



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115038750 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202180011814.3

(22) 申请日 2021.01.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115038750 A

(43) 申请公布日 2022.09.09

(30) 优先权数据
2020-013855 2020.01.30 JP
2020-172653 2020.10.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/000338 2021.01.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/153183 JA 2021.08.05

(73) 专利权人 MCPP创新有限公司
地址 日本东京都

(72) 发明人 佐野真由

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
专利代理师 张涛

(51) Int.Cl.
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08L 83/14 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103025822 A, 2013.04.03
CN 1793220 A, 2006.06.28

审查员 王琦

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

热塑性弹性体组合物以及由其制成的成形体

(57) 摘要

提供一种能够得到触感和透明性优异的成形体的热塑性弹性体组合物以及由其制成的成形体。提供包含下述成分(A)~(C)的热塑性弹性体组合物。成分(A):丙烯类聚合物;成分(B):具有至少2个以芳香族乙烯基化合物单元为主体的聚合嵌段P,并且,具有至少1个以共轭二烯化合物单元为主体的聚合物嵌段Q的嵌段共聚物和/或其氢化产物;成分(C):含芳基有机聚硅氧烷。

1. 一种热塑性弹性体组合物,其包含下述成分(A)~(C):

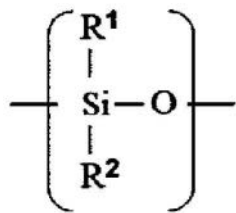
成分(A) 丙烯类聚合物;

成分(B) 具有至少2个以芳香族乙烯基化合物单元为主体的聚合嵌段P,并且,具有至少1个以共轭二烯化合物单元为主体的聚合物嵌段Q的嵌段共聚物和/或其氢化产物;

成分(C) 含芳烷基有机聚硅氧烷。

2. 根据权利要求1所述的热塑性弹性体组合物,其中,

所述成分(C) 为包含下述式(1)所表示的重复单元的含芳烷基有机聚硅氧烷,
[化学式1]



通式(1)

式(1)中的 R^1 表示碳原子数为1~18的烷基, R^2 表示碳原子数为7~12的芳烷基。

3. 根据权利要求2所述的热塑性弹性体组合物,其中,

所述 R^1 为甲基。

4. 一种成型体,其使用了权利要求1~3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以及由其制成的成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性弹性体组合物以及由其制成的成形体。

背景技术

[0002] 热塑性弹性体通过加热软化而具有流动性,如果冷却则具有橡胶弹性。热塑性弹性体在具有与热塑性树脂同样的成形加工性的同时,具有独特的橡胶弹性,并且能够回收利用。因此,热塑性弹性体广泛应用于车辆内装材料的表皮等车辆部件、建筑部件、医疗用部件、电线包覆材料、杂货等用途。

[0003] 在专利文献1中,作为注塑成形用热塑性弹性体组合物,公开了一种所谓的苯乙烯类弹性体,该苯乙烯类弹性体包含:由至少1个以芳香族乙烯基化合物为主体的聚合物嵌段A和至少1个以共轭二烯化合物为主体的聚合物嵌段B构成的嵌段共聚物以及将其氢化而得到的氢化嵌段共聚物;以及丙烯类嵌段共聚物。在专利文献1中,记载了该苯乙烯类弹性体能够用于车辆内装材料。

[0004] 在专利文献2中,记载了:作为热塑性弹性体组合物,通过在苯乙烯类或烯烃类橡胶中,使用粘度(JIS Z8803, 25℃)为10万厘斯(cSt)以上的硅油,在保持机械强度的同时,能够提高低温冲击性以及表面的耐刮擦性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2006-83323号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平08-176353号公报

[0009] 近年,在车辆内装空间中,需要高级感、舒适度。因此,要求以扶手、控制台垫等用途为代表的车辆内装材料的表皮具有良好的外观、触感。

[0010] 此外,新增加了各种各样的设计的车辆内装空间,从设计性的观点出发,材料也需要装饰性。通常而言,热塑性树脂的装饰性依赖于树脂的透明性,透明性越高装饰性越优异。

[0011] 但是,使用了专利文献1以及专利文献2中记载的热塑性弹性体组合物的成形品的透明性不充分。

发明内容

[0012] 本发明所要解决的技术问题

[0013] 本发明的目的在于:提供一种能够得到触感和透明性优异的成形体的热塑性弹性体组合物以及由其制成的成形体。

[0014] 解决技术问题的技术手段

[0015] 本发明人发现:通过向包含丙烯类聚合物;以及具有至少2个以芳香族乙烯基化合物单元为主体的聚合嵌段P,并且具有至少1个以共轭二烯化合物单元为主体的聚合物嵌段Q的嵌段共聚物和/或其氢化产物的热塑性弹性体组合物中,配合特定的有机聚硅氧烷,能

够提供触感和透明性优异的成形体。

[0016] 本发明以以下的[1]～[5]为要旨。

[0017] [1]一种热塑性弹性体组合物,其包含下述成分(A)～(C):

[0018] 成分(A)丙烯类聚合物;

[0019] 成分(B)具有至少2个以芳香族乙烯基化合物单元为主体的聚合嵌段P,并且,具有至少1个以共轭二烯化合物单元为主体的聚合物嵌段Q的嵌段共聚物和/或其氢化产物;

[0020] 成分(C)含芳基有机聚硅氧烷。

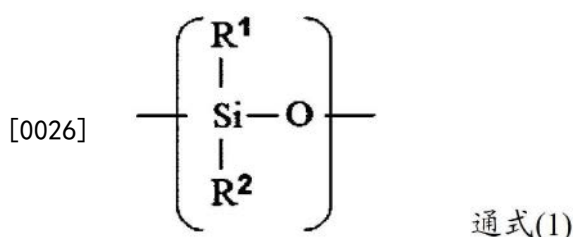
[0021] [2]根据项[1]所述的热塑性弹性体组合物,其中,

[0022] 所述成分(C)为含芳烷基有机聚硅氧烷。

[0023] [3]根据项[2]所述的热塑性弹性体组合物,其中,

[0024] 所述成分(C)为包含下述式(1)所表示的重复单元的含芳烷基有机聚硅氧烷,

[0025] [化学式1]



[0027] 式(1)中的 R^1 表示碳原子数为1～18的烃基, R^2 表示碳原子数为7～12的芳烷基。

[0028] [4]根据项[3]所述的热塑性弹性体组合物,其中,

[0029] 所述 R^1 为甲基。

[0030] [5]一种成形体,其使用了项[1]～[4]中任一项所述的热塑性弹性体组合物。

[0031] 本发明还以以下的<1>～<7>为要旨。

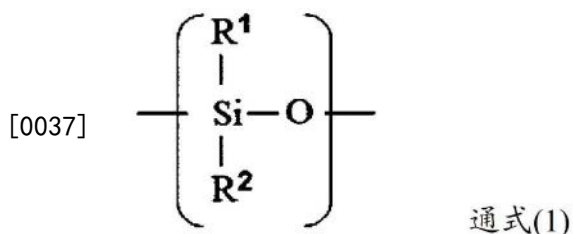
[0032] <1>一种热塑性弹性体组合物,其包含下述成分(A)～(C):

[0033] 成分(A)丙烯类聚合物;

[0034] 成分(B)具有至少2个以芳香族乙烯基化合物单元为主体的聚合嵌段P,并且,具有至少1个以共轭二烯化合物单元为主体的聚合物嵌段Q的嵌段共聚物和/或其氢化产物;

[0035] 成分(C)分子中具有下述式(1)所表示的重复单元的含芳烷基有机聚硅氧烷,

[0036] [化学式2]

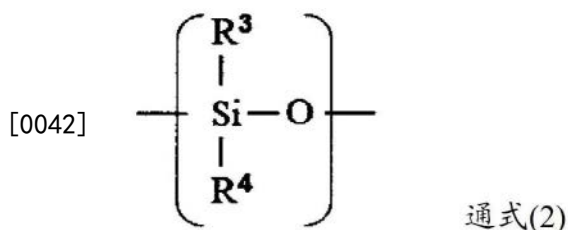


[0038] 式(1)中的 R^1 表示碳原子数为1～18的烃基, R^2 表示碳原子数为7～12的芳烷基。

[0039] <2>根据项<1>所述的热塑性弹性体组合物,其中,

[0040] 所述成分(C)为分子中具有所述式(1)所表示的重复单元和下述式(2)所表示的重复单元的含芳烷基有机聚硅氧烷,

[0041] [化学式3]



[0043] 式(2)中的 R^3 以及 R^4 分别独立地表示碳原子数为1~18的有机基团。

[0044] <3>根据项<1>或<2>所述的热塑性弹性体组合物,其中,

[0045] 所述 R^1 为甲基。

[0046] <4>根据项<3>所述的热塑性弹性体组合物,其中,

[0047] 所述 R^3 以及 R^4 分别独立地为碳原子数为1~3的烷基。

[0048] <5>根据项<4>所述的热塑性弹性体组合物,其中,

[0049] 所述 R^3 以及 R^4 为甲基。

[0050] <6>根据项<1>~<5>中任一项所述的热塑性弹性体组合物,其中,

[0051] 所述成分(B)的所述芳香族乙烯基化合物单元为苯乙烯单元,所述共轭二烯化合物单元为丁二烯单元。

[0052] <7>一种成型体,其使用了项<1>~<6>中任一项所述的热塑性弹性体组合物。

[0053] 发明的效果

[0054] 根据本发明,可提供一种能够得到触感和透明性优异的成型体的热塑性弹性体组合物以及由其制成的成型体。

具体实施方式

[0055] 以下将对本发明的实施形态详细地进行说明。

[0056] 本发明不限于以下的说明,在不脱离本发明的要旨的范围内,可以进行任意的变形而实施。

[0057] 本说明书中,使用“~”并在其前后记载数值或物理性质值时,表示包含其前后的值。

[0058] [热塑性弹性体组合物]

[0059] 本发明的热塑性弹性体组合物以包含下述成分(A)~(C)为特征,并且还可以包含下述成分(D),

[0060] 成分(A) 丙烯类聚合物

[0061] 成分(B) 具有至少2个以芳香族乙烯基化合物单元为主体的聚合嵌段P,并且,具有至少1个以共轭二烯化合物单元为主体的聚合物嵌段Q的嵌段共聚物和/或其氢化产物(以下,也称为“(氢化)嵌段共聚物”)

[0062] 成分(C) 含芳基有机聚硅氧烷

[0063] 成分(D) 烃类橡胶用软化剂

[0064] <机制>

[0065] 本发明的热塑性弹性体组合物发挥能够得到触感和透明性优异的成型体这一效果。

[0066] 本发明的热塑性弹性体组合物能够发挥这样的效果的理由的详细原理还不确定,

但可以做以下的推测。

[0067] 通常而言,就配合了成分(A)的丙烯类聚合物和成分(B)的(氢化)嵌段共聚物的热塑性弹性体组合物而言,从微观的观点出发,其结构是在成分(A)的海中存在多个成分(B)的岛,即形成所谓的海岛结构。

[0068] 通过使在这样的成分(A)和成分(B)的海岛结构中,进一步存在成分(C),成分(B)具有在成分(A)的海中变得易于微分散的倾向。可以推测,由此,分散径比可见光的光波长更小的成分(B)的分散体增加,因此本发明的弹性体组合物的透明性提高。

[0069] 此外,通过成分(C)中包含的芳基与成分(B)中包含的芳香族乙烯基化合物单元的芳香族基相互作用,成分(C)变得易于不均匀地分布在成分(B)的周边。因此,成分(C)变得容易大量存在于成分(A)与成分(B)的界面。作为其结果,可以推测,成分(A)与成分(B)的界面的光散射受到抑制,透明性提高。

[0070] <成分(A)>

[0071] 作为本发明中使用的成分(A)的丙烯类聚合物(以下也称为“丙烯类聚合物(A)”),只要是构成丙烯类聚合物(A)的单体单元中含有50质量%以上的丙烯单元的即可。从耐热性、刚性、结晶性、耐化学品性等观点出发,丙烯类聚合物(A)中的丙烯单元的含有率优选为60质量%以上,更优选为75质量%以上,进一步优选为90质量%以上。丙烯单元的含有率的上限无特别限定,可以为100质量%。

[0072] 成分(A)中的丙烯单元、以下记载的其他共聚成分的各构成单元的含有率可以通过红外分光法求得。

[0073] 丙烯类聚合物(A)的种类无特别限定,具体而言可以举出丙烯的均聚物、丙烯·乙烯共聚物(例如丙烯·乙烯无规共聚物、丙烯·乙烯嵌段共聚物)。丙烯类聚合物(A)可以使用它们中的任意种类。

[0074] 丙烯类聚合物(A)的熔体流速(Melt flow rate)(JIS K7210,230°C,21.2N负载)无特别限定,通常为0.05~200g/10分钟,优选为0.05~100g/10分钟,更优选为0.1~80g/10分钟。通过使熔体流速为所述范围,能够使成形性优异,得到的成形体的外观变得良好,且能够将机械特性、特别是拉伸破坏强度控制在期望的范围内。

[0075] 制造丙烯类聚合物(A)时使用的催化剂无特别限定,例如,优选使用立体规则性催化剂的聚合法。作为立体规则性(有规立构)催化剂,不限于以下催化剂,例如,可以举出齐格勒催化剂、茂金属催化剂。这些催化剂中,优选茂金属催化剂。

[0076] 作为齐格勒催化剂,不限于以下催化剂,例如,可以举出三氯化钛、四氯化钛、三氯乙氧基钛等卤化钛化合物、所述卤化钛化合物与以卤化镁为代表的镁化合物的接触物等过渡金属成分、和烷基铝化合物或它们的卤化物、氢化物、烷氧化物等有机金属成分形成的2成分类催化剂;进一步在所述成分中添加包含氮、碳、磷、硫、氧、硅等电子供给性化合物而得到的3成分类催化剂。

[0077] 作为茂金属催化剂,不限于以下,例如为由包含具有环戊二烯基骨架的配体的周期表第4族的过渡金属化合物(所谓的茂金属化合物)、与茂金属化合物反应而可以活化为稳定的离子状态的助催化剂、以及根据需要的有机铝化合物构成的催化剂,可使用任意的公知催化剂。茂金属化合物优选为可以进行丙烯的立体规则性聚合的交联型茂金属化合物,更优选为可以进行丙烯的等规性聚合的交联型茂金属化合物。

[0078] 作为丙烯类聚合物(A)的制造方法,例如,可以举出在所述催化剂的存在下,使用了不活泼溶剂的浆料法、溶液法、实质上不使用溶剂的气相法、以聚合单体为溶剂的本体聚合法。例如,在浆料法的情况下,可以在正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯等不活泼烃或液状单体中进行。聚合温度通常为-80~150℃,优选为40~120℃。聚合压力优选为1~60气压。得到的丙烯类聚合物(A)的分子量的调节可以通过氢或其他公知的分子量调整剂进行。聚合可以以连续式或批次式反应进行,其条件为通常使用的条件即可。聚合反应可以在一段中进行,也可以分多段进行。

[0079] 丙烯类聚合物(A)可以使用市售品。作为市售品,例如,可以举出SunAllomer公司制的聚丙烯嵌段共聚物,日本聚丙烯公司制的Novatec(注册商标)PP、WAYMAX(注册商标)。

[0080] 丙烯类聚合物(A)可以仅使用1种,也可以组合使用共聚成分、物理性质等不同的2种以上。

[0081] <成分(B)>

[0082] 本发明中使用的成分(B)为具有:至少2个以芳香族乙烯基化合物单元为主体的聚合嵌段P(以下,也简称为“嵌段P”)以及至少1个以共轭二烯化合物单元为主体的聚合物嵌段Q(以下,也简称为“嵌段Q”)的(氢化)嵌段共聚物。

[0083] 此处,“为主体”是指,对象的聚合物嵌段中包含50摩尔%以上的对象的单体单元。

[0084] 作为构成嵌段P的芳香族乙烯基化合物,无特别限定,例如,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基乙烯、N,N-二甲基-对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯。这些中,从获得容易性以及生产性的观点出发,优选使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯。更优选为苯乙烯。

[0085] 嵌段P可以由1种芳香族乙烯基化合物单元构成,也可以由2种以上的芳香族乙烯基化合物单元构成。嵌段P中,也可以包含乙烯基芳香族化合物单元以外的单体单元。

[0086] 构成嵌段Q的共轭二烯化合物是指,具有1对共轭双键的二烯烃。作为共轭二烯化合物,不限于以下,例如,可以举出1,3-丁二烯、2-甲基-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。这些中,从生产性的观点出发,优选使用1,3-丁二烯、异戊二烯。更优选为1,3-丁二烯。

[0087] 嵌段Q可以由1种共轭二烯化合物单元构成,也可以由2种以上的共轭二烯化合物单元构成。嵌段Q中,也可以包含共轭二烯化合物单元以外的单体单元。

[0088] 具有至少2个嵌段P和至少1个嵌段Q的嵌段聚合物可以为直链状、支链状、放射状等中的任一种。

[0089] 作为该嵌段聚合物,优选下述式(I)或(II)所表示的嵌段共聚物。

[0090] $P-(Q-P)_m$ (I)

[0091] $(P-Q)_n$ (II)

[0092] 式中P表示嵌段P。Q表示嵌段Q。m表示1~5的整数。n表示1~5的整数。

[0093] 在嵌段P、嵌段Q分别存在多个的情况下,这些化合物单元分别可以相同也可以不同。

[0094] 就成分(B)而言,从组合物的橡胶弹性的观点出发,优选为式(I)所表示的嵌段共聚物,更优选为m为3以下的式(I)所表示的嵌段共聚物,进一步优选为m为2以下的式(I)所表示的嵌段共聚物,特别优选为m为1的式(I)所表示的嵌段共聚物。

[0095] 就成分(B)而言,可以为具有嵌段P和嵌段Q的嵌段共聚物的氢化产物。在该情况下,优选为式(I)所表示的嵌段共聚物的氢化产物,更优选为m为3以下的式(I)所表示的嵌段共聚物的氢化产物,进一步优选为m为2以下的式(I)所表示的嵌段共聚物的氢化产物,特别优选为m为1的式(I)所表示的嵌段共聚物的氢化产物。

[0096] 成分(B)的嵌段共聚物中的嵌段P的含有比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,特别优选为20质量%以上。

[0097] 成分(B)的嵌段共聚物中的嵌段P的含有比例优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下,特别优选为40质量%以下。

[0098] 在所述范围中存在嵌段P的比例越高,机械强度越优异,越低,柔软性越优异,不易渗出的倾向。通过设为所述范围,易于在抑制渗出的同时兼具机械强度和柔软性。

[0099] 就成分(B)的嵌段共聚物中的嵌段Q的比例而言,从热塑性弹性体组合物的柔软性、不易渗出性的观点出发,优选较多,从机械强度的观点出发优选较少。

[0100] 成分(B)的嵌段共聚物中的嵌段Q的含有比例优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,特别优选为60质量%以上。

[0101] 成分(B)的嵌段共聚物中的嵌段Q的含有比例优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下,特别优选为80质量%以下。

[0102] 所述范围中存在嵌段Q的比例越高,柔软性越优异,越不易渗出的倾向,越低,机械强度越优异的倾向。通过设为所述范围,易于在抑制渗出的同时兼具机械强度和柔软性。

[0103] 成分(B)的(氢化)嵌段共聚物的重均分子量(Mw)优选为10000以上,更优选为30000以上,优选为800000以下,更优选为650000以下,进一步优选为500000以下。

[0104] 就成分(B)的(氢化)嵌段共聚物的Mw而言,在所述范围中,从耐热性、机械强度的观点出发优选较大,从成形外观以及流动性、成形性的观点出发优选较小。通过将成分(B)的(氢化)嵌段共聚物的Mw设为所述范围,能够得到耐热性、机械强度、成形外观、流动性以及成形性优异的热塑性弹性体组合物。

[0105] 此处,Mw是通过凝胶浸透色谱(以下,也略记为“GPC”),以以下的条件测定的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0106] (测定条件)

[0107] 机器:日本Millipore公司制“150C ALC/GPC”

[0108] 柱:昭和电工公司制“AD80M/S”3根

[0109] 检测器:FOXBORO公司制红外分光光度计“MIRANIA”

[0110] 波长:3.42 μ m

[0111] 溶剂:邻二氯苯

[0112] 温度:140 $^{\circ}$ C

[0113] 流速:1cm³/分钟

[0114] 注入量:200微升

[0115] 浓度:2mg/cm³

[0116] 作为抗氧化剂,添加2,6-二-叔丁基-对苯酚0.2质量%

[0117] 作为成分(B),可以优选举出苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物以及其氢化产物、苯乙烯·异戊二烯/丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物以及其氢化产物。

[0118] 作为成分(B),也可以使用市售品。作为市售品,具体而言,可以举出kraton Polymer公司制“kraton(注册商标)G”、kuraray公司制“Septon(注册商标)”、旭化成公司制“TUFTEC(注册商标)”、“S.O.E(注册商标)”、TSRC公司制“TAIPOL(注册商标)”。

[0119] 成分(B)的(氢化)嵌段共聚物可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

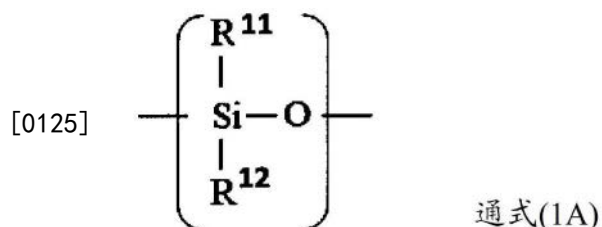
[0120] <成分(C)>

[0121] 本发明中使用的成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷的芳基是包含杂芳基的广义的芳基,例如,可以举出苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基、吡啶基、嘧啶基、噻吩基。此外,含芳基有机聚硅氧烷只要具有芳基即可,该芳基也可以是介由亚烷基等连接基团而包含在含芳基有机聚硅氧烷中。作为这样的包含芳基的基团,可以举出芳烷基。即,含芳基有机聚硅氧烷可以为含芳烷基有机聚硅氧烷。

[0122] 通过将这样的含芳基有机聚硅氧烷与成分(A)以及成分(B)一同使用,能够在保持本发明的热塑性弹性体组合物的透明性的同时,提高触感。

[0123] 作为该含芳基有机聚硅氧烷,更优选为分子中具有下述式(1A)所表示的重复单元的含芳基有机聚硅氧烷。

[0124] [化学式4]

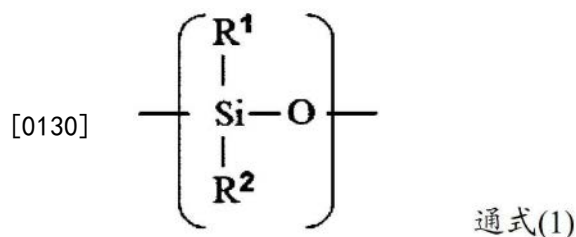


[0126] 所述式(1A)中, R^{11} 和 R^{12} 分别独立地为氢原子或任选具有取代基的碳原子数为1~20的烃基。其中 R^{11} 和 R^{12} 中的至少一方为芳基或包含芳基的基团,可以 R^{11} 和 R^{12} 双方都为芳基或包含芳基的基团。

[0127] 作为 R^{11} 的优选的基团,可以举出下述式(1)中的 R^1 和 R^2 。同样地。作为 R^{12} 的优选的基团,可以举出下述式(1)中的 R^1 和 R^2 。

[0128] 它们中,从透明性的保持和触感的提高效果进一步优异的观点出发,作为含芳基有机聚硅氧烷,优选为含芳烷基有机聚硅氧烷,作为该含芳烷基有机聚硅氧烷,更优选为分子中具有下述式(1)所表示的重复单元的含芳烷基有机聚硅氧烷。

[0129] [化学式5]



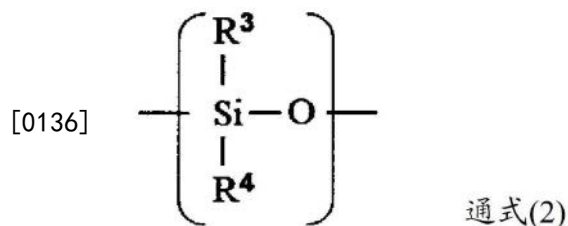
[0131] 式(1)中的 R^1 表示碳原子数为1~18的烃基。 R^2 表示碳原子数为7~12的芳烷基。

[0132] 式(1)中, R^1 为碳原子数为1~18的烃基,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基。 R^1 优选为碳原子数为1~3的烷基,更优选为甲基。

[0133] R^2 为碳原子数为7~12的芳烷基,可以举出苄基、苯基乙基、苯基丙基、2-苯基丙基等苯基烷基。从透明性的保持和触感的提高的观点出发, R^2 优选为2-苯基丙基。

[0134] 就成分(C)的含芳烷基有机聚硅氧烷而言,优选为分子中具有所述式(1)所表示的重复单元和下述式(2)所表示的重复单元的含芳烷基有机聚硅氧烷。

[0135] [化学式6]



[0137] 式(2)中的 R^3 以及 R^4 分别独立地表示碳原子数为1~18的有机基团。

[0138] 式(2)中,作为 R^3 、 R^4 的碳原子数为1~18的有机基团,可以举出烷基、芳基、烯基、烷氧基、环氧基等。具体而言,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、苯基、甲氧基、乙氧基。从工业性的易于获得性的观点出发, R^3 、 R^4 分别独立地更优选为烷基,进一步优选为碳原子数为1~3的烷基,特别优选为甲基。

[0139] 就成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷的芳基的含有率而言,在与硅原子结合的所有有机基团中,优选为1~60摩尔%,更优选为5~55摩尔%,进一步优选为5~50摩尔%。如果芳基的含有率在所述范围内,则易于得到透明性优异的热塑性弹性体组合物。

[0140] 同样地,就成分(C)的含芳烷基有机聚硅氧烷的芳烷基的含有率而言,在与硅原子结合的所有有机基团中,优选为1~60摩尔%,更优选为5~55摩尔%,进一步优选为5~50摩尔%。如果芳烷基的含有率为所述范围,则易于得到透明性优异的热塑性弹性体组合物。

[0141] 本发明中使用的成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷的运动粘度(25℃)优选为1cSt以上,更优选为5cSt以上,进一步优选为10cSt以上。含芳基有机聚硅氧烷的运动粘度(25℃)的上限无特别限制,优选为150万cSt以下,更优选为100万cSt以下,进一步优选为50万cSt以下。在所述范围中运动粘度越高耐摩耗性提高的效果越高。另一方面,在所述范围中存在运动粘度越低透明性越良好的倾向,并且粘性改良效果更高,触感更好。通过设为所述范围,能够得到期望的耐摩耗性、透明性以及粘性改良效果。

[0142] 作为成分(C),也可以使用市售品。作为市售品,具体而言,可以举出信越化学工业公司制“KF-410”、“X22-1877”、Wacker Asahikasei Silicone公司制“Wacker(注册商标)TN”、陶氏·东丽公司制“XIAMETER(注册商标)OFX-0203、0230”“DOWSIL(注册商标)SH 510、550、710”。

[0143] 成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0144] <成分(D)>

[0145] 本发明的热塑性弹性体组合物可以包含烃类橡胶用软化剂作为成分(D)。包含烃类橡胶用软化剂对于本发明的热塑性弹性体组合物的柔软性、流动性的提高是有效的。

[0146] 作为烃类橡胶用软化剂,从对成分(B)的亲油性高的观点出发,优选为矿物油类软化剂、合成树脂类软化剂,更优选为矿物油类软化剂。

[0147] 通常而言,矿物油类软化剂是芳香族烃、环烷烃类烃以及石蜡类烃的混合物,全部碳原子的50%以上为石蜡类烃来源的碳原子的被称为石蜡类油,全部碳原子的30~45%为环烷烃类烃来源的碳原子的被称为环烷烃类油,全部碳原子的35%以上为芳香族类烃来源的碳原子的被称为芳香族类油。

[0148] 作为成分(D)而使用的烃类橡胶用软化剂可以单独使用上述各种软化剂中的任意1种,也可以组合使用2种以上。

[0149] 它们中,从色相良好的观点出发,优选石蜡类油。

[0150] 作为合成树脂类软化剂,可以举出聚丁烯以及低分子量聚丁二烯等。

[0151] 烃类橡胶用软化剂的通过依照JIS K2283的方法而测定的40℃下的运动粘度优选为20cSt以上,更优选为50cSt以上。该运动粘度优选为800cSt以下,更优选为600cSt以下。

[0152] 烃类橡胶用软化剂的运动粘度在所述范围中,从本发明的热塑性弹性体组合物的流动性的提高的观点出发优选较低,从起雾等不易发生的观点出发优选较高。通过使运动粘度为所述范围,能够在提高本发明的热塑性弹性体组合物的流动性的基础上抑制起雾等的发生。

[0153] <配合比例>

[0154] 本发明的热塑性弹性体组合物中,就成分(A)和成分(B)的含有比例而言,相对于它们的合计100质量%,优选成分(A)为1~99质量%,成分(B)为99~1质量%。更优选为,成分(A)为5~95质量%,成分(B)为95~5质量%,进一步优选为,成分(A)为10~90质量%,成分(B)为90~10质量%,特别优选为,成分(A)为25~80质量%,成分(B)为75~20质量%。

[0155] 本发明的热塑性弹性体组合物中,就成分(C)的含量而言,相对于成分(A)和成分(B)的合计100质量份,优选为0.01~20质量份,更优选为0.05~20质量份,进一步优选为0.1~15质量份,特别优选为0.1~12质量份,再进一步优选为0.5~12质量份。

[0156] 在本发明的热塑性弹性体组合物包含成分(D)的情况下,就成分(D)的含量而言,相对于成分(B)100质量份,优选为0~100质量份,更优选为0~90质量份,进一步优选为0~85质量份,特别优选为0~80质量份。

[0157] 本发明的热塑性弹性体组合物通过以所述范围包含成分(A)的丙烯类聚合物,而能够在充分得到其他成分的配合效果的基础上,充分地得到成分(A)带来的耐热性、机械特性的提高效果。

[0158] 本发明的热塑性弹性体组合物通过以所述范围包含成分(B)的(氢化)嵌段共聚物,而能够在充分得到其他成分的配合效果的基础上,充分地得到成分(B)带来的耐热性、耐油性。

[0159] 本发明的热塑性弹性体组合物通过以所述范围包含成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷,而能够在充分得到其他成分的配合效果的基础上,一边保持透明性,一边充分地得到触感的提高效果。

[0160] 本发明的热塑性弹性体组合物通过以所述范围包含成分(D)的烃类橡胶用软化剂,而能够在充分得到其他成分的配合效果的基础上,充分地得到成分(D)带来的柔软性、流动性的提高效果。

[0161] <其它成分>

[0162] 本发明的热塑性弹性体组合物在不损害本发明的目的的范围内,可以根据需要,包含成分(A)~(D)以外的其他成分(本说明书中,也简称为“其它成分”)。作为其它成分,可以举出成分(A)、(B)以外的树脂、弹性体(本说明书中也将它们统一简称为“其它树脂”)、各种添加剂。

[0163] 作为本发明的热塑性弹性体组合物可以含有的其它树脂,可以举出聚烯烃树脂

(其中,属于所述成分(A)的物质除外)、聚酯树脂、聚酰胺树脂、苯乙烯树脂(其中,属于所述成分(B)的物质除外)、丙烯酸类树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚、聚氯乙烯树脂等树脂;乙烯·丙烯·共聚橡胶(EPM)、乙烯·丙烯·非共轭二烯共聚橡胶(EPDM)、乙烯·丁烯共聚橡胶(EBM)、乙烯·丙烯·丁烯共聚橡胶等烯烃类弹性体;聚酰胺·多元醇共聚物等聚酰胺类弹性体;聚氯乙烯类弹性体以及聚丁二烯类弹性体;通过它们的氢化物、酸酐等改性而导入了极性官能团的物质;进一步接枝、无规和/或嵌段共聚其他单体而得到的物质等。所述举出的其它树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0164] 作为本发明的热塑性弹性体组合物可以含有的添加剂,可以举出抗氧化剂、结晶核剂、润滑剂等成形加工助剂、紫外线吸收剂、受阻胺类化合物等光稳定剂、耐加水分解改良剂、颜料、染料等着色剂、抗静电剂、导电剂、补强剂、填充材料、增塑剂(其中,属于所述成分(D)的物质除外)、脱模剂、发泡剂等。

[0165] 在本发明的热塑性弹性体组合物中,组合使用成分(C)以外的聚硅氧烷作为润滑剂是有效的。聚硅氧烷赋予热塑性弹性体组合物耐摩耗性,是防止弹性体特有的粘性的成分。聚硅氧烷的分子结构中的与硅氧烷主链键合的取代基的种类无特别限定,但其中可以优选使用二甲基聚硅氧烷(二甲基聚硅氧烷)。聚硅氧烷的运动粘度(25℃)优选为1cSt以上,更优选为5cSt以上,进一步优选为10cSt以上,上限无特别限制。聚硅氧烷的运动粘度越高则耐摩耗性的提高效果越高,越低则粘性改良效果越高。

[0166] 此处,运动粘度是依照ASTM D445-46T(或JIS Z8803),使用厄布洛德粘度计(Ubbelohde viscosimeter)测定的25℃下的运动粘度。

[0167] 在本发明的热塑性弹性体组合物含有聚硅氧烷等润滑剂的情况下,就其含量而言,相对于成分(A)和成分(B)的合计100质量份,优选为0.1~15质量份,更优选为0.1~10质量份。该含量如果为0.1质量份以上,则从耐摩耗性、耐粘性的改良效果的观点出发是优选的,如果为15质量份以下,则从机械强度、金属模具污染等观点出发是优选的。

[0168] 在本发明的热塑性弹性体组合物中,可以配合羟胺类抗氧化剂、二硫代氨基甲酸盐类抗氧化剂、受阻酚类抗氧化剂、硫类抗氧化剂、磷类抗氧化剂等作为抗氧化剂(热稳定剂)。

[0169] 作为羟胺类抗氧化剂,优选N,N-二烷基羟胺,可以举出式 R^aR^bNOH (式中, R^a 以及 R^b 各自独立地表示烷基)所表示的化合物。式中,优选的 R^a 或 R^b 为十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、十七烷基。特别优选的二烷基羟胺为N,N-二十八烷基羟胺、N,N-二十六烷基羟胺或它们的混合物。作为其市售品,可以举出BASF公司制“Irganox(注册商标)1010”。

[0170] 作为二硫代氨基甲酸盐类抗氧化剂,优选二烷基二硫代氨基甲酸的金属盐,其中,优选二烷基二硫代氨基甲酸镍,从耐热老化性的改良效果大的观点出发,特别优选二丁基二硫代氨基甲酸镍。

[0171] 作为受阻酚类抗氧化剂,可以使用公知的受阻酚类抗氧化剂,优选四[亚甲基-3(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]甲烷这样的分子量为500以上的受阻酚类抗氧化剂。

[0172] 硫类抗氧化剂是指,硫醚类、二硫代酸盐类、巯基苯并咪唑类、二苯基硫脲类、硫代二丙酸酯类等包含硫的化合物。但是,不包含相当于所述二硫代氨基甲酸盐类抗氧化剂的物质。这些中,特别优选硫代二丙酸酯类化合物。

[0173] 作为磷类抗氧化剂,可以举出磷酸、亚磷酸、次亚磷酸衍生物、苯基膦酸、聚膦酸

酯、二烷基季戊四醇二亚磷酸酯、二烷基双酚A二亚磷酸酯等包含磷的化合物。

[0174] 抗氧化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0175] 在本发明的热塑性弹性体组合物含有抗氧化剂的情况下,就抗氧化剂的含量而言,相对于成分(A)和成分(B)的合计100质量份,优选为0.01~5质量份。该含量如果为0.01质量份以上,则从耐热劣化性的改良效果的观点出发是优选的,如果为5质量份以下,则从不易发生渗出(bleeding)等问题的观点、组合物的机械强度的观点等出发是优选的。

[0176] 受阻胺类光稳定剂是包含受阻哌啶结构的化合物,可以使用公知的受阻胺类光稳定剂。

[0177] 作为受阻胺类光稳定剂的市售品,可以举出BASF公司制“Tinuvin(注册商标)”系列。

[0178] 受阻胺类光稳定剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0179] 在本发明的热塑性弹性体组合物含有受阻胺类光稳定剂的情况下,就其含量而言,相对于成分(A)和成分(B)的合计100质量份,优选为0.005~2质量份,更优选为0.01~0.5质量份。如果该含量为所述范围,则耐候性充分,成型体表面的渗出(bleeding)也不易发生,因此优选。

[0180] 就本发明的热塑性弹性体组合物中的所述抗氧化剂等添加剂的合计的含量而言,相对于成分(A)和成分(B)的合计100质量份,优选为2质量份以下,更优选为1质量份以下。

[0181] <热塑性弹性体组合物的制造方法>

[0182] 本发明的热塑性弹性体组合物的制造方法无特别限定,例如,可以依照常规方法,将成分(A)、成分(B)以及成分(C)、和根据需要而添加的成分(D)、其它成分干混后,通过熔融混炼而制造。

[0183] 作为此时使用的混合装置,无特别限定,例如,可以举出班伯里搅拌机、小型熔融捏合装置(labo-plastomill)、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等混炼装置。其中,从生产性、良混炼性的观点出发,优选通过使用了挤出机的熔融混合法进行制造。

[0184] 混炼时的熔融温度可以适宜设定,通常为130~300℃的范围,优选为150~250℃的范围。

[0185] <用途>

[0186] 本发明的热塑性弹性体组合物的用途无特别限制,特别是作为车辆部件、建筑部件、医疗用部件、电线包覆材料、杂货等的成形材料是有用的。

[0187] [成型体]

[0188] 通过对本发明的热塑性弹性体组合物进行成形,可作为各种成型体使用。对于本发明的热塑性弹性体组合物而言,可以使用通常的注塑成形法、挤出成形法等各种成形方法。

[0189] 作为将本发明的热塑性弹性体组合物成形而成的本发明的成型体的具体例,可以举出注塑成型体、挤出成型体。

[0190] 将本发明的热塑性弹性体组合物注塑成形时的成形条件如下。

[0191] 成形温度通常为160~250℃,优选为170~220℃。

[0192] 注塑压力通常为5~100MPa,优选为10~80MPa。

[0193] 金属模具温度通常为10~80℃,优选为20~60℃。

[0194] 就将本发明的热塑性弹性体组合物注塑成形而成的注塑成形体而言,也可以与丙烯树脂这样的烯烃类硬质树脂热熔接,以复合成形体的形式使用。

[0195] 本发明的成形体作为车辆部件、建筑部件、医疗用部件、电线包覆材料、杂货等是有用的,特别是从其透明性优异的外观、触感的观点出发,作为以扶手、控制台垫等用途为代表的车辆内装材料的表皮是有用的。

[0196] 实施例

[0197] 以下,将使用实施例对本发明的具体方式进一步详细地进行说明。本发明在不超过其要旨的范围内,不限于以下的实施例。

[0198] 以下的实施例中的各种制造条件、评价结果的值代表本发明的实施方式中的上限或下限的优选的值,优选范围可以为所述上限或下限的值、下述实施例的值或实施例彼此间的值的组合所限定的范围。

[0199] 以下的实施例以及比较例中,热塑性弹性体组合物的制备中使用的原料以及得到的热塑性弹性体组合物的评价方法如下。

[0200] [使用原料]

[0201] <成分(A)>

[0202] A-1:日本聚丙烯公司制“Novatec(注册商标)PP BC06C”

[0203] 丙烯·乙烯嵌段共聚物

[0204] 丙烯单元含有率:91质量%

[0205] MFR(JIS K7210,230℃,21.2N负载):60g/10分钟

[0206] <成分(B)>

[0207] B-1:TSRC公司制“TAIPOL(注册商标)6159”

[0208] 苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物的氢化产物

[0209] 重均分子量:400000

[0210] 苯乙烯单元含有率:30质量%

[0211] B-2:旭化成公司制“SOE-SS(注册商标)S1605”

[0212] 苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物的氢化产物

[0213] 重均分子量:200000

[0214] 苯乙烯单元含有率:60质量%

[0215] <成分(C)>

[0216] C-1:信越化学工业公司制“KF-410”

[0217] 具有所述式(1)所表示的重复单元和所述式(2)所表示的重复单元的含芳烷基有机聚硅氧烷

[0218] 式(1)中的 R^1 :甲基

[0219] 式(1)中的 R^2 :2-苯基丙基

[0220] 式(2)中的 R^3 、 R^4 :甲基

[0221] 芳烷基含有率:39摩尔%

[0222] 运动粘度(25℃):900cSt

[0223] <成分(D)>

[0224] D-1:出光兴产公司制“DIANA PROCESS OIL PW90”

- [0225] 石蜡类油
- [0226] 运动粘度(40℃):90cSt
- [0227] <成分(X)>
- [0228] X-1:Toray Dow Corning公司制“BY27-001”
- [0229] 二甲基聚硅氧烷母炼胶
- [0230] 二甲基聚硅氧烷含有率:50质量%
- [0231] X-2:信越化学工业公司制“KF96-1000cs”
- [0232] 二甲基聚硅氧烷
- [0233] 运动粘度(25℃):1000cSt
- [0234] <其它添加剂>
- [0235] E-1:BASF公司制“Irganox(注册商标)1010”
- [0236] 受阻酚类抗氧化剂
- [0237] [热塑性弹性体组合物的评价]
- [0238] <触感>
- [0239] 对于由实施例以及比较例中得到的热塑性弹性体组合物的颗粒制作的注塑成形体(350mm×100mm×2mm),以用人的3根手指抚摸的方式调查触摸时的触感,以下述基准进行了评价。
- [0240] 注塑成形体的触感优选为表面不产生渗出(bleeding)物,不附着于手,更优选为清爽(さらさら)的触感。
- [0241] A:清爽,手感觉不到附着物
- [0242] B:稍微清爽,手感觉不到附着物
- [0243] C:黏糊糊,或虽然清爽但手上感觉到附着物
- [0244] <透明性:总光线透射率>
- [0245] 对于由实施例以及比较例中得到的热塑性弹性体组合物的颗粒制作的注塑成形体(350mm×100mm×2mm),使用日本电色工业公司制的NDH-2000型HAZE计,测定了厚度方向的总光线透射率(单元:%)。
- [0246] [实施例1~4,比较例1~8]
- [0247] 以表-1所示的配合将原料混合,通过双螺杆混炼机将得到的混合物熔融混炼(筒体温度180℃~200℃),制造了热塑性弹性体组合物的颗粒。将得到的热塑性弹性体组合物,以合模力180t,通过电动的注塑成形机(住友重机械工业公司制),在筒体温度200℃、金属模具温度40℃下,向纵350mm×横100mm×厚度2mm的片状的金属模具中以注塑速度40mm/秒注塑填充。填充结束后冷却30秒后将注塑成形体取出。对于得到的注塑成形体进行触感以及透明性的评价,结果示于表-1。

[0248]

<表-1>

项目		比较例 1	比较例 2	实施例 1	比较例 3	比较例 4	比较例 5	实施例 2	比较例 6	比较例 7	实施例 3	比较例 8	实施例 4
成分(A)	A-1	60	60	60	50	50	50	50	40	40	40	50	50
	成分(B)	40	40	40	40	40	40	40	20	20	20	40	40
		B-2				10	10	10	10	40	40	40	10
	成分(C)			3				3			3		1
	成分(X)	X-1						6					5
X-2			3			3				3		1	
成分(D)	D-1	70	70	70	70	70	70	70	30	30	30	70	70
成分(E)	E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
评价结果	触感	C	B	B	C	A	A	A	C	A	A	B	A
	总光线透射率 (%)	70	53	69	60	48	52	59	36	31	39	50	54

[0249] [评价结果]

[0250] 根据表-1可以得到以下结论。

[0251] 比较例1、3以及6不包含聚硅氧烷,触感较差。

[0252] 比较例2包含二甲基聚硅氧烷,触感优异,但与比较例1相比,透明性有所恶化。

[0253] 实施例1通过包含成分(A)的丙烯类聚合物、成分(B)的氢化嵌段共聚物、以及成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷,触感优异,且与包含二甲基聚硅氧烷的比较例2相比,透明性也优异。实施例1的透明性与不含聚硅氧烷的比较例1基本相同。

[0254] 比较例4、5以及8包含二甲基聚硅氧烷,触感优异,但与比较例3相比,透明性有所恶化。

[0255] 实施例2通过包含成分(A)的丙烯类聚合物、成分(B)的氢化嵌段共聚物、以及成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷,触感优异,且与包含二甲基聚硅氧烷的比较例4以及5相比,透明性也优异。实施例2的透明性与不含聚硅氧烷的比较例3基本相同。

[0256] 比较例7包含二甲基聚硅氧烷,触感优异,但与比较例6相比,透明性有所恶化。

[0257] 实施例3通过包含成分(A)的丙烯类聚合物、成分(B)的氢化嵌段共聚物、以及成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷,触感优异,且与包含二甲基聚硅氧烷的比较例7相比,透明性也优异。实施例3的透明性与不含聚硅氧烷的比较例6相比,反而有所提高。

[0258] 实施例4通过包含成分(A)的丙烯类聚合物、成分(B)的氢化嵌段共聚物、以及成分(C)的含芳基有机聚硅氧烷,触感优异,且与仅包含二甲基聚硅氧烷的比较例4、5以及8相比,透明性也优异。

[0259] 以上通过特定的方式对本发明详细地进行了说明,但在不脱离本发明的意图和范围的前提下,可以进行各种各样的变更,这一点对本领域技术人员是显而易见的。

[0260] 本申请基于2020年1月30日申请的日本专利申请2020-013855、2020年10月13日申请的日本专利申请2020-172653,并引用其全部内容。

[0261] 工业实用性

[0262] 通过本发明的热塑性弹性体组合物得到的成形体,由于透明性和触感优异,因此可以适宜地用于车辆内装材料等车辆部件、建筑部件、医疗用部件、电线包覆材料、杂货等。