



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116323691 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 30

(21) 申请号 202180069695.7	(72) 发明人 加藤大祐
(22) 申请日 2021.10.08	(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务 所(普通合伙) 11413
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 116323691 A	专利代理师 陈玲 刘继富
(43) 申请公布日 2023.06.23	(51) Int.Cl.
(30) 优先权数据 2020-175294 2020.10.19 JP	C08L 23/00 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2023.04.11	C08L 53/02 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2021/037373 2021.10.08	C08F 297/04 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02022/085492 JA 2022.04.28	C08F 8/04 (2006.01)
(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社	(56) 对比文件
地址 日本东京	CN 101796131 A,2010.08.04
	US 2012088423 A1,2012.04.12
	审查员 王淑英
	权利要求书1页 说明书27页

(54) 发明名称

树脂组合物、伸缩性膜、片以及管

(57) 摘要

本发明提供一种树脂组合物,其含有氢化嵌段共聚物组合物和聚烯烃系热塑性树脂C,该氢化嵌段共聚物组合物含有特定的通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A和特定的通式(B)所表示的氢化嵌段共聚物B,氢化嵌段共聚物A与氢化嵌段共聚物B的重量比处于特定的范围,且构成氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率处于特定的范围。

1. 一种树脂组合物,其含有氢化嵌段共聚物组合物以及聚烯烃系热塑性树脂C,所述氢化嵌段共聚物组合物具有下述通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A和下述通式(B)所表示的氢化嵌段共聚物B,

所述氢化嵌段共聚物组合物中的所述氢化嵌段共聚物A与所述氢化嵌段共聚物B的重量比(A/B)为10/90~80/20,

构成所述氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率为10~100%,



在所述通式(A)和通式(B)中,Ar1^a、Ar2^a、Ar1^b以及Ar2^b为芳香族乙烯基聚合物嵌段,HD^a和HD^b为共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段,HD^a和HD^b中的包含被氢化了的共轭二烯单体单元的共轭二烯单体单元的含量分别为80重量%以上,所述共轭二烯单体单元为异戊二烯单元,HD^a和HD^b的乙烯基键含量分别为10~80摩尔%,HD^b的乙烯基键含量相对于HD^a的乙烯基键含量的比为0.95~1.05,Ar1^a的重均分子量(Mw(Ar1^a))为2000~5000,Ar2^a的重均分子量(Mw(Ar2^a))相对于Ar1^a的重均分子量(Mw(Ar1^a))的比(Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a))为2.6~66,Ar2^b的重均分子量(Mw(Ar2^b))相对于Ar1^b的重均分子量(Mw(Ar1^b))的比(Mw(Ar2^b)/Mw(Ar1^b))为0.95~1.05。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分的全部重复单元中的芳香族乙烯基单体单元所占的比例为20~70重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述氢化嵌段共聚物组合物的所述通式(A)和通式(B)中的HD^a和HD^b的乙烯基键含量分别为20~80摩尔%。

4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,在所述氢化嵌段共聚物组合物的所述通式(A)和通式(B)中,Ar1^b以及Ar2^b的重均分子量分别处于2000~40000的范围,HD^a和HD^b的重均分子量分别处于10000~300000的范围。

5. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述聚烯烃系热塑性树脂C的含量相对于所述氢化嵌段共聚物A和所述氢化嵌段共聚物B的合计含量的比率(C/A+B)以重量比计为10/90~90/10。

6. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,构成所述氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分整体的重均分子量为30000~400000。

7. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述聚烯烃系热塑性树脂C为聚丙烯系树脂。

8. 一种伸缩性膜,其是使用权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物而成的。

9. 一种片,其是使用权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物而成的。

10. 一种管,其是使用权利要求1~7中任一项所述的树脂组合物而成的。

树脂组合物、伸缩性膜、片以及管

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物,更详细而言,涉及能够提供以高水平兼顾拉伸应力和恢复力、耐冲击性优异、热稳定性也优异的成型体的树脂组合物。

背景技术

[0002] 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)等芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物是在各种方面都具有特征性的性质的热塑性弹性体,因此被用于各种用途。即使在热塑性弹性体中,芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物也由于特别富有伸缩性而被用作要求伸缩性的膜、片、管等的材料。

[0003] 像这样包含芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的树脂组合物可被用作要求伸缩性、特别是兼顾拉伸应力和恢复力的成型体的材料。但是,拉伸应力和恢复力存在提高其中一者的特性则另一者的特性降低的倾向,拉伸应力和恢复力存在所谓的此消彼长(trade-off)的关系,因此要求兼顾这二者。此外,为了提高成型体的耐久性等,作为树脂组合物,要求能够改善得到的成型体的耐冲击性、热稳定性的树脂组合物。

[0004] 例如,专利文献1中公开了一种氢化嵌段共聚物,其在分子中具有以共轭二烯化合物为主体的聚合物嵌段(C)、以共轭二烯化合物为主体的聚合物嵌段(B)和以芳香族乙烯基化合物为主体的聚合物嵌段(S),上述聚合物嵌段(B)包含聚合物嵌段(B1)和(B2),在上述氢化嵌段共聚物中,上述聚合物嵌段(C)的含量为1~20质量%,上述聚合物嵌段(B)的含量为73~97质量%,上述聚合物嵌段(S)的含量为1~15质量%,上述聚合物嵌段(C)的氢化前的乙烯基键量为1~25mol%,上述聚合物嵌段(B1)的乙烯基键量为40~60mol%,上述聚合物嵌段(B2)的乙烯基键量为60~100mol%,氢化率为80mol%以上。但是,在专利文献1的技术中,不能以高水平兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。此外,在专利文献1的技术中,得到的成型体的耐冲击性不足,因此要求改善耐冲击性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2017/188190号。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,本发明的目的在于提供一种树脂组合物,其能够提供以高水平兼顾拉伸应力和恢复力、耐冲击性优异、热稳定性也优异的成型体。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等为了实现上述目的进行了研究,结果发现,根据含有氢化嵌段共聚物组合物和聚烯烃系热塑性树脂C的树脂组合物,能够提供以高水平兼顾拉伸应力和恢复力、

耐冲击性优异、热稳定性也优异的成型体,上述氢化嵌段共聚物组合物含有特定的通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A和特定的通式(B)所表示的氢化嵌段共聚物B,氢化嵌段共聚物A与氢化嵌段共聚物B的重量比处于特定的范围、且构成氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率处于特定的范围,从而完成了本发明。

[0012] 即,根据本发明,可提供一种树脂组合物,其含有氢化嵌段共聚物组合物和聚烯烃系热塑性树脂C,上述氢化嵌段共聚物组合物具有下述通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A和下述通式(B)所表示的氢化嵌段共聚物B,

[0013] 上述氢化嵌段共聚物组合物中的上述氢化嵌段共聚物A与上述氢化嵌段共聚物B的重量比(A/B)为10/90~80/20,

[0014] 构成上述氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率为10~100%。

[0015] $\text{Ar1}^a\text{-HD}^a\text{-Ar2}^a$ (A)

[0016] $\text{Ar1}^b\text{-HD}^b\text{-Ar2}^b$ (B)

[0017] (在上述通式(A)和通式(B)中, Ar1^a 、 Ar2^a 、 Ar1^b 以及 Ar2^b 为芳香族乙烯基聚合物嵌段, HD^a 和 HD^b 为共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段, Ar2^a 的重均分子量($\text{Mw}(\text{Ar2}^a)$)相对于 Ar1^a 的重均分子量($\text{Mw}(\text{Ar1}^a)$)的比($\text{Mw}(\text{Ar2}^a)/\text{Mw}(\text{Ar1}^a)$)为2.6~66, Ar2^b 的重均分子量($\text{Mw}(\text{Ar2}^b)$)相对于 Ar1^b 的重均分子量($\text{Mw}(\text{Ar1}^b)$)的比($\text{Mw}(\text{Ar2}^b)/\text{Mw}(\text{Ar1}^b)$)为0.95~1.05。)

[0018] 在本发明的树脂组合物中,优选上述氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分的全部重复单元中的芳香族乙烯基单体单元所占的比例为20~70重量%。

[0019] 在本发明的树脂组合物中,优选上述氢化嵌段共聚物组合物的上述通式(A)和通式(B)中的 HD^a 和 HD^b 的乙烯基键含量分别为1~80摩尔%。

[0020] 在本发明的树脂组合物中,优选在上述氢化嵌段共聚物组合物的上述通式(A)和通式(B)中, Ar1^a 、 Ar1^b 以及 Ar2^b 的重均分子量分别处于2000~40000的范围, HD^a 和 HD^b 的重均分子量分别处于10000~300000的范围。

[0021] 在本发明的树脂组合物中,优选上述聚烯烃系热塑性树脂C相对于上述氢化嵌段共聚物A和上述氢化嵌段共聚物B的合计含量的含量的比率(C/A+B)以重量比计为10/90~90/10。

[0022] 在本发明的树脂组合物中,优选构成上述氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分整体的重均分子量为30000~400000。

[0023] 在本发明的树脂组合物中,优选上述聚烯烃系热塑性树脂C为聚丙烯系树脂。

[0024] 此外,根据本发明,可提供使用上述任一者所记载的树脂组合物而成的伸缩性膜、片、管。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,能够提供一种树脂组合物,其能够提供以高水平兼顾拉伸应力和恢复力、耐冲击性优异、热稳定性也优异的成型体。

具体实施方式

[0027] 本发明的树脂组合物含有氢化嵌段共聚物组合物和聚烯烃系热塑性树脂C,上述氢化嵌段共聚物组合物含有后述通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A和后述通式(B)所表示的氢化嵌段共聚物B,

[0028] 上述氢化嵌段共聚物组合物中的上述氢化嵌段共聚物A与上述氢化嵌段共聚物B的重量比(A/B)为10/90~80/20,

[0029] 构成上述氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率为10~100%。

[0030] 本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物含有下述通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A和下述通式(B)所表示的氢化嵌段共聚物B。

[0031] $\text{Ar1}^a\text{-HD}^a\text{-Ar2}^a$ (A)

[0032] $\text{Ar1}^b\text{-HD}^b\text{-Ar2}^b$ (B)

[0033] 在上述通式(A)中, Ar1^a 、 Ar2^a 为芳香族乙烯基聚合物嵌段, Ar2^a 的重均分子量($M_w(\text{Ar2}^a)$)相对于 Ar1^a 的重均分子量($M_w(\text{Ar1}^a)$)的比($M_w(\text{Ar2}^a)/M_w(\text{Ar1}^a)$)为2.6~66。此外, HD^a 为共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段。

[0034] 此外, 在上述通式(B)中, Ar1^b 、 Ar2^b 为芳香族乙烯基聚合物嵌段, Ar2^b 的重均分子量($M_w(\text{Ar2}^b)$)相对于 Ar1^b 的重均分子量($M_w(\text{Ar1}^b)$)的比($M_w(\text{Ar2}^b)/M_w(\text{Ar1}^b)$)为0.95~1.05。此外, HD^b 为共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段。

[0035] 作为本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物, 没有特别限定, 优选仅包含氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B作为聚合物成分。

[0036] 氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B的芳香族乙烯基聚合物嵌段 Ar1^a 、 Ar2^a 、 Ar1^b 、 Ar2^b 为由芳香族乙烯基单体单元构成的聚合物嵌段。

[0037] 作为用于构成芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基单体, 只要是芳香族乙烯基化合物, 则没有特别限定。作为芳香族乙烯基化合物, 可举出例如: 苯乙烯; α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、5-叔丁基-2-甲基苯乙烯等用烷基取代的苯乙烯类; 2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-溴苯乙烯、2-甲基-4,6-二氯苯乙烯、2,4-二溴苯乙烯等用卤原子取代的苯乙烯类; 乙烯基萘等。在这些中, 优选使用苯乙烯。这些芳香族乙烯基单体在各芳香族乙烯基聚合物嵌段中能够分别单独使用或者组合两种以上使用。此外, 在各芳香族乙烯基聚合物嵌段中, 可以使用相同的芳香族乙烯基单体, 也可以使用不同的芳香族乙烯基单体。各芳香族乙烯基聚合物嵌段中的芳香族乙烯基单体单元的含量相对于芳香族乙烯基聚合物嵌段整体优选为80重量%以上, 更优选为90重量%以上, 特别优选实质上为100重量%。

[0038] 此外, 构成氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B的芳香族乙烯基聚合物嵌段 Ar1^a 、 Ar2^a 、 Ar1^b 、 Ar2^b 可以分别包含除芳香族乙烯基单体单元以外的单体单元。作为构成除芳香族乙烯基单体单元以外的单体单元的单体, 可举出: 1,3-丁二烯、异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)等共轭二烯单体; α , β -不饱和腈单体; 不饱和羧酸或酸酐单体; 不饱和羧酸酯单体; 非共轭二烯单体等。

[0039] 各芳香族乙烯基聚合物嵌段中的除芳香族乙烯基单体单元以外的单体单元的含量相对于芳香族乙烯基聚合物嵌段整体优选为20重量%以下, 更优选为10重量%以下, 特别优选实质上为0重量%。

[0040] 构成氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段 HD^a 、 HD^b 为由共轭二烯单体单元构成的聚合物嵌段, 且其为构成聚合物嵌段的共轭二烯单体单元中至少一部分被氢化而成的。

[0041] 作为用于构成共轭二烯单体单元的共轭二烯单体,只要是共轭二烯化合物,则没有特别限定。作为共轭二烯化合物,可举出例如:1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。从聚合反应性的观点出发,这些中优选使用1,3-丁二烯和/或异戊二烯,特别优选使用异戊二烯。这些共轭二烯单体在各氢化聚合物嵌段中能够分别单独使用,或者组合两种以上使用。此外,在各氢化聚合物嵌段中,可以使用相同的共轭二烯单体,也能够使用不同的共轭二烯单体。各氢化聚合物嵌段中的共轭二烯单体单元(还包含被氢化了的共轭二烯单体单元)的含量相对于共轭二烯聚合物嵌段整体优选为80重量%以上,更优选为90重量%以上,特别优选实质上为100重量%。

[0042] 构成氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段 HD^a 、 HD^b 可以分别包含除共轭二烯单体单元以外的单体单元。作为构成除共轭二烯单体单元以外的单体单元的单体,可举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基单体; α 、 β -不饱和腈单体;不饱和羧酸或酸酐单体;不饱和羧酸酯单体;非共轭二烯单体等。

[0043] 各氢化聚合物嵌段中的除共轭二烯单体单元(还包含被氢化了的共轭二烯单体单元)以外的单体单元的含量相对于共轭二烯聚合物嵌段整体优选为20重量%以下,更优选为10重量%以下,特别优选实质上为0重量%。

[0044] 在构成氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物A中, $Ar2^a$ 的重均分子量($Mw(Ar2^a)$)相对于 $Ar1^a$ 的重均分子量($Mw(Ar1^a)$)的比($Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)$)在2.6~66的范围内,因此,氢化嵌段共聚物A是具有较小的重均分子量的芳香族乙烯基聚合物嵌段 $Ar1^a$ 、共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段 HD^a 、以及具有较大的重均分子量的芳香族乙烯基聚合物嵌段 $Ar2^a$ 依次相连构成的非对称的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的氢化物。

[0045] 在氢化嵌段共聚物A中, $Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)$ 处于2.6~66的范围。无论 $Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)$ 过小或过大,都难以兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。从耐冲击性的观点出发, $Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)$ 优选处于4~40的范围,更优选处于4.5~35的范围。另外,在本发明中,聚合物、聚合物嵌段的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)为基于高效液相色谱的测定的、作为聚苯乙烯换算的值求出的值。

[0046] 另外,构成氢化嵌段共聚物A的具有较小的重均分子量的芳香族乙烯基聚合物嵌段 $Ar1^a$ 的重均分子量($Mw(Ar1^a)$)优选为2000~40000,更优选为2500~30000,进一步优选为3000~10000。通过使 $Mw(Ar1^a)$ 处于上述范围,能够以更高的水平兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。

[0047] 此外,构成氢化嵌段共聚物A的具有较大的重均分子量的芳香族乙烯基聚合物嵌段 $Ar2^a$ 的重均分子量($Mw(Ar2^a)$)优选为5000~250000,更优选为8000~120000,进一步优选为10000~80000。通过使 $Mw(Ar2^a)$ 处于上述范围,能够以更高的水平兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。

[0048] 构成氢化嵌段共聚物A的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段 HD^a 的乙烯基键含量(1,2-乙烯基键和3,4-乙烯基键在全部共轭二烯单体单元中所占的比例)优选为1~80摩尔%,更优选为10~60摩尔%,进一步优选为20~40摩尔%。通过使乙烯基键含量处于上述范围,能够提高氢化嵌段共聚物A与聚烯烃系热塑性树脂C的相容性,能够以更高水平兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段的乙烯基键含量能

够通过使用氘代氯仿作为溶剂的¹H-NMR求出。

[0049] 构成氢化嵌段共聚物A的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^a的重均分子量(Mw(HD^a))优选为10000~300000,更优选为15000~300000,进一步优选为15000~150000,特别优选为20000~80000。

[0050] 芳香族乙烯基单体单元相对于氢化嵌段共聚物A的全部单体单元的含量没有特别限定,优选为30~95重量%,更优选为35~90重量%,进一步优选为40~87重量%,特别优选为43~85重量%。芳香族乙烯基单体单元相对于氢化嵌段共聚物A的全部单体单元的含量能够基于高效液相色谱法的测定中的示差折光仪和紫外检测器的检测强度比而求出。

[0051] 作为氢化嵌段共聚物A整体的重均分子量也没有特别限定,优选为20000~500000,更优选为25000~300000,进一步优选为30000~150000。

[0052] 此外,构成氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物B是在共轭二烯聚合物嵌段HD^b的两端分别结合两个芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar1^b、Ar2^b而构成的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的氢化物。对于构成氢化嵌段共聚物B的两个芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar1^b、Ar2^b的重均分子量(Mw(Ar1^b)、Mw(Ar2^b)),Ar2^b的重均分子量(Mw(Ar2^b))相对于Ar1^b的重均分子量(Mw(Ar1^b))的比(Mw(Ar2^b)/Mw(Ar1^b))为0.95~1.05。

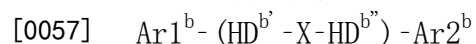
[0053] 构成氢化嵌段共聚物B的两个芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar1^b、Ar2^b的重均分子量(Mw(Ar1^b)、Mw(Ar2^b))分别优选为2000~40000,更优选为2500~30000,进一步优选为3000~10000。通过使Mw(Ar1^b)和Mw(Ar2^b)处于上述范围,能够以更高水平兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。两个芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar1^b、Ar2^b的重均分子量(Mw(Ar1^b))、Mw(Ar2^b))可以彼此相等,也可以彼此不相等,优选实质上相等。例如,Ar2^b的重均分子量(Mw(Ar2^b))相对于Ar1^b的重均分子量(Mw(Ar1^b))的比(Mw(Ar2^b)/Mw(Ar1^b))处于0.95~1.05的范围即可,优选处于0.97~1.03的范围。

[0054] 此外,这两个芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar1^b、Ar2^b中的至少一个聚合物嵌段的重均分子量(Mw(Ar1^b))、Mw(Ar2^b))可以与构成氢化嵌段共聚物A的、具有较小的重均分子量的芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar1^a的重均分子量(Mw(Ar1^a))相等,也可以不同,优选实质上相等。例如,Ar1^b的重均分子量(Mw(Ar1^b))相对于Ar1^a的重均分子量(Mw(Ar1^a))的比(Mw(Ar1^b)/Mw(Ar1^a))可以处于0.9~2.2的范围,Ar2^b的重均分子量(Mw(Ar2^b))相对于Ar1^a的重均分子量(Mw(Ar1^a))的比(Mw(Ar2^b)/Mw(Ar1^a))可以处于0.9~2.2的范围。此外,例如优选Ar1^b的重均分子量(Mw(Ar1^b))相对于Ar1^a的重均分子量(Mw(Ar1^a))的比(Mw(Ar1^b)/Mw(Ar1^a))处于0.95~1.05的范围或者Ar2^b的重均分子量(Mw(Ar2^b))相对于Ar1^a的重均分子量(Mw(Ar1^a))的比(Mw(Ar2^b)/Mw(Ar1^a))处于0.95~1.05的范围。

[0055] 构成氢化嵌段共聚物B的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^b的乙烯基键含量(1,2-乙烯基键和3,4-乙烯基键在全部共轭二烯单体单元中所占的比例)优选为1~80摩尔%,更优选为10~60摩尔%,进一步优选为20~40摩尔%。通过使乙烯基键含量处于上述范围,能够提高氢化嵌段共聚物B与聚烯烃系热塑性树脂C的相溶性,能够以更高水平兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段的乙烯基键含量能够通过使用氘代氯仿作为溶剂的¹H-NMR求出。另外,构成氢化嵌段共聚物B的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^b的乙烯基键含量优选与构成氢化嵌段共聚物A的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^a的乙烯基键含量实质上相等。例如,构成氢化嵌段共聚物B的共轭二

烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^b的乙烯基键含量相对于构成氢化嵌段共聚物A的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^a的乙烯基键含量的比优选处于0.95~1.05的范围。

[0056] 另外,在制造本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物时,在采用例如具有后述的(1a)~(6a)的工序的氢化嵌段共聚物组合物的制造方法的情况等采用使用偶联剂的制造方法的情况下,构成氢化嵌段共聚物B的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^b可以含有偶联剂的残基。具体而言,氢化嵌段共聚物B可以为如下式表示的化合物。



[0058] 即,如上式所示,共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^b可以是HD^{b'}、HD^{b''}经由偶联剂的残基X偶联而成的形式。另外,作为偶联剂的残基X,可举出在具有后述的(1a)~(6a)的工序的氢化嵌段共聚物组合物的制造方法中所例示的二官能偶联剂的残基等。

[0059] 构成氢化嵌段共聚物B的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段HD^b的重均分子量(M_w(HD^b))优选为10000~300000,更优选为15000~300000,进一步优选为15000~150000,特别优选为20000~80000。

[0060] 芳香族乙烯基单体单元相对于氢化嵌段共聚物B的全部单体单元的含量没有特别限定,优选为10~35重量%,更优选为12~32重量%,进一步优选为15~30重量%。芳香族乙烯基单体单元相对于氢化嵌段共聚物A的全部单体单元的含量能够基于高效液相色谱法的测定中的示差折光仪和紫外检测器的检测强度比而求出。

[0061] 作为氢化嵌段共聚物B整体的重均分子量没有特别限定,优选为20000~200000,更优选为25000~150000,进一步优选为30000~70000。

[0062] 构成本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B、以及构成它们的各聚合物嵌段的用重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比[(M_w)/(M_n)]表示的分子量分布没有特别限定,分别优选为1.1以下,更优选为1.05以下。

[0063] 本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物所含有的氢化嵌段共聚物A与氢化嵌段共聚物B的重量比(A/B)为10/90~80/20。无论重量比(A/B)过小或过大,都难以兼顾高弹性模量和小永久伸长率。重量比(A/B)优选为12/88~60/40,更优选为15/85~50/50。通过以这样的比率含有氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B,能够以更高水平兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。氢化嵌段共聚物A与氢化嵌段共聚物B的重量比(A/B)能够根据通过高效液相色谱得到的图谱的各嵌段共聚物所对应的峰的面积比求出。

[0064] 此外,在本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物中,构成氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率处于10~100%的范围。在此,烯烃的氢化率是指构成氢化嵌段共聚物组合物的所有聚合物成分的烯烃的氢化率,具体而言,是指氢化前的聚合物成分中所包含的全部非芳香性碳-碳双键中被氢化了的非芳香性碳-碳双键的比例(摩尔%)。本发明人进行了深入研究,结果发现,根据含有下述氢化嵌段共聚物组合物作为氢化嵌段共聚物组合物的树脂组合物,能够在以高水平兼顾高弹性模量和小永久伸长率的同时实现优异的热稳定性,进而还能够实现优异的耐冲击性,上述氢化嵌段共聚物组合物以特定的重量比例含有上述通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A和上述通式(B)所表示的氢化嵌段共聚物B,且氢化嵌段共聚物组合物中的烯烃的氢化率处于上述范围。

[0065] 构成本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率处于10~100%的范围。当烯烃的氢化率过低时,树脂组合物的热稳定性会变得不充分。烯烃

的氢化率优选为30~100%，更优选为70~100%，进一步优选为90~100%。通过使烯烃的氢化率处于上述范围，能够在保持得到的成型体的优异的拉伸应力、恢复力、耐冲击性的同时进一步提高热稳定性。烯烃的氢化率能够通过使用氘代氯仿作为溶剂的¹H-NMR光谱测定求出。

[0066] 此外，本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物的烯烃的氢化率处于上述范围即可，构成氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的碘值优选处于0~300gI₂/100g的范围内，更优选处于0~150gI₂/100g的范围内，进一步优选处于0~125gI₂/100g的范围内，更进一步优选处于0~100gI₂/100g的范围内，特别优选处于0~75gI₂/100g的范围内，最优选处于0~30gI₂/100g的范围内。通过使碘值处于上述范围内能够在保持得到的成型体的优异的拉伸应力、恢复力、耐冲击性的同时进一步提高热稳定性。碘值能够基于JIS K0070求出。

[0067] 在本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合中，芳香族乙烯基单体单元相对于氢化嵌段共聚物组合中的聚合物成分整体（构成聚合物成分的全部单体单元）所占的比例（以下有时称为“整体的芳香族乙烯基单体单元含量”）优选为20~70重量%，更优选为25~60重量%，进一步优选为30~50重量%。通过使整体的芳香族乙烯基单体单元含量处于上述范围，能够以更高水平兼顾得到的成型体的拉伸应力和恢复力。整体的芳香族乙烯基单体单元含量能够通过考虑构成氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物A、氢化嵌段共聚物B以及除它们以外的聚合物成分的各自的芳香族乙烯基单体单元的含量、并调节它们的配合量来容易地调整。整体的芳香族乙烯基单体单元含量能够通过使用氘代氯仿作为溶剂的¹H-NMR的测定求出。

[0068] 另外，在构成氢化嵌段共聚物组合物的所有聚合物成分仅由芳香族乙烯基单体单元和共轭二烯单体单元构成的情况下，能够按照Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972)所记载的方法，对氢化嵌段共聚物组合中的聚合物成分进行臭氧分解，接着通过氢化锂铝进行还原，由此能够分解共轭二烯单体单元部分（也包含氢化了的部分），仅取出芳香族乙烯基单体单元部分，因此能够容易地测定整体的芳香族乙烯基单体单元含量。通过同样的方法，能够求出各嵌段共聚物中的芳香族乙烯基单体单元含量和共轭二烯单体单元含量。

[0069] 构成本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分整体的重均分子量没有特别限定，优选为30000~400000，更优选为35000~100000，进一步优选为40000~80000。

[0070] 此外，构成本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分整体的重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)的比(M_w/M_n)所表示的分子量分布没有特别限定，优选为1.01~10，更优选为1.02~5，进一步优选为1.03~3。

[0071] 此外，本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物的熔融指数优选为0.1~150g/10分钟，更优选为3~100g/10分钟，进一步优选为5~50g/10分钟。氢化嵌段共聚物组合物的熔融指数能够根据ASTM D-1238(G条件、200℃、5kg)进行测定。

[0072] 作为用于制造本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物的方法，没有特别限定，能够通过例如如下方式制造：按照现有的嵌段共聚物的制法和氢化方法，分别单独制造氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B，在根据需要配合其它聚合物成分、各种添加剂的基础上，将它们按照混炼、溶液混合等常规方法进行混合。另一方面，在本发明中，从能够以高生产率制造氢化嵌段共聚物组合物的观点出发，优选以下说明的制造方法。

[0073] 即,本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物的制造方法优选为具有下述(1)~(7)的工序的制造方法。

[0074] (1):在溶剂中使用聚合引发剂,使芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物的溶液的工序,

[0075] (2):在上述(1)的工序中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物的溶液中添加共轭二烯单体,使该共轭二烯单体聚合,由此得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液的工序,

[0076] (3):在上述(2)的工序中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液中添加芳香族乙烯基单体,使该芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的溶液的工序,

[0077] (4):在上述(3)的工序中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的溶液中,以相对于该活性末端小于1摩尔当量的量添加聚合终止剂,使具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的一部分活性末端失活,得到含有嵌段共聚物B'的溶液的工序,

[0078] (5):在上述(4)的工序中得到的含有嵌段共聚物B'的溶液中添加芳香族乙烯基单体,使该芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液的工序,

[0079] (6):对上述(5)的工序中得到的含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液进行氢化反应,由此得到含有氢化嵌段共聚物B和氢化嵌段共聚物A的溶液的工序,

[0080] (7):从上述(6)的工序中得到的含有氢化嵌段共聚物B和氢化嵌段共聚物A的溶液中回收氢化嵌段共聚物组合物的工序。

[0081] <工序(1)>

[0082] 在该氢化嵌段共聚物组合物的制造方法中,首先,在工序(1)中,在溶剂中使用聚合引发剂,使芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物的溶液。

[0083] 作为聚合引发剂,能够使用已知对芳香族乙烯基单体和共轭二烯单体具有阴离子聚合活性的聚合引发剂。作为聚合引发剂,可举出例如有机碱金属化合物、有机碱土金属化合物、有机镧系稀土金属化合物等。

[0084] 作为有机碱金属化合物,特别优选使用分子中具有1个以上锂原子的有机锂化合物。作为有机碱金属化合物的具体例子,可举出:乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、己基锂、苯基锂、均二苯乙烯锂(stilbene lithium)、二烷基氨基锂、二苯基氨基锂、双三甲基甲硅烷基氨基锂等有机单锂化合物;亚甲基二锂、四亚甲基二锂、六亚甲基二锂、异戊二烯二锂、1,4-二锂乙基环己烷等有机二锂化合物;以及1,3,5-三锂苯等有机三锂化合物等。在这些中,特别优选使用有机单锂化合物。

[0085] 作为有机碱土金属化合物,可举出例如正丁基溴化镁、正己基溴化镁、乙氧基钙、硬脂酸钙、叔丁氧基锶、乙氧基钡、异丙氧基钡、乙基巯基钡、叔丁氧基钡、苯氧基钡、二乙氨基钡、硬脂酸钡、乙基钡等。

[0086] 此外,除上述以外,也能够使用:由包含钪、钇、镱等的镧系稀土金属化合物/烷基铝/烷基铝卤化物/烷基铝氢化物形成的复合催化剂;包含钛、钒、钆、钇等的茂金属型催化

剂等有机溶剂中为均匀体系、具有活性聚合性的催化剂等。

[0087] 上述聚合引发剂可以单独使用一种,也可以混合两种以上使用。聚合引发剂的使用量根据目标各嵌段共聚物的分子量来确定即可,没有特别限定,相对于100g的用于聚合的全部单体,优选0.01~20毫摩尔,更优选0.05~15毫摩尔,进一步优选0.1~10毫摩尔。

[0088] 用于聚合的溶剂是相对于聚合引发剂为非活性的溶剂即可,没有特别限定,可举出例如链状烃溶剂、环式烃溶剂或它们的混合溶剂等。作为链状烃溶剂,可举出例如正丁烷、异丁烷、1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯、1-戊烯、反式-2-戊烯、顺式-2-戊烯、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷等碳原子数为4~6的链状烷烃和烯烃等。此外,作为环式烃溶剂,可举出例如:苯、甲苯、二甲苯等芳香族化合物;环戊烷、环己烷等脂环式烃化合物等。这些溶剂可以单独使用一种,也可以混合两种以上使用。

[0089] 溶剂的使用量没有特别限定,优选使聚合反应后的溶液中的全部嵌段共聚物的浓度成为5~60重量%的量,更优选使上述浓度成为10~55重量%的量,进一步优选使上述浓度成为20~50重量%的量。

[0090] 此外,在制造氢化嵌段共聚物组合物时,为了控制各嵌段共聚物的各聚合物嵌段的结构,可以在反应体系中添加路易斯碱化合物。作为路易斯碱化合物,可举出:四氢呋喃、二乙醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚等醚类;四甲基乙二胺、三甲胺、三乙胺、吡啶、奎宁环等叔胺类;叔戊醇钾、叔丁醇钾等碱金属醇化物类;三苯基膦等膦类等。这些路易斯碱化合物可以单独使用一种,也可以混合两种以上使用。

[0091] 在制造氢化嵌段共聚物组合物时,添加路易斯碱化合物的时期没有特别限定,可以根据目标各嵌段共聚物的结构来适当确定。例如,可以在引发聚合前预先添加,也可以聚合一部分聚合物嵌段后再添加。进而还可以在引发聚合前预先添加,同时在聚合了一部分聚合物嵌段后进一步追加添加。

[0092] 聚合反应温度优选为10~150℃,更优选为30~130℃,进一步优选为40~90℃,聚合时间优选为48小时以内,更优选为0.5~10小时。此外,聚合压力处于在聚合温度足够将单体和溶剂维持为液相的压力的范围内即可,没有特别限定。

[0093] 在如上的条件下,在溶剂中使用聚合引发剂,使芳香族乙烯基单体聚合,由此能够得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物的溶液。像这样,在工序(1)中得到的具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物构成 $Ar1^a$ 、以及构成 $Ar1^b$ 、 $Ar2^b$ 中的任一者(即, $Ar1^b$ 或 $Ar2^b$),上述 $Ar1^a$ 为构成氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物A的具有较小重均分子量的芳香族乙烯基聚合物嵌段, $Ar1^b$ 、 $Ar2^b$ 为氢化嵌段共聚物B的芳香族乙烯基聚合物嵌段。因此,工序(1)中的包括芳香族乙烯基单体的量在内的各聚合条件根据这些聚合物嵌段的目标重均分子量等来确定即可。

[0094] <工序(2)>

[0095] 接下来,在工序(2)中,在上述工序(1)中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物的溶液中添加共轭二烯单体,使该共轭二烯单体聚合,由此得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液。

[0096] 根据工序(2),在上述工序(1)中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物的溶液中添加共轭二烯单体,由此以活性末端为起点形成共轭二烯聚合物链,由此能够得

到含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液。

[0097] 在工序(2)中形成的共轭二烯聚合物链(构成在工序(2)中得到的具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的共轭二烯嵌段)构成氢化嵌段共聚物A的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段 HD^a 和氢化嵌段共聚物B的共轭二烯聚合物的氢化聚合物嵌段 HD^b 。因此,工序(2)中的包括共轭二烯聚合物的量在内的各聚合条件根据这些聚合物嵌段的目标重均分子量等来确定即可(例如,聚合条件在上述工序(1)中说明的范围内确定即可。)

[0098] <工序(3)>

[0099] 接下来,在工序(3)中,在上述工序(2)中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液中添加芳香族乙烯基单体,使该芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的溶液。

[0100] 根据工序(3),在上述工序(2)中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液中添加芳香族乙烯基单体,由此以活性末端为起点形成芳香族乙烯基聚合物链,由此能够得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的溶液。

[0101] 在工序(3)中形成的芳香族乙烯基聚合物链(构成在工序(3)中得到的具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的芳香族乙烯基嵌段)构成氢化嵌段共聚物B的芳香族乙烯基聚合物嵌段 $Ar1^b$ 、 $Ar2^b$ 中的一者(即, $Ar1^b$ 或 $Ar2^b$ 中的与在工序(1)中形成的嵌段不同的嵌段,例如,当在工序(1)中形成了 $Ar1^b$ 时,为 $Ar2^b$)。因此,工序(3)中的包括芳香族乙烯基单体的量在内的各聚合条件根据这样的聚合物嵌段的目标重均分子量等来确定即可(例如,聚合条件在上述工序(1)中说明的范围内确定即可。)

[0102] <工序(4)>

[0103] 接下来,在工序(4)中,在上述工序(3)中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的溶液中,以相对于该活性末端小于1摩尔当量的量添加聚合终止剂,使具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的一部分活性末端失活,得到含有嵌段共聚物B'的溶液。

[0104] 工序(4)中得到的嵌段共聚物B'成为用于得到氢化嵌段共聚物B的氢化前的嵌段共聚物。

[0105] 聚合终止剂是能够与活性末端反应而使活性末端失活、在与1个活性末端反应后不与其它活性末端反应的聚合终止剂即可,没有特别限定,优选不含有卤原子的化合物,尤其特别优选在与活性末端反应时生成金属醇化物、金属芳基氧化物或金属氢氧化物的聚合终止剂。作为聚合终止剂的具体例子,可举出:水;甲醇、乙醇等一元醇;苯酚、甲酚等一元酚类等。

[0106] 聚合终止剂的使用量根据构成氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物A与氢化嵌段共聚物B的比例来确定即可,只要是相对于聚合物的活性末端小于1摩尔当量的量,则没有特别限定,聚合终止剂的使用量相对于聚合物的活性末端优选处于0.18~0.91摩尔当量的范围,更优选处于0.35~0.80摩尔当量的范围。

[0107] 像这样,根据工序(4),在含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的溶液中,以相对于该活性末端小于1摩尔当量的量添加聚合终止剂,由此具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物中的一部分共聚物的

活性末端失活,该活性末端失活了的共聚物成为用于构成氢化嵌段共聚物B的氢化前的嵌段共聚物B'。然后,剩余的一部分具有不与聚合终止剂反应的活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物以未反应的、维持了活性末端的状态残留在溶液中。

[0108] <工序(5)>

[0109] 接下来,在工序(5)中,在上述工序(4)中得到的含有嵌段共聚物B'的溶液中添加芳香族乙烯基单体,使该芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液。

[0110] 根据工序(5),当在上述工序(4)中得到的溶液中添加芳香族乙烯基单体时,从具有不与聚合终止剂反应而残留的活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物的具有活性末端的一侧的芳香族乙烯基聚合物链开始,芳香族乙烯基单体进一步聚合,延长芳香族乙烯基聚合物链,由此得到嵌段共聚物A'。另外,嵌段共聚物A'是通过延长芳香族乙烯基聚合物链得到的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物,成为用于得到氢化嵌段共聚物A的氢化前的嵌段共聚物。

[0111] 此时,在工序(5)中,被延长的芳香族乙烯基聚合物链构成构成氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物A的具有较大重均分子量的芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar2^a。因此,工序(5)中的包括芳香族乙烯基单体的量在内的各聚合条件根据这样的芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar2^a的目标重均分子量等来确定即可(例如,聚合条件在上述工序(1)中说明的范围内确定即可)。

[0112] <工序(6)>

[0113] 接下来,在工序(6)中,对上述工序(5)中得到的含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液进行氢化反应,由此得到含有氢化嵌段共聚物B和氢化嵌段共聚物A的溶液。

[0114] 作为对含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液进行氢化反应的方法,没有特别限定,可举出例如在氢化催化剂的存在下使含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液与氢接触的方法等。

[0115] 作为氢化催化剂,没有特别限定,可举出例如:使Ni、Pt、Pd、Ru等金属负载于碳、二氧化硅、氧化铝、硅藻土等载体的负载型非均相催化剂;使用Ni、Co、Fe、Cr等的有机盐或乙酰丙酮盐和有机Al等还原剂的齐格勒型催化剂;Ru、Rh等的有机金属化合物等有机络合物催化剂;在茂钛化合物中使用有机Li、有机Al、有机Mg等作为还原剂的均相催化剂等。在这些中,优选齐格勒型催化剂。

[0116] 氢化反应能够按照例如日本特公昭42-8704号公报、日本特公昭43-6636号公报、日本特开昭59-133203号公报、日本特开昭60-220147号公报等所公开的方法进行。

[0117] 氢化反应的条件只要根据构成氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率来选择即可,氢化反应温度优选为0~200℃,更优选为30~150℃。此外,氢化反应所使用的氢的压力优选为0.1~15MPa,更优选为0.2~10MPa,进一步优选为0.3~5MPa,氢化反应时间优选为3分钟~10小时,更优选为10分钟~5小时。另外,氢化反应可以是间歇过程、连续过程或者它们的组合中的任一种。

[0118] <工序(7)>

[0119] 接下来,在工序(7)中,从上述工序(6)中得到的含有氢化嵌段共聚物B和氢化嵌段共聚物A的溶液中回收目标氢化嵌段共聚物组合物。

[0120] 回收的方法按照常规方法即可,没有特别限定。例如,在反应终止后,根据需要添加聚合终止剂,使具有活性末端的聚合物的活性末端失活,进一步根据需要添加抗氧化剂等添加剂,然后再对溶液应用直接干燥法、汽提等公知的溶剂方法,由此能够回收目标氢化嵌段共聚物组合物。另外,此时,作为聚合终止剂,能够使用上述的聚合终止剂。

[0121] 在通过汽提等将氢化嵌段共聚物组合物作为浆料回收的情况下,优选通过使用挤出机式压榨机等任意的脱水机来进行脱水,回收团粒状的氢化嵌段共聚物组合物,进而使用带式干燥机、膨胀挤压干燥机等任意的干燥机对得到的团粒进行干燥。此外,像这样得到的氢化嵌段共聚物组合物可以按照常规方法加工成颗粒状等后再供于使用。

[0122] 像这样得到的固体状(粒料状、团粒状等)的氢化嵌段共聚物组合物优选使用例如料斗干燥机、热风循环式盘架干燥器、真空盘架干燥器、搅拌型真空干燥机等干燥机使固体状的氢化嵌段共聚物组合物所包含的水分量减少后再供于使用。此时的干燥条件只要能够达到目标的水分量,则没有特别限定,根据要减少的水分量、干燥机的种类等设定即可,通常设定在干燥温度40~90℃、干燥时间1~24小时的范围。

[0123] 根据上述氢化嵌段共聚物组合物的制造方法,能够在同一反应容器内连续地得到氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B,因此,与分别制造各自的氢化嵌段共聚物并进行混合的情况相比,能够以优异的生产率得到目标氢化嵌段共聚物组合物。

[0124] 另外,在制造本发明的氢化嵌段共聚物组合物时,除上述优选的制造方法(具有工序(1)~(7)的制造方法)以外,还优选使用具有下述(1a)~(6a)的工序的氢化嵌段共聚物组合物的制造方法。

[0125] (1a):在溶剂中使用聚合引发剂,使芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物的溶液的工序,

[0126] (2a):在上述(1a)的工序中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基聚合物的溶液中添加共轭二烯单体,使该共轭二烯单体聚合,由此得到含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液的工序,

[0127] (3a):在上述(2a)的工序中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液中,以官能团的总量相对于该活性末端小于1摩尔当量的量添加二官能偶联剂,使一部分具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物偶联,得到含有嵌段共聚物B'的溶液的工序,

[0128] (4a):在上述(3a)的工序中得到的含有嵌段共聚物B'的溶液中添加芳香族乙烯基单体,使该芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液的工序,

[0129] (5a):对上述(4a)的工序中得到的含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液进行氢化反应,得到含有氢化嵌段共聚物B和氢化嵌段共聚物A的溶液的工序,

[0130] (6a):从上述(5a)的工序中得到的含有氢化嵌段共聚物B和氢化嵌段共聚物A的溶液中回收氢化嵌段共聚物组合物的工序。

[0131] <工序(1a)、工序(2a)>

[0132] 工序(1a)、工序(2a)与上述的工序(1)、工序(2)相同,能够采用相同的条件。

[0133] <工序(3a)>

[0134] 在工序(3a)中,在上述工序(2a)中得到的含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共

轭二烯嵌段共聚物的溶液中,以官能团的总量相对于该活性末端小于1摩尔当量的量添加二官能偶联剂,使一部分具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物偶联,得到含有嵌段共聚物B'的溶液。

[0135] 工序(3a)中得到的嵌段共聚物B'是用于得到氢化嵌段共聚物B的氢化前的嵌段共聚物。

[0136] 作为二官能偶联剂,只要是具有两个与活性末端反应的官能团的偶联剂,则没有特别限定,可以举出例如:二氯硅烷、单甲基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷等二官能性卤代硅烷;二氯乙烷、二溴乙烷、二氯甲烷、二溴甲烷等二官能性卤代烷烃;二氯化锡、单甲基二氯化锡、二甲基二氯化锡、单乙基二氯化锡、二乙基二氯化锡、单丁基二氯化锡、二丁基二氯化锡等二官能性卤化锡。

[0137] 二官能偶联剂的使用量根据构成氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物A与氢化嵌段共聚物B的比例来确定即可。

[0138] 像这样,根据工序(3a),在含有具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的溶液中,以官能团的总量相对于该活性末端小于1摩尔当量的量添加二官能偶联剂,由此具有活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物中一部分共聚物偶联,成为用于构成氢化嵌段共聚物B的氢化前的嵌段共聚物B'。然后,剩余的一部分具有不与二官能偶联剂反应的活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物以未反应的、维持了活性末端的状态残留在溶液中。

[0139] <工序(4a)>

[0140] 接下来,在工序(4a)中,在上述工序(3a)中得到的含有嵌段共聚物B'的溶液中添加芳香族乙烯基单体,使该芳香族乙烯基单体聚合,由此得到含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液。

[0141] 根据工序(4a),当在上述工序(3a)中得到的溶液中添加芳香族乙烯基单体时,从具有不与二官能偶联剂反应而残留的活性末端的芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物的活性末端开始,芳香族乙烯基单体进行聚合,形成芳香族乙烯基聚合物链,由此得到嵌段共聚物A'。另外,嵌段共聚物A'成为用于得到氢化嵌段共聚物A的氢化前的嵌段共聚物。

[0142] 此时,在工序(4a)中,形成的芳香族乙烯基聚合物链构成构成氢化嵌段共聚物组合物的氢化嵌段共聚物A的具有较大重均分子量的芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar2^a。因此,工序(4a)中的包括芳香族乙烯基单体的量在内的各聚合条件根据这样的芳香族乙烯基聚合物嵌段Ar2^a的目标重均分子量等来确定即可(例如,聚合条件在上述工序(1)中说明的范围内确定即可)。

[0143] <工序(5a)、工序(6a)>

[0144] 然后,使用通过工序(4a)得到的含有嵌段共聚物B'和嵌段共聚物A'的溶液,经由上述的工序(5a)、工序(6a)中的操作,能够得到本发明所使用的氢化嵌段共聚物组合物。另外,上述的工序(5a)、工序(6a)与上述的工序(6)、工序(7)相同,能够采用相同的条件。

[0145] 本发明的树脂组合物除含有上述的氢化嵌段共聚物组合物以外,还含有聚烯烃系热塑性树脂C。

[0146] 作为本发明所使用的聚烯烃系热塑性树脂C,只要是以烯烃为主要重复单元的具有热塑性的树脂,则没有特别限定,可以是 α -烯烃的均聚物、2种以上的 α -烯烃的共聚物、以

及 α -烯烃与除 α -烯烃以外的单体的共聚物中的任一者,此外,也可以是将这些(共聚物)聚合物改性而成的物质。作为聚烯烃系热塑性树脂C,优选实质上不含芳香族乙烯基聚合物单元的聚烯烃系热塑性树脂。此外,作为聚烯烃系热塑性树脂C, α -烯烃单元的含量优选为90重量%以上,更优选为95重量%以上,进一步优选实质上为100重量%。

[0147] 作为本发明所使用的聚烯烃系热塑性树脂C,可举出:乙烯、丙烯等 α -烯烃的均聚物或共聚物、例如直链状低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、茂金属聚乙烯等聚乙烯、聚丙烯、茂金属聚丙烯、聚甲基戊烯、聚丁烯等 α -烯烃均聚物;乙烯与其它 α -烯烃的共聚物、例如乙烯-丙烯无规共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯-丁烯-1共聚物、乙烯-丙烯-丁烯-1共聚物和乙烯-环状烯烃共聚物;以 α -烯烃为主体的 α -烯烃与羧酸不饱和醇的共聚物及其皂化物、例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物;以 α -烯烃为主体的 α -烯烃与 α,β -不饱和羧酸酯或 α,β -不饱和羧酸等的共聚物、例如乙烯- α,β -不饱和羧酸酯共聚物(乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等)、乙烯- α,β -不饱和羧酸共聚物(乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物等);用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸等不饱和羧酸和/或其酸酐对聚乙烯、聚丙烯等 α -烯烃(共聚物)聚合物进行了改性的酸改性烯烃树脂;使乙烯与甲基丙烯酸的共聚物等与Na离子或Zn离子等作用的离聚物树脂;它们的混合物。在这些中,优选聚丙烯系树脂(即,丙烯的均聚物或作为主成分的丙烯与其它 α -烯烃的共聚物),更优选丙烯的均聚物或作为主成分的丙烯与乙烯的共聚物。作为聚丙烯系树脂,优选丙烯单元的含量为50重量%以上,更优选丙烯单元的含量为75重量%以上。另外,聚烯烃系热塑性树脂C可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0148] 作为聚烯烃系热塑性树脂C,具体而言,能够使用商品名“Vistamaxx6102”(埃克森美孚公司制、包含丙烯单元作为主成分的丙烯-乙烯共聚物、乙烯含有率16%、MFR3g/10分钟(230°C、2.16kgASTMD1238)、密度0.862g/cm³)、商品名“PT-100”(LCY CHEMICAL公司制)、均聚丙烯、MFR1.6g/10分钟(230°C、21.6N)、熔点164°C、丙烯含量100摩尔%)等。

[0149] 聚烯烃系热塑性树脂C的重均分子量没有特别限定,通常在10000~5000000的范围内选择,优选在50000~800000的范围内选择。

[0150] 聚烯烃系热塑性树脂C的密度通常在0.80~0.95g/cm³的范围内选择,优选在0.85~0.94g/cm³的范围的范围内选择。

[0151] 聚烯烃系热塑性树脂C的熔融指数作为根据ASTM D-1238(G条件、200°C、5kg)测定的值,通常在1~1000g/10分钟的范围内选择,优选在3~500g/10分钟的范围内选择。

[0152] 在本发明的树脂组合物中,聚烯烃系热塑性树脂C的含量相对于氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B的合计含量的比率(C/A+B)以重量比计优选为10/90~90/10,更优选为30/70~85/15,进一步优选为50/50~80/20。通过使该含量的比率处于该范围,能够更均衡地提高得到的成型体的拉伸应力、恢复力、耐冲击性。

[0153] 本发明的树脂组合物还可以根据需要含有抗氧化剂、增黏树脂、软化剂、抗菌剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、染料、润滑剂等。

[0154] 本发明的树脂组合物除含有氢化嵌段共聚物组合物和聚烯烃系热塑性树脂C以外,还能够根据需要含有抗氧化剂。其种类没有特别限定,能够使用例如:季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,6-二叔丁基对甲酚、二叔丁基-4-甲基苯酚等受阻

酚系化合物；二月桂基硫代丙酸酯等硫代二羧酸酯类；三（壬基苯基）亚磷酸酯等亚磷酸盐类等。抗氧化剂的使用量没有特别限定，相对于100重量份的氢化嵌段共聚物组合物通常为10重量份以下，优选为0.5～5重量份。另外，抗氧化剂可以单独使用一种，也可以组合使用两种以上。此外，向树脂组合物中配合抗氧化剂的时期没有特别限定，例如，可以预先添加到用于构成树脂组合物的氢化嵌段共聚物组合物中，也可以在混合氢化嵌段共聚物组合物与聚烯烃系热塑性树脂C时添加。

[0155] 本发明的树脂组合物在不损害本发明的作用效果的范围，还可以包含除氢化嵌段共聚物A、氢化嵌段共聚物B和聚烯烃系热塑性树脂C以外的聚合物成分。

[0156] 作为本发明的树脂组合物所能含有的除氢化嵌段共聚物A、氢化嵌段共聚物B和聚烯烃系热塑性树脂C以外的聚合物成分，可举出例如：除氢化嵌段共聚物A和氢化嵌段共聚物B以外的芳香族乙烯基-共轭二烯-芳香族乙烯基嵌段共聚物、芳香族乙烯基-共轭二烯嵌段共聚物、芳香族乙烯基均聚物、共轭二烯均聚物、芳香族乙烯基-共轭二烯无规共聚物以及它们的支链型聚合物；聚氨酯系热塑性弹性体、聚酰胺系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体等热塑性弹性体；聚氯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯醚等热塑性树脂等。

[0157] 在本发明的树脂组合物中，除氢化嵌段共聚物A、氢化嵌段共聚物B和聚烯烃系热塑性树脂C以外的聚合物成分的含量相对于聚合物成分整体优选为20重量%以下，更优选为10重量%以下，进一步优选为5重量%以下，特别优选为1重量%以下，最优选实质上为0重量%。

[0158] 本发明的树脂组合物能够通过例如将嵌段共聚物组合物、聚烯烃系热塑性树脂C和根据需要使用的各种添加剂混合的方法来制造。作为混合这些成分的方法，没有特别限定，可举出例如：用班伯里混炼机、捏合机、Labo Plastomill、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等混炼装置对各成分进行加热熔融混合的方法；将各成分溶解在溶剂中均匀混合后，通过加热等除去溶剂的方法等。在这些中，从更有效地进行混合的观点出发，优选进行加热熔融混合的方法。另外，加热熔融混合时的温度没有特别限定，通常处于100～250℃的范围。

[0159] 本发明的树脂组合物能够用作成型体。使用本发明的树脂组合物得到的成型体以高水平兼顾拉伸应力和恢复力、耐冲击性优异、并且热稳定性也优异，因此能够用于要求伸缩性、耐冲击性、热稳定性的各种用途。

[0160] 本发明的树脂组合物能够在例如如下用途中使用：用于包装衣物、食品、日用杂货、工业材料等的包装用膜、包装容器；手套、松紧带、避孕套、OA设备、办公用等的各种卷材；用于电子电气设备用防振片、防振橡胶、冲击吸收片、冲击吸收膜/片、住宅用减震片、减震阻尼材料等的成型材料；用于衣服、体育用品等的弹性纤维；各种管材料等。

[0161] 使用本发明的树脂组合物得到的成型体含有上述氢化嵌段共聚物A、氢化嵌段共聚物B和聚烯烃系热塑性树脂C。成型体中的这些成分的含有比率与树脂组合物中的这些成分的含有比率相同，优选的范围也相同。

[0162] 本发明的树脂组合物没有特别限定，能够通过例如挤出成型法、注射成型法、浇铸成型法等进行成型。

[0163] 通过挤出成型法将本发明的树脂组合物成型，由此能够得到膜、片、管等各种形状的成型体。作为挤出成型法，只要采用加热本发明的树脂组合物，使本发明的树脂组合物所

包含的热塑性的聚合物成分熔融后,从挤出机挤出的成型方法即可,没有特别限定,可以是向挤出的树脂组合物中吹入空气的吹胀成型。

[0164] 作为通过挤出成型法将树脂组合物成型时的成型温度,作为树脂组合物的温度,优选为255℃以下,更优选为250℃以下,成型温度的下限只要是能够使树脂组合物所包含的热塑性的聚合物成分熔融的温度即可,例如为200℃以上。通过使成型温度处于上述范围内,可以得到均质且形状的均匀性也优异的成型体。

[0165] 作为挤出成型法所使用的挤出机,没有特别限定,能够使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等。

[0166] 此外,通过注射成型法将本发明的树脂组合物成型,由此能够得到包装容器等任意形状的成型体。作为注射成型的温度,能够采用与挤出成型温度相同的温度。作为注射成型法所使用的注射成型机,没有特别限定,能够使用公知的注射成型机。

[0167] 此外,通过浇铸成型法将本发明的树脂组合物成型,由此能够得到膜等成型体。在浇铸成型法中,浇铸使本发明的树脂组合物溶解或分散于溶剂而成的溶液或分散液,除去溶剂,由此能够成型为膜等成型体。

[0168] 使用本发明的树脂组合物,通过上述挤出成型法、浇铸成型法等进行成型,由此能够得到本发明的伸缩性膜。作为将本发明的伸缩性膜成型的方法,从以良好的生产率得到平滑的伸缩性膜的观点出发,优选挤出成型法,其中更优选使用T型模头的挤出成型法。作为使用T型模头的挤出成型法的具体例子,可举出从安装在单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等螺杆挤出机的T型模头挤出以上述成型温度加热熔融的树脂组合物,一边用牵引辊冷却一边卷绕的方法。另外,在用牵引辊进行冷却时,也可以对伸缩性膜进行拉伸。此外,在卷取伸缩性膜时,可以一边在由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、无纺布或脱模纸形成的基材上涂覆树脂组合物的熔融物一边成膜,也可以用这些基材夹着树脂组合物的熔融物进行成膜。像这样得到的伸缩性膜可以在与基材一体的形式的状态下使用,也可以从基材剥离来使用。

[0169] 伸缩性膜的厚度没有特别限定,通常为0.01~5mm,优选为0.03~0.5mm。

[0170] 本发明的伸缩性膜根据其用途能够以单层来使用,也能够与其它构件层叠而作为多层体使用。作为本发明的伸缩性膜以单层使用时的具体例子,可举出用作如下产品:纸尿裤、生理用品等卫生用品中使用的伸缩性膜(弹性膜);用于保护光学膜等的保护膜;作为容器的收缩包装、热收缩标签的热收缩性膜。作为本发明的伸缩性膜制成多层体时的具体例子,可举出如下情况:在将膜狭缝加工后,在其上涂敷热熔胶黏合黏接剂等而制成胶带,将该胶带以收缩的状态黏接到无纺布、织布、塑料膜或它们的层叠体上,使胶带收缩松弛,由此形成伸缩性的褶裥构件。进而,根据其它用途,按照公知的方法适当加工,也能够用作例如伸缩性湿敷用基材、手套、手术用手套、指套、止血带、避孕用品、头带、护目镜带、橡皮筋等伸缩性构件。

[0171] 使用本发明的树脂组合物,通过上述挤出成型法等进行成型,由此能够得到本发明的片。本发明的片的厚度没有特别限定,通常为0.5~30mm,优选为1~10mm。本发明的片能够用于例如如下用途:用于包装衣物、食品、日用杂货、工业材料等的包装容器材料;用于电子电气设备用防振片、冲击吸收片、缓冲片、住宅用减震片、减震阻尼材料等成型材料等。

[0172] 使用本发明的树脂组合物,通过上述挤出成型法等进行成型,由此能够得到本发

明的管。本发明的管能够用作例如：真空控制管、排放控制管、燃料管线管、空气制动管等汽车用管；液压设备用管、气动设备用管、集中润滑设备用管、涂装设备用管、化工设备用管、溶剂/试剂输送用管、各种液化气输送用管、食品相关设备用管、理化设备用管、定量泵用管、纺织机械用管、打包设备用管、印刷设备用管、传导设备用管、水处理装置用管、流体元件用管、工业机器人用管、工业汽车用管、农业机械用管、建筑机械用管、机床用管、注射成型机用管、省力机械用管、气动装置/气锤等气动工具用管、运行部的管、空气压/电信号用管、空气压/信号用管、需要耐热/高绝缘/高频率特性的设备用管、点焊接设备用管等各种工业机械/工业汽车用管、医疗设备用管等。

[0173] 实施例

[0174] 以下，举出实施例和比较例来进一步具体地说明本发明，但本发明不仅限于这些实施例。另外，只要没有特别说明，“份”和“%”为重量基准。

[0175] 在本实施例和比较例中进行的试验方法如下所述。

[0176] [重均分子量、分子量分布]

[0177] 通过以流速0.35ml/分钟的四氢呋喃为载体的高效液相色谱，得到基于聚苯乙烯换算的分子量的图谱，基于得到的图谱求出。装置为东曹株式会社制HLC8320，色谱柱是3根昭和电工株式会社制Shodex(注册商标)KF-404HQ连接而成的柱子(柱温40℃)，检测器使用示差折光仪和紫外检测器，分子量的校正用Polymer Laboratories株式会社制的标准聚苯乙烯(500~300万)的12个点来实施。

[0178] [(氢化)嵌段共聚物组合物中的各嵌段共聚物的重量比]

[0179] 根据上述通过高效液相色谱得到的图谱的各嵌段共聚物所对应的峰的面积比求出。

[0180] [(氢化)嵌段共聚物的苯乙烯聚合物嵌段的重量分子量]

[0181] 按照Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972)所记载的方法，使(氢化)嵌段共聚物与臭氧反应，用氢化锂铝进行还原，由此分解(氢化)嵌段共聚物的异戊二烯聚合物嵌段。

[0182] 具体而言，按以下的步骤进行。即，在加入了100ml的用分子筛处理过的二氯甲烷的反应容器中，溶解300mg的试样。将该反应容器放入冷却槽，并设为-25℃，然后一边以170ml/分钟的流量向反应容器通入氧，一边导入由臭氧产生器产生的臭氧。从反应开始起经过30分钟后，将从反应容器中流出的气体导入碘化钾水溶液，由此确认反应完毕。接着，在经氮置换了的另一反应容器中装入50ml的二乙醚和470mg的氢化锂铝，一边用冰水冷却反应容器，一边向该反应容器中缓慢地滴加与臭氧反应了的溶液。然后，将反应容器放入水浴，慢慢地升温，在40℃回流30分钟。之后，一边搅拌溶液，一边在反应容器中每次少量地滴加稀盐酸，继续滴加直至几乎不能确认氢的产生。该反应后，滤出在溶液中生成的固态的产物，用100ml的二乙醚萃取固态的产物10分钟。将该萃取液与滤出时的滤液合在一起，蒸馏除去溶剂，由此得到固态的试样。对于这样得到的试样，按照上述的重量分子量的测定方法测定重量分子量，将该值作为苯乙烯聚合物嵌段的重量分子量。

[0183] [(氢化)嵌段共聚物的(氢化)异戊二烯聚合物嵌段的重量分子量]

[0184] 从分别如上所述地求出的(氢化)嵌段共聚物的重量分子量中减去对应的苯乙烯聚合物嵌段的重量分子量，基于该计算值求出(氢化)异戊二烯聚合物嵌段的重量分子量。

[0185] [(氢化)嵌段共聚物的苯乙烯单元含量]

[0186] 基于上述的高效液相色谱的测定中的示差折光仪和紫外检测器的检测强度比来求出。另外,预先准备具有不同苯乙烯单元含量的共聚物,使用它们制作标准曲线。

[0187] [(氢化)嵌段共聚物组合物的整体的苯乙烯单元含量]

[0188] 基于使用氘代氯仿作为溶剂的¹H-NMR的测定而求出。

[0189] [(氢化)异戊二烯聚合物嵌段的乙烯基键含量]

[0190] 基于使用氘代氯仿作为溶剂的¹H-NMR的测定而求出。

[0191] [(氢化)嵌段共聚物组合物的烯烃氢化率(摩尔%)]

[0192] 通过使用氘代氯仿作为溶剂的¹H-NMR光谱测定,分别求出氢化前的嵌段共聚物组合物和氢化后的氢化嵌段共聚物组合物的烯烃量,基于氢化前后的烯烃量的差计算出烯烃氢化率(摩尔%)。

[0193] 在¹H-NMR光谱测定中,在溶剂中使用氘代氯仿,使用JMN-AL series AL400(株式会社JEOL制)作为NMR测定装置。

[0194] 此外,在本实施例、比较例中,氢化前的嵌段共聚物组合物和氢化后的氢化嵌段共聚物组合物均只包含异戊二烯单元作为来自烯烃的单体的单元,因此在测定时求出异戊二烯的氢化率,将其作为烯烃氢化率。

[0195] [(氢化)嵌段共聚物组合物的碘值]

[0196] 根据JIS K0070进行测定。

[0197] [(氢化)嵌段共聚物组合物的熔融指数]

[0198] 根据ASTM D-1238(G条件、200℃、5kg)进行测定。

[0199] [200%模量]

[0200] 通过切取实施例和比较例中得到的膜,制作宽25mm的试样,将一者沿成型时的熔融流动的垂直方向进行测定。测定步骤如下所述。将试样以无张力且夹头间距为40mm的方式固定在株式会社ORIENTEC制造的Tensilon万能试验机RTC-1210上。然后,以300mm/分钟的速度将试样拉伸至200%,接着以300mm/分钟的速度将试样恢复至初始的夹头间距。进而,将该试样以相同的速度再一次拉伸至200%后,再次以相同的速度恢复至初始的夹头间距。将第2次200%拉伸时的拉伸应力作为200%模量求出。能够判断为200%模量越高则拉伸应力越优异。

[0201] [永久伸长率]

[0202] 使用上述的Tensilon万能试验机,根据ASTM 412,沿成型时的熔融流动的垂直方向对实施例和比较例中得到的膜进行测定。具体而言,样品形状使用DieA,使拉伸前的标线间距为40mm,以拉伸率200%对伸缩性膜进行拉伸,该状态下保持10分钟后,无回弹地突然收缩,放置10分钟后,测定标线间距,基于下式求出永久伸长率。

[0203] 永久伸长率(%) = $(L1 - L0) / L0 \times 100$

[0204] L0:拉伸前的标线间距(mm)

[0205] L1:使其收缩并放置10分钟后的标线间距(mm)

[0206] 能够判断为永久伸长率越小则恢复力越优异。

[0207] [破袋强度(Bag breaking strength)]

[0208] 切取实施例和比较例中得到的膜,制作两片15cm×9cm的膜片,将它们重叠,在140℃、0.4MPa、加热时间1秒的条件下对四条边中的三条边进行热封,由此制作袋。对得到的

袋,从未进行热封的一边注入100cc的水,然后在与上述相同的条件下对该一边进行热封,由此制作内容量100cc的液体包装容器。将得到的液体包装容器在23°C的环境中静置在铁板上,然后使1kg (9.8N) 的铁板从液体包装容器的上方落下三次,进行落下试验。落下试验首先将从液体包装容器到铁板的垂直距离设为10cm来进行。接着,在该条件下液体包装容器没有破袋的情况下,将从液体包装容器到铁板的垂直距离设为20cm,再次进行落下试验。同样地,在液体包装容器破袋之前,以10cm间隔提高从液体包装容器到铁板的垂直距离,将不产生破袋的上限高度 (cm) 作为破袋强度的指标。存在破袋强度的指标越大则耐冲击性越优异的倾向,如果破袋强度的指标为40cm以上则能够判断为耐冲击性优异。

[0209] [黏度保持率]

[0210] 对实施例和比较例中得到的膜进行热劣化试验 (180°C×5小时;空气存在下),测定进行热劣化试验前以及进行热劣化试验后的熔融黏度,通过下述式求出黏度保持率。能够判断为黏度保持率越高则树脂组合物的热稳定性越优异。

[0211] 黏度保持率 (%) = (热劣化试验后的熔融黏度/热劣化试验前的熔融黏度) × 100

[0212] 熔融黏度的测定使用流动测试仪CFT-500C (株式会社岛津制作所制),以温度180°C、负载100kgf/cm²、模头形状1mmΦ×10mm的条件测定。

[0213] [制造例1]

[0214] (1) 氢化前的嵌段共聚物组合物的制造

[0215] 在耐压反应器中添加56.6kg的环己烷、270.6毫摩尔的乙二醇二丁基醚以及1.22kg的苯乙烯。一边在40°C搅拌全部内容物,一边添加270.6毫摩尔的正丁基锂 (1.6M溶液)。添加结束后,升温到50°C进行1小时聚合反应 (第一阶段聚合)。此时的苯乙烯的聚合转化率为100%。

[0216] 接下来,一边控制温度以保持50~60°C,一边用1小时向反应器中连续地添加6.49kg的异戊二烯。异戊二烯添加完毕后,再进行1小时聚合反应 (第二阶段聚合)。此时的异戊二烯的聚合转化率为100%。

[0217] 接着,一边控制温度以保持在50~60°C,一边用1小时连续地添加1.22kg的苯乙烯。苯乙烯添加完毕后,再进行1小时聚合反应,由此得到含有具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的溶液 (第三阶段聚合)。此时的苯乙烯的聚合转化率为100%。

[0218] 接着,通过添加195毫摩尔的甲醇作为聚合终止剂并进行混合,使具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物之中的一部分活性末端失活,得到含有作为嵌段共聚物B' 的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的溶液,该嵌段共聚物B' 用于得到氢化嵌段共聚物B。

[0219] 然后,再接着一边控制温度以保持50~60°C,一边用1小时连续地添加1.06kg的苯乙烯。苯乙烯添加完毕后,再进行1小时聚合反应,得到含有作为嵌段共聚物A' 的、具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的溶液 (第四阶段聚合),该嵌段共聚物A' 用于得到氢化嵌段共聚物A。此时的苯乙烯的聚合转化率为100%。

[0220] 最后,通过添加345毫摩尔的甲醇作为聚合终止剂并进行混合,使具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的活性末端全部失活,完成聚合反应,由此得到包含氢化前的嵌段共聚物组合物的溶液。

[0221] 将用于反应的各试剂的量汇总示于表1。

[0222] (2) 氢化前的嵌段共聚物组合物的氢化反应

[0223] 对上述得到的包含氢化前的嵌段共聚物组合物的溶液进行氢化反应,由此得到包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液。氢化反应按照如下方式进行:在上述得到的包含氢化前的嵌段共聚物组合物的溶液中,以相对于氢化前的嵌段共聚物组合物为0.5%的比例添加 $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ -TIBAL催化剂作为氢化催化剂,以氢压力3MPa、反应温度80℃、反应时间3小时的条件进行。

[0224] 取出一部分像这样得到的包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液,求出氢化嵌段共聚物组合物(整体)的重均分子量和分子量分布、组合物中的各氢化嵌段共聚物的重量比率、各氢化嵌段共聚物的苯乙烯聚合物嵌段的重均分子量、各氢化嵌段共聚物的氢化异戊二烯聚合物嵌段的重均分子量、各氢化嵌段共聚物的苯乙烯单元含量、氢化嵌段共聚物组合物(整体)的苯乙烯单元含量、各氢化嵌段共聚物的氢化异戊二烯聚合物嵌段的乙烯基键含量、以及氢化嵌段共聚物组合物(整体)的烯烃氢化率。将这些值汇总示于表2。

[0225] (3) 氢化嵌段共聚物组合物的回收

[0226] 在100份的如上所述得到的包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液中,加入0.3份的2,6-二叔丁基对甲酚作为抗氧化剂并进行混合,将混合溶液逐次少量地滴加到被加热到85~95℃的温水中,使溶剂挥发得到析出物。粉碎得到的析出物,在85℃进行热风干燥,由此回收团粒状的氢化嵌段共聚物组合物。将团粒状的氢化嵌段共聚物组合物供给到在挤出机的前端部具有水下热切割装置的单轴挤出机,制成平均直径为5mm且平均长度为5mm左右的圆筒形的粒料。将该粒料投入加热到60℃的料斗干燥机中,一边通入60℃的干燥空气,一边使其干燥10小时,得到氢化嵌段共聚物组合物。对得到的氢化嵌段共聚物组合物进行碘值和熔融指数的测定。将这些结果汇总示于表2。

[0227] [制造例2]

[0228] 将氢化反应中的反应时间从3小时变更为1小时,除此以外,与制造例1同样地操作,得到氢化嵌段共聚物组合物,同样地进行测定。将结果汇总示于表2。

[0229] [制造例3]

[0230] 将苯乙烯、乙二醇二丁基醚、正丁基锂、异戊二烯以及甲醇的量分别如表1所示地变更,并且将氢化反应中的反应时间从3小时变更为15分钟,除此以外,与制造例1同样地操作,得到氢化嵌段共聚物组合物,同样地进行测定。将结果汇总示于表2。

[0231] [制造例4]

[0232] 将苯乙烯、乙二醇二丁基醚、正丁基锂、异戊二烯以及甲醇的量分别如表1所示地变更,为并且将氢化反应中的反应时间从3小时变更2小时,除此以外,与制造例1同样地操作,得到氢化嵌段共聚物组合物,同样地进行测定。将结果汇总示于表2。

[0233] [制造例5]

[0234] (1) 氢化前的嵌段共聚物组合物的制造

[0235] 在耐压反应器中添加56.6kg的环己烷、451.5毫摩尔的乙二醇二丁基醚以及1.04kg的苯乙烯。一边在40℃搅拌全部内容物,一边添加451.5毫摩尔的正丁基锂(1.6M溶液)。添加结束后,升温到50℃进行1小时聚合反应(第一阶段聚合)。此时的苯乙烯的聚合转化率为100%。

[0236] 接着,一边控制温度以保持50~60℃,一边用1小时向反应器中连续地添加7.99kg

的异戊二烯。异戊二烯添加完毕后,再进行1小时聚合反应,由此得到含有具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物的溶液(第二阶段聚合)。此时的异戊二烯的聚合转化率为100%。

[0237] 接着,通过添加154毫摩尔的二甲基二氯硅烷作为二官能偶联剂并进行混合,使具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物之中的一部分偶联,得到含有作为嵌段共聚物B'的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的溶液,该嵌段共聚物B'用于得到氢化嵌段共聚物B。

[0238] 然后,再接着一边控制温度以保持50~60℃,一边用1小时连续地添加0.96kg的苯乙烯。苯乙烯添加完毕后,再进行1小时聚合反应,得到含有作为嵌段共聚物A'的、具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的溶液(第三阶段聚合),该嵌段共聚物A'用于得到氢化嵌段共聚物A。此时的苯乙烯的聚合转化率为100%。

[0239] 最后,通过添加595毫摩尔的甲醇作为聚合终止剂并进行混合,使具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的活性末端全部失活,完成聚合反应,由此得到包含氢化前的嵌段共聚物组合物的溶液。

[0240] 将用于反应的各试剂的量汇总示于表1。

[0241] (2) 氢化前的嵌段共聚物组合物的氢化反应

[0242] 对上述得到的包含氢化前的嵌段共聚物组合物的溶液进行氢化反应,由此得到包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液。氢化反应按照与制造例1相同的条件进行。然后,取出一部分得到的包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液,与制造例1同样地进行各种测定。将结果汇总示于表2。

[0243] (3) 氢化嵌段共聚物组合物的回收

[0244] 使用得到的包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液,与制造例1同样地操作,得到氢化嵌段共聚物组合物,然后同样地进行测定。将结果汇总示于表2。

[0245] [制造例6]

[0246] (1) 氢化前的嵌段共聚物组合物的制造

[0247] 在耐压反应器中添加56.6kg的环己烷、284.2毫摩尔的乙二醇二丁基醚以及1.75kg的苯乙烯。一边在40℃搅拌全部内容物,一边添加284.2毫摩尔的正丁基锂(1.6M溶液)。添加结束后,升温到50℃进行1小时聚合反应(第一阶段聚合)。此时的苯乙烯的聚合转化率为100重量%。

[0248] 接下来,一边控制温度以保持50~60℃,一边用1小时向反应器中连续地添加6.49kg的异戊二烯。异戊二烯添加完毕后,再进行1小时聚合反应(第二阶段聚合)。此时的异戊二烯的聚合转化率为100%。

[0249] 接着,一边控制温度以保持在50~60℃,一边用1小时连续地添加1.75kg的苯乙烯。苯乙烯添加完毕后,再进行1小时聚合反应,由此得到含有具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的溶液(第三阶段聚合)。此时的苯乙烯的聚合转化率为100%。

[0250] 最后,通过添加568.4毫摩尔的甲醇作为聚合终止剂并进行混合,使具有活性末端的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的活性末端全部失活,完成聚合反应,由此得到包含氢化前的嵌段共聚物组合物的溶液。

[0251] 将用于反应的各试剂的量汇总示于表1。

[0252] (2) 氢化前的嵌段共聚物组合物的氢化反应

[0253] 对上述得到的包含氢化前的嵌段共聚物组合物的溶液进行氢化反应,由此得到包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液。氢化反应按照与制造例1相同的条件进行。然后,取出一部分得到的包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液,与制造例1同样地进行各种测定。将结果汇总示于表2。

[0254] (3) 氢化嵌段共聚物组合物的回收

[0255] 使用得到的包含氢化嵌段共聚物组合物的溶液,与制造例1同样地操作,得到氢化嵌段共聚物组合物,然后同样地进行测定。将结果汇总示于表2。

[0256] [制造例7]

[0257] 将苯乙烯、乙二醇二丁基醚、正丁基锂、异戊二烯以及甲醇的量分别如表1所示地变更,并且不进行氢化反应,除此之外,与制造例1同样地操作,制造未氢化的嵌段共聚物组合物,使用得到的未氢化的嵌段共聚物组合物,同样地进行测定。将结果汇总示于表2。

[0258] [制造例8]

[0259] 将苯乙烯、乙二醇二丁基醚、正丁基锂、异戊二烯以及甲醇的量分别如表1所示地变更,并且不进行氢化反应,除此之外,与制造例6同样地操作,制造未氢化的嵌段共聚物组合物,使用得到的未氢化的嵌段共聚物组合物,同样地进行测定。将结果汇总示于表2。

[0260] [表1]

[0261]

表1

	制造例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
环己烷(kg)	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6
乙二醇二丁基醚(毫摩尔)	270.6	270.6	273.4	275.4	451.5	284.2	161.6	175.3
正丁基锂(毫摩尔)	270.6	270.6	273.4	275.4	451.5	284.2	161.6	175.3
苯乙炔(kg)	1.22	1.22	1.02	0.97	1.04	1.75	1.26	1.75
异戊二烯(kg)	6.49	6.49	5.00	7.30	7.99	6.49	6.49	6.49
苯乙炔(kg)	1.22	1.22	1.02	0.97	-	1.75	1.26	1.75
甲醇(毫摩尔)	195	195	197	198	-	-	113	-
二甲基二氯硅烷(毫摩尔)	-	-	-	-	154	-	-	-
苯乙炔(kg)	1.06	1.06	2.95	0.76	0.96	-	0.97	-
甲醇(毫摩尔)	345	345	350	353	595	568.4	210	351

[0262]

[表2]

[0263]

	制造例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(氢化)嵌段共聚物A								
较小的苯乙烯嵌段(Ar1 ^h)重均分子量[Mw(Ar1 ^h)]	5000	5000	4000	3700	2500	-	8000	-
较大的苯乙烯嵌段(Ar2 ^h)重均分子量[Mw(Ar2 ^h)]	25000	25000	57000	18000	12500	-	40000	-
Mw(Ar2 ^h)/Mw(Ar1 ^h)	5.0	5.0	14.3	4.9	5.0	-	5.0	-
(氢化)异戊二烯嵌段重均分子量[Mw(HD ^h)]	38000	38000	30000	41000	21250	-	64000	-
(氢化)异戊二烯嵌段乙烯基键含量(%)	30	29	29	32	31	-	31	-
(氢化)嵌段共聚物A的苯乙烯单元含量(%)	53	53	75.6	42.5	34.2	-	52	-
(氢化)嵌段共聚物B								
(氢化)苯乙烯嵌段重均分子量[Mw(Ar1 ^h)=Mw(Ar2 ^h)]	5000	5000	4000	3700	2500	6000	8000	12000
(氢化)异戊二烯嵌段重均分子量[Mw(HD ^h)]	38000	38000	30000	41000	42500	38000	64000	64000
(氢化)异戊二烯嵌段乙烯基键含量(%)	30	29	29	32	31	32	31	28
(氢化)嵌段共聚物B的苯乙烯单元含量(%)	27	27	29	21	14.8	35	28	35
嵌段共聚物组合物(整体)								
重均分子量	52000	52000	58000	50000	49000	50000	88000	88000
分子量分布	1.031	1.030	1.033	1.032	1.032	1.014	1.032	1.012
苯乙烯单元含量(%)	35	35	50	27	20	35	35	35
(氢化)嵌段共聚物A/(氢化)嵌段共聚物B(重量比)	30/70	30/70	45/55	27/73	15/85	-	30/70	-
烯烃氢化率(mol%)	100	50	20	80	100	100	0	0
碘值(gI ₂ /100g)	0	121.0	148.8	54.3	0	0	241.9	241.9
熔融指数(g/10min)	14	22	41	31	28	33	82	62

[0264] [实施例1]

[0265] 将30份的制造例1中得到的氢化嵌段共聚物组合物和70份的聚丙烯系树脂(商品名“Vistamaxx6102”、埃克森美孚公司制、包含丙烯单元作为主成分的丙烯-乙烯共聚物、乙烯含有率16%、MFR3g/10分钟(230℃、2.16kgASTMD1238)、密度0.862g/cm³)投入安装有T型模头的双轴挤出机。然后,在该双轴挤出机内,将它们在200℃进行加热熔融、混炼,由此构

成树脂组合物,将其连续20分钟以夹入PET制脱模膜的方式挤出,由此成型为平均厚度0.05mm的膜状,然后除去PET制脱模膜,由此得到膜。另外,膜的成型条件的详细情况如下。

[0266] (膜的成型条件)

[0267] 配合物处理速度:5kg/小时

[0268] 膜卷取速度:4m/分钟

[0269] 挤出机温度:调整为投入口100℃、T型模头200℃

[0270] 螺杆:全螺纹

[0271] 挤出机L/D:30

[0272] T型模头:宽200mm、模唇0.5mm

[0273] 使用得到的膜,测定200%模量、永久伸长率、破袋强度、黏度保持率。将其结果汇总示于表3。

[0274] [实施例2~5、比较例1~3]

[0275] 将使用的氢化嵌段共聚物组合物的种类变更为如表3所示,除此以外,与实施例1同样地制备树脂组合物,得到膜。然后,使用得到的膜,与实施例1同样地进行评价。将结果汇总示于表3。

[0276] [表3]

[0277]

表3

		实施例								比较例		
		1	2	3	4	5	1	2	3			
树脂组合物的配合(份)												
嵌段共聚合物组合物	制造例1	30										
	制造例2		30									
	制造例3			30								
	制造例4				30							
	制造例5					30						
	制造例6						30					
	制造例7							30			30	
	制造例8										70	
聚烯烃系树脂		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
拉伸应力/恢复力的评价												
200%模量(MPa)		2.1	1.3	3.2	1.8	3.4	3.1	1.1	1.4			
永久伸长率(%)		30	23	25	21	22	56	21	71			
耐冲击性的评价												
破袋强度(cm)		70	80	50	70	90	30	80	40			
热稳定性的评价												
黏度保持率(%)		100	92	88	95	100	100	75	72			

[0278] 如表3所示,根据含有氢化嵌段共聚物组合物以及聚烯烃系热塑性树脂C而成的树脂组合物,该氢化嵌段共聚物组合物以A/B(重量比)=10/90~80/20的比例含有通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A和通式(B)所表示的氢化嵌段共聚物B、且构成氢化嵌段共聚物组合物的聚合物成分中的烯烃的氢化率为10~100%,得到的膜(成型体)以高水平兼顾拉伸应力和恢复力、耐冲击性优异、热稳定性也优异(实施例1~5)。

[0279] 另一方面,在不含通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A的情况下,得到的膜(成型

体)的恢复力差,不能兼顾拉伸应力和恢复力,进而耐冲击性也差(比较例1)。

[0280] 此外,在使用烯烃的氢化率小于10%的嵌段共聚物组合物的情况下,得到的膜(成型体)的热稳定性差(比较例2)。

[0281] 进而,在使用不含通式(A)所表示的氢化嵌段共聚物A、且烯烃的氢化率小于10%的嵌段共聚物组合物的情况下,得到的膜(成型体)的恢复力差、不能兼顾拉伸应力和恢复力,进而热稳定性差(比较例3)。