

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3953522号

(P3953522)

(45) 発行日 平成19年8月8日(2007.8.8)

(24) 登録日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(51) Int. Cl.

C08F 297/04 (2006.01)

F I

C08F 297/04

請求項の数 17 (全 14 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------|-----------|--------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平9-537654 | (73) 特許権者 | ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト |
| (86) (22) 出願日 | 平成9年4月3日(1997.4.3) | | ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴィッヒスハーフェン(番地なし) |
| (65) 公表番号 | 特表平11-508317 | (74) 代理人 | 弁理士 矢野 敏雄 |
| (43) 公表日 | 平成11年7月21日(1999.7.21) | | 弁理士 山崎 利臣 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP1997/001670 | (74) 代理人 | 弁理士 久野 琢也 |
| (87) 国際公開番号 | W01997/040079 | | (74) 代理人 |
| (87) 国際公開日 | 平成9年10月30日(1997.10.30) | | 弁護士 ラインハルト・アインゼル |
| 審査請求日 | 平成16年4月2日(2004.4.2) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 19615533.9 | | |
| (32) 優先日 | 平成8年4月19日(1996.4.19) | | |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ(DE) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性成形材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニル芳香族モノマーの重合された単位を有しかつ硬質相を形成するブロックA少なくとも1つおよびビニル芳香族モノマーとジエンとの重合された単位を有しかつ軟質相を形成するゴム弾性ブロック(B/A)少なくとも1つからなるゴム弾性ブロックコポリマーを含有してなる成形材料において、

(1) 前記ブロックコポリマーを含有してなる成形材料が少なくとも軟質相(B/A)の重合が可溶性カリウム塩の存在下で実施される非極性溶剤中のアルキルリチウムによるビニル芳香族モノマーとジエンのアニオン重合により得られ、

(2) ブロックAのガラス転移温度 T_g は25より高く、かつブロック(B/A)のガラス転移温度 T_g は25未満であり、ブロックAとブロック(B/A)との相容量比は、全ブロックコポリマー中の硬質相の割合が10~30容量%であり、かつジエンの量が50重量%未満であるように選択され、ポリジエンの1,2結合の相対量は、1,2-シス/トランス結合および1,4-シス/トランス結合の合計に対して15%未満であることを特徴とする、ゴム弾性ブロックコポリマーを含有してなる成形材料。

【請求項2】

ポリジエンの1,2結合の相対量は12%未満である、請求項1記載の成形材料。

【請求項3】

硬質相の T_g は50より高く、かつ軟質相の T_g は5未満である、請求項1記載の成形材料。

10

20

【請求項 4】

ビニル芳香族モノマーは、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンおよび1,1-ジフェニルエチレンから選択されており、かつジエンは、ブタジエンおよびイソプレンから選択されている、請求項1記載の成形材料。

【請求項 5】

B/Aブロックは、2000~250000 [g/モル]の分子量を有し、かつAブロックは、1000~200000 [g/モル]の分子量を有する、請求項1記載の成形材料。

【請求項 6】

ジエン25~60重量%およびビニル芳香族化合物75~40重量%からなるモノマー組成を有する、請求項1記載の成形材料。 10

【請求項 7】

スチレン75~40重量%およびブタジエン25~60重量%からなる総モノマー組成を有する、請求項6記載の成形材料。

【請求項 8】

軟質ブロック(B/A)は、ブタジエン含量35~70%およびスチレン含量65~30%を有する、請求項1記載の成形材料。

【請求項 9】

軟質相(B/A)は、ビニル芳香族化合物およびジエンのランダムコポリマーである、請求項1記載の成形材料。 20

【請求項 10】

式1~式11:

$$(1) \quad (A - (B/A))_n ;$$

$$(2) \quad (A - (B/A))_n - A ;$$

$$(3) \quad (B/A) - A - (B/A)_n ;$$

$$(4) \quad X - [(A - (B/A))_n]_{m+1} ;$$

$$(5) \quad X - [(B/A) - A]_n]_{m+1} ;$$

$$(6) \quad X - [(A - (B/A))_n - A]_{m+1} ;$$

$$(7) \quad X - [(B/A) - A]_n - (B/A)]_{m+1} ;$$

$$(8) \quad Y - [(A - (B/A))_n]_{m+1} ;$$

$$(9) \quad Y - [(B/A) - A]_n]_{m+1} ;$$

$$(10) \quad Y - [(A - (B/A))_n - A]_{m+1} ;$$

$$(11) \quad Y - [(B/A) - A]_n - (B/A)]_{m+1} ;$$

[式中、Aはビニル芳香族ブロックであり、かつ(B/A)はジエンおよびビニル芳香族単位からランダムに構成されているブロックであり、Xはn官能価の重合開始剤のラジカルであり、Yはm官能価の結合剤のラジカルであり、ならびにmおよびnは1~10の自然数である]の1つである、請求項1記載の成形材料。 30

【請求項 11】

式A - (B/A) - A、X - [(B/A) - A]₂ およびY - [(B/A) - A]₂の1つである、請求項1記載の成形材料。 40

【請求項 12】

軟質相(B/A)は、式12~14:

$$(12) \quad (B/A)_1 - (B/A)_2 ;$$

$$(13) \quad (B/A)_1 - (B/A)_2 - (B/A)_1 ;$$

$$(14) \quad (B/A)_1 - (B/A)_2 - (B/A)_3$$

[式中、ブロックは、請求項1記載の範囲内の異なる組成を有する]の複数のブロックに再分割される、請求項1記載の成形材料。

【請求項 13】

複数のブロック(B/A)が存在し、かつビニル芳香族/ジエン比は個々のブロック(B/A)で異なる、請求項1記載の成形材料。 50

【請求項 14】

少なくとも軟質相 (B/A) の重合が可溶性カリウム塩の存在下で実施される非極性溶剤中のアルキルリチウムによる ビニル芳香族モノマーとジエンのアニオン重合により実施されることを特徴とする、請求項 1 記載のブロックコポリマーを含有してなる成形材料の製造法。

【請求項 15】

使用されるカリウム塩は、少なくとも炭素原子 7 個の第三アルコールのカリウムアルコールである、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

使用される可溶性カリウム塩は、カリウム 2, 3 - ジメチル - 3 - ペンタノラート、カリウム 3, 7 - ジメチル - 3 - オクタノラートまたはカリウム 3 - エチル - 3 - ペンタノラートである、請求項 14 記載の方法。

【請求項 17】

リチウムとカリウムのモル比は、10 : 1 ~ 40 : 1 である、請求項 14 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

ビニル芳香族化合物 (例えばスチレン) およびジエン (例えばブタジエン) のブロックコポリマーは、連続して配置されているか、さもなければ結合されている複数のポリマー分子のセグメント (即ち、ブロック) のコポリマーであり、かつ多少均一な組成を有している。その構造およびジエンモノマーの含量に応じて、このコポリマーは、全体として - 一定の温度で - ゴム弾性の性質または剛性で非ゴム弾性の性質を有することができ、即ち、全体としてこのコポリマーは、ポリジエンと同様にゴム弾性挙動を示し、例えば S B ゴムとして重要であるか、またはこのコポリマーは、透明で耐衝撃性のスチレンポリマーのように挙動するかのいずれかである。強化ポリスチレンの場合の定義と同様に、軟質相としてゴム弾性挙動を決定するコポリマーの成分および硬質相として剛性成分 (純ポリスチレン画分) が参照されるのは普通である。S B ゴムは、使用するのに通常ジエンポリマーと同じようにして加硫されなくてはならず、このことは、S B ゴムの使用を大きく制限し、加工するのによりいっそう費用がかかる。

本発明は、ビニル芳香族化合物およびジエンの通常透明なブロックコポリマーに関するものであり、該ブロックコポリマーは、単に熱可塑性プラスチックの方法により加工されることができ、かつゴム弾性挙動ならびに特に機械的性質および改善された熱的性質を有する。

従って、次のことは、本明細書中において言及されなければならない：

リビングポリマーをもたらし、かつこの場合に鎖状分子の成長が鎖末端で起こり、この鎖末端で任意の鎖の停止反応または転移反応がないときに理論的に無制限の時間生きている (重合可能なままである) アニオン重合およびリビングポリマーと一官能価または多官能価の反応体との反応は、ブロックコポリマーを合成するために多目的に使用可能な方法であることが公知であるけれども、モノマーの選択は制限されており；実際には、一方ではビニル芳香族化合物、即ちスチレンおよびその誘導体および他方では、ジエン、本質的にブタジエンまたはイソプレンのブロックコポリマーのみが重要になっている。モノマー原料が事実上使い尽くされ、次にモノマーまたはモノマー類を変化させるまで、ブロックコポリマーは、そのつど重合が実施されることにより得られる。この処理は、数回繰り返されることができる。

線状ブロックコポリマーは、例えば米国特許第 3 5 0 7 9 3 4 号および同第 4 1 2 2 1 3 4 号明細書に記載されている。星形 (star) ブロックコポリマーは、例えば米国特許第 4 0 8 6 2 9 8 号；同第 4 1 6 7 5 4 5 号および同第 3 6 3 9 5 1 7 号明細書に開示されている。

これらのブロックコポリマーの性質面は、本質的に、重合されたジエンモノマー含量、即ち、ポリジエンブロックおよびポリスチレンブロックの長さ、配置および比により特徴付けられる。更に、異なるブロックの間の転移の種類は、重要な役割を演じる。細かく縮れて (crisp) テーパーした (tapered) 転移部分の影響 (モノマーの変化が急であるかまた

10

20

30

40

50

は緩やかであるかに依存する)は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4420952号明細書に詳細に説明されており、本明細書中では更に記載する必要はない。

テーパーしたブロック転移部分を有するブロックコポリマーにおいて、序列長さは、ランダムに分布されているという意味ではなくポリスチレン相と比べた純ジエン相の序列長さという意味であり、従って容量比は、ジエン相に応じて移動されるということ指摘する必要はほとんどない。このことは、不必要に強くジエンポリマーの乏しい性質が加工中の材料挙動に明らかであるという不利を有する。

特に、その性質面(靱性、透明度、ガス透過性)のために、医学への適用、例えば注入チューブ、注入ドリップチャンパーおよび伸縮フィルムに相当であらう、35重量%より多いジエン含量を有する材料は、異形材の押出、射出成形またはインフレーションにより著しい困難を伴うときだけに加工されることが可能であり;酸化防止剤およびフリーラジカル受容体で安定化させる代わりに、この材料は著しく熱感受性であり、かつ粘着するようになる傾向があり、費用のかかる添加剤で改善することを必要とする。ブロッキング(ロールにフィルムおよびチューブが他着すること)および乏しい離型性は、射出成形による加工を完全に不可能なものにする。

それゆえ、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4420952号明細書では、これに関連して、ビニル芳香族モノマーの重合された単位を有しかつ硬質相を形成するブロックコポリマーA少なくとも1つおよび/またはジエンモノマーを有しかつ最初にゴム弾性(軟質)相を形成するブロックBおよびビニル芳香族モノマーとジエンとの重合された単位を有しかつ軟質相または別の軟質相を形成するゴム弾性ブロック(B/A)少なくとも1つからなるゴム弾性ブロックコポリマーの製造が提案されており、この場合ブロックAのガラス転移温度 T_g は25より高く、かつブロック(B/A)のガラス転移温度 T_g は25未満であり、ブロックAとブロック(B/A)との相容量比は、全ブロックコポリマー中の硬質相の割合が1~40容量%であり、かつジエンの量が50重量%未満になるように選択される。これらのブロックコポリマーは、既にテーパーしたブロック転移部分を有する以前から公知のブロックコポリマーを超えたかなりの進歩を構成する。

しかしながら、熱応力およびせん断応力を長時間に亘って加えた場合に、また、35%までのジエン含量を有する材料は、ゲルを形成する傾向があり(オレフィン系不飽和鎖の元素によって架橋する)、このことは特に押出中に生じる。特にフィルム製造において、ゲル粒子は、やっかいな点として明白である。架橋する傾向は、特にポリジエン中に存在する短鎖の分枝、即ち、構造



を有する側鎖によるとされている。

本発明の目的は、分子構造の適当な選択により、ゴム弾性ブロックコポリマーを得ることであり、該コポリマーは、大きな工業的規模で容易に製造されることができ、低ジエン含量で最大の靱性を有し、かつ特にやっかいなゲルを形成することなく、簡単な方法で押出機および射出成形機で、熱可塑性プラスチックと同じようにして加工されることができる。

この目的は、一般に、本発明によれば、硬質相(ブロックの種類A)を形成するブロックおよび軟質相を形成するブロックからなるビニル芳香族/ジエンブロックコポリマーにおいて、軟質相として、純ポリジエンブロック(ブロックの種類B)が、厳密にはランダムな構造を有するジエンおよびビニル芳香族単位のブロック(B/A)により置き換えられる場合に達成され、1,2-シス/トランス結合およびポリジエンの1,2結合の相対量は、常に1,4-シス/トランス結合の合計に対して約12~15%未満であることが見出された。統計的な平均として、構造は、鎖に沿って均一または不均一であってよい。

本発明は、直接的に、ビニル芳香族モノマーの重合された単位を有しかつ硬質相を形成す

るブロックA少なくとも1つおよびビニル芳香族モノマーとジエンとの重合された単位を有しかつ軟質相を形成するゴム弾性ブロック(B/A)少なくとも1つからなるゴム弾性ブロックコポリマーに関し、この場合ブロックAのガラス転移温度 T_g は25より高く、かつブロック(B/A)のガラス転移温度 T_g は25未満であり、ブロックAとブロック(B/A)との相容量比は、全ブロックコポリマー中の硬質相の割合が1~40容量%であり、かつジエンの量が50重量%未満であるように選択され、ポリジエンの1,2結合の相対量は、1,2-シス/トランス結合および1,4-シス/トランス結合の合計に対して約12~15%未満である。

ビニル芳香族モノマーは、有利にスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンおよび1,1-ジフェニルエチレンから選択され、かつジエンは、ブタジエンおよびイソプレンから選択される。

前記パラメータの範囲内で、軟質相が、ジエンを有するビニル芳香族とジエンのランダムコポリマーから形成され；ビニル芳香族化合物およびジエンのランダムコポリマーが、非極性溶剤に可溶性カリウム塩の存在下で重合により得られる場合に、より少ない架橋する傾向を有するこのような新規ゴム弾性ブロックコポリマーは得られる。可溶性カリウム塩の存在下でのシクロヘキサン中のスチレンおよびブタジエンのランダム共重合は、S. D. Smith, A. Ashraf他, Polymer Preprints, 34 (2) (1993), 672および同35 (2) (1994), 466に記載されている。カリウム2,3-ジメチル-3-ペンタノラートおよびカリウム3-エチル-3-ペンタノラートが可溶性カリウム塩として記載されている。

原則として、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4420952号明細書に記載されたように、極性の配位溶剤を添加することにより、ランダムコポリマーを製造することは可能であり、前記コポリマーは、より高い割合の1,2結合をもたらず。本発明によれば、該明細書に記載された方法との相違は、ジエンの1,2結合と1,4結合との比がカリウム塩を添加することにより変化しないことである。例えばスチレンおよびブタジエンの厳密にはランダム共重合に必要なとされるカリウム塩の量が添加される場合には、1,2-ビニル構造の相対的な割合は、1,2-ビニルおよび1,4-シス/トランス微細構造の合計に対して、15%未満、有利な場合には約11~12%未満残留する。シクロヘキサン中のブチルリチウム重合開始剤による重合の場合には、この場合のリチウムとカリウムとのモル比は、約10:1~40:1である。組成勾配(即ち、この場合組成は本発明の範囲内でブタジエンからスチレンへ多少滑らかに変化する)がランダムブロックに沿うのが望ましい場合には、40:1よりも大きいLi/K比およびスチレンからブタジエンへの勾配の場合には10:1未満の比が選択されるべきである。

新規ブロックコポリマーは、例えば、次の一般式1~11:

$$(1) \quad (A - (B/A))_n ;$$

$$(2) \quad (A - (B/A))_n - A ;$$

$$(3) \quad (B/A) - (A - (B/A))_n ;$$

$$(4) \quad X - [(A - (B/A))_n]_{m+1} ;$$

$$(5) \quad X - [((B/A) - A)_n]_{m+1} ;$$

$$(6) \quad X - [(A - (B/A))_n - A]_{m+1} ;$$

$$(7) \quad X - [((B/A) - A)_n - (B/A)]_{m+1} ;$$

$$(8) \quad Y - [(A - (B/A))_n]_{m+1} ;$$

$$(9) \quad Y - [((B/A) - A)_n]_{m+1} ;$$

$$(10) \quad Y - [(A - (B/A))_n - A]_{m+1} ;$$

$$(11) \quad Y - [((B/A) - A)_n - (B/A)]_{m+1}$$

[式中、Aは、ビニル芳香族ブロックであり、かつ(B/A)は、軟質相、即ち、ランダムなジエン単位およびビニル芳香族単位からなるブロックであり、Xは、n官能価の重合開始剤のラジカルであり、Yは、m官能価の結合剤のラジカルであり、かつmおよびnは1~10の自然数である]の1つで表されることができる。

好ましいブロックコポリマーは、一般式A - (B/A) - A、X - [- (B/A) - A]₂ および Y - [- (B/A) - A]₂ (略符号の意味については、前記参照)の1つであ

10

20

30

40

50

り、かつ特に好ましいブロックコポリマーは、その軟質相がブロック

(12) $(B/A)_1 - (B/A)_2$;

(13) $(B/A)_1 - (B/A)_2 - (B/A)_1$;

(14) $(B/A)_1 - (B/A)_2 - (B/A)_3$

[式中、ブロックは、異なる組成を有するか、または個々のブロック(B/A)中のそのビニル芳香族化合物/ジエン比は、組成勾配 $(B/A)_{p_1} << (B/A)_{p_2} << (B/A)_{p_3} \dots$ がそれぞれのセグメント(部分ブロック)に生じるようにして変化し、この場合それぞれの部分ブロックのガラス転移温度 T_g は、25 未満である]に分割されているものである。ブロック(B/A)内で、例えば変化するモノマー組成を有するp繰返セグメント(部分ブロック)を有するこのようなブロックコポリマーは、p部分のモノマーの添加により形成されることができ、この場合pは、2~10の整数である(以下の例参照)。一度に少量ずつの添加は、例えば、反応混合物の熱バランスを制御するのに役に立つことができる。

それぞれが分子ごとに異なる分子量を有する複数のブロック(B/A)および/またはAを有するブロックコポリマーは、同様に好ましい。

また、例外的にビニル芳香族単位で構成されているブロックAがブロックBで置換されていることも可能である、というのも重要である全てのことは、ゴム弾性ブロックコポリマーが形成されることであるからである。このようなコポリマーは、例えば、構造(15)~(18)

(15) B - (B/A)

(16) (B/A) - B - (B/A)

(17) $(B/A)_1 - B - (B/A)_2$

(18) B [$(B/A)_1 - (B/A)$]₂ を有してよい。

新規ブロックコポリマーは、熱可塑性プラスチック、例えばフィルム、フォーム、熱成形、射出成形または押出された異形材を加工するための常法によるゴム弾性造形品の製造に極めて適当である。

本発明の目的のために、好ましいビニル芳香族化合物は、スチレンおよび更に -メチルスチレンおよびビニルトルエンおよびこれらの化合物の混合物である。好ましいジエンは、ブタジエンおよびイソプレン、および更にピペリレン、1-フェニルブタジエンおよびこれらの化合物の混合物である。

特に好ましいモノマーの組合せ物は、ブタジエンおよびスチレンを含有する。以下に述べられた全ての重量および容量は、この組合せ物を基礎としており;スチレンおよびブタジエンの技術的な当量が使用される場合には、データを適当に変換することが必要でありうる。

(B/A)ブロックは、例えばスチレン75~40重量%およびブタジエン25~60重量%から構成されている。特に好ましくは、軟質ブロックはブタジエン含量35~70%およびスチレン含量65~30%を有する。

スチレン/ブタジエンのモノマー組合せ物の場合には、全ブロックコポリマー中のジエンの重量による量は、15~65重量%であり、かつビニル芳香族成分の重量は、それに依りて85~35重量%である。ジエン25~60重量%およびビニル芳香族化合物75~40重量%からなるモノマー組成物を有するブタジエン/スチレンブロックコポリマーは、特に好ましい。

ブロックポリマーは、非極性溶剤中でのアニオン重合により製造され、開始反応は、有機金属化合物により遂げられる。アルカリ金属、特にリチウムの化合物は好ましい。重合開始剤の例は、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、第二ブチルリチウムおよび第三ブチルリチウムである。有機金属化合物は、化学的に不活性な炭化水素中の溶液として添加される。使用量は、目的とされるポリマーの分子量に依存するが、しかし原則として、モノマーに対して0.002~5モル%である。有利に使用される溶剤は、脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンである。

10

20

30

40

50

本発明によれば、そのブロックがビニル芳香族化合物およびジエンを同時に含有するブロックコポリマーのランダムブロックは、可溶性カリウム塩、特にカリウムアルコラートの添加で製造される。カリウム塩は、リチウム - カルボアニオンのイオン対と金属交換するものと考えられており、この場合には、カリウムカルボアニオンが形成され、かつ有利にスチレンと付加反応し、一方ではリチウムカルボアニオンは、有利にブタジエンと付加反応する。カリウムカルボアニオンは、かなりより反応的なので、小さい画分は、即ち $1/10 \sim 1/40$ は、平均して、卓越したリチウムカルボアニオンと共に、スチレンおよびブタジエンの配合をあたかも等しいようにするのに十分である。更に、金属交換は、重合工程中にリビング鎖間およびリビング鎖と溶解された塩との間で頻繁に起こると考えられているので、同一の鎖は、有利に一方ではスチレンと付加反応し、他方では次のブタジエンと付加反応する。その結果、共重合パラメータは、更にスチレンとブタジエンにとって事実上同一である。特に適当なカリウム塩は、カリウムアルコラートであり、この場合には殊に少なくとも炭素原子7個の第三アルコラートである。典型的な相当するアルコールは、例えば3 - エチル - 3 - ペンタノールおよび2, 3 - ジメチル - 3 - ペンタノールである。テトラヒドロリナロール(3, 7 - ジメチル - 3 - オクタノール)は、特に適当であることが証明されている。また、カリウムアルコラートに加えて、金属アルキルに対して不活性である他のカリウム塩は、原則として適当である。このカリウム塩の例は、ジアルキルカリウムアミド、アルキル化ジアリールカリウムアミド、アルキルチオラートおよびアルキル化アリールチオラートである。

10

カリウム塩が反応媒体に添加される時間は重要である。通常、少なくとも一部の溶剤および最初のブロックのためのモノマーは、反応容器中に最初に装入される。この時点でカリウム塩を添加することは賢明ではない、というのも、カリウム塩はプロトン性の不純物の痕跡によりKOHおよびアルコールに少なくとも部分的には加水分解されるからである。カリウムイオンは、その後には重合に対して不可逆的に失活される。それゆえリチウムオルガニル(organyl)は、最初に添加されるべきであり、かつカリウム塩が添加される前に混合されるべきである。最初のブロックがホモポリマーである場合には、ランダムブロックの重合直前にのみカリウム塩を添加することが望ましい。

20

カリウムアルコラートは、相当するアルコールから過剰のカリウム - ナトリウム合金の存在下でシクロヘキサン溶液を攪拌することにより容易に製造されることができる。25で24時間後に、水素が脱離し、従って反応は完了する。しかしながら、反応は、また、80で還流することにより数時間に短縮することができる。選択的な反応は、高沸点の不活性溶剤、例えばデカリンまたはエチルベンゼンの存在下でアルコールにいくらか過剰のカリウムメチラート、カリウムエチラートまたはカリウム第三ブチラートを添加し、低沸点アルコールを留去し、メタノール、エタノールまたは第三ブタノールの場合には残留物をシクロヘキサンで希釈し、過剰の可溶性の少ないアルコラートから濾別することを包含する。

30

カリウム化合物を添加した結果として、ジエンの1, 2結合および1, 4結合の合計の比としての1, 2結合の割合は、一般に11 ~ 9%に達する。比較においてドイツ連邦共和国特許出願公開第4420952号明細書によるルイス塩基が使用される場合には、ジエン単位の1, 2結合および1, 4結合の割合は、例えば、そのつど重合されたジエン単位の全量に対して、1, 2結合では15 ~ 40%、1, 4結合では85 ~ 60%に達する。重合温度は、0 ~ 130、有利に30 ~ 100であってよい。

40

固体中の軟質相の容量は、機械的性質に決定的に重要である。本発明によれば、ジエンおよびビニル芳香族序列から構成されている軟質相の容量による量は、60 ~ 95容量%、有利に70 ~ 90容量%、特に有利に80 ~ 90容量%である。ビニル芳香族モノマーから形成されるブロックAは、硬質相を形成し、従ってその容量による量は、5 ~ 40容量%、有利に10 ~ 30容量%、特に有利に10 ~ 20容量%である。

ビニル芳香族化合物とジエンとの前記の比、相容量の前記の制限およびガラス転移温度の新規範囲から生じる組成物との間に完全な一致がないことが述べられるべきである、というのも、これらは、そのつど完全に十の位に丸められた数多くの値であるからである。む

50

しろ、任意のこのような関係は、殆ど偶然であるかもしれない。

2つの相の容量による量は、コントラストの大きい電子顕微鏡またはソリッドステートNMR分析により測定されることができる。ビニル芳香族ブロックの量は、ポリジエン画分のオスmium分解後に沈殿させ、重量測定することにより測定されることができ。また、更にポリマーの相比は、重合がそのつど可能である場合にはモノマーの量から計算されることができる。

本発明の目的には、ブロックコポリマーは、(B/A)ブロックから形成された軟質相中の百分率としての容量画分とスチレン/ブタジエン組合せ物に対して25~70重量%である軟質相中のジエン単位の画分との商により明らかに定義される。

ガラス転移温度(T_g)は、ブロックコポリマーの軟質ブロック中へのビニル芳香族化合物のランダムな混合および重合中のカリウムアルコラートの使用に影響される。-50~+25、有利に-50~+5のガラス転移温度が典型的である。新規のカリウム触媒されたランダムコポリマーの場合には、ルイス塩基により触媒された相当する製品よりも平均で2~5低い、というのも、後者は、1,2結合をより高い割合で有するからである。1,2-ポリブタジエンは、1,4-ポリブタジエンよりも70~90°高いガラス転移温度を有する。

ブロックAの分子量は、一般に1000~200000、有利に3000~80000g/molである。分子内で、Aブロックは、異なる分子量を有してよい。

ブロック(B/A)の分子量は、通常2000~250000、有利に5000~150000g/molである。

また、ブロックAの場合のように、ブロック(B/A)は、分子内で異なる分子量を有してよい。

結合中心Xは、二官能価または多官能価の結合剤とリビングアニオン鎖末端の反応により形成される。このような化合物の例は、米国特許第3985830号、同第3280084号、同第3627554号および同第4091053号明細書に記載されている。例えば、エポキシ化グリセリド、例えばエポキシ化された亜麻仁油または大豆油が有利に使用され；また、ジビニルベンゼンは適当である。ジクロロジアルキルシラン、ジアルデヒド、例えばテレフタルアルデヒドおよびエステル、例えばギ酸エチルまたは安息香酸エチルは、特に二量化に適当である。

好ましいポリマー構造は、A-(B/A)-A；X-[-(B/A)-A]₂およびY-[-(B/A)-A]₂であり、この場合ランダムブロック(B/A)それ自体が順番にブロック(B₁/A₁)-(B₂/A₂)-(B₃/A₃)...に再分割されていてよい。ランダムブロックは、有利に2~15からなり、特に有利に3~10のランダム部分ブロックからなる。極めて多数の部分ブロックB_n/A_nへのランダム部分ブロック(B/A)の再分割は、部分ブロックB_n/A_nの中で連続的に変化する組成(勾配)の場合でさえ(B/A)ブロックが全体として事実上完全なランダムポリマーのように振る舞うことが決定的な利点を有するので、典型的な条件(以下参照)下でのアニオン重合中に回避することは困難である。それゆえ、カリウム塩の理論量よりも少なく添加することが有用である。このことは、靱性の残留を保持し、かつ卓越した(B/A)ブロックのガラス転移温度未満の完全に脆性であるようになるポリマーを生じる。

新規ブロックコポリマーは、軟質PVCに極めて類似したスペクトルの性質を有するが、移行の可能な低分子量の可塑剤を全く使用することなく製造されることができる。通常の加工条件(180~220)下で、前記コポリマーは架橋に非常に安定である。架橋に対する新規ポリマーの卓越した安定性は、レオグラフィーによって明らかに例証される。実験の設定は、MVR測定の場合に相当する。一定のメルトフローレートで、圧力の増加は、時間の関数として記録される。新規ポリマーは、250で20分後でさえ圧力増加を示さず、滑らかな溶融押出物を与えるので、それゆえ同一の条件下で、ドイツ連邦共和国特許出願公開第4420952号明細書によるTHFで処理された比較試料は、3倍の圧力を示し、その押出物は有刺鉄線のような外見の典型的な架橋を有する。

更に、新規ブロックコポリマーは、それぞれ2000[cm³・100mm/m²・d・

10

20

30

40

50

パール]よりも高く、 $10 [g 100 mm / m^2 \cdot d \cdot \text{パール}]$ よりも高い酸素透過度 P_o および水蒸気透過度 P_w により特徴付けられ、この場合 $100 mm$ の標準厚さを有するフィルム $1 m^2$ を分圧差 1 パールにつき毎日通過する酸素の量は、 P_o で cm^3 で表され、かつ水蒸気の量の場合には、 P_w で g で表される。

熱可塑性エラストマーの場合に観察されるような、変形に対する高い復元力、高い透明度（層厚 $10 mm$ で 90% より大きい）、中程度の粘着の組合せで 120 未満の低い溶接温度および幅広い溶接範囲（ 5° を超える）により、新規ブロックコポリマーは、高い透明度および靱性を有する伸縮フィルム、注入チューブおよび他の押出品、射出成形品、熱成形品またはブローン仕上品の製造、特に医療における用途に適当な出発材料になる。

重合は、複数の段階で実施され、 1 官能価の開始反応の場合には、例えば硬質ブロック A の製造を伴って開始される。一部分のモノマーは、最初に反応容器に装入され、重合は、重合開始剤を添加することにより開始される。モノマーおよび重合開始剤の使用量から計算されることができる定義された鎖構造を達成するために、第二のモノマーの添加前に高い変換率（ 99% 以上）になるまで処理を実施することは望ましい。しかしながら、このことは、必ずしも本質的なことではない。

モノマー添加の順序は、選択されたブロック構造に依存する。 1 官能価の開始反応の場合には、例えば、ビニル芳香族化合物は、最初に装入するかまたは直接計量供給されるかのいずれかである。次にカリウムアルコラートのシクロヘキサン溶液が添加される。ジエンおよびビニル芳香族化合物は、できるだけ同時に添加されるべきである。添加は、例えば加熱除去を容易にするために複数の部分にもたらされうる。ブロック（ B/A ）のランダム構造および組成は、ジエンとビニル芳香族化合物との比、カリウム塩の濃度および温度により決定される。本発明によれば、ジエンの重量による量は、この場合ビニル芳香族化合物を包含する全質量に対して $25 \sim 70\%$ である。ブロック A は、ビニル芳香族化合物を添加することにより重合されることができる。代わりに、必要とされるポリマーブロックは、また、結合反応により互いに結合されることができる。 2 官能価の開始反応の場合には、（ B/A ）ブロックは、最初に合成され、A ブロックが続く。

更に後処理は、常法で実施されることができる。攪拌釜中で処理し、かつアルコール、例えばイソプロパノールでカルボアニオンをプロトン化し、混合物を CO_2 / 水で常法で更に後処理する前に弱酸性にし、酸化防止剤およびフリーラジカル受容体（市販品、例えば亜リン酸トリスノニルフェニル（ $TNPp$ ）または α -トコフェノール（ビタミン E または商品名イルガノクス（ $Irganox$ ） 1076 またはイルガノクス（ $Irganox$ ） 3052 のもとで入手可能な製品））でポリマーを安定化し、常法により溶剤を除去し、かつ押出および造粒を実施することが望ましい。

グラニュールは、他のゴム銘柄の場合のように、抗遮断剤、例えばアクラワクス（ R Acrawax）、ベスクアレ（ R Besquare）またはアエロジル（ R Aerosil）で接着から保護されることができる。

例

それぞれの例には、クロスアーム攪拌機を備えた、同時に加熱および冷却可能な 50 リットルのステンレス鋼オートクレーブを窒素でフラッシュし、シクロヘキサン中のモル比 $1:1$ の第二ブチルリチウムおよび $1,1$ -ジフェニルエチレンの溶液で煮沸することによって洗浄し、乾燥することによって準備した。

シクロヘキサン 22.8 l をそのつど導入し、表 1 に示された重合開始剤、モノマーおよびカリウムアルコラートの量を添加した。また、重合期間および開始温度および終了温度、それぞれ T_I および T_F を決め、この場合モノマーの供給期間は、重合期間と比較して常に小さい。

反応混合物の温度を、反応装置の外装を加熱または冷却することで制御した。反応の終了（モノマーの消費）後に、例 $1 \sim 7$ および比較実験の場合にはエタノールで、例 8 の場合にはギ酸エチルで、かつ例 9 の場合にはエポキシ化された亜麻仁油で色が消えるまで滴定を実施するか、または例 11 および 12 の場合には淡黄色が現れるまで滴定を実施し、混合物を 1.5 倍の過剰量のギ酸で酸性化した。最終的に、市販の安定化剤（イルガノクス

10

20

30

40

50

(R Irganox) 3 0 5 2 ; チバガイギー / バスレ社 (Ciba-Geigy/Basle)) 3 4 g および亜リン酸トリスノニルフェニル 8 2 g を添加した。

溶液を脱揮発 (devolatilization) 押出機 (3 つのドーム、前後方の脱揮発) 中で 2 0 0 で後処理し、粒状化を実施した。外部潤滑剤としてアクラワクス (R Acrawax) 1 0 g を流動ミキサー中のグラニュールに添加した。

機械的測定のために、厚さ 2 m m のシートを圧縮成形 (2 0 0 、 3 分間) により製造し、標準試験片を打ち抜いた。

表1: 線状S-SB-Sブロックコポリマーおよび星形ブロックコポリマーの重合および分析
(例9; 表1a)

| | | | | | | |
|---|---------|-------|--------|-------|--------|--------|
| 例番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| s-BuLi [ミリモル] | 87.3 | 87.3 | 87.3 | 87.3 | 87.3 | 87.3 |
| スチレン 1 [g] | 1048 | 1048 | 1048 | 1048 | 1048 | 1048 |
| T _V /T _F [°C] | 40/70 | 40/70 | 40/70 | 40/70 | 40/70 | 40/70 |
| 時間 [分] | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| K塩 [ミリモル] | 1.09 | 2.18 | 3.27 | 4.37 | 6.55 | 8.73 |
| Li:K 比 | 80:1 | 40:1 | 26.7:1 | 20:1 | 13.3:1 | 10:1 |
| ブタジエン 1 [g] | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 |
| スチレン 2 [g] | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 |
| T _V /T _F [°C] | 52/75 | 52/75 | 52/75 | 52/75 | 52/75 | 52/75 |
| 時間 [分] | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| ブタジエン 2 [g] | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 |
| スチレン 3 [g] | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 |
| T _V /T _F [°C] | 55/76 | 55/76 | 55/76 | 55/76 | 55/76 | 55/76 |
| 時間 [分] | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 |
| ブタジエン 3 [g] | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 |
| スチレン 4 [g] | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 |
| T _V /T _F [°C] | 54/75 | 54/75 | 54/75 | 54/75 | 54/75 | 54/75 |
| 時間 [分] | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 |
| スチレン 5 [g] | 1148 | 1148 | 1148 | 1148 | 1148 | 1148 |
| T _V /T _F [°C] | 70/72 | 70/72 | 70/72 | 70/72 | 70/72 | 70/72 |
| 時間 [分] | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| M _n [g/モル・10 ⁻³] | 130 | 136 | 134 | 131 | 131 | 132 |
| M _p [g/モル・10 ⁻³] | 155 | 156 | 155 | 150 | 150 | 155 |
| M _w [g/モル・10 ⁻³] | 162 | 169 | 172 | 166 | 173 | 186 |
| T _{g1} [°C] ^{a)} | -72/-30 | -50/0 | -48/0 | -45/0 | -40/-5 | -40/-5 |
| T _{g2} [°C] ^{b)} | 30/89 | 50/90 | 50/90 | 50/90 | 50/90 | 50/90 |

a)、b) これらはそのつど述べられた範囲に広がっている2つのガラス転移段階であり、かつおそらく化学的に異なるポリマー領域に割り当てられることができる。

表 1a

| | | | | |
|---|--------|--------------------|---------------------|-------------------------|
| 例/比較 | 7 | 8 | 9 | 比較 |
| s-BuLi [ミリモル] | 87.3 | 174.6 | 261.9 | 87.3 |
| スチレン 1 [g] | 1048 | 2096 | 2096 | 1048 |
| T _V /T _F [°C] | 40/70 | 30/75 | 30/75 | 40/70 |
| 時間 [分] | 30 | 25 | 20 | 30 |
| K 塩 [ミリモル] | 17.46 | 4.37 | 4.37 | 42 ml THF (K 塩の代わりに) |
| Li:K 比 | 5:1 | 20:1 | 20:1 | |
| ブタジエン 1 [g] | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 |
| スチレン 2 [g] | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 |
| T _V /T _F [°C] | 52/75 | 52/75 | 52/75 | 52/78 |
| 時間 [分] | 13 | 10 | 10 | 11 |
| ブタジエン 2 [g] | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 |
| スチレン 3 [g] | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 |
| T _V /T _F [°C] | 55/76 | 50/71 | 50/72 | 55/77 |
| 時間 [分] | 13 | 10 | 10 | 12 |
| ブタジエン 3 [g] | 1172 | 1172 | 1172 | 1172 |
| スチレン 4 [g] | 1477 | 1477 | 1477 | 1477 |
| T _V /T _F [°C] | 54/75 | 50/70 | 50/71 | 54/76 |
| 時間 [分] | 17 | 14 | 12 | 15 |
| スチレン 5 [g] | 1148 | - | - | 1148 |
| T _V /T _F [°C] | 70/72 | | | 65/67 |
| 時間 [分] | 40 | | | 30 |
| 結合剤 [g] | - | 6.46 ^{c)} | 21.34 ^{d)} | - |
| M _n [g/モル · 10 ⁻³] | 124 | 121 | 90 | 117 |
| M _p [g/モル · 10 ⁻³] | 147 | 151 | - | 159 |
| M _w [g/モル · 10 ⁻³] | 174 | 150 | 175 | 181 |
| T _{g1} [°C] ^{a)} | -40/-5 | -45/0 | -45/0 | -32/-2 |
| T _{g2} [°C] ^{b)} | 50-90 | 50-90 | 50-90 | 50-90 |

a) 、 b) 前記参照。

c) ギ酸エチル ; ヘンケル社 (Henkel) からのエデノル
(® Edenol) B 3 1 6

表 2: 機械的性質 (全ての値[N/mm²])

| | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|
| 例番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 降伏応力 | 4.8 | 2.2 | 1.8 | 1.50 | 1.35 | 1.42 |
| 破壊応力 | 25.5 | 25.1 | 23.3 | 21.3 | 21.5 | 20.2 |
| 破壊応力(%) | 718 | 750 | 767 | 803 | 840 | 865 |
| 応力 200% | 4.5 | 4.0 | 3.5 | 2.9 | 2.7 | 2.7 |
| 応力 400% | 10.5 | 8.7 | 7.6 | 6.4 | 5.8 | 5.5 |
| 応力 600% | 18.1 | 15.3 | 13.5 | 11.3 | 10.5 | 9.8 |

表 2 (続き)

| | | | | |
|----------|------|------|------|------|
| 例/比較 | 7 | 8 | 9 | 比較 |
| 降伏応力 | 1.56 | 1.51 | 1.42 | 1.39 |
| 破壊応力 | 16.4 | 20.2 | 18.5 | 20.4 |
| 破断時伸び(%) | 738 | 880 | 832 | 851 |
| 応力 200% | 3.1 | 2.6 | 2.5 | 2.7 |
| 応力 400% | 6.9 | 5.4 | 5.2 | 5.6 |
| 応力 600% | 11.6 | 9.7 | 9.4 | 10.2 |

表 3: 250°C でのレオグラフィー測定 (熱安定性の測定)

| 時間[分] | 例 4 圧力[bar] | 比較実験 圧力[bar] |
|-------|----------------|-----------------|
| 0 | 9 | 10 |
| 10 | 9.5 | 21 |
| 20 | 10 | 38 |
| 30 | 14.5 | 80 |
| 40 | 20 | 測定範囲を超える |

レオグラフィー測定は、ゲトフェルト社 (Göttfert)

からの MFI 装置で実施された。選択された温度で、試料の架橋の増大を測定する圧力の増加を一定の流れで監視した。また、材料は、殊に薄いフィルムに相当であるので、極めて低いゲル含量、即ち加工温度、例えば 200 ~ 220 で、架橋する傾向の殆どないことが重要である。

フロントページの続き

- (72)発明者 コンラート クノル
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 0 6 9 ルートヴィッヒスハーフェン ホルスト - ショルク - シュトラ
ラーゼ 1 8 4
- (72)発明者 ヘルマン ガウゼポール
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 1 1 2 ムッターシュタット メダルドウスリング 7 4
- (72)発明者 ノルベルト ニースナー
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 1 5 9 フリーデルスハイム ブール シャー ホーフ 1 0
- (72)発明者 パウル ネーゲレ
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 1 6 6 オッターシュタット ツアンダーシュトラッセ 4 3
- (72)発明者 ヴォルフガング フィッシャー
ドイツ連邦共和国 D - 6 7 0 6 7 ルートヴィッヒスハーフェン リンデンベルガー シュトラ
ッセ 4

審査官 橋本 栄和

- (56)参考文献 特開昭60 - 199011 (JP, A)
特開昭56 - 079147 (JP, A)
特開平01 - 254768 (JP, A)
特開平07 - 228647 (JP, A)
特開平06 - 184254 (JP, A)
特開平07 - 097419 (JP, A)
特開平06 - 228250 (JP, A)
特開昭50 - 041989 (JP, A)
特開平07 - 324107 (JP, A)
特表平10 - 501833 (JP, A)
特開平05 - 155951 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F293/00 - 297/08