

(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
2017 年 6 月 29 日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110771 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/54 (2006.01) *C08F 297/04* (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087874
- (22) 国際出願日: 2016 年 12 月 20 日(20.12.2016)
- (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 2015-249557 2015 年 12 月 22 日(22.12.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番
地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 井上 沙織(INOUE, Saori); 〒1008115 東京
都千代田区大手町 1 丁目 1 番 3 号 株式会社ク
ラレ内 Tokyo (JP). 荒谷 一弘(ARATANI, Ichi-
hiro); 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地
株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

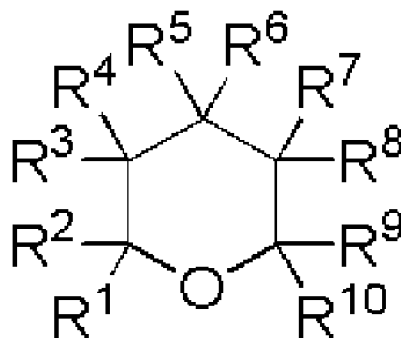
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CONJUGATED DIENE-BASED ANIONIC POLYMER

(54) 発明の名称: 共役ジエン系アニオン重合体の製造方法



(1)

(57) Abstract: A method for producing a polymer including a step for polymerizing a conjugated diene compound by anionic poly-
merization in the presence of a polar compound, wherein the method for producing a polymer is characterized in that the polar com-
pound is a compound represented by general formula (1). (In the formula, $R^1 - R^{10}$ each independently represent a hydrogen atom or
C1-2 alkyl group. However, $R^1 - R^{10}$ are not all simultaneously hydrogen atoms.)

(57) 要約: 極性化合物の存在下、アニオン重合により共役ジエン化合物を重合する工程を含む重合体の製造
方法であって、前記極性化合物が下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする重合体の製
造方法。(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 2 のアルキル基を表す。ただ
し、 $R^1 \sim R^{10}$ の全てが同時に水素原子となることはない。)

WO 2017/110771 A1

明 細 書

発明の名称： 共役ジエン系アニオン重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、極性化合物の存在下、アニオン重合により共役ジエン化合物を重合する工程を含む重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 共役ジエン化合物に由来する構造単位を含む重合体（共役ジエン系重合体）は、ビニル化度（共役ジエン化合物に由来する全構造単位中における 1，2－結合単位および 3，4－結合単位の含有割合）によってガラス転移温度等の性質が変化する。ビニル化度の高い共役ジエン系重合体は室温付近における制振性能に優れるため、制振材等の用途で有用である。

共役ジエン化合物に由来する構造単位のマイクロ構造（シーストランス比率やビニル化度）を調整するため、重合反応を極性化合物の存在下に行うことが知られている。

例えば有機活性金属化合物を開始剤とし、炭化水素溶媒中、特定の極性化合物の存在下に共役ジエンのアニオン重合を行うことでビニル化度の高い共役ジエン系重合体を得られることが知られている（特許文献 1～3、非特許文献 1 参照）。

従来、当該極性化合物としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等の直鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1，4－ジオキサン等の環状エーテル；ジフェニルエーテル、アニソール等の芳香族エーテル；トリエチルアミン、N，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン（TME DA）、N－メチルモルホリン等の第三級アミン等が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開 2001－240636 号公報

特許文献2：特開平2－300218号公報

特許文献3：特開平7－324107号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Journal of Applied Polymer Science, 1999年, 3巻, p.1533-1547

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1, 2においては、極性化合物として、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類やTMEDA等のアミン類を用いることが開示されている。

しかしながら、極性化合物として例えばテトラヒドロフランを用いた場合、テトラヒドロフランが一部の開始剤や成長ポリマー鎖の末端アニオンと反応し、これらのアニオンが失活し、結果として低分子量体不純物の生成量が増加してしまうという問題を生ずる。

また、テトラヒドロフラン等は水に任意に溶解するため、後処理工程における水洗に用いた水とともに環境中に放出され、環境負荷となる問題がある。

一方、TMEDA等のアミン類を用いた場合、少量の添加で効果を発揮するという利点があるものの、溶媒除去後の重合体中にアミン類が微量ではあるが残存し臭気が問題となる。

[0006] 特許文献3には、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエン化合物のブロック共重合において、アニオン系開始剤効率を改良する極性化合物として2, 5-置換テトラヒドロフラン類を用いることが提案されており、例えば、スチレン／ブタジエンのブロック共重合において、2, 5-ジメチルテトラヒドロフランを用いることが記載されている。

しかしながら、2, 5-ジメチルテトラヒドロフランは、重合において一般的に溶媒として用いられるシクロヘキサンと沸点が近く（2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン：約90℃、シクロヘキサン：81℃）、溶媒からの

回収分離が容易でない。

[0007] すなわち本発明の課題は、低分子量体不純物の生成が抑制され、かつ後処理工程において極性化合物を容易に回収可能な共役ジエン系重合体の製造方法を提供することにある。

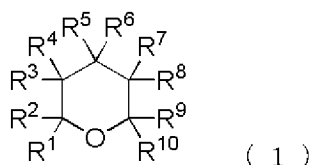
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、アニオン重合により共役ジエン化合物を重合する工程を含む重合体の製造方法において、極性化合物として特定の置換基を有するテトラヒドロピランを存在させることにより、低分子量体不純物の生成が抑制され、かつ後処理工程において極性化合物の回収が容易になることを見出した。

[0009] 本発明は、下記〔１〕～〔６〕に関する。

〔１〕 極性化合物の存在下、アニオン重合により共役ジエン化合物を重合する工程を含む重合体の製造方法であって、前記極性化合物が下記一般式（１）で表される化合物（以下、極性化合物（１）と称する）であることを特徴とする重合体の製造方法。

[0010] [化１]



[0011] （式中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数１～２のアルキル基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の全てが同時に水素原子となることはない。）

〔２〕 前記極性化合物が４－メチルテトラヒドロピランである、〔１〕の製造方法。

〔３〕 前記重合体が共役ジエン化合物の単独重合体、または共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含む共重合体である、〔１〕または〔２〕の製造方法。

〔４〕前記重合体が共役ジエン化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロックおよび芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロックを含むブロック共重合体である、〔１〕から〔３〕のいずれかの製造方法。

〔５〕前記共役ジエン化合物がブタジエンおよび／またはイソプレンである、〔１〕から〔４〕のいずれかの製造方法。

〔６〕前記芳香族ビニル化合物がスチレンである、〔３〕または〔４〕に記載の製造方法。

発明の効果

〔００１２〕 本発明の製造方法により、共役ジエン系重合体の製造において低分子量体不純物の生成が抑制され、また後処理工程において極性化合物を容易に回収可能となる。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は極性化合物の存在下、アニオン重合により共役ジエン化合物を重合する工程を含む重合体の製造方法であって、前記極性化合物が極性化合物（１）であることを特徴とする。

〔００１４〕 本発明の製造方法により得られる重合体は、共役ジエン化合物の単独重合体でもよく、共役ジエン化合物に由来する構造単位を含む共重合体でもよい。後者の場合、共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含む共重合体であってもよく、共役ジエン化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロックおよび芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロックを含むブロック共重合体であってもよい。

〔００１５〕 目的の重合体が共役ジエン化合物の単独重合体である場合、極性化合物（１）の存在下、好ましくは炭化水素溶媒中、有機アルキル金属化合物等を開始剤として共役ジエン化合物を重合させることにより得られる。

また、目的の重合体が共役ジエン化合物に由来する構造単位を含む共重合

体である場合、極性化合物（１）の存在下、好ましくは炭化水素溶媒中、有機アルキル金属化合物等を開始剤として、共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物等の他の単量体を重合させることにより得られる。この際、共役ジエン化合物および他の単量体を同時に重合させることでランダム重合体を得られ、共役ジエン化合物および他の単量体を順次重合させることでブロック共重合体を得られる。

[0016] （共役ジエン化合物）

上記共役ジエン化合物としては一对の共役二重結合を有するジオレフィンであれば特に制限はなく、例えばブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチルー１，３－ブタジエン、２－フェニルー１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン、２－メチルー１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン、４，５－ジエチルー１，３－オクタジエン、３－ブチルー１，３－オクタジエン、クロロプレン等が挙げられる。中でも本発明の方法は、工業的に広く利用されているブタジエンおよび／またはイソプレンを重合させる方法として好適である。

上記共役ジエン化合物は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0017] （芳香族ビニル化合物）

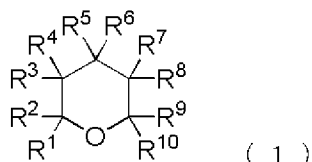
上記芳香族ビニル化合物としては特に制限はなく、例えばスチレン、 α －メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、４－プロピルスチレン、４－*tert*－ブチルスチレン、４－シクロヘキシルスチレン、４－ドデシルスチレン、２－エチルー４－ベンジルスチレン、４－（フェニルブチル）スチレン、１－ビニルナフタレン、２－ビニルナフタレン、等が挙げられる。中でも本発明の方法は、工業的に広く利用されているスチレンとの共重合体の製造方法として好適である。

上記芳香族ビニル化合物は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0018] （極性化合物）

本発明の製造方法において用いる極性化合物（１）は以下の一般式（１）で表される。

[0019] [化2]



[0020] （式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は前記定義の通りである。）

[0021] 極性化合物として炭素数１～２のアルキル基を有する水溶性の低いテトラヒドロピラン誘導体を用いることにより、後処理工程において極性化合物が水と共に環境中に放出されることを抑制することができる。

またテトラヒドロピラン骨格を有する極性化合物（１）を用いることにより、テトラヒドロフラン等を用いた場合と比べ、開始剤や成長ポリマー鎖のアニオンが極性化合物のプロトンを引き抜いて生じる開環・分解が起きにくく、ひいてはこれらのアニオンの失活を抑制することができる。

極性化合物（１）としては、一般式（１）で表される化合物のうち、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち１～２個が炭素数１～２のアルキル基であり、残りが全て水素原子であるものが好ましく、２－メチルテトラヒドロピラン、３－メチルテトラヒドロピラン、４－メチルテトラヒドロピラン、２－エチルテトラヒドロピラン、３－エチルテトラヒドロピランまたは４－エチルテトラヒドロピランがより好ましく、２－メチルテトラヒドロピラン、３－メチルテトラヒドロピランまたは４－メチルテトラヒドロピランがさらに好ましい。中でもアニオンへの構造的な配位のしやすさの観点から、４－メチルテトラヒドロピランであることが最も好ましい。

[0022] 本発明の製造方法においては、発明の趣旨を損なわないかぎり、重合体のビニル化度を調整するため、極性化合物（１）以外の他の極性化合物を併用してもよい。

上記他の極性化合物は、有機アルカリ金属化合物を用いた通常のアニオン

重合で使用されるものであれば特に限定されない。例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等の直鎖状エーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、2-エチルテトラヒドロフラン、3-エチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、2, 2, 5, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン等の環状エーテル；ジフェニルエーテル、アニソール等の芳香族エーテル；トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、TMEDA、N-メチルモルホリン、ピリジン、キヌクリジン等の第三級アミン等が挙げられる。

[0023] 極性化合物の使用量は、後述の開始剤1モルに対して、好ましくは0.1～1000モルの範囲である。

[0024] (開始剤)

本発明の製造方法においては、アルキル基の炭素原子数が1～10の有機活性金属化合物を開始剤として用いるのが好ましい。前記有機活性金属化合物としては、例えば有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ金属土類化合物などが挙げられる。中でも有機アルカリ金属化合物が好ましい。

[0025] 有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、ペンチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム等の有機モノリチウム；ジリチオメタン、1, 4-ジリチオメタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリリチオベンゼン等の有機多価リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。中でも有機モノリチウムが好ましく、s-ブチルリチウムがより好ましい。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] 開始剤の使用量は、求められる分子量により決定される。通常、重合に用いられる全モノマー 100 g に対し、0.1～100 ミリモルの範囲で用いられる。

[0027] (溶媒)

本発明の製造方法は、重合の制御を容易にするため、通常、溶媒中で行われる。

上記溶媒としては重合を阻害しないものであれば特に限定されない。中でも、重合触媒に対し不活性かつ炭素数が 6～12 である脂肪族飽和炭化水素、脂環式飽和炭化水素または芳香族炭化水素が好ましい。

例えば、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族飽和炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式飽和炭化水素；ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が好ましく、中でも低毒性で、連鎖移動反応が起こりにくいという観点から、シクロヘキサンが好ましい。これらは 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0028] 上記溶媒の使用量は特に限定されないが、重合に使用する単量体の濃度が 1～50 質量%となる量が好ましく、10～40 質量%となる量がより好ましい。

[0029] (その他の条件)

本発明の製造方法において、重合体を製造する際の重合温度は、通常、-80～150℃の範囲であり、中でも 0～100℃が好ましく、反応を円滑に進行させる観点からは 30～90℃がより好ましい。

重合反応時間は、反応の実施の形態や進行の程度によっても異なりうるが、通常、0.5～50 時間である。

重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマーおよび溶媒を液相に維持するのに十分な範囲であれば特に制限されない。また、重合は窒素などの不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。

さらに、重合系内には水、酸素、炭酸ガス等の、触媒および成長ポリマー鎖を不活性化させるような不純物が混入しないよう留意する必要がある。

重合プロセスはバッチ式および連続式のいずれも採用可能であるが、連続式が好ましい。

[0030] (後処理)

重合反応は、必要により開始剤に対して当モル以上の水またはメタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加して停止できる。

得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで共重合体を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより共重合体を単離できる。

[0031] 本発明の製造方法により製造される重合体は、官能基が導入された変性共重合体であってもよい。前記官能基としては特に限定されず、例えばアミノ基、アルコキシ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、メルカプト基、イソシアネート基および酸無水物基等が挙げられる。前記官能基は一種のみ導入されていてもよく、複数種が導入されていてもよい。

前記変性共重合体は、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る変性剤を添加する方法により製造できる。

前記変性剤としては、例えば四塩化スズ、テトラクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン、アルキレンオキシド、その他特開2011-132298号公報に記載の変性剤等が挙げられる。

また前記変性共重合体は、単離後の重合体に無水マレイン酸等をグラフト化して得ることもできる。

前記変性共重合体において、官能基が導入される位置について特に制限は

ない。

上記変性剤は、開始剤 1 モルに対して 0.01～100 モル、好ましくは 0.01～10 モルの範囲で使用する事が好ましい。

[0032] 本発明の製造方法により任意の重量平均分子量の共役ジエン化合物の単体重合体を製造することができる。中でも本発明の製造方法は重合平均分子量 2,000～80,000 の重合体の製造に好適に用いることができる。

[0033] 本発明の製造方法により得られる共役ジエン化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロックを含むブロック共重合体としては、例えば、ブタジエン／イソプレン共重合体、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／イソプレン共重合体、 α -メチルスチレン／ブタジエン共重合体、 α -メチルスチレン／イソプレン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／イソプレン共重合体、ブタジエン／メタクリル酸メチル共重合体、イソプレン／メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。

中でも、本発明の製造方法はスチレン／ブタジエン共重合体またはスチレン／イソプレン共重合体の製造に好適に用いることができる。

[0034] 本発明の製造方法により任意の重量平均分子量のブロック共重合体を製造することができる。中でも本発明の製造方法は重合平均分子量 2,000～1,000,000 のブロック共重合体の製造に好適に用いることができ、重合平均分子量 50,000～500,000 のブロック共重合体の製造により好適に用いることができる。

[0035] 本発明の製造方法は、ビニル化度の高い重合体の製造に好適に用いられる。特に、重合体中の共役ジエン化合物に由来する全構造単位のうち、1,2-結合単位および 3,4-結合単位がモノマー換算で 40 モル%以上含まれる（ビニル化度が 40 モル%以上である）重合体の製造に特に好適に用いられる。

ビニル化度が 40 モル%より高い重合体は、室温付近で十分な制振性能を得られる点で有用である。

実施例

[0036] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されない。

[0037] (重合体の分子量の測定方法)

重合体の分子量は、高速GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により標準ポリスチレン換算分子量で求めた。測定装置及び条件は以下の通りである。

- ・分離カラム : 東ソー株式会社製「HLC-8320GPC」
- ・検出器 : 東ソー株式会社製「UV-8320」
- ・溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量 : 0.35 mL/分
- ・サンプル濃度 : 5 mg/10 mL
- ・カラム温度 : 40℃

なお、高速GPCにおいて目的の重合体由来のピークよりも低分子量側の領域に1つ以上のピークが検出された場合、それらのピークをアニオンの失活による低分子量体由来のものとして扱った。

[0038] (ビニル化度の測定方法)

1 mLのCDCl₃に重合体50 mgを溶解させ、400 MHzの¹H-NMRを用いて積算回数1024回で測定して得られたチャートにおいて、A={5.67～6.00 ppmの範囲にある1, 2-結合由来のスペクトルの積分値}、B={4.96～5.20 ppmの範囲にある1, 4-結合由来のスペクトルの積分値}、C={4.40～4.80 ppmの範囲にある3, 4-結合由来のスペクトルの積分値}とし、以下の式に基づきビニル化度を算出した。

$$\text{ビニル化度} = \{ (A + C / 2) / (A + B + C / 2) \} \quad (\text{モル}\%)$$

[0039] [実施例1]

乾燥し、窒素で置換された反応器に、溶媒としてシクロヘキサン2, 560 g、重合開始剤として10.5質量%のs-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液5.1 g（s-ブチルリチウム0.53 g）を加えた後に40℃に

昇温した。その後、イソプレンを101.1 g、4-メチルテトラヒドロピランを19.5 g添加し、120分間攪拌した。続いてさらにイソプレンを151.7 g添加し、120分間攪拌した。

得られた重合体の重量平均分子量は56,900であり、分子量28,000以下の低分子量体が1.28%（面積百分率法による。以下同じ）生成していた。なお、ビニル化度は42.6モル%であった。

続いて、50℃に昇温し、スチレンを387.2 g添加して30分間攪拌した後、メタノール0.5 mLと溶媒としてシクロヘキサン5 mLを加えて重合を停止した。

得られた重合体の重量平均分子量は127,700であり、分子量64,000以下の低分子量体が2.34%生成していた。

[0040] [比較例1]

乾燥し、窒素で置換された反応器に、溶媒としてシクロヘキサン2,560 g、重合開始剤として10.5質量%のs-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液5.1 g（s-ブチルリチウム0.54 g）を加えた後に40℃に昇温した。その後、イソプレンを101.1 g、テトラヒドロフランを14.06 g添加し、120分間攪拌した。続いてさらにイソプレンを151.7 g添加し、120分間攪拌した。

得られた重合体の重量平均分子量は53,300であり、分子量25,000以下の低分子量体が2.15%生成していた。なお、ビニル化度は52.3モル%であった。

続いて、50℃に昇温し、スチレンを387.2 g添加して30分間攪拌した後、メタノール0.5 mLと溶媒としてシクロヘキサン5 mLを加えて重合を停止した。

得られた重合体の重量平均分子量は126,000であり、分子量55,000以下の低分子量体が3.83%生成していた。

[0041] 極性化合物として4-メチルテトラヒドロピランを用いた実施例1では、極性化合物としてテトラヒドロフランを用いた比較例1と比較して、イソプ

レンの単独重合体、イソプレンスチレンブロック重合体のいずれの重合においても低分子量体の生成が抑制された。このことから、極性化合物（１）はテトラヒドロフランと比較して末端アニオンの失活を引き起こし難い極性化合物であることがわかる。

なお、４－メチルテトラヒドロピランは沸点が１０５℃であり、溶媒のシクロヘキサンから蒸留分離により容易に回収可能である。

さらに、４－メチルテトラヒドロピランの水に対する溶解度は１．５質量％であるため、水に任意に溶解するテトラヒドロフランと比較して後処理工程の水洗に用いる水への溶解が少なく、環境負荷を低減することができる。

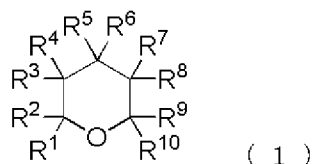
産業上の利用可能性

[0042] 本発明の製造方法は、これを採用することにより共役ジエン系重合体の製造において低分子量体不純物の生成が抑制され、また後処理工程において極性化合物を容易に回収可能となる点で有用である。

請求の範囲

〔請求項1〕 極性化合物の存在下、アニオン重合により共役ジエン化合物を重合する工程を含む重合体の製造方法であって、
前記極性化合物が下記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする重合体の製造方法。

〔化1〕



（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～2のアルキル基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^{10}$ の全てが同時に水素原子となることはない。）

〔請求項2〕 前記極性化合物が4-メチルテトラヒドロピランである、請求項1に記載の製造方法。

〔請求項3〕 前記重合体が共役ジエン化合物の単独重合体、または共役ジエン化合物に由来する構造単位と芳香族ビニル化合物に由来する構造単位とを含む共重合体である、請求項1または2に記載の製造方法。

〔請求項4〕 前記重合体が共役ジエン化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロックおよび芳香族ビニル化合物に由来する構造単位からなる重合体ブロックを含むブロック共重合体である、請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。

〔請求項5〕 前記共役ジエン化合物がブタジエンおよび／またはイソプレンである、請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

〔請求項6〕 前記芳香族ビニル化合物がスチレンである、請求項3または4に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/54(2006.01)i, C08F36/04(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4/44-4/56, C08F36/04-36/08, C08F136/04-136/08, C08F236/04-236/10, C08F297/04

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-235751 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; paragraphs [0004] to [0006], [0016], [0017]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 10-218908 A (Enichem S.p.A.), 18 August 1998 (18.08.1998), claims; paragraphs [0001] to [0012]; examples & US 5914378 A claims; column 1, line 7 to column 2, line 20; examples & EP 856532 A1	1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 March 2017 (16.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087874

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-215429 A (Ube Industries, Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraphs [0036] to [0037]; examples 4, 5 (Family: none)	1-6
A	JP 2015-17218 A (Kuraray Co., Ltd.), 29 January 2015 (29.01.2015), claims; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4/54(2006.01)i, C08F36/04(2006.01)i, C08F297/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F4/44-4/56, C08F36/04-36/08, C08F136/04-136/08, C08F236/04-236/10, C08F297/04

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2010-235751 A (住友化学株式会社) 2010.10.21, 特許請求の範囲, [0004]-[0006], [0016], [0017], 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-218908 A (エニケム ソシエタ ペル アチオニ) 1998.08.18, 特許請求の範囲, [0001]-[0012], 実施例 & US 5914378 A, 特許請求の範囲, 第1欄7行-第2欄20行, 実施例 & EP 856532 A1	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-215429 A (宇部興産株式会社) 2009. 09. 24, 特許請求の範囲, [0036]-[0037], 実施例 4, 5 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2015-17218 A (株式会社クラレ) 2015. 01. 29, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6