世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 **C08L 9/00, 9/06, 25/10, C08K 5/13 //** **(C08K 5/13, 5:134)**	**A1**	(11) 国際公開番号 **WO98/44034** (43) 国際公開日 1998年10月8日(08.10.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01437

(22) 国際出願日 1998年3月30日(30.03.98)

(30) 優先権データ
特願平9/80089 1997年3月31日(31.03.97) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
旭化成工業株式会社
(ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP]
〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
佐藤正男(SATO, Masao)[JP/JP]
〒235-0033 神奈川県横浜市磯子区杉田4-11-19-301
Kanagawa, (JP)
飯原智宏(IIHARA, Tomohiro)[JP/JP]
〒210-0821 神奈川県川崎市川崎区殿町2-4-3
ドエル安藤II 301号室 Kanagawa, (JP)
笹川雅弘(SASAGAWA, Masahiro)[JP/JP]
〒246-0021 神奈川県横浜市瀬谷区二ツ橋町546-1-41
Kanagawa, (JP)

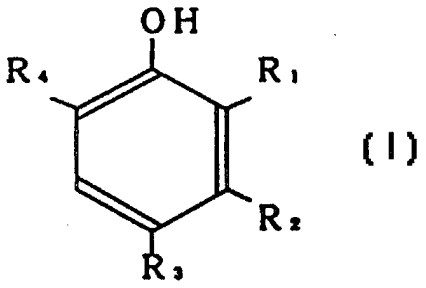
(74) 代理人
弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.)
〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
新大手町ビル331 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 AU, CN, ID, JP, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

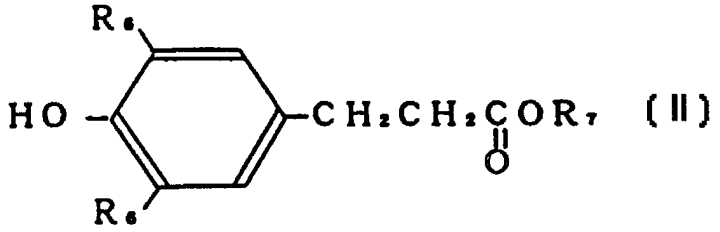
添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: CONJUGATED DIENE POLYMER COMPOSITION AND RUBBER-REINFORCED STYRENE RESIN

(54)発明の名称 共役ジエン系重合体組成物及びゴム補強スチレン系樹脂



(I)



(II)

(57) Abstract

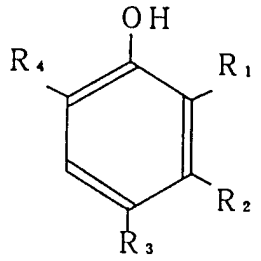
A conjugated diene polymer composition comprising: (a) 100 parts by weight of an uncoupling conjugated diene polymer of at least one conjugated diene, or an uncoupling random copolymer of a conjugated diene and at least one monovinyl aromatic compound, (b) 0.03 to 0.2 part by weight of a sulfur-containing phenolic antioxidant represented by general formula (I), wherein R1 and R3 each represents $-CH_2-S-R5$ (in which R5s each independently represents an alkyl group having 2 to 18 carbon atoms); R2 represents a hydrogen atom or a methyl group; and R4 represents an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms), and (c) 0.03 to 0.2 part by weight of a phenolic antioxidant represented by general formula (II): wherein R^6 represents a tert-butyl group; and R^7 represents an alkyl group having 2 to 22 carbon atoms.

(57)要約

（ａ）少なくとも一種の共役ジエンからなる非カップリングの共役ジエン重合体、又は共役ジエンと少なくとも一種のモノビニル芳香族化合物とからなる非カップリングのランダム共重合体１００重量部、

（ｂ）下記一般式（Ｉ）で示される含イオウフェノール系酸化防止剤

０．０３～０．２重量部

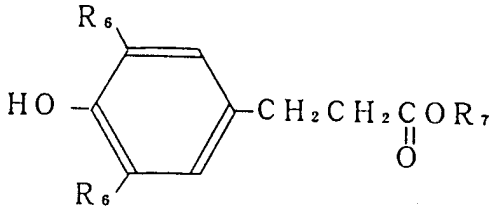


（Ｉ）

（式中、R_1 及びR_3 は$-CH_2-S-R_5$ であり、R_5 はそれぞれ互いに独立して炭素数２～１８のアルキル基を表し、R_2 は水素又はメチル基を表し、R_4 は炭素数１～８のアルキル基を表す。）及び

（ｃ）下記一般式（Ⅱ）で示されるフェノール系酸化防止剤

０．０３～０．２重量部



（Ⅱ）

（式中、R_6 はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、R_7 は炭素数２～２２のアルキル基を表す。）

を含む共役ジエン系重合体組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZW ジンバブエ

明　　細　　書

共役ジエン系重合体組成物及びゴム補強スチレン系樹脂

技術分野

本発明は、スチレン系樹脂の改質用ゴムに好適な、安定性に優れ、かつ色調が良好な共役ジエン系重合体組成物及び該重合体組成物を使用した、色調及び衝撃強度が改良されたゴム補強スチレン系樹脂に関する。

背景技術

従来から、共役ジエン系重合体は、樹脂改質用や種々の工業用品に広く用いられている。しかし、共役ジエン系重合体は、高温下での長期保存中に、又は熱せん断下でゲルの発生や着色が起こるため、特に、樹脂改質用に使用した場合、重合体中のゲルの存在や重合体の変色が最終樹脂製品に悪影響を及ぼす。そこで、高温下熱安定性やせん断熱安定性が優れ、ゲルの発生や変色が極めて少ない共役ジエン系重合体組成物の出現が熱望されていた。これらの課題に対し、従来、フェノール系安定剤、リン系安定剤等がゲル化防止の安定剤として使用されている。

安定性に優れ、かつ色調が良好な共役ジエン系重合体の組成物に関する技術としては、低分子量のモノフェノール型酸化防止剤と高分子量モノフェノール型酸化防止剤とを組み合わせ、かつ特定の有機カルボン酸を添加する方法（特開平３－３１３３４号公報）がある。また、カップリングゴム又はモノアルケニル芳香族化合物－共役ジエンブロック共重合体に特定のフェノール系安定剤又はリン系安定剤を組み合わせる方法（特開平４－２５２２４３号公報及び特開平４－２４６４５４号公報）がある。

しかしながら、これらの技術は多量の酸化防止剤の使用を必要とし、また、耐変色性がまだ十分ではない。本発明は、これらの問題点を解決し、特にスチレン系樹脂の強靱化剤として好適な安定性及び色調の両方に優れたゴム状共役ジエン系重合体組成物を提供することを目的とする。また、従来の技術においては、色調と衝撃強度の優れたスチレン系樹脂を得ることができなかった。したがって、本発明のもうひとつの目的は、色調と衝撃強度に優れたゴム補強スチレン系樹脂

を提供することにある。

発明の開示

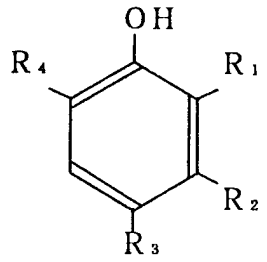
本発明者等は、前記課題を解決するために検討した結果、非カップリングのジエン系重合体に特定の含イオウフェノール系酸化防止剤と特定のフェノール系酸化防止剤とを、それぞれ特定の量の範囲で組み合わせて使用することにより、熱安定性、色調及び耐変色性に優れた共役ジエン系重合体組成物が得られることを見出し、さらに該組成物をスチレン系樹脂の強靱化剤として使用すると優れた特性のスチレン系樹脂が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、

（ａ）少なくとも一種の共役ジエンからなる非カップリングの共役ジエン重合体又は共役ジエンと少なくとも一種のモノビニル芳香族化合物とからなる非カップリングのランダム共重合体１００重量部、

（ｂ）下記一般式（Ｉ）で示される含イオウフェノール系酸化防止剤

０．０３～０．２重量部

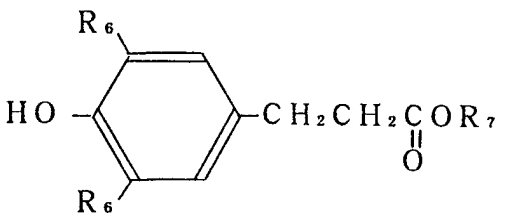


（Ｉ）

（式中、R_1 及びR_3 は$-CH_2-S-R_5$ であり、R_5 はそれぞれ互いに独立して炭素数２～１８のアルキル基を表し、R_2 は水素又はメチル基を表し、R_4 は炭素数１～８のアルキル基を表す。）及び

（ｃ）下記一般式（Ⅱ）で示されるフェノール系酸化防止剤

０．０３～０．２重量部



（Ⅱ）

（式中、R_6 はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、R_7 は炭素原子数２～２２のアルキ

ル基を表す。）

を含む熱安定性、色調及び耐変色性に優れた共役ジエン系重合体組成物に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、（ａ）成分として使用する共役ジエン系重合体は、少なくとも一種の共役ジエンからなる非カップリングの共役ジエン重合体、又は共役ジエンと少なくとも一種のモノビニル芳香族化合物とからなる非カップリングのランダム共重合体であり、公知の方法で得ることができる。例えば、共役ジエン系重合体は、有機リチウム化合物を使用したアニオン重合法により、ｎ－ブチルリチウムやｓｅｃ－ブチルリチウムなどを開始剤として用いて、ｎ－ヘキサンやシクロヘキサン等の不活性な炭化水素溶媒中で共役ジエンを重合するか、又は共役ジエンとモノビニル芳香族炭化水素とを共重合して得られる。また、共役ジエン重合体の製造においては、ニッケル、コバルト等の有機化合物とアルミニウム、マグネシウム等の有機金属成分とからなるチーグラー系触媒を使用することも可能である。

本発明で用いる共役ジエンとは、一対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば１，３－ブタジエン、２－メチル－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－ヘキサジエン等が挙げられるが、特に一般的なものとしては、１，３－ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは１種のみの単独で、又は２種以上混合して使用することができる。

本発明で用いるモノビニル芳香族としては、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、１，３－ジメチルスチレン、α－メチルスチレン等が挙げられ、特に一般的なものとしては、スチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレンが挙げられる。これらは１種のみの単独で、又は２種以上混合して使用することができる。

本発明で用いるジエン系重合体の重量平均分子量は、一般に１０，０００～２，０００，０００、好ましくは５０，０００～１，０００，０００である。そして、ポリマー構造は非カップリングの共役ジエン重合体又は非カップリングのランダ

ム共重合体であることが必須である。ここで、非カップリングの重合体とは、多官能性のカップリング剤、例えば、四塩化ケイ素、四塩化スズ、ジビニルベンゼンのような化合物を使用したカップリング反応のプロセスを経ていない重合体を言う。カップリング構造を有する重合体は、色調の点で好ましくない。また、カップリング構造を有する重合体又はブロック構造を有する共重合体は、スチレン系樹脂の強靱化剤として使用すると、色調と衝撃強度の劣る樹脂しか得られず、好ましくない。

本発明で用いるジエン系重合体の共役ジエン部分は、ミクロ構造として、ビニル結合量は特に限定されないが、好ましくは３３モル％未満である。ここで、ビニル結合量とは、ジエン系重合体中に１，２－結合、３，４－結合及び１，４－結合の結合様式で組込まれているものの割合を言う。

ジエン系重合体組成物自身の熱安定性を高く維持すると同時に、スチレン系樹脂の強靱化剤として使用した場合、衝撃強度を高く維持するためには、ビニル結合量は３０モル％以下であることが好ましく、また、スチレン系樹脂の強靱化剤として使用した場合、耐衝撃性を高く維持するためには、ビニル結合量は１０モル％以上であることが好ましい。したがってビニル結合量は１０～３０モル％がより好ましく、さらに１０～２５モル％が特に好ましい。

ランダム共重合体の場合、モノビニル芳香族化合物の結合量は６５重量％以下、好ましくは５０重量％以下である。モノビニル芳香族化合物の結合は、基本的に共役ジエン中にランダムに組込まれており、少なくともモノビニル芳香族化合物の５０重量％以上はランダムに組込まれている。

本発明において、（ｂ）成分として使用する前記一般式（Ｉ）で示される含イオウフェノール系酸化防止剤において、置換基R_1及びR_3は$-CH_2-S-R_5$であり、R_5は炭素数２～１８のアルキル基を表し、好ましくはｎ－オクチル基又はｎ－ドデシル基である。置換基R_2は水素又はメチル基を表す。置換基R_4は炭素数１～８のアルキル基を表し、その例として、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等が挙げられるが、好ましくはメチル基又はｔｅｒｔ－ブチル基が挙げられる。一般式（Ｉ）で示される化合物の具体例としては、２，４－ビス（ｎ－オクチルチオメチル）－６－メチ

ルフェノール、２，４－ビス（ｎ－ドデシルチオメチル）－６－メチルフェノール等が挙げられる。最も好ましくは、２，４－ビス（ｎ－オクチルチオメチル）－６－メチルフェノールが挙げられる。

本発明において、（ｃ）成分として使用する前記一般式（Ⅱ）で示されるフェノール系酸化防止剤において、置換基R_7の好ましい例は、オクタデシル基などである。その化合物の例としては、例えば、ｎ－オクタデシル－３－（３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロピオネートなどが挙げられる。

本発明の組成物は、前記の共役ジエン系重合体又は前記のランダム共重合体１００重量部当たり、前記一般式（Ⅰ）で示される特定の含イオウフェノール系酸化防止剤０．０３～０．２重量部と、前記一般式（Ⅱ）で示される特定のフェノール系酸化防止剤０．０３～０．２重量部とを配合してなることを特徴とする。本発明においては、これらの特定の構造の酸化防止剤を併用し、その相乗効果によって熱安定化効果を達成することができる。酸化防止剤としてそれぞれを単独で使用しても熱安定化効果は小さい。また、前記一般式（Ⅰ）と前記一般式（Ⅱ）以外のヒンダードフェノール系酸化防止剤とを併用しても相乗効果は認められない。

前記一般式（Ⅰ）の酸化防止剤と前記一般式（Ⅱ）の酸化防止剤とを限定した配合量で組み合わせることによって、色調が良好で、かつ色調安定性及び熱安定性の優れたものとなる。前記一般式（Ⅰ）の酸化防止剤と前記一般式（Ⅱ）の酸化防止剤との配合量が各々０．０３重量部未満であると、熱安定性及び色調安定性が悪く、配合量が各々０．２重量部を超えても安定化への効果は実質的にそれ以上は上がらず色調は悪化する。さらに必要以上の配合は経済的にも不利である。好ましい配合量は各々０．０５～０．１５重量部であり、より好ましい配合量は各々０．０７～０．１２重量部である。

本発明の重合体組成物は、上記（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）成分に加え、水分を含有することが熱安定性の点で好ましい。水分の量は、重合体に対し、０．１～０．７重量部が好ましく、０．２～０．６重量部がより好ましい。水分の量が０．１未満では動的安定性が低く、０．７重量部を超えると白濁してスチレン系樹脂

の強靱化剤として使用できなくなる。

本発明の共役ジエン系重合体組成物は、スチレン系樹脂の強靱化剤として使用される。

本発明のゴム補強スチレン系樹脂は、上記共役ジエン系重合体組成物部分とスチレン系樹脂部分とを含む。このゴム補強スチレン系樹脂は、共役ジエン系重合体組成物とスチレン系樹脂とのブレンドであってもよく、又はグラフト物のように両者が化学結合により結合したものであってもよい。好ましくは、本発明のゴム補強スチレン系樹脂は、共役ジエン系重合体組成物の存在下で、ビニル芳香族単量体類をラジカル重合させて得られる。本発明のゴム補強スチレン系樹脂を得る方法は、本発明の効果が満足に得られるように配慮されているかぎり、公知の方法を用いることができるが、通常、塊状重合法、溶液重合法及び塊状－懸濁重合法が工業的に有利に用いられる。

ラジカル重合に使用される上記ビニル芳香族単量体類は、スチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレンなどのビニル芳香族化合物、又はビニル芳香族化合物とこれと共重合可能な少なくとも１種のビニル単量体との混合物である。ビニル芳香族化合物と共重合可能なビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリルエステル類、アクリルアミド誘導体などが挙げられ、これらは単独又は２種以上が組合わされて使用される。

本発明のゴム補強スチレン系樹脂において、強靱化剤として用いる共役ジエン系重合体組成物の量は、好ましくは２～１３重量％、より好ましくは５～１０重量％である。この量が２重量％未満では衝撃強度が低く、また１３重量％を超えると色調が悪く、かつ剛性等の機械的特性の低下した樹脂しか得られない。

本発明のゴム補強スチレン系樹脂は、樹脂中のトルエン不溶分の膨潤指数（ＳＩ）が８～１３であることが好ましく、９～１２であることが特に好ましい。膨潤指数が８より小さくなるとＩｚｏｄ衝撃強度が低下すると共に色調が悪化し、１３より大きくなるとダート衝撃強度の低下した樹脂しか得られない。

ここでいう樹脂中のトルエン不溶分の膨潤指数とは、次の方法により測定される。すなわち、ゴム補強スチレン系樹脂１．０ｇを秤取し、これに室温において

トルエン２０ｍｌを加えて１時間振とうし、溶解又は膨潤させる。不溶のゲル分を遠心分離にて沈殿させ（３５，０００Ｇの条件で１時間）、回収する。次に該ゲル分を溶液のデカンテーションによって単離し、湿った状態で秤量する。その後、該ゲル分を１６０℃常圧で４５分間、さらに３mmHg減圧下で１５分間乾燥し、再秤量する。軟質成分の湿潤重量をW、乾燥重量をDとすると膨潤指数（ＳＩ）は、次式によって定義される。

$$SI = W / D$$

本発明のゴム補強スチレン系樹脂は、射出成形、押出成形等の加工法で多種多様に実用上有用な製品として使用できる。さらに加工に際し、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、滑剤、有機ポリシロキサン等の各種添加剤、さらにポリスチレン、メチルメタクリレート・スチレン共重合体樹脂などの他の熱可塑性樹脂、スチレン・ブタジエンブロック共重合体又はその水添物のような熱可塑性エラストマーなどと混合して用いてもよい。

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらの例は本発明の範囲を何ら限定するものではない。

本発明の実施例及び比較例で使用する共役ジエン系重合体は次のようにして製造した。

製造例１

１，３－ブタジエンをヘキサン溶媒中でブチルリチウム（モノマー１００重量部当たり０．０６重量部）を用いて１００℃で連続的に重合し、得られたリビングのポリブタジエン溶液に、ゴム１００重量部当たり１０重量部の水を添加した後、ステアリン酸をブチルリチウムに対して０．２当量添加した。次に、この溶液を分取し、実施例及び比較例に記載の酸化防止剤を各々所定量加え、スチームストリッピングにより溶剤を除去し熱ロールで脱水を行った。このようにして得た重合体のムーニー粘度は５２、重合体中のビニル結合量は、１３モル％であった。また、重合体の水分含有量は０．３重量％であった。

製造例２

１，３－ブタジエンをヘキサン溶媒中でブチルリチウム（モノマー１００重量部当たり０．１３重量部）を用いて１００℃で連続的に重合し、さらに四塩化ケ

イ素をブチルリチウムに対して０．９当量連続的に添加し、カップリングさせた。得られたポリブタジエン溶液は前記の製造例１と同様に処理した。このようにして得た重合体のムーニー粘度は５０、重合体中のビニル結合量は１３モル％であった。また、重合体の水分含有量は０．４重量％であった。

製造例３

１，３－ブタジエンとスチレンをヘキサン溶媒中で、モノマー１００重量部当たり０．０７重量部のブチルリチウムを用いて１１０℃で連続的に重合し、得られたリビングのスチレンブタジエン共重合溶液は前記の製造例１と同様に処理した。このようにして得た共重合体のムーニー粘度は４５、重合体中の結合スチレン量は２５．０重量％、ブロックスチレン量は１．５重量％、ブタジエン部のビニル結合量は１３モル％であった。また、重合体の水分含有量は０．２５重量％であった。

製造例４

反応器を２基直列に連結し、その１基目底部に１，３－ブタジエンとヘキサンとブチルリチウム（総モノマー１００重量部当たり０．１０重量部）とを連続的にフィードし、１１０℃にて重合を開始せしめ、オーバーフローしたポリマー溶液と、スチレンとヘキサンとを２基目底部にフィードし、温度１１０℃にて重合を終了せしめた。得られたリビングのスチレンブタジエン共重合溶液は前記の製造例１と同様に処理した。このようにして得た共重合体のムーニー粘度は８０、結合スチレン量は２５．２％、ブロックスチレン量は２３．９％、ブタジエン部のビニル結合量は１３モル％であった。また、重合体の水分含有量は０．２５重量％であった。

各種特性の測定は以下の方法で実施した。

ムーニー粘度はＬローター、２ｒｐｍ、１００℃で測定した。

ビニル結合量は赤外分光光度計を用いて測定した。計算には、ポリブタジエンについてはモレロ法、ＳＢ共重合体についてはハンプトン法を採用した。

水分はカールフィッシャー法による水分計で測定した。

結合スチレン量は紫外分光光度計を用いて測定した。

ブロックスチレン量はオスミウム酸とパーオキシドの混合液でポリブタジエン

部を分解し、ガラス濾過器でブロックスチレンを分離した後に紫外分光々度計で測定した。

ゴムの色調は3×4×1ｃｍのゴムを日本電色工業製測色色差計で測定したｂ* 値（ビースター）で示した。数値が小さいことが好ましい。なお、ベースとは色調安定性テスト前の色調のことを言い、ドライ変色とは１５０℃オーブン中６０分後の色調を言う。ウェット変色とは温度６０℃、湿度７０％の条件下６日経過後の色調を言う。

動的安定性は、東洋精機製作所製ラボプラストミル、カム型ミキサーＣ－９０を用いて、ゴム６５ｇを１５０℃×８０ｒｐｍの条件で、トルクが最低トルクから１０％上昇した時点までのゲル化時間で表す。時間が長いことが好ましい。

静的安定性は、ゴム１ｇを１５０℃オーブン中で４０分間加熱後、トルエン２６ｇに溶解し、不溶分を１００メッシュ金網でこして乾燥して求めたゲル生成量で表す。数値が小さいことが好ましい。

また、酸化防止剤としては以下のものを用いた。配合量はゴム１００重量部に対する酸化防止剤の重量部（ｐｈｒ）で表す。

ＡＯ－１：２，４－ビス（ｎ－オクチルチオメチル）－６－メチルフェノール

ＡＯ－２：ｎ－オクタデシル－３－（３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロピオネート

ＡＯ－３：２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール

ＡＯ－４：２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－（３′－ｔｅｒｔ－ブチル－２′－ヒドロキシ－５′－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート

ＡＯ－５：トリス（ノニルフェニル）フォスファイト

実施例１及び比較例１～６

製造例１で得られた非カップリングの共役ジエン重合体を用いて（酸化防止剤の配合量は表１参照）、ドライ状態及びウェット状態での変色促進テスト、ラボプラストミルを用いた動的安定性テスト及びオーブン中での静的安定性テストを実施し評価した。結果を表１に示す。

表1

			実施例	比較例					
			1	1	2	3	4	5	6
酸化防止剤配合量 (phr)	AO-1		0.08	0.16			0.08	0.08	
	AO-2		0.08		0.16				0.08
	AO-3					0.16	0.08		
	AO-4							0.08	
	AO-5								0.08
安定性評価	色調	ベース	0.3	1.2	0.7	1.2	1.2	1.0	0.5
		ドライ変色	1.6	1.8	2.2	6.4	5.1	3.5	1.9
		ウェット変色	1.5	1.7	1.2	3.2	3.2	2.5	1.5
	動的安定性 (分)		4.5	7.2	1.5	1.7	4.6	4.8	1.8
	静的安定性 (wt%)		0.3	3.4	0.6	1.2	0.7	0.5	2.8

この結果から、本発明の、含イオウフェノール系酸化防止剤と特定のフェノール系酸化防止剤とを組み合わせた共役ジエン系重合体組成物は、これらの酸化防止剤の少量の配合で色調が良好で、かつ色調安定性及び熱安定性に優れることがわかる。一方、比較例では色調安定性が劣っているか、動的安定性テストでのゲル化時間が短く動的安定性が劣っているか、または静的安定性テストでのゲル生成が大きいかであり、いずれかのテストの結果が劣っているものであった。

実施例2～4及び比較例7～11

製造例1～4で示した共役ジエン系重合体を用いて実施例1と同様の評価を行った結果を表2に示す。

表2

			実施例			比較例				
			2	3	4	7	8	9	10	11
共役ジエン系重合体の種類			非カップリング重合体（製造例1）		ランダム共重合体（製造例3）	カップリング重合体（製造例2）	ブロック共重合体（製造例4）	非カップリング重合体（製造例1）		ランダム共重合体（製造例3）
酸化防止剤配合量（phr）	AO-1		0.05	0.19	0.10	0.19	0.19	0.02	0.05	0.10
	AO-2		0.05	0.19	0.10	0.19	0.19	0.02	0.30	
	AO-3									0.10
安定性評価	色調	ベース	0.3	0.1	0.3	0.4	0.4	0.5	1.2	0.8
		ドライ変色	2.3	1.5	1.2	2.5	2.1	10.5	3.2	3.8
		ウェット変色	1.5	1.4	0.9	2.4	2.0	1.9	3.5	2.5
	動的安定性（分）		2.7	9.5	6.5	9.7	8.5	1.3	3.0	6.5
	静的安定性（wt%）		1.0	0.2	0.1	0.9	0.6	2.9	0.2	0.4

この結果から、本発明の、含イオウフェノール系酸化防止剤と特定のフェノール系酸化防止剤とを組み合わせた共役ジエン系重合体組成物は、本発明に係る配合量で色調が良好で、かつ色調安定性及び熱安定性に優れることがわかる。限定した配合量未満では色調安定性及び熱安定性が悪く、また限定した配合量を超えても熱安定性への効果は小さく、色調は悪化する。

実施例5

実施例1で得られた非カップリングの共役ジエン重合体組成物を強靱化剤として使用し、連続式塊状重合法によりゴム補強スチレン系樹脂を得た。

以下に示す重合液を作成し、攪拌機及びジャケットを備えた塔式反応機へ送液

した。第一反応器の撹拌数を１００ｒｐｍとし、出口の固形分濃度が３０％となるように温度の制御を行なった。順次、重合液を第二、第三反応器へ送液し、最終反応機出口の固形分濃度が８０％となるように温度を制御し、撹拌下で重合を行った。

ジエン系重合体組成物（実施例１）	４重量％		
スチレン	８６重量％		
エチルベンゼン	１０重量％	計１００重量部	
ｔ－ドデシルメルカプタン		０．０２重量部	
１，１ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン		０．０３重量部	

次いで２３０℃、真空下の脱揮発装置で、未反応スチレンとエチルベンゼンを除去後、ペレット化を行なってゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は５．０重量％、トルエン不溶分の膨潤指数（ＳＩ）は１０．４であった。ペレットを射出成形して物性を測定した。その結果を表３に示す。

物性評価は以下の方法で実施した。

色調は、成形片を目視観察により４段階で評価した。１（白色）＜２＜３＜４（黄色）でランク付けを行った。従って、数値が低いほど好ましい。

Ｉｚｏｄ衝撃強度は、ＪＩＳ：Ｋ－７１１０（ノッチ付）に従い測定した。

表3

		実施例					比較例			
		5	6	7	8	9	12	13	14	15
強靱化剤として使用した重合体組成物例		実施例1	実施例1	実施例1	実施例3	実施例4	比較例4	比較例10	比較例7	比較例8
樹脂中の重合体組成物含有量（重量%）		5.0	10.0	5.0	5.0	6.7	5.0	5.0	5.0	6.7
物性評価	色調	1	1	1	1	1	4	3	2	2
	Izod衝撃強度（kg•cm/cm）	6.5	12.5	7.2	6.7	6.8	6.3	6.6	4.5	2.8

実施例6

重合体組成物の量を8重量%、スチレンの量を82重量%にした以外は実施例5と同様にして、ゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は10.0重量%、トルエン不溶分の膨潤指数（SI）は10.3であった。物性を測定した結果を表3に示す。

実施例7

脱揮発装置の温度を210℃に設定した以外は実施例5と同様にして、ゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は5.0重量%、トルエン不溶分の膨潤指数（SI）は11.8であった。物性を測定した結果を表3に示す。

実施例8

実施例3で得られた共役ジエン重合体組成物を強靱化剤として使用した以外は実施例5と同様にして、ゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は5.0重量%、トルエン不溶分の膨潤指数（SI）は10.5であった。物性を測定した結果を表3に示す。

実施例9

重合体組成物の量を5．3重量%、スチレンの量を84．7重量%とし、実施例4で得られたランダム共重合体組成物を強靱化剤として使用した以外は実施例5と同様にして、ゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は6．7重量%、トルエン不溶分の膨潤指数（ＳＩ）は10．5であった。物性を測定した結果を表3に示す。

比較例12

比較例4で得られた共役ジエン重合体組成物を強靱化剤として使用した以外は実施例5と同様にして、ゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は5．0重量%、トルエン不溶分の膨潤指数（ＳＩ）は10．2であった。物性を測定した結果を表3に示す。

比較例13

比較例10で得られた共役ジエン重合体組成物を強靱化剤として使用した以外は実施例5と同様にして、ゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は5．0重量%、トルエン不溶分の膨潤指数（ＳＩ）は10．4であった。物性を測定した結果を表3に示す。

比較例14

比較例7で得られたカップリングの共役ジエン重合体組成物を強靱化剤として使用した以外は実施例5と同様にして、ゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は5．0重量%、トルエン不溶分の膨潤指数（ＳＩ）は10．2であった。物性を測定した結果を表3に示す。

比較例15

重合体組成物の量を5．3重量%、スチレンの量を84．7重量%とし、比較例8で得られたＳＢブロック共重合体組成物を強靱化剤として使用した以外は実施例5と同様にして、ゴム補強スチレン系樹脂を得た。樹脂中の重合体組成物含有量は6．7重量%、トルエン不溶分の膨潤指数（ＳＩ）は10．6であった。物性を測定した結果を表3に示す。

実施例のゴム補強スチレン系樹脂は、色調が優れると共に高い衝撃強度を有する。一方、比較例12及び13のスチレン系樹脂は、本願発明以外の種類又は配

合量の酸化防止剤を含有したジエン系重合体組成物を強靱化剤として使用しているが、色調が劣っている。また、比較例14及び15のように、本願発明とは異なる種類のジエン系重合体からなる組成物を強靱化剤として使用した場合は、色調だけでなく衝撃強度が著しく劣ったスチレン系樹脂となってしまう。

産業上の利用の可能性

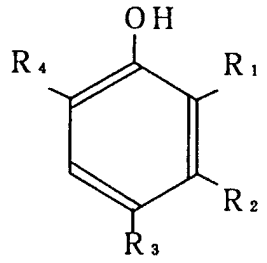
本発明の共役ジエン系重合体組成物は、色調が良好であり、さらに高温の倉庫や船倉内などの乾燥状態又は高湿状態で比較的長時間保存していても着色せず、かつ動的安定性及び静的安定性において、極めて優れた熱安定性を有している。そして、該重合体組成物をスチレン系樹脂の強靱化剤として使用すると色調と衝撃強度に優れたゴム補強スチレン系樹脂を得ることができる。

請求の範囲

1. （a）少なくとも一種の共役ジエンからなる非カップリングの共役ジエン重合体、又は共役ジエンと少なくとも一種のモノビニル芳香族化合物とからなる非カップリングのランダム共重合体１００重量部、

（b）下記一般式（Ｉ）で示される含イオウフェノール系酸化防止剤

０．０３～０．２重量部

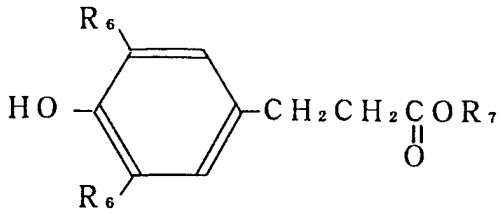


（Ｉ）

（式中、R_1 及びR_3 は$-CH_2-S-R_5$ であり、R_5 はそれぞれ互いに独立して炭素数２～１８のアルキル基を表し、R_2 は水素又はメチル基を表し、R_4 は炭素数１～８のアルキル基を表す。）及び

（c）下記一般式（Ⅱ）で示されるフェノール系酸化防止剤

０．０３～０．２重量部



（ＩＩ）

（式中、R_6 はｔｅｒｔ－ブチル基を表し、R_7 は炭素数２～２２のアルキル基を表す。）

を含む共役ジエン系重合体組成物。

2. （a）成分中のビニル結合量が１０～２５モル％である請求項１記載の共役ジエン系重合体組成物。

3. さらに水分０．１～０．７重量部を含む請求項１記載の共役ジエン系重合体組成物。

4. 請求項１記載の共役ジエン系重合体組成物を強靱化剤として含むゴム補強

スチレン系樹脂。

5. 強靱化剤の含有量が2～13重量%である請求項4記載のゴム補強スチレン系樹脂。

6. 樹脂中のトルエン不溶分の膨潤指数が8～13である請求項4記載のゴム補強スチレン系樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/01437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl^6 C08L9/00, 9/06, 25/10, C08K5/13 // (C08K5/13, C08K5:134)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl^6 C08L9/00-9/06, 25/10, C08K5/13, 5/134

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-246454, A (Nippon Elastmer K.K.), September 2, 1992 (02. 09. 92), Claims ; Par. Nos. [0028] to [0031] (Family: none)	1-6
Y	JP, 3-31334, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 12, 1991 (12. 02. 91), Claims ; page 5, upper left column, lines 1 to 9 (Family: none)	1-6
A	JP, 7-292188, A (BASF AG.), November 7, 1995 (07. 11. 95), Claims ; page 5 & EP, 678550, A2	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
May 27, 1998 (27. 05. 98)	June 9, 1998 (09. 06. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／０１４３７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ[6] Ｃ０８Ｌ９／００，９／０６，２５／１０，Ｃ０８Ｋ５／１３／／（Ｃ０８Ｋ５／１３，Ｃ０８Ｋ５：１３４）

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ[6] Ｃ０８Ｌ９／００－９／０６，２５／１０，Ｃ０８Ｋ５／１３，５／１３４

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
ＣＡＳ　ＯＮＬＩＮＥ

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ，４－２４６４５４，Ａ（日本エラストマー株式会社）２．９月．１９９２（０２．０９．９２），特許請求の範囲【００２８】－【００３１】（ファミリーなし）	１－６
Ｙ	ＪＰ，３－３１３３４，Ａ（旭化成工業株式会社）１２．２月．１９９１（１２．０２．９１），特許請求の範囲，第５頁左上欄１－９行目（ファミリーなし）	１－６
Ａ	ＪＰ，７－２９２１８８，Ａ（ビーエーエスエフ　アクチエンゲゼルシャフト）７．１１月．１９９５（０７．１１．９５），特許請求の範囲，第５頁 ＆ ＥＰ，６７８５５０，Ａ２	１－６

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０５．９８	09.06.98

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	一色　由美子　印	４Ｊ	７５３７
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５８		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）