

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4070688号  
(P4070688)

(45) 発行日 平成20年4月2日(2008.4.2)

(24) 登録日 平成20年1月25日(2008.1.25)

(51) Int.Cl.		F 1
<b>B 2 9 B</b>	<b>9/12</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C 0 8 F</b>	<b>6/06</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 2 9 C</b>	<b>55/02</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 2 9 K</b>	<b>25/00</b>	<b>(2006.01)</b>

B 2 9 B	9/12
C 0 8 F	6/06
B 2 9 C	55/02
B 2 9 K	25:00

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-292721 (P2003-292721)
(22) 出願日	平成15年8月13日(2003.8.13)
(65) 公開番号	特開2005-60536 (P2005-60536A)
(43) 公開日	平成17年3月10日(2005.3.10)
審査請求日	平成16年6月30日(2004.6.30)

(73) 特許権者	000003296	電気化学工業株式会社
		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
		日本橋三井タワー
(72) 発明者	小橋 聖治	千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業株式会社千葉工場内
(72) 発明者	後藤 幸己	千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業株式会社千葉工場内
(72) 発明者	渡部 秀樹	千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業株式会社千葉工場内

審査官 武貞 亜弓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を重合の開始剤として、少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素及び少なくとも1種の共役ジエンをアニオン重合せしめて得られた、活性リチウム末端を有するブロック共重合体溶液に、開始剤である有機リチウム化合物のリチウム・モル数に対して1.2倍モル～6.0倍モル量の純水を噴霧させながら添加し、攪拌混合して活性リチウム末端を失活させることを特徴とする製造方法で得られたブロック共重合体からなるペレット。

【請求項2】

ブロック共重合体において、ビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位との質量比が60～90：40～10であり、ブロック共重合体の数平均分子量が40,000～500,000であり、且つブロック共重合体中に含有されるビニル芳香族炭化水素重合体のブロック率が70～100%であることを特徴とする請求項1記載の製造方法で得られたブロック共重合体からなるペレット。

【請求項3】

攪拌混合する際の攪拌動力が、 $0.1 \sim 1 \text{ kW/m}^3$ であることを特長とする請求項1記載の製造方法で得られたブロック共重合体からなるペレット。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項記載のブロック共重合体からなるペレットを延伸加工してなるシート。

10

20

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載のブロック共重合体からなるペレットを延伸加工してなるフィルム。

## 【請求項 6】

フィルムが熱収縮性フィルムである請求項 5 記載のフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を重合の開始剤としてアニオン重合し得られた活性リチウム末端を有するブロック共重合体溶液に、純水を噴霧させながら添加して活性末端を失活させることにより、ゲル分が少なく、色調、透明性に優れ、且つシート・フィルム、及び熱収縮性フィルム用途に好適なブロック共重合体を効率よく取得する方法に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体は優れた透明性と耐衝撃性を備えた樹脂であることから、シート、フィルム、射出成形品等に広く使用されている。これらのブロック共重合体を製造するに際しては、触媒に対して不活性な炭化水素溶媒中で通常重合が行われ、生成したブロック共重合体は溶媒に均一に溶解しているか、或いは懸濁した状態で得られるため、ブロック共重合体と溶媒とを分離する工程が必要となる。

20

## 【0003】

直接脱揮法を用いたブロック共重合体の製造方法においては、炭化水素溶媒中でビニル芳香族炭化水素および共役ジエンをアニオン重合により重合させ、活性末端を適当な停止剤により失活させ、その後触媒残渣を安定化させた後に直接脱揮する手法がよく用いられる。アニオン重合法により得られたブロック共重合体溶液中の活性末端の失活にはよく水が用いられ、次に触媒残渣を中和し安定化させる手段としては炭酸ガスを重合体もしくは重合体溶液と接触させる方法が一般的である。例えば活性末端を有した重合体溶液を含有した重合缶内で活性末端を失活させる水の添加、及び炭酸ガスを吹き込んで中和する方法、あるいは活性末端を有する重合体溶液を重合失活・安定化専用のホールド缶に移送して、その缶内で純水の添加、及び炭酸ガスを吹き込んで中和する方法が一般的に行われている。しかし、これらの方法では水の添加方法、添加量等に注意が払われていないため、ゲル分が少なく、色調、透明性に優れたブロック共重合体を安定して取得することができなかった。さらに特定条件下で活性末端を失活させて重合体を回収する方法では、2種類の停止剤を組み合わせる必要があったり、活性末端失活のために添加した純水の平均粒径を15 μ以下になるように混合し高分散させなければならない等の問題点が残っていた(例えば、特許文献1, 2参照。)

30

## 【0004】

40

【特許文献1】特開平10-324711号公報

【特許文献2】特公平6-72174号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

このような現状において、炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を重合の開始剤として、少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素及び少なくとも1種の共役ジエンをアニオン重合せしめて得られた、活性リチウム末端を有するブロック共重合体溶液から直接脱揮法を用いてブロック共重合体を分離する方法において、ゲル分が少なく、色調、透明性に優れたブロック共重合体を安定して製造する方法が求められていた。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らはブロック共重合体溶液中の活性末端を失活するための停止剤としての水の添加量、添加方法を鋭意検討した結果、活性リチウム末端を有するブロック共重合体溶液に、開始剤である有機リチウム化合物のリチウム・モル数に対して1.2倍モル～6.0倍モル量の純水を噴霧させながら添加し、攪拌混合して活性リチウム末端を失活させた後、一般的に行われる重合体溶液に炭酸ガスを吹き込み、触媒残渣を安定化させることで、その目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明によれば、活性末端を有するブロック共重合体溶液に重合停止剤の添加量及び添加方法が、ブロック共重合体の品質（ゲル分が少なく、色調、透明性の良好）に極めて重要な役割を果たしていることを見出し、この条件を特定化することにより、ペレット中のゲル分が少なく、色調、透明性に優れたブロック共重合体を安定して取得することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合せしめて得られ、ビニル芳香族炭化水素単位と共役ジエン単位との質量比が60～90：40～10の範囲にあることが好ましい。共役ジエンの質量比が40を超えると、シートもしくはフィルムに延伸加工した際に、ゲル分が多くなり、色調、透明性にも優れたものが得られない場合がある。また共役ジエンの質量比が10未満ではシート及びフィルム物性が低下する傾向がある。

## 【0009】

ブロック共重合体の数平均分子量は40,000～500,000であることが好ましい。40,000未満では得られたシート及びフィルムに十分な剛性が得られない場合があり、500,000を超えると加工性が低下することがある。

## 【0010】

ブロック共重合体におけるビニル芳香族炭化水素のブロック率は70～100%であることが好ましい。70%未満になるとシート及びフィルムの透明性、剛性が低下することがある。〔但し、ブロック率(%)=(W1/W0)×100、ここでW1：ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の質量を示し、ブロック共重合体をオゾン分解して得たビニル芳香族炭化水素重合体成分のGPC測定（検出器として波長を254nmに設定した紫外分光検出器を使用）において、各ピークに対応する分子量を標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量3,000を超えるものをそのピーク面積より定量して求めた。W0：ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素単位の全質量を示し、重合に使用した全ビニル芳香族炭化水素の質量である。〕

## 【0011】

ビニル芳香族を主体とする重合体ブロックあるいは共役ジエンを主体とする重合体ブロック中にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのランダム共重合体部分が存在する場合、共重合されているビニル芳香族は重合体ブロック中に均一に分布していても、あるいはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比率が連続的に変化していくテーパー状の連鎖であってもよい。また、該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素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複数個共存しても良い。

## 【0012】

本発明で用いるブロック共重合体は、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭60-46009号公報、特公平7-13089号公報、特公平7-13092号

10

20

30

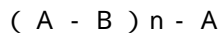
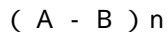
40

50

公報、特開平 9 - 1 4 3 2 2 2 号公報、特開平 1 0 - 1 7 6 1 1 号公報等に記載した手法が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

このようなブロック共重合体の基本骨格は、例えば一般式

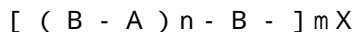
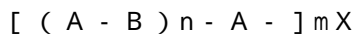
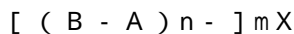
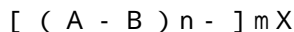


(式中、A はビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックを表し、B はブタジエン、イソプレン等の共役ジエンを主体とする重合体ブロック、またはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンから成る共重合体ブロックを表し、n は 1 以上の整数、一般的には 1 ~ 5 の整数である。)

10

【 0 0 1 4 】

または



(式中、A 及び B は前記定義の通りであり、X は四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリハロゲン化炭化水素、安息香酸フェニル等のカルボン酸エステル、または多官能性有機リチウム化合物等の開始剤の残基を表し、m 及び n は 1 以上の整数、一般的には 1 ~ 5 の整数である。)

20

【 0 0 1 5 】

本発明において、上記のブロック共重合体を形成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -もしくは p - メチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、1, 3 - ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、特に好適にはスチレンが用いられる。ビニル芳香族化合物は 1 種のみならず 2 種以上を併用しても良い。

【 0 0 1 6 】

本発明で用いる共役ジエンとは、1 対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば 1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 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、1, 3 - ヘキサジエン等であるが、特に一般的なものとしては 1, 3 - ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。これらは 1 種のみならず 2 種以上を併用しても良い。

30

【 0 0 1 7 】

炭化水素溶媒としてはシクロヘキサンの他に例えばブタン、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、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、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素が使用でき、これらのなかでシクロヘキサンが好ましい。これらは 1 種のみならず 2 種以上を併用しても良い。これら炭化水素溶媒の量は、一般に重合体 1 0 0 質量部に対して 5 0 ~ 1 5 0 0 質量部である。

40

【 0 0 1 8 】

重合開始剤として使用する有機リチウム化合物は、分子中に 1 個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物である。これらの具体例としては、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、ヘキサメチレンジリチウム、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。これらは 1 種のみならず 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明においては重合速度の調整、重合した共役ジエン部のマイクロ構造 (シス、トラン

50

ス、ビニルの比率)の変更、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの反応比の調節等の目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、例えばテトラヒドロフラン、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等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、ホスホルアミド類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキッド等が挙げられる。

#### 【0020】

本発明において、ブロック共重合体を製造する際の重合温度は一般的に -10 ~ 160 である。重合に要する時間は品種、条件等によって異なるが、一般的には1 ~ 12時間である。重合系の雰囲気は窒素ガス等の不活性ガスをもって置換するのが望ましい。重合圧力は上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するのに十分な圧力の範囲で行える。更に重合系内には重合開始剤及びリビングポリマーを失活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注意する必要がある。

10

#### 【0021】

次に得られた重合体溶液の後処理に関して述べる。

本発明において、活性末端を失活させるために用いる停止剤としては純水であることが必須である。そしてブロック共重合体溶液中の活性末端を失活するための停止剤である純水を、開始剤である有機リチウム化合物のリチウム・モル数に対して1.2倍モル ~ 6.0倍モル量噴霧させながら添加することを特徴とする。

#### 【0022】

この際添加する停止剤のモル数が開始剤である有機リチウム化合物のリチウム・モル数に対して1.2倍モル量未満の場合は、完全失活に要する時間が長くなることや、活性末端の全量が確実に失活できなくなる場合がある。また、停止剤が開始剤である有機リチウム化合物のモル数に対して6.0倍モル量より多い場合、得られるブロック共重合体にブツの混入が多く見られるようになる。

20

次操作では、通常、失活された触媒残渣の安定化のため、ブロック共重合体を炭酸ガスで中和し安定化させる。特に、活性末端の失活のための停止剤として純水を使用する場合、有機リチウム化合物のモル数に対して使用する純水が6.0倍モル量より多くなると該ブロック共重合体溶液中に未溶解の水滴が多く存在するようになり、炭酸ガスで安定化された触媒残渣が未溶解の水滴中に凝集しやすく、得られるブロック共重合体のブツ増加の原因となり得る。また、この凝集物は途中工程でのポリマー液フィルター等の閉塞も起こし、安定操業の妨げにもなる。

30

活性末端を失活させる際に純水を噴霧させながら添加すると、一括添加した場合よりも表面積が大きくなるため完全失活に要する時間が短くて済む。さらに中和操作後に触媒残渣の凝集物が形成されにくいために、ブツ抑制及び安定操業の点で好ましい。

#### 【0023】

重合停止措置としては、重合および重合体溶液への停止剤の添加を重合を行った重合缶内で行っても良いし、または重合は重合缶で行い、その後の重合停止措置のみを専用に行う槽(以下、ホールド槽という)に移送して処理を行っても良い。

#### 【0024】

重合を停止させるため、停止剤とブロック共重合体溶液を混合する必要がある。この際の攪拌動力に特に制限はないが、0.1 ~ 1 kW/m<sup>3</sup>が好ましい。0.1 kW/m<sup>3</sup>未満であると失活に要する時間が極端に長くなる場合があり、1 kW/m<sup>3</sup>を超えると多大な設備が必要になるため、コスト面等で好ましくない。なお攪拌翼に関しても特に限定はないが上記の条件で運転した際に均一な混合溶液が得られるものでなければならない。マックスブレンド翼、パドル翼、ピッチドパドル翼、プロペラ翼、フラッターピン翼、ピッチドタービン翼、アンカー翼などが挙げられ、中でもマックスブレンド翼から成るものが好ましい。

40

#### 【0025】

次に、重合停止措置後の触媒残渣を中和し、安定化させる方法について述べる。ブロッ

50

ク共重合体溶液中の触媒残渣を中和し安定化させる方法として、活性末端を失活させた後に該ブロック共重合体溶液に炭酸ガスを吹き込み、混合し、触媒残渣を中和させ、安定化させる。

【0026】

重合停止措置を行った重合缶またはホールド槽で炭酸ガスを重合体と間欠的に接触させる。また、重合停止措置を施した後、ブロック共重合体溶液を次工程（例えば溶剤を脱揮する工程）へ連続的に移送する工程で、移送するため設けられた配管の途中で炭酸ガスを連続的に吹き込み、スタティックミキサーもしくは類似した攪拌能力を有する公知の攪拌混合装置を配し、該ブロック共重合体溶液と炭酸ガスを混合する。あるいは混合槽を設けてそこに炭酸ガスを連続的に吹き込み攪拌混合することもできる。ここでのブロック共重合体溶液の滞留時間は、少なくとも3分以上、好適には10分以上、さらに好適には1時間以上である。

10

【0027】

ブロック共重合体溶液と炭酸ガスを接触させる時点において、ブロック共重合体溶液が溶媒を多く含んでいることが重要であり、少なくともブロック共重合体溶液100質量部に対して溶媒は30質量部以上95質量部以下、好ましくは50質量部以上80質量部以下でなくてはならない。また、供給する炭酸ガスの量は該ブロック共重合体溶液中の触媒残渣のモル数と等モル以上でなければならない。

【0028】

中和後のブロック共重合体溶液のpHは6.5～8.3の範囲内になるよう添加量を調整する。pHが8.3を超えると、重合反応終了後のいずれかの工程で添加する安定剤が変質するため、ポリマーの色調悪化や熱安定性低下が起り、好ましくない。またpHが6.5未満では設備腐食の可能性があり、好ましくない。ここでブロック共重合体溶液のpHとは、該溶液50gと純水（pHが6.5±0.5のもの）50gとを分液漏斗に入れ、充分混合した後、静置分離した水層のpHを測定した値である。pHは一般的なpH計で測定できる。

20

【0029】

ブロック共重合体溶液中の触媒残渣を炭酸ガスで中和し、安定化させた後、該ブロック共重合体溶液は重合体と溶媒を分離する脱揮工程へ送られる。脱揮工程としては特に限定はないが、フラッシュ蒸留装置、ベント付き押出機等やこれらを組み合わせたものがあげられる。

30

【0030】

溶剤を直接脱揮法を用いて除去する際に、ブロック共重合体の酸化的劣化や熱的劣化を防止するため、安定剤を重合反応終了後のいずれかの工程で使用できる。ブロック共重合体の酸化劣化、熱的劣化を防止するために使用する安定剤としては、例えば2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレートや、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、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイトなどのリン酸系酸化防止剤などが挙げられる。これらの安定剤はそのままブロック共重合体溶液に添加しても、一旦炭化水素溶媒に溶解させてから添加してもよい。また、これらの安定剤は一般にブロック共重合体100質量部に対して0.01～5質量部の範囲で使用することが望ましい。

40

【0031】

以下に実施例で使用したブロック共重合体の製造方法を示す。また以下に示す実施例によって本発明は何等限定されるものではない。

50

## 〔ブロック共重合体(A)〕

重合缶を窒素ガス雰囲気下にして、シクロヘキサン268kgにn-ブチルリチウムを70g添加し、続いてスチレン16kgを添加して45で10分重合した後、ブタジエン2kgを添加し50分重合した。その後ブタジエン7kg、続いてスチレン33kgを添加して85で60分重合した。更にその後ブタジエン2kgを添加し20分重合した。その後ブタジエン7kg、続いてスチレン33kgを添加して80で60分重合して、スチレン含有量82質量%のブロック共重合体溶液(重合体の濃度27質量%)を得た。

## 【0032】

## 〔ブロック共重合体(B)〕

重合缶を窒素ガス雰囲気下にして、シクロヘキサン257kgにn-ブチルリチウムを180g添加し、続いてスチレン22kgを添加して55で20分重合した後、ブタジエン45kg、続いてスチレン33kgを添加して120で110分重合して、スチレン含有量55質量%のブロック共重合体溶液(重合体の濃度28質量%)を得た。

## 【0033】

## 〔ブロック共重合体(C)〕

重合缶を窒素ガス雰囲気下にして、シクロヘキサン223kgにn-ブチルリチウムを70g添加し、続いてスチレン34kgを添加して65で20分重合した後、ブタジエン12kgを添加し50分重合した。その後ブタジエン3kg、続いてスチレン51kgを添加して100で80分重合して、スチレン含有量85質量%のブロック共重合体溶液(重合体の濃度31質量%)を得た。

## 【実施例1】

## 【0034】

前記の方法で得られた活性リチウム末端を有するブロック共重合体(A)溶液が入った重合缶に純水100gを噴霧しながら添加した。この水の添加量は、使用した有機リチウム化合物のモル数に対して5.1倍モル量に相当する。重合缶はマックスブレンド翼で攪拌しており、純水添加から30分間攪拌を行い、攪拌を停止することなく、続いて、炭酸ガス300gを供給した。炭酸ガスの供給後も攪拌は継続して、炭酸ガス供給から30分後に、ブロック共重合体溶液をサンプリングし、溶液のpHを測定すると、7.2であった。この混合物に安定剤として2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートをブロック共重合体(A)100質量部に対して0.2質量部添加し、そのまま20分攪拌して均一に混合した。この際使用した純水噴霧ノズルはスプレーイングシステムファーストカンパニー社製二流体噴霧ノズルであり、毎分0.13Lの能力である。

## 【0035】

炭酸ガス処理した後、脱揮押出機に移送される前に設けた予熱器によってポリマー温度180まで加熱し、フラッシュ蒸発による濃縮装置で重合体濃度61%まで濃縮し、ベント付き二軸脱揮押出機によりペレット化した。なお、その際の吐出ポリマー温度は242であった。ペレットの色調測定に関しては、日本電色工業株式会社製NDJ-300A測定器を用いてペレットのb値を測定した。b値が大きい程みかけの黄色度が大きい。

## 【0036】

続いて得られたペレットを210で押出成形し、厚さ0.2mmのシートを作製した。その後、得られたシートを(株)東洋精機製作所製二軸延伸装置を用いて90で4倍に横一軸延伸することで、厚さ50μmのフィルムを作製し、その透明性を評価した。評価方法に関してはASTM-D1003に準拠して測定を行った。

また、ペレット50gをトルエン200gに溶解し、直径70mmの濾紙(厚み:0.2mm、補足粒子径:6μm、捕集効率:65%)で吸引ろ過した後、バイオレット36で濾紙上に補足されたペレット中のゲル分を染色し、目視判断にて下記の等級に分類した。

10

20

30

40

50

- 1 : 大ゲル 0 個、中ゲル 0 個、小ゲルが 2 個以下  
 2 : 大ゲル 0 個、中ゲル 2 個以下、小ゲル 3 ~ 1 0 個  
 3 : 大ゲル 0 個、中ゲル 3 ~ 5 個以下、小ゲル 3 ~ 8 個、又は大ゲル 0 個、中ゲル 2 個以下、小ゲル 1 1 ~ 2 0 個  
 4 : 大ゲル 1 ~ 2 個、又は中ゲル 6 ~ 1 0 個、又は小ゲル 2 1 ~ 5 0 個  
 5 : 大ゲル 3 個以上、又は中ゲル 1 1 個以上、又は小ゲル 5 1 個以上  
 ここで、大ゲルは直径 0 . 5 mm 以上、中ゲルは直径 0 . 2 mm 以上 0 . 5 mm 未満、小ゲルは直径 0 . 2 mm 未満のものをいう。

これらの結果を表 1 に示した。

【実施例 2】

10

【0037】

活性リチウム末端を有するブロック共重合体 ( B ) 溶液を用い、重合終了後に添加した純水が 3 0 0 g ( 使用した有機リチウム化合物のモル数に対して 5 . 9 倍モル量に相当した )、炭酸ガス量が 7 5 0 g であること以外は実施例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。その際ブロック共重合体溶液の pH は 6 . 8 であった。その後も実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 1 に示す。

【実施例 3】

【0038】

活性リチウム末端を有するブロック共重合体 ( C ) 溶液を用い、重合終了後に添加した純水が 3 6 g ( 使用した有機リチウム化合物のモル数に対して 1 . 8 倍モル量に相当した ) であること以外は実施例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。その際ブロック共重合体溶液の pH は 7 . 9 であった。その後も実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 1 に示す。

20

【実施例 4】

【0039】

活性リチウム末端を有するブロック共重合体 ( A ) 溶液を用い、重合終了後に添加した純水が 2 5 g ( 使用した有機リチウム化合物のモル数に対して 1 . 3 倍モル量に相当した ) であること以外は実施例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。得られたブロック共重合体溶液の pH は 7 . 5 であった。その後も実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 1 に示す。

30

【実施例 5】

【0040】

失活操作時の攪拌動力を 0 . 2 kW / m<sup>3</sup> にする以外は実施例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。完全失活に要した時間は 8 0 分であり、中和後のブロック共重合体溶液の pH は 8 . 2 であった。その後も実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 1 に示す。

【実施例 6】

【0041】

添加する炭酸ガス量を 1 5 0 g にする以外は実施例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。その際ブロック共重合体溶液の pH は 8 . 5 であった。その後も実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 1 に示す。

40

【0042】

[ 比較例 1 ]

活性リチウム末端を有するブロック共重合体 ( A ) 溶液を用い、重合終了後に純水を一括添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。得られたブロック共重合体溶液の pH は 8 . 0 であった。その後も実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 2 に示す。

50



す。

【 0 0 4 3 】

[ 比較例 2 ]

活性リチウム末端を有するブロック共重合体 ( A ) 溶液を用い、失活操作時の攪拌動力を  $0.8 \text{ kW/m}^3$  にする以外は比較例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。得られたブロック共重合体溶液の pH は 8.1 であった。その後、実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 4 】

[ 比較例 3 ]

活性リチウム末端を有するブロック共重合体 ( A ) 溶液を用い、重合終了後に噴霧しながら添加した純水が 16 g ( 使用した有機リチウム化合物のモル数に対して 0.8 倍モル量に相当した ) であること以外は実施例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。得られたブロック共重合体溶液の pH は 8.3 であった。その後も実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 5 】

[ 比較例 4 ]

活性リチウム末端を有するブロック共重合体 ( A ) 溶液を用い、重合終了後に噴霧しながら添加した純水が 393 g ( 使用した有機リチウム化合物のモル数に対して 20.0 倍モル量に相当した ) であること以外は実施例 1 と同様にして、活性末端の失活、炭酸ガス処理を行った。得られたブロック共重合体溶液の pH は 7.5 であった。その後も実施例 1 と同様に、溶媒除去、ペレット化、フィルム成形を行い、透明性、ゲル量を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 6 】

10

20

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
重合体	A	B	C	A	A	A
重合体の重量	100	100	100	100	100	100
n-ブチルリチウム量	70	180	70	70	70	70
添加水量	100	300	36	25	100	100
添加水モル数/開始剤モル数	5.1	5.9	1.8	1.3	5.1	5.1
水の添加方法	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧	噴霧
失活操作時の攪拌動力	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4
添加炭酸ガス量	300	750	300	300	300	150
pH	7.2	6.8	7.9	7.5	8.2	8.5
ペレットの色調	1.2	2.3	2.4	0.9	2.0	3.3
透明性	1.0	1.0	1.0	0.7	1.9	2.6
ゲル量	1	2	1	1	2	3

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

## 【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
重合体	A	A	A	A
重合体の重量	100	100	100	100
n-ブチルリチウム量	70	70	70	70
添加水量	100	100	16	393
添加水モル数/開始剤モル数	5.1	5.1	0.8	20.0
水の添加方法	一括	一括	噴霧	噴霧
失活操作時の攪拌動力	0.4	0.8	0.4	0.4
添加炭酸ガス量	300	300	300	300
pH	8.0	8.1	8.3	7.5
ペレットの色調	5.5	4.3	46.0	4.0
透明性	7.0	5.9	8.9	5.2
ゲル量	4	4	5	4

## 【産業上の利用可能性】

## 【0048】

本発明によれば、ペレット中のゲル分が少なく、色調、透明性に優れたブロック共重合体を安定して取得することができたため、本発明により得られるブロック共重合体は、シート、フィルム等の用途で要求される品質（ブツの少ない、色調、透明性に優れた）に十分に満足でき、その特徴を活かすシート、フィルム、各種形状の射出成形品等に使用できる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-097419(JP,A)  
特公平06-072174(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F	6/00 -	6/28
B29B	9/12	
B29C	55/02	