

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-511639

(P2004-511639A)

(43) 公表日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 23/18

C08L 47/00

C08L 53/00

F 1

C08L 23/18

C08L 47/00

C08L 53/00

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2002-536370 (P2002-536370)
 (86) (22) 出願日 平成13年10月11日 (2001.10.11)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年4月16日 (2003.4.16)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2001/031620
 (87) 國際公開番号 WO2002/032994
 (87) 國際公開日 平成14年4月25日 (2002.4.25)
 (31) 優先権主張番号 09/688,425
 (32) 優先日 平成12年10月16日 (2000.10.16)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599134676
 エクソンモービル・ケミカル・パテナツ・
 インク
 アメリカ合衆国、テキサス州 77520
 -5200、ベイタウン、ベイウェイ・ド
 ライブ 5200
 (74) 代理人 100071010
 弁理士 山崎 行造
 (74) 代理人 100104086
 弁理士 岩橋 越夫
 (74) 代理人 100121762
 弁理士 杉山 直人
 (74) 代理人 100126767
 弁理士 白銀 博

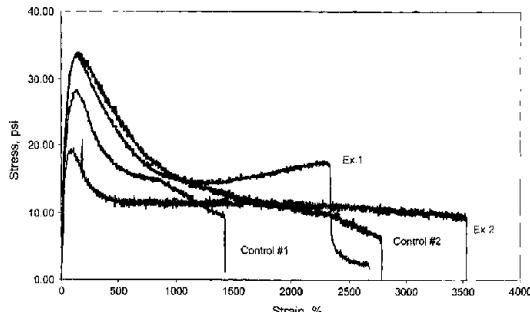
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イソブチレン基ブロックコポリマーを用いた相溶化されたポリマーブレンド

(57) 【要約】

ポリイソブチレン部分及びポリ(*t*-ブチルスチレン)部分のようなC₄ ~ C₆のアルキル置換スチレンポリマー部分を有するブロック-グラフトコポリマーを含有する相溶化剤を用いて、イソブチレンポリマーと不飽和ジエンポリマーとの相溶性ブレンドを調製する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

以下を含有する相溶性ポリマーブレンド：

- a) ポリイソブチレン、イソブチレンと 10 重量 % 以下のイソブレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと 10 % 重量以下 のイソブレンとのハロゲン化ランダムコポリマー、イソブチレンと 20 重量 % 以下のパラアルキルスチレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと 20 重量 % 以下のパラアルキルスチレンとのハロゲン化ランダムコポリマー、及びそれらの混合物からなる群より選択されるイソブチレンポリマー；
- b) 少なくとも 1 つのオレフィン系不飽和ジエンポリマー；及び
- c) 少なくとも 1 つのポリイソブチレン繰り返し部分及び C₄ ~ C₆ のアルキル環置換スチレンまたは環置換 - メチルスチレンを有する少なくとも 1 つの繰り返し部分からなるプロック - グラフトコポリマーを含む成分 (a) 及び (b) のための相溶化剤。

【請求項 2】

相溶化剤が、イソブチレンとパラ - t - ブチルスチレンのコポリマーを含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

相溶化剤が、GPC 数平均分子量 10,000 ~ 500,000 である t b S - i B ジブロックコポリマーまたは t b S - i B - t b S 若しくは i B - t b S - i B トリブロックコポリマーを含有し、少なくとも 10 重量 % のパラ - t - ブチルスチレンを含む、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

成分 (a) 及び (b) が、(a) 95 ~ 5 重量部、(b) 5 ~ 95 重量部の割合で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

相溶化剤が、ブレンドポリマー含有量に基づいて、組成物中 2 ~ 20 重量 % である、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

相溶化剤が、GPC 数平均分子量 50,000 ~ 200,000 である t b S - i B ジブロックまたは t b S - i B - t b S トリブロックコポリマーである、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 7】

イソブチレンポリマー (a) が、イソブチレンとパラメチルスチレンのコポリマーを含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

イソブチレンポリマー (a) が、ベンジル型塩素または臭素を含んだ、イソブチレンとパラメチルスチレンのハロゲン化コポリマーである、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

オレフィン系不飽和ジエンポリマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソブレン、天然ゴム、スチレンまたはアクリロニトリルとブタジエンとのエラストマーコポリマー、ポリクロロブレンまたはそれらの混合物からなる群より選択されるエラストマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

ポリマーブレンドを加硫、硬化または架橋した、請求項 1 ~ 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

以下を含む、相溶性ポリマーブレンド：

- a) ポリイソブチレン、イソブチレンと 10 重量 % 以下のイソブレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと 10 % 重量以下 のイソブレンとのハロゲン化ランダムコポリマー、イソブチレンと 20 重量 % 以下のパラメチルスチレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと 20 重量 % 以下のパラメチルスチレンとのハロゲン化ランダムコポリマー、及びそれらの混合物からなる群より選択されるイソブチレンポリマー；

10

20

30

40

50

b) ポリブタジエン、合成ポリイソブレン、天然ゴム、スチレンまたはアクリロニトリルとブタジエンとのエラストマーコポリマー、ポリクロロブレンまたはそれらの混合物からなる群より選択される、少なくとも1つのオレフィン系不飽和ジエンポリマー；及び
c) 少なくとも1つのポリイソブチレン繰り返し部分及びパラ-t-ブチルスチレンを有する少なくとも1つの繰り返し部分からなるブロック-グラフトコポリマーを含む成分(a)及び(b)のための相溶化剤。

【請求項12】

相溶化剤が、GPC数平均分子量10,000~500,000であるtbs-iBジブロックコポリマーまたはtbs-iB-tbs若しくはiB-tbs-iBトリブロックコポリマーを含有し、少なくとも10重量%のパラ-t-ブチルスチレンを含む、請求項11に記載の組成物。 10

【請求項13】

成分(a)及び(b)が、(a)95~5重量部、(b)5~95重量部の割合で存在する、請求項11に記載の組成物。

【請求項14】

相溶化剤が、ブレンドポリマー含有量に基づいて、2~20重量%である、請求項13に記載の組成物。

【請求項15】

相溶化剤が、GPC数平均分子量50,000~200,000であるtbs-iBジブロックまたはtbs-iB-tbsトリブロックコポリマーである、請求項1に記載の組成物。 20

【請求項16】

イソブチレンポリマー(a)が、イソブチレンとパラメチルスチレンのコポリマーを含有する、請求項11に記載の組成物。

【請求項17】

イソブチレンポリマー(a)が、ベンジル型塩素または臭素を含んだ、イソブチレンとパラメチルスチレンのハロゲン化コポリマーである、請求項16に記載の組成物。

【請求項18】

オレフィン系不飽和ジエンポリマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソブレン、天然ゴム、スチレンまたはアクリロニトリルとブタジエンとのエラストマーコポリマー、ポリクロロブレンまたはそれらの混合物からなる群より選択されるエラストマーである、請求項1に記載の組成物。 30

【請求項19】

ポリマー-ブレンドを加硫、硬化または架橋した、請求項11~18に記載の組成物。

【請求項20】

以下を含む、相溶性ポリマーブレンド：

a) ポリイソブチレン、イソブチレンと10重量%以下のイソブレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと10%重量以下のイソブレンとのハロゲン化ランダムコポリマー、イソブチレンと20重量%以下のパラアルキルスチレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと20重量%以下のパラアルキルスチレンとのハロゲン化ランダムコポリマーまたはそれらの混合物からなる群より選択されるイソブチレンポリマー；
b) 少なくとも1つのオレフィン系不飽和ジエンポリマー；及び
c) イソブチレンとパラ-t-ブチルスチレンのコポリマーを含有する相溶化剤であって、GPC数平均分子量が10,000~500,000である、tbs-iBジブロックコポリマーまたはtbs-iB-tbs若しくはiB-tbs-iBトリブロックコポリマーを含有し、少なくとも10重量%のパラ-t-ブチルスチレンを含む相溶化剤。 40

【請求項21】

成分(a)及び(b)が、(a)95~5重量部、(b)5~95重量部の割合で存在する、請求項20に記載の組成物。

【請求項22】

相溶化剤が、ブレンドポリマー含有量に基づいて、2～20重量%である、請求項21に記載の組成物。

【請求項23】

相溶化剤が、GPC数平均分子量50,000～200,000であるtbs-iBジブロックまたはtbs-iB-tbsトリブロックコポリマーである、請求項20に記載の組成物。

【請求項24】

イソブチレンポリマー(a)が、イソブチレンとパラメチルスチレンのコポリマーを含有する、請求項20に記載の組成物。

【請求項25】

イソブチレンポリマー(a)が、ベンジル型塩素または臭素を含んだ、イソブチレンとパラメチルスチレンのハロゲン化コポリマーである、請求項24に記載の組成物。

【請求項26】

オレフィン系不飽和ジエンポリマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソブレン、天然ゴム、スチレンまたはアクリロニトリルとブタジエンとのエラストマーコポリマー、ポリクロロブレンまたはそれらの混合物からなる群より選択されるエラストマーである、請求項20に記載の組成物。

【請求項27】

ポリマーブレンドを加硫、硬化または架橋した、請求項20～26に記載の組成物。

【請求項28】

相溶性ポリマーブレンドを形成する方法であって、以下を組み合わせる方法：

a) ポリイソブチレン、イソブチレンと10重量%以下のイソブレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと10%重量以下のイソブレンとのハロゲン化ランダムコポリマー、イソブチレンと20重量%以下のパラアルキルスチレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと20重量%以下のパラアルキルスチレンとのハロゲン化ランダムコポリマー及びそれらの混合物からなる群より選択されるイソブチレンポリマー；

b) 少なくとも1つのオレフィン系不飽和ジエンポリマー；及び

c) 少なくとも1つのポリイソブチレン繰り返し部分及びC₄～C₆のアルキル環置換スチレンまたは環置換-メチルスチレンを有する少なくとも1つの繰り返し部分からなるブロック-グラフトコポリマーを含む成分(a)及び(b)のための相溶化剤。

【請求項29】

相溶化剤が、イソブチレンとパラ-t-ブチルスチレンのコポリマーを含有する、請求項28に記載の方法。

【請求項30】

相溶化剤が、GPC数平均分子量10,000～500,000であるtbs-iBジブロックコポリマーまたはtbs-iB-tbs若しくはiB-tbs-iBトリブロックコポリマーを含有し、少なくとも10重量%のパラ-t-ブチルスチレンを含む、請求項29に記載の方法。

【請求項31】

成分(a)及び(b)が、(a)95～5重量部、(b)5～95重量部の割合で存在する、請求項20に記載の方法。

【請求項32】

相溶化剤が、ブレンドポリマー含有量に基づいて、2～20重量%である、請求項31に記載の方法。

【請求項33】

相溶化剤が、GPC数平均分子量50,000～200,000であるtbs-iBジブロックまたはtbs-iB-tbsトリブロックコポリマーである、請求項32に記載の方法。

【請求項34】

イソブチレンポリマー(a)が、イソブチレンとパラメチルスチレンのコポリマーを含有

10

20

30

40

50

する、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 35】

イソブチレンポリマー(a)が、ベンジル型塩素または臭素を含んだ、イソブチレンとパラメチルスチレンのハロゲン化コポリマーである、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

オレフィン系不飽和ジエンポリマーが、ポリブタジエン、合成ポリイソブレン、天然ゴム、スチレンまたはアクリロニトリルとブタジエンとのエラストマーコポリマー、ポリクロロブレンまたはそれらの混合物からなる群より選択されるエラストマーである、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 37】

さらに加硫、架橋または硬化処理を含む、請求項 28 ~ 36 に記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、高不飽和及び低不飽和エラストマーを含有する相溶性ブレンドに関する。

【0002】

発明の背景

オレフィン性不飽和基を含まない若しくはほとんど含まないエラストマーとより不飽和度の高いエラストマーとのブレンドを基にしてなる加硫物は、例えば、オゾン分解やその後の加熱分解に対する優れた抵抗力、薬品腐食に対する抵抗力の向上、熱安定性の向上及び固有の動特性のような、主としてそれらの特別な特性のために、ゴム産業界において関心が持たれている。これらのブレンドは、個々のエラストマーでは達成できない、混合物の組合わさったブレンド特性を生み出し、個々のエラストマー間の相乗効果を可能にする。しかし、これらの望ましい特性は、相サイズが 5 ミクロン未満、一般的には 1 ミクロン以下のエラストマーの密接で均質なブレンドを作成し、そのブレンドが維持され、そして十分な界面粘着レベルが達成された場合にのみ現れる。 20

【0003】

残念ながら、ほとんどのポリマーは、特異で、好ましい相互作用が存在しない限り、他のポリマーと相溶性がないことが一般的に知られている。なぜならば、有利に働く混合エントロピーが小さすぎて、混合を阻害する不利な混合エンタルピーに打ち勝つことができないからである。標準的な技術で製造されるブレンドは、相サイズの直径のミクロン数が大きく、甚だ不均一である。結果として、目的とする均一で微細な相サイズを製造、維持することができないという、個々のポリマーのこの全体的な非相溶性は、個々のポリマーの溶解パラメーターが大幅に異なる時に特に明白である。低不飽和エラストマーと高不飽和エラストマーを混合した時がそのケースである。 30

【0004】

飽和 - 不飽和エラストマー混合物のもう一つの問題は、たとえ高せん断混合によって密接な分散体を製造しても、その後、その混合物は、個々の相サイズの直径ミクロン数が大きな甚だ不均一な混合物に相分離する。これらの甚だ不均一なブレンドは、一般的にほとんど組合わさった性質は持たない。また、たいてい個々のポリマーよりもかなり劣っており、密接で均質な相サイズが 5 ミクロン未満、一般的には 1 ミクロン以下であるブレンドが示す望ましい組合わさった性質を有しない。 40

【0005】

非相溶性ポリマーを相溶化する一つのやり方としては、一つのブレンドポリマーと相溶するモノマー由来のチェーン・セグメント及び別のブレンドポリマーと相溶するモノマー由來の他のチェーン・セグメントを含むブロックコポリマーで混合することである。例えば、欧州特許第 691 378 号では、ポリカーボネイト樹脂及びポリイソブチレンを含有し、ブレンド組成物中に少量のポリカーボネイト - ポリイソブチレンブロックコポリマーを含むことにより相溶化されたポリマーブレンドが開示されている。さらに、米国特許第 5,741,859 号には、ポリイソブチレンとポリジメチルシロキサンとのブロックコ 50

ポリマーが記載され、それらの相溶化剤としての使用が示唆されている。

【0006】

また、ポリイソブチレン及びポリ(p - クロロスチレン)を含有するジ、トリ及びラジアルブロックコポリマーが相溶化剤として、Kennedyらによる Poly. Mater. Sci. Eng., 63、第371~375頁、1990年に開示されている。

【0007】

イソブチレンポリマーとポリブタジエンまたはポリイソブレンのようなより不飽和度の高いエラストマーとの混合物を含有するポリマーブレンドは、上述したように、耐オゾン性、耐薬品性、機密性及び熱安定性を有する可能性を秘めている。しかし、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレン(ブチルゴム)とのコポリマー、イソブチレンとパラアルキルスチレンとのコポリマー及びそれらのハロゲン化物のようなイソブチレンポリマーは、共役ジエンモノマー基を有するポリマーのような高不飽和エラストマーと相溶しない。特異で強力な化学的相互作用がない場合、これらの異なるポリマーは、正の混合自由エネルギーを有し、混合熱はたいてい正であり、これらの異なるポリマー分子を混合するときに得られるエントロピーは小さくなるため、従って、これらは熱力学的に非相溶である。結果として、2つのブレンド相間ににおいて高い界面張力を生じ、凝着力の劣ったものとなり、さらに高度に構造形態性を欠いていてることに起因した弱いブレンド機械的特性を生じる。本発明は、ブロックコポリマーの混合により、高または低不飽和エラストマーの改良されたブレンドを得ることを目的としている。

【0008】

発明の概要

本発明は、以下を含む相溶性ポリマーブレンドを提供する：

(a) ポリイソブチレン、イソブチレンと10重量%以下のイソブレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと10%重量以下のイソブレンとのハロゲン化ランダムコポリマー、イソブチレンと20重量%以下のパラアルキルスチレンとのランダムコポリマー、イソブチレンと20重量%以下のパラアルキルスチレンとのハロゲン化ランダムコポリマー、及びこれらの混合物からなる群より選択されるイソブチレンポリマー；

(b) 少なくとも1つのオレフィン系不飽和ジエンポリマー；及び

(c) 少なくとも1つのポリイソブチレン繰り返し部分及びC₄ ~ C₆のアルキル環置換スチレンまたは環置換-メチルスチレンを有する少なくとも1つの繰り返し部分からなるブロックコポリマーを含む成分(a)及び(b)のための相溶化剤。

【0009】

相溶化剤は、ポリイソブチレンとパラ-tert-ブチルスチレン(tBS)のジ、トリまたは放射性ブロックコポリマーを含むこともある。

【0010】

本発明は、さらにこれらのブレンドに基づく共加硫したエラストマー組成物を提供する。

【0011】

発明の詳細な説明

本発明における有用な相溶化コポリマーは、C₄ ~ C₆のアルキル置換スチレンまたは-メチルスチレン由来の少なくとも1つのポリマー鎖部分及びイソブチレン由来の少なくとも1つのポリマー鎖部分を含むブロックコポリマーである。これらの物質はS-iB-SまたはiB-S-iBトリブロックコポリマー、S-iBジブロックコポリマー、(S-iB)_nマルチブロックコポリマー、ポリSまたはポリiB基幹のグラフトコポリマー、またはポリS及びポリiB部分を有する星型分岐ポリマーを含有することができる。ここで、iBはイソブチレンであり、SはC₄ ~ C₆のアルキル置換スチレンまたは-メチルスチレンである。

【0012】

本発明の目的において、これらすべての物質はブロック-グラフトコポリマーに属するものとする。

【0013】

10

20

30

40

50

ブロック - グラフトコポリマーのスチレン部分とは、スチレンまたは直鎖若しくは分岐 C₄ ~ C₆ アルキル基でオルト、メタまたはパラの位置において環置換された - メチルスチレンの、単体または混合物を包含する。いくつかの実施態様において、スチレンモノマーとしてパラ - t - ブチルスチレンを選択した。

【 0 0 1 4 】

本発明のブロックコポリマーは GPC 数平均分子量の範囲が、10,000 ~ 500,000 であり、さらに 50,000 ~ 200,000 である。いくつかの実施態様においては、スチレンモノマー部分は少なくとも 10 重量 % の該コポリマーを含み、ポリマー残余はイソブチレン部分を含む。他の実施態様においては、ブロック - グラフトコポリマーとして、10 ~ 50 重量 % のスチレンブロックコポリマー部分を有する S - i B - S または i B - S - i B トリブロックコポリマーを選択する。また、別の実施態様においては、同様に、10 ~ 30 重量 % のスチレンブロックコポリマー部分を有するコポリマーを選択する。

【 0 0 1 5 】

これらのブロック - グラフトコポリマーは当業者に公知であり、第 3 級ハロゲン化アルキル、第 3 級ハロゲン化アラルキル、またはハロゲン化ポリマー重合開始剤及び共重合開始剤 (co-initiator) を含んだメチルアルミニウムまたはメチルホウ素化合物を含有する触媒を用いたリビング、カルボカチオン、逐次重合により調製できる。重合は、無水塩化メチレン、ヘキサンまたは混合溶媒のような当業者に公知の適当な溶媒中で行う。標準的な重合温度は -30 以下である。いくつかの実施態様においては、重合温度 -60 以下となるようにする。これらの重合方法は、米国特許第 4,946,899 号、第 5,506,316 号及び第 5,451,647 号により詳細に開示されている。

【 0 0 1 6 】

本発明のポリマーブレンドは少なくとも 2 つの成分を含むことを特徴とする：すなわち、オレフィン系不飽和ジエンポリマー成分及びイソブチレン成分である。不飽和ジエン成分は、ポリブタジエン、天然ゴム、合成ポリイソブレン、40 重量 % 以下のスチレンまたはアクリロニトリルとブタジエンとのコポリマー、ポリクロロブレン及びそれらの混合物のような、共役ジエン（ジオレフィン）ポリマーエラストマーが挙げられる。いくつかの実施態様においては、オレフィン系不飽和成分としてポリブタジエンまたはポリイソブレンを選択する。不飽和ポリマーはエラストマー以外のものでもよく、数平均分子量が 300 ~ 10,000 である液体からワックスまで (liquid - to - wax) のポリブタジエンまたはブタジエンコポリマーを含むことができる。

【 0 0 1 7 】

イソブチレンポリマーブレンド成分は、ポリイソブチレン、イソブチレンと 10 重量 % 以下のイソブレンとのランダムコポリマー（ブチルゴム）、0.3 ~ 3 重量 % のハロゲンを含む塩化または臭化ブチルゴム、パラメチルスチレン（PMS）のようなパラアルキルスチレン 20 重量 % 以下のランダムイソブチレンコポリマー、及び 14 重量 % 以下のランダムイソブチレンコポリマー、並びに 0.1 ~ 10 mol % のハロメチルスチレン基を含む塩化または臭化 iBPMSCopolymers が挙げられる。ハロゲン化 iBPMSCopolymers において、ハロゲンはポリマー分子上のベンジル型ハロゲンとして示す。iBPMSCopolymers 及びハロゲン化 iBPMSCopolymers は、米国特許第 5,162,445 号にさらに詳細に記載されている。

【 0 0 1 8 】

本発明のブレンドは、一般的に、イソブチレンポリマー及びオレフィン系不飽和ポリマーを不飽和ポリマー 5 ~ 95 重量部、イソブチレンポリマー 95 ~ 5 重量部の割合で含む。本発明のブレンドは、一般的には、イソブチレンポリマー及びオレフィン系不飽和ポリマーを不飽和ポリマー 10 ~ 50 重量部、イソブチレンポリマー 50 ~ 10 重量部の割合で含むように限定することもある。ブロック - グラフトコポリマー添加剤は、いくつかの実施態様においてはブレンドポリマー含有量に基づいて 5 ~ 15 重量 % あるが、2 ~ 20 重量 % を含むのがよい。

10

20

30

40

50

【0019】

ポリイソブチレン及びポリ(パラ-tert-ブチルスチレン)部分を含むブロック-グラフトコポリマーが、ポリブタジエンまたはポリイソブチレンのような高不飽和エラストマーを含むブレンドを相溶化させることは驚きである。なぜなら、該ブロック-グラフトコポリマーはジエンポリマー部分を有さないからである。スチレン系ポリマー部分がそのようなジエンエラストマーの相溶化に役立つことは、予想できることである。

【0020】

ブロック-グラフトコポリマーは、ポリイソブチレン部分との均衡を取りながら、スチレン系ポリマー部分10~90重量%、またはスチレン系ポリマー部分10~50重量%を含有するのがよい。トリブロック・ブロック-グラフトコポリマーにおいて、スチレン系部分は、外側ブロックを(S-iB-S)、内側ブロックをiB-S-iBで形成することができる。イソブチレンポリマーを大量に含む、例えば65重量%以上のブレンド中で、iB-S-iB型ブロック-グラフトコポリマーは相溶化剤として働くことができる。不飽和度の高い高不飽和ジエンポリマーを、例えば65重量%以上含むブレンド中で、S-iB-S型ブロック-グラフトコポリマーは相溶化剤として働くことができる。ある実施態様のブロック-グラフトコポリマーでは、GPC数平均分子量が少なくとも5000であり、または10,000~50,000、若しくは10,000~30,000であるスチレン系ポリマー部分を含む。10

【0021】

本発明のブレンド組成物は、タイヤの側壁、タイヤの滑り止めのトレッド、タイヤのカーカス(骨組)、ホース、ベルト、機械商品、及び類似物品のような有用な物品の形とするために、加硫処理及び成形することができる。20

【0022】

適当な加硫処理または架橋方法としては、高エネルギー放射線(紫外線、電子ビームまた
線)に組成物をさらしたり、適当な過酸化物若しくは促進硫黄加硫系を組成物に添加す
ることが挙げられる。

【0023】

適当な過酸化物の例としては、ジアルキル過酸化物、ケタール過酸化物、アラルキル過酸化物、過酸化エーテル、及び過酸化エステルが挙げられる。実施態様のうちいくつかは、過酸化物を、過酸化ジクミル、ジ-tert-過酸化ブチル、過酸化ベンゾイル、tert-過安息香酸ブチル、及び公知の類似なフリーラジカル生成系に限定している。過酸化物の含有量は、いくつかの実施態様では硬化型ポリマー100重量部当たり1.5~6重量部の過酸化物を使用しているが、通常は、1~10重量部の範囲である。30

【0024】

本発明において硬化剤として機能する促進硫黄加硫系は、硫黄または硫黄混合物及び硫黄含有促進剤及び/またはフェノール-ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。適当な促進剤としては、二硫化ベンゾチアジル、N-オキシジエチレンベンゾチアゾール-2-スルファンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、アルキルフェノールジスルフィド、アルキルチウラムスルフィド、m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-ジアリルグアニジン、ジアルキル及びジアリル-ジチオカルバマート並びにそれらの類似物質が挙げられる。40

【0025】

適当なジアルキルジチオカルバマートとしては、亜鉛、ビスマス、カドミウム、銅、鉛、セレンイウム及びテルリウムを含むジアルキルジチオカルバマートが挙げられる。さらにそのアルキル基は、1~5の炭素原子を含み、ピペリジニウムペンタメチレンジチオカルバマート、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0026】

適当なジアリルジチオカルバマートとしては、亜鉛、ビスマス、カドミウム、銅、鉛、セレンイウム、テルリウム及びそれらの混合物を含むジアリルジチオカルバマートが挙げられる。50

【0027】

適当なアルキルチウラムスルフィドとしては、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0028】

硫黄及び加硫促進剤は、通常は組成物に硬化エラストマー 100 重量部を基準として、0.5 ~ 8 重量部加える。促進硫黄硬化系は、さらに酸化亜鉛または均等物を補助硬化剤として含む硬化系において共硬化剤として用いることもある。酸化亜鉛は通常、このような系においては、エラストマー 100 重量部につき 0.2 ~ 7 重量部用いられる。

10

【0029】

エラストマー組成物は、スコーチ防止剤、潤滑剤、充填剤、可塑剤、粘着付与剤、着色剤、発泡剤及び抗酸化剤のような硬化を阻害しないその他の添加剤を含むことができる。

【0030】

充填剤の例として、強化グレードカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、及び泥のような無機充填剤並びに高スチレン樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂及び石油樹脂のような有機充填剤が挙げられる。

【0031】

潤滑剤の例として、パラフィン油、固体及び流動パラフィンのような石油系潤滑剤、コールタール、コールタールピッチのようなコールタール系潤滑剤；蜜蠟、カルナウバ蠟及びラノリンのようなワックス；及び石油樹脂のような合成ポリマー材料が挙げられる。

20

【0032】

可塑剤の例として、例えばパラフィン油、芳香族油、ナフテン油、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、セバシン酸エステル及び類似の可塑剤のような炭化水素油が挙げられる。

【0033】

粘着付与剤の例としては、石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、テルペンフェノール樹脂及びキシレン／ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。

30

【0034】

着色剤の例としては、無機及び有機色素がある。

【0035】

発泡剤の例としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、N-N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルアジド、尿素及びそれらに類似のものが挙げられる。

【0036】

加硫化組成物は、溶媒混合または、密閉式混合機（ブランダー社製（Braebender）プラスチコーダー）、バンパリーミキサー、押出機、ミルミキサー、ニーダー若しくは類似の混合装置のような任意の適当な混合溶解装置を使用して、調製及びブレンドすることができる。これらの混合溶解装置では、ブレンド温度及び時間は、それぞれ 100 ~ 200 及び 1 ~ 15 分の範囲がよい。ポリマー成分は、相サイズが 5 ミクロン未満の分散相を有する密接で均質なブレンドを形成するために、高せん断または延伸混合で処理することもある。いくつかの実施態様において、相サイズは 2 ミクロン未満で調製する。

40

【0037】

実施例

以下の実施例によって、本発明を説明する。

【0038】

実施例 1 及び 2 で使用するブロックコポリマーは、アルミニウム系開始剤を用いてリビングカルボカチオン重合によって合成した。このトリブロックコポリマーの重量 %、最終区

50

画 (end block) 及び数平均分子量 M_n の値を示す :

【0039】

記号表示	重量%	最終区画	$M_n \times 10^{-3}$
12tbs-80iB-12tbs	23%tbs		12-80-12

【0040】

tbsは第3級ブチルスチレン、iBはイソブチレンである。実施例において、本発明で使用するイソブチレンポリマーは、ポリ(イソブチレン-コ-4-メチルスチレン)であり、PIMSと略称する。該ポリマーはイソブチレン96.25mol%及びPMS3.75mol%を含有する。GPCM_n及びM_wはそれぞれ、173,000及び479,000である。2つのジエンポリマーを使用した。Budene(商標)1207(グッドイヤータイヤ・アンド・ラバーカンパニー、オハイオ州アクロン)は約98%のシス-1,4含有のポリブタジエンであり、Natsyn(商標)2200 1207(グッドイヤータイヤ・アンド・ラバーカンパニー、オハイオ州アクロン)は(最小で)92%のシス-1,4含有のポリイソブレンである。4つのブレンドを、トルエン中で混合させた後、真空オーブンにおいて十分に乾燥させることで調製した:

表1(数字は重量部で表す)における実施例1及び2は、ブロックコポリマー相溶化剤を含有するブレンドであり、比較例1及び2はブロックコポリマー相溶化剤を含有しない。

【0041】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
PIMS	7.27	7.27	8	8
Budene(商標) 1207	7.27	—	8	—
Natsyn(商標) 2200	—	7.27	—	8
tbs-iB-tbs	1.45	1.45	—	—
Irganox(商標) 1010	0.16	0.16	0.16	0.16
破断ひずみ(%)	2700	3500	1400	2800
破断近傍の最大応力(psi)	18	10	10	7

Irganox 1010は安定剤(チバ・ガイギー)

【0042】

引張り応力-ひずみ測定は、実験温度25及びインストロン・クロスヘッド速度2"/min(ASTM D-1708)でマイクロアレイ試料を用いて、これら4つのブレンドに対して行った。図1に示すように、tbs-iB-tbsとPIMS/Budene(商標)1207やPIMS/Natsyn(商標)2200との混合により、破断ひずみ及び破断近傍の最大応力が増加する。さらに、動的熱機械測定を周波数1Hz、加熱速度2°/minで、tbs-iB-tbsが相撲動にどのように作用するかを測定するため、これら4つのブレンドを行った。これらの測定法は当業者に公知であり、一般的に利用されている。図2及び3はそれぞれ、PIMS/Budene 1207ブレンド及びPIMS/Natsyn 2200ブレンドの温度による機能の損失正接をtanで示す。ブロックコポリマーはPIMS及びジエンポリマー間に拡散界面を形成し、これは2つの損失正接ピーク間の損失正接値の増加(図2)または損失正接ピークの狭小化(図3)により示される。

10

20

30

40

50

【0043】

さらに、表2（数字は重量部で表す）に示す組成物を含むブレンドは、溶融ブレンドすることによって調製した。重量比25/75であるPIMS/Budene 1207及びPIMS/Natsynであって、12TBS-80iB-12TBSを含有するもの及び含有しないものを調製した。かかるブレンドは、温度180のプラベンドーミキサー中、10分間、回転速度60rpmで回転させることにより、調整した。表2の各組成物は、30分間180で圧縮成型し、厚さ0.08"のパッドを得た。引張り応力・ひずみ測定をこれら成型パッド（試験前に24時間、周囲条件下で保存した）に対して行った。マイクロアレイ試料を用いた（実験温度25；インストロン・クロスヘッド速度2"/min、ASTM D1708使用）。 10

【0044】

ブラックコポリマーに起因する前記ブレンドの形態的变化は、原子間力顕微鏡（AFM）測定により同様に観察した。すべての試料は、試料の応力緩和を防止するため低温状態にした後、8時間以内にAFM分析を行った。低温状態にしている間、試料は-150まで冷やし、凍結マイクロトーム内でダイアモンドナイフを用いて切断した。その後、空気の湿度による結露を避けるために乾燥室素ガスを流したデシケーター内で、それらを室温まで温めた。最後に、出来上がった試料を、AFM分析のために小型スチール万力（バイス）で標本にした。AFM測定は、矩形、Siカンチレバーを用いて空气中で行った。試料すべてのAFM相画像は、コンピューターで分散相のサイズ及び形態を計算することで処理及び測定した。 20

【0045】

表2に示すように、tbs-iB-tbsポリマーをPIMS/Budene 1207混合物（実施例3）に組み込むことで、破断ひずみ及び破断近傍の最大応力が比較例組成物3の値を越えて、増加する。また、tbs-iB-tbsをPIMS/Natsyn 2200混合物（実施例4）に組み込むことで、比較例組成物4を越えて、破断ひずみが増加する。 30

【0046】

【表2】

表2

	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4
PIMS	4	4	3.64	3.64
Budene 1207	12	-	10.91	-
Natsyn 2200	-	12	-	10.91
tbs-iB-tbs	-	-	1.45	1.45
Irganox 1010	0.16	0.16	0.16	0.16
破断ひずみ(%)	395	510	560	640
破断近傍の最大応力(psi)	30	2	64	2
D _n (μm)	1.53	0.57	0.83	0.25
D _w (μm)	2.17	0.91	1.24	0.32
D _a (μm)	2.70	1.15	1.59	0.40
D _v (μm)	3.03	1.28	1.86	0.46
F	0.80	0.82	0.74	0.71

D_n=等数・平均直径

D_w=等重量・平均直径

D_a=等面積・平均直径

D_v=等体積・平均直径

F=形状因子=4π(面積)/(周辺の長さ)²、表面粗さの指標；Fが小さい方が表面粗さの度合いが高いことを意味する。 40

【0047】

AFM測定及び画像解析（フォトショップ（商標）（Photoshop）5.0、Adobe Systems, Inc.）を用いることで、種々の平均直径 D_n 、 D_w 、 D_a 、及び D_v により、PIMSの小さい相（PIMS minor phase）の特性を示した。tBS-iB-tBSのPIMS/Budene 1207及びPIMS/Natsyn 2200ブレンドへのPIMSの小さい相のサイズを低下させることによる相溶化効果は、表2のデータに基づいて明らかである。さらに、tBS-iB-tBSの存在下で、PIMSの相サイズはPIMS/Budene 1207ブレンド中よりもPIMS/Natsyn 2200ブレンド中の方が低下した。これは、tBSホモポリマーがポリブタジエンよりもポリイソブレンの方が相溶性が良いとの所見ともつじつまが合う。tBS-iB-tBSを含む両ブレンドの形状因子の低下が観察されたことは、より多くの非球形及びより高い値の表面積PIMSドメインを反映している。この体積単位当たりのドメイン表面積の増加は、PIMS相融合を妨害する立体安定性及び/またはtBS-iB-tBS相溶化剤の存在によるこれらブレンドの界面張力の低減を示唆する。

10

20

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、実施例において調製したポリマーブレンドの引張り応力 - ひずみ測定をプロットしたものである。

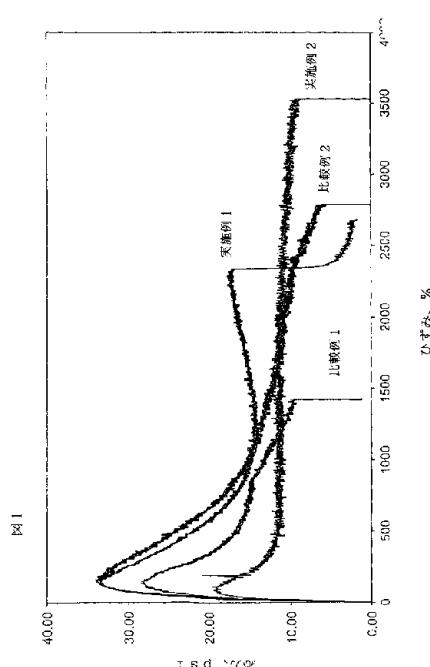
【図2】

図2は、実施例において調製した1つのポリマーブレンドの動的熱機械測定をプロットしたものである。

【図3】

図3は、実施例において調製したもう一方のポリマーブレンドの動的熱機械測定をプロットしたものである。

【図1】



【図2】

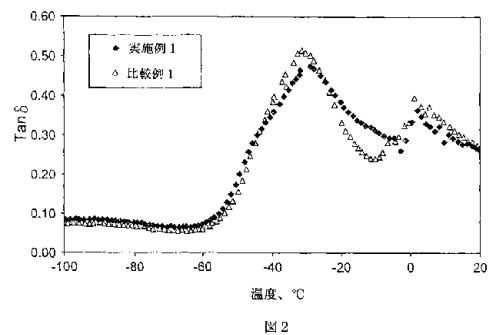


図2

【図3】

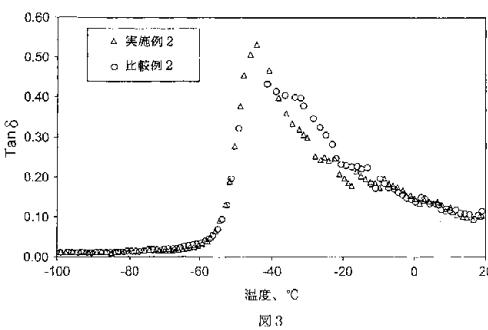


図3

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
25 April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/32994 A2(51) International Patent Classification⁷: C08L 23/22, 23/28, 21/00

(74) Agents: RUNYAN, Charles, E. et al.; ExxonMobil Chemical Company, P.O. Box 2149, Baytown, TX 77522-2149 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/51620

(81) Designated States (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ,

(23) International Filing Date: 11 October 2001 (11.10.2001)

BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,

(25) Filing Language:

DM, EE, ES, FI, GB, GD, GR, GH, GM, HR, HU, ID, IL,

(26) Publication Language:

IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

(30) Priority Data:

LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,

09/688,425 16 October 2000 (16.10.2000) US

RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TT, TM, TR, TT, TZ, UA,

(71) Applicant (for all designated States except US): EXXON-MOBIL CHEMICAL PATENTS INC. [US/US]; 5200 Bayview Drive, Baytown, TX 77520-5200 (US).

(84) Designated States (regional): ARPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BE, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

Published:

(75) Inventors/Applicants (for US only): TSE, Min, Fu [US/US]; 1706 Fair Oaks Drive, Seabrook, TX 77586 (US), WANG, Ihsien-Chang [US/US]; 536 College, Belaire, TX 77401 (US), KRISHNAMOORTI, R. [US/US]; 2412 Yorktown #312, Houston, TX 77056 (US), TSOU, Andy, H. [US/US]; 3007 Prairie Knoll Court, Houston, TX 77059 (US).

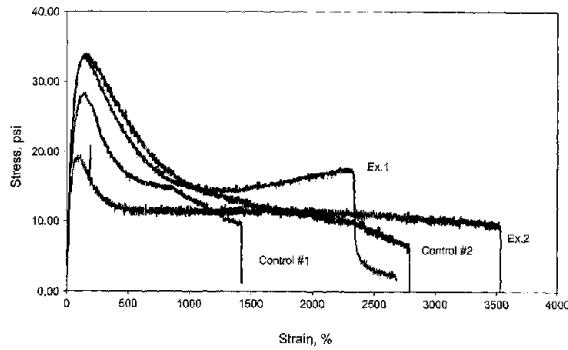
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

{Continued on next page}

(54) Title: POLYMER BLEND COMPATIBILIZATION USING ISOBUTYLENE-BASED BLOCK COPOLYMERS



WO 02/32994 A2

(57) Abstract: Compatibilized blends of an isobutylene polymer and an unsaturated diene polymer are prepared using a compatibilizing agent comprising a block-graft copolymer containing polyisobutylene segments and C₄ to C₈ alkyl-substituted styrene polymer segments, such as poly(1-butylstyrene) segments.

WO 02/32994 A2

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/32994

PCT/US01/31620

**POLYMER BLEND COMPATIBILIZATION USING
ISOBUTYLENE-BASED BLOCK COPOLYMERS**

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to compatibilized blends comprising high and low unsaturation elastomers.

BACKGROUND

10 Vulcanizates based on blends of little-or-no-olefinic-unsaturation elastomers with more highly unsaturated elastomers are of interest in the rubber industry primarily because of their special properties, e.g., superior resistance to ozone degradation and consequent cracking, improved resistance to chemical attack, improved temperature stability and unique dynamic response. These blends permit synergy between the individual elastomers, yielding composite 15 blend property combinations unattainable in the individual elastomers. But these desirable properties occur only when an intimate homogeneous blend of the elastomers with phase sizes of less than 5 microns, generally 1 micron or less, is produced and maintained in the blend, and a satisfactory interfacial adhesion level is achieved.

20 Unfortunately, it is generally known that most polymers are not compatible with one another unless specific, favorable interactions are present, because the favorable entropy of mixing is too small to overcome the unfavorable enthalpy of mixing, making mixing disfavored. Blends produced by normal techniques are grossly inhomogeneous with phase sizes many microns in diameter. This gross incompatibility of the individual polymers with a consequent inability to produce and maintain desired homogeneous, fine phase sizes is particularly evident when the individual polymers differ considerably in solubility 25 parameters. That is the case when low unsaturation elastomers are blended with the more highly unsaturated elastomers.

30 Another problem with saturated-unsaturated elastomer mixtures is that, even if high-shear mixing produces intimate dispersions, afterwards the mixtures phase-separate into blends that are grossly inhomogeneous with the individual

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 2 -

phase sizes many microns in diameter. These grossly inhomogeneous blends generally have very poor property combinations, usually much worse than the individual polymers, rather than displaying the desired property combinations that come from intimate homogeneous blends with phase sizes less than 5 microns, 5 generally 1 micron or less.

One approach towards compatibilizations of non-compatible polymers is to blend in a block copolymer that contains one chain segment derived from monomers compatible with a blend polymer and another chain segment derived from monomers compatible with another blend polymer. For example, EP 10 691378A discloses polymer blends comprising a polycarbonate resin and polyisobutylene that are compatibilized by including a minor amount of a polycarbonate-polyisobutylene block copolymer in the blend composition. In addition, U.S. Patent No. 5,741,859 discloses block copolymers of polyisobutylene and polydimethylsiloxane and suggests their use as 15 compatibilizers.

Di, tri and radial block copolymers containing polyisobutylene and poly(*p*-chlorostyrene) are disclosed as compatibilizers by *Kennedy et al.* in *Polym.Mater.Sci.Eng.*, 63, p 371-375, 1990.

20 Polymer blends comprising a mixture of an isobutylene polymer and a more highly unsaturated elastomer such as polybutadiene or polyisoprene are potentially ozone resistant, chemical resistant, air tight, and temperature stable as described above. But isobutylene polymers such as polyisobutylene, copolymers of isobutylene with isoprene (butyl rubber), copolymers of isobutylene with a para-alkylstyrene, and their halogenated versions are not compatible with more 25 highly unsaturated elastomers such as polymers based on conjugated diene monomers. In the absence of specific, strong chemical interactions, these dissimilar polymers have a positive free energy of mixing and hence are thermodynamically incompatible because the heat of mixing is usually positive and the entropy gained upon mixing these dissimilar polymeric molecules is small. The result is high interfacial tension and poor adhesion between the two 30 blend phases and weak blend mechanical properties due to the lack of a highly structured morphology. The present invention is directed towards an improved

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 3 -

blend of high and low unsaturation elastomers by the incorporation of a block copolymer.

SUMMARY

- 5 The invention provides a compatibilized polymer blend comprising:
 (a) an isobutylene polymer selected from polyisobutylene, random
 copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, halogenated random
 copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, random copolymers
10 of isobutylene with up to 20 weight % of a para-alkylstyrene, halogenated random
 copolymers of isobutylene and up to 20 weight % of a para-alkylstyrene and their
 mixtures;
 (b) at least one olefinically unsaturated diene polymer; and
 (c) a compatibilizer for components (a) and (b) comprising a block
15 copolymer of at least one recurring polyisobutylene segment and at least one
 recurring segment comprising a C₄-to-C₆ alkyl-ring-substituted styrene or ring-
 substituted alpha-methylstyrene.

Some compatibilizers comprise a di, tri or radial block copolymer of polyisobutylene and para-tertiary-butylstyrene (tbS).

The invention also provides for co-vulcanized elastomer compositions
20 based on these blends.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a plot of tensile stress-strain measurements of polymer blends prepared in the examples;

25 Figure 2 is a plot of dynamic thermal mechanical measurements of one polymer blend prepared in the examples; and

Figure 3 is another plot of dynamic thermal mechanical measurements of another polymer blend prepared in the examples.

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 4 -

DETAILED DESCRIPTION

The compatibilizer copolymers useful in accordance with this invention are block copolymers containing at least one polymer chain segment derived from a C₄-to-C₆-alkyl-substituted styrene or alpha-methylstyrene and at least one polymer chain segment derived from isobutylene. These materials may comprise S-iB-S or iB-S-iB triblock copolymers, S-iB diblock copolymers, (S-iB)_n multiblock copolymers, graft copolymers of poly S or a poly iB backbone, or star-branched polymers containing poly S and poly iB segments, in which iB is isobutylene and S is a C₄-to-C₆-alkyl-substituted styrene or alpha-methylstyrene. For the purposes of this invention, all of these materials will be referred to as block-graft copolymers.

10 The styrenic part of the block-graft copolymer comprises one or a mixture of styrene or alpha-methylstyrenes that are ring-substituted at the ortho, meta, or para position with a linear or branched, C₄ to C₆ alkyl group. Some embodiments select the styrenic monomer as para-t-butylstyrene.

15 Some invention block copolymers have a GPC number average molecular weight in the range of 10,000 to 500,000, others 50,000 to 200,000. In some embodiments, the styrenic monomer segment(s) comprise at least 10 weight % of the copolymer and the balance of the polymer comprises isobutylene segments. Some embodiments select block-graft copolymers as S-iB-S or iB-S-iB tri-block copolymers containing 10-50 weight % of the styrenic block copolymer segments. Other embodiments select the copolymers similarly with between 10 and 30 weight % of the styrenic block copolymer segments.

20 25 These block-graft copolymers are well known in the art and can be prepared by living, carbocationic, sequential polymerization using a catalyst comprising a tertiary alkyl halide, a tertiary aralkyl halide, or a polymeric halide initiator and a methyl aluminum or methyl boron compound containing co-initiator. Polymerization is conducted in a suitable solvent as is known in the art such as anhydrous methylene chloride, hexane, or mixed solvents. Typical polymerization temperatures are below -30°C. Some embodiments select the

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 5 -

polymerization temperature to be below -60°C. These polymerization methods are more completely disclosed in U.S. Patent Nos. 4,946,899, 5,506,316 and 5,451,647.

Invention polymer blends are characterized as having at least two components: an olefinically unsaturated diene polymer component and an isobutylene component. The unsaturated diene component includes elastomeric conjugated diene (diolefins) polymers such as polybutadiene, natural rubber, synthetic polyisoprene, copolymers of butadiene with up to 40 weight % of styrene or acrylonitrile, polychloroprene, and their mixtures. Some embodiments select the olefinically unsaturated component as polybutadiene or polyisoprene. The unsaturated polymer may also be non-elastomeric and may include liquid-to-waxy polybutadiene or butadiene copolymers having a number average molecular weight in the range of 300 up to 10,000.

The isobutylene polymer blend component includes polyisobutylene, random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % of isoprene (butyl rubber), chlorinated or brominated butyl rubber containing from 0.3 to 3 weight % halogen, random isobutylene copolymers with up to 20 weight %, and up to 14 weight % of para-alkylstyrene such as para-methylstyrene (PMS) and chlorinated or brominated iBPMS copolymers containing from 0.1 to 10 mol% of halomethylstyrene groups. For halogenated iBPMS, the halogen is present as benzylidene halogen on the polymer molecules. The iBPMS and halogenated iBPMS copolymers are more particularly described in U.S. Patent No. 5,162,445.

Inventor blends generally contain the isobutylene polymer and olefinically unsaturated polymer at 95-5 parts by weight of isobutylene polymer per 5-95 parts by weight of unsaturated polymer, respectively. Some inventor blends generally contain the isobutylene polymer and olefinically unsaturated polymer at 50-10 parts by weight of isobutylene polymer per 10-50 parts by weight of unsaturated polymer, respectively. The block-graft copolymer additive may be present at between 2 to 20 weight %, although some embodiments select this additive at between 5 to 15 weight %, based on the blend polymer content.

It is surprising that the block-graft copolymers containing polyisobutylene and poly(p-tertiary-butylstyrene) segments will compatibilize blends containing

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 6 -

highly unsaturated elastomers such as polybutadiene or polyisoprene, because the block-graft copolymer does not contain a diene polymer segment. It is unexpected that the styrenic polymer segments serve to compatibilize such elastomeric dienes.

5 The block-graft copolymers may contain from 10 to 90 weight % of the styrenic polymer segments, or from 10 to 50 weight % of the styrenic polymer segments, with the balance being polyisobutylene segments. For triblock block-graft copolymers, the styrenic segments may form the outer blocks (S-iB-S) the inner block iB-S-iB. In blends containing high isobutylene polymer amounts, e.g.
10 greater than 65 weight %, iB-S-iB type block-graft copolymers can serve as compatibilizers. In blends containing higher unsaturated diene polymer levels, e.g. greater than 65 weight %, S-iB-S type block-graft copolymers can serve as compatibilizers. Some block-graft copolymer embodiments contain styrenic polymer segments having a GPC number average molecular weight of at least
15 5,000, some from 10,000 to 50,000, and some from 10,000 to 30,000.

Invention blend composition can be vulcanized and shaped to form useful articles such as tire sidewalls, tire treads, tire carcasses, tire linings, hoses, belts, mechanical goods, and similar articles.

20 Suitable vulcanizing or cross-linking methods include exposing the composition to high energy radiation (ultra violet, electron-beam, or gamma) or adding a suitable peroxide or accelerated sulfur vulcanizing system into the composition.

25 Examples of suitable peroxides include dialkyl peroxides, ketal peroxides, aralkylperoxides, peroxyethers, and peroxyesters. Some embodiments restrict peroxides to di-cumylperoxide, di-tert-butylperoxide, benzoyl peroxide, tert-butylperbenzoate, and similar known free radical generators. The quantity of peroxide generally ranges from 1 to 10 parts by weight, although some embodiments select peroxide at 1.5 to 6 parts by weight per 100 parts by weight of curable polymer.

30 Accelerated sulfur vulcanization systems that function as curatives in the present invention include sulfur or mixtures of sulfur and sulfur-containing accelerators and/or phenol-formaldehyde resins. Suitable accelerators include

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 7 -

benzothiazyl disulfide, N-oxydiethylene benzothiazole-2-sulfenamide, 2-mercaptobenzothiazole, alkyl phenol disulfides, alkylthiuram sulfides, m-phenylenebismaleimide, N,N'- diarylguanidines, dialkyl and diaryl dithiocarbamates, and similar materials.

5 Suitable dialkyldithiocarbamates include the dialkyldithiocarbamates of zinc, bismuth, cadmium, copper, lead, selenium, and tellurium in which the alkyl group contains from 1 to 5 carbon atoms, piperidinium pentamethylenedithiocarbamate, and their mixtures.

10 Suitable diaryldithiocarbamates include the diaryldithiocarbamates of zinc, bismuth, cadmium, copper, lead, selenium, tellurium, and their mixtures.

Suitable alkylthiuram sulfides include dipentamethylene thiuram tetrasulfide, tetrabutylthiuram disulfide, tetrathythiuram disulfide, tetramethylthiuram monosulfide, tetrabenzylthiuram disulfide, and their mixtures.

15 Sulfur and vulcanization accelerators are normally added to the composition at 0.5 to 8 parts by weight based on 100 parts by weight of curable elastomer. The accelerated sulfur curing system is sometimes used as a co-curable in curing systems also containing zinc oxide, or an equivalent, as an auxiliary curative agent. Zinc oxide is normally used in such systems at 0.2 to 7 parts by weight per 100 parts by weight of elastomer.

20 The elastomer composition may also contain other additives such as scorch retarders, lubricants, fillers, plasticizers, tackifiers, coloring agents, blowing agents, and antioxidants, provided that these do not prevent with curing.

25 Examples of fillers include inorganic fillers such as reinforcing grade carbon black, silica, calcium carbonate, talc, and clay, and organic fillers such as high-styrene resin, coumarone-indene resin, phenolic resin, lignin, modified melamine resins, and petroleum resins.

30 Examples of lubricants include petroleum-type lubricants such as oils, solid and liquid paraffins, coal-tar-type lubricants such as coal tar and coal tar pitch; waxes such as beeswax, carnauba wax, and lanolin; and synthetic polymeric substances such as petroleum resins.

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 8 -

Examples of plasticizers include hydrocarbon oils, e.g., paraffin, aromatic, and naphthenic oils, phthalic acid esters, adipic acid esters, sebacic acid esters, and similar plasticizers.

5 Examples of tackifiers are petroleum resins, coumarone-indene resins, terpene-phenol resins, and xylene/formaldehyde resins.

Examples of coloring agents are inorganic and organic pigments.

10 Examples of blowing agents are sodium bicarbonate, ammonium carbonate, N-N'-dinitrosopenta-methylenetetramine, azocarbonamide, azobisisobutyronitrile, benzenesulfonyl hydrazide, toluenesulfonyl hydrazide, p-toluenesulfonyl azide, urea, and the like.

15 The vulcanizable composition may be prepared and blended using solvent blending or any suitable melt-mixing device such as an internal mixer (Braebender Plasticorder), a Banbury Mixer, an extruder, a mill mixer, a kneader, or a similar mixing device. Blending temperatures and times in these melt-mixing devices may range from 100°C to 200°C and from 1 to 15 minutes, respectively. Sometimes the polymer components are subjected to high shear or extensional mixing to form an intimate homogeneous blend having a dispersed phase with a phase size of less than 5 microns. Some embodiments prepare the phase size less than 2 microns.

20

EXAMPLES

The following examples illustrate the invention.

25 The block copolymer used in Examples 1 and 2 was synthesized via living carbocationic polymerization using an aluminum-based initiator. Values of weight % (Wt %), end block, and number-average molecular weight, M_n , of this triblock copolymer are shown:

	Designation	Wt % End Block	$M_n \times 10^{-3}$
30	I2tbS-80IB-I2tbS	23% Ibs	12-80-12

where tbS is tertiary-butylstyrene and iB is isobutylene. As an example, the isobutylene-based polymer used in this invention was a poly(isobutylene-co-4-methylstyrene), abbreviated by PIMS. This copolymer contains 96.25 mol% isobutylene and 3.75 mol% PMS. GPC M_n and M_w are 173,000 and 479,000, respectively. Two diene polymers were used. Budene® 1207 (Goodyear Tire and Rubber Company, Akron OH) is a polybutadiene containing approximately 98% cis-1,4 content, and Natsyn® 2200 1207 (Goodyear Tire and Rubber Company, Akron OH) is a polyisoprene containing 92% (minimum) cis-1,4 content. Four blends were prepared by mixing in toluene followed by extensive drying in a vacuum oven.

Examples 1 and 2 (Ex. 1 and Ex. 2) in Table 1 (numbers expressed in parts by weight) are blends containing the block copolymer compatibilizer and control examples 1 and 2 (Cont. 1 and Cont. 2) do not.

15

Table 1

	Ex. 1	Ex. 2	Cont. 1	Cont. 2
PIMS	7.27	7.27	8	8
Budene® 1207	7.27	-	8	-
Natsyn® 2200	-	7.27	-	8
tbS-iB-tbS	1.45	1.45	-	-
Irganox® 1010	0.16	0.16	0.16	0.16
Strain at break, %	2700	3500	1400	2800
Max. Stress near Break, psi	18	10	10	7

where Irganox 1010 is a stabilizer (Ciba Geigy).

Tensile stress-strain measurements were performed on these four blends using micro-dumbbell specimens at a test temperature of 25°C and an Instron cross-head speed of 2"/min (ASTM D-1708). As shown by Figure 1, the incorporation of tbS-iB-tbS into PIMS/Budene® 1207 and PIMS/Natsyn® 2200 blends increases the strain at break and the maximum stress near the break point. Dynamic thermal mechanical measurements using 1 Hz frequency and 2°C/min heating rate were also performed on these four blends to determine how tbS-iB-

25

tbS affects the phase behavior. These measurements are known to those skilled in the art and commonly used. Figures 2 and 3 show the loss tangent (δ) as a function of temperature for the PIMS/Budene® 1207 blend and the PIMS/Natsyn® 2200 blend, respectively. The block copolymer forms a diffused interface between PIMS and the diene polymer as indicated by the increased loss tangent values between the two loss tangent peaks (Figure 2) or by a narrowing of the loss tangent peak (Figure 3).

Additional blends having the composition shown in Table 2 (numbers expressed in parts by weight) were prepared by melt blending. Several 25/75 by weight blends of PIMS/Budene® 1207 and PIMS/Natsyn® 2200 with and without 12TBS-80iB-12TBS were prepared. This blending was carried out in a Brabender mixer at a temperature of 180°C and a rotor speed of 60 rpm for 10 minutes. Each composition in Table 2 was compression-molded at 180°C for 30 minutes to make pads of thickness 0.08". Tensile stress-strain measurements were performed on these molded pads (stored under ambient conditions for 24 hours prior to tests). Micro-dumbbell specimens were used (test temperature 25°C; Instron cross-head speed 2"/minute, using ASTM D1708).

The morphological change of the blends due to the block copolymer was also studied by atomic force microscopy (AFM) measurements. All specimens were AFM analyzed within 8 hours after cryofacing to prevent specimen relaxation. During cryofacing, the specimens were cooled to -150°C and cut with diamond knives in a cryogenic microtome. They were then warmed to ambient temperature in a dessicator under flowing dry nitrogen to avoid atmospheric moisture condensation. Finally, the faced specimens were mounted in a miniature steel vise for AFM analysis. The AFM measurements were performed in air using a rectangular, Si cantilever. AFM phase images of all specimens were processed and measured to compute sizes and shapes of dispersed phases.

As shown in Table 2, incorporating tbS-iB-tbS polymer in the PIMS/Budene® 1207 blend (Ex. 3) increases the strain at break and the maximum stress near the break point over the control composition 3. Incorporating tbS-iB-tbS in the PIMS/Natsyn® 2200 blend (Ex. 4) increases the strain at break over the control composition 4.

Table 2

	Cont. 3	Cont. 4	Ex. 3	Ex. 4
PIMS	4	4	3.64	3.64
Budene 1207	12	-	10.91	-
Natsyn 2200	-	12	-	10.91
tbS-iB-tbS	-	-	1.45	1.45
Irganox 1010	0.16	0.16	0.16	0.16
Strain at Break, %	395	510	560	640
Max. Stress near Break, psi	30	2	64	2
D _n , μm	1.53	0.57	0.83	0.25
D _w , μm	2.17	0.91	1.24	0.32
D _a , μm	2.70	1.15	1.59	0.40
D _v , μm	3.03	1.28	1.86	0.46
F	0.80	0.82	0.74	0.71

D_n = equivalent number-average diameterD_w = equivalent weight-average diameterD_a = equivalent area-average diameterD_v = equivalent volume-average diameterF = form factor = $4\pi(\text{area})/(\text{perimeter})^2$, a measure of surface irregularities; a smaller F means a higher degree of surface irregularities

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 12 -

Using AFM measurements and image analysis (Photoshop® 5.0, Adobe Systems, Inc.), the PIMS minor phase was characterized by various average diameters, D_h , D_w , D_{ls} , and D_v . The compatibilizing effect of tbS-iB-tbS on the 5 PIMS/Budene® 1207 and PIMS/Natsyn® 2200 blends in reducing the size of the PIMS minor phase is obvious based on the Table 2 data. Also, in the presence of tbS-iB-tbS, the PIMS phase size is reduced more in the PIMS/Natsyn® 2200 blend than in the PIMS/Budene® 1207 blend. This is consistent with the 10 observation that the tbS homopolymer is more compatible with polyisoprene than with polybutadiene. The observed form factor lowering in both blends containing tbS-iB-tbS reflects more non-spherical and higher-surface-area PIMS domains. This increase in domain surface area per unit volume indicates a steric stabilization to retard PIMS phase coalescence and/or a reduction in interfacial tension in these blends due to the presence of tbS-iB-tbS compatibilizer.

15

What is claimed is:

1. A compatibilized polymer blend comprising:
 - a) an isobutylene polymer selected from the polyisobutylene, random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, halogenated random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, random copolymers of isobutylene with up to 20 weight % of a para-alkylstyrene, halogenated random copolymers of isobutylene and up to 20 weight % of a para-alkylstyrene and their mixtures;
 - b) at least one olefinically unsaturated dicar polymer; and
 - c) a compatibilizer for components (a) and (b) comprising a block-graft copolymer of at least one recurring polyisobutylene segment and at least one recurring segment comprising a C₄-to-C₆ alkyl-ring-substituted styrene or ring-substituted alpha-methylstyrene.
- 10 2. The composition of claim 1 wherein the compatibilizer comprises a copolymer of isobutylene and para-t-butylstyrene.
- 15 3. The composition of claim 2 wherein the compatibilizer comprises a tbS-iB diblock copolymer or a tbS-iB-tbS or iB-tbS-iB triblock copolymer having a GPC number average molecular weight of 10,000 to 500,000 and that contains at least 10 weight % of para-t-butylstyrene.
- 20 4. The composition of claim 1 wherein the components (a) and (b) are present at 95-5 parts by weight of (a) per 5-95 parts by weight of (b).
- 25 5. The composition of claim 4 wherein the compatibilizer is present in the composition at 2 to 20 weight % based on the blend polymer content.
- 30 6. The composition of claim 3 wherein the compatibilizer is a tbS-iB diblock or tbS-iB-tbS triblock copolymer having a GPC number average molecular weight of from 50,000 to 200,000.

7. The composition of claim 1 wherein the isobutylene polymer (a) comprises a copolymer of isobutylene and para-methylstyrene.
- 5 8. The composition of claim 7 wherein the isobutylene polymer (a) is a halogenated copolymer of isobutylene and para-methylstyrene containing benzylic chlorine or bromine.
- 10 9. The composition of claim 1 wherein the olefinically unsaturated diene polymer is an elastomer selected from polybutadiene, synthetic polyisoprene, natural rubber, elastomeric copolymers of butadiene with styrene or acrylonitrile, polychloroprene, or their mixtures.
- 15 10. A polymer blend wherein the composition of Claims 1-9 is vulcanized, cured, or cross-linked.
11. A compatibilized polymer blend comprising:
 - a) an isobutylene polymer selected from polyisobutylene, random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, halogenated random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, random copolymers of isobutylene with up to 20 weight % of a para-methylstyrene, halogenated random copolymers of isobutylene and up to 20 weight % of a para-methylstyrene or their mixtures;
 - b) at least one olefinically unsaturated diene polymer selected from polybutadiene, synthetic polyisoprene, natural rubber, elastomeric copolymers of butadiene with styrene or acrylonitrile, polychloroprene, or their mixtures; and
 - c) a compatibilizer for components (a) and (b) comprising a block-graft copolymer of at least one recurring polyisobutylene segment and at least one recurring segment comprising para-t-butylstyrene.
- 20
- 25
- 30

- 15 -

12. The composition of claim 11 wherein the compatibilizer comprises a tbS-iB diblock copolymer or a tbS-iB-tbS or iB-tbS-iB triblock copolymer having a GPC number average molecular weight of 10,000 to 500,000 and that contains at least 10 weight % of para-t-butylstyrene.
5
13. The composition of claim 11 wherein components (a) and (b) are present at 95-5 parts by weight of (a) per 5-95 parts by weight of (b).
10
14. The composition of claim 13 wherein the compatibilizer is present at 2 to 20 weight % based on the blend polymer content.
15
15. The composition of claim 1 wherein the compatibilizer is a tbS-iB diblock or tbS-iB-tbS triblock copolymer having a GPC number average molecular weight of 50,000 to 200,000.
16
16. The composition of claim 11 wherein the isobutylene polymer (a) comprises a copolymer of isobutylene and para-methylstyrene.
20
17. The composition of claim 16 wherein the isobutylene polymer (a) is a halogenated copolymer of isobutylene and para-methylstyrene containing benzylidene chlorine or bromine.
25
18. The composition of claim 11 wherein the olefinically unsaturated diene polymer is an elastomer selected from polybutadiene, synthetic polyisoprene, natural rubber, elastomeric copolymers of butadiene with styrene or acrylonitrile, polychloroprene, or their mixtures.
29
19. A polymer blend wherein the composition of Claims 11-18 is vulcanized, cured, or cross-linked.
30
20. A compatibilized polymer blend comprising:

- 5 a) an isobutylene polymer selected from polyisobutylene, random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, halogenated random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, random copolymers of isobutylene with up to 20 weight % of a para-alkylstyrene, halogenated random copolymers of isobutylene and up to 20 weight % of a para-alkylstyrene or their mixtures;
- 10 b) at least one olefinically unsaturated diene polymer; and
- 15 c) a compatibilizer comprising a copolymer of isobutylene and para-t-butylstyrene, wherein the compatibilizer comprises a tbS-iB diblock copolymer or a tbS-iB-tbS or iB-iBS-iB triblock copolymer having a GPC number average molecular weight of 10,000 to 500,000 and that contains at least 10 weight % of para-t-butylstyrene.
- 20 21. The composition of claim 20 wherein said components (a) and (b) are present at 95-5 parts by weight of (a) per 5-95 parts by weight of (b).
- 25 22. The composition of claim 21 wherein the compatibilizer is present at 2 to 20 weight % based on the blend polymer content.
- 30 23. The composition of claim 20 wherein the compatibilizer is a tbS-iB diblock or tbS-iB-tbS triblock copolymer having a GPC number average molecular weight of 50,000 to 200,000.
- 35 24. The composition of claim 20 wherein the isobutylene polymer (a) comprises a copolymer of isobutylene and para-methylstyrene.
- 40 25. The composition of claim 24 wherein the isobutylene polymer (a) is a halogenated copolymer of isobutylene and para-methylstyrene containing benzylic chlorine or bromine.
- 45 26. The composition of claim 20 wherein the olefinically unsaturated diene polymer is an elastomer selected from polybutadiene, synthetic

- polyisoprene, natural rubber, elastomeric copolymers of butadiene with styrene or acrylonitrile, polychloroprene, or their mixtures.
27. A polymer blend wherein the composition of claims 20-26 is vulcanized, cured, or cross-linked.
- 5
28. A method of forming a compatibilized polymer blend by combining:
- 10 a) an isobutylene polymer selected from the group consisting of polyisobutylene, random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, halogenated random copolymers of isobutylene with up to 10 weight % isoprene, random copolymers of isobutylene with up to 20 weight % of a para-alkylstyrene, halogenated random copolymers of isobutylene and up to 20 weight % of a para-alkylstyrene and mixtures thereof;
- 15 b) at least one olefinically unsaturated diene polymer; and
- 16 c) a compatibilizer for components (a) and (b) comprising a block-graft copolymer of at least one recurring polyisobutylene segment and at least one recurring segment comprising a C₄ to C₆ alkyl ring substituted styrene or ring-substituted alpha-methylstyrene.
- 20
29. The method of claim 28 wherein the compatibilizer comprises a copolymer of isobutylene and para-t-butylstyrene.
- 25
30. The method of claim 29 wherein the compatibilizer comprises a tBS-iB diblock copolymer or a tBS-iB-tBS or iB-tBS-iB triblock copolymer having a GPC number average molecular weight of 10,000 to 500,000 and that contains at least 10 weight % of para-t-butylstyrene.
- 30
31. The method of claim 20 wherein components (a) and (b) are present at 95.5 parts by weight of (a) per 5.95 parts by weight of (b).

WO 02/32994

PCT/US01/31620

- 18 -

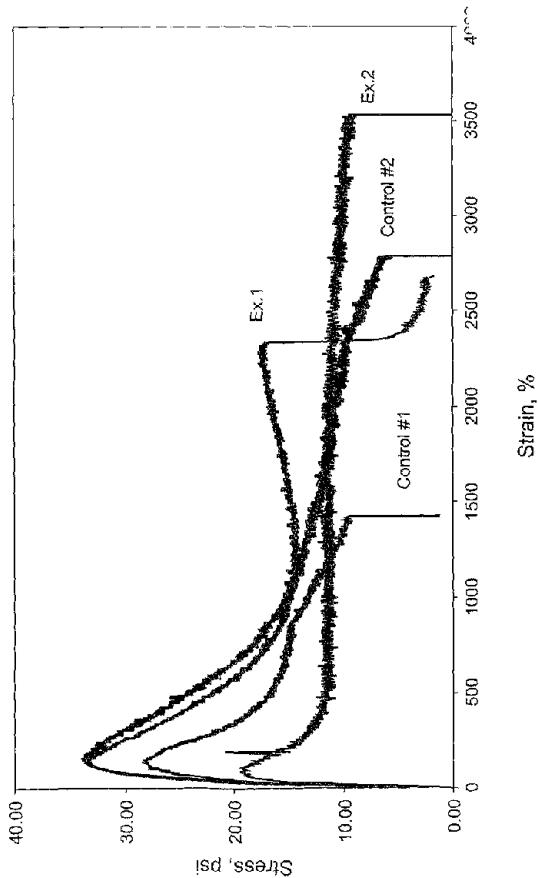
32. The method of claim 31 wherein the compatibilizer is present at 2 to 20 weight % based on the blend polymer content.
33. The method of claim 32 wherein the compatibilizer is a tBS-iB diblock or tBS-iB-tBS triblock copolymer having a GPC number average molecular weight of 50,000 to 200,000.
5
34. The method of claim 28 wherein the isobutylene polymer (a) comprises a copolymer of isobutylene and para-methylstyrene.
10
35. The method of claim 34 wherein the isobutylene polymer (a) is a halogenated copolymer of isobutylene and para-methylstyrene containing benzylic chlorine or bromine.
15
36. The method of claim 28 wherein the olefinitely unsaturated diene polymer is an elastomer selected from polybutadiene, synthetic polyisoprene, natural rubber, elastomeric copolymers of butadiene with styrene or acrylonitrile, polychloroprene, or their mixtures.
20
37. The method of claims 28-36, further comprising a vulcanizing, cross-linking, or curing step.

WO 02/32994

PCT/US01/31620

1/2

Fig. 1



WO 02/32994

PCT/US01/31620

2/2

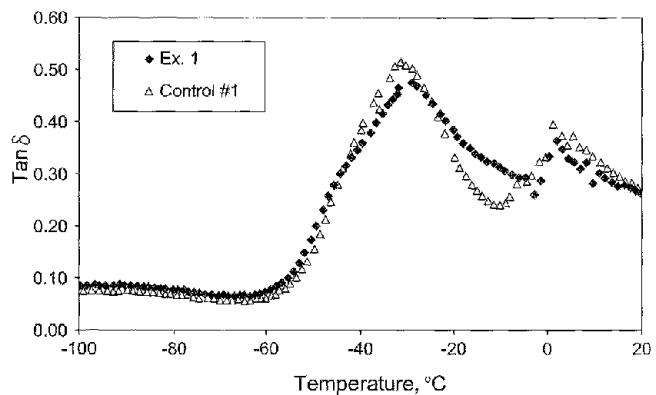


Fig. 2

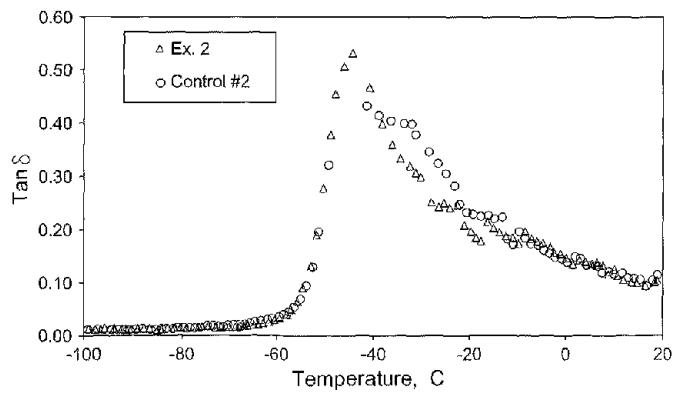


Fig. 3

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
25 April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/032994 A3

(51) International Patent Classification: C08L 23/22, C23C 21/00

(74) Agents: RUNYAN, Charles, E. et al.; ExxonMobil Chemical Company, P.O. Box 2149, Baytown, TX 77522-2149 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/31620

(22) International Filing Date: 11 October 2001 (11.10.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 00/688,425 16 October 2000 (16.10.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): EXXON MOBIL CHEMICAL PATENTS INC, [US/US]; 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520-5200 (US).

(72) Inventor(s) and

(75) Inventor/Applicants (for US only): TSE, Mun, Fu [US/US]; 1706 Fair Oaks Drive, Seabrook, TX 77586 (US); WANG, Hsien-Chang [US/US]; \$36 College, Bel-air, TX 77401 (US); KRISHNAMOORTI, R, [US/US]; 2412 Yorktown #312, Houston, TX 77056 (US); TSOU, Andy, H, [US/US]; 3007 Prairie Knoll Court, Houston, TX 77059 (US).

(81) Designated States (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ,

BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,

IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU,

LV, MA, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,

RO, RU, SD, SE, SG, SL, SK, SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA,

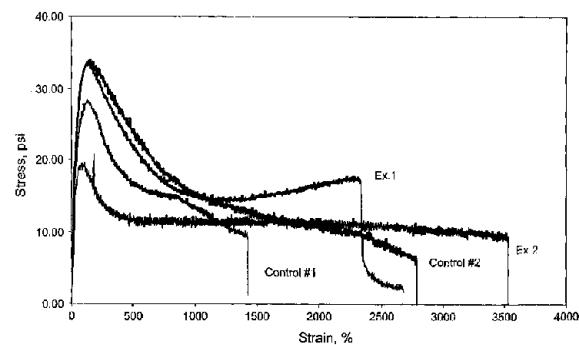
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CH, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
 — with international search report
 — before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(Continued on next page)

(54) Title: POLYMER BLEND COMPATIBILIZATION USING ISOBUTYLENE-BASED BLOCK COPOLYMERS

(57) Abstract: Compatibilized blends of an isobutylene polymer and an unsaturated diene polymer are prepared using a compatibilizing agent comprising a block-graft copolymer containing polyisobutylene segments and C₄ to C₆ allyl substituted styrene polymer segments, such as poly(1-butylstyrene) segments.

WO 02/032994 A3

WO 02/032994 A3

(88) Date of publication of the international search report:
4 July 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidelines on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																
Int'l Application No PCT/US 01/31620																
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/22 C08L23/28 C08L21/00																
According to International Patent Classification (IPC) or to the national classification and IPC																
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L																
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 practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data																
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 91 07451 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 30 May 1991 (1991-05-30) page 3A, line 1 -page 4, line 10; claims 1,7,21,24</td> <td>1,9,28, 36 2-8, 10-27, 29-35</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4 946 899 A (KENNEDY JOSEPH P ET AL) 7 August 1990 (1990-08-07) cited in the application</td> <td>2,3,6-8, 10-12, 15-20, 23-27, 29,30, 33-35</td> </tr> <tr> <td></td> <td>column 11, line 38 - line 41; example 8</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>EP 0 691 378 A (BAYER AG) 10 January 1996 (1996-01-10) cited in the application page 3, line 10 - line 18; claim 1</td> <td>4,5,13, 14,21, 22,31,32</td> </tr> </tbody> </table>		Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 91 07451 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 30 May 1991 (1991-05-30) page 3A, line 1 -page 4, line 10; claims 1,7,21,24	1,9,28, 36 2-8, 10-27, 29-35	Y	US 4 946 899 A (KENNEDY JOSEPH P ET AL) 7 August 1990 (1990-08-07) cited in the application	2,3,6-8, 10-12, 15-20, 23-27, 29,30, 33-35		column 11, line 38 - line 41; example 8		Y	EP 0 691 378 A (BAYER AG) 10 January 1996 (1996-01-10) cited in the application page 3, line 10 - line 18; claim 1	4,5,13, 14,21, 22,31,32
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.														
X	WO 91 07451 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 30 May 1991 (1991-05-30) page 3A, line 1 -page 4, line 10; claims 1,7,21,24	1,9,28, 36 2-8, 10-27, 29-35														
Y	US 4 946 899 A (KENNEDY JOSEPH P ET AL) 7 August 1990 (1990-08-07) cited in the application	2,3,6-8, 10-12, 15-20, 23-27, 29,30, 33-35														
	column 11, line 38 - line 41; example 8															
Y	EP 0 691 378 A (BAYER AG) 10 January 1996 (1996-01-10) cited in the application page 3, line 10 - line 18; claim 1	4,5,13, 14,21, 22,31,32														
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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* embodiment not published on or after the international filing date *U* 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) *C* document referring to an oral disclosure, live exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* Inter document published after the international filing date of the application and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document or part thereof which, in itself, does not amount to 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 *8* document member of the same patent family																
Date of the actual completion of the international search 26 April 2002																
Date of mailing of the international search report 07/05/2002																
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentkantoor 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, fax 31 70 340-3016 Fax (+31-70) 340-3016																
Authorized officer Clemente Garcia, R																

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.
PCT/US 01/31620

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9107451	A	30-05-1991	AT 143981 T AU 4658389 A BR 8907906 A BR 8907907 A CA 2003738 A1 CA 2009681 A1 DE 68927328 D1 DE 68927328 T2 EP 0497758 A1 EP 0501957 A1 ES 2092502 T3 JP 2957006 B2 JP 5500232 T JP 3259054 B2 KR 154878 B1 WO 9107451 A1 WO 9104992 A1 US 5430118 A US 5426167 A US 5459174 A US 5548023 A US 5548029 A US 5162445 A US 5654379 A US 5824717 A US 601327 A US 5959049 A		15-10-1996 28-04-1991 21-07-1992 21-07-1992 03-04-1991 03-04-1991 14-11-1996 20-02-1997 12-08-1992 09-09-1992 01-12-1996 04-10-1999 21-01-1993 18-02-2002 01-12-1998 30-05-1991 18-04-1991 04-07-1995 20-06-1995 17-10-1995 20-08-1996 20-08-1996 10-11-1992 05-08-1997 20-10-1998 11-01-2000 28-09-1999
US 4946899	A	07-08-1990	WO 9111468 A1 US RE34640 E	08-08-1991 14-06-1994	
EP 0691378	A	10-01-1996	DE 4424070 A1 EP 0691378 A2 JP 8048864 A	11-01-1996 10-01-1996 20-02-1996	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100122839

弁理士 星 貴子

(72)発明者 ツェ、ムン・フー

アメリカ合衆国、テキサス州 77586、シーブルック、フェア・オーツ・ドライブ 170
6

(72)発明者 ワン、シエン - チャン

アメリカ合衆国、テキサス州 77401、ベレア、カレッジ 536

(72)発明者 クリシュナムールティ、アール

アメリカ合衆国、テキサス州 77056、ヒューストン、ヨークタウン・ナンバー312 24
12

(72)発明者 ツォウ、アンディ・エイチ

アメリカ合衆国、テキサス州 77059、ヒューストン、プレーリー・ノール・コート 300
7

F ターム(参考) 4J002 AC01X AC03X AC06X AC07X AC08X BB17W BB18W BL01X BL02X BP033

FD010 FD020 FD140 FD150 FD170 FD320 GM00 GM01 GN01