(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3618527号
(P3618527)
(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08F 297/00	C08F 297/00
C08L 53/00	C08L 53/00
C08L 101/00	C08L 101/00

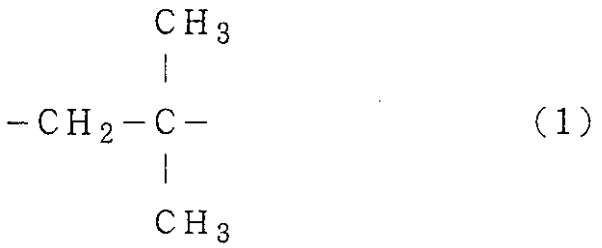
請求項の数 4　(全 25 頁)

(21)出願番号	特願平9-278081
(22)出願日	平成9年9月25日(1997.9.25)
(65)公開番号	特開平11-100420
(43)公開日	平成11年4月13日(1999.4.13)
審査請求日	平成15年3月31日(2003.3.31)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　小川　敦久
茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　社地　賢治
茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　伊藤　厚志
茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　石浦　一成
茨城県つくば市御幸が丘４１番地　株式会社クラレ内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ブロック共重合体とその製造方法及び樹脂組成物

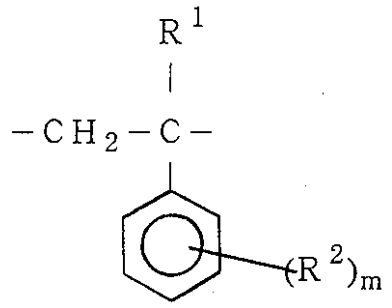
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
主として下記式
【化１】



(1)

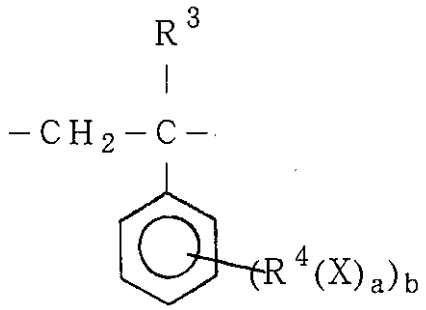
で示される構造単位（Ｉ）からなる重合体ブロック（Ａ）及び主として下記式

【化２】



（２）

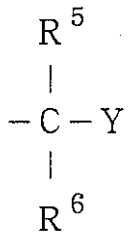
（式中、R^1は水素原子又はアルキル基を表し、R^2は１価の炭化水素基を表し、ｍは０～３の整数を表す）
で示される構造単位（ＩＩ）からなる重合体ブロック（Ｂ）を有するブロック共重合体であって、かつ該重合体ブロック（Ａ）及び／又は該重合体ブロック（Ｂ）の中に下記式
【化３】



（３）

（式中、R^3は水素原子又はアルキル基を表し、R^4は価数がａ＋１である飽和脂肪族炭化水素基を表し、Ｘはハロゲン原子を表し、ａ及びｂはそれぞれ１、２又は３を表す）
で示される構造単位（ＩＩＩ）を有し、該構造単位（ＩＩＩ）の含有率がブロック共重合体中の全構造単位基準で０．０１～２モル％の範囲内であることを特徴とするブロック共重合体。

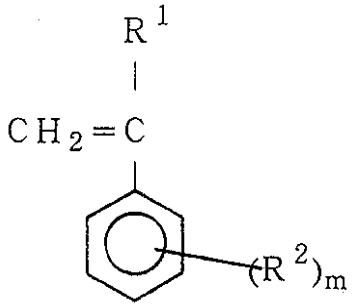
【請求項２】
下記式
【化４】



（４）

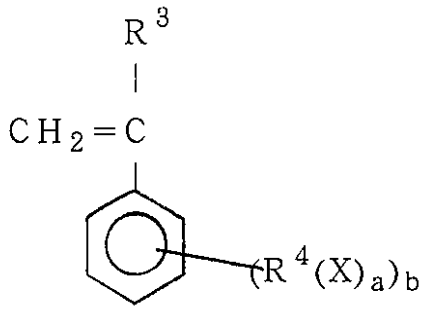
（式中、R^5及びR^6はそれぞれアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、Ｙはアシロキシ基、アルコキシル基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を表す）
で示される基を有する有機化合物とルイス酸からなる重合開始剤系を用いて、主としてイソブチレンからなるモノマーの重合操作と主として下記式

【化５】



（５）

（式中、R^1は水素原子又はアルキル基を表し、R^2は１価の炭化水素基を表し、ｍは０～３の整数を表す）
で示されるビニル系芳香族炭化水素からなるモノマーの重合操作とを任意の順序及び回数で交互に行うに際し、少なくとも１つの重合操作において、モノマーの一部として下記式
【化６】



（６）

（式中、R^3は水素原子又はアルキル基を表し、R^4は価数がａ＋１である飽和脂肪族炭化水素基を表し、Ｘはハロゲン原子を表し、ａ及びｂはそれぞれ１、２又は３を表す）
で示されるハロゲン含有ビニル系芳香族化合物を、全モノマー基準で０．０１～２モル％の範囲内となる割合で使用することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。
【請求項３】
合成樹脂と請求項１記載のブロック共重合体からなる樹脂組成物。
【請求項４】
熱可塑性樹脂と請求項１記載のブロック共重合体を溶融条件下で混練することにより得られる請求項３記載の樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、特定のハロゲン含有官能基を有するブロック共重合体、その製造方法及び該ブロック共重合体を含有する樹脂組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
主としてイソブチレンからなる重合体ブロックと、主としてスチレンなどのビニル系芳香族炭化水素からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体は、酸素透過阻止性等のバリア性において優れた性能を有することが知られている。また、それを熱可塑性樹脂に配合することによって耐衝撃性等の該樹脂の諸性質を改善し得ることから樹脂用改質剤として有用であることが知られている（特公平７－１００７６３号公報参照）。
さらに、上記のようなイソブチレン系重合体ブロックとスチレン系重合体ブロックとを有するブロック共重合体を、リチウム化し二酸化炭素等の求電子化合物と反応させることによって、スチレン単位の一部にカルボキシル基を付加させることができ、そのようにして

得られたカルボキシル基を含有するブロック共重合体が、さらに優れた性能を有する樹脂用改質剤であるとして提案されている（特開平６－２８７２５５号公報参照）。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

エチレン・ブチレン系共重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを有するブロック共重合体では、官能基を付与するために、ラジカル発生剤存在下でアクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸類との付加反応に付することによって、容易にエチレン・ブチレン系共重合体ブロック部分に官能基をグラフトさせることが可能である。

しかしながら、イソブチレン系重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを有するブロック共重合体では、イソブチレン系重合体ブロックの化学構造上、ラジカル反応性が乏しく、上記のような方法で不飽和カルボン酸類を付加させることはできない。そこで、イソブチレン系重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを有し、かつ官能基を有するブロック共重合体を得るためには、イソブチレン系重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを有する非官能性のブロック共重合体を所定の重合操作により一旦製造し、これを前述のようにして、リチウム化し、二酸化炭素等と反応させるという煩雑な手順を経由する必要がある。

【０００４】

しかして、本発明の目的は、イソブチレン系重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを含有するブロック共重合体が本来有する酸素透過阻止性等の優れた性質を保持しながら、かつ官能基化されたブロック共重合体であって、簡便に製造することができ、しかも、樹脂用改質剤として好適なブロック共重合体を提供することにある。本発明の他の目的は、該ブロック共重合体を簡便に製造することのできる方法を提供することにある。また、本発明のさらに他の目的は、該ブロック共重合体によって改質された樹脂組成物を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

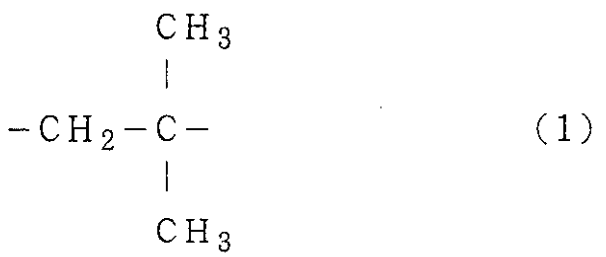
本発明者らの検討の結果、イソブチレン系重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを有するブロック共重合体を得るための重合操作において、特定の化学構造のコモノマーを特定割合使用することによって、官能基の導入部位及び導入量が高度に制御された官能基化ブロック共重合体を容易に製造することができ、しかも、得られた官能基化ブロック共重合体は、イソブチレン系重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを有するブロック共重合体が本来有する優れた性能を保持しているのみならず、反応性を有するためか各種の合成樹脂に対する改質効果がさらに向上していることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【０００６】

まず、本発明によると、主として下記式

【０００７】

【化７】



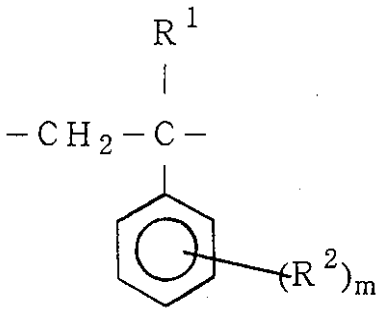
（1）

【０００８】

で示される構造単位（Ｉ）からなる重合体ブロック（Ａ）及び主として下記式

【０００９】

【化８】



（２）

【００１０】

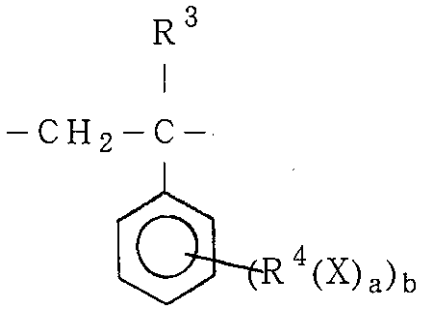
（式中、R^1は水素原子又はアルキル基を表し、R^2は１価の炭化水素基を表し、ｍは０～３の整数を表す）

【００１１】

で示される構造単位（ＩＩ）からなる重合体ブロック（Ｂ）を有するブロック共重合体であって、かつ該重合体ブロック（Ａ）及び／又は該重合体ブロック（Ｂ）の中に下記式

【００１２】

【化９】



（３）

【００１３】

（式中、R^3は水素原子又はアルキル基を表し、R^4は価数がａ＋１である飽和脂肪族炭化水素基を表し、Ｘはハロゲン原子を表し、ａ及びｂはそれぞれ１、２又は３を表す）

【００１４】

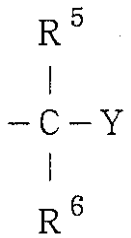
で示される構造単位（ＩＩＩ）を有し、該構造単位（ＩＩＩ）の含有率がブロック共重合体中の全構造単位基準で０．０１～２モル％の範囲内であることを特徴とするブロック共重合体が提供される。

【００１５】

また、本発明によれば、下記式

【００１６】

【化１０】



（４）

【００１７】

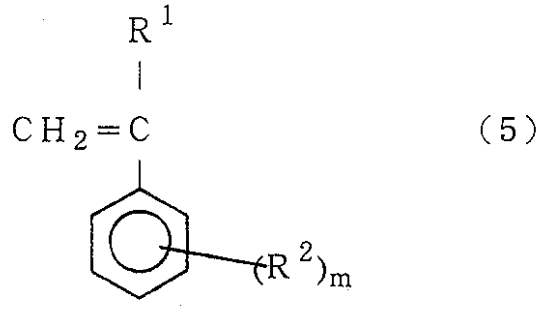
（式中、R^5及びR^6はそれぞれアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、Ｙはアシロキシ基、アルコキシル基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を表す）

【００１８】

で示される基を有する有機化合物とルイス酸からなる重合開始剤系を用いて、主としてイソブチレンからなるモノマーの重合操作と主として下記式

【００１９】

【化１１】



（５）

【００２０】

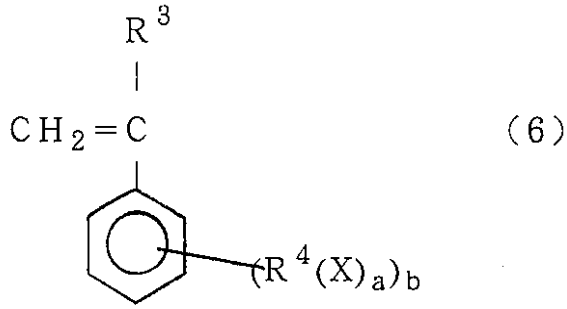
（式中、R^1 は水素原子又はアルキル基を表し、R^2 は１価の炭化水素基を表し、ｍは０～３の整数を表す）

【００２１】

で示されるビニル系芳香族炭化水素からなるモノマーの重合操作とを任意の順序及び回数で交互に行うに際し、少なくとも１つの重合操作において、モノマーの一部として下記式

【００２２】

【化１２】



（６）

【００２３】

（式中、R^3 は水素原子又はアルキル基を表し、R^4 は価数がａ＋１である飽和脂肪族炭化水素基を表し、Ｘはハロゲン原子を表し、ａ及びｂはそれぞれ１、２又は３を表す）

【００２４】

で示されるハロゲン含有ビニル系芳香族化合物を、全モノマー基準で０．０１～２モル％の範囲内となる割合で使用することを特徴とするブロック共重合体の製造方法が提供される。

【００２５】

さらに、本発明によれば、合成樹脂と上記ブロック共重合体からなる樹脂組成物が提供される。

【００２６】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【００２７】

本発明のブロック共重合体は、上記の重合体ブロック（Ａ）及び重合体ブロック（Ｂ）をそれぞれ少なくとも１個有する。

【００２８】

重合体ブロック（Ａ）は、主として上記構造単位（Ｉ）からなる重合体ブロックであり、

該構造単位（Ｉ）は上記式（１）で示される構造を有し、イソブチレンから誘導される単位である。重合体ブロック（Ａ）には、本発明の効果を損なわない程度の少割合であれば構造単位（Ｉ）以外の構造単位を含有していてもよく、かかるその他の構造単位としては、上記の構造単位（ＩＩＩ）；及び／又はスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、α－メチルスチレン、β－メチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン等のスチレン系モノマー；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；β－ピネン等のオレフィン系モノマーなどのビニル系モノマーから誘導される単位が挙げられる。

【００２９】

一方、重合体ブロック（Ｂ）は、主として上記構造単位（ＩＩ）からなる重合体ブロックであり、該構造単位（ＩＩ）は上記式（２）で示される構造を有し、上記式（５）で示されるビニル系芳香族炭化水素から誘導される単位である。上記式（２）及び（５）においてR^1が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基が例示される。式（２）及び（５）においてR^2が表す１価の炭化水素基としては、メチル、エチル、ｔ－ブチル等のアルキル基などが例示される。式（２）及び（５）においてｍは０～３の整数を表し、ｍが０の場合にはベンゼン環上に置換基R^2が存在しないことを意味し、ｍが１、２又は３の場合にはベンゼン環上にｍ個の置換基R^2が置換していることを意味する。なお、ｍが２又は３の場合、同一環上に置換しているｍ個の置換基R^2はそれぞれ化学構造が相違していても差し支えない。式（５）で示されるビニル系芳香族炭化水素の代表例としては、スチレン；ｏ、ｍ又はｐ－メチルスチレン；ジメチルスチレン；トリメチルスチレン；α－メチルスチレン等が挙げられる。また、本発明のブロック共重合体に含有される構造単位（ＩＩ）は１種のみでよいが、２種以上でもよい。なお、重合体ブロック（Ｂ）には、本発明の効果を損なわない程度の少割合であれば構造単位（ＩＩ）以外の構造単位を含有していてもよく、かかるその他の構造単位としては、上記の構造単位（ＩＩＩ）；及び／又はβ－メチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン等のスチレン系モノマー；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；β－ピネン等のオレフィン系モノマーなどのビニル系モノマーから誘導される単位が挙げられる。

【００３０】

本発明のブロック共重合体における重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）の配列に基づく代表的な形態は、以下のとおりである。

【００３１】

（Ａ）－（Ｂ）の形態のジブロック共重合体

【００３２】

（Ｂ）－（Ａ）－（Ｂ）の形態のトリブロック共重合体

【００３３】

（Ａ）［－（Ｂ）］ｐ（ここで、ｐは３以上の整数を表す）の形態の放射状ブロック共重合体

【００３４】

本発明のブロック共重合体は、少なくとも１個の重合体ブロック（Ａ）及び／又は少なくとも１個の重合体ブロック（Ｂ）の中に共重合された構造単位として、上記の構造単位（ＩＩＩ）を有する。該構造単位（ＩＩＩ）は上記式（３）で示される構造を有し、例えば、上記式（６）で示されるハロゲン含有ビニル系芳香族化合物から誘導される単位である。上記式（３）及び（６）においてR^3が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基などが例示される。

式（３）及び（６）においてR^4が表すａ＋１価の飽和脂肪族炭化水素基の代表例としては、メチレン基（CH_2；ａ＝１）、メチン基（ＣＨ；ａ＝２）、炭素原子（Ｃ；ａ＝３）、１，１，２，２－エタンテトライル基（ＣＨ－ＣＨ；ａ＝３）などが挙げられる。これらの中でも、ブロック共重合体が発揮する他の樹脂に対する改質効果の点から、ａについては１又は２であるものが好ましく、また炭素数については１又は２であるもの（特に

１であるもの）が好ましい。これらの点において、R^4が表す飽和脂肪族炭化水素基としては、メチレン基が特に好ましい。
式（３）及び（６）においてＸが表すハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等の１種又は２種以上が例示されるが、これらの中でも塩素原子が好ましい。式（３）及び（６）においてｂはベンゼン環上に置換している置換基R^4（Ｘ）ａの個数を意味する。ｂは、１、２又は３であるが、これらの中でも１が好ましい。なお、ｂが２又は３の場合、同一環上に置換しているｂ個の置換基R^4（Ｘ）ａはそれぞれ化学構造が相違していても差し支えない。

【００３５】

上記式（６）で示されるハロゲン含有ビニル系芳香族化合物の代表例としては、ｏ、ｍ又はｐ－（クロロメチル）スチレン；ｏ、ｍ又はｐ－（ブロモメチル）スチレン；ｏ、ｍ又はｐ－（ジクロロメチル）スチレン；ｏ、ｍ又はｐ－（ジブロモメチル）スチレン；ｏ、ｍ又はｐ－（トリクロロメチル）スチレン；ｏ、ｍ又はｐ－（トリブロモメチル）スチレン；ｏ、ｍ又はｐ－（ブロモクロロメチル）スチレン；α－メチル－ｏ、ｍ又はｐ－（クロロメチル）スチレン；２，４－ビス（クロロメチル）スチレン等が挙げられる。なお、本発明のブロック共重合体に含有される構造単位（ＩＩＩ）は１種のみでよいが、２種以上でもよい。
上記のハロゲン含有ビニル系芳香族化合物の代表例の中でも、ｏ、ｍ又はｐ－（クロロメチル）スチレン又はｏ、ｍ又はｐ－（ブロモメチル）スチレンが、ブロック共重合体が発揮する他の樹脂に対する改質効果の点から好ましく、ｏ、ｍ又はｐ－（クロロメチル）スチレンが特に好ましい。なお、ｐ－（クロロメチル）スチレン又はｐ－（ブロモメチル）スチレンを使用する場合、得られるブロック共重合体は、それから誘導される構造単位の反応性の高さに由来して、他の樹脂に対して優れた改質効果を発揮し易いが、その反面、ブロック共重合体の製造工程（特に、重合後の回収の際の溶媒除去、加熱処理等の工程）において、高分子量化、ゲル化などの好ましくない副反応を引き起こすことがある。したがって、反応性を適度に制御する意味においては、ハロゲン含有ビニル系芳香族化合物として、ｍ－（クロロメチル）スチレン若しくはｍ－（ブロモメチル）スチレンを、単独で、又はｐ－（クロロメチル）スチレン若しくはｐ－（ブロモメチル）スチレンと組み合わせて使用するのが好ましい場合がある。

【００３６】

上記の構造単位（ＩＩＩ）は、ブロック共重合体中の全構造単位基準において
０．０１～２モル％の範囲内となる割合で含有される。構造単位（ＩＩＩ）の含有率が上記基準で０．０１モル％未満の場合には、ブロック共重合体が発揮する樹脂改質性能における改善効果が不十分である。一方、構造単位（ＩＩＩ）の含有率が上記基準で２モル％を超える場合には、本発明のブロック共重合体の基本構造に相当する、構造単位（Ｉ）からなる重合体ブロック（Ａ）及び構造単位（ＩＩ）からなる重合体ブロック（Ｂ）を有するブロック共重合体が本来有する気体透過阻止性能等の優れた性質が損なわれ易く、また、ブロック共重合体の製造工程（特に、重合後の回収の際の溶媒除去、加熱処理等の工程）において、高分子量化、ゲル化などの好ましくない副反応を引き起こし易い。上記の観点から、構造単位（ＩＩＩ）中のハロゲン原子Ｘの含有量については、ブロック共重合体中の全構造単位の１００モルに対して０．０１～１．５グラム原子の範囲内となる割合であることが好ましい。

【００３７】

構造単位（ＩＩＩ）は重合体ブロック（Ａ）及び重合体ブロック（Ｂ）の一方又は両方に含有される。どの重合体ブロックに含有させるべきかは、ブロック共重合体を樹脂用改質剤として適用しようとする対象樹脂に対する相容性等、用途を考慮して適宜好適なブロックを選べばよい。なお、構造単位（ＩＩＩ）が本来ソフトセグメントとして機能する重合体ブロック（Ａ）の中に含まれる場合、重合体ブロック（Ａ）中の構造単位（ＩＩＩ）の含有割合が高すぎると該重合体ブロック（Ａ）のガラス転移温度が高くなりソフトセグメントとしての機能を十分に発揮し得なくなることがあるので、重合体ブロック（Ａ）につ

いては、そのガラス転移温度は０℃以下、より好ましくは－２０℃以下となるように、構造単位（Ｉ）以外の構造単位の種類及び含有率を制限することが好ましい。

【００３８】

本発明のブロック共重合体の分子量については特に限定されるものではないが、あまり小さい分子量ではゴム的な性質が不足し、他の樹脂に対する改質効果が不十分となり、逆に、あまり大きな分子量では溶融流動性が低下し、他の樹脂とのブレンドが困難となったり、得られた樹脂組成物の成形加工性が低下することがある。したがって、ブロック共重合体の数平均分子量は２００００～１０００００００の範囲内であることが好ましく、３００００～５０００００の範囲内であることがより好ましい。

【００３９】

本発明のブロック共重合体中の各重合体ブロックの分子量についても特に限定されるものではない。ただし、重合体ブロック（Ｂ）の数平均分子量が小さすぎると、重合体ブロック（Ｂ）がミクロ相分離構造を形成できなくなるためにブロック共重合体がコールドフローや膠着を起こし易いものとなり、その結果、取り扱い性に劣り、他の樹脂との混練操作が難しくなる。逆に大きすぎると重合体ブロック（Ａ）に由来する柔軟性、酸素透過阻止性等の気体透過阻止性などの性質が弱められる。このため、重合体ブロック（Ｂ）の数平均分子量は２０００～５００００の範囲内であることが好ましい。

【００４０】

また、重合体ブロック（Ａ）の数平均分子量が小さすぎると、重合体ブロック（Ａ）に由来する上記の性質が発揮されにくくなり、逆に大きすぎるとブロック共重合体の分子鎖の絡み合いが強くなりすぎて溶融流動性が損なわれる。このため、重合体ブロック（Ａ）の数平均分子量は２００００～７０００００の範囲内であることが好ましい。

【００４１】

本発明のブロック共重合体は、例えば、上記式（４）で示される基を有する有機化合物とルイス酸からなる重合開始剤系を用いて、主としてイソブチレンからなるモノマーの重合操作と主として上記式（５）で示されるビニル系芳香族炭化水素からなるモノマーの重合操作とを任意の順序及び回数で交互に行うに際し、少なくとも１つの重合操作において、モノマーの一部として上記式（６）で示されるハロゲン含有ビニル系芳香族化合物を特定割合使用することによって、容易に、かつ構造単位（ＩＩＩ）の導入部位及び導入量を高度に制御して製造することができる。

【００４２】

上記式（４）中、R^5 及びR^6 はそれぞれアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。該アルキル基としてはメチル基、エチル基等の低級アルキル基などが例示され、該アリール基としてはフェニル基、トリル基等が例示され、また該アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が例示される。式（４）中、Ｙはアシロキシ基、アルコキシル基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子を表す。該アシロキシ基としてはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等の低級アルカノイルオキシ基などが例示され、該アルコキシル基としてはメトキシル基、エトキシル基などが例示され、また該ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子等が例示される。式（４）で示される基は有機化合物の分子中に１個又は２個以上含有され、その部分が重合開始点となる。したがって、式（４）で示される基を１個又は２個含有する有機化合物を使用する場合には鎖状のブロック共重合体を製造することができ、また、該基を３個以上含有する有機化合物を使用する場合には放射状のブロック共重合体を製造することができる。

【００４３】

上記式（４）で示される基を有する有機化合物には、酸素原子と結合した第三級炭素原子を有するエーテル、ハロゲン原子と結合した第三級炭素原子を有するハロゲン化炭化水素、第三級アルコール、第三級アルコールとカルボン酸とのエステルなどが包含される。上記の第三級アルコールとカルボン酸とのエステルの具体例としては、２－アセトキシ－２－フェニルプロパン、２－プロピオニルオキシ－２－フェニルプロパン等のα－クミルエステルなどが挙げられる。上記の酸素原子と結合した第三級炭素原子を有するエーテルの

具体例としては、１，４－ビス（１－メトキシ－１－メチルエチル）ベンゼン等のα－クミルエーテルなどが挙げられる。上記のハロゲン原子と結合した第三級炭素原子を有するハロゲン化炭化水素の具体例としては、２－クロロ－２－フェニルプロパン、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン、１，３，５－トリス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン等のα－クミルクロリド；２－クロロ－２，４，４－トリメチルペンタン；２，６－ジクロロ－２，４，４，６－テトラメチルヘプタンなどが挙げられる。上記の第三級アルコールの具体例としては、１，４－ビス（１－ヒドロキシ－１－メチルエチル）ベンゼン、２，６－ジヒドロキシ－２，４，４，６－テトラメチルヘプタンなどが挙げられる。

【００４４】

上記のルイス酸としては、金属ハロゲン化物が好ましく用いられる。該金属ハロゲン化物の具体例としては、三塩化ホウ素、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体等のハロゲン化ホウ素化合物；四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のハロゲン化チタン化合物；四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズ等のハロゲン化スズ化合物；三塩化アルミニウム、アルキルジクロロアルミニウム、ジアルキルクロロアルミニウム等のハロゲン化アルミニウム化合物；五塩化アンチモン、五フッ化アンチモン等のハロゲン化アンチモン；五塩化タングステン等のハロゲン化タングステン化合物；五塩化モリブデン等のハロゲン化モリブデン化合物；五塩化タンタル等のハロゲン化タンタル化合物などが挙げられる。また、ルイス酸として、テトラアルコキシチタン等の金属アルコキシドを使用することもできる。

ルイス酸の使用量としては、上記式（４）で示される基のモル数に対して１～１００倍の範囲内のモル数となる割合が好ましい。

【００４５】

本発明のブロック共重合体を得るための上記の製造方法では、主としてイソブチレンからなるモノマーの重合操作の少なくとも１回と、主として上記式（５）で示されるビニル系芳香族炭化水素からなるモノマーの重合操作の少なくとも１回とを、任意の順序及び回数で行う。主としてイソブチレンからなるモノマーの重合操作によって重合体ブロック（Ａ）が形成され、主として上記式（５）で示されるビニル系芳香族炭化水素からなるモノマーの重合操作によって重合体ブロック（Ｂ）が形成される。

【００４６】

上記の重合体ブロック（Ａ）を形成させるための重合操作では、得られるブロック共重合体が本発明の効果を損なわない程度の少割合であれば、コモノマーとしてイソブチレン以外のビニル系モノマーを使用することができる。この場合のイソブチレン以外のビニル系モノマーとしては、例えば、上記式（６）で示されるハロゲン含有ビニル系芳香族化合物；及び／又はスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、α－メチルスチレン、β－メチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン等のスチレン系モノマー；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；β－ピネン等のオレフィン系モノマーなどのビニル系モノマーが挙げられる。

【００４７】

上記の重合体ブロック（Ｂ）を形成させるための重合操作では、得られるブロック共重合体が本発明の効果を損なわない程度の少割合であれば、コモノマーとして上記式（５）で示されるビニル系芳香族炭化水素以外のビニル系モノマーを使用することができる。この場合の式（５）で示されるビニル系芳香族炭化水素以外のビニル系モノマーとしては、例えば、上記式（６）で示されるハロゲン含有ビニル系芳香族化合物；及び／又はβ－メチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン等のスチレン系モノマー；ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；β－ピネン等のオレフィン系モノマーなどのビニル系モノマーが挙げられる。

【００４８】

本発明のブロック共重合体を得るための上記の製造方法では、主としてイソブチレンから

なるモノマーの重合操作及び主として上記式（５）で示されるビニル系芳香族炭化水素からなるモノマーの重合操作の内、少なくとも１つの重合操作において、モノマーの一部として上記式（６）で示されるハロゲン含有ビニル系芳香族化合物を使用することが必要である。該ハロゲン含有ビニル系芳香族化合物は、構造単位（ＩＩＩ）を導入させたい重合体ブロックを形成させるための重合操作において少なくとも一部のコモノマーとして使用することによって、所望の重合体ブロックに選択的に導入することができる。また、構造単位（ＩＩＩ）を導入させるべき重合体ブロックを形成させるための個々の重合操作では、その操作で使用するモノマー中のハロゲン含有ビニル系芳香族化合物の割合を選ぶことによって、その重合体ブロック中における構造単位（ＩＩＩ）の導入割合を制御することができる。ただし、該ハロゲン含有ビニル系芳香族化合物の使用量については、ブロック共重合体を形成させるための全モノマー基準において０．０１～２モル％の範囲内となるような割合とすることが必要である。

【００４９】

本重合方法においては、まず、上記式（４）で示される基を有する有機化合物とルイス酸からなる重合開始剤系の存在下で重合体ブロック（Ａ）又は（Ｂ）を与える所定のモノマーの重合を行うことによって所望の重合体ブロック（Ａ）又は（Ｂ）の構造を形成させ（第１の重合操作）、その後に、他の重合体ブロックを与える所定のモノマーを添加し重合反応を継続させることよって重合体ブロック（Ａ）及び重合体ブロック（Ｂ）からなる構造を形成させる（第２の重合操作）。次いで、必要に応じて、このような重合操作をさらに任意の回数行う。このようにして、所望の重合体ブロックの配列を有するブロック共重合体構造を形成させることができる。各重合操作においては、モノマーの転化率が実質的に１００％となるように条件設定することが好ましい。

【００５０】

得られるブロック共重合体の数平均分子量は、上記式（４）で示される基の量と全モノマーの量との比率によって制御することができる。

【００５１】

本発明のブロック共重合体を得るための上記の重合反応は、有機溶媒中で行うことができる。有機溶媒としては、通常のカチオン重合に使用される溶媒を使用することができ、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチル、塩化エチル、塩化メチレン、二塩化エチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などの単独溶媒又はこれらの混合溶媒が挙げられる。

【００５２】

重合系中には、必要に応じて、酢酸エチル等のエステル類；トリエチルアミン、ピリジン等のアミン類；ジメチルアセトアミド等のアミド類；ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）、ジオキサン等のエーテル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類などの有機ルイス塩基を存在させておくことができる。該有機ルイス塩基の使用量としては、使用した有機化合物中に含まれる上記式（４）で示される基のモル数に対して０．１～１００倍の範囲内のモル数となる割合が好ましい。

【００５３】

また、重合開始時における上記式（４）で示される基を有する有機化合物、ルイス酸、モノマー及びその他の任意成分（上記の有機ルイス塩基など）の反応系への添加順序については、必ずしも限られるものではないが、モノマーとルイス酸とを接触させる前にその他の化合物を添加するのが好ましい。

【００５４】

重合温度については、必ずしも限られるものではないが、通常－１５０℃～＋５０℃の範囲内から適宜選択することができる。

重合反応は、上記の有機溶媒中の溶液状態で、温度を制御しながら十分な撹拌条件下に行うことが好ましい。

【００５５】

所定の重合操作が完了した後、反応系に、反応停止剤としてメタノール、エタノール、水等のプロトン性化合物を添加し、得られた反応混合物を水、アルカリ水溶液等の水性液体で洗浄することによってルイス酸等を除去し、次いでメタノール等の貧溶媒中に再沈させるか、又は水蒸気を導入して溶媒を共沸除去することなどの方法で、本発明のブロック共重合体を分離取得することができる。

【００５６】

本発明のブロック共重合体は、イソブチレン系重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを有するため熱可塑性エラストマーとしての性質を具備し、しかも適度な反応性及び極性を有する官能基を適量含有するため、樹脂用改質剤などとして特に有用である。すなわち、本発明のブロック共重合体は、各種の合成樹脂、合成樹脂組成物に配合することによって、耐衝撃性改良、柔軟化、制振性付与、気体透過阻止性付与等の改質効果を発揮する。

【００５７】

本発明のブロック共重合体を配合可能な合成樹脂としては、特に限定されるものではないが、耐衝撃性改良、柔軟化、制振性付与、気体透過阻止性付与等の性能改良を求められ、かつ極性基を有する合成樹脂が好適である。合成樹脂が極性基を持つ場合には、本発明のブロック共重合体が有する特定のハロゲン含有基との間における反応又は相互作用により、改質効果が特に顕著となる。このような好ましい樹脂の内、熱可塑性樹脂に分類されるものとして、例えば、エチレン－アクリル酸共重合体又はその塩、エチレン－ビニルアルコール共重合体、エチレン－メタクリル酸グリシジル共重合体等の官能基含有ポリオレフィン；ナイロン－６、ナイロン－６６、ナイロン－６１２、ＭＸＤナイロン等の熱可塑性ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル；熱可塑性ポリウレタンなどが挙げられる。また、上記の好ましい合成樹脂は熱硬化性樹脂であってもよく、その例としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等を挙げることができる。

【００５８】

これら合成樹脂については、複数の種類を併用することもできる。そのような場合には、本発明のブロック共重合体が、２種類又はそれ以上の種類の合成樹脂の相容化剤として機能させることもできる。

【００５９】

本発明のブロック共重合体と合成樹脂との樹脂組成物においては、該合成樹脂の性質を活かし、それに対して耐衝撃性改良、柔軟化、制振性付与、気体透過阻止性付与等の性能を向上させることを主目的とするのであれば、ブロック共重合体を合成樹脂１００重量部に対して１０～２００重量部の範囲内となる割合で使用することが好ましい。また、本発明のブロック共重合体の性質を主体とし、それにさらに合成樹脂の性質を付与させることを主目的とするのであれば、ブロック共重合体を合成樹脂１００重量部に対して６０～９００重量部の範囲内となる割合で使用することが好ましい。

【００６０】

本発明のブロック共重合体と合成樹脂からなる樹脂組成物は、公知の一般的な方法によって両者を混合することにより製造することができる。

例えば、合成樹脂が熱可塑性樹脂ならば、単軸押出機、２軸押出機などの連続式押出混練機、バッチ式ニーダー等の混練装置を用いて溶融条件下で両者を混練することにより樹脂組成物を製造することが、改質効果が特に顕著となる点において好ましい。これらの混練装置の中でも、混練性、生産性等の観点より、２軸押出機が特に好ましく用いられる。混練温度については、使用する合成樹脂の種類によって好適な条件が左右され、一概には決められないが、一般的には、融点以上でかつ合成樹脂の劣化を引き起こさない範囲内の温度が採用される。多くの合成樹脂では、具体的には、１６０℃～３２０℃の範囲内が好ましく、１８０℃～２８０℃の範囲内がより好ましい。

【００６１】

合成樹脂が熱硬化性樹脂である場合には、例えば、熱硬化性樹脂が半硬化状態である時に

バッチ式ニーダーなどで本発明のブロック共重合体を混練し、次いで加温して硬化させる方法によって樹脂組成物を製造することができる。また、硬化前の樹脂成分が液状であれば、本発明のブロック共重合体を該樹脂成分に溶解し、それを硬化剤と混合して硬化させる方法を採用することもできる。

【００６２】

本発明のブロック共重合体を含有する樹脂組成物には、性能を大きく損なわない範囲内であれば、有機添加剤、無機添加剤等を添加することができる。添加剤の例としては、ステアリン酸等の高級脂肪族カルボン酸やその誘導体、プロセスオイル、液状ポリイソブチレンなどの加工助剤；マイカ、カーボンブラック、シリカ、ガラス繊維、炭素繊維、炭酸カルシウム、タルクなどの補強剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；顔料等である。ゲルの発生を防止する目的においては、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン系熱安定剤、ホスファイト系安定剤及び高級脂肪族カルボン酸の金属塩（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等）の内の１種又は２種以上を、樹脂組成物に対し０．０１～１重量％程度の割合で添加することが有効となる場合がある。また、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオンを樹脂組成物に対し１０～５００ｐｐｍ程度となるような割合で含有させることも、ゲルの発生防止に効果的である。該アルカリ金属イオンの含有はアルカリ金属化合物の添加によって行うことができ、該アルカリ金属化合物としては、脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩、芳香族カルボン酸のアルカリ金属塩、リン酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属錯体等が包含され、具体的には、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

また、本発明のブロック共重合体を含有する樹脂組成物には、性能を大きく損なわない範囲内であれば、本発明のブロック共重合体以外のエラストマーを配合してもよい。該エラストマーとしては、ブチルゴム、エチレン－プロピレンゴム、エチレン－プロピレン－ジエンターポリマー、スチレン－イソブチレンジブロック共重合体、スチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体、スチレン－イソプレンジブロック共重合体、スチレン－イソプレン－スチレントリブロック共重合体、スチレン－水添イソプレンジブロック共重合体、スチレン－水添イソプレン－スチレントリブロック共重合体、スチレン－ブタジエンジブロック共重合体、スチレン－ブタジエン－スチレントリブロック共重合体、スチレン－水添ブタジエンジブロック共重合体、スチレン－水添ブタジエン－スチレントリブロック共重合体などが例示される。

【００６３】

本発明のブロック共重合体を含有する樹脂組成物は、各種の成形方法により成形することができる。該樹脂組成物は、例えば、射出成形、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形、真空成形などの一般的に用いられる成形方法や、共押出成形、インサート成形などの複数の樹脂を複合一体化させる成形方法などによって、シート、フィルム、チューブなど各種形状の成形体とすることができる。

【００６４】

【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【００６５】

得られた重合体の数平均分子量（Ｍｎ）及びＭｗ（重量平均分子量）／Ｍｎは、ＧＰＣ（島津製作所製）より求めた。官能基導入量は、ＮＭＲ（日本電子製）を用いて得られたスペクトル解析より求めた。また、重合体及び樹脂組成物の酸素透過係数は、圧縮成形法で作製した試料について、ガス透過率測定装置（柳本製作所製）を用い、酸素圧３．５ｋｇ／ｃｍ^2、温度３５℃、湿度０％ＲＨの条件下で測定した。

【００６６】

なお、実施例において使用した樹脂は以下のとおりである。

【００６７】

ポリアミド樹脂（Ａ）：ナイロン－６（宇部興産製「ＵＢＥナイロン１０１３Ｂ」）

【００６８】
エチレン－アクリル酸塩共重合体（Ｂ）：エチレン－アクリル酸亜鉛共重合体（三井ポリケミカル製「ハイミラン１５５５」）
【００６９】
エチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｃ）：クラレ製「エバールＥ１０５Ｆ」
【００７０】
参考例１（スチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体の製造例）
攪拌機付き反応器中に、モレキュラーシーブス４Ａで脱水精製した塩化メチレン８００ｍｌ及び同様に脱水精製したメチルシクロヘキサン１２００ｍｌを仕込み、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン２．０ｇ（８．６ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルピリジン３．９ｇ（３６ｍｍｏｌ）、ピリジン１．３５ｇ（１７ｍｍｏｌ）及びイソブチレン２１０ｇをそれぞれ加え、さらに－７８℃で四塩化チタン１２．３ｇ（６５ｍｍｏｌ）を加えることによって重合を開始させた。－７８℃で撹拌下に３時間重合後、２，６－ジメチルピリジン１．０ｇ（９．４ｍｍｏｌ）及びスチレン９０ｇを添加することによって、撹拌下に同温度でさらに４時間重合させた。
得られた反応混合液に、メタノール２００ｍｌを加えることによって重合反応を停止させた。得られた混合液を水洗し、次いで大量のメタノール中に再沈させることによって、スチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体（０－１）を得た。
【００７１】
得られたブロック共重合体の数平均分子量は３８０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．２５であり、２個のポリスチレンブロックの数平均分子量はそれぞれ５２００であり、ポリイソブチレンブロックの数平均分子量は２７０００（使用した１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン及びイソブチレンの量に基づく計算値は２５０００）であった。また、得られたブロック共重合体単独について酸素透過係数を測定した結果、３０２０ｃｃ・２０μｍ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。
【００７２】
参考例２（ポリスチレンブロック中にクロロスチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体の製造例）
攪拌機付き反応器中に、モレキュラーシーブス４Ａで脱水精製した塩化メチレン８００ｍｌ及び同様に脱水精製したメチルシクロヘキサン１２００ｍｌを仕込み、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン２．０ｇ（８．６ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルピリジン３．９ｇ（３６ｍｍｏｌ）、ピリジン１．３５ｇ（１７ｍｍｏｌ）及びイソブチレン２１０ｇをそれぞれ加え、さらに－７８℃で四塩化チタン１２．３ｇ（６５ｍｍｏｌ）を加えることによって重合を開始させた。－７８℃で撹拌下に３時間重合後、２，６－ジメチルピリジン１．０ｇ（９．４ｍｍｏｌ）、スチレン８５．３ｇ及びｐ－クロロスチレン４．７ｇを添加することによって、撹拌下に同温度でさらに４時間重合させた。
得られた反応混合液に、メタノール２００ｍｌを加えることによって重合反応を停止させた。得られた混合液を水洗し、次いで大量のメタノール中に再沈させることによって、ポリスチレンブロック中にｐ－クロロスチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体（０－２）を得た。
【００７３】
得られたブロック共重合体の数平均分子量は３７０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．２２であり、スチレン－ｐ－クロロスチレン共重合体ブロックの数平均分子量は５１００であり、ポリイソブチレンブロックの数平均分子量は２８０００（使用した１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン及びイソブチレンの量に基づく計算値は２６０００）であった。ＮＭＲより求めたｐ－クロロスチレン単位の導入量は全構造単位基準で０．７６モル％であった。また、得られたブロック共重合体単独について酸素透過係数を測定した結果、３５７０ｃｃ・２０μｍ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。
【００７４】
参考例３（ポリスチレンブロックに（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレ

ン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体の製造例）
攪拌器付き反応器中に、モレキュラーシーブス４Ａで脱水精製した塩化メチレン８００ｍｌ及びメチルシクロヘキサン１２００ｍｌを仕込み、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン２．０ｇ（８．６ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルピリジン３．９ｇ（３６ｍｍｏｌ）、ピリジン１．３５ｇ（１７ｍｍｏｌ）及びイソブチレン２１０ｇをそれぞれ加え、さらに－７８℃で四塩化チタン１２．３ｇ（６５ｍｍｏｌ）を加えることによって重合を開始させた。－７８℃で撹拌下に４時間重合後、２，６－ジメチルピリジン３．４ｇ（３２ｍｍｏｌ）、スチレン８２．５ｇ及びｐ－（クロロメチル）スチレン１７．５ｇを添加することによって、撹拌下に同温度でさらに４時間重合させた。
得られた反応混合液に、メタノール２００ｍｌを加えることによって重合反応を停止させた。得られた混合液を水洗し、次いで大量のメタノール中に再沈させることによって、ポリスチレンブロック中にｐ－（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体（０－３）を得た。

【００７５】
得られたブロック共重合体の数平均分子量は３９０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．２８であり、２個のスチレン－ｐ－（クロロメチル）スチレン共重合体ブロックの数平均分子量はそれぞれ５８００であり、ポリイソブチレンブロックの分子量は２６０００（使用した１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン及びイソブチレンの量に基づく計算値は２７０００）であった。ＮＭＲより求めたｐ－（クロロメチル）スチレン単位の導入量は全構造単位基準で２．８４モル％であった。また、得られたブロック共重合体単独について酸素透過係数を測定した結果、７６６０ｃｃ・２０μｍ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００７６】
実施例１（ポリスチレンブロック中に（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体の製造例）
攪拌器付き反応器中に、モレキュラーシーブス４Ａで脱水精製した塩化メチレン８００ｍｌ及び同様に脱水精製したメチルシクロヘキサン１２００ｍｌを仕込み、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン２．０ｇ（８．６ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルピリジン３．９ｇ（３６ｍｍｏｌ）、ピリジン１．３５ｇ（１７ｍｍｏｌ）及びイソブチレン２１０ｇをそれぞれ加え、さらに－７８℃で四塩化チタン１２．３ｇ（６５ｍｍｏｌ）を加えることによって重合を開始させた。－７８℃で撹拌下に６時間重合後、２，６－ジメチルピリジン３．４ｇ（３２ｍｍｏｌ）、スチレン８６．９ｇ及びｐ－（クロロメチル）スチレン４．１ｇを添加することによって、撹拌下に同温度でさらに５時間重合させた。
得られた反応混合液に、メタノール２００ｍｌを加えることによって重合反応を停止させた。得られた混合液を水洗し、次いで大量のメタノール中に再沈させることによって、ポリスチレンブロック中にｐ－（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体（１－２）を得た。

【００７７】
得られたブロック共重合体の数平均分子量は３６０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．２５であり、２個のスチレン－ｐ－（クロロメチル）スチレン共重合体ブロックの数平均分子量はそれぞれ５３００であり、ポリイソブチレンブロックの数平均分子量は２５０００（使用した１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン及びイソブチレンの量に基づく計算値は２７０００）であった。ＮＭＲより求めたｐ－（クロロメチル）スチレン単位の導入量は全構造単位基準で０．５２モル％であった。また、得られたブロック共重合体単独について酸素透過係数を測定した結果、３１３０ｃｃ・２０μｍ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００７８】
実施例２（ポリスチレンブロック中に（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体の製造例）

撹拌器付き反応器中に、モレキュラーシーブス４Ａで脱水精製した塩化メチレン８００ｍｌ及び同様に脱水精製したメチルシクロヘキサン１２００ｍｌを仕込み、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン２．０ｇ（８．６ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルピリジン３．９ｇ（３６ｍｍｏｌ）、ピリジン１．３５ｇ（１７ｍｍｏｌ）及びイソブチレン２１０ｇをそれぞれ加え、さらに－７８℃で四塩化チタン１２．３ｇ（６５ｍｍｏｌ）を加えることによって重合を開始させた。－７８℃で撹拌下に４時間重合後、２，６－ジメチルピリジン３．４ｇ（３２ｍｍｏｌ）、スチレン８１．８ｇ及びｐ－（クロロメチル）スチレン８．２ｇを添加することによって、撹拌下に同温度でさらに４時間重合させた。得られた反応混合液に、メタノール２００ｍｌを加えることによって重合反応を停止させた。得られた混合液を水洗し、次いで大量のメタノール中に再沈させることによって、ポリスチレンブロック中にｐ－（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体（１－３）を得た。

【００７９】

得られたブロック共重合体の数平均分子量は３８０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．２０であり、２個のスチレン－ｐ－（クロロメチル）スチレン共重合体ブロックの数平均分子量はそれぞれ５７００であり、ポリイソブチレンブロックの数平均分子量は２６０００（使用した１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン及びイソブチレンの量に基づく計算値は２７０００）であった。ＮＭＲより求めたｐ－（クロロメチル）スチレン単位の導入量は全構造単位基準で１．２１モル％であった。また、得られたブロック共重合体単独について酸素透過係数を測定した結果、３９５０ｃｃ・２０μｍ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００８０】

実施例３（ポリスチレンブロック中に（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体の製造例）

撹拌機付き反応器中に、モレキュラーシーブス４Ａで脱水精製した塩化メチレン８００ｍｌ及び同様に脱水精製したメチルシクロヘキサン１２００ｍｌを仕込み、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン１．０ｇ（４．３ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルピリジン１．９６ｇ（１８．２ｍｍｏｌ）、ピリジン０．６８ｇ（８．６ｍｍｏｌ）及びイソブチレン２１０ｇをそれぞれ加え、さらに－７８℃で四塩化チタン１２．３ｇ（６５ｍｍｏｌ）を加えることによって重合を開始させた。－７８℃で撹拌下に６時間重合後、２，６－ジメチルピリジン１．０ｇ（９．４ｍｍｏｌ）、スチレン８８ｇ及びｐ－（クロロメチル）スチレン３．５ｇを添加することによって、撹拌下に同温度でさらに６時間重合させた。

得られた反応混合液に、メタノール２００ｍｌを加えることによって重合反応を停止させた。得られた混合液を水洗し、次いで大量のメタノール中に再沈させることによって、ポリスチレンブロック中にｐ－（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体（１－１）を得た。

【００８１】

得られたブロック共重合体の数平均分子量は７４０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．２２であり、２個のスチレン－ｐ－（クロロメチル）スチレン共重合体ブロックの数平均分子量はそれぞれ１１０００であり、ポリイソブチレンブロックの数平均分子量は４９０００（使用した１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン及びイソブチレンの量に基づく計算値は５００００）であった。ＮＭＲより求めたｐ－（クロロメチル）スチレン単位の導入量は全構造単位基準で０．５８モル％であった。また、得られたブロック共重合体単独について酸素透過係数を測定した結果、３０４０ｃｃ・２０μｍ／m^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００８２】

実施例４（ポリイソブチレンブロックに（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体の製造例）

撹拌器付き反応器中に、モレキュラーシーブス４Ａで脱水精製した塩化メチレン８００ｍ

ｌ及び同様に脱水精製したメチルシクロヘキサン１２００ｍｌを仕込み、１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン２．０ｇ（８．６ｍｍｏｌ）、２，６－ジメチルピリジン３．９ｇ（３６ｍｍｏｌ）、ピリジン１．３５ｇ（１７ｍｍｏｌ）、イソブチレン２１０ｇ及びｐ－（クロロメチル）スチレン２．８ｇをそれぞれ加え、さらに－７８℃で四塩化チタン１２．３ｇ（６５ｍｍｏｌ）を加えることによって重合を開始させた。－７８℃で撹拌下に６時間重合後、２，６－ジメチルピリジン３．４ｇ（３２ｍｍｏｌ）及びスチレン９０ｇを添加することによって、撹拌下に同温度でさらに５時間重合させた。

得られた反応混合液に、メタノール２００ｍｌを加えることによって重合反応を停止させた。得られた混合液を水洗し、次いで大量のメタノール中に再沈させることによって、ポリイソブチレンブロック中にｐ－（クロロメチル）スチレンが共重合されているスチレン－イソブチレン－スチレントリブロック共重合体（１－４）を得た。

【００８３】

得られたブロック共重合体の数平均分子量は３９０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．２１であり、２個のポリスチレンブロックの数平均分子量はそれぞれ５５００であり、イソブチレン－ｐ－（クロロメチル）スチレン共重合体ブロックの数平均分子量は２９０００（使用した１，４－ビス（１－クロロ－１－メチルエチル）ベンゼン、イソブチレン及びｐ－（クロロメチル）スチレンの量に基づく計算値は３００００）であった。ＮＭＲより求めたｐ－（クロロメチル）スチレン単位の導入量は全構造単位基準で０．４１モル％であった。また、得られたブロック共重合体単独について酸素透過係数を測定した結果、３１００ｃｃ・２０μｍ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであった。

【００８４】

上記の実施例１～４、参考例１及び参考例３において得られた結果から、構造単位（ＩＩＩ）（ここでは、ｐ－（クロロメチル）スチレン単位）の含有率が０．０１～２モル％の範囲内である点において本発明に従う実施例１～４でそれぞれ得られたブロック共重合体では、酸素透過係数が約３０００～４０００ｃｃ・２０μｍ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ程度であって、参考例１で得られた構造単位（ＩＩＩ）を含有しないブロック共重合体（酸素透過係数：３０２０ｃｃ・２０μｍ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍ）と同程度の優れた酸素透過阻止性能を有することがわかる。それに対して、構造単位（ＩＩＩ）の含有率が２モル％を超える点において本発明とは相違する参考例３で得られたブロック共重合体では、酸素透過係数が７６６０ｃｃ・２０μｍ／ｍ^2・ｄａｙ・ａｔｍであり、酸素透過阻止性能に劣ることがわかる。

【００８５】

実施例５～８（樹脂組成物の製造例）

ポリアミド樹脂（Ａ）と実施例１及び３でそれぞれ製造したブロック共重合体の一方（ブロック共重合体（１－２）又は（１－１））と所望によりさらに参考例１で製造したブロック共重合体（０－１）とを下記の表１に示す重量割合で予備混合した後に、二軸押出機を用いて２４０℃で溶融条件下で混練することにより、それぞれ樹脂組成物を得た。

これを各種試験片に成形して物性評価を行った。なお、破断強度、ビカット軟化点及びノッチ付きアイゾット（ＩＺＯＤ）衝撃強度の測定に際しては、それぞれ以下の方法を採用した。

【００８６】

破断強度：ＪＩＳ　Ｋ－７１１３に準拠し、射出成形により作製したダンベル２号試験片を用いて測定した。

【００８７】

ビカット軟化点：ＪＩＳ　Ｋ－７２０６に準拠した方法及び装置により測定した。

【００８８】

ノッチ付きアイゾット衝撃強度：ＡＳＴＭ　Ｄ－２５６に準拠し、室温条件下で１／８インチ厚さの試験片を用いて測定した。

【００８９】

得られた評価結果を下記の表１に示す。

【００９０】

比較例１

ポリアミド樹脂（Ａ）単独を各種試験片に成形して物性評価を行った。得られた評価結果を下記の表１に示す。

【００９１】

比較例２、３

ポリアミド樹脂（Ａ）と参考例１及び２でそれぞれ製造されたブロック共重合体の一方（ブロック共重合体（０－１）又は（０－２））とを下記の表１に示す重量割合で予備混合した後に、二軸押出機を用いて２４０℃で溶融条件下で混練することにより、それぞれ樹脂組成物を得た。

これを各種試験片に成形して物性評価を行った。得られた評価結果を下記の表１に示す。

【００９２】

【表１】

		実施例５	実施例６	実施例７	実施例８	比較例１	比較例２	比較例３
成分／重量部	ポリアミド樹脂（Ａ）	１００	１００	１００	１００	１００	１００	１００
	ブロック共重合体（１－１）	４０	０	２０	０	０	０	０
	ブロック共重合体（１－２）	０	４０	０	２０	０	０	０
	ブロック共重合体（０－１）	０	０	２０	２０	０	４０	０
	ブロック共重合体（０－２）	０	０	０	０	０	０	４０
評価	破断強度（kg/cm²）	５７０	３３０	４６０	４２０	５４０	２８０	２５０
	ビカット軟化点（℃）	２０６	２０１	１９６	１９１	２１６	１８２	１８８
	酸素透過係数（cc•20μm/m²day•atm）	９２	１０４	１００	９６	１１２	１５４	２０１
	IZOD衝撃強度(ﾉｯﾁ付)（kg•cm/cm）	ＮＢ（５４）	ＮＢ（４４）	ＮＢ（４７）	ＮＢ（４９）	８	１０	１３

【００９３】

なお、上記表１中の「ＩＺＯＤ衝撃強度（ノッチ付）」の欄における「ＮＢ」は試料が完全には破断しなかったことを意味する。

【００９４】

上記の表１から、本発明のブロック共重合体を配合した実施例５～８のポリアミド樹脂組成物では、比較例１のポリアミド樹脂単独が有する機械的強度、耐熱性及び酸素透過阻止性における優れた性能を高度に保持しながら、耐衝撃性を大幅に改善できたことがわかる。また、これらの実施例５～８のポリアミド樹脂組成物では、構造単位（ＩＩＩ）を有しない点で本発明以外のブロック共重合体が配合された比較例２のポリアミド樹脂組成物及び官能基含有構造単位（クロロスチレン単位）を有していても構造単位（ＩＩＩ）とは異なる点で本発明以外のブロック共重合体が配合された比較例３のポリアミド樹脂組成物と

比較して、機械的強度、耐熱性及び酸素透過阻止性におけるポリアミド樹脂本来の優れた性能がより高度に保持され、しかも耐衝撃性の改善効果も大きいことがわかる。
本発明のブロック共重合体を配合したポリアミド樹脂組成物において達成された上記の優れた結果は、本発明のブロック共重合体に含有されている適量の構造単位（ＩＩＩ）によって、ポリアミド樹脂中でのブロック共重合体の分散性が向上したことに由来するものであると推定される。
【００９５】
実施例９～１１（樹脂組成物の製造例）
エチレン－アクリル酸塩共重合体（Ｂ）と実施例２及び４でそれぞれ製造したブロック共重合体の一方（ブロック共重合体（１－３）又は（１－４））と所望によりさらに参考例１で製造したブロック共重合体（０－１）とを下記の表２に示す重量割合で予備混合した後に、二軸押出機を用いて２００℃で溶融条件下で混練することにより、それぞれ樹脂組成物を得た。
これを各種試験片に成形して物性評価を行った。なお、破断強度／伸度及び平均分散粒子径（分散相はブロック共重合体からなる）の測定に際しては、それぞれ以下の方法を採用した。
【００９６】
破断強度／伸度：ＪＩＳ　Ｋ－７１１３に準拠し、射出成形により作製したダンベル２号試験片を用いて測定した。
【００９７】
平均分散粒子径：走査型電子顕微鏡観察を行い、画像処理により分散相であるブロック共重合体の粒子径を測定し、その平均値を求めた。
【００９８】
得られた評価結果を下記の表２に示す。
【００９９】
比較例４
エチレン－アクリル酸塩共重合体（Ｂ）単独を各種試験片に成形して物性評価を行った。得られた評価結果を下記の表２に示す。
【０１００】
比較例５、６
エチレン－アクリル酸塩共重合体（Ｂ）と参考例１及び２でそれぞれ製造されたブロック共重合体の一方（ブロック共重合体（０－１）又は（０－２））とを下記の表２に示す重量割合で予備混合した後に、二軸押出機を用いて２００℃で溶融条件下で混練することにより、それぞれ樹脂組成物を得た。
これを各種試験片に成形して物性評価を行った。得られた評価結果を下記の表２に示す。
【０１０１】
【表２】

		実施例９	実施例10	実施例11	比較例４	比較例５	比較例６
成分／重量部	エチレン－アクリル酸塩共重合体（Ｂ）	１００	１００	１００	１００	１００	１００
	ブロック共重合体（１－３）	２５	０	５	０	０	０
	ブロック共重合体（１－４）	０	２５	０	０	０	０
	ブロック共重合体（０－１）	０	０	２０	０	２５	０
	ブロック共重合体（０－２）	０	０	０	０	０	２５
評価	破断強度 (kg/cm^2)	２３０	２５０	２２０	２１０	１７０	２１０
	破断伸度 (%)	３６０	３３０	３２０	２９０	３１０	２２０
	平均分散粒子径 (μm)	０.５	０.５	０.７	－	２	２
	酸素透過係数 (cc•20 μm/m^{2}day•atm)	２２７０	２８１０	２７４０	６２２０	３０１０	３３２０

【０１０２】

上記の表２から、本発明のブロック共重合体を配合した実施例９～１１のエチレン－アクリル酸塩共重合体組成物では、比較例４のエチレン－アクリル酸塩共重合体単独が有する機械的強度における優れた性能を高度に保持しながら、柔軟性が高度に付与される（破断伸度の向上）とともに、酸素透過阻止性も大幅に改善されることがわかる。また、これらの実施例９～１１のエチレン－アクリル酸塩共重合体組成物では、構造単位（ＩＩＩ）を有しない点で本発明以外のブロック共重合体が配合された比較例５のエチレン－アクリル酸塩共重合体組成物及び官能基含有構造単位（クロロスチレン単位）を有していても構造単位（ＩＩＩ）とは異なる点で本発明以外のブロック共重合体が配合された比較例６のエチレン－アクリル酸塩共重合体組成物と比較して、ブロック共重合体の分散性が向上しており、柔軟性及び酸素透過阻止性の改善効果が大きいことがわかる。

【０１０３】

実施例１２～１４（樹脂組成物の製造例）

エチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｃ）と実施例１及び４でそれぞれ製造したブロッ

ク共重合体の一方（ブロック共重合体（１－２）又は（１－４））とを下記の表３に示す重量割合で予備混合した後に、二軸押出機を用いて２３０℃で溶融条件下で混練することにより、それぞれ樹脂組成物を得た。
これを各種試験片に成形して物性評価を行った。なお、破断強度／伸度及びノッチ付きアイゾット（ＩＺＯＤ）衝撃強度の測定に際しては、それぞれ以下の方法を採用した。
【０１０４】
破断強度／伸度：ＪＩＳ　Ｋ－７１１３に準拠し、射出成形により作製したダンベル２号試験片を用いて測定した。
【０１０５】
ノッチ付きアイゾット衝撃強度：ＡＳＴＭ　Ｄ－２５６に準拠し、室温条件下で１／８インチ厚さの試験片を用いて測定した。
【０１０６】
得られた評価結果を下記の表３に示す。
【０１０７】
比較例７
エチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｃ）単独を各種試験片に成形して物性評価を行った。得られた評価結果を下記の表３に示す。
【０１０８】
比較例８、９
エチレン－ビニルアルコール共重合体（Ｃ）と参考例１及び２でそれぞれ製造されたブロック共重合体の一方（ブロック共重合体（０－１）又は（０－２））とを下記の表３に示す重量割合で予備混合した後に、二軸押出機を用いて２３０℃で溶融条件下で混練することにより、それぞれ樹脂組成物を得た。
これを各種試験片に成形して物性評価を行った。得られた評価結果を下記の表３に示す。
【０１０９】
【表３】

		実施例12	実施例13	実施例14	比較例7	比較例8	比較例9
成分／重量部	エチレン－ビニルアルコール共重合体（C）	100	100	100	100	100	100
	ブロック共重合体（1－2）	40	100	0	0	0	0
	ブロック共重合体（1－4）	0	0	40	0	0	0
	ブロック共重合体（0－1）	0	0	0	0	40	0
	ブロック共重合体（0－2）	0	0	0	0	0	40
評価	破断強度 (kg/cm^2)	390	330	370	590	320	360
	破断伸度 (%)	320	380	290	40	290	170
	酸素透過係数 (cc•20 μm/m^{2}day•atm)	8	44	4	2	7	9
	IZOD衝撃強度(ノッチ付) (kg•cm/cm)	23	NB (61)	22	4	9	5

【０１１０】
なお、上記表３中の「ＩＺＯＤ衝撃強度（ノッチ付）」の欄における「ＮＢ」は試料が完全には破断しなかったことを意味する。
【０１１１】
上記の表３から、本発明のブロック共重合体を配合した実施例１２～１４のエチレン－ビニルアルコール共重合体組成物では、比較例７のエチレン－ビニルアルコール共重合体単独が有する機械的強度及び酸素透過阻止性における優れた性能を高度に保持しながら、柔軟性が高度に付与される（破断伸度の向上）とともに、耐衝撃性が大幅に改善されることがわかる。また、これらの実施例１２～１４のエチレン－ビニルアルコール共重合体組成物では、構造単位（ＩＩＩ）を有しない点で本発明以外のブロック共重合体が配合された比較例８のエチレン－ビニルアルコール共重合体組成物及び官能基含有構造単位（クロロスチレン単位）を有していても構造単位（ＩＩＩ）とは異なる点で本発明以外のブロック共重合体が配合された比較例９のエチレン－ビニルアルコール共重合体組成物と比較して、耐衝撃性の改善効果が大きいことがわかる。

本発明のブロック共重合体を配合したエチレン－ビニルアルコール共重合体組成物において達成された上記の優れた結果は、本発明のブロック共重合体に含有されている適量の構造単位（ＩＩＩ）によって、エチレン－ビニルアルコール共重合体中でのブロック共重合体の分散性が向上したことに由来するものであると推定される。

【０１１２】

【発明の効果】

本発明によれば、イソブチレン系重合体ブロックとビニル系芳香族炭化水素系重合体ブロックとを含有するブロック共重合体が本来有する気体透過阻止性等の優れた性質を保持しながら、かつ官能基化されたブロック共重合体が提供される。本発明のブロック共重合体は、簡便に製造することができ、しかも合成樹脂に配合することによって、該合成樹脂の柔軟性、耐衝撃性、気体透過阻止性等の性能を大幅に向上させることができる。

フロントページの続き

審査官　中島　庸子

(56)参考文献　特開平０６－０６５４６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１７６３５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０３１１４０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９２／０１４７９０（WO，Ａ１）
特開平０９－０８７４３８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08F297/00
C08L 53/00