公告本

發明專利說明書

C08L 53/02, (2006.01)
C08F 297/04, (2006.01)
8/04, (2006.01)
7/24, (2006.01)
9/00 (2006.01)

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：96105327

※ 申請日期：96.2.13　　※IPC 分類：C08J

一、發明名稱：（中文/英文）

氫化嵌段共聚物、含有該氫化嵌段共聚物之樹脂組合物、彼等之交聯體及交聯發泡體

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：（中文/英文）

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

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

國　籍：（中文/英文）

日本　JAPAN

三、發明人：（共 6 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 佐佐木 茂

SASAKI, SIGERU

2. 仁田 克德

NITTA, KATSUNORI

3. 荒木 祥文

ARAKI, YOSHIFUMI

4. 尹聶植

YOON, JUNG SIK

5. 嚴基龍

UM, GI YONG

6. 柳徖善

YOO, CHONG SUN

國　籍：（中文/英文）

1. 日本　JAPAN
2. 日本　JAPAN
3. 日本　JAPAN
4. 韓國　REPUBLIC OF KOREA
5. 韓國　REPUBLIC OF KOREA
6. 韓國　REPUBLIC OF KOREA

四、聲明事項：

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

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年02月13日；特願2006-035776

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種適用為交聯體及交聯發泡體之原料的特定之氫化嵌段共聚物、含有該氫化嵌段共聚物之樹脂組合物與彼等之交聯體及交聯發泡體。

【先前技術】

共軛二烯聚合物具有不飽和雙鍵，故而熱穩定性、耐候性、耐臭氧性較差。早已知悉有對共軛二烯聚合物之不飽和雙鍵進行氫化而改善其等之物性之方法。(例如，參考專利文獻1)

因此，氫化聚合物，可發揮其特性，作為與聚烯烴等熱塑性樹脂或其他橡膠狀聚合物之混合物，廣泛用於熱塑性樹脂之改質劑、汽車零件等領域。例如，專利文獻2中揭示有對具有基於共軛二烯之雙鍵之40%以上為乙烯鍵結構之聚合物進行氫化的氫化聚合物與α-烯烴聚合物的組合物。

又於專利文獻3及4中，揭示有對共軛二烯聚合物中之基於共軛二烯之雙鍵之70%以上進行氫化之聚合物與熱塑性樹脂的組合物。

進而於專利文獻5中，揭示有基於共軛二烯之雙鍵之80%以上經氫化的共聚物與聚丙烯樹脂的組合物，且上述共聚物為乙烯基芳香族與共軛二烯之共聚物，其中乙烯基芳香族單元含量為5重量%~60重量%。

作為具體用途，例如專利文獻6中，揭示有對含有以苯

乙烯為主體之嵌段與以丁二烯/苯乙烯為主體之嵌段的共聚物中之基於共軛二烯之雙鍵之80%以上經氫化的嵌段共聚物，提案將其用於鞋類底材。實施例中，例示有苯乙烯含量為25重量%以下之氫化聚合物。但，氫化率較高，苯乙烯含量亦較少，故而作為鞋類底材之性能並不充分。

又，專利文獻7中，提案有含有基於共軛二烯之雙鍵之70%以上經氫化之共聚物的發泡體，上述共聚物為乙烯基芳香族與共軛二烯之共聚物，且乙烯基芳香族單元含量超過40重量份、60重量份以下。

專利文獻8中，提案有於-20℃至40℃之範圍中具有tanδ峰值之乙烯基芳香族單元為50重量%以下之氫化共聚物，作為發泡體用之聚合物。其實施例中，揭示有苯乙烯單元含量為30重量%以下，共聚物中之基於共軛二烯之雙鍵的氫化率為75%之共聚物。

專利文獻9中，揭示有共聚物中之基於共軛二烯之雙鍵的氫化率為75%以上之共聚物，作為發泡體用聚合物。

如上所述，已知乙烯基芳香族含量或乙烯基芳香族聚合物嵌段量、及氫化率不同之各種氫化共聚物，但任一者尤其於鞋類底材用途等中較為重要之低回彈性、耐磨耗性等諸多物性方面均不充分。

[專利文獻1]日本專利特開昭56-30401號公報

[專利文獻2]日本專利特開昭56-30447號公報

[專利文獻3]日本專利特開平2-36244號公報

[專利文獻4]日本專利特開平2-158643號公報

[專利文獻5]日本專利特開平6-287365號公報

[專利文獻6]日本專利特開2001-197902號公報

[專利文獻7]WO2004/090028號公報

[專利文獻8]日本專利特開平05-345833號公報

[專利文獻9]日本專利特開2003-277539號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種適合撕裂強度、耐壓縮永久變形性、低回彈性、耐磨耗性等諸多物性優異之交聯體及交聯發泡體的氫化嵌段共聚物。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為解決上述課題而對共軛二烯聚合物反覆專心研究之結果，發現具有特定乙烯基芳香族含量與特定乙烯基芳香族聚合物嵌段含量，具有特定氫化率之共軛二烯系共聚物有效解決上述課題，直至完成本發明。

即本發明係如下所述者。

(1)

一種氫化嵌段共聚物，其係乙烯基芳香族與共軛二烯之氫化共聚物，且該氫化嵌段共聚物為：

(a)乙烯基芳香族單元之含量超過35重量%、90重量%以下；

(b)乙烯基芳香族聚合物嵌段之含量為40重量%以下；

(c)對基於共軛二烯之雙鍵的氫化率不足70%；

(d)重量平均分子量為5×10^4~100×10^4。

(2)

如(1)之氫化嵌段共聚物，其中至少含1個乙烯基芳香族與共軛二烯之無規共聚物嵌段。

(3)

如(1)之氫化嵌段共聚物，其中乙烯基芳香族之含量超過50重量%、90重量%以下。

(4)

如(1)之氫化嵌段共聚物，其中對基於共軛二烯之雙鍵之氫化率為5%以上、65%以下。

(5)

如(1)之氫化嵌段共聚物，其中熔融流動速率(JIS K-7210：190℃，2.16 Kg荷重)為0.01以上60以下(測定單位：g/10分鐘)。

(6)

如(1)至(5)中任一項之氫化嵌段共聚物，其中上述熔融流動速率(JIS K-7210：190℃，2.16 Kg荷重)為0.1以上40以下(測定單位：g/10分鐘)。

(7)

一種樹脂組合物，其含有如(1)之氫化嵌段共聚物與上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂。

(8)

如(7)之樹脂組合物，其中氫化嵌段共聚物與上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂的重量比(氫化嵌段共聚物/上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂)為5/95至95/5。

(9)

如(7)之樹脂組合物，其中上述熱塑性樹脂為烯烴系熱塑性樹脂。

(10)

如(7)至(9)中任一項之樹脂組合物，其中上述熱塑性樹脂為自由聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯系共聚物、乙烯-丙烯酸酯系共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯系共聚物所組成之群中選擇之至少1種乙烯系聚合物。

(11)

一種組合物，其含有如(1)之氫化嵌段共聚物與交聯劑。

(12)

一種組合物，其含有如(7)之樹脂組合物與交聯劑。

(13)

如(11)之組合物，其含有交聯助劑。

(14)

如(12)之組合物，其含有交聯助劑。

(15)

如(11)至(14)中任一項之組合物，其中上述交聯劑或上述交聯助劑之使用量，各自相對於100重量份之上述氫化嵌段共聚物或上述氫化嵌段共聚物與上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之總量，為0.01以上20重量份以下。

(16)

一種交聯體，其含有如(11)至(14)中任一項之氫化嵌段共聚物、樹脂組合物或組合物。

(17)

一種交聯發泡體，其含有如(11)至(14)中任一項之氫化嵌段共聚物、樹脂組合物或組合物。

(18)

一種動態交聯體，其含有如(11)至(14)中任一項之氫化嵌段共聚物、樹脂組合物或組合物。

(19)

一種鞋類，其係使用如(17)之交聯發泡體而成。

[發明之效果]

本發明之氫化嵌段共聚物、含有該氫化嵌段共聚物之樹脂組合物、彼等之交聯體及交聯發泡體，於撕裂強度、耐壓縮永久變形、低回彈性、耐磨耗性方面優異。特別是本發明之交聯發泡體適合用作鞋類用材料，尤其鞋類底材。

【實施方式】

以下，對本發明進行詳細說明。

本發明係關於一種氫化嵌段共聚物、含有該氫化嵌段共聚物與該氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂的樹脂組合物、含有該氫化嵌段共聚物或該樹脂組合物之交聯體、交聯發泡體或動態交聯體。

本發明之氫化嵌段共聚物係共軛二烯與乙烯基芳香族之共聚物經部分氫化的共聚物。

至於作為單體成分之乙烯基芳香族，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-對胺乙基苯乙烯、N,N-二乙基-對胺乙基苯乙烯等。該等不僅可使用一種亦可使用二種以上。

氫化嵌段共聚物中之乙烯基芳香族之含量，考慮到撕裂強度或低回彈性方面，為超過35重量%，考慮到柔軟性方面，為90重量%以下。較好的是超過50重量%、90重量%以下，更好的是超過55重量%、88重量%以下，最好的是超過60重量%、86重量%以下。

氫化嵌段共聚物中乙烯基芳香族聚合物嵌段之含量，考慮到撕裂強度、耐磨耗性、低回彈性及柔軟性方面，必須為40重量%以下。考慮到製造性或撕裂強度方面，較好的是1重量%以上。更好的是5~35重量%，進而更好的是10~30重量%。

此處，氫化嵌段共聚物中之乙烯基芳香族聚合物嵌段之含量，使用乙烯基芳香族聚合物嵌段之重量(其中，去除平均聚合度約為30以下之乙烯基芳香族聚合物)，以下式定義，上述乙烯基芳香族聚合物嵌段之重量，藉由如下方法獲得：以四氧化鋨作為觸媒，藉由氫過氧化第三丁基氧化分解氫化前之共聚物(I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1,429 (1946)中揭示之方法，以下亦稱為「四氧化鋨酸法」)。

乙烯基芳香族聚合物嵌段之含量(重量%)

=(氫化前共聚物中之乙烯基芳香族聚合物嵌段之重量/氫化

前之共聚物之重量)×100

於本發明之氫化嵌段共聚物中，作為單體成分之共軛二烯係指具有1對共軛雙鍵之二烯。例如，1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。特別是作為通常使用者，可列舉1,3-丁二烯、異戊二烯。該等不僅可使用一種亦可使用二種以上。

考慮到撕裂強度方面，較好的是使用1,3-丁二烯作為主體。具體而言，共軛二烯中之1,3-丁二烯之含量更好的是80重量%以上，進而更好的是90重量%以上，最好的是95重量%以上。

氫化嵌段共聚物中之共軛二烯含量較好的是超過10重量%、65重量%以下。

於本發明之氫化嵌段共聚物中，氫化前之共聚物中之共軛二烯部分之微結構(順式、反式、乙烯鍵之比率)，可藉由使用下述之乙烯鍵量調整劑等極性化合物而任意變化，無特別之限制。考慮到製造性方面，基於共軛二烯之乙烯鍵含量較好的是5%以上，考慮到撕裂強度方面，較好的是80%以下。更好的是10%以上60%以下之範圍，進而更好的是15%以上40%以下之範圍。

共聚物中之基於共軛二烯之乙烯鍵含量可使用核磁共振裝置(NMR)獲知。

本發明之氫化嵌段共聚物，考慮到交聯體及交聯發泡體之柔軟性、撕裂強度及耐磨耗性方面，對氫化前之共聚物

中之基於共軛二烯之雙鍵的氫化率必須不足70%。考慮到氫化嵌段共聚物、交聯體及交聯發泡體之耐熱性及耐光性或交聯中之耐收縮性方面，較好的是5%以上。更好的是5%以上不足65%之範圍，進而更好的是10%以上不足60%之範圍，最好的是15%以上不足50%之範圍。

氫化嵌段共聚物之氫化率可使用核磁共振裝置(NMR)而獲知。

本發明之氫化嵌段共聚物之重量平均分子量，考慮到交聯發泡體之拉伸強度等機械強度或撕裂強度、耐壓縮永久變形性方面，為5×10^4以上，考慮到成形加工性方面，為100×10^4以下。更好的是8×10^4~80×10^4之範圍，進而更好的是10×10^4~50×10^4之範圍，最好的是13×10^4~30×10^4之範圍。

本發明之氫化嵌段共聚物之分子量分佈較好的是1.01~6，考慮到成形加工性方面更好的是1.03~5。

氫化嵌段共聚物之重量平均分子量及分子量分佈，可藉由凝膠透析層析儀測定(裝置：LC-10(島津製作所製，商品名)，管柱：TSKgelGMHXL(4.6 mmID×30 cm)2根，溶劑：四氫呋喃)之聚苯乙烯換算分子量而求得。

本發明之氫化嵌段共聚物顯示出適合製造樹脂組合物或交聯體、交聯發泡體時之混煉操作之黏度。

考慮到成形加工性、交聯發泡體之柔軟性、撕裂強度或拉伸強度及耐壓縮永久變形性方面，氫化嵌段共聚物之熔融流動速率(JIS K-7210：190℃，2.16 Kg荷重)較好的是

0.01以上60以下(測定單位：g/10分鐘)，更好的是0.1以上40以下。特別好的是，0.5以上35以下。最好的是1.5以上35以下。

本發明之氫化嵌段共聚物之結構並無特別限制，可使用任意結構者。特別推薦的是，具有自下述通式選擇之至少一種結構之共聚物的氫化物。

(1) H-S

(2) S-H-S

(3) $(H-S)_m-X$

(4) $(H-S)_n-X-(H)_p$

(5) $(H-S)_n-H$

(6) $H-(S-E)_n$

(7) $H-(E-S)_n$

(8) $E-(S-H)_n-S$

(9) $H-(E-S)_n-H$

(10) $(E-S-H)_m-X$

(11) $(H-E-S)_m-X$

(12) $(H-S-E)_m-X$

(13) $(H-E-S-E)_m-X$

(其中，S為共軛二烯與乙烯基芳香族之無規共聚物嵌段，H為乙烯基芳香族之聚合物嵌段，E為共軛二烯之聚合物嵌段。較好的是任一嵌段，冠其名之共聚成分為60重量%以上。更好的是80重量%以上，進而更好的是90重量%以上，最好的是95重量%以上。m為2以上，較好的是2

以上10以下之整數，n及p為1以上，較好的是1以上10以下之整數。X表示偶合劑殘基或多官能引發劑殘基。)

於上述通式中，無規共聚物嵌段S中之乙烯基芳香族之分佈，可均勻，亦可為錐狀或階梯狀。又，該無規共聚物嵌段S中，可分別共存複數個乙烯基芳香族均勻分佈之部分及/或錐狀分佈之部分。又，該無規共聚物嵌段S中，可共存複數個乙烯基芳香族含量不同之區段。

基於未經氫化之共軛二烯化合物之雙鍵的分佈無特別之限制。為改善機械強度等，而可於氫化嵌段共聚物之一個以上之分子末端嵌段部中，殘存多於分子中央嵌段部之基於共軛二烯之雙鍵。

可使用鍵結有至少1個具有官能基之原子團的改性氫化嵌段共聚物，作為本發明之氫化嵌段共聚物。可使用改性氫化嵌段共聚物作為氫化嵌段共聚物之一部分。

作為具有官能基之原子團，例如可列舉含有至少1種自羥基、羧基、羰基、硫羰基、鹵化醯基、酸酐基、硫代羧酸基、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、硫代環氧基、硫基、異氰酸酯基、異硫氰酸酯基、鹵化矽基、烷氧矽基、鹵化錫基、烷氧錫基、苯錫基等選擇之官能基的原子團。

於製造改性氫化嵌段共聚物時，使用可形成或含有具有官能基之原子團之化合物(改性劑)。

又，可使用使改性氫化嵌段共聚物與和該改性氫化嵌段

共聚物之官能基具有反應性之二次改性劑反應的二次改性氫化嵌段共聚物。可使用二次改性氫化嵌段共聚物作為改性氫化嵌段共聚物之一部分。

鍵結於該改性氫化嵌段共聚物上之官能基，與上述二次改性劑或含有官能基之聚烯烴系熱塑性樹脂、無機填充材、含極性基之添加劑等具有反應性。又同時藉由改性氫化嵌段共聚物中之氮原子或氧原子、或者羰基與聚烯烴系熱塑性樹脂、無機填充材、含極性基之添加劑等之極性基之間的氫鍵等之物理親和力而有效呈現相互作用。因此於本發明之氫化嵌段共聚物為改性氫化嵌段共聚物或二次改性氫化嵌段共聚物之情形時，可發現低回彈性、耐磨耗性進一步提高。

於本發明中，可組合氫化嵌段共聚物(亦包括改性氫化嵌段共聚物或者二次改性氫化嵌段共聚物之情形)與上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂而獲得含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物。該樹脂組合物適用於交聯體、交聯發泡體。

氫化嵌段共聚物與該氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之重量比(氫化嵌段共聚物/該氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂)，較好的是5/95~95/5，更好的是10/90~75/25，最好的是15/85~65/35。

於氫化嵌段共聚物與該氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂為上述添加比例之情形時，可獲得撕裂強度、耐壓縮永久變形性、低回彈性優異之交聯體或交聯發泡體。

又，於本發明中，於氫化嵌段共聚物為改性氫化嵌段共聚物之情形時，亦可獲得相對於改性氫化嵌段共聚物與該氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之合計100重量份，含0.01以上20重量份以下，較好的是0.02以上10重量份以下，更好的是0.05以上7重量份以下之二次改性劑成分的含氫化嵌段共聚物之樹脂組合物。

本發明中使用之上述熱塑性樹脂，較好的是烯烴系熱塑性樹脂。具體而言，可列舉：

聚乙烯，聚丙烯；

乙烯或丙烯之任一者含50重量%以上之，乙烯或丙烯與可與其共聚合之其他單體的共聚物：乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其水解物、乙烯與丙烯酸酯之共聚物、乙烯與甲基丙烯酸酯之共聚物、乙烯-丙烯酸離子聚合物、氯化聚乙烯丙烯-丁烯共聚物、丙烯-己烯共聚物、丙烯-辛烯共聚物、丙烯與丙烯酸酯之共聚物、丙烯與甲基丙烯酸酯之共聚物或氯化聚丙烯等；

乙烯-降冰片烯共聚物等環狀烯烴系聚合物、聚丁烯系聚合物等。

至於作為可共聚合之單體之丙烯酸酯，可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯等碳數為1~24之醇或縮水甘油醇等與丙烯酸之酯。又，作為甲基丙烯酸酯，可列舉：甲基丙烯酸甲

酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯等碳數為1~24之醇或縮水甘油醇等與甲基丙烯酸之酯。

作為其他上述熱塑性樹脂之例，若為均聚物，則可列舉：乙烯基芳香族之聚合物、丙烯酸及其酯或醯胺之聚合物、甲基丙烯酸及其酯或醯胺之聚合物、如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯之氯乙烯系聚合物、乙酸乙烯酯系聚合物及其水解物、聚丙烯腈、聚甲基丙烯腈、丙烯酸酯系聚合物、1,2-聚丁二烯、反式聚丁二烯等丁二烯系聚合物。

若為共聚物，可列舉：未經氫化之共軛二烯與乙烯基芳香族之嵌段共聚物、橡膠改性苯乙烯系共聚物(HIPS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、丙烯腈及甲基丙烯腈之共聚物、乙烯基芳香族與其他乙烯基單體之共聚物、含有50重量%以上之丙烯腈系單體之腈與其他乙烯基單體之共聚物。作為上述其他乙烯基單體之例，可列舉：乙烯、丙烯、丁烯、氯乙烯、二氯亞乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯等丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈等。

進而，可列舉：尼龍-46、尼龍-6、尼龍-66、尼龍-610、尼龍-11、尼龍-12、尼龍-612等醯胺系共聚物、酯系共聚物、熱塑性胺酯系共聚物、聚-4,4'-二氧基二苯基-2,2'-丙烷碳酸酯等碳酸酯系共聚物、聚醚碸或聚烯丙基碸等熱塑性碸共聚物、甲醛系共聚物、聚(2,6-二甲基-1,4-伸

苯基)醚等苯醚系共聚物、聚苯硫醚、聚-4,4'-二苯硫醚等苯硫醚系共聚物、芳酯系共聚物、醚酮系共聚物、酮系共聚物、氟系共聚物、氧基苯甲醯基系共聚物、醯亞胺系共聚物等。

該等熱塑性樹脂中，考慮到交聯性方面，較好的是乙烯系之均聚物或共聚物，特別好的是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。該共聚物可為無規共聚物、嵌段共聚物之任一者。

又，考慮到發泡性之方面，較好的是如乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物或乙烯-辛烯共聚物等分子中具有支鏈結構之聚合物。

熱塑性樹脂可單獨使用，亦可將2種以上併用。

熱塑性樹脂之熔融流動速率(依據JIS K-7210：190℃，2.16 Kg荷重)較好的是於0.1~100 g/10分鐘之範圍。

熱塑性樹脂之聚合方法可為先前眾所周知之方法之任一種，可列舉過渡金屬觸媒聚合法、自由基聚合法、離子聚合等。

熱塑性樹脂之數量平均分子量，通常為1000以上，較好的是5000~500×10^4，更好的是1×10^4~100×10^4。又，該等熱塑性樹脂亦可預先經改性。

又，本發明之含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物中，亦可添加本發明之氫化嵌段共聚物以外之彈性體。

作為彈性體，可列舉：

丁二烯橡膠及其氫化物；

苯乙烯-丁二烯橡膠及其氫化物；

苯乙烯-異戊二烯橡膠及其氫化物；

異戊二烯橡膠；

丙烯腈-丁二烯橡膠及其氫化物；

氯丁二烯橡膠；

乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯橡膠、乙烯-丁烯-二烯橡膠、乙烯-丁烯橡膠、乙烯-己烯橡膠、乙烯-辛烯橡膠等烯烴系彈性體；

丁基橡膠、溴化丁基橡膠、丙烯酸橡膠、氟橡膠、矽氧橡膠、氯化聚乙烯橡膠、表氯醇橡膠、α,β-不飽和腈-丙烯酸酯-共軛二烯共聚合橡膠、胺酯橡膠、硫化物橡膠、天然橡膠等。

該等彈性體亦可為賦予官能基之改性橡膠。又，該等彈性體亦可預先經改性。

該等之中，考慮到減震性方面，較好的是丁基橡膠或溴化丁基橡膠。

本發明之含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物中，根據需要，可添加用以改良加工性之軟化劑。軟化劑係用以提高橡膠之軟化、增容、加工性。作為軟化劑，有礦物油、液狀或低分子量之合成軟化劑。其中較好的是礦物油。該等通常稱為加工油或增量油，為石蠟鏈、環烷環及芳香族環之混合物。石蠟鏈之碳數於總碳中占50%以上者稱為石蠟系，環烷環碳數為30~45%者稱為環烷系，又芳香族碳數超過30%者稱為芳香族系。本發明中使用之軟化劑較好的是環烷系及/或石蠟系者。作為合成軟化劑，可使用聚丁

烯、低分子量聚丁二烯、流動石蠟等。較好的是礦物油之橡膠用軟化劑。

軟化劑之添加量，相對於100質量份之氫化嵌段共聚物，較好的是0以上200質量份以下，更好的是0~100質量份之範圍。

包含含有氫化嵌段共聚物、或該氫化嵌段共聚物與該氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之樹脂組合物的交聯體、交聯發泡體可適用於各種用途。本發明之交聯發泡體可形成薄板等各種形狀而有效使用。特別是，本發明之交聯發泡體適合用作鞋類用材料，尤其是鞋類底材等。

作為交聯體或交聯發泡體中之氫化嵌段共聚物之含量，考慮到撕裂強度、低回彈性、耐磨耗性方面，較好的是5重量%以上，更好的是15重量%以上，更好的是25重量%以上，最好的是35重量%以上。

於本發明之氫化嵌段共聚物、含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物、含有該氫化嵌段共聚物之交聯體或其交聯發泡體、含有該樹脂組合物之交聯體或其交聯發泡體中，可根據需要添加任意添加劑。

添加劑之種類，若為於熱塑性樹脂或樹膠狀聚合物之調配中通常使用者則無特別限制。例如，可列舉：二氧化矽、滑石、雲母、矽酸鈣、水滑石、高嶺土、矽藻土、石墨、碳酸鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂、氫氧化鋁、硫酸鈣、硫酸鋇等無機填充劑，碳黑等有機填充劑。

又，可列舉：硬脂酸、二十二烷酸、硬脂酸鋅、硬脂酸

鈣、硬脂酸鎂、伸乙基雙硬脂醯胺等潤滑劑，脫模劑，有機聚矽氧烷、礦物油等塑化劑、受阻酚系抗氧化劑，磷系、硫系及胺系熱穩定劑等抗氧化劑，受阻胺光穩定劑，苯幷三唑系紫外線吸收劑，阻燃劑，防靜電劑，有機纖維、玻璃纖維、碳纖維、金屬晶鬚等增強劑，氧化鈦、氧化鐵、碳黑等著色劑，其他於「橡膠•塑料調配化學品」(Rubber digest公司編)等中揭示者。

繼而，對氫化嵌段共聚物、含有該氫化嵌段共聚物之樹脂組合物、該等之交聯體及交聯發泡體之製造方法進行說明。

為獲得本發明之氫化嵌段共聚物所必需之氫化前之嵌段共聚物可藉由陰離子活性聚合而獲得。例如，可於烴溶劑中使用聚合引發劑。

作為烴溶劑，例如可列舉如正丁烷、異丁烷、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷之脂肪族烴類；如環戊烷、環己烷、環庚烷、甲基環庚烷之脂環式烴類，又，如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯之芳香族烴。

作為聚合引發劑，通常使用已知相對於共軛二烯及乙烯基芳香族，具有陰離子聚合活性之有機鹼金屬化合物等。例如，可使用脂肪族烴鹼金屬化合物、芳香族烴鹼金屬化合物、有機胺鹼金屬化合物等。作為鹼金屬，可列舉：鋰、鈉、鉀等，作為較好的有機鹼金屬化合物，可列舉：碳數為1~20之脂肪族及芳香族烴鋰化合物、或於1分子中含有複數個鋰之該二鋰化合物、該三鋰化合物、該四鋰化

合物。

具體而言，可列舉：正丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、二異丙烯基苯與第二丁基鋰之反應生成物、進而二乙烯苯與第二丁基鋰與少量1,3-丁二烯之反應生成物等。進而，亦可使用美國專利第5,708,092號說明書、英國專利第2,241,239號說明書、美國專利第5,527,753號說明書等中所揭示之有機鹼金屬化合物。

於本發明之氫化嵌段共聚物中，於使用有機鹼金屬化合物作為聚合引發劑之情形時，為增加基於共軛二烯之乙烯鍵含量，可添加三級胺化合物、醚化合物、鹼金屬烷氧基化合物等作為乙烯量調整劑。

作為上述三級胺化合物，係通式$R_1R_2R_3N$(其中，R_1、R_2、R_3分別獨立為碳數為1~20之烴基、具有二級胺基或三級胺基的烴基)之化合物。例如，為三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基苯胺、N-乙基哌啶、N-甲基吡咯烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、1,2-二哌啶基乙烷、三甲基胺基乙基哌嗪、N,N,N',N",N"-五甲基乙三胺、N,N'-二辛基-對苯二胺等。

又，作為醚化合物，可列舉直鏈狀醚化合物及環狀醚化合物。作為直鏈狀醚化合物，可列舉：

二甲醚、二乙醚、二苯醚；

乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚等乙二醇之二烷基醚化合物類；

二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚等

二乙二醇之二烷基醚化合物類。

又，作為環狀醚化合物，可列舉：四氫呋喃、二噁烷、2,5-二甲基氧戊烷、2,2,5,5-四甲基氧雜環戊烷、2,2-雙(2-氧雜環戊烷基)丙烷、糠醇、糠醇之烷基醚等。

作為鹼金屬烷氧基化合物，可列舉以通式LiOR、KOR、NaOR(式中，R為碳數為2~12之烷基)所表示之化合物。其中，較好的是具有碳數為3~6之烷基之烷醇鈉，特別好的是第三丁醇鈉、第三戊醇鈉。

氫化前之嵌段共聚物之聚合可為分批聚合亦可為連續聚合，或者組合該等，只要最終獲得本發明之氫化嵌段共聚物即可。

聚合溫度通常為0℃~180℃，較好的是30℃~150℃。

聚合所需之時間根據條件而不同，通常為48小時以內，特別好的是0.1~10小時。

又，聚合系之環境較好的是設為氮氣等惰性氣體環境。

聚合壓力，若為於上述聚合溫度範圍內可將單體及溶劑維持為液相之充分壓力範圍即可，無特別限制。

於氫化前之嵌段共聚物之聚合中，亦可於聚合結束時以必要量添加雙官能以上之偶合劑進行偶合反應。

作為雙官能偶合劑，可為眾所周知之任一者，無特別限制。例如，可列舉：

二甲基二氯矽烷、二氯二苯基矽烷、二甲基二溴矽烷、二溴乙烷等二鹵化物；

苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸苯酯、鄰苯二甲酸酯

類、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等酸酯類；

二甲氧基矽烷、二乙氧基矽烷等烷氧基矽烷化合物。

又，作為三官能以上之多官能偶合劑，可為眾所周知之任一者，無特別之限制。例如，可列舉三元以上之多元醇類、環氧化大豆油、二縮水甘油雙酚A等多元環氧化物，以通式$R_{(4-n)}SiX_n$(其中，各R獨立表示碳數為1~2之烴基，X表示鹵素，n表示3或4之整數)表示之鹵化矽化合物，例如：三氯甲基矽烷、三氯第三丁基矽烷、四氯化矽及該等之溴化物等；

鹵化錫化合物，例如：三氯化甲基錫、三氯化第三丁基錫、四氯化錫等多價鹵化物。又，可列舉以通式$R_{(4-n)}Si(OR)_n$(其中，各R獨立表示碳數為1~20之烴基，n表示2~4之整數)所表示之烷氧基矽烷化合物，例如，可列舉：三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等。

除此之外，亦可使用碳酸二甲酯或碳酸二乙酯等。

改性氫化嵌段共聚物之製造方法無特別限制。改性氫化嵌段共聚物，藉由對改性嵌段共聚物氫化而獲得，該改性嵌段共聚物係藉由於共軛二烯系共聚物聚合結束時使之與改性劑反應而獲得。

例如，可為於陰離子聚合時，使用具有官能基之聚合引發劑或具有官能基之不飽和單體進行聚合後進行氫化之方法。又，例如，亦可為如日本專利特公平4-39495號公報(美國專利第5,115,035號公報)所揭示，使改性劑於將有機鹼金屬化合物作為聚合觸媒而獲得之聚合物的活性末端上

進行加成反應後，進行氫化的方法。又，使嵌段共聚物與有機鹼金屬化合物反應(金屬化反應)，進而與改性劑反應後，進行氫化的方法。又，亦可對共聚物氫化後使其進行金屬化反應，之後與改性劑反應。

根據改性劑之種類，於與改性劑反應之階段，羥基或胺基等有時亦成為有機金屬鹽。於此情形時，可藉由以具有水或醇等活性氫之化合物進行處理，而成為羥基或胺基等。

二次改性氫化嵌段共聚物之製造方法為，使改性氫化嵌段共聚物與二次改性劑反應即可。無特別限制，可利用眾所周知之方法。

作為二次改性劑，為具有2個以上羧基之羧酸或其酸酐，或具有2個以上酸酐基、異氰酸酯基、環氧基、矽烷醇基、烷氧基矽烷基的二次改性劑。例如，可列舉：馬來酸酐、均苯四甲酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸二酐、甲苯二異氰酸酯、四縮水甘油基-1,3-雙胺基甲基環己烷、雙-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-四硫化物等。

又，二次改性氫化嵌段共聚物，亦可以α,β-不飽和羧酸或其衍生物，例如，其酸酐、酯化物、醯胺化合物、醯亞胺化合物，對氫化嵌段共聚物進行接枝改性而獲得。作為α,β-不飽和羧酸或其衍生物之具體例，可列舉：馬來酸酐、馬來酸酐醯亞胺、丙烯酸或其酯、甲基丙烯酸或其酯、內-順-雙環[2,2,1]-5-庚烯-2,3-二羧酸或其酸酐等。α,β-不飽和羧酸或其衍生物之加成量為，每100重量份氫化

聚合物，較好的是0.01以上20重量份以下，更好的是0.1以上10重量份以下。

進行接枝改性之情形時之反應溫度，較好的是100~300℃，更好的是120~280℃。關於進行接枝改性之方法之詳情，例如，可參照日本專利特開昭62-79211號公報。

作為用以獲得本發明之氫化嵌段共聚物之氫化觸媒，無特別限制。可使用先前眾所周知之

(1)使Ni、Pt、Pd、Ru等金屬負載於碳、二氧化矽、氧化鋁、矽藻土等上的負載型非均勻系氫化觸媒

(2)使用Ni、Co、Fe、Cr等有機酸鹽或乙醯基丙酮鹽等過渡金屬鹽與有機鋁等還原劑之所謂的戚格勒型氫化觸媒

(3)Ti、Ru、Rh、Zr等之有機金屬化合物等所謂的有機金屬錯合物等均勻系氫化觸媒。作為具體之氫化觸媒，可使用日本專利特公昭42-8704號公報、日本專利特公昭43-6636號公報、日本專利特公昭63-4841號公報、日本專利特公平1-37970號公報、日本專利特公平1-53851號公報、日本專利特公平2-9041號公報中所揭示之氫化觸媒。

作為較好的氫化觸媒，可列舉與二茂鈦化合物及/或還原性有機金屬化合物的混合物。

作為二茂鈦化合物，可使用日本專利特開平8-109219號公報中揭示之化合物。作為具體例，可列舉具有至少1個以上配位基之化合物，該配位基具有雙環戊二烯基二氯化鈦、單五甲基環戊二烯基三氯化鈦等(取代)環戊二烯基骨

架、茚基骨架或芴基骨架。

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。

本發明中，氫化反應，較好的是於0以上200℃以下，更好的是30以上150℃以下之溫度範圍內實施。氫化反應中使用之氫壓力較好的是0.1以上15 MPa以下，更好的是0.2以上10 MPa以下，更好的是0.3以上5 MPa以下。又，氫化反應時間，較好的是3分鐘以上10小時以下，更好的是10分鐘以上5小時以下。氫化反應可使用分批處理法、連續處理法或者該等之組合。

氫化反應後中所得之溶液，可根據需要，去除觸媒殘渣，自溶劑分離氫化嵌段共聚物。作為分離方法，例如，可列舉，於氫化反應後所得之溶液中添加丙酮或醇等對於氫化嵌段共聚物等而言為不良溶劑的極性溶劑，使氫化嵌段共聚物沈澱而回收的方法；將氫化反應後所得之溶液投入至熱水中，藉由汽提去除溶劑而回收的方法；或者直接加熱氫化反應後所得之溶液而餾去溶劑的方法等。再者，本發明之氫化嵌段共聚物中，可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。

本發明中，含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物之製造方法，無特別限制，可使用眾所周知之方法。例如，可使用，利用輥、班伯裏混煉機、單軸螺桿擠出機、雙軸螺桿擠出機、錐形擠出機、多軸螺桿擠出機等通常之混合機的

熔融混煉方法；將各成分溶解或分散混合後，加熱去除溶劑之方法等。於本發明中考慮到生產性、混煉性之方面，較好的是藉由擠出機之熔融混合法。

交聯體之製造方法無特別限制，可使用紫外線交聯法、電子束交聯法或者熱交聯法等眾所周知之方法。考慮到經濟性方面，較好的是，藉由於上述氫化嵌段共聚物或含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物中添加交聯劑，以與含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物之製造方法相同之製造機進行加熱而交聯的方法。

使其交聯時之溫度，較好的是80以上200℃以下，更好的是100以上180℃以下。

作為交聯劑，可使用有機過氧化物及偶氮化合物等自由基發生劑、肟化物、亞硝基化合物、聚胺化合物、硫、含硫化合物。含硫化合物中，包含一氯化硫、二氯化硫、二硫化物、高分子多硫化物等。

交聯劑之使用量，相對於100重量份之氫化嵌段共聚物與氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之總量，較好的是0.01以上20重量份以下，更好的是0.1以上15重量份以下。

作為有機過氧化物，具體而言，可列舉：過氧化二異丙苯、二第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(過氧化第三丁基)己炔-3、1,3-雙(過氧化第三丁基異丙基)苯、1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4-雙(過氧化第三丁基)戊酸正丁酯、過氧化苯甲醯、對氯過氧化苯甲醯、2,4-二

氯過氧化苯甲醯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化異丙基碳酸第三丁酯、過氧化二乙醯、月桂醯基過氧化物、第三丁基異丙苯基過氧化物等。

該等之中，考慮到臭氣性、焦燒穩定性方面，較好的是過氧化二異丙苯、二第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二-(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二-(過氧化第三丁基)己炔-3、1,3-雙(過氧化第三丁基異丙基)苯、1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、4,4-雙(第三丁基過氧)戊酸第三丁酯等。

又，於使用上述有機過氧化物進行交聯時，作為交聯助劑，可併用：

硫、對醌二肟、p,p'-二苯甲醯醌二肟、N-甲基-N,4-二亞硝基苯胺、亞硝基苯、二苯胍、三羥甲基丙烷-N,N'-間伸苯基二馬來醯亞胺等過氧交聯助劑、二乙烯苯、異三聚氰酸三烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯；

乙二醇二甲基丙酸酯、二乙二醇二甲基丙酸酯、聚乙二醇二甲基丙酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙酸酯、烯丙基甲基丙酸酯等多官能性甲基丙酸酯單體；

乙烯醇縮丁醛、硬脂酸乙烯酯等多功能性乙烯基單體等。

該等交聯助劑之使用量，相對於100重量份之氫化嵌段共聚物與氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之總量，為0.01以上20重量份以下，更好的是0.1以上15重量份以下。

又，於使用硫或含硫化合物進行交聯(加硫)時，作為交

聯助劑(硫化促進劑)，可以需要量使用亞磺醯胺系、胍系、二硫化四甲胺硫甲醯(thiuram)系、醛-胺系、醛-銨系、噻唑系、硫脲系、二硫胺基甲酸酯系硫化促進劑等。又，進而，作為交聯助劑(硫化促進劑)，可以需要量使用鋅白、硬脂酸等。

再者，於本發明中，可藉由金屬離子交聯、矽烷交聯、樹脂交聯等方法，使氫化共聚物組合物交聯，或者於藉由擠出成形或射出成形等成形後，藉由利用電子束、放射線等之交聯、水交聯等方法，使氫化共聚物組合物交聯。

於本發明中，作為獲得交聯發泡體之方法，無特別限制，可利用眾所周知之方法。通常為擠出發泡法、加壓發泡法或注射發泡法。具體而言，可列舉，於含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物為熔融狀態且交聯劑進行反應之溫度條件下，使含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物與交聯劑與發泡劑混煉，藉此引起發泡與交聯的方法等。

發泡方法中，有化學方法、物理方法等。可藉由各種無機系發泡劑、有機系發泡劑等化學發泡劑、物理發泡劑等之添加等使氣泡分佈於材料內部。藉由成為交聯發泡體，可實現輕量化，發揮柔軟性、優異之耐撕裂性、耐壓縮永久變形特性或低回彈性、耐磨耗性。特別適合用作鞋類底材。

作為無機系發泡劑，可列舉：碳酸氫鈉、碳酸銨、碳酸氫銨、亞硝酸銨、疊氮化合物、硼氫化鈉、金屬粉等。

作為有機系發泡劑，可列舉：偶氮二甲醯胺、偶氮雙甲

醯胺、偶氮雙異丁腈、偶氮二羧酸鋇、N,N'-二亞硝基五亞甲基四胺、N,N'-二亞硝基-N,N'-二甲基對苯二甲醯胺、苯磺醯肼、對甲苯磺醯肼、p,p'-氧雙苯磺醯肼、對甲苯磺醯半卡肼等。

作為物理發泡劑，可列舉：戊烷、丁烷、己烷等烴；氯甲烷、二氯甲烷等鹵化烴；三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、三氯三氟甲烷、氯二氟乙烷、氫氟碳等氟化烴；氮氣、空氣等氣體等。該等發泡劑可組合使用。發泡劑之添加量，通常相對於100重量份之氫化嵌段共聚物與氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之總量，較好的是0.1以上8重量份以下，更好的是0.3以上6重量份以下，更好的是0.5以上5重量份以下。

本發明之氫化共聚物亦可用於藉由於自由基起始劑之存在下，於擠出機中至少熔融混煉本發明之氫化共聚物與自由基交聯性較低之樹脂，並進行交聯之動態交聯的熱塑性彈性體組合物中。以該方法獲得之交聯體(稱為動態交聯體)表現更高之撕裂強度、低回彈性、耐磨耗性。

[實施例]

以下，以實施例及比較例，對本發明進行具體說明，但本發明不限於該等實施例。

[聚合物之特性及物性之測定方法]

聚合物之特性或物性之測定以如下方式進行。

1)苯乙烯含量、共軛二烯之乙烯鍵量、基於共軛二烯之雙鍵之氫化率

聚合物中之苯乙烯單元、丁二烯之1,4-鍵單元及1,2-鍵單元、乙烯單元或丁烯單元量，藉由核磁共振光譜分析法(NMR)以下述條件進行測定。

測定機器：JNM-LA400(JEOL製)

溶劑：氘代氯仿

測定樣品：聚合物氫化前後之抽樣品

樣品濃度：50 mg/ml

觀測頻率：400 MHz

化學位移基準：TMS(四甲基矽烷)

脈波延遲：2.904秒

掃描次數：64次

脈寬：45°

測定溫度：26℃

2)苯乙烯嵌段含量

以I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1,429 (1946)中揭示之四氧化鋨酸法進行測定。

測定樣品：聚合物氫化前之抽樣品

聚合物分解用溶液：將0.1 g鋨酸溶解於125 ml三級丁醇中之溶液

3)重量平均分子量及分子量分佈

共聚物之重量平均分子量及分子量分佈以下述條件藉由凝膠透析層析儀(GPC)進行測定。

測定裝置：LC-10(島津製作所製)

管柱：TSKgelGMHXL(4.6 mmID×30 cm)，2根

溶劑：四氫呋喃

校準曲線用樣品：市售(Tosoh股份公司製)之標準聚苯乙烯，10點測定

分子量分佈，取所獲得之重量平均分子量與數量平均分子量之比而求得。

4)偶合率

使用GPC測定之分子量分佈、偶合前之峰值面積與偶合後之峰值面積，求得偶合率。

5)熔融流動速率

依據JIS K-7210。以10分鐘流出之樹脂之量進行比較。

測定溫度：190℃

荷重重量：2.16 Kg

[氫化嵌段共聚物、含有氫化嵌段共聚物之熱塑性樹脂、該交聯體、該交聯發泡體之調整]

(I)氫化嵌段共聚物

(1)氫化觸媒之製備

用於氫化反應中之氫化觸媒以下述方法進行製備。

(a)氫化觸媒I

(i)於經氮置換之反應容器中添加1升經乾燥、精製之環己烷。

(ii)添加100毫莫耳雙(η^5-環戊二烯基)二氯化鈦。

(iii)一面充分攪拌一面添加含有200毫莫耳三甲基鋁之正己烷溶液。

(iv)使其於室溫下反應約3天。

(b)氫化觸媒II

(i)於經氮置換之反應容器中添加2升經乾燥、精製之環己烷。

(ii)溶解40毫莫耳二(對甲苯基)雙(η^5-環戊二烯基)鈦與150克分子量約為1,000之1,2-聚丁二烯(1,2-乙烯鍵量約為85%)。

(iii)添加含60毫莫耳正丁基鋰之環己烷溶液，於室溫下使其反應5分鐘。

(iv)立即添加攪拌40毫莫耳正丁醇。於室溫下保存。

(c)氫化觸媒III

日本專利第3273635號公報中揭示之觸媒。

(2)氫化嵌段共聚物之製造

表1中，表示所使用之原材料之調配。表1中之簡稱、註釋如下所示。

環己烷：用作初期添加之溶劑。

n-BuLi：正丁基鋰

TMEDA：N,N,N',N'-四甲基乙二胺。以環己烷稀釋使用。

St：苯乙烯

Bd：丁二烯

Ip：異戊二烯

上述3種單體，於使用單個之情形，或用作單體混合液之情形時，均以環己烷進行稀釋，調整為24%之單體溶液，而將其添加。

苯甲酸Et：苯甲酸乙酯。用作雙官能偶合劑。以環己烷進行稀釋而使用。

甲醇：用以停止聚合。

十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯：用作穩定劑。

<聚合物1>

反應器：具有攪拌裝置及夾套之槽型反應器(內容積：10升)

(第一階段)於反應器中添加環己烷，將溫度調整為70℃後，自反應器底部添加正丁基鋰。繼而添加N,N,N',N'-四甲基乙二胺。其後供給苯乙烯約10分鐘。供給停止後，將反應器內溫度維持於70℃進行反應15分鐘。

(第二階段)以60分鐘，以固定速度連續供給丁二烯與苯乙烯至反應器中，其間之反應器內溫度調整為70~80℃。供給停止後，將反應器內溫度調整為70℃並進行反應10分鐘。

(偶合反應)添加苯甲酸乙酯，將反應機內溫度調整為70℃並進行反應10分鐘。其後，添加甲醇。

(氫化反應)添加氫化觸媒I，以氫壓0.7 MPa，溫度65℃進行氫化反應1小時。反應結束後添加十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯，獲得氫化共聚物(聚合物1)。

聚合物之物性、組成或嵌段含量、各鍵含量，於第二階段結束時使用抽樣之樣品進行測定。其值示於表1。又，

使用第二階段結束時與偶合反應結束時之樣品算出之偶合率為50%。

聚合物之氫化率、熔融流動速率亦示於表1中。

<聚合物2、3、4、5>

除變更表1所示之N,N,N',N'-四甲基乙二胺量、單體量或氫化觸媒之種類以外，進行與聚合物1相同之聚合。

<聚合物6>

反應器：與聚合物1相同

(第一階段)於反應器中添加環己烷，將溫度調整為60℃後，自反應器底部添加正丁基鋰。繼而添加N,N,N',N'-四甲基乙二胺。其後供給苯乙烯約15分鐘。供給停止後，將反應器內溫度維持於60℃進行反應20分鐘。

(第二階段)以90分鐘，以固定速度連續供給異戊二烯至反應器中，其後使其反應10分鐘。將反應器內溫度調整為60℃。

(第三階段)供給苯乙烯15分鐘。

(氫化反應)於聚合反應結束後之溶液中添加氫化觸媒III，以日本專利3273635號公報揭示之條件，進行氫化反應。反應結束後添加甲醇，繼而添加十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯，獲得氫化共聚物(聚合物6)。

聚合物之物性、組成或嵌段含量、鍵含量，於第三階段結束時使用抽樣之樣品進行測定。其值示於表1。

聚合物6之氫化率、熔融流動速率亦示於表1中。

<聚合物7>

反應器：與聚合物1相同

(第一階段)於反應器中添加環己烷，將溫度調整為60℃後，自反應器底部添加正丁基鋰。繼而添加N,N,N',N'-四甲基乙二胺。其後供給苯乙烯約10分鐘。供給停止後，將反應器內溫度維持於60℃進行反應15分鐘。

(第二階段)以60分鐘，以固定速度連續供給丁二烯至反應器中，其後使其反應10分鐘。將反應器內溫度調整為60~70℃。

(第三階段)供給苯乙烯約10分鐘。

(氫化反應)添加氫化觸媒，以氫壓0.7 MPa，溫度65℃進行氫化反應。反應結束後添加甲醇，繼而添加十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯，獲得氫化共聚物(聚合物7)。

聚合物之物性、組成或嵌段含量、鍵含量，於第三階段結束時使用抽樣之樣品進行測定。將其值示於表1。

聚合物7之氫化率、熔融流動速率亦示於表1中。

[表 1]

		聚合物						
		1	2	3	4	5	6	7
	聚合溫度 氫化溫度	70 65	70 65	70 65	70 65	70 65	60 60	60 65
第一階段	環己烷	200	200	200	200	200	200	200
	n-BuLi	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.1	0.07
	TMEDA	0.11	0.11	0.05	0.14	0.11	0.13	0.19
	St	20	20	20	20	20	5	7
第二階段	St	33	33	31	33	33	0	0
	Bd	47	47	49	47	47	0	86
	Ip	0	0	0	0	0	90	0
偶合劑	苯甲酸Et/10^{-4}重量份	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	-	-
第三階段	St	-	-	-	-	-	5	7
添加劑	甲醇/10^{-3}重量份	23	23	23	23	23	50	35
氫化反應	氫化觸媒	I	I	I	II	I	III	I
	觸媒添加量(Ti換算)/ppm	100	100	100	100	100	100	100
添加劑	十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25

無特別之揭示之情形時，單位為重量份。

[表 2]

聚合物組成・結構・分子量	聚合物						
	1	2	3	4	5	6	7
聚合物中之苯乙烯含量(wt%)	67	67	66	67	67	10	14
聚合物中苯乙烯嵌段含量(wt%)	20	20	20	20	20	10	14
共軛二烯種類(丁二烯：Bd、異丁烯：Ip)	Bd	Bd	Bd	Bd	Bd	Ip	Bd
共軛二烯中之乙烯基含量(%)	25	25	15	35	25	53	75
重量平均分子量(萬)	19	19	18	19	19	10	15
分子量分佈(重量平均分子量/數量平均分子量)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.1	1.1
偶合率	50	50	50	50	50	-	-
對共軛二烯中之雙鍵之氫化率(%)	30	55	99	20	75	75	98
熔融流動速率(g/10分鐘)	5.4	2.4	0.6	5.6	1.3	1.4	0.9

(II)氫化嵌段共聚物、含該氫化嵌段共聚物之樹脂組合物之交聯體及交聯發泡體之成形

(第一步驟)

以如下條件混煉表3或表4中所示之調配成分。

熔融混煉機：捏合機

混煉溫度：110~120℃

混煉時間：15分鐘

(第二步驟)

混煉第一步驟所得之混煉物與表3或表4所示之添加劑。

熔融混煉機：雙輥開煉機

混煉溫度：90~100℃

混煉時間：10分鐘

(第三步驟)

以下述條件成形第二步驟所得之混煉物。

成形機：壓縮成形機

成形溫度：160℃

成形壓力：14.7 MPa

保持時間：20分鐘

保持時間結束後，解除壓力獲得聚合物組合物之交聯成型品或交聯發泡成形品。

[交聯成型品及交聯發泡成形品之特性測定]

1)硬度

依據ASTM-D2240，測定交聯發泡體之硬度。

測定裝置：Asker C型 橡膠硬度計

測定溫度：22℃

2)拉伸強度、撕裂強度

依據ASTM-D412進行測定。

樣品：以啞鈴切割機切斷厚2 mm之交聯成型品或厚3 mm之交聯發泡體成形品者

3)耐壓縮永久變形

依據ASTM-D3754進行測定。

樣品：厚10 mm，直徑30 mm之圓板

壓縮變形條件：50%(試驗：使用具有試驗片一半厚度之間隔襯片(space bar))

測定溫度：50℃

壓縮時間：6小時

壓縮後，自裝置取出，於室溫下放置1小時後，由下式測定壓縮永久變形。Cs值較小者表示耐壓縮永久變形優異。

$$Cs(\%)=[(TO-TF)/(TO-TS)]\times 100$$

T0=測定前之試驗片厚度

TF=測定後，於室溫下放置後之試驗片厚度

TS=間隔襯片之厚度

4)回彈性

樣品：厚15~17 mm之薄板

球：鋼製，16.3 g

測定溫度：22℃

使球下落於樣品上，由下式測定回彈性。回彈性之數值

較小者表示減震性優異。

回彈性(%)=[HR/HO]×100

HO=球下落開始時之高度

HR=球最高反彈時之高度

5)威廉氏(Williams)磨耗性

樣品：20 mm平方，厚10 mm之方板，於正方形面上附有固定用耳部之試驗片

對試驗片之研磨板之壓著力：荷重3.62 Kg

測定溫度：室溫

研磨時間：交聯體之情形為3.0小時，交聯發泡體之情形為1.0小時

並以上述條件進行研磨，測定體積減少量，再以如下之基準進行判定。

◇：研磨時間1小時後之體積減少量為 0.03 ml以下

○：〃 超過0.03 ml，且0.06 ml以下

△：〃 超過0.06 ml，且0.09 ml以下

×：〃 超過0.09 ml者

[實施例、比較例]

[實施例1及2、比較例1~4]

以表3所示之調配進行氫化嵌段共聚物之交聯體之成形。

表3亦表示實用物性評價結果。

可知藉由使用乙烯基芳香族含量超過35重量%且為90重量%以下，乙烯基芳香族聚合物嵌段之量為40重量%以

下，且對基於共軛二烯之雙鍵之氫化率不足70%之氫化嵌段共聚物，而首次獲得高撕裂強度與耐磨耗性。

[表3]

	調配成分		實施例		比較例			
			1	2	1	2	3	4
第一步驟	成分(A氫化共聚物	聚合物1	100					
		聚合物2		100				
		聚合物3			100			
		聚合物5				100		
		聚合物6					100	
		聚合物7						100
	添加劑	氧化鋅	5	5	5	5	5	5
		硬脂酸	1	1	1	1	1	1
		氧化鈦	4	4	4	4	4	4
		硬脂酸鋅	1	1	1	1	1	1
第二步驟	添加劑	過氧化二異丙苯(交聯劑)	0.8	1.2	2.4	1.4	1.4	1.4
		三聚氰酸三烯丙酯(交聯助劑)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
物性	撕裂強度(kN/m^2)		1962	1766	1373	1472	1275	1177
	威廉氏磨耗性		◇	◇	△	△	△	△

[實施例3~10、比較例5~8]

以表4所示之調配使含有氫化嵌段共聚物之樹脂組合物之交聯發泡體成形。

表4中亦表示實用物性評價結果。

實施例3~10與比較例5~8相比較，耐磨耗性特別好。即，可知藉由使用乙烯基芳香族含量超過35重量%且為90重量%以下，乙烯基芳香族聚合物嵌段之量為40重量%以下，且對基於共軛二烯之雙鍵之氫化率不足70%的氫化嵌段共聚物，可全部滿足高撕裂強度、高壓縮永久變形、低回彈性(高減震性)及高耐磨耗性。

[表 4]

	調配成分		實施例								比較例			
			3	4	5	6	7	8	9	10	5	6	7	8
第一步驟	成分(A氫化共聚物	聚合物1	30	50				40	40	40				
		聚合物2			30	50								
		聚合物3									30	50		
		聚合物4					50							
		聚合物5											50	
		聚合物6												50
		聚合物7						20	10	10				
	成分(B)熱塑性樹脂	EVA＊1)	70	50	70	50	50	40	30	20	70	50	50	50
		TPO＊1)							20	15				
		BIIR＊1)								15				
	添加劑	氧化鋅	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		硬脂酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		氧化鈦	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		硬脂酸鋅	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
第二步驟	添加劑	過氧化二異丙苯(交聯劑)	0.8	0.8	1.2	1.2	0.5	0.5	1.0	1.0	2.4	2.4	1.4	1.4
		三聚氰酸三烯丙酯(交聯助劑)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		偶氮二甲醯胺(發泡劑)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
物性	硬度	(Asker C)22℃	61	59	62	59	60	56	61	56	57	56	56	55
	撕裂強度(kN/m^2)		952	1069	932	952	1030	981	991	981	863	912	922	883
	壓縮永久變形(%)		47	45	45	45	45	44	45	45	51	46	46	48
	回彈性(%)		20	13	20	13	13	14	14	12	31	23	14	16
	威廉氏磨耗性		○	◇	○	◇	◇	◇	◇	○	×	△	△	×

*1)乙烯-乙酸乙烯酯共聚物EVA460(杜邦(Dupont)公司製，商品名)

*2)乙烯-α烯烴共聚物0201(Exxonmobil公司製，商品名)

*3)氯化丁基橡膠2244(JSR股份公司製，商品名)

[產業上之可利用性]

本發明之低回彈性優異之氫化嵌段共聚物、含有該氫化嵌段共聚物之樹脂組合物、彼等之交聯體及交聯發泡體，可吸收衝擊，故而特別適合用作鞋類用底材。又，撕裂強度、耐壓縮永久變形性、低回彈性、耐磨耗性等諸多物性優異，故而適合用於各種用途。

製震材料：公寓等之地板材料、壁材、天花板、窗框、百葉窗、門、隔音牆、房頂材、製震裝置、免震裝置、阻尼器、供水管•排水管等配管、製震薄膜、免震薄板、防震墊等防跌薄板•墊•薄膜；

吸音材、隔音材：錄音機之承載轉盤、CD播放機、微音器架、揚聲器之錐盆懸邊、收錄機、迷你磁碟等音響設備；

複製機、傳真機、印表機等辦公事務機器；

行動電話、移動電腦等資訊傳送裝置；

電視機、電冰箱、空調等家電產品；

汽車等。

對於家電產品可用以減低馬達驅動所產生之噪音或共振音、對於汽車可減少引擎室或汽車車內之雜音。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種氫化嵌段共聚物，其係用以製造撕裂強度、耐壓縮永久變形性、低回彈性、耐磨耗性優異之發泡體。

具體而言，本發明之氫化嵌段共聚物係乙烯基芳香族與共軛二烯之氫化共聚物，且其為：

(a)乙烯基芳香族之含量為超過35重量%、90重量%以下；

(b)乙烯基芳香族聚合物嵌段之量為40重量%以下；

(c)重量平均分子量為5×10^4~100×10^4；

(d)對基於共軛二烯之雙鍵之氫化率為不足70%。

六、英文發明摘要：

公告本

十、申請專利範圍：

1. 一種氫化嵌段共聚物，其係乙烯基芳香族與共軛二烯之氫化共聚物，且

(a)乙烯基芳香族單元之含量為超過35重量%、90重量%以下；

(b)乙烯基芳香族聚合物嵌段之含量為40重量%以下；

(c)對基於共軛二烯之雙鍵之氫化率不足70%；

(d)重量平均分子量為5×10^4~100×10^4。

2. 如請求項1之氫化嵌段共聚物，其中至少含1個乙烯基芳香族與共軛二烯之無規共聚物嵌段。

3. 如請求項1之氫化嵌段共聚物，其中乙烯基芳香族之含量為超過50重量%、90重量%以下。

4. 如請求項1之氫化嵌段共聚物，其中對基於共軛二烯之雙鍵之氫化率為5%以上、65%以下。

5. 如請求項1之氫化嵌段共聚物，其中熔融流動速率(JIS K-7210：190℃，2.16 Kg荷重)為0.01以上、60以下(測定單位：g/10分鐘)。

6. 如請求項1至5中任一項之氫化嵌段共聚物，其中上述熔融流動速率(JIS K-7210：190℃，2.16 Kg荷重)為0.1以上、40以下(測定單位：g/10分鐘)。

7. 一種樹脂組合物，其含有如請求項1之氫化嵌段共聚物與上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂。

8. 如請求項7之樹脂組合物，其中氫化嵌段共聚物與上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之重量比(氫化嵌段共

聚物/上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂)為5/95至95/5。

9. 如請求項7之樹脂組合物，其中上述熱塑性樹脂係烯烴系熱塑性樹脂。

10. 如請求項7至9中任一項之樹脂組合物，其中上述熱塑性樹脂為自由聚乙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯系共聚物、乙烯-丙烯酸酯系共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯系共聚物所組成之群中選擇之至少1種乙烯系聚合物。

11. 一種組合物，其含有如請求項1之氫化嵌段共聚物與交聯劑。

12. 一種組合物，其含有如請求項7之樹脂組合物與交聯劑。

13. 如請求項11之組合物，其含有交聯助劑。

14. 如請求項12之組合物，其含有交聯助劑。

15. 如請求項11至14中任一項之組合物，其中相對於上述氫化嵌段共聚物或上述氫化嵌段共聚物與上述氫化嵌段共聚物以外之熱塑性樹脂之總量100重量份，上述交聯劑或上述交聯助劑之使用量各為0.01重量份以上、20重量份以下。

16. 一種交聯體，其含有如請求項11至14中任一項之氫化嵌段共聚物、樹脂組合物或組合物。

17. 一種交聯發泡體，其含有如請求項11至14中任一項之氫

化嵌段共聚物、樹脂組合物或組合物。

18. 一種動態交聯體，其含有如請求項11至14中任一項之氫化嵌段共聚物、樹脂組合物或組合物。

19. 一種鞋類，其係使用如請求項17之交聯發泡體。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)