

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6218606号
(P6218606)

(45) 発行日 平成29年10月25日 (2017.10.25)

(24) 登録日 平成29年10月6日 (2017.10.6)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 53/02 (2006.01)	C O 8 L 53/02
C O 9 D 153/00 (2006.01)	C O 9 D 153/00
D O 6 M 15/233 (2006.01)	D O 6 M 15/233
D O 6 M 15/356 (2006.01)	D O 6 M 15/356

請求項の数 4 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2013-531639 (P2013-531639)	(73) 特許権者	510145211
(86) (22) 出願日	平成23年9月19日 (2011.9.19)		クレイトン・ポリマーズ・ユー・エス・エル・エル・シー
(65) 公表番号	特表2013-541614 (P2013-541614A)		アメリカ合衆国、テキサス・77084、ヒューストン、パーク・ロウ・16400
(43) 公表日	平成25年11月14日 (2013.11.14)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/052113	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02012/050740		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成24年4月19日 (2012.4.19)	(72) 発明者	フラッド, ジョン
審査請求日	平成25年4月25日 (2013.4.25)		アメリカ合衆国、テキサス・77429、サイプレス、イースト・サマー・ローズ・コート・17311
審査番号	不服2015-15225 (P2015-15225/J1)	(72) 発明者	ブラックウエル, リチャード
審査請求日	平成27年8月13日 (2015.8.13)		アメリカ合衆国、テキサス・77494、ケイテイ、モス・ガーデン・レイン・5600
(31) 優先権主張番号	12/893, 145		
(32) 優先日	平成22年9月29日 (2010.9.29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 弾力性のある水蒸気透過性フィルムならびにこの調製および用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのエラストマーのスチレン系ブロックコポリマーと、

b) 少なくとも2つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーとを含み、

各Aブロックはスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数に基づいて10から100モル%のスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、

a) および b) が $7:3$ から $3:7$ の重量比で存在し、並びに

前記少なくとも2つの末端ブロックAは、重合化 (i) パラ置換スチレンモノマー類、(ii) エチレン、(iii) 3個から18個の炭素原子の オレフィン、(iv) 1,3-シクロジエンモノマー類、(v) 水素添加前のビニル含有量が35モル%未満である共役ジエンのモノマー類、(vi) アクリル酸エステル、(vii) メタクリル酸エステル、ならびに (viii) これらの混合物から選択される1つ以上のセグメントであって、Aセグメントが、重合化 (iv) 1,3-シクロジエンモノマー類または重合化 (v) 水素添加前のビニル含有量が35モル%未満である共役ジエンのモノマー類である場合には、水素添加された重合化物である、セグメントを含む、フィルム。

【請求項 2】

10

20

基質とコーティングとを含むコーティング付き物品であって、該コーティングは、

a) スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのエラストマーのスチレン系ブロックコポリマーと、

b) 少なくとも2つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーとを含み、

各Aブロックはスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数を基準として10から100モル%のスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、

a) およびb) が 7 : 3 から 3 : 7 の重量比で存在し、並びに

前記少なくとも2つの末端ブロックAは、重合化(i)パラ置換スチレンモノマー類、(ii)エチレン、(iii)3個から18個の炭素原子のオレフィン、(iv)1,3-シクロジエンモノマー類、(v)水素添加前のビニル含有量が35モル%未満である共役ジエンのモノマー類、(vi)アクリル酸エステル、(vii)メタクリル酸エステル、ならびに(viii)これらの混合物から選択される1つ以上のセグメントであって、Aセグメントが、重合化(iv)1,3-シクロジエンモノマー類または重合化(v)水素添加前のビニル含有量が35モル%未満である共役ジエンのモノマー類である場合には、水素添加された重合化物である、セグメントを含む、

コーティング付き物品。

【請求項3】

a) スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのエラストマーのスチレン系ブロックコポリマーと、

b) 少なくとも2つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーとを含み、

各Aブロックはスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数を基準として10から100モル%のスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、および

a) およびb) が 7 : 3 から 3 : 7 の重量比で存在し、ASTM D412に準拠した方法で測定して、50%伸びで50%以下のセットを有し、かつ、倒置法でASTM E96/E96Mに従って定量した倒置水蒸気透過率が少なくとも1,000 g/m²/日

であり、

並びに

前記少なくとも2つの末端ブロックAは、重合化(i)パラ置換スチレンモノマー類、(ii)エチレン、(iii)3個から18個の炭素原子のオレフィン、(iv)1,3-シクロジエンモノマー類、(v)水素添加前のビニル含有量が35モル%未満である共役ジエンのモノマー類、(vi)アクリル酸エステル、(vii)メタクリル酸エステル、ならびに(viii)これらの混合物から選択される1つ以上のセグメントであって、Aセグメントが、重合化(iv)1,3-シクロジエンモノマー類または重合化(v)水素添加前のビニル含有量が35モル%未満である共役ジエンのモノマー類である場合には、水素添加された重合化物である、セグメントを含む、

弾力性のあるメンブレン。

【請求項4】

液体相と、

a) スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのエラストマーのスチレン系ブロックコポリマーと、

b) 少なくとも2つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーとを含み、

各Aブロックはスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数を基準として10から100モル%のスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、お

10

20

30

40

50

よび

a) および b) が 7 : 3 から 3 : 7 の重量比で存在し、

前記少なくとも 2 つの末端ブロック A は、重合化 (i) パラ置換スチレンモノマー類、
(i i) エチレン、(i i i) 3 個から 18 個の炭素原子の オレフィン、(i v) 1 ,
3 - シクロジエンモノマー類、(v) 水素添加前のビニル含有量が 35 モル % 未満である
共役ジエンのモノマー類、(v i) アクリル酸エステル、(v i i) メタクリル酸エステ
ル、ならびに (v i i i) これらの混合物から選択される 1 つ以上のセグメントであって
、A セグメントが、重合化 (i v) 1 , 3 - シクロジエンモノマー類または重合化 (v)
水素添加前のビニル含有量が 35 モル % 未満である共役ジエンのモノマー類である場合に
は、水素添加された重合化物である、セグメントを含む、

10

コーティング組成物またはフィルム成型組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、メンブレンおよびコーティングなどのフィルム、ならびにコーティング付き
物品に関する。本フィルムは、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる
官能基で場合により官能化される少なくとも 1 つのエラストマーのスチレン系ブロック
コポリマーと、少なくとも 1 つのスルホン化ブロックコポリマーとの組み合わせを含む。
場合により官能化されたブロックコポリマーと付加的なスルホン化ブロックコポリマーと
を含むフィルムは、弾性および水蒸気透過性であり、この理由から、例えば、通気性衣類
およびフットウェア、クリーンルーム作業服のつなぎを含む工業作業服、創傷包帯および
保護衣等の医療用途、ベッドシート用およびマットレスもしくはシートカバー、ならびに
他の非アパレル用途におけるコーティングとして有用である。

20

【背景技術】

【0002】

近年になって繊維が多数開発されている。中でも様々なメーカーからの要望が多いのが
、水蒸気透過性繊維である。これらの材料は一般的に、通気性の繊維として記述されてお
り、通常、連続的なポリマーフィルムが組み込まれている。本フィルムは、繊維に直接適
用された薄い層の形態を取るか、または以後に熱的に繊維にもしくは接着材層に結合され
るプレキャストフィルムとしての形態を取り得る。直接塗布は 1 つの完全な層を含むか、
またはより一般的には一連の異なる層、例えば、繊維に直接付着されているベースコート
もしくはタイコートと、1 つ以上の中間コートと、最も外側のコートまたはトップコート
を含み得る。従って、直接塗布は全体にわたって同じポリマー組成を有し得るが、より一
般的には、連続的なコーティング操作を介して適用された一連の異なるポリマー組成、特
に、ベースコートおよびトップコートを有してもよく、一般的には実質的に異なるポリマ
ー組成を有する。

30

【0003】

完全なコーティング、別個のコーティング付きの層、プレキャストフィルムおよび接着
材は、微孔性ポリマー類もしくは親水性ポリマー類、またはこれらの様々な組み合わせか
ら形成される場合もあれば、通気性材料の加工 / 製造で 사용되는場合もあり得る。

40

【0004】

この技術に関する製造技術および機械類の記述を含む有用な参照文献は、「New M
aterials Permeable to Water Vapour」, Dr. H
arro Traubel, Springer - Verlag (Berlin), 199
9 である。

【0005】

通気性材料の主用途は、高性能アパレル領域においてであるが、これらの材料は、フッ
トウェアおよび産業用衣類、その他のアパレル以外の幾つかの用途、例えば、軍事および
第 1 の応答機にも使用されている。ポリマーメンブレンの水蒸気透過性は、不感蒸散およ
び有感蒸散を身体から放散させるうえで充分である。

50

【 0 0 0 6 】

スチレン系ブロックコポリマーは、当該技術分野において周知である。概して、スチレン系ブロックコポリマー（「SBC」）は、内部ポリマーブロックと、化学的に異なるモノマータイプを含む末端ポリマーブロックと、を含んで構成することが可能であり、ゆえに特定の望ましい特性を実現する。例えば、より一般的な形態においてSBCは、共役ジエンの内部ブロックと、芳香族アルケニルアレーンを有する外部ブロックとを有し得る。ポリマーブロックの異なる特性の相互作用によって、異なるポリマー特性を得ることができる。例えば、内部共役ジエンブロックのエラストマーの特性と「硬化」芳香族アルケニルアレーン外部ブロックとが一緒になって、多種多様な応用分野に対応した有用なポリマー類を形成する。このようなSBCは、逐次重合、および／またはカップリング反応によって調製し得る。

10

【 0 0 0 7 】

また、SBCは官能化によってこの特性を更に修正できることも知られている。例えば、カルボン酸類、エステル類またはアミド類、ホスホナート基またはスルホナート基などの官能基を、ポリマーの主鎖に導入して、SBCを修飾できる。官能基を不飽和含有のポリマー類に組み込む方法は、例えば、US 3, 135, 716、US 3, 150, 209 および US 4, 409, 357 に教示されている。官能基を水添SBCに組み込むための代替の手順は、例えば、US 4, 578, 429 および US 4, 970, 265 に教示されている。

【 0 0 0 8 】

20

スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基をポリマー主鎖に付加して官能化された第1のSBCの1つは、例えば、WinklerによるUS 3, 577, 357において開示されている。結果として得られたブロックコポリマーは、一般構成A-B-(B-A)1-5を有することを特徴とし、各Aは非エラストマーのスルホン化モノビニルアレーンポリマーブロックであり、各Bは実質的に飽和されたエラストマーの-オレフィンポリマーブロックであり、該ブロックコポリマーは、総ポリマー中少なくとも1重量%の硫黄およびモノビニルアレーン単位あたり最大1つのスルホン化構成成分を生ずるのに十分な程度までスルホン化される。スルホン化ポリマー類はこのように使用してもよいし、酸、アルカリ金属塩、アンモニウム塩またはアミン類塩の形態で使用してもよい。Winklerによれば、ポリスチレン-水添ポリイソブレン-ポリスチレントリブロックコポリマーは、1, 2-ジクロロエタン中にサルファトリオキシド(sulfur trioxide)ノトリエチルホスファートを含有するスルホン化剤で処理された。スルホン化ブロックコポリマーに関しては、浄水メンブレンおよびこれらに類するものに役立ち得る吸水特性を有することが記述されたが、フィルムに成型できないことも後に見出された(US 5, 468, 574)。

30

【 0 0 0 9 】

より最近では、WillisらによるUS 7, 737, 224によって、スルホン化ポリマーの調製が開示され、少なくとも2つのポリマー末端ブロックと少なくとも1つの飽和ポリマー内部ブロックとを含む水の中でスルホン化ブロックコポリマーが固体であることが例証された。ここで、各末端ブロックは耐スルホン化ポリマーブロックであり、ならびに少なくとも1つの内部ブロックはスルホン化感受性飽和ポリマーブロックであり、ここで、少なくとも1つの内部ブロックは、ブロック中のスルホン化感受性モノマーの10から100モル%の程度までスルホン化される。スルホン化ブロックコポリマーは、大量の水蒸気を移送できるだけでなく、同時に、水の存在下にて十分な寸法安定性および強度を有し、しかも、良好な湿潤強度、良好な水特性およびプロトン輸送特性、良好なメタノール耐性、フィルムもしくはメンブレン形成の容易さ、バリア特性、可撓性および弾性の可制御性、硬度調節の自在性、ならびに熱/酸化安定性を兼ね備えていることが要求される最終的な利用用途にも役立つ材料であるとして記述されている。

40

【 0 0 1 0 】

加えて、DadoらによるWO 2008/089332は、例として、少なくとも1つ

50

の末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する前駆体ブロックポリマーのスルホン化を挙げて、スルホン化ブロックコポリマーの調製工程を開示している。ここで、各Aブロックが耐スルホン化ポリマーブロックであり、各Bブロックはスルホン化感受性ポリマーブロックであり、ここで、該AおよびBブロックは実質的にオレフィン不飽和を受けない。この前駆体ブロックポリマーは、少なくとも1つの非ハロゲン化脂肪族溶媒を更に含む反応混合物中で、アシルサルファートと反応した。Dadoらによれば、この工程を実施した結果、定義可能なサイズおよび分散スルホン化ポリマー、および/または他のポリマー凝集物のミセルを含む反応生成物が得られた。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0011】

【特許文献1】米国特許第3,135,716号明細書

【特許文献2】米国特許第3,150,209号明細書

【特許文献3】米国特許第4,409,357号明細書

【特許文献4】米国特許第4,578,429号明細書

【特許文献5】米国特許第4,970,265号明細書

【特許文献6】米国特許第3,577,357号明細書

【特許文献7】米国特許第5,468,574号明細書

【特許文献8】米国特許第7,737,224号明細書

【特許文献9】国際公開第2008/089332号

20

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】「New Materials Permeable to Water Vapour」, Dr. Harro Traubel, Springer-Verlag (Berlin), 1999

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0013】

第1の態様において本開示は概して、ポリマー成分(a)および(b)を含むフィルムを提供する。ここで、

30

a)は、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのエラストマーのスチレン系ブロックコポリマーであり、

b)は、少なくとも1つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーであり、各Aブロックは、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を実質的に含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数に基づいて約10から約100モル%のスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、

ここで(a)および(b)は約0.1:1から約10:1の重量比で存在する。

【0014】

第2の態様において本開示は、(a)対(b)の比は約0.5:1から約5:1である前述の態様に従うフィルムを提供する。

40

【0015】

第3の態様において本開示は、第1から第2の態様のいずれか1つに従うフィルムを提供する。ここで、成分(a)は、一般構成A-B、A-B-A、(A-B)_n、(A-B-A)_n、(A-B-A)_nX、(A-B)_nXを有する少なくとも1つのスチレン系ブロックコポリマーであるかまたはこのブロックコポリマーを含み、ここで、nは約2から約30の整数でありならびにXがカップリング剤の残基であり、各Aブロックが独立に、3,000から60,000の数平均分子重量を有する1つ以上のアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、各Bブロックが独立に1つ以上の共役ジエンと、0から約75重量%の1つ以上のアルケニルアレーンを含むポリマーブロックであり、このブロックが

50

有意な配合量のオレフィン不飽和を含まず、ならびに数平均分子重が 10,000 から 300,000 であり、ここで、スチレン系ブロックコポリマー中のアルケニルアレーンの総量は、約 2 から約 75 重量%である。

【0016】

第 4 の態様において本開示は、第 1 から第 3 の態様のいずれか 1 つに従うフィルムを提供する。ここで、成分 (a) は、総アルケニルアレーン量が約 5 から約 65 重量%である少なくとも 1 つのスチレン系ブロックコポリマーであるかまたはこのブロックコポリマーを含む。

【0017】

第 5 の態様において本開示は、第 1 から第 4 の態様のいずれか 1 つに従うフィルムを提供する。ここで、成分 (a) は、場合により官能化される少なくとも 1 つの S - E / B - S もしくは S - E / P - S ブロックコポリマーであるかまたはこのブロックコポリマーを含む。

【0018】

第 6 の態様において本開示は、第 1 から第 5 の態様のいずれか 1 つに従うフィルムを提供する。ここで、スチレン系ブロックコポリマー成分 (a) は、1 つ以上の非官能化スチレン系ブロックコポリマーで構成される。

【0019】

第 7 の態様において本開示は、前述の第 1 から第 5 の態様のいずれか 1 つに従うフィルムを提供する。ここで、スチレン系ブロックコポリマー成分 (a) は、1 つ以上の官能化スチレン系ブロックコポリマーで構成される。

【0020】

第 8 の態様において本開示は、前述の第 1 から第 5 の態様のいずれか 1 つに従うフィルムを提供する。ここで、スチレン系ブロックコポリマー成分 (a) は、1 つ以上の官能化スチレン系ブロックコポリマーと 1 つ以上の非官能化スチレン系ブロックコポリマーとで構成される。

【0021】

第 9 の態様において本開示は、第 1 から第 8 の態様のいずれか 1 つに従うフィルムを提供する。ここで、成分 (b) は一般構成 A - B - A、A - B - A - B - A、(A - B - A) n X、(A - B) n X、A - D - B - D - A、A - B - D - B - A、(A - D - B) n X、(A - B - D) n X を有する少なくとも 1 つのスルホン化ブロックコポリマーであるかまたはこのブロックコポリマーを含み、 n は 2 から約 30 の整数であり、X はカップリング剤の残基、各 D ブロックが耐スルホン化ポリマーブロックであり、複数の A ブロック、複数の B ブロック、または複数の D ブロックは同じであるかまたは異なる。

【0022】

第 10 の態様において本開示は、第 1 から第 9 の態様のいずれか 1 つに従うフィルムを提供する。ここで、成分 (b) は、一般構成 A - B - A、A - B - A - B - A、(A - B - A) n X、(A - B) n X、A - D - B - D - A、A - B - D - B - A、(A - D - B) n X、(A - B - D) n X を有する少なくとも 1 つのスルホン化ブロックコポリマーであるかまたはこのブロックコポリマーを含み、 n が 2 から約 30 の整数であり、X がカップリング剤の残基であり、ならびにここで、各 D ブロックが耐スルホン化ポリマーブロックであり、複数の A ブロック、複数の B ブロック、または複数の D ブロックは同じであるかまたは異なり、各 D ブロックが (i) イソブレンおよび水素添加前のビニル含有量が 20 から 80 モル%である 1,3 - ブタジエンから選択される重合または共重合化共役ジエン、(ii) 重合アクリラートモノマー、(iii) シリコンポリマー、(iv) 重合イソブチレン、ならびに (v) これらの混合物からなる群から選択され、ここで、重合 1,3 - ブタジエンまたはイソブレンを含むセグメントはいずれも、この後で水素添加される。

【0023】

第 11 の態様において本開示は、第 1 から第 10 の態様のいずれか 1 つに従うフィルム

を提供する。ここで、本フィルムは50%伸びで50%以下のセットを有する。

【0024】

第12の態様において本開示は、第1から第11の態様のいずれか1つに従うフィルムを提供する。ここで、本フィルムは本明細書に後述されている手順で測定された水蒸気透過率が少なくとも1,000 g/m²/日である。

【0025】

第13の態様において本開示は、基質とコーティングとを含むコーティング付き物品を提供する。このコーティング付き物品において、コーティングは第1から第12の態様のいずれか1つに従うフィルムである。

【0026】

第14の態様において本開示は、基質が天然もしくは合成、織布および不織布材料、またはこれらの組み合わせである前述の第13の態様に従うコーティング付き物品を提供する。

【0027】

第15の態様において本開示は、前記基質が可撓性または弾力性がある前述の第13または第14の態様に従うコーティング付き物品を提供する。

【0028】

第16の態様において本開示は、ポリマー成分(a)および(b)を含む弾力性のあるメンブレンを提供する。ここで、

a)は、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのスチレン系ブロックコポリマーであり、

b)は、少なくとも1つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーであり、各Aブロックは、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を実質的に含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数に基づいて約10から約100モル%のスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、

ここで、成分(a)および(b)が約0.1:1から約10:1の重量比で存在し、メンブレンは50%伸びで50%以下のセットを有し、本明細書に後述されている手順で測定された水蒸気透過率が少なくとも1,000 g/m²/日である。

【0029】

特定の態様において本開示は、前述の第2から第10の態様のいずれか1つに従うフィルムのポリマー成分(a)および(b)を含む弾力性のあるメンブレンを提供する。

【0030】

第17の態様において本開示は、液体相およびポリマー成分(a)および(b)を含むコーティングおよびフィルム成型組成物を提供する。ここで、

c)は、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのスチレン系ブロックコポリマーであり、

d)少なくとも1つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1種のスルホン化ブロックコポリマーとを含み、各Aブロックは、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を実質的に含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数に基づいて約10から約100モル%スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、

成分(a)および(b)は約0.1:1から約10:1の重量比で存在する。

【0031】

特定の態様において本開示は、前述の第2から第10の態様のいずれか1つに従うフィルムのポリマー成分(a)および(b)を含むコーティングおよびフィルム成型組成物を提供する。

【0032】

第18の態様において本開示は、第16から第17の態様に従うコーティングおよびフィルム成型組成物を提供する。この組成物において、液体相は1種以上の有機溶媒を含む

10

20

30

40

50

。

【 0 0 3 3 】

第 1 9 の態様において本開示は、第 1 6 から第 1 8 の態様に従うコーティングおよびフィルム成型組成物を提供する。この組成物において、液体相は 1 種以上の非プロトン性有機溶媒を含む。

【 0 0 3 4 】

第 2 0 の態様において本開示は、第 1 6 から第 1 9 の態様に従うコーティングおよびフィルム成型組成物を提供する。この組成物の固形含有量は 5 0 重量 % 以下である。

【 0 0 3 5 】

第 2 1 の態様において本開示は、第 1 6 から第 2 0 の態様に従うコーティングおよびフィルム成型組成物を提供する。この組成物は、水溶または非水溶分散液の形態である。

10

【 0 0 3 6 】

第 2 2 の態様において本開示は、第 1 6 から第 2 1 の態様に従うコーティングおよびフィルム成型組成物を提供する。この組成物は、非水溶分散液または溶液の形態である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 7 】

【 図 1 】本開示によるフィルム膨張およびセット（ 5 0 % 伸び）の、成分（ a ）の量に関する依存関係を示す。

【 図 2 】本開示によるフィルムの係数および水分輸送率（ M T R ）が成分（ a ）の量に関する依存関係を示す。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 8 】

本明細書中には実施形態の詳細な説明が開示されているが、記述されている実施形態は本開示の例示にすぎず、記述されている実施形態の様々な形式および代替形式にて本開示を実施し得ることを理解すべきである。従って、本明細書中で実施形態を記述する際に言及された特定の構造および機能の詳細は、限定されているものとして解釈すべきでなく、寧ろ単なる特許請求の範囲の基準として、また当業者に本開示の様々な利用法を教示するための典型的基準として解釈すべきである。

【 0 0 3 9 】

すべての公開、特許出願および本明細書に記載の特許は、内容全体が本明細書において参照により援用されている。矛盾が生じた場合、定義を含めて本明細書を規制すべきことが意図されている。

30

【 0 0 4 0 】

特に別段の記載のない限り、本明細書に用いられているすべての技術用語は、当業者が一般的に理解している意味を有する。

【 0 0 4 1 】

更に、特に別段の記載のない限り、本明細書で以降用いられている表現は、下記の意味を有するものとして理解されよう。

【 0 0 4 2 】

特に別段の記載のない限り、本明細書中で用いられている「フィルム」という表現は、基質と必ずしも接触していなくてもよい連続シートを指す。この表現は特に、メンブレンおよびコーティングを包含する。

40

【 0 0 4 3 】

特に別段の記載のない限り、本明細書中で用いられている「コーティング」という表現は、単層、二層もしくは多層の直接塗布、または基質の表面に適用される積層を指す。

【 0 0 4 4 】

特に別段の記載のない限り、本明細書中で用いられている「重量 % 」という表現は、乾燥重量を基準としてモノマーの重量部 / ポリマーの 1 0 0 重量部の数、または原料の重量部 / 指定された組成物の 1 0 0 重量部の数を指す。

【 0 0 4 5 】

50

特に別段の記載のない限り、本明細書においてポリマーに関して用いられている「分子重量」という表現は、数平均分子重量を指す。

【 0 0 4 6 】

特に別段の記載のない限り、本明細書中で用いられている「溶液」という表現は、1種以上の液体基質（溶媒）中に1種以上の物質（溶質）を分子またはイオンレベルで均一に分散させた液体混合物を指す。

【 0 0 4 7 】

特に別段の記載のない限り、本明細書中で用いられている「分散液」という表現は、連続液体相と少なくとも1つの不連続相とを有する系を指す。不連続相は、固体微粒子、ならびに／または液滴（コロイド粒子およびミセルを含む。）から構成され得る。本明細書中で用いられている「分散液」という表現は、特に、少なくとも1つの不連続相がミセルの形式である系を含む。また、不連続相が液滴でのみ構成されている場合、特に「分散液」という表現は「乳濁液」を包含する。分散液、コロイドもしくはミセル溶液および溶液の間には分子レベルではっきりした差異のないことは、当業者であれば容易に認められるであろう。従って、本明細書においてミセルの分散液はミセル溶液と呼ばれる場合もあり得る。

【 0 0 4 8 】

特に別段の記載のない限り、本明細書において本フィルムに関して用いられている「弾力性のある」および「弾性」という表現は、いったん変形力または圧力が取り除かれた後で元の形状を部分的にまたは完全に回復する能力を指す。この表現は、特に「伸縮自在」および「伸縮性」を包含する。即ち、いったん延伸力が取り除かれた後で本フィルムが元の寸法を部分的にまたは完全に回復する能力を指す。

【 0 0 4 9 】

更に、本明細書に開示されているすべての範囲は、特定の組み合わせおよび範囲が特に挙げられていない場合でも、先に述べた上限および下限のいずれの組み合わせも含むように意図されている。このことに対応して、本明細書中で言及されているすべての上限値および下限値は、この特定の組み合わせおよび範囲が明示的に指定されない場合でも、これらのいずれの組み合わせも許可するように意図されている。

【 0 0 5 0 】

本開示の幾つかの実施形態によれば、驚くべきことに、場合により官能化されるSBCおよびスルホン化ブロックコポリマーを主成分とするフィルムが、弾性だけでなく水蒸気透過性も呈することが見出された。また、驚くべきことに、本開示の幾つかの実施形態によれば、コーティング組成物を使用して、伸縮性が向上した軽量コーティングが得られることも見出された。加えて、本開示の幾つかの実施形態によるフィルムは、驚くべきことに、摩擦色落ちに対して耐性のあることが見出された。本開示の幾つかの特定の実施形態によれば、更に驚くべきことに、水浸透性に不利な影響を及ぼすことなしに繰り返し延伸できるコーティングを得ることが可能である。

【 0 0 5 1 】

本明細書中で開示されているフィルムは、様々な実用的用途に広く適しており、特に、低重量での水蒸気輸送品質、高耐久性および弾性を要求する用途に適している。

【 0 0 5 2 】

一部の実施形態において、場合により官能化されるSBCは本開示の実施形態に従って使用でき、それぞれの開示内容が本明細書において参照により援用されているUS 27, 145、US 3, 634, 549、US 3, 670, 054、US 3, 700, 633、US 4, 578, 429、US 4, 603, 155、US 4, 946, 899、US 4, 970, 265、US 6, 211, 292およびUS 6, 515, 083に記載されているSBC組成物を包含する。

【 0 0 5 3 】

一部の実施形態において、スルホン化ブロックポリマーは、本開示の実施形態に従って使用でき、内容全体が本願明細書に参照により援用されているUS 7, 737, 224 (

10

20

30

40

50

Willisらに付与)に記載されているスルホン化ブロックコポリマーを包含する。US 7,737,224に記載されているスルホン化ブロックコポリマーをはじめとするスルホン化ブロックポリマーは、内容全体が本願明細書に参照により援用されているDadoらによるWO 2008/089332の方法に従って調製し得る。

【0054】

A. 任意に官能化されるSBC

スチレン系ブロックコポリマーの製造方法には、アニオン重合、加減されたアニオン重合、カチオン重合、チーグラー・ナッタ重合およびリビング鎖または安定フリーラジカル重合を含めて数種類の異なる方法があり得る。アニオン重合は、以下および参考文献中に、より詳細に記述されている。スチレンブロックコポリマーの製造を目的に加減されたアニオン重合処理は、例えば、US 6,391,981、US 6,455,651およびUS 6,492,469に開示されており、これらの各開示は、参照により本明細書に援用されている。ブロックコポリマーを調製するためのカチオン重合処理は、例えば、US 6,515,083およびUS 4,946,899に開示されており、それぞれの開示内容は本明細書において参照により援用されている。

【0055】

ブロックコポリマーの製造に使用できるリビングチーグラー・ナッタ(Ziegler-Natta)重合法は、最近G.W.Coates, P.D.Hustad and S.Reinartz in Angew.Chem.Int.Ed., 41, 2236-2257(2002)によって総説された。H.Zhang and K.Nomura(J.Am.Chem.Soc., Comm., 2005)による以降の公告は、特にスチレン系ブロックコポリマーを製造するためのリビングチーグラー・ナッタ(Ziegler-Natta)技術について記述されている。窒素酸化物を媒介としたリビングラジカル重合化学の分野における広範な研究が、総説されてきた。C.J.Hawker, A.W.Bosman, and E.Harth, Chem.Rev., 101(12), 3661-3688(2001)を参照のこと。この総説で概略説明されているように、スチレン系ブロックコポリマーは、リビングまたは安定フリーラジカル技術を介した合成が可能である。窒素酸化物を媒介とした重合方法は、ポリマー前駆体類を調製する際の好適なリビング鎖または安定フリーラジカル重合方法である。

【0056】

A. 1. 場合により官能化されるSBCのポリマー構造

一部の実施形態において本開示のコートイング分散液は、少なくとも1つの水添スチレン系ブロックコポリマーを含む。好適な水添スチレン系ブロックコポリマーは、例えば、内容全体が本明細書において参照により援用されているUS 3,595,942、US Re. 27,145、US 3,700,633、US 4,089,913、US 4,122,134、US 4,267,284、US 4,603,155、US 5,191,024、US 5,306,779、US 5,346,964、US 6,197,889およびUS 7,169,848に記載されている水添ブロックコポリマーを包含する。

【0057】

一部の実施形態において、水添ブロックコポリマーは一般構成A-B、A-B-A、(A-B)_n、(A-B-A)_n、(A-B-A)_nX、(A-B)_nXまたはこれらの組み合わせを有し、ここで、nが約2から約30の整数であり、Xはカップリング剤の残基であり、各Aブロックが独立に、3,000から60,000の数平均分子量を有する1つ以上のアルケニルアレーンのポリマーブロックであり、各Bブロックは独立に1つ以上の共役ジエンと、1つ以上のアルケニルアレーン0から約75重量%とを含むポリマーブロックであり、このブロックが有意なレベルのオレフィン不飽和を含まず、ならびに数平均分子重が30,000から300,000であり、

ここで、水添ブロックコポリマー中のアルケニルアレーンの総量は約2から約75重量%、または約5から約65重量%である。

【0058】

幾つかの好適な水添ブロックコポリマーの実施形態によれば、Aブロックのモノマー前駆体として有用なビニル芳香族炭化水素は、ビニル基、例えば、 $-CH=CH_2$ 基が芳香族環に直接結合されており、合計で最大12個の炭素原子を有する。好ましいビニル芳香族炭化水素は、次式のようなスチレンおよびスチレン同族体である。

【0059】

【化1】



ここで、各Rは独立に水素または $C_1 - C_4$ -アルキル基である。化合物の例としては、スチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、 m -エチルスチレン、 p -プロピルスチレンおよび、4-ジメチルスチレンが挙げられる。スチレンおよび p -メチルスチレンは、好ましいクラスの前駆体を含む。特に好ましいのはスチレンである。

【0060】

一部の実施形態において、ブロックコポリマーのAブロックは、独立に少なくとも大部分が重合されたビニル芳香族炭化水素であり、好ましくはホモポリマーのブロックである。他の実施形態において、1つ以上のAブロックは、Bブロックの幾つかのモノマーがブロックAの大部分がビニル芳香族炭化水素モノマーで共重合されるブロックである。このようなブロックはテーパー状と呼ばれており、少なくとも約85モル%、好ましくは少なくとも約93モル%の重合ビニル芳香族炭化水素を有し、残部はいずれもブロックBの共役アルカジエンである。更なる実施形態において、Aブロックは混合物ビニル芳香族を含む。

【0061】

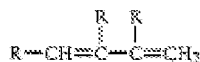
Aブロックの平均分子量は典型的に約3,000から約60,000、または約4,000から約55,000、または約5,000から約50,000である。

【0062】

幾つかの好適な水添ブロックコポリマーの実施形態によれば、各Bブロックは独立に少なくとも大部分が重合された共役アルカジエンである。Bブロックのモノマーとして有用なアルカジエンは、最大8個(8個を含む。)の炭素原子を有する共役アルカジエン、例えば、次式の共役ジエンである。

【0063】

【化2】



ここで、各Rは独立に、水素または $C_1 - C_4$ アルキル基である。このようなアルカジエンの例としては、ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-オクタジエン、1,3-ペンタジエンおよび2-メチル-1,3-ヘキサジエンが挙げられる。共役アルカジエンは好ましくはブタジエンおよびイソプレンであり、特に好ましいのはブタジエンである。各Bブロックは少なくとも大部分が重合されたアルカジエンであり、Bブロックは少なくとも約85%モル、好ましくは少なくとも約93%モルの重合されたアルカジエンであり、残部はいずれもAブロックのビニル芳香族炭化水素である(テーパー状ブロックの場合)。一部の実施形態において、水添ブロックコポリマー中に存在する1つ以上またはすべてのBブロックは、アルカジエンのホモポリマーのブロックである。他の実施形態において、水添ブロックコポリマー中に存在する1つ以上またはすべてのBブロックは、混合された重合されたアルカジエンのブロックである。ここで、Bブロックはコポリマー化セクションであるかまたはこのコポリマー化セクションを含み、共重合セクションはランダムコポリマー構造、またはテーパー状コポリマー構造を有し得る。

【 0 0 6 4 】

更に、重合されたアルカジエンブロック内では2つのモードの重合が可能であり、これは一般的に観察される。いわゆる1, 4重合において、4炭素のアルカジエン部分の各炭素原子はポリマー鎖内に組み込まれ、この後、エチレン結合で結合された2つの炭素原子を含む。いわゆる1, 2重合において、重合は共役アルカジエンの炭素 - 炭素二重結合を1つのみ含む。この結合の炭素原子はポリマー鎖に組み込まれ、この後、ペンダントの不飽和基を含む。2つのモードの重合の制御は、当業者の技能範囲内である。幾つかの特定の実施形態において、水添ブロックコポリマーは、約25%から約60モル%、または約35から55モル%、または約40から約50モル%の単位が1, 2 - 重合の結果得られる1つ以上のBブロックを含む。Bブロックの平均分子重量は好適には約30, 000から約300, 000、または約30, 000から約150, 000、または約40, 000から約130, 000である。

10

【 0 0 6 5 】

幾つかの好適な水添ブロックコポリマーの実施形態によれば、Aブロックは総ブロックコポリマーを基準として合計約2重量%から約65重量%、または約5重量%から約55重量%、または約7重量%から約50重量%を占める。

【 0 0 6 6 】

一部の実施形態によれば、好適な水添ブロックコポリマーの平均分子重量は一般的に、約25, 000から約350, 000、または約35, 000から約300, 000である。これらの平均分子重量は、従来の技術、例えば、トリチウムカウント方法または浸透圧測定によって定量される。

20

【 0 0 6 7 】

好適な水添ブロックコポリマーの構造は変化する場合があり、ブロックコポリマーの生成に用いられる重合方法に依存する。一態様において、ブロックコポリマーは直鎖と呼ばれ、ブロックの逐次重合によって生成される。例えば、3 - ブロックまたはトリブロックポリマーを生成する場合は、開始剤（好ましくはアルキルリチウム化合物）を使用して、Aブロックのビニル芳香族炭化水素を重合する。この後、ブロックBの共役アルカジエンが導入され、引き続いて第2のAブロックに必要なビニル炭化水素が導入される。このようなブロックコポリマーはABAとして特徴づけられる。2ブロック（即ち、ジブロック）ポリマーは、リチウム開始剤を用いてAブロックを重合した後に第2のブロックの共役アルカジエンが導入することによって、生成し得る。このようなポリマーはABとして特徴づけられる。次ブロックのモノマーを導入する前に各ブロックのモノマーを実質的に完全に重合すると、ホモポリマーのブロックが形成される。いずれか1つのブロックを完全に重合する前に次ブロックのモノマーを導入してしまうと、テーパー状ブロックが生じる結果になる。同様な逐次重合技術を利用して、ABABA、ABAB、ABABABA、また更にはポリマー類より多くのブロックのポリマー類として特徴づけられるブロックコポリマーが生成されている。ブロックコポリマー、特に、比較的多くのブロックを含むものの生成はまた、カップリング剤を使用して、成長中のポリマー鎖をカップリングまたは結合することによっても遂行し得る。二官能基を持つカップリング剤、例えば、ジハロアルカンを使用すると、直鎖ポリマー類が生成される結果になる。しかし、3またはこれ以上の官能性を有するカップリング剤、例えば、ジカルボン酸類のシリコンテトラハライドまたはジアルキルエステルを使用すると、それぞれラジアルまたは分枝と呼ばれるポリマー類が形成される結果になる。

30

40

【 0 0 6 8 】

特定の実施形態において、本ブロックコポリマーは、次の種類の直鎖ポリマー類である：ポリスチレン - ポリブタジエン（SB）、ポリスチレン - ポリイソプレン（SI）、ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレン（SBS）、ポリスチレン - ポリイソプレン - ポリブタジエン（SIS）、ポリ（ - メチルスチレン） - ポリブタジエン - ポリ（ - メチルスチレン）、ポリ（ - メチルスチレン） - ポリイソプレン - ポリ（ - メチルスチレン）。このようなブロックコポリマーとしては、例えば、KRATON（登録商標

50

）D、GおよびR P T h e r m o p l a s t i c R u b b e rが挙げられる。更に詳細な実施形態において、ブロックコポリマーはS - E / B - SまたはS - E / P - Sブロックコポリマー種である。このようなブロックコポリマーとしては、例えば、K R A T O N（登録商標）AおよびG T h e r m o p l a s t i c R u b b e rが挙げられる。
【 0 0 6 9 】

ブロックコポリマーの水素添加はまた、当該技術分野において周知であり、ラニーニッケル、即ち、微細に粉碎された形態の基本的な貴金属、例えば、微細に粉碎された白金、またはパラジウムなどの存在下での触媒水素添加を含む。このような水素添加を行った場合、典型的には、脂肪族Bブロックのエチレン不飽和およびAブロック中の芳香族不飽和の不飽和の全部とはいかないまでもこの大部分が水素添加される。本開示に係る配合の成分を製造する際は、部分的な水素添加を用いる。これにより、Aブロックの芳香環の不飽和を相当な程度までには水素添加しない一方、各脂肪族Bブロックの不飽和の大部分を水素添加するように作用する。水素添加の方法は、U S 3 , 1 1 3 , 9 8 6 およびU S 4 , 2 2 6 , 9 5 2 の開示に例証されている。部分的に水素添加されたブロックコポリマーは好適には25%以下、好ましくは5%以下の芳香族不飽和が水素添加されており、水素添加された重合化共役アルカジエンブロックにおいて、残留不飽和は水素添加後の不飽和の約0.5%から約20%である。

【 0 0 7 0 】

部分的に水素添加されたブロックコポリマーは多くの場合、ブロックコポリマー前駆体の構造および脂肪族ブロックの「見かけの」構造で同定される。従って、S B Sブロックポリマーを部分的に水素添加したとき、水素添加された中間ブロックを有するポリマーは、中間ブロックが1, 4 - 重合で生成された場合はポリエチレン様の外観になり、中間ブロック単位が1, 2 - 重合の一部と1, 4 - 重合の一部とで生成された場合はエチレン/ブチレンコポリマー様の外観になる。これらはそれぞれS E SおよびS - E / B - Sで示される。対応するジブロックポリマーは、S EまたはS E Bと呼ばれる。中間ブロック中に高次の1, 4 - 構造を持つS I Sブロックコポリマーを部分的に水素添加して生成されたポリマーは、水素添加にてS - E / P - Sポリマーと呼ばれるものになる。これは、中間ブロックがエチレン/プロピレンコポリマーに似ていることに由来する。これらの種類の部分的に水素添加されたブロックコポリマーもまた、当該技術分野において周知であり、市販されているものも多数ある。例えば、部分的に水素添加されたブロックコポリマーの中には、K R A T O N（登録商標）G T h e r m o p l a s t i c R u b b e rとして市場に出ているものもある。

【 0 0 7 1 】

A . 2 . ポリマー類を調製するための的なアニオン処理全般

アニオン重合処理は、リチウム反応開始剤を含有する溶液中で好適なモノマー類を重合する工程を含む。重合媒介物として使用される溶媒は、形成中のポリマーのリビングアニオン鎖末端と反応しない炭化水素であればどのような種類のものでもよく、市販の重合単位で容易に扱え、このポリマー製品の該当する溶解特性が得られる。例えば、無極性脂肪族炭化水素は、一般にイオン性水素原子が欠けており、特に好適な溶媒となる。よく使用されるのは環状アルカン、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンおよびシクロオクタンであり、いずれも比較的無極性である。この他の好適な溶媒も当業者に公知であり、一連の所定の処理条件にて効率的に実行されるように選択し得る。この際の重合温度は考慮される主な因子となる。

【 0 0 7 2 】

本開示のブロックコポリマーを調製するための開始材料としては、上記の初期モノマー類が挙げられる。アニオン共重合用の重要な開始材料としては、他に1種以上の重合開始剤も挙げられる。本開示において、好適な開始剤としては、例えば、アルキルリチウム化合物、例えば、s - ブチルリチウム、n - ブチルリチウム、t - ブチルリチウム、アミルリチウムおよびこれに類するものおよびジ開始剤、例えば、m - ジイソプロペニルベンゼンのジ - s e c - ブチルリチウム付加体を含む他のオルガノリチウム化合物が挙げられる

。この種の他のジ開始剤は、US 6,492,469に開示されており、この開示内容は本明細書において参照により援用されている。様々な重合開始剤の中でも、好ましいのはs-ブチルリチウムである。開始剤は、1つの開始剤分子/所望のポリマー鎖を基準として計算された量で、モノマー類および溶媒を含む重合混合物に使用できる。リチウム開始剤の処理は周知であり、例えば、US 4,039,593およびUS Re. 27,145に記載されている。それぞれの開示内容は、本明細書において参照により援用されている。

【0073】

本開示のブロックコポリマーを調製するための重合条件は、典型的には、アニオン重合に用いられる一般的な重合条件とほぼ同じである。重合を行う温度は、好ましくは約-30から約150、より好ましくは約10から約100、最も好ましくは工業上の制限を鑑みて約30から約90である。重合は不活性雰囲気中で、好ましくは窒素下で行われ、また約0.5から約10 barの範囲内に収まる圧力下でも遂行できる。この共重合所要時間は一般的に約12時間未満であり、気温、モノマー成分の濃度および所望されるポリマーの分子重量に応じて約5分から約5時間で完了し得る。2種以上のモノマーを組み合わせて使用する場合、ランダム、ブロック、テーパー状ブロック、制御型分散ブロックおよびこれらに類する共重合形態から選択される任意の共重合形態を利用できる。

【0074】

ルイス酸、例えば、アルミニウムアルキル、マグネシウムアルキル、亜鉛アルキルまたはこれらの組み合わせを添加することによってアニオン重合処理を加減できることは、当業者によって理解されるであろう。重合処理でルイス酸を添加した場合に得られる効果としては、リビングポリマー溶液の粘度低下によって、ポリマーの濃度を高めても処理が作用可能になるため、溶媒の使用量が少なく済むようになることと、リビングポリマー鎖末端の熱安定性が増強され、これまでより高い温度での重合が可能になると共に、再びポリマー溶液の粘度が更に低下して溶媒の使用量が更に少なく済むようになることと、反応速度の減速により更に高い温度で重合できるようになると同時に、同じ技術を使用して、標準のアニオン重合処理に用いられた反応の熱を除去できることが挙げられる。

【0075】

ルイス酸を用いたアニオン重合技術を加減した場合にもたらされる処理上の利益は、US 6,391,981、US 6,455,651およびUS 6,492,469に開示されている。それぞれの開示内容は、本明細書において参照により援用されている。関連情報は、US 6,444,767およびUS 6,686,423に開示されている。それぞれの開示内容は、本明細書において参照により援用されている。このような加減されたアニオン重合処理で製造されたポリマーは、従来のアニオン重合処理を使用して製造されたポリマーと構造が同じであり得る。従って、この工程は本開示のポリマー類の製造に役立つ可能性がある。ルイス酸で加減されたアニオン重合処理では、反応温度100から150が好ましい。これらの温度では、ポリマーの濃度がかなり高くても反応を実行できるという利点が得られるためである。化学量的に過剰なルイス酸を用いることもできるが、ほとんどの場合は、処理を向上しても、過剰なルイス酸にかかる余計なコストを正当化する十分なメリットがない。加減されたアニオン重合技術による処理の性能向上を達成するには、リビングアニオン鎖末端1モル当たり約0.1から約1モルのルイス酸を使用するのが好ましい。

【0076】

ラジアル（分枝の）ポリマー類の調製は、「カップリング」と呼ばれる重合後工程を必要とする。上記のラジアル式において、nは3から約30の整数、好ましくは約3から約15、より好ましくは3から6であり、ならびにXはカップリング剤の残遺物または残基である。当該技術分野において様々なカップリング剤が公知であり、ブロックコポリマーの調製に使用できる。これらには、例えば、ジハロアルカン、シリコンハライド、シロキサン類、多官能のエポキシド類、シリカ化合物、一価アルコールとカルボン酸からなるエ

ステル類、例えば、メチルベンゾアートおよびジメチルアジパート、ならびにエポキシ化油が包含される。星型ポリマー類は、例えば、US 3, 985, 830、US 4, 391, 949およびUS 4, 444, 953、更にはCA 716, 645に開示されているポリアルケニルカップリング剤で調製される。それぞれの開示内容は、本明細書において参照により援用されている。好適なポリアルケニルカップリング剤としてはジビニルベンゼンが挙げられ、好ましくはm-ジビニルベンゼンである。好ましくはテトラ-アルコキシシラン類、例えば、テトラ-メトキシシラン(TMOS)およびテトラ-エトキシシラン(TEOS)、トリ-アルコキシシラン類、例えば、メチルトリメトキシシラン(MTMS)、脂肪族ジエステル類、例えば、ジメチルアジパートおよびジエチルアジパート、ならびにジグリシジル芳香族エポキシ化合物、例えば、ビス-フェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって誘導されるジグリシジルーテル類である。

10

【0077】

直鎖状ポリマー類はまた、重合後の「カップリング」工程によっても調製できる。しかしながら、ラジアルポリマー類とは異なり、上の式の「n」は整数2であり、Xは残遺物またはカップリング剤の残基である。

【0078】

A. 3. 選択的に部分的にまたは完全に水素添加されたブロックコポリマーの調製方法
先に言及したように、場合に応じて、即ち(1)B内部ブロックにジエンが存在する場合、(2)Aブロックが1, 3-シクロジエンのポリマーであるとき、(3)強化剤ブロックDがある場合および(4)Aブロックが、35モル%未満のビニル含有量を有する共役ジエンのポリマーである場合には、ブロックコポリマーの非芳香族二重結合を選択的に部分的にまたは完全に水素添加するのが望ましい。水素添加は全般的に最終ポリマーの熱安定性、紫外線光安定性、酸化安定性を高め、結果として耐候性をも向上するため、AブロックまたはDブロックがスルホン化されてしまうリスクが低減する。

20

【0079】

先行技術において公知の幾つかの水素添加方法、即ち、選択的な水素添加方法のうちのいずれを介して水素添加を実行できる。このような水素添加は、例えば、US 3, 595, 942、US 3, 634, 549、US 3, 670, 054、US 3, 700, 633およびUS Re. 27, 145に教示されているような方法を使用して遂行されてきた。それぞれの開示内容は、本明細書において参照により援用されている。これらの方法は、好適な触媒の作用に基づき、エチレン(非芳香族)不飽和含有ポリマーを水素添加すべく働く。このような触媒または触媒前駆体は、好ましくは第8族から第10族金属、例えばニッケルまたはコバルトを含む。これら第8族から第10族金属は、好適な還元剤、例えば、アルミニウムアルキルまたは元素周期律表の第1族、第2族および第13族から選択される金属、特にリチウム、マグネシウムもしくはアルミニウムの水酸化物と結合する。この調製は、約20 から約80 の温度にて好適な溶媒または希釈液中で遂行し得る。他の有用な触媒としては、チタンベースの触媒系が挙げられる。

30

【0080】

水素添加は選択的に、例えば、少なくとも約90%の非芳香族二重結合が還元され、0から10%の芳香族二重結合が還元されるという条件で実行し得る。好ましくは少なくとも約95%の非芳香族二重結合が還元され、より好ましくは約98%の非芳香族二重結合が還元される。

40

【0081】

いったん水素添加が完了したら、比較的多量の酸性水溶液、好ましくは1から30%重量の酸にてポリマー溶液を攪拌し、約0.5部の酸性水溶液対1部のポリマー溶液の容積比で、触媒を酸化し抽出するのが好ましい。酸の性質は、重大な意味を持たない。好適な酸類としては、リン酸、硫酸および有機酸類が挙げられる。酸素および窒素の混合物を散布しながら、この攪拌を約50 で約30から約60分間続ける。この工程中は、酸素および炭化水素の爆発性混合物が形成されることのないように、注意を払う必要がある。

【0082】

50

A . 4 . 官能化 S B C の製造方法

選択的に水素添加されたブロックコポリマーの官能化に用いられる特定の方法は、決定的な重要性を持たない。酸およびヒドロキシ官能化 S B C は好都合にも、U S 4 , 5 7 8 , 4 2 9 に教示されているようにして調製できる。それぞれの開示内容は本明細書において参照により援用されている。本特許は、ブロックコポリマーの水添ジエン成分上の第二級および第三級炭素原子にモノマーをグラフトする方法について記述している。

【 0 0 8 3 】

酸およびヒドロキシ官能基はまた、U S 4 , 1 4 5 , 2 9 8 に記載されている S B C に組み込むことも可能である。選択的に水素添加されたブロックポリマーがカルボキシル化されると、これによって、ブロックポリマー分子の芳香族部分にカルボン酸官能性が導入される。カルボン酸官能性は、メタレーション、カルボキシル化および酸化の連続工程を介して導入される。メタレーション工程は、特に、活性金属化合物の活性金属がアルカリ金属であるときに、ポリマーと活性金属化合物とを反応させて、S B C の芳香族部分の芳香環上に化学的に活性部位を生じさせる工程を含む。メタレーション反応は典型的には、不活性反応希釈液、例えば、飽和脂肪族炭化水素、例えば、シクロヘキサン存在下で、液体相において約 0 から約 1 0 0 の温度で発生する。このメタレーション工程は、当該技術分野において公知であり、U S 4 , 1 4 5 , 2 9 8 に更に詳述されている。それぞれの開示内容は、本明細書において参照により援用されている。

【 0 0 8 4 】

選択的に水素化されるメタル化ブロックポリマーに適用されるカルボキシル化方法はまた、当該技術分野においても周知である。炭酸ガスを不活性な反応希釈液、好ましくは、メタル化ポリマーを生成する希釈液中で、メタル化ポリマーの溶液に通すことによって、メタル化ポリマーをガス状炭酸ガスと接触させる。この工程は、U S 4 , 1 4 5 , 4 9 0 、U S 3 , 9 7 6 , 6 2 8 および E P 2 1 5 , 5 0 1 に更に詳述されている。それぞれの開示内容は本明細書において参照により援用されている。メタル化ポリマーは炭酸ガスと反応して、選択的に水素添加されるカルボキシル化ブロックポリマーの金属塩、典型的にはアルカリ金属塩を生成し、これにより、水添ブロックポリマーはカルボキシレート官能性をポリマーに導入する。この金属塩を、塩化水素等の希釈鉱酸または酢酸等の有機酸と接触させて酸性化する。結果としてカルボン酸官能化ポリマーを、必要に応じて非溶剤で析出させた後、選択的な抽出または濾過等の従来の方法で回収する。

【 0 0 8 5 】

本発明において有用なヒドロキシ官能化されたブロックコポリマーは、好ましくは不飽和ヒドロキシ含有化合物、例えば、アリルアルコール、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートまたは対応するメタクリレートなどを、例えば、選択的に水素添加される A - B - A ブロックコポリマーとグラフト反応させて調製される。ここで、A の主成分は重合ビニル芳香族炭化水素であり、水素添加前の B の主成分は重合化共役ジエンである。A 成分は、好ましくはポリスチレンであり、好ましくは水素添加によって、最終不飽和が元の不飽和の 5 0 % を上回る。B 成分は、好ましくはポリ (1 , 3 - ブタジエン) またはポリイソプレンであり、水素添加によって、最終不飽和が元の不飽和の 1 0 % を下回り、好ましくは元の不飽和の 5 % 未満である。使用し得るモノマー類としては、ヒドロキシル基、好ましくはヒドロキシ C ₁ - C ₂₀ アルキルアクリレートまたはメタクリレート、例えば、2 - ヒドロキシエチルアクリレートを含有する化合物が挙げられる。もちろん、モノマー類の混合物を添加して、ベースポリマー中のモノマー類に加えて少なくとも 2 つの異なるモノマー類をグラフト鎖中に含むグラフトコポリマーを提供することも可能である。

【 0 0 8 6 】

一部の実施形態においては、モノカルボン酸またはポリカルボン酸化合物、例えば、マレイン酸または誘導体、例えば、無水マレイン酸を、選択的に水素添加されたスチレン系ブロックコポリマーと反応させて、酸官能化ブロックコポリマーを調製する。好適な酸化合物は、不飽和のモノカルボキシルおよびポリカルボキシル含有酸類 (C ₃ - C ₁₀) で

あり、好ましくは少なくとも1つのオレフィン不飽和、ならびにこのような酸類からの無水物類、塩類、エステル類、エーテル類および他の置換誘導体を有する。このような材料の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、アクリルポリエーテル類、アクリル無水物、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メサコン酸、アングリカ酸、無水マレイン酸、イタコン酸無水物およびシトラコン酸無水物が挙げられる。本発明に従うブロックコポリマーにグラフト重合される好適なモノマー類は、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸およびこれらの誘導体である。

【0087】

グラフト反応はフリーラジカル開始剤（好ましくは、有機過酸素化合物）で開始される。特に好ましい過酸化物は2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン(Lupersol 101)、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシ-3-ヘキサン(Lupersol 130)、'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン(Vulcup R)であるか、または塩基ポリマー処理条件下で短い半減期を有するフリーラジカル開始剤であればどのようなものでもよい。このような化合物のより完全なリストについては、本明細書において参照により援用されているModern Plastics, November 1971の66から67頁を参照のこと。

10

【0088】

グラフトされたポリマーは、グラフトされたモノマーの約0.1から約10重量%、または約0.2から約7重量%、または約0.5から約5重量%を含み得る。

20

【0089】

アミンで官能化されたブロックコポリマーは、上に記載したように最初に酸修飾ブロックコポリマーを形成し、次いでこのポリマーをアンモニアと反応させることによって製造し得る。この反応は、グラフトに使用されるものと同じ種類の押し出し装置で実行される。

【0090】

アミン類官能性が付加されるカルボン酸官能化ブロックコポリマー（スチレンブロック）をアミン基含有カルボキサミド官能化ポリマーに変換するには、極性反応希釈液および不活性有機溶媒、つまり、反応に関与している物質のいずれとも反応しない溶媒の極性反応希釈液または混合物中で液体相溶液中のアンモニアと反応させ、この後、加熱によって、先に形成しておいたアンモニウム塩基をカルバモイル基に変換する。典型的な手順では、カルボン酸官能化ブロックポリマーを極性反応希釈液に溶解し、無水アンモニアと接触させる。アンモニアは、好ましくは最大約150 psig、好ましくは最大約100 psigでポリマー溶液に通される気体として提供される。アンモニアは、典型的には約10から約60の温度で添加され、この添加を行った周囲温度にて発泡させることによってポリマー溶液中に好都合に導入される。最初にこの接触によって生じたアンモニウム塩は、溶媒除去または析出などの公知技術によって場合により単離される。より好都合には、アンモニウム塩はカルバモイル基で官能化されたポリマーにインサイチュで反応する。この変換は、アンモニウム塩中間体を高い温度および圧力になるまで加熱することによって遂行される。この後、カルバモイル官能化ポリマーは、従来の方法、例えば、メタノールまたはイソプロパノールなどの非溶媒を用いた選択的な抽出または析出で、生成物混合物から回収される。

30

40

【0091】

カルバモイル官能化ポリマー類は、選択的に水素添加されたブロックポリマーであり、平均的には、複数のカルバモイル残基、例えば、-CONH₂基を、ポリマー分子の芳香族部分の芳香族環炭素原子上に置換基として有する。一方、アンモニアとの反応条件下では、大部分、一般にカルボン酸基の約60%超、多くの場合は約80%超が、カルバモイル残基に変換される。この結果、カルバモイル官能化ポリマーは、平均約5から約16のカルボキサミド基/分子、より多くの場合は約8から約15のカルボキサミド残基/分子を含有し、分子の芳香族部分全体にランダムに見出される。

50

【 0 0 9 2 】

B . スルホン化ブロックコポリマー

B . 1 . スルホン化ブロックコポリマーのポリマー構造

一実施形態において、スルホン化ブロックコポリマーは、少なくとも2つのポリマー末端または外側ブロックAと、少なくとも1つのポリマー内部ブロックBとを有する。ここで、各Aブロックはスルホン化を受けにくいポリマーブロックであり、各Bブロックはスルホン化感受性ポリマーブロックである。

【 0 0 9 3 】

好ましいブロックコポリマー構造は、一般構成 $A - B - A$ 、 $(A - B)_n(A)$ 、 $(A - B - A)_n$ 、 $(A - B - A)_nX$ 、 $(A - B)_nX$ 、 $A - B - D - B - A$ 、 $A - D - B - D - A$ 、 $(A - D - B)_n(A)$ 、 $(A - B - D)_n(A)$ 、 $(A - B - D)_nX$ 、 $(A - D - B)_nX$ またはこれらの組み合わせを有し、 n は2から約30の整数で、ならびに X はカップリング剤の残基である。A、BおよびDに関しては、以降本明細書中で定義する。

【 0 0 9 4 】

最も好ましい構造は直鎖構造、例えば、 $A - B - A$ 、 $(A - B)_2X$ 、 $A - B - D - B - A$ 、 $(A - B - D)_2X$ 、 $A - D - B - D - A$ および $(A - D - B)_2X$ 、ならびに放射型構造、例えば $(A - B)_nX$ および $(A - D - B)_nX$ であり、ここで、 n は3から6である。このようなブロックコポリマーは典型的には、アニオン重合、安定フリーラジカル重合、カチオン重合またはチーグラー・ナッタ重合を介して行われる。好ましくは、ブロックコポリマーはアニオン重合を介して製造される。いずれの重合においても、ポリマー混合物は、何らかの直鎖、および/またはラジアルポリマー類に加えて、ある程度のA-Bジブロックコポリマーを含み得ることは、当業者によって理解されるであろう。それぞれの分量が不利益であることは認められていない。

【 0 0 9 5 】

Aブロックは、重合化(i)パラ置換スチレンモノマー類、(ii)エチレン、(iii)3個から18個の炭素原子のオレフィン、(iv)1,3-シクロジエンモノマー類、(v)水素添加前のビニル含有量が35モル%未満である共役ジエンのモノマー類、(vi)アクリル酸エステル、(vii)メタクリル酸エステル、ならびに(viii)これらの混合物から選択される1つ以上のセグメントである。Aセグメントは、1,3-シクロジエンまたは共役ジエンのポリマー類である場合、ブロックコポリマーが重合されてからブロックコポリマーがスルホン化されるまでに、水素添加される。

【 0 0 9 6 】

パラ置換スチレンモノマー類は、パラ-メチルスチレン、パラ-エチルスチレン、パラ-n-プロピルスチレン、パラ-iso-プロピルスチレン、パラ-n-ブチルスチレン、パラ-sec-ブチルスチレン、パラ-iso-ブチルスチレン、パラ-t-ブチルスチレン、パラ-デシルスチレンの異性体、パラ-ドデシルスチレンの異性体および上記モノマー類の混合物から選択される。パラ置換スチレンモノマー類は、好ましくはパラ-t-ブチルスチレンおよびパラ-メチルスチレンであり、最も好ましくはパラ-t-ブチルスチレンである。モノマー類は、特定の供給源に応じてモノマー類の混合物であり得る。パラ置換スチレンモノマー類の全体的な純度は、所望のパラ置換スチレンモノマーの少なくとも90重量%であることが望ましく、好ましくは少なくとも95重量%、更により好ましくは少なくとも98重量%である。

【 0 0 9 7 】

前掲の G . W . C o a t e s e t a l . の総説記事の参考文献に教示されているように、Aブロックがエチレンのポリマーセグメントである場合、法を介してエチレンを重合すると役立ち得る。この開示は本明細書において参照により援用されている。US 3,450,795に教示されているように、好ましくはアニオン重合技術を使用してエチレンブロックを生成する。この開示は本明細書において参照により援用されている。このようなエチレンブロックのブロック分子重量は、典型的には約1,000から約60,000

0 である。

【0098】

前掲の G. W. Coates et al. の総説記事の参考文献に教示されているように、A ブロックが 3 個から 18 個の炭素原子の α -オレフィンのポリマー類である場合、このようなポリマー類は、チーグラー・ナッタ法を介して調製される。好ましくは、 α -オレフィンはプロピレン、ブチレン、ヘキセンまたはオクテンであり、最も好ましくはプロピレンである。このような α -オレフィンブロックの各ブロック分子重量は典型的には、約 1,000 から約 60,000 である。

【0099】

A ブロックが 1,3-シクロジエンモノマー類の水添ポリマーである場合、このようなモノマー類は、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエンおよび 1,3-シクロオクタジエンからなる群から選択される。シクロジエンモノマーは、好ましくは 1,3-シクロヘキサジエンである。このようなシクロジエンモノマー類の重合は、US 6,699,941 に開示されており、この開示は本明細書において参照により援用されている。シクロジエンモノマー類を使用する際は、A ブロックを水素添加する必要がある。なぜなら、重合シクロジエンブロックは、水素添加されていない場合、スルホン化されやすいためである。従って、A ブロックを 1,3-シクロジエンモノマー類と合成した後は、ブロックコポリマーを水素添加する。

【0100】

A ブロックが、水素添加前のビニル含有量が 35 モル%を下回る共役非環式ジエンの水添ポリマーである場合、共役ジエンは好ましくは 1,3-ブタジエンである。水素添加前のポリマーのビニル含有量は 35 モル%未満である必要があり、好ましくは 30 モル%未満である。特定の実施形態において、水素添加前のポリマーのビニル含有量は 25 モル%未満、更により好ましくは 20 モル%未満、および更にこれを下回る 15 モル%未満であり、水素添加前のポリマーにおいてより有利なビニル含有量の 1 つは 10 モル%未満である。このようにして、A ブロックはポリエチレンの結晶構造に似た結晶構造を有する。このようなブロック構造は、US 3,670,054 および US 4,107,236 に開示されており、それぞれの開示内容は、本明細書において参照により援用されている。

【0101】

A ブロックはまた、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのポリマーセグメントであり得る。このようなポリマーブロックは、US 6,767,976 に開示されている方法に従って製造し得る。この開示は本明細書において参照により援用されている。メタクリル酸エステル基の具体的な例としては、第一級アルコールとメタクリル酸とのエステル、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、トリフルオロメチルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート；第二級アルコールとメタクリル酸とのエステル、例えば、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートおよびイソボルニルメタクリレート、ならび第三級アルコールとメタクリル酸とのエステル、例えば、tert-ブチルメタクリレートが挙げられる。アクリル酸エステル基の具体的な例としては、第一級アルコールとアクリル酸とのエステル、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、トリメトキシシリルプロピルアクリレート、トリフルオロメチルアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート；第二級アルコールとアクリル酸とのエステル、例えば、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートおよびイソ

10

20

30

40

50

ボルニルアクリラート；ならびに第三級アルコールとアクリル酸とのエステル、例えば、*tert*-ブチルアクリラートが挙げられる。必要に応じて、未加工材料として、1種以上の他のアニオン重合可能なモノマー類を(メタ)アクリル酸エステルと共に使用し得る。場合により使用可能なアニオン重合可能なモノマーの例としては、メタクリルまたはアクリルモノマー類、例えば、トリメチルシリルメタクリラート、N-, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミド、N, N-メチルエチルメタクリルアミド、N, N-ジ-*tert*-ブチルメタクリルアミド、トリメチルシリルアクリラート、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジ-イソプロピルアクリルアミド、N, N-メチルエチルアクリルアミドおよびN, N-ジ-*tert*-ブチルアクリルアミドが挙げられる。更に、分子中に2つ以上のメタクリルまたはアクリル構造、例えば、メタクリル酸エステル基構造またはアクリル酸エステル基構造、例えば、エチレングリコールジアクリラート、エチレングリコールジメタクリラート、1, 4-ブタンジオールジアクリラート、1, 4-ブタンジオールジメタクリラート、1, 6-ヘキサジオールジアクリラート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリラート、トリメチルオルプロパントリアクリラートおよびトリメチルオルプロパントリメタクリラートを有する多官能のアニオン重合可能なモノマーも使用できる。

【0102】

アクリルまたはメタクリル酸エステル基ポリマーブロックの製造に用いられる重合処理では、モノマーを単独、例えば、(メタ)アクリル酸エステル基のみ、または2つ以上を組み合わせ使用できる。モノマーを2つ以上組み合わせ使用する場合は、ランダム、ブロック、テーパー状ブロックおよびこれに類する共重合形態から選択される任意の共重合形態を、モノマーの組み合わせおよび重合系にモノマーを添加するタイミング、例えば、2つの以上のモノマーを同時に添加する、または一定の時間の間隔で個別に添加するなどの条件を選択することによって実施できる。

【0103】

Aブロックはまた、最大15モル%のビニル芳香族モノマー類、例えば、Bブロック内に存在するものを含み得る。更なる詳細は、以下に取り上げる。Bブロックに関して言及したように、一部の実施形態においてAブロックはビニル芳香族モノマー類を最大10モル%含むことが可能であり、好ましくは最大5モル%含み、特に好ましくは最大2モル%含む。一方、最も好ましい実施形態では、AブロックはBブロックに存在するビニルモノマー類をいっさい含まない。Aブロック内のスルホン化レベルは、Aブロック中の総モノマーの0モル%以上、最大15モル%であり得る。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されているモル%の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【0104】

Bブロックは、それぞれの場合で、非置換スチレンモノマー、オルト置換スチレンモノマー類、メタ置換スチレンモノマー類、*p*-メチルスチレンモノマー、1, 1-ジフェニルエチレンモノマー、1, 2-ジフェニルエチレンモノマーおよびこれらの混合物から選択される1つ以上の重合ビニル芳香族モノマー類のセグメントを含む。Bブロックはまた、上述のモノマーおよびポリマーに加えて、このようなモノマーと共役ジエンとのコポリマーが部分的にまたは完全に水素添加されたものも含み得る。ここで、共役ジエンは、1, 3-ブタジエン、イソプレンおよびこれらの混合物から選択され、20から80モル%のビニル含有量を有する。これらのコポリマーは、部分的にまたは完全に水素添加されたジエンを有し、ランダムコポリマー、テーパー状コポリマー、ブロックコポリマーまたは制御型分散コポリマーであり得る。好適な一実施形態において、Bブロックは選択的に部分的にまたは完全に水素添加され、この段落で述べたような共役ジエンとビニル芳香族モノマーとのコポリマーを含む。別の好ましい実施形態において、Bブロックは非置換スチレンモノマー類のブロックであり、モノマーの性質上飽和するので、水素添加という工程ステップを追加する必要はない。制御型分散構造を有するBブロックは、US 7, 169, 848に開示されており、この開示は本明細書において参照により援用されている。U

S 7 , 1 6 9 , 8 4 8 はまた、スルホン化ブロックコポリマーの調製を開示している。本明細書には、スチレンブロックを含む B ブロックが記載されている。好適な実施形態において、B ブロックは非置換スチレンから製造され、別個の水素添加される工程を必要としない。

【 0 1 0 5 】

本開示の他の態様において、ブロックコポリマーはガラス転移温度が 2 0 未満である強化剤ブロック D を少なくとも 1 つ含む。一実施形態において、強化剤ブロック D は、イソプレン、1, 3 - ブタジエンおよびこれらの混合物から選択される共役ジエンの水添ポリマーまたはコポリマーを含み、水素添加前のポリマーブロックのブタジエン部分は 2 0 から 8 0 モル%のビニル含有量を有し、ポリマーブロックは 1 , 0 0 0 から 5 0 , 0 0 0 の数平均分子重量を有する。別の実施形態において、強化剤ブロック D は、数平均分子重量が 1 , 0 0 0 から 5 0 , 0 0 0 であるアクリレートまたはシリコンポリマーを含む。更にもう 1 つの実施形態において、強化剤ブロック D は、1 , 0 0 0 から 5 0 , 0 0 0 の数平均分子重量を有するイソブチレンのポリマーブロックである。

【 0 1 0 6 】

各 A ブロックは独立に数平均分子重量が約 1 , 0 0 0 から約 6 0 , 0 0 0 であり、各 B ブロックは独立に数平均分子重量が約 1 0 , 0 0 0 から約 3 0 0 , 0 0 0 である。好ましくは各 A ブロックの数平均分子重量は、2 , 0 0 0 から 5 0 , 0 0 0 であり、より好ましくは、3 , 0 0 0 から 4 0 , 0 0 0 であり、更により好ましくは 3 , 0 0 0 から 3 0 , 0 0 0 である。好ましくは各 B ブロックの数平均分子重量は 1 5 , 0 0 0 から 2 5 0 , 0 0 0 であり、より好ましくは 2 0 , 0 0 0 から 2 0 0 , 0 0 0 であり、更により好ましくは 3 0 , 0 0 0 から 1 0 0 , 0 0 0 である。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されている重量モル%の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。これらの分子重量は、光散乱測定で定量すると最も正確である。この分子重量は、数平均分子重量として表される。好ましくは、スルホン化ポリマー類は約 8 モル%から約 8 0 モル%、好ましくは約 1 0 から約 6 0 モル%の A ブロック、より好ましくは 1 5 モル%超の A ブロック、更により好ましくは約 2 0 から約 5 0 モル%の A ブロックを有する。

【 0 1 0 7 】

スルホン化ブロックコポリマーにおけるビニル芳香族モノマー類（非置換スチレンモノマー、オルト置換スチレンモノマー、メタ置換スチレンモノマー、 β -メチルスチレンモノマー、1, 1 - ジフェニルエチレンモノマーおよび 1, 2 - ジフェニルエチレンモノマー）の相対量は、約 5 から約 9 0 モル%、好ましくは約 5 から約 8 5 モル%である。代替の実施形態において、量は約 1 0 から約 8 0 モル%、好ましくは約 1 0 から約 7 5 モル%、より好ましくは約 1 5 から約 7 5 モル%であり、最も好ましくは約 2 5 から約 7 0 モル%である。ここに特定の組み合わせの記載がない場合でも、指定されているモル%の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【 0 1 0 8 】

好適な実施形態において、各 B ブロックに含まれるビニル芳香族モノマー類（非置換スチレンモノマー、オルト置換スチレンモノマー、メタ置換スチレンモノマー、 β -メチルスチレンモノマー、1, 1 - ジフェニルエチレンモノマーおよび 1, 2 - ジフェニルエチレンモノマー）のモルパーセントは約 1 0 から約 1 0 0 モル%、好ましくは約 2 5 から約 1 0 0 モル%、より好ましくは約 5 0 から約 1 0 0 モル%、更により好ましくは約 7 5 から約 1 0 0 モル%、最も好ましくは 1 0 0 モル%である。

【 0 1 0 9 】

ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されているモル%の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【 0 1 1 0 】

スルホン化の典型的レベルは、各 B ブロックに 1 つ以上のスルホン官能基を含む。スル

10

20

30

40

50

ホン化の好適なレベルは、各 B ブロックに含まれるビニル芳香族モノマー類（非置換スチレンモノマー、オルト置換スチレンモノマー、メタ置換スチレンモノマー、 α -メチルスチレンモノマー、1,1-ジフェニルエチレンモノマーおよび1,2-ジフェニルエチレンモノマー）のモルパーセントを基準として10から100モル%、より好ましくは約20から95モル%、更により好ましくは約30から90モル%である。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されているモル%の任意の組み合わせが、スルホン化の好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。代替方法として、アルコールと水溶媒の混合物中にNaOHを入れた標準液を用い、テトラヒドロフラン中に再溶解された乾燥ポリマーサンプルを滴定することによって、スルホン化のレベルを定量することもできる。

10

【0111】

B. 2. スルホン化ブロックコポリマーの製造方法

本明細書中に開示されている複数の実施形態によれば、上述の調製済み水添ブロックコポリマーをスルホン化し、溶液およびミセル形態のスルホン化ポリマー産物を得る。

【0112】

いかなる特定の理論にも縛られるものではないが、スルホン化ブロックコポリマーのミセル構造は、耐スルホン化ブロックで囲まれた大量の消費済みスルホン化剤残基を有するスルホン化ブロックを含んでなるコアを有し、結果として、ハロゲン化されていない有機脂肪族溶媒によって膨張されるものとして記述できることが、現在確信されている。以下、更に詳細に記述するように、スルホン化されたブロックは、スルホン酸、および/またはスルホナートエステル官能基が存在するため、極性が大きい。従って、このようなスルホン化ブロックはコアに分離される一方、外側の耐スルホン化ブロックは非ハロゲン化脂肪族溶媒で溶媒和されたシェルを形成する。離散的ミセルの形成に加えて、ポリマー凝集物の形成も存在し得る。いかなる特定の理論にも縛られるものではないが、ポリマー凝集物は、ポリマー鎖同士の関連から生じる離散的または非離散的構造として、ミセル、および/または2つ以上の離散的ミセルがゆるく凝集した群についての記述以外の方法で記述され得る。従って、ミセル形式で溶媒和されたスルホン化ブロックコポリマーは離散的なミセルおよび/またはミセルの凝集物を含むことがあり、このような溶液は、場合により、ミセル構造以外の構造を有する凝集状のポリマー鎖を含む。

20

【0113】

ミセルはスルホン化工程の結果として形成でき、または、スルホン化前にブロックコポリマーをミセル構造に配列することもできる。

30

【0114】

一部の実施形態においては、ミセルを形成する場合、WO 2008/089332に記載されているスルホン化の方法も使用できる。US 7,737,224に記載されているように、本方法はスルホン化スチレン系ブロックコポリマーの調製に有用である。

【0115】

重合後、スルホン化試薬、例えば、アシルサルファート少なくとも1種の非ハロゲン化脂肪族溶媒に溶かしたものを使用して、ポリマーをスルホン化できる。一部の実施形態において、前駆体ポリマーは、ポリマー前駆体の生成によって得られた反応混合物から単離、洗浄、乾燥させた後でスルホン化できる。他の幾つかの実施形態において、ポリマー前駆体は、ポリマー前駆体の生成によって得られた反応混合物から単離せずにスルホン化できる。

40

【0116】

g) 溶媒

有機溶媒は好ましくは非ハロゲン化脂肪族溶媒であり、コポリマーの耐スルホン化ブロックまたは非スルホン化ブロックを1つ以上溶媒和させる助けになる、第1の非ハロゲン化脂肪族溶媒を含む。第1の非ハロゲン化脂肪族溶媒は、約5から10個の炭素を有する置換もしくは非置換の環状脂肪族炭化水素を含み得る。非限定例としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ならび

50

にこれらの混合物が挙げられる。最も好ましい溶媒は、シクロヘキサン、シクロペンタンおよびメチルシクロヘキサンである。第1の溶媒はまた、ポリマーブロックのアニオン重合用の重合媒介物として使用される溶媒と同じであり得る。

【0117】

一部の実施形態では、第1の溶媒のみを用いる場合でさえ、スルホン化前にブロックコポリマーはミセル形態であり得る。第2の非ハロゲン化脂肪族溶媒を、第1の非ハロゲン化脂肪族溶媒にポリマー前駆体を溶かした溶液に添加すると、ポリマーミセル、および/または他のポリマー凝集物の「予形成」を生じるかこの助けになり得る。他方、第2の非ハロゲン化溶媒は、好ましくは、第1の溶媒との混和性を有するように選択される。ただし、この工程温度範囲においてポリマー前駆体のスルホン化感受性ブロックには貧溶媒であり、ならびにスルホン化反応を妨げない。換言すれば、好ましくは、ポリマー前駆体のスルホン化感受性ブロックは、工程温度範囲において第2の非ハロゲン化溶媒に実質的に不溶である。ポリマー前駆体のスルホン化感受性ブロックがポリスチレンである場合、ポリスチレン用には貧溶媒だが第2の非ハロゲン化溶媒として使用できる好適な溶媒としては、炭素数が最大約12である直鎖および分枝の脂肪族炭化水素、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-エチルヘキサン、イソオクタン、ノナン、デカン、パラフィン油、混合パラフィン溶媒およびこれに類するものが挙げられる。第2の非ハロゲン化脂肪族溶媒の好適な例の1つは、n-ヘプタンである。

【0118】

予形成されたポリマーミセル、および/または他のポリマー凝集物があると、ゲル化を無効にしなくても、第2の溶媒を添加せずに達成できるよりもはるかに高い濃度にて、ポリマーのスルホン化が実質的に進行し得る。このうえ、この手法は、ポリマー・スルホン化変換速度および副産物の最小化の観点で、高極性アシルサルファート、例えば、C3アシルサルファート（プロピオニルサルファート）の効用比率を実質的に改善し得る。換言すれば、この手法は、高極性スルホン化試薬の効用比率を改善し得る。このようなアシルサルファートについては、以下に更に詳しく記述する。

【0119】

b) ポリマーの濃度

一部の実施形態によれば、ポリマー前駆体の濃度を少なくとも初期のスルホン化中にポリマー前駆体の限度濃度未満に維持することによって、ポリマーを実質的に析出させる必要なく、ならびに反応混合物、反応生成物または両方においてゲル化を無効にする必要もなしに、高レベルのスチレンスルホン化を達成できる。混合物を処理する過程で、ポリマーの析出を実質的に行わずに、溶媒蒸発を局所化すると、結果的に、表面上には少量のポリマー類が析出し得るということが、当業者によって理解されるであろう。例えば、一部の実施形態によれば、混合物中のポリマーの析出量が5%以下の場合、この混合物においては実質的にポリマーの析出がないと見なされる。

【0120】

スルホン化を遂行できるポリマーの濃度は開始ポリマーの組成に依存する。なぜなら、ポリマーのゲル化が無効化されない、または、無視される限界濃度を下回ると、ポリマーの組成に依存するためである。前に述べたように、限界濃度はまた他の因子、例えば、用いられる溶媒または溶媒混合物の同一性および所望されるスルホン化度などにも依存し得る。概して、ポリマーの濃度は、好ましくは実質的にハロゲン化溶媒を含まない反応混合物の総重量を基準として約1重量%から約30重量%、または約1重量%から約20重量%、または約1重量%から約15重量%、または約1重量%から約12重量%、または約1重量%から約10重量%の範囲内に収まる。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されているモル%の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【0121】

本明細書に記載されている技術における幾つかの実施形態では、前駆体ブロックポリマーの初期濃度または前駆体ブロックポリマーの混合物は、ポリマー前駆体の限度濃度未満

、または反応混合物の総重量を基準として約 0.1 重量% からポリマー前駆体の限度濃度未満の濃度、または約 0.5 重量% からポリマー前駆体の限度濃度未満の濃度、または約 1.0 重量% からポリマー前駆体の限度濃度よりも約 0.1 重量% 下回る濃度、または約 2.0 重量% からポリマー前駆体の限度濃度よりも約 0.1 重量% 下回る濃度、または約 3.0 重量% からポリマー前駆体の限度濃度よりも約 0.1 重量% 下回る濃度、または約 5.0 重量% からポリマー前駆体の限度濃度よりも約 0.1 重量% 下回る濃度の範囲に維持する必要がある。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されている重量% の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【0122】

10

少なくとも一部の実施形態においては、ポリマーの濃度を限度濃度未満に維持すると、ゲル化につながる高濃度条件とは相対的に、反応混合物における副生成物のカルボン酸濃度が低下し得る。

【0123】

しかしながら、本技術における幾つかの実施形態では、スルホン化ポリマーの生成中に、特に半バッチ処理または連続生成処理で、反応混合物中のポリマーの総濃度がポリマー前駆体の限度濃度を超過し得ることは、当業者によって理解されるであろう。

【0124】

c) スルホン化剤

複数の実施形態によれば、重合されたブロックコポリマーをスルホン化する場合に、アシルサルファートをを用いることもできる。アシル基は好ましくは C_2 から C_8 、または C_3 から C_8 、または C_3 から C_5 、直鎖、分枝、または環状カルボン酸、無水物、または酸クロリド、またはこれらの混合物から誘導される。これらの化合物は、アシルサルファートと反応するかまたはスルホン化反応条件下で容易に分解する非芳香族炭素-炭素二重結合、ヒドロキシル基、または任意の他の官能性をいっさい含まないことが好ましい。例えば、カルボニル官能性から位にある脂肪族四級炭素を有するアシル基、例えば、トリメチル無水酢酸から誘導されたアシルサルファートはポリマーのスルホン化反応中に容易に分解するように見えるが、好ましくは本明細書に記載されている技術においては回避すべきである。また、本技術におけるアシルサルファートを製造するうえで有用なアシル基の範囲には、芳香族カルボン酸、無水物類および酸クロリド、例えば、安息香酸性およびフタル酸無水物から誘導されるものも包含される。より好ましくは、アシル基はアセチル、プロピオニル、n-ブチリルおよびイソブチリルの群から選択される。更により好ましくは、アシル基はイソブチリルである。イソブチリルサルファートを用いると、ポリマーのスルホン化を高効率で実施できると共に、副生成物の形成を比較的最小に抑えられることが、発見された。

20

30

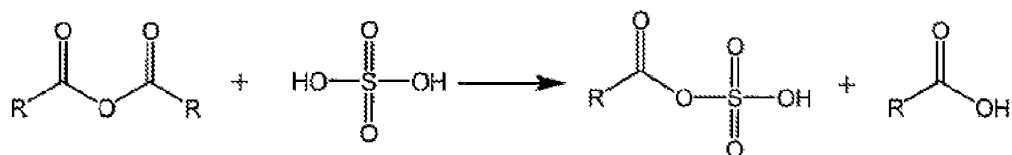
【0125】

カルボン酸無水物および硫酸からのアシルサルファートの形成は、次の反応で表すことができる。

【0126】

【化3】

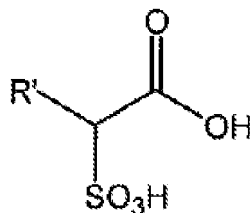
40



次式の - スルホン化カルボン酸類を形成するスルホン化反応の過程において、アシルサルファートは徐々に分解される。

【0127】

【化4】



本明細書に記載されている技術の一実施形態では、アシルサルファート試薬は、非ハロゲン化脂肪族溶媒にポリマーを溶かした溶液に添加する前に、別個の「生成前」反応で実施される反応においてカルボン酸無水物および硫酸から得られる。生成前の反応は、溶媒ありまたはなしで実行できる。溶媒は、アシルサルファートを予生成する場合に用いられ、好ましくは非ハロゲン化溶媒である。または、アシルサルファート試薬は、非ハロゲン化脂肪族溶媒にポリマーを溶かした溶液中でインサイチュ反応にて得ることができる。本技術におけるこの実施形態によれば、無水物対硫酸のモル比率は約0.8から約2、好ましくは約1.0から約1.4である。この好ましい方法で用いられる硫酸の濃度は、好ましくは約93%から約100%、より好ましくは約95%から約100重量%である。アシルサルファートを生成するインサイチュ反応では、硫酸の代替としてオレウムを用いることもできる（ただし、反応混合物が意図せず炭化されるのを回避または最小化できるよう、オレウム強度が十分に低いことを条件とする。）ことは、当業者によって理解されるであろう。

10

20

【0128】

本技術の別の実施形態では、アシルサルファート試薬を、脂肪族溶媒にポリマーを溶かした溶液に添加する前に、別途「予生成」反応で実行される反応にてカルボン酸無水物およびオレウムから得ることができる。ここで、オレウムは、遊離型サルファトリオキシドとして約1%から約60%、または約1%から約46%の遊離型サルファトリオキシド、または約10%から約46%の遊離型サルファトリオキシドの範囲内の濃度で含まれる。ここで、オレウム内に存在する無水物対硫酸のモル比率は約0.9から約1.2である。

【0129】

加えて、アシルサルファート試薬は、硫酸、オレウム、またはサルファトリオキシドの任意の組み合わせとの反応を介して、カルボン酸無水物から調製し得る。更に、アシルサルファート試薬は、クロロスルホン酸、オレウム、サルファトリオキシド、またはこの任意の組み合わせとの反応を介して、カルボン酸から調製し得る。更に、アシルサルファート試薬はまた、硫酸との反応を介してカルボン酸クロリドから調製できる。または、アシルサルファートは、カルボン酸、無水物、および/または酸クロリドの任意の組み合わせから調製することも可能である。

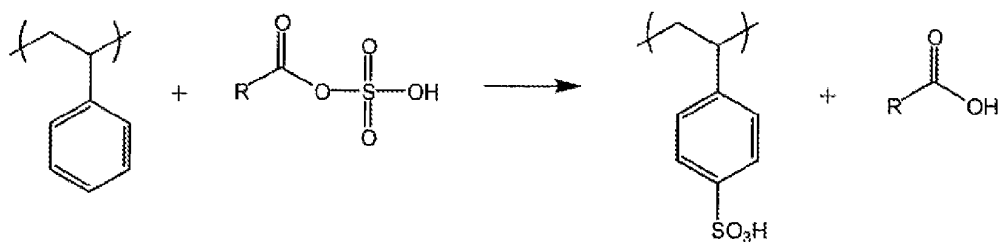
30

【0130】

ポリマースチレン系繰り返し単位をアシルサルファートでスルホン化する反応は、次式のように表すことができる。

【0131】

【化5】



40

使用できるアシルサルファート試薬は、ポリマー溶液中に存在するスルホン化感受性モ

50

ノマー繰り返し単位のモルと比較して極低濃度（スルホン化ポリマー産物が少ない場合）から高濃度（スルホン化ポリマー産物が多い場合）までの範囲の量に及ぶ。アシルサルファートのモル量は、所定の方法で生成できるアシルサルファートの理論的分量として定義できる。この分量は、反応時に限界試薬で指示される量である。アシルサルファート対スチレン繰り返し単位、本技術の幾つかの実施形態に従う、例えば、スルホン化感受性単位のモル比率は、約 0.1 から約 2.0、または約 0.2 から約 1.3、または約 0.3 から約 1.0 の範囲であり得る。

【0132】

本明細書に記載されている技術における少なくとも幾つかの実施形態によれば、ブロックポリマー内のスルホン化感受性ビニル芳香族モノマー類のスルホン化度は、スルホン酸化ポリマー 1 g 当たりのスルホン酸の約 0.4 ミリ当量 (meq) (0.4 meq/g) 超、またはスルホン酸化ポリマー 1 g 当たりのスルホン酸の約 0.6 meq/g (0.6 meq/g) 超、またはスルホン酸化ポリマー 1 g 当たりのスルホン酸の 0.8 meq/g (0.8 meq/g) 超、またはスルホン酸化ポリマー 1 g 当たりのスルホン酸の約 1.0 meq/g (1.0 meq/g) 超、またはスルホン酸化ポリマー 1 g 当たりのスルホン酸の約 1.4 meq/g (1.4 meq/g) 超である。例えば、上述のポリマー前駆体類が、本明細書に記載されている技術の方法に従ってスルホン化された後は、通常のスルホン化レベルは各 B ブロックが 1 つ以上のスルホン官能基を含む程度である。スルホン化の好適なレベルは、各 B ブロック中のスルホン化感受性ビニル芳香族モノマー類のモルパーセントを基準として約 10 から約 100 モル%、または約 20 から 95 モル%、または約 30 から 90 モル%、または約 40 から約 70 モル%であり、これらのスルホン化感受性ビニル芳香族モノマー類は、例えば、非置換スチレンモノマー、オルト置換スチレンモノマー、メタ置換スチレンモノマー、*p*-メチルスチレンモノマー、1,1-ジフェニルエチレンモノマー、1,2-ジフェニルエチレンモノマー、これらの誘導体、またはこれらの混合物であり得る。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されているモル%の任意の組み合わせが、スルホン化レベルの好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【0133】

スルホン化ポリマーのスルホン化レベルまたはスルホン化度は、NMR、および/または当業者に公知の滴定方法、および/または下記の実施例に記載されていてならびに当業者に高く評価され得る 2 とおりの別個の滴定を使用した方法で測定できる。例えば、本技術の方法を用いた結果として得られた溶液は、約 60 (±20) にて ¹H-NMR で解析できる。スチレンのスルホン化率は、¹H-NMR スペクトルにおける芳香族の信号の積算から計算できる。別の例では、生成物を 2 つの別個の滴定（「二滴定法」）で解析することによって、スチレン系ポリマー・スルホン酸、硫酸および非ポリマー系の副産物スルホン酸、例えば 2-スルホ-アルキルカルボン酸レベルを定量し、この後、質量収支に基づいてスチレンスルホン化度を計算できる。もしくは、アルコールと水の混合物中に NaOH を入れた標準液を用い、乾燥ポリマーサンプルを滴定することによって、テトラヒドロフラン中に再溶解されたスルホン化のレベルを定量することもできる。後者の場合、副生物の酸の厳密な除去を確実に行うことが好ましい。

【0134】

スルホン化ポリマー類の実施形態はアシルサルファート試薬のコンテキストで上述されているが、他のスルホン化試薬の有用性もまた思慮される。例えば、サルファトリオキシドおよびリン酸エステル、例えば、トリエチルホスファートを錯体化/反応させて誘導したスルホン化試薬の使用が、本技術において実証されている。当該技術分野において、このようなスルホン化試薬の化学的性質は、スルホン酸アルキルエステルを有意な程度で組み込んで芳香族をスルホン化するものとして知られている。従って、結果として得られるスルホン化ポリマー類は、スルホン酸およびスルホン酸のアルキルエステル基の両方を含む可能性が高い。思慮されるスルホン化試薬としては、他にも、サルファトリオキシドをホスフォラスペントキシド (phosphorous pentoxide)、ポリリン

酸 (polyphosphoric acid)、1,4-ジオキサン、トリエチルアミン等と反応または錯体化させて誘導したものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0135】

d) 反応条件

アシルサルファートとスルホン化感受性ブロックコポリマー、例えば、スチレン系ブロックコポリマー等の芳香族含有ポリマーとの間のスルホン化反応は、約20 から約150、または約20 から約100、または約20 から約80、または約30 から約70、または約40 から約60、例えば、約50 での範囲の反応温度で実行できる。反応時間は、反応の温度に応じて、約1分未満から約24時間またはこれ以上の範囲内であり得る。カルボン酸無水物および硫酸のインサイチュ反応を利用する幾つかの好適なアシルサルファートの実施形態において、反応混合物の初期温度は、意図されたスルホン化反応温度とほぼ同じであり得る。または、初期温度が、意図された後のスルホン化反応温度より低くなる可能性もある。好適な実施形態において、アシルサルファートは約20 から約40、例えば、約30 にて約0.5から約2時間、または約1から約1.5時間でインサイチュ生成でき、次いで、反応混合物を約40 から約60 まで加熱することにより、反応の完了を促すことができる。

10

【0136】

必ずしも必要というわけではないが、場合により、消光剤を添加して消光反応工程を実行してもよい。この消光剤は、例えば、水またはヒドロキシル含有化合物 (メタノール、エタノール、もしくはイソプロパノールなど) であり得る。このような工程においては典型的に、消光剤を残余の未反応のアシルサルファートと反応させるうえで少なくとも十分な量を添加してもよい。

20

【0137】

本明細書に記載されている技術における幾つかの実施形態では、バッチ反応またはセミバッチ反応において芳香族含有ポリマーをスルホン化試薬に接触させ、非ハロゲン化脂肪族溶媒中で芳香族含有ポリマーのスルホン化を遂行し得る。本技術における他の幾つかの実施形態では、連続反応でスルホン化を実行できる。このスルホン化は、例えば、連続攪拌式のタンク型反応器または一連の2つ以上の連続攪拌式のタンク型反応器を用いることによって可能になる。

【0138】

非ハロゲン化脂肪族溶媒中でスルホン化を行うと、結果として、例えば、ブロックコポリマーの耐スルホン化ブロックを含む外殻で囲まれているスルホン酸、および/またはスルホナートエステル官能性を有するスルホン化感受性ブロックが、ミセルコア内に含まれる。溶液中でこの相分離が駆動力 (ミセル形成を生じる。) は、スルホン化ブロックコポリマーのスルホン化ブロックと非スルホン化ブロックとの間の極性が大きく異なることに起因している。後者のブロックは、非ハロゲン化脂肪族溶媒、例えば、上に開示されている第1の溶媒を用いれば、よく溶解する。他方、スルホン化ポリマーブロックは、ミセルのコア中で濃縮されるようにアレンジしてもよい。ミセル形成が溶媒または溶媒系の性質を含めた様々な因子に依存することは、当業者によって理解されるであろう。また、本明細書中で開示されているフィルムの調製にミセル形成が必要であることは、明らかにされていない。

30

40

【0139】

C. コーティングおよびフィルム成型組成物

本開示のコーティングおよびフィルム成型組成物は、分散液または溶液で、液体相と、

h) スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのスチレン系ブロックコポリマーと、

i) 少なくとも1つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーとを含み、各Aブロックは、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を実質的に含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数に基づいて約10から約100モル%スルホン酸または

50

スルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックを含み、ここで (a) および (b) は約 0.1 : 1 から約 10 : 1 の重量比で存在する。

【0140】

一部の実施形態において、組成物は成分 (a) および (b) のうちの一方の溶液または分散液を提供する工程と、第 1 の成分の溶液または分散液中に成分 (a) および (b) のうちのもう一方の適量を分散または溶解する工程とによって調製される。

【0141】

他の実施形態において、成分 (a) および (b) の各々は、別個の溶液または分散液の形で提供され、(a) および (b) の別個の溶液または分散液は適量だけ予混合される。

【0142】

一部の実施形態において (a)、および / または (b) の分散液または溶液は、分散液剤または溶媒として好適な 1 つ以上の液体 (液体相) 中のブロックコポリマーの分散液または溶液である。好適な液体は、組成物を形成し使用する条件下で組成物の成分 (a) および (b) に不活性な液体であればどのようなものでもよく、従ってプロトン性かまたは非プロトン性か、または極性かまたは無極性である場合がある。液体相が、十分に均一なコーティングまたはフィルム成形組成物が得るのに十分な程度まで、成分 (a) および (b) を溶解または分散させる能力を有する限り、液体相の性質および組成は一般に重大ではない。極性および / もしくはプロティシティが相似するかまたは異なる分散液媒および / もしくは溶媒で液体相が構成され得ることは、当業者によって了解されるであろう。

【0143】

一部の実施形態において、液体相は 1 種以上の非プロトン性有機溶媒を含む。好適な非プロトン性有機溶媒としては、例えば、4 個から 12 個の炭素原子を有する場合によりハロゲン化される炭化水素が挙げられる。炭化水素は直鎖、分枝、単環式または多環式であってよく、直鎖、分枝の他、単環式または多環式炭化水素基、例えば、直鎖、分枝または環状ペンタン (モノ -、ジ - またはトリ -) メチルシクロペンタン (モノ -、ジ - またはトリ -) エチルシクロペンタン、直鎖、分枝または環状ヘキサン (モノ -、ジ - またはトリ -) メチルシクロヘキサン (モノ -、ジ - またはトリ -) エチルシクロヘキサン、直鎖、分枝または環状ヘプタン、直鎖、分枝のまたは (モノ - またはパイ -) 環状オクタン、2 - エチルヘキサン、イソオクタン、ノナン、デカン、パラフィン油、混合パラフィン溶媒およびこれに類するものを含み得る。

【0144】

幾つかの特定の実施形態において、無極性液体相は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘプタン、シクロオクタンおよびこれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の溶媒、最も好ましくは、シクロヘキサン、および / またはシクロペンタン、および / またはメチルシクロヘキサンを含む。

【0145】

更に詳細な実施形態において、無極性液体相は少なくとも 2 つの非プロトン性溶媒で形成され、この各々はハロゲン化されていないことが好ましい。更に詳細な実施形態において、無極性液体相は、ヘキサン、ヘプタンおよびオクタン、ならびにこれらの混合物から選択され、ならびにシクロヘキサン、および / またはメチルシクロヘキサンと混合される少なくとも 1 種の溶媒を含む。

【0146】

一部の実施形態において、液体相は 1 種以上のプロトン性または非プロトン性極性溶媒を含み、ハロゲン化されていないことが好ましい。好適なプロトン性または非プロトン性極性溶媒は、ハロゲン化されていないことが好ましく、例えば、水およびプロトン性または非プロトン性極性有機溶媒、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコールおよびこれに類するもの ; カルボン酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸およびこれに類するもの、エーテル、例えば、メチル - tert - ブチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサンおよびこれに類するもの、エステル、例えば、エチル酢酸およびこれに類するもの、ケトン、例えば、メチル - イソ - ブチルケトン (MIBK) およびこれに

10

20

30

40

50

類するもの、ホルムアミド、例えば、ジメチルホルムアミド（DMF）およびこれに類するもの、スルフォキシド、例えば、ジメチルスルフォキシド（DMSO）およびこれに類するものが挙げられる。成分（a）および（b）成分の混合、分散または溶解に使用される溶媒は、単一溶媒、例えば、水または上述の有機プロトン性もしくは非プロトン性極性溶媒の一方であるか、水と１種以上の有機溶媒の組み合わせであるか、または１種以上の有機溶媒の組み合わせであり得ることは、当業者によって理解されるであろう。

【 0 1 4 7 】

幾つかの特定の実施形態において、極性液体相は、少なくとも１種のプロトン性極性溶媒であるかまたはこの溶媒を含む。他の特定の実施形態において、極性液体相は水であるかまたはこの水を含む。

10

【 0 1 4 8 】

液体相中の成分（a）または（b）濃度は、ブロックコポリマーの性質および因子（溶媒または溶媒混合物の同一性など）に依存する。概して、ポリマーの濃度は、（a）、および／または（b）の分散液の溶液の総重量を基準として約２重量％から約５０重量％、または約５重量％から約４０重量％、または約７重量％から約３０重量％、または約１重量％から約４０重量％、または約３重量％から約３０重量％、または約５重量％から約２０重量％の範囲内に収まる。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されている重量％の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【 0 1 4 9 】

20

ブロックコポリマー（a）または（b）を液体相に分散または溶解して（a）または（b）の分散または溶解を得る工程は、例えば、約２０ から、使用する溶媒の沸点までの温度で、必要量のブロックコポリマーと溶媒とを化合させることによって遂行する。概して、溶解温度または分散温度は約２０ から約８０ 、または約２０ から約７０ 、または約２０ から約６０ 、または約２５ から約６５ 、または約２５ から約６０ 、例えば、約５０ での範囲である。分散時間または溶解時間は、反応の温度に応じて、約１分未満から約２４時間またはこれ以上の範囲内であり得る。

【 0 1 5 0 】

特定の実施形態において、場合により官能化されるブロックコポリマー（a）の分散液または溶液はＳＢＣと無極性液体相との溶液または分散液であり、１つ以上の場合により官能化されるブロックコポリマー（a）を無極性液体相中に溶解し分散させて得られる。

30

【 0 1 5 1 】

一部の実施形態において、無極性液体相は、好ましくはハロゲン化されていない１種以上の非プロトン性無極性溶媒で形成される。実例としては、４個から１２個の炭素原子を有する炭化水素が挙げられる。炭化水素は直鎖、分枝、単環式または多環式であってよく、直鎖、分枝の他、単環式または多環式炭化水素基、例えば、直鎖、分枝または環状ペンタン（モノ -、ジ - またはトリ - ）メチルシクロペンタン（モノ -、ジ - またはトリ - ）エチルシクロペンタン、直鎖、分枝または環状ヘキサン（モノ -、ジ - またはトリ - ）メチルシクロヘキサン（モノ -、ジ - またはトリ - ）エチルシクロヘキサン、直鎖、分枝または環状ヘプタン、直鎖、分枝のまたは（モノ - またはバイ - ）環状オクタン、２ - エチルヘキサン、イソオクタン、ノナン、デカン、パラフィン油、混合パラフィン溶媒およびこれに類するものを含み得る。

40

【 0 1 5 2 】

特定の実施形態において、無極性液体相は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘプタン、シクロオクタンおよびこれらの混合物から選択される少なくとも１種の溶媒（最も好ましくは、シクロヘキサン、および／またはシクロペンタン、および／またはメチルシクロヘキサン）を含む。

【 0 1 5 3 】

更なる実施形態において、無極性液体相は少なくとも２つの非プロトン性溶媒で形成され、これらの各非プロトン性溶媒は、ハロゲン化されていないことが好ましい。更に詳細

50

な実施形態において、無極性液体相は、ヘキサン、ヘプタンおよびオクタン、ならびにこれらの混合物から選択され、ならびにシクロヘキサン、および/またはメチルシクロヘキサンと混合される少なくとも1種の溶媒を含む。

【0154】

無極性液体相中の場合により官能化されるブロックコポリマー(a)濃度は、場合により官能化されるブロックコポリマー(a)の性質に依存する。なぜなら、この濃度を下回るとポリマーのゲル化が無効化されない、即ち、無視される限界濃度は、ポリマーの性質に依存するためである。限界濃度はまた他の因子、例えば、溶媒または溶媒混合物の同一性などにも依存し得る。概して、ポリマーの濃度は、好ましくは実質的にハロゲン化溶媒を含まない反応混合物の総重量を基準として約0.1重量%から約30重量%、または約0.5重量%から約20重量%、または約1重量%から約15重量%、または約1重量%から約12重量%、または約1重量%から約10重量%の範囲内に収まる。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されている重量%の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

10

【0155】

更に詳細な実施形態において、スルホン化ブロックコポリマー(b)の分散液または溶液は、スルホン化ブロックコポリマーと無極性の液体相のミセル溶液であり、少なくとも1つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーを、溶解または分散させて得られる。各Aブロックは、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を実質的に含まず、各ブロックBは、無極性液体相中のブロックBに存在するモノマー単位の数に基づいて約10から約100モル%のスルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックである。

20

【0156】

一部の実施形態において、無極性液体相は、好ましくはハロゲン化されていない1種以上の非プロトン性無極性溶媒で形成される。実例としては、4個から12個の炭素原子を有する炭化水素が挙げられる。炭化水素は直鎖、分枝、単環式または多環式であってよく、直鎖、分枝の他、単環式または多環式炭化水素基、例えば、直鎖、分枝または環状ペンタン(モノ-、ジ-またはトリ-)メチルシクロペンタン(モノ-、ジ-またはトリ-)エチルシクロペンタン、直鎖、分枝または環状ヘキサン(モノ-、ジ-またはトリ-)メチルシクロヘキサン(モノ-、ジ-またはトリ-)エチルシクロヘキサン、直鎖、分枝または環状ヘプタン、直鎖、分枝のまたは(モノ-またはバイ-)環状オクタン、2-エチルヘキサン、イソオクタン、ノナン、デカン、パラフィン油、混合パラフィン溶媒およびこれに類するものを含み得る。

30

【0157】

特定の実施形態において、無極性液体相は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘプタン、シクロオクタンおよびこれらの混合物から選択される少なくとも1種の溶媒、最も好ましくは、シクロヘキサン、および/またはシクロペンタン、および/またはメチルシクロヘキサンを含む。

【0158】

更なる実施形態において、無極性液体相は少なくとも2つの非プロトン性溶媒で形成され、これらの各非プロトン性溶媒は、ハロゲン化されていないことが好ましい。更に詳細な実施形態において、無極性液体相は、ヘキサン、ヘプタンおよびオクタン、ならびにこれらの混合物から選択され、ならびにシクロヘキサン、および/またはメチルシクロヘキサンと混合される少なくとも1種の溶媒を含む。

40

【0159】

無極性液体相中のスルホン化ブロックコポリマー(b)濃度は、スルホン化ブロックポリマーの組成に依存する。なぜなら、この濃度を下回るとポリマーのゲル化が無効化されない、即ち、無視される限界濃度は、ポリマー組成に依存するためである。限界濃度はまた他の因子、例えば、溶媒または溶媒混合物の同一性などにも依存し得る。概して、ポリマーの濃度は、好ましくは実質的にハロゲン化溶媒を含まない反応混合物の総重量を基準

50

として約 0.1 重量% から約 30 重量%、または約 0.5 重量% から約 20 重量%、または約 1 重量% から約 15 重量%、または約 1 重量% から約 12 重量%、または約 1 重量% から約 10 重量% の範囲内に収まる。ここに特定の組み合わせおよび範囲の記載がない場合でも、指定されている重量% の任意の組み合わせが、好適な範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【0160】

または、対応するブロックコポリマー前駆体を前述の方法でスルホン化して、スルホン化ブロックコポリマーのミセル溶液 / 分散液を調製することもできる。

【0161】

本開示のコーティングおよびフィルム成型組成物は、成分 (a) および (b) を別個の溶液もしくは分散液の形で提供する工程と、溶液、および / または分散液を予混合する、即ち、(a) の溶液もしくは分散液を (b) の溶液もしくは分散液に添加するか、または (b) の溶液もしくは分散液を (a) の溶液もしくは分散液に添加する工程、または別個にただし同時に (a) の溶液もしくは分散液および (b) の溶液もしくは分散液を液体相に添加する工程によって、好都合に得られる。(a) および (b) の溶液または分散液は、室温 (約 20 から 25) で化合される。状況によっては、(a) および (b) の溶液ならびに / または分散液を化合すると温度の上昇を引き起こす可能性があることが、観察されてきた。温度の上昇は、(a) および (b) の溶液ならびに / または分散液の一方をもう一方の溶液または分散液と化合させる速度で制御でき、冷却によって対処できることは、当業者によって理解されるであろう。

【0162】

(a) の溶液または分散液と (b) の溶液または分散液とを化合すると、粘度が低下し得る。場合によっては、粘度の低下が一時的であることもある。コーティングおよびフィルム成型組成物の処理を妨げる可能性がある粘土の低下は、濃度の高い溶液または分散液を用いることにより緩和することができることは、当業者によって理解されるであろう。

【0163】

本フィルムの質はコーティングおよびフィルム成型組成物の均一性に影響され得ることが観察されてきた。従って、成分 (a) および (b) の分散液または溶液の混合は、有利には、当該技術分野において公知の好適な混合機器またはホモジナイザーを用いることによって促進される。ほとんどの実施形態において、従来のタンクまたはパイプ混合手順は、十分な均一性の組成物を得るうえで適するであろう。一部の実施形態では、成分 (a) および (b) の分散液または溶液を従来のホモジナイザー混合することが有利であり得る。また、完全に混合することによって、成分 (a) 、および / または (b) それぞれの溶液または分散液、および / または (a) および (b) を含有する組成物の量の減少も促され得ることは、当業者によって了解されるであろう。好適な機器および濃度の選択は一般的に、生態学的因および経済因子に影響されて変化する。

【0164】

C. 1. 任意選択的な添加剤

本開示によるコーティング分散液は、当該技術分野において公知の更なる添加剤を含み得る。こうすることにより、コーティングまたはフィルム成型組成物の調製、および / または使用を容易にし、または結果として得られたコーティングまたはフィルム (界面活性剤、粘度調節剤、可塑剤、安定剤等) 特性を修正して、例えば、UV 光もしくは酸化、充填材、染料および艶消し剤または消光剤によるポリマー鎖の劣化防止の助になる。

【0165】

好適な可塑剤としては、アジピン酸、アゼライン酸、安息香酸、クエン酸、ダイマー酸類、フマル酸、イソブチル酸、イソフタル酸、ラウリン酸、リノール酸、マレイン酸、マレイン無水物、メリシン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、パルミチン酸、リン酸、フタル酸、リシノール酸、セバシン酸、ステアリン酸、コハク酸、1, 2 - ベンゼンジカルボン酸およびこれに類するもの、ならびにこれらの混合物などの酸類および無水物類のエステル誘導体が挙げられる。また、好適なエポキシ化油、グリセリン誘導体、パラフィン誘導

体、スルホン酸誘導体およびこれに類するもの、ならびに前述の誘導体とこれらの混合物である。このような可塑剤の具体的な例としては、ジエチルヘキシルアジパート、ヘプチルノニルアジパート、ジイソデシルアジパート、SolutiaがSantizerシリーズとして販売しているアジピン酸のポリエステル類、ジカプリルアジパート、ジメチルアゼラート、ジエチレングリコールジベンゾアートおよびジブロピレングリコールジベンゾアート、例えば、Novelon、Inc.製のK-Flex（商標）エステル、ポリエチレングリコールジベンゾアート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチラートベンゾアート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラート、メチル（またはエチル、またはブチル）フタリルエチルグリコラート、トリエチルシトラート、ジブチルフマラート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチラート、メチルラウラート、メチルリノラート、ジ-n-ブチルマレアート、トリカプリルトリメリタート、ヘプチルノニルトリメリタート、トリイソデシルトリメリタート、トリイソノニルトリメリタート、イソプロピルミリスタート、ブチルオレアート、メチルパルミタート、トリクレシルホスファート、ジメチルフタラート、ジエチルフタラート、ジブチルフタラート、ジイソブチルフタラート、ジ-2-エチルヘキシルフタラート、オクチルデシルフタラート、ジイソデシルフタラート、ヘプチルノニルフタラート、ジウンデシルフタラート、ジトリデシルフタラート、ジシクロヘキシルフタラート、ジフェニルフタラート、ブチルベンジルフタラート類、例えば、o-フタル酸のn-ブチルベンジルエステル基、イソデシルベンジルフタラート、アルキル（C7/C9）ベンジルフタラート、ジメトキシエチルフタラート、7-(2,6,6,8-テトラメチル-4-オキサ-3-オキソ-ノニル)ベンジルフタラート、ジ-2-エチルヘキシルセバカート、ブチルリシノレアート、ジメチルセバカート、メチルステアラート、ジエチルスクシナート、1,2-ペンゼンジカルボン酸のブチルフェニルメチルエステル基、エポキシ化されたアマニ油、グリセリントリアセタート、約40%から約70%の塩素を有するクロロパラフィン、o,p-トルエンスルホンアミド、N-エチルp-トルエンスルホンアミド、N-シクロヘキシルp-トルエンスルホンアミド、スルホンアミド-ホルムアルデヒド樹脂およびこれに類するもの、ならびにこれらの混合物が挙げられる。当業者に公知のその他の好適な可塑剤としては、キャスター油、ヒマワリ種子油、大豆油、芳香族石油凝縮物、部分的に水素添加されるテルフェニル、シリコン可塑剤、例えば、ジメチコンコポリオールエステル、ジメチコノールエステル、シリコンカルボキシラート、クエルベ（querbet）エステルおよびこれに類するもの（単独または他の可塑剤との混合物）が含まれる。

【0166】

パーソナルケアの応用分野において、ジベンゾアートエステルは、危険度のより高い成分の代用物として特に関心を集めている。ジベンゾアートエステルはフィルムの高め、乾燥したフィルムの耐湿性を改善する。好適なジベンゾアートエステルとしては、これまで記載されたものはもとより、UV-C帯域またはスペクトル領域においてUV（紫外線）放射線を吸収することで知られる好ましいp-アミノ安息香酸（PABA）エステル類も挙げられる。

【0167】

好適な反応性可塑剤の例としては、エチレン不飽和を有する組成物および混合物、例えば、トリアリルトリメリタート（TATM）、Stepanol PD-200LV（1）不飽和油と（2）o-フタル酸およびジエチレングリコールのポリエステルジオール反応生成物（Stepan Companyからの）との混合物）およびこれに類するもの、ならびにこれらの混合物が挙げられる。その他の好適な反応性可塑剤としては、特定の単官能性および多官能性グリシジルエーテル類などのエポキシ化された可塑剤、例えば、Shell Chemical CompanyのHelox（商標）Modifie 505（キャスター油のポリグリシジルエーテル）およびHelox（商標）Modifie 71（ダイマー酸ジグリシジルエーテル）およびこれに類するもの、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

【0168】

好適な難燃性可塑剤の例としては、リンを主成分とする可塑剤、例えば、環状ホスファート類、ホスファイト類およびホスファートエステル、例としては、Albright & Wilson Americas製のPlia-brac (商標) TCP (トリクレジルホスファート)、Plia-brac (商標) TXP (トリキシリルホスファート)、Antib-laze (商標) N (環状ホスファートエステル)、Antib-laze (商標) TXP (タール酸、クレゾール、キシリル、フェノールホスファート類) およびAntib-laze (商標) 524 (トリキシリルホスファート); Great Lakes Chemicals製のFiremaster (商標) BZ54 (ハロゲン化アリールエステル); 塩素化ビフェニル、2-エチルヘキシルジフェニルホスファート、イソデシルジフェニルホスファート、トリフェニルホスファート、クレシルジフェニルホスファート、p-t-ブチルフェニルジフェニルホスファート、トリフェニルホスファイト、ならびにこれに類するものが挙げられる。リンを主成分とする可塑剤の例としては、他にも、塩素化アルキルホスファートエステル例えば、Albright & Wilson Americas製のAntib-laze (商標) 100 (クロロアルキルジホスファートエステル); アルキルホスファート類およびホスファイト類、例えば、トリブチルホスファート、トリ-2-エチルヘキシルホスファートおよびトリイソオクチルホスファイト (triisooctylphosphate); その他のオルガノホスファート類およびオルガノホスファイト類、例えば、トリブトキシエチルホスファート; その他のホスファート類およびホスホナート、例えば、塩素化ジホスファートおよび塩素化ポリホスホナート; およびこれに類するものが挙げられる。混合物も使用できる。

【0169】

好適な湿潤、乳化およびコンディショニング用の可塑剤の例としては、アルキルオキシラート化 (alkyloxylated) 脂肪族アルコールホスファートエステル、例えば、オレス-2ホスファート、オレス-3ホスファート、オレス-4ホスファート、オレス-10ホスファート、オレス-20ホスファート、セテス-8ホスファート、セテアレス-5ホスファート、セテアレス-10ホスファート、PPGセテス-10ホスファートおよびこれに類するもの、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

【0170】

一部の実施形態において、t-ブチル化フェノール類を主成分とした1つ以上の抗酸化剤とから選択される抗酸化剤と、ベンゾトリアゾールおよびヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) を主成分としたUV吸収体を、約0.1から約0.4重量% / 抗酸化剤のレベルで使用する。

【0171】

艶消し剤または消光剤は、塗料として意図されている場合、組成物に添加されるのが一般的である。編織布の場合、通常、表面光沢を低下させ、不透明度を高めるが、またコーティング表面が別の表面またはこれ自体に粘着するか「ブロック」する傾向を低減し得る。ブロッキングは、例えば、圧力下でまたは高温にて軟性または過度に粘着性が高いコーティングが他の表面と接触するという場合に発生し得る。このような条件が発生し得るのは、例えば、きつく巻いた巻物の繊維もしくはフィルムまたは積み重ねられた被服を過剰な熱もしくは湿度の中で保管もしくは移送した場合、または通常は好適なコーティングが、例えば加水分解によって、ひどく劣化した場合である。艶消し剤は、特に高い充填率では固体メンブレンの水蒸気透過性に対して悪影響を及ぼす可能性があるため、艶消し剤の選択は重要である。艶消し粒子が大きすぎる場合、または肌理が粗いか十分に湿潤性でない場合、全体の障害を引き起こし得る。例えば、コーティングに小穴もしくは亀裂があると、フィルムもしくはコーティングの水蒸気透過性が増大し得るが、例えば、有害化学物質またはガスの浸透に抵抗する能力は犠牲になる。逆に、粒子があまりにも細く緊密に充填されているか、または重なり合う栓球を形成している場合、水分蒸気の妨げることがある。一部の実施形態においては、有機的にコーティングされたシリカの析出物 (粒径2から5 μm 、例えば2から4 μm) を主成分とする艶消し剤が、例えばブロックコポリマー

成分 (a) および (b) の総乾燥重量を基準として約 1 0 から約 2 0 重量 % の量で使用される。

【 0 1 7 2 】

更なる添加剤、例えば、着色剤、顔料または難燃剤は、コーティングとして成型する前に、本開示のコーティング分散液に取り入れてもよい。廉価な充填材を含めてもよいが、W B F 用の高性能コーティングおよびフィルムには通常使用されない。

【 0 1 7 3 】

更に、コーティング分散液は、添加剤、例えば、活性剤、硬化剤、安定剤、例えば、S t a b a x o l (商 標) P 2 0 0、中和剤、増粘剤、融合助剤、例えば、ジ (プロピレングリコール) メチルエーテル (D P M)、スリップ剤および離型剤、抗菌剤、界面活性剤、例えば、P l u r o n i c (商 標) F 6 8 - L F および I G E P A L (商 標) C O 6 3 0 およびシリコン界面活性剤、金属類、抗酸化剤、U V 安定剤、抗オゾン化合物およびこれに類するものを、適宜に、本開示のコーティングおよびフィルム成型組成物の処理前、および / または処理中に、当業者に周知の最終製品に場合により添加し得る。

【 0 1 7 4 】

D . フィルム

本開示の分散液または溶液は一般的に固形分が最大約 7 0 重量 % であり得るが、本フィルムは必ずしも、最高濃度の固体を有する分散液から調製しなくてよい。しかしながら、固体レベルおよび濃縮率をできるだけ高くしてある本開示の分散液または溶液は、分散液および溶液の保管または輸送に有利であり、保管体積、更には運送費を最小限に抑える。また、保管、および / または輸送グレードの分散液および溶液は、最終的使用の前に、望ましくは特定用途の趣旨に適する固形分または粘性レベルに希釈できる。調製されるフィルムの厚さおよび組成物を基質に塗布する方法は通常、分散液の固体レベルおよび溶液の粘度に応じて決まる。本開示による分散液からフィルムを調製する際、分散液の固形分は一般的に 5 から約 6 0 重量 % であり、好ましくは約 1 0 から約 5 0 重量 %、または約 1 5 から約 4 5 重量 % である。

【 0 1 7 5 】

概して、成分 (a) および (b) は、本フィルム中に約 0 . 1 : 1 から 1 0 : 1、または 0 . 2 : 1 から 7 : 1、または 0 . 5 : 1 から 5 : 1 の重量比で存在し得る。ここに特定の組み合わせが明示的に記載されていない場合でも、下限および上限のどちらか一方の組み合わせによって明確にされる任意の範囲が、好適な重量比の範囲に包含されることは、当業者によって理解されるであろう。

【 0 1 7 6 】

本フィルムにおける幾つかの特定の実施形態では、成分 (a) および (b) は 4 : 1 から 1 : 4、または 7 : 3 から 3 : 7 の重量比で存在する。他の特定の実施形態において、成分 (a) および (b) はフィルム中に 1 : 4 から 1 : 2 の重量比で存在する。

【 0 1 7 7 】

本明細書に記載されている用途のフィルムの厚さは、典型的には 5 から 1 0 0 μ m、例えば、1 0 から 9 0 μ m、または 1 5 から 3 5 μ m である。

【 0 1 7 8 】

D . 1 . コーティングおよびコーティング付き物品

本開示のコーティング分散液および溶液は一般的に、以下のものを含むコーティングを有するコーティング付き物品を提供する目的に使用される。

【 0 1 7 9 】

j) スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも 1 つのスチレン系ブロックコポリマーと、

k) 少なくとも 1 つの末端ブロック A と少なくとも 1 つの内部ブロック B とを有する少なくとも 1 つのスルホン化ブロックコポリマーとを含み、各 A ブロックは、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を実質的に含まず、各 B ブロックは、B ブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数に基づいて約 1 0 から約 1 0 0 モル % スルホン酸また

はスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、ここで (a) および (b) は約 0.1 : 1 から約 10 : 1 の重量比で存在する。

【0180】

本開示によるコーティング分散液でコーティングできる基質としては、天然、合成、織布および不織布の材料および、このような材料の1種以上から製造された基質が挙げられる。基質の形状および形態は広く多様化していてもよく、繊維、フィルム、編織布、革および木材部分もしくは構造が挙げられる。

【0181】

いずれの繊維材料も、当業者に周知の方法で、本開示の組成物にてコーティング、含浸、またはこれ以外の処理を施すことができ、カーペットをはじめとし、衣類、カバー、テント、天幕およびこれに類するものに使用される編織布も包含する。好適な編織布としては、繊維、紡績糸および混綿が挙げられ、織布、不織布またはニット、および天然、合成または再生かを問わない。好適な編織布の例としては、セルロース酢酸、アクリル類、羊毛、綿、黄麻、リンネル、ポリエステル類、ポリアミド類、再生セルロース(レーヨン)およびこれに類するものが挙げられる。

10

【0182】

このようなコーティング付き物品の製造に利用可能な方法は、当該技術分野において概ね公知であり、例えば、直接塗布、転写式塗布、多様なフィルムラミネーション処理が挙げられる。直接塗布方法では、本開示のコーティング組成物は、適切な基質、通常は、編織布に成型してから乾燥させて、場合により、例えば温度およびドエル時間またはスループットの制御条件下で硬化または架橋させる。これにより、基質上に成分(a)および(b)を含むコーティング付きの層が提供される。コーティング付きの層は典型的には非微孔性である。

20

【0183】

この方法において、コーティング付きの層は基質上に直接提供してもよいし、基質にはまたは1つ以上の付加的な層、例えば、この表面上のポリマー層を含めることもできる。水蒸気透過性タイコートまたはベースコートおよび中間層は、例えば、基質表面上に存在し得る。例えば、基質は発泡状、微孔性または親水性ポリマーの層を有する編織布であり得る。従って、幾つかのコーティング付きの層および/またはフィルム層を有する多層コーティングが提供されている。典型的には、本開示におけるコーティング付きの層は、最も外側の層として提供される。

30

【0184】

転写式塗布方法では、本開示の組成物を取り外し可能なリリース基質、例えば、リリースペーパーに成型し、次いで、乾燥させてから、場合により硬化処理によってリリース基質上にフィルムを提供する。本フィルムは典型的には非微孔性である。リリース基質は、例えば、シリコン処理された紙またはブランケットである。本フィルムは、以後に使用する前に保管、および/またはこの形態での移送が可能であるか、リリース基質を保管前または使用前に切り離すことが可能である。

【0185】

この後、本フィルムは典型的には、熱エネルギーを使用するかまたは接着剤の層を使用して材料に接着できる。接着剤の層は、本フィルムもしくは材料のどちらか一方、またはフィルムおよび材料の両方に塗布できる。接着材層は、連続または不連続のどちらであってもよく、典型的には発泡状、微孔性または親水性ポリマー製剤を含み得る。リリース基質は、本フィルムを材料に塗布する前または後のいずれにも切り離せる。

40

【0186】

直接にコーティングされた層および多層コーティングはこのように生成できる。例えば、材料に適用される本フィルムは予形成された多層フィルムであってもよく、および/または本開示のフィルムに適用される前に付加的な層が材料上に存在していてもよい。これらの付加的な層は、水蒸気透過性タイコートまたはベースコートおよび中間層であり得る。従って、多層フィルム、ならびに複数のフィルム層および/またはコーティング付きの

50

層でコーティングされた材料が提供されている。典型的には、本開示のポリマーを含むフィルム層は最も内側の層として提供される。

【0187】

本開示によるコーティング付き物品は、開示されているコーティング組成物から得られたコーティング付きの層またはフィルム層を、親水性の層と組み合わせて含み得ることは、当業者によって理解されるであろう。好適な親水性の層は、例えば、US 4,190,566に記載されているような、30から60重量%のポリ(エチレンオキシド)軟性セグメントを含む層である。本開示によるコーティング層またはフィルム層は、典型的には最も外側の層である。

【0188】

本開示によるコーティングを含む1つ以上の内側の層と、従来の疎水性の低い層との組み合わせは、異方性である場合があり、水蒸気抵抗に対して水分蒸気流の方向効果を示し得る。この影響は二層系および多層系において最も明らかであり、影響の大きさは材料の全般的な透過性のコンテキストにおいて顕著になる。本開示に従うフィルムを通して蒸気流が最初に発生したときに、相乗効果が観察され得る。結果として、複合物の水蒸気抵抗値が予期される値を下回る。逆に、最初に非疎水性の層を通して発生する蒸気の流れは、本開示によるコーティングを含んだ層に対して潜食効果を有する場合があります。結果として、予期された水蒸気抵抗値を上回る可能性がある。水蒸気流に対するこのような付加的な制御機能は、多層フィルム、その他の材料(コーティング付き繊維等)および最終製品(被服等)のデザインに組み込むと有益であり得る。

【0189】

従って、本開示によるコーティングは、衣類およびフットウェア用の通気性材料を提供する用途に使用できる。衣類およびフットウェアは、耐久力のある悪天候対応衣類、スポーツウェアおよびレジャーウェアならびに歩行用ブーツなどの工業服または軍服、救命服、悪天候対応衣類を包含し得る。テントおよびビバークバッグもまた提供され得る。これらはまた、他の可撓性基質、例えば、天然および合成革などにも使用できる。このうえ、本開示によるコーティング付き繊維は、動物用の保護毛布、マットレスカバー、ベッドシートおよび他の同類の品目(シートカバー等)に組み込むことができる。本明細書中で開示されているフィルムは、水蒸気透過を必要とする任意の用途において材料の弾性が所望される場合に、成功裏に利用し得ることは、当業者に容易に認められるであろう。

【0190】

D. 2. メンブレン

本開示による本フィルム成型の分散液および溶液は、以下のものを含む弾力性のあるメンブレンを生成するうえで好適である。

【0191】

a) スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基とは異なる官能基で場合により官能化される少なくとも1つのスチレン系ブロックコポリマーと、

b) 少なくとも1つの末端ブロックAと少なくとも1つの内部ブロックBとを有する少なくとも1つのスルホン化ブロックコポリマーとを含み、各Aブロックは、スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を実質的に含まず、各Bブロックは、Bブロックのスルホン化感受性モノマー単位の数に基づいて約10から約100モル%スルホン酸またはスルホナートのエステル官能基を含むポリマーブロックであり、

ここで(a)および(b)は約0.1:1から約10:1の重量比で存在し、50%伸びで50%以下のセットを有し、本明細書中で以下に定義されている方法で定量された水蒸気透過率(MTR)は少なくとも1,000 g/m²/日である。

【0192】

本開示のフィルム成型溶液または分散液は、従来の成型技術による平坦または中空繊維メンブレンの調製に使用できる。特に、メンブレンは好適には、支持体上に本フィルム成型溶液または分散液の層を成型する工程と、本フィルム成型溶液または分散液の溶媒または希釈液部分を気化によって除去する工程と、を含む工程で調製される。

【 0 1 9 3 】

工程 (i i) において溶媒の気化は、好適にはしばらくの間、常温、例えば、20 から 25 または高温で遂行し得る。一般的に、温度は 20 から 180 の範囲で、期間は少なくとも 30 秒であり得る。

【 0 1 9 4 】

D . 3 . フィルム特性

本開示によるコーティング分散液または溶液を使用して製造されたフィルムは、一般的に弾力性があり、ならびに低い膨張特性と高い水蒸気透過特性とのバランスが良好である。一般的に、本フィルムの特性は、次のパラメータのうちの 1 つ以上を変更することによって、特定の用途の必要条件を満たすように調整できる。

10

【 0 1 9 5 】

- 成分 (a) と (b) の重量比：例えば、成分 (b) の量に対して成分 (a) の量を増やすと本フィルムが水を吸収する能力が低下する場合があります、一方、成分 (a) の量に対して成分 (b) の量を増やすと本フィルムの水透過能力は概して増強される場合がある。

【 0 1 9 6 】

- 官能基の有無：例えば、無水マレイン酸官能化 S B C を成分 (a) 中にまたは成分 (a) として導入すると、湿潤条件下における本フィルムの張力特性および係数特性は、乾燥条件下における各フィルムの張力特性および係数特性と比較して改善される場合がある。

【 0 1 9 7 】

- 場合により官能化される S B C のアリアルアルキレン含有量：例えば、場合により官能化される S B C におけるアリアルアルキレンの相対比率を低下させると、フィルムの弾性が向上する可能性がある。

20

【 0 1 9 8 】

- スルホン化ブロックコポリマー成分 (b) のイオン交換能力 (I E C)：例えば、スルホン化ブロックコポリマー成分 (b) の I E C を減らすと、乾燥条件および湿潤条件下での本フィルムのヤング係数が増大する。

【 0 1 9 9 】

当業者にとって明らかな要因は、他にも数多く存在する。このような因子は、最終的なフィルム特性に影響を及ぼすことが予期され得る。これらは、限定はされないが、成分 (a) と (b) の分子重量および多分散性、成分 (a) の残留不飽和度、成分 (b) 中のスルホン酸基の中和の程度および種類、混合条件およびフィルム成型条件を包含する。

30

【 0 2 0 0 】

一般的に、水の摂取量は乾燥ポリマーの重量を基準として 10 から 90 重量 % である。一部の実施形態において水の摂取量は、平衡膨潤条件下で乾燥ポリマーの重量を基準として 10 重量 % 未満、または 8 重量 % 未満、または 0 . 5 から 5 重量 % であり得る。

【 0 2 0 1 】

本開示によるフィルムの水蒸気透過率は、毎日層またはフィルムを通して移送される露出表面積 1 m^2 当たりの水のグラム数 ($\text{g} / \text{m}^2 / \text{日}$) を基準として定量化できる。水蒸気透過率は、直立 (u p r i g h t) または倒置 (i n v e r t e d) 法で A S T M E 9 6 / E 9 6 M に従い定量し得る。直立 (u p r i g h t) 測定法では、層またはフィルムの 1 つの表面が水蒸気と接触し、一方、温度 25 および相対湿度 50 % の空気が対向する表面全体に吹きつけられる。倒置測定法では、層またはフィルムの 1 つの表面が水と接触し、一方、温度 25 および相対湿度 50 % の空気が対向する表面全体に吹きつけられる。直立構成の推奨エアギャップよりも大きいことと、標準に一致していない空気流量は、A S T M E 9 6 からの逸脱事項に含まれる。レポート対象の測定値はすべて、一貫した条件下で行われる。

40

【 0 2 0 2 】

驚くべきことに、本開示によるフィルムを用いれば、スルホン化ブロックコポリマー (b) の水蒸気透過能力を高く維持できることが明らかにされている。更に、本開示による

50

フィルムは、スルホン化ブロックコポリマー (b) と比較して弾性に改良が施され、水飽和条件では寸法安定性の大幅な向上を呈する。

【0203】

他の実施形態において、本開示によるコーティング分散液を使用して得られたコーティングの倒置水蒸気透過率は、対応するコーティング組成物 (スルホン化ブロックコポリマー成分 (b) を含有するが、場合により官能化される SBC 成分 (a) を含有しないもの) を使用して得られたコーティングの倒置水蒸気透過率の少なくとも 8 %、または少なくとも 15 %、または少なくとも 25 %、または少なくとも 30 % である。本開示の好適な実施形態によるコーティング分散液を使用して得られたコーティングの倒置水蒸気透過率は、一般的に少なくとも約 20,000 g/m²/日、または少なくとも約 15,000 g/m²/日、または少なくとも約 10,000 g/m²/日である。

10

【0204】

本開示によるコーティング付きの層およびフィルム層は、乾燥状態において耐久性、拡張性および低い係数の良好なバランスを有する。このことは、本明細書に記載されている通気性繊維および他の用途に用いられる成分にとって望ましい。これらの材料の引張強度は、典型的には少なくとも 1 MPa であり、より一般的には約 5 MPa 超である。破断点での伸び率は典型的には少なくとも 100 % で、ヤング係数値は典型的には約 1 から約 400 MPa の範囲内である。

【0205】

本フィルムは固体でありながら弾力性のある構造を備えるため、本開示のフィルムはまた、流体および粒子物質、例えば、粉塵もしくは空気中の汚染物質、細菌およびウイルスがフィルムを通り抜けてしまうのを防止できるという更なる利点を有する。ゆえに、本フィルムはまた、クリーンルーム作業着および多数の医療用途 (創傷包帯、手術衣、ドレープ生地等)、他の生物学的な防護服、または水蒸気透過性が有用で弾性が所望されるが、汚染物質に対するバリア (細菌およびウイルス等) が必要とされる状況では、バリアカバーのコーティングとしても有用である。

20

【0206】

更に、本開示によるフィルム本フィルムの実施形態は伸縮性を備えるため、フィジカルフィットネスの衣服、ならびに民間および軍事セクター用の防護服のコーティングとして好適である。

30

【実施例】

【0207】

E. 実施例

以下の実施例は、例証のみを目的としたものである。いかなる形であれ本開示の範囲を制限するものではなく、またそう解釈すべきでもない。

【0208】

E. 1. 方法

本明細書に記載されている乾燥状態におけるヤング係数、引張強度および破断時伸びを含めた機械的特性は、ASTM D412 に従って測定された。

【0209】

本明細書に記載されている湿潤状態におけるヤング係数、引張強度および破断時伸びを含めた機械的特性は、ASTM D412 に準拠した方法と同様に測定された。これには、試験前に 24 時間にわたって水下で平衡化され、ならびに試験用に水中に完全に浸水されたサンプルを使用した。

40

【0210】

すべての張力データは、気候制御室で 74 °F (23.3)、相対湿度 50 % にて収集された。

【0211】

本開示の代表的な材料について報告された膨潤率 % は、以下の方法で測定された。約 9 in² で測定されたフィルムの乾燥見本を秤量し、その後、約 250 mL の蒸留水が入っ

50

たビンに入れた。見本を少なくとも16時間にわたって水和させた。この後、見本をビンから取り出し、吸収ワイパーで両方の表面を拭いて数秒間乾燥させ、再び見本を秤量した。膨潤率%は、湿潤および乾燥重量の差分を元の乾燥重量で除算し、100で乗算して計算する。サンプリングは、少なくとも繰り返して実行された。

【0212】

本明細書に記載されているMTRは、ASTM E96BWと同様に測定された。ASTM方法は、より小型のバイアルを使用し、水の用量を10mLとし、メンブレンの暴露領域を、ASTM方法で推奨される3000mm²に対して160mm²とすることにより変更した。水を添加してメンブレンの試験片でバイアルを封止した後に、バイアルを逆さにし、温度25℃、相対湿度50%の空気をメンブレン全体に吹きつけた、制御環境室内に置いた。時間対重量損失を測定し、水透過率をg/m²/日とした測定値に基づいて計算した。典型的には、6から8時間にわたって、線形の移送動作が確実に行われる複数のデータ点で測定を実施した。

10

【0213】

本明細書に記載され、滴定で定量されるスルホン化度は、以下の電位差滴定手順で測定された。非中和スルホン化反応生成物の溶液を2回の別個の滴定(「二滴定法」)で解析し、スチレン系ポリマースルホン酸、硫酸および非ポリマー系副産物であるスルホン酸(2-スルホイソブチル酸)のレベルを定量した。滴定ごとに、反応生成物の溶液のアリコート約5gを約100mLテトラヒドロフラン約100mLおよび水約2mLに溶解し、メタノール約2mLを添加した。第1の滴定では、溶液を電位差測定的にメタノール中の0.1Nシクロヘキシルアミンで滴定し、エンドポイントを与える。第1のエンドポイントはサンプル中のすべてのスルホン酸基と、硫酸の第1の酸性プロトンとに対応する。ならびに第2のエンドポイントは硫酸の第2の酸性プロトンに対応する。第2の滴定では、溶液を電位差測定的に0.14N水酸化ナトリウム(メタノール:水は約3.5:1)で滴定し、3つのエンドポイントを与える。第1のエンドポイントは、サンプル中のすべてのスルホン酸性基と、硫酸の第1および第2の酸性プロトンとに対応する。第2のエンドポイントは、2-スルホイソブチル酸のカルボン酸に対応する。ならびに第3のエンドポイントは、イソブチル酸に対応する。

20

【0214】

第1の滴定における硫酸の第2の酸性プロトンの選択的な検出と、第2の滴定における2-スルホイソブチル酸のカルボン酸の選択的な検出とによって、酸成分濃度の計算が可能になった。

30

【0215】

E. 2. 材料

任意に官能化されるSBCの分散液

市販の溶液または分散液で、場合により官能化されるSBC A. 1からA. 9(下表1を参照)は、場合により官能化されるSBC 10gをシクロヘキサン90gに添加し、10重量%の溶液または分散液を得て調製されたものである。溶液または分散液は典型的には、少なくとも24時にわたってタンブルローラー上、および/またはシェーカーテーブル上に置いた。または、一部の溶液または分散液を、ビンに攪拌棒材を添え、磁気攪拌機で少なくとも16時にわたって攪拌して混合した。

40

【0216】

【表 1】

表 1：分散液(a)/SBCホリマー

Ex. 番号	KRATON(登録商標)グレード	分子量 [$\times 10^3$]	総スチレン [%]	MA[%]	ジブロック含有 量[%]	R. U. [%]
A. 1	A1536	140	40	0	0	0.14
A. 2	G1637	114	19	0	10	0.16
A. 3	G1643	123	18	0	0	0.14
A. 4	G1650		30	0	< 1	
A. 5	G1654	197	31	0	0	0.14
A. 6	G1657	145	13	0	30	0.11
A. 7	MD1537	142	60	0	0	0.14
A. 8	RP6670	148	40	1.1, 1.6	0	0
A. 9	FG1901	85	30	1.7	0	0

Mol. Wt. = 分子量[g/mol]

MA=無水マレイン酸

R. U. =Bブロックの最大残留不飽和度

【0217】

非中和スルホン化ブロックコポリマー B . 1 の (b) 分散液

構成 A - D - B - D - A を有するペンタブロックコポリマーを、逐次アニオン重合で調製した。ここで、A ブロックはパラ - t e r t - ブチルスチレン (p t B S) のポリマーブロックであり、D ブロックは水添イソプレン (I p) のポリマーブロックで構成され、B ブロックは非置換スチレン (S) のポリマーブロックで構成されている。s e c - ブチルリチウムを使用してシクロヘキサン中で t - ブチルスチレンのアニオン重合を開始し、15,000 g / モルの分子重量を有する A ブロックを提供する。次いで、イソプレンモノマー類を追加して、分子重量が 9,000 g / モル (p t B S - I p - L i) の第 2 のブロックを提供する。以後に、スチレンモノマーをリビング (p t B S - I p - L i) ジブロックコポリマー溶液に添加し、重合してリビングトリブロックコポリマー (p t B S - I p - S - L i) を得る。ポリマースチレンブロックはポリスチレンのみで構成されたものであり、この分子重量は 28,000 g / モルであった。この溶液にイソプレンモノマーの別のアリコートを追加し、分子重量が 11,000 g / モルであるイソプレンブロックを得た。従って、この結果、リビングテトラブロックコポリマー構造 (p t B S - I p - S - I p - L i) が得られた。パラ - t e r t - ブチルスチレンモノマーの第 2 のアリコートを添加し、メタノールを添加してこの重合を終了し、分子重量が約 14,000 g / モルである p t B S ブロックを得た。この後、標準 Co^{2+} / トリエチルアルミニウム方法を用い p t B S - I p - S - I p - p t B S を水素添加し、ペンタブロックのイソプレン部分における $\text{C}=\text{C}$ 不飽和を除去した。この後、ブロックポリマーを直接に、つまり、更なる処理、酸化、洗浄および「仕上げ処理」をいづれも行わずに、i - 酪酸無水物 / 硫酸試薬を使用してスルホン化した。およそ当量のヘプタン / ブロックコポリマー溶液の容積のヘプタンを添加して、水添ブロックコポリマー溶液を固体含有率が約 10 % になるように希釈した。i - 酪酸無水物および硫酸 (1 / 1 (モル / モル)) を十分に添加し、ブロックコポリマー 1 g 当たり 2.0 meq のスルホン化ポリスチレン官能性を与えた。エタノール (i - 酪酸無水物 1 モル当たり 2 モルのエタノール) を添加して、スルホン化反応を終了した。結果として得られたポリマー (B . 1) は、電位差滴定によって、「イオン交換能力 (I E C) 」がポリマー 1 g 当たり 2.0 meq - SO_3H であることが判明した。スルホン化ポリマーのミセル溶液は、ヘプタン、シクロヘキサンおよびエチル i - ブチラートの混合物中の固体レベルが約 10 重量 % である。

【0218】

同様なスルホン化ブロックコポリマー (B . 2) のミセル溶液 (ただし、I E C がポリマー 1 g 当たり 1.5 meq - SO_3H のもの) は、対応する方法で調製できる。

【0219】

同様なスルホン化ブロックコポリマー (B . 3) のミセル溶液 (ただし、I E C がポリ

10

20

30

40

50

マー 1 g 当たり 1 . 0 m e q - S O ₃ H のもの) は、対応する方法で調製できる。

【 0 2 2 0 】

E . 3 . コーティングおよびフィルム成型組成物

約 7 0 ° F (約 2 1) の温度で溶液 (a) を分散液 (b) に添加して、組成物を調製した。最終組成物中の固形分を 1 0 重量 % に維持しながら、場合により官能化される S B C 対スルホン化ブロックコポリマーの所望の重量比に基づいて溶液 (a) および分散液 (b) の量を定量した。フィルム成型前の少なくとも 2 4 時間にわたって、ジャーローラーを使用して組成物を混合した。

【 0 2 2 1 】

例示的なコーティングおよびフィルム成型組成物は、下表に列挙されているとおりである。

【 0 2 2 2 】

【表 2】

表 2 :

組成物/フィルム番号	分散液/ポリマー(a)	分散液/ポリマー(b)	分散液/ポリマー (a)+(b) [重量比]
I. 1. a	A. 1	B. 1	10:90
I. 1. b	A. 1	B. 1	20:80
I. 1. c	A. 1	B. 1	30:70
I. 1. d	A. 1	B. 1	40:60
I. 1. e	A. 1	B. 1	50:50
I. 1. f	A. 1	B. 1	60:40
I. 1. g	A. 1	B. 1	70:30
I. 1. h	A. 1	B. 1	80:20
I. 1. i	A. 1	B. 1	90:10
I. 2. a	A. 2	B. 1	10:90
I. 2. b	A. 2	B. 1	20:80
I. 2. c	A. 2	B. 1	30:70
I. 2. d	A. 2	B. 1	40:60
I. 2. e	A. 2	B. 1	50:50
I. 2. f	A. 2	B. 1	60:40
I. 2. g	A. 2	B. 1	70:30
I. 2. h	A. 2	B. 1	80:20
I. 2. i	A. 2	B. 1	90:10
I. 3. a	A. 3	B. 1	10:90
I. 3. b	A. 3	B. 1	20:80
I. 3. c	A. 3	B. 1	30:70
I. 3. d	A. 3	B. 1	40:60
I. 3. e	A. 3	B. 1	50:50
I. 3. f	A. 3	B. 1	60:40
I. 3. g	A. 3	B. 1	70:30
I. 3. h	A. 3	B. 1	80:20
I. 3. i	A. 3	B. 1	90:10
I. 4. a	A. 4	B. 1	10:90
I. 4. b	A. 4	B. 1	20:80
I. 4. c	A. 4	B. 1	30:70
I. 4. d	A. 4	B. 1	40:60
I. 4. e	A. 4	B. 1	50:50
I. 4. f	A. 4	B. 1	60:40
I. 4. g	A. 4	B. 1	70:30

10

20

30

40

I. 4. h	A. 4	B. 1	80:20
I. 4. i	A. 4	B. 1	90:10
I. 5. a	A. 5	B. 1	10:90
I. 5. b	A. 5	B. 1	20:80
I. 5. c	A. 5	B. 1	30:70
I. 5. d	A. 5	B. 1	40:60
I. 5. e	A. 5	B. 1	50:50
I. 5. f	A. 5	B. 1	60:40
I. 5. g	A. 5	B. 1	70:30
I. 5. h	A. 5	B. 1	80:20
I. 5. i	A. 5	B. 1	90:10
I. 6. a	A. 6	B. 1	10:90
I. 6. b	A. 6	B. 1	20:80
I. 6. c	A. 6	B. 1	30:70
I. 6. d	A. 6	B. 1	40:60
I. 6. e	A. 6	B. 1	50:50
I. 6. f	A. 6	B. 1	60:40
I. 6. g	A. 6	B. 1	70:30
I. 6. h	A. 6	B. 1	80:20
I. 6. i	A. 6	B. 1	90:10
I. 7. a	A. 7	B. 1	10:90
I. 7. b	A. 7	B. 1	20:80
I. 7. c	A. 7	B. 1	30:70
I. 7. d	A. 7	B. 1	40:60
I. 7. e	A. 7	B. 1	50:50
I. 7. f	A. 7	B. 1	60:40
I. 7. g	A. 7	B. 1	70:30
I. 7. h	A. 7	B. 1	80:20
I. 7. i	A. 7	B. 1	90:10
I. 8. a	A. 8	B. 1	10:90
I. 8. b	A. 8	B. 1	20:80
I. 8. c	A. 8	B. 1	30:70
I. 8. d	A. 8	B. 1	40:60
I. 8. e	A. 8	B. 1	50:50
I. 8. f	A. 8	B. 1	60:40
I. 8. g	A. 8	B. 1	70:30
I. 8. h	A. 8	B. 1	80:20
I. 8. i	A. 8	B. 1	90:10
I. 9. a	A. 9	B. 1	10:90
I. 9. b	A. 9	B. 1	20:80
I. 9. c	A. 9	B. 1	30:70
I. 9. d	A. 9	B. 1	40:60
I. 9. e	A. 9	B. 1	50:50
I. 9. f	A. 9	B. 1	60:40
I. 9. g	A. 9	B. 1	70:30
I. 9. h	A. 9	B. 1	80:20
I. 9. i	A. 9	B. 1	90:10

10

20

30

40

【 0 2 2 3 】

対応する組成物 I I . 1 . a から I I . 9 . i 用分散液 (b) としては、B . 1 の分散液の代わりにスルホン化ブロックコポリマー B . 2 の分散液を使用した。それに応じて、組成物 I I I . 1 . a から I I I . 9 . i 用分散液 (b) としては、B . 1 の分散液の代わりにスルホン化ブロックコポリマー B . 3 の分散液を使用した。

【 0 2 2 4 】

E . 4 . フィルム

上記の方法で調製された組成物のフィルムを、窒素パージされたボックス内で室温にてシリカナイズド (s i l i c a n i z e d) されたガラス基板に対して成型した。この方法で少なくとも 1 6 時間にわたって、フィルムを乾燥させた。特定の試験手順に特に必要

50

とされる処理を除き、これ以上の処理は本フィルムに施さなかった。この手順で得られる典型的なフィルム厚は、1.5から2.0 mils (37から50マイクロメートル)であった。

【0225】

表2に列挙されているコーティングおよびフィルム成形組成物から得られる典型的なフィルムの特性の幾つかをまとめたのが、次の表3から表9である。

【0226】

【表3】

表3：湿潤および乾燥機械的特性

フィルム番号:	I. 6. e wet	I. 6. e dry	I. 4. e wet	I. 4. e dry	I. 9. e wet	I. 9. e dry
ピーク荷重[lbf]	0.375	0.331	1.061	0.879	0.601	0.551
破壊応力[psi]	1529	1298	4286	3510	2525	2205
破壊応力[%]	533	502	542	537	511	524
降伏応力[%]	nd	nd	545	537	500	521
降伏応力[psi]	nd	nd	4326	3503	2364	2126
係数[psi]	719	640	2236	2241	1102	1136

nd=未検

【0227】

【表4】

表4：水の摂取量、乾燥係数、50%伸びでのセットおよびMTRの比依存性

フィルム番号	水の摂取量[%]	乾燥係数[psi]	セット[%]	MTR [g/m ² /日]
B. 1	~95	~45000	38.9	~28000
I. 6. a	68	48461	42.1	28428
I. 6. b	72	32249	36.6	23611
I. 6. c	66	1202	33.4	23322
I. 6. d	55	482	21.5	24059
I. 6. f	32	721	19.9	15212
I. 6. g	19	530	13.9	5164
I. 6. h	17	628	7.5	2186

【0228】

【表5】

表5：様々なフィルムの水の摂取量、乾燥係数、50%伸びでのセットおよびMTR

フィルム番号	水の摂取量[%]	乾燥係数[psi]	セット[%]	MTR [g/m ² /日]
I. 8. d	58	12811	33.4	25722
I. 3. d	58	9245	38.5	19912
I. 5. h	26	1406	20.5	4507
I. 5. g	36	1217	16.9	27874

【0229】

10

20

30

40

【表 6】

表6：様々な特性に対する成分(a)の影響

フィルム番号:	I. 5. d	I. 1. d	I. 2. d	I. 3. d	I. 7. d	I. 8. d	I. 9. d
50%のセット:	21. 5	31. 5	30. 2	38. 5	37. 1	33. 4	29
100%のセット	51. 9	86. 6	68. 9	77	75. 8	73. 9	70. 9
水の摂取量[%]	55	48	55	58	67	58	nd
乾燥係数[psi]	482	4861	4280	9245	13751	12811	1385
破壊応力[psi]	nd	1092	1168	711	1519	1559	453
MTR[g/m ² /日]	24059	20441	29835	19912	nd	25722	nd

nd=未検

10

【 0 2 3 0 】

【表 7】

表7：様々な特性に対する重量比の影響

フィルム番号:	I. 5. i	I. 5. h	I. 5. g
50%のセット:	14. 6	20. 5	16. 9
100%のセット	25. 3	45. 4	62. 9
水の摂取量[%]	17. 8	26. 4	nd
乾燥係数[psi]	1489	1406	1217
破壊応力[psi]	2825	2615	2650
MTR[g/m ² /日]	2136	4507	27874

nd=未検

20

【 0 2 3 1 】

【表 8】

表8：様々な特性に対する重量比の影響

フィルム番号:	I. 1. i	I. 1. h	I. 1. g	I. 1. d
50%のセット:	5. 8	12. 3	10	31. 5
100%のセット	11	27. 6	30. 4	86. 6
水の摂取量	9. 3	40. 7	23. 7	48. 1
乾燥係数[psi]	1860	1086	1775	4861
破壊応力[psi]	1963	1248	2371	1092
MTR[g/m ² /日]	nd	nd	nd	20441

nd=未検

30

40

【 0 2 3 2 】

【表 9】

表9：様々な特性に対する重量比の影響

フィルム番号:	I. 8. g	I. 8. f	I. 8. e
50%の <u>セット</u> :	24.9	18.4	31.2
100%の <u>セット</u>	68.9	52.2	63.4
水の摂取量[%]	71.9	84	77.4
乾燥係数[psi]	1346	386	665
破壊応力[psi]	701	339	414
MTR[g/m ² /日]	nd	20521	29672

nd=未検

10

【0233】

表5は、特に、本開示の好ましい実施形態の範囲内で得ることができる一意な特性の幾つかを実証している。フィルム番号 I . 6 . d は、例えば、成分 (a) はこれ自体では水を移送しないが、水分移送の挙動に影響を及ぼすことなく有意量の成分 (a) を成分 (b) に添加できることを示している。ただし、同じ組成範囲 (フィルム番号 I . 6 . a から I . 6 . d) において係数が大幅に低下し、50% 伸びでのセット (%) が改善している。このことは、配合が適切であれば、材料の係数が低下し、弾性および水分輸送の増加が可能になることを示している。加えて、同じ組成物の範囲にわたって膨潤が驚くほど有意に低下したことに明示されているように、フィルムの寸法安定性は、水分輸送を犠牲にすることなく大幅に向上され得る。成分 (b) (フィルム番号 I . 6 . g および I . 6 . h) の下限においても、依然として水を移送する優れた弾性特性を有する材料を得ることが可能である。これらの種類の材料は、水分輸送量が低くても十分な特定の用途、例えば、ウエストバンド、襟およびカフスを有し得る。

20

【図 1】

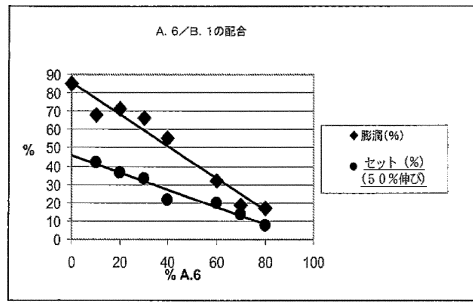


Figure 1

【図 2】

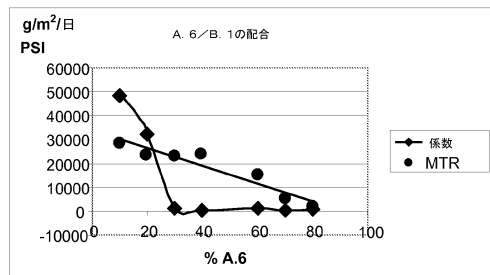


Figure 2

フロントページの続き

- (72)発明者 エーリック, マーティン
アメリカ合衆国、テキサス・７７０８３、ヒューストン、パル・ベルデ・ドライブ・１５９７
- (72)発明者 シュローダー, トッド
アメリカ合衆国、テキサス・７７３８２、ザ・ウツドランズ、サウス・ブラフ・クリーク・サークル・１０６
- (72)発明者 グムルカ, ジヤージー
アメリカ合衆国、テキサス・７７４５０、ケイテイ、ワイン・シダー・レイン・１９１８

合議体

審判長 小柳 健悟

審判官 淵野 留香

審判官 西山 義之

- (56)参考文献 特開２０００－０３４３８８（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５０３１３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L, C09D

C08F293/00-297/08

D06M15/00-15/715