

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5080967号
(P5080967)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.

F I

CO8F 8/04 (2006.01)

CO8F 297/04 (2006.01)

CO8L 53/02 (2006.01)

CO8F 8/04

CO8F 297/04

CO8L 53/02

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2007-501871 (P2007-501871)	(73) 特許権者	501140348
(86) (22) 出願日	平成17年3月1日 (2005.3.1)		クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ペー
(65) 公表番号	特表2007-526388 (P2007-526388A)		・ペー
(43) 公表日	平成19年9月13日 (2007.9.13)		オランダ国、1030・ペー・ハー・アム
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/006283		ステルダム、ペー・オー・ボックス・37
(87) 国際公開番号	W02005/092936		666
(87) 国際公開日	平成17年10月6日 (2005.10.6)	(74) 代理人	100062007
審査請求日	平成18年10月27日 (2006.10.27)		弁理士 川口 義雄
(31) 優先権主張番号	60/549,570	(74) 代理人	100114188
(32) 優先日	平成16年3月3日 (2004.3.3)		弁理士 小野 誠
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100140523
			弁理士 渡邊 千尋
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い流動及び高い弾性を有するブロック共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S ブロック及び E 又は E₁ ブロックを有し、一般式

$$S - E - S \text{ 又は } (S - E_1)_n X$$

のいずれか一つを有する、選択的に水素化されたブロック共重合体又はこれらの混合物

(ここで、

(a) 水素化の前に、前記 S ブロックは、ポリスチレンブロックであり、

(b) 水素化の前に前記 E ブロックは、ポリブタジエン、ポリイソブレン及びそれらの混合物から選択され、40,000 ないし 60,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、

(c) 水素化の前に、前記 E₁ ブロックは、ポリブタジエン、ポリイソブレン及びそれらの混合物から選択され、20,000 ないし 30,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、

(d) n は、2 ないし 6 の値を有する整数であり、及び X は、カップリング剤残部であり、

(e) 前記ブロック共重合体のスチレン含有量は、13 重量% ないし 25 重量% であり、

(f) 水素化の前における前記ポリジエンブロックのビニル含有量は、65 ないし 85 モル% であり、

(g) 前記ブロック共重合体は、一般式

$S - E$ 又は $S - E_1$
を有する低分子量単位を 15 重量%未満包含し、ここで、 S 、 E 及び E_1 はすでに定義されているとおりであり、

(h) 水素化の後、スチレン二重結合の約 0 ないし 10% が水素化されており、前記包含されたジエン二重結合の少なくとも 90% が水素化されており、

(i) 前記 S ブロックの各々の分子量は、5,000 ないし 7,000 であり、

(j) 前記ブロック共重合体のメルトインデックスは、ASTM D1238 にしたがって 230 及び 2.16 kg 重量で 12 g / 10 分以上であり、及び

(k) ブロック共重合体の秩序 - 無秩序転移温度が 210 以上 250 未満である。
)

10

【請求項 2】

射出成形、インサート成形、オーバーモルディング、浸漬、押し出し成形、回転成形、スラッシュ成形、紡糸、フィルム作製、及び起泡から選択されるプロセスによって調製され、及び請求項 1 の水素化されたブロック共重合体を使用して調製され、フィルム、シート、コーティング、バンド、ストリップ、プロファイル、チューブ、塑像物、発泡体、テープ、織布、糸、フィラメント、リボン、繊維、複数の繊維及び繊維状織布から選択される物品。

【請求項 3】

S ブロック及び E 又は E_1 ブロックを有し、一般式

$S - E - S$ 又は $(S - E_1)_n X$

のいずれか一つを有するブロック共重合体又はこれらの混合物

(ここで、

(a) 前記 S ブロックは、ポリスチレンブロックであり、

(b) 前記 E ブロックは、ポリブタジエン、ポリイソプレン及びそれらの混合物から選択され、40,000 ないし 60,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、

(c) 前記 E_1 ブロックは、ポリブタジエン、ポリイソプレン及びそれらの混合物から選択され、20,000 ないし 30,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、

、

(d) n は、2 ないし 6 の値を有する整数であり、及び X はカップリング剤残部であり、

、

(e) 前記ブロック共重合体のスチレン含有量は、13 重量%ないし 25 重量%であり、

、

(f) 前記ポリジエンブロックのビニル含有量は、65 ないし 85% であり、

(g) 前記ブロック共重合体は、一般式

$S - E$ 又は $S - E_1$

を有する低分子量単位を 15 重量%未満包含し、ここで S 、 E 及び E_1 はすでに定義されているとおりであり、

(h) 前記 S ブロックの各々の分子量が 5,000 ないし 7,000 であり、及び

(k) ブロック共重合体の秩序 - 無秩序転移温度が 210 以上 250 未満である。
)

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、高い流動及び高い弾性を有するブロック共重合体という表題の、2004 年 3 月 3 日に提出された米国暫定特許出願第 60 / 549,570 号の利点を請求する。

【0002】

(本発明の分野)

本発明は、モノアルケニルアレーン及び共役ジエンの水素化された陰イオン性ブロック共重合体、及びこのようなブロック共重合体から作製される物品に関する。本発明は特に

50

、スチレン及びブタジエン若しくはイソプレンの水素化されたブロック共重合体に関する。

【背景技術】

【0003】

モノアルケニルアレーン及び共役ジエンのブロック共重合体の調製は周知である。スチレン及びブタジエンを使用して作製される直鎖状A B Aブロック共重合体に関する最初の特許のうちの1つは、米国特許第3,149,182号である。前記ブロック共重合体のための使用には、射出成形、押し出し成形、吹き込み成形、接着、及びそれらの類似法が含まれる。これらのポリマーは、屋根及び道路の造成のための瀝青の修飾などの用途においても使用されてきた。ブロック共重合体の他の使用には、フィルム、繊維、及び不織布の作製が含まれる。

10

【0004】

このようなブロック共重合体の一例は、H o l d e nほかの米国特許第4,188,432号にある。前記明細書に開示されているのは、高い衝撃のスチレン-ブタジエングラフト共重合体又は約55%以下のスチレンホモポリマーとのこれらの混合物から本質的になる脂肪性物質による衝撃に対して耐性のある成形された物品である。前記成形された物品には、ポリエチレン又はポリプロピレン及びブロック共重合体X-Y-X(各Xは約5,000ないし10,000の分子量のポリスチレンブロックであり、Yは25,000ないし50,000の分子量の水素化されたポリブタジエンブロックである。)も少量含まれる。

20

【0005】

ブロック共重合体の別の実施例は、D j i a u wほかの米国特許第5,705,556号において見られる。この参考文献において、弾性繊維又はフィルムを作製するための押し出し成形可能なエラストマー組成物が、エラストマーブロック共重合体、ポリフェニレンエーテル、ポリオレフィン及び粘着性付与樹脂を使用して調製できることが開示される。前記物品は、さらに、水素化された共役ジエンブロックによって分離される少なくとも2つのモノアルケニルアレーンブロックを有するブロック共重合体を25重量%ないし75重量%を有すると記載されている。

【0006】

射出成形、押し出し成形、及び紡糸を使用してポリマーから物品を調製する分野において、使用される前記ポリマーの望ましくない特性を低下させるために加工助剤を使用することは公知である。例えば、前記繊維の押し出し成形後の機械的処理操作及び熱処理操作において上昇した温度で使用する条件下で煤煙に対して優れた安定性を有する繊維潤滑剤が、N e w k i r kほかの米国特許第4,273,946号に開示されている。

30

【0007】

前述の参照したブロック共重合体及び現在の他の従来の高度に弾性のあるブロック共重合体は、多くの望ましい特性を有する一方で、特に押し出し成形、鑄造及び紡糸の適用において加工することが困難でありうる。例えば、従来のブロック共重合体を押し出し成形するために、ポリオレフィン、増量油(e x t e n d i n g o i l)、粘着性付与樹脂及びワックス及び/又は他の加工助剤の実質的な量を使用することが一般に実施される。これらの添加物は、添加するのが困難で、しばしば弾性特性における低下を来す場合があり、煙煤及びダイス集積などの望ましくない加工上の問題を生じうる。一方で、従来のブロック共重合体は、良好な加工可能性で作製できるが、それらの機械的特性はあまりにも貧弱であるため、鑄造され及び押し出し成形される物品において一般には有用ではない。ブロック共重合体から鑄造され、押し出し成形され、及び回転される物品を調製する分野において、いずれの加工助剤をさほど、又は全く必要としないが、優れた弾性特性をなお有しているブロック共重合体を使用するような物品を調製することが望ましいであろう。

40

【発明の開示】

【0008】

ある態様において、本発明は、Sブロック及びE又はE₁ブロックを有し、一般式

50

$S - E - S, (S - E_1)_n, (S - E_1)_n S, (S - E_1)_n X$
 を有し、式中、(a) 水素化の前に前記 S ブロックがポリスチレンブロックであり、(b)
) 水素化の前に前記 E ブロックがポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物か
 らなる群から選択され、40,000 ないし 70,000 の分子量を有するポリジエンブ
 ロックであり、(c) 水素化の前に前記 E_1 ブロックがポリブタジエン、ポリイソプレン
 及びこれらの混合物からなる群から選択され、20,000 ないし 35,000 の分子量
 を有するポリジエンブロックであり、(d) n が 2 ないし 6 の値を有し、X がカップリン
 グ剤残部であり、(e) 前記ブロック共重合体のスチレン含有量が 13% ないし 15% で
 あり、(f) 水素化の前の前記ポリジエンブロックのビニル含有量が 60 ないし 85 モル
 % であり、(g) 前記ブロック共重合体が、一般式

10

$S - E$ 又は $S - E_1$
 を有する 15 重量% 未満の低い分子量単位を含み、式中、S、E 及び E_1 がすでに定義さ
 れているとおりであり、(h) 水素化の後、前記スチレン二重結合の約 0 ないし 10% が
 水素化されており、前記共役ジエン二重結合の少なくとも 80% が水素化されており、(
 i) 前記 S ブロックの各々の分子量が 5,000 ないし 7,000 であり、及び(j) 前
 記ブロック共重合体のメルトインデックスが ASTM D1238 にしたがって 230
 及び 2.16 kg 重量で 12 g / 10 分以上である、選択的に水素化されたブロック共重
 合体又はこれらの混合物である。

【0009】

さらに別の態様において、本発明は、フィルム、シート、コーティング、バンド、スト
 リップ、プロファイル、チューブ、鋳造物、気泡、テープ、織布、糸、フィラメント、リ
 ボン、繊維、複数の繊維及び繊維状織布からなる群から選択される物品であり、その中
 で前記物品は S ブロック及び E 又は E_1 ブロックを有し、一般式

20

$S - E - S, (S - E_1)_n, (S - E_1)_n S, (S - E_1)_n X$
 を有し、式中、(a) 水素化の前に前記 S ブロックがポリスチレンブロックであり、(b)
) 水素化の前に前記 E ブロックがポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物か
 らなる群から選択され、40,000 ないし 70,000 の分子量を有するポリジエンブ
 ロックであり、(c) 水素化の前に前記 E_1 ブロックがポリブタジエン、ポリイソプレン
 及びこれらの混合物からなる群から選択され、20,000 ないし 35,000 の分子量
 を有するポリジエンブロックであり、(d) n が 2 ないし 6 の値を有し、X がカップリン
 グ剤残部であり、(e) 前記ブロック共重合体のスチレン含有量が 13% ないし 25% で
 あり、(f) 水素化の前の前記ポリジエンブロックのビニル含有量が 60 ないし 85 モル
 % であり、(g) 前記ブロック共重合体が、一般式

30

$S - E$ 又は $S - E_1$
 を有する 15 重量% 未満の低い分子量単位を含み、式中、S、E 及び E_1 がすでに定義さ
 れているとおりであり、(h) 水素化の後、前記スチレン二重結合の約 0 ないし 10% が
 水素化されており、前記共役ジエン二重結合の少なくとも 80% が水素化されており、(
 i) 前記 S ブロックの各々の分子量が 5,000 ないし 7,000 であり、及び(j) 前
 記ブロック共重合体のメルトインデックスが ASTM D1238 にしたがって 230
 及び 2.16 kg 重量で 12 g / 10 分以上である、選択的に水素化されたブロック共重
 合体又はこれらの混合物を使用して調製される。

40

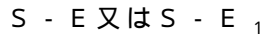
【0010】

本発明の別の態様は、単独で又は複数の他の層との層状構造において使用できる直接的
 な押し出し成形によって作製される、フィルム、テープ、チューブ、ストリップ、繊維、
 又はフィラメントからなる群から選択される物品であるか、又は射出成形、スラッシュ成
 形、回転式成形、圧縮成形、及び浸漬からなる群から選択されるプロセスによって調製さ
 れる透明で柔軟性のある部分であり、ここで、前記物品は、S ブロック及び E 又は E_1 ブ
 ロックを有し、一般式

$S - E - S, (S - E_1)_n, (S - E_1)_n S, (S - E_1)_n X$
 を有し、式中、(a) 水素化の前に前記 S ブロックがポリスチレンブロックであり、(b)

50

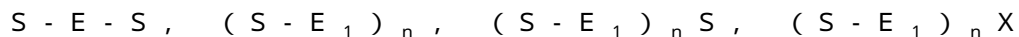
）水素化の前に前記 E ブロックがポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択され、40,000 ないし 70,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、（c）水素化の前に前記 E₁ ブロックがポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択され、20,000 ないし 35,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、（d）n が 2 ないし 6 の値を有し、X がカップリング剤残部であり、（e）前記ブロック共重合体のスチレン含有量が 13% ないし 15% であり、（f）水素化の前の前記ポリジエンブロックのビニル含有量が 60 ないし 85 モル% であり、（g）前記ブロック共重合体が、一般式



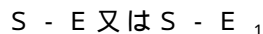
を有する 15 重量% 未満の低い分子量単位を含み、式中、S、E 及び E₁ がすでに定義されているとおりであり、（h）水素化の後、前記スチレン二重結合の約 0 ないし 10% が水素化されており、前記共役ジエン二重結合の少なくとも 80% が水素化されており、（i）前記 S ブロックの各々の分子量が 5,000 ないし 7,000 であり、及び前記水素化されたブロック共重合体が 50 を超えるメルトインデックスを有し、前記ヒステリシス回復が 60% を超える、選択的に水素化されたブロック共重合体又はこれらの混合物を使用して調製される。

【0011】

さらに別の態様において本発明は、S ブロック及び E 又は E₁ ブロックを有し、一般式



を有し、式中、（a）前記 S ブロックがポリスチレンブロックであり、（b）前記 E ブロックがポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択され、40,000 ないし 70,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、（c）前記 E₁ ブロックがポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択され、20,000 ないし 35,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、（d）n が 2 ないし 6 の値を有し、X がカップリング剤残部であり、（e）前記ブロック共重合体のスチレン含有量が 13% ないし 15% であり、（f）水素化の前の前記ポリジエンブロックのビニル含有量が 60 ないし 85 モル% であり、（g）前記ブロック共重合体が、一般式

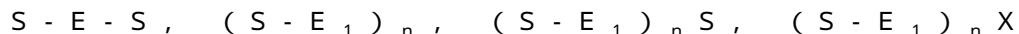


を有する 15 重量% 未満の低い分子量単位を含み、式中、S、E 及び E₁ がすでに定義されているとおりであり、及び（h）前記 S ブロックの各々の分子量が 5,000 ないし 7,000 である、ブロック共重合体又はこれらの混合物である。

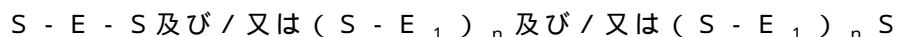
【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

ある実施態様において、本発明は S ブロック及び E 又は E₁ ブロックを有し、一般式



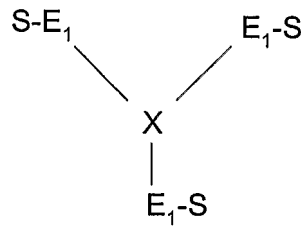
を有し、式中、（a）は水素化の前に、前記 S ブロックがポリスチレンブロックであり、（b）水素化の前に、前記 E ブロック又は E₁ ブロックが、ポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択されるポリジエンブロックである、選択的に水素化されたブロック共重合体又はこれらの混合物である。前記ブロック共重合体は 3 ないし 6 個のアームを有する直鎖状又は放射状でありうる。前記直鎖状立体配置のための一般式には、



が含まれ、式中、前記 E ブロックはポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択され、40,000 ないし 70,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、前記 E₁ ブロックはポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択され、20,000 ないし 35,000 の分子量を有するポリジエンブロックであり、n は 2 ないし 6 の値を有し、好ましくは 2 ないし 4 であり、より好ましくは約 3 の平均を有する。前記放射状立体配置のための一般式には、

【0013】

【化 1】

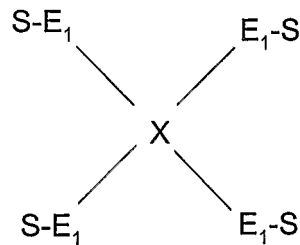


及び

【 0 0 1 4 】

10

【化 2】



があり、式中前記 E_1 ブロックはポリブタジエン、ポリイソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択され、20,000ないし35,000の分子量を有するポリジエンブロックであり、及びXはカップリング剤残部である。

20

【 0 0 1 5 】

本明細書で使用される、「分子量」という語は、前記ポリマー又は前記共重合体のブロックのg/molにおける真の分子量を指す。本明細書及び請求項において言及される分子量は、ASTM 3536にしたがって実施されるような、ポリスチレン校正標準物質を使用するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を使用して測定できる。GPCは、ポリマーが分子の大きさに従って分離され、最大の分子が最初に溶出する周知の方法である。前記クロマトグラフは、商業上入手可能なポリスチレン分子量標準物質を使用して校正される。そのように校正されるGPCを使用して測定されるポリマーの分子量は、スチレン当量の分子量である。前記スチレン当量の分子量は、前記ポリマーのスチレン含有量及び前記ジエンセグメントのビニル含有量が公知であるとき、真の分子量へ変換できる。使用される検出器は、好ましくは紫外線及び屈折率の組み合わせ検出器である。本明細書で表される分子量は、真の分子量へ変換された前記GPCトレースのピークで測定され、一般に「ピーク分子量」と言われる。

30

【 0 0 1 6 】

本発明のブロック共重合体はスチレンと、ブタジエン、イソプレン及びこれらの混合物からなる群から選択されるジエンとのアニオン重合により調製される。前記重合化は、約-150ないし約300の範囲内の温度で、好ましくは約0ないし約100の範囲内の温度で適切な溶媒中で前記スチレン及びジエン単量体を有機アルカリ金属化合物と接触させることによって達成される。特に効果的なアニオン重合発動因子は、一般式 RLi_n を有する有機リチウム化合物であり、式中Rは、1ないし20個の炭素原子を有する脂肪族、環状脂肪族、芳香族、又はアルキル置換された芳香族炭化水素基であり、nは1ないし4の値を有する。好ましい発動因子にはn-ブチルリチウム及びsec-ブチルリチウムがある。アニオン重合のための方法は周知であり、米国特許第4,039,593号及び米国再発行特許第Re 27,145号などの参考文献において見出されうる。

40

【 0 0 1 7 】

本発明のブロック共重合体は、2ないし6個の「アーム」の混合物を有する直鎖状、直鎖共役された、又は放射状ブロック共重合体でありうる。直鎖状ブロック共重合体は、スチレンを重合化して第一Sブロックを形成し、ブタジエンを添加してEブロックを形成し

50

た後、更なるスチレンを添加して第二Sブロックを形成することによって生成されうる。直鎖共役されたブロック共重合体は第一Sブロック及びEブロックを形成した後、前記ジブロックを二機能性カップリング剤と接触させることによって生成される。放射状ブロック共重合体は少なくとも三機能性であるカップリング剤を使用することによって調製される。

【0018】

直鎖状ブロック共重合体を調製するのに有用な二機能性カップリング剤には、例えば米国特許第3,766,301号において開示される安息香酸メチルが含まれる。放射状ブロック共重合体を形成するのに有用な2、3又は4個の機能基を有する他のカップリング剤には、例えば米国特許第3,244,664号、第3,692,874号、第4,076,915号、第5,075,377号、第5,272,214号及び第5,681,895号において開示される四塩化ケイ素及びアルコキシシラン、米国特許第3,281,383号において開示されるポリエポキシド、ポリイソシアン酸塩、ポリイミン、ポリアルデヒド、ポリケトン、ポリ無水物、ポリエステル、ポリハロゲン化物、米国特許第3,594,452号において開示されるジエステル、米国特許第3,880,954号において開示されるメトキシシラン、米国特許第3,985,830号において開示されるジビニルベンゼン、米国特許第4,104,332号において開示される三塩化1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、米国特許第4,185,042号において開示されるグリシドキシトリメトキシシラン、及び米国特許第4,379,891号において開示されるオキシジプロピルビス(トリメトキシシラン)が含まれる。

【0019】

本発明のある実施態様において、使用されるカップリング剤は、一般式 $R_x - Si - (OR')_y$ のアルコキシシランであり、式中 x は0又は1、 $x + y = 3$ 又は4、 R 及び R' は同一又は異別であり、 R はアリール、直鎖状アルキル及び分岐鎖アルキル炭化水素基から選択され、及び R' は直鎖状及び分岐鎖アルキル炭化水素基から選択される。前記アリール基は、好ましくは6ないし12個の炭素原子を有する。前記アルキル基は好ましくは1ないし12個の炭素原子を有し、より好ましくは1ないし4個の炭素原子を有する。融解条件下で、これらのアルコキシシランカップリング剤は4を超える機能性を生じるようにさらに共役できる。好ましいテトラアルコキシシランは、テトラメトキシシラン(「TMSi」)、テトラエトキシシラン(「TESi」)、テトラブトキシシラン(「TBSi」)、及びテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン(「TEHSi」)である。好ましいトリアルコキシシランは、メチルトリメトキシシラン(「MTMS」)、メチルトリエトキシシラン(「MTES」)、イソブチルトリメトキシシラン(「IBTMO」)及びフェニルトリメトキシシラン(「PhTMO」)である。これらのうち、より好ましいのはテトラエトキシシラン及びメチルトリメトキシシランである。

【0020】

本発明のある重要な態様は、ポリマーの微小構造である。本発明に関連する微小構造は、前記Eブロック及び/又は E_1 ブロックにおける多量のビニルである。この立体配置は、前記ジエンの重合化の間の調節剤の使用によって達成できる。典型的な調節剤はジエチルエーテルである。参照によって本明細書にその開示が組み込まれる米国特許第Re27,145号及び米国特許第5,777,031号を参照されたい。有用とされるブロック共重合体を調製することに関する当業者に公知のいずれかの微小構造調節剤は、本発明のブロック共重合体を調製するのに使用できる。

【0021】

本発明の実施において、前記ブロック共重合体は、それらが水素化の前に前記E及び/又は E_1 ブロックにおける約60ないし約85モル%ビニルを有するように調製される。別の実施態様において、前記ブロック共重合体は、それらが約65ないし約85モル%ビニル含有量を有するように調製される。さらに別の実施態様において、前記ブロック共重合体は、それらが約70ないし約85モル%ビニル含有量を有するように調製される。本発明の別の実施態様は、ブロック共重合体が前記E及び/又は E_1 ブロックにおいて約7

3 ないし約 83 モル% ビニル含有量を有するように調製されるブロック共重合体を含む。

【0022】

ある実施態様において、本発明は水素化されたブロック共重合体である。本発明の水素化されたブロック共重合体は、本分野で公知のいくつかの水素化プロセスのうちのいずれかを使用して選択的に水素化される。例えば、前記水素化は、例えば米国特許第 3,494,942 号、第 3,634,594 号、第 3,670,054 号、第 3,700,633 号、及び第 Re. 27,145 号において教示されるものなどの方法を使用して達成でき、それらの開示は参照によって本明細書に組み込まれている。前記ポリスチレンブロックにおける前記芳香族不飽和を実質的にそのままに残す包含されたポリジエンブロックにおける二重結合に対して選択的ないずれかの水素化方法は、本発明の水素化されたブロック共重合体を調製するのに使用できる。

10

【0023】

従来技術で公知であり、本発明の水素化されたブロック共重合体を調製するのに有用な方法は、適切な触媒、特に鉄グループ金属原子、特にニッケル又はコバルトを含む触媒又は触媒前駆体及びアルミニウムアルキルなどの適切な還元剤の使用を包含する。又有用なのはチタンベースの触媒系である。一般に、前記水素化は、約 20 ないし約 100 の範囲内の温度で、及び約 100 psig (689 kPa) ないし約 5,000 psig (34,473 kPa) の範囲内の水素分圧で適切な溶媒中で達成できる。溶液全体に基づいた鉄グループ金属の重量比で約 10 ppm ないし約 500 ppm の範囲内の触媒濃度が一般に使用され、水素化条件での接触は一般に約 60 ないし約 240 分の範囲の時間で持続される。前記水素化が完了した後、前記水素化触媒及び触媒残部は一般に前記ポリマーから分離される。

20

【0024】

本発明の実施において、前記水素化されたブロック共重合体は 80% を超える水素化度を有する。このことは、前記 E 又は E₁ ブロックにおける共役ジエン二重結合の 80% を超えるものがアルケンからアルカンへ水素化されたことを意味する。ある実施態様において、前記 E 又は E₁ ブロックは約 90% を超える水素化度を有する。別の実施態様において、前記 E 又は E₁ ブロックは約 95% を超える水素化度を有する。

【0025】

本発明の実施において、前記ブロック共重合体のスチレン含有量は約 13% ないし約 25 重量% である。ある実施態様において、前記ブロック共重合体のスチレン含有量は約 15% ないし約 24% である。これらの範囲内のいずれかのスチレン含有量が本発明とともに使用できる。水素化後、前記 S ブロックにおけるスチレン二重結合の 0 ないし 10% は、本発明の実施において水素化されている。

30

【0026】

本発明のブロック共重合体における前記 S ブロックの各々の分子量は、本発明のブロック共重合体において約 5,000 ないし約 7,000 である。ある実施態様において、前記 S ブロックの各々の分子量は約 5,800 ないし約 6,600 である。本発明のブロック共重合体の S ブロックはこれらの範囲内のいずれかの分子量を有するポリスチレンブロックでありうる。

40

【0027】

本発明の実施において、前記 E ブロックは単一のポリジエンブロックである。これらのポリジエンブロックは、約 40,000 ないし約 70,000 の範囲の分子量を有することができる。前記 E₁ ブロックは、約 20,000 ないし約 35,000 の範囲の分子量を有するポリジエンブロックである。ある実施態様において、前記 E ブロックの分子量の範囲は約 45,000 ないし約 60,000 であり、共役される前の共役されるブロック共重合体の各 E₁ ブロックについての分子量の範囲は約 22,500 ないし約 30,000 である。

【0028】

従来の水素化されたブロック共重合体を上回る本発明の 1 つの利点は、簡単に鑄造でき

50

るか又は連続して成形若しくはフィルムへと押し出し成形できるか若しくは繊維へと紡糸できる高いメルトフローを有することである。この特徴によって、エンドユーザーは、特性を劣化させ、領域夾雑、煤煙を生じ、鑄型及びダイス上に堆積される添加物の使用を回避できるか又は少なくとも制限できる。しかし、本発明の水素化されたブロック共重合体は、非効率な共役由来のジブロックなどの、これらの望ましくない効果を生じうる夾雑物質が非常に低い。本発明のブロック共重合体及び水素化されたブロック共重合体のジブロック含有量は15重量%未満であり、このようなジブロックは一般式

SE 又は SE_1

を有し、式中、 S 、 E 及び E_1 はすでに定義されるとおりである。ある実施態様において、前記ジブロックレベルは10%未満であり、別の実施態様においては8%未満である。例えば、前記水素化されたブロック共重合体の構造が $(S-E_1)_2X$ である場合、前記ブロック共重合体は、前記 $S-E_1$ 種の10%未満を含有する。すべての百分率は重量比による。

【0029】

本発明の水素化されたブロック共重合体のある特徴は、それらが低い秩序-無秩序温度を有することである。本発明の水素化されたブロック共重合体の秩序-無秩序温度(ODT)は、典型的に約250未満である。250を超えると、前記ポリマーは加工するのがより困難であるが、いくつかの適用についての特定の場合には250を超えるODTが利用できる。あるこのような場合は、前記ブロック共重合体が他の構成要素と組み合わせさせて加工を改善するときである。このような他の成分は、熱可塑性ポリマー、油、樹脂、ワックス又はその類似物であってもよい。ある実施態様において、前記ODTは約240未満である。好ましくは、本発明の水素化されたブロック共重合体は約210ないし約240のODTを有する。この特性はいくつかの適用において重要であり得る。なぜなら、前記ODTが210を下回るとき、前記ブロック共重合体は望ましくない過剰の又は低い力であるずれを呈しうるからである。本発明の目的のため、前記秩序-無秩序温度は、これを上回った時、毛細管流体力学又は動的流体力学によって0剪断粘性が測定できる温度として定義される。

【0030】

本発明の目的について、「メルトインデックス」という語は、ASTM D1238にしたがって230及び2.16kg重量での前記ポリマーのメルトフローの基準である。それは、10分間に融解レオメータのオリフィスを通過するポリマーのgの単位で表される。本発明の水素化されたブロック共重合体はより高いメルトインデックスを有する同様の水素化されたブロック共重合体と比べより簡単に加工できる望ましい高いメルトインデックスを有する。ある実施態様において、本発明の水素化されたブロック共重合体は12以上のメルトインデックスを有する。別の実施態様において、本発明の水素化されたブロック共重合体は20以上のメルトインデックスを有する。さらに別の実施態様において、本発明の水素化されたブロック共重合体は40以上のメルトインデックスを有する。本発明の別の実施態様には、約20ないし約100のメルトインデックスを有する水素化されたブロック共重合体が含まれる。本発明のさらに別の実施態様は、約50ないし約85のメルトインデックスを有する水素化されたブロック共重合体を含む。

【0031】

本発明の水素化されたブロック共重合体は、融解に基づいた加工を要する物品を調製する上での使用に特に適している。例えば、本発明の水素化されたブロック共重合体は、射出成形、オーバーモールドイング(over molding)、インサート成形、浸漬、押し出し成形、回転成形(rotomolding)、スラッシュ成形、紡糸、フィルム作製、及び起泡からなる群から選択されるプロセスにおいて使用できる。このようなプロセスを使用して作製される物品には、フィルム、シート、コーティング、バンド、ストリップ、プロファイル、チューブ、塑像物、気泡、テープ、織布、糸、フィラメント、リボン、繊維、複数の繊維、繊維状織布及び複数のフィルム及び又は繊維層を含有する層状物がある。

【0032】

本発明の水素化された共重合体がこのような低い秩序 - 無秩序温度及び加工助剤を使用せずに物品を調製するのに使用できる高いメルトインデックスを有する一方、このような助剤及び他の添加物を使用することが望ましいこともある。このような添加物の典型的なものは、他のブロック共重合体、オレフィンポリマー、スチレンポリマー、粘着性付与樹脂、エンドブロック (end block) 樹脂、ポリマー増量油 (polymer extending oil)、ワックス、賦形剤、補強剤、潤滑剤、安定剤、高性能熱可塑性樹脂、及びこれらの混合物からなる群から選択されるものである。

【0033】

前記添加物がオレフィンポリマーであるとき、典型的なポリマーには、例えば、エチレンホモポリマー、エチレン / - オレフィン共重合体、プロピレンホモポリマー、プロピレン / - オレフィン共重合体、高衝撃ポリプロピレン、ブチレンホモポリマー、ブチレン / - オレフィン共重合体、及び他の オレフィン共重合体又はインターポリマー (interpolymer) が含まれる。代表的なポリオレフィンには、例えば実質的に直鎖状のエチレンポリマー、均質に分岐される直鎖状エチレンポリマー、不均質に分岐される直鎖状エチレンポリマーがあるがそれらには制限されず、それらには直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、超低密度又は非常に低密度のポリエチレン (ULDPE 又は VL DPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) 及び高压低密度ポリエチレン (LDPE) が含まれる。以下に含まれる他のポリマーは、エチレン / アクリル酸 (EAA) 共重合体、エチレン / メタクリル酸 (EMAA) イオノマー、エチレン / 酢酸ビニル (EVA) 共重合体、エチレン / ビニルアルコール (EVOH) 共重合体、エチレン / 環状オレフィン共重合体、ポリプロピレンホモポリマー及び共重合体、プロピレン / スチレン共重合体、エチレン / プロピレン共重合体、ポリブチレン、エチレン - 酸化炭素インターポリマー (interpolymer) (例、エチレン - 酸化炭素 (ECO) 共重合体、エチレン / アクリル酸 - 酸化炭素ターポリマー (terpolymer)、及びその類似物である。好ましいのは、ポリエチレン及びポリプロピレン共重合体、プラスチック、エラストマー及びインターポリマー (interpolymer) などの透明性の高い柔軟なオレフィンポリマーである。実施例には、Dow Chemical 社製の Affinity, Engage and Versify ポリマー、及び Exxon Mobil 社製の Exact and Vistamaxx ポリマーが含まれる。以下に含まれるさらに他のポリマーは、塩化ポリビニル (PVC) 及び PVC と他の材料との配合物である。

【0034】

本発明の水素化された共重合体はスチレンポリマーと混合することもできる。スチレンポリマーには例えば、結晶ポリスチレン、高衝撃ポリスチレン、中程度の衝撃のポリスチレン、スチレン / アクリロニトリル共重合体、スチレン / アクリロニトリル / ブタジエン (ABS) ポリマー、シンジオタクチック (syndiotactic) ポリスチレン及びスチレン / オレフィン共重合体が含まれる。代表的なスチレン / オレフィン共重合体は、好ましくは少なくとも 20 重量 % の共重合されたスチレン単量体を含有する、実質的にランダムなエチレン / スチレン共重合体又はプロピレン / スチレン共重合体である。Himont 社 (現 Basell 社) によって本来開発された商標名 Interloy^(R) のもとで提供されるものなどのスチレンにより接合されたポリプロピレンポリマーも含まれる。本発明の水素化された共重合体は、スチレン - ジエン - スチレントリブロック、放射型又は星型のブロックポリマー、スチレン - ジエンジブロックポリマー、及びこれらのポリマーの水素化バージョンなどの他のブロック共重合体とも混合できる。使用できる高ビニルポリマーの実施例には Kuraray 社製の Hybrar^(R) 及び JSR 社製の Dynaron が含まれる。

【0035】

本発明の明細書及び請求項の目的のため、「高性能熱可塑性樹脂」という語は以下の表 1 に列挙され、米国特許第 4, 107, 131 号にさらに定義されるクラスに見られるさ

10

20

30

40

50

さまざまなポリマーを包含し、米国特許第4,107,131号の開示は参照によって本明細書に組み込まれている。

【0036】

【表1】

表A

熱可塑性ポリエステル
熱可塑性ポリウレタン
ポリ(アリアルエーテル)及びポリ(アリアルスルホン)
ポリカーボネート
アセタール樹脂
ポリアミド
ハロゲン化熱可塑性物質
ニトリル遮蔽樹脂
ポリ(メタクリル酸メチル)
環状オレフィン共重合体

10

20

【0037】

本発明の水素化されたブロック共重合体とともに使用される添加物が粘着性付与樹脂であるとき、典型的な樹脂にはポリスチレンブロック相溶性樹脂及び中間ブロック相溶性樹脂が含まれる。前記ポリスチレンブロック相溶性樹脂は、クマロン-インデン樹脂、ポリインデン樹脂、ポリ(メチルインデン)樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニルトルエン-メチルスチレン樹脂、メチルスチレン樹脂及びポリフェニレンエーテル、特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の群から選択できる。このような樹脂は例えば、「HERCURES」、「ENDEX」、「KRISTALEX」、「NEVCHEM」及び「PICCOTEX」の登録商標のもとで販売される。前記水素化された(中間)ブロックと適合性のある樹脂は、適合性C5炭化水素樹脂、水素化されたC5炭化水素樹脂、スチレン化されるC5樹脂、C5/C9樹脂、スチレン化されるテルペン樹脂、十分に水素化されたか又は部分的に水素化されたC9炭化水素樹脂、ロジンエステル(rosins ester)、ロジン(rosins)誘導体及びこれらの混合物からなる群から選択されることができる。これらの樹脂は例えば、「REGALITE」、「REGALREZ」、「ESCOREZ」及び「ARKON」の登録商標のもとで販売される。又、ポリスチレンブロック相溶性樹脂及び中間ブロック相溶性樹脂の両者を使用することもできる。

30

【0038】

添加物がエラストマーポリエチレン又はポリプロピレン共重合体であるとき、例として、Dow Chemical社製のAffinity, Engage and Versifyポリマー、及びExxon Mobil社製のExact and Vista max xポリマーが含まれる。

40

【0039】

前述の添加物が使用できる一方で、煙煤、ダイス蓄積、鋳型蓄積、領域夾雑、及びそれらの類似を含むがそれには制限されない固有の問題を回避するために前述の添加物の使用を制限することはしばしば望ましい。ある実施態様において、本発明の水素化されたブロック共重合体を使用して調製される物品に存在する添加物の総濃度は、重量比で約0.001%ないし約25%である。別の実施態様において、本発明の水素化されたブロック共重合体を使用して調製される物品に存在する添加物の総濃度は、重量比で約0.001%ないし約10%である。さらに別の実施態様において、本発明の水素化されたブロック共

50

重合体を使用して調製される物品に存在する添加物の総濃度は、重量比で約 0.001% ないし約 5% である。本発明の別の実施態様には、本発明の水素化されたブロック共重合体を使用して調製される物品に存在する添加物の総濃度が、重量比で約 0.001% ないし約 1% である場合が含まれる。

【0040】

本発明のポリマーは、そのままポリマーとして、又は配合物中でのいずれかで多くの用途に使用できる。以下のさまざまな最終用途及び/又はプロセスが例示されるが、本発明に対して制限を加えてはいない。すなわち、

- ・ポリマー修飾用途
- ・玩具、医療用デバイスの射出成形
- ・押し出し成形フィルム、チューブ、外形
- ・エアバッグ、ハンドルなどの自動車パーツ、個人用ケア、グリップ、やわらかい感触の適用品のためのオーバーモルディング (over molding) 用途
- ・グローブなどの浸漬された用品
- ・シート成形化合物又はトレイのためのバルク成形化合物などにおけるサーモセット用途

10

- ・玩具及び他の物品のための回転成形
- ・自動車外板のスラッシュ成形
- ・コーティングのための熱溶射
- ・医療用デバイスのためのブロンフィルム
- ・ホットメルト接着剤
- ・自動車/産業用パーツのためのブロー成形
- ・個人用衛生用品のためのフィルム及び繊維
- ・機能化されたポリマーのための層
- ・屋根板
- ・ジオメンブレン用途

20

である。

【0041】

本発明の水素化されたブロック共重合体は非常に弾性のある特性を有し、なおかつ非常に高いメルトインデックスも有する。ある実施態様において、本発明の水素化されたブロック共重合体は、300%までの伸長後の第一収縮周期において50%を超えるヒステリシス回復及び20%未満の永久ひずみを有する。例えば、本発明の好ましい実施態様は、50を超えるメルトインデックス及び60%を超えるヒステリシス回復を有する水素化されたブロック共重合体である。前記実施態様は、単独で又は複数の他の層による層状構造において使用できる直接的な押し出し成形によって作製されるフィルム、テープ、チューブ、ストリップ、繊維、又はフィラメントからなる群から選択される物品、又は射出成形、スラッシュ成形、回転成形、圧縮成形、及び浸漬からなる群から選択されるプロセスによって調製される透明で柔軟な部分を調製するのに特に有用である。

30

【0042】

安定剤、増量油 (extender oil)、ワックス、粘着性付与樹脂、エンドブロック樹脂、表面修飾剤及びポリオレフィンを含む群から選択される流動、剛性又は弾性を向上させる添加物の重量比で 0.001% ないし 10% を必要に応じて含むこれらの物品が調製できる。存在するとき、前記添加物はポリエチレン又はポリプロピレンのホモポリマー又は共重合体を含むことができる。ある実施態様において、前記ポリエチレン又はポリプロピレンのホモポリマー又は共重合体は、ポリエチレン又はポリプロピレンのブラストマー、エラストマー又はインターポリマー (interpolymer) でありうる高い透明度のポリプロピレン共重合体である。

40

【実施例】

【0043】

以下の実施例は、本発明を説明するために提供される。前記実施例は、本発明の範囲を

50

制限するよう企図されてはならず、前記実施例はそうのように解釈されるべきではない。量は特段の記載がなければ重量部分又は重量%である。

【0044】

(実施例1)

微小構造調節剤の存在下でのスチレンのアニオン重合、次いでブタジエンのアニオン重合、その後のカップリング及び次いで水素化によって、水素化されたブロック共重合体を調製する。シクロヘキサン361g及びスチレン16.7kgを反応器へ投入することによって、ジブロックポリマー陰イオンであるS-B-Liを調製する。前記反応器の温度は約40℃まで上昇した。s-ブチルリチウムのわずかな一定分量を色彩の第一兆候まで添加することによって不純物を除去した。シクロヘキサンに溶解したs-ブチルリチウムの約12重量%溶液の1900mlの溶液を添加し、前記スチレンを約60℃で完全に重合化させた。前記反応において生成されるポリスチレンの分子量はGPCにより6,400であると測定された。1,2-ジエトキシプロパン320gを添加した後、ブタジエン72.6kgを約60℃の温度に保つ速度で添加した。前記ブタジエンの重合終了時に回収される試料は、¹H NMRに基づいた21.3重量%のスチレン含有量及び69%のビニル含有量、及びGPCによって測定される35,000の総分子量を有した。前記ブタジエンの大部分の重合後、イソブレン623gを添加した。前記イソブレンを重合後、TESi257gを添加し、カップリング反応を60℃で60分間進行させた。メタノール(8.5g、Li1モルあたり0.1モル)を添加して前記反応を終了した。最終生成物は91%のカップリング効率を有し、カップリング後の種の72%は直鎖状、残りの28%が3アームの放射状であった。

【0045】

前記ポリマーの試料をコバルトネオデカン酸アルミニウムトリエチル触媒(Al/Co = 1.7モル/モル)の溶液の[Co]として20ppmの存在下で0.09meq/gの残余オレフィン濃度になるよう水素化した。これらの条件下で水素化した後、前記ポリマーは91%がカップリングしたままであった。前記触媒をリン酸水溶液で洗浄することによって除去し、水素化されたポリマーに対して典型的な条件下で水蒸気蒸留を介して前記ポリマーを回収した。

【0046】

前記スチレンブロック及びブタジエン/イソブレンブロックの分子量が決定できるよう試料を採取した。水素化前の1,2立体配置におけるブタジエンの量及びカップリング効率も決定した。前記水素化されたブロック共重合体をメルトフロー及びODTについて検査した。前記検査の結果を以下の表1に表す。

【0047】

(実施例2)

微小構造調節剤の存在下でのスチレンの、次いでブタジエンのアニオン重合、その後のカップリング及び次いで水素化によって、水素化されたブロック共重合体を調製した。ジブロックポリマー陰イオンであるS-B-Liを、シクロヘキサン348g及びスチレン26kgを反応器へ投入することによって調製した。前記反応器の温度は、約40℃まで上昇した。s-ブチルリチウムのわずかな一定分量を色彩の第一兆候まで添加することによって不純物を除去した。シクロヘキサンに溶解したs-ブチルリチウムの約12重量%溶液の3,160mlの溶液を添加し、前記スチレンを約60℃で完全に重合した。前記反応において生成されるポリスチレンの分子量はGPCにより6,200であると測定された。前記温度を60℃に維持し、1,2-ジエトキシプロパン450gを添加した後、前記温度が約60℃のままになるような速度でブタジエン90kgを添加した。前記ブタジエン重合化の終了時に回収される試料は、¹H NMRに基づいた22重量%のスチレン含有量及び81%のビニル含有量及びGPCによって測定される30,200の総分子量を有した。イソブレンを重合した後、TESi363gを添加し、カップリング反応を60℃で60分間進行させた。メタノール(15g、Li1モルあたり0.1モル)を添加して前記反応を終了した。最終生成物は89%のカップリング効率を有し、カップリン

グ後の種の65%は直鎖状、残りの35%が3アームの放射状であった。

【0048】

前記ポリマーの試料をニッケルオクタン酸アルミニウムトリエチル触媒 ($Al/Ni = 2.1$ モル/モル) の 20 ppm Ni / 溶液の存在下で 0.17 meq/g の残余オレフィン濃度になるよう水素化した。これらの条件下で水素化した後、前記ポリマーは89%カップリングしていた。前記触媒をリン酸水溶液で洗浄することによって除去し、水素化されたポリマーに対して典型的な条件下で水蒸気蒸留を介して前記ポリマーを回収した。

【0049】

前記スチレンブロック及びブタジエンブロックの分子量が決定できるよう試料を採取した。水素化前の1, 2 立体配置におけるブタジエンの量及びカップリング効率も決定した。前記水素化されたブロック共重合体をメルトフロー及びODTについて検査した。前記検査の結果を以下の表1に表す。

【0050】

(実施例3)

水素化されたブロック共重合体を微小構造調節剤の存在下でのスチレンの、次いでブタジエンのアニオン重合、その後のカップリング及び次いで水素化により調製した。ジブロックポリマー陰イオンである $S-B-Li$ を、シクロヘキサン 243 kg 及びスチレン 20 kg を反応器へ投入することによって調製した。前記反応器の温度は約 40°C まで上昇した。 s -ブチルリチウムのわずかな一定分量を色彩の第一兆候まで添加することによって不純物を除去した。シクロヘキサンに溶解した s -ブチルリチウムの約12重量%溶液の $2,500\text{ ml}$ の溶液を添加し、前記スチレンを約 60°C で完全に重合化させた。前記反応において生成されるポリスチレンの分子量はGPCにより $6,100$ であると測定された。温度を 60°C に維持し、 $1,2$ -ジエトキシプロパン 210 g を添加した後、前記温度が約 60°C のままになるような速度でブタジエン 60 kg を添加した。前記ブタジエン重合化の終了時に回収される試料は、 ^1H NMR に基づいた22重量%のスチレン含有量及び76%のビニル含有量及びGPCによって測定される $27,700$ の総分子量を有した。前記ブタジエンを重合した後、TESi 243 g を添加し、カップリング反応を 60°C で60分間進行させた。最終生成物は94%のカップリング効率を有し、カップリング後の種の62%は直鎖状、残りの38%が3アームの放射状であった。

【0051】

前記ポリマーの試料をニッケルオクタン酸アルミニウムトリエチル触媒 ($Al/Ni = 2.1$ モル/モル) の 10 ppm Ni / 溶液の存在下で 0.17 meq/g の残余オレフィン濃度になるよう水素化した。これらの条件下で水素化した後、前記ポリマーは89%がカップリングしたままであった。前記触媒をリン酸水溶液で洗浄することによって除去し、水素化されたポリマーに対して典型的な条件下で水蒸気蒸留を介して前記ポリマーを回収した。

【0052】

前記スチレンブロック及びブタジエンブロックの分子量が決定できるよう試料を採取した。水素化前の1, 2 立体配置におけるブタジエンの量及びカップリング効率も決定した。前記水素化されたブロック共重合体をメルトフロー及びODTについて検査した。前記検査の結果を以下の表1に表す。

【0053】

(実施例4)

前記スチレンブロックが $6,200$ の分子量を有し、カップリング前の総分子量が $33,200$ であり、ビニル含有量が78%であり、カップリング度が97%であるように前記スチレン及びブタジエンの投入を変化させ、実施例2及び3の方法によりポリマーを調製した。水素化後、カップリング効率は96%であり、残余不飽和は 0.1 meq/g であった。

【0054】

(実施例5)

10

20

30

40

50

メチルトリメトキシシランをカップリング剤として使用したことを除き、実施例 2 及び 3 の方法によってポリマーを調製した。スチレンブロックが 6 , 2 0 0 の分子量を有し、カップリング前の総分子量が 3 2 , 8 0 0 であり、ビニル含有量が 7 6 であり、カップリング度が 9 4 であるように、前記スチレン及びブタジエンを投入した。

【 0 0 5 5 】

(実施例 6)

テトラメトキシシランをカップリング剤として使用したことを除き、実施例 2 及び 3 の方法によってポリマーを調製した。スチレンブロックが 6 , 1 0 0 の分子量を有し、カップリング前の総分子量が 3 4 , 5 0 0 であり、ビニル含有量が 7 6 であり、カップリング度が 9 5 であるように、前記スチレン及びブタジエンを負荷した。

【 0 0 5 6 】

比較例 I 、 I I 及び I I I

比較上の水素化されたブロック共重合体 I 及び I I を調製し、実施例 2 と実質的に同一に検査したが、例外は前記スチレンブロック分子量が本発明の最大分子量よりも大きいことであった。比較例 I I I を、スチレン、次いでブタジエン、次いでスチレンの連続的な重合化の後に水素化することによって調製した。前記検査の結果を以下の表 1 に表す。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

表1

実施例番号 #	Sブロック mwt (k)	Eブロック mwt (k)	カップリング 効率	Eブロック中の1, 2 -ブタジエン %	ODT °C	メルト インデックス
1	6.4	27.7	91	68	250	18
2	6.2	24.0	89	81	230	81
3	6.1	21.6	94	76	230	72
4	6.2	27.0	97	78	240	17
5	6.2	26.6	94	76	<250	31
6	6.1	28.5	95	76	<250	20
I	7.5	30.8	84	67	260	10
II	7.9	26.8	92	69	300+	6
III	7.2	55.8	8.5*	68	300+	7

列挙される分子量の値はゲル浸透クロマトグラフィー及びポリスチレン標準物質を使用して決定される真の分子量である。

Bohlin VORレオメータを使用して前記ODTを測定した。

メルトインデックス検査方法[230°C、2. 16kg、ASTM D-1238]

【 0 0 5 8 】

実施例 1 ないし 4 及び比較例 I ないし I I I は、前記 S ブロックの分子量がメルトインデックス及び / 又は O D T に及ぼす有意な効果を有しうることを示した。

【 0 0 5 9 】

(実施例 5 ないし 7)

フィルムを表 1 にあるポリマーのいくつかから、 0 . 1 5 % 放出剤及び 0 . 0 2 % E t h a n o x 3 3 0 安定剤を添加した後、 2 3 0 で D a v i s S t a n d a r d キャストフィルムライン上で押し出し成形することによって調製した。ポリマー 2 及び 3 は低い押し出し成形圧力を付与し、それらの高い流動のため滑らかで透明なフィルムを形成した。比較例 I I I は高い押し出し成形背景圧力により粗めのフィルムを形成した。A S T M D 4 1 2 にしたがって押し出し成形の方向で測定されるこれらのフィルムの弾力特性及びヒステリシス特性を表 2 に示す。 3 0 0 % に至る伸長後の高い第一周期回復及び低い永

久ひずみによって示される優れた張力及び弾性をすべてが示す。

【 0 0 6 0 】

【 表 3 】

表2

実施例番号	5	6	7
ポリマー	2	3	III
特性	MD	MD	MD
2in／分でのストレス－変形			
破壊時の最大ストレス(psi)	1887	1584	2044
破壊時の変形(%)	970	938	922
100%でのストレス、psi	206	177	205
300%でのストレス、psi	440	382	429
300%、3周期までの 履歴現象			
周期1回復	74	75	81
永久ひずみ(%)	9	8	10
最大ストレス(psi)	404	358	346

10

【 0 0 6 1 】

20

(実施例 8 ないし 1 6)

実施例 3 のポリマーを、30 のメルトフローを有するポリプロピレン共重合体である Dow Chemical 社製 6 D 4 3、低分子量ポリプロピレンホモポリマーである Eastman Chemical 社製 Estaflex P 1 0 1 0、Eastman Chemical 社から REGALREZ 1 1 2 6 とし て 商 業 的 に 入 手 可 能 な 水 素 化 さ れ た 炭 化 水 素 樹 脂 及 び Nova Chemical 社から NOVA 5 5 5 とし て 商 業 的 に 入 手 可 能 な ポ リ ス チ レ ン と、表 4 に 示 さ れ る 割 合 で、2 2 0 で Brabender ミキサーを使用して、前記ミキサーを約 6 5 r p m で 作 動 し て 配 合 し た。前記配合した水素化された共重合体を前述のように検査し、前記結果を以下の表 3 に示す。

【 0 0 6 2 】

30

【表 4】

表3

実施例	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	画分	画分	画分	画分	画分	画分	画分	画分	画分
ポリマー-3	1	0.95	0.9	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
Dow 6D43 PP		0.05	0.1	0.2					0.07
Regalrez 1126						0.1	0.1	0.13	0.13
Eastoflex P1010					0.1			0.07	
Nova 555 PS							0.1		
Ethanox 330	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
総量 (g)	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	42.43	42.43	43.2	43.2
特性									
透明度	透明	透明	透明	濁っている	透明	透明	濁っている	透明	透明
2in/分での ストレス-変形 破壊時の最大 ストレス、psi	1678	1406	1401	1239	1152	1350	1304	1266	1336
破壊時の変形、 %	936	915	932	747	951	1028	832	1082	1032
100%でのストレス 、psi	224	233	244	321	180	178	132	130	175
300%でのストレス 、psi	450	451	465	666	359	348	327	272	356
300%、3周期に対する 履歴現象									
周期1回復	73	65	60	52	68	70	84	75	65
永久ひずみ(%)	16	20	21	26	20	20	20	18	22
最大ストレス(psi)	338	348	329	497	302	281	220	212	289

10

20

【 0 0 6 3 】

実施例 9、10 及び 11 は、ヒステリシス回復を犠牲にして 100 及び 300 % の伸長時の係数によって示される剛性を増大させるようポリプロピレンを添加できることを示した。実施例 12 は、粘着性付与樹脂 Regalrez 1126 の添加時と同様、結晶性 P1010 ポリプロピレンの添加がより少なければ係数が低下することを示した。粘着性付与樹脂と PS 又は PP との組み合わせは、透明度を維持しながら流量又は剛性を亢進するのに使用できるが、しかしながら、修飾のないベースポリマーは前記配合物のほとんどと比較して特性のより優れたバランスを保持した。このことは、添加物の最小量とともに良質のポリマーを使用する実際のプロセスにおいて物品を作製する重要性を示した。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ハンドリン, デイル・ジユニア

アメリカ合衆国、テキサス・77077、ヒューストン、ヘザーヒル・プレイス・14211

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 国際公開第03/064527(WO, A1)

特開平10-279773(JP, A)

国際公開第03/064528(WO, A1)

特表2007-526387(JP, A)

国際公開第02/028965(WO, A1)

特開昭54-133544(JP, A)

特開2004-292789(JP, A)

国際公開第02/098521(WO, A1)

特開平05-222114(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F8/04

C08F297/04

C08L53/02