

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780010880.9

[51] Int. Cl.

C08L 53/02 (2006.01)

C08L 25/00 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月15日

[11] 公开号 CN 101410453A

[22] 申请日 2007.3.16

[21] 申请号 200780010880.9

[30] 优先权

[32] 2006.3.28 [33] JP [31] 087860/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/055347 2007.3.16

[87] 国际公布 WO2007/119390 日 2007.10.25

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.25

[71] 申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 城后洋祐 增田未起男 东田升

鸟越信一 德地一记 森口信弘

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴娟 孙秀武

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

热塑性弹性体组合物

[57] 摘要

本发明提供热塑性弹性体组合物，该热塑性弹性体组合物含有 35 - 50 质量份重均分子量为 70000 - 120000 的氢化嵌段共聚物(a)、30 - 50 质量份橡胶用软化剂(b)和 5 - 25 质量份重均分子量为 100000 - 400000 的聚苯乙烯类树脂(c) [其中(a)、(b)和(c)总计为 100 质量份]，所述氢化嵌段共聚物(a)是将具有至少 2 个以乙烯基芳族化合物单元为主体的聚合物嵌段 A 和至少 1 个以共轭二烯单元为主体的聚合物嵌段 B 的嵌段共聚物氢化而成的氢化嵌段共聚物，其中乙烯基芳族化合物单元的含量为 35 - 45% 质量，聚合物嵌段 B 中来自共轭二烯的碳 - 碳双键的 50% 以上被氢化。

1. 热塑性弹性体组合物，该组合物含有 35-50 质量份重均分子量为 70000-120000 的氢化嵌段共聚物(a)、30-50 质量份橡胶用软化剂(b)和 5-25 质量份重均分子量为 100000-400000 的聚苯乙烯类树脂(c)，其中(a)、(b)和(c)总计为 100 质量份；所述氢化嵌段共聚物(a)是将具有至少 2 个以乙烯基芳族化合物单元为主体的聚合物嵌段 A 和至少 1 个以共轭二烯单元为主体的聚合物嵌段 B 的嵌段共聚物氢化而成的氢化嵌段共聚物，其中乙烯基芳族化合物单元的含量为 35-45%质量，聚合物嵌段 B 中来自共轭二烯的碳-碳双键的 50%以上被氢化。

2. 权利要求 1 所述的热塑性弹性体组合物，其中，相对于总计 100 质量份的氢化嵌段共聚物(a)、橡胶用软化剂(b)以及聚苯乙烯类树脂(c)，含有 2-40 质量份乙烯类树脂。

3. 权利要求 1 或 2 所述的热塑性弹性体组合物，其特征在于：构成氢化嵌段共聚物(a)的、以共轭二烯单元为主体的聚合物嵌段 B 含有 1,3-丁二烯单元和异戊二烯单元，且聚合物嵌段 B 中来自共轭二烯的碳-碳双键的 80%以上被氢化。

4. 权利要求 1-3 中任一项所述的热塑性弹性体组合物，其特征在于：聚合物嵌段 A 以 A 表示、聚合物嵌段 B 以 B 表示时，氢化嵌段共聚物(a)是以 A-B-A 表示的三嵌段共聚物。

5. 权利要求 1-4 中任一项所述的热塑性弹性体组合物，其特征在于：橡胶用软化剂(b)为石蜡油。

6. 薄膜，该薄膜含有权利要求 1-5 中任一项所述的热塑性弹性体组合物。

热塑性弹性体组合物

技术领域

本发明涉及热塑性弹性体组合物。

背景技术

以往，应力松弛性和回弹性优异的弹性薄膜一直使用氨基甲酸酯类热塑性弹性体或硫化橡胶。但是，含有氨基甲酸酯类热塑性弹性体的薄膜虽然应力松弛性和回弹性优异，但是欠缺柔软性，并且耐水性、耐候性等也有问题。另外，含有硫化橡胶的薄膜虽然柔软、应力松弛性和回弹性优异，但是必须进行硫化处理，因此生产性低，并且不是热塑性的，因此循环利用性差。

上述状况下，作为柔软、应力松弛性和回弹性优异的薄膜用热塑性弹性体组合物，人们提出了例如[1]含有 20-80%重量弹性体状嵌段共聚物、5-60%重量操作油、3-60%重量乙烯基芳烃树脂的材料(参照专利文献 1); [2]含有 52-60%重量嵌段聚合物、19-28%重量油、13-22%重量聚苯乙烯的弹性体薄膜用热塑性聚合物组合物等，其中所述嵌段聚合物具有至少 2 个聚苯乙烯末端嵌段和乙烯基含量为 45%重量以下的氢化聚合二烯的中央嵌段(参照专利文献 2)。

专利文献 1：日本特表 2003-509565 号公报

专利文献 2：日本特表 2003-509564 号公报

但是，专利文献 1 和 2 中公开的弹性体组合物的应力松弛性和柔软性未必能满足要求，尚有改善余地。

发明内容

本发明的目的在于解决上述问题，提供应力松弛性、柔软性、耐

候性、回弹性优异的热塑性弹性体组合物。

根据本发明，上述目的通过提供如下热塑性弹性体组合物而得以实现，所述热塑性弹性体组合物含有 35-50 质量份重均分子量为 70000-120000 的氢化嵌段共聚物(a)、30-50 质量份橡胶用软化剂(b)和 5-25 质量份重均分子量为 100000-400000 的聚苯乙烯类树脂(c)，其中 (a)、(b)和(c)总计为 100 质量份；所述氢化嵌段共聚物(a)是将具有至少 2 个以乙烯基芳族化合物单元为主体的聚合物嵌段 A 和至少 1 个以共轭二烯单元为主体的聚合物嵌段 B 的嵌段共聚物氢化而成的氢化嵌段共聚物，其中乙烯基芳族化合物单元的含量为 35-45%质量，聚合物嵌段 B 中来自共轭二烯的碳-碳双键的 50%以上被氢化。

本发明提供应力松弛性、柔软性、耐候性、回弹性优异的热塑性弹性体组合物。

实施发明的最佳方式

以下详细说明本发明。

构成本发明的热塑性弹性体组合物的氢化嵌段共聚物(a)是将具有至少 2 个以乙烯基芳族化合物单元为主体的聚合物嵌段 A 和至少 1 个以共轭二烯单元为主体的聚合物嵌段 B 的嵌段共聚物进行氢化而得到的氢化嵌段共聚物。

氢化嵌段共聚物(a)中，构成聚合物嵌段 A 的乙烯基芳族化合物单元例如有：由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、乙烯基甲苯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘等衍生的结构单元。其中，优选由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯衍生的结构单元。聚合物嵌段 A 可以只由这些芳族乙烯基化合物单元的一种构成，也可以由 2 种以上构成。

氢化嵌段共聚物(a)中，构成聚合物嵌段 B 的共轭二烯单元例如有：由 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、

1,3-己二烯等衍生的结构单元。其中,优选由1,3-丁二烯、异戊二烯、或1,3-丁二烯和异戊二烯的混合物衍生的结构单元。聚合物嵌段B可以只由这些共轭二烯单元的一种构成,也可以由两种以上构成。聚合物嵌段B由2种以上共轭二烯单元(例如1,3-丁二烯单元和异戊二烯单元)构成时,对其构成比或聚合形态(嵌段、无规等)没有特别限定。聚合物嵌段B只由1,3-丁二烯单元构成时,为了防止氢化后结晶导致的弹性体性能降低,优选1,2-键合量为25%以上。

氢化嵌段共聚物(a)中,聚合物嵌段A的含量在35-45%质量范围内,优选36-43%质量的范围内,更优选37-42%质量的范围内。氢化嵌段共聚物(a)中聚合物嵌段A的含量低于35%质量时,所得热塑性弹性体组合物的应力松弛性降低,而超过45%质量时,柔软性和应力松弛性降低。需说明的是,氢化嵌段共聚物(a)中聚合物嵌段A的含量例如可通过 $^1\text{H-NMR}$ 波谱等求出。

从耐热性和耐候性的角度考虑,氢化嵌段共聚物(a)中的聚合物嵌段B必须是来自共轭二烯的碳-碳双键的50%以上被氢化,优选80%以上被氢化,更优选90%以上被氢化。需说明的是,氢化率可以在氢化前后、通过碘值测定、红外分光光度计、 $^1\text{H-NMR}$ 波谱等测定聚合物嵌段B中来自共轭二烯单元的碳-碳双键的含量,由该测定值求出。

氢化嵌段共聚物(a)中,聚合物嵌段A和聚合物嵌段B的结合方式可以是线状、分支状、放射状或它们的任意组合。例如,聚合物嵌段A用A、聚合物嵌段B用B表示时,有A-B-A表示的三嵌段共聚物、A-B-A-B表示的四嵌段共聚物、A-B-A-B-A、B-A-B-A-B表示的五嵌段共聚物、 $(\text{A-B})_n\text{X}$ 型共聚物(X表示偶联剂残基,n表示2以上的整数)等。其中,从制备的容易性角度考虑,氢化嵌段共聚物(a)优选使用A-B-A表示的三嵌段共聚物、A-B-A-B表示的四嵌段共聚物,更优选使用A-B-A表示的三嵌段共聚物。

氢化嵌段共聚物(a)的重均分子量在70000-120000的范围内,优选75000-118000的范围内,更优选80000-115000的范围内。氢化嵌

段共聚物(a)的重均分子量低于 70000, 则所得热塑性弹性体组合物的应力松弛性降低, 而超过 120000, 则热塑性弹性体组合物的成型性变差。这里所述的重均分子量是指通过凝胶渗透色谱(GPC)测定求出的经聚苯乙烯换算的重均分子量。需说明的是, 重均分子量的测定按以下条件进行。装置: GPC-8020 (東ソー(株)制的 GPC)、溶剂: 四氢呋喃、测定温度: 40°C、流速: 1 mL/分钟、注入量: 150 μ L、浓度: 5 mg/10 cc (氢化嵌段共聚物/THF)。

只要不妨碍本发明的目的和效果, 氢化嵌段共聚物(a)的分子链中和/或分子末端可以具有 1 种或 2 种以上的羧基、羟基、酸酐基、氨基、环氧基等官能团。另外, 氢化嵌段共聚物(a)可以将具有上述官能团的氢化嵌段共聚物与不具有官能团的氢化嵌段共聚物混合使用。

氢化嵌段共聚物(a)例如可通过阴离子聚合法制备, 具体来说, 可通过以下的方法制备: (1)以烷基锂化合物作为引发剂, 使芳族乙烯基化合物、共轭二烯依次聚合的方法; (2)以烷基锂化合物作为引发剂, 使芳族乙烯基化合物、共轭二烯依次聚合, 接着加入偶联剂进行偶联的方法; (3)以二锂化合物作为引发剂, 使共轭二烯、芳族乙烯基化合物依次聚合的方法等。

上述烷基锂化合物例如有: 甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、戊基锂等。偶联剂有二氯甲烷、二溴甲烷、二氯乙烷、二溴乙烷、二溴苯等。二锂化合物有萘二锂、己基苯二锂 (ジリチオヘキシルベンゼン) 等。

聚合优选在溶剂的存在下进行, 溶剂只要对引发剂呈惰性、对反应没有不良影响即可, 没有特别限定, 例如有: 己烷、环己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、苯、二甲苯等饱和脂族烃或芳族烃。

聚合时也可以使用路易斯碱作为共催化剂。路易斯碱例如有: 二甲醚、二乙醚、四氢呋喃等醚类; 乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚等二醇醚类; 三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N-甲基吗啉等胺类等。这些路易斯碱可以只使用 1 种, 也可以使用 2 种以上。

通过上述方法进行聚合后，可以将聚合反应液注入到甲醇等嵌段共聚物的贫溶剂中，使嵌段共聚物凝固；或者将聚合反应液与水蒸汽一起注入到热水中，通过共沸除去溶剂(汽提)，然后干燥，分离嵌段共聚物。

接着，通过将上述所得嵌段共聚物氢化，可以得到氢化嵌段共聚物(a)。氢化反应可以在氢化催化剂的存在下，通常在反应温度 20-150 °C、氢压力 0.1-20 MPa 的条件下进行，所述氢化催化剂有：拉尼镍；将 Pt、Pd、Ru、Rh、Ni 等金属担载在碳、氧化铝、硅藻土等载体上得到的不均匀催化剂；含有过渡金属化合物(辛酸镍、环烷酸镍、乙酰丙酮酸镍、辛酸钴、环烷酸钴、乙酰丙酮酸钴等)与三乙基铝、三异丁基铝等有机铝化合物或有机锂化合物等的组合的齐格勒类催化剂；含有钛、锆、钪等过渡金属的双(环戊二烯基)化合物与含有锂、钠、钾、铝、锌或镁等的有机金属化合物的组合的金属茂类催化剂等。需说明的是，无需从含有上述所得的嵌段共聚物的聚合反应液中分离嵌段共聚物，也可以将该聚合反应液直接用于氢化反应。

由上述氢化反应得到的氢化嵌段共聚物(a)可以将氢化反应液注入到甲醇等氢化嵌段共聚物(a)的贫溶剂中，使其凝固；或者将氢化反应液与水蒸汽一起注入热水中，通过共沸除去溶剂(汽提)，然后干燥，进行分离。

本发明的热塑性弹性体组合物中，氢化嵌段共聚物(a)的含量在 35-50 质量份的范围内，优选 40-50 质量份的范围内，更优选 45-50 质量份的范围内。氢化嵌段共聚物(a)的含量低于 35 质量份时，所得热塑性弹性体组合物的应力降低，而超过 50 质量份时，所得热塑性弹性体组合物的成型性降低。

构成本发明的热塑性弹性体组合物的橡胶用软化剂(b)例如有：石蜡类操作油、环烷类操作油等矿物油；花生油、松香等植物油；磷酸酯；低分子量聚乙二醇；液体石蜡；低分子量聚乙烯、乙烯/ α -烯烃共聚低聚物、液状聚丁烯、液状聚异戊二烯或其氢化物、液状聚丁二烯

或其氢化物等合成油等。其中，优选使用石蜡类操作油、液体石蜡等石蜡类油。石蜡类油优选 40℃ 下的运动粘度在 20-1500 mm²/秒的范围内，更优选在 50-1000 mm²/秒的范围内，进一步优选在 70-500 mm²/秒的范围内。它们可以单独使用一种，也可以将 2 种以上结合使用。

本发明的热塑性弹性体组合物中，橡胶用软化剂(b)的含量在 30-50 质量份的范围内，优选 32-48 质量份的范围内，更优选 35-45 质量份的范围内。橡胶用软化剂(b)的含量低于 30 质量份时，所得热塑性弹性体组合物的成型性降低，超过 50 质量份时，所得热塑性弹性体组合物的应力显著降低。

本发明的热塑性弹性体组合物中，聚苯乙烯类树脂(c)例如有：聚苯乙烯、聚邻甲基苯乙烯、聚对甲基苯乙烯、聚二甲基苯乙烯、聚间乙基苯乙烯、聚氯苯乙烯、聚异丙基苯乙烯、聚叔丁基苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚乙基乙烯基甲苯、苯乙烯/马来酰亚胺共聚物、苯乙烯/N-苯基马来酰亚胺共聚物、苯乙烯/N-苯基马来酰亚胺/丙烯腈共聚物、苯乙烯/N-苯基马来酰亚胺/甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯/N-苯基马来酰亚胺/丙烯酸丁酯共聚物、橡胶强化抗冲击性聚苯乙烯、苯乙烯/丙烯腈共聚物(AS 树脂)、苯乙烯/丙烯腈/丁二烯共聚物(ABS 树脂)、乙烯/丙烯橡胶强化苯乙烯/丙烯腈共聚物(AES 树脂)、聚丙烯酸酯橡胶强化苯乙烯/丙烯腈共聚物(AAS 树脂)、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物(MS 树脂)、苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丁二烯共聚物(MBS 树脂)等。本发明中，聚苯乙烯类树脂(c)优选使用聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯。

聚苯乙烯类树脂(c)的重均分子量在 100000-400000 的范围内，优选 120000-350000 的范围内，更优选 150000-300000 的范围内。聚苯乙烯类树脂(c)的重均分子量低于 100000 时，所得热塑性弹性体组合物的应力松弛性降低，超过 400000 时，则热塑性弹性体组合物的成型性降低。

本发明的热塑性弹性体组合物中，聚苯乙烯类树脂(c)的含量在 5-25 质量份的范围内，优选 7-22 质量份的范围内，更优选 8-18 质量

份的范围内。

本发明的热塑性弹性体组合物中，除上述成分之外，在不损害本发明效果的范围内，可以根据目的配合其它成分。其它成分例如有：填充材料、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、中和剂、润滑剂、防雾剂、防粘连剂、着色剂、阻燃剂、抗静电剂、交联剂、导电性赋予剂、抗菌剂、防霉剂等各种添加物，上述必须成分以外的热塑性树脂、上述必须成分以外的弹性体、增粘树脂、填料等，可以从其中选择任意的1种单独使用，或将2种以上结合使用。这里，必须成分以外的热塑性树脂有：乙烯类树脂、聚丙烯等聚烯类树脂。乙烯类树脂有：高密度聚乙烯、低密度聚乙烯等乙烯的均聚物，乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、乙烯/1-庚烯共聚物、乙烯/1-辛烯共聚物、乙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物、乙烯/1-壬烯共聚物、乙烯/1-癸烯共聚物等乙烯/ α -烯烃共聚物，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/丙烯酸酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物或将它们用马来酸酐等改性所得树脂等的乙烯共聚物等。含有这些聚烯类树脂时，其含量为热塑性弹性体组合物总质量的30%质量以下，优选20%质量以下。上述树脂中，如果配合乙烯类树脂，不会使应力松弛性和残余变形变差，可以提高应力。此时的乙烯类树脂优选乙烯的均聚物、乙烯/ α -烯烃共聚物，更优选乙烯的均聚物。另外，相对于总计100质量份的氢化嵌段共聚物(a)、橡胶用软化剂(b)和聚苯乙烯类树脂(c)，乙烯类树脂的含量优选在2-40质量份的范围内，更优选在3-25质量份的范围内。

通过将上述氢化嵌段共聚物(a)、橡胶用软化剂(b)、聚苯乙烯类树脂(c)以及根据需要配合的其它成分混合，可以制备本发明的热塑性弹性体组合物。该混合可按照以往常用的方法进行，例如可以使用亨歇尔高速捏合机、螺带混合机、V型混合机等混合装置均匀混合，然后使用混合辊、捏合机、班伯里密炼机、布拉本德混炼机、单轴或双轴挤出机等混炼装置进行熔融混炼。混炼通常在120℃-280℃下进行。

通过对所得热塑性弹性体组合物进行相应于各种形态的常规成型加工，可以制备各种成型品。例如，将所得热塑性弹性体组合物成型为弹性薄膜等薄膜时，该薄膜可以是单独使用本发明的热塑性弹性体组合物制成的单层薄膜，也可以是与聚乙烯等热塑性树脂一起挤出的多层薄膜。制备单层或层合薄膜的方法例如可采用使用单层或层合模头的 T 模头薄膜成型、挤出层合成型、共挤出成型等公知的成型技术。通常，薄膜的厚度优选在 15-200 μm 的范围内。

实施例

以下，通过实施例进一步具体说明本发明，但本发明并不受这些实施例的限定。需说明的是，以下的氢化嵌段共聚物的重均分子量是通过 GPC 法得到的、经聚苯乙烯换算的分子量，苯乙烯含量、氢化率、乙烯基键合量通过 $^1\text{H-NMR}$ 法测定。

以下的实施例和比较例中，热塑性弹性体组合物的物性按以下方法评价。

(1) 分散性评价

将实施例和比较例所得的热塑性弹性体组合物在 240 $^{\circ}\text{C}$ 下加压成型，由此得到厚度约 1 mm 的片材。通过目视确认片材的透明性，作为分散性的指标。

○：透明性高，分散性良好

△：有透明性，分散性较好

×：透明性差，分散性不良

(2) 循环滞后(cycle hysteresis)试验

将实施例和比较例所得的热塑性弹性体组合物在 240 $^{\circ}\text{C}$ 下加压成型，由此得到厚度约 0.5 mm 的片材。由该片材制作宽 25 mm、长 75 mm 的长方形试验片，使用英斯特朗张力试验机，夹具间距为 25 mm、在试验温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 下、以试验速度 250 mm/分钟拉伸 200%，保持 30 秒，然后以试验速度 250 mm/分钟缩至 0%，对此时的 100%拉伸应力、200%

拉伸应力、200%拉伸后经过 30 秒时的保持应力、残余变形(缩至 0% 时, 拉伸应力为 0 的拉伸度)进行测定。

循环滞后试验中, 200%拉伸时的应力松弛使用下式(1)计算。

$$\text{应力松弛(\%)} = [(f_{200\%} - f_{200\%@30 \text{ 秒}}) / f_{200\%}] \times 100 \quad (1)$$

$f_{200\%}$: 200%拉伸时的应力

$f_{200\%@30 \text{ 秒}}$: 30 秒后的保持应力

(3) 长时间应力松弛试验

将实施例和比较例所得的热塑性弹性体组合物在 240℃下加压成型, 由此得到厚度约 1 mm 的片材。由该片材制作宽 25 mm、长 75 mm 的长方形试验片, 使用英斯特朗张力试验机, 夹具间距为 25 mm、在试验温度 38℃下、以试验速度 125mm/分钟拉伸 50%, 保持 10 小时, 测定此时的初期应力、10 小时后的保持应力。

长时间应力松弛试验中, 50%拉伸时的应力松弛使用下式(2)计算。

$$\text{应力松弛(\%)} = [(f_{50\%} - f_{50\%@10 \text{ 小时}}) / f_{50\%}] \times 100 \quad (2)$$

$f_{50\%}$: 50%拉伸时的初期应力

$f_{50\%@10 \text{ 小时}}$: 10 小时后的保持应力

以下的实施例和比较例中使用的各成分的内容如下。

氢化嵌段共聚物

氢化嵌段共聚物(a-1)

向进行了氮置换并干燥的耐压容器中加入 3000 mL 作为溶剂的环己烷、9.3 mL 作为引发剂的浓度 10.5%重量的仲丁基锂, 升温至 50℃, 然后加入 130 mL 苯乙烯, 聚合 1 小时。接着加入 540 mL 异戊二烯与丁二烯质量比=50/50 的混合物, 进行 2 小时聚合, 然后进一步添加 130 mL 苯乙烯, 聚合 1 小时, 然后用 0.49 mL 甲醇终止聚合, 得

到含有嵌段共聚物的聚合反应液。向该反应混合液中添加含有辛酸镍/三乙基铝的齐格勒类氢化催化剂，在氢压力 0.8 MPa、80℃下进行 5 小时氢化反应，得到氢化嵌段共聚物(以下将其称为氢化嵌段共聚物(a-1))。氢化嵌段共聚物(a-1)的苯乙烯含量为 40%质量，氢化率为 98%，乙烯基键含量为 9%，重均分子量为 99000。

氢化嵌段共聚物(a-2)

向进行了氮置换并干燥的耐压容器中加入 3000 mL 作为溶剂的环己烷、18.0 mL 作为引发剂的浓度 10.5%重量的仲丁基锂，升温至 50℃，然后加入 170 mL 苯乙烯，聚合 1 小时。接着加入 720 mL 异戊二烯与丁二烯质量比=50/50 的混合物，进行 2 小时聚合，然后进一步添加 170 mL 苯乙烯，聚合 1 小时，然后用 0.95 mL 甲醇终止聚合，得到含有嵌段共聚物的聚合反应液。向该反应混合液中添加含有辛酸镍/三乙基铝的齐格勒类氢化催化剂，在氢压力 0.8 MPa、80℃下进行 5 小时氢化反应，得到氢化嵌段共聚物(以下将其称为氢化嵌段共聚物(a-2))。氢化嵌段共聚物(a-2)的苯乙烯含量为 40%质量，氢化率为 97%，乙烯基键含量为 8%，重均分子量为 68000。

氢化嵌段共聚物(a-3)

向进行了氮置换并干燥的耐压容器中加入 3000 mL 作为溶剂的环己烷、8.9 mL 作为引发剂的浓度 10.5%重量的仲丁基锂，升温至 50℃，然后加入 161 mL 苯乙烯，聚合 1 小时。接着加入 450 mL 异戊二烯与丁二烯质量比=50/50 的混合物，进行 2 小时聚合，然后进一步添加 161 mL 苯乙烯，聚合 1 小时，然后用 0.47 mL 甲醇终止聚合，得到含有嵌段共聚物的聚合反应液。向该反应混合液中添加含有辛酸镍/三乙基铝的齐格勒类氢化催化剂，在氢压力 0.8 MPa、80℃下进行 5 小时氢化反应，得到氢化嵌段共聚物(以下将其称为氢化嵌段共聚物(a-3))。氢化嵌段共聚物(a-3)的苯乙烯含量为 50%质量，氢化率为 98%，

乙烯基键含量为 9%，重均分子量为 101000。

氢化嵌段共聚物(a-4)

セプトン 4033 (商品名: (株)可乐丽制备, 氢化苯乙烯-异戊二烯/丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物, 苯乙烯含量 30%质量, 重均分子量 95000)

氢化嵌段共聚物(a-5)

将氢化嵌段共聚物(a-1)和氢化嵌段共聚物(a-4)以 71/29 的质量比混合, 得到氢化嵌段共聚物(以下将其称为氢化嵌段共聚物(a-5))。氢化嵌段共聚物(a-5)的苯乙烯含量为 37%质量, 氢化率为 98%, 乙烯基键含量为 9%, 重均分子量为 98000。

橡胶用软化剂

(b-1): 石蜡类操作油(商品名: ダイアナプロセスオイル PW-90, 出光兴产(株)制备, 40℃下的运动粘度为 95.54 mm²/秒)

聚苯乙烯类树脂

(c-1): GPPS (商品名: 679, PS ジャパン(株)制备, MFR=18 g/10 分钟, 重均分子量 199000)

乙烯类树脂

低密度聚乙烯(商品名: LC500, 日本ポリケム(株)制备, MFR=4.0 g/10 分钟)

实施例 1-6、比较例 1-7

按照表 1 和 2 所示组成, 将氢化嵌段共聚物(a-1)~(a-5)、橡胶用软化剂(b-1)、苯乙烯类树脂(c-1)、乙烯类树脂按照表 1 和 2 所示质量比配合, 再相对于全部成分的总质量加入 0.1%酚类抗氧化剂(イルガノックス 1010), 预先进行预混, 然后使用布拉本德混炼机, 在 240

℃下熔融混炼 5 分钟。将所得热塑性弹性体组合物按照上述(1)~(3)的方法进行性能评价。结果如表 1 和 2 所示。

[表 1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
氯化嵌段共聚物						
(a-1)	48	45	40	47		
(a-5)					48	48
橡胶用软化剂						
(b-1)	37	35	40	43	37	37
聚苯乙烯类树脂						
(c-1)	15	20	20	10	15	15
乙烯类树脂						
(低密度聚乙烯)						5
性能评价						
分散性	○	△	△	○	○	○
循环滞后试验						
100%拉伸时的应力(MPa)	0.67	0.65	0.44	0.46	0.56	0.75
200%拉伸时的应力(MPa)	0.85	0.87	0.61	0.59	0.71	0.96
200%拉伸时的应力松弛(%)	10	10	7	6	5	9
残余变形(%)	10	10	5	7	9	12
长时间应力松弛试验						
应力松弛(%)	28	25	24	26	30	29
10 小时后的保持应力(MPa)	0.33	0.38	0.23	0.24	0.29	0.38
应力松弛达到 30%时的 时间(小时)	10<	10<	10<	10<	10	10<

[表 2]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
氢化嵌段共聚物							
(a-1)	57.79	55	30				
(a-2)					49		
(a-3)						48	
(a-4)				48			55
橡胶用软化剂							
(b-1)	24.08	35	51	37	36	37	30
聚苯乙烯类树脂							
(c-1)	17.26	10	19	15	15	15	15
性能评价							
分散性	×	×	△	○	○	×	○
循环滞后试验							
100%拉伸时的应力(MPa)	2.09	1.06	0.24	0.61	0.77	1.90	0.75
200%拉伸时的应力(MPa)	3.22	1.35	0.35	0.78	1.05	2.85	0.94
200%拉伸时的应力松弛(%)	28	18	5	4	9	31	4
残余变形(%)	17	12	4	9	9	20	10
长时间应力松弛试验							
应力松弛(%)	42	37	27	42	断裂	41	36
10小时后的保持应力(MPa)	1.10	0.45	0.12	0.25	—	0.97	0.36
应力松弛达到30%时的 时间(小时)	0.3	1.9	10<	2.5	0.9	0.6	3.8

由表 1 和 2 的结果可知, 由本发明的实施例得到的热塑性弹性体组合物的应力松弛性、回弹性优异。

产业实用性

本发明的热塑性弹性体组合物的应力松弛性、柔软性、耐候性、回弹性优异, 并且不含引起环境污染的物质, 因此可有效用在纸尿裤、如厕训练短裤、生理用品、内裤等卫生材料; 湿敷药剂的基材、伸缩性胶带、绷带、手术服、支撑架、矫正服等医疗材料; 发带、腕套、表带、眼镜带等带用途; 橡胶圈、训练管等杂货等广泛用途中, 特别适合用于纸尿裤、生理用品等卫生材料用途。