(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年7 月6 日 (06.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/070624 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 53/00 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) *C08K 5/524* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023227

(22) 国際出願日: 2005 年12 月19 日 (19.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-377272
2004 年12 月27 日 (27.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 功一郎 (OHARA, Koichiro) [JP/JP]; 〒6638102 兵庫県西宮市松並町６－１８－２０５ Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** STYRENE BASED ELASTOMER COMPOSITION BEING INHIBITED IN FORMATION OF STYRENE

(54) **発明の名称:** スチレン生成が抑制されるスチレン系エラストマー組成物

(57) **Abstract:** A styrene-based elastomer composition which comprises a styrene-based elastomer, a phosphorus-containing antioxidant or a phosphorus-containing antioxidant and a phenol-based antioxidant; or a styrene-based elastomer composition which comprises a styrene-based elastomer, a phosphorus-phenol composite antioxidant or a phosphorus-phenol composite antioxidant and a phenol-based antioxidant. The above styrene-based elastomer compositions may be inhibited in the formation of styrene during the treatment of the composition at a high temperature, such as kneading.

(57) 要約: 混練時等の高温処理時のスチレン生成が抑制されるスチレン系エラストマー組成物を提供する。スチレン系エラストマー、並びに、リン系酸化防止剤、若しくは、リン系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤を含有してなるスチレン系エラストマー組成物、又は、スチレン系エラストマー、並びに、リン－フェノール複合系酸化防止剤、若しくは、リン－フェノール複合系複合系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤を含有してなるスチレン系エラストマー組成物。

WO 2006/070624 A1

明 細 書

スチレン生成が抑制されるスチレン系エラストマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、混練時等の高温処理時におけるスチレン系単量体の生成が抑制されるスチレン系エラストマー組成物に関するものである。

背景技術

[0002] スチレン系エラストマーをはじめとする、一般的なエラストマーは、溶融成形可能なゴム状物質であり、射出成形、押出し成形、カレンダー成形等、通常用いられる成形法により成形することができる。また、具体的用途としてはエラストマー材料、シール剤、改質剤、制振剤、粘着剤のベースポリマー、樹脂改質剤の成分として用いることができる。

[0003] スチレン系エラストマーは、上記の様な用途に用いられる場合、通常は成形後の耐候性や耐熱性等の物性が良好であることが求められる。そのためにエラストマーに対してその使用目的にあわせた安定剤を添加する例が報告されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、エラストマーにフェノール系化合物と耐候剤(紫外線吸収剤や光安定剤)を加えて耐候性を向上させたエラストマー組成物が開示されている。

[0005] またエラストマーの例ではないが、特許文献2には、シアン化ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体、及び、メタクリル酸メチル等のこれらと共重合可能な他の単量体から構成されるゴム強化熱可塑性樹脂にフェノール系抗酸化剤とホスファイト系抗酸化剤をともに混合することにより透明性、耐薬品性、色調安定性及び加工時の熱安定性が均衡した樹脂組成物を作る方法が開示されている。

[0006] エラストマー組成物に安定剤を添加する場合にはそれぞれの用途に適した品質となるよう、組成物毎に詳細なポリマー比率及び安定剤の配合比率の下で混合される。従来これらのエラストマー組成物や樹脂組成物は、工業製品等の工業用途において用いられることが多く、この場合においては、最終工業製品が耐候性や耐熱性等の物性のスペックを確保している限り、ベース樹脂そのものの劣化などが問題となることはほとんど無かった。

[0007] しかしながら、昨今の市場ニーズから、近年、スチレン系エラストマー組成物の用途は広範囲にわたっており、工業用用途のみならず例えば食品容器や食品の包装等の食品関連用途としても用いられるようになっている。食品関連用途においては工業製品等において重視された耐候性や耐熱性等の物性よりもむしろ安全性等が厳しく求められることから、ベース樹脂の劣化や分解等による樹脂からの化学物質の揮発や溶出は大きな問題となっている。そのような背景の下、残留モノマーに対する規制なども厳しくなりつつあり、特にエラストマー組成物中に含まれる環境ホルモンの疑いのあるスチレンモノマーの揮発や溶出が問題となりつつある。このようなスチレンモノマーは混練時などの高温処理時に発生することが多いため、エラストマー組成物中の残留スチレン濃度を低減するために、混練時など高温処理時のスチレン系単量体の生成が抑制されるスチレン系エラストマー組成物を得るための技術確立が望まれていた。

特許文献1:特開2001－98163号公報

特許文献2:特開2002－317093号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、混練時等の高温処理時のスチレン生成が抑制され、食品関連用途等にも好適に使用できる、スチレン系エラストマー組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、スチレン生成が抑制される、スチレン系エラストマー組成物について鋭意検討した結果、本発明を完成した。すなわち本発明は次の発明に関する。

(1)スチレン系エラストマー、並びに、リン系酸化防止剤、又は、リン系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤を含有してなるスチレン系エラストマー組成物。

(2)スチレン系エラストマー、並びに、リン－フェノール複合系酸化防止剤、又は、リン－フェノール複合系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤を含有してなるスチレン系エラストマー組成物。

(3)スチレン系エラストマーがスチレン系単量体単位からなるブロック及び脂肪族オレフィン系化合物単量体単位からなるブロックよりなるブロック共重合体である上記スチ

レン系エラストマー組成物。

(4)ブロック共重合体中の脂肪族オレフィン化合物よりなるブロックがイソブチレン単量体単位を主体とするブロックである上記スチレン系エラストマー組成物。

(5)スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン系酸化防止剤を0．1から5重量部含有する上記スチレン系エラストマー組成物。

(6)スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン系酸化防止剤を0．1重量部以上含有し、且つリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤とをこれらの合計部数が5重量部以下となる量で含有する上記スチレン系エラストマー組成物。

(7)スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン－フェノール複合系酸化防止剤を0．1から5重量部含有する上記スチレン系エラストマー組成物。

(8)スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン－フェノール複合系酸化防止剤を0．1重量部以上含有し、且つリン－フェノール複合系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤とをこれらの合計部数が5重量部以下となる量で含有する上記スチレン系エラストマー組成物。

(9)リン系酸化防止剤がホスファイト系酸化防止剤である上記スチレン系エラストマー組成物。

(10)フェノール系酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤である上記スチレン系エラストマー組成物。

(11)混練時の温度が150℃以上300℃以下、混練時間5分以上30分以内の条件において製造される事を特徴とする上記スチレン系エラストマー組成物。

発明の効果

[0010] 本発明のスチレン系エラストマー組成物を用いる事により、混練時等の高温処理時のスチレン生成が抑制され、スチレン系エラストマー組成物中の残留スチレン濃度を低減することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下に本発明を詳細に説明する。本発明における「スチレン系エラストマー」とは、スチレン及びその誘導体のモノマー(以後「スチレン系単量体」と呼ぶ)を重合して得られる重合体ブロックを構成単位として含むブロック共重合体である。スチレン系エラ

ストマーの原料として使用されるスチレン系単量体としては特に限定されないが、スチレン、o－、m－又はp－メチルスチレン、α－メチルスチレン、β－メチルスチレン、2, 6－ジメチルスチレン、2, 4－ジメチルスチレン、α－メチル－o－メチルスチレン、α－メチル－m－メチルスチレン、α－メチル－p－メチルスチレン、β－メチル－o－メチルスチレン、β－メチル－m－メチルスチレン、β－メチル－p－メチルスチレン、2, 4, 6－トリメチルスチレン、α－メチル－2, 6－ジメチルスチレン、α－メチル－2, 4－ジメチルスチレン、β－メチル－2, 6－ジメチルスチレン、β－メチル－2, 4－ジメチルスチレン、o－、m－又はp－クロロスチレン、2, 6－ジクロロスチレン、2, 4－ジクロロスチレン、α－クロロ－o－クロロスチレン、α－クロロ－m－クロロスチレン、α－クロロ－p－クロロスチレン、β－クロロ－o－クロロスチレン、β－クロロ－m－クロロスチレン、β－クロロ－p－クロロスチレン、2, 4, 6－トリクロロスチレン、α－クロロ－2, 6－ジクロロスチレン、α－クロロ－2, 4－ジクロロスチレン、β－クロロ－2, 6－ジクロロスチレン、β－クロロ－2, 4－ジクロロスチレン、o－、m－又はp－t－ブチルスチレン、o－、m－又はp－メトキシスチレン、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、シリル基で置換されたスチレン誘導体等が挙げられる。更に好ましいスチレン系単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、p－メチルスチレンからなる群から選ばれた1種以上の単量体を使用することが好ましく、コストの面からスチレン、α－メチルスチレン、あるいはこれらの混合物を用いることが特に好ましい。

[0012] 本発明におけるスチレン系エラストマーは、スチレン系単量体とスチレン系単量体以外の単量体をブロック共重合させて得られたものである。このようなスチレン系単量体以外の単量体としては特に限定されないが、カチオン重合可能な単量体成分であることが好ましく、好適な例としては脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、β－ピネン、アセナフチレン等の単量体が挙げられる。これらは1種又は2種以上組み合わせて使用される。

[0013] 上記脂肪族オレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、1－ブテン、2－メチル－1－ブテン、3－メチル－1－ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4－メチル－1－ペンテン、ビニルシクロヘキセン、オクテン、ノルボルネ

ン等が挙げられる。

[0014] 上記ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。

[0015] 上記ビニルエーテル系単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n－、イソ)プロピルビニルエーテル、(n－、sec－、tert－、イソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。

[0016] 上記シラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1，3－ジビニル－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0017] この中でも、本発明におけるスチレン系エラストマーについては、スチレン系単量体と脂肪族オレフィン系単量体を共重合させて得られるブロック共重合体であるが好ましく、スチレン系単量体単位からなるブロック及び脂肪族オレフィン系化合物単量体単位からなるブロックよりなるブロック共重合体がより好ましい。また物性等が良好なことから、上記脂肪族オレフィン系単量体単位からなるブロックがイソブチレン単量体単位を主体とするブロックであることが好ましい。

[0018] スチレン系単量体からなるブロック及びイソブチレン単量体単位を主体とするブロックからなるスチレン系エラストマーの中でも特に、例えばα－クロル－イソプロピルベンゼン、1，4－ビス(α－クロル－イソプロピル)ベンゼン等を開始剤兼連鎖移動剤とし、BCl_3や$TiCl_4$などのルイス酸を触媒としてリビングカチオン重合を行うイニファー法(例えば米国特許第4276394号公報に開示されている方法)を用いて、分子量が制御されたイソブチレンの重合体を形成させ、引き続きスチレン系単量体を添加して共重合させることで製造されるスチレン系エラストマーが好適に適用できる。

[0019] またスチレン系単量体を重合することにより得られる重合体ブロックは、スチレン系

単量体以外の単量体を含んでいても含んでいなくても良く、通常、スチレン系単量体を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有する単量体成分から構成される。スチレン系単量体以外の単量体としてはカチオン重合可能な単量体であれば特に制限はないが、例えば上記の脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、シラン類、ビニルカルバゾール、β－ピネン、アセナフチレン等の単量体が挙げられる。

[0020] スチレン系単量体を主体として構成される重合体ブロックとスチレン系単量体以外の単量体を主体として構成される重合体ブロックの割合に関しては、特に制限はないが、各種物性の面から、スチレン系単量体を主体として構成される重合体ブロックが5から60重量%、スチレン系単量体以外の単量体を主体として構成される重合体ブロックが95から40重量%であることが好ましく、スチレン系単量体を主体として構成される重合体ブロックが15から50重量%、スチレン系単量体以外の単量体を主体として構成される重合体ブロックが85から50重量%であることが特に好ましい。

[0021] またスチレン系エラストマーの分子量にも特に制限はないが、流動性、加工性、物性等の面から、数平均分子量で30000～500000であることが好ましく、50000～400000であることが特に好ましい。スチレン系エラストマーの数平均分子量が上記範囲より低い場合には機械的な物性が十分に発現されない傾向にあり、一方、上記範囲を超える場合には流動性、加工性の面で不利となるおそれがある。なおここでいう数平均分子量はクロロホルムを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを使用したGPC測定を行ない、ポリスチレン換算の分子量として求めたものである。このようなGPC測定は例えばWaters社製GPCシステム(カラム:昭和電工(株)製ShodexK－804(ポリスチレンゲル))等を用いて測定することができる。

[0022] スチレン系エラストマーの重合は、通常、溶媒中でカチオン重合により行われる。用いる重合溶媒は特に限定されないが、炭素数3～8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒が好ましい。ハロゲン化炭化水素としては塩化メチル、塩化メチレン、1－クロロブタン、クロロベンゼン、脂肪族炭化水素としてはヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、芳香族炭化水素としてはトルエン、キシレンなどを用いることができる。

[0023] カチオン重合の際に用いられる開始剤は特に限定されないが、次のような化合物等が好ましい。(1－クロル－1－メチルエチル)ベンゼン[$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、1, 4－ビス(1－クロル－1－メチルエチル)ベンゼン[1, 4－$Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]、1, 3－ビス(1－クロル－1－メチルエチル)ベンゼン[1, 3－$Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]、1, 3, 5－トリス(1－クロル－1－メチルエチル)ベンゼン[1, 3, 5－$(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3$]、1, 3－ビス(1－クロル－1－メチルエチル)－5－(t－ブチル)ベンゼン[1, 3－$(C(CH_3)_2Cl)_2$－5－$(C(CH_3)_3)C_6H_3$]。

[0024] これらの中でも特に好ましいのは(1－クロル－1－メチルエチル)ベンゼン[$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、ビス(1－クロル－1－メチルエチル)ベンゼン[$C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2$]である[なおビス(1－クロル－1－メチルエチル)ベンゼンは、ビス(α－クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2－クロロ－2－プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれる]。

[0025] スチレン系エラストマーを重合する際には、さらにルイス酸触媒を共存させるのが好ましい。このようなルイス酸としてはリビングカチオン重合に使用できるものであれば良く、上述のイニファー法でも使用されるBCl_3、$TiCl_4$の他に$TiBr_4$、BF_3、BF_3・OEt_2、$SnCl_4$、$SbCl_5$、SbF_5、WCl_6、$TaCl_5$、VCl_5、$FeCl_3$、$ZnBr_2$、$AlCl_3$、$AlBr_3$等の金属ハロゲン化物;Et_2AlCl、$EtAlCl_2$等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、$TiCl_4$、BCl_3、$SnCl_4$が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式(1)で表される化合物に対して0．1～100モル当量使用することができ、好ましくは1～60モル当量の範囲である。

[0026] スチレン系エラストマーの重合に際しては、必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げる

ことができる。

[0027] 実際の重合を行なうに当たっては、各成分を、冷却下、例えば－100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は－30℃～－80℃である。

[0028] 重合によって得られた反応液は、無機塩基性水溶液あるいは水を用いる方法でルイス酸触媒を失活させ、更に水洗や濾過処理などにより触媒残渣等の不純物を除去する。これにより、スチレン系エラストマー溶液を得ることができる。

[0029] このようにして得られたスチレン系エラストマー溶液から、引き続き蒸発操作により重合溶媒及び未反応モノマーを除去してスチレン系エラストマーを単離する。蒸発方式としては薄膜蒸発方式、フラッシュ蒸発方式、クラム化方式、押出しスクリューを備えた横形蒸発方式などを用いることができる。スチレン系エラストマーは粘着性を有するため、上記蒸発方式の中でも、スチレン系エラストマーを水とのスラリー状態で取出して得られるクラム化方式や押出しスクリューを備えた横形蒸発方式等を用いることで、特に効率的な蒸発が可能である。

[0030] 蒸発操作により溶剤を除去した重合体は、引き続き押出し機に供給されペレット化される。押出し機出口は直径2mm～8mm程度の単一または複数の孔をもつダイスで構成し、押出されたスチレン系エラストマーはストランド状で冷却され、その後カットすることにより円柱状のペレットとなる。円柱状ペレットは脱揮機構を有する押出機と水中カットシステムにより、更なる溶媒及びスチレン系単量体の除去がなされ、球状ペレットとして得られる。

[0031] 本発明のスチレン系エラストマー組成物は、このペレットにリン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤、リン－フェノール複合系酸化防止剤、又は、リン－フェノール複合系及びフェノール系酸化防止剤を添加し混練等によって混合することにより得ることができる。そのような混練は、例えば250℃の設定温度にてミル混練機（東洋製作所製）を用いて10分間混合することにより行なうことができる。

[0032] 本発明で使用されるリン系酸化防止剤としてはホスファイト系酸化防止剤、ホスファフェナントレン系酸化防止剤等が挙げられる。ホスファイト系酸化防止剤としては例え

ばトリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4，4’－ブチリデン－ビス(3－メチル－6－t－ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ及び／又はジノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト、トリス(2，4－ジ－t－ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2，4－ジ－t－ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェニル)ホスファイト、2，2－メチレンビス(4，6－ジ－t－ブチルフェニル)オクチルフォスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェニル)ペンタエリスリトール－ジ－ホスファイト等が挙げられ、ホスファフェナントレン系酸化防止剤としては9，10－ジヒドロ－9－オキサ－10－ホスファフェナントレン－10－オキサイド、10－(3，5－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル)－9，10－ジヒドロ－9－オキサ－10－ホスファフェナントレン－10－オキサイド、10－デシロキシ－9，10－ジヒドロ－9－オキサ－10－ホスファフェナントレン等が挙げられる。中でもコストや取扱容易性等の面からホスファイト系酸化防止剤が好ましく、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)(例えば旭電化製のアデカスタブPEP－8等)、又は、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイトやビス(2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェニル)ペンタエリスリトール－ジ－ホスファイトが特に好ましい。

[0033] フェノール系酸化防止剤としては、モノフェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤、高分子型フェノール系酸化防止剤等が挙げられる。モノフェノール系酸化防止剤としては、n－オクタデシル－3－(3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル)プロピオナート、2，6－ジ－t－ブチル－p－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2，6－ジ－t－ブチル－4－エチルフェノール、ステアリル－β－(3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられる。ビスフェノール系酸化防止剤としては、2，2’－メチレンビス(4－メチル－6－t－ブチルフェノール)、2，2’－メチレンビス(4－エチル－6－t－ブチルフェノール)、4，4’－チオビス(3－メチル－6－t－ブチルフェノール)、4，4’－ブチリデンビス(3－メチル

－6－t－ブチルフェノール)、3, 9－ビス[1, 1－ジメチル－2－[β－(3－t－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]－2, 4, 8, 10－テトラオキサスピロ[5, 5']ウンデカン等が挙げられる。高分子型フェノールとしては、(1, 1, 3－トリス(2－メチル－4－ヒドロキシ－5－t－ブチルフェニル)ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス[3－(3, 5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル)]プロピオネート、1, 3, 5－トリメチル－2, 4, 6－トリス(3, 5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン－3－(3', 5'－ジ－t－ブチル－4'－ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'－ビス(4'－ヒドロキシ－3'－t－ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、1, 3, 5－トリス(3', 5'－ジ－t－ブチル－4'－ヒドロキシベンジル)－S－トリアジン－2, 4, 6－(1H, 3H, 5H)トリオン、トコフェロール類等が挙げられる。これらのフェノール系酸化防止剤の中でも特にヒンダードフェノール系酸化防止剤が取扱性、反応性などが良好な点で好ましく、具体的には(1, 1, 3－トリス(2－メチル－4－ヒドロキシ－5－t－ブチルフェニル)ブタン、n－オクタデシル－3－(3, 5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル)プロピオナート、ペンタエリスリトールテトラキス[3－(3, 5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル)]プロピオネートが好ましい酸化防止剤として挙げられる。市販のものとしては、住友化学製のスミライザーGMやGS、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガノックス(Irganox)1010、旭電化社製のアデカスタブAO－30等あげられる。

[0034] またリン－フェノール複合系酸化防止剤としては旭電化社製のアデカスタブAO－51や6－[3－(3－t－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル)プロポキシ]－2, 4, 8, 10－テトラ－t－ブチルジベンズ[d, f][1. 3. 2]ジオキサホスフェピン、住友化学社製のスミライザーGP等が挙げられ、特に6－[3－(3－t－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル)プロポキシ]－2, 4, 8, 10－テトラ－t－ブチルジベンズ[d, f][1. 3. 2]ジオキサホスフェピンが好適に用いられる。

[0035] リン系酸化防止剤を用いる場合、酸化防止剤の含有量はスチレン系エラストマー100重量部に対して、0. 1～5重量部であるのが好ましく、0. 2～1. 0重量部であるのがより好ましく、0. 2～0. 5重量部であるのが特に好ましい。0. 1重量部より少ないと

スチレン系単量体が生成する可能性が有り、一方、5重量部より多いと強度などの機械物性が低下する可能性がある。

[0036] またリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤を併用する場合には、スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン系酸化防止剤を0．1重量部以上含有し、且つリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤とをこれらの合計部数が5重量部以下で含有するのが好ましく、リン系酸化防止剤を0．1重量部以上含有し、且つリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤との合計部数が0．5重量部以下含有するのがより好ましい。リン系酸化防止剤の含有量が0．1重量部より少ないとスチレン系単量体が生成する可能性があり、またリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤との合計部数が5重量部を超えると、強度などの機械物性が低下するおそれがある。

[0037] リン－フェノール複合系酸化防止剤を用いる場合、酸化防止剤の含有量はスチレン系エラストマー100重量部に対して、0．1～5重量部であるのが好ましく、0．2～1．0重量部であるのがより好ましく、0．2～0．5重量部であるのが特に好ましい。0．1重量部より少ないとスチレン系単量体が生成する可能性が有り、一方、5重量部より多いと強度などの機械物性が低下する可能性がある。

[0038] またリン－フェノール複合系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤を併用する場合には、スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン－フェノール複合系酸化防止剤を0．1重量部以上含有し、且つリン－フェノール複合系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤との合計部数が5重量部以下で含有するのが好ましく、リン－フェノール複合系酸化防止剤を0．1重量部以上含有し、且つリン－フェノール複合系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤とをこれらの合計部数が0．5重量部以下で含有するのがより好ましい。リン－フェノール複合系酸化防止剤の添加量が0．1重量部より少ないとスチレン系単量体が生成する可能性があり、またリン－フェノール複合系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤との合計部数が5重量部を超えると強度などの機械物性が低下するおそれがある。

[0039] 本発明のスチレン系エラストマー組成物を用いる事により、混練時等の高温処理時のスチレン生成を抑制する事ができる。ここで「スチレン生成」とは、文字通りスチレンそのものが生成する場合を意味するのみならず、スチレン以外のスチレン系単量体

を重合用単量体として用いた場合には、そのスチレン系単量体が生成する場合をも意味する。

[0040] また、本発明でいう「スチレン濃度」の語についても、厳密にスチレンモノマーのみの濃度を意味するものではなく、スチレン以外のスチレン系単量体を重合用単量体として用いた場合には用いたスチレン系単量体全体の組成物中における濃度を意味する。

[0041] 本発明においては、スチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度が低いスチレン系エラストマー組成物を得ることができる。従来のスチレン系樹脂・エラストマー組成物では組成物中のスチレン濃度は数ppm～数十ppmであったのに対し、本発明においては1ppm以下、より有利には0．5ppm以下、更に有利には0．25ppm以下といった低スチレン濃度のスチレン系エラストマー組成物を得ることができる。

[0042] 本発明のスチレン系エラストマー組成物は、150℃以上300℃以下の温度で混練することにより製造されることが好ましく、200℃以上280℃以下で混練するのがより好ましく、250℃以上270℃で混練するのが特に好ましい。温度が150℃より低いとスチレン系エラストマーが溶解しにくい場合が有り、スチレン系エラストマーに対し均一に酸化防止剤を混合することが難しくなる。一方、300℃を超えるとスチレン系エラストマーが分解する恐れがある。また混練の時間は5分以上30分以内で行なうことが好ましく、5分以上15分以内で行なうことがより好ましく、特に約10分混練するのが好ましい。混練時間が5分より短いと均一に攪拌するのが難しい場合があり、一方、混合は通常30分も行なえば十分であることから、生産性を考えると30分を超えて混練を行なうのは好ましくない場合が多い。

[0043] 本発明にかかるスチレン系エラストマー組成物には、要求される物性に応じて、充填材等の添加剤や、他の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、ライオトロピック液晶樹脂、液状樹脂、熱硬化性樹脂、架橋ゴムなどを配合することができる。好適な充填材としては、クレー、珪藻土、シリカ、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、金属酸化物、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム等の鱗片状無機充填材、各種の金属粉、木片、ガラス粉、セラミックス粉、カーボンブラックなどが挙げられる。

[0044] 他の熱可塑性樹脂としては、(i)汎用熱可塑性樹脂、(ii)汎用エンジニアリングプラスチック、および(iii)特殊エンジニアリングプラスチックなどがあげられる。

[0045] (i)汎用熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、芳香族ビニル化合物系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリエーテル系樹脂などがあげられる。

[0046] ポリオレフィン系樹脂としては、α－オレフィンの単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体およびそれらの混合物、またはα－オレフィンと他の不飽和単量体とのランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体およびこれら重合体の酸化、ハロゲン化またはスルホン化したものなどがあげられる。具体的には、ポリエチレン、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－プロピレン－非共役ジエン共重合体、エチレン－ブテン共重合体、エチレン－ヘキセン共重合体、エチレン－オクテン共重合体、その他のエチレン－αオレフィン系共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、エチレン－エチルアクリレート共重合体、塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン－エチレンランダム共重合体、プロピレン－エチレンブロック共重合体、塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリメチルペンテン、環状オレフィンの(共)重合体などがあげられる。

[0047] 芳香族ビニル化合物系樹脂としては、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ポリ－α－メチルスチレン、ポリ－p－メチルスチレン、スチレン－無水マレイン酸共重合体などがあげられる。

[0048] ポリ塩化ビニル系樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。

[0049] ポリアクリル系樹脂としては、アクリロニトリル－スチレン樹脂(AS)、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン樹脂(ABS)、アクリロニトリル－ブタジエン－α－メチルスチレン(耐熱ABS)、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート－スチレン共重合体などがあげられる。

[0050] ポリエーテル系樹脂としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフランなどがあげられる。

[0051] (ii)汎用エンジニアリングプラスチックとしては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリメチルペンテン、超高分子量ポリエチレンなどがあげられる。

[0052] ポリアミド系樹脂としては、ナイロン－6、ナイロン－66、ナイロン－11、ナイロン－12、ナイロン－46、ナイロン－610、ナイロン－612などがあげられる。

[0053] ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、無定形ポリエチレンテレフタレート、結晶性ポリエチレンテレフタレートなどがあげられる。

[0054] ポリカーボネート系樹脂としては、2，2－ビス(4－ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビスフェノールAの芳香族水素の一部または全部を、アルキル基、ハロゲン原子で置換したもの、ヒドロキノン、ビス(4－ヒドロキシフェニル)スルホンなどに基づいて形成されるポリカーボネート系樹脂などがあげられる。

[0055] ポリアセタール系樹脂としては、ポリオキシメチレンなどがあげられる。

[0056] ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、ポリ(2，6－ジメチル－1，4－フェニレン)エーテル、ポリ(2－メチル－6－エチル－1，4－フェニレン)エーテル、ポリ(2，6－ジブチル－1，4－フェニレン)エーテル、ポリ(2，6－ジフェニル－1，4－フェニレン)エーテル、ポリ(2，6－ジメトキシ－1，4－フェニレン)エーテル、ポリ(2，6－ジクロロ－1，4－フェニレン)エーテルなどがあげられる。

[0057] (iii)特殊エンジニアリングプラスチックとしては、ポリスルホン系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、フッ素系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、サーモトロピック液晶樹脂などがあげられる。

[0058] ポリスルホン系樹脂としては、ポリ(エーテルスルホン)、ポリ(4，4'－ビスフェノールエーテルスルホン)などがあげられる。

[0059] ポリスルフィド系樹脂としては、ポリフェニレンスルフィド、ポリ(4，4'－ジフェニレンスルフィド)などがあげられる。

[0060] ポリエーテルケトン系樹脂としては、ポリエーテルエーテルケトンなどがあげられる。

[0061] サーモトロピック液晶樹脂としては、p－ヒドロキシ安息香酸、ビフェノールおよびテ

レフタル酸の共重合体、p－ヒドロキシ安息香酸および6－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸の共重合体、ポリエチレンテレフタレート(PET)およびp－ヒドロキシ安息香酸の共重合体などがあげられる。

[0062] これらの中でコスト、樹脂組成物の物性バランスの点からポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはこれらの混合物が好ましく使用できる。

[0063] 熱可塑性エラストマーとしては、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン－エチレン／プロピレン－スチレンブロック共重合体(SEPS)、およびこれらの水添系エラストマー、ポリオレフィン系、ポリジエン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、フッ素系、シリコーン系、アイオノマー系などの各種エラストマーなどがあげられる。

[0064] ライオトロピック液晶樹脂としては、アラミド、ポリp－フェニレンベンゾビスチアゾール、ポリテレフタロイルフドラジドなどがあげられる。

[0065] 液状樹脂としては、シリコーン系樹脂、変性シリコーン(MS)系樹脂、ポリイソブチレン(PIB)系樹脂、ポリサルファイド系樹脂、変性ポリサルファイド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアクリルウレタン系樹脂などがあげられる。

[0066] 熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ヒドロシリル化架橋系樹脂、フェノール系樹脂、アルキッド系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、ユリア系樹脂、ポリウレタン系樹脂、メラミン系樹脂などがあげられる。

[0067] 架橋ゴムとしては、天然ゴム系、ポリブタジエン系ゴム(PBD)、スチレン－ブタジエン系ゴム(SBR)、水添スチレン－ブタジエン系ゴム、アクリロニトリル－ブタジエン系ゴム、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、クロロプレン系ゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、イソプレン系ゴム、エチレン－プロピレンゴム、フッ素系ゴム、シリコーン系ゴムなどがあげられる。

実施例

[0068] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、本発明の範囲内において適宜変更可能

である。

[0069] （スチレン濃度の測定方法）

スチレン系エラストマーのペレットとリン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤、リン－フェノール複合系酸化防止剤、又は、リン－フェノール複合系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤を、250℃の設定温度にてミル混練機（東洋製作所製）を用いて10分間混練して組成物を調製し、混練前のペレット及び混練後の組成物中のスチレン濃度を測定した。測定方法はJIS K6869に準じ、混練前のペレット又は混練後の組成物をクロロホルムに溶解させ、ガスクロマトグラフィーにてスチレン濃度を測定した。

[0070] （製造例1）

攪拌機付き200L反応容器に、1－クロロブタン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）69．4kg、ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）36．5kg、1，4－ビス（α－クロル－イソプロピル）ベンゼン65．3g及びジメチルアセトアミド49．2gを加えた。反応容器を－70℃に冷却した後、イソブチレン12．8kgを添加した。さらに四塩化チタン1．5kgを加えて重合を開始し、－70℃で溶液を攪拌しながら90分反応させた。次いで反応溶液にスチレン5．5kgを添加し、さらに60分反応を続けた後、反応溶液を大量の水中へあけて反応を停止させた。さらに水相中の電気伝導度が50μS以下となるまで水洗を繰り返し行った。得られたドープは蒸発機により溶剤を留去したのち、押出機を用いてペレット化した。

[0071] （製造例2）

ドープを得るまでは製造例1と同様であるが、得られたドープと同量の水と少量の乳化剤を加え、撹拌下で懸濁させたところに蒸気により加熱し溶剤を留去した。組成物は水中でクラムとなって得られ、脱水機により固液分離した後、乾燥しクラム樹脂を得た。

[0072] （実施例1）

製造例1で作成したペレットを熱風乾燥により乾燥し、ペレット中のスチレン濃度が0．2ppm以下となるようにした。このペレット100重量部に対しリン－フェノール複合系酸化防止剤（スミライザーGP、住友化学社製）0．2重量部とフェノール系酸化防止

剤(Irganox1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0．5重量部を添加し、ミル混練機を用いて250℃×10分間混練した。混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度を測定したところ、0．2ppm以下であった。

[0073] (実施例2)

実施例1と同様にペレットを乾燥し、得られたペレット100重量部に対しホスファイト系酸化防止剤(アデカスタブPEP－8、旭電化社製)0．2重量部とフェノール系酸化防止剤(Irganox1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0．5重量部を添加し、ミル混練機を用いて250℃×10分間混練した。混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度を測定したところ、0．2ppm以下であった。

[0074] (実施例3)

実施例1と同様にペレットを乾燥し、得られたペレット100重量部に対しリン－フェノール複合系酸化防止剤(スミライザーGP、住友化学社製)0．2重量部のみ添加した。ミル混練機を用いて250℃×10分間混練したところ、混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度は0．2ppm以下であった。

[0075] (実施例4)

製造例2で作成したクラム樹脂を用いる以外は実施例1と同様に、クラム樹脂100重量部に対しリン－フェノール複合系酸化防止剤(スミライザーGP、住友化学社製)0．2重量部とフェノール系酸化防止剤(Irganox1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0．5重量部を添加し、ミル混練機を用いて250℃×10分間混練した。混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度を測定したところ、0．2ppm以下であった。

[0076] (実施例5)

製造例2で作成したクラム樹脂を用いる以外は実施例2と同様に、クラム樹脂100重量部に対しホスファイト系酸化防止剤(アデカスタブPEP－8、旭電化社製)0．2重量部とフェノール系酸化防止剤(Irganox1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0．5重量部を添加し、ミル混練機を用いて250℃×10分間混練した。混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度を測定したところ、0．2ppm以下であった。

[0077] （実施例6）

製造例2で作成したクラム樹脂を用いる以外は実施例3と同様、クラム樹脂100重量部に対しリン－フェノール複合系酸化防止剤（スミライザーGP、住友化学社製）0．2重量部のみ添加した。ミル混練機を用いて250℃×10分間混練したところ、混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度は0．2ppm以下であった。

[0078] （実施例7）

実施例1と同様にペレットを乾燥し、得られたペレット100重量部に対しホスファイト系酸化防止剤（アデカスタブPEP－8、旭電化社製）0．2重量部のみ添加した。ミル混練機を用いて250℃×10分間混練したところ、混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度は0．2ppm以下であった。

[0079] （比較例1）

実施例1と同様にペレットを乾燥し、得られたペレット100重量部に対しフェノール系酸化防止剤（アデカスタブAO－30、旭電化社製）0．2重量部のみ添加した。ミル混練機を用いて250℃×10分間混練したところ、混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度は5ppmであった。

[0080] （比較例2）

実施例1と同様にペレットを乾燥し、得られたペレット100重量部に対しフェノール系酸化防止剤（スミライザーGS、住友化学社製）0．2重量部のみ添加した。ミル混練機を用いて250℃×10分間混練したところ、混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度は5ppmであった。

[0081] （比較例3）

製造例2で作成したクラム樹脂を用いて、クラム樹脂100重量部に対しフェノール系酸化防止剤（Irganox1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）0．5重量部のみ添加した、ミル混練機を用いて250℃×10分間混練した。混練後のスチレン系エラストマー組成物中のスチレン濃度を測定したところ、3ppmであった。

[0082] 以上の実施例、比較例の結果から分かるようにホスファイト系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤を併用した場合（実施例2、5）、リン－フェノール複合系酸化防止剤を単独で用いた場合（実施例3、6）、及び、リン－フェノール複合系酸化防止剤とフ

ェノール系酸化防止剤を併用した場合(実施例1、4)にはいずれも混練時のスチレン発生が抑制され、混練後の残留スチレン濃度が低いものが得られた。一方フェノール系酸化防止剤を単独で用いた場合(比較例1、2)においては混練後の残留スチレン濃度は顕著に増加していた。以上のことから、本願発明にかかる組成物では、混練時等の高温処理時のスチレン系単量体の生成が効果的に抑制されることが示された。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の製造法により得られたスチレン系エラストマー組成物は種々の用途に使用できる。具体的には、食品容器や食品包装等の食品関連用途、日用雑貨、玩具・運動用具用途、文具用途、自動車内外装用途、土木・建築用途、家電機器用途、衣料・履物用途、医療用途、衛生用品、包装輸送資材、電線用途等に利用可能である。特に残留スチレン濃度が低いことから食品容器や食品包装用の用途に適している。

請求の範囲

[1] スチレン系エラストマー、並びに、リン系酸化防止剤、又は、リン系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤を含有してなるスチレン系エラストマー組成物。

[2] スチレン系エラストマー、並びに、リン－フェノール複合系酸化防止剤、又は、リン－フェノール複合系酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤を含有してなるスチレン系エラストマー組成物。

[3] スチレン系エラストマーがスチレン系単量体単位からなるブロック及び脂肪族オレフィン系単量体単位からなるブロックよりなるブロック共重合体である請求項1又は2記載のスチレン系エラストマー組成物。

[4] ブロック共重合体中の脂肪族オレフィン系単量体単位からなるブロックがイソブチレン単量体単位を主体とするブロックである請求項3記載のスチレン系エラストマー組成物。

[5] スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン系酸化防止剤を0．1から5重量部含有する請求項1、3又は4のいずれかに記載のスチレン系エラストマー組成物。

[6] スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン系酸化防止剤を0．1重量部以上含有し、且つリン系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤とをこれらの合計部数が5重量部以下となる量で含有する請求項1、3又は4のいずれかに記載のスチレン系エラストマー組成物。

[7] スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン－フェノール複合系酸化防止剤を0．1から5重量部含有する請求項2～4のいずれかに記載のスチレン系エラストマー組成物。

[8] スチレン系エラストマー100重量部に対して、リン－フェノール複合系酸化防止剤を0．1重量部以上含有し、且つリン－フェノール複合系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤とをこれらの合計部数が5重量部以下となる量で含有する請求項2～4のいずれかに記載のスチレン系エラストマー組成物。

[9] リン系酸化防止剤がホスファイト系酸化防止剤である請求項1、3～6のいずれかに記載のスチレン系エラストマー組成物。

[10] フェノール系酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤である請求項1～4、

6又は8のいずれかに記載のスチレン系エラストマー組成物。

[11] 混練時の温度が150℃以上300℃以下、混練時間5分以上30分以内の条件において製造される事を特徴とする、請求項1～10のいずれかに記載のスチレン系エラストマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L53/00(2006.01), ***C08J3/20***(2006.01), ***C08K5/13***(2006.01), ***C08K5/524***(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L53/00(2006.01), *C08J3/20*(2006.01), *C08K5/13*(2006.01), *C08K5/524*(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/091303 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text & EP 1498438 A1 & US 2005-222331 A1	1-11
X	JP 2000-143913 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text (Family: none)	1-11
X	JP 4-311756 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1992 (04.11.92), Full text (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" 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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 March, 2006 (07.03.06)	14 March, 2006 (14.03.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/033541 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 April, 2004 (22.04.04), Full text & EP 1550690 A1	1-11
P,X	JP 2005-105048 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 April, 2005 (21.04.05), Full text (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２３２２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　***C08L53/00***(2006.01)，***C08J3/20***(2006.01)，***C08K5/13***(2006.01)，***C08K5/524***(2006.01)

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L53/00(2006.01)，C08J3/20(2006.01)，C08K5/13(2006.01)，C08K5/524(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＷＯ　２００３／０９１３０３　Ａ１（旭化成ケミカルズ株式会社）２００３．１１．０６，全文 ＆ＥＰ　１４９８４３８　Ａ１ ＆ＵＳ　２００５－２２２３３１　Ａ１	１－１１
Ｘ	ＪＰ　２０００－１４３９１３　Ａ（住友化学工業株式会社）２０００．０５．２６，全文 （ファミリーなし）	１－１１

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０７．０３．２００６	国際調査報告の発送日 １４．０３．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　８６２０ 橋　本　　栄　和 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　４－３１１７５６　Ａ（住友化学工業株式会社）１９９２．１１．０４，全文 （ファミリーなし）	１－１１
Ｘ	ＷＯ　２００４／０３３５４１　Ａ１（電気化学工業株式会社）２００４．０４．２２，全文 ＆ＥＰ　１５５０６９０　Ａ１	１－１１
Ｐ，Ｘ	ＪＰ　２００５－１０５０４８　Ａ（電気化学工業株式会社）２００５．０４．２１，全文 （ファミリーなし）	１－１１