

明 細 書

発明の名称：

共役ジエン系重合体、その製造方法及びそれを含む組成物

技術分野

[0001] 本発明は、共役ジエン系重合体、及びその製造方法等に関するものである。

背景技術

[0002] これまで共役ジエン系重合体、或いは水素添加された共役ジエン系重合体は、反発弾性、低温特性に優れることから、熱可塑性樹脂の耐衝撃性、低温特性、加工性などを改良する改質剤として使用され、これらを含む組成物は、電気・電子部品、自動車部品、各種工業部品、生活用品などの分野に広く利用されてきた。しかし、構造を異にする高分子物質の相容性は一般的には良くなく、その親和性不足から時には互いの高分子物質の分散不良が起こり、組成物の機械的特性低下、外観不良が起こることもあった。

[0003] 異種構造の高分子物質の親和性を向上させ優れた特性を有する組成物を得る方法は、これまでも提案されている。例えば、本来相容しない二種の高分子物質のポリマー反応にてグラフト共重合体を生成させ、それを介在させて異種高分子物質の界面の接着強度を高め、実用上優れた特性を発現させる方法が報告されている。具体的には、共役ジエン系重合体、或いは水素添加された共役ジエン系重合体の末端官能基と熱可塑性樹脂中の極性基とが相互に反応しグラフト共重合体が形成されることにより、優れた機械特性、接着性を有する組成物が得られることが開示されている（特許文献 1、2、3）。

[0004] 特に、その末端に窒素含有官能基を有する水素添加された共役ジエン系重合体は、優れた反発弾性、低温特性、相溶性に加え、耐熱性、耐侯性に優れることから熱可塑性樹脂及びゴム状重合体、特に高耐熱変形性を有するエンジニアリング樹脂などの高分子物質の改質剤として広く用いられている。

[0005] これらの末端変性され、水素添加された共役ジエン系重合体を含む組成物は各種安定剤、強化剤に加え、顔料、染料、着色剤などを配合し着色した後、押出成形、射出成型などの工程を経て最終成型体となる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭63-99257号公報

特許文献2：特開2003-201312号公報

特許文献3：特開2004-99662号公報

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、これらの共役ジエン系重合体自体が、黄色味を帯びる、臭気が強いう問題点を有している。

その為、これら共役ジエン系重合体と熱可塑性樹脂などの高分子物質との組成物を用い、優れた機械的特性、色調などの外観特性（透明感、或いは白色度の強い）を有し、かつこれらの物性バランスに優れた着色成型体を安定的に得るのは困難な状況であり、未だ改善すべき余地がある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題に鑑みて、鋭意検討した結果、共役ジエン系重合体の末端の40%以上が特定構造を有することにより、優れた色調を有する共役ジエン系重合体が見出された。さらに、当該共役ジエン系重合体と熱可塑性樹脂などの高分子物質との組成物が機械的物性（耐衝撃性等）、色調などの優れた外観特性を有し、かつこれらの物性バランスに優れたことを見出した。

また、有機リチウム化合物を開始剤として少なくとも一種の共役ジエン単量体を含む単量体を重合させる工程と、重合開始剤のリチウムと特定の構造を有する尿素誘導体の比率が特定範囲内となるように該尿素誘導体を添加する工程と、を含む方法によって、その主たる末端が特定構造のアミノ基

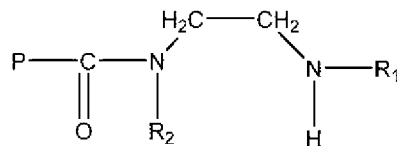
を有し、機械的物性や外観特性に優れる共役ジエン系重合体を得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。

すなわち、本発明は、以下の通りである。

[0009] 1. 少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体であって、その末端の40%以上がアミノ基及びアミド基を有する末端であり、かつ測色色差計で測定される黄色度の指標b*値が15以下である、共役ジエン系重合体。

[0010] 2. 前記アミノ基及びアミド基を有する末端が、下記式(Ⅰ)で示される構造を有する末端を含み、かつ測色色差計で測定される黄色度の指標b*値が15以下である、上記1に記載の共役ジエン系重合体。

[0011] [化1]

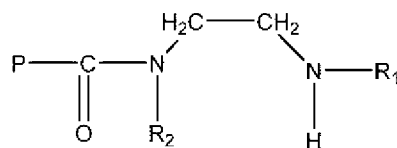


(Ⅰ)

[式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体を表し、R₁とR₂は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[0012] 3. 前記アミノ基及びアミド基を有する末端が、下記式(Ⅰ)で示される構造を有する末端及び下記式(ⅠV)で示される構造を有する末端を含み、かつ測色色差計で測定される黄色度の指標b*値が15以下である、上記1又は2に記載の共役ジエン系重合体。

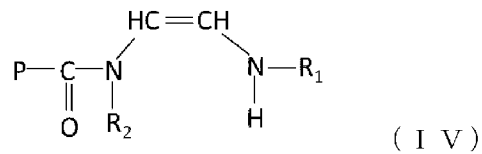
[0013] [化2]



(Ⅰ)

[式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体を表し、 R_1 と R_2 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[0014] [化3]



[式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体を表し、 R_1 と R_2 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

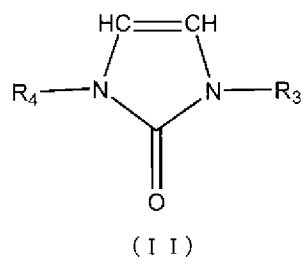
[0015] 4. 前記b*値が9以下である、上記1～3のいずれかに記載の共役ジエン系重合体。

[0016] 5. 有機リチウム化合物を開始剤として、少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する単量体を重合させる工程と、

下記式(ⅠⅠ)で表される化合物(ⅠⅠ)と下記式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物(ⅠⅠⅠ)を添加する工程と、

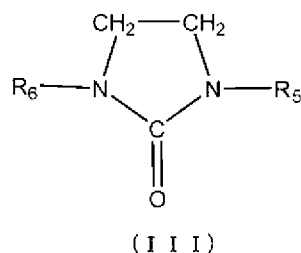
を含む共役ジエン系重合体の製造方法であって、

[0017] [化4]



[式中、 R_3 と R_4 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[0018] [化5]



[式中、 R_5 と R_6 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

数式1に示されるように、化合物(11)と化合物(111)の合計に対する化合物(11)の重量比率(%)を(A)とし、数式2に示されるように、重合開始剤のリチウムに対する化合物(11)と化合物(111)のモル比を(B)としたときに、数式3に示されるように、 $(A) \times (B)$ が0.5以下となるように、重合開始剤、化合物(11)、及び／又は化合物(111)の添加量を調節する、製造方法。

数式1： $(A) = (\text{化合物}(11) / (\text{化合物}(11) + \text{化合物}(111))) \times 100$

数式2： $(B) = ([\text{化合物}(11)] + [\text{化合物}(111)]) / [Li]$

数式3： $(A) \times (B) \leq 0.5$

- [0019] 6. (a) 上記1～4のいずれかに記載の共役ジエン系重合体又は上記5に記載の製造方法により得られた共役ジエン系重合体1～99重量部と、
(b) 熱可塑性重合体及び／又はゴム状重合体99～1重量部と、
を含む重合体組成物。

発明の効果

- [0020] 本発明の共役ジエン系重合体は、優れた色調を有し、臭気が低く、さらにはその共役ジエン系重合体を熱可塑性樹脂やゴム状重合体などの他の高分子物質とブレンドすることにより、耐衝撃性等の機械的物性、色調などの優れた外観特性を有し、かつこれらの物性バランスに優れた組成物の提供を可能とする。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]図1は、化合物(11)と化合物(111)の合計に対する化合物(11)の重量比率(wt%)を求めるために行ったガスクロマトグラフ測定の結果の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0022] 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。）について説明するが、本発明は以下に示す形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0023] （共役ジエン系重合体）

本実施形態における共役ジエン系重合体は、少なくとも一種の共役ジエン単量体を含む。共役ジエン単量体としては、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-ヘプタジエンなどを用いることができる。

[0024] 本明細書において共役ジエン系重合体は、共役ジエン単量体のみからなる重合体であってもよいし、共役ジエン単量体とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はブロック共重合体であってもよい。ビニル芳香族化合物としては、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、ジビニルベンゼンなどを用いることができる。その共重合体のビニル芳香族化合物含有量は、反発弾性の改良効果の点から90wt%以下、好ましくは60wt%以下、特に好ましくは40wt%以下である。

[0025] 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号公報などに記載された方法が挙げられる。その構造としては、例えば一般式 $(A-B)_n$ 、 $(A-B)_n-A$ 、 $B-(A-B)_n$ 、で表されるようなものである（一般式中、Aはビニル芳香族化合物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）。

[0026] ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合物を50wt%以上、好ましくは70wt%以上含有する、ビニル芳香族化

合物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50wt%以上、好ましくは60wt%以上含有する、共役ジエンとビニル芳香族化合物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。共重合体ブロック中のビニル芳香族化合物は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体ブロック部分には、ビニル芳香族化合物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。更に、該共重合体ブロック部分には、ビニル芳香族化合物含有量が異なる部分が複数個共存していてもよい。本発明で使用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。

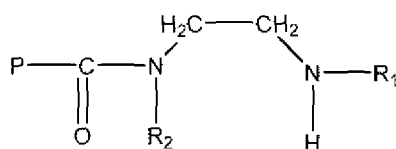
[0027] 本実施形態において、柔軟性の良好なゴム状重合体や耐衝撃性と剛性のバランスに優れた樹脂状重合体組成物を得る場合、ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族化合物重合体ブロックの割合（ビニル芳香族化合物のブロック率という）は、50wt%以上、好ましくは70～97wt%に調整することが推奨される。ブロック共重合体に組み込まれているビニル芳香族化合物のブロック率は、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリブチルパーオキサイドによりブロック共重合体を酸化分解する方法により測定される（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci., 1, 429 (1946)に記載の方法）。

[0028] 本実施形態の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など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、1,2-ビニル結合量は10～80重量%、好ましくは25～75重量%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重量%、好ましくは5～70重量%であることが推奨される。

[0029] 本実施形態の共役ジエン系重合体は、その末端の40%以上がアミノ基及びアミド基を有する。末端の40%以上がアミノ基及びアミド基を有する、共役ジエン系重合体は、後述する特定の構造を有する尿素誘導体（化合物（I））及び化合物（I'））を反応させることにより製造することが好ましい。

[0030] 本実施形態の一態様として、共役ジエン系重合体は、上記アミノ基及びアミド基を有する末端として、下記式（I）で示される構造を有する末端を含むのが好ましく、共役ジエン系重合体の末端の40%以上が下記式（I）で示される構造を有していてもよい。

[0031] [化6]



(I)

[式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体を表し、R₁とR₂は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

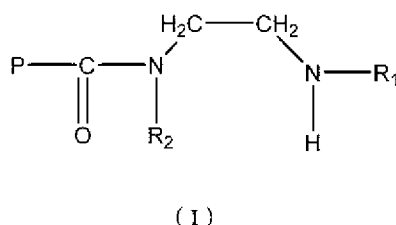
[0032] 本実施形態の共役ジエン系重合体の末端は、好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上が上記式（I）で示される構造を有する。また、式（I）中、R₁とR₂は、各々独立に炭素数1～8の炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基は、不飽和結合及び／又は分岐構造を有していてもよく、特に限定されないが、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基及びアリール基等が挙げられ、これらのうち、アルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基であることがより好ましい。

[0033] このような構造を有することにより、他の高分子物質（例えば極性基を有する熱可塑性樹脂）との相容性及び耐衝撃性などが改善される。共役ジエン系重合体の末端の構造は後述されるGPC法により分析することができる。

[0034] 本実施形態の一態様として、共役ジエン系重合体は、その全末端のうち、

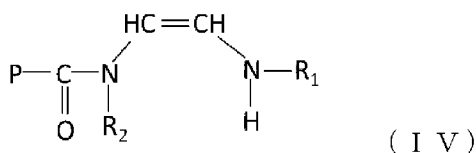
上記アミノ基及びアミド基を有する末端として、下記式（Ⅰ）で示される構造を有する末端と下記式（ⅠⅤ）で示される構造を有する末端とを含むのが好ましく、式（Ⅰ）で示される構造を有する末端及び式（ⅠⅤ）で示される構造を有する末端の合計が共役ジエン系重合体の末端の40%以上であることがより好ましい。

[0035] [化7]



[式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体を表し、R₁とR₂は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[0036] [化8]



[式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体を表し、R₁とR₂は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[0037] 本実施形態の一態様において、共役ジエン系重合体は、上記式（Ⅰ）で示される構造を有する末端及び上記式（ⅠⅤ）で示される構造を有する末端の合計が、全末端中、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上である。また、式（Ⅰ）及び式（ⅠⅤ）中、R₁とR₂は、各々独立に炭素数1～8の炭化水素基であることが好ましい。

[0038] このような構造を有することにより、他の高分子物質（例えば極性基を有する熱可塑性樹脂）との相容性及び耐衝撃性などが改善される。共役ジエン系重合体の末端の構造は後述されるGPC法により分析することができる。

[0039] 本実施形態の共役ジエン系重合体は、黄色度の指標b*値（単に「b*値

」とも記載する)が15以下である。指標 b^* 値が15を超えると、他の高分子物質、例えば極性基を有する熱可塑性樹脂との組成物の透明感が損なわれ、更に白色度の強い着色成型体を得ることができなくなり好ましくない。 b^* 値は好ましくは9以下であり、より好ましくは8以下であり、さらに好ましくは6以下である。また、 b^* 値は、0.5以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましい。

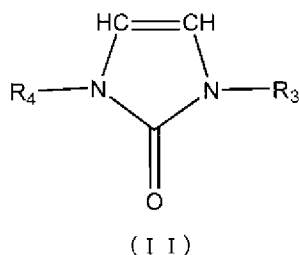
b^* 値は、前述の式(ⅠⅤ)で表される変性共役ジエン系重合体の含有量を減らすことにより、制御することができる。式(ⅠⅤ)で表される変性共役ジエン系重合体の含有量は、後述する化合物(ⅠⅠ)と化合物(ⅠⅠⅠ)を添加する工程において、化合物(ⅠⅠ)の添加量を調整することにより制御できる。

黄色度の指標 b^* 値は測色色差計で測定され、具体的には、3mm厚みの共役ジエン系重合体サンプルを、スガ試験機製の測色計SM-7型(45°拡散方式)を用いて測定することができる。

[0040] (共役ジエン系重合体の製造方法)

上述した本実施形態の共役ジエン系重合体は、以下の製造方法により製造することができる。即ち、有機リチウム化合物を開始剤として、少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する単量体を重合させる工程と、下記式(ⅠⅠ)で表される化合物(ⅠⅠ)と下記式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物(ⅠⅠⅠ)を添加する工程と、を含み、

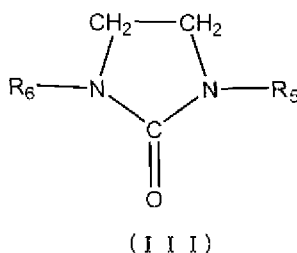
[0041] [化9]



[式中、 R_3 と R_4 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[0042]

[化10]



[式中、 R_5 と R_6 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[0043] 数式1に示されるように、化合物(ⅠⅠ)と化合物(ⅠⅠⅠ)の合計に対する化合物(ⅠⅠ)の重量比率(%)を(A)とし、数式2に示されるように、重合開始剤のリチウムに対する化合物(ⅠⅠ)と化合物(ⅠⅠⅠ)のモル比を(B)としたときに、数式3に示されるように、 $(A) \times (B)$ が0.5以下となるように、重合開始剤、化合物(ⅠⅠ)、及び／又は化合物(ⅠⅠⅠ)の添加量を調節するのが好ましい。

数式1： $(A) = (\text{化合物(ⅠⅠ)} / (\text{化合物(ⅠⅠ)} + \text{化合物(ⅠⅠⅠ)})) \times 100$

数式2： $(B) = ([\text{化合物(ⅠⅠ)}] + [\text{化合物(ⅠⅠⅠ)}]) / [Li]$

数式3： $(A) \times (B) \leq 0.5$

[0044] 有機リチウム化合物を重合開始剤として得られる共役ジエン系重合体のリチウム末端と、化合物(ⅠⅠ)及び化合物(ⅠⅠⅠ)とを、数式3を満たす条件で反応させ、反応終了後にアルコール、水などのプロトン供与体を添加することにより、その末端の40%以上が、アミノ基及びアミド基を有する構造を有し、かつ測色色差計で測定される黄色度の指標 b^* 値が15以下である、共役ジエン系重合体を得ることができる。化合物(ⅠⅠ)及び化合物(ⅠⅠⅠ)を用いることにより、共役ジエン系重合体の末端を、式(Ⅰ)で表される構造又は式(ⅠⅤ)で表される構造にすることができる。

[0045] また、アルコール、水などのプロトン供与体を添加し反応を終了させた後に、後述する水素添加反応を行うことにより、水素添加された共役ジエン系

重合体としてもよい。

[0046] 式 (11) 中の R_3 と R_4 、及び式 (111) 中の R_5 と R_6 は、各々独立に炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、不飽和結合及び／又は分岐を有していてもよく、炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基が好ましい。炭化水素基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基等が挙げられ、アルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であることが好ましい。

[0047] 本実施形態において、共役ジエン系重合体の製造に用いられる溶媒としては、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、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、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などの脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの炭化水素溶媒が使用できる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。

[0048] 又、共役ジエン系重合体の製造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、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。又、有機リチウム化合物は、共役ジエン系重合体の製造において重合途中で一回以上分割添加してもよい。

[0049] 本実施形態において、共役ジエン系重合体の製造時重合速度の調整、重合した共役ジエン部分のミクロ構造の変更、共役ジエンとビニル芳香族化合物との反応性比の調整など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、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸のカリウム塩又はナトリウム塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどが挙げら

れる。好ましいエーテル類は、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、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である。アミン類としては、第三級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、その他環状第三級アミンなども使用できる。ホスフィン及びホスホルアミドとしては、トリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミドなどがある。

[0050] 本実施形態において、共役ジエン系重合体の製造する際の重合温度は、 $-10\sim-150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30\sim120^{\circ}\text{C}$ である。重合に要する時間は条件によって異なるが、48時間以内であり、好ましくは0.5～10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなど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。更に、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、炭酸ガスなどが混入しないようにすることが好ましい。

[0051] 本実施形態において使用される化合物(11)としては、例えば、1,3-ジエチル-2-イミダゾリノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン、1,3-ジプロピル-2-イミダゾリノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリノン、1-メチル-3-ブチル-2-イミダゾリノン、1,3-ジヒドロ-1,3-ジメチル-2-H-イミダゾール-2-オンなどが挙げられる。化合物(111)としては、例えば、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジプロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-ブチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

[0052] 化合物(11)と化合物(111)との合計に対する化合物(11)の比率(A)は、0.6重量%以下が好ましく、0.3重量%以下がより好まし

く、0.15重量%以下がさらに好ましい。

[0053] 化合物(11)と化合物(111)の合計の添加量は、使用されるリチウム1モルに対して0.4～2.0モルであることが好ましい。即ち、上記数式2で表される(B)が、 $0.4 \leq (B) \leq 2.0$ を満たすことが好ましい。(B)をこの範囲とすることにより、得られる共役ジエン系重合体の末端の40%以上が、アミノ基及びアミド基を有する構造となり、且つ、着色が抑えられる。

[0054] 化合物(11)と化合物(111)の添加は、共役ジエン系重合体を構成する単体の重合開始以後であればよく、共役ジエン系重合体への水素添加を行う場合は、単体の重合反応が進んだ後であって水素添加を行う前に行うのが好ましい。

[0055] 本実施形態の製造方法は、水素添加を行う工程を含み、水素添加された共役ジエン系重合体としてもよい。共役ジエン系重合体の水素添加に用いられる水添触媒は、特に制限されず、従来から公知である(1)Ni、Pt、Pd、Ruなどの金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などに担持させた担持型不均一系水素触媒、(2)Ni、Co、Fe、Crなどの有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウムなど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などの有機金属化合物などのいわゆる有機金属錯体など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、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。

[0056] 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るが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタニジクロライド、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

ドなどの（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格或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。又、還元性有機金属化合物としては、有機リチウムなど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、有機ホウ素化合物或いは有機亜鉛化合物などが挙げられる。

[0057] 水添反応は好ましくは0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。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が推奨される。又、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、例えば、バッチプロセス、連続プロセス、或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。

[0058] 本実施形態において、水素添加を行う場合、水素添加された共役ジエン系重合体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。共役ジエン系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、特に好ましくは95%以上が水添されていてもよいし、一部のみが水添されていてもよい。一部のみを水添する場合には、水添率が10%以上70%未満、或いは15%以上65%未満、所望によっては20%以上60%未満にすることが推奨される。水素添加された共役ジエン系重合体の水添率は核磁気共鳴装置（NMR）により測定される。

[0059] 本実施形態の共役ジエン系重合体は、 b^* 値が9以下であると、水素添加前後で、末端に有する特定構造の割合が変化しにくい傾向にあるため好ましい。

[0060] 本発明において、共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、重合体組成物の機械的強度及び耐衝撃性の点から3万以上であることが好ましく、加工性や熱可塑性樹脂などの高分子物質との相容性の点から100万以下であることが好ましく、より好ましくは4万～80万、さらに好ましくは5万～60

万である。共役ジエン系重合体の重量平均分子量は、GPCによる測定を行い、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される。

[0061] 上記のようにして得られた共役ジエン系重合体の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば重合後又は水添後の溶液にアセトン又はアルコールなどの重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、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して回収する方法、又は直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法などを挙げることができる。回収された共役ジエン系重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤などの安定剤を添加することができる。

[0062] 安定剤は、共役ジエン系重合体100質量部に対して、0.02～0.5質量部の添加量で添加されることが好ましく、0.05～0.4質量部であることがより好ましい。

[0063] 安定剤としてはヒンダードフェノール系の安定剤が好ましく、ヒンダードフェノール系の安定剤としては、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、ペンタエリスリチル-テトラキス[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]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,4-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、2,4-ビス(2'-アセチルオキシエチルチオメチル)-3,6-ジメチルフェノールが挙げられる。

[0064] (重合体組成物)

本実施形態の重合体組成物は、末端の40%以上がアミノ基及びアミド基を有する構造を有し、かつ測色色差計で測定される黄色度の指標b*値が1

5以下の共役ジエン系重合体である成分(a)と、熱可塑性樹脂及びゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種の成分(b)と、を含む。その組成は、成分(a) 1～99重量部、成分(b) 99～1重量部の範囲であり、好ましくは成分(a) 5～95重量部、成分(b) 95～5重量部の範囲であり、各種成型材料に適した範囲を選択することができる。

[0065] 本実施形態の共役ジエン系重合体と熱可塑性樹脂をブレンドした場合、耐衝撃性や成形加工性、色調などの外観性に優れた重合体組成物が得られる。熱可塑性樹脂としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂、ビニル芳香族化合物の重合体、ビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどとの共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合樹脂(MBS)、オレフィン系重合体、エチレン-ノルボルネン樹脂などの環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを50wt%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリケトン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリブタジエン系樹脂などが挙げられる。

[0066] ゴム状重合体としては、ブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加物、イソプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエン

ゴム、エチレンーブテンゴム、エチレンーヘキセンゴム、エチレンーオクテンゴムなどのオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレンーブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物などのスチレン系エラストマー、天然ゴム、ポリエーテル・エステルコポリマー、ポリエステル・エステルコポリマーなどのエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド6，6，6，11，12，などをハードセグメントとし、ポリエーテル、ポリエステルなどをソフトセグメントとしたアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステルーポリエーテル系エラストマー、ジイソシアネートと短鎖グリコールなどからなるハードセグメントとジイソシアネートと長鎖グリコールなどからなるソフトセグメントからなるウレタン系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

[0067] 又、これらの熱可塑性樹脂及びゴム状重合体は必要に応じ二種以上を併用してもよい。併用する場合は特に限定されるものではなく熱可塑性樹脂成分どうしてもゴム状重合体成分どうしても、或いは熱可塑性樹脂とゴム状重合体の併用でもよい。なお、本実施形態において、成分（a）に該当する共役ジエン系重合体は、成分（b）に該当しないものとする。

[0068] 本発明の重合体組成物においては、その他必要に応じて任意の添加材を配合することができる。添加材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、金属酸化物など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などの滑剤、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、金属ウイスカなどの補強材、顔料、着色剤などである。

[0069] 本発明の重合体組成物の製造方法は、特に限定されるものでなく公知の方

法が利用できる。例えば、バンバリミキサー、短軸スクリー押出機、二軸スクリー押出機、コニーダ、多軸スクリー押出機などの一般的な混合機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解又は分散混合機、溶剤を加熱除去する方法が用いられる。押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の点から好ましい。得られる重合体組成物の形状に特に制限はないが、ペレット状、シート状、ストランド状、チップ状などを挙げることができる。又、溶融混練後、直接成型品とすることもできる。

[0070] 本発明の重合体組成物は、そのまま或いは各種添加材を配合した組成物として、従来公知の方法、例えば、押出成形、射出成形、二色射出成形、サンドイッチ成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、回転成形、パウダースラッシュ成形、発砲成形、積層成形、カレンダー成形、ブロー成形などによって、実用上有用な成型品に加工することができる。又、必要に応じて、発砲、粉末、延伸、接着、印刷、塗装、メッキなどの加工をしてもよい。かかる成形方法により、シート、フィルム、各種形状の射出成型品、中空成型品、真空成型品、押出成型品、発砲成型品、不織布や繊維状の成型品、合成皮革など多種多様な成型品として活用できる。これらの成型品は、食品包装材料、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、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具などの素材、履物用素材、粘・接着材用素材、アスファルト改質剤などに利用できる。

実施例

[0071] 1. 化合物 (I I) の重量比率 (w t %)

化合物 (I I) と化合物 (I I I) の合計に対する化合物 (I I) の重量比率 (w t %) は、下記ガスクロマトグラフ測定条件により測定し (測定結果の一例を図 1 に示す。)、ピーク面積の比から算出した。

ガスクロマトグラフ測定条件を以下に示す。

装 置 : 島津製作所社ガスクロマトグラフ (GC-2014、検出器 : FID)

カラム : J & W社キャピラリーカラム

(DB-WAX 30m×0.25mm, 0.25 μ m)

スプリット比: 1/20

注入量: 2 μ L

線速度: 25cm/sec

昇温条件: 200°C (10min保持)

注入口温度: 200°C

検出器温度: 200°C

[0072] 2. 水素添加前の共役ジエン系重合体の特性

(1) 結合スチレン含有量

結合スチレン含有量は、水添前のスチレン・ブタジエンブロック共重合体を検体として、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UV254nmの吸収により結合スチレン含有量(wt%)を測定した。(JASCO製: V-550)

(2) ブタジエン部のビニル量

試料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600~1000cm⁻¹の範囲で測定して所定の吸光度より、スチレン・ブタジエンブロック共重合体はハンプトン法、ポリブタジエンはモレロ法の計算式に従いブタジエン部分のミクロ構造を求め、ブタジエン部のビニル量を求めた。

IRスペクトル分析装置としては「パーキンエルマー社製: Spectrum 100」を用いた。

(3) ピーク分子量

ピーク分子量は、窒素含有環状化合物添加前の共重合体を検体として、ポリスチレン系ゲルカラム(カラム: PLgel MiniMix-C×3本、カラムオープン温度35°C: 日本分光製865-CO、THF流量0.35mL、試料濃度0.1重量%、注入量50 μ L、RI検出器: Waters製2414)のGPC(WATERS製2695)のクロマトグラフを測定した。また、分子量が既知の市販の標準単分散ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用し、得られたGPCクロマトグラムから、重量平均分子量

、数平均分子量を求めて、分子量分布値を得た。

(4) カップリング率

カップリング率は、窒素含有環状化合物添加前のポリブタジエンを検体として、ポリスチレン系ゲルカラム（カラム：PL gel Mini Mix-C×3本、カラムオープン温度35℃：日本分光製865-CO、THF流量0.35mL、試料濃度0.1重量%、注入量50μL、RI検出器：Waters製2414）のGPC（WATERS製2695）のクロマトグラフを測定した。カップリングしていない（低分子量側のピーク）ピーク面積とカップリングされた（高分子量側のピーク）ピーク面積の比率から算出した。

[0073] 3. 共役ジエン系重合体の特性

(1) ポリブタジエン部の水素付加量（水添率：重量%）

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

[0074] (2) 末端が特定構造のアミノ基である比率：重量%

シリカ系ゲルを充填材としたGPCカラムに、末端が特定構造のアミノ基である成分が吸着する特性を応用し、試料及び分子量5000の標準ポリスチレン（ポリスチレンはカラムに吸着しない）を含む試料溶液を用いて、ポリスチレン系ゲルカラム（カラム：PL gel Mini Mix-C×3本、カラムオープン温度35℃：日本分光製865-CO、THF流量0.35mL、RI検出器：Waters製2414）のGPC（WATERS製2695）と、シリカ系ゲルカラム（カラム：Zorbax PSM1000-S1本とPSM300-S1本とPSM60-Sを1本の計3本、カラムオープン温度35℃：日本分光製865-CO、THF流量0.7mL/分、RI検出器：Waters製2414）のGPC（WATERS製2695）の両クロマトグラムを、RI検出器を用いて測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し、上記式（I）で示されるアミノ基である末端及び式（IV）で示されるアミノ基である末端の合計の比率を求めた。

以下、式（Ⅰ）で示されるアミノ基及び式（Ⅳ）で示されるアミノ基のことを、「特定構造のアミノ基」と記載することもある。

試料は、20 mLのTHFに対して10 mgを標準ポリスチレン5 mgとともに溶解し、100 μ L注入して測定した。具体的な手順としては、ポリスチレン系ゲルカラム及びシリカ系ゲルカラムで測定した面積（%）から、下記式により算出した。

[0075] [数1]

$$\text{末端が特定構造のアミノ基である比率（\%）} = \frac{(a/b) - (c/d)}{(a/b)} \times 100$$

a：ポリスチレン系ゲル（PL gel）で測定した全重合体の面積（%）

b：ポリスチレン系ゲル（PL gel）で測定した低分子量内部標準PS（ポリスチレン）の面積（%）

c：シリカ系カラム（Zorbax）で測定した全重合体の面積（%）

d：シリカ系カラム（Zorbax）で測定した低分子量内部標準PSの面積（%）

[0076] （3）共役ジエン重合体のb*値

スガ試験機製の測色計SM-7型（45° 拡散方式）を用いて測定した。

[0077] 4. 水添触媒の調製

水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。

（1）水添触媒Ⅰ

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ジクロロビス（ $\eta^5-2,4$ -シクロペンタジエン-1-イル）チタニウム100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。

（2）水添触媒Ⅱ

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、ビス (η 5 -シクロペンタジエニル) チタニウムジ- (p-トリル) 40 ミリモルと分子量が約 1, 000 の 1, 2-ポリブタジエン (1, 2 ビニル結合量約 85 %) 150 グラムを溶解した後、n-ブチルリチウム 60 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で 5 分反応させ、直ちに n-ブタノールを添加攪拌して室温で保存した。

[0078] 5. 共役ジエン系重合体の臭気官能評価

20 g のブロック共重合体組成物をガラス製のビンに入れ、アルミホイル等で蓋をし、加熱乾燥機にて 160℃、30 分加熱した後、加熱乾燥機から取り出し耐熱性のある蓋でキャップし、室温 (約 25℃) にて 30 分静置した。基準物質としては、後述する重合体 8 の臭気の臭気レベルを 5 とした。この基準物質と比較したときの重合体の相対的な臭気レベルを 1 (臭気弱) ~ 10 (臭気強) の間で評価した。官能評価は 10 人以上で行い、臭気レベルの平均値が 3.0 以下であれば実用上優れた性能、4.8 以下であれば、実用上十分な性能であると判断した。

[0079] 6. 官能基含有ポリフェニレンエーテル (官能基含有 PPE) の特性

(1) 数平均分子量

GPC (装置は WATERS 社製、カラムは昭和電工製 Shodex、溶媒はクロロホルム) を用い、官能基含有 PPE 0.05 g をクロロホルム 50 g に溶解した溶液サンプルをポリフェニレンエーテルの検知波長 283 nm の紫外線検出器にて分子量を測定した。また、分子量が既知の市販の標準単分散ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用し、得られた GPC クロマトグラムから、数平均分子量を求めた。

(2) 無水マレイン酸付加率

官能基含有 PPE 5 g を 100 ml のクロロホルムに溶解後、300 ml のアセトン少量滴下しながらポリマーを析出させ、ガラスフィルターを用いて濾別した。この操作を 3 回繰り返した後、140℃に設定した真空乾燥機で 2 時間真空乾燥を行った。次にこの官能基含有 PPE を 1 g とり、内側

からポリテトラフロロエチレンシート、アルミシート、鉄板の順に重ねたものの間にはさみ、280℃に温度設定したプレス成形機を用い、100kg/cm²で圧縮成形しフィルムを得た。得られたフィルムそれぞれについて、日本分光社製FT/IR-420型フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、赤外分光測定を行った。

官能基含有PPEフィルムに対する測定では、1790cmに、ポリフェニレンエーテルに付加したマレイン酸由来のピークが観測された。PPEとマレイン酸の混合物を用いて、あらかじめ作成しておいた検量線式から計算されたマレイン酸の付加率（PPE100重量部に対する付加量：重量部）を求めた。

[0080] 7. 重合体組成物の成分等

(1) 成分(a) - 熱可塑性樹脂

官能基含有PPE

(2) 成分(b) - 共役ジエン系重合体

水添系重合体：重合体1、重合体7、重合体11、重合体12

(3) 成分(c) - 熱可塑性樹脂

ポリアミド6：ウベナイロン6-1013B（宇部興産（株）製）

[0081] [実施例1、6及び比較例1、参考例2]

(重合体1の調製)

内容積が12リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、表1に記載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。精製シクロヘキサン4600g、テトラヒドロフラン（THF）0.69g、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）0.69g、スチレン132gを仕込み、100rpmで混合攪拌し重合開始温度を60℃に調整した。20重量%のn-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液（n-ブチルリチウム1.36g）を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンが完全に重合してから、1,3-ブタジエン544gを添加し、1,3-ブタジエンを完全に重合させ、スチレン124gを添加し、スチレンを完全に重合させた。

次に、化合物（ⅠⅠ）に該当する１，３－ジメチル－２－イミダゾリノン
を０．１２ｗｔ％含有する１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（化
合物（ⅠⅠⅠ））を３．１５ｇ添加し、１５分後にメタノール０．７４ｇを添
加し重合終了させた。

得られた共重合体に水添触媒Ⅰを共重合体の重量に対してチタンとして１
３０重量ｐｐｍ添加し、水素圧０．７ＭＰａ、温度６５℃で水添反応を行っ
た。反応終了後にメタノール１ｇを添加し、重合体を反応器より抜き出した
。次に安定剤としてオクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒ
ドロキシフェニル）プロピオネートを重合体の重量に対して０．３重量％添
加した。更に、得られた重合体ゴム溶液を攪拌下熱湯中に投下して、スチー
ムストリッピングにより溶媒を除去しクラム状の部分水添スチレン・ブタジ
エンブロック共重合体ゴム（重合体１）を得、乾燥処理を行った。

[0082] （重合体６、重合体７の調製）

１，３－ジメチル－２－イミダゾリノンを０．６ｗｔ％含有する１，３－
ジメチル－２－イミダゾリジノンを使用して、重合体１と同様に、内容積が
１２リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、表１に記
載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。重合体の特性を表２に示す。

[0083] （重合体１２の調製）

１，３－ジメチル－２－イミダゾリノンを０．１２ｗｔ％含有する１，３－
ジメチル－２－イミダゾリジノン（化合物（ⅠⅠⅠ））を０．９２ｇ添加
した以外は、重合体１の調製と同様にして、共重合を行った。重合工程順を
表１、重合体の特性を表２に示す。

[0084] （Ａ）×（Ｂ）の値が特定範囲内である本発明の重合体は、優れた色調を
有していることがわかる（重合体１、６、１２）。化合物（ⅠⅠ）と化合物
（ⅠⅠⅠ）の合計に対する化合物（ⅠⅠ）の重量比率（Ａ）が高い場合、化
合物（ⅠⅠ）及び化合物（ⅠⅠⅠ）の添加量を少なくして、（Ａ）×（Ｂ）
の値が特定範囲内となるようにすると、ｂ＊値が低下する。

[0085] [実施例２]

(重合体2の調製)

内容積が100リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、表1に記載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。精製シクロヘキサン26800g、テトラヒドロフラン（THF）4.0g、スチレン1440gを仕込み、100rpmで混合攪拌し重合開始温度を45℃に調整した。20重量%のn-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液（n-ブチルリチウム10.8g）を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンが完全に重合してから、スチレン640gと1,3-ブタジエン1200gを同時に添加し、その5分後に1,3-ブタジエン3600gを10分間かけて連続的に添加し、スチレンと1,3-ブタジエンを完全に共重合させて、スチレン1120gを添加し、スチレンを完全に重合させた。

次に、1,3-ジメチルー2-イミダゾリノン0.12wt%含有する1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノンを17.3g添加し、15分後にメタノール4.84gを添加し重合終了させた。得られた共重合体に水添触媒Iを共重合体の重量に対してチタンとして100重量ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。反応終了後にメタノール20gを添加し、重合体を反応器より抜き出した。次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体の重量に対して0.3重量%と2,4-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを重合体の重量に対して0.1重量%添加した。更に、得られた重合体ゴム溶液を攪拌下熱湯中に投下して、スチームストリップングにより溶媒を除去しクラム状の部分水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム（重合体2）を得、乾燥処理を行った。重合体の特性を表2に示す。

[0086] [実施例3、比較例2]

(重合体3の調製)

内容積が100リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、表1に記載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。精製シクロヘキ

サン 29400 g、テトラヒドロフラン (THF) 4.4 g、テトラメチルエチレンジアミン 1.68 g、スチレン 720 g と 1,3-ブタジエン 5040 g を仕込み、100 rpm で混合攪拌し重合開始温度を 40℃ に調整した。20 重量% の n-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 (n-ブチルリチウム 5.44 g) を添加し、重合を開始した。スチレンと 1,3-ブタジエンが完全に重合してから、スチレン 2240 g を添加し、スチレンを完全に重合させた。

次に、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン を 0.5 wt % 含有する 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン を 8.7 g 添加し、15 分後にメタノール 2.3 g を添加し重合終了させた。得られた共重合体に水添触媒 I を共重合体の重量に対してチタンとして 100 重量 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃ で水添反応を行った。反応終了後にメタノール 3 g を添加し、重合体を反応器より抜き出した。次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体の重量に対して 0.3 重量% と 2,4-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールを重合体の重量に対して 0.1 重量% を添加した。更に、得られた重合体ゴム溶液を攪拌下熱湯中に投下して、スチームストリッピングにより溶媒を除去しクラム状の部分水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム (重合体 3) を得、乾燥処理を行った。

[0087] (重合体 8 の調製)

1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン を 0.5 wt % 含有する 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン を 10.7 g 添加した以外は、重合体 3 と同様に、内容積が 100 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、表 1 に記載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。重合体の特性を表 2 に示す。

[0088] [実施例 4、比較例 3]

(重合体 4 の調製)

内容積が 12 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて

、表 1 に記載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。精製シクロヘキサン 4300 g、テトラヒドロフラン (THF) 0.65 g、1,3-ブタジエン 704 g を仕込み、100 rpm で混合攪拌し重合開始温度を 55℃ に調整した。20 重量% の n-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 (n-ブチルリチウム 1.49 g) を添加し、重合を開始した。1,3-ブタジエンが完全に重合してから、スチレン 176 g を添加し、スチレンを完全に重合させた。

次に、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン を 0.2 wt % 含有する 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン を 2.12 g 添加し、15 分後にメタノール 0.67 g を添加し重合終了させた。得られた共重合体に水添触媒 I を共重合体の重量に対してチタンとして 50 重量 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃ で水添反応を行った。反応終了後にメタノール 1 g を添加し、重合体を反応器より抜き出した。次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体の重量に対して 0.3 重量% と 2,4-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾールを重合体の重量に対して 0.1 重量% を添加した。更に、得られた重合体ゴム溶液を攪拌下熱湯中に投下して、スチームストリップングにより溶媒を除去しクラム状の部分水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム (重合体 4) を得、乾燥処理を行った。

[0089] (重合体 9 の調製)

1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン を 1.0 wt % 含有する 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン を使用して、重合体 4 と同様に、内容積が 12 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、表 1 に記載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。重合体の特性を表 2 に示す。

[0090] [実施例 5、比較例 4]

(重合体 5 の調製)

内容積が 12 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、表 1 に記載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。精製シクロヘキサ

ン4000g、テトラヒドロフラン（THF）0.60g、1,3-ブタジエン1100gを仕込み、100rpmで混合攪拌し重合開始温度を55℃に調整した。20重量%のn-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液（n-ブチルリチウム1.09g）を添加し、重合を開始した。1,3-ブタジエンが完全に重合してから、四塩化珪素0.29gを添加し、一部カップリングさせた。

次に、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン（0.5wt%含有する1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン）を1.16g添加し、15分後にメタノール0.33gを添加し重合終了させた。得られた重合体に水添触媒Iを重合体の重量に対してチタンとして30重量ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。反応終了後にメタノール1gを添加し、重合体を反応器より抜き出した。次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体の重量に対して0.4重量%と2,4-ビス（オクチルチオメチル）-*o*-クレゾールを重合体の重量に対して0.15重量%を添加した。更に、得られた重合体ゴム溶液を攪拌下熱湯中に投下して、スチームストリッピングにより溶媒を除去しクラム状の部分水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム（重合体4）を得、乾燥処理を行った。

[0091] （重合体10の調製）

1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン（1.0wt%含有する1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン）を使用して、重合体5と同様に、内容積が12リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、表1に記載の重合操作工程順にて、重合を行なった。重合体の特性を表2に示す。

[0092] 実施例1～6及び比較例1～4の結果から、本発明の共役ジエン系重合体（実施例1～6）は、優れた色調を有していることがわかる。

[0093] [参考例1]

（重合体11の調製）

内容積が12リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて

、表 1 に記載の重合操作工程順にて、共重合を行なった。精製シクロヘキサン 4600 g、テトラヒドロフラン (THF) 0.69 g、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) 0.69 g、スチレン 132 g を仕込み、100 rpm で混合攪拌し重合開始温度を 60℃ に調整した。20 重量% の *n*-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 (*n*-ブチルリチウム 1.36 g) を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンが完全に重合してから、1,3-ブタジエン 544 g を添加し、1,3-ブタジエンを完全に重合させ、スチレン 124 g を添加し、スチレンを完全に重合させた。そのスチレン重合時のピーキング温度から、10 分後にメタノール 0.74 g を添加し重合終了させた。

得られた共重合体に水添触媒 I を共重合体の重量に対してチタンとして 130 重量 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃ で水添反応を行った。反応終了後にメタノール 1 g を添加し、重合体を反応器より抜き出した。次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体の重量に対して 0.3 重量% 添加した。更に、得られた重合体ゴム溶液を攪拌下熱湯中に投下して、スチームストリッピングにより溶媒を除去しクラム状の部分水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム (重合体 11) を得、乾燥処理を行った。

[0094] [実施例 7、比較例 5、参考例 3、参考例 4]

(官能基含有ポリフェニレンエーテルの調製)

数平均分子量が 22000、ポリマー片末端鎖がフェノール性水酸基を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を合成し、このポリフェニレンエーテル 100 重量部に対して、無水マレイン酸 1 重量部を添加し、250~300℃ に加熱したベントポート付き二軸押出機 (ZSK-K-25; WERNER & PFLEIDERER 社製、ドイツ国) を用いて熔融混練し、未反応の無水マレイン酸を減圧下で除去しながら押出を実施し、無水マレイン酸が 0.4 重量部付加した官能基含有ポリフェニレンエーテル (官能基含有 PPE) を得た。

表3に示した配合処方に従って、(a)官能基含有ポリフェニレンエーテル(官能基含有PPE)および(b)水添共役ジエン系重合体を押出機の第1供給口から連続的に供給し、次いで、(c)ポリアミド6(ウベナイロン6-1013B)をその押出機の中央部に位置する第2供給口から連続供給する製造プロセスにて、300℃に設定したベントポート付き二軸押出機(ZSK-25; WERNER & PFLEIDERER社製、ドイツ国)を用いて熔融混練し組成物をペレットとして得た。このペレットを用いて240~300℃に設定した射出成形機(IS55EPN; 東芝機械(株)製)に供給し、金型温度60℃~100℃の条件でIzod衝撃試験用テストピースおよび平板(50mm×90mm×2.5mm)を射出成形した。本発明の共役ジエン系重合体を使用した重合体組成物は、衝撃強度が高く、優れた色調を有していることがわかる(実施例7)。化合物(II)、(III)の添加量が本発明の範囲外である重合体7(比較例5)は、b*値が高く、末端が特定構造のアミノ基となっていない重合体11(参考例3)、末端の35%が変性された重合体12(参考例4)を使用した重合体組成物は、衝撃強度が劣る。

[0095]

[表1]

重合操作工程順		重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	重合体5	重合体6	重合体7	重合体8	重合体9	重合体10	重合体11	重合体12
水素添加前の重合 (ペ-スホマー)	(リアクター)	12L	100L	100L	12L	12L	12L	12L	100L	12L	12L	12L	12L
	シロキサン	4600g	26800g	29400g	4300g	4000g	4600g	4600g	29400g	4300g	4000g	4600g	4600g
	THF	0.69g	4.0g	4.4g	0.65g	0.60g	0.69g	0.69g	4.4g	0.65g	0.60g	0.69g	0.69g
	TMEDA	0.69g	—	1.68g	—	—	0.69g	0.69g	1.68g	—	—	0.69g	0.69g
	スチレン	132g	1440g	720g	—	—	132g	132g	720g	—	—	132g	132g
	1, 3-ブタジエン	—	—	5040g	704g	1100g	—	—	5040g	704g	1100g	—	—
	n-BuLi	1.36g	10.8g	5.44g	1.49g	1.09g	1.36g	1.36g	5.44g	1.49g	1.09g	1.36g	1.36g
	スチレン/ブタジエン	—	640/1200g	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1, 3-ブタジエン	544g	3600g	—	—	—	544g	544g	—	—	—	544g	544g
	スチレン	124g	1120g	2240g	176g	—	124g	124g	2240g	176g	—	124g	124g
	カップリング剤 (SiCl ₄)	—	—	—	—	0.29g	—	—	—	—	0.30g	—	—
	窒素含有 環状化合物 (Ⅱ)+(Ⅲ))	3.15g	17.3g	8.7g	2.12g	1.16g	1.21g	2.42g	10.7g	2.12g	1.16g	—	0.92g
	$= \frac{(A)}{((Ⅱ)+(Ⅲ)+(Ⅳ))} \times 100$	0.12	0.12	0.5	0.2	0.5	0.6	0.6	0.5	1	1	—	0.12
水素添加	$= \frac{(B)}{((Ⅱ)+(Ⅲ))/[L]} \text{ (モル比)}$	1.3	0.9	0.9	0.8	0.6	0.5	1	1.1	0.8	0.6	—	0.38
	$(A) \times (B)$	0.156	0.108	0.45	0.16	0.3	0.3	0.6	0.55	0.8	0.6	—	0.046
	メタノール	0.74g	4.84g	2.3g	0.67g	0.33g	0.61g	0.61g	2.3g	0.67g	0.30g	0.74g	0.74g
	水添触媒	130	100	100	50	30	150	130	100	50	30	130	130
水素添加		340	2000	3000	180	200	350	360	3000	200	220	340	340

[0096] [表2]

重合体		実施例1 重合体1	実施例2 重合体2	実施例3 重合体3	実施例4 重合体4	実施例5 重合体5	実施例6 重合体6	比較例1 重合体7	比較例2 重合体8	比較例3 重合体9	比較例4 重合体10	参考例1 重合体11	参考例2 重合体12
水素添加前 の重合体 の特性	スチレン含有量	wt%	32	40	37	16	0	32	37	16	0	32	32
	水素付加前のポリブタジエ ン部のビニル量	wt%	35	18	24	13	15	35	25	13	15	35	35
	ピーク分子量		7.8万	9.0万	19万	15万	8.0万	8.1万	18万	14万	カッピング部 51万	7.8万	7.8万
	カップリング部	wt%	—	—	—	—	44	—	—	—	48	—	—
	$\frac{(A)}{((II) + (III) + (IV))} \times 100$	wt%	0.12	0.12	0.5	0.2	0.5	0.6	0.5	1	1	—	0.12
	$\frac{(B)}{((I) + (II) + (III) + (IV))} \times 100$	対Li (モル比)	1.3	0.9	0.9	0.8	0.6	1	1.1	0.8	0.6	—	0.38
水素添加 重合体 の特性	末端が特定構造の アミノ基である 比率①	%	84	83	84	70	53	86	88	73	55	—	35
	乾燥仕上後の 水素添加重合体の b*値(1)		5.5	3.8	11.8	5.8	8.7	18.2	16.5	21.6	15.9	3.8	4.1
	乾燥仕上後の 水素添加重合体の b*値(2)		7.1	4.6	14.9	7.2	10.8	22.8	20.7	27.1	20.1	5.4	4.9
	ポリブタジエン部の 水素付加量 (水添率)	%	88	35	48	27	27	87	51	27	28	89	87
	水素付加後の末端が 特定構造のアミノ基 である比率②	%	74	78	68	61	47	68	74	58	45	—	33
	水素付加後の末端が 特定構造のアミノ基で ある比率の保持率 (②/①) × 100	%	88.1	94.0	81.0	87.1	88.7	79.1	84.1	79.5	81.8	—	94.3
臭気官能評価			2.8	3.3	4.8	3.5	4.3	5.8	5.0	7.3	6.3	1.8	2.5

b*値(1): ロール乾燥後のロール間隙3mmシート出しサンプルにて、b*値測定
b*値(2): ロール乾燥後のサンプルを加熱プレス(150°C、5分間)にて、3mm厚み平板金型にて、成形したサンプルにて、b*値測定

[0097] [表3]

	実施例7	比較例5	参考例3	参考例4
水添共役ジエン系重合体	重合体1	重合体7	重合体11	重合体12
<押出機 TOP FEED:第1供給口> 官能基含有PPE (質量部)	40	40	40	40
水添共役ジエン系重合体 (質量部)	10	10	10	10
<押出機 SIDE FEED:第2供給口> ウベナイロン6-1013B (質量部)	50	50	50	50
<組成物物性> Izod 1/8インチ厚み、ノッチつき (Kg・cm/cm)	87	81	46	56
2. 5mm厚み平板のb*値	6.2	12.7	3.6	4.4

押出機 ZSK-25

押出機温度 : 前段300°C、後段300°C

吐出量 : 15Kg/Hr (TOP FEED 7.5Kg/Hr、SIDE FEED 7.5Kg/Hr)

産業上の利用可能性

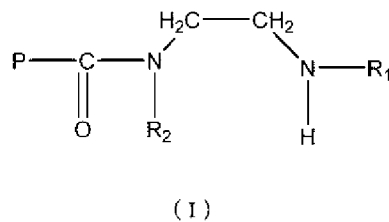
[0098] 本発明に係る共役ジエン系重合体は、優れた色調を有しその末端の40%以上がアミノ基及びアミド基を有するものであり、その共役ジエン系重合体と熱可塑性樹脂やゴム状重合体などの他の高分子物質との組成物は、色調などの外観性、耐衝撃性や成形加工性などの機械的物性に優れる。その特性を活用し、食品包装材料、医療用器具材料、家電製品及びその部品、電子デバイス及びその部品、自動車部品、工業部品、家庭用品、玩具などの素材、履物用素材、粘・接着材用素材、アスファルト改質剤などの用途に展開できる。

請求の範囲

【請求項1】 少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体であって、その末端の40%以上がアミノ基及びアミド基を有する末端であり、かつ測色色差計で測定される黄色度の指標b*値が15以下である、共役ジエン系重合体。

【請求項2】 前記アミノ基及びアミド基を有する末端が、下記式（I）で示される構造を有する末端を含み、かつ測色色差計で測定される黄色度の指標b*値が15以下である、請求項1に記載の共役ジエン系重合体。

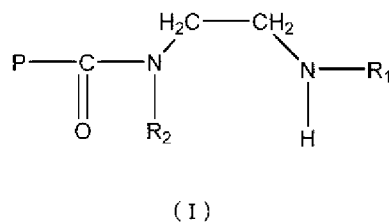
【化1】



〔式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体を表し、R₁とR₂は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。〕

【請求項3】 前記アミノ基及びアミド基を有する末端が、下記式（I）で示される構造を有する末端及び下記式（IV）で示される構造を有する末端を含み、かつ測色色差計で測定される黄色度の指標b*値が15以下である、請求項1又は2に記載の共役ジエン系重合体。

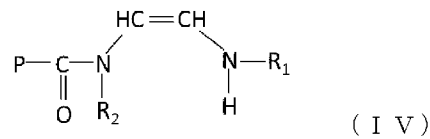
【化2】



〔式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエ

ン系重合体を表し、 R_1 と R_2 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[化3]



[式中、Pは少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する共役ジエン系重合体を表し、 R_1 と R_2 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

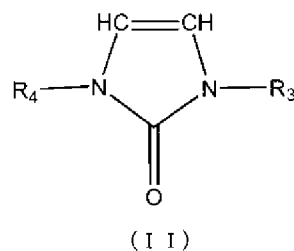
[請求項4] 前記b*値が9以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体。

[請求項5] 有機リチウム化合物を開始剤として、少なくとも一種の共役ジエン単量体を含有する単量体を重合させる工程と、

下記式(ⅠⅠ)で表される化合物(ⅠⅠ)と下記式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物(ⅠⅠⅠ)を添加する工程と、

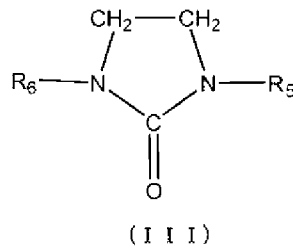
を含む共役ジエン系重合体の製造方法であって、

[化4]



[式中、 R_3 と R_4 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

[化5]



[式中、 R_5 と R_6 は各々独立に炭素数1～20の炭化水素基を表す。]

数式1に示されるように、化合物(II)と化合物(III)の合計に対する化合物(II)の重量比率(%)を(A)とし、数式2に示されるように、重合開始剤のリチウムに対する化合物(II)と化合物(III)のモル比を(B)としたときに、数式3に示されるように、 $(A) \times (B)$ が0.5以下となるように、重合開始剤、化合物(II)、及び／又は化合物(III)の添加量を調節する、製造方法。

数式1： $(A) = (\text{化合物(II)} / (\text{化合物(II)} + \text{化合物(III)})) \times 100$

数式2： $(B) = ([\text{化合物(II)}] + [\text{化合物(III)}]) / [Li]$

数式3： $(A) \times (B) \leq 0.5$

[請求項6]

(a) 請求項1～4のいずれか一項に記載の共役ジエン系重合体又は請求項5に記載の製造方法により得られた共役ジエン系重合体1～99重量部と、

(b) 熱可塑性重合体及び／又はゴム状重合体99～1重量部と、を含む重合体組成物。