(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0081406
(43) 공개일자 2020년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/02 (2006.01) *B32B 27/06* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08F 8/04* (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) *F16F 15/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 297/02 (2013.01)
B32B 27/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014081
(22) 출원일자(국제) 2018년11월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/043022
(87) 국제공개번호 WO 2019/103048
국제공개일자 2019년05월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-225097 2017년11월22일 일본(JP)
JP-P-2018-105641 2018년05월31일 일본(JP)

(71) 출원인
주식회사 쿠라레
일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621
(72) 발명자
센다 야스시
일몬 이바라키켄 가미스시 도와다 36반치 주식회사 쿠라레 나이
가토 마사히로
일몬 이바라키켄 가미스시 도와다 36반치 주식회사 쿠라레 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물**

(57) 요 약

중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 를 함유하고, 그 중합체 블록 (B) 가, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위로서, 식 (X) 로 나타내는 1 종 이상의 지환식 골격 (X) 를 주사슬에 포함하는 구조 단위를 갖는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물이다.

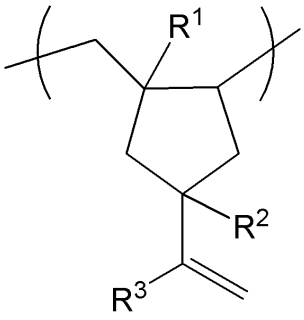
(52) CPC특허분류
B32B 27/302 (2013.01)
C08F 8/04 (2013.01)
C08L 53/02 (2013.01)
F16F 15/02 (2013.01)
B32B 2325/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 를 함유하고, 그 중합체 블록 (B) 가, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위로서, 하기 식 (X) 로 나타내는 1 종 이상의 지환식 골격 (X) 를 주사슬에 포함하는 구조 단위를 갖는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.



(X)

(상기 식 (X) 중, R^1 ~ R^3 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 11 의 탄화수소기를 나타내고, 복수 있는 R^1 ~ R^3 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 지환식 골격 (X) 에 있어서, 상기 R^1 ~ R^3 중 적어도 1 개가 탄소수 1 ~ 11 의 탄화수소기인 지환식 골격 (X') 가 포함되는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 지환식 골격 (X') 에 있어서의 상기 탄화수소기가 메틸기인, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 R^1 ~ R^3 이 동시에 수소 원자인, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 중에 상기 지환식 골격 (X) 를 1 몰% 이상 함유하는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 6

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 중에 상기 지환식 골격 (X') 를 1 몰% 이상 함유하는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이, 0 몰% 이상 50 몰% 미만인, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이, 50 ~ 99 몰% 인, 수소 첨가물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 에 있어서의 비닐 결합량이 55 ~ 95 몰% 인, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 −70 ~ 100 ℃, 승온 속도 3 ℃/분의 조건으로 측정한 tanδ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역이 존재하고, 그 온도 영역의 최대 폭이 13 ℃ 이상인, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (A) 가, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 70 몰% 초과 함유하는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 블록 공중합체에 있어서의 상기 중합체 블록 (A) 의 함유량이 50 질량% 이하인, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 블록 공중합체에 있어서의 상기 중합체 블록 (A) 의 함유량이 16 질량% 이하인, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 함유하는 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물인 (I) 성분과, 올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 및 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머에서 선택되는 적어도 1 종인 (II) 성분을 함유하고, 그 (I) 성분과 그 (II) 성분의 함유 비율 [(I) / (II)] 가 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 혹은 그 수소 첨가물, 또는 제 14 항 혹은 제 15 항에 기재된 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 필름 또는 시트.

청구항 17

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 혹은 그 수소 첨가물, 또는 제 14 항 혹은 제 15 항에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 제진재.

청구항 18

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 혹은 그 수소 첨가물, 또는 제 14 항 혹은 제 15 항에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 접착제 또는 점착제.

청구항 19

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 혹은 그 수소 첨가물 또는 제 14 항 혹은 제 15 항에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 X 층과, 그 X 층의 적어도 일방의 면에 적층된 Y 층을 갖는 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물에 관한 것이다. 상세하게는, 그 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 그 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 함유하는 수지 조성물, 및, 그 블록 공중합체, 그 수소 첨가물 또는 그 수지 조성물의 각종 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 중합체 블록과, 공액 디엔 화학물에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물 중에는 제진성을 갖는 것이 있는 것은 이미 알려져 있어, 제진재에 이용되어 왔다. 또, 상기 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물은, 제진성 외에 차음성, 내열성, 내충격성, 및 점접착성 등의 물성을 갖는 것이 가능한 것이 있어, 다양한 용도에 이용할 수 있는 것이 생각된다. 그래서, 상기 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물에 관하여, 각종 용도에 따라 요구되는 물성이 우수하기 위한 기술 개량이 실시되고 있다.

[0003] 예를 들어, 제진성이나 유연성, 내열성, 인장 강도 및 내충격성 등의 기계적 특성이 우수하게 하기 위해서 tan δ 의 피크 온도나 비닐 결합량을 특정한, 스티렌계 화합물과 이소프렌이나 부타디엔 등의 공액 디엔 화합물과의 수첨 블록 공중합체가 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 4 참조).

[0004] 또, 제진성이나 유연성, 투명성 및 내열성 등이 우수한 수지 조성물로서, 열가소성 수지와 비닐 결합량을 특정한 블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 5 및 6 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2002-284830호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2000/015680호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2006-117879호

(특허문헌 0004) 일본 특허공보 2010-053319호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 평5-202287호

(특허문헌 0006) 일본 특허공보 평10-067894호

(특허문헌 0007) 일본 공표특허공보 2005-513172호

(특허문헌 0008) 미국 특허 제3966691호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같이, 제진성이나 각종 물성을 향상시키기 위해서 공액 디엔 화합물의 비닐 결합량이나 tanδ 를 특정하는 것, 이소프렌이나 부타디엔 등의 공액 디엔 화합물 및 스티렌계 화합물을 사용하는 등의 기술이 개시되어 있다. 그러나, 공액 디엔 화합물로서 부타디엔을 사용한 경우에는 비닐 결합량을 높게 해도 유리 전이 온도를 올리는 데는 한계가 있고, 한편 이소프렌을 사용한 경우에는 비닐 결합량을 높게 함으로써 유리 전이 온도를 올릴 수는 있지만 수소 첨가율을 높게 하는 것은 곤란하고, 제진성 및 각종 물성을 균형있게 더욱 향상시키는 것은 어려웠다. 또, 이소프렌과 부타디엔을 병용했을 경우에는, 수소 첨가율을 어느 정도 높게 할 수는 있지만, 이소프렌 단독의 경우보다 유리 전이 온도를 향상시킬 수 없어, 제진성이 불충분하였다. 또, 스티렌계 화합물과 공액 디엔 화합물의 스티렌계 공중합체로 함으로써 유리 전이 온도를 올릴 수는 있지만, 스티렌 비공중합체와 비교해서 tanδ 의 피크 강도가 낮아져, 더욱 우수한 제진성을 발현시키기 위해서는 개량의 여지가 있었다.

[0007] 한편, 이소프렌이나 부타디엔 등의 공액 디엔 화합물을 사용한 중합체로서, 고리형 비닐 단위를 갖는 엘라스토머가 알려져 있다 (예를 들어, 특허문헌 7 및 8 참조). 그러나, 특허문헌 7 및 8 에는 그 엘라스토머의 제조 방법 등에 대해 개시되어 있지만, 그 용도나, 이것을 블록 공중합체에 사용하는 것 및 공중합체로 했을 경우의 효과에 관해서는 조금도 기재되어 있지 않다.

[0008] 그래서 본 발명은, 우수한 제진성을 갖고, 각종 용도에 적합한 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 제공하는 것을 과제로 한다.

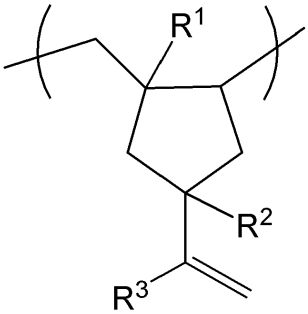
과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 본 발명자들은 특정한 지환식 골격을 주사슬에 갖는 중합체 블록을 함유하는 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물에 의해 당해 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 생각하기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은 하기하는 바와 같다.

[0011] [1] 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 를 함유하고, 그 중합체 블록 (B) 가, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위로서, 하기 식 (X) 로 나타내는 1 종 이상의 지환식 골격 (X) 를 주사슬에 포함하는 구조 단위를 갖는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

(X)

[0014] (상기 식 (X) 중, R^1 ~ R^3 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 11 의 탄화수소기를 나타내고, 복수 있는 R^1 ~ R^3 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.)

[0015] [2] 상기 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 함유하는 수지 조성물.

[0016] [3] 상기 블록 공중합체, 상기 수소 첨가물 또는 상기 수지 조성물을 사용하여 이루어지는 제진재, 필름, 시트, 접착제, 점착제, 또는 적층체.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 우수한 제진성을 갖고, 각종 용도에 적합한 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은, 중합체 블록 (A) 및 중합체 블록 (B) 를 함유하고, 그 중합체 블록 (B) 가, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위로서, 상기 식 (X) 로 나타내는 1 종 이상의 지환식 골격 (X) 를 주사슬에 포함하는 구조 단위를 갖는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물, 그 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 함유하는 수지 조성물, 그리고 그 블록 공중합체, 그 수소 첨가물 또는 그 수지 조성물의 각종 용도에 관한 것이다.

[0019] 이하, 본 발명에 대해서 설명한다.

[0020] <블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물>

[0021] [중합체 블록 (A)]

[0022] 본 발명의 블록 공중합체를 구성하는 중합체 블록 (A) 는, 제진성 및 기계적 특성의 관점에서, 모노머로서 사용되는 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0023] 중합체 블록 (A) 는, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위 (이하, 「방향족 비닐 화합물 단위」 라고 약칭하는 경우가 있다.) 를, 중합체 블록 (A) 중 70 몰% 초과 함유하는 것이 바람직하고, 기계적 특성의 관점에서, 보다 바람직하게는 80 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 95 몰% 이상이고, 실질적으로 100 몰% 인 것이 특히 바람직하다.

[0024] 상기 방향족 비닐 화합물로는, 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, β-메틸스티렌, 2,6-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, α-메틸-o-메틸스티렌, α-메틸-m-메틸스티렌, α-메틸-p-메틸스티렌, β-메틸-o-메틸스티렌, β-메틸-m-메틸스티렌, β-메틸-p-메틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, α-메틸-2,6-디메틸스티렌, α-메틸-2,4-디메틸스티렌, β-메틸-2,6-디메틸스티렌, β-메틸-2,4-디메틸스티렌, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌, α-클로로-o-클로로스티렌, α-클로로-m-클로로스티렌, α-클로로-p-클로로스티렌, β-클로로-o-클로로스티렌, β-클로로-m-클로로스티렌, β-클로로-p-클로로스티렌, 2,4,6-트리클로로스티렌, α-클로로-2,6-디클로로스티렌, α-클로로-2,4-디클로로스티렌, β-클로로-2,6-디클로로스티렌, β-클로로-2,4-디클로로스티렌, o-t-부틸스티렌, m-t-부틸스티렌, p-t-부틸스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, o-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, p-클로로메틸스티렌, o-브로모메틸스티렌, m-브로모메틸스티렌, p-브로모메틸스티렌, 실릴기로 치환된 스티렌 유도체, 인덴, 비닐나프탈렌, N-비닐카르바졸 등을 들 수 있다. 이들 방향족 비닐 화합물은 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 사용해도 된다. 그 중에서도, 제조 비용과 물성 밸런스의 관점에서, 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 및 이들의 혼합물이 바람직하고, 스티렌이 보다 바람직하다.

[0025] 본 발명의 목적 및 효과의 방해가 되지 않는 한, 중합체 블록 (A) 는 방향족 비닐 화합물 이외의 다른 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위 (이하, 「다른 불포화 단량체 단위」 라고 약칭하는 경우가 있다.) 를, 중합체 블록 (A) 중 30 몰% 이하의 비율로 함유하고 있어도 되지만, 바람직하게는 20 몰% 미만, 보다 바람직하게는 15 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 10 몰% 미만, 보다 더 바람직하게는 5 몰% 미만, 특히 바람직하게는 0 몰% 이다.

[0026] 그 다른 불포화 단량체로는, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 이소부틸렌, 메타크릴산메틸, 메틸비닐에테르, β-피넨, 8,9-p-멘텐, 디펜텐, 메틸렌노르보르넨, 2-메틸렌테트라하이드로푸란 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있다. 중합체 블록 (A) 가 그 다른 불포화 단량체 단위를 함유하는 경우의 결합 형태는 특별히 제한은 없고, 랜덤, 테이퍼 형상 중 어느 것이어도 된다.

[0027] 블록 공중합체는, 상기 중합체 블록 (A) 를 적어도 1 개 갖고 있으면 된다. 블록 공중합체가 중합체 블록 (A) 를 2 개 이상 갖는 경우에는, 그것들 중합체 블록 (A) 는, 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서 「중합체 블록이 상이하다」 란, 중합체 블록을 구성하는 모노머 단위, 중량 평균 분자량, 입체 규칙성, 및 복수의 모노머 단위를 갖는 경우에는 각 모노머 단위의 비율 및 공중합의 형태 (랜덤, 그래디언트, 블록) 중 적어도 1 개가 상이한 것을 의미한다.

[0028] (중량 평균 분자량)

[0029] 중합체 블록 (A) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 특별히 제한은 없지만, 블록 공중합체가 갖는 중합체 블록 (A) 중, 적어도 1 개의 중합체 블록 (A) 의 중량 평균 분자량이, 바람직하게는 3,000 ~ 60,000, 보다 바람직하게는 4,000 ~ 50,000 이다. 블록 공중합체가, 상기 범위 내의 중량 평균 분자량인 중합체 블록 (A) 를 적어도 1 개 가짐으로써, 기계 강도가 보다 향상되고, 성형 가공성도 우수하다.

[0030] 또한, 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.

[0031] (중합체 블록 (A) 의 함유량)

[0032] 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량은, 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 16 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 14 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 50 질량% 이하이면, 적당한 유연성을 갖고, tanδ 피크 탑 강도가 저하되는 일 없이 제진성이 우수한 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물로 할 수 있다. 또, 하한값은, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 3 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 6 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 1 질량% 이상이면, 각종 용도에 적합한 기계적 특성 및 성형 가공성을 갖는 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물로 할 수 있다.

[0033] 또한, 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량은, ^{1}H-NMR 측정에 의해 구한 값이며, 보다 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정한 값이다.

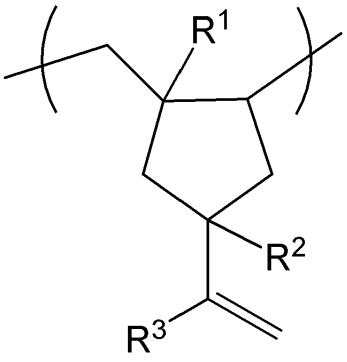
[0034] [중합체 블록 (B)]

[0035] 본 발명의 블록 공중합체를 구성하는 중합체 블록 (B) 는, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위로서, 하기 식 (X) 로 나타내는 1 종 이상의 지환식 골격 (X) 를 주사슬에 포함하는 구조 단위 (이하, 「지환식 골격 함유 단위」 라고 약칭하는 경우가 있다.) 를 갖는다. 또, 중합체 블록 (B) 는, 지환식 골격 (X) 를 함유하지 않는 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위 (이하, 「공액 디엔 단위」 라고 약칭하는 경우가 있다.) 도 함유할 수 있다.

[0036] 중합체 블록 (B) 중의 지환식 골격 함유 단위와 공액 디엔 단위의 합계는, 우수한 제진성을 발현하는 관점에서, 바람직하게는 50 몰% 이상, 보다 바람직하게는 70 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90 몰% 이상이고, 실질적으로 100 몰% 인 것이 특히 바람직하다.

[0037] 블록 공중합체 중에 중합체 블록 (B) 를 2 개 이상 갖는 경우에는, 그들 중합체 블록 (B) 는, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0038] [화학식 2]

[0039] 

(X)

[0040] 상기 식 (X) 중, R^1 ~ R^3 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 11 의 탄화수소기를 나타내고, 복수 있는 R^1 ~ R^3 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 탄소수 1 ~ 5 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 3 이고, 더욱 바람직하게는 1 (즉, 메틸기) 이다. 또, 상기 탄화수소기는, 직사슬 또는 분기 사슬이어도 되고, 포화 또는 불포화 탄화수소기여도 된다. 물성 및 지환식 골격 (X) 형성의 관점에서, R^1 ~ R^3 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기인 것이 특히 바람직하다.

[0041] 또한, 블록 공중합체를 수소 첨가한 경우, 상기 식 (X) 에 있어서의 비닐기는 수소 첨가될 수 있다. 그 때문에, 수소 첨가물에 있어서의 지환식 골격 (X) 가 의미하는 바는, 상기 식 (X) 에 있어서의 비닐기가 수소 첨가된 골격도 포함된다.

[0042] 중합체 블록 (B) 는, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위이며, 지환식 골격 (X) 는 그 공액 디엔 화합물에서 유래한다. 지환식 골격 (X) 는 후술하는 방법에 의해 공액 디엔 화합물의 아니온 중합으로 생성되지만, 사용하는 공액 디엔 화합물에 따라 적어도 1 종의 지환식 골격 (X) 가 지환식 골격 함유 단위의 주

사슬에 포함된다. 그 지환식 골격 (X) 가, 중합체 블록 (B) 에 포함되는 구조 단위의 주사슬에 삽입되어 있음으로써, 분자 운동이 작아지기 때문에 유리 전이 온도가 올라가고, 실온 부근에서의 tanδ 의 피크 탑 강도가 향상하여, 우수한 제진성을 발현할 수 있다.

[0043] 상기 공액 디엔 화합물로는, 부타디엔, 이소프렌, 헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 미르센 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 부타디엔, 이소프렌, 또는 부타디엔과 이소프렌의 병용이 바람직하다.

[0044] 부타디엔과 이소프렌을 병용하는 경우, 그들의 배합 비율 [이소프렌/부타디엔] (질량비) 에 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 5/95 ~ 95/5, 보다 바람직하게는 10/90 ~ 90/10, 더욱 바람직하게는 40/60 ~ 70/30, 특히 바람직하게는 45/55 ~ 65/35 이다. 또한, 그 혼합 비율 [이소프렌/부타디엔] 을 몰비로 나타내면, 바람직하게는 5/95 ~ 95/5, 보다 바람직하게는 10/90 ~ 90/10, 더욱 바람직하게는 40/60 ~ 70/30, 특히 바람직하게는 45/55 ~ 55/45 이다.

[0045] 구체예로서, 공액 디엔 화합물로서 부타디엔, 이소프렌, 또는 부타디엔과 이소프렌의 병용을 사용하는 경우의, 주로 생성하는 지환식 골격 (X) 에 대해서 설명한다.

[0046] 공액 디엔 화합물로서 부타디엔을 단독으로 사용한 경우, 하기 (i) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격 (X) 가 생성된다. 즉 이 경우, 지환식 골격 (X) 는 R^1 ~ R^3 이 동시에 수소 원자인 지환식 골격만이 된다. 따라서, 본 발명은, 중합체 블록 (B) 가, R^1 ~ R^3 이 동시에 수소 원자인 1 종의 지환식 골격 (X) 를 주사슬에 포함하는 구조 단위를 갖는, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 제공할 수 있다.

[0047] 또, 공액 디엔 화합물로서 이소프렌을 단독으로 사용하는 경우, 하기 (v) 및 (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 2 종의 지환식 골격 (X) 가 주로 생성된다.

[0048] 또, 공액 디엔 화합물로서 부타디엔과 이소프렌을 병용하는 경우, 하기 (i) ~ (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 6 종의 지환식 골격 (X) 가 주로 생성된다.

[0049] (i) : R^1 = 수소 원자, R^2 = 수소 원자, R^3 = 수소 원자

[0050] (ii) : R^1 = 수소 원자, R^2 = 메틸기, R^3 = 수소 원자

[0051] (iii) : R^1 = 수소 원자, R^2 = 수소 원자, R^3 = 메틸기

[0052] (iv) : R^1 = 메틸기, R^2 = 수소 원자, R^3 = 수소 원자

[0053] (v) : R^1 = 메틸기, R^2 = 메틸기, R^3 = 수소 원자

[0054] (vi) : R^1 = 메틸기, R^2 = 수소 원자, R^3 = 메틸기

[0055] 상기 식 (X) 에 있어서, 탄화수소기인 치환기를 갖는 것에 의해 분자 운동이 보다 작아져 제진성이 더욱 향상되는 관점에서, 중합체 블록 (B) 중의 적어도 1 종의 지환식 골격 (X) 는, 상기 R^1 ~ R^3 중 적어도 1 개가 탄소수 1 ~ 11 의 탄화수소기인 지환식 골격 (X') 인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 공액 디엔 화합물로부터 지환식 골격을 효율적으로 생성시킬 수 있고, 제진성 및 기계적 특성의 밸런스의 관점에서, 그 지환식 골격 (X') 에 있어서의 탄화수소기가 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0056] 특히 R^1 ~ R^3 이, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한 R^1 ~ R^3 이 동시에 수소 원자가 아닌 지환식 골격인 것이 보다 바람직하다. 즉, 중합체 블록 (B) 는, 상기 (ii) ~ (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격 중, 어느 1 종 이상을 주사슬에 포함하는 구성 단위를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0057] (중합체 블록 (B) 의 비닐 결합량)

[0058] 중합체 블록 (B) 를 구성하는 구성 단위가, 이소프렌 단위, 부타디엔 단위, 이소프렌 및 부타디엔의 혼합물 단위 중 어느 것인 경우, 상기 지환식 골격 (X) 를 형성하는 결합 형태 이외의 이소프렌 및 부타디엔 각각의 결합 형태로는, 부타디엔의 경우에는 1,2-결합, 1,4-결합을, 이소프렌의 경우에는 1,2-결합, 3,4-결합, 1,4-결합을 취할 수 있다.

[0059] 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물에 있어서는, 중합체 블록 (B) 중의 3,4-결합 단위 및 1,2-결합 단위의 함유량 (이하, 간단히 「비닐 결합량」 이라고 칭하는 경우가 있다.) 의 합계가 바람직하게는 55 ~ 95 몰%, 보다 바람직하게는 63 ~ 95 몰%, 더욱 바람직하게는 70 ~ 95 몰% 이다. 상기 범위이면 우수한 제진성을 발현할 수 있다.

[0060] 여기서, 비닐 결합량은, 실시예에 기재된 방법에 따라서, ^{1}H-NMR 측정에 의해 산출한 값이다.

[0061] 또한, 중합체 블록 (B) 가 부타디엔만으로 이루어지는 경우에는, 상기의 「3,4-결합 단위 및 1,2-결합 단위의 함유량」 이란, 「1,2-결합 단위의 함유량」 이라고 바꿔 읽어 적용한다.

[0062] (지환식 골격 (X) 함유량)

[0063] 중합체 블록 (B) 중에는 지환식 골격 (X) 를 주사슬에 포함하는 구조 단위가 포함되어 있으면 되지만, 보다 우수한 제진성의 효과를 얻는 관점에서, 중합체 블록 (B) 중에 지환식 골격 (X) 를 1 몰% 이상 함유하고 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.1 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 1.4 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 1.8 몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 4 몰% 이상이고, 보다 더욱 바람직하게는 10 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 13 몰% 이상이다. 또, 중합 블록 (B) 중의 지환식 골격 (X) 의 함유량의 상한은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내이면 특별히 제한은 없지만, 생산성의 관점에서, 40 몰% 이하인 것이 바람직하고, 30 몰% 이하여도 되고, 20 몰% 이하여도 되고, 18 몰% 이하여도 된다.

[0064] 더욱 제진성을 향상시키는 관점에서, 중합체 블록 (B) 중에 상기 지환식 골격 (X') 를 1 몰% 이상 함유하고 있는 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.3 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 1.6 몰% 이상이다. 지환식 골격 (X') 의 함유량의 상한값은, 상기 지환식 골격 (X) 의 함유량의 상한값과 동일하다.

[0065] 보다 구체적으로, 공액 디엔 화합물로서 이소프렌을 사용하는 경우, 부타디엔을 사용하는 경우, 또는 부타디엔과 이소프렌을 병용하는 경우, 의 각 경우에 있어서의 지환식 골격 함유량은 다음과 같다.

[0066] 공액 디엔 화합물로서 이소프렌을 사용하는 경우에 있어서, 중합체 블록 (B) 중에, 상기 (v), (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격 (X') 가 1 종 이상 존재할 때의 그들의 합계 함유량은, 1 몰% 이상인 것이 보다 우수한 제진성의 효과를 얻는 관점에서 바람직하고, 1.5 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 폭넓은 온도 범위에 있어서 우수한 제진성의 효과를 얻는 관점에서 2 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3 몰% 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 4 몰% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 이소프렌을 사용하는 경우의 상기 합계 함유량의 상한값은, 상기 지환식 골격 (X) 의 함유량의 상한값과 동일하다.

[0067] 공액 디엔 화합물로서 부타디엔을 사용하는 경우에 있어서, 중합체 블록 (B) 중에, 지환식 골격 (X) 가 존재할 때의 그 함유량은, 5 몰% 이상인 것이 보다 우수한 제진성의 효과를 얻는 관점에서 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 몰% 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 25 몰% 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 30 몰% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 부타디엔을 사용하는 경우의 상기 함유량의 상한값은, 상기 지환식 골격 (X) 의 함유량의 상한값과 동일하다.

[0068] 공액 디엔 화합물로서 부타디엔과 이소프렌을 병용하는 경우에 있어서, 중합체 블록 (B) 중에, 상기 (ii), (iii), (v), (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격 (X') 가 1 종 이상 존재할 때의 그들의 합계 함유량은, 1 몰% 이상인 것이 보다 우수한 제진성의 효과를 얻는 관점에서 바람직하고, 2 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 8 몰% 이상인 것이 보다 더 바람직하고, 13 몰% 이상인 것이 보다 더욱 바람직하다. 부타디엔과 이소프렌을 병용하는 경우의 상기 합계 함유량의 상한값은, 상기 지환식 골격 (X) 의 함유량의 상한값과 동일하다.

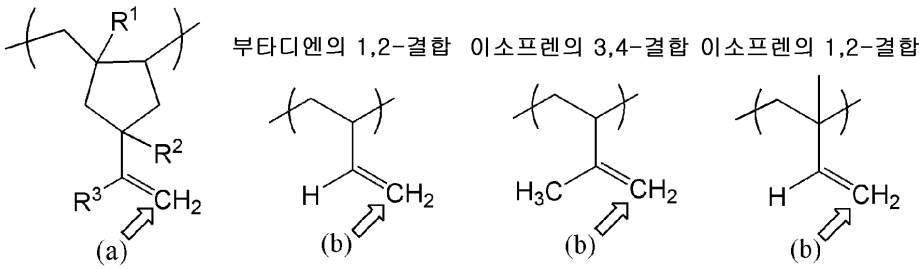
[0069] 또, 공액 디엔 화합물로서 부타디엔과 이소프렌을 병용하는 경우에 있어서, 중합체 블록 (B) 중에, 상기 (i) ~ (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격 (X) 가 1 종 이상 존재할 때의 그들의 합계 함유량은, 1 몰% 이상인 것이 보다 우수한 제진성의 효과를 얻는 관점에서 바람직하고, 5 몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 부타디엔과 이소프렌을 병용하는 경우의 상기 합계 함유량의 상한값은, 상기 지환식 골격 (X) 의 함유량의 상한값과 동일하다.

[0070] 또한, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물에 포함되는 상기 지환식 골격 (X) ((X') 를 포함한다) 함유량은, 블록 공중합체의 ^{13}C-NMR 측정에 의해, 중합체 블록 (B) 중의 지환식 골격 (X) 유래의 적분값으로부터 구한 값이며, 보다 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정한 값이다.

[0071] 또, 본 발명의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은, 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이 0 몰% 이상 50 몰% 미만인 경우, 지환식 골격 (X) 에 결합한 비닐기와 주사슬에 결합한 비닐기의 함유 몰비를 특정할 수 있다.

[0072] 예를 들어, 상기 (ii), (iii), (v), (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격 (X') 에서는, 그 지환식 골격 (X') 에 결합한 비닐기 말단의 탄소 원자 (하기 화학식의 (a)) 의 ^{13}C-NMR 에서의 케미컬 시프트는 107 ~ 110 ppm 부근에 나타나고, 주사슬에 결합한 비닐기 말단의 탄소 원자 (하기 화학식의 (b)) 의 ^{13}C-NMR 에서의 케미컬 시프트는 110 ~ 116 ppm 부근에 나타난다. 그리고, 수소 첨가율이 0 ~ 40 몰% 인 경우, ^{13}C-NMR 로 측정되는 피크 면적비 [케미컬 시프트값 107 ~ 110 ppm 의 피크 면적] / [케미컬 시프트값 110 ~ 116 ppm 의 피크 면적] 이 통상적으로 0.01 ~ 3.00 의 범위가 되고, 보다 우수한 제진성을 발현할 수 있는 관점에서, 그 면적비는 바람직하게는 0.01 ~ 1.50, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 1.00, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.50, 보다 더 바람직하게는 0.01 ~ 0.20 이 된다.

[0073] [화학식 3]



[0074]

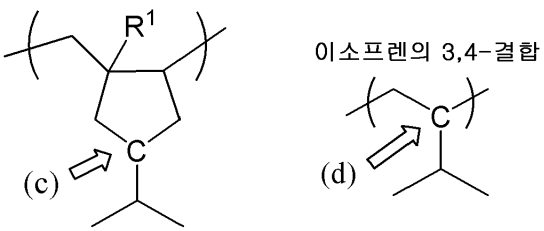
[0075] 또, 본 발명의 수소 첨가물에 대해서는, ^{13}C-NMR 측정에 있어서 지환식 골격 (X) 상의 탄소 원자 유래의 피크는 거의 관측되지 않지만, 상기 치환기 R^3 이 탄소수 1 ~ 11 의 탄화수소기이고, 그 R^3 을 갖는 비닐기 유래의 분기형 알킬기와 결합하는 그 지환식 골격 (X) 상의 탄화 원자 유래의 피크에 대해서는 관측될 수 있다.

[0076] 이에 따라, 본 발명의 수소 첨가물에 대해 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이 50 ~ 99 몰% 인 경우, 상기 R^3 을 갖는 비닐기 유래의 분기형 알킬기와 결합하는 지환식 골격 (X) 상의 탄소 원자와 비닐기 유래의 분기형 알킬기와 결합하는 주사슬 상의 탄소 원자의 함유 몰비를 특정하는 것도 가능하다.

[0077] 예를 들어, 상기 (iii), (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격 (X) 에서는, 이소프렌기와 결합하는 지환식 골격 (X) 상의 탄소 원자 (하기 화학식의 (c)) 의 ^{13}C-NMR 에서의 케미컬 시프트는 50.0 ~ 52.0 ppm 부근에 나타나고, 이소프렌기와 결합하는 주사슬 상의 탄소 원자 (하기 화학식의 (d)) 의 ^{13}C-NMR 에서의 케미컬 시프트는 43.0 ~ 45.0 ppm 부근에 나타난다. 그리고, 수소 첨가율이 40 ~ 99 몰% 인 경우, ^{13}C-NMR 로 측정되는 피크 면적비 [케미컬 시프트값 50.0 ~ 52.0 ppm 의 피크 면적] / [케미컬 시프트값 43.0 ~ 45.0 ppm 의 피크 면적] 이 통상적으로 0.01 ~ 3.00 의 범위가 되고, 보다 우수한 제진성을 발현할 수 있는 관점에서, 그 면적비는 바람직하게는 0.01 ~ 1.50 의 범위, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 1.00 의 범위, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 0.50 의 범위, 보다 더 바람직하게는 0.01 ~ 0.25 가 된다.

[0078] 또한, 상기 피크 면적비는, 보다 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정할 수 있다.

[0079] [화학식 4]



[0080]

[0081] (중량 평균 분자량)

[0082] 블록 공중합체가 갖는 중합체 블록 (B) 의 합계의 중량 평균 분자량은, 제진성 및 필름이나 적층체로 할 때의 성형 가공성 등의 관점에서, 수소 첨가 전의 상태에서, 바람직하게는 15,000 ~ 800,000 이고, 보다 바람직하게는 50,000 ~ 700,000 이고, 더욱 바람직하게는 70,000 ~ 600,000, 특히 바람직하게는 90,000 ~ 500,000, 가장 바람직하게는 130,000 ~ 450,000 이다.

[0083] (그 밖의 구조 단위)

[0084] 중합체 블록 (B) 는, 본 발명의 목적 및 효과의 방해가 되지 않는 한, 상기 공액 디엔 화합물 이외의 다른 중합성의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 함유하고 있어도 된다. 이 경우, 중합체 블록 (B) 에 있어서, 공액 디엔 화합물 이외의 다른 중합성의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 바람직하게는 50 몰% 미만, 보다 바람직하게는 30 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 20 몰% 미만, 보다 더 바람직하게는 10 몰% 미만, 특히 바람직하게는 0 몰% 이다.

[0085] 그 다른 중합성의 단량체로는, 예를 들어 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, N-비닐카르바졸, 비닐나프탈렌 및 비닐안트라센 등의 방향족 비닐 화합물, 그리고 메타크릴산메틸, 메틸비닐에테르, β-피넨, 8,9-p-멘텐, 디펜텐, 메틸렌노르보르넨, 2-메틸렌테트라하이드로푸란, 1,3-시클로펜타디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 1,3-시클로헵타 디엔, 1,3-시클로옥타디엔 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 바람직하게 들 수 있다.

[0086] 블록 공중합체는, 상기 중합체 블록 (B) 를 적어도 1 개 갖고 있으면 된다. 블록 공중합체가 중합체 블록 (B) 를 2 개 이상 갖는 경우에는, 그들 중합체 블록 (B) 는, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0087] [제조 방법]

[0088] (블록 공중합체)

[0089] 본 발명의 블록 공중합체의 제조 방법으로서, 예를 들어, 1 종 이상의 공액 디엔 화합물을 모노머로서 아니온 중합법에 의해 중합시킴으로써, 상기 지환식 골격 (X) 를 주사슬에 포함하는 구조 단위를 갖는 중합체 블록 (B) 를 형성하고, 중합체 블록 (A) 의 모노머를 첨가하고, 또 필요에 따라 추가로 중합체 블록 (A) 의 모노머 및 공액 디엔 화합물을 축차 첨가함으로써, 블록 공중합체를 얻을 수 있다.

[0090] 상기 아니온 중합법에 의해 지환식 골격을 생성시키는 방법은 공지된 기술을 이용할 수 있다 (예를 들어, 미국 특허 제3966691호 명세서 참조). 지환식 골격은 모노머의 고갈에 의해 폴리머의 말단에 형성되고, 이것에 추가로 모노머를 축차 첨가함으로써 그 지환식 골격으로부터 다시 중합을 개시시킬 수 있다. 그 때문에, 모노머의 축차 첨가 시간, 중합 온도, 혹은 촉매의 종류나 첨가량, 모노머와 촉매의 조합 등에 의해, 그 지환식 골격의 생성 유무나 그 함유량을 조정할 수 있다. 또, 아니온 중합법에서는, 아니온 중합 개시제, 용매, 및 필요에 따라 루이스 염기를 사용할 수 있다.

[0091] 상기 방법에 있어서 아니온 중합의 중합 개시제로서 사용할 수 있는 유기 리튬 화합물로는, 예를 들어 메틸리튬, 에틸리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬, 펜틸리튬 등을 들 수 있다. 또, 중합 개시제로서 사용할 수 있는 디리튬 화합물로는, 예를 들어 나프탈렌디리튬, 디리티오헥실벤젠 등을 들 수 있다.

[0092] 상기 커플링제로는, 예를 들어 디클로로메탄, 디브로모메탄, 디클로로에탄, 디브로모에탄, 디브로모벤젠, 벤조산페닐 등을 들 수 있다.

[0093] 이들 중합 개시제 및 커플링제의 사용량은, 목적으로 하는 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물의 소망으로 하는 중량 평균 분자량에 따라 적절히 결정된다. 통상적으로는, 알킬리튬 화합물, 디리튬 화합물 등의 개시제는, 중합에 사용하는 중합체 블록 (A) 의 모노머 및 공액 디엔 화합물 등의 단량체의 합계 100 질량부당 0.01 ~ 0.2 질량부의 비율로 사용되는 것이 바람직하고, 커플링제를 사용하는 경우에는, 상기 단량체의 합계 100 질량부당 0.001 ~ 0.8 질량부의 비율로 사용되는 것이 바람직하다.

[0094] 용매로는, 아니온 중합 반응에 악영향을 미치지 않으면 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-헥산, n-펜탄 등의 지방족 탄화수소 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다.
또, 중합 반응은, 통상적으로 0 ~ 100 ℃, 바람직하게는 10 ~ 70 ℃ 의 온도에서, 0.5 ~ 50 시간, 바람직하게는 1 ~ 30 시간 실시한다.

[0095] 또, 공액 디엔 화합물의 중합 시에 공촉매로서 루이스 염기를 첨가하는 방법에 의해, 중합체 블록 (B) 에 있어서의 상기 지환식 골격 (X) 의 함유량이나, 3,4-결합 및 1,2-결합의 함유량을 높일 수 있다.

[0096] 사용할 수 있는 루이스 염기로는, 예를 들어, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판 (DTHFP) 등의 에테르류 ; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜에테르류 ; 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA), N-메틸모르폴린 등의 아민류 ; 나트륨t-부티레이트, 나트륨t-아밀레이트 또는 나트륨 이소펜틸레이트 등의 지방족 알코올의 나트륨 또는 칼륨염, 혹은, 디알킬나트륨시클로헥산올레이트, 예를 들어, 나트륨멘톨레이트와 같은 지환식 알코올의 나트륨 또는 칼륨염 등의 금속염 ; 등을 들 수 있다. 이들 루이스 염기는, 1 종 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0097] 루이스 염기의 첨가량은, 상기 지환식 골격 (X) 의 함유량을 어느 정도로 제어할지, 그리고, 상기 중합체 블록 (B) 가, 특히 이소프렌 및/또는 부타디엔에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 경우에는, 중합체 블록 (B) 를 구성하는 이소프렌 단위 및/또는 부타디엔 단위의 비닐 결합량을 어느 정도로 제어할지에 의해 결정된다. 그 때문에, 루이스 염기의 첨가량에 엄밀한 의미에서의 제한은 없지만, 중합 개시제로서 사용되는 알킬리튬 화합물 또는 디리튬 화합물에 함유되는 리튬 1 그램 원자당, 통상적으로 0.1 ~ 1,000 몰, 바람직하게는 1 ~ 100 몰의 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 공액 디엔 화합물의 평균 피드 속도 (이하, 「평균 디엔 피드 속도」 라고 칭하는 경우가 있다.) 는, 지환식 골격 (X) 의 함유량을 높이는 관점에서, 활성 말단 1 몰당, 150 kg/h 이하가 바람직하고, 110 kg/h 이하가 보다 바람직하고, 55 kg/h 이하가 더욱 바람직하고, 45 kg/h 이하여도 되고, 30 kg/h 이하여도 되고, 22 kg/h 이하여도 된다. 하한값은, 생산성을 높이는 관점에서, 활성 말단 1 몰당, 1 kg/h 이상이 바람직하고, 3 kg/h 이상이 보다 바람직하고, 5 kg/h 이상이 더욱 바람직하고, 7 kg/h 이상이어도 되고, 10 kg/h 이상이어도 되고, 15 kg/h 이상이어도 된다.

[0099] 상기한 방법에 의해 중합을 실시한 후, 알코올류, 카르복실산류, 물 등의 활성 수소 화합물을 첨가하여 중합 반응을 정지시킴으로써, 블록 공중합체를 얻을 수 있다.

[0100] (수소 첨가물)

[0101] 상기의 제조 방법에 의해 얻어진 블록 공중합체를 수소 첨가물로 하는 경우, 불활성 유기 용매 중에서 수첨 촉매의 존재하에 수소 첨가 반응 (수첨 반응) 을 실시한다. 수첨 반응에 의해, 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (B) 중의 공액 디엔 화합물 유래의 탄소-탄소 이중 결합이 수소 첨가되고, 본 발명의 블록 공중합체의 수소 첨가물로 할 수 있다.

[0102] 수첨 반응은, 수소 압력을 0.1 ~ 20 ㎫ 정도, 바람직하게는 0.5 ~ 15 ㎫, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 ㎫, 반응 온도를 20 ~ 250 ℃ 정도, 바람직하게는 50 ~ 180 ℃, 보다 바람직하게는 70 ~ 180 ℃, 반응 시간을 통상적으로 0.1 ~ 100 시간 정도, 바람직하게는 1 ~ 50 시간으로 실시할 수 있다.

[0103] 수첨 촉매로는, 예를 들어, 라니 니켈 ; Pt, Pd, Ru, Rh, Ni 등의 금속을 카본, 알루미나, 규조토 등의 단체에 담지시킨 불균일계 촉매 ; 천이 금속 화합물과 알킬알루미늄 화합물, 알킬리튬 화합물 등과의 조합으로 이루어지는 치글러계 촉매 ; 메탈로센계 촉매 등을 들 수 있다.

[0104] 이와 같이 하여 얻어진 수소 첨가물은, 중합 반응액을 메탄올 등에 부음으로써 응고시킨 후, 가열 또는 감압 건조시키거나, 중합 반응액을 스팀과 함께 열수 (熱水) 중에 붓고, 용매를 공비시켜 제거하는 이른바 스팀 스트립핑을 실시한 후, 가열 또는 감압 건조시킴으로써 취득할 수 있다.

[0105] 각종 용도에 사용할 때에, 상기 블록 공중합체 또는 수소 첨가물을 사용할지는, 각종 용도에 있어서 소망되는 성능에 따라 특정할 수 있다. 마찬가지로, 수소 첨가물로 할 때의 상기 중합체 블록 (B) 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수소 첨가율을 어느 정도로 할지는, 각종 용도에 있어서 소망되는 성능에 따라 특정할 수 있다.

[0106] 예를 들어, 블록 공중합체가 미수첨 및 수소 첨가물의 수소 첨가율이 낮을수록, 가교가 발생하기 쉬워지기 때문에, 가교 발포 성형함으로써, 강도가 높은 발포 성형체를 성형하는 것이 가능하다. 또, 수소 첨가물의 수소 첨가율이 높을수록, 내열성이나 내후성이 향상된 수소 첨가물로 하는 것이 가능하다.

[0107] 따라서, 본 발명은, 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이 0 몰% 이상 (즉, 미수첨의 경우도 포함한다.) 50 몰% 미만인 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 제공하고, 또, 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이 50 ~ 99 몰% 인 수소 첨가물도 제공한다.

[0108] 또한, 상기 수소 첨가율은, 중합체 블록 (B) 중의 공액 디엔 화합물 및 지환식 골격 (X) 유래의 구조 단위 중의 탄소-탄소 이중 결합의 함유량을, 수소 첨가 후의 ^{1}H-NMR 측정에 의해 구한 값이며, 보다 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정한 값이다.

[0109] (중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (B) 의 결합 양식)

[0110] 블록 공중합체는, 중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (B) 가 결합하고 있는 한은, 그 결합 형식은 한정되지 않고, 직사슬형, 분기형, 방사상, 또는 이들 중 2 개 이상이 조합된 결합 양식 중 어느 것이어도 된다. 그 중에서도, 중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (B) 의 결합 형식은 직사슬형인 것이 바람직하고, 그 예로는 중합체 블록 (A) 를 A 로, 또 중합체 블록 (B) 를 B 로 나타냈을 때에, A-B 로 나타내는 디블록 공중합체, A-B-A 또는 B-A-B 로 나타내는 트리블록 공중합체, A-B-A-B 로 나타내는 테트라블록 공중합체, A-B-A-B-A 또는 B-A-B-A-B 로 나타내는 펜타블록 공중합체, (A-B)nZ 형 공중합체 (Z 는 커플링제 잔기를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타낸다) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 직사슬형의 트리블록 공중합체, 또는 디블록 공중합체가 바람직하고, A-B-A 형의 트리블록 공중합체가 유연성, 제조의 용이성 등의 관점에서 바람직하게 사용된다.

[0111] 여기서, 본 명세서에 있어서는, 동종의 중합체 블록이 2 관능의 커플링제 등을 개재하여 직선상으로 결합되어 있는 경우, 결합되어 있는 중합체 블록 전체는 하나의 중합체 블록으로서 취급된다. 이에 따라, 상기 예시도 포함하여, 본래, 엄밀하게는 Y-Z-Y (Z 는 커플링 잔기를 나타낸다) 로 표기되어야 할 중합체 블록은, 특히 단독의 중합체 블록 Y 와 구별할 필요가 있는 경우를 제외하고, 전체적으로 Y 라고 표시된다. 본 명세서에 있어서는, 커플링제 잔기를 포함하는 이런 종류의 중합체 블록을 상기와 같이 취급하므로, 예를 들어, 커플링제 잔기를 포함하여, 엄밀하게는 A-B-Z-B-A (Z 는 커플링제 잔기를 나타낸다) 로 표기되어야 할 블록 공중합체는 A-B-A 로 표기되고, 트리블록 공중합체의 일례로서 취급된다.

[0112] (중합체 블록 (A) 및 (B) 의 함유량)

[0113] 블록 공중합체에 있어서, 본 발명의 목적 및 효과의 방해가 되지 않는 한, 상기 중합 블록 (A) 및 (B) 이외의 다른 단량체로 구성되는 중합 블록을 함유하고 있어도 되지만, 상기 중합체 블록 (A) 및 상기 중합체 블록 (B) 의 합계 함유량은, 90 질량% 이상인 것이 바람직하고, 95 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 실질적으로 100 질량% 인 것이 특히 바람직하다. 90 질량% 이상이면, 제진성 및 성형 가공성이 우수하여, 각종 용도에 적합하게 사용할 수 있는 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물로 할 수 있다.

[0114] (중량 평균 분자량)

[0115] 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산으로 구한 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 바람직하게는 15,000 ~ 800,000, 보다 바람직하게는 50,000 ~ 700,000, 더욱 바람직하게는 60,000 ~ 600,000, 보다 더 바람직하게는 70,000 ~ 600,000, 특히 바람직하게는 90,000 ~ 500,000, 가장 바람직하게는 130,000 ~ 450,000 이다. 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물의 중량 평균 분자량이 15,000 이상이면, 내열성이 높아지고, 800,000 이하이면, 성형성이 양호해진다.

[0116] [tanδ]

[0117] (tanδ 의 피크 탑 온도 및 강도)

[0118] tanδ (손실 정접) 는, 동적 점탄 측정에 있어서의 주파수 1 ㎐ 에 있어서의 손실 탄성률/저장 탄성률의 비이며, tanδ 의 피크 탑 온도 및 강도는, 제진성, 및 그 밖의 물성에 크게 기여한다. 여기서, tanδ 의 피크 탑 강도란, tanδ 의 피크가 최대가 될 때의 tanδ 의 값을 말한다. 또, tanδ 의 피크 탑 온도란, tanδ 의 피크가 최대가 될 때의 온도를 말한다.

[0119] 본 발명에 있어서, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을, 온도 230 ℃, 압력 10 ㎫ 로 3 분간 가압함으로써, 두께 1.0 ㎜ 의 단층 시트를 제조하고, 그 단층 시트를 원판 형상으로 잘라내어 시험편으로 하고, 그 시험편을 사용하여, tanδ 의 피크 탑 강도 및 온도를 측정한다. 측정 조건은, JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 ㎐, 측정 온도 −70 ~ 100 ℃, 승온 속도 3 ℃/분이다.

[0120] 본 발명의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은, 상기 측정에 의해, tanδ 의 피크 탑 강도가 1.0 이상이 될 수 있다. 보다 높은 것으로는, 1.5 이상, 나아가서는 1.9 이상이 되는 것도 있다. tanδ 의 피크 탑 강도가 높을수록, 그 온도에 있어서의 제진성 등의 물성이 우수한 것을 나타내고, 1.0 이상이면, 실사용 환경하에 있어서 충분한 제진성을 얻을 수 있다.

[0121] 또, 본 발명의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은, tanδ 의 피크 탑 온도가, 바람직하게는 −50 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 −40 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 −30 ℃ 이상, 보다 더 바람직하게는 −25 ℃ 이상이고, 0 ℃ 이상이어도 된다. 또, 상기 tanδ 의 피크 탑 온도의 상한은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면 되고, 50 ℃ 이하여도 되고, 40 ℃ 이하여도 되고, 35 ℃ 이하여도 된다. tanδ 의 피크 탑 온도의 범위로서, 예를 들어, 바람직하게는 −50 ~ 50 ℃ 이며, 보다 바람직하게는 −40 ~ 40 ℃, 더욱 바람직하게는 −30 ~ 30 ℃, 보다 더 바람직하게는 −25 ~ 25 ℃ 이다. tanδ 의 피크 탑 온도가 −50 ℃ 이상이면, 실사용 환경하에 있어서 충분한 제진성을 얻을 수 있고, 50 ℃ 이하이면, 용도에 따른 경도의 요구나, 접착제 또는 점착제의 용도로 했을 때의 바람직한 접착성을 충족할 수 있다.

[0122] (tanδ 가 1.0 이상이 되는 온도 영역의 최대 폭)

[0123] 또, 본 발명의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은, 상기 측정 조건으로 측정한 −70 ~ 100 ℃ 에 있어서의 tanδ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역이 존재하고, 그 온도 영역의 최대 폭이, 바람직하게는 12 ℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 13 ℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 15 ℃ 이상, 보다 더 바람직하게는 17 ℃ 이상이다.

[0124] 전술한 바와 같이, 중합체 블록 (B) 의 구조 단위에 있어서 상기 지환식 골격 (X) 가 주사슬에 삽입되어 있고, 더욱 높은 비닐 결합량을 가질 수 있음으로써, 분자 운동이 작아지기 때문에 유리 전이 온도가 상승하고, 온도 변화에 대해 유리 전이가 완만해진다. 이에 따라, 본 발명의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물의 tanδ 가 1 이상을 나타내는 온도 범위가 넓어지고, 넓은 온도 범위에서 제진성을 나타내는 것이 가능해진다. tanδ 가 1.0 이상이 되는 온도 영역의 최대 폭이 12 ℃ 이상, 나아가서는 13 ℃ 이상이면, 실사용 환경하에 있어서 보다 우수한 제진성을 얻을 수 있다.

[0125] <수지 조성물>

[0126] 본 발명의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은, 다른 수지 재료와의 상용성이 양호하기 때문에, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 함유하는 수지 조성물을 제공한다.

[0127] 상기 다른 수지 재료로는, 특별히 제한은 없고 열경화성 수지 및 열가소성 수지 등의 수지를 들 수 있고, 상용성 및 성형 가공성의 관점에서 열가소성 수지 (열가소성 엘라스토머를 포함한다) 인 것이 바람직하다.

[0128] 상기 열가소성 수지로는, 올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 및 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머 등을 들 수 있고, 이들 열가소성 수지는, 1 종 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0129] 올레핀계 수지로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리헥센-1, 폴리-3-메틸-부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 올레핀계 동적 가교 열가소성 엘라스토머 (TPV) 등을 들 수 있다.

[0130] 또, 상기 폴리에틸렌으로는, 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 등의 에틸렌의 단독 중합체 ; 에틸렌/부텐-1공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 에틸렌/4-메틸펜텐-1공중합체, 에틸렌/아세트산비닐 공중합체, 에틸렌/아크릴산 공중합체, 에틸렌/아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌/메타크릴산 공중합체, 에틸렌/메타크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 고무 (EPDM), 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA) 등의 에틸렌계 공중합체를 들 수 있다.

[0131] 상기 폴리프로필렌으로는, 호모 폴리프로필렌, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합체, 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체, 프로필렌-부텐 랜덤 공중합체, 프로필렌-에틸렌-부텐 랜덤 공중합체, 프로필렌-펜텐 랜덤 공중합체, 프로필렌-헥센 랜덤 공중합체, 프로필렌-옥텐 랜덤 공중합체, 프로필렌-에틸렌-펜텐 랜덤 공중합체, 프로필렌-에틸렌-헥센 랜덤 공중합체 등을 들 수 있다. 또, 이들 폴리프로필렌에, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 불포화 모노카르복실산 ; 말레산, 시트라콘산, 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 ; 그들 불포화 모노카르복실산 또는 불포화 디카르복실산의 에스테르, 아미드 또는 이미드 ; 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 무수 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 무수물 등의 변성제를 그래프트 공중합한 변성 폴리프로필렌계 수지를 사용할 수도 있다.

[0132] 스티렌계 수지로는, 폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리디메틸스티렌, 폴리t-부틸스티렌 등의 폴리알킬스티렌 ; 폴리클로로스티렌, 폴리브로모스티렌, 폴리플루오로스티렌, 폴리플루오로스티렌 등의 폴리할로겐화 스티렌 ; 폴리클로로메틸스티렌 등의 폴리할로겐 치환 알킬 스티렌 ; 폴리메톡시스티렌, 폴리에톡시스티렌 등의 폴리알콕시

스티렌 ; 폴리카르복시메틸스티렌 등의 폴리카르복시알킬스티렌 ; 폴리비닐벤질프로필에테르 등의 폴리알킬에테르스티렌 ; 폴리트리메틸실릴스티렌 등의 폴리알킬실릴스티렌 ; 폴리(비닐벤질디메톡시포스파이드), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 등을 들 수 있다.

[0133] 폴리페닐렌에테르계 수지로는, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메톡시-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디클로로메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디브로모메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디톨릴-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디클로로-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디벤질-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2, 5-디메틸-1,4-페닐렌)에테르 등을 들 수 있다.

[0134] 폴리카보네이트계 수지로는, 지방족 폴리카보네이트 및 방향족 폴리카보네이트 중 어느 것이어도 된다. 예를 들어, 비스페놀 A, 하이드로퀴논, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 2,4-디하이드록시디페닐메탄, 비스(2-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시페닐)메탄 등의 2 가의 페놀류와, 포스겐, 할로겐포르메이트, 카보네이트에스테르 등의 카보네이트 전구체로부터 제조되는 폴리카보네이트계 수지를 들 수 있다.

[0135] 폴리아미드계 수지로는, 폴리카프로아미드 (나일론 6), 폴리운데칸아미드 (나일론 11), 폴리라우릴락탐 (나일론 12), 폴리헥사메틸렌아디파미드 (나일론 6,6), 폴리헥사메틸렌세바카미드 (나일론 6,12) 등의 단독 중합체, 카프로락탐/라우릴락탐 공중합체 (나일론 6/12), 카프로락탐/아미노운데칸산 공중합체 (나일론 6/11), 카프로락탐/ω-아미노노난산 공중합체 (나일론 6,9), 카프로락탐/헥사메틸렌디암모늄아디페이트 공중합체 (나일론 6/6,6), 카프로락탐/헥사메틸렌디암모늄아디페이트/헥사메틸렌디암모늄세바케이트 공중합체 (나일론 6/6,6/6,12) 등의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0136] 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머로는, 하드 세그먼트로서 저분자 폴리올과 이소시아네이트의 반응으로 얻어지는 폴리우레탄과, 소프트 세그먼트로서 고분자 폴리올과 이소시아네이트의 반응으로 얻어지는 폴리우레탄의, 직사슬형의 멀티 블록 코폴리머 등을 들 수 있다. 저분자 폴리올로는 지방족 디올, 지환식 디올, 및 방향족 디올 중 어느 것이어도 되고, 고분자 폴리올로는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르 폴리올, 및 폴리카보네이트 폴리올 등을 들 수 있고, 이소시아네이트로는 지방족 디이소시아네이트, 지환식 디이소시아네이트, 및 방향족 디이소시아네이트 중 어느 것이어도 된다.

[0137] 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 (I) 성분으로 하고, 올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 및 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머에서 선택되는 적어도 1 종을 (II) 성분으로 하여, 그 (I) 성분과 그 (II) 성분의 함유 비율 [(I) / (II)] 는, 질량비로, 바람직하게는 1/99 ~ 99/1, 보다 바람직하게는 3/97 ~ 80/20, 더욱 바람직하게는 3/97 ~ 50/50, 특히 바람직하게는 5/95 ~ 20/80 이다. (I) 성분 및 (II) 성분의 함유 비율은, 제진성, 기계적 특성, 성형 가공성 등의 관점에서 조정하면 된다. (I) 성분의 함유 비율을 늘림으로써, 제진성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, (II) 성분의 함유 비율을 작게 억제함으로써, 기계적 특성 및 성형 가공성의 저하를 억제하고, 또한, (II) 성분이 수지 조성물로부터 블리드 아웃 하는 것을 억제하기 쉬워진다.

[0138] 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은, 특별히 용도에 제한되지 않고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 상기 (II) 성분 이외의 중합체와 혼합하여 사용해도 된다.

[0139] 이와 같은 중합체로는, 예를 들어, 폴리페닐렌술파이드계 수지 ; 폴리아세탈계 수지 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지 ; 폴리아크릴산메틸, 폴리메타크릴산메틸 등의 아크릴계 수지 ; 폴리옥시메틸렌 호모폴리머, 폴리옥시메틸렌 코폴리머 등의 폴리옥시메틸렌계 수지 ; 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무 (EPM) ; 스티렌-부타디엔 공중합체 고무, 스티렌-이소프렌 공중합체 고무 또는 그 수소 첨가물 또는 그 변성물 ; 천연 고무 ; 합성 이소프렌 고무, 액상 폴리이소프렌 고무 및 그 수소 첨가물 또는 변성물 ; 클로로프렌 고무 ; 아크릴 고무 ; 부틸 고무 ; 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 ; 에피클로로히드린 고무 ; 실리콘 고무 ; 불소 고무 ; 클로로술폰화폴리에틸렌 ; 우레탄 고무 ; 폴리우레탄계 엘라스토머 ; 폴리아미드계 엘라스토머 ; 스티렌계 엘라스토머 ; 폴리에스테르계 엘라스토머 ; 연질 염화비닐 수지 등을 들 수 있다. 이들 중합체는, 1 종 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0140] 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물과 상기 (II) 성분 이외의 중합체의 함유 비율은, 상기 질량비 [(I) / (II)] 와 동일한 함유 비율로 하는 것이 바람직하고, 그 함유 비율의 바람직한 범위도 동일하다.

[0141] 또, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물과 상기 (II) 성분과 (II) 성분 이외의 중합체를 혼합해도 된다. 블

록 공중합체 또는 그 수소 첨가물과 상기 (II) 성분 및 (II) 성분 이외의 중합체의 함유 비율은, 상기 질량비 [(I) / (II)] 와 동일한 함유 비율로 하는 것이 바람직하고, 그 함유 비율의 바람직한 범위도 동일하다.

[0142] (각종 첨가제)

[0143] 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, (I) 성분 및 (II) 성분 이외에 추가로 각종 첨가제를 함유하는 것이어도 된다. 이러한 첨가제로는, 예를 들어 가공 보조제, 보강제, 충전제, 가소제, 연통 기포제, 열 안정제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 활제 (滑劑), 대전 방지제, 방균제, 곰팡이 방지제, 분산제, 착색제, 발포제, 발포 보조제, 난연제, 발수제, 방수제 도전성 부여제, 열전도성 부여제, 전자파 실드성 부여제, 형광제, 결정핵제 등을 들 수 있다. 상기 충전제로는, 예를 들어 탤크, 클레이, 마이카, 규산칼슘, 유리, 유리 중공구, 유리 섬유, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 붕산아연, 도소나이트, 폴리인산암모늄, 칼슘알루미네이트, 하이드로탈사이트, 실리카, 규조토, 알루미나, 산화티탄, 산화철, 산화아연, 산화마그네슘, 산화주석, 산화안티몬, 바륨 페라이트, 스트론튬 페라이트, 카본 블랙, 그라파이트, 탄소 섬유, 활성탄, 탄소 중공구, 티탄산칼슘, 티탄산지르콘산납, 탄화규소, 운모 등의 무기 필러 ; 목분, 전분 등의 유기 필러 ; 유기 안료 등을 들 수 있다.

[0144] 또한 수지 조성물은, 특별히 용도에 제한되지 않고, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위에 있어서, 수첨 쿠마론·인덴 수지, 수첨 로진계 수지, 수첨 테르펜 수지, 지환족계 수첨 석유 수지 등의 수첨계 수지 ; 올레핀 및 디올레핀 중합체로 이루어지는 지방족계 수지 등의 점착 부여 수지 ; 수첨 폴리이소프렌, 수첨 폴리부티디엔, 부틸 고무, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐, 폴리올레핀계 엘라스토머 등의 다른 중합체를 첨가제로서 혼합하여 사용해도 된다.

[0145] 수지 조성물에 있어서의 상기 첨가제의 함유량에 특별히 제한은 없고, 당해 첨가제의 종류나 수지 조성물의 용도 등에 따라 적절히 조정할 수 있다. 수지 조성물이 상기 첨가제를 함유하는 경우, 상기 첨가제의 함유량은 수지 조성물의 전체량 100 질량% 에 대하여, 예를 들어 50 질량% 이하, 45 질량% 이하, 30 질량% 이하, 20 질량% 이하여도 되고, 또, 0.01 질량% 이상, 0.1 질량% 이상, 1 질량% 이상, 3 질량% 이상이어도 된다.

[0146] (수지 조성물의 제조 방법)

[0147] 본 발명의 수지 조성물의 조제 방법에 특별히 제한은 없고, 공지된 수단을 이용하여 조제할 수 있다. 예를 들어, 상기 (I) 성분 및 (II) 성분, 필요에 따라 각종 첨가제를 헨셀 믹서, V 블렌더, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더, 코니컬 블렌더 등의 혼합기를 사용하여 혼합함으로써 제조하거나, 또는 그 후, 1 축 압출기, 2 축 압출기, 니더, 밴버리 믹서, 롤 등의 혼련기를 사용하여 80 ~ 250 ℃ 에서 용융 혼련함으로써, 본 발명의 수지 조성물을 조제할 수 있다.

[0148] 또, 각 성분 [적어도 (I) 성분 및 (II) 성분] 이 가용인 용매에 각 성분을 용해시켜 혼합하고, 용매를 제거함으로써 수지 조성물을 조제할 수도 있다

[0149] 또, 발포시키는 경우에는, 예를 들어, 수지 조성물에 발포제를 드라이 블렌드 한 수지 조성물을, 원하는 형상을 한 캐비티를 구비한 금형 내에 사출 발포 성형함으로써 얻어진다.

[0150] <용도>

[0151] 전술한 본 발명의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은, 각종 용도에 사용할 수 있다. 그 때, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은 단독으로 사용해도 되고, 전술한 수지 조성물에 있어서 예시한 각종 첨가제를 혼합한 조성물로서도 사용할 수 있다.

[0152] 또 마찬가지로, 전술한 본 발명의 수지 조성물도, 각종 용도에 사용할 수 있다.

[0153] 본 발명의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물은, 제진성이 우수하고, 점접착성 등의 물성도 발현할 수 있기 때문에 각종 용도에 사용할 수 있다. 그 때문에, 본 발명은, 본 발명의 블록 공중합체 혹은 그 수소 첨가물, 또는 수지 조성물을 사용한 제진재, 필름 또는 시트, 접착제 또는 점착제 등도 제공한다.

[0154] 또, 본 발명의 블록 공중합체 혹은 그 수소 첨가물, 또는 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 X 층과, 그 X 층의 적어도 일방의 면에 적층된 Y 층을 갖는 적층체도 제공할 수 있다. 그 적층체로는, 예를 들어 합판 유리가 적합하고, 상기 X 층을 합판 유리용 중간막으로 하고, 상기 Y 층을 유리로 하는 합판 유리로 함으로써, 우수한 제진성 뿐만 아니라, 우수한 차음성도 기대할 수 있다.

[0155] 또 Y 층으로는, 상기 유리 층 이외에, 각종 용도에 따라 적절히 선택하면 되지만, 예를 들어, 본 발명의 블록

공중합체 및 그 수소 첨가물 이외의 열가소성 수지를 함유하여 이루어지는 층 등을 들 수 있다. 그 열가소성 수지로는, 폴리비닐아세탈 수지, 아이오노머, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 우레탄 수지, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다.

[0156] 그 밖의 용도로서, 흡음재, 차음재, 댐 러버, 구두창 재료, 플로어재, 웨더 스트립, 플로어 매트, 대시 인슐레이터, 루프 라이닝, 도어 패널, 엔진 헤드 커버, 도어 홀 시일, 펜더 라이너 등을 들 수 있고, 이들 용도에도 유용하다.

[0157] 또 본 발명의 블록 공중합체 혹은 그 수소 첨가물, 또는 수지 조성물은, 자동차 분야에 있어서의, 예를 들어 서모스탯 하우징, 라디에이터 탱크, 라디에이터 호스, 워터 아울렛, 워터 펌프 하우징, 리어 조인트 등의 냉각 부품 ; 인터쿨러 탱크, 인터쿨러 케이스, 터보 덕트 파이프, EGR 쿨러 케이스, 레조네이터, 스로틀 보디, 인테이크 매니폴드, 테일 파이프 등의 흡배기계 부품 ; 연료 딜리버리 파이프, 가솔린 탱크, 퀵 커넥터, 캐니스터, 펌프 모듈, 연료 배관, 오일 스트레이너, 로크 너트, 시일재 등의 연료계 부품 ; 마운트 브래킷, 토크 로드, 실린더 헤드 커버 등의 구조 부품 ; 베어링 리테이너, 기어 텐셔너, 헤드 램프 액추에이터 기어, HVAC 기어, 슬라이드 도어 롤러, 클러치 주변 부품 등의 구동계 부품 ; 에어 브레이크 튜브 등의 브레이크 계통 부품 ; 엔진 룸 내의 와이어 하네스 커넥터, 모터 부품, 센서, ABS 보빈, 콤비네이션 스위치, 차재 스위치, 전자 제어 유닛(ECU) 박스 등의 차재 전장 부품 ; 슬라이드 도어 댐퍼, 도어 미러 스테이, 도어 미러 브래킷, 이너 미러 스테이, 루프 레일, 엔진 마운트 브래킷, 에어클리너의 인렛 파이프, 도어 체커, 플라스틱 체인, 엠블럼, 클립, 브레이커 커버, 컵 홀더, 에어백, 펜더, 스포일러, 라디에이터 서포트, 라디에이터 그릴, 루버, 에어 스쿠프, 후드 벌지, 백 도어, 퓨얼 센더 모듈, 플로어 매트, 인스트루먼트 패널, 대시 보드, 대시 인슐레이터, 댐 러버, 웨더 스트립, 타이어 등의 내외장 부품 등에 사용할 수도 있다.

[0158] 또, 가전 분야에 있어서의 텔레비전, 블루 레이 레코더나 HDD 레코더 등의 각종 레코더류, 프로젝터, 게임기, 디지털 카메라, 홈 비디오, 안테나, 스피커, 전자 사전, IC 레코더, FAX, 복사기, 전화기, 도어 폰, 밥솥, 전자레인지, 오븐 레인지, 냉장고, 식기 세척기, 식기 건조기, IH 쿠킹 히터, 핫 플레이트, 청소기, 세탁기, 충전기, 미싱, 다리미, 건조기, 전동 자전거, 공기 청정기, 정수기, 전동 칫솔, 조명 기구, 에어콘, 에어콘의 실외기, 제습기, 가습기 등의 각종 전기 제품에 있어서의, 시일재, 접착제, 점착제, 패킹, O 링, 벨트, 방음재 등에 이용 가능하다.

[0159] 실시예

[0160] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0161] <블록 공중합체 및 수소 첨가물>

[0162] 후술하는 실시예 및 비교예에서 얻어진 블록 공중합체 또는 수소 첨가물의 물성 평가 방법을 나타낸다.

[0163] (1) 중합체 블록 (A) 의 함유량

[0164] 수첨 전의 블록 공중합체를 $CDCl_3$ 에 용해하여 ^{1}H-NMR 측정 [장치 : 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조), 측정 온도 : 30 ℃] 을 실시하고, 스티렌에서 유래하는 피크 강도와 디엔에서 유래하는 피크 강도의 비로부터 중합체 블록 (A) 의 함유량을 산출하였다.

[0165] (2) 중량 평균 분자량 (Mw)

[0166] 하기 조건의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해, 블록 공중합체 또는 수소 첨가물의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (Mw) 을 구하였다.

[0167] (GPC 측정 장치 및 측정 조건)

[0168] · 장치 : GPC 장치 「HLC-8020」 (토소 주식회사 제조)

[0169] · 분리 칼럼 : 토소 주식회사 제조의 「TSKgel GMHXL」, 「G4000HXL」 및 「G5000HXL」 을 직렬로 연결하였다.

[0170] · 용리액 : 테트라하이드로푸란

[0171] · 용리액 유량 : 0.7 ㎖/분

[0172] · 샘플 농도 : 5 ㎎/10 ㎖

[0173] · 칼럼 온도 : 40 ℃

[0174] · 검출기 : 시차 굴절률 (RI) 검출기

[0175] · 검량선 : 표준 폴리스티렌을 사용하여 작성

[0176] (3) 중합체 블록 (B) 에 있어서의 수소 첨가율

[0177] ^{1}H-NMR 측정에 의해 구하였다.

[0178] · 장치 : 핵자기 공명 장치 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조)

[0179] · 용매 : $CDCl_3$

[0180] (4) 중합체 블록 (B) 에 있어서의 비닐 결합량

[0181] 수첨 전의 블록 공중합체를 $CDCl_3$ 에 용해하여 ^{1}H-NMR 측정 [장치 : 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조), 측정 온도 : 30 ℃] 을 실시하였다. 이소프렌 및/또는 부타디엔 유래의 구조 단위의 전체 피크 면적과, 이소프렌 구조 단위에 있어서의 3,4-결합 단위 및 1,2-결합 단위, 부타디엔 구조 단위에 있어서의 1,2-결합 단위, 또는, 이소프렌과 부타디엔의 혼합물에서 유래하는 구조 단위의 경우에는 각각의 상기 결합 단위에 대응하는 피크 면적의 비로부터 비닐 결합량 (3,4-결합 단위와 1,2-결합 단위의 함유량의 합계) 을 산출하였다.

[0182] (5) 중합체 블록 (B) 중의 지환식 골격 (X) 의 함유량

[0183] 수첨 전의 블록 공중합체 600 mg 및 $Cr(acac)_3$ 40 mg 을 $CDCl_3$ 4 mℓ 에 용해하여 10 ㎜ NMR 튜브를 사용하여 정량 ^{13}C-NMR 측정 (펄스 프로그램 : zgig, Inverse gated 1H decoupling 법) [장치 : 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조), 측정 온도 : 30 ℃] 을 실시하고, 하기 방법으로 중합체 블록 (B) 중의 지환식 골격 X, X1, 및 X2 각각의 함유량을 산출하였다.

[0184] 또한, 표 3 중, X, X1, 및 X2 는 다음의 지환식 골격을 나타낸다.

[0185] X : 이하 (i) ~ (vi) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격

[0186] X1 : 이하 (i), (iv) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격

[0187] X2 : 이하 (ii), (iii), (v), (iv) 의 치환기의 조합을 갖는 지환식 골격

[0188] (i) : R^1 = 수소 원자, R^2 = 수소 원자, R^3 = 수소 원자 ; (1,2Bd+Bd)

[0189] (ii) : R^1 = 수소 원자, R^2 = 메틸기, R^3 = 수소 원자 ; (1,2Bd+1,2Ip)

[0190] (iii) : R^1 = 수소 원자, R^2 = 수소 원자, R^3 = 메틸기 ; (1,2Bd+3,4Ip)

[0191] (iv) : R^1 = 메틸기, R^2 = 수소 원자, R^3 = 수소 원자 ; (1,2Ip+Bd)

[0192] (v) : R^1 = 메틸기, R^2 = 메틸기, R^3 = 수소 원자 ; (1,2Ip+1,2Ip)

[0193] (vi) : R^1 = 메틸기, R^2 = 수소 원자, R^3 = 메틸기 ; (1,2Ip+3,4Ip)

[0194] [산출 방법]

[0195] 각 피크와 유래하는 구조를 표 1-1 에 나타낸다. 각각의 피크의 적분값을 a ~ g 로 하면, 각 구조의 적분값은 표 1-2 와 같이 되어, X, X1, X2 의 함유량은 각각, (a+g-c)/(a+b+c-d+e/2+2f), (g-c)/(a+b+c-d+e/2+2f), a/(a+b+c-d+e/2+2f) 로 산출할 수 있다.

표 1

[0196]

표1－1

피크(ppm)	구조	적분값
108～110	X2	a
110～113	3,4Ip+1,2Ip+X1	b
113～116	1,2Bd	c
122～127	1,4Ip+St	d
127～132	1,4Bd×2+St×4	e
132～137	1,4Ip	f
142～145	1,2Bd+X1	g

표1－2

구조	적분값
St	d-f
1,4Ip	f
3,4Ip+1,2Ip	b-(g-c)
1,4Bd	(e-(d-f)×4)/2
1,2Bd	c
X1	g-c
X2	a
계	a+b+c-d+e/2+2f

[0197] (6) ^{13}C-NMR 의 피크 면적비

[0198] (6-1) 블록 공중합체 (미수첨)

[0199] 실시예 9 ～ 11 및 비교예 1 의 블록 공중합체에 대해, 상기 정량 ^{13}C-NMR 측정 [장치 : 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조), 측정 온도 : 30 ℃, 용매 : $CDCl_3$] 을 실시하고 피크 면적비 [케미컬 시프트값 107 ～ 110 ppm 의 피크 면적] / [케미컬 시프트값 110 ～ 116 ppm 의 피크 면적] 을 산출하였다.

[0200] (6-2) 수소 첨가물 (수첨 후)

[0201] 실시예 1 ～ 8 및 비교예 2, 3 의 수소 첨가물에 대해, 상기 정량 ^{13}C-NMR 측정 [장치 : 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조), 측정 온도 : 30 ℃, 용매 : $CDCl_3$] 을 실시하고 피크 면적비 [케미컬 시프트값 50.0 ～ 52.0 ppm 의 피크 면적] / [케미컬 시프트값 43.0 ～ 45.0 ppm 의 피크 면적] 을 산출하였다.

[0202] 또한, 표 3 중의 실시예 4, 5 및 7 에 있어서 본 측정 결과가 「0」 이라고 있지만, [케미컬 시프트값 50.0 ～ 52.0 ppm 의 피크 면적] 이 지나치게 작아서 관측 불가능하였다는 것을 의미하고, 지환식 골격 (X) 를 갖지 않는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0203] (7) tanδ 의 피크 탑 온도, 피크 탑 강도, tanδ 가 1.0 이상이 되는 온도 영역의 최대 폭, 20 ℃ 및 30 ℃ 에서의 tanδ 강도

[0204] 이하의 측정을 위해, 블록 공중합체 또는 수소 첨가물을, 온도 230 ℃, 압력 10 ㎫ 로 3 분간 가압함으로써, 두께 1.0 ㎜ 의 단층 시트를 제조하였다. 그 단층 시트를 원판 형상으로 잘라내고, 이것을 시험 시트로 하였다.

[0205] 측정에는, JIS K7244-10 (2005년) 에 기초하여, 평행 평판 진동 레오미터로서, 원판의 직경이 8 ㎜ 인 변형 제어형 동적 점탄성 장치 「ARES-G2」 (티 · 에이 · 인스트루먼트 · 재팬사 제조) 를 사용하였다.

[0206] 상기 시험 시트에 의해 2 매의 평판 사이의 간극을 완전히 충전하고, 변형량 0.1 % 로, 상기 시험 시트에 1 ㎐ 의 주파수로 진동을 주고, －70 ℃ 에서 100 ℃ 까지 3 ℃/분의 정속으로 승온하였다. 전단 손실 탄성률 및 전단 저장 탄성률의 측정값에 변화가 없어질 때까지, 상기 시험 시트와 원판의 온도를 유지하고, tanδ 의 피크 강도의 최대값 (피크 탑 강도) 및 그 최대값이 얻어진 온도 (피크 탑 온도) 를 구하였다. 또, tanδ 가 1.0 이상이 되는 온도 영역의 최대 폭, 20 ℃ 및 30 ℃ 에서의 tanδ 강도를 구하였다. 그 값이 클수록 제진성이 우수한 것을 나타낸다.

[0207] 또한, 비교예 2 에 있어서, tanδ 가 1.0 이상이 되는 온도 영역이 존재하지 않았기 때문에, 그 온도 영역의 최대 폭을 「0」 으로 표기하였다.

[0208] [실시예 1]

[0209] 수소 첨가물 (H-TPE-1) 의 제조

[0210] 질소 치환하고, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 50 ㎏, 아니온 중합 개시제로서 농도 10.5 질량% 의 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 87 g (sec-부틸리튬의 실질적인 첨가량 : 9.1 g) 을 투입하였다.

[0211] 내압 용기 내를 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 1.0 ㎏ 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 용기 내 온도 50 ℃ 에서, 루이스 염기로서 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판 (DTHFP) 63 g 을 첨가하고, 이소프렌 8.16 ㎏ 및 부타디엔 6.48 ㎏ 의 혼합액을 표 2 에 나타내는 평균 디엔 피드 속도로, 5 시간 걸쳐 첨가한 후 2 시간 중합시키고, 추가로 스티렌 (2) 1.0 ㎏ 을 첨가하여 1 시간 중합시킴으로써, 폴리스티렌-폴리(이소프렌/부타디엔)-폴리스티렌 트리블록 공중합체를 포함하는 반응액을 얻었다.

[0212] 그 반응액에, 옥틸산니켈 및 트리메틸알루미늄으로부터 형성되는 치글러계 수소 첨가 촉매를 수소 분위기하에서 첨가하고, 수소 압력 1 ㎫, 80 ℃ 의 조건에서 5 시간 반응시켰다. 그 반응액을 방랭 및 방압시킨 후, 물 세정에 의해 상기 촉매를 제거하고, 진공 건조시킴으로써, 폴리스티렌-폴리(이소프렌/부타디엔)-폴리스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (이하, H-TPE-1 이라고 칭하는 경우가 있다) 을 얻었다.

[0213] 각 원료 및 그 사용량에 대해 표 2 에 나타내었다. 또, 상기 물성 평가의 결과를 표 3 에 나타내었다.

[0214] [실시예 2 ~ 8]

[0215] 수소 첨가물 (H-TPE-2) ~ (H-TPE-8) 의 제조

[0216] 각 성분 및 그들의 사용량, 그리고 반응 조건을 표 2 에 기재된 대로 변경한 것 이외는 실시예 1 과 동일하게 하여, 수소 첨가물 (H-TPE-2) ~ (H-TPE-8) 을 제조하였다. 또, 상기 물성 평가의 결과를 표 3 에 나타내었다.

[0217] [실시예 9]

[0218] 블록 공중합체 (TPE-9) 의 제조

[0219] 질소 치환하고, 건조시킨 내압 용기에, 용매로서 시클로헥산 50 ㎏, 아니온 중합 개시제로서 농도 10.5 질량% 의 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 87 g (sec-부틸리튬의 실질적인 첨가량 : 9.1 g) 을 투입하였다.

[0220] 내압 용기 내를 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 1.0 ㎏ 을 첨가하여 1 시간 중합시키고, 용기 내 온도를 60 ℃ 로 승온한 후, 루이스 염기로서 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판 (DTHFP) 63 g 을 첨가하고, 이소프렌 8.16 ㎏ 및 부타디엔 6.48 ㎏ 의 혼합액을 표 2 에 나타내는 평균 디엔 피드 속도로, 5 시간 걸쳐 첨가한 후 2 시간 중합시키고, 추가로 스티렌 (2) 1.0 ㎏ 을 첨가하여 1 시간 중합시킴으로써, 폴리스티렌-폴리(이소프렌/부타디엔)-폴리스티렌 트리블록 공중합체를 포함하는 반응액을 얻었다.

[0221] 얻어진 반응 혼합액에, 메탄올 200 ㎖ 를 첨가함으로써 중합 반응을 정지시켰다. 얻어진 혼합액을 물 세정하고, 이어서 대량의 메탄올 중에 재침전시킴으로써, 스티렌-(이소프렌/부타디엔)-스티렌 트리블록 공중합체 (이하, TPE-9 라고 칭하는 경우가 있다) 를 얻었다.

[0222] 각 원료 및 그 사용량에 대해 표 2 에 나타내었다. 또, 상기 물성 평가의 결과를 표 3 에 나타내었다.

[0223] [실시예 10 및 11]

[0224] 블록 공중합체 (TPE-10) 및 (TPE-11) 의 제조

[0225] 각 성분 및 그들의 사용량, 그리고 반응 조건을 표 2 에 기재된 대로 변경한 것 이외는 실시예 9 와 동일하게 하여, 블록 공중합체 TPE-10 및 TPE-11 을 제조하였다. 또, 상기 물성 평가의 결과를 표 3 에 나타내었다.

[0226] [비교예 1]

[0227] 블록 공중합체 (TPE-1') 의 제조

[0228] 각 성분 및 그들의 사용량, 그리고 반응 조건을 표 2 에 기재된 대로 변경한 것 이외는 실시예 9 와 동일하게 하여, 블록 공중합체 TPE-1' 를 제조하였다. 또, 상기 물성 평가의 결과를 표 3 에 나타내었다.

[0229] [비교예 2 및 비교예 3]

[0230] 수소 첨가물 (H-TPE-2') 및 (H-TPE-3') 의 제조

[0231] 각 성분 및 그들의 사용량, 그리고 반응 조건을 표 2 에 기재된 대로 변경한 것 이외는 실시예 1 과 동일하게 하여, 수소 첨가물 (H-TPE-2') 및 (H-TPE-3') 를 제조하였다. 또, 상기 물성 평가의 결과를 표 3 에 나타내

었다.

표 2

		실시예 (수첨계)								실시예 (미수첨계)				비교예		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
블록 공중합체 또는 수소 첨가물		H-TPE-1	H-TPE-2	H-TPE-3	H-TPE-4	H-TPE-5	H-TPE-6	H-TPE-7	H-TPE-8	TPE-9	TPE-10	TPE-11	TPE-1'	H-TPE-2'	H-TPE-3'
사용량 (kg)	시클로헥산	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	sec- 부틸리튬 (10.5질량% 시클로헥산 용액)	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.25	0.25	0.087	0.087	0.087	0.101	0.101	0.186	0.087
	(A) 스티렌(1)	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	3.2	3.2	1.0	1.0	1.0	1.7	1.7	2.5	0.5
	(A) 스티렌(2)	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	3.2	3.2	1.0	1.0	1.0	1.7	1.7	2.5	1.5
	(B) 이소프렌	8.16	8.16	8.16	8.16	14.64	8.24	14.98	0	8.16	14.64	13.3	13.3	6.49	8.16
	(B) 부타디엔	6.48	6.48	6.48	6.48	0	6.74	0	14.64	6.48	0	0	0	5.16	6.48
	루이스 염기 TMEDA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.065	0	0	0
	루이스 염기 테트라하이드로푸란	0	0	0	0.31	0	0	0	0	0	0	0	0.29	0	0.11
	루이스 염기 DTHFP	0.063	0.063	0.032	0	0.032	0.171	0.086	0.063	0.063	0.032	0	0	0	0
반응 조건	디엔 중합 온도 (℃)	50	40	40	40	40	60	40	60	60	40	40	40	40	40
	디엔 피드 시간 (h)	5	5	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2
	활성 말단 1mo 당 평균 디엔 피드 속도 (kg/h)	20.5	20.5	102	20.5	20.5	7.7	7.7	20.5	20.5	20.5	11.9	11.9	7.6	51.2

[0232]

표 3

		실시예 (수첨계)									실시예 (미수첨계)			비교예		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
사용한 블록 공중합체 또는 수소 첨가물		H-TPE-1	H-TPE-2	H-TPE-3	H-TPE-4	H-TPE-5	H-TPE-6	H-TPE-7	H-TPE-8	TPE-9	TPE-10	TPE-11	TPE-1'	H-TPE-2'	H-TPE-3'
중합체 블록 (A) 의 구조 단위		St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St
중합체 블록 (B) 를 구성하는 성분		I_D/Bd	I_D/Bd	I_D/Bd	I_D/Bd	I_D	I_D/Bd	I_D	Bd	I_D/Bd	I_D	I_D	I_D	I_D/Bd	I_D/Bd
중합체 블록 (B) 를 구성하는 성분의 질량비		55/45	55/45	55/45	55/45	100	55/45	100	100	55/45	100	100	100	55/45	55/45
중합체 블록 (B) 를 구성하는 성분의 몰비		50/50	50/50	50/50	50/50	100	50/50	100	100	50/50	100	100	100	50/50	50/50
폴리머 구조		A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A
중합체 블록 (A) 의 함유량 (질량%)		12	12	12	12	12	30	30	12	12	12	20	20	20	12
블록 공중합체 또는 수소 첨가물의 중량 평균 분자량		167,000	142,000	142,400	163,000	150,000	66,000	70,000	130,000	164,000	143,000	135,300	125,000	110,000	160,000
중합체 블록 (B) 에 있어서의 수소 첨가율 (몰%)		95	95	95	91	86	95	88	95	0	0	0	0	99	95
중합체 블록 (B) 에 있어서의 비닐 결합량 (몰%)		76	79	81	64	83	73	81	75	73	83	73	60	7	47
블록 (B) 중의 X1 또는 X1 의 수첨체 함유량 (몰%)		5	3.1	0.1	0.2	0	7.2	0	32.4	7.6	0	0	0	0	0
블록 (B) 중의 X2 또는 X2 의 수첨체 함유량 (몰%)		9.9	6.7	2.7	1.7	5.2	10.1	4.7	0	10.5	5.2	1.9	0	0	0
블록 (B) 중의 X 또는 X 의 수첨체 함유량 (몰%)		14.9	9.9	2.8	1.9	5.2	17.3	4.7	32.4	18.2	5.2	1.9	0	0	0
미수첨에서의 ^{13}C-NMR 의 면적비 [107~110ppm 의 피크면적]/[110~116ppm 의 피크면적]		-	-	-	-	-	-	-	-	0.14	0.04	0.02	0	-	-
수첨 후의 ^{13}C-NMR 의 면적비 [50~52ppm 의 피크면적]/[43~45ppm 의 피크면적]		0.21	0.15	0.09	0	0	0.27	0	-	-	-	-	-	0	0
tanδ 의 피크 탑 온도 (℃)		14.9	14.7	4.7	-21	31.9	15.5	32.5	2.4	17.4	21	16.5	-6.5	-48.3	-38.3
tanδ 의 피크 탑 강도		2.24	2.23	1.97	2.23	2.20	1.47	1.43	2.31	2.17	2.23	1.96	2.15	0.57	2.20
tanδ≥1 이 되는 온도 영역의 최대 폭 (℃)		17.9	18.3	17.1	14.6	20.7	13.2	12.4	17.5	12.6	13.3	12.4	12.4	0	11.2
20 ℃, 1Hz 에 있어서의 tanδ 강도		1.70	1.72	0.77	0.09	0.29	1.10	0.22	0.65	1.84	2.07	1.60	0.21	0.02	0.04
30 ℃, 1H 에 있어서의 tanδ 강도		0.81	0.82	0.39	0.07	2.03	0.53	1.35	0.33	0.63	1.04	0.60	0.14	0.03	0.05

[0233]

[0234] 실시예의 블록 공중합체 및 그 수소 첨가물은, tanδ 의 피크 탑 강도가 1.0 이상을 나타내고, 또 넓은 온도 영역에 있어서 tanδ 의 피크 탑 온도가 나타나기 때문에, 제진 재료로서 폭넓은 용도에 적합하다고 할 수 있다.

특히, 비교예 1 ~ 3 과 비교하면, 실시예 1 ~ 8 에서는 20 ℃ 및 30 ℃ 의 tanδ 강도가 비교적 높고, 실온 부근에서의 제진성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0235] 또 실시예로부터, 공액 디엔 화합물로서, 부타디엔 단독, 이소프렌 단독, 또는 부타디엔과 이소프렌의 혼합 중 어느 것를 사용해도, 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물의 주사슬에 지환식 골격을 가짐으로써, 우수한 제진성을 나타낼 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예에서는 tanδ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역의 최대 폭이 넓고, 폭넓은 온도 영역에 있어서 제진성이 우수하다고 할 수 있다.

[0236] 한편, 비교예 2 의 수첨 블록 공중합체는, tanδ 의 피크 탑 강도가 1.0 미만이지만, 이것은 주사슬에 지환식

골격을 갖고 있지 않고, 또한 비닐 결합량이 비교적 낮은 것이 원인의 하나로 생각된다.

[0237] <수지 조성물>

[0238] 후술하는 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 조성물의 물성 평가 방법을 나타낸다.

[0239] (손실 계수)

[0240] 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 조성물을, 사출 성형기 (「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조) 에 의해 사출 성형하여, 세로 200 ㎜ × 가로 40 ㎜ × 두께 2 ㎜ 의 시트를 제조하였다. 이 시트를 길이 200 ㎜ × 폭 10 ㎜ × 두께 2 ㎜ 로 잘라내어 샘플로 하였다.

[0241] 다음으로, 손실 계수 계측 시스템 (브루엘 케어사 제조 복소 탄성 계수 계측 장치 ME3930 ; 전자 가진기 MM0002 ; 임피던스 박스 MH9123-D) 에 상기 샘플을 세트하였다. 구체적으로는, 상기 복소 탄성 계수 계측 장치의 상부에 샘플의 편말단을 고정시켰다. 그리고, 주파수 0 ~ 8,000 Hz 의 범위에서, 샘플의 반대 말단에 진동을 줌으로써, 외팔보법에 의한, 샘플의 덤핑 시험을 실시하고, 상기 말단부에 있어서의 가진력과 가속도 파형을 나타내는 가속도 신호를 검출하였다. 각 샘플에 대해, 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 에서 측정을 실시하였다.

[0242] 얻어진 가진력과, 가속도 신호를 적분하여 얻어진 속도 신호에 기초하여, 가진점 (진동을 준 샘플의 중앙부) 의 기계 임피던스를 구하였다. 그리고, 가로축을 주파수, 세로축을 상기 기계 임피던스로 하여 얻어지는 임피던스 곡선을 작성하고, 저주파수측부터 세어 두번째 피크 (2nd mode) 의 반치전폭 (半値全幅) 으로부터, 샘플의, 각각의 온도에서의 손실 계수를 구하였다.

[0243] 또한, 손실 계수의 값이 클수록 제진 효과가 높다.

[0244] [실시예 12 ~ 22] 및 [비교예 4 ~ 6]

[0245] 2 축 압출기 (Coperion 사 제조 「ZSK26Mc」) 를 사용하여, 실린더 온도 200 ℃, 스크루 회전수 300 rpm 의 조건하에서, 표 4 에 나타내는 배합에 따라서, 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 블록 공중합체 또는 수소 첨가물 (H-TPE-1 ~ H-TPE-8), (TPE-9 ~ TPE-11), (TPE-1' ~ H-TPE-3') 및 하기 수지를 공급하여 용융 혼련하고, 수지 조성물을 얻었다.

[0246] 얻어진 수지 조성물에 대해, 상기 물성 평가를 실시하고, 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0247] 또 표 4 에는, 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 조성물의 손실 계수와, 참고예 1 의 수지 단미 (單味) 의 손실 계수의 차 (Δ손실계수) 를 나타낸다.

[0248] · 폴리프로필렌-1 : 「프라임 폴리프로 F327」 (MFR [230 ℃, 하중 2.16 ㎏ (21N)] = 7 g/10 분, 주식회사 프라임 폴리머 제조)

[0249] [참고예 1]

[0250] 실시예 12 ~ 22 및 비교예 4 ~ 6 에서 사용한 폴리프로필렌에 대해, 상기 물성 평가 방법에 따라서 손실 계수를 측정하였다. 그 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

수지 조성물 (중량부)	참고예 1	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	비교예 4	비교예 5	비교예 6
폴리프로필렌-1	100	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
H-TPE-1		10													
H-TPE-2			10												
H-TPE-3				10											
H-TPE-4					10										
H-TPE-5						10									
H-TPE-6							10								
H-TPE-7								10							
H-TPE-8									10						
TPE-9										10					
TPE-10											10				
TPE-11												10			
TPE-1'													10		
H-TPE-2'														10	
H-TPE-3'															10
손실 계수 (0℃)	0.073	0.069	0.070	0.090	0.110	0.065	0.064	0.062	0.092	0.073	0.065	0.068	0.088	0.074	0.078
손실 계수 (20℃)	0.095	0.139	0.138	0.130	0.105	0.092	0.123	0.087	0.135	0.130	0.096	0.124	0.107	0.083	0.088
손실 계수 (40℃)	0.056	0.085	0.083	0.075	0.065	0.107	0.073	0.092	0.072	0.076	0.095	0.065	0.064	0.052	0.057
Δ손실 계수(ref.PP, 0℃)	-	-0.005	-0.003	0.017	0.037	-0.009	-0.009	-0.011	0.019	-0.001	-0.008	-0.006	0.015	0.000	0.005
Δ손실 계수(ref.PP, 20℃)	-	0.044	0.043	0.035	0.010	-0.003	0.028	-0.008	0.040	0.035	0.001	0.029	0.012	-0.012	-0.007
Δ손실 계수(ref.PP, 40℃)	-	0.028	0.026	0.018	0.008	0.051	0.017	0.036	0.016	0.020	0.039	0.009	0.007	-0.004	0.001

[0251]

[0252] 실시예 12 ~ 22 의 수지 조성물의 손실 계수는, 0 ℃, 20 ℃ 및 40 ℃ 에 있어서, 비교예 4 ~ 6 의 손실 계수보다 대체로 높은 수치가 얻어지고 있고, 본 발명의 수지 조성물은 양호한 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

특히, 20 ℃ 및 40 ℃ 에 있어서, 실시예 전반의 손실 계수는, 폴리프로필렌 단미보다 Δ손실계수가 0.020 이상 높은 결과가 얻어지고 있고, 본 발명의 수지 조성물은 20 ℃ 및 40 ℃ 주변에 있어서 제진성이 우수한 경향이 있다고 할 수 있다.

[0253] [실시예 23 ~ 26], [비교예 7] 및 [참고예 2]

[0254] 표 5 에 나타내는 배합에 따라서, 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0255] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 참고를 위해서,

폴리프로필렌-2 만인 경우의 측정 데이터도 참고예 2 로서 나타내고 있다.

[0256] (수지)

[0257] · 폴리프로필렌-2 : 「Hypro-G PP-HP12」 (호모 폴리프로필렌, MFR [230 ℃, 하중 2.16 kg (21N) 카탈로그값] = 12 g/10 분, Entec Polymers 사 제조)

[0258] <수지 조성물의 물성>

[0259] (tanδ (인장, 10 Hz))

[0260] JIS K 7244-4 (1999년) 에 따라서, 측정을 실시하였다. 구체적으로는, 얻어진 수지 조성물을, 사출 성형기 (「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조) 에 의해 사출 성형하여, 세로 50 ㎜ × 가로 30 ㎜ × 두께 1 ㎜ 의 시트를 제조하였다. 이 시트를 길이 30 ㎜ × 폭 5 ㎜ × 두께 1 ㎜ 로 잘라내어 샘플로 하고, 히타치 하이테크 사이언스사 제조 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 측정 온도 −80 ℃ ~ 100 ℃, 주파수 10 Hz 의 조건으로, 측정함으로써 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 에 있어서의 tanδ 강도를 측정하였다.

[0261] (인장 특성)

[0262] JIS K 7161 (2014년) 에 따라서, 측정을 실시하였다. 구체적으로는, 얻어진 수지 조성물을 사출 성형하여 JIS 다목적 시험편 A1 을 제조하고, 인스트롱사 제조 만능 재료 시험기 5566 형을 사용하여 측정함으로써, 인장 강도 [㎫], 인장 파단 신도 [%] 및 인장 탄성률 [㎫] 을 측정하였다.

[0263] (경도 (Shore A))

[0264] 얻어진 수지 조성물을 사용하여, 30 ㎜ × 25 ㎜ × 두께 5 ㎜ 사이즈의 경도 측정용 시험편을 제조하고, JIS K 6253 (2012년) 에 준하여, 듀로미터 경도계 타입 A GS-619R-G (주식회사 테크록 제조) 를 사용하여 듀로미터 경도 시험을 실시하고, 쇼어 A 경도를 측정하였다.

[0265] (MFR (230 ℃, 2.16 kg))

[0266] JIS K 7210 (2014년) 에 준거하여 측정하였다.

표 5

[0267]

		참고예 2	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	비교예 7
수지 조성 (질량부)	폴리프로필렌-2	100	90	90	90	90	90
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
tanδ (인장, 10Hz)	0℃	0.17	0.28	0.20	0.24	0.18	0.16
	20℃	0.14	0.52	0.41	0.45	0.35	0.14
	40℃	0.14	0.29	0.43	0.23	0.36	0.15
인장 강도 [MPa]		31.5	29.5	29.0	30.3	31.0	27.0
인장 파단 신도 [%]		99	108	115	104	106	75
인장 탄성률 [MPa]		806	905	935	940	975	767
경도 (Shore A)		94.8	95	96	97	98	95.8
MFR (230℃, 2.16kg)		11.3	10.3	10.9	9.3	9.8	8

[0268] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 실시예 23 ~ 26 의 수지 조성물은, 비교예 7 의 수지 조성물이나, 참고예 2 에 비해, 인장 파단 신도, 인장 탄성률, 경도가 높고, 또, 비교예 7 의 수지 조성물에 비해, 인장 강도 및 MFR 의 값이 크다. 또, 실시예 23 ~ 26 의 수지 조성물은, 역학 물성이 우수한 것에 더하여, 비교예 7 의 수지 조

성물이나 참고예 2 에 비해, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서 tanδ 의 값이 크고, 저온으로부터 비교적 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0269] [실시예 27 ~ 31] 및 [비교예 8]

[0270] 표 6 에 나타내는 배합에 따라서, 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물 (점접착재) 을 얻었다.

[0271] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다.

[0272] (점착 부여 수지)

[0273] 「알콘 P-125」, 아라카와 화학 공업 주식회사 제조

[0274] (가소제)

[0275] 「다이아나 프로세스 오일 PW-32」, 수첨 파라핀계 오일, 40 ℃ 에 있어서의 동점도 : 31 ㎟/s, 이데미츠 흥산 주식회사 제조

[0276] (tanδ (전단, 1 Hz))

[0277] JIS K7244-10 (2005년) 에 따라서, 측정을 실시하였다. 구체적으로는, 얻어진 수지 조성물을, 사출 성형기 (「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조) 에 의해 사출 성형하여, 세로 50 ㎜ × 가로 30 ㎜ × 두께 1 ㎜ 의 시트를 제조하였다. 이 시트를 직경 8 ㎜ 의 원판 형상으로 잘라낸 것을 샘플로 하고, 변형 제어형 동적 점탄성 장치 「ARES-G2」 (TA 인스트루먼트사 제조) 를 사용하여, 직경 8 ㎜ 의 평면 플레이트에 상기 샘플을 사이에 끼우고, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz 로 진동을 주고, −70 ℃ 에서 100 ℃ 까지 3 ℃/분으로 승온하여 측정함으로써 0, 20, 40 ℃ 에 있어서의 tanδ 강도를 측정하였다.

[0278] (40 ℃ 박리 강도)

[0279] 길이 75 ㎜ × 폭 25 ㎜ × 두께 1 ㎜ 의 SUS 판과 얻어진 수지 조성물의 시트와, 두께 50 ㎛ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 시트를 이 순서로 겹치고, 외측 치수 200 ㎜ × 200 ㎜, 내측 치수 150 ㎜ × 150 ㎜, 두께 2 ㎜ 의 금속제 스페이서의 중앙부에 배치하였다. 이 겹친 시트와 금속제 스페이서를 폴리테트라플루오로에틸렌제 시트로 사이에 끼우고, 또한 외측으로부터 금속판으로 사이에 끼우고, 압축 성형기를 사용하여, 160 ℃ 의 온도 조건하, 하중 20 kgf/㎠ 로 3 분간 압축 성형함으로써, PET/상기 얻어진 수지 조성물/SUS 판으로 이루어지는 적층체를 얻었다.

[0280] 상기 적층체에 대해, 인스트롱사 제조 「인스트롱 5566」 을 사용하여, JIS K 6854-2 (1999년) 에 준하여, 접촉각도 180°, 인장 속도 100 ㎜/분의 조건으로 40 ℃ 에서의 박리 접착 강도 시험을 실시하고, 접착 강도 (박리 강도) 를 측정하였다.

표 6

[0281]

		실시예27	실시예28	실시예29	실시예30	실시예31	비교예8
수지 조성 (질량부)	H-TPE-1	40					
	H-TPE-5		40			70	
	H-TPE-6			40			
	H-TPE-7				40		
	H-TPE-2'						40
	점착 부여 수지	40	40	40	40	10	40
	가소제	20	20	20	20	20	20
tanδ (전단, 1Hz)	0℃	0.80	0.30	0.50	0.20	0.50	0.04
	20℃	2.50	2.00	2.10	1.70	1.80	0.02
	40℃	0.70	2.00	0.40	1.80	0.80	0.03
SUS, N/25mm에 대한 40℃박리강도		18	25	17	23	8	6

[0282] 표 6 으로부터, 실시예 27 ~ 31 의 수지 조성물은 비교예 8 의 수지 조성물보다, 0 ℃ ~ 40 ℃ 에서 높은 tanδ 를 나타내고, 또 40 ℃ 에서의 박리 강도가 우수하다. 따라서, 실시예 27 ~ 31 의 수지 조성물은, 폭넓

은 온도 범위에 있어서 제진성을 구비하는 점접착제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0283] [실시예 32 ~ 37] 및 [비교예 9]

[0284] 표 7 에 나타내는 배합에 따라서, 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물 (오일 겔) 을 얻었다.

[0285] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다.

[0286] (가소제)

[0287] 「다이아나 프로세스 오일 PW-32」, 수첨 파라핀계 오일, 40 ℃ 에 있어서의 동점도 : 31 ㎟/s, 이데미츠 흥산 주식회사 제조

[0288] <수지 조성물의 물성>

[0289] (tanδ (전단, 1 Hz))

[0290] 표 6 에 나타낸 「tanδ (전단, 1 Hz)」 와 동일한 방법으로 측정하였다.

표 7

[0291]

		실시예32	실시예33	실시예34	실시예35	실시예36	실시예37	비교예9
수지 조성 (질량부)	H-TPE-1	90						
	H-TPE-5		90			80	70	
	H-TPE-6			90				
	H-TPE-7				90			
	H-TPE-2'							90
	가소제	10	10	10	10	20	30	10
tanδ (전단, 1Hz)	0℃	0.30	0.10	0.20	0.10	0.50	1.10	0.04
	20℃	1.60	2.20	1.30	1.80	1.80	1.40	0.03
	40℃	0.40	0.70	0.30	0.50	0.40	0.20	0.04

[0292] 표 7 로부터, 실시예 32 ~ 37 의 수지 조성물은 비교예 9 의 수지 조성물보다, 실온 영역을 포함하는 0 ℃ ~ 40 ℃ 에서의 tanδ 가 높기 때문에, 제진성 및 충격 흡수성이 우수한 것을 알 수 있다. 따라서, 실시예 32 ~ 37 의 수지 조성물은 구두창의 쿠션재 등에 적합한 것을 알 수 있다.

[0293] [실시예 38 ~ 43], [비교예 10] 및 [참고예 3]

[0294] 표 8 에 나타내는 배합에 따라서, 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물 (유리 섬유 강화 폴리프로필렌 조성물) 을 얻었다. 또한, 유리 섬유는 압출기 도중부터 사이드 피드하였다.

[0295] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, 폴리프로필렌-3, 폴리프로필렌-4 및 유리 섬유만으로 이루어지는 수지 조성물의 측정값도 참고예 3 으로서 나타내고 있다.

[0296] (수지)

[0297] · 폴리프로필렌-3 : 「프라임 폴리프로 J705UG」, 블록 폴리프로필렌, 주식회사 프라임 폴리머 제조

[0298] · 폴리프로필렌-4 : 「아드마 QE840」, 미츠이 화학 주식회사 제조

[0299] (유리 섬유)

[0300] 「T-480」, 촙드 스트랜드, 닛폰 전기 유리 주식회사 제조

[0301] <수지 조성물의 물성>

[0302] (손실 계수)

[0303] 얻어진 수지 조성물을, 사출 성형기 (「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조) 에 의해 사출 성형하고, 세로 200 ㎜ × 가로 40 ㎜ × 두께 2 ㎜ 의 시트를 제조하였다. 이 시트를 길이 200 ㎜ × 폭 10 ㎜ × 두께 2 ㎜ 로 잘라내고, 중앙부에 α-시아노아크릴레이트를 주성분으로 하는 접착제를 사용하여 컨택트 칩을 접착함으로써 샘플로 하였다.

[0304] 다음으로, 손실 계수 계측 시스템 (브루엘 케어사 제조 가진기 4809 형 ; 임피던스 헤드 80001 형) 에 상기 샘플을 세트하였다.

[0305] 임피던스 헤드에 내장된 가진력 검출기의 선단부에, 상기 샘플의 중앙부에 접착한 컨택트 칩을 장착하였다. 주파수 0 ~ 8,000 Hz 의 범위에서 상기 적층체의 중앙부에 진동을 주고, 이 점의 가진력과 가속도 파형을 검출함으로써, 중앙 가진법에 의한 덤핑 시험을 실시하고, 상기 중앙부에 있어서의 가진력과 가속도 파형을 나타내는 가속도 신호를 검출하였다. 각 샘플에 대해, 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃, 60 ℃, 80 ℃, 100 ℃ 에서 측정을 실시하였다.

[0306] 얻어진 가진력과, 가속도 신호를 적분하여 얻어진 속도 신호에 기초하여, 가진점 (진동을 가한 샘플의 중앙부) 의 기계 임피던스를 구하였다. 그리고, 가로축을 주파수, 세로축을 상기 기계 임피던스로 하여 얻어지는 임피던스 곡선을 작성하고, 저주파수측부터 세어 두번째 피크 (2nd mode) 의 반치전폭으로부터, 샘플의, 각각의 온도에서의 손실 계수를 구하였다.

[0307] 또한, 손실 계수의 값이 클수록 제진 효과가 높다.

[0308] (인장 특성)

[0309] 표 5 에 나타낸 인장 특성의 측정 방법과 동일한 방법으로, 인장 강도 [㎫], 인장 파단 신도 [%] 를 측정하였다.

[0310] (굽힘 특성)

[0311] 얻어진 수지 조성물을, 사출 성형기 (「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조) 에 의해 사출 성형하여 JIS 다목적 시험편 A1 을 제조하고, 그 중앙부 (80 × 10 × t4 ㎜) 를 사용하였다. JIS K 7171 (2016년) 에 기초하여, 만능 시험기 (인스트롱사 제조, 5566 형) 를 사용하여 굽힘 강도 시험을 실시하고, 굽힘 강도 [㎫], 굽힘 탄성률 [㎫] 을 측정하였다.

표 8

		참고예 3	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	비교예 10
수지 조성 (질량부)	폴리프로필렌-3	68	58	63	58	58	58	58	58
	폴리프로필렌-4	2	2	2	2	2	2	2	2
	유리 섬유	30	30	30	30	30	30	30	30
	H-TPE-1		10						
	H-TPE-5			5	10				
	H-TPE-6					10			
	H-TPE-7						10		
	TPE-11							10	
	H-TPE-2'								10
손실 계수 (0℃)		0.029	0.042	0.024	0.021	0.038	0.020	0.026	0.029
손실 계수 (20℃)		0.036	0.073	0.035	0.037	0.068	0.036	0.052	0.032
손실 계수 (40℃)		0.026	0.050	0.059	0.066	0.044	0.060	0.051	0.028
손실 계수 (60℃)		0.029	0.036	0.034	0.046	0.033	0.043	0.027	0.023
손실 계수 (80℃)		0.022	0.032	0.028	0.035	0.032	0.033	0.027	0.025
손실 계수 (100℃)		0.026	0.033	0.030	0.035	0.037	0.038	0.031	0.031
인장 강도 [MPa]		74	63.5	70.3	68.8	69.6	71.2	64	61.6
인장 파단 신도 [%]		2	3	1.9	2.5	2.7	2.3	2.5	3.1
굽힘 강도 [MPa]		117.8	101.5	111.6	105.9	105.5	110.3	100.1	95.5
굽힘 탄성률 [MPa]		6390	5330	5888	5490	5520	5780	5370	5260

[0312]

[0313] 표 8 로부터, 실시예 38 ~ 43 의 수지 조성물은, 비교예 10 의 수지 조성물에 비해, 인장 강도 및 굽힘 강도의 값이 크다. 실시예 38 ~ 43 의 수지 조성물은, 참고예 3 의 수지 조성물에 비해, 인장 파단 신도의 값이 동등하거나 크다. 게다가, 실시예 38 ~ 43 의 수지 조성물은, 40 ℃ ~ 100 ℃ 의 폭넓은 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 38 및 41 의 수지 조성물은, 비교예 10 이나 참고예 3 의 수지 조성물에 비해, 0 ℃ 및 20 ℃ 에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0314] [실시예 44 ~ 47], [비교예 11] 및 [참고예 4]

[0315] 표 9 에 나타내는 배합에 따라서, 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0316] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, 폴리에틸렌만인 경우의 측정값도 참고예 4 로서 나타내고 있다.

[0317] (수지)

[0318] · 폴리에틸렌 : 「Hypel PEHD 8」 (고밀도 폴리에틸렌, MFR [190 ℃, 하중 2.16 kg (21N) 카탈로그값] 6.6/10 분, Entec Polymers 사 제조)

[0319] <수지 조성물의 물성>

[0320] (tanδ (인장, 10 Hz))

[0321] 표 5 에 나타낸 「tanδ (인장, 10 Hz)」 와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0322] (인장 특성)

[0323] 표 5 에 나타낸 인장 특성의 측정 방법과 동일한 방법으로, 인장 강도 [MPa], 인장 파단 신도 [%] 를 측정하였다.

[0324] (경도 (Shore A))

[0325] 표 5 에 나타낸 「경도 (Shore A)」 와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0326] (MFR (190 ℃, 2.16 kg))

[0327] JIS K 7210 (2014년) 에 준거하여 측정하였다.

표 9

[0328]

		참고예 4	실시예 44	실시예 45	실시예 46	실시예 47	비교예 11
수지 조성 (질량부)	폴리에틸렌	100	90	90	90	90	90
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
tan δ (인장, 10Hz)	0℃	0.17	0.28	0.20	0.24	0.18	0.16
	20℃	0.14	0.52	0.41	0.45	0.33	0.14
	40℃	0.14	0.29	0.43	0.23	0.35	0.15
인장 강도 [MPa]		19.8	23	23.2	24.3	24.4	22.8
인장 파단 신도 [%]		222	870	878	835	824	784
경도 (Shore A)		96	96	96	97	97	95
MFR (190℃, 2.16kg)		6.6	6.1	5.9	5.8	5.6	4.5

[0329] 표 9 로부터, 실시예 44 ~ 47 의 수지 조성물은, 비교예 11 의 수지 조성물이나, 참고예 4 에 비해, 인장 강도 및 인장 파단 신도가 크고, 경도가 동등하거나 크다. 또, 실시예 44 ~ 47 의 수지 조성물은, 비교예 11 의 수지 조성물에 비해, MFR 의 값이 크다. 게다가, 실시예 44 ~ 47 의 수지 조성물은, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서, 비교예 11 이나 참고예 4 에 비해 tanδ 의 값이 크고, 저온으로부터 비교적 고온까지의 폭넓은 온도 영역에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0330] [실시예 48 ~ 52], [비교예 12] 및 [참고예 5]

[0331] 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 (EPDM), 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA), 전술에서 얻어진 수소 첨가물, 충전제 1 및 2, 그리고 가소제를 표 10 에 나타내는 배합 조성의 비율로, 니더를 사용하여, 온도 120 ℃ 에서 용융 혼합하여 마스터 배치를 얻었다.

[0332] 이어서, 얻어진 마스터 배치에, 표 10 에 나타내는 배합 조성의 비율로, 가교제 및 발포제를 첨가하고, 롤 온도 110 ℃ 에서 롤 혼련하여 수지 조성물을 얻었다.

[0333] 얻어진 수지 조성물을, 두께 10 ㎜ 의 금형을 사용하여 164 ℃ 에서 15 분간 프레스 처리하여 발포 성형체를 얻었다.

[0334] 얻어진 수지 조성물 (발포 성형체) 에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, 수소 첨가물 및 EVA 를 포함하지 않는 경우의 측정값도 참고예 5 로서 나타내고 있다.

[0335] (수지)

[0336] · 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 고무 (EPDM) : 「에스프렌 501A」, 스미토모 화학 주식회사 제조

[0337] · 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA) : 「울트라센 640」, 토소 주식회사 제조

[0338] (가교제)

[0339] · 퍼옥사이드계 가교제 (「파카독스 14/40」, 카야쿠 아크조 주식회사 제조) [비스(t-부틸디옥시이소프로필)벤젠 (40 질량%), 탄산칼슘 (55.3 질량%), 무정 실리카 희석품 (4.7 질량%) 으로 이루어지는 혼합물]

[0340] (발포제)

[0341] · 아조디카르본아미드계 복합 발포제 (「셀마이크 CAP-500」, 산쿄 카세이 주식회사 제조) (분해 온도 155 ℃, 가스량 : 160 ㎖/g)

[0342] (충전제)

[0343] · 충전제 1 : 탄산칼슘

[0344] · 충전제 2 : 카본 블랙

[0345] (가소제)

[0346] · 「다이아나 프로세스 오일 PW-380」, 파라핀계 오일, 40 ℃ 에 있어서의 동점도 : 381.6 ㎟/s, 이데미츠 흥산 주식회사 제조

[0347] <수지 조성물의 물성>

[0348] (tanδ (인장, 10 Hz))

[0349] 표 5 에 나타낸 「tanδ (인장, 10 Hz)」 와 동일한 방법으로 측정하였다.

표 10

[0350]

		참고예 5	실시예 48	실시예 49	실시예 50	실시예 51	실시예 52	비교예 12
수지 조성 (질량부)	EPDM	34	24	24	24	24		24
	EVA						24	
	H-TPE-1		30					
	H-TPE-5			30			30	
	H-TPE-6				30			
	H-TPE-7					30		
	H-TPE-2'							30
	가교제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	발포제	5	5	5	5	5	5	5
	충전제 1	20	14	14	14	14	14	14
	충전제 2	20	14	14	14	14	14	14
	가소제	20	14	14	14	14	14	14
tanδ (인장, 10Hz)	0℃	0.18	0.40	0.32	0.32	0.23	0.41	0.17
	20℃	0.15	1.20	0.81	1.01	0.69	0.75	0.16
	40℃	0.15	0.50	0.85	0.41	0.72	0.77	0.15

[0351] 표 10 으로부터, 실시예 48 ~ 52 의 수지 조성물은, 비교예 12 의 수지 조성물이나, 참고예 5 의 수지 조성물에 비해, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서 tanδ 의 값이 크고, 저온으로부터 비교적 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0352] [실시예 53 ~ 56], [비교예 13] 및 [참고예 6]

[0353] 표 11 에 나타내는 배합에 따라서, 실린더 온도를 230 ℃ 로 변경한 것 이외는 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0354] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, TPV 만인 경우의 측정값도 참고예 6 으로서 나타내고 있다.

[0355] (수지)

[0356] · 올레핀계 동적 가교 열가소성 엘라스토머 (TPV) : 「산토프렌 201-55」, 엑슨 모빌사 제조

[0357] <수지 조성물의 물성>

[0358] (tanδ (인장, 10 Hz))

[0359] 표 5 에 나타낸 「tanδ (인장, 10 Hz)」 와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0360] (인장 특성)

[0361] 표 5 에 나타낸 인장 특성의 측정 방법과 동일한 방법으로, 인장 강도 [MPa], 인장 파단 신도 [%] 를 측정하였다.

[0362] (경도 (Shore A))

[0363] 표 5 에 나타낸 「경도 (Shore A)」 와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0364] (MFR (230 ℃, 2.16 kg))

[0365] JIS K 7210 (2014년) 에 준거하여 측정하였다.

표 11

[0366]

		참고예 6	실시예 53	실시예 54	실시예 55	실시예 56	비교예 13
수지 조성 (질량부)	TPV	100	90	90	90	90	90
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
tanδ (인장, 10Hz)	0℃	0.15	0.25	0.18	0.22	0.18	0.14
	20℃	0.13	0.46	0.34	0.41	0.30	0.14
	40℃	0.13	0.23	0.37	0.19	0.31	0.13
인장 강도 [MPa]		3.4	3.4	3.4	3.5	3.6	3.2
인장 파단 신도 [%]		202	385	391	358	346	262
경도 (Shore A)		60	59	58	60	61	59.8
MFR (230℃, 2.16kg)		3.1	7.6	8.3	6.4	6.8	2

[0367] 표 11 로부터, 실시예 53 ~ 56 의 수지 조성물은, 비교예 13 의 수지 조성물에 비해, 인장 강도의 값이 크다. 또, 실시예 53 ~ 56 의 수지 조성물은, 비교예 13 의 수지 조성물 및 참고예 6 에 비해, 인장 파단 신도 및 MFR 의 값이 크다. 게다가, 실시예 53 ~ 56 의 수지 조성물은, 비교예 13 이나 참고예 6 에 비해 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서 tanδ 의 값이 크고, 저온으로부터 비교적 고온까지의 폭넓은 온도 영역에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0368] [실시예 57 ~ 60], [비교예 14] 및 [참고예 7]

[0369] 표 12 에 나타내는 배합에 따라서, 실린더 온도를 230 ℃ 로 변경한 것 이외는 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0370] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, ABS 만인 경우의 측정값도 참고예 7 로서 나타내고 있다.

[0371] (수지)

[0372] · 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS) : 「테크노 ABS110N」, 테크노 UMG 주식회사 제조

[0373] <수지 조성물의 물성>

[0374] (손실 계수)

[0375] 표 8 에 나타낸 손실 계수의 측정 방법과 동일한 방법으로, 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 에서 측정을 실시하였다.

표 12

[0376]

		참고예 7	실시예 57	실시예 58	실시예 59	실시예 60	비교예 14
수지 조성 (질량부)	ABS	100	90	90	90	90	90
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
손실 계수 (0℃)		0.006	0.023	0.013	0.019	0.011	0.008
손실 계수 (20℃)		0.007	0.043	0.020	0.038	0.018	0.007
손실 계수 (40℃)		0.010	0.032	0.050	0.027	0.045	0.011

[0377] 표 12 로부터, 실시예 57 ~ 60 의 수지 조성물은, 비교예 14 의 수지 조성물이나, 참고예 7 에 비해, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서, 손실 계수의 값이 크고, 저온으로부터 비교적 고온까지의 폭넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0378] [실시예 61 ~ 64], [비교예 15] 및 [참고예 8]

[0379] 표 13 에 나타내는 배합에 따라서, 실린더 온도를 250 ℃ 로 변경한 것 이외는 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0380] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, 나일론 6 만인 경우의 측정값도 참고예 8 로서 나타내고 있다.

[0381] (수지)

[0382] · 나일론 6 : 「UBE 나일론 1013B」, 우베 흥산 주식회사 제조

[0383] <수지 조성물의 물성>

[0384] (손실 계수)

[0385] 표 8 에 나타낸 손실 계수의 측정 방법과 동일한 방법으로, 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 에서 측정을 실시하였다.

표 13

[0386]

		참고예 8	실시예 61	실시예 62	실시예 63	실시예 64	비교예 15
수지 조성 (질량부)	나일론 6	100	90	90	90	90	90
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
손실 계수 (0℃)		0.02	0.05	0.03	0.04	0.03	0.02
손실 계수 (20℃)		0.03	0.10	0.06	0.08	0.05	0.03
손실 계수 (40℃)		0.09	0.10	0.11	0.10	0.11	0.07

[0387] 표 13 으로부터, 실시예 61 ~ 64 의 수지 조성물은, 비교예 15 의 수지 조성물이나, 참고예 8 에 비해, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 저온으로부터 비교적 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0388] [실시예 65 ~ 68], [비교예 16] 및 [참고예 9]

[0389] 표 14 에 나타내는 배합에 따라서, 실린더 온도를 270 ℃ 로 변경한 것 이외는 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0390] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, PBT 만인 경우의 측정값도 참고예 9 로서 나타내고 있다.

[0391] (수지)

[0392] · 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT) : 「토레콘 1401X31」, 토레이 주식회사 제조

[0393] <수지 조성물의 물성>

[0394] (손실 계수)

[0395] 표 8 에 나타낸 손실 계수의 측정 방법과 동일한 방법으로, 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 에서 측정을 실시하였다.

표 14

[0396]

		참고예 9	실시예65	실시예66	실시예67	실시예68	비교예16
수지 조성 (질량부)	PBT	100	90	90	90	90	90
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
손실 계수 (0℃)		0.008	0.021	0.008	0.018	0.008	0.009
손실 계수 (20℃)		0.008	0.053	0.015	0.044	0.012	0.007
손실 계수 (40℃)		0.020	0.033	0.060	0.029	0.049	0.017

[0397] 표 14 에 나타내는 바와 같이 실시예 65 ~ 68 의 수지 조성물은, 비교예 16 의 수지 조성물이나, 참고예 9 에 비해, 20 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 실사용에 적합한 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 65 및 67 의 수지 조성물은, 비교예 16 의 수지 조성물이나 참고예 9 에 비해, 0 ℃ 에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0398] [실시예 69 ~ 72], [비교예 17] 및 [참고예 10]

[0399] 표 15 에 나타내는 배합에 따라서, 실린더 온도를 280 ℃ 로 변경한 것 이외는 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0400] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, 폴리카보네이트만인 경우의 측정값도 참고예 10 으로서 나타내고 있다.

[0401] (수지)

[0402] · 폴리카보네이트 : 「유피론 S-3000」, 미츠비시 엔지니어링 플라스틱 주식회사 제조

[0403] <수지 조성물의 물성>

[0404] (손실 계수)

[0405] 표 8 에 나타낸 손실 계수의 측정 방법과 동일한 방법으로, 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 에서 측정을 실시하였다.

표 15

[0406]

		참고예 10	실시예69	실시예70	실시예71	실시예72	비교예 17
수지 조성 (질량부)	폴리카보네이트	100	90	90	90	90	90
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
손실 계수 (0℃)		0.013	0.024	0.013	0.020	0.013	0.013
손실 계수 (20℃)		0.008	0.043	0.024	0.038	0.021	0.008
손실 계수 (40℃)		0.006	0.024	0.037	0.019	0.031	0.006

[0407] 표 15 로부터, 실시예 69 ~ 72 의 수지 조성물은, 비교예 17 의 수지 조성물이나, 참고예 10 에 비해, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 동등하거나 크고, 저온으로부터 비교적 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0408] [실시예 73 ~ 76], [비교예 18] 및 [참고예 11]

[0409] 표 16 에 나타내는 배합에 따라서, 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0410] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, POM 만인 경우의 측정값도 참고예 11 로서 나타내고 있다.

[0411] (수지)

[0412] · 폴리아세탈 (POM) : 「듀라콘 M90-44」, 폴리플라스틱 주식회사 제조

[0413] <수지 조성물의 물성>

[0414] (손실 계수)

[0415] 표 8 에 나타낸 「손실 계수」 와 동일한 방법으로 측정하였다.

표 16

		참고예 11	실시예 73	실시예 74	실시예 75	실시예 76	비교예 18
수지 조성 (질량부)	POM	100	90	90	90	90	90
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
손실 계수 (0℃)		0.017	0.025	0.017	0.023	0.017	0.019
손실 계수 (20℃)		0.018	0.086	0.022	0.075	0.020	0.019
손실 계수 (40℃)		0.019	0.024	0.101	0.019	0.087	0.021
손실 계수 (60℃)		0.023	0.025	0.029	0.025	0.026	0.021
손실 계수 (80℃)		0.021	0.024	0.025	0.029	0.028	0.022
손실 계수 (100℃)		0.025	0.026	0.027	0.039	0.041	0.026

[0416]

[0417] 표 16 에 나타내는 바와 같이, 실시예 73 ~ 76 의 수지 조성물은, 비교예 18 의 수지 조성물이나, 참고예 11 에 비해, 20 ℃ ~ 100 ℃ 의 온도 범위에 있어서, 손실 계수의 값이 동등하거나 크고, 폭넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 73 및 75 의 수지 조성물은, 비교예 18 의 수지 조성물이나 참고예 11 에 비해, 0 ℃ 에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0418] [실시예 77 ~ 80], [비교예 19] 및 [참고예 12]

[0419] 표 17 에 나타내는 배합에 따라서, 실린더 온도를 250 ℃ 로 변경한 것 이외는 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0420] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, PPE 및 폴리스티렌만을 사용하여 제조한 수지 조성물의 측정값도 참고예 12 로서 나타내고 있다.

[0421] (수지)

[0422] · 폴리페닐렌에테르 (PPE) : 「NORYL640」, SABIC 이노베이션 플라스틱스사 제조

[0423] · 폴리스티렌 : 「토요스틸롤 G210C」, 토요 스티렌 주식회사 제조

[0424] <수지 조성물의 물성>

[0425] (손실 계수)

[0426] 표 8 에 나타낸 「손실 계수」 와 동일한 방법으로 측정하였다.

표 17

[0427]

		참고예 12	실시예77	실시예78	실시예 79	실시예80	비교예 19
수지 조성 (질량부)	PPE	50	45	45	45	45	45
	폴리스티렌	50	45	45	45	45	45
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
손실 계수 (0℃)		0.006	0.030	0.008	0.025	0.008	0.019
손실 계수 (20℃)		0.007	0.062	0.025	0.051	0.022	0.013
손실 계수 (40℃)		0.010	0.031	0.044	0.025	0.041	0.013
손실 계수 (60℃)		0.013	0.025	0.056	0.018	0.051	0.016
손실 계수 (80℃)		0.017	0.025	0.050	0.048	0.046	0.020
손실 계수 (100℃)		0.021	0.030	0.042	0.041	0.045	0.025

[0428] 표 17 로부터, 실시예 77 ~ 80 의 수지 조성물은, 비교예 19 의 수지 조성물이나, 참고예 12 의 수지 조성물에 비해, 20 ℃ ~ 100 ℃ 의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 폭넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 77 및 79 의 수지 조성물은, 비교예 19 의 수지 조성물이나 참고예 12 에 비해, 0 ℃ 에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0429] [실시예 81 ~ 84], [비교예 20] 및 [참고예 13]

[0430] 표 18 에 나타내는 배합에 따라서, 실린더 온도를 270 ℃ 로 변경한 것 이외는 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0431] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, 나일론 6, PPE 및 무수 말레산만을 사용하여 제조한 수지 조성물의 측정값도 참고예 13 으로서 나타내고 있다.

[0432] (수지)

[0433] · 나일론 6 : 「UBE 나일론 1013B」, 우베 흥산 주식회사 제조

[0434] · 폴리페닐렌에테르 (PPE) : 「NORYL640」, SABIC 이노베이션 플라스틱스사 제조

[0435] <수지 조성물의 물성>

[0436] (손실 계수)

[0437] 표 8 에 나타낸 손실 계수의 측정 방법과 동일한 방법으로, 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 에서 측정을 실시하였다.

표 18

		참고예13	실시예81	실시예82	실시예83	실시예84	비교예 20
수지 조성 (질량부)	나일론 6	50	45	45	45	45	45
	PPE	50	45	45	45	45	45
	H-TPE-1		10				
	H-TPE-5			10			
	H-TPE-6				10		
	H-TPE-7					10	
	H-TPE-2'						10
	무수 말레산	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
손실 계수 (0℃)		0.010	0.040	0.010	0.029	0.010	0.013
손실 계수 (20℃)		0.010	0.058	0.030	0.051	0.023	0.011
손실 계수 (40℃)		0.013	0.043	0.051	0.023	0.043	0.012

[0438]

[0439] 표 18 로부터, 실시예 81 ~ 84 의 수지 조성물은, 비교예 20 의 수지 조성물이나, 참고예 13 의 수지 조성물에 비해, 20 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 실사용에 적합한 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 81 및 83 의 수지 조성물은, 비교예 20 이나 참고예 13 에 비해, 0 ℃ 에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0440] [실시예 85 ~ 89], [비교예 21] 및 [참고예 14]

[0441] 표 19 에 나타내는 배합에 따라서, 실린더 온도를 300 ℃ 로 변경한 것 이외는 실시예 12 와 동일한 방법에 의해 수지 조성물을 얻었다.

[0442] 얻어진 수지 조성물에 대해, 후술하는 측정 방법에 따라서 물성 평가를 실시하였다. 또한, 표에는 참고를 위해, PPS 만인 경우의 측정값도 참고예 14 로서 나타내고 있다.

[0443] (수지)

[0444] · 폴리페닐렌술파이드 (PPS) : 「토렐리나 A900」, 토레이 주식회사 제조

[0445] <수지 조성물의 물성>

[0446] (손실 계수)

[0447] 표 8 에 나타낸 손실 계수의 측정 방법과 동일한 방법으로, 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃, 60 ℃ 에서 측정을 실시하였다.

표 19

		참고예14	실시예85	실시예86	실시예87	실시예88	실시예89	비교예21
수지 조성 (질량부)	PPS	100	95	90	90	90	90	90
	H-TPE-1			10				
	H-TPE-5		5		10			
	H-TPE-6					10		
	H-TPE-7						10	
	H-TPE-2'							10
손실 계수 (0℃)		0.008	0.011	0.025	0.013	0.021	0.012	0.008
손실 계수 (20℃)		0.008	0.015	0.035	0.024	0.031	0.019	0.007
손실 계수 (40℃)		0.006	0.024	0.030	0.035	0.024	0.032	0.006
손실 계수 (60℃)		0.007	0.018	0.027	0.030	0.022	0.024	0.007

[0448]

[0449] 표 19 에 나타내는 바와 같이, 실시예 85 ~ 89 의 수지 조성물은, 비교예 21 의 수지 조성물이나, 참고예 14 에 비해, 0 ℃ ~ 60 ℃ 의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 저온으로부터 고온까지의 폭넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0450] 산업상 이용가능성

[0451] 본 발명의 블록 공중합체, 그 수소 첨가물, 및 수지 조성물은, 제진재, 차음재, 구두창 재료, 플로어재, 기어, 기어 박스, 제진 도료, 접착제 또는 점착제 등으로서 유용하다. 또한, 자동차 부품으로서, 예를 들어, 서모스탯 하우징, 라디에이터 탱크, 라디에이터 호스, 워터 아울렛, 워터 펌프 하우징, 리어 조인트 등의 냉각 부품 ; 인터쿨러 탱크, 인터쿨러 케이스, 터보 덕트 파이프, EGR 쿨러 케이스, 레조네이터, 스로틀 보디, 인테이크 매니폴드, 테일 파이프 등의 흡배기계 부품 ; 연료 딜리버리 파이프, 가솔린 탱크, 퀵 커넥터, 캐니스터, 펌프 모듈, 연료 배관, 오일 스트레이너, 로크 너트, 시일재 등의 연료계 부품 ; 마운트 브래킷, 토크 로드, 실린더 헤드 커버 등의 구조 부품 ; 베어링 리테이너, 기어 텐셔너, 헤드 램프 액추에이터 기어, HVAC 기어, 슬라이드 도어 롤러, 클러치 주변 부품 등의 구동계 부품 ; 에어 브레이크 튜브 등의 브레이크 계통 부품 ; 엔진 룸 내의 와이어 하네스 커넥터, 모터 부품, 센서, ABS 보빈, 콤비네이션 스위치, 차재 스위치, 전자 제어 유닛 (ECU) 박스 등의 차재 전장 부품 ; 슬라이드 도어 댐퍼, 도어 미러 스테이, 도어 미러 브래킷, 이너 미러 스테이, 루프 레일, 엔진 마운트 브래킷, 에어클리너의 인렛 파이프, 도어 체커, 플라스틱 체인, 엠블럼, 클립, 브레이커 커버, 컵 홀더, 에어백, 펜더, 스포일러, 라디에이터 서포트, 라디에이터 그릴, 루버, 에어 스쿠프, 후드 벌지, 백 도어, 퓨얼 센더 모듈, 플로어 매트, 인스트루먼트 패널, 대시 보드, 대시 인슐레이터, 댐 러버, 웨더 스트립, 타이어 등의 내외장 부품 등으로서 유용하다.

[0452] 또, 가전 분야에 있어서의 텔레비전, 블루 레이 레코더나 HDD 레코더 등의 각종 레코더류, 프로젝터, 게임기, 디지털 카메라, 홈 비디오, 안테나, 스피커, 전자 사전, IC 레코더, FAX, 복사기, 전화기, 도어 폰, 밥솥, 전자 레인지, 오븐 레인지, 냉장고, 식기 세척기, 식기 건조기, IH 쿠킹 히터, 핫 플레이트, 청소기, 세탁기, 충전기, 미싱, 다리미, 건조기, 전동 자전거, 공기 청정기, 정수기, 전동 칫솔, 조명 기구, 에어콘, 에어콘의 실외기, 제습기, 가습기 등의 각종 전기 제품에 있어서의, 접착제 또는 점착제, 시일재, 패킹, O 링, 벨트, 방음재 등으로서도 유용하다.