

明 細 書

発明の名称：ブロック共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ブロック共重合体の製造方法に関する。本願は、2020年1月9日に出願された日本国特許出願第2020-186761号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 共役ジエン系モノマーを重合して得られるブロックと、ビニル芳香族系モノマーを重合して得られるブロックを含むブロック共重合体を熱硬化することにより、耐水性、耐熱性、絶縁性、基材との密着性などに優れた硬化物を得ることができる。それら硬化物は、工業用品全般に応用されている。前記ブロック共重合体は、アニオン重合により製造できることが知られている。また、前記ブロック共重合体は、それぞれの用途ごとに最適な分子量、分子量分布、組成比で製造することが求められている。

[0003] 特許文献1では、アルミニウム製オートクレーブ中にテトラヒドロフラン4,000g、スチレンモノマー220g、n-ブチルリチウム0.7gを加え、70℃で60分間重合し、次いで1,3-ブタジエンモノマー560gを加えて150分間重合し、そして最後にスチレンモノマー220gを加えて60分間重合し、多量のメタノールを添加して反応を停止した後、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を得たことが記載されている。得られたブロック共重合体は結合スチレン含量41%、ブタジエンブロック中の1,2-ビニル結合量は86%、数平均分子量は92000であったようである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平06-192502号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 に記載されている方法は、溶媒であるテトラヒドロフランと重合開始剤である n -ブチルリチウムが副反応を起こし、重合開始剤の一部が失活してしまう場合があった。その結果、設定した分子量で重合体が得られず、また、分子量分布 (M_w/M_n) が大きくなってしまいうことが問題となる場合があった。テトラヒドロフランを非極性溶媒に変更し、また、重合温度を -20°C 以下とすることで、上記の副反応を低減することができる。しかし、この場合、重合速度が遅くなるため、重合が完結しない場合があった。また、重合反応は、高温でも低温でもない温度範囲、すなわち $-5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でおこなうことが求められていた。特殊な加熱設備または冷却設備を用いる必要がなく、工業的製造方法という観点からみて有利だからである。本発明の課題は、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度で、目的とするブロック共重合体を製造することができる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。本発明は、以下の態様を包含する。

(1) メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも 1 種の非極性溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中、ビニル芳香族系モノマーを、アニオン重合開始剤を用いて、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ にて重合する工程 (A) と、

工程 (A) 後、共役ジエン系モノマーを添加し、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ にて重合する工程 (B)、を含むブロック共重合体の製造方法。

(2) メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも 1 種の非極性溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中、ビニル芳香族系モノマーを、アニオン重合開始剤を用いて、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ にて重合する工程 (A) と、

工程 (A) 後、共役ジエン系モノマーを添加し、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$ にて重合する工程 (B) と、

工程（Ｂ）後、ビニル芳香族系モノマーを添加し、 -5°C ～ 35°C にて重合する工程（Ｃ）、

を含むブロック共重合体の製造方法。

（３）メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも１種の非極性溶媒と、非プロトン性極性溶媒の含有量が、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも１種の非極性溶媒１００重量部に対し、非プロトン性極性溶媒５～２０重量部である（１）または（２）に記載のブロック共重合体の製造方法。

（４）非プロトン性極性溶媒が、エーテル系溶媒である（１）～（３）いずれか１つに記載のブロック共重合体の製造方法。

（５）エーテル系溶媒が、テトラヒドロフランである（４）に記載のブロック共重合体の製造方法。

（６）アニオン重合開始剤が、アルキルリチウムである（１）～（５）いずれか１つに記載のブロック共重合体の製造方法。

（７）ビニル芳香族系モノマーが、スチレン系モノマーである（１）～（６）いずれか１つに記載のブロック共重合体の製造方法。

（８）スチレン系モノマーが、スチレンである（７）に記載のブロック共重合体の製造方法。

（９）共役ジエン系モノマーが、１，３－ブタジエンである（１）～（８）いずれか１つに記載のブロック共重合体の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の重合体の製造方法によれば、 -5°C ～ 35°C の温度範囲で重合反応をおこなうことができる。また、重合時の副反応を抑制することができるため、目的とするブロック共重合体を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0008] （ブロック共重合体）

本発明の製造方法の対象となるブロック共重合体は、ビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックと、共役ジエン系モノマーに由

来する繰り返し単位を含むブロックを含有するブロック共重合体である。ブロック共重合体としては、好ましくは、共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックのみからなるブロック共重合体である。ブロック共重合体は、直鎖状のブロック共重合体であってもよいし、グラフト型のブロック共重合体であってもよいし、スター型のブロック共重合体であってもよい。これらのうち、直鎖状のブロック共重合体であるのが好ましい。ブロック共重合体の末端は、各種の化学的に許容される構造で変性されていてもよい。それらのうち、ブロック共重合体の末端は変性されていない構造であるのが好ましい。

[0009] ビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとは、ビニル芳香族系モノマーのみを重合したブロック、あるいは、ビニル芳香族系モノマーとビニル芳香族系モノマー以外のモノマー（ただし、共役ジエン系モノマーを除く）共重合したブロックである。ビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとして、好ましくは、ビニル芳香族系モノマーのみを重合したブロックである。ビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックは、ブロック共重合体中に複数個含まれていてもよい。

[0010] ビニル芳香族系モノマーとしては、特に限定されないが、スチレン、 α -メチルスチレン、アルコキシ基で置換されたスチレンなどのスチレン系モノマーや、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ビニルナフタレン、アルキル基で置換されたビニルナフタレンなどを挙げることができる。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。これらのうち、好ましくはスチレン系モノマーであり、より好ましくはスチレンである。

ビニル芳香族系モノマーと共に共重合するビニル芳香族系モノマー以外のモノマーとしては、共役ジエン系モノマーは除外される。ビニル芳香族系モノマー以外のモノマーとしては、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーな

どを挙げることができる。

[0011] 共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとは、共役ジエン系モノマーのみを重合したブロック、あるいは、共役ジエン系モノマーと共役ジエン系モノマー以外のモノマー（ただし、ビニル芳香族系モノマーを除く）を共重合したブロックである。共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとして、好ましくは、共役ジエン系モノマーのみを重合したブロックである。共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックは、ブロック共重合体中に複数個含まれていてもよい。また、共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位中の炭素炭素二重結合は、その一部あるいはその全部が水素添加されていてもよい。

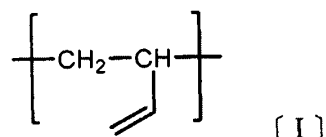
[0012] 共役ジエン系モノマーとしては、特に限定されないが、1, 3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、(2Z, 4E)-3, 4-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどを挙げることができる。これらは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。これらのうち、好ましくは1, 3-ブタジエン、イソプレンである。

共役ジエン系モノマーと共に共重合する共役ジエン系モノマー以外のモノマーとしては、ビニル芳香族モノマーは除外される。共役ジエン系モノマー以外のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーなどを挙げることができる。

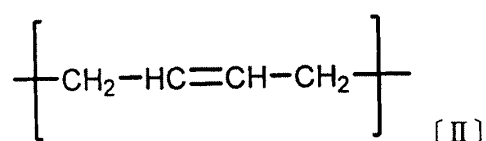
[0013] 共役ジエン系モノマーとして、1, 3-ブタジエンを用いた場合、1, 3-ブタジエンに由来する繰り返し単位は、1, 2-結合構造〔I〕および／または1, 4-結合構造〔II〕で表すことができる。1, 3-ブタジエンに由来する繰り返し単位を含むブロック中、1, 2-結合構造〔I〕と1, 4-結合構造〔II〕のモル比は、90:10~100:0であるのが好ましい。また、1, 2-結合構造〔I〕と1, 4-結合構造〔II〕中の炭素炭素二重結合は、その一部あるいはその全部が水素添加されていてもよい。

[0014]

[化1]



[0015] [化2]



[0016] 共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロック以外に含まれる他のブロックとしては、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸エステルモノマーに由来する繰り返し単位からなるブロックなどを挙げることができる。共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロック以外に含まれる他のブロックの含有量は、特に限定されないが、ブロック共重合体中、50重量%以下、40重量%以下、30重量%以下、20重量%以下、10重量%以下などから選択することができる。

[0017] 共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックを含むブロック共重合体としては、スチレンーブタジエンブロック共重合体や、スチレンーイソプレンブロック共重合体や、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体や、スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体や、ブタジエンーすチレンーブタジエンブロック共重合体、およびそれらの水素添加物などを挙げることができる。これらのうち、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体（SBS）が好ましい。

[0018] ブロック共重合体中の、共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックとビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロ

ックの重量比は、特に限定されないが、10:90~80:20、10:90~70:30、10:90~60:40、20:80~80:20、30:70~80:20、40:60~80:20などを挙げることができる。これらのうち、10:90~80:20、10:90~70:30、10:90~60:40であるのが好ましい。

[0019] ブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) は、特に限定されないが、2,000~100,000、2,000~80,000、2,000~60,000、2,000~50,000、2,000~40,000などを挙げることができる。ブロック共重合体の分子量分布 (分散度ともいう) (M_w/M_n) は特に限定されないが、1~5、1~3などを挙げることができる。前記数平均分子量 (M_n) や分子量分布 (M_w/M_n) は、ポリスチレンを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) で測定したものである。その測定条件は、移動相 THF (テトラヒドロフラン)、移動相流量 1 mL/分、カラム温度 40℃、試料注入量 40 μ L、試料濃度 2 重量%である。

[0020] (ブロック共重合体の製造方法)

本発明のブロック共重合体の製造方法は、非極性溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中、ビニル芳香族系モノマーを、アニオン重合開始剤を用いて、-5℃~35℃にて重合する工程 (A) と、工程 (A) 後、共役ジエン系モノマーを添加し、-5℃~35℃にて重合する工程 (B) を含む。また、任意に、工程 (B) 後、ビニル芳香族系モノマーを添加し、-5℃~35℃にて重合する工程 (C) を含む。

[0021] (工程 (A))

工程 A は、非極性溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中、上記で説明したビニル芳香族系モノマーを、アニオン重合開始剤を用いて、-5℃~35℃にて重合する工程である。

[0022] 非極性溶媒としては、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンを挙げることができるが、好ましくはメチルシクロヘキサンである。これら

の溶媒は、1種単独で、または2種の混合溶媒として用いることができる。

[0023] 非プロトン性極性溶媒としては、ジエチルエーテル、シクロプロピルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル系溶媒や、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の第3級アミンなどを挙げることができる。これらのうち、エーテル系溶媒が好ましく、テトラヒドロフランがより好ましい。また、これらの溶媒は、1種単独で、または2種以上の混合溶媒として用いることができる。

[0024] メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒と、非プロトン性極性溶媒の量は特に限定されないが、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒100重量部に対し、非プロトン性極性溶媒5～20重量部、5～15重量部などの範囲を挙げることができる。

溶媒の総使用量は、反応のスケールなどにより適宜設定することができるが、通常は製造するブロック共重合体の重量に対して、1～100倍となる重量、1～50倍となる重量、1～30倍となる重量、1～20倍となる重量を使用することができる。

[0025] アニオン重合開始剤としては、アニオン重合性不飽和結合を重合させる能力のあるアニオン種であれば特に制限されない。具体的には、有機アルカリ金属や、有機アルカリ土類金属や、1,1-ジフェニルエチレン又はスチルベンから誘導される炭素アニオン種などを挙げることができる。より具体的には、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムなどのアルキルリチウムや、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナフタレンジアニオン、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、1,4-ジリチオ-2-ブテン、1,6-ジリチオヘキサン、ポリスチリルリチウム、クミルカリウム、クミルセシウムなどを例示することができる。本発明

に用いられるアニオン重合開始剤は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] 重合反応の温度は、 $-5 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ などの範囲から選択することができる。

[0027] 重合反応は、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中に、ビニル芳香族系モノマーを添加した後、アニオン重合開始剤を添加してもよいし、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中に、アニオン重合開始剤を添加した後、ビニル芳香族系モノマーを添加してもよい。また、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中に、ビニル芳香族系モノマーとアニオン重合開始剤を略同時に添加してもよい。

[0028] 重合反応は、不活性ガス存在下でおこなうのが好ましい。重合時間は、反応スケールなどにより、適宜設定することができるが、通常0.1～100時間、好ましくは1～24時間である。

[0029] (工程(B))

本発明の製造方法の工程(B)は、工程(A)後、上記で説明した共役ジエン系モノマーを添加し、重合する工程である。共役ジエン系モノマーは、連続的に添加してもよいし、複数回に分けて添加してもよい。また、共役ジエン系モノマーは、ニートで添加してもよいし、非プロトン性溶媒に希釈して添加してもよい。

工程(A)で得られたビニル芳香族系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックの末端アニオンから共役ジエン系モノマーが重合して成長し、本発明のブロック共重合体を製造することができる。

[0030] 工程(B)における、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒と、非プロトン性極性溶媒の量は特に限定されないが、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ば

れる少なくとも1種の溶媒100重量部に対し、非プロトン性極性溶媒5～20重量部、5～15重量部などの範囲を挙げることができる。

工程（B）において使用する溶媒は、通常、工程（A）において使用する溶媒を引き続き使用するが、新たに、同じ又は異なる溶媒を追加することもできる。非プロトン性極性溶媒としては、工程（A）において例示したものと同様のものを例示することができる。

[0031] 重合反応の温度は、 $-5\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、 $0\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ などの範囲から選択することができる。

[0032] 重合反応は、不活性ガス存在下でおこなうのが好ましい。重合時間は、反応スケールなどにより、適宜設定することができるが、通常0.1～100時間、好ましくは1～24時間であるのが好ましい。

[0033] 工程（C））

工程（C）は任意の工程である。本発明の製造方法の工程（C）は、工程（B）後、上記で説明したビニル芳香族系モノマーを添加し、重合する工程である。ビニル芳香族系モノマーは、連続的に添加してもよいし、複数回に分けて添加してもよい。また、ビニル芳香族系モノマーは、ニートで添加してもよいし、非プロトン性溶媒に希釈して添加してもよい。

工程（B）で得られた共役ジエン系モノマーに由来する繰り返し単位を含むブロックの末端アニオンからビニル芳香族系モノマーが重合して成長し、本発明のブロック共重合体を製造することができる。

[0034] 工程（C）における、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒と、非プロトン性極性溶媒の量は特に限定されないが、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の溶媒100重量部に対し、非プロトン性極性溶媒5～20重量部、5～15重量部などの範囲を挙げることができる。

工程（C）において使用する溶媒は、通常、工程（A）において使用する溶媒を引き続き使用するが、新たに、同じ又は異なる溶媒を追加することもできる。非プロトン性極性溶媒としては、工程（A）において例示したもの

と同様のものを例示することができる。

- [0035] 重合反応の温度は、 $-5 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ などの範囲から選択することができる。
- [0036] 重合反応は、不活性ガス存在下でおこなうのが好ましい。重合時間は、反応スケールなどにより、適宜設定することができるが、通常0.1～100時間、好ましくは1～24時間であるのが好ましい。
- [0037] 得られたブロック共重合体は、通常行われる方法でクエンチした後、通常行われる精製方法により、精製することができる。また、共重合体の使用目的に応じては、アニオン重合開始剤に由来する金属不純物を除去することができる。該金属不純物を除去する方法としては、塩酸、蟻酸水溶液、酢酸水溶液、プロピオン酸水溶液、クエン酸水溶液等の酸水溶液を用いたブロック共重合体の洗浄処理、イオン交換樹脂等の吸着材を用いた吸着処理等が挙げられる。
- [0038] 得られたブロック共重合体は、一般的な方法で、重合体中に含まれる炭素炭素二重結合の一部または全部を水素添加することもできる。

実施例

- [0039] 次に、実施例を示して、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明の技術的範囲は実施例に限定されるものではない。

実施例 1

- [0040] 500 mL フラスコにメチルシクロヘキサン（以下、MCHと略す）218.62 g、テトラヒドロフラン（以下、THFと略す）24.29 gを仕込み、系内を 20°C に調整した。n-ブチルリチウム（15.1%、n-ヘキサン溶液）を2.95 g加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン15.47 gを滴下した。滴下終了後10分間熟成し、GCにてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン30.00 gを滴下し、15分間熟成後、スチレン15.43 gを滴下した。30分間熟成後、純水0.42 gを加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去した後、 80°C 、5時間真空乾燥することで、白色の固形状樹

脂を得た。得られた樹脂はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC、ポリスチレンスタンダード）測定にて分子量、 $^1\text{H-NMR}$ 測定にて樹脂のブタジエンユニット中における1, 2ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量（ M_n ）は14, 702、分散度（ M_w/M_n ）は1.05であり、1, 2ビニル結合率は、91%であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン／ポリブタジエン／ポリスチレン=27／46／27であった。

実施例 2

[0041] 500 mL フラスコにMCH 218.26 g、THF 24.11 gを仕込み、系内を0℃に調整した。n-ブチルリチウム（15.1%、n-ヘキサン溶液）を2.72 g加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン14.82 gを滴下した。滴下終了後10分間熟成し、GCにてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン33.85 gを滴下し、60分間熟成後、スチレン14.80 gを滴下した。30分間熟成後、純水0.55 gを加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去した後、80℃、5時間真空乾燥することで、白色の固形状樹脂を得た。得られた樹脂はGPC測定にて分子量、 $^1\text{H-NMR}$ 測定にて樹脂のブタジエンユニット中における1, 2ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量（ M_n ）は21, 140、分散度（ M_w/M_n ）は1.14であり、1, 2ビニル結合率は、96%であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン／ポリブタジエン／ポリスチレン=25／50／25であった。

実施例 3

[0042] 500 mL フラスコにMCH 215.89 g、THF 23.95 gを仕込み、系内を10℃に調整した。n-ブチルリチウム（15.1%、n-ヘキサン溶液）を2.63 g加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン14.88 gを滴下した。滴下終了後10分間熟成し、GCにてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン33.21 gを滴下し、30分間熟成後、スチ

レン 15.14 g を滴下した。30 分間熟成後、純水 0.55 g を加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去した後、80℃、5 時間真空乾燥することで、白色の固形状樹脂を得た。得られた樹脂は GPC 測定にて分子量、¹H-NMR 測定にて樹脂のブタジエンユニット中における 1,2 ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量 (M_n) は 16,453、分散度 (M_w/M_n) は 1.15 であり、1,2 ビニル結合率は、93% であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン = 27/46/27 であった。

実施例 4

[0043] 500 mL フラスコに MCH 21.6.01 g、THF 24.00 g を仕込み、系内を 30℃ に調整した。n-ブチルリチウム (15.1%、n-ヘキサン溶液) を 2.96 g 加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン 15.08 g を滴下した。滴下終了後 10 分間熟成し、GC にてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン 32.30 g を滴下し、15 分間熟成後、スチレン 15.21 g を滴下した。30 分間熟成後、純水 0.62 g を加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去した後、80℃、5 時間真空乾燥することで、白色の固形状樹脂を得た。得られた樹脂は GPC 測定にて分子量、¹H-NMR 測定にて樹脂のブタジエンユニット中における 1,2 ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量 (M_n) は 19,560、分散度 (M_w/M_n) は 1.18 であり、1,2 ビニル結合率は、90% であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン = 26/48/26 であった。

実施例 5

[0044] 500 mL フラスコに MCH 21.9.07 g、THF 25.70 g を仕込み、系内を 20℃ に調整した。n-ブチルリチウム (15.1%、n-ヘキサン溶液) を 9.01 g 加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン 6.21

gを滴下した。滴下終了後10分間熟成し、GCにてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン53.53gを滴下し、15分間熟成後、スチレン6.21gを滴下した。30分間熟成後、純水1.66gを加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去することで無色透明な粘性液体を得た。得られた樹脂はGPC測定にて分子量、¹H-NMR測定にて樹脂のブタジエンユニット中における1,2ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量(M_n)は5,723、分散度(M_w/M_n)は1.07であり、1,2ビニル結合率は、90%であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン=9/82/9であった。

実施例 6

[0045] 500mLフラスコにMCH215.72g、THF23.95gを仕込み、系内を0℃に調整した。n-ブチルリチウム(15.1%、n-ヘキサン溶液)を8.37g加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン6.01gを滴下した。滴下終了後10分間熟成し、GCにてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン47.00gを滴下し、15分間熟成後、スチレン5.89gを滴下した。30分間熟成後、純水1.66gを加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去することで無色透明な粘性液体を得た。得られた樹脂はGPC測定にて分子量、¹H-NMR測定にて樹脂のブタジエンユニット中における1,2ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量(M_n)は6,141、分散度(M_w/M_n)は1.04であり、1,2ビニル結合率は、95%であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン=9/82/9であった。

実施例 7

[0046] 500mLフラスコにMCH215.83g、THF24.04gを仕込み、系内を10℃に調整した。n-ブチルリチウム(15.1%、n-ヘキ

サン溶液)を8.44 g加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン6.30 gを滴下した。滴下終了後10分間熟成し、GCにてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン49.52 gを滴下し、15分間熟成後、スチレン5.75 gを滴下した。30分間熟成後、純水1.66 gを加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去することで無色透明な粘性液体を得た。得られた樹脂はGPC測定にて分子量、 $^1\text{H-NMR}$ 測定にて樹脂のブタジエンユニット中における1, 2ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量(M_n)は5,804、分散度(M_w/M_n)は1.05であり、1, 2ビニル結合率は、96%であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン=10/80/10であった。

実施例 8

[0047] 500 mLフラスコにMCH216.56 g、THF24.06 gを仕込み、系内を30℃に調整した。n-ブチルリチウム(15.1%、n-ヘキサン溶液)を8.60 g加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン6.30 gを滴下した。滴下終了後10分間熟成し、GCにてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン54.30 gを滴下し、15分間熟成後、スチレン5.75 gを滴下した。30分間熟成後、純水1.66 gを加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去することで無色透明な粘性液体を得た。得られた樹脂はGPC測定にて分子量、 $^1\text{H-NMR}$ 測定にて樹脂のブタジエンユニット中における1, 2ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量(M_n)は5,029、分散度(M_w/M_n)は1.07であり、1, 2ビニル結合率は、91%であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン=10/80/10であった。

比較例 1

[0048] 500 mL フラスコに MCH 215.94 g、THF 24.11 g を仕込み、系内を 40℃ に調整した。n-ブチルリチウム (15.1%、n-ヘキサン溶液) を 2.69 g 加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン 14.84 g を滴下した。滴下終了後 10 分間熟成し、GC にてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン 33.74 g を滴下し、15 分間熟成後、スチレン 14.88 g を滴下した。30 分間熟成後、純水 0.57 g を加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去した後、80℃、5 時間真空乾燥することで、白色の固形状樹脂を得た。得られた樹脂は GPC 測定にて分子量、¹H-NMR 測定にて樹脂のブタジエンユニット中における 1,2 ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量 (M_n) は 24,393、分散度 (M_w/M_n) は 1.19 であり、1,2 ビニル結合率は、85% であった。40℃ にて反応をおこなった比較例 1 は、実施例 1~4 と比べて、開始剤効率が低下し、また、1,2 ビニル結合の割合が低下した。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレン = 25/50/25 重量% であった。

比較例 2

[0049] 500 mL フラスコに MCH 215.94 g、THF 24.06 g を仕込み、系内を -10℃ に調整した。n-ブチルリチウム (15.1%、n-ヘキサン溶液) を 2.96 g 加え、直ちに滴下漏斗に仕込んだスチレン 15.14 g を滴下した。滴下終了後 10 分間熟成し、GC にてモノマーの消失を確認した。次いで、ブタジエン 34.79 g を滴下し、120 分間熟成後、スチレン 15.09 g を滴下した。30 分間熟成後、純水 0.57 g を加えることで反応を停止した。得られた反応液は、水洗後上層を回収し、減圧留去し溶媒を除去した後、80℃、5 時間真空乾燥することで、白色の固形状樹脂を得た。得られた樹脂は GPC 測定にて分子量、¹H-NMR 測定にて樹脂のブタジエンユニット中における 1,2 ビニル結合率を評価した。結果、数平均分子量 (M_n) は 20,512、分散度 (M_w/M_n) は 1.23 で

あったが、単峰性のピークは得られず、重合途中での失活由来のピークが観測された。1, 2 ビニル結合率は、94%であった。ブロック共重合体中のブタジエンブロックとスチレンブロックの重量比は、ポリスチレン／ポリブタジエン／ポリスチレン＝10／80／10重量%であった。

請求の範囲

- [請求項1] メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の非極性溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中、ビニル芳香族系モノマーを、アニオン重合開始剤を用いて、 -5°C ～ 35°C にて重合する工程（A）と、
工程（A）後、共役ジエン系モノマーを添加し、 -5°C ～ 35°C にて重合する工程（B）、を含むブロック共重合体の製造方法。
- [請求項2] メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の非極性溶媒と非プロトン性極性溶媒を含む混合溶媒中、ビニル芳香族系モノマーを、アニオン重合開始剤を用いて、 -5°C ～ 35°C にて重合する工程（A）と、
工程（A）後、共役ジエン系モノマーを添加し、 -5°C ～ 35°C にて重合する工程（B）と、
工程（B）後、ビニル芳香族系モノマーを添加し、 -5°C ～ 35°C にて重合する工程（C）、
を含むブロック共重合体の製造方法。
- [請求項3] メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の非極性溶媒と、非プロトン性極性溶媒の含有量が、メチルシクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンから選ばれる少なくとも1種の非極性溶媒100重量部に対し、非プロトン性極性溶媒5～20重量部である請求項1または2に記載のブロック共重合体の製造方法。
- [請求項4] 非プロトン性極性溶媒が、エーテル系溶媒である請求項1～3いずれか1項に記載のブロック共重合体の製造方法。
- [請求項5] エーテル系溶媒が、テトラヒドロフランである請求項4に記載のブロック共重合体の製造方法。
- [請求項6] アニオン重合開始剤が、アルキルリチウムである請求項1～5いずれか1項に記載のブロック共重合体の製造方法。

- [請求項7] ビニル芳香族系モノマーが、スチレン系モノマーである請求項1～6
 いずれか1項に記載のブロック共重合体の製造方法。
- [請求項8] スチレン系モノマーが、スチレンである請求項7に記載のブロック共
 重合体の製造方法。
- [請求項9] 共役ジエン系モノマーが、1, 3-ブタジエンである請求項1～8い
 ずれか1項に記載のブロック共重合体の製造方法。