

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：951-5782

※申請日期：95.2.21

※IPC 分類：C08L 53/22

一、發明名稱：(中文/英文)

氫化嵌段共聚物及其組合物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 鈴木 勝美
SUZUKI, KATUMI
2. 佐佐木 茂
SASAKI, SHIGERU
3. 久末 隆寬
HISASUE, TAKAHIRO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2005年02月21日；特願2005-043331
2. 日本；2005年12月22日；特願2005-370133

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有特定構造之氫化嵌段共聚物，以及將該氫化嵌段共聚物與橡膠用軟化劑、其他熱塑性樹脂及橡膠狀聚合物加以組合之氫化嵌段共聚物組合物。本發明組合物之柔軟性、耐熱性、耐磨耗性及表面觸感(無黏著感及滲油等)優良，且加工性良好，可提供做為用於家電或工業零件等包裝材料、玩具、汽車零件或醫療器具等之各種成形品。

【先前技術】

包含共軛二烯與乙烯系芳香族烴之嵌段共聚物，在乙烯系芳香族烴較少之情況，由於即使未加硫，亦可在常溫具有與加硫天然橡膠或合成橡膠相同之彈性，並且在高溫具有與熱塑性樹脂相同之加工性，其可廣泛地利用於鞋類、塑膠改質、柏油改質或黏性接著材料等之領域。又，在乙烯系芳香族烴含量較多之情況，由於可得到透明且耐衝擊性優良之熱塑性樹脂，可被利用於食品包裝容器、家庭用製品、家電或工業零件等之包裝材料或玩具等。再者，此等共聚物之氫化物，由於耐候性及耐熱性優良，除上述用途領域以外，亦可在汽車零件或醫療器具等方面廣泛地實用化。

然而，在乙烯系芳香族烴較少之嵌段共聚物，柔軟性良好者具有「耐磨耗性差」之缺點，若要更為擴大其用途時有所限制。另一方面，先前之乙烯系芳香族烴含量比較多

之嵌段共聚物，柔軟性差，不適合做軟質材料。

曾揭示以氫化二烯系共聚物與聚丙烯樹脂之組合物做為柔軟性材料，其中該氫化二烯系共聚物係將乙烯系芳香族烴含量3~50重量%之隨機共聚物，分子量分布(Mw/Mn)為10以下且共聚物中二烯部分之乙烯基鍵結量為10~90%之共聚物氫化而成(例如參照專利文獻1)。又，揭示氫化二烯系共聚物與聚丙烯樹脂之組合物，其中將乙烯系芳香族烴含量5~60重量%之隨機共聚物，且共聚物中二烯部分之乙烯基鍵結量為60%以上之共聚物氫化而成(例如參照專利文獻2)。

先前曾嘗試使用上述氫化二烯系共聚物做為軟質氯乙烯樹脂。軟質氯乙烯樹脂由於擔心燃燒時有鹵素問題，及可塑劑造成環境荷爾蒙之環境問題等，其替代材料之開發為當務之急。然而，先前使用上述氫化二烯系共聚物作為軟質氯乙烯樹脂時，「柔軟性及耐磨性」之特性仍不足。

近年，在乙烯系芳香族烴含量比較多之嵌段共聚物方面，進行可得到具有柔軟性材料之嘗試，其中揭示含有苯乙烯為主體之嵌段與丁二烯/苯乙烯為主體之嵌段之共聚物所形成之氫化嵌段共聚物做為基礎之成形材料(例如參照專利文獻3)。然而，此處揭示之氫化共聚物缺乏柔軟性，不適用於使用軟質氯乙烯樹脂之用途。

如以上說明，儘管替代有各種環境上問題之軟質氯乙烯樹脂之材料之開發如何急切，在現實情況中尚無法得到具有能與軟質氯乙烯樹脂匹敵之特性(柔軟性及耐磨耗性等)

之材料。

吾等先前進行軟質氯乙炔樹脂之替代材料之開發，並開發具有與該樹脂匹敵之柔軟性及耐磨耗性之氫化共聚物(例如參照專利文獻4)。然而，仍期望能有比該共聚物耐熱性更優良之材料之出現。

[專利文獻1]日本特開平2-158643號公報

[專利文獻2]日本特開平6-287365號公報

[專利文獻3]WO 98/12240號

[專利文獻4]WO 03/35705號

【發明內容】

發明欲解決之課題

本發明之課題為提供柔軟性、耐熱性、耐磨耗性及表面觸感(無黏著感及滲油等)優良，且加工性良好之氫化嵌段共聚物或其組合物。

解決此課題使用之機構

本發明人等為解決上述課題，重覆專心檢討之結果，發現分別具有乙炔系芳香族化合物聚合物嵌段A，共軛二炔與乙炔系芳香族化合物之隨機共聚物之氫化聚合物嵌段B，及乙炔基鍵結量30%以上之共軛二炔聚合物之氫化聚合物嵌段C一個以上，且乙炔系芳香族化合物之含量超過50重量%而未達95重量%之氫化嵌段共聚物可有效地解決上述課題，又，含有該氫化嵌段共聚物所設定之組合物亦呈現同樣之效果，因此完成本發明。

亦即，本發明係關於氫化嵌段共聚物及含有其之組合

物，該氫化嵌段共聚物為包含共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之共聚物之氫化物，其特徵為具有下列(1)~(6)之特性：

(1)具有至少1個下列a、b或c之聚合物嵌段：

a. 乙烯系芳香族化合物聚合物嵌段A、

b. 共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚物之氫化聚合物嵌段B、

c. 乙烯基鍵結量30%以上之共軛二烯聚合物之氫化聚合物嵌段C；

(2)上述乙烯系芳香族化合物之含量超過50重量%而未達95重量%。

(3)重量平均分子量為5萬~100萬。

(4)構成上述氫化聚合物嵌段B之氫化前聚合物之共軛二烯單體單元之乙烯基鍵結量為10%以上而未達20%。

(5)該共軛二烯單體單元之雙鍵氫化率為75%以上。

(6)該乙烯系芳香族化合物聚合物嵌段A之含量為20重量%~50重量%，氫化聚合物嵌段B之含量為30重量%~80重量%，氫化聚合物嵌段C之含量為10重量%~35重量%。

發明之效果

本發明之氫化嵌段共聚物或含有其之組合物，柔軟性、耐熱性、耐磨耗性及表面觸感優良，且加工性良好，可做為軟質氯乙烯樹脂之替代材料，適用於家電或工業零件之包裝材料、玩具、汽車零件或醫療器具等之用途。

【實施方式】

以下，詳細地說明本發明之較佳實施形態。

本發明之氫化嵌段共聚物為包含共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之共聚物之氫化物。

本發明之氫化嵌段共聚物具有：至少1個，較佳2個以上乙烯系芳香族化合物聚合物嵌段A(以下，亦稱為「聚合物嵌段A」)；至少1個由共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚物形成之氫化共聚物嵌段B；及至少一個由乙烯基鍵結量為30%以上之共軛二烯聚合物形成之氫化聚合物嵌段C。

本發明之氫化嵌段共聚物中，聚合物嵌段A對耐熱性及表面觸感(無黏著感)方面甚為重要。聚合物嵌段A之含量從耐熱性及表面觸感之觀點而言，以20重量%以上為較佳，而從柔軟性之觀點而言以50重量%以下為較佳。特別為得到耐熱性良好之氫化嵌段共聚物時，建議聚合物嵌段A之含量為25~50重量%，而以30~50重量%為較佳。特別為得到柔軟性良好之氫化嵌段共聚物時，建議聚合物嵌段A之含量為20~45重量%，而以20~40重量%為較佳。

本發明中聚合物嵌段A之含量，可藉由以四氧化鐵做為觸媒，將氫化前之共聚物藉由第三丁基氫過氧化物氧化分解之方法(I. M. Kolthoff, et al, J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)記載之方法，以下稱為「四氧化鐵氧化法」)測定。又，聚合物嵌段A之含量，亦可從氫化前之共聚物或氫化後之共聚物取樣，使用核磁共振裝置(NMR)(Y. Tanaka, et al.,

Rubber Chemistry and Technology 54, 685 (1981)記載之方法，以下稱為NMR法)測定。又，此時依照四氧化鐵氧化法，使用氫化前之共聚物測得之聚合物嵌段A之含量(稱為Os)，與依照NMR法，使用氫化後之共聚物測得之聚合物嵌段A之含量(稱為Ns)，有下式(F)所示之相關關係。

$$(Os) = -0.012 (Ns)^2 + 1.8 (Ns) - 13.0 \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(F)}$$

因此，本發明中用NMR法求取氫化後之嵌段共聚物之聚合物嵌段A之含量時，以上式(A)求得之(Os)之值做為本發明中規定之聚合物嵌段A之含量。

本發明之氫化嵌段共聚物，具有至少1個由共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚物所形成之氫化共聚物嵌段B。再者，以在微分掃描熱量測定(DSC)圖中，於-20°C~80°C之範圍內實質上不存在起因於氫化共聚物嵌段B之結晶化波峰之氫化物為較佳。其中，「於-20°C~80°C之範圍內實質上不存在起因於氫化共聚物嵌段B之結晶化波峰」，意指於該溫度之範圍內未出現氫化共聚物嵌段B部分之結晶化所形成之波峰，或者即使可辨認出結晶化所形成之波峰，但該結晶化所形成之結晶化波峰熱量未達3 J/g，其中以未達2 J/g為較佳，以未達1 J/g為更佳，而以無結晶化波峰熱量為特佳。

於-20°C~80°C之範圍內實質上不存在起因於氫化共聚物嵌段B所形成之結晶化波峰之氫化嵌段共聚物，柔軟性良好，適合於用在以往使用軟質氯乙烯樹脂之用途。為了得到上述於-20°C~80°C之範圍內實質上不存在起因於氫化共

聚物嵌段B所形成之結晶化波峰之氫化嵌段共聚物，可藉由下述之乙烯基鍵結量之調整，或者使用調整共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚性之調整劑，在下述條件下進行聚合反應所得到之非氫化共聚物，進行氫化反應即可。

氫化共聚物嵌段B之含量，從耐磨耗性之觀點而言，以30重量%~80重量%為較佳。其中以35重量%~70重量%為更佳，以40重量%~60重量%為特佳。本發明中構成氫化共聚物嵌段B之共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之重量比例宜為50/50~10/90，其中以40/60~15/85為較佳，以35/65~20/80為更佳。

本發明中，氫化共聚物嵌段B之氫化前聚合物嵌段之共軛二烯部分之微構造(順式、反式及乙烯基之比率)，可藉由下述極性化合物等之使用而任意變更，一般而言使用1,3-丁二烯做為共軛二烯時，從耐磨耗性之觀點而言，1,2-乙烯基鍵結量為10%~20%。

本發明之氫化嵌段共聚物中，氫化聚合物嵌段C之氫化前共軛二烯之乙烯基鍵結量，從柔軟性及表面觸感(無滲油等)之觀點而言，為30%以上。其中以35%~80%為較佳，以39%~75%為更佳，以43%~70%為特佳。再者，以下本發明中將1,2-乙烯基鍵結與3,4-乙烯基鍵結之合計量(限制條件：使用1,3-丁二烯做為共軛二烯時為1,2-乙烯基鍵結量，使用異戊二烯做為共軛二烯時為3,4-乙烯基鍵結量)稱為乙烯基合計量。乙烯基鍵結量可藉由從氫化前之共聚物

取樣，並使用紅外線分光光度計測定(例如，漢普頓法)而掌握。

又，本發明之氫化嵌段共聚物中氫化聚合物嵌段C之含量，從柔軟性、耐磨耗性及表面觸感(無滲油等)之觀點而言，以10重量%以上35重量%以下為較佳，而以13~30重量%為更佳。

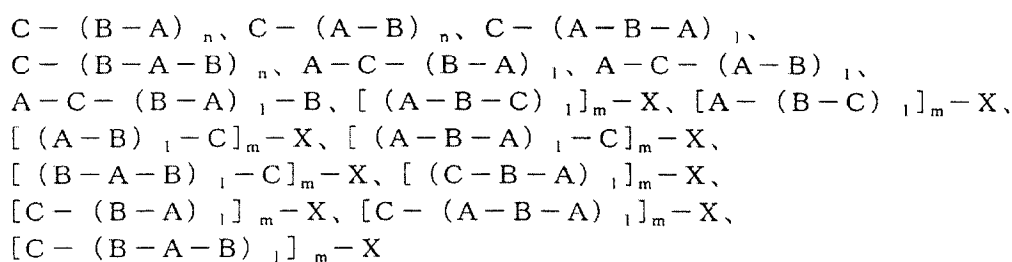
本發明中，氫化嵌段共聚物中乙烯系芳香族化合物之含量，從柔軟性、耐熱性及耐磨耗性等之觀點而言，為超過50重量%而未達95重量%。其中以55重量%~未達90重量%為較佳，以58重量%~85重量%為更佳。又，本發明中，氫化嵌段共聚物中乙烯系芳香族化合物之含量，可從氫化前之嵌段共聚物或氫化後之嵌段共聚物取樣，使用紫外線分光光度計而得知。

本發明之氫化嵌段共聚物之重量平均分子量，從耐熱性、機械強度及耐磨耗性等與成形加工性之平衡之觀點而言，建議為5萬~100萬。其中以10萬~70萬為較佳，以15萬~50萬為更佳。

本發明中，分子量分布為10以下，一般為1~8，而以1.01~5為較佳。氫化嵌段共聚物之分子量，為藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定，將層析圖之波峰之分子量，使用從市售之標準聚苯乙烯測定求得之校正線(使用標準聚苯乙烯之波峰分子量作成)，所求得之重量平均分子量。氫化共聚物之分子量分布，可同樣地藉由GPC之測定而求得，為重量平均分子量與數平均分子量之比率。

本發明之氫化嵌段共聚物為包含共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之嵌段共聚物之氫化物，從耐熱性、耐磨耗性及表面觸感之觀點而言，共聚物中來自共軛二烯化合物之雙鍵75%以上被氫化，其中以80%以上為較佳，以85%以上為更佳，以90%以上為特佳。再者，對於氫化嵌段共聚物中來自乙烯系芳香族烴之芳香族雙鍵之氫化率並無特別限制，該氫化率可為50%以下，其中以30%以下為較佳，以20%以下為更佳。氫化共聚物之氫化率，可使用核磁共振裝置(NMR)而得知。

本發明中，對於氫化嵌段共聚物之構造並無特別限制，可使用任何構造。包含聚合物嵌段A至少1個，而以2個以上為較佳，氫化共聚物嵌段B至少1個及氫化聚合物嵌段C至少1個之氫化共聚物，可為例如具有下列通式表示之構造者。



(上式中，A為乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段，B為共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚物之氫化共聚物嵌段，C為以共軛二烯為主體之聚合物嵌段。各嵌段之界限並不要求必須明確地區別。隨機共聚物之氫化共聚物嵌段B中之乙烯系芳香族烴可均勻地分布，亦可呈漸縮狀分布。又，共聚物嵌段B中乙烯系芳香族烴均勻

地分布之部分及/或呈漸縮狀分布之部分可分別以複數個共存。又，共聚物嵌段B中乙烯系芳香族烴含量不同之片段可分別以複數個共存。又， l 為1以上之整數，其中以1~5之整數為較佳， n 為2以上之整數，其中以2~5之整數為較佳， m 為2以上之整數，其中以2~11之整數為較佳。X表示偶合劑之殘基或多官能起始劑之殘基。共聚物中嵌段A、嵌段B或嵌段C分別以複數個存在時，其等之分子量或組合等構造可相同亦可互異。又，與X鍵結之聚合物鏈可相同亦可互異。)

其中，從耐熱性及機械強度之觀點而言，兩末端具有嵌段A之構造之共聚物為較佳，而以A-C-B-A構造為特佳。

本發明之氫化嵌段共聚物亦可為具有上述通式表示之構造者之任何混合物。又，氫化嵌段共聚物中亦可將乙烯系芳香族化合物聚合物與具有A-B構造或B-A-B構造之共聚物混合。

本發明中共軛二烯為具有一對共軛雙鍵之二烯烴，例如1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯或1,3-己二烯等，然而以1,3-丁二烯或異戊二烯為特佳。其等不只使用一種，亦可使用二種以上。又，乙烯系芳香族化合物可為例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、二乙基苯、1,1-二苯基乙烯、N,N-二甲基-對-胺基乙基苯乙烯或N,N-二乙基-對-胺基乙基苯乙烯等，其等不只使用一種，

亦可使用二種以上。

本發明中，氫化前之共聚物可藉由在例如烴溶媒中，使用有機鹼金屬化合物等起始劑進行陰離子活性聚合而得到。烴溶媒可為例如正丁烷、異丁烷、正戊烷、正己烷、正庚烷或正辛烷之脂肪族烴類，或如環己烷、環庚烷或甲基環庚烷之脂環式烴類，或如苯、甲苯、二甲苯或乙苯之芳香族烴。

又，起始劑可為一般已知對共軛二烯化合物及乙烯系芳香族化合物有陰離子聚合活性之脂肪族烴鹼金屬化合物、芳香族烴鹼金屬化合物或有機胺基鹼金屬化合物等，鹼金屬可為鋰、鈉或鉀等。較佳之有機鹼金屬化合物為碳數1至20之脂肪族及芳香族烴鋰化合物，包括一個分子中含有一個鋰之化合物，或一個分子中含有複數個鋰之二鋰化合物、三鋰化合物或四鋰化合物。具體而言，可為正丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、正戊基鋰、正己基鋰、苜基鋰、苯基鋰、甲苯基鋰、二異丙烯基苯與第二丁基鋰之反應生成物，甚至二乙烯基苯及第二丁基鋰與少量1,3-丁二烯之反應生成物等。

再者，亦可使用美國專利第5,708,092號說明書、英國專利第2,241,239號說明書及美國專利第5,527,753號說明書等揭示之有機鹼金屬化合物。

本說明書中以有機鹼金屬化合物做為聚合起始劑，將共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物共聚合時，為了調整來自組入聚合物之共軛二烯化合物之乙烯基鍵結(1,2-或

3,4-鍵結)之量，或調整共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚合性，可添加第三級胺化合物或醚化合物做為調整劑。第三級胺化合物為通式 $R^1R^2R^3N$ (限制條件為： R^1 、 R^2 及 R^3 為碳數1至20之烴基或具有第三級胺基之烴基)之化合物。例如，三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、N-乙基哌啶、N-甲基吡咯啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、1,2-二哌啶基乙烷、三甲基胺基乙基哌啶、N,N,N',N'',N''-五甲基乙三胺或N,N'-二辛基-對-苯二胺等。

又，醚化合物可從直鏈狀醚化合物及環狀醚化合物中選出，其中直鏈狀醚化合物可為二甲醚、二乙醚、二苯醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚或乙二醇二丁醚等乙二醇二烷基醚化合物類，或二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚或二乙二醇二丁醚等二乙二醇二烷基醚化合物類。又，環狀醚化合物可為四氫呋喃、二噁烷、2,5-二甲基氧雜環戊烷、2,2,5,5-四甲基氧雜環戊烷、2,2-貳(2-氧雜環戊基)丙烷或呋喃基醇之烷基醚等。

本發明中以有機鹼金屬化合物做為聚合起始劑，將共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物共聚合之方法，可為批次聚合或連續聚合，或者將其等組合。尤其，為得到耐熱性特優之共聚物，建議採用批次聚合方法。聚合溫度一般為 0°C 至 180°C ，而以 30°C 至 150°C 為較佳。聚合時間雖隨條件而異，但通常為48小時以內，尤其以0.1小時至10小時為特佳。又，聚合系統之蒙氣以氮氣等惰性蒙氣為較

佳。聚合壓力只要在上述聚合溫度範圍內將單體及溶媒維持於液相之足夠壓力範圍內進行即可，並無特別限定。再者，必須留意聚合系統內不讓會使觸媒及活性聚合物造成不活性化之雜質(例如水、氧或二氧化碳等)混入。

本發明中，可在上述聚合終了時添加必要量之二官能以上之偶合劑。二官能偶合劑只要為公知者，任何種類均可，並無特別限定。例如可為二甲基二氯矽烷或二甲基二溴矽烷等二鹵化物，或者苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸苯酯、鄰苯二甲酸酯類等酯類等。又，三官能以上之多官能偶合劑只要為公知者，任何種類均可，並無特別限定。例如可為三元以上之多元醇類，環氧化大豆油或二縮水甘油基雙酚A等多元環氧化合物，通式 $R_{4-n}SiX_n$ (限制條件為：R表示碳數1至20之烴基，X表示鹵素，n表示3至4之整數)表示之鹵化矽化合物，例如甲基矽烷基三氯化物、第三丁基矽烷基三氯化物、四氯化矽及其等之溴化物等，或通式 $R_{4-n}SnX_n$ (限制條件為：R表示碳數1至20之烴基，X表示鹵素，n表示3至4之整數)表示之鹵化錫化合物，例如甲基錫三氯化物、第三丁基錫三氯化物或四氯化錫等多價鹵化物。亦可使用碳酸二甲酯或碳酸二乙酯等。

本發明包含具有官能基之原子團鍵結於上述氫化共聚物而成之改質氫化共聚物。含有官能基之原子團為含有至少一種從羥基、羰基、硫羰基、鹵化物基、酸酐基、羧基、硫代羧酸基、醛基、硫醛基、羧酸酯基、鹵胺基、磺酸基、磺酸酯基、磷酸基、磷酸酯基、胺基、亞胺基、腈

基、吡啶基、喹啉基、環氧基、環硫基、硫醚基、異氰酸基、異硫代氰酸基、鹵化矽基、矽烷醇基、烷氧矽基、鹵化錫基、烷氧錫基及苯基錫基等中選出之官能基之原子團。再者，其中以與具有至少一種選自羥基、環氧基、胺基、矽烷醇基及烷氧矽烷基等中之官能基之原子團鍵結之改質氫化嵌段共聚物為較佳。

具有官能基之改質劑之實例，如四縮水甘油基間二甲苯二胺、四縮水甘油基-1,3-貳胺基甲基環己烷、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、4-甲氧基二苯酮、 γ -縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基二甲基苯氧基矽烷、貳(γ -縮水甘油氧基丙基)甲基丙氧基矽烷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、N,N'-二甲基伸丙基尿素或N-甲基吡咯烷酮等。

本發明之改質氫化共聚物可藉由以有機鋰化合物做為聚合觸媒，在上述方法得到之嵌段共聚物之活性末端，藉由添加生成含有官能基之原子團使其反應，得到嵌段共聚物，再進行氫化而得到。

本發明中，反應溫度為 0°C 至 150°C ，而以 20°C 至 120°C 為較佳。改質反應所需要之時間雖隨其他條件而異，但通常為24小時以內，尤其以0.1小時至10小時為特佳。

藉由將上述得到之嵌段共聚物或改質嵌段共聚物氫化，可得到本發明之氫化嵌段共聚物等。氫化觸媒並無特別限制，可使用先前公知之(1)將Ni、Pt、Pd或Ru等金屬用

碳、矽石、礬土或矽藻土等承載之承載型不均勻系氫化觸媒，(2)使用Ni、Co、Fe或Cr等有機酸鹽或乙醯基丙酮鹽等過渡金屬鹽，與有機鋁等還原劑之所謂齊格勒(Ziegler)型氫化觸媒，或(3)Ti、Ru、Rh或Zr等有機金屬化合物等所謂有機金屬錯化物等之均勻系氫化觸媒。具體而言，氫化觸媒可使用日本特公昭42-8704號公報、特公昭43-6636號公報、特公昭63-4841號公報、特公平1-37970號公報、特公平1-53851號公報或特公平2-9041號公報記載之氫化觸媒。較佳之氫化觸媒為二茂鈦(titanocene)化合物及/或還原性有機金屬化合物之混合物。

二茂鈦(titanocene)化合物雖可使用日本特開平8-109219號公報記載之化合物，然而具體例可為貳環戊二烯基鈦二氯化物或單五甲基環戊二烯基鈦三氯化物等具有(取代)環戊二烯基骨架、茛基(indenyl)骨架或芴基(fluorenyl)骨架之配位體至少一個以上之化合物。又，還原性有機金屬化合物可為有機鋰等有機鹼金屬化合物、有機鎂化合物、有機鋁化合物、有機硼化合物或有機鋅化合物等。

本發明中氫化反應一般在0°C至200°C，較佳30°C至150°C之溫度範圍實施。使用於氫化反應之氫氣壓力建議為0.1 MPa~15 MPa，而以0.2 MPa~10 MPa為較佳，以0.3 MPa~5 MPa為更佳。又，氫化反應時間通常為3分鐘~10小時，而以10分鐘~5小時為較佳。氫化反應可使用批次方法、連續方法或其等之組合之任何一種。

上述方式得到之氫化嵌段共聚物之溶液，可視需要除去

觸媒殘餘物，並將氫化嵌段共聚物從溶液分離。溶媒之分離方法，可為例如在氫化後之反應液中，添加丙酮或醇等對氫化嵌段共聚物而言為弱溶媒(貧溶媒)之極性溶媒，使聚合物沉澱而回收之方法，將反應液於攪拌下投入熱水中，藉由蒸氣抽提(steam stripping)除去溶媒而回收之方法，或直接將聚合物加熱而餾去溶媒之方法等。又，本發明之氫化嵌段共聚物中，可添加各種酚系安定劑、磷系安定劑、硫系安定劑或胺系安定劑等安定劑。

本發明之氫化共聚物可藉由 α,β -不飽和羧酸或其衍生物，例如其酸酐、酯類化合物、醯胺類化合物或醯亞胺類化合物進行接枝改質，與具有官能基之原子團鍵結。 α,β -不飽和羧酸或其衍生物之具體例，可為順丁烯二酸酐、順丁烯二醯胺、丙烯酸或其酯、甲基丙烯酸或其酯、內-順-雙環[2,2,1]-5-庚烯-2,3-二羧酸或其酸酐等。 α,β -不飽和羧酸或其衍生物之加成量，對氫化聚合物100重量份而言，一般為0.01~20重量份，而以0.1~10重量份為較佳。

本發明中，接枝改質時之反應溫度以 100°C ~ 300°C 為較佳，而以 120°C ~ 280°C 為更佳。關於接枝改質之細節，可參照例如日本特開昭62-79211號公報。

上述本發明之氫化嵌段共聚物(以下亦稱為成分(1))，與橡膠用軟化劑(以下亦稱為成分(2))組合，可得到適合於各種成形材料之氫化嵌段共聚物組合物。

本發明中所使用之橡膠用軟化劑，可使組合物柔軟化同時賦予加工性。橡膠用軟化材料可為礦物油或者液狀或低

分子量之合成軟化劑，其中以環烷(naphthene)系及/或石蠟系之加工油或增量油(extender oil)為較佳。礦物油系橡膠用軟化劑為芳香族環、環烷環及石蠟鏈之混合物，其中石蠟鏈之碳數佔全碳數之50%以上者稱為石蠟系，環烷環之碳數佔30~45%者稱為環烷系，又芳香族之碳數超過30%者稱為芳香族系。組合物中亦可使用合成軟化劑，雖可使用聚丁烯、低分子量聚丁二烯或流動石蠟等，然而以上述礦物油系橡膠用軟化劑為較佳。組合物中橡膠用軟化劑之添加量，對氫化共聚物100重量份為5~100重量份，其中以10~80重量份為較佳，以20~60重量份為更佳。若橡膠用軟化劑之量超過100重量份，則容易產生滲出(bleed out)，使表面觸感變差。

包含本發明之氫化嵌段共聚物與橡膠用軟化劑之氫化嵌段共聚物組合物，建議在得到之黏彈性測定圖形中，於0°C~40°C(其中以5°C~35°C為較佳，以10°C~30°C為更佳)至少存在一個 $\tan\delta$ (損失正切(loss tangent))之波峰。該 $\tan\delta$ 之波峰為氫化嵌段共聚物之聚合鏈中共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚物之氫化聚合物嵌段B及橡膠用軟化劑形成之波峰。該波峰之存在，從氫化共聚物組合物之耐磨耗性與柔軟性之平衡而言，必須至少有一個存在於0°C~40°C之範圍。又，本發明中氫化共聚物等之聚合鏈中鏈結之乙烯系芳香族化合物聚合物嵌段A形成之 $\tan\delta$ 之波峰存在位置並無特別限制，一般而言存在於超過80°C，而於150°C之溫度範圍內。

本發明之氫化嵌段共聚物(成分(1))，除橡膠用軟化劑(成分(2))之外，可與包含熱塑性樹脂及橡膠狀聚合物所成組群中選出之至少一種成分(以下亦稱為成分(3))組合，可得到適合於各種成形材料之氫化嵌段共聚物組合物。成分(3)之添加量，以成分(1)100重量份為基準，為5~100重量份，以10~80重量份為較佳，以20~60重量份為更佳。若成分(3)之量太多，則柔軟性降低，同時透明性變差。

將本發明之氫化嵌段共聚物組合物與聚丙烯等熱塑性樹脂摻合時，可得到機械特性及耐熱性等優良之組合物。

熱塑性樹脂可為共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物之嵌段共聚物樹脂及其氫化物(限制條件為：與上述本發明之氫化嵌段共聚物不同)，上述乙烯系芳香族化合物之聚合物，上述乙烯系芳香族化合物與其他乙烯系單體，例如乙烯、丙烯、丁烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸及丙烯酸甲酯等丙烯酸酯，甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯，丙烯腈及甲基丙烯腈等共聚樹脂，經橡膠改質之苯乙烯系樹脂(HIPS)，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂(ABS)或甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂(MBS)等。

又，可為聚乙烯，含有50重量%以上乙烯之乙烯與可與其共聚合之其他單體之共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其水解物，乙烯-丙烯酸離子聚合物或氯化聚乙烯等聚乙烯系樹脂，聚丙烯，含有丙烯50

重量%以上之丙烯與可與其共聚合之其他單體之共聚物，例如丙烯-乙烯共聚物、丙烯-丙烯酸乙酯共聚物或氯化聚丙烯等聚丙烯系樹脂，乙烯-降冰片烯樹脂等環狀烯烴系樹脂，聚丁烯系樹脂，聚氯乙烯系樹脂，或聚乙酸乙烯酯系樹脂及其水解物等。

又，可為丙烯酸及其酯或醯胺之聚合物，聚丙烯酸酯系樹脂，丙烯腈及/或甲基丙烯腈之聚合物，為含有此等丙烯腈系單體50重量%以上之與其他可共聚合單體之共聚物之腈樹脂，尼龍-46、尼龍-6、尼龍-66、尼龍-610、尼龍-11、尼龍-12、尼龍-6/尼龍-12共聚物等聚醯胺系樹脂，聚酯系樹脂，熱塑性聚胺基甲酸酯系樹脂，聚-4,4'-二氧二苯基-2,2'-丙烷碳酸酯等之聚碳酸酯系聚合物，聚醚砜或聚烯丙基砜等熱塑性聚砜，聚氧亞甲基系樹脂，聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚等聚伸苯基醚系樹脂，聚苯硫醚，聚4,4'-二伸苯基硫化物等之聚伸苯基硫化物系樹脂，聚芳基化合物(polyarylate)系樹脂，聚醚酮聚合物或共聚物，聚酮系樹脂，氟系樹脂，聚氧苄醯基系聚合物，聚醯亞胺系樹脂，1,2-聚丁二烯或反式聚丁二烯等聚丁二烯系樹脂等。

此等熱塑性樹脂(成分(3))中，以聚苯乙烯、橡膠改質苯乙烯系樹脂等苯乙烯系樹脂，聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯系共聚物或乙烯-甲基丙烯酸酯系共聚物等聚乙烯系聚合物，聚丙烯、丙烯-乙烯共聚物等聚丙烯系

樹脂，聚醯胺系樹脂，聚酯系樹脂或聚碳酸酯樹脂為特佳。此等熱塑性樹脂之數平均分子量一般為1000以上，而以5000~50萬為較佳，以1萬~100萬為更佳。

又，將本發明之氫化嵌段共聚物與橡膠狀聚合物摻合時，可得到延伸特性等優良之組合物。

此等橡膠狀聚合物可為丁二烯橡膠及其氫化物，苯乙烯-丁二烯橡膠及其氫化物(限制條件為：與本發明之氫化共聚物不同)，異戊二烯橡膠，丙烯腈-丁二烯橡膠及其氫化物，1,2-聚丁二烯、氯丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)、乙烯-丁烯-二烯橡膠、乙烯-丁烯橡膠、乙烯-己烯橡膠或乙烯-辛烯橡膠等烯烴系彈性體，丁基橡膠、丙烯酸系橡膠、氟橡膠、聚矽氧橡膠或氫化聚乙烯橡膠等。

又，可為表氯醇橡膠、 α,β -不飽和腈-丙烯酸酯-共軛二烯共聚橡膠、胺基甲酸酯橡膠、多硫化橡膠、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物及其氫化物，或苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物及其氫化物等之苯乙烯系彈性體，或天然橡膠等。

此等橡膠狀聚合物(成分(3))中，以苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物及其氫化物，或苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物及其氫化物等之苯乙烯系彈性體，1,2-聚丁二烯、乙烯-丁烯橡膠、乙烯-辛烯橡膠或乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)等烯烴系彈性體，或丁基橡膠為較佳。此等橡膠狀聚合物，亦可為賦予官能基之改質橡膠。此等橡膠狀聚合物之數平均分子量以1萬以上為較佳，而以2萬~100萬為更佳，以3萬~80

萬為特佳。

又，此等熱塑性樹脂及橡膠狀聚合物亦可視需要併用2種以上。併用時並無特別限制，可彼此為熱塑性樹脂成分，亦可彼此為橡膠狀聚合物成分，或者熱塑性樹脂與橡膠狀聚合物併用亦無妨。

又，本發明亦提供含有上述本發明相關之氫化嵌段共聚物之氫化嵌段共聚物組合物。該氫化嵌段共聚物組合物包含本發明之氫化嵌段共聚物(以下，亦稱為成分(甲))，與成分(甲)不同之氫化嵌段共聚物(以下，亦稱為成分(乙))，熱塑性樹脂(以下，亦稱為成分(丙))及橡膠用軟化劑(以下，亦稱為成分(丁))。

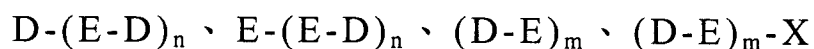
其中，成分(乙)為將包含至少2個以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段D，及至少1個以共軛二烯為主體之氫化嵌段共聚物E之嵌段共聚物予以氫化所得到之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物具有以下(7)~(9)特性：

(7)氫化嵌段共聚物中全部乙烯系芳香族化合物之含量為10重量%以上40重量%以下，全部乙烯系芳香族化合物中以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段D之比例為80重量%以上，

(8)氫化嵌段共聚物之重量平均分子量為20萬以上60萬以下，

(9)氫化嵌段共聚物中共軛二烯單體單元之雙鍵75%以上被氫化。

成分(乙)以具有例如下列通式表示之構造者為較佳。



上式中D為以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段，E為以共軛二烯化合物為主體之聚合物嵌段。又，n表示2~10之整數，m表示2~8之整數，X表示偶合劑之殘基或多官能起始劑之殘基，可為具有單一構造者，或構造不同者，亦可為氫化率不同者之混合物。

成分(乙)之氫化嵌段共聚物中，所謂「為主體」之表達，意指該單體至少佔50%以上，而以佔70%以上為較佳。

成分(乙)之氫化嵌段共聚物中，全部乙烯系芳香族化合物之含量為10重量%以上40重量%以下，而以24重量%以上36重量%以下為較佳。為得到柔軟性及耐熱性良好之材料，全部乙烯系芳香族化合物之含量，必須使用在本發明規定之範圍中者。

又，成分(乙)之氫化嵌段共聚物中，全部乙烯系芳香族化合物中以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段D之比例，從可得到機械強度良好之材料之觀點而言，為80重量%以上，而以85重量%以上為較佳，以90重量%以上為更佳。

成分(乙)之氫化嵌段共聚物中，以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段D，以共軛二烯化合物或其氫化物為主體之聚合物嵌段E，各個聚合物嵌段之分子鏈中共軛二烯化合物或其氫化物及乙烯系芳香族化合物之分布，可為隨機式，漸縮式(tapered)(單體沿者分子鏈逐漸增加或減

少)，亦可為局部嵌段狀或為其等之組合；當該以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段D，及以共軛二烯化合物或其氫化物為主體之聚合物嵌段E，各有2個以上時，各個聚合物嵌段可分別為相同構造者，亦可為不同構造者。

構成成分(乙)之氫化嵌段共聚物之乙烯系芳香族化合物，可從例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基基甲苯或對-第三丁基苯乙烯等中選出1種以上，其中以苯乙烯為較佳。又，共軛二烯化合物可從例如丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯或2,3-二甲基-1,3-丁二烯等中選出1種以上，其中以丁二烯、異戊二烯或其等之組合為較佳。再者，以共軛二烯化合物或其氫化物為主體之聚合物嵌段B，可任意選擇其嵌段中之微構造，例如在氫化前之聚丁二烯嵌段時，從柔軟性及軟化劑保持力之觀點而言，1,2-乙基基之鍵結為25~55重量%，而以30~50重量%為較佳。

成分(乙)之氫化嵌段共聚物之重量平均分子量，從耐熱性、機械強度及吸油性之觀點而言，以聚苯乙烯換算值計算為20萬以上60萬以下，而以22萬以上50萬以下之範圍為較佳，分子量分布為5以下，一般為1~4，而以1~3為較佳。

成分(乙)之氫化嵌段共聚物，只要具有上述構造者即可，其製造方法並無限定，可依照例如日本特公昭40-23798號公報記載之方法，使用鋰觸媒，在惰性溶媒中合成乙烯系芳香族化合物-共軛二烯化合物嵌段共聚物。又，發揮更佳性能之乙烯系芳香族化合物-氫化共軛二烯

化合物嵌段共聚物之製造方法，雖可依照日本特公昭42-8704號公報或特公昭43-6636號公報記載之方法，然而，當在求取特高耐候性及耐熱老化性之用途時，建議使用鈦系氫化觸媒，例如日本特開昭59-133203號公報或特開昭60-79005號公報之方法。此時，來自共軛二烯化合物之脂肪族雙鍵，有75%以上氫化(其中以80%以上為較佳，而以90%以上為更佳)，共軛二烯化合物多於形態上轉化為烯烴性化合物。例如丁二烯聚合物嵌段轉化為以乙烯-丁烯為主體之聚合物嵌段。

成分(乙)之氫化嵌段共聚物中，以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段D及以共軛二烯化合物或其氫化物為主體之聚合物嵌段E中，來自視需要可共聚合之乙烯系芳香族化合物之芳香族雙鍵之氫化率，並無特別限制，然而以20%以下為較佳。

繼而，成分(丙)之熱塑性樹脂並無特別限制，可為以下舉例說明者。

成分(丙)之熱塑性樹脂，可為共軛二烯化合物與乙烯系芳香族化合物之嵌段共聚物樹脂及其氫化物(限制條件為：與本發明之上述成分(甲)及(乙)之氫化嵌段共聚物不同)，上述乙烯系芳香族化合物之聚合物，上述乙烯系芳香族化合物與其他乙烯系單體，例如乙烯、丙烯、丁烯、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸及丙烯酸甲酯等丙烯酸酯，甲基丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯等之甲基丙烯酸酯，丙烯腈及甲基丙烯腈等共聚合樹脂，經橡膠改質之

苯乙烯系樹脂(HIPS)，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂(ABS)或甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚合樹脂(MBS)，聚乙烯，含有50重量%以上乙烯之乙烯與可和其共聚合之其他單體之共聚物，例如乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物及其水解物，乙烯-丙烯酸離子聚合物或氯化聚乙烯等聚乙烯系樹脂，聚丙烯，含有50重量%以上丙烯之丙烯與可和其共聚合之其他單體之共聚物，例如丙烯-乙烯共聚物、丙烯-丙烯酸乙酯共聚物或氯化聚丙烯等聚丙烯系樹脂，乙烯-降冰片烯樹脂等環狀烯烴系樹脂，聚丁烯系樹脂，聚氯乙烯系樹脂，或聚乙酸乙烯酯系樹脂及其水解物，丙烯酸及其酯或醯胺之聚合物，聚丙烯酸酯系樹脂，丙烯腈及/或甲基丙烯腈之聚合物，其與含有50重量%以上之丙烯腈系單體之其他可共聚合單體之共聚物(腈樹脂)，尼龍-46、尼龍-6、尼龍-66、尼龍-610、尼龍-11、尼龍-12、尼龍-6/尼龍-12共聚物等聚醯胺系樹脂，聚酯系樹脂，熱塑性聚氨基甲酸酯系樹脂，聚-4,4'-二氧二苯基-2,2'-丙烷碳酸酯等聚碳酸酯系聚合物，聚醚砜或聚烯丙基砜等熱塑性聚砜，聚氧亞甲基系樹脂，聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚等聚伸苯基醚系樹脂，聚伸苯基硫醚，聚4,4'-二伸苯基硫化物等聚伸苯基硫醚系樹脂，聚芳基化合物(polyarylate)系樹脂，聚醚酮聚合物或共聚物，聚酮系樹脂，氟系樹脂，聚氧苄醯基系聚合物，聚醯亞胺系樹脂，1,2-聚丁二烯或反式聚丁二烯等聚丁二烯系樹脂等。

此等熱塑性樹脂之數平均分子量一般為1000以上，而以5000~500萬為較佳，以1萬~100萬為更佳。成分(丙)之熱塑性樹脂，較佳為苯乙烯系樹脂，或乙烯系或丙烯系之烯烴系樹脂(聚烯烴樹脂)，從耐熱性、機械強度、流動性(成形加工性)或泛用性之觀點而言，以烯烴系樹脂為更佳，其中以丙烯系樹脂為特佳。

成分(丙)之熱塑性樹脂之添加量，以上述成分(甲)之氫化嵌段共聚物及上述成分(乙)之氫化嵌段共聚物合計100重量份為基準，(丙)成分為20重量份~200重量份，其中以25重量份~150重量份為較佳，以30重量份~100重量份為更佳。雖隨目標組合物之剛性或硬度而異，然而成分(丙)之添加量若未達20重量份，則得到之組合物之耐熱性或流動性(成形性)降低，因此不佳。相反地，若超過200重量份，則得到之組合物之柔軟性或耐磨耗性降低，因此不佳。又，此等成分(丙)之熱塑性樹脂視需要可併用2種以上。

又，添加比例，以上述成分(甲)與成分(乙)合計100重量份為基準，成分(甲)為10重量%~90重量%，成分(乙)為90重量%~10重量%。

成分(丁)之橡膠用軟化劑，可使得到之組合物柔軟化，同時賦予流動性(成形加工性)。成分(丁)之橡膠用軟化劑，可為礦物油或者液狀或低分子量之合成軟化劑，其中以環烷(naphthene)系及/或石蠟系之加工油或增量油(extender oil)為較佳。礦物油系橡膠用軟化劑為芳香族環、環烷環及石蠟鏈之混合物，其中石蠟鏈之碳數佔全碳

數之50%以上者稱為石蠟系，環烷環之碳數佔30~45%者稱為環烷系，又芳香族之碳數超過30%者稱為芳香族系。本發明之組合物中亦可使用合成軟化劑，雖可使用聚丁烯、低分子量聚丁二烯或流動石蠟等，然而以上述礦物油系橡膠用軟化劑為較佳。要求特高耐熱性或機械物性時，礦物油系橡膠用軟化劑之40°C動態黏度以60 cst以上為較佳，而以120 cst以上為特佳。

成分(丁)之橡膠用軟化劑之添加量，以上述成分(甲)及上述成分(乙)合計100重量份為基準，為20重量份~250重量份，其中以30重量份~230重量份為較佳，以40重量份~200重量份為更佳。雖隨目標組合物之硬度或流動性(成形加工性)而異，然而成分(丁)之添加量若未達20重量份，則得到之組合物之流動性(成形性)降低，因此不佳。相反地，若超過250重量份，則得到之組合物之耐磨耗性差或表面觸感出現黏著感，因此不佳。又，此等橡膠用軟化劑視需要可併用2種以上。

再者，本發明之組合物中，添加有機聚矽氧烷，可得到耐磨耗性更為提高之組合物。有機聚矽氧烷可做為耐磨耗性改善助劑，以使得得到之組合物表面改質效果優良。有機聚矽氧烷之形態，有從低黏度液狀至高黏度液狀，甚至固體狀，並無特別限制，然而從對組合物分散性之觀點而言，以為液狀物之所謂聚矽氧油(silicone oil)為較佳。再者，從聚矽氧烷本身滲出影響表面觸感之觀點而言，動態黏度以90 cst以上為較佳，而以1000 cst以上動態黏度為更

佳。又，有機聚矽氧烷之種類，可為二甲基聚矽氧烷(聚二甲基矽氧烷)或甲基苯基聚矽氧烷等泛用聚矽氧油，或者烷基改質、聚醚改質、氟改質、醇改質、胺基改質或環氧改質等各種改質聚矽氧油，並無特別限制，然而從做為耐磨耗性改善助劑效果之觀點而言，其中以二甲基聚矽氧烷為特佳。有機聚矽氧烷之添加量，以上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)合計100重量份為基準，為0.1重量份~10重量份，其中從改質效果及滲出(bleeding)之觀點而言，以0.2重量份~7重量份為特佳。又，此等有機聚矽氧烷視需要可併用2種以上。

包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物，從成型加工性之觀點而言，以230℃，2.16 kg下之熔融流動率(MFR)在0.1 g/10分鐘~100 g/10分鐘之範圍為較佳，而以0.1 g/10分鐘~75 g/10分鐘為更佳，以0.1 g/10分鐘~30 g/10分鐘為特佳。

又，本發明之氫化嵌段共聚物組合物，其23℃之反跳彈性(rebound elasticity)為40%以下，而以35%以下為較佳。

本發明之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物之組合物，或包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物中，視需要亦可添加任何添加劑。添加劑之種類只要為一般使用於熱塑性樹脂或橡膠狀聚合物之添加者即可，並無特別限制。

例如，碳黑或氧化鈦等顏料或著色劑，硬脂酸、山萆酸(behenic acid)、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣、硬脂酸鎂或伸乙基

貳硬脂醯胺等滑劑，脫模劑，苯二甲酸酯系或己二酸酯化合物或壬二酸酯化合物等脂肪酸酯系，或礦油等可塑劑，阻滯胺系抗氧化劑或磷系熱安定劑等抗氧化劑，阻滯胺系光安定劑，苯并三唑系紫外線吸收劑，抗靜電劑，有機纖維、玻璃纖維、碳纖維或金屬晶鬚(whisker)等補強劑，其他添加劑或其等之混合物等。

本發明之氫化嵌段共聚物組合物中，視需要亦可添加任何填充劑或難燃劑。填充劑及難燃劑只要為一般使用於熱塑性樹脂或橡膠狀聚合物之添加者即可，並無特別限制。

填充劑可為例如矽石、碳酸鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂、氫氧化鋁、硫酸鈣、硫酸鋇、碳黑、玻璃纖維、玻璃珠粒、玻璃球、玻璃碎片、石墨、氧化鈦、鈦酸鉀晶鬚、碳纖維、礬土、高嶺黏土、矽酸、矽酸鈣、石英、雲母、滑石、黏土、鋯石、鈦酸鉀、礬土或金屬粒子等無機填充劑，木材碎屑、木粉或紙漿等有機填充劑。形狀可為鱗片狀、球狀、粒狀、粉體或不定形狀等，並無特別限制。其等可單獨使用或以複數個組合使用。

繼而，難燃劑雖可為溴化合物為主之鹵素系，芳香族化合物為主之磷系或金屬氫氧化物為主之無機系等難燃劑，然而近年由於環境問題等，無機難燃劑成為主流，故為較佳。無機難燃劑可為例如氫氧化鎂、氫氧化鋁或氫氧化鈣等金屬氫氧化物，硼酸鋅或硼酸鋇等金屬氧化物，或其他如碳酸鈣、黏土、鹼性碳酸鎂或水滑石(hydrotalcite)等主要之含水金屬化合物等。本發明從提高難燃性之觀點而

言，在上述難燃劑中，以氫氧化鎂等金屬氫氧化物為較佳。再者，上述難燃劑亦包括本身難燃性表現效果雖低，但與其他難燃劑併用時，可發揮更優良之相乘效果之所謂難燃助劑。

充填劑或難燃劑亦可使用以矽烷偶合劑等表面處理劑預先進行表面處理之類型。

又，此等充填劑或難燃劑亦可視需要將2種以上併用。併用之情況並無特別限定，可彼此均為充填劑成分，或彼此均為難燃劑成分，或者將充填劑與難燃劑併用亦無妨。

本發明之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物之組合物，或包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物中，視需要亦可添加其他「橡膠及塑膠之添加藥品」(Rubber Digest公司編著)等記載之添加劑或其等之混合物等。

本發明之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物之組合物，或包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物中，視需要亦可進行交聯。交聯之方法可為例如藉由過氧化物或硫等交聯劑以及視需要添加共交聯劑等之化學方法，或者放射線交聯等。交聯之製程可為例如靜態之方法，或動態加硫法等。

交聯劑可為有機過氧化物、硫、酚系、異氰酸酯系、秋蘭姆(thiuram)系或嗎啉二硫化物等，其等亦可併用硬脂酸、油酸、硬脂酸鋅或氧化鋅等交聯助劑、共交聯劑或加硫促進劑等。有機過氧化物交聯劑可為例如過氧化氫、二

烷基過氧化物、二芳基過氧化物、二醯基過氧化物、過氧化酯類或酮過氧化物等。又，亦可使用藉由電子線或放射線等之物理性交聯法。

本發明之氫化嵌段共聚物組合物，或包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物之製造方法，並無特別限制，可利用公知之方法。例如，可使用萬馬力混合機(banbury mixer)、單軸螺桿押出機、雙軸螺桿押出機、雙向捏合機(Ko-kneader)或多軸螺桿押出機等一般混合機之熔融混煉方法，或者將各成分溶解或分散後再加熱除去溶劑之方法等。本發明中從生產性及良好混煉性之觀點而言，以藉由押出機之熔融混合法為較佳。得到之氫化共聚物組合物之形狀並無特別限制，可為粒狀、片狀、條狀或塊狀等。又，亦可於熔融混煉後直接製成成形品。

要得到本發明之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物之組合物，或包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物之發泡成形體時，可適用於本發明之方法有化學性方法及物理性方法等，可分別藉由無機發泡劑或有機發泡劑等化學性發泡劑，或物理性發泡劑等發泡劑之添加，將氣泡分布於材料內部。藉由形成發泡材料，可有助於輕量化、提高柔軟性或提高創意性等。無機系發泡劑可為例如碳酸氫鈉、碳酸銨、碳酸氫銨、亞硝酸銨、疊氮化合物、硼氫化鈉或金屬粉等。

有機系發泡劑可為例如偶氮二甲醯胺、偶氮貳甲醯胺、

偶氮貳異丁腈、偶氮二羧酸鋁、N,N'-二亞硝基五亞甲基四胺、N,N'-二亞硝基-N,N'-二甲基對苯二甲醯胺、苯磺醯肼、對-甲苯磺醯肼、p,p'-氧基苯磺醯肼或對-甲苯磺醯半卡肼等。

物理性發泡劑可為例如戊烷、丁烷或己烷等烴；氯甲烷或二氯甲烷等鹵化烴；氮氣或空氣等氣體；三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、三氯三氟乙烷、氯二氟乙烷或氫氟碳化物(hydrofluorocarbon)等氟化烴等。

本發明之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物之組合物，或包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物之成形體，為了隨成形品表面需要而提高外觀性，或提高耐候性或耐刮傷性等目的等，可進行印刷、塗裝或壓紋等裝飾等。為使印刷性或塗裝性提高之目的而進行表面處理時，表面處理之方法並無特別限制，可使用物理性方法或化學性方法等，例如可為電暈放電處理、臭氧處理、電漿處理、火焰處理或酸鹼處理等。其中，從實施容易度、成本及可連續處理之觀點而言，以電暈放電處理為較佳。

本發明之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物之組合物，或包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物，可依照需要添加各種添加劑，而使用於各種用途中。關於本發明之氫化共聚物及氫化共聚物組合物之具體態樣，可適用於(i)補強性填充劑添加物、(ii)交聯物、(iii)發泡體、(iv)多層膜與多層片等成形品、(v)建築

材料、(vi)消震隔音材料、(vii)電線被覆材料、(viii)高週波熔融性組合物、(ix)凝塑成形(slush molding)材料、(x)黏著性或接著性組合物、(xi)柏油組合物、(xii)醫療用具材料，或(xiii)汽車材料等。

本發明之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物之組合物，或包含上述成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之氫化嵌段共聚物組合物，可使用於上述之各種用途，然而做為成形品使用時，成形方法可採用押出成形、射出成形、中空成形、壓縮成形、真空成形、發泡成形、多層押出成形、多層射出成形、高週波熔融成形、凝塑成形或延壓成形等。成形品之實例，可為片狀、膜狀、管狀、不織布或纖維狀成形品，或合成皮革等。包含本發明之氫化共聚物及氫化共聚物組合物之成形品，可被利用於食品包裝材料、醫療用具材料、家電製品及其零件、電子裝置及其零件、汽車零件、工業零件、家庭用品或玩具等材料、鞋類用材料、黏著劑或接著劑用材料或柏油改質劑等。汽車零件之具體例，可為側向保護桿、密封圈(grommet)、排檔桿頭(knob)、防水襯條(weather strip)、窗框及其密封材料、扶手、門握把、方向盤握把、零件箱(console box)、床靠背.bed rest)、儀錶盤、保險桿、擾流器(spoiler)及氣囊裝置之收藏蓋等。醫藥用具之具體例可為血袋、血小板保存袋、輸液(藥液)袋、人工透析用袋、醫療用輸送管或導管(catherer)等。亦可使用於其他工業用或食品用軟管、掃除機軟管、電冷卻填料、電線之其他各種被覆材料、握把用

被覆材料、軟質玩偶等、黏著或接著膠帶、片狀或膜狀基材、表面保護膜基材及該膜用黏著劑或接著劑、地毯用黏著劑或接著劑、伸縮包裝用膜、熱收縮性膜、被覆鋼管用被覆材料或填縫劑等。

[實施例]

以下藉由實施例具體地說明本發明，然而本發明並不受此等實例任何限制。

又，以下之實施例中，聚合物之特性或物性之測定，係依照以下之方式進行。

I. 氫化嵌段共聚物之調整及特性

I-1) 氫化嵌段共聚物之苯乙烯含量

使用氫化前之共聚物，並用紫外分光光度計(島津製作所製，UV-2450)測定。

I-2) 氫化嵌段共聚物之聚苯乙烯嵌段A含量

使用氫化前之共聚物，藉由I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)記載之四氧化鐵氧化法測定。共聚物之分解係使用鐵酸0.1 g/125 ml第三級丁醇溶液。

I-3) 氫化嵌段共聚物之乙烯基鍵結量

使用氫化前之共聚物，並用紅外線分光光度計(日本分光公司製，FT/IR-230)測定。共聚物之乙烯基鍵結量藉由漢普頓法算出。

I-4) 氫化嵌段共聚物之分子量及分子量分布

藉由GPC(此裝置為Waters公司製)測定。溶媒係使用四氫呋喃，測定條件為在溫度35°C進行。重量平均分子量及

數平均分子量為使用已知之市售標準聚苯乙烯作成之校正線，求取重量平均分子量。又，分子量分布為重量平均分子量(Mw)與數平均分子量(Mn)之比。

I-5) 氫化嵌段共聚物之共軛二烯單體單元之雙鍵氫化率(氫化率)

使用氫化後之共聚物，藉由核磁共振裝置(裝置名稱：DPX-400，德國Bruker公司製)測定。

I-6) 結晶化波峰及結晶化波峰熱量

藉由DSC(Mac Science公司製，DSC3200S)測定。從室溫以32°C/分鐘之升溫速度升溫至150°C為止，然後以10°C/分鐘之降溫速度降溫至-100°C為止，測定結晶化曲線，確認有無結晶化波峰。又，有結晶化波峰時，以該波峰出現之溫度做為結晶化波峰溫度，測定結晶化波峰熱量。

I-7) $\tan\delta$ (損失正切)之波峰溫度

使用黏彈性測定解析裝置(Rheology(股)公司製，型式DVE-V4)，測定黏彈性光譜而求得。測定週波數為10 Hz。

II. 氫化嵌段共聚物組合物之特性

II-1) 柔軟性

依據JIS K6251測定抗張特性。柔軟性係以100%延伸時之應力(以下，稱為100% Mo)做為其指標。100% Mo越小則柔軟性越好。抗張速度以500 mm/min進行，測定溫度為23°C。

II-2) 耐熱性

依據JIS K6262進行壓縮永久變形試驗。測定條件為70

°C，22小時。

II-3) 耐磨耗性

使用學振型摩擦試驗器(Tester產業(股)公司製，AB-301型)，用Kanakan 3號棉布做為摩擦布，以荷重500 g摩擦成形片表面(壓紋加工面)，藉由摩擦後之體積減少量，依照以下基準判定。

◎：摩擦次數10,000次後，體積減少量為0.01 ml以下。

○：摩擦次數10,000次後，體積減少量超過0.01且為0.1 ml以下。

△：摩擦次數10,000次後，體積減少量超過0.1且為0.2 ml以下。

×：摩擦次數10,000次後，體積減少量超過0.2 ml。

II-4) 加工性<熔融流動率(MFR)>

為根據JIS K6758測定之230°C，荷重2.16 kg之熔融流動率。

II-5) 表面觸感

製成2 mm厚之熱壓樣片，用以下之方法評價。

- 黏著感：用手指輕觸樣片，確認有無黏膩感。
- 滲油：將紙夾於樣片間，24小時後，確認有無油成分向紙移行(migration)。

III. 包含成分(甲)、(乙)、(丙)及(丁)之組合物之物性

III-1) 流動性<熔融流動率(MFR)>

為根據JIS K6758測定之230°C，荷重2.16 kg之MFR。

III-2) 硬度

根據 JIS K6253，用硬度計 (durometer) A 型測定 10 分鐘後之值。

III-3) 抗張應力、抗張強度及切斷時伸長率

根據 JIS K6251，以 3 號啞鈴型，十字頭 (crosshead) 移動速度 500 mm/分鐘測定。

III-4) Dunlop 反跳彈性

依照 BS 903 於 23°C 測定。

III-5) 耐磨耗性 1 (紋路深度殘存率之測定)

使用學振型摩擦試驗器 (Tester 產業 (股) 公司製，AB-301 型)，用 Kanakin 3 號棉布做為摩擦布，以荷重 500 g 摩擦成形片表面 (壓紋加工面 / 紋路深度約 90 μm)，測定紋路深度，根據紋路深度殘存率 (用下式 1 計算)，依照以下基準判定。紋路深度以東京精密社製的表面粗糙計 E-35A 測定。

紋路深度殘存率 = (摩擦後之紋路深度) / (摩擦前之紋路深度) × 100 (式 1)

◎：摩擦次數 20,000 次後，紋路深度殘存率為 75% 以上。

○：摩擦次數 20,000 次後，紋路深度殘存率為 50% 以上未達 75%。

△：摩擦次數 20,000 次後，紋路深度殘存率為 25% 以上未達 50%。

×：摩擦次數 20,000 次後，紋路深度殘存率未達 25%。

III-6) 耐磨耗性 2 (摩擦後之表面狀態)

將上述 III-5) 之學振型磨耗試驗後之樣片表面用手指輕

觸，確認有無黏著感(黏膩感)，並以下列基準判定。

○：摩擦終了後無黏膩感。

×：摩擦終了後有黏膩感。

III-7) 表面觸感

製作2 mm厚之熱壓樣片，將樣片表面用手指輕觸，確認有無黏著感(黏膩感)，並以下列基準判定。

○：樣片表面無黏膩感。

×：樣片表面有黏膩感。

III-8) 吸油性

製成2 mm厚之熱壓樣片，將樣片於石蠟油(PW-90/出光興業公司製)中，於70℃浸漬30日，測定對樣片100重量份所吸收之油之重量，並以下列基準判定。

○：吸收之油為100重量份以上。

×：吸收之油未達100重量份。

又，添加之各成分如以下所示。

<氫化觸媒之調整>

以下實施例及比較例中，共聚物之氫化反應之氫化觸媒係依照以下方法調製。

在氫氣取代之反應容器中，加入經乾燥及精製之環己烷1公升，並添加貳(η 5-環戊二烯基)鈦二氯化物100毫莫耳，充分地攪拌同時添加含有三甲基鋁200毫莫耳之正己烷溶液，於室溫下反應約3日。

[氫化嵌段共聚物之調整]

<聚合物1>

使用內容積為10 L，附有攪拌裝置及套筒之槽型反應器進行批次聚合。首先，投入含有苯乙烯15重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)。繼而，以全部單體100重量份為基準，添加0.06重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.7莫耳之N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺(以下稱為TMEDA)，於70°C聚合1小時。然後，添加含有丁二烯20重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物中聚丁二烯部分之乙烯基鍵結量時，為50%。繼而添加含有丁二烯14重量份及苯乙烯42重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物之乙烯基鍵結量時，為36%。最後，添加含有苯乙烯9重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。得到之聚合物，苯乙烯含量為66重量%，聚苯乙烯嵌段含量為36重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為50重量%，分子量為18.8萬，分子量分布為1.1。

繼而，以聚合物100重量份為基準，在得到之聚合物中添加以鈦計為100 ppm之上述氫化觸媒，並於0.7 MPa，溫度65°C下進行氫化反應。然後添加甲醇，繼而相對於聚合物100質量份，添加0.3質量份之安定劑3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷酯。

得到之氫化共聚物(聚合物1)之氫化率為98%。得到之氫化共聚物之特性如表-1所示。

表1 氫化嵌段共聚物之特性

	聚苯乙烯嵌段A含量(%)	隨機嵌段B		共軛二烯嵌段C		全部苯乙烯含量(%)	重量平均分子量(萬)	Mw/Mn	氫化率(%)
		含量(%)	乙烯基鍵結量(%)	含量(%)	乙烯基鍵結量(%)				
聚合體1	30	50	16	20	50	66	18.8	1.1	98
聚合體2	34	46	15	20	39	68	22.2	1.1	98
聚合體3	40	45	15	15	53	70	19.2	1.1	99
聚合體4	34	41	15	30	48	58	22.4	1.1	99
聚合體5	26	54	16	20	49	65	25.0	1.2	99
聚合體6	20	80	14	0	-	67	20.0	1.9	98
聚合體7	30	50	40	20	45	68	21.5	1.1	98
聚合體8	30	64	15	6	49	67	19.2	1.1	99
聚合體9	26	50	14	39	46	52	17.6	1.1	98
聚合體10	30	50	18	20	47	67	19.4	1.1	98
聚合體11	20	80	15	0	-	67	19.0	1.4	99
聚合體12	31	0	-	69	-	31	28.0	1.1	99
聚合體13	29	0	-	71	36	29	20.2	1.1	99

另外，測定得到之氫化共聚物之DSC時，並未存在結晶化波峰。

<聚合物2>

與聚合物1同樣之方式製作聚合物。投入含有苯乙烯17重量份之環己烷溶液後，以全部單體100重量份為基準計，添加0.05重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳添加0.65莫耳之TMEDA，於70℃聚合1小時。然後，添加含有丁二烯20重量份之環己烷溶液，並於70℃聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物中聚丁二烯部分之乙烯基鍵結量時，為39%。繼而添加含有丁二烯12重量份及苯乙烯40重量份之環己烷溶液，並於70℃聚合1小時。最後，添加含有苯乙烯11重量份之環己烷溶液，並於70℃聚合1小時。得到之聚合物，苯乙烯含量為68重量%，聚苯乙烯嵌段含量為34重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為39重量%，分子量為22.2萬，分子量分布為1.1。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物2)。

得到之氫化共聚物(聚合物2)之氫化率為98%。

<聚合物3>

與聚合物1同樣之方式製作聚合物。投入含有苯乙烯20重量份之環己烷溶液後，以全部單體100重量份為基準，添加0.06重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.7莫耳之TMEDA，於70℃聚合1小時。然後，添加含有丁二烯15重量份之環己烷溶液，並於70℃聚合1小時。

在此時點，測定取樣之聚合物中聚丁二烯部分之乙烯基鍵結量時，為53%。繼而添加含有丁二烯15重量份及苯乙烯35重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。最後，添加含有苯乙烯15重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。得到之聚合物，苯乙烯含量為70重量%，聚苯乙烯嵌段含量為40重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為53重量%，分子量為19.2萬，分子量分布為1.1。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物3)。

得到之氫化共聚物(聚合物3)之氫化率為99%。

<聚合物4>

與聚合物1同樣之方式製作聚合物。投入含有苯乙烯17重量份之環己烷溶液後，以全部單體100重量份為基準，添加0.05重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳添加0.7莫耳之TMEDA，於70°C聚合1小時。然後，添加含有丁二烯30重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物中聚丁二烯部分之乙烯基鍵結量時，為48%。繼而添加含有丁二烯12重量份及苯乙烯28重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物之乙烯基鍵結量時，為39%。最後，添加含有苯乙烯13重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。得到之聚合物，苯乙烯含量為58重量%，聚苯乙烯嵌段含量為34重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為48重量%，分子量為22.4萬，分子量分布為1.1。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物4)。

得到之氫化共聚物(聚合物4)之氫化率為99%。

<聚合物5>

使用內容積10 L，附有攪拌裝置及套筒之槽型反應器進行批次聚合。首先，投入含有苯乙烯15重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)。繼而，以全部單體100重量份為基準計，添加0.04重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.7莫耳之TMEDA，於70°C聚合1小時。然後，添加含有丁二烯20重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物中聚丁二烯部分之乙烯基鍵結量時，為50%。繼而添加含有丁二烯15重量份及苯乙烯41重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物之乙烯基鍵結量時，為36%。最後，添加含有苯乙烯9重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。

得到之聚合物，苯乙烯含量為65重量%，聚苯乙烯嵌段含量為26重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為49重量%，重量平均分子量為25.0萬，分子量分布為1.2。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物5)。得到之氫化共聚物之氫化率為99%。又，測定得到之氫化共聚物之DSC時，並未存在結晶化波峰。

<聚合物6>

使用內容積10 L，附有攪拌裝置及套筒之槽型反應器2座進行連續聚合。從第一座反應器之底部，將丁二烯濃度為24重量%之環己烷溶液以4.51 L/hr之供給速度供給，苯乙烯濃度為24重量%之環己烷溶液以5.97 L/hr之供給速度供給，又，將正丁基鋰調整為對單體100 g為0.077 g之濃度之環己烷溶液以2.0 L/hr之供給速度供給，然後相對於正丁基鋰1莫耳，將TMEDA之環己烷溶液以0.44莫耳之供給速度供給，並於90°C連續聚合。反應溫度乙套筒之溫度調整，反應器底部附近之溫度為88°C，反應器上部附近之溫度為90°C。聚合反應器之平均滯留時間約為45分鐘，丁二烯之轉化率約100%，苯乙烯之轉化率為99%。

將從第一座出來之聚合物溶液從第二座底部供給，又，同時將苯乙烯濃度24重量%之環己烷溶液以2.38 L/hr之供給速度供給第二座底部，於90°C連續聚合。在第二座出口之苯乙烯轉化率為98%。

分析連續聚合得到之聚合物時，苯乙烯含量為67重量%，聚苯乙烯嵌段含量為20重量%，隨機嵌段部分之丁二烯部分乙烯基鍵結量為14重量%，重量平均分子量為20萬，分子量分布為1.9。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物6)。得到之氫化共聚物之氫化率為99%。

<聚合物7>

使用內容積10 L，附有攪拌裝置及套筒之槽型反應器進

行批次聚合。首先，投入含有苯乙烯16重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)。繼而，相對於全部單體100重量份，添加0.058重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.7莫耳之N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺(以下稱為TMEDA)，於70°C聚合1小時。然後，添加含有丁二烯20重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物中聚丁二烯部分之乙烯基鍵結量時，為50%。繼而添加含有丁二烯14重量份及苯乙烯42重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於30°C聚合1小時。最後，添加含有苯乙烯10重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。得到之聚合物，苯乙烯含量為68重量%，聚苯乙烯嵌段含量為30重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為45重量%，分子量為21.5萬，分子量分布為1.1。繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化嵌段共聚物(聚合物7)。得到之氫化嵌段共聚物之氫化率為98%。

<聚合物8>

與聚合物1同樣之方式製作聚合物。投入含有苯乙烯15重量份之環己烷溶液後，相對於全部單體100重量份，添加0.06重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.07莫耳之TMEDA，於70°C聚合1小時。然後，添加含有丁二烯6重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。繼而添加含有丁二烯27重量份及苯乙烯43重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。最後，添加含有苯乙烯9重量份

之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。得到之聚合物，苯乙烯含量為67重量%，聚苯乙烯嵌段含量為30重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為49重量%，分子量為19.2萬，分子量分布為1.1。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物8)。

得到之氫化共聚物(聚合物8)之氫化率為99%。

<聚合物9>

與聚合物1同樣之方式製作聚合物。投入含有苯乙烯14重量份之環己烷溶液後，相對於全部單體100重量份，添加0.065重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.65莫耳之TMEDA，於70°C聚合1小時。然後，添加含有丁二烯40重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物中聚丁二烯部分之乙烯基鍵結量時，為39%。繼而添加含有丁二烯9重量份及苯乙烯29重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。最後，添加含有苯乙烯9重量份之環己烷溶液，並於70°C聚合1小時。得到之聚合物，苯乙烯含量為52重量%，聚苯乙烯嵌段含量為26重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為46重量%，分子量為17.6萬，分子量分布為1.1。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物9)。

得到之氫化共聚物(聚合物9)之氫化率為98%。

<聚合物10>

使用內容積10 L，附有攪拌裝置及套筒之槽型反應器進行批次聚合。首先，投入含有苯乙烯30重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)。繼而，以全部單體100重量份為基準，添加0.06重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.7莫耳之N,N,N',N'-四甲基伸乙二胺(以下稱為TMEDA)，於70°C聚合1小時。然後，添加含有丁二烯20重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於70°C聚合1小時。在此時點，測定取樣之聚合物中聚丁二烯部分之乙烯基鍵結量時，為50%。繼而添加含有丁二烯13重量份及苯乙烯37重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於70°C聚合1小時。得到之聚合物，苯乙烯含量為67重量%，聚苯乙烯嵌段含量為30重量%，聚丁二烯嵌段部分之乙烯基鍵結量為47重量%，分子量為19.4萬，分子量分布為1.1。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物10)。

得到之氫化共聚物(聚合物10)之氫化率為98%。

<聚合物11>

使用內容積10 L，附有攪拌裝置及套筒之槽型反應器進行批次聚合。首先，投入含有苯乙烯20重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)。繼而，以全部單體100重量份為基準，添加0.09重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.7莫耳之TMEDA，於70°C聚合30分鐘。繼而添加含有丁二烯33重量份及苯乙烯47重量份之環己烷溶液(濃度20重量%)，並於70°C聚合1小時。繼而使得到之活性聚合

物與作為偶合劑之苯甲酸乙酯反應，苯甲酸乙酯之用量，相對於聚合中使用之正丁基鋰1莫耳，為0.5莫耳。得到之聚合物，苯乙烯含量為67重量%，聚苯乙烯嵌段含量為20重量%，重量平均分子量為19.0萬，分子量分布為1.4。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物11)。得到之氫化共聚物(聚合物11)之氫化率為99%。

<聚合物12>

SEBS：使用市售之氫化嵌段共聚物(Kraton G1651，Kraton Polymer公司製)。

<聚合物13>

使用內容積10 L，附有攪拌裝置及套筒之槽型反應器進行批次聚合。首先，投入含有苯乙烯15重量份之環己烷溶液(濃度12重量%)。繼而，以全部單體100重量份為基準計，添加0.055重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.3莫耳之TMEDA。繼而添加含有丁二烯71重量份之環己烷溶液(濃度12重量%)並聚合，最後，投入含有苯乙烯14重量份之環己烷溶液(濃度12重量%)並進行聚合。聚合溫度控制於40~80℃之間。得到之聚合物，苯乙烯含量為29重量%，重量平均分子量為20.2萬，分子量分布為1.1。

繼而，將得到之聚合物以與聚合物1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物(聚合物13)。得到之氫化共聚物(聚合物13)之氫化率為99%。

<成分(乙)>

使用內容積10 L，附有攪拌裝置及套筒之槽型反應器進行批次聚合。首先，投入含有苯乙烯16重量份之環己烷溶液(濃度12重量%)。繼而，以全部單體100重量份為基準計，添加0.04重量份之正丁基鋰，及相對於正丁基鋰1莫耳，添加0.3莫耳之TMEDA。繼而添加含有丁二烯68重量份之環己烷溶液(濃度12重量%)，最後，投入含有苯乙烯16重量份之環己烷溶液(濃度12重量%)並進行聚合。聚合溫度控制於40~80°C之間。得到之聚合物，苯乙烯含量為32重量%，丁二烯部分之乙烯基鍵結量為37重量%，重量平均分子量為28萬，分子量分布為1.05，聚苯乙烯嵌段含有率為97重量%。

繼而，將得到之聚合物以與成分(甲)-1同樣之方法進行氫化反應，得到氫化共聚物。得到之氫化共聚物之氫化率為99%。

<成分(丙)>

熱塑性樹脂：聚丙烯樹脂，PC 630A(Sunaroma公司製)，MFR(230°C，2.16 kg)：7.5 g/10分鐘。

<成分(丁)>

橡膠用軟化劑：油-1)石蠟油，PW-90(出光興業公司製)

油-2)石蠟油，PW-380(出光興業公司製)

<成分(戊)>

聚矽氧油：SH200 5000 cs (東麗道康寧公司製)

[實施例1~5]

將得到之氫化共聚物(聚合物1~4)製成粉體狀後，使其依照表-2之組合吸收油24小時。然後，用雙軸押出機(PCM30)混煉，並藉由製粒化，得到共聚物組合物。押出條件為：加熱筒溫度220℃，螺桿轉速300 rpm。將得到之組合物以200℃壓縮成形，製成2 mm後之樣片，做為物性測試片。

測定各試片之物性，其結果如表-2所示。

表-2 氫化共聚物組合物之特性-1

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
聚合體種類	聚合體1	聚合體2	聚合體2	聚合體3	聚合體4	聚合體6	聚合體6	聚合體10	聚合體7	聚合體8	聚合體9	聚合體12	聚合體13
聚合體添加量(重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
油種類	油-1	油-1	油-1	油-2	油-2	-	油-1	油-1	油-1	油-1	油-1	油-1	油-1
油添加量(重量份)	30	30	50	30	30	0	30	30	30	30	30	30	30
PP添加量(重量份)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
柔軟性100% Mo(kg/cm ²)	26	32	14	38	22	50	5	43	20	19	14	無法成形	12
耐熱性70 °C	74	66	66	64	72	100	100	90	70	83	71	66	66
C-set(%)	◎	◎	○	◎	◎	◎	x	◎	x	◎	△~○	x	x
耐磨耗性 學振耐膜 試驗	◎	◎	○	◎	◎	◎	x	◎	x	◎	△~○	x	x
加工性	2	1.2	7	3.2	4	2.1	30	58	41	2.5	1.6	0.3	0.3
MFR(g/10 min)	無/無	無/無	無/無	無/無	無/無	-	有/有	有/無	無/無	有/有	有/無	有/無	有/無
表面觸感 黏著感/滲 油	無/無	無/無	無/無	無/無	無/無	-	有/有	有/無	無/無	有/有	有/無	有/無	有/無

[比較例 1]

將聚合物 5 以 200°C 壓縮成形，製成 2 mm 後之樣片，測定物性。

[比較例 2]

使用聚合物 5，以與實施例同樣之方式得到組合物，製成成形片，測定物性。

[比較例 3~6, 8]

使用聚合物 7~10 及 13，以與實施例同樣之方式得到組合物，製成成形片，測定物性。

[比較例 7]

使用聚合物 12，以與實施例同樣之方式得到組合物，然而無法製成成形片。

[實施例 6~8]

將為氫化共聚物之聚合物 1 製成粉體狀，並將表 -3 所示之各成分用漢氏混合機 (Henschel mixer) 混合後，藉由桿徑 30 mm 之雙軸押出機以 230°C 之條件熔融混煉，得到組合物之膠粒。再者，將該膠粒以 3.5 吋滾輪，在 200°C 進行輾壓，然後用油壓機，以 200°C，100 kg/cm² 進行熱壓成形，製成 2 mm 厚之成形片。其物性如表 -3 所示。

表-3 氫化共聚物組合物之特性-2

	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18
添加	50	50	50	-	-	-	-	100	100	100	-	-	-	-
聚合體1	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合體5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	50	-	-
聚合體6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚合體11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	50
成分(乙)	50	50	50	50	100	100	100	-	-	-	-	50	-	50
成分(丙)	20	40	40	40	20	40	40	20	40	40	40	40	40	40
成分(丁)油-2	40	40	80	80	40	40	80	40	40	80	40	40	40	40
成分(戊)	1.6	1.8	2.2	2.2	1.6	1.8	2.2	1.6	1.8	2.2	1.8	1.8	1.8	1.8
MFR(230°C, 2.16 kg)(g/10分鐘)	0.11	0.52	5.10	1.90	0	0	0.03	5.20	5.90	50.60	31.6	3.9	32.4	4.2
硬度(10s後)(-)	70	81	68	70	65	78	65	68	82	67	70	74	70	74
100 Mo(kg/cm ²)	30	48	28	30	20	34	21	38	63	33	39	37	38	38
200 Mo(kg/cm ²)	40	58	36	37	28	42	26	50	76	42	43	43	47	48
300 Mo(kg/cm ²)	51	70	45	46	36	52	34	65	92	51	47	51	57	58
TB(kg/cm ²)	273	287	176	178	258	291	230	188	188	82	58	93	160	212
EB(%)	710	690	730	710	740	730	820	580	510	440	520	630	600	660
反跳彈性(%)	12.5	14.7	15.9	16.3	56.5	44.8	41.3	8.6	11.0	12.2	36.7	36.7	26.7	29.2
70°C C-set(%)	58	60	58	53	36	41	40	78	77	82	83	76	85	77
學振 磨耗	○	◎	○	◎	×	△	×	○	◎	×	×	△	×	△
紋路深度殘存率 (%)	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○	○
磨耗後之表面狀態	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○	○
表面 觸感	○	○	○	○	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○

[實施例9]

將為氫化共聚物之聚合物5製成粉體狀，並將表-3所示之各成分用實施例1~3同樣之方法，製成2 mm厚之成形片。其物性如表-3所示。

[比較例9~18]

將為氫化共聚物之聚合物1、聚合物6、聚合物11及成分(乙)製成粉體狀，並將表-3所示之各成分用漢氏混合機(Henschel mixer)混合後，藉由桿徑30 mm之雙軸押出機以230°C之條件熔融混煉，得到組合物之膠粒。再使用該膠粒以實施例1~3同樣之方法，製成2 mm厚之成形片。其物性如表-3所示。

[實施例10及11]

將為氫化共聚物之聚合物1及聚合物5製成粉體狀後，藉由3.5吋滾輪，在200°C進行輾壓，然後用油壓機，以220°C，100 kg/cm²進行熱壓成形，製成2 mm厚之成形片。其吸油性如表-4所示。

表4. 氫化嵌段共聚物之吸油性

	實施例10	實施例11	比較例19	比較例20
成分	聚合物1	聚合物5	聚合物6	聚合物11
吸油性	○	○	×	×

[比較例19及20]

將為氫化共聚物之聚合物6及聚合物11製成粉體狀後，藉由3.5吋滾輪，在200°C進行輾壓，然後用油壓機，以210°C，100 kg/cm²進行熱壓成形，製成2 mm厚之成形片。其吸油性如表-4所示。

[產業上之可利用性]

本發明之氫化嵌段共聚物及其組合物柔軟性、耐熱性、耐磨耗性及表面觸感(無黏著感及滲油等)優良，且加工性良好。再者，其特性可成為軟質氯乙炔樹脂之替代材料。

活用其等之特徵，可藉由射出成形或押出成形等，加工成各種形狀之加工品，使用於汽車零件(汽車內裝材料或汽車外裝材料)、醫療用具材料、食品包裝等之各種容器、家電用品、工業零件或玩具等。

五、中文發明摘要：

本發明之課題為提供柔軟性、耐熱性、耐磨耗性及表面觸感(無黏著感及滲油等)優良，且加工性良好之氫化嵌段共聚物或其組合物。本發明提供一種分別具有乙烯系芳香族聚合物嵌段A，共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚物之氫化聚合物嵌段B，及乙烯基鍵結量為30%以上之共軛二烯聚合物之氫化聚合物嵌段C一個以上，且乙烯系芳香族化合物之含量超過50重量%而未達95重量%之氫化嵌段共聚物，以及含有該氫化嵌段共聚物之組合物。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種氫化嵌段共聚物，其為包含共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之共聚物之氫化物，其具有下列(1)~(6)之特性：

(1)具有至少1個下列a、b或c之聚合物嵌段：

a. 乙烯系芳香族化合物聚合物嵌段A，

b. 共軛二烯與乙烯系芳香族化合物之隨機共聚物之氫化聚合物嵌段B，

c. 乙烯基鍵結量為30%以上之共軛二烯聚合物之氫化聚合物嵌段C；

(2)該乙烯系芳香族化合物之含量超過50重量%而未達95重量%；

(3)重量平均分子量為5萬~100萬；

(4)構成該氫化聚合物嵌段B之氫化前聚合物之共軛二烯單體單元之乙烯基鍵結量為10%以上而未達20%；

(5)該共軛二烯單體單元之雙鍵氫化率為75%以上；

(6)該乙烯系芳香族化合物聚合物嵌段A之含量為20重量%~50重量%，氫化共聚物嵌段B之含量為30重量%~80重量%，氫化聚合物嵌段C之含量為10重量%~35重量%。

2. 如請求項1之氫化嵌段共聚物，其中該氫化聚合物嵌段C之含量為10重量%~30重量%。

3. 如請求項1或2之氫化嵌段共聚物，其中該氫化嵌段共聚物具有至少2個該乙烯系芳香族化合物聚合物嵌段A。

4. 如請求項3之氫化嵌段共聚物，其中該氫化嵌段共聚物於兩末端具有該乙烯系芳香族化合物聚合物嵌段A。
5. 如請求項1至4中任一項之氫化嵌段共聚物，其中該氫化嵌段共聚物更進一步與具有官能基之原子團鍵結。
6. 一種氫化嵌段共聚物組合物，其包含(1)請求項1~5之氫化嵌段共聚物100重量份，及(2)橡膠用軟化劑5重量份~100重量份。
7. 如請求項6之氫化嵌段共聚物組合物，其在得到之黏彈性測定圖形中，於0°C~40°C存在至少一個 $\tan\delta$ (損失正切)之波峰。
8. 一種氫化嵌段共聚物組合物，其包含(1)請求項1~5之氫化嵌段共聚物100重量份，(2)橡膠用軟化劑5重量份~100重量份，及(3)熱塑性樹脂及/或橡膠狀聚合物5重量份~100重量份。
9. 一種氫化嵌段共聚物組合物，其為含有以下成分之組合物：
 - (甲)如請求項1~5之氫化嵌段共聚物；
 - (乙)將包含至少2個以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌段D，及至少1個以共軛二烯為主體之聚合物嵌段E之嵌段共聚物予以氫化所得到之氫化嵌段共聚物，該氫化嵌段共聚物具有以下(7)~(9)之特性：
 - (7)氫化嵌段共聚物中全部乙烯系芳香族化合物之含量為10重量%以上40重量%以下，而全部乙烯系芳香族化合物中以乙烯系芳香族化合物為主體之聚合物嵌

段D所佔之比例為80重量%以上，

(8)氫化嵌段共聚物之重量平均分子量為20萬以上60萬以下，

(9)氫化嵌段共聚物中共軛二烯單體單元之雙鍵之75%以上被氫化；

(丙)熱塑性樹脂；及

(丁)橡膠用軟化材料；

並且以該(甲)及(乙)成分合計100重量份為基準，(丙)成分為20重量份~200重量份，橡膠用軟化材料為20重量份~250重量份。

10. 如請求項9之氫化嵌段共聚物組合物，其中該熱塑性樹脂含有至少1種聚烯烴樹脂。
11. 如請求項9或10之氫化嵌段共聚物組合物，其中，以該氫化嵌段共聚物組合物100重量份為基準計，該氫化嵌段共聚物組合物進一步含有0.1重量份~10重量份之有機聚矽氧烷。
12. 如請求項11之氫化嵌段共聚物組合物，其中該有機聚矽氧烷為液狀聚二甲基矽氧烷，其在25°C之動態黏度為90 cst以上。
13. 如請求項9至12中任一項之氫化嵌段共聚物組合物，其中該氫化嵌段共聚物組合物於230°C，2.16 kg之MFR為0.1 g/10分鐘~100 g/10分鐘之範圍，於23°C之反跳彈性為40%以下。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)