

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4532496号
(P4532496)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl.

C08L 53/02 (2006.01)

F 1

C08L 53/02

請求項の数 11 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2006-532402 (P2006-532402)
 (86) (22) 出願日 平成16年4月13日 (2004.4.13)
 (65) 公表番号 特表2006-528273 (P2006-528273A)
 (43) 公表日 平成18年12月14日 (2006.12.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2004/011273
 (87) 國際公開番号 WO2004/104095
 (87) 國際公開日 平成16年12月2日 (2004.12.2)
 審査請求日 平成19年4月12日 (2007.4.12)
 (31) 優先権主張番号 60/470,461
 (32) 優先日 平成15年5月14日 (2003.5.14)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックコポリマー組成物およびそれより製造される透明なエラストマー物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- A) エラストマー^コポリマーの合計重量に基づき、50重量%未満のモノビニリデン芳香族含量と、重量平均分子量50,000~400,000とを有する少なくとも1つのエラストマー^{モノ}ビニリデン芳香族-共役ジエンブロックコポリマー-65~92重量部；
 B) 熱可塑性^{ブロック}コポリマーの合計重量に基づき、50重量%以上のモノビニリデン芳香族含量と、重量平均分子量50,000~300,000とを有する少なくとも1つの熱可塑性モノビニリデン芳香族-共役ジエンコポリマー-8~35重量部；および、
 C) A、BおよびCの合計重量に基づき、エキステンダー油0~30重量部；
 を含むエラストマー^{ポリマー}ブレンド組成物。

10

【請求項2】

エラストマー^{ブロック}コポリマー(A)が、A-B-Aトリブロックコポリマー；A-B-A-Bテトラブロックコポリマー；A-B-A-B-Aペンタブロックコポリマー；および、それらの混合物から選択され；各Aが、独立に、モノビニリデン芳香族モノマーから製造されるポリマーブロックであり；各Bが、独立に、共役ジエン；および、場合によっては、モノビニリデン芳香族モノマーから製造されるポリマーブロックである、請求項1に記載の^{ポリマーブレンド組成物}。

【請求項3】

熱可塑性ブロックコポリマー(B)が、A-Bブロックコポリマー；A-B-Aトリブロックコポリマー；A-B-A-Bテトラブロックコポリマー；A-B-A-B-Aペンタブロックコポリマー；および

20

、それらの混合物から選択され；各Aが、独立に、モノビニリデン芳香族モノマーから製造されるポリマーブロックであり；各Bが、独立に、共役ジエン；および、場合によっては、モノビニリデン芳香族モノマーから製造されるポリマーブロックである、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項4】

各モノビニリデン芳香族モノマーが、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルピリジンまたはそれらの混合物から選択され；各共役ジエンが、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンまたはそれらの混合物から選択される、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項5】

エラストマーブロックコポリマーの各モノビニリデン芳香族モノマーブロックが、ピーク重量平均分子量9,000以上を有し、エラストマーブロックコポリマーの各共役ジエンブロックが、ピーク重量平均分子量50,000以上を有する、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

10

【請求項6】

(A)のブロックコポリマーおよび/または(B)のブロックコポリマーが、ラジアルブロックコポリマーである、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項7】

エラストマーブロックコポリマーが、屈折率1.5240～1.5526を有し、および/または、熱可塑性ブロックコポリマーが、屈折率1.5526～1.5925を有する、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

20

【請求項8】

熱可塑性ブロックコポリマーの各モノビニリデン芳香族モノマーブロックが、ピーク重量平均分子量12,500以上を有し、熱可塑性ブロックコポリマーの各共役ジエンブロックが、ピーク重量平均分子量2,500以上を有する、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項9】

以下の特性：

引張強さ10.0MPaより大；

200%伸びでのピーク力0.7MPaより大；

残留歪15%以下；

30

応力緩和20%以下；

パーセント収れど（ヘイズ）50%未満；および、

パーセント透明度75%より大；

を有する、請求項1に記載のポリマーブレンド組成物。

【請求項10】

請求項1に記載の組成物を製造するための方法であって、

モノビニリデン芳香族モノマーとジエンモノマーとを重合させて、ブロックコポリマーの合計重量に基づき、50重量%未満のモノビニリデン芳香族モノマーのブロックコポリマーを含むエラストマーブロックコポリマー重合混合物を生成させ；

モノビニリデン芳香族モノマーとジエンモノマーとを重合させて、ブロックコポリマーの合計重量に基づき、少なくとも50重量%のモノビニリデン芳香族モノマーのブロックコポリマーを含む熱可塑性ブロックコポリマー重合混合物を生成させ；

40

エラストマーコポリマー重合混合物を熱可塑性コポリマー重合混合物と接触させて、ブレンドされた重合混合物を形成し；

ブレンドされた重合混合物から揮発化合物を脱離させて、ブレンドされたポリマー生成物を形成し；

ブレンドされたポリマー生成物をペレット化する；

各工程を含む方法。

【請求項11】

請求項1に記載のポリマーブレンドから製造される物品。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、モノビニリデン芳香族-共役ジエンプロックコポリマーの組成物に関する。

【0002】**クロスリファレンスの申し立て**

本出願は、2003年5月14日に出願されたU.S.特許予備出願No. 60/470,461の優先権を主張する。

【0003】**背景**

熱可塑性エラストマー、例えば、プロックコポリマーから製造されるエラストマー物品は、周知である。熱可塑性エラストマー、例えば、モノビニリデン芳香族モノマーと共にジエンモノマーとのブロックを有するコポリマーは、その他の熱可塑性ポリマー、例えば、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンまたはエチレンビニルアセテートコポリマーをブレンドされて、加工が改善されることが多い。これらの熱可塑性ポリマーは、エラストマーの粘度を低下させる傾向があり、U.S.特許4,329,309; 4,173,612; 4,305,990; 4,977,014; および、6,410,129 B2に記載されているように、組成物の弾性を低下させることによって、加工性の改善が提供され、これらの特許の教示は、参考とすることによって本明細書に組み込む。

【0004】

典型的には、エラストマープロックコポリマーは、熱可塑性ポリマーと配合されて、押出機に供給され、フィルム、纖維またはネット材料を生成する。しかし、この方法は、発生するスクラップ材料の量ゆえに高価であり、品質が悪かったり、生成物が不均質であったりする恐れがある。さらに、エラストマープロックコポリマーと熱可塑性ポリマーとのブレンドは、転化押出機に直接供給して、有用な物品を製造しうることも当分野で公知である。しかし、この方法は、多数の成分を集積するための供給システムを必要とし、転化される物品の低品質または不均質性の恐れが残る。上記考察した組成物のさらなる欠点としては、ポリマーの屈折率の有意な差により、“不透明な”または“曇った”製品(すなわち、低い透明度)の生成が挙げられる。

【0005】

したがって、有用な“透明の”弹性物品に転化しうる“透明な”プロックコポリマーまたはブレンド組成物を得るために何が必要とされるかが問われる。さらに、溶液中および単一のペレット製造物としてブレンドされ、配合するかまたは多数の成分を押出機に直接供給する必要性がなく、同重合プロセスにて生成しうるエラストマープロックコポリマーおよび熱可塑性プロックコポリマーのブレンドされた製品を得るために何が必要とされるかが問われる。

【発明の開示】**【0006】****発明の概要**

本発明は、

A) エラストマープロックコポリマーの合計重量に基づき、50重量%未満のモノビニリデン芳香族含量と、重量平均分子量(M_w)50,000 ~ 400,000とを有する少なくとも1つのモノビニリデン芳香族-共役ジエンプロックコポリマー(エラストマープロックコポリマーとも称す)65 ~ 92重量部;

B) 热可塑性プロックコポリマーの合計重量に基づき、50重量%以上のモノビニリデン芳香族含量と、重量平均分子量50,000 ~ 300,000とを有する少なくとも1つのモノビニリデン芳香族-共役ジエンコポリマー(热可塑性プロックコポリマーとも称す)8 ~ 35重量部; および、

C) A、BおよびCの合計重量に基づき、エキステンダー油0 ~ 30重量部; を含むエラストマーポリマーブレンド組成物である。

10

20

30

40

50

【0007】

エラストマー・ポリマーブレンド組成物は、例えば、多層フィルム、射出成形部品、(例えば、管材のような)押出された形材、単分子層または多成分纖維および/または不織布物品のような同時押出された構造における主要な成分としての、例えば、単分子層フィルムの製造にて使用することができる。エラストマー物品は、優れた弾性と応力緩和特性とを示す。

【0008】

詳細な説明

特に断らない限り、各数の範囲、例えば、8~35重量部は、その範囲の両端をも包含する。

10

【0009】

本発明は、少なくとも1つのエラストマーブロックコポリマーと少なくとも1つの熱可塑性ブロックコポリマーとを含む低い応力緩和“透明”エラストマー・ポリマーブレンドに関する。各エラストマーブロックコポリマーは、1つのエラストマーソフトブロック部分と少なくとも2つの熱可塑性ハードブロック部分とを含む。各熱可塑性ブロックコポリマーは、少なくとも1つのエラストマーソフトブロック部分と少なくとも1つの熱可塑性ハードブロック部分とを含む。

【0010】

本明細書で使用する場合、“応力緩和”という用語は、予め決められた長さに特定の引張速度でエラストマー材料を伸ばした後に生ずる最高負荷または力(あるいは、若干の初期長さで測定される負荷または力)と試料を特定の時間その長さまたは伸びに保持した後に測定される残留負荷または力との間の張力または負荷のパーセンテージ損失をいう。緩和は、エラストマー材料の特定の伸びで生ずる初期負荷のパーセンテージ損失として表される。本明細書で使用する場合、“透明度”または“高度に透明な”という用語は、合計透過度の75%より大をいう。曇り度(ヘイズ)および合計透過度(すなわち、透明度)は、透明度測定値についてd/0°(球体)ジオメトリーを使用するHunterLab Colorquest XE分光光度計を使用して、測定される。この曇り度測定値は、機器のジオメトリーにおける差により、ASTM法D 1003, "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics," に合致しないものの、証明されている標準について得られる値は、同等である。曇り度は、入射光の合計透過率に関する拡散透過率のパーセントに等しく、拡散透過率は、2.5°より大の角度で散乱されて進む光から測定される。本明細書で使用する場合、“弾性(elastic)”または“エラストマーの(elastomeric)”という用語は、外部から加えた力の下で伸びるかまたは変形させうるいすれかの材料をいい、これは、その本来の寸法または形状を実質的に回復し、外部力を解放した後に、ごくわずかの永久歪(典型的には、約20%以下)に耐える。“エラストマー”という用語は、弾性を示すいすれかの材料をいう。本明細書で使用する場合、“エラストマーブロックコポリマー”という用語は、ブロックコポリマーの合計重量に基づき、50重量%(wt%)未満、さらに好ましくは、35wt%未満のモノビニリデン芳香族モノマーを含むブロックコポリマーをいう。本明細書で使用する場合、“熱可塑性ブロックコポリマー”という用語は、ブロックコポリマーの合計重量に基づき、50wt%以上、さらに好ましくは、65wt%以上のモノビニリデン芳香族モノマーを含むブロックコポリマーをいう。

20

【0011】

エラストマーおよび熱可塑性ブロックコポリマーは、モノビニリデン芳香族モノマーと共にジエンモノマーとから製造される。ブロックコポリマーを製造するのに適したモノビニリデン芳香族モノマーとしては、U.S.特許4,666,987; 4,572,819; および、4,585,825; ならびに、5,721,320に記載されているモノビニリデン芳香族モノマーが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらの特許は、参考とすることによって本明細書に組み込む。好ましくは、モノビニリデン芳香族モノマーは、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエンおよびビニルピリジンから選択される。共役ジエンモノマーとしては、1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレンおよび1,3-ペンタジエンが挙げられるが

30

40

50

、これらに限定されるものではない。好ましいモノマーは、スチレン、1,3-ブタジエンおよびイソブレンである。

【0012】

好ましい実施態様にて、ブロックコポリマーは、スチレン系ブロックコポリマーまたはスチレン-ジエンブロックコポリマー、例えば、スチレン-ブタジエン(SB)、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)、スチレン-イソブレン(SI)、スチレン-イソブレン-スチレン(SIS)、SIS/SISおよびSBS/SBSである。あるいは、モノビニリデン芳香族ブロックは、例えば、スチレン-ジエン-メチルスチレンブロックコポリマーのように異なっていてもよく、または、ジエンプロックは、例えば、スチレン-イソブレン-スチレン-ブタジエン-スチレン(SIS/SBS)ブロックコポリマーにおけるように異なっていてもよい。ブロックコポリマーは、2~7個のブロックを有し、直鎖または分岐であってもよい。しかし、ブロックコポリマーは、好ましくは、直鎖トリブロックコポリマー、例えば、SBSおよびSISである。最も好ましくは、エラストマーおよび熱可塑性ブロックコポリマーの両方ともSISブロックコポリマーである。ブロックコポリマーは、また、テーパー状であってもよく、当分野周知のように、急な変化というよりもむしろ、1つのブロックからもう1つのブロックへの緩やかな組成変化が存在する。

【0013】

本発明のポリマーブレンド組成物にて使用されるエラストマーブロックコポリマーは、典型的には、以下の式：



[式中、各Aは、独立に、すなわち、各Aは、同一または異なっていてもよく、モノビニリデン芳香族モノマーを含むポリマーブロックであってもよく、各Bは、独立に、すなわち、各Bは、同一または異なっていてもよく、共役ジエン；および、場合によっては、モノビニリデン芳香族モノマーを含むポリマーブロックであってもよく、Rは、多官能性カップリング材の残部であり、nは、1~5の整数であり、xは、0~4の実数である。]で表される1つに対応する。

【0014】

式Iにて、nは、好ましくは、1~3であり、さらに好ましくは、1である。式IIにて、xは、好ましくは、0~2の整数であり、さらに好ましくは、0である。

【0015】

エラストマーブロックコポリマーの合計重量に基づき、エラストマーブロックコポリマーの少なくとも50wt%以上は、共役ジエンである。共役ジエンは、1個の共役ジエンまたは2個以上の共役ジエンの混合物、例えば、イソブレンおよびブタジエンの混合物のがよい。

【0016】

エラストマーブロックコポリマーのモノビニリデン芳香族ブロックは、エラストマーブロックコポリマーの合計重量に基づき、50wt%未満であり、典型的には、8wt%から、好ましくは、10wt%から、さらに好ましくは、12wt%から、最も好ましくは、15wt%から、50wt%未満、好ましくは、(<)45wt%、さらに好ましくは、<40wt%、最も好ましくは、<35wt%である。

【0017】

エラストマーブロックコポリマーは、典型的には、50,000~400,000ドルトンの範囲のM_wを有する。本明細書で使用する場合、全てのM_wは、ドルトンで表され、これは、グラム/モル(g/mol)に等価である。

【0018】

直鎖エラストマーブロックコポリマーにて、各モノビニリデン芳香族モノマーブロックは、好ましくは、ピークM_w少なくとも()9,000、さらに好ましくは、9,500、最も好ましくは、10,000を有する。好ましくは、各モノビニリデン芳香族モノマーブロックは、ピークM_w62,000以下()、さらに好ましくは、53,000、最も好ましくは、44,000を有

する。各ブロックは、その固有の個々の M_w を有してもよい。換言すれば、エラストマーブロックコポリマー内の各モノビニリデン芳香族モノマーブロックは、必ずしも同一の M_w である必要がない。モノビニリデン芳香族モノマーブロックが同一の M_w でないコポリマーは、典型的には、不斉であると称される。好ましくは、各共役ジエンプロックは、ピーク M_w 40,000、さらに好ましくは、50,000、最も好ましくは、60,000から、200,000、さらに好ましくは、175,000、最も好ましくは、150,000を有する。

【0019】

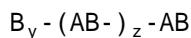
1つの実施態様にて、エラストマーブロックコポリマーは、式Iにより表されるように、ラジアル形であり、各モノビニリデン芳香族ブロックは、ピーク M_w 9,000、さらに好ましくは、9,500、最も好ましくは、10,000から、32,000まで、さらに好ましくは、2,700まで、最も好ましくは、22,000までを有する。好ましくは、各共役ジエンプロックは、ピーク M_w 31,000、さらに好ましくは、38,000、最も好ましくは、41,000から、86,000まで、さらに好ましくは、84,000まで、最も好ましくは、81,000までを有する。好ましくは、ラジアルエラストマーブロックコポリマーは、ピーク M_w 135,000、さらに好ましくは、140,000、なおさらに好ましくは、145,000から、400,000まで、さらに好ましくは、375,000まで、なおさらに好ましくは、350,000までを有する。10

【0020】

1つの実施態様にて、エラストマーブロックコポリマーは、1.5240～1.5526の範囲の屈折率、好ましくは、1.5256～1.5492の範囲の屈折率、さらに好ましくは、1.5269～1.5458の範囲の屈折率、最も好ましくは、1.5289～1.5424の範囲の屈折率を有する。屈折率は、ASTM標準D-542に従い²⁵でAbbeタイプの屈折計を使用し、0.020インチ(0.05cm)未満の厚さにプレスされたフィルムを使用して測定される。20

【0021】

本発明のポリマーブレンド組成物にて有用な熱可塑性ブロックコポリマーは、前述したように、典型的には、式IおよびIIに対応する。また、熱可塑性ブロックコポリマーは、式III：



式III

[式中、AおよびBは、先に定義した通りであり、yは、0または1であり、zは、0～4の実数である。]

に対応させることができる。しかし、熱可塑性ブロックコポリマーの合計重量に基づき、熱可塑性ブロックコポリマーの50wt%未満は、共役ジエンである。共役ジエンは、1個の共役ジエンまたは共役ジエンの混合物、例えば、イソブレンとブタジエンとの混合物を含むのがよい。30

【0022】

熱可塑性ブロックコポリマーのモノビニリデン芳香族ブロックは、熱可塑性ブロックコポリマーの合計重量に基づき、50wt%、さらに詳しくは、60wt%、最も好ましくは、65wt%から、95wt%まで、さらに好ましくは、90wt%まで、最も好ましくは、85wt%までである。

【0023】

熱可塑性ブロックコポリマーは、典型的には、50,000ドルトン～300,000ドルトンの範囲の M_w を有する。40

【0024】

直鎖熱可塑性ブロックコポリマーにて、熱可塑性ブロックコポリマーの各モノビニリデン芳香族モノマーブロックは、ピーク M_w 、好ましくは、12,500、好ましくは、14,000、さらに好ましくは、16,250、最も好ましくは、18,750を有する。各モノビニリデン芳香族モノマーブロックは、ピーク M_w 、好ましくは、250,000、好ましくは、225,000、さらに好ましくは、200,000、最も好ましくは、175,000を有する。熱可塑性ブロックコポリマーは、2つ以上のモノビニリデン芳香族モノマーブロックを含む場合、各ブロックは、その固有の個々の M_w を有するのがよい。直鎖熱可塑性ブロックコポリマーの各共役ジエンプロックは、ピーク M_w 、好ましくは、5,000、さらに好ましくは、10,000、50

最も好ましくは、15,000から、125,000まで、さらに好ましくは、120,000まで、最も好ましくは、115,000までを有する。

【0025】

1つの実施態様にて、式IIIにて誘導されるジブロック構造は、有用な熱可塑性ブロックコポリマーである。この場合、各共役ジエンブロックは、ピーク M_w 、2,500、さらに好ましくは、7,000、最も好ましくは、12,000から、150,000まで、さらに好ましくは、100,000まで、最も好ましくは、50,000までを有する。

【0026】

もう1つの実施態様にて、熱可塑性ブロックコポリマーは、ラジアル形であり、式Iに対応する。この実施態様にて、各モノビニリデン芳香族ブロックは、ピーク M_w 、好ましくは、7,400、さらに好ましくは、8,800、最も好ましくは、11,700から、83,800まで、さらに好ましくは、80,000まで、最も好ましくは、78,000までを有する。ラジアル熱可塑性ブロックコポリマーの各共役ジエンブロックは、ピーク M_w 、好ましくは、700以上、さらに好ましくは、2,000、最も好ましくは、3,000から、45,000、さらに好ましくは、40,000まで、最も好ましくは、155,000までを有する。ラジアル熱可塑性ブロックコポリマーは、ピーク M_w 、好ましくは、50,000、さらに好ましくは、70,000、なおさらに好ましくは、80,000から、300,000まで、さらに好ましくは、280,000まで、なおさらに好ましくは、260,000までを有する。

【0027】

1つの実施態様にて、熱可塑性ブロックコポリマーは、1.5526～1.5925の範囲、好ましくは、1.5624～1.5882の範囲、さらに好ましくは、1.5667～1.5839の範囲、最も好ましくは、1.5753～1.5796の範囲の屈折率を有する。

【0028】

その他の関連コポリマーおよびそれを製造する方法は、U.S.特許Nos. 4,086,298; 4,167,545; 4,335,221; 4,418,180; 4,180,530; 4,221,884; 4,346,198; 4,248,980; 4,248,981; 4,248,982; 4,248,983および4,248,984に開示されており、これら特許の開示は、ここで、参考とすることによって本明細書に組み込む。

【0029】

エラストマーおよび熱可塑性ブロックコポリマーは、アニオン重合によって製造することができる。本明細書の目的に対して、“リビングポリマー(living polymer)”という語句は、アニオン重合プロセスの間にそれが存在するように製造されるポリマーをいう。重合の完了後にリビングブロックポリマーを生ずる逐次重合プロセスの例は、従来技術にて公知であり、例えば、US5,242,984およびUS5,750,623が挙げられ、これら特許の教示は、参考とすることによって本明細書に組み込むが；また、Holden et al., Thermoplastic Elastomers, 2nd Edition; pages51-53, 1996を参照する。

【0030】

アニオン重合に適したアルカリ金属炭化水素開始剤は、当分野で周知であり、このような開始剤としては、リチウムアルキル、ナトリウムアルキルおよびカリウムアルキルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましい開始剤は、リチウムアルキル、例えば、sec-ブチルリチウムおよびn-ブチルリチウムである。

【0031】

アニオン重合に適した溶剤または希釈剤も、また、当分野で周知である。例としては、芳香族炭化水素、飽和された脂肪族炭化水素、飽和された脂環式炭化水素、直鎖エーテルおよび環状エーテルならびにこれらの混合物が挙げられる。好ましい溶剤または希釈剤は、シクロヘキサン、n-ヘキサンおよびイソペンタンならびにこれらの混合物である。

【0032】

本発明のポリマーブレンドは、A、BおよびCの合計重量に基づき、典型的には、65wt%から、好ましくは、70wt%から、さらに好ましくは、72wt%から、最も好ましくは、75wt%から、92wt%まで、好ましくは、90wt%まで、さらに好ましくは、85wt%まで、最も好ましくは、80wt%までのエラストマーブロックコポリマーAを含み、その各々は、本明細

10

20

30

40

50

書にて定義する。

【0033】

本発明のポリマーブレンド組成物に使用される熱可塑性ブロックコポリマーBの量は、製造される物品およびその物品を製造する方法に依存する。当業者であれば、本発明の組成物が選択された方法によって組成物を加工する必要があるとされる必要な特性が理解されるであろう。例えば、フィルムは、8重量部(pbw)ほどの低い熱可塑性ブロックコポリマーを使用して注型されるのに対し、他方、押出吹込成形法によるかまたは纖維および不織布構造の製造にてフィルムを製造するには、好ましくは、少なくとも15pbwの熱可塑性ブロックコポリマーを使用する。射出成形および形材押出用途にては、組成物は、A、BおよびCの組み合わせ重量に基づき、少なくとも15pbw～35pbwの熱可塑性ブロックコポリマーであるようである。10

【0034】

本発明のポリマーブレンドは、A、BおよびCの合計重量に基づき、典型的には、8wt%から、好ましくは、10wt%から、さらに好ましくは、12wt%から、最も好ましくは、14wt%から、35wt%まで、好ましくは、32wt%まで、さらに好ましくは、30wt%まで、最も好ましくは、25wt%までの熱可塑性ブロックコポリマーBを含む。

【0035】

エラストマーブロックコポリマー、例えば、SISブロックコポリマーおよびSBSブロックコポリマーのブレンドが所望される場合、SISブロックコポリマーは、エラストマーブロックコポリマーの合計重量に基づき、好ましくは、50wt%、さらに好ましくは、60wt%、最も好ましくは、70wt%の量存在する。高レベルのイソプレン含有ブロックコポリマーを含むエラストマーコポリマーのブレンドは、ブタジエンブロック含有エラストマーブロックコポリマーに対して、押出プロセス中にゲルを形成する傾向が少ないことを示す。20

【0036】

好ましくは、本発明のポリマーブレンド組成物は、溶融流量またはMFR(グラム/10分(g/10分), 200, 5kg, 2.0955mm径ホール; ASTM D-1238, フォーマーコンディションG)1以上、さらに好ましくは、2以上、最も好ましくは、3以上を有し、100未満、好ましくは、80未満、最も好ましくは、60未満を有する。

【0037】

本発明のポリマーブレンドにて使用されるエラストマー直鎖ブロックコポリマーは、好ましくは、ジブロックコポリマーを全くまたはほとんど含有しない。ジブロックコポリマーは、1個のみのモノビニリデン芳香族モノマーブロックと1個の共役ジエンブロックとを含有するポリマーである。直鎖エラストマーブロックコポリマー中のジブロックの有意な量の存在は、本発明の組成物から製造されるエラストマー物品の同一の特性、例えば、低い応力保持に関して、このようなブロックコポリマーから製造されるエラストマー物品にて粗悪な性質を生ずる。好ましくは、いずれのジブロックコポリマーも、直鎖ブロックコポリマー中に、エラストマーブロックコポリマーの合計重量に基づき、5wt%の量、さらに好ましくは、2wt%の量、存在する。30

【0038】

ジブロックコポリマーの存在は、逐次重合法を使用することによって防止することができる。このような逐次重合法は、当分野で周知であり、U.S.特許5,242,984および5,134,968に開示されているように、本発明にて使用されるブロックコポリマーの製造のために好ましく、これらの特許は、両方とも、参考とすることによって本明細書に組み込む。40

【0039】

エラストマーラジアルブロックコポリマーは、典型的には、カップリングプロセスにより製造されるが、本発明のポリマーブレンド組成物にて使用される場合、より大量のジブロックコポリマーが許容されうる。好ましくは、ジブロックコポリマーは、ラジアルブロックコポリマー中に、ラジアルブロックコポリマーの合計重量に基づき、15wt%の量、さらに好ましくは、10wt%の量、最も好ましくは、6wt%の量、存在する。50

【0040】

エラストマーブロックコポリマーAおよび熱可塑性ブロックコポリマーB以外に、本発明のポリマーブレンドは、また、ポリマー組成物に一般に使用される添加剤、例えば、エキステンダー、スリップ剤、顔料、抗酸化剤、熱安定剤、光安定剤等を含むことができる。好ましい実施態様にて、本発明のブレンドは、エラストマーおよび熱可塑性コポリマー以外に有意な量のさらなるポリマーを含有してはならない。有意な量とは、ブレンドの物理的な特性を実質的に変化させうる量をいい、典型的には、A、BおよびCの合計重量に基づき、5wt%より大である。

【0041】

詳しくは、本発明のポリマーブレンド組成物は、場合によっては、エキステンダー油Cを含み、これとしては、炭化水素油；共役ジエンブロックに匹敵しうるオレフィン不飽和度を有するモノマーから誘導されるポリマーまたはオリゴマー；または、これらの混合物が挙げられる。エキステンダーとしては、脂肪族炭化水素油またはナフテン油またはこれらの混合物が挙げられ、脂肪族炭化水素油、例えば、ホワイトミネラルオイルが最も好ましい。エキステンダーまたはオイルは、使用される場合、典型的には、A、BおよびCの合計重量に基づき、1wt%から、好ましくは、2wt%から、さらに好ましくは、3wt%から、最も好ましくは、4wt%から、30wt%まで、さらに好ましくは、25wt%まで、最も好ましくは、20wt%までの量、存在する。

10

【0042】

本発明のポリマーブレンド組成物は、さらに、U.S.特許4,476,180に開示されているように、スリップ剤を含んでもよく、この特許は、参考とすることによって本明細書に組み込む。このような薬剤の例は、12~22個の炭素原子を有する脂肪酸のアミドから一般に誘導される薬剤である。このようなスリップ剤は、一般に、ポリマーブレンド組成物の0.05pbw~5pbwの量、組成物に均質に配合される。このようなスリップ剤は、ブレンドに不透明度を付与しないかまたは曇りもしくは透明度の低下を増大しないように、最小レベルで使用する必要がある。

20

【0043】

熱安定剤および抗酸化剤としては、IRGANOX^R 1010(上付きRは、以降、登録商標を表す)テトラキス(メチレン(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)メタン；IRGANOX^R 1076オクタデシル3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロヒドロキシシンナメート；および、IRGANOX^R 565 4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-s-トリアジン-2-イル)アミノ-2,6-ジ-t-ブチルフェノールが挙げられる。第2の抗酸化剤は、また、第1の抗酸化剤、例えば、芳香族ホスファイト化合物、例えば、tris-ノニル-フェノールホスファイトとともに使用するのがよい。熱安定剤および抗酸化剤は、ポリマーブレンド組成物の合計重量に基づき、0.05pbw~1.5pbwのレベルで本発明の組成物に均質配合される。このような抗酸化剤は、ブレンドに、不透明度を付与したり、曇り度を増大させたり、透明度を低下させたりしてはならない。

30

【0044】

好ましい光安定剤の例としては、ベンゾフェノンの誘導体が挙げられる。このような光安定剤は、概して、ポリマーブレンド組成物に、ポリマーブレンド組成物の0.1pbw~3pbwのレベルで均質配合される。このような光安定剤は、ブレンドに、不透明度を付与したり、曇り度を増大させたり、または、ブレンドの透明度を低下させてはならない。

40

【0045】

幾つかの用途にて、透明なブレンドを着色するかまたは不透明性レベルを付与するために、顔料が所望されるかもしれない。顔料は、典型的には、濃縮物の形でポリマーブレンド組成物に、ポリマーブレンド組成物の合計重量に基づき、0.5pbw~5pbwのレベルで添加される。濃縮物キャリヤーとして使用されるポリマーは、ポリマーブレンドの屈折率と同等の屈折率を有する必要がある。

【0046】

本明細書で上記した任意の成分のいずれの組み合わせも、本発明のポリマーブレンド組

50

成物にて使用することができる。

【0047】

本発明のポリマーブレンドにて使用されるコポリマーは、既存の脂肪族溶剤およびプロセス装置を使用して、従来のアニオン重合法によって製造することができる。コポリマーは、容器内で、場合によっては、エキステンダー油と一緒にブレンドされ；押出され；脱蔵され；単一のペレット製造物を生成し；例えば、フィルム、繊維、不織布製造物および射出成形物品に転化される。

【0048】

エラストマーおよび熱可塑性ブロックコポリマーは、異なる反応器で別個に製造しうるかまたは同一の反応器内で同時に製造しうる。1つの実施態様にて、本発明は、熱可塑性コポリマーおよびエラストマーコポリマーのブレンドを製造する方法であって、10

モノビニリデン芳香族モノマーとジエンモノマーとを重合させて、ブロックコポリマーの合計重量に基づき、50重量%未満のモノビニリデン芳香族モノマーのブロックコポリマーを含むエラストマーブロックコポリマー重合混合物を生成させ；

モノビニリデン芳香族モノマーとジエンモノマーとを重合させて、ブロックコポリマーの合計重量に基づき、少なくとも50重量%のモノビニリデン芳香族モノマーのブロックコポリマーを含む熱可塑性ブロックコポリマー重合混合物を生成させ；

エラストマーコポリマー重合混合物を熱可塑性コポリマー重合混合物と接触させて、ブレンドされた重合混合物を形成し；

ブレンドされた重合混合物を脱蔵させて、ブレンドされたポリマー生成物を形成し；20

ブレンドされたポリマー生成物をペレット化する；

各工程を含む方法に係る。

【0049】

1つの実施態様にて、エラストマーおよび熱可塑性ブロックコポリマーは、アニオン反応プロセスにて同時に製造され、ペレットに押出する前に、エキステンダー油を任意に添加される。さらなる成分、例えば、スリップ剤、安定剤、顔料等は、ペレット化前のブレンドプロセスに添加するか；または、業界にて典型的になされているように、別個の供給システムにより押出プロセスにより添加することができる。粘着防止剤も、また、押出されたペレットに添加することができる。これにより、転化物品、例えば、フィルム、繊維、不織布物品および射出成形物品に押出される前のさらなる配合または混練を必要としない最終製品を生成する。30

【0050】

エラストマーおよび熱可塑性コポリマーがアニオン重合により別個に製造される場合、本発明の最終組成物および任意の添加剤、例えば、エキステンダー油は、適当な混合装置、例えば、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーについて典型的に使用される押出機、二軸スクリュー押出機または高効率ミキサー内で成分を接触させることによって製造することができる。しかし、押出またはさらなる加工前に成分をブレンドするのが好ましい。

【0051】

さらに、エラストマーおよび熱可塑性コポリマーが別個に製造される場合、混合は、物品を形成するプロセスにて、例えば、吹込または注型フィルムプロセス、射出成形プロセス、または、繊維紡糸プロセスにて、マルチ供給システムおよび適当な混合スクリューおよび押出機デザインにて行われる。40

【0052】

本発明のポリマーブレンド組成物は、以下の特性および利点：

引張強さ10.0メガパスカル(MPa)より大；

200%伸びでのピーク力0.7MPaより大；

残留歪15%以下；

応力緩和20%以下；

パーセント収り度50%未満；および、

パーセント透明度75%より大；
を有する物品を生成する。

【0053】

本明細書で使用する場合、“引張強さ”または“引張応力”という用語は、以下の式：
 $F/\text{MPa} = F/A$ ；

[ここで、F=特定の伸びでの測定力；
 $A=\text{未引張標品の断面積}$]

によって定義される。

【0054】

本明細書で使用する場合、“伸び”という用語は、以下の式：

10

$$\text{伸び}(\%) = 100(L - L_0)/L_0$$

[ここで、Lは、cmでの引張標品上の標線間の測定される距離；
 $L_0 = \text{cmでの標線間の本来の距離}$]

によって定義される。

【0055】

本明細書で使用する場合、“残留歪”または“パーセント残留歪”という用語は、材料を完全にスナップバックさせることなく、材料が特定の伸びから開放された後、材料が(すなわち、本明細書に記載する試験法について60秒の)特定の時間緩和された状態にある測定されるエラストマー材料のパーセント歪をいう。パーセント残留歪は、[(1サイクリル後のゼロ負荷伸び - サイクル1の最初の試料ゲージ長さ)/(サイクル1の最初の試料ゲージ長さ)] × 100として表される。ゼロ負荷伸びは、引張試験装置が負荷を位置合わせする前の第2サイクルの開始時におけるジョー間の距離をいう。

20

【0056】

本明細書で使用する場合、“高度の曇り度(high haze)”という用語は、曇り度について50%より大なる値をいい、“透明度”または“高度に透明”という用語は、合計透過度についての75%より大なる値をいう。曇り度および合計透過率(すなわち、透明度)は、透過測定値についてd/0°。(球体)ジオメトリーを使用するHunterLab Colorquest XE分光光度計を使用して測定される。この曇り度測定値は、機器ジオメトリーにおける差ゆえに、ASTM法D 1003，“Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics,”に合致しないものの、証明された標準について得られる値は、同等である。曇り度は、入射光の合計透過率に関する拡散透過率のパーセントに等しく、拡散透過率は、2.5°より大なる角度で散乱されて進む光から測定される。曇り度および合計透過率(すなわち、透明度)は、0.125インチ(0.318cm)厚さのプラクー上で得られた。

30

【0057】

1つの実施態様にて、透明なエラストマー物品を製造するのに有用なポリマーブレンド組成物は、

(A) 式 : $A-B-R(-B-A)_n$ または $A-(BA-)_x-BA$: [ここで、各Aは、モノビニリデン芳香族モノマーを含むポリマーブロックであり、各Bは、共役ジエン；および、場合によっては、モノビニリデン芳香族モノマーを含むポリマーブロックであり、Rは、多官能性カップリング剤の残部であり、nは、1~5の整数であり、xは、0~4の実数であり；ブロックコポリマーの少なくとも50wt %は、イソプレンもしくはブタジエンまたはそれらの組み合わせによって構成されるBブロックであり；ブロックコポリマー中のモノビニリデン芳香族モノマーのwt %は、エラストマーブロックコポリマーの合計重量に基づき、50wt %未満であり、最も好ましくは、8~35wt %であり；合計ブロックコポリマー組成物は、式B-Aで表される5wt %以下のジブロックを含有し；ブロックコポリマーは、MFR0.1~50g/分を有し；エラストマーブロックコポリマーは、スチレンおよびブタジエン；スチレンおよびイソプレン；スチレン、イソプレンおよびブタジエン；またはこれらのいずれかの組み合わせを含む。]

40

の1つに対応する1つ以上のエラストマーブロックコポリマー-65~92pbw；および、

(B) 式 : $A-B-R(-B-A)_n$ もしくは $A-(BA-)_x-BA$ または $B_y-(AB-)_z-AB$: [ここで、各Aは、モ

50

ノビニリデン芳香族モノマーを含むポリマーブロックであり、各Bは、共役ジエン；および、場合によっては、モノビニリデン芳香族モノマーを含むポリマーブロックであり、Rは、多官能性カップリング剤の残部であり、nは、1~5の整数であり、xは、0~4の実数であり、yは、0または1であり、zは、0~4の実数であり；ブロックコポリマーの50wt%未満は、イソブレンまたはブタジエンによって構成されるBブロックであり；ブロックコポリマー中のモノビニリデン芳香族モノマーの重量パーセントは、50wt%以上、さらに好ましくは、65~95wt%であり；ブロックコポリマーは、0.1~50g/10分のMFRを有し；熱可塑性ブロックコポリマーは、ステレンおよびブタジエン；ステレンおよびイソブレン；または、ステレン、イソブレンおよびブタジエンを含む。]

の1つに対応する1つ以上の熱可塑性ブロックコポリマー8~35pbw；ならびに、10

(C) A、BおよびCの合計重量に基づき、エキステンダー油0~35pbw；
を含む。

【0058】

押出吹込されたフィルムは、標準的な装置、標準的な技術および典型的な条件を使用して、本発明のポリマーブレンド組成物から製造することができる。5~120ミル(127マイクロメートル(μm)~3048 μm)のダイギャップが許容可能であり、10~80ミル(254 μm ~2032 μm)のギャップが好ましく、20~50ミル(508 μm ~1270 μm)のギャップが最も好ましい。溶融温度170~232が許容可能であり、175と215との間が好ましい。膨張比1:1~10:1が好ましい。押出機吹込されるフィルムの迅速な冷却は、好ましくは、デュアルリップ冷却環によって行われる。本発明の組成物から製造されるフィルムの弾性率が低いことにより、バブルチャターを回避するのに、ローラー案内板が好ましい。20

【0059】

本発明のポリマーブレンド組成物から押出吹込成形されるフィルムは、典型的には、厚さ0.5~10ミル(12.7 μm ~254 μm)であり、好ましくは、厚さ1~6ミル(25.4 μm ~152.4 μm)であり、最も好ましくは、厚さ1.5~4ミル(25.4 μm ~101.6 μm)である。

【0060】

注型フィルムは、押出吹込フィルムと同等の押出機条件およびダイギャップで加工される。溶融温度170~232は、許容可能であり、175と215との間が好ましい。単分子層フィルムについては、ドローダウン比1:1~2:1が好ましい。注型フィルムは、弹性心を覆う1つまたは2つのスキン層を合体して同時押出することができ、高い延伸比で製造することができる。本明細書で使用する場合、“スキン層”という用語は、熱可塑性ポリマーまたは高分子ブレンドを含む層をいう。スキン層は、例えば、ポリオレフィン、例として、ポリエチレンおよび/またはポリプロピレン；エチレンコポリマー、例えば、エチレンビニルアセテートコポリマー；ポリスチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー(例えば、K-RESINTM)、スチレン-イソブレンコポリマーまたはこれらのブレンドを含むが、それは、エラストマー層よりも実質的に下回るエラストマーである。スキン層は、スキン層の永久残留歪がエラストマー層の永久残留歪よりも少なくとも20%大きい場合、“実質的に下回る弾性”と考える。永久残留歪は、材料を十分にスナップバックさせるための特定の伸びから材料が開放された後、十分な時間に測定される材料の歪をいう。スキン層は、組み合わせたフィルム構造の透明度を維持するために透明な材料である必要がある。若干の溶融混合がフィルム界面にて生じ、透明度の低いフィルムを生じさせる。同時押出分野の当業者であれば、この現象を理解することができるであろう。好ましいスキン層は、K-RESINTMとして公知のChevron Phillipsによって提供される市販入手可能なフィルム等級のスチレン-ブタジエンコポリマーから製造される。モノビニリデン芳香族およびジエンモノマーのブロックコポリマーは、また、スキン層として使用することができ、ブロックコポリマーは、ブロックコポリマーの合計重量に基づき、35~95wt%のモノビニリデン芳香族を含む。モノビニリデン芳香族およびジエンモノマーは、本明細書にて先に記載した通りである(注：本発明にて記載する熱可塑性ブロックコポリマーは、さらに、多層フィルムにてスキン層として使用することができる)。3040

【0061】

本発明は、“透明な”エラストマー物品、例えば、フィルム、纖維、不織布物品および射出成形部品ならびに押出された形材を製造するのに有用な組成物に係る。本発明の物品は、“透明な”エラストマー材料が有用である多種多様な用途；および、透明度が要求されないエラストマー用途に使用することができる。特に、このような物品は、使い捨て着衣服飾品、例えば、おむつ、医療用ガウンおよび使い捨て衣服用の低コスト弹性部材として有用である。

【0062】

もう1つの実施態様にて、本発明は、単分子層エラストマーフィルム、同時押出されたエラストマーフィルム(すなわち、1つまたは2つの熱可塑性スキン層、例えば、3層フィルム、例として、スチレン-ブタジエンコポリマースキン-エラストマー組成物-スチレン-ブタジエンコポリマースキン)、同時押出された纖維および前記纖維から製造されるスパンボンド不織布物品を製造するために、本発明の組成物を含むエラストマー物品を含む。本発明の組成物は、良好な弾性を有するエラストマー物品を生成する。スキン層を有して製造されるフィルムまたは組成物については、フィルムは、弾性物品として使用する前に、テンターまたは活性化される必要がある。スキン層の付加は、開口フィルムの製造についてと同様に印刷作業にて、弾性物品を慣用的なフィルム製造にさらにふさわしくする。

【0063】

試験方法

A. 引張強さおよび破断点伸び

試験標品は、1.28cmタブを有するASTM D1822 Type Lダイを使用して、圧縮成形された試料から得られる。フィルムは、フィルムの縦方向(MD)に2.54cmストリップ、横方向(TD)(横方向は、MDから90°角)に15.24cm長さの標品に切断する。圧縮成形されたプラクー試料の引張応力-歪特性は、フィルム試料についてASTM法D412-87およびASTM法D882-91に従い測定される。

【0064】

B. 硬度試験

ショアAジュロメーター硬度は、Shore Instrumentから市販されているModel 716A Durometer Hardness Systemを使用して、ASTM D 2240に従い測定する。厚さ3.175ミリメートル(mm)の試料プラクーを、試験する前に、厚さ6.35mmの厚さに積み重ねた。

【0065】

C. メルトフローレート

2.0955mm径の穴を有する標準ダイを使用して、条件200 /5kgにて、ASTM D-1238に従い試験した(かつては、条件“G”として公知であった)。

【0066】

D. 2サイクリルヒステリシス試験

1.27cmを有するASTM D1822 Type Lダイを使用して、圧縮成形されたか、あるいはフィルムからの試料から、試験標品を得る。フィルムは、縦方向(MD)に2.54cmのストリップ、横方向(TD)に10.16cmの長さに切断する。200%歪まで伸ばして、室温(約23°)で、2-サイクリルヒステリシスを測定する。試料のヒステリシス特性は、ASTM法D4649-87に基づく。

【0067】

E. 光学特性

曇り度および透明度の値は、3.175mm厚さのプラクーについてASTM法D1003-92に従いガラス試験標準ナンバー425でHunter Lab Tristimulus Colorimeter Model D25P-9により測定した。

【0068】

F. ポリマーの分子量

分子量を測定する時、使用する技術は、ポリスチレン標準を使用するゲル透過クロマトグラフィー技術である。ポリスチレン基体のブロックまたはポリマー以外の全てのブロックまたはポリマーについての分子量は、Runyon et al.のApplied Polymer Science 13, 2359(1969)およびTung, JのApplied Polymer Science 24, 953(1979)に開示された方法に

10

20

30

40

50

従い補正する。

【0069】

以下の実施例は、本発明を例示するために提供する。これら実施例は、本発明の範囲を何等限定する意図はなく、それらは、そのように解釈してはならない。量は、特に断らない限り、重量部または重量パーセントである。

【実施例】

【0070】

エラストマーブロックコポリマーの製造

BCP-1(ブロックコポリマー製造例-1は、スチレン直鎖エラストマースチレン-イソブレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーを製造するための方法である。)

10

窒素雰囲気下18.5リットルの攪拌反応器に、ほぼ90重量%のシクロヘキサンと10重量%のn-ヘキサンとからなる13.68キログラム(kg)の炭化水素溶剤を加える。溶剤の純度については、反応器は、低分子量ポリスチリルリチウム中0.1195モルであるシクロヘキサン溶液11.5グラム(g)を加えることによって空試験する。75.6 の温度で、シクロヘキサン溶剤中sec-ブチルリチウムの0.220モル溶液93.0gを加え、続いて、スチレン322.9gを加える。重合を69分間継続させ、ついで、イソブレン1581gを65 で加えると、これは、重合して、ピーク温度94.2 に到達する。14分の終了時に、温度を76.9 まで冷却し、ついで、スチレンモノマー322.9gを加え、17分間重合させる。反応をクエンチするために、3.5mlのイソプロパノールを加える。反応器から取り出した後、溶液の保持アリコートを液体単位体積当たりに加えたリチウム剤のモル当り0.4molの酸のモル比のリン酸で中和する。最小3時間100 に設定した減圧オープン内の揮発性化合物の脱蔵による回収の前に、フェノール性抗酸化剤を、塩基ポリマーの1250ppmのレベルで加え、ホスファイト抗酸化剤を、塩基ポリマーの3000ppmのレベルで加える。

20

【0071】

分子ふるいクロマトグラフィーによる分析は、ポリスチレン検量基準で数平均分子量(M_n)83,000を有する1個の主ピークとポリスチレン検量基準で108,000のピーク最大値とを示す。このポリマーは、29wt %スチレンを含有するエラストマースチレン-イソブレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーと同定される。

【0072】

熱可塑性ブロックコポリマーの製造

BCP-2(ブロックコポリマー製造例-2は、スチレン直鎖熱可塑性スチレン-イソブレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーを製造する方法である。)

30

窒素雰囲気下18.9リットルの攪拌反応器に、ほぼ90重量%のシクロヘキサンと10重量%のn-ヘキサンとからなる13.95キログラム(kg)の炭化水素溶剤を加える。溶剤の純度については、反応器は、低分子量ポリスチリルリチウム中0.1195モルであるシクロヘキサン溶液12.9gを加えることによって空試験する。82.1 の温度で、シクロヘキサン溶剤中sec-ブチルリチウムの0.220モル溶液73.0gを加え、続いて、スチレン851.6gを加える。重合を25分間継続させ、ついで、イソブレン567.7gを72.1 で加えると、これは、重合して、ピーク温度78.3 に到達する。11分の終了時に、温度を71.2 まで冷却し、ついで、スチレンモノマー851.6gを加え、20分間重合させる。反応をクエンチするために、3.5mlのイソプロパノールを加える。反応器から取り出した後、溶液の保持アリコートを液体単位体積当たりに加えたリチウム剤のモル当り0.4molの酸モル比のリン酸で中和する。最小3時間100 に設定した減圧オープン内の揮発性化合物の脱蔵による回収の前に、フェノール性抗酸化剤を、塩基ポリマーの1000ppmのレベルで加え、ホスファイト抗酸化剤を、塩基ポリマーの1000ppmのレベルで加える。

40

【0073】

分子ふるいクロマトグラフィーによる分析は、ポリスチレン検量基準で M_n 111,200を有する1個の主ピークとポリスチレン検量基準で122,200のピーク最大値とを示す。このポリマーは、75wt %スチレンを含有する熱可塑性スチレン-イソブレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーと同定される。

50

【0074】

同時エラストマーおよび熱可塑性ブロックコポリマーの製造

BCP-3(ブロックコポリマー製造例-3は、同時に、エラストマーおよび熱可塑性ブロックコポリマーのブレンドを製造するための方法である。)

窒素雰囲気下18.9リットルの攪拌反応器に、ほぼ90重量%のシクロヘキサンと10重量%のn-ヘキサンとからなる13.71kgの炭化水素溶剤を加える。溶剤の純度については、反応器は、低分子量ポリスチリルリチウム中0.117モルであるシクロヘキサン溶液10.5gを加えることによって空試験する。76 の温度で、シクロヘキサン溶剤中sec-ブチルリチウムの0.220モル溶液11.0gを加え、続いて、スチレン272.7gを加える。重合を41分間継続させ、ついで、シクロヘキサン溶剤中sec-ブチルリチウムの0.220モル溶液44.1gを加え、続いて、スチレン186.2gを加える。重合を105分間継続させ、ついで、イソプレン1551.8gを83.3で加える。16分の終了時に、温度を71.4 まで冷却し、ついで、スチレンモノマー189.3gを加え、77分間重合させる。反応をクエンチするために、3.5mlのイソプロパノールを加える。反応器から取り出した後、溶液の保持アリコートを液体単位体積当たりに加えたリチウム剤のモル当たり0.4molの酸モル比のリン酸で中和する。最小3時間100 に設定した減圧オープン内の揮発性化合物の脱蔵による回収の前に、フェノール性抗酸化剤を、塩基ポリマーの1000ppmのレベルで加え、ホスファイト抗酸化剤を、塩基ポリマーの1000ppmのレベルで加える。

【0075】

分子ふるいクロマトグラフィーによる分析は、ポリスチレン検量基準で M_n 135,555を有する1つと、ポリスチレン検量基準で M_n 189,080を有するもう1つのピークとの2つのピークを示す。このポリマーは、平均で31.0重量%のスチレンを含有するエラストマースチレン-イソプレン-スチレン(SIS)と熱可塑性スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーとのブレンドと同定される。 M_n 135,555を有するピークは、スチレン含量19.4wt %を有し、 M_n 189,080を有するピークは、スチレン含量53.1wt %を有する。

【0076】

【表1】

ポリマー	wt%スチレン	タイプ	M_w	製法	ジオメトリー
PS-1	100	ホモポリマー	323,800	N/A	直鎖
PS-2	75	SBS	103,000	BCP-2	直鎖
PS-3	75	SBSBS	95,000	BCP-2	直鎖
PS-4	75	SB	140,000~170,000	NA	ラジアル
PS-5	75.5	SIS	112,000	BCP-2	直鎖
PS-6	81.4	SIS	108,000	BCP-2	直鎖
PS-7	86.5	SIS	109,000	BCP-2	直鎖
PS-8	75.5	SIS	130,000	BCP-2	直鎖
PS-9	71.5	SIS	131,000	BCP-2	直鎖
SIS-1	29	SIS	96,000	BCP-1	直鎖
SIS-2	30	SIS	104,000	BCP-1	直鎖
SIS-3	30.2	SIS	95,000	BCP-1	直鎖
SBS-1	31	SBS	102,000	BCP-1	直鎖
SIS-4	31	SIS/SIS	101,824/158,873	BCP-3	直鎖/直鎖

【0077】

実施例実施例1-5

比較実施例1は、直鎖エラストマースチレン-イソプレン-スチレン(SIS-1)ブロックコボ

20

30

40

50

リマーとブレンドされた高分子量熱可塑性ホモポリマーポリスチレン(PS-1)製品を使用する。

【0078】

比較実施例2は、直鎖エラストマースチレン-イソプレン-スチレン(SIS-1)ブロックコポリマーおよび鉛油とブレンドされた高分子量熱可塑性ホモポリマーポリスチレン(PS-1)製品を含有する。

【0079】

比較実施例3は、エラストマースチレン-イソプレン-スチレン-(SIS-1)ブロックコポリマーおよび鉛油を含有する29wt%スチレンのブレンドである。

【0080】

実施例4は、エラストマースチレン-イソプレン-スチレン(SIS-1)ブロックコポリマーおよび鉛油を含有する29wt%スチレンとブレンドされた直鎖熱可塑性スチレン-ブタジエン-スチレン(PS-2)ブロックコポリマーを含有する。

【0081】

実施例5は、エラストマ-スチレン-イソプレン-スチレン(SIS-1)ブロックコポリマーおよび鉛油を含有する29wt%スチレンとブレンドされた直鎖熱可塑性スチレン-ブタジエン-スチレン-ブタジエン-スチレン(SBSBS)を含有する。

【0082】

プロセス

比較実施例1

20gのPS-1と80gのSIS-1とを0.9472リットルのジャーに加え、0.5リットルのシクロヘキサンを充填する。ポリマー溶液を24時間シェーカーに入れ、ポリマーを溶液に行かせる。生ずる溶液を、ついで、脱蔵オーブンに入れ、溶剤を除去する。生ずるポリマーブレンドを、ついで、収集し、155℃ロール温度で90秒間予熱したFarrel 3" × 7"(7.6cm × 17.8cm)のロールミル(Model 3FF500)上に45gを置く。シートを取り除き、続く試験に使用する。シートは、200℃の平坦温度に予熱した成形プレス(PHI Model SB234C-X-MS-X24)を使用して、(ほぼ0.94mm厚さに)製造される。上記ロールミル標品の7.0~7.5gは、TFE-被覆ガラスシートと金属受け板との間にチエース積層された75mm幅 × 115mm高さ × 0.94mm厚さに均一に分布させる。標品は、以下のように成形される：最小圧力で予熱3.0分間；中程度の力0.5分間(10,000kgラム圧)；材料硬化3.0分(20,000kgラム圧)；冷却期間4.5分(20,000kgラム圧，周囲温度水冷却)。標品を少なくとも24時間23℃で貯蔵し、ついで、引張およびヒステリシス試験のためにASTM-D 1822 Die Lを使用して打ち抜く。初期ゲージ長さは、2.5.4mmであり、配合物当り3標品を試験する。引張試料をロールミル方向に引張り、ヒステリシス試料をロールミル方向に対して横に引張る。特性を表1に示す。

【0083】

比較実施例2 15gのPS-1、80gのSISおよび5gの鉛油を使用して、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0084】

比較実施例3 88.2gのSISおよび11.8gの鉛油を使用して、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0085】

実施例4 15gのPS-2、75gのSISおよび10gの鉛油を使用して、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0086】

実施例5 15gのPS-3、75gのSIS-1および10gの鉛油を使用して、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0087】

10

20

30

40

【表2】

表1

実施例	1★	2★	3★	4	5
成分	PS-1+SIS-1	PS-1+SIS-1 +MO	SIS-1+MO	PS-2+SIS-1+ MO	PS-3+SIS-1+ MO
極限引張 ,MPa	25.2	19.5	16.0	19.8	16.75
極限伸び,%	910	990	1360	1170	1310
硬度,ショア A	62	55	47	59	68
メルトフロー率 .g/10分	13.8	24	43	25	35
200%伸びで のピーク力 .MPa	2.8	2.2	1.5	1.5	2.6
応力緩和,サ イクル1,%	4.1	3.6	5.8	4.1	11.6
残留歪,サイ クル1,%	6.6	6.4	3.4	2.7	2.3
曇り度,%	84.2	88.6	43.1	37.0	40.6
透明度,%	51.2	52.0	91.5	89.6	78.2

★比較実施例

-PS-1は、フリーラジカル的に生ずる一般目的熱可塑性ホモポリマースチレン(The Dow Chemical Company STYRON™685)であり、ピーク M_w 323,800 および MFR 1.7g/10分(200°C)を有する。

-PS-2は、75wt%スチレン,熱可塑性スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)コポリマーであり、ピーク M_w 103,000 および MFR 8.1g/10分(200°C)を有する。

PS-3は、75wt%スチレン,熱可塑性スチレン-ブタジエン-スチレン-ブタジエン-スチレン(SBSBS)ブロックコポリマーであり、ピーク M_w 95,000 および MFR 7.2g/10分(200°C)を有する。

-SIS-1は、Dexco Polymers LP から市販されている VECTOR™4211 として公知の 29wt %スチレン含有エラストマースチレン-イソプレン-スチレン(SIS)トリブロックコポリマーであり、ピーク M_w 96,000 および MFR 12.0g/10分(200°C)を有する。

-使用される鉱油(MO)は、Witco Chemical Co.から市販されている Witco 200 として公知の 200 センチボアーズ(CPS)の粘度を有するホワイトミネラルオイルである。

【0088】

ポリスチレンホモポリマーを含有する比較実施例1および2については、組成物は、良好な引張強さ、ピーク力、応力緩和および残留歪を示す。しかし、これらは、非常に高度の曇り度および比較的低レベルの透明度を示す。事実上不透明なエラストマー製品が製造される。

【0089】

スチレン-イソプレン-スチレンコポリマーと鉱油とを含有する比較実施例3は、より有意に良好な光学特性を示す。低い曇り度を有する高度に透明なエラストマー製品が製造される。しかし、我々の経験によると、オイルを含むこの中程度の(18~33wt%)のスチレンエラストマーブロックコポリマーは、弾性物品に容易に押出しができない。首尾よ

10

20

30

40

50

い押出には、33wt %より多いスチレン、さらに好ましくは、40wt %のスチレンを含有し、少なくとも5wt %、さらに好ましくは、10wt %、最も好ましくは、15wt %の熱可塑性ポリマーまたは熱可塑性ブロックコポリマーの添加を必要とする。したがって、それは、良好な全体としての特性、詳しくは、低い曇り度および高い透明度を有するが、それは、ほとんど商業的な価値を有しない。

【0090】

実施例4は、PS-2、SIS-1および鉛油を含有する。この製品は、比較実施例2と同等の物理的および弾性特性を示すが、しかし、透明なエラストマー製品が製造される。

【0091】

実施例5は、PS-3、SIS-1および鉛油を含有する。この製品は、実施例4と同等の物理的、弾性および透明度特性を示す。

【0092】

実施例6 市販入手可能な熱可塑性スチレン-ブタジエンブロックコポリマー(SBS)製品(PS-4)が、エラストマースチレン-イソブレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーとブレンドされる。ブレンドは、そのフィルムへの注型押出を補助するための低レベルのスリップ剤を含有する。それは、鉛油を含有しない。2830gのPS-4、8500gのSIS-1および28.4gのスリップ剤(KENAMIDE™ E Ultra from Crompton Plastics Additives)を500リットルのリボンブレンダー内で30分間ブレンドし、ついで、均質配合し、Gataペレタイザー(1気圧排気、6.35mm径の24ダイホール)を備えたWerner Pfleiderer ZSK-70二軸スクリュー押出機上でペレット化する。押出機は、200~300rpm、145~215で操作する。48mm径のダイを有するDavis Standard一軸スクリュー押出機に取り付けられた注型押出機構成を使用して、ペレットからフィルムを注型する。温度は、160~225である。フィルム厚さは、0.013インチ(in)または0.33mmであり、横方向に試験する。特性を表2にて示す。

【0093】

【表3】

表2

実施例 6	
成分	PS-4+SIS-1
極限引張, MPa	31.9
極限伸び, %	950
200%伸びでのピーク力, MPa	2.2
応力緩和, サイクル 1, %	5.9
残留歪, サイクル 1, %	6.0
曇り度, %	20.5
透明度, %	91.2

PS-4は、K-Reain™ DK-13として市販されている公知のアニオン的に生ずるラジアルスチレン-ブタジエンコポリマーである。MFRは、10.0g/10分(200°C)である。それは、Chevron Phillips Chemical Co.によりライセンスされている特許に従い製造される。

SIS-1は、先に記載した通りである。

【0094】

実施例6は、熱可塑性スチレン-ブタジエンブロックコポリマーとエラストマーブロックコポリマーとのブレンドが、鉛油なしで、商業的に実用的な透明エラストマーフィルム製品を生成しうることを示す。

【0095】

実施例7 20gのPS-5、75gのSIS-2および5gの鉛油で、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0096】

10

20

30

40

50

実施例8 15gのPS-6および85gのSIS-2で、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0097】

実施例9 15gのPS-7、70gのSIS-2および15gの鉱油で、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0098】

実施例10 20gのPS-8、70gのSIS-2および10gの鉱油で、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0099】

実施例11 15gのPS-9、75gのSIS-3および10gの鉱油で、比較実施例1のプロセスを繰り返す。

【0100】

【表4】

表3

実施例	7	8	9	10	11
成分	PS-5+SIS-2 +MO	PS-6+SIS-2	PS-7+SIS-2 +MO	PS-8+SIS-2 +MO	PS-9+SIS-3 +MO
極限引張, MPa	23.3	25.4	12.1	17.8	19.0
極限伸び, %	1220	1190	1275	1275	1140
硬度, ショア A	79	83	60	62	55
マルチローラー, g/10 分	9.0	5.4	58	11.8	37
200%伸びでのピーク力, MPa	3.8	4.0	2.2	1.9	3.7
応力緩和, サイクル 1, %	11.3	10.9	7.5	6.0	15.8
残留歪, サイクル 1, %	13.2	12.6	9.2	9.3	5.6
曇り度, %	24.0	21.0	18.9	18.9	17.3
透明度, %	90.8	90.6	86.8	90.8	89.7

10

20

30

-PS-5は、75.5wt%スチレン,熱可塑性スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーである。ピーク M_w は、112,000であり、MFRは、6.5g/10分(200°C)である。

-PS-6は、81.4wt%スチレン,熱可塑性スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーである。ピーク M_w は、108,000であり、MFRは、15.7g/10分(200°C)である。

-PS-7は、86.5wt%スチレン,熱可塑性スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーである。ピーク M_w は、109,000であり、MFRは、20.0g/10分(200°C)である。

-PS-8は、75.5wt%スチレン,熱可塑性スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーである。ピーク M_w は、130,000であり、MFRは、36g/10分(200°C)である。

-PS-9は、71.5wt%スチレン,熱可塑性スチレン,イソプレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマーである。ピーク M_w は、131,000であり、MFRは、33g/10分(200°C)である。

-SIS-2は、30wt%スチレン含有エラストマースチレン-イソプレン-スチレン(SIS)トリブロックコポリマーである。ピーク M_w は、104,000であり、MFRは、6.2g/10分(200°C)である。

-SIS-3は、30.2wt%スチレン含有エラストマースチレン-イソプレン-スチレン(SIS)トリブロックコポリマーである。ピーク M_w は、95,000であり、MFRは、14.0g/10分(200°C)である。

【0101】

実施例12 直鎖エラストマースチレン-イソプレン-スチレン(SIS-3)ブロックを、SIS-3

40

50

/PS-9/MOの比75：15：10で、混合タンク内で、鉱油とともに、熱可塑性スチレン-イソブレン-スチレン(SIS)ブロックコポリマー(PS-9)と溶液ブレンドする。溶液を脱蔵押出機に供給し、ほぼ275Kgのペレットを製造する。Davis Standard一軸スクリュー押出機(48mm径のダイ，160～225)に取り付けられた注型押出機構成を使用して、ペレットからフィルムを注型する。フィルム厚さは、0.0036インチ(0.091mm)である。特性を表4にて示す。

【0102】

【表5】

表4

実施例 12	
成分	PS-9+SIS-3+MO
極限引張, *MPa	11.30
極限伸び, %	990
200%伸びでのピーク力, MPa	0.72
応力緩和, サイクル 1, %	5.0
残留歪, サイクル 1, %	2.9
曇り度, %	14.5
透明度, %	91.8

【0103】

実施例12は、熱可塑性スチレン-イソブレン-ブロックコポリマーとエラストマーブロックコポリマーとのブレンドが、鉱油とともに、商業的に実用的な透明エラストマーフィルム製品を製造するために、半商業的な規模で製造しうることを示す。

【0104】

驚くべきことに、エラストマーブロックコポリマーの熱可塑性ブロックコポリマーとの組み合わせは、低い曇り度と高い透明度とを有する透明なエラストマー物品を生成する。

【0105】

実施例13 20gのPS-8、42gのSIS-2、28gのSBS-1および10gの鉱油で、比較実施例1のプロセスを繰り返す。特性を表5に示す。

【0106】

【表6】

表5

実施例 13	
成分	PS-8+SIS-2+SBS-1+MO
極限引張, *MPa	23.2
極限伸び, %	1090
硬度, ショア A	72
マルトフロ-レ-ト,g/10 分	5.0
200%伸びでのピーク力, MPa	2.4
応力緩和, サイクル 1, %	8.4
残留歪, サイクル 1, %	6.6
曇り度, %	29.5
透明度, %	91.0

SBS-1は、Dexco Polymer LP から入手可能な VECTOR™ 2518 として公知の 31wt%スチレン含有スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)トリブロックコポリマーである。ピーク M_w は、102,000 であり、MFR は、6.0g/10 分(改良 MFR 条件 200°C/10Kg,0.1564in, キヤピラリー)である。

10

20

30

40

50

【0107】

実施例13は、熱可塑性スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマーと2つの異なるエラストマーブロックコポリマー、すなわち、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマーおよびスチレン-ブタジエン-スチレン-ブロックコポリマーとのブレンドが、鉛油とともに、エラストマーフィルム製品を製造しうることを示す。

【0108】

驚くべきことに、2つのエラストマーブロックコポリマーの熱可塑性ブロックコポリマーとの組み合わせは、低い曇り度と高い透明度とを有する透明なエラストマー物品を生成する。

【0109】**ポリマー実施例14を製造するためのプロセス**

高スチレン含量ブロックコポリマー成分と低スチレン含量ブロックコポリマー成分とを1つの反応器内で同時に製造する。かくして、155 ロール温度で90秒間予熱したFarrel 3 in. × 7 in. (7.6cm × 17.8cm) のロールミル(Model 3FF500)上にポリマー45gを置く。シートを取り除き、続く試験に使用する。シートは、200 の平坦温度に予熱した成形プレス(PH I Model SB234C-X-MS-X24)を使用して、(ほぼ0.94mm厚さに)製造される。上記ロールミル標品の7.0～7.5gは、テトラフルオロエチレン(TFE)-被覆ガラスシートと金属受け板との間にチエース積層された75mm幅 × 115mm高さ × 0.94mm厚さに均一に分布させる。標品は、以下のように成形される：最小圧力で予熱3.0分間；中程度の力0.5分間(10,000kgラム圧)；材料硬化3.0分(20,000kgラム圧)；冷却期間4.5分(20,000kgラム圧，周囲温度水冷却)。標品を少なくとも24時間23 で貯蔵し、ついで、引張およびヒステリシス試験のためにASTM-D 1822 Die Lを使用して打ち抜く。初期ゲージ長さは、25.4mmであり、配合物当り3標品を試験する。引張試料をロールミル方向に引張り、ヒステリシス試料をロールミル方向に対して横に引張る。

【0110】

実施例14 BCP-3に従い製造される製品は、高分子量、高スチレン含量、SISブロックコポリマーと、中程度の分子量、低スチレン含量、SISブロックコポリマー製品(SIS-4)を含有するバイモーダル分布製品である。特性を表6にて示す。

【0111】

実施例15 90gのSIS-4および10gの鉛油で、実施例1のプロセスを繰り返す。特性を表6にて示す。

【0112】

10

20

30

【表7】

表6

成分	実施例 14	実施例 15
極限引張, *MPa	SIS-4	SIS-4+MO
極限伸び, %	29.6	13.9
硬度, ショア A	995	1030
ルトフロ-レ-ト,g/10 分	46.1	38.5
200%伸びでのピーク力, MPa	13.2	38
応力緩和, サイクル 1, %	1.31	0.98
残留歪, サイクル 1, %	1.5	2.1
残留歪, サイクル 1, %	5.4	6.7
曇り度, %	15.8	11.7
透明度, %	89.2	88.9

SIS-4 は、同一の反応容器で同時に生ずる 2 つのステレン-イソブレン-ステレン(SIS)コポリマーを含有する。ポリマーの 1 つについてのピーク M_w は、101,824 であり、もう 1 つは、158,873 である。ステレン含量は、31.0wt% であり、MFR は、13.2g/10 分である。

10

20

【0113】

実施例14は、同時開始(dual initiation)により製造される製品が低い曇り度と高い透明度とを有する商業的に実用的な透明エラストマーポリマーを生成しうることを示す。実施例15は、鉱油の添加が実施例14と比較してよりソフトで、より加工しやすい透明なエラストマーポリマーを生成しうることを示す。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 ウズィー, アンドレ・ジェイ

アメリカ合衆国ルイジアナ州 70820, バトン・ルージュ, カランヌ・アベニュー 2831

(72)発明者 マイヤーズ,マイケル・オー

アメリカ合衆国ルイジアナ州 70808, バトン・ルージュ, アルバート・ハート・ドライブ 6
34

(72)発明者 トニー, ケネス・エイ

アメリカ合衆国ルイジアナ州 70816, バトン・ルージュ, マルローリー・アベニュー 123
07

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開2001-214025(JP,A)

特開昭60-223812(JP,A)

特開昭62-174251(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 53/02