



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104755508 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201380057062. X

(22) 申请日 2013. 05. 13

(30) 优先权数据

2012-244626 2012. 11. 06 JP

2012-244624 2012. 11. 06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/063327 2013. 05. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/073230 JA 2014. 05. 15

(71) 申请人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 清水大助 涩谷健太 铃木琢哉

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 李洋

(51) Int. Cl.

C08F 6/08(2006. 01)

C08F 8/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书30页

(54) 发明名称

聚合物的制造方法、聚合物溶液以及聚合物

(57) 摘要

本发明提供一种聚合物的制造方法、通过该制造方法得到的聚合物溶液、以及聚合物，该制造方法能够从含有钛、铝、锂等金属残渣的聚合物溶液中有效地除去这些金属残渣，得到金属残渣少、色调及透明性良好的精制聚合物溶液。本发明的聚合物的制造方法包括下述工序：工序1，制备含有选自由铝、锂和钛组成的组中的1种以上金属的聚合物溶液；和工序2，将上述聚合物溶液与相对于该聚合物溶液为0.1倍体积~10倍体积的水混合，从而得到混合液，在上述工序1中上述聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量小于30ppm的情况下，在上述工序2中将上述混合液的水相的pH调整为10以下，在上述工序1中上述聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量为30ppm以上200ppm以下的情况下，在上述工序2中将上述混合液的水相的pH调整为5.5以下或7~10。

1. 一种聚合物的制造方法,其包括下述工序:

工序 1,制备含有选自铝、锂和钛组成的组中的 1 种以上金属的聚合物溶液;和

工序 2,将所述聚合物溶液与相对于该聚合物溶液为 0.1 倍体积~10 倍体积的水混合,从而得到混合液,

在所述工序 1 中所述聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量小于 30ppm 的情况下,在所述工序 2 中将所述混合液的水相的 pH 调整为 10 以下,

在所述工序 1 中所述聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量为 30ppm 以上 200ppm 以下的情况下,在所述工序 2 中将所述混合液的水相的 pH 调整为 5.5 以下或 7~10。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 1 中,所述聚合物溶液包含钛。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 1 中,所述聚合物溶液包含锂和钛。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 2 之后,进一步包括:

工序 3,对所述混合液提供离心加速度。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 2 中,在 $(P/V) \cdot T \geq 100$ 的条件下进行所述聚合物溶液与所述水的混合,P 为功率 (kw),V 为体积 (m^3),T 为混合时间 (秒)。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 2 中,在 $30000 \geq (P/V) \cdot T \geq 1000$ 的条件下进行所述聚合物溶液与所述水的混合,P 为功率 (kw),V 为体积 (m^3),T 为混合时间 (秒)。

7. 如权利要求 4~6 中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 2 之后所述工序 3 之前,包括:

工序 A,从所述混合液中分离除去水相。

8. 如权利要求 1~7 中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 2 中,将所述混合液的水相的 pH 调整为 7~8.5。

9. 如权利要求 1~8 中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 2 中,进一步混合无机酸。

10. 如权利要求 9 所述的聚合物的制造方法,其中,所述无机酸包含选自由盐酸、硫酸、硝酸和磷酸组成的组中的至少一种无机酸。

11. 如权利要求 1~10 中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 2 中,混合液中的醇含量为 5% 以下。

12. 如权利要求 4~11 中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在所述工序 3 中,以 $0.01 \leq (G \cdot T_2) \leq 5000$ 的条件提供离心加速度,G 为离心加速度,T₂ 为离心时间 (小时)。

13. 一种聚合物溶液,其通过权利要求 1~12 中任一项所述的聚合物的制造方法得到。

14. 一种聚合物,其包含于权利要求 13 所述的聚合物溶液中。

聚合物的制造方法、聚合物溶液以及聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物的制造方法、通过该制造方法得到的聚合物溶液以及聚合物。

背景技术

[0002] 1, 3-丁二烯或异戊二烯之类的共轭二烯的聚合物、或共轭二烯类与能够与其共聚的苯乙烯之类的乙烯基芳香族单体的共聚物作为弹性体被广泛使用。

[0003] 这种共轭二烯与乙烯基芳香族单体的嵌段共聚物是未硫化的热塑性弹性体,可作为耐冲击性透明树脂、聚烯烃、或聚苯乙烯树脂的改性剂使用。但是,含有烯键式不饱和和双键的聚合物由于双键的反应性而存在耐热性、抗氧化性和耐候性等的问题。因此,其使用仅限于不暴露在太阳光或高温下的有限范围内。于是,为了改善聚合物的耐久性和抗氧化性,已知对聚合物内的双键添加氢而使其部分或完全饱和再进行使用。

[0004] 关于通常使具有烯键式双键的聚合物氢化的方法,报道了各种各样的方法,大致分为下述两种方法。第一方法为使用金属负载催化剂之类的非均相催化剂的方法,该金属负载催化剂在炭、二氧化硅或氧化铝等上负载了铂、钯、铑等贵金属催化剂;第二方法为使用利用了镍、钴类的齐格勒催化剂或者铑或钽之类的有机金属化合物的均相催化剂的方法。

[0005] 使用非均相催化剂的氢化反应在高温、高压条件下进行氢化反应,具有反应后必须利用过滤器回收昂贵的催化剂进行再利用的缺点,此外,存在因备置反应设备而使设备费用高的缺点。另一方面,在使用均相催化剂的情况下,由于催化活性高,因而即使在低温、低压这样的温和条件下,也能够以少量期待高收率的氢化反应,而且具有设备费用少的优点,但相反地,具有反应后难以从产物中分离均相催化剂的缺点。

[0006] 关于利用了均相催化剂的氢化反应,已知许多方法,例如已知有使用将元素周期表第 VIII 族金属、特别是镍或钴的化合物与烷基铝化合物等适当的还原剂组合而成的催化剂进行氢化的方法;使用将双(环戊二烯)钛化合物与烷基铝化合物等适当的还原剂组合而成的催化剂,对共轭二烯系聚合物的不饱和双键进行氢化的方法。

[0007] 利用了均相催化剂的氢化反应通常以少量即可发挥出高氢化率和高再现性。但是,也具有氢化反应后难以将聚合物溶液中残存的催化剂残渣除去的问题。残留于聚合物中的金属成分通过空气或紫外线等发生反应,引起聚合物的分解、或最终聚合物的色调的恶化,成为使商品价值降低的主要原因,因而希望将其除去。通常均相催化剂在反应后难以通过过滤进行物理分离,必须通过化学反应进行分离。

[0008] 因此,为了解决该问题,作为除去聚合物溶液中残存的均相催化剂的金属残渣的方法,已经提出了数种提案。例如,关于以镍为代表的元素周期表第 VIII 族金属催化剂的除去,专利文献 1 中公开了利用氧化剂和二羧酸进行处理以除去残渣的方法,专利文献 2 中公开了使经氧化的金属吸附至硅酸盐以除去催化剂的方法。另外,专利文献 3 中公开了使与氧反应的镍催化剂吸附至活性炭而将其除去的方法,专利文献 4 中公开了利用磷酸铝将镍催化剂除去的方法。

[0009] 另外,关于除去钛残渣的方法,迄今为止还几乎不为人所知,例如为下述程度:专利文献 5 中公开了使用无机酸、醇和水进行钛残渣的除去,专利文献 6 中公开了使用有机酸、醇和水进行钛残渣的除去。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:美国专利第 4,595,749 号说明书

[0013] 专利文献 2:美国专利第 5,104,972 号说明书

[0014] 专利文献 3:美国专利第 5,089,541 号说明书

[0015] 专利文献 4:美国专利第 3,531,448 号说明书

[0016] 专利文献 5:日本特开 2002-167406 号公报

[0017] 专利文献 6:日本特开 2009-91574 号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 但是,在专利文献 5 和 6 中记载的方法中,在除去金属时需要使用大量的醇和水,在工业生产中废液处理成为很大的问题。另外,即使将醇、水再利用,也需要大规模的精制设备。此外,在金属除去的过程中,还存在聚合物溶液与醇的分离需要长时间等生产率的问题。

[0020] 另外,为了得到具有优异的稳定性、品质的产品,要求一种不仅可除去钛残渣、而且可综合性地除去通常用作钛化合物的还原剂的铝化合物来源的铝残渣、进而作为基础的聚合引发剂来源的锂残渣、这种聚合物中包含的金属残渣的方法。

[0021] 但是,迄今为止完全没有公开不使用醇而有效地从聚合物溶液中除去金属残渣的方法。

[0022] 因此,鉴于上述问题,本发明的课题在于提供一种聚合物的制造方法、通过该制造方法得到的聚合物溶液、以及聚合物,该制造方法能够从例如含有钛、铝、锂等金属残渣的聚合物溶液中有效地除去这些金属残渣,得到金属残渣少、色调及透明性良好的精制聚合物溶液。

[0023] 用于解决课题的方案

[0024] 本发明人为了解决上述课题进行了反复深入的研究,结果发现,例如在利用通过有机钛化合物与铝系还原剂的组合而制作的均相催化剂使共轭二烯系聚合物的不饱和双键氢化所得到的聚合物溶液中,将该聚合物溶液和水混合,按照催化剂残渣与水的混合液的水相为特定 pH 的方式使其接触混合,并由所得到的混合液分离除去水,由此能够在短时间内有效地去除聚合物溶液中的金属残渣,从而完成了本发明。

[0025] 即,本发明如下所述。

[0026] (1)

[0027] 一种聚合物的制造方法,其包括下述工序:

[0028] 工序 1,制备含有选自铝、锂和钛组成的组中的 1 种以上金属的聚合物溶液;和

[0029] 工序 2,将上述聚合物溶液与相对于该聚合物溶液为 0.1 倍体积~10 倍体积的水混合,从而得到混合液,

[0030] 在上述工序 1 中上述聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量小于 30ppm 的情况下,在上述工序 2 中将上述混合液的水相的 pH 调整为 10 以下,

[0031] 在上述工序 1 中上述聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量为 30ppm 以上 200ppm 以下的情况下,在上述工序 2 中将上述混合液的水相的 pH 调整为 5.5 以下或 7 ~ 10。

[0032] (2)

[0033] 如前项(1)所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 1 中,上述聚合物溶液包含钛。

[0034] (3)

[0035] 如前项(1)或(2)所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 1 中,上述聚合物溶液包含锂和钛。

[0036] (4)

[0037] 如前项(1)~(3)中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 2 之后,进一步包括:

[0038] 工序 3,对上述混合液提供离心加速度。

[0039] (5)

[0040] 如前项(1)~(4)中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 2 中,在 $(P/V) \cdot T \geq 100$ (P :功率(kw), V :体积(m³), T :混合时间(秒))的条件下进行上述聚合物溶液与上述水的混合。

[0041] (6)

[0042] 如前项(1)~(5)中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 2 中,在 $30000 \geq (P/V) \cdot T \geq 1000$ (P :功率(kw), V :体积(m³), T :混合时间(秒))的条件下进行上述聚合物溶液与上述水的混合。

[0043] (7)

[0044] 如前项(4)~(6)中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 2 之后上述工序 3 之前,包括:

[0045] 工序 A,从上述混合液中分离除去水相。

[0046] (8)

[0047] 如前项(1)~(7)中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 2 中,将上述混合液的水相的 pH 调整为 7 ~ 8.5。

[0048] (9)

[0049] 如前项(1)~(8)中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 2 中,进一步混合无机酸。

[0050] (10)

[0051] 如前项(9)所述的聚合物的制造方法,其中,上述无机酸包含选自由盐酸、硫酸、硝酸和磷酸组成的组中的至少一种无机酸。

[0052] (11)

[0053] 如前项(1)~(10)中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序 2 中,混合液中的醇含量为 5% 以下。

[0054] (12)

[0055] 如前项(4)~(11)中任一项所述的聚合物的制造方法,其中,在上述工序3中,以 $0.01 \leq (G \cdot T2) \leq 5000$ (G:离心加速度,T2:离心时间(小时))的条件提供离心加速度。

[0056] (13)

[0057] 一种聚合物溶液,其通过前项(1)~(12)中任一项所述的聚合物的制造方法得到。

[0058] (14)

[0059] 一种聚合物,其包含于前项(13)所述的聚合物溶液中。

[0060] 发明的效果

[0061] 根据本发明,能够提供一种聚合物的制造方法、通过该制造方法得到的聚合物溶液、以及聚合物,该制造方法能够从含有钛、铝、锂等金属残渣的聚合物溶液中有效地除去这些金属残渣,得到金属残渣少、色调及透明性良好的精制聚合物溶液。

具体实施方式

[0062] 下面对本发明的具体实施方式(下文中称为“本实施方式”)进行详细说明。本发明并不限于下述的实施方式,可在其要点的范围内进行各种变形来实施。

[0063] (聚合物的制造方法)

[0064] 本实施方式的聚合物的制造方法包括下述工序:

[0065] 工序1,制备含有选自由铝、锂和钛组成的组中的1种以上金属的聚合物溶液;和

[0066] 工序2,将上述聚合物溶液与相对于该聚合物溶液为0.1倍体积~10倍体积的水混合,从而得到混合液,

[0067] 在上述工序1中上述聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量小于30ppm的情况下,在上述工序2中将上述混合液的水相的pH调整为10以下,

[0068] 在上述工序1中上述聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量为30ppm以上200ppm以下的情况下,在上述工序2中将上述混合液的水相的pH调整为5.5以下或7~10。

[0069] (工序1)

[0070] 本实施方式的聚合物的制造方法中,工序1是制备含有选自由铝、锂和钛组成的组中的1种以上金属的聚合物溶液的工序。作为制备该聚合物溶液的方法,没有特别限定,例如可以利用锂系引发剂将聚合物聚合,由此得到含有锂的聚合物溶液。如此制备的聚合物溶液不含铝而仅含有锂。另外,对于该聚合物溶液,可以在包含钛化合物的催化剂下进行氢化反应,由此得到含有钛的聚合物溶液。进而,在对聚合物进行氢化反应时,通过与催化剂一同使用包含铝的还原剂,可以得到含有铝的聚合物溶液。

[0071] 从生产率及经济性的方面出发,聚合物溶液优选包含钛,更优选包含锂和钛。

[0072] 工序1中制备的聚合物溶液中的聚合物中的锂的含量优选为1ppm~1000ppm,更优选为1ppm~500ppm,进一步优选为1ppm~200ppm。本实施方式的聚合物的制造方法在聚合物溶液中的聚合物中的锂的含量在上述范围内时,可进一步发挥效果,可以得到金属残渣少的高纯度的聚合物溶液。

[0073] 工序1中制备的聚合物溶液中的聚合物中的钛的含量优选为1ppm~500ppm,更优选为1ppm~300ppm,进一步优选为1ppm~100ppm。聚合物溶液中的聚合物中的钛的含量在上述范围内时,本实施方式的聚合物的制造方法可进一步发挥效果,可以得到金属残渣少的高纯度的聚合物溶液。

[0074] 需要说明的是,本实施方式中,聚合物溶液中的聚合物中的锂和钛等金属残渣的含量可以通过后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0075] 本实施方式的聚合物的制造方法中,将工序 1 中聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量为 30ppm 以上 200ppm 以下的情况作为第一实施方式、将工序 1 中聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量小于 30ppm 的情况作为第二实施方式,进行下述说明。

[0076] (第一实施方式)

[0077] 在工序 1 中聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量为 30ppm 以上 200ppm 以下的情况下,在后述工序 2 中将混合液的水相的 pH 调整为 5.5 以下或 7 ~ 10。

[0078] 通常,在聚合物的氢化反应中,使用铝化合物作为聚合引发剂或氢化催化剂及其还原剂的情况下,在该氢化反应终止后铝成分会残存于聚合物中。具体来说,可以举出将烷基铝等还原剂与单环戊二烯基钛系化合物或双(环戊二烯基)钛系化合物等氢化反应中使用的钛系氢化催化剂混合使用的情况。

[0079] 作为这种与钛系氢化催化剂一并使用的还原剂,只要是通常使用的铝化合物就没有特别限定,例如可以举出三烷基铝。关于氢化反应的催化剂,优选相对于 1 摩尔作为主催化剂的钛催化剂在 0.5 ~ 30 摩尔比的范围混合使用还原剂。

[0080] 另外,根据情况,也可以通过合用作为还原剂的锂化合物等铝以外的金属化合物等方式,将聚合物溶液中的聚合物中的铝含量调整为上述范围。

[0081] 通常,聚合物中包含的铝残渣成分对于聚合物溶液 / 醇或聚合物溶液 / 水之类的混合液多具有悬浮效果。因此,对于这种残存铝残渣的聚合物溶液,出于除去铝残渣的目的,若对聚合物溶液添加醇或水等非相溶液体进行混合,则有时会发生乳化和 / 或分离不良。从聚合物溶液中除去金属残渣时若发生乳化和 / 或分离不良,则不仅会引起生产上的故障,而且也会使这种金属残渣的除去变得困难。

[0082] 但是,通过将聚合物溶液中的聚合物中的铝含量控制为 30ppm ~ 200ppm,即使在聚合物溶液中添加水,也不会发生乳化和 / 或分离不良的问题,能够有效地除去聚合物中的铝残渣等金属残渣。

[0083] 本实施方式的聚合物的制造方法中,在含有铝的情况下,工序 1 中制备的聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量优选为 30ppm ~ 200ppm、更优选为 30ppm ~ 150ppm、进一步优选为 30ppm ~ 100ppm。通过使工序 1 中制备的聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量在上述范围内,能够抑制铝残渣引起的悬浮效果,具有更难以发生乳化或分离不良的倾向。因此,能够良好地实施后述的工序 2 和 3,能够有效地除去聚合物溶液中的金属残渣。

[0084] 作为调整聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量的方法,没有特别限定,例如可以举出下述方法:在上述聚合物溶液的制备中,按照聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量在上述范围内的方式,预先控制作为催化剂的铝化合物的用量的方法;利用过滤、吸附等方法从氢化反应完成后的聚合物溶液中将铝成分降低至上述浓度的方法;等等。从工艺的简化、制造成本等方面出发,优选预先控制作为催化剂的铝化合物的用量的方法。

[0085] (第二实施方式)

[0086] 在工序 1 中聚合物溶液中包含的聚合物中的铝含量小于 30ppm 的情况下,在后述的工序 2 中,将混合液的水相的 pH 调整为 10 以下。通过如此将聚合物溶液中的聚合物中的铝含量控制为小于 30ppm,能够抑制上述铝残渣的影响引起的乳化 / 分离不良的发生,能

够更有效地除去聚合物中的以锂残渣为代表的各种金属残渣。

[0087] 本实施方式的聚合物的制造方法中,工序 1 中制备的聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量优选小于 30ppm,更优选小于 15ppm,进一步优选为 0ppm。通过使工序 1 中制备的聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量在上述范围内,能够抑制铝残渣引起的悬浮效果,具有更难以发生乳化或分离不良的倾向。因此,能够良好地实施后述的工序 2 和 3,能够有效地除去聚合物溶液中的以锂残渣为代表的各种金属残渣。

[0088] 作为制备聚合物溶液中的聚合物中的铝含量小于 30ppm 的聚合物溶液的方法,没有特别限定,例如可以举出下述方法:在进行氢化反应的情况下,调整相对于镍化合物或钛化合物的铝还原剂的用量,由此将聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量控制为小于 30ppm。另外,在氢化反应后,聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量超过 30ppm 的情况下,通过过滤或吸附等前处理从聚合物溶液中将铝除去,从而可以将聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量控制为小于 30ppm。其中,从工艺的简化、制造成本等方面出发,优选预先调整铝还原剂的用量的方法。

[0089] 需要说明的是,本实施方式中,聚合物溶液中的聚合物中的铝的含量可以通过后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0090] (聚合物)

[0091] 作为聚合物溶液中包含的聚合物,没有特别限定,例如可以举出利用锂系引发剂得到的聚合物;以及在由钛化合物和必要时的包含铝的还原剂构成的催化剂条件下对该聚合物进行氢化反应而得到的氢化聚合物。作为这种聚合物,没有特别限定,例如可以举出共轭二烯系聚合物及其氢化聚合物。

[0092] 作为这种共轭二烯系聚合物,没有特别限定,例如可以使用重均分子量为 500 ~ 1,000,000 的共轭二烯均聚物或共轭二烯与乙烯基芳香族系单体的无规、梯度或嵌段共聚物等。另外,也可以使用对这些共轭二烯单元的不饱和双键进行了氢化的聚合物。

[0093] 重均分子量可以使用凝胶渗透色谱法(GPC)通过聚苯乙烯换算进行测定。

[0094] 作为能够使用的共轭二烯单体,没有特别限定,具体来说,可以举出 1,3-丁二烯、异戊二烯、间戊二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯等之类的含有 4 ~ 12 个碳原子的共轭二烯系化合物。其中,可以优选举出 1,3-丁二烯和异戊二烯。

[0095] 作为能够与共轭二烯单体共聚的乙烯基芳香族系单体,没有特别限定,具体来说,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、带有烷氧基取代的苯乙烯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、乙烯基萘和带有烷基取代的乙烯基萘等之类的乙烯基烯丙基化合物。其中,可以优选举出苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。

[0096] 将共轭二烯单体与乙烯基芳香族系单体混合来制造共聚物的情况下,例如优选使共轭二烯单体:乙烯基芳香族系单体(重量比)=5:95 ~ 95:5。通过为这种重量比,具有得到耐冲击性优异、制品加工性良好的共聚物的倾向。

[0097] (聚合反应)

[0098] 这种共轭二烯系聚合物可以利用现有公知的聚合法进行制造。作为这种聚合方法,没有特别限定,例如可以举出将有机锂化合物用作引发剂的阴离子聚合法。

[0099] 此处,作为有机锂化合物,没有特别限定,具体来说,可以使用正丁基锂、仲丁基锂

等。这样的引发剂的用量只要为本领域中通常使用的量就没有特别限制,可根据目标高分子的分子量进行自由调节。对于所得到的聚合物溶液,之后利用钛化合物和根据需要的还原剂等进行氢化反应,由此可以制造经氢化的共轭二烯系聚合物。

[0100] (氢化反应)

[0101] 作为氢化反应中使用的钛化合物,只要是本领域中通常使用的钛化合物就没有特别限定,可以举出环戊二烯基钛化合物。作为环戊二烯基钛化合物,没有特别限定,例如可以举出环戊二烯基卤化钛、环戊二烯基(烷氧基)二卤化钛、双(环戊二烯基)二卤化钛、双(环戊二烯基)二烷基钛、双(环戊二烯基)二烯丙基钛和双(环戊二烯基)二烷氧基钛。它们可以单独使用1种或将2种以上合用。

[0102] 上述钛化合物的用量优选相对于每100g共轭二烯系聚合物为0.01mmol~20mmol、更优选相对于每100g共轭二烯系聚合物为0.05mmol~5mmol。通过使钛化合物的用量在上述范围内,从而氢化反应速度提高,生产率变好;另外,不必要的催化剂的量变少,因而经济上优选,具有能够抑制反应后为了除去催化剂而使用的化学物质的用量的倾向。

[0103] 作为与上述钛化合物一同使用的还原剂,只要是本领域中通常使用的还原剂就没有特别限定,例如可以举出烷基铝化合物、烷基镁化合物、有机锂化合物、金属氢化物等。它们可以单独使用1种或将2种以上合用。

[0104] 作为使用了上述钛系催化剂的氢化反应,没有特别限定,可以使用国际公开第00/08069号、美国专利第4,501,857号说明书、美国专利第4,673,714号说明书、美国专利第4,980,421号说明书、美国专利第5,753,778号说明书、美国专利第5,910,566号说明书、美国专利第6,020,439号说明书等中所记载的方法来实施。

[0105] 上述氢化反应例如可以在惰性溶剂中进行。“惰性溶剂”是指与聚合或氢化反应中的任一种反应物均不发生反应的溶剂。作为这种惰性溶剂,没有特别限定,具体来说,可以举出:正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷等脂肪族烃类;环戊烷、环己烷、环庚烷之类的脂环族烃类;以及二乙醚、四氢呋喃之类的醚类。它们可以单独使用1种或将2种以上合用。惰性溶剂中的共轭二烯系聚合物的浓度优选为5质量%~50质量%、更优选为10质量%~25质量%。

[0106] 上述氢化反应优选如下进行:在氢、氦、氩、氮之类的惰性气体气氛下将聚合物溶液维持在一定温度,之后在搅拌或未搅拌状态下添加氢化催化剂,利用一定压力注入氢气,从而进行氢化反应。进一步地,氢化反应的温度优选为30℃~150℃、压力优选为2kg/cm²~30kg/cm²的范围。

[0107] 通过氢化反应的温度在上述范围内,反应性提高,可以得到充分的反应收率,并且具有能够抑制高分子的热劣化所致的副反应的倾向。另外,通过氢化反应的压力在上述范围内,具有反应速度提高、反应时间缩短的倾向,并且能够抑制投入到反应器中的费用,在经济方面优选。

[0108] 上述氢化催化剂可以在重均分子量为500~1,000,000的共轭二烯聚合物或共轭二烯与乙烯基芳香族系单体的无规、梯度、嵌段共聚物中仅选择性地共轭二烯单元的不饱和双键氢化。

[0109] 下面,作为从含有金属残渣的聚合物溶液、例如上述的氢化反应完成后的共轭二烯系聚合物溶液中除去金属残渣的方法,对工序2和工序3进行详细说明。

[0110] (工序 2)

[0111] 本实施方式的聚合物的制造方法中,工序 2 是将工序 1 中得到的聚合物溶液与相对于该聚合物溶液为 0.1 倍体积~10 倍体积的水混合,得到混合液的工序。

[0112] 工序 2 是下述工序:通过将工序 1 中得到的聚合物溶液、例如经氢化的共轭二烯系聚合物溶液与水混合,从而使聚合物溶液中包含的金属残渣与水接触混合。由此,使水溶性的金属残渣溶解于水相中,并且在后述的工序 3 中容易除去难溶于水的金属残渣。工序 2 中的水的添加量相对于聚合物溶液为 0.1 倍体积~10 倍体积、优选为 0.2 倍体积~5.0 倍体积、更优选为 0.5 倍体积~2.0 倍体积。通过工序 2 中的水的添加量在上述范围内,从而容易除去聚合物溶液中包含的金属残渣,而且具有可迅速完成混合液中的聚合物溶液与水的分离的倾向。另外,能够减少排水量。

[0113] 另外,上述工序 2 中,在聚合物溶液与水混合时,优选进一步添加无机酸。在聚合物溶液与水混合时,通过添加无机酸,从而容易控制水相的 pH,能够使混合液中的聚合物溶液与水迅速相分离,能够提高金属残渣的除去率。

[0114] (第一实施方式)

[0115] 聚合物溶液中包含的铝残渣量以聚合物中的铝原子换算计为 30ppm~200ppm 的情况下,优选将 pH 调整到 5.5 以下、或者 7.0~10.0 的范围。在 pH 为 5.5 以下的情况下,具有金属残渣的除去效果变得更好的倾向;另一方面,在 pH 为 7.0~10.0 的范围的情况下,聚合物中的酸性物质残存的影响低,具有得到色调更良好的聚合物的倾向。本实施方式中,无论是哪个 pH 区域,所混合的聚合物溶液与水均可在短时间内良好地完成分离。在上述 pH 范围中,更优选将 pH 调整为 7.0~9.0 的范围、进一步优选为 7.0~8.5 的范围。通过调整为这样的范围,从金属残渣的除去效果和色调的平衡的方面出发特别优选。

[0116] 另外,通过使混合液的水相的 pH 为 5.5 以下或 7.0 以上,具有难以发生聚合物溶液与水相的乳化或分离不良的倾向。

[0117] (第二实施方式)

[0118] 另一方面,在聚合物溶液中包含的铝残渣量以聚合物中的铝原子换算计小于 30ppm 或完全不包含铝残渣的情况下,优选将混合液的水相的 pH 调整为 10 以下,更优选为 9.5 以下、进一步优选为 9.0 以下、更进一步优选为 8.5 以下。该混合液的水相的 pH 的下限值优选为 5 以上,优选为 6.5 以上。该混合液的水相的 pH 优选调整为 5.0~8.5,更优选为 6.0~8.5、进一步优选为 6.5~8.5、更进一步优选为 7.0~8.5 的范围。通过使该混合液的水相的 pH 为上述范围,聚合物中的金属残渣的除去效果变得良好,能够在短时间内良好地分离所混合的聚合物溶液与水。

[0119] 无论是在第一实施方式还是在第二实施方式中,与铝残渣量无关,均优选将混合液的水相的 pH 调整为 7~8.5,更优选调整为 7.2~8.3、进一步优选调整为 7.5~8.2。通过使 pH 在上述范围内,能够在短时间内分离聚合物溶液与水相,能够有效地将聚合物中包含的水溶性的金属残渣提取到水相,进而容易在后述的工序 3 中将难溶性的金属残渣除去,因而优选。

[0120] 通常,由于聚合物溶液中存在的金属残渣(例如碱性的锂残渣)、或胺化合物等聚合添加剂的影响,在将聚合物溶液与水混合而得到混合液的情况下,混合液的水相的 pH 上升。上升度根据金属残渣量或聚合添加剂量、混合前的水的 pH、水的量而大幅不同,在将

pH3.0 的无机酸水溶液以相对于聚合物溶液的体积比添加 2 倍的情况下,与聚合物溶液混合后的水相的 pH 大多达到 4.0 ~ 12.0 的范围。通过将混合液的水相的 pH 控制为 5.5 以下、或 7.0 ~ 10.0 的范围,聚合物即使包含 30ppm ~ 200ppm 的铝残渣,也不发生乳化或分离不良,聚合物溶液与水可在短时间内迅速发生相分离。其结果,之后两相的分离操作也变得非常容易,生产率大幅提高,进而能够有效地从聚合物溶液中除去铝等金属残渣。

[0121] 作为添加酸的方法,没有特别限定,例如可以举出:预先调合酸性水溶液然后将其与聚合物溶液混合的方法;在将聚合物溶液与水混合后添加酸,之后进行混合的方法;等等。其中,从工艺简化的方面出发,优选将酸性水溶液添加至聚合物溶液中的方法。作为酸,只要是该领域中通常使用的无机酸就没有特别限定。其中,作为无机酸,没有特别限定,例如可以举出选自盐酸、硫酸、硝酸和磷酸组成的组中的至少 1 种无机酸。通过使用这种无机酸,从减轻排水导致的环境污浊的方面出发是优异的,因而优选。

[0122] (醇)

[0123] 本实施方式的聚合物的制造方法中,也可以使用醇之类的提高聚合物溶液与水相的混合性的增溶剂等添加剂,但即使不使用这种添加剂,也可以得到较高的金属除去效果。作为增溶剂,没有特别限定,例如可以举出醇。但是,在使用醇等增溶剂的情况下,具有会引起聚合物溶液与水相的分离不良的危险性,进而还存在废水处理的负荷增大的问题。因此,聚合物溶液与水混合时的醇浓度优选为 5% 以下。更优选为 1% 以下、进一步优选为 500ppm 以下。通过使混合时的醇浓度为上述范围,能够缩短混合液的聚合物溶液与水相的分离时间,进而能够降低聚合物溶液中的水分量,能够减少聚合物溶液中的金属残渣量,因而优选。聚合物中的醇浓度可以通过气相色谱法测定来求得。

[0124] 进而,还优选不使用醇。通过不使用醇,聚合物溶液与水的分离变得更好,成为废液处理也更为容易的金属除去工艺。

[0125] 工序 2 中,聚合物溶液与水的混合方法只要能够使聚合物溶液中的催化剂残渣与水有效地接触就没有特别限定,可以适用在通常的在线混合器或槽内使搅拌叶片旋转而进行混合的方法等任意的混合方法。在利用具有强劲的混合力的装置进行聚合物溶液与水的混合的情况下,可以在短时间内有效地除去金属残渣。另外,即便是混合力小的装置,通过延长混合时间,也可以达到相同程度的金属除去效果。

[0126] 工序 2 中,优选在下述条件下进行聚合物溶液与水的混合。

[0127] (混合条件)

[0128] $(P/V) \cdot T_1 \geq 100$

[0129] (P:功率(kw)、V:混合部的体积(m^3)、 T_1 :混合时间(秒))

[0130] $(P/V) \cdot T$ 值优选为 100 以上、更优选为 1000 以上、进一步优选为 3000 以上。对 $(P/V) \cdot T$ 值的上限没有特别限定,例如为 1000000 以下、优选为 100000 以下、更优选为 30000 以下。另外,例如使用日本特开平 6-136034 号公报中记载的具有咬合结构的旋转分散机,在高剪切下 ($P/V = 3 \times 10^4$) 进行聚合物溶液与水的混合时,能够在 0.01 秒 ~ 1 秒这样的非常短的时间内有效地除去金属残渣,因而优选。

[0131] 此处, P(kw) 是指混合的功率,可以通过测定混合时的消耗电力而容易地求出。V(m^3) 为混合部的空间体积,是对溶液提供剪切力的部分的空间体积。 T_1 (sec(秒)) 是混合聚合物溶液的时间,在连续式混合机的情况下为混合机部分的通过时间,在分批式的情况

下为混合机内的停留时间。

[0132] (工序 3)

[0133] 本实施方式的聚合物的制造方法中,在工序 2 之后,优选至少具有对聚合物溶液、例如工序 2 中得到的混合液提供离心加速度的工序 3。通常,在聚合物溶液与水或醇的混合工序的下游通过提供离心加速度而进行二相分离的方法是众所周知的。但是,本实施方式的聚合物的制造方法中,工序 3 的目的不仅仅在于单纯的二相分离。通过在工序 2 中将聚合物溶液与水混合,在存在于聚合物中的金属残渣中可溶于水的成分被提取到水相,不溶于水的成分残存于聚合物中。作为工序 3 的目的,包括以下目的:通过提供离心加速度,从而充分除去在聚合物溶液中微量残存的水,由此将水溶性的金属残渣成分从聚合物中彻底除去;利用离心加速度将聚合物溶液中残存的固体状的金属残渣除去。这种目的与以往的提供离心加速度的目的在思想上有很大差异。

[0134] 利用工序 2 的方法将工序 1 中制备的聚合物溶液与水混合,进而,在工序 2 之后进行对聚合物溶液提供离心加速度的工序 3,由此可以减少相分离后的聚合物溶液中包含的水分量,可以更有效地除去聚合物溶液中的聚合物中包含的金属残渣,可以简便且有效地由聚合物溶液得到聚合物,从能量效率的方面出发也是优选的。工序 3 中,优选在下述条件下进行离心加速度的提供。

[0135] (离心条件)

[0136] $0.01 \leq (G \cdot T_2) \leq 5000$

[0137] (G:相对离心加速度、 T_2 :离心时间(小时))

[0138] 工序 3 中,对进行离心加速度的提供时的加速度的大小等条件没有特别限定, $G \cdot T_2$ 值优选为 0.01 ~ 5000 的范围、更优选为 0.1 ~ 1000、进一步优选为 1 ~ 500。此处,G 为相对离心加速度, T_2 为提供离心加速度的时间(hr(小时))。

[0139] 提供离心加速度的方法只要是本领域中通常使用的方法就没有特别限定,从可以同时从聚合物溶液中除去水相及金属残渣的方面出发,优选离心分离机。其中,优选沉降面积大、可期待高分离效果的盘式离心分离机。

[0140] (工序 A)

[0141] 如上所述,本实施方式的聚合物的制造方法在利用工序 2 的方法将工序 1 中制备的聚合物溶液与水混合的情况下,可以抑制乳化或分离不良的发生,在工序 2 的混合终止后聚合物溶液与水迅速地分离成两相。于是,优选在工序 2 与工序 3 之间进一步包括由工序 2 中得到的聚合物溶液与水的混合液中分离除去水的工序 A。在进入工序 3 之前,通过预先除去分离的水相,从而可以去除本来不需要利用离心加速度进行处理的水相。并且,可以延长在工序 3 中对聚合物溶液提供离心加速度的时间。其结果,可以进一步减少聚合物溶液中的聚合物中包含的金属残渣。作为从聚合物溶液与水的混合液中分离除去水的方法,没有特别限定,例如可以举出利用槽的静置分离、滗析器分离等。

[0142] (聚合物溶液)

[0143] 本实施方式的聚合物溶液是利用上述聚合物的制造方法进行了精制的聚合物溶液。本实施方式的聚合物溶液由于利用上述聚合物的制造方法进行了精制,因而金属残渣少、纯度高。

[0144] (聚合物)

[0145] 本实施方式的聚合物包含于上述聚合物溶液中,由聚合物溶液得到。本实施方式的聚合物例如可以通过将上述聚合物溶液干燥而得到。作为将聚合物溶液干燥的方法,例如可以举出真空干燥等。本实施方式的聚合物由于由上述聚合物溶液得到,因而金属残渣少,色调、尤其是加热后的色调优异,透明性也优异。

[0146] 实施例

[0147] 下面基于实施例详细说明本发明,但本发明并不限于这些。

[0148] <制造例中得到的聚合物的结构的确定方法、物性的测定方法>

[0149] (1) 聚合物的苯乙烯含量的测定

[0150] 利用制造例中得到的聚合物的三氯甲烷溶液,通过紫外分光光度计(株式会社岛津制作所制造 UV-2450)测定了苯乙烯含量。

[0151] (2) 聚合物的重均分子量的测定

[0152] 利用制造例中得到的聚合物的 THF 溶液,通过 GPC(东曹株式会社制造 HLC-8220)测定了聚合物的分子量(聚苯乙烯换算)。

[0153] (3) 氢化率的测定

[0154] 利用 NMR(日本电子株式会社制造、装置名:JNM-ECS400)测定了通过将制造例中得到的聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物中的双键的氢化率。

[0155] (4) 制造例中得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定

[0156] 将制造例中得到的聚合物溶液真空干燥,由此得到聚合物。通过利用电感耦合等离子体(ICP, Inductively Coupled Plasma, 株式会社岛津制作所制造、装置名:ICPS-7510)的元素分析测定了该聚合物中包含的金属残渣量。

[0157] [制造例 1]

[0158] 使用正丁基锂作为聚合引发剂,在环己烷中利用现有公知的逐步活性阴离子聚合法制备了含有 12.5 质量%的聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(苯乙烯含量:30.0 质量%、丁二烯含量:70.0 质量%、重均分子量:50,000)的制造例 1 的聚合物溶液。此时,作为聚合失活剂,相对于活性锂添加等量的乙醇。通过将所得到的聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物中的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0159] [制造例 2]

[0160] 将制造例 1 中制备的聚合物溶液放入高压釜反应器中,在 400rpm 的搅拌下加热至 60℃。向该加热后的聚合物溶液中添加氢化锂 1.0mmol 和双(环戊二烯基)二氯化钛 0.8mmol,利用 10kg/cm²的氢加压进行氢化反应,由此得到包含经氢化的聚合物的制造例 2 的聚合物溶液。通过将聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物的氢化率为 98% 以上。将所得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0161] [制造例 3]

[0162] 将制造例 1 中制备的聚合物溶液放入高压釜反应器中,在 400rpm 的搅拌下加热至 60℃。向该加热后的聚合物溶液中添加三甲基铝 0.1mmol 和双(环戊二烯基)二氯化钛 0.8mmol,利用 10kg/cm²的氢加压进行氢化反应,由此得到包含经氢化的聚合物的制造例 3 的聚合物溶液。通过将聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物的氢化率为 98% 以上。将所得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0163] [制造例 4]

[0164] 将包含对制造例 1 的聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物 400g 的环己烷溶液 2800g 放入 5 升的高压釜反应器中,在 400rpm 的搅拌下加热至 60°C,得到聚合物溶液。之后,按照钛量相对于聚合物为 100ppm、铝量相对于聚合物为 100ppm 的方式,将三乙基铝/双(环戊二烯基)二氯化钛分别添加至聚合物溶液中,利用 10kg/cm²的氢加压进行氢化反应,由此得到包含经氢化的聚合物的制造例 4 的聚合物溶液。所得到的聚合物溶液中的聚合物浓度为 12.5 质量%。另外,通过将聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物的氢化率为 98% 以上。将所得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0165] [制造例 5]

[0166] 按照铝量相对于聚合物为 30ppm 的方式,将三乙基铝添加到聚合物溶液中,除此以外通过与制造例 4 同样的操作得到制造例 5 的聚合物溶液。所得到的聚合物溶液中的聚合物浓度为 12.5 质量%。另外,通过将聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物的氢化率为 98% 以上。将所得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0167] [制造例 6]

[0168] 按照铝量相对于聚合物为 200ppm 的方式,将三乙基铝添加到聚合物溶液中,除此以外通过与制造例 4 同样的操作得到制造例 6 的聚合物溶液。所得到的聚合物溶液中的聚合物浓度为 12.5 质量%。另外,通过将聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物的氢化率为 98% 以上。将所得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0169] [制造例 7]

[0170] 将包含对制造例 1 的聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物 400g 的环己烷溶液 2800g 放入 5 升的高压釜反应器中,在 400rpm 的搅拌下加热至 60°C,得到聚合物溶液。之后,按照镍量相对于聚合物为 100ppm、铝量相对于聚合物为 100ppm 的方式,将 2-乙基己酸镍/三乙基铝催化剂分别添加至聚合物溶液中,以氢压力 700psig 实施了 60 分钟氢化反应。之后,将聚合物溶液升温至 90°C,进而保持 25 分钟,进行氢化反应,由此得到包含经氢化的聚合物的制造例 7 的聚合物溶液。所得到的聚合物溶液中的聚合物浓度为 12.5 质量%。另外,通过将聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物的氢化率为 98% 以上。将所得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0171] [制造例 8]

[0172] 按照铝量相对于聚合物为 30ppm 的方式,将三乙基铝添加到聚合物溶液中,除此以外通过与制造例 7 同样的操作得到制造例 8 的聚合物溶液。所得到的聚合物溶液中的聚合物浓度为 12.5 质量%。另外,通过将聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物的氢化率为 98% 以上。将所得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0173] [制造例 9]

[0174] 按照铝量相对于聚合物为 200ppm 的方式,将三乙基铝添加到聚合物溶液中,除此以外通过与制造例 7 同样的操作得到制造例 9 的聚合物溶液。所得到的聚合物溶液中的聚合物浓度为 12.5 质量%。另外,通过将聚合物溶液真空干燥而得到的聚合物的氢化率为 98% 以上。将所得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定结果示于表 1。

[0175] [表 1]

[0176]

	聚合物中的金属残渣量(ppm)			
	Li	Ti	Ni	Al
制造例1	100	0	0	0
制造例2	120	100	0	0
制造例3	100	100	0	20
制造例4	100	100	0	100
制造例5	100	100	0	30
制造例6	100	100	0	200
制造例7	100	0	100	100
制造例8	100	0	100	30
制造例9	100	0	100	200

[0177] < 实施例和比较例中得到的聚合物的结构的确定方法、物性的测定方法 >

[0178] (5) 实施例和比较例中得到的聚合物中包含的金属残渣量的测定

[0179] 通过利用电感耦合等离子体 (ICP, Inductively Coupled Plasma, 株式会社岛津制作所制造、装置名 :ICPS-7510) 的元素分析测定了后述的实施例和比较例中得到的聚合物中包含的金属残渣量。

[0180] (6) 色调

[0181] 将后述的实施例和比较例中得到的聚合物压缩成型, 制作出厚度为 2mm 的片, 利用色差计 (日本电色工业株式会社制造 ZE-2000) 测定了所得到的片的 b 值。该 b 值越大, 则评价聚合物的黄色越强、色调越差。

[0182] (评价基准)

[0183] AAA :b 值小于 1

[0184] AA :b 值为 1 以上且小于 3

[0185] A :b 值为 3 以上且小于 5

[0186] B :b 值为 5 以上且小于 10

[0187] C :b 值为 10 以上

[0188] (7) 加热后色调

[0189] 将后述的实施例和比较例中得到的聚合物压缩成型, 制作出厚度为 2mm 的片, 利用吉尔热老化箱 (Geer oven) 将所得到的片在 200℃ 进行 30 分钟加热, 利用色差计 (日本电色工业株式会社制造 ZE-2000) 测定了该片的 b 值。该 b 值越大, 则评价聚合物的黄色越强、加热后色调越差。

[0190] (评价基准)

[0191] AAA :b 值小于 3

[0192] AA :b 值为 3 以上且小于 6

[0193] A :b 值为 6 以上且小于 10

[0194] B :b 值为 10 以上且小于 15

[0195] C :b 值为 15 以上

[0196] (8) 透明性

[0197] 将后述的实施例和比较例中得到的聚合物压缩成型, 制作出厚度为 2mm 的片, 对于所得到的片, 利用雾度计 (日本电色工业株式会社制造、NDH-1001DP) 测定了在液体石蜡中的雾度值 (雾度)。将该雾度值作为透明性的指标。该雾度值越小, 则评价聚合物的透明

性越高。

[0198] (评价基准)

[0199] AAA:雾度值小于 5%

[0200] AA:雾度值为 5%以上且小于 10%

[0201] A:雾度值为 10%以上且小于 15%

[0202] B:雾度值为 15%以上且小于 20%

[0203] C:雾度值为 20%以上

[0204] (9) 水分量

[0205] 利用卡尔费休水分计(京都电子工业株式会社制造 MKA-610)测定了在后述的实施例和比较例中进行了聚合物的制造处理后的聚合物溶液中包含的水分量。

[0206] (基准)

[0207] AAA:水分量小于 0.5 质量%

[0208] AA:水分量为 0.5 质量%以上且小于 1.0 质量%

[0209] A:水分量为 1.0 质量%以上且小于 3.0 质量%

[0210] B:水分量为 3.0 质量%以上且小于 5.0 质量%

[0211] C:水分量为 5.0 质量%以上

[0212] (10) 过滤器堵塞

[0213] 使在后述的实施例和比较例中进行了聚合物的制造处理后的聚合物溶液 500ml 通过 ADVANTEC 社制造的 5 μm (40 Φ) 膜滤器,进行过滤,对过滤性(过滤器堵塞、过滤流速的降低等)进行了评价。

[0214] (评价基准)

[0215] AAA:不存在过滤器堵塞及过滤流速的降低,顺利地进行了过滤处理。

[0216] AA:几乎不存在过滤器堵塞,没有问题地进行了过滤处理。

[0217] A:存在过滤流速的降低,但可以进行过滤处理。

[0218] B:过滤流速小,但可以过滤处理至最后。

[0219] C:过滤器堵塞严重,难以进行过滤处理。

[0220] (11) 醇浓度

[0221] 在工序 2 的混合液中添加过量的丙酮,使固体状的聚合物沉淀析出后,利用气相色谱仪(株式会社岛津制作所制造、装置名:GC-2014、柱:Chromosorb-W AW-DMCS60/80mesh)分析了液相中的醇浓度。另外,通过 NMR 法确认了固体状的聚合物中未残存有醇。基于通过气相色谱仪测定的醇浓度和丙酮的添加量,计算出工序 2 的混合液中的醇浓度。

[0222] [实施例 1]

[0223] 利用在线混合器(Inline Mixer,无驱动部)将制造例 2 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 混合 20 分钟左右,得到混合液。将所得到的混合液送至加热至 60°C 的槽中进行静置,分离成聚合物溶液相和水相。所分离的水相的 pH 为 9.5,分离状态良好。

[0224] 从上述混合物中除去水相,得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0225] [实施例 2 ~ 5]

[0226] 在制造例 2 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸,如表 2-1 所示那样调整该混合液的 pH,除此以外与实施例 1 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0227] [实施例 6 ~ 8]

[0228] 如表 2-1 所示那样变更制造例 2 中得到的聚合物溶液与水的混合比例,除此以外与实施例 2 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0229] [实施例 9]

[0230] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、混合部的体积 $V:4 \times 10^{-6} \text{m}^3$),将制造例 2 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 以功率 $P:1\text{kw}$ 混合 6×10^{-4} 秒,得到混合液。此时的 $(P/V) \cdot T1$ 值为 150。需要说明的是,在制造例 2 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸,将该混合液的 pH 调整为 8.0。

[0231] 将所得到的混合液送至加热至 60°C 的槽中进行静置,分离成聚合物溶液相和水相。分离状态良好。从上述混合物中除去水相,得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0232] [实施例 10 ~ 12]

[0233] 将混合条件变更成表 2-1 所示那样的 $(P/V) \cdot T1$ 值,除此以外与实施例 9 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0234] [实施例 13]

[0235] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、功率 $P:1\text{kw}$ 、混合部的体积 $V:4 \times 10^{-6} \text{m}^3$),将制造例 2 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 混合 0.1 秒,得到混合液。此时的 $(P/V) \cdot T1$ 值为 25000。需要说明的是,在制造例 2 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸,将该混合液的 pH 调整为 8.0。

[0236] 利用离心分离机 (Alfa Laval 社制造盘式离心分离机、相对离心加速度 5000G),对所得到的混合液提供 0.02 小时离心加速度。此时的离心条件 ($G \cdot T2$ 值) 为 100。

[0237] 将该离心处理后的混合液送至加热至 60°C 的槽中进行静置,分离成聚合物溶液相和水相。分离状态良好。从上述混合物中除去水相,得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0238] [实施例 14 ~ 16]

[0239] 将离心条件变更成表 2-1 所示那样的 $G \cdot T2$ 值,除此以外与实施例 13 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0240] [实施例 17]

[0241] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、功率 P : 1kw、混合部的体积 V : $4 \times 10^{-6} \text{m}^3$), 将制造例 2 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 混合 0.1 秒, 得到混合液。此时的 (P/V) · T1 值为 25000。需要说明的是, 在制造例 2 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸, 将该混合液的 pH 调整为 8.0。

[0242] 接着, 利用滗析器从上述混合液中分离除去水相, 得到聚合物溶液。需要说明的是, 分离状态良好。利用离心分离机 (Alfa Laval 社制造盘式离心分离机、相对离心加速度 5000G), 对所得到的聚合物溶液提供 0.04 小时离心加速度。此时的离心条件 (G · T2 值) 为 200。

[0243] 将该离心处理后的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0244] [实施例 18 ~ 20]

[0245] 将离心条件变更成表 2-1 所示那样的 G · T2 值, 除此以外与实施例 17 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0246] [实施例 21 和 22]

[0247] 变更制造例 2 中得到的聚合物溶液与水混合时的硫酸的添加量, 如表 2-1 所示那样调整该混合液的 pH, 除此以外与实施例 19 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-1。

[0248] [实施例 23]

[0249] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、混合部的体积 V : $4 \times 10^{-6} \text{m}^3$), 将制造例 3 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 以功率 P : 1kw 混合 0.1 秒, 得到混合液。此时的 (P/V) · T1 值为 25000。

[0250] 将所得到的混合液送至加热至 60°C 的槽中进行静置, 分离成聚合物溶液相和水相。所分离的水相的 pH 为 9.5, 分离状态良好。

[0251] 从上述混合物中除去水相, 得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-2。

[0252] [实施例 24 ~ 27]

[0253] 在制造例 3 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸, 如表 2-2 所示那样调整该混合液的 pH, 除此以外与实施例 23 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-2。

[0254] [实施例 28]

[0255] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、功率 P : 1kw、混合部的体积 V : $4 \times 10^{-6} \text{m}^3$), 将制造例 3 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 混合 0.1 秒, 得到混合液。此时的 (P/V) · T1 值为 25000。

[0256] 接着, 利用滗析器从上述混合液中分离除去水相, 得到聚合物溶液。所分离的水相的 pH 为 9.5, 分离状态良好。利用离心分离机 (Alfa Laval 社制造盘式离心分离机、相对

离心加速度 20000G), 对所得到的聚合物溶液提供 0.2 小时离心加速度。此时的离心条件 ($G \cdot T2$ 值) 为 4000。

[0257] 将该离心处理后的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-2。

[0258] [实施例 29 ~ 32]

[0259] 在制造例 3 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸, 如表 2-2 所示那样调整该混合液的 pH, 除此以外与实施例 28 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-2。

[0260] [实施例 33]

[0261] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、混合部的体积 $V:4 \times 10^{-6} \text{m}^3$), 将制造例 1 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 以功率 $P:1\text{kw}$ 混合 0.1 秒, 得到混合液。此时的 $(P/V) \cdot T1$ 值为 25000。

[0262] 将所得到的混合液送至加热至 60°C 的槽中进行静置, 分离成聚合物溶液相和水相。所分离的水相的 pH 为 9.5, 分离状态良好。

[0263] 从上述混合物中除去水相, 得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0264] [实施例 34 ~ 37]

[0265] 在制造例 1 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸, 如表 2-3 所示那样调整该混合液的 pH, 除此以外与实施例 33 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0266] [实施例 38]

[0267] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、功率 $P:1\text{kw}$ 、混合部的体积 $V:6 \times 10^{-6} \text{m}^3$), 将制造例 1 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 混合 0.1 秒, 得到混合液。此时的 $(P/V) \cdot T1$ 值为 25000。

[0268] 接着, 利用滗析器从上述混合液中分离除去水相, 得到聚合物溶液。所分离的水相的 pH 为 9.5, 分离状态良好。

[0269] 利用离心分离机 (Alfa Laval 社制造盘式离心分离机、相对离心加速度 20000G), 对所得到的聚合物溶液提供 0.25 小时离心加速度。此时的离心条件 ($G \cdot T2$ 值) 为 5000。

[0270] 将该离心处理后的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0271] [实施例 39 ~ 42]

[0272] 在制造例 3 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸, 如表 2-3 所示那样调整该混合液的 pH, 除此以外与实施例 38 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0273] [比较例 1]

[0274] 在制造例 2 中得到的聚合物溶液与水混合时添加氢氧化钠,将水相的 pH 调整为 11,除此以外与实施例 1 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0275] [比较例 2]

[0276] 将制造例 2 中得到的聚合物溶液与水的混合比例(水/聚合物溶液(容量比))变更为 0.05,除此以外与实施例 2 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0277] [比较例 3]

[0278] 将制造例 2 中得到的聚合物溶液与水的混合比例(水/聚合物溶液(容量比))变更为 15.0,除此以外与实施例 3 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0279] [比较例 4]

[0280] 代替制造例 1 中得到的聚合物溶液而使用制造例 2 中得到的聚合物溶液,在制造例 2 中得到的聚合物溶液与水混合时添加氢氧化钠,将水相的 pH 调整为 11,除此以外与实施例 38 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0281] [比较例 5]

[0282] 代替制造例 1 中得到的聚合物溶液而使用制造例 2 中得到的聚合物溶液,将制造例 2 中得到的聚合物溶液与水的混合比例(水/聚合物溶液(容量比))变更为 0.05,除此以外与实施例 39 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0283] [比较例 6]

[0284] 代替制造例 1 中得到的聚合物溶液而使用制造例 2 中得到的聚合物溶液,将制造例 2 中得到的聚合物溶液与水的混合比例(水/聚合物溶液(容量比))变更为 15.0,除此以外与实施例 40 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-3。

[0285] [实施例 43]

[0286] 利用在线混合器(无驱动部),将制造例 4 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 混合 20 分钟左右,得到混合液。将所得到的混合液送至加热至 60°C 的槽中进行静置,分离成聚合物溶液相和水相。所分离的水相的 pH 为 9.5,分离状态良好。

[0287] 从上述混合物中除去水相,得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-4。

[0288] [实施例 44 ~ 46]

[0289] 在制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸,如表 2-4 所示那样调整该混合液的 pH,除此以外与实施例 43 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-4。

[0290] [实施例 47 ~ 49]

[0291] 如表 2-4 所示那样变更制造例 4 中得到的聚合物溶液与水的混合比例,除此以外与实施例 44 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-4。

[0292] [实施例 50]

[0293] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、混合部的体积 $V:4 \times 10^{-6} \text{m}^3$),将制造例 4 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 以功率 $P:1\text{kw}$ 混合 6×10^{-4} 秒,得到混合液。此时的 $(P/V) \cdot T1$ 值为 150。需要说明的是,在制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸,将该混合液的 pH 调整为 8.0。

[0294] 将所得到的混合液送至加热至 60°C 的槽中进行静置,分离成聚合物溶液相和水相。分离状态良好。

[0295] 从上述混合物中除去水相,得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-4。

[0296] [实施例 51 ~ 53]

[0297] 将混合条件变更为表 2-4 所示那样的 $(P/V) \cdot T1$ 值,除此以外与实施例 50 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-4。

[0298] [实施例 54]

[0299] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、功率 $P:1\text{kw}$ 、混合部的体积 $V:4 \times 10^{-6} \text{m}^3$),将制造例 4 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60°C 混合 0.1 秒,得到混合液。此时的 $(P/V) \cdot T1$ 值为 25000。需要说明的是,在制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸,将该混合液的 pH 调整为 8.0。

[0300] 利用离心分离机 (Alfa Laval 社制盘式离心分离机、相对离心加速度 5000G),对所得到的混合液提供 0.02 小时离心加速度。此时的离心条件 ($G \cdot T2$ 值) 为 100。

[0301] 将该离心处理后的混合液送至加热至 60°C 的槽中进行静置,分离成聚合物溶液相和水相。分离状态良好。

[0302] 从上述混合物中除去水相,得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-5。

[0303] [实施例 55 ~ 57]

[0304] 将离心条件变更为表 2-5 所示那样的 $G \cdot T2$ 值,除此以外与实施例 54 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合

物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-5。

[0305] [实施例 58]

[0306] 利用具有咬合结构的旋转分散机 (EUROTEC LIMITED 制造 CAVITRON 1010、功率 P : 1kw、混合部的体积 V : $4 \times 10^{-6} \text{m}^3$), 将制造例 4 中得到的聚合物溶液与该聚合物溶液的 1.0 倍体积的水在 60℃ 混合 0.1 秒, 得到混合液。此时的 (P/V) · T1 值为 25000。需要说明的是, 在制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸, 将该混合液的 pH 调整为 8.0。

[0307] 接着, 利用滗析器从上述混合液中分离除去水相, 得到聚合物溶液。需要说明的是, 分离状态良好。

[0308] 利用离心分离机 (Alfa Laval 社制造盘式离心分离机、相对离心加速度 5000G), 对所得到的聚合物溶液提供 0.04 小时离心加速度。此时的离心条件 (G · T2 值) 为 200。

[0309] 将该离心处理后的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-5。

[0310] [实施例 59 ~ 61]

[0311] 将离心条件变更为表 2-5 所示那样的 G · T2 值, 除此以外与实施例 58 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-5。

[0312] [实施例 62 和 63]

[0313] 变更制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时的硫酸的添加量, 如表 2-5 所示那样调整该混合液的 pH, 除此以外与实施例 60 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-5。

[0314] [实施例 64]

[0315] 代替制造例 4 中得到的聚合物溶液而使用制造例 5 中得到的聚合物溶液, 除此以外与实施例 60 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-5。

[0316] [实施例 65]

[0317] 代替制造例 4 中得到的聚合物溶液而使用制造例 6 中得到的聚合物溶液, 除此以外与实施例 60 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-5。

[0318] [实施例 66]

[0319] 代替制造例 4 中得到的聚合物溶液而使用制造例 7 中得到的聚合物溶液, 除此以外与实施例 43 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥, 得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物, 进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-6。

[0320] [实施例 67 ~ 69]

[0321] 在制造例 7 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸, 如表 2-6 所示那样调整该混合液的 pH, 除此以外与实施例 66 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干

燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-6。

[0322] [实施例 70]

[0323] 代替制造例 4 中得到的聚合物溶液而使用制造例 7 中得到的聚合物溶液,除此以外与实施例 58 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-6。

[0324] [实施例 71 ~ 73]

[0325] 将离心条件变更为表 2-6 所示那样的 $G \cdot T^2$ 值,除此以外与实施例 70 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-6。

[0326] [实施例 74]

[0327] 代替制造例 4 中得到的聚合物溶液而使用制造例 8 中得到的聚合物溶液,除此以外与实施例 60 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-6。

[0328] [实施例 75]

[0329] 代替制造例 4 中得到的聚合物溶液而使用制造例 9 中得到的聚合物溶液,除此以外与实施例 60 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-6。

[0330] [比较例 7]

[0331] 在制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸,将该混合液的 pH 调整为 6.0,除此以外尝试了与实施例 43 同样的聚合物的制造,但制造例 4 中得到的聚合物溶液与水的混合液发生乳化,无法进行之后的工序。将该测定结果示于表 2-7。

[0332] [比较例 8]

[0333] 在制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时添加氢氧化钠,将水相的 pH 调整为 11.0,除此以外与实施例 43 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-7。

[0334] [比较例 9]

[0335] 将制造例 4 中得到的聚合物溶液与水的混合比例(水 / 聚合物溶液(容量比))变更为 0.05,除此以外与实施例 44 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-7。

[0336] [比较例 10]

[0337] 将制造例 4 中得到的聚合物溶液与水的混合比例(水 / 制造例 4 中得到的聚合物溶液(容量比))变更为 15.0,除此以外与实施例 45 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,

进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-7。

[0338] [比较例 11]

[0339] 在制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时添加硫酸,将该混合液的 pH 调整为 6.0,除此以外与实施例 57 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-7。

[0340] [比较例 12]

[0341] 在制造例 4 中得到的聚合物溶液与水混合时添加氢氧化钠,将水相的 pH 调整为 11.0,除此以外与实施例 60 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-7。

[0342] [比较例 13]

[0343] 将制造例 4 中得到的聚合物溶液与水的混合比例(水/制造例 4 中得到的聚合物溶液(容量比))变更为 0.05,除此以外与实施例 60 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-7。

[0344] [比较例 14]

[0345] 将制造例 4 中得到的聚合物溶液与水的混合比例(水/制造例 4 中得到的聚合物溶液(容量比))变更为 15.0,除此以外与实施例 62 同样地得到聚合物溶液。将所得到的聚合物溶液真空干燥,得到固体状的聚合物。对于所得到的聚合物溶液和固体状的聚合物,进行了上述各种测定。将该测定结果示于表 2-7。

[0346] [表 2-1]

[0347]

	工序1		工序2				工序3		工序A		金属量(ppm)				效果			
	制造例	混合液的水相pH	水/聚合物溶液(体积/体积)	混合方法(P/N):T1值	混合液中的醇浓度(ppm)	离心分离G-T2值	水相除去(洗涤剂分离)	Li	Ti	Al	合计	色调	加热后色调	透明性	水分量	过滤器堵塞		
实施例1	2	9.5	1.0	在线混合器(无驱动部)	217	无	无	62	66	-	128	A	B	B	AA	A		
实施例2	2	8.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	223	无	无	52	63	-	115	A	B	A	AA	A		
实施例3	2	7.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	210	无	无	44	55	-	99	A	B	A	AA	AA		
实施例4	2	6.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	214	无	无	36	51	-	87	B	B	A	AA	AA		
实施例5	2	5.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	205	无	无	27	44	-	71	B	B	AA	AA	AA		
实施例6	2	8.0	0.5	在线混合器(无驱动部)	302	无	无	57	66	-	123	AA	B	B	AA	A		
实施例7	2	8.0	2.0	在线混合器(无驱动部)	102	无	无	49	64	-	113	AA	B	A	AA	A		
实施例8	2	8.0	5.0	在线混合器(无驱动部)	58	无	无	43	63	-	106	AA	B	A	AA	A		
实施例9	2	8.0	1.0	150	203	无	无	49	59	-	108	AA	B	A	AA	A		
实施例10	2	8.0	1.0	5000	211	无	无	43	54	-	97	AA	B	A	AA	AA		
实施例11	2	8.0	1.0	25000	221	无	无	39	51	-	90	AA	B	A	AA	AA		
实施例12	2	8.0	1.0	60000	216	无	无	33	45	-	78	AA	B	AA	AA	AA		
实施例13	2	8.0	1.0	25000	214	100	500	35	47	-	82	AA	B	AAA	AAA	AA		
实施例14	2	8.0	1.0	25000	210	500	2000	29	42	-	71	AA	B	AAA	AAA	AA		
实施例15	2	8.0	1.0	25000	220	2000	5000	24	39	-	63	AAA	AA	AAA	AAA	AA		
实施例16	2	8.0	1.0	25000	221	5000	200	19	34	-	53	AAA	AA	AAA	AAA	AAA		
实施例17	2	8.0	1.0	25000	216	200	1000	31	45	-	76	AAA	AA	AAA	AAA	AA		
实施例18	2	8.0	1.0	25000	214	1000	4000	26	38	-	64	AAA	AA	AAA	AAA	AA		
实施例19	2	8.0	1.0	25000	212	4000	10000	20	35	-	55	AAA	AA	AAA	AAA	AAA		
实施例20	2	8.0	1.0	25000	215	10000	4000	14	30	-	44	AAA	AA	AAA	AAA	AAA		
实施例21	2	7.0	1.0	25000	216	4000	4000	16	32	-	48	AA	AA	AAA	AAA	AAA		
实施例22	2	5.5	1.0	25000	215	4000	4000	10	29	-	39	A	A	AAA	AAA	AAA		

[0348]

[表 2-2]

	工序1		工序2				工序3 离心分 离 G·T2值	工序A 水相除去 (清洗剂分 离)	金属量(ppm)				效果			
	制造例	混合液 的pH	水/聚合物溶液 (体积/体积)	混合方法 (P/V)·T1值	混合液中 的醇浓度 (ppm)	Li			Ti	Al	合计	色调	加热后 色调	透明度	水分量	过滤器 堵塞
实施例23	3	9.5	1.0	25000	218	无	无	40	57	16	113	AA	B	A	AA	AA
实施例24	3	8.0	1.0	25000	219	无	无	36	54	15	105	AA	B	A	AA	AA
实施例25	3	7.0	1.0	25000	210	无	无	31	52	13	96	A	B	A	AA	AA
实施例26	3	6.0	1.0	25000	218	无	无	27	47	11	85	B	B	A	AA	AA
实施例27	3	5.0	1.0	25000	222	无	无	22	43	9	74	B	B	AA	AA	AA
实施例28	3	9.5	1.0	25000	214	4000	有	16	35	7	58	AAA	AA	AAA	AAA	AAA
实施例29	3	8.0	1.0	25000	216	4000	有	13	32	5	50	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA
实施例30	3	7.0	1.0	25000	215	4000	有	10	28	4	42	AA	AA	AAA	AAA	AAA
实施例31	3	6.0	1.0	25000	212	4000	有	8	25	3	36	AA	AA	AAA	AAA	AAA
实施例32	3	5.0	1.0	25000	220	4000	有	6	23	2	31	AA	AA	AAA	AAA	AAA

[0349]

	工序1		工序2				工序3				工序A				金属量(ppm)				效果			
	制造例	混合液的水相pH	水/聚合物溶液(体积/体积)	混合方法(P/V)T1值	混合液中的醇浓度(ppm)	离心分离G-T2值	水相除去(洗涤剂分离)	Li	Ti	Al	合计	色调	加热后色调	透明性	水分量	过滤波器堵塞						
实施例33	1	9.5	1.0	25000	210	无	无	40	—	40	AAA	AAA	AAA	AA	AAA							
实施例34	1	8.0	1.0	25000	208	无	无	34	—	34	AAA	AAA	AAA	AA	AAA							
实施例35	1	7.0	1.0	25000	214	无	无	29	—	29	AA	A	AAA	AA	AAA							
实施例36	1	6.0	1.0	25000	215	无	无	26	—	26	A	A	AAA	AA	AAA							
实施例37	1	5.0	1.0	25000	217	无	无	22	—	22	A	A	AAA	AA	AAA							
实施例38	1	9.5	1.0	25000	220	5000	有	16	—	16	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA							
实施例39	1	8.0	1.0	25000	218	5000	有	12	—	12	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA							
实施例40	1	7.0	1.0	25000	214	5000	有	9	—	9	AA	AA	AAA	AAA	AAA							
实施例41	1	6.0	1.0	25000	212	5000	有	5	—	5	A	A	AAA	AAA	AAA							
实施例42	1	5.0	1.0	25000	210	5000	有	2	—	2	A	A	AAA	AAA	AAA							
比较例1	2	11.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	214	无	无	104	91	—	195	B	C	C	AA	B						
比较例2	2	8.0	0.05	在线混合器(无驱动部)	402	无	无	109	94	—	203	B	C	C	C	分离不良						
比较例3	2	7.0	15.0	在线混合器(无驱动部)	15	无	无	108	94	—	202	C	C	C	C	分离不良						
比较例4	2	11.0	1.0	25000	212	5000	有	102	85	—	187	B	C	B	AAA	B						
比较例5	2	8.0	0.05	25000	412	5000	有	100	84	—	184	A	B	B	C	分离不良						
比较例6	2	7.0	15.0	25000	13	5000	有	101	85	—	186	C	C	B	C	分离不良						

[表 2-3]

[0350]

[表 2-4]

	工序1		工序2				工序3		工序A		金属量(ppm)			效果			
	制造例	混合液的水相pH	水/聚合物溶液 (体积/体积)	混合方法 (P/V):T值	混合液中的 醇浓度(ppm)	离心分离 G-T2值	水相除去 (漂洗器分离)	Li	Ni	Al	合计	加热后 色调	透明度	水分量	过滤器 堵塞		
实施例43	4	9.5	1.0	在线混合器 (无驱动部)	212	无	无	52	65	63	180	A	B	AA	B		
实施例44	4	8.0	1.0	在线混合器 (无驱动部)	213	无	无	46	63	60	169	A	B	AA	B		
实施例45	4	7.0	1.0	在线混合器 (无驱动部)	211	无	无	37	56	52	145	A	B	AA	A		
实施例46	4	5.0	1.0	在线混合器 (无驱动部)	217	无	无	21	45	45	111	B	B	AA	A		
实施例47	4	8.0	0.5	在线混合器 (无驱动部)	312	无	无	51	65	61	177	A	B	AA	B		
实施例48	4	8.0	2.0	在线混合器 (无驱动部)	114	无	无	41	64	61	166	A	B	AA	B		
实施例49	4	8.0	5.0	在线混合器 (无驱动部)	54	无	无	36	64	59	159	A	B	AA	B		
实施例50	4	8.0	1.0	150	212	无	无	41	60	58	159	A	B	AA	B		
实施例51	4	8.0	1.0	5000	214	无	无	36	55	52	143	A	B	AA	A		
实施例52	4	8.0	1.0	25000	211	无	无	32	52	48	132	AA	A	AA	A		
实施例53	4	8.0	1.0	600000	213	无	无	27	47	43	117	AA	A	AA	A		

[0351]

[表 2-5]

	工序1		工序2				工序3		工序A		金属量(ppm)					效果			
	制造例	混合液的水相pH	水/聚合物溶液(体积/体积)	混合方法(P/V)-T1值	混合液中的醇浓度(ppm)	离心分离G-T2值	水相除去(洗涤剂分离)	Li	Ti	Ni	Al	合计	色调	加热后色调	透明性	水分量	过滤器堵塞		
实施例54	4	8.0	1.0	25000	214	100	无	29	48	—	44	121	AA	A	AA	AAA	A		
实施例55	4	8.0	1.0	25000	220	500	无	24	43	—	40	107	AA	A	AA	AAA	AA		
实施例56	4	8.0	1.0	25000	221	2000	无	19	38	—	36	93	AA	A	AA	AAA	AA		
实施例57	4	8.0	1.0	25000	209	5000	无	16	35	—	31	82	AA	AA	AA	AAA	AA		
实施例58	4	8.0	1.0	25000	216	200	有	25	46	—	41	112	AA	A	AA	AAA	AA		
实施例59	4	8.0	1.0	25000	214	1000	有	21	39	—	35	95	AAA	AA	AA	AAA	AA		
实施例60	4	8.0	1.0	25000	213	4000	有	16	36	—	33	85	AAA	AA	AA	AAA	AA		
实施例61	4	8.0	1.0	25000	216	10000	有	13	31	—	27	71	AAA	AAA	AAA	AAA	AA		
实施例62	4	7.0	1.0	25000	214	4000	有	13	32	—	29	74	AA	AA	AAA	AAA	AA		
实施例63	4	5.5	1.0	25000	217	4000	有	8	30	—	26	64	A	A	AAA	AAA	AAA		
实施例64	5	8.0	1.0	25000	210	4000	有	15	35	—	12	62	AA	AA	AAA	AAA	AAA		
实施例65	6	8.0	1.0	25000	213	4000	有	17	37	—	67	121	A	B	A	AAA	A		

[0352]

[表 2-6]

	工序1		工序2				工序3		工序A				金属量(ppm)				效果			
	制造例	混合液的水相pH	水/聚合物溶液(体积/体积)	混合方法(P/V)·T1值	混合液中的醇浓度(ppm)	离心分离G·T2值	水相除去(洗涤剂分离)	Li	Ti	Ni	Al	合计	色调	加热后色调	透明性	水分量	过滤器堵塞			
实施例66	7	9.5	1.0	在线混合器(无驱动部)	213	无	无	52	—	64	62	178	B	B	B	AA	B			
实施例67	7	8.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	215	无	无	45	—	62	60	167	B	B	B	AA	B			
实施例68	7	7.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	214	无	无	36	—	54	53	143	B	B	B	AA	A			
实施例69	7	5.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	218	无	无	20	—	43	45	108	A	B	A	AA	A			
实施例70	7	8.0	1.0	25000	214	200	有	24	—	45	39	108	A	B	AA	AAA	A			
实施例71	7	8.0	1.0	25000	211	1000	有	20	—	38	34	92	AAA	AA	AAA	AAA	AA			
实施例72	7	8.0	1.0	25000	219	4000	有	15	—	35	31	81	AAA	AA	AAA	AAA	AA			
实施例73	7	8.0	1.0	25000	215	10000	有	12	—	30	27	69	AAA	AAA	AAA	AAA	AA			
实施例74	8	8.0	1.0	25000	216	4000	有	14	—	34	11	59	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA			
实施例75	9	8.0	1.0	25000	218	4000	有	16	—	36	64	116	A	B	AA	AAA	A			

[0353]

[表 2-7]

	工序1		工序2				工序3	工序A	金属量(ppm)					效果					
	制造例	混合液的水相pH	水/聚合物溶液(体积/体积)	混合方法(P/V)·T1值	混合液中的醇浓度(ppm)	离心分离G·T2值			水相除去(滲洗器分离)	Li	Ti	Ni	Al	合计	色调	加热后色调	透明性	水分量	过滤器堵塞
比较例7	4	6.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	214	无	无	无	86	92	—	91	269	乳白	乳白	乳白	乳白	C	
比较例8	4	11.0	1.0	在线混合器(无驱动部)	211	无	无	无	93	95	—	92	280	C	C	C	C	C	分离不良
比较例9	4	8.0	0.05	在线混合器(无驱动部)	401	无	无	无	92	93	—	91	276	C	C	C	C	C	分离不良
比较例10	4	7.0	15.0	在线混合器(无驱动部)	17	无	无	无	79	86	—	85	250	C	C	C	C	C	分离不良
比较例11	4	6.0	1.0	25000	218	5000	无	无	85	85	—	83	253	C	C	B	A	C	C
比较例12	4	11.0	1.0	25000	216	4000	有	有	84	86	—	84	254	B	C	B	A	C	C
比较例13	4	8.0	0.05	25000	406	4000	有	有	82	83	—	82	247	B	C	B	A	C	C
比较例14	4	7.0	15.0	25000	15	4000	有	有						C	C	B	A	C	C

[0354] 本申请基于 2012 年 11 月 6 日向日本专利局提交的日本专利申请（日本特愿 2012-244624、日本特愿 2012-244626），以参考的形式将其内容引入本说明书。

[0355] 工业实用性

[0356] 本发明作为制造金属残渣少的聚合物的方法具有工业实用性。