

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-546090

(P2024-546090A)

(43)公表日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 279/02 (2006.01)	C 0 8 F 279/02	4 J 0 2 6
C 0 8 C 19/30 (2006.01)	C 0 8 C 19/30	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全68頁)

(21)出願番号	特願2024-533289(P2024-533289)	(71)出願人	508128303
(86)(22)出願日	令和4年12月5日(2022.12.5)		ベルサリス、ソシエタ、ベル、アチオニ
(85)翻訳文提出日	令和6年6月13日(2024.6.13)		VERSALIS S. P. A.
(86)国際出願番号	PCT/IB2022/061776		イタリア イー20097 サン ドナート
(87)国際公開番号	WO2023/105386		ミラネーゼ ミラノ ピアッツァ ボルド
(87)国際公開日	令和5年6月15日(2023.6.15)		リニ 1
(31)優先権主張番号	102021000031067	(74)代理人	100147485
(32)優先日	令和3年12月10日(2021.12.10)		弁理士 杉村 憲司
(33)優先権主張国・地域又は機関	イタリア(IT)	(74)代理人	230118913
			弁理士 杉村 光嗣
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR, GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100174001
			弁理士 結城 仁美
		(72)発明者	レオナルド キエッツィ
			イタリア国 46100 マントヴァ マ
			ントヴァ ヴィア タリエルチオ 14 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体およびその調製プロセス

(57)【要約】

(a) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーと少なくとも1つのコモノマーを含むポリマーマトリックスと；(b) その中に分散された、官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) から連続塊状プロセスによって得られるゴム粒子とを含むゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体であって：(i) ゴム粒子の平均体積直径が、 $0.25\mu\text{m}\sim 0.37\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.26\mu\text{m}\sim 0.36\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.27\mu\text{m}\sim 0.35\mu\text{m}$ であり；(ii) $0.40\mu\text{m}$ より大きい直径を有するゴム粒子の体積は、分散されたゴム粒子の総体積に対して、 $20\%\sim 50\%$ 、好ましくは $25\%\sim 45\%$ 、より好ましくは $30\%\sim 40\%$ であり；(iii) 閉塞を含むゴム粒子と閉塞を含まないゴム粒子の比率 (閉塞を含む粒子／閉塞を含まない粒子) が、 $0.9\sim 1.9$ 、好ましくは $1.0\sim 1.8$ 、より好ましくは $1.2\sim 1.7$ であることを特徴とする、ゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体。前述のゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体は、特に光沢および光沢感度の点で高い美的特性と、特に耐衝撃性および耐突き刺し性の点で高い機械

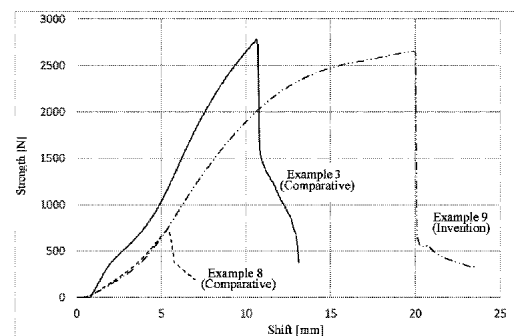


Fig. 3

10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーと少なくとも 1 つのコモノマーとを含むポリマーマトリックスと；

(b) その中に分散された、官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）から連続塊状プロセスによって得られるゴム粒子とを含むゴム強化ビニル芳香族（共）重合体であって；

(i) 前記ゴム粒子の平均体積直径が、 $0.25\ \mu\text{m} \sim 0.37\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.26\ \mu\text{m} \sim 0.36\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.27\ \mu\text{m} \sim 0.35\ \mu\text{m}$ であり；

(ii) $0.40\ \mu\text{m}$ より大きい直径を有する前記ゴム粒子の体積は、分散されたゴム粒子の総体積に対して、 $20\% \sim 50\%$ 、好ましくは $25\% \sim 45\%$ 、より好ましくは $30\% \sim 40\%$ であり；

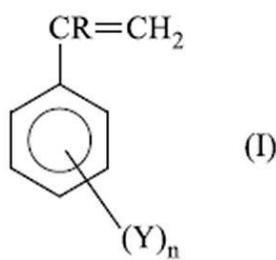
(iii) 閉塞を含むゴム粒子と閉塞を含まないゴム粒子の比率（閉塞を含む粒子／閉塞を含まない粒子）が、 $0.9 \sim 1.9$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.8$ 、より好ましくは $1.2 \sim 1.7$ であることを特徴とする、ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体。

10

【請求項 2】

前記ビニル芳香族モノマーが、以下の一般式（I）：

【化 1】



20

（式中、R は水素原子またはメチル基であり、n は 0 または 1 ～ 5 の整数であり、Y は塩素、臭素などのハロゲン原子、または 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基である）を有するビニル芳香族モノマーから選択される、請求項 1 に記載のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体。

30

【請求項 3】

前記一般式（I）を有するビニル芳香族モノマーが：スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ブチルスチレン、ジメチルスチレン、モノー、ジー、トリ、テトラおよびペンタクロロスチレン、ブロモースチレン、メトキシースチレン、アセトキシースチレン、またはこれらの混合物から選択され；好ましくはスチレン、 α -メチルスチレンから選択される、請求項 2 に記載のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体。

【請求項 4】

前記コモノマーが：（メタ）アクリル酸；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの（メタ）アクリル酸のアミドおよびニトリル；N-フェニルマレイミドなどのイミド；ジビニルベンゼンなどのジビニル芳香族モノマー；無水マレイン酸などの無水物；またはこれらの混合物から選択され；好ましくはアクリロニトリル、メチルメタクリレートから選択される、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体。

40

【請求項 5】

前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体において、少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーと少なくとも 1 つのコモノマーとを含むポリマーマトリックスが、 $145000\ \text{g} /$

50

mol以下、好ましくは140000g/mol以下、より好ましくは90000g/mol～135000g/molの重量平均分子量 (M_w) を有する、請求項1～4の何れか一項に記載のゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体。

【請求項6】

前記ゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体において、前記官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) が、前記ゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体の総重量に対して、5重量%～35重量%、好ましくは8重量%～30重量%、より好ましくは10重量%～25重量%の量で存在する、請求項1～5のいずれか一項に記載のゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体。

【請求項7】

前記ゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体において、前記官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) から連続塊状プロセスによって得られるゴム粒子が、以下の特徴：

－40000g/mol～110000g/mol、好ましくは50000g/mol～100000g/mol、さらに好ましくは55000g/molから95000g/molの重量平均分子量 (M_w) ；

－1.4以下、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下の多分散指数 (PDI)、すなわち重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) ；

－1, 4-cis単位の含有量が10重量%～70重量%、好ましくは20重量%～60重量%、より好ましくは30重量%～50重量%であり；1, 4-trans単位の含有量が20重量%～80重量%、好ましくは30重量%～70重量%、より好ましくは40重量%～60重量%であり；1, 2-ビニル単位の含有量が0重量%～25重量%、好ましくは0重量%～20重量%；より好ましくは5重量%～15重量%であるゴム鎖中の二重結合の異性体成分 (ミクロ構造) ；

を有する官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) から得られ、

前記低シスポリブタジエンゴム (LCBR) は、安定な遊離ニトロキシラジカルを媒介とする制御鎖ラジカル重合を促進することができる官能基で官能基化されており；前記低シスポリブタジエンゴム (LCBR) は、ゴムポリマー鎖あたりの官能基数が1以下、好ましくは0.05～1、より好ましくは0.2～0.8、さらに好ましくは0.3～0.7である、請求項1～6の何れか一項に記載のゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体。

【請求項8】

前記ゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体において：

－遊離官能基化低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の重量平均分子量 (M_w) が、8000g/mol～70000g/mol、好ましくは10000g/mol～60000g/mol、より好ましくは15000g/mol～50000g/molであり；

－遊離官能基化低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の多分散指数 (PDI)、すなわち重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、1.3以上、好ましくは1.4以上、より好ましくは1.5以上であり；

－遊離官能基化低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の二重結合の異性体成分 (ミクロ構造) が以下のように：1, 4-cis単位の含有量が10重量%～70重量%、好ましくは20重量%～60重量%、より好ましくは30重量%～50重量%であり；1, 4-trans単位の含有量が20重量%～80重量%、好ましくは30重量%～70重量%、より好ましくは40重量%～60重量%であり；1, 2-ビニル単位の含有量が0重量%～25重量%、好ましくは0重量%～20重量%；より好ましくは5重量%～15重量%である、請求項1～7の何れか一項に記載のゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体。

【請求項9】

前記ゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体において、遊離官能基化低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の重量平均分子量 (M_w) (M_w LCBRL、g/molで表示)、ゴム粒子の平均体積直径 (D_{vm} 、 μm で表示)、直径が0.40 μm より大きいゴム粒子の体積 (%粒子>0.4 μm)、閉塞を含むゴム粒子と閉塞を含まないゴム粒子の比率

10

20

30

40

50

(比率閉塞部位／非閉塞部位)、およびポリマーマトリックスの重量平均分子量 (M_w) (M_w SAN、g/mol で表示) が、以下の関係：

【数 1】

$$0.15 \mu m^3 \leq \frac{Mw LCBRI^{\frac{4}{3}} * \pi * (D_{vm})^3 * \% 粒子 > 0.4 \mu m * NSG}{Mw SAN * 比率_{閉塞部位 / 非閉塞部位}} \leq 0.75 \mu m^3,$$

好ましくは：

$$0.20 \mu m^3 \leq \frac{Mw LCBRI^{\frac{4}{3}} * \pi * (D_{vm})^3 * \% 粒子 > 0.4 \mu m * NSG}{Mw SAN * 比率_{閉塞部位 / 非閉塞部位}} \leq 0.65 \mu m^3,$$

より好ましくは：

$$0.25 \mu m^3 \leq \frac{Mw LCBRI^{\frac{4}{3}} * \pi * (D_{vm})^3 * \% 粒子 > 0.4 \mu m * NSG}{Mw SAN * 比率_{閉塞部位 / 非閉塞部位}} \leq 0.50 \mu m^3,$$

で結ばれており、

π は 3.14 に等しく、NSG という用語は以下の式：

$$NSG = \frac{\text{遊離ニトロキシラジカル (NO●) (III) を含む安定なフリーラジカル開始剤のモル数}}{LCBR \text{ のモル数}}.$$

に従って定義される、請求項 1～8 の何れか一項に記載の前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体。

【請求項 10】

－20°で測定した光沢値が50以上、好ましくは55以上、さらに好ましくは60以上であり；

－光沢感度が0.7以下、好ましくは0.6以下、より好ましくは0.5以下であり；

－23℃で測定した耐衝撃性が12 kJ/m²以上、好ましくは14 kJ/m²以上、より好ましくは16 kJ/m²以上であり；

－破壊時の変位 (mm で表示) と破壊時のエネルギー (J で表示) の積として計算される耐突き刺し性が、400 J*mm 以上、好ましくは450 J*mm 以上、より好ましくは500 J*mm 以上であるという特性を有する、請求項 1～9 の何れか一項に記載の前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体。

【請求項 11】

(a) 低沸点溶媒中で、重量平均分子量 (M_w) が40000 g/mol～110000 g/mol、好ましくは50000 g/mol～100000 g/mol、さらに好ましくは60000 g/mol～95000 g/mol の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) を得るステップと；

(b) 前記低沸点溶媒をビニル芳香族モノマーと不連続に交換するステップと；

(c) 得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) のグレードに応じて、ビニル芳香族モノマー中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR)

の溶液をバッファータンクに貯蔵するステップと；

(d) 前記バッファータンクに貯蔵されたビニル芳香族モノマー中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の溶液のアリコートを提供し、反応混合物中において所望のゴム濃度になるようにビニル芳香族モノマーのさらなるアリコートを加え、少なくとも1つの溶媒、少なくとも1つのラジカル重合開始剤、少なくとも1つの連鎖移動剤およびさらなる従来の添加剤を加えるステップと；

(e) ステップ (d) で得られた溶液を第1のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に連続的に供給し、前記第1の反応器 (R1) に入る直前に、少なくとも1つのモノマーを含む流れを提供するステップと；

(f) 前記第1の反応器 (R1) を出た反応混合物を、第2のプラグフロー反応器 (PFR) (R2) に連続的に供給し、これにも溶媒中の少なくとも1つの連鎖移動剤の溶液を連続的に供給するステップと；

(g) 重合プラントからゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体を回収するステップとを含み；

前記官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の重量平均分子量 (M_w) (g/mol で表示)、前記第1のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) [ステップ (e)] に供給される連鎖移動剤の量 (ppm で表示、すなわち前記 [ステップ (e)] で供給された化合物の総重量に対する供給された連鎖移動剤の重量による量)、および前記官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 粒子の平均体積直径 (μm で表示) が、以下の関係：

【数2】

$$0.5 \frac{(g/mol) \cdot ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_w) LCBR \cdot R1 \text{ の連鎖移動剤}}{(\text{ゴム粒子の平均体積直径})^3} \leq 1.6 \frac{(g/mol) \cdot ppm}{\mu m^3},$$

好ましくは

$$0.55 \frac{(g/mol) \cdot ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_w) LCBR \cdot R1 \text{ の連鎖移動剤}}{(\text{ゴム粒子の平均体積直径})^3} \leq 1.5 \frac{(g/mol) \cdot ppm}{\mu m^3},$$

より好ましくは

$$0.6 \frac{(g/mol) \cdot ppm}{\mu m^3} \leq \frac{(M_w) LCBR \cdot R1 \text{ の連鎖移動剤}}{(\text{ゴム粒子の平均体積直径})^3} \leq 1.0 \frac{(g/mol) \cdot ppm}{\mu m^3}.$$

によって関係づけられることを特徴とする、ゴム強化ビニル芳香族 (共) 重合体の調製プロセス。

【請求項12】

—前記ステップ (d) において、前記溶媒が、エチルベンゼン、トルエン、キシレンもしくはそれらの混合物などの芳香族溶媒；もしくは、ヘキサン、シクロヘキサンもしくはそれらの混合物などの脂肪族溶媒；もしくはそれらの混合物から選択され；好ましくはエチルベンゼンであり；および／または

—前記ステップ (d) において、前記少なくとも1つのラジカル開始剤が、前記反応混合物の総重量に対して、0重量%～0.7重量%、好ましくは0重量%～0.6重量%、

より好ましくは0.02重量%~0.5重量%の量で加えられ；および／または

ー前記ステップ(d)において、前記少なくとも1つのラジカル開始剤が、4,4'-ビス-(ジ-iso-ブチロニトリル)、4,4'-ビス(4-シアノペンタン酸)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩；過酸化物；ヒドロペルオキシド；過炭酸塩；ペルエステル；もしくはそれらの混合物のような、40℃~170℃、好ましくは50℃~150℃、より好ましくは70℃~140℃の活性化温度を有するもの；好ましくは、tert-ブチル-iso-プロピルモノペルオキシカーボネート、tert-ブチル2-エチルヘキシルモノペルオキシカーボネート、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキササン、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキササン(ジ-tert-ブチルペルオキシシクロヘキササン)、tert-ブチルペルオキシアセテート、クミルtert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、もしくはそれらの混合物などの過酸化物から選択され；および／または

ー前記ステップ(d)において、前記少なくとも1つの連鎖移動剤が、前記反応混合物の総重量に対して、0.01重量%~1重量%の量で加えられ、好ましくは0.1重量%~0.8重量%、より好ましくは0.15重量%~0.6重量%含まれ；および／または

ー前記ステップ(d)において、前記少なくとも1つの連鎖移動剤が、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン(NDM)、tert-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノールまたはそれらの混合物などのメルカプタンから選択され；好ましくはn-ドデシルメルカプタン(NDM)であり；および／または

ー前記ステップ(d)が、30℃~90℃、好ましくは40℃~80℃の温度で実施される、請求項11に記載のゴム強化ビニル芳香族(共)重合体の調製プロセス。

【請求項13】

ー前記ステップ(e)において、前記少なくとも1つのモノマーが、前記反応混合物の全重量に対して、5重量%~35重量%、好ましくは10重量%~30重量%、より好ましくは17重量%~27重量%の量で加えられ、および／または

ー前記ステップ(e)が、100℃~130℃、好ましくは110℃~125℃の温度で実施される、請求項11または12に記載のゴム強化ビニル芳香族(共)ポリマーの調製プロセス。

【請求項14】

ー前記ステップ(f)において、前記少なくとも1つの連鎖移動剤が、前記反応混合物の総重量に対して、0.5重量%~2.5重量%、好ましくは0.7重量%~2.2重量%、より好ましくは0.9重量%~2重量%の量で加えられ；および／または

ー前記ステップ(f)が、120℃~160℃、好ましくは130℃~155℃の温度で実施される、請求項11~13の何れか一項に記載のゴム強化ビニル芳香族(共)ポリマーの調製プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゴム強化ビニル芳香族(共)重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

より詳細には、本発明は、(a)少なくとも1つのビニル芳香族モノマーおよび少なくとも1種のモノマーを含むポリマーマトリックスと；その中に分散された、官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)から連続塊状プロセスで得られ、サイズおよび形態の点で特定の特性を有するゴム粒子とを含む、ゴム強化ビニル芳香族(共)重合体に関する。

【0003】

前述のゴム強化ビニル芳香族(共)重合体は、特に光沢および光沢感度の点で高い美的

10

20

30

40

50

特性と、特に耐衝撃性および耐突き刺し性の点で高い機械的特性を有する。

【0004】

前述のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体は、様々な用途、例えば射出成形に有利に使用することができる。

【0005】

本発明のさらなる目的は、前述のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体の調製プロセスでもある。

【0006】

ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体の美的特性と機械的特性のバランスは、完成した（共）重合体中のゴム濃度と、ポリマーマトリックス中に分散したゴム粒子の平均体積直径分布に依存することが知られている。

10

【0007】

例えば、良好な機械的特性と高い表面光沢を有するゴム強化ビニル芳香族（共）重合体、例えばアクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体を得るためには、共重合体中のゴムの濃度が13質量%より高く、ゴム粒子の平均体積直径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満で、体積直径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の広い分布を有し、好ましくは二峰性であることが必要である。これらのパラメータのいずれかが満たされない場合、所望の機械的特性および表面光沢が得られず、したがって得られる（共）重合体は最終用途に適さない。例えば、粒子の平均体積直径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ で、体積直径の分布が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ と狭い、ゴム粒子含有率15質量%のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体は、高い表面光沢を有するが、良好な機械的特性を有さない。

20

【0008】

ポリマーマトリックス中に分散されたゴム粒子の形態も、ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体の美的および機械的特性を規定する上で非常に重要である。これらの特性を正確に制御するためには、ポリマーマトリックス中に分散されたエラストマー相（すなわちゴム粒子）が、小から中程度の体積直径（一般に $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満）および球形またはカプセル形態（単一の閉塞を有する）を有する粒子と、「サラミ」（つまり複数の閉塞）形態を有する、より大きな平均体積直径（ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を有する粒子とを含むことが必要である。

【0009】

例えば、欧州特許出願公開第0390781号明細書および米国特許第4713420号明細書は、3つの異なるタイプのゴム粒子を含むゴム変性アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体に関する。特に、前記ゴム粒子は、1) $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.25\text{ }\mu\text{m}$ の小さな平均体積直径を有する、エマルションプロセスによって製造されたゴム粒子；2) $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ～ $2\text{ }\mu\text{m}$ の大きな平均体積直径を有する、エマルションプロセスによって製造されたゴム粒子；e 3) $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $10\text{ }\mu\text{m}$ の大きな平均体積直径を有する塊状プロセスによって製造されたゴム粒子である。特に、前記特許は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より大きい平均体積直径を有するゴム粒子が、如何に共重合体の機械的特性を促進する一方でその美的特性、特に光沢を損なうかを示している。したがって、機械的特性と美的特性の適切なバランスを確保するために、前記特許では、ゴム変性アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体を、様々な成分、特に平均体積直径とその形態に基づき様々なゴム粒子を精密に混合することによって得ている。上記特許のゴム変性アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体は、美的特性と機械的特性のバランスに優れていると言われている。

30

40

【0010】

米国特許第6211298号明細書は、(a) モノビニリデン芳香族モノマーおよびエチレン性不飽和ニトリルモノマーのインターポリマーを含む連続相マトリックスと；(b) 前記マトリックス中に分散され、前記ポリマー組成物の総重量に対して5重量%～40重量%である離散ゴム粒子とを含む改良されたゴム変性ポリマー組成物に関し、前記分散されたゴム粒子は：(1) 全ゴム含有量に対して少なくとも33重量%の、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$

50

～0.40 μmの平均体積直径を有する、塊状プロセスにより製造されたゴム粒子と；（2）全ゴム含有量に対して15重量%～67重量%の、0.05 μm～0.30 μmの小さな平均体積直径を有する、乳化プロセスによって製造されたゴム粒子と；（3）全ゴム含有量に対して0重量%～35重量%の、0.30 μmより大きく、最大2.0 μmの大きな平均体積直径を有する、乳化プロセスによって製造されたゴム粒子とを含み；前記ゴム粒子は、1.4未満の平均吸光率を有する。小から中程度の体積直径を有する塊状で製造されたゴム粒子を高い割合で含む前述の組成物は、より安価であり、優れた光沢および良好な衝撃特性を維持することができると言われている。前述の組成物はまた、同様の光沢および光沢感度を有する同様の組成物と比較して、改善された熱安定性および色安定性を有すると言われている。

10

【0011】

当技術分野で知られているように、ゴム粒子は2種類のプロセス、すなわち乳化重合プロセスと連続塊状重合プロセスによって製造することができる。

【0012】

乳化重合プロセスでは、水性エマルジョン中でブタジエンをラジカル重合させることにより、プロセスの初期段階でゴム粒子のサイズを任意に調整することが知られている。その後、寸法が規定されたゴム粒子は、スチレンとアクリロニトリルとのグラフトに供される。この反応の生成物はグラフト化アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）共重合体と呼ばれ、高濃度のポリブタジエンを特徴とし；ポリブタジエン粒子に化学的にグラフトされたスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体の存在は、スチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体におけるポリブタジエンの相溶化にとって基本的に重要である。2つのポリマーが互いに相溶性ではないためである。アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）共重合体のエマルジョン製造工程では、所望の製品を得るために、グラフト化アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）共重合体と、別途製造されたスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体とをコンパウンドするステップを含む。前記乳化重合プロセスの詳細は、例えばBouquet G., “Rubber Particle Formation in Mass ABS, Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers” (2003), Chapter 14, pg. 305-319, Edited by J. Scheirs and D.B. Priddy, Wiley & Sonsに記載されている。

20

【0013】

一方、連続塊状重合プロセスでは、マトリックス中に分散されたゴム粒子の形成は、モノマー（スチレン）と希釈剤（通常はエチルベンゼン）の混合物にポリブタジエンを溶解した溶液から始まり、これに第2のモノマー（アクリロニトリル）が連続塊状重合反応の直前に添加される。ゴムの溶解が行われる温度では、アクリロニトリルの存在はゴムの沈殿を引き起こすため、この予防措置が必要である。反応混合物が調製されると、それはラジカル重合プロセスに供され；ラジカル重合反応が進行すると、ポリブタジエン-モノマー-希釈剤の混合物中にスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体ドメインが形成され、その主な重合体相はポリブタジエン相である。モノマーの転化がある程度進むと、反応系内のポリブタジエン相の体積とスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体相の体積が等しくなり：この瞬間を相反転という。スチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体の形成におけるモノマーの転化を進めると、反応混合物中の主相はスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体によって構成され、分散相はスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体の主相に分散したポリブタジエン粒子によって構成される。相反転現象の直後において、分散ゴム粒子の直径と形態が定義される。

30

40

【0014】

また、ゴム粒子の直径と形態に影響を与える主なパラメータは以下の通りであることも知られている：

－反応混合物にかかるせん断応力（または「せん断」）；

－反応混合物中に存在する2つのポリマー相〔ポリブタジエンとスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体〕間の界面張力；

50

ーポリブタジエン相とスチレンーアクリロニトリル（SAN）共重合体相の粘度比。

【0015】

さらに、 $0.5\mu\text{m}$ 未満の平均体積直径を有するゴム粒子を含むアクリロニトリルーブタジエンースチレン（ABS）共重合体を得るため、および最終製品の光沢と機械的特性を最大化するために、連続塊状重合プロセスでは、以下のことが必要である：

ー機械的攪拌によって反応混合物にかかるせん断応力（せん断）を最大にする；

ー界面張力を正確に制御するために、グラフト共重合体の形成を適切に制御する；

ーポリブタジエン相とスチレンーアクリロニトリル（SAN）共重合体相の粘度比を最小にする、したがって低粘度ゴムを使用する必要性を最小にし、反応中に形成されるスチレンーアクリロニトリル（SAN）共重合体の粘度を最大にする。

10

【0016】

この文献には、粒子の平均体積直径が $0.5\mu\text{m}$ 未満のゴム粒子を用いた連続塊状重合プロセスによるアクリロニトリルーブタジエンースチレン（ABS）共重合体の合成に関する様々な技術的解決策が記載されており、低粘度ゴムの使用と組み合わせたグラフト化反応の最大化を実現している。

【0017】

実際、重合反応の初期段階において、 115°C 未満の温度で二官能性ラジカル重合開始剤を使用すると、ポリブタジエンにグラフトしたスチレンーアクリロニトリル（SAN）共重合体が増加し、スチレンーアクリロニトリル（SAN）共重合体相の分子量が高くなることが知られている。しかし、初期反応混合物中の低重量平均分子量（ M_w ）のポリブタジエンの濃度が9%超で、相反転前に形成されたスチレンーアクリロニトリル（SAN）共重合体の重量平均分子量（ M_w ）が高い場合には、エラストマー相（すなわちゴム粒子）の部分架橋の条件が満たされる。これは、スチレンーアクリロニトリル（SAN）共重合体の重合体鎖が、2つの異なるゴム粒子のポリブタジエンの2つの重合体鎖にグラフト重合できるためである。

20

【0018】

例えば、米国特許第5414045号明細書は、ビニル芳香族モノマーと、不飽和ニトリルモノマーと、前記モノマーに溶解したジエン系重合ゴムとを含む連続相の反応による連続塊状重合プロセスによって得られる組成物に関し、前記組成物は、グラフト共重合体と遊離ゴム共重合体とを含み、前記グラフト共重合体は、ジエン系ゴム基材と、前記基材にグラフト化されたビニル芳香族／不飽和ニトリル共重合体とを含み、前記ゴム基材は、 $0.3\mu\text{m}$ 未満の平均粒径を有し、前記ゴム基材は内面と外面の両方を有し、ゴム基材内にビニル芳香族／不飽和ニトリル共重合体の閉塞を含む球状表面を有するゴム膜のネットワークとして定義されるセル形態を有し、前記ビニル芳香族／不飽和ニトリル共重合体は、ゴム基材の内側と外側の両方の表面にグラフトされており、前記組成物は 60° で、90%超の「グレーダー光沢計」で測定される光沢を有する。重合反応はプラグフロー反応器（PFR）内で行われ、前記反応器を出た反応混合物は、相反転を完了させるのに必要な量より多いビニル芳香族／不飽和ニトリル共重合体の含有量を有する連続攪拌タンク反応器（CSTR）に供給される。

30

【0019】

米国特許第7132474号明細書は、以下のステップを含むアクリロニトリルーブタジエンースチレン（ABS）共重合体調製のための連続塊状プロセスに関する：a) 反応溶媒中にスチレンモノマーとアクリルモノマーの混合物を5重量%－10重量%加えることにより、スチレンモノマーとアクリロニトリルモノマーを含む溶液を調製する；b) スチレンモノマーとアクリロニトリルモノマーを含む前記溶液にブタジエンゴムを溶解することにより、重合溶液を調製する；c) ステップb) で調製した溶液と開始剤をグラフト反応器中で連続注入することにより重合する；ステップc) で得られた反応混合物を、相反転反応器中でスチレンモノマーとアクリルモノマーの反応混合物の全重量に対して90重量%－95重量%加えることにより重合する；e) ステップd) で得られた反応混合物を 130°C － 160°C でさらに重合する。前述の組成物は、優れた耐衝撃性と優れた光沢

40

50

を有すると言われている。

【0020】

しかし、前述のプロセスは複雑で、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体の製造には一般的に推奨されない連続槽型反応器（CSTR）の使用を伴う。

【0021】

ゴム強化スチレン（共）重合体、例えば高衝撃ポリスチレン（HIPS）の製造において、連続塊状プロセスによってグラフト化ポリマーの濃度を高める別の方法は、ジブロックゴムを使用することである。

【0022】

高衝撃ポリスチレン（HIPS）の製造において、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均体積直径と高い光沢を有するカプセル形態（単一閉塞）のエラストマー相のゴム粒子を得るためには、ポリマーの全重量に対して60重量%のポリブタジエンを含むスチレン-ポリブタジエンブロックポリマーを供給することが実際に知られている。残念ながら、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体の合成では、アクリロニトリルはアニオン重合しないため、ポリブタジエンスチレン-アクリロニトリルブロック共重合体（ポリブタジエン-SAN）の使用は不可能である。

【0023】

しかし、既知の技術では、ポリブタジエン、スチレンおよびアクリロニトリルの混合物の重合プロセス中に、グラフト共重合体ポリブタジエンスチレン-アクリロニトリル（ポリブタジエン-SAN）の形成を強調し、「その場（in situ）」で促進するプロセスが報告されている。ポリブタジエンとスチレンおよびアクリロニトリルの混合モノマーとの反応を強調するために、ラジカル重合プロセスで使用される温度で活性化できる活性ラジカル部位を分子構造中に含むゴムが使用される。

【0024】

例えば、欧州特許第1592722号明細書は、ゴムの存在下で、1つまたは複数の重合反応器を用いて、線状プロセスによりビニル芳香族モノマーを重合することを含むビニル芳香族モノマーで変性されたポリマーゴムを製造するために官能基化ゴムを使用する塊状/溶液プロセスに関し、前記ゴムは：a) 溶液粘度（ 20°C におけるスチレン中の5%）が $5\text{ cps} \sim 50\text{ cps}$ 未満であり；b) グラフト化ゴム粒子が形成され、重合ビニル芳香族モノマーを含むマトリックス中に分散し、広いシングルモードのサイズ分布を有するように、ラジカル重合を制御することができる、ゴムポリマー鎖当たり少なくとも1つの官能基を有する官能基化スチレン-ブタジエンブロック共重合体を含んでおり、前記ゴムは、重合混合物の総重量に対して5重量%～25重量%の量で存在する。このようにして得られた変性重合ゴムは、高い光沢と高い硬度を有すると言われている。

【0025】

米国特許第7115684号明細書は、連続塊状重合により得られるゴム変性重合体組成物に関し、前記ゴム変性重合体組成物は：モノビニリデン芳香族モノマーおよび任意にエチレン性不飽和ニトリルモノマーのポリマーを含む連続相からなるマトリックスと、前記マトリックス中に分散された離散ゴムの粒子とを含み、前記ゴム粒子は、ラジカル重合を制御することができる官能基をゴムポリマー鎖当たり少なくとも1つ有する官能基化ジエンゴムを5重量%～10重量%含むゴム成分から製造され；ここで、前記組成物は、さらに、：a) 約 $0.15\text{ }\mu\text{m} \sim 0.35\text{ }\mu\text{m}$ の平均体積直径；マトリックスおよびゴム粒子の総重量に対して12重量%～45重量%のゴム相の総体積；c) $0.40\text{ }\mu\text{m}$ 超の平均体積直径を有するゴム粒子によって特徴付けられる、2%～20%のゴム相の部分体積；およびd) ゴム粒子の総重量に対して少なくとも85重量%の架橋ゴム画分によって特徴づけられる。前述の組成物は、良好な硬度特性を維持しながら、高い光沢と高い光沢感度を有すると言われている。

【0026】

上記の欧州特許第1592722号明細書および米国特許第7115684号明細書では、グラフト共重合体の形成を促進できる官能基をゴムポリマー鎖1本あたり少なくとも

1 個有する官能基化ゴムは、ポリブタジエンとスチレンのアニオン重合によって得られる。アニオン反応の終結反応は、ニトロキシル官能基を含む化合物（すなわち、窒素－酸素結合を含む有機化合物）を用いて、スチレン－ブタジエンゴム（SBR）がポリマー鎖末端としてその基を含むように行われる。前記ゴムをアクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ABS）共重合体の製造のための連続塊状重合プロセスで使用すると、ニトロキシル官能基が解離してスチレン－ブタジエンゴム鎖（SBR）上に末端ラジカル部位を生成し、スチレンおよびアクリロニトリルモノマーと反応して「その場（in situ）」でグラフト化ポリブタジエン－スチレン－アクリロニトリル共重合体（ポリブタジエン－SAN）を形成することができる。ニトロキシル基を含む重合体鎖末端で終端されたゴムの合成プロセスに関する記述は、例えば、欧州特許第 1 5 9 2 7 2 2 号明細書で引用されている米国特許第 5 7 2 1 3 2 0 号明細書および上記で報告されている米国特許第 7 1 1 5 6 8 4 号明細書に記載されている。

10

【0027】

しかしながら、欧州特許第 1 5 9 2 7 2 2 号明細書および上記で報告した米国特許第 7 1 1 5 6 8 4 号明細書の工業的応用は、機能化ゴムの商業的入手が不可能であるために制限されている。さらに、ポリブタジエン相とスチレン－アクリロニトリル（SAN）マトリックス間の粘度比（これは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の平均体積直径を有するゴム粒子を得るための他の基本的なパラメータである）を最小にするために、前記特許では、官能基化されたスチレン－ブタジエンブロック共重合体を使用されている。この必要性は、重合プロセスに供されるべきモノマーの混合物中にゴムの溶液を調製することを実際に規定している前記特許で使用されている工程に正確には由来する。工業的には、この混合物を調製するためには、ポリブタジエンをモノマーの混合物中に溶解する工程に付す必要があり：したがって、ポリブタジエンを製造し、次いで仕上げ工程（それが合成された溶媒を除去する工程）に付し、その後、溶解工程に付すために粉碎する必要がある。前述の特許に記載されているように、ゴムの粘度が特に低い場合、仕上げ工程とそれに続く粉碎工程は、不可能ではないにしても技術的に困難である。したがって、ゴム自体の粘度を高め、仕上げ段階とそれに続く粉碎を可能にするために、重合体鎖にポリスチレンのブロックを挿入してゴムを構造的に改良する必要がある。

20

【0028】

しかし、上記で報告した米国特許第 5 7 2 1 3 2 0 号明細書に記載されているように、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ABS）共重合体の合成にスチレン－ブタジエンゴム（SBR）を使用することは、2つの理由から経済的に不利である：スチレン－ブタジエンゴム（SBR）の本質的なコストと、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ABS）共重合体の製造プロセスで、ポリブタジエンゴムと比較してより多くのスチレン－ブタジエンゴム（SBR）を供給せざるを得ないからである。実際、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ABS）共重合体の特性は、最終製品中のポリブタジエン濃度に依存し：スチレン－ブタジエンブロックゴム（SBR）中のポリブタジエン含有率は100%未満であるため、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン（ABS）共重合体中において所望のポリブタジエン濃度を達成するためには、スチレン－ブタジエン（SBR）ゴムブロックをより多く供給する必要がある。最後に、前記ゴムの使用から「その場」で生成するグラフト共重合体の量を調整する必要がある場合、官能基化スチレン－ブタジエンゴム（SBR）と官能基化されていないゴムの混合を提供する必要があるという事実を考慮する必要がある。実際、前述の欧州特許第 1 5 9 2 7 2 2 号明細書および米国特許第 7 1 1 5 6 8 4 号明細書で報告されているように、官能基化されたゴムは、ゴムポリマー鎖1本につき少なくとも1つの官能基を含んでいなければならない。このようにして官能基化ゴムを用いて形成されるグラフト共重合体の量が過剰である場合には、（前述の特許の実施例にも記載されているように）ゴム鎖が平均して1より少ない数の活性部位を含むような官能基化されていないゴムを添加して、反応混合物中の活性部位の濃度を低下させることが必要である。2つのゴムを使用すると、製造プロセスが複雑になり、製造コストが増加する。

30

40

50

【0029】

その後のグラフト化反応を促進できるニトロキシル基で官能基化されたポリマーを得るのに有用な他のプロセスも知られている。

【0030】

例えば、米国特許第6525151号明細書は、グラフトポリマーの調製プロセスに関するものであり、このプロセスでは、第1のステップA)で、安定なニトロキシルラジカルがポリマーにグラフトされ、このステップは、溶融ポリマーの混合に適した反応器中で、ポリマーと安定なニトロキシルラジカル(NO●)を150℃～300℃の温度で加熱することを含み；第2のステップB)で、ステップA)のグラフトポリマーを、エチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーの存在下で、ニトロキシルポリマー結合の開裂が起こり、ポリマーラジカル上でのエチレン性不飽和モノマーまたはオリゴマーの重合が開始する温度まで加熱し；重合を継続するために前記温度を維持し、その後60℃未満の温度まで冷却する。

10

【0031】

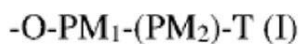
前述の米国特許第6525151号明細書に記載されている官能基化プロセスは非常に効果的であり、また、単一のゴムポリマー鎖に対して形成されるニトロキシル結合の量を自由に調整することができる。そのため、ポリマー鎖あたり1未満の活性部位を含むポリブタジエンポリマー鎖を使用する必要がある場合でも、2つのゴム(官能基化されたものと官能基化されていないもの)を使用する必要はない。しかし、前述の特許に記載された官能基化プロセスでは、官能基化反応を溶融ポリマー上で行い：工業的レベルでは、これは、標準的なプロセスと比較して、追加の処理と、それによるコスト増加を伴う。

20

【0032】

米国特許第6335401号明細書は、以下の一般式(I)を有するグラフト基を含むグラフト共重合体に関し：

【化1】



式中、

—PM₁は、少なくとも1つのモノマーM₁のラジカル(共)重合から得られる重合体ブロックを表し；

—PM₂は、任意に存在し、少なくとも1つのモノマーM₂のラジカル法による(共)重合から得られる重合体ブロックを表し；

Tは安定なラジカルT*の残基を表す。

30

【0033】

前記(共)重合体は、オゾンと反応させたポリマー(例えばポリエチレン)から出発して合成され、次に安定なニトロキシルラジカルの存在下でモノマー(例えばスチレン)と成長させる。しかし、このプロセスでさえ、非常に効果的ではあるが、工業的応用は難しい。

40

【0034】

その後のグラフト化反応を促進することができるニトロキシル基を有する官能基化ポリマーを得るために有用な、溶液中でのさらなるプロセスも知られている。

【0035】

例えば、米国特許第6255402号明細書は、安定な遊離ラジカルを発生する基(例えば、ニトロキシル基)を有する官能基化ゴム、特に高衝撃ポリスチレン(HIPS)の合成プロセスに関するものであり、ゴムが平均して、ゴムポリマー鎖1本あたり安定した遊離ラジカルを発生できる官能基0.1～10個で官能基化されるように、安定な遊離ラジカル、エラストマーからプロトン抽出することができる遊離ラジカル開始剤、および溶媒の存在下、ビニル芳香族モノマーの非存在下でエラストマーを熱処理することを含む

50

。このようにして得られた官能基化ゴム、例えばニトロキシル基で官能基化されたポリブタジエンは、その後、グラフト化ポリブタジエン-ポリスチレン共重合体が「その場で」形成されるように、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンの存在下でラジカル重合に供される。官能基化反応は、ラジカル開始剤と安定な遊離ニトロキシルラジカルを含む化合物の存在下、ポリブタジエンを、その後の高衝撃ポリスチレン（HIPS）の合成に使用される希釈剤（通常はエチルベンゼン）に溶解させることによって行われる。こうして調製された反応混合物は、ラジカル開始剤の解離に有利に働く十分な温度まで加熱される。スチレンと添加剤を加えた後の希釈剤中の官能基化ゴム溶液は、最終的な高衝撃ポリスチレン（HIPS）を得るためにラジカル重合工程に供される。高衝撃ポリスチレン（HIPS）の最終的な特性は、希釈剤中のゴムの官能基化反応におけるラジカル開始剤／安定な遊離ニトロキシルラジカル系の量を変更することにより、機械的特性と美的特性のバランスという点で変化する。

10

【0036】

溶液中でのポリブタジエンの官能基化反応は効果的な技術であり、また、安定な遊離ニトロキシルラジカルとポリブタジエンの反応により、単一の重合体ゴム鎖に対して生成されるニトロキシル官能基の量を自由に調整することができる。そのため、ゴム重合体鎖1本当たり1つ未満の活性部位を含むポリブタジエンを使用する必要がある場合も、2つのゴム（官能基化されたものと官能基化されていないもの）を使用する必要はない。しかしながら、このプロセスには、最終ポリマー中に到達し得るポリブタジエンの最大量に起因する欠点もある。前述の米国特許第6255402号明細書で報告されている実施例では、実際、ゴムの官能基化反応は、ポリブタジエンを20重量%の希釈剤に溶解したものを調製することによって実施される。その後のスチレンの添加により、反応中のポリブタジエンの濃度は6%となり、反応中の希釈剤の量は24%となる。これらの試薬量は、高衝撃ポリスチレン（HIPS）の合成には適合するが、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）共重合体の合成には適合しない。実際、高い機械的強度／美的特性のバランスを有するアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）共重合体中のゴムの最低濃度は、少なくとも13%でなければならない。同量の希釈剤（24%）を使用すると仮定すると、ゴムの溶解／官能基化段階におけるポリブタジエン濃度は少なくとも40%でなければならない。このゴム濃度は、希釈剤中のゴム溶液の粘度が高いため、連続塊状生産プラントでは技術的に管理できない。さらに、反応における希釈剤の濃度が24%になると、プラント自体の生産能力が低下し、その結果、生産コストが上昇する。

20

30

【0037】

また、官能基化反応を伴わない、安定な遊離ニトロキシルラジカルの存在下でのゴム強化スチレン重合体の製造プロセスも知られている。しかし、この場合、ゴム粒子の平均体積直径の幅広い分布が常に得られる。

【0038】

例えば、米国特許第6262179号明細書は、ゴム粒子が分散されたビニル芳香族ポリマーまたは共重合体を含むマトリックスを含む組成物を製造するためのプロセスに関し、前記プロセスは、少なくとも1つのビニル芳香族モノマーおよび少なくとも1つのゴムの存在下での重合ステップを含み、その間に相反転が起こり、その結果ゴム粒子が形成される、前記重合は、熱的にまたは重合開始剤によって開始され、安定な遊離ラジカル（例えば、ニトロキシルラジカル）が、ビニル芳香族モノマー（例えば、スチレン）の総量に対して少なくとも10ppmの量で重合ステップ中に存在し、安定な遊離ラジカルが存在しない場合と比較して、ゴム粒子のサイズ分布が幅広いことを特徴とする。このようにして、ゴム粒子の幅広いサイズ分布が得られ、前記ゴム粒子は、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）共重合体aの特性を保証するのに必要なサイズ（すなわち、0.5μm以下）よりも常に大きい平均サイズを有する。

40

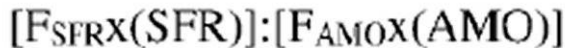
【0039】

米国特許第6815500号明細書は、ゴム粒子を含むビニル芳香族ポリマーマトリックスを含む組成物の調製プロセスに関し、ゴム、重合開始剤および安定な遊離ラジカルの

50

存在下で少なくとも1つのビニル芳香族モノマーを重合するステップを含み、前記工程は、下記式の比：

【数1】



が0.05～1の範囲であり、ここで、 F_{FSR} および F_{AMO} は、それぞれ、安定な遊離ラジカルおよびラジカル開始剤の官能性を表し、(SFR)および(AMO)は、それぞれ、安定な遊離ラジカルおよび開始剤ラジカルのモル量を表す。前記組成物は、耐衝撃性および／または光沢を有するとされる。前記重合体組成物は、0.1 μm ～1.0 μm の等価直径を有する単一閉塞(mono-occluded)ゴム粒子(カプセル)を少なくとも90%含むことができる。あるいは、前述の組成物は、多数の閉塞(multi-occlusion)を有する「サラム様」粒子も含むことができ、好ましくは：1) 総面積の20%～60%が0.1 μm ～1.0 μm の等価直径を有するゴム粒子からなるゴム粒子によって占められ；2) 総面積の5%～20%が1.0 μm ～1.6 μm の等価直径を有するゴム粒子からなるゴム粒子によって占められ；e 3) 総面積の20%から75%が1.6 μm 超の等価直径を有するゴム粒子からなるゴム粒子によって占められる。これらすべての場合において、ゴム粒子のサイズは、得られるアクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)共重合体の機械的特性と美的特性のバランスを保証するのに適していない。

【0040】

ゴム官能基化反応は、例えば特許出願国際公開第2005/100425号および国際公開第2006/063719号に記載されているように、プロセスのこのステップでのゴム濃度を低下させるために、ラジカル開始剤および安定な遊離ニトロキシラジカルの存在下で、希釈剤およびモノマーを含む溶液中で実施することもできる。しかし、この場合でも、最終製品で得られるポリブタジエンの最大濃度は、高衝撃ポリスチレン(HIPS)の合成には適合するが、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)共重合体の合成には適合しない。

【0041】

ゴム官能基化反応は、例えば特許出願国際公開第2010/020374号に記載されているように、プロモアルカンと安定な遊離ニトロキシラジカルでポリブタジエン鎖の終結反応を促進することにより、ブタジエンのアニオン重合反応の下流で直接行うこともできる。しかし、この場合でも、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)共重合体の合成に適合しない最終製品で得られるポリブタジエンの最大濃度によって限界が設定される。

【0042】

ゴム強化ビニル芳香族(共)重合体、特にアクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)共重合体は、高い美的特性と高い機械的特性を備え、依然として大きい関心を集めているため、新しいゴム強化ビニル(共)重合体の研究は依然として大きな関心を集めている。

【0043】

そこで本出願人は、特に光沢と光沢感度の点で高い美的特性を有し、特に耐衝撃性と耐突き刺し性の点で高い機械的特性を有する、新しいゴム強化ビニル芳香族(共)重合体、特にアクリロニトリル-ブタジエンスチレン(ABS)共重合体を見出すという問題を提起した。

【0044】

本出願人は、(a) 少なくとも1つのビニル芳香族モノマーと少なくとも1つのコモノマーを含むポリマーマトリックスと；(b) その中に分散された、官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)から連続塊状プロセスによって得られるゴム粒子とを含み、サイズおよび形態の点で特定の特性を有するゴム強化ビニル芳香族(共)重合体を

見出した。

【0045】

前述のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体は、特に光沢と光沢感度の点で高い美的特性と、特に耐衝撃性と耐突き刺し性の点で高い機械的特性を有する。

【0046】

前述のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体は、様々な用途、例えば射出成形に有利に使用できる。

【0047】

したがって、本発明の対象は：

（a）少なくとも1つのビニル芳香族モノマーと少なくとも1つのコモノマーとを含むポリマーマトリックスと；

（b）その中に分散された、官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）から連続塊状プロセスによって得られるゴム粒子とを含むゴム強化ビニル芳香族（共）重合体であって：

（i）前記ゴム粒子の平均体積直径が、 $0.25\mu\text{m} \sim 0.37\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.26\mu\text{m} \sim 0.36\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.27\mu\text{m} \sim 0.35\mu\text{m}$ であり；

（ii） $0.40\mu\text{m}$ より大きい直径を有する前記ゴム粒子の体積は、分散されたゴム粒子の総体積に対して、 $20\% \sim 50\%$ 、好ましくは $25\% \sim 45\%$ 、より好ましくは $30\% \sim 40\%$ であり；

（iii）閉塞を含むゴム粒子と閉塞を含まないゴム粒子の比率（閉塞を含む粒子／閉塞を含まない粒子）が、 $0.9 \sim 1.9$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.8$ 、より好ましくは $1.2 \sim 1.7$ であることを特徴とする、ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体である。

【0048】

本明細書および以下の特許請求の範囲の目的のため、数値範囲の定義は、特に断りのない限り、常に極値を含むものとする。

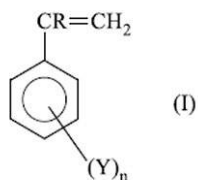
【0049】

本明細書および以下の特許請求の範囲の目的のため、用語「～を含み（comprising）」には、用語「～から本質的になる（which essentially consists of）」または「～からなる（which consists of）」も含まれる。

【0050】

本発明の好ましい実施態様によれば、前記ビニル芳香族モノマーは、例えば、以下の一般式（I）を有するビニル芳香族モノマーから選択することができ：

【化2】



式中、Rは水素原子またはメチル基であり、nは0または1～5の整数であり、Yは例えば塩素、臭素などのハロゲン原子、または1～4個の炭素原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基である。

【0051】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記一般式（I）を有するビニル芳香族モノマーは、例えば：スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ブチルスチレン、ジメチルスチレン、モノー、ジー、トリ、テトラおよびペンタクロロスチレン、プロモースチレン、メトキシースチレン、アセトキシースチレン、またはこれらの混合物から選択することができる。スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0052】

本発明の目的のために、一般式（I）を有するビニル芳香族モノマーは、単独でまたは他の共重合可能なモノマーと最大50重量%まで混合して使用することができる。

【0053】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記コモノマーは、例えば：（メタ）アクリル酸；例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸のC₁～C₄アルキルエステル；例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの（メタ）アクリル酸のアミドおよびニトリル；例えば、N-フェニルマレイミドなどのイミド；例えば、ジビニルベンゼンなどのジビニル芳香族モノマー；例えば、無水マレイン酸などの無水物；またはこれらの混合物から選択することができる。アクリロニトリル、メチルメタクリレートが好ましい。

10

【0054】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体において、少なくとも1つのビニル芳香族モノマーと少なくとも1つのコモノマーとを含むポリマーマトリックスは、145000g/mol以下、好ましくは140000g/mol以下、より好ましくは90000g/mol～135000g/molの重量平均分子量（M_w）を有する。

【0055】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体において、官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）は、ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体の総重量に対して、5重量%～35重量%、好ましくは8重量%～30重量%、より好ましくは10重量%～25重量%の量で存在する。

20

【0056】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体において、官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）から連続塊状プロセスによって得られるゴム粒子は、以下の特徴を有する官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）から得られ：

－重量平均分子量（M_w）が40000g/mol～110000g/mol、好ましくは50000g/mol～100000g/mol、さらに好ましくは55000g/molから95000g/mol；

30

－多分散指数（PDI）、すなわち重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）が1.4以下、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下；

－ゴム鎖中の二重結合の異性体成分（ミクロ構造）：1,4-*cis*単位の含有量が10重量%～70重量%、好ましくは20重量%～60重量%、より好ましくは30重量%～50重量%；1,4-*trans*単位の含有量が20重量%～80重量%、好ましくは30重量%～70重量%、より好ましくは40重量%～60重量%；1,2-ビニル単位の含有量が0重量%～25重量%、好ましくは0重量%～20重量%；より好ましくは5重量%～15重量%；

前記低シスポリブタジエンゴム（LCBR）は、安定な遊離ニトロキシラジカルを媒介とする制御鎖ラジカル重合を促進することができる官能基で官能基化されており；前記低シスポリブタジエンゴム（LCBR）は、ゴムポリマー鎖あたりの官能基数が1以下、好ましくは0.05～1、より好ましくは0.2～0.8、さらに好ましくは0.3～0.7である。

40

【0057】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体において：

－遊離官能基化低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の重量平均分子量（M_w）は、8000g/mol～70000g/mol、好ましくは10000g/mol～60000g/mol、より好ましくは15000g/mol～50000g/molであり；

50

ー遊離官能基化低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の多分散指数（PDI）、すなわち重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）は、1.3以上、好ましくは1.4以上、より好ましくは1.5以上であり；

ー遊離官能基化低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の二重結合の異性体成分（ミクロ構造）は：1,4-*cis*単位の含有量が10重量%～70重量%、好ましくは20重量%～60重量%、より好ましくは30重量%～50重量%であり；1,4-*trans*単位の含有量が20重量%～80重量%、好ましくは30重量%～70重量%、より好ましくは40重量%～60重量%であり；1,2-ビニル単位の含有量が0重量%～25重量%、好ましくは0重量%～20重量%；より好ましくは5重量%～15重量%である。

10

【0058】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体において、遊離官能基化低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の重量平均分子量（ M_w ）（ M_w LCBRL、g/molで表示）、ゴム粒子の平均体積直径（ D_{vm} 、 μm で表示）、直径が0.40 μm より大きいゴム粒子の体積（%粒子>0.4 μm ）、閉塞を含むゴム粒子と閉塞を含まないゴム粒子の比率（比率閉塞部位/非閉塞部位）、およびポリマーマトリックスの重量平均分子量（ M_w ）（ M_w SAN、g/molで表示）は、以下の関係で結ばれており：

【数2】

20

$$0.15 \mu m^3 \leq \frac{M_w LCBRL * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \% \text{粒子} > 0.4 \mu m * NSG}{M_w SAN * \text{比率}_{\text{閉塞部位} / \text{非閉塞部位}}} \leq 0.75 \mu m^3,$$

好ましくは：

$$0.20 \mu m^3 \leq \frac{M_w LCBRL * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \% \text{粒子} > 0.4 \mu m * NSG}{M_w SAN * \text{比率}_{\text{閉塞部位} / \text{非閉塞部位}}} \leq 0.65 \mu m^3,$$

より好ましくは：

30

$$0.25 \mu m^3 \leq \frac{M_w LCBRL * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \% \text{粒子} > 0.4 \mu m * NSG}{M_w SAN * \text{比率}_{\text{閉塞部位} / \text{非閉塞部位}}} \leq 0.50 \mu m^3,$$

π は3.14に等しく、NSGという用語は以下の式に従って定義される：

$$NSG = \frac{\text{遊離ニトロキシルラジカル(NO●)(III)を含む安定なフリーラジカル開始剤のモル数}}{\text{LCBRのモル数}}.$$

40

【0059】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体は、以下の特性を有する：

ー20°で測定した光沢値が50以上、好ましくは55以上、さらに好ましくは60以上；

ー光沢感度が0.7以下、好ましくは0.6以下、より好ましくは0.5以下；

50

− 23℃で測定した耐衝撃性が 12 kJ/m^2 以上、好ましくは 14 kJ/m^2 以上、より好ましくは 16 kJ/m^2 以上；

− 破壊時の変位（mmで表示）と破壊時のエネルギー（Jで表示）の積として計算される耐突き刺し性が、 $400 \text{ J} \cdot \text{mm}$ 以上、好ましくは $450 \text{ J} \cdot \text{mm}$ 以上、より好ましくは $500 \text{ J} \cdot \text{mm}$ 以上。

【0060】

上記のように、本発明はまた、上記で報告したゴム強化ビニル芳香族（共）重合体の調製プロセスに関する。

【0061】

したがって、本発明のさらなる目的は、ゴム強化ビニル芳香族（共）重合体の調製プロセスであり、該調製プロセスは、以下の：

10

（a）低沸点溶媒中で、重量平均分子量（ M_w ）が $40000 \text{ g/mol} \sim 110000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $50000 \text{ g/mol} \sim 100000 \text{ g/mol}$ 、さらに好ましくは $60000 \text{ g/mol} \sim 95000 \text{ g/mol}$ の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）を得るステップと；

（b）前記低沸点溶媒をビニル芳香族モノマーと不連続に交換するステップと；

（c）得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）のグレードに応じて、ビニル芳香族モノマー中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の溶液をバッファータンクに貯蔵するステップと；

20

（d）前記バッファータンクに貯蔵されたビニル芳香族モノマー中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の溶液のアリコートを提供し、反応混合物中において所望のゴム濃度になるようにビニル芳香族モノマーのさらなるアリコートを加え、少なくとも1つの溶媒、少なくとも1つのラジカル重合開始剤、少なくとも1つの連鎖移動剤およびさらなる従来の添加剤を加えるステップと；

（e）ステップ（d）で得られた溶液を第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に連続的に供給し、前記第1の反応器（R1）に入る直前に、少なくとも1つのモノマーを含む流れを提供するステップと；

（f）前記第1の反応器（R1）を出た反応混合物を、第2のプラグフロー反応器（PFR）（R2）に連続的に供給し、これにも溶媒中の少なくとも1つの連鎖移動剤の溶液を連続的に供給するステップと；

30

（g）重合プラントからゴム強化ビニル芳香族（共）重合体を回収するステップとを含み；

官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の重量平均分子量（ M_w ）（ g/mol で表示）、第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）[ステップ（e）]に供給される連鎖移動剤の量（ppmで表示、すなわち前記[ステップ（e）]で供給された化合物の総重量に対する供給された連鎖移動剤の重量による量）、および官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）粒子の平均体積直径（ μm で表示）が、以下の関係：

【数3】

40

50

$$0.5 \frac{(\text{g/mol})^* \text{ppm}}{\mu\text{m}^3} \leq \frac{(\text{M}_w) \text{LCBR} * \text{R1の連鎖移動剤}}{(\text{ゴム粒子の平均体積直径})^3} \leq 1.6 \frac{(\text{g/mol})^* \text{ppm}}{\mu\text{m}^3},$$

好ましくは

$$0.55 \frac{(\text{g/mol})^* \text{ppm}}{\mu\text{m}^3} \leq \frac{(\text{M}_w) \text{LCBR} * \text{R1の連鎖移動剤}}{(\text{ゴム粒子の平均体積直径})^3} \leq 1.5 \frac{(\text{g/mol})^* \text{ppm}}{\mu\text{m}^3},$$

10

より好ましくは

$$0.6 \frac{(\text{g/mol})^* \text{ppm}}{\mu\text{m}^3} \leq \frac{(\text{M}_w) \text{LCBR} * \text{R1の連鎖移動剤}}{(\text{ゴム粒子の平均体積直径})^3} \leq 1.0 \frac{(\text{g/mol})^* \text{ppm}}{\mu\text{m}^3}.$$

20

によって関係づけられるということを特徴とする。

【0062】

注意しなければならないのは、前述の関係：

【数4】

$$\frac{(\text{M}_w) \text{LCBR} * \text{R1の連鎖移動剤}}{(\text{ゴム粒子の平均体積直径})^3}$$

30

が0.5以下の値である場合、特に光沢および光沢感度の点で低い美的特性と、特に耐衝撃性の点で高い機械的特性を有するゴム強化ビニル芳香族（共）重合体を得られ；逆に、上記比が1.6より大きい値である場合、特に光沢および光沢感度の点で高い美的特性と、特に耐衝撃性の点で低い機械的特性を有するゴム強化ビニル芳香族（共）重合体を得られることである。

【0063】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）を得るための前述のプロセスのステップ（a）は、当該技術分野で記載されているように実施することができる。

【0064】

この目的のために、ポリ（1，3-アルカジエン）、好ましくは1，3-ポリブタジエンを、少なくとも1つの脂肪族もしくはシクロ脂肪族低沸点溶媒またはそれらの混合物、および少なくとも1つの開始剤、好ましくはリチウムアルキルの存在下で、少なくとも1つの1，3-アルカジエンモノマー、好ましくは1，3-ブタジエンのアニオン性ラジカル重合によって得る。

【0065】

本発明の目的に有用な官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の特性を保証するために、前述の重合はバッチ型反応器で実施される。前記タイプの反応器では、開始剤、通常は第一級または第二級リチウムブチルを、少なくとも1つの脂肪族またはシクロ脂肪族低沸点溶媒（例えば、シクロヘキサン）またはそれらの混合物と、少なくとも

50

1つの1, 3-アルカジエンモノマー、好ましくは1, 3-ブタジエンとを含む反応混合物に、重合終了時に、反応混合物中の固形分の総量が反応混合物の総重量に対して20重量%を超えないような量で加える。

【0066】

前記重合は、ポリマー鎖中に得られる1, 2-ビニル単位の含有量に応じて、多かれ少なかれ少なくとも1つのルイス塩基の存在下で実施できることも知られている。前記ルイス塩基は、一般に、エーテル類または第三級アミン類から選択され、特にテトラヒドロフラン（THF）は、溶媒上で既に100ppmに等しい量で、1, 2-ビニル単位の含量を12%（モル単位）未満のレベルに維持しながら、重合反応を著しく促進することができる。より多量のテトラヒドロフラン（THF）の存在下では、ミクロ構造は、1, 2-ビニル単位の含有率が40%を超えるまで徐々に変化するが〔例えば、テトラヒドロフラン（THF）の量が5000ppmに等しい量の場合など〕：大量の1, 2-ビニル単位は、例えばポリブタジエンのようなポリマーをプラスチック材料の改質の分野で使用する場合には、有害でなかったとしても必要ではなく、この目的のためには、前記1, 2-ビニル単位の含有量は25%以下であることが好ましい。

【0067】

また、エーテル類または第三級アミン類の非存在下で行われる重合反応は、最終温度が120℃を超えず、いかなる場合でも35℃-40℃より低くすることができない反応混合物の初期温度によって制御され、モノマーの完全な重合を1時間を超えない時間で保証するのに十分な速さであることが知られているが、この場合、反応の開始速度が不十分であり、通常の生産サイクルに適合しない。

【0068】

バッチ式反応器での重合の実施は、多分散指数（PDI）、すなわち重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が1に極めて近く、一般に1~1.2であり、いずれにしても1.4より高くない単峰性分子量分布を有するポリマーの形成を決定する。

【0069】

重合終了時に得られるポリマーは、線状ポリマーであり、ポリマー鎖末端基がまだ活性であり、前記末端基は、リチウム-ポリアルカジエニル種（1, 3-ブタジエンモノマーの場合はポリブタジエニル）によって構成される。プロトゲン剤（例えば、アルコールもしくはカルボン酸）またはハロゲンとケイ素の比が1に等しいケイ素アロ誘導体（aloderivative）〔例えば、トリメチルクロロシラン（TMCS）〕を加えることにより、リチウム-ブタジエニル末端基の終端が決定され、同時に分子の直鎖状マクロ構造が保持される。

【0070】

その結果、まだ活性なポリマー鎖末端基を不活性化するために、通常、少なくとも1つの終端剤が添加され、該終端剤は好ましくは一般式（I）または（II）を有する化合物から選択される：

【化3】



（式中、 R^1 は、 C_1-C_{18} アルキル基を表す）；

【化4】



（式中、 R^2 は、 C_6-C_{18} アルキル基を表す）。

【0071】

前述の重合の最後に、低沸点脂肪族またはシクロ脂肪族溶媒中の低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の溶液が得られる。

【0072】

前記低シスポリウタジエンゴム（LCBR）を官能基化するために、前記ポリブタジエンゴムの重合体鎖からプロトンを抽出することができる官能性Fを有する少なくとも1つの遊離ラジカル開始剤（G）と、遊離ニトロキシルラジカル（NO●）（III）を含む少なくとも1つの安定な遊離ラジカル開始剤からなる触媒重合系を前記溶液に加え、4より小さく、好ましくは1～2である遊離ニトロキシルラジカル（NO●）（III）／（G）＊Fのモル比で操作し、Fは遊離ラジカル開始剤（G）1分子当たりの官能基数に等しく、分解により2つの遊離ラジカルを生成する。

10

【0073】

このようにして得られた反応混合物は、ラジカル開始剤（G）の解離が起こるような温度に加熱され、遊離ニトロキシルラジカル（NO●）（III）を含む安定な遊離ラジカル開始剤の少なくとも95%が前記低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の重合体鎖に結合するのに必要な時間、前記温度に維持される。

【0074】

本発明の目的のために、NSGとして定義される低シスポリウタジエンゴム（LCBR）ごとに結合した遊離ニトロキシルラジカル（NO●）（III）を含む安定な遊離ラジカル開始剤のモル数は、以下の式に従って計算され：

20

【数5】

$$NSG = \frac{\text{遊離ニトロキシルラジカル(NO●) (III) を含む安定なフリーラジカル開始剤のモル数}}{LCBRのモル数}$$

これは1以下でなければならない、好ましくは0.05～1、より好ましくは0.2～0.8、さらに好ましくは0.3～0.7である。

【0075】

ポリブタジエンゴムポリマー鎖からプロトンを抽出することができる遊離ラジカル開始剤（G）は、例えば、以下から選択することができる：例えば、4,4'-ビス（ジイソブチロニトリル）、4,4'-ビス（4-シアノペンタン酸）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩などのアゾ誘導体、またはそれらの混合物；過酸化物；ヒドロペルオキシド；過炭酸塩；ペルエステル；例えば、過硫酸塩（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム）などの過酸塩；またはそれらの混合物。好ましくは、遊離ラジカル開始剤（G）は、例えばtert-ブチルイソプロピルモノペルオキシカーボネート、tert-ブチル2-エチルヘキシルモノペルオキシカーボネート、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、1,1-ジ（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、1,1-ジ（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルペルオキシアセテート、クミルtert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジベンゾイルペルオキシド、またはそれらの混合物から選択される。

30

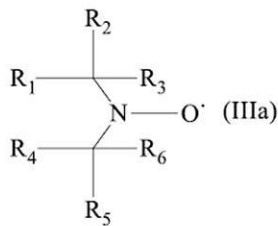
40

【0076】

遊離ニトロキシルラジカル（NO●）（III）を含む安定な遊離ラジカル開始剤は、以下の一般式（IIIa）を有するものから選択することができる：

50

【化 5】



式中、

—R₁、R₂、R₅およびR₆は、同一または互いに異なり、C₁—C₂₀アルキル基、直鎖状または分枝状、置換または非置換のアルキル—(C₁—C₄)—芳香族基を表し；

—R₃およびR₄は、同一または互いに異なり、C₁—C₂₀アルキル基、直鎖状もしくは分枝状、置換もしくは非置換のアルキル—(C₁—C₄)—芳香族基を表し、またはR₃—CNC—R₄は、例えば4個もしくは5個の炭素原子を有し、任意に芳香族環もしくは3個～20個の炭素原子を含む飽和環と縮合した環状構造の一部であり得る。

【0077】

遊離ニトロキシラジカル(NO●)(III)を含む安定な遊離ラジカル開始剤、およびその調製プロセスに関するさらなる詳細は、例えば米国特許第4581429号明細書に見出すことができる。

【0078】

本発明の目的のために、好ましくは、ニトロキシラジカル(NO●)(III)を含む安定な遊離ラジカル開始剤は、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(商品名TEMPOで知られている)、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(商品名4OH-TEMPOで知られている)、1, 1, 3, 3-テトラエチルイソインドリン-2-オキシ(商品名TEDIOで知られている)から選択され：遊離ニトロキシラジカル(NO●)(III)を含有する前記安定な遊離ラジカル開始剤、およびそれらの調製プロセスに関するさらなる詳細は、例えば、特許出願国際公開第2004/078720号に見出すことができる。

【0079】

ステップ(a)の最後に、ビニル芳香族モノマーと低沸点溶媒を交換するステップ(b)を以下のように実施することができる。

【0080】

この目的のために、スチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)の最終濃度を、スチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)の総重量に対して、5重量%～45重量%、好ましくは5重量%～40重量%、より好ましくは5重量%～35重量%に維持するために、低沸点溶媒を除去し、ビニル芳香族モノマー(例えば、スチレン)で置換する。

【0081】

上記で報告したように、ステップ(d)において、ステップ(b)で得られたビニル芳香族モノマー中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)の溶液に、バッファータンクでの貯蔵後[ステップ(c)]、反応混合物中においてゴムが所望の濃度になるようにビニル芳香族モノマーのさらなるアリコートを加え、少なくとも1つの溶媒、少なくとも1つのラジカル重合開始剤、少なくとも1つの連鎖移動剤およびさらなる従来の添加剤を加える。

【0082】

ビニル芳香族モノマー(例えば、スチレン)は、上記で報告されたものから選択することができる。

【0083】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（d）において、溶媒は、例えば、エチルベンゼン、トルエン、キシレンもしくはそれらの混合物などの芳香族溶媒；または、例えば、ヘキサン、シクロヘキサンもしくはそれらの混合物などの脂肪族溶媒；またはそれらの混合物から選択することができる。エチルベンゼンが好ましい。

【0084】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（d）において、前記少なくとも1つのラジカル開始剤は、反応混合物の総重量に対して、0重量%～0.7重量%、好ましくは0重量%～0.6重量%、より好ましくは0.02重量%～0.5重量%の量で加えることができる。

10

【0085】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（d）において、前記少なくとも1つのラジカル開始剤は、例えば、4,4'-ビス（ジ-*i*-ブチロニトリル）、4,4'-ビス（4-シアノペンタン酸）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩；過酸化物；ヒドロペルオキシド；過炭酸塩；ペルエステル；またはそれらの混合物のような、40℃～170℃、好ましくは50℃～150℃、より好ましくは70℃～140℃の活性化温度を有するものから選択され得る。好ましくは、前記少なくとも1つのラジカル開始剤は、例えば、tert-ブチル-*i*-プロピルモノペルオキシカーボネート、tert-ブチル2-エチルヘキシルモノペルオキシカーボネート、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、1,1-ジ（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、1,1-ジ（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン（ジ-tert-ブチルペルオキシシクロヘキサン）、tert-ブチルペルオキシアセテート、クミルtert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、またはそれらの混合物などの過酸化物から選択される。

20

【0086】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（d）において、前記少なくとも1つの連鎖移動剤は、反応混合物の総重量に対して、0.01重量%～1重量%、好ましくは0.1重量%～0.8重量%、より好ましくは0.15重量%～0.6重量%の量で加えることができる。

30

【0087】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（d）において、前記少なくとも1つの連鎖移動剤は、例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン（NDM）、tert-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノールまたはそれらの混合物などのメルカプタンから選択することができる。*n*-ドデシルメルカプタン（NDM）が好ましい。

【0088】

前記ステップ（d）において加えることができるさらなる従来の添加剤は、例えば、酸化防止剤、UV安定剤、可塑剤、脱型剤、不等熱性添加剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、染料、安定剤から選択することができ、得られるゴム強化ビニル芳香族（共）重合体の用途に応じて適切かつ異なる。

40

【0089】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（d）は、30℃～90℃、好ましくは40℃～80℃の温度で実施することができる。

【0090】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（e）において、前記少なくとも1つのモノマーは、反応混合物の全重量に対して、5重量%～35重量%、好ましくは10重量%～30重量%、より好ましくは17重量%～27重量%の量で加えることができる。

【0091】

50

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（e）は、 100°C ～ 130°C 、好ましくは 110°C ～ 125°C の温度で実施することができる。

【0092】

前記ステップ（f）において、前記少なくとも1つの連鎖移動剤は、上記で報告されたものから選択することができる。

【0093】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（f）において、前記少なくとも1つの連鎖移動剤は、反応混合物の総重量に対して、 0.5 重量%～ 2.5 重量%、好ましくは 0.7 重量%～ 2.2 重量%、より好ましくは 0.9 重量%～ 2 重量%の量で加えることができる。

【0094】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記ステップ（f）は、 120°C ～ 160°C 、好ましくは 130°C ～ 155°C の温度で実施することができる。

【0095】

本発明のプロセス目的は、所望のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体を得るために、連続塊状重合プラントで有利に実施することができ：前記プラントに関するさらなる詳細は、例えば欧州特許第0400479号明細書に記載されている。

【0096】

本発明をよりよく理解し、実用化するために、以下にいくつかの例示的かつ非限定的な実施例を示す。

【実施例】

【0097】

以下に報告する分析および特性評価方法を使用した。

【0098】

a) 分子量分布（MWD）の測定

分子量分布（MWD）の測定を、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）としても知られるゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって行い、分析対象の（共）重合体のテトラヒドロフラン（THF）溶液を、異なるサイズの細孔を持つ架橋ポリスチレンからなる固相を含む一連のカラムに流すことによって行った。

【0099】

使用された機器は以下からなる：

- －Waters 2695 インジェクターポンプシステム；
- －Waters 2414 示差屈折率検出器（「RI 検出器」）；
- －UV/VIS Waters 2489 検出器。

【0100】

分析は、粒子径 $5\mu\text{m}$ 、多孔率可変のPhenogelカラム4本： 10^3 、 10^4 、 10^5 、 10^6Å を用いて行った。分析する（共）重合体試料を、官能基化および非官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の場合は 1mg/mL 、遊離のスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体の場合は 2.5mg/mL の濃度になるようにテトラヒドロフラン（THF）に少なくとも5時間溶解し、その後 $0.45\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した。分析は、テトラヒドロフラン（THF）を溶離液として 1mL/分 で行った。

【0101】

この装置は、重量平均分子量（ M_w ）が $7000000\sim1000$ ダルトンの単分散ポリスチレン（PS）標準試料30個を用いて校正された。

【0102】

官能基化および非官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）および遊離のスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体の分子量を求めるために、以下の表に示す定数を用いて、Mark-Houwinkの式による万能校正の理論を参照した：

10

20

30

40

50

【表 1】

	K (dl/g)	a	参考文献
ポリスチレン	$1.6e^{-4}$	0.706	(i)
LCBR	$4.57e^{-4}$	0.693	(ii)
SAN (24% AN)	$1.46e^{-4}$	0.739	(iii)

10

【0103】

参考文献

(i) Mori S. and Barth, H.G. in “Size Exclusion Chromatography” (1999), pg. 199-229, Springer Ed.;

(ii) Evans J. M., in “Polymer Engineering and Science” (1973), Vol. 13 (6), pg. 401-408;

(iii) Hamielec A. E., MacGregor J. F., Garcia Rubio, L. H. in “Advanced in Chemistry Series” (1963), Vol. 203, pg. 311-344.

【0104】

クロマトグラムの取得と処理には、Waters Empower 2ソフトウェアを使用した。分子量の計算には、RI検出器で得られたクロマトグラムを使用した。

20

【0105】

官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の重量平均分子量 (M_w) は、終了反応後に採取したシクロヘキサン中の前記ゴムの試料についてもとめた。試料を乾燥させ (シクロヘキサンをゆっくり除去)、乾燥残渣を、内部標準としてトルエンを用いて、室温 (25℃) で少なくとも4時間テトラヒドロフラン (THF) に溶解した。

【0106】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の重量平均分子量 (M_w) は、官能基化反応後に採取したシクロヘキサン中の前記ゴムの試料についてもとめた。試料を乾燥させ (シクロヘキサンをゆっくり除去)、乾燥残渣を、内部標準としてトルエンを用いて、室温 (25℃) で少なくとも4時間テトラヒドロフラン (THF) に溶解した。

30

【0107】

得られた強化ビニル芳香族共重合体アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 中の官能基化されたおよび官能基化されていない遊離の低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の両方の重量平均分子量 (M_w) は、以下に報告する方法 f) アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 共重合体中の官能基化および非官能基化遊離低 cis ポリブタジエンゴム (LCBR) の分離によって得られた前記共重合体の試料について、トルエンを内部標準物質として用いて、前記試料をテトラヒドロフラン (THF) に室温 (25℃) で少なくとも4時間溶解することによって測定した。

【0108】

遊離のスチレン-アクリロニトリル (SAN) 共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、以下に報告する方法 e) アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 共重合体の膨潤指数の測定によって得られた試料について、トルエンを内部標準として用いて、試料をテトラヒドロフラン (THF) に室温 (25℃) で少なくとも4時間溶解することにより行った。

40

【0109】

b) アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 共重合体中の、官能基化されたおよび官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の両方の微細構造の決定、ならびに官能基化されたおよび官能基化されていない遊離低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の両方の微細構造の決定

50

アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体中の官能基化されたおよび官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の微細構造の決定、ならびに官能基化されたおよび官能基化されていない遊離の低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の微細構造の決定は、Bruker Advance 300 MHz 分光計を用い、プローブ温度 300 K（26.85℃）で実施した。

【0110】

試料は以下のように調製した：約 100 mg の試料を分析天秤で秤量し（上記のようにして得られた試料）、直径 10 mm のホウケイ酸塩 NMR 管（Wilma d（登録商標））に移した。その後、約 3 mL の重水素化クロロホルム（CDCl₃）（Sigma-Aldrich 99.96 原子% D + TMS ~ 0.1 % v / v）を加えて粘性の懸濁液を得、ホットプレート上で 50℃ に加熱し、完全に溶解するまで 2 時間その温度を維持した。

10

【0111】

その後、1つのプロトンと1つの炭素 13 の合計 2 つの NMR スペクトルを記録した。獲得のためのパラメータを以下の表に示す：

【表 2】

プローブ	10 mm BBO 300MHz S1 z 勾配付き	
	¹ H - 300 MHz	¹³ C - 75 MHz
方法	zg30	zgpg30
スキャン数 (ns)	256	16k
N° データ点 (TD)	64k	32k
p1 (μs)	9.00	18.50
d1 (s)	7.0	3.0
スペクトル ウィンドウ	16 ppm	239 ppm
OIP	4.0 ppm	100.0 ppm
溶媒	CDCl ₃ 99.96 原子% D + TMS ~0.1% v/v	

20

30

【0112】

得られた FID は、ゼロフィリング補正（SI：128k）によるフーリエ変換で処理した。¹H-NMR スペクトルは FID アポダイゼーションなしで処理し（WDW：no）、¹³C-NMR スペクトルは指数乗法アポダイゼーション（WDW：EM）で 2.0 Hz の線幅拡大で処理した。

【0113】

位相補正は自動または手動で行うことができ、ベースラインはソフトウェアアルゴリズムによって最適化することができる。化学シフトの値は、0.000 ppm のテトラメチルシラン（TMS）の一重項共鳴（¹H-NMR スペクトルと ¹³C-NMR スペクトルの両方）を参照している。

40

【0114】

アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体中の官能基化されたおよび官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム（LCBR）試料の完全な微細構造を決定するには、1、2 ブタジエン基（1，2 ビニル単位）と 1，4 ブタジエン（1，4-cis 単位と 1，4-trans 単位）のモルパーセント定量を行うためのプロトンスペクトルの処理と、1，4-cis 単位と 1，4-trans 単位の異性体の決定に不可欠

50

な¹³C-NMRスペクトルの処理の両方が必要である。

【0115】

¹H-NMRスペクトルの処理は、ISO 21561-1:2015規格（主にスチレン-ブタジエンポリマーに適用されるが、ポリブタジエンの微細構造分析のみに適応可能）に従って実施した。特に、4.97 ppm（以下で報告する式において文字Aで指定されたシグナル：積分範囲は4.80-5.15 ppm）と5.42 ppm（以下で報告する式において文字Bで示されたシグナル：積分範囲は5.20-5.75 ppm）で共鳴を積分することにより、1,2ブタジエン（1,2ビニル単位）と1,4ブタジエン（1,4-cis単位および1,4-trans単位）基の全モルパーセント分布を式（1）および式（2）によって計算することが可能である：

10

【数6】

$$C_{1,2 \text{ ビニル}} \text{ mol\%} = \frac{A/2}{B/2 + A/4} \times 100 \quad (1)$$

$$C_{1,4 \text{ 全体}} \text{ mol\%} = \frac{B/2 - A/4}{B/2 + A/4} \times 100 \quad (2).$$

20

【0116】

1,4-cis単位と1,4-trans単位の割合の測定は、Sato H., Takebayashi K., Tanaka Y., in “Macromolecules” (1987), Vol. 20, pg. 2418-2423によって文献中で報告されているように、シス配位の二重結合に隣接するメチレン炭素に言及する2つのシグナル（24.90 ppmと27.42 ppm）とトランス配位の二重結合に隣接するメチレン炭素に言及する2つのシグナル（30.15 ppmと32.71 ppm）の相対積分を用い、以下の式（3）と（4）に従って¹³C-NMRスペクトルを用いて行った：

30

【数7】

$$C_{1,4-cis} \text{ mol\%} = \frac{I_{24.90ppm} + I_{27.42ppm}}{I_{24.90ppm} + I_{27.42ppm} + I_{30.15ppm} + I_{32.71ppm}} \times 100 \quad (3)$$

$$C_{1,4-cis} \text{ mol\%} = \frac{I_{30.15ppm} + I_{32.71ppm}}{I_{24.90ppm} + I_{27.42ppm} + I_{30.15ppm} + I_{32.71ppm}} \times 100 \quad (4)$$

（式中、文字Iは信号に関する積分の値を示し：ppmで表される積分の範囲は添え字で示されている）。

40

【0117】

c) スチレン中の官能基化および非官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）濃度の測定

本発明のプロセス目的（低沸点非極性溶媒とスチレンとの交換）の工程（b）の終了時に得られたスチレン中の、官能基化されたおよび官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の両方尾の濃度の測定は、SartoriusモデルMA50熱天秤を用いて熱重量法で行った。

【0118】

この目的のため、スチレン中の官能基化されたおよび官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム（LCBR）3gを、あらかじめ校正した容器に入れ、200℃に30分間加熱してスチレンを除去した。冷却後、乾燥残渣の入った容器を秤量し、官能基化され

50

たおよび官能基化されていない低シスブタジエンゴム（LCBR）の両方の割合を、2つの秤量（乾燥／溶液）の比によって決定した。

【0119】

d) アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体中の官能基化されたおよび官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の両方の濃度の測定
アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体中の官能基化された低シスブタジエンゴム（LCBR）の濃度は、Wys reported by Wys J. J. A., in “Berichte” (1898), Vol. 31, pg. 750-752で報告したWysの方法に従って、ヨード滴定により測定した。

【0120】

e) 膨潤指数の測定

アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体中のゴム相（すなわちゴム粒子）の架橋度は、共重合体の膨潤指数値を測定することによって測定した。

【0121】

この目的のため、以下のプロセスを行い：アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）共重合体0.5gとアセトン25mLをそれぞれ入れた50mLの遠心分離用銅管2本を用意し：管を室温（25℃）で一晩放置して完全に溶解させた。棒で溶液を混ぜた後、アセトンで体積を約30mLにし、SA300ローターを備えたSorvall Evolution RC実験室用超遠心機を用いて、全体を20000rpm（45000g）で20分間遠心分離した。遠心分離終了時に上清をデカントし、以下に報告する遊離スチレン-アクリロニトリル共重合体の重量平均分子量（ M_w ）の分析のために保存した。

【0122】

アセトンを除去したら、管の底に詰まったゴム相をテトラヒドロフラン（THF）10mLを加えて希釈し、テトラヒドロフラン（THF）で体積を約30mLにし、全体を20000rpm（45000g）で20分間遠心分離し、得られた上清をデカントした。

【0123】

同時に、テトラヒドロフラン（THF）の入った容器に少なくとも1時間浸漬した、乾燥した多孔質フィルター-グーチ隔壁を備えたるつぼの重量を測定し（第1重量＝P1）：テトラヒドロフラン（THF）の高さは、るつぼの多孔質隔壁の高さと同じで、容器は密閉容器に保管した。その後、るつぼを抽出し、溶媒を濡れた多孔質隔壁に触れさせずにガラス壁上で乾燥させ、全体を素早く計量した（第2重量＝P2）。

【0124】

るつぼの多孔質隔壁に沈着した固形残渣を、スパチュラを用いて、壁に触れることなく2本の試験管から回収し、多孔質隔壁を完全に覆うように分散させ：すべてを室温（25℃）で密閉容器内に5時間放置して膨潤させた。るつぼを再び取り出し、ガラス壁に付着した溶媒を、濡れた多孔性隔壁またはその上に堆積した固体に触れることなく乾燥させ、全体を素早く再び秤量した（第3重量＝P3）。

【0125】

この時点で、るつぼが完全に満たされるまで、るつぼに存在する固体残渣にエタノールを一滴ずつ加え、全体を濾過にかけた。るつぼに残った固形残渣を、真空下、40℃のオーブンで12時間乾燥させ：最後に、乾燥ゲルを入れたるつぼの重量を測定した（第4重量＝P4）。

【0126】

膨潤指数値は、以下の式（5）に従って計算した：

【数8】

$$IR = \frac{P3 - P2}{P4 - P1} \quad (5).$$

10

20

30

40

50

【0127】

最初の遠心分離の後に得られた上清を次のように処理した：方法a) 分子量分布 (MWD) の測定において上記したように操作し、アセトン完全に除去した後、得られた固体残渣を最小量のテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、エタノールに再沈殿させ、濾過に供し、真空下、40℃のオーブンで12時間乾燥させ、その後、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) に供した。

【0128】

f) アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 共重合体中の官能基化されたおよび官能基化されていない遊離低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の分離

アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 共重合体中の官能基化されたおよび官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の両方の重量平均分子量 (M_w) および微細構造の決定は、Turner R. R., Carlson D. W., Altenau A. G., in "Journal of Elastomers and Plastics" (1974), Vol. 6, pg. 94-102によって文献中で報告されたプロセスを修正することによって決定した。

【0129】

この目的のため、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 共重合体0.5gとアセトン25mLをそれぞれ入れた50mLの遠心分離用銅管を8本用意し：管を一晩放置し、室温 (25℃) で完全に溶解させた。棒で溶液を混ぜた後、アセトンで体積を約30mLにし、SA300ローターを備えたSorvall Evolution RC実験室用超遠心機を用いて、全体を20000rpm (45000g) で30分間遠心した。遠心終了後、上清をデカントした。アセトン除去した後、管の底に詰まったゴム相を10mLのアセトンを加えて希釈し、アセトンで体積を約30mLにし、全体を20000rpm (45000g) で30分間遠心分離し、得られた上清をデカントした：このプロセスを2回繰り返した。管の底に沈殿した固体残渣 (ゴム相) を回収し、Kumagawa抽出機のシンブルに入れた。200mLのシクロヘキサンを抽出器に加え、全体を24時間還流させた。シクロヘキサン溶液を、シクロヘキサンの蒸発により乾燥させ、得られた固体残渣を、重量平均分子量 (M_w) の決定のために方法a) 分子量分布 (MWD) の決定において上記したように操作してゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) に供し、b) アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 共重合体中の、官能基化されたおよび官能基化されていない低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の両方の微細構造の決定、ならびに官能基化されたおよび官能基化されていない遊離低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の両方の微細構造の決定で報告した方法において上記したように操作してNMR分析に供した。

【0130】

g) 透過電子顕微鏡法 (TEM) と画像解析

低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の粒子径とゴム相の体積を透過型電子顕微鏡法 (TEM) で測定した。

【0131】

この目的のために、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル (ABS) 共重合体の試料 (顆粒) をクランプに入れ、適切にトリミングして、その後の超薄切断に適した表面を準備した。その後、試料を四酸化オスミウム (OsO_4) の4%溶液 (Sigma-Aldrich) に室温 (25℃) で約48時間浸漬した (「染色」)。この処理後、試料は室温 (25℃) で超薄切片法により薄片にするのに十分な硬さを持ち、約120nmの厚さの切片が得られた (切片が切断された後、水面上で生じる干渉色で決定)。この切片を銅グリッド上に集め、透過型電子顕微鏡 TEM PHILIPS CM120で80KVで観察した。

【0132】

次に、統計的に有意な数のカウント粒子 (通常約1000個) を得るために、試料の一連の画像を等倍でデジタル化した。この画像は、AnalySIS画像分析ソフトウェアを用いて分析され：画像分析では、画像から面積、周囲長、直径、消光、光学密度、透過

率、トポロジカルパラメータなどの数値パラメータを抽出することができる。これには、適切な取得および処理システムによって数値形式に単純化された画像から情報を得ることを可能にする数学的アルゴリズムを使用する。分散ゴム相を数値的に決定するための画像解析は、米国特許第 7 1 1 5 6 8 4 号明細書（1 1 欄 2 2 行目～1 3 欄 6 5 行目）に記載されているとおりに行った。特に、表 2 a～2 d に報告されている「分散係数 I」の値は、前述の米国特許第 7 1 1 5 6 8 4 号明細書の 1 3 欄 5 4～6 0 行に記載されているように決定され、一方、ゴム粒子の平均体積直径は、前述の米国特許第 7 1 1 5 6 8 4 号明細書の 1 3 欄 3 5～3 0 行に記載されているように決定した。

【0 1 3 3】

すべての画像と生データは保存され、スチレンーブタジエンーアクリロニトリル（A B S）共重合体試料中の粒子の実際の直径と体積の分布を再構築することを目的とした、立体学的な性質のさらなる処理に利用できる。

【0 1 3 4】

h) 閉塞を含むゴム粒子／閉塞を含まないゴム粒子の比率の測定

閉塞のないゴム粒子〔以下、ボールという〕と閉塞を含むゴム粒子〔以下、キャップおよび「サラミ」という〕の比率は、上記で報告した方法 g) 透過電子顕微鏡法（T E M）と画像解析によって実施された粒子の全体的なカウントを演繹的に前提とする。

【0 1 3 5】

特に以下のように定義されている：

- －ボール：内部にマトリックスの閉塞を含まないゴム粒子；
- －キャップ：単一のマトリックスの閉塞が粒子自体の全表面積の少なくとも 8 5 % に相当する面積を占めるゴム粒子；
- －「サラミ」：2 つ以上のマトリックスの閉塞を含むゴム粒子；このタイプの粒子では、粒子自体の全表面積の 8 5 % 超の面積を占めるマトリックスの閉塞はない。

【0 1 3 6】

閉塞は、ゴム粒子内部の色が薄く、面積が少なくとも $0.01 \mu\text{m}^2$ である表面として識別される。

【0 1 3 7】

閉塞のないゴム粒子（ボール）と閉塞を含むゴム粒子〔キャップと「サラミ」〕の関係を定義するために、上記のようにして得られた画像上で、上記のように定義された形態を持つ粒子の種類を異なる色で強調表示した。

【0 1 3 8】

この分析も、統計的に有意な数の粒子（通常約 1 0 0 0 個）に対して実施する。計算段階では、ソフトウェアは単色で分析を処理し、実施することができ、識別された粒子の各タイプについてデータ、パーセンテージおよび相対比率を計算する。様々なタイプの粒子のパーセンテージは、分析された粒子の合計に対して表され、合計に対する特定のタイプの粒子の数を表す。

【0 1 3 9】

閉塞を含む粒子と閉塞を含まない粒子の比率は次のように定義される：

【数 9】

$$\text{閉塞を含む粒子／閉塞を含まない粒子} = \frac{\% \text{ キャップ} + \% \text{ "サラミ"}}{\% \text{ ボール}}.$$

【0 1 4 0】

また、この場合、画像とデータはさらなる処理のために保存される。

【0 1 4 1】

i) メルトフローインデックス (MFI) の測定

メルトフローインデックス (MFI) は、ISO 1133-1:2011 規格に従い、220℃、10Kg の加重下で測定した。

【0142】

l) IZOD 測定 (耐衝撃性)

ノッチ付きアイゾット値 (ISO 294:1-2017 規格に従った射出成形試験片) は、ISO 180/1A-2020 に従って測定し、値は kJ/m² で表した。

【0143】

m) 引張強さ

引張強さ特性 (ISO 294:1-2017 規格に従った射出成形試験片) は、ISO 527-1:2019 規格に従って測定し、値は以下に示すように表した： 10

- －弾性率：MPa；
- －降伏応力：MPa；
- －破壊時応力：MPa；
- －降伏点伸び：%；
- 破壊時伸び：%・

【0144】

n) 光沢測定

スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル (ABS) 共重合体の光沢は、ASTM D 523-14:2018 規格に従って、BYG Gardner Model 4563 光 20
沢計を用い、読み取り角度 20° で測定した。

【0145】

測定は、Negri & Bossi モデル NB60 射出成形機を使用し、ISO 294:1-2017 規格に従って射出成形して得られた「3ステップ」試験片 (得られた共重合体の光沢@20° を測定するための「3ステップ」プレートの寸法を示す図1を参照) に対して実施した。特に、光沢の測定は、射出点の高さにあるプレートの中央部分 (第2ステップ、寸法 93×75×3mm) で実施した。測定された光沢値は、以下の条件下で操作された少なくとも 10 個の試料の平均読み取り値である：

- －熔融温度：240℃；
- －成形温度：25℃。 30

【0146】

o) 光沢感度の測定

光沢感度の測定は、ASTM D 523-14:2018 規格に従って、GARD PLUS Model 4725 光沢計を用い、読み取り角度 20° で実施した。

【0147】

測定は、ENGEL モデル ES150/50 射出成形機を使用し、ISO 294-3:2002 規格に従って射出成形して得られた寸法 60×60×3mm の平板試験片に対して行った。

【0148】

異なる点光沢値を、以下の異なる操作条件下で、印刷プレートの中心で測定した (少なくとも 10 試料の平均値)： 40

- －熔融温度：240℃；
- －射出速度：100mm/s または 300mm/s；
- －成形温度：30℃ または 60℃。

【0149】

射出速度が決まると (例えば 100mm/s)、金型の異なる温度 (30℃ または 60℃) に対して 10 枚のプレートを成形した。射出速度を変えて同じ操作を繰り返した。このようにして、次の式 (11) に従って 2×2 の値の行列を定義する：

【数10】

$$\left(\begin{array}{cc} \text{光沢@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 100 \text{ mm/s} \\ 30^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} & \text{光沢@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 300 \text{ mm/s} \\ 30^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} \\ \text{光沢@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 100 \text{ mm/s} \\ 60^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} & \text{光沢@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 300 \text{ mm/s} \\ 60^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} \end{array} \right) (11).$$

【0150】

光沢感度値は、以下の式（12）によって定義される：

【数11】

$$\text{光沢感度} = \frac{\text{光沢@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 300 \text{ mm/s} \\ 60^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix} - \text{光沢@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 100 \text{ mm/s} \\ 30^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix}}{\text{光沢@20}^{\circ} \begin{smallmatrix} 100 \text{ mm/s} \\ 30^{\circ}\text{C} \end{smallmatrix}} (12).$$

【0151】

p) 二軸曲げ測定（耐突き刺し性）

二軸曲げ測定（耐突き刺し性）は、ISO 7500-1：2018規格に準拠した上部可動クロスヘッドを備えたINSTRONモデル4400R万能試験機（Bluehill 2.35制御ソフトウェアを使用）を用いて実施し：万能試験機は試験中、±10%の公差で50mm/分に等しい一定のクロスヘッド速度を維持することができた。万能試験機は、曲率半径R=10mmの半球状ヘッドを有するポンチと、試験片を支持するための外径が148mmに等しい円形支持体を備えていた。支持体の上面には、支持体と同心の直径85mmのハウジングがあり：このハウジングは試験片を正しい位置に保つのに有用であった。円形支持体には、試験中の試験片の変形を可能にするため、直径40mmの同心円状の穴も設けられていた。ポンチは移動クロスヘッドに挿入して固定し、円形支持体は万能試験機のベースプレートに固定して、ポンチの垂直軸と円形支持体の垂直軸が一致するようにした。

【0152】

使用された試験の形状は図2に示されており：下は半球状のヘッドポンチを示す側面図であり；上は上面図（寸法はmm単位）である（「Provinco」＝「試験片」）。図2に示した二軸曲げ形状により、試験中に試験片の極めて複雑な応力状態が決定され：実際、応力を半径成分、円周成分、法線成分に分離することにより（原点を試験片の中心に置き、法線軸を試験片の厚さに平行な座標系に置く）、装着ポンチに対向する面の中心では二軸の牽引力が生じ、ポンチに接触する面の中心では二軸の圧縮が生じ、円形支持部に向かうにつれて円周方向の応力が増加し、半径方向の応力が減少してせん断応力が発生した。試験片に発生する応力の状態がこのように複雑であるため、等方性の試験片または（射出成形などによる）分子配向の状態ができるだけ幾何学的に単純で制御可能であり、材料の熱特性およびレオロジー特性にあまり依存しないような試験片を使用するのが便利である。この目的のために、ISO 294-3：2002規格に従って成形された60×60×2（mm）サイズの正方形のプレートからなる射出成形試験片を使用した。射出成形の条件はISO 19062-2：2019規格に従って選択され：このようにして得られた試験片は、ポンチがその中央部を貫通できるように下部支持体のハウジング内に置き：上部ポンチは、クロスヘッドに固定し、50mm/分の速度で動かした。万能試験機のソフトウェアが荷重（N）対変位（mm）のデータを取得・プロットし、各試験実行から以下の出力パラメータが得られた：

－破壊時変位（mm）：試験片の破壊の開始が検出されたポイントに対応するクロス

ヘッド変位の値（試験片の破壊の発生は、連続する2つの取得ポイント間で測定された力の低下が20%以上である場合に検出される）；

－破壊時強度（N）：試験片の破壊の開始が検出された時点の力の値（上記参照）；

－破壊時エネルギー（J）：破壊開始までの曲線全体がなす面積の値で、破壊開始までの試験片の変形エネルギーを表す。

【0153】

上記で報告したように、耐突き刺し性は、破壊時の変位（mmで表示）と破壊時のエネルギー（Jで表示）の積として計算され、測定単位はJ*mmで表される。

【0154】

上記のように、本発明はゴム強化ビニル芳香族（共）重合体の調製プロセスにも関する。

【0155】

一例として、いくつかの試験結果を図3に示し、実線は実施例3（比較例）、破線は実施例8（比較例）、ダッシュ点は実施例9（発明例）を示す。

【0156】

以下の表Aは、以下の実施例で使用した試薬のリストとその特徴および供給者を示している。

【0157】

【表3】

表A

試薬	商品名 (略語)	供給者	特徴
ブタジエン	(BDE)	Versalis	純度 > 99.5%
シクロヘキサン	-	Cepsa	純度 > 99.5%
n-ブチルリチウム*	(nBL)	Albemarle	活性リチウム = 15%
ヘプタン酸	-	Sigma-Aldrich	純度 > 97%
エタノール	-	Sigma-Aldrich	純度 > 96%
ジ-過酸化ベンゾイル	Perkadox L-W75 (BPO)	Akzo Nobel	水中75%
4-ヒドロキシ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジン1-オキシ	(4OH-TEMPO)	Sigma-Aldrich	純度 > 97%
スチレン	(SM)	Versalis	純度 > 99.7%
エチルベンゼン	(EB)	Versalis	純度 > 99.0%
アクリロニトリル	(ACN)	Ineos	純度 > 99.4%
Europrene® SOL B183	(SBR)	Versalis	接着ポリスチレン: 8- 12% 粘度（スチレン中 5%）: 32 cPs
1,1-ビス（tert-ブチルペ ルオキシ）シクロヘキサン	Trigonox 22-E50 (Tx22E50)	Akzo Nobel	鉱物油中50%
n-ドデシルメルカプタン	(NDM)	Arkema	純度 > 97.8%
オクタデシル 3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4- ヒドロキシフェニル）プロピオネート	Irganox® 1076	BASF	純度 > 98.0%

* n-ブチルリチウムは、使用前に無水シクロヘキサン（Cepsa）で15%から2%に希釈した。

【図面の簡単な説明】

【0158】

【図1】共重合体の光沢を測定するための「3ステップ」プレートの寸法を示す図である。

【図2】二軸曲げ測定（耐突き刺し性）における二軸曲げ形状を示す図である。

【図3】実施例3（比較例）、実施例8（比較例）および実施例9（発明例）の試験結果を示す図である。

【0159】

実施例1（比較例）

攪拌機を備えた50リットルの容器に、以下をいれた：スチレン21.4Kg、エチルベンゼン3.7Kg、SBR Europrene（登録商標）SOL B183ゴム4.9Kg、1.1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン〔Trigono x 22-E50（Tx 22 E50）〕（ラジカル開始剤）11.5gおよびオクタデシル3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（Irganox（登録商標）1076）（酸化防止剤）55.6g。このようにして得られた溶液を、3.8Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）を出た混合物に、n-ドデシルメルカプタン（NDM）（連鎖移動剤）のエチルベンゼン（EB）溶液〔（EB）0.940Kg中NDM60.0g、エチルベンゼン中のNDM濃度は6.0%に相当〕を連続的に加え（0.15Kg/h）、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器（PFR）（R2）に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10rpmで一定に保った。

【0160】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1aに示す。得られた生成物の特徴を表2aに示す。

【0161】

実施例2（比較例）

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、1208.0gのn-ブチルリチウム（nBL）のシクロヘキサン溶液（2重量%）を供給した。完全に転換した時点で、115℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、22.0g相当のエタノールのアリコートも供給した。

【0162】

低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、60206g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.02の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

【0163】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム（LCBR）とシクロヘキサンを含む反応混合物を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた800リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは25℃に恒温され、70mbarの圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の

存在が確認され次第、248.8 Kgのスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を66℃まで上昇させた：313.1 Kgの凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は500 ppm未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の低シスポリブタジエンゴム（LCBR）濃度は26.8%に等しかった。

【0164】

スチレン中26.8%の低シスポリブタジエンゴム（LCBR）16.6 Kgに相当するアリコート、攪拌機を備えた50リットルの容器に移し、その後に以下を供給した：スチレン9.7 Kg、エチルベンゼン3.7 Kg、ジ1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン〔Trigonox 22-E50（Tx22E50）〕（ラジカル開始剤）11.5 g、オクタデシル3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（Irganox（登録商標）1076）（酸化防止剤）55.6 g。このようにして得られた溶液を、3.8 Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7 Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80 rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器（PFR）（R1）を出た混合物に、エチルベンゼン（EB）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤溶液〔（EB）0.940 Kg中のNDM60.0 gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度6.0%に相当〕を連続的に加え（0.15 Kg/h）、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器（PFR）（R2）に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10 rpmで一定に保った。

【0165】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1aに示す。得られた生成物の特徴は表2aに示す。

【0166】

実施例3（比較例）

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4 Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0 Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、967.0 gのn-ブチルリチウム（nBL）のシクロヘキサン溶液（2重量%）を供給した。完全に転換した時点で、反応混合物を113℃の温度で、攪拌機と25℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、51.0 g相当のヘプタン酸のアリコートを提供した。

【0167】

低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、77561 g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.04の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

【0168】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム（LCBR）とシクロヘキサンとを含む反応混合物を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた800リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは25℃に恒温され、70 mbarの圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8 Kgのスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を66℃まで上昇させた：301.2 Kgの凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操

作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は500ppm未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の低シスポリブタジエンゴム（LCBR）濃度は23.4%に等しかった。

【0169】

スチレン中23.4%の低シスポリブタジエンゴム（LCBR）溶液19.0Kgに相当するアリコート、攪拌機を備えた50リットルの容器に移し、その後以下を供給した：スチレン7.3Kg、エチルベンゼン3.7Kg、ジ1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン〔Trigonox 22-E50（Tx22E50）〕（ラジカル開始剤）11.5g、オクタデシル3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（Irganox（登録商標）1076）（酸化防止剤）55.6g。このようにして得られた溶液を、3.8Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器（PFR）（R1）を出た混合物に、エチルベンゼン（EB）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤溶液〔（EB）0.955Kg中のNDM45.0gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度4.5%に相当〕を連続的に加え（0.15Kg/h）、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器（PFR）（R2）に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10rpmで一定に保った。

10

20

【0170】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1aに示す。得られた生成物の特徴は表2aに示す。

【0171】

実施例4（比較例）

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、806.0gのn-ブチルリチウム（nBL）のシクロヘキサン溶液（2重量%）を供給した。完全に転換した時点で、111℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、42.0g相当のヘプタン酸のアリコートも供給した。

30

【0172】

低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、91586g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.06の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

40

【0173】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム（LCBR）とシクロヘキサンを含む反応混合物を、温度調節器、攪拌システム、真空调節システムおよび凝縮水回収システムを備えた800リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは25℃に恒温され、70mbarの圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8Kgのスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を66℃まで上昇させた：289.4Kgの凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は500ppm未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の低シスポリブ

50

タジエンゴム（LCBR）濃度は20.8%に等しかった。

【0174】

スチレン中20.8%の低シスポリブタジエンゴム（LCBR）21.4Kgに相当するアリコート、攪拌機を備えた50リットルの容器に移し、その後以下を供給した：スチレン4.9Kg、エチルベンゼン3.7Kg、ジ1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン〔Trigonox 22-E50（Tx22E50）〕（ラジカル開始剤）11.5g、オクタデシル3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（Irganox（登録商標）1076）（酸化防止剤）55.6g。このようにして得られた溶液を、3.8Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器（PFR）（R1）を出た混合物に、エチルベンゼン（EB）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤溶液〔（EB）0.955Kg中のNDM45.0gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度4.5%に相当〕を連続的に加え（0.15Kg/h）、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器（PFR）（R2）に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10rpmで一定に保った。

10

20

【0175】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1aに示す。得られた生成物の特徴は表2aに示す。

【0176】

実施例5（比較例）

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、1208.0gのn-ブチルリチウム（nBL）のシクロヘキサン溶液（2重量%）を供給した。完全に転換した時点で、115℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、64.0g相当のヘプタン酸のアリコートも供給した。

30

【0177】

低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、59731g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.02の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

【0178】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム（LCBR）とシクロヘキサンを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド〔Perkadox 1-W75（BPO）〕38.1gと4-ヒドロキシー-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル（4OH-TEMPO）31.5gを加えた：このようにして得られた混合物を105℃の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム（LCBR）鎖を4-ヒドロキシー-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル（4OH-TEMPO）で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で3時間保持した。

40

【0179】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に

50

供し、 59254 g/mol の重量平均分子量値 (M_w) と 1.02 の多分散指数 (PDI) 値 (M_w/M_n) を得た。

【0180】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の溶液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた 800 リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは 25°C に恒温され、 70 mbar の圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、 248.8 Kg のスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を 66°C まで上昇させた： 315.2 Kg の凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は 500 ppm 未満であった：最終溶液はバッ

10

【0181】

スチレン中 27.5% の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 16.2 Kg に相当するアリコート、攪拌機を備えた 50 リットルの容器に移し、その後以下を供給した：スチレン 10.1 Kg 、エチルベンゼン 3.7 Kg 、ジ $1,1$ -ビス (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン [Trigonox 22-E50 (Tx22E50)] (ラジカル開始剤) 11.5 g 、オクタデシル 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (Irganox (登録商標) 1076) (酸化防止剤) 55.6 g および n-ドデシルメルカプタン (NDM) 連鎖移動剤 9.3 g 。このようにして得られた溶液を、 3.8 Kg/h の流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた 10 リットルの第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に連続的に供給した。第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に入る直前に、アクリロニトリルの流れを 0.7 Kg/h の流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは 113°C から 122°C まで上昇し、攪拌速度は 80 rpm で一定に保った。前記第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器 (PFR) (R1) を出た混合物に、エチルベンゼン (EB) 中の n-ドデシルメルカプタン (NDM) 連鎖移動剤溶液 [(EB) 0.946 Kg 中の NDM 54.0 g は、エチルベンゼン中の NDM の濃度 5.4% に相当] を連続的に加え (0.15 Kg/h)、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第 2 のプラグフロー反応器 (PFR) (R2) に供給し、反応器の温度プロファイルを 139°C から 150°C まで上昇させ、攪拌速度を 10 rpm で一定に保った。

20

30

【0182】

得られた混合物を、温度 255°C の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表 1 b に示す。得られた生成物の特徴は表 2 b に示す。

【0183】

実施例 6 (本発明)

無水に保たれ、攪拌機と 50°C のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた 300 リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン 124.4 Kg 、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン 22.0 Kg を順に供給し、反応混合物が 40°C の温度に達したとき、 1208.0 g の n-ブチルリチウム (nBL) のシクロヘキサン溶液 (2 重量%) を供給した。完全に転換した時点で、 115°C の温度で、反応混合物を、攪拌機と 25°C の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた 300 リットルの第 2 の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、 22.0 g 相当のエタノールのアリコートも供給した。

40

【0184】

低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により実行される分子量分布の測定に供し、 61001 g/mol の重量平均分子量値 (M_w) と 1.03 の多分散指数 (PDI) 値 (M_w

50

／ M_n)を得た。

【0185】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム (LCBR) とシクロヘキサンを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド [Perkadox 1-W75 (BPO)] 38.1 g と 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル (4OH-TEMPO) 31.5 g を加えた：このようにして得られた混合物を 105℃の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 鎖を 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル (4OH-TEMPO) で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で3時間保持した。

【0186】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により実行される分子量分布の測定に供し、61256 g/mol の重量平均分子量値 (M_w) と 1.03 の多分散指数 (PDI) 値 (M_w/M_n) を得た。

【0187】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の溶液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた 800 リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは 25℃に恒温され、70 mbar の圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8 Kg のスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を 66℃まで上昇させた：313.7 Kg の凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は 500 ppm 未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 濃度は 27.0% に等しかった。

【0188】

スチレン中 27.0% の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 16.5 Kg に相当するアリコート、攪拌機を備えた 50 リットルの容器に移し、その後に以下を供給した：スチレン 9.8 Kg、エチルベンゼン 3.7 Kg、ジ1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン [Trigonox 22-E50 (Tx22E50)] (ラジカル開始剤) 11.5 g、オクタデシル3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (Irganox (登録商標) 1076) (酸化防止剤) 55.6 g および n-ドデシルメルカプタン (NDM) 連鎖移動剤 17.0。このようにして得られた溶液を、3.8 Kg/h の流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた 10 リットルの第1のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に入る直前に、アクリロニトリルの流れを 0.7 Kg/h の流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは 113℃から 122℃まで上昇し、攪拌速度は 80 rpm で一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器 (PFR) (R1) を出た混合物に、エチルベンゼン (EB) 中の n-ドデシルメルカプタン (NDM) 連鎖移動剤溶液 [(EB) 0.955 Kg 中の NDM 45.0 g は、エチルベンゼン中の NDM の濃度 4.5% に相当] を連続的に加え (0.15 Kg/h)、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器 (PFR) (R2) に供給し、反応器の温度プロファイルを 139℃から 150℃まで上昇させ、攪拌速度を 10 rpm で一定に保った。

【0189】

得られた混合物を、温度 255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表 1 b に示す。得られた生成物の特徴は表 2 b に示す。

【0190】

実施例 7 (比較例)

10

20

30

40

50

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、1208.0gのn-ブチルリチウム（nBL）のシクロヘキサン溶液（2重量%）を供給した。完全に転換した時点で、115℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、22.0g相当のエタノールのアリコートも供給した。

【0191】

低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、60986g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.03の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

10

【0192】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム（LCBR）とシクロヘキサンを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド〔Perkadox 1-W75（BPO）〕38.1gと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル（4OH-TEMPO）31.5gを加えた：このようにして得られた混合物を105℃の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム（LCBR）鎖を4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル（4OH-TEMPO）で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で3時間保持した。

20

【0193】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、60138g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.02の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

【0194】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の溶液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた800リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは25℃に恒温され、70mbarの圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8Kgのスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を66℃まで上昇させた：314.6Kgの凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は500ppm未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）濃度は27.3%に等しかった。

30

【0195】

スチレン中27.3%の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）16.3Kgに相当するアリコートを、攪拌機を備えた50リットルの容器に移し、その後に以下を供給した：スチレン10.0Kg、エチルベンゼン3.7Kg、ジ1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン〔Trigonox 22-E50（Tx22-E50）〕（ラジカル開始剤）11.5g、オクタデシル3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（Irganox（登録商標）1076）（酸化防止剤）55.6gおよびn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤22.2。このようにして得られた溶液を、3.8Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行

40

50

った。前記プラグフロー反応器（PFR）（R1）を出た混合物に、エチルベンゼン（EB）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤溶液〔（EB）0.961Kg中のNDM39.0gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度3.9%に相当〕を連続的に加え（0.15Kg/h）、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器（PFR）（R2）に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10rpmで一定に保った。

【0196】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1bに示す。得られた生成物の特徴は表2bに示す。

10

【0197】

実施例8（比較例）

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、967.0gのn-ブチルリチウム（nBL）のシクロヘキサン溶液（2重量%）を供給した。完全に転換した時点で、113℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、18.0g相当のエタノールのアリコートも供給した。

20

【0198】

低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、73791g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.03の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

【0199】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム（LCBR）とシクロヘキサンを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド〔Perkadox 1-W75（BPO）〕30.5gと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシド（4OH-TEMPO）25.2gを加えた：このようにして得られた混合物を105℃の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム（LCBR）鎖を4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシド（4OH-TEMPO）で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で3時間保持した。

30

【0200】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、73578g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.04の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

【0201】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の溶液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた800リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは25℃に恒温され、70mbarの圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8Kgのスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を66℃まで上昇させた：303.9Kgの凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は500ppm未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）濃度は24.1%に等しかった。

40

【0202】

スチレン中24.1%の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）18.

50

5 Kgに相当するアリコート、攪拌機を備えた50リットルの容器に移し、その後以下を供給した：スチレン7.8 Kg、エチルベンゼン3.7 Kg、ジ1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン[Trigonox 22-E50(Tx22E50)](ラジカル開始剤)11.5 g、オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(Irganox(登録商標)1076)(酸化防止剤)55.6 gおよびn-ドデシルメルカプタン(NDM)連鎖移動剤5.6 g。このようにして得られた溶液を、3.8 Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器(PFR)(R1)に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器(PFR)(R1)に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7 Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80 rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器(PFR)(R1)において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器(PFR)(R1)を出た混合物に、エチルベンゼン(EB)中のn-ドデシルメルカプタン(NDM)連鎖移動剤溶液[(EB)0.955 Kg中のNDM45.0 gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度4.5%に相当]を連続的に加え(0.15 Kg/h)、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器(PFR)(R2)に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10 rpmで一定に保った。

10

【0203】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1cに示す。得られた生成物の特徴は表2cに示す。

20

【0204】

実施例9(発明例)

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4 Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0 Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、967.0 gのn-ブチルリチウム(nBL)のシクロヘキサン溶液(2重量%)を供給した。完全に転換した時点で、113℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、18.0 g相当のエタノールのアリコートも供給した。

30

【0205】

低シスポリブタジエンゴム(LCBR)の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により実行される分子量分布の測定に供し、78736 g/molの重量平均分子量値(M_w)と1.05の多分散指数(PDI)値(M_w/M_n)を得た。

【0206】

上記のようにして得られたポリブタジエン(LCBR)とシクロヘキサンとを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド[Perkadox 1-W75(BPO)]30.5 gと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル(4OH-TEMPO)25.2 gを加えた：このようにして得られた混合物を105℃の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム(LCBR)鎖を4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル(4OH-TEMPO)で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で3時間保持した。

40

【0207】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により実行される分子量分布の測定に供し、78201 g/molの重量平均分子量値(M_w)と1.04の多分散指数(PDI)値(M_w/M_n)を得た。

50

【0208】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の溶液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた800リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは25℃に恒温され、70mbarの圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8Kgのスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を66℃まで上昇させた：298.7Kgの凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は500ppm未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）濃度は22.8%に等しかった。

10

【0209】

スチレン中22.8%の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）19.5Kgに相当するアリコート、攪拌機を備えた50リットルの容器に移し、その後に以下を供給した：スチレン6.8Kg、エチルベンゼン3.7Kg、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン〔Trigonox 22-E50（Tx22E50）〕（ラジカル開始剤）11.5g、オクタデシル3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（Irganox（登録商標）1076）（酸化防止剤）55.6gおよびn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤13g。このようにして得られた溶液を、3.8Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器（PFR）（R1）を出た混合物に、エチルベンゼン（EB）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤溶液〔（EB）0.961Kg中のNDM39.0gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度3.9%に相当〕を連続的に加え（0.15Kg/h）、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器（PFR）（R2）に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10rpmで一定に保った。

20

30

【0210】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1cに示す。得られた生成物の特徴は表2cに示す。

【0211】

実施例10（比較例）

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、967.0gのn-ブチルリチウム（nBL）のシクロヘキサン溶液（2重量%）を供給した。完全に転換した時点で、113℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、51.0g相当のヘプタン酸のアリコートも供給した。

40

【0212】

低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、77568g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.04の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

【0213】

50

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム（LCBR）とシクロヘキサンを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド〔Perkadox 1-W75（BPO）〕30.5 gと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル（4OH-TEMPO）25.2 gを加えた：このようにして得られた混合物を105℃の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム（LCBR）鎖を4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル（4OH-TEMPO）で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で3時間保持した。

【0214】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により実行される分子量分布の測定に供し、77853 g/molの重量平均分子量値（ M_w ）と1.05の多分散指数（PDI）値（ M_w/M_n ）を得た。

10

【0215】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の溶液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた800リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは25℃に恒温され、70 mbarの圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8 Kgのスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を66℃まで上昇させた：302.0 Kgの凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は500 ppm未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）濃度は23.7%に等しかった。

20

【0216】

スチレン中23.7%の官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）19.2 Kgに相当するアリコートと、攪拌機を備えた50リットルの容器に移し、その後以下を供給した：スチレン7.4 Kg、エチルベンゼン3.7 Kg、ジ1, 1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン〔Trigonox 22-E50（Tx22E50）〕（ラジカル開始剤）11.5 g、オクタデシル3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（Irganox（登録商標）1076）（酸化防止剤）55.6 gおよびn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤16.7 g。このようにして得られた溶液を、3.8 Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7 Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80 rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器（PFR）（R1）を出た混合物に、エチルベンゼン（EB）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）連鎖移動剤溶液〔（EB）0.967 Kg中のNDM33.0 gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度3.3%に相当〕を連続的に加え（0.15 Kg/h）、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器（PFR）（R2）に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10 rpmで一定に保った。

30

40

【0217】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1cに示す。得られた生成物の特徴は表2cに示す。

【0218】

実施例11（比較例）

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4 Kg、阻害剤

50

およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン 22.0 Kg を順に供給し、反応混合物が 40℃ の温度に達したとき、806.0 g の *n*-ブチルリチウム (nBL) のシクロヘキサン溶液 (2 重量%) を供給した。完全に転換した時点で、113℃ の温度で、反応混合物を、攪拌機と 25℃ の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた 300 リットルの第 2 の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、15.0 g 相当のエタノールのアリコートも供給した。

【0219】

低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により実行される分子量分布の測定に供し、89882 g/mol の重量平均分子量値 (M_w) と 1.05 の多分散指数 (PDI) 値 (M_w/M_n) を得た。

10

【0220】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム (LCBR) とシクロヘキサンを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド [Perkadox 1-W75 (BPO)] 25.4 g と 4-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (4OH-TEMPO) 21.0 g を加えた：このようにして得られた混合物を 105℃ の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 鎖を 4-ヒドロキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (4OH-TEMPO) で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で 3 時間保持した。

【0221】

20

官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により実行される分子量分布の測定に供し、90026 g/mol の重量平均分子量値 (M_w) と 1.06 の多分散指数 (PDI) 値 (M_w/M_n) を得た。

【0222】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の溶液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた 800 リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは 25℃ に恒温され、70 mbar の圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8 Kg のスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を 66℃ まで上昇させた：291.4 Kg の凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は 500 ppm 未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 濃度は 21.2% に等しかった。

30

【0223】

スチレン中 21.2% の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 21.0 Kg に相当するアリコートを、攪拌機を備えた 50 リットルの容器に移し、その後に以下を供給した：スチレン 5.3 Kg、エチルベンゼン 3.7 Kg、ジ 1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン [Trigonox 22-E50 (Tx22E50)] (ラジカル開始剤) 11.5 g、オクタデシル 3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (Irganox (登録商標) 1076) (酸化防止剤) 55.6 g および *n*-ドデシルメルカプタン (NDM) 連鎖移動剤 5.6 g。このようにして得られた溶液を、3.8 Kg/h の流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた 10 リットルの第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に連続的に供給した。第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に入る直前に、アクリロニトリルの流れを 0.7 Kg/h の流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは 113℃ から 122℃ まで上昇し、攪拌速度は 80 rpm で一定に保った。前記第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器 (PFR) (R1) を出た混合物に、エチルベンゼン (EB) 中の *n*-ドデシルメルカプタン (NDM) 連鎖移動剤溶液 [(EB) 0.955 Kg 中

40

50

のNDM 45.0 gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度4.5%に相当]を連続的に加え(0.15 Kg/h)、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器(PFR)(R2)に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10 rpmで一定に保った。

【0224】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1dに示す。得られた生成物の特徴は表2dに示す。

【0225】

実施例12(発明例)

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4 Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0 Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、806.0 gのn-ブチルリチウム(nBL)のシクロヘキサン溶液(2重量%)を供給した。完全に転換した時点で、110℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、42.0 g相当のヘプタン酸のアリコートも供給した。

【0226】

低シスポリブタジエンゴム(LCBR)の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により実行される分子量分布の測定に供し、90566 g/molの重量平均分子量値(M_w)と1.06の多分散指数(PDI)値(M_w/M_n)を得た。

【0227】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム(LCBR)とシクロヘキサンを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド[Perkadox 1-W75(BPO)]25.4 gと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル(4OH-TEMPO)21.0 gを加えた：このようにして得られた混合物を105℃の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム(LCBR)鎖を4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル(4OH-TEMPO)で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で3時間保持した。

【0228】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により実行される分子量分布の測定に供し、89823 g/molの重量平均分子量値(M_w)と1.05の多分散指数(PDI)値(M_w/M_n)を得た。

【0229】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)の溶液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた800リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは25℃に恒温され、70 mbarの圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8 Kgのスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を66℃まで上昇させた：292.9 Kgの凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は500 ppm未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)濃度は21.5%に等しかった。

【0230】

スチレン中21.5%の官能基化された低シスポリブタジエンゴム(LCBR)20.7 Kgに相当するアリコートを、攪拌機を備えた50リットルの容器に移し、その後以下を供給した：スチレン5.6 Kg、エチルベンゼン3.7 Kg、ジ1,1-ビス(t e

10

20

30

40

50

r t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン [T r i g o n o x 2 2 - E 5 0 (T x 2 2 E 5 0)] (ラジカル開始剤) 11.5 g、オクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート (I r g a n o x (登録商標) 1076) (酸化防止剤) 55.6 gおよびn-ドデシルメルカプタン (NDM)連鎖移動剤9.3 g。このようにして得られた溶液を、3.8 Kg/hの流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた10リットルの第1のプラグフロー反応器 (P F R) (R 1)に連続的に供給した。第1のプラグフロー反応器 (P F R) (R 1)に入る直前に、アクリロニトリルの流れを0.7 Kg/hの流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは113℃から122℃まで上昇し、攪拌速度は80 rpmで一定に保った。前記第1のプラグフロー反応器 (P F R) (R 1)において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器 (P F R) (R 1)を出た混合物に、エチルベンゼン (E B)中のn-ドデシルメルカプタン (NDM)連鎖移動剤溶液 [(E B) 0.955 Kg中のNDM 45.0 gは、エチルベンゼン中のNDMの濃度4.5%に相当]を連続的に加え(0.15 Kg/h)、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第2のプラグフロー反応器 (P F R) (R 2)に供給し、反応器の温度プロファイルを139℃から150℃まで上昇させ、攪拌速度を10 rpmで一定に保った。

10

【0231】

得られた混合物を、温度255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のステレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表1cに示す。得られた生成物の特徴は表2dに示す。

20

【0232】

実施例13 (比較例)

無水に保たれ、攪拌機と50℃のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの反応器に、窒素気流中で以下の：無水シクロヘキサン124.4 Kg、阻害剤およびアセチレン性炭化水素を含まない無水ブタジエン22.0 Kgを順に供給し、反応混合物が40℃の温度に達したとき、806.0 gのn-ブチルリチウム (n B L)のシクロヘキサン溶液(2重量%)を供給した。完全に転換した時点で、110℃の温度で、反応混合物を、攪拌機と25℃の温度のジアテル油が循環する加熱ジャケットを備えた300リットルの第2の反応器に供給し、鎖末端の終端を完了するように、42.0 g相当のヘプタン酸のアリコートも供給した。

30

【0233】

低シスポリブタジエンゴム (L C B R)の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー (G P C)により実行される分子量分布の測定に供し、91156 g/molの重量平均分子量値 (M_w)と1.06の多分散指数 (P D I)値 (M_w/M_n)を得た。

【0234】

上記のようにして得られた低シスポリブタジエンゴム (L C B R)とシクロヘキサンを含む反応混合物に、ジベンゾイルペルオキシド [P e r k a d o x 1 - W 7 5 (B P O)] 25.4 gと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル (4 O H - T E M P O) 21.0 gを加えた：このようにして得られた混合物を105℃の温度で恒温され、低シスポリブタジエンゴム (L C B R)鎖を4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル (4 O H - T E M P O)で完全に官能基化するまで、攪拌下、前記温度で3時間保持した。

40

【0235】

官能基化された低シスポリブタジエンゴム (L C B R)の試料を、上記に報告したように作動するゲル浸透クロマトグラフィー (G P C)により実行される分子量分布の測定に供し、90992 g/molの重量平均分子量値 (M_w)と1.06の多分散指数 (P D I)値 (M_w/M_n)を得た。

【0236】

上記のようにして得られた官能基化された低シスポリブタジエンゴム (L C B R)の溶

50

液を、温度調節器、攪拌システム、真空調節システムおよび凝縮水回収システムを備えた 800 リットルのバッチ式オートクレーブに移した：オートクレーブは 25℃に恒温され、70 mbar の圧力で真空下に置かれた。凝縮水回収システムで液体の存在が確認され次第、248.8 Kg のスチレンをゆっくりと加え、同時にオートクレーブの温度を 66℃まで上昇させた：290.9 Kg の凝縮水が回収された時点で、溶媒交換操作を終了した。スチレン溶液中のシクロヘキサン濃度は 500 ppm 未満であった：最終溶液はバッファータンクに貯蔵し、溶媒交換操作終了時のスチレン中の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 濃度は 21.5% に等しかった。

【0237】

スチレン中 21.1% の官能基化された低シスポリブタジエンゴム (LCBR) 21.1 Kg に相当するアリコート、攪拌機を備えた 50 リットルの容器に移し、その後以下を供給した：スチレン 5.2 Kg、エチルベンゼン 3.7 Kg、ジ 1,1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン [Trigonox 22-E50 (Tx22E50)] (ラジカル開始剤) 11.5 g、オクタデシル 3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート (Irganox (登録商標) 1076) (酸化防止剤) 55.6 g および n-ドデシルメルカプタン (NDM) 連鎖移動剤 16.7 g。このようにして得られた溶液を、3.8 Kg/h の流量で、攪拌機および温度調節システムを備えた 10 リットルの第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に連続的に供給した。第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) に入る直前に、アクリロニトリルの流れを 0.7 Kg/h の流量で溶液に加えた。反応器の温度プロファイルは 113℃から 122℃まで上昇し、攪拌速度は 80 rpm で一定に保った。前記第 1 のプラグフロー反応器 (PFR) (R1) において、グラフト化および相転換を伴う予備重合を行った。前記プラグフロー反応器 (PFR) (R1) を出た混合物に、エチルベンゼン (EB) 中の n-ドデシルメルカプタン (NDM) 連鎖移動剤溶液 [(EB) 0.967 Kg 中の NDM 33.0 g は、エチルベンゼン中の NDM の濃度 3.3% に相当] を連続的に加え (0.15 Kg/h)、同じく攪拌機と温度調節システムを備えた第 2 のプラグフロー反応器 (PFR) (R2) に供給し、反応器の温度プロファイルを 139℃から 150℃まで上昇させ、攪拌速度を 10 rpm で一定に保った。

【0238】

得られた混合物を、温度 255℃の真空下で作動する脱揮装置に供給して、未反応のスチレンと溶媒を共重合体から除去し、最終共重合体を得た。このプロセスで使用した反応条件を表 1c に示す。得られた生成物の特徴は表 2d に示す。

【0239】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 1 a

		実施例 1 (比較例)	実施例 2 (比較例)	実施例 3 (比較例)	実施例 4 (比較例)
ブタジエン	Kg	-	22.0	22.0	22.0
シクロヘキサン	Kg	-	124.4	124.4	124.4
nBL @2%	g	-	1208.0	967.0	806.0
ヘプタン酸	g	-	-	51.0	42.0
ヘプタン酸	ppm	-	-	348	287
エタノール	g	-	22.0	-	-
エタノール	ppm	-	150	-	-
BPO	g	-	0	0	0
BPO	ppm	-	0	0	0
4OH-TEMPO	g	-	0	0	0
4OH-TEMPO	ppm	-	0	0	0
スチレンと溶媒の交換	Kg	-	248.8	248.8	248.8
溶媒交換終了時に回収された凝縮液	Kg	-	313.1	301.2	289.4
スチレン中のLCBR濃度	%	-	26.8	23.4	20.8
スチレン供給におけるLCBR	Kg	-	16.6	19.0	21.4
SBR	Kg	4.9	-	-	-
スチレン	Kg	21.4	9.7	7.3	4.9
エチルベンゼン	Kg	3.7	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	g	11.5	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310	310
R1のNDM	g	0	0	0	0
R1のNDM	ppm	0	0	0	0
Irganox® 1076	g	55.6	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500	1500
アクリロニトリル	Kg/h	0.7	0.7	0.7	0.7
R1における反応混合物の流量	Kg/h	4.5	4.5	4.5	4.5
R1のT1	°C	113	113	113	113
R1のT2	°C	122	122	122	122
R1の攪拌機回転数	rpm	80	80	80	80
R2におけるエチルベンゼン中のNDM溶液の濃度	%	6.0	6.0	4.5	4.5
R2におけるエチルベンゼン中のNDMの溶液流量	Kg/h	0.15	0.15	0.15	0.15
R2のNDM濃度	ppm	2000	2000	1500	1500
R2のT3	°C	139	139	139	139
R2のT4	°C	150	150	150	150
R2の攪拌機回転数	rpm	10	10	10	10
脱揮温度	°C	255	255	255	255

【 0 2 4 0 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 1 b

		実施例 5 (比較例)	実施例 6 (発明例)	実施例 7 (比較例)
ブタジエン	Kg	22.0	22.0	22.0
シクロヘキサン	Kg	124.4	124.4	124.4
<i>n</i> BL @2%	g	1208.0	1208.0	1208.0
ヘプタン酸	g	64.0	-	-
ヘプタン酸	ppm	437	-	-
エタノール	g	-	22.0	22.0
エタノール	ppm	-	150	150
BPO	g	38.1	38.1	38.1
BPO	ppm	260	260	260
4OH-TEMPO	g	31.5	31.5	31.5
4OH-TEMPO	ppm	215	215	215
スチレンと溶剤の交換	Kg	248.8	248.8	248.8
溶媒交換終了時に回収された凝縮液	Kg	315.2	313.7	314.6
スチレン中の官能基化LCBR濃度	%	27.5	27.0	27.3
スチレン供給中の官能基化LCBR	Kg	16.2	16.5	16.3
スチレン	Kg	10.1	9.8	10.0
エチルベンゼン	Kg	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	g	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
R1のNDM	g	9.3	17.0	22.2
R1のNDM	ppm	250	450	600
Irganox® 1076	g	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
アクリロニトリル	Kg/h	0.7	0.7	0.7
R1における反応混合物の流量	Kg/h	4.5	4.5	4.5
R1のT1	°C	113	113	113
R1のT2	°C	122	122	122
R1の攪拌機回転数	rpm	80	80	80
R2におけるエチルベンゼン中のNDM溶液の濃度	%	5.4	4.5	4.5
R2におけるエチルベンゼン中のNDMの溶液流量	Kg/h	0.15	0.15	0.15
R2のNDM濃度	ppm	1800	1500	1300
R2のT3	°C	139	139	139
R2のT4	°C	150	150	150
R2の攪拌機回転数	rpm	10	10	10
脱揮温度	°C	255	255	255

【 0 2 4 1 】

【表 6】

表 1 c

		実施例 8 (比較例)	実施例 9 (発明例)	実施例 10 (比較例)
ブタジエン	Kg	22.0	22.0	22.0
シクロヘキサン	Kg	124.4	124.4	124.4
nBL @2%	g	967.0	967.0	967.0
ヘプタン酸	g	-	-	51.0
ヘプタン酸	ppm	-	-	348
エタノール	g	18.0	18.0	-
エタノール	ppm	123	123	-
BPO	g	30.5	30.5	30.5
BPO	ppm	208	208	208
4OH-TEMPO	g	25.2	25.2	25.2
4OH-TEMPO	ppm	172	172	172
スチレンと溶剤の交換	Kg	248.8	248.8	248.8
溶媒交換終了時に回収された凝縮液	Kg	303.9	298.7	302.0
スチレン中の官能基化LCBR濃度	%	24.1	22.8	23.7
スチレン供給中の官能基化LCBR	Kg	18.5	19.5	19.2
スチレン	Kg	7.8	6.8	7.4
エチルベンゼン	Kg	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	g	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
R1のNDM	g	5.6	13.0	16.7
R1のNDM	ppm	150	350	450
Irganox® 1076	g	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
アクリロニトリル	Kg/h	0.7	0.7	0.7
R1における反応混合物の流量	Kg/h	4.5	4.5	4.5
R1のT1	°C	113	113	113
R1のT2	°C	122	122	122
R1の攪拌機回転数	rpm	80	80	80
R2におけるエチルベンゼン中のNDM溶液の濃度	%	4.5	3.9	3.3
R2におけるエチルベンゼン中のNDMの溶液流量	Kg/h	0.15	0.15	0.15
R2のNDM濃度	ppm	1500	1300	1100
R2のT3	°C	139	139	139
R2のT4	°C	150	150	150
R2の攪拌機回転数	rpm	10	10	10
脱揮温度	°C	255	255	255

【 0 2 4 2 】

【表 7】

表 1 d

		実施例 1 1 (比較例)	実施例 1 2 (発明例)	実施例 1 3 (比較例)
ブタジエン	Kg	22.0	22.0	22.0
シクロヘキサン	Kg	124.4	124.4	124.4
nBL @2%	g	806.0	806.0	806.0
ヘプタン酸	g	-	42.0	42.0
ヘプタン酸	ppm	-	287	287
エタノール	g	15.0	-	-
エタノール	ppm	102	-	-
BPO	g	25.4	25.4	25.4
BPO	ppm	173	173	173
4OH-TEMPO	g	21.0	21.0	21.0
4OH-TEMPO	ppm	143	143	143
スチレンと溶媒の交換	Kg	248.8	248.8	248.8
溶媒交換終了時に回収された凝縮液	Kg	291.4	292.9	290.9
スチレン中の官能基化LCBR濃度	%	21.2	21.5	21.1
スチレン供給中の官能基化LCBR	Kg	21.0	20.7	21.1
スチレン	Kg	5.3	5.6	5.2
エチルベンゼン	Kg	3.7	3.7	3.7
Tx22E50	g	11.5	11.5	11.5
Tx22E50	ppm	310	310	310
R1のNDM	g	5.6	9.3	16.7
R1のNDM	ppm	150	250	450
Irganox® 1076	g	55.6	55.6	55.6
Irganox® 1076	ppm	1500	1500	1500
アクリロニトリル	Kg/h	0.7	0.7	0.7
R1における反応混合物の流量	Kg/h	4.5	4.5	4.5
R1のT1	°C	113	113	113
R1のT2	°C	122	122	122
R1の攪拌機回転数	rpm	80	80	80
R2におけるエチルベンゼン中のNDM溶液の濃度	%	4.5	4.5	3.3
R2におけるエチルベンゼン中のNDMの溶液流量	Kg/h	0.15	0.15	0.15
R2のNDM濃度	ppm	1500	1500	1100
R2のT3	°C	139	139	139
R2のT4	°C	150	150	150
R2の攪拌機回転数	rpm	10	10	10
脱揮温度	°C	255	255	255

【0 2 4 3】

10

20

30

40

50

表 2 a

LCBRの名目	M _w	実施例 1 (比較例)		実施例 2 (比較例)		実施例 3 (比較例)		実施例 4 (比較例)	
		SBR Europrene SOL B183		60000		75000		90000	
	NSG	-		0		0		0	
	R1のNDM	ppm		0		0		0	
	M _w SBR	g/mole		115477		-		-	
	M _w LCBR	-		60206		77561		91586	
	M _w /M _n LCBR	-		1.25		1.04		1.06	
	1,4- <i>cis</i> LCBR	%		40.5		42.3		42.6	
	1,4- <i>trans</i> LCBR	%		50.6		50.3		49.7	
	1, 2-ビニルLCBR	%		8.9		7.4		7.7	
	SBR中のPS%	%		11.3		-		-	
	ABS中のLCBR	%		15.3		14.6		15.2	
	ABS中のアクリロニトリル	%		19.5		20.5		19.7	
	膨張指数	-		13.2		16.3		13.0	
	ABS中のポリマーマトリックス (SAN) のM _w	g/mole		126588		133183		115243	
	ABS中のポリマーマトリックス (SAN) のM _w /M _n	-		2.74		3.03		3.24	
	ABS中の遊離SBRのM _w	g/mole		37000		-		-	
	ABS中の遊離LCBRのM _w	-		21520		26537		29821	
	ABS中の遊離LCBRのM _w /M _n	-		2.02		1.96		2.02	
	ABS中の1, 4- <i>cis</i> 遊離LCBR	%		40.8		42.6		42.8	
	ABS中の1, 4- <i>trans</i> 遊離LCBR	%		50.7		49.9		49.8	
	ABS中の1, 2-ビニル遊離LCBR	%		8.5		7.5		7.4	

10

20

30

40

50

【表 8 - 2】

	実施例 1 (比較例)	実施例 2 (比較例)	実施例 3 (比較例)	実施例 4 (比較例)
LCBR の名目 Mw	SBR Europrene SOL B183	60000	75000	90000
NSG	0	0	0	0
R1 の NDM	0	0	0	0
ゴム粒子の平均体積直径	0.448	0.368	0.450	0.451
ゴム粒子径の「分散係数 1」	1.14	1.18	1.23	1.27
体積直径を持つゴム粒子の割合 > 0.40 μm	64.9	26.2	45.1	55.8
閉塞を含む粒子／閉塞を含まない粒子	2.5	1.0	1.1	1.2
$\frac{(M_w)_{LCBR} * R1 \text{ の連鎖移動剤 }}{(\text{ゴム粒子の平均体積直径})^3}$	0	0	0	0
MF1@220°C/10 Kg	14.2	12.4	14.2	14.7
IZOD@23°C の耐衝撃性 (ISO 180/1A)	16.1	16.1	23.7	17.5
光沢 @20°	59	63	58	60
光沢感度	1.17	1.09	1.33	1.10
弾性率	2230	2390	2410	2120
降伏点伸び	20.2	14.5	18.8	37.1
破壊応力	33.1	33.8	33.4	29.8
降伏応力	45.5	49.3	46.2	40.7
破壊時エネルギー	17.3	16.1	18.1	17.6
破壊時変位	10.1	9.8	10.7	10.9
耐穿刺性	174.7	157.8	193.7	191.8
$\frac{Mw_{LCBR_1} * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \% \text{ 粒子 } > 0.4 \mu m * NSG}{M_w \text{ SAN} * \text{比率 閉塞部位} / \text{非閉塞部位}}$	0	0	0	0

【 0 2 4 4 】

【表 9 - 1】

表 2 b

LCBRの名目	実施例 5 (比較例)		実施例 6 (発明例)		実施例 7 (比較例)	
	g/mole		g/mole		g/mole	
NSG	-		60000	0.5	60000	0.5
R1のNDM	ppm		250	450	600	
M _w LCBR	g/mole		59731	61001	60986	
M _w /M _n LCBR	-		1.02	1.03	1.03	
1,4- <i>cis</i> LCBR	%		42.1	42.3	41.9	
1,4- <i>trans</i> LCBR	%		50.5	50.3	50.9	
1, 2-ビニルLCBR	%		7.4	7.4	7.2	
官能基化LCBRのM _w	g/mole		59254	61256	60138	
官能基化LCBRのM _w /M _n	-		1.02	1.03	1.02	
官能基化LCBR中の1, 4- <i>cis</i>	%		43.5	41.8	42.1	
官能基化LCBR中の1, 4- <i>trans</i>	%		49.2	50.8	50.8	
官能基化LCBR中の1, 2-ビニル	%		7.3	7.4	7.1	
ABS中の官能基化LCBR	%		15.5	15.4	15.6	
ABS中のアクリロニトリル	%		19.7	19.3	19.4	
膨張指数	-		17.1	12.2	10.7	
ABS中のポリマーマトリックス (SAN) のM _w	g/mole		124981	109987	102986	
ABS中のポリマーマトリックス (SAN) のM _w /M _n	-		2.88	2.33	2.52	
ABS中の遊離官能基化LCBRのM _w	g/mole		21385	22687	21986	
ABS中の遊離官能基化LCBRのM _w /M _n	-		1.99	2.01	2.00	
ABS中の1, 4- <i>cis</i> 遊離官能基化LCBR	%		42.5	42.5	42.1	

10

20

30

40

50

【表 9 - 2】

LCBRの名目Mw	実施例 5 (比較例)		実施例 6 (発明例)		実施例 7 (比較例)	
	g/mole		60000		60000	
NSG	-		0.5		0.5	
R1のNDM	ppm		250		450	
ABS中の1,4-trans遊離官能基化LCBR	%		50.1		49.9	
ABS中の1,2-ビニル遊離官能基化LCBR	%		7.4		7.6	
ゴム粒子の体積直径	μm		0.165		0.333	
ゴム粒子径の「分散係数 1」	-		1.13		1.27	
体積直径> 0.40 μmのゴム粒子の割合	%		0		33.9	
閉塞を含む粒子／閉塞を含まない粒子	-		0.1		1.5	
(M _w)LCBR * R1の連鎖移動剤 _____ (ゴム粒子の平均体積直径) ³	(g/mole)*(ppm) (μm ³)		3.3		0.7	
MFI@220°C/10 Kg	g/10'		11.6		15.7	
耐衝撃性 IZOD@23°C (ISO 180/1A)	kJ/m ²		3.4		18.0	
光沢 @20°	-		78		71	
光沢感度	-		0.36		0.35	
弾性率	MPa		2310		2180	
降伏点伸び	%		6.9		21.3	
破壊応力	MPa		44.4		29.8	
降伏応力	MPa		50.1		41.5	
破壊時エネルギー	J		1.3		29.2	
破壊時変位	mm		4.2		19.1	
耐穿刺性	J * mm		5.5		557.7	

10

20

30

40

50

	M _w nominal LCBR NSG NDM in R1	g/mole - ppm μm ³	実施例 5 (比較例)	実施例 6 (発明例)	実施例 7 (比較例)
			60000	60000	60000
			0.5	0.5	0.5
			250	450	600
$\frac{M_w LCBR_1 * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \% \text{ 粒子}}{M_w SAN * \text{比率 閉塞部位 / 非閉塞部位}} > 0.4 \mu m * MSG$			0	0.36	1.22

表 2 c

LCBR の名目	Mw	g/mole	実施例 8 (比較例)	実施例 9 (発明例)	実施例 1 0 (比較例)
R1 のNDM	NSG	-	75000	75000	75000
			0.5	0.5	0.5
		ppm	150	350	450
官能基化LCBRのMw/Mn	Mw/LCBR	g/mole	73791	78736	77568
	Mw/Mn LCBR	-	1.03	1.05	1.04
	1,4-cis LCBR	%	42.9	42.5	42.3
	1,4-trans LCBR	%	49.5	50.2	50.1
	1,2-ビニルLCBR	%	7.6	7.3	7.6
官能基化LCBRのMw/Mn	官能基化LCBRのMw	g/mole	73578	78201	77853
	官能基化LCBRのMw/Mn	-	1.04	1.04	1.05
	1,4-cis官能基化LCBR	%	42.2	43.1	42.5
	1,4-trans官能基化LCBR	%	50.3	49.3	50.3
	1,2-ビニル官能基化LCBR	%	7.5	7.6	7.2

10

20

30

40

50

【表 1 0 - 2】

LCBRの名目	実施例 8 (比較例)		実施例 9 (発明例)		実施例 1 0 (比較例)	
	Mw	g/mole	75000	75000	75000	75000
NSG		-	0.5	0.5	0.5	0.5
R1のNDM		ppm	150	350	450	450
ABS中の官能基化LCBR		%	15.4	15.7	15.6	15.6
ABS中のアクリロニトリル		%	19.3	19.2	19.4	19.4
膨張指数		-	15.3	12.1	14.2	14.2
ABS中のポリマーマトリックス (SAN) のMw		g/mole	140770	118392	117123	117123
ABS中のポリマーマトリックス (SAN) のMw/Mn		-	2.88	2.43	2.33	2.33
ABS中の遊離官能基化LCBRのMw		g/mole	25842	25981	26087	26087
ABS中の遊離官能基化LCBRのMw/Mn		-	1.93	2.0	1.98	1.98
ABS中の1, 4-cis遊離官能基化LCBR		%	42.8	42.6	42.0	42.0
ABS中の1, 4-trans遊離官能基化LCBR		%	49.4	49.9	50.3	50.3
ABS中の1, 2-ビニル遊離官能基化LCBR		%	7.8	7.5	7.7	7.7
ゴム粒子の体積直径		μm	0.178	0.332	0.470	0.470
ゴム粒子径の「分散係数 1」		-	1.11	1.26	1.29	1.29
体積直径> 0. 40 μmの粒子の割合		%	2.6	36.1	53.2	53.2
閉塞を含む粒子／閉塞を含まない粒子		-	0.1	1.4	2.0	2.0
(Mw)LCBR * R1の連鎖移動剤 (ゴム粒子の平均体積直径) ³		$\frac{(g/mole) \cdot (ppm)}{(\mu m^3)}$	2.0	0.8	0.3	0.3
MFI@220°C/10 Kg		g/10'	9.1	14.2	13.6	13.6
耐衝撃性 IZOD@23°C (ISO 180/1A)		kJ/m2	3.5	18.9	19.2	19.2
光沢@20°		-	72	70	58	58

10

20

30

40

50

LCBR の名目 Mw	実施例 8 (比較例)		実施例 9 (発明例)	実施例 1 0 (比較例)
	g/mole			
NSG	-		75000	75000
R1のNDM	ppm		0.5	0.5
光沢感度			150	350
弾性率	-		0.35	0.31
降伏点伸び	MPa		2170	2120
破壊応力	%		18.7	21.1
降伏応力	MPa		33.0	32.5
破壊時エネルギー	MPa		44.7	45.0
破壊時変位	J		1.2	30.9
耐穿刺性	mm		4.1	19.8
	J * mm		4.9	611.8
	μm ³		0.06	0.43
$\frac{MwLCBR_1 * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%}{M_w SAN * 比率}$	粒子			
	$\frac{MwLCBR_1 * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \%}{M_w SAN * 比率}$			

表 2 d

LCBR の名目 Mw	実施例 1 1 (比較例)	実施例 1 2 (発明例)	実施例 1 3 (比較例)
	90000	90000	90000
NSG	0.5	0.5	0.5
R1 の NDM	150	250	450
Mw LCBR	89882	90566	91156
Mw/Mn LCBR	1.05	1.06	1.06

10

20

30

40

50

【表 1 1 - 2】

LCBRの名目	g/mole	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3
		(比較例)	(発明例)	(比較例)
NSG	-	90000	90000	90000
		0.5	0.5	0.5
R1のNDM	ppm	150	250	450
1,4-cis LCBR	%	42.8	43.1	42.1
1,4-trans LCBR	%	49.4	49.4	50.6
1, 2-ビニルLCBR	%	7.8	7.5	7.3
官能基化LCBRのMw	g/mole	90026	89823	90992
官能基化LCBRのMw/Mn	-	1.06	1.05	1.06
1, 4-cis官能基化LCBR	%	42.5	42.9	42.5
1, 4-trans官能基化LCBR	%	49.8	49.4	50.3
1, 2-ビニル官能基化LCBR	%	7.7	7.7	7.2
ABS中の官能基化LCBR	%	15.4	15.6	15.4
ABS中のアクリロニトリル	%	19.1	19.4	19.3
膨張指数	-	13.7	10.9	10.6
ABS中のポリマーマトリックス (SAN) のMw	g/mole	126340	124393	109794
ABS中のポリマーマトリックス (SAN) のMw/Mn	-	3.14	2.86	2.54
ABS中の遊離官能基化LCBRのMw	g/mole	30856	30256	30225
ABS中の遊離官能基化LCBRのMw/Mn	-	2.03	1.99	2.03
ABS中の1, 4-cis遊離官能基化LCBR	%	42.5	42.8	42.6
ABS中の1, 4-trans遊離官能基化LCBR	%	49.8	49.5	49.8
ABS中の1, 2-ビニル遊離官能基化LCBR	%	7.7	7.7	7.6
ゴム粒子の体積直径	μm	0.195	0.298	0.485
ゴム粒子径の「分散係数 1」	-	1.11	1.21	1.33

【表 1 1 - 3】

実施例 1 1 (比較例)	実施例 1 2 (発明例)	実施例 1 3 (比較例)
LCBR の名目 M_w	g/mole	90000
NSG	-	0.5
R1 の NDM	ppm	150
体積直径 > 0.40 μm のゴム粒子の割合	%	1.3
閉塞を含む粒子 / 閉塞を含まない粒子	-	0.1
$(M_w)_{\text{LCBR} \times \text{R1 の連鎖移動剤}}$ (ゴム粒子の平均体積直径) ³	$\frac{(\text{g/mole})^*(\text{ppm})}{(\mu\text{m}^3)}$	1.8
MFI @ 220°C / 10 Kg	g/10'	12.4
耐衝撃性 IZOD @ 23°C (ISO 180/1A)	kJ/m ²	6.2
光沢 @ 20°	-	67
光沢感度	-	0.36
弾性率	MPa	2340
降伏点伸び	%	11.3
破壊応力	MPa	34.1
降伏応力	MPa	46.7
破壊時エネルギー	J	1.2
破壊時変位	mm	4.1
耐穿刺性	J * mm	4.9
$\frac{M_w \text{LCBR}_1 * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \% \text{ 粒子}}{M_w \text{SAN} * \text{比率 閉塞部位} / \text{非閉塞部位}}$ > 0.4 $\mu\text{m} * \text{NSG}$	μm^3	0.05

【 0 2 4 7 】

表 2 a ~ 2 d に示す結果は以下の通りである。

【 0 2 4 8 】

1 1 5 4 4 7 に等しい重量平均分子量 (M_w) を有する官能基化されていないスチレン-ブタジエンゴム (SBR) (比較例 1) と、異なる重量平均分子量 (M_w) を有する、すなわち、実施例 2 (比較例) では 6 0 2 0 6 g / m o l、実施例 3 (比較例) では 7 7 5 6 1 g / m o l、実施例 4 (比較例) では 9 1 5 8 6 g / m o l の官能基化されていない単分散低シスポリブタジエンゴム (LCBR) の共重合体を得られた比較例 1 ~ 4 では、本発明の目的の共重合体の特性の一部のみを示すことができる共重合体を得られる：特

に、官能基化されていないゴムを使用すると、良好な光沢値（すなわち、58～63の値）および耐衝撃性（すなわち、16 kJ/m²より大きい値）であるが、高い光沢感度値（すなわち1より大きい値）および低い耐突き刺し性値〔すなわち400 J*mm未満の値〕を特徴とする製品を得ることができる。実際、これらの共重合体では：

- －粒子の体積直径が大きすぎる〔実施例2（比較例）を除いて、0.37 μmより大きい〕；
- －平均体積直径が0.40 μm超の粒子の割合が高すぎる〔実施例2（比較例）と実施例3（比較例）を除いて50%を超える〕；
- －閉塞のある粒子／閉塞のない粒子の比率は、実施例2（比較例）、実施例3（比較例）および実施例4（比較例）を除いて、1.9より大きい。

10

【0249】

官能基を有する官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の使用により、本発明による平均体積直径を有するゴム粒子を得ることができることに留意すべきである。また、使用するゴムの重量平均分子量（M_w）が同じ場合（表2b、2cおよび2dを参照）、ゴム粒子の平均体積直径の分布は、相転換前〔すなわち、第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）〕に加える連鎖移動剤n-ドデシルメルカプタン（NDM）の量によっても影響を受けることが観察されることにも留意すべきである。実際には：

- －第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）の量が少なすぎると、体積直径が小から中のLCBRゴム粒子〔実施例5（比較例）、実施例8（比較例）および実施例11（比較例）〕が生じ、その結果、低い耐衝撃性値および低い耐突き刺し性値を特徴とする製品が生じる；

20

- －第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）の量を増加させることによって、LCBRゴム粒子の平均体積直径がどのように増加するかが観察され〔実施例6（発明例）、実施例9（発明例）および実施例12（発明例）〕、その結果、美的特性〔特に、光沢および光沢感度の点で〕の悪化を観察することなく、機械的特性〔特に、耐衝撃性および耐突き刺し性の点で〕の改善が観察される；

- －第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）中のn-ドデシルメルカプタン（NDM）の量をさらに増加させることにより、LCBRゴム粒子の平均体積直径のさらなる増加として観察することができる〔実施例7（比較例）、実施例10（比較例）および実施例13（比較例）は、機械的特性〔特に、耐突き刺し性および美観の悪化をもたらす。〕

30

【0250】

使用される官能基化された低シスポリブタジエンゴム（LCBR）の重量平均分子量（M_w）と、相転換時のスチレン-アクリロニトリル（SAN）共重合体の重量平均分子量（M_w）〔使用される第1のプラグフロー反応器（PFR）（R1）において使用されるn-ドデシルメルカプタン（NDM）の量によって決定される〕の間の組み合わせにより、ゴム粒子の正しい体積分布、ひいては0.40 μm超の体積直径を有するゴム粒子の正しい割合および閉塞を含むゴム粒子と閉塞を含まないゴム粒子の正しい比率（閉塞を含む粒子／閉塞を含まない粒子）などを得ることができることに留意すべきである。

【0251】

さらに、上記で報告された比率、すなわち：

40

【数12】

$$0.15 \mu\text{m}^3 \leq \frac{M_w \text{LCBR}_t * \frac{4}{3} * \pi * (D_{vm})^3 * \% \text{粒子}_{>0.4 \mu\text{m}} * \text{NSG}}{M_w \text{SAN} * \text{比率}_{\text{閉塞部位} / \text{非閉塞部位}}} \leq 0.75 \mu\text{m}^3$$

は、表2a～2dに示すように、本発明に従って得られるゴム強化ビニル芳香族共重合体の場合にのみ満たされる。

50

【図面】
【図 1】

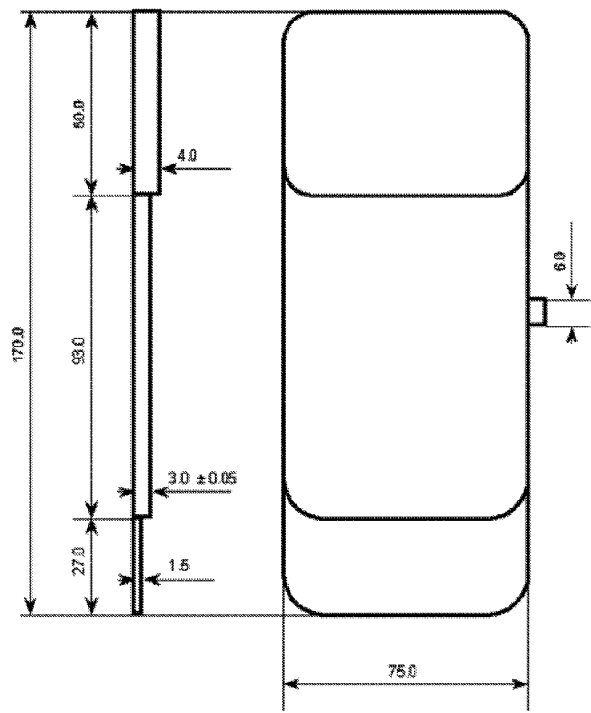
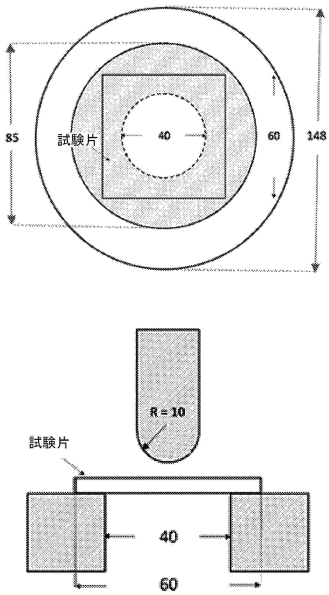
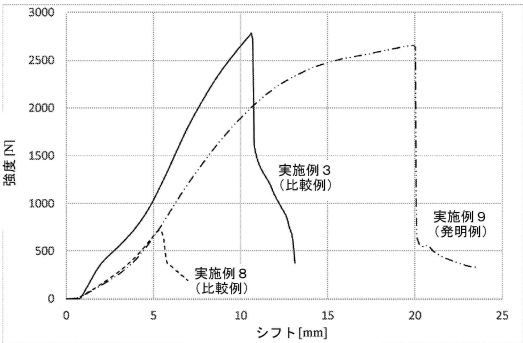


Fig. 1

【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/061776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F279/04 C08F2/00 C08C19/22
ADD. C08L55/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C08C C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/186235 A1 (ASAKURA YOSHIO [JP] ET AL) 23 September 2004 (2004-09-23) claims; examples -----	1-14
A	DE 10 2017 219342 A1 (BEIJING RES INST CHEMICAL IND CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP [CN] ET) 14 March 2019 (2019-03-14) the whole document -----	1-14
A	GB 1 522 546 A (ASAHI CHEMICAL IND) 23 August 1978 (1978-08-23) the whole document -----	1-14
A	US 5 605 963 A (LEITZ EDGAR [DE] ET AL) 25 February 1997 (1997-02-25) the whole document -----	1-14

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2023

Date of mailing of the international search report

08/02/2023

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friebe, Lars

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2022/061776

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004186235 A1	23-09-2004	CN 1519269 A EP 1443078 A1 KR 20040070058 A TW 200424255 A US 2004186235 A1	11-08-2004 04-08-2004 06-08-2004 16-11-2004 23-09-2004
DE 102017219342 A1	14-03-2019	BE 1025614 A1 CN 109485791 A DE 102017219342 A1 JP 6665145 B2 JP 2019052283 A KR 20190030136 A	29-04-2019 19-03-2019 14-03-2019 13-03-2020 04-04-2019 21-03-2019
GB 1522546 A	23-08-1978	BE 841503 A CA 1077185 A DE 2620853 A1 ES 447789 A1 FR 2311039 A1 GB 1522546 A IT 1061272 B JP 85344188 B2 JP S51131590 A NL 7605016 A	08-11-1976 06-05-1980 18-11-1976 01-07-1977 10-12-1976 23-08-1978 28-02-1983 27-11-1978 16-11-1976 16-11-1976
US 5605963 A	25-02-1997	DE 4404749 A1 EP 0668320 A1 ES 2106575 T3 JP 3503085 B2 JP H07252399 A US 5605963 A	17-08-1995 23-08-1995 01-11-1997 02-03-2004 03-10-1995 25-02-1997

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,I
T,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,
MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,
SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ニコラ フィオロット
 イタリア国 4 6 1 0 0 マントヴァ マントヴァ ヴィア タリエルチオ 1 4

(72)発明者 レオナルド カステラーニ
 イタリア国 4 6 1 0 0 マントヴァ マントヴァ ヴィア フラテッリ カイローリ 4

Fターム（参考） 4J026 AA68 AC10 AC26 AC32 BA04 BA05 BA06 BA07 BA08 BA27
 BA31 BA32 BA38 BB01 BB02 CA04 DA02 DA08 DA20 DB05 DB15
 DB24 DB25 DB26 EA04 GA01 GA02
 4J100 AS02P CA31 FA19 HA55 HC36 HC61 HC63 HE05 JA15

【要約の続き】

的特性を有する。前述のゴム強化ビニル芳香族（共）重合体は、様々な用途、例えば射出成形に有利に使用することができる。