

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年12月6日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/165120 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/02 (2006.01) C08F 212/02 (2006.01)
C08F 4/48 (2006.01) C08F 236/04 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062137
 - (22) 国際出願日: 2012年5月11日(11.05.2012)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2011-119647 2011年5月27日(27.05.2011) JP
 - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社(Asahi Kasei Chemicals Corporation) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: および
 - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 荒木 祥文 (ARAKI, Yoshifumi) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 笹谷 栄治(SASAYA, Eiji) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 渋谷 健太 (SHIBUYA, Kenta) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六
 - (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGENATED CONJUGATED DIENE COPOLYMER

(54) 発明の名称: 水添共役ジエン系共重合体の製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for manufacturing a hydrogenated conjugated diene copolymer that can produce a conjugated diene copolymer having a high number of vinyl bonds in a conjugated diene block moiety and a narrow molecular weight distribution in a polymerization step, and a fast hydrogenation rate and excellent productivity in a hydrogenation step. [Solution] A method for manufacturing a hydrogenated conjugated diene copolymer, having a polymerization step for copolymerizing a conjugated diene monomer and a vinyl aromatic monomer using an initiator comprising an organic lithium compound, and a hydrogenation step for hydrogenating the conjugated diene copolymer obtained in the polymerization step. The organic lithium compound, an ether compound having two or more oxygen atoms (A), and an alkali metal alkoxide (B) are jointly present in the molar ratio shown below in the polymerization step. (A)/organic lithium compound ratio is 0.2 or higher and less than 3.0 (B)/organic lithium compound ratio is 0.01 or higher and 0.3 or less.

(57) 要約: (課題) 重合工程においては、共役ジエンブロック部分のビニル結合量が高く、分子量分布が狭い共役ジエン系共重合体を作製可能で、かつ水添工程においては、水添速度が速く、生産性に優れた水添共役ジエン系共重合体の製造方法を提供する。(解決手段) 共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体とを、有機リチウム化合物からなる開始剤を用いて共重合させる重合工程と、前記重合工程により得られる共役ジエン系共重合体を水添する水添工程と、を有し、前記重合工程において、前記有機リチウム化合物と、酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物(A)と、アルカリ金属アルコキシド(B)とを下記モル比で共存させる、水添共役ジエン系共重合体の製造方法。(A) /有機リチウム化合物が0.2以上3.0未満 (B) /有機リチウム化合物が0.01以上0.3以下

WO 2012/165120 A1

明 細 書

発明の名称：水添共役ジエン系共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水添共役ジエン系共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、共役ジエン系単量体とビニル芳香族系単量体とからなるスチレン系ブロック共重合体は、加硫をしなくても加硫された天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を常温で有しており、しかも高温では熱可塑性樹脂と同様の優れた加工性を有することから、履物、プラスチック改質材、アスファルト改質材、粘接着材等の分野、家庭用製品、家電・工業部品等の包装材料、玩具等に広く利用されている。

また、前記スチレン系ブロック共重合体の水添物は、耐候性、耐熱性に優れていることから、上記の用途分野以外に、自動車部品や医療器具等にも幅広く実用化されている。

特に共役ジエン部のビニル結合量が高い水添スチレン系共重合体は、ポリプロピレンとの相容性が高いため、ポリプロピレンの改質材として用いられ、それらの組成物が種々の用途に用いられている。

例えば、特許文献1には、ビニル芳香族炭化水素からなるブロックとジエン部のビニル結合量が62%以上であるブロックとを有する共重合体を水素添加した水添ブロック共重合体とポリプロピレン樹脂との組成物が開示されている。

[0003] しかしながら、一般的に共役ジエン部を引用文献1に記載されているブロック共重合体のように高ビニル結合量にするためには、低温で長時間、重合する工程が必要となり、生産性に劣るという問題を有している。

かかる高ビニル結合量を実現するための重合時間の問題を解決するために、特許文献2においては、重合工程で、ジアルキルエーテルとアルカリ有機化合物とを用い、かつこれらのモル比をアルカリ有機化合物／有機リチウム

化合物0.5モル以上とする非水添の共重合体の製造方法が提案されている。

また、特許文献3では、重合工程で、極性調整剤とNaアルコキシドと有機リチウム化合物とを用い、かつこれらのモル比を、Naアルコキシド/極性調整剤が0.1~1.0、Naアルコキシド/有機リチウム化合物が0.1~1.0の範囲とする非水添の共重合体の製造方法が提案されている。

さらに、特許文献4では、重合工程で、極性剤と金属塩と有機リチウム化合物とを用い、かつこれらのモル比を、極性剤/有機リチウム化合物が3以上、金属塩/有機リチウム化合物が0.01~2の範囲とし、金属塩/極性剤が0.001~0.5の範囲とする非水添の共重合体の製造方法が提案されている。

[0004] 一方において、水添共重合体を得るためには、経済性の観点から、さらに、水添速度の向上が大きな課題となる。

かかる課題に鑑み、特許文献5には、重合工程で、第3級アミン化合物とナトリウムアルコキシドとを共存させ、その後の水添工程の速度を向上させた水添共重合体の製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第00/15681号パンフレット
特許文献2：特表2006-500435号公報
特許文献3：特開平09-132609号公報
特許文献4：特表2005-513172号公報
特許文献5：国際公開第2008/020476号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上述した従来提案されている製造方法は、いずれも未だ改善すべき余地がある。

そこで本発明においては、共役ジエン系単量体とビニル芳香族系単量体の重合で得られる共重合体の共役ジエンブロック部分のビニル結合量が高く、分子量分布が狭い共重合体を製造可能で、かつ重合工程後の水添工程においては、水添速度が速く、生産性にも優れた水添共役ジエン系共重合体を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上述した従来技術の問題を解決するために鋭意検討した結果、重合工程において、重合開始剤と特定のエーテル系化合物とアルカリ金属アルコキシドとを用い、かつこれらのモル比を特定することにより、上記課題を同時に解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の通りである。

[0008] [1]

共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体とを、有機リチウム化合物からなる開始剤を用いて共重合させる重合工程と、

前記重合工程により得られる共役ジエン系共重合体を水添する水添工程と、

を有し、

前記重合工程において、前記有機リチウム化合物と、酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物(A)と、アルカリ金属アルコキシド(B)とを下記モル比で共存させる、

水添共役ジエン系共重合体の製造方法。

(A) /有機リチウム化合物が0.2以上3.0未満

(B) /有機リチウム化合物が0.01以上0.3以下

[2]

前記重合工程において、アルカリ金属アルコキシド(B) /酸素原子を2個以上有するエーテル化合物(A)のモル比を、0.01以上0.1以下とする、前記[1]に記載の水添共役ジエン系共重合体の製造方法。

[3]

前記酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物（A）が、グリコールジアシルエーテル又は2，2-ビス（2-オキソラニル）プロパンである、前記〔1〕又は〔2〕に記載の水添共役ジエン系共重合体の製造方法。

〔4〕

前記アルカリ金属アルコキシド（B）のアルカリ金属が、ナトリウム又はカリウムである、前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかに記載の水添共役ジエン系共重合体の製造方法。

〔5〕

前記水添工程において、水添触媒としてチタノセン化合物を用いる、前記〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載の水添共役ジエン系共重合体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、共役ジエン系単量体とビニル芳香族系単量体との重合工程においては、共役ジエンブロック部分のビニル結合量が高く、分子量分布が狭い共役ジエン系共重合体を製造可能で、かつその後の水添工程においては、水添速度が速く、生産性に優れた水添共役ジエン系共重合体の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について詳細に説明する。

なお、本発明は、以下の実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0011] 〔水添共役ジエン系共重合体の製造方法〕

本実施形態の水添共役ジエン系共重合体の製造方法は、
共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体とを、有機リチウム化合物からなる開始剤を用いて共重合させる重合工程と、
前記重合工程により得られる共役ジエン系共重合体を水添する水添工程と

を有し、

前記重合工程において、前記有機リチウム化合物と、酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物(A)と、アルカリ金属アルコキッド(B)とを下記モル比で共存させる。

(A) /有機リチウム化合物が0.2以上3.0未満

(B) /有機リチウム化合物が0.01以上0.3以下

[0012] (重合工程)

重合工程においては、所定の溶媒を用いて共役ジエン系単量体と、ビニル芳香族単量体とを、有機リチウム化合物からなる開始剤を用いて共重合させる。

重合方法としては、例えば、特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報、特公昭56-28925号公報、特開昭59-166518号公報、特開昭60-186577号公報等に記載された方法が挙げられる。

[0013] <共役ジエン単量体>

共役ジエン単量体としては、従来公知の材料を用いることができ、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中で、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

[0014] <ビニル芳香族単量体>

ビニル芳香族単量体としては、従来公知の材料を用いることができ、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、2-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、ジフェニルエチレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中で、スチレンが

好ましい。

[0015] <溶媒>

共役ジエン系共重合体の製造に用いられる溶媒としては、従来公知の材料を用いることができ、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等；各種炭化水素溶媒が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0016] <有機リチウム化合物からなる開始剤>

有機リチウム化合物からなる開始剤（以下、有機リチウム化合物、有機Li化合物と記載する場合がある。）は、分子中に一個以上のリチウム原子を結合した化合物であり、例えば、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

また、有機リチウム化合物は、共役ジエン系共重合体の重合途中で二回以上分割添加してもよい。

[0017] <重合温度、時間、雰囲気、圧力>

共役ジエン系共重合体を製造する際の重合温度は $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $30\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。

重合に要する時間は、条件によって異なるが、48時間以内とすることが好ましく、より好ましくは10時間以内である。

重合系の雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。

重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するために十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものでない。

さらに、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば、水、酸素、炭酸ガス等が混入しないようにすることが好ましい。

[0018] <酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物 (A) >

本実施形態においては、共役ジエン系共重合体の重合工程で、酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物 (A) (以下、単に (A) と記載する場合がある。) と、後述する (B) アルカリ金属アルコキシド (以下、単に (B) と記載する場合がある。) とを用いる。

前記酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物 (A) としては、例えば、2, 2-ジエトキシプロパン、1, 2-ジエトキシプロパン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチルエチレングリコール-*t*-ブチルエーテル、エチルエチレングリコールブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1, 2, 3-トリアルコキシベンゼン、1, 2, 4-トリアルコキシベンゼン、ビス(2-オキシラニル)エタン、2, 2-ビス(2-オキシラニル)プロパン、1, 1-ビス(2-オキシラニル)エタン、2, 2-ビス(2-オキシラニル)ブタン、2, 2-ビス(5-メチル-2-オキシラニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4, 5-トリメチル-2-オキシラニル)プロパン等のオキシラニルアルカン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらは、単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物 (A) としては、酸素を2個有するエーテル系化合物が好ましい。

特に、グリコールジアルキルエーテル又は2, 2-ビス(2-オキシラニル)プロパンがより好ましい。さらに、それらの中でも、分子内で対称性を

示す構造が好ましく、グリコールジアルキルエーテルでは、分子内の二つのアルキル種が同じものが好ましい。

2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパンやエチレングリコールジアルキルエーテルがさらにより好ましい。

[0019] <アルカリ金属アルコキシド(B)>

共役ジエン系共重合体の重合工程において使用されるアルカリ金属アルコキシド(B)は、一般式MOR(式中、Mはアルカリ金属、Rはアルキル基である)で表される化合物である。

前記アルカリ金属アルコキシド(B)のアルカリ金属としては、高いビニル結合量、狭い分子量分布、及び高い重合速度の観点から、ナトリウム又はカリウムであることが好ましい。

アルカリ金属アルコキシド(B)としては、以下に限定されるものではないが、好ましくは、炭素数2~12のアルキル基を有するナトリウムアルコキシド、リチウムアルコキシド、カリウムアルコキシドであり、より好ましくは、炭素数3~6のアルキル基を有するナトリウムアルコキシドやカリウムアルコキシドであり、さらに好ましくは、ナトリウム-t-ブトキシド、ナトリウム-t-ペントキシド、カリウム-t-ブトキシド、カリウム-t-ペントキシドである。この中でも、ナトリウムアルコキシドであるナトリウム-t-ブトキシド、ナトリウム-t-ペントキシドがさらにより好ましい。

[0020] 本実施形態においては、共役ジエン系単量体とビニル芳香族系単量体との重合工程において、有機リチウム化合物からなる開始剤と、前記酸素原子を2個以上有するエーテル化合物(A)と、前記アルカリ金属アルコキシド(B)とを、下記モル比で共存させる。

すなわち、酸素原子を2個以上有するエーテル化合物(A)／有機リチウム化合物のモル比を0.2以上3.0未満とし、アルカリ金属アルコキシド(B)／有機リチウム化合物のモル比が、0.01以上0.3以下とする。

ビニル結合量を高くし、重合速度を高くする観点から、前記(A)／有機

リチウム化合物を0.2以上とし、分子量分布を狭くし、かつ高い水添活性を得る観点から3.0未満とする。

また、ビニル結合量を高くし、重合速度を高くする観点から、前記(B)／有機リチウム化合物を0.01以上とし、分子量分布を狭くし、かつ高い水添活性を得る観点から0.3以下とする。

これにより、重合速度の向上が図られ、目的とする共役ジエン系共重合体の共役ジエンブロック部分におけるビニル結合量を高くでき、分子量分布を狭くでき、さらには、後述する水添工程における水添速度の向上が図られる。

[0021] 重合工程における、酸素原子を2個以上有するエーテル化合物(A)／有機リチウム化合物のモル比は、高いビニル結合量および高い重合速度の観点から、1.0以上、狭い分子量分布および高い水添活性の観点から、2.5以下が好ましく、1.5以上2.0以下の範囲がより好ましい。

また、アルカリ金属アルコキシド(B)／有機リチウム化合物のモル比は、高いビニル結合量及び高い重合速度の観点から0.02以上、狭い分子量分布や高い水添活性の観点から0.2以下が好ましく、0.03以上0.1以下がより好ましく、0.03以上0.08以下がさらに好ましい。

さらに、アルカリ金属アルコキシド(B)／酸素原子を2個以上有するエーテル化合物(A)のモル比は、高いビニル結合量及び高い重合速度の観点から0.01以上であることが好ましく、狭い分子量分布を実現し、かつ高い水添活性を得る観点から0.1以下が好ましく、0.015以上0.09以下がより好ましく、0.02以上0.09以下がさらに好ましく、0.025以上0.08以下がさらに好ましい。

[0022] <共役ジエン系共重合体のブロック構造>

上述した重合工程は、ビニル芳香族単量体を主体とするブロックと水添共役ジエン単量体単位を主体とするブロックとからなるブロック共重合体の製造方法として好適である。

共役ジエン系ブロック共重合体の構造としては、例えば、下記の式(1)

～式（６）で表される。

$$(a - b)_n \quad \dots (1)$$

$$b - (a - b)_n \quad \dots (2)$$

$$a - (b - a)_n \quad \dots (3)$$

$$a - (b - a)_n - X \quad \dots (4)$$

$$[(a - b)_k]_m - X \quad \dots (5)$$

$$[(a - b)_k - a]_m - X \quad \dots (6)$$

前記式（１）～式（６）中、 a はビニル芳香族単量体単位を主体とするブロックを表し、 b は共役ジエン単量体単位を主体とするブロックを表す。

共役ジエン系ブロック共重合体中に重合体ブロック a 、 b が複数存在している場合には、各々の分子量や組成等の構造は同一であってもよいし、異なってもよい。

本明細書中、「主体とする」とは、ブロック中、該単量体単位を６０質量％以上含有することを意味し、８０質量％以上含有することが好ましく、９０質量％以上含有することがより好ましく、９５質量％以上含有することがさらに好ましい。

[0023] 前記式（１）～式（６）中、 X は、例えば、四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、ポリハロゲン化炭化水素化合物、カルボン酸エステル化合物、ポリビニル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、アルコキシシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物、エステル系化合物等のカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を表す。

m 、 n 及び k は、１以上の整数を表し、１～５の整数であることが好ましい。

[0024] 前記共役ジエン系ブロック共重合体を構成する各ブロックの境界や最端部は必ずしも明瞭に区別される必要はない。

また、各重合体ブロック中のビニル芳香族単量体単位の分布は、前記ビニル芳香族化合物含有量の範囲ならば限定されず、均一に分布していても、テーパー状、階段状、凸状、あるいは凹状に分布していてもよい。また、重合

体ブロック中に、結晶部が存在していてもよい。各重合体ブロック中には、ビニル芳香族化合物含有量の異なるセグメントが複数個共存していてもよい。

[0025] 後述する水素添加を行う前の、共役ジエン系共重合体を構成する共役ジエン部分におけるビニル単位の分布にばらつきを持たせる方法としては、例えば、重合工程においてビニル化剤を添加する方法や、重合工程中の温度を変化させる方法等が挙げられる。

本実施形態の製造方法により得られる水添共役ジエン系共重合体は、プロピレン改質に好適であり、組成物を作製する際、ポリプロピレンを用いる場合に、当該ポリプロピレンとの高い相溶性を確保する観点から、水添工程前における共役ジエン系共重合体の共役ジエン単量体単位中の平均ビニル結合量が62mol%以上である水添共役ジエン系共重合体が好ましい。平均ビニル結合量は、69mol%以上がより好ましく、72mol%以上がさらに好ましい。

また、生産性の観点から95mol%以下が好ましく、90mol%以下がより好ましく、85mol%以下がさらに好ましい。

[0026] 後述する水添後の、水添共役ジエン系共重合体中のビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロックの含有量は、目的とする水添共役ジエン系共重合体の耐熱性や引張り強度の観点から、5質量%以上が好ましく、柔軟性の観点から40質量%以下が好ましい。10～30質量%の範囲であることがより好ましく、13～20質量%の範囲であることがさらに好ましい。

[0027] 上述した重合工程により得られる共役ジエン系重合体は、ビニル芳香族単量体ブロックのブロック率が高いことも特徴である。これにより、目的とする水添共役ジエン系共重合体の高い機械強度や、ポリプロピレン組成物の高い機械強度や高い透明性に寄与する。

[0028] (水添工程)

上述した重合工程により得られた共役ジエン系共重合体を水添し、目的とする水添共役ジエン系共重合体を得る。

高生産性の観点で、水素添加速度は速い方が好ましい。

水素添加の方法としては、所定の水添触媒の存在下で、水素を供給し、不飽和基を水素添加する方法が挙げられる。

前記水添触媒としては、特に限定されないが、例えば、

(1) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、

(2) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒、

が挙げられる。

[0029] 高い水添速度や水添活性維持の観点から、水添工程においては、水添触媒としてチタノセン系触媒を用いることがより好ましい。

より好ましい水添触媒としては、チタノセン化合物及び還元性有機金属化合物の混合物が挙げられる。

前記チタノセン化合物やそれを用いた水添方法としては、特開平8-109219号公報等に記載されている。例えば、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物が挙げられる。

また、前記還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等が挙げられる。

[0030] 共役ジエン単量体単位中に含まれる全不飽和基単位の水素添加率は、目的とする水添共役ジエン系共重合体における、高い機械強度や高い耐老化性や高い耐UV性を得る観点から、75mol%以上が好ましく、85mol%がより好ましく、90mol%がさらに好ましく、95mol%以上がさらに好ましい。

水素添加前の共役ジエン単量体単位中に含まれる全不飽和基単位の水素添加率は、核磁気共鳴スペクトル解析（NMR）により測定できる。

[0031] 上述した水添工程後、溶媒を分離することにより、目的とする水添共役ジエン系共重合体を得られる。

溶媒の分離の方法としては、例えば、重合後の溶液にアセトン又はアルコール等の共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて共重合体を沈澱させて回収する方法、共重合体の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリップングにより溶媒を除去して回収する方法、フラッシングタンクで濃縮し、さらにベント押出機等で脱揮する方法、直接共重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。

回収された水添スチレン系共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

[0032] (変性工程)

本実施形態においては、上述した（重合工程）後、又は（水添工程）後に、必要に応じて、共重合体中に官能基を付与する変性工程を行ってもよい。

変性方法としては、例えば、共役ジエン系共重合体又は水添共役ジエン系共重合体のリビング末端に、官能基含有原子団を生成する変性剤を付加反応させる方法が挙げられる。

官能基含有原子団としては、以下に限定されるものではないが、例えば、水酸基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、エステル基、カルボキシ基、チオカルボキシ基、チオカルボン酸エステル基、ジチオカルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、チオカルボン酸アミド基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、亜リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、エチレンイミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、ハロゲン化シリル基、シラ

ノール基、アルコキシシリル基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基、エピチオ基、ハロゲン基等から選ばれる官能基を少なくとも一種含有する原子団が挙げられ、好ましくは、アルコキシシリル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、エステル基である。

[0033] [水添共役ジエン系共重合体]

上述した本実施形態の水添共役ジエン系共重合体の製造方法により得られる水添共役ジエン系共重合体は、重量平均分子量が4万～50万であることが好ましく、より好ましくは5万～40万、さらに好ましくは7万～30万である。

本実施形態の水添共役ジエン系共重合体の製造方法により得られる水添共役ジエン系共重合体は、分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）が狭いという特徴を有する。これにより、水添共役ジエン系共重合体や、当該水添共役ジエン系共重合体を用いたポリプロピレン組成物において、高い機械強度が得られる。

本実施形態により得られる水添共役ジエン系共重合体の分子量分布は、1.5以下であることが好ましく、より好ましくは1.3以下、さらに好ましくは1.2以下、さらに好ましくは1.1以下、よりさらに好ましくは1.09以下、最も好ましくは1.07以下である。

分子量及び分子量分布は、後述する実施例で示すゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定から求めることができる。

実施例

[0034] 以下、具体的な実施例と比較例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0035] [水添触媒の調製]

水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモル

を含む *n*-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させ、水添触媒を得た。

[0036] [極性化合物 (A)]

すべて、市販の試薬を用いた。

(1) : 2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン

(2) : エチレングリコールジブチルエーテル

(3) : エチルエチレングリコール-*tert*-ブチルエーテル

(4) : テトラヒドロフラン

(5) : テトラメチルエチレンジアミン

なお、前記極性化合物のうち、(1)~(3)は、酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物である。

[0037] [アルカリ金属アルコキシド (B)]

すべて、市販の試薬を用いた。

(1) : ナトリウム-*t*-ペントキシド (シクロヘキサン溶液)

(11) : カリウム-*t*-ペントキシド (シクロヘキサン溶液)

[0038] [水添共役ジエン系共重合体の製造方法]

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を行った。

まず、1Lのシクロヘキサンを仕込み、その後、*n*-ブチルリチウムを、全モノマー100質量部に対して0.06質量部添加し、次に下記表1に示したように、エーテル系化合物(A)とアルカリ金属アルコキシド(B)を添加した。

第1ステップとして、スチレン10質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を10分間かけて投入し、その後さらに10分間重合した。重合中、温度は65°Cにコントロールした。

次に、第2ステップとして、ブタジエン80質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を100分間かけて投入し、その後さらに15分間重合した。重合中、温度は65°Cにコントロールした。

次に第3ステップとして、スチレン10質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を10分間かけて投入し、その後さらに10分間重合した。重合中、温度は65℃にコントロールした。その後、メタノールを添加した。

次に、得られたポリマーに、上記のようにして調製した水添触媒をポリマー100質量部当たりチタンとして150ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度70℃で水添反応を行った。

その後、メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100質量部に対して0.3質量部添加した。

[0039] [水添共役ジエン系共重合体の分析・評価方法]

< (1) 水添共役ジエン系共重合体におけるスチレン含有量、水素添加前の共役ジエン単量体単位の平均ビニル結合量、共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の水素添加率の測定 >

水添共役ジエン系共重合体における、スチレン含有量、水素添加前の共役ジエン単量体単位の平均ビニル結合量、共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の平均水素添加率は、核磁気共鳴スペクトル解析（NMR）により下記の条件で測定した。

測定機器：JNM-LA400（JEOL製）

溶媒：重水素化クロロホルム

測定サンプル：ポリマーを水素添加する前後の抜き取り品

サンプル濃度：50mg/mL

観測周波数：400MHz

化学シフト基準：TMS（テトラメチルシラン）

パルスディレイ：2.904秒

スキャン回数：64回

パルス幅：45°

測定温度：26℃

(評価方法)

(1-1) ビニル結合量

水素添加前の共役ジエンの平均ビニル結合量は、高い方が好ましく、70 mol%以上を○とし、65 mol%以上70 mol%未満を△とし、65 mol%未満を×とした。

(1-2) 水素添加率

上記の水添共役ジエン系共重合体の製造方法に記載した条件で、70℃で15分間、水素添加したときの、共役ジエンの二重結合の水素添加率を測定した。

高生産性の観点から、水素添加速度は速い方が良く、98%以上が良く○とし、98%未満は悪く×とした。

[0040] <(2) 水添共役ジエン系共重合体の重量平均分子量、数平均分子量及び分子量分布の測定>

水添共役ジエン系共重合体の重量平均分子量、数平均分子量及び分子量分布 (M_w/M_n) は、下記の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比を取って求めた。

測定装置：LC-10 (島津製作所製)

カラム：TSK gel GMHXL (4.6 mm ID × 30 cm)、2本

溶媒：テトラヒドロフラン

検量線用サンプル：市販の標準ポリスチレン (東ソー社製)、10点測定

(評価方法)

(2-1) 分子量分布

水添共役ジエン系共重合体単体や当該水添共役ジエン系共重合体とポリブレンとの組成物の引張強度が高いという観点から、分子量分布が小さい方が好ましく、1.2以下である場合を○とし、1.2を超えた場合を×とした。

[0041] [実施例 1～7、比較例 1～4]

下記表 1 に示すように (A) 極性化合物、(B) アルカリ金属アルコキシドを所定量で用いて、水添共役ジエン系共重合体を作製し、それぞれ評価した。評価結果を下記表 1 に示す。

[0042]

[表1]

	条件				結果							
	(A)極性化合物		(B)アルカリ金属アルコキシド化合物 (mol/有機Li化合物)		(B)/(A)		(B)/(A)					
	化合物	(mol/有機Li化合物)	化合物	(mol/有機Li化合物)	(-)	(-)	ビニル結含量 (mol% in Bd)	判定	分子量分布 (Mw/Mn)	判定	水素添加率	判定
実施例1	(1)	1.7	(I)	0.050	0.029	0.029	73	○	1.08	○	○	○
実施例2	(2)	1.7	(I)	0.050	0.029	0.029	72	○	1.08	○	○	○
実施例3	(3)	1.7	(I)	0.050	0.029	0.029	69	△	1.12	○	○	○
実施例4	(1)	1.7	(I)	0.130	0.076	0.076	74	○	1.11	○	○	○
実施例5	(1)	1.7	(I)	0.150	0.088	0.088	75	○	1.13	○	○	○
実施例6	(1)	2.4	(I)	0.050	0.021	0.021	75	○	1.15	○	○	○
実施例7	(1)	2.4	(I)	0.015	0.006	0.006	67	△	1.09	○	○	○
実施例8	(2)	1.7	(II)	0.050	0.029	0.029	70	○	1.09	○	○	○
比較例1	(1)	1.7	(I)	0.330	0.194	0.194	76	○	1.40	×	×	×
比較例2	(1)	3.5	(I)	0.330	0.094	0.094	75	○	1.43	×	×	×
比較例3	(4)	1.7	(I)	0.050	0.029	0.029	25	×	1.20	○	○	○
比較例4	(5)	1.7	(I)	0.050	0.029	0.029	73	○	1.13	○	○	×
比較例5	(1)	2.4	(I)	0.005	0.002	0.002	63	×	1.08	○	○	○

[0043] 前記表1中、(A)極性化合物は、下記(1)~(5)の化合物を示す。

- (1) : 2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン
- (2) : エチレングリコールジブチルエーテル
- (3) : エチルエチレングリコール-tert-ブチルエーテル
- (4) : テトラヒドロフラン
- (5) : テトラメチルエチレンジアミン

前記表1中、(B)アルカリ金属アルコキシドは、下記(1)、(11)の化合物を示す。

- (1) : ナトリウム-tert-ペントキシド(シクロヘキサン溶液)
- (11) : カリウム-tert-ペントキシド(シクロヘキサン溶液)

前記表1中の記号は、それぞれ以下の化合物を示す。

Bd : ブタジエン

[0044] 重合工程において、有機リチウム化合物と、酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物(A)と、アルカリ金属アルコキシド(B)とを共存させ、かつモル比で

(A) / 有機リチウム化合物が0.2以上3.0未満、

(B) / 有機リチウム化合物が0.01以上0.3以下、

とすることにより、共役ジエンブロック部分のビニル結合量が高く、分子量分布が狭い水添共役ジエン系共重合体を、水添速度が速く、高い生産性を達成しながら、製造することができた。

[0045] 本出願は、2011年5月27日に日本国特許庁へ出願された、特願2011-119647に基づくものであり、その内容は、ここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の水添共役ジエン系共重合体の製造方法により得られる水添共役ジエン系共重合体は、履物、プラスチック改質材、粘接着材等の分野、家庭用製品、家電・工業部品等の包装材料、医療材料、チューブ材料、玩具材料等として、産業上の利用可能性を有している。

請求の範囲

- [請求項1] 共役ジエン系単量体とビニル芳香族単量体とを、有機リチウム化合物からなる開始剤を用いて共重合させる重合工程と、
前記重合工程により得られる共役ジエン系共重合体を水添する水添工程と、
を有し、
前記重合工程において、前記有機リチウム化合物と、酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物（A）と、アルカリ金属アルコキシド（B）とを下記モル比で共存させる、
水添共役ジエン系共重合体の製造方法。
（A）／有機リチウム化合物が0.2以上3.0未満
（B）／有機リチウム化合物が0.01以上0.3以下
- [請求項2] 前記重合工程において、アルカリ金属アルコキシド（B）／酸素原子を2個以上有するエーテル化合物（A）のモル比を、0.01以上0.1以下とする、請求項1に記載の水添共役ジエン系共重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物（A）が、グリコールジアルキルエーテル又は2,2-ビス（2-オキソラニル）プロパンである、請求項1又は2に記載の水添共役ジエン系共重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記アルカリ金属アルコキシド（B）のアルカリ金属が、ナトリウム又はカリウムである、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の水添共役ジエン系共重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記水添工程において、水添触媒としてチタノセン化合物を用いる、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の水添共役ジエン系共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08C19/02(2006.01)i, C08F4/48(2006.01)i, C08F212/02(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08C19/00-19/44, C08F4/00-4/82, C08F212/00-212/36, C08F236/00-236/22

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-240636 A (JSR Corp.), 04 September 2001 (04.09.2001), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2008/20476 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), entire text & US 2010/0016508 A1 & EP 2058345 A1 & CN 101501090 A & TW 200811207 A	1-5
A	JP 2006-241289 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 14 September 2006 (14.09.2006), entire text (Family: none)	1-5

 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
23 July, 2012 (23.07.12)Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062137

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-169521 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 June 2000 (20.06.2000), entire text & US 6433102 B1 & EP 1193274 A1 & WO 2000/034340 A1 & DE 69931666 T	1-5
A	JP 2000-53706 A (JSR Corp.), 22 February 2000 (22.02.2000), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2010-143960 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 6-49111 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 February 1994 (22.02.1994), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08C19/02(2006.01)i, C08F4/48(2006.01)i, C08F212/02(2006.01)i, C08F236/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F4/00-4/82, C08F212/00-212/36, C08F236/00-236/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-240636 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.09.04, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2008/20476 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008.02.21, 文献全体 & US 2010/0016508 A1 & EP 2058345 A1 & CN 101501090 A & TW 200811207 A	1-5
A	JP 2006-241289 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006.09.14, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.07.2012

国際調査報告の発送日

07.08.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-169521 A (日本ゼオン株式会社) 2000.06.20, 文献全体 & US 6433102 B1 & EP 1193274 A1 & WO 2000/034340 A1 & DE 69931666 T	1-5
A	JP 2000-53706 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.02.22, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-143960 A (日本ゼオン株式会社) 2010.07.01, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 6-49111 A (旭化成工業株式会社) 1994.02.22, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5