



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I495670 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：102122574

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08J3/12 (2006.01) C08F297/04 (2006.01)
C08F8/04 (2006.01) C08L53/02 (2006.01)
C08L23/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/26 日本 2012-143103

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：草之瀨康弘 KUSANOSE, YASUHIRO (JP)；堀內美花 HORIUCHI, MIKA (JP)；八木則子 YAGI, NORIKO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200833722A

CN 101506277A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

氫化嵌段共聚物丸粒、聚烯烴系樹脂組合物及其成形體

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種成為丸粒彼此不會黏連、進而透明性、柔軟性、滲出性、及低燃燒灰分量優異之成形體的氫化嵌段共聚物丸粒及其成形體。

本發明之氫化嵌段共聚物丸粒具有氫化嵌段共聚物 A 之丸粒成形體 100 質量份、與聚乙烯系粉體 B 之防銹粉 0.01~1.5 質量份，且上述氫化嵌段共聚物 A 具有至少 1 個以乙烯基芳香族單體單元作為主體之聚合物嵌段 a、與至少 1 個氫化前之 1,2-鍵量與 3,4-鍵量之合計為 40~90% 且以共軛二烯單體單元作為主體之聚合物嵌段 b，上述氫化嵌段共聚物 A 之硬度(JIS-A)為 30~67°，上述氫化嵌段共聚物 A 中之上述聚合物嵌段 a 之含量為 5~30 質量%，上述聚乙烯系粉體 B 之數量平均分子量為 15,000 以下，平均粒徑為 1~15 μ m，靜止角為 45~70°。

發明摘要

※ 申請案號：102/122574

C08J 3/12 (2006.01)

※ 申請日：102.6.25

※IPC 分類：C08F 287/04 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

【發明名稱】

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

氫化嵌段共聚物丸粒、聚烯烴系樹脂組合物及其成形體

【中文】

本發明之目的在於提供一種成為丸粒彼此不會黏連、進而透明性、柔軟性、滲出性、及低燃燒灰分量優異之成形體的氫化嵌段共聚物丸粒及其成形體。

本發明之氫化嵌段共聚物丸粒具有

氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體100質量份、與聚乙烯系粉體B之防銹粉0.01~1.5質量份，且

上述氫化嵌段共聚物A具有至少1個以乙烯基芳香族單體單元作為主體之聚合物嵌段a、與至少1個氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40~90%且以共軛二烯單體單元作為主體之聚合物嵌段b，

上述氫化嵌段共聚物A之硬度(JIS-A)為30~67°，

上述氫化嵌段共聚物A中之上述聚合物嵌段a之含量為5~30質量%，

上述聚乙烯系粉體B之數量平均分子量為15,000以下，平均粒徑為1~15 μm，靜止角為45~70°。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

氫化嵌段共聚物丸粒、聚烯烴系樹脂組合物及其成形體

【技術領域】

本發明係關於一種氫化嵌段共聚物丸粒、聚烯烴系樹脂組合物及其成形體。

【先前技術】

包含共軛二烯單體與乙烯基芳香族單體之氫化嵌段共聚物即便不進行硫化亦於常溫下具有與經硫化之天然橡膠或合成橡膠相同之彈性，耐候性、耐熱性優異，且於高溫下具有與熱塑性樹脂相同之加工性。因此，該氫化嵌段共聚物亦廣泛地實際應用於家電零件、汽車零件、電線被覆、工業零件、黏接著材等或包裝材料、醫療器具等。

又，於具有包含含量相對較低之乙烯基芳香族單體之嵌段、與共軛二烯單體之乙烯鍵量相對較高之嵌段的氫化嵌段共聚物中調配聚丙烯系樹脂所獲得之聚丙烯系樹脂組合物成為透明性、柔軟性優異之材料，尤其是於醫療用途、被覆材、包裝材、玩具等活用透明性之用途中得以廣泛利用。

近年來，軟質氯乙烯樹脂之代替研究不斷推進。作為具有柔軟性之代替材料，揭示有一種包含使具有包含乙烯基芳香族單體之嵌段與共軛二烯單體部之乙烯鍵量為62%以上之嵌段的共聚物氫化而成之氫化嵌段共聚物、及聚丙烯系樹脂的組合物(例如參照專利文獻1)。

又，揭示有一種以高生產率獲得具有乙烯鍵量較高之共軛二烯單體嵌段與分子量分佈較窄之乙烯基芳香族單體嵌段、且分子量分佈較窄的氫化嵌段共聚物之製造方法(例如參照專利文獻2)。

進而，揭示有一種對將氫化苯乙烯系彈性體、橡膠用軟化劑、聚丙烯加以熔融混合所獲得之熱塑性彈性體組合物之丸粒防銹粉平均粒徑為150 μm 以下之聚丙烯微粒子而成的熱塑性彈性體丸粒(例如參照專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]國際公開第2000/15681號

[專利文獻2]國際公開第2008/020476號

[專利文獻3]日本專利特開2002-371136號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，於專利文獻1中記載之聚合物中，僅獲得包含乙烯基芳香族單體之嵌段之分子量分佈較寬、丸粒非常容易黏連的氫化嵌段共聚物。

又，於專利文獻2中，儘管黏連性於一定程度上得以改良，但需進而調配丸粒防黏連劑。例如記載有為了改良氫化嵌段共聚物之黏連性而調配丸粒防黏連劑之情況，作為丸粒防黏連劑，記載有硬脂酸鈣、硬脂酸鎂、硬脂酸鋅、伸乙基雙硬脂醯胺、滑石、非結晶矽、金屬皂等。

進而，於專利文獻3中，對氫化嵌段共聚物丸粒使用聚丙烯粒子作為防銹粉而使黏連性得以改良，但由於使用具有特定結構之共聚物而製成聚烯烴樹脂組合物時與聚烯烴樹脂之相容性過於良好而完全收入至組合物中，故而一部分防銹粉不易滲出至表面，因此表面平滑性有改善之餘地。又，根據共聚物之結構，關於應力白化性亦有問題。

本發明係鑒於上述先前技術之問題而成者，其目的在於提供一種獲得丸粒彼此不會黏連，進而透明性、表面平滑性、應力白化性、

柔軟性、滲出性、及低燃燒灰分量優異之成形體的氫化嵌段共聚物丸粒，聚烯烴系樹脂組合物及其成形體。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人爲了解決上述課題而反覆進行努力研究，結果發現藉由對某特定結構之氫化嵌段共聚物丸粒防銹粉具有特定之分子結構、物性、平均粒徑之聚乙烯系粉體，而可防止氫化嵌段共聚物丸粒之黏連，以及發現如此防止黏連之氫化嵌段共聚物丸粒、及包含該丸粒之聚烯烴系樹脂組合物、及包含該組合物之成形品有效地解決上述課題，從而完成本發明。

即，本發明如下所述。

[1]

一種氫化嵌段共聚物丸粒，其具有

氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體100質量份、與聚乙烯系粉體B之防銹粉0.01～1.5質量份，且

上述氫化嵌段共聚物A具有至少1個以乙烯基芳香族單體單元作爲主體之聚合物嵌段a、與至少1個氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計爲40～90%且以共軛二烯單體單元作爲主體之聚合物嵌段b，

上述氫化嵌段共聚物A之硬度(JIS-A)爲30～67°，

上述氫化嵌段共聚物A中之上述聚合物嵌段a之含量爲5～30質量%，

上述聚乙烯系粉體B之數量平均分子量爲15,000以下，平均粒徑爲1～15 μm，靜止角爲45～70°。

[2]

如前項[1]之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚乙烯系粉體B附著於上述氫化嵌段共聚物A之表面。

[3]

如前項[1]或[2]之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚乙烯系粉體B之熔點為110°C以上。

[4]

如前項[1]至[3]中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚合物嵌段b之烯烴性不飽和雙鍵中之80%以上經氫化。

[5]

如前項[1]至[4]中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述乙烯基芳香族單體單元包含苯乙烯單元，且

上述共軛二烯單體單元包含丁二烯單元。

[6]

如前項[1]至[5]中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚合物嵌段b之氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40～60%。

[7]

如前項[1]至[5]中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚合物嵌段b之氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計超過60%且為90%以下。

[8]

如前項[1]至[7]中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述氫化嵌段共聚物A為

上述聚合物嵌段a-上述聚合物嵌段b(b1)-上述聚合物嵌段a-上述聚合物嵌段b(b2)

之4型結構，且

相對於上述氫化嵌段共聚物A整體，上述b2為0.5～9質量%，上述b1之質量較上述b2之質量大50質量%以上。

[9]

如前項[1]至[8]中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚乙

烯系粉體B之平均粒徑為 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，

上述聚乙烯系粉體B之靜止角為 $50 \sim 65^\circ$ 。

[10]

一種成形體，其包含如前項[1]至[9]中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒。

[11]

一種聚烯烴系樹脂組合物，其含有如前項[1]至[9]中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒、與聚烯烴系樹脂C，且

上述氫化嵌段共聚物丸粒/上述聚烯烴系樹脂C = $3 \sim 97$ 質量份/ $97 \sim 3$ 質量份。

[12]

一種成形體，其包含如前項[11]之聚烯烴系樹脂組合物。

[發明之效果]

根據本發明，可獲得一種獲得丸粒彼此不會黏連，進而透明性、表面平滑性、應力白化性、柔軟性、滲出性、及低燃燒灰分量優異之成形體的氫化嵌段共聚物丸粒，聚烯烴系樹脂組合物及其成形體。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

以下詳細說明用以實施本發明之形態(以下簡稱為「本實施形態」)。本發明並不限定於以下之實施形態，可於其主旨之範圍內進行各種變形而實施。

[氫化嵌段共聚物丸粒]

本實施形態之氫化嵌段共聚物丸粒(以下亦稱為「氫化嵌段共聚物丸粒X」)具有

氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體100質量份、與聚乙烯系粉體B之防銹粉0.01~1.5質量份，且

上述氫化嵌段共聚物A具有至少1個以乙烯基芳香族單體單元作為主體之聚合物嵌段a、與至少1個氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40~90%且以共軛二烯單體單元作為主體之聚合物嵌段b，

上述氫化嵌段共聚物A之硬度(JIS-A)為30~67°，

上述氫化嵌段共聚物A中之上述聚合物嵌段a之含量為5~30質量%，

上述聚乙烯系粉體B之數量平均分子量為15,000以下，平均粒徑為1~15 μm ，靜止角為45~70°。

本實施形態之氫化嵌段共聚物丸粒X係對氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體防銹粉聚乙烯系粉體B而成者。聚乙烯系粉體B較佳為附著於氫化嵌段共聚物A之表面。藉此，有黏連性更提高之傾向。

聚乙烯系粉體B之含量相對於氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體100質量份，為0.01~1.5質量份，較佳為0.05~1.0質量份，更佳為0.1~0.8質量份，進而較佳為0.2~0.6質量份。藉由聚乙烯系粉體B之含量為上述範圍內，有防黏連效果更優異、以氫化嵌段共聚物及該氫化嵌段共聚物丸粒作為基礎之聚烯烴系樹脂組合物之成形體透明性更優異的傾向。

作為確認聚乙烯系粉體B附著於氫化嵌段共聚物A之丸粒表面之方法，並無特別限定，例如可藉由如下方式確認：利用甲醇清洗500g之氫化嵌段共聚物丸粒X，使甲醇清洗液蒸發，回收聚乙烯系粉體B。

於本說明書中，構成聚合物之各單體單元之命名係依據單體單元所源自之單體之命名。例如所謂「乙烯基芳香族單體單元」，意指使作為單體之乙烯基芳香族化合物聚合結果所生成之聚合物之構成單

元，其結構為源自取代乙烯基之取代伸乙基之兩個碳成為鍵結部位的分子結構。又，所謂「共軛二烯單體單元」，意指使作為單體之共軛二烯聚合結果所生成之聚合物之構成單元，其結構為源自共軛二烯單體之烯烴之兩個碳成為鍵結部位的分子結構。

< 氫化嵌段共聚物A >

本實施形態中所使用之氫化嵌段共聚物A具有至少1個以乙烯基芳香族單體單元作為主體之聚合物嵌段a、與至少1個氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40～90%且以共軛二烯單體單元作為主體之聚合物嵌段b，且氫化嵌段共聚物A中之上述聚合物嵌段a之含量為5～30質量%。又，氫化嵌段共聚物A之硬度(JIS-A)為30～67°。

(聚合物嵌段a)

聚合物嵌段a係以乙烯基芳香族單體單元作為主體，於氫化嵌段共聚物A中包含至少1個，於氫化嵌段共聚物A中之含量為5～30質量%。作為本實施形態中所使用之乙烯基芳香族單體，並無特別限定，例如可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、二乙烯苯、1,1-二苯乙烯、N,N-二甲基-對胺基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-對胺基乙基苯乙烯等。其中，較佳為可列舉苯乙烯。該等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。藉由乙烯基芳香族單體單元包含苯乙烯單元，有獲取性、製造性更優異之傾向。

再者，所謂本說明書中所使用之用語「作為主體」，係指特定之單體單元之含量為60質量%以上。聚合物嵌段a中之乙烯基芳香族單體單元之含量較佳為60質量%以上，更佳為80質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上。藉由乙烯基芳香族單體單元之含量為上述範圍內，有獲得(聚合物嵌段a與聚合物嵌段b之相分離性提高)機械物性更優異之成形體之傾向。

氫化嵌段共聚物A中之聚合物嵌段a之含量為5～30質量%，較佳

為10～25質量%，更佳為12～23質量%。藉由聚合物嵌段a之含量為上述範圍內，有製造性、所獲得之聚烯烴系樹脂組合物之柔軟性、應力白化性、透明性更優異之傾向。

(聚合物嵌段b)

聚合物嵌段b之氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40～90%，以共軛二烯單體單元作為主體，於氫化嵌段共聚物A中包含至少1個。作為本實施形態中所使用之共軛二烯單體，並無特別限定，例如可列舉具有1對共軛雙鍵之二烯烴。作為上述共軛二烯單體，並無特別限定，例如可列舉：1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等丁二烯類；1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。其中，較佳為丁二烯類，更佳為1,3-丁二烯。該等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。藉由共軛二烯單體單元包含丁二烯單元，有獲取性、製造性更優異之傾向。

氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40～90%。藉由氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40～90%，有所獲得之聚烯烴系樹脂組合物之柔軟性、應力白化性、透明性更優異之傾向。

作為第1態樣，氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計較佳為40～60%，更佳為43～58%，進而較佳為45～55%。藉由氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為上述範圍內，有衝擊性、於低溫下之柔軟性、於低溫下之強韌性更優異之傾向。

作為第2態樣，氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計較佳為超過60%且為90%以下，更佳為65～90%，進而較佳為70～90%。藉由氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為上述範圍內，有所獲得之成形體之表面平滑性、柔軟性、透明性更優異之傾向。

再者，氫化前之1,2-鍵量與氫化前之3,4-鍵量之合計可藉由實施例中記載之方法而求出。

聚合物嵌段b中之共軛二烯單體單元之含量較佳為60質量%以上，更佳為80質量%以上，進而較佳為90質量%以上，進而更佳為95質量%以上。藉由共軛二烯單體單元之含量為上述範圍內，有獲得(聚合物嵌段a與聚合物嵌段b之相分離性提高)機械物性更優異之成形體之傾向。

聚合物嵌段b亦可具有烯烴性不飽和雙鍵。聚合物嵌段b之烯烴性不飽和雙鍵之氫化比例較佳為50%以上，更佳為65%以上，進而較佳為80%以上，進而更佳為90%以上。藉由氫化比例為上述範圍內，有所獲得之氫化嵌段共聚物或聚烯烴系樹脂組合物之耐熱性、耐候性、機械強度、柔軟性、應力白化性、透明性、或與聚丙烯等聚烯烴系樹脂之相溶性更優異之傾向。氫化比例之上限並無特別限制，較佳為100%。再者，氫化嵌段共聚物中之基於共軛二烯單體之乙烯鍵量或氫化嵌段共聚物之氫化率可使用核磁共振裝置(NMR)而求出。

又，共軛二烯單體部分之微結構(順式、反式、乙烯基之比率)可藉由後述極性化合物等之使用而任意改變。

上述之中，乙烯基芳香族單體單元通常為苯乙烯單元，上述共軛二烯單體單元就獲取性、製造性之觀點而言，較佳為丁二烯單元。

氫化嵌段共聚物A中之聚合物嵌段b之含量較佳為70~95質量%，更佳為75~90質量%，進而較佳為77~88質量%。藉由聚合物嵌段b之含量為上述範圍內，有製造性、所獲得之聚烯烴系樹脂組合物之柔軟性、應力白化性、透明性更優異之傾向。

(聚合物嵌段c)

本實施形態中所使用之氫化嵌段共聚物A亦可進而具有氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為5~30%、且以共軛二烯單體單元作為主體之聚合物嵌段c。藉由氫化嵌段共聚物A進而包含聚合物嵌段c，有與聚乙烯系樹脂之相溶性或耐油性、及黏性更提高之傾向。

再者，氫化嵌段共聚物A中之聚合物嵌段c之含量較佳為35質量%以下，更佳為30質量%以下，進而較佳為25質量%以下。藉由聚合物嵌段c之含量為上述範圍內，有所獲得之聚烯烴系樹脂組合物之柔軟性、透明性更優異之傾向。

(聚合物嵌段d)

本實施形態中所使用之氫化嵌段共聚物A亦可進而包含無規地包含共軛二烯單體單元與乙烯基芳香族單體單元之聚合物嵌段d。藉由氫化嵌段共聚物A進而包含聚合物嵌段d，有所獲得之成形體之耐損傷性或低反彈性更提高之傾向。再者，共軛二烯單體單元與乙烯基芳香族單體單元並無特別限定，可使用與上述相同者。

再者，氫化嵌段共聚物A中之聚合物嵌段d之含量較佳為35質量%以下，更佳為30質量%以下，進而較佳為25質量%以下。藉由聚合物嵌段d之含量為上述範圍內，有所獲得之聚烯烴系樹脂組合物之柔軟性、透明性更優異之傾向。

(氫化嵌段共聚物A之製造方法)

(氫化前之嵌段共聚物之製造方法)

氫化前之嵌段共聚物並無特別限定，例如藉由於烴溶劑中使用鋰起始劑進行陰離子活性聚合而獲得。作為烴溶劑，並無特別限定，例如可列舉：正丁烷、異丁烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷等脂肪族烴類；環己烷、環庚烷、甲基環庚烷等脂環式烴類；或苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烴。

又，作為鋰起始劑，並無特別限定，例如可列舉碳數1至20之脂肪族及芳香族烴鋰化合物。該鋰化合物包括1分子中包含1個鋰之化合物，1分子中包含複數個鋰之二鋰化合物、三鋰化合物、四鋰化合物。例如可列舉：正丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、正戊基鋰、正己基鋰、苄基鋰、苯基鋰、甲苯基鋰、二異丙烯基苯與

第二丁基鋰之反應產物、進而二乙烯苯、第二丁基鋰與少量之1,3-丁二烯之反應產物等。其中，就聚合活性之方面而言，較佳為正丁基鋰、第二丁基鋰。

鋰起始劑之使用量取決於目標嵌段共聚物之分子量，一般而言較佳為0.01~0.5 phm(相對於單體每100質量份之質量份)，更佳為0.03~0.3 phm，進而較佳為0.05~0.15 phm。

於本實施形態中，於將鋰起始劑作為聚合起始劑而使共軛二烯單體與乙烯基芳香族單體嵌段共聚時，可添加三級胺化合物作為極性化合物。作為三級胺化合物，並無特別限定，例如可列舉下述式所表示之化合物，



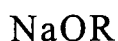
(式中， R^1 、 R^2 、及 R^3 為碳數1至20之烴基或具有三級胺基之烴基)。

作為上述化合物，並無特別限定，例如可列舉：三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、N,N-二甲基苯胺、N-乙基哌啶、N-甲基吡咯啶、N,N,N',N'-四甲基伸乙基二胺、N,N,N',N'-四乙基伸乙基二胺、1,2-二哌啶基乙烷、三甲胺基乙基哌啶、N,N,N',N'',N''-五甲基伸乙基三胺、N,N'-二辛基-對苯二胺等。其中，較佳為N,N,N',N'-四甲基伸乙基二胺。

三級胺化合物係用以提高聚合物嵌段b之氫化前之乙烯鍵量而使用。其使用量可根據目標聚合物嵌段b之氫化前之乙烯鍵量(氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計)進行調節。於將聚合物嵌段b之氫化前之乙烯鍵量調整為40~90%之情形時之三級胺化合物之使用量並無特別限定，例如相對於鋰起始劑，較佳為0.1~4(莫耳/Li)，更佳為0.2~3(莫耳/Li)。

於本實施形態中，於嵌段共聚時亦可使烷醇鈉共存。作為可

使用之烷醇鈉，並無特別限定，例如可列舉下述式所表示之化合物。其中，較佳為具有碳原子數3～6之烷基之烷醇鈉，更佳為第三丁醇鈉、第三戊醇鈉，



(式中，R為碳原子數2～12之烷基)。

本實施形態中所使用之烷醇鈉之使用量相對於三級胺化合物，較佳為0.010以上且未達0.1(莫耳比)，更佳為0.010以上且未達0.08(莫耳比)，進而較佳為0.010以上且未達0.06(莫耳比)，進而更佳為0.015以上且未達0.05(莫耳比)。藉由烷醇鈉之使用量為上述範圍內，可以高生產率獲得具有氫化前之乙烯鍵量較高之聚合物嵌段b與分子量分佈較窄之聚合物嵌段a、且分子量分佈較窄、且高強度的嵌段共聚物。

於本實施形態中，將鋰起始劑作為聚合起始劑而使共軛二烯單體與乙烯基芳香族單體嵌段共聚合之方法並無特別限制，可為分批聚合，亦可為連續聚合，或者亦可為該等之組合。為了獲得分子量分佈較窄、高強度之嵌段共聚物，尤佳為分批聚合方法。聚合溫度通常為0℃～150℃，較佳為30℃～120℃，更佳為40℃～100℃。聚合所需之時間根據條件而有所不同，通常為24小時以內，較佳為0.1～10小時。又，聚合系之環境較佳為設為氮氣等惰性氣體環境。聚合壓力只要為對於上述聚合溫度範圍內將單體及溶劑維持為液相而言充分之壓力之範圍即可，並無特別限定。進而，較佳為聚合系內不存在如使起始劑及活性聚合物惰性化之雜質，例如水、氧、二氧化碳等。

於本實施形態中，亦可使利用如上所述之方法所獲得之嵌段共聚物之活性末端與加成含官能基原子團之改性劑進行加成反應，亦可使上述活性末端與使利用如上所述之方法所獲得之嵌段共聚物偶合之偶合劑進行反應。作為含官能基原子團，並無特別限定，例如可列舉

含有至少1種選自羥基、羰基、硫羰基、醯鹵化物基、酸酐基、羧基、硫羧酸基、醛基、硫醛基、羧酸酯基、醯胺基、磺酸基、磺酸酯基、磷酸基、磷酸酯基、胺基、亞胺基、腈基、吡啶基、喹啉基、環氧基、硫環氧基、硫基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、鹵化矽基、矽烷醇基、烷氧基矽基、鹵化錫基、烷氧基錫基、苯基錫基等中之官能基的原子團。

作為具有官能基之改性劑，並無特別限定，例如可列舉：四縮水甘油基間苯二甲胺、四縮水甘油基-1,3-雙胺基甲基環己烷、 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、4-甲氧基二苯甲酮、 γ -縮水甘油氧基乙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基二甲基苯氧基矽烷、雙(γ -縮水甘油氧基丙基)甲基丙氧基矽烷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、N,N'-二甲基丙烯基脲、N-甲基吡咯啉酮等。於本實施形態中，加成反應之反應溫度較佳為0～150℃，更佳為20～120℃。改性反應所需之時間根據其他條件而有所不同，較佳為24小時以內，更佳為0.1～10小時。

作為偶合劑，並無特別限定，作為2官能偶合劑，可應用先前公知者，例如可列舉：三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二氯二甲氧基矽烷、二氯二乙氧基矽烷、三氯甲氧基矽烷、三氯乙氧基矽烷等烷氧基矽烷化合物；二氯乙烷、二溴乙烷、二甲基二氯矽烷、二甲基二溴矽烷等二鹵素化合物；苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸苯酯、苯二甲酸酯類等酸酯類等。

又，作為3官能以上之多官能偶合劑，並無特別限制，可應用先前公知者，可列舉：例如三元以上之多元醇類；環氧化大豆油、二縮水甘油基雙酚A、1,3-雙(N,N'-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷等多元環氧化合物；通式 $R_{4-n}SiX_n$ (此處，R表示碳數1～20之烴基，X表示

鹵素， n 表示3～4之整數)所表示之鹵化矽化合物，例如甲基三氯矽烷、第三丁基三氯矽烷、四氯化矽及該等之溴化物等；通式 $R_{4-n}SnX_n$ (此處， R 表示碳數1～20之烴基， X 表示鹵素， n 表示3～4之整數)所表示之鹵化錫化合物，例如甲基三氯化錫、第三丁基三氯化錫、四氯化錫等多元鹵化合物。又，除此以外，亦可列舉碳酸二甲酯或碳酸二乙酯等。

(氫化反應)

於本實施形態中，作為較佳之氫化觸媒，並無特別限定，例如可列舉：二茂鈦化合物、還原性有機金屬化合物、或二茂鈦化合物與還原性有機金屬化合物之混合物。作為二茂鈦化合物，可使用日本專利特開平8-109219號公報中所記載之化合物。作為具體例，可列舉：雙環戊二烯基二氯化鈦、單五甲基環戊二烯基三氯化鈦等具有至少1個以上之具有(取代)環戊二烯基骨架、茚基骨架或茚基骨架之配位子的化合物。又，作為還原性有機金屬化合物，可列舉：有機鋰等有機鹼金屬化合物、有機鎂化合物、有機鋁化合物、有機硼化合物或有機鋅化合物等。於本實施形態中，氫化反應通常於0～200℃、更佳為30～150℃之溫度範圍內實施。

氫化反應所使用之氫之壓力通常推薦0.1～15 MPa，較佳為0.2～10 MPa，更佳為0.3～5 MPa。又，氫化反應時間通常為3分鐘～10小時，較佳為10分鐘～5小時。氫化反應可以分批製程、連續製程、或該等之組合中之任意形態實施。

如上所述般所獲得之氫化嵌段共聚物之溶液可視需要除去觸媒殘渣，自溶液分離共聚物。作為溶劑之分離方法，例如可列舉：於反應液中添加丙酮或醇等對於共聚物而言為不良溶劑之極性溶劑而使聚合物沈澱而回收的方法、將反應液於攪拌下投入熱水中並藉由蒸汽汽提除去溶劑而回收之方法、或直接加熱聚合物溶液而蒸餾去除溶劑之

方法等。再者，可於本實施形態中所使用之氫化嵌段共聚物中添加各種酚系穩定劑、磷系穩定劑、硫系穩定劑、胺系穩定劑等穩定劑。

本實施形態中所使用之氫化嵌段共聚物A具有至少1個以乙烯基芳香族單體單元作為主體之聚合物嵌段a、至少1個氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40~90%且以共軛二烯單體作為主體之聚合物嵌段b，進而視需要亦可包含聚合物嵌段c、及/或聚合物嵌段d。上述氫化嵌段共聚物A之聚合物結構並無特別限定，例如可列舉具有如下述式所表示之結構者。

$a-b-a$ 、 $a-(b-a)_n$ 、 $(a-b)_nX$ 、 $a-b1-a-b2$ 、 $a-(b1-a)_n-b2$ 、 $b2-a-(b1-a)_n-b2$ 、 $c-b-a$ 、 $c-a-b$ 、 $(c-a-b)_nX$ 、 $c-a-b-a$ 、 $a-c-b-a$ 、 $a-c-b$ 、 $(a-c-b)_nX$ 、 $a-d-b$ 、 $a-d-b-a$ 、 $(a-d-b)_nX$ 、 $a-b-d$ 、 $a-b-d-a$ 、 $(a-b-d)_nX$ 、 $c-d-b-a$ 、 $d-c-b-a$ 、 $a-c-b-d$ 、 $a-d-c-b$ 、 $(a-d-c-b)_nX$ 、 $a-c-d-b$ 、 $(a-c-d-b)_nX$

於上式中，a為聚合物嵌段a，b、b1、及b2為經氫化之聚合物嵌段b，c為經氫化之包含共軛二烯單體單元之聚合物嵌段c，d為經氫化之無規地包含共軛二烯單體單元與乙烯基芳香族單體單元之聚合物嵌段d。再者，各聚合物嵌段之邊界無需明瞭地加以區別。又，n表示括號內之重複數，為1以上之整數，較佳為1~5之整數。X表示改性劑殘基或偶合劑殘基。又，a之質量可相同亦可不同。

於本實施形態中，就耐黏連性關係而言，較佳為相對於偶合前之嵌段共聚物100質量%而使50質量%以上偶合。又，就所獲得之氫化嵌段共聚物或聚烯烴系樹脂組合物之柔軟性、應力白化性、表面平滑性、透明性之觀點而言，嵌段共聚物之結構較佳為a-b-a、a-b1-a-b2等進行逐次聚合而成之共聚物，更佳為a-b1-a-b2。

上述之中，氫化嵌段共聚物A較佳為聚合物嵌段a-聚合物嵌段b(b1)-聚合物嵌段a-聚合物嵌段b(b2)之4型結構。

b2之含量相對於氫化嵌段共聚物A 100質量%，較佳為0.5~9質

量%，更佳為1～7.5質量%，進而較佳為2～6質量%。又，b1之質量相對於b2之質量100質量%，較佳為大50質量%以上者，更佳為大60質量%以上者，進而較佳為大65質量%以上者。藉由使用具有上述結構之氫化嵌段共聚物，於使用聚乙烯系粉體B作為防銹粉時，聚乙烯粉末不會完全收入至氫化嵌段共聚物中，因此有表面性變得良好、且氫化嵌段共聚物與聚烯烴系樹脂之相溶性優異的傾向。藉此，有所獲得之成形體之透明性、應力白化性、柔軟性、加工性更優異之傾向。

本實施形態中所使用之嵌段共聚物之重量平均分子量較佳為40,000～500,000，更佳為50,000～300,000。又，利用凝膠滲透層析法(GPC)所測定之單一波峰之分子量分佈較佳為1.3以下，更佳為1.2以下，進而較佳為1.1以下，進而更佳為1.08以下。再者，氫化嵌段共聚物及聚合物嵌段a之分子量係基於利用藉由GPC之測定所獲得之層析圖之波峰、與由市售之標準聚苯乙烯之測定所求出之校準曲線(使用標準聚苯乙烯之波峰分子量而製作)所求出的重量平均分子量。嵌段共聚物及聚合物嵌段a之分子量分佈亦可同樣地由藉由GPC之測定而求出，為重量平均分子量與數量平均分子量之比率。再者，數量平均分子量、重量平均分子量、及分子量分佈可利用實施例中記載之方法而求出。

本實施形態中所使用之氫化嵌段共聚物之熔融流動速率(ASTM D1238：230℃，2.16 Kg荷重)就氫化嵌段共聚物之生產性、成形加工性之觀點而言，較佳為0.5～60(測定單位：g/10 min)，更佳為1～55，進而較佳為2～50，進而更佳為3～45。再者，熔融流動速率可利用實施例中記載之方法而求出。

本實施形態中所使用之氫化嵌段共聚物之硬度(JIS-A)就柔軟性與防黏連效果之觀點而言，為30～67°，較佳為30～65°，更佳為35～60°。再者，硬度可利用實施例中記載之方法而求出。

< 氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體 >

將如上所述般所獲得之氫化嵌段共聚物A丸粒化。丸粒化可使用先前公知之方法而進行。例如可列舉如下方法等：由單軸或雙軸擠出機將氫化嵌段共聚物A以股線狀擠出並進行水冷或氣冷後，藉由股線切割機進行切割；於單軸或雙軸擠出機之模嘴部前面設置旋轉刀，將剛自模嘴擠出後之股線狀氫化嵌段共聚物A於水流中或水中進行切割；藉由開口滾筒、班布里混合機進行熔融混合後，藉由輥成形為片狀，進而將該片材切割成短條狀後，藉由製粒機切割成立方狀丸粒。再者，氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體之大小、形狀並無特別限制。

又，用語「丸粒成形體」不僅意指丸粒形狀，亦意指屑粒形狀之成形體。氫化嵌段共聚物A之屑粒化可使用先前公知之方法而進行。例如可列舉藉由自氫化嵌段共聚物A之溶液或漿料中蒸汽汽提溶劑而獲得之方法等。再者，氫化嵌段共聚物A之屑粒之大小、形狀並無特別限制。

< 聚乙烯系粉體B >

本實施形態中所使用之聚乙烯系粉體B之數量平均分子量為15,000以下，平均粒徑為1~15 μm ，靜止角為45~70°。粉體B為聚乙烯系粉體，較佳為均聚乙烯粉體，更佳為高密度聚乙烯粉體。藉由使用上述粉體，所獲得之成形體之表面平滑性、透明性、成形體表面之低滲出性、於高pH值下使用時之低析出性、低燃燒灰分量優異。

又，聚乙烯系粉體B所含之源自聚乙烯觸媒等之殘存金屬量較佳為30 ppm以下，更佳為25 ppm以下，進而較佳為20 ppm以下。作為殘存金屬成分，並無特別限定，例如可列舉：Ti、Mg、Fe、Al、Ca、包含該等金屬之化合物。藉由殘存金屬量為30 ppm以下，有所獲得之成形體之表面之低滲出性、於高pH值下使用時之低析出性、低燃燒灰分量、及安全性(對於食品、醫療用途)更優異之傾向。再者，殘存

金屬量可藉由實施例中記載之方法而求出。

又，聚乙烯系粉體B所含之殘存低聚物量較佳為0.3 wt%以下，更佳為0.25 wt%以下，進而較佳為0.2 wt%以下。藉由殘存低聚物量為0.3 wt%以下，有所獲得之成形體之表面之低滲出性、低燃燒灰分量、及安全性(對於食品、醫療用途)更優異之傾向。再者，殘存低聚物量可藉由實施例中記載之方法而求出。

進而，聚乙烯系粉體B所含之灰分量較佳為0.01 wt%以下，更佳為0.08 wt%以下，進而較佳為0.06 wt%以下。藉由灰分量為0.008 wt%以下，有所獲得之成形體之表面之低滲出性、低燃燒灰分量、及安全性(對於食品、醫療用途)更優異之傾向。再者，灰分量可藉由實施例中記載之方法而求出。

又，聚乙烯系粉體B較佳為不含除金屬成分、殘存低聚物、及灰分以外之雜質(穩定劑等)。藉此，有所獲得之成形體之表面之低滲出性、於高pH值下使用時之低析出性、低燃燒灰分量、及安全性(對於食品、醫療用途)更優異之傾向。

聚乙烯系粉體B所含之聚乙烯之藉由頻率1 Hz下之動態黏彈性測定所獲得之40℃之剛性率G'較佳為500 MPa以上。藉由使用上述聚乙烯，有防黏連效果更優異之傾向。

又，聚乙烯系粉體B之熔點較佳為110℃以上，更佳為115℃以上，進而較佳為117℃以上，進而更佳為120℃以上，最佳為123℃以上。藉由熔點為上述範圍內，有防黏連效果更優異之傾向。聚乙烯系粉體B之熔點可藉由實施例中記載之方法而求出。

聚乙烯系粉體B之密度較佳為0.94以上，更佳為0.95以上，進而較佳為0.96以上。藉由聚乙烯系粉體B之密度為上述範圍內，有防黏連效果更優異之傾向。

聚乙烯系粉體B之數量平均分子量為15,000以下，較佳為1,000～

15,000，更佳為1,000～10,000，進而較佳為1,000～5,000，進而更佳為1,000～3,000。藉由聚乙烯系粉體B之數量平均分子量為15,000以下，防黏連效果、所獲得之成形體之表面平滑性、及透明性更優異。

又，分子量分佈曲線之波峰數只要數量平均分子量為15,000以下，則可為1個，亦可為2個，亦可為複數個。分子量分佈曲線之波峰數為1個之情形時之分子量分佈較佳為1.5～5，更佳為2～4.5，進而較佳為2.5～4，進而更佳為3～3.8。又，於分子量分佈曲線之波峰數為複數個之情形時，只要整體之數量平均分子量為15,000以下，則亦可以30質量%以下之比例包含數量平均分子量為20,000～300,000之範圍之波峰成分。藉由使用上述聚乙烯系粉體B，有防黏連效果、所獲得之成形體之表面平滑性、及透明性更優異之傾向。

再者，聚乙烯系粉體B之分子量係利用藉由GPC之測定所獲得之層析圖之波峰之分子量、基於由市售之標準聚苯乙烯之測定所求出之校準曲線(使用標準聚苯乙烯之波峰分子量而製作)所求出的數量平均分子量。聚乙烯系粉體B之分子量分佈亦可同樣地由藉由GPC之測定而求出，為重量平均分子量與數量平均分子量之比率。

又，平均粒徑為1～15 μm ，較佳為1～10 μm ，更佳為2～8 μm 。藉由平均粒徑為上述範圍內，作為防銹粉之聚乙烯系粉體B之防止氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體彼此黏連，即防止氫化嵌段共聚物丸粒X彼此黏連的效果、或聚烯烴系樹脂組合物之成形體之應力白化性、透明性等優異。

進而，聚乙烯系粉體B之最大粒徑(<99.9%)較佳為30 μm 以下，更佳為28 μm 以下，進而較佳為26 μm 以下，進而更佳為24 μm 以下。藉由最大粒徑為上述範圍內，作為防銹粉之聚乙烯系粉體B之防止氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體彼此黏連，即防止氫化嵌段共聚物丸粒X彼此黏連的效果、或聚烯烴系樹脂組合物之成形體之應力白化性、

透明性等優異。

再者，所謂「平均粒徑」、「最大粒徑」，係使用雷射繞射散射式粒度分佈測定器進行測定，且所謂「平均粒徑」，意指測定值之以質量分佈計成為50%之累積值之粒徑。再者，平均粒徑及最大粒徑可藉由實施例中記載之方法進行測定。

聚乙烯系粉體B之靜止角為 $45 \sim 70^\circ$ ，較佳為 $50 \sim 65^\circ$ ，更佳為 $52 \sim 62^\circ$ 。藉由聚乙烯系粉體B之靜止角為上述範圍內，而防止氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體彼此黏連、進而防止氫化嵌段共聚物丸粒X彼此黏連的效果(於氫化嵌段共聚物丸粒A上之易緊密附著性)或聚乙烯系粉體B之進料穩定性更優異。再者，靜止角可藉由實施例中記載之方法進行測定。

(聚乙烯系粉體B之製造方法)

聚乙烯系粉體B之製造方法並無特別限定，可使用先前公知之方法而進行。例如可列舉：使聚乙烯溶解於溶劑中後進行粉碎而製造之化學粉碎、或噴射磨機粉碎等。

[氫化嵌段共聚物丸粒X之製造方法]

又，氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體、與聚乙烯系粉體B之混合方法並無特別限制，可藉由如下方法等進行：利用滾筒等混合機混合兩者；使將聚乙烯系粉體B於界面活性劑之存在下或不存在下分散於水中而成之分散液接觸氫化嵌段共聚物A之丸粒；於由擠出機以股線狀擠出氫化嵌段共聚物A並進行水冷、利用股線切割機進行切割的步驟中，於冷卻水中添加上述聚乙烯系粉體B之分散液。

藉由使用上述所獲得之聚乙烯系粉體B、與氫化嵌段共聚物A之4型結構a-b1-a-b2，而有所獲得之聚烯烴系樹脂組合物之柔軟性、應力白化性、表面平滑性、透明性之平衡性更優異之傾向。

[聚烯烴系樹脂組合物]

本實施形態之聚烯烴系樹脂組合物含有上述氫化嵌段共聚物丸粒X、與聚烯烴系樹脂C，氫化嵌段共聚物丸粒X/聚烯烴系樹脂(以下亦稱為「X/C」)=3~97質量份/97~3質量份。X/C雖取決於目標用途之要求性能，但為3~97質量份/97~3質量份，較佳為10~90質量份/90~10質量份，更佳為20~80質量份/80~20質量份。藉由X/C為上述範圍內，有柔軟性與機械物性之平衡性更優異之傾向。

作為聚烯烴系樹脂C，並無特別限定，例如較佳為聚丙烯系樹脂。藉由包含聚丙烯，有聚烯烴系樹脂組合物之柔軟性、應力白化性、透明性更優異之傾向。

作為所使用之聚丙烯系樹脂，並無特別限定，例如可列舉：晶質丙烯均聚物、晶質乙烯-丙烯共聚物、晶質丙烯- α -烯烴共聚物等。該等可單獨使用，亦可併用2種以上。

作為晶質乙烯-丙烯共聚物，並無特別限定，例如可列舉包含丙烯均聚物部分與乙烯-丙烯無規共聚物部分之晶質乙烯-丙烯嵌段共聚物。

作為晶質丙烯- α -烯烴共聚物所使用之 α -烯烴，並無特別限定，例如碳數為4以上之 α -烯烴，較佳為碳數為4~20之 α -烯烴，更佳為碳數為4~12之 α -烯烴。作為上述 α -烯烴，並無特別限定，例如可列舉：1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯等。作為晶質丙烯- α -烯烴共聚物，並無特別限定，例如可列舉：晶質丙烯-1-丁烯共聚物、晶質丙烯-1-己烯共聚物等。

其中，較佳為晶質丙烯均聚物、晶質乙烯-丙烯嵌段共聚物、或該等之混合物。

於本實施形態中，聚烯烴系樹脂組合物之燃燒後之灰分較佳為0.05質量%以下，更佳為0.04質量%以下，進而較佳為0.03質量%以下。

[成形體]

本實施形態之成形體係包含氫化嵌段共聚物丸粒X者，或係包含上述聚烯烴系樹脂組合物者。本實施形態之成形體可活用作片材、膜、管等各種形狀之射出成形品、中空成形品、壓空成形品、真空成形品、擠出成形品用等。尤其是包含本實施形態之聚丙烯系樹脂組合物之成形體之柔軟性、應力白化性之平衡性優異，且於成形品表面無滲出等析出、即便於高pH值下使用亦無析出，燃燒灰分量較少，粗糙性或透明性優異，可廣泛地用於汽車方面、建築方面、各種包裝材料、日用品等。其中，可較佳地用作片材、膜等各種包裝材料，食品用途成形體，管、輸液袋等醫療用途成形體，紙尿布、生理用品等不織布用材料、衛生材料用途成形體，光學用途成形體。

[實施例]

以下，藉由實施例具體說明本實施形態，但本實施形態並不限定於該等實施例。於實施例及比較例中，藉由以下說明之方法進行氫化嵌段共聚物之製備，製造聚烯烴系樹脂組合物，並進行物性之比較。此時，氫化嵌段共聚物之特性或聚烯烴系樹脂組合物之物性係以下述方式進行測定。

[測定方法]

1) 聚合物嵌段a之含量(以下亦稱為「苯乙烯含量」、氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計(以下亦稱為「共軛二烯之乙烯鍵量」、基於共軛二烯化合物之不飽和鍵之氫化率

聚合物嵌段a之含量(苯乙烯含量)、氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計(共軛二烯之乙烯鍵量)、基於共軛二烯化合物之不飽和鍵之氫化率係藉由核磁共振譜分析(NMR)進行測定。測定係於如下條件下進行：測定機器係使用JNM-LA400(JEOL製造，商品名)，溶劑係使用氘氯仿，樣品濃度50 mg/mL，觀測頻率為400 MHz，化學位移基準係使

用TMS(四甲基矽烷)，脈衝延遲2.904秒，掃描次數64次，脈衝寬度45°，及測定溫度26℃。

2)數量平均分子量、重量平均分子量、分子量分佈、及偶合率之測定

氫化嵌段共聚物A之數量平均分子量、及重量平均分子量係藉由GPC測定(裝置：LC-10(島津製作所製造，商品名)，管柱：TSKgelGMHXL(4.6 mm ID×30 cm)2根，溶劑：四氫呋喃)，以基於市售之標準聚苯乙烯之聚苯乙烯換算分子量的形式求出。又，氫化嵌段共聚物A之分子量分佈係以所獲得之重量平均分子量與數量平均分子量之比的形式求出。又，氫化嵌段共聚物A之偶合率係使用GPC測定之分子量分佈中之偶合前之波峰面積與偶合後之波峰面積而求出。

又，樹脂系聚合物粉體B之數量平均分子量、及重量平均分子量係藉由GPC測定(裝置：HLC-8121(Tosoh，商品名)，管柱：TSKgelGMHHR-H(20)HT(7.8 mm ID×30 cm)2根，溶劑：鄰二氯苯(DCB))，以基於市售之標準聚苯乙烯之聚苯乙烯換算分子量的形式求出。又，樹脂系聚合物粉體B之分子量分佈係以所獲得之重量平均分子量與數量平均分子量之比的形式求出。

3)熔融流動速率(以下亦稱為「MFR」)

氫化嵌段共聚物A之MFR係依據ASTM D1238，於230℃下以2.16 Kg荷重進行測定。

4)氫化嵌段共聚物A之硬度(JIS-A)

依據JIS K6253，將4片實施例1～4、比較例1～11中所獲得之片材重疊，利用A型硬度計測定瞬間之值。

5)熔點

樹脂系聚合物粉體B之熔點係利用示差掃描熱量測定裝置(DSC，MAC Science DSC3200S)進行測定。

6)殘存金屬量

又，樹脂系聚合物粉體B中之殘存金屬量係利用使用電感耦合電漿(Inductivity coupled plasma(ICP)，島津製作所股份有限公司製造，ICPS-7510)之元素分析進行測定。

7)平均粒徑及最大粒徑

樹脂系聚合物粉體B之平均粒徑及最大粒徑係使用雷射繞射散射式粒度分佈測定器(島津製作所股份有限公司製造，SALD-300V)進行測定。

8)靜止角

樹脂系聚合物粉體B之靜止角係藉由依據JIS R-9301-2之注入法進行測定。

9)灰分量

將樹脂系聚合物粉體B放入磁性坩堝中並進行秤量，於電爐內於750℃下進行6小時之灰化。灰分量係藉由下述計算式而求出。

$$\text{灰分量(\%)} = [\text{灰分重量(g)} / \text{樹脂系聚合物粉體B重量(g)}] \times 100$$

10)低聚物量

樹脂系聚合物粉體B中之低聚物量係藉由GC/MS(Gas Chromatography-Mass Spectrophotometer，氣相層析質譜儀)(Agilent Technologies6890/5973MSD)、與萃取物重量測定對藉由樹脂系聚合物粉體B之甲醇溶劑索氏萃取之可溶成分進行分析而求出。

11)黏連試驗方法

實施例1～4、比較例1～11中所獲得之氫化嵌段共聚物丸粒X之耐黏連性係將氫化嵌段共聚物A之丸粒60 g與特定量之樹脂系聚合物粉體B裝入聚乙烯袋中並充分攪拌後，移至直徑6 cm之圓筒狀金屬製容器內，施加1160 g之荷重並於60℃下靜置20小時，其後自金屬製容器中取出丸粒，振動後，測定3連球以上之丸粒重量之比例而進行評價。

12) 氫化嵌段共聚物丸粒X之硬度(JIS-A)

依據JIS K6253，將4片實施例1～4、比較例1～11中所獲得之片材重疊，利用A型硬度計測定瞬間之值。

13) 透明性

對於實施例1～4、比較例1～11中所獲得之片材，及實施例5～8、比較例12～22中所獲得之膜，使用日本電色工業公司製造之裝置名「NDH-1001DP」測定霧度，進行評價。

14) 拉伸彈性模數

依據JIS K6251，將實施例5～8、比較例12～22中所獲得之膜沖裁成JIS5號試驗片，以拉伸速度200 mm/min進行測定。

15) 應力白化性(耐彎折白化性)之評價方法

將實施例5～8、比較例12～22中所獲得之膜細切成長度5 cm、寬度1 cm，沿長度方向完全彎折180°後恢復為原狀，目測白化之程度而進行判斷。

○：未白化。

△：稍殘留條紋痕跡。

×：明顯殘留白色條紋。

16) 表面平滑性

使用雷射顯微鏡(KEYENCE公司製造：VK-X8500)，測定實施例5～8、比較例12～22中所獲得之膜之表面粗糙度(10點平均粗糙度：Rz)。

17) 滲出性

將實施例1～4、比較例1～11中所獲得之片材，及實施例5～8、比較例12～22中所獲得之膜細切成長度5 cm、寬度1 cm，沿長度方向彎折180°並利用夾具加以固定，於室溫與121℃之環境下放置24小時，藉由目視觀察低分子量物之滲出及起霜之有無，以下述基準進行

評價。

○：完全無滲出。

△：稍有滲出。

×：有滲出。

18) 於高pH值下之析出性

將實施例5～8、比較例12～22中所獲得之膜細切成長度10 cm、寬度5 cm。將所獲得之2片膜放入300 mL之玻璃製容器中，於121℃下加熱20分鐘。其後，精確地添加氫氧化鉀水溶液(pH值8.5)200 mL，加以密封後於室溫下放置1週，藉由目視觀察析出物之有無，以下述基準進行評價。

○：完全無析出。

△：稍有析出。

×：有析出。

19) 燃燒灰分量

將實施例1～4、比較例1～11中所獲得之片材，及實施例5～8、比較例12～22中所獲得之膜各2 g設為樣品，放入磁性坩堝中並進行秤量，於電爐內於750℃下進行6小時之灰化。灰分量係使用下述計算式而算出。

$$\text{灰分量(\%)} = [\text{灰分重量(g)} / \text{樣品重量(g)}] \times 100$$

20) 落錘衝擊試驗

使用東洋精機製造之落錘衝擊試驗機(DART IMPACT TESTER)，依據JIS K7124，將實施例5～8、比較例12～22中所獲得之膜細切成長度30 cm、寬度30 cm，於下述條件下實施落錘衝擊試驗。基於所獲得之衝擊強度，以下述基準進行評價。

於衝擊頭直徑 = 50 mm、衝擊頭重量 = 2.2 kg、落錘高度 = 45 cm～150 cm之條件下進行測定，

◎：衝擊強度為32 J以上

○：衝擊強度為28 J以上且未達32 J

×：衝擊強度未達28 J

[使用原料]

又，實施例及比較例中所使用之氫化嵌段共聚物A、防銹粉粉體B、聚丙烯系樹脂C如下所述。

< 氫化嵌段共聚物A >

(氫化觸媒之製備)

氫化嵌段共聚物A之氫化反應所使用之氫化觸媒係利用下述方法進行製備。於經氮氣置換之反應容器內添加經乾燥、純化之環己烷1 L，添加雙(η⁵-環戊二烯基)二氯化鈦100毫莫耳，一面充分攪拌一面添加包含三甲基鋁200毫莫耳之正己烷溶液，使其於室溫下反應約3天。

(氫化嵌段共聚物A之製備)

< A-1 >

使用內容積為10 L之攪拌裝置及附夾套之槽型反應器，進行分批聚合。首先添加1 L之環己烷，其後相對於全部單體100質量份添加正丁基鋰(以下稱為Bu-Li)0.065質量份，相對於Bu-Li 1莫耳添加N,N,N',N'-四甲基伸乙基二胺(以下亦稱為「TMEDA」)1.8莫耳，相對於TMEDA添加第三戊醇鈉(以下稱為NaOAm)0.04莫耳。作為第1步驟，係歷時10分鐘投入包含苯乙烯6.5質量份之環己烷溶液(濃度20質量%)，其後進而使聚合10分鐘(聚合過程中將溫度控制為60℃)。繼而，作為第2步驟，係歷時60分鐘投入包含丁二烯82質量份之環己烷溶液(濃度20質量%)，其後進而使其聚合10分鐘(聚合過程中將溫度控制為60℃)。繼而，作為第3步驟，歷時10分鐘投入包含苯乙烯6.5質量份之環己烷溶液(濃度20質量%)，其後進而使其聚合10分鐘(聚合過

程中將溫度控制為60℃)。繼而，作為第4步驟，歷時5分鐘投入包含丁二烯5質量份之環己烷溶液(濃度20質量%)，其後進而使其聚合10分鐘(聚合過程中將溫度控制為60℃)。

所獲得之嵌段共聚物係苯乙烯含量13質量%，丁二烯嵌段部之氫化前之乙烯鍵量78%，重量平均分子量160,000，分子量分佈1.05。

繼而，於所獲得之嵌段共聚物中相對於嵌段共聚物100質量份而添加以鈦計100 ppm之上述氫化觸媒，於氫壓0.7 MPa、溫度70℃下進行氫化反應。其後添加甲醇，繼而相對於嵌段聚合物100質量份而添加3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸十八烷基酯0.3質量份作為穩定劑。所獲得之氫化嵌段共聚物(A-1)之氫化率為98%，MFR為5 g/10 min。將所獲得之氫化嵌段共聚物(A-1)之解析結果示於表1。

< A-2 >

以與氫化嵌段共聚物(A-1)相同之方式製造氫化嵌段共聚物(A-2)。其中，相對於全部單體100質量份而將Bu-Li設為0.11質量份，相對於Bu-Li 1莫耳而將TMEDA設為0.45莫耳，不添加NaOAm，將第1、第3步驟之苯乙烯量設為9質量份、第2步驟之丁二烯量設為79質量份、第4步驟之丁二烯量設為3質量份。

所獲得之氫化嵌段共聚物(A-2)係苯乙烯含量18質量%，丁二烯嵌段部之氫化前之乙烯鍵量52%，重量平均分子量110,000，分子量分佈1.03。又，所獲得之氫化嵌段共聚物(A-2)之氫化率為99%，MFR為4 g/10 min。將所獲得之氫化嵌段共聚物(A-2)之解析結果示於表1。

< A-3 >

以與氫化嵌段共聚物(A-2)相同之方式製造氫化嵌段共聚物(A-3)。其中，相對於全部單體100質量份而將Bu-Li設為0.13質量份，相對於Bu-Li 1莫耳而將TMEDA設為0.65莫耳，不添加NaOAm，將第1、第3步驟之苯乙烯量設為9質量份、第2步驟之丁二烯量設為82質量

份。

所獲得之氫化嵌段共聚物(A-3)係苯乙烯含量18質量%，丁二烯嵌段部之氫化前之乙烯鍵量60%，重量平均分子量130,000，分子量分佈1.04。又，所獲得之氫化嵌段共聚物(A-3)之氫化率為99%，MFR為6 g/10 min。將所獲得之氫化嵌段共聚物(A-3)之解析結果示於表1。

< A-4 >

以與氫化嵌段共聚物(A-2)相同之方式製造氫化嵌段共聚物(A-4)。其中，相對於全部單體100質量份而將Bu-Li設為0.13質量份，相對於Bu-Li 1莫耳而將TMEDA設為0.3莫耳，將第1、第3步驟之苯乙烯量設為16質量份、第2步驟之丁二烯量設為68質量份，設為3型結構。

所獲得之氫化嵌段共聚物(A-4)係苯乙烯含量32質量%，丁二烯嵌段部之氫化前之乙烯鍵量35%，重量平均分子量80,000，分子量分佈1.03。又，所獲得之氫化嵌段共聚物(A-4)之氫化率為99%，MFR為3 g/10 min。將所獲得之氫化嵌段共聚物(A-4)之解析結果示於表1。

< A-5 >

以與氫化嵌段共聚物(A-4)相同之方式製造氫化嵌段共聚物(A-5)。其中，相對於全部單體100質量份而將Bu-Li設為0.15質量份，相對於Bu-Li 1莫耳而將TMEDA設為1.5莫耳，將第1步驟之苯乙烯量設為33質量份、第2步驟之丁二烯量設為67質量份，設為2型結構，並且以使聚合結束後作為2官能偶合劑之苯甲酸乙酯之量相對於Bu-Li 1莫耳而成為0.38當量之方式添加苯甲酸乙酯之環己烷溶液，一面將反應機內溫度調整為70℃一面反應10分鐘。

所獲得之氫化嵌段共聚物(A-5)係苯乙烯含量33質量%，丁二烯嵌段部之氫化前之乙烯鍵量75%，偶合率為40%，重量平均分子量100,000，分子量分佈1.71。又，所獲得之氫化嵌段共聚物(A-5)之氫化率為45%，MFR為18 g/10 min。將所獲得之氫化嵌段共聚物(A-5)之

解析結果示於表1。

[表1]

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
苯乙烯含量	(wt%)	13	18	18	32	33
共軛二烯之乙烯鍵量	(%)	78	52	60	35	75
不飽和鍵之氫化率	(%)	98	99	99	99	45
MFR	(g/10 min)	5	4	6	3	18
硬度	(JIS A)	42	60	66	79	73
偶合率	(%)	-	-	-	-	40

< 樹脂系聚合物粉體B(防銹粉劑)>

將所使用之樹脂系聚合物粉體(防銹粉劑)示於表2。

B-1 聚乙烯系粉體(以下亦稱為「PE」)平均粒徑4 μm(Seishin Enterprise股份有限公司製造)

B-2 聚乙烯系粉體 平均粒徑7 μm(Seishin Enterprise股份有限公司製造)

B-3 聚乙烯系粉體 平均粒徑17 μm(Seishin Enterprise股份有限公司製造)

B-4 聚乙烯系粉體 平均粒徑11 μm(Seishin Enterprise股份有限公司製造)

B-5 聚乙烯系粉體 平均粒徑25 μm(Seishin Enterprise股份有限公司製造)

B-6 聚丙烯系粉體(以下亦稱為「PP」)平均粒徑18 μm(Seishin Enterprise股份有限公司製造)

B-7 聚丙烯系粉體 平均粒徑8 μm(Seishin Enterprise股份有限公司製造)

B-8 硬脂酸鈣(以下亦稱為「Cast」)平均粒徑11 μm(日本油脂公司製造)

B-9 伸乙基雙十八醯胺(以下亦稱為「EBS」)平均粒徑18 μm (日本油脂公司製造)

[表2]

		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
種類		PE	PE	PE	PE	PE	PP	PP	Cast	EBS
熔點	($^{\circ}\text{C}$)	121	126	105	115	105	160	145	156	145
殘存金屬量	(ppm)	3.7	18	0.8	81.5	0.8	119.3	35	-	-
數量平均分子量	(Mn)	4500	2200	32000	16000	32000	4800	2500	-	-
平均粒徑	(μm)	4	7	17	11	25	18	8	11	18
最大粒徑	(μm)	13	22	61	44	87	64	28	-	-
靜止角	($^{\circ}$)	59	58	47	57	43	54	62	-	-
灰分量		0.002	0.007	0.001	0.01	0.001	0.012	0.009	9.5	-
低聚物量		0.12	0.17	0.023	0.33	0.023	0.22	0.35	-	-

<聚烯烴系樹脂C>

無規PP樹脂(Japan Polypropylene股份有限公司製造，商品名「NOVATEC EG6D」)

[實施例1～4、比較例1～11]

以氫化嵌段共聚物A之丸粒/粉體B = 100/0.5之調配比，使用滾筒混合兩者，獲得氫化嵌段共聚物丸粒X1～X13。將所獲得之氫化嵌段共聚物丸粒X壓縮成形為厚度2 mm之片材。將氫化嵌段共聚物丸粒X之評價結果示於表3。

再者，利用甲醇清洗實施例1～4之氫化嵌段共聚物丸粒X，使甲醇清洗液蒸發，回收聚乙烯系粉體B，藉此確認聚乙烯系粉體B附著於氫化嵌段共聚物A之丸粒表面。

[表 3]

		實施例1	實施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	實施例3	實施例4	比較例10	比較例11
		X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13	X14	X15
氮化嵌段共 聚物A	種類	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	添加量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂系聚合 物粉體B	種類	B-1	B-2	-	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-1	B-1	B-2	B-2
	添加量	0.5	0.5	0	1.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
耐黏連性		0.7	0.9	99	0.1	42	25	85	5.3	1.8	1.2	2.2	0.3	0.1	0.1	29
透明度		4.4	4.5	4.3	15.7	4.7	4.6	6.2	4.5	4.4	8.5	12.5	4.6	5.3	3.8	4.1
硬度(JIS A)		42	43	42	44	42	42	42	43	43	43	42	61	66	79	73
燃燒灰分量 (wt%)		<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	0.05	<0.02	0.22	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
滲出性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○	○	○

[實施例5～8、比較例12～22]

將實施例1～4、比較例1～11之氫化嵌段共聚物丸粒X、與無規PP樹脂進行混合，獲得實施例5～8、比較例2～22之聚烯烴系樹脂組合物。使用被設定為缸體溫度200℃、T型模頭溫度200℃之螺桿直徑40 mm之附通氣孔之單軸擠出機，於噴出量5 kg/hr、T型模頭狹縫之厚度0.5 mm、模頭狹縫之寬度400 mm、輥軋輥表面溫度45℃下，以厚度成為0.25 mm之方式控制拉取速度，對聚烯烴系樹脂組合物(氫化嵌段共聚物丸粒X/無規PP樹脂 = 30/70)實施擠出膜成形，獲得聚烯烴系樹脂組合物之膜。再者，膜厚係以下述方式求出：將膜寬度裁剪成300 mm之尺寸、長度方向裁剪成200 mm之尺寸，於寬度方向上對5處、上邊與下邊合計10處進行測定，進而對另一片實施同樣之測定，測定合計20處之厚度，獲取平均值。將聚烯烴系樹脂組合物之評價結果示於表4。

[表 4]

	實施例5		實施例6	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20	實施例7	實施例8	比較例21	比較例22
	C1	C2		C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
氫化嵌段共聚物A粒X	X1	X2		X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13	X14	X15
氫化嵌段共聚物A	A-1	A-1		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
樹脂系聚合物粉體B	B-1	B-2		-	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-1	B-1	B-2	B-2
膜厚	0.245	0.248	因黏連而無法成形	因黏連而無法成形	0.2-0.3	因黏連而無法成形	0.23-0.27	因黏連而無法成形	0.247	0.249	0.251	0.253	0.25	0.25	0.253	0.242
透明度	5	6.5			13.5		10.6		10.1	21.2	17.2	9	8	27.8	31.5	
拉伸彈性模數	360	358			365		359		357	361	364	590	650	1100	920	
應力白化性	○	○			○		○		○	△	○	○	△	○	×	×
表面平滑性	13.5	17.5	因黏連而無法成形	因黏連而無法成形	12.2	因黏連而無法成形	23.5	因黏連而無法成形	25	27	29.5	35	19.5	21.5	43.5	48
滲出性	○	○			○		○		○	○	○	○	○	×	×	○
於高pH值下之析出性	○	○	因黏連而無法成形	因黏連而無法成形	○	因黏連而無法成形	○	因黏連而無法成形	○	○	×	○	○	○	○	○
燃燒灰分量	<0.01	<0.01			<0.01		<0.01		0.015	<0.01	<0.01	0.08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
落錘衝擊試驗	○	○	因黏連而無法成形	因黏連而無法成形	×	因黏連而無法成形	○	因黏連而無法成形	○	○	○	○	◎	◎	×	×

再者，比較例12、14、16因黏連而無法成形。又，比較例13、15之成型性不穩定，厚度不均。

本申請案係基於2012年6月26日向日本專利廳提出申請之日本專利申請(日本專利特願2012-143103)者，將其內容以參照之形式組入本說明書中。

[產業上之可利用性]

本發明之包含防銹粉有聚乙烯系粉體B之氫化嵌段共聚物丸粒或聚烯烴系樹脂組合物的成形體可用作片材、膜、管等各種形狀之射出成形品、中空成形品、壓空成形品、真空成形品、擠出成形品等。尤其是本發明之聚烯烴系樹脂組合物之成形品之表面平滑性(片材成形時之輾轉印性)、及成形品之柔軟性、應力白化性之平衡性優異，且於成形品表面無滲出等析出、即便於高pH值下使用亦無析出，燃燒灰分量較少，透明性優異，可廣泛地用於汽車方面、建築方面、各種包裝材料、日用品等。其中，可較佳地用作片材、膜等各種包裝材料，食品用途成形體，管、輸液袋等醫療用途成形體，紙尿布、生理用品等不織布用材料、衛生材料用途成形體，光學用途成形體。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種氫化嵌段共聚物丸粒，其具有

氫化嵌段共聚物A之丸粒成形體100質量份、與聚乙烯系粉體B之防銹粉0.01~1.5質量份，且

上述氫化嵌段共聚物A具有至少1個以乙烯基芳香族單體單元作為主體之聚合物嵌段a、與至少1個氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40~90%且以共軛二烯單體單元作為主體之聚合物嵌段b，

上述氫化嵌段共聚物A之硬度(JIS-A)為30~67°，

上述氫化嵌段共聚物A中之上述聚合物嵌段a之含量為5~30質量%，

上述聚乙烯系粉體B之數量平均分子量為15,000以下，平均粒徑為1~15 μm ，靜止角為45~70°。

2. 如請求項1之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚乙烯系粉體B附著於上述氫化嵌段共聚物A之表面。
3. 如請求項1或2之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚乙烯系粉體B之熔點為110°C以上。
4. 如請求項1或2之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚合物嵌段b之烯烴性不飽和雙鍵中之80%以上經氫化。
5. 如請求項1或2之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述乙烯基芳香族單體單元包含苯乙烯單元，且

上述共軛二烯單體單元包含丁二烯單元。

6. 如請求項1或2之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚合物嵌段b之氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計為40~60%。
7. 如請求項1或2之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚合物嵌段b之

氫化前之1,2-鍵量與3,4-鍵量之合計超過60%且為90%以下。

8. 如請求項1或2之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述氫化嵌段共聚物A為

上述聚合物嵌段a-上述聚合物嵌段b(b1)-上述聚合物嵌段a-上述聚合物嵌段b(b2)之4型結構，且

相對於上述氫化嵌段共聚物A整體，上述b2為0.5～9質量%，上述b1之質量比上述b2之質量大50質量%以上。

9. 如請求項1或2之氫化嵌段共聚物丸粒，其中上述聚乙烯系粉體B之平均粒徑為1～10 μm ，

上述聚乙烯系粉體B之靜止角為50～65°。

10. 一種成形體，其包含如請求項1至9中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒。

11. 一種聚烯烴系樹脂組合物，其含有如請求項1至9中任一項之氫化嵌段共聚物丸粒、與聚烯烴系樹脂C，且

上述氫化嵌段共聚物丸粒/上述聚烯烴系樹脂C = 3～97質量份/97～3質量份。

12. 一種成形體，其包含如請求項11之聚烯烴系樹脂組合物。