(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0115538
(43) 공개일자 2017년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/04 (2006.01) *B32B 27/28* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) *C08L 25/06* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) *C09J 153/02* (2006.01)
D01F 6/28 (2006.01) *D04H 1/4282* (2012.01)
D04H 3/007 (2012.01)
(52) CPC특허분류
C08F 297/04 (2013.01)
B32B 27/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7021810
(22) 출원일자(국제) 2016년02월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년08월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/053527
(87) 국제공개번호 WO 2016/125899
국제공개일자 2016년08월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-022444 2015년02월06일 일본(JP)
JP-P-2015-122339 2015년06월17일 일본(JP)

(71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621
아미리스 인코퍼레이티드
미국, 캘리포니아주 94608, 에머리빌, 스위트 100, 5885 홀리스 스트리트
(72) 발명자
우에하라 요스케
일본 이바라키켄 가미스시 도와다 36반치 주식회사 쿠라레 나이
사사키 히로미츠
일본 이바라키켄 가미스시 도와다 36반치 주식회사 쿠라레 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **수소 첨가 블록 공중합체**

(57) 요 약

방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (A), 파르네센 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (B), 및 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (C) 를 포함하는 블록 공중합체를 수소 첨가한 수소 첨가 블록 공중합체로서, 상기 블록 공중합체가 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (A), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (C) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B) 가 말단에 있고, 상기 중합체 블록 (B) 및 상기 중합체 블록 (C) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율이 50 mol% 이상인 수소 첨가 블록 공중합체.

(52) CPC특허분류
C08F 8/04 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
C08L 23/00 (2013.01)
C08L 25/06 (2013.01)
C08L 53/02 (2013.01)
C09J 153/02 (2013.01)
D01F 6/28 (2013.01)
D04H 1/4282 (2013.01)
D04H 3/007 (2013.01)
(72) 발명자
고니시 다이스케
일본 이바라키켄 가미스시 도와다 36반치 주식회사 쿠라레 나이
가토 마사히로
일본 이바라키켄 가미스시 도와다 36반치 주식회사 쿠라레 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (A), 파르네센 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (B), 및 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (C) 를 포함하는 블록 공중합체를 수소 첨가한 수소 첨가 블록 공중합체로서,

상기 블록 공중합체가 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (A), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (C) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B) 가 말단에 있고,

상기 중합체 블록 (B) 및 상기 중합체 블록 (C) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율이 50 mol% 이상인 수소 첨가 블록 공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율이 70 mol% 이상인, 수소 첨가 블록 공중합체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (A), 상기 중합체 블록 (B) 및 상기 중합체 블록 (C) 의 합계에 대한 상기 중합체 블록 (A) 의 질량비 [(A)/〔(A)+(B)+(C)〕] 가 5/100 ~ 80/100 인, 수소 첨가 블록 공중합체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 비닐 화합물이, 스티렌, α-메틸스티렌, 및 4-메틸스티렌에서 선택되는 적어도 1 종인, 수소 첨가 블록 공중합체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 파르네센 이외의 공액 디엔이, 부타디엔, 이소프렌 및 미르센에서 선택되는 적어도 1 종인, 수소 첨가 블록 공중합체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소 첨가 블록 공중합체가, 상기 중합체 블록 (B), 상기 중합체 블록 (A), 및 상기 중합체 블록 (C) 를 이 순서로 갖는 구조를 포함하는 수소 첨가 블록 공중합체인, 수소 첨가 블록 공중합체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 에 대한 상기 중합체 블록 (C) 의 질량비 [(C)/(B)] 가 5/95 ~ 95/5 인, 수소 첨가 블록 공중합체.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (A) 의 피크 탑 분자량이 2,000 ~ 100,000 이며, 상기 중합체 블록 (B) 의 피크 탑 분자량이 2,000 ~ 200,000 이며, 상기 중합체 블록 (C) 의 피크 탑 분자량이 4,000 ~ 200,000 인, 수소 첨가 블록 공

중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

동적 점탄성 측정에 의해 구한 질서-무질서 전이 온도 (ODT) 가 290 ℃ 이하인, 수소 첨가 블록 공중합체.

청구항 10

상기 중합체 블록 (B), 상기 중합체 블록 (A), 및 상기 중합체 블록 (C) 를 이 순서로 제조함으로써 블록 공중합체를 얻는 공정, 및 얻어진 블록 공중합체를 수소 첨가하는 공정을 포함하는, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체와, 폴리올레핀 수지, 점착 부여 수지, 및 연화제에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 수소 첨가 블록 공중합체 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 제 11 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 성형체.

청구항 13

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 제 11 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 층을 포함하는 적층체.

청구항 14

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 제 11 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 필름.

청구항 15

제 13 항에 기재된 적층체, 또는 제 14 항에 기재된 필름으로 이루어지는 보호 필름.

청구항 16

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 제 11 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 섬유.

청구항 17

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 제 11 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 부직포.

청구항 18

제 13 항에 기재된 적층체, 제 14 항에 기재된 필름, 제 16 항에 기재된 섬유, 또는 제 17 항에 기재된 부직포를 포함하는 가식 성형용 재료.

청구항 19

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 제 11 항에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 점접착제.

청구항 20

수소 첨가 블록 공중합체 (I) 을 함유하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 성형하여 이루어지는 신축성 부재로서,

상기 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은,

방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (a) 와, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 을 1 ~ 100 질량% 함유하고,

파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 를 99 ~ 0 질량% 함유하는 중합체 블록 (b) 와, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 의 함유량이 1 질량% 미만이며, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 의 함유량이 1 ~ 100 질량% 인 중합체 블록 (c) 를 포함하고,

적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (a), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (c) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b) 가 말단에 존재하고,

상기 중합체 블록 (a) 와 상기 중합체 블록 (b) 의 질량비 [(a)/(b)] 가 1/99 ~ 70/30 이며, 상기 중합체 블록 (a) 와, 상기 중합체 블록 (b) 와 상기 중합체 블록 (c) 의 합계량의 질량비 [(a)/((b) + (c))] 가 1/99 ~ 70/30 인 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물로서,

상기 블록 공중합체 (P) 중에 존재하는 파르네센에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합 및 파르네센 이외의 공액 디엔에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합의 합계 중 50 mol% 이상이 수소 첨가되어 이루어지는 것이며,

상기 열가소성 엘라스토머 조성물을 240 ℃, 10 MPa 하중으로 3 분간 압축 성형하여 이루어지는, 두께 0.5 ㎜ 의 시트로부터 폭 25 ㎜, 길이 150 ㎜ 의 단책상으로 타발하여 얻어진 시험편을, 온도 23 ℃ 에 있어서 100 % 신장시킨 후, 수축시키는 변형 및 회복의 1 사이클에 있어서의 히스테리시스 로스율이 20 % 이하인, 신축성 부재.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 폴리스티렌 수지 (II) 를 1 ~ 50 질량부 함유하는, 신축성 부재.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 항에 있어서,

상기 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 연화제 (III) 을 1 ~ 150 질량부 함유하는, 신축성 부재.

청구항 23

제 20 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시험편을, 온도 23 ℃ 에 있어서 속도 100 ㎜/분으로 100 % 신장시킨 후, 속도 100 ㎜/분으로 수축시키는 조작을 2 사이클 실시했을 때의, 상기 변형 및 회복의 2 사이클째의 히스테리시스 로스율이 15 % 이하인, 신축성 부재.

청구항 24

제 20 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

1 사이클째에 있어서의 히스테리시스 로스율 (L_1) 에 대한 2 사이클째에 있어서의 히스테리시스 로스율 (L_2) 의 비 (L_2/L_1) 가 0.40 이상인, 신축성 부재.

청구항 25

제 20 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의해 표준 폴리스티렌 환산으로 구한 피크 탑 분자량 (Mp) 이 4,000 ~ 500,000 인, 신축성 부재.

청구항 26

제 20 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은, 중합체 블록 (b), 중합체 블록 (a), 및 중합체 블록 (c) 의 순서로 블록을 갖는 구조를 포함하는 수소 첨가 블록 공중합체인, 신축성 부재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 파르네센 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록을 함유하는 수소 첨가 블록 공중합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록, 및 공액 디엔 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록으로 구성되는 블록 공중합체의 수소 첨가물은, 추가로 가황하는 일 없이 가황 고무와 동등한 특성을 나타내고, 제진성 (制振性), 유연성, 고무 탄성 및 내후성이 우수한 점에서, 일용 잡화품, 자동차용 부품, 각종 공업용품 등에 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 이와 같은 블록 공중합체의 수소 첨가물은, 예를 들어, 방향족 비닐 화합물, 및 이소프렌, 부타디엔 등의 공액 디엔을 순서대로 중합하여 얻어지는 블록 공중합체를 수소 첨가함으로써 얻어진다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 3 참조).

[0004] 또한, 특허문헌 4, 5 에는, β-파르네센의 중합체가 기재되어 있지만, 실용적인 물성에 대해서는 충분히 검토되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허 제2777239호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-090267호

(특허문헌 0003) 국제 공개공보 제2013/183570호

(특허문헌 0004) 일본 공표특허공보 2012-502135호

(특허문헌 0005) 일본 공표특허공보 2012-502136호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특허문헌 1, 2 에서 개시되어 있는 블록 공중합체의 수소 첨가물은, 성형 가공성이 우수하지만, 또한 개선의 여지가 있다.

[0007] 그러나, 본 발명은, 성형 가공성이 한층 우수한 신규 수소 첨가 블록 공중합체, 및 그 제조 방법, 그리고 상기 수소 첨가 블록 공중합체를 포함하는 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0008] 또, 본 발명은, 상기 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 성형체, 적층체, 필름, 섬유, 부직포, 점접착제, 및 신축성 부재를 제공하는 것을 과제로 한다.

[0009] 또한, 상기 적층체 또는 상기 필름으로 이루어지는 보호 필름, 상기 적층체, 상기 필름, 상기 섬유, 또는 상기 부직포를 포함하는 가식 성형용 재료를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 하기 [1] ~ [12] 를 요지로 한다.

[0011] [1] 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (A), 파르네센 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (B), 및 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (C) 를 포함하는 블록 공중합체를 수소 첨가한 수소 첨가 블록 공중합체로서, 상기 블록 공중합체가 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (A), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (C) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B) 가 말단에 있고, 상기 중합체 블록 (B) 및 상기 중합체 블록 (C) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율이 50 mol% 이상인 수소 첨가 블록 공중합체.

[0012] [2] 상기 중합체 블록 (B), 상기 중합체 블록 (A), 및 상기 중합체 블록 (C) 를 이 순서로 제조함으로써 블록 공중합체를 얻는 공정, 및 얻어진 블록 공중합체를 수소 첨가하는 공정을 포함하는, 상기 [1] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체의 제조 방법.

[0013] [3] 상기 [1] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체와, 폴리올레핀 수지, 점착 부여 수지, 및 연화제에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 수소 첨가 블록 공중합체 조성물.

[0014] [4] 상기 [1] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 상기 [3] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 성형체.

[0015] [5] 상기 [1] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 상기 [3] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 층을 포함하는 적층체.

[0016] [6] 상기 [1] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 상기 [3] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 필름.

[0017] [7] 상기 [5] 에 기재된 적층체, 또는 상기 [6] 에 기재된 필름으로 이루어지는 보호 필름.

[0018] [8] 상기 [1] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 상기 [3] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 섬유.

[0019] [9] 상기 [1] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 상기 [3] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 부직포.

[0020] [10] 상기 [5] 에 기재된 적층체, 상기 [6] 에 기재된 필름, 상기 [8] 에 기재된 섬유, 또는 상기 [9] 에 기재된 부직포를 포함하는 가식 성형용 재료.

[0021] [11] 상기 [1] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체, 및 상기 [3] 에 기재된 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중 어느 하나를 사용한 점접착제.

[0022] [12] 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 을 함유하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 성형하여 이루어지는 신축성 부재로서,

[0023] 상기 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은,

[0024] 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (a) 와, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 을 1 ~ 100 질량% 함유하고, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 를 99 ~ 0 질량% 함유하는 중합체 블록 (b) 와, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 의 함유량이 1 질량% 미만이며, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 의 함유량이 1 ~ 100 질량% 인 중합체 블록 (c) 를 포함하고,

[0025] 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (a), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (c) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b) 가 말단에 존재하고,

[0026] 상기 중합체 블록 (a) 와 상기 중합체 블록 (b) 의 질량비 [(a)/(b)] 가 1/99 ~ 70/30 이며, 상기 중합체 블록 (a) 와, 상기 중합체 블록 (b) 와 상기 중합체 블록 (c) 의 합계량의 질량비 [(a)/((b) + (c))] 가 1/99 ~ 70/30 인 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물로서,

[0027] 상기 블록 공중합체 (P) 중에 존재하는 파르네센에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합 및 파르네센 이외의 공액 디엔에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합의 합계중 50 mol% 이상이 수소 첨가되어 이루어지는 것이며,

[0028] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물을 240 ℃, 10 MPa 하중으로 3 분간 압축 성형하여 이루어지는, 두께 0.5 ㎜ 의 시트로부터 폭 25 ㎜, 길이 150 ㎜ 의 단책상 (短冊狀) 으로 타발하여 얻어진 시험편을, 온도 23 ℃ 에 있어서 100 % 신장시킨 후, 수축시키는 변형 및 회복의 1 사이클에 있어서의 히스테리시스 로스율이 20 % 이하인,

신축성 부재.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 성형 가공성이 한층 우수한 신규 수소 첨가 블록 공중합체, 및 그 제조 방법, 그리고 상기 수소 첨가 블록 공중합체를 포함하는 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 제공할 수 있다.

[0030] 또, 본 발명은, 상기 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 성형체, 적층체, 필름, 섬유, 부직포, 점접착제, 및 신축성 부재를 제공할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 적층체 또는 상기 필름으로 이루어지는 보호 필름, 상기 적층체, 상기 필름, 상기 섬유, 또는 상기 부직포를 포함하는 가식 성형용 재료를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] [수소 첨가 블록 공중합체]

[0033] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체는, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (A), 파르네센 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (B), 및 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (C) 를 포함하는 블록 공중합체 (이하 「블록 공중합체 (P)」 라고도 한다.) 를 수소 첨가한 수소 첨가 블록 공중합체로서, 상기 블록 공중합체가 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (A), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (C) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B) 가 말단에 있고, 상기 중합체 블록 (B) 및 상기 중합체 블록 (C) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율이 50 mol% 이상인 수소 첨가 블록 공중합체 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP)」 라고도 한다.) 이다.

[0034] <중합체 블록 (A)>

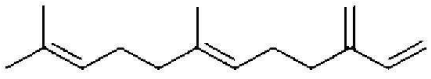
[0035] 상기 중합체 블록 (A) 는, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위로 구성된다. 이러한 방향족 비닐 화합물로서는, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-t-부틸스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 비닐안트라센, N,N-디에틸-4-아미노에틸스티렌, 비닐피리딘, 4-메톡시스티렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌 및 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 이들 방향족 비닐 화합물은 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 스티렌, α-메틸스티렌, 4-메틸스티렌이 보다 바람직하고, 스티렌이 더욱 바람직하다.

[0036] 중합체 블록 (A) 는, 방향족 비닐 화합물 이외의 단량체, 예를 들어, 후술하는 중합체 블록 (B) 를 구성하는 공중합성 단량체, 중합체 블록 (C) 를 구성하는 공중합성 단량체, 및/또는 그 밖의 공중합성 단량체 등에서 유래하는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 단, 중합체 블록 (A) 중의 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위의 함유량은, 60 질량% 이상이 바람직하고, 70 질량% 이상이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상이 더욱 바람직하다.

[0037] <중합체 블록 (B)>

[0038] 상기 중합체 블록 (B) 는, 파르네센 유래의 구조 단위로 구성된다. 여기서, 「파르네센 유래의 구조 단위로 구성된다」 란, 파르네센 유래의 구조 단위의 함유량이 30 질량% 를 초과하는 것을 가리킨다. 이러한 파르네센으로서는, α-파르네센, 또는 하기 식 (I) 로 나타내는 β-파르네센 중 어느 것이어도 되지만, 블록 공중합체 (P) 의 제조 용이성의 관점에서, β-파르네센이 바람직하다. 또한, α-파르네센과 β-파르네센은 조합하여 사용해도 된다.

[0039] [화학식 1]



(I)

[0040]

[0041] 중합체 블록 (B) 는, 파르네센 이외의 단량체, 예를 들어, 중합체 블록 (A) 를 구성하는 공중합성 단량체, 후술

하는 중합체 블록 (C) 를 구성하는 공중합성 단량체, 및/또는 그 밖의 공중합성 단량체 등에서 유래하는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 단, 중합체 블록 (B) 중의 파르네센의 함유량은, 50 질량% 이상이 바람직하고, 60 질량% 이상이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 더욱 바람직하다.

[0042] <중합체 블록 (C)>

[0043] 상기 중합체 블록 (C) 는, 파르네센 이외의 공액 디엔에서 유래하는 구조 단위로 구성된다. 이러한 공액 디엔으로서는, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-부타디엔, 2-페닐-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 2-메틸-1,3-옥타디엔, 1,3,7-옥타트리엔, 미르센 및 클로로프렌 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 부타디엔, 이소프렌 및 미르센이 보다 바람직하다. 또한, 그 중합체 블록 (C) 는 파르네센 유래의 구조 단위의 함유량이 30 질량% 이하인 것이 필요하고, 파르네센 유래의 구조 단위의 함유량의 차이에 의해, 중합체 블록 (B) 와 (C) 는 명확하게 구별된다.

[0044] 중합체 블록 (C) 는, 「파르네센 이외의 공액 디엔」 이외의 단량체, 예를 들어, 중합체 블록 (A) 를 구성하는 공중합성 단량체, 중합체 블록 (B) 를 구성하는 공중합성 단량체, 및/또는 그 밖의 공중합성 단량체 등에서 유래하는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 단, 중합체 블록 (C) 중의 파르네센 이외의 공액 디엔의 함유량은, 50 질량% 를 초과하는 것이 바람직하고, 60 질량% 이상이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 더욱 바람직하다.

[0045] <그 밖의 공중합성 단량체>

[0046] 상기 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 그 밖의 공중합성 단량체로서 하기의 공중합성 단량체를 포함해도 된다.

[0047] 이러한 공중합성 단량체로서는, 예를 들어, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센 등의 불포화 탄화수소 화합물 ; 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 2-메타크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 비닐술폰산, 아세트산비닐, 메틸비닐에테르 등의 관능기 함유 불포화 화합물 ; 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0048] 상기 블록 공중합체 (P) 가 그 밖의 공중합성 단량체를 함유하는 경우, 그 함유량은, 성형 가공성의 관점에서, 40 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하다.

[0049] <블록 공중합체 (P) 의 특성>

[0050] 상기 중합체 블록 (A), 상기 중합체 블록 (B) 및 상기 중합체 블록 (C) 의 합계에 대한 상기 중합체 블록 (A) 의 질량비 [(A)/〔(A) + (B) + (C)〕] 는, 성형 가공성, 특히 필름 성형성, 및 얻어지는 보호 필름이나 점착 필름의 점착력, 얻어지는 부직포의 기계 강도의 관점에서, 5/100 ~ 80/100 이 바람직하고, 10/100 ~ 50/100 이 보다 바람직하고, 12/100 ~ 40/100 이 더욱 바람직하다.

[0051] 또, 상기 중합체 블록 (B) 에 대한 상기 중합체 블록 (C) 의 질량비 [(C)/(B)] 는, 성형 가공성, 특히 필름 성형성, 및 얻어지는 보호 필름이나 점착 필름의 점착력의 관점에서, 5/95 ~ 95/5 가 바람직하고, 10/90 ~ 70/30 이 보다 바람직하고, 20/80 ~ 60/40 이 더욱 바람직하고, 30/70 ~ 50/50 이 보다 더욱 바람직하다.

[0052] <수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 의 특성>

[0053] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 는, 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (A), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (C) 를 포함하는 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물이며, 중합체 블록 (A) 를 2 개 이상, 중합체 블록 (B) 를 2 개 이상, 중합체 블록 (C) 를 1 개 이상 포함하는 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물인 것이 바람직하다.

[0054] 또, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체는, 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B) 가 말단에 있는 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물이다. 적어도 1 개의 중합체 블록 (B) 가 폴리머 사슬의 말단에 있음으로써 성형 가공성이 향상된다. 또한, 본 발명에 있어서, 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 의 결합 형

태는 특별히 제한되지 않고, 직선상, 분기상, 방사상, 또는 그들 2 개 이상의 조합이어도 된다. 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체가 직선상인 경우는, 그 양 말단에 중합체 블록 (B) 가 존재하는 것이 바람직하고, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체가 분기상, 또는 방사상인 경우, 말단에 존재하는 중합체 블록 (B) 의 수는, 2 개 이상이 바람직하고, 3 개 이상이 보다 바람직하다.

[0055] 그 중에서도, 성형 가공성의 관점에서, 각 블록이 직선상으로 결합한 형태가 바람직하고, 예를 들어, 중합체 블록 (A) 를 A, 중합체 블록 (B) 를 B, 중합체 블록 (C) 를 C 로 나타냈을 때에, [B-A-C-A] 로 나타내는 테트라블록 공중합체, [B-A-C-A-B] 로 나타내는 펜타블록 공중합체, $[B-A-(C-A)_l-B]$, $[B-A-(C-A-B)_m]$, $[B-(A-C-A-B)_n]$ (l, m, n 은 각각 독립적으로 2 이상의 정수를 나타낸다) 으로 나타내는 폴리블록 공중합체, 및 그 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도 폴리머 사슬의 양 말단에 중합체 블록 (B) 가 존재하는 형태가 보다 바람직하다.

[0056] 여기서, 본 명세서에 있어서는, 동종의 중합체 블록이 2 가의 커플링제 등을 개재하여 직선상으로 결합하고 있는 경우, 결합하고 있는 중합체 블록 전체는 하나의 중합체 블록으로서 취급된다. 이것에 따라, 본래 엄밀하게는 [A-X-A] (X 는 커플링제 잔기를 나타낸다) 로 표기되어야 할 중합체 블록은, 전체로서 A 로 표시된다.
본 명세서에 있어서는, 커플링제 잔기를 포함하는 이 종류의 중합체 블록을 상기와 같이 취급하므로, 예를 들어, 커플링제 잔기를 포함하여, 엄밀하게는 [B-A-C-X-C-A-B] 로 표기되어야 할 블록 공중합체는, [B-A-C-A-B] 로 표기되어, 펜타블록 공중합체의 일례로서 취급된다.

[0057] 또, 블록 공중합체 (P) 가 갖는 2 개 이상의 중합체 블록 (A) 는, 각각 동일한 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록이어도, 상이한 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록이어도 된다. 동일하게, 블록 공중합체 (P) 가, 중합체 블록 (B) 를 2 개 이상 또는 중합체 블록 (C) 를 2 개 이상 갖는 경우에는, 각각의 중합체 블록은, 동일한 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록이어도, 상이한 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록이어도 된다.

[0058] 또, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체는, 성형 가공성의 관점에서, 상기 중합체 블록 (B), 상기 중합체 블록 (A), 및 상기 중합체 블록 (C) 를 이 순서로 갖는 구조 (즉, B-A-C 의 구조) 를 포함하는 공중합체인 것이 바람직하고, 상기 구조를 갖는 직선상의 공중합체인 것이 보다 바람직하다.

[0059] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 의 피크 탑 분자량 (Mp) 은, 성형 가공성의 관점에서, 10,000 ~ 1,500,000 이 바람직하고, 50,000 ~ 1,200,000 이 보다 바람직하고, 70,000 ~ 1,100,000 이 더욱 바람직하고, 75,000 ~ 900,000 이 보다 더욱 바람직하고, 80,000 ~ 600,000 이 보다 더욱 바람직하다.

[0060] 또한, 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 의 피크 탑 분자량 (Mp) 은, 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정할 수 있다.

[0061] 상기 중합체 블록 (A) 의 피크 탑 분자량은, 성형 가공성의 관점에서, 2,000 ~ 100,000 이 바람직하고, 4,000 ~ 50,000 이 보다 바람직하고, 5,000 ~ 30,000 이 더욱 바람직하다.

[0062] 또, 상기 중합체 블록 (B) 의 피크 탑 분자량은, 성형 가공성의 관점에서, 2,000 ~ 200,000 이 바람직하고, 3,000 ~ 150,000 이 보다 바람직하고, 4,000 ~ 100,000 이 더욱 바람직하다.

[0063] 또한, 상기 중합체 블록 (C) 의 피크 탑 분자량은, 성형 가공성의 관점에서, 4,000 ~ 200,000 이 바람직하고, 4,500 ~ 150,000 이 보다 바람직하고, 5,000 ~ 100,000 이 더욱 바람직하다.

[0064] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 의 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, 1 ~ 4 가 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다. 분자량 분포가 상기 범위 내이면, 성형 가공성이 보다 향상된다.

[0065] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 의 동적 점탄성 측정에 의해 구한 질서-무질서 전이 온도 (ODT) 는, 290 ℃ 이하가 바람직하고, 280 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 260 ℃ 이하가 더욱 바람직하다. 질서-무질서 전이 온도 (ODT) 가 상기 범위 내이면, 성형 가공성이 우수한 것이 되어 낮은 온도에서 성형 가능해지기 때문에, 특히 멜트 블로우 성형에 있어서, 성형 중의 열화가 억제되어 얻어지는 멜트 블로우 부직포의 강도가 향상되고, 변색, 이취 (異臭) 가 억제된다.

[0066] 또한, 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 의 질서-무질서 전이 온도 (ODT) 는, 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정할 수 있다.

[0067] [수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 의 제조 방법]

[0068] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 는, 예를 들어 블록 공중합체 (P) 를 아니온 중합에 의해 얻는 중합 공정, 및 그 블록 공중합체 (P) 에 있어서의 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 중의 탄소-탄소 이중 결합을 50 mol% 이상 수소 첨가하는 공정에 의해 바람직하게 제조할 수 있다.

[0069] <중합 공정>

[0070] 블록 공중합체 (P) 는, 용액 중합법에 의해 바람직하게 제조할 수 있고, 예를 들어, 아니온 중합이나 카티온 중합 등의 이온 중합법, 라디칼 중합법을 적용할 수 있다. 그 중에서도, 아니온 중합법이 바람직하다. 아니온 중합법으로서는, 용매, 아니온 중합 개시제, 및 필요에 따라 루이스 염기의 존재하, 방향족 비닐 화합물, 파르네센, 및 파르네센 이외의 공액 디엔을 순서대로 첨가하여, 블록 공중합체 (P) 를 얻는다.

[0071] 아니온 중합 개시제로서는, 예를 들어, 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속 ; 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 알칼리 토금속 ; 란탄, 네오딤 등의 란타노이드계 희토류 금속 ; 상기 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타노이드계 희토류 금속을 함유하는 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 알칼리 금속 및 알칼리 금속을 함유하는 화합물, 유기 알칼리 금속 화합물이 바람직하다.

[0072] 이와 같은 유기 알칼리 금속 화합물로서는, 예를 들어 메틸리튬, 에틸리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, 페닐리튬, 스틸벤리튬, 디리티오메탄, 디리티오나프탈렌, 1,4-디리티오부탄, 1,4-디리티오-2-에틸시클로헥산, 1,3,5-트리리티오벤젠 등의 유기 리튬 화합물 ; 나트륨나프탈렌, 칼륨나프탈렌 등을 들 수 있다. 그 중에서도 유기 리튬 화합물이 바람직하고, n-부틸리튬, sec-부틸리튬이 보다 바람직하고, sec-부틸리튬이 특히 바람직하다. 또한, 유기 알칼리 금속 화합물은, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디헥실아민, 디벤질아민 등의 제 2 급 아민과 반응시켜, 유기 알칼리 금속 아미드로서 사용해도 된다.

[0073] 중합에 사용하는 유기 알칼리 금속 화합물의 사용량은, 구하는 블록 공중합체 (P) 의 분자량에 따라서도 상이하지만, 사용하는 공중합성 단량체의 총량에 대해 0.01 ~ 3 질량% 의 범위이다.

[0074] 용매로서는, 아니온 중합 반응에 악영향을 미치지 않으면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄 등의 포화 지방족 탄화수소 ; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 포화 지환식 탄화수소 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 용매의 사용량에는 특별히 제한은 없다.

[0075] 루이스 염기는, 파르네센 유래의 구조 단위 및 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위에 있어서의 마이크로 구조를 제어하는 역할이 있다. 이러한 루이스 염기로서는, 예를 들어 디부틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르 화합물 ; 피리딘 ; N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 트리메틸아민 등의 3 급 아민 ; 칼륨-t-부톡시드 등의 알칼리 금속 알콕시드 ; 포스핀 화합물 등을 들 수 있다. 루이스 염기를 사용하는 경우, 그 양은, 아니온 중합 개시제 1 몰에 대해 0.01 ~ 1000 몰 당량의 범위인 것이 바람직하다.

[0076] 중합 반응의 온도는, 통상적으로, -80 ~ 150 ℃, 바람직하게는 0 ~ 100 ℃, 보다 바람직하게는 10 ~ 90 ℃ 의 범위이다. 중합 반응의 형식은 회분식이거나 연속식이어도 된다. 중합 반응계 중의 방향족 비닐 화합물, 파르네센, 파르네센 이외의 공액 디엔의 존재량이 특정 범위가 되도록, 중합 반응액 중에 각 단량체를 연속적 혹은 단속적으로 공급하거나, 또, 중합 반응액 중에서 각 단량체가 특정비가 되도록 순차 중합함으로써, 블록 공중합체 (P) 를 제조할 수 있다.

[0077] 중합 반응은, 메탄올, 이소프로판올 등의 알코올을 중합 정지제로서 첨가하여 정지할 수 있다. 얻어진 중합 반응액을 메탄올 등의 빈용매에 따라 블록 공중합체 (P) 를 석출시키거나, 중합 반응액을 물로 세정하여, 분리 후, 건조시킴으로써 블록 공중합체 (P) 를 단리할 수 있다.

[0078] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체는, 전술한 바와 같이, 상기 중합체 블록 (B), 상기 중합체 블록 (A), 및 상기 중합체 블록 (C) 를 이 순서로 갖는 구조를 포함하는 것이 바람직한 점에서, 상기 중합체 블록 (B), 상기 중합체 블록 (A), 및 상기 중합체 블록 (C) 를 이 순서로 제조함으로써 블록 공중합체를 얻는 공정, 및 얻어진 블록 공중합체를 수소 첨가하는 공정을 포함하는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체의 제조 방법에 의해 제조하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체가, 폴리머 사슬의 편방의 말단에만 중합체 블록 (B) 를 갖는 경우에는, 직선상으로 결합하도록 다른 각 중합체 블록을 중합시킨 다음에, 마지막으로 중합체 블록 (B) 를 제조하는 방법에 의해 얻어도 된다.

[0079] 또, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체는, 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (A), 적어도 1 개의 상기 중합체

블록 (B), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (C) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (B) 가 말단에 있는 블록 공중합체 (P) 를 수소 첨가한 것이다. 이와 같은 블록 공중합체 (P) 를 제조하는 방법으로서는, 상기 중합체 블록 (B), 상기 중합체 블록 (A), 상기 중합체 블록 (C), 및 상기 중합체 블록 (A) 를 이 순서로 중합하는 방법, 또는 상기 중합체 블록 (B), 상기 중합체 블록 (A), 및 상기 중합체 블록 (C) 를 이 순서로 중합하고, 상기 중합체 블록 (C) 의 말단끼리를 커플링제를 사용하여 커플링함으로써 제조하는 방법 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 효율적으로 제조하는 관점에서, 커플링제를 사용하는 후자의 방법이 바람직하다.

[0080] 상기 커플링제로서는, 예를 들어, 디비닐벤젠 ; 에폭시화 1,2-폴리부타디엔, 에폭시화대두유, 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산 등의 다가 에폭시 화합물 ; 4 염화주석, 테트라클로로실란, 트리클로로실란, 트리클로로메틸실란, 디클로로디메틸실란, 디브로모디메틸실란 등의 할로겐화물 ; 벤조산메틸, 벤조산에틸, 벤조산페닐, 옥살산디에틸, 말론산디에틸, 아디프산디에틸, 프탈산디메틸, 테레프탈산디메틸 등의 에스테르 화합물 ; 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산디페닐 등의 탄산에스테르 화합물 ; 디에톡시디메틸실란, 트리메톡시메틸실란, 트리에톡시메틸실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라부톡시실란, 테트라키스(2-에틸헥실옥시)실란, 비스(트리에톡시실릴)에탄, 3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 알콕시실란 화합물 ; 2,4-톨릴렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0081] {변성 공중합체}

[0082] 본 중합 공정에서는, 상기와 같이 미변성의 블록 공중합체 (P) 를 얻어도 되지만, 이하와 같이 변성된 블록 공중합체 (P) 를 얻어도 된다.

[0083] 후술하는 수소 첨가 공정 전에, 상기 블록 공중합체 (P) 를 변성해도 된다. 도입 가능한 관능기로서는, 예를 들어 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기, 에폭시기, 카르복실기, 카르보닐기, 메르캅토기, 이소시아네이트기, 산무수물 등을 들 수 있다.

[0084] 블록 공중합체의 변성 방법으로서는, 예를 들어, 중합 정지제를 첨가하기 전에, 중합 활성 말단과 반응할 수 있는 4 염화주석, 테트라클로로실란, 디클로로디메틸실란, 디메틸디에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트 등의 커플링제나, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, N-비닐피롤리돈 등의 중합 말단 변성제, 또는 일본 공개특허공보 2011-132298호에 기재된 그 밖의 변성제를 첨가하는 방법을 들 수 있다. 또, 단리 후의 공중합체에 무수 말레산 등을 그래프트화하여 사용할 수도 있다.

[0085] 관능기가 도입되는 위치는 블록 공중합체 (P) 의 중합 말단이거나, 측사슬이어도 된다. 또 상기 관능기는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여도 된다. 상기 변성제는, 아니온 중합 개시제에 대해, 0.01 ~ 10 몰 당량의 범위인 것이 바람직하다.

[0086] <수소 첨가 공정>

[0087] 상기 방법에 의해 얻어진 블록 공중합체 (P) 를 수소 첨가하는 공정에 부여함으로써, 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 를 얻을 수 있다. 수소 첨가하는 방법은 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 수소 첨가 반응에 영향을 미치지 않는 용매에 블록 공중합체 (P) 를 용해시킨 용액에, 지글러계 촉매 ; 카본, 실리카, 규조토 등에 담지된 니켈, 백금, 팔라듐, 루테늄, 로듐 금속 촉매 ; 코발트, 니켈, 팔라듐, 로듐, 루테늄 금속을 갖는 유기 금속 착물 등을, 수소 첨가 촉매로서 존재시켜 수소화 반응을 실시한다. 수소 첨가 공정에 있어서는, 상기한 블록 공중합체 (P) 의 제조 방법에 의해 얻어진 블록 공중합체 (P) 를 포함하는 중합 반응액에 수소 첨가 촉매를 첨가하여 수소 첨가 반응을 실시해도 된다. 본 발명에 있어서는, 팔라듐을 카본에 담지시킨 팔라듐카본이 바람직하다.

[0088] 수소 첨가 반응에 있어서, 수소 압력은 0.1 ~ 20 MPa 가 바람직하고, 반응 온도는 100 ~ 200 ℃ 가 바람직하고, 반응 시간은 1 ~ 20 시간이 바람직하다.

[0089] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 에 있어서의 중합체 블록 (B) 및 중합체 블록 (C) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율은, 내열성, 내후성이 우수한 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 를 얻는 관점에서 50 mol% 이상이며, 70 mol% 이상이 바람직하고, 90 mol% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 수소 첨가율은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 산출할 수 있다.

[0090] [수소 첨가 블록 공중합체 조성물]

[0091] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체와 폴리올레핀 수지, 점착 부여 수지, 및 연화제에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이다. 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체를 함유하기 때문에 성형 가공성이 우수하다. 또한, 본 명세서에 있어서는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 「열가소성 엘라스토머 조성물」 이라고 하는 경우가 있다.

[0092] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 중의 수소 첨가 블록 공중합체의 함유량은, 성형 가공성의 관점에서, 1 ~ 99 질량% 가 바람직하다.

[0093] <폴리올레핀 수지>

[0094] 폴리올레핀 수지로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리헥센-1, 폴리-3-메틸-부텐-1, 폴리-4-메틸-펜텐-1, 에틸렌과 탄소수 3 ~ 20 의 α-올레핀 (예를 들어 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 6-메틸-1-헵텐, 이소옥텐, 이소옥타디엔, 데카디엔 등) 의 1 종 또는 2 종 이상의 공중합체, 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체 (EPDM), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 등이 바람직하게 사용된다.

[0095] 또한, 상기 폴리올레핀 수지는, 극성기 함유 폴리올레핀계 중합체여도 된다. 상기 극성기 함유 폴리올레핀계 중합체의 극성기로서는, 예를 들어, 아세트산비닐, 염화비닐, 산화에틸렌, 산화프로필렌, 아크릴아미드, 불포화 카르복실산 또는 그 에스테르 혹은 산무수물에서 유래하는 극성기를 들 수 있다.

[0096] 그 중에서도, 불포화 카르복실산 또는 그 에스테르 혹은 산무수물에서 유래하는 극성기가 바람직하다. 불포화 카르복실산 또는 그 에스테르 혹은 산무수물로서는, 예를 들어, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산에스테르, 말레산, 무수 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 하이믹산, 무수 하이믹산 등을 들 수 있다. 극성기 함유 폴리올레핀계 중합체는, 이들 극성기를 1 종 또는 2 종 이상 가지고 있어도 된다.

[0097] 상기 극성기 함유 폴리올레핀계 중합체의 입수 방법으로 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 시판되는 폴리올레핀에 대해, 극성기 함유 화합물을 반응시켜 변성한 것, 올레핀 및 극성기 함유 공중합성 단량체를, 공지된 방법으로 랜덤 공중합, 블록 공중합 또는 그래프트 공중합함으로써 얻어진 것, 폴리올레핀계 수지를 공지된 방법으로 산화 또는 염소화 등의 반응에 부여함으로써 얻어진 것 등을 사용할 수 있다.

[0098] 올레핀과 극성기 함유 공중합성 단량체의 공중합체로서는, 예를 들어, 에틸렌-(메트)아크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체의 금속이온 가교 수지 (아이오노머) 등을 들 수 있다.

[0099] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물에 있어서, 폴리올레핀 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/폴리올레핀 수지] 는, 10/90 ~ 95/5 가 바람직하고, 30/70 ~ 95/5 가 보다 바람직하고, 40/60 ~ 90/10 이 더욱 바람직하다.

[0100] <점착 부여 수지>

[0101] 점착 부여 수지로서는, 예를 들어 로진계 수지, 테르펜페놀 수지, 테르펜 수지, 방향족 탄화수소 변성 테르펜 수지, 지방족계 석유 수지, 지환식계 석유 수지, 방향족 탄화수소 수지, 쿠마론·인덴 수지, 페놀계 수지, 자일렌 수지 또는 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이들 점착 부여 수지는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[0102] 상기 점착 부여 수지의 연화점은, 성형 가공성의 관점에서, 85 ~ 160 ℃ 가 바람직하고, 100 ~ 150 ℃ 가 보다 바람직하고, 105 ~ 145 ℃ 가 더욱 바람직하다.

[0103] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물에 있어서, 점착 부여 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/점착 부여 수지] 는, 10/90 ~ 95/5 가 바람직하고, 30/70 ~ 95/5 가 보다 바람직하고, 40/60 ~ 90/10 이 더욱 바람직하다.

[0104] <연화제>

[0105] 연화제로서는, 예를 들어, 파라핀계, 나프텐계, 방향족계 등의 탄화수소계유 ; 낙화생유, 로진 등의 식물유 ; 인산에스테르 ; 저분자량 폴리에틸렌글리콜 ; 유동 파라핀 ; 저분자량 폴리에틸렌, 에틸렌-α-올레핀 공중합 올리고머, 액상 폴리부텐, 액상 폴리이소프렌 또는 그 수소 첨가물, 액상 폴리부타디엔 또는 그 수소 첨가물, 등의 탄화수소계 합성유 등의 공지된 연화제를 사용할 수 있다. 이들은, 단독으로도 되고, 2 종 이상을 조

합하여 사용해도 된다. 그 중에서도, 연화제로서는, 파라핀계의 탄화수소계유나 에틸렌-α-올레핀 공중합 올리고머 등의 탄화수소계 합성유가 바람직하게 사용된다.

[0106] 연화제의 40 ℃ 에 있어서의 동점도는, 성형 가공성의 관점에서, 5 ~ 1,000 ㎟/s 가 바람직하고, 5 ~ 800 ㎟/s 가 보다 바람직하고, 30 ~ 600 ㎟/s 가 더욱 바람직하다.

[0107] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물에 있어서, 연화제에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/연화제] 는, 5/95 ~ 95/5 가 바람직하고, 10/90 ~ 90/10 이 보다 바람직하고, 20/80 ~ 90/10 이 더욱 바람직하다.

[0108] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은, 오일겔로서 사용하는 것도 가능하고, 이 경우에 있어서, 연화제에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/연화제] 는, 5/95 ~ 95/5 가 바람직하고, 10/90 ~ 95/5 가 보다 바람직하고, 20/80 ~ 95/5 가 더욱 바람직하다.

[0109] <그 밖의 수지>

[0110] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 다른 수지를 함유해도 된다. 다른 수지로서는, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 스티렌-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무 등의 공액 디엔계 수지 ; 폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지 등의 스티렌계 수지 ; 폴리페닐렌에테르계 수지 ; 나일론 6, 나일론 66 등의 폴리아미드 수지 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지 ; 폴리우레탄계 수지 ; 폴리비닐아세탈, 폴리옥시메틸렌호모폴리머, 폴리옥시메틸렌코폴리머 등의 아세탈계 수지 ; 폴리메틸메타아크릴레이트계 수지 등의 아크릴계 수지 등을 들 수 있다.

[0111] <그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체>

[0112] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 이외의 그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체를 함유해도 된다.

[0113] 그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체로서는, 예를 들어, 상기 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (A) 와, 상기 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록 (C) 를 포함하는 블록 공중합체를 수소 첨가한 수소 첨가 블록 공중합체를 들 수 있다. 또한, 그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A), 중합체 블록 (C), 및 수소 첨가율 등의 적합한 양태는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체에 있어서의 각 중합체 블록 및 수소 첨가율의 적합한 양태와 동일하다.

[0114] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물이, 그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체를 함유하는 경우, 그 함유량은, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 100 질량부에 대해, 바람직하게는 100 질량부 이하이다.

[0115] [성형체]

[0116] 본 발명의 성형체는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 것이다.

[0117] 성형체의 형상으로서는, 예를 들어, 펠릿, 시트, 플레이트, 파이프, 튜브, 봉상체, 입상체 등 여러 가지의 형상을 들 수 있다. 이 성형체의 제조 방법은 특별히 제한은 없고, 종래로부터의 각종 성형법, 예를 들어 사출 성형, 블로우 성형, 프레스 성형, 압출 성형, 캘린더 성형 등을 들 수 있다. 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 및 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은 성형 가공성이 우수하기 때문에, 하이 사이클의 사출 성형에 의해, 바람직하게 성형체를 얻을 수 있다.

[0118] [적층체]

[0119] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 층을 포함하는 것이다.

[0120] 적층체의 형상은 특별히 한정되지 않고, 필름상, 시트상, 튜브상 등의 형상을 들 수 있고, 그 중에서도 필름상의 적층체가 바람직하다.

[0121] 본 발명의 적층체는, 예를 들어, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체를 사용한 필름과, 그 밖의 수지로 이루어지는 층을 적층하여 얻을 수 있다.

[0122] 이러한 그 밖의 수지로서는, 폴리올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 아크릴계 수지, 폴리옥시메틸렌계 수지, 스티렌계 수지, 폴리카보네이트 수지, 천연 고무, 클로로프렌 고무, 아크릴 고무, 부틸

고무, 아크릴로니트릴부타디엔 고무, 우레탄 고무 등을 들 수 있다. 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들어 폴리프로필렌 (호모 프로필렌, 블록 프로필렌, 랜덤 프로필렌), 프로필렌-에틸렌 공중합체, 저밀도 폴리에틸렌, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 에틸렌-α-올레핀 공중합체를 들 수 있다. 폴리에스테르계 수지로서는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 를 들 수 있다.

[0123] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 층과 포백의 층이어도 된다. 이 경우에 있어서의 본 발명의 적층체의 제조 방법으로 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 인서트 사출 성형법, 2 색 사출 성형법, 샌드위치 사출 성형법 등의 사출 성형 방법 ; T 다이 라미네이트 성형법, 공압출 성형법, 압출 피복법 등의 압출 성형법 ; 캘린더 성형법 ; 프레스 성형법 ; 압축 성형법 등의 용융을 수반하는 성형법을 채용하여, 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 시트를 제조하고, 포백과 중첩하여 압축 성형법에 의해 적층시키는 방법을 들 수 있다.

[0124] 상기 포백의 생지의 종류에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 직물, 편물, 펠트, 부직포 등을 들 수 있다.

[0125] 또, 포백의 소재로서는, 천연 섬유여도 되고, 합성 섬유여도 되고, 천연 섬유와 합성 섬유로 이루어지는 것이어도 된다. 천연 섬유로서는, 면, 견 (실크), 마 및 모에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 들 수 있다.

[0126] 또, 합성 섬유로서는, 폴리에스테르 섬유, 아크릴 섬유 (폴리아크릴로니트릴), 폴리우레탄 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리올레핀 섬유 및 비닐론 섬유에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다. 폴리아미드 섬유로서는, 나일론 6, 나일론 6·6 등을 들 수 있다. 폴리올레핀 섬유로서는, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유 등을 들 수 있다.

[0127] 단, 접착력의 한층 더 향상 효과를 기대할 수 있다는 관점에서, 천연 섬유를 10 질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 20 질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 30 질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 40 질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이상 함유하는 것이 특히 바람직하고, 90 질량% 이상 함유하는 것이 가장 바람직하다.

[0128] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 층 (이하, 「층 (1)」 이라고 한다.) 및 포백의 층 (이하, 「포백 (2)」 라고도 한다.) 만으로 이루어지는 2 층이어도 되고, 이들로 이루어지는 3 층 이상이어도 된다. 이들로 이루어지는 3 층 이상인 경우, 「층 (1)/포백 (2)/층 (1)」, 「층 (1)/층 (1)/포백(2)」 (단, 2 개의 층 (1) 은 상이한 성분으로 이루어진다.) 등의 층 구조를 들 수 있다.

[0129] 또한, 본 발명의 적층체는, 상기 층 (1) 및 포백 (2) 이외에도, 그 밖의 층 (3) 을 가지고 있어도 된다. 그 밖의 층 (3) 을 갖는 경우, 그 층 (3) 은, 층 (1) 상에 가지고 있어도 되고, 포백 (2) 상에 가지고 있어도 되지만, 포백 (2) 를 표층으로 하는 관점에서는, 그 밖의 층 (3) 은 층 (1) 상에 가지고 있는, 요컨대, 「포백 (2)/층 (1)/층 (3)」 의 층 구조로 되어 있는 것이 바람직하다.

[0130] 또한, 그 밖의 층 (3) 은, 1 층으로 이루어져 있어도 되고, 2 층 이상으로 이루어져 있어도 된다.

[0131] 그 밖의 층 (3) 의 성분에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 열가소성 수지, 각종 금속, 각종 피혁, 각종 유리, 각종 목재 등을 들 수 있다. 그 중에서도 열가소성 수지, 각종 피혁을 사용하는 것이 바람직하다.

[0132] 본 발명의 적층체에 있어서는, 층 (1) 에 발포제를 함유시킴으로써 발포시켜도 된다. 이 경우에 사용할 수 있는 발포제로서는, 예를 들어, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 탄산수소나트륨, 아질산암모늄, 수소화붕소나트륨, 아지드류 등의 무기계 발포제 ; N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민, N,N'-디메틸-N,N'-디니트로소테레프탈아미드 등의 N-니트로소계 화합물, 아조비스이소부티로니트릴, 아조디카르본아미드, 바륨아조디카르복시레이트 등의 아조계 화합물, 트리클로로모노플루오로메탄, 디클로로모노플루오로메탄 등의 불화알칸, 파라톨루엔술포닐하이드라지드, 디페닐술폰-3,3'-디술포닐하이드라지드, 4,4'-옥시비스(벤젠술포닐하이드라지드), 알릴비스(술포닐하이드라지드) 등의 술포닐하이드라진계 화합물, p-톨루일렌술포닐세미카르바디드, 4,4'-옥시비스(벤젠술포닐세미카르바디드) 등의 술포닐세미카르바디드계 화합물, 5-모르폴릴-1,2,3,4-티아트리아졸 등의 트리아졸계 화합물 등의 유기계 발포제 ; 이소부탄, 펜탄 등의 가열 팽창성 화합물이, 염화비닐리덴, 아크로니트릴, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르 등의 열가소성 수지로 이루어지는 마이크로 캡슐에 봉입된 열팽창성 미립자 등을 들 수 있다.

[0133] 열팽창성 미립자의 시판품으로서는, 마츠모토 유지 제약 주식회사 제조의 「마이크로스페어」 (상품명, 에폭시 수지 내포 마이크로 캡슐), 닛폰 피라이토 주식회사 제조의 「피라이토」 (상품명, 무기계 마이크로 벌룬),

AKZO NOBEL 사 제조의 「EXPANCEL」 (상품명, 유기계 마이크로 벌룬) 등을 들 수 있다. 상기 발포제 중에서도, 인체에 대한 안전성의 관점에서, 무기계 발포제, 아조계 화합물 또는 술포닐하이드라진계 화합물이 바람직하다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0134] 발포제를 사용하는 경우, 그 함유량은, 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 전체의 질량에 대해 0.1 ~ 3.0 질량% 가 바람직하고, 0.3 ~ 2.8 질량% 가 보다 바람직하다. 발포제의 함유량이 0.1 질량% 미만에서는, 얻어지는 발포 성형체의 발포 배율이 불충분해져 고무 탄성이 부족해지는 경우가 있고, 3.0 질량% 를 초과하면, 발포 셀이 비대화되어 적당한 독립 발포 셀을 갖는 성형체가 얻어지지 않을 가능성이 있다.

[0135] 발포제를 사용하는 경우에 있어서의 발포 방법으로 특별히 제한은 없지만, 발포제의 분해 또는 반응에 의해 발포시키는 화학적 방법, 또는 상기 화학적 방법과 초임계 발포나 물 발포 등의 물리적 방법을 병용해도 된다.

[0136] 본 발명의 적층체는, 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물로 이루어지는 층을 점착층에 이용하고, 그 밖의 수지로 이루어지는 층을 기재층에 사용한 적층체로서 사용할 수도 있다.

[0137] 기재층으로서는, 특별히 제한은 없지만, 적층체의 성능이나 가격의 관점에서 폴리올레핀계 수지 및 폴리에스테르계 수지가 바람직하다.

[0138] 기재층의 구성은, 1 층이어도 되고, 2 층 이상의 다층 구성이어도 된다. 2 층 이상으로 이루어지는 경우, 재질이 상이한 2 종류 이상의 수지를 사용해도 된다.

[0139] 기재층의 두께는 500 ㎛ 이하가 바람직하고, 200 ㎛ 이하가 보다 바람직하고, 100 ㎛ 이하가 더욱 바람직하다.

[0140] 상기 그 밖의 수지로 이루어지는 층에는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위 내에서, 필요에 따라 첨가제, 예를 들어 열 안정제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 활제, 착색제, 대전 방지제, 난연제, 발수제, 방수제, 친수성 부여제, 도전성 부여제, 열전도성 부여제, 전자파 실드성 부여제, 투광성 조정제, 형광제, 슬라이딩성 부여제, 투명성 부여제, 안티 블로킹제, 금속 불활성화제, 방균제 등을 추가로 첨가해도 된다.

[0141] 본 발명의 적층체의 제조 방법은 특별히 한정은 없고, 예를 들어, 다층 T 다이법, 다층 인플레이션법, 압출 라미네이션법 등의 공압출 성형법, 웨트 라미네이션, 드라이 라미네이션, 프레스 성형 등의 일반적인 다층 시트 또는 필름 성형법, 코인젝션 블로우 등의 다층 인젝션 블로우, 다층 다이렉트 블로우 등의 블로우 성형법, 캘린더 성형법 등을 채용할 수 있다. 또, 성형된 적층체는, 미연신인 채, 혹은 1 축, 2 축 연신하여 사용할 수도 있다. 즉, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을, 공압출 T 다이법, 인플레이션법, 라미네이션법, 용제 도공법, 캘린더 성형법에 의해 기재층에 적층하는 방법 등에 의해 얻을 수 있다.

[0142] 공압출 T 다이법 또는 라미네이션법에 의해, T 다이로부터 가열 용융한 수소 첨가 블록 공중합체 또는 수소 첨가 블록 공중합체 조성물이나 기재를 압출하는 방법으로서는, 피드 블록법 (싱글 매니폴드법), 멀티 매니폴드법 등을 들 수 있다.

[0143] 용제 도공에 의해 적층체를 제조하는 경우, 유기 용매 중에 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 용해시켜 용액을 제작하고, 이 용액을 기재층에 도포한 후, 건조시킴으로써, 적층체를 얻을 수 있다.

[0144] 유기 용매는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-헥산, n-헵탄, 벤젠, 톨루엔, 톨루엔-에탄올 혼합 용매, 자일렌, 에틸벤젠, 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다. 이들의 용매는 단독으로 사용하거나, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0145] 용제 도공에 의해 적층체를 제조하는 경우, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 용액 중의 농도는, 도공 용이성, 용액의 제조 용이성, 건조 용이성의 관점에서, 5 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 5 ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하다.

[0146] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 적층체에 사용하는 경우로서, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물이 폴리올레핀 수지를 함유하는 경우, 폴리올레핀 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/폴리올레핀 수지] 는 10/90 ~ 90/10 이 바람직하고, 20/80 ~ 90/10 이 보다 바람직하다. 또, 점착 부여 수지를 함유하는 경우에는, 점착 부여 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/점착 부여 수지] 는 40/60 ~ 95/5 가 바람직하고, 60/40 ~ 95/5 가 보다 바람직하다. 또한, 연화제를 함유하는 경우에는, 연화제에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합

체/연화제] 는 30/70 ~ 95/5 가 바람직하고, 50/50 ~ 90/10 이 보다 바람직하다.

[0147] [필름]

[0148] 본 발명의 필름은, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 것이며, 단일의 층으로 이루어지는 것이다.

[0149] 본 발명의 필름은, 여러 가지의 방법에 의해 성형할 수 있고, 그 형상은 특별히 한정되지 않는다. 성형법으로서는, 예를 들어, 블로우 성형, 프레스 성형, 압출 성형, 또는 상기 서술한 적층체의 제조 방법으로 예시한 성형법 등을 들 수 있다.

[0150] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 필름에 사용하는 경우로서, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물이 폴리올레핀 수지를 함유하는 경우, 폴리올레핀 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/폴리올레핀 수지] 는 10/90 ~ 90/10 이 바람직하고, 20/80 ~ 90/10 이 보다 바람직하다. 또, 점착 부여 수지를 함유하는 경우에는, 점착 부여 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/점착 부여 수지] 는 40/60 ~ 95/5 가 바람직하고, 60/40 ~ 95/5 가 보다 바람직하다. 또한, 연화제를 함유하는 경우에는, 연화제에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/연화제] 는 30/70 ~ 95/5 가 바람직하고, 50/50 ~ 90/10 이 보다 바람직하다.

[0151] [보호 필름]

[0152] 본 발명의 보호 필름은, 본 발명의 적층체, 또는 본 발명의 필름으로 이루어지는 것이다. 보호 필름은, 필요에 따라, 점착면 (점착층 중 피착체에 첩부되는 측의 면) 을 보호하는 목적으로, 그 점착면에 박리 라이너를 첩합 (貼合) 한 형태 (박리 라이너 부착 보호 필름의 형태) 로 제공될 수 있다.

[0153] 박리 라이너로서는, 종이, 합성 수지 필름 등을 사용할 수 있고, 표면 평활성이 우수한 점에서 합성 수지 필름이 바람직하게 사용된다. 박리 라이너의 두께는, 예를 들어 5 ㎛ ~ 200 ㎛ 로 할 수 있고, 10 ㎛ ~ 100 ㎛ 가 바람직하다. 박리 라이너 중 점착층에 첩합되는 면에는, 종래 공지된 이형제 (예를 들어, 실리콘계, 불소계, 장사슬 알킬계, 지방산 아미드계 등) 혹은 실리카 분말 등을 사용하여, 이형 또는 방오 처리가 실시되어 있어도 된다.

[0154] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 보호 필름에 사용하는 경우로서, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물이 폴리올레핀 수지를 함유하는 경우, 폴리올레핀 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/폴리올레핀 수지] 는 50/50 ~ 95/5 가 바람직하고, 70/30 ~ 90/10 이 보다 바람직하다. 또, 점착 부여 수지를 함유하는 경우에는, 점착 부여 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/점착 부여 수지] 는 50/50 ~ 95/5 가 바람직하고, 70/30 ~ 95/5 가 보다 바람직하다. 또한, 연화제를 함유하는 경우에는, 연화제에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/연화제] 는 60/40 ~ 95/5 가 바람직하고, 70/30 ~ 90/10 이 보다 바람직하다.

[0155] [섬유, 부직포]

[0156] 본 발명의 섬유, 및 부직포는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 것이다.

[0157] 본 발명의 섬유, 및 부직포의 제조 방법으로 특별히 제한은 없지만, 섬유 및 부직포의 강도, 부직포의 치밀성, 품질, 비용의 관점에서, 멜트 블로우법 또는 스판본드법이 바람직하고, 세섬유화, 박막화, 부직포의 치밀성의 관점에서, 멜트 블로우법이 보다 바람직하다.

[0158] 또, 높은 균일성 (겉보기 중량 불균일, 개섬성), 통기성, 보풀일기의 적음, 절단면의 풀리기 어려움, 생산성의 관점에서는, 스판본드법이 바람직하다.

[0159] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 섬유 또는 부직포에 사용하는 경우로서, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물이 폴리올레핀 수지를 함유하는 경우, 폴리올레핀 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/폴리올레핀 수지] 는 30/70 ~ 95/5 가 바람직하고, 40/60 ~ 90/10 이 보다 바람직하다. 또, 점착 부여 수지를 함유하는 경우에는, 점착 부여 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/점착 부여 수지] 는 30/70 ~ 95/5 가 바람직하고, 40/60 ~ 90/10 이 보다 바람직하다. 또한, 연화제를 함유하는 경우에는, 연화제에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/연화제] 는 20/80 ~ 95/5 가 바람직하고, 30/70 ~ 90/10 이 보다 바람직하다.

[0160] 또, 본 발명의 섬유 또는 부직포를 신축 성능이 요구되는 용도에 사용하는 경우로서, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물이 폴리올레핀 수지를 함유하는 경우, 폴리올레핀 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/폴리올레핀 수지] 는 30/70 ~ 95/5 가 바람직하고, 40/60 ~ 90/10 이 보다 바람직하다. 폴리올레핀 수지제의 부직포로 촉감 개량이 요구되는 경우에는, [수소 첨가 블록 공중합체/폴리올레핀 수지] 는 5/95 ~ 50/50 이 바람직하고, 10/90 ~ 30/70 이 보다 바람직하다.

[0161] 본 발명의 부직포에 있어서, 부직포를 구성하는 섬유의 섬유 직경은 100 ㎛ 미만이 바람직하고, 3 ~ 30 ㎛ 가 보다 바람직하고, 5 ~ 20 ㎛ 가 보다 더욱 바람직하고, 7 ~ 15 ㎛ 가 보다 더욱 바람직하다. 섬유 직경이 3 ㎛ 이상이면, 방사 중에 실 끊김이 일어나는 것을 방지할 수 있고, 3 ㎛ 미만이면 얻어지는 부직포의 치밀성, 강도가 부족할 우려가 있다.

[0162] 부직포의 겉보기 중량은, 5 ~ 1000 g/㎡ 가 바람직하고, 10 ~ 500 g/㎡ 가 보다 바람직하다. 겉보기 중량이 5 g/㎡ 이상이면, 강도가 높은 부직포를 얻을 수 있고, 1000 g/㎡ 이하이면, 저비용으로 부직포를 제조할 수 있다.

[0163] 부직포의 두께는, 0.01 ~ 1.0 ㎜ 가 바람직하고, 0.05 ~ 0.8 ㎜ 가 보다 바람직하다. 두께가 0.01 ㎜ 이상이면, 강도가 높은 부직포를 얻을 수 있고, 1.0 ㎜ 이하이면 유연성이 높고, 취급성이 우수한 부직포를 얻을 수 있다.

[0164] [가식 성형용 재료]

[0165] 본 발명의 가식 성형용 재료는, 본 발명의 적층체, 필름, 섬유 또는 부직포를 포함하는 것이다.

[0166] 본 발명의 가식 성형용 재료의 두께는 적절히 설정할 수 있지만, 가식 성형용 재료의 강도 및 접착력의 관점에서, 10 ~ 1000 ㎛ 가 바람직하다.

[0167] 본 발명에 가식 성형용 재료는, 성형 가공성이 우수하기 때문에, 예를 들어, 공지된 프레스 성형기를 사용하여 성형함으로써, 용이하게 가식 성형품을 제조할 수 있다. 가식 성형품의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 성형기 상형과 하형을 80 ~ 180 ℃ 로 가열한 후에, 하형 상에 본 발명의 가식 성형용 재료, 및 열경화성 성형 재료를 적층하도록 하여 차지하고, 형을 닫아 10 ~ 120 kg/㎠ 의 압력으로 30 초 ~ 20 분간 열압 성형하고, 수지를 경화시킨 후, 탈형함으로써 가식 성형품을 얻는 방법을 들 수 있다.

[0168] 또, 본 발명의 가식 성형용 재료를 금형 내 형상을 따르도록 예비 성형하여 금형 내면에 밀착시킨 후, 사출 수지를 금형 내에 사출하는 방법에 의해서도 가식 성형품을 얻을 수 있다.

[0169] [점접착제]

[0170] 본 발명의 점접착제는, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체, 또는 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 것이다.

[0171] 피착체에 대한 도포량은, 피착체의 종류 및 접착 분위기 (온도, 습도 등) 등의 각종 상황에 따라 적절히 설정할 수 있다. 본 발명의 점접착제의 피착체에 대한 도포 방법은, 예를 들어, 유기 용제에 점접착제를 용해시킨 용액을 브러쉬 또는 롤에 의해 도공하는 방법 (용액 도공), 점접착제를 가열 용융시켜, 핫건으로부터 도공하는 방법 (핫멜트 코팅) 등을 들 수 있다.

[0172] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 점접착제에 사용하는 경우로서, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물이 폴리올레핀 수지를 함유하는 경우에는, 폴리올레핀 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/폴리올레핀 수지] 는 40/60 ~ 95/5 가 바람직하고, 50/50 ~ 90/10 이 보다 바람직하다. 또, 점착 부여 수지를 함유하는 경우에는, 점착 부여 수지에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/점착 부여 수지] 는 10/90 ~ 95/5 가 바람직하고, 30/70 ~ 90/10 이 보다 바람직하다. 또한, 연화제를 함유하는 경우에는, 연화제에 대한 수소 첨가 블록 공중합체의 질량비 [수소 첨가 블록 공중합체/연화제] 는 10/90 ~ 90/10 이 바람직하고, 20/80 ~ 80/20 이 보다 바람직하다.

[0173] [조형용 소재]

[0174] 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은, 조형용 소재로서도 사용할 수 있다. 구체적으로는, 이른바 3D 프린터용의 소재인 열융해 적층 방식 삼차원 조형용 소재로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0175] 조형용 소재의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 필라멘트, 펠릿 및 파우더 등을 들 수 있다.

[0176] 열융해 적층 방식 삼차원 조형 기기 (3D 프린터) 용 필라멘트는 통상적으로 공지된 압출 성형에 의해 얻을 수 있고, 필라멘트의 굵기는, 사용되는 3D 프린터에 적합하도록 자유롭게 조정하면 되고, 일반적으로, 직경 1.5 ~ 2.0 ㎜ 의 필라멘트가 바람직하게 사용된다.

[0177] [신축성 부재]

[0178] 본 실시 형태에 관련된 신축성 부재는, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 을 함유하는 열가소성 엘라스토머 조성물을 성형하여 이루어지는 신축성 부재로서,

[0179] 상기 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은,

[0180] 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (a) 와, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 을 1 ~ 100 질량% 함유하고, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 를 99 ~ 0 질량% 함유하는 중합체 블록 (b) 와, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 의 함유량이 1 질량% 미만이며, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 의 함유량이 1 ~ 100 질량% 인 중합체 블록 (c) 를 포함하고,

[0181] 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (a), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (c) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b) 가 말단에 존재하고,

[0182] 상기 중합체 블록 (a) 와 상기 중합체 블록 (b) 의 질량비 [(a)/(b)] 가 1/99 ~ 70/30 이며, 상기 중합체 블록 (a) 와, 상기 중합체 블록 (b) 와 상기 중합체 블록 (c) 의 합계량의 질량비 [(a)/((b) + (c))] 가 1/99 ~ 70/30 인 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물로서,

[0183] 상기 블록 공중합체 (P) 중에 존재하는 파르네센에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합 및 파르네센 이외의 공액 디엔에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합의 합계중 50 mol% 이상이 수소 첨가되어 이루어지는 것이며,

[0184] 상기 열가소성 엘라스토머 조성물을 240 ℃, 10 MPa 하중으로 3 분간 압축 성형하여 이루어지는, 두께 0.5 ㎜ 의 시트로부터 폭 25 ㎜, 길이 150 ㎜ 의 단책상으로 타발하여 얻어진 시험편을, 온도 23 ℃ 에 있어서 100 % 신장시킨 후, 수축시키는 변형 및 회복의 1 사이클에 있어서의 히스테리시스 로스율이 20 % 이하인, 신축성 부재이다.

[0185] <열가소성 엘라스토머 조성물>

[0186] 본 실시 형태에 관련된 열가소성 엘라스토머 조성물은, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 을 함유한다.

[0187] 또, 당해 열가소성 엘라스토머 조성물은, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 이외의 임의 성분을 함유하고 있어도 된다. 당해 임의 성분으로서는, 예를 들어, 폴리스티렌 수지 (II), 연화제 (III) 등을 들 수 있다.

[0188] [수소 첨가 블록 공중합체 (I)]

[0189] 본 실시 형태에 관련된 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은,

[0190] 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (a) 와, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 을 1 ~ 100 질량% 함유하고, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 를 99 ~ 0 질량% 함유하는 중합체 블록 (b) 와, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 의 함유량이 1 질량% 미만이며, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 의 함유량이 1 ~ 100 질량% 인 중합체 블록 (c) 를 포함하고,

[0191] 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (a), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (c) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b) 가 말단에 존재하고,

[0192] 상기 중합체 블록 (a) 와 상기 중합체 블록 (b) 의 질량비 [(a)/(b)] 가 1/99 ~ 70/30 이며, 상기 중합체 블록 (a) 와, 상기 중합체 블록 (b) 와 상기 중합체 블록 (c) 의 합계량의 질량비 [(a)/((b) + (c))] 가 1/99 ~ 70/30 인 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물로서,

[0193] 상기 블록 공중합체 (P) 중에 존재하는 파르네센에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합 및 파르네센 이외의 공액 디엔에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합의 합계중 50 mol% 이상이 수소 첨가되어 이루어지는 것이다.

[0194] 상기 중합체 블록 (a) 는, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 포함한다.

[0195] 이러한 방향족 비닐 화합물로서는, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 4-t-부틸스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌,

비닐안트라센, N,N-디에틸-4-아미노에틸스티렌, 비닐피리딘, 4-메톡시스티렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌 및 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 이들 방향족 비닐 화합물은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 스티렌, α-메틸스티렌, 4-메틸스티렌이 보다 바람직하고, 스티렌이 더욱 바람직하다.

[0196] 당해 중합체 블록 (a) 는, 방향족 비닐 화합물 유래의 구성 단위 외에, 미량 단위 또는 불순물 단위로서, 본 발명의 효과를 저해하지 않을 정도로 다른 구성 단위를 포함하고 있어도 되지만, 포함하지 않은 것이 바람직하다.

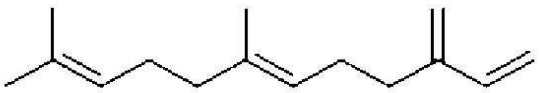
[0197] 중합체 블록 (a) 중에 있어서의 다른 구성 단위의 함유량은, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다.

[0198] 또, 중합체 블록 (a) 중에 있어서의 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위의 함유량은, 바람직하게는 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 99 질량% 이상이다.

[0199] 중합체 블록 (a) 의 피크 탑 분자량 (Mp) 은, 성형 가공성의 관점에서, 1,000 ~ 200,000 이 바람직하고, 5,000 ~ 150,000 이 보다 바람직하고, 6,000 ~ 100,000 이 더욱 바람직하고, 7,000 ~ 60,000 이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서의 피크 탑 분자량 (Mp) 은 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정한 값을 의미한다.

[0200] 상기 중합체 블록 (b) 는 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 을 1 ~ 100 질량% 함유하고, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 를 99 ~ 0 질량% 함유한다. 구조 단위 (b1) 은, α-파르네센 또는 하기 식 (I) 로 나타내는 β-파르네센 유래의 구조 단위 중 어느 것이어도 되지만, 블록 공중합체 (P) 의 제조 용이성의 관점에서, β-파르네센 유래의 구조 단위인 것이 바람직하다. 또한, α-파르네센과 β-파르네센은 조합하여 사용해도 된다.

[0201] [화학식 2]



(I)

[0202]

[0203] 파르네센 이외의 공액 디엔에서 유래하는 구조 단위 (b2) 를 구성하는 공액 디엔으로서는, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 2-페닐-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-옥타디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 2-메틸-1,3-옥타디엔, 1,3,7-옥타트리엔, 미르센 및 클로로프렌 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도 부타디엔, 이소프렌 및 미르센에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하고, 부타디엔 및/또는 이소프렌이 더욱 바람직하고, 부타디엔이 가장 바람직하다.

[0204] 중합체 블록 (b) 는 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 을 1 ~ 100 질량% 함유하고, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 를 99 ~ 0 질량% 함유한다. 여기서, 「구조 단위 (b2) 를 0 질량% 함유한다」란, 구조 단위 (b2) 를 함유하지 않는 것을 의미한다.

[0205] 중합체 블록 (b) 중에 있어서의 파르네센에서 유래하는 구조 단위 (b1) 의 함유량 ((b1)/(b)) 이 1 질량% 미만이면, 탄성 회복성이 우수한 신축성 부재를 얻을 수 없다. 중합체 블록 (b) 중의 구조 단위 (b1) 의 함유량은 30 ~ 100 질량% 가 바람직하고, 45 ~ 100 질량% 가 보다 바람직하고, 50 ~ 100 질량% 가 더욱 바람직하고, 55 ~ 100 질량% 가 보다 더욱 바람직하고, 예를 들어 100 질량% (중합체 블록 (b) 가 구성 단위 (b1) 만으로 이루어진다) 가 바람직하다.

[0206] 또, 중합체 블록 (b) 가 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 를 함유하는 경우에는, 구조 단위 (b2) 의 함유량은 70 질량% 이하가 바람직하고, 55 질량% 이하가 보다 바람직하고, 50 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 45 질량% 이하가 보다 더욱 바람직하다.

[0207] 중합체 블록 (b) 중에 있어서의 구조 단위 (b1) 및 구조 단위 (b2) 의 합계 함유량은, 80 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 99 질량% 이상이 보다 더욱 바람직하고, 100 질량% 가 보다 더욱 바람직하다.

[0208] 블록 공중합체 (P) 는, 상기 중합체 블록 (a) 및 상기 중합체 블록 (b) 외에, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1)

의 함유량이 1 질량% 미만이며, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 의 함유량이 1 ~ 100 질량% 인 중합체 블록 (c) 를 포함하는 것이다.

[0209] 이들 구조 단위 (b1) 의 유래 성분인 파르네센 및 (b2) 의 유래 성분인 공액 디엔에 대해서는, 전술한 바와 같다.

[0210] 전술한 중합체 블록 (b) 에 더하여, 중합체 블록 (c) 를 포함함으로써, 성형 가공성이 우수하다는 이점이 있다.

[0211] 여기서, 중합체 블록 (c) 중에 있어서의 「파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 의 함유량이 1 질량% 미만」 이란, 구조 단위 (b1) 의 함유량이 0 질량%, 즉, 구조 단위 (b1) 을 함유하지 않는 경우도 포함된다. 구조 단위 (b1) 은, 바람직하게는 0 질량% 이다.

[0212] 중합체 블록 (c) 중에 있어서의 구조 단위 (b2) 의 함유량은, 바람직하게는 60 ~ 100 질량%, 보다 바람직하게는 80 ~ 100 질량%, 더욱 바람직하게는 90 ~ 100 질량%, 보다 더욱 바람직하게는 99 질량% 초과 또한 100 질량%, 보다 더욱 바람직하게는 100 질량% 이다.

[0213] 중합체 블록 (c) 중에 있어서의 구조 단위 (b1) 및 구조 단위 (b2) 의 합계 함유량은, 80 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 99 질량% 이상이 보다 더욱 바람직하고, 100 질량% 가 보다 더욱 바람직하다.

[0214] 복수의 중합체 블록의 결합 형태는 특별히 제한되지 않고, 직선상, 분기상, 방사상 또는 그들의 2 개 이상의 조합이어도 된다. 그 중에서도, 각 블록이 직선상으로 결합한 형태가 바람직하다.

[0215] 본 실시 형태에 관련된 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은, 중합체 블록 (a), 중합체 블록 (b) 및 중합체 블록 (c) 를 포함하는 것으로서, 중합체 블록 (b), 중합체 블록 (a), 및 중합체 블록 (c) 의 순서로 블록을 갖는 구조인 것이 바람직하다. 즉, 중합체 블록 (a) 를 a, 중합체 블록 (b) 를 b, 중합체 블록 (c) 를 c 로 나타냈을 때에, b-a-c-a-b 로 나타내는 펜타블록 공중합체, b-a-c-a 로 나타내는 테트라 블록 공중합체, $b\text{-}a\text{-}(c\text{-}a)_l\text{-}b$, $b\text{-}a\text{-}(c\text{-}a\text{-}b)_m$, $b\text{-}(a\text{-}c\text{-}a\text{-}b)_n$ (l, m, n 은 각각 독립적으로 2 이상의 정수를 나타낸다) 이 바람직하고, b-a-c-a-b 로 나타내는 펜타블록 공중합체가 보다 바람직하다.

[0216] 또, 블록 공중합체 (P) 가 중합체 블록 (a) 를 2 개 이상, 중합체 블록 (b) 를 2 개 이상, 또는 (c) 를 2 개 이상 갖는 경우에는, 각각의 중합체 블록은, 동일한 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록이거나, 상이한 구조 단위로 이루어지는 중합체 블록이어도 된다.

[0217] 블록 공중합체 (P) 중의 중합체 블록 (a) 와 중합체 블록 (b) 의 질량비 [(a)/(b)] 는 1/99 ~ 70/30 이다. 당해 범위 내이면, 탄성 회복성이 우수한 신축성 부재를 얻을 수 있다. 당해 관점에서, 중합체 블록 (a) 와 중합체 블록 (b) 의 질량비 [(a)/(b)] 는, 1/99 ~ 60/40 이 바람직하고, 10/90 ~ 55/45 가 보다 바람직하고, 10/90 ~ 50/50 이 더욱 바람직하고, 15/85 ~ 50/50 이 보다 더욱 바람직하다.

[0218] 블록 공중합체 (P) 중의 중합체 블록 (b) 및 중합체 블록 (c) 에 대한 중합체 (a) 의 질량비 [(a)/((b) + (c))] 는, 바람직하게는 1/99 ~ 70/30 이다. 당해 범위 내이면, 탄성 회복성이 우수한 신축성 부재를 얻을 수 있다. 당해 관점에서, 당해 질량비 [(a)/((b) + (c))] 는, 1/99 ~ 60/40 이 보다 바람직하고, 10/90 ~ 40/60 이 더욱 바람직하고, 10/90 ~ 30/70 이 보다 더욱 바람직하고, 15/85 ~ 25/75 가 보다 더욱 바람직하다.

[0219] 블록 공중합체 (P) 중의 중합체 블록 (b) 및 중합체 블록 (c) 의 총량 중에 있어서의 구성 단위 (b1) 의 함유량 [(b1)/((b) + (c))] 는, 바람직하게는 30 ~ 99 질량% 이다. 당해 범위 내이면, 탄성 회복성이 우수한 신축성 부재를 얻을 수 있다. 당해 관점에서, 당해 질량비 [(b1)/((b) + (c))] 는, 30 ~ 90 질량% 가 바람직하고, 40 ~ 80 질량% 가 보다 바람직하고, 45 ~ 70 질량% 가 더욱 바람직하고, 50 ~ 70 질량% 가 보다 더욱 바람직하다.

[0220] 여기서, 질량비 [(b1)/((b) + (c))] 중에 있어서의 구성 단위 (b1) 은, 중합체 블록 (b) 중에 포함되는 구성 단위 (b1) 과 중합체 블록 (c) 중에 포함되는 구성 단위 (b1) 의 합계량이다.

[0221] 블록 공중합체 (P) 중에 있어서의, 중합체 블록 (a), 중합체 블록 (b) 및 중합체 블록 (c) 의 합계 함유량은, 80 질량% 이상이 바람직하고, 90 질량% 이상이 보다 바람직하고, 95 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 99 질량% 이상이 보다 더욱 바람직하고, 100 질량% 가 보다 더욱 바람직하다.

[0222] 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 의 피크 탑 분자량 (Mp) 은, 성형 가공성의 관점에서 4,000 ~ 500,000 이 바람직하고, 9,000 ~ 450,000 이 보다 바람직하고, 30,000 ~ 400,000 이 더욱 바람직하고, 50,000 ~ 380,000 이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서의 피크 탑 분자량 (Mp) 은 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정한 값을 의미한다.

[0223] 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 의 분자량 분포 (Mw/Mn) 는 1 ~ 4 가 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다. 분자량 분포가 상기 범위 내이면, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 의 점도의 편차가 작고, 취급이 용이하다.

[0224] 블록 공중합체 (P) 는, 상기 중합체 블록 (a), 중합체 블록 (b) 및 중합체 블록 (c) 외에, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한, 다른 단량체로 구성되는 중합체 블록 (d) 를 함유하고 있어도 된다.

[0225] 이러한 다른 단량체로서는, 예를 들어 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센 등의 불포화 탄화수소 화합물 ; 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 2-메타크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 비닐술폰산, 아세트산비닐, 메틸비닐에테르 등의 관능기 함유 불포화 화합물 ; 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0226] 블록 공중합체 (P) 가 중합체 블록 (d) 를 갖는 경우, 그 함유량은 50 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 보다 바람직하고, 30 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0227] 예를 들어, 일 양태에 관련된 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은, 상기 중합체 블록 (a), 상기 중합체 블록 (b) 및 중합체 블록 (c) 를 포함하는 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물이며, 상기 중합체 블록 (c) 는, (b1) 의 함유량이 1 질량% 미만이며, 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b2) 의 함유량이 1 ~ 100 질량% 인 중합체 블록이며, 상기 중합체 블록 (a) 와, 상기 중합체 블록 (b) 와 상기 중합체 블록 (c) 의 합계량의 질량비 [(a)/((b) + (c))] 가 1/99 ~ 70/30 이며, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은, 적어도 2 개의 상기 중합체 블록 (a), 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b), 및 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (c) 를 포함하고, 또한 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 (b) 가 말단에 존재하는 블록 공중합체 (P) 의 수소 첨가물이다.

[0228] 여기서, 폴리(β-파르네센) 만으로 이루어지는 중합체 블록을 F, 폴리스티렌만으로 이루어지는 중합체 블록을 St, 폴리이소프렌만으로 이루어지는 중합체 블록을 Ip, 폴리부타디엔만으로 이루어지는 중합체 블록을 Bd, β-파르네센과 이소프렌만으로 이루어지는 중합체 블록을 F/Ip, β-파르네센과 부타디엔만으로 이루어지는 중합체 블록을 F/Bd, 로 표기한다.

[0229] 이 경우, F, St, Bd, St, F 가 이 순서로 결합하여 이루어지는 펜타블록 공중합체 (F-St-Bd-St-F) 의 수소 첨가물 및, F, St, Ip, St, F 가 이 순서로 결합하여 이루어지는 펜타블록 공중합체 (F-St-Ip-St-F) 의 수소 첨가물이 바람직하다.

[0230] [수소 첨가 블록 공중합체 (I) 의 제조 방법]

[0231] 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 은, 예를 들어 블록 공중합체 (P) 를 아니온 중합에 의해 얻는 중합 공정, 및 그 블록 공중합체 (P) 중에 존재하는 파르네센에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합 및 파르네센 이외의 공액 디엔에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합을 수소 첨가하는 공정에 의해 바람직하게 제조할 수 있다.

[0232] 〔중합 공정〕

[0233] 블록 공중합체 (P) 는, 용액 중합법 또는 일본 공표특허공보 2012-502135호, 일본 공표특허공보 2012-502136호에 기재된 방법 등에 의해 제조할 수 있다. 그 중에서도 용액 중합법이 바람직하고, 예를 들어, 아니온 중합이나 카티온 중합 등의 이온 중합법, 라디칼 중합법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 그 중에서도 아니온 중합법이 바람직하다. 아니온 중합법으로서는, 용매, 아니온 중합 개시제, 및 필요에 따라 루이스 염기의 존재하, 방향족 비닐 화합물, 파르네센 및/또는 파르네센 이외의 공액 디엔을 순서대로 첨가하여, 블록 공중합체 (P) 를 얻는다.

[0234] 아니온 중합 개시제로서는, 예를 들어, 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속 ; 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 알칼리 토금속 ; 란탄, 네오딤 등의 란타노이드계 희토류 금속 ; 상기 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타노이드계 희토류 금속을 함유하는 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 알칼리 금속 및 알칼

리 금속을 함유하는 화합물이 바람직하고, 유기 알칼리 금속 화합물이 보다 바람직하다.

[0235] 상기 유기 알칼리 금속 화합물로서는, 예를 들어 메틸리튬, 에틸리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, 페닐리튬, 스틸벤리튬, 디리티오메탄, 디리티오나프탈렌, 1,4-디리티오부탄, 1,4-디리티오-2-에틸시클로헥산, 1,3,5-트리리티오벤젠 등의 유기 리튬 화합물 ; 나트륨나프탈렌, 칼륨나프탈렌 등을 들 수 있다. 그 중에서도 유기 리튬 화합물이 바람직하고, n-부틸리튬, sec-부틸리튬이 보다 바람직하고, sec-부틸리튬이 특히 바람직하다. 또한, 유기 알칼리 금속 화합물은, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 디헥실아민, 디벤질아민 등의 제 2 급 아민과 반응시켜, 유기 알칼리 금속 아미드로서 사용해도 된다.

[0236] 중합에 사용하는 유기 알칼리 금속 화합물의 사용량은, 블록 공중합체 (P) 의 분자량에 따라서도 상이하지만, 통상적으로, 방향족 비닐 화합물, 파르네센 및 파르네센 이외의 공액 디엔의 총량에 대해 0.01 ~ 3 질량% 의 범위이다.

[0237] 용매로서는 아니온 중합 반응에 악영향을 미치지 않으면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄 등의 포화 지방족 탄화수소 ; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 포화 지환식 탄화수소 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 용매의 사용량에는 특별히 제한은 없다.

[0238] 루이스 염기는 파르네센 유래의 구조 단위 및 파르네센 이외의 공액 디엔 유래의 구조 단위에 있어서의 마이크로 구조를 제어하는 역할이 있다. 이러한 루이스 염기로서는, 예를 들어 디부틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르 화합물 ; 피리딘 ; N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 트리메틸아민 등의 3 급 아민 ; 칼륨t-부톡시드 등의 알칼리 금속 알콕시드 ; 포스핀 화합물 등을 들 수 있다. 루이스 염기를 사용하는 경우, 그 양은, 통상적으로, 아니온 중합 개시제 1 몰에 대해 0.01 ~ 1000 몰 당량의 범위인 것이 바람직하다.

[0239] 중합 반응의 온도는, 통상적으로, -80 ~ 150 ℃, 바람직하게는 0 ~ 100 ℃, 보다 바람직하게는 10 ~ 90 ℃ 의 범위이다. 중합 반응의 형식은 회분식이거나 연속식이어도 된다. 중합 반응계 중의 방향족 비닐 화합물, 파르네센 및/또는 파르네센 이외의 공액 디엔의 존재량이 특정 범위가 되도록, 중합 반응액 중에 각 단량체를 연속적 혹은 단속적으로 공급하거나, 또는 중합 반응액 중에서 각 단량체가 특정비가 되도록 순차 중합함으로써, 블록 공중합체 (P) 를 제조할 수 있다.

[0240] 중합 반응은, 메탄올, 이소프로판올 등의 알코올을 중합 정지제로서 첨가하여 정지할 수 있다. 얻어진 중합 반응액을 메탄올 등의 빈용매에 따라 블록 공중합체 (P) 를 석출시키거나, 중합 반응액을 물로 세정하여, 분리 후, 건조시킴으로써 블록 공중합체 (P) 를 단리할 수 있다.

[0241] 본 중합 공정에서는, 상기와 같이 미변성의 블록 공중합체 (P) 를 얻어도 되지만, 후술하는 수소 첨가 공정 전에, 상기 블록 공중합체 (P) 에 관능기를 도입하여, 변성한 블록 공중합체 (P) 를 얻어도 되고, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 의 시점에서 관능기를 도입하여, 변성한 블록 공중합체를 얻어도 된다. 도입 가능한 관능기로서는, 예를 들어 아미노기, 알콕시실릴기, 수산기, 에폭시기, 카르복실기, 카르보닐기, 메르캅토기, 이소시아네이트기, 산무수물 등을 들 수 있다.

[0242] 블록 공중합체 (P) 의 변성 방법으로서는, 예를 들어, 중합 정지제를 첨가하기 전에, 중합 활성 말단과 반응할 수 있는 4 염화주석, 테트라클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디메틸디에톡시실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, N-비닐피롤리돈 등의 변성제, 또는 일본 공개특허공보 2011-132298호에 기재된 그 밖의 변성제를 첨가하는 방법을 들 수 있다. 또, 단리 후의 공중합체에 무수 말레산 등을 그래프트화하여 사용할 수도 있다.

[0243] 관능기가 도입되는 위치는 블록 공중합체 (P) 의 중합 말단이거나, 측사슬이어도 된다. 또 상기 관능기는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여도 된다. 상기 변성제는, 아니온 중합 개시제에 대해, 통상적으로, 0.01 ~ 10 몰 당량의 범위인 것이 바람직하다.

[0244] 〔수소 첨가 공정〕

[0245] 상기 방법에 의해 얻어진 블록 공중합체 (P) 또는 변성된 블록 공중합체 (P) 를 수소 첨가하는 공정에 부여함으로써, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 을 얻을 수 있다. 수소 첨가하는 방법은 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 수소 첨가 반응에 영향을 미치지 않는 용매에 블록 공중합체 (P) 를 용해시킨 용액에, 지

글러계 촉매 ; 카본, 실리카, 규조토 등에 담지된 니켈, 백금, 팔라듐, 루테늄 또는 로듐 금속 촉매 ; 코발트, 니켈, 팔라듐, 로듐 또는 루테늄 금속을 갖는 유기 금속 착물 등을, 수소 첨가 촉매로서 존재시켜 수소화 반응을 실시한다. 수소 첨가 공정에 있어서는, 상기한 블록 공중합체 (P) 의 제조 방법에 의해 얻어진 블록 공중합체 (P) 를 포함하는 중합 반응액에 수소 첨가 촉매를 첨가하여 수소 첨가 반응을 실시해도 된다.

본 발명에 있어서는, 팔라듐을 카본에 담지시킨 팔라듐카본이 바람직하다.

[0246] 수소 첨가 반응에 있어서, 수소 압력은 0.1 ~ 20 MPa 가 바람직하고, 반응 온도는 100 ~ 200 ℃ 가 바람직하고, 반응 시간은 1 ~ 20 시간이 바람직하다.

[0247] 중합체 블록 (b) 및 중합체 블록 (c) 중에 존재하는 파르네센에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합 및 파르네센 이외의 공액 디엔에서 유래하는 탄소-탄소 이중 결합의 합계의 수소 첨가율은, 탄성 회복성이 우수한 신축성 부재를 얻는 관점에서, 50 ~ 100 몰% 이다. 당해 수소 첨가율은, 70 ~ 100 몰% 가 바람직하고, 80 ~ 100 몰% 가 보다 바람직하고, 90 ~ 100 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0248] 또한, 수소 첨가율은, 블록 공중합체 (P) 및 수소 첨가 후의 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 의 ^{1}H-NMR 을 측정함으로써 산출할 수 있다.

[0249] 〔폴리스티렌 수지 (II)〕

[0250] 본 실시 형태에 관련된 열가소성 엘라스토머 조성물은, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 외에, 폴리스티렌 수지 (II) 를 함유하고 있어도 된다. 폴리스티렌 수지 (II) 를 함유함으로써, 신축성 부재의 강도가 향상된다.

[0251] 폴리스티렌 수지 (II) 의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 100,000 ~ 400,000, 보다 바람직하게는 120,000 ~ 350,000, 더욱 바람직하게는 150,000 ~ 300,000 이다. 폴리스티렌 수지 (II) 의 중량 평균 분자량이 100,000 이상이면 내열성이 향상되고, 400,000 이하이면 성형 가공성이 향상된다.

[0252] 본 실시 형태에 관련된 열가소성 엘라스토머 조성물이 폴리스티렌 수지 (II) 를 함유하는 경우, 그 함유량은 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 폴리스티렌 수지 (II) 는 1 ~ 70 질량부의 범위가 바람직하다.

폴리스티렌 수지 (II) 가 이 범위 내이면, 열가소성 엘라스토머 조성물의 강도가 보다 향상된다. 당해 관점에서, 폴리스티렌 수지 (II) 의 함유량은, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 1 ~ 50 질량부가 보다 바람직하고, 5 ~ 50 질량부가 더욱 바람직하고, 10 ~ 50 질량부가 보다 더욱 바람직하고, 15 ~ 50 질량부가 보다 더욱 바람직하다.

[0253] 〔연화제 (III)〕

[0254] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물은, 추가로 연화제 (III) 을 함유하고 있어도 된다. 연화제 (III) 으로서는, 일반적으로 고무, 플라스틱스에 사용되는 연화제를 사용할 수 있다. 예를 들어 파라핀계, 나프텐계, 방향족계의 프로세스 오일 ; 디옥틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트 등의 프탈산 유도체 ; 화이트 오일 ; 미네랄 오일 ; 에틸렌과 α-올레핀의 액상 코올리고머 ; 유동 파라핀 ; 폴리부텐 ; 저분자량 폴리이소부틸렌 ; 액상 폴리부타디엔, 액상 폴리이소프렌, 액상 폴리이소프렌/부타디엔 공중합체, 액상 스티렌/부타디엔 공중합체, 액상 스티렌/이소프렌 공중합체 등의 액상 폴리디엔 및 그 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 과의 상용성의 관점에서, 파라핀계 프로세스 오일 ; 에틸렌과 α-올레핀의 액상 코올리고머 ; 유동 파라핀 ; 저분자량 폴리이소부틸렌 및 그 수소 첨가물이 바람직하고, 파라핀계 프로세스 오일의 수소 첨가물이 보다 바람직하다.

[0255] 연화제 (III) 은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0256] 본 실시 형태에 관련된 열가소성 엘라스토머 조성물이 연화제 (III) 을 함유하는 경우, 그 함유량은 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 연화제 (III) 은 1 ~ 150 질량부의 범위가 바람직하다. 연화제 (III) 이 이 범위 내이면, 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성, 성형 가공성이 보다 향상된다. 당해 관점에서, 연화제 (III) 의 함유량은, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 보다 바람직하게는 5 ~ 150 질량부, 더욱 바람직하게는 10 ~ 150 질량부, 보다 더욱 바람직하게는 15 ~ 120 질량부이다.

[0257] 〔그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체〕

[0258] 본 실시 형태에 관련된 열가소성 엘라스토머 조성물은, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 이외의 그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체를 함유해도 된다.

[0259] 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 이외의 그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체로서는, 예를 들어, 상기 중합체 블록

(a) 와, 상기 중합체 블록 (c) 를 포함하는 블록 공중합체를 수소 첨가한 수소 첨가 블록 공중합체를 들 수 있다. 또한, 그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (a), 중합체 블록 (c), 및 수소 첨가율 등의 적합한 양태는, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 에 있어서의 각 중합체 블록 및 수소 첨가율의 적합한 양태와 동일하다.

[0260] 열가소성 엘라스토머 조성물이, 그 밖의 수소 첨가 블록 공중합체를 함유하는 경우, 그 함유량은, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 바람직하게는 100 질량부 이하이다.

[0261] 〔그 밖의 임의 성분〕

[0262] 본 실시 형태에 관련된 열가소성 엘라스토머 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라, 다른 열가소성 중합체, 무기 충전재, 점착성 부여 수지, 산화 방지제, 활제, 광 안정제, 가공 보조제, 안료나 색소 등의 착색제, 난연제, 대전 방지제, 광택 제거제, 실리콘 오일, 블로킹 방지제, 자외선 흡수제, 이형제, 발포제, 항균제, 곰팡이 방지제, 향료를 함유해도 된다.

[0263] 다른 열가소성 중합체를 함유시키는 경우, 그 함유량은, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 바람직하게는 100 질량부 이하, 보다 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 20 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 질량부 이하이다.

[0264] 상기 무기 충전재는, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물의 내열성, 내후성 등의 물성의 개량, 경도 조정, 증량제로서의 경제성의 개선 등을 목적으로서 함유시킬 수 있다. 무기 충전재로서는, 예를 들어, 탄산칼슘, 탤크, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 마이카, 클레이, 천연 규산, 합성 규산, 산화티탄, 카본 블랙, 황산바륨, 유리 벌룬, 유리 섬유 등을 들 수 있다. 무기 충전재는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0265] 무기 충전재를 함유시키는 경우, 그 함유량은, 열가소성 엘라스토머 조성물의 유연성이 저해되지 않는 범위인 것이 바람직하고, 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 100 질량부에 대해, 바람직하게는 100 질량부 이하, 보다 바람직하게는 70 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이하, 특히 바람직하게는 10 질량부 이하이다.

[0266] 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물의 제조 방법으로 특별히 제한은 없고, 수소 첨가 블록 공중합체 (I), 그리고 필요에 따라 폴리스티렌 수지 (II), 연화제 (III), 그 밖의 성분을 균일하게 혼합할 수 있는 방법이면 어느 방법으로 제조해도 되고, 용융 혼련법이 바람직하게 사용된다. 용융 혼련은, 예를 들어, 단축 압출기, 2 축 압출기, 니더, 배치 믹서, 롤러, 밴버리 믹서 등의 용융 혼련 장치를 사용하여 실시할 수 있고, 바람직하게는 170 ~ 270 ℃ 에서 용융 혼련함으로써, 본 발명의 열가소성 엘라스토머 조성물을 얻을 수 있다.

[0267] 〔열가소성 엘라스토머 조성물의 물성〕

[0268] 본 실시 형태에 관련된 열가소성 엘라스토머 조성물은, 당해 열가소성 엘라스토머 조성물을 240 ℃, 10 MPa 하중으로 3 분간 압축 성형하여 이루어지는, 두께 0.5 ㎜ 의 시트로부터 폭 25 ㎜, 길이 150 ㎜ 의 단책상으로 타발하여 얻어진 시험편을, 온도 23 ℃ 에 있어서 100 % 신장시킨 후, 수축시키는 변형 및 회복의 1 사이클에 있어서의 히스테리시스 로스율 (1 사이클째의 히스테리시스 로스율) 이 20 % 이하이다. 따라서, 당해 열가소성 엘라스토머 조성물의 물성을 성형하여 이루어지는 신축성 부재는, 탄성 회복성이 우수하다. 당해 히스테리시스 로스율은, 바람직하게는 19 % 이하, 보다 바람직하게는 17 % 이하, 더욱 바람직하게는 16 % 이하이다.

[0269] 동일한 관점에서, 상기 시험편을, 온도 23 ℃ 에 있어서 속도 100 ㎜/분으로 100 % 신장시킨 후, 속도 100 ㎜/분으로 수축시키는 조작을 2 사이클 실시했을 때의, 상기 변형 및 회복의 2 사이클째의 히스테리시스 로스율은, 바람직하게는 15 % 이하, 보다 바람직하게는 14 % 이하, 더욱 바람직하게는 13 % 이하, 보다 더욱 바람직하게는 12 % 이하이다.

[0270] 또, 신축성 부재를 복수회에 걸쳐 신축시켰을 때에, 히스테리시스 로스율에 큰 변화가 없는 것이 바람직한 경우가 있다. 예를 들어, 신축성 부재를 기저귀의 개더에 사용하는 경우에, 기저귀를 입히기 전과 후에 있어서, 사용감에 큰 변화가 없는 것이 바람직하다. 이 관점에서는, 1 사이클째에 있어서의 히스테리시스 로스율 (L_1) 에 대한 2 사이클째에 있어서의 히스테리시스 로스율 (L_2) 의 비 (L_2/L_1) 는, 바람직하게는 0.40 이상, 보다 바람직하게는 0.50 이상, 더욱 바람직하게는 0.60 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.70 이상이다.

[0271] 또한, 상기 시험편의 1 사이클째의 히스테리시스 로스율의 측정에 있어서, 시험편을, 온도 23 ℃ 에 있어서 100

% 신장시켰을 때의 인장 응력 (100 % 모듈러스) 은, 신축성 부재의 강도의 관점에서, 바람직하게는 0.02 MPa 이상, 보다 바람직하게는 0.05 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 0.10 MPa 이상이다.

[0272] <신축성 부재의 형태>

[0273] 본 실시 형태에 관련된 신축성 재료의 형태는 특별히 제한되지 않고, 용도, 사용 형태 등에 따라, 각각에 적합한 형태로 할 수 있다. 예를 들어, 당해 신축성 재료는, 필름, 부직포, 스트랜드, 또는 띠형상체의 형태로 해 두는 것이 바람직하다.

[0274] 전술한 신축성 재료로 이루어지는 필름인 경우는, 그 두께나 폭은 특별히 제한되지 않고, 적절히 선택할 수 있다. 일반적으로는, 필름의 두께는 15 ㎛ ~ 200 ㎛ 정도의 두께로 해 두는 것이 바람직하다.

[0275] 전술한 신축성 재료로 이루어지는 부직포인 경우도, 부직포를 구성하는 섬유의 섬도, 부직포의 겉보기 중량 등을 각각의 용도 등에 적합한 것으로 할 수 있다. 일반적으로는, 부직포상의 신축성 재료로는, 부직포를 구성하는 섬유는 섬도가 균일한 장섬유인 것이, 역학적 특성이 우수한 점에서 바람직하다. 또, 그 부직포의 겉보기 중량은, 5 ~ 300 g/㎡ 정도인 것이, 취급성 등의 점에서 바람직하다. 그 부직포의 평균 섬유 직경은, 바람직하게는 1 ~ 30 ㎛, 보다 바람직하게는 5 ~ 20 ㎛ 이다.

[0276] 또, 신축성 재료가 스트랜드의 경우에는, 단면이 원형, 타원형, 방형 또는 그것들 이외의 단면 형상의 선상체나 끈상체 등의 형태로 해 둘 수 있다. 신축성 재료가 띠형상체인 경우도, 그 두께나 폭은 특별히 제한되지 않고, 적절히 선택할 수 있다. 일반적으로는 띠형상체의 두께는 200 ㎛ ~ 2 ㎜ 정도인 것이 바람직하다. 그리고, 신축성 재료가 부직포인 경우도, 부직포를 구성하는 섬유의 섬도, 부직포의 겉보기 중량 등을 각각의 용도 등에 적합한 것으로 할 수 있다. 일반적으로는, 부직포상의 신축성 재료로는, 부직포를 구성하는 섬유는 섬도가 균일한 장섬유인 것이, 역학적 특성이 우수한 점에서 바람직하다. 또, 그 부직포의 겉보기 중량은, 5 ~ 200 g/㎡ 정도인 것이, 취급성 등의 점에서 바람직하다.

[0277] 전술한 열가소성 엘라스토머 조성물을 신축성 재료로 성형하는 방법은, 신축성 재료의 형태에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 예를 들어, 신축성 재료가 필름, 스트랜드 또는 부직포의 형태인 경우는, 열가소성 중합체 재료를 필름, 스트랜드 또는 부직포로 성형할 때에 일반적으로 사용되는 성형 가공 방법이 바람직하게 채용된다.

[0278] 예를 들어, 필름 및 스트랜드로 부형하는 경우에는, 단축 또는 2 축 압출 성형기를 사용하여, 각각 필름 형상 또는 스트랜드 형상으로 성형할 수 있다.

[0279] 또, 부직포로 부형하는 방법으로서는, 예를 들어, 통상적인 멜트 블로운 부직포 제조 장치에 의해 열가소성 엘라스토머 조성물을 용융 방사하고, 그 섬유군을 포집면 상에서 섬유 웨브를 형성시킴으로써 멜트 블로운 부직포를 제조할 수 있다. 또, 스판본드법에 의해서도 부직포상의 신축성 재료를 제조할 수 있다.

[0280] 본 실시 형태에 관련된 신축성 재료는, 그대로 신축성 부재로서 사용할 수 있지만, 적어도 하나의 방향으로 신장할 수 있는 신장성 포백 및 주름이 있는 포백에서 선택되는 적어도 1 종의 신장 가능한 포백과 적층하여 접착함으로써 형상 안정성이 향상되고, 종이 기저귀, 화장실 트레이닝 팬츠, 생리용품 등의 위생 재료나, 습포재의 기재, 신축성 테이프, 외과용 붕대, 수술복 등의 메디칼용 재료에 필요한 복잡한 형태의 신축성 부재를 얻을 수 있다.

[0281] 실시예

[0282] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, β-파르네센 (순도 97.6 질량% Amyris Biotechnology 사 제조) 은, 3 Å 의 몰레큘러시브에 의해 정제하고, 질소 분위기하에서 증류함으로써, 진기베렌, 비사볼렌, 파르네센에폭시드, 파르네솔 이성체, E,E-파르네솔, 스쿠알렌, 에르고스테롤 및 파르네센의 여러 종류의 2 량체 등의 탄화수소계 불순물을 제거하여, 이하의 중합에 사용했다.

[0283] (1) 중량 평균 분자량, 분자량 분포, 및 피크 탑 분자량 (Mp) 의 측정

[0284] 실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 4 및 참고예 1, 2 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의해 표준 폴리스티렌 환산 분자량으로 구하고, 분자량 분포의 피크의 정점의 위치로부터 피크 탑 분자량 (Mp) 을 구했다. 또, 각 중합체 블록의 피크 탑 분자량은, 각 블록을 구성하는 모노머의 첨가 전후에서 중합액을 채취하고, 얻어진 샘플의 GPC 측정에 의해 얻어진 피크 탑 분자량의 차분으로부터 그 값을 산출했다. 측정 장치 및 조건은, 이하와 같다.

[0285] · 장치 : 토소 주식회사 제조 GPC 장치 「GPC8020」

[0286] · 분리 칼럼 : 토소 주식회사 제조 「TSKgelG4000HXL」

[0287] · 검출기 : 토소 주식회사 제조 「RI-8020」

[0288] · 용리액 : 테트라하이드로푸란

[0289] · 용리액 유량 : 1.0 ㎖/분

[0290] · 샘플 농도 : 5 mg/10 ㎖

[0291] · 칼럼 온도 : 40 ℃

[0292] (2) 수소 첨가율의 측정 방법

[0293] 실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 4 및 참고예 1, 2 에 있어서, 블록 공중합체 (P) 및 수소 첨가 후의 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 를 각각 중클로로포름 용매에 용해하고, 닛폰 전자 주식회사 제조 「Lambda-500」 을 사용하여 50 ℃ 에서 ^{1}H-NMR 을 측정했다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 중의 중합체 블록 (B) 및 (C) 의 수소 첨가율은, 얻어진 스펙트럼의 4.5 ~ 6.0 ppm 에 나타나는 탄소-탄소 이중 결합이 갖는 프로톤의 피크로부터, 하기 식에 의해 산출했다.

[0294] 수소 첨가율 = {1 - (수소 첨가 블록 공중합체 (HP) 1 mol 당 포함되는 탄소-탄소 이중 결합의 mol 수)/(블록 공중합체 (P) 1 mol 당 포함되는 탄소-탄소 이중 결합의 mol 수)} × 100 (mol%)

[0295] (3) 질서-무질서 전이 온도 (ODT)

[0296] 실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 4 및 참고예 1, 2 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체를 200 ℃, 1.0 MPa 로 3 분간 압축 성형함으로써, 시트상의 성형체 (세로 150 mm, 가로 150 mm, 두께 1 mm) 를 얻었다. 이 시트로부터 직경 25 mm, 높이 1 mm 의 원기둥상 시험편을 타발하고, Rheometric Scientific 사 제조 「RDA3 점탄성 측정 장치」 를 이용하여, JIS K7244-10 에 준거하는 방법으로, 측정 온도 100 ~ 350 ℃, 주파수 1 Hz, 변형 5 % 의 조건에서, 전단 저장 탄성률 G' 를 측정했다. 그 결과 얻어진 차트에 있어서, 베이스 라인과 전단 저장 탄성률 G' 가 저하되기 시작한 접선과의 교점에 해당하는 온도를 질서-무질서 전이 온도 (ODT) 로 했다.

[0297] (4) 공압출 성형성

[0298] 실시예 4 ~ 10 및 비교예 5 ~ 12 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 T 다이 압출법으로 공압출할 때에, 점착층에 균열이 생겨 균일한 적층체를 성형할 수 없는 것을 〔1〕, 적층체는 되지만 두께 불균일이 생겨 균일한 적층체가 얻어지지 않는 것을 〔2〕, 균일한 막두께의 적층체가 얻어진 것을 〔3〕으로 하여 공압출 성형성을 평가했다.

[0299] (5-1) 박리 강도 (i)

[0300] 평활한 아크릴 수지판 (주식회사 쿠라레 제조 「코모그라스 P」, 두께 3 mm) 에, 실시예 4 ~ 10 및 비교예 5 ~ 12 에서 얻어진 적층체를 폭 25 mm 로 재단한 것을, 점착층이 아크릴 수지판과 접착하도록 첩부하여 시험편으로 했다. 이 시험편의 기재층측으로부터, 2 kg 고무 롤러를 사용하여, 20 mm/분의 속도로 전압한 후, 23 ± 1 ℃, 습도 50 ± 5 % 의 분위기하에서 24 시간 방치했다. 그 후, JIS Z0237 에 준거하여, 180 ° 박리 강도를 300 mm/분의 박리 속도로 측정했다.

[0301] (5-2) 박리 강도 (ii)

[0302] · 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 필름의 제작

[0303] 실시예 11 ~ 16, 24, 25 및 비교예 13 ~ 19, 28, 29 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을, 주식회사 신도 금속 공업소 제조 압축 프레스 성형기 「NF-37」 을 사용하여, 테플론 (등록상표) 코팅 금속 프레임을 스페이서로서 사용하고, 230 ℃, 100 kgf/㎠ 의 하중으로 5 분간, 압축 프레스 성형한 후, 18 ℃, 15 kgf/㎠ 의 하중으로 1 분간, 압축 프레스 성형함으로써 두께 1 mm 의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 필름을 얻었다.

[0304] · 측정용 시료 (적층체) 의 제작

[0305] <수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 필름과 폴리카보네이트 (PC) 판의 적층체>

[0306] 길이 75 ㎜ × 폭 25 ㎜ × 두께 1 ㎜ 의 폴리카보네이트 (PC) 판의 양면의 표면을 계면 활성제 수용액, 증류수를 이 순서로 사용하여 세정한 후, 건조시켰다. 그 폴리카보네이트판과, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 필름과, 두께 50 ㎛ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 시트를 이 순서로 겹치고, 외측 치수 200 ㎜ × 200 ㎜, 내측 치수 150 ㎜ × 150 ㎜, 두께 2 ㎜ 의 금속제 스페이서의 중앙부에 배치했다.

[0307] 이 겹친 시트와 금속제 스페이서를 폴리테트라플루오로에틸렌제 시트로 끼우고, 또한 외측으로부터 금속판으로 끼우고, 압축 성형기를 사용하여, 160 ℃ 의 온도 조건하, 하중 20 kgf/㎠ (2 N/㎟) 로 3 분간 압축 성형함으로써, PET/수소 첨가 블록 공중합체 조성물/폴리카보네이트판으로 이루어지는 적층체를 얻었다.

[0308] <그 밖의 적층체의 제작>

[0309] 폴리카보네이트 (PC) 판 대신에, 폴리메타크릴산메틸 수지 (PMMA) 판, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 (ABS) 판, 나일론 6 (PA6) 판, 폴리프로필렌 (PP) 판, 또는 알루미늄판을 사용한 것 이외는 전술한 방법과 동일한 방법에 의해 적층체를 얻었다.

[0310] 또한, 적층체의 제작에 사용한 각 판의 자세한 것은 이하와 같다.

[0311] · 폴리카보네이트 (PC) 판 : 미츠비시 엔지니어링 플라스틱스 주식회사 제조, 유피론 S-3000R

[0312] · 폴리메타크릴산메틸 수지 (PMMA) 판 : EVONIC 사 제조, Plexiglas 6N

[0313] · 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지판 : 토오레 주식회사 제조, 토요락크 700

[0314] · 나일론 6 판 : 우베 흥산 주식회사 제조, UBE Nylon6 1013B

[0315] · 폴리프로필렌판 : 닛폰 폴리프로사 제조, 노바텍 PP MA3

[0316] · 박리 강도 측정 방법

[0317] 인스트롱사 제조 「인스트롱 5566」 을 사용하여, JIS K6854-2 에 준하여, 박리 각도 180 °, 인장 속도 100 ㎜/min 의 조건에서 박리 접착 강도 시험을 실시하여, 박리 강도를 측정했다.

[0318] (6) 드로레조난스 및 용융 연전성

[0319] 실시예 4 ~ 29 및 비교예 5 ~ 32 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 용융 연전성 및 드로레조난스는 다음과 같이 측정했다. 캐필로그래프 1D (주식회사 도요 정기 제작소 제조) 를 이용하여, 길이 10 ㎜, 직경 1.0 ㎜ 의 다이로부터, 하기 각 온도에서, 압출 속도를 10 ㎜/분으로 하여 압출된 용융 수지를, 인취 속도를 10 m/분으로 하여 인취했을 때의 장력을 30 초간 측정하여 얻은 최대치에서 최소치를 뺀 차를 드로레조난스로 하고, 또, 인취 속도를 2 m/분으로부터 2 분마다 2 m/분씩 증속시켜 가서, 용융 수지가 절단되었을 때의 인취 속도를 용융 연전성으로 하여, 성형성의 지표로 했다.

[0320] <드로레조난스의 온도 조건>

[0321] 실시예 4 ~ 21, 24, 25, 비교예 5 ~ 25 : 220 ℃

[0322] 실시예 22, 23, 26 ~ 29, 비교예 26, 27, 30 ~ 32 : 120 ℃

[0323] (7) 압출 필름 성형성

[0324] 실시예 11 ~ 16, 24, 25 및 비교예 13 ~ 19, 28, 29 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 T 다이 압출법으로 압출할 때에, 필름에 균열이 생겨 성형할 수 없는 것을 [1], 필름은 되지만 두께 불균일이 생겨 균일한 적층 필름이 얻어지지 않는 것을 [2], 균일한 막두께의 필름이 얻어진 것을 [3] 으로 하여 압출 필름 성형성을 평가했다.

[0325] (8) 멜트 블로우 성형성

[0326] 실시예 17 ~ 21 및 비교예 20 ~ 25 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 멜트 블로우 성형할 때에, 얻어진 부직포를 구성하는 섬유의 섬유 직경이 100 ㎛ 이상인 것을 [1], 100 ㎛ 미만인 것을 [2] 로 하여 멜트 블로우 성형성을 평가했다.

[0327] (9) 핫멜트 도공성

[0328] 실시예 22, 23, 26 ~ 29 및 비교예 26, 27, 30 ~ 32 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록

공중합체 조성물을 핫멜트 도공하여, 얻어진 점접착제층의 두께를 3 점 측정하고, 그 평균치가 25 ± 3 ㎛ 이상인 것을 [1], 25 ± 3 ㎛ 미만인 것을 [2] 로 하여 핫멜트 도공성을 평가했다.

[0329] (10) 용융 점도

[0330] 실시예 22, 23, 26 ~ 29 및 비교예 26, 27, 30 ~ 32 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록 공중합체 조성물에 대해, 160 ℃, 180 ℃ 에 있어서의 용융 점도를 브룩 필드사의 B 형 점도계 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 제조) 에 의해 측정했다.

[0331] (11) 사출 성형성

[0332] 실시예 30 ~ 34 및 비교예 33 ~ 35 에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 펠릿을 사출 성형기 (「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조) 에 의해 사출 성형하여, 세로 110 mm, 가로 110 mm, 두께 2 mm 의 시트상 시험편을 제작했다. 얻어진 시트의 외관 (플로우 마크) 을 하기 기준으로 평가했다.

[0333] <기준>

[0334] 플로우 마크 없음 ; 3

[0335] 플로우 마크 일부 있음 ; 2

[0336] 전체에 플로우 마크 있음 ; 1

[0337] (12) 성형 유지율

[0338] 상기 사출 성형성의 평가에 있어서 얻어진 시트의 MD (세로) 방향, 및 TD (가로) 방향의 길이를 측정하고, 금형 (11 × 11 cm) 에 대한 사이즈의 유지율을 평가했다.

[0339] (13) 인열 강도

[0340] 상기 사출 성형성의 평가에 있어서 얻어진 시트의 MD 방향, 및 TD 방향의 인열 강도를 평가했다. 또한, 측정은 JIS K 6252 에 준거하여, 절결 없는 앵글형 인열 강도를 평가했다.

[0341] (14) 박리 강도 (대 폴리우레탄)

[0342] 인스트롱사 제조 「인스트롱 5566」 을 사용하여, JIS K6854-2 에 준하여, 박리 각도 180 °, 인장 속도 100 mm/min 의 조건에서 박리 접착 강도 시험을 실시하여, 접착 강도 (박리 강도) 를 측정했다.

[0343] 또한, 박리 시험용 샘플은 하기 방법으로 제작했다.

[0344] 먼저, 사출 성형기 (토시바 기계 주식회사 제조 「EC75SX」) 에 의해 폴리우레탄의 사출 시트를 제작하고, 이 폴리우레탄 시트와 실시예 및 비교예에서 얻어진 사출 시트를 25 mm 폭으로 커트했다. 이어서, 프라이머를 스며들게 한 천을 사용하여 각 시트의 표면에 프라이머를 도포하고, 50 ℃ 에서 10 분 건조시켰다. 프라이머 건조 후, 실시예 및 비교예의 각 시트에 접착제를 브러쉬로 도포하고, 50 ℃ 에서 10 분 건조시켰다. 접착제 건조 후, 실시예 및 비교예의 시트와 폴리우레탄 시트를 즉시 프레스기로 압착 처리 (20 kgf/㎠ × 15 초 : 25 ℃) 하여, 박리 시험용 샘플을 얻었다. 압착 후, 24 ± 2 시간 에이징한 후, 박리 강도를 평가했다.

[0345] 평가 기준은, 박리 강도가 50 N/25 mm 이상을 [2] 로 하고, 50 N/25 mm 미만을 [1] 로 했다.

[0346] 전술한 박리 시험용 샘플을 제작할 때에 사용한 폴리우레탄, 프라이머 및 접착제를 이하에 나타낸다.

[0347] 폴리우레탄 : Elastollan 1190A (BASF 사 제조)

[0348] 프라이머 : PE-120 (노테이프 공업 주식회사 제조)/데스모쥬르 RFE (노테이프 공업 주식회사 제조) = 95/5 (질량비)

[0349] 폴리우레탄 : SK-1 (노테이프 공업 주식회사 제조)

[0350] 접착제 : 5999 (노테이프 공업 주식회사 제조)/데스모쥬르 RFE (노테이프 공업 주식회사 제조) = 97/3 (질량비)

[0351] (15) 경도의 측정

[0352] JIS K 6253 에 준거하여, 실시예 35 ~ 38 및 비교예 36 ~ 39 에 있어서, 캘린더 성형 가공으로 얻어진 적층 전의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 약 0.3 mm 의 시트를 20 매 겹쳐 두께 6 mm 이상으로 하여 경도를 측정

했다. 경도계는 타입 A 듀로미터를 이용하고, 측정치는 순간의 수치를 기록했다. 타입 A 경도가 바람직하게는 45 이하, 보다 바람직하게는 35 이하, 더욱 바람직하게는 30 이하이면, 얻어지는 적층체 또는 발포 적층체는 유연성이 우수하다.

[0353] (16) 접착력의 측정

[0354] 실시예 35 ~ 38 및 비교예 36 ~ 39 에서 얻어진 적층체 또는 발포 적층체를, 23 ± 1 ℃, 습도 (50 ± 5) % 의 분위기하에서 30 분 방치했다. 그 후, 그 적층체 또는 발포 적층체로부터, 길이 80 mm, 폭 25 mm 의 단책상 시험편을 타발했다. 그 시험편을 사용하여, JIS K 6854 에 기재된 「180 ° 박리 시험」 에 준하여, 300 mm/분의 박리 속도로 측정했다.

[0355] 접착력은, 바람직하게는 10 N/25 mm 이상, 보다 바람직하게는 15 N/25 mm 이상이다. 또한, 시험 시에 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층 (1) 이 파괴된 경우에는, 접착력이 충분한 것을 나타내고 있다.

[0356] (17) 연화제의 블리드 아웃 억제 능력의 평가

[0357] 실시예 35 ~ 38 및 비교예 36 ~ 39 에서 얻어진 적층체 또는 발포 적층체를, 23 ± 1 ℃, 습도 (50 ± 5) % 의 분위기하에서 방치하고, 연화제의 블리드 아웃의 유무를 육안으로 확인하고, 하기 평가 기준에 따라 평가했다. 또한, 평가로서는, 바람직하게는 B 이상이며, 보다 바람직하게는 A 이다.

[0358] A : 3 개월 경과해도, 연화제가 포백의 표면에 블리드 아웃되지 않았다.

[0359] B : 1 ~ 3 개월 사이에, 연화제가 포백의 표면에 블리드 아웃되었다.

[0360] C : 1 주간 ~ 1 개월 미만의 사이에, 연화제가 포백의 표면에 블리드 아웃되었다.

[0361] D : 적층체 또는 발포 적층체의 제조 후, 곧바로 포백의 표면에 연화제가 블리드 아웃되었다.

[0362] (18) 캘린더 성형 가공성

[0363] 실시예 35 ~ 38 및 비교예 36 ~ 39 에 있어서, 캘린더 성형 가공으로 얻어진 적층 전의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 시트에 대해 하기의 기준으로 평가를 실시했다.

[0364] A : 얻어진 시트의 두께를 랜덤하게 10 지점 측정하고, 모든 두께는 0.3 ± 0.02 mm 로 균일하다.

[0365] B : 얻어진 시트의 두께를 랜덤하게 10 지점 측정하고, 적어도 1 지점의 두께는 0.3 ± 0.02 mm 이상으로 불균일하다.

[0366] (19) 발포 성형성

[0367] 실시예 38 및 비교예 39 에서 얻어진 발포 적층체를 커터로 높이 방향으로 반으로 커트하고, 발포 셀 사이즈의 균일성을 육안으로 평가했다.

[0368] A : 셀 사이즈가 균일하고 미세한 독립 발포가 분산되어 있었다.

[0369] B : 캘린더 가공성이 불충분하기 때문에 균일한 시트가 얻어지지 않고, 발포 셀 사이즈가 현저하게 불균일했다.

[0370] (20) 유연성

[0371] 190 ℃, 10 MPa 로 3 분간 압축 성형함으로써, 시트 (세로 80 mm, 가로 50 mm, 두께 1.5 mm) 를 얻었다. 이 시트를 구부렸을 때의 손의 감각에 대해, 하기의 기준에 의해 평가했다.

[0372] <기준>

[0373] A ; 유연하여 간단하게 구부릴 수 있다

[0374] B ; 구부릴 수 있다

[0375] C ; 구부리는 것이 곤란

[0376] 〔제조예 1〕

[0377] <극성기 함유 폴리올레핀계 중합체>

[0378] 폴리프로필렌 「프라임폴리프로 F327」 (MFR [230 ℃, 하중 2.16 kg (21 N)] : 7 g/10 분, 주식회사 프라임

폴리머 제조) 42 g, 무수 말레산 160 mg, 2,5-디메틸-2,5-디 (터셜부틸퍼옥시) 헥산 42 mg 을, 배치 믹서를 사용하여 180 ℃, 스크루 회전수 40 rpm 의 조건하에서 용융 혼련하고, 무수 말레산기를 함유하는 폴리프로필렌을 얻었다.

[0379] 얻어진 극성기 함유 폴리올레핀계 중합체의 MFR [230 ℃, 21 N] 은 6 g/10 분, 무수 말레산기 함유 구조 단위의 비율은 0.3 질량% 이며, 융점은 138 ℃ 였다. 또한, 그 무수 말레산기 함유 구조 단위의 비율은, 얻어진 극성기 함유 폴리올레핀계 중합체를 수산화칼륨의 메탄올 용액을 사용하여 적정하여 얻어진 값이다. 또, 융점은 10 ℃/min 으로 승온했을 때의 시차주사 열량 측정 곡선의 흡열 피크로부터 판독한 값이다.

[0380] [제조예 2]

[0381] <폴리비닐아세탈 수지>

[0382] 평균 중합도 500, 비누화도 99 몰% 의 폴리비닐알코올 수지를 용해한 수용액에, n-부틸알데히드 및 산촉매 (염산) 를 첨가하고, 교반하여 아세탈화 반응을 실시했다. 석출한 수지를 pH 가 6 이 될 때까지 수세하고, 이어서 중화제를 첨가하여 중화한 후, 중화에 의해 생긴 염을 세정하여 제거했다. 탈수한 후, 생성물을 휘발분이 0.3 % 가 될 때까지 건조시킴으로써, 아세탈화도가 80 몰% 의 폴리비닐아세탈 수지를 얻었다.

[0383] [실시예 1]

[0384] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 237.7 g, 루이스 염기로서 테트라하이드로푸란 500.2 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, β-파르네센 7.91 kg 을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 계속해서 스티렌 (1) 3.12 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 다시 부타디엔 4.57 kg 을 첨가하여 1 시간 중합을 실시했다. 계속해서 이 중합 반응액에 커플링제로서 디클로로디메틸실란 25.2 g 을 첨가하여 1 시간 반응시킴으로써, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P1)」 이라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 상기 블록 공중합체 (P1) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP1)」 이라고 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0385] [실시예 2]

[0386] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 237.7 g, 루이스 염기로서 테트라하이드로푸란 500.2 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, β-파르네센 7.02 kg 을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 계속해서 스티렌 (1) 3.12 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 다시 이소프렌 5.46 kg 을 첨가하여 1 시간 중합을 실시했다. 계속해서 이 중합 반응액에 커플링제로서 디클로로디메틸실란 25.2 g 을 첨가하여 1 시간 반응시킴으로써, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P2)」 라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 상기 블록 공중합체 (P2) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP2)」 라고 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP2) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0387] [실시예 3]

[0388] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 300.3 g, 루이스 염기로서 테트라하이드로푸란 600.2 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, β-파르네센 6.92 kg 을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 계속해서 스티렌 (1) 4.68 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 다시 부타디엔 4.00 kg 을 첨가하여 1 시간 중합을 실시했다. 계속해서 이 중합 반응액에 커플링제로서 디클로로디메틸실란 31.8 g 을 첨가하여 1 시간 반응시킴으로써, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P3)」 이라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5

질량%) 을 상기 블록 공중합체 (P3) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP3)」 이라고 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP3) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0389] 〔비교예 1〕

[0390] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 53.5 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 1.40 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 계속해서 β-파르네센 12.79 kg 을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 다시 스티렌 (2) 1.40 kg 을 첨가하여 1 시간 중합함으로써, 폴리스티렌-폴리(β-파르네센)-폴리스티렌 트리블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P4)」 라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 상기 블록 공중합체 (P4) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐 카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리스티렌-폴리(β-파르네센)-폴리스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP4)」 라고 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0391] 〔비교예 2〕

[0392] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 122.3 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 1.40 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 계속해서 β-파르네센 6.40 kg 과 이소프렌 6.40 kg 의 혼합물을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 다시 스티렌 (2) 1.40 kg 을 첨가하여 1 시간 중합함으로써 폴리스티렌-폴리(β-파르네센/이소프렌)-폴리스티렌 트리블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P5)」 라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 블록 공중합체 (P5) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리스티렌-폴리(β-파르네센/이소프렌) 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP5)」 라고 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP5) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0393] 〔비교예 3〕

[0394] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 81.5 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 1.40 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 계속해서 β-파르네센 4.43 kg 과 이소프렌 8.36 kg 의 혼합물을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 다시 스티렌 (2) 1.40 kg 을 첨가하여 1 시간 중합함으로써 폴리스티렌-폴리(β-파르네센/이소프렌)-폴리스티렌 트리블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P6)」 이라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 블록 공중합체 (P6) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리스티렌-폴리(β-파르네센/이소프렌) 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP6)」 이라고 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP6) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0395] 〔비교예 4〕

[0396] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 122.3 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 1.40 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 계속해서 β-파르네센 7.13 kg 과 부타디엔 5.66 kg 의 혼합물을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 다시 스티렌 (2) 1.40 kg 을 첨가하여 1 시간 중합함으로써 폴리스티렌-폴리(β-파르네센/부타디엔)-폴리스티렌 트리블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P7)」 이라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 블록 공중합체 (P7) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리스티렌-폴리(β-파르네센/

부타디엔) 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP7)」 이라고 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP7) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0397] 〔참고예 1〕

[0398] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 163.1 g, 루이스 염기로서 테트라하이드로푸란 360.3 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 2.08 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 계속해서 이소프렌 16.64 kg 을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 다시 스티렌 (2) 2.08 kg 을 첨가하여 1 시간 중합함으로써, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P8)」 이라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 그 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 블록 공중합체 (P8) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP8)」 이라고 한다.) 을 얻었다.
수소 첨가 블록 공중합체 (HP8) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0399] 〔참고예 2〕

[0400] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 62.4 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 210.6 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 1.88 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 계속해서 이소프렌 17.05 kg 을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 다시 스티렌 (2) 1.88 kg 을 첨가하여 1 시간 중합함으로써 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체 (이하, 「블록 공중합체 (P9)」 라고 한다.) 를 포함하는 반응액을 얻었다. 그 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 블록 공중합체 (P9) 에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (HP9)」 라고 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (HP9) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

		실시예			비교예				참고예	
		1	2	3	1	2	3	4	1	2
	수소 첨가 블록 공중합체	(HP1)	(HP2)	(HP3)	(HP4)	(HP5)	(HP6)	(HP7)	(HP8)	(HP9)
사용량(kg)	시클로헥산	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4
	sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액)	0.2377	0.2377	0.3003	0.0535	0.1223	0.0815	0.1223	0.1631	0.2106
	스티렌(1)	3.12	3.12	4.68	1.40	1.40	1.40	1.40	2.08	1.88
	스티렌(2)	-	-	-	1.40	1.40	1.40	1.40	2.08	1.88
	β-파르네센	7.91	7.02	6.92	12.79	6.40	4.43	7.13	-	-
	부타디엔	4.57	-	4.00	-	-	-	5.66	-	-
	이소프렌	-	5.46	-	-	6.40	8.36	-	16.64	17.05
	테트라하이드로푸란	0.5002	0.5002	0.6002	-	-	-	-	0.3603	-
	디클로로디메틸실란	0.0252	0.0252	0.0318	-	-	-	-	-	-
중합체 블록 (B) 중의 파르네센의 양 (질량%)		100	100	100	100	50	35	56	0	0
(C)/(B) [질량비]		37/63	44/56	37/63	-	-	-	-	-	-
(A)/((A)+(B)+(C)) [질량비]		20/100	20/100	30/100	18/100	18/100	18/100	18/100	20/100	18/100
폴리머 골격		*1	*2	*1	*3	*4	*4	*5	*6	*6
물성	중합체 블록(A)의 피크탑 분자량	8,000	8,000	9,500	16,000	7,000	10,500	7,000	8,100	5,500
	중합체 블록(B)의 피크탑 분자량	21,100	18,600	14,200	161,000	82,800	131,000	86,000	-	-
	중합체 블록(C)의 피크탑 분자량	44,000	42,800	30,400	-	-	-	-	106,300	77,400
	수소 첨가 블록 공중합체의 피크탑 분자량[Mp]	95,600	92,200	73,000	203,900	120,000	152,000	125,500	107,000	97,000
	수소 첨가 블록 공중합체의 분자량 분포[Mw/Mn]	1.32	1.28	1.24	1.23	1.05	1.08	1.08	1.07	1.03
	수소 첨가 블록 공중합체의 수소 첨가율(%)	92.8	93.5	93.5	92.8	98.7	99.4	99.0	85.1	99.0
	수소 첨가 블록 공중합체의 질서-무질서 전이 온도(ODT) (℃)	230	220	280	335	315	300	320	320	220

*1 : 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체
*2 : 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체
*3 : 폴리스티렌-폴리(β-파르네센)-폴리스티렌 트리블록 공중합체
*4 : 폴리스티렌-폴리(β-파르네센/이소프렌)-폴리스티렌 트리블록 공중합체
*5 : 폴리스티렌-폴리(β-파르네센/부타디엔)-폴리스티렌 트리블록 공중합체
*6 : 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체

[0401]

[0402] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 3 의 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1 ~ 3) 은 모두 ODT 가 290 ℃ 이하가 되었다. 한편, 비교예 1 ~ 4 의 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4 ~ 7) 은, 본 발명의 폴리머 골격과 달리, 중합체 블록 (B) 가 말단에 없는 점에서, ODT 가 300 ℃ 이상이라는 결과가 되었다.

[0403] 〔실시예 4〕

[0404] 기재층으로서 블록 폴리프로필렌 「PC684S」 (산아로마 주식회사 제조) 를 두께 30 ㎛, 점착층으로서 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 을 두께 10 ㎛ 가 되도록, T 다이 압출법으로 공압출하여, 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체에 대해 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0405] 〔실시예 5, 6, 비교예 5 ~ 8〕

[0406] 표 2 에 나타내는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP2) ~ (HP7) 을 점착층에 사용한 것 이외는 실시예 4 와 동일한

조작을 실시하여, 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0407] 〔실시예 7 ~ 10〕

[0408] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 과, 랜덤 폴리프로필렌 「프라임 폴리프로 F327」 (주식회사 프라임 폴리머 제조), 점착 부여 수지 「아르콘 P-125」 (아라카와 화학공업 주식회사 제조), 수소 첨가 파라핀계 오일 「다이아나 프로세스 오일 PW-90」 (이데미츠 흥산 주식회사 제조) 을, 각각 표 2 에 나타내는 비율로 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 얻었다.

[0409] 또 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 점착층에 사용한 것 이외는 실시예 4 와 동일한 조작을 실시하여, 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0410] 〔비교예 9 ~ 12〕

[0411] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 대신에 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4) 를 사용한 것 이외는 실시예 7 ~ 10 과 동일한 조작을 실시하여, 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

		실시예								비교예								
		4	5	6	7	8	9	10	5	6	7	8	9	10	11	12
블록 공중합체 (질량부)	수소 첨가 블록 공중합체(HP1)	100			90	90	90	80								
	수소 첨가 블록 공중합체(HP2)		100													
	수소 첨가 블록 공중합체(HP3)			100												
	수소 첨가 블록 공중합체(HP4)								100				90	90	90	80
	수소 첨가 블록 공중합체(HP5)									100						
	수소 첨가 블록 공중합체(HP6)										100					
	수소 첨가 블록 공중합체(HP7)											100				
	랜덤 폴리프로필렌				10			10					10			10
	점착 부여 수지					10		10						10		10
	수소 첨가 파라핀계 오일						10								10	
평가	공압출 성형성	3	3	3	3	3	3	3	1	2	2	2	1	1	1	1
	박리 강도(↓) (N/25mm)	12.5	13.1	9.8	10.8	13.8	12.9	11.0	–	7.2	4.1	6.4	–	–	–	–
	드로레조난스 (mN)	1.3	1.6	2.5	1.1	1.4	1.1	0.9	–	4.0	3.6	4.1	–	–	–	–
	용융 연진성 (m/분)	20	20	16	24	20	18	22	< 2	14	14	14	< 2	< 2	< 2	< 2

[0412]

[0413] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 범위인 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1 ~ 3) 을 사용한 경우에는, 실시

예 4 ~ 6 과 같이 그 수소 첨가 블록 공중합체를 단독으로 사용해도, 실시예 7 ~ 10 과 같이 다른 성분을 함유하는 수소 첨가 블록 공중합체 조성물로서 사용해도, 공압출 성형성, 박리 강도, 드로레조난스, 용융 연전성이 모두 우수한 결과를 나타냈다.

[0414] 한편, 비교예 5 ~ 12 에서는, 본 발명의 폴리머 골격을 가지지 않는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4 ~ 7) 을 사용했기 때문에, 실시예 4 ~ 10 과 비교해서, 상기 각 물성이 모두 매우 열등한 결과가 되었다. 특히, 비교예 5, 9 ~ 12 에 대해서는 공압출 성형성이 매우 나쁘고, 10 m/분의 조건으로 할 때까지 용융 수지를 인취할 수 없었기 때문에, 드로레조난스에 대해서는 평가를 할 수 없고, 또, 적층체의 점착층에 균열이 생겨 피착체에 첩부할 수 없었기 때문에, 박리 강도도 평가할 수 없었다.

[0415] 이 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록 공중합체를 사용한 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은, 적층체, 특히 보호 필름으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0416] <필름에 관한 실시예 및 비교예>

[0417] 〔실시예 11〕

[0418] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 을, 두께 50 ㎛ 가 되도록 T 다이 압출법으로 압출하여, 필름을 얻었다. 얻어진 필름에 대해, 상기 평가를 실시했다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0419] 〔실시예 12, 13, 비교예 13 ~ 16〕

[0420] 표 3 에 나타내는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP2) ~ (HP7) 을 사용한 것 이외는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 필름을 얻었다. 얻어진 필름에 대해, 상기 평가를 실시했다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0421] 〔실시예 14 ~ 16, 24 및 25〕

[0422] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 과, 제조예 1 에서 얻어진 극성기 함유 폴리올레핀계 중합체, 제조예 2 에서 얻어진 폴리비닐아세탈 수지, 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체 「에르바로이 AC1820」 (미츠이·듀퐁 폴리케미컬 주식회사 제조), 및 수소 첨가 블록 공중합체 (HP8) 을, 각각 표 3 에 나타내는 비율로 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 230 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 얻었다.

[0423] 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 것 이외는 실시예 11 과 동일한 조작을 실시하여, 필름을 얻었다. 얻어진 필름에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0424] 〔비교예 17 ~ 19, 28 및 29〕

[0425] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 대신에 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4) 를 사용한 것 이외는 실시예 14 ~ 16, 24 및 25 와 동일한 조작을 실시하여, 필름을 얻었다. 얻어진 필름에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

		실시예										비교예								
		11	12	13	14	15	16	24	25	13	14	15	16	17	18	19	28	29
폴리머 (질량부)	수소 첨가 블록 공중합체(HP1)	100			70	60												
	수소 첨가 블록 공중합체(HP2)		100															
	수소 첨가 블록 공중합체(HP3)			100														
	수소 첨가 블록 공중합체(HP4)									100				70	60	60	70	70
	수소 첨가 블록 공중합체(HP5)										100							
	수소 첨가 블록 공중합체(HP6)											100						
	수소 첨가 블록 공중합체(HP7)												100					
	수소 첨가 블록 공중합체(HP8)							10	10								10	10
	극성기 함유 폴리올레핀계 중합체				10	10	10	20						10	10	10	20	
	폴리올레핀 (메탈로센PP)								20									20
	에틸렌-아크릴산메틸 공중합체				20	30	20							20	30	20		
	폴리비닐아세탈 수지						10									10		
평가	압출 필름 성형성	3	3	3	3	3	3	3	3	1	2	2	2	1	1	1	1	1
	드로레조난스(mN)	1.3	1.6	2.5	1.1	0.8	1.5	1.1	1.2	–	4.0	3.6	4.1	–	–	–	–	–
	용융 연전성(m/분)	20	20	16	24	24	24	24	24	< 2	14	14	14	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
	박리 강도(ii) (N/25mm) PC판	–	–	–	55	–	–	109	–	–	–	–	–	34	–	–	18	–
	박리 강도(ii) (N/25mm) PMMA판	–	–	–	30	–	–	39	–	–	–	–	–	30	–	–	26	–
	박리 강도(ii) (N/25mm) ABS판	–	–	–	20	–	–	27	–	–	–	–	–	31	–	–	13	–
	박리 강도(ii) (N/25mm) PA6판	–	–	–	56	–	–	60	–	–	–	–	–	21	–	–	17	–
	박리 강도(ii) (N/25mm) PP판	–	–	–	48	–	–	70	–	–	–	–	–	30	–	–	42	–
	박리 강도(ii) (N/25mm) 알루미늄판	–	–	–	90	–	–	100	–	–	–	–	–	34	–	–	64	–

[0426]

[0427] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 범위인 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1 ~ 3) 을 사용한 경우에는, 실시예 11 ~ 13 과 같이 수소 첨가 블록 공중합체를 단독으로 사용해도, 실시예 14 ~ 16 과 같이 다른 성분을 함유하는 수소 첨가 블록 공중합체 조성물로서 사용해도, 압출 필름 성형성, 드로레조난스, 용융 연전성은 모두 우수한 결과가 되었다.

[0428] 한편, 비교예 13 ~ 19 에서는, 본 발명의 폴리머 골격을 가지지 않는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4 ~ 7) 을 사용했기 때문에, 실시예 11 ~ 16 과 비교해서, 상기 각 물성은 모두 매우 열등한 결과가 되었다. 특히, 비교예 13, 17 ~ 19 는 압출 성형성이 매우 나쁘고, 10 m/분의 조건으로 할 때까지 용융 수지를 인취할 수 없었기 때문에 드로레조난스에 대해서는 평가할 수 없었다.

[0429] 실시예 14 및 비교예 17 은, 모두 각 피착체에 균형있게 접착되어 있지만, 비교예 17 은 실시예 14 에 비해 필름 성형성이 부족하기 때문에, 필름에서의 각 피착체에 대한 접착은 곤란하여, 가식 성형 재료 등에 적합하지 않은 것을 알 수 있다.

[0430] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP8) 을 사용한 실시예 24 는 박리 강도 (각 피착체에 대한 접착 강도) 가 향상되었지만, 동일하게 수소 첨가 블록 공중합체 (HP8) 을 사용한 비교예 28 에 있어서는 박리 강도가 향상되지 않았다.

[0431] <부직포에 관한 실시예 및 비교예>

[0432] 〔실시예 17〕

[0433] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 을 압출기에 투입하여 310 ℃ 에서 용융하고, 구멍 지름 0.3 ㎜ 의 구멍을 피치 0.75 ㎜ 로 일렬로 배열한 멜트 블로운 노즐로부터 토출시키고, 동시에 이 용융 수지에 310 ℃ 의 열풍을 분사시켜, 성형 컨베이어 상에 이 멜트 블로우 섬유를 포집하여, 멜트 블로우 부직포를 얻었다. 얻어진 멜트 블로우 부직포에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0434] 〔실시예 18, 19, 비교예 20 ~ 23〕

[0435] 표 4 에 나타내는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP2) ~ (HP7) 을 사용한 것 이외는 실시예 17 과 동일한 조작을 실시하여, 멜트 블로우 부직포를 얻었다. 얻어진 멜트 블로우 부직포에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0436] 〔실시예 20, 21〕

[0437] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 과, 제조예 1 에서 얻어진 극성기 함유 폴리올레핀계 중합체, 및 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체 「에르바로이 AC1820」 (미츠이·듀퐁 폴리케미컬 주식회사 제조) 을, 각각 표 4 에 나타내는 비율로 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 230 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 얻었다.

[0438] 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 사용한 것 이외는 실시예 17 과 동일한 조작을 실시하여, 멜트 블로우 부직포를 얻었다. 얻어진 멜트 블로우 부직포에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0439] 〔비교예 24, 25〕

[0440] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 대신에 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4) 를 사용한 것 이외는 실시예 20, 21 과 동일한 조작을 실시하여, 멜트 블로우 부직포를 얻었다. 얻어진 멜트 블로우 부직포에 대해, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

		실시예					비교예					
		17	18	19	20	21	20	21	22	23	24	25
배합 (질량부)	수소 첨가 블록 공중합체 (HP1)	100			75	75						
	수소 첨가 블록 공중합체 (HP2)		100									
	수소 첨가 블록 공중합체 (HP3)			100								
	수소 첨가 블록 공중합체 (HP4)						100				75	75
	수소 첨가 블록 공중합체 (HP5)							100				
	수소 첨가 블록 공중합체 (HP6)								100			
	수소 첨가 블록 공중합체 (HP7)									100		
	극성기 함유 폴리올레핀계 중합체				25	15					25	15
	에틸렌-아크릴산메틸 공중합체					10						10
평가	멜트블로우 성형법	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
	드로레조난스 (mN)	1.3	1.6	2.5	0.7	0.9	–	4.0	3.6	4.1	–	–
	용융 연전성 (m/분)	20	20	16	26	24	< 2	14	14	14	< 2	< 2

[0441]

[0442] 표 4 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 범위인 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1 ~ 3) 을 사용한 경우에는, 실시예 17 ~ 19 와 같이 수소 첨가 블록 공중합체를 단독으로 사용해도, 실시예 20 ~ 21 과 같이 다른 성분을 함유하는 수소 첨가 블록 공중합체 조성물로서 사용해도, 멜트 블로우 성형성, 드로레조난스, 용융 연전성이 모두 우수한 결과가 되었다.

[0443] 한편, 비교예 20 ~ 25 에서는, 본 발명의 폴리머 골격을 가지지 않는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4 ~ 7) 을 사용했기 때문에, 실시예 17 ~ 21 과 비교해서, 상기 각 물성은 모두 매우 열등한 결과가 되었다. 특히, 비교예 20, 24, 25 는 압출 성형성이 매우 나쁘고, 10 m/분의 조건으로 할 때까지 용융 수지를 인취할 수 없었기 때문에, 드로레조난스에 대해서는 평가할 수 없었다.

[0444] <점접착제에 관한 실시예 및 비교예>

[0445] [실시예 22, 23 및 26 ~ 29]

[0446] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 과, 점착 부여 수지 「아르콘 P-125」 (아라카와 화학공업 주식회사 제조), 수소 첨가 파라핀계 오일 「다이아나 프로세스 오일 PW-90」 (이데미츠 흥산 주식회사 제조) 을, 각각 표 5 에 나타내는 비율로 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 얻었다. 그 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 (점접착제) 에 대해, 드로레조난스, 용융 연전성을 평

가하고, 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0447] 또한, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을, 두께 50 ㎛ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (상품명 테이진 테트론 필름 G2, 테이진 듀퐁 필름 주식회사 제조) 위에, 180 ℃ 의 조건에서 핫멜트 코터를 사용하여, 25 ㎛ 의 두께로 핫멜트 도공하고, 핫멜트 도공성을 평가했다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0448] [비교예 26, 27 및 30 ~ 32]

[0449] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 대신에 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4) 를 사용한 것 이외는 실시예 22, 23 및 26 ~ 29 와 동일한 조작을 실시하고, 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 (점접착제) 을 얻어, 상기의 평가를 실시했다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5

		실시예							비교예				
		22	23	26	27	28	29	26	27	30	31	32
배합 (질량부)	수소 첨가 블록 공중합체(HP1)	70	60	40	25	25	50					25
	수소 첨가 블록 공중합체(HP4)							70	60	40		
	수소 첨가 블록 공중합체(HP5)										40	
	수소 첨가 블록 공중합체(HP9)						10					
	점착 부여 수지	10	10	40	50	25	10	10	10	40	40	50
	수소 첨가 파라핀계 오일	20	30	20	25	50	30	20	30	20	20	25
평가	핫멜트 도공성	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
	드로레조난스 (mN)	0.8	0.7	–	–	–	0.7	2.2	2.1	2.0	–	–
	용융 연전성 (m/분)	22	22	–	–	–	26	4	6	8	–	–
	용융 점도 (Pa·s) 160℃	84	51	6.5	1.3	0.4	55	>300	>300	>300	10	8.5
	용융 점도 (Pa·s) 180℃	30	16	3.0	0.7	0.3	20	>300	>300	147	1.8	1.2

[0450]

[0451] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 실시예 22 ~ 23 과 같이 본 발명의 범위인 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 을 사용한 경우에는, 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 조성물 (점접착제) 의 핫멜트 도공성, 드로레조난스, 용융 연전성이 모두 우수한 결과가 되었다.

[0452] 한편, 비교예 26 ~ 27 에서는, 본 발명의 폴리머 골격을 가지지 않는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4) 를 사용했기 때문에, 실시예 22 ~ 23 과 비교해서, 상기 각 물성이 모두 매우 열등한 결과가 되었다.

[0453] 실시예 26 ~ 28 및 비교예 31 ~ 32 는 드로다운이 격심하여 드로레조난스, 및 용융 연전성을 평가할 수 없었다.

[0454] 실시예 29 는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP9) 를 첨가함으로써, 드로레조난스 및 용융 연전성이 향상되어, 성형성이 향상되었다.

[0455] 동일한 배합의 실시예와 비교예를 비교하면 실시예의 쪽이 용융 점도가 낮은 점에서, 실시예의 점접착제는 저온으로부터 고온의 폭넓은 온도에서 핫멜트 도공이 가능한 것을 알 수 있다.

[0456] 이 결과로부터, 본 발명의 수소 첨가 블록 공중합체 및 수소 첨가 블록 공중합체를 사용한 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은, 점접착제, 특히 핫멜트 점접착제로서 바람직하게 사용할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0457] <오일 겔에 관한 실시예 및 비교예>

[0458] [실시예 30 ~ 34, 및 비교예 33 ~ 35]

[0459] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 또는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4) 와, 연화제 1 또는 연화제 2 를, 각각 표 6 에 나타내는 비율로 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 얻었다. 그 수소 첨가 블록 공중합체 조성물에 대해, 사출 성형성, 성형 유지율, 인열 강도, 및 박리 강도 (대 폴리우레탄) 를 평가하고, 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0460] 또한, 연화제 1 및 2 의 자세한 것은 이하와 같다.

[0461] 연화제 1 ; 파라핀계 프로세스 오일 (이데미츠 흥산 주식회사 제조 다이아나 프로세스 오일 PW-32, 40 ℃ 에 있어서의 동점도 : 31 ㎟/s)

[0462] 연화제 2 ; 파라핀계 프로세스 오일 (이데미츠 흥산 주식회사 제조 다이아나 프로세스 오일 PW-90, 40 ℃ 에 있어서의 동점도 : 95.54 ㎟/s)

표 6

[0463]

		실 시 예					비 교 예		
		30	31	32	33	34	33	34	35
배합 (질량부)	수소 첨가 블록 공중합체(HP1)	90	80	70	50	80			
	수소 첨가 블록 공중합체(HP4)						80	70	50
	연화제1	10	20	30	50		20	30	50
	연화제2					20			
평가	사출 성형성	3	3	3	3	3	1	2	3
	성형 유지율 TD (%)	98	98	98	98	98	93	93	94
	성형 유지율 MD (%)	95	95	95	95	95	90	90	91
	인열 강도 TD (kN/m)	7.5	5.2	3.1	1.2	5.3	3.0	1.7	0.7
	인열 강도 MD (kN/m)	7.8	5.3	3.3	1.0	5.3	2.1	1.4	0.7
	박리 강도 (대 폴리우레탄)	-	2	-	-	-	2	-	1

[0464] 표 6 의 결과에서 분명한 바와 같이, 실시예의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물은 모두 사출 성형성, 성형 유지율이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 동일한 배합량의 실시예와 비교예를 비교하면, 실시예의 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 쪽이 인열 강도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0465] 또, 동일한 배합량의 실시예와 비교예를 비교하면, 폴리우레탄에 대한 접착력은 동등하지만, 비교예의 쪽이 사출 성형성이 떨어져 외관이 나쁜 결과가 되었다. 또한, 비교예에서는 오일 블리드가 많아져 폴리우레탄에 대한 접착력이 저하되는 결과가 되었다.

[0466] 이상의 결과에서, 수소 첨가 블록 공중합체 조성물의 조성물은 사출 성형성이 우수함과 함께 폴리우레탄에 대한 접착성이 우수하기 때문에 구두창의 쿠션재 등에 적합한 것을 알 수 있다.

[0467] <적층체 및 발포 적층체에 관한 실시예 및 비교예>

[0468] ［실시예 35 ~ 38, 비교예 36 ~ 39］

[0469] 표 7 에 기재된 각 성분을 질량비로 밴버리 믹서에 의해 160 ℃, 5 분간 혼련하고, 계속해서 2 본 롤의 윔업 롤에 의해 3 분간 혼련한 후, L 자형 4 본 롤 캘린더에 의해, 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 포백의 생지로 이루어져 초벌 가공을 실시한 지지체 시트의 초벌면에 0.3 ㎜ 의 두께로 첩착하여, 적층체를 얻었다. 또한, 연화제로서는, 이데미츠 흥산 주식회사 제조 다이아나 프로세스 PW-32 (40 ℃ 의 동점도 31 ㎟/s) 를 사용하여, 발포제 (아조디카르본아미드) 로서 에이와 화성공업 주식회사 제조 비니포르 AC#3 을 사용했다.

[0470] 실시예 38 및 비교예 39 에 대해서는, 얻어진 적층체를 온도 210 ℃ 의 발포로에 2 분간 통과시켜 상기 수소 첨가 블록 공중합체 조성물로 이루어지는 층을 발포시키고, 두께 0.5 ㎜ 의 발포층을 갖는 발포 적층체를 얻었다.

[0471] 캘린더 성형 가공으로 얻어진 적층 전의 수소 첨가 블록 공중합체의 시트에 대해, 경도, 캘린더 성형 가공성의 평가, 적층체 및 발포 적층체에 대해, 접착력, 블리드 아웃 억제 능력, 및 발포 성형성의 평가를 실시했다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

표 7

[0472]

	실시예				비교예			
	35	36	37	38	36	37	38	39
총 (1) 수소 첨가 블록 공중합체 조성물								
수소 첨가 블록 공중합체(HP1)	100	100	100	100				
수소 첨가 블록 공중합체(HP4)					100	100	100	100
연화제(프로세스 오일)			50				50	
발포제(탄산수소나트륨)				3				3
포백(2)								
소재 (단위 : 질량%)	면 (100)	캐시미어 (100)	면 (100)	면 (100)	면 (100)	캐시미어 (100)	면 (100)	면 (100)
겉보기 중량 (g/m^2)	216	248	216	216	216	248	216	216
두께 (mm)	0.70	0.87	0.70	0.70	0.70	0.87	0.70	0.70
평가 결과								
경도 (타입 A)	16	16	3	16	7	7	3	7
접착력 (N/25mm)	45.3	42.3	16.2	45.3	40.3	39.4	14.8	40.3
블리드 아웃 억제 능력	A	A	A	A	A	A	A	A
캘린더 성형 가공성	A	A	A	A	B	B	B	B
발포 성형성	-	-	-	A	-	-	-	B

[0473] 표 7 의 결과에서, 실시예 35 ~ 38 의 적층체는, 비교예 36 ~ 39 의 적층체보다 캘린더 성형성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한 실시예 38 의 발포 적층체는 비교예 39 의 발포 적층체보다 발포 성형성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0474] <부직포에 관한 실시예 및 비교예>

[0475] ［실시예 39 ~ 41, 비교예 40 ~ 42］

[0476] 수소 첨가 블록 공중합체 (HP1) 또는 수소 첨가 블록 공중합체 (HP4) 와 폴리올레핀 수지를, 각각 표 8 에 나타

내는 비율로 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수소 첨가 블록 공중합체 조성물을 얻었다. 그 수소 첨가 블록 공중합체 조성물에 대해, 드로레조난스 및 유연성을 평가하고, 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0477] 또한, 폴리올레핀 수지로서는, 주식회사 프라임 폴리머 제조 프라임 폴리프로 S119 (MFR = 60 g/min) 를 사용했다.

표 8

[0478]

		실 시 예			비 교 예		
		39	40	41	40	41	42
배합 (질량부)	수소 첨가 블록 공중합체(HP1)	10	20	30			
	수소 첨가 블록 공중합체(HP4)				10	20	30
	폴리올레핀 수지	90	80	70	90	80	70
평가	드로레조난스 (mN)	0.5	0.6	0.9	3.6	3.8	4.2
	유연성	B	A	A	B	A	A

[0479] <신축성 부재에 관한 실시예 및 비교예>

[0480] 신축성 부재에 관한 실시예 및 비교예에 사용한 각 성분은 다음과 같다.

[0481] <수소 첨가 블록 공중합체 (I)>

[0482] 후술하는 제조예 3 ~ 4 의 수소 첨가 블록 공중합체 (I-1) ~ (I-2)

[0483] <수소 첨가 블록 공중합체 (I')>

[0484] 후술하는 제조예 5 ~ 12 의 수소 첨가 블록 공중합체 (I'-1) ~ (I'-8)

[0485] <폴리스티렌 수지 (II)>

[0486] GPPS (상품명 : 679, PS 재팬 주식회사 제조, MFR : 18 g/10 min, 중량 평균 분자량 : 199,000)

[0487] <연화제 (III)>

[0488] 수소 첨가 파라핀계 프로세스 오일 (상품명 : 다이아나 프로세스 오일 PW-90, 이데미츠 흥산 주식회사 제조, 40 ℃ 에 있어서의 동점도 : 95.54 ㎟/s)

[0489] 또, 제조예에 있어서의 각 측정 방법의 자세한 것은 다음과 같다.

[0490] (1) 분자량 분포 및 피크 탑 분자량 (Mp) 등의 측정

[0491] 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 또는 (I') 및 스티렌 블록의 피크 탑 분자량 (Mp) 및 분자량 분포 (Mw/Mn) 는, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 에 의해 표준 폴리스티렌 환산 분자량으로 구하고, 분자량 분포의 피크의 정점의 위치로부터 피크 탑 분자량 (Mp) 을 구했다. 측정 장치 및 조건은, 이하와 같다.

[0492] · 장치 : 토소 주식회사 제조 GPC 장치 「GPC8020」

[0493] · 분리 칼럼 : 토소 주식회사 제조 「TSKgelG4000HXL」

[0494] · 검출기 : 토소 주식회사 제조 「RI-8020」

[0495] · 용리액 : 테트라하이드로푸란

[0496] · 용리액 유량 : 1.0 ㎖/분

[0497] · 샘플 농도 : 5 mg/10 ㎖

[0498] · 칼럼 온도 : 40 ℃

[0499] (2) 수소 첨가율의 측정 방법

[0500] 각 실시예 및 비교예에 있어서, 블록 공중합체 (P) 및 수소 첨가 후의 블록 공중합체 (수소 첨가 블록

공중합체) (I) 또는 (I') 를 각각 중클로로포름 용매에 용해하고, 닛폰 전자 주식회사 제조 「Lambda-500」 을 사용하여 50 ℃ 에서 ^{1}H-NMR 을 측정했다. 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 중의 중합체 블록 (b) 및 (c) 의 수소 첨가율은, 얻어진 스펙트럼의 4.5 ~ 6.0 ppm 에 나타나는 탄소-탄소 이중 결합이 갖는 프로톤의 피크로부터, 하기 식에 의해 산출했다.

[0501] 수소 첨가율 (몰%) = {1 - (수소 첨가 후의 블록 공중합체 (I) 또는 (I') 1 몰당 포함되는 탄소-탄소 이중 결합의 몰수)/(블록 공중합체 (P) 1 몰당 포함되는 탄소-탄소 이중 결합의 몰수)} × 100

[0502] (3) 히스테리시스 로스율 및 100 % 모듈러스의 측정 방법

[0503] 실시예 및 비교예에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 또는 (I'), 및 열가소성 엘라스토머 조성물을 240 ℃, 10 MPa 하중으로 3 분간 압축 성형함으로써 두께 약 0.5 mm 의 시트를 얻었다. 얻어진 시트로부터, 폭 25 mm, 길이 150 mm 의 단책상 시험편을 타발 시험편으로 했다. 단, 멜트 블로우 부직포의 히스테리시스 로스율 및 100 % 모듈러스를 평가할 때에는, 한 번 제작한 부직포를 재용융함으로써 시트상으로 하고, 얻어진 시트로부터, 상기 사이즈의 타발 시험편을 제작했다.

[0504] 인스트롱사 제조 인장 시험기 「3345 모델」 을 사용하여, 파지 도구간 거리 40 mm, 시험 온도 23 ℃ 에 있어서 시험 속도 100 mm/분으로 100 % 신장시키고, 그 후, 시험 속도 100 mm/분으로 0 % 까지 줄어들게 하는 조작을 2 사이클 실시했다.

[0505] 그 때의 1 사이클째의 행 (行) 의 100 % 신장 시에 있어서의 최대 인장 응력을 100 % 모듈러스로 했다.

[0506] 또, 1 사이클째의 행의 100 % 신장 에너지 [A1 (행 100 %)] , 복귀의 100 % 신장 에너지 [B1 (복귀 100 %)] , 2 사이클째의 행의 100 % 신장 에너지 [A2 (행 100 %)] , 복귀의 100 % 신장 에너지 [B2 (복귀 100 %)] 를 측정했다. 하기 식에 의해 1 사이클째의 히스테리시스 로스율, 2 사이클째의 히스테리시스 로스율을 구하여, 탄성 회복성의 지표로 했다. 또한, 하기의 값이 낮을수록, 탄성 회복성이 우수한 것을 나타낸다.

[0507] 1 사이클째의 히스테리시스 로스율 (L_1) = [(A1 - B1)/A1] × 100

[0508] 2 사이클째의 히스테리시스 로스율 (L_2) = [(A2 - B2)/A2] × 100

[0509] (4) 부직포의 겉보기 중량 (g/㎡)

[0510] JIS L 1906 에 준하여, 부직포 폭 1 m 정도에서, 세로 20 cm × 가로 20 cm 의 시료편을 3 매 채취하고, 각 시료편의 질량을 전자 천칭으로 측정하고, 3 점의 평균치를 시험편의 면적 400 ㎠ 로 나누어, 단위 면적당 질량을 산출하여, 부직포의 겉보기 중량으로 했다.

[0511] (5) 부직포의 평균 섬유 직경 (㎛)

[0512] 부직포 중의 임의의 지점에 대해, 주사형 전자 현미경으로, 300 배로 확대 촬영하고, 50 개의 섬유 직경을 측정한 값의 평균치를 평균 섬유 직경으로 했다.

[0513] (6) 멜트 블로우 성형성의 평가 방법

[0514] 실시예 및 비교예에서 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 (I) 또는 (I'), 및 열가소성 엘라스토머 조성물을 사용하여, 후술하는 방법에 의해 멜트 블로우 부직포를 제작하고, 그 결과에 따라, 이하의 3 단계로 멜트 블로우 성형성을 평가했다.

[0515] ○ : 양호한 부직포를 얻을 수 있어, 생산성이 우수하다.

[0516] △ : 부직포는 얻어지지만 풍면이 많이 발생하여, 생산성이 부족하다.

[0517] × : 부직포를 얻을 수 없다.

[0518] <수소 첨가 블록 공중합체 (I)>

[0519] [제조예 3]

[0520] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 50.0 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 190.5 g (sec-부틸리튬 20.0 g), 루이스 염기로서 테트라하이드로푸란 400.0 g 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, β-파르네센 6.34 kg 을 첨가하여 2 시간 중합을 실시하고, 계속해서 스티렌

(1) 2.50 kg 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 다시 부타디엔 3.66 kg 을 첨가하여 1 시간 중합을 실시했다. 계속해서 이 중합 반응액에 커플링제로서 디클로로디메틸실란 20.0 g 을 첨가하여 1 시간 반응시킴으로써, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 상기 블록 공중합체에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (I-1)」 이라고도 한다.) 을 얻었다. 수소 첨가 블록 공중합체 (I-1) 에 대해, 상기의 물성을 측정했다. 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0521] 〔제조예 4〕

[0522] 부타디엔 대신에 이소프렌을 사용하고, 테트라하이드로푸란의 사용을 생략하고, 표 9 에 기재된 배합에 따른 것 이외는, 제조예 3 과 동일하게 하여, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (I-2)」 라고도 한다.) 을 제조했다. 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 (I-2) 에 대해, 상기한 평가를 실시했다. 결과를 표 9 에 나타낸다.

[0523] <수소 첨가 블록 공중합체 (I')>

[0524] 〔제조예 5〕

[0525] 질소 치환하여, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 50.0 kg, 아니온 중합 개시제로서 sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액) 16.9 g (sec-부틸리튬 1.8 g) 을 주입하고, 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 2.22 kg 을 첨가하여 1 시간 중합을 실시하고, 계속해서 β-파르네센 1.11 kg 을 첨가하여 2 시간 중합시키고, 다시 스티렌 (2) 2.22 kg 을 첨가하여 1 시간 중합을 실시함으로써, 폴리스티렌-폴리(β-파르네센)-폴리스티렌 트리블록 공중합체를 포함하는 반응액을 얻었다. 이 반응액에, 수소 첨가 촉매로서 팔라듐카본 (팔라듐 담지량 : 5 질량%) 을 상기 블록 공중합체에 대해 5 질량% 첨가하고, 수소 압력 2 MPa, 150 ℃ 의 조건에서 10 시간 반응을 실시했다. 방랭, 방압 후, 여과에 의해 팔라듐카본을 제거하여, 여과액을 농축하고, 추가로 진공 건조시킴으로써, 폴리스티렌-폴리(β-파르네센)-폴리스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, 「수소 첨가 블록 공중합체 (I'-1)」 이라고도 한다.) 을 얻었다. 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 (I'-1) 에 대해, 상기한 평가를 실시했다. 결과를 표 10 에 나타낸다.

[0526] 〔제조예 6, 7〕

[0527] β-파르네센 대신에 이소프렌을 배합하고, 표 10 에 기재된 배합에 따른 것 이외는, 제조예 5 와 동일하게 하여 수소 첨가 블록 공중합체 (I'-2) 및 (I'-3) 을 제조했다. 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 (I'-2) 및 (I'-3) 에 대해, 상기한 평가를 실시했다. 결과를 표 10 에 나타낸다.

[0528] 〔제조예 8〕

[0529] β-파르네센 대신에 부타디엔을 배합하고, 용매의 시클로헥산에 테트라하이드로푸란을 혼합하고, 표 10 에 기재된 배합에 따른 것 이외는, 제조예 5 와 동일하게 하여 수소 첨가 블록 공중합체 (I'-4) 를 제조했다. 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 (I'-4) 에 대해, 상기한 평가를 실시했다. 결과를 표 10 에 나타낸다.

[0530] 〔제조예 9 ~ 12〕

[0531] β-파르네센 대신에 이소프렌 및 부타디엔의 혼합물을 배합하고, 표 10 에 기재된 배합에 따른 것 이외는, 제조예 5 와 동일하게 하여 수소 첨가 블록 공중합체 (I'-5) ~ (I'-8) 을 제조했다. 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체 (I'-5) ~ (I'-8) 에 대해, 상기한 평가를 실시했다. 결과를 표 10 에 나타낸다.

표 9

		제 조 예	
		3	4
블록 공중합체		(Ⅰ-1)	(Ⅰ-2)
사용량 [kg]	시클로헥산	50.0	50.0
	sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액)	0.1905	0.1905
	스티렌 (1)	2.50	2.50
	스티렌 (2)		
	β-파르네센	6.34	5.77
	이소프렌		4.23
	부타디엔	3.66	
	테트라하이드로푸란	0.40	
	디클로로디메틸실란	0.02	0.02
(a)/(b)[질량비](*1)		20/80	20/80
(b1)/(b)[질량%](*2)		63/37	58/42
폴리머 골격(*3)		F-St-Bd-St-F	F-St-IP-St-F
물성	스티렌 블록의 피크탑 분자량(Mp)	8,000	8,000
	수소 첨가 블록 공중합체의 피크탑 분자량(Mp)	102,000	95,600
	분자량 분포(Mw/Mn)	1.50	1.47
	수소 첨가율(%)(*4)	93.0	92.2

(*1) (a)/(b) 는, 구조 단위 (a) 의 총량과 구조 단위 (b) 의 총량의 질량비를 나타낸다.

(*2) (b1)/(b) 는, 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b) 의 총량 중에 있어서의, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 의 함유량을 나타낸다.

(*3) F-St-Bd-St-F 는, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체를 나타낸다.

F-St-Ip-St-F 는, 폴리(β-파르네센)-폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌-폴리(β-파르네센) 펜타블록 공중합체를 나타낸다.

(*4) 수소 첨가율은, 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율을 나타낸다.

[0532]

표 10

		제조예								
		5	6	7	8	9	10	11	12	
		(I'-1)	(I'-2)	(I'-3)	(I'-4)	(I'-5)	(I'-6)	(I'-7)	(I'-8)	
블록 공중합체										
사용량 [g]	시클로헥산	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	
	sec-부틸리튬 (10.5 질량% 시클로헥산 용액)	0.0169	0.1429	0.1247	0.1633	0.1394	0.1154	0.0310	0.0224	
	스티렌 (1)	2.22	1.87	1.12	1.87	1.87	2.50	1.32	1.32	
	스티렌 (2)	2.22	1.87	1.12	1.87	1.87	2.50	1.32	1.32	
	β-파르네센	1.11								
	이소프렌		8.75	10.25		4.88	3.73	3.44	3.44	
	부타디엔				8.75	3.87	3.77	2.73	2.73	
	테트라하이드로푸란				0.072					
(a)/(b)[질량비](*1)		80/20	30/70	18/82	30/70	30/70	40/60	30/70	30/70	
(b1)/(b)[질량%](*2)		100/0	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	
폴리머 골격(*3)		St-F-St	St-Ip-St	St-Ip-St	St-Bd-St	St-(Ip/Bd)-St	St-(Ip/Bd)-St	St-(Ip/Bd)-St	St-(Ip/Bd)-St	
물성	스티렌 블록의 피크탑 분자량(Mp)	80,000	8,000	5,500	7,000	8,200	13,200	26,000	36,000	
	수소 첨가 블록 공중합체의 피크탑 분자량(Mp)	203,136	82,000	94,000	76,900	82,500	99,500	285,000	380,000	
	분자량 분포(Mw/Mn)	1.26	1.05	1.03	1.13	1.06	1.07	1.06	1.07	
	수소 첨가율(%)(*4)	95.6	98.5	98.4	99.0	97.8	98.0	97.8	98.0	

(*1) (a)/(b) 는, 구조 단위 (a) 의 총량과 구조 단위 (b) 의 총량의 질량비를 나타낸다.
(*2) (b1)/(b) 는, 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b) 의 총량 중에 있어서의, 파르네센 유래의 구조 단위 (b1) 의 함유량을 나타낸다.
(*3) St-F-St 는, 폴리스티렌-폴리(β-파르네센)-폴리스티렌 트리블록 공중합체를 나타낸다.
St-(Ip/Bd)-St 는, 폴리스티렌-폴리(이소프렌/부타디엔)-폴리스티렌 트리블록 공중합체를 나타낸다.
St-Bd-St 는, 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 트리블록 공중합체를 나타낸다.
St-Ip-St 는, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체를 나타낸다.
(*4) 수소 첨가율은, 공액 디엔 유래의 구조 단위 (b) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율을 나타낸다.

[0533]

[0534] [실시예 42 ~ 43, 및 비교예 43 ~ 50]

[0535] 표 11 에 기재된 각 수소 첨가 블록 공중합체를, 열가소성 엘라스토머 조성물로서 사용했다.

[0536] 각 열가소성 엘라스토머 조성물을 240 ℃, 10 MPa 하중으로 3 분간 압축 성형함으로써, 두께 약 0.5 mm 의 시트를 얻었다. 얻어진 시트에 대해, 상기와 같이 물성 평가를 실시했다. 결과를 표 11 에 나타낸다.

표 11

			실 시 예		비 교 예							
			42	43	43	44	45	46	47	48	49	50
열가소성 엘라스토머 조성물		단위										
	블록 공중합체 (I -1)	질량부	100									
	블록 공중합체 (I -2)			100								
	블록 공중합체 (I '-1)	질량부			100							
	블록 공중합체 (I '-2)					100						
	블록 공중합체 (I '-3)						100					
	블록 공중합체 (I '-4)							100				
	블록 공중합체 (I '-5)								100			
	블록 공중합체 (I '-6)									100		
	블록 공중합체 (I '-7)										100	
	블록 공중합체 (I '-8)											100
(II)	폴리스티렌 수지	질량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(III)	연화제	질량부	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
평가 결과												
1 사이클의 히스테리시스 로스율 (1) (%)			15.5	13.9	100	33.2	23.8	34.5	50.1	55.0	-	-
2 사이클의 히스테리시스 로스율 (2) (%)			10.5	10.2	100	11.4	7.85	12.0	20.8	24.5	-	-
(2)/(1)			0.68	0.73	1.00	0.34	0.33	0.35	0.41	0.45	-	-
100% 모듈러스 (MPa)			0.26	0.24	파단	2.68	1.64	3.50	2.35	4.21	-	-

- ; 성형 불량에 의해 시트 제작할 수 없음

[0537]

[0538] [실시예 44 ~ 51, 및 비교예 51 ~ 60]

[0539] 표 12 에 기재된 각 성분을 표 12 에 나타내는 비율로, 배치 믹서를 사용하여 230 ℃ 및 스크루 회전수 200 rpm 의 조건하에서 용융 혼련하고, 열가소성 엘라스토머 조성물을 제작했다.

[0540] 얻어진 열가소성 엘라스토머 조성물을 240 ℃, 10 MPa 하중으로 3 분간 압축 성형함으로써 두께 약 0.5 mm 의 시트를 얻었다. 얻어진 시트에 대해, 상기와 같이 물성 평가를 실시했다. 결과를 표 12 에 나타낸다.

표 12

			실시예										비교예									
			44	45	46	47	48	49	50	51	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
열가소성 엘라스토머 조성물		단위																		
	블록 공중합체(I-1)	질량부	100	100	100	100	85	65	65	65										
	블록 공중합체(I-2)										100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	블록 공중합체(I'-1)	질량부																		
	블록 공중합체(I'-2)																			
	블록 공중합체(I'-3)						15	35	35	35										
	블록 공중합체(I'-4)																			
	블록 공중합체(I'-5)																			
	블록 공중합체(I'-6)																			
	블록 공중합체(I'-7)																			
	블록 공중합체(I'-8)																			
(II) 폴리스티렌 수지		질량부	20	20	11	43	0	0	25	43	0	40	0	0	31	0	40	40	11	43
(III) 연화제		질량부	20	70	0	0	0	0	0	0	30	120	50	75	77	30	120	120		
평가 결과																				
1 사이클의 히스테리시스 로스율 (1) (%)			15.4	13.2	18.3	19.8	13.8	17.2	14.1	18.0	88.2	20.8	20.7	22.4	20.5	–	24.2	23.4	21.6	27.6
2 사이클의 히스테리시스 로스율 (2) (%)			11.0	9.4	12.2	13.4	8.7	9.0	8.6	10.1	79.7	9.6	7.2	17.3	7.6	–	20.2	18.7	8.1	14.6
(2)/(1)			0.71	0.71	0.67	0.68	0.63	0.52	0.61	0.56	0.90	0.46	0.35	0.77	0.37	–	0.83	0.80	0.38	0.53
100% 모듈러스		(MPa)	0.20	0.08	0.29	0.44	0.12	0.14	0.65	0.82	파단	0.36	0.09	0.30	0.62	–	0.39	0.39	0.32	0.92

–; 성형 불량에 의해 시트 제작할 수 없음

[0541]

[0542] [실시예 52 ~ 61, 및 비교예 61 ~ 62]

[0543] (1) 열가소성 엘라스토머 조성물의 제작

[0544] 표 13 에 기재된 각 성분을 표 13 에 나타내는 비율로, 배치 믹서를 사용하여 230 ℃ 및 스크루 회전수 200 rpm 의 조건하에서 용융 혼련하고, 열가소성 엘라스토머 조성물을 제작했다.

[0545] (2) 멜트 블로우 부직포의 제작

[0546] 표 13 에 기재된 열가소성 엘라스토머 조성물을 40 mmϕ 단축 압출기로 용융 후, 300 ℃ 의 다이에 이송했다. 0.3 mmϕ 의 오리피스가 1 mm 피치로 배열되고, 양측에 가열 기체의 분사용 슬릿을 갖는 멜트 블로운 방사 장치를 사용하여, 1 홀당 0.3 g/min 의 토출량으로 폴리머를 토출하고, 300 ℃ 로 가열한 공기를 1 m 폭당 2.8 Nm^3/min 의 열풍량으로 분사하여 세화 (細化) 했다. 이것을 노즐 하방 15 cm 에 설치된 철망 벨트 상에서 포집하여 후방의 권취기로 인취하여, 부직포 (신축성 부재) 를 얻었다. 얻어진 부직포는, 겉보기 중량 150 g/m^2, 필라멘트 직경 (평균 섬유 직경) 9 ㎛ 였다.

[0547] (3) 평가

[0548] 전술한 멜트 블로우 부직포를 240 ℃ 에서 재용융시키고, 그 후, 10 MPa 하중으로 3 분간 압축 성형함으로써 두께 약 0.5 mm 의 시트를 얻었다. 얻어진 시트에 대해, 상기와 같이 물성 평가를 실시했다. 결과를 표

13 에 나타낸다.

표 13

			실시예											비교예	
			52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	61	62
열가소성 엘라스토머 조성물		단위													
	블록 공중합체 (I-1)	질량부	100	100	100		100	100	85	65	65	65			
	블록 공중합체 (I-2)					100									
	블록 공중합체 (I'-1)	질량부							15	35	35	35	100	100	100
	블록 공중합체 (I'-2)														
	블록 공중합체 (I'-3)														
	블록 공중합체 (I'-4)														
	블록 공중합체 (I'-5)														
	블록 공중합체 (I'-6)														
	블록 공중합체 (I'-7)														
	블록 공중합체 (I'-8)														
(II)	폴리스티렌 수지	질량부	0	20	20	0	11	43	0	0	25	43	0	0	0
(III)	연화제	질량부	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
평가 결과															
1 사이클의 히스테리시스 로스율 (1)		(%)	15.5	17.5	15.4	13.9	13.9	17.5	10.5	13.1	10.7	13.7	-	33.2	-
2 사이클의 히스테리시스 로스율 (2)		(%)	10.5	10.8	11.0	10.2	9.3	10.2	6.6	6.8	6.51	7.68	-	11.4	-
(2)/(1)			0.68	0.62	0.71	0.73	0.67	0.58	0.63	0.52	0.61	0.56	-	0.34	-
100%모듈러스		(MPa)	0.08	0.40	0.20	0.19	0.17	0.67	0.20	0.43	0.47	0.48	-	2.68	-

-; 성형 불량에 의해 시트 제작할 수 없음

[0549]

[0550] 실시예에 관련된 신축성 부재는, 1 사이클째의 히스테리시스 로스율 (L_1) 이 20 % 이하이며, 탄성 회복성이 우수하다. 또, 실시예에 관련된 신축성 부재는, 2 사이클째의 히스테리시스 로스율 (L_2) 도 낮고, 또 이들의 비 (L_2/L_1) 가 높다.

[0551] 이것에 대해, 비교예에 관련된 신축성 부재는, 모두 1 사이클째의 히스테리시스 로스율 (1) 이 20 % 를 초과하고 있어, 실시예에 관련된 신축성 부재보다 탄성 회복성이 열등하다.