

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6587872号
(P6587872)

(45) 発行日 令和1年10月9日(2019.10.9)

(24) 登録日 令和1年9月20日(2019.9.20)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8F	6/10	(2006.01)	CO8F 6/10
CO8F	6/12	(2006.01)	CO8F 6/12
CO8C	19/06	(2006.01)	CO8C 19/06
CO8C	19/25	(2006.01)	CO8C 19/25

請求項の数 9 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2015-175532 (P2015-175532)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成27年9月7日(2015.9.7)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2016-117877 (P2016-117877A)		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成28年6月30日(2016.6.30)	(74) 代理人	100079108
審査請求日	平成30年6月6日(2018.6.6)		弁理士 稲葉 良幸
(31) 優先権主張番号	特願2014-254933 (P2014-254933)	(74) 代理人	100109346
(32) 優先日	平成26年12月17日(2014.12.17)		弁理士 大貫 敏史
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	常盤 哲司
			東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共役ジエン重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

共役ジエン重合体と、溶剤と、を含む共役ジエン重合体溶液を製造する製造工程と、前記共役ジエン重合体溶液を回転する二軸のスクリューを有する装置で搬送しながら加熱し、前記溶剤を脱揮する脱揮工程と、を有し、

前記装置において、スクリューの径に対するスクリューの長さの比率が、4.0以上1.2以下であり、

前記脱揮工程において、前記装置の内容積と単位時間当たりに揮発する溶剂量とが下記の関係式(1)を満たす、共役ジエン重合体の製造方法。

$$1.0 < (V_A) / (V_0) < 5.0 \quad \dots (1)$$

(式(1)中、(V₀)は、前記装置の内容積[L]を表し、(V_A)は、単位時間[h]当たりに揮発する溶剂量[L]を表す。)

【請求項2】

前記共役ジエン重合体溶液は、前記共役ジエン重合体100質量部に対して、オイルを5.0質量部以上100質量部以下含む、請求項1に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項3】

前記脱揮工程において、前記二軸のスクリューを有する装置を二基以上用いる、請求項1又は2に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

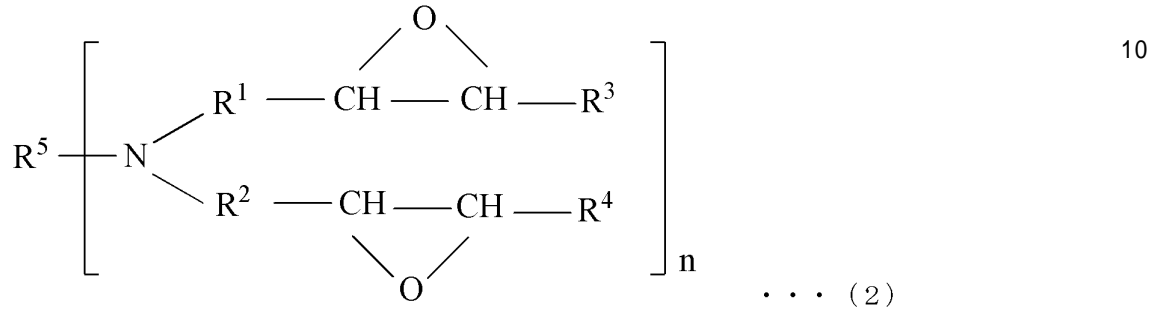
【請求項4】

前記共役ジエン重合体は、エポキシ基及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物で変性されている、請求項1～3のいずれか一項に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項5】

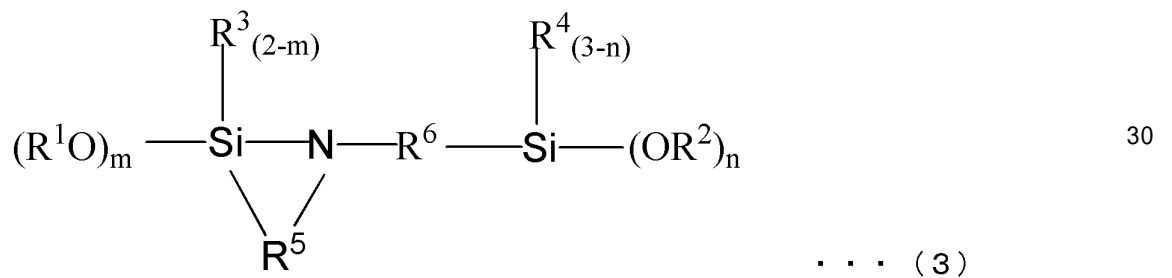
前記化合物は、下記の一般式(2)で表される化合物及び下記の一般式(3)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項4に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【化1】



(式(2)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1～10のアルキル基、又は、エーテル基及び3級アミン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1～10のアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、又は、エーテル及び3級アミン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^5 は、炭素数1～20のアルキル基、又は、エーテル基、3級アミン基、エポキシ基、カルボニル基及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1～20のアルキル基を表し、 n は、1～6の整数を表す。)

【化2】



(式(3)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基、又は、炭素数6～20のアリール基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^5 は、炭素数1～6のアルキル基を表し、隣接する窒素原子及び珪素原子とともに5員環以上の環構造をなし、 R^6 は、炭素数1～20のアルキル基、活性水素原子を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数1～20のアルキル基、又は、有機置換シリル基を表し、 m は、1又は2の整数を表し、 n は、2又は3の整数を表す。)

【請求項6】

前記共役ジエン重合体の重量平均分子量が、10万以上200万以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項7】

前記共役ジエン重合体は、該共役ジエン重合体の総量に対して、重量平均分子量100万以上の成分を1.0質量%以上99質量%以下含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【請求項8】

前記脱揮工程は、前記溶剤の含有量が、得られる共役ジエン重合体の総量に対して、5.0質量%以下になるまで脱揮する工程である、請求項1～7のいずれか一項に記載の共

10

20

30

40

50

役ジエン重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記脱揮工程における平均滞留時間が、10秒以上300秒以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共役ジエン重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、溶液重合で製造する共役ジエンの重合体の製造工程は、重合後の重合体の溶液を大量のスチームと接触させて、溶剤を蒸発させる工程が含まれている。この工程では、大量のスチームを消費するために多大なエネルギーを要する。また、スチームを用いたことにより、重合体に水分が残存することに起因して、その水分の除去に必要な工程でのエネルギー消費量が多い。さらに、その水分が残存してしまった重合体を最終製品として容器に収容した場合における、その容器を運搬中の容器に対する結露が起こること等の問題がある。

【0003】

それらの問題には、スチームを用いることなく、溶液を直接加熱して溶液を濃縮及び乾燥させる方法があり、例えば、特許文献1は、二軸のスクリューを備えた押出機を用いる方法を提案している。また、特許文献2は、二軸のスクリューを備えた押出機のベント口の構造及び構成を規定することで、濃縮、脱揮時に重合体溶液がベント口からベント配管内に侵入するベントアップという現象を抑え、ベント配管が重合体で閉塞することを防止することを提案している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平9-38969号公報

【特許文献2】特開2011-116025号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では、共役ジエン重合体の溶液に対する濃縮及び脱揮のときに、重合体の溶液によるベントアップが発生することにより、ベント配管が重合体で閉塞し、脱揮性が低下する問題がある。また、特許文献2に記載の方法では、ベント配管の閉塞を抑制する手段を開示しているが、ゲル成分と残揮発分とが少ない共役ジエンの重合体を得られていない。

【0006】

そこで、本発明は、共役ジエンの重合体を含む溶液を回転する二軸のスクリューを有する装置を用いて脱揮する工程において、該重合体によって該装置のベント配管が閉塞することを防ぎつつ、ゲル成分と残揮発分とが少ない共役ジエンの重合体を製造することができる、共役ジエン重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記従来技術の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、共役ジエン重合体と溶剤とを含む共役ジエン重合体溶液を製造する製造工程と、特定の装置を用いて該共役ジエン重合体溶液を脱揮する脱揮工程とを有し、該脱揮工程において脱揮する溶剤量が所定の範囲量にある、共役ジエン重合体の製造方法を用いることで、該装置のベント配管が重合体によって閉塞することを抑えつつ、ゲル成分と残揮成分とが少ない共役ジエンの重合体を製造することができることを見出し、本発明に至った。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は以下の通りである。

[1]

共役ジエン重合体と、溶剤と、を含む共役ジエン重合体溶液を製造する製造工程と、前記共役ジエン重合体溶液を回転する二軸のスクリューを有する装置で搬送しながら加熱し、前記溶剤を脱揮する脱揮工程と、を有し、

前記装置において、スクリューの径に対するスクリューの長さの比率が、4.0以上12以下であり、

前記脱揮工程において、前記装置の内容積と単位時間当たりに揮発する溶剂量とが下記の関係式(1)を満たす、共役ジエン重合体の製造方法。

$$1.0 \leq (V_A) / (V_0) \leq 5.0 \quad \dots (1)$$

(式(1)中、 (V_0) は、前記装置の内容積[L]を表し、 (V_A) は、単位時間[h]当たりに揮発する溶剂量[L]を表す。)

[2]

前記共役ジエン重合体溶液は、前記共役ジエン重合体100質量部に対して、オイルを5.0質量部以上100質量部以下含む、[1]に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

[3]

前記脱揮工程において、前記二軸のスクリューを有する装置を二基以上用いる、[1]又は[2]に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

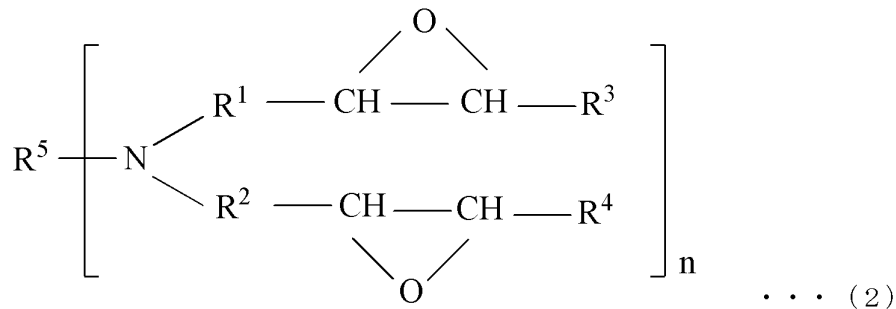
[4]

前記共役ジエン重合体は、エポキシ基及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物で変性されている、[1]~[3]のいずれかに記載の共役ジエン重合体の製造方法。

[5]

前記化合物は、下記的一般式(2)で表される化合物及び下記的一般式(3)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、[4]に記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【化1】



(式(2)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1~10のアルキル基、又は、エーテル基及び3級アミン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1~10のアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又は、エーテル及び3級アミン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1~20のアルキル基を表し、 R^5 は、炭素数1~20のアルキル基、又は、エーテル基、3級アミン基、エポキシ基、カルボニル基及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1~20のアルキル基を表し、 n は、1~6の整数を表す。)

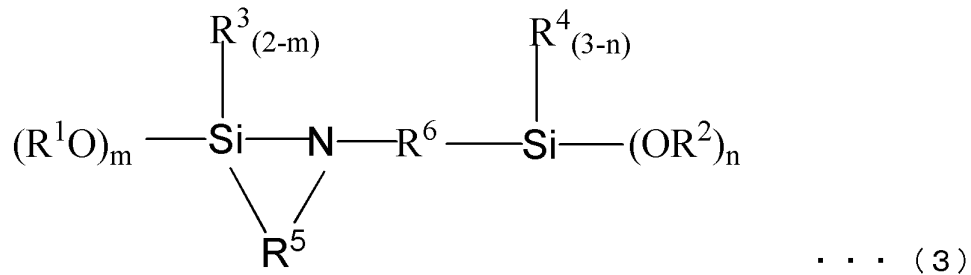
10

20

30

40

【化2】



(式(3)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基、又は、炭素数6~20のアリール基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基を表し、 R^5 は、炭素数1~6のアルキル基を表し、隣接する窒素原子及び珪素原子とともに5員環以上の環構造をなし、 R^6 は、炭素数1~20のアルキル基、活性水素原子を持たないヘテロ原子で置換されている炭素数1~20のアルキル基、又は、有機置換シリル基を表し、 m は、1又は2の整数を表し、 n は、2又は3の整数を表す。)

10

[6]

前記共役ジエン重合体の重量平均分子量が、10万以上200万以下である、[1]~[5]のいずれかに記載の共役ジエン重合体の製造方法。

[7]

前記共役ジエン重合体は、該共役ジエン重合体の総量に対して、分子量100万以上の成分を1.0質量%以上99質量%以下含む、[1]~[6]のいずれかに記載の共役ジエン重合体の製造方法。

20

[8]

前記脱揮工程は、前記溶剤の含有量が、得られる共役ジエン重合体の総量に対して、5.0質量%以下になるまで脱揮する工程である、[1]~[7]のいずれかに記載の共役ジエン重合体の製造方法。

[9]

前記脱揮工程における平均滞留時間が、10秒以上300秒以下である、[1]~[8]のいずれかに記載の共役ジエン重合体の製造方法。

【発明の効果】

30

【0009】

本発明に係る共役ジエン重合体の製造方法によれば、共役ジエンの重合体によってベント配管が閉塞することを防ぎつつ、ゲル成分の発生を抑制し、かつ適当な残揮発量となるまで溶剤を脱揮した共役ジエン重合体を得ることができる。

【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」という。)について、詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の実施形態に制限するものではない。本発明は、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。

40

【0011】

〔共役ジエン重合体の製造方法〕

本実施形態の共役ジエン重合体の製造方法は、共役ジエン重合体と、溶剤と、を含む共役ジエン重合体溶液を製造する製造工程と、該共役ジエン重合体溶液を回転する二軸のスクリューを有する装置で搬送しながら加熱し、該溶剤を脱揮する脱揮工程とを有する。また、上記装置において、スクリューの径に対するスクリューの長さの比率が、4.0以上12以下である。さらに、上記脱揮工程において、上記装置の内容積と単位時間当たり揮発する溶剤量が下記の関係式(1)を満たす。

$$1.0 \leq (V_A) / (V_0) \leq 5.0 \quad \dots (1)$$

式(1)中、 (V_0) は、上記装置の内容積[L]を表し、 (V_A) は、単位時間[h]当

50

たりに揮発する溶剂量〔L〕を表す。

【0012】

〔製造工程〕

本実施形態の製造工程は、共役ジエン重合体と、溶剤と、を含む共役ジエン重合体溶液を製造する工程である。共役ジエン重合体を製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、共役ジエン重合体の原料となる単量体（以下、「共役ジエン単量体」という。）を後述する重合反応用溶剤に溶解し、溶液重合で重合する方法、及び公知の方法が挙げられる。

【0013】

〔共役ジエン重合体溶液〕

本実施形態の共役ジエン重合体溶液は、共役ジエン重合体と溶剤とを含むものをいう。具体的には、溶液重合で共役ジエン単量体を重合した結果、残存する溶剤中に共役ジエン重合体が存在している溶液が挙げられる。ここで、共役ジエン重合体溶液中の共役ジエン重合体は、溶剤に全て溶解している状態でもよく、全てが溶解している状態、一部が溶解している状態、溶解せずに溶剤に分散している状態等のものが含まれる。

10

【0014】

<共役ジエン重合体>

本実施形態の共役ジエン重合体は、共役ジエン単量体を重合することによって得られる単独重合体であってもよい。共役ジエン単量体としては、重合可能な単量体であれば特に限定されず、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、及び1,3-ヘキサジエンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、1,3-ブタジエン、及びイソプレンが好ましい。これらは1種のみならず2種以上を併用してもよい。

20

【0015】

共役ジエン単量体中に、アレン類、アセチレン類等が不純物として含有されていると、共役ジエン重合体末端の変性反応を阻害するおそれがある。そのため、これらの不純物の含有量濃度（質量）の合計は、200ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、50ppm以下であることがさらに好ましい。アレン類としては、例えば、プロパジエン、1,2-ブタジエンが挙げられる。アセチレン類としては、例えば、エチルアセチレン、ビニルアセチレンが挙げられる。

30

【0016】

本実施形態の共役ジエン重合体は、上記の共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合体であってもよく、芳香族ビニル単量体の単独重合体であってもよい。芳香族ビニル単量体は、共役ジエン単量体と共重合可能な単量体であれば特に限定されず、例えば、スチレン、m又はp-メチルスチレン、-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレン、及びジビニルベンゼンが挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、スチレンが好ましい。これらは1種のみならず2種以上を併用してもよい。

40

【0017】

共役ジエン重合体中に、結合した芳香族ビニル単量体の量（以下、単に「結合芳香族ビニル量」ともいう。）は、共役ジエン重合体の総量（100質量%）に対して、5.0質量%以上70質量%以下であることが好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。結合芳香族ビニル量がこのような範囲であることで、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスがより優れる傾向にあり、耐摩耗性及び破壊強度も満足する共役ジエン重合体の加硫物を得られる傾向にある。結合芳香族ビニル量は、後述する実施例に記載の結合スチレン量を測定する方法に準じて、用いる芳香族ビニル単量体に合わせて測定する。

【0018】

共役ジエン重合体における共役ジエン結合単位中のビニル結合量（1,2-又は3,4

50

- 結合)は、10モル%以上75モル%以下であることが好ましく、13モル%以上65モル%以下であることがより好ましい。ビニル結合量がこのような範囲であることで、低ヒステリシスロス性とウェットスキッド抵抗性とのバランスがより優れ、耐摩耗性及び破壊強度も満足する共役ジエン重合体の加硫物を得ることができる傾向にある。なお、共役ジエン重合体が共重合体である場合は、その共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。ビニル結合量は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

【0019】

ランダム共重合体としては、特に限定されないが、例えば、ブタジエン - イソプレンランダム共重合体、ブタジエン - スチレンランダム共重合体、イソプレン - スチレンランダム共重合体、及びブタジエン - イソプレン - スチレンランダム共重合体が挙げられる。共重合体鎖中の各単量体の組成分布は、統計的ランダムな組成に近い完全ランダム共重合体、及び組成分布に勾配があるテーパー(勾配)ランダム共重合体が挙げられる。共役ジエン重合体の結合様式、すなわち1,4-結合、1,2-結合等の組成は、分子鎖によって均一であってもよいし、異なってもよい。

10

【0020】

ブロック共重合体としては、特に限定されないが、例えば、ブロックが2個からなる2型ブロック共重合体、3個からなる3型ブロック共重合体、及び4個からなる4型ブロック共重合体が挙げられる。ここで、スチレン等の芳香族ビニル単量体からなるブロックをSで表し、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン単量体からなるブロック及び/又は芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との共重合体からなるブロックをBで表すと、S-B2型ブロック共重合体、S-B-S3型ブロック共重合体、及びS-B-S-B4型ブロック共重合体等の式で表される。

20

【0021】

上記式において、各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。例えば、ブロックBが芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体との共重合体の場合、ブロックB中の芳香族ビニル単量体は均一に分布していても、又はテーパー状に分布していてもよい。また、ブロックBに、芳香族ビニル単量体が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。さらに、ブロックBに、芳香族ビニル単量体含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。共重合体中にブロックS、ブロックBがそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量及び組成の構造は、同一でもよいし、異なってもよい。

30

【0022】

< 重合開始剤 >

共役ジエン単量体及び芳香族ビニル単量体を重合する際の重合開始剤は、アニオン性重合開始剤であれば特に限定されないが、安定性や取扱い性の観点から、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム等の金属のアルキル化合物であることが好ましく、これらの中でも重合効率の観点から、有機リチウムがより好ましい。

【0023】

有機リチウムとしては、特に限定されないが、例えば、低分子の有機リチウム、及び可溶化したオリゴマーの有機リチウムが挙げられる。また、有機リチウムにおける、有機基とリチウムの結合様式においては、炭素 - リチウム結合からなる化合物、窒素 - リチウム結合からなる化合物、及び錫 - リチウム結合からなる化合物が挙げられる。

40

【0024】

炭素 - リチウム結合を有する有機リチウムとしては、特に限定されないが、例えば、n - ブチルリチウム、sec - ブチルリチウム、tert - ブチルリチウム、n - ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、及びスチルベンリチウムが挙げられる。

【0025】

窒素 - リチウム結合からなる有機リチウムとしては、特に限定されないが、例えば、リ

50

チウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジプロピルアミド、リチウムジ-n-ヘキシルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、及びリチウムモルホリドが挙げられる。

【0026】

有機リチウムとしては、具体的に挙げた上述のモノ有機リチウムだけでなく、多官能有機リチウムも挙げられる。モノ有機リチウム及び多官能リチウムは単独のみならず、これらを併用してもよい。

【0027】

多官能有機リチウムとしては、特に限定されないが、例えば、1,4-ジリチオブタン、sec-ブチルリチウムとジイソプロペニルベンゼンの反応物；1,3,5-トリリチオベンゼン、n-ブチルリチウムと1,3-ブタジエンとジビニルベンゼンとの反応物；n-ブチルリチウムとポリアセチレン化合物との反応物が挙げられる。また、米国特許第5,708,092号明細書、英国特許第2,241,239号明細書、米国特許第5,527,753号明細書に開示されている有機リチウムも挙げられる。有機リチウムとしては、工業的入手の容易さ及び重合反応のコントロールの容易さの観点から、n-ブチルリチウム、及びsec-ブチルリチウムが好ましい。

【0028】

有機リチウムを重合に用いる際は、取扱い性及び重合溶液への分散性を良くするために、炭化水素溶剤に希釈して溶液にしたものが用いられることが好ましい。

【0029】

炭化水素溶剤としては、特に限定されないが、例えば、C4~C8の炭化水素溶剤、トルエン、キシレンが挙げられる。さらに、炭化水素溶剤は環式の構造を有するものでもよく、不飽和結合又は分岐構造を有するものでもよい。沸点及び蒸気圧が製造工程上取り扱いやすいことから、C5、及びC6の炭化水素溶剤が好ましく、ペンタン、ノルマルヘキサン、及びシクロヘキサンがより好ましい。

【0030】

有機リチウムを上記炭化水素に希釈したときの濃度は、重合開始効率とモノマーとの均一混合性の観点から、0.01質量%以上1.0質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上0.8質量%以下であることがより好ましい。

【0031】

<重合反应用溶剤>

共役ジエン単量体の重合反応は、溶剤（以下、「重合反应用溶剤」ともいう。）中で重合する溶液重合の反応が好ましい。重合反应用溶剤としては、共役ジエン単量体が溶解するものであれば特に限定されず、飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が挙げられる。具体的な重合反应用溶剤としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；これらの混合物からなる炭化水素が挙げられる。

【0032】

重合反応に供する前に、不純物であるアレン類及びアセチレン類を有機金属化合物で処理することは、高濃度の活性末端を有する重合体が得られる傾向にあり、重合後に変性反応を行う場合には高い変性率が達成される傾向にあるため、好ましい。

【0033】

<極性化合物>

製造工程においては、極性化合物を添加してもよい。極性化合物は、芳香族ビニル単量体を共役ジエン単量体とランダムに共重合させるためにも用いることができ、共役ジエン部のミクロ構造を制御するためのビニル化剤としても用いることができる。また、重合速度の改善等にも効果がある。

【0034】

10

20

30

40

50

極性化合物としては、特に限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサソ、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ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメトキシベンゼン、2, 2 - ビス(2 - オキソラニル)プロパン等のエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジン等の第3級アミン化合物；カリウム - t - アミラート、カリウム - t - ブチラート、ナトリウム - t - ブチラート、ナトリウムアミラート等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物が挙げられる。これらの極性化合物は、それぞれ1種のみならず、2種以上を併用してもよい。

【0035】

10

極性化合物の使用量は、特に限定されず、目的等に応じて選択することができるが、重合開始剤1モルに対して、0.01モル以上100モル以下であることが好ましい。また、極性化合物(ビニル化剤)は、重合体共役ジエン部分のミクロ構造の調節剤として、所望のビニル結合量に応じて、適量を用いることができる。

【0036】

多くの極性化合物は、共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体との共重合において有効なランダム化効果を有し、芳香族ビニル単量体の分布の調整剤及びスチレンブロック量の調整剤としても用いることができる。共役ジエン単量体と芳香族ビニル単量体とをランダム化する方法としては、特に限定されないが、例えば、特開昭59-140211号公報に記載されているような、共重合の途中に1, 3 - ブタジエンの一部を断続的に添加する方法が挙げられる。

20

【0037】

重合温度は、重合が進行する温度であれば特に限定されないが、生産性の観点から、0以上であることが好ましく、重合中の失活を抑制する観点から、120以下であることが好ましい。

【0038】

製造工程において、共役ジエン重合体のコールドフローを防止する観点から、分岐をコントロールするためのジビニルベンゼン等の多官能芳香族ビニル単量体を用いてもよい。

【0039】

<変性剤>

30

上述のような方法で得られた共役ジエン重合体は、その活性末端に対して、エポキシ基及びアルコキシシリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する化合物(以下、「変性剤」ともいう。)で変性させていることが好ましい。

【0040】

エポキシ基を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；4, 4' - ジグリシジル - ビスフェノールA等の2個以上のフェノール基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル；1, 4 - ジグリシジルベンゼン、1, 3, 5 - トリグリシジルベンゼン、ポリエポキシ化液状ポリブタジエン等のポリエポキシ化合物；4, 4' - ジグリシジル - ジフェニルメチルアミン、4, 4' - ジグリシジル - ジベンジルメチルアミン等のエポキシ基含有3級アミン；ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル - p - フェニレンジアミン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサソ、テトラグリシジル - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサソ等のジグリシジルアミノ化合物が挙げられる。

40

【0041】

上述したエポキシ基を有する化合物の中では、分子中に、2個以上のエポキシ基及び1個以上の窒素含有基を有する多官能化合物が好ましく、後述する一般式(2)で表される化合物がより好ましく、ジグリシジルアミノ基を持つ多官能化合物がさらに好ましい。また、ジグリシジルアミノ基を持つ多官能化合物は、分子中に、エポキシ基を2個以上有し

50

、3個以上有することが好ましく、4個以上有することがより好ましい。

【0042】

アルコキシシリル基を有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジメトキシジメチルシラン、キシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、トリフェノキシビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリ(2-メチルブトキシ)エチルシラン、トリ(2-メチルブトキシ)ビニルシラン、トリフェノキシフェニルシラン、テトラフェノキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、フェノキシジビニルクロロシラン、メトキシジエチルクロロシラン、ジフェノキシメチルクロロシラン、ジフェノキシフェニルヨードシラン、ジエトキシメチルクロロシラン、ジメトキシエチルクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリフェノキシクロロシラン、トリス(2-エチルヘキシルオキシ)クロロシラン、フェノキシメチルジクロロシラン、メトキシエチルジクロロシラン、エトキシメチルジクロロシラン、フェノキシフェニルジヨードシラン、フェノキシジクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、及びビス(2-メチルブトキシ)ジブロモシランが挙げられる。

10

【0043】

アルコキシシリル基を有する化合物の中でも、分子内にN原子と複数個のアルコキシシリル基を有するものが好ましく、例えば2, 2-ジメトキシ-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジメトキシ-1-(4-トリメトキシシリルブチル)-1-アザ-2-シラシクロヘキサン、2, 2-ジメトキシ-1-(5-トリメトキシシリルペンチル)-1-アザ-2-シラシクロヘプタン、2, 2-ジメトキシ-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2, 2-ジエトキシ-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ, 2-メチル-1-(3-トリメトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ, 2-エチル-1-(3-トリエトキシシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-メトキシ, 2-メチル-1-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2-エトキシ, 2-エチル-1-(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)-1-アザ-2-シラシクロペンタン、1-[3-(トリアルコキシシリル)-プロピル]-4-アルキルピペラジン、1-[3-(アルキルジアルコキシシリル)-プロピル]-4-アルキルピペラジン、1-[3-(トリアルコキシシリル)-プロピル]-3-アルキルイミダゾリジン、1-[3-(アルキルジアルコキシシリル)-プロピル]-3-アルキルイミダゾリジン、1-[3-(トリアルコキシシリル)-プロピル]-3-アルキルヘキサヒドロピリミジン、3-[3-(トリアルコキシシリル)-プロピル]-1-アルキル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、3-[3-(アルキルジアルコキシシリル)-プロピル]-1-アルキル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)-プロピル]-4-メチルピペラジン、1-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-3-メチルイミダゾリジン、1-[3-(ジエトキシエチルシリル)-プロピル]-3-エチルイミダゾリジン、1-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、1-[3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピル]-3-メチルヘキサヒドロピリミジン、3-[3-(トリブトキシシリル)-プロピル]-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、3-[3-(ジメトキシメチルシリル)-プロピル]-1-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン、1-(2-エトキシエチル)-3-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-イミダゾリジン、及び(2-{3-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-テトラヒドロピリミジン-1-イル}-エチル)ジメチルアミンが挙げられる。これらの中でも、アルコキシシリル基を有する化合物官能基とシリカ

20

30

40

50

等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点と、加工性の観点とから、1 - [3 - (トリエトキシシリル) - プロピル] - 4 - メチルピペラジン、2 , 2 - ジメトキシ - 1 - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、及び 2 , 2 - ジエトキシ - 1 - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタンが好ましい。

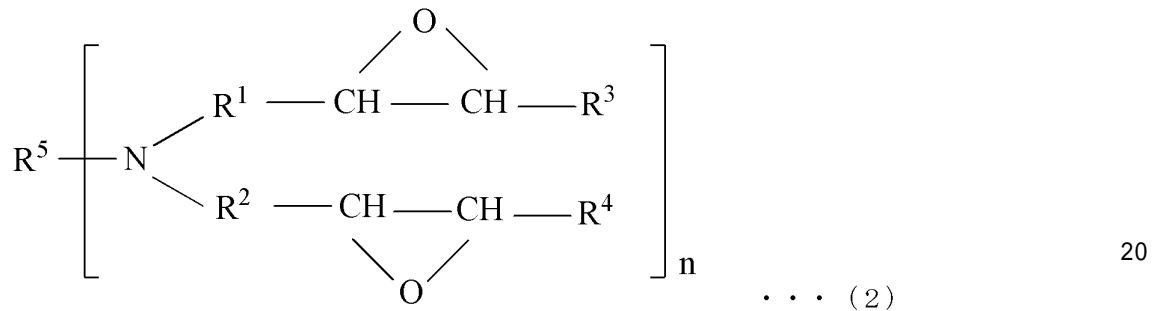
【 0 0 4 4 】

上述したアルコキシシリル基を有する化合物の中でも、分子中に、窒素原子及び2個以上のアルコキシシリル基を有する化合物がより好ましく、後述する一般式(3)で表される化合物がさらに好ましい。

【 0 0 4 5 】

変性剤は、下記的一般式(2)で表される化合物及び下記的一般式(3)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

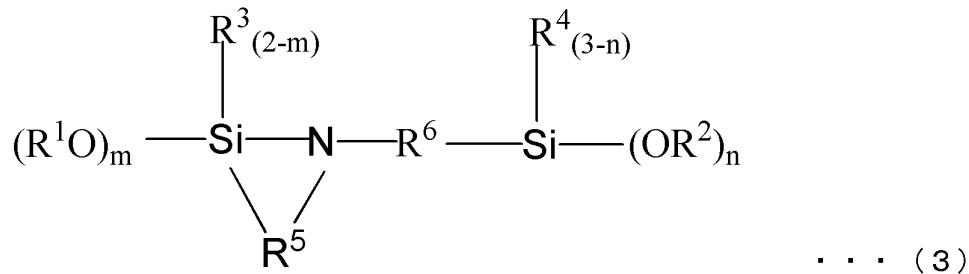
【化3】



式(2)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1~10のアルキル基、又は、エーテル基及び3級アミン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1~10のアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、又は、エーテル基及び3級アミン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1~20のアルキル基を表し、 R^5 は、炭素数1~20のアルキル基、又は、エーテル基、3級アミン基、エポキシ基、カルボニル基及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する炭素数1~20のアルキル基を表し、 n は、1~6の整数を表す。

【 0 0 4 6 】

【化4】



式(3)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基、又は、炭素数6~20のアリール基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、炭素数1~20のアルキル基を表し、 R^5 は、炭素数1~6のアルキル基を表し、隣接する窒素原子及び珪素原子とともに5員環以上の環構造をなし、 R^6 は、炭素数1~20のアルキル基、活性水素原子を有しない且つヘテロ原子で置換されている炭素数1~20のアルキル基、又は、有機置換シリル基を表し、 m は、1又は2の整数を表し、 n は、2又は3の整数を表す。

【 0 0 4 7 】

上記の一般式(2)で表される化合物としては、特に限定されないが、例えば、テトラグリシジル - p - フェニレンジアミン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル - 1 , 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサンが挙げられる。

【0048】

上記の一般式(3)で表される化合物としては、特に限定されないが、例えば、2, 2 - ジメトキシ - 1 - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2, 2 - ジエトキシ - 1 - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2, 2 - ジメトキシ - 1 - (4 - トリメトキシシリルブチル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロヘキサン、2, 2 - ジメトキシ - 1 - (5 - トリメトキシシリルペンチル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロヘプタン、2, 2 - ジメトキシ - 1 - (3 - ジメトキシメチルシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2, 2 - ジエトキシ - 1 - (3 - ジエトキシエチルシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2 - メトキシ, 2 - メチル - 1 - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2 - エトキシ, 2 - エチル - 1 - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2 - メトキシ, 2 - メチル - 1 - (3 - ジメトキシメチルシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2 - エトキシ, 2 - エチル - 1 - (3 - ジエトキシエチルシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタンが挙げられる。これらの中でも、変性剤の官能基とシリカ等の無機充填剤との反応性及び相互作用性の観点、並びに加工性の観点から、mが2、nが3であるものがより好ましく、2, 2 - ジメトキシ - 1 - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン、2, 2 - ジエトキシ - 1 - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタンがさらに好ましい。

10

【0049】

重合終了後に、反応溶液に必要な応じて、失活剤、中和剤等を添加してもよい。失活剤としては、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコールが挙げられる。中和剤としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パーサチック酸等のカルボン酸；無機酸の水溶液；炭酸ガスが挙げられる。

20

【0050】

得られた共役ジエン重合体に対して、重合後のゲルの生成を防止する観点、及び加工時の安定性を向上させる観点から、ゴム用安定剤を添加することが好ましい。ゴム用安定剤としては、公知のものを用いることができるが、例えば、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキソトルエン(BHT)、n - オクタデシル - 3 - (4' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - tert - ブチルフェノール)プロピネート、2 - メチル - 4, 6 - ビス[(オクチルチオ)メチル]フェノール等の酸化防止剤が好ましい。

30

【0051】

共役ジエン重合体の重量平均分子量(Mw)は、加工性及び物性の観点から、10万以上200万以下であることが好ましく、20万以上180万以下であることがより好ましく、30万以上150万以下であることがさらに好ましい。また、重量平均分子量は20万以上であることがより好ましく、25万以上であることがさらに好ましく、30万以上であることがよりさらに好ましい。さらに、重量平均分子量は180万以下であることがより好ましく、150万以下であることがさらに好ましく、100万以下であることがよりさらに好ましく、50万以下であることがさらに好ましい。

40

【0052】

共役ジエン重合体の分子量分布(Mw/Mn)は、1.02以上6.0以下であることが好ましく、1.05以上5.0以下であることがより好ましく、1.07以上4.0以下であることがさらに好ましい。分子量分布が6.0以下であることにより、低ヒステリシロス性が良好となる傾向にある。また、分子量分布が1.02以上であることで、シリカ配合物の混合性及び加工性が良好となる傾向にある。また、脱揮工程における操作性の観点からは、1.5以上3.0以下であることがより好ましく、1.7以上2.5以下であることがさらに好ましい。なお、分子量分布は、数平均分子量(Mn)に対する重量平均分子量(Mw)の比(Mw/Mn)である。

【0053】

また、重量平均分子量及び数平均分子量は、標準ポリスチレン試料を用いた検量式とし

50

て、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」と表す。）から求められ、詳細には実施例に記載した方法に準じて測定する。

【0054】

シリカ配合物としたときの耐摩耗性や強度の観点から、共役ジエン重合体は、該共役ジエン重合体の総量（100質量%）に対して、分子量100万以上の成分が1.0質量%以上99質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以上70質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがさらに好ましい。共役ジエン重合体中の分子量100万以上の成分は、実施例に記載した方法に準じて測定する。

【0055】

共役ジエン重合体のムーニー粘度は、20以上120以下であることが好ましく、30以上110以下であることがより好ましく、40以上100以下であることがさらに好ましい。ムーニー粘度が120以下であることで、シリカ配合物の混合性及び加工性が良好となる傾向にある。また、ムーニー粘度が20以上であることで、加硫物性が良好となる傾向にある。ムーニー粘度は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

【0056】

<オイル>

本実施形態の共役ジエン重合体溶液は、オイルをさらに含むことが好ましい。オイルとしては、特に限定されないが、例えば、アロマトック系、ナフテン系、パラフィン系オイル、RAE (Residual Aromatic Extracts)、MES (Mild Extracted Solvates)、及びT-DAE (Treated Distilled Aromatic Extracts)が挙げられ、その中でも250以上の高沸点であるオイルがより好ましい。

【0057】

これらのオイルは、後述する脱揮工程によって共役ジエン重合体溶液から溶剤を脱揮した際にも、脱揮されずに共役ジエン重合体と共に残存し、共役ジエン重合体を他の材料と混合加工する際に、加工性を改良する効果を有する。これらのオイルは、一般的にはゴム伸展油と呼ばれている。

【0058】

共役ジエン重合体溶液は、それに含まれる共役ジエン重合体100質量部に対して、オイルを5.0質量部以上100質量部以下含むことが好ましく、10質量部以上50質量部以下含むことがより好ましく、15質量部以上40質量部以下含むことがさらに好ましい。オイルを5.0質量部以上含むことで、加工性が改良される傾向にあり、オイルを100質量部以下含むことで、共役ジエン重合体の加硫物の機械特性が優れる傾向にある。

【0059】

本実施形態の共役ジエン重合体溶液は、後述する脱揮工程以外の別の方法による溶剤を脱揮する工程を、脱揮工程の前に経ていてもよく、例えば、重合後にフラッシュ乾燥等の手段を用いて濃縮されていてもよい。

【0060】

<溶剤>

本実施形態の溶剤は、上述した重合反应用溶剤には限定されないが、該重合反应用溶剤と同様のものが挙げられる。具体的には、飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系溶媒が挙げられる。溶剤の具体例としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；これらの混合物からなる炭化水素が挙げられる。

【0061】

共役ジエン重合体溶液には、開始剤等を希釈する溶剤、重合工程で添加される極性化合物、重合終了時に添加される失活剤、中和剤、ゴム用安定剤、酸化防止剤等をさらに含んでいてもよい。また、これら以外に、共役ジエン重合体溶液は、共役ジエン重合体を溶解可能な溶剤と混合させることで調整してもよい。さらに、共役ジエン重合体溶液中で、共

10

20

30

40

50

役ジエン重合体は溶剤に溶解していても分離していてもよい。

【0062】

共役ジエン重合体溶液は、該共役ジエン重合体溶液の総量（100質量％）に対して、溶剤を1.0質量％以上99質量％以下含むことが好ましく、30質量％以上93質量％以下含むことがより好ましく、50質量％以上90質量％以下含むことがさらに好ましい。

【0063】

共役ジエン重合体溶液は、該共役ジエン重合体溶液の総量（100質量％）に対して、該共役ジエン重合体溶液の流動性の観点から、共役ジエン重合体を5.0質量％以上95質量％以下含むことが好ましく、7.0質量％以上50質量％以下含むことがより好ましく、10質量％以上30質量％以下含むことがさらに好ましい。

10

【0064】

共役ジエン重合体溶液の粘度は、供給時の取扱い性の観点から、0.01Pa・s以上100,000Pa・s以下であることが好ましく、スクリュウ搬送性の観点から、10Pa・s以上10,000Pa・s以下であることがより好ましい。

【0065】

〔脱揮工程〕

本実施形態の脱揮工程は、上述した製造工程で製造した共役ジエン重合体溶液を、回転する二軸のスクリュウを有する装置で搬送しながら加熱し、該共役ジエン重合体溶液に含まれる溶剤を脱揮する工程である。また、この脱揮工程において、上記装置の内容積と単位時間あたりに揮発する溶剤量とが下記の関係式（1）を満たす。

20

$$1.0 \leq (V_A) / (V_0) \leq 5.0 \quad \dots (1)$$

式（1）中、 (V_0) は、前記装置の内容積〔L〕を表し、 (V_A) は、単位時間〔h〕あたりに揮発する溶剤量〔L〕を表す。

【0066】

本実施形態の脱揮工程により、ゲルの生成を抑えつつ適当な残揮発分量となるまで溶剤を脱揮した共役ジエン重合体を得ることができる。この脱揮した共役ジエン重合体は、適当な残揮発分量となっていればよく、溶剤を含んでいてもよい。なお、適当な残揮発分量として、具体的には、後述する実施例に挙げた共役ジエン重合体が有する残揮発分量程度のことをいう。また、脱揮した共役ジエン重合体の外観は、固体状、粉末状、液状等のいずれであってもよい。

30

【0067】

溶剤を脱揮する工程は、脱揮工程のみであってもよいし、製造工程後の脱揮工程前後に、別の方法による溶剤を脱揮する工程を含んでもよい。また、製造工程の前に脱揮工程以外の別の方法による溶剤を脱揮する工程で溶剤を脱揮し、上述の製造工程により、共役ジエン重合体溶液を得てもよい。

【0068】

<二軸のスクリュウを有する装置>

本実施形態のスクリュウを有する装置としては、回転する二軸のスクリュウを有するものであれば特に限定されないが、例えば、樹脂混練に用いるスクリュウ押出機、スクリュウニーダー、及びこれらに類似した構造のものが挙げられる。スクリュウ押出機の場合は、スクリュウの数は、2本が好ましい。

40

【0069】

脱揮工程以外の別の方法による溶剤を脱揮する工程において、溶剤を脱揮する装置は、共役ジエン重合体溶液の脱揮の進行に伴い、スクリュウを有する装置の前後に使用してもよい。

【0070】

脱揮工程において、脱揮された共役ジエン重合体の残揮発分量の観点から、上記のスクリュウを有する装置を二基以上用いることが好ましい。この場合は、二基以上の二軸のスクリュウを有する装置を直列に連結して共役ジエン重合体溶液を連続式に送る方法、及

50

び各装置でバッチ式に処理する方法が挙げられるが、該連続式に送る方法が、生産効率の観点から、より好ましい。連続式に送る方法に用いられる共役ジエン重合体溶液を移送する装置としては、ギアポンプ等のポンプ、二軸押出機等のスクリー型装置、及びコンベアが挙げられる。2つ以上の装置を連結して連続的に脱揮する場合は、温度、圧力等の脱揮の条件は装置ごとに異なってもよい。

【0071】

二軸のスクリーを有する装置は、濃縮初期の段階では一般に、加熱速度が脱揮工程の律速となるため、伝熱面積の広く取れる装置が好ましい。そのために、スクリー内部を中空状態として、そこに熱媒を通すことによって、スクリー表面を伝熱部にするのもより好ましい。濃縮の進行に伴い、固形物が析出する場合がある。その場合は、固形物に内包された溶剤分を脱揮させるために、固形物にせん断を与え、表面更新する機能が要求される。

10

【0072】

二軸のスクリーを有する装置において、スクリーの径(D)に対するスクリーの長さ(L)の比率(以下、「L/D」と表す。)は、4.0以上12以下であり、5.0以上10以下であることが好ましい。L/Dが4.0以上であることで、脱揮能力が高くなる傾向にあり、L/Dが12以下であることで、ゲルの生成量が少なくなる傾向にある。なお、二軸のスクリーは、各々独立に、比率が上記の範囲内のスクリーであるが、スクリーの径及びスクリーの長さが同一であることが好ましい。

20

【0073】

回転する二軸のスクリーは、これらの回転方向が互いに同方向でも逆方向でもよく、回転速度が同じでも異なってもよいが、スクリーへの重合体の付着防止の観点から、回転方向は逆方向、回転速度は異なっていることが好ましい。

【0074】

上記の二軸のスクリーを有する装置を二基以上用いた場合において、L/Dは、各々独立に、4.0以上12以下であればよい。なお、L/Dがこのような範囲にない装置であっても、すなわち、本実施形態のスクリーを有する装置でなくとも、上記のスクリーを有する装置と合わせて用いてもよい。

【0075】

脱揮工程において、単位時間当たり揮発する溶剤量(V_A)〔L〕(以下、単に「 V_A 」とも表す。)に対する上記のスクリーを有する装置の内容積(V_0)〔L〕(以下、単に「 V_0 」とも表す。)の比率($(V_A)/(V_0)$)、以下、単に「 $(V_A)/(V_0)$ 」とも表す。)は、下記の関係式(1)を満たすことにより、共重合体溶液のベントアップによるベント配管の閉塞を防ぎつつ、適当な残揮発分量となるまで溶剤を脱揮することができる。

30

$$1.0 < (V_A)/(V_0) < 5.0 \quad \dots (1)$$

【0076】

$(V_A)/(V_0)$ が1.0以上であることで、共役ジエン重合体の熱劣化とゲル化とを抑えることができる。また、 $(V_A)/(V_0)$ が5.0以下であることで、共役ジエン重合体溶液のベントアップを抑えることができる。さらに、 $(V_A)/(V_0)$ は、脱揮性と熱劣化とのバランスの観点から、5以上4.5以下であることが好ましく、1.0以上3.0以下であることがより好ましい。 V_A は、上記の関係式(1)を満たす限りは、一定値である必要はなく、変動する値であっても構わない。なお、ベントアップとは、共役ジエン重合体、又は共役ジエン重合体溶液がベント開口部を通過してベント配管部へ流入してくる現象であり、配管内壁の表面に付着した共役ジエン重合体溶液が乾燥すると、固形の共役ジエン重合体が表面に残留する。ベントアップが継続して発生すると、ベント配管内壁に重合体が堆積し、やがてベント配管は閉塞する。ベント配管が閉塞すると、装置内で共役ジエン重合体溶液から蒸発した溶剤ガスの排出が妨げられ、十分に脱揮されないため、共役ジエン重合体の残揮発分量が増加することもある。

40

【0077】

50

V_0 は、装置胴体の容積からスクリーウの容積を除いた容積である。装置胴体の容積には、胴体を加熱冷却するためのジャケット及び装置に接続された配管の容積は含まれない。装置に接続された配管は、装置と連結する配管すべてを指し、具体的には、共役ジエン共重合体の溶液を供給するための配管、脱揮した後の溶液の濃縮物及び共重合体を装置外へ送るための配管、脱揮された溶剤ガスを装置外に送るための配管等が挙げられる。胴体の全部又は一部を拡大したり、縮小したりすることで、 V_0 を調整することができる。また、 V_A の値が大きい場合には、装置の胴体の一部に、溶剤ガスが滞留するための空間を設けることで、 V_0 の値を上げ、 $(V_A)/(V_0)$ を適切な範囲に調整することができる。

【0078】

V_0 は、脱揮性の観点からは、1.0以上であることが好ましく、5.0以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。また、装置内を減圧にした減圧脱揮条件における漏れ込み空気量の観点からは、500以下であることが好ましく、400以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましい。

【0079】

V_A は、装置のベント口からベント配管を通して排出された溶剤ガスを冷却及び液化して回収された、溶剤の容積である。溶剤ガスの冷却及び液化にはコンデンサー等の冷却器を用いることができる。 V_A は、スクリーウを有する装置に供給される共役ジエン重合体溶液中の溶剤組成が大きく、その供給量が大きいくほど大きくなる傾向がある。また、スクリーウを有する装置で加温する温度が高く、該装置内の圧力が低いときも大きくなる傾向がある。

【0080】

上記の二軸のスクリーウを有する装置を二基以上用いた場合においては、各々独立に、 V_A 、 V_0 、 V_A/V_0 を算出し、各々の V_A/V_0 が、上述した範囲内にあればよい。また、 V_A の単位時間とは、該装置を二基以上用いる場合に、直列に連結する場合は全ての装置を操作した合計時間をそれぞれの V_A の単位時間の基礎とし、バッチ式に処理する場合は各々の装置の処理に費やした時間をそれぞれの V_A の単位時間の基礎とする。なお、 V_A/V_0 がこのような範囲にない装置であっても、すなわち、本実施形態のスクリーウを有する装置でなくとも、上記の二軸のスクリーウを有する装置と合わせて用いてもよい。

【0081】

二軸のスクリーウを有する装置を用いる脱揮工程において、平均滞留時間は、脱溶剤性と熱劣化とのバランスの観点から、5.0秒以上300秒以下であることが好ましく、10秒以上250秒以下であることがより好ましく、20秒以上200秒以下であることがさらに好ましい。

【0082】

二軸のスクリーウを有する装置は、脱揮された溶剤ガス成分を装置の外に排気するための、ベント口を1つ以上有することが好ましい。脱揮されたガスは、ベント口から排出された後、冷却器等で冷却、凝縮し、液体として回収、再利用されることもある。ベント口に重合体の粉末が付着すると、排気量が低下する可能性もあるため、ベント口には、付着する粉末を除去する装置を付けてもよい。具体的に粉末を除去する装置としては、例えばベント口の内壁面に沿って回転するスクレーパー、及び回転翼が挙げられる。

【0083】

二軸のスクリーウを有する装置のジャケットに、高温の水蒸気、オイル等の熱媒を流通させて、共役ジエン重合体溶液を加熱することができる。この時の熱媒体の温度は、脱揮速度の観点から、50以上300以下であることが好ましく、混合物の搬送性とゲル抑制との観点から、100以上200以下であることがより好ましい。脱揮される重合体の温度も、これらの範囲となるが、溶剤脱揮に伴う気化熱消費のため、これらの範囲より低い場合もある。

【0084】

溶剤が脱揮する時の気相部の圧力は、脱揮速度の観点から、常圧以下であることが好ま

10

20

30

40

50

しい。ただし、脱揮速度と重合体の溶剤ガスによる同伴防止等の観点からは、50 torr以上650 torr以下であることが好ましい。圧力を制御するために、ベント口に配管を通して真空ポンプを接続してもよい。

【0085】

溶剤の脱揮を促進することを目的に、ストリッピング剤をさらに添加してもよい。ストリッピング剤としては、例えば、水、アルコール、及び超臨界炭酸ガスが挙げられる。

【0086】

共役ジエン重合体溶液を、スクリューを有する装置に供給する前に加熱すると、脱揮速度が向上する傾向にあり、好ましい。加熱する温度は、特に限定されないが、装置内の圧力における溶剤の沸点以上に溶液を加熱すると、脱揮速度が高くなる傾向にあり、より好ましく、該溶剤の沸点よりも50以上高く加熱することがさらに好ましく、該溶剤の沸点よりも80以上高く加熱することがさらに好ましい。また、当該装置内での脱揮時の共役ジエン重合体の同伴を防止する観点から、120以下に加熱することが好ましく、100以下に加熱することがより好ましい。具体的な例としては、共役ジエン重合体溶液中の溶剤がヘキサンで、二軸のスクリューを有する装置内の圧力が400 torrの場合、400 torrにおけるヘキサンの沸点は約50なので、共役ジエン重合体溶液を50以上に加熱するとよい。

【0087】

共役ジエン重合体溶液は、スクリューを有する装置に供給する前に、二軸のスクリューを有しない装置で濃縮してもよい。当該装置としては、例えば、フラッシュタンク、薄膜型濃縮器、ドラムドライヤー、及び攪拌翼付き濃縮容器を挙げることができる。

【0088】

脱揮後の共役ジエン重合体を、スクリューを有する装置から該装置の外へ排出する排出口の形状は、特に限定されないが、排出口の面積及び排出口の位置を調整することにより排出量を制御し、モーター電流値を制御することができる。また、脱揮後の共役ジエン重合体は、熱及び大気中の酸素による劣化を防ぐために、水若しくは不活性ガス雰囲気下、又は減圧下の環境におかれることが好ましい。

【0089】

脱揮工程は、上記溶剤の含有量が、得られる共役ジエン重合体の総量(100質量%)に対して、5.0質量%以下になるまで脱揮する工程であることが好ましく、0.5質量%以下になるまで脱揮する工程であることがより好ましい。

【0090】

脱揮後の共役ジエン重合体の残揮発分量は、その共役ジエン重合体の総量(100質量%)に対して、共役ジエン重合体を製品に加工する際の作業性の観点から、0.001質量%以上5.0質量%以下であることが好ましい。残揮発分は、重合に用いた溶剤等の原料の他、水を含んでいてもよい。残揮発分量は、後述する実施例に記載の方法により測定できる。

【0091】

脱揮後の共役ジエン重合体のゲル含有量は、製品性能及び外観の観点から、その共役ジエン重合体の総量(100質量%)に対して、5.0質量%以下であることが好ましい。ゲル含有量は、後述する実施例記載の方法により測定できる。

【0092】

共役ジエン重合体は、ボールと当業界で称される直方体に圧縮成形できる。また、共役ジエン重合体は、天然ゴム等のゴム材料；シリカ、カーボン等の無機材料等と配合してタイヤ、各種工業用ベルト、履物等に加工して用いることが好ましい。

【実施例】

【0093】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより詳細に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例及び比較例によって何ら限定されるものではない。後述する製造例、実施例及び比較例における各種物性及び評価は下記の方法で測

10

20

30

40

50

定及び評価した。

【0094】

(物性1) 結合スチレン量

共役ジエン共重合体の試料を、クロロホルム溶液とし、スチレンのフェニル基による紫外光吸収波長(254nm)における吸収量により、共役ジエン共重合体100質量%に対する結合スチレン量(質量%)を測定した(島津製作所社製の商品名「UV-2450」)。また、結合スチレン量と結合ブタジエン量との合わせた量が100質量%として、結合ブタジエン量も算出した。

【0095】

(物性2) ブタジエン部分のミクロ構造

共役ジエン共重合体の試料に対して、赤外分光光度計(日本分光社製の商品名「FT-IR230」)を使用して、600~1000cm⁻¹の範囲で赤外線スペクトルを測定した。試料を二硫化炭素溶液とし、溶液セルを用いた。その結果得られた吸光度よりハンプトン方法の計算式(R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)に記載の方法)に従い、ブタジエン部分のミクロ構造、すなわち、ビニル結合量(モル%)を求めた。

【0096】

(物性3) 重量平均分子量及び分子量分布

共役ジエン重合体の試料に対して、ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラム3本を連結して用いたGPCを使用して、試料及び標準ポリスチレンのクロマトグラムを測定した(ガードカラム;東ソー社製の商品名「TSK guard column HHR-H」、カラム;東ソー社製の商品名「TSK gel G6000HHR」、「TSK gel G5000HHR」、「TSK gel G4000HHR」)。標準ポリスチレンの測定結果から検量線を作成し、これにより重量平均分子量(Mw)及び分子量分布(Mw/Mn)を算出した。溶離液にはテトラヒドロフラン(THF)を使用した。試料10mgを、20mLのTHFに溶解し、これを200μLのカラムに注入して測定した。オープン温度40、THFの流量1.0mL/分の条件で、東ソー社製の商品名「HLC8020」(検出器;RI)を用いて測定した。

【0097】

(物性4) ムーニー粘度

共役ジエン重合体の試料に対して、JIS K6300-1:2013に準拠して、100で1分間予熱し、4分後の粘度を測定した。

【0098】

(評価1) 共役ジエン重合体の残揮発分量

脱揮工程後に得られた共役ジエン重合体1gを、180、50torrの条件下で、3時間おいた。この操作による共役ジエン重合体の質量減少分([g])を残揮発分とし、 $100 \times \frac{\text{質量減少分}}{(1 - \text{質量減少分})}$ の計算式から残揮発分量(質量%)を求めた。

【0099】

(評価2) ゲル含有量

脱揮工程後に得られた共役ジエン重合体3gを、トルエン100gに完全に溶解させ、100メッシュのろ紙(1[g])でろ過した。ろ過後のろ紙を乾燥させ、秤量し(2[g])、 $(100 \times \frac{\text{ろ紙重量}}{3})$ の計算式からゲル含有量(質量%)を求めた。なお、この測定の定量限界値及び検出限界値は0.1質量%であり、それ未満の場合は「未検出」と記載する。

【0100】

(評価3) ベント配管内部に付着した重合体量

脱揮操作の後にベント配管内部を肉眼で観察し、付着した共役ジエン重合体が確認できた場合は、共役ジエン重合体を回収して秤量して、評価した。なお、付着重合体が確認できなかった場合の重合体量は「0g」と記載する。

【0101】

10

20

30

40

50

(条件1) 脱揮装置の内容積 (V_0)

実施例及び比較例における内容積 (V_0) は、脱揮装置の内容積 (L) を表し、スクリー部や装置ジャケット部の容積は含まなかった。具体的には、スクリーを具備したまま、装置に接続するベント配管やフィード、原料フィード配管、重合体吐出配管等の配管と装置の接続部を全て閉じた状態で装置内に水を入れ、満液となるまで入れた水量を V_0 とした。

【0102】

(製造例1) 共役ジエン重合体溶液 (A)

4枚パドルの攪拌翼を具備する10L反応器(反応器の径(D)に対する反応器の長さ(L)の比率として $L/D=4.0$)を2つ直列に配置し、1基目を重合反応器、2基目を
10
変性反応器とした。予め、水分等の不純物を除去した、1,3-ブタジエンを22.0g/分、スチレンを7.1g/分、 n -ヘキサンを144g/分の条件で混合し、更に不純物不活性化処理用として、重合反応器に入る直前で n -ブチルリチウム(処理 n -ブチルリチウム)0.10mmol/分とスタティックミキサーで混合した後、重合反応器の底部に連続的に供給し、更に、極性物質として2,2-ビス(2-オキシラニル)プロパンを0.040g/分の速度で、重合開始剤として n -ブチルリチウムを0.210mmol/分の速度で、重合反応器の底部へ供給し、反応器出口の内温を90
20
となるように重合反応を継続させた。1基目から押出された重合溶液を、そのまま変性反応器に供給した。変性反応器の温度を85に保ち、変性剤としてテトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを0.42mmol/分の速度で変性反応器の底部から添加し、
20
変性反応を実施した。反応器内の液面高さが反応器全体の70%となるように反応液を流出し、その流出液に酸化防止剤(2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT))を0.048g/分(n -ヘキサン溶液)、プロセスオイルとしてS-RAEオイル(JX日鉱日石エネルギー(株)製、NC-140)を5.80g/分で連続的に添加し、共役ジエン重合体溶液(A)を得た。

【0103】

得られた共役ジエン共重合体溶液(A)は、ノルマルヘキサン83質量部、共役ジエン重合体17質量部、プロセスオイル3.4質量部を含有していた。ここで、得られた共役ジエン重合体溶液(A)から、後述の実施例1の操作により得られた共役ジエン重合体(P1)を試料として分析した結果、結合スチレン量2.4質量%、結合ブタジエン量7.6質量%、ブタジエン中のビニル結合量6.5モル%であり、ポリスチレン換算分子量からは、重量平均分子量(M_w)が80万、分子量分布(M_w/M_n)は1.9、分子量100万
30
以上の組成は1.5質量%であった。また、共役ジエン重合体のムーニー粘度は65であった。

【0104】

(製造例2) 共役ジエン重合体溶液 (B)

共役ジエン重合体溶液(B)は、プロセスオイルの含有量を2.6質量部とした他は、溶剂量や共役ジエン重合体の構造も共役ジエン重合体溶液(A)と同じ製法により製造した。ここで、得られた共役ジエン重合体溶液(B)から、後述の実施例4の操作により得られた共役ジエン重合体(P4)を試料として、ムーニー粘度は75であった。その他の組成及び物性は、表1に示す。
40

【0105】

(製造例3) 共役ジエン重合体溶液 (C)

共役ジエン重合体溶液(C)は、プロセスオイルを全く含まない他は、溶剂量及び共役ジエン重合体の構造が混合物(A)と同じ製法により製造した。ここで、得られた共役ジエン重合体溶液(C)から、後述の実施例5の操作により得られた共役ジエン重合体(P5)を試料として、ムーニー粘度は95であった。その他の組成及び物性は、表1に示す。
。

【0106】

(製造例4) 共役ジエン重合体溶液 (D)

50

重合後に添加する変性剤としてテトラグリシジル - 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサンの代わりに 2, 2 - ジメトキシ - 1 - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 1 - アザ - 2 - シラシクロペンタン 0 . 2 1 m m o l を用いた他は共役ジエン重合体溶液 (A) と同様の製法を採って、共役ジエン重合体溶液 (D) を得た。得られた共役ジエン重合体溶液 (D) は、ノルマルヘキサン 8 3 質量部、共役ジエン重合体 1 7 質量部、プロセスオイル 3 . 4 質量部を含有していた。ここで、得られた共役ジエン重合体溶液 (D) から、後述の実施例 8 の操作により得られた共役ジエン重合体 (P 9) を試料として分析した結果、結合スチレン量 2 4 質量%、結合ブタジエン量 7 6 質量%、ブタジエン中のビニル結合量 6 4 モル%であり、ポリスチレン換算分子量からは、重量平均分子量 (M w) が 9 5 万、分子量分布 (M w / M n) は 2 . 0、分子量 1 0 0 万以上の組成は 2 5 質量%であった。また、共役ジエン重合体のムーニー粘度 8 0 あった。その他の組成及び物性は、表 1 に示す。

【 0 1 0 7 】

以上の結果を表 1 にまとめる。

【表 1】

共役ジエン重合体溶液		(A)	(B)	(C)	(D)
共役ジエン重合体	共役ジエン重合体 [質量部]	17	17	17	17
	(物性1)結合スチレン量 [質量%]	24	24	24	24
	(物性1)結合ブタジエン量 [質量%]	76	76	76	76
	(物性2)ビニル結合量 [モル%]	65	65	65	64
	(物性3)重量平均分子量 (Mw)	80×10^4	80×10^4	80×10^4	95×10^4
	(物性3)分子量分布 (Mw/Mn)	1.9	1.9	1.9	2.0
	(物性4)ムーニー粘度	65	75	95	80
溶剤 [質量部]		83	83	83	83
プロセスオイル [質量部]		3.4	2.6	0.0	3.4

【 0 1 0 8 】

(実施例 1)

スクリー径 (D) が 1 0 0 m m、スクリー径 (D) に対するスクリー長さ (L) の比率 (L / D) = 6 . 0、 $V_0 = 8 . 0$ の二軸スクリー型ニーダーにおいて、共役ジエン重合体溶液 (A) を供給口から毎時 6 0 K g の速さで連続的に供給した。この時スクリー回転速度とモーター駆動部から見た時の回転方向は、二軸共に 1 0 0 r p m の反時計回りであった。ニーダーのジャケットに 2 0 0 の熱媒オイルを供給しながら共役ジエン重合体溶液 (A) を加熱した。ベント口は配管を通して真空ポンプに接続され、装置内部を 1 0 0 t o r r に保った。共役ジエン重合体溶液 (A) はスクリーで搬送されながら濃縮されていき、最終的にはニーダー装置の先端下面に設けられた 7 0 m m 角の正方形の口から排出され、固形状の共役ジエン重合体 (P 1) を得た。脱揮された溶剤ガスはベント口を通り、真空ポンプ手前に設置された - 3 0 に冷却されたコンデンサーで凝縮され、液体として回収された。上記操作を 1 時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液 (A) の供給を停止し、ベント配管の内壁を観察したが重合体の付着は観察されなかった。回収された溶剤量 (V_A) は 7 2 L で、 $(V_A) / (V_0) = 9 . 0$ であった。P 1 の残揮発分量は 0 . 7 質量%であり、ゲルは検出されなかった。

【 0 1 0 9 】

(実施例 2)

スクリー径が 1 0 0 m m、 $L / D = 6 . 0$ 、 $V_0 = 8 . 0$ の二軸スクリー型ニーダーにおいて、共役ジエン重合体溶液 (A) を供給口から毎時 1 0 0 K g の速さで連続的に供給した。この時スクリー回転速度とモーター駆動部から見た時の回転方向は、一方は反時計回りで 1 5 0 r p m、もう一方は時計回りで 3 0 0 r p m であった。ニーダーのジャケットに 1 8 0 の熱媒オイルを供給しながら共役ジエン重合体溶液 (A) を加熱した。ベント口は配管を通して真空ポンプに接続され、装置内部を 1 0 0 t o r r に保った。共役ジエン重合体溶液 (A) はスクリーで搬送されながら濃縮されていき、最終的には

ニード装置の先端上面に接続された小型押出機から排出され、固形状の共役ジエン重合体 (P2) を得た。気化した溶剤はベント口を通り、真空ポンプ手前に設置された - 30 に冷却されたコンデンサーで凝縮され、液体として回収された。上記操作を1時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液 (A) の供給を停止し、ベント配管の内壁を観察したが重合体の付着は観察されなかった。回収された溶剂量 (V_A) は 120 L で、 $(V_A) / (V_0) = 1.5$ であった。脱揮された固形状の共役ジエン重合体 (P2) は上記操作により溶剤脱揮され P2 の残揮発分量は 0.3 質量% であり、ゲルは検出されなかった。

【0110】

(実施例3)

樹脂混練用に用いられるスクリー径 50 mm、 $L/D = 8.0$ 、 $V_0 = 2.0$ の二軸押出機を脱揮装置に用いた。共役ジエン重合体溶液 (A) を供給口から毎時 3 Kg の速さで連続的に供給した。スクリーの回転方向は二軸共に、回転数 120 rpm で同一方向であった。二軸押出機の胴体をヒーターで 180 に加熱した。胴体に設けられたベント口は配管を通して真空ポンプに接続され、装置内部を 100 torr に保った。共役ジエン重合体溶液 (A) はスクリーで搬送されながら濃縮されていき、最終的にはニード装置の先端ダイスから、固形状の共役ジエン重合体 (P3) が押し出された。気化した溶剤はベント口を通り、真空ポンプ手前に設置された - 30 に冷却されたコンデンサーで凝縮され、液体として回収された。上記操作を1時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液 (A) の供給を停止し、ベント配管の内壁を観察したが、重合体の付着は観察されなかった。回収された溶剂量 (V_A) は 4.0 L で、 $(V_A) / (V_0) = 2.0$ であった。P3 の残揮発分量は 1.2 質量%、ゲル含有量は 0.9 質量% であった。

【0111】

(実施例4)

用いる原料を共役ジエン重合体溶液 (A) の代わりに共役ジエン重合体溶液 (B) を用い、供給量を毎時 200 Kg とした他は、実施例2と同様に行った。操作を1時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液の供給を停止し、ベント配管の内壁を観察したが、重合体の付着は観察されなかった。回収された溶剂量 (V_A) は 241 L で、 $(V_A) / (V_0) = 3.0$ であった。脱揮して得られた共役ジエン重合体 (P4) の残揮発分量は 0.7 質量%、ゲルは検出されなかった。

【0112】

(実施例5)

用いる原料を共役ジエン重合体溶液 (A) の代わりに共役ジエン重合体溶液 (C) を用い、供給量を毎時 60 Kg とした他は、実施例2と同様に行った。操作を1時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液の供給を停止し、ベント配管の内壁を観察したが、重合体の付着は観察されなかった。回収された溶剂量 (V_A) は 74 L で、 $(V_A) / (V_0) = 9.3$ であった。脱揮して得られた共役ジエン重合体 (P5) の残揮発分量は 0.6 質量%、ゲル含有量は 0.3 質量% であった。

【0113】

(実施例6)

共役ジエン重合体溶液 (A) の供給量を毎時 300 Kg とした他は、実施例2と同様に行った。操作を1時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液の供給を停止し、ベント配管の内壁を観察したが、重合体の付着は観察されなかった。回収された溶剂量 (V_A) は 340 L で、 $(V_A) / (V_0) = 4.3$ であった。脱揮して得られた共役ジエン重合体 (P6) の残揮発分量は 25.3 質量%、ゲルは検出されなかった。

【0114】

次に、共役ジエン重合体 (P6) を毎時 120 Kg で供給した他は、実施例3と同様に行った。操作を1時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液の供給を停止し、ベント配管の内壁を観察したが、重合体の付着は観察されなかった。回収された溶剂量 (V_A) は 31 L で、 $(V_A) / (V_0) = 1.6$ であった。脱揮して得られた共役ジエン重合体 (P7) の残揮発分量は 0.5 質量%、ゲルは検出されなかった。

【 0 1 1 5 】

(実施例 7)

実施例 2 で用いた二軸スクリー型ニーダーと小型押出機の装置に実施例 3 で用いた二軸押出機を直接連結させた。小型押出機の吐出側を二軸押出機の側面に直結させる構造をとした。二軸スクリー型ニーダーに共役ジエン重合体溶液 (A) を毎時 2 6 0 K g で供給し、実施例 2 と同様の操作条件で脱揮処理を行った。二軸スクリー型ニーダーで濃縮された共役ジエン重合体溶液 (A) は小型押出機を通して二軸スクリー型ニーダーから二軸押出機へと移送された。二軸押出機の操作条件は実施例 3 と同様である。二軸押出機の先端からは粉末状の共役ジエン重合体 (P 8) が排出された。操作を 1 時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液の供給を停止し、二軸スクリー型ニーダーと二軸押出機のベント配管の内壁を観察したが、重合体の付着は観察されなかった。二軸スクリー型ニーダーから脱揮された溶剤の回収量 (V_A) は 2 9 8 L で $(V_A) / (V_0) = 3.7$ 、二軸押出機から脱揮された溶剤の回収量 (V_A) は 2 6 L で $(V_A) / (V_0) = 1.3$ であった。P 8 の残揮発分量は 0 . 2 質量%、ゲルは検出されなかった。

10

【 0 1 1 6 】

(実施例 8)

用いる原料を共役ジエン重合体溶液 (A) の代わりに共役ジエン重合体溶液 (D) を用いた他は実施例 7 と同様に行った。操作を 1 時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液の供給を停止し、二軸スクリー型ニーダーと二軸押出機のベント配管の内壁を観察したが、重合体の付着は観察されなかった。二軸スクリー型ニーダーから脱揮された溶剤の回収量 (V_A) は 2 8 7 L で $(V_A) / (V_0) = 3.6$ 、二軸押出機から脱揮された溶剤の回収量 (V_A) は 3 2 L で $(V_A) / (V_0) = 1.6$ であった。P 9 の残揮発分量は 0 . 4 質量%、ゲルは検出されなかった。

20

【 0 1 1 7 】

(実施例 9)

スクリー径が 2 0 0 m m、 $L / D = 9 . 0$ 、 $V_0 = 1 5 . 0$ の二軸スクリー型ニーダーにおいて、共役ジエン重合体溶液 (A) を供給口から毎時 5 0 0 K g の速さで連続的に供給した。この時スクリー回転速度とモーター駆動部から見た時の回転方向は、一方は反時計回りで 1 5 0 r p m、もう一方は時計回りで 3 0 0 r p m であった。ニーダーのジャケットに 1 8 0 の熱媒オイルを供給しながら共役ジエン重合体溶液 (A) を加熱した。ベント口は配管を通して真空ポンプに接続され、装置内部を 1 0 0 t o r r に保った。共役ジエン重合体溶液 (A) はスクリーで搬送されながら濃縮されていき、最終的にはニーダー装置の先端上面に接続された小型押出機から排出され、固形状の共役ジエン重合体 (P 1 0) を得た。気化した溶剤はベント口を通り、真空ポンプ手前に設置された - 3 0 に冷却されたコンデンサーで凝縮され、液体として回収された。上記操作を 1 時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液 (A) の供給を停止し、ベント配管の内壁を観察したが、重合体の付着は観察されなかった。回収された溶剂量 (V_A) は 5 9 8 L で、 $(V_A) / (V_0) = 4.0$ であった。脱揮された固形状の共役ジエン重合体 (P 9) は上記操作により溶剤脱揮され P 9 の残揮発分量は 0 . 7 質量%であり、ゲルは検出されなかった。

30

【 0 1 1 8 】

(比較例 1)

二軸スクリー型ニーダーの V_0 を 8 . 0 に調整した他は実施例 9 と同様に行った。供給を開始して 4 分後に装置内の圧力が 1 0 0 t o r r から徐々に増加する傾向が見られた。操作を 1 時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液の供給を停止し、ベント配管内部を観察すると、配管内壁に重合体が付着し配管が閉塞された状態であった。ベント配管に付着した重合体を回収して秤量すると 5 4 g であった。回収された溶剂量 (V_A) は 5 8 3 L で、 $(V_A) / (V_0) = 7.3$ であった。脱揮して得られた共役ジエン重合体 (P 1 1) の残揮発分量は 1 2 . 0 質量%、ゲルは検出されなかった。

40

【 0 1 1 9 】

(比較例 2)

50

二軸押出機のスクリュー長さを変更して、 L/D を20に調整した他は実施例3と同様に行った。操作を1時間継続した時点で共役ジエン重合体溶液の供給を停止し、ベント配管内部を観察したが、重合体は付着していなかった。回収された溶剂量(V_A)は5.1 Lで、 $(V_A)/(V_0) = 2.6$ であった。脱揮して得られた共役ジエン重合体(P12)の残揮発分量は0.3質量%、ゲルは12質量%であった。

【0120】

以上の結果を表2、表3にまとめる。

【 表 2 】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)	(C)	(A)	(A)	(P6)	(P6)
共役ジエン重合体溶液 スクリュウを有する装置	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型	二軸スクリュウ型 二軸スクリュウ型
スクリュウ径 [mm]	100	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100	50
L/D	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0
供給量 [Kg/Hour]	60	100	100	100	3	200	200	60	300	300	300	120
スクリュウ回転速度1 [rpm]	100	150	150	150	120	150	150	150	150	150	150	120
回転方向1	反時計回り	反時計回り	反時計回り	反時計回り	—	反時計回り	反時計回り	反時計回り	反時計回り	反時計回り	反時計回り	—
スクリュウ回転速度2 [rpm]	100	300	300	300	120	300	300	300	300	300	300	120
回転方向2	反時計回り	時計回り	時計回り	時計回り	—	時計回り	時計回り	時計回り	時計回り	時計回り	時計回り	—
V ₀ [L]	8.0	8.0	8.0	8.0	2.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	2.0
V _A [L]	72	120	120	120	4.0	241	241	74	340	340	340	31
V _A /V ₀	9.0	15	15	15	2.0	30	30	9.3	43	43	43	16
熱媒オイル温度 [°C]	200	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
装置内部の圧力 [Torr]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
排出口位置	先端下面	先端上面	先端上面	先端上面	先端ダイス	先端上面	先端上面	先端上面	先端上面	先端上面	先端上面	先端ダイス
排出口	70mm角の 正方形の口	小型押出機	小型押出機	小型押出機	—	小型押出機	小型押出機	小型押出機	小型押出機	小型押出機	小型押出機	—
共役ジエン重合体 (評価1) 残揮発分量 [質量%]	P1	P2	P2	P2	P3	P4	P4	P5	P6	P6	P7	P7
(評価2) ゲル量 [質量%]	0.7	0.3	0.3	0.3	1.2	0.7	0.7	0.6	25.3	25.3	25.3	0.5
(評価3) ベント配管に付 着したポリマー量 [g]	未検出	未検出	未検出	未検出	0.9	未検出	未検出	0.3	未検出	未検出	未検出	未検出
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

	実施例7		実施例8		実施例9	比較例1	比較例2
	(A)	(A)	(D)	(D)	(A)	(A)	(A)
共役ジエン重合体溶液	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー
スクリーを有する装置	二軸押出機	二軸押出機	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー	二軸スクリー型 ニーダー
スクリー径 [mm]	100	50	100	50	200	100	50
L/D	6.0	8.0	6.0	8.0	9.0	6.0	20
供給量 [Kg/Hour]	260	—	260	—	500	500	3
スクリー回転速度1 [rpm]	150	120	150	120	150	150	120
回転方向1	反時計回り	—	反時計回り	—	反時計回り	反時計回り	—
スクリー回転速度2 [rpm]	300	120	300	120	300	300	120
回転方向2	時計回り	—	時計回り	—	時計回り	時計回り	—
V ₀ [L]	8.0	2.0	8.0	2.0	15.0	8.0	2.0
V _A [L]	298	26	287	32	598	583	5.1
V _A /V ₀	37	13	36	16	40	73	2.6
熱媒オイル温度 [°C]	180	180	180	180	180	180	180
装置内部の圧力 [Torr]	100	100	100	100	100	100	100
排出口位置	—	先端ダイス	—	先端ダイス	先端上面	先端上面	先端ダイス
排出口	—	—	—	—	小型押出機	小型押出機	—
共役ジエン重合体	P8		P9		P10	P11	P12
(評価1) 残揮発分量 [質量%]	0.2	—	0.4	—	0.7	12.0	0.3
(評価2) ゲル量 [質量%]	未検出	未検出	未検出	未検出	未検出	未検出	12
(評価3) ベント配管に付 着したポリマー量 [g]	0	0	0	0	0	54g 配管閉塞	0

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特表2014-531995(JP,A)
特開平10-114806(JP,A)
特許第4027094(JP,B2)
特開2002-161109(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 6/10 - 6/28