

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6109070号
(P6109070)

(45) 発行日 平成29年4月5日 (2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日 (2017.3.17)

(51) Int. Cl.

C O 8 F 297/04 (2006.01)

F I

C O 8 F 297/04

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-535418 (P2013-535418)	(73) 特許権者	515000100
(86) (22) 出願日	平成23年10月26日 (2011.10.26)		スタイロリレーション・ヨーロッパ・ゲゼ
(65) 公表番号	特表2013-540873 (P2013-540873A)		ルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・
(43) 公表日	平成25年11月7日 (2013.11.7)		ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/068768		ドイツ連邦共和国60325フランクフル
(87) 国際公開番号	W02012/055919		ト・アム・マイン・エアレンシュトラッセ
(87) 国際公開日	平成24年5月3日 (2012.5.3)		2
審査請求日	平成26年9月26日 (2014.9.26)	(74) 代理人	100127926
(31) 優先権主張番号	10189117.4		弁理士 結田 純次
(32) 優先日	平成22年10月27日 (2010.10.27)	(72) 発明者	コンラート・クノル
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ連邦共和国68199マンハイム、
		(72) 発明者	タンホイザーリング71
			ダニエル・ワーグナー
			ドイツ連邦共和国67098パートデュル
			クハイム、イムレーリッヒ67
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 星形分子アーキテクチャーが星形中に少なくとも2本の異なるアームを備えた星形分子アーキテクチャーを有するエラストマーブロックコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

星形分子アーキテクチャーを有するエラストマーブロックコポリマーであって、星形分子アーキテクチャーが、星形の少なくとも2本の異なるアームを有し、

ここで、星形の少なくとも1本のアームは、硬質相を形成し、かつ少なくとも1つのビニル芳香族モノマーの共重合単位を含む、少なくとも1つのブロックAと、場合により、第1のエラストマー（軟質）相を形成し、かつ1つ又は複数のさまざまなジエンモノマーを含む、少なくとも1つのブロックBと、軟質相を形成し、かつ少なくとも1つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも1つのジエンの共重合単位をも含む、少なくとも1つのエラストマーブロックB/Aと、から構成され、

10

ここで、ブロックB/Aのガラス転移温度 T_g は、0より下であり、そして全ブロックコポリマーに基づく硬質相の比率は、1～40質量%であり、そして少なくとも1つのビニル芳香族モノマーに基づく単位的全質量比率は、少なくとも40質量%であり、かつ以下の一般式：

$$\frac{Y[(B/A-A)_n]_m[A]_l}{Y[(A-B/A)_n-A]_m[A]_l}$$

の1つを有し、

ここで、Aは、ビニル芳香族ブロックであり、そしてB/Aは、少なくとも1つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも1つのジエンの共重合単位をも含み、かつそれ自体は、さらに異なるジエン/ビニル芳香族比率で、エラストマーブロックに分けら

20

れていてもよいが又は勾配を有することができる、エラストマーブロックであり、 Y は、 $(m+1)$ -官能性カップリング剤の部分であり、そして m 及び 1 は、互いに独立して1から10までであり、ここで、 $(m+1)$ の合計は、カップリング剤の官能基に対応し、そして n は1から10までである、
上記エラストマーブロックコポリマー。

【請求項2】

2～10本のアームの星形を有する、請求項1に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項3】

ビニル芳香族モノマーが、スチレン及び位又は芳香環において1～4個の炭素原子を有するアルキル部分で置換されたその誘導体、及び1,1-ジフェニルエチレンとの組み合わせを含めた、前記誘導体の混合物から選択されている、請求項1又は2に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項4】

ジエンが、共役二重結合を有するジエンである、請求項1～3のいずれか1項に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項5】

硬質相を形成する少なくとも1つのブロックAが、スチレンモノマーから構成され、エラストマー（軟質）相を形成する少なくとも1つの場合により存在するブロックBが、1,3-ブタジエンモノマー及び/又はイソプレンモノマーから構成され、そして軟質相を形成する少なくとも1つのブロックB/Aが、ビニル芳香族モノマーとしてスチレンモノマー並びにジエンモノマーとして1,3-ブタジエンモノマー及び/又はイソプレンモノマーから構成される、請求項1～4のいずれか1項に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項6】

軟質相B/Aが、2つ又はそれ以上の異なるブロックB/Aから形成され、ここで、ブロックB/Aが、それらのモル質量及び/又はそれらのビニル芳香族/ジエン比率において異なる、請求項1～5のいずれか1項に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項7】

ブロックB/A内に、p部分でのモノマー付加を介して形成された、モノマー構造の変化を伴うp反復セクション（サブブロック）があり、ここで、pが2～10であり、又はモノマー比率B/Aが勾配がかかって変化し、モノマーBの専らの付加まで伸びる、請求項1～5のいずれか1項に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項8】

所定のサブブロックが形成されないが、その代わり、構成勾配が生じるように、ブロックB/A内の構成が変化し、ここで、好ましくは $(B/A)_{p1} > (B/A)_{p2} < (B/A)_{p3}$ （ここで、一実施態様において、サブセクション $(B/A)_{p1}$ 及び/又は $(B/A)_{p3}$ は、 B_{p1} 及び B_{p3} によって置換されていてもよい）である、請求項7に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項9】

m が2である、請求項1に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項10】

n が1である、請求項1又は9に記載のエラストマーブロックコポリマー。

【請求項11】

重合反応の開始時に少なくとも1つの開始剤の一部を加え、そして1つ又はそれ以上のその後の時点で開始剤の残りの部分を加えることを含む、少なくとも1つの開始剤を用い、そして少なくとも1つのカップリング剤を添加するアニオン重合を介する、請求項1～10のいずれ1項に記載のエラストマーブロックコポリマーの製造方法。

【請求項12】

カップリング剤が、二又は多官能性化合物である、請求項11に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのエラストマーブロックコポリマーと、

(i) 請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのさらなるエラストマーブロックコポリマー、及び / 又は

(ii) 硬質相を形成し、かつ少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーの共重合単位を含む、少なくとも 1 つのブロック A と、場合により、第 1 のエラストマー（軟質）相を形成し、かつ 1 つ又は複数のさまざまなジエンモノマーを含む、少なくとも 1 つのブロック B と、軟質相を形成し、かつ少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも 1 つのジエンの共重合単位をも含む、少なくとも 1 つのエラストマーブロック B / A と、から構成される少なくとも 1 つのブロックコポリマーであって、ここで、ブロック B / A のガラス転移温度 T_g は、0 より下であり、そして全ブロックコポリマーに基づく硬質相の比率は、1 ~ 40 質量%であり、そして少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーに基づく単位の全質量比は、少なくとも 40 質量%である、少なくとも 1 つのブロックコポリマーとの、混合物。

10

【請求項 14】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのエラストマーブロックコポリマー及び / 又は請求項 13 に記載の 1 つの混合物から構成される、箔、発泡体、熱成形品、射出成形品、フレキシブルチューブ、又は押出型材。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、エラストマーブロックコポリマー (elastomeric block copolymers) 星形分子アーキテクチャー (star-shaped molecular architecture) であって、星形分子アーキテクチャーが、星形の少なくとも 2 本の異なるアームを有し、ここで、星形の少なくとも 1 本のアームが、硬質相を形成し、かつ少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーの共重合単位を含む、少なくとも 1 つのブロック A と、場合により、第 1 のエラストマー（軟質）相を形成し、かつ 1 つ又は複数のさまざまなジエンモノマーを含む、少なくとも 1 つのブロック B と、軟質相を形成し、かつ少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも 1 つのジエンの共重合単位を含む、少なくとも 1 つのエラストマーブロック B / A と、から構成される、エラストマーブロックコポリマー星形分子アーキテクチャー、本発明のエラストマーブロックコポリマーの製造方法、成形品、例えば箔、発泡体、熱成形品、射出成形品を製造するための；又はフレキシブルチューブ若しくは押出型材の；又は多層箔中の接着剤層としての；シールとしての；木材 - プラスチック複合材中の接着促進剤又は熱可塑性成分としての；ホットメルト接着剤成分としての；熱可塑性物質若しくはエラストマーの耐衝撃性改良のための、又はポリマー混合物中の相溶化のための、本発明のエラストマーブロックコポリマーの使用、並びに、また、本発明の少なくとも 1 つのエラストマーブロックコポリマーから構成される、箔、発泡体、熱成形品、射出成形品、フレキシブルチューブ、又は押出型材に関する。

30

【0002】

40

ビニル芳香族（例えばスチレン）及びジエン（例えば 1,3 - ブタジエン）のブロックコポリマーは、比較的均一な内部構造を有し、かつ直列に配置されているか又はなんらかの別の方法で結合されている、複数のポリマー分子領域（ブロックとして知られる）でできているコポリマーである。ジエンモノマーの構造と含量との関数として、ある特定の温度で、これらの材料の全体的性質は、ゴム状弾性 (elastomeric) 又は硬質かつ非ゴム状弾性であることができる。従って、これらの材料のその環境に対する全体的挙動は、ゴム状弾性であり、S B ゴムとして知られている重要な材料の例、ポリジエンのそれと類似しているか、又は透明な耐衝撃性スチレンポリマーのそれと類似している。従来の専門用語は、耐衝撃性改良ポリスチレンに用いられたそれに類似しており、そのため、ゴム状弾性挙動を決定する分子のそれらの部分は、軟質相と称され、そして分子の硬質部分（一般に

50

直鎖ポリスチレン部分)は、一般に硬質相と称される。S B ゴムは、熱可塑性物質として加工することができず、その代わりに、従来のジエンポリマーのように、使用の際に加硫しなければならない、これによりその使用が厳しく制限され、加工コストが増大する。

【 0 0 0 3 】

本発明は、単に熱可塑的方法によって加工することができ、かつビニル芳香族及びジエンを含み、かつゴム状弾性挙動及び優れた機械的性質を有し、かつ良好な空時収量で製造することができる、透明なエラストマーブロックコポリマーに対する一般的条件に関する。

【 0 0 0 4 】

以下の予備的な説明を記載しなければならない。

10

【 0 0 0 5 】

リビングポリマーとして知られているものに至るアニオン重合反応では、鎖状分子の生長は、自然連鎖停止反応又は連鎖移動反応がない場合、鎖末端の場所で起こり、不確定な時間の間、生きたまま(重合可能)となり、そしてリビングポリマーと単又は多官能性反応体との反応は、ブロックコポリマーを構成するための汎用的方法を提供するが、モノマーの選択は制限を受ける。工業的に重要である材料は、本質的に、第1に、ビニル芳香族化合物、すなわちスチレン及びその誘導体、そして第2に、ジエン、特にブタジエン又はイソプレンを含むブロックコポリマーである。ブロックコポリマーは、モノマーの各電荷をほぼ完全に重合してからモノマーを変えることによって得られる。この手順は、何回も繰り返すことができる。

20

【 0 0 0 6 】

線状ブロックコポリマーは、例えば、特許文献1及び特許文献2に記載されている。星形ブロックコポリマーは、例えば、特許文献3、特許文献4及び特許文献5に記載されている。

【 0 0 0 7 】

これらのブロックコポリマーの性質プロファイルは、本質的に、共重合されたジエンモノマーの内容、すなわちポリジエンブロック及びポリスチレンブロックの長さ、配置、及び量的比率の関数である。また、重要な部分は、異なるブロック間の遷移(transition)の性質によっても果たされる。特許文献6は、例えば、鋭いものの効果(the effect of sharp)及びテーパード遷移(tapered transitions)として知られているもの(モノマーの変化が、急激に又は徐々に行われるかどうかの関数として)の詳細な説明を提供する。

30

【 0 0 0 8 】

テーパードブロック遷移(tapered block transition)を伴うブロックコポリマーの場合、連鎖長の分布は、必ずしもランダムでないが、その代わりに、ポリスチレン相に対して直鎖ジエン相の連鎖長中にシフトがあり、そのため質量比率がジエン相に傾く。この欠点は、加工中の材料の挙動において、ジエンポリマーの有害性が不必要に強調されると同時に、ブロックのスチレンリッチ末端でゴム状弾性が損なわれるということである。

【 0 0 0 9 】

35質量%を超えるジエン含量を有する材料の性質プロファイル(耐久性、透明性、ガス透過性)は、医療技術用途、例えば注入チューブ(infusion tubing)及び注入点滴室(infusion drip chambers)、並びに拡張性箔(extensible foils)に特に適しているが、しかし、異形押出、射出成形、又はインフレーションによって加工するのが非常に困難である。抗酸化剤やフリーラジカルスカベンジャーで安定化しても、非常に熱に弱く、くっつく傾向があり、そのため添加剤を用いた複雑な手順が必要である。押出又は射出成形による加工は、ブロッキング(ロール上での箔及びフレキシブルチューブの粘着)、劣った離型性(demoldability)、及び慣用の加工温度で熱架橋する傾向として知られているものによって完全に不可能になることがありうる。

40

【 0 0 1 0 】

これに関して、特許文献6は、硬質相を形成するブロック(ブロックタイプA)と、軟質相を形成するブロックとでできたビニル芳香族-ジエンブロックコポリマー中に、軟質

50

相として直鎖ポリジエンブロックの代わりに、ジエン単位とビニル芳香族単位とでできた、比較的ランダム構造を有するブロック B / A を組み込むことを提案している。ここでの構造は、統計的平均において、鎖に沿って均質又は不均質であることができる。この方法は、大規模な工業スケールで容易に製造でき、かつ低いジエン含量で最大の靱性を有し、さらに押出機や射出成形機中で熱可塑性物質のように容易に加工することができる、エラストマーブロックコポリマーを提供する。これらのエラストマーブロックコポリマー自体は、これまでテーパーブロック遷移を有することが知られているスチレンリッチブロックコポリマーよりも、そして使用されるジエンが、通常、1,3 - ブタジエン又はイソプレンを含む、1つ又はそれ以上の直鎖ジエンブロックを有するジエンリッチブロックコポリマーよりも、かなり進歩している。

10

【0011】

特許文献7は、それにもかかわらず、長期にわたる熱応力及び剪断応力下で生じることがあるゲル化を緩和するために、特許文献6のエラストマーブロックコポリマーが押出されたときに、ジエン単位とビニル芳香族単位とでできたブロック (B / A) が、1,2 - 及び1,4 - シス/トランス結合の全体に基づくポリジエンの1,2 - 結合の相対的比率が、常に約12 ~ 15 % より下である、ランダム構造を厳密に有することを記載している。これは、無極性溶媒中に可溶性のカリウム塩の存在下での重合によって、ビニル芳香族とジエンとのコポリマーを製造することによって達成することができる。

【0012】

特許文献6及び特許文献7に記載されたエラストマーブロックコポリマーは、なお、その剪断抵抗性に関してさらに改善できる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】US 3,507,934

【特許文献2】US 4,122,134

【特許文献3】US 4,086,298

【特許文献4】US 4,167,545

【特許文献5】US 3,639,517

【特許文献6】WO 95/35335 A1

【特許文献7】DE 19615533 A1

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従って、本発明の目的は、特にヒステリシス挙動及び極限引張強さ (ultimate tensile strength) に関して、特許文献6及び特許文献7に記載されたエラストマーブロックコポリマーの優れた性質を有し、さらに剪断抵抗性が改善されており、実質的に改善された空時収量、さらに実質的に改善された全重合時間で製造することができ、かつ低いゲル含量で素早く処理することができる、エラストマーブロックコポリマーを製造することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

この目的は、星形分子アーキテクチャーを有するエラストマーブロックコポリマーであって、星形分子アーキテクチャーは、星形の少なくとも2本の異なるアームを有し、ここで、星形の少なくとも1本のアームは、硬質相を形成し、かつ少なくとも1つのビニル芳香族モノマーの共重合単位を含む、少なくとも1つのブロックAと、場合により、第1のエラストマー (軟質) 相を形成し、かつ1つ又は複数のさまざまなジエンモノマーを含む、少なくとも1つのブロックBと、軟質相を形成し、かつ少なくとも1つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも1つのジエンの共重合単位を含む、少なくとも1つのエラストマーブロックB / A と、から構成され、ここで、ブロックB / A のガラス転移

50

温度 T_g は、0 より下であり、そして全ブロックコポリマーに基づく硬質相の比率は、1 ~ 40 質量%であり、そして少なくとも1つのビニル芳香族モノマーに基づく単位の全質量比率は、少なくとも40 質量%である、星形分子アーキテクチャーを有するエラストマーブロックコポリマーによって達成される。

【0016】

本願の目的に関して、「星形分子アーキテクチャー」という表現は、本発明のエラストマーブロックコポリマーが、星形の少なくとも2本、好ましくは2 ~ 10本、特に好ましくは3 ~ 6本、極めて好ましくは3又は4本のアームを有し、ここで、それらは、星形のアームの少なくとも70 mol%、好ましくは星形のアームのすべて（星形のアームの100%）が、外側（external）ビニル芳香族ブロックを有するように、好ましくはカップリング剤を介して、互いに結合されていることを意味する。

10

【0017】

本発明のエラストマーブロックコポリマーの特徴は、優れた空時収量で、しかも大規模な工業スケールで容易に製造できることである。それは、低いジエン含量で、最大の靱性及び極限引張強さ、並びにまた最小硬度を有し、かつ問題があるゲル粒子（斑点）の形成なしに、押出機及び射出成形機中で熱可塑性物質のように容易に加工できる。その性質プロファイルは、軟質PVCのそれと類似しているが、移行しうる、低モル質量の可塑剤を一切使用することなく、製造することができる。それは、通常の加工条件（180 ~ 220）下で架橋に耐える。本発明のエラストマーブロックコポリマーの特定の特徴は、優れた剪断抵抗性を伴う、優れたヒステリシス挙動、すなわち、非常に良好なレジリエンス及び最小残留変形である。

20

【0018】

特許文献6の実施例11は、カップリング剤としてギ酸エチルとの反応によって得られるエラストマーブロックコポリマーを記載し、実施例12は、エポキシ化アマニ油とのカップリングによって得られる星形エラストマーブロックコポリマーを記載し、そして特許文献7の実施例8は、ギ酸エチルとのカップリングによって得られるエラストマーブロックコポリマーを記載し、そして実施例9は、エポキシ化アマニ油とのカップリングによって得られ、エラストマーブロックコポリマー中の星形のアームがすべて同一である、エラストマーブロックコポリマーを記載している。さらに、星形の同一アームを有する共役エラストマーブロックコポリマーの極限引張強さは、特許文献6及び特許文献7に記載された未カップリングのエラストマーブロックコポリマーの極限引張強さよりも劣ることが明らかである。

30

【0019】

本発明のエラストマーブロックコポリマーは、一般に、星形の2 ~ 10本、好ましくは3 ~ 6本、特に好ましくは3又は4本のアームを有する。

【0020】

また、本発明は、星形のアームの数が異なる星形の混合物を提供し、そしてまた、ダイマーと、星形ポリマーとの、未カップリングのブロックポリマー及び星形との、並びに未カップリングのブロックポリマー、ダイマー、及び星形ポリマーとの、混合物を提供する。これらの混合物は、例えば、エポキシ化植物油をカップリング剤として用いたときに得られる。

40

【0021】

従って、さらに本発明は、星形分子アーキテクチャーを有する本発明の少なくとも1つのエラストマーブロックコポリマーと、

(i) 星形分子アーキテクチャーを有する本発明の少なくとも1つのさらなるエラストマーブロックコポリマー、本発明の二量体、すなわち星形の2本のアームを有する本発明のブロックコポリマーとの、及び/又は

(ii) 硬質相を形成し、かつ少なくとも1つのビニル芳香族モノマーの共重合単位を含む、少なくとも1つのブロックAと、場合により、第1のエラストマー（軟質）相を形成し、かつ1つ又は複数のさまざまなジエンモノマーをも含む、少なくとも1つのブロッ

50

ク B と、軟質相を形成し、かつ少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも 1 つのジエンの共重合単位をも含む、少なくとも 1 つのエラストマーブロック B / A と、から構成される少なくとも 1 つのブロックコポリマーであって、ここで、ブロック B / A のガラス転移温度 T_g は、0 より下であり、そして全ブロックコポリマーに基づく硬質相の比率は、1 ~ 40 質量%であり、そして少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーに基づく単位の全質量比率は、少なくとも 40 質量%である、少なくとも 1 つのブロックコポリマーとの、すなわち、少なくとも 1 つの未カップリングのブロックコポリマーとの、混合物を提供する。

【0022】

本発明のエラストマーブロックコポリマーは、一般に、少なくとも 1 つの開始剤を用いてカップリング剤を添加するアニオン重合によって製造される。製造方法に必須の特徴は、重合反応の開始時に、少なくとも 1 つの開始剤の一部を加えることと、1 つ又はそれ以上のその後の時点 (junctures) で開始剤の残りの部分を加えることとである。従って、本発明では、2 回又は複数回の開始が行われる。星形分子アーキテクチャーを有する本発明のエラストマーブロックコポリマーを得るために必須のさらなる方法の特徴を、下に記載する。

【0023】

上記の混合物は、例えば、カップリング剤としてエポキシ化植物油の使用によって、上述のとおり得ることができる。

【0024】

硬質相 (ブロック A)

硬質相を形成する少なくとも 1 つのブロック A は、少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーから構成される。適したビニル芳香族モノマーは、スチレン及び 位又は芳香環上において 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル部分で置換されたその誘導体、並びに 1,1 - ジフェニルエチレンとの組み合わせを含めた、前記誘導体の混合物から選択されたものである。好ましいビニル芳香族モノマーは、スチレン、 - メチルスチレン、p - メチルスチレン、エチルスチレン、tert - ブチルスチレン、ピニルトルエン、1,1 - ジフェニルエチレン、及びそれらの混合物である。スチレンは、ビニル芳香族モノマーとして特に好ましく用いられる。

【0025】

エラストマーブロックコポリマーの星形の各アームは、硬質相を形成する 1 つ又はそれ以上のブロック A を含むことができる。ここで、複数のブロック A が存在する場合、これらのブロックが異なるモル質量を有することが可能である。これらの異なるブロック A は、それぞれ、星形の 1 本のアーム中に存在することができる。さらに、星形のさまざまなアーム中のブロックは、異なる構造を有することが可能である。また、原則として、エラストマーブロックコポリマーの星形のアームの 1 本のみが、硬質相を形成するブロック A を含むことも可能である。しかし、好ましい実施態様では、エラストマーブロックコポリマーの星形のアームのそれぞれは、硬質相を形成する少なくとも 1 つのブロック A を含む。星形の少なくとも 1 本のアーム中、異なるモル質量の 2 つのブロック A が存在し、ここで、2 つのブロック A の位置は、好ましくは星形のアームの 2 つの末端にあり、すなわち、第 1 のブロック A が、開始剤部分に結合され、そして第 2 のブロック A が、カップリング剤に結合されていることは極めて好ましい。

【0026】

ポリスチレン校正を伴う GPC によって決定されたブロック A のモル質量 (M_w) は、一般に 1000 ~ 20000、好ましくは 3000 ~ 80000、特に好ましくは 6000 ~ 40000 [g/mol] である。上記のように、異なるモル質量のブロック A が、エラストマーブロックコポリマー分子内に存在することは可能である。

【0027】

個々のブロックに関して本願に記載されたモル質量、そしてまた、エラストマーブロッ

10

20

30

40

50

クコポリマーの全モル質量は、ポリスチレン校正を伴うGPCによって決定された質量平均モル質量 (M_w) (weight-average molar mass) である。

【0028】

リビング重合によって製造されたポリマーは、狭いモル質量分布を有し、質量平均モル質量 M_w は、実際には数平均モル質量 M_n と同じである。

【0029】

硬質相を形成するブロック A のガラス転移温度 T_g は、一般に > 25 、好ましくは > 50 、特に好ましくは > 70 である。

【0030】

本発明のエラストマーブロックコポリマー中の硬質相の総量は、エラストマーブロックコポリマーの全質量に基づいて、一般に $1 \sim 40$ 質量%、好ましくは $10 \sim 40$ 質量%、特に好ましくは $20 \sim 37$ 質量%である。

【0031】

エラストマーブロックコポリマーの全質量は、硬質相の質量比率の合計と軟質相の質量比率の合計とから算出され、ここで、全質量は 100 質量%である。

【0032】

固相 NMR 分光法は、硬質相及びまた軟質相の質量比率の測定に用いることができる。ビニル芳香族ブロックの比率は、ポリジエン部分のオスミウム分解後に沈殿及び秤量によって決定することができる。材料が完全に重合すると常に認められる場合、使用するモノマーの量から、ポリマーの将来的な相比率を決定することもできる。

【0033】

エラストマー（軟質）相を形成する第 1 のブロック B

場合により、本発明のエラストマーブロックコポリマー中に存在する、星形のアームの少なくとも 1 本には、エラストマー（軟質）相を形成し、かつ 1 つ又は複数のさまざまなジエンモノマーから形成される、少なくとも 1 つのブロック B がある。

【0034】

適したジエンモノマーは、好ましくは $1,3$ - ブタジエン、イソプレン、 $2,3$ - ジメチルブタジエン、 $1,3$ - ペンタジエン、 $1,3$ - ヘキサジエン、フェニルブタジエン、ピペリレン、及びそれらの混合物から選ばれる、共役二重結合を有するジエンである。特に好ましいのは、 $1,3$ - ブタジエン及びイソプレン、並びにそれらの混合物である。「ブタジエン」という用語を、下で用いる場合、それは、常に $1,3$ - ブタジエンを意味する。

【0035】

第 1 のエラストマー（軟質）相を形成するこの第 1 のブロック B は、一般に、軟質相を形成し、かつ、通常、少なくとも 1 つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも 1 つのジエンの共重合単位を含む、ブロック B / A の 1 つの特定の実施態様を表す。ビニル芳香族モノマーが存在しない場合、ジエンモノマーのみで構成されるブロック B が得られる。

【0036】

このタイプのブロック B のモル質量 (M_w) は、ポリスチレン校正を伴う GPC による測定で、一般に $10000 \sim 300000$ [g/mol]、好ましくは $20000 \sim 150000$ [g/mol] である。ブロック B は、エラストマーブロックコポリマー内で、そしてまた星形の 1 本のアーム内で異なるモル質量を有することができる。本願の一実施態様では、エラストマーブロックコポリマー中、星形の少なくとも 1 本のアームは、少なくとも 2 つのブロック B を含み、ここで、これらは同一又は異なるモル質量を有することができる。

【0037】

軟質相を形成するブロック B のガラス転移温度は、一般に $T_g < 0$ 、好ましくは < -10 、そして特に好ましくは < -20 である。

【0038】

軟質相を形成するブロック B / A

エラストマーブロックコポリマーの星形のアームの少なくとも1本は、軟質相を形成する少なくとも1つのブロックB/Aを含み、ここで、このブロックは、少なくとも1つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも1つのジエンの重合単位から構成される(ここで、上の記載は、ビニル芳香族モノマーが存在しないブロックBに関する)。

【0039】

適したビニル芳香族モノマー、及びまた適したジエンは、ブロックA及びBに関して上に記載されたものである。特にジエンモノマーとビニル芳香族モノマーとの1つの好ましい組み合わせ(B/A)は、ジエンモノマーとして1,3-ブタジエン及び/又はイソプレン、ビニル芳香族モノマーとしてスチレンである。特に好ましい1つの組み合わせは、1,3-ブタジエン/スチレンである。

10

【0040】

本発明のエラストマーブロックコポリマー中のB/Aブロックは、通常、ビニル芳香族モノマー1~65質量%とジエンモノマー35~99質量%とから構成される。ブロックB/Aが、ビニル芳香族モノマー10~60質量%の比率とジエン90~40質量%の比率とを有することは、特に好ましく、さらに、ビニル芳香族モノマー30~50質量%の比率と、ジエン70~50質量%の比率とを有することは、極めて好ましい。

【0041】

ブロックB/Aのガラス転移温度 T_g は、0より下、好ましくは-10より下、特に好ましくは-20より下である。

【0042】

ブロックB/Aのモル質量(M_w)は、ポリスチレン校正を伴うGPCによる測定で、通常、2000~250000[g/mol]、好ましくは5000~150000[g/mol]である。エラストマーブロックコポリマー中の又は星形の1本のアーム内のさまざまなブロックB/Aは、異なるモル質量を有することができる。

20

【0043】

固体状態の軟質相の質量比率は、エラストマーブロックコポリマーの機械的性質にとって決定的に重要である。本発明のジエン-及びビニル芳香族の連鎖でできた軟質相の質量比率は、60~99質量%、好ましくは60~90質量%、特に好ましくは63~80質量%、極めて好ましくは65~75質量%である。対応して、上記の硬質相の質量比率は、1~40質量%、好ましくは10~40質量%、特に好ましくは20~37質量%、極めて好ましくは25~35質量%であり、ここで、硬質相と軟質相との合計は、100質量%である。ブロックコポリマーが、ジエン単位のみで構成された1つ又はそれ以上の軟質相Bを含む場合、ジエン-及びビニル芳香族連鎖から構成される軟質相の質量比率は、それに応じて減少する。軟質相Bの質量比率は、エラストマーブロックコポリマーの全質量に基づいて、0~50質量%、好ましくは0.5~20質量%、特に好ましくは1~10質量%、極めて好ましくは3~6質量%であることができる。

30

【0044】

各場合、値は、十個のうちの最も近い整数に四捨五入されているため、下記のビニル芳香族化合物及びジエンの量的比率と、相の内容について上に記載された閾値と本発明のガラス転移温度範囲によって示される構造との間には、正確な一致がないことに留意しなければならない。事実がそうである場合、それは偶然の一致による。

40

【0045】

ジエンの1,2-及び1,4-結合の合計に対する比率として1,2-結合の比率は、使用するランダムマイザーに応じて、一般に8~90%であることができる。カリウム化合物がランダムマイザーとして用いられる場合、ジエンの1,2-及び1,4-結合の合計に対する比率として1,2-結合の比率は、一般に9~14%である。ルイス塩基が用いられる場合、ジエン単位の1,2-及び1,4-結合の比率は、一般に、各場合、共重合したジエン単位の総量に基づいて、1,2-結合では20~50%、そして1,4-結合では80~50%の値に達する(前者の例は特許文献7、第2の例は特許文献6を参照)。

【0046】

50

軟質相を形成するゴムブロック B / A は、2 つ又はそれ以上の異なるブロック B / A から順に形成されるゴムブロックであることができ、ここで、ブロック B / A は、それらのモル質量及び / 又はそれらのビニル芳香族 / ジエン比率が異なる。本発明の一実施態様では、軟質相は、以下のブロック：

$$\begin{aligned} & (B / A)_1 - (B / A)_2 \\ & (B / A)_1 - (B / A)_2 - (B / A)_1 \\ & (B / A)_1 - (B / A)_2 - (B / A)_3, \end{aligned}$$

に分けることができ、ここで、これらのビニル芳香族 / ジエン比率は、個々のブロック B / A 中で異なるか又は連続的にブロック内の限界 $(B / A)_1 < (B / A)_2$ 内で変化し、ここで、各サブブロックのガラス転移温度 T_g は、0 より下、好ましくは - 10 より下、そして特に好ましくは - 15 より下である。

【0047】

別の実施態様では、本願のエラストマーブロックコポリマー中の少なくとも1つのブロック B / A は、p 部分でのモノマー付加によって形成された、モノマー構造の変化を伴う p 反復区分 (サブブロック) を有し、ここで、p は 2 ~ 10 であるか、又はモノマー比率は勾配をかけて変化し、例えばモノマー B を独占的に付加している範囲まで伸長し、そして例えば、ブロック B / A 内の構造は、所定のサブブロックが形成されず、その代わりに、構成勾配が生じるように変化することができ、ここで、好ましくは $(B / A)_{p1} > (B / A)_{p2} < (B / A)_{p3}$ 、ここで、一実施態様において、サブセクション $(B / A)_{p1}$ 及び / 又は $p3 (B / A)$ は、 B_{p1} 及び B_{p3} によって置換されることができる。

【0048】

つまり、好ましい一実施態様では、エラストマーブロックコポリマーの星形のアームの少なくとも1本中で、A ブロックの近くのジエン含量が、B / A ブロック全体の平均より高くなるように、ブロック B / A は、不均一な構造を有する。上記のように、これは、例えば、B / A ブロックを3つの別々のブロック $(B / A)_1 - (B / A)_2 - (B / A)_3$ に小分けし、ここで、サブブロック $(B / A)_1$ 及び $(B / A)_3$ がサブブロック B_1 及び B_3 によって置換された地点までは、 $(B / A)_1$ 及び $(B / A)_3$ が、 $(B / A)_2$ より高いジエン含量を有することによって達成できる。また、ゴムブロック B / A の製造中に2つのモノマー B 及び A をゆっくり供給することによって同じ効果を達成できる。そこでは、上記のように、構造の変化は、突然ではなく、緩やかである。この場合、使用される用語は、「制御分布ポリマー (controlled distribution polymer)」であり、例えば US 2003 / 0181584 A1 に説明されている。

【0049】

エラストマーブロックコポリマー

好ましい一実施態様において、エラストマーブロックコポリマーは、硬質相を形成する少なくとも1つのブロック A がスチレンモノマーから構成され、そして第1のエラストマー (軟質) 相を形成する少なくとも1つの場合により存在するブロック B が、1,3 - ブタジエンモノマー及び / 又はイソプレンモノマーから構成され、そして軟質相を形成する少なくとも1つのブロック B / A が、ビニル芳香族モノマーとしてスチレンモノマーとジエンモノマーとして1,3 - ブタジエンモノマー及び / 又はイソプレンモノマーとから構成される、エラストマーブロックコポリマーである。

【0050】

特に好ましいエラストマーブロックコポリマーは、例えば、以下の一般式：

$$\begin{aligned} & Y [(B / A - A)_n]_m [A]_1 \\ & Y [(A - B / A)_n - A]_m [A]_1 \end{aligned}$$

を有し、ここで、A はビニル芳香族ブロックであり、そして B / A は、少なくとも1つのビニル芳香族モノマーだけでなく、また少なくとも1つのジエンの共重合単位を含み、かつそれ自体、さらに異なるジエン / ビニル芳香族比率を有するエラストマーブロックに分けることができるか又は勾配を有することができるエラストマーブロックであり、Y は、 $(m + 1)$ - 官能性カップリング剤の部分であり、そして m 及び 1 は、互いに独立して 1

から10まで、好ましくは1、2、3、又は4、特に好ましくは1又は2であり、ここで、合計(m+1)はカップリング剤の官能基に対応し、そしてnは1から10まで、好ましくは1、2、又は3、特に好ましくは1である。mが2であることは、特に好ましい。

【0051】

適したビニル芳香族ブロックA及び少なくとも1つのビニル芳香族モノマーのだけでなく、また少なくとも1つのジエンの共重合単位を含むブロックB/Aについて上に記載してきた。

【0052】

適したカップリング剤を下に記載する。部分Yは、下記のカップリング剤から当業者によって容易に決定できる。

【0053】

好ましい一実施態様では、本発明は、上記の式中のmが2であるエラストマーコポリマーを提供する。

【0054】

全ブロックコポリマー中のジエンの質量比率は、一般に15～65質量%であり、そしてビニル芳香族成分のそれは、対応して35～85質量%である。特に好ましいのは、ジエン25～60質量%と少なくとも1つのビニル芳香族化合物40～75質量%とを含むモノマー構造を有する、ブタジエン-スチレンブロックコポリマーである。

【0055】

本発明のエラストマーブロックコポリマーは、「ペンタブロックの特徴」を有するのに対して、特許文献6及び特許文献7は、本質的に3-ブロックコポリマーに関する。

【0056】

本発明のエラストマーブロックコポリマーの星形の1本のアームは、例えば、以下のよう



ここで、Y'は、使用するカップリング剤の官能基の関数として、少なくとも1つの利用可能なカップリング部位を有するカップリング剤の部分である。ここで、A₁及びA₂は、それぞれ、硬質相を形成し、かつビニル芳香族単位、好ましくはスチレンから構成されるブロックを表し、(B/A)₁、(B/A)₂、及び(B/A)₃のそれぞれは、軟質相を形成し、かつジエン-及びビニル芳香族単位、好ましくは1,3-ブタジエン及びスチレンから構成されるブロックを表し、ここで、ブロック(B/A)₁及び/又は(B/A)₃は、それぞれジエンブロックB₁及び/又はB₃によって置換することができる。

上記星形アームの変種の可能性は、部分(B/A)_n(すなわち(B/A)₁、(B/A)₂、(B/A)₃)中のビニル芳香族モノマーのそれぞれの含量と、これらのモル質量、すなわち、特に、軟質ブロックの全質量、並びにまたA₁及びA₂の質量分率に基づいた個々の部分のそれぞれの質量分率とにある。所望の好都合な性質を有するエラストマーブロックコポリマーを得るには、全ジエン含量が上記の限界内にあるように注意しなければならない。さらに、ブロック(B/A)₂中のビニル芳香族モノマーの含量は、過度に高くすべきでなく、そうでなければ、軟質相ドメインの内部領域のガラス転移温度が上昇し、結果的にヒステリシスが増加するからである。軟質相B/Aの構造に関して上に記載されたように、ブロック(B/A)₂のスチレン含量は、ブロック(B/A)₁及び(B/A)₃のそれより一般に高くなければならない。例えば、ここで、ブロック(B/A)₂中の望ましいスチレン含量は、40～60質量%、好ましくは45～55質量%であるのに対して、ブロック(B/A)₁及び(B/A)₃のスチレン含量は、それに応じてより低く、一般に20～50質量%、好ましくは30～45質量%である。B/Aブロックの構造に関して上に記載されたように、この変種の極値からは直鎖ジエンブロックが得られ、ここで、本発明のエラストマーブロックコポリマー中の星形の少なくとも1本のアームは、例えば、以下の構造：A₁-B₁-(B/A)₂-B₃-A₂-Y'を有し、ここで、ブタジエンブロックのブロックモル質量は、実際に任意のブタジエンドメインが発生するのを回避するのに十分に小さくなくならず、すなわちブタジエンブロックB₁及びB₃のモル質

10

20

30

40

50

量、そして一般にエラストマーブロックコポリマーの星形の任意のアーム中の直鎖ブタジエンブロックのモル質量は、好ましくは $< 8000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $< 6000 \text{ g/mol}$ である。この上記のタイプの変種は、対称的に適用する必要はないけれども、例えば、極端な場合、 $(B/A)_1$ 及び $(B/A)_2$ 、又は $(B/A)_3$ 及び $(B/A)_2$ に制限される。

【0057】

好ましい一実施態様では、上記の星形のアーム $A_1 - (B/A)_1 - (B/A)_2 - (B/A)_3 - A_2 - Y'$ 又は $A_1 - B_1 - B/A - B_2 - A_2 - Y'$ の硬質相に関する選択は、 A_1 の質量分率が A_2 の質量分率より大きくなるようなものである。特に好ましくは 2 倍大きい。

10

【0058】

従って、本発明の好ましい一実施態様は、好ましくは、星形の少なくとも 1 本のアーム中で異なるモル質量を有し、特に好ましくは、星形の少なくとも 1 本のアーム中の外側ブロック (A_1) が、内側ブロック (A_2) より大きいモル質量を有する、2 つのブロック A が存在する本発明のエラストマーブロックコポリマーを提供する。

【0059】

本発明のゴム状ブロックコポリマーの全質量は、一般に $40000 \sim 1000000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $70000 \sim 250000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $120000 \sim 200000 \text{ g/mol}$ M_w (質量平均モル質量) (ポリスチレン校正を伴う GPC で測定、ブタジエン 35%) である。これは、一般に $200 \sim 0.1$ 、好ましくは $50 \sim 1$ 、特に好ましくは $6 \sim 20$ の熔融粘度 MVR (5 kp 、 200 、 10 分^{-1}) に相当する。このタイプのゴム状ブロックコポリマーは、流動助剤又は油のようなさらなる添加剤なしに、好ましい範囲で加工することができる。

20

【0060】

上記のものより高いモル質量は、硬度を低下させるために、可塑化油 (plasticizer oil) を加えることになっている場合に有用でありうる。適した油の極性は、薬用ホワイトオイルのそれより高いが、よく知られている PVC 可塑剤のそれより低い。ホワイトオイルとの油混合物は、特に極性を正確に制御できることが立証されている。適した極性成分は、植物油、例えばヒマワリ油、又は他の合成エステル、とりわけ、ここでは、脂肪族エステル、例えばアジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、そして特に、ジイソノニル 1,2 - シクロヘキサジカルボキシレート (例えば、BASF SE からの Hexamol DINCH^(R)) であり、これらは、ホワイトオイルとの混合物中に用いられるのが好ましい。油混合物中のホワイトオイルの比率は、好ましくは $10 \sim 70$ 質量%、特に好ましくは $20 \sim 50$ 質量%であり、ここでホワイトオイルと少なくとも 1 つの極性成分との全体は、 100 質量%である。極めて適した材料は、エステル基に関してなおより高い脂肪族部分を用いた、すなわちアジピン酸より高いモル質量のジカルボン酸を用いた及び/又はノナノールより高いモル質量のアルコールを用いた、飽和非晶質脂肪族エステルである。

30

【0061】

本発明のゴム状ブロックコポリマーの製造

本発明のゴム状ブロックコポリマーは、一般に有機金属化合物である開始剤を開始工程で用いる、無極性溶媒中のアニオン重合によって一般に製造される。本発明の製造方法では、一般に重合反応終了時に、少なくとも 1 つのカップリング剤を添加し、ここで、少なくとも 1 つの開始剤の一部を重合反応の開始時に加え、開始剤の残りの部分を 1 つ又はそれ以上のその後の時点で加える。

40

【0062】

この本発明の方法により、特に星形の少なくとも 2 本の異なる分枝を有する星形分子アーキテクチャーを特徴とする本発明の特定のエラストマーブロックコポリマーの製造が可能となる。

【0063】

アニオン重合反応に適した開始剤は、有機金属化合物、好ましくはアルカリ金属の、特

50

に好ましくはリチウムの化合物である。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、*sec*-ブチルリチウム、及び*tert*-ブチルリチウムである。有機金属化合物は、一般に、化学的に不活性な炭化水素中の溶液の形態で加えられる。添加量は、原則として、所望のポリマーのモル質量によって決まるが、一般にモノマーに基づいて0.002~5mol%である。上のこの開始剤の量は、使用する開始剤の総量に基づいており、これは、上記のように、少なくとも2つのバッチで加えられる。使用される溶媒は、好ましくは脂肪族炭化水素、例えばシクロヘキサン又はメチルシクロヘキサンである。

【0064】

また、一般に、アニオン重合反応では、極性補助溶媒（ランダムマイザーとして）が添加され、ここでは、補助溶媒は、開始剤の金属カチオンに対するルイス塩基として作用すると考えられる。好ましいルイス塩基は、極性非プロトン性化合物、例えばエーテル及び第三級アミンである。特に有効なエーテルの例は、テトラヒドロフラン及び脂肪族ポリエーテル、例えばエチレングリコールジメチルエーテル及びジエチレングリコールジメチルエーテルである。挙げることができる第三級アミンは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、及びピリジンである。無極性溶媒に加えられる極性補助溶媒の量は、例えば、0.5~5体積%である。特に好ましいのは、テトラヒドロフラン0.1~0.6体積%の量である。多くの場合、0.2~0.4体積%の量は、極めて好ましい。

【0065】

ルイス塩基の添加量及び構造は、共重合パラメータ並びにジエン単位の1,2-及び1,4-結合の比率を決定する。一般に、生成したゴム状ブロックコポリマーは、すべてのジエン単位に基づいて1,2-結合20~80%及び1,4-結合80~20%の比率を有する。また、耐候性のゴム状ブロックコポリマーを提供することになっている場合、それは、その後の水素化に適している。特に水素化工程について、好ましいのは、1,2-結合30~60%の比率、そして特に好ましいのは、1,2-結合40~50%であり、そして水素化工程の後、これらはペンダントエチル基、又は、異なる用語で表された、ブチレンモノマー単位の形態をとる。1,4-結合は、水素化工程によって主鎖中の2つのエチレン単位に変換される。例えば溶媒に基づいて0.5体積% THFによって入手可能な、40%レベルのブチレン単位で出発すると、水素化工程の後に、結晶化が起こらない。ブチレン単位の量が40%未満である場合、水素化によって比較的高い硬度の半結晶性ブロックポリマーが得られる。

【0066】

別の実施態様では、可溶性カリウム塩は、補助溶媒の代わりに（ランダムマイザーとして）加えられ、そして特にカリウムアルコラートである。ここでは、カリウム塩が、リチウム-カルバニオンイオン対との金属交換によって相互作用し、こうしてビニル芳香族モノマー、特に好ましくはスチレンとの付加物を優先して形成するカリウム-カルバニオン化合物を形成するのに対して、リチウム-カルバニオン化合物は、ジエン、特に好ましくはブタジエンとの付加物を優先して形成すると考えられる。カリウム-カルバニオン化合物は実質的により反応性であるため、小さな分率でも、すなわち、1/10~1/50でも十分であり、優勢なリチウム-カルバニオン化合物と共に、ビニル芳香族モノマー、特に好ましくはスチレン及びジエンの、特に好ましくはブタジエンの組み込みにおいて同様の平均確率が得られる。ビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレン及びジエン、好ましくはブタジエンのほぼ同一の組み込みを達成するためには、モルリチウム/カリウム比率33~39を選択することが好ましい。さらに、重合手順中に、リビング鎖間、そしてまたリビング鎖と溶解塩との間で頻繁な金属交換があり、そして、ある場合に、同じ鎖が優先してビニル芳香族モノマー、特に好ましくはスチレンと付加物を形成し、そして順に、別の場合に、ジエン、特に好ましくはブタジエンと付加物を形成すると考えられる。その時、生成した共重合パラメータは、ビニル芳香族モノマー及びジエンとほぼ同じである。適したカリウム塩は、特にカリウムアルコラート、特に少なくとも7個の炭素原子を有する第三級アルコラートである。典型的な対応するアルコールの例は、3-エチル-3-ペン

10

20

30

40

50

タノール及び 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オール (3, 7 - ジメチル - 3 - オクタノール) 及び 2 - メチル - 2 - ブタノールは、特に適していることがわかっている。また、カリウムアルコラートと一緒に、原則として適した他の化合物は、アルキルの金属化合物に対して不活性である他のカリウム塩である。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、アルキルチオレート、及びアルキル化アリールチオレートを挙げることができる。ランダマイザーとしてカリウム塩を用いて製造されたゴム状ブロックコポリマーは、一般に、すべてのジエン単位に基づいて 1, 2 - 結合 9 ~ 14 % 及び 1, 4 - 結合 91 ~ 86 % の比率を有する。

【 0 0 6 7 】

特許文献 7 は、可溶性カリウム塩を用いた本発明のゴム状ブロックコポリマーの製造に適した方法を開示している。WO 95 / 35335 は、極性補助溶媒の存在下で本発明のエラストマーブロックコポリマーの製造に適した方法を開示している。

【 0 0 6 8 】

例えば、星形のアーム $A_1 - (B/A)_1 - (B/A)_2 - (B/A)_3 - A_2 - Y'$ 中、 A_1 ブロックに対する遷移で、モノマー B の比較的高い比率を達成することのための好ましい一実施態様は、 $(B/A)_1$ ブロックの重合でいくらか量を減らしてランダマイザーを用いることにある。

【 0 0 6 9 】

本発明の一実施態様では、これは、均一なポリマー組み込みに必要な THF 量である 0.27 ~ 0.33 体積 % の代わりに、例えば、シクロヘキサンに基づいて THF 0.20 ~ 0.26 体積 % の使用を意味する。その後の (B/A) ブロックの重合では、より多くの THF を加えることが好ましく、THF 0.27 ~ 0.33 体積 % のレベルに達する。別の実施態様では、可溶性カリウム塩、好ましくはカリウムアルコラートをランダマイザーとして用い、ここでの重合工程の開始時に、 B/A ブロックでは、選択されるリチウム / カリウムモル比、すなわち、ビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレンに関して、ジエン、好ましくはブタジエンを優先的に組み込むリチウム / カリウム比は、 > 39 である。その後の (B/A) ブロックの重合のためにさらなる K を加えること、ビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレンとジエン、好ましくはブタジエンとをほぼ等しく組み込むため、最初にリチウム / カリウムのモル比を 33 ~ 39 にすること、及びビニル芳香族モノマー、好ましくはスチレン、ジエンに関して、好ましくはブタジエンを優先的に組み込むため、最終的にリチウム / カリウムモル比 < 33 にすることは、好ましい。

【 0 0 7 0 】

重合温度は、一般に 0 ~ 130 、好ましくは 30 ~ 100 、そして特に好ましくは 35 ~ 90 である。

【 0 0 7 1 】

重合反応は、一般に複数の段階で実施され、ここで、開始剤は、好ましくは 2 回の開始工程を用いて複数のバッチに加えられる。例えば、工程は、硬質ブロック A の製造によって始まる。モノマーの一部は、反応器の最初の電荷として用いられ、重合反応は、開始剤の一部の添加によって開始される。モノマー及び開始剤の添加量から算出できる所定の連鎖構造を達成するには、第 2 のモノマーを添加する前に、高い転化率 (99 % を超える) を達成することが望ましい。しかしながら、これは必須でない。

【 0 0 7 2 】

モノマー添加の順序は、選択されたブロック構造によって決まる。バッチ法の場合、初期装填物としてシクロヘキサンのような溶媒の全部又は一部を用いて開始し、次いで、初期装填物として、所望のモル質量を確立するのに必要な量の開始剤、例えば sec - ブチルリチウムに、溶媒中及びタンク中の極微量の不純物を破壊するのに役立つ、滴定量として知られているものを加えて用いることが好ましい。次に、第 1 のブロック A を製造するため、好ましくはシクロヘキサン中に溶解された、カリウム tert - アミルアルコラートのようなカリウム塩を加え、又は THF のような錯化溶媒を反応器に加え、それから第 1 の量のスチレンを加えることは好ましい。次いで、ジエン及びビニル芳香族を、好まし

10

20

30

40

50

くは同時に加える。添加は、例えば改善された熱損失のため、そして所望の構造の機能として、場合によりさらなる溶媒と共に複数回に分けて行うことができる。ブロック B / A のランダム構造、及び構造は、ビニル芳香族化合物に関してジエンの量的比率、カリウム塩が用いられる場合、カリウム塩の濃度、ルイス塩基が用いられる場合、補助溶媒として用いられるルイス塩基の濃度及び化学構造、並びにまた温度によって決定される。ビニル芳香族化合物を含めた全質量に対するジエンの質量比率は、本発明において 25 ~ 70 % である。

【0073】

次いで、ビニル芳香族化合物の添加によって、さらなるブロック A を材料上へ重合させることができる。第 2 の開始工程、すなわち開始剤の第 2 の添加は、第 2 のブロック A を材料上へ重合させる予定のビニル芳香族化合物の添加前に行うことが好ましい。

10

【0074】

同様に好ましい実施態様では、さらに別々の反応器中、リビングポリマー A を第 1 のブロック A について上に記載された方法によって製造し、第 1 の反応器中でブロック B / A と、好ましくはさらなるブロック A との重合を実施した後、2つのリビングポリマーを合わせる。これは、2つの反応器の一方で又は第 3 の反応器で行うことができる。この実施態様では、重合されたりリビングポリマー A とブロック A とは、最後に等しくないモル質量を有することができる。2回又は複数回の開始の場合、同じ反応器中、新たに開始されたポリマーと、材料上へ重合されたブロックとのモル質量は、実際には同一である。

20

【0075】

本発明の別の実施態様では、最後のモノマー添加後、好ましくはビニル芳香族化合物の添加後、カップリング剤とのカップリングを行い、複数のポリマーブロックをこのように互いに結合させて、星形分子アーキテクチャーを有する本発明のゴム状ブロックコポリマーを形成する。

【0076】

一般に、カップリング剤として任意の二又は多官能性化合物を使用することができる。カップリング剤は、エポキシ化植物油、例えばエポキシ化アマニ油又はエポキシ化ダイズ油、シラン、例えばアルコキシシラン、例えば $\text{Si}(\text{OMe})_4$ 、クロロシラン、例えば SiCl_4 、 $\text{Si}(\text{アルキル})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{アルキル})\text{Cl}_3$ (式中、アルキルは、 C_1 - C_4 - アルキル部分、好ましくはメチルである)、脂肪族炭化水素のハロゲン化物、例えばジブロモメタン又はビスクロロメチルベンゼン、四塩化スズ、多官能性アルデヒド、例えばテレフタルアルデヒド、多官能性ケトン、多官能性エステル、例えばカルボンエステル、例えば酢酸エチル、コハク酸ジエチル、アジピン酸ジメチル又はジエチル、多官能性無水物並びにジ - 及びオリゴエポキシド、例えば 1,4 - ブチレングリコールグリシジルエーテル、活性化ジオレフィン、例えばジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、又はジスチリルベンゼンから選択されることが好ましい。好ましいカップリング剤は、エポキシ化植物油、例えばエポキシ化アマニ油又はエポキシ化ダイズ油、及びシラン、例えばアルコキシシラン、例えば $\text{Si}(\text{OMe})_4$ である。他の適したカップリング剤は、例えば、US 3,985,830、US 3,280,084、US 3,637,554、及び US 4,091,053 に記載されている。

30

40

【0077】

カップリング剤は、カップリング中心 Y を形成し、それはリビングアニオン鎖末端と上記カップリング剤の 1 つとの反応によって形成される。

【0078】

カップリング剤の量は、その官能基と使用する開始剤の量との関数として算出される。活性開始剤の量 (開始剤の総量から滴定量を引いたもの) に対応して、リビング鎖のすべてを反応させるのに必要な量のカップリング剤を加えることが好ましい。エステル基の場合、2つのリビング鎖の形成を考慮しなければならないのに対して、エポキシド並びにハロアルカン及び - シランは、官能基当たり 1 つを形成する。例えば、エポキシ化ダイズ油は、主に 1 又は 2 個のエポキシ基を有するトリグリセリド形態のエステル化脂肪酸を含み

50

、それに応じて主に 3 又は 4 個のポリマー鎖と結合を形成し、また、カルボキシ基は 2 つのさらなる鎖と結合を形成するため、グリセロールの金属アルコラートが遊離される。しかしながら、一般に、過剰のカップリング剤、そしてエポキシ化植物油の場合、好ましくは 10 ~ 20 質量% 過剰のカップリング剤を用いることも可能である。その場合、官能基のすべてを反応させることが可能でないため、過剰により、一般に星形のアーム数が減少する。これは、リビングポリマー溶液に対するカップリング剤の添加が十分に遅く、投入して反応によって消費される場合に回避することができる。その場合、未反応のカップリング剤と比べて、生成物は最大可能数のアームを有する星形である。

【0079】

本発明のエラストマーブロックコポリマーを製造するために、本発明の方法の各開始工程で同じ開始剤を用いることは可能である。しかしながら、原則として、さまざまな開始剤を用いることも可能である。

【0080】

濃度は広く変化しうるが、好ましくは、個々のブロックの重合反応終了時の温度が 100 の値を超えないように、又は最大で短時間、その値を超える場合、任意の有意な早期熱停止を回避するように選択しなければならない。カップリング工程後の典型的なポリマー濃度は、撹拌槽中のバッチ法の場合、10 ~ 50 質量%、好ましくは 20 ~ 40 質量%、そして特に好ましくは 25 ~ 35 質量% である。

【0081】

撹拌槽の代わりに、好ましくは、槽の内部圧力を好ましくは下げ、溶媒の沸騰及び還流によって反応溶液を冷却する、還流冷却器と組み合わせて、原則として、他のタイプの反応器、例えば熱交換器のような冷却区画と組み合わせたループ反応器を使用するか、又は外部熱交換器と組み合わせて撹拌槽を使用することも可能である。バッチ法で本発明のエラストマーブロックコポリマーを製造する代わりに、例えば、さまざまな組み合わせで上記の反応器を直列に配置して、又は好ましくは静的混合要素を備えた管型反応器中で、又は管型反応器と上記の反応器との組み合わせによって、連続法で製造することができる。反応領域の数は、種々のモノマー添加 + カップリング剤添加の数と同じであることが好ましい。開始時及び適当な時点で、一般に開始剤及びランダムマイザー並びに場合によりさらなる溶媒を含む開始剤系を、さらに混合する。すなわち、ここでは、モノマーが、反応器に達する前に、希釈形態になるように、モノマーフィードに溶媒を加えることが好ましい。好ましい一実施態様では、ポリマー濃度は、反応器カスケードに沿って 15 ~ 35 質量% の範囲で一定に保たれている。別の好ましい実施態様では、ポリマー濃度は、最終的なモノマー添加によって 36 ~ 50 質量% に増加される。

【0082】

従って、本発明の特徴は、以下の通りである。

- a) 複数回の開始、好ましくは 2 回の開始を含む、
- b) 好ましくは、カップリング工程、特に好ましくは、第 2 のスチレン重合反応後にカップリング工程を含む、及び
- c) 好ましい一実施態様において、第 2 のスチレン重合反応の前に、第 2 の開始工程を配置する。

【0083】

また、第 1 の及び第 2 の開始工程のモル比は、本発明エラストマーブロックコポリマーの構造（開始比率）に関して本発明の方法の一部を構成する。例えば、4 本のアームを有する星形場合、好ましいのは、1 : 1 の比率であり、ここで、第 2 の開始後の最終的なモノマー添加が、ビニル芳香族モノマーの添加である場合、平均して、2 本の A1 - B / A - A2 アームと 2 つの A ポリマーが結合している（疑似線状（pseudolinear）構造）。

【0084】

また、A2 が相分離するほど十分に長くなければ、A1 は A2 より大きく、すなわち A2 ブロックは、別の A 相中に少なくともある程度存在し、上記のように、B / A 相中に均一に混合されないことが好ましい。

【 0 0 8 5 】

1つの特に好ましい実施態様において、エラストマーブロックコポリマーの構造の特定の特徴は、以下の点からなる：

- ・未カップリングのA1 - B / A - A2ブロックコポリマーでも、単に形式的に硬質 - 軟質 - 硬質3 - ブロック系であるだけでなく、また、このように挙動し、かつ強度に貢献する；

- ・Y部分を有しないダイマー、及びブロック配列(A1 - B / A - A2 -)₂(A2 -)_nYを有する星形は、硬質 - 軟質 - 硬質 - 軟質 - 硬質のペンタブロックの特徴を有し、トリブロック系より高い機械的強度を有するため、特に好ましい；

- ・ブロック配列(A1 - B / A - A2 -)₃(A2 -)_nY(式中、n = 1、2、3、
・ 7)及び(A1 - B / A - A2 -)₄(A2 -)_nY(式中、n = 1、2、3、
・ 6)を有する星形は、同様にペンタブロックの特徴を有する；

- ・ブロック配列(A1 - B / A - A2 -)₁(A2 -)_n(式中、n = 1、2、3、
・ 9)を有する星形は、A - B / A - Aの3ブロック系の強度を十分に達成する；

- ・星形の(A2 -)_n(n = 1、2、3、
・ 9)の部分は、滑沢剤(lubricant)として作用するが、強度を損なわず又はヒステリシス挙動を損なわない。

【 0 0 8 6 】

2回の開始の開始比率は、一般に10 : 1から1 : 10まで、好ましくは4 : 1から1 : 4まで、特に好ましくは2 : 1から1 : 2まで、そして極めて好ましくは1 . 5 : 1から1 : 1 . 5までである。

【 0 0 8 7 】

本発明のエラストマーブロックコポリマーのさらなる処理は、慣用の方法によって行われる。ここでは、攪拌槽中で操作し、カップリング工程の後、場合により、少量のアルコール、例えばイソプロパノールを使用し、槽中の沈着物の形成と生成物の変色とを回避するために、カップリング工程で製造されうる可能性がある少量の残留カルバニオン及びポリマー結合アルコラートをプロトン化し、そして溶液の粘度を低下させ、後で得られた生成物が、着色を伴うことなくガラス透明であるように、さらなる処理の前に、慣用のやり方でCO₂/水を用いて、生成物を僅かに酸性化し、そしてフリーラジカルスカベンジャー又は好ましくはフリーラジカルスカベンジャーの組み合わせ(例えば、O - フリーラジカルスカベンジャー、例えばIrganox^(R) 1010及びIrganox^(R) 1076と組み合わせた、C - フリーラジカルスカベンジャー、例えば - トコフェロール(ビタミンE)、Sumilizer^(R) GM及びSumilizer^(R) GS)及び二次酸化防止剤(例えば、好ましくはホスファイトをベースにした商業的に入手可能な製品、例は、トリイソノニルフェニルホスファイト(TNPP)又はIrgafos^(R) 168である)を用いてポリマーを安定化し、慣用の方法を用いて溶媒を除去し、押出成形し、そして生成物をペレット化することが望ましい。溶媒を除去する1つの好ましい方法は、段階的に溶媒の濃度を低下させることであり、ここで、重合反応でバッチ法を用いる場合、溶液を、最初に緩衝液槽中の中間体貯蔵所に入れるのが都合よく、次いで、好ましくは、その後、1つ又はそれ以上の直列の熱交換器経由で、好ましくは溶媒の沸点より上の100 ~ 140 である温度(シクロヘキサンの場合、これは180 ~ 220 である)に加熱されたポンプを通過させ、それから、順に、その後、好ましくは100 ~ 350 m / 秒の蒸気速度で短管を通して移される圧力保持バルブを通して、溶媒がちょうど凝縮を開始するように、圧力及び温度が好ましく調整されており、かつ表面が溶媒膜のコーティングを有している、すなわち乾燥していない、減圧容器中に通過させ、溶媒としてのシクロヘキサンについて、ここでは、100 ~ 140 の温度及び1 . 6 ~ 4 . 3 barの圧力を選択することが好ましい。溶媒蒸気は、好ましくは、減圧容器の上方へ排出され、処理のため凝縮及び通過されるのに対して、ポリマー溶液は、ここでの濃度が約70 ~ 95 %であり、容器の底にフレーク形態の沈殿を生じており、それを、そこから先へ、例えばギアポンプによって次の熱交換器に運ぶことができ、好ましくは170 ~ 230 に再加熱することができる。次いで、再び、溶液を、圧力保持バルブ経由で、好ましくは二軸スクリーウ押出機のスクリーウ上へ減圧し、ここで、溶媒蒸気を

10

20

30

40

50

ポリマーフィード地点の上流及び下流のベントドーム経由で排出する。次いで、溶媒の濃度を、好ましくは、互いに密閉されたバリアスクリー要素を備えた押出機部分中で、さらに低下させると同時に、真空をさらに続け、そして押出機頭部の上流は、好ましくは1 ~ 30 mbarであり、そして溶媒含量が、好ましくは< 3000 ppm、特に好ましくは< 2000 ppmになるまで、少量の水を注入することは好ましい。押出機の終了時に、溶解液をストランドペレット化又は水中ペレット化することができ、ここでは、水中ペレット化法が好ましい。しかし、他の方法によって、例えば場合により押出機と組み合わせて、フィルムトゥルーダー (Filmtruder) として知られているものによって、又はほとんどのスチレンベースの熱可塑性エラストマーの場合に慣用である、水蒸気ストリッピングによって、溶媒を除去することも可能である。この場合、ポリマーフレークが得られる。ペレット又はフレークは、他のタイプのゴムと同様に、粘着防止剤、例えばAcrax^(R)、Besquare^(R)、Aerosil^(R)、及び/又はリン酸三カルシウムを用いることによって接着から保護することができる。

【0088】

添加剤を用いたポリマー溶液の処理及びそこからの溶媒の除去の代わりに、カップリング工程の後、同様に、好ましくは、最初に水素化工程にかけてから、さらなる処理のため通過させることができる。この目的では、ブタジエン単位の1,2-結合の比率30 ~ 80 %、特に35 ~ 50 %を有する、本発明のブロックポリマーを用いることが好ましく、これは、上記のようにTHFのような配位性溶媒の添加によって得ることができる。イソプレン単位を有する本発明のブロックポリマーは、同様に、その後の水素化工程に好ましい。本発明のブロックポリマーを含む溶液を、好ましくは、この目的のためにガス処理攪拌機又は垂直混合もできる任意の他の高速攪拌機を備えた水素化反応器に移し、水素化触媒を加え、そして最初に存在するオレフィン二重結合の反応した量が、好ましくは> 90 %、特に好ましくは> 98 %、極めて好ましくは> 99 %になるまで、圧力下で水素ガスを導入して混合物を水素化する。適した水素化触媒の例は、金属、粉末、若しくは金属スポンジ形態の、又は例えば活性炭上に担持された形態の、又はラネーニッケルの形態の、又は例えばアルキルアルミニウム化合物を用いた、例えばニッケル塩の還元から得られたコロイド形態の、ニッケル、パラジウム、及び白金であり、他の例は、チタン錯体、ジルコニウム錯体、及びハフニウム錯体、並びに他の水素化物形成金属及び金属錯体である。水素圧は、0.1 ~ 1000 bar、好ましくは1 ~ 200 bar、特に好ましくは10 ~ 200 barから選択することができる。適した水素化温度は、20 ~ 300、好ましくは50 ~ 200、特に好ましくは80 ~ 150である。水素化工程は、好ましくは80 ~ 105である、最終的な重合温度から出発して、断熱的に実施するのが好ましい(カップリング工程が、実際に温度を変えるわけではない)。水素化工程後、例えば酸化と水を用いたポリマー溶液の洗浄との組み合わせによって、触媒を除去し、ここで、酸化工程では、過酸化水素、例えば過酸化水素を、好ましくは酸、例えばギ酸、酢酸、又はリン酸と組み合わせて用いることができる。別の可能な除去工程は、適した担体材料上での吸着にあり、これは無機、例えばシリカゲル、又は有機イオン交換体樹脂であることができる。不均一触媒の場合、除去工程は、濾過、好ましくは珪藻土層を用いた深層濾過を使用することができる。好ましくは担持された貴金属触媒は、次の水素化バッチに場合により再利用することができる。さらに好ましい水素化工程は、ポリマー溶液を水素と共に固体触媒床上に通過させることにあり、ここで、固定床式触媒の位置は、好ましくは垂直管中にあり、溶液を下方に送り、そして水素を向流で上方に送っている。

【0089】

他の適した水素化工程は、例えばWO 98 / 12240 A1に記載されている。

【0090】

本願は、さらに、本発明のエラストマーブロックコポリマーの水素化によって入手可能な熱可塑性エラストマー成形組成物を提供する。

【0091】

本発明の方法の特定の特徴は、本発明のエラストマーブロックコポリマーを良好な空時

10

20

30

40

50

収量で製造できることである。バッチ重合法の空時収量 (STY)、すなわち、第1のモノマー装填量を第1の開始剤装填量と合わせた時点からカップリング工程の終わりまで、すなわち場合によりアルコールの添加及び反応器の排気を開始できる時点は、一般に0.5~5時間、好ましくは1~3時間、特に好ましくは1~2時間である。

【0092】

本発明のブロックコポリマーの性質プロファイルは、軟質PVCのそれと非常に類似しているが、移行しうる低モル質量の可塑剤を全く含まずに製造することができる。それは、慣用の加工条件 (180~250) 下で架橋に耐える。レオグラフィーを用いて、本発明のポリマーの架橋に対する優れた耐性の明らかな証拠を提供することができる。実験装置は、MVR測定のものと同じである。圧力上昇は、一定のメルトフローレート (melt flow rate) で時間の関数として記録される。本発明のポリマーは、250 で20分後でも圧力上昇を示さず、なめらかな溶融押出物が得られる。

【0093】

本発明のブロックコポリマーの別の特徴は、それぞれ、 $2000 [cm^3 \cdot 100mm / m^2 \cdot 日 \cdot bar]$ を超える、及び $10 [g \cdot 100mm / m^2 \cdot 日 \cdot bar]$ を超える高い酸素透過PO及び水蒸気透過PWであり、ここで、PO及びPWは、それぞれ、酸素量を cm^3 で、そして標準厚さ100mmで $1m^2$ の箔を通過する、1日当たり、分圧差 bar 当たりの水蒸気量をグラムで示される。熱可塑性エラストマーで観察されるタイプの変形における高いレジリエンス、高い透明性 (層厚10mmで90%を超える)、100より下の低い溶接温度、及び適度の粘着性を有する広い溶接範囲 (5 を超える) によって、本発明のエラストマーブロックコポリマーは、特に医用技術の領域の用途で、高い透明性及び靱性を必要とする、拡張性箔又は伸縮性箔、注入チューブ、及び他の押出成形された、射出成形された、熱形成された、又は吹込成形された完成部品として知られているものを製造するのに適した出発物質となっている。

【0094】

さらに、本発明は、成形品、例えば箔、発泡体、熱成形品、及び射出成形品を製造するための；又はフレキシブルチューブ若しくは押出材の成形品を製造するための；又は多層箔中の接着剤層としての；シールとしての；木材-プラスチック複合剤中の接着促進剤又は熱可塑性成分としての；ホットメルト接着剤成分としての；耐衝撃性改良熱可塑性物質若しくはエラストマーのための、又は別のやり方では不相溶性であり、巨視的脱混合を受けるポリマー混合物中の相溶化のための、本発明のエラストマーブロックコポリマーの使用を提供する。

【0095】

本発明のブロックコポリマーの1つの重要な用途は、さまざまな箔用途によって提供され、例としては、拡張性箔及びクリングホイル (clingfoil)、収縮カバー用の、又は例えば、CA包装 (controlled atmosphere packaging) 用の、若しくは (再密閉可能な) シール用の、多層箔中の接着剤層としての箔、並びにまた、例えば注入系及び他の医療用途用のチューブのような押出成形用途、及びまた、例えば建築部門における、すなわち床仕上げ材として高度に充填された形態の押出材である。

【0096】

さらに、本発明の熱可塑性ブロックコポリマーは、例えばポリプロピレンと組み合わせ、木材-プラスチック複合剤 (WPC) 中の接着促進剤又は熱可塑性成分として用いることができる。さらに、本発明のブロックコポリマーは、熱可塑性物質、例えばGPPS、HIPS、ABS、ポリオレフィン、例えばポリエチレン及びポリプロピレン、及びそれらの混合物中の耐衝撃性改良剤として、並びに熱可塑性エラストマー、例えばTPU (コスト削減のため)、SBS、SIS、SEBS、及びSEPS (ここで、これらの文字の意味、又は文字の組み合わせは、以下の通りである：Bポリブタジエン、Iポリイソプレン、EBポリ (エチレン-ブチレン) = 増加した1,2-部分を有する水素化ポリブタジエン、EPポリ (エチレン-プロピレン) = 水素化ポリイソプレン) 中の、及びまたEPDM/PPをベースとする熱可塑性加硫ゴム (特に二成分射出成形において、特にスチ

レンポリマーに関する相容化剤)中のブレンド成分として適している。

【0097】

さらに、本発明のエラストマーブロックコポリマーは、軟質ポリスチレンフォーム中の強化成分として特に適している。さらに、本発明のエラストマーブロックコポリマーは、例えば玩具部門(人形、玩具の図形、など、ここでの重要な要因は、食品規制下でポリマーが承認されていることである)における、射出成形用途に、及び硬質-軟質結合(そして、ここでの重要な要因は、多種多様なポリマー上での本発明のエラストマーブロックコポリマーの良好な接着性である)に、並びに特に可塑化エラストマーブロックコポリマーの、ソフトタッチ(soft-touch)用途及び滑り止め用途に、非常に適している。

【0098】

本発明のエラストマーブロックコポリマーは、例えば人形の頭部については、遠心注型において粉末形態で用いることができる。

【0099】

他の可能な使用は、特に、樹脂と共に、ホットメルト接着剤成分としての、及び増量剤としての、並びにまた、アスファルト改質のための使用である。

【0100】

好ましい一実施態様において、本発明のエラストマーブロックコポリマーは、容器として、例えば、チェーン(chain)内の輸送を簡略化するため、接着性ビチューメン用のチューブとして用いることができ、次いで、ビチューメンを溶解し、エラストマーブロックコポリマーと共に均質化してから、それにより道路表面材の性質を改善する。

【0101】

また、本発明は、本発明の少なくとも1つのエラストマーブロックコポリマーから構成される、箔、発泡体、熱成形品、射出成形品、フレキシブルチューブ、又は押出型材を提供する。

【0102】

用途が長期の耐候性又は熱ストレスを含む場合、本発明のエラストマーブロックコポリマーの水素化形態が好ましい。例えば、これは、自動車における、並びにアウトドア部門の玩具及びスポーツ設備のための、屋外スイミングプール及び屋内スイミングプールにおける、並びに高品質の保健及び健康部門における、並びに保護する必要がある製品を屋外で保存するシュリンクラップ用途のための、並びに建築部門の屋外用途のための、並びに耐候性ホットメルト接着剤及び耐候性感圧接着剤を製造するための、並びに耐候性熱可塑性物質中、例えばスチレン-アクリロニトリルコポリマー中又は(メタ)アクリレートベースのポリマー中の靱性を改善するための、用途にあてはまる。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 アンドレーア・コロンボ
ドイツ連邦共和国 6 9 1 1 5 ハイデルベルク・ベルクハイマーシュトラッセ 3 6 / 1
- (72)発明者 ゲアート・フェアリンデン
ベルギー国 ベー 9 1 9 0 スターケネ・ステーンオヴェンストラート 3 2

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 2 5 2 3 3 5 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 0 8 3 1 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 2 5 1 - 2 8 9 , 2 9 3 - 2 9 7
C 0 8 L 5 3