

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 17 年 6 月 16 日 (2005.6.16)

【公開番号】特開 2004-91531 (P2004-91531A)

【公開日】平成 16 年 3 月 25 日 (2004.3.25)

【年通号数】公開・登録公報 2004-012

【出願番号】特願 2002-251619 (P2002-251619)

【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 L 23/00

C 0 8 J 5/00

C 0 8 L 53/00

H 0 1 B 3/44

【F I】

C 0 8 L 23/00

C 0 8 J 5/00 C E R

C 0 8 L 53/00

H 0 1 B 3/44 F

H 0 1 B 3/44 G

H 0 1 B 3/44 K

H 0 1 B 3/44 N

【手続補正書】

【提出日】平成 16 年 9 月 21 日 (2004.9.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 5】

すなわち、本発明は、

〔1〕(ア)ポリオレフィン系樹脂と、(イ) - メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A を少なくとも 1 個以上、および共役ジエンを主体とする重合体ブロック B を少なくとも 1 個以上有したブロック共重合体であって、ブロック A の数平均分子量が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0、ブロック B の数平均分子量が 1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0 であるブロック共重合体を含有し、かつ両者の割合が (ア) / (イ) = 3 / 9 7 ~ 9 9 / 1 (質量比) であるポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

また、本発明は、

〔2〕ブロック共重合体 (イ) が、(1) 数平均分子量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の - メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A、および (2) 数平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1, 4 - 結合量が 3 0 % 未満である重合体ブロック b 1 および数平均分子量が 5 0 0 ~ 3 9 0 0 0 0 であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1, 4 - 結合量が 3 0 % 以上である重合体ブロック b 2 を含む重合体ブロック B を有し、(A - b 1 - b 2) 構造を少なくとも一つ含むことを特徴とする前記ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 6 】

さらに、本発明は、

〔 3 〕ブロック共重合体（イ）の共役ジエン単位に基づく炭素 - 炭素二重結合の 3 0 % 以上が水素添加されていることを特徴とする前記 〔 1 〕または〔 2 〕のポリオレフィン樹脂組成物に関する。

そして、本発明は、

〔 4 〕ポリオレフィン系重合体（ア）がポリエチレン系重合体である前記 〔 1 〕 ~ 〔 3 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

また、本発明は

〔 5 〕さらに、粘着付与樹脂を含有する前記 〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂組成物；

〔 6 〕さらに、難燃剤を含有する前記 〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂組成物；

〔 7 〕前記 〔 1 〕 ~ 〔 4 〕のいずれか一つに記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる成形品およびフィルム；

〔 8 〕前記 〔 5 〕に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる接着性フィルム；および

〔 9 〕前記 〔 6 〕に記載のポリオレフィン系樹脂組成物からなる電線被覆材、に関する。

【 手 続 補 正 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 0 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 0 9 】

ブロック共重合体（イ）の重合体ブロック A は、本発明の趣旨を損なわない範囲内、通常は 5 0 質量 % 以下の範囲内で他の単量体を共重合していてもよく、一般的にアニオン重合可能な単量体であれば限定はないが、例えばスチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、1 , 3 - ジメチルスチレン、ジフェニルエチレン等のビニル芳香族化合物；ブタジエン、イソプレン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエンなどの共役ジエンが好ましく、特にスチレン、p - メチルスチレンが好適である。重合体ブロック A に他の単量体を共重合する場合の形態は、ランダム状でもテーパー状でも良い。

【 手 続 補 正 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 2

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 2 】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物を構成するブロック共重合体（イ）の重合体ブロック B を構成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、2 , 3 - ジメチル - 1 , 3 - ブタジエン、1 , 3 - ペンタジエン、1 , 3 - ヘキサジエンなどが挙げられる。共役ジエンは、単独で使用してもよいし、二種類以上を併用してもよい。これらの中でも、ブタジエン、イソプレン、またはブタジエンとイソプレンの混合物が好ましい。

【 手 続 補 正 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 8 】

さらに、ブロック共重合体（イ）は、耐熱性、耐候性の向上などの観点から水素添加（水添）されていることが好ましい。水素添加の割合は、特に限定されるものではないが、

少なくともブロック共重合体（イ）中の共役ジエン単位に基づく炭素 - 炭素二重結合の 30 % 以上が水素添加されているのが好ましく、50 % 以上が水素添加されているのがより好ましく、70 % 以上が水素添加されているのが特に好ましい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

- メチルスチレンの重合時に使用される極性化合物とは、アニオン種と反応する官能基（水酸基、カルボニル基など）を有しない、分子内に酸素原子、窒素原子などの複素原子を有する化合物であり、例えばジエチルエーテル、モノグライム、テトラメチルエチレンジアミン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらの化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。

反応系中における極性化合物の濃度は、- メチルスチレンを高い転化率で重合させ、この後の共役ジエンを重合させる際に、共役ジエン重合体ブロック部の1, 4 - 結合量を制御する観点から、0.1 ~ 10 質量% の範囲にあることが好ましく、0.5 ~ 3 質量% の範囲がより好ましい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

有機リチウムを重合開始剤に用いた - メチルスチレンの重合によりリビングポリ - メチルスチリルリチウムが生成するので、次いでこのものに共役ジエンを重合させる。共役ジエンとしては、例えば**ブタジエン**、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘキサジエンなどが挙げられ、これらの化合物は単独で用いても、または2種以上使用してもよい。この中でも好ましい共役ジエンの例は**ブタジエン**またはイソプレンであり、これらは混合して用いてもよい。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

- メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られるトリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体（イ）を水素添加（水添）する場合には、必要に応じてアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加してカップリング反応を停止させたのち、公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添することにより、水添されたブロック共重合体（イ）とすることができる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

水添反応は、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、ア

ルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒；ニッケル、コバルトなどの第 8 ~ 10 族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラ系触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水添触媒の存在下に、反応温度 20 ~ 100、水素圧力 0.1 ~ 10 MPa の条件下で行うことができる。未水添のブロック共重合体は共役ジエン重合体ブロック中の共役ジエン単位に基づく炭素 - 炭素二重結合の 70 % 以上、特に好ましくは 90 % 以上が飽和されるまで水添されることが望ましく、これによりブロック共重合体の耐候性を高めることができる。水添されたブロック共重合体における共役ジエン重合体ブロック中の炭素 - 炭素二重結合の水添率は、ヨウ素価滴定法、赤外分光スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル（ ^1H -NMR スペクトル）測定などの分析手段を用いて算出することができる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

本発明に用いるブロック共重合体（イ）は、上記方法で得られたものが好ましく用いられ、特に、非極性溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤として用い、0.1 ~ 10 質量 % の濃度の極性化合物の存在下、-30 ~ 30 の温度にて 5 ~ 50 質量 % の濃度の - メチルスチレンを重合させ、次いで共役ジエンの重合に際して、まずリビングポリ - メチルスチリルリチウムに対して 1 ~ 100 モル当量の共役ジエンを重合させて重合体ブロック b1 を形成し、次いで反応系を 30 を超える温度として、共役ジエンを追加して重合させて重合体ブロック b2 を形成せしめて得られたものであることが、ブロック共重合体の低温特性が優れる点から望ましい。すなわち、この場合、重合体ブロック B は、重合体ブロック b1 および重合体ブロック b2 より成る。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

（2）続いて、この重合反応溶液に、ジクロロジメチルシラン（0.5 M トルエン溶液）11.8 ml を加え、50 にて 1 時間攪拌し、ポリ（ - メチルスチレン） - ポリブタジエン - ポリ（ - メチルスチレン）トリブロック共重合体を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体（ポリ（ - メチルスチレン） - ポリブタジエン - ポリ（ - メチルスチレン）トリブロック共重合体：A - b1 - b2 - X - b2 - b1 - A）と未反応ブロック共重合体（ポリ（ - メチルスチレン） - ポリブタジエンブロック共重合体：A - b1 - b2）の GPC における UV 吸収の面積比から算出すると 94 % であった。また、 ^1H -NMR 解析の結果、ポリ（ - メチルスチレン） - ポリブタジエン - ポリ（ - メチルスチレン）トリブロック共重合体中の - メチルスチレン重合体ブロック含有量は 33 % であり、ブタジエン重合体ブロック B 全体（すなわち、ブロック b1 およびブロック b2）の 1,4 - 結合量は 55 % であった。

（3）上記（2）で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成される Ziegler 系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力 0.8 MPa、80 で 5 時間の水素添加反応を行なうことにより、ポリ（ - メチルスチレン） - ポリブタジエン - ポリ（ - メチルスチレン）ブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体 I と略称する）を得た。得られたブロック共重合

体 I を G P C 測定した結果、主成分は M_t (平均分子量のピークトップ) = 74300、 M_n (数平均分子量) = 72200、 M_w (重量平均分子量) = 73900、 $M_w / M_n = 1.01$ である ポリ(-メチルスチレン) - ポリブタジエン - ポリ(-メチルスチレン) トリブロック共重合体の水添物 (カップリング体) であり、G P C における U V (254 nm) 吸収の面積比から、カップリング体は 94 % 含まれることが判明した。また、 ^1H - N M R 測定により、ブロック b 1 およびブロック b 2 から構成される ポリブタジエン ブロック B の水素添加率は 99 % であった。