



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104955893 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201480007790. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 02. 05

C08L 53/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

A43B 13/04(2006. 01)

2013-021663 2013. 02. 06 JP

C08L 23/04(2006. 01)

C08L 23/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 08. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/052691 2014. 02. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/123163 JA 2014. 08. 14

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津 1621 番地

(72) 发明人 赤堀阳介 小西大辅

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 高旭轶 刘力

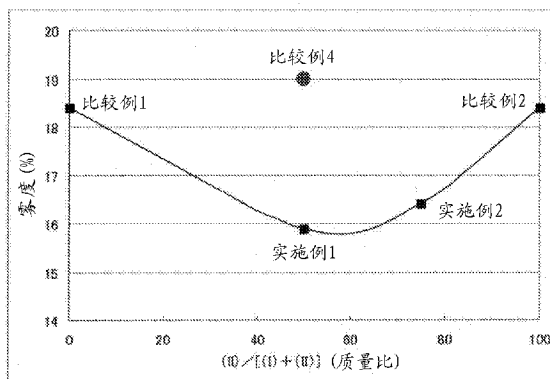
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

热塑性聚合物组合物、鞋和外底

(57) 摘要

提供机械强度优异且兼顾耐磨耗性和透明性的热塑性聚合物组合物、以及使用了该热塑性聚合物组合物的鞋和外底。前述热塑性聚合物组合物含有:(I)具有以 α -甲基苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段(A)和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物的加氢添加物;(II)具有以 α -甲基苯乙烯之外的芳香族乙烯基化合物单元作为主体的聚合物嵌段(A')和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B'),且具有羟基的嵌段共聚物的加氢添加物;(III)聚丙烯系聚合物;以及(IV)聚乙烯系聚合物。



1. 热塑性聚合物组合物,其以满足下述式(1)~(4)的比例含有:

(I) 数均分子量为 30,000~500,000 的嵌段共聚物的加氢物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段(A)和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B);

(II) 数均分子量为 15,000~500,000 且具有羟基的嵌段共聚物的加氢物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯之外的芳香族乙烯基化合物单元作为主体的聚合物嵌段(A')和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B');

(III) 聚丙烯系聚合物;以及

(IV) 聚乙烯系聚合物,

并且,上述(I)成分与(II)成分的以质量基准计的含有比例[(I):(II)]为 10:90~90:10,

$$0.03 \leq W(I) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (1)$$

$$0.03 \leq W(II) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (2)$$

$$0.03 \leq W(III) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (3)$$

$$0.03 \leq W(IV) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (4)$$

式中,W(I)、W(II)、W(III)和W(IV)分别表示所述热塑性聚合物组合物中的(I)成分、(II)成分、(III)成分、(IV)成分的以质量基准计的含量。

2. 权利要求1所述的热塑性聚合物组合物,其中,在所述(I)成分中,

所述聚合物嵌段(A)的数均分子量为 1,000~50,000,且

所述聚合物嵌段(B)包含:共轭二烯化合物单元的 1,4-键结构单元的含量不足 30 摩尔%且数均分子量为 1,000~30,000 的嵌段(b1)、以及共轭二烯化合物单元的 1,4-键结构单元的含量为 30 摩尔%以上且数均分子量为 10,000~400,000 的嵌段(b2)。

3. 权利要求1或2所述的热塑性聚合物组合物,其中,所述(II)成分中的聚合物嵌段(B')具有源自异戊二烯的 1,4-键结构单元和源自丁二烯的 1,4-键结构单元之中的至少一者,该 1,4-键结构单元的含量为构成聚合物嵌段(B')的结构单元的 30 摩尔%以上。

4. 权利要求1~3中任一项所述的热塑性聚合物组合物,其中,所述(II)成分中的聚合物嵌段(B')具有源自异戊二烯的 3,4-键结构单元和源自丁二烯的 1,2-键结构单元之中的至少一者,该 3,4-键结构单元和该 1,2-键结构单元的含量不足构成聚合物嵌段(B')的结构单元的 30 摩尔%。

5. 鞋,其至少一部分使用了权利要求1~4中任一项所述的热塑性聚合物组合物。

6. 外底,其至少一部分使用了权利要求1~4中任一项所述的热塑性聚合物组合物。

热塑性聚合物组合物、鞋和外底

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性聚合物组合物。进而,本发明涉及使用了该热塑性聚合物组合物的鞋和使用了该热塑性聚合物组合物的外底。

背景技术

[0002] 苯乙烯系热塑性弹性体在常温下具有橡胶弹性,柔软性、成形性等物性优异,比重低,另外再利用性也优异。因此近年来,伴随着环境污染等问题,作为硫化橡胶、聚氯乙烯的替代品而在汽车部件、工业用品、百货、体育用品等广泛的领域中使用。

[0003] 在苯乙烯系热塑性弹性体之中,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、以及它们的加氢添加物等从廉价且柔软性、橡胶弹性、再利用性等优异的观点出发而被广泛使用。

[0004] 另一方面,关于苯乙烯系热塑性弹性体组合物,为了改善各种物性而进行了研究,例如提出了以下的组合物。

[0005] 1) 作为耐热性、流动特性的平衡优异的组合物,有含有聚烯烃系树脂和嵌段共聚物的加氢添加物的组合物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯为主体的聚合物嵌段和包含异戊二烯和/或丁二烯的聚合物嵌段(参照专利文献 1);

2) 作为耐损伤性、耐磨耗性优异的组合物,有含有丙烯酸系聚合物和嵌段共聚物的加氢添加物和软化剂的组合物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯为主体的聚合物嵌段和包含异戊二烯和/或丁二烯的聚合物嵌段(参照专利文献 2);

3) 作为成形性、耐磨耗性优异的组合物,有包含苯乙烯系热塑性弹性体、软化剂、过氧化物交联型烯烃系树脂、过氧化物分解型烯烃系树脂和有机过氧化物的高尔夫球用热塑性树脂组合物(参照专利文献 3);以及

4) 作为粉体成形中的脱型性、耐磨耗性优异的组合物,包含聚丙烯系树脂、烯烃系热塑性弹性体、苯乙烯系热塑性弹性体和含硅油烯烃系树脂的粉体成形用树脂组合物(参照专利文献 4)。

[0006] 然而,专利文献 1 的组合物虽然具有耐热性和流动特性优异的性质,但针对耐磨耗性无法说是充分的。另外,专利文献 2 的组合物具有在保持丙烯酸系树脂所具备的表面硬度等表面特性、耐候性、透明感等的同时还富有柔软性、成形加工性、透明性等优异的性质,但丙烯酸系树脂具有吸湿性,因此在成形加工时需要干燥工序等,成形加工工序变得繁杂。针对专利文献 3 的组合物,关于耐磨耗性而记载了泰伯磨耗值,但其值无法充分令人满足。进而,该组合物需要动态交联,因此成形加工性差。另外,针对专利文献 4 的组合物,公开了基于细白布 3 号布的磨耗试验前后的成形表面性的评价结果,但作为耐磨耗性的评价结果而无法充分令人满足。进而,硅油、有机硅橡胶在成形表面的渗出成为问题。

[0007] 因而,本申请人为了提供良好的柔软性、轻量性、成形加工性、耐热性,尤其是耐磨耗性优异的组合物而在以前开发了下述组合物(参照专利文献 5)。

[0008] 5) 热塑性聚合物组合物,其以满足下述两个式子的比例含有:选自具有包含

α -甲基苯乙烯单元的聚合物嵌段 A 和包含共轭二烯化合物单元的聚合物嵌段 B 且数均分子量为 30,000~500,000 的 α -甲基苯乙烯系嵌段共聚物及其加氢添加物中的至少 1 种嵌段共聚物(a);丙烯系聚合物(b)以及密度为 0.94g/cm³以下的乙烯系聚合物(c)。

[0009] $0.1 \leq W(a)/[W(a) + W(b) + W(c)] \leq 0.8$

$1 \leq W(b)/W(c)$

(式中, W(a)、W(b)和 W(c)分别表示嵌段共聚物(a)、丙烯系聚合物(b)和乙烯系聚合物(c)的质量。)

[0010] 除此之外,作为流动性、拉伸断裂强度和焊接强度优异的组合物而提出了:

6) 热塑性聚合物组合物,其为包含嵌段共聚物的加氢添加物的热塑性聚合物组合物,所述嵌段共聚物的加氢添加物具有:(a)具有以 α -甲基苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段 A 和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段 B 的嵌段共聚物和/或其加氢添加物、以及(b)具有以 α -甲基苯乙烯单元之外的芳香族乙烯基化合物单元作为主体的聚合物嵌段 A' 和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段 B', 前述(a)嵌段共聚物和/或其加氢添加物的数均分子量为 30,000~350,000, 且(b)嵌段共聚物的加氢添加物的数均分子量为 100,000~500,000 (参照专利文献 6),

进而,作为柔软性、拉伸强度、拉伸永久形变和耐热性的平衡优异的弹性带中使用的组合物而提出了:

7) 热塑性弹性体组合物,其含有:(a)将包含以苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段的嵌段共聚物进行加氢而得到的数均分子量为 130,000~600,000 的嵌段共聚物;以及,(b)将包含以 α -甲基苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段的嵌段共聚物进行加氢而得到的数均分子量为 70,000~600,000 的嵌段共聚物,(a):(b)的质量比为 2:98~98:2 且硬度为 1~90 度(参照专利文献 7)。

[0011] 现有技术文献

专利文献

专利文献 1:日本特开 2004-91531 号公报

专利文献 2:日本特开 2004-2657 号公报

专利文献 3:日本特开 2002-119614 号公报

专利文献 4:日本特开 2004-231820 号公报

专利文献 5:国际公开第 2008/146739 号

专利文献 6:日本特开 2010-126636 号公报

专利文献 7:日本特开 2010-126612 号公报。

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

作为苯乙烯系热塑性弹性体的用途之一,如上所述可列举出体育用品,更具体而言,可列举出鞋和鞋的外底。尤其是,橄榄球、美式足球、足球、棒球、网球、马拉松等进行激烈运动的体育用鞋需要与通常的鞋相比更高的耐磨耗性,进而在最近存在寻求高流行性的倾向,因此为了易于着色还要求透明性。

[0013] 此处,专利文献 5 中公开的热塑性聚合物组合物的柔软性、轻量性、成形加工性、耐热性和耐磨耗性确实优异,但耐磨耗性尚有改善的余地,另外,根据本发明人等的研究,透明性尚有改善的余地(参照本说明书的比较例)。根据本发明人等的研究可知:专利文献 6 和 7 中公开的热塑性聚合物组合物的强度、耐磨耗性和透明性不充分,尚有改善的余地。

[0014] 本发明的目的在于,提供机械强度优异且兼顾耐磨耗性和透明性的热塑性聚合物组合物、以及使用了该热塑性聚合物组合物的鞋和使用了该热塑性聚合物组合物的外底。

[0015] 用于解决问题的手段

根据本发明,通过提供下述 [1]~[6] 来解决上述目的。

[0016] [1] 热塑性聚合物组合物,其以满足下述式(1)~(4)的比例含有:(I)数均分子量为 30,000~500,000 的嵌段共聚物的加氢物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段(A)和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B);

(II)数均分子量为 15,000~500,000 且具有羟基的嵌段共聚物的加氢物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯之外的芳香族乙烯基化合物单元作为主体的聚合物嵌段(A')和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B');

(III)聚丙烯系聚合物;以及

(IV)聚乙烯系聚合物,

并且,上述(I)成分与(II)成分的以质量基准计的含有比例[(I):(II)]为 10:90~90:10,

$$0.03 \leq W(I) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (1)$$

$$0.03 \leq W(II) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (2)$$

$$0.03 \leq W(III) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (3)$$

$$0.03 \leq W(IV) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (4)$$

(式中,W(I)、W(II)、W(III)和W(IV)分别表示前述热塑性聚合物组合物中的(I)成分、(II)成分、(III)成分、(IV)成分的含量(质量基准)。)。

[0017] [2] 根据上述 [1] 的热塑性聚合物组合物,其中,在所述(I)成分中,

前述聚合物嵌段(A)的数均分子量为 1,000~50,000,且

前述聚合物嵌段(B)包含:共轭二烯化合物单元的 1,4-键结构单元的含量不足 30 摩尔%且数均分子量为 1,000~30,000 的嵌段(b1)、以及共轭二烯化合物单元的 1,4-键结构单元的含量为 30 摩尔%以上且数均分子量为 10,000~400,000 的嵌段(b2)。

[0018] [3] 根据上述 [1] 或 [2] 的热塑性聚合物组合物,其中,前述(II)成分中的聚合物嵌段(B')具有源自异戊二烯的 1,4-键结构单元和源自丁二烯的 1,4-键结构单元之中的至少一者,该 1,4-键结构单元的含量为构成聚合物嵌段(B')的结构单元的 30 摩尔%以上。

[0019] [4] 根据上述 [1]~[3] 中任一项的热塑性聚合物组合物,其中,前述(II)成分中的聚合物嵌段(B')具有源自异戊二烯的 3,4-键结构单元和源自丁二烯的 1,2-键结构单元之中的至少一者,该 3,4-键结构单元和该 1,2-键结构单元的含量不足构成聚合物嵌段(B')的结构单元的 30 摩尔%。

[0020] [5] 鞋,其至少一部分使用了上述 [1]~[4] 中任一项的热塑性聚合物组合物。

[0021] [6] 外底,其至少一部分使用了上述 [1]~[4] 中任一项的热塑性聚合物组合物。

[0022] 发明的效果

根据本发明,能够提供机械强度优异且兼顾耐磨耗性和透明性的热塑性聚合物组合、以及使用了该热塑性聚合物组合物的鞋和使用了该热塑性聚合物组合物的外底。

附图说明

[0023] 图1是实施例1、2和比较例1、2和4中得到的热塑性聚合物组合物的雾度的示意图。

[0024] 图2是实施例1、2和比较例1、2和4中得到得热塑性聚合物组合物的耐磨耗性的示意图。

具体实施方式

[0025] 本发明的热塑性聚合物组合以满足下述式(1)~(4)的比例含有:

(I) (I)数均分子量为30,000~500,000的嵌段共聚物的加氢物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段(A)和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B);

(II) 数均分子量为15,000~500,000且具有羟基的嵌段共聚物的加氢物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯之外的芳香族乙烯基化合物单元作为主体的聚合物嵌段(A')和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B');(III) 聚丙烯系聚合物;以及

(IV) 聚乙烯系聚合物,

且上述(I)成分与(II)成分的含有比例[(I):(II)](质量基准)为10:90~90:10。

[0026] $0.03 \leq W(I) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9$ (1)

$0.03 \leq W(II) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9$ (2)

$0.03 \leq W(III) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9$ (3)

$0.03 \leq W(IV) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9$ (4)

(式中,W(I)、W(II)、W(III)和W(IV)分别表示前述热塑性聚合物组合中的(I)成分、(II)成分、(III)成分、(IV)成分的含量(质量基准)。)。

[0027] 以下,针对各成分依次进行说明。

[0028] 需要说明的是,在以下的说明中,优选的限定可以任意选择,优选的限定彼此进行组合可以说是更优选的。

[0029] [(I)成分]

(I)成分是下述嵌段共聚物的加氢添加物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段(A)和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B),该嵌段共聚物的数均分子量为30,000~500,000(以下,有时简称为加氢添加物。)

[0030] 与使用了该(I)成分中的聚合物嵌段(A)为 α -甲基苯乙烯单元之外的单元、例如苯乙烯单元的嵌段共聚物的加氢添加物的情况相比,通过使用(I)成分,热塑性聚合物组合物的耐磨耗性和透明性大幅提高。

[0031] (I)成分中的聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B)的合计含量优选为70质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、特别优选为95质量%以上。该值是未考虑后述偶联剂残基的值。

[0032] (聚合物嵌段(A))

构成该(I)成分的一部分的聚合物嵌段(A)以 α -甲基苯乙烯单元作为主体。此处提及的“以…作为主体”是指基于聚合物嵌段(A)的合计质量而包含 50 质量 % 以上的 α -甲基苯乙烯单元。从热塑性聚合物组合物的耐热性和机械强度的观点出发,该聚合物嵌段(A)中的 α -甲基苯乙烯单元的含量基于聚合物嵌段(A)的合计质量更优选为 70 质量 % 以上、进一步优选为 90 质量 % 以上、特别优选为 95 质量 % 以上。

[0033] 关于聚合物嵌段(A),如上所述,在不损害本发明目的的范围内,基于聚合物嵌段(A)的合计质量,如果通常优选为 50 质量 % 以下、更优选为 30 质量 % 以下、进一步优选为 10 质量 % 以下、特别优选为 5 质量 % 以下,则也可以含有其它单体单元。其它单体单元只要是通常包含阴离子聚合性单体的单元就没有特别限定。作为其它单体,可列举出例如选自苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、二苯基苯乙烯、1-乙烯基萘、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)苯乙烯等芳香族乙烯基化合物;丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等共轭二烯化合物中的至少 1 种。特别适合为苯乙烯、对甲基苯乙烯。聚合物嵌段(A)含有该其它聚合性单体单元时的形态可以是无规、锥形状的任一种。

[0034] 聚合物嵌段(A)的数均分子量优选为 1,000~50,000、更优选为 2,000~30,000、进一步优选为 3,000~15,000。聚合物嵌段(A)的数均分子量为 1,000 以上时,热塑性聚合物组合物在高温下的压缩永久形变良好,为 50,000 以下时,嵌段共聚物的熔融粘度不会变得过高,容易与其它成分进行熔融混合,加工性优异。需要说明的是,本说明书中提及的数均分子量是指利用凝胶渗透色谱(GPC)测定求出的标准聚苯乙烯换算的分子量。

[0035] 嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A)的含量基于聚合物嵌段(A)和(B)的合计质量优选为 5~70 质量 %、更优选为 10~65 质量 %、进一步优选为 20~60 质量 %、特别优选为 25~55 质量 %。聚合物嵌段(A)的含量为 5 质量 % 以上时,热塑性聚合物组合物的力学强度变得良好,另外在高温下能够获得良好的压缩永久形变、耐热性优异。为 70 质量 % 以下时,嵌段共聚物的熔融粘度不会变得过高,容易与其它成分进行熔融混合,进而制成热塑性聚合物组合物时的柔软性优异。

[0036] (聚合物嵌段(B))

构成该(I)成分的一部分的聚合物嵌段(B)以共轭二烯化合物单元作为主体。此处提及的“以…作为主体”是指基于聚合物嵌段(B)的合计质量包含 50 质量 % 以上的共轭二烯化合物单元。该聚合物嵌段(B)中的共轭二烯化合物单元的含量基于聚合物嵌段(B)的合计质量更优选为 70 质量 % 以上、进一步优选为 90 质量 % 以上、特别优选为 95 质量 % 以上。作为形成该共轭二烯化合物单元的共轭二烯化合物,可列举出例如选自丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等中的至少 1 种。其中,优选为丁二烯、异戊二烯、或者丁二烯与异戊二烯的混合物。共轭二烯化合物单元包含 2 种以上时,其形态可以为无规、嵌段、锥形状的任一种。

[0037] 进而,关于聚合物嵌段(B),在不损害本发明目的的范围内,基于聚合物嵌段(B)的合计质量,如果通常优选为 50 质量 % 以下、更优选为 30 质量 % 以下、进一步优选为 10 质量 % 以下、特别优选为 5 质量 % 以下,则也可以含有共轭二烯化合物单元之外的包含其它阴离子聚合性单体的单元。作为该单体,可优选列举出例如选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、二苯基苯乙烯、1-乙烯基萘、

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)苯乙烯等中的至少1种芳香族乙烯基化合物。聚合物嵌段(B)含有共轭二烯化合物单元之外的单体时的形态可以为无规、锥形状的任一种。

[0038] 嵌段共聚物中的聚合物嵌段(B)的含量基于聚合物嵌段(A)和(B)的合计质量优选为30~95质量%、更优选为35~90质量%、进一步优选为40~80质量%、特别优选为45~75质量%。聚合物嵌段(B)的含量为30质量%以上时,嵌段共聚物的熔融粘度不会变得过高,容易与其它成分进行熔融混合,另一方面,为95质量%以下时,制成热塑性聚合物组合物时,在高温下的压缩永久形变优异。

[0039] 聚合物嵌段(B)的数均分子量优选为10,000~349,000、更优选为20,000~320,000、进一步优选为30,000~300,000。聚合物嵌段(B)的数均分子量为10,000以上时,热塑性聚合物组合物的耐热性变得良好,数均分子量为349,000以下时,嵌段共聚物的熔融粘度不会变得过高,容易与其它成分进行混合,故而加工性优异。

[0040] (聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B)的键合方式)

作为本发明的(I)成分使用的嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B)的键合方式可以是线状、分枝状、放射状、或者它们的任意组合中的任一种。

[0041] 例如,将聚合物嵌段(A)示为A且聚合物嵌段(B)示为B时,可列举出A-B二嵌段共聚物、A-B-A型三嵌段共聚物、A-B-A-B型四嵌段共聚物、(A-B)_nX型共聚物(X表示偶联剂残基,n表示3以上的整数)等。这些键合方式的嵌段共聚物可以单独使用1种或者组合两种以上使用。其中,作为嵌段共聚物,优选为A-B-A型三嵌段共聚物、或者A-B-A型三嵌段共聚物与A-B型二嵌段共聚物的混合物。

[0042] 此处,在本说明书中,同种聚合物嵌段借助2价的偶联剂等键合成直线状时,键合而成的聚合物嵌段整体可以视作一个聚合物嵌段。由此,也包括上述例示在内,原本应该严格表述为Y-X-Y(X表示偶联残基)的聚合物嵌段在除了需要特别与单独的聚合物嵌段Y进行区分的情况之外,以整体的形式表示为Y。在本说明书中,将包含偶联剂残基的这种聚合物嵌段如上那样地处理,因此例如包含偶联剂残基且严密上应该表述为Y-Z-X-Z-Y(X表示偶联剂残基)的嵌段共聚物表述为Y-Z-Y,作为三嵌段共聚物的一例而进行处理。

[0043] 另外,本发明的(I)成分所使用的嵌段共聚物中,在不损害本发明目的的范围内,也可以共聚有包含 α -甲基苯乙烯和共轭二烯化合物之外的、例如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等其它聚合性单体的聚合物嵌段(C)。此时,将聚合物嵌段(C)示作C时,作为嵌段共聚物的结构,可列举出A-B-C型三嵌段共聚物、A-B-C-A型四嵌段共聚物、A-B-A-C型四嵌段共聚物等。

[0044] 进而,该嵌段共聚物从提高耐热性、耐候性等的观点等出发而进行了加氢。加氢率(加氢率)没有特别限定,至少聚合物嵌段(B)中的基于共轭二烯化合物单元的碳-碳双键优选70摩尔%以上进行了加氢、更优选80摩尔%以上进行了加氢、更优选85摩尔%以上进行了加氢、进一步优选90摩尔%以上进行了加氢、特别优选95摩尔%以上进行了加氢。加氢率是使用核磁共振光谱(¹H-NMR光谱)算出的值,以下相同。

[0045] (嵌段共聚物的加氢添加物的制造方法)

加氢前的嵌段共聚物可利用阴离子聚合来制造,可列举出以下那样的具体合成例。

[0046] <聚合>

(1)在四氢呋喃溶剂中使用双阴离子系引发剂对共轭二烯化合物进行聚合后,在 -78°C 的温度条件下使 α -甲基苯乙烯进行逐次聚合,从而得到A-B-A型嵌段共聚物的方法(参照Macromolecules,2卷,453-458页(1969年))。

[0047] (2)使用阴离子系引发剂对 α -甲基苯乙烯进行本体聚合后,使共轭二烯化合物进行逐次聚合,其后利用四氯硅烷等偶联剂进行偶联反应,从而得到(A-B) n X型嵌段共聚物的方法(参照Kautsch. Gummi, Kunstst., 37卷,377-379页(1984年);Polym. Bull., 12卷,71-77页(1984年))。

[0048] (3)在非极性溶剂中将有机锂化合物用作聚合引发剂,在浓度为0.1~10质量%的极性化合物的存在下,以 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的温度使浓度为5~50质量%的 α -甲基苯乙烯进行聚合,使共轭二烯化合物与所得活性聚合物进行聚合后,添加偶联剂,从而得到A-B-A型嵌段共聚物的方法。

[0049] (4)在非极性溶剂中将有机锂化合物用作聚合引发剂,在浓度为0.1~10质量%的极性化合物的存在下,以 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的温度使浓度为5~50质量%的 α -甲基苯乙烯进行聚合,使共轭二烯化合物与所得活性聚合物进行聚合,使 α -甲基苯乙烯以外的阴离子聚合性单体与包含所得 α -甲基苯乙烯聚合物嵌段和共轭二烯聚合物嵌段的嵌段共聚物的活性聚合物进行聚合,从而得到A-B-C型嵌段共聚物的方法。

[0050] 上述方法中,优选为(3)和(4)的方法、更优选为(3)的方法。

[0051] 作为在上述方法中用作聚合引发剂的有机锂化合物,可列举出甲基锂、乙基锂、戊基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂等单锂化合物和四乙烯二锂等二锂化合物等。

[0052] α -甲基苯乙烯的聚合时使用的溶剂为非极性溶剂,可列举出例如环己烷、甲基环己烷、正己烷、正戊烷等脂肪族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。

[0053] α -甲基苯乙烯的聚合时使用的极性化合物是指不具有与阴离子种发生反应的官能团(羟基、羧基等)且在分子内具有氧原子、氮原子等杂原子的化合物,可列举出例如二甲基醚、二乙基醚、乙二醇二甲醚、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、三乙基胺、N-甲基吗啉、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、四氢呋喃等。

[0054] 从使 α -甲基苯乙烯以高转化率进行聚合并使其后的共轭二烯化合物进行聚合时控制聚合物嵌段(B)部分的1,4-键量的观点出发,反应体系中的极性化合物的浓度优选为0.1~10质量%、更优选为0.5~3质量%。

[0055] 从使 α -甲基苯乙烯以高转化率进行聚合、且聚合后期的反应溶液的粘性的观点出发,反应体系中的 α -甲基苯乙烯的浓度优选处于5~50质量%的范围、更优选为25~40质量%的范围。

[0056] 需要说明的是,上述转化率是指未聚合的 α -甲基苯乙烯通过聚合而被转化为嵌段共聚物的比例,在本发明中,其程度优选为70%以上、更优选为85%以上。

[0057] 从 α -甲基苯乙烯的上限温度(聚合反应达到平衡状态而实质上不再推进时的温度)、 α -甲基苯乙烯的聚合速度、活性等的观点出发, α -甲基苯乙烯的聚合时的温度条件优选为 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $-20\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为 $-15\sim 0^{\circ}\text{C}$ 。通过使聚合温度为 30°C 以下,能够使 α -甲基苯乙烯以高转化率进行聚合、进而生成的活性聚合物失活的比例也小、抑制所得嵌段共聚物中混入均聚 α -甲基苯乙烯、不会损伤物性,另外通过使聚合温度为 -30°C 以上,在 α -甲基苯乙烯的聚合后期能够进行搅拌而不使反应溶液变得高粘度、用

于维持低温状态所需的费用也不会膨胀,因此在经济上也是优选的。

[0058] 在上述方法中,只要不损害 α -甲基苯乙烯聚合物嵌段的特性,则也可以在 α -甲基苯乙烯的聚合时与其它芳香族乙烯基化合物共存,并使其与 α -甲基苯乙烯进行共聚。作为芳香族乙烯基化合物,可列举出例如选自苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽等中的至少 1 种。

[0059] 利用将有机锂用于聚合引发剂的 α -甲基苯乙烯的聚合而生成活性聚 α -甲基苯乙烯基锂,因此接着使共轭二烯化合物与该活性聚 α -甲基苯乙烯基锂进行共聚。作为该共轭二烯化合物,可列举出例如选自丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等中的至少 1 种。其中,优选为丁二烯、异戊二烯。

[0060] 共轭二烯化合物通过添加至反应体系而被供于聚合。作为将共轭二烯化合物添加至反应体系的方法,没有特别限定,可以直接添加至活性聚 α -甲基苯乙烯基锂溶液中,或者也可以用溶剂进行稀释来添加。

[0061] 作为将共轭二烯化合物稀释在溶剂中来添加的方法,可以在添加共轭二烯化合物后用溶剂进行稀释、或者将共轭二烯化合物与溶剂同时投入、或者用溶剂稀释后添加共轭二烯化合物。推荐的是,相对于活性聚 α -甲基苯乙烯基锂,适合添加相当于 1~100 摩尔当量、优选 5~50 摩尔当量的量的共轭二烯化合物而将活性末端进行改性后,用溶剂进行稀释,接着投入剩余的共轭二烯化合物,以超过 30℃ 的温度、优选 40~80℃ 进行聚合反应的方法。

[0062] 对活性聚 α -甲基苯乙烯基锂的活性末端进行改性时,也可以使用苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、1,1-二苯基乙烯等芳香族乙烯基化合物来代替共轭二烯化合物。

[0063] 作为此处可以用于稀释的溶剂,可列举出例如环己烷、甲基环己烷、正己烷、正庚烷等脂肪族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。

[0064] 这样操作而得到的嵌段共聚物可以通过将聚合反应液注入至甲醇等中使其凝固后再进行加热或减压干燥来获取,或者在实施将聚合反应液注入至沸水中并与溶剂共沸来去除的所谓汽提后进行加热或减压干燥来获取。

[0065] 通过使共轭二烯化合物与活性聚 α -甲基苯乙烯基锂共聚而得到的包含 α -甲基苯乙烯聚合物嵌段和共轭二烯聚合物嵌段的嵌段共聚物的活性聚合物与例如多官能性偶联剂发生反应,从而能够制造三嵌段或径向对称嵌段型的嵌段共聚物。

[0066] 此时的嵌段共聚物可以是通过调整多官能性偶联剂的用量而得到的、以任意比例包含二嵌段、三嵌段、径向对称嵌段型的嵌段共聚物的混合物。

[0067] 作为多官能性偶联剂,可列举出例如苯甲酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、特戊酸甲酯、特戊酸乙酯、特戊酸苯酯、 α, α' -二氯邻二甲苯、 α, α' -二氯间二甲苯、 α, α' -二氯对二甲苯、双(氯甲基)醚、二溴甲烷、二碘甲烷、邻苯二甲酸二甲酯、二氯二甲基硅烷、二氯二苯基硅烷、三氯甲基硅烷、四氯硅烷、二乙烯基苯等。

[0068] < 加氢反应 >

包含以 α -甲基苯乙烯单元作为主体的聚合物嵌段(A)和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B)的嵌段聚合物从制成耐热性和耐候性良好的物质的观点等出发,用作该嵌段共聚物中的基于共轭二烯化合物单元的碳-碳双键的至少一部分(70% 以上)进行

加氢(有时简称为加氢。)而成的加氢添加物((I)成分)。

[0069] 对该嵌段共聚物进行加氢时,使共轭二烯化合物与活性聚 α -甲基苯乙烯基锂发生聚合后,添加醇类、羧酸类、水等活性氢化合物而使聚合反应终止,按照公知方法在不活性有机溶剂中在加氢催化剂的存在下进行加氢,从而能够制成加氢添加物。

[0070] 另外,对通过使多官能性偶联剂与该共聚物的活性聚合物发生反应而得到的三嵌段或径向对称嵌段型的嵌段共聚物进行加氢时,根据需要添加醇类、羧酸类、水等活性氢化合物而使偶联反应终止后,按照公知方法在不活性有机溶剂中在加氢催化剂的存在下进行加氢,从而能够制成加氢添加物。

[0071] 通过使该嵌段共聚物、该嵌段共聚物与 α -甲基苯乙烯和共轭二烯化合物之外的阴离子聚合性单体发生聚合而得到的未加氢 A-B-C 型三嵌段共聚物、或者包含聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物的活性聚合物与多官能性偶联剂发生反应而得到的未加氢的三嵌段型嵌段共聚物或未加氢的径向对称嵌段型嵌段共聚物(均包括在本发明中使用的前述“嵌段共聚物”)可以直接供于加氢,而无需置换其制造中使用的溶剂。

[0072] 加氢反应可以在加氢催化剂的存在下在反应温度 20~100℃、氢气压力 0.1~10MPa 的条件下进行。

[0073] 作为加氢催化剂,可列举出雷尼镍;使铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、镍(Ni)等金属负载于碳、氧化铝、硅藻土等载体而成的非均相催化剂;包含含镍、钴等第 8 族金属的有机金属化合物与三乙基铝、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系催化剂;包含钛、锆、铪等过渡金属的双(环戊二烯基)化合物与锂、钠、钾、铝、锌或镁等有机金属化合物的组合的茂金属系催化剂等。

[0074] 嵌段共聚物的加氢添加物优选使用由上述方法得到的物质。

[0075] ((I)嵌段共聚物的加氢添加物的性状)

关于嵌段共聚物的加氢添加物,从低温特性优异这一观点出发,前述加氢添加物优选包含:前述聚合物嵌段(A)的数均分子量为 1,000~50,000、且前述聚合物嵌段(B)中的共轭二烯化合物单元的 1,4-键结构单元的含量不足 30 摩尔%(优选为 5~25 摩尔%、更优选为 10~20 摩尔%)且数均分子量为 1,000~30,000 的嵌段(b1);以及,共轭二烯化合物单元的 1,4-键结构单元的含量为 30 摩尔%以上(优选为 30~80 摩尔%、更优选为 40~70 摩尔%)且数均分子量为 10,000~400,000 (优选为 10,000~200,000)的嵌段(b2)。另外,聚合物嵌段(B)整体的 1,4-键结构单元的含量优选为 20~80 摩尔%、更优选为 30~70 摩尔%。

[0076] 这种加氢添加物可以按照前述方法来制造,具体而言,优选如下那样地进行制造。在非极性溶剂中,将有机锂化合物用作聚合引发剂,在浓度为 0.1~10 质量%的极性化合物的存在下,以 -30~30℃ 的温度使浓度为 5~50 质量%的 α -甲基苯乙烯进行聚合,接着在共轭二烯化合物的聚合时,首先使 1~100 摩尔当量的共轭二烯化合物与活性聚 α -甲基苯乙烯基锂进行聚合,从而形成聚合物嵌段(b1),接着将反应体系设为超过 30℃ 的温度,追加共轭二烯化合物而使其聚合,从而形成聚合物嵌段(b2)。

[0077] 在本发明的热塑性聚合物组合物中,用作(I)成分的加氢添加物的数均分子量为 30,000~500,000。数均分子量为该范围时,能够使所得热塑性聚合物组合物的流动性(成形加工性)、机械特性和透明性均优异。从该观点出发,嵌段共聚物的加氢添加物的数均分子量优选为 40,000~400,000、更优选为 40,000~200,000、进一步优选为 40,000~100,000。

[0078] 上述加氢添加物的结构不限于直链状、分枝状等。其中,优选为具有至少一个(A-b1-b2)结构的嵌段共聚物,可列举出例如A-b1-b2-b2-b1-A型共聚物、A-b1-b2-b2-b1-A型共聚物与A-b1-b2型共聚物的混合物、(A-b1-b2) n X型共聚物[X表示偶联剂残基,n为2以上的整数。]、(A-b1-b2) n X型共聚物与A-b1-b2型共聚物的混合物等。其中,从流动性和机械特性的观点出发,优选为(A-b1-b2) n X型共聚物、以及(A-b1-b2) n X型共聚物与A-b1-b2型共聚物的混合物,特别优选为(A-b1-b2) $_2$ X型共聚物、以及(A-b1-b2) $_2$ X型共聚物与A-b1-b2型共聚物的混合物。

[0079] ((II)成分)

作为(II)成分,可以使用下述嵌段共聚物的加氢添加物,所述嵌段共聚物具有以 α -甲基苯乙烯之外的芳香族乙烯基化合物单元作为主体的聚合物嵌段(A')和以共轭二烯化合物单元作为主体的聚合物嵌段(B'),该嵌段共聚物的数均分子量为15,000~500,000且具有羟基。其中,从能够提高热塑性聚合物组合物的透明性这一观点出发,优选使用聚合物嵌段(A)的单侧末端具有羟基的嵌段共聚物的加氢添加物。

[0080] (II)成分中的聚合物嵌段(A')与聚合物嵌段(B')的合计含量优选为70质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、特别优选为95质量%以上,还优选实质上为100质量%。

[0081] (聚合物嵌段(A'))

构成该(II)成分的一部分的聚合物嵌段(A')以 α -甲基苯乙烯单元之外的芳香族乙烯基化合物单元作为主体。此处提及的“以...作为主体”是指基于聚合物嵌段(A')的合计质量包含50质量%以上的 α -甲基苯乙烯单元以外的芳香族乙烯基化合物单元,优选包含70质量%以上、更优选包含90质量%以上、进一步优选包含95质量%以上。作为形成该芳香族乙烯基化合物单元的芳香族乙烯基化合物,可列举出例如选自苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、对丙基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对环己基苯乙烯、对十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、对(苯基丁基)苯乙烯、单氟苯乙烯、二氟苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、甲氧基苯乙烯、茚等中的至少1种。其中,优选为苯乙烯。

[0082] 聚合物嵌段(A')中,除了基于上述 α -甲基苯乙烯之外的芳香族乙烯基化合物的结构单元之外,还可以具有少量基于其它聚合性单体的结构单元。此时的基于其它聚合性单体的结构单元的比例基于聚合物嵌段(A')的合计质量通常优选为50质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为10质量%以下、特别优选为5质量%以下。作为该其它聚合性单体,可列举出例如选自甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、1-丁烯、戊烯、己烯、丁二烯、异戊二烯、甲基乙烯基醚等中的至少1种。

[0083] 聚合物嵌段(A')含有该其它聚合性单体单元时的形态可以为无规、锥形状等的任意形态。

[0084] 聚合物嵌段(A')的数均分子量优选为1,000~50,000、更优选为2,000~30,000、进一步优选为3,000~15,000。聚合物嵌段(A')的数均分子量为1,000以上时,热塑性聚合物组合物的在高温下的压缩永久形变良好,为50,000以下时,嵌段共聚物的熔融粘度不会变得过高、容易与其它成分进行熔融混合,加工性优异。

[0085] 嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A')的含量基于聚合物嵌段(A')和(B')的合计质量

优选为 5~70 质量 %、更优选为 10~60 质量 %、进一步优选为 10~50 质量 %、特别优选为 20~40 质量 %。聚合物嵌段(A')的含量为 5 质量 % 以上时,热塑性聚合物组合物的力学强度变得良好,另外,在高温下能够获得良好的压缩永久形变、耐热性优异。为 70 质量 % 以下时,嵌段共聚物的熔融粘度不会变得过高,容易与其它成分进行熔融混合,进而,制成热塑性聚合物组合物时,柔软性优异。

[0086] (聚合物嵌段(B'))

构成该(II)成分的一部分的聚合物嵌段(B')以共轭二烯化合物单元作为主体。此处提及的“以...作为主体”是指基于聚合物嵌段(B')的合计质量包含 50 质量 % 以上的共轭二烯化合物单元,优选包含 70 质量 % 以上、更优选包含 90 质量 % 以上、进一步优选包含 95 质量 % 以上。作为构成共轭二烯化合物单元的共轭二烯化合物,可列举出例如选自异戊二烯、丁二烯、己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯等中的至少 1 种。其中,优选为丁二烯、异戊二烯、或者丁二烯与异戊二烯的混合物。聚合物嵌段(B')具有 2 种以上的基于共轭二烯化合物的结构单元时,它们的键合形态可列举出无规、嵌段、锥形状、或者它们中的 2 种以上的组合。

[0087] 进而,关于聚合物嵌段(B'),在不损害本发明目的的范围内,基于聚合物嵌段(B')的合计质量,如果通常优选为 50 质量 % 以下、更优选为 30 质量 % 以下、进一步优选为 10 质量 % 以下、特别优选为 5 质量 % 以下,则也可以共聚有共轭二烯化合物之外的其它阴离子聚合性单体。作为该可共聚的其它单体,可列举出选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、二苯基乙烯、1-乙烯基萘、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)苯乙烯等中的至少 1 种芳香族乙烯基化合物。将共轭二烯化合物与芳香族乙烯基化合物进行共聚时的形态可以是无规、锥形状的任一种。

[0088] 另外,关于聚合物嵌段(B'),从耐候性、耐热性等的观点出发,聚合物嵌段(B')中的碳-碳双键的一部分或全部需要进行了加氢。此时的聚合物嵌段(B')的加氢率优选为 60 摩尔 % 以上、更优选为 80 摩尔 % 以上、进一步优选为 90 摩尔 % 以上、特别优选为 95 摩尔 % 以上。

[0089] 尤其是,关于聚合物嵌段(B'),从本发明的热塑性聚合物组合物的耐候性和耐热性等的观点出发,优选的是,聚异戊二烯嵌段中的基于异戊二烯单元的碳-碳双键的一部分或全部进行了加氢的加氢聚异戊二烯嵌段;聚丁二烯嵌段中的基于丁二烯单元的碳-碳双键的一部分或全部进行了加氢的加氢聚丁二烯嵌段;或者,包含异戊二烯和丁二烯的混合物的共聚物嵌段中的基于异戊二烯单元和丁二烯单元的碳-碳双键的一部分或全部进行了加氢的包含异戊二烯和丁二烯的混合物的共聚物嵌段中的任一种。其中,更优选为包含前述异戊二烯和丁二烯的混合物的共聚物嵌段。

[0090] 前述聚异戊二烯嵌段中,在其加氢之前,源自异戊二烯的单元包含选自 2-甲基-2-丁烯基-1,4-二基 $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]$;异戊二烯的 1,4-键结构单元]、异丙烯基乙烯基 $[-CH(C(CH_3)=CH_2)-CH_2-]$;异戊二烯的 3,4-键结构单元]、以及 1-甲基-1-乙烯基亚乙基 $[-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-]$;异戊二烯的 1,2-键结构单元]中的至少 1 种基团,各单元的比例没有特别限定。

[0091] 前述聚丁二烯嵌段中,在其加氢之前,源自该丁二烯的单元包含 2-丁烯

基-1,4-二基($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$;丁二烯的1,4-键结构单元)和乙烯基亚乙基($-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})-\text{CH}_2-$;丁二烯的1,2-键结构单元)。

[0092] 包含前述异戊二烯与丁二烯的混合物的共聚物嵌段中,在其加氢之前,源自异戊二烯的单元包含2-甲基-2-丁烯基-1,4-二基、异丙烯基亚乙基和1-甲基-1-乙烯基亚乙基,另外,源自丁二烯的单元包含2-丁烯基-1,4-二基和乙烯基亚乙基,各单元的比例没有特别限定。包含异戊二烯与丁二烯的混合物的共聚物嵌段中,异戊二烯单元和丁二烯单元的配伍可以为无规、嵌段、锥形状的任意形态。并且,包含异戊二烯与丁二烯的混合物的共聚物嵌段中,从改善橡胶弹性的效果的观点出发,异戊二烯单元:丁二烯单元(摩尔比)优选为10:90~90:10、更优选为30:70~70:30。

[0093] 嵌段共聚物中的聚合物嵌段(B')的含量基于聚合物嵌段(A')和(B')的合计质量优选为30~95质量%、更优选为40~90质量%、进一步优选为50~90质量%、特别优选为60~80质量%。聚合物嵌段(B')的含量为30质量%以上时,嵌段共聚物的熔融粘度不会变得过高,容易与其它成分进行熔融混合,另一方面,为95质量%以下时,制成热塑性聚合物组合物时,在高温下的压缩永久形变优异。

[0094] 聚合物嵌段(B')的数均分子量优选为10,000~349,000、更优选为20,000~320,000、进一步优选为30,000~300,000。聚合物嵌段(B')的数均分子量为10,000以上时,热塑性聚合物组合物的耐热性变得良好,数均分子量为349,000以下时,嵌段共聚物的熔融粘度不会变得过高,容易与其它成分进行混合,故而加工性优异。

[0095] (聚合物嵌段(A')与聚合物嵌段(B')的键合方式)

将聚合物嵌段(A')示为A'且聚合物嵌段(B')示为B'时,嵌段共聚物为A'-B'所示的二嵌段共聚物、A'-B'-A'、B'-A'-B'所示的三嵌段共聚物、A'-B'-A'-B'、A'-B'-A'-B'-A'、(A'-B')_p(p表示3以上的整数)、(A'-B')_q-A'(q表示2以上的整数)、(B'-A')_r-B'(r表示2以上的整数)、(A'-B')_n-X(n表示3以上的整数、X表示偶联剂残基)等所示的各种多嵌段共聚物等,可以是它们中的任一种。其中,由于改善物性的效果高、热塑性聚合物组合物的耐热性更优异,故而特别优选为A'-B'-A'所示的三嵌段共聚物。

[0096] 嵌段共聚物的数均分子量需要为15,000~500,000。为该范围时,能够使所得组合物的流动性(成形加工性)、机械特性和透明性均优异。从同样的观点出发,数均分子量优选为20,000~100,000、更优选为30,000~80,000。

[0097] <聚合>

嵌段共聚物的制造方法没有任何限定,例如可通过进行阴离子聚合、阳离子聚合等离子聚合法、自由基聚合法等公知的聚合方法来制造。具体而言,在基于阴离子聚合法的情况下,将烷基锂化合物等作为引发剂,在正己烷、环己烷等对于聚合反应为不活性的有机溶剂中,使芳香族乙烯基化合物、共轭二烯化合物进行逐次聚合,从而能够形成嵌段共聚物。

[0098] 需要说明的是,(II)成分在进行加氢反应之前,如下说明那样,需要向分子中导入羟基。

[0099] <羟基的导入>

(II)成分为“具有羟基的嵌段共聚物”的加氢添加物。向嵌段共聚物中导入羟基的方法没有特别限定,例如可列举出如下方法:

(1)利用公知的方法将聚合物嵌段(B')的残留不饱和双键进行氧化的方法;

(2)在形成聚合物嵌段(B')时,使醋酸乙烯酯等乙烯基酯类进行共聚后,用碱或酸进行皂化的方法;

(3)使嵌段共聚物溶解于四氢呋喃、二乙醚、二噁烷等有机溶剂中而制成溶液,使有机硼化合物在该溶液中与残留在聚合物嵌段(B')中的不饱和双键发生反应,进而使该反应物在氢氧化钠的存在下与过氧化氢水发生反应的方法(所谓的硼氢化法);

(4)形成嵌段共聚物后,与环氧乙烷和环氧丙烷等亚烷基氧化物发生反应的方法等。

[0100] 其中,从能够高效地获得“具有羟基的嵌段共聚物”的加氢添加物的观点出发,优选为上述(4)的方法。

[0101] 向嵌段共聚物的末端导入羟基的比例从提高透明性的观点出发优选为 80 摩尔 % 以上、更优选为 90 摩尔 % 以上。通常向嵌段共聚物的“单侧末端”导入该程度的羟基。

[0102] 需要说明的是,嵌段共聚物中的羟基的导入比例可使用核磁共振光谱(¹H-NMR 光谱)来算出。

[0103] <加氢反应>

导入有羟基的嵌段共聚物的加氢反应可以在加氢催化剂的存在下在反应温度 20~100℃、氢气压力 0.1~10MPa 的条件下进行。

[0104] 作为加氢催化剂,可列举出例如使该嵌段共聚物在环己烷等饱和烃系溶剂中,雷尼镍;使铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、镍(Ni)等金属负载于碳、氧化铝、硅藻土等载体而成的非均相催化剂;包含含镍、钴等第 8~10 族金属的有机金属化合物与三乙基铝、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系催化剂;包含钛、锆、钪等过渡金属的双(环戊二烯基)化合物与锂、钠、钾、铝、锌或镁等有机金属化合物的组合的茂金属系催化剂等。

[0105] ((II)具有羟基的嵌段共聚物的加氢添加物的性状)

作为具有羟基的嵌段共聚物的加氢添加物,优选的是,聚合物嵌段(B')具有源自异戊二烯的 1,4-键结构单元和源自丁二烯的 1,4-键结构单元之中的至少一者,该 1,4-键结构单元的含量为构成聚合物嵌段(B')的结构单元的 30 摩尔 % 以上。另外,优选的是,聚合物嵌段(B')具有源自异戊二烯的 3,4-键结构单元和源自丁二烯的 1,2-键结构单元之中的至少一者,该 3,4-键结构单元和该 1,2-键结构单元的含量不足构成聚合物嵌段(B')的结构单元的 30 摩尔 %。

[0106] 用作(II)成分的该加氢添加物的数均分子量为 15,000~500,000。数均分子量为该范围时,能够使所得热塑性聚合物组合物的流动性(成形加工性)、机械特性和透明性均优异。从该观点出发,嵌段共聚物的加氢添加物的数均分子量优选为 40,000~200,000。该加氢添加物的结构不限于直链状、分枝状等。

[0107] ((III)聚丙烯系聚合物)

作为聚丙烯系聚合物,可列举出例如均聚丙烯、无规聚丙烯、嵌段聚丙烯、无规立构聚丙烯、间规立构聚丙烯、它们的改性物等。作为该改性物,可列举出使改性剂接枝共聚于丙烯系聚合物而得到的物质、使改性剂共聚于丙烯系聚合物的主链而得到的物质等。作为改性剂的具体例,可列举出例如马来酸、柠康酸、卤代马来酸、衣康酸、顺式-4-环己烯-1,2-二羧酸、endo-顺式-双环[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸等不饱和二羧酸;不饱和二羧酸的酯、酰胺或酰亚胺;马来酸酐、柠康酸酐、卤代马来酸酐、衣康酸酐、顺式-4-环

己烯-1, 2-二羧酸酐、endo-顺式-双环[2.2.1]-5-庚烯-2, 3-二羧酸酐等不饱和二羧酸酐；丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等不饱和单羧酸；不饱和单羧酸的酯（丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等）、酰胺或酰亚胺等。这些之中，作为改性剂，优选为不饱和二羧酸酐、更优选为马来酸酐。

[0108] 其中，从热塑性聚合物组合物的耐磨耗性的观点出发，优选使用选自均聚丙烯、无规聚丙烯和嵌段聚丙烯中的至少1种，更优选使用选自无规聚丙烯和均聚丙烯中的至少1种。

[0109] 聚丙烯系聚合物可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0110] 聚丙烯系聚合物的在230℃、21.18N的条件下测定的熔体流动速率(MFR)过小时，存在热塑性聚合物组合物的成形加工性、耐磨耗性降低的倾向，因此优选为0.1g/10min以上，从热塑性聚合物组合物的成形加工性和耐磨耗性的观点出发，更优选为1~100g/10min、进一步优选为3~80g/10min、特别优选为15~60g/10min。需要说明的是，该MFR是按照JIS K 7210测定的值。

[0111] ((IV) 聚乙烯系聚合物)

作为聚乙烯系聚合物，可列举出中密度聚乙烯、低密度聚乙烯(LDPE)等乙烯均聚物；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 -烯炔共聚物；乙烯·醋酸乙烯酯共聚物；乙烯·丙烯酸共聚物；乙烯·甲基丙烯酸共聚物；它们的聚合物、共聚物的改性物等。作为该改性物，可列举出使改性剂接枝共聚于乙烯系聚合物而得到的物质、使改性剂共聚于乙烯系聚合物的主链而得到的物质等。作为改性剂的具体例，可列举出例如马来酸、柠康酸、卤代马来酸、衣康酸、顺式-4-环己烯-1, 2-二羧酸、endo-顺式-双环[2.2.1]-5-庚烯-2, 3-二羧酸等不饱和二羧酸；不饱和二羧酸的酯、酰胺或酰亚胺；马来酸酐、柠康酸酐、卤代马来酸酐、衣康酸酐、顺式-4-环己烯-1, 2-二羧酸酐、endo-顺式-双环[2.2.1]-5-庚烯-2, 3-二羧酸酐等不饱和二羧酸酐；丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等不饱和单羧酸；不饱和单羧酸的酯（丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等）、酰胺或酰亚胺等。其中，作为改性剂，优选为不饱和二羧酸酐、更优选为马来酸酐。

[0112] 其中，作为聚乙烯系聚合物，优选为乙烯均聚物、更优选为低密度聚乙烯。从热塑性聚合物组合物的柔软性与耐磨耗性的平衡的观点出发，特别优选使用利用茂金属催化剂制造的乙烯系聚合物。

[0113] 聚乙烯系聚合物可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0114] 聚乙烯系聚合物的密度从柔软性和耐磨耗性的观点出发优选为0.95g/cm³以下、更优选为0.85~0.95g/cm³、进一步优选为0.85~0.93g/cm³。通过使用密度为0.95g/cm³以下的乙烯系聚合物，柔软性和耐磨耗性变得良好。

[0115] ((I)~(IV)成分的含有比例)

本发明的热塑性聚合物组合物以满足下述式(1)~(4)的比例含有前述(I)~(IV)成分。

$$[0116] \quad 0.03 \leq W(I) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (1)$$

$$0.03 \leq W(II) / (W(I) + W(II) + W(III) + W(IV)) \leq 0.9 \quad (2)$$

$$0.03 \leq W(\text{III}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV})) \leq 0.9 \quad (3)$$

$$0.03 \leq W(\text{IV}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV})) \leq 0.9 \quad (4)$$

(式中, W(I)、W(II)、W(III) 和 W(IV) 分别表示前述热塑性聚合物组合物中的(I)成分、(II)成分、(III)成分、(IV)成分的含量(质量基准)。)。

[0117] 式(1)中, 作为“ $W(\text{I}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV}))$ ”的下限值, 从机械强度的观点出发, 优选为 0.05、更优选为 0.1、进一步优选为 0.15。另外, 作为“ $W(\text{I}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV}))$ ”的上限值, 从耐磨耗性、成形性和透明性的观点出发, 优选为 0.7、更优选为 0.5、进一步优选为 0.45。

[0118] 式(2)中, 作为“ $W(\text{II}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV}))$ ”的下限值, 从耐磨耗性和透明性的观点出发, 优选为 0.05、更优选为 0.1、进一步优选为 0.15。另外, 作为“ $W(\text{II}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV}))$ ”的上限值, 从机械强度的观点出发, 优选为 0.7、更优选为 0.5。

[0119] 式(3)中, 作为“ $W(\text{III}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV}))$ ”的下限值, 从成形性的观点出发, 优选为 0.05、更优选为 0.1、进一步优选为 0.2。另外, 作为“ $W(\text{III}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV}))$ ”的上限值, 从成形性的观点出发, 优选为 0.7、更优选为 0.5、进一步优选为 0.4。

[0120] 式(4)中, 作为“ $W(\text{IV}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV}))$ ”的下限值, 从成形性的观点出发, 优选为 0.05、更优选为 0.072。另外, 作为“ $W(\text{IV}) / (W(\text{I}) + W(\text{II}) + W(\text{III}) + W(\text{IV}))$ ”的上限值, 从成形性的观点出发, 优选为 0.7、更优选为 0.5、更优选为 0.4、进一步优选为 0.3、特别优选为 0.2。

[0121] 另外, 本发明的热塑性聚合物组合物中, 前述(I)成分与前述(II)成分的含有比例 [(I):(II)] (质量基准) 为 10:90~90:10。偏离该范围时, 耐磨耗性和透明性的改善效果变得不充分。从同样的观点出发, [(I):(II)] (质量基准) 优选为 15:85~85:15、更优选为 20:80~80:20、更优选为 30:70~80:20、进一步优选为 30:70~70:30、特别优选为 40:60~70:30。

[0122] 进而, 本发明的热塑性聚合物组合物中, 前述(III)成分与前述(IV)成分的含有比例 [(III):(IV)] (质量基准) 从机械强度、成形性、耐磨耗性和透明性的观点出发优选为 40:60~90:10、更优选为 50:50~85:15、进一步优选为 60:40~85:15。

[0123] (其它成分)

本发明的热塑性聚合物组合物可以仅由前述(I)~(IV)成分构成, 根据需要也可以含有其它成分。作为其它成分, 可列举出例如滑石、粘土、云母、硅酸钙、玻璃、玻璃中空球、玻璃纤维、碳酸钙、碳酸镁、碱式碳酸镁、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、硼酸锌、片钠铝石、聚磷酸铵、铝酸钙、水滑石类、二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化镁、氧化锡、氧化锑、铁酸钡、铁酸锶、炭黑、石墨、碳纤维、活性炭、碳中空球、钛酸钙、钛酸锆酸铅、碳化硅、云母等无机填料; 木粉、淀粉等有机填料; 有机颜料等。

[0124] 另外, 可以含有热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、润滑剂、着色剂、抗静电剂、阻燃剂、发泡剂、拒水剂、防水剂、赋粘树脂、导电性赋予剂、导热性赋予剂、电磁波屏蔽性赋予剂、荧光剂、抗粘连剂、防菌剂。

[0125] 本发明的热塑性聚合物组合物含有该其它成分时, 在不显著损害本发明效果的范

围内,其含量没有特别限定,通常相对于前述(I)~(IV)成分的合计量 100 质量份,优选分别为 30 质量份以下、更优选分别为 20 质量份以下、进一步优选分别为 10 质量份以下。

[0126] 热塑性聚合物组合物的制备方法没有特别限定,只要是能够将前述成分均匀混合的方法,则可以利用任意方法来制备,通常可以使用熔融混炼法。

[0127] 热塑性聚合物组合物可以通过将(I)~(IV)成分和根据需要添加的前述其它成分用例如单螺杆挤出机、二螺杆挤出机、捏合机、班伯里密炼机、辊等混炼机进行混炼来制造。该混炼通常优选以 160~270℃、更优选以 160~230℃来实施。

[0128] 这样操作而得到的热塑性聚合物组合物可利用各种成形法、例如注射成形法(嵌入成形法、双色成形法、夹层成形法、气体喷射成形法等)、挤出成形法、膨胀成形法、T 模具成膜法、层压成形法、吹塑成形法、中空成形法、压缩成形法、压延成形法等成形法来进行成形和加工。

[0129] 需要说明的是,本发明的热塑性聚合物组合物的熔体流动速率(MFR) 大约为 1~40g/10 分钟、更详细而言为 2~35g/10 分钟、进一步详细而言为 3~25g/10 分钟的范围。MFR 为该范围时,成形加工性变得良好。

[0130] 拉伸强度大致为 25~40MPa、更详细而言为 25~35MPa 的范围。

[0131] 基于 DIN 磨耗试验的磨耗量大致为 60~90mm³、更详细而言为 74~90mm³的范围。

[0132] 雾度大致为 14~19%、更详细而言为 14.5~18.5% 的范围。需要说明的是,雾度尤其是在鞋、鞋的外底用途中降低 1% 就会产生较大影响。

[0133] 需要说明的是,MFR、拉伸强度、磨耗量和雾度是按照实施例记载的方法测定的值。

实施例

[0134] 以下,利用实施例等进一步详细说明本发明,但本发明完全不限于所述实施例。

[0135] 需要说明的是,关于以下的实施例和比较例中使用的各成分,使用了以下成分。

[0136] 另外,数均分子量是利用以下条件进行凝胶渗透色谱(GPC)测定并作为标准聚苯乙烯换算的值而求出的。

[0137] (GPC 测定条件)

柱:“TSKgel G4000HXL”(商品名)×2、东曹株式会社制(柱温:40℃)

流动相:四氢呋喃(流速:1ml/min)

检测器:示差折射计(需要说明的是,进一步连结有多波长检测器(检测波长:254nm)。)

标准物质:TSK 标准聚苯乙烯、东曹株式会社制

试样浓度:0.06 质量%

((I) 嵌段共聚物的加氢添加物的制备)

[制造例 1] 加氢嵌段共聚物(I)-1 的制造

向进行了氮气置换的附带搅拌装置的耐压容器中投入了 α -甲基苯乙烯 90.9g、环己烷 138g、甲基环己烷 15.2g 和四氢呋喃 3.1g。向该混合液中添加仲丁基锂(1.3M 环己烷溶液) 9.4ml,以 -10℃进行 3 小时的聚合,从而形成聚合物嵌段(A)。自聚合开始起 3 小时后的聚 α -甲基苯乙烯(聚合物嵌段(A))的数均分子量(Mn)为 6,600, α -甲基苯乙烯的聚合转化率为 89%。

[0138] 接着,向该反应混合液中添加丁二烯 23g,以 -10°C 搅拌 30 分钟而进行聚合后,添加环己烷 930g。该时刻的 α -甲基苯乙烯的聚合转化率为 89%,所形成的聚丁二烯嵌段(b1)的数均分子量(GPC 测定、标准聚苯乙烯换算)为 3,700,由 $^1\text{H-NMR}$ 测定求出的 1,4-键结构单元的含量为 19 摩尔 %。

[0139] 接着,向该反应液中进一步添加丁二烯 141.3g,以 50°C 进行 2 小时的聚合反应。利用该时刻的取样所得到的嵌段共聚物(结构:A-b1-b2)的聚丁二烯嵌段(b2)的数均分子量(M_n)为 29,800, $^1\text{H-NMR}$ 测定求出的 1,4-键结构单元的含量为 60 摩尔 %。

[0140] 接着,向该聚合反应溶液中添加二氯二甲基硅烷(0.5M 甲苯溶液)12.2ml,以 50°C 搅拌 1 小时,得到聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物。此时的偶联效率由偶联体(聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物:A-b1-b2-X-b2-b1-A;式中,X 表示偶联剂残基($-\text{Si}(\text{Me}_2)-$)。数均分子量(M_n)=81,000)与未反应嵌段共聚物(聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物:A-b1-b2、数均分子量(M_n)=41,000)的 GPC 中的 UV 吸收面积比来算出时,为 94 质量 %。另外,进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果,聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物中的聚 α -甲基苯乙烯嵌段的含量为 33 质量 %,聚丁二烯嵌段(聚合物嵌段(B))整体、即嵌段(b1)和嵌段(b2)的 1,4-键结构单元的含量为 56 摩尔 %。

[0141] 在氢气气氛下向上述得到的聚合反应溶液中添加由辛酸镍和三乙基铝形成的齐格勒系加氢催化剂,在氢气压力 0.8Mpa 下以 80°C 进行 5 小时的加氢反应,得到聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物的加氢添加物(以下,将其简称为加氢嵌段共聚物(I)-1)。

[0142] 对所得加氢嵌段共聚物(I)-1 进行 GPC 测定的结果,主成分为峰顶分子量(M_t)=81,000、数均分子量(M_n)=78,700、重均分子量(M_w)=79,500、 $M_w/M_n=1.01$ 的聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物的加氢物(偶联体),由 GPC 中的 UV (254nm)吸收的面积比可判明:包含 94 质量 % 的偶联体。另外,根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定,由嵌段(b1)和嵌段(b2)构成的聚丁二烯嵌段(聚合物嵌段(B))的加氢率为 97 摩尔 %。

[0143] [制造例 2] 加氢嵌段共聚物(I)-2 的制造

向进行了氮气置换的附带搅拌装置的耐压容器中投入了 α -甲基苯乙烯 90.9g、环己烷 138g、甲基环己烷 15.2g 和四氢呋喃 3.1g。向该混合液中添加仲丁基锂(1.3M 环己烷溶液)2.35ml,以 -10°C 进行 3 小时的聚合,从而形成聚合物嵌段(A)。自聚合开始起 3 小时后的聚 α -甲基苯乙烯(聚合物嵌段(A))的数均分子量(M_n)为 30,000、 α -甲基苯乙烯的聚合转化率为 89%。

[0144] 接着,向该反应混合液中添加丁二烯 23g,以 -10°C 搅拌 30 分钟而进行聚合后,添加环己烷 930g。该时刻的 α -甲基苯乙烯的聚合转化率为 89%,所形成的聚丁二烯嵌段(b1)的数均分子量(GPC 测定、标准聚苯乙烯换算)为 14,700,由 $^1\text{H-NMR}$ 测定求出的 1,4-键结构单元的含量为 19 摩尔 %。

[0145] 接着,向该反应液中进一步添加丁二烯 141.3g,以 50°C 进行 2 小时的聚合反应。利用该时刻的取样所得到的嵌段共聚物(结构:A-b1-b2)的聚丁二烯嵌段(b2)的数均分子量(M_n)为 102,000,由 $^1\text{H-NMR}$ 测定求出的 1,4-键结构单元的含量为 60 摩尔 %。

[0146] 接着,向该聚合反应溶液中添加二氯二甲基硅烷(0.5M 甲苯溶液)2.9ml,以 50°C

搅拌 1 小时,得到聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物。此时的偶联效率由偶联体(聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物 :A-b1-b2-X-b2-b1-A ;式中, X 表示偶联剂残基(-Si (Me₂)-)表示。由数均分子量(Mn)=310,000)与未反应嵌段共聚物(聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物 :A-b1-b2、数均分子量(Mn)=154,000)的 GPC 中的 UV 吸收面积比来算出时,为 94 质量 %。另外,进行 ¹H-NMR 分析的结果,聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物中的聚 α -甲基苯乙烯嵌段的含量为 33 质量 %,聚丁二烯嵌段(聚合物嵌段(B))整体、即嵌段(b1)和嵌段(b2)的 1,4- 键结构单元的含量为 56 摩尔 %。

[0147] 在氢气气氛下向上述得到的聚合反应溶液中添加由辛酸镍和三乙基铝形成的齐格勒系加氢催化剂,在氢气压力 0.8Mpa 下以 80℃进行 5 小时的加氢反应,得到聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物的加氢添加物(以下,将其简称为加氢嵌段共聚物(I)-2)。

[0148] 对所得加氢嵌段共聚物(I)-2 进行 GPC 测定的结果,主成分为峰顶分子量(Mt)=320,000、数均分子量(Mn)=317,000、重均分子量(Mw)=318,500、Mw/Mn=1.01 的聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物的加氢物(偶联体),由 GPC 中的 UV (254nm)吸收的面积比可判明:包含 94 质量 %的偶联体。另外,根据 ¹H-NMR 测定,由嵌段(b1)和嵌段(b2)构成的聚丁二烯嵌段(聚合物嵌段(B))的加氢率为 97 摩尔 %。

[0149] [制造例 3] 加氢嵌段共聚物(I)-3 的制造

向进行了氮气置换的附带搅拌装置的耐压容器中投入了 α -甲基苯乙烯 90.9g、环己烷 138g、甲基环己烷 15.2g 和四氢呋喃 5.7g。向该混合液中添加仲丁基锂(1.3M 环己烷溶液)9.4ml,以 -10℃进行 3 小时的聚合,从而形成聚合物嵌段(A)。自聚合开始起 3 小时后的聚 α -甲基苯乙烯(聚合物嵌段(A))的数均分子量(Mn)为 6,600, α -甲基苯乙烯的聚合转化率为 89%。

[0150] 接着,向该反应混合液中添加丁二烯 23g,以 -10℃搅拌 50 分钟而进行聚合后,添加环己烷 930g。该时刻的 α -甲基苯乙烯的聚合转化率为 89%,所形成的聚丁二烯嵌段(b1)的数均分子量(GPC 测定、标准聚苯乙烯换算)为 4,400,由 ¹H-NMR 测定求出的 1,4- 键结构单元的含量为 19 摩尔 %。

[0151] 接着,向该反应液中进一步添加丁二烯 141.3g,以 50℃进行 2 小时的聚合反应。利用该时刻的取样所得到的嵌段共聚物(结构 :A-b1-b2)的聚丁二烯嵌段(b2)的数均分子量(Mn)为 29,800,由 ¹H-NMR 测定求出的 1,4- 键结构单元的含量为 52 摩尔 %。

[0152] 接着,向该聚合反应溶液中添加二氯二甲基硅烷(0.5M 甲苯溶液)12.2ml,以 50℃搅拌 1 小时,得到聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物。此时的偶联效率由偶联体(聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物 :A-b1-b2-X-b2-b1-A ;式中, X 表示偶联剂残基(-Si (Me₂)-)表示。由数均分子量(Mn)=81,000)与未反应嵌段共聚物(聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物 :A-b1-b2、数均分子量(Mn)=41,000)的 GPC 中的 UV 吸收面积比来算出时,为 94 质量 %。另外,进行 ¹H-NMR 分析的结果,聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物中的聚 α -甲基苯乙烯嵌段的含量为 33 质量 %,聚丁二烯嵌段(聚合物嵌段(B))整体、即嵌段(b1)和嵌段(b2)的 1,4- 键结构单元的含量为 47 摩尔 %。

[0153] 在氢气气氛下向上述得到的聚合反应溶液中添加由辛酸镍和三乙基铝形成的齐格勒系加氢催化剂,在氢气压力 0.8Mpa 下以 80℃进行 5 小时的加氢反应,得到聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物的加氢添加物(以下,将其简称为加氢嵌段共聚物(I)-3)。

[0154] 对所得加氢嵌段共聚物(I)-3 进行 GPC 测定的结果,主成分为峰顶分子量(M_t)=81,000、数均分子量(M_n)=78,700、重均分子量(M_w)=79,500、 $M_w/M_n=1.01$ 的聚 α -甲基苯乙烯-聚丁二烯-聚 α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物的加氢物(偶联体),由 GPC 中的 UV (254nm)吸收的面积比可判明:包含 94 质量%的偶联体。另外,根据 $^1\text{H-NMR}$ 测定,由嵌段(b1)和嵌段(b2)构成的聚丁二烯嵌段(聚合物嵌段(B))的加氢率为 97 摩尔%。

[0155] [制造例 4] 加氢嵌段共聚物(I')-4 (比较用)的制造

向进行了氮气置换的附带搅拌装置的耐压容器中投入了苯乙烯 81g 和环己烷 1,100g、四氢呋喃 3.1g。向该溶液中添加仲丁基锂(1.3M、环己烷溶液)9.4ml,以 50℃聚合 1 小时。接着,向该反应混合物中添加丁二烯 164.3g,以 50℃进行 1 小时的聚合。其后,向该反应混合物中进一步添加二氯二甲基硅烷(0.5M、甲苯溶液)12.2ml,以 50℃搅拌 1 小时,从而得到包含聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物的反应混合液。另外,进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果,聚苯乙烯三嵌段共聚物中的聚苯乙烯嵌段的含量为 33 质量%,聚丁二烯嵌段的 1,4-键结构单元的含量为 60 摩尔%。

[0156] 向该反应混合物中添加包含辛酸镍和三乙基铝的加氢催化剂,在氢气压力 0.8MPa 和 80℃下进行 5 小时的加氢反应,得到嵌段共聚物的加氢添加物(以下,将其简称为加氢嵌段共聚物(I')-4)。

[0157] 所得加氢嵌段共聚物(I')-4 的数均分子量(M_n)为 85,000,聚丁二烯嵌段的加氢率为 98 摩尔%。

[0158] [(II) 具有羟基的嵌段共聚物的加氢添加物)

[制造例 5] 加氢嵌段共聚物(II)-1 的制造

向附带搅拌装置的耐压容器中添加环己烷 50kg、苯乙烯 1,400g 和仲丁基锂(10 质量%、环己烷溶液)210g,以 60℃聚合 60 分钟。接着添加异戊二烯与丁二烯的混合物(50/50 (质量比))7,200g 并进行 60 分钟聚合,进一步添加 1,400g 苯乙烯并进行 60 分钟聚合后,添加环氧乙烷 14g,最后添加甲醇而使反应终止,从而合成了单侧的聚苯乙烯聚合物嵌段的末端具有羟基的聚苯乙烯-聚(异戊二烯/丁二烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物。利用与制造例 1 相同的方法对所得嵌段共聚物进行加氢,得到嵌段共聚物的加氢添加物(以下,将其简称为加氢嵌段共聚物(II)-1)。

[0159] 对所得加氢嵌段共聚物(II)-1 进行 GPC 测定的结果,主成分的峰顶分子量(M_t)=53,200、数均分子量(M_n)=51,700、重均分子量(M_w)=52,200、 $M_w/M_n=1.01$ 。另外,聚苯乙烯嵌段(A')的数均分子量(M_n)为 4,500。另外,进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果,聚苯乙烯三嵌段共聚物中的聚苯乙烯嵌段的含量为 28 质量%,聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段的 1,4-键结构单元的含量为 93 摩尔%、平均 1 分子的末端羟基数量为 0.83 个、加氢率为 98 摩尔%。

[0160] [制造例 6] 加氢嵌段共聚物(II')-2 (比较用)的制造

向附带搅拌装置的耐压容器中添加环己烷 50kg、苯乙烯 1,400g 和仲丁基锂(10 质量%、环己烷溶液)210g,以 60℃聚合 60 分钟。接着添加异戊二烯与丁二烯的混合物(50/50

(质量比)) 7, 200g 并进行 60 分钟聚合, 进一步添加苯乙烯 1, 400g 并进行 60 分钟聚合后, 最后添加甲醇而使反应终止, 从而合成了末端不具有羟基的聚苯乙烯-聚(异戊二烯/丁二烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物。利用与前述制造例 1 相同的方法对所得嵌段共聚物进行加氢, 得到嵌段共聚物的加氢添加物(以下, 将其简称为加氢嵌段共聚物(II')-2)。

[0161] 对所得加氢嵌段共聚物(II')-2 进行 GPC 测定的结果, 主成分的峰顶分子量(M_t)=55, 500、数均分子量为 54, 000、重均分子量(M_w)=54, 500、 $M_w/M_n=1.01$ 。另外, 聚苯乙烯嵌段(A')的数均分子量(M_n)为 4, 600。另外, 进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果, 聚苯乙烯三嵌段共聚物中的聚苯乙烯嵌段的含量为 30 质量%, 聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段的 1, 4-键结构单元的含量为 93 摩尔%、加氢率为 98 摩尔%。

[0162] 此处, 针对制造例 1~6 中得到的加氢嵌段共聚物的物性, 总结于下述表 1。

[0163] [表 1]

表1

		加氢嵌段 共聚物	结构	数均分子量 (M_n)	加氢率 (mol%)	1,4-键量 (mol%)	单侧末端羟基 含有比率 (mol%)
制 造 例	1	(I)-1	mS-EB-mS	78,700	97	56	0
	2	(I)-2	mS-EB-mS	317,000	97	56	0
	3	(I)-3	mS-EB-mS	78,700	97	47	0
	4	(I')-4	S-EB-S	85,000	98	60	0
	5	(II)-1	S-EEP-S	51,700	98	93	92
	6	(II')-2	S-EEP-S	54,000	98	93	0

[0164] <用于表述结构的简称>

・聚合物嵌段(A)或(A')

mS:聚(α -甲基苯乙烯)嵌段

S:聚苯乙烯嵌段

・聚合物嵌段(B)或(B')

EB:加氢聚丁二烯嵌段

EEP:加氢聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段。

[0165] [(III)聚丙烯系聚合物]

((III)-1)

均聚丙烯“J108M”(MFR[230℃、载重 21.18N]:45g/10 分钟、密度 0.91g/cm³、株式会社プライムポリマー制)

((III)-2)

无规聚丙烯“J226T”(MFR[230℃、载重 21.18N]:20g/10 分钟、密度 0.91g/cm³、株式会社プライムポリマー制)

[(IV)聚乙烯系聚合物]

((IV)-1)

直链状低密度聚乙烯(LLDPE)“UJ990”(MFR[230℃、载重 2.16kg (21.18N)]:35g/10

分钟、密度 0.94g/cm³、日本聚乙烯株式会社制)

((IV)-2)

直链状低密度聚乙烯(LLDPE)“スミカセン EFV402”(MFR[230℃、载重 2.16kg (21.18N)]:4.0g/10 分钟、密度 0.92g/cm³、茂金属系、住友化学株式会社制)

< 实施例 1~9 和比较例 1~4>

将各成分以表 2 记载的质量比进行混合,用亨舍尔密炼机进行一并混合,然后使用双螺杆挤出机“TEM-35B”(东芝机械株式会社制),在 230℃、螺杆转速 200rpm 的条件下进行熔融混炼后,挤出成股线状,进行切断而得到粒料状的热塑性聚合物组合物。

[0166] 为了测定所得热塑性聚合物组合物的各物性,根据需要使用注射成形机“IS-55EPN”(东芝机械株式会社制),在料筒温度 230℃、模具温度 40℃的条件下用粒料制作规定的成形体,然后如下那样地进行各物性的测定和评价。将结果示于表 2。

[0167] (1) 熔体流动速率(MFR)的测定

利用基于 JIS K 7210 的方法,在 230℃、载重 2.16kg (21.18N) 的条件下以 MFR (g/10min)测定热塑性聚合物组合物的粒料,作为成形加工性的指标。MFR 的值越大则成形加工性越优异。

[0168] (2) 雾度的测定

雾度(按照 JIS K 7125)使用成形为 2mm 厚的试验片,利用浊度·雾度计“HR-100”(株式会社村上色彩技术研究所制)进行测定。值越低则透明性越优异。

[0169] (3) 磨耗量的测定

使用基于 JIS K 6264-2 的 DIN 磨耗试验机(GOTECHTESTINGMACHINES 公司制、制品名“DIN 磨耗试验机 GT-7012-D”),调查上述实施例和比较例中得到的热塑性聚合物组合物的成形体的耐磨耗性。

[0170] 该 DIN 磨耗试验机是使表面卷曲有 #60 研磨纸的直径 150mm、宽度 460mm 的鼓以 0.32m/sec 的速度进行旋转,向该鼓的研磨纸上以 10N 的载重按压磨耗试验用样品,从而使其磨耗的试验机。试验时为了使磨耗面平滑,首先进行预备摩擦。预备摩擦是在 23℃气氛下将磨耗试验用样品对辊的按压进行 20m。其后,测定该预备摩擦后的磨耗试验用样品的重量,实施主试验。主试验是将预备摩擦后的样品对鼓的按压进行 40m 后,测定重量。求出主试验前的重量与主试验后的重量之差(将该差称为磨耗重量)。需要说明的是,为了消除研磨纸的消耗状态的影响,标准橡胶的磨耗重量也利用与上述相同的步骤来测定。

[0171] 此处,将标准橡胶的磨耗重量记作 W_1 、将磨耗试验用样品的磨耗重量记作 W_2 、将磨耗试验用样品的比重记作 S 时,各磨耗试验用样品的磨耗体积 A (mm³)由以下式来求出。需要说明的是,磨耗体积 A (磨耗量) 的值越小,则耐磨耗性越优异。

[0172] $A = (W_2 \times 200) / (W_1 \times S)$ 。

[0173] (4) 拉伸断裂强度(Tb)的测定

利用与上述耐磨耗性评价时相同的注射成形,由热塑性聚合物组合物制作片,由该片基于 JIS K6251 冲切哑铃 5 号型的试验片。相对于所得试验片,在 23℃、拉伸速度 500mm/min 和卡盘间距离 5cm 的条件下实施拉伸试验,测定拉伸断裂强度。

[0174] [表 2]

表2

成分		实施例									比较例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
(I)	加氢嵌段共聚物 (I)-1	30	15			30	30	10	40	50	60			30
	加氢嵌段共聚物 (I)-2			30										
	加氢嵌段共聚物 (I)-3				30									
	加氢嵌段共聚物 (I)-4												30	
(II)	加氢嵌段共聚物 (II)-1	30	45	30	30	30	30	50	20	10		60	30	
	加氢嵌段共聚物 (II)-2													30
(III)	聚丙烯系聚合物 (III)-1	30	30	30	30		30	30	30	30	30	30	30	30
	聚丙烯系聚合物 (III)-2					30								
(VI)	聚乙烯系聚合物 (VI)-1	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10	10
	聚乙烯系聚合物 (VI)-2						10							
测定结果	熔体流动速率(g/10分钟)	13	17	3	25	13	13	18	11	10	6.7	20	5.1	14
	雾度 (%)	15.9	16.4	18	15	17	14.8	17.9	16.2	17.8	18.4	18.4	18.7	19
	磨损量 (mm ³)	81.4	82.6	75.0	80.0	81.0	81.0	89.8	83.3	87.2	92.8	98.3	103	100
	拉伸强度 (MPa)	32	29	30	29	30	31	25	32	33	33	21	27	26

[0175] 由表 2 可知：本发明的热塑性聚合物组合物的拉伸强度高且兼顾了高耐磨耗性和高透明性。尤其是，参照实施例 1 和 2 与表示比较例 1、2 和 3 的结果的图 1 和图 2 时可知：明确地表现出透明性和耐磨耗性的改善效果。

[0176] 产业利用性

本发明的热塑性聚合物组合物可以发挥其特性而有效地应用于例如仪表盘、齿条&齿轮保护罩、弹簧托座保护罩、等速万向节保护罩、保险杠、侧嵌条、挡风雨条、挡泥板、纹章、皮革片、橡胶地毯、扶手、气囊遮罩、方向盘覆罩、安全带模具、闪光支架、齿轮类、按钮类等汽车内外装饰材料部件；耐压软管、消防软管、涂装用软管、洗衣机软管、燃料管、油·空压管、透析用管等软管、管；各种制品（例如剪子、螺丝刀、牙刷、笔、照相机等）用的把手材料；冰箱垫圈、吸尘器保险杠、手机保护膜、防水底盘等家电部件；复印机送纸辊、卷取辊等事务机器部件；沙发、椅子-床单等家具；开关罩、脚轮、制动器、足橡胶等部件；覆盖钢板、覆盖合板等建材；水中眼镜、水下通气管、滑雪杖、滑雪保护罩、测雪板保护罩、滑雪板·测雪板表皮材料、高尔夫球护罩、各种鞋、鞋的外底等体育用品；注射器垫圈、轧管(rolling tube)等医疗用品；传送带、电动带、造粒机辊等工业资材；纸尿裤、泥敷剂、绷带等卫生材料的伸缩部件；发带、袖口、表带、眼镜绳等绳带用途；防滑链、电线覆盖材料、托盘、膜、片、文具、玩具、日用百货等广泛的用途中。

[0177] 其中，对于体育用品、具体而言对于鞋和鞋的外底是特别有用的。

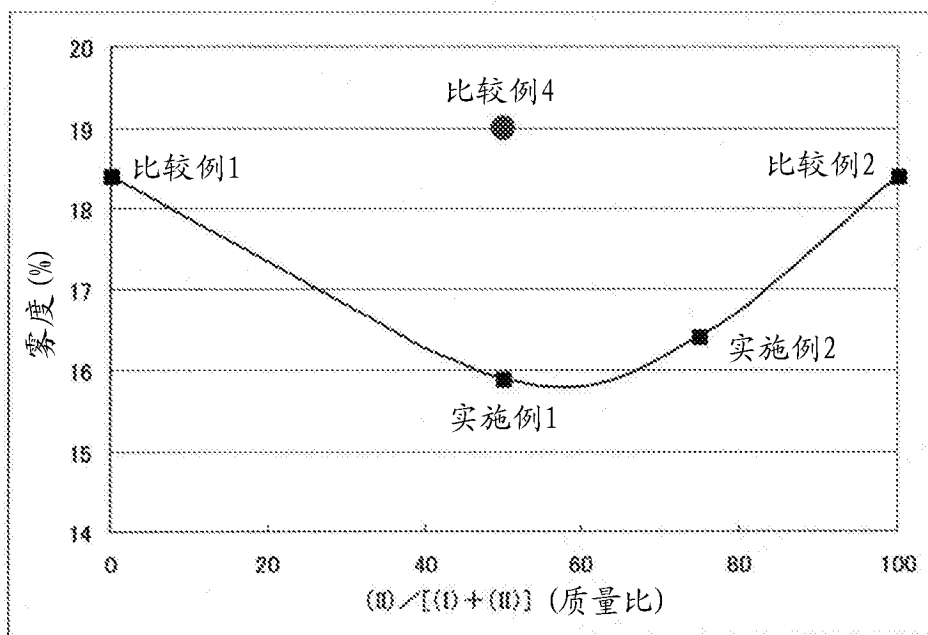


图 1

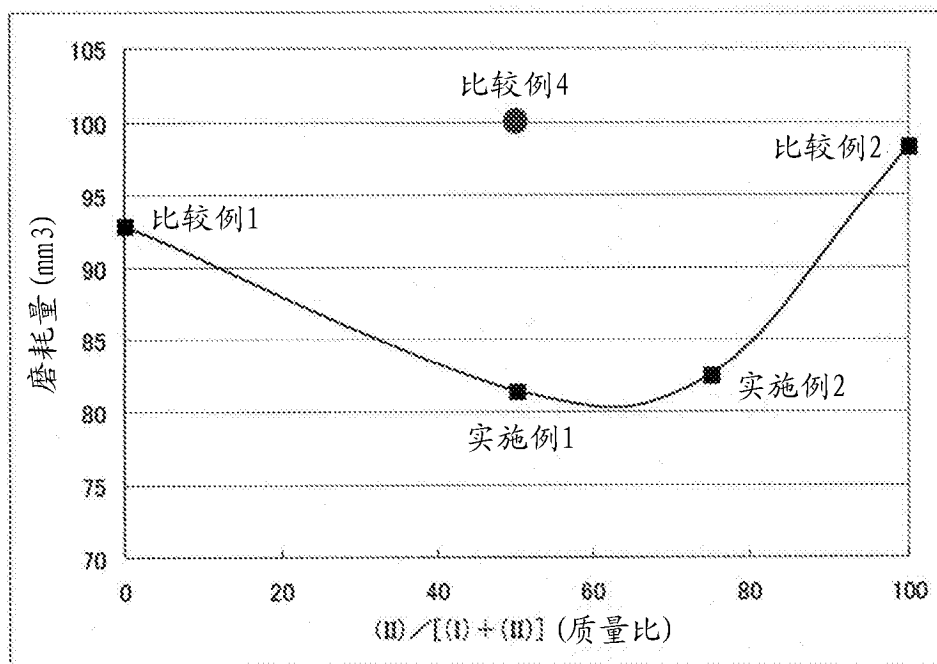


图 2