

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4001530号
(P4001530)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 6/12 (2006.01) CO8F 6/12
CO8F 297/04 (2006.01) CO8F 297/04

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-258612 (P2002-258612)	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成14年9月4日(2002.9.4)		電気化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-91752 (P2004-91752A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43) 公開日	平成16年3月25日(2004.3.25)		日本橋三井タワー
審査請求日	平成16年11月24日(2004.11.24)	(72) 発明者	後藤 幸己
			千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学工業株式会社 千葉工場内
		(72) 発明者	小橋 聖治
			千葉県市原市五井南海岸6番地 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番地 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金属化合物を触媒として重合した、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体の溶液から該溶媒をスチームストリッピングする方法において、析出缶内液中へのブロック共重合体溶液の供給位置が下記の式を満足するように設定することにより得られたクラム状のブロック共重合体を脱水、乾燥することを特徴とするブロック共重合体クラムの製造方法。

$$(9/10) P3 < P1 + P2 < P3$$

P1 = ブロック共重合体の供給位置における析出缶内液のヘッド圧 (kPa)。

P2 = 析出缶内の気相部の圧力 (kPa)。

P3 = ブロック共重合体の供給位置での析出缶内液の温度における溶媒の沸点蒸気圧 (kPa) または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸蒸気圧 (kPa)。

【請求項2】

ブロック共重合体が、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が5/95~95/5の範囲にあることを特徴とする請求項1記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項3】

請求項1記載のブロック共重合体溶液のポリマー濃度が5~60重量%で、該ブロック共重合体の該炭化水素溶媒溶液の温度が30~150であることを特徴とする請求項1又は2のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項4】

10

20

炭化水素溶媒中のブロック共重合体を攪拌機を有する析出缶内へ連続的に供給し、クラムを形成することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項 5】

ブロック共重合体のクラムの嵩比重が 0.1 ~ 0.3 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【請求項 6】

析出缶で形成したクラムを含むスラリー液を攪拌機を有する脱溶剤缶へ供給し、更にスチームストリッピングすることにより残溶媒濃度をさらに低減させることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

10

【請求項 7】

請求項 6 記載の脱溶剤缶からのスラリー液を脱水し、ウエットクラムを乾燥することにより残溶媒濃度をさらに低減させることを特徴とする請求項 6 に記載のブロック共重合体クラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビニル芳香族炭化水素および共役ジエンからなるブロック共重合体溶液からスチームストリッピング法によって溶媒を分離し、残存溶媒濃度の低いクラム状のブロック共重合体を取得する方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

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、透明性、耐衝撃性を備えた樹脂であり、また、その延伸シート、フィルムは熱収縮性を示すため、シート、フィルム、各種形状の射出成形品等の用途に使用されている。このブロック共重合体の製造は、一般的に触媒に対して不活性な炭化水素溶媒中で重合が行われ、生成したブロック共重合体は溶媒に溶解しているため、ブロック共重合体と溶媒を分離する工程が必要となる。その方法の一つとして、重合体溶液を熱水中へ供給し、スチームストリッピングすることにより該溶媒を除去し、重合体をクラム状で析出させる方法が知られている。かかる方法で得られたクラム状のブロック共重合体はさらに脱水、乾燥処理される。例えば、2軸ベント押出機により揮発分を除去する方法が記載されている（特許文献 1 参照。）。しかしながら、従来のスチームストリッピング法で得られたクラムを 2 軸押出機で乾燥させる方法で得られるブロック共重合体は、品質面、特にブツ生成の防止、残存溶媒濃度の低減、生産効率のバランスの点で十分ではない。また、スクリュウ押出型或いはニーダー型乾燥機、エキスパンダー乾燥器、熱風乾燥器等の乾燥装置によりクラム中の水分を除去する方法が記載されている（特許文献 2 参照。）。かかる方法ではクラムに同伴している水分は比較的容易に乾燥、除去することができるものの、ブロック共重合体中の残存溶媒量を低いレベルまで下げるには大型化の熱風式乾燥器を用い、極めて長い乾燥時間を掛けなければならない、生産効率が悪い。そこで、短い乾燥時間でクラム中の残存溶媒量を下げるため、クラム自身の温度を上げ過ぎると樹脂の焼けが発生する。また、スクリュウ押出式ある

30

40

【0003】

【特許文献 1】

特開昭 61 - 218614 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 - 56713 号公報

50

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、スチームストリッピング法でクラムを取得し、さらに脱水、乾燥してブロック共重合体を製造する方法において、脱水、乾燥前のクラム中に含まれる溶媒濃度を予め低く抑えるとともに、通常の乾燥処理でも残存溶媒が容易に揮発除去できる形状のクラムを析出させることにより、最終的な残留溶媒濃度が低いブロック共重合体の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

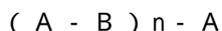
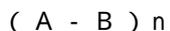
【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは前述した従来技術の有する問題点を克服するため鋭意研究した結果、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるブロック共重合体の、ポリマー濃度が10～60重量%の範囲内にある炭化水素溶媒溶液を、特定の条件（重合体溶液の供給位置、析出缶内の温度、圧力等）でスチームストリッピングすることにより得られるクラム状のブロック共重合体は、通常行われる脱溶剤操作および乾燥操作でも比較的容易に残存溶媒が除去できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

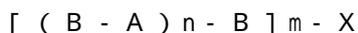
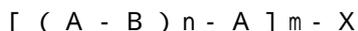
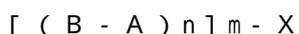
【 0 0 0 6 】

以下に本発明を詳細に説明する。

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57-49567号公報などに手法が記載される。本発明で用いるブロック共重合体のポリマー構造は例えば



（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は共役ジエンを主体とする重合体ブロックを表し、nは1以上の整数、一般的には1～10の整数で表されるブロック共重合体である）または、



（式中、A、Bは前記定義のとおりであり、Xは四塩化ケイ素、四塩化錫などのカップリング剤の残基、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、nは1以上の整数、一般的には1～10の整数、またmは2以上の整数、一般的には2～10の整数である）で表すことができる。

【 0 0 0 7 】

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炭化水素としては、例えば、スチレン、o-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、-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどがあるが、特に一般的なものとしてスチレンが用いられる。ビニル芳香族化合物は1種類のみならず2種類以上を併用してもよい。共役ジエンとしては、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-ヘキサジエンなどが挙げられ、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。共役ジエンは1種類のみならず2種類以上を併用してもよい。

【 0 0 0 8 】

かかるブロック共重合体は、公知のアニオン重合法で製造することができる。炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物を重合開始剤としてビニル芳香族化合物と共役ジエンを順次重合させ、ブロック共重合体を形成する。ブロック共重合体を製造する際の重合時間は、モノマーが重合するのに必要な時間であればよい。重合温度は一般的に-10～160、好ましくは40～140である。重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスなど

10

20

30

40

50

をもって置換するのが望ましい。重合圧力は、上記の重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液層に維持するに十分な圧力の範囲で行う。重合系内に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留意する。かくして得られるブロック共重合体の重量平均分子量は、一般的に5000～100000、好ましくは10000～500000である。

【0009】

ビニル芳香族炭化水素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炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、あるいは分子量の増大とともに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あるいは共役ジエンが均一に分布している部分および/又はテーパー状に分布している部分が複数個共存していてもよい。

10

【0010】

炭化水素溶媒としては、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などが挙げられる。これらは1種類のみならず、2種類以上を併用してもよい。

重合開始剤として使用する有機金属化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した有機リチウム化合物が一般的に使用され、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などが挙げられる。これらは1種類のみならず、2種類以上を併用してもよい。

20

【0011】

重合に際しては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの反応性比の調整などのため、ランダム化剤を用いることができる。ランダム化剤としては、ジメチルエーテル、ジフェニルエーテル、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シド類が挙げられる。

30

【0012】

前記の方法などによって得られたブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液をスチームストリッピングすることによってクラム状のブロック共重合体を得ることができる。本発明のブロック共重合体のクラムは、特定のスチームストリッピング条件をとることにより、嵩密度が0.10 g/cc～0.30 g/ccの範囲、好ましくは0.15 g/cc～0.25 g/ccの範囲にある。クラムの嵩密度が0.30 g/cc以上の場合には脱溶剤工程あるいは乾燥工程での溶媒除去効率が悪くなり、この場合、析出缶内、脱溶剤缶内あるいは脱水機、乾燥器内でのクラム同士の凝集が起こりやすくなる。一方、嵩密度が0.10 g/cc未満であると脱水操作、乾燥操作、押出機への供給時のハンドリング性が悪くなる。

40

【0013】

かかるクラムは、ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液の析出缶への供給位置が下記の式を満足するように設定することにより得ることができる。

$$(9/10)P_3 < P_1 + P_2 < P_3$$

P_1 = ブロック共重合体の供給位置における析出缶内液のヘッド圧 (kPa)。

P_2 = 析出缶内の気相部の圧力 (kPa)。

P_3 = ブロック共重合体の供給位置での析出缶内液の温度における溶剤の蒸気圧 (kPa) または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸蒸気圧 (kPa)。

P_1 と P_2 の合計値が P_3 を超える場合、得られるクラムの嵩密度が高くなり、脱溶剤缶

50

での脱溶剤操作および乾燥工程での脱溶剤性が悪くなる。そこで、乾燥工程での乾燥時間の延長或いは乾燥時のクラム温度の上昇等の条件変更により、残存溶媒量を低減させることはできるが、品質（特にブツ）の悪化や生産性の著しい低下を招くことになる。一方、P1とP2の合計値が $(9/10) \times P3$ の値より小さくなる場合、析出時のクラムの粒子径が大きくなり、スラリー移送時のポンプや配管内での詰まりや流動層乾燥器内での良好な流動状態の確保が困難になる等の問題を生じる。

また、ブロック共重合体溶液の析出缶への供給位置を析出缶内の液相部にすることが必要で、好ましくは、攪拌状態下の析出缶内の液中の攪拌翼近傍にブロック共重合体溶液を供給することである。ブロック共重合体溶液を析出缶内の液中に供給することにより、析出したクラムが直ちに攪拌混合され、析出缶内の液中に良好に分散され、クラム同士の凝集が防止できる。

10

【0014】

スチームストリッピング処理において、ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液におけるポリマー濃度は5～60重量%、好ましくは10～50重量%の範囲に調整し、該ブロック共重合体の該炭化水素溶媒溶液を30～150 に加熱した状態で熱水中に供給する。ポリマー濃度が5重量%未満の場合、ブロック共重合体に対する溶媒の量が多いため、溶媒の除去、回収に要するコストが増加する。

一方、ポリマー濃度が60重量%を越えた場合、溶液の粘度が高くなり過ぎて流動性が悪くなり、工程中の詰まり等の問題を生じる。ポリマー濃度が5重量%未満の場合には、フラッシュ槽、攪拌槽等の濃縮器を使用して濃度の調整を行えばよく、また反対にポリマー濃度が60重量%を越える場合には、炭化水素溶媒で希釈し濃度を調整すればよい。

20

スチームストリッピングによりクラムを形成させる析出缶内の圧力は、0.05～0.15 MPa、好ましくは0.10～0.12 MPaとする。析出缶内の圧力が0.05 MPa未満の場合は、発生蒸気の容積が増加し、析出缶内で発泡が起きやすくなる。また、析出缶内の圧力が0.15 MPaを超えると溶剤蒸発のため、析出缶内の熱水温度を上げていく必要があり、このとき、クラムの凝集が起き易くなる。

【0015】

上記スチームストリッピングにおいて、クラム同士の凝集を防ぐ目的で、析出缶、脱溶剤缶内の熱水に界面活性剤を添加してもよく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が一般に使用される。これらの界面活性剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に0.0001～0.5重量%添加される。界面活性剤の濃度が0.5重量%を超えた場合、泡立ち等によりスチームストリッピング工程の安定操作が難しくなり、逆に、界面活性剤の使用量が過度に少ないとクラム同士の凝集が起こることがあり、スチームストリッピング操作や脱水、乾燥操作中に詰まり等の問題が発生する。これらの界面活性剤に加えて、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Znなどの金属の水溶性塩を分散助剤として用いることもできる。

30

【0016】

上記スチームストリッピング法において、ブロック共重合体の炭化水素溶媒溶液を攪拌機、邪魔板を有する析出缶内の液中に供給し、クラムを形成させ、水中にクラムが分散した状態のスラリー液を取得する。クラム同士の凝集を防ぎ、クラムが水中に良好に分散した状態が好ましく、攪拌機、邪魔板を設けるが、攪拌翼の種類や寸法、攪拌翼の取り付け位置、邪魔板の枚数、攪拌回転数等については特に限定はない。

40

【0017】

上記の析出缶で形成されたクラムを含むスラリー液を析出缶内の温度より高い温度の熱水を保有する脱溶剤缶へ移送し、更にスチームストリッピングすることにより、クラム中の残存溶媒をさらに除去することができる。また、本発明においては、必要に応じて2缶以上の脱溶剤缶をシリーズに設け、クラムの分散したスラリー液を連続的に供給し、クラム中の残存溶媒の揮発除去をより強化することができる。脱溶剤缶においても、クラムを水中に良好に分散させるため、攪拌翼、邪魔板を設けるが、攪拌翼の種類や寸法、攪拌翼の取り付け位置、邪魔板の枚数、攪拌回転数等については特に限定はない。

50

【 0 0 1 8 】

得られたスラリー液は、常法にしたがい、脱水、乾燥処理を施すことにより乾燥クラムを取得することができる。具体的には、脱水工程で、水中にクラムが分散した状態のスラリー液を遠心式脱水機、圧縮式脱水機などを用い、脱水し、含水状態のクラムを取り出す。この段階で、クラムに同伴する水分は5～60%、好ましくは10～40%にすることが望まれる。この段階で水分が60%を超えると、次の乾燥工程で蒸発させる水分量が極端に多くなり、製造コスト上望ましくない。また、この段階で水分5%未満にするには、脱水処理に要する時間が極端に長くなり、生産効率が悪くなったり、脱水機によるせん断力でクラムの劣化を生じさせるため好ましくない。

【 0 0 1 9 】

乾燥工程では、上記の方法で脱水処理されたクラムの含水率が1%未満になるまで乾燥処理することが好ましい。クラムの含水率が1%以上の場合、得られたクラムを単独であるいは他の樹脂とブレンドして成形する際に発泡等の問題を生じる場合がある。上記の方法で得られた含水クラムを乾燥装置に連続あるいはバッチで供給し、乾燥させることにより、残存溶媒量の少ない乾燥クラムを効率的に取得することができる。用いる乾燥装置として、熱風加熱方式である流動層式乾燥器、気流乾燥器、通気箱型乾燥器等、あるいは、伝熱加熱方式であるドラム型乾燥器、円筒型乾燥器、真空回転式乾燥器等、また、スクリー押出型乾燥機、ニーダー型乾燥機等が挙げられ、これらの内少なくとも1種の乾燥装置によって乾燥を行うことが好ましい。

【 0 0 2 0 】

上記の方法で得られた乾燥クラムを供給ホッパーより導入し、1軸押出機あるいは2軸押出機を用い、樹脂温度250以下で押出し、カッターで切断することによりペレット状で得ることができる。用いる押出機は、L/D(スクリー長さ/スクリー径)が10～50程度のものが使用できる。本発明で得られるペレット状のブロック共重合体の残存溶媒量は0.1重量%以下が好ましく、更に好ましくは0.05重量%以下である。押出機内の樹脂温度は150～250が好ましく、更に好ましくは180～230である。ブロック共重合体の温度が250を超えるとポリマー分子鎖の切断と架橋が顕著に起きるため好ましくない。さらに、該乾燥クラムと他の樹脂を供給ホッパーでブレンドして、かかる押出機に供給し、コンパウンドすることもできる。

【 0 0 2 1 】

本発明で得られるブロック共重合体には、必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。ブロック共重合体が各種の加熱処理を受ける場合や、その成形品などが酸化性雰囲気や紫外線などの照射下にて使用され物性が劣化することに対処するため、また使用目的に適した物性をさらに付与するため、たとえば安定剤、滑剤、加工助剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、耐候剤、軟化剤、滑剤、耐候剤、着色剤などの添加剤を使用できる。これらの添加剤は、重合反応終了後のいずれかの工程で添加できる。

【 0 0 2 2 】

スチームストリッピングする際に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、たとえば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)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、重合終了後のいずれかの工程で添加でき、一般にブロック共重合体100重量部に対して0.01～5重量部の範囲で使用することが望ましい。

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

【実施例】

次に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。以下に実施例および比較例で使用したブロック共重合体の製造方法を示す。

[ブロック共重合体(A)]

窒素ガス雰囲気下において、シクロヘキサン400重量部にn-ブチルリチウムを0.18重量部添加し、続いてスチレン22重量部を添加し55で20分間重合した後、ブタジエン45重量部、さらに続いてスチレン33重量部を添加し、120で110分間重合した。スチレンの含有量55重量%のブロック共重合体のシクロヘキサン溶液が得られた。シクロヘキサン溶媒に溶解したブロック共重合体の濃度は28重量%であった。

10

[ブロック共重合体(B)]

窒素ガス雰囲気下において、シクロヘキサン405重量部にn-ブチルリチウムを0.07重量部添加し、続いてスチレン34重量部を添加し65で20分間重合した後、ブタジエン12重量部を添加し、50分間重合した。その後、ブタジエン3重量部、続いてスチレン51重量部を添加し、100で80分間重合した。スチレンの含有量85重量%のブロック共重合体のシクロヘキサン溶液が得られた。シクロヘキサン溶媒に溶解したブロック共重合体の濃度は31重量%であった。

【0024】

【実施例1】

ブロック共重合体(A)の溶液33重量部とブロック共重合体(B)の溶液67重量部を攪拌、混合した。内容積1000リットルのステンレス製の析出缶に予め700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を73に上げた。また、内容積1000リットルのステンレス製の脱溶剤缶にも予め700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、脱溶剤缶内の水温を98に上げた。該ブロック共重合体溶液を該析出缶に141kg/時間の割合で供給し、30の水を1200L/時間の割合で供給し、スチームストリッピングを行った。供給したブロック共重合体溶液の温度は50であった。クラムの分散剤として、平均分子量が4900、エチレンオキシエチレン含有量が30重量%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマーをストリッピング帯の水に対して0.15重量%用いた。該ブロック共重合体溶液を析出缶へ供給している間、析出缶内の熱水温度は73となるようにスチームを連続的に析出缶へ送り込み、熱水に分散した状態のクラムとして析出させた。析出缶には4枚からなるパドル翼と板バッフルを4枚設け、クラムを熱水中に攪拌混合させ、分散させた。該ブロック共重合体溶液を析出缶内に供給する際、その供給位置は液面から深さ20cmの位置とし、析出缶内の気相部の圧力は0.110MPaであった。

20

30

【0025】

次に、クラムが熱水中に分散した状態にある析出缶内のスラリー液を、内容積1000リットルのステンレス製の脱溶剤缶に連続的に移送した。脱溶剤缶では、缶内の熱水温度が98となるようにスチームを連続的に供給し、スチームストリッピングを行った。脱溶剤缶内の気相部の圧力は0.110MPaであった。脱溶剤缶は4枚からなるパドル翼と板バッフルを4枚設け、スラリー液を攪拌混合させた。

40

【0026】

脱溶剤処理したスラリー液を遠心式脱水機に供給し、含水状態のクラムを取り出す。脱水処理後のクラムをメッシュの異なる6種類の金網(3.5、4.0、5.5、8.0、10.0、14.0メッシュ)を目の荒いメッシュから細かいメッシュに順に通過させ、それぞれのメッシュに残存するクラムの重量からクラムサイズの分布を測定した。クラムの含水率は、JIS-K-6383に準じ、クラムを105±5で1時間乾燥したのちデシケーター中で放冷し、乾燥前後の重量差を含水量とし、(含水量)/(含水量+乾燥後のブロック共重合体)を百分率で算出した。クラム中の残存シクロヘキサン濃度は、ガスクロにより分析した。

【0027】

50

さらに、得られた含水状態のクラムを流動層式乾燥器を使用し、クラムの温度が63 になるように熱風温度を調整し、良好な流動状態を確保するように供給熱風量を調整し、90分間クラムを熱風で流動させながら乾燥した。乾燥処理後のクラムの嵩比重をJIS-K-6721に準じて測定した。また、乾燥処理後のクラムの含水率、残存シクロヘキサン濃度は前記の方法で測定した。測定の結果を表1に示した。次いで、上記で得られた乾燥クラムを2軸押出機にホッパーより供給して、押出機先端からストランド状で取り出し、カッターにて切断し、ペレット状にした。使用した押出機はスクリー外径40mm、L/D=30の2軸押出機で、スクリー回転数100回転/分で押出した。得られたブロック共重合体中の残存シクロヘキサン濃度を前記の方法で測定し、表1に示した。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

10

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3~10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11~20個
 4:大ゲル1~2個、又は中ゲル6~10個、又は小ゲル21~50個
 5:大ゲル3個以上、又は中ゲル11個以上、又は小ゲル51個以上ここで、大ゲルは直径0.5mm以上、中ゲルは直径0.2mm以上0.5mm未満、小ゲルは直径0.2mm未満のものをいう。

20

【0028】

各実施例および以下に示す各比較例の操作条件(重合体溶液の析出缶への供給位置、析出缶内の液温度、乾燥中のクラムの温度、乾燥時間)と脱水後クラムの粒度分布、含水率、残存シクロヘキサン濃度の測定結果と乾燥クラムの嵩比重、含水率、残存シクロヘキサン濃度の測定結果、及びペレットの残存シクロヘキサン濃度、ゲル等級の測定結果を表1に示した。また、請求項1記載の式中のP1(ブロック共重合体の供給位置における析出缶内液のヘッド圧)、P2(析出缶内の気相部の圧力)、P3(ブロック共重合体の供給位置での析出缶内液の温度における溶媒の沸点蒸気圧または該炭化水素溶媒と水とが共沸する場合はその共沸蒸気圧)の各値を表2に示した。

【0029】

【実施例2】

ブロック共重合体(A)の溶液33重量部とブロック共重合体(B)の溶液67重量部を実施例1と同様に攪拌し、混合した。実施例1と同様の析出缶に、予め700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を75に上げた。該ブロック共重合体溶液を析出缶内の液中に供給する際、液面からの深さ40cmの位置に供給し、析出缶内の熱水温度が75となるようにスチームを析出缶へ連続的に送り込んだ。それ以外の条件は実施例1と同様であった。脱溶媒処理したクラムが分散したスラリー液を遠心脱水機に供給し、含水クラムを取り出し、脱水処理後のクラムの粒度、含水率、残存シクロヘキサン濃度を測定した。乾燥クラムを実施例1と同様の工程条件でペレット状に成形し、得られたペレット状のブロック共重合体の残存シクロヘキサン濃度およびゲル等級を測定し、測定結果を表1に示した。

30

40

【0030】

【実施例3】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を75に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ80cmの液中に供給し、析出缶内の熱水温度は75とした。析出缶内の気相部の圧力を、0.105MPaとした。それ以外の条件は実施例1と同様である。

【0031】

【比較例1】

実施例1と同様の方法で、ブロック共重合体(A)の溶液33重量部とブロック共重合体

50

(B)の溶液67重量部を攪拌混合させ、析出缶に該ブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ80cmの液中に供給した。それ以外の条件は実施例1と同様であった。脱溶媒処理したスラリー液を遠心脱水機に供給し、含水クラムを取り出し、脱水処理後のクラムの粒度、含水率、残存シクロヘキサン濃度を測定した。乾燥処理後のクラムの高密度、含水率、残存シクロヘキサン濃度の測定した。乾燥クラムを実施例1と同様の工程条件でペレット状に成形し、得られたペレット状のブロック共重合体の残存シクロヘキサン濃度およびゲル等級を測定した。

【0032】

【比較例2】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を71に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ20cmの液中に供給し、析出缶内の熱水温度は71とした。それ以外の条件は実施例1と同様である。

10

【0033】

【比較例3】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を80に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ40cmの液中に供給し、析出缶内の熱水温度は80とした。それ以外の条件は実施例1と同様である。

【0034】

20

【比較例4】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を78に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ40cmの液中に供し、析出缶内の熱水温度は78とした。それ以外の条件は実施例1と同様である。

【0035】

【比較例5】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を68に上げた。析出缶にブロック共重合体溶液をその供給位置が液面からの深さ20cmの液中に供給し、析出缶内の熱水温度は68とした。それ以外の条件は実施例1と同様である。

30

【0036】

【比較例6】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を73に上げた。析出工程の条件は比較例1と同様に、析出缶へ供給するブロック共重合体溶液は析出缶内の液面からの深さ80cmの位置に供給し、析出缶内の熱水温度は73とした。脱溶剤缶および脱水機の運転条件は実施例1と同様である。乾燥工程において、流動層式乾燥器でクラムの温度が63になるように熱風温度を調整し、良好な流動状態を確保するように供給熱風量を調整し、225分間乾燥した。それ以外の脱水機、押出機の条件は実施例1と同様である。

40

【0037】

【比較例7】

予め、析出缶には700リットルの水を張込み、スチームを吹き込み、析出缶内の水温を73に上げた。析出工程の条件は比較例1と同様に、析出缶へ供給するブロック共重合体溶液は析出缶内の液面からの深さ80cmの位置に供給し、析出缶内の熱水温度は73とした。脱溶剤缶および脱水機の運転条件は実施例1と同様である。乾燥工程において、流動層式乾燥器でクラムの温度が68になるように熱風温度を調整し、良好な流動状態を確保するように供給熱風量を調整し、90分間乾燥した。それ以外の脱水機、押出機の条件は実施例1と同様である。

【0038】

50

【表 1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
析出缶内の気相部の圧力	MPa	0.110	0.110	0.105	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110
ブロック共重合体溶液の析出缶内への供給位置 (液面からの深さ)	cm	20	40	80	80	20	40	40	20	80	80
ブロック共重合体溶液の供給位置での析出缶内 液の温度	°C	73	75	75	73	71	80	78	68	73	73
流動乾燥中のクラム温度	°C	63	63	63	63	63				63	68
流動乾燥の時間	分	90	90	90	90	90				225	90
脱水後のクラムの粒度分布	3. 5メッシュ	0	1	2	3	2	(注1)	(注2)	(注3)	4	2
	4. 0メッシュ	3	5	6	7	4					
	5. 5メッシュ	13	18	19	19	17					
	8. 0メッシュ	27	29	30	27	26					
	10・0メッシュ	31	28	27	25	27					
	14. 0メッシュ	22	17	15	17	20					
	受皿	4	2	1	2	4					
計	100	100	100	100	100						
脱水後のクラムの含水率	重量%	29	31	33	20	18				100	100
脱水後のクラムの残存シクロヘキササン濃度	重量%	1.9	1.6	1.5	4.1	3.9				4.0	4.1
乾燥後のクラムの高比重	g/cc	0.22	0.21	0.19	0.31	0.32				0.32	0.31
乾燥後のクラムの含水率	重量%	<0.5	<0.5	<0.5	0.8	0.7				<0.5	<0.5
乾燥後のクラムの残存シクロヘキササン濃度	重量%	0.05	0.04	0.03	0.50	0.52				0.10	0.07
ペレットの残存シクロヘキササン濃度	重量%	0.035	0.033	0.025	0.310	0.342				0.071	0.050
ペレットのゲル等級	-	1	1	1	1	1				3	4

(注1) 析出缶でのクラム粒子径が大きく、塊状に成長し、脱溶剤缶への移送配管等で詰まりが発生し、運転が困難となった。
(注2) 析出缶でのクラム粒子径が徐々に大きくなり、脱溶剤缶への移送配管等での詰まりが発生した。
(注3) クラムが得られず、重合体が器壁等に付着し、成長していき、成長していき、運転が困難となった。
(注4) 乾燥中に焼けによる変色クラムの混入が認められた。

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

項目	単位	(注1)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ブロック共重合体の析出缶内へ供給位置(液面からの深さ)	cm	—	20	40	80	80	20	40	40	20	80	80
ブロック共重合体の供給位置にける析出缶内液のヘッド圧	MPa	P1	0.002	0.004	0.008	0.008	0.002	0.004	0.004	0.002	0.008	0.008
析出缶内の気相部の圧力	MPa	P2	0.110	0.110	0.105	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110
ブロック共重合体溶液の供給位での析出缶内液の温度	°C	—	73	75	75	73	71	80	78	68	73	73
ブロック共重合体溶液の供給位での析出缶内液の温度におけるクロヘキサンと水との共沸蒸気圧	MPa	P3	0.1152	0.1235	0.124	0.1152	0.1074	0.146	0.137	0.0932	0.115	0.115

(注1) 表2中のP1、P2、P3は、請求項1記載の式中のP1、P2、P3に相当する。

【0040】

【発明の効果】

本発明によれば、特定の条件でスチームストリッピングすることにより、残存溶媒量の少ないブロック共重合体を必要以上の熱をかけることもなく、効率的に取得できる製造方法が提供される。得られるブロック共重合体は、透明性、色調に優れるため、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、真空成形品、圧空成形品、あるいは、工業部品、家庭用品、玩具等の素材としても利用できる。特に、本発明で得られるブロック共重合体は、残存溶媒量が少なく、透明性にも優れ、ゲル分も少ないため、医療用品、食品容器、食品包装材料、飲料ボトル等のラベル等の用途に有効である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭61-218614(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08F 6/00-6/28

C08F 297/04