

明 細 書

発明の名称 : 変性重合体及びその水素付加物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、変性重合体及びその水素付加物の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、重合後、スチームストリッピング法等によって重合体等を含有する固形分と分離された溶媒分から蒸留と抽出とによって、重合を阻害するシラノール化合物を除去し、抽残液を重合溶媒として再利用することができる変性重合体及びその水素付加物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 共役ジエン及び芳香族ビニル化合物を用いた重合体又は共重合体は、芳香族ビニル化合物の含有量等を変化させることにより、異なった物性等を有する重合体又は共重合体とすることができ、種々の用途において用いられている。また、通常、活性有機金属触媒等を重合開始剤として使用し、炭化水素系溶媒等を用いた溶液重合により製造されている。このような溶液重合では、不純物が重合反応に影響を与えるため、高純度の単量体等の原材料及び重合溶媒を用いることが必要である。しかし、回収される溶媒には、水、未反応単量体、アルコール類、アルデヒド類等の軽質分、及びオリゴマー等の低分子量重合体、酸化防止剤等の各種添加剤などの重質分が含有されている。そのため、回収された溶媒を何ら処理することなく重合に再利用することは好ましくない。

[0003] 更に、前述の重合体又は共重合体は、種々の物性を付与するために、製造時、後述する変性方法によって、高分子の主鎖中、側鎖中、又は分子末端に、官能基を含有させることができる。官能基としては、変性重合体又は共重合体に求められる物性によるが、アミノ基、メルカプト基等の活性プロトンを持つ官能基が有用である。但し、活性プロトンを持つ化合物を反応溶液に添加した場合、活性プロトンにより重合活性末端の失活が起こるため好ましくない。そこで、予め活性プロトンをシリル基で保護した化合物を用い

て、重合体に官能基を導入し、しかるべき方法により加水分解することで、活性プロトンを含む官能基を含有する変性重合体又は変性共重合体を得る方法が知られている。この場合、回収される溶媒にシラノール化合物が含有されることになる。

尚、高分子の主鎖中、側鎖中、又は分子末端に、官能基を含有させるために用いる官能基含有化合物を変性剤と称する。但し、後述するように、変性方法には3通りの方法があり、変性剤は官能基を含有する重合開始剤、官能基導入用単量体、又は重合停止剤の総称である。

[0004] 重合溶媒にシラノール化合物が含有されているとき、重合が阻害されるが、シラノール化合物の含有量が微量であれば、重合開始剤の添加量を増量する等の方法により金属シラノレートを生成させて、シラノール化合物を無害化することができる。しかし、金属シラノレートを含む反応溶液をスチームストリッピング法等の脱溶媒工程において水と接触させると再びシラノール化合物を生成するため、回収される溶媒には変性剤由来及び金属シラノレート由来のシラノール化合物が含有されることになる。そのため、溶媒の再利用を繰り返す場合、含有されるシラノール化合物の濃度が上昇し、終には重合開始剤の増量等による無害化ができなくなり、重合溶媒として再利用することができなくなる。従って、変性重合体及びその水素付加物の製造において、回収される溶媒を重合に再利用するためには、シラノール化合物を除去する必要がある。

尚、水素付加物は、変性重合体又は共重合体に常法により水素添加することにより得られるが、前述と同様にスチームストリッピング法等により回収される溶媒にはシラノール化合物が含有される。

[0005] 回収される溶媒を重合溶媒として再利用する場合、前述のように、重合を阻害する成分を除去する必要があるが、例えば、重合停止剤として用いた低級アルコールを除去するため、重合体から分離した炭化水素系溶媒を水洗し、その後、脱水して、少なくとも一部を重合反応で再利用する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。更に、シラノール化合物をアルミナに

吸着させて除去する方法も知られている（例えば、特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9－255716号公報

特許文献2：WO2010／056694号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載の水洗と脱水により低級アルコールを除去する方法では、水洗の水量を最適化すれば、低級アルコールばかりでなく、シラノール化合物の除去も可能である。しかし、溶媒の全量进行处理する方法であるため、水洗設備の建設費、多量に用いられる水洗水のランニングコストともに増大する。また、特許文献2に記載のアルミナに吸着させる方法では、吸着能が十分に高くないため、例えば、1時間当たり数kg生成するシラノール化合物を除去するためには、充填容量の非常に大きな吸着設備、及び1時間当たり数トンのアルミナを入れ替え若しくは再生する設備等が必要となり、工業的には非現実的である。

[0008] 本発明は、上述のような従来技術に鑑みてなされたものであり、重合後、スチームストリッピング法などによって重合体等を含有する固形分と分離された溶媒分から、蒸留と抽出とによって、重合を阻害するシラノール化合物を除去し、抽残液を重合溶媒として再利用することができる変性重合体及びその水素付加物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] 本発明は、以下のとおりである。

1. 重合溶媒として用いる炭化水素系溶媒下で、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物の少なくとも一方を単量体として、活性有機金属を重合開始剤として重合して得られ、主鎖及び側鎖のうちの少なくとも一方に官能基を有する変性重合体、若しくは前記変性重合体の水素付加物の製造方法であって、

前記変性重合体への官能基の導入には、重合開始剤、官能基導入用単量体、又は重合停止剤として、シリル基で保護された官能基を有する化合物が用いられ、

前記変性重合体若しくは前記水素付加物を得た後、

(a) 前記重合溶媒に前記変性重合体若しくは前記水素付加物が溶解している反応溶液を、前記炭化水素系溶媒を含有する溶媒分と、前記変性重合体又は前記水素付加物を含有する固形分とに分離する脱溶媒工程、

(b) 前記溶媒分を蒸留し、前記炭化水素系溶媒及びシラノール化合物を含有する軽沸分を分離する軽沸分分離工程、及び

(c) 前記軽沸分と抽剤とを用いる液-液抽出によって、前記軽沸分から前記シラノール化合物の少なくとも一部を除去するシラノール除去工程、を順次備え、

前記液-液抽出によって前記シラノール化合物が除去された抽残液の少なくとも一部を重合溶媒として再利用することを特徴とする変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

2. 前記シラノール化合物が、トリメチルシラノール、エチルジメチルシラノール、ジエチルメチルシラノール、ジメチルプロピルシラノール、ジメチルイソプロピルシラノール、エチルメチルプロピルシラノール、エチルメチルイソプロピルシラノール、トリエチルシラノール、*n*-ブチルジメチルシラノール、*sec*-ブチルジメチルシラノール、及び*tert*-ブチルジメチルシラノールのうちの少なくとも一つである前記1.に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

3. 前記液-液抽出に用いる抽剤が水である前記1.又は2.に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

4. 前記溶媒分を100質量%とした場合に、前記軽沸分は0.1~20質量%である前記1.乃至3.のうちのいずれか1項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

5. 前記軽沸分を100質量%とした場合に、前記シラノール化合物は2

0.0 p.p.m から 1.0 質量%である前記 1.乃至 4.のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

6. 前記抽剤 (Me) と前記軽沸分 (Mb) との重量比 (Me/Mb) が 0.5 ～ 1.0 である前記 1.乃至 5.のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

7. 前記抽残液の少なくとも一部を再利用する重合溶媒におけるシラノール化合物の含有率が 2.0 p.p.m 以下である前記 1 乃至 6 のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

8. 前記重合においてラジサイザーが用いられ、且つ前記軽沸分に前記ラジサイザーの少なくとも一部が含まれる場合に、前記軽沸分分離工程と前記シラノール除去工程との間、又は前記シラノール除去工程の後に、前記ラジサイザーを分離する工程を備える前記 1.乃至 7.のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の変性重合体及びその水素付加物の製造方法によれば、変性重合体若しくは水素付加物を得た後、反応溶液から変性重合体等を分離させた溶媒液を重合溶媒として再利用する。このように、軽沸分のみを液一液抽出してシラノール化合物を除去するため、シラノール化合物を効率よく、且つ十分に除去することができる。また、処理する溶媒量が少量であるため、液一液抽出の設備の建設費を抑えることができ、抽出時の抽剤にかかるラジサイザーコストを低減させることもできる。更に、軽沸分を廃棄し、焼却処理する方法によっても、シラノール化合物を除去することができるが、本発明の変性重合体及びその水素付加物の製造方法によれば、少ないラジサイザーコストで、軽沸分に含有される炭化水素系溶媒を再利用することができる。

また、シラノール化合物が、トリメチルシラノール、エチルジメチルシラノール、ジエチルメチルシラノール、ジメチルプロピルシラノール、ジメチ

ルイソプロピルシラノール、エチルメチルプロピルシラノール、エチルメチルイソプロピルシラノール、トリエチルシラノール、*n*-ブチルジメチルシラノール、*sec*-ブチルジメチルシラノール、及び*tert*-ブチルジメチルシラノールのうちの少なくとも一つである場合は、蒸留することによって、重合体等と分離された溶媒分から、炭化水素系溶媒とともにシラノール化合物を軽沸分として分離し、除去することができる。

更に、液-液抽出に用いる抽剤が水である場合は、有機溶剤を用いるときと比べて、装置、操作を簡易、簡便とすることができ、環境の観点でも好ましい。

また、溶媒分を100質量%とした場合に、軽沸分が0.1~20質量%である場合は、シラノール化合物を十分に留出させることができる上に、後段の液-液抽出工程の建設費及びランニングコストを抑えることもでき好適である。

更に、軽沸分を100質量%とした場合に、シラノール化合物が200 ppmから10質量%である場合は、液-液抽出により、軽沸分に含有される炭化水素系溶媒とシラノール化合物とを容易に、且つ十分に分離させることができる。

また、抽剤(M_e)と軽沸分(M_b)との重量比(M_e/M_b)が0.5~10である場合は、軽沸分に含まれるシラノール化合物の略全量を、炭化水素系溶媒と分離させ、除去することができる上に、シラノール化合物を含む抽出液の排出量を抑えることもできる。

更に、抽残液の少なくとも一部を再利用する重合溶媒におけるシラノール化合物の含有率が200 ppm以下である場合は、重合溶媒として問題なく再利用することができる。

また、ラングマイザーが用いられ、且つ軽沸分にラングマイザーの少なくとも一部が含まれる場合に、軽沸分分離工程とシラノール除去工程との間、又はシラノール除去工程の後に、ラングマイザーを分離する工程を備える場合は、ラングマイザーを高濃度に含有する留分を回収でき、必要に応じて他

の適切な精製工程と組み合わせることでランダムマイザーを再利用することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明で用いられる溶媒精製装置の一例における工程を説明するための模式図である。

[図2]本発明で用いられる溶媒精製装置の他例における工程を説明するための模式図である。

符号の説明

[0012] 1 ; 蒸留塔、2 ; 加熱器、3 ; 冷却器、4 ; 還流ドラム、5、6 ; ポンプ、7 ; 原料溶媒供給管、8 ; 拔出管、9 ; 留出管、10 ; 抽出塔、11 ; 抽剤供給管、12 ; 抽剤相拔出管、13 ; 溶媒相拔出管、14 ; ガス拔出管、15 ; 蒸留塔、16 ; 加熱器、17 ; 冷却器、18 ; 還流ドラム、19、20 ; ポンプ、21 ; 原料溶媒供給管、22 ; 拔出管、23 ; 留出管、24 ; ガス拔出管、25 ; 蒸留塔、26 ; 加熱器、27 ; 冷却器、28 ; 還流ドラム、29、30 ; ポンプ、31 ; 留出管、32 ; 拔出管、33 ; ガス拔出管、34 ; 冷却器、35 ; 抽出塔、36 ; 抽剤供給管、37 ; 抽剤相拔出管、38 ; 溶媒相拔出管、a ; 溶媒分、b ; 蒸留塔1の塔底拔出物、c ; 抽出塔10の塔頂拔出物、d ; 溶媒分、e ; 蒸留塔15の塔底拔出物、f ; 蒸留塔25の塔頂拔出物、g ; 抽出塔35の塔頂拔出物。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の変性重合体及びその水素付加物の製造方法は、重合溶媒として用いられる炭化水素系溶媒下で、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物の少なくとも一方を単量体として、活性有機金属を重合開始剤として重合して得られ、主鎖及び側鎖のうちの少なくとも一方に官能基を有する変性重合体、若しくはその水素付加物の製造方法であって、

変性重合体への官能基の導入には、重合開始剤、官能基導入用単量体、又は重合停止剤として、シリル基で保護された官能基を有する化合物が用いられ、

変性重合体若しくはその水素付加物を得た後に下記の（a）～（c）の工程を順次備える。

（a）前記重合溶媒に前記変性重合体若しくは前記水素付加物が溶解している反応溶液を、炭化水素系溶媒を含有する溶媒分と、変性重合体又は水素付加物を含有する固形分とに分離する脱溶媒工程、

（b）溶媒分を蒸留し、炭化水素系溶媒及びシラノール化合物を含有する軽沸分を分離する軽沸分分離工程、及び

（c）軽沸分と抽剤とを用いる液-液抽出によって、軽沸分からシラノール化合物の少なくとも一部を除去するシラノール除去工程、

また、液-液抽出によってシラノール化合物が除去された抽残液の少なくとも一部は重合溶媒として再利用される。

尚、水素付加物は、変性重合体に常法によって水素添加させて生成させることができ、耐候性等に優れた変性重合体とすることができる。

[0014] [1] 重合溶媒

重合溶媒として用いる炭化水素系溶媒は特に限定されないが、炭素数4～8の溶媒が好ましい。例えば、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。これらの炭化水素系溶媒のうちでは、*n*-ブタン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等が用いられることが多い。炭化水素系溶媒は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0015] [2] 重合開始剤

重合反応の重合開始剤としては、活性有機金属が用いられる。活性有機金属としては、通常、アルカリ金属及びアルカリ土類金属が用いられ、アニオン重合によって重合体を製造することができる。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであってもよい。更に、重合体の分子が有する活性部位のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ア

ルカリ土類金属としては、マグネシウム、バリウム等が挙げられる。活性有機金属としては、リチウムが特に好ましい。

[0016] アルカリ金属及びアルカリ土類金属を有する重合開始剤として用いられる化合物は特に限定されないが、炭化水素基を有するアルキルリチウム、及びリチウムアルキレンイミド等のアミド基又はイミド基を有するリチウム化合物及びその誘導体などが好ましい。また、その他の化合物としては、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*tert*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*tert*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウム、ケチルバリウム、ナトリウムビフェニル、カリウム-テトラヒドロフラン錯体、カリウムジエトキシエタン錯体、 α -メチルスチレンテトラマーのナトリウム塩等が挙げられる。

[0017] 重合開始剤として炭化水素基を有するリチウム化合物を用いる場合は、重合開始末端に炭化水素基を有し、且つ他方の末端が重合活性部位である重合体が得られる。

[0018] 炭化水素基を有するリチウム化合物としては、炭素数1～20の炭化水素基を有するものが好ましい。例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*iso*-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*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、スチルベンリチウム、1,4-ジリチオブタン、*n*-ブチルリチウムと1,3-ブタジエン及びジビニルベンゼンとの反応生成物等が挙げられる。これらのうちでは、*n*-ブチルリチウム及び*sec*-ブチルリチウムが特に好ましい。

[0019] また、リチウム化合物等を重合開始剤とし、アニオン重合によって重合体

を製造するときの具体的な方法としては、反応に不活性な有機溶媒、例えば、脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素化合物等の炭化水素系溶媒を使用し、共役ジエン及び／又は芳香族ビニル化合物を、リチウム化合物等を重合開始剤として、必要に応じて後述のランダムマイザーの存在下に、アニオン重合させる方法が挙げられる。

[0020] [3] 単量体

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-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。共役ジエンは1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの共役ジエンのうちでは、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等が用いられることが多く、特に1, 3-ブタジエンが多用される。

[0021] 芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、tert-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-tert-ブチルスチレン、3-tert-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、ビニルピリジン、ジフェニルエチレン、3級アミノ基含有ジフェニルエチレン等が挙げられる。芳香族ビニル化合物は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの芳香族ビニル化合物のうちでは、スチレンが用いられることが多い。

[0022] 共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを共重合させる場合、共役ジエンとしては1, 3-ブタジエン、芳香族ビニル化合物としてはスチレンを用いることが好ましい。これらの単量体は、アニオン重合におけるリビング性が高く、入手も容易である。また、溶液重合では、溶媒における単量体濃度は、生産性と重合の制御のし易さとの観点で、溶媒と単量体との合計を100質量%とした場合に、5～50質量%、好ましくは10～30質量%である。

[0023] [4] 重合反応

重合反応には、シリル基で保護された官能基を有する重合開始剤若しくは官能基導入用単量体を用いて変性重合体を得る反応、及び共役ジエン及び／又は芳香族ビニル化合物を重合させ、その後、シリル基で保護された官能基を有する重合停止剤を用いて変性重合体を得る反応がある。いずれの場合も、重合反応における温度は、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。重合反応は、発生圧力下で実施することができるが、通常、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物を実質的に液相に保持するのに十分な圧力で操作することが好ましい。即ち、圧力は、重合される個々の単量体、及び用いる溶媒及び重合温度等にもよるが、必要であれば発生圧力に比べてより高い圧力とすることもできる。圧力は、重合反応に不活性なガスにより反応器を加圧する等の方法により高くすることができる。

[0024] 更に、重合時、重合開始剤、溶媒、単量体等の、重合に関与する全ての原材料は、水、酸素、二酸化炭素、プロトン性化合物等の反応阻害物質を除去して用いることが好ましい。尚、重合体が熱可塑性エラストマーである水素付加物の場合、重合体又は共重合体の示差熱分析法により測定したガラス転移温度(T_g)は $-90^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。ガラス転移温度が -90°C 未満の重合体とするのは容易ではなく、一方、 0°C を超える場合は、室温領域で粘度が高くなり過ぎ、取り扱い難くなることがある。

[0025] [5] 変性反応

シリル基で保護された官能基を重合体又は共重合体の主鎖中、側鎖中、又は分子末端に導入する変性反応としては、(1)重合開始剤として、シリル

基で保護された官能基を有する有機金属化合物及びその誘導体を用いて重合反応を行い、変性重合体を得る反応、(2) 共役ジエン及び芳香族ビニル化合物と、これらと共重合可能であり且つシリル基で保護された官能基を有する単量体と、を共重合させ、変性重合体を得る反応、(3) 共役ジエン及び／又は芳香族ビニル化合物を重合させて重合体を得、その後、重合停止剤としてシリル基で保護された官能基を有する化合物を用いて重合を停止し、変性重合体を得る反応などが挙げられる。

[0026] (1) のシリル基で保護された官能基を有する有機金属化合物の具体例としては、3-[N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]-1-プロピルリチウム、5-[N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]-1-ペンチルリチウムなどが挙げられる。

[0027] (2) の共役ジエン及び／又は芳香族ビニル化合物と共重合可能であり且つシリル基で保護された官能基を有する官能基導入用単量体の具体例としては、1-[4-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノフェニル]-1-フェニルエチレンなどが挙げられる。

[0028] (3) の重合停止剤として用いられる、シリル基で保護された官能基を有する化合物の具体例としては、N, N-ビス(トリエチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N', N'-トリス(トリメチルシリル)-N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、1-トリメチルシリル-2, 2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-N, N'-ジエチル-N'-トリメチルシリル-エタン-1, 2-ジアミン、3-(4-トリメチルシリル-1-ピペラジノ)プロピルトリエトキシシラン、1-[3-(トリエトキシシ

リル) - プロピル] - 4 - トリメチルシリルピペラジン、1 - [3 - (トリメトキシシリル) - プロピル] - 4 - トリメチルシリルピペラジン、ビス [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] トリメチルシリルアミン、ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] トリメチルシリルアミン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルトリメトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルトリエトキシシラン、S - トリメチルシリルメルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

[0029] [6] ランダマイザー

重合体の製造時、必要に応じてランダマイザーが用いられる。ランダマイザーは、重合体のミクロ構造の制御、例えば、ブタジエンスチレン共重合体におけるブタジエン部分のビニル結合 (1, 2 結合)、イソプレン重合体におけるビニル結合 (1, 2 結合及び 3, 4 結合) の増加など、又は重合体における単量体単位の組成分布の制御、例えば、ブタジエンスチレン共重合体におけるブタジエン単位とスチレン単位とのランダム化等の作用を有する化合物である。

[0030] ランダマイザーは特に限定されず、例えば、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2, 2 - ジ (テトラヒドロフリル) プロパン、2 - (2 - エトキシエトキシ) - 2 - メチルプロパン、トリエチルアミン、ピリジン、N - メチルモルホリン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、1, 2 - ジピペリジノエタン、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、トリメチルアミン、キヌクリジン、カリウム - t e r t - アミラート、カリウム - t e r t - ブチラート、トリフェニルホスフィン、テトラヒドロピラン、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N - ジエチルアニリン、キノリン

等のエーテル類、及び三級アミン類などが挙げられる。ランダムマイザーは、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] [7] 重合溶媒の再利用

重合体は、前述の炭化水素系溶媒、重合開始剤、並びに共役ジエン及び／又は芳香族ビニル化合物を用いて重合させて得られる。また、変性重合体は、前述の変性反応により重合体に官能基を導入することにより得られる。更に、水素付加物は、変性重合体に常法により水素添加することにより得られる。また、変性重合体は重合後、水素付加物は水素添加後、(a) 脱溶媒工程、(b) 軽沸分分離工程、及び(c) シラノール除去工程、により、固形分、即ち、変性重合体若しくはその水素付加物から分離された溶媒分からシラノール化合物が除去され、抽残液の少なくとも一部が重合溶媒として再利用される。

[0032] (a) 脱溶媒工程は、重合反応及び変性反応、又は水素付加反応の後に、変性重合体若しくはその水素付加物が溶解している反応溶液を、炭化水素系溶媒を含有する溶媒分と、変性重合体若しくはその水素付加物を含有する固形分とに分離する工程である。脱溶媒の方法は特に限定されないが、例えば、変性重合体等が含有される反応溶液を、脱溶媒槽中の熱水に投入し、分散させて、エマルションを生成させ、その後、脱溶媒槽の底部から吹き込まれる水蒸気により、変性重合体等から溶媒を分離させ、除去する、所謂、スチームストリッピング法等が挙げられる。

[0033] (b) 軽沸分分離工程は、溶媒分を蒸留し、炭化水素系溶媒及びシラノール化合物を含有する軽沸分を分離する工程である。軽沸分は、脱溶媒工程において固形分から分離された溶媒分を蒸留したときに、留出する成分であり、軽沸分には、重合溶媒として用いられた炭化水素系溶媒の一部と、変性剤として用いられた前述のシリル基を有する化合物から生成したシラノール化合物とが含有される。蒸留は蒸留塔を用いた通常の方法により行うことができ、軽沸分は塔頂から留出される留分である。このように、蒸留時に重合溶媒とともに、軽沸分として蒸留塔の塔頂から留出するシラノール化合物は、

変性剤として用いるシリル基を有する化合物の種類及び炭化水素系溶媒の種類によるが、トリメチルシラノール、エチルジメチルシラノール、ジエチルメチルシラノール、ジメチルプロピルシラノール、ジメチルイソプロピルシラノール、エチルメチルプロピルシラノール、エチルメチルイソプロピルシラノール、トリエチルシラノール、*n*-ブチルジメチルシラノール、*sec*-ブチルジメチルシラノール、及び*tert*-ブチルジメチルシラノール等が挙げられる。

[0034] 重合溶媒と、変性剤として用いるシリル基を有する化合物との組み合わせは特に限定されないが、シリル基を有する化合物から生成するシラノール化合物のより多くが、蒸留時に軽沸分として重合溶媒とともに留出される組み合わせであることが好ましい。例えば、重合溶媒としてシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、特にシクロヘキサンを用いた場合、シラノール化合物としてトリメチルシラノール、エチルジメチルシラノール、特にトリメチルシラノールが生成するシリル基を有する化合物が好ましい。

[0035] また、溶媒分を蒸留することにより留出する軽沸分の、溶媒分の全量に対する割合は特に限定されず、重合に用いる溶媒、単量体、添加剤等の種類、それらの含有量、及び重合条件、並びに蒸留条件等によるが、後段のシラノール除去工程へ供給する軽沸分を少量とすることが好ましい。通常、溶媒分の全量を100質量%とした場合に、軽沸分は0.1~20質量%であり、0.1~10質量%、特に0.1~5質量%であることが多い。更に、軽沸分に含有されるシラノール化合物の、軽沸分の全量に対する割合も特に限定されず、シリル基を有する化合物の使用量、及び重合条件、並びに蒸留条件等によるが、軽沸分の全量を100質量%とした場合に、シラノール化合物は200ppm~10質量%であり、1000ppm~10質量%、特に3000ppm~10質量%であることが多い。

[0036] (c) シラノール除去工程は、軽沸分と抽剤とを用いる液-液抽出によって、軽沸分からシラノール化合物の少なくとも一部を抽剤側へ移行させ、除去する工程である。液-液抽出により、シラノール化合物の多くは抽剤側へ

と移行し、軽沸分側には炭化水素系溶媒が残留する。液-液抽出に用いる抽剤としては、水その他、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール等が挙げられる。また、シラノール化合物がトリメチルシラノール、エチルジメチルシラノール、特にトリメチルシラノールである場合、抽剤としては水が好適である。尚、シラノール除去工程で液-液抽出に供されるのは軽沸分のみであり、溶媒分の全量のうちの一部であるため、液-液抽出の設備は簡易なものとすることができ、建設費を低減させることができる。更に、用いる抽剤も少量であり、液-液抽出のランニングコストを低減させることもできる。

[0037] 液-液抽出に用いられる抽剤の、軽沸分の全量に対する割合は、シラノール化合物を効率よく抽出し、除去することができる限り、特に限定されない。抽剤の使用量は、抽剤及びシラノール化合物の各々の種類等にもよるが、抽剤 (M_e) と軽沸分 (M_b) との重量比 (M_e/M_b) が 0.5 ~ 10、特に 0.5 ~ 5、更に 0.5 ~ 2 となる使用量であることが好ましい。また、シラノール化合物がトリメチルシラノールであり、抽剤が水である場合は、 M_e/M_b は 1 ~ 2 であることが好ましい。

[0038] シラノール除去工程における液-液抽出によってシラノール化合物が除去された抽残液の少なくとも一部は重合溶媒として再利用することができる。抽残液の少なくとも一部が重合溶媒として再利用されるとき、この溶媒には、シラノール化合物が含有されていないか、含有されているとしても、溶媒全体の質量に対するシラノール化合物の割合が、200 ppm 以下、特に 100 ppm 以下であることが好ましい。その場合、重合開始剤の添加量を増量する等の方法によりシラノール化合物を無害化することができ、問題なく重合させることができる。抽残液を再利用し、含有するシラノール化合物の割合が前述の範囲である重合溶媒を得る方法は特に限定されないが、抽残液と、軽沸分分離工程で軽沸分を分離した後に残るシラノール化合物が殆ど含有されない溶媒分とを混合する方法、抽残液を重合後の溶媒分から軽沸分を分離するための蒸留に用いられる蒸留塔にフィードバックし、この蒸留塔の

塔底からシラノール化合物の割合が前述の範囲である溶媒分を得る方法等が挙げられる。いずれの方法においても、抽残液を再利用した溶媒分に、共役ジエン又は芳香族ビニル化合物のオリゴマー、若しくは老化防止剤等の重質分が含有される場合には、更に重質分除去工程が必要である。尚、抽残液等の溶媒に含まれるシラノール化合物は、ガスクロマトグラフィーを用いて、内部標準法によって定量することができる。

[0039] また、抽剤として水を用いた場合、抽残液には500ppm以下、特に200～300ppmの水が残留する。この水は重合を阻害する物質の1種であるため、抽残液を重合溶媒として再利用する前に除去することが好ましい。水を除去する方法は特に限定されず、専用の設備を設けて脱水してもよいが、抽残液を、重合後の溶媒分から軽沸分を分離するための蒸留に用いられる蒸留塔にフィードバックする方法が好ましい。このようにすれば、専用の脱水設備を必要とせず、工程及びコストの両面で有利である。

[0040] 更に、重合においてランダムマイザーが用いられる場合、軽沸分分離工程とシラノール除去工程との間、又はシラノール除去工程の後に、ランダムマイザーを分離する工程を備えていてもよい。重合においてランダムマイザーが用いられ、このランダムマイザーが生成するシラノール化合物と同等以上の揮発性を有する場合、蒸留において留出される軽沸分には高濃度のランダムマイザーが含有される。そのため、この軽沸分をそのまま抽剤により抽出すると、ランダムマイザーの影響でシラノール化合物の分配比が低下し、多量の抽剤が必要となる場合がある。更に、ランダムマイザーがシラノール化合物と共に抽出液中へ除去されてしまうこともある。このランダムマイザー分離工程において、ランダムマイザーを分離回収し、必要に応じて適切な他の精製工程を組み合わせれば、ランダムマイザーを重合に再利用することができる。一方、重合にランダムマイザーを用いない場合、又は用いるとしても、このランダムマイザーが生成するシラノール化合物よりも揮発し難い場合は、ランダムマイザー分離工程は必須ではない。

[0041] 上述の重合溶媒を再利用するための各工程は、例えば、図1のような装置

を用いて行うことができる。

反応溶液を、スチームストリッピング等の方法により炭化水素系溶媒を含有する溶媒分と、変性重合体又は水素付加物を含有する固形分とに分離する。その後、溶媒分 a を原料溶媒供給管 7 から蒸留塔 1 に供給し、炭化水素系溶媒及びシラノール化合物を含有する軽沸分を塔頂から留出させる。また、塔底の拔出管 8 からシラノール化合物の大部分が除去された炭化水素系溶媒が拔出物 b として抜き出される。次いで、軽沸分を留出管 9 から抽出塔 10 に供給し、抽剤供給管 11 から抽剤を供給し、液-液抽出によって軽沸分を炭化水素系溶媒と、シラノール化合物とに分離し、抽出塔 10 の塔底の抽剤相拔出管 12 からシラノール化合物を含有する抽剤を抜き出し、塔頂の溶媒相拔出管 13 から少量の抽剤とシラノール化合物とを含有する炭化水素系溶媒を抜き出す。このようにして、シラノール化合物が殆ど含有されていない拔出物 b と、シラノール化合物の濃度が低い拔出物 c とを得ることができる。

[0042] また、前述のように、揮発し易いラングマイザーを用いたときは、このラングマイザーを除去するための蒸留工程が必要になる。この場合、溶媒を再利用するための各工程は、例えば、図 2 のような装置を用いて行うことができる。

反応溶液を、スチームストリッピング等の方法により炭化水素系溶媒を含有する溶媒分と、変性重合体又は水素付加物を含有する固形分とに分離する。その後、溶媒分 d を原料溶媒供給管 21 から蒸留塔 15 に供給し、炭化水素系溶媒及びシラノール化合物を含有する軽沸分を塔頂から留出させる。また、塔底の拔出管 22 からシラノール化合物の大部分が除去された炭化水素系溶媒が拔出物 e として抜き出される。次いで、軽沸分を留出管 23 から蒸留塔 25 に供給し、軽沸分に含有されるラングマイザーを分離し、塔頂から多くのラングマイザーを含有する留出液として留出させ、拔出管 32 から拔出物 f として抜き出す。一方、蒸留塔 25 の塔底からラングマイザーの多くが除去された軽沸分を留出管 31 から抽出塔 35 に供給し、抽剤供給管 36

から抽剤を供給し、液－液抽出によって軽沸分を炭化水素系溶媒と、シラノール化合物とに分離し、抽出塔３５の塔底の抽剤相抽出管３７からシラノール化合物を含有する抽剤を抜き出し、塔頂の溶媒相抽出管３８から少量の抽剤とシラノール化合物とを含有する炭化水素系溶媒（抽残液）を抽出物ｇとして抜き出す。このようにして、シラノール化合物が殆ど含有されていない抽出物ｅと、シラノール化合物の濃度が低い抽出物ｆ及びｇとを得ることができる。

尚、抽出物ｆには、ランダムマイザーが高濃度に含有されるため、必要に応じて適切な他の精製工程を組み合わせれば、ランダムマイザーを重合に再利用することができる。

実施例

[0043] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

回収される溶媒を再利用する場合に、溶媒中に微量のシラノール化合物が含有されることを想定して、予めシクロヘキサンにトリメチルシラノールを１００ppm含有させた溶媒を調整した。その後、窒素置換された内容積５リットルのオートクレーブ反応器に、トリメチルシラノール１００ppmを含有するシクロヘキサン２，７５０g、２，２－ジ（テトラヒドロフリル）プロパン３．２５mmol、スチレン１２５g、及び１，３－ブタジエン３６５gを仕込んだ。その後、反応器の内容物の温度を１０℃に調整し、次いで、ｎ－ブチルリチウム（８．８０mmol）を含有するシクロヘキサン溶液を添加して重合を開始した。尚、ｎ－ブチルリチウムの添加量は、溶媒に含有されるトリメチルシラノールを、反応器内でリチウムトリメチルシラノレートとして無害化するために必要な分量を含んでいる。重合は断熱条件で問題なく進行し、最高温度は８５℃に達した。

[0044] その後、重合転化率が９９％に達した時点で、１，３－ブタジエン１０gを追加し、更に５分間重合させた。次いで、N，N－ビス（トリメチルシリル）アミノプロピルトリエトキシシラン（４．９６mmol）を含有するシ

クロヘキサン溶液を添加して15分間反応させた。その後、得られた重合体溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール2.0gを添加した。その後、水酸化ナトリウムによりpHが9に調整された熱水を用いてスチームストリッピングをすることにより脱溶媒した。

[0045] 次いで、スチームストリッピングにより発生した溶媒と水との混合蒸気を冷却器により凝縮させ、その後、静置分離にて溶媒相を分離したところ、表1に記載の組成の混合溶媒Aが得られた。次いで、混合溶媒Aの組成に基づいて、表1に記載の組成の溶媒分aを調製した。尚、溶媒分aの調整の際、一部の成分を省略した。次いで、図1に記載の溶媒精製装置を使用し、溶媒分aを原料溶媒として、以下の条件で蒸留及び抽出を行ったところ、表1に記載の抽出物b、cを得た。その結果、抽出物bのトリメチルシラノール濃度を重合溶媒として用いるのに問題のない濃度にまで低減させることができた。また、抽出物cと抽出物bとを混合させても、水分濃度及びトリメチルシラノール濃度は重合溶媒として用いるのに問題のない濃度であるため、抽出物cも重合溶媒として再利用できた。

尚、抽出物bに共役ジエン又は芳香族ビニル化合物のオリゴマー、若しくは老化防止剤等の重質分が含有される場合に、抽出物b、又は抽出物bと抽出物cとの混合物を重合溶媒として用いる場合は、重質分を除去する工程が必要である。

[0046]

[表1]

		溶媒 A	溶媒分 a	拔出物 b	拔出物 c	bとcの混合物
温 度		—	30℃	111℃	40℃	—
流 量		—	7500g/h	7480g/h	13.6g/h	—
成分	シクロヘキサン	99.8%	99.9%	99.9%<	84.7%	99.9%<
	2,2-ジ(テトラヒドロフリル)プロパン	218ppm	—	—	—	—
	テトラヒドロフラン	—	—	—	—	—
	1,3-ブタジエン	531ppm	550ppm	<10ppm	14.1%	270ppm
	スチレン	41ppm	—	—	—	—
	トリメチルシラノール	194ppm	200ppm	15ppm	4780ppm	23ppm
	エタノール	20ppm	20ppm	<10ppm	<10ppm	<10ppm
	水	261ppm	260ppm	<1ppm	349ppm	<1ppm
	その他の重質分	460ppm	—	—	—	—

表 1

[0047] 図 1 に記載の装置を用いた蒸留と抽出とは、以下のようにして行うことができる。

溶媒分 a を原料溶媒供給管 7 から蒸留塔 1 に供給し、シクロヘキサン及びトリメチルシラノールを含有する軽沸分を塔頂から留出させる。また、塔底の拔出管 8 からトリメチルシラノールの大部分が除去されたシクロヘキサン

が拔出物bとして抜き出される。次いで、軽沸分を留出管9から抽出塔10に供給し、抽剤供給管11から水を供給し、液-液抽出によって軽沸分をシクロヘキサンとトリメチルシラノールとに分離し、抽出塔10の塔底の抽剤相拔出管12からトリメチルシラノールを含有する水を抜き出し、塔頂の溶媒相拔出管13から少量の水とトリメチルシラノールとを含有するシクロヘキサンを抜き出す。このようにして、トリメチルシラノールが殆ど含有されていない拔出物bと、トリメチルシラノールの濃度が低い拔出物cとが得られる。

[0048] <溶媒精製装置及び運転条件>

[1] 溶媒精製に用いた装置は、図1に記載の形式の溶媒精製装置である。

(1) 蒸留塔1の形式及び運転条件

形式 ; 充填塔

充填高さ ; 10理論段相当

操作圧力 ; 0.12 MPa (G)

還流比 ; 4

[0049] (2) 蒸留塔1に供給する溶媒a

物質 ; 表1に記載の組成の溶媒分a

供給位置 ; 塔頂から充填高さの約1/3の位置

供給速度 ; 7500 g/h

供給温度 ; 30℃

[0050] (3) 抽出塔2の形式及び運転条件

形式 ; 充填塔

充填高さ ; 5理論段相当

操作圧力 ; 0.10 MPa (G)

[0051] (4) 抽出塔10に供給する溶媒

物質 ; 留出管9により留出した液体

供給位置 ; 抽出塔塔底のチャンネル部

供給速度 ; 15 g/h

供給温度；40℃

[0052] (5) 抽出塔10に供給する抽剤

物質；水

供給位置；抽出塔塔頂のチャンネル部

供給速度；70g/h

供給温度；40℃

[0053] 実施例2

実施例1において、溶媒相拔出管13から抜き出した拔出物cを、溶媒aに合流させ、原料溶媒供給管7から蒸留塔1に供給した他は、実施例1同様にして蒸留及び抽出を行った。この場合、溶媒相拔出管13から抜き出した拔出物cに含まれるトリメチルシラノールが溶媒分aに合流するため、精製開始より暫くの時間は、蒸留塔1に供給されるトリメチルシラノールの濃度が上昇するが、原料溶媒である溶媒分aに含まれるトリメチルシラノールと抽剤相拔出管12に含まれるトリメチルシラノールとの質量流量が等しくなると、以降は蒸留塔1に供給される溶媒及び拔出管8から抜き出された拔出物bのトリメチルシラノールの濃度がそれぞれ一定となる。このとき拔出管8から抜き出された拔出物bの水分濃度及びトリメチルシラノール濃度は重合溶媒として用いるのに問題のない濃度であるため、拔出管8から抜き出された拔出物bのみを重合溶媒として用いることができる。また、拔出物bに共役ジエン又は芳香族ビニル化合物のオリゴマー、若しくは老化防止剤等の重質分が含有される場合に、重合溶媒として用いる場合は、重質分を除去する工程が必要である。

[0054] 実施例3

実施例1で用いた2，2-ジ（テトラヒドロフル）プロパンに代えて、テトラヒドロフラン50.0gを仕込んだ他は、実施例1と同様にして重合及び変性反応をさせた。

その後、得られた重合体溶液に2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール2.0gを添加した。次いで、水酸化ナトリウムによりpHが9に調

整された熱水を用いてスチームストリッピングをすることにより脱溶媒した。

[0055] その後、スチームストリッピングにより発生した溶媒と水との混合蒸気を冷却器により凝縮させ、次いで、静置分離にて溶媒相を分離したところ、表 2 に記載の組成の混合溶媒 D が得られた。その後、混合溶媒 D の組成に基づいて、表 2 に記載の組成の溶媒分 d を調製した。尚、溶媒分 d の調整の際、一部の成分を省略した。次いで、図 2 に記載の溶媒精製装置を使用し、溶媒分 d を原料溶媒として、以下の条件で蒸留及び抽出を行ったところ、表 2 に記載の抽出物 e、f、g を得た。その結果、抽出物 e のトリメチルシラノール濃度を重合溶媒として用いるのに問題のない濃度にまで低減させることができた。また、抽出物 e と抽出物 g とを混合させても、水分濃度及びトリメチルシラノール濃度は重合溶媒として用いるのに問題のない濃度であった。

尚、抽出物 e に共役ジエン又は芳香族ビニル化合物のオリゴマー、若しくは老化防止剤等の重質分が含有される場合に、抽出物 e を単独で、又は抽出物 g と混合して重合溶媒として用いる場合は、重質分を除去する工程が必要である。また、抽出物 f は、テトラヒドロフランを高濃度に含有するため、テトラヒドロフランを、1, 3-ブタジエン、水及びエタノールを含有する抽出物 f から除去し、回収すればランダムマイザーとして反応器に添加して用いることができる。

[0056] また、テトラヒドロフランはトリメチルシラノールより揮発し易いため、留出管 23 から留出される軽沸分には高濃度のテトラヒドロフランが含有される。そのため、この軽沸分をそのまま水により抽出すると、テトラヒドロフランの影響でトリメチルシラノールの分配比 (W/O) が低下する。従って、軽沸分をそのまま抽出塔 35 に供給した場合、抽出塔 35 を大型化する必要があるとともに、抽剤として多量の水が必要となる。そのため、蒸留塔 25 を配置し、高濃度のテトラヒドロフランを含有する抽出物 f として留出させ、テトラヒドロフランの含有量が低減された軽沸分を抽出塔 35 に供給した。このように、実施例 3 では、ランダムマイザーとしてテトラヒドロフラ

ンを用いたため、蒸留塔 1 5 の他に蒸留塔 2 5 を配置させたものである。

[0057] [表2]

表 2

	溶媒 D	溶媒分 d	抜出物 e	抜出物 f	抜出物 g	e と g の混合物
温 度	—	30℃	110℃	40℃	40℃	—
流 量	—	7500g/h	7393g/h	14.4g/h	82.7g/h	—
シクロヘキサン	98.1%	98.1%	98.3%	16.6%	99.9%	98.4%
2, 2-ジ (テトラヒドロフル) プロパン	—	—	—	—	—	—
テトラヒドロフラン	1.78%	1.78%	1.65%	69.2%	836ppm	1.64%
1, 3-ブタジエン	522ppm	550ppm	<10ppm	13.1%	<10ppm	<10ppm
スチレン	40ppm	—	—	—	—	—
トリメチルシラノール	191ppm	200ppm	34ppm	125ppm	360ppm	37ppm
エタノール	20ppm	20ppm	<10ppm	7070ppm	<10ppm	<10ppm
水	292ppm	300ppm	<1ppm	3800ppm	267ppm	3ppm
その他の重質分	450ppm	—	—	—	—	—

[0058] 図 2 に記載の装置を用いた蒸留と抽出とは、以下のようにして行うことが

できる。

溶媒分 d を原料溶媒供給管 2 1 から蒸留塔 1 5 に供給し、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン及びトリメチルシラノールを含有する軽沸分を塔頂から留出させる。また、塔底の拔出管 2 2 からトリメチルシラノールの大部分が除去されたシクロヘキサンが拔出物 e として抜き出される。次いで、軽沸分を留出管 2 3 から蒸留塔 2 5 に供給し、軽沸分に含有されるテトラヒドロフランを分離し、塔頂から多くのテトラヒドロフランを含有する留出液として留出させ、拔出管 3 2 から拔出物 f として抜き出す。一方、蒸留塔 2 5 の塔底からテトラヒドロフランの多くが除去された軽沸分を留出管 3 1 から抽出塔 3 5 に供給し、抽剤供給管 3 6 から水を供給し、液-液抽出によって軽沸分をシクロヘキサンと、トリメチルシラノールとに分離し、抽出塔 3 5 の塔底の抽剤相拔出管 3 7 からトリメチルシラノールを含有する水を抜き出し、塔頂の溶媒相拔出管 3 8 から少量の水とトリメチルシラノールとを含有するシクロヘキサンを拔出物 g として抜き出す。このようにして、トリメチルシラノールが殆ど含有されていない拔出物 e と、トリメチルシラノールの濃度が低い拔出物 f 及び g とが得られる。

[0059] <溶媒精製装置及び運転条件>

[1] 溶媒精製に用いた装置は、図 2 に記載の形式の溶媒精製装置である。

(1) 蒸留塔 1 5 の形式及び運転条件

形式 ; 充填塔

充填高さ ; 1 0 理論段相当

操作圧力 ; 0 . 1 2 M P a (G)

還流比 ; 0 . 4 1

[0060] (2) 蒸留塔 1 5 に供給する溶媒 d

物質 ; 表 1 に記載の組成の溶媒分 d

供給位置 ; 塔頂から充填高さの約 1 / 3 の位置

供給速度 ; 7 5 0 0 g / h

供給温度 ; 3 0 ° C

[0061] (3) 蒸留塔 25 の形式及び運転条件

形式 ; 充填塔

充填高さ ; 4.5 理論段相当

操作圧力 ; 0.12 MPa (G)

還流比 ; 2.0

[0062] (4) 蒸留塔 25 に供給する溶媒

物質 ; 蒸留塔 15 の留出液

供給位置 ; 塔頂から充填高さの約 1 / 4 の位置

供給速度 ; 100 g / h

供給温度 ; 40 °C

[0063] (5) 抽出塔 35 の形式及び運転条件

形式 ; 充填塔

充填高さ ; 3 理論段相当

操作圧力 ; 0.10 MPa (G)

[0064] (6) 抽出塔 35 に供給する溶媒

物質 ; 蒸留塔 25 の缶出液

供給位置 ; 抽出塔塔底のチャンネル部

供給速度 ; 84 g / h

供給温度 ; 40 °C

[0065] (7) 抽出塔 35 に供給する抽剤

物質 ; 水

供給位置 ; 抽出塔塔頂のチャンネル部

供給速度 ; 150 g / h

供給温度 ; 40 °C

[0066] 実施例 4

実施例 3 において、抜出管 32 及び溶媒相抜出管 38 から抜き出された拔出物 f 及び g を、溶媒 d に合流させ、原料溶媒供給管 21 から蒸留塔 15 に供給した他は、実施例 3 同様にして蒸留及び抽出を行った。この場合、溶媒

相拔出管 38 に含まれるトリメチルシラノールが溶媒分 d に合流するため、精製開始より暫くの時間は、蒸留塔 15 に供給されるトリメチルシラノールの濃度が上昇するが、原料溶媒である溶媒分 d に含まれるトリメチルシラノールと抽剤相拔出管 37 中を流れる液に含まれるトリメチルシラノールとの質量流量が等しくなると、以降は蒸留塔 15 に供給される溶媒及び拔出管 22 から抜き出された拔出物 e のトリメチルシラノールの濃度がそれぞれ一定となる。このとき、拔出管 22 から抜き出された拔出物 e の水分濃度及びトリメチルシラノール濃度は、重合溶媒として用いるのに問題のない濃度であるため、拔出管 22 から抜き出された拔出物 e のみを重合溶媒として用いることができる。更に、このとき溶媒 d と拔出管 22 から抜き出された拔出物 e のテトラヒドロフラン濃度は略等しくなる。そのため、拔出管 22 から抜き出された拔出物 e を重合溶媒として再利用する場合には、テトラヒドロフランを殆ど添加しなくてよい。また、拔出物 e に共役ジエン又は芳香族ビニル化合物のオリゴマー、若しくは老化防止剤等の重質分が含有される場合に、重合溶媒として用いる場合は、重質分を除去する工程が必要である。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明は、炭化水素系溶媒を重合溶媒とし、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物のうちの少なくとも一方を変性剤を用いて重合させる場合に、重合後、重合体等を含有する固形分と分離された溶媒分から重合を阻害するシラノール化合物を除去し、残部を重合溶媒として再利用する技術分野において利用することができる。

請求の範囲

[請求項1]

重合溶媒として用いる炭化水素系溶媒下で、共役ジエン及び芳香族ビニル化合物の少なくとも一方を単量体として、活性有機金属を重合開始剤として重合して得られ、主鎖及び側鎖のうちの少なくとも一方に官能基を有する変性重合体、若しくは前記変性重合体の水素付加物の製造方法であって、

前記変性重合体への官能基の導入には、重合開始剤、官能基導入用単量体、又は重合停止剤として、シリル基で保護された官能基を有する化合物が用いられ、

前記変性重合体若しくは前記水素付加物を得た後、

(a) 前記重合溶媒に前記変性重合体若しくは前記水素付加物が溶解している反応溶液を、前記炭化水素系溶媒を含有する溶媒分と、前記変性重合体又は前記水素付加物を含有する固形分とに分離する脱溶媒工程、

(b) 前記溶媒分を蒸留し、前記炭化水素系溶媒及びシラノール化合物を含有する軽沸分を分離する軽沸分分離工程、及び

(c) 前記軽沸分と抽剤とを用いる液-液抽出によって、前記軽沸分から前記シラノール化合物の少なくとも一部を除去するシラノール除去工程、を順次備え、

前記液-液抽出によって前記シラノール化合物が除去された抽残液の少なくとも一部を重合溶媒として再利用することを特徴とする変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

[請求項2]

前記シラノール化合物が、トリメチルシラノール、エチルジメチルシラノール、ジエチルメチルシラノール、ジメチルプロピルシラノール、ジメチルイソプロピルシラノール、エチルメチルプロピルシラノール、エチルメチルイソプロピルシラノール、トリエチルシラノール、*n*-ブチルジメチルシラノール、*sec*-ブチルジメチルシラノール、及び*tert*-ブチルジメチルシラノールのうちの少なくとも一

つである請求項 1 に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

[請求項3] 前記液－液抽出に用いる抽剤が水である請求項 1 又は 2 に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

[請求項4] 前記溶媒分を 100 質量%とした場合に、前記軽沸分は 0.1～20 質量%である請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

[請求項5] 前記軽沸分を 100 質量%とした場合に、前記シラノール化合物は 200 ppm から 10 質量%である請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

[請求項6] 前記抽剤 (Me) と前記軽沸分 (Mb) との重量比 (Me/Mb) が 0.5～10 である請求項 1 乃至 5 のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

[請求項7] 前記抽残液の少なくとも一部を再利用する重合溶媒におけるシラノール化合物の含有率が 200 ppm 以下である請求項 1 乃至 6 のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。

[請求項8] 前記重合においてランダマイザーが用いられ、且つ前記軽沸分に前記ランダマイザーの少なくとも一部が含まれる場合に、前記軽沸分分離工程と前記シラノール除去工程との間、又は前記シラノール除去工程の後に、前記ランダマイザーを分離する工程を備える請求項 1 乃至 7 のうちのいずれか 1 項に記載の変性重合体又はその水素付加物の製造方法。