

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月10日(10.03.2016)



(10) 国際公開番号

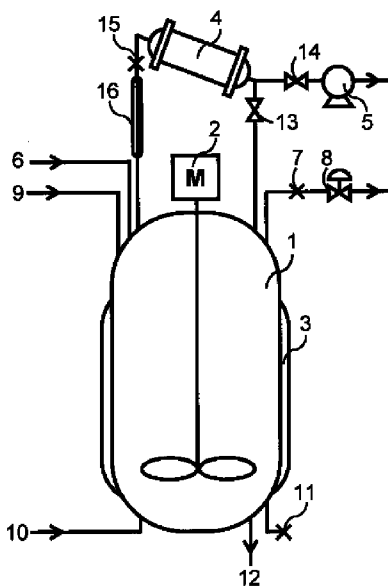
WO 2016/035866 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/06 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/075126
- (22) 国際出願日: 2015年9月3日(03.09.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-180094 2014年9月4日(04.09.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 畑中 康宏(HATANAKA, Yasuhiro); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 辻 智啓(TSUJI, Tomoaki); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 須永 修一(SUNAGA, Syuichi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ANIONIC POLYMER

(54) 発明の名称: アニオン重合体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing an anionic polymer in an industrially advantageous manner whereby, at the time of anionically polymerizing a monomer by using a solvent having a higher boiling point than the polymerization temperature at atmospheric pressure, temperature control can be achieved by quickly removing the heat of the polymerization reaction with a simple device. [Solution] Disclosed is a method for producing an anionic polymer, the method involving anionically polymerizing a conjugated diene, an aromatic vinyl compound, or a mixture thereof under a condition where the amount of an inert gas present in 1 kg of a solvent having a higher boiling point than the polymerization temperature at atmospheric pressure is 20 mmol or less.

(57) 要約: 【課題】重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒を用いてモノマーをアニオン重合するに際して、簡便な装置を用いて重合反応熱を速やかに除去して温度制御することが可能となる、アニオン重合体を工業的に有利に製造する方法を提供する。 【解決手段】重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒1kgに対する不活性ガスの存在量が20mmol以下となる条件で、共役ジエン、芳香族ビニル化合物、またはそれらの混合物をアニオン重合する、アニオン重合体の製造方法。

明 細 書

発明の名称： アニオン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アニオン重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機アルカリ金属化合物、または有機アルカリ金属化合物を用いて共役ジエン、芳香族ビニル化合物もしくはこれらの混合物を重合してなるリビング重合体に対して、共役ジエン、芳香族ビニル化合物等のモノマーをアニオン重合させることによって、アニオン重合体が製造できることが知られている。さらに、共役ジエンに由来する不飽和二重結合をニッケル系チーグラ触媒やチタン系触媒などの水素化触媒を用いて水素化することによって、重合体の耐熱性、耐酸化性、耐候性、耐オゾン性などを向上できることが知られている。これらは、合成ゴムとして工業的に使用されている（特許文献１～１２参照）。

[0003] アニオン重合の温度は通常２０～１１０℃であり、重合温度が高いほど重合速度は向上するが、１１０℃を超える場合には重合が途中で停止するために広い分子量分布の重合体が生成してしまい、得られる重合体の力学物性が低下する。また、共役ジエンをモノマーとして用いたアニオン重合体の場合、その力学物性は共役ジエンの結合様式によって制御可能であって、これらの結合様式は共役ジエン重合時に共存させるルイス塩基の種類および量、さらに重合温度によって制御できることも知られている。従って、力学物性の優れたアニオン重合体を製造するためには重合反応熱を速やかに除去して、アニオン重合反応における温度を制御することが重要である（特許文献１参照）。

[0004] 重合反応熱を速やかに除去できる完全混合型反応器として反応器内部に冷却コイルを設けたものが知られている。しかしながら、かかる冷却コイルの構造が複雑であるうえ重合体を含有する反応液が高粘度であることに起因し

て、該冷却コイルには難溶性重合物やゲルなどが堆積する。このような難溶性重合物やゲルを含有するアニオン重合体を用いた成型品は、表面が凹凸であったり透明性にムラがあったりすることから、その製品の価値は著しく損なわれる。さらに、内部に冷却コイルを設ける方式の反応器では、大型化するに従って反応液容積に対する冷却コイルの伝熱面積の比率が低くなるという問題もある。このようなことから、完全混合型反応器に還流凝縮器を設けてモノマーまたは溶媒を凝縮して冷却する方法が提供されている（特許文献 9～12 および非特許文献 1～2 参照）。

[0005] 特許文献 9 には、炭化水素溶媒中、エーテル化合物又は第 3 級アミン化合物の存在下でブタジエンとスチレンを有機リチウム化合物を用いて重合するに際し、凝縮器の付いた還流式自己冷却型反応器を用いて回分式重合を行って重合体末端にポリスチレンブロック鎖を実質的に含まないランダムなスチレン-ブタジエン共重合体を生成し、次にハロゲン化スズ化合物を用いて生成共重合体が炭素-スズ結合鎖を含む重合体を少なくとも 10% 含有するようにカップリング反応を行うことを特徴とするスチレン-ブタジエン共重合体の製造方法が開示されている。特許文献 9 によれば、重合系内部をブタジエンの蒸発還流によって冷却できるため、重合反応熱による温度上昇の抑制が容易であり、重合系の最高到達温度を 120℃ 以下に保つことが容易にできることが記載されている。

[0006] 特許文献 10 には、少なくとも 1 種の共役ジエン及び少なくとも 1 種のビニル芳香族化合物の製造方法であって、溶剤の少なくとも 60 重量%がシクロペンタンであり、重合反応熱をシクロペンタンの還流冷却によって回収する方法が開示されている。

[0007] 特許文献 11～12 には、重合開始剤として有機金属を用い、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなるブロック共重合体を溶液重合する際に、重合反応中のリアクタ上部に溶媒蒸気、モノマー蒸気、不活性ガスによって構成される空間が存在するリアクタを用い、リアクタ上部の気相部の気体をリアクタ外部に設けた熱交換器に導き、該熱交換器で凝縮した主として溶

媒からなる液体をリアクタの気相部に戻し、凝縮されなかった主として不活性ガスからなる気体を強制的にリアクタ下部の液相部に戻すことにより重合を制御する方法が開示され、これらの方法により、発生する重合反応熱を主に蒸発する溶媒の潜熱によって除去することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：米国特許第3 2 8 1 3 8 3号公報
特許文献2：米国特許第3 6 4 4 5 8 8号公報
特許文献3：米国特許第4 3 9 6 7 6 1号公報
特許文献4：米国特許第5 3 3 4 5 6 6号公報
特許文献5：米国特許第6 4 6 1 9 9 3号公報
特許文献6：特開2 0 0 1－2 7 0 9 1 3号公報
特許文献7：米国特許6 3 1 3 2 3 0号公報
特許文献8：米国特許公開2 0 0 7／0 2 5 4 8 0 2号公報
特許文献9：特開昭5 8－8 4 8 0 9号公報
特許文献10：特開平3－8 8 8 0 3号公報
特許文献11：特開平1 0－3 0 6 1 0 6号公報
特許文献12：特開2 0 0 0－1 5 9 8 1 9号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：プロGRESS イン ポリマー サイエンス (PROGRESS IN POLYMER SCIENCE)、第27巻、2002年、2055～2131頁
非特許文献2：国立化学博物館 技術の系統化調査報告、第1集、2001年、75～104頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 特許文献9には室温における沸点が溶媒よりも低いモノマーを凝縮還流す

ることを特徴とする方法が開示されている。実施例 1 において、重合系内の圧力はコントロールバルブにより $2.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ (0.2 MPa G : ゲージ圧、以下本明細書においてすべて同様の意味で用いる) 一定に保ち、重合系内の温度はブタジエン、シクロヘキサンの潜熱により 70°C 一定に保ち、蒸発したブタジエン、シクロヘキサンは反応器上部のアンモニア (沸点 -33°C) で冷却した凝縮器を用いて還流したことが記載されている。しかし、シクロヘキサンの 70°C における飽和蒸気圧は 0.073 MPa (0.173 MPa G) であることから、この重合反応系での除熱の殆どはブタジエンの還流凝縮冷却によることは明らかである。すなわち、この方法では、重合の進行とともに凝縮還流するモノマーの量が減少するために重合後半での除熱が困難になるという問題がある。そのうえ、ブタジエンを還流凝縮冷却するためにはアンモニアなどの極低温冷媒を使用する必要があり、高価な冷媒冷凍設備などが必要となり経済的に有利とはいえない。

[0011] 特許文献 10 には重合反応温度よりも沸点が低い低沸点溶媒の使用の有用性が記載されている。ここで、アニオン重合体を含む反応液または必要に応じて水素化などの処理をほどこされた溶液から重合体を単離するためには溶媒を除去する必要がある。溶媒除去には安価であり、かつ工業的に入手容易なスチームが使用され、反応液とスチームとの接触によって溶媒を除去するコアギュレーションが一般的に採用されている。スチーム凝縮直後には凝縮水は 100°C 近くに達し、多くの気化する低沸点溶媒を回収するために大型の凝縮器及び低温の冷媒発生器が必要となる。従って、低沸点溶媒を使用する方法は必ずしも経済的に有利ではない。

[0012] 特許文献 11～12 には、凝縮されなかった主として不活性ガスからなる気体を強制的にリアクタ下部の液相部に戻すことにより、溶媒の潜熱を除熱に用い、除熱能力を高められることが開示されているが、そのためには、ブロアなどの移送設備が必要であるうえ、モノマーが経時的に重合することによって循環経路を閉塞したり、ブロア回転部を固着するという問題があることから必ずしも経済的に有利ではない。

[0013] すなわち、重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒を用いてモノマーをアニオン重合するに際して有効な方法は未だ無く、重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒を用いた場合でも簡便な反応器で除熱効率を高められる重合方法が求められていた。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは鋭意検討した結果、重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒を用いてモノマーをアニオン重合するに際して、溶媒 1 k g に対する不活性ガスの存在量を特定量とすることにより、簡易な反応器で重合反応熱を速やかに除去できることを見出した。とりわけ、不活性ガスが殆ど存在しない条件において常圧沸点が 80.7℃であるシクロヘキサン溶媒中で常圧沸点が -4.4℃であるブタジエンを 50～55℃でアニオン重合する場合であっても、ブタジエンの液化を促進させるために不活性ガスを系内に多く存在せしめた場合と同様のブタジエン重合速度と転化率を達成できるうえに簡易な反応器で重合反応熱を速やかに除去できることから重合温度を制御できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0015] 即ち本発明は、

[1] 重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒 1 k g に対する不活性ガスの存在量が 20 mmol 以下となる条件で、共役ジエン、芳香族ビニル化合物、またはそれらの混合物をアニオン重合するアニオン重合体の製造方法であり、

[2] アニオン重合の開始剤として、有機アルカリ金属化合物、または 1 種類以上の共役ジエン、1 種類以上の芳香族ビニル化合物もしくは 1 種類以上の共役ジエンと 1 種類以上の芳香族ビニル化合物のいずれかを、有機アルカリ金属化合物を用いて重合させてなるリビング共重合体を使用する、[1] のアニオン重合体の製造方法であり、

[3] 還流凝縮器の伝熱面積 A (m^2) の反応器内容積 V (m^3) に対する A/V 比が 20～0.1 である還流凝縮器を有する完全混合型反応器を用いて重合する、[1] または [2] のアニオン重合体の製造方法であり、

〔４〕反応温度が２０～１１０℃の範囲でアニオン重合する、〔１〕～〔３〕のいずれかのアニオン重合体の製造方法であり、

〔５〕前記溶媒がシクロヘキサンを５０質量％以上含むものである、〔１〕～〔４〕のいずれかのアニオン重合体の製造方法であり、

〔６〕前記アニオン重合体がブロック共重合体である、〔１〕～〔５〕のいずれかのアニオン重合体の製造方法である。

発明の効果

[0016] 本発明により、重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒を用いてモノマーをアニオン重合するに際して、簡便な装置を用いて重合反応熱を速やかに除去して温度制御することが可能となり、アニオン重合体を工業的に製造できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図１]本発明に用いる反応器を例示する概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本発明の製造方法において使用する重合停止剤以外の薬品類は、アニオン重合を停止する原因となる水、アルコールなどのヒドロキシ化合物、ケトンなどを予め除去しておくことが極めて好ましい。また、これら薬品類は不活性ガス存在下で保存されることが好ましく、これらの薬品には不活性ガスが溶存している。

なお、本明細書でいう「不活性ガス」とは、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の反応性に乏しい希ガスを意味する。

[0019] (モノマー)

まず、本発明の製造方法で製造されるアニオン重合体を構成するモノマーについて説明する。モノマーとしては、共役ジエン、芳香族ビニル化合物、またはそれらの混合物を使用することができる。

[0020] モノマーとして使用できる共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチルー１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－メチルー１，３－ペンタジエン、３－メチルー１，３－ペンタジエン、

1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-ブタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3, 7-オクタトリエン、ミルセン（7-メチル-3-メチレンオクター-1, 6-ジエン）、ファルネセン（3, 7, 11-トリメチル-1, 3, 6, 10-ドデカテトラエン）などの好ましくは炭素数4～15の共役ジエンが挙げられるが、これらに限定されない。これらの共役ジエンは1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でもブタジエンまたはイソプレンを含むことが好ましく、ブタジエン、イソプレン、またはブタジエンとイソプレンの混合物であることがより好ましい。

[0021] モノマーとして使用できる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、4-n-プロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(4-フェニル-n-ブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、1, 2-ジビニルベンゼン、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 2-ジビニル-3, 4-ジメチルベンゼン、2, 4-ジビニルビフェニル、1, 3-ジビニルナフタレン、1, 2, 4-トリビニルベンゼン、3, 5, 4'-トリビニルビフェニル、1, 3, 5-トリビニルナフタレン、1, 5, 6-トリビニル-3, 7-ジエチルナフタレンなどが挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよく、中でもスチレンが好ましい。

[0022] 上記共役ジエンおよび芳香族ビニル化合物は、各々単独で用いても、2種類以上を併用してもよく、さらに、重合に使用できる溶媒で希釈して用いてもよい。

[0023] 前記アニオン重合体を構成する共役ジエンの結合様式（例えばブタジエンの場合には1, 2-結合単位および1, 4-結合単位：イソプレンの場合には1, 2-結合単位、3, 4-結合単位、1, 4-結合単位）を制御するために、アニオン重合時にルイス塩基を共存させることができる。

かかるルイス塩基としては、例えばジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオクチルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテルなどの非環状モノエーテル；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジイソプロポキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ジメトキシプロパン、1, 2-ジエトキシプロパン、1, 2-ジフェノキシプロパン、1, 3-ジメトキシプロパン、1, 3-ジエトキシプロパン、1, 3-ジイソプロポキシプロパン、1, 3-ジブトキシプロパン、1, 3-ジフェノキシプロパンなどの非環状ジエーテル；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサンなどの環状エーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジブチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジブチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリブチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリブチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラブチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレ

ングリコールジエチルエーテル、テトラブチレングリコールジエチルエーテルなどの非環状ポリエーテル；

[0024] トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリtert-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリイソペンチルアミン、トリネオペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、N, N-ジメチルエチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N, N-ジメチルイソプロピルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、N, N-ジメチルイソブチルアミン、N, N-ジメチルsec-ブチルアミン、N, N-ジメチルtert-ブチルアミン、N, N-ジメチルペンチルアミン、N, N-ジメチルイソペンチルアミン、N, N-ジメチルネオペンチルアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミン、N, N-ジメチルヘプチルアミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N, N-ジメチルノニルアミン、N, N-ジメチルデシルアミン、N, N-ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、N, N-ジメチルフェニルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジエチルモノメチルアミン、N, N-ジプロピルモノメチルアミン、N, N-ジイソプロピルモノメチルアミン、N, N-ジブチルモノメチルアミン、N, N-ジイソブチルモノメチルアミン、N, N-ジsec-ブチルモノメチルアミン、N, N-ジtert-ブチルモノメチルアミン、N, N-ジペンチルモノメチルアミン、N, N-ジイソペンチルモノメチルアミン、N, N-ジネオペンチルモノメチルアミン、N, N-ジヘキシルモノメチルアミン、N, N-ジヘプチルモノメチルアミン、N, N-ジオクチルモノメチルアミン、N, N-ジノニルモノメチルアミン、N, N-ジデシルモノメチルアミン、N, N-ジウンデシルモノメチルアミン、N, N-ジドデシルモノメチルアミン、N, N-ジフェニルモノメチルアミン、N, N-ジベンジルモノメチルアミン、N, N-ジプロピルモノメチルアミン、N, N-ジイソプロピルモノエチルアミン、N, N-ジ

ブチルモノエチルアミン、N，N－ジイソブチルモノエチルアミン、N，N－ジsec－ブチルモノエチルアミン、N，N－ジtert－ブチルモノエチルアミン、N，N－ジペンチルモノエチルアミン、N，N－ジイソペンチルモノエチルアミン、N，N－ジネオペンチルモノエチルアミン、N，N－ジヘキシルモノエチルアミン、N，N－ジヘプチルモノエチルアミン、N，N－ジオクチルモノエチルアミン、N，N－ジノニルモノエチルアミン、N，N－ジデシルモノエチルアミン、N，N－ジウンデシルモノエチルアミン、N，N－ジドデシルモノエチルアミン、N，N－ジフェニルモノエチルアミン、N，N－ジベンジルモノエチルアミン、N，N－ジメチルアニリン、N，N－ジエチルアニリン、N－エチルピペラジン、N－メチル－N－エチルアニリン、N－メチルモルホリンなどの3級モノアミン；N，N，N’，N’－テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N’，N’－テトラエチルエチレンジアミン、N，N，N，N’，N’－ペンタメチルジエレントリアミン、トリス〔2－（ジメチルアミノ）エチル〕アミンなどのポリアミン；などが挙げられる。中でもテトラヒドロフラン、N，N，N’，N’－テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。これらのルイス塩基は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。ルイス塩基の使用量には特に制限はなく、所望に応じて適宜設定できる。ルイス塩基は、重合に使用できる溶媒で希釈して用いてもよい。

[0025] （開始剤）

上記モノマーをアニオン重合するに際しては、通常、有機アルカリ金属化合物を開始剤として用いる。使用できる有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ブチルリチウム、sec－ブチルリチウム、tert－ブチルリチウム、イソブチルリチウム、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、ブタジエニルリチウム、シクロヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、p－トルイルリチウム、スチルリチウム、トリメチルシリルリチウム、1，4－ジリチオブタン、1，5－ジリチオペンタン、1，6－

ジリチオヘキサン、1, 10-ジリチオデカン、1, 1-ジリチオジフェニレン、ジリチオポリブタジエン、ジリチオポリイソプレン、1, 4-ジリチオベンゼン、1, 2-ジリチオ-1, 2-ジフェニルエタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリリチオベンゼン、1, 3, 5-トリリチオ-2, 4, 6-トリエチルベンゼンなどの有機リチウム化合物；メチルナトリウム、エチルナトリウム、*n*-プロピルナトリウム、イソプロピルナトリウム、*n*-ブチルナトリウム、*sec*-ブチルナトリウム、*tert*-ブチルナトリウム、イソブチルナトリウム、フェニルナトリウム、ナトリウムナフタレン、シクロペンタジエニルナトリウムなどの有機ナトリウム化合物；などが挙げられる。中でも*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが好ましい。有機アルカリ金属化合物は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0026] また、アニオン重合体製造のための開始剤として、前記有機アルカリ金属化合物を用いて1種類以上の共役ジエンを重合させてなるリビング重合体、前記有機アルカリ金属化合物を用いて1種類以上の芳香族ビニル化合物を重合させてなるリビング重合体、または前記有機アルカリ金属化合物を用いて1種類以上の共役ジエンと1種類以上の芳香族ビニル化合物を重合させてなるリビング共重合体も使用できる（以下、これらのリビング重合体を「リビング重合体Ⅰ」と称する）。すなわち、アニオン重合体は、これらのリビング重合体Ⅰの重合末端に結合して共重合体を形成してもよい。共重合体においてその結合様式には特に制限はなく、ランダム共重合体、ブロック共重合体、テーパー構造を有するブロック共重合体、星形共重合体などいずれでもよいが、ブロック共重合体であることが好ましい。

[0027] なかでも、上記リビング重合体Ⅰとしては、有機アルカリ金属化合物に由来するアルカリ金属カチオンをM、1種類以上の共役ジエンから構成される共役ジエンブロックをB、1種類以上の芳香族ビニル化合物から構成される芳香族化合物ブロックをSで表した場合に、S-M、S-B-M、S-B-S-M、S-B-S-B-M、B-M、B-S-M、B-S-B-

M、B-S-B-S-Mのいずれかのブロック構造を有するリビング重合体が好ましい。上記リビング重合体Ⅰのゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)は1,000,000未満であるものが好ましく、10,000~500,000であるものがより好ましい。リビング重合体Ⅰの分子量分布(M_w/M_n)としては、1.00~1.50であるものが好ましい。

[0028] また、所望に応じてアニオン重合体製造のための開始剤として、有機アルカリ金属化合物とリビング重合体Ⅰの混合物を、アニオン重合体製造のための開始剤として使用してもよい。

[0029] (溶媒)

本発明の製造方法で利用できる溶媒は、重合温度よりも常圧(1 atm)での沸点が高い溶媒を含んでいれば種類と使用量に制限はなく、例えばペンタン(36.1℃)、イソペンタン(27.9℃)、2,2,4-トリメチルペンタン(99℃)、ヘキサン(68.7℃)、ヘプタン(98.4℃)、イソヘプタン(90℃)、オクタン(125.7℃)、イソオクタン(99℃)、ノナン(150.8℃)、デカン(174.1℃)、シクロペンタン(49.3℃)、シクロヘキサン(80.7℃)、メチルシクロヘキサン(101.1℃)、エチルシクロヘキサン(132℃)、シクロヘプタン(118.1℃)、メチルシクロヘプタン(135.8℃)などの飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン(80.1℃)、トルエン(110.6℃)、エチルベンゼン(136.2℃)、プロピルベンゼン(159.2℃)、ブチルベンゼン(183.4℃)、*o*-キシレン(144.4℃)、*m*-キシレン(139.1℃)、*p*-キシレン(138.4℃)などの芳香族炭化水素；などが挙げられる。これらの中でもシクロヘキサン、*n*-ヘキサンが特に好ましい。溶媒は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。中でも、常圧における沸点が重合温度よりも高い炭化水素を溶媒の構成成分として50質量%以上含むことが好ましく、シクロヘキサンを50質量%以上含む溶媒がより好ましく、シクロヘキサンを80質量%以上含む溶媒がさらに好まし

い。このような溶媒であれば、得られるアニオン重合体を含む反応液からの溶媒の除去を経済的に実施できる。

なお、上記溶媒には、本発明の効果を損ねない範囲で、重合温度よりも常圧での沸点が低い溶媒、例えばブタン（ -0.5°C ）、イソブタン（ -11.7°C ）や上記で挙げられた溶媒の中で重合温度よりも常圧での沸点が低いもの、が含まれていてもよい。重合温度よりも常圧での沸点が低い溶媒の含有量は50質量%未満が好ましく、30質量%未満がより好ましく、10質量%未満がさらに好ましい。

[0030]（重合停止剤）

本発明の製造方法で使用する重合停止剤としては、例えば水素分子、酸素分子、水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘプタノール、シクロヘキサノール、フェノール、ベンジルアルコール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、カテコールなどのアルコール；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、塩化ブチル、臭化ブチル、ヨウ化ブチル、塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル、弗化トリメチルシリル、塩化トリメチルシリル、臭化トリメチルシリル、ヨウ化トリメチルシリル、弗化トリエチルシリル、塩化トリエチルシリル、臭化トリエチルシリル、ヨウ化トリエチルシリル、弗化トリブチルシリル、塩化トリブチルシリル、臭化トリブチルシリル、ヨウ化トリブチルシリル、弗化トリフェニルシリル、塩化トリフェニルシリル、臭化トリフェニルシリル、ヨウ化トリフェニルシリルなどのハロゲン化合物；2-ヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、2-ペンタノン、シクロヘキサノン、3-ペンタノン、アセトフェノン、2-ブタノン、アセトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物；などが挙げられる。これらの重合停止剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、これら

の重合停止剤はアニオン重合体の末端変性剤としての機能を有していてもよい。重合停止剤の使用量には特に制限はなく、所望に応じて適宜設定できるうえ、重合に使用できる溶媒で希釈して用いてもよい。

[0031] (反応器)

本発明の製造方法は、重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒 1 k g に対する不活性ガスの存在量が 2 0 m m o l 以下となる条件で、前述の共役ジエン、芳香族ビニル化合物、またはそれらの混合物をアニオン重合することを特徴とする。反応器としては、気相部分に直接式または間接的に還流凝縮器を有する完全混合型反応器を使用することが好ましい。また、不活性ガスと同伴する溶媒成分の系外流出を低減する点で、不活性ガスが還流凝縮器を介して排気できるように不活性ガスを排気するためのポンプを設置していることが好ましい。反応器は反応液の加熱冷却などの温度制御を目的に外部にジャケットを有していてもよく、その構造には特に制限なく、公知の方式のものが使用できる。また、所望に応じて冷却伝熱を増加させる目的で反応器内部に冷却バッフルまたは冷却コイルなどを付設してもよい。

[0032] 反応器の攪拌翼に特に制限はないが、マックスブレンド翼、フルゾーン翼、パドル翼、プロペラ翼、タービン翼、ファンタービン翼、ファウドラ翼、ブルーマージン翼、などが挙げられ、これらのいずれかを 2 つ以上組み合わせたものでもよい。とりわけ、得られる重合体溶液の粘度が高い場合は、マックスブレンド翼、フルゾーン翼を用いることが、ジャケットによる除熱を促進し、得られるアニオン重合体の分子量分布を制御できる点で好ましい。攪拌方法は上部攪拌であっても下部攪拌であってもよいが、上部攪拌翼であることが装置の洗浄操作、保守点検を簡便とできる観点から好ましい。還流凝縮器の構造に特に制限はないが、多管式還流凝縮器を使用することが好ましい。還流凝縮器は直列または並列で複数の還流凝縮器を連結していてもよく、各々の還流凝縮器に異なる冷媒を通じてもよい。とりわけ、1 つの還流凝縮器を用いることが反応器の建設費用を低減できることから経済的である。1 つの還流凝縮器を用いる場合はその伝熱面積を A (m^2)、複数の還

流凝縮器を連結する場合はその伝熱面積の総和を A (m^2) とすると、伝熱面積 A (m^2) の反応器内容積 V (m^3) に対する A/V 比が $20 \sim 0.1$ であることが好ましく、 $10 \sim 0.5$ であることがより好ましい。還流凝縮器に通じる冷媒の種類に特に制限はないが、水、グリコール類、アルコール類、グリセロール類、グリセリン類などの凍結防止剤を含有してなる水溶液が好ましく使用できる。冷媒の温度は還流する溶媒が凍結しない温度から反応液温度の範囲であれば特に制限はないが、 $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは $5 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲であることが大型冷凍機を必要としないことから経済的である。冷媒流通量は還流凝縮器の耐圧の範囲以下であれば特に制限はない。

[0033] アニオン重合開始剤としてリビング重合体 I を用いる場合、リビング重合体 I の製造方法に特に制限はなく回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。また、反応器の形式に特段の制限はなく、完全混合型反応器、管型反応器、これらを 2 基以上直列または並列に接続したものが使用できるが、前記アニオン重合を行うのと同じ反応器を用いることが、送液などの煩雑な操作が不要である観点で好ましい。

リビング重合体 I の製造は、不活性ガス雰囲気下で行うことが一般的である。操作の具体例としては、不活性ガスで置換した反応器内に溶媒および重合開始剤として有機アルカリ金属化合物を仕込んで所定温度に昇温し、モノマーを適宜添加することでリビング重合体 I を製造する。なお、リビング重合体 I として共役ジエンをモノマー単位として含むリビング重合体を製造する場合、共役ジエンの結合様式を制御するためのルイス塩基は、モノマー添加の際に同時に添加してもよいし、予め反応器に仕込んでおいてもよい。

前記有機アルカリ金属化合物の使用量は、所望のアニオン重合体の重量平均分子量および重合体濃度にあわせて適宜設定できるが、反応溶媒 1 kg に対して $2 \times 10^{-3} \text{ mmol} \sim 500 \text{ mmol}$ の範囲が好ましい。重合温度に特に制限はないが、溶媒凝固点以上かつ重合体の熱分解温度以下としての $-20 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲から選択でき、 $20 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。こ

の温度範囲であれば短い反応時間で分子量分布の狭いリビング重合体を製造できる。圧力に特に制限はない。反応時間に特に制限はないが、通常、1～20時間の範囲から選択でき、2～10時間の範囲が好ましい。この時間範囲であれば、90%以上の高いモノマー転化率を達成できることから、経済的に有利にリビング重合体Iを製造できる。

リビング重合体Iを含む反応液に含まれるリビング重合体Iの濃度に特に制限はないが、1～50質量%の範囲となるように製造することが好ましく、この範囲であれば反応液の粘度が低いことに起因して分子量分布の狭いリビング重合体Iが製造でき、ひいては分子量分布の狭い良好な力学物性を示すアニオン重合体を製造できる。また、アニオン重合体の製造に用いる場合には溶媒を追加することによってリビング重合体Iの濃度を低下させてもよい。

[0034] (アニオン重合法)

本発明のアニオン重合体の製造方法について詳細に説明すると、まず還流凝縮器および不活性ガスを排気するためのポンプを付設してなる完全混合型反応容器に、溶媒、およびアニオン重合開始剤として有機アルカリ金属化合物または前記リビング重合体Iを導入する。なお、この段階では不活性ガスが存在していてもよい。

アニオン重合体のモノマーを供給してアニオン重合するに際し、反応溶媒1kgに対する不活性ガスの存在量が20mmol以下となるまで排気する。反応溶媒1kgに対する不活性ガスの存在量は、好ましくは15mmol以下、より好ましくは9mmol以下、さらに好ましくは5mmol以下である。反応系中の不活性ガスの量を上記範囲内とすることにより、系内を負圧にし、還流凝縮器で溶媒を還流させ、効率よく重合反応熱を除去することができる。系内の不活性ガスの存在量を低減するための排気操作は、アニオン重合体のモノマー供給前に施してもよければ、供給中に施してもよければ、供給後に施してもよい。

排気する不活性ガスに同伴するモノマー量を低減する観点から、アニオン

重合体のモノマーを供給する前に還流凝縮器を介してポンプで不活性ガスを系外に排出し、気相部を溶媒の蒸気で充満させることによって実質的に不活性ガスが存在しないようにし、続いてモノマーを供給し、密閉系でアニオン重合することが好ましい。

なお、モノマー供給の際にモノマーと共に不活性ガスが反応系内に供給される場合があるが、その不活性ガスの量は僅かであり、還流凝縮器での除熱効率を著しく低下させるものではない。したがって、モノマー供給の際に必ずしも不活性ガスを排気する必要はないが、所望により、モノマー供給完了時に排気操作を施すことが好ましい。

[0035] 有機アルカリ金属化合物に由来するアニオンまたはリビング重合体Ⅰに由来する活性末端アニオンの濃度は所望のアニオン重合体の重量平均分子量および重合体濃度にあわせて適宜設定できるが、反応溶媒 1 kg に対して $2 \times 10^{-3} \text{ mmol} \sim 500 \text{ mmol}$ の範囲が好ましい。アニオン重合の反応温度は、溶媒の常圧における沸点以下の温度であれば特に制限されず、 $20 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲から選択でき、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。この温度範囲であれば短い反応時間で分子量分布の狭い良好な力学物性を示すアニオン重合体を製造できる。反応時間に特に制限はないが、 $1 \sim 20$ 時間の範囲から選択でき、 $2 \sim 10$ 時間の範囲が好ましい。この時間範囲であれば、90%以上の高いモノマー転化率を達成できることから経済的にアニオン重合体を製造できる。

得られるアニオン重合体の反応液中における濃度に特に制限はないが、 $1 \sim 50$ 質量%の範囲となるように製造することが好ましく、 $5 \sim 25$ 質量%の範囲となるように製造することがより好ましい。重合開始剤としてリビング重合体Ⅰを使用する場合には、得られるアニオン重合体（リビング重合体Ⅰとの共重合体）の濃度が前記範囲となるように、リビング重合体Ⅰの濃度および使用量を適宜調整することが好ましい。アニオン重合体の濃度が上記範囲であれば反応液粘度が低いことに起因して分子量分布の狭い良好な力学物性を示すアニオン重合体を製造できる。

[0036] このようにして取得できるアニオン重合体溶液に、前記重合停止剤を作用させて重合操作を停止してもよく、新たなモノマーを加えて重合反応させたのち重合を停止してもよい。

[0037] 本発明の製造方法においては、アニオン重合体を製造する際に、反応に用いる溶媒 1 k g に対する不活性ガスの存在量が 2 0 m m o l 以下となる条件下でアニオン重合することが必要であるが、アニオン重合反応の終盤、具体的には、モノマー転化率が 8 0 % 以上、好ましくは 9 0 % 以上であれば、不活性ガスによる加圧操作を行ってもよい。アニオン重合反応の終盤であれば、系内モノマー濃度の低下に伴って重合速度が低下し、単位時間当たりの発熱量が低下するため、還流凝縮器で重合反応熱を除去せずとも、簡易ジャケット等を用いて重合反応熱を除去でき、温度制御を行えるからである。従って、上記重合停止反応は、不活性ガスによる加圧操作が行われた後に行うこともできる。

[0038] (水素化方法)

このようにして製造できるアニオン重合体が共役ジエンに由来する不飽和二重結合を有する場合には、アニオン重合体の耐熱性、耐酸化性、耐候性、耐オゾン性などを向上させる観点から、アニオン重合体を含む反応液をそのまま、または重合に用いる溶媒で希釈してから水素化反応に付すこともできる。水素化にはニッケル系やコバルト系のチーグラ触媒、チタン系触媒などの各種水素化触媒を特に制限なく使用することができる。なお、チタン系触媒はチーグラ触媒に比べて単位金属当たりの触媒活性が高いことに起因して触媒使用量が少ないため、水素化反応液からの触媒成分の除去が必要ないか、または触媒成分の除去が簡便である。

チタン系触媒としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリドと 2 等量以上の有機アルカリ金属化合物を反応させたのちに、所望に応じて共役ジエン、アルカリ金属アルコキシド、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機錫化合物、有機シラン化合物、またはそれらの前駆体となりうる化合物などと作用させたもの；ビ

ス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリドとアルカリ金属ハライド又は2当量以上の有機アルミニウム化合物とを作用させたもの；ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジフルオリドを有機シラン化合物と作用させたものなどが挙げられる。所望に応じて、チタン系触媒の助触媒として、アルカリ金属ハライド、アルカリ金属アルコキシド類、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機錫化合物、有機シラン化合物などをさらに併用してもよい。

チタン系触媒の使用量は、共役ジエンに由来する不飽和二重結合1モルに対してチタン原子として $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ ミリモルの範囲が好ましい。 1.0×10^{-5} ミリモル以上で水素化反応が開始でき、 1.0×10^{-2} ミリモル以下であれば触媒成分の除去作業を行わなくとも、単離してなる水素化アニオン重合体の黄変を防ぐことができる。 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ ミリモルの範囲がより好ましく、この範囲であれば工業実施に十分な水素化反応時間および製品として十分な水素化率を達成できる。

[0039] 水素化温度は溶媒凝固点以上からアニオン重合体の熱分解温度以下である $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲から選択でき、 $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが水素化共役ジエン重合体を工業的有利に生産する点で好ましい。 30°C 以上であれば水素化反応は進行し、 150°C 以下であれば触媒熱分解が併発しても少ない触媒使用量で水素化を実施できる。とりわけ、触媒使用量を低減する点で、 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲がより好ましい。

水素分子はガス状で使用でき、その圧力は常圧以上であれば特に制限はないが、 $0 \sim 20 \text{ MPa G}$ の範囲であることが水素化重合体を工業的有利に製造できる点で好ましく、触媒使用量を低減できる点で、 $0.5 \sim 10 \text{ MPa G}$ の範囲がより好ましい。 20 MPa G 以下であれば触媒水素分解が併発しても少ない触媒使用量で水素化を実施できる。

水素化に要する時間は条件によって適宜選択できるが、触媒との共存開始から10分～24時間の範囲であることが水素化アニオン重合体を工業的有利に製造できる点で好ましく、30分～10時間の範囲がより好ましい。10

分以上であれば水素化率を制御でき、24時間以下であれば共役ジエン重合体の熱分解を抑制できる。

水素化反応を終了した後の反応液は、必要に応じてさらに溶媒で希釈するかまたは濃縮してから、塩基性水溶液または酸性水溶液で洗浄することにより、反応液から触媒成分を除去することができる。

[0040] アニオン重合体溶液または水素化後のアニオン重合体溶液は、濃縮操作を施して押出機に供給してその重合体を単離してもよいし、スチームと接触させて溶媒などを除去してその重合体を単離してもよいし、加熱状態の不活性ガスと接触させて溶媒などを除去してその重合体を単離してもよい。

実施例

[0041] 以下、実施例等により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例等により何ら限定されるものではない。圧力表記としての“MPaG”はゲージ圧を意味する。また用いた薬品は以下のとおりである。

- ・シクロヘキサン：モレキュラーシーブス3Aで脱水し、さらに窒素ガスバブリングしたものを使用した。

- ・sec-ブチルリチウム：1.32mmol/gのシクロヘキサン溶液を使用した。

- ・N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン：中性活性アルミナで脱水し、さらに窒素ガスバブリングし、必要に応じてシクロヘキサンで希釈して使用した。

- ・ブタジエン：モレキュラーシーブス3Aおよび中性活性アルミナによって水分および重合禁止剤を除去したうえ、窒素置換したものを使用した。

- ・スチレン：中性活性アルミナで水分および重合禁止剤を除去し、さらに窒素置換したものを使用した。

[0042] (測定条件)

以下の実施例及び比較例で得られた重合体の、重量平均分子量(M_w)および分子量分布(M_w/M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと称する)測定により標準ポリスチレン換算で測定した。測

定条件は以下のとおり。

[GPC分析]

装置：東ソー株式会社製、HLC-8320GPC EcoSECシステム

試料：重合体5mgをテトラヒドロフラン10mLに溶解させた溶液

試料注入量：1 μ L

カラム：東ソー株式会社製TSKgel SuperHZ4000
(内径4.6mm×長さ150mm)

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

溶離液流量：1.0mL/分

検出器：UV検出器（検出波長254nm）

検量線：標準ポリスチレンにより作成

以下の実施例及び比較例で得られた重合体又は重合中間体について、¹H-核磁気共鳴分光法（以下¹H-NMR分析と略する）を行った。測定条件は以下のとおり。

[¹H-NMR分析]

装置：ブルカー・バイオスピン株式会社製、AVANCEIII 600USPlus)

試料：重合体50mgを重クロロホルム1.0gに溶解させた溶液

基準物質：テトラメチルシラン

測定温度：32℃（305K）

積算回数：256回

[0043] [実施例1]

(1) 温度計、電気ヒーター、電磁誘導攪拌装置、ガス供給口、サンプリング口、原料供給口、および水冷式冷却管を設けた100mLガラス製耐圧ビンを備えた容量3LのSUS316製オートクレーブの内部を窒素ガスで置換した後、シクロヘキサン1513.0gおよびsec-ブチルリチウムの

1. 32 mmol/g シクロヘキサン溶液 1.235 g (sec-ブチルリチウムとして 1.63 mmol) を加え 500 rpm で攪拌しながら 30 分かけて 50℃ に昇温した。次いで、スチレン 45.54 g (437.3 mmol) をオートクレーブ内に一括添加し、窒素ガスで 0.3 MPa G に昇圧して液温 50～52℃ で 1 時間重合した。

[0044] 反応 1 時間後の反応液をサンプリングし、窒素雰囲気下でエタノール 20 g に対してサンプル溶液 2 g を加えて重合体を析出させて回収し、60℃ で 1 時間乾燥することで固体状態のポリスチレンを取得した。GPC 分析によれば、ポリスチレンの重量平均分子量 (Mw) は 27,500 であり、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.03 であった。

[0045] (2) 次いで、(1) の反応液にスチレン重合液に対して N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンの 0.500 mmol/g シクロヘキサン溶液 2.348 g (N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンとして 1.174 mmol) をオートクレーブ内に加え、続いて 100 mL ガラス製耐圧ビンに接続した真空ポンプを用いて 10 分かけて窒素ガスを排出し、オートクレーブ内の圧力を -0.063 MPa G にして系を密閉した。

[0046] 100 mL ガラス製耐圧ビンに接続した温度計は排気直前の 0.3 MPa G の時に 22℃ を示していたが、排気を進めるに伴って温度が上昇し、排気完了後の -0.063 MPa G で 48℃ を示した。これによって、反応器内部がシクロヘキサン蒸気で満たされていることを確認した。

[0047] 窒素ガスで全圧を 0.3 MPa G に加圧した耐圧容器に貯蔵していた 23 ± 2℃ のブタジエン 176.08 g (3255.3 mmol) を 10 分かけて供給した。密閉系において液温 50～52℃ となるように制御し、ブタジエン供給開始から 2 時間重合した。その後、窒素ガスを導入し、オートクレーブ内を 0.4 MPa G に昇圧して、液温 53 ± 3℃ でさらに 1 時間重合した。

[0048] 液化ブタジエンに対する窒素溶解量はインダストリアル アンド エンジ

ニアリング ケミストリー (INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY)、第40巻、9号、1948年、1703～1707頁で明らかであり、前記で供給したブタジエン176.08gには窒素分子が6.53mmol含まれている。よって、前記の重合条件においては、溶媒であるシクロヘキサン1kgに対して窒素分子が4.30mmol存在していた。

[0049] 重合したブタジエンを定量すべく、窒素雰囲気下でメタノール1gに対して所望反応時間のサンプル溶液5gを取得し、アセトン5gを加え、さらに適宜メタノールを加えて重合体を析出させて回収し、60℃で1時間乾燥することで固体状態の重合中間体を取得した。

重合中間体の¹H-NMR分析によると、スチレンの芳香環に結合した水素原子5Hに帰属できるピークが δ 6.2～7.5ppm、ブタジエンの1,2-結合単位2Hに帰属できるピークが δ 4.8～5.1ppm、ブタジエンの1,4-結合単位2Hに帰属できるピークが δ 5.2～5.5ppmに観測できた。

スチレンは全てスチレンブロックを形成しており、スチレンピーク積分値と各種結合様式(1,2-結合単位、1,4-結合単位)を有するブタジエン由来のピーク積分値の比からスチレンブロックに結合したブタジエンモル量を算出した。

次いで、仕込みブタジエン総モル量に対するスチレンブロックに結合したブタジエンの総モル量の割合を転化率(%)と定義し、ブタジエンの転化率を算出した。

ブタジエン供給開始の時点を反応0時間とすると、反応30分後の圧力は0.00MPaGであり転化率は68.5%であった。反応1時間後の圧力は-0.018MPaGであり転化率は87.5%であった。反応2時間後の圧力は-0.030MPaGであり転化率は99.1%であった。反応2時間のサンプリング直後に窒素ガスによって重合圧力を0.30MPaGとした。反応3時間後の圧力は0.30MPaGであり転化率は99.8%で

あった。結果を表1に示す。

[0050] (3) 次いで、(2)でブタジエン反応後の重合液に対して、さらにスチレン45.54g(437.3mmol)を一括添加し、窒素ガスで0.5MPaGに昇圧して液温50～52℃で1.5時間反応させた。その後、エタノール0.50mmol/gのシクロヘキサン溶液3.30g(エタノールとして1.650mmol)を加えて重合を停止し、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を得た。

[0051] GPC分析によれば、得られたブロック共重合体のMwは267,100であり、Mw/Mnは1.04であった。また、¹H-NMR分析から、スチレンブロックに結合してなる1,2-結合様式で重合してなるブタジエンの総モル量の割合(ビニル化度(%))は47.1%であった。分析結果を表2に示す。

[0052] [比較参考例1]

実施例1の(2)において、真空ポンプを用いて10分かけてオートクレーブ内の圧力を-0.063MPaGに減圧操作する代わりに、0.3MPaGで10分待った。さらに、窒素ガスで全圧を0.5MPaGに加圧した耐圧容器に貯蔵していたブタジエン176.08gを10分かけて供給した。それ以外は、実施例1と同様の操作を施した。ブタジエンの転化率の経時変化を表1に、得られたブロック共重合体の分析結果を表2に示す。

[0053] ザ ケミカル エンジニアリング ジャーナル(The Chemical Engineering Journal)、第15巻、1978年、209～214頁などによれば、内圧0.3MPaG、液温50～52℃の条件下において、反応系中のシクロヘキサン1513.0gには窒素が43.12mmol溶存している。また、前記で供給したブタジエン176.08gには窒素分子が6.53mmol含まれている。よって、前記の重合条件においては、溶媒であるシクロヘキサン1kgに対して、少なくとも窒素分子が32.81mmol存在していた。

[0054]

[表1]

	実施例 1	比較参考例 1
ブタジエン供給前圧力(MPaG)	-0.067	0.3
反応開始から 0.5hr 後の 転化率(%) / 圧力(MPaG)	68.5 / 0.00	68.7 / 0.40
反応開始から 1hr 後の 転化率(%) / 圧力(MPaG)	87.5 / -0.018	88.3 / 0.40
反応開始から 2hr 後の 転化率(%) / 圧力(MPaG)	99.1 / -0.030	99.5 / 0.40
反応開始から 3hr 後の 転化率(%) / 圧力(MPaG)	99.8 / 0.30	99.8 / 0.40

[0055] [表2]

ブロック共重合体の Mw	267,100	260,200
ブロック共重合体の Mw/Mn	1.04	1.04
ブタジエン重合体ブロックのビニル 化度(%)	47.1	46.8

[0056] 実施例 1 及び比較参考例 1 は、スチレン重合後に、常圧における沸点が重合温度よりも高い溶媒としてシクロヘキサンを用い、かつモノマーとして沸点が重合温度より低いブタジエンを供給してアニオン重合する系である。よって、モノマーであるブタジエンが気相部に滞留しやすい条件である。しかしながら、不活性ガスを除去し、反応系内の溶媒 1 kg に対する不活性ガスの存在量が 20 mmol 以下で重合を行う実施例 1 と、不活性ガスで加圧してモノマーを液相に溶解させて重合を行う比較参考例 1 とでは反応速度に差がなく、反応開始から 2 時間後には転化率 99.1% を達成した。特許文献 12 には低沸点のモノマーを用いた場合、低沸点モノマーが気相部にいつまでも滞留する可能性が指摘されているが、本発明者らは本発明に規定する条件でアニオン重合を行えば、低沸点のモノマーを用いた場合でも気相部に滞留せず、重合反応を追い込めることを明らかにした。

[0057] [実施例 2]

図 1 に示した装置を用いてアニオン重合反応を行った。1 は容積 2.7 m³

の反応器であり、2は攪拌機でありリビング重合体およびアニオン重合体の製造においてその動力数を 1.7 kW/m^3 にしておき、3は伝熱面積 7.3 m^2 の簡易ジャケットであり冷媒流量は $3.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ を一定としながら所望に応じて温度を $10 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で変化させうる。4は伝熱面積 12 m^2 の還流凝縮器であり 10°C の冷媒を $7.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ 一定で通じる、5は排気量 $8 \text{ m}^3/\text{hr}$ の排気ポンプであり、6は不活性ガス供給口であり、7は圧力計であり、8は圧力調整弁であり、9は溶媒、重合開始剤、ビニル化剤、および重合停止剤の供給口であり、10はモノマー供給口であり、11は液相温度計であり、12はサンプリング口であり、13は還流凝縮液遮断弁であり排気ポンプを稼動しない場合を除いては通常は開の状態であり、14は排気遮断弁であり排気ポンプを稼動する場合を除いては通常は閉の状態であり、15は蒸気用温度計であり、16は蒸気用ジャケットであり不活性ガスが殆ど存在しない状態でアニオン重合する場合でのみ 10 MJ/hr で加熱する。なお、還流凝縮器の伝熱面積 $A \text{ (m}^2\text{)}$ の反応器内容積 $V \text{ (m}^3\text{)}$ に対する A/V 比は4.4であった。

- [0058] 窒素置換した反応器1にシクロヘキサン 1133.3 kg を仕込み攪拌した。窒素ガス 0.1 MPa G を維持するようにしながら液温が 50°C となるまで昇温し、 s e c - b チルリチウムの 57.95 mmol/kg シクロヘキサン溶液 19.051 kg (s e c - b チルリチウムとして 1.104 mol)を添加し、速やかにスチレン 34.2 kg (スチレンとして 328.4 mol)を15分かけて一定の速度で供給し、更に30分重合した。ここで反応液の一部をサンプリングし、エタノールで停止、析出、回収してポリスチレンを得た。次に液温 50°C を維持するようにして10分かけて内圧を 0.03 MPa G まで低下させた後、 N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンの 26.88 mmol/kg シクロヘキサン溶液 18.898 kg (N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンとして 0.508 mol)を加えた。続いて還流凝縮液遮断弁13を閉じ、排気遮断弁14を開いて排気ポンプを稼動させ、窒素ガスを20分かけて排気すること

によって内圧を -0.065 MPa G にした。その後、速やかに排気遮断弁14を閉じ、還流凝縮液遮断弁13を開いて系を密閉した。

なお、蒸気用温度計15は排気直前の 0.03 MPa G の時に 6°C を示していたが、排気を進めるに伴い温度が上昇し、排気完了後の -0.065 MPa G で 47°C を示した。これによって、反応器内部がシクロヘキサン蒸気で満たされていることを確認した。

また、GPC分析によればサンプリングした反応液より得たポリスチレンのピークは単一であり、 M_w は30,900であり、 M_w/M_n は1.02であった。

[0059] 蒸気用ジャケット16にスチームを流通せしめ 10 MJ/hr で過熱し、続いて不活性ガスを殆ど除去した反応器に、窒素で全圧を 0.3 MPa G に加圧した耐圧容器に 10°C 貯蔵していた液化ブタジエン132.1 kg (2446.3 mol)を1時間かけて一定の速度で供給しながら重合させた。その後、密閉系でさらに1時間重合したのち、窒素で 0.4 MPa G に加圧して更に1時間重合した。

[0060] 前記で供給したブタジエン132.1 kgには、インダストリアル アンド エンジニアリング ケミストリー (INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY)、第40巻、9号、1948年、1703~1707頁によれば、窒素分子が4.902 mol含まれている。よって、前記の重合条件においては、溶媒とであるシクロヘキサン1 kgに対して最大で窒素分子が4.18 mmol存在していたことになる。

[0061] 実施例1と同様の方法でブタジエン供給開始の時点を実験0時間とした場合でのブタジエン転化率を求めるとともに、サンプリングした時点での圧力も確認した。なお、ブタジエンの転化率算出に用いるブタジエン総モル量は、ブタジエン供給中であっても供給した全量である2446.3 molとした。ブタジエン供給開始の時点を実験0時間とすると、反応30分後の圧力は -0.0218 MPa G で転化率は16.8%であり、反応1時間後の圧力は 0.0012 MPa G で転化率は51.7%であり、反応2時間後の圧

力は -0.0399 MPa G で転化率は 98.4% であり、反応2時間のサンプリング直後に窒素ガスによって重合圧力を 0.30 MPa G として反応3時間後の圧力は 0.30 MPa G で転化率は 99.8% であった。結果を表3に示す。

[0062] ブタジエンの重合反応熱はパート オブ ザ ジャーナル オブ リサーチ オブ ザ ナショナル ビューロウ オブ スタンダーズ (Part of the Journal of the National Bureau of Standards)、第44巻、1950年、221~232頁などで明らかであり、1,2-結合様式で 1.345 MJ/kg であり、1,4-結合様式で 1.446 MJ/kg である。一方、経時的なブタジエン重合モル量は $^1\text{H-NMR}$ 分析によって明らかであることから、それを用いて重合反応熱量 Q_{REACT} (MJ) を計算した。

ブタジエンおよびシクロヘキサンの熱容量はルードウィッヒズ アプライド プロセス デザイン フォー ケミカル アンド ペトロケミカル プランツ (Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants)、第2巻、4版、及びガルフ プロフェッショナル パブリッシング (Gulf Professional Publishing)、2010年、766~767頁などで明らかであり、ブタジエン 55°C の熱容量は $2.43\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ であり、シクロヘキサン 55°C の熱容量は $2.00\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ である。なお、重合体のシクロヘキサン溶液の熱容量はシクロヘキサンそのものの熱容量と有意な差が無かったことから、 $2.00\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ とした。重合体溶液の温度変化は1分間隔で確認しており、その温度変化から蓄熱量 Q_{CM} (MJ) を計算した。

簡易ジャケット3の冷媒流量は $3.0\text{ m}^3/\text{hr}$ であり、入口温度と出口温度の温度変化を1分間隔で確認しており、その温度差の積分値から簡易ジャケット除熱量 Q_{JK} (MJ) を計算した。

蒸気用ジャケット16を用いて 10 MJ/hr で加熱しており、蒸気用ジ

ジャケット供給熱量 Q_{VAP} (MJ) を算出した。

還流凝縮器 4 での除熱総量 Q_{CON} (MJ) は、重合反応熱量 Q_{REACT} (MJ) と蒸気用ジャケット供給熱量 Q_{VAP} (MJ) から蓄熱量 Q_{CM} (MJ) と簡易ジャケット除熱量 Q_{JK} (MJ) を差し引くことで算出した。

反応 30 分後で Q_{REACT} 31 MJ、 Q_{VAP} 5 MJ、 Q_{CM} 8 MJ、 Q_{JK} 9 MJ、 Q_{CON} 19 MJ であり、反応 1 時間後で Q_{REACT} 104 MJ、 Q_{VAP} 10 MJ、 Q_{CM} 24 MJ、 Q_{JK} 47 MJ、 Q_{CON} 44 MJ であり、反応 2 時間後で Q_{REACT} 181 MJ、 Q_{VAP} 20 MJ、 Q_{CM} 25 MJ、 Q_{JK} 115 MJ、 Q_{CON} 61 MJ であり、反応 2 時間のサンプリング直後に窒素ガスによって重合圧力を 0.30 MPa G するとともに蒸気用ジャケットの加熱を停止して反応 3.0 時間後で Q_{REACT} 183 MJ、 Q_{VAP} 20 MJ、 Q_{CM} 26 MJ、 Q_{JK} 116 MJ、 Q_{CON} 61 MJ であった。結果を表 3 に示す。

[0063] その後、0.45 MPa G においてスチレン 34.1 kg (スチレンとして 327.4 mol) を 15 分かけて一定の速度で供給し、更に 1 時間重合した。その後、エタノールの 1.0 mol/kg シクロヘキサン溶液 1.0 kg (エタノールとして 1.0 mol) を添加して更に 10 分反応したのち、水素を用いてオートクレーブ内の圧力を 1.0 MPa G に加圧して 1.5 時間反応させることにより重合を停止してスチレン-ブタジエーン-スチレンブロック共重合体を取得した。

GPC 分析によれば、ピークは単一であり、得られた共重合体の Mw は 308,700 であり、Mw/Mn は 1.08 であった。¹H-NMR 分析によれば、ビニル化度は 41.3% であった。

[0064] [表3]

時間 (hr)	温度 (°C)	圧力 (MPaG)	転化率 (%)	Q_{REACT} (MJ)	Q_{Vap} (MJ)	Q_{CM} (MJ)	Q_{JK} (MJ)	Q_{CON} (MJ)
0	50.8	-0.0627	0.0	0	0	0	0	0
0.5	50.3	-0.0218	16.8	31	5	8	9	19
1	53.7	+0.0012	51.7	104	10	24	47	44
2	54.1	-0.0399	98.4	181	20	25	115	61
3	54.3	+0.2594	99.7	183	20	26	116	61

[0065] 実施例2では、アニオン重合開始前に反応系中の不活性ガスを極力除去しており、溶媒1kgに対する不活性ガスの存在量を20mmol以下とすることで、反応2時間後において全除熱量($Q_{CM} + Q_{JK} + Q_{CON}$)201MJのうち還流凝縮器が61MJも除熱していた。これは全除熱量の30%に達することから、本発明の方法によって速やかに重合反応熱を除去できることは明らかである。また、反応2時間後の時点で転化率98.4%であり、ほぼ反応が追い込めていることも判明した。なお、反応2時間後から3時間後で窒素ガスによる加圧操作を行ったが、この間は、系内ブタジエン濃度の低下に伴って重合速度が低下し、単位時間当たりの重合反応熱量 Q_{REACT} が小さいため、簡易ジャケットによる除熱で十分に温度制御を行うことができた。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明の効果として、不活性ガスが殆ど存在しない条件において常圧沸点が80.7℃であるシクロヘキサン溶媒中で常圧沸点が-4.4℃であるブタジエンを50～55℃でアニオン重合する場合であっても、ブタジエンの液化を促進させるために不活性ガスを系内に多く存在せしめた場合と同様のブタジエン重合速度と転化率を達成できるうえに、簡易な反応器で重合反応熱を速やかに除去できることから重合温度を制御できる。すなわち、重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒を用いて、重合温度よりも常圧での沸点が低いモノマーを十分な重合速度と転化率でアニオン重合できるうえに、簡易な反応器で重合反応熱を速やかに除去できることが明らかである。重合温度よりも常圧での沸点が低いモノマーを用いる場合には、気相部分にモノマーが滞留することによって重合速度と転化率が低下するうえに、重合反応熱の除去が困難になるにも関わらず、十分なモノマー重合速度と転化率と重合反応熱除去が達成できていることから、本発明は重合温度よりも常圧での沸点が低いモノマーの重合にも適用しうることが明らかである。

従って、本発明により、重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒を用いてモノマーをアニオン重合するに際して、簡便な装置を用いて重合反応熱を速やかに除去して温度制御することが可能となり、アニオン重合体を工業的有

利に製造できる。

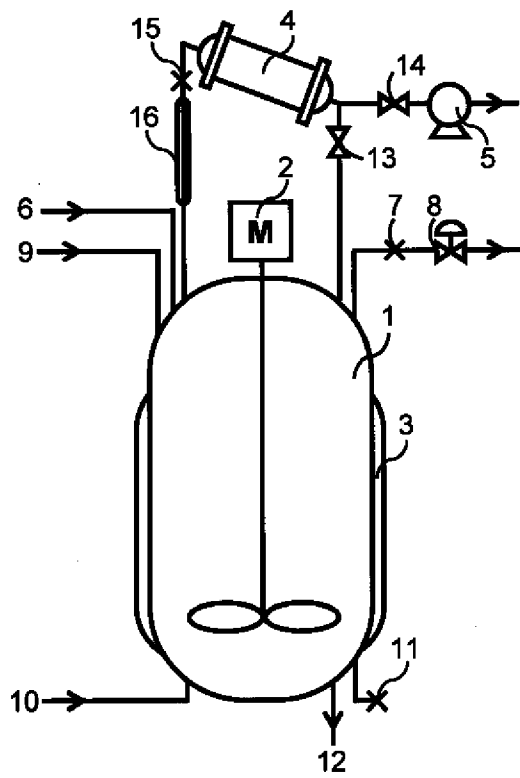
符号の説明

- [0067] 1 ; 反応器、直径 1.2 m、高さ 2.7 m、容積 2.7 m³
- 2 ; 攪拌機、常時 1.7 kW/m³で攪拌
- 3 ; 簡易ジャケット、伝熱面積 7.3 m²、冷媒を 3.0 m³/h r 一定で通じる
- 4 ; 還流凝縮器、伝熱面積 12 m²、10℃の冷媒を 7.0 m³/h r 一定で通じる
- 5 ; 排気ポンプ 8 m³/h r
- 6 ; 不活性ガス供給口
- 7 ; 圧力計
- 8 ; 圧力調整弁
- 9 ; 溶媒、重合開始剤、および重合停止剤の供給口
- 10 ; モノマー供給口
- 11 ; 液相温度計
- 12 ; サンプリング口
- 13 ; 還流凝縮液遮断弁
- 14 ; 排気遮断弁
- 15 ; 蒸気用温度計
- 16 ; 蒸気用ジャケット、蒸気を 10 MJ/h r で加熱できる

請求の範囲

- [請求項1] 重合温度よりも常圧での沸点が高い溶媒 1 k g に対する不活性ガスの存在量が 2 0 m m o l 以下となる条件で、共役ジエン、芳香族ビニル化合物、またはそれらの混合物をアニオン重合するアニオン重合体の製造方法。
- [請求項2] アニオン重合の開始剤として、有機アルカリ金属化合物、または 1 種類以上の共役ジエン、1 種類以上の芳香族ビニル化合物もしくは 1 種類以上の共役ジエンと 1 種類以上の芳香族ビニル化合物のいずれかを、有機アルカリ金属化合物を用いて重合させてなるリビング共重合体を使用する、請求項 1 に記載のアニオン重合体の製造方法。
- [請求項3] 還流凝縮器の伝熱面積 A (m^2) の反応器内容積 V (m^3) に対する A/V 比が 2 0 ~ 0. 1 である還流凝縮器を有する完全混合型反応器を用いて重合する、請求項 1 または 2 に記載のアニオン重合体の製造方法。
- [請求項4] 反応温度が 2 0 ~ 1 1 0 °C の範囲でアニオン重合する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記溶媒がシクロヘキサンを 5 0 質量%以上含むものである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。
- [請求項6] 前記アニオン重合体がブロック共重合体である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のアニオン重合体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/06(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/00-2/60, C08F297/00-297/08, C08F12/00-12/36, C08F36/00-36/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-2908 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 January 2003 (08.01.2003), claim 1; paragraphs [0030], [0035] (Family: none)	1, 2, 4-6 3
A	JP 2006-241289 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 14 September 2006 (14.09.2006), claims 1 to 4; paragraphs [0024] to [0027] (Family: none)	1-6
A	JP 2003-261740 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 September 2003 (19.09.2003), claims 1 to 4; paragraphs [0050], [0051] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 October 2015 (09.10.15)

Date of mailing of the international search report
20 October 2015 (20.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-80115 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 March 2000 (21.03.2000), claims 1 to 7; paragraphs [0023], [0024] (Family: none)	1-6
A	JP 10-218953 A (Japan Elastomer Co., Ltd.), 18 August 1998 (18.08.1998), claims 1 to 13; paragraphs [0073] to [0079] & US 6306976 B1 claims 1 to 18; column 28, line 16 to column 29, line 40 & CN 1190101 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/06(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F 2/00-2/60, C08F 297/00-297/08, C08F 12/00-12/36, C08F 36/00-36/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2003-2908 A（日本ゼオン株式会社） 2003.01.08, 請求項1, [0030], [0035]（ファミリーなし）	1, 2, 4-6 3
A	JP 2006-241289 A（旭化成ケミカルズ株式会社） 2006.09.14, 請求項1-4, [0024] - [0027] （ファミリーなし）	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保田 英樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3 7 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-261740 A (日本ゼオン株式会社) 2003.09.19, 請求項 1 - 4, [0050], [0051] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-80115 A (旭化成工業株式会社) 2000.03.21, 請求項 1 - 7, [0023], [0024] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-218953 A (日本エラストマー株式会社) 1998.08.18, 請求項 1 - 13, [0073] - [0079] & US 6306976 B1, 請求の範囲 1 - 18, 第 28 欄第 16 行 - 第 29 欄第 40 行 & CN 1190101 A	1-6