

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7329622号

(P7329622)

(45)発行日 令和5年8月18日(2023.8.18)

(24)登録日 令和5年8月9日(2023.8.9)

(51)国際特許分類

F I

|         |                 |         |       |
|---------|-----------------|---------|-------|
| C 0 8 F | 8/04 (2006.01)  | C 0 8 F | 8/04  |
| C 0 8 C | 19/02 (2006.01) | C 0 8 C | 19/02 |
| C 0 8 C | 19/25 (2006.01) | C 0 8 C | 19/25 |
| C 0 8 G | 81/02 (2006.01) | C 0 8 G | 81/02 |

請求項の数 12 (全55頁)

|                   |                             |          |                      |
|-------------------|-----------------------------|----------|----------------------|
| (21)出願番号          | 特願2021-567505(P2021-567505) | (73)特許権者 | 000001085            |
| (86)(22)出願日       | 令和2年12月22日(2020.12.22)      |          | 株式会社クラレ              |
| (86)国際出願番号        | PCT/JP2020/048051           |          | 岡山県倉敷市酒津1 6 2 1 番地   |
| (87)国際公開番号        | WO2021/132286               | (74)代理人  | 110001070            |
| (87)国際公開日         | 令和3年7月1日(2021.7.1)          |          | 弁理士法人エスエス国際特許事務所     |
| 審査請求日             | 令和4年5月20日(2022.5.20)        | (72)発明者  | 神原 浩                 |
| (31)優先権主張番号       | 特願2019-236781(P2019-236781) |          | 茨城県神栖市東和田3 6 番地 株式会社 |
| (32)優先日           | 令和1年12月26日(2019.12.26)      |          | クラレ内                 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP)                     | (72)発明者  | 稲富 敦                 |
|                   |                             |          | 茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式 |
|                   |                             |          | 会社クラレ内               |
|                   |                             | (72)発明者  | 高井 順矢                |
|                   |                             |          | 茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株式 |
|                   |                             |          | 会社クラレ内               |
|                   |                             | (72)発明者  | 馬 昭明                 |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水添共役ジエン系グラフト重合体、及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体からなる主鎖(a)に、

分岐点である価数が3以上のヘテロ原子1つを介して、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体由来の構造単位を含む重合体からなる側鎖(b)が結合し、そのグラフト重合体に含まれる共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素-炭素二重結合の少なくとも一部が水素添加されている、水添共役ジエン系グラフト重合体であり、

前記主鎖(a)は、直接又は連結鎖を通じて分岐点と結合し、

前記側鎖(b)は直接分岐点に結合しており、

前記ヘテロ原子がS i、又はBであり、

前記分岐点の少なくとも1つには、アルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基(c)が直接結合しており、

水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの前記分岐点に直接結合する官能基(c)の平均個数Xと水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの分岐点の平均個数Yが下記式(2)；

$$0 < (X/Y) < 1 \quad (2)$$

の関係を満たす、

水添共役ジエン系グラフト重合体。

【請求項2】

ハロゲン含有量が1000ppm以下である、請求項1に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

【請求項3】

水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの前記分岐点に直接結合する官能基(c)の平均個数Xが、下記式(3)；

$$0 < X \leq 10 \quad (3)$$

の関係を満たす、請求項1又は2に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

【請求項4】

前記ヘテロ原子がSiである、請求項1～3のいずれか1項に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

【請求項5】

水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの前記分岐点に直接結合する側鎖(b)の平均本数Wと水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの分岐点の平均個数Yが下記式(4)；

$$0.5 \leq (W/Y) \quad (4)$$

の関係を満たす、請求項1～4のいずれか1項に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

【請求項6】

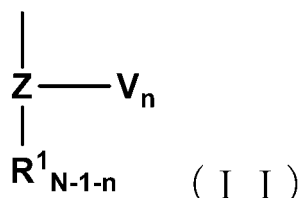
(A-1) 下記式(I)で表される活性末端重合体と

P-X (I)

(式(I)中、Pは共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体由来する構造単位を含む重合体鎖を示し、Xはアニオン重合の活性末端を示す。)、

下記式(II)で示される官能基を含む部分を分岐鎖として有する官能基変性共役ジエン系重合体とを反応させて共役ジエン系グラフト重合体を作製する工程

【化1】



(式(II)中、Vは、アルコキシ基又は水酸基を示し、ZはSi、又はBであり、R<sup>1</sup>は炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルキル基、又は水素原子を示し、Nは前記Zの価数を示し、nは下記式(5)を満たす整数であり；

$$1 \leq n \leq N-1 \quad (5)$$

nが2以上の場合、Vは同一でも異なっていてもよく、N-1-nが2以上の場合、R<sup>1</sup>は同一でも異なっていてもよく、分岐鎖が主鎖に対し、複数含まれる場合には、Zは同一でも異なっていてもよい。；及び

(B) 上記共役ジエン系グラフト重合体に含まれる少なくとも一部の共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素-炭素二重結合を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体を形成する工程；及び

(C) 得られた水添共役ジエン系グラフト重合体を回収する工程；

を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法。

【請求項7】

さらに、工程(A-1)の後かつ工程(C)の前において、

(A-2) 前記共役ジエン系グラフト重合体又は水添共役ジエン系グラフト重合体中のアルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの残存する官能基の一部を不活性化する工程；

を含む、請求項6に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法。

## 【請求項 8】

前記式 (I I) 中の Z が S i である、請求項 6 又は 7 に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法。

## 【請求項 9】

前記式 (I I) 中の官能基 V がアルコキシ基である、請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られる、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

## 【請求項 11】

請求項 1 ～ 5 及び 10 のいずれか 1 項に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体を含有する、重合体組成物。

## 【請求項 12】

請求項 11 に記載の重合体組成物を成形してなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、極性材料との親和性に優れるとともに高い安定性を有し、かつ透明性、熱安定性に優れる水添共役ジエン系グラフト重合体、及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、分岐を有するポリマーは同じ分子量の線状ポリマーに比べて流動性が高く、加工性と力学特性のバランスに優れることが知られている。例えば、ヒドロシリル化によりシリルクロリド基をグラフトしたポリブタジエンとリビングアニオン重合の活性末端を有するリビングポリマーを反応させることで、共役ジエン系グラフト重合体を形成させる方法、該共役ジエン系グラフト重合体を水素添加することで水添共役ジエン系グラフト重合体を形成させる方法が知られている（非特許文献 1 参照）。また、1 つのケイ素原子につき平均して 1 つ以上のアルコキシ基及び／又は水酸基が結合した共役ジエン系星型重合体は、シリカの分散性に優れることが知られている（特許文献 1 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【文献】国際公開第 2018 / 034195 号  
特開 2003 - 252927 号公報

## 【非特許文献】

## 【0004】

【文献】Macromolecules, 2001, 34, 7034

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、非特許文献 1 に記載の共役ジエン系グラフト重合体又は水添共役ジエン系グラフト重合体は、極性材料との親和性を有するアルコキシシリル基又はシラノール基を有さないため、ガラスやシリカなどの極性材料との親和性に改善の余地があった。また、特許文献 1 に記載の共役ジエン系星型重合体は、縮合反応を起こしうるアルコキシシリル基及びシラノール基の総含有量が多いため、重合体の安定性が低いという問題があった。

## 【0006】

また、非特許文献 1 に記載の共役ジエン系グラフト重合体は、重合体中に副生成物であるハロゲン化物を含有する。ハロゲン化物は、燃焼時に有害な生成物を発生する原因となる等の環境上の問題から、重合体中の含有量を低減することが求められている（特許文献 2 参照）。また、ハロゲン化物の含有量が多い非特許文献 1 に記載の共役ジエン系グラフ

10

20

30

40

50

ト重合体は、透明性、耐熱性に問題があることが判明した。上記非特許文献では、重合体中のハロゲン化合物含有量を低減する手段については何ら検討されていない。

【0007】

本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、極性材料との親和性に優れるとともに高い安定性を有し、かつ透明性、熱安定性に優れる水添共役ジエン系グラフト重合体、及び該水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法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】

【0008】

本発明者らが鋭意検討を行った結果、共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体からなる主鎖に分岐点を介して、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含む重合体からなる側鎖が結合し、そのグラフト重合体に含まれる共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素-炭素二重結合の少なくとも一部は水素添加されている、水添共役ジエン系グラフト重合体であって、前記分岐点に直接結合するアルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基の数が一定の範囲内である特定の水添共役ジエン系グラフト重合体が、極性材料との親和性に優れるとともに高い安定性を有し、かつ透明性、熱安定性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔12〕を提供するものである。

〔1〕共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体からなる主鎖（a）に、分岐点である価数が3以上のヘテロ原子1つを介して、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含む重合体からなる側鎖（b）が結合し、そのグラフト重合体に含まれる共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素-炭素二重結合の少なくとも一部が水素添加されている、水添共役ジエン系グラフト重合体であり、

前記主鎖（a）は、直接又は連結鎖を通じて分岐点と結合し、

前記側鎖（b）は直接分岐点に結合しており、

前記ヘテロ原子がSi、Sn、Ge、Pb、P、B、及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、

前記分岐点の少なくとも1つには、アルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基（c）が直接結合しており、

水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの前記分岐点に直接結合する官能基（c）の平均個数Xと水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの分岐点の平均個数Yが下記式（2）；

$$0 < (X/Y) < 1 \quad (2)$$

の関係を満たす、

水添共役ジエン系グラフト重合体。

〔2〕ハロゲン含有量が1000ppm以下である、〔1〕に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

〔3〕水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの前記分岐点に直接結合する官能基（c）の平均個数Xが、下記式（3）；

$$0 < X \leq 10 \quad (3)$$

の関係を満たす、〔1〕又は〔2〕に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

〔4〕前記ヘテロ原子がSiである、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

〔5〕水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの前記分岐点に直接結合する側鎖（b）の平均本数Wと水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの分岐点の平均個数Yが下記式（4）；

$$0.5 \leq (W/Y) \quad (4)$$

の関係を満たす、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

【0010】

〔6〕（A-1）下記式（I）で表される活性末端重合体（以下、この重合体を活性末端重合体（I）と称する。）と

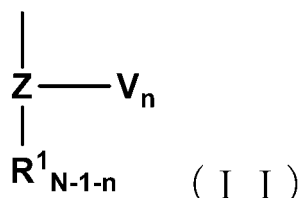
$P-X$  (I)

（式（I）中、Pは共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体由来する構造単位を含む重合体鎖を示し、Xはアニオン重合の活性末端を示す）、

下記式（II）で示される官能基を含む部分を分岐鎖として有する官能基変性共役ジエン系重合体（以下、この重合体を官能基変性共役ジエン系重合体（F）と称する。）とを反応させて共役ジエン系グラフト重合体を作製する工程

【0011】

【化1】



（式（II）中、Vは、アルコキシ基又は水酸基を示し、ZはSi、Sn、Ge、Pb、P、B、又はAlであり、 $R^1$ は炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルキル基、又は水素原子を示し、Nは前記Zの価数を示し、nは下記式（5）を満たす整数であり

$$1 \leq n \leq N-1 \quad (5)$$

nが2以上の場合、Vは同一でも異なってもよく、 $N-1-n$ が2以上の場合、 $R^1$ は同一でも異なってもよく、分岐鎖が主鎖に対し、複数含まれる場合には、Zは同一でも異なってもよい。）；及び

（B）上記共役ジエン系グラフト重合体に含まれる少なくとも一部の共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素-炭素二重結合を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体を形成する工程；及び

（C）得られた水添共役ジエン系グラフト重合体を回収する工程；  
を含む、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法。

〔7〕さらに、工程（A-1）の後かつ工程（C）の前において、

（A-2）前記共役ジエン系グラフト重合体又は水添共役ジエン系グラフト重合体中のアルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの残存する官能基の一部を不活性化する工程；

を含む、〔6〕に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法。

〔8〕前記式（II）中のZがSiである、〔6〕又は〔7〕に記載の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法。

〔9〕前記式（II）中の官能基Vがアルコキシ基である、〔6〕～〔8〕のいずれかに記載の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法。

〔10〕〔6〕～〔9〕のいずれかに記載の製造方法により得られる、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の水添共役ジエン系グラフト重合体。

〔11〕〔1〕～〔5〕及び〔10〕のいずれかに記載の水添共役ジエン系グラフト重合体を含有する、重合体組成物。

〔12〕〔11〕に記載の重合体組成物を成形してなる成形品。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、極性材料との親和性に優れるとともに高い安定性を有し、かつ透明性、熱安定性に優れる水添共役ジエン系グラフト重合体、及びその製造方法が提供される。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（以下、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）とも称する。）は、

共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体からなる主鎖（a）に、

分岐点である価数が3以上のヘテロ原子1つを介して、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含む重合体からなる側鎖（b）が結合した構造を有しており、

そのグラフト重合体に含まれる共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素－炭素二重結合の少なくとも一部が水素添加されており、

前記主鎖（a）は、直接又は連結鎖を通じて分岐点と結合し、

前記側鎖（b）は直接分岐点に結合しており、

前記ヘテロ原子がSi、Sn、Ge、Pb、P、B、及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1つであり、

前記分岐点の少なくとも1つには、アルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基（c）が直接結合しており、

水添共役ジエン系グラフト重合体（G）1分子あたりの前記分岐点に直接結合する官能基（c）の平均個数Xと水添共役ジエン系グラフト重合体（G）1分子あたりの分岐点の平均個数Yが下記式（2）；

$$0 < (X/Y) < 1 \quad (2)$$

の関係を満たす。

なお、本発明でグラフト重合体とは、高分子鎖からなる主鎖を幹、高分子鎖からなる側鎖を枝、として有する重合体をいい、主鎖となる高分子鎖を構成する単量体に由来する構造単位と、側鎖となる高分子鎖を構成する単量体に由来する構造単位とは、同一でも異なってもよい。また、本発明で水添共役ジエン系グラフト重合体とは、共役ジエンに由来する構造単位を含んでいるグラフト重合体であり、その共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素－炭素二重結合の少なくとも一部が水素添加されているグラフト重合体である。

## 【0014】

<主鎖（a）>

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）は、共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体からなる主鎖（a）を有する。なお、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれる主鎖とは、主鎖を構成する共役ジエンを含む全単量体に由来する構造単位部分全体を指す。例えば、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を製造する場合には、その製造に使用する官能基変性共役ジエン系重合体（F）の前駆体である未変性の共役ジエン系重合体（F'）に由来する部分全体を指す。例えば、その未変性の共役ジエン系重合体（F'）にビニル結合をしたブタジエン（1，3－ブタジエン）に由来する構造単位が含まれる場合、重合体骨格（－（C－C）<sub>n</sub>－）中の炭素原子に接合する－CH＝CH<sub>2</sub>部分（変性する化合物が付加した場合には、－CH－CH<sub>2</sub>－となる部分）までを含めて主鎖という。

## 【0015】

主鎖（a）は、その重合体鎖骨格中に、共役ジエン、芳香族ビニル化合物などのビニル単量体に由来する構造単位以外のユニット（例えば、カップリング剤の残渣に由来するSi原子やN原子を有するユニット）を含まないことが好ましい。主鎖骨格中に前記ビニル単量体に由来する構造単位以外のユニットが含まれると、後述する分岐点であるヘテロ原子と炭素の結合が切断されるような条件、又はせん断若しくは熱によって、主鎖骨格が開裂するため、物性が低下しやすい傾向にある。なお、主鎖となる重合体鎖末端には、単量体に由来する構造単位以外の基を有していてもよい。

## 【0016】

主鎖（a）は、その重合体を構成する単量体に由来する構造単位として共役ジエンに由

来する構造単位を含む。その共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン；2，3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、1，3-ペンタジエン、2-メチル-1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、1，3-オクタジエン、1，3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1，3-オクタジエン、1，3，7-オクタトリエン、ミルセン、ファルネセン、及びクロロプレン等のブタジエン及びイソプレン以外の共役ジエンが挙げられる。これら共役ジエンの中でも、ブタジエン及びイソプレンが好ましい。上記共役ジエンに由来する構造単位となる共役ジエンは1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

#### 【0017】

主鎖(a)は、その重合体を構成する全単量体に由来する構造単位のうち、50質量%以上がブタジエン及びイソプレンからなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位であることが好ましい一態様である。ブタジエン及びイソプレンに由来する構造単位の合計含有量は、主鎖(a)の全単量体に由来する構造単位に対して60～100質量%であることが好ましく、70～100質量%であることがより好ましい。

#### 【0018】

主鎖(a)に含まれ得るブタジエン及びイソプレンに由来する構造単位以外の他の単量体に由来する構造単位としては、前述したブタジエン及びイソプレン以外の共役ジエンに由来する構造単位、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位などが挙げられる。

#### 【0019】

その芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、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、2，4-ジメチルスチレン、2，4-ジイソプロピルスチレン、2，4，6-トリメチルスチレン、2-エチル-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、ビニルアントラセン、N，N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、及びジビニルベンゼンなどが挙げられる。これら芳香族ビニル化合物の中でも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及び4-メチルスチレンが好ましい。上記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位となる芳香族ビニル化合物は1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

#### 【0020】

主鎖(a)における、ブタジエン及びイソプレンに由来する構造単位以外の他の単量体に由来する構造単位の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。例えば、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位が上記範囲以下であると、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の加工性が向上する傾向にある。また、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体(G)を製造する場合には、未変性共役ジエン系重合体(F')を官能基により変性する際に、反応性が向上する傾向にある。

#### 【0021】

主鎖(a)の重量平均分子量(Mw)は1，000以上1，000，000以下であることが好ましい一態様であり、2，000以上500，000以下がより好ましく、3，000以上100，000以下がさらに好ましい。本発明において主鎖(a)のMwは、例えば、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体(G)を製造する場合には、後述する官能基変性共役ジエン系重合体(F)、又は未変性共役ジエン系重合体(F')の水素添加前の状態のMwを意味する。上記主鎖(a)のMwが前記範囲内であると、製造時の工程通過性に優れ、経済性が良好となる傾向にある。なお、本発明において、特に断りがない限り、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定から求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

#### 【0022】

主鎖(a)のビニル含量は特に制限されないが、90モル%以下であることが好ましい

一態様であり、80モル%以下がより好ましく、70モル%以下がさらに好ましい。主鎖(a)のビニル含量は、0.5モル%以上が好ましく、1モル%以上がより好ましい。本発明において、「ビニル含量」とは、水素添加前の共役ジエン系グラフト重合体(以下、共役ジエン系グラフト重合体(G'))とも称する。)に含まれる、共役ジエンに由来する構造単位の合計100モル%中、1,2-結合、3,4-結合(ファルネセン以外の場合)、及び3,1,3-結合(ファルネセンの場合)で結合をしている共役ジエンに由来する構造単位(1,4-結合(ファルネセン以外の場合)及び1,1,3-結合(ファルネセンの場合)以外で結合をしている共役ジエンに由来する構造単位)の合計モル%を意味する。なお、本発明において、水素添加前の重合体に含まれる共役ジエンに由来する構造単位での結合形態から求められるビニル含量を、水素添加後の重合体においても、その重合体のビニル含量と定義する。ビニル含量は、水素添加前の重合体において、<sup>1</sup>H-NMRを用いて1,2-結合、3,4-結合(ファルネセン以外の場合)、及び3,1,3-結合(ファルネセンの場合)で結合をしている共役ジエンに由来する構造単位に由来のピークと1,4-結合(ファルネセン以外の場合)及び1,1,3-結合(ファルネセンの場合)で結合をしている共役ジエンに由来する構造単位に由来するピークの面積比から算出する。

#### 【0023】

主鎖(a)のビニル含量は目的に応じて設計することが可能であり、例えば、ビニル含量が50モル%未満であると、後述する主鎖(a)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低くなり、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の流動性や低温特性が優れる傾向がある。また、50モル%以上であると、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の耐熱性に優れる傾向にある。また、主鎖(a)がブタジエンに由来する構造単位のみから構成される場合は、水素添加後の結晶化による性能低下を防ぐために、主鎖(a)のビニル含量を25モル%以上にするのが好ましい。

#### 【0024】

なお、主鎖(a)のビニル含量は、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体(G)を製造する場合には、例えば、未変性共役ジエン系重合体(F')を製造する際に使用する溶媒の種類、必要に応じて使用される極性化合物、重合温度などを制御することにより所望の値とすることができる。

#### 【0025】

主鎖(a)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、ブタジエン、イソプレン、及びその他の共役ジエンなどの共役ジエンに由来する構造単位のビニル含量、共役ジエンの種類、共役ジエン以外の単量体に由来する構造単位の含有量などによって変化し得るが、-150~50℃が好ましく、-130~50℃がより好ましく、-130~30℃がさらに好ましい。T<sub>g</sub>が上記範囲であると、例えば、粘度が高くなるのを抑えることができ取り扱いが容易になる。なお、本発明において、T<sub>g</sub>は示差走査熱量測定(DSC)測定により求めた、DDSCのピークトップの値である。

#### 【0026】

##### <側鎖(b)>

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体(G)は、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含む重合体からなる側鎖(b)を有する。

#### 【0027】

側鎖(b)は、その重合体を構成する単量体に由来する構造単位として共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含む。

#### 【0028】

側鎖(b)の単量体に由来する構造単位を構成し得る共役ジエンの具体例は、主鎖(a)の単量体に由来する構造単位を構成する共役ジエンの具体例と同一である。側鎖(b)に含まれる共役ジエンに由来する構造単位となる共役ジエンの中では、ブタジエン及びイソプレンが好ましい。上記共役ジエンは1種単独で用いられても、2種以上併用されても

よい。

【0029】

側鎖（b）の単量体に由来する構造単位を構成し得る芳香族ビニル化合物の具体例は、主鎖（a）の単量体に由来する構造単位を構成し得る芳香族ビニル化合物の具体例と同一である。これら芳香族ビニル化合物の中でも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及び4-メチルスチレンが好ましい。上記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位となる芳香族ビニル化合物は1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

【0030】

側鎖（b）はその重合体鎖の骨格が、共役ジエン1種若しくは芳香族ビニル化合物1種に由来する構造単位のみからなる単独重合体、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる2種以上の単量体に由来する構造単位からなる共重合体、又は、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる1種以上の単量体と、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物以外の1種以上のビニル単量体とに由来する構造単位からなる共重合体であってもよい。また、側鎖（b）を構成する重合体は1種単独でもよく、異なる構造を有する2種以上であってもよい。

【0031】

側鎖（b）を構成し得る共役ジエンに由来する構造単位の比率は特に制限されず、目的に応じて設計することが可能であるが、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが特に好ましく、100質量%であってもよい。共役ジエンに由来する構造単位の比率が50質量%以上であると、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の加工性が向上する傾向にある。

【0032】

側鎖（b）を構成し得る芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の比率は特に制限されず、目的に応じて設計することが可能であるが、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが特に好ましく、100質量%であってもよい。芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の比率が50質量%以上であると、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の力学特性が向上する傾向にある。

【0033】

側鎖（b）は、その重合体鎖骨格中に、共役ジエン、芳香族ビニル化合物などのビニル単量体に由来する構造単位以外のユニット（例えば、カップリング剤の残渣に由来するSi原子やN原子を有するユニット）を含まないことが好ましい。側鎖（b）の重合体鎖骨格中に前記ビニル単量体に由来する構造単位以外のユニットが含まれると、後述する分岐点であるヘテロ原子と炭素の結合が切断されるような条件、又はせん断若しくは熱、によって、側鎖（b）の重合体鎖骨格が開裂するため、物性が低下しやすい傾向にある。なお、側鎖となる重合体鎖末端には、単量体に由来する構造単位以外の基を有していてもよい。

【0034】

側鎖（b）の重量平均分子量（Mw）は1,000以上200,000以下であることが好ましい一態様であり、2,000以上150,000以下がより好ましく、3,000以上100,000以下がさらに好ましい。本発明において側鎖（b）のMwは、例えば、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を製造する場合には、後述する活性末端重合体（I）の水素添加前の状態のMwである。上記側鎖（b）のMwが前記範囲内であると、製造時の工程通過性に優れ、経済性が良好となる傾向にある。

【0035】

側鎖（b）のビニル含量は特に制限されないが、90モル%以下であることが好ましい一態様であり、80モル%以下がより好ましく、70モル%以下がさらに好ましい。側鎖（b）のビニル含量は、0.5モル%以上が好ましく、1モル%以上がより好ましい。側鎖（b）のビニル含量は、例えば、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を製造する場合には、後述する水素添加前の活性末端重合体（I）の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、主鎖（a）の場合と同様にして算出する。

## 【0036】

側鎖（b）のビニル含量は目的に応じて設計することが可能であり、例えば、ビニル含量が50モル%未満であると、後述する側鎖（b）のガラス転移温度（ $T_g$ ）が低くなり、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の流動性や低温特性が優れる傾向がある。また、50モル%以上であると、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の耐熱性に優れる傾向にある。また、側鎖（b）がブタジエンに由来する構造単位のみから構成される場合は、水素添加後の結晶化による性能低下を防ぐために、側鎖（b）のビニル含量を25モル%以上にするのが好ましい。

## 【0037】

なお、側鎖（b）のビニル含量は、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を製造する場合には、例えば、側鎖（b）の構成要素となる活性末端重合体（I）を製造する際に使用する溶媒の種類、必要に応じて使用される極性化合物、重合温度などを制御することにより所望の値とすることができる。

## 【0038】

側鎖（b）のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、共役ジエンに由来する構造単位のビニル含量、共役ジエンの種類、共役ジエン以外の単量体に由来する構造単位の含有量などによって変化し得るが、 $-150\sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-130\sim 50^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-130\sim 30^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。 $T_g$ が上記範囲であると、例えば、粘度が高くなるのを抑えることができ取り扱いが容易になる。

## 【0039】

<水添共役ジエン系グラフト重合体（G）>

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）は、主鎖（a）に、分岐点である価数が3以上のヘテロ原子1つを介して、側鎖（b）が結合しており、前記分岐点の少なくとも1つには、アルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基（c）が結合した水添共役ジエン系グラフト重合体（G）である。

## 【0040】

前記主鎖（a）は、直接又は連結鎖を通じて分岐点と結合し、前記側鎖（b）は直接分岐点に結合し、前記官能基（c）は直接分岐点に結合している。ここで直接分岐点に結合とは、主鎖を構成する単量体に由来する構造単位部分に、分岐点が直接結合していることを意味する。連結鎖を通じて分岐点と結合とは、主鎖を構成する単量体に由来する構造単位部分に、連結鎖となる一方の末端が結合し、その連結鎖の他方の末端に、分岐点が直接結合していることを意味する。例えば、1,2-結合をしたブタジエンに由来する構造単位に分岐点が結合する場合、下記式（III-1）で示される場合が、主鎖が直接分岐点と結合している場合であり、下記式（III-2）で示される場合が、主鎖が連結鎖を通じて分岐点と結合している場合である。

## 【0041】

10

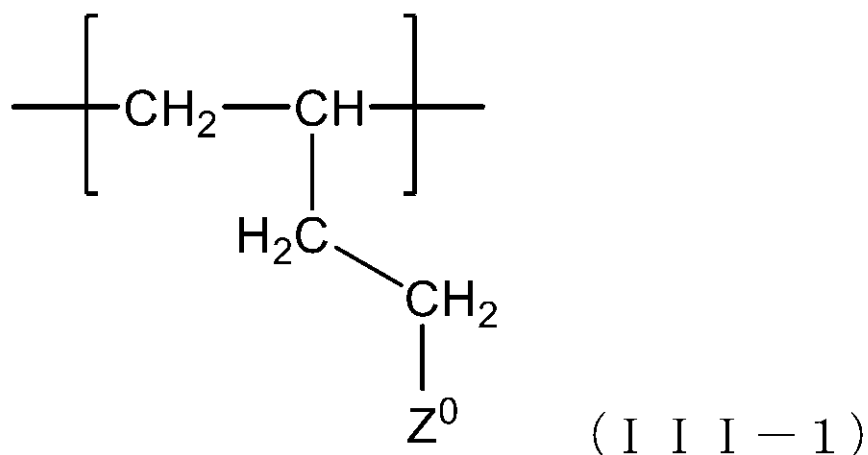
20

30

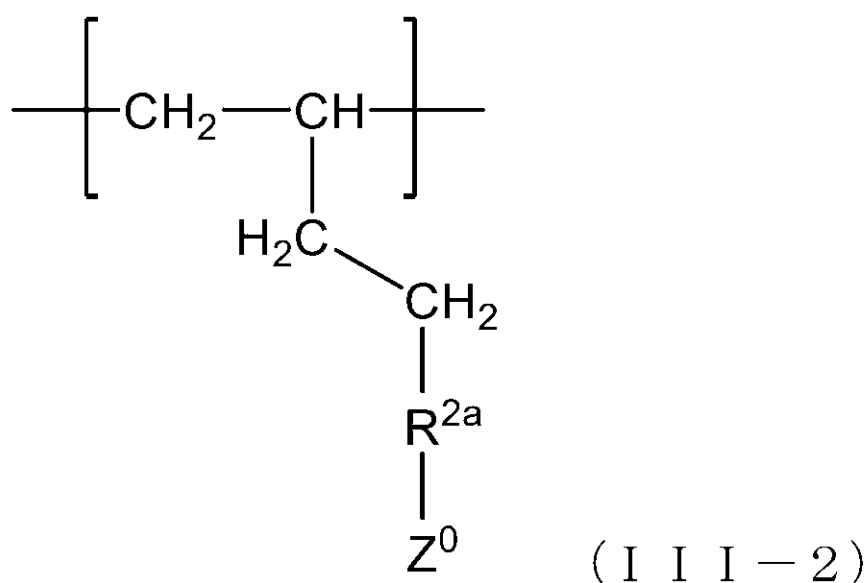
40

50

【化 2】



10



20

30

【0042】

上記式（I I I - 1）及び（I I I - 2）中、 $\text{Z}^0$ は分岐点となるヘテロ原子であり、 $\text{R}^{2a}$ は連結鎖である。 $\text{R}^{2a}$ は2価の有機基であるが、ヘテロ原子を有していてもよいアルキレン基が好ましい。

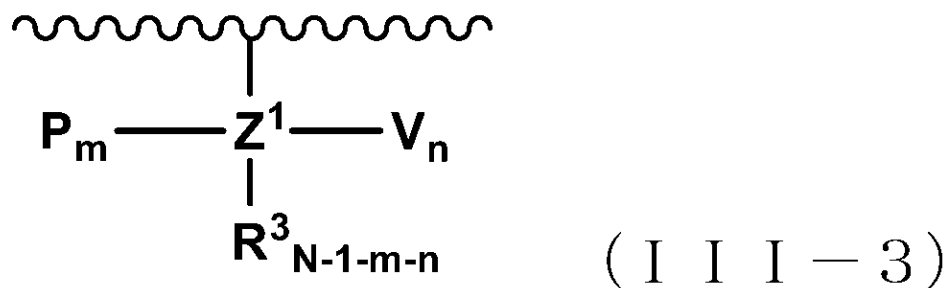
【0043】

前記主鎖（a）と分岐点との結合形態を含む主鎖からの分岐部分を化学式で示すと、下記式（I I I - 3）のように主鎖（a）に直接分岐点が結合した形態を含む分岐部分、下記式（I I I - 4）のように連結鎖を通じて分岐点と結合している形態を含む分岐部分がある。これらの分岐部分の中でも、式（I I I - 4）のように連結鎖を通じて分岐点と結合している形態を含む分岐構造が望ましい。

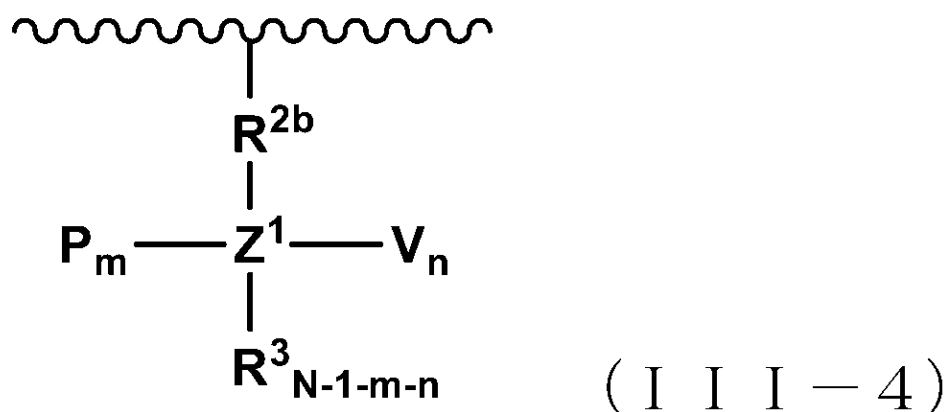
40

【0044】

【化 3】



10



20

【0045】

上記式（I I I - 3）及び（I I I - 4）において、波線部分は主鎖（a）、Vは官能基（c）、Z<sup>1</sup>は分岐点、Pは側鎖（b）、R<sup>2b</sup>は連結鎖である。

【0046】

式（I I I - 3）及び（I I I - 4）中、Vはアルコキシ基又は水酸基を示し、Z<sup>1</sup>はSi、Sn、Ge、Pb、P、B、又はAlであり、R<sup>2b</sup>はヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基を示し、R<sup>3</sup>は炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルキル基、又は水素原子を示し、Pは共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含む重合体鎖を示す。Nは前記Zの価数を示し、m及びnは各々独立して下記式（6）を満たす整数であり；  
 $0 \leq m \leq N-1, 0 \leq n \leq N-1 \quad (6)$

30

mが2以上の場合、Pは同一でも異なってもよく、nが2以上の場合、Vは同一でも異なってもよく、N-1-m-nが2以上の場合、R<sup>3</sup>は同一でも異なってもよく、分岐点が主鎖に対し、複数含まれる場合には、Z<sup>1</sup>は同一でも異なってもよい。ただし、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）には、上記式（6）の関係を満たしながら、V（官能基（c））及びP（側鎖（b））が含まれる必要がある。また、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）では、主鎖1本に対して1本以上の側鎖があればよいので、側鎖が結合していないZ<sup>1</sup>（mが0であるZ<sup>1</sup>）が含まれ得るが、その場合もZ<sup>1</sup>を分岐点と定義する。

40

【0047】

上記分岐点はヘテロ原子1つからなり、そのヘテロ原子は価数が3以上のヘテロ原子である。分岐点となる価数が3以上のヘテロ原子は、Si、Sn、Ge、Pb、P、B、及びAlからなる群より選ばれる少なくとも1つである。これらヘテロ原子の中でも、Si、Sn、Bが好ましく、Siがより好ましい。

【0048】

上記基Vとなる官能基（c）はアルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なく

50

とも1つである。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。上記官能基(c)の中では、極性材料との親和性の観点から、メトキシ基、エトキシ基、及び水酸基が好ましい。官能基(c)は1種単独の基であってもよく、2種以上の複数の基であってもよい。

【0049】

上記式(III-3)及び(III-4)中の $R^3$ は炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルキル基、又は水素原子を示す。これら $R^3$ の中でも、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、エチル基、メチル基がより好ましい。 $R^3$ は1種単独の基であってもよく、2種以上の複数の基であってもよい。

10

【0050】

$R^{2b}$ となり得るヘテロ原子を有する炭素数1~12のアルキレン基としては、Sを有する炭素数1~12のアルキレン基が好ましく、 $SR^{2b'}$ ( $R^{2b'}$ は炭素数1~12のアルキレン基を示す)がより好ましい。

【0051】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体(G)では、そのグラフト重合体に含まれる分岐点であるヘテロ原子に着目した場合、そのヘテロ原子の価数をNとし、1つの分岐点に対して直接結合する側鎖(b)の平均本数をB、1つの分岐点に結合する前記官能基(c)の平均個数をCとした場合に、下記式(1)の関係を満たしていることになる。この条件を満たすことで、分岐点は、直接又は連結鎖を通じて、主鎖(a)に結合し、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体(G)には、少なくとも側鎖(b)と官能基(c)が含まれることになる。

20

$$N-1 \geq B+C, \quad B>0, \quad C>0 \quad (1)$$

【0052】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体(G)は、水添共役ジエン系グラフト重合体(G)1分子あたりの上記分岐点に直接結合する官能基(c)の平均個数Xと水添共役ジエン系グラフト重合体(G)1分子あたりの分岐点の平均個数Yが下記式(2)の関係を満たす。

$$0 < (X/Y) < 1 \quad (2)$$

上記(X/Y)が0であると、水添共役ジエン系グラフト重合体(G)は極性材料との親和性に劣る傾向があり、上記(X/Y)が1以上であると、水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の安定性が低下する傾向がある。

30

【0053】

極性材料との親和性及び安定性により優れる観点からは、上記(X/Y)は0.01以上0.99以下の範囲であることが好ましく、0.01以上0.9以下の範囲であることがより好ましく、0.01以上0.5以下の範囲であることが特に好ましい。本発明において、(X/Y)(水添共役ジエン系グラフト重合体(G)に含まれる分岐点1つあたりの官能基(c)の平均個数)は、例えば、ZがSiの場合には、水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の $^{29}\text{Si-NMR}$ を測定した結果から求める。具体的には、官能基(c)が1個結合しているSi、官能基(c)が2個結合しているSiなどの積分値に官能基の個数を乗じたものを合計し、積分値の単純合計と比較することにより算出する。ZがSi以外のヘテロ原子の場合も同様にして(X/Y)を求めることができる。

40

【0054】

また、水添共役ジエン系グラフト重合体(G)1分子あたりの分岐点の平均個数Yは、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)により測定した水添共役ジエン系グラフト重合体(G)中の特定のヘテロ原子(Si、Sn、Ge、Pb、P、B、及びAl)の含有量(質量%)と標準ポリスチレン換算の数平均分子量( $M_n$ )を用いて下記式(7)より求める。

$$(\text{水添共役ジエン系グラフト重合体(G)1分子あたりの分岐点の平均個数Y}) = [(\text{ヘテロ原子の含有量(質量\%)}) / 100] \times [(\text{数平均分子量}M_n) / (\text{スチレンに由来})]$$

50

する構造単位の数) × (共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体単位に由来する構造単位の平均分子量) ] / (ヘテロ原子の原子量) (7)

【0055】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) は、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) 1 分子あたりの上記分岐点に直接結合する官能基 (c) の平均個数 X が、下記式 (3) の関係を満たすことが好ましい。

$$0 < X \leq 10 \quad (3)$$

官能基 (c) の平均個数 X は、後述する方法により算出される。上記 X が 0 であると、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) は極性材料との親和性に劣る傾向があり、上記 X が 10 を超えると、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) の安定性が低下する傾向がある。

10

【0056】

極性材料との親和性及び安定性により優れる観点からは、X は 0.01 以上 9.9 以下の範囲であることが好ましく、0.02 以上 9 以下の範囲であることがより好ましく、0.05 以上 5 以下の範囲であることが特に好ましい。本発明において、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) 1 分子あたりの上記分岐点に直接結合する官能基 (c) の平均個数 X は、上記水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) に含まれる分岐点 1 つあたりの官能基 (c) の平均個数 (X / Y) と上記水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) 1 分子あたりの分岐点の平均個数 Y を用いて求める。

【0057】

20

なお、上記分岐点に直接結合する側鎖 (b) の本数及び官能基 (c) の個数は、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) を製造する場合には、例えば、後述する工程 (A-1) における活性末端重合体 (I) と官能基変性共役ジエン系重合体 (F) の仕込み量のモル比や、後述する工程 (A-2) におけるアルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの残存する官能基 (未反応で存在する官能基 V) の一部を不活性化するために使用する試薬の使用量や反応時間、及び必要に応じて使用される極性化合物の種類や添加量により、所望の範囲に調整することができる。

【0058】

水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) の安定性は、例えば常温、常圧下で長期間保存した際の外観変化や不溶分 (ゲル化物) の生成により評価できる。また、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) を加熱、減圧して、アルコキシシリル基又はシラノール基の縮合反応を促進させる条件にて評価することも可能である。

30

【0059】

極性材料との親和性は、例えば、ガラス基材上に水添共役ジエン系グラフト重合体 (G)、又は水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) を含有する重合体組成物を塗布し、一定時間加熱することにより硬化した後に、剥離強度の測定や基盤目試験等を実施することにより評価できる。また、アルコキシシリル基又はシラノール基の縮合反応性により、ガラスやシリカなどの極性材料との反応性、及び親和性を評価することができる。水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) を含む溶液を、酸性又は塩基性条件下で振盪した際、縮合反応性が高い場合には不溶分 (ゲル化物) が生成するため、その有無でガラスやシリカなどの極性材料との反応性を評価することができる。

40

【0060】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) は、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) 1 分子あたりの上記分岐点に直接結合する側鎖 (b) の平均本数を W、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) 1 分子あたりの分岐点の平均個数を Y としたとき、(W / Y) が下記式 (4) の関係を満たすことが好ましい。

$$0.5 \leq (W / Y) \quad (4)$$

【0061】

上記 (W / Y) は、0.6 以上 (0.6 ≤ (W / Y)) がより好ましく、0.8 以上 (0.8 ≤ (W / Y)) がさらに好ましい。本発明において、水添共役ジエン系グラフト重

50

合体（G）1分子あたりの上記分岐点に直接結合する側鎖（b）の平均本数Wは、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を製造する場合には、下記工程（A-1）における、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の側鎖（b）となる活性末端重合体（I）の活性末端あたりの仕込み量（モル数）と官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量（モル数）を用いて下記式（8）より求める。

（水添共役ジエン系グラフト重合体（G）1分子あたりの上記分岐点に直接結合する側鎖（b）の平均本数W）＝（側鎖（b）となる活性末端重合体（I）の活性末端あたりの仕込み量（モル数））／（官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量（モル数））  
（8）

【0062】

また、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）1分子あたりの分岐点の平均個数Yは、上述した方法により算出される。上記（W／Y）が0.5未満であると、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の流動性が低下し、加工性と力学特性のバランスに劣る傾向がある。

【0063】

水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の分岐の度合いは、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の絶対法による重量平均分子量（Mw）に対して、その回転半径（R）を両対数プロットしたときの傾き（ $\alpha_s$ ）、又は水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の絶対法による重量平均分子量（Mw）に対して、その固有粘度（ $\eta$ ）を両対数プロットしたときの傾き（ $\alpha_\eta$ ）から判断することができる。通常の直鎖状重合体のランダムコイル鎖は、 $\alpha_s$ 、 $\alpha_\eta$ のいずれも0.6～0.8程度の値を示し、0.6未満であると分岐鎖の存在が示唆される。本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の $\alpha_s$ 又は $\alpha_\eta$ の値は、0.6未満であることが好ましく、0.55以下であることがより好ましく、0.50以下であることがさらに好ましい。なお、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の絶対法による重量平均分子量（Mw）と回転半径（R）又は固有粘度（ $\eta$ ）の両対数プロットは、例えばSEC-MALS-VISCO法により取得することができる。SEC-MALS-VISCO法は、分子サイズ（流体力学的体積）の違いにより高分子鎖の分離を行う液体クロマトグラフィー（SEC）の一種であり、示差屈折率計（RI）、多角光散乱検出器（MALS）、粘度検出器（VISCO）を組み合わせることで、SECでサイズ分別された高分子溶液の分子量ごとの回転半径、固有粘度を算出できる。本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の $\alpha_s$ 又は $\alpha_\eta$ の値が上記の範囲であると、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の流動性が向上し、加工性と力学特性のバランスに優れる傾向にある。

【0064】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）は、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）1分子あたりの上記分岐点に直接結合する側鎖（b）の平均本数Wが1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上であることがさらに好ましい。上記側鎖（b）の平均本数Wは、上述した方法により算出される。上記側鎖（b）の平均本数Wが1未満であると、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の流動性が低下し、加工性と力学特性のバランスに劣る傾向がある。

【0065】

なお、上記側鎖（b）の平均本数Wは、本発明の製造方法により水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を製造する場合には、例えば、後述する工程（A-1）における活性末端重合体（I）と官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量の比により、所望の範囲に調整することができる。例えば、（活性末端重合体（I）の仕込み量（モル数））／（官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量（モル数））＝4／1の場合、側鎖（b）の平均本数Wは4本となる。ただし、Wの上限は、官能基変性共役ジエン系重合体（F）1分子あたりが有する官能基Vの個数である。

【0066】

水添共役ジエン系グラフト重合体（G）に含まれる主鎖（a）となる重合体と側鎖（b）

）となる重合体の組み合わせは特に制限されず、同一でも異なってもよく、目的に応じて設計することが可能である。主鎖（a）となる重合体と側鎖（b）となる重合体が異なるとは、以下（i）～（iv）からなる群より選ばれる少なくとも1つが異なることを意味する。

（i）主鎖（a）となる重合体の分子量が、側鎖（b）となる重合体の分子量と異なる。

（ii）主鎖（a）となる重合体の単量体に由来する構造単位の種類又は種類の組み合わせが、側鎖（b）となる重合体の単量体に由来する構造単位の種類又は種類の組み合わせと異なる。

（iii）主鎖（a）及び側鎖（b）が、それぞれ複数の同一種の単量体に由来する構造単位を含んでいる場合、主鎖（a）となる重合体の単量体に由来する構造単位組成比が側鎖（b）となる重合体の単量体に由来する構造単位組成比と異なる。

（iv）主鎖（a）及び側鎖（b）が、それぞれ共役ジエンに由来する構造単位を含んでいる場合、主鎖（a）となる重合体の共役ジエンに由来する構造単位のビニル含量が、側鎖（b）となる重合体の共役ジエンに由来する構造単位のビニル含量と異なる。

【0067】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）は、その重合体を構成する全単量体に由来する構造単位のうち、50質量%以上がブタジエン及びイソプレンからなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位であることが好ましい一態様である。ブタジエン及びイソプレンに由来する構造単位の合計含有量は、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の全単量体に由来する構造単位に対して60～100質量%であることがより好ましく、70～100質量%であることがさらに好ましい。

【0068】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）における、ブタジエン及びイソプレン以外の他の単量体に由来する構造単位の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。例えば、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位が上記範囲以下であると、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の加工性が向上する傾向にある。

【0069】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）では、そのグラフト重合体に含まれる共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素－炭素二重結合の少なくとも一部が水素添加されている。本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）は、耐熱性及び耐候性の観点から、水素添加前の共役ジエン系グラフト重合体（G'）中の共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素－炭素二重結合は、50モル%以上が水素添加されていることが好ましく、80モル%以上が水素添加されていることがより好ましく、90モル%以上が水素添加されていることがさらに好ましい。また水素添加率は通常100モル%以下である。さらに、水素添加率（水添率）は実質100モル%（すなわち実質完全水添）であってもよい。なお、水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて、重合体中の共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素－炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後それぞれにおいて算出し、これら含有量から求めた値である。

【0070】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の重量平均分子量（ $M_w$ ）は5,000以上2,000,000以下であることが好ましい一態様であり、30,000以上1,500,000以下が好ましく、100,000超1,000,000以下がより好ましい。水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の $M_w$ が前記範囲内であると、製造時の工程通過性に優れ、経済性が良好となる傾向にある。また、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を含む重合体組成物の加工性が向上する傾向にある。

【0071】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は1.0～20.0が好ましく、1.0～10.0がより好ましく、1.0～5.0がさらに好ましく、1.0～2.0が特に好ましい。 $M_w/M_n$ が前記範囲内であると、水添共役ジエ

10

20

30

40

50

ン系グラフト重合体（G）の粘度のばらつきが小さく、より好ましい。なお、本発明において、 $M_n$ は数平均分子量を意味し、 $M_n$ はGPCの測定から求めた標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。また、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、GPCの測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比を意味する。

#### 【0072】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のビニル含量は特に制限されないが、90モル%以下であることが好ましい一態様であり、80モル%以下がより好ましく、70モル%以下がさらに好ましい。水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のビニル含量は、0.5モル%以上が好ましく、1モル%以上がより好ましい。本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のビニル含量は、水素添加前の共役ジエン系グラフト重合体（G'）の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、主鎖（a）の場合と同様にして算出する。

#### 【0073】

水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のビニル含量は目的に応じて設計することが可能であり、例えば、ビニル含量が50モル%未満であると、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のガラス転移温度（ $T_g$ ）が低くなり、流動性、低温特性が優れる傾向がある。また、50モル%以上であると、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の耐熱性に優れる傾向にある。また、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）が、単量体に由来する構造単位としてブタジエンに由来する構造単位のみから構成される場合は、水素添加後の結晶化による性能低下を防ぐために、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のビニル含量を25モル%以上にするのが好ましい。

#### 【0074】

水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、ブタジエン、イソプレン及びその他の共役ジエンなどの共役ジエンに由来する構造単位のビニル含量、共役ジエンの種類、共役ジエン以外の単量体に由来する構造単位の含有量などによって変化し得るが、 $-150\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-130\sim 50^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $-130\sim 30^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。 $T_g$ が上記範囲であると、例えば、粘度が高くなるのを抑えることができ取り扱いが容易になる。

#### 【0075】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）における主鎖（a）と側鎖（b）の質量比（a）／（b）は、 $0.05/99.95\sim 90/10$ の範囲が好ましく、 $0.1/99.9\sim 80/20$ の範囲がより好ましく、 $0.5/99.5\sim 70/30$ の範囲がさらに好ましい。主鎖と側鎖の質量比が上記範囲であると、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を含む重合体組成物の加工性が向上する傾向にある。

#### 【0076】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）は、その製造に用いる重合触媒、水素添加触媒（水添触媒）などに由来する触媒残渣量の総量が、金属換算で $0\sim 500\text{ppm}$ の範囲にあることが好ましい。例えば、水素添加前の共役ジエン系グラフト重合体（G'）を製造するための重合触媒として、後述するような有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属を用いた場合には、リチウム等のアルカリ金属が含まれ得る。また、後述する共役ジエン系グラフト重合体（G'）の水素添加において、水添触媒としてチーグラー系触媒を用いた場合には、ニッケルやアルミニウムが含まれ得る。触媒残渣量の総量が上記範囲にあることにより、加工等する際にタックが低下せず、また本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の耐熱性が向上する。水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の触媒残渣量の総量は、金属換算で、より好ましくは $0\sim 300\text{ppm}$ 、さらに好ましくは $0\sim 200\text{ppm}$ である。なお、触媒残渣量は、例えば誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）や偏光ゼーマン原子吸光分光光度計を用いることにより測定できる。

#### 【0077】

水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の触媒残渣量をこのような特定の量とする方法としては、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を精製し、触媒残渣を十分に除去する

方法などが挙げられる。精製する方法としては、水若しくは温水、酸性水溶液、又はメタノール、アセトンなどに代表される有機溶媒による洗浄、又は超臨界流体二酸化炭素による洗浄が好ましい。洗浄に酸性水溶液を用いることでさらに洗浄効率を高めることができる。用いる酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の一価又は多価の強酸；酢酸、プロピオン酸、コハク酸、クエン酸等の一価又は多価カルボン酸；炭酸、リン酸等の一価又は多価の弱酸が好ましい。洗浄回数としては、経済的な観点から1～20回が好ましく、1～10回がより好ましい。また、洗浄温度としては、20～100℃が好ましく、40～90℃がより好ましい。また重合反応前に、重合の阻害を行うような不純物を蒸留や吸着剤により除去し、単量体の純度を高めた後に重合を行うことによっても、必要な重合触媒量が少なくすむため、触媒残渣量を低減することができる。

10

【0078】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）は、ハロゲン含有量が0～1,000ppmであることが好ましい。例えば、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を製造するための官能基変性共役ジエン系重合体（F）として、シリルクロリド変性共役ジエン系重合体を用いた場合には、基準となるハロゲンは塩素となる。ハロゲン含有量が上記範囲にあることにより、透明性、耐熱性、耐候性が良好となる傾向がある。水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のハロゲン含有量としては、より好ましくは0～500ppm、さらに好ましくは0～100ppmである。なお、ハロゲン含有量は、例えば燃焼イオンクロマトグラフィーを用いることにより測定できる。

【0079】

水添共役ジエン系グラフト重合体（G）のハロゲン含有量をこのような特定の量とする方法としては、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を製造するための原料である官能基変性共役ジエン系重合体（F）として、副生成物としてハロゲン化合物が生成しないアルコキシシラン変性共役ジエン系重合体を用いる方法が挙げられる。

20

【0080】

<水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の製造方法>

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の製造方法は特に制限されない。

例えば、(i) 共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含むマクロモノマー（共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含む重合体の活性末端に、重合性官能基を有する化合物を反応させて得られるマクロモノマー）と共役ジエンを含む単量体とを重合して共役ジエン系グラフト重合体を作製し、得られた共役ジエン系グラフト重合体を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体を製造する方法（マクロモノマーに含まれる重合性官能基、及びマクロモノマーに反応させる単量体から得られる重合体鎖に由来する部分が主鎖／マクロモノマーに含まれる重合性官能基を含む化合物由来の部分以外の重合体鎖に由来する部分が側鎖）；

30

(ii) テトラメチルエチレンジアミン存在下で、共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体と有機アルカリ金属化合物とを反応させて、その重合体を、金属活性部分を有する重合体とした後に、その金属活性部分から共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体を含む単量体を重合して共役ジエン系グラフト重合体を作製し、得られた共役ジエン系グラフト重合体を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体を製造する方法（有機アルカリ金属化合物と反応させる重合体に含まれる重合体鎖由来する部分が主鎖／金属活性部分から重合して得られた重合体鎖に由来する部分が側鎖）；

40

(iii) 共役ジエンに由来する構造単位を含み、かつ2つの活性末端を有する重合体と、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体に由来する構造単位を含み、かつ1つの活性末端を有する重合体の混合物を調製し、この混合物に3以上の反応性部位を有するカップリング剤を加えて反応させて共役ジエン系グラフト重合体を作製し、得られた共役ジエン系グラフト重合体を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体を製造する方法（2つの活性末端を有する重合体に含まれる重合体鎖に由

50

来する部分が主鎖／1つの活性末端を有する重合体に含まれる重合体鎖に由来する部分が側鎖)；

(iv) あらかじめ合成した共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体を官能基で変性して官能基変性重合体を作製し、該官能基変性重合体に含まれる官能基と共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体を含む単量体を重合した重合体の活性末端とを反応させて共役ジエン系グラフト重合体を作製し、得られた共役ジエン系グラフト重合体を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体を製造する方法(官能基変性重合体に含まれる重合体鎖に由来する部分が主鎖／活性末端を有する重合体に含まれる重合体鎖に由来する部分が側鎖)；などが挙げられる。

【0081】

これらの製造方法の中でも、水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の主鎖、及び側鎖の重量平均分子量やビニル含量、側鎖の本数などを自由に制御できること、また、所望の官能基を簡便に導入できることから、上記(iv)共役ジエンに由来する構造単位を含む官能基変性重合体と共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体を含む単量体を重合した重合体の活性末端とを反応させて共役ジエン系グラフト重合体を作製し、得られた共役ジエン系グラフト重合体を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体を製造する方法が好ましい。

【0082】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の製造方法としては下記工程(A-1)、工程(B)、及び工程(C)を含む製造方法が好ましい。

【0083】

(A-1) 下記式(I)で表される活性末端重合体(I)と、下記式(II)で示される官能基を含む部分を分岐鎖として有する官能基変性共役ジエン系重合体(F)とを反応させて共役ジエン系グラフト重合体(G')を作製する工程

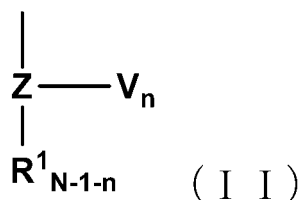
【0084】

P-X (I)

(式(I)中、Pは共役ジエン及び芳香族ビニル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの単量体由来の構造単位を含む重合体鎖を示し、Xはアニオン重合の活性末端を示す。)

【0085】

【化4】



(式(II)中、Vは、アルコキシ基又は水酸基を示し、ZはSi、Sn、Ge、Pb、P、B、又はAlであり、R<sup>1</sup>は炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルキル基、又は水素原子を示し、Nは前記Zの価数を示し、nは下記式(5)を満たす整数であり；

$$1 \leq n \leq N-1 \quad (5)$$

nが2以上の場合、Vは同一でも異なってもよく、N-1-nが2以上の場合、R<sup>1</sup>は同一でも異なってもよく、分岐鎖が主鎖に対し、複数含まれる場合には、Zは同一でも異なってもよい。)；及び

(B) 上記共役ジエン系グラフト重合体(G')に含まれる少なくとも一部の共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素-炭素二重結合を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体(G)を形成する工程；及び

(C) 得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G)を回収する工程。

【0086】

10

20

30

40

50

なお、官能基変性共役ジエン系重合体（F）の分岐鎖とは、官能基変性共役ジエン系重合体（F）の主鎖以外の部分を意味し、この主鎖とは、共役ジエン系グラフト重合体における主鎖（a）と同様、主鎖を構成する共役ジエンを含む全単量体に由来する構造単位部分全体を指す。

【0087】

〔工程（A-1）〕

上記工程（A-1）で使用する、活性末端重合体（I）は、公知の重合方法を用いて製造することができる。例えば、重合末端に不活性な溶媒中、アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物を開始剤として、必要に応じて極性化合物の存在下で、単量体をアニオン重合させることにより、活性末端重合体（I）を得ることができる。この活性末端重合体（I）のPが上記共役ジエン系グラフト重合体（G'）の側鎖（b'）となる。

10

【0088】

活性末端重合体（I）を構成する単量体に由来する構造単位となる単量体の具体例、好適態様等の説明、及び活性末端重合体（I）に含まれる単量体に由来する構造単位の具体例及び好適態様の説明は、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の側鎖（b）に関する説明と同様である。

【0089】

アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましく、有機リチウム化合物がより好ましい。上記有機リチウム化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ペンチルリチウムなどが挙げられる。

20

【0090】

上記溶媒としては、例えば、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオク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、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

【0091】

上記アニオン重合の際には、極性化合物を添加してもよい。極性化合物は、アニオン重合において、通常、反応を失活させず、共役ジエン部位のミクロ構造（ビニル含量）を調整するため用いられる。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物1モルに対して、通常0.01～1000モルの量で使用される。

30

【0092】

上記アニオン重合の温度は、通常-80～150℃の範囲、好ましくは0～100℃の範囲、より好ましくは10～90℃の範囲である。重合様式は回分式あるいは連続式のいずれでもよい。

【0093】

上記活性末端重合体（I）のPは、後述する水素添加工程を経て、最終的に、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の側鎖（b）となる。上記活性末端重合体（I）のPの重量平均分子量（Mw）、ビニル含量、Tgの好適態様等の説明は、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の側鎖（b）に関するものと同様である。

40

【0094】

上記工程（A-1）において、官能基変性共役ジエン系重合体（F）は、例えば、未変性共役ジエン系重合体（F'）を後述する変性工程において官能基により変性することで得られる。前記未変性共役ジエン系重合体（F'）の製造方法は特に制限されないが、例えば、乳化重合法、溶液重合法が好ましく、得られる重合体の分子量分布の観点から、溶液重合法がより好ましい。官能基変性共役ジエン系重合体（F）の官能基変性されている以外の部分が上記共役ジエン系グラフト重合体（G'）の主鎖（a'）となる。

50

## 【0095】

未変性共役ジエン系重合体（F'）を構成する単量体に由来する構造単位となる共役ジエンの具体例、好適例、及びその好適含有量、並びに、共役ジエン以外の他の単量体（芳香族ビニル化合物）の具体例、好適例、好適含有量等の説明は、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の主鎖（a）に関する説明と同様である。また、未変性共役ジエン系重合体（F'）の重量平均分子量（Mw）、ビニル含量、Tgの好適態様等の説明は、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の主鎖（a）に関する説明と同様である。

## 【0096】

未変性共役ジエン系重合体（F'）の製造方法の一例である上記乳化重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、所定量の共役ジエンを含む単量体を乳化剤の存在下に分散媒中に乳化分散し、ラジカル重合開始剤により乳化重合する。

10

## 【0097】

乳化剤としては、例えば炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩及びロジン酸塩などが挙げられる。長鎖脂肪酸塩としては、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸のカリウム塩又はナトリウム塩などが挙げられる。

## 【0098】

分散媒としては通常、水が使用される。重合時の安定性が阻害されない範囲で、分散媒はメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。

## 【0099】

ラジカル重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウムのような過硫酸塩、有機過酸化物、過酸化水素等が挙げられる。

20

## 【0100】

得られる未変性共役ジエン系重合体（F'）の分子量を調整するため、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノレン、γ-テルピネン、α-メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

## 【0101】

乳化重合の温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類などにより適宜設定できるが、通常0～100℃の範囲、好ましくは0～60℃の範囲である。重合様式は、連続重合、回分重合のいずれでもよい。

30

## 【0102】

重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、イソプロピルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノンやベンゾキノン等のキノン系化合物、亜硝酸ナトリウム等が挙げられる。

## 【0103】

重合反応停止後、必要に応じて老化防止剤を添加してもよい。重合反応停止後、得られたラテックスから必要に応じて未反応単量体を除去し、次いで、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウム等の塩を凝固剤とし、必要に応じて硝酸、硫酸等の酸を添加して凝固系のpHを所定の値に調整しながら、上記未変性共役ジエン系重合体（F'）を凝固させた後、分散媒を分離することによって重合体を回収する。次いで水洗、及び脱水後、乾燥することで、上記未変性共役ジエン系重合体（F'）が得られる。なお、凝固の際に、必要に応じて予めラテックスと乳化分散液にした伸展油とを混合し、油展した未変性共役ジエン系重合体（F'）として回収してもよい。

40

## 【0104】

未変性共役ジエン系重合体（F'）の製造方法の一例である上記溶液重合法としては、公知又は公知に準ずる方法を適用できる。例えば、溶媒中で、チーグラー系触媒、メタロセン系触媒、又はアニオン重合可能な活性金属若しくは活性金属化合物を開始剤として使用して、必要に応じて極性化合物の存在下で、共役ジエンを含む単量体を重合する。

50

## 【0105】

溶媒としては、例えば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオク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、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

## 【0106】

上記開始剤としては、アニオン重合可能な活性金属又は活性金属化合物が好ましく、アニオン重合可能な活性金属化合物がより好ましい。

## 【0107】

アニオン重合可能な活性金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属等が挙げられる。これらの中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましい。

## 【0108】

アニオン重合可能な活性金属化合物としては、有機アルカリ金属化合物が好ましい。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、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム等の有機モノリチウム化合物；ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、1,4-ジリチオブタン、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多官能性有機リチウム化合物；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。これら有機アルカリ金属化合物の中でも有機リチウム化合物が好ましく、有機モノリチウム化合物がより好ましい。

## 【0109】

上記開始剤の使用量は、未変性共役ジエン系重合体（F'）及び官能基変性共役ジエン系重合体（F）の熔融粘度、分子量などに応じて適宜設定できるが、共役ジエンを含む全単量体100質量部に対して、通常0.01～3質量部の量で使用される。

## 【0110】

有機アルカリ金属化合物を開始剤として用いる場合には、上記有機アルカリ金属化合物は、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミンなどの第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして使用することもできる。

## 【0111】

極性化合物は、アニオン重合において、通常、反応を失活させず、共役ジエン部位のミクロ構造（ビニル含量）を調整するため用いられる。極性化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；アルカリ金属アルコキシド、ホスフィン化合物などが挙げられる。極性化合物は、有機アルカリ金属化合物1モルに対して、通常0.01～1000モルの量で使用される。

## 【0112】

溶液重合の温度は、通常-80～150℃の範囲、好ましくは0～100℃の範囲、より好ましくは10～90℃の範囲である。重合様式は回分式あるいは連続式のいずれでもよい。

## 【0113】

上記溶液重合の重合反応は、重合停止剤の添加により停止できる。重合停止剤としては、例えば、メタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで、未変性共役ジエン系重合体（F'）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上記未変性共役ジエン系重合体（F'）を単離できる。

## 【0114】

このようにして得られた未変性共役ジエン系重合体（F'）は、そのまま官能基による変

10

20

30

40

50

性が行われてもよいが、その共役ジエン系重合体中の共役ジエンに由来する構造単位に含まれる炭素－炭素二重結合の少なくとも一部を、後述する水素添加方法により水素添加した後、変性が行われてもよい。

【0115】

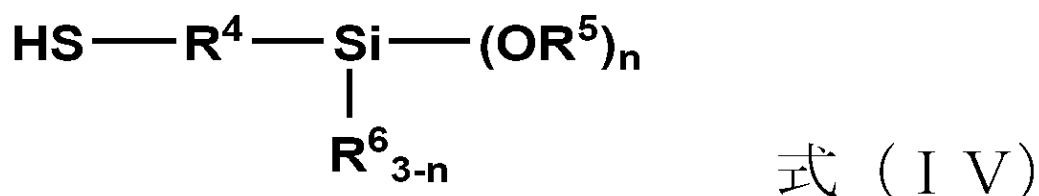
上記未変性共役ジエン系重合体（F'）を官能基により変性することで、上記式（II）で示される官能基を含む部分を分岐鎖として有する官能基変性共役ジエン系重合体（F）を製造する方法としては特に制限されないが、好ましい構造の官能基を導入する観点から、例えば、未変性共役ジエン系重合体（F'）に含まれる炭素－炭素二重結合にメルカプト基（－SH）を有する化合物をラジカル付加反応させることにより、アルコキシシラン化合物に由来する官能基を導入する方法、未変性共役ジエン系重合体（F'）に含まれる炭素－炭素二重結合を白金化合物含有触媒及び必要に応じて用いられる助触媒の存在下でヒドロシリル化することで、アルコキシシラン化合物に由来する官能基を導入する方法などが挙げられる。これらの製造方法の中でも、変性試薬、触媒の入手性や、製造コストの観点からは、メルカプト基（－SH）を有する化合物をラジカル付加反応させる方法が好ましく、得られる官能基変性共役ジエン系重合体（F）の安定性の観点からは、ヒドロシリル化によりアルコキシシラン化合物に由来する官能基を導入する方法が好ましい。

【0116】

上記未変性共役ジエン系重合体（F'）に含まれる炭素－炭素二重結合にメルカプト基（－SH）を有する化合物をラジカル付加反応させることにより、アルコキシシラン化合物に由来する官能基を導入する方法としては、下記式（IV）で示されるシラン化合物（IV）を未変性共役ジエン系重合体（F'）に含まれる炭素－炭素二重結合にラジカル付加反応する方法が好ましい。

【0117】

【化5】



（式（IV）中、R<sup>4</sup>は炭素数1～6の2価のアルキレン基を示し、R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルキル基、又は水素原子を示し、nは1～3の整数であり、nが2以上の場合、R<sup>5</sup>は同一でも異なってもよく、3－nが2以上の場合、R<sup>6</sup>は同一でも異なってもよい。）

【0118】

上記シラン化合物（IV）としては、例えば、メルカプトメチレンメチルジエトキシシラン、メルカプトメチレントリエトキシシラン、2－メルカプトエチルトリメトキシシラン、2－メルカプトエチルトリエトキシシラン、2－メルカプトエチルメトキシジメチルシラン、2－メルカプトエチルエトキシジメチルシラン、3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3－メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3－メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、3－メルカプトプロピルジメトキシエチルシラン、3－メルカプトプロピルジエトキシエチルシラン、3－メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、3－メルカプトプロピルエトキシジメチルシランなどが挙げられる。これらシラン化合物は1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

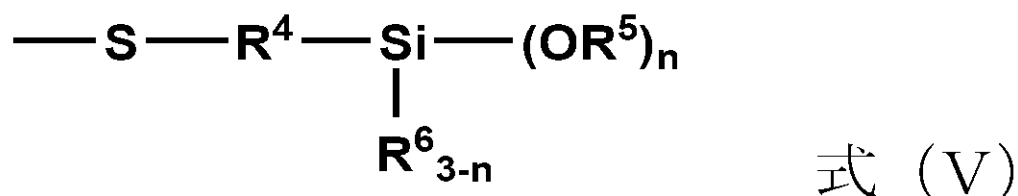
【0119】

上記シラン化合物（IV）のメルカプト基（－SH）が、未変性共役ジエン系重合体（F'）に含まれる炭素－炭素二重結合にラジカル付加反応することにより、シラン化合物（IV）に由来する官能基、具体的には下記式（V）で示される部分構造を官能基として有

する官能基変性共役ジエン系重合体（F）が得られる。

【0120】

【化6】



（式（V）中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、及び  $n$  の定義は式（IV）と同一である。）

【0121】

上記シラン化合物（IV）を、未変性共役ジエン系重合体（F'）に付加させる方法は特に限定されず、例えば、未変性共役ジエン系重合体（F'）中にシラン化合物（IV）、さらに必要に応じてラジカル発生剤を加えて、有機溶媒の存在下又は非存在下に加熱する方法を採用することができる。使用するラジカル発生剤には特に制限はなく、通常市販されている有機過酸化物、アゾ系化合物、過酸化水素等が使用できる。

【0122】

上記有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス（ $\text{t}$ -ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（ $\text{t}$ -ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ビス（ $\text{t}$ -ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、2,2-ビス（ $\text{t}$ -ブチルパーオキシ）ブタン、 $\text{t}$ -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ $\text{t}$ -ブチルパーオキシド、 $\text{t}$ -ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス（ $\text{t}$ -ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ $\text{t}$ -ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル及びその置換体、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタトルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 $\text{t}$ -ブチル-2-エチルヘキサノエート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（3-メチル-3-メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシアセテート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシピバレート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシネオデカノエート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシオクタノエート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシ3,3,5-トリメチルヘキサノエート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシラウレート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシカーボネート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシベンゾエート、 $\text{t}$ -ブチルパーオキシイソブチレートなどが挙げられる。

【0123】

上記アゾ系化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン）、2,2'-アゾビス（2,4,4-トリメチルペンタン）、2,2'-アゾビス（2-メチルプロパン）、2,2'-アゾビス（2-ヒドロキシメチルプロピオンニトリル）、4,4'-アゾビス（4-シアノバレリックアシッド）、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリルなどが挙げられる。

上記ラジカル発生剤は、1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

【0124】

上記方法で使用される有機溶媒としては、一般的には炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒が挙げられる。これら有機溶媒の中でも、n-ブタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒が好ましい。

上記有機溶媒は、1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

【0125】

さらに、上記方法により変性化合物を付加する反応を行う時には、副反応を抑制する観点等から老化防止剤を添加してもよい。

この時に用いる好ましい老化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)(AO-40)、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(AO-80)、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-6-メチルフェノール(Irganox 1520L)、2,4-ビス[(ドデシルチオ)メチル]-6-メチルフェノール(Irganox 1726)、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート(Sumilizer GS)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(Sumilizer GM)、6-tert-ブチル-4-[3-(2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イルオキシ)プロピル]-2-メチルフェノール(Sumilizer GP)、亜リン酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)(Irgafos 168)、ジオクタデシル3,3'-ジチオビスプロピオネート、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン(ノクラック6C)、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(アデカスタブLA-77Y)、N,N-ジオクタデシルヒドロキシルアミン(Irgastab FS042)、ビス(4-tert-オクチルフェニル)アミン(Irganox 5057)などが挙げられる。

上記老化防止剤は、1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

【0126】

老化防止剤の添加量は、未変性共役ジエン系重合体(F') 100質量部に対して0~10質量部が好ましく、0~5質量部がより好ましい。

【0127】

未変性共役ジエン系重合体(F')に上記シラン化合物(IV)を付加させる反応における温度は10~200℃が好ましく、50~180℃がより好ましい。また反応時間は1~200時間が好ましく、1~100時間がより好ましく、1~50時間がさらに好ましい。

【0128】

未変性共役ジエン系重合体(F')に含まれる炭素-炭素二重結合を白金化合物含有触媒及び必要に応じて用いられる助触媒の存在下でヒドロシリル化することで、アルコキシシラン化合物に由来する官能基を導入する方法としては、未変性共役ジエン系重合体(F')に含まれる炭素-炭素二重結合を、白金化合物含有触媒の存在下、好ましくは白金化合物含有触媒及び助触媒の存在下で、下記式(VI)で示されるシラン化合物(VI)によりヒドロシリル化する方法が好ましい。

【0129】

10

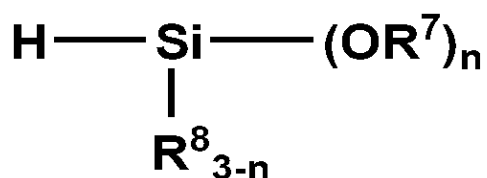
20

30

40

50

【化 7】



式 (V I)

(式 (V I) 中、 $\text{R}^7$ 、及び  $\text{R}^8$  はそれぞれ独立に炭素数 6 ~ 12 のアリール基、又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、 $n$  は 1 ~ 3 の整数であり、 $n$  が 2 以上の場合、 $\text{R}^7$  は同一でも異なってもよく、 $3 - n$  が 2 以上の場合、 $\text{R}^8$  は同一でも異なってもよい。)

【0130】

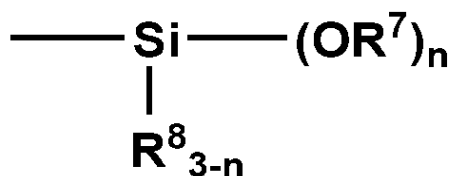
上記シラン化合物 (V I) としては、例えば、トリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシランなどが挙げられる。これらシラン化合物は 1 種単独で用いられても、2 種以上併用されてもよい。

【0131】

上記シラン化合物 (V I) により、未変性共役ジエン系重合体 (F') に含まれる炭素-炭素二重結合がヒドロシリル化反応されることにより、シラン化合物 (V I) に由来する官能基、具体的には下記式 (V I I) で示される部分構造を官能基として有する官能基変性共役ジエン系重合体 (F) が得られる。

【0132】

【化 8】



式 (V I I)

(式 (V I I) 中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、及び  $n$  の定義は式 (V I) と同一である。)

【0133】

上記ヒドロシリル化反応に用いられる白金化合物含有触媒としては、特に限定されないが、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のトルエン又はキシレン溶液、テトラキストリフェニルホスフィン白金、ジクロロビストリフェニルホスフィン白金、ジクロロビスアセトニトリル白金、ジクロロビスベンゾニトリル白金、ジクロロシクロオクタジエン白金等や、白金-炭素、白金-アルミナ、白金-シリカ等の担持触媒などが挙げられる。

ヒドロシリル化の際の選択性の面から、0 価の白金錯体が好ましく、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のトルエン又はキシレン溶液がより好ましい。

【0134】

白金化合物含有触媒の使用量は特に限定されるものではないが、反応性や、生産性等の点から、上記シラン化合物 (V I) 1 モルに対し、含有される白金原子が  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルとなる量が好ましく、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$  モルとなる量がより好ましい。

【0135】

上記反応における助触媒としては、無機酸のアンモニウム塩、酸アミド化合物及びカルボン酸から選ばれる 1 種以上を用いることが好ましい。

【0136】

無機酸のアンモニウム塩としては、例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、ア

10

20

30

40

50

ミド硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、ジ垂リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硫化アンモニウム、ホウ酸アンモニウム、ホウフッ化アンモニウムなどが挙げられる。これらの中でも、 $pK_a$ が2以上の無機酸のアンモニウム塩が好ましく、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムがより好ましい。

#### 【0137】

酸アミド化合物としては、例えば、ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、アクリルアミド、マロンアミド、スクシンアミド、マレアミド、フマルアミド、ベンズアミド、フタルアミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどが挙げられる。

#### 【0138】

カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、メトキシ酢酸、ペンタン酸、カブロン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、乳酸、グリコール酸などが挙げられる。これらの中でも、ギ酸、酢酸、乳酸が好ましく、酢酸がより好ましい。

#### 【0139】

助触媒の使用量は特に限定されるものではないが、反応性、選択性、コスト等の観点から上記シラン化合物(VI) 1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 0.5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましい。

#### 【0140】

なお、上記ヒドロシリル化反応は無溶媒でも進行するが、溶媒を用いることもできる。使用可能な溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素系溶媒などが挙げられる。これら溶媒は、1種単独で用いられても、2種以上混合して用いられてもよい。

#### 【0141】

上記ヒドロシリル化反応における反応温度は特に限定されるものではなく、通常 $0^{\circ}\text{C}$ 以上の温度、必要に応じて加熱条件下で行うことができるが、 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。適度な反応速度を得るためには加熱下で反応させることが好ましく、このような観点から、反応温度は $40 \sim 110^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではなく、通常 $1 \sim 60$ 時間程度であるが、 $1 \sim 30$ 時間が好ましく、 $1 \sim 20$ 時間がより好ましい。

#### 【0142】

上記官能基変性共役ジエン系重合体(F)において、上記式(V)又は式(VII)で示される部分構造を有する官能基は1種単独で含まれていてもよく2種以上含まれていてもよい。したがって、官能基変性共役ジエン系重合体(F)は、上記シラン化合物(IV)及びシラン化合物(VI)からなる群から選ばれる1種の化合物により変性されたジエン系重合体であってもよく、また2種以上の化合物により変性されたジエン系重合体であってもよい。

#### 【0143】

得られる水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の極性材料との親和性や安定性の観点から、上記式(II)中のZは、Si、Sn、Bであることが好ましく、Siであることがより好ましい。

#### 【0144】

得られる水添共役ジエン系グラフト重合体(G)の極性材料との親和性や安定性、後述するカップリング工程における反応性の観点から、上記式(II)中の官能基Vとしては、アルコキシ基が好ましく、炭素数 $1 \sim 5$ のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基が特に好ましい。

#### 【0145】

10

20

30

40

50

上記式 (I I) 中の  $n$  は上記式 (5) を満たす整数であるが、後述するカップリング工程における反応性や、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) の分岐点に結合する側鎖の本数の制御の観点から、2 以上が好ましく、3 以上がより好ましく、「Z の価数 - 1」と同一であることが特に好ましい。

#### 【0146】

官能基変性共役ジエン系重合体 (F) 1 分子あたりの上記式 (I I) で示される部分の平均個数は、1 ~ 50 個が好ましく、2 ~ 30 個がより好ましく、3 ~ 20 個がさらに好ましい。

#### 【0147】

官能基変性共役ジエン系重合体 (F) 1 分子あたりの上記式 (I I) 中の官能基 V の平均個数は、2 ~ 150 個が好ましく、4 ~ 90 個がより好ましく、6 ~ 60 個がさらに好ましい。

#### 【0148】

官能基変性共役ジエン系重合体 (F) 1 分子あたりの上記式 (I I) 中の官能基 V の平均個数は、官能基変性共役ジエン系重合体 (F) に含まれる官能基 V の官能基当量 ( $g/eq$ ) と標準ポリスチレン換算の数平均分子量 ( $M_n$ ) を用いて下記式 (9) より求める。  
(官能基変性共役ジエン系重合体 (F) 1 分子あたりの上記式 (I I) 中の官能基 V の平均個数) = [(数平均分子量  $M_n$ ) / (スチレンに由来する構造単位 of 分子量) × (共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体由来する構造単位 of 平均分子量)] / (官能基 V の官能基当量) (9)

#### 【0149】

なお、官能基変性共役ジエン系重合体 (F) に含まれる官能基 V の官能基当量は、官能基 V 1 個あたりの共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体の質量を意味する。官能基の当量は、 $^1H-NMR$  を用いて官能基 V 由来のピークと重合体主鎖に由来するピークの面積比から算出する。なお、官能基 V 由来のピークとは、アルコキシ基及び水酸基由来のピークを指す。

#### 【0150】

未変性共役ジエン系重合体 (F') と上記シラン化合物 (I V) 又はシラン化合物 (V I) との混合割合は、例えば、官能基変性共役ジエン系重合体 (F) 1 分子当たりの式 (I I) に含まれる官能基 V の平均個数が所望の値になるように適宜設定すればよいが、例えば、未変性共役ジエン系重合体 (F') と上記シラン化合物 (I V) 又はシラン化合物 (V I) との質量比が 0.3 ~ 100 となるように混合すればよい。

#### 【0151】

官能基変性共役ジエン系重合体 (F) の  $M_w$  及びビニル含量の好適範囲は、未変性共役ジエン系重合体 (F') の場合と同一である。

#### 【0152】

上記官能基変性共役ジエン系重合体 (F) の 38 °C で測定した溶融粘度は、0.1 ~ 2,000 Pa · s が好ましく、0.1 ~ 1500 Pa · s がより好ましく、0.1 ~ 1000 Pa · s がさらに好ましい。官能基変性共役ジエン系重合体 (F) の溶融粘度が前記範囲内であると、製造時の工程通過性に優れ、経済性が良好となる傾向にある。

#### 【0153】

工程 (A-1) において、活性末端重合体 (I) と上記官能基変性共役ジエン系重合体 (F) を反応させることで、上記式 (I I) で示される部分中の官能基 V と前記活性末端重合体 (I) の置換反応が起こり、分岐点であるヘテロ原子 Z に側鎖となる前記活性末端重合体 (I) が結合した共役ジエン系グラフト重合体 (G') が形成される (以下、本反応をカップリング反応と称する)。該カップリング反応、及び後述する不活性化工程において未反応であった官能基 V (アルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの残存する官能基) が、そのまま残存するか、又は加水分解されることで、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G) の分岐点に結合したアルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの官能基 (c) が形成される。

## 【0154】

水添共役ジエン系グラフト重合体（G）1分子あたりの上記分岐点に直接結合する側鎖（b）の平均本数Wは、上記カップリング反応における活性末端重合体（I）と官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量の比により、所望の範囲に調整することができる。例えば、（活性末端重合体（I）の仕込み量（モル数））／（官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量（モル数））＝4／1の場合、側鎖（b）の平均本数Wは4本となる。ただし、Wの上限は、官能基変性共役ジエン系重合体（F）1分子あたりが有する官能基Vの個数である。

## 【0155】

（活性末端重合体（I）の仕込み量）／（官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量）のモル比は、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）1分子あたりの上記分岐点に直接結合する側鎖（b）の平均本数Wが所望の値となるように適宜設定すればよいが、例えば、1～200であることが好ましく、2～100であることがより好ましく、3～50であることがさらに好ましい。（活性末端重合体（I）の仕込み量）／（官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量）のモル比が1より小さいと、導入できる側鎖の本数が少なくなり、200より大きいと、後述するカップリング率が低下する傾向にある。

## 【0156】

上記カップリング反応は、通常、0～100℃の温度範囲で、0.5～50時間行う。官能基変性共役ジエン系重合体（F）は希釈して用いてもよく、希釈溶媒としては、活性末端に対して不活性で反応に悪影響を及ぼさなければ特に制限はなく、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、ベンゼン、キシレン等の飽和脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素が挙げられる。

また、カップリング反応の際に添加剤としてルイス塩基を加えてもよい。ルイス塩基としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；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、N-メチルモルホリン等のアミン類などが挙げられる。これらルイス塩基は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

## 【0157】

上記カップリング反応においては、上記活性末端重合体（I）を合成した反応容器に上記官能基変性共役ジエン系重合体（F）を添加してもよいし、逆に上記官能基変性共役ジエン系重合体（F）に対して上記活性末端重合体（I）を添加してもよい。また、上述のように、上記活性末端重合体（I）、上記官能基変性共役ジエン系重合体（F）のいずれも、必要に応じて溶媒で希釈して用いてもよい。また、上記活性末端重合体（I）は1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよく、上記官能基変性共役ジエン系重合体（F）も、1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

## 【0158】

上記カップリング反応におけるカップリング率は50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、70%以上がさらに好ましい。上記カップリング率が50%未満では、得られる水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の力学特性が低下するため好ましくない。カップリング率は、GPC測定で得られたカップリング未反応の上記活性末端重合体（I）に由来する成分のピーク面積と全てのピーク面積の総和を用いて下記式（10）より求める。

（カップリング率（%））＝〔{（全てのピーク面積の総和）－（活性末端重合体（I）に由来する成分のピーク面積）}／（全てのピーク面積の総和）〕×100 （10）

## 【0159】

カップリング率は官能基変性共役ジエン系重合体（F）の添加量を多くしたり、ルイス塩基の添加量を多くしたり、反応温度を高くしたり、反応時間を長くしたりすることによって高めることができる。カップリング反応は、カップリング率が所望の範囲になるまで行うことができる。その後、メタノール、イソプロパノール等の重合停止剤を添加するこ

10

20

30

40

50

とで、カップリング反応を停止できる。

#### 【0160】

上記分岐点に直接結合する官能基（c）の個数は、上記カップリング反応における上記活性末端重合体（I）と官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量のモル比や、後述するアルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの残存する官能基（未反応の官能基V）の一部を不活性化する工程における試薬の使用量や反応時間、及び必要に応じて使用される極性化合物の種類や添加量により、所望の範囲に調整することができる。

上記分岐点に直接結合する官能基（c）の個数を所望の範囲に調整する方法としては、例えば、上記活性末端重合体（I）と官能基変性共役ジエン系重合体（F）の仕込み量を水添共役ジエン系グラフト重合体（G）に含まれる分岐点あたりの官能基（c）の平均個数（ $X/Y$ ）が1以上となるようなモル比でカップリング反応を行い、その後、（ $X/Y$ ）が1未満となるように上述した残存する官能基（未反応の官能基V）の一部を不活性化する方法が挙げられる。

#### 【0161】

##### 〔工程（A-2）〕

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の製造方法は、上記分岐点に直接結合する官能基（c）の個数を所望の範囲に調整するために、工程（A-1）の後に、

（A-2）前記共役ジエン系グラフト重合体（G'）中、又は後述する水素添加工程を経た水添共役ジエン系グラフト重合体（G）中のアルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つの残存する官能基（未反応で存在する官能基V）の一部を不活性化する工程（以下、不活性化工程と称する）；

を含むことが好ましい一態様である。

回収工程（C）で加えられる水や酸により、得られる共役ジエン系グラフト重合体に含まれるアルコキシ基が反応して水酸基を生成し比較的多くの水酸基が含まれるようになると、これら多量の水酸基同士が縮合反応を起こしやすくなると考えられるため、不活性化工程（A-2）は、回収工程（C）よりも前に行うことが好ましい。また、不活性化工程（A-2）は、水素添加工程（B）の前後いずれで行ってもよいが、官能基（c）の個数の調整の容易性、及び水素添加工程（B）における反応性の観点から、水素添加工程（B）の前に行うことが好ましい。

#### 【0162】

アルコキシ基及び水酸基を不活性化するために用いる試薬（以下、不活性化試薬と称することがある）としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム類；メチルナトリウム、エチルナトリウム、*n*-プロピルナトリウム、イソプロピルナトリウム、*n*-ブチルナトリウム、*sec*-ブチルナトリウム、*tert*-ブチルナトリウム等のアルキルナトリウム類；メチルカリウム、エチルカリウム、*n*-プロピルカリウム、イソプロピルカリウム、*n*-ブチルカリウム、*sec*-ブチルカリウム、*tert*-ブチルカリウム等のアルキルカリウム類；メチルマグネシウム臭化物、エチルマグネシウム臭化物、*tert*-ブチルマグネシウム臭化物、*tert*-ブチルマグネシウム塩化物、*sec*-ブチルマグネシウムヨウ化物等のアルキルマグネシウムハロゲン化物類；ジメチル銅リチウム、ジエチル銅リチウム、メチルエチル銅リチウム、メチル*n*-プロピル銅リチウム、エチル*n*-ブチル銅リチウム等のジアルキル銅リチウム類；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジイソエチルアミド、リチウムジ*tert*-ブチルアミド等のリチウムアミド類；等が挙げられる。これらの中でも、不活性化反応を速やかに進行させるには立体障害が小さいことが望ましいため、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、メチルリチウム、メチルマグネシウム臭化物、ジメチル銅リチウムが好ましい。

#### 【0163】

工程（A-2）における不活性化試薬の使用量／工程（A-1）で得られた共役ジエン系グラフト重合体（G'）中に含まれる官能基Vに由来するアルコキシ基及び水酸基の合計

量のモル比は、0.5以上であることが好ましく、1.0以上であることがより好ましく、2.0以上であることがさらに好ましい。また、100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましい。不活性化試薬の量が少ない場合、上記分岐点に直接結合する官能基(c)の個数を所望の範囲に調整することができず、また、不活性化試薬の量が多い場合、経済性が悪化する傾向にある。

#### 【0164】

上記工程(A-2)の不活性化反応は、通常、0~100℃の温度範囲で、0.1~50時間行う。不活性化試薬は希釈して用いてもよく、希釈溶媒としては、不活性化試薬に対して不活性で反応に悪影響を及ぼさなければ特に制限はなく、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、ベンゼン、キシレン等の飽和脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素が挙げられる。また、上記不活性化反応の際に添加剤としてルイス塩基を加えてもよく、ルイス塩基としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；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、N-メチルモルホリン等のアミン類などが挙げられる。これらルイス塩基は、1種単独で用いられても、2種以上併用されてもよい。

#### 【0165】

上記不活性化反応は、上記分岐点に直接結合する官能基(c)の個数が所望の範囲になるまで行うことができる。その後、メタノール、イソプロパノール等の重合停止剤を添加することで、不活性化試薬を失活できる。

#### 【0166】

##### 〔工程(B)〕

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体の製造方法は、  
(B) 上記共役ジエン系グラフト重合体(G')を水素添加して水添共役ジエン系グラフト重合体(G)を形成する工程；  
を含む。

#### 【0167】

前記方法により得られた共役ジエン系グラフト重合体を水素添加する工程に付すことにより、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体を得られる。水素添加する方法には特に制限は無く、例えば公知の方法を用いることができる。上記工程(A-1)(又は工程(A-2))と水素添加は引き続いて行ってもよいし、共役ジエン系グラフト重合体を一旦単離してから水素添加してもよい。共役ジエン系グラフト重合体を単離する方法は、後述する回収工程(C)と同様である。

#### 【0168】

工程(B)の水素添加反応に用いる触媒としては、オレフィン化合物などに含まれる炭素-炭素二重結合が水素添加され得る触媒が使用可能である。このような触媒としては、通常、不均一系触媒、均一系触媒などが挙げられる。

#### 【0169】

上記不均一触媒は特に限定されないが、その具体例としては、スポンジニッケル、スポンジコバルト、スポンジ銅などのスポンジメタル触媒；ニッケルシリカ、ニッケルアルミナ、ニッケルゼオライト、ニッケル珪藻土、パラジウムシリカ、パラジウムアルミナ、パラジウムゼオライト、パラジウム珪藻土、パラジウムカーボン、パラジウム炭酸カルシウム、白金シリカ、白金アルミナ、白金ゼオライト、白金珪藻土、白金カーボン、白金炭酸カルシウム、ルテニウムシリカ、ルテニウムアルミナ、ルテニウムゼオライト、ルテニウム珪藻土、ルテニウムカーボン、ルテニウム炭酸カルシウム、イリジウムシリカ、イリジウムアルミナ、イリジウムゼオライト、イリジウム珪藻土、イリジウムカーボン、イリジウム炭酸カルシウム、コバルトシリカ、コバルトアルミナ、コバルトゼオライト、コバルト珪藻土、コバルトカーボン、コバルト炭酸カルシウムなどの担持金属触媒が挙げられる。

これら不均一触媒は、活性向上、選択性向上、安定性を目的に、鉄、モリブデン、マグ

10

20

30

40

50

ネシウムなどで変性されていてもよい。また、これら不均一触媒は1種単独で用いられても、2種以上混合して用いられてもよい。

【0170】

上記均一系触媒は特に限定されないが、その具体例としては、遷移金属化合物と、アルキルアルミニウム又はアルキルリチウムからなる、チーグラ系触媒；メタロセン系触媒が挙げられる。

チーグラ系触媒に用いる遷移金属化合物の具体例としては、酢酸ニッケル、オクチル酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル塩；酢酸コバルト、オクチル酸コバルト、コバルトアセチルアセトナートなどのコバルト塩；チタノセンジクロライド、ジルコノセンジクロライドが挙げられる。

チーグラ系触媒に用いるアルキルアルミニウムの具体例としては、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、トリオクチルアルミニウムが挙げられる。

チーグラ系触媒に用いるアルキルリチウムの具体例としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムが挙げられる。

これら均一系触媒は1種単独で用いられても、2種以上混合して用いられてもよい。また、均一系触媒は、不均一系触媒と混合して用いても構わない。

【0171】

工程(B)の水素添加反応では、重合体を水素添加するため、低分子化合物に対して反応活性が一般的に低くなる。そのため、反応条件として比較的高温、高圧条件が好ましい場合が多く、熱安定性の高い不均一触媒で行うことが好ましい。水素化活性の面から、水素化活性をもつ金属としてニッケル又はパラジウムを用いることが好ましい。また、水素添加反応中の望ましくない副反応を抑制するために、担体として、炭酸カルシウム、カーボン担体を用いることが好ましく、カーボン担体を用いることがさらに好ましい。

【0172】

水素添加反応は、通常、有機溶媒中で行われる。かかる有機溶媒は、特に限定されるものではなく、例えば上記工程(A-1)において例示したアニオン重合で使用される溶媒を用いることができる。

【0173】

上記水素添加反応は、例えば、上記工程(A-1)の際に使用した溶媒中に共役ジエン系グラフト重合体(G')が存在する状態のまま、特に有機溶媒に処理を施すことなく、行ってもよいし、その溶媒の一部を蒸留などの方法により除去した後、残存する溶媒中に行ってもよく、また別途有機溶媒で希釈した後、その溶媒中に行ってもよい。また、上記工程(A-1)(又は工程(A-2))終了後、一旦共役ジエン系グラフト重合体(G')を取り出し、この共役ジエン系グラフト重合体(G')を有機溶媒中に投入し、その溶媒中で水素添加反応を行ってもよい。

【0174】

水素添加反応を有機溶媒中で行う場合、有機溶媒の使用量は、反応液中の共役ジエン系グラフト重合体(G')の濃度として、1質量%以上、30質量%以下となる量であることが好ましい。1質量%未満でおこなうと、生産性が著しく低下する場合があります、30質量%超の場合、粘度が著しく高まり、混合効率が低下してしまう場合がある。

【0175】

水素添加反応の反応圧力は、使用する触媒などに応じて適宜設定すればよいが、全圧として、通常0.1MPa~20MPa、好ましくは0.5MPa~15MPa、より好ましくは0.5MPa~5MPaである。

【0176】

水素添加反応は、水素ガス存在下で実施するが、水素ガス以外の水素添加反応に不活性なガスと混合したガスの存在下で実施してもよい。水素添加反応に不活性なガスの具体例としては、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素が挙げられる。また、反応条件によっ

10

20

30

40

50

ては、反応に使用する溶媒がガス成分として有意な割合で分圧を有する場合があるが、水素添加反応が進行する限り、そのような状況は、通常問題はない。

【0177】

水素添加反応の反応温度は、使用する触媒に応じて適宜設定すればよいが、通常20℃～250℃、好ましくは50℃～180℃、より好ましくは70℃～180℃である。一般的に不均一系触媒は均一系に比べて、より高い温度で反応することが望ましい場合がある。

水素添加反応の反応時間は、使用する触媒種、触媒量、反応温度に応じて適宜設定すればよいが、通常0.1～100時間、好ましくは1～50時間である。反応時間が短すぎる場合、所望する水素添加率を得ることができない場合がある。また、反応時間が長すぎる場合、望まない副反応の進行が顕著になり、所望する物性の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）が得られない場合がある。

【0178】

水素添加反応の反応形式は特に制限はなく、反応に使用する触媒の種類などに応じて適宜設定すればよい。その反応形式としては、例えば、バッチ反応形式、セミ連続反応形式（セミバッチ反応形式）、連続反応形式が挙げられる。好適な連続反応形式としては、プラグフロー形式（PFR）、連続流通攪拌形式（CSTR）などが挙げられる。

不均一系触媒を用いる場合、固定床反応槽を用いて水素添加反応できる。

積極的な混合条件下で水素添加反応を行う場合、その混合方法としては、攪拌による混合方法、ループ形式により反応液を循環させる混合方法が挙げられる。

混合条件下で不均一系触媒を用いる場合、懸濁床による反応となり、気-液-固の反応場となる。また、混合条件下で均一系触媒を用いる場合、気-液2相系反応場となる。

反応器中での水素添加反応を一旦終了し、反応液を抜き取り、その抜き取った反応液の少なくとも一部を、同一または異なる反応器に投入して、水素添加反応をさらに行う反応形式で水素添加反応を行ってもよい。このような反応形式で水素添加反応を行うことにより、水素添加反応に伴う発熱の局所化の回避が可能となる場合、水素添加率が向上する場合がある。

水素添加反応は、1種単独の反応形式で行ってもよく、同一又は異なる2以上の反応形式を組み合わせ、行ってもよい。

より高い水素添加率を目指す場合、固定床反応槽を用い、プラグフロー形式で反応させる工程を含む水素添加反応工程であることが望ましい場合がある。

【0179】

水素添加反応の触媒使用量は、使用する触媒の種類、共役ジエン系グラフト重合体（G'）の濃度、反応形式などに応じて適宜設定すればよいが、不均一系触媒を用い懸濁床により水素添加反応を行う場合、共役ジエン系グラフト重合体（G'）を含む反応液100質量部あたりの触媒使用量は、通常0.01～20質量部、好ましくは、0.05～15質量部、より好ましくは0.1～10質量部である。触媒使用量が少なすぎる場合、水素添加反応に長時間必要となる場合があり、また、触媒使用量が多すぎる場合、不均一触媒を混合する動力がより多く必要となる場合がある。また、固定床で水素添加反応を行う場合、共役ジエン系グラフト重合体（G'）を含む反応液あたりの触媒使用量を規定することが困難であり、使用する反応槽の種類などに応じて適宜設定すればよい。

均一系触媒としてチーグラー系触媒；メタロセン系触媒を用いる場合は、遷移金属化合物の共役ジエン系グラフト重合体（G'）を含む反応液中の濃度として、通常0.001ミリモル／リットル～100ミリモル／リットル、好ましくは0.01ミリモル／リットル～10ミリモル／リットルである。

【0180】

水素添加反応に使用した触媒は、水素添加反応終了後に、必要に応じ、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を含む液から分離すればよい。分離する方法は触媒を分離できる限り特に制限はない。不均一系触媒を使用した場合は、例えば、連続式又はバッチ式濾過、遠心分離、静置による沈降及びデカンテーションにより前記触媒が分離できる。均一系

10

20

30

40

50

触媒を用いた場合は、例えば、凝集沈澱、吸着、洗浄及び水相抽出により前記触媒が分離できる。

これらの分離する方法により、使用後の触媒を分離したとしても、触媒に由来する微量の金属成分が水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を含む液に残留していることがある。この場合も、金属成分がその液に残存していることとなるため、前述の通り、凝集沈澱、吸着、洗浄及び水相抽出などの分離する方法により残留する金属成分を分離できる。

分離により回収された触媒は、必要に応じて、その一部を除去する、あるいは新規触媒を追加するなどした後に、再び水素添加反応に使用できる。

【0181】

〔工程（C）〕

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の製造方法は、  
（C）得られた水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を回収する工程；  
を含む。

【0182】

工程（C）では、得られた本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を回収する。水添共役ジエン系グラフト重合体（G）の回収方法は特に制限はないが、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を含む溶液を工程（B）又は工程（A-2）で得ている場合は、例えば、得られた溶液をメタノール等の貧溶媒に注いで、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を析出させるか、又は重合反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去（スチームストリッピング）した後、乾燥させるか、又は重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することにより水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を単離することにより回収できる。

【0183】

〔重合体組成物〕

本発明の重合体組成物は、本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体（G）を含む。また上記重合体組成物は、さらに水添共役ジエン系グラフト重合体（G）以外の他の重合体（ $\beta$ ）を含んでもよい。他の重合体（ $\beta$ ）は、熱可塑性重合体（ $\beta 1$ ）であっても、硬化性重合体（ $\beta 2$ ）であってもよい。

【0184】

上記熱可塑性重合体（ $\beta 1$ ）としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル及び（メタ）アクリル酸エステル重合体又は共重合体などのアクリル系樹脂；ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリノルボルネン等のオレフィン系樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等のスチレン系樹脂；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル-無水マレイン酸共重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマー等のポリアミド；ポリカーボネート；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリビニルアルコール；エチレン-ビニルアルコール共重合体；ポリアセタール；ポリフッ化ビニリデン；ポリウレタン；変性ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド；シリコーンゴム変性樹脂；アクリル系ゴム；シリコーン系ゴム；SEPS、SEBS、SIS等のスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、EPDM等のオレフィン系ゴムなどが挙げられる。

【0185】

硬化性重合体（ $\beta 2$ ）としては、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、エステル（メタ）アクリレート樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、ケイ素樹脂、イミド樹脂、フラン樹脂、アルキド樹脂、アリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂が挙げられる。これらの中でも、入手性及び硬化物の基本物性の観点や、また、気泡の抜け性、得られる硬化物の靱性により一層優れる重合体組成物が得られるなどの観点から、エポキシ樹脂、不飽和ポリエ

10

20

30

40

50

ステル樹脂及びエポキシ（メタ）アクリレート樹脂が好ましく、中でも、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂がより好ましく、エポキシ樹脂であることがさらに好ましい。硬化性重合体（ $\beta 2$ ）は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0186】

上記重合体組成物に、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）と他の重合体（ $\beta$ ）が含まれる場合、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）と他の重合体（ $\beta$ ）との質量比（G）／（ $\beta$ ）が、1／99～99／1であることが好ましい。

【0187】

また、本発明の重合体組成物には、本発明の効果を損なわない程度に、種々の添加剤を添加してもよい。例えば、他の重合体（ $\beta$ ）が熱可塑性重合体（ $\beta 1$ ）の場合、かかる添加剤としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、クレーなどの補強剤又は充填剤、プロセスオイル、ポリエチレングリコール、グリセリン、フタル酸エステルなどの可塑剤を添加剤として用いることができる。また、その他の添加剤として、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、顔料、滑剤、界面活性剤などが挙げられる。さらに、該添加剤として発泡剤が挙げられ、発泡剤と熱可塑性重合体（ $\beta 1$ ）を含む重合体組成物からは発泡体を作製することが可能である。

例えば、他の重合体（ $\beta$ ）が硬化性重合体（ $\beta 2$ ）の場合、かかる添加剤としては、硬化剤、硬化促進剤、公知のゴム、熱可塑性エラストマー、コア－シェル粒子等の衝撃改質剤、充填剤（シリカ、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機粒子など）、難燃剤、消泡剤、顔料、染料、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤などが挙げられる。

【0188】

本発明の重合体組成物は、水添共役ジエン系グラフト重合体（G）と他の重合体（ $\beta$ ）などの各成分の組成比等に応じ、通常の高分子物質の混合方法により調製できる。

【0189】

他の重合体（ $\beta$ ）が熱可塑性重合体（ $\beta 1$ ）の場合、例えば、押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の混合装置により重合体組成物が作製できる。特に本発明においては、これら混合装置を用いて、熔融混練する方法が好ましい一態様である。

【0190】

他の重合体（ $\beta$ ）が硬化性重合体（ $\beta 2$ ）の場合、例えばミキサーなどで十分混合し、次いでミキシングロール、押出し機等によって熔融混練したあと、冷却、粉碎する方法により重合体組成物は作製できる。

【0191】

本発明の重合体組成物は、従来から知られている各種の成形法により、成形品とすることが可能である。

【0192】

他の重合体（ $\beta$ ）が熱可塑性重合体（ $\beta 1$ ）の場合、重合体組成物を、例えば押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、カレンダー成形等により成形することにより、成形品が作製できる。これら方法によって各種形状の成形品、シート、フィルムなどが得られる。また、メルトブロー法、スパンボンド法等の方法により、不織布、繊維状物となった成形品を作製することもできる。

【0193】

他の重合体（ $\beta$ ）が硬化性重合体（ $\beta 2$ ）の場合、重合体組成物を、例えば、トランスファー成形法により、熱により硬化した成形品が作製できる。硬化性重合体（ $\beta 2$ ）を重合体組成物が含む場合のその他の成形方法としては、例えば、インジェクション成形法、圧縮成形法が挙げられる。

【0194】

他の重合体（ $\beta$ ）が熱可塑性重合体（ $\beta 1$ ）の場合、重合体組成物から得られる成形品の用途としては、例えば、バンパー、インパネなどの自動車用内外装品、テレビ、ステレオ、掃除機等の家電用のハウジング材、コネクタなどの電気・電子部品、電線ケーブル用素材、食肉鮮魚用トレー、青果物パック、冷凍食品容器等の食品包装材若しくは食品容

10

20

30

40

50

器、工業資材等の包装材料、スポーツシューズ素材などのスポーツ用品、布帛若しくは皮革製品、玩具、サンダルなどの日用雑貨、各種フィルム、シート、成形品のラミネート材、粘・接着剤、紙おむつなどに用いられる伸縮材料、ホース、チューブ、ベルト等の各種ゴム製品、医療用品などが挙げられる。

#### 【0195】

他の重合体（β）が硬化性重合体（β2）の場合、重合体組成物、その硬化物又は成形品の用途としては、例えば、繊維補強複合材用接着剤（コンクリート用繊維補強複合材料用接着剤、自動車・鉄道車両・航空機といった運輸運送装置用繊維補強複合材料用接着剤、各種スポーツ用品用繊維補強複合材料用接着剤等）、組み立て用接着剤（自動車・鉄道車両・航空機といった運輸運送装置における部品組み立て用接着剤等）などの各種接着剤；上下水道用防食・防水塗料、金属用防食塗料などの各種塗料；建築土木用塗装プライマー、自動車・鉄道車両・航空機といった運輸運送装置用の塗装プライマーなどの各種塗装プライマー；金属用ライニング材、コンクリート用ライニング材、タンク類用ライニング材などの各種ライニング材；コンクリート用亀裂補修材などの各種補修材；プリント配線基板、絶縁ボード、半導体封止材、パッケージ材などの各種電気電子部品などが挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0196】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において水添共役ジエン系グラフト重合体の物性は次の方法により評価した。

#### 【0197】

（1）重量平均分子量（ $M_w$ ）、数平均分子量（ $M_n$ ）、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、水添共役ジエン系グラフト重合体、及びその製造の各段階における重合体の重量平均分子量（ $M_w$ ）、数平均分子量（ $M_n$ ）、及び分子量分布（ $M_w/M_n$ ）を標準ポリスチレン換算で求めた。

装置：東ソー株式会社製 GPC装置「HLC-8220」

分離カラム：東ソー株式会社製「TSK gel Super Multipore HZ-M（カラム径＝4.6 mm、カラム長＝15 cm）」（2本を直列に繋いで使用）

溶離液：テトラヒドロフラン

溶離液流量：0.35 mL/分

カラム温度：40℃

検出方法：示差屈折率（RI）

注入量：10 μL

濃度：1 mg/1 cc（水添共役ジエン系グラフト重合体/THF）

#### 【0198】

（2）ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量、水素添加率

$^1\text{H-NMR}$ によって、水添共役ジエン系グラフト重合体、及びその製造の各段階における重合体のビニル含量、及びスチレンに由来する構造単位含有量、水素添加率を算出した。得られたスペクトルのビニル化された共役ジエンに由来する構造単位由来の二重結合のピークと、ビニル化されていない共役ジエンに由来する構造単位由来の二重結合のピークとの面積比からビニル含量を算出し、スチレンに由来する構造単位に由来する芳香環のピークと、共役ジエンに由来する構造単位由来の二重結合のピークとの面積比からスチレンに由来する構造単位含有量を算出した。なお、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量については、水素添加前の共役ジエン系グラフト重合体の $^1\text{H-NMR}$ を用いて求めた。また、水素添加率については、水素添加前の共役ジエン系グラフト重合体と水素添加後の水添共役ジエン系グラフト重合体の共役ジエンに由来する構造単位由来の二重結合のピークの比から算出した。

装置：日本電子株式会社製核磁気共鳴装置「JNM-ECX400」

溶媒：重クロロホルム

測定温度：50℃

積算回数：1024回

【0199】

(3) 重合体1分子あたりのSi原子(分岐点)の平均個数Y

水添共役ジエン系グラフト重合体(G)、及び官能基変性共役ジエン系重合体(F)1分子あたりのSi原子(分岐点)の平均個数Yは、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)により測定した重合体のSi含有量(質量%)と標準ポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)を用いて下式より求めた。

(重合体1分子あたりのSi原子の個数) = [(Si含有量(質量%)) / 100] × [(数平均分子量Mn) / (スチレンに由来する構造単位の分子量) × (共役ジエン及び必要に応じて含まれる共役ジエン以外の他の単量体に由来する構造単位の平均分子量)] / Siの原子量

10

実施例18に関しては、同様の手法により重合体1分子あたりのB原子(分岐点)の平均個数Yを求めた。

【0200】

(4) 水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれるSi原子(分岐点)あたりの官能基(c)の平均個数(X/Y)

水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれるSi原子(分岐点)あたりの官能基(c)(アルコキシ基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つ)の平均個数(X/Y)は、水添共役ジエン系グラフト重合体の<sup>29</sup>Si-NMRを測定した結果から求められる。具体的には、官能基(c)が1個結合しているSi、官能基(c)が2個結合しているSiなどの積分値に官能基の個数を乗じたものを合計し、積分値の単純合計と比較することにより算出した。

20

実施例18に関しては、<sup>11</sup>B-NMRを測定することで、同様の手法により水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれるB原子(分岐点)あたりの官能基(c)の平均個数(X/Y)を求めた。

【0201】

(5) 水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの官能基(c)の平均個数X

水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの官能基(c)の平均個数Xは、水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれるSi原子(分岐点)あたりの官能基(c)の平均個数(X/Y)と上記水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりのSi原子の平均個数Yを用いて下式より求めた。

30

(水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの官能基(c)の平均個数X) = (水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれるSi原子(分岐点)あたりの官能基(c)の平均個数(X/Y)) × (水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりのSi原子の平均個数Y)

実施例18に関しては、上記水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれるB原子(分岐点)あたりの官能基(c)の平均個数と水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりのB原子の平均個数を用いて、水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの官能基(c)の平均個数Xを求めた。

40

【0202】

(6) 水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの側鎖(b)の平均本数W

水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの側鎖(b)の平均本数Wは、上述したカップリング工程における、水添共役ジエン系グラフト重合体の側鎖(b)の構成要素となる活性末端重合体(I)の活性末端あたりの仕込み量(モル数)と官能基変性共役ジエン系重合体(F)の仕込み量(モル数)を用いて下式より求めた。

(水添共役ジエン系グラフト重合体1分子あたりの側鎖(b)の平均本数W) = (側鎖(b)の構成要素となる活性末端重合体(I)の活性末端あたりの仕込み量(モル数)) / (官能基変性共役ジエン系重合体(F)の仕込み量(モル数))

【0203】

50

(7) 水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれる S i 原子 (分岐点) あたりの側鎖 (b) の平均本数 ( $W/Y$ )

水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれる S i 原子 (分岐点) あたりの側鎖 (b) の平均本数 ( $W/Y$ ) は、上記水添共役ジエン系グラフト重合体 1 分子あたりの側鎖 (b) の平均本数  $W$  と上記水添共役ジエン系グラフト重合体 1 分子あたりの S i 原子の平均個数  $Y$  を用いて下式より求めた。

(水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれる S i 原子あたりの側鎖 (b) の平均本数 ( $W/Y$ )) = (水添共役ジエン系グラフト重合体 1 分子あたりの側鎖 (b) の平均本数  $W$ ) / (水添共役ジエン系グラフト重合体 1 分子あたりの S i 原子の平均個数  $Y$ )

実施例 18 に関しては、上記水添共役ジエン系グラフト重合体 1 分子あたりの側鎖 (b) の平均本数  $W$  と上記水添共役ジエン系グラフト重合体 1 分子あたりの B 原子の平均個数  $Y$  を用いて水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれる B 原子 (分岐点) あたりの側鎖 (b) の平均本数 ( $W/Y$ ) を求めた。

【0204】

(8) カップリング率

水添共役ジエン系グラフト重合体のカップリング率は、上記 GPC 測定で得られたカップリング未反応のポリマー成分のピーク面積と全てのピーク面積の総和を用いて下式より求めた。

(カップリング率 (%)) = [ { (全てのピーク面積の総和) - (活性末端重合体 (I) に由来する成分のピーク面積) } / (全てのピーク面積の総和) ]  $\times 100$

【0205】

(9) 塩素の含有量

自動燃焼イオンクロマトグラフィーによって、水添共役ジエン系グラフト重合体に含まれる塩素の含有量を算出した。

<燃焼装置>

- ・装置：株式会社三菱化学アナリティック製自動試料燃焼装置 「AQF-2100H」
- ・燃焼温度：1000℃
- ・吸収液：イオン交換水

<イオンクロマトグラフィー>

- ・装置：サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 イオンクロマトグラフ「ICS-2100」
- ・分離カラム：サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 「IonPac AS20」
- ・溶離液：KOH 水溶液
- ・カラム温度：40℃

【0206】

(10) 安定性

水添共役ジエン系グラフト重合体の安定性は、水添共役ジエン系グラフト重合体を含む洗浄終了後の重合体溶液を乾燥する工程 (下記工程 (6)) における性状変化により評価した。70℃で24時間真空乾燥した重合体に100倍量のシクロヘキサンを加えて室温で12h振盪した後に、ろ過により不溶分を回収して乾燥した。仕込みの重合体の質量を  $M1$ 、ろ過、乾燥後の不溶分の質量を  $M2$  として、不溶分の比率 (ゲル分率) を下式より算出し、以下の指標で安定性を評価した。

(ゲル分率 (%)) = ( $M2/M1$ )  $\times 100$

A：乾燥後のゲル分率が50質量%未満

B：乾燥後のゲル分率が50質量%以上

【0207】

(11) 縮合反応性

水添共役ジエン系グラフト重合体の極性材料との親和性は、酸性条件におけるアルコキシシラン基の縮合反応性により評価した。水添共役ジエン系グラフト重合体を固形分濃度が10質量%となるようにシクロヘキサンに溶解し、1質量%酢酸水溶液と重量比1:1

10

20

30

40

50

で混合して室温で12h振盪した後に、不溶分（ゲル）の生成があるかどうかを目視で確認し、以下の指標で縮合反応性を評価した。不溶分が有る場合の方が縮合反応性が高いといえ、極性材料との親和性が高い。

A：不溶分有り

B：不溶分無し

【0208】

（12）透明性

水添共役ジエン系グラフト重合体の透明性は、曇り度（HAZE）により評価した。水添共役ジエン系グラフト重合体を重合体の濃度が30質量%となるようにシクロヘキサンに溶解し、光路長10mmの液体用セルを用いて、日本電色工業株式会社製分光ヘーズメーター「SH7000」を用いて曇り度（HAZE）を測定し、以下の指標で透明性を評価した。

A：曇り度（HAZE）が80%未満

B：曇り度（HAZE）が80%以上

【0209】

（13）耐熱性

水添共役ジエン系グラフト重合体の耐熱性は、目視による加熱時の外観変化により評価した。水添共役ジエン系グラフト重合体をスライドガラスに塗工し、大気下において120℃、又は100℃にて12h加熱した後の外観より、以下の指標で耐熱性を評価した。

A：外観変化無し

B：ゲル化、又は黄変

【0210】

〔実施例1〕

（工程（1））

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン1370g及びsec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）240gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、ブタジエン1250gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノール14gを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性共役ジエン系重合体（F'-1）を得た。

【0211】

（工程（2））

続いて、容量1Lのオートクレーブ中に、工程（1）で得られた未変性共役ジエン系重合体（F'-1）460gを仕込み、60℃で3時間攪拌をしながら窒素脱気をした。t-ブチルパーオキシピバレート0.6gと3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン290gを添加し、80℃で8時間反応させて、官能基変性共役ジエン系重合体（F-1）を得た。得られた官能基変性共役ジエン系重合体（F-1）の分析により、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体（G-1）の主鎖（a）の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた官能基変性共役ジエン系重合体（F-1）の重量平均分子量は6,000、ビニル含量は10モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、重合体1分子あたりのSi原子の平均個数Yは8個であった。得られた官能基変性共役ジエン系重合体（F-1）にシクロヘキサン1750gを加えて濃度30質量%に希釈し、後述のカップリング反応で使用する官能基変性共役ジエン系重合体（F-1）の希釈溶液を得た。

【0212】

（工程（3））

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン2270g及びsec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）8.7gを仕込み、50℃に

10

20

30

40

50

昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、イソブレン570gを逐次添加して、1時間重合し活性末端重合体（I-1）を得た。工程（3）における重合体溶液をサンプリングして分析することで、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体（G-1）の側鎖（b）の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた活性末端重合体（I-1）の重量平均分子量は60,000、ビニル含量は10モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%であった。

【0213】

（工程（4））

続いて、工程（3）で得た活性末端重合体（I-1）を含む溶液に、テトラヒドロフラン0.7g及び工程（2）で得た官能基変性共役ジエン系重合体（F-1）の希釈溶液20gを添加し50℃で2時間カップリング反応をさせた。その後、sec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）26gを添加し6時間反応させて残存するアルコキシ基の一部を封止した。その後メタノール1.0gを添加して重合反応を停止させ、水添前の共役ジエン系グラフト重合体（G'-1）を含む溶液を得た。

【0214】

（工程（5））

得られた共役ジエン系グラフト重合体（G'-1）を含む溶液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグララー系水素添加触媒（0.095mmol/Lシクロヘキサン溶液）を100mL添加し、水素圧力1MPa、80℃の条件で5時間反応させて、水添共役ジエン系グラフト重合体（G-1）を含む溶液を得た。

【0215】

（工程（6））

得られた水添共役ジエン系グラフト重合体（G-1）を含む溶液を水洗して上記触媒を除去し、洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、水添共役ジエン系グラフト重合体（G-1）を回収した。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体（G-1）の重量平均分子量は486,000、Mw/Mnは1.5、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、カップリング率は95%、水素添加率は99モル%、重合体1分子あたりのSi原子（分岐点）の平均個数は8個、重合体一分子あたりの官能基（c）の平均個数は0.8個、Si原子（分岐点）あたりの官能基（c）の平均個数は0.1個、重合体一分子あたりの側鎖（b）の平均本数は8本、Si原子（分岐点）あたりの側鎖（b）の平均本数は1本であった。実施例1において使用した各試薬の種類、量を表1に、得られた水添共役ジエン系グラフト重合体（G-1）の分子仕様、物性を表3に示す。

【0216】

〔実施例2～15〕

工程（1）～（6）で使用する各試薬の種類、量を表1及び2に記載されるように変更したこと以外は、実施例1と同じ方法によって、水添共役ジエン系グラフト重合体（G-2）～（G-15）を得た。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体（G-2）～（G-15）の分子仕様、物性を表3及び4に示す。

【0217】

〔実施例16〕

（工程（1））

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン1370g及びsec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）240gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、ブタジエン1250gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノール14gを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未

変性共役ジエン系重合体 (F'-16) を得た。

【0218】

(工程(2))

続いて、攪拌機、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた5 Lセパラブルフラスコに、工程(1)で得られた未変性共役ジエン系重合体 (F'-16) 530 g、トルエン1400 g、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液 (白金原子として $1.8 \times 10^{-4}$ モル)、および酢酸1.1 gを仕込んだ。この中に、トリエトキシシラン220 gを内温75~85℃で2時間かけて滴下した後、80℃で1時間攪拌した。攪拌終了後、減圧濃縮および濾過し、官能基変性共役ジエン系重合体 (F-16) を得た。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-16) の分析により、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-16) の主鎖 (a) の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-16) の重量平均分子量は6,000、ビニル含量は10モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、重合体1分子あたりのSi原子の平均個数は8個であった。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-16) にシクロヘキサン1750 gを加えて濃度30質量%に希釈し、後述のカップリング反応で使用する官能基変性共役ジエン系重合体 (F-16) の希釈溶液を得た。

10

【0219】

(工程(3))

十分に乾燥した5 Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン2270 g及びsec-ブチルリチウム (10.5質量%シクロヘキサン溶液) 8.7 gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、イソブレン570 gを逐次添加して、1時間重合し活性末端重合体 (I-16) を得た。工程(3)における重合体溶液をサンプリングして分析することで、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-16) の側鎖 (b) の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた活性末端重合体 (I-16) の重量平均分子量は60,000、ビニル含量は10モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%であった。

20

【0220】

(工程(4))

続いて、工程(3)で得た活性末端重合体 (I-16) を含む溶液に、テトラヒドロフラン0.7 g及び工程(2)で得た官能基変性共役ジエン系重合体 (F-16) の希釈溶液20 gを添加し50℃で2時間カップリング反応をさせた。その後、sec-ブチルリチウム (10.5質量%シクロヘキサン溶液) 26 gを添加し6時間反応させて残存するアルコキシ基の一部を封止した。その後メタノール1.0 gを添加して重合反応を停止させ、水添前の共役ジエン系グラフト重合体 (G'-16) を含む溶液を得た。

30

【0221】

(工程(5))

得られた共役ジエン系グラフト重合体 (G'-16) を含む溶液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグラ-系水素添加触媒 (0.095 mmol/Lシクロヘキサン溶液) を100 mL添加し、水素圧力1 MPa、80℃の条件で5時間反応させて、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-16) を含む溶液を得た。

40

【0222】

(工程(6))

得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-16) を含む溶液を水洗して上記触媒を除去し、洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-16) を回収した。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-16) の重量平均分子量は486,000、Mw/Mnは1.5、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、カップリング率は95%、水素添加率は99モル%、重合体1分子あたりのSi原子 (分岐点) の平均個数は8個、重合体一分子あたりの

50

官能基 (c) の平均個数は 0.8 個、Si 原子 (分岐点) あたりの官能基 (c) の平均個数は 0.1 個、重合体一分子あたりの側鎖 (b) の平均本数は 8 本、Si 原子 (分岐点) あたりの側鎖 (b) の平均本数は 1 本であった。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-16) の分子仕様、物性を表 4 に示す。

【0223】

〔実施例 17〕

(工程 (1))

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン 1580 g 及び sec-ブチルリチウム (10.5 質量%シクロヘキサン溶液) 56 g を仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50℃となるように制御しながら、テトラヒドロフラン 11 g と、ブタジエン 1250 g を逐次添加して、1 時間重合した。その後メタノール 3.1 g を添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を 70℃で 24 時間真空乾燥することにより、未変性共役ジエン系重合体 (F'-17) を得た。

【0224】

(工程 (2))

続いて、攪拌機、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた 5 L セパラブルフラスコに、工程 (1) で得られた未変性共役ジエン系重合体 (F'-17) 700 g、トルエン 1400 g、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液 (白金原子として  $2.1 \times 10^{-5}$  モル)、および酢酸 0.12 g を仕込んだ。この中に、トリエトキシシラン 34 g を内温 75~85℃で 2 時間かけて滴下した後、80℃で 1 時間攪拌した。攪拌終了後、減圧濃縮および濾過し、官能基変性共役ジエン系重合体 (F-17) を得た。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-17) の分析により、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-17) の主鎖 (a) の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-17) の重量平均分子量は 26,000、ビニル含量は 50 モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は 0 質量%、重合体 1 分子あたりの Si 原子の平均個数は 4 個であった。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-17) にシクロヘキサン 1710 g を加えて濃度 30 質量%に希釈し、後述のカップリング反応で使用する官能基変性共役ジエン系重合体 (F-17) の希釈溶液を得た。

【0225】

(工程 (3))

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン 700 g 及び sec-ブチルリチウム (10.5 質量%シクロヘキサン溶液) 78 g を仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50℃となるように制御しながら、テトラヒドロフラン 7.0 g と、ブタジエン 340 g を逐次添加して、1 時間重合し活性末端重合体 (I-17) を得た。工程 (3) における重合体溶液をサンプリングして分析することで、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-17) の側鎖 (b) の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた活性末端重合体 (I-17) の重量平均分子量は 5,000、ビニル含量は 50 モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は 0 質量%であった。

【0226】

(工程 (4))

続いて、工程 (3) で得た活性末端重合体 (I-17) を含む溶液に、工程 (2) で得た官能基変性共役ジエン系重合体 (F-17) の希釈溶液 1480 g を添加し 50℃で 2 時間カップリング反応をさせた。その後、sec-ブチルリチウム (10.5 質量%シクロヘキサン溶液) 190 g を添加し 6 時間反応させて残存するアルコキシ基の一部を封止した。その後メタノール 21 g を添加して重合反応を停止させ、水添前の共役ジエン系グラフト重合体 (G'-17) を含む溶液を得た。

## 【0227】

## (工程(5))

得られた共役ジエン系グラフト重合体(G'-17)を含む溶液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグラ-系水素添加触媒(0.095 mmol/Lシクロヘキサン溶液)を100 mL添加し、水素圧力1 MPa、80℃の条件で5時間反応させて、水添共役ジエン系グラフト重合体(G-17)を含む溶液を得た。

## 【0228】

## (工程(6))

得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-17)を含む溶液を水洗して上記触媒を除去し、洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、水添共役ジエン系グラフト重合体(G-17)を回収した。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-17)の重量平均分子量は46,000、Mw/Mnは1.5、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、カップリング率は95%、水素添加率は99モル%、重合体1分子あたりのSi原子(分岐点)の平均個数は4個、重合体1分子あたりの官能基(c)の平均個数は0.4個、Si原子(分岐点)あたりの官能基(c)の平均個数は0.1個、重合体1分子あたりの側鎖(b)の平均本数は4本、Si原子(分岐点)あたりの側鎖(b)の平均本数は1本であった。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-17)の分子仕様、物性を表4に示す。

## 【0229】

## [実施例18]

## (工程(1))

十分に乾燥した5 Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン1580 g及びsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)56 gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、テトラヒドロフラン11 gと、ブタジエン1250 gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノール3.1 gを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性共役ジエン系重合体(F'-18)を得た。

## 【0230】

## (工程(2))

続いて、攪拌機、還流冷却器、滴下ポートおよび温度計を備えた5 Lセパラブルフラスコに、工程(1)で得られた未変性共役ジエン系重合体(F'-18)700 g、シクロヘキサン1400 gを仕込み、窒素置換を行った。ここに、ホウ酸トリメチル22 gおよびトリエチルアミンボラン1.8 gを加え80℃で10時間反応を行った。反応終了後、減圧濃縮および濾過し、官能基変性共役ジエン系重合体(F-18)を得た。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-18)の分析により、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体(G-18)の主鎖(a)の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-18)の重量平均分子量は26,000、ビニル含量は50モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、重合体1分子あたりのB原子の平均個数は4個であった。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-18)にシクロヘキサン1680 gを加えて濃度30質量%に希釈し、後述のカップリング反応で使用する官能基変性共役ジエン系重合体(F-18)の希釈溶液を得た。

## 【0231】

## (工程(3))

十分に乾燥した5 Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン700 g及びsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)78 gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、テトラヒドロフラン7.0 gと、ブタジエン340 gを逐次添加して、1時間重合し活性末端重合体(I-1

10

20

30

40

50

8)を得た。工程(3)における重合体溶液をサンプリングして分析することで、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体(G-18)の側鎖(b)の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた活性末端重合体(I-18)の重量平均分子量は5,000、ビニル含量は50モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%であった。

【0232】

(工程(4))

続いて、工程(3)で得た活性末端重合体(I-18)を含む溶液に、工程(2)で得た官能基変性共役ジエン系重合体(F-18)の希釈溶液1480gを添加し50℃で2時間カップリング反応をさせた。その後、sec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)190gを添加し6時間反応させて残存するアルコキシ基の一部を封止した。その後メタノール21gを添加して重合反応を停止させ、水添前の共役ジエン系グラフト重合体(G'-18)を含む溶液を得た。

【0233】

(工程(5))

得られた共役ジエン系グラフト重合体(G'-18)を含む溶液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒(0.095mmol/Lシクロヘキサン溶液)を100mL添加し、水素圧力1MPa、80℃の条件で5時間反応させて、水添共役ジエン系グラフト重合体(G-18)を含む溶液を得た。

【0234】

(工程(6))

得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-18)を含む溶液を水洗して上記触媒を除去し、洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、水添共役ジエン系グラフト重合体(G-18)を回収した。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-18)の重量平均分子量は46,000、Mw/Mnは1.5、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、カップリング率は95%、水素添加率は99モル%、重合体1分子あたりのB原子(分岐点)の平均個数は4個、重合体1分子あたりの官能基(c)の平均個数は0.4個、B原子(分岐点)あたりの官能基(c)の平均個数は0.1個、重合体1分子あたりの側鎖(b)の平均本数は4本、B原子(分岐点)あたりの側鎖(b)の平均本数は1本であった。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-18)の分子仕様、物性を表4に示す。

【0235】

[比較例1]

(工程(1))

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン1370g及びsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)240gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、ブタジエン1250gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノール14gを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性共役ジエン系重合体(F'-19)を得た。

【0236】

(工程(2))

続いて、攪拌機、還流冷却器、滴下口および温度計を備えた5Lセパラブルフラスコに、工程(1)で得られた未変性共役ジエン系重合体(F'-19)600g、シクロヘキサン1400g、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の2質量%キシレン溶液(Petrarch System社製「PC072」)5.6mL、トリメチルクロロシラン120gを仕込んで、終夜でこれらを攪拌した。その後、この中に、ジメチルクロロシラン150gを滴下した後に、内温が70℃になるまで

徐々に加熱し、内温を70℃に保ったまま還流下で24時間攪拌した。攪拌終了後、減圧濃縮および濾過し、官能基変性共役ジエン系重合体(F-19)を得た。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-19)の分析により、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体(G-19)の主鎖(a)の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-19)の重量平均分子量は6,000、ビニル含量は10モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、重合体1分子あたりのSi原子の平均個数は8個であった。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-19)にシクロヘキサン1750gを加えて濃度30質量%に希釈し、後述のカップリング反応で使用する官能基変性共役ジエン系重合体(F-19)の希釈溶液を得た。

10

【0237】

(工程(3))

十分に乾燥した5Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン2270g及びsec-ブチリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)8.7gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、イソブレン570gを逐次添加して、1時間重合し活性末端重合体(I-19)を得た。工程(3)における重合体溶液をサンプリングして分析することで、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体(G-19)の側鎖(b)の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた活性末端重合体(I-19)の重量平均分子量は60,000、ビニル含量は10モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%であった。

20

【0238】

(工程(4))

続いて、工程(3)で得た活性末端重合体(I-19)を含む溶液に、テトラヒドロフラン0.7g及び工程(2)で得た官能基変性共役ジエン系重合体(F-19)の希釈溶液20gを添加し50℃で2時間カップリング反応をさせた。その後、sec-ブチリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)26gを添加し6時間反応させて残存するアルコキシ基の一部を封止した。その後メタノール1.0gを添加して重合反応を停止させ、水添前の共役ジエン系グラフト重合体(G'-19)を含む溶液を得た。

【0239】

30

(工程(5))

得られた共役ジエン系グラフト重合体(G'-19)を含む溶液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグララー系水素添加触媒(0.095mmol/Lシクロヘキサン溶液)を100mL添加し、水素圧力1MPa、80℃の条件で5時間反応させて、水添共役ジエン系グラフト重合体(G-19)を含む溶液を得た。

【0240】

(工程(6))

得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-19)を含む溶液を水洗して上記触媒を除去し、洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、水添共役ジエン系グラフト重合体(G-19)を回収した。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-19)の重量平均分子量は486,000、Mw/Mnは1.5、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、カップリング率は95%、水素添加率は99モル%、重合体1分子あたりのSi原子(分岐点)の平均個数は8個、重合体1分子あたりの官能基(c)の平均個数は0個、Si原子(分岐点)あたりの官能基(c)の平均個数は0個、重合体1分子あたりの側鎖(b)の平均本数は8本、Si原子(分岐点)あたりの側鎖(b)の平均本数は1本であった。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体(G-19)の分子仕様、物性を表4に示す。

40

【0241】

[比較例2]

(工程(1))

50

十分に乾燥した5 Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン1580 g及びsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)56 gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しながら、テトラヒドロフラン11 gと、ブタジエン1250 gを逐次添加して、1時間重合した。その後メタノール3.1 gを添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を70℃で24時間真空乾燥することにより、未変性共役ジエン系重合体(F'-20)を得た。

【0242】

(工程(2))

続いて、攪拌機、還流冷却器、滴下ロートおよび温度計を備えた5 Lセパラブルフラスコに、工程(1)で得られた未変性共役ジエン系重合体(F'-20)700 g、シクロヘキサン1400 g、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の2質量%キシレン溶液(Petrarch System社製「PC072」)5.6 mL、トリメチルクロロシラン120 gを仕込んで、終夜でこれらを攪拌した。その後、この中に、ジメチルクロロシラン20 gを滴下した後に、内温が70℃になるまで徐々に加熱し、内温を70℃に保ったまま還流下で24時間攪拌した。攪拌終了後、減圧濃縮および濾過し、官能基変性共役ジエン系重合体(F-20)を得た。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-20)の分析により、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体(G-20)の主鎖(a)の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-20)の重量平均分子量は26,000、ビニル含量は50モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%、重合体1分子あたりのSi原子の平均個数は4個であった。得られた官能基変性共役ジエン系重合体(F-20)にシクロヘキサン1680 gを加えて濃度30質量%に希釈し、後述のカップリング反応で使用する官能基変性共役ジエン系重合体(F-20)の希釈溶液を得た。

【0243】

(工程(3))

十分に乾燥した5 Lオートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン700 g及びsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)78 gを仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を50℃となるように制御しテトラヒドロフラン7.0 gと、ブタジエン340 gを逐次添加して、1時間重合し活性末端重合体(I-20)を得た。工程(3)における重合体溶液をサンプリングして分析することで、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体(G-20)の側鎖(b)の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた活性末端重合体(I-20)の重量平均分子量は5,000、ビニル含量は50モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は0質量%であった。

【0244】

(工程(4))

続いて、工程(3)で得た活性末端重合体(I-20)を含む溶液に、工程(2)で得た官能基変性共役ジエン系重合体(F-20)の希釈溶液1480 gを添加し50℃で2時間カップリング反応をさせた。その後、sec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)190 gを添加し6時間反応させて残存するアルコキシ基の一部を封止した。その後メタノール21 gを添加して重合反応を停止させ、水添前の共役ジエン系グラフト重合体(G'-20)を含む溶液を得た。

【0245】

(工程(5))

得られた共役ジエン系グラフト重合体(G'-20)を含む溶液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグラ-系水素添加触媒(0.095 mmol/Lシクロヘキサン溶液)を100 mL添加し、水素圧力1 MPa、80℃の条件で

10

20

30

40

50

5 時間反応させて、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-20) を含む溶液を得た。

【0246】

(工程 (6))

得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-20) を含む溶液を水洗して上記触媒を除去し、洗浄終了後の重合体溶液を 70℃で 24 時間真空乾燥することにより、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-20) を回収した。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-20) の重量平均分子量は 46,000、 $M_w/M_n$  は 1.5、スチレンに由来する構造単位含有量は 0 質量%、カップリング率は 95%、水素添加率は 99 モル%、重合体 1 分子あたりの Si 原子 (分岐点) の平均個数は 4 個、重合体 1 分子あたりの官能基 (c) の平均個数は 0 個、Si 原子 (分岐点) あたりの官能基 (c) の平均個数は 0 個、重合体 1 分子あたりの側鎖 (b) の平均本数は 4 本、Si 原子 (分岐点) あたりの側鎖 (b) の平均本数は 1 本であった。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-20) の分子仕様、物性を表 4 に示す。

【0247】

[比較例 3]

(工程 (1))

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン 1370 g 及び sec-ブチルリチウム (10.5 質量%シクロヘキサン溶液) 240 g を仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50℃となるように制御しながら、ブタジエン 1250 g を逐次添加して、1 時間重合した。その後メタノール 14 g を添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を 70℃で 24 時間真空乾燥することにより、未変性共役ジエン系重合体 (F'-21) を得た。

【0248】

(工程 (2))

続いて、容量 1 L のオートクレーブ中に、工程 (1) で得られた未変性共役ジエン系重合体 (F'-21) 460 g を仕込み、60℃で 3 時間攪拌をしながら窒素脱気をした。t-ブチルパーオキシピバレート 0.6 g と 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン 290 g を添加し、80℃で 8 時間反応させて、官能基変性共役ジエン系重合体 (F-21) を得た。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-21) の分析により、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-21) の主鎖 (a) の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-21) の重量平均分子量は 6,000、ビニル含量は 10 モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は 0 質量%、重合体 1 分子あたりの Si 原子の平均個数は 8 個であった。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-21) にシクロヘキサン 1750 g を加えて濃度 30 質量%に希釈し、後述のカップリング反応で使用する官能基変性共役ジエン系重合体 (F-21) の希釈溶液を得た。

【0249】

(工程 (3))

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン 2270 g 及び sec-ブチルリチウム (10.5 質量%シクロヘキサン溶液) 8.7 g を仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50℃となるように制御しながら、イソプレン 570 g を逐次添加して、1 時間重合し活性末端重合体 (I-21) を得た。工程 (3) における重合体溶液をサンプリングして分析することで、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-21) の側鎖 (b) の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた活性末端重合体 (I-21) の重量平均分子量は 60,000、ビニル含量は 10 モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は 0 質量%であった。

【0250】

## (工程 (4))

続いて、工程 (3) で得た活性末端重合体 (I-21) を含む溶液に、テトラヒドロフラン 0.7 g 及び工程 (2) で得た官能基変性共役ジエン系重合体 (F-21) の希釈溶液 20 g を添加し 50℃ で 2 時間カップリング反応をさせた。その後、メタノール 1.0 g を添加して重合反応を停止させ、水添前の共役ジエン系グラフト重合体 (G'-21) を含む溶液を得た。

【0251】

## (工程 (5))

得られた共役ジエン系グラフト重合体 (G'-21) を含む溶液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒 (0.095 mmol/L シクロヘキサン溶液) を 100 mL 添加し、水素圧力 1 MPa、80℃ の条件で 5 時間反応させて、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-21) を含む溶液を得た。

【0252】

## (工程 (6))

得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-21) を含む溶液を水洗して上記触媒を除去し、洗浄終了後の重合体溶液を 70℃ で 24 時間真空乾燥したところ、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-21) は不溶化しており、ゲル分率は 80 質量% 以上であった。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-21) の重量平均分子量は 486,000、 $M_w/M_n$  は 1.5、スチレンに由来する構造単位含有量は 0 質量%、カップリング率は 95%、水素添加率は 99 モル%、重合体 1 分子あたりの Si 原子 (分岐点) の平均個数は 8 個、重合体 1 分子あたりの官能基 (c) の平均個数は 16 個、Si 原子 (分岐点) あたりの官能基 (c) の平均個数は 2 個、重合体 1 分子あたりの側鎖 (b) の平均本数は 8 本、Si 原子 (分岐点) あたりの側鎖 (b) の平均本数は 1 本であった (重量平均分子量、 $M_w/M_n$ 、ビニル含量、スチレン単位含有量、重合体 1 分子あたりの Si 原子 (分岐点) の平均個数、重合体 1 分子あたりの官能基 (c) の平均個数、Si 原子 (分岐点) あたりの平均個数は、工程 (4) 又は工程 (5) で得られた重合体溶液を常温、常圧下で乾燥して得られた重合体を測定した値である)。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-21) の分子仕様、物性を表 4 に示す。

【0253】

## [比較例 4]

## (工程 (1))

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン 1580 g 及び sec-ブチルリチウム (10.5 質量% シクロヘキサン溶液) 56 g を仕込み、50℃ に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50℃ となるように制御しながら、テトラヒドロフラン 11 g と、ブタジエン 1250 g を逐次添加して、1 時間重合した。その後メタノール 3.1 g を添加して重合反応を停止させ、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液に水を添加して攪拌し、水で重合体溶液を洗浄した。攪拌を終了し、重合体溶液相と水相とが分離していることを確認した後、水を分離した。洗浄終了後の重合体溶液を 70℃ で 24 時間真空乾燥することにより、未変性共役ジエン系重合体 (F'-22) を得た。

【0254】

## (工程 (2))

続いて、容量 1 L のオートクレーブ中に、工程 (1) で得られた未変性共役ジエン系重合体 (F'-22) 700 g を仕込み、60℃ で 3 時間攪拌をしながら窒素脱気をした。t-ブチルパーオキシピバレート 0.9 g と 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン 51 g を添加し、80℃ で 8 時間反応させて、官能基変性共役ジエン系重合体 (F-22) を得た。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-22) の分析により、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-22) の主鎖 (a) の重量平均分子量、ビニル含量、スチレン単位含有量を求めることができる。得られた官能基変性共役ジエン系重合体 (F-22) の重量平均分子量は 26,000、ビニル含量は 50 モル%、スチレン単位含有量は 0 質量%、重合体 1 分子あたりの Si 原子の平均個数は 4 個であった。得られた官

10

20

30

40

50

能基変性共役ジエン系重合体 (F-22) にシクロヘキサン 1750 g を加えて濃度 30 質量%に希釈し、後述のカップリング反応で使用する官能基変性共役ジエン系重合体 (F-22) の希釈溶液を得た。

【0255】

(工程 (3))

十分に乾燥した 5 L オートクレーブを窒素置換し、シクロヘキサン 700 g 及び sec-ブチリチウム (10.5 質量%シクロヘキサン溶液) 78 g を仕込み、50℃に昇温した後、攪拌条件下、重合温度を 50℃となるように制御しテトラヒドロフラン 7.0 g と、ブタジエン 340 g を逐次添加して、1 時間重合し活性末端重合体 (I-22) を得た。工程 (3) における重合体溶液をサンプリングして分析することで、後述する水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-22) の側鎖 (b) の重量平均分子量、ビニル含量、スチレンに由来する構造単位含有量を求めることができる。得られた活性末端重合体 (I-22) の重量平均分子量は 5,000、ビニル含量は 50 モル%、スチレンに由来する構造単位含有量は 0 質量%であった。

10

【0256】

(工程 (4))

続いて、工程 (3) で得た活性末端重合体 (I-22) を含む溶液に、工程 (2) で得た官能基変性共役ジエン系重合体 (F-22) の希釈溶液 1480 g を添加し 50℃で 2 時間カップリング反応をさせた。その後、メタノール 20 g を添加して重合反応を停止させ、水添前の共役ジエン系グラフト重合体 (G'-22) を含む溶液を得た。

20

【0257】

(工程 (5))

得られた共役ジエン系グラフト重合体 (G'-22) を含む溶液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグララー系水素添加触媒 (0.095 mmol/L シクロヘキサン溶液) を 20 mL 添加し、水素圧力 1 MPa、80℃の条件で 5 時間反応させて、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-22) を含む溶液を得た。

【0258】

(工程 (6))

得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-22) を含む溶液を水洗して上記触媒を除去し、洗浄終了後の重合体溶液を 70℃で 24 時間真空乾燥したところ、水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-22) は不溶化しており、ゲル分率は 80 質量%以上であった。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-22) の重量平均分子量は 46,000、 $M_w/M_n$  は 1.5、スチレンに由来する構造単位含有量は 0 質量%、カップリング率は 95%、水素添加率は 99 モル%、重合体 1 分子あたりの Si 原子 (分岐点) の平均個数は 4 個、重合体 1 分子あたりの官能基 (c) の平均個数は 8 個、Si 原子 (分岐点) あたりの官能基 (c) の平均個数は 2 個、重合体 1 分子あたりの側鎖 (b) の平均本数は 4 本、Si 原子 (分岐点) あたりの側鎖 (b) の平均本数は 1 本であった (重量平均分子量、 $M_w/M_n$ 、ビニル含量、スチレン単位含有量、重合体 1 分子あたりの Si 原子 (分岐点) の平均個数、重合体 1 分子あたりの官能基 (c) の平均個数、Si 原子 (分岐点) あたりの平均個数は、工程 (4) 又は工程 (5) で得られた重合体溶液を常温、常圧下で乾燥して得られた重合体を測定した値である)。得られた水添共役ジエン系グラフト重合体 (G-22) の分子仕様、物性を表 4 に示す。

30

40

【0259】

実施例 1~15 における工程 (1)~(6) で使用した各試薬の種類、量、反応時間を以下の表 1 及び 2 に、実施例 1~18 及び比較例 1~4 で得られた水添共役ジエン系グラフト重合体の物性を表 3 及び 4 に示す。

【0260】

50

【表 1】

| 工程    | 実施例1                |         | 実施例2     | 実施例3     | 実施例4     | 実施例5     | 実施例6     | 実施例7     | 実施例8     |
|-------|---------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|       | 溶媒                  | シクロヘキサン |          |          |          |          |          |          |          |
| 工程(1) | アニオン開始剤             | SBL     | 1370     | 1580     | 1580     | 1580     | 1580     | 1580     | 1580     |
|       | 極性化合物               | THF     | 240      | 56       | 56       | 56       | 56       | 18       | 56       |
|       | モノマー                |         | 0        | 11       | 2.9      | 11       | 11       | 11       | 11       |
|       |                     |         | Bd       | Bd       | Bd       | Bd       | Bd       | Bd       | Bd       |
| 工程(2) | 停止剤                 | メタノール   | 1250     | 1250     | 1250     | 1250     | 1250     | 1220     | 1250     |
|       | 未変性共役ジエン系重合体        |         | 14       | 3.3      | 3.3      | 3.3      | 3.3      | 1.1      | 3.3      |
|       | 未変性共役ジエン系重合体        |         | (F' - 1) | (F' - 3) | (F' - 4) | (F' - 5) | (F' - 6) | (F' - 7) | (F' - 8) |
|       | 未変性共役ジエン系重合体        |         | (F' - 1) | (F' - 3) | (F' - 4) | (F' - 5) | (F' - 6) | (F' - 7) | (F' - 8) |
| 工程(3) | ラジカル発生剤             | t-BPOp  | 460      | 700      | 700      | 700      | 700      | 700      | 700      |
|       | シラン化合物              |         | 0.6      | 0.9      | 0.9      | 0.9      | 0.9      | 0.9      | 0.9      |
|       | 官能基変性共役ジエン系重合体      |         | MPTES    | MPTES    | MPTES    | MPTES    | MPTES    | MPTES    | MPTES    |
|       | 希釈溶媒                |         | 290      | 51       | 51       | 51       | 51       | 17       | 51       |
| 工程(4) | 希釈溶媒                | シクロヘキサン | 1750     | 1750     | 1750     | 1750     | 1750     | 1670     | 1750     |
|       | 溶媒                  | シクロヘキサン | 2270     | 700      | 700      | 700      | 700      | 340      | 1060     |
|       | アニオン開始剤             | SBL     | 8.7      | 78       | 78       | 78       | 78       | 37       | 55       |
|       | 極性化合物               | THF     | 0        | 7.0      | 7.0      | 4.3      | 7.0      | 3.4      | 10       |
| 工程(5) | モノマー                |         | Ip       | Bd       | Bd       | Bd       | Bd       | Bd       | Bd       |
|       |                     |         |          |          |          |          |          |          |          |
|       | 活性末端重合体             |         | 570      | 340      | 340      | 340      | 340      | 340      | 480      |
|       | ルイス塩基               | THF     | (I-1)    | (I-3)    | (I-4)    | (I-5)    | (I-6)    | (I-7)    | (I-8)    |
| 工程(6) | 官能基変性共役ジエン系重合体の希釈溶液 |         | 0.7      | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
|       | 不活性化試薬              | SBL     | (F-1)    | (F-3)    | (F-4)    | (F-5)    | (F-6)    | (F-7)    | (F-8)    |
|       | 停止剤                 | メタノール   | 20       | 1480     | 1480     | 1480     | 1480     | 1970     | 1060     |
|       | 水素添加触媒              |         | 26       | 190      | 190      | 190      | 65       | 94       | 140      |
| 工程(7) | 反応時間                |         | 1.0      | 21       | 21       | 21       | 7.0      | 10       | 15       |
|       | 水素添加触媒              |         | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      |
|       | 反応時間                |         | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
|       | 水添共役ジエン系グラフト重合体     |         | (G-1)    | (G-3)    | (G-4)    | (G-5)    | (G-6)    | (G-7)    | (G-8)    |

【0 2 6 1】

10

20

30

40

50

## 【表 2】

|       |                     | 実施例9    | 実施例10 | 実施例11    | 実施例12                     | 実施例13     | 実施例14                     | 実施例15     |
|-------|---------------------|---------|-------|----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| 工程(1) | 溶媒                  | シクロヘキサン | g     | 1580     | 1580                      | 1580      | 1580                      | 1580      |
|       | アニオン開始剤             | SBL     | g     | 56       | 56                        | 56        | 56                        | 56        |
|       | 極性化合物               | THF     | g     | 11       | 11                        | 11        | 11                        | 11        |
|       | モノマー                |         |       |          | Bd/Ip<br>=50/50<br>(mass) | Bd        | Bd                        | Bd        |
| 工程(2) | 停止剤                 | メタノール   | g     | 1250     | 1250                      | 1250      | 1250                      | 1250      |
|       | 未変性共役ジエン系重合体        |         | g     | 3.3      | 3.3                       | 3.3       | 3.3                       | 3.3       |
|       | 未変性共役ジエン系重合体        |         |       | (F' - 9) | (F' - 10)                 | (F' - 11) | (F' - 12)                 | (F' - 13) |
|       | ラジカル発生剤             | t-BPOP  | g     | 700      | 700                       | 700       | 700                       | 700       |
| 工程(3) | シラン化合物              |         | g     | 0.9      | 0.9                       | 0.9       | 0.9                       | 0.9       |
|       | 官能基変性共役ジエン系重合体      |         | g     | 51       | 100                       | 51        | 51                        | 51        |
|       | 希釈溶媒                | シクロヘキサン | g     | 1750     | 1870                      | 1750      | 1750                      | 1750      |
|       | 溶媒                  | シクロヘキサン | g     | 1350     | 990                       | 700       | 700                       | 700       |
| 工程(4) | アニオン開始剤             | SBL     | g     | 34       | 110                       | 78        | 78                        | 78        |
|       | 極性化合物               | THF     | g     | 12       | 9.8                       | 7.0       | 7.0                       | 7.0       |
|       | モノマー                |         |       | Bd       | Bd                        | Bd        | Bd/Ip<br>=50/50<br>(mass) | Bd        |
|       | 活性末端重合体             |         | g     | 600      | 470                       | 340       | 340                       | 340       |
| 工程(5) | ルイス塩基               | THF     | g     | 0        | 0                         | 0         | 0                         | 0         |
|       | 官能基変性共役ジエン系重合体の希釈溶液 |         | g     | 660      | 1040                      | 1480      | 1480                      | 1480      |
|       | 不活性化試薬              | SBL     | g     | 86       | 140                       | 190       | 190                       | 190       |
|       | 停止剤                 | メタノール   | g     | 9.2      | 15                        | 21        | 21                        | 21        |
| 工程(6) | 水素添加触媒              |         | mL    | 100      | 100                       | 100       | 100                       | 100       |
|       | 反応時間                |         | h     | 5        | 5                         | 5         | 5                         | 5         |
| 工程(7) | 水添共役ジエン系グラフト重合体     |         |       | (G-9)    | (G-10)                    | (G-11)    | (G-12)                    | (G-13)    |
|       |                     |         |       |          |                           |           |                           |           |

## 【0262】

表1及び2中、略字はそれぞれ下記を示す

SBL : sec-ブチルリチウム

THF : テトラヒドロフラン

t-BPOP : t-ブチルパーオキシピバレート

Bd : ブタジエン

Ip : イソブレン

St : スチレン

MPTES : (3-メルカプトプロピル) トリエトキシシラン

10

20

30

40

50

MPTMS：（3－メルカプトプロピル）トリメトキシシラン  
【0263】  
【表3】

| カッピング<br>条件 | 水添共役ジエン系グラフト重合体(G)     |                              | 実施例1                | 実施例2                | 実施例3                | 実施例4                | 実施例5                | 実施例6                | 実施例7                | 実施例8                | 実施例9                | 実施例10                 | 実施例11                 |
|-------------|------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
|             | 官能基変性共役ジエン系重合体(F)      | 官能基(G)                       | G-1<br>F-1<br>エキシル基 | G-2<br>F-2<br>エキシル基 | G-3<br>F-3<br>エキシル基 | G-4<br>F-4<br>エキシル基 | G-5<br>F-5<br>エキシル基 | G-6<br>F-6<br>エキシル基 | G-7<br>F-7<br>エキシル基 | G-8<br>F-8<br>エキシル基 | G-9<br>F-9<br>エキシル基 | G-10<br>F-10<br>エキシル基 | G-11<br>F-11<br>エキシル基 |
| 構造          | 主鎖(a)                  | 活性末端重合体(I)／官能基変性共役ジエン系重合体(F) | 8                   | 8                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 8                     | 4                     |
|             |                        | 組成                           | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                    | Bd                    |
|             |                        | 重量平均分子量(Mw)                  | 6,000               | 6,000               | 26,000              | 26,000              | 26,000              | 26,000              | 76,000              | 26,000              | 26,000              | 26,000                | 26,000                |
|             |                        | ビニル含量                        | 10                  | 10                  | 50                  | 30                  | 50                  | 50                  | 50                  | 50                  | 50                  | 50                    | 50                    |
|             |                        | 単位量                          | 1p                  | Bd/1p               | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                    | Bd                    |
|             | 側鎖(b)                  | 重量平均分子量(Mw)                  | 60,000              | 60,000              | 5,000               | 5,000               | 5,000               | 5,000               | 5,000               | 10,000              | 20,000              | 5,000                 | 5,000                 |
|             |                        | ビニル含量                        | 10                  | 10                  | 50                  | 50                  | 30                  | 50                  | 50                  | 50                  | 50                  | 50                    | 50                    |
|             |                        | 重量平均分子量(Mw)                  | 466,000             | 466,000             | 46,000              | 46,000              | 46,000              | 46,000              | 96,000              | 66,000              | 106,000             | 66,000                | 46,000                |
|             |                        | Mw/Mn                        | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                   | 1.5                   |
|             |                        | スチレンに由来する構造単位の含有量            | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                     | 0                     |
|             | 水添共役ジエン系<br>グラフト重合体(G) | カッピング率                       | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                    | 95                    |
|             |                        | 水素添加率                        | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                    | 99                    |
|             |                        | 分岐点であるヘテロ原子                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                    | Si                    |
|             |                        | 重合体1分子あたりの<br>分岐点の平均個数(Y)    | 8                   | 8                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 8                     | 4                     |
|             |                        | 官能基(c)の平均個数(X)               | 0.8                 | 0.8                 | 0.4                 | 0.4                 | 0.4                 | 2                   | 0.4                 | 0.4                 | 0.4                 | 0.8                   | 0.4                   |
|             |                        | 分岐点あたりの<br>官能基(c)の平均個数(X/Y)  | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.5                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                   | 0.1                   |
|             |                        | 重合体1分子あたりの<br>側鎖(b)の平均本数(W)  | 8                   | 8                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 8                     | 4                     |
|             |                        | 分岐点あたりの<br>側鎖(b)の平均本数(W/Y)   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                     | 1                     |
|             |                        | 側鎖(b)の平均本数(W/Y)              | 3                   | —                   | —                   | —                   | —                   | —                   | —                   | —                   | —                   | —                     | —                     |
|             |                        | 増量の含有量                       | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                     | A                     |
| 物性          | 安定性                    |                              | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                     | A                     |
|             | 総合反応性                  |                              | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                     | A                     |
|             | 透明度                    |                              | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                     | A                     |
|             | 耐熱性                    |                              | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                     | A                     |
|             |                        | 100℃、12h                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                       |                       |
|             |                        | 120℃、12h                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                       |                       |

【0264】

10

20

30

40

50

【表 4】

| カッピング<br>条件 | 水添共役ジエン系グラフト重合体 (G)              |            | 実施例12               | 実施例13               | 実施例14               | 実施例15               | 実施例16               | 実施例17               | 実施例18               | 比較例1                | 比較例2                | 比較例3                | 比較例4                |
|-------------|----------------------------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|             | 官能基変性共役ジエン系重合体 (F)               |            | G-12<br>F-12<br>モル比 | G-13<br>F-13<br>モル比 | G-14<br>F-14<br>モル比 | G-15<br>F-15<br>モル比 | G-16<br>F-16<br>モル比 | G-17<br>F-17<br>モル比 | G-18<br>F-18<br>モル比 | G-19<br>F-19<br>モル比 | G-20<br>F-20<br>モル比 | G-21<br>F-21<br>モル比 | G-22<br>F-22<br>モル比 |
| 構造          | 活性末端重合体 (D) / 官能基変性共役ジエン系重合体 (F) |            | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 8                   | 4                   | 8                   | 4                   |
|             | 組成                               |            | Bd/Ip               | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  | Bd                  |
|             | 重量平均分子量 (Mw)                     |            | 26,000              | 26,000              | 26,000              | 26,000              | 26,000              | 26,000              | 26,000              | 6,000               | 26,000              | 6,000               | 26,000              |
|             | ビニル含量                            |            | 50                  | 50                  | 50                  | 80                  | 10                  | 50                  | 50                  | 10                  | 50                  | 10                  | 50                  |
|             | 組成                               |            | Bd                  | Bd/Ip               | Bd/St               | Bd                  | Ip                  | Bd                  | Bd                  | Ip                  | Bd                  | Ip                  | Bd                  |
|             | 重量平均分子量 (Mw)                     |            | 5,000               | 5,000               | 5,000               | 5,000               | 80,000              | 5,000               | 5,000               | 80,000              | 5,000               | 60,000              | 5,000               |
|             | ビニル含量                            |            | 50                  | 50                  | 50                  | 50                  | 10                  | 50                  | 50                  | 10                  | 50                  | 10                  | 50                  |
|             | 重量平均分子量 (Mw)                     |            | 46,000              | 46,000              | 46,000              | 46,000              | 488,000             | 46,000              | 46,000              | 488,000             | 46,000              | 486,000             | 46,000              |
|             | Mw/Mn                            |            | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 | 1.5                 |
|             | スチレンに由来する構造単位の含有量                |            | 0                   | 0                   | 25                  | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   | 0                   |
| 物性          | カッピング率                           |            | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  | 95                  |
|             | 水素添加率                            |            | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  | 99                  |
|             | 分岐点であるヘチロ原子                      |            | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  | B                   | Si                  | Si                  | Si                  | Si                  |
|             | 重合体1分子あたりの                       |            | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 8                   | 4                   | 4                   | 8                   | 4                   | 8                   | 4                   |
|             | 分岐点の平均個数 (Y)                     |            | 0.4                 | 0.4                 | 0.4                 | 0.4                 | 0.8                 | 0.4                 | 0.4                 | 0                   | 0                   | 16                  | 8                   |
|             | 官能基 (c) の平均個数 (X)                |            | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0.1                 | 0                   | 0                   | 2                   | 2                   |
|             | 分岐点あたりの                          |            | 4                   | 4                   | 4                   | 4                   | 8                   | 4                   | 4                   | 8                   | 4                   | 8                   | 4                   |
|             | 重合体1分子あたりの                       |            | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   |
|             | 側鎖 (b) の平均本数 (W)                 |            | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | 500                 | 9000                | -                   | -                   |
|             | 側鎖 (b) の平均本数 (W/Y)               |            | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   | -                   |
| 物性          | 安定性                              |            | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | 評価不可                | 評価不可                |
|             | 総合反応性                            |            | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | B                   | B                   | 評価不可                | 評価不可                |
|             | 透明性                              |            | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | 評価不可                | 評価不可                |
|             | 耐熱性                              |            | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | A                   | 評価不可                | 評価不可                |
|             |                                  | 100°C, 12h |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
|             |                                  | 120°C, 12h |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |

10

20

30

40

【0 2 6 5】

表 3 及び 4 より、S i 原子（分岐点）あたりの官能基（c）の平均個数（X／Y）が 0 <（X／Y）< 1 の範囲である実施例 1 ～ 1 8 の水添共役ジエン系グラフト重合体は、縮合反応性が高いことから、極性材料との親和性に優れることがわかる。さらに、水添共役ジエン系グラフト重合体を含む洗浄終了後の重合体溶液を乾燥する工程において不溶分の比率が小さいことから、高い安定性を有することがわかる。

一方で、S i 原子（分岐点）あたりの官能基（c）の平均個数（X／Y）が 0 である比較例 1 及び比較例 2 の水添共役ジエン系グラフト重合体は、縮合反応性が低いことから、極性材料との親和性に劣る。また、S i 原子（分岐点）あたりの官能基（c）の平均個数

50

( $X/Y$ ) が 1 を超える ( $1 < (X/Y)$ ) 範囲である比較例 3 及び比較例 4 の水添共役ジエン系グラフト重合体は、重合体溶液を乾燥する工程において不溶分の比率が多く取出しが困難であった。

【産業上の利用可能性】

【0266】

本発明の水添共役ジエン系グラフト重合体は、極性材料との親和性に優れるとともに、高い安定性を有することから、自動車用内外装品、電気・電子部品、包装材料、スポーツ用品、日用雑貨、ラミネート材、伸縮材料、各種ゴム製品、医療用品、各種接着剤、各種塗装プライマーなど幅広い分野に有効に使用することができる。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

茨城県つくば市御幸が丘４１番地 株式会社クラレ内

審査官 越本 秀幸

- (56)参考文献 特開平０４－０２５５１１（ＪＰ，Ａ）  
特開昭６２－２２５５１３（ＪＰ，Ａ）  
国際公開第２０１８／０３４１９５（ＷＯ，Ａ１）  
国際公開第２０１８／０４３７００（ＷＯ，Ａ１）  
特開２００２－３０８９３２（ＪＰ，Ａ）
- (58)調査した分野 (Int.Cl., ＤＢ名)  
Ｃ０８Ｃ １９／００－１９／４４  
Ｃ０８Ｆ ６／００－２８３／００、２８３／０２－２８９／００  
Ｃ０８Ｆ ２９１／００－２９７／０８、３０１／００  
Ｃ０８Ｇ ８１／０２