

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-513544  
(P2011-513544A)

(43) 公表日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 25/12 (2006.01)	CO8L 25/12	4 J 002
CO8L 53/02 (2006.01)	CO8L 53/02	
CO8L 25/06 (2006.01)	CO8L 25/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2010-549135 (P2010-549135)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf e n, Germany
(86) (22) 出願日	平成21年3月4日 (2009.3.4)	(72) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(85) 翻訳文提出日	平成22年10月28日 (2010.10.28)	(72) 発明者	クノル, コンラート ドイツ、68199、マンハイム、タンホ イザーリング、71
(86) 國際出願番号	PCT/EP2009/052536		
(87) 國際公開番号	W02009/109593		
(87) 國際公開日	平成21年9月11日 (2009.9.11)		
(31) 優先権主張番号	08152287.2		
(32) 優先日	平成20年3月5日 (2008.3.5)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリルコポリマーとブロックコポリマーの強靭で剛直な混合物

## (57) 【要約】

少なくとも一種のアルキル化スチレンとアクリロニトリルと適當なら少なくとも一種の他のモノマーからなる少なくとも一種のコポリマーAと、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる少なくとも一種の硬質相形成ブロックと少なくとも一種のビニル芳香族モノマーと少なくとも一種のジエントからなる少なくとも一種の軟質相形成ブロックとを有する少なくとも一種のブロックコポリマーBと、少なくとも一種の他のコポリマーCと、適當なら、一種のポリマーDトからなる組成物であって、前記コポリマーCが、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロックと少なくとも一種のジエンからなる第二のブロックと少なくとも一種のメタクリル酸メチルモノマーからなる、または少なくとも50重量%のメタクリル酸メチルを含む第三のブロックとからなる少なくとも一種のトリブロックコポリマーであり、ポリマーDが無色透明な耐衝撃性ポリスチレンから選ばれる少なくとも一種のスチレンポリマーである組成物。本発明はまた、本発明の組成物の製造方法、本発明の組成物の成型物、箔、纖維、または発泡体の製造への利用、本発明の組成物からなる成型物、箔、纖維、または発泡体、および本発明の組成物の集積回路(マクロチップ)などの電子部品の包装(“電子部品包装”)としての利用に、化学工学や、家庭用品、また歯ブラシ入れや化粧品容器などの浴室用品などの用途での容器やチューブ、面としての利用、医療品または医療用具としての、また玩具中の利用に関する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の成分を含む組成物：

A. 以下の成分からなる少なくとも一種のコポリマー A

a 1 ) 成分 A 1 としての少なくとも一種のアルキル化スチレンと；

a 2 ) 成分 A 2 としてアクリロニトリルと；

a 3 ) 適当なら、成分 A 3 としての少なくとも一種の他のモノマー；

B. 以下の成分からなる少なくとも一種のブロックコポリマー B：

b 1 ) 硬質相を形成する、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる少なくとも一種のブロック B 1 と、

b 2 ) 軟質相を形成する、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーと少なくとも一種のジエントからなる少なくとも一種のブロック B 2 ；

C. 以下の成分からなる少なくとも一種のトリブロックコポリマー C：

c 1 ) 少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロック C 1 と、

c 2 ) 少なくとも一種のジエンからなる第二のブロック C 2 と、

c 3 ) 少なくとも一種のメタクリル酸メチルモノマーからなるか、または少なくとも 50 重量 % のメタクリル酸メチルを含む第三のブロック C 3 ；および

D. 適当なら、無色透明ポリスチレンと耐衝撃性ポリスチレンから選ばれる少なくとも一種のスチレンポリマー。

## 【請求項 2】

以下の成分を含む請求項 1 に記載の組成物：

A. 30 ~ 85 重量 % の、好ましくは 45 ~ 80 重量 %、特に好ましくは 55 ~ 75 重量 % の前記コポリマー A と；

B. 5 ~ 69.9 重量 % の、好ましくは 10 ~ 52 重量 %、特に好ましくは 19 ~ 41 重量 % の前記ブロックコポリマー B と；

C. 0.1 ~ 45 重量 % の、好ましくは 3 ~ 34.9 重量 %、特に好ましくは 4 ~ 17 重量 % の前記コポリマー C と；

D. 0 ~ 50 重量 % の、好ましくは 0.1 ~ 45 重量 %、特に好ましくは 3 ~ 40 重量 % の成分 D

(なお、成分 A と B と C、また適当なら加えられる成分 D の総計を 100 % とする)。

## 【請求項 3】

前記コポリマー A が、

a 1 ) 60 ~ 90 重量 % の、好ましくは 65 ~ 80 重量 % の、成分 A 1 としての少なくとも一種のアルキル化スチレンと、

a 2 ) 10 ~ 40 重量 % の、好ましくは 20 ~ 35 重量 % の、成分 A 2 としてのアクリロニトリルと、

a 3 ) 0 ~ 50 重量 % 、好ましくは 0 ~ 40 重量 % の、成分 A 3 としての少なくとも一種の他のモノマー (なお、成分 A 1 と A 2 と A 3 の総計を 100 % とする)

を含む請求項 1 または 2 に記載組成物。

## 【請求項 4】

前記ブロックコポリマー B のモノマー組成が、15 ~ 65 重量 % の、好ましくは 15 ~ 50 重量 % のジエンと、35 ~ 85 重量 % の、好ましくは 50 ~ 85 重量 % のビニル芳香族モノマー (なお、ジエンとビニル芳香族モノマーの総計を 100 重量 % とする) である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記ブロックコポリマー B が、少なくとも 2 種の硬質相形成ブロック B 1 とこれらの間にある少なくとも一種の軟質相形成ブロック B 2 からなり、ブロック B 2 中のビニル芳香族モノマーとジエンが好ましくはランダムに分布している請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 6】

10

20

30

40

50

ブロックコポリマーB中において、軟質相形成ブロックB2(ポリジエン)のジエン単位の1,2-結合の相対比率が、1,2-および1,4-シス/トランスの総計に対して、20%である、好ましくは10~20%、特に好ましくは12~16%である請求項1~5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

ブロックコポリマーB中において、前記ブロックB1がスチレンからなり、前記ブロックB2がブタジエンとスチレンとからなる請求項1~6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

前記トリブロックコポリマーCが、  
c1) 10~88重量%の、好ましくは15~80重量%、特に好ましくは15~55重量%の第一のブロックC1と、

c2) 2~80重量%の、好ましくは5~70重量%、特に好ましくは10~45重量%の第二のブロックC2と、

c3) 10~88重量%の、好ましくは15~80重量%、特に好ましくは35~75重量%の第三のブロックC3(なお、成分C1とC2とC3の総計が100重量%である)とからなる請求項1~7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

前記トリブロックコポリマーCが、スチレンと-メチルスチレンから選ばれる少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロックC1と、ブタジエンとイソブレンから選ばれる少なくとも一種のジエンからなる第二のブロックC2と、少なくとも60重量%のPMMAからなる第三のブロックC3とからなる請求項1~8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

成分Dが無色透明ポリスチレンである請求項1~9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

他の成分Eとしてゴム状スチレンブロックコポリマーが含まれる請求項1~10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項12】

成分AとBとCと、適當なら成分D、また適當なら成分E、また適當なら他の添加物を混合することを特徴とする請求項1~11のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項13】

請求項1~11のいずれか一項に記載の組成物の成型物、箔、繊維、または発泡体の製造のための利用。

【請求項14】

請求項1~11のいずれか一項に記載の組成物からなる成型物、箔、繊維、あるいは発泡体。

【請求項15】

電子部品の包材としての、または化学工学、家庭用品、浴室用品、ハウジング、チューブ、面材、医療品または医療用具、または玩具に利用される包装としての請求項1~11のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも一種のアルキル化スチレンとアクリロニトリルと適當なら少なくとも一種の他のモノマーからなる少なくとも一種のコポリマーAと、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる少なくとも一種の硬質相形成ブロックと少なくとも一種のビニル芳香族モノマーと少なくとも一種のジエントからなる少なくとも一種の軟質相形成ブロックとを有する少なくとも一種のブロックコポリマーBと、少なくとも一種のブロックコポリマーCとからなる組成物であって、コポリマーCが、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロックと、少なくとも一種のジエンからなる第二のブロック

20

30

30

40

50

と、少なくとも一種のメタクリル酸メチルモノマーからなる、または少なくとも50重量%のメタクリル酸メチルを含む第三のブロックとからなる少なくとも一種のトリブロックコポリマーであり、ポリマーDが、無色透明で耐衝撃性のポリスチレンから選ばれる少なくとも一種のスチレンポリマーである。本発明はまた、本発明の組成物の製造方法、本発明の組成物の成型物や箔、繊維、発泡体の製造への利用、本発明の組成物からなる成型物や箔、繊維、発泡体、および本発明の組成物の、集積回路(マクロチップ)などの電子部品の包装(「電子部品包装」)への、化学工学への、家庭用品、また歯ブラシ入れや化粧品容器などの浴室製品中の筐体やチューブ、面としての、医療品または医療用具としての、また玩具中の利用に関する。

【背景技術】

10

【0002】

熱可塑性組成物は、極めて多様な用途で使用されている。これらの熱可塑性組成物のもついろいろな性能が、本出願の機能として重要である。「電子充填」あるいは「電子包装」として知られる分野においては、電子部品にハウジングが提供される。これらのハウジングは、例えば電気通信や計測、あるいはトラフィックエンジニアリングに使用される。「電子包装」分野においては、熱可塑記録材料として通常硬質PVCが用いられる。PVCは原則として好適ではあるが、多くの企業では無塩素製品を求めている。

【0003】

本発明の目的は、「電子充填」分野において、硬質PVCを、他の適当な-メチルスチレン-アクリロニトリルコポリマー(AMSAN)系の無塩素熱可塑性組成物で置き換えることである。

20

【0004】

AM SANコポリマーや、これらのコポリマーを含む熱可塑性成形組成物は、当業界の熟練者には公知である。

【0005】

例えば、EP-A 0 7 6 7 2 1 3は、エラストマーからなるグラフトコアと、スチレン化合物及び/又はアクリレートまたはメタクリレートと、一種以上の他のモノマーからなるグラフトシェルとからなるグラフトコポリマー(成分A)と、スチレン及び/又は-メチルスチレンと、適当ならアクリロニトリル、また適当なら一種以上の他のモノマーからなる熱可塑性ポリマー(成分B)と、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーの共重合単位を持ち、硬質相を形成するブロックA及び/又はジエン系モノマーからなり、第一のエラストマー(軟質)相を形成するブロックBと、ビニル芳香族モノマーとジエンとを共重合単位とし、軟質相を形成する少なくとも一種のエラストマー性ブロックB/Aとからなるエラストマー性ブロックコポリマー(成分C)と、適当なら、スチレン及び/又は-メチルスチレンとブタジエン、及び/又はイソブレンからなる複数のブロックコポリマー鎖を、多官能性分子で結合して得られる星形構造のポリマーとからなる熱可塑性成形組成物に関する。EP-A 0 7 6 7 2 1 3に記載の熱可塑性成形組成物は、例えば、PVC代替のプラスチックフィルムに使用可能である。

30

【0006】

DE-A 4 4 2 0 9 5 2は、ビニル芳香族モノマーの共重合単位を有し、硬質相を形成する少なくとも一種のブロックA、及び/又はジエン系モノマーを有し、第一のエラストマー(軟質)相を形成するブロックBと、ビニル芳香族モノマーとジエンの共重合単位を有し、軟質相を形成する少なくとも一種のエラストマー性ブロックB/Aとを有するエラストマー性のブロックコポリマーであって、このブロックコポリマーが通常は透明であり、完全に熱可塑的な方法で加工可能であるものに関する。DE-A 4 4 2 0 9 5 2に記載のブロックコポリマーは、従来の熱可塑性樹脂の加工方法を用いて、エラストマー性成形物を、例えば箔や発泡体、熱成型物、射出成型物、あるいは押出成形物の形で製造するに極めて適している。

40

【0007】

50

WO 0 0 / 5 8 3 8 0は、ビニル芳香族モノマーからなる少なくとも2種の硬いブロッ

クS1とS2と、これらの間にあり、ビニル芳香族モノマーとジエンとからなる少なくとも一種の軟らかいランダムブロックB/Sとからなるブロックコポリマーであって、硬質ブロックの比率が、全体のブロックコポリマー中で40%を超えるものを開示している。WO00/58380に記載のブロックコポリマーは、他のスチレンポリマーと加工でき、透明なポリマー混合物を与える。WO00/58380に記載のブロックコポリマーやそのポリマー混合物は、バランスの取れた強靭性/剛性比をもつ繊維や箔、成型物の製造に使用できる。

## 【0008】

-メチルスチレン-アクリロニトリルコポリマー(AMSAN)と、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる硬質相形成ブロックと少なくとも一種のビニル芳香族モノマーと少なくとも一種のジエントからなる軟質相形成ブロックとからなるブロックコポリマーとを含む混合物の欠点は、AMSANとブロックコポリマーの相溶性が不適当であり、このため、例えば押出フィルム中または成型物中でAMSANとブロックコポリマーの偏析が起こることである。

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

したがって、本発明の目的は、AMSANコポリマーと上記のブロックコポリマートからなる組成物であって、上記の成分の偏析が抑えられたあるいは防止されたものを提供することである。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

この目的は、以下の成分からなる組成物を提供することで達成可能である。

## 【0011】

A.以下の成分からなる少なくとも一種のコポリマーA:

a1)成分A1としての少なくとも一種のアルキル化スチレンと;

a2)成分A2としてのアクリロニトリルと;

a3)適当なら、成分A3としての少なくとも一種の他のモノマー;

## 【0012】

B.以下の成分からなる少なくとも一種のブロックコポリマーB:

30

b1)硬質相を形成する、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる少なくとも一種のブロックB1と、

b2)軟質相を形成する、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーと少なくとも一種のジエンとからなる少なくとも一種のブロックB2;

## 【0013】

C.以下の成分からなる少なくとも一種のトリブロックコポリマーC:

c1)少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロックC1、

c2)少なくとも一種のジエンからなる第二のブロックC2、

c3)少なくとも一種のメタクリル酸メチルモノマーまたは少なくとも50重量%のメタクリル酸メチルからなる第三のブロックC3;および

40

## 【0014】

D.適当なら、無色透明ポリスチレンと耐衝撃性ポリスチレンから選ばれる少なくとも一種のスチレンポリマー。

## 【0015】

成分Cのトリブロックコポリマーが、コポリマーAとブロックコポリマーBの相溶化剤としてたいへん好適であることが明らかとなった。また、成分Cを添加すると、コポリマーAとブロックコポリマーBからなる組成物の韌性が増加する。本発明の組成物は、特性のバランスに優れていることに、特に高剛性と強靭性と透明性のバランスに優れていることに特徴がある。

## 【0016】

50

一般に、成分Cは少量でも相溶化剤として十分であり、成分AとBとを含む組成の韌性を増加させるのに十分である。本発明の組成物は、一般的には、成分AとBとC、また適当なら加えられる成分Dの総計に対して、0.1～10重量%の、好ましくは3～10重量%、特に好ましくは4～6重量%の成分Cを含む。成分Dを使用する場合、成分Dの使用量は、通常0.1～10重量%、好ましくは3～10重量%である。

## 【0017】

本発明の組成物は、通常、成分AとBとC、また適当なら加えられる成分Dの総計に対して、30～85重量%の、好ましくは45～80重量%、特に好ましくは55～75重量%の成分Aを含む。

## 【0018】

本発明の組成物中のブロックコポリマーBの量は、一般的には、成分AとBとC、また適当なら加えられる成分Dの総計に対して、5～69.9重量%であり、好ましくは10～52重量%、特に好ましくは19～41重量%である。

## 【0019】

したがって、本発明は好ましくは以下のものを含む本発明の組成物を提供する：  
A. 30～85重量%の、好ましくは45～80重量%、特に好ましくは55～75重量%のコポリマーA；

B. 5～69.9重量%の、好ましくは10～52重量%、特に好ましくは19～41重量%、のブロックコポリマーB；

C. 0.1～45重量%の、好ましくは3～34.9重量%、特に好ましくは4～17重量%のコポリマーC；および

D. 0～50重量%の、好ましくは0.1～45重量%、特に好ましくは3～40重量%の成分D、

（なお、成分AとBとC、また適当なら加えられる成分Dの総計を100%とする）。

## 【0020】

ある好ましい実施様態においては、本発明の組成物は次のものからなる：

A. 55～75重量%のコポリマーA；

B. 19～41重量%のブロックコポリマーB；および

C. 4～6重量%のコポリマーC、

（なお、成分AとBとC総計を100%とする）。

## 【0021】

もう一つ的好ましい実施様態においては、本発明の組成物は以下のものからなる：

A. 30～60重量%のコポリマーA；

B. 5～35重量%のブロックコポリマーB；

C. 5～15重量%のコポリマーC；および

D. 10～40重量%のコポリマーD、

（なお、成分AとBとC、また適当なら加えられる成分Dの総計を100%とする）。

## 【0022】

## 成分A

成分Aは、a1)成分A1としての少なくとも一種のアルキル化スチレン；

a2)成分A2としてのアクリロニトリル；および

a3)適当なら、成分A3としての少なくとも一種の他のモノマー

からなる少なくとも一種のコポリマーAである。

## 【0023】

本発明の組成物中のコポリマーAは、好ましくは以下のものからなる：

a1) 60～90重量%の、好ましくは65～80重量%の、成分A1としての少なくとも一種のアルキル化スチレン、

a2) 10～40重量%、好ましくは20～35重量%の、成分A2としてのアクリロニトリル、および

a3) 0～50重量%、好ましくは0～40重量%の、成分A3としての少なくとも一種

10

20

30

40

50

の他のモノマー（なお、成分A1とA2とA3の総計を100%とする）。

【0024】

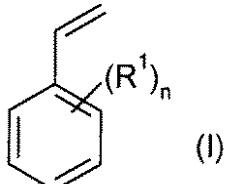
少なくとも一種のアルキル化スチレンが成分A1として用いられる。

【0025】

適当なアルキル化スチレンは、一般式（I）で表される。

【0026】

【化1】



【0027】

式中、R<sup>1</sup>は、相互に独立して、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> - アルキルであり、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルキル、特に好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - プチル、sec - プチル、イソブチル、またはtert - プチルであり；

nは1、2、または3、好ましくは1または2であり；

n = 1の時のR<sup>1</sup>基の配置、またはn = 2または3の時のR<sup>1</sup>基の配置は、スチレンのビニル基に対してオルト-、メタ-、またはパラ位のいずれであってもよい。

【0028】

成分Aとして好適なアルキル化スチレンは、-メチルスチレン（o - メチルスチレン）、, p - ジメチルスチレン（2, 4 - ジメチルスチレン）、-エチルスチレン（o - エチルスチレン）、-n - プロピルスチレン（o - n - プロピルスチレン）、-イソプロピルスチレン（o - イソプロピルスチレン）、p - メチルスチレン、p - エチルスチレン、p - n - プロピルスチレン、p - イソプロピルスチレン、p - ブチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、m - メチルスチレン、m - エチルスチレン、m - イソプロピルスチレン、m - ブチルスチレン、2, 5 - ジメチルスチレン、および3, 5 - ジメチルスチレンからなる群から選ばれるものである。特に好ましいのは、-メチルスチレン（o - メチルスチレン）および, p - ジメチルスチレン（2, 4 - ジメチルスチレン）であり、極めて好ましいのは、-メチルスチレン（o - メチルスチレン）である。

【0029】

成分A1としての少なくとも一種のアルキル化スチレンと成分A2としてのアクリロニトリルと共に用いられる他のモノマーA3の好ましい例としては、さらに、成分A1とは異なるビニル芳香族モノマー（例えばスチレンやスチレン誘導体）、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸やフマル酸などのジカルボン酸、無水マレイン酸などのこれらの無水物、ジメチルアミノエチルアクリレートや、ジエチルアミノエチルアクリレート、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニルカルバゾール、ビニルアニリン、アクリルアミドなどの窒素官能性モノマー；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 - プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸sec - ブチル、メタクリル酸tert - ブチルなどのメタクリル酸C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキルエステル；及びヒドロキシエチルアクリレート；アクリル酸フェニルや、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸2 - フェニルエチル、メタクリル酸2 - フェニルエチル、アクリル酸2 - フェノキシエチル、メタクリル酸2 - フェノキシエチルなどのアクリル酸やメタクリル酸の芳香族および芳香脂肪族エステル；ビニルメチルエーテルなどの不飽和エーテル類；上記のモノマーの混合物があげられる。

10

20

30

40

50

## 【0030】

ある好ましい実施様態においては、コポリマーAは、成分A1としての-メチルスチレンと成分A2としてのアクリロニトリルとのみからなる。

## 【0031】

コポリマーAは、-メチルスチレンとアクリロニトリルの交互コポリマーであり、その成分のA1とA2とを上記の量で含んでいる。

## 【0032】

光散乱によるモル質量(重量平均分子量)は、通常50000~500000g/molであり、好ましくは60000~150000g/molである。

## 【0033】

ある好ましい実施様態においては、コポリマーAはその特徴として、透明である。

## 【0034】

このようなコポリマーAは当業界の熟練者に公知であり、また当業界の熟練者に公知の方法により製造可能である。これらは、通常、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、析出重合、または乳化重合により相当する上述のモノマーを共重合することにより得られる。これらの方法の詳細が、例えば、Kunststoffhandbuch [プラスチックハンドブック]，eds. R. Vieweg and G. Daumiller, vol. V "Polystyrol" [ポリスチレン]，Carl-Hanser-Verlag Munich 1969, page 118 ffに記載されている。

## 【0035】

## 成分B

本発明によれば、

- b1) 硬質相を形成する、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる少なくとも一種のブロックB1と、
- b2) 軟質相を形成する、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーと少なくとも一種のジエンからなる少なくとも一種のブロックB2からなるブロックコポリマーBが成分Bとして用いられる。

## 【0036】

ブロックコポリマーBのモノマー組成は、好ましくは15~65重量%、好ましくは15~50重量%がジエンであり、35~85重量%、好ましくは50~85重量%がビニル芳香族モノマーである。なお、ジエンとビニル芳香族モノマーの総計が100重量%である。

## 【0037】

ブロックコポリマーBは、線状ブロックコポリマーまたは星状ブロックコポリマーの形をとることもできる。また、成分Bが2種以上の異なるブロックコポリマーBからなっていてもよい。

## 【0038】

ブロックコポリマーBが、2種の硬質相形成ブロックB1とこれらの間に位置し軟質相を形成する少なくとも一種のブロックB2からなり、ブロックB2中のビニル芳香族モノマーとジエンが好ましくはランダムに分布していることが好ましい。硬質相の量は、ブロックコポリマーBの全重量に対して、一般的には30重量%より多く、好ましくは40重量%より多い。軟質相の量は、したがって、ブロックコポリマーBの全重量に対して、70重量%未満、好ましくは60重量%未満である。

## 【0039】

軟質相を形成するブロックB2(ポリジエン)のジエン単位の1,2-結合の相対比率は、1,2-と1,4-cis/トランス結合の総計に対して、好ましくは<20%であり、好ましくは10~20%、特に好ましくは12~16%である。

## 【0040】

好適であり、またブロックB1中でまたブロックB2中で使用可能なビニル芳香族モノ

10

20

30

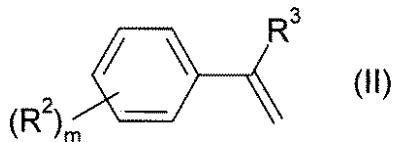
40

50

マーは、スチレンや式 I I のスチレン誘導体などのモノマー：

【0041】

【化2】



【0042】

(式中、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は、相互に独立して、水素またはC<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> - アルキル基であり、mは1、2、または3で、好ましくは1または2で、特に好ましくは1である)、およびこれらの化合物の混合物であり、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、p-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、および-tert-ブチルスチレンが好ましく、スチレンが極めて好ましい。

10

【0043】

ブロックB2中で使用可能で特に好適なジエンは、1,3-ブタジエン、イソブレン、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、1-フェニルブタジエン、ピベリレン、またはこれらの化合物の混合物である。1,3-ブタジエンをジエンとして用いることが好ましい。

20

【0044】

ブロックコポリマーB中のブロックB1がスチレンからなることが特に好ましく、またブロックB2がブタジエンとスチレンからなることが特に好ましい。特に好ましいブロックコポリマーB中のブタジエンの比率は、ブロックコポリマーBの全重量に対して15~50重量%である。ブロックコポリマーB中のスチレンの比率は、したがって、ブロックコポリマーBの全重量に対して50~85重量%であることが特に好ましい。

30

【0045】

ブロックコポリマーBが、硬質相を形成する複数のブロックB1と少なくとも一種の硬質相を形成するブロックB2のみからなり、ホモポリジエンのブロックを含まないことが特に好ましい。好ましいブロックコポリマーBは、硬質相を形成し、それぞれ異なるブロック長を有する複数の外部ブロックB1を有している。第一のブロックB1<sup>1</sup>の重量平均モル質量は、5000~30000 g/molであり、特に好ましくは10000~20000 g/molである。第二のブロックB1<sup>2</sup>の重量平均モル質量は、好ましくは35000 g/molより多く、特に好ましくは50000~150000 g/molである。この重量平均モル質量は、重合反応中の試料のGPC、またはGPCとそれに続くO<sub>2</sub>分解により求めることができる。モル質量の決定方法は、当業界の熟練者には公知である。

【0046】

上記のまた以下のモル質量は、単分散ポリスチレンを標準試薬として用い、またテトラヒドロフランを溶離液として用いて、ポリマーラボ社の混合Bポリスチレンゲルカラム上、室温でのゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により求めた。これらのコポリマーの絶対モル質量は、クーン・マーク・フーウィンク式による普遍検量法により求めることができる。このために必要な、目的のポリマー/溶媒混合物及び標準ポリマー/溶媒混合物のマーク・フーウィンク係数であるaとKは、当業界の熟練者には公知である。

40

【0047】

硬質相を形成する外部ブロックB1<sup>1</sup>とB1<sup>2</sup>の間に、一種以上の、好ましくは二種以上の、軟質相を形成するブロックB2が存在していてもよい。ビニル芳香族モノマーの含量が異なり、したがってガラス転移温度T<sub>g</sub>が異なる、少なくとも2種の異なるブロックB2とB2<sup>1</sup>、またB2<sup>2</sup>が存在することが好ましい。

【0048】

50

上述のように、ブロックコポリマーBは、線状構造または星状構造を持つことができる。線状構造としては、構造B1<sup>1</sup> - B2<sup>1</sup> - B2<sup>2</sup> - B1<sup>2</sup>が好ましい。ブロックB2中のビニル芳香族モノマーのジエンに対するモル比は、ブロックB2<sup>1</sup>では好ましくは0.25未満であり、ブロックB2<sup>2</sup>では好ましくは0.5~2である。

## 【0049】

好ましい星状ブロックコポリマーBは、ブロック配列B1<sup>1</sup> - B2の少なくとも一個の星分岐点とブロック配列B1<sup>2</sup> - B2の少なくとも一種の星分岐点を持つ構造、またはブロック配列B1<sup>1</sup> - B2 - B1<sup>3</sup>の少なくとも一種の星分岐点とブロック配列B1<sup>2</sup> - B2 - B1<sup>3</sup>の少なくとも一種の星分岐点とをもつ構造を有する。なお、B1<sup>3</sup>は、硬質相を形成する、ビニル芳香族モノマーからなる他のブロックB1である。

10

## 【0050】

特に好ましい星状ブロックコポリマーBは、ブロック配列B1<sup>1</sup> - B2<sup>1</sup> - B2<sup>2</sup>の少なくとも一種の星分岐点とブロック配列B1<sup>2</sup> - B2<sup>1</sup> - B2<sup>2</sup>の少なくとも一種の星分岐点を持つ構造、またはブロック配列B1<sup>1</sup> - B2<sup>1</sup> - B2<sup>2</sup> - B1<sup>3</sup>の少なくとも一種の星分岐点とブロック配列B1<sup>2</sup> - B2<sup>1</sup> - B2<sup>2</sup> - B1<sup>3</sup>の少なくとも一種の星分岐点を持つ構造を有する。硬質相を形成するブロックB2中のビニル芳香族モノマー：ジエンのモル比は、外部ブロックB2<sup>1</sup>中では0.5~2であり、内部ブロックB2<sup>2</sup>中では好ましく0.5未満である。外部ブロックB2<sup>1</sup>中のビニル芳香族モノマーの量が増加すると、同じ総ジエン含量でも、ブロックコポリマーがより強靭となる。

20

## 【0051】

さらに内部ブロックB1<sup>3</sup>を有する星状ブロックコポリマーBは、よく似た強靭性とともに高剛性を有する。したがって、ブロックB1<sup>3</sup>は、硬質相と軟質相の比率を変化させることなく、軟質相の增量材料として作用する。ブロックB1<sup>3</sup>の重量平均モル質量は、一般的にはブロックB1<sup>1</sup>とB1<sup>2</sup>のモル質量より実質的に小さい。ブロックB1<sup>3</sup>の重量平均モル質量(GPCによる)は、好ましくは500~5000g/molである。

## 【0052】

ある特に好ましい実施様態においては、線状または星状のブロックコポリマーBが、ブロックコポリマーBとして用いられ、外部ポリスチレンブロックB1と、これらのブロックにはさまれた、スチレンとブタジエンとがランダムに分布し、ブロックコポリマーBの全重量に対して15~50重量%のブタジエンとブロックコポリマーBの全重量に対して50~85重量%のスチレンとを有するスチレン/ブタジエンコポリマー/ブロックB2を有している。

30

## 【0053】

これらのブロックコポリマーは、当業界の熟練者には公知の方法のいずれかにより製造できる。一つの適当な方法が、例えばWO97/40079及びその引用文献中に記載されている。ブロックコポリマーBは、例えば逐次アニオン重合で製造可能であり、その際、少なくとも硬質相を形成するブロックB2の重合が、ランダム化剤の存在下で行われる。このランダム化剤の存在により、硬質相を形成するブロックB2中のジエン単位とビニル芳香族単位の分布がランダムとなる。好適なランダム化剤は、テトラヒドロフランなどのエーテル、第三級アミン、または可溶性カリウム塩(使用溶媒に可溶)などの電子供与性溶媒である。テトラヒドロフランを用いる場合、理想的なランダム分布を得るために用いられるテトラヒドロフランの量は、通常は使用溶媒に対して0.25体積%より多い。低濃度では、勾配のあるブロック(即ち、モノマー単位の組成が比較的徐々に変化するブロック)が得られる。

40

## 【0054】

比較的多量のテトラヒドロフランを用いる場合は、同時に、ジエン単位の1,2-結合の相対比率が約30~35%に増加する。

## 【0055】

一方、カリウム塩をランダム化剤として使用すると、軟質相中のジエン単位の1,2-結合の相対比率がほとんど増加しない。したがって、得られるブロックコポリマーBは、

50

架橋しにくく、同一のブタジエン含量であってもガラス転移温度  $T_g$  が低い。

【0056】

用いるカリウム塩の量は、通常、アニオン性重合開始剤に対して当量未満である。アニオン性重合開始剤：カリウム塩のモル比は、好ましくは 10 : 1 ~ 100 : 1 であり、特に好ましくは 30 : 1 ~ 70 : 1 である。用いるカリウム塩は、通常、反応媒体（溶媒）中に可溶である。好適なカリウム塩の例としては、カリウムアルコラート類があげられ、少なくとも 5 炭素原子を有する第三級アルコールのカリウムアルコラート類が好ましい。特に好ましいカリウム塩は、カリウム 2, 2-ジメチル-1-プロパノラートや、カリウム 2-メチルブタノラート（カリウム *tert*-アミラート）、カリウム 2, 3-ジメチル-3-ペンタノラート、カリウム 2-メチルヘキサノラート、カリウム 3, 7-ジメチル-3-オクタノラート（カリウムテトラヒドロリナロラート）、カリウム 3-エチル-3-ペンタノラートである。これらのカリウムアルコラートは、例えば不活性溶媒中での、元素状カリウム、カリウム/ナトリウム合金またはアルキルカリウム化合物と相当するアルコールとの反応により得ることができる。

10

【0057】

アニオン性重合開始剤の添加後に、このカリウム塩を反応混合物に添加することが好ましい。このようにして、極微量のプロトン性汚染物質によるカリウム塩の加水分解を避けることができる。硬質相を形成するランダムブロック B 2 の重合の少し前にカリウム塩を添加することが好ましい。

20

【0058】

好適なアニオン性重合開始剤 I は、当業界の熟練者には公知のアニオン性の重合開始剤のいずれかである。用いるアニオン性重合開始剤は、一般的には、従来の一官能性、二官能性、また多官能性の、アルカリ金属のアルキル、アリール、またはアラルキル化合物である。エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、ジフェニルヘキシリチウム、ヘキサメチルジリチウム、イソブレニルリチウム、またはポリスチリリチウム、または 1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-ブテン、または 1, 4-ジリチオベンゼンなどの有機リチウム化合物を用いることが好ましい。重合開始剤の好適な量は、所望のモル質量による。通常用いられる量は、使用モノマーの総量に対して 0.001 ~ 5 mol % である。

30

【0059】

非対称の星型ブロックコポリマー B を製造する際には、重合開始剤を少なくとも 2 回添加する。第一のビニル芳香族モノマー B 1 a と開始剤 I 1 とを同時に反応器に添加して完全に重合させ、次いでビニル芳香族モノマー B 1 b と開始剤 I 2 とを同時に添加することが好ましい。この方法により、二種のリビングポリマー鎖、B 1 a - I 1 と B 1 b - I 2 が共に得られ、これらの上に、以下のものが次いで重合される。ビニル芳香族モノマーとジエンの添加によるブロック B 2<sup>1</sup> と、適当なら、ビニル芳香族モノマーとジエンのさらなる添加によるブロック B 2<sup>2</sup> と、適当なら、ビニル芳香族モノマー B 1 c の更なる添加によるブロック B 1<sup>3</sup>。開始剤 I 1 と I 2 の比により、得られる個々の星状ブロックコポリマー中にランダムに分布する星分岐点の相対比率が決まる。本例の場合、ビニル芳香族モノマー B 1 a と B 1 b の添加によりブロック B 1<sup>1</sup> が形成され、ビニル芳香族モノマー B 1 b と B 1 c のみの添加によりブロック B 1<sup>2</sup> と B 1<sup>3</sup> が形成される。開始剤のモル比 I 2 / I 1 は、好ましくは 4 / 1 ~ 1 / 1 であり、特に好ましくは 3.5 / 1 ~ 1.5 / 1 である。

40

【0060】

この重合反応は、溶媒の存在下で実施することができる。好適な溶媒としては、アニオン重合で通常用いられる、炭素原子数が 4 ~ 12 の脂肪族の、脂環式、または芳香族の炭化水素があげられ、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼンはトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどのアルキルベンゼン類、デカリン、または上記溶媒の適当な混合物があげられる。シクロヘキサ

50

ンまたはメチルシクロヘキサンを用いることが好ましい。

【0061】

重合反応において重合速度を低下させる有機金属化合物が、例えばアルキルマグネシウム、アルキルアルミニウム、またはアルキル亜鉛化合物が用いられる場合は、この重合反応を溶媒の非存在下で行うこともできる。

【0062】

重合反応の終了後、このリビングポリマー鎖を連鎖停止剤で封鎖してもよい。好適な連鎖停止剤はプロトン性化合物またはルイス酸であり、例えば水、アルコール類、脂肪族または芳香族カルボン酸や、炭酸またはホウ酸などの無機酸である。

【0063】

重合反応の終了後に連鎖停止剤を添加する代わりに、多官能性のアルデヒドやケトン、エステル、無水物、またはエポキシドなどの多官能性カップリング剤によりリビングポリマー鎖を星状に結合させることもできる。この方法では、同一又は異なるブロックの結合により、分岐点が上述の構造を持つ対称星状ブロックコポリマーおよび非対称星状ブロックコポリマーを得ることができる。例えば、個々の星分岐点を別々に製造することにより、あるいは多重での重合開始、即ち 2 / 1 ~ 10 / 1 の比率の開始剤の混合物を用いる二重での重合開始により、非対称の星状ブロックコポリマーを得ることができる。

10

【0064】

成分 C

本発明の組成物中の成分 C は、以下の成分からなる少なくとも一種の他の 3 元重合体 C 20 である。

c 1 ) 少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロック C 1 と、  
c 2 ) 少なくとも一種のジエンからなる第二のブロック C 2 と、  
c 3 ) 少なくとも一種のメタクリル酸メチルモノマー、または少なくとも 50 重量 % のメタクリル酸メチルからなる第三のブロック C 3 。

【0065】

成分 C

このトリブロックポリマー C は、好ましくは以下の成分からなる。

c 1 ) 10 ~ 88 重量 % の、好ましくは 15 ~ 80 重量 %、特に好ましくは 15 ~ 55 重量 % の第一のブロック C 1 と、  
c 2 ) 2 ~ 80 重量 %、好ましくは 5 ~ 70 重量 %、特に好ましくは 10 ~ 45 重量 % の第二のブロック C 2 と、  
c 3 ) 10 ~ 88 重量 %、好ましくは 15 ~ 80 重量 %、特に好ましくは 35 ~ 75 重量 % の第三のブロック C 3 。

30

なお、成分 C 1 と C 2 と C 3 の総量が 100 重量 % である。

【0066】

ある特定の実施様態においては、このトリブロックコポリマーが、以下の成分からなる。  
。

【0067】

c 1 ) 35 ~ 55 重量 % の第一のブロック C 1 と、  
c 2 ) 10 ~ 15 重量 % の第二のブロック C 2 と、  
c 3 ) 35 ~ 50 重量 % の第三のブロック C 3 。

40

なお、成分 C 1 と C 2 と C 3 の総量が 100 重量 % である。

【0068】

ブロック C 1 の製造に好適なビニル芳香族モノマーは、成分 B に関して上述したビニル芳香族モノマーである。スチレンまたは - メチルスチレンをビニル芳香族モノマーとして用いることが好ましい。ビニル芳香族モノマーからなるブロック C 1 のガラス転移温度 T<sub>g</sub> は、通常、23 より高く、好ましくは 50 を超える。

【0069】

ブロック C 2 の製造に好適なジエンは、成分 B 2 に関して上述したジエンである。ブタ

50

ジエンまたはイソプレンをジエンとして用いることが好ましい。ブロックC2として好適なポリブタジエンは、好ましくはガラス転移温度Tgが低いもの、即ちTgが0未満、好ましくは-40未満のものである。例えば、1,4-ポリブタジエンのTgは約-90であり、1,2-ポリブタジエンのTgは約0である。ブロックC2は、水素化されてもよく、この水素化は当業界の熟練者には公知の方法により行われる。

【0070】

ブロックC3は、少なくとも一種のメタクリル酸メチルモノマー、または少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも75重量%のメタクリル酸メチルからなる。必要なら使用するのに好適なコモノマーは、当業界の熟練者には公知である。例えば、メタクリル酸tert-ブチルをコモノマーとして用いることができる。

10

【0071】

したがって、トリブロックコポリマーCは、スチレンと-メチルスチレンから選ばれる少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロックC1と、ブタジエンとイソプレンから選ばれる少なくとも一種のジエンからなる第二のブロックC2と、少なくとも60重量%のPMMAからなる第三のブロックC3とからなることが好ましい。

20

【0072】

このトリブロックコポリマーの、GPCにより求めた数平均モル質量は、通常、10000g/mol~500000g/molであり、好ましくは40000g/mol~300000g/molである。

【0073】

このトリブロックコポリマーCは、当業界の熟練者には公知の方法によりアニオン重合で製造できる。好適な方法が、例えばEP-A0524054や、EP-A0749987、EP-A1290088に開示されている。

【0074】

成分D

本発明の組成物中に、成分AとBとCに加えて成分Dが必要に応じて存在する場合、これは、無色透明ポリスチレンと耐衝撃性ポリスチレンとから選ばれる少なくとも一種のスチレンポリマーである。

30

【0075】

好適な無色透明ポリスチレンや耐衝撃性ポリスチレンおよびこれらの製造や構造、特性は、例えば総説A. Echte, F. Haaf, J. Hambrecht in Angew. Chem. (int. Ed. Engl.) 20, 344-361、およびKunststoffhandbuch [プラスチックハンドブック]、Volume 4, Polystyrol [ポリスチレン]、Carl Hanser Verlag (1996)に記載されている。これらのポリスチレンは、一般的にはアニオン重合またはフリーラジカル重合により製造される。トルエン可溶性部分の重量平均モル質量Mwが50000~500000g/molであるポリスチレンを用いることが好ましい。無色透明のポリスチレンを成分Dとして使用することが特に好ましい。

40

【0076】

成分E

本発明の組成物は、成分AとBとC、また適当なら成分Dに加えて、他の成分、例えば他の(コ)ポリマーを成分Eとして含むことができる。

【0077】

もし存在する場合、その本発明の組成物中に存在する量は、成分AとBとC、また適当なら成分DとEのからなる本発明の組成物の総量に対して1~20重量%であり、好ましくは3~15重量%、特に好ましくは3~15重量%である。

【0078】

成分Eは、当業界の熟練者には公知である適当なホモポリマーまたはコポリマーのいずれかである。成分Eとして、ゴム状スチレンブロックコポリマーを、具体的にはスチレン

50

- ブタジエン - スチレンブロックコポリマー やスチレン - イソプレン - スチレンブロックコポリマー、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレンブロックコポリマー、スチレン - エチレン / プロピレン - チレンブロックコポリマーからなる群から選ばれるものを使用することが好みしい。上記のブロックコポリマー中のスチレン成分の比率は、通常 10 ~ 40 重量 % であり、ゴム成分 (ブタジエン成分、イソプレン成分、エチレン / ブチレン成分、またはエチレン / プロピレン成分) の比率は、通常 60 ~ 90 重量 % である。

## 【0079】

好適なブロックコポリマー やその製造方法は、当業界の熟練者には公知であり、クラトン (R) という商標 (クラトンポリマー社) で市販されている。

## 【0080】

他の成分

成分 A と B と C、また適当なら成分 D、また適当なら成分 E に加えて、本発明の組成物は、潤滑剤や離型剤、顔料、染料、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤、纖維状または粉末状增量材、纖維状または粉末状強化材、帯電防止剤などの添加物を、これらの物質に従来より用いられまた当業界の熟練者には公知の量で含んでいてもよい。

## 【0081】

## 本発明の組成物の製造

本発明の組成物は、一般的には、成分 A と B と C、適当なら成分 D、また適当なら成分 E、また適当なら他の添加物を混合することで製造される。この混合は、当業界の熟練者には公知の混合方法で、具体的には、押出機、バンパリーミキサーまたは混練機中で、あるいはロールミル又はカレンダー上で、好みしくは 160 ~ 400、特に好みしくは 180 ~ 280 で溶融することにより行うことができる。しかしながら、これらの成分を溶融することなく「冷たいままで」混合し、粉末またはペレットからなるこの混合物の溶融と均質化を後の加工で行うこともできる。

## 【0082】

## 成型物、箔、纖維、発泡体

本発明の組成物は、成型物や、箔、纖維、発泡体の製造に使用可能である。これらの成型物や箔、纖維、発泡体の好適な製造方法は、当業界の熟練者には公知であり、その例としては、熱成形、押出成型、射出成型、カレンダー加工、ブロー成型、圧縮成形、焼結があげられる。

## 【0083】

本発明はまた、本発明の組成物を含む成型物や箔、纖維、発泡体を提供する。

## 【0084】

本発明の組成物は、例えば集積回路 (マクロチップ) などの電子部品の包装 (“電子部品包装”) としての利用に、化学工学や、家庭用品、また歯ブラシ入れや化粧品容器などの浴室用品などの用途での容器やチューブ、面材 (profile) としての利用に、医療品または医療用具として、また玩具中の利用に好適である。したがって、本発明はまた、本発明の組成物の、集積回路 (マクロチップ) などの電子部品の包装 (“電子部品包装”) としての利用、化学工学や、家庭用品、また歯ブラシ入れや化粧品容器などの浴室用品などの用途での容器、チューブ、面としての利用、医療品または医療用具としての、また玩具中の利用を提供する。

## 【0085】

以下、本発明を実施例により説明する。

## 【0086】

## 実施例

表 1 と表 2 に示す組成物は、表 1 a と表 2 a に示す成分 (重量部) を二軸押出機中で 230 で溶融して得られるものである。得られるポリマー混合物を排出し、冷却してペレット化する。

## 【0087】

## 試験方法

10

20

30

40

50

機械的試験用の試験片を、実測温度が220°で、金型温度が45°で射出成形する。EN-ISO 3167の引張試験片を用いて、23°で、EN-ISO 527(DIN-EN-ISO 527-1と527-2)に準ずる引張り試験を行い、弾性率[N/mm<sup>2</sup>]と降伏応力[N/mm<sup>2</sup>]と引張破断伸度RR[%]とを測定する。

【0088】

黄色度指数YI[%]は、DIN5033に準じ、D65標準光源と10°の標準検知器とを用いて色座標XYZを測定し、以下の計算式により求める。

$$YI = (131.48X - 116.46Z)Y$$

10

透過率[%]とヘーズ[%]は、ASTM-D1003に準じて求める。

【0089】

シリーズA

【0090】

【表1】

表1a: 組成[質量部]

実施例	成分A <sup>2)</sup> [質量部]	成分B <sup>3)</sup> [質量部]	成分C <sup>4)</sup> [質量部]	成分C <sup>5)</sup> [質量部]	成分D <sup>6)</sup> [質量部]
1A、比較 <sup>1)</sup>	65	35			
2A、比較 <sup>1)</sup>	65	30			5
3A、比較 <sup>1)</sup>	65	25			10
4A、比較 <sup>1)</sup>	60	40			
5A、比較 <sup>1)</sup>	60	30			10
6A	70	25	5		
7A	65	30	5		
8A	70	25		5	
9A	65	30		5	

20

1) 比較例

- 2) ルラン® KR2556 (BASF SE社)
- 3) スチロルックス® 3G55 (BASF SE社)
- 4) SBM A012 (アルケマ)
- 5) SBM A250 (アルケマ)
- 6) PS 158K (BASF SE社)

30

【0091】

40

【表2】

表 1b: 押出箔の機械的及び光学的データ

実施例	垂直			平行			光学特性		
	弾性率 [N/mm <sup>2</sup> ]	降伏応力 [N/mm <sup>2</sup> ]	引張破断 伸度[%]	弾性率 [N/mm <sup>2</sup> ]	降伏応力 [N/mm <sup>2</sup> ]	引張破断 伸度[%]	透過率 [%]	ヘーズ [%]	YI [%]
1A、 比較 <sup>1)</sup>	1519		1.5	2529	53.2	11.7	81.5	62.2	2.7
2A、 比較 <sup>1)</sup>	1492		5.8	2681	56.2	17.4	81.5	57.7	2.2
3A、 比較 <sup>1)</sup>	1676		5.8	2680	56.4	14	81.3	66.6	4.3
4A、 比較 <sup>1)</sup>	1102		6.4	2002	44.9	20.3	82	53.2	1.3
5A、 比較 <sup>1)</sup>	1484		4.9	2426	50.3	13.2	81.5	62.3	4.4
6A	2023	43.3	24.2	2454	54.4	12.6	79.3	22.8	8.7
7A	1796		7	2132	46	25.5	71.6	52.7	11.2
8A	2026	36.9	5.7	2638	59	12.8	84.4	14.3	3.5
9A	1716		21.1	2416	54.3	16.5	82.9	20.3	3.6

1) 比較例

【0092】

シリーズB

【0093】

【表3】

表2a: 組成 [質量部]

実施例	D <sup>1)</sup> [質量部]	A <sup>2)</sup> [質量部]	A <sup>3)</sup> [質量部]	C <sup>4)</sup> [質量部]	C <sup>5)</sup> [質量部]	C <sup>6)</sup> [質量部]	E <sup>7)</sup> [質量部]	B <sup>8)</sup> [質量部]	B <sup>9)</sup> [質量部]
1B、比較 <sup>10)</sup>	35	35		30					
2B、比較 <sup>10)</sup>	35	35		25			5		
3B、比較 <sup>10)</sup>	35	35		20			10		
4B	35	35		20				10	
5B	35	35		20					10
6B	35	35		10					20
7B、比較 <sup>10)</sup>	35	35			20		10		
8B、比較 <sup>10)</sup>	35	35				20	10		
9B、比較 <sup>10)</sup>	35		35	25			5		

- 1) 成分 CB: PS 158K (BASF)
- 2) 成分 A: ルラン® 358 N (BASF)
- 3) 成分 A: ルラン® 378 P (BASF)
- 4) 成分 C: SBM A123 (アルケマ)
- 5) 成分 C: SBM A012 (アルケマ)
- 6) 成分 C: SBM A250 (アルケマ)
- 7) 成分 E: クラトン® G1652 (クラトンポリマー社)
- 8) 成分 B: スチロフレックス® 2G 66 (BASF社)
- 9) 成分 B: スチロルックス® BX 6401 (BASF社)
- 10) 比較例

【0 0 9 4】

【表4】

表2b: 押出箔 (ハニカム状) の機械的および光学的データ

実施例	平行			垂直		
	弾性率 [N/mm <sup>2</sup> ]	降伏応力 [N/mm <sup>2</sup> ]	引張破断 伸度 [%]	弾性率 [N/mm <sup>2</sup> ]	降伏応力 [N/mm <sup>2</sup> ]	引張破断 伸度 [%]
1B、比較 <sup>1)</sup>	1231	25.7	21.8	1032	17.3	12.3
2B、比較 <sup>1)</sup>	1395	26	37.8	1117	16.2	16.5
3B、比較 <sup>1)</sup>	1460	26.7	31.3	1079	15.2	24.9
4B	1625	30.5	37.3	1106	16.9	21.2
5B	1767	34.2	25.7	1353	18.9	12.9
6B	2257	42.2	18.6	1518	20.1	5.8
7B、比較 <sup>1)</sup>	1230	23.5	9.8	953	15.6	6.1
8B、比較 <sup>1)</sup>	2644		2.4	2462		2.5
9B、比較 <sup>1)</sup>	1648	30	18.2	1357	16.8	11.7

- 1) 比較例

10

20

30

40

50

**【手続補正書】**

【提出日】平成21年11月18日(2009.11.18)

**【手続補正1】**

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

**【補正の内容】**

【特許請求の範囲】

**【請求項1】**

以下の成分を含む組成物：

A. 以下の成分からなる少なくとも一種のコポリマーA：

a 1) 成分A1としての少なくとも一種のアルキル化スチレンと；

a 2) 成分A2としてアクリロニトリルと；

a 3) 適当なら、成分A3として少なくとも一種の他のモノマー；

B. 以下の成分からなる少なくとも一種のブロックコポリマーB：

b 1) 硬質相を形成する、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる少なくとも一種のブロックB1と、

b 2) 軟質相を形成する、少なくとも一種のビニル芳香族モノマーと少なくとも一種のジエントからなる少なくとも一種のブロックB2；

C. 以下の成分からなる少なくとも一種のトリブロックコポリマーC：

c 1) 少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロックC1と、

c 2) 少なくとも一種のジエンからなる第二のブロックC2と、

c 3) 少なくとも一種のメタクリル酸メチルモノマーからなるか、または少なくとも50重量%のメタクリル酸メチルを含む第三のブロックC3；および

D. 適当なら、無色透明ポリスチレンと耐衝撃性ポリスチレンから選ばれる少なくとも一種のスチレンポリマー。

**【請求項2】**

以下の成分を含む請求項1に記載の組成物：

A. 30～85重量%の前記コポリマーAと；

B. 5～69.9重量%の前記ブロックコポリマーBと；

C. 0.1～45重量%のコポリマーCと；

D. 0～50重量%の成分D

(なお、成分AとBとC、また適当なら加えられる成分Dの総計を100%とする)

**【請求項3】**

前記コポリマーAが、

a 1) 60～90重量%の、成分A1としての少なくとも一種のアルキル化スチレンと、

a 2) 10～40重量%の、成分A2としてのアクリロニトリルと、

a 3) 0～30重量%の、成分A3としての少なくとも一種の他のモノマー(なお、成分A1とA2とA3の総計を100%とする)からなる請求項1または2に記載組成物

**【請求項4】**

前記ブロックコポリマーBのモノマー組成が、15～65重量%のジエンと、35～85重量%のビニル芳香族モノマー(なお、ジエンとビニル芳香族モノマーの総計を100重量%とする)である請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項5】**

前記ブロックコポリマーBが、少なくとも2種の硬質相形成ブロックB1とこれらの間にある少なくとも一種の軟質相形成ブロックB2とからなる請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

**【請求項6】**

ブロックコポリマーB中において、軟質相形成ブロックB2(ポリジエン)のジエン単位の1,2-結合の相対比率が、1,2-および1,4-シス/トランスの総計に対して

、 20 % である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

ブロックコポリマー B 中において、前記ブロック B 1 がスチレンからなり、前記ブロック B 2 がブタジエンとスチレンとからなる請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記トリブロックコポリマー C が、  
c 1 ) 10 ~ 88 重量 % の第一のブロック C 1 と、  
c 2 ) 2 ~ 80 重量 % の第二のブロック C 2 と、  
c 3 ) 10 ~ 88 重量 % の第三のブロック C 3  
( なお、成分 C 1 と C 2 と C 3 の総計が 100 重量 % である ) とからなる請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記トリブロックコポリマー C が、スチレンと - メチルスチレンから選ばれる少なくとも一種のビニル芳香族モノマーからなる第一のブロック C 1 と、ブタジエンとイソブレンから選ばれる少なくとも一種のジエンからなる第二のブロック C 2 と、少なくとも 60 重量 % の PMMA からなる第三のブロック C 3 とからなる請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

成分 D が無色透明ポリスチレンである請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

他の成分 E としてゴム状スチレンブロックコポリマーが含まれる請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

成分 A と B と C と、適當なら成分 D 、また適當なら成分 E 、また適當なら他の添加物を混合することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物の成型物、箔、繊維、または発泡体の製造のための利用。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物からなる成型物、箔、繊維、あるいは発泡体。

【請求項 15】

電子部品の包材としての、または化学工学、家庭用品、浴室用品、ハウジング、チューブ、面材、医療品または医療用具、または玩具に利用される包装としての請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2009/052536
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L25/16 C08L53/02		
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) C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 767 213 A (BASF AG [DE]) 9 April 1997 (1997-04-09) cited in the application page 7, line 24 – page 8, line 11; claims 1-9 -----	1-15
A	WO 02/066556 A (ATOFINA [FR]; COURT FRANCOIS [FR]; BONNET ANTHONY [FR]) 29 August 2002 (2002-08-29) abstract page 3, line 31 – page 4, line 15; claims 1-10 ----- -/-	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*S* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search  15 Juni 2009	Date of mailing of the international search report  23/06/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Clement, Silvia	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/052536
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	RIESS G ET AL: "New morphologies in rubber-modified polymers" JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE PART B. PHYSICS, MARCEL DEKKER INC., NEW YORK, NY, US, vol. B17, no. 2, 1 January 1980 (1980-01-01), pages 355-374, XP002096651 ISSN: 0022-2348 page 355 – page 356 pages 361-362 _____	1-15
A	DE 42 40 445 A1 (BASF AG [DE]) 9 June 1994 (1994-06-09) examples 1,2; table 2 _____	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2009/052536

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0767213	A 09-04-1997	CN	1156740 A	13-08-1997
		ES	2147880 T3	01-10-2000
		JP	9202845 A	05-08-1997
WO 02066556	A 29-08-2002	NONE		
DE 4240445	A1 09-06-1994	AT	149548 T	15-03-1997
		WO	9412572 A1	09-06-1994
		EP	0672085 A1	20-09-1995
		ES	2099576 T3	16-05-1997
		JP	8504225 T	07-05-1996

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/052536
---

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L25/16 C08L53/02
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
---

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
--------------------------

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L
--

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
--

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
---

EPO-Internal, WPI Data
------------------------

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN
---

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitrachl kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 767 213 A (BASF AG [DE]) 9. April 1997 (1997-04-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 24 - Seite 8, Zeile 11; Ansprüche 1-9	1-15
A	WO 02/066556 A (ATOFINA [FR]; COURT FRANCOIS [FR]; BONNET ANTHONY [FR]) 29. August 2002 (2002-08-29) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 31 - Seite 4, Zeile 15; Ansprüche 1-10	1-15 -/-

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
---	--

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
15. Juni 2009	23/06/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Clement, Silvia

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/052536
---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	RIESS G ET AL: "New morphologies in rubber-modified polymers" JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE PART B. PHYSICS, MARCEL DEKKER INC., NEW YORK, NY, US, Bd. B17, Nr. 2, 1. Januar 1980 (1980-01-01), Seiten 355-374, XP002096651 ISSN: 0022-2348 Seite 355 – Seite 356 Seiten 361-362	1-15
A	DE 42 40 445 A1 (BASF AG [DE]) 9. Juni 1994 (1994-06-09) Beispiele 1,2; Tabelle 2	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/052536

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0767213	A	09-04-1997	CN ES JP	1156740 A 2147880 T3 9202845 A	13-08-1997 01-10-2000 05-08-1997
WO 02066556	A	29-08-2002	KEINE		
DE 4240445	A1	09-06-1994	AT WO EP ES JP	149548 T 9412572 A1 0672085 A1 2099576 T3 8504225 T	15-03-1997 09-06-1994 20-09-1995 16-05-1997 07-05-1996

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,K,E,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 コッホ, ユルゲン  
ドイツ、6 7 1 4 1、ノイホーフェン、マインシュトラーセ、5

(72)発明者 チャレンシリソムブーン, ピヤダ  
ドイツ、6 8 1 6 5、マンハイム、リヒアルト - ワーグナー - シュトラーセ、2 5

F ターム(参考) 4J002 AC084 BC034 BC06W BN144 BP01X BP01Y GG02 GK01