

明 細 書

発明の名称：水添ブロック共重合体クラム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水添ブロック共重合体クラム、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、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水添物である水添ブロック共重合体は、反発弾性、低温特性に優れた特性を有することから、熱可塑性樹脂の耐衝撃性、低温特性、加工性等を改良する改質剤として使用されている。

また、前記水添ブロック共重合体と熱可塑性樹脂との組成物は、電気・電子部品、自動車部品、各種工業部品、生活用品等の分野において広く利用されている。

特に、高分子量の水添ブロック共重合体は、前記各種特性に加え、機械的特性に優れていることから、オイル等の液状軟化剤、可塑剤及びポリプロピレン等の熱可塑性樹脂と組み合わせることにより、電線ケーブル等の各種工業部品、自動車部品等の材料として用いられている。

[0003] 上述した高分子量の水添ブロック共重合体は、コンパウンド時のオイル等との混練性を良好にするため、一般的にはペレットではなく、多孔性乾燥クラムの形態で取り扱われることが多い。

このような水添ブロック共重合体の多孔性乾燥クラムを得る方法に関しては、従来から多くの提案がなされている。

[0004] 例えば、共重合工程及び水添工程により得られた水添ブロック共重合体の溶液からスチームストリッピングで溶媒を除去した後、さらに押出脱水機で脱水及び乾燥することにより、含水率が1質量%以下の重合体クラムを得る方法が知られている（例えば、特許文献1、2参照。）。

[0005] また、高分子量の水添ブロック共重合体クラムのオイル吸油性を改良する方法として、水添ブロック共重合体クラムを脱水する押出機の運転温度や、

押出機投入前のスラリー水分量を調節した押出脱水機による脱水・乾燥方法（例えば、特許文献3参照。）、さらには、特定の温度条件下で水添ブロック共重合体クラムを熱風乾燥機により乾燥処理する方法（例えば、特許文献4参照。）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭64－56713号公報
特許文献2：特開平2－189304号公報
特許文献3：特表2002－542963号公報
特許文献4：国際公開第99／55752号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献1、2に開示されている方法は、低分子量の水添ブロック共重合体クラムを得る方法としては好ましいが、高分子量の水添ブロック共重合体クラムについてはコンパウンド時のオイル吸収性に関し、未だ十分な特性が得られていない。

また、特許文献3、4に開示されている方法により得られる高分子量の水添ブロック共重合体クラムは、熱可塑性樹脂やオイル等とのコンパウンド時に、クラム全体にオイルが均一に分散しなかったり、さらにはクラムが完全に溶融しきらないことにより未溶融ポリマーとなって残留したりする等、コンパウンド加工性が未だ不安定であるという問題を有している。

- [0008] そこで本発明においては、上述したような従来技術の問題点に鑑みて、熱可塑性樹脂やプロセスオイル等とのコンパウンドに際し、クラム全体にオイルが均一に分散し、かつコンパウンド中における未溶融ポリマーの残存量が抑制される、優れたコンパウンド加工性を有する、水添ブロック共重合体クラム、及び当該水添ブロック共重合体クラム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

[0009] 本発明者は、高分子量の水添ブロック共重合体クラムと、熱可塑性樹脂、プロセスオイル等の軟化剤とのコンパウンドにおいて、クラム全体にオイルが均一に分散し、未溶融ポリマーの残存量の抑制等、安定したコンパウンド加工性を得る手法について鋭意検討した結果、クラムの比表面積、粒子径分布が特定の範囲を有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなる高分子量の水添ブロック共重合体クラム、及び特定の脱水・乾燥工程からなるその水添ブロック共重合体クラムの製造方法が、上述した従来技術の問題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は下記の通りである。

[0010] [1]

ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体の水添物からなる水添ブロック共重合体クラムであって、下記(1)～(4)を満たす水添ブロック共重合体クラム。

(1) メインピーク分子量が20万～60万

(2) 含水率が1質量%以下

(3) 比表面積が0.3～1.0 m²/g

(4) 目開き3.35 mmの篩を通過し、かつ目開き0.425 mmの篩を通過しない成分が、全クラムの80質量%以上

[2]

前記[1]に記載の水添ブロック共重合体クラムの製造方法であって、下記<工程1>～<工程3>を含む、水添ブロック共重合体クラムの製造方法。

<工程1>：水添ブロック共重合体クラムを含有する水性スラリーを脱水処理し、含水率が60質量%を超え80質量%以下で、目開き3.35 mmの篩を通過しないクラム成分が全クラムの60質量%以上であるクラムを得る工程。

<工程2>：前記<工程1>で得られたクラムを、脱水処理及び乾燥処理し

、含水率3～30質量%のクラムを得る工程。

＜工程3＞：前記＜工程2＞で得られたクラムを乾燥処理し、含水率1質量%以下のクラムを得る工程。

〔3〕

前記＜工程2＞において、前記乾燥処理における装置出口温度を135～175℃以下とする前記〔2〕に記載の水添ブロック共重合体クラムの製造方法。

〔4〕

前記＜工程2＞において、脱水処理手段と乾燥処理手段とを具備し当該脱水処理手段と乾燥処理手段とが連通している押出式乾燥機を用い、

前記脱水処理手段で前記脱水処理を行い、前記乾燥処理手段で前記乾燥処理を行う、前記〔2〕又は〔3〕に記載の水添ブロック共重合体クラムの製造方法。

〔5〕

前記脱水処理手段の出口温度が120℃以下であり、前記乾燥処理手段の出口温度が135～175℃である、前記〔4〕に記載の水添ブロック共重合体クラムの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、クラム全体にオイルが均一に分散し、オイル吸収性（オイル保持力）が良好で、未溶融ポリマーの減少化等の、優れたコンパウンド加工性を有する水添ブロック共重合体クラムが得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]未溶融ポリマーを有するシートの断面写真を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 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。）について説明する。

なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

また、本明細書において、「略」を付した用語は、当業者の技術常識の範

囲内でその「略」を除いた用語の意味を示すものであり、「略」を除いた意味自体をも含むものとする。

[0014] [水添ブロック共重合体クラム]

本実施形態の水添ブロック共重合体クラムは、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体の水添物からなるクラムであり、下記（１）～（４）を満たす。

（１）メインピーク分子量が２０万～６０万

（２）含水率が１質量％以下

（３）比表面積が０．３～１．０ m^2/g

（４）目開き３．３５ｍｍの篩を通過し、かつ目開き０．４２５ｍｍの篩を通過しない成分が、全クラムの８０質量％以上

[0015] 本実施形態における水添ブロック共重合体クラムは、上記のように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に水素を添加したものであり、前記（１）に示すように、メインピーク分子量が、所定の重合体組成物とした場合の機械的強度及び耐衝撃性の観点から２０万以上、加工性や熱可塑性樹脂等の高分子物質との相溶性の観点から６０万以下である。

メインピーク分子量は、好ましくは２３万～５０万であり、より好ましくは２５万～４５万である。

水添ブロック共重合体のメインピークの分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線を使用して測定することができる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0016] 本実施形態の水添ブロック共重合体クラムは、前記（２）に示すように、含水率が１質量％以下であるものとする。これにより、所定の熱可塑性樹脂とコンパウンドし、熱可塑性樹脂組成物を得た場合に、発泡やシルバー等の発生による外観不良を防止できる。

本実施形態の水添ブロック共重合体クラムは、含水率が０．９質量％以下であることが好ましく、０．８質量％以下であることがより好ましい。

[0017] 本実施形態の水添ブロック共重合体クラムは、前記（３）に示すように、比表面積が $0.3 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.4 \sim 0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

また、本実施形態の水添ブロック共重合体クラムは、前記（４）に示すように、クラムサイズを、目開き 3.35 mm の篩を通過し、かつ目開き 0.425 mm の篩を通過しない成分が、全クラムの 80 質量%以上、好ましくは 82 質量%以上、より好ましくは 85 質量%以上であるものとする。前記（３）、（４）の要件を満たすことにより、オイル吸収性が良好なものとなり、オイル吸収ムラを抑制でき、コンパウンド作製時に均一に可塑化でき、未溶融ポリマー数の低減化を図ることができる。

水添ブロック共重合体クラムの含水率、比表面積、サイズについては、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0018] [水添ブロック共重合体クラムの製造方法]

先ず、後述するように水添ブロック共重合体を作製し、その後、所定の処理を行うことにより、水添ブロック共重合体クラムを得る。

（水添ブロック共重合体の製造工程）

重合反応によりビニル芳香族炭化水素と共役ジエン化合物のブロック共重合体を得、その後、水添反応を行い、水添ブロック共重合体を得る。

<重合反応>

ブロック共重合体は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として、ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを重合することにより作製できる。

ビニル芳香族炭化水素としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 2 -ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

共役ジエンとしては、例えば、 $1,3$ -ブタジエン、イソプレン、 $2,3$ -ジメチルー $1,3$ -ブタジエン、 $1,3$ -ペンタジエン、 $1,3$ -ヘプタジエン等が挙げられる。

ブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素含有量は、反発弾性の改良効果の観点から、90質量%以下であることが好ましく、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

[0019] ブロック共重合体の製造方法としては、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51-49567号公報、特開昭59-166518号公報等に記載された方法が挙げられる。

ブロック共重合体の構造としては、例えば、一般式 $(A-B)_n$ 、 $(A-B)_n-A$ 、 $B-(A-B)_n$ で表されるものが挙げられる。

なお、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であり、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。また、nは1以上の整数、好ましくは1～5の整数である。

[0020] 上記において、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族炭化水素を50質量%以上含有するものとし、好ましくは70質量%以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体ブロック及び／又はビニル芳香族炭化水素単独重合体ブロックを示す。

共役ジエンを主体とする重合体ブロックBは、共役ジエンを50質量%を超える量で含有するものとし、好ましくは60質量%以上含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体ブロック及び／又は共役ジエン単独重合体ブロックを示す。

[0021] 重合体ブロックA、重合体ブロックBが、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体ブロックである場合、当該共重合体ブロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、テーパー状に分布していてもよい。

また、共重合体ブロック部分には、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それぞれ複数個共存していてもよい。

さらに、共重合体ブロック部分には、ビニル芳香族炭化水素含有量が異なる部分が複数個共存していてもよい。

本実施形態の水添ブロック共重合体クラムを構成するブロック共重合体は、上記一般式で表されるブロック共重合体の任意の混合物でもよい。

[0022] 本実施形態の水添ブロック共重合体クラムの、水添前のブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの全ビニル芳香族炭化水素に対する割合（ビニル芳香族炭化水素のブロック率という）は、50質量%以上が好ましく、より好ましくは70～98質量%に調整することが推奨される。これにより、所定の材料と混合して重合体組成物としたとき、柔軟性の良好なゴム状重合体組成物や、耐衝撃性と剛性とのバランスに優れた重合体組成物が得られる。

なお、ビニル芳香族炭化水素のブロック率は、
$$\left(\text{ビニル芳香族炭化水素重合体ブロック} \right) / \left(\text{ブロック共重合体を構成する全ビニル芳香族炭化水素含有量} \right) \times 100$$
により求められる。

ビニル芳香族炭化水素のブロック率は、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリブチルパーオキサイドによりブロック共重合体を酸化分解する方法により測定される（I. M. K O L T H O F F, e t a l., J. P o l y m. S c i. 1, 429（1946）に記載の方法）。

[0023] 水添前のブロック共重合体に組み込まれている共役ジエン系重合体のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができる。

共役ジエンとして、1, 3-ブタジエンを使用した場合には、水添前のブロック共重合体の1, 2-ビニル結合量は10～80%であることが好ましく、より好ましくは25～75%であり、共役ジエンとして、イソプレンを使用した場合又は1, 3-ブタジエンとイソプレンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量は3～80%であることが好ましく、より好ましくは5～70%である。

ブロック共重合体に組み込まれている共役ジエン系重合体のミクロ構造は

、水添前のブロック共重合体を二硫化炭素溶液とし、溶液セルを用いて、赤外線スペクトルを $600\sim1000\text{ cm}^{-1}$ の範囲で測定し、所定の波数における吸光度によりハンプトン（スチレンーブタジエン共重合体）の方法の計算式に従い求めることができる。

[0024] ブロック共重合体の製造に用いられる炭化水素溶媒としては、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、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溶媒が使用できる。

これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0025] 重合開始剤としてブロック共重合体の重合に用いられる有機リチウム化合物は、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、ブタジエニルリチウム、イソプレニルリチウム等が挙げられる。

これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を使用してもよい。

また、有機リチウム化合物は、ブロック共重合体の製造において重合途中で分割添加してもよい。

[0026] ブロック共重合体の製造時に、重合速度の調整、重合した共役ジエン部分のミクロ構造の変更等を目的として、所定の極性化合物を使用することができる。

極性化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、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-オキシ

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等が挙げられる。

[0027] ブロック共重合体の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時間以内が好ましく、より好ましくは0.5~10時間である。

また、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。

[0028] <水添反応>

上述した<重合反応>によりブロック共重合体を得た後、アルコール、水等のプロトン供与体を添加し、その後、後述する水添触媒を用いて水素添加反応を行うことにより、水添ブロック共重合体を得ることができる。

[0029] 水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水素触媒、(2) 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、(3) 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用いられる。

具体的な水添触媒としては、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物及び／又は還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

前記チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用でき、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一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、例えば、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] 水添反応は、好ましくは0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施する。

水添反応に使用される水素の圧力は、好ましくは0.1～15MPa、より好ましくは0.2～10MPa、さらに好ましくは0.3～5MPaとする。

また、水添反応時間は、好ましくは3分～10時間、より好ましくは10分～5時間である。

水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、あるいはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

[0031] 水添前のブロック共重合体に組み込まれている共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の、水添後におけるトータル水素添加率は、目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。ブロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは95%以上が水添されていてもよく、一部のみが水添されていてもよい。

一部のみが水添されている場合には、水添率は10%以上70%未満であることが好ましく、より好ましくは15%以上65%未満、さらに好ましくは20%以上60%未満である。

水添ブロック共重合体の水添率は核磁気共鳴装置（NMR）により測定される。

[0032] 上述したように、本実施形態の水添ブロック共重合体クラムを構成する水添ブロック共重合体は、メインピーク分子量が20万～60万である。

メインピーク分子量は、重合開始剤量を調整することにより制御することができる。

[0033] （水添ブロック共重合体クラムを得る処理）

＜水性スラリーを得る工程＞

上述のようにして水添ブロック共重合体の溶液を得た後、必要に応じて触媒残差を除去し、続いて水添ブロック共重合体の溶液を、攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去することにより、水添ブロック共重合体クラムが水中に分散した水性スラリーを得る。

スチームストリッピングにおける処理方法は、特に限定するものでなく従来知られている方法を採用できる。

スチームストリッピングの際、クラム化剤を使用してもよく、クラム化剤としては、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的に使用される。

前記クラム化剤としての界面活性剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に0.1～3000ppm添加される。これらの界面活性剤に加えてLi, Na, K, Mg, Ca, Al, Zn等の金属の水溶性塩をクラムの分散助剤として用いることもできる。

[0034] ＜水添ブロック共重合体クラムを回収する工程＞

上述したように、スチームストリッピング工程により得られる、水添ブロック共重合体クラムが水中に分散した水性スラリーは、以下の工程を経て脱水・乾燥処理を施すことにより、水添ブロック共重合体クラムを回収するこ

とができる。

水添ブロック共重合体クラムの回収工程は、後述する＜工程１＞脱水処理、＜工程２＞脱水処理及び乾燥処理、＜工程３＞乾燥処理を行う。

なお、＜工程２＞においては、脱水処理と乾燥処理とをそれぞれ独立した装置により行ってもよく、脱水処理手段と乾燥処理手段とを具備し、これらが連通している構造の、いわゆる一体型の押出式乾燥機を用いて行ってもよい。

[0035] [工程１]

水性スラリーを脱水処理し、含水率が６０質量％を超え８０質量％以下で、目開き３．３５ｍｍの篩いを通過しないクラム成分が全クラムの６０質量％以上であるクラムを得る。

＜工程１＞を経た後のクラムの含水率は、６２質量％～８０質量％であることが好ましく、６５質量％～７５質量％であることがより好ましい。

また、＜工程１＞を経た後、目開き３．３５ｍｍの篩いを通過しないクラム成分が全クラムの７０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましい。

かかる＜工程１＞における脱水処理は、例えば、回転式スクリーン、振動スクリーン、遠心脱水機等により行うことができる。

得られるクラムの含水率が６０質量％を超えると、後述する＜工程２＞における押出機内でのポリマー流動性の低下を抑制でき、また含水率が８０質量％以下とすると、後述する工程２における押出機内での、重合体クラムに対する熱負荷を抑制できる。

さらに、目開き３．３５ｍｍの篩いを通過しないクラム成分が全クラムの６０質量％以上とすることにより、後述する＜工程２＞における脱水及び乾燥処理を安定して行うことができ、所望のクラムの比表面積、粒子径分布が得られ、優れたコンパウンド加工性が達成できる。

[0036] [工程２]

上述したように、＜工程１＞により脱水処理され、所定の含水率となった

クラムは、＜工程 2＞において脱水処理及び乾燥処理を行うことにより含水率が 3～30 質量%のクラムとし、後述する＜工程 3＞に移送する。

当該＜工程 2＞を経た後のクラムの含水率は 3～25 質量%であることが好ましく、3.2～20 質量%であることがより好ましい。

前記脱水処理と乾燥処理は、それぞれ独立した装置により行ってもよいが、脱水処理手段と乾燥処理手段とを具備し、これらが連通している構造の、いわゆる一体型の押出式乾燥機を用いて行ってもよい。

前記押出式乾燥機は、脱水処理及び乾燥処理を行う装置であり、脱水処理手段と乾燥処理手段とを具備し、脱水処理手段としては押出機（押出機型水搾り機）、乾燥処理手段としてはニーダー型乾燥機、スクリュウ型エキスパンダー式乾燥機等が採用される。特に、脱水処理手段として一軸又は二軸等の多軸スクリュウ型押出機を具備し、乾燥処理手段としてスクリュウ型乾燥機を具備する構成のものが、脱水効率及び作業性の観点で好ましい。

クラムの脱水を緩やかに制御するには、一軸のスクリュウ型押出機、スクリュウ型乾燥機の組み合わせが特に好ましい。

[0037] また、＜工程 2＞を実施するための脱水装置、乾燥装置、さらには、脱水処理手段と乾燥処理手段とが一体型となっている押出式乾燥機、具体的には、スクリュウ型押出機、スクリュウ型乾燥機、一体型スクリュウ押出機型乾燥機等は、それぞれ使用目的に応じてベント機構、脱水用スリットを取り付けたものであってもよい。

[0038] ＜工程 2＞によりクラムの含水率を 3 質量%以上とすることにより、押出機のせん断力によりクラムがゲル化及び／又は分解してしまうことを防止でき、含水率を 30 質量%以下とすることにより、後述する＜工程 3＞により得られるクラムの含水率を 1 質量%以下に制御することを容易にすることができる。

[0039] ＜工程 2＞における乾燥処理を行う装置の出口温度、すなわち、脱水処理と乾燥処理とをそれぞれ別個の装置で行う場合には、脱水処理を行う装置の出口温度を 120℃以下とし、かつ乾燥処理を行う装置の出口温度を 135

～175℃とすることが好ましい。

より好ましくは脱水処理を行う装置の出口温度を120℃以下とし、かつ乾燥処理を行う装置の出口温度を138～172℃とし、さらに好ましくは脱水処理を行う装置の出口温度を118℃以下とし、かつ乾燥処理を行う装置の出口温度を140～172℃とする。

脱水処理手段と乾燥処理手段とが一体型となっている、いわゆる2段階構成の押出式乾燥機で処理する場合には1段目出口の温度を120℃以下とし、かつ2段目出口の温度を135～175℃とすることが好ましい。

より好ましくは1段目出口の温度を120℃以下とし、かつ2段目出口の温度を138～172℃とし、さらに好ましくは1段目出口の温度を118℃以下とし、かつ2段目出口の温度を140～172℃とする。

上記温度範囲に設定することにより、脱水処理、乾燥処理を安定して行うことができ、所望のクラムの比表面積、粒子径分布が得られ、優れたコンパウンド加工性が達成できる。

[0040] [工程3]

上述したように、＜工程2＞で得られたクラムを、熱風乾燥機で乾燥処理を行い、含水率1質量%以下のクラムとする。

当該＜工程3＞を経た後のクラムの含水率は、1質量%以下とし、0.9質量%以下であることが好ましく、0.9質量%以下であることがより好ましい。

乾燥クラムの含水率を1質量%以下とすることにより、コンパウンド工程後に得られる熱可塑性樹脂組成物において、発泡やシルバー等の発生による外観不良を防止できる。

[0041] 上述したように、＜工程1＞により水性スラリーを脱水処理し、含水率が60質量%を超え80質量%以下で、目開き3.35mmの篩いを通過しないクラム成分が全クラムの60質量%以上であるクラムを得、＜工程2＞により、脱水処理及び乾燥処理を行うことにより含水率が3～30質量%のクラムとし、＜工程3＞により熱風乾燥機で乾燥処理を行うことにより、クラ

ムの含水率を1質量%以下に調整できる。

[0042] なお、水添ブロック共重合体クラムの含水率、サイズについては、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

前記<工程1>によりクラムのサイズ及び含水率を規定し、さらには、<工程1>～<工程3>を通して装置内の出口温度及び出口におけるクラムの含水率を規定することにより、クラムの流動性が高まり、適度に発泡した（比表面積の大きい）クラムを得ることができる。さらに、装置内での脈流も抑制され、微粉状クラム（目開き0.425mmの篩を通過し、砂状の硬いクラム）や大粒径クラム（目開き3.35mmの篩を通過せず、発泡が不均一なクラム）の少ない、均一なクラムが得られる。

本実施形態の水添ブロック共重合体クラムは、比表面積が0.3～1.0 m²/gである。また、目開き3.35mmの篩を通過し、かつ目開き0.425mmの篩を通過しない成分が、全クラムの80質量%以上である。

このようなクラムを得るためには、特に、<工程2>に入る前段階のクラムのサイズと含水率を調整し、かつ<工程2>での脱水・乾燥条件を最適化することが有効である。

詳細には、<工程1>を経た後のクラムの含水率が60%以下と少な過ぎると、<工程2>で脱水されすぎて流動性が低下してしまう。一方、含水率が80%超と多過ぎたり、クラムサイズが目開き3.35mmの篩を通過しないクラム成分が少な過ぎたりすると、<工程2>で安定的に脱水・乾燥処理を行うことができず、やはり良好な流動性が得られない。

また、<工程2>において、クラムの含水率が高すぎると<工程3>での負荷が大きくなり、クラムの含水率が低すぎると、クラムの流動性が低下し、発泡が不均一となり、クラムサイズが不均一化する。さらに乾燥しすぎてクラムの流動性が低下、発泡が不均一となり、クラムサイズが不均一化することを防止するため、<工程2>において乾燥処理における装置の出口温度を135～175℃とすることが好ましい。

よって、上述したように、<工程1>でクラムの含水率を、60質量%を

超え 80 質量%以下に調整し、目開き 3. 35 mm の篩を通過しないクラム成分が全クラムの 60 質量%以上とし、＜工程 2＞でクラムの含水率を 3 ～ 30 質量%になるように制御することが有効である。

[0043] [水添ブロック共重合体クラムを用いた重合体組成物]

本実施形態の水添ブロック共重合体クラムは、所定の熱可塑性樹脂や、プロセスオイル等の軟化剤を用いてコンパウンドすることにより、後述する各種用途に利用できる素材となる熱可塑性組成物が作製できる。

なお、プロピレン等の熱可塑性樹脂やプロセスオイル等の軟化剤とのコンパウンドにおいては、目的に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限されるものではない。例えば、金属水酸化物、シリカ系無機充填剤、金属酸化物等の無機充填剤や、有機充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤や光安定剤、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、パラフィン、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、炭素繊維、金属ウィスカー等の補強材、顔料、着色剤等である。

これらの添加剤は、水添ブロック共重合体クラムの溶液に添加してもよく、又は前記脱水工程及び／又は乾燥工程において添加してもよく、あるいは乾燥工程後に添加してもよい。

[0044] [水添ブロック共重合体クラムの用途]

本実施形態の水添ブロック共重合体クラムは、各種熱可塑性樹脂の改質剤、履物用素材、粘・接着材用素材、アスファルト改質剤、電線ケーブル等の工業部品、自動車部品、医療用器具材料、家電製品及びその部品、電子デバイス及びその部品、家庭用品、玩具等の素材として利用できる。

実施例

[0045] 以下、本発明を実施例に基づいて説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0046] 実施例における試料の分析は以下に示す方法によって行った。

< (1) 結合スチレン量 >

測定用試料（下記製造例 1 により作製するブロック共重合体）のクロロホルム溶液を調製し、分光光度計（J A S C O 製：V-550）を用いて、スチレンのフェニル基による UV 254 nm の吸収を検出することにより、結合スチレン量（質量%）を測定した。

[0047] < (2) メインピーク分子量 >

水添ブロック共重合体のテトラヒドロフラン溶液を調製し、ポリスチレン系ゲル（昭和電工製：Shodex）のGPC（東ソー製：HLC-8320）を使用して、試料のクロマトグラムを測定した。

メインピーク分子量は、市販の標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成した検量線を用いて求めた。

[0048] < ビニル結合含有量 >

測定用試料（下記製造例 1 により作製するブロック共重合体）の二硫化炭素溶液を調製し、赤外分光光度計（パーキンエルマージャパン社製Spectrum 100）を用いて、赤外線スペクトルを 600~1000 cm⁻¹ の範囲で測定し、所定の波数における吸光度によりハンプトン（スチレン-ブタジエン共重合体）の方法の計算式に従い求めた。

[0049] < (3) 水添率 >

水添ブロック共重合体の水添率を、核磁気共鳴装置（BRUCKER 社製DPX-400）を用いて測定した。

[0050] < (4) クラム中の含水率 >

水添ブロック共重合体クラムを、ハロゲン水分計にて 150℃ で 8 分間加熱し、その質量減少量を求め、下記式により算出した。

含水率（質量%）= 前後における質量減少量（クラム中の含水量）／加熱前の水添ブロック共重合体クラムの質量 × 100

[0051] < (5) クラムの比表面積 >

水添ブロック共重合体の窒素による吸着等温線を測定し、BET 多点法により比表面積を求めた。

装置はBELSORP-mini（日本BEL社製）を使用し、吸着温度 77 Kで測定を行った。

[0052] <（６）クラムサイズ>

ふるい振とう機（セイシン企業社製オクタゴンデジタル）を用い、目開き 0.425 mmの篩の上に目開き 3.35 mmの篩を重ね、目開き 3.35 mmの篩の上からクラムを投入して15分間振動させ、各篩上に残ったクラム量、及び通過したクラム量を測定し、目開き 3.35 mmの篩を通過しないクラムの割合（質量％）及びクラムサイズが0.425～3.35 mmであるクラムの割合（質量％）を算出した。

[0053] <（７）オイル吸収均一性>

水添ブロック共重合体クラム100 gに、インクを滴下して着色したパラフィン系プロセスオイル（出光石油化学社製ダイアナプロセスオイルPW90）100 gを投入し、クラム全体にプロセスオイルが行きわたるように攪拌後、10分間静置した。

静置後のクラム全体の画像を2値化し、着色部分の面積比率（オイルを吸収したクラムの比率）を算出した。

[0054] <（８）オイル保持力>

直径約3 cmの円筒形の容器に水添ブロック共重合体クラム10 gを入れ、この水添ブロック共重合体の上から、インクで着色したパラフィン系プロセスオイル（出光石油化学社製ダイアナプロセスオイルPW90）10 gを投入し、5分間静置し、インクにより着色されていないクラムの質量を測定した。

前記インクで着色したパラフィン系プロセスオイルの質量（10 g）と、インクにより着色されたクラムの質量の比を下記の式により算出し、オイル保持力とした。

オイル保持力＝パラフィン系プロセスオイルの質量（10 g）／〔クラム全質量（10 g）－インクにより着色されていないクラムの質量（g）〕

この評価では、円筒形容器内に積層したクラムのうち、上の方だけがオイ

ルの色に染まり、下の方はオイルの色に染まっていない状態となる。前記オイル保持力が高いと、オイルがクラムの上に溜まっており、一定量のオイルを少ないクラムで保持できたことを意味する。

[0055] < (9) コンパウンド中未溶融ポリマー数 >

未溶融ポリマーとは、コンパウンドにおいてクラムが完全に溶融しきらず、残留した状態となっているものを言う。

水添ブロック共重合体クラム 16.38 g に、パラフィン系プロセスオイル（出光石油化学社製ダイアナプロセスオイル PW90）24.57 g を添加して、プロセスオイルが均一に展着するように攪拌した。

次に、室温で 20 分間静置して吸油させた。

その後、ポリプロピレン（サンアロマー社製 PL500A）9.01 g、*n*-オクタデシル-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート（製品名イルガノックス 1076）0.04 g を添加し、ラボプラストミル（東洋精機社製 4M150）を用いて 160℃、70 rpm で 20 分間混練した。

前記混練開始 3 分後と 20 分後に、それぞれコンパウンドサンプル 2 g を採取し、圧縮成形によって直径約 15 cm、厚さ約 60 μ m のシートを作製し、拡大鏡（アズワン株式会社製「マイスタールーペ LB」の倍率 3.5 倍）を用いて、前記シート中の径が約 100 μ m 以上のフィッシュアイ（未溶融ポリマー）の数をカウントした。

図 1 に、前記フィッシュアイ（未溶融ポリマー、径 A）を有するシートの断面写真を示す。実際には、当該フィッシュアイが表面に点状となって観察された。

3 分後（コンパウンドは均一に状態になるが、未溶融ポリマーが残留）と 20 分後（未溶融ポリマーが全て溶融）の、それぞれにおけるフィッシュアイ（未溶融ポリマー）数の差をコンパウンド中未溶融ポリマー数とした。

[0056] （製造例 1：ブロック共重合体の製造方法）

攪拌機及びジャケットを付けた温度制御が可能なオートクレーブを反応器

として使用し、窒素ガス雰囲気下において、不純物を除去したスチレン 16 質量部、テトラヒドロフラン 0.14 質量部、テトラメチルエチレンジアミン 0.03 質量部のシクロヘキサン溶液を調製し、反応器内温を 50℃に保持した後、重合開始剤として *n*-ブチルリチウム 0.06 質量部を反応器に供給して重合した。

次に、ブタジエン 68 質量部を供給して重合し、最後にスチレン 16 質量部を供給して重合することにより、S-B-S 構造（S はポリスチレンブロック、B はポリブタジエンブロック）のブロック共重合体を得た。

得られたブロック共重合体のスチレン含有量は 32 質量%、メインピーク分子量は 28 万、ブタジエン部分のビニル結合含有量は 36% であった。

[0057]（製造例 2：水添ブロック共重合体の製法）

上記の製造例 1 により得られたブロック共重合体の溶液に、シクロヘキサンに、ビス（シクロペンタジエニル）チタンジクロライドと、トリメチルアルミニウムを含む *n*-ヘキサン溶液とを混合し、室温にて 3 日間反応させて得た水添触媒（ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド／トリメチルアルミニウムのモル比 = 1/2）を、Ti として 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 95℃で 1 時間水添反応を行った。得られた水添ブロック共重合体のブタジエン部分の水添率は 98% であった。

[0058]〔実施例 1～4〕、〔比較例 1～4〕

前記製造例 1、2 により得られた水添ブロック共重合体の溶液に、反応停止剤として、水を、重合に使用した *n*-ブチルリチウム量に対し 5 倍モル添加した後、安定剤として *n*-オクタデシル-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート（製品名イルガノックス 1076）を水添ブロック共重合体 100 質量部に対して 0.25 質量部添加した。

この水添ブロック共重合体溶液を 95℃で 1 時間スチームストリッピングした。スチームストリッピングは、クロム化剤として、表 1 に示す量のスチレン-無水マレイン酸共重合体 Na 塩（以下、クロム化剤 A）を添加して実

施した。

得られた水性スラリー中の、水添ブロック共重合体クラムの濃度は5質量％であった。

次に、上記で得られた水添ブロック共重合体クラムを含有する水性スラリーを目開き1mmの振動型スクリーンに送り、脱水処理（＜工程1＞）を行い、その後、上記（4）の方法により＜工程1＞を経た水添ブロック共重合体クラムの含水率を測定し、上記（6）の方法によりクラムサイズを測定した。

＜工程1＞により得られた水添ブロック共重合体クラムの含水率（質量％）及びクラムサイズ（目開き3.35mmの篩を通過しない成分の割合）（質量％）を下記表1に示す。

[0059] この水添ブロック共重合体クラムに対して、実施例1～4、比較例1～4においては、脱水処理と乾燥処理とを、それぞれ別個の装置を用いて行った。

まず、1軸スクリュウ押出機型水絞り機に供給し、スクリュウ回転数約80rpmで押し出して脱水処理を行った（＜工程2＞の1段目）。

当該1軸スクリュウ押出機型水絞り機の出口温度を下記表1に示した。

次に、前記で得られた水添ブロック共重合体クラムを、1軸スクリュウ型エキスパンダー乾燥機に供給し、スクリュウ回転数約80rpmで押し出して乾燥処理をした（＜工程2＞の2段目）。

当該1軸スクリュウ型エキスパンダー乾燥機の出口の温度及び得られたクラムの含水率を下記表1に示した。

[0060] その後、前記で得られた水添ブロック共重合体クラムに対し、振動輸送乾燥機を用いて約90℃の熱風で乾燥処理を行った。（＜工程3＞）。

最終的に得られた乾燥クラムの含水率、比表面積、クラムサイズ、オイル吸収均一性、オイル保持力、及びコンパウンド中の未溶融ポリマー数を下記表1に示した。

[0061] 実施例1～4のクラムはオイル吸収均一性が良好であり、オイル保持力が

高く、コンパウンド中の未溶融ポリマー数が１０個以下であるのに対し、比較例１～４のクラムは実用上良好なオイル吸収均一性が得られず、オイル保持力が低く、コンパウンド中の未溶融ポリマー数が１５個以上であった。

[0062]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
スチームストリッピング条件	A	A	A	A	A	A	A	A
	450	450	500	450	450	400	300	350
(工程1)水性スラリー脱水処理	75	62	80	70	70	80	45	75
クラムの含水率(質量%)								
クラムサイズ	85	85	90	85	85	80	80	75
目開き3.35mmを通過しない成分(質量%)								
(工程2)脱水・乾燥処理	[1段階]1軸スクリュウ押出機型水絞り機							
	98	105	107	110	135	85	125	110
出口温度(°C)								
(工程3)熱風乾燥後クラム	[2段階]1軸スクリュウ型エキスパンダー乾燥機							
	135	140	155	170	185	130	180	185
出口温度(°C)								
出口クラムの含水率(質量%)	10.5	5.5	4.8	3.2	2.1	35	2.5	3.5
クラムの含水率(質量%)	0.88	0.52	0.42	0.2	0.15	0.92	0.3	0.21
比表面積(m ² /g)	0.42	0.45	0.55	0.55	0.35	0.15	0.35	0.38
クラムサイズ	100	96	82	95	70	100	65	75
0.425~3.35mm(質量%)								
オイル吸収均一性(%)	75	73	76	72	63	61	59	65
オイル保持力	3.1	2.9	3.2	3	2.2	2	2.1	2.3
コンパウンド中未溶融ポリマー数(個)	9	9	8	8	15	16	18	14

[0063] [実施例 5 ～ 8]、[比較例 5 ～ 9]

前記製造例 1、2 により得られた水添ブロック共重合体の溶液に、反応停止剤として、水を、重合に使用した n -ブチルリチウム量に対し 5 倍モル添加した後、安定剤として n -オクタデシル-3-(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート（製品名イルガノックス 1076）を水添ブロック共重合体 100 質量部に対して 0.25 質量部添加した。

この水添ブロック共重合体溶液を 95℃で 1 時間スチームストリッピングした。スチームストリッピングは、クラム化剤として、表 2 に示す量のクラム化剤 A を添加して実施した。

得られた水性スラリー中の、水添ブロック共重合体クラムの濃度は 5 質量％であった。

次に、上記で得られた水添ブロック共重合体クラムを含有する水性スラリーを目開き 1 mm の振動型スクリーンに送り、脱水処理（＜工程 1＞）を行い、その後、上記（4）の方法により含水率を測定し、上記（6）の方法によりクラムサイズを測定した。＜工程 1＞により得られた水添ブロック共重合体クラムの含水率（質量％）及びクラムサイズ（目開き 3.35 mm の篩を通過しない成分の割合）（質量％）を下記表 2 に示す。

この水添ブロック共重合体クラムに対し、脱水処理手段（1 段目）と乾燥処理手段（2 段目）とが一体化された 2 段 1 軸スクリーユ押出機に供給し、スクリーユ回転数約 80 rpm で押し出して脱水処理及び乾燥処理を行った（＜工程 2＞の 1 段目、2 段目）。

使用した 2 段 1 軸スクリーユ押出機は、1 段目脱水処理手段にスリットを有しているが、クラム中の水分を 2 段目の乾燥処理手段まで保持させるために、スリットを全閉にして運転した。

脱水処理手段及び乾燥処理手段のそれぞれの出口温度（1 段目出口温度、2 段目出口温度）、及び乾燥処理手段の出口から得られたクラムの含水率を下記表 2 に示した。

[0064] その後、前記で得られた水添ブロック共重合体クラムを、振動輸送乾燥機を用いて約90℃の熱風で乾燥処理を行い、乾燥クラムを得た（＜工程3＞）。

最終的に得られた水添ブロック共重合体クラムの含水率、比表面積、クラムサイズ、オイル吸収均一性、オイル保持力、及びコンパウンド中の未溶融ポリマー数を下記表2に示した。

[0065] 実施例5～8のクラムはオイル吸収均一性が良好であり、オイル保持力が高く、コンパウンド中の未溶融ポリマー数が10個以下であるのに対し、比較例5～8のクラムは実用上良好なオイル吸収均一性が得られず、オイル保持力も低く、コンパウンド中の未溶融ポリマー数が15個以上であった。

また、比較例9は、クラムの水分量が多すぎ、乾燥機に投入できず、脱水処理及び乾燥処理を行うことが不可能であった。

[0066] [比較例10]

比較例8と同じ条件で＜工程1＞及び＜工程2＞を行った後、＜工程3＞を行わず、水添ブロック共重合体クラムを得た。

得られたクラムの含水率、比表面積、クラムサイズ、オイル吸収均一性、オイル保持力、及びコンパウンド中の未溶融ポリマー数を下記表2に示した。

比較例10は、実用上良好なオイル吸収均一性が得られず、オイル保持力も低く、コンパウンド中の未溶融ポリマー数が15個以上であった。

[0067] [比較例11]

前記製造例1、2により得られた水添ブロック共重合体の溶液に、反応停止剤として、水を、重合に使用したn-ブチルリチウム量に対し5倍モル添加した後、安定剤としてn-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（製品名イルガノックス1076）を水添ブロック共重合体100質量部に対して0.25質量部添加した。

この水添ブロック重合体溶液を95℃で1時間スチームストリッピングし

た。スチームストリッピングは、クロム化剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸（以下、クロム化剤B）を水添ブロック共重合体に対して800ppm添加して実施した。

得られた水性スラリー中の水添ブロック共重合体クロムの濃度は5質量%であった。

次に、上記で得られた水添ブロック共重合体クロムを含有する水性スラリーを目開き1mmの振動型スクリーンに送り、脱水処理（＜工程1＞）を行い、その後、上記（4）の方法により含水率を測定し、上記（6）の方法によりクロムサイズを測定した。＜工程1＞により得られたクロムの含水率（質量%）及びクロムサイズ（目開き3.35mmの篩を通過しない成分の割合）（質量%）を下記表2に示した。

このクロムに対し、上述した＜工程2＞を行わず、振動輸送乾燥機を用いて約90℃の熱風で乾燥処理を行い、乾燥クロムを得た（＜工程3＞）。

最終的に得られた水添ブロック共重合体クロムの含水率、比表面積、クロムサイズ、オイル吸収均一性、オイル保持力、及びコンパウンド中の未溶融ポリマー数を下記表2に示した。

[0068] 比較例11のクロムは実用上良好なオイル吸収均一性が得られず、オイル保持力も低く、コンパウンド中の未溶融ポリマー数が15個以上であった。

[0069]

[表2]

スチームストリッピング条件	クラム化剤 (ppm/水添ブロック共重合体)	実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		比較例5		比較例6		比較例7		比較例8		比較例9		比較例10		比較例11	
		A	500	A	500	A	450	A	450	A	450	A	400	A	400	A	400	A	600	A	400	A	300
(工程1) 水性スラリー脱水処理	クラムの含水率 (質量%)	75	62	80	70	70	85	80	13	90	75												
	クラムサイズ 目開き3.35mmを通過しない成分 (質量%)	90	90	85	85	80	80	80	80	20													
	2段1軸スクリーン型押出機																						
	1段目出口温度 (°C)	98	105	110	118	135	85	125	130	乾燥不可													
	2段目出口温度 (°C)	143	158	170	172	182	142	180	180														
実施例5～8、比較例5～8、比較例11においては、(工程3) 熱風乾燥後クラム 比較例10においては、(工程2) 脱水・乾燥処理後クラム	2段目出口クラムの含水率 (質量%)	10	4.8	5.9	3.3	1.8	35	2	0.8														
	クラムの含水率 (質量%)	0.25	0.18	0.45	0.19	0.15	0.85	0.35	0.18														
	比表面積 (m ² /g)	0.6	0.55	0.62	0.45	0.5	0.25	0.4	0.12														
	クラムサイズ 0.425～3.35mm (質量%)	96	85	82	95	75	100	78	80														
	オイル吸収均一性 (%)	75	72	75	72	58	64	62	57														
	オイル保持力	3.2	3.1	3.5	3	2.4	2.2	2	2														
		7	10	8	8	18	16	15	18														
コンパウンド中未溶解ポリマー数 (個)																							

[0070] 表 2 中、比較例 10 は、比較例 8 と同条件で＜工程 1＞及び＜工程 2＞を経た後、＜工程 3＞を行わなかった例であり、＜工程 2＞を経た後のクロムの特性を示した。

また、表 2 中、比較例 11 は、＜工程 1＞を経た後、＜工程 2＞を行わず、＜工程 3＞を行った後のクロムの特性を示した。

[0071] 本出願は、2010 年 10 月 28 日に日本国特許庁へ出願された、日本特許出願（特願 2010-242313）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

[0072] 本発明の水添ブロック共重合体クロムは、医療用器具材料、家電製品及びその部品、電子デバイス及びその部品、電線ケーブル等の各種工業部品、自動車部品、玩具等の材料として、産業上の利用可能性がある。

請求の範囲

- [請求項1] ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体の水添物からなる水添ブロック共重合体クラムであって、下記（１）～（４）を満たす水添ブロック共重合体クラム。
- （１）メインピーク分子量が２０万～６０万
 - （２）含水率が１質量％以下
 - （３）比表面積が０．３～１．０ m^2/g
 - （４）目開き３．３５ mm の篩を通過し、かつ目開き０．４２５ mm の篩を通過しない成分が、全クラムの８０質量％以上
- [請求項2] 請求項１に記載の水添ブロック共重合体クラムの製造方法であって、下記＜工程１＞～＜工程３＞を含む、水添ブロック共重合体クラムの製造方法。
- ＜工程１＞：水添ブロック共重合体クラムを含有する水性スラリーを脱水処理し、含水率が６０質量％を超え８０質量％以下で、目開き３．３５ mm の篩を通過しないクラム成分が全クラムの６０質量％以上であるクラムを得る工程。
- ＜工程２＞：前記＜工程１＞で得られたクラムを、脱水処理及び乾燥処理し、含水率３～３０質量％のクラムを得る工程。
- ＜工程３＞：前記＜工程２＞で得られたクラムを乾燥処理し、含水率１質量％以下のクラムを得る工程。
- [請求項3] 前記＜工程２＞において、前記乾燥処理における装置出口温度を１３５～１７５℃以下とする請求項２に記載の水添ブロック共重合体クラムの製造方法。
- [請求項4] 前記＜工程２＞において、脱水処理手段と乾燥処理手段とを具備し当該脱水処理手段と乾燥処理手段とが連通している押出式乾燥機を用い、前記脱水処理手段で前記脱水処理を行い、前記乾燥処理手段で前記乾燥処理を行う、請求項２又は３に記載の水添ブロック共重合体クラムの製造方法。

[請求項5] 前記脱水処理手段の出口温度が120℃以下であり、前記乾燥処理手段の出口温度が135～175℃である、請求項4に記載の水添ブロック共重合体クロムの製造方法。