

(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
2011年8月25日(25.08.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/102518 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 36/00 (2006.01) C08F 4/68 (2006.01)
C08C 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053753
- (22) 国際出願日: 2011年2月21日(21.02.2011)
- (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 2010-035226 2010年2月19日(19.02.2010) JP
特願 2010-035224 2010年2月19日(19.02.2010) JP
特願 2010-035221 2010年2月19日(19.02.2010) JP
特願 2011-016142 2011年1月28日(28.01.2011) JP
特願 2011-016141 2011年1月28日(28.01.2011) JP
特願 2011-019496 2011年2月1日(01.02.2011) JP
特願 2011-019495 2011年2月1日(01.02.2011) JP
特願 2011-027258 2011年2月10日(10.02.2011) JP
特願 2011-027250 2011年2月10日(10.02.2011) JP
特願 2011-027240 2011年2月10日(10.02.2011) JP
特願 2011-027222 2011年2月10日(10.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];

〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).

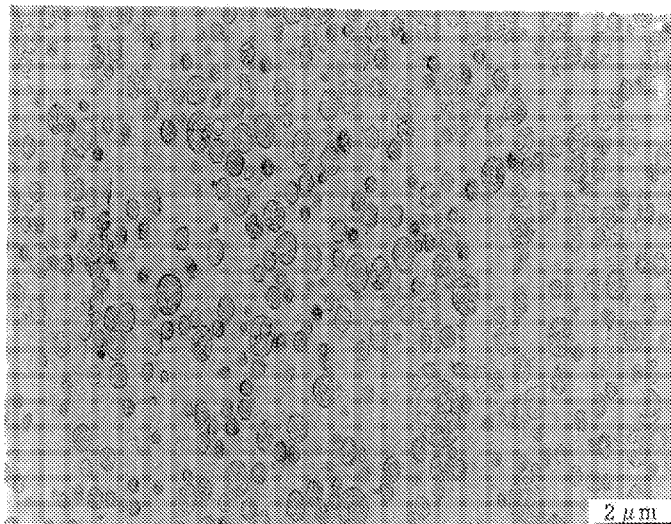
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡部 恭芳 (OKABE, Yasuyoshi) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 松平 悠嗣 (MATSUDAIRA, Yuuji) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). ユイチュタチャイヤケト (VICHUTA, Chaikyaket) [TH/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP). 坂口 敏行 (SAK-AGUCHI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 伊丹 勝, 外 (ITAMI, Masaru et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台2丁目5番地 村田ビル4A Tokyo (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, 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, IS,

[続葉有]

(54) Title: POLYBUTADIENE, MODIFIED POLYBUTADIENE, PREPARATION METHODS FOR BOTH, AND RUBBER-REINFORCED STYRENE RESIN COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称: ポリブタジエン及び変性ポリブタジエン並びにそれらの製造方法及びそれらを用いたゴム強化スチレン系樹脂組成物

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are a polybutadiene having a controlled microstructure, a narrow molecular weight distribution, minimal gel content, and a low APHA color, a modified polybutadiene, preparation methods for both, and a rubber-reinforced styrene resin composition using the same. The polybutadiene is characterized in that the ratio (T_{cp}/ML_{1+4}) of a 5% toluene melting viscosity (T_{cp}) measured at 25°C and the Mooney viscosity (ML_{1+4}) at 100°C is at least 2.0, the molecular weight distribution (M_w/M_n) is no more than 2.80, the gel content is no more than 0.06 wt%, and the APHA color is no more than 20.

(57) 要約: ミクロ構造が制御され、分子量分布が狭く、ゲル含量が少なく、APHAカラーが低いポリブタジエン及び変性ポリブタジエン並びにそれらの製造方法及びそれらを用いたゴム強化スチレン系樹脂組成物を提供する。本発明は、25°Cで測定した5%トルエン溶液粘度(T_{cp})と100°Cにおける

ムーニー粘度(ML_{1+4})との比(T_{cp}/ML_{1+4})が2.0以上であって、分子量分布(M_w/M_n)が2.80以下、ゲル含量が0.06重量%以下、APHAカラーが20以下であることを特徴とするポリブタジエン等である。



JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリブタジエン及び変性ポリブタジエン並びにそれらの製造方法及びそれらを用いたゴム強化スチレン系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ミクロ構造、リニアリティ、分子量分布、ゲル含量、A P H A カラーが制御されたポリブタジエン及び変性ポリブタジエン並びにそれらの製造方法及びそれらを用いたゴム強化スチレン系樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] ポリブタジエンは、いわゆるミクロ構造として、1, 4-一位での重合で生成した結合部分（1, 4-構造）と1, 2-一位での重合で生成した結合部分（1, 2-構造）とが分子鎖中に共存する。1, 4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1, 2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。

[0003] 重合触媒によって、上記のミクロ構造が異なったポリブタジエンが製造されることが知られており、それらの特性によって種々の用途に使用されている。特に、分子のリニアリティ（線状性）の高いポリブタジエンは、耐摩耗性、耐発熱性、反発弾性において優れた特性を有する。リニアリティの指標としては、25℃で測定した5%トルエン溶液粘度（T c p）と100℃におけるムーニー粘度（M L₁₊₄）との比であるT c p / M L₁₊₄が用いられる。T c pは、濃厚溶液中での分子の絡み合いの程度を示し、T c p / M L₁₊₄が大きい程、分岐度は小さく線状性は大きい。

[0004] 特許文献1乃至3などで開示されているように、バナジウム金属化合物のメタロセン型錯体並びに非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルミノキサンからなる重合触媒により、ハイシス構造に適度に1, 2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し且つ分子のリニア

リティ（線状性）の高いポリブタジエンが製造されることが、見出されている。このポリブタジエンは優れた特性を有することから、耐衝撃性ポリスチレン樹脂やタイヤなどへの応用が検討されている。しかしながら、リニアリティが高いことは溶液粘度が高い事も意味しており、そのため重合停止剤が速やかにポリブタジエン溶液中に拡散していかず、重合触媒の失活を遅らせる為に、重合触媒と老化防止剤との副反応が進んでしまいポリブタジエンが発色し、溶液状態でのAPHAカラーも高くなってしまう。APHAカラーが高いと、このポリブタジエンを用いたゴム強化スチレン系樹脂組成物も黄変する事から好ましくない。

[0005] また、このポリブタジエンは、比較的高いコールドフローを示すため、貯蔵や輸送の際に改善を求められる場合がある。そこで、このようなハイス構造に適度に1, 2-構造を含みトランス構造が少ないミクロ構造を有し且つ分子のリニアリティ（線状性）の高いポリブタジエンの貯蔵や輸送の際の問題点を改善するために、ポリブタジエンを金属触媒の存在下で変性させることによって、コールドフローなどの特性を改善することが見出されている（特許文献4）。

[0006] 一方、スチレン系単量体にポリブタジエンを添加してラジカル重合して得られるアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABSポリマー）は、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂として広く知られている。例えば、特許文献5には、ゴム変性剤として、シス-1, 4-構造が65～95%であり、1, 2-構造が30～4%であるメタロセン触媒で製造された高シス-高ビニルBRを用いた耐衝撃性ポリスチレン樹脂が報告されている。

[0007] また、スチレン系単量体にポリブタジエンを添加してラジカル重合して得られるブタジエン・スチレン共重合体（HIPSポリマー）は、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂として広く知られている。例えば、特許文献10乃至13などには、ゴム変性剤として、シス-1, 4-構造が65～95%であり、1, 2-構造が30～4%であるメタロセン触媒で製造された高シス-高ビニルBRを用いた耐衝撃性ポリスチレン樹脂が報告されている。そして、こ

れらの特許で使用されているゴムを変性させコールドフロー性を向上させたものもHIPSポリマーとして、報告されている（特許文献6）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平9－291108号公報
特許文献2：特開平9－324009号公報
特許文献3：特開平9－302035号公報
特許文献4：特許第3982203号公報
特許文献5：特開平10－273509号公報
特許文献6：特開2004－250669号公報
特許文献7：特開平10－139835号公報
特許文献8：特開平10－152535号公報
特許文献9：特開平10－218949号公報
特許文献10：特開平10－273574号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献1乃至3に記載されたポリブタジエンは、通常の重合停止条件で重合が停止されており、APHAカラーが高いという問題がある。さらに、特許文献4に記載されたポリブタジエンは、分子量分布が広く、ゲル含量が多く、APHAカラーが高いという問題がある。また、特許文献6乃至10に記載されたゴム強化スチレン系樹脂材料では、粒子径制御が難しく物性低下を招き、またフィッシュアイが多く、樹脂外観（色相）が優れない問題があり、それは、ABSポリマーにおいても同様である。
- [0010] すなわち、ポリブタジエンの分子量分布が広いと、反応が不安定になりグラフト性が低下し、ABSポリマー又はHIPSポリマー中のゴム粒子径の均一性が乱され、平均粒子サイズも大きくなる。その結果、グロス（光沢性）、グラフト性も低下し耐衝撃強度、引張り特性の低下を引き起すという問

題がある。特にABSポリマーは、HIPSポリマーに比べ、モノマーにアクリロニトリルを使用するので、溶液粘度が高くなる。また、ABSポリマーの方がHIPSポリマーに比べ、樹脂中のゴム量が多く使用される。そのため、分子量分布が広がったゴムをABSポリマーで使用した時の方が、より悪影響を受けやすい問題点がある。

[0011] また、ABSポリマー又はHIPSポリマーに用いられるポリブタジエンのゲル含量が多いと、ポリブタジエンをモノマーに溶解させた際、その溶液をフィルタにて未溶解分を除去させるが、そのフィルタ目詰まりが頻繁に生じるという問題がある。また、ゲル含量が多いゴムを使用したポリスチレン系フィルムは、フィッシュアイの問題がある。

[0012] さらにまた、ポリブタジエン及び変性ポリブタジエンのAPHAカラーが大きくなると、ABSポリマー又はHIPSポリマーが黄変してしまうという問題がある。

[0013] そこで、本発明は、ミクロ構造が制御され、分子量分布が狭く、ゲル含量が少なく、APHAカラーが低いポリブタジエン及び変性ポリブタジエン並びにそれらの製造方法及びそれらを用いたゴム強化スチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 以上の目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討した結果、特定の重合停止条件で重合を停止させることで、ミクロ構造が制御され、分子量分布が狭く、ゲル含量が少なく、APHAカラーが低いポリブタジエン、変性ポリブタジエン及びそれらの製造方法並びにそれらを用いたゴム強化スチレン系樹脂組成物ができることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は、25℃で測定した5%トルエン溶液粘度(T_{cp})と100℃におけるムーニー粘度(ML_{1+4})との比(T_{cp}/ML_{1+4})が2.0以上であって、分子量分布(M_w/M_n)が2.80以下、ゲル含量が0.06重量%以下、APHAカラーが20以下であることを特徴とするポリブタジエンに関する。

- [0015] また、本発明は、（１）ポリブタジエンの１，２－構造含有率が４～３０％であり、（２）ポリブタジエンのシス－１，４－構造含有率が６５～９５％であり、（３）ポリブタジエンのトランス－１，４－構造含有率が５％以下であって、分子量分布（ M_w/M_n ）が２．８０以下、ゲル含量が０．０６重量％以下、ＡＰＨＡカラーが２０以下であることを特徴とするポリブタジエンに関する。
- [0016] さらに、本発明は、２５℃で測定した５％トルエン溶液粘度（ Tcp ）と１００℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）との比（ Tcp/ML_{1+4} ）が２．０以上であるポリブタジエンの重合過程において、重合停止剤をポリブタジエン溶液中に添加し、この重合停止剤の径が１３５μm以下の粒子状で分散されるような攪拌状態で重合停止させることを特徴とするポリブタジエンの製造方法に関する。
- [0017] また、本発明は、（１）ポリブタジエンの１，２－構造含有率が４～３０％であり、（２）ポリブタジエンのシス－１，４－構造含有率が６５～９５％であり、（３）ポリブタジエンのトランス－１，４－構造含有率が５％以下であるポリブタジエンの重合過程において、重合停止剤をポリブタジエン溶液中に添加し、この重合停止剤の径が１３５μm以下の粒子状で分散されるような攪拌状態で重合停止させることを特徴とするポリブタジエンの製造方法に関する。
- [0018] さらに、本発明は、スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、当該ゴム状重合体が、上記記載のポリブタジエンであることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。
- [0019] また、本発明は、スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、当該ゴム状重合体が、上記記載のポリブタジエン（イ）および（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）を用いることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。
- [0020] さらに、本発明は、スチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化

スチレン系樹脂組成物において、当該ゴム状重合体が、上記記載のポリブタジエンであることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。

[0021] また、本発明は、スチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、当該ゴム状重合体が、上記記載のポリブタジエン（イ）および（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）を用いることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。

[0022] さらに、本発明は、25℃で測定した5%トルエン溶液粘度（ Tcp ）と100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）との比（ Tcp/ML_{1+4} ）が2.0以上である原料ポリブタジエンを変性用遷移金属触媒の存在下で変性させて得られることを特徴とする変性ポリブタジエンであって、分子量分布（ Mw/Mn ）が2.80以下、ゲル含量が0.06重量%以下、APHAカラーが20以下であることを特徴とする変性ポリブタジエンに関する。

[0023] また、本発明は、（1）ポリブタジエンの1,2-構造含有率が4～30%であり、（2）ポリブタジエンのシス-1,4-構造含有率が65～95%であり、（3）ポリブタジエンのトランス-1,4-構造含有率が5%以下である原料ポリブタジエンを変性用遷移金属触媒の存在下で変性させて得られることを特徴とする変性ポリブタジエンであって、分子量分布（ Mw/Mn ）が2.80以下、ゲル含量が0.06重量%以下、APHAカラーが20以下であることを特徴とする変性ポリブタジエンに関する。

[0024] さらに、本発明は、25℃で測定した5%トルエン溶液粘度（ Tcp ）と100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）との比（ Tcp/ML_{1+4} ）が2.0以上である原料ポリブタジエンに変性用遷移金属触媒を添加して変性した後、重合停止剤をポリブタジエン溶液中に添加し、この重合停止剤の径が130nm以下の粒子状で分散されるような攪拌状態で重合停止させることを特徴とする変性ポリブタジエンの製造方法に関する。

[0025] また、本発明は、（1）ポリブタジエンの1,2-構造含有率が4～30%であり、（2）ポリブタジエンのシス-1,4-構造含有率が65～95%であり、（3）ポリブタジエンのトランス-1,4-構造含有率が5%以

下である原料ポリブタジエンに変性用遷移金属触媒を添加して変性した後、重合停止剤をポリブタジエン溶液中に添加し、この重合停止剤の径が130mm以下の粒子状で分散されるような攪拌状態で重合停止させることを特徴とする変性ポリブタジエンの製造方法に関する。

[0026] さらに、本発明は、スチレン系単量、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、当該ゴム状重合体が、上記記載の変性ポリブタジエンであることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。

[0027] また、本発明は、スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、当該ゴム状重合体が、上記記載の変性ポリブタジエン（イ）および（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）を用いることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。

[0028] また、本発明は、スチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、当該ゴム状重合体が、上記記載の変性ポリブタジエンであることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。

[0029] また、本発明は、スチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、当該ゴム状重合体が、上記記載の変性ポリブタジエン（イ）および（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）を用いることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。

発明の効果

[0030] 以上のように、本発明によれば、ミクロ構造が制御され、分子量分布が狭く、ゲル含量が少なく、APHAカラーが低いポリブタジエン及び変性ポリブタジエン並びにそれらの製造方法及びそれらを用いたゴム強化スチレン系樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]実施例32に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図2]実施例33に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図3]実施例34に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図4]比較例20に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図5]比較例21に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図6]比較例22に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図7]実施例35に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図8]実施例36に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図9]実施例37に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

[図10]比較例23に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

。

[図11]比較例25に係るゴム強化スチレン系樹脂組成物のTEM写真である。

。

発明を実施するための形態

[0032] (イ)：ポリブタジエン)

本発明のポリブタジエンは、25℃で測定した5%トルエン溶液粘度(Tcp)が、好ましくは25~300、特に好ましくは45~200である。また、本発明のポリブタジエンは、100℃におけるムーニー粘度(ML₁₊₄)が、好ましくは10~200、特に好ましくは25~100である。さらに、本発明のポリブタジエンにおいて、25℃で測定した5%トルエン溶液粘度(Tcp)と100℃におけるムーニー粘度(ML₁₊₄)との比(Tcp/ML₁₊₄)は、2.0以上であり、好ましくは2.2~7.0である。

[0033] また、本発明のポリブタジエンにおいて、1,2-構造含有率は4~30%、好ましくは5~25%、より好ましくは7~15%、シス-1,4-構造含有率は65~95%、好ましくは70~95%、より好ましくは70~92%、トランス-1,4-構造含有率は5%以下、好ましくは4.5%以下、より好ましくは0.5~4%である。マイクロ構造が上記の範囲外であると、ポリマーの反応性(グラフト反応や架橋反応性など)が適当でなく、添加剤などに用いたときのゴムの性質が低下し、物性のバランスや外観などに影響を与え好ましくない。本願発明においては、上記マイクロ構造を規定したポリブタジエンを原料に使用することは特に重要である。他のジエン系ゴム

を使用したときと比較しても、物性改善への影響が顕著に現れる。

[0034] また、本発明のポリブタジエンの分子量は、ポリスチレン換算の分子量として下記の範囲のものが好ましい。数平均分子量 (M_n) は、 $0.2 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ であることが好ましく、 $0.5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ であることがより好ましい。重量平均分子量 (M_w) は、 $0.5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ であることがより好ましい。また、本発明のポリブタジエンの分子量分布 (M_w/M_n) は、2.80 以下、好ましくは 1.50 ~ 2.60、特に好ましくは 1.80 ~ 2.40 である。分子量分布をこのような範囲に制御することにより、スチレン系樹脂の改質剤として用いた時の、ゴム粒子径コントロールを容易に行うことができ、かつ粒子径サイズを均一にすることができる。また、分子量分布をこのような範囲に制御することにより、グロス（光沢性）やグラフト性を向上させ、また耐衝撃強度も改善される。

[0035] また、本発明のポリブタジエンにおいて、ゲル含量は、0.060 重量% 以下であるが、0.020 重量% 以下であることが好ましく、0.0001 ~ 0.010 重量% であることがさらに好ましい。このようにゲル含量を少なく制御することによって、溶媒に溶解させた際の未溶解分であるゲルを取り除くフィルタの目詰まりが生じうるのを可及的に防止できる。また、ゲル含量を少なく抑制することによって、ゴムに使用した場合のフィッシュアイの問題を防ぐことができる。

[0036] 本発明のポリブタジエンの A P H A カラーは、20 以下であり、15 以下が好ましい。特に、A P H A カラーが 20 より大きくなると、ゴム強化スチレン系樹脂組成物に用いたときにゴム強化スチレン系樹脂組成物が黄変する事から好ましくない。

[0037] さらに、本発明のポリブタジエンにおいて、イエローインデックス (Y I) は、23 以下であることが好ましく、-5 ~ 18 であることがより好ましく、0 ~ 8 であることがさらに好ましい。このように Y I を小さく制御することによって、透明又は白色の用途に問題なく使用でき、さらに目的とする

色を容易に着けることができる。なお、イエローインデックスは、経年変化とともに増加するので、本発明においてイエローインデックスは、製造時の値を示す。

[0038] 本発明のポリブタジエンの分子量は、トルエン中 30℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ として、0.1～10が好ましく、1～3が特に好ましい。

[0039] またさらに、本発明のポリブタジエンは、コールドフロー速度 (CF) が、50mg/min以下であることが好ましく、45mg/min以下であることがより好ましく、40mg/min以下であることが特に好ましい。

[0040] また、本発明に係るポリブタジエンの 25℃で測定した 5% スチレン溶液粘度 (St-cp) は、20～400が好ましく、40～300が特に好ましく、スチレン溶液粘度 (St-cp) と 100℃におけるムーニー粘度 (ML_{1+4}) との比 ($St-cp/ML_{1+4}$) が、好ましくは 9 以下、より好ましくは 1.0～6.0、特に好ましくは 2.0～5.0 である。

[0041] (ポリブタジエンの製造方法)

本発明に係るポリブタジエンは、例えば、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び (B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルモキサンからなる触媒を用いて、ブタジエンを重合させて製造できる。

[0042] あるいは、本発明に係るポリブタジエンは、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 周期律表第 1～3 族元素の有機金属化合物、及び (D) 水からなる触媒を用いて、ブタジエンを重合させて製造できる。

[0043] 上記 (A) 成分の遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、周期律表第 4～8 族遷移金属化合物のメタロセン型錯体が挙げられる。

[0044] 例えば、チタン、ジルコニウムなどの周期律表第 4 族遷移金属化合物のメタロセン型錯体 (例えば、 $CpTiCl_3$ など)、バナジウム、ニオブ、タンタルなどの周期律表第 5 族遷移金属化合物のメタロセン型錯体、クロムなどの第 6 族遷移金属化合物のメタロセン型錯体、コバルト、ニッケルなどの第

8 族遷移金属化合物のメタロセン型錯体が挙げられる。

[0045] 中でも、周期律表第 5 族遷移金属化合物のメタロセン型錯体が好適に用いられる。

[0046] 上記の周期律表第 5 族遷移金属化合物のメタロセン型錯体としては、(1) $RM \cdot La$ 、(2) $R_nMX_{2-n} \cdot La$ 、(3) $R_nMX_{3-n} \cdot La$ 、(4) $RMX_3 \cdot La$ 、(5) $RM(O)X_2 \cdot La$ 、(6) $R_nMX_{3-n}(NR')$ などの一般式で表される化合物が挙げられる(式中、 n は 1 又は 2、 a は 0、1 又は 2 である)。

[0047] 中でも、 $RM \cdot La$ 、 $RMX_3 \cdot La$ 、 $RM(O)X_2 \cdot La$ などが好ましく挙げられる。

[0048] M は、周期律表第 5 族遷移金属化合物であり、具体的にはバナジウム(V)、ニオブ(Nb)、またはタンタル(Ta)であり、好ましい金属はバナジウムである。

[0049] R は、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。

[0050] 置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基又は置換フルオレニル基における置換基としては、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ヘキシルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなど芳香族炭化水素基、トリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基などが挙げられる。さらに、シクロペンタジエニル環が X の一部と互いにジメチルシリル、ジメチルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、エチレン、置換エチレンなどの架橋基で結合されたものも含まれる。

[0051] X は、水素、ハロゲン、炭素数 1 乃至 20 の炭化水素基、アルコキシ基、又はアミノ基を示す。 X はすべて同じであっても、互いに異なってもよい。

[0052] ハロゲンの具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原

子が挙げられる。

- [0053] 炭素数 1 乃至 20 の炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなどの芳香族炭化水素基などが挙げられる。さらにトリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基も含まれる。中でも、メチル、ベンジル、トリメチルシリルメチルなどが好ましい。
- [0054] アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、プロポキシ、ブトキシなどが挙げられる。さらに、アミルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、メチルチオなどを用いてもよい。
- [0055] アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ビストリメチルシリルアミノなどが挙げられる。
- [0056] 以上の中でも、Xとしては、水素、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル、エチル、ブチル、メトキシ、エトキシ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ビストリメチルシリルアミノなどが好ましい。
- [0057] Lは、ルイス塩基であり、金属に配位できるルイス塩基性の一般的な無機、有機化合物である。その内、活性水素を有しない化合物が特に好ましい。具体例としては、エーテル、エステル、ケトン、アミン、ホスフィン、シリルオキシ化合物、オレフィン、ジエン、芳香族化合物、アルキンなどが挙げられる。
- [0058] NR' はイミド基であり、 R' は、炭素数 1 乃至 25 の炭化水素置換基である。 R' の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、ネオペンチルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニル-2-プロピル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニルなどの芳香族炭化水素基などが挙げられる。さらにトリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基も含まれる。

- [0059] これらの周期律表第5族遷移金属化合物のメタロセン型錯体の中でも特に、Mがバナジウムであるバナジウム化合物が好ましい。例えば、 $RV \cdot La$ 、 $RVX \cdot La$ 、 $R_2V \cdot La$ 、 $RVX_2 \cdot La$ 、 $R_2VX \cdot La$ 、 $RVX_3 \cdot La$ 、 $RV(O)X_2 \cdot La$ などが好ましく挙げられる。特に、 $RV \cdot La$ 、 $RVX_3 \cdot La$ 、 $RV(O)X_2 \cdot La$ が好ましい。
- [0060] 上記の $RMX_3 \cdot La$ で示される具体的な化合物としては、以下の(i)～(xvi)のものが挙げられる。
- [0061] (i) シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。モノ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、メチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、エチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、プロピルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、イソプロピルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロライドなどが挙げられる。
- [0062] (ii) 1, 2-ジ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。
- [0063] (iia) 1, 3-ジ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。
- [0064] (iii) 1, 2, 3-トリ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。
- [0065] (iv) 1, 2, 4-トリ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。
- [0066] (v) テトラ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペンタジエニル)バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。

- [0067] (v i) ペンタ置換シクロペンタジエニルバナジウムトリクロライド、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。
- [0068] (v i i) インデニルバナジウムトリクロライドが挙げられる。
- [0069] (v i i i) 置換インデニルバナジウムトリクロライド、例えば、(2-メチルインデニル) バナジウムトリクロライドなどが挙げられる。
- [0070] (i x) (i) ~ (v i i i) の化合物の塩素原子をアルコキシ基で置換したモノアルコキシド、ジアルコキシド、トリアルコキシドなどが挙げられる。例えば、シクロペンタジエニルバナジウムトリ t-ブトキサイド、シクロペンタジエニルバナジウムトリ i-プロポキサイド、シクロペンタジエニルバナジウムジメトキシクロライドなどが挙げられる。
- [0071] (x) (i) ~ (i x) の塩素原子をメチル基で置換したメチル体が挙げられる。
- [0072] (x i) RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものが挙げられる。例えば、(t-ブチルアミド) ジメチル (η^5 -シクロペンタジエニル) シランバナジウムジクロライドなどが挙げられる。
- [0073] (x i i) (x i) の塩素原子をメチル基で置換したメチル体が挙げられる。
- [0074] (x i i i) (x i) の塩素原子をアルコキシ基で置換したモノアルコキシ体、ジアルコキシ体が挙げられる。
- [0075] (x i v) (x i i i) のモノクロル体をメチル基で置換した化合物が挙げられる。
- [0076] (x v) (i) ~ (v i i i) の塩素原子をアミド基で置換したアミド体が挙げられる。
例えば、シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミド) バナジウム、シクロペンタジエニルトリス (i-プロピルアミド) バナジウムなどが挙げられる。
- [0077] (x v i) (x v) の塩素原子を、メチル基で置換したメチル体が挙げられ

る。

[0078] 上記のRM (O) X₂で表される具体的な化合物としては、以下の(イ)～(二)のものが挙げられる。

[0079] (イ) シクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、メチルシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、ベンジルシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)オキソバナジウムジクロライドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

[0080] (ロ) RとXが炭化水素基、シリル基によって結合されたものも含まれる。例えば、(t-ブチルアミド)ジメチル(η^5 -シクロペンタジエニル)シランオキソバナジウムクロライドなどのアミドクロライド体、あるいはこれらの化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体などが挙げられる。

[0081] (ハ) シクロペンタジエニルオキソバナジウムジメトキサイド、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジ-*i*-プロポキサイドなどが挙げられる。上記の各化合物の塩素原子をメチル基で置換したメチル体も挙げられる。

[0082] (ニ) (シクロペンタジエニル)ビス(ジエチルアミド)オキソバナジウム、などが挙げられる。

[0083] 上記(B)成分の非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物のうち、非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

[0084] 一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

[0085] カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチ

オン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンを挙げることができる。

[0086] アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、*N*，*N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N*，*N*-ジエチルアニリニウムカチオンなどの*N*，*N*-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ（*i*-プロピル）アンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

[0087] ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

[0088] 該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。

[0089] 中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（フルオロフェニル）ボレート、*N*，*N*-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1，1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] また、（B）成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式（ $-A-(R')_nO-$ ）_nで示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンが挙げられる。（*R'*は炭素数1～10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されたものも含む。*n*は重合度であり、5以上、好ましくは10以上である）。

R'としては、メチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサン为原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

- [0091] トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。
- [0092] また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。
- [0093] (A) 成分及び (B) 成分に、さらに (C) 成分として周期律表第 1～3 族元素の有機金属化合物を組合せて共役ジエンの重合を行ってもよい。(C) 成分の添加により重合活性が増大する効果がある。周期律表第 1～3 族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。
- [0094] 具体的な化合物としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフッ化ホウ素、トリフェニルホウ素などを挙げられる。
- [0095] さらに、エチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物も含まれる。また有機金属化合物は、二種類以上併用できる。
- [0096] 上記の触媒各成分の組合せとして、(A) 成分としてシクロペンタジエニ

ルバナジウムトリクロライド (CpVCl_3) などの RMX_3 、あるいは、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド ($\text{CpV}(\text{O})\text{Cl}_2$) などの $\text{RM}(\text{O})\text{X}_2$ 、(B) 成分としてトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(C) 成分としてトリエチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムの組合せが好ましく用いられる。

[0097] また、(B) 成分としてイオン性化合物を用いる場合は、(C) 成分として上記のアルモキサンを組み合わせ使用してもよい。

[0098] 各触媒成分の配合割合は、各種条件及び組合せにより異なるが、(A) 成分のメタロセン型錯体と (B) 成分のアルモキサンのモル比 (B) / (A) は、好ましくは $1 \sim 100000$ 、より好ましくは $10 \sim 10000$ である。

[0099] (A) 成分のメタロセン型錯体と (B) 成分のイオン性化合物とのモル比 (B) / (A) は、好ましくは $0.1 \sim 10$ 、より好ましくは $0.5 \sim 5$ である。

[0100] (A) 成分のメタロセン型錯体と (C) 成分の有機金属化合物とのモル比 (C) / (A) は、好ましくは $0.1 \sim 10000$ 、より好ましくは $10 \sim 1000$ である。

[0101] また、本発明においては、触媒系として更に、(D) 成分として水を添加することが好ましい。(C) 成分の有機金属化合物と (D) 成分の水とのモル比 (C) / (D) は、好ましくは $0.66 \sim 5$ であり、より好ましくは $0.7 \sim 3.0$ である。

[0102] 触媒成分の添加順序は、特に、制限はない。また重合時に、必要に応じて水素を共存させることができる。

[0103] 水素の存在量は、ブタジエン 1 モルに対して、好ましくは 500 ミリモル以下、あるいは、 20°C 1 気圧で 12 L 以下であり、より好ましくは 50 ミリモル以下、あるいは、 20°C 1 気圧で 1.2 L 以下である。

[0104] ブタジエンモノマー以外にイソプレン、1, 3-ペンタジエン、2-エチルー 1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタ

ジエン、4-メチルペンタジエン、2, 4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び／又はスチレンや α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1, 5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。

[0105] 重合方法は、特に制限はなく、溶液重合、又は、1, 3-ブタジエンそのものを重合溶媒として用いる塊状重合などを適用できる。重合溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0106] 本発明においては、上記の触媒を用いて所定の温度で予備重合を行うことが好ましい。予備重合は、気相法、溶液法、スラリー法、塊状法などを行うことができる。予備重合において得られた固体あるいは溶液は分離してから本重合に用いるか、あるいは、分離せずに本重合を続けて行うことができる。

[0107] 重合温度は-100～200℃の範囲が好ましく、-50～120℃の範囲が特に好ましい。重合時間は2分～12時間の範囲が好ましく、5分～6時間の範囲が特に好ましい。

[0108] 所定時間重合を行った後、重合停止剤を添加して重合を停止した後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

[0109] 本発明のポリブタジエンを得るためには、添加される重合停止剤の分散性を向上させる必要がある。重合停止剤の分散性を向上させることにより、重合触媒と重合停止剤を効率良く反応させ、重合触媒を失活させることができる。

[0110] 分散性が良い重合停止剤としては、水や炭素数1乃至5の低級アルコールなどがある。重合停止剤の分散性を向上させるためには、その添加量を調整する必要がある。例えば、水のトータルの原料混合溶液に対する割合が1. $38 \times 10^{-8} \sim 13 \text{ vol} \%$ であることが好ましく、2. $76 \times 10^{-8} \sim 10 \text{ vol} \%$ であることがより好ましく、4. $14 \times 10^{-8} \sim 1 \text{ vol} \%$ であることがさらにより好ましい。トータルの原料混合溶液とは、反応器へ仕込む原料であるブタジエン、溶媒のシクロヘキサン、ブテンの混合溶液との総和量である。

[0111] また、重合停止剤の分散性を向上させるには、重合された溶液の粘度や攪拌機の回転速度、攪拌羽根形状、重合容器形状、重合停止剤の密度、添加ノズル形状なども可能である。攪拌レイノルズ数 $Re = d^2 \cdot n \cdot \rho / \mu$ (d : 攪拌翼代表径 (m), n : 回転数 (rps), ρ : 密度 (kg/m^3), μ : 粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)) で表されるように、溶液粘度を下げたり、回転数を上げたりすることでも重合停止剤の分散性を向上させる事ができる。例えば500rpmと700rpmとでは、攪拌レイノルズ数を1.4倍も上昇することになる。いずれ手法であれ、重合停止剤をゴム溶液中で連続相を形成させず、粒子状で分散させる事ができれば良い。

[0112] 重合停止剤の分散性を示す指標として、例えば重合停止剤の分散状態の粒子径がある。本発明において、重合後に添加され、重合停止剤をゴム溶液中で連続相を形成させず、粒子状で分散させる事が重要である。また分散された重合停止剤の粒子径は、135mm以下であり、75mm以下であることが好ましく、20mm以下であることがより好ましい。

[0113] ((イ): 変性ポリブタジエン)

本発明に係る変性ポリブタジエンにおいて、数平均分子量 (M_n) は、 $0.2 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ であることが好ましく、 $0.5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ であることがより好ましく、重量平均分子量 (M_w) は、 $0.5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ であることがより好ましい。分子量分布 (M_w/M_n) は、2.80以下であるが、1.5

0～2.60であることが好ましく、1.80～2.40であることがさらに好ましい。分子量分布をこのような範囲に制御することにより、粒子径コントロールを容易に行うことができ、かつ粒子径サイズを均一にすることができる。また、分子量分布をこのような範囲に制御することにより、グロス（光沢性）やグラフト性を向上させ、耐衝撃強度が改善される。

[0114] また、本発明に係る変性ポリブタジエンにおいて、ゲル含量は、0.060重量%以下であるが、0.020重量%以下であることが好ましく、0.0001～0.010重量%であることがさらに好ましい。このようにゲル含量を少なく制御することによって、溶媒に溶解させた際の未溶解分であるゲルを取り除くフィルタの目詰まりが生じうるのを可及的に防止できる。また、ゲル含量を少なく抑制することによって、ゴムに使用した場合のフィッシュアイの問題を防ぐことができる。

[0115] 本発明に係る変性ポリブタジエンのAPHAカラーは、20以下であり、好ましくは15以下である。特に、APHAカラーが20より大きくなると、ゴム強化スチレン系樹脂組成物が黄変する事から好ましくない。

[0116] さらに、本発明に係る変性ポリブタジエンにおいて、イエローインデックス（YI）は、23以下であることが好ましく、-5～18であることがより好ましく、0～8であることがさらに好ましい。このようにYIを小さく制御することによって、透明又は白色の用途に問題なく使用でき、さらに目的とする色を容易に着けることができる。なお、イエローインデックスは、経年変化とともに増加するので、本発明においてイエローインデックスは、製造時の値を示す。

[0117] 本発明で得られる変性ポリブタジエンは、100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）が、好ましくは10～200、より好ましくは25～100であり、25℃で測定した5%トルエン溶液粘度（ Tcp ）が、好ましくは25～300であり、より好ましくは45～200であり、25℃で測定した5%トルエン溶液粘度（ Tcp ）と100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）との比（ Tcp/ML_{1+4} ）が、好ましくは5以下、より好ましくは1.0～

4. 5、特に好ましくは2. 0～4. 0である。

[0118] また、本発明で得られる変性ポリブタジエンは、25℃で測定した5%スチレン溶液粘度（ S_{t-cp} ）が、好ましくは20～400であり、より好ましくは40～300であり、25℃で測定した5%スチレン溶液粘度（ S_{t-cp} ）と100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）との比（ S_{t-cp}/ML_{1+4} ）が、好ましくは9以下、より好ましくは1. 0～6. 0、特に好ましくは2. 0～5. 0である。

[0119] またさらに、本発明で得られる変性ポリブタジエンは、コールドフロー速度（CF）が、35mg/min以下であることが好ましく、32mg/min以下であることがより好ましく、30mg/min以下であることが特に好ましい。

[0120] （変性ポリブタジエンの原料ポリブタジエン）

本発明に係る変性ポリブタジエンに用いられる原料ポリブタジエンは、1, 2-構造含有率が4～30%、好ましくは5～25%、より好ましくは7～15%、シス-1, 4-構造含有率が65～95%、好ましくは70～95%、より好ましくは70～92%、トランス-1, 4-構造含有率が5%以下、好ましくは4. 5%以下、より好ましくは0. 5～4%である。

[0121] ミクロ構造が上記の範囲外であると、ポリマーの反応性（グラフト反応や架橋反応性など）が適当でなく、添加剤などに用いたときのゴムの性質が低下し、物性のバランスや外観などに影響を与え好ましくない。

[0122] 本願発明においては、上記ミクロ構造を規定したポリブタジエンを原料に使用することは特に重要である。他のジエン系ゴムを使用したときと比較しても、物性改善への影響が顕著に現れる。

[0123] また、本発明に係る変性ポリブタジエンに用いられる原料ポリブタジエンの100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、10～200が好ましく、25～100がより好ましく、トルエン溶液粘度（ T_{cp} ）は、25～300が好ましく、45～200が特に好ましく、トルエン溶液粘度（ T_{cp} ）と100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）との比（ T_{cp}/ML_{1+4} ）は

2. 0以上であり、好ましくは2. 2～7. 0である。

[0124] また、本発明の変性ポリブタジエンに用いられる原料ポリブタジエンのステレン溶液粘度 (S_{t-cp}) は、20～300が好ましく、25～250が特に好ましく、25℃で測定した5%ステレン溶液粘度 (S_{t-cp}) と100℃におけるムーニー粘度 (ML_{1+4}) との比 (S_{t-cp}/ML_{1+4}) が、好ましくは9以下、より好ましくは1. 0～6. 0、特に好ましくは2. 0～5. 0である。

[0125] 本発明の変性ポリブタジエンに用いられる原料ポリブタジエンの分子量は、トルエン中30℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ として、0. 1～10が好ましく、1～3が特に好ましい。

[0126] また、本発明の変性ポリブタジエンに用いられる原料ポリブタジエンの分子量は、ポリステレン換算の分子量として下記の範囲のものが好ましい。数平均分子量 (M_n) は、 $0. 2 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ であることが好ましく、 $0. 5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ であることがより好ましい。重量平均分子量 (M_w) は、 $0. 5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^5$ であることが好ましく、 $1 \times 10^5 \sim 10 \times 10^5$ であることがより好ましい。また、本発明における原料ポリブタジエンの分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは2. 80以下、より好ましくは1. 50～2. 60、さらに好ましくは1. 80～2. 40である。

[0127] 本発明に用いられる原料ポリブタジエンは、上述した本発明に係るポリブタジエンの製造方法と同様の方法で製造することができるが、上述のように重合停止剤の分散性を向上させる必要はない。

[0128] (原料ポリブタジエンの変性方法)

重合反応が所定の重合率を達成した後、変性用遷移金属触媒を添加し、反応させることによってポリマー鎖を変性する。

[0129] 本発明に用いられる変性用遷移金属触媒は、遷移金属化合物、有機アルミニウム、および水からなる系であることが好ましい。

[0130] 変性用遷移金属触媒における遷移金属化合物としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物、バナジウム化合物、クロム化合物、マンガン化合物、鉄

化合物、ルテニウム化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物、銅化合物、銀化合物、亜鉛化合物などが挙げられる。中でも、コバルト化合物が特に好ましい。

[0131] コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアリールホスフィン錯体、トリアルキルホスフィン錯体、ピリジン錯体、ピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

[0132] 中でも、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、コバルトのビスアセチルアセトネート及びトリスアセチルアセトネートが好ましい。

[0133] 遷移金属触媒における有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジブチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムブロマイド、ジブチルアルミニウムアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムハロゲン化物、メチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムセスキブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキブロマイドなどのアルキルセスキハロゲン化アルミニウム、メチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジブロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジブロマイドなどのモノアルキルアルミニウムハロゲン化物が挙

げられる。これらは単独で用いても、複数を選択して混合して用いても良い。なかでも、ジエチルアルミニウムクロライドが好ましく用いられる。

[0134] 本発明における遷移金属触媒において、コバルト化合物の添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の触媒量も使用できるが、好ましくは変性反応時に存在するブタジエン1モルあたり、遷移金属化合物 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであり、特に好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

[0135] 有機アルミニウムの添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の触媒量も使用できるが、好ましくは変性反応時に存在するブタジエン1モルあたり、有機アルミニウム $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、特に好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

[0136] 水の添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の量も使用できるが、好ましくは有機アルミニウム化合物1モルあたり、1.5モル以下であり、特に好ましくは1モル以下である。

[0137] 所定時間重合を行った後、重合停止剤を添加して重合を停止した後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。

[0138] 本発明に係る変性ポリブタジエンを得るためには、添加される重合停止剤の分散性を向上させる必要がある。重合停止剤の分散性を向上させることにより、変性の遷移金属触媒と重合停止剤を効率良く反応させ、遷移金属触媒を失活させることができる。

[0139] 分散性が良い重合停止剤としては、水や炭素数1乃至5の低級アルコールなどがある。重合停止剤の分散性を向上させるためには、その添加量を調整する必要がある。例えば、水のトータルの原料混合溶液に対する割合が $1.38 \times 10^{-8} \sim 9.9 \text{ vol\%}$ であることが好ましく、 $2.76 \times 10^{-8} \sim 5 \text{ vol\%}$ であることがより好ましく、 $4.14 \times 10^{-8} \sim 3 \text{ vol\%}$ であることがさらに好ましい。トータルの原料混合溶液とは、反応器へ仕込む原料であるブタジエン、溶媒のシクロヘキサン、ブテンの混合溶液と、変性前に添加する原料混合溶液との総和量である。ただし変性前に原料混合溶液は追加しなくてもよい。

[0140] また、重合停止剤の分散性を向上させるには、重合された溶液の粘度や攪拌機の回転速度、攪拌羽根形状、重合容器形状、重合停止剤の添加量、添加ノズル形状なども可能である。攪拌レイノルズ数 $Re = d^2 \cdot n \cdot \rho / \mu$ (d : 攪拌翼代表径 (m), n : 回転数 (rps), ρ : 密度 (kg/m³), μ : 粘度 (Pa·s)) で表されるように、溶液粘度を下げたり、回転数を上げたりすることでも重合停止剤の分散性を向上させる事ができる。例えば 500 rpm と 700 rpm とでは、攪拌レイノルズ数を 1.4 倍も上昇することになる。いずれ手法であれ、重合停止剤をゴム溶液中で連続相を形成させず、粒子状で分散させる事ができれば良い。

[0141] 重合停止剤の分散性を示す指標として、例えば重合停止剤の分散状態の粒子径がある。本発明において、変性反応後に添加され、重合停止剤をゴム溶液中で連続相を形成させず、粒子状で分散させる事が重要である。また分散された重合停止剤の粒子径は、130nm以下であることが好ましく、75nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましい。

[0142] (ABSポリマー及びその製造方法)

本発明に係るスチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物（以下、ABSポリマーと略記する。）は、上記の各成分を用いて常法に従ってグラフト共重合により製造することができる。本発明に係るABSポリマーにおいて、ゴム状重合体としては、（１）本発明に係るポリブタジエン、（２）本発明に係るポリブタジエン（イ）と（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）、（３）本発明に係る変性ポリブタジエン、及び（４）本発明に係る変性ポリブタジエン（イ）と（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）の４態様がある。

[0143] これらゴム状重合体に用いられるポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）としては、上述のものをを用いることができるが、耐環境応力亀裂性（ESCR）を向上させるためには、ポリブタジエン（イ）の100℃におけるムーニー粘度（ML₁₊₄）は、20～60であることが好ましく、23～57であることがより好ましく、25～55であることが特に好ましく

、変性ポリブタジエン（イ）の原料ポリブタジエンの 100°C におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、 $10\sim60$ であることが好ましく、 $13\sim57$ であることが好ましく、 $15\sim55$ であることが特に好ましい。

[0144] ABSポリマーにおいて、ポリブタジエン（イ）のムーニー粘度が 20 より小さくなると、又は変性ポリブタジエン（イ）の原料ポリブタジエンのムーニー粘度が 10 より小さくなると、ポリブタジエンの分子量が小さくなり過ぎ、耐環境応力亀裂性（ESCR）の指標であるシクロペンタン塗布後の引張伸び保持率が低くなる。また、コールドフローの問題からベール化も困難である。一方、当該ムーニー粘度が 60 より大きくなると、ゴム粒子径制御が困難となり、対環境応力亀裂性（ESCR）の指標であるシクロペンタン塗布後の引張伸び保持率が低くなることに加え、耐衝撃強度の低下も大きくなる。

[0145] 本発明に用いられる原料ポリブタジエンの 100°C におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）の規定は、耐環境応力亀裂性（ESCR）向上には極めて重要であり、上記特定のムーニー粘度範囲でなければ、良好な耐衝撃性を保持しつつ、所望の耐環境応力亀裂性（ESCR）を得る事は出来ない。

[0146] 耐環境応力亀裂性（ESCR）を向上させる場合、ポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）の原料ポリブタジエンのスチレン溶液粘度（ $St-cp$ ）は、 $20\sim300$ が好ましく、 $25\sim250$ が特に好ましい。またさらに、その場合、ポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）の原料ポリブタジエンの（ $St-cp/ML_{1+4}$ ）は、 2.0 以上であることが好ましく、 $2.5\sim9.0$ であることが特に好ましい。

[0147] さらに、耐環境応力亀裂性（ESCR）を向上させる場合、ポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）のポリスチレンのゴムへのグラフト率が $50\sim200$ 、特に $80\sim180$ が好ましい。グラフト率が高ければ一般に耐衝撃強度は向上する傾向を示すが、 100°C におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）も同様に高くなりすぎると、耐衝撃強度は低下する傾向を示すため、両者の適当な範囲規定が重要になってくる。

- [0148] また、ゴム状重合体に用いられるジエン系ゴム（ロ）としては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイソプレン、クロロプレンゴム、ニトリルブタジエンゴムなどであるが、特にブタジエンゴムとスチレンブタジエンゴムがポリブタジエン又は変性ポリブタジエン（イ）との物性の相乗効果発現の観点から望ましい。
- [0149] ブタジエンゴムとしては、市販のブタジエンゴムを使用することが出来る。また、ミクロ構造の規定無く、シス含量が90%以上のハイスポリブタジエン、シス含量が50%以下のローシスポリブタジエンなどを用いることが出来る。
- [0150] スチレンブタジエンゴムとしては、スチレン含量が50%以下の溶液重合スチレンブタジエンゴムなどを用いることが出来る。
- [0151] ポリブタジエン又は変性ポリブタジエン（イ）と（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）とのブレンドの重量割合の比率としては、90/10～10/90が良く、80/20～20/80が特に良い。10/90より値が小さいと、引張特性の低下が生ずるので好ましくない。一方、90/10より値が大きいと、ESCR特性が低下するので好ましくない。
- [0152] ポリブタジエン又は変性ポリブタジエン（イ）と（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）とのブレンドは、スチレンモノマーへの溶解など一般の混合方法が使用できる。
- [0153] 本発明のABSポリマー組成物100重量部中には、上記ゴム状重合体が0.5～25重量部、好ましくは、1～20重量部含まれる。上記の範囲より少ないと、この発明の効果は得られないし、ゴム状重合体の含有率が増大すると共に樹脂の耐衝撃性は向上するが、上記の範囲より多いと、スチレン溶液の高粘度化によりゴム粒子径の制御が困難となり、この発明の効果は発現できず工業的な利用価値を失う。ただし溶媒で希釈した場合は、これに当たらない。
- [0154] 本発明に係るABSポリマーの黄変の指標としては、ABSポリマーのイエローインデックス（YI）を測定し、外観（色相）を判断することで行わ

れる。当該Y Iの値が15以下であればよく、Y Iが16以上になるとABSポリマーの外観（色相）に悪影響を及ぼすため、好ましくない。故に、ポリブタジエンのAPHAカラーの値が小さいほど、ABSポリマーへの外観（色相）に好都合である。

[0155] 本発明のABSポリマーの製造方法は、特に限定されないが、塊状重合法が好ましく、特に連続式の塊状重合法が好ましい。この製造方法について例示すれば、ゴム状重合体をスチレン系単量体及びアクリロニトリル系単量体を含む混合液に投入して攪拌を施し、好ましくは温度20～70℃に調整して完全に溶解し、かかる溶液を連続的に攪拌機付の1段以上、もしくは2段以上の反応器に供給して重合し、重合の最終段から、固形成分と未反応単量体、溶剤等の揮発成分を分離する脱揮発分工程を経て、共重合体を得られる。

[0156] かかる方法において、第1段目の重合器には単量体を含む溶液に溶解したポリブタジエン又は変性ポリブタジエンと他のジエン系ゴムとのゴム組成物が供給され、また、単量体および重合開始剤および連鎖移動剤は任意の段階で反応器へ供給される。

[0157] 本発明に係るABSポリマーの製造方法としては、上記の変性ポリブタジエンの存在下にスチレン系単量体の重合を行う方法が採用され、塊状重合法や塊状懸濁重合法が経済的に有利な方法である。スチレン系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンのようなアルキル置換スチレン、クロルスチレンのようなハロゲン置換スチレンなど、従来ゴム強化ポリスチレン系樹脂組成物製造用として知られているスチレン系単量体の1種又は2種以上の混合物が用いられる。これらの中で好ましいのはスチレンである。

[0158] 製造時に必要に応じて上記ゴム状重合体の他に、エチレン-プロピレン、エチレン-酢酸ビニル、アクリル系ゴムなどを併用することができる。又、これらの方法によって製造された樹脂をブレンドしてよい。更に、これらの方法によって製造されたABSポリマーを含まないゴム強化スチレン系樹脂

を混合して製造してもよい。上記の塊状重合法として1例を挙げて説明すると、スチレンモノマー（99～75重量%）に変性ポリブタジエン（1～25重量%）を溶解させ、場合によっては溶剤、分子量調節剤、重合開始剤などを添加して、10～40%のスチレンモノマー転化率まで変性ポリブタジエンを分散したゴム粒子に転化させる。このゴム粒子が生成するまではゴム相が連続相を形成している。更に重合を継続してゴム粒子として分散相になる相の転換（粒子化工程）を経て50～99%の転化率まで重合してABSポリマーが製造される。

[0159] この発明で得られるABSポリマーには、上記ゴム状重合体は分散粒子（ゴム粒子）として存在している。樹脂中に分散された粒子で、ゴム状重合体とゴム強化スチレン系樹脂からなり、ゴム強化スチレン系樹脂はゴム状重合体にグラフト結合している。この発明でいうゴム状重合体の分散粒子の径として0.3～10 μ mの範囲、好ましくは0.5～8.0 μ mの範囲のものが好適に製造でき、耐環境応力亀裂性（ESCR）を向上させる場合、0.1～2.0 μ mの範囲、好ましくは0.3～1.8 μ mの範囲のものが好適に製造できる。

[0160] 本発明において、ABSポリマー中のゴム粒子のグラフト率が50～300%の範囲、好ましくは、80～250%の範囲にあり、耐環境応力亀裂性（ESCR）を向上させる場合、50～200%の範囲、好ましくは、80～180%の範囲に上記の範囲外であると、ABSポリマーの諸物性、特に耐衝撃性や光沢性能の低下が生じ、好ましくない。

[0161] バッチ式でも連続的製造方法でもよく特に限定されない。

[0162] 本発明は上記ゴム状重合体をスチレン系単重体及び不飽和ニトリル系単量体さらに必要によりこれらの単量体と共重合可能な他の単量体からなる混合溶液に完全に溶解し、この単量体とゴム状重合体溶液を原料にして重合させるゴム強化スチレン・アクリロニトリル系共重合体に関するものである。ここで単量体と変性ポリブタジエンと他のジエン系ゴムとのゴム組成物からなる混合溶液にはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン

、イソプロピルペンゼン、メチルエチルケトンや塩化メチレンなどの溶剤が含まれていてもよい。すなわち重合方法としてはゴム状重合体をスチレン系単量体及び不飽和ニトリル系単量体さらに必要によりこれらの単量体と共重合可能な単量体の混合物に溶解した溶液を塊状重合又は塊状－懸濁二段重合法にて重合する等により得られるが、重合方法は特に塊状重合により製造される。

[0163] 上記のように重合で得られる共重合体は単にブレンドした場合よりもゴムへのグラフト効果によって衝撃強度が向上している。本発明においては、ゴム状重合体にスチレン系単量体及び不飽和ニトリル系単量体をグラフトさせて、さらにゴム状重合体を粒子化して樹脂中に分散させるがこれらの反応は熱重合あるいは反応の際に重合開始剤を使用することも好ましい。例えば重合で用いることのできる重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシペンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、クミルパーオキシオクトエート、1, 1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシロキサン、2, 2-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) オクタン、*n*-ブチル 4, 4-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ブタン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。これらの重合開始剤の使用量としては例えば有機過酸化物を使用する場合には有機過酸化物をポリブタジエン又は変性ポリブタジエンに溶解した溶液 100 重量部に対し、0.0005～0.05 重量部使用することが好ましい。0.0005 重量部より少なければ10ミクロン以上の巨大ゴム粒子が生成し、成形品の表面状態が悪化し、機械的強度が低下することがあるので好ましくない。また0.05 重量部以上使用すると重合速度とゴムへのグラフト率のバランスが崩れてしまい、

成形品の表面状態が悪化し、機械的強度が低下することがあるので好ましくない。

[0164] 本発明において、スチレン系共重合体の分子量調節のために連鎖移動剤を使用することができる。例えば α -メチルスチレンダイマー、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン等の使用が可能である。

[0165] 重合工程では特定の反応槽に限定されず、例えば完全混合型反応槽、管型反応槽、塔型反応槽等が用いられ、それらの反応槽の種類や数は特に限定されない。

[0166] 本発明において、バッチ式でも連続的製造方法でもよく特に限定されない。

[0167] この発明において上記のスチレン系単量体とポリブタジエン又は変性ポリブタジエンとを主体とする原料溶液は完全混合型反応器において重合されるが、完全混合型反応器としては、原料溶液が反応器において均一な混合状態を維持するものであればよく、好ましいものとしてはヘリカルリボン、ダブルヘリカルリボン、アンカーなどの型の攪拌翼が挙げられる。ヘリカルリボンタイプの攪拌翼にはドラフトチューブを取り付けて、反応器内の上下循環を一層強化することが好ましい。

[0168] 本発明で用いられるスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレンのような側鎖アルキル置換スチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-メチルスチレンのような核アルキル置換スチレン、トリブロムスチレン、テトラブロムスチレン等のハロゲン化スチレン及び

-ヒドロキシスチレン、*o*-メトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられるが、特に好ましくは、スチレンおよび α -メチルスチレンである。これらのスチレン系単量体の一種以上を用いることができる。

[0169] 本発明における不飽和ニトリル系単量体としては、アクリロニトリル、メ

タクリロニトリル、フマロニトリル、マレオニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等が挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましい。これらの単量体の一種以上を用いることができる。

[0170] 本発明で用いられる共重合体構成成分のスチレン系単量体及び不飽和ニトリル系単量体の一部を、スチレン系単量体及び不飽和ニトリル系単量体の総和に対して30重量%以下の割合において、メチルメタクリレート等のメタクリルエステル系単量体、メチルアクリレート等のアクリル酸エステル系単量体、マレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体の一種以上をもって置き換えてもよい。耐熱性を向上させるためには、1~30重量%、より好ましくは5~17重量%をマレイミド系単量体に置き換えることが好ましい。

[0171] 本発明のABSポリマーの連続相を構成するスチレン系単量体と不飽和ニトリル系単量体との共重合体の組成については、好ましくはスチレン系単量体／不飽和ニトリル系単量体の重量比として95／5~55／45であり、より好ましくは、85／15~65／35である。

[0172] 本発明のABSポリマーの連続相を構成するスチレン系単量体と不飽和ニトリル系単量体との共重合体の重量平均分子量は5万以上が好ましく、10万~40万が特に好ましい。

[0173] 本発明のABSポリマーには必要に応じてヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等の酸化防止剤、ミネラル油等の流動性改良剤、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、有機ポリシロキサン等の離型剤を原料溶液或いは重合の途中もしくは重合の終了した時点で添加してもよい。

[0174] 本発明のABSポリマーは、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、スチレン-アクリロニトリル樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ポリフェニレンオキシドおよびポリフェニレンスルフィド等の樹脂にブレンドして成形に供することもできる。

[0175] また目的に合わせて、ガラス繊維等の繊維補強剤、無機充填剤、着色剤、顔料を配合することもできる。またテトラブロモビスフェノールA、デカブロモビフェニルエーテル、臭素化ポリカーボネート等の一般ハロゲン化有機化合物系難燃剤を酸化アンチモンとともに混合することによって難燃化が可能である。本発明のゴム変性スチレン・アクリロニトリル系共重合体は射出成形や押出し成形等の通常の成形方法で成形して剛性と耐衝撃性のバランスの良好な成形物を製造することができる。

[0176] この発明のABSポリマーには、製造時や製造後に適宜必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、離型剤、滑剤、着色剤、各種充填剤及び各種の可塑剤、高級脂肪酸、有機ポリシロキサン、シリコンオイル、難燃剤、帯電防止剤や発泡剤などの公知添加剤を添加してもよい。この発明のABSポリマーは、公知の各種成形品に用いることはできるが、難燃性、耐衝撃強度、引張強度に優れるために電気・工業用途分野で使用される射出成形に好適である。

[0177] 例えばテレビ、エアコン、冷蔵庫、ファクシミリ、電話器などのハウジングの家電・工業用及び包装材料・食品容器等に用いられるフィルム・シート用途などの広範な用途に用いることができる。又、高シスー高ビニルポリブタジエンは自動車タイヤ用途やゴルフボール・靴底などの非タイヤ用途にも使用できる。

[0178] (HIPSPポリマー及びその製造方法)

本発明に係るスチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物（以下、HIPSPポリマーと略記する。）において、ゴム状重合体としては、（１）本発明に係るポリブタジエン、（２）本発明に係るポリブタジエン（イ）と（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）、（３）本発明に係る変性ポリブタジエン、及び（４）本発明に係る変性ポリブタジエン（イ）と（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）の４態様がある。

[0179] これらゴム状重合体に用いられるポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）としては、上述のものをを用いることができるが、耐環境応力亀

裂性（ESCR）を向上させるためには、ポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）の原料ポリブタジエンの100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）は、20～70であることが好ましく、30～60であることがより好ましい。

[0180] HIP Sポリマーにおいて、ポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）の原料ポリブタジエンのムーニー粘度が20より小さくなると、ポリブタジエンの分子量が小さくなり過ぎ、耐環境応力亀裂性（ESCR）の指標であるシクロペンタン塗布後の引張伸び保持率が低くなる。また、コールドフローの問題からベール化も困難である。一方、当該ムーニー粘度が70より大きくなると、ゴム粒子径制御が困難となり、耐環境応力亀裂性（ESCR）の指標であるシクロペンタン塗布後の引張伸び保持率が低くなることに加え、耐衝撃強度の低下も大きくなる。

[0181] 本発明に用いられる原料ポリブタジエンの100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）の規定は、耐環境応力亀裂性（ESCR）向上には極めて重要であり、上記特定のムーニー粘度範囲でなければ、良好な耐衝撃性を保持しつつ、所望の耐環境応力亀裂性（ESCR）を得る事は出来ない。

[0182] 耐環境応力亀裂性（ESCR）を向上させる場合、ポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）の原料ポリブタジエンのスチレン溶液粘度（ $St-cp$ ）は、20～400が好ましく、40～300が特に好ましい。またさらに、その場合、ポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）の原料ポリブタジエンの（ $St-cp/ML_{1+4}$ ）は、2.0以上であることが好ましく、2.5～9.0であることが特に好ましい。

[0183] さらに、耐環境応力亀裂性（ESCR）を向上させる場合、ポリブタジエン（イ）及び変性ポリブタジエン（イ）のポリスチレンのゴムへのグラフト率が100～350、特に150～300が好ましい。グラフト率が高ければ一般に耐衝撃強度は向上する傾向を示すが、100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）も同様に高くなりすぎると、耐衝撃強度は低下する傾向を示すため、両者の適当な範囲規定が重要になってくる。

- [0184] また、ジエン系ゴム（ロ）としては、ABSポリマーと同様のものを用いることができる。
- [0185] 本発明のHIPSPポリマー100重量部中には、上記ゴム状重合体が0.5～25重量部、好ましくは、1～20重量部含まれる。上記の範囲より少ないと、この発明の効果は得られないし、ゴム状重合体の含有率が増大すると共に樹脂の耐衝撃性は向上するが、上記の範囲より多いと、スチレン溶液の高粘度化によりゴム粒子径の制御が困難となり、この発明の効果は発現できず工業的な利用価値を失う。ただし溶媒で希釈した場合は、これに当たらない。
- [0186] 本発明に係るHIPSPポリマーの黄変の指標としては、HIPSPポリマーのイエローインデックス（YI）を測定し、外観（色相）を判断することで行われる。当該YIの値が5以下であればよく、YIが6以上になるとHIPSPポリマーの外観（色相）に悪影響を及ぼすため、好ましくない。故に、ポリブタジエンのHIPSPポリマーの値が小さいほど、HIPSPポリマーへの外観（色相）に好都合である。
- [0187] 本発明に係るHIPSPポリマーの製造方法としては、上記ゴム状重合体の存在下にスチレン系単量体の重合を行う方法が採用され、塊状重合法や塊状懸濁重合法が経済的に有利な方法である。スチレン系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンのようなアルキル置換スチレン、クロルスチレンのようなハロゲン置換スチレンなど、従来HIPSPポリマー製造用として知られているスチレン系単量体の1種又は2種以上の混合物が用いられる。これらのなかで好ましいのはスチレンである。
- [0188] 製造時に必要に応じて上記ゴム状重合体の他に、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン、エチレン-酢酸ビニル、アクリル系ゴムなどを併用することができる。又、これらの方法によって製造された樹脂をブレンドしてよい。更に、これらの方法によって製造されたHIPSPポリマーを含まないポリスチレン系樹脂を混合して製造してもよい。上記の塊状重合法として1例を挙げて説明すると、スチレンモノマー（99～75重量%）

にポリブタジエン又は変性ポリブタジエンと他のジエン系ゴムとのゴム組成物（１～２５重量％）を溶解させ、場合によっては溶剤、分子量調節剤、重合開始剤などを添加して、１０～４０％のスチレンモノマー転化率までゴム組成物を分散したゴム粒子に転化させる。このゴム粒子が生成するまではゴム相が連続相を形成している。更に重合を継続してゴム粒子として分散相になる相の転換（粒子化工程）を経て５０～９９％の転化率まで重合してＨＩＰＳポリマーが製造される。

[0189] この発明で言うゴム状重合体の分散粒子（ゴム粒子）は、樹脂中に分散された粒子で、ゴム状重合体とポリスチレン系樹脂よりなり、ポリスチレン系樹脂はゴム状重合体にグラフト結合したり、或いはグラフト結合せずに吸蔵されている。この発明でいうゴム状重合体の分散粒子の径として０．３～１０μmの範囲、好ましくは０．５～８μmの範囲のものが好適に製造でき、耐環境応力亀裂性（ＥＳＣＲ）を向上させる場合、０．３～１５μmの範囲、好ましくは０．５～１０μmの範囲のものが好適に製造できる。

[0190] 本発明において、バッチ式でも連続的製造方法でもよく特に限定されない。

[0191] 本発明のＨＩＰＳポリマーの連続相を構成するスチレン重合体の重量平均分子量は５万以上が好ましく、１０万～４０万が特に好ましい。

[0192] この発明において上記ゴム状重合体を主体とする原料溶液は完全混合型反応器において重合されるが、完全混合型反応器としては、原料溶液が反応器において均一な混合状態を維持するものであればよく、好ましいものとしてはヘリカルリボン、ダブルヘリカルリボン、アンカーなどの型の攪拌翼が挙げられる。ヘリカルリボンタイプの攪拌翼にはドラフトチューブを取り付けて、反応器内の上下循環を一層強化することが好ましい。

[0193] 本発明で用いられるスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレンのような側鎖アルキル置換スチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-メチルスチレンのような

核アルキル置換スチレン、トリブロムスチレン、テトラブロムスチレン等のハロゲン化スチレン及びp-ヒドロキシスチレン、o-メトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられるが、特に好ましくは、スチレンおよび α -メチルスチレンである。これらのスチレン系単量体の一種以上を用いることができる。

[0194] この発明のHIPSポリマーには、製造時や製造後に適宜必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、離型剤、滑剤、着色剤、各種充填剤及び各種の可塑剤、高級脂肪酸、有機ポリシロキサン、シリコンオイル、難燃剤、帯電防止剤や発泡剤などの公知添加剤を添加してもよい。この発明のゴム強化ポリスチレン系樹脂組成物は、公知の各種成形品に用いることはできるが、難燃性、耐衝撃強度、引張強度に優れるために電気・工業用途分野で使用される射出成形に好適である。

[0195] 例えばテレビ、エアコン、冷蔵庫、ファクシミリ、電話器などのハウジングの家電・工業用及び包装材料・食品容器等に用いられるフィルム・シート用途などの広範な用途に用いることができる。又、高シスー高ビニルポリブタジエンは自動車タイヤ用途やゴルフボール・靴底などの非タイヤ用途にも使用できる。

実施例

[0196] 以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0197] オートクレーブ中の重合停止剤の分散状態、ムーニー粘度 (ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$)、トルエン溶液粘度 (Tcp)、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n)、ゲル含量、イエローインデックス (YI)、APHAカラー、ミクロ構造及びコールドフロー速度 (CF)、 $Stcp$ 、ゴム粒子径、グラフト率、膨潤度、シャルピー衝撃強度、耐環境応力亀裂性 ($ESCR$)、TEM、外観 (フィッシュアイ)、外観 (色相)、デュポン ($Dupont$) 衝撃強度を以下に示すとおり測定した。

[0198] オートクレーブ中の重合停止剤の分散状態の測定は、オートクレーブ底面

より写真撮影を行い、その写真を三谷商事株式会社製の画像解析ソフトであるWin ROOFを用い、重合停止剤の粒子の重心を通る最大長（切断長）、最小長（切断長）を求めた。

[0199] ムーニー粘度（ ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$ ）は、JIS K6300に準拠して測定した。

[0200] トルエン溶液粘度（ Tcp ）は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液（JIS Z8809）を用い、キャノンフェンスケ粘度計No. 400を使用して、 $25^{\circ}C$ で測定した。

[0201] 数平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）は、東ソー社製HLC-8220 GPCを用い、カラムを2本直列にて使用し、標準ポリスチレンの検量線により算出した。使用したカラムはShodex GPC KF-805 L columnsであり、THF中でのカラム温度 $40^{\circ}C$ を測定することで行った。

[0202] ゲル含量（トルエン不溶解分）とは、試料ゴム10gと400mlのトルエンを三角フラスコに入れて室温（ $25^{\circ}C$ ）にて完全溶解させ、その後200メッシュの金網を設置したろ過器を用いてろ過し、ろ過後に金網に付着したゲル分をいい、ゲルが付着した金網を真空乾燥して付着量を測定し、試料ゴムに対する百分率で計測した値である。

[0203] ポリブタジエンのイエローインデックスは、日本電色工業（株）製NDJ-300Aにより測定を行った。

[0204] ALPHAカラーは、ASTM D1209に準拠し、ゴムをスチレンモノマーに5wt%溶液として溶解後、測定した。

[0205] ミクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス 740 cm^{-1} 、トランス 967 cm^{-1} 、ビニル 910 cm^{-1} の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

[0206] コールドフロー速度（CF）は、得られたポリマーを $50^{\circ}C$ に保ち、内径6.4mmのガラス管で180mmHgの差圧により10分間吸引し、吸い

込まれたポリマー重量を測定することにより、1分間当たり吸引されたポリマー量として求めた。

[0207] $St-cp$ は、5 gのゴム状ポリマーを95 gのスチレンモノマーに溶解した時の25℃における溶液粘度を測定し、センチポイズ（cp）で示した。

[0208] ゴム粒子径に関しては、ゴム強化スチレン・アクリロニトリル共重合体（ABSポリマー）又はゴム強化スチレン系樹脂（HIPSポリマー）組成物をジメチルフォルムアミドに溶解させ、樹脂中のマトリックスを形成するポリスチレン部分のみを溶解させ、その溶液の一部をベックマン・コールター社製のコールターカウンター装置、マルチサイダーIII型を使って溶媒ジメチルフォルムアミドと分散剤チオシアン酸アンモニウムからなる電解液に分散させることによって、ゴム粒子の体積平均粒子径、体積平均粒子径の標準偏差、数平均粒子径、数平均粒子径の標準偏差を求めた。

[0209] グラフト率（ $= [MEK/AC-insol. (g) - R (g)] \times 100 / R (g)$ ）は、1 gのABSポリマー又はHIPSポリマーをメチルエチルケトン／アセトン＝1／1（重量比）の混合液50 mlに加えて1時間、激しく攪拌し、溶解・膨潤させる。次に遠心分離機にて不溶解分を沈降させた後、デカンテーションで上澄液を捨てる。このようにして得られたメチルエチルケトン／アセトン不溶解分を50℃で減圧乾燥して、デシケーター中で冷却後、秤量してメチルエチルケトン／アセトン不溶解分（MEK/AC-insol. g）を求めて、ゴム状ポリマー含有率から算出したゴム状ポリマー量（R g）から、算出した。

[0210] ABSポリマー組成物の場合、膨潤度は、1 gのABSポリマーをメチルエチルケトン／トルエン＝1／1（重量比）の混合液50 mlに加えて、1時間激しく攪拌し、溶解・膨潤させる。次に遠心分離機にて不溶解分を沈降させた後、デカンテーションで上澄液を捨てる。沈降した部分の重量（膨潤した未乾燥重量）を測定した後、100℃で真空乾燥しデシケーター中で冷却後、秤量して、膨潤時／乾燥時の重量比で示した。

- [0211] HIPSポリマー組成物の場合、膨潤度は、1 gのHIPSポリマーをトルエン50 mlに加えて、1時間激しく攪拌し、溶解・膨潤させる。次に遠心分離機にて不溶解分を沈降させた後、デカンテーションで上澄液を捨てる。沈降した部分の重量（膨潤した未乾燥重量）を測定した後、100℃で真空乾燥しデシケーター中で冷却後、秤量して、膨潤時／乾燥時の重量比で示した。
- [0212] シャルピー衝撃強度は、JIS K7111（ノッチ付）に従って測定した。引張特性は、JIS K7113に従って降伏点強度、破断点強度を測定した。グロスは、JIS Z8742（入射角60℃）に準拠して光沢を測定した。
- [0213] 耐環境応力亀裂性（ESCR）は、引張試験片（1号形試験片）をシクロペンタン雰囲気中で23℃、72時間、静置した後、引張試験（JIS K7113）により破断伸び（ $EB_{\text{破}}$ ）を測定した。本結果と通常の引張試験時の破断伸び（ EB_0 ）を用い、伸び保持率（ $EB_{\text{破}}/EB_0$ ）により評価した。伸び保持率が高い程、耐溶剤性に優れ、ESCR特性が優れると判断出来る。
- [0214] TEMは、押し出し機でペレット化したABSポリマー又はHIPSポリマーをウルトラミクロトームで面出し、金属酸化物により蒸気染色を施し、超薄切片作成後、（株）日立製作所製H7100FA型TEMにて観察した。
- [0215] 外観（フィッシュアイ）は、押出成形によってシート（幅65 mm、長さ600 mm、厚さ0.5 mm）を作成し、フィッシュアイの数を数え、下記のように判定した。
- ：少ない（目安5個以下）、△：やや多い（目安6個以上）、×：多い（目安15個以上）
- [0216] 外観（色相）は押出によりペレット化したABSポリマー又はHIPSポリマー組成物のイエローインデックス（YI）を測定し、下記のように判定した。イエローインデックス測定は、日本電色工業（株）製NDJ-300

Aにより測定を行った。

○ : $YI = 5$ 以下、 Δ : $YI = 6$ 以上

[0217] デュポン (D u p o n t) 衝撃強度は、デュポン式落錘試験による 50 % 破壊エネルギーで示した。

[0218] (ポリブタジエンの製造)

実施例 1

内容量 1. 5 L の重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液 (シクロヘキサン 20 w t %、ブタジエン 40 w t %、ブテン 40 w t %) を、1 L を仕込んで攪拌した。次いで、水 19 μ l を添加して 500 r p m で 30 分間攪拌を続けた。20 °C、1 気圧換算で 120 m l の水素を積算マスフローメーターで計量して注入し、次いで、トリエチルアルミニウム (T E A) 1. 6 m m o l を添加して 5 分間攪拌後、バナジウムオキシ (シクロペンタジエニル) ジクロライド (C p V (O) C l₂) 6. 8 μ m o l、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (P h₃ C B (C₆ F₅)₄) 10. 2 μ m o l をトルエン溶液にて順に加え、重合温度 50 °C、500 r p m で 30 分間重合を行った。反応後、4, 6-ビス (オクチルメチル) -オクrezール (c a s-ナンバー 110553-27-0) を 0. 2355 m m o l 添加し、1 分間攪拌した。次に反応停止剤として水を 6 m l 添加し、ヘリカルタイプの攪拌翼にて 700 r p m で 1 分間攪拌した。その後、溶媒、水を蒸発させ乾燥させることによって、実施例 1 に係るポリブタジエン得た。表 1 にポリブタジエンの物性を示す。

[0219] 実施例 2

反応停止剤として水 100 m l 添加し、700 r p m で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 1 と同様に重合を行うことによって、実施例 2 に係るポリブタジエンを得た。

[0220] 実施例 3

反応停止剤として水 130 m l 添加し、700 r p m で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 1 と同様に重合を行うことによって、実施例 3 に係るポリブ

タジエンを得た。

[0221] 実施例 4

反応停止剤としてエタノール 6 m l 添加し、7 0 0 r p m で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 1 と同様に重合を行うことによって、実施例 4 に係るポリブタジエンを得た。

[0222] 比較例 1

反応停止剤として水 1 5 0 m l 添加し、7 0 0 r p m で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 1 と同様に重合を行うことによって、比較例 1 に係るポリブタジエンを得た。

[0223] 比較例 2

反応停止剤として水 1 3 0 m l 添加し、5 0 0 r p m で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 1 と同様に重合を行うことによって、比較例 2 に係るポリブタジエンを得た。

[0224] これらの結果を表 1 に示す。また、これら実施例 1 ～ 4、比較例 1、2 に係るポリブタジエンの他に、市販のローシスゴム（ジエン 5 5 A E：旭化成社製）及びハイシスゴム（UBEPOL BR 1 4 H：宇部興産社製）を用意した。これら市販ゴムの素ゴム物性も同様に表中に示す。

[0225]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	ローシス	ハイシス
重合停止条件	重合停止水の攪拌速度	rpm	700	700	700	700	700	500		
	重合停止水量	vol%	0.6	10	13	0.6	15	13		
		ml	水 6ml	水 100ml	水 130ml	エタノール 6ml	水 150ml	水 130ml		
	羽根形状		ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル		
	溶媒希釈		無し	無し	無し	無し	無し	無し		
水粒子の最大切断長	mm		19.4	62.4	134.7	16.9	連続相	連続相		
固体粘度	ML		40.0	41.6	37.3	39.5	48.2	45.4	53.0	33.0
色	外観		無色	無色	薄い黄色	無色	濃い黄色	濃い黄色	無色	無色
	APHA		10	10	20	10	25	25	10	10
	YI		8.4	7.8	10.2	6.8	24.8	23.2		
ゲル	ゲル含量	wt%	0.003	0.004	0.002	0.003	0.062	0.009	0.002	0.003
溶液粘度	Tcp		108.4	116.5	106.3	107.8	144.6	131.7	133.0	43.0
	Tcp/ML		2.7	2.8	2.8	2.7	3.0	2.9	2.5	1.3
	Step		140.9	151.5	138.2	140.1	188.0	171.2	183.0	58.0
分子量	Mn	*10000	22.2	21.7	23	21.8	21.7	21.9	19.4	14.7
	Mw	*10000	50.4	50.1	52.9	48.8	63.5	56.1	45.3	40.8
	Mw/Mn		2.27	2.31	2.30	2.24	2.93	2.56	2.34	2.78
コールドフロー	CF	mg/min	33	34	36	33	27	27	22	18
マイクロ構造	Cis	%	86.5	87.2	87.5	86.6	88.4	87.7	37.2	97.1
	Vinyl	%	11.8	11.6	11.3	11.7	10.3	11.1	9.4	1.1
	Trans	%	1.7	1.2	1.2	1.7	1.3	1.2	53.4	1.8

[0226] 表1に示すように、実施例1～4のポリブタジエンは、比較例1、2に比べて、分子量が狭く、ゲル含量が少なく、APHAカラーが低いことが分かる。

[0227] (ABSポリマー(未変性ポリブタジエン含有)の製造)

実施例5

次に、実施例1に係るポリブタジエンを用いて実施例5に係るABSポリマー組成物を作製した。攪拌機付1.5Lのオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン372gとアクリロニトリル90gに実施例1に係るポリブタジエン50g溶解した。次いでn-ドデシルメルカプタン0.1gとt-ブチルパーオキシピバレート0.12gを加えて、75℃で攪拌しながらモノマーの転化率が14%になるまで1時間半予備重合した。次に、この予備重合液に0.5wt%ポリビニルアルコール水溶液500mlを注入し、ベンゾイルパーオキサイド1.0g(0.2重量部)及びジクミルパーオキサイド1.0g(0.2重量部)を加えて100℃で2時間、125℃で2時間、攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ

状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性ABSポリマーを得た。得られたABSポリマー組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表2に示す。

[0228] 実施例 6

実施例1に係るポリブタジエンの代わりに、実施例2のポリブタジエンを用いた以外は、実施例5と同様の方法により、ABSポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表2に示す。

[0229] 実施例 7

実施例1に係るポリブタジエンの代わりに、実施例3のポリブタジエンを用いた以外は、実施例5と同様の方法により、ABSポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表2に示す。

[0230] 比較例 3

実施例1に係るポリブタジエンの代わりに、比較例1のポリブタジエンを用いた以外は、実施例5と同様の方法により、ABSポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表2に示す。

[0231] 比較例 4

実施例1に係るポリブタジエンの代わりに、比較例2のポリブタジエンを用いた以外は、実施例5と同様の方法により、ABSポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表2に示す。

[0232] 比較例 5、6

また、実施例1に係るポリブタジエンの代わりに、市販のローシスゴム（ジエン55AE：旭化成社製）及びハイスゴム（UBE POL BR14H：宇部興産社製）を用いた以外は実施例5と同様の方法により、ABSポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表2に示す。

[0233]

[表2]

		使用ゴム	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	ローシス	ハイシス
予備重合 条件	撈拌速度	rpm	600	600	600	600	600	600	600
	体積平均粒子径	μm	1.32	1.44	1.18	2.37	1.76	1.82	2.45
物性測定 結果	粒子径サイズの標準偏差	μm	1.75	2.03	1.48	2.69	2.33	2.54	2.31
	シャルピー衝撃強度	KJ/m^2	17.6	17.4	16.8	14	17.2	12.3	12
	グロス	%	75.4	69.3	82.1	41.7	54.3	37.6	44.9
	グラフト率	wt%	152	161	142	163	155	123	122
	Dupont衝撃強度	$\text{Kg}\cdot\text{cm}$	49	52	50	42	47	44	39
	膨潤度	wt%	9.6	9.4	9.6	8.9	9.3	9	8.8
	外観(フィッシュアイ)		○	○	○	×	△	○	○
	外観(色相)		○	○	○	△	△	○	○

[0234] 以上より、同一撈拌条件で重合し、得られたABSポリマー組成物中の粒子径サイズを比較したところ、実施例に係るものの粒子径が小さく、かつ標準偏差が小さい、つまりゴム粒子径が均一なABSポリマー組成物を得る事ができた。これらコールターカウンターによる粒子径結果より判断できる。その結果、実施例に係るABSポリマー組成物は、反射光の乱れが少なくなり、グロスの結果も非常に良好であった。また、実施例では、粒子径に対するグラフト性も良好で（通常ゴム粒子径が小さいとグラフト率が低くなるのだが、その通常の傾き以上に高い反応性を示している）、かつ膨潤度も高い。その結果、衝撃強度も良好であった。さらに、ポリブタジエンのAPHAカラーが20以下に抑えることが出来ているため、ABSポリマー組成物での外観も良好な結果を示している。また、ゲルも0.06wt%以下の実施例に示すポリブタジエンを用いているため、ABSポリマー組成物でのフィッシュアイも低減することが出来ている。つまり、高光沢性、高耐衝撃性、外観（色相）良、低フィッシュアイを併せ持ったABSポリマー組成物である。

[0235] 一方、粒子径に対する耐衝撃強度は、最適点がある事が一般的に知られている。実施例1に係るポリブタジエンを同一条件（撈拌速度）で用いた場合、比較例と比べてみると粒子径が小さくなるので、撈拌速度をコントロール

する事で、目的の粒子サイズを作製できる幅が広がる上、均一な粒子サイズで耐衝撃強度の最適な粒子径に低速の回転で到達できる。モーター等の動力面から考えると非常に有利である。

[0236] また、実施例のABSポリマー組成物では、衝撃強度が上昇していたので、比較例で使用したゴムに対して同じ耐衝撃強度を得るためには必要なゴム量が少なくなることになる。物性を維持し、使用ゴム量を削減出来ることは、価格上のメリットを得ることが出来るだけでなく、ゴム量が少なくないため、ゴムースチレン溶液粘度が下がり、攪拌動力を削減できる。またゴム量が減ることにより、樹脂の流動性が向上し、生産性も上昇できる。ゴム量を削減出来ることは、ゴム溶解槽出のゲルフィルターの交換回数を減らす等の副次的メリットも享受出来る。

[0237] (HIPSポリマー(未変性ポリブタジエン含有)の製造)

実施例 8

次に、実施例 1 に係るポリブタジエンを用いて実施例 8 に係るHIPSポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1.5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン 372 g と実施例 1 に係るポリブタジエン 28 g 溶解した。次いで n-ドデシルメルカプタン 0.08 g を加えて、135℃で攪拌しながらモノマーの転化率が 30% になるまで 80 分予備重合した。次に、この予備重合液に 0.5 wt% ポリビニルアルコール水溶液 400 ml を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 0.8 g 及びジクミルパーオキサイド 0.8 g を加えて 100℃で 2 時間、125℃で 3 時間、140℃で 2 時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性HIPSポリマーを得た。得られたHIPSポリマー組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表 3 に示す。

[0238] 実施例 9

実施例 1 に係るポリブタジエンの代わりに、実施例 2 のポリブタジエンを用いた以外は、実施例 8 と同様の方法により、HIPSポリマー組成物を作

製した。この物性の測定結果も表 3 に示す。

[0239] 実施例 10

実施例 1 に係るポリブタジエンの代わりに、実施例 3 のポリブタジエンを用いた以外は、実施例 8 と同様の方法により、HIPS ポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表 3 に示す。

[0240] 比較例 7

実施例 1 に係るポリブタジエンの代わりに、比較例 1 のポリブタジエンを用いた以外は、実施例 8 と同様の方法により、HIPS ポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表 3 に示す。

[0241] 比較例 8

実施例 1 に係るポリブタジエンの代わりに、比較例 2 のポリブタジエンを用いた以外は、実施例 8 と同様の方法により、HIPS ポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表 3 に示す。

[0242] 比較例 9、10

また、実施例 1 に係るポリブタジエンの代わりに、市販のローシスゴム（ジエン 55AE：旭化成社製）及びハイスゴム（UBE POL BR14H：宇部興産社製）を用いた以外は実施例 8 と同様の方法により、HIPS ポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表 3 に示す。

[0243] [表3]

			実施例8	実施例9	実施例10	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
		使用ゴム	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	ローシス	ハイス
予備重合 条件	撹拌速度	rpm	600	600	600	600	600	600	600
	体積平均粒子径	μm	2.02	2.34	1.97	3.05	2.55	2.92	2.59
	粒子径サイズの標準偏差	μm	0.69	0.75	0.64	2.13	1.28	1.3	1.27
	シャルピー衝撃強度	KJ/m^2	7.4	7.3	7.1	5.7	6.2	6	6.5
	グロス	%	71.3	68.1	72.9	31.7	44.3	38.1	53.8
	グラフト率	wt%	274	278	264	285	275	275	233
	Dupont 衝撃強度	$\text{Kg}\cdot\text{cm}$	39	37	38	33	35	32	26
	膨潤度	wt%	9.9	9.6	10.2	9.5	9.7	9.2	9.9
	外観 (フィッシュアイ)		○	○	○	×	△	○	○
	外観 (色相)		○	○	○	△	△	○	○

[0244] 以上より、同一撹拌条件で重合し、得られた HIPS ポリマー組成物中の

粒子径サイズを比較したところ、実施例に係るものの粒子径が小さく、かつ標準偏差が小さい、つまりゴム粒子径が均一なHIPSPポリマー組成物を得る事ができた。これらコールターカウンターによる粒子径結果より判断できる。その結果、実施例に係るHIPSPポリマー組成物は、反射光の乱れが少なくなり、グロスの結果も非常に良好であった。また、実施例では、粒子径に対するグラフト性も良好で（通常ゴム粒子径が小さいとグラフト率が低くでるのだが、その通常の傾き以上に高い反応性を示している）、かつ膨潤度も高い。その結果、衝撃強度も良好であった。さらに、ポリブタジエンのAPHAカラーが20以下に抑えることが出来ているため、HIPSPポリマー組成物での外観も良好な結果を示している。また、ゲルも0.06wt%以下の実施例に示すポリブタジエンを用いているため、HIPSPポリマー組成物でのフィッシュアイも低減することが出来ている。つまり、高光沢性、高耐衝撃性、外観（色相）良、低フィッシュアイを併せ持ったHIPSPポリマー組成物である。

[0245] 一方、粒子径に対する耐衝撃強度は、最適点がある事が一般的に知られている。実施例1に係るポリブタジエンを同一条件（攪拌速度）で用いた場合、比較例と比べてみると粒子径が小さくなるので、攪拌速度をコントロールする事で、目的の粒子サイズを作製できる幅が広がる上、均一な粒子サイズで耐衝撃強度の最適な粒子径に低速の回転で到達できる。モーター等の動力面から考えると非常に有利である。

[0246] また、実施例のHIPSPポリマー組成物では、衝撃強度が上昇していたので、比較例で使用したゴムに対して同じ耐衝撃強度を得るためには必要なゴム量が少なくなることになる。物性を維持し、使用ゴム量を削減出来ることは、価格上のメリットを得ることが出来るだけでなく、ゴム量が少なくなため、ゴースチレン溶液粘度が下がり、攪拌動力を削減できる。またゴム量が減ることにより、樹脂の流動性が向上し、生産性も上昇できる。ゴム量を削減出来ることは、ゴム溶解槽出のゲルフィルターの交換回数を減らす等の副次的メリットも享受出来る。

[0247] (ABSポリマー(未変性ポリブタジエン含有、ESCR特性)の製造)

合成例 1 (ポリブタジエンの製造)

内容量 1. 5 L の重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液(シクロヘキサン 20 wt %、ブタジエン 40 wt %、ブテン 40 wt %) を、1 L を仕込んで攪拌した。次いで、水 19 μ l を添加して 30 分間攪拌を続けた。20°C、1 気圧換算で 110 ml の水素を積算マスフローメーターで計量して注入し、次いで、トリエチルアルミニウム(TEA) 1.6 mmol を添加して 5 分間攪拌後、バナジウムオキシ(シクロペンタジエニル)ジクロライド($CpV(O)Cl_2$) 6.8 μ mol、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート($Ph_3CB(C_6F_5)_4$) 10.2 μ mol をトルエン溶液にて順に加え、重合温度 50°C で 30 分間重合を行った。反応後、4,6-ビス(オクチルメチル)- α -クロレゾールを添加し、1 分間攪拌した。次に反応停止剤として水を 8 ml 添加し、1 分間攪拌させた。その後、溶媒、水を蒸発させ乾燥させることによって、合成例 1 に係るポリブタジエンを得た。

[0248] 合成例 2

水素を 125 ml 添加した以外は、合成例 1 と同様に重合を行うことによって、合成例 2 に係るポリブタジエンを得た。

[0249] 合成例 3

水素を 90 ml 添加した以外は、合成例 1 と同様に重合を行うことによって、合成例 3 に係るポリブタジエンを得た。

[0250] これら合成例 1 に係るポリブタジエンおよび評価に用いた汎用のローシスポリブタジエン(ジエン 55AE: 旭化成社製)とハイシスポリブタジエン-1(UBE POL BR14H: 宇部興産社製)、ハイシスポリブタジエン-2(試作品: 宇部興産社製)、のミクロ構造を含む物性を表 4 に示す。

[0251]

[表4]

			合成例1	合成例2	合成例3	ローシス	ハイシス-1	ハイシス-2
ムーニー粘度		ML ₁₊₄ , 100℃	42	32	51	54	33	33
ミクロ構造	シス-1,4構造	%	86	87	86	37	97	97
	1,2結合構造	%	12	11	12	9	1	1
5wt%スチレン溶液粘度 (at 25℃)		cp	159	111	215	180	58	58
5wt%トルエン溶液粘度 (at 25℃)		cp	117	82	158	132	43	43
分子量 および 分子量分布	重量平均分子量	×10 ⁴	49.6	46.9	55.8	43.8	40.8	40.8
	数平均分子量	×10 ⁴	21.2	20.2	24.1	19.4	14.7	14.7
	分子量分布	Mw/Mn	2.3	2.3	2.3	2.3	2.8	2.8
APHAカラー			10	15	15	10	15	25
ゲル含量		%	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003

[0252] 実施例 1 1

次に、合成例 1 に係るポリブタジエンを用いて実施例 1 1 に係る ABS ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1.5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン (360 g) およびアクリロニトリル (90 g) 中に、合成例 1 で得られたポリブタジエン (50 g) を加えて溶解した。次いで n-ドデシルメルカプタン 0.1 g および t-ブチルパーオキシピバレートを 0.1 g 加えて、75℃で攪拌しながらスチレン・アクリロニトリル共重合体の転化率が 13% になるまで 90 分間予備重合した。次に、この予備重合液に 0.5 wt% ポリビニルアルコール水溶液 500 ml を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 1.0 g 及びジクミルパーオキサイド 1.0 g を加えて 100℃で 2 時間、125℃で 2 時間、攪拌下で連続的に重合した。その後、室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して ABS ポリマー 450 g を得た。得られた ABS ポリマーをそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を評価した。結果を表 5 に示す。なお、ESCR 評価後の引張特性は実施例 1 1 を相対値 100 として表している。この ESCR 評価後の引張特性は、(引張伸び) と (シクロペンタン接触後の引張伸び保持率) の積から得られるものである。

[0253] 実施例 1 2

原料ポリブタジエンに合成例 2 を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして

行った。

[0254] 実施例 1 3

原料ポリブタジエンに合成例 3 を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして行った。

[0255] 比較例 1 1

原料ポリブタジエンに表 4 に記載のローシスポリブタジエンを用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして行った。

[0256] 比較例 1 2

原料ポリブタジエンに表 4 に記載のハイスポリブタジエン-1 を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして行った。

[0257] 比較例 1 3

原料ポリブタジエンに表 4 に記載のハイスポリブタジエン-2 を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして行った。

[0258] 実施例 1 4

次に、合成例 1 に係るポリブタジエンおよび汎用ローシスポリブタジエンゴムを用いて実施例 1 4 に係る ABS ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1. 5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン (360 g) およびアクリロニトリル (90 g) 中に、合成例 1 に係るポリブタジエン 25 g、汎用ローシスポリブタジエンゴム 25 g を加えて溶解した。次いで n-ブチルメルカプタン 0. 1 g および t-ブチルパーオキシピバレートを 0. 1 g 加えて、75℃で攪拌しながらスチレン・アクリロニトリル共重合体の転化率が 13% になるまで 90 分間予備重合した。次に、この予備重合液に 0. 5 w t % ポリビニルアルコール水溶液 500 m l を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 1. 0 g 及びジクミルパーオキサイド 1. 0 g を加えて 100℃で 2 時間、125℃で 2 時間、攪拌下で連続的に重合した。その後、室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して ABS ポリマー 450 g を得た。得られた ABS ポリマーを射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を評価

した。結果を表5に示す。

[0259] 実施例 1 5

合成例1に係るポリブタジエンの量を37.5g、ローシスブタジエンゴムの量を12.5gにした以外は、実施例14と同様にして行った。

[0260] 実施例 1 6

合成例1に係るポリブタジエンの量を12.5g、ローシスブタジエンゴムの量を37.5gにした以外は、実施例14と同様にして行った。

[0261] 実施例 1 7

合成例1に係るポリブタジエン以外のジエン系ゴムにハイスポリブタジエンを用いた以外は、実施例14と同様にして行った。

[0262] [表5]

	使用ゴム	実施例11	実施例12	実施例13	比較例11	比較例12	比較例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
		合成例1	合成例2	合成例3	ローシス	ハイス-1	ハイス-2	合成例1 /ローシス	合成例1 /ローシス	合成例1 /ローシス	合成例1 /ハイス
ゴム量	%	10	10	10	10	10	10	10(5/5)	10(7.5/2.5)	10(2.5/7.5)	10(5/5)
スチレン/アクリロニトリル割合		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
グラフト率	%	154	151	155	150	135	132	153	153	151	151
膨潤度		9	9	10	9	10	10	9	9	9	9
ゴム粒子径	μm	1.4	1.3	1.5	1.7	2.2	2.4	1.5	1.5	1.6	1.9
シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	17.2	17.4	17	13	16.2	15.9	17.1	17.2	16.8	17
	INDEX	100	101	99	76	94	92				
引張特性	降伏強度	MPa	47.5	49.6	45.3	47.1	45.3	44.7	49.8	49.5	48.9
	引張強度	MPa	39.6	39.2	38.8	41	39.5	39.6	42.8	42	41.8
	引張伸び	%	33	26	34	34	36	37	38	37	36
	ESCR特性 (シクロペンタジエン 接触後の引張伸び保持率)	%	100	100	97	91	87	87	97	100	97
	ESCR試験後の引張特性	INDEX	100						118	118	111
外観(色相)		○	○	○	○	○	△	○	○	○	○

[0263] (HIPSポリマー(未変性ポリブタジエン含有、ESCR特性)の製造)

合成例4 (ポリブタジエンの製造)

内容量1.5Lの重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液(シクロヘキサン20wt%、ブタジエン40wt%、ブテン40wt%)を、1Lを仕込んで攪拌した。次いで、水19μlを添加して30分間攪拌を続けた。20℃、1気圧換算で125mlの水素を積算マスフローメーターで計量して注入し、次いで、トリエチルアルミニウム(TEA)1.6mmolを添加して5分間攪拌後、バナジウムオキシ(シクロペンタジエニル)ジクロライド(CpV(O)Cl₂)6.8μmol、トリフェニルカルベ

ニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ）10.2 μmol をトルエン溶液にて順に加え、重合温度 50°C で 30 分間重合を行った。

反応後、4, 6-ビス（オクチルメチル）-オクテゾールを添加し、1 分間攪拌した。次に反応停止剤として水を 8 ml 添加し、1 分間攪拌させた。その後、溶媒、水を蒸発させ乾燥させることによって、合成例 4 に係るポリブタジエンを得た。

[0264] 合成例 5

水素を 110 ml 添加した以外は、合成例 4 と同様に重合を行うことによって、合成例 5 に係るポリブタジエンを得た。

[0265] 合成例 6

水素を 90 ml 添加した以外は、合成例 4 と同様に重合を行うことによって、合成例 6 に係るポリブタジエンを得た。

[0266] 合成例 7

水素を 80 ml 添加した以外は、合成例 4 と同様に重合を行うことによって、合成例 7 に係るポリブタジエンを得た。

[0267] これら合成例 4 乃至 7 に係るポリブタジエンおよび評価に用いた汎用のローシスポリブタジエン（ジエン 55AE：旭化成社製）とハイシスポリブタジエン-1（UBE POL BR14H：宇部興産社製）、ハイシスポリブタジエン-2（試作品：宇部興産社製）、のミクロ構造を含む物性を表 6 に示す。

[0268] [表6]

			合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	ローシス	ハイシス-1	ハイシス-2
ムーニー粘度		$M_{1+4,100^\circ\text{C}}$	32	42	51	77	54	33	33
ミクロ構造	シス-1,4構造	%	87	86	86	87	37	97	97
	1,2結合構造	%	11	12	12	11	9	1	1
5wt%スチレン溶液粘度 (at 25°C)		cp	111	159	215	717	180	58	58
5wt%トルエン溶液粘度 (at 25°C)		cp	82	117	158	527	132	43	43
分子量 および 分子量分布	重量平均分子量	$\times 10^4$	46.9	49.6	55.8	87	43.8	40.8	40.8
	数平均分子量	$\times 10^4$	20.2	21.2	24.1	37.7	19.4	14.7	14.7
	分子量分布	Mw/Mn	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.8	2.8
APIAカラー			15	10	15	15	10	15	25
ゲル含量		%	0.003	0.002	0.003	0.006	0.002	0.003	0.003

[0269] 実施例 18

次に、合成例 4 に係るポリブタジエンを用いて実施例 18 に係る HIPS ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1.5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン 360 g と合成例 4 に係るポリブタジエン 40 g 溶解した。次いで n-ドデシルメルカプタン 0.12 g を加えて、135℃で攪拌しながらモノマーの転化率が 30% になるまで 80 分予備重合した。次に、この予備重合液に 0.5 wt % ポリビニルアルコール水溶液 400 ml を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 0.8 g 及びジクミルパーオキサイド 0.8 g を加えて 100℃で 2 時間、125℃で 3 時間、140℃で 2 時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性 HIPS ポリマーを得た。得られた HIPS ポリマー組成物を射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表 7 に示す。

[0270] 実施例 19

原料ポリブタジエンに合成例 5 を用いた以外は、実施例 18 と同様にして行った。

[0271] 実施例 20

原料ポリブタジエンに合成例 6 を用いた以外は、実施例 18 と同様にして行った。

[0272] 実施例 21

原料ポリブタジエンに合成例 7 を用いた以外は、実施例 18 と同様にして行った。

[0273] 比較例 14

原料ポリブタジエンに表 6 に記載のローシスポリブタジエンを用いた以外は、実施例 18 と同様にして行った。

[0274] 比較例 15

原料ポリブタジエンに表 6 に記載のハイシスポリブタジエン-1 を用いた以外は、実施例 18 と同様にして行った。

[0275] 比較例 1 6

原料ポリブタジエンに表 6 に記載のハイスポリブタジエン-2 を用いた以外は、実施例 1 8 と同様に行った。

[0276] 実施例 2 2

次に、合成例 5 に係るポリブタジエンおよび汎用ローシスポリブタジエンゴムを用いて実施例 2 2 に係る H I P S ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1. 5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン 3 6 0 g と合成例 5 に係るポリブタジエン 2 0 g、汎用ローシスポリブタジエンゴム 2 0 g 溶解した。次いで n-ドデシルメルカプタン 0. 1 2 g を加えて、1 3 5 °C で攪拌しながらモノマーの転化率が 3 0 % になるまで 8 0 分予備重合した。次に、この予備重合液に 0. 5 w t % ポリビニルアルコール水溶液 4 0 0 m l を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 0. 8 g 及びジクミルパーオキサイド 0. 8 g を加えて 1 0 0 °C で 2 時間、1 2 5 °C で 3 時間、1 4 0 °C で 2 時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性 H I P S ポリマーを得た。得られた H I P S ポリマー組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表 7 に示す。なお、E S C R 評価後の引張特性は実施例 1 9 を相対値 1 0 0 として表している。この E S C R 評価後の引張特性は、(引張伸び) と (シクロペンタン接触後の引張伸び保持率) の積から得られるものである。

[0277] 実施例 2 3

原料ポリブタジエンの量を 3 0 g、ローシスブタジエンゴムの量を 1 0 g にした以外は、実施例 2 2 と同様に行った。

[0278] 実施例 2 4

原料ポリブタジエンの量を 1 0 g、ローシスブタジエンゴムの量を 3 0 g にした以外は、実施例 2 2 と同様に行った。

[0279] 実施例 2 5

原料ポリブタジエン以外のジエン系ゴムにハイスポリブタジエンを用い

た以外は、実施例 22 と同様に行った。

[0280] [表7]

	使用ゴム	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例14	比較例15	比較例16	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
		合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	ローシス	ハイシス-1	ハイシス-2	合成例5 /ローシス	合成例5 /ローシス	合成例5 /ローシス	合成例5 /ハイシス
ゴム量	%	10	10	10	10	10	10	10	10(5/5)	10(7.5/2.5)	10(2.5/7.5)	10(5/5)
グラフト率	%	270	279	293	319	259	220	218	267	268	263	251
膨潤度		10	10	10	10	9	10	10	9	9	9	10
ゴム粒子径	μm	4	4.7	5.9	16	6	6	5.6	4.7	4.4	5.2	5.2
シャルピー衝撃強度	kJ/m^2	7.2	7.2	7.1	5.8	6.5	7	7	7.1	7.2	7	7.1
引張特性	降伏強度	MPa	25.7	24.5	22.9	12.1	26	24.3	24.5	26.3	26.2	26.3
	引張強度	MPa	29	29	29	28	29	27	26.3	31.8	31.2	31.4
	引張伸び	%	45	44	41	33	37	38	36	52	49	49
	ESCR特性 (シクロヘキサン 接触後の引 張伸び保持 率)	%	98	98	100	88	81	63	69	98	100	98
	ESCR試験後 の引張特性	INDEX		100			68	54	56	116	111	107
外観(フィッシュアイ)		○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
外観(色相)		○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○

[0281] (変性ポリブタジエンの製造)

実施例 26

内容量 1. 5 L の重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液（シクロヘキサン 20 w t %、ブタジエン 40 w t %、ブテン 40 w t %）を、1 L を仕込んで攪拌した。次いで、水 19 μl を添加して 500 r p m で 30 分間攪拌を続けた。20 °C、1 気圧換算で 120 m l の水素を積算マスフローメーターで計量して注入し、次いで、トリエチルアルミニウム（T E A）1. 6 m m o l を添加して 5 分間攪拌後、バナジウムオキシ（シクロペンタジエニル）ジクロライド（C p V（O）C l₂）6. 8 $\mu\text{m o l}$ 、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（P h₃ C B（C₆ F₅）₄）10. 2 $\mu\text{m o l}$ をトルエン溶液にて順に加え、重合温度 50 °C で 500 r p m で 30 分間重合を行った。

上述の重合用オートクレーブとは別に、500 m l 熟成用オートクレーブにて、原料混合溶液（シクロヘキサン 20 w t %、ブタジエン 40 w t %、ブテン 40 w t %）300 m l に水を 16 μl 添加し、30 分間攪拌した。次いで、ジエチルアルミニウムクロライド（D E A C）を 2. 24 m m o l 添加し、3 分間攪拌し、熟成させた。その熟成液を重合停止前の重合用オートクレーブへ、圧送した。移槽後、1 分間混合させた後、オクチル酸コバル

ト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) $1\ \mu\text{mol}$ 添加し、 50°C で $500\ \text{rpm}$ で10分間反応させた。

反応後、4, 6-ビス(オクチルメチル)- α -クレゾール(cas-ナンバー110553-27-0)を $0.2355\ \text{mmol}$ 添加し、1分間攪拌した。次に反応停止剤として水を $8\ \text{mL}$ 添加し、ヘリカルタイプの攪拌翼にて $700\ \text{rpm}$ で1分間攪拌させた。その後、溶媒、水を蒸発させ乾燥させることによって、実施例26に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0282] なお、実施例26においては、熟成用オートクレーブに追添原料に水、DEACを添加して熟成させた熟成液を重合用オートクレーブに添加しているが、熟成用オートクレーブを用いずに、重合用オートクレーブに直接、水、DEAC、 $\text{Co}(\text{Oct})_2$ を添加しても良い。

[0283] 実施例27

反応停止剤として水 $130\ \text{mL}$ 添加し、 $700\ \text{rpm}$ で1分間攪拌させた以外は、実施例26と同様に重合及び変性を行うことによって、実施例27に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0284] 実施例28

反応停止剤として水 $162.5\ \text{mL}$ 添加し、 $700\ \text{rpm}$ で1分間攪拌させた以外は、実施例26と同様に重合及び変性を行うことによって、実施例28に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0285] 実施例29

反応停止剤として水 $162.5\ \text{mL}$ 添加し、 $1000\ \text{rpm}$ で1分間攪拌させた以外は、実施例26と同様に重合及び変性を行うことによって、実施例29に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0286] 比較例17

反応停止剤として水 $162.5\ \text{mL}$ 添加し、 $500\ \text{rpm}$ で1分間攪拌させた以外は、実施例26と同様に重合及び変性を行うことによって、比較例17に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0287] 比較例18

反応停止剤として水 195 ml 添加し、700 rpm で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 26 と同様に重合及び変性を行うことによって、比較例 18 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0288] 実施例 30

反応停止剤としてエタノール 8 ml 添加し、700 rpm で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 26 と同様に重合及び変性を行うことによって、実施例 30 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0289] 実施例 31

反応停止剤添加直前に溶液粘度を低下させるためにシクロヘキサンを 100 ml 添加し、700 rpm で 1 分間攪拌させた後、反応停止剤として水 195 ml 添加し、700 rpm で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 26 と同様に重合及び変性を行うことによって、実施例 31 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0290] 比較例 19

反応停止剤として水 162.5 ml 添加し、プロペラタイプの攪拌翼にて 700 rpm で 1 分間攪拌させた以外は、実施例 26 と同様に重合及び変性を行うことによって、比較例 19 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0291] これらの結果を表 8 に示す。また、これら実施例 26 ～ 31、比較例 17 ～ 19 に係るポリブタジエンの他に、市販のローシスゴム（ジエン 55 AE：旭化成社製）及びハイスゴム（UBE POL BR 14 H：宇部興産社製）を用意した。これら市販ゴムの素ゴム物性も同様に表中に示す。

[0292]

[表8]

			実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	比較例17	比較例18	実施例30	実施例31	比較例19	ローシス	ハイシス
重合停止条件	重合停止水の 撹拌速度	rpm	700	700	700	1000	500	700	700	700	700		
	重合停止水量	vol%	0.6	10	12.5	12.5	12.5	15	0.6	15	12.5		
		ml	水 8ml	水 130ml	水 162.5ml	水 162.5ml	水 162.5ml	水 195ml	エタノール 8ml	水 195ml	水 162.5ml		
	羽根形状		ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	ヘリカル	プロペラ		
	溶媒希釈		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	Chx添加 100ml	無し		
水粒子の最大 切断長	mm		18.2	73.6	125.4	21.3	連続相	連続相	14.6	68.3	連続相		
固体粘度	ML		40.2	39.8	39.0	41.0	47.5	44.4	41.7	44.5	48	53.0	33.0
色	外観		無色	薄い黄色	黄色	薄い黄色	濃い黄色	濃い黄色	無色	薄い黄色	濃い黄色	無色	無色
	APHA		10	15	20	10	25	10	20	25	10	10	10
	YI		6.6	14.5	16.8	8.3	24.3	25.1	7.2	17.8	25.2		
ゲル	ゲル含量	wt%	0.002	0.025	0.055	0.004	0.067	0.065	0.002	0.02	0.067	0.002	0.003
溶液粘度	Tcp		108.4	103	101.4	110.4	132.1	124.3	108.4	119.6	147.9	133.0	43.0
	Tcp/ML		2.7	2.6	2.6	2.7	2.8	2.8	2.6	2.7	3.1	2.5	1.3
	Stop		140.9	133.9	131.8	143.5	171.7	161.6	147.4	162.7	201.1	183.0	58.0
分子量	Mn	*10000	23.2	22.8	22.2	21.0	21.2	21.0	21.9	21.8	21.3	19.4	14.7
	Mw	*10000	55.1	57.2	56.8	49.5	59.7	64.6	50.2	57.8	62.6	45.3	40.8
	Mw/Mn		2.38	2.51	2.56	2.36	2.82	3.08	2.29	2.65	2.94	2.34	2.78
コールドフロー	CF	mg/min	25	23	26	26	23	23	27	25	20	22	18
マイクロ構造	Cis	%	87.8	88.4	88.8	88.1	89	88.5	87.8	88.4	89.2	37.2	97.1
	Vinyl	%	10.9	10.5	10.2	10.7	10	10.4	10.9	10.5	9.7	9.4	1.1
	Trans	%	1.3	1.1	1.0	1.2	1.0	1.1	1.3	1.1	1.1	63.4	1.8

[0293] 表8に示すように、実施例26～31に係る変性ポリブタジエンは、比較例17～19に比して、分子量が狭く、ゲル含量が少なく、APHAカラーが低いことが分かる。

[0294] (ABSポリマー(変性ポリブタジエン含有)の製造)

実施例32

次に、実施例26に係る変性ポリブタジエンを用いて実施例32に係るABSポリマー組成物を作製した。撹拌機付1.5Lのオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン372gとアクリロニトリル90gに実施例26に係る変性ポリブタジエン50g溶解した。次いでn-ドデシルメルカプタン0.1gとt-ブチルパーオキシピバレート0.12gを加えて、75℃で撹拌しながらモノマーの転化率が14%になるまで1時間半予備重合した。次に、この予備重合液に0.5wt%ポリビニルアルコール水溶液500mlを注入し、ベンゾイルパーオキサイド1.0g(0.2重量部)及びジクミルパーオキサイド1.0g(0.2重量部)を加えて100℃で2時間、125℃で2時間、撹拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペ

レット化して耐衝撃性ABSポリマーを得た。得られたABSポリマー組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表9に示す。

[0295] 実施例 3.3

実施例26に用いられる変性ポリブタジエンの代わりに、実施例27の変性ポリブタジエンを用いた以外は、実施例32と同様の方法により、ABSポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表9に示す。

[0296] 実施例 3.4

実施例26に用いられる変性ポリブタジエンの代わりに、実施例28の変性ポリブタジエンを用いた以外は、実施例32と同様の方法により、ABSポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表9に示す。

[0297] 比較例 20～22

また、実施例26に用いられる変性ポリブタジエンの代わりに、比較例17の変性ポリブタジエン、並びに市販のローシスゴム及びハイシスゴムを用いた以外は実施例32と同様の方法により、ABSポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表9に示す。

[0298] [表9]

			実施例32	実施例33	実施例34	比較例20	比較例21	比較例22
			使用ゴム 実施例26	実施例27	実施例28	比較例17	ローシス	ハイシス
予備重合 条件	撹拌速度	rpm	600	600	600	600	600	600
	体積平均粒子径	μm	1.22	1.46	1.6	3.02	1.82	2.45
物性測定 結果	粒子径サイズの標準偏差	μm	1.74	2.37	2.56	2.73	2.54	2.31
	数平均粒子径	μm	1.05	1.14	1.2	1.46	1.1	1.35
	粒子径サイズの標準偏差	μm	0.25	0.33	0.38	0.81	0.46	0.65
	シャルピー衝撃強度	KJ/m^2	16.4	14.1	13.8	12.7	12.3	12
	グロス	%	77	63.6	58.4	32.6	37.6	44.9
	引張り強度	降伏点	Mpa	47.9	44.7	43.5	40.6	41.2
		破断点	Mpa	39.9	37.9	37.2	35.3	36.8
	グラフト率	wt%	137	135	145	153	123	122
	Dupont衝撃強度	$\text{Kg}\cdot\text{cm}$	45	44	47	41	44	39
	膨潤度	wt%	9	7.8	8.2	8.1	9	8.8
	外観(フィッシュアイ)		○	○	△	×	○	○
	外観(色相)		○	○	○	△	○	○

[0299] 以上より、同一攪拌条件で重合し、得られたABSポリマー組成物中の粒子径サイズを比較したところ、実施例に係るものの粒子径が小さく、かつ標準偏差が小さい、つまりゴム粒子径が均一なABSポリマー組成物を得る事ができた。粒子の均一性については、これらコールターカウンターによる粒子径、分散性測定結果と、図1乃至6に示すTEM観察より判断できる。その結果、実施例に係るABSポリマー組成物は、反射光の乱れが少なくなり、グロスの結果も非常に良好であった。粒子径サイズの縮小に伴い、降伏点、破断点の強度も共に上昇した。また、実施例では、粒子径に対するグラフト性も良好で（通常ゴム粒子径が小さいとグラフト率が低くでるのだが、その通常の傾き以上に高い反応性を示している）、かつ膨潤度も高い。その結果、衝撃強度も良好であった。さらに、ポリブタジエンのAPHAカラーが20以下に抑えることが出来ているため、ABSポリマー組成物での外観も良好な結果を示している。また、ゲルも0.06wt%以下の実施例に示すポリブタジエンを用いているため、ABSポリマー組成物でのフィッシュアイも低減することが出来ている。つまり、高光沢性、高耐衝撃性、外観（色相）良、低フィッシュアイを併せ持ったABSポリマー組成物である。

[0300] 一方、粒子径に対する耐衝撃強度は、最適点がある事が一般的に知られている。実施例に係る変性ポリブタジエンを同一条件（攪拌速度）で用いた場合、比較例と比べてみると粒子径が小さくなるので、攪拌速度をコントロールする事で、目的の粒子サイズを作製できる幅が広がる上、均一な粒子サイズで耐衝撃強度の最適な粒子径に低速の回転で到達できる。モーター等の動力面から考えると非常に有利である。

[0301] また、実施例のABSポリマー組成物では、衝撃強度が上昇していたので、比較例で使用したゴムに対して同じ耐衝撃強度を得るためには必要なゴム量が少なくなることになる。物性を維持し、使用ゴム量を削減出来ることは、価格上のメリットを得ることが出来るだけでなく、ゴム量が少なくなため、ゴースチレン溶液粘度が下がり、攪拌動力を削減できる。またゴム量が減ることにより、樹脂の流動性が向上し、生産性も上昇できる。ゴム量を削減出来る

ことは、ゴム溶解槽出のゲルフィルターの交換回数を減らす等の副次的メリットも享受出来る。

[0302] (HIPSポリマー(変性ポリブタジエン含有)の製造)

実施例 3 5

次に、実施例 2 6 に係る変性ポリブタジエンを用いて実施例 3 5 に係る HIPS ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1.5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン 372 g と実施例 2 6 に係る変性ポリブタジエン 28 g 溶解した。次いで n-ドデシルメルカプタン 0.08 g を加えて、135℃で攪拌しながらモノマーの転化率が 30% になるまで 80 分予備重合した。次に、この予備重合液に 0.5 wt % ポリビニルアルコール水溶液 400 ml を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 0.8 g 及びジクミルパーオキサイド 0.8 g を加えて 100℃で 2 時間、125℃で 3 時間、140℃で 2 時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性 HIPS ポリマーを得た。得られた HIPS ポリマー組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表 10 に示す。

[0303] 実施例 3 6

実施例 2 6 に係る変性ポリブタジエンの代わりに、実施例 2 7 の変性ポリブタジエンを用いた以外は、実施例 3 5 と同様の方法により、HIPS ポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表 10 に示す。

[0304] 実施例 3 7

実施例 2 6 に係る変性ポリブタジエンの代わりに、実施例 2 8 の変性ポリブタジエンを用いた以外は、実施例 3 5 と同様の方法により、HIPS ポリマー組成物を作製した。この物性の測定結果も表 10 に示す。

[0305] 比較例 2 3 ~ 2 5

また、実施例 2 6 に係る変性ポリブタジエンの代わりに、比較例 1 7 の変性ポリブタジエン、並びに市販のローシスゴム及びハイスゴムを用いた以

外は実施例 35 と同様の方法により、HIPS ポリマー組成物を作製した。
この物性の測定結果も表 10 に示す。

[0306] [表10]

			実施例35	実施例36	実施例37	比較例23	比較例24	比較例25
		使用ゴム	実施例26	実施例27	実施例28	比較例17	ローシス	ハイシス
予備重合 条件	撹拌速度	rpm	600	600	600	600	600	600
	体積平均粒子径	μ m	2.08	2.36	2.63	2.76	2.92	2.59
物性測定 結果	粒子径サイズの標準偏差	μ m	0.87	1.11	1.46	1.79	1.3	1.27
	数平均粒子径	KJ/m ²	1.45	1.4	1.46	1.52	1.52	1.66
	粒子径サイズの標準偏差	%	0.53	0.64	0.71	0.75	0.82	0.7
	シャルピー衝撃強度	KJ/m ²	7.2	6	5.9	5.1	6	6.5
	グロス	%	66.5	52	39.4	31.2	38.1	53.8
	グラフト率	wt%	285	288	308	295	275	233
	Dupont衝撃強度	Kg・cm	35	34	34	27	31	26
	膨潤度	wt%	9.7	9.5	9.5	9.3	9.2	9.9
	外観(フィッシュアイ)		○	○	△	×	○	○
	外観(色相)		○	○	○	△	○	○

[0307] 以上より、同一撹拌条件で重合し、得られたHIPS ポリマー組成物中の粒子径サイズを比較したところ、実施例 35 に係るものの粒子径が最も小さく、かつ標準偏差が小さい、つまりゴム粒子径が均一なHIPS ポリマー組成物を得る事ができた。粒子の均一性については、これらコールターカウンターによる粒子径、分散性測定結果と、図 7 乃至 11 に示すTEM観察結果より判断できる。その結果、実施例に係るHIPS ポリマー組成物は、反射光の乱れが少なくなり、グロスの結果も非常に良好であった。また、実施例では、粒子径に対するグラフト性も良好で（通常ゴム粒子径が小さいとグラフト率が低くでるのだが、その通常の傾き以上に高い反応性を示している）、かつ膨潤度も高い。その結果、衝撃強度も良好であった。さらに、ポリブタジエンのAPHAカラーが20以下に抑えることが出来ているため、HIPS ポリマー組成物での外観も良好な結果を示している。また、ゲルも0.06wt%以下の実施例に示すポリブタジエンを用いているため、HIPS ポリマー組成物でのフィッシュアイも低減することが出来ている。つまり、高光沢性、高耐衝撃性、外観（色相）良、低フィッシュアイを併せ持ったHIPS ポリマー組成物である。

[0308] 一方、粒子径に対する耐衝撃強度は、最適点がある事が一般的に知られている。実施例 26 に係る変性ポリブタジエンを同一条件（攪拌速度）で用いた場合、比較例と比べてみると粒子径が小さくなるので、攪拌速度をコントロールする事で、目的の粒子サイズを作製できる幅が広がる上、均一な粒子サイズで耐衝撃強度の最適な粒子径に低速の回転で到達できる。モーター等の動力面から考えると非常に有利である。

[0309] また、実施例の HIPS ポリマー組成物では、衝撃強度が上昇していたので、比較例で使用したゴムに対して同じ耐衝撃強度を得るためには必要なゴム量が少なくなることになる。物性を維持し、使用ゴム量を削減出来ることは、価格上のメリットを得ることが出来るだけでなく、ゴム量が少なくなため、ゴースチレン溶液粘度が下がり、攪拌動力を削減できる。またゴム量が減ることにより、樹脂の流動性が向上し、生産性も上昇できる。ゴム量を削減出来ることは、ゴム溶解槽出のゲルフィルターの交換回数を減らす等の副次的メリットも享受出来る。

[0310] (ABS ポリマー (変性ポリブタジエン、ESCR 特性) の製造)

合成例 8 (変性ポリブタジエンの製造)

内容量 1. 5 L の重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液（シクロヘキサン 20 w t %、ブタジエン 40 w t %、ブテン 40 w t %）を、1 L を仕込んで攪拌した。次いで、水 19 μ l を添加して 30 分間攪拌を続けた。20 °C、1 気圧換算で 110 m l の水素を積算マスフローメーターで計量して注入し、次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) 1.6 m m o l を添加して 5 分間攪拌後、バナジウムオキシ（シクロペンタジエニル）ジクロライド (CpV(O)Cl₂) 6.8 μ m o l、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート (Ph₃CB(C₆F₅)₄) 10.2 μ m o l をトルエン溶液にて順に加え、重合温度 50 °C で 30 分間重合を行った。

一方、上述の重合用オートクレーブとは別に、500 m l 熟成用オートクレーブにて、原料混合溶液（シクロヘキサン 20 w t %、ブタジエン 40 w

t %、ブテン 40 wt %) 300 ml に水を 16 μ l 添加し、30 分間攪拌させた。次いで、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) を 2.2 mmol 添加し、3 分間攪拌し、熟成させた。その熟成液を重合停止前の重合用オートクレーブへ、圧送した。移槽後、1 分間混合させた後、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) 1 μ mol 添加し、50°C で 10 分間反応させた。

反応後、4,6-ビス(オクチルメチル)- α -クレゾールを添加し、1 分間攪拌した。次に反応停止剤として水を 8 ml 添加し、1 分間攪拌させた。その後、溶媒、水を蒸発させ乾燥させることによって、合成例 8 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0311] 合成例 9

水素を 125 ml 添加した以外は、合成例 8 と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 9 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0312] 合成例 10

水素を 130 ml 添加した以外は、合成例 8 と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 10 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0313] 合成例 11

水素を 90 ml 添加した以外は、合成例 8 と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 11 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0314] 合成例 12

水素を 85 ml 添加した以外は、合成例 8 と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 12 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0315] これら合成例 8 乃至 12 に係る変性ポリブタジエンおよび評価に用いた汎用のローシスポリブタジエン(ジエン 55 AE: 旭化成社製)とハイシスポリブタジエン(試作品: 宇部興産社製)のミクロ構造を含む物性を表 11 に示す。

[0316]

[表11]

			合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	ローシス	ハイシス
ムーニー粘度		ML _{1+4,100℃}	45	31	17	52	60	54	33
ミクロ構造	シス-1,4構造	%	86	87	87	86	87	37	97
	1,2結合構造	%	12	11	11	12	11	9	1
5wt%スチレン溶液粘度 (at 25℃)		cp	161	101	57	213	257	180	58
5wt%トルエン溶液粘度 (at 25℃)		cp	118	75	42	157	189	132	43
分子量 および 分子量分布	重量平均分子量	$\times 10^4$	50.7	48.1	34.8	58.3	62.6	43.8	40.8
	数平均分子量	$\times 10^4$	22.2	20.6	15.5	24	27.3	19.4	14.7
	分子量分布	Mw/Mn	2.3	2.3	2.2	2.4	2.3	2.3	2.8
ゲル含量		%	0.002	0.003	0	0.003	0.005	0.002	0.003
APHAカラー			10	15	10	15	15	10	25

[0317] 実施例 3 8

次に、合成例 8 に係る変性ポリブタジエンを用いて実施例 3 8 に係る A B S ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1. 5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン (3 6 0 g) およびアクリロニトリル (9 0 g) 中に、合成例 8 に係るポリブタジエン (5 0 g) を加えて溶解した。次いで n - ドデシルメルカプタン 0. 1 g および t - ブチルパーオキシピバレート 0. 1 g 加えて、7 5 °C で攪拌しながらスチレン・アクリロニトリル共重合体の転化率が 1 3 % になるまで 9 0 分間予備重合した。次に、この予備重合液に 0. 5 w t % ポリビニルアルコール水溶液 5 0 0 m l を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 1. 0 g 及びジクミルパーオキサイド 1. 0 g を加えて 1 0 0 °C で 2 時間、1 2 5 °C で 2 時間、攪拌下で連続的に重合した。その後、室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して A B S ポリマー 4 5 0 g を得た。得られた A B S ポリマーをそれぞれ射出成形およびシート成形して物性測定用試験片を作成して物性を評価した。結果を表 1 2 に示す。なお、E S C R 評価後の引張特性は実施例 1 を相対値 1 0 0 として表している。この E S C R 評価後の引張特性は、(引張伸び) と (シクロペンタン接触後の引張伸び保持率) の積から得られるものである。

[0318] 実施例 3 9

原料ポリブタジエンに合成例 9 を用いた以外は、実施例 3 8 と同様にして

行った。

[0319] 実施例 4 0

原料ポリブタジエンに合成例 1 0 を用いた以外は、実施例 3 8 と同様にして行った。

[0320] 実施例 4 1

原料ポリブタジエンに合成例 1 1 を用いた以外は、実施例 3 8 と同様にして行った。

[0321] 実施例 4 2

原料ポリブタジエンに合成例 1 2 を用いた以外は、実施例 3 8 と同様にして行った。

[0322] 比較例 2 6

原料ポリブタジエンに表 1 1 に記載のローシスポリブタジエンを用いた以外は、実施例 3 8 と同様にして行った。

[0323] 比較例 2 7

原料ポリブタジエンに表 1 1 に記載のハイスポリブタジエンを用いた以外は、実施例 3 8 と同様にして行った。

[0324] 実施例 4 3

次に、合成例 8 に係る変性ポリブタジエンを用いて実施例 4 3 に係る A B S ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1. 5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン (3 6 0 g) およびアクリロニトリル (9 0 g) 中に、合成例 8 で得られたポリブタジエン 2 5 g、汎用ローシスポリブタジエンゴム 2 5 g を加えて溶解した。次いで n -ドデシルメルカプタン 0. 1 g および t -ブチルパーオキシピバレート を 0. 1 g 加えて、7 5 °C で攪拌しながらスチレン・アクリロニトリル共重合体の転化率が 1 3 % になるまで 9 0 分間予備重合した。次に、この予備重合液に 0. 5 w t % ポリビニルアルコール水溶液 5 0 0 m l を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 1. 0 g 及びジクミルパーオキサイド 1. 0 g を加えて 1 0 0 °C で 2 時間、1 2 5 °C で 2 時間、攪拌下で連続的に重合した。その後、室温に冷却して重合反応混合物が

らビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化してABSポリマー450gを得た。得られたABSポリマーをそれぞれ射出成形およびシート成形して物性測定用試験片を作成して物性を評価した。結果を表12に示す。

[0325] 実施例44

合成例8に係る変性ポリブタジエンの量を37.5g、ローシスブタジエンゴムの量を12.5gにした以外は、実施例43と同様にして行った。

[0326] 実施例45

合成例8に係る変性ポリブタジエンの量を12.5g、ローシスブタジエンゴムの量を37.5gにした以外は、実施例43と同様にして行った。

[0327] 実施例46

合成例8に係る変性ポリブタジエン以外のジエン系ゴムにハイスポリブタジエンを用いた以外は、実施例43と同様にして行った。

[0328] [表12]

		実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	比較例26	比較例27	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46
使用ゴム		合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	ローシス	ハイス	合成例1	合成例1	合成例1	合成例1
ゴム量		%	10	10	10	10	10	10	10(5/5)	10(7.5/2.5)	10(2.5/7.5)	10(5/5)
スチレン/アクリロニトリ		80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
グラフト率		%	159	155	141	154	171	150	135	156	154	155
膨潤度			9	10	9	10	10	9	10	9	10	10
ゴム粒子径		μm	1.5	1.6	1.3	2	2	2	2.2	1.7	1.6	1.7
シャルピー衝撃強度		kJ/m^2	17.1	16.4	16.5	17.2	14.9	13	16.2	17.1	17.2	16.7
		INDEX	100	96	96	101	87	76	95			
引張特性	降伏強度	MPa	44.3	43.4	50.2	47.1	42.5	47.1	45.3	49.1	48.4	49.2
	引張強度	MPa	38	38	41	40	39	41	39.5	42.7	41.2	42
	引張伸び	%	32	35	15	31	54	34	36	39	36	35
	ESCR特性 (シクロヘキサン 接触後の 引張伸び 保持率)	%	100	97	100	97	94	91	87	97	100	97
	ESCR試験 後の引張 特性	INDEX	100					91	98	118	113	106
外観(色相)			○	○	○	○	○	△	○	○	○	○

[0329] (HIPSポリマー(変性ポリブタジエン、ESCR特性)の製造)

合成例13 (変性ポリブタジエンの製造)

内容量1.5Lの重合用オートクレーブの内部を窒素置換し、原料混合溶液(シクロヘキサン20wt%、ブタジエン40wt%、ブテン40wt%)を、1Lを仕込んで攪拌した。次いで、水19 μl を添加して30分間攪拌を続けた。20℃、1気圧換算で120mlの水素を積算マスフロメータ

ーで計量して注入し、次いで、トリエチルアルミニウム (TEA) 1.6 mmol を添加して5分間攪拌後、バナジウムオキシ (シクロペンタジエニル) ジクロライド ($\text{CpV}(\text{O})\text{Cl}_2$) $6.8 \mu\text{mol}$ 、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート ($\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$) $10.2 \mu\text{mol}$ をトルエン溶液にて順に加え、重合温度 50°C で30分間重合を行った。

一方、上述の重合用オートクレーブとは別に、 500 ml 熟成用オートクレーブにて、原料混合溶液 (シクロヘキサン $20 \text{ wt}\%$ 、ブタジエン $40 \text{ wt}\%$ 、ブテン $40 \text{ wt}\%$) 300 ml に水を $16 \mu\text{l}$ 添加し、30分間攪拌させた。次いで、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC) を 2.2 mmol 添加し、3分間攪拌し、熟成させた。その熟成液を重合停止前の重合用オートクレーブへ、圧送した。移槽後、1分間混合させた後、オクチル酸コバルト ($\text{Co}(\text{Oct})_2$) $1 \mu\text{mol}$ 添加し、 50°C で10分間反応させた。

反応後、4, 6-ビス (オクチルメチル) - α -クレゾールを添加し、1分間攪拌した。次に反応停止剤として水を 8 ml 添加し、1分間攪拌させた。その後、溶媒、水を蒸発させ乾燥させることによって、合成例 13に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0330] 合成例 14

水素を 110 ml 添加した以外は、合成例 13と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 14に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0331] 合成例 15

水素を 90 ml 添加した以外は、合成例 13と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 15に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0332] 合成例 16

水素を 125 ml 添加した以外は、合成例 13と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 16に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0333] 合成例 17

水素を 85 m l 添加した以外は、合成例 13 と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 17 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0334] 合成例 18

水素を 130 m l 添加した以外は、合成例 13 と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 18 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0335] 合成例 19

水素を 80 m l 添加した以外は、合成例 13 と同様に重合及び変性を行うことによって、合成例 19 に係る変性ポリブタジエンを得た。

[0336] これら合成例 13 乃至 19 に係る変性ポリブタジエンおよび評価に用いた汎用のローシスポリブタジエン（ジエン 55 A E：旭化成社製）とハイシスポリブタジエン（試作品：宇部興産社製）のミクロ構造を含む物性を表 13 に示す。

[0337] [表13]

			合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19	ローシス	ハイシス
ムーニー粘度		ML _{1+4,100°C}	40	45	52	31	60	17	78	54	33
ミクロ構造	シス-1,4構造	%	88	86	86	87	87	87	87	37	97
	1,2結合構造	%	11	12	12	11	11	11	11	9	1
5wt%スチレン溶液粘度 (at 25°C)		cp	143	161	213	101	257	57	405	180	58
5wt%トルエン溶液粘度 (at 25°C)		cp	105	118	157	75	189	42	298	132	43
分子量 および 分子量分布	重量平均分子量	×10 ⁴	55.1	50.7	58.3	48.1	62.6	34.8	73.5	43.8	40.8
	数平均分子量	×10 ⁴	23.2	22.2	24.0	20.6	27.3	15.5	30.2	19.4	14.7
	分子量分布	Mw/Mn	2.4	2.3	2.4	2.3	2.3	2.2	2.4	2.3	2.8
ゲル含量		%	0.002	0.002	0.003	0.003	0.005	0.003	0.007	0.002	0.003
APHAカラー			15	10	15	15	15	10	25	10	25

[0338] 実施例 47

次に、合成例 13 に係る変性ポリブタジエンを用いて実施例 47 に係る H I P S ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1.5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン 360 g と合成例 13 に係る変性ポリブタジエン 40 g 溶解した。次いで n-ドデシルメルカプタン 0.12 g を加えて、135°C で攪拌しながらモノマーの転化率が 30% になるまで 80 分予備重合した。次に、この予備重合液に 0.5 wt % ポリビニルアルコール水溶液 400 m l を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 0.8 g 及びジクミルパーオキサイド 0.8 g を加えて 100°C で 2 時間、125°C で 3 時間、140°C

で2時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性HIPSポリマーを得た。得られたHIPSポリマー組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表14に示す。なお、ESCR評価後の引張特性は実施例1を相対値100として表している。このESCR評価後の引張特性は、(引張伸び)と(シクロペンタン接触後の引張伸び保持率)の積から得られるものである。

[0339] 実施例 4 8

原料ポリブタジエンに合成例14を用いた以外は、実施例47と同様にして行った。

[0340] 実施例 4 9

原料ポリブタジエンに合成例15を用いた以外は、実施例47と同様にして行った。

[0341] 実施例 5 0

原料ポリブタジエンに合成例16を用いた以外は、実施例47と同様にして行った。

[0342] 実施例 5 1

原料ポリブタジエンに合成例17を用いた以外は、実施例47と同様にして行った。

[0343] 実施例 5 2

原料ポリブタジエンに合成例18を用いた以外は、実施例47と同様にして行った。

[0344] 比較例 2 8

原料ポリブタジエンに合成例19を用いた以外は、実施例47と同様にして行った。

[0345] 比較例 2 9

原料ポリブタジエンに表13に記載のローシスポリブタジエンを用いた以外は、実施例47と同様にして行った。

[0346] 比較例 30

原料ポリブタジエンに表 13 に記載のハイスポリブタジエンを用いた以外は、実施例 47 と同様にして行った。

[0347] 実施例 53

次に、合成例 13 に係る変性ポリブタジエンおよび汎用ローシスポリブタジエンゴムを用いて実施例 53 に係る HIPS ポリマー組成物を作製した。攪拌機付 1.5 L のオートクレーブを窒素ガスで置換し、スチレン 360 g と合成例 1 に係る変性ポリブタジエン 20 g、汎用ローシスポリブタジエンゴム 20 g 溶解した。次いで n-ドデシルメルカプタン 0.12 g を加えて、135℃で攪拌しながらモノマーの転化率が 30% になるまで 80 分予備重合した。次に、この予備重合液に 0.5 wt% ポリビニルアルコール水溶液 400 ml を注入し、ベンゾイルパーオキサイド 0.8 g 及びジクミルパーオキサイド 0.8 g を加えて 100℃で 2 時間、125℃で 3 時間、140℃で 2 時間攪拌下に連続的に重合した。室温に冷却して重合反応混合物からビーズ状のポリマーをろ過し、水洗・乾燥した。これを押出機でペレット化して耐衝撃性 HIPS ポリマーを得た。得られた HIPS ポリマー組成物をそれぞれ射出成形して物性測定用試験片を作成して物性を測定した。結果を表 14 に示す。

[0348] 実施例 54

合成例 13 に係る変性ポリブタジエンの量を 30 g、ローシスブタジエンゴムの量を 10 g にした以外は、実施例 53 と同様にして行った。

[0349] 実施例 55

合成例 13 に係る変性ポリブタジエンの量を 10 g、ローシスブタジエンゴムの量を 30 g にした以外は、実施例 53 と同様にして行った。

[0350] 実施例 56

合成例 13 に係る変性ポリブタジエン以外のジエン系ゴムにハイスポリブタジエンを用いた以外は、実施例 53 と同様にして行った。

[0351]

[表14]

		実施例47 実施例48 実施例49 実施例50 実施例51 実施例52 比較例28 比較例29 比較例30 実施例53 実施例54 実施例55 実施例56													
		使用ゴム	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19	ローシス	ハイシス	合成例1 /ローシス	合成例1 /ローシス	合成例1 /ローシス	合成例1 /ハイシス
引張特性	ゴム量	%	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10(5/5)	10(7.5/2.5)	10(2.5/7.5)	10(5/5)
	グラフト率	%	275	283	298	271	295	268	317	259	218	260	269	267	257
	膨潤度		10	10	10	10	10	10	10	9	10	9	9	9	10
	ゴム粒子径	μm	4.7	5.1	6	4	7	4	11.2	5.5	5.6	5.1	4.9	5.2	5.5
	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	7.1	7.2	7.1	7.2	6.6	7.2	6.2	6.5	7	6.9	7.1	7.1	7.1
	降伏強度	MPa	24.6	23.5	22.1	25.5	20.3	27.2	14.8	26	24.5	27.2	26.5	27.3	25.8
	引張強度	MPa	29	29	29	29	28	29	28	25.3	26.3	31.6	31.2	31.4	30.4
	引張伸び	%	40	40	38	42	36	45	33	37	36	48	45	46	45
	BSCR特性 (シカベンタン 接触後の引 張伸び保持 率)	%	98	98	100	95	94	84	88	81	69	93	96	96	91
	BSCR脱酸後 の引張特性	INDEX	100							77	62	110	110	113	105
外観 (フィッシュアイ)			○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
外観 (色相)			○	○	○	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○

請求の範囲

- [請求項1] 25℃で測定した5%トルエン溶液粘度 (T_{cp}) と100℃におけるムーニー粘度 (ML_{1+4}) との比 (T_{cp}/ML_{1+4}) が2.0以上であって、分子量分布 (M_w/M_n) が2.80以下、ゲル含量が0.06重量%以下、APHAカラーが20以下であることを特徴とするポリブタジエン。
- [請求項2] (1) ポリブタジエンの1, 2-構造含有率が4~30%であり、
(2) ポリブタジエンのシス-1, 4-構造含有率が65~95%であり、
(3) ポリブタジエンのトランス-1, 4-構造含有率が5%以下であって、分子量分布 (M_w/M_n) が2.80以下、ゲル含量が0.06重量%以下、APHAカラーが20以下であることを特徴とするポリブタジエン。
- [請求項3] ポリブタジエンが、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルモキサンからなる触媒を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2記載のポリブタジエン。
- [請求項4] ポリブタジエンが、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 周期律表第1~3族元素の有機金属化合物、及び(D) 水からなる触媒を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2記載のポリブタジエン。
- [請求項5] 25℃で測定した5%トルエン溶液粘度 (T_{cp}) と100℃におけるムーニー粘度 (ML_{1+4}) との比 (T_{cp}/ML_{1+4}) が2.0以上であるポリブタジエンの重合過程において、重合停止剤をポリブタジエン溶液中に添加し、この重合停止剤の径が135nm以下の粒子状で分散されるような攪拌状態で重合停止させることを特徴とするポリブタジエンの製造方法。
- [請求項6] (1) ポリブタジエンの1, 2-構造含有率が4~30%であり、

(2) ポリブタジエンのシスー1, 4-構造含有率が65~95%であり、(3) ポリブタジエンのトランスー1, 4-構造含有率が5%以下であるポリブタジエンの重合過程において、重合停止剤をポリブタジエン溶液中に添加し、この重合停止剤の径が135nm以下の粒子状で分散されるような攪拌状態で重合停止させることを特徴とするポリブタジエンの製造方法。

[請求項7] (A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルモキサンからなる触媒を用いて製造することを特徴とする請求項5又は6記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項8] (A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 周期律表第1~3族元素の有機金属化合物、及び(D) 水からなる触媒を用いて製造することを特徴とする請求項5又は6記載のポリブタジエンの製造方法。

[請求項9] スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、

当該ゴム状重合体が、請求項1乃至4いずれか記載のポリブタジエンであることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項10] スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、

当該ゴム状重合体が、請求項1乃至4いずれか記載のポリブタジエン(イ) および(イ) 以外のジエン系ゴム(ロ) を用いることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項11] 前記ポリブタジエンのムーニー粘度(ML_{1+4})が20~60であることを特徴とする請求項9又は10記載のゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項12] スチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、

当該ゴム状重合体が、請求項 1 乃至 4 いずれか記載のポリブタジエンであることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項13] スチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、

当該ゴム状重合体が、請求項 1 乃至 4 いずれか記載のポリブタジエン（イ）および（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）を用いることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項14] 前記ポリブタジエンのムーニー粘度（ ML_{1+4} ）が 20～70 であることを特徴とする請求項 12 又は 13 記載のゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項15] 25℃で測定した5%トルエン溶液粘度（ Tcp ）と100℃におけるムーニー粘度（ ML_{1+4} ）との比（ Tcp/ML_{1+4} ）が2.0以上である原料ポリブタジエンを変性用遷移金属触媒の存在下で変性させて得られる変性ポリブタジエンであって、

分子量分布（ Mw/Mn ）が2.80以下、ゲル含量が0.06重量%以下、APHAカラーが20以下であることを特徴とする変性ポリブタジエン。

[請求項16] （1）ポリブタジエンの1, 2-構造含有率が4～30%であり、
（2）ポリブタジエンのシス-1, 4-構造含有率が65～95%であり、
（3）ポリブタジエンのトランス-1, 4-構造含有率が5%以下である原料ポリブタジエンを変性用遷移金属触媒の存在下で変性させて得られる変性ポリブタジエンであって、

分子量分布（ Mw/Mn ）が2.80以下、ゲル含量が0.06重量%以下、APHAカラーが20以下であることを特徴とする変性ポリブタジエン。

[請求項17] 原料ポリブタジエンが、（A）遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び（B）非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルモキサンからなる触媒を用いて製造されたものであることを

特徴とする請求項 15 又は 16 記載の変性ポリブタジエン。

[請求項18] 原料ポリブタジエンが、(A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 周期律表第 1 ～ 3 族元素の有機金属化合物、及び (D) 水からなる触媒を用いて製造されたものであることを特徴とする請求項 15 又は 16 記載の変性ポリブタジエン。

[請求項19] 変性用遷移金属触媒が、(1) コバルト化合物、(2) 有機アルミニウム、及び (3) 水からなるものであることを特徴とする請求項 15 乃至 18 いずれか記載の変性ポリブタジエン。

[請求項20] 25℃で測定した5%トルエン溶液粘度(Tcp)と100℃におけるムーニー粘度(ML₁₊₄)との比(Tcp/ML₁₊₄)が2.0以上である原料ポリブタジエンに変性用遷移金属触媒を添加して変性した後、重合停止剤をポリブタジエン溶液中に添加し、この重合停止剤の径が130mm以下の粒子状で分散されるような攪拌状態で重合停止させることを特徴とする変性ポリブタジエンの製造方法。

[請求項21] (1) ポリブタジエンの1, 2-構造含有率が4～30%であり、(2) ポリブタジエンのシス-1, 4-構造含有率が65～95%であり、(3) ポリブタジエンのトランス-1, 4-構造含有率が5%以下である原料ポリブタジエンに変性用遷移金属触媒を添加して変性した後、重合停止剤をポリブタジエン溶液中に添加し、この重合停止剤の径が130mm以下の粒子状で分散されるような攪拌状態で重合停止させることを特徴とする変性ポリブタジエンの製造方法。

[請求項22] (A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、及び (B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び／又はアルモキサンからなる触媒を用いて、原料ポリブタジエンを製造することを特徴とする請求項 20 又は 21 記載の変性ポリブタジエンの製造方法。

[請求項23] (A) 遷移金属化合物のメタロセン型錯体、(B) 非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物、(C) 周期律表第 1 ～ 3 族元素の

有機金属化合物、及び（D）水からなる触媒を用いて、原料ポリブタジエンを製造することを特徴とする請求項20又は21記載の変性ポリブタジエンの製造方法。

[請求項24] 変性用遷移金属触媒が、（1）コバルト化合物、（2）有機アルミニウム、及び（3）水からなるものであることを特徴とする請求項20乃至23いずれか記載の変性ポリブタジエンの製造方法。

[請求項25] スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、

当該ゴム状重合体が、請求項15乃至19いずれか記載の変性ポリブタジエンであることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項26] スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、

当該ゴム状重合体が、請求項15乃至19いずれか記載の変性ポリブタジエン（イ）および（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）を用いることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項27] 前記変性ポリブタジエンの原料ポリブタジエンのムーニー粘度（ $M L_{1+4}$ ）が10～60であることを特徴とする請求項25又は26記載のゴム強化スチレン系樹脂組成物。

[請求項28] スチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、

当該ゴム状重合体が、請求項15乃至19いずれか記載の変性ポリブタジエンであることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物。

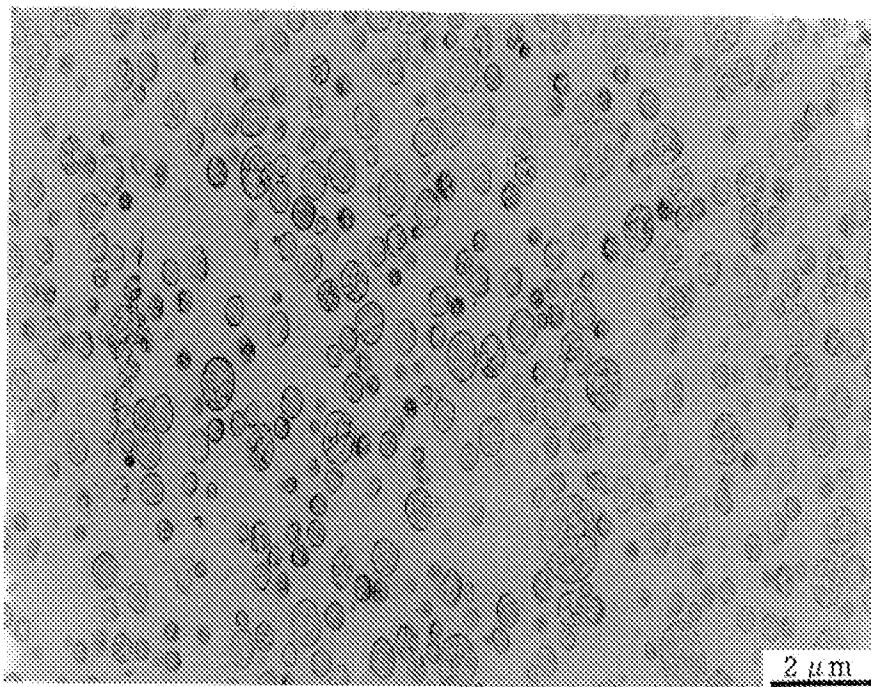
[請求項29] スチレン系単量体及びゴム状重合体からなるゴム強化スチレン系樹脂組成物において、

当該ゴム状重合体が、請求項15乃至19いずれか記載の変性ポリブタジエン（イ）および（イ）以外のジエン系ゴム（ロ）を用いることを特徴とするゴム強化スチレン系樹脂組成物。

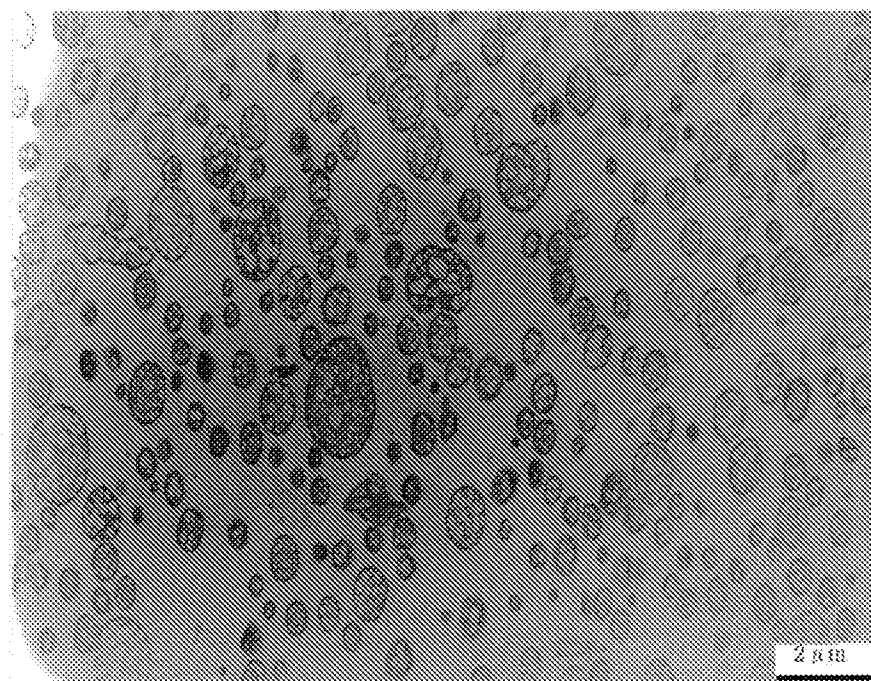
[請求項30] 前記変性ポリブタジエンの原料ポリブタジエンのムーニー粘度（ M

L_{1+4}) が 20 ~ 70であることを特徴とする請求項 28 又は 29 記載のゴム強化スチレン系樹脂組成物。

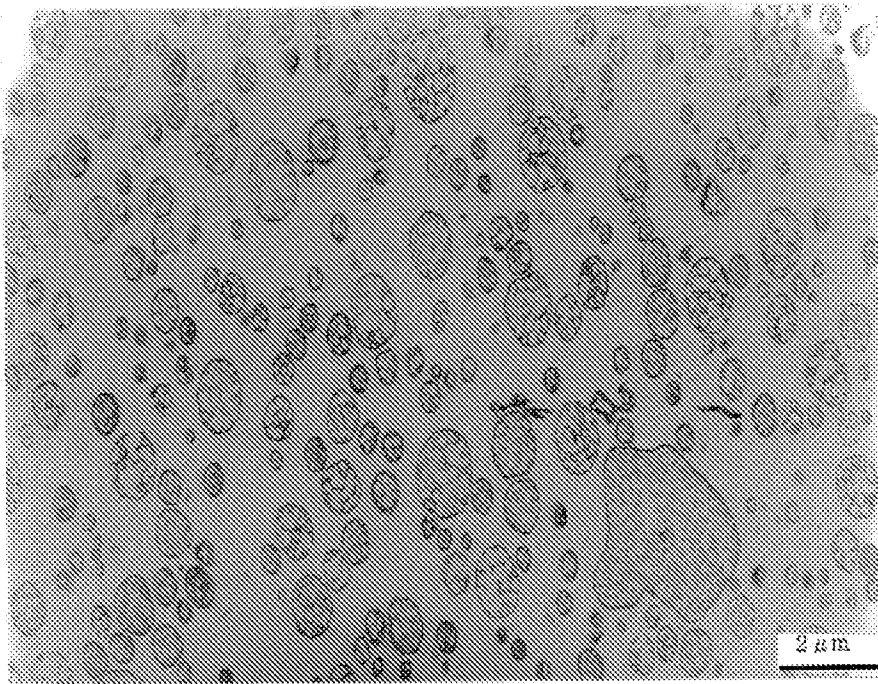
[図1]



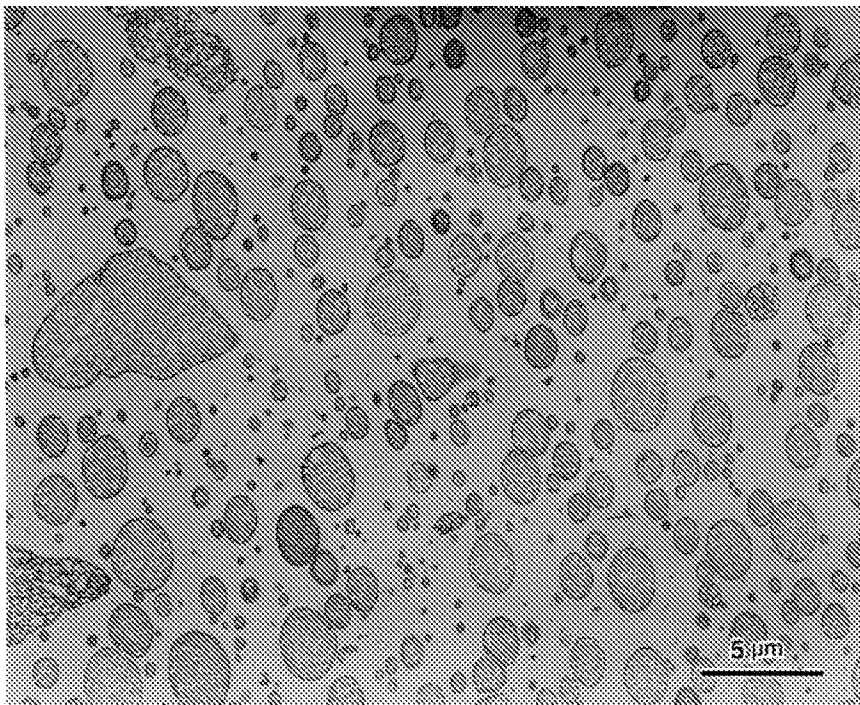
[図2]



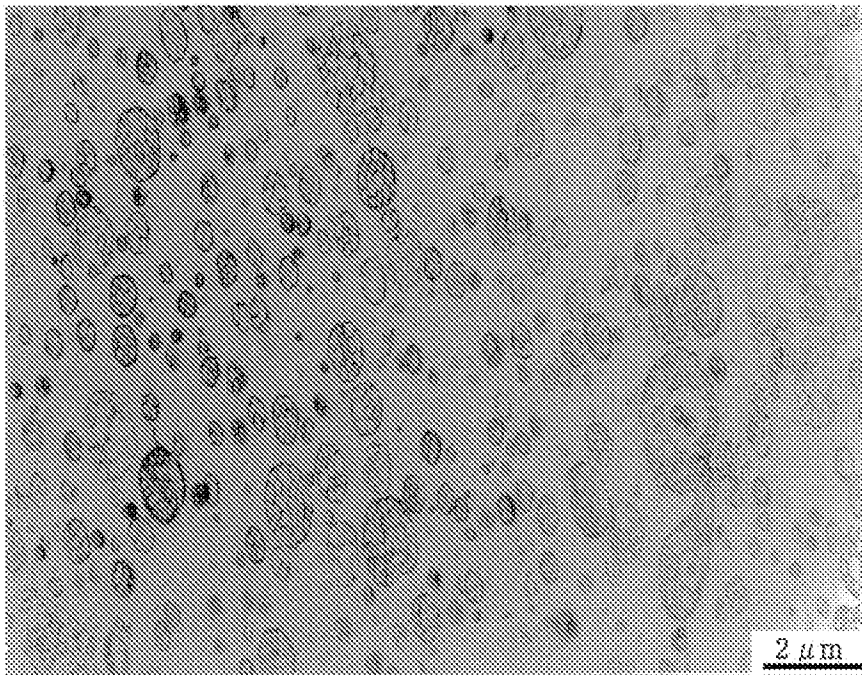
[図3]



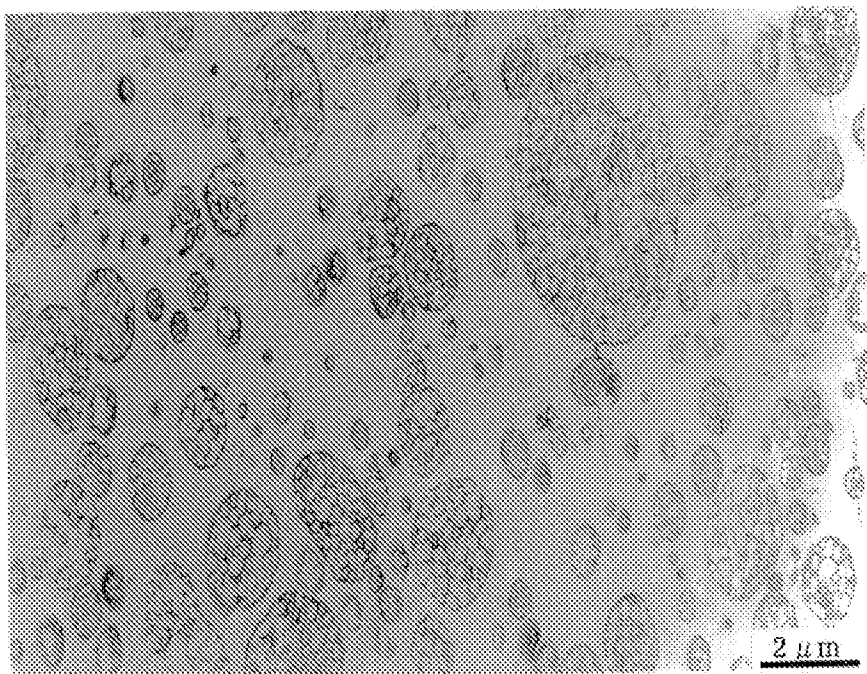
[図4]



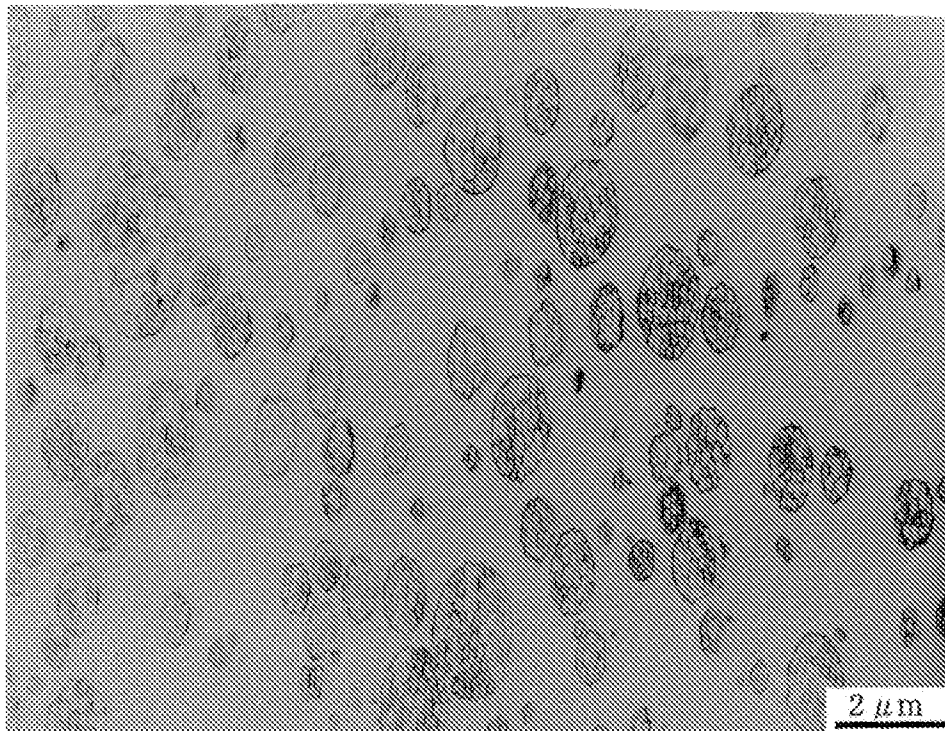
[図5]



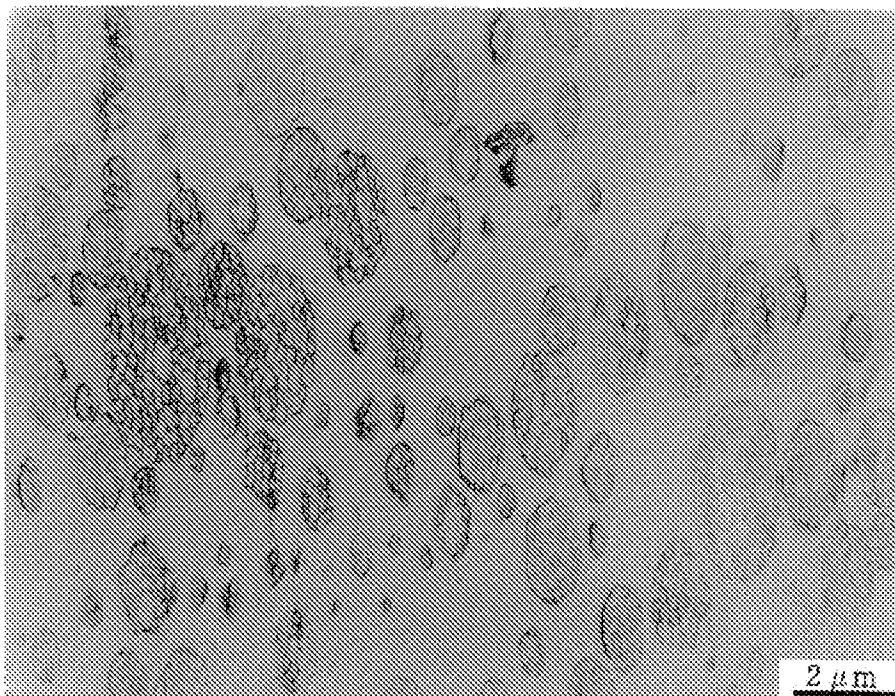
[図6]



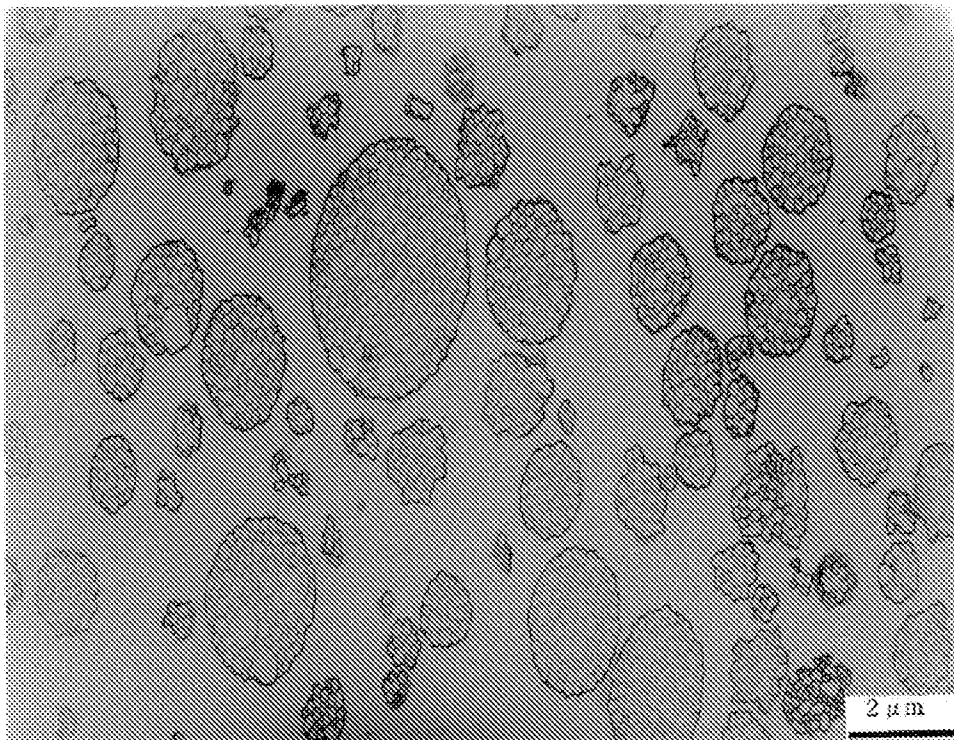
[図7]



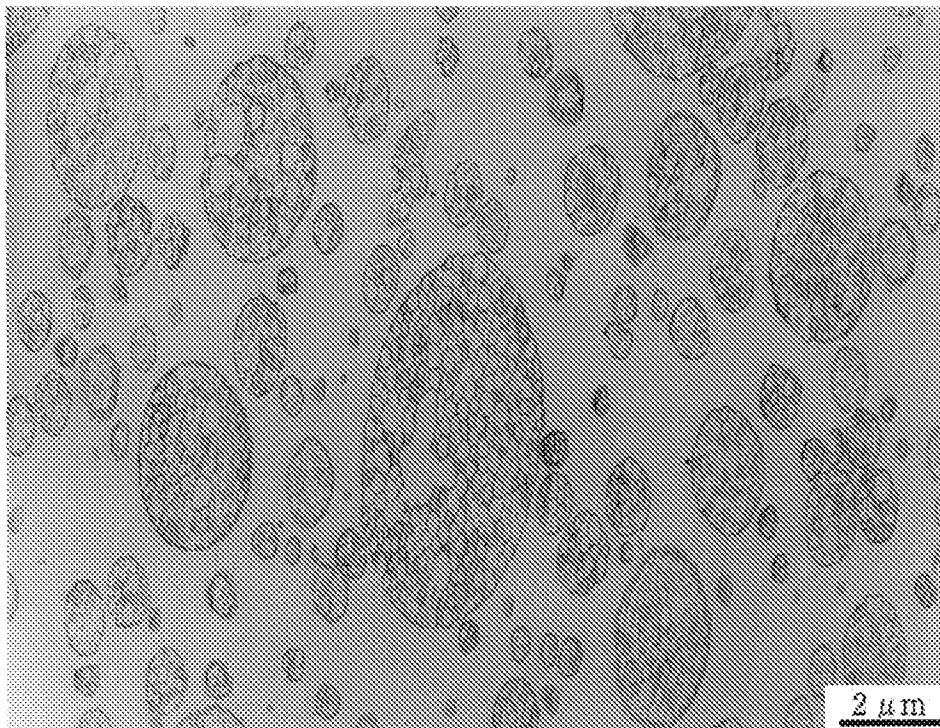
[図8]



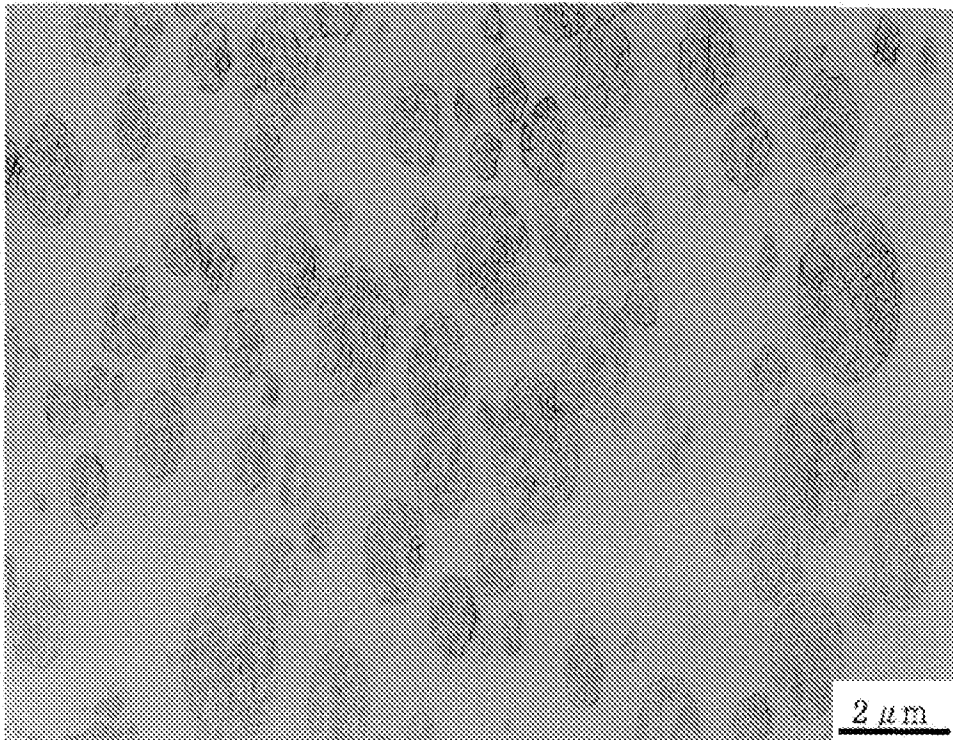
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F36/00(2006.01)i, C08C19/00(2006.01)i, C08F4/68(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)

C08F36/00, C08C19/00, C08F4/68

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2003-277569 A (Toyo Styrene Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), paragraph [0025] (Family: none)	1
Y	JP 2007-23232 A (Ube Industries, Ltd.), 01 February 2007 (01.02.2007), entire text (Family: none)	1, 3, 4, 9-14
Y	JP 10-273509 A (Ube Industries, Ltd.), 13 October 1998 (13.10.1998), claims; examples (Family: none)	1, 3, 4, 9-11

☒ 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 May, 2011 (09.05.11)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2011 (17.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053753

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-250669 A (Ube Industries, Ltd.), 09 September 2004 (09.09.2004), claims; paragraph [0051]; examples (Family: none)	1, 3, 4, 12-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053753

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 3, 4 and 9-14

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053753

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1 (JP 2003-277569 A (Toyo Styrene Co., Ltd.), 2 October 2003 (02.10.2003)) discloses a use of diene 55 AE (trade name) manufactured by Asahi Kasei Corporation as a butadiene rubber polymer. In this connection, since the diene 55 AE (trade name) manufactured by Asahi Kasei Corporation is used as a low-cis polybutadiene in table 1 in the description of the present application, all of the T_{cp}/M_{1+4} , the molecular weight distribution, the gel content and the APHA color of diene 55 AE satisfy the invention characterizing features defined in claim 1. Consequently, the invention of claim 1 cannot be considered novel over the invention disclosed by document 1, and thus does not have a special technical feature. The invention of claim 1, the invention of claim 2 that is an independent claim, the invention of claim 5, the invention of claim 6, the invention of claim 15, the invention of claim 16, the invention of claim 20 and the invention of claim 21 therefore cannot have a special technical feature. Consequently, the claims of this application contain eight (groups of) inventions, and the special technical features of the (groups of) inventions are as follows.

(Invention group 1) The invention of claim 1 and parts of the inventions of claims 3, 4 and 9-14 that have a technical feature defined in claim 1

(Invention group 2) The invention of claim 2 and parts of the inventions of claims 3, 4 and 9-14 that have a technical feature defined in claim 2

(Invention group 3) The invention of claim 5 and parts of the inventions of claims 7 and 8 that have a technical feature defined in claim 5

(Invention group 4) The invention of claim 6 and parts of the inventions of claims 7 and 8 that have a technical feature defined in claim 6

(Invention group 5) The invention of claim 15 and parts of the inventions of claims 17-19 and 25-30 that have a technical feature defined in claim 15

(Invention group 6) The invention of claim 16 and parts of the inventions of claims 17-19 and 25-30 that have a technical feature defined in claim 16

(Invention group 7) The invention of claim 20 and parts of the inventions of claims 22-24 that have a technical feature defined in claim 20

(Invention group 8) The invention of claim 21 and parts of the inventions of claims 22-24 that have a technical feature defined in claim 21

In this connection, the inventions which may fall under two or more of the above-specified invention groups are considered to belong to the first invention group among them.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F36/00(2006.01)i, C08C19/00(2006.01)i, C08F4/68(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. C08F36/00, C08C19/00, C08F4/68

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	JP 2003-277569 A（東洋スチレン株式会社）2003. 10. 02, 【0 0 2 5】（ファミリーなし）	1
Y	JP 2007-23232 A（宇部興産株式会社）2007. 02. 01, 全文（ファミリーなし）	1, 3, 4, 9-14
Y	JP 10-273509 A（宇部興産株式会社）1998. 10. 13, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1, 3, 4, 9-11

☒ 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 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

藤井 勲

4 J

9 1 2 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y	JP 2004-250669 A (宇部興産株式会社) 2004.09.09, 特許請求の範囲, 【0051】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 12-14

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照のこと。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1, 3, 4, 9-14

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1 (JP 2003-277569 A (東洋スチレン株式会社) 2003.10.02) には、ブタジエン系ゴム状重合体として旭化成社製ジエン 5 5 A E (商品名) を用いることが記載されている。ここで、上記旭化成社製ジエン 5 5 A E (商品名) は、本願明細書の表 1 のローシスとして用いられているものであるところ、 $T_c p / M_{1+4}$ 、分子量分布、ゲル含量、A P H A カラーのすべてが、請求項 1 に係る発明特定事項を満たすものである。してみると、請求項 1 に係る発明は、文献 1 に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。よって、請求項 1 に係る発明と、独立請求項である請求項 2 に係る発明、請求項 5 に係る発明、請求項 6 に係る発明、請求項 1 5 に係る発明、請求項 1 6 に係る発明、請求項 2 0 に係る発明、請求項 2 1 に係る発明とは、特別な技術的特徴を有しえないものである。したがって、請求の範囲には 8 つの発明 (群) が含まれ、これらの各発明 (群) の特別な技術的特徴は以下のとおりである。

(発明 1) 請求項 1 に係る発明、及び請求項 3, 4, 9 - 1 4 に係る発明のうち、請求項 1 に係る技術的特徴を有する発明

(発明 2) 請求項 2 に係る発明、及び請求項 3, 4, 9 - 1 4 に係る発明のうち、請求項 2 に係る技術的特徴を有する発明

(発明 3) 請求項 5 に係る発明、及び請求項 7 及び請求項 8 に係る発明のうち、請求項 5 に係る特別な技術的特徴を有する発明

(発明 4) 請求項 6 に係る発明、及び請求項 7 及び請求項 8 に係る発明のうち、請求項 6 に係る特別な技術的特徴を有する発明

(発明 5) 請求項 1 5 に係る発明、及び請求項 1 7 - 1 9, 2 5 - 3 0 に係る発明のうち、請求項 1 5 に係る特別な技術的特徴を有する発明

(発明 6) 請求項 1 6 に係る発明、及び請求項 1 7 - 1 9, 2 5 - 3 0 に係る発明のうち、請求項 1 6 に係る特別な技術的特徴を有する発明

(発明 7) 請求項 2 0 に係る発明、及び請求項 2 2 - 2 4 に係る発明のうち、請求項 2 0 に係る特別な技術的特徴を有する発明

(発明 8) 請求項 2 1 に係る発明、及び請求項 2 2 - 2 4 に係る発明のうち、請求項 2 1 に係る特別な技術的特徴を有する発明

但し、上記発明区分の複数に区分される発明は、その内の最初の区分に属するものとする。