

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480010642.4

[51] Int. Cl.

C08J 7/00 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 5 月 24 日

[11] 公开号 CN 1777635A

[22] 申请日 2004.11.16

[21] 申请号 200480010642.4

[30] 优先权

[32] 2003.11.17 [33] JP [31] 386316/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/016978 2004.11.16

[87] 国际公布 WO2005/047375 日 2005.5.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.20

[71] 申请人 JSR 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 鼎健太郎 前田稔 樋口元治
神品顺二

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 王 健

权利要求书 2 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

热塑性弹性体组合物成型品及其制造方法

[57] 摘要

本发明可获得弹性优异、压缩永久变形非常小的热塑性弹性体组合物成型品。通过用电子束辐射以热塑性弹性体组合物为主成分的成型品而得到热塑性弹性体组合物成型品，其中的热塑性弹性体组合物是在乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)组成的基体中，由结晶性聚乙烯类树脂(2)及共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)形成了三维网状结构的热塑性弹性体组合物，本发明还涉及热塑性弹性体组合物成型品的制造方法，其中将乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、结晶性聚乙烯类树脂(2)和共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)进行混合，进行动态热处理而形成热塑性弹性体组合物，成型该热塑性弹性体组合物，然后进行电子束辐射。

1、热塑性弹性体组合物成型品，其特征在于该成型品是通过用电子束辐射以热塑性弹性体组合物为主成分的成型品而得到的，其中的热塑性弹性体组合物是在乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)组成的基体中，由结晶性聚乙烯类树脂(2)及共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)形成了三维网状结构的热塑性弹性体组合物。

2、权利要求1所述的热塑性弹性体组合物成型品，其中上述(3)共轭二烯烃类嵌段共聚物具有(a)结晶性乙烯类聚合物嵌段和(b)与乙烯/ α -烯烃类共聚物的相容性比与结晶性聚乙烯类树脂的相容性更高的嵌段。

3、权利要求1或2所述的热塑性弹性体组合物成型品，其中上述的共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)在两个末端具有结晶性乙烯类聚合物嵌段。

4、权利要求1~3中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品，其中上述的共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)是两个末端嵌段为下述的A嵌段、中间嵌段为下述的B嵌段的共轭二烯烃类嵌段共聚物经过加氢而得到的物质，当以该A嵌段及该B嵌段的总计为100质量%时，该A嵌段为5~90质量%，该B嵌段为10~95质量%，该共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)加氢前所含的全部双键至少有80%被饱和，且数均分子量为5万~70万，

A: 1,2-乙烯基键含量不到25摩尔%的丁二烯聚合物嵌段

B: 1,2-乙烯基键含量在25摩尔%以上的共轭二烯聚合物嵌段和/或乙烯基芳族化合物-共轭二烯无规共聚物嵌段。

5、权利要求1~4中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品，当以上述的乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、上述结晶性聚乙烯类树脂(2)及上述共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)的总计为100质量%时，该乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)为10~94质量%，该结晶性聚乙烯类树脂(2)为5~80质量%，该共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)为1~80质量%。

6、权利要求1~5中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品，当以上述的乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、上述结晶性聚乙烯类树脂(2)和上述共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)的总计为100质量份时，含有200质量份以下的软化剂。

7、权利要求1~6中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品，当以上述的乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、上述结晶性聚乙烯类树脂(2)和上述共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)的总计为100质量份时，在热塑性弹性体组合物(4)中，再添加有0.1~10质量份的交联助剂。

8、权利要求1~7中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品，其中用电子束辐射后的环己烷不溶物为50~100质量%。

9、权利要求1~8中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品，其中的电子束辐射量为电子束加速电压(kV)和辐射量(kGy)之积，为1000~2,000,000(kV/kGy)。

10、权利要求1~9中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品，其选自管、壳体、片材、膜、带及它们的发泡体中的至少一种。

11、权利要求10所述的热塑性弹性体组合物成型品，其通过边旋转边辐射电子束而得到。

12、通过对权利要求1~11中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品进行加工而得到的加工制品。

13、权利要求1~11中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品的制造方法，其中将乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、结晶性聚乙烯类树脂(2)和共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)进行混合、动态热处理而形成热塑性弹性体组合物，并成型该热塑性弹性体组合物，然后进行电子束辐射。

14、权利要求13所述的热塑性弹性体组合物成型品的制造方法，其中的成型为发泡成型。

热塑性弹性体组合物成型品及其制造方法

技术领域

本发明涉及通过对以热塑性弹性体组合物为主成分的成型品进行电子辐射而得到的热塑性弹性体组合物成型品及其制造方法。

背景技术

由乙烯和丙烯等 α -烯烃的共聚物及烯烃树脂得到的动态交联型热塑性弹性体除了具有柔软性和优异的橡胶性能之外，还不需要硫化工序，因而可以通过常规的热塑性树脂成型方法—注射成型、异型挤出成型、压延加工、吹塑成型等来获得成型品。因而，近年来，从所谓节能、节省资源、回收的观点来看，在汽车部件、工业用品、电气电子部件、建材等方面用作硫化橡胶及氯乙烯树脂的替代材料的需求正在扩大。

但是，由于制造工艺复杂、可使用的交联剂昂贵以及所使用的交联剂等造成污染，还存在着用途受到限制等许多必须解决的问题。

另外，由这种动态交联热塑性弹性体（例如，专利文献1等）构成的发泡体仅有烯烃树脂部分进行发泡，因此会形成粗糙的气泡结构。并且在发泡体表面会发生脱气，因而不能够保持外表面的平滑，外观差。

因而，还开发出了在乙烯/ α -烯烃类共聚物构成的基质中结晶性聚乙烯树脂及共轭二烯类的嵌段共聚物具有三维网状结构的烯烃类非交联热塑性弹性体（专利文献2）。与通常的非交联热塑性弹性体相比，该弹性体的压缩永久变形得到了特别地改善。但是，即使是这种烯烃类非交联热塑性弹性体，由于没有交联结构而不能充分地满足压缩永久变形要求。

另外，虽然这种烯烃类非交联热塑性弹性体可以进行均匀地发泡，但是由于所形成的发泡体没有交联结构，存在着压缩永久变形大的问

题。

专利文献 1: 特开平 6-73222 号公报

专利文献 2: 特开 2001-341589 号公报

发明内容

本发明所要解决的问题在于获得与目前为止的热塑性弹性体组合物成型品相比, 压缩永久变形及耐油性得到改进的热塑性弹性体组合物成型品。

本发明涉及热塑性弹性体组合物成型品, 其特征在于该成型品是通过用电子束辐射以热塑性弹性体组合物为主成分的成型品而得到的, 其中的热塑性弹性体组合物是在乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)组成的基体中, 由结晶性聚乙烯类树脂(2)及共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)形成了三维网状结构的热塑性弹性体组合物。

第 2, 上述的热塑性弹性体组合物成型品, 其中上述(3)的共轭二烯烃类嵌段共聚物具有(a)结晶性乙烯类聚合物嵌段和(b)与乙烯/ α -烯烃类共聚物的相容性比与结晶性乙烯类树脂的相容性更高的嵌段。

第 3, 上述的热塑性弹性体组合物成型品, 其中上述的共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)在两个末端具有结晶性乙烯类聚合物嵌段。

第 4, 权利要求 1~3 中任一项所述的热塑性弹性体组合物成型品, 其中上述的共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)是两个末端嵌段为下述的 A 嵌段、中间嵌段为下述的 B 嵌段的共轭二烯烃类嵌段共聚物经过加氢而得到的物质, 当以该 A 嵌段及该 B 嵌段的总计为 100 质量%时, 该 A 嵌段为 5~90 质量%, 该 B 嵌段为 10~95 质量%, 该共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)加氢前所含的全部双键至少有 80%被饱和, 且数均分子量为 5 万~70 万,

A: 1,2-乙烯基键含量不到 25 摩尔%的丁二烯聚合物嵌段

B: 1,2-乙烯基键含量在 25 摩尔%以上的共轭二烯聚合物嵌段和/或乙烯基芳族化合物-共轭二烯无规共聚物嵌段。

第 5, 上述的热塑性弹性体组合物成型品, 当以上述的乙烯/ α -

烯烃类共聚物(1)、上述结晶性聚乙烯类树脂(2)及上述共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)的总计为100质量%时,该乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)为10~94质量%,该结晶性聚乙烯类树脂(2)为5~80质量%,嵌段共聚物(3)为1~80质量%。

第6,上述的热塑性弹性体组合物成型品,当以上述的乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、上述结晶性聚乙烯类树脂(2)和上述嵌段共聚物(3)的总计为100质量份时,含有200质量份以下的矿物油类软化剂。

第7,上述的热塑性弹性体组合物成型品,当以上述的乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、上述结晶性聚乙烯类树脂(2)和上述嵌段共聚物(3)的总计为100质量份时,在热塑性弹性体组合物(4)中,再添加0.1~10质量份的交联助剂。

第8,上述的热塑性弹性体组合物成型品,其中用电子束辐射后的环己烷不溶物为50~100质量%。

第9,上述的热塑性弹性体组合物成型品,其中的电子束辐射量用电子束加速电压(kV)和辐射量(kGy)之积,为100~2,000,000(kV·kGy)。

第10,上述的热塑性弹性体组合物成型品,其选自管、壳体、片材、膜、带及它们的发泡体中的至少一种。

第11,上述的热塑性弹性体组合物成型品,其通过边旋转边辐射电子束而得到。

第12,通过对上述热塑性弹性体组合物成型品进行加工而得到的加工品。

第13,上述热塑性弹性体组合物成型品的制造方法,其中将乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、结晶性聚乙烯类树脂(2)和共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)进行混合、动态热处理而形成热塑性弹性体组合物,并成型该热塑性弹性体组合物,然后进行电子束辐射。

第14,上述热塑性弹性体组合物成型品的制造方法,其中的成型为发泡成型。

发明效果

本发明可以提供压缩永久变形非常小、具有耐油性及耐擦伤性的热塑性弹性体组合物成型品。

实施发明的最佳方式

以下对实施本发明的方式进行详细说明。

在本发明的热塑性弹性体组合物成型品中，构成电子束辐射前的热塑性弹性体组合物成型品（以下也称为辐射前成型品）的热塑性弹性体组合物含有乙烯/ α -烯烃类共聚物（1）、结晶性聚乙烯类树脂（2）和共轭二烯烃类嵌段共聚物（3）作为主成分，在由该乙烯/ α -烯烃类共聚物（1）构成的基体中，该结晶性聚乙烯类树脂（2）和共轭二烯烃类嵌段共聚物（3）形成了三维网状结构。

上述乙烯/ α -烯烃类共聚物（1）

上述乙烯/ α -烯烃类共聚物（1）（以下也简称为“EA0类共聚物（1）”）是以乙烯及除乙烯外的碳原子数为3~10的 α -烯烃为主成分形成的共聚物。当以该EA0类共聚物中含有的乙烯及 α -烯烃的合计为100摩尔%时，乙烯含量优选为50~90摩尔%。当乙烯含量超过90摩尔%时易导致柔软性不足，另一方面，如果不足50摩尔%则易出现机械强度不够。

此处，作为碳原子数为3~10的 α -烯烃，可以列举丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-戊烯-1、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯等。其中优选丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯，更优选丙烯、1-丁烯。这些化合物可以是一种单独使用或两种以上组合使用。如果使用碳原子数为10以下的 α -烯烃，则该 α -烯烃与除其之外的单体的共聚性良好。

而且，必要时EA0类共聚物（1）中还可以含有0~10摩尔%的非共轭二烯。

作为非共轭二烯的具体例子，可以列举1,4-己二烯、1,6-己二烯、1,5-己二烯等直链非环状二烯；5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、5,7-二甲基辛-1,6-二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯、7-甲基辛-1,6-二烯、氢化月桂烯等支化链的非环状二烯；四氢茚、甲基四氢

茚、双环戊二烯、双环[2.2.1]-庚-2,5-二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯等脂环式二烯等。

这些化合物可以是一种单独使用或两种以上组合使用。

另外,作为上述非共轭二烯中的优选物质,可以列举1,4-己二烯、双环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯等。

这些 EAO 类共聚物(1)的摩尼粘度 $[ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})]$ (以下,摩尼粘度是在转子形状为 L 形、预热时间为 1 分钟、转子运转时间为 4 分钟、试验温度为 100°C 的条件下测定的值)优选为 10~500,更优选为 30~400。如果摩尼粘度不到 10,则易导致机械强度及弹性回复性小,另一方面,如果高达超过 500,则易于导致结晶性聚乙烯类树脂(2)的分散性低,不是优选的。

本发明中使用的 EAO 类共聚物(1)也可以是在聚合时加入了软化剂的充油聚合物。这种 EAO 类共聚物(1)可以通过特愿 2000-383320 号中记载的方法进行制造。

上述结晶性聚乙烯类树脂(2)

上述结晶性聚乙烯类树脂(2)以乙烯为主要构成成分,该乙烯的含量为 90~100 摩尔%。另外,该结晶性聚乙烯类树脂(2)的结晶度优选为 10%以上。在结晶度不足 10%的情况下,易于导致所形成的挡风雨条的机械强度变差。而且,通过差示扫描量热计(DSC)测定的结晶熔融峰优选为 100°C 以上。当熔融峰不足 100°C 时,所形成的挡风雨条的耐热性及压缩永久变形易于变差。

作为该结晶性聚乙烯类树脂(2),可以列举聚乙烯、乙烯含量在 90 摩尔%以上的与丙烯、丁烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 等碳原子数为 3~6 的 α -烯烃的共聚物等。还有,其中的聚乙烯可以通过高压法及低压法中任何方法形成的树脂。也可以是其中的两种以上物质的混合。

共轭二烯类嵌段共聚物(3)

作为上述共轭二烯类嵌段共聚物(3),优选为具有(a)结晶性

乙烯类聚合物嵌段和 (b) 与乙烯· α -烯烃类共聚物的相容性比与结晶性聚乙烯类树脂的相容性更高的嵌段的物质。

作为共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 的共聚物所具有的 (a) 结晶性乙烯类聚合物嵌段, 可以列举乙烯含量为 50% 以上的共聚物及乙烯的均聚物。

另外, 优选共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 在两末端具有结晶性乙烯类聚合物嵌段。通过在这两末端具有这种结构, 尤其能形成均匀的三维网状结构。还有, EAO 类共聚物中形成的该三维网状结构通常主要是由结晶性聚乙烯类树脂 (2) 及共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 所构成的。

而且, 该共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 是由两个末端嵌段为下述的 A 嵌段、中间嵌段为下述的 B 嵌段的共轭二烯烃类嵌段共聚物经过加氢而得到的物质, 当以该 A 嵌段及该 B 嵌段的总计为 100 质量% 时, 该 A 嵌段为 5~90 质量%, 该 B 嵌段为 10~95 质量%, 优选该共轭二烯烃类嵌段共聚物 (3) 加氢前所含的全部双键至少有 80% 被饱和, 且数均分子量为 5 万~70 万。

A: 1,2-乙烯基键含量不到 25 摩尔% 的丁二烯聚合物嵌段

B: 1,2-乙烯基键含量在 25 摩尔% 以上的共轭二烯聚合物嵌段和/或乙烯基芳族化合物-共轭二烯无规共聚物嵌段。

上述优选的共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 是由两个末端具有 A 嵌段、在两个 A 嵌段中间具有 B 嵌段的共聚物 (A-B-A 型嵌段共聚物) 经过加氢而得到的嵌段共聚物。也就是说, 各 A 嵌段和 B 嵌段的各嵌段是加氢前的嵌段。当以共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 中的 A 嵌段和 B 嵌段的总计为 100 质量% 时, 各嵌段的含量为: 优选 A 嵌段为 5~90 质量% (更优选为 10~80 质量%)。如果 A 嵌段不足 5 质量% (B 嵌段超过 95 质量%), 则相对于构成基体的 EAO 类共聚物 (1) 而言难以表现出相对充足的结晶性, 也难以形成三维网状结构。另一方面, 如果超过 90 质量% (B 嵌段不足 10 质量%), 则会使硬度过高, 不是优选的。

上述的 A 嵌段是以丁二烯为主成分 (A 嵌段全部的 90 质量% 以上, 优选为 95 质量% 以上) 的 1,3-丁二烯聚合物嵌段。另外, 优选 A 嵌段

的 1,2-乙烯基含量不到 25 摩尔% (更优选为 20 摩尔%以下, 进一步优选为 15 摩尔%以下)。如果 A 嵌段的 1,2-乙烯基含量在 25 摩尔%以上, 加氢后的结晶熔点会显著下降, 易导致机械强度差。该 A 嵌段的数均分子量为 25,000~630,000 (优选为 100,000~480,000)。在共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 中, A 嵌段加氢后呈现出类似低密度聚乙烯的结构。

上述的 B 嵌段是以共轭二烯化合物为主成分 (B 嵌段全部的 50 质量%以上, 优选为 60 质量%以上) 的共轭二烯聚合物嵌段。作为该共轭二烯化合物, 可以列举 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、氯丁二烯等。其中, 优选使用 1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯, 特别优选使用 1,3-丁二烯。B 嵌段也可以由两种以上的如上化合物构成。

另外, 优选 B 嵌段的 1,2-乙烯基含量在 25 摩尔%以上 (更优选为 25~95 摩尔%, 进一步优选为 30~90 摩尔%)。如果该含量不足 25 摩尔%, 则易于表现出树脂类性质, 柔软性差。并且, B 嵌段中所含的 1,2-乙烯基含量超过 A 嵌段中的 1,2-乙烯基含量。如果 1,2-乙烯基的含量低于 A 嵌段, 则本发明中所使用的热塑性弹性体组合物的柔软性容易变差。该 B 嵌段的数均分子量为 5,000~665,000 (优选为 20,000~540,000)。

而且, 在 B 嵌段中含有乙烯基芳族聚合物嵌段的情况下, 当以 B 嵌段全部为 100 质量%时, 优选乙烯基芳族聚合物嵌段的含量为 35 质量%以下 (更优选为 30 质量%以下, 进一步优选为 25 质量%以下)。由于含有乙烯基芳族聚合物嵌段, 玻璃化转变温度会上升, 低温特性及柔软性易变差。通过加氢, 该 B 嵌段就成为呈现出与橡胶状乙烯/丁烯-1 共聚物嵌段或乙烯基芳族聚合物/乙烯/丁烯-1 共聚物结构类似的聚合物嵌段。

作为乙烯基芳族化合物, 可以列举苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对乙基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯

基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-对氨基苯苯乙烯、乙烯基吡啶等。其中，苯乙烯是优选的。

另外，作为加氢后得到的共轭二烯类嵌段共聚物(3)中所含的双键，优选加氢前全部双键的至少80%（更优选为90%，进一步优选为95~100%）被饱和。如果不足80%，则易导致热稳定性及耐久性差。优选共轭二烯类嵌段共聚物(3)的数均分子量为50,000~700,000（更优选为100,000~600,000）。如果不足50,000，则易导致耐热性、强度、流动性及加工性差，另一方面，如果超过700,000，则易导致流动性、加工性及柔软性差。

共轭二烯类嵌段共聚物(3)可以通过在例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃溶剂，环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂环族烃溶剂，或苯、二甲苯、甲苯、乙苯等芳香族烃溶剂等惰性溶剂中，用有机碱金属化合物作为聚合引发剂由乙烯基芳族化合物和共轭二烯化合物，或由乙烯基芳族化合物、共轭二烯化合物和可与它们共聚的单体进行活性阴离子聚合而得到，通过对该嵌段共聚物（以下也称为“加氢前聚合物”）进行加氢，可以方便地得到本发明的加氢二烯类共聚物。

作为有机碱金属化合物（聚合引发剂），可以列举有机锂化合物、有机钠化合物等，特别优选正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂等有机锂化合物。

有机碱金属化合物的使用量没有特别的限制，可以根据需要使用各种量，通常对于每100质量%单体为0.02~15质量%，优选用量为0.03~5质量%。

另外，聚合温度一般为-10~150℃，优选为0~120℃。并且聚合体系的氛围最好是用氮气等惰性气体置换。聚合压力没有特别的限定，只要能使单体及溶剂在保持液相的足够压力下在上述聚合范围进行聚合即可。

另外，在聚合含有乙烯基芳族化合物及共轭二烯化合物的共聚嵌段的过程中，向聚合体系投入这些化合物的方法没有特别的限制，

可以列举一次性、连续地、间歇地或其组合的方法。并且，在聚合含有乙烯基芳族化合物及共轭二烯化合物的共聚嵌段时，其它共聚成分的添加量、极性物质的添加量、聚合容器的个数和种类等、以及上述单体的投料方法可以按以下方式选择，即使所得到的加氢二烯类共聚物、其组合物、该组合物的成型品等达到优选物性。

本发明的加氢前聚合物也可以是采用上述方式得到嵌段共聚物后，使用偶联剂，从而通过偶联剂残基连接共聚物分子链而形成的共聚物。

作为所使用的偶联剂，可以列举二乙烯基苯、1,2,4-三乙烯基苯、环氧化 1,2-聚丁二烯、环氧化大豆油、环氧化亚麻子油、苯-1,2,4-三异氰酸酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二辛酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二乙酯、碳酸二乙酯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,4-双(三氯甲基)苯、三氯硅烷、甲基三氯硅烷、丁基三氯硅烷、四氯硅烷、(二氯甲基)三氯硅烷、六氯二硅烷、四乙氧基硅烷、四氯锡、1,3-二氯-2-丙酮等。其中，二乙烯基苯、环氧化 1,2-聚丁二烯、三氯硅烷、甲基三氯硅烷和四氯硅烷是优选的。

本发明的加氢二烯类共聚物是对按上述方式得到的嵌段共聚物进行部分地或选择性地加氢而获得的物质。对于该加氢方法、反应条件没有特别的限定，通常可以在 20~150℃，0.1~10MPa 的氢气压力以及加氢催化剂的存在下进行。

在此情况下，可以通过加氢催化剂的量、加氢反应时的氢气压力或反应时间等任意选定加氢率。作为加氢催化剂，通常可以使用含有元素周期表 Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII 族金属中的任何金属的化合物，例如含有 Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt 原子的化合物。具体而言，可以列举，例如 Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re 等的茂金属类化合物；使碳、二氧化硅、三氧化铝、硅藻土等载体负载 Pd、Ni、Pt、Rh、Ru 等金属而形成的负载型不均匀催化剂；Ni、Co 等金属元素的有机盐或乙酰丙酮盐和有机铝等还原剂组合

形成的均匀性 Ziegler 型催化剂; Ru、Rh 等有机金属化合物或络合物; 以及吸纳了氢的球壳状碳分子或碳纳米管等。其中, 从能够在惰性有机溶剂中进行均匀加氢反应的角度来看, 含有 Ti、Zr、Hf、Co、Ni 中的任何元素的茂金属化合物是优选的。含有 Ti、Zr、Hf 中的任何元素的茂金属化合物是更为优选的。特别是由二茂钛化合物和烷基锂进行反应所形成的加氢催化剂, 因便宜而在工业上特别适用, 因而是优选的。还有, 上述加氢催化剂可仅使用一种, 也可以是两种以上同时使用。必要时在加氢后除去催化剂残渣, 或添加酚类或胺类抗老化剂, 然后从加氢二烯类共聚物溶液中分离本发明的加氢二烯类共聚物。加氢二烯类共聚物的分离可以采用以下方法进行: 例如, 向加氢二烯类共聚物溶液中加入丙酮或醇等进行沉淀的方法、在搅拌的情况下将加氢二烯类共聚物溶液投入到热水中, 蒸馏除去溶剂的方法等。

还有, 共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 加氢前的共轭二烯类嵌段共聚物可以含有通过偶联剂残基进行连接的多个 A-B-A 型嵌段共聚物。也就是说, 可以是 $[A-B-A-X]_n-(A-B-A)$ [其中, n 为 2~4 的整数, X 表示偶联剂残基]。另外, 如果加氢前的嵌段共聚物的偶联剂残基的分子量相对于 A 嵌段及 B 嵌段非常小、处于不对共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 的结晶性产生影响的范围内, 则也可以为 $[A-B-X]_n-(B-A)$ [其中, n 为 2~4 的整数, X 表示偶联剂残基]。即, 在省略掉较小偶联剂残基进行记载的情况下, 也可以是 $[A-B]_n-A$ 。

另外, 共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 也可以是经官能团改性的改性嵌段聚合物。作为该官能团, 可以使用选自羧基、酸酐基、羟基、环氧基、卤素原子、氨基、异氰酸酯基、磺酰基及磺酸盐中的至少一种。

改性方法可以使用公知的方法。

当以构成嵌段聚合物的全部结构单元为 100 摩尔%时, 优选该改性嵌段聚合物的官能团含量为 0.01~10 摩尔%(更优选为 0.1~8 摩尔%, 进一步优选为 0.15~5 摩尔%)。

作为可用于引入官能团的优选单体, 可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩

水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯等。

在本发明中，热塑性弹性体组合物含有上述乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、结晶性聚乙烯类树脂(2)及共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)作为主成分，在由该乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)构成的基体中，该结晶性聚乙烯类树脂(2)和共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)形成了三维网状结构。

据信上述共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)可以连接 EAO 系共聚物(1)和结晶性聚烯烃类树脂(2)，因而结晶性聚乙烯类树脂(2)及共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)在 EAO 共聚物(1)中可形成三维网状结构。

热塑性弹性体组合物

在用于制造本发明的成型品的热塑性弹性体组合物中，当以 EAO 共聚物(1)、结晶性聚乙烯类树脂(2)及共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)这三种成分的总计为 100 质量%时，其各自含有比例优选为：EAO 共聚物(1)为 10~94 质量%（优选为 20~94 质量%，更优选为 25~94 质量%，进一步优选为 40~90 质量%，特别优选为 50~94 质量%），结晶性聚乙烯类树脂(2)为 5~80 质量%（优选为 5~50 质量%，更优选为 5~30 质量%），共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)为 1~80 质量%（更优选为 2~50 质量%，特别优选为 3~30 质量%）。

如果 EAO 共聚物(1)的含量不足 10 质量%，则难以得到具有足够弹性回复力的热塑性弹性体组合物，另一方面，如果超过 94 质量%，则难以得到具有足够的成型加工性的热塑性弹性体组合物。

另外，如果结晶性聚乙烯类树脂(2)的含量不足 5 质量%，则难以得到具有足够弹性回复力的热塑性弹性体组合物，另一方面，如果超过 80 质量%，则难以得到具有足够弹性的热塑性弹性体组合物。

还有，如果共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)的含量不足 1 质量%，则难以得到具有足够弹性回复力的热塑性弹性体组合物，另一方面，如果超过 80 质量%，则难以得到具有足够的成型加工性的热塑性弹性体组合物。

另外，当以这三种成分的总计为 100 质量%时，EAO 共聚物 (1) 为 40~94 质量% (更优选为 50~94 质量%)，结晶性聚乙烯类树脂 (2) 及共轭二烯烃类嵌段共聚物 (3) 的总计为 6~60 质量% (优选为 6~50 质量%)，并且当以结晶性聚乙烯类树脂 (2) 及共轭二烯烃类嵌段共聚物 (3) 的总计为 100 质量%时，在结晶性聚乙烯类树脂 (2) 为 20~80 质量% (优选为 30~70 质量%) 的情况下可以得到特别稳定的三维网状结构。

还有，在用于制造本发明成型品的热塑性弹性体组合物中，可以并用结晶性和/或非结晶性 α -烯烃类聚合物。从而，可以使所获得的成型品的表面更为平滑。作为该 α -烯烃类共聚物，以碳原子数为 3 以上的 α -烯烃为主成分的共聚物是优选的，例如可以列举聚丙烯、聚丁烯-1、聚 4-甲基-戊烯-1、聚己烯-1、丙烯-乙烯共聚物、丙烯-丁烯-1 共聚物等。它们可以是两种以上混合使用。

但是，当以 EAO 共聚物 (1)、结晶性聚乙烯类树脂 (2)、共轭二烯烃类嵌段共聚物 (3) 及 α -烯烃类共聚物的总量为 100 质量%时，优选使该 α -烯烃类共聚物的混合比例为 10 质量%以下，更优选为不足 5 质量% (特别优选为 4 质量% 以下)。通过使其在 10 质量%以下，可以得到特别稳定的三维网状结构，能够使材料成型并进行电子束辐射而得到的成型品的压缩永久变形小。

在本发明中使用的热塑性弹性体中，可以含有软化剂。例如，可以列举石蜡类、环烷类、芳香族类的矿物油类烃，以及聚丁烯类、聚丁二烯等低分子量烃等，其中，矿物油类烃是优选的，并且，按重均分子量而言分子量为 300~2,000，特别是 500~1,500 的物质是优选的。由矿物油类烃构成的橡胶用软化剂一般是芳香环、脂环及链烷三者的混合物，分别按以下方式归类：链烷碳原子数占总碳原子数的 50% 以上的物质为石蜡油，脂环碳原子数占总碳原子数的 30~45% 的物质为环烷油，芳香环碳原子数占总碳原子数的 30% 以上的物质为芳香族油，在本发明中，石蜡类物质是优选的，加氢石蜡类物质是特别优选的。另外，矿物油类烃是 40℃ 动力粘度为 20~800cSt、特别是 50~

600 cSt 的物质, 流动点为 $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$, 特别是 $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的物质是优选的。

当以 EAO 共聚物(1)、结晶性聚乙烯类树脂(2)及共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)的总计为 100 质量份时, 其含量优选为 200 质量份以下(更优选为 100 质量份以下, 进一步优选为 50 质量份以下)。

由于含有软化剂, 使得加工性及柔软性得到提高。其添加方法及添加工艺没有限制。

热塑性弹性体组合物的配制方法

热塑性弹性体组合物的配制方法没有特别的限制, 只要 EAO 共聚物(1)、结晶性聚乙烯类树脂(2)、共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)及根据需要使用的其它成分能够进行均匀地分散即可, 可以采用动态热处理来获得热塑性弹性体组合物。

上述的所谓“动态热处理”是指同时施加剪切力和进行加热。例如, 可以使用熔融混炼装置来进行该动态热处理。其中, 作为可实施混炼的装置, 可以列举, 例如开放型混炼机、封闭型班伯里混炼机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机等。其中, 从经济性、处理效率的观点来看, 优选使用单螺杆挤出机和/或双螺杆挤出机。用该混炼装置进行的处理可以是间歇式的, 也可以是连续式的。

作为上述的连续式挤出机, 没有特别的限制, 只要能够对上述热塑性弹性体组合物进行熔融混炼, 例如, 可以列举单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、双螺杆转子型挤出机等, 其中, 双螺杆挤出机是优选使用的。

其中, L/D (螺杆有效长度 L 与外径 D 之比) 为 30 以上, 更优选为 $36 \sim 60$ 的双螺杆挤出机是优选使用的。

作为双螺杆挤出机, 可以使用任意的双螺杆挤出机, 例如两根螺杆互相啮合的双螺杆挤出机、两根螺杆不进行啮合的双螺杆挤出机等, 但两根螺杆旋转方向相同且螺杆互相啮合的双螺杆挤出机是优选的。作为这种双螺杆挤出机, 可以列举池贝社制造的 GT/PCM、神户制钢所社制造的 KTX/LCM/NCM、日本制钢所社制造的 TEX/CIM/CMP、东芝机械

社制造的 TEM、ワ - ナ - 社制造的 ZSK（均为商标）等。

上述动态热处理中的处理温度为 120 ~ 350℃，优选为 150 ~ 290℃，处理时间为 20 秒钟 ~ 320 分钟，优选为 30 秒钟 ~ 25 分钟。另外，对混合物施加的剪切力按剪切速率计为 10 ~ 20,000/sec，优选为 100 ~ 10,000/sec。

在该热塑性弹性体组合物中，可以按不损害最终得到的本发明成型品的机械强度、柔软性及成型性的量含有选自下述所示的热塑性树脂及橡胶的高分子化合物、各种添加剂。

作为所述高分子化合物，没有特别的限制，只要是含有特定官能团的共聚物以外的高分子化合物，可以使用各种物质，作为其具体例子，可以列举离聚物、氨基丙烯酰胺聚合物、聚乙烯及其马来酸酐接枝聚合物、聚异丁烯、乙烯-氯乙烯聚合物、乙烯-乙烯醇聚合物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚丙烯及其马来酸酐接枝聚合物、无规立构聚-1-丁烯均聚物、 α -烯烃类共聚物树脂（丙烯（含有 50 摩尔%以上）和其它 α -烯烃（乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯等）的共聚物、1-丁烯（含有 50 摩尔%以上）和其它 α -烯烃（乙烯、丙烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯等）的共聚物）、聚异丁烯及其马来酸酐接枝聚合物、氯化聚丙烯、4-甲基戊烯-1 树脂、聚苯乙烯、ABS 树脂、ACS 树脂、AS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂、MBS 树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、甲基丙烯酸甲酯树脂、氟树脂、聚醚树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺树脂、乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶及其马来酸酐接枝聚合物、乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯共聚物橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶及其加氢产物、苯乙烯/丁二烯橡胶的加氢产物的马来酸酐接枝聚合物、丁二烯橡胶及其加氢产物、丁二烯橡胶加氢产物的马来酸酐接枝聚合物、聚异丁烯-异戊二烯共聚物、异戊二烯橡胶及其加氢产物、异戊二烯橡胶加氢产物的马来酸酐

接枝聚合物、苯乙烯/异戊二烯橡胶及其加氢产物、苯乙烯/异戊二烯橡胶加氢产物的马来酸酐接枝聚合物、丁腈橡胶及其加氢产物、丙烯酸橡胶、有机硅橡胶、氟橡胶、丁基橡胶、天然橡胶、氯化聚乙烯类热塑性弹性体、间规立构 1,2-聚丁二烯、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物的加氢产物、苯乙烯/异戊二烯共轭二烯类嵌段共聚物的加氢产物、简单共混型烯烃类热塑性弹性体、掺杂型烯烃类热塑性弹性体、动态交联型烯烃类热塑性弹性体、聚氯乙烯类热塑性弹性体、聚氨酯类热塑性弹性体、聚酯类热塑性弹性体、聚酰胺类热塑性弹性体、氟类热塑性弹性体、聚丙烯、丙烯/丁烯-1 共聚物树脂等结晶性/非结晶性 α -烯烃聚合物是特别优选的。

这些高分子化合物可以是一种单独使用或两种以上组合使用。

高分子化合物的使用比例相对于含有特定官能团的共聚物 100 质量份为 300 质量份以下，优选为 1~200 质量份。

而且，作为各种添加剂，可以含有例如抗氧化剂、防静电剂、封端剂、密封性改进剂、润滑剂、防老化剂、热稳定剂、耐候剂、金属去活剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、铜中毒防止剂等稳定剂、防菌/防霉剂、分散剂、增塑剂、结晶成核剂、阻燃剂、粘性赋予剂、发泡助剂、氧化钛、碳黑等着色剂、颜料、铁氧体等金属粉末、玻璃纤维、金属纤维等无机纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维等有机纤维、复合纤维、钛酸钾晶须等无机晶须、玻璃珠、玻璃球、玻璃片、石棉、云母、碳酸钙、滑石、湿法二氧化硅、干法二氧化硅、氧化铝、氧化铝-二氧化硅、硅酸钙、水滑石、高岭土、硅藻土、石墨、浮石、硬橡胶粉、棉屑、软木粉、硫酸钡、氟树脂、聚合物珠等填料或它们的混合物，可以含有聚烯烃蜡、纤维素粉、橡胶粉、木粉等填料、低分子量聚合物等。

辐射前成型品的成型

为了获得本发明的热塑性弹性体组合物成型品，首先使用按如上所述得到的组合物来制造辐射前的成型品。

作为成型方法，没有特别的限制，例如可以方便地采用挤出成型

法、压延成型法、溶剂浇铸法、注射成型法、真空成型法、粉末中空成型法及热压法。

另外，也可以使构成热塑性弹性体组合物的上述(1)成分、(2)成分、(3)成分及根据需要使用的其它成分在适宜条件下进行混合，将配制热塑性弹性体组合物的工序和成型工序作为一个工序实施来制造成型品。

成型品的形式可以是管、软管、片材、膜、带及立体形制品中的任意一种，另外，可以是实心体或泡沫体。另外，也可以是这些形式的组合。另外，可以是间歇成型或连续成型。

形成发泡体的情况没有特别的限制，可以按以下方式进行。

热塑性弹性体组合物的发泡

作为本发明的成型品原料的发泡体可以通过在热塑性弹性体组合物中配入发泡剂，使得发泡倍率通常为 1.2~20，优选为 1.4~10，然后进行发泡而获得。此时，可以在发泡、成型的同时由发泡体形成成型品。

作为上述发泡剂，可以列举热分解型发泡剂、挥发性发泡剂、中空粒子型发泡剂及超临界流体等。可以根据制造方法来选择该发泡剂。这些发泡剂可以是一种单独使用，也可以是两种以上混合使用。

作为热分解型发泡剂，可以列举 N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺等亚硝基类发泡剂；偶氮二甲酰胺、偶氮二羧酸钡、偶氮二羧酸钡等偶氮类发泡剂；p,p'-氧双苯磺酰肼、4,4'-氧双(苯磺酰肼)、对甲苯磺酰基氨基酸等磺酰肼类发泡剂；三胍基三嗪等三嗪类发泡剂；5-苯基四唑、偶氮双四唑二胍、偶氮双四唑氨基胍等四唑类发泡剂；碳酸氢钠等无机类发泡剂。

这些发泡剂可以是两种以上混合使用。

这些热分解型发泡剂的添加量可以根据发泡剂的种类并使发泡倍率处于上述范围而进行选择，但相对于热塑性弹性体组合物 100 质量份优选为 0.1~100 质量份。

另外，作为挥发型发泡剂，可以列举，例如丙烷、丁烷及戊烷等

脂肪族烃类；环丁烷、环戊烷、环己烷等脂环式烃类；一氟二氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、三氟氟甲烷、二氟甲烷、二氟氟甲烷、二氟二氟甲烷、三氟氟甲烷、一氟甲烷、一氟乙烷、二氟三氟乙烷、二氟氟乙烷、一氟二氟乙烷、二氟五氟乙烷、五氟乙烷、三氟乙烷、二氟四氟乙烷、三氟三氟乙烷、四氟二氟乙烷、一氟五氟乙烷、全氟环丁烷等卤化烃类；二氧化碳、氮气、空气等无机气体；水等。

这些发泡剂也可以是两种以上混合使用。

这些挥发型发泡剂的添加量可以根据发泡剂的种类并使发泡倍率处于上述范围而进行选择，但相对于热塑性弹性体组合物 100 质量份优选为 0.1~100 质量份。

另外，可以使用超临界流体来成型发泡体。作为超临界流体，可以列举例如氮气、二氧化碳。这些超临界流体可以是两种以上混合使用。用这些超临界流体进行发泡时的气体注入量随超临界流体的种类而变化，可以在使发泡倍率处于上述范围内的情况下进行选择。

另外，中空粒子型发泡剂是指包藏有膨胀剂、并以热塑性树脂为外壳成分的热塑性树脂热膨胀性小球。作为构成该中空粒子型发泡剂的膨胀剂，可以列举与上述挥发性发泡剂同样的物质。膨胀剂在热膨胀性小球中占有的比例优选为 5~30 质量份。

另一方面，作为热塑性树脂，可以列举由（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酸酯、卤化乙烯、偏卤乙烯、苯乙烯类单体、醋酸乙烯酯、丁二烯、氯丁二烯、乙烯基吡啶等构成的均聚物或共聚物等热塑性树脂。该热塑性树脂可以用以下交联剂进行交联或成为可交联性的：二乙烯基苯、（甲基）丙烯酸乙二醇酯、二（甲基）丙烯酸三甘醇酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、二（甲基）丙烯酸 1,3-丁二醇酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯、三丙烯酰基缩甲醛、三烯丙基异氰脲酸酯等。优选该中空粒子型发泡剂（未膨胀的微小球状态）的质量平均粒径通常为 1~100 μm 。

这些中空粒子型发泡剂的添加量可以根据其种类并使发泡倍率处于上述范围内而进行选择，但相对于热塑性弹性体组合物 100 质量份

优选为 0.1 ~ 100 质量份。

为了调节所生成的气泡直径，必要时还可以在这些发泡剂（热分解型发泡剂、挥发性发泡剂、中空粒子型发泡剂及超临界流体）中并用碳酸氢钠、柠檬酸或滑石等发泡成核剂。

优选该发泡成核剂通常相对于热塑性弹性体组合物 100 质量份为 0.01 ~ 10 质量份。

由上述热塑性弹性体组合物得到的发泡体不经过化学交联也具有三维网状结构、弹性回复力及柔软性优异、进行了均匀地发泡、独立气泡率高、发泡气泡的形状及大小均匀，且表面外观优异，适合作为用电子束辐射而形成的本发明的成型品的原料。

辐射前发泡体成型品的成型

另外，发泡剂的添加方法及发泡体的成型方法（即，辐射前发泡体成型品的制造方法）等没有特别的限制。例如，可以列举以下的方法。

（1）在熔融挤出机内熔融混炼热塑性弹性体组合物及发泡剂，然后进行挤出的方法。

（2）通过干混向热塑性弹性体组合物中添加发泡剂，并用熔融挤出机进行挤出的方法。

（3）向熔融挤出机中熔融状态的热塑性弹性体组合物中压入发泡剂后，进行挤出的方法。

（4）向热塑性弹性体组合物中添加发泡剂后，进行注射成型的方法。

（5）在熔融挤出机内熔融混炼热塑性弹性体组合物及发泡剂，然后进行注射成型的方法。

（6）在熔融挤出机内熔融混炼热塑性弹性体组合物及发泡剂，然后导入压制用模具进行热压成型的方法。

（7）间歇式混炼机熔融混炼热塑性弹性体组合物及发泡剂，然后进行压延成型、再进行加热的方法。

其中，（1）~（3）的挤出成型法是优选的。

在采用挤出成型法制造辐射前的发泡成型体的情况下，可以根据发泡倍率、热塑性弹性体的成分的种类和量、发泡剂的种类和量等来适当地确定最佳温度、滞留时间，通常在 140~280℃ 下的滞留时间是 15 秒~5 分钟。

电子束辐射

本发明的成型品可以通过对上述辐射前成型品进行电子束辐射而得到。本发明中使用的热塑性弹性体组合物具有非化学交联性的三维网状结构，弹性回复性及柔软性优异，如果进行电子束辐射，可以通过热塑性弹性体组合物中的非共轭二烯、乙烯成分的自由基反应而形成三维交联结构，使弹性回复性得到进一步提高。

另外，由于本发明中采用电子束辐射进行交联，没有交联剂导致的污染。

电子束对于合成树脂有透过性，其透过程度依赖于合成树脂的厚度和电子束的动能。

如果按照其辐射厚度的厚度方向调节电子束能量而使得能够沿厚度方向均匀透射，就可以形成在厚度方向交联度均匀的成型品。

对于上述成型品来说，电子束的加速电压优选为 100~2,000kV，更优选为 200~1,000kV，如果小于 100kV，则表层部分所捕获吸收的电子比例较多，而透过成型品的电子束变少，内部交联比表层部分慢，会产生交联度的差异，因而不是优选的。另一方面，如果大于 2,000kV，则会因分子断裂而使机械强度变差，因而不是优选的。

另外，此时的电子束辐射量优选为 10~1,000kGy (Gy: 戈瑞, J/kg)，更优选在 100~800 kGy 的范围内进行辐射来进行交联固化。如果少于 10kGy，则交联度小，另一方面，如果超过 1,000kGy，则会因分子断裂而使机械强度变差，因而不是优选的。

由电子束辐射导致的交联效果可以用电子束加速电压与辐射量的积表示，在本发明中，电子束加速电压 (kV) 与辐射量 (kGy) 的积优选为 1,000~2,000,000 (kV/kGy)，更优选为 10,000~500,000 (kV/kGy)。如果小于 1,000 (kV/kGy)，则表层部分所捕获吸收的

电子比例较多，而透过成型品的电子束变少，内部交联比表层部分慢，会产生交联度的差异，因而不是优选的。另一方面，如果大于2,000,000 (kV/kGy)，则会因分子断裂而使机械强度变差，因而不是优选的。

仅通过电子束交联就可以对橡胶弹性进行改进，但是为了进一步提高橡胶弹性，还可以在作为本发明成型品原料的热塑性弹性体组合物中添加交联助剂。

当以上述乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)、上述结晶性聚乙烯类树脂(2)及上述共轭二烯烃类嵌段共聚物(3)的总计为100质量份时，其添加量为0.01~10质量份，优选为0.1~5质量份。如果不足0.01质量份，则不能产生进一步改进橡胶弹性的效果，另一方面，即使添加量超过10质量份，橡胶弹性改进效果已达到了饱和。

作为上述交联助剂，可以列举粉状硫磺、胶态硫磺、沉降硫磺、不溶性硫磺、表面处理硫磺、二五亚甲基秋兰姆四硫化物等硫磺或硫化化合物；对苯醌肟、p,p'-二苯甲酰基苯醌肟等肟化合物；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、聚乙二醇(PEG #200)二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇(PEG #400)酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇(PEG #600)酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基异氰脲酸酯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-甲苯双马来酰亚胺、马来酸酐、二乙烯基苯、2,4,6-三巯基-S-三嗪、异氰脲酸等多官能性单体类、甲基丙烯酸锌、甲基丙烯酸镁、二甲基丙烯酸锌、二甲基丙烯酸镁等金属化合物类。在这些交联助剂中，p,p'-二苯甲酰基苯醌肟、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯是优选的。

上述交联助剂可以单独使用或两种以上混合使用。

交联助剂可以在热塑性弹性体组合物制造时加入，也可以在热塑性弹性体组合物制造后加入。

就添加方法来讲，可以将热塑性弹性体组合物与交联助剂动态热处理混合，也可以只单纯与热塑性弹性体组合物混合。

当进行电子束辐射时，在成型品为管状等立体形状的情况下，优选一边进行旋转一边进行辐射。通过此种操作，可以对成型品的全部表面进行均匀的电子束辐射，从而进行均匀和充分地交联。

对于片状、膜状的成型品，优选对内外表面进行辐射。也可以进行来回辐射，另外可以进行表里相互反转，由此可以对表面进行全面和充分地辐射。

另外，可以在挤出成型后进行连续辐射，也可以进行间歇式辐射。

通过对辐射前的成型品施加上述的电子束辐射，可以使电子束辐射后的成型品的压缩永久变形小于电子束辐射前。

另外，对于电子束辐射后的本发明成型品，其环己烷不溶物通常为 50-100 质量%，优选为 60~100 质量%，更优选为 70~100 质量%。环己烷不溶物是表示用电子束辐射成型品后，热塑性弹性体组合物中进行了何种程度交联的标志。

此处，环己烷不溶物按如下方式计算。

称量本发明的成型品约 200mg，切成小片，将得到的小片浸渍在密闭容器中的 100ml 环己烷中，在 23℃ 下浸渍 48 小时。接着，将该试样放置于滤纸上，在真空干燥机和 105℃ 下减压干燥 1 小时。从该干燥残渣的质量中减去除 (a) 乙烯- α -烯烃类共聚物 (1)、结晶性聚乙烯类树脂 (2)、共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 以外的环己烷不溶物 (填料、颜料等) 的质量及 (b) 环己烷浸渍前试样中的结晶性聚乙烯类树脂 (2)、共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 的质量，将所得值作为“修正后的最终质量 (p)”。

另一方面，从测定前试样的质量中减去 (c) 乙烯- α -烯烃类共聚物 (1)、结晶性聚乙烯类树脂 (2)、共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 以

外的环己烷不溶物（例如，矿物油类软化剂）的质量、（a）除乙烯- α -烯烃类共聚物（1）、结晶性聚乙烯类树脂（2）、共轭二烯类嵌段共聚物（3）以外的环己烷不溶物（填料、颜料等）的质量及（d）结晶性聚乙烯类树脂（2）、共轭二烯类嵌段共聚物（3）的质量，将所得值作为“修正后的初始质量（q）”。

此处，作为交联密度的环己烷不溶物按下述方式计算。

另外，添加 α -烯烃聚合物树脂（聚丙烯等）作为其它成分时，与结晶性聚乙烯树脂（2）进行同样的计算。

环己烷不溶物[质量%]=[{修正后的最终质量(p)}÷{修正后的初期质量(q)}]×100

如果经电子束辐射交联后的成型品的环己烷不溶物不足 50 质量%，则电子束辐射交联不充分，橡胶弹性差。可以通过使上述电子束加速电压（kV）与辐射量（kGy）之积为 1,000~2,000,000（kV/kGy）来方便地调节上述环己烷不溶物。

由此获得的本发明成型品弹性优异，压缩永久变形非常小。

可以将上述热塑性弹性体组合物成型品与橡胶、塑料、本发明以外的热塑性弹性体组合物、玻璃、金属、布及木材等进行层合、接合等加工而形成加工制品。

此处，作为橡胶，可以列举乙烯/ α -烯烃类共聚物橡胶及其马来酸酐接枝聚合物、乙烯/ α -烯烃/非共轭二烯共聚物橡胶、苯乙烯/丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶及其加氢产物、丙烯酸橡胶、有机硅橡胶、氟橡胶、丁基橡胶、天然橡胶等。

作为塑料，可以列举离聚物、氨基丙烯酰胺聚合物、聚乙烯及其马来酸酐接枝聚合物、聚异丁烯、乙烯-氯乙烯聚合物、乙烯-乙醇聚合物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氧化乙烯、乙烯-丙烯酸共聚物、聚丙烯及其马来酸酐接枝聚合物、聚异丁烯及其马来酸酐接枝聚合物、氯化聚丙烯、4-甲基戊烯-1 树脂、聚苯乙烯、ABS 树脂、ACS 树脂、AS 树脂、AES 树脂、ASA 树脂、MBS 树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯、丙烯酸树

脂、甲基丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、偏氯乙烯树脂、乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、甲基丙烯酸甲酯树脂、氟树脂、聚醚树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、聚脲树脂、环氧树脂、酚树脂、脲醛树脂、聚丁烯-1、甲基戊烯树脂、聚丙烯腈等。

作为热塑性弹性体，可以列举氯化聚乙烯类热塑性弹性体、间同立构 1,2-聚丁二烯、简单共混型烯烃类热塑性弹性体、掺杂型烯烃类热塑性弹性体、动态交联型烯烃类热塑性弹性体、聚氯乙烯类热塑性弹性体、聚氨酯类热塑性弹性体、聚酯类热塑性弹性体、聚酰胺类热塑性弹性体、氟类热塑性弹性体，苯乙烯/丁二烯橡胶的加氢产物、苯乙烯/丁二烯橡胶的加氢产物的马来酸酐接枝聚合物、丁二烯橡胶的加氢产物、丁二烯橡胶的加氢产物的马来酸酐接枝聚合物、异戊二烯橡胶的加氢产物、异戊二烯橡胶的加氢产物的马来酸酐接枝聚合物、苯乙烯/异戊二烯橡胶的加氢产物、苯乙烯/异戊二烯橡胶的加氢产物的马来酸酐接枝聚合物、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物的加氢产物、苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物的加氢产物等。

作为金属，可以列举不锈钢、铝、铁、铜、镍、锌、铅、锡，以及用于汽车、船舶、家电制品等的镍-锌合金、铁-锌合金、铅-锡合金等合金类。

实施例

以下，通过实施例及比较例对本发明进行具体说明。但是，本发明并不局限于此。

[1]热塑性弹性体组合物成型品的制作

实施例 1

将作为乙烯/ α -烯烃类共聚物(1)的充油乙烯-丙烯-5-亚乙基降冰片烯共聚橡胶(JSR社制造，品名“EP98A”，乙烯含量79摩尔%，丙烯含量21摩尔%，碘化值15，用链烷油75phr充油)58质量份、作为结晶性聚乙烯类树脂(2)的线性低密度聚乙烯(LLDPE)(日本ポリケム社制造，品名“ノバテック LL UF423”，结晶度40%，DSC测

定的熔点为 124℃) 21 质量份、下述所示的共轭二烯类嵌段共聚物 (3) 21 质量份、作为 α -烯烃类聚合物的结晶性聚丙烯 (日本ポリケム社制造, 品名 “ノバテック PP BC5CW”, 结晶度 70%) 5 质量份及作为防老化剂的四酯型高分子位阻酚类抗氧化剂 (チバスペシャルテイケミカルズ社制造, 品名 “イルガノックス 1010”) 0.2 质量份进行混合, 在 10 升加压型捏合机 (森山制作所社制造) 中, 设定温度为 150℃、混炼时间为 15 分钟, 在 40rpm (剪切速率 200/sec) 下进行熔融混炼。在 Feeder-ruder (森山制作所社制造) 中对所获得的熔融块状组合物进行造粒, 从而得到目的热塑性弹性体组合物。然后, 使用所获得的热塑性弹性体组合物, 通过注射成型机 (东芝机械社制造, 型号 “IS-90B”) 制作厚度为 2mm, 长度为 120mm, 宽 120mm 的片状辐射前成型品。在氮气氛下用电子束辐射装置 (日新ハイボルテージ社制造, 品名 “ESP300-60”) 进行电子束辐射, 得到本发明的热塑性弹性体组合物成型品。具体而言, 对片材两面进行加速电压为 300kV, 辐射量为 500kGy 的处理。

共轭二烯类嵌段共聚物 (3);

是采用下述方法获得的物质。

在用氮气置换过的内容积为 50 升的反应容器内加入环己烷 (24kg)、四氢呋喃 (1g)、1,3-丁二烯 (1200g) 及正丁基锂 (3.3g), 从 70℃ 开始进行绝热聚合。反应结束后, 使温度为 5℃, 加入四氢呋喃 (340g) 及 1,3-丁二烯 (2800g) 进行绝热聚合。30 分钟后, 添加甲基二氯硅烷 (2.3g), 反应 15 分钟。

反应完成后, 按 0.4MPa-G 的压力供给氢气, 搅拌 20 分钟, 使其与作为活性阴离子生成的聚合物末端锂进行反应, 形成氢化锂。

使反应溶液为 90℃, 添加四氯硅烷 (7.2g), 搅拌约 20 分钟, 然后加入以二茂钛化合物为主体的加氢催化剂, 保持氢气压为 0.8MPa 进行 2 小时的加氢反应。

当氢气吸收完成时, 使反应溶液恢复到常温、常压, 并从反应容器中取出, 接着在搅拌的情况下将反应溶液投入到水中, 通过水蒸汽

蒸馏除去溶剂，从而得到作为加氢二烯类聚合物的 A-B-A 结构（A 为含 1,2-乙烯基键少的聚丁二烯，B 为含 1,2-乙烯基键多的聚丁二烯）的加氢嵌段聚合物。

所形成的加氢共轭二烯类嵌段共聚物的加氢率为 99%，重均分子量为 30 万，加氢前聚合物的第一聚丁二烯嵌段 A 的乙烯基键含量为 15%，加氢前聚合物的第二聚丁二烯嵌段 B 的乙烯基键含量为 78%。另外，在 230℃、21.2N 下测定的加氢后聚合物的熔体流动速率为 2.5g/10min。

实施例 2

除了加入作为交联助剂的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯（共荣社化学社制造，品名“ライトエステル TMP”）1 质量份以外，按与实施例 1 完全相同的方式操作。

比较例 1

除了不进行电子束辐射外，按与实施例 1 完全相同的方式操作。

还有，表 1 所示的各种原料为以下物质。

乙烯/ α -烯烃类共聚物（1）：

充油的乙烯-丙烯-5-亚乙基降冰片烯共聚橡胶（JSR 社制造，品名“BP98A”，乙烯含量 79 摩尔%，丙烯含量 21 摩尔%，碘化值 15，用链烷油 75phr 充油）

结晶性聚乙烯类树脂（2）：

线性低密度聚乙烯（LLDPE）（日本ポリケム社制造，品名“ノバテック LL UF423”，结晶度 40%，DSC 测定的熔点为 124℃）

共轭二烯类嵌段共聚物（3）：

按实施例 1 所示方法得到的加氢共轭二烯类嵌段共聚物。加氢率为 99%，重均分子量为 30 万，加氢前聚合物的第一聚丁二烯嵌段 A 的乙烯基键含量为 15%，加氢前聚合物的第二聚丁二烯嵌段 B 的乙烯基键含量为 78%。另外，在 230℃、21.2N 下测定的加氢后聚合物的熔体流动速率为 2.5g/10min。

其它成分

α -烯烃类聚合物:

结晶性聚丙烯(日本ポリケム社制造,品名“ノバテック PP BC5CW”,
结晶度 70%)

防老剂:

四酯型高分子位阻酚类抗氧化剂(チバスペシヤルテイケミカルズ
社制造,品名“イルガノックス 1010”)

交联助剂:

三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(共荣社化学社制造,品名“ライ
トエステル TMP”)

[2]热塑性弹性体组合物成型品的评价

a) 三维网状结构是否存在的确认

使用显微切片机,将得到的辐射前片状热塑性弹性体组合物成型
品制成沿厚度方向的薄膜片,接着用 RuO_4 等进行染色,然后用透过型
电子显微镜摄取 2,000 倍的照片,从该照片可以确定三维网状结构是
否存在。

还有,各测定值按以下方法测得。

(1) 橡胶硬度计 A 硬度:按 JIS-K6253 测定,作为柔软性指标。

(2) 压缩永久变形:按 JIS-6262 测定,作为橡胶弹性指标。

(3) 环己烷不溶物:测定法示于本文中。

(4) 耐油性:按 JIS K6258 (IRM903 油,室温,浸渍 24 小时)
的方法。

(5) 耐擦伤性试验:用拇指指甲刮擦片材表面,按以下标准目
视判定擦伤度。

○:未擦伤,

×:有擦伤

从表 1 的结果可知,与比较例相比,作为本发明制品的任何实施
例都获得了压缩永久变形小、具备优异的弹性体回复力、耐油性和耐
擦伤性优异且保持了柔软性的热塑性弹性体组合物成型品。在表 1 的
实施例 1~2 中均通过电子显微镜照片确认了三维网状结构。

[表 1]

组合物编号			实施例		比较例
			1	2	1
组成	乙烯· α -烯烃类共聚物(1)		58	58	58
	结晶性聚乙烯类树脂(2)		21	21	21
	嵌段共聚物(3)		21	21	21
	其它	α -烯烃聚合物	5	5	5
		防老化剂	0.2	0.2	0.2
		交联助剂		1	
辐射条件	加速电压	kV	300	300	0
	辐射量(单面)	kGy	500	500	0
物性	JIS-A 硬度	-	70	71	72
	压缩永久变形	%	29	24	42
	环己烷不溶物	%	95	100	48
	耐油性(ΔV)	%	27	22	66
	耐擦伤性	-	○	○	×

工业实用性

本发明的热塑性弹性体组合物成型品的弹性优异、压缩永久变形非常小、具有优异的弹性回复性、柔软性、耐擦伤性、耐油性及外观，可以方便地应用于以下所示的加工制品。

也就是说，可以广泛地应用于汽车保险杠、外装饰花边、窗户密封垫、车门密封垫、行李箱密封垫、上桁梁、徽章、内面板、门贴脸、控制箱等内外装配表面材料、挡风雨条等，汽车/自行车的减震器片、需具备耐擦伤性的皮衬、飞机/船舶用的片材及内外装表面材料、土木/建筑用片材、内外装表面材料或防水片材等、一般机械/装置用的密封材料等、电容或弱电器件的包装材料、贮水槽密封层、燃料电池阵列用密封材料、表层材料或壳体等、信息设备用滚筒、清理铲、电子部件用膜、半导体及液晶显示装置等的平板显示器(FPD)制造工序中的保护膜、硬盘垫圈等电子部件用密封材料、照片等图像的保护膜、建材用装饰膜、医疗用机器部件、电线包覆材料、日杂用品、盖子类、各种工业用软管/管子、带、体育用品等一般的加工制品。