物(A5)20gを加え攪拌することにより、環化物(A5)を完全に溶解した後、ジトリフェニルホスフィンルテニウムジクロリド0.02gを添加した。耐圧容器内を十分に水素で置換し、水素圧を10kgf/cm²まで加圧し、140 まで昇温した。直ちに水素で20kgf/cm²まで加圧した。140 で6時間反応させた後、常温に戻し、水素を窒素で置換した。得られた反応液をメタノール50mlで2回洗浄し、得られたシクロヘキサン層をメタノール/アセトン(50/50 vol%)の混合溶媒10Lに再沈後、十分に乾燥して重合体環化物(H8)18gを得た。得られた重合体環化物(H8)を180 でプレス成形し、厚さ0.8mmの板を作製した。本実施例により得られた重合体環化物(H8)の評価結果を表3に示す。

【0151】

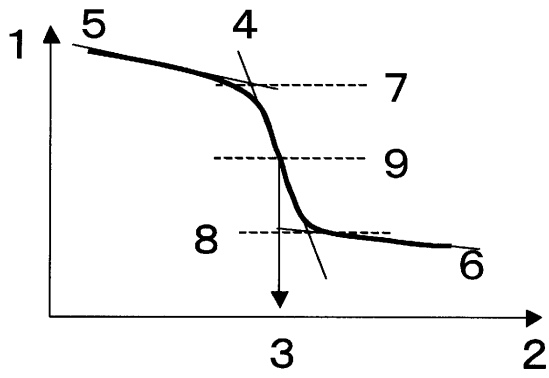
表3から、実施例5、17~19の重合体環化物A5およびH6~8はいずれもTgが105 以上であって、吸水率および比重が低く、全光線透過率が高い。また、実施例17~19と実施例5の比較から、芳香環が水素添加されることによりガラス転移温度が上昇し、かつ吸水率がさらに低下していることがわかる。したがって、重合体環化物H6~8は光学材料として非常に優れていることがわかる。一方、比較例3のPMMAはTgが比較的高い(109)ものの、吸水率が1.7重量%および比重が1.19と大きく、また比較例4のPStはTgが100 と低く、吸水率も実施例5、17~19の重合体環化物に比べ高く、いずれも光学材料として実施例の重合体環化物A5およびH6~8に比べ劣っていることがわかる。

10

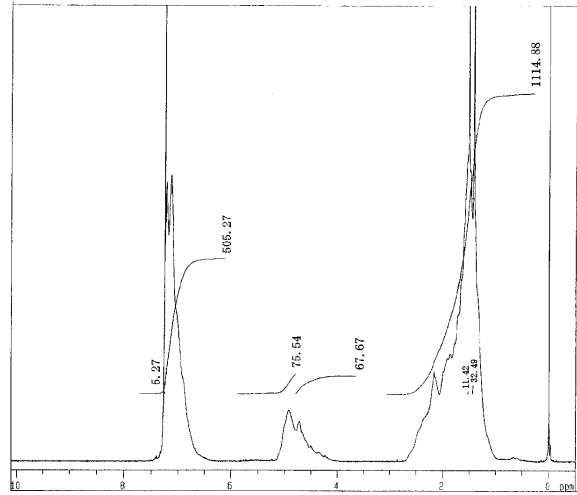
20

30

【図1】

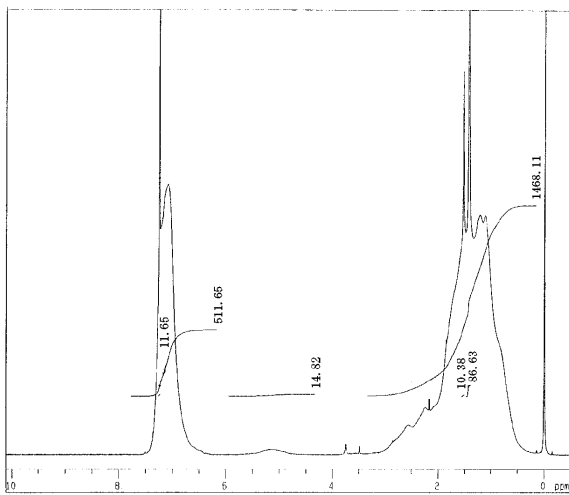


【図2】



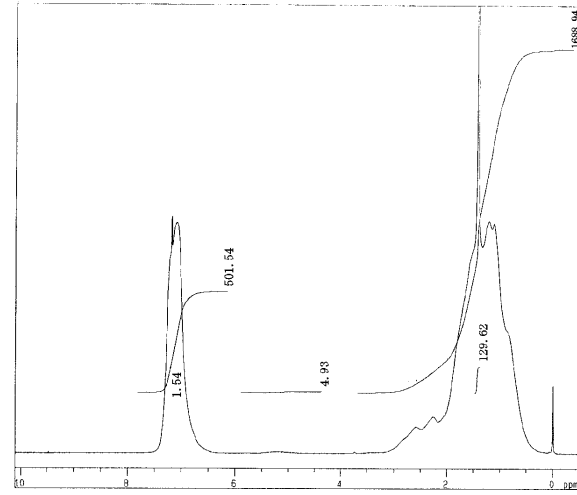
1.44ppm シクロヘキサン
1.54ppm 水
7.24ppm クロロホルム
0ppm TMS

【図3】



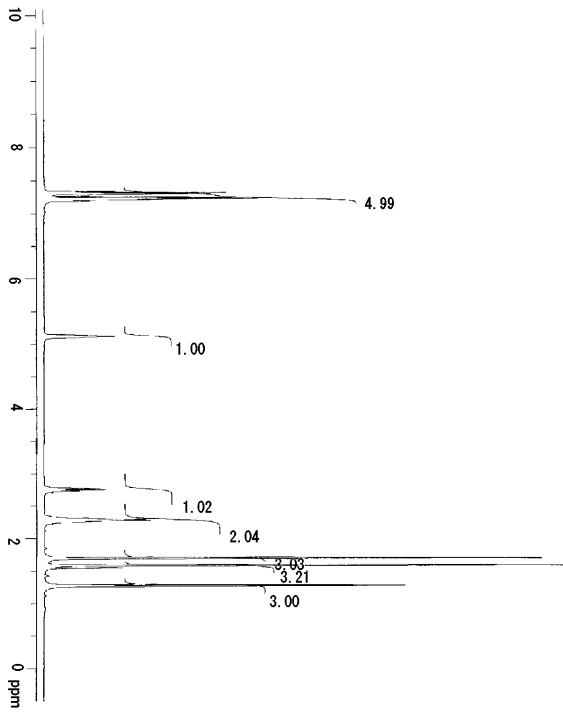
1.44ppm シクロヘキサン
1.54ppm 水
7.24ppm クロロホルム
0ppm TMS

【図4】

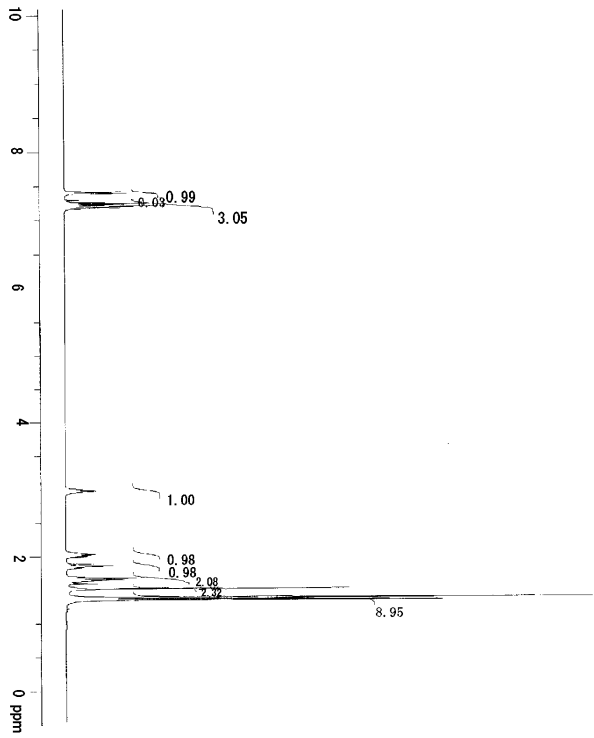


1.44ppm シクロヘキサン
1.54ppm 水
7.24ppm クロロホルム
0ppm TMS

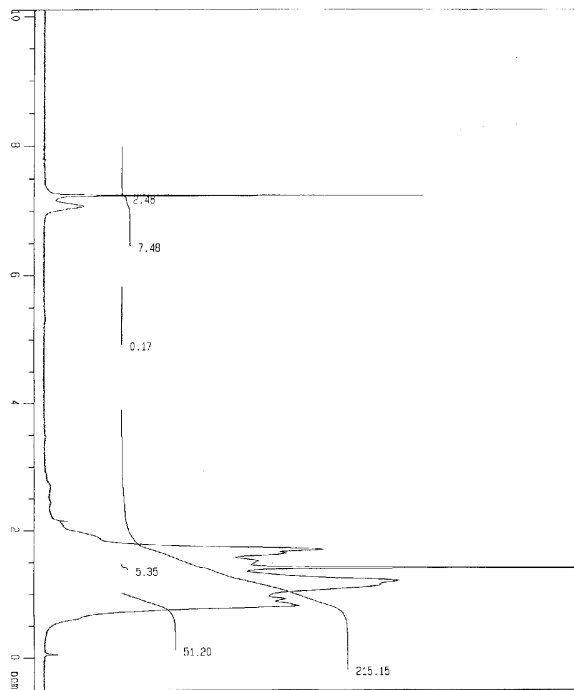
【 5 】



【 6 】

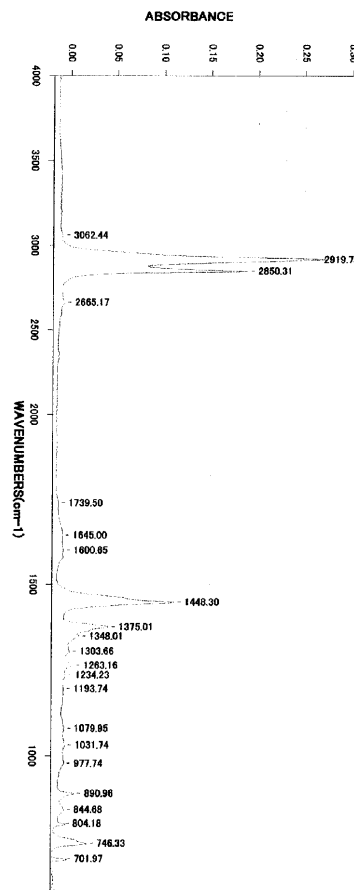


【 7 】



1.44ppm シクロヘキサン
7.24ppm クロロホルム
0ppm TMS

【 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 秀治
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開2005-313145(JP,A)
特開昭48-012384(JP,A)
特開昭48-066684(JP,A)
特開昭49-034591(JP,A)
特開昭64-001705(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 8/00- 8/50