



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월16일

(11) 등록번호 10-2718552

(24) 등록일자 2024년10월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/04 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01) *C09D 153/02* (2006.01)
C09J 153/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 297/04 (2013.01)
B32B 27/302 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7034021

(22) 출원일자(국제) 2019년05월30일

심사청구일자 2021년08월31일

(85) 번역문제출일자 2020년11월25일

(65) 공개번호 10-2021-0016357

(43) 공개일자 2021년02월15일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/021485

(87) 국제공개번호 WO 2019/230872

국제공개일자 2019년12월05일

(30) 우선권주장

JP-P-2018-105289 2018년05월31일 일본(JP)

JP-P-2018-218514 2018년11월21일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140109944 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김수경

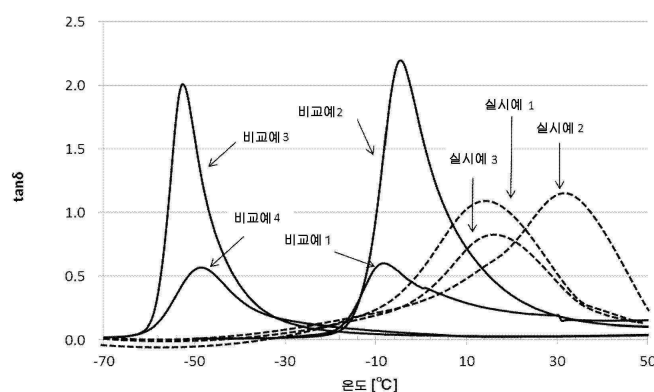
(54) 발명의 명칭 블록 공중합체의 수소 첨가물, 수지 조성물, 및 이들의 각종 용도

(57) 요약

방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 70 몰% 초과 함유하는 중합체 블록 (A) 와, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 30 몰% 이상 함유하는 중합체 블록 (B) 를 갖는 블록 공중합체로서, 또한 하기 조건을 충족하는, 블록 공중합체. 조건 (1) : 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량이 1 ~ 70 질량

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



% 이다. 조건 (2) : JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 승온 속도 $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로 측정한 $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역의 최대 폭이 $16 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만이다. 조건 (3) : 조건 (2) 의 $\tan \delta$ 의 피크 위치에서의 온도가 $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim +50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다. 조건 (4) : 중합체 블록 (B) 의 운동성을 나타내는 운동성 파라미터 M 이 $0.01 \sim 0.25$ 초이다.

(52) CPC특허분류

C08F 8/04 (2013.01)
C08L 53/025 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)
C08L 71/12 (2013.01)
C08L 77/00 (2013.01)
C09D 153/02 (2013.01)
C09J 153/02 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP02300250 A
 KR1020130097167 A
 US04987194 A
 W02017073695 A1
 W02017159800 A1
 W02018047008 A2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 70 몰% 초과 함유하는 중합체 블록 (A) 와, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 30 몰% 이상 함유하는 중합체 블록 (B) 를 갖는 블록 공중합체로서,

상기 공액 디엔 화합물은 20 질량% 이상의 이소프렌을 함유하고,

또한 하기 조건을 충족하는, 블록 공중합체.

조건 (1) : 상기 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량이 1 ~ 70 질량% 이다.

조건 (2) : JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 승온 속도 $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로 측정된 $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역의 최대폭이 $16 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만이다.

조건 (3) : 상기 조건 (2) 의 $\tan \delta$ 의 피크 위치에서의 온도가 $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim +50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.

조건 (4) : 펄스 NMR 장치를 사용하여 측정된, 완화 시간 x 에 대한 완화 강도 y 로 나타내는 완화 곡선에 대하여, 하기 식 [I] 의 피팅을 실시하여 결정한 계수 $A_1 \sim A_3$ 및 각 성분의 스핀-스핀 완화 시간 $\tau_1 \sim \tau_3$ 을 사용하여 하기 식 [II] 로 구해지는, 상기 중합체 블록 (B) 의 운동성을 나타내는 운동성 파라미터 M 이 $0.01 \sim 0.25$ 초이다.

$$y = A_1 * \exp(-0.5 * (x/\tau_1)^2) + A_2 * \exp(-0.5 * (x/\tau_2)^2) + A_3 * \exp(-x/\tau_3) \quad [\text{I}]$$

$$M = (\tau_2 * A_2 + \tau_3 * A_3) / (A_2 + A_3) \quad [\text{II}]$$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 블록 공중합체는 수소 첨가물이고, 상기 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이 60 몰% 이상인, 블록 공중합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위 중, 1,2-결합 단위의 함유량 및 3,4-결합 단위의 함유량의 합계가 60 몰% 이상인, 블록 공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 공액 디엔 화합물이 40 질량% 이상의 이소프렌을 함유하는, 블록 공중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 중합체 블록 (B) 가 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하지 않는, 블록 공중합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량이 15 ~ 65 질량% 인, 블록 공중합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100$ °C, 승온 속도 3 °C /분의 조건으로 측정한 10 °C 또는 30 °C 의 손실 탄성률 G'' 가 7.0×10^6 Pa 이상인, 블록 공중합체.

청구항 8

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서,

상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인, 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체; 또는

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물

을 성형하여 이루어지는 성형체.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체; 또는

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물

을 함유하여 이루어지는 제진재.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체; 또는

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물

을 함유하여 이루어지는 차음재.

청구항 12

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체; 또는

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물

을 함유하여 이루어지는 구두창 재료.

청구항 13

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체; 또는

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물

을 함유하여 이루어지는 플로어재.

청구항 14

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체; 또는

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물

을 함유하여 이루어지는 접착제.

청구항 15

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체; 또는

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물

을 함유하여 이루어지는 X 층과,

그 X 층의 일방의 면에 적층된 Y 층을 갖는 적층체.

청구항 16

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체; 또는

(L) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인 수지 조성물

을 함유하여 이루어지는 점착제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 블록 공중합체의 수소 첨가물 및 이것을 함유하는 수지 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 상기 블록 공중합체의 수소 첨가물 및 상기 수지 조성물의 각종 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 중합체 블록과, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체, 특히 그 수소 첨가물에 있어서, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위가 비닐 결합 단위 (예를 들어 1,2-결합 단위 및 3,4-결합 단위) 를 갖는 것은 제진재로서 사용되는 경우가 있으며, JIS K7244-10 에 준거하여 측정되는 손실 정접 ($\tan \delta$) 이 제진성의 지표가 되는 것이 일반적으로 알려져 있다.

[0003] 지금까지, 기계적 강도, 내열성, 내유성 등이 우수한 제진 재료를 제공하는 것을 목적으로 하여, 수지 조성물에 함유시키는 성분으로서, (a) 분자 사슬 중에 특정한 극성기를 갖는 열가소성 수지를 소정량, (b) 적어도 1 개의

비닐 방향족 모노머로 이루어지는 소정의 수 평균 분자량의 블록 (A) 와, 이소프렌, 부타디엔 혹은 이소프렌-부타디엔으로 이루어지고, 비닐 결합량 (1,2-결합 단위 및 3,4-결합 단위의 함유량) 이 30 % 이상인 소정의 수 평균 분자량의 블록 (B) 로 구성되는 소정의 수 평균 분자량의 블록 공중합체 또는 그 수소 첨가물을 소정량 배합하는 것이 알려져 있다 (특허문헌 1 참조). 특허문헌 1 에는, 블록 공중합체의 비닐 결합 함유량이 30 % 보다 적은 경우에는, 통상적인 사용 온도 영역에서 충분한 제진 성능이 얻어지지 않아 바람직하지 않은 취지가 기재되어 있다.

[0004] 또, 고온부에서의 제진성이 우수하고, 또한, 고유동성 및 성형성이 우수한 블록 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 하여, 방향족 비닐 모노머로 이루어지고, 소정의 수 평균 분자량의 중합체 블록 A 와, 이소프렌과 스티렌의 혼합물로 이루어지고, 소정의 수 평균 분자량으로서, 이소프렌 단위의 비닐 결합량이 전체 이소프렌 단위의 30 ~ 60 % 인 중합체 블록 B 에 의해 구성되고, 상기 중합체 블록 A 와 B 의 형태가, A-(B-A)_n, 또는 (A-B)_n 으로 나타내어지고, 소정의 수 평균 분자량을 갖고, 30 °C 이상에 tan δ 의 주분산 피크를 갖는 블록 공중합체가 알려져 있다 (특허문헌 2 참조).

[0005] 특허문헌 2 에 있어서는, 중합체 블록 B 를 형성하는 단량체 성분으로서, 이소프렌과 스티렌을 병용하고, 또한, 이소프렌 단위의 3,4-결합 단위 및 1,2-결합 단위의 함유량을 전체 이소프렌 단위의 30 % 내지 60 % 의 범위 내로 함으로써, tan δ 의 주분산 피크를 30 °C 이상으로 하는 것이 가능해져, 실온보다 고온부에서의 제진 성능을 개선할 수 있는 것으로 되어 있다. 또, 특허문헌 2 에는, 고온에서의 제진 성능의 유지의 관점에서, 중합체 블록 B 중에 있어서의 이소프렌 단위의 3,4-결합 단위 및 1,2-결합 단위의 함유량은, 전체 이소프렌 단위의 30 % 내지 60 % 의 범위 내일 필요가 있는 취지가 기재되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 3 에는, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록 (A), 및 공액 디엔 화합물 유래의 구조 단위를 주체로 하고, 비닐 결합 구조 단위의 함유량이 50 몰% 이상인 중합체 블록 (B) 를 갖는 블록 공중합체를 수소 첨가하여 이루어지는 열가소성 엘라스토머로서, 상기 중합체 블록 (B) 가 갖는 탄소-탄소 이중 결합의 80 몰% 이상이 수소 첨가되어 있는, 열가소성 엘라스토머 (2) 를 함유하는 수지 조성물을 포함하는 적층체로 이루어지는 액체 포장 용기가 기재되어 있지만, 어떠한 열가소성 엘라스토머이든 높은 제진 성능을 발현할 수 있는지에 대해서 자세한 기재가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평05-202287호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2002-284830호
(특허문헌 0003) 국제 공개 제2015/156334호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 제진 재료에는, 기재와 구속판의 사이에 제진재를 배치한 「구속형」 과, 기재의 일면에만 제진재가 첨부 (貼付) 된 「비구속형」 이 있다. 전자는, 제진재의 양면이 고정되어 있기 때문에, 가진 응력에 의한 변형으로부터 발생하는 상판의 편차 (전단 변형) 를 이용함으로써 가진 에너지를 흡수한다. 후자는, 기재가 가진 응력에 의한 변화로부터 발생하는 제진재의 신축을 이용함으로써 가진 에너지를 흡수한다. 일반적으로, 부재에 붙이는 것만으로 효과가 있는 비구속형의 제진 재료 쪽이, 구속판을 사용할 필요가 있는 구속형의 제진 재료보다 취급하기 쉬워, 널리 사용되고 있다.

[0009] 도 1 은, 제진재를 구비하는 적층체의 모식적인 단면도이다. 도 1(A) 는, 구속형의 제진 재료인 적층체 (100) 를 나타내고, 도 1(B) 는, 비구속형의 제진 재료인 적층체 (200) 를 나타낸다. 도 1(A) 에 나타내는 바와 같이, 적층체 (100) 는, 구속판 (11) 과 기재 (12) 의 사이에 제진재 (13) 를 배치한 것이다. 도 1(B) 에 나타내는 바와 같이, 적층체 (200) 는, 기재 (22) 의 일방의 면에 제진재 (23) 를 배치한 것이다. 도 1(A) 에 나타내는 바와 같이, 구속형의 제진 재료에는 2 개의 부재가 변형할 때의 어긋남에 기초하여 평면 방향으로 전단 응력이 가해지는 데 반해, 비구속형의 제진 재료에는 그러한 응력은 잘 발생하지 않아, 기재의

변형에 수반하는 신축에 의해 진동 에너지를 흡수한다. 이와 같이, 구속형의 제진 재료와 비구속형의 제진 재료는, 진동을 흡수하는 메커니즘이 서로 상이하기 때문에, 본래, 각각에 적합한 성능을 부여하는 것이 적절하다.

[0010] 그러나, 제진 재료로서의 이용을 목적으로 하는 종래의 방향족 비닐계 엘라스토머에 있어서는, 이와 같은 2 가지 형식에 주목한 검토가 충분히 실시되어 있지 않은 것이 실정이다. 예를 들어, 구속형의 제진 재료로서 필요한 제진성을 나타낼 수 있는 스티렌계 엘라스토머이더라도, 비구속형의 제진 재료에 사용된 경우, 제진성을 충분히 발휘할 수 없는 경우가 있다.

[0011] 그래서, 본 발명의 과제는, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (A) 와, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (B) 를 갖는 블록 공중합체에 있어서, 비구속형의 제진 재료로서 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 블록 공중합체, 및, 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 온도에 대한 $\tan \delta$ 의 변화를 나타내는 특성 곡선에 있어서, $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 온도 영역이 비교적 좁은 블록 공중합체를 사용한, 특정한 구성을 갖는 블록 공중합체가, 비구속형의 제진 재료로서 사용할 때에 높은 제진성을 나타내고, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0013] 본 발명은 하기 [1] ~ [15] 에 관한 것이다.

[0014] [1] 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 70 몰% 초과 함유하는 중합체 블록 (A) 와, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 30 몰% 이상 함유하는 중합체 블록 (B) 를 갖는 블록 공중합체로서, 또한 하기 조건을 충족하는, 블록 공중합체.

[0015] 조건 (1) : 상기 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량이 1 ~ 70 질량% 이다.

[0016] 조건 (2) : JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 승온 속도 $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로 측정된 $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역의 최대 폭이 $16 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만이다.

[0017] 조건 (3) : 상기 조건 (2) 의 $\tan \delta$ 의 피크 위치에서의 온도가 $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim +50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.

[0018] 조건 (4) : 펄스 NMR 장치를 사용하여 측정된, 완화 시간 x 에 대한 완화 강도 y 로 나타내는 완화 곡선에 대하여, 하기 식 [I] 의 피팅을 실시하여 결정된 계수 $A_1 \sim A_3$ 및 각 성분의 스핀-스핀 완화 시간 $\tau_1 \sim \tau_3$ 을 사용하여 하기 식 [II] 로 구해지는, 상기 중합체 블록 (B) 의 운동성을 나타내는 운동성 파라미터 M 이 $0.01 \sim 0.25$ 초이다.

$$y = A_1 * \exp(-0.5 * (x/\tau_1)^2) + A_2 * \exp(-0.5 * (x/\tau_2)^2) + A_3 * \exp(-x/\tau_3) \quad \text{[I]}$$

$$M = (\tau_2 * A_2 + \tau_3 * A_3) / (A_2 + A_3) \quad \text{[II]}$$

[0021] [2] 상기 블록 공중합체는 수소 첨가물이고, 상기 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이 60 몰% 이상인, [1] 에 기재된 블록 공중합체.

[0022] [3] 상기 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위 중, 1,2-결합 단위의 함유량 및 3,4-결합 단위의 함유량의 합계가 60 몰% 이상인, [1] 또는 [2] 에 기재된 블록 공중합체.

[0023] [4] 상기 공액 디엔 화합물이 이소프렌을 함유하는, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체.

[0024] [5] 상기 중합체 블록 (B) 가 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하지 않는, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체.

[0025] [6] 상기 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 블록의 함유량이 15 ~ 65 질량% 인, [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체.

[0026] [7] JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 승온 속도

3 ℃/분의 조건으로 측정된 10 ℃ 또는 30 ℃ 의 손실 탄성률 G'' 가 7.0×10^6 Pa 이상인, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체.

- [0027] [8] (L) [1] ~ [7] 에 기재된 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체와, (M) 폴리올레핀계 수지, 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 및, 폴리아미드 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로서,
- [0028] 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 이, 질량비로 1/99 ~ 99/1 인, 수지 조성물.
- [0029] [9] [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 [8] 에 기재된 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체.
- [0030] [10] [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 [8] 에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 제진재.
- [0031] [11] [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 [8] 에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 차음재.
- [0032] [12] [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 [8] 에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 구두창 재료.
- [0033] [13] [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 [8] 에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 플로어재.
- [0034] [14] [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 [8] 에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 접착제 또는 점착제.
- [0035] [15] [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 블록 공중합체 또는 [8] 에 기재된 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 X 층과, 그 X 층의 일방의 면에 적층된 Y 층을 갖는 적층체.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 의해, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (A) 와, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (B) 를 갖는 블록 공중합체에 있어서, 비구속형의 제진 재료로서 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 블록 공중합체, 및, 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1 은, 제진재를 구비하는 접합체의 모식적인 단면도이다. 도 1(A) 는 구속형의 제진재를 구비하는 적층체를 나타내고, 도 1(B) 는 비구속형의 제진재를 구비하는 적층체를 나타낸다.
- 도 2 는, 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻은 블록 공중합체의 $\tan \delta$ 의 온도 특성 피크를 나타내는 그래프이다.
- 도 3 은, 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻은 블록 공중합체의 손실 탄성률 G'' 의 온도 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 4 는, 비구속형에서의 손실 계수와 손실 탄성률 G'' 의 상관 관계를 나타내는 그래프이다. 도 4(A) 가, 20 ℃ 에 있어서의 비구속형에서의 손실 계수와 10 ℃ 에 있어서의 손실 탄성률 G'' 의 상관 관계를 나타내고, 도 4(B) 가, 40 ℃ 에 있어서의 비구속형에서의 손실 계수와 30 ℃ 에 있어서의 손실 탄성률 G'' 의 상관 관계를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서의 기재 사항을 임의로 선택한 양태 또는 임의로 조합한 양태도 본 발명에 포함된다.
- [0039] [블록 공중합체]
- [0040] 본 발명에 관련된 블록 공중합체는, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 70 몰% 초과 함유하는 중합체 블록 (A) 와, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 30 몰% 이상 함유하는 중합체 블록 (B) 를 갖는

블록 공중합체로서, 또한 하기 조건을 충족하는 것이다.

- [0041] 조건 (1) : 상기 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량이 1 ~ 70 질량% 이다.
- [0042] 조건 (2) : JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 승온 속도 $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로 측정한 $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역의 최대 폭이 $16 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 미만이다.
- [0043] 조건 (3) : 상기 조건 (2) 의 $\tan \delta$ 의 피크 위치에서의 온도가 $0 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim +50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0044] 조건 (4) : 펄스 NMR 장치를 사용하여 측정한, 완화 시간 x 에 대한 완화 강도 y 로 나타내는 완화 곡선에 대하여 하기 식 [I] 을 사용하여 피팅을 실시함으로써, 계수 $A_1 \sim A_3$ 및 각 성분의 스핀-스핀 완화 시간 $\tau_1 \sim \tau_3$ 을 결정하고, 하기 식 [II] 로 구해지는, 상기 중합체 블록 (B) 의 운동성을 나타내는 운동성 파라미터 M 이 $0.01 \sim 0.25$ 초이다.
- [0045]
$$y = A_1 * \exp(-0.5 * (x/\tau_1)^2) + A_2 * \exp(-0.5 * (x/\tau_2)^2) + A_3 * \exp(-x/\tau_3) \quad [I]$$
- [0046]
$$M = (\tau_2 * A_2 + \tau_3 * A_3) / (A_2 + A_3) \quad [II]$$
- [0047] 제진재의 제진성은, 일반적으로, 제진재의 $\tan \delta$ 가, 사용하는 온도에 있어서 1.0 이상이면 양호한 것으로 여겨지고 있다. 이에 대하여, 본 발명의 블록 공중합체는, 온도에 대한 $\tan \delta$ 의 변화를 나타내는 특성 곡선 (이하, $\tan \delta$ 의 온도 특성 곡선이라고 한다) 에 있어서의 $\tan \delta$ 의 피크를 비교적 높은 온도 영역에 존재시키면서, 상기 조건 (2) 를 충족함으로써, 재료 선택의 자유도를 높여, 비구속형의 제진 재료에 사용하는 제진재에 적합한 블록 중합체를 선택할 수 있도록 하고 있다. 요컨대, $\tan \delta$ 의 온도 특성 곡선에 있어서, $\tan \delta$ 가 1 이상인 일련의 온도 영역이 작아, 넓은 온도 범위에서의 제진성 확보에는 적합하지 않는 것처럼 생각되는 재질을 굳이 사용하고 있다. 예를 들어, 블록 공중합체에 있어서의 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 가지는 중합체 블록의 함유량을 크게 함으로써, $\tan \delta$ 의 온도 특성 곡선을 전체적으로 하방으로 시프트시켜, $\tan \delta \geq 1$ 이 되는 일련의 온도 범위를 작게 한다.
- [0048] 한편, 본 발명자들은, 기재의 일면에만 제진재를 첩부한 비구속형의 제진 재료에 있어서는, 블록 공중합체의 $\tan \delta$ 보다 손실 탄성률 G'' 쪽이 제진성에 강하게 상관하고 있는 것을 알아냈다. 상기 서술한 바와 같이, 예를 들어, 블록 공중합체에 있어서의 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 가지는 중합체 블록의 함유량이 커지면, 블록 공중합체의 손실 탄성률 G'' 는 높아지는 경향이 있다. 그래서, 예를 들어, 블록 공중합체에 있어서의 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 가지는 중합체 블록의 함유량을 크게 함으로써 손실 탄성률 G'' 를 비교적 넓은 온도 범위에서 크게 유지하고, 또한, 조건 (3) 및 조건 (4) 를 충족하도록 함으로써, 비교적 고온이더라도, 비구속형의 제진 재료로서 충분한 제진성을 확보할 수 있도록 하고 있다.
- [0049] 본 발명의 블록 공중합체는, 비교적 고온에서도 손실 탄성률 G'' 를 크게 유지하고, 비구속형의 제진재로서 충분한 제진성을 발현시킨다는 관점에서, 조건 (1) ~ (4) 를 충족하고 있다. 본 발명의 블록 공중합체는, 도 1(B) 로 대표되는 구성을 구비하는, 비구속형의 적층체에 사용되는 제진재에 적합한 것이다. 조건 (1) ~ (4) 의 상세한 내용에 대해서는 후술한다.
- [0050] 다음으로, 본 발명의 블록 공중합체의 구성 요소, 블록 공중합체의 물성, 블록 공중합체의 제조 방법 등에 대해서 상세히 서술한다.
- [0051] 본 발명의 블록 공중합체는, 상기 중합체 블록 (A) 와 상기 중합체 블록 (B) 를 갖는 블록 공중합체이며, 바람직하게는, 블록 공중합체의 수소 첨가물이다. 본 명세서에 있어서, 블록 공중합체의 수소 첨가물을 수첨 블록 공중합체라고도 칭하는 경우가 있다.
- [0052] (중합체 블록 (A))
- [0053] 중합체 블록 (A) 는, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위 (이하, 「방향족 비닐 화합물 단위」 라고 약칭하는 경우가 있다.) 를 70 몰% 초과 함유하고, 기계 물성의 관점에서, 바람직하게는 80 몰% 이상, 보다 바람직하게는 85 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90 몰% 이상, 특히 바람직하게는 95 몰% 이상이며, 실질적으로 100 몰% 여도 된다.
- [0054] 상기 방향족 비닐 화합물로는, 예를 들어 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, 인텐, 비닐나프탈렌 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.

[0055] 단, 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 30 몰 % 미만의 비율로 함유하고 있어도 된다. 그 다른 불포화 단량체로는, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 이소부틸렌, 메타크릴산메틸, 메틸비닐에테르, N-비닐카르바졸, 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.

[0056] 중합체 블록 (A) 에 있어서의 상기 다른 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 바람직하게는 10 몰 % 이하, 보다 바람직하게는 5 몰 % 이하, 더욱 바람직하게는 0 몰 % 이다.

[0057] 블록 공중합체는, 상기 중합체 블록 (A) 를 적어도 1 개 가지고 있으면 된다. 블록 공중합체가 중합체 블록 (A) 를 2 개 이상 갖는 경우에는, 그들 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, 그라디언트, 블록) 중 적어도 1 개가 상이한 것을 의미한다.

[0058] 본 발명에서는, 블록 공중합체는, 상기 중합체 블록 (A) 를 2 개 가지고 있는 것이 바람직하다.

[0059] 블록 공중합체가 갖는 상기 중합체 블록 (A) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 특별히 제한은 없지만, 블록 공중합체가 갖는 상기 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, 필름 성형성도 우수하다. 압축 영구 변형을 양호하게 하는 관점에서는, 블록 공중합체가 갖는 상기 중합체 블록 (A) 중, 적어도 1 개의 중합체 블록 (A) 의 중량 평균 분자량이 20,000 ~ 50,000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30,000 ~ 50,000, 특히 바람직하게는 40,000 ~ 50,000 이다.

[0060] 또한, 본 명세서 및 특허 청구의 범위에 기재된 「중량 평균 분자량」 은 모두, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이며, 상세한 측정 방법은 실시예에 기재된 방법에 따를 수 있다. 블록 공중합체가 갖는 각 중합체 블록 (A) 의 중량 평균 분자량은, 제조 공정에 있어서 각 중합체 블록의 중합이 종료할 때마다, 샘플링한 액을 측정함으로써 구할 수 있다. 또, 예를 들어 A1-B-A2 구조를 갖는 트리 블록 공중합체의 경우에는, 최초의 중합체 블록 A1 및 중합체 블록 B 의 중량 평균 분자량을 상기 방법에 의해 구하고, 블록 공중합체의 중량 평균 분자량으로부터 그것들을 뺄셈함으로써, 2 번째의 중합체 블록 A2 의 중량 평균 분자량을 구할 수 있다. 또, 다른 방법으로서, A1-B-A2 구조를 갖는 트리 블록 공중합체의 경우에는, 중합체 블록 (A) 의 합계 중량 평균 분자량은, 블록 공중합체의 중량 평균 분자량과 ¹H-NMR 측정으로 확인하는 중합체 블록 (A) 의 합계 함유량으로부터 산출하고, GPC 측정에 의해, 실험한 최초의 중합체 블록 A1 의 중량 평균 분자량을 산출하고, 이것을 뺄셈함으로써 2 번째의 중합체 블록 A2 의 중량 평균 분자량을 구할 수도 있다.

[0061] 본 발명의 블록 공중합체는, 상기 서술한 바와 같이, 하기 조건 (1) 을 충족하는 것이다.

[0062] <조건 (1)>

[0063] 조건 (1) : 상기 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량 (복수의 중합체 블록 (A) 를 갖는 경우

에는 그들의 합계 함유량이다.) 이 1 ~ 70 질량% 이다.

- [0064] 중합체 블록 (A) 의 함유량이 1 질량% 미만이면, 수침 블록 공중합체의 펄트를 형성하는 것이 곤란해진다. 한편, 70 질량% 를 초과하면, 유연성 및 성형성이 부족해진다. 또, 중합체 블록 (A) 의 함유량이 많아질 수록, 후술하는 블록 중합체의 손실 탄성률 G'' 를 넓은 온도 범위에서 크게 하게 하기 쉬워져, 비구속형의 제진재로서 양호한 특성을 갖게 하기 쉬워진다. 이와 같은 관점에서, 중합체 블록 (A) 의 함유량은, 바람직하게는 10 ~ 70 질량%, 보다 바람직하게는 15 ~ 65 질량%, 더욱 바람직하게는 16 ~ 65 질량%, 더욱 바람직하게는 20 ~ 60 질량%, 특히 바람직하게는 25 ~ 55 질량% 이다.
- [0065] 또한, 블록 공중합체에 있어서의 중합체 블록 (A) 의 함유량은, $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의해 구한 값이며, 보다 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정한 값이다.
- [0066] (중합체 블록 (B))
- [0067] 중합체 블록 (B) 는, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 30 몰% 이상, 바람직하게는 50 몰% 이상, 보다 바람직하게는 65 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 80 몰% 이상 함유하는 중합체 블록이다.
- [0068] 공액 디엔 화합물이 이소프렌을 함유하고 있는 것이 바람직하고, 특히, 이소프렌을 20 질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 40 질량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 나아가서는, 70 질량% 이상 함유하고 있어도 되고, 90 질량% 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0069] 중합체 블록 (B) 는, 이소프렌 단독에서 유래하는 구조 단위를 30 몰% 이상 함유하고 있어도 되고, 공액 디엔 화합물 2 종 이상에서 유래하는 구조 단위를 30 몰% 이상 함유하고 있어도 된다.
- [0070] 상기 공액 디엔 화합물로는, 이소프렌 외에, 부타디엔, 헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 미르센 등을 들 수 있다. 상기 공액 디엔 화합물로는, 이소프렌, 이소프렌과 부타디엔의 혼합물이 바람직하고, 이소프렌이 보다 바람직하다.
- [0071] 상기 공액 디엔 화합물이 부타디엔과 이소프렌의 혼합물인 경우, 그들의 혼합 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.
- [0072] 또, 상기 공액 디엔 화합물이 부타디엔과 이소프렌의 혼합물인 경우, $^{13}\text{C-NMR}$ 로 측정되는, 케미컬 시프트값 5 ~ 50 ppm 에 있는 피크의 면적에 대한 케미컬 시프트값 24 ~ 25 ppm 에 있는 피크의 면적의 비율이, 제진성의 관점에서, 4 % 이하인 것이 바람직하고, 2 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 % 이하가 더욱 바람직하고, 0.5 % 이하가 가장 바람직하다. $^{13}\text{C-NMR}$ 로 측정되는, 케미컬 시프트값 5 ~ 50 ppm 에 있는 피크가 중합체 블록 (B) 중의 전체 구조 단위에 대응하여, 케미컬 시프트값 24 ~ 25 ppm 에 있는 피크가 이소프렌에서 유래하는 구조 단위가 1,4-결합으로 연속하는 부위에 대응한다.
- [0073] 바꾸어 말하면, 중합체 블록 (B) 는, 이소프렌에서 유래하는 구조 단위 (이하, 「이소프렌 단위」 라고 약칭하는 경우가 있다.) 를 30 몰% 이상 함유하고 있는 것도 바람직하고, 이소프렌 및 부타디엔의 혼합물에서 유래하는 구조 단위 (이하, 「이소프렌 및 부타디엔의 혼합물 단위」 라고 약칭하는 경우가 있다.) 를 30 몰% 이상 함유하고 있는 것도 바람직하다.
- [0074] 또한, 중합체 블록 (B) 가 2 종 이상의 구조 단위를 가지고 있는 경우에는, 그들의 결합 형태는 랜덤, 테이퍼, 완전 교호, 일부 블록상, 블록, 또는 그들의 2 종 이상의 조합으로 이루어져 있을 수 있다.
- [0075] (중합체 블록 (B) 의 비닐 결합량)
- [0076] 중합체 블록 (B) 를 구성하는 구성 단위가, 이소프렌 단위, 이소프렌 및 부타디엔의 혼합물 단위 중 어느 것인 경우, 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.
- [0077] 당해 비닐 결합량에 관해서, 중합체 블록 (B) 에 관하여, 본 발명의 블록 공중합체는, 하기 조건 (5) 를 충족하는 것이 바람직하다.

- [0078] <조건 (5)>
- [0079] 조건 (5) : 블록 공중합체에 있어서는, 중합체 블록 (B) 중의 3,4-결합 단위 및 1,2-결합 단위의 함유량 (요컨대 비닐 결합량) 의 합계가 60 몰% 이상이다.
- [0080] 그 비닐 결합량은, 바람직하게는 65 몰% 이상, 보다 바람직하게는 67 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 72 몰% 이상, 특히 바람직하게는 75 몰% 이상, 가장 바람직하게는 78 몰% 이상이다. 또, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 중합체 블록 (B) 중의 비닐 결합량의 상한값은, 95 몰% 여도 되고, 92 몰% 여도 되고, 90 몰% 여도 된다. 여기서, 비닐 결합량은, 실시예에 기재된 방법에 따라서, $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의해 산출한 값이다.
- [0081] 또, 블록 공중합체가 갖는 상기 중합체 블록 (B) 의 합계 중량 평균 분자량은, 제진성 등의 관점에서, 수소 첨가 전의 상태에서, 바람직하게는 15,000 ~ 800,000 이고, 보다 바람직하게는 20,000 ~ 400,000 이고, 더욱 바람직하게는 20,000 ~ 300,000, 특히 바람직하게는 30,000 ~ 300,000, 가장 바람직하게는 40,000 ~ 300,000 이다. 압축 영구 변형을 양호하게 하는 관점에서는, 블록 공중합체가 갖는 상기 중합체 블록 (B) 의 합계의 중량 평균 분자량은, 수소 첨가 전의 상태에서, 100,000 ~ 300,000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150,000 ~ 300,000, 특히 바람직하게는 200,000 ~ 300,000 이다.
- [0082] 또한, 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, 상기 공액 디엔 화합물 이외의 다른 중합성의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 바람직하게는 70 몰% 이하, 보다 바람직하게는 50 몰% 이하, 더욱 바람직하게는 35 몰% 이하, 특히 바람직하게는 20 몰% 이하이다. 공액 디엔 화합물 이외의 다른 중합성의 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량의 하한값에 특별히 제한은 없지만, 0 몰% 여도 되고, 5 몰% 여도 되고, 10 몰% 여도 된다.
- [0083] 그 다른 중합성의 단량체로는, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐나프탈렌 및 비닐안트라센 등의 방향족 비닐 화합물, 그리고 메타크릴 산메틸, 메틸비닐에테르, N-비닐카르바졸, β -피넨, 8,9-p-멘텐, 디펜텐, 메틸렌노르보르넨, 2-메틸렌테트라하이드로푸란, 1,3-시클로펜타디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 1,3-시클로헥타 디엔, 1,3-시클로옥타디엔 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물을 바람직하게 들 수 있다. 그 중에서도, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌이 바람직하고, 스티렌이 보다 바람직하다.
- [0084] 중합체 블록 (B) 가, 공액 디엔 화합물 이외의 다른 중합성의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 경우, 그 구체적인 조합으로는, 바람직하게는, 이소프렌과 스티렌이다.
- [0085] 중합체 블록 (B) 가, 공액 디엔 화합물 이외의 다른 중합성의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 경우, 그 결합 형태는 특별히 제한은 없고, 랜덤, 테이퍼 형상 중 어느 것이어도 되지만, 랜덤이 바람직하다.
- [0086] 블록 공중합체는, 상기 중합체 블록 (B) 를 적어도 1 개 가지고 있으면 된다. 블록 공중합체가 중합체 블록 (B) 를 2 개 이상 갖는 경우에는, 그들 중합체 블록 (B) 는, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0087] 본 발명에서는, 블록 공중합체는, 상기 중합체 블록 (B) 를 1 개만 갖는 것이 바람직하다.
- [0088] 또한, 본 발명에 있어서는, 중합체 블록 (B) 가, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 중합체 블록 (B) 에 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위가 포함되어 있으면, 손실 탄성률 G' 의 피크 강도가 저하되고, 비구속형의 제진 재료로서 사용했을 때의 제진성이 저하되는 경우가 있다.
- [0089] (중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (B) 의 결합 양식)
- [0090] 블록 공중합체는, 중합체 블록 (A) 와 중합체 블록 (B) 가 결합하고 있는 한은, 그 결합 형식은 한정되지 않고, 직사슬형, 분기형, 방사형, 또는 이들의 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 디 블록 공중합체, A-B-A 또는 B-A-B 로 나타내는 트리 블록 공중합체, A-B-A-B 로 나타내는 테트라 블록 공중합체, A-B-A-B-A 또는 B-A-B-A-B 로 나타내는 펜타 블록 공중합체, (A-B) n X 형 공중합체 (X 는 커플링제 잔기를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타낸다) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 직사슬형의 트리 블록 공중합체, 또는 디 블록 공중합체가 바람직

하고, A-B-A 형의 트리 블록 공중합체가 유연성, 제조의 용이성 등의 관점에서 바람직하게 사용된다.

- [0091] 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-X-Y (X 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-X-B-A (X 는 커플링제 잔기를 나타낸다) 로 표기되어야 할 블록 공중합체는 A-B-A 로 표기되고, 트리 블록 공중합체의 일례로서 취급된다.
- [0092] 본 발명에 관련된 블록 공중합체는 수소 첨가물인 것이 바람직하다. 그리고, 중합체 블록 (B) 에 관해, 본 발명의 블록 공중합체는, 하기 조건 (6) 을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0093] <조건 (6)>
- [0094] 조건 (6) : 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이 60 몰% 이상이다. 요컨대, 중합체 블록 (B) 가 갖는 탄소-탄소 이중 결합의 60 몰% 이상이 수소 첨가되어 있다.
- [0095] 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율이 높으면, 폭넓은 온도에 있어서의 제진성, 내열성 및 내후성이 우수하다. 동일한 관점에서, 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율은, 바람직하게는 70 몰% 이상, 보다 바람직하게는 80 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 85 몰% 이상, 특히 바람직하게는 88 몰% 이상, 가장 바람직하게는 90 몰% 이상이다. 또한, 그 값을 수소 첨가율 (수첨율) 이라고 칭하는 경우가 있다. 수소 첨가율의 상한값에 특별히 제한은 없지만, 상한값은 99 몰% 여도 되고, 98 몰% 여도 된다.
- [0096] 또한, 상기의 수소 첨가율은, 중합체 블록 (B) 중의 공액 디엔 화합물 유래의 구조 단위 중의 탄소-탄소 이중 결합의 함유량을, 수소 첨가 후의 $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의해 구한 값이며, 보다 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된 값이다.
- [0097] (수첨 블록 공중합체의 중량 평균 분자량 (M_w))
- [0098] 수첨 블록 공중합체의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산으로 구한 중량 평균 분자량 (M_w) 은, 바람직하게는 20,000 ~ 800,000, 보다 바람직하게는 30,000 ~ 500,000, 더욱 바람직하게는 30,000 ~ 400,000, 더욱 바람직하게는 40,000 ~ 400,000, 더욱 바람직하게는 40,000 ~ 350,000, 특히 바람직하게는 50,000 ~ 350,000, 가장 바람직하게는 50,000 ~ 300,000 이다. 블록 공중합체의 중량 평균 분자량이 20,000 이상이면, 내열성이 높아지고, 800,000 이하이면, 성형성이 양호해진다. 압축 영구 변형을 양호하게 하는 관점에서는, 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은, 200,000 ~ 600,000 이 바람직하고, 보다 바람직하게는 250,000 ~ 500,000, 특히 바람직하게는 300,000 ~ 450,000 이다.
- [0099] 본 발명의 블록 공중합체는, 본 발명의 목적 및 효과를 저해하지 않는 한, 분자 사슬 중 및/또는 분자 말단에, 카르복실기, 수산기, 산 무수물기, 아미노기, 에폭시기 등의 관능기를, 1 종 또는 2 종 이상을 갖고 있어도 되고, 또 관능기를 갖지 않는 것이어도 된다.
- [0100] (조건 (2) ~ (4))
- [0101] 본 발명의 블록 공중합체는, 상기 서술한 바와 같이, 하기 조건 (2) 를 충족한다.
- [0102] <조건 (2)>
- [0103] 조건 (2) : JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$, 승온 속도 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 조건으로 측정된 $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역의 최대 폭이 $16 \text{ }^\circ\text{C}$ 미만이다.
- [0104] 여기서, 상기 「 $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역」이란, $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 연속하는 온도 범위를 가리키며, 요컨대 당해 온도 범위에 있어서 $\tan \delta$ 는 항상 1.0 이상이다.
- [0105] 상기 $\tan \delta$ 를 측정할 때의 시험편은, 프레스 성형 장치 「NF-50T」 (주식회사 신토 금속 공업소 제조) 에 의해 온도 $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 압력 10 MPa 로 3 분간 가압함으로써, 두께 1.0 mm 의 시트를 제조하고, 그 시트를 직경 8 mm 의 원판 형상으로 잘라낸 것을 시험편으로 한다.
- [0106] 또한, 본 발명에 있어서 $\tan \delta$ 의 측정 장치에 특별히 제한은 없지만, 회전식 레오미터 「ARES G2」 (TA 인스트

루멘트사 제조) 등을 사용하여, 직경 8 mm 의 평면 플레이트에 상기 시험편을 사이에 끼워 시험할 수 있다.

- [0107] 조건 (2) 를 충족함으로써, 넓은 온도 범위에 있어서 손실 탄성률 G'' 를 크게 하기 쉬워진다. 이 결과, 블록 공중합체가 비구속형의 제진재로서 사용된 경우에 우수한 제진성을 발현할 수 있다.
- [0108] 상기 온도 영역의 최대 폭은, 바람직하게는 15 °C 이하, 보다 바람직하게는 14 °C 이하, 더욱 바람직하게는 13 °C 이하, 특히 바람직하게는 12 °C 이하이다. 또 그 최대 폭이 0 °C, 즉 모든 온도 범위에 있어서 $\tan \delta$ 가 1.0 미만이며, 「 $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역」이 존재하지 않아도 된다. 또 「 $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역」이 존재하는 경우에는, 그 온도 영역의 최대 폭의 하한값은 1 °C 여도 되고, 2 °C 여도 되고, 3 °C 여도 된다.
- [0109] 조건 (2) 를 충족하기 위해서는, 예를 들어, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 중합체 블록 (A) 의 함유량을 늘리는 것을 들 수 있다.
- [0110] 또, 본 발명의 블록 공중합체는, 상기 서술한 바와 같이 하기 조건 (3) 을 충족한다.
- [0111] <조건 (3)>
- [0112] 조건 (3) : JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100$ °C, 승온 속도 3 °C/분의 조건으로 측정한 $\tan \delta$ 가 피크를 가지고 있고, 그 피크 위치에서의 온도가 0 °C \sim +50 °C 이다.
- [0113] $\tan \delta$ 의 피크 위치가 고온측에 있을수록, 블록 공중합체는 대체로 고온에서의 제진성이 우수하고, 조건 (3) 을 충족함으로써, 실제로 사용되는 온도 영역을 커버하는, 넓은 온도 영역에 있어서 제진성을 높이기 쉬워진다.
- [0114] $\tan \delta$ 를 측정할 때의 시험편에 대해서는, 상기 조건 (2) 에 있어서의 설명과 동일하게 설명된다.
- [0115] $\tan \delta$ 의 피크 위치에서의 온도는, 바람직하게는 0 °C \sim +45 °C, 보다 바람직하게는 5 °C \sim +45 °C, 더욱 바람직하게는 +5 °C \sim +40 °C, 특히 바람직하게는 +10 °C \sim +40 °C 이다.
- [0116] 조건 (3) 을 충족하는 위해서는, 예를 들어, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 구성하기 위한 모노머로서, 이소프렌을 사용하는 것을 들 수 있다.
- [0117] 또, 본 발명의 블록 공중합체는, 상기 서술한 바와 같이 하기 조건 (4) 를 충족한다.
- [0118] <조건 (4)>
- [0119] 조건 (4) : 펄스 NMR 장치를 사용하여 측정한, 완화 시간 x 에 대한 완화 강도 y 로 나타내는 완화 곡선에 대하여, 하기 식 [I] 의 피팅을 실시하여 결정된 계수 $A_1 \sim A_3$ 및 각 성분의 스핀-스핀 완화 시간 $\tau_1 \sim \tau_3$ 을 사용하여 하기 식 [II] 로 구해지는, 상기 중합체 블록 (B) 의 운동성을 나타내는 운동성 파라미터 M 의 값이 0.01 \sim 0.25 초이다.
- [0120]
$$y = A_1 * \exp(-0.5 * (x/\tau_1)^2) + A_2 * \exp(-0.5 * (x/\tau_2)^2) + A_3 * \exp(-x/\tau_3) \quad [I]$$
- [0121]
$$M = (\tau_2 * A_2 + \tau_3 * A_3) / (A_2 + A_3) \quad [II]$$
- [0122] 상기 완화 곡선은, 비교적 운동성이 낮은 1 성분과, 비교적 운동성이 높은 2 성분의 합계 3 성분에서 유래하는 완화 곡선이 겹쳐진 것이며, 상기 완화 곡선을 식 [I] 을 사용하여 최소 이승법으로 피팅함으로써, 각각의 성분에서 유래하는 3 개의 완화 곡선을 얻을 수 있다.
- [0123] 식 [I] 의 제 1 항은 비교적 운동성이 낮은 성분의 완화에서 유래하고, 제 2 항 및 제 3 항은 비교적 운동성이 높은 성분의 완화에서 유래한다. 또, A_1 은 비교적 운동성이 낮은 성분의 비율, A_2 및 A_3 은 비교적 운동성이 빠른 성분의 비율에 대응한다. 운동 파라미터 M 은, 펄스 NMR 에 의해 블록 공중합체의 거동을 측정했을 때의, 중합체 블록 (B) 에서 유래하는 완화의 기울기를 나타내고 있고, 주로 공액 디엔에서 유래하는 운동성을 나타내는 지표이다. 펄스 NMR 을 사용하여, 소정 주파수의 펄스를 블록 공중합체에 부여하면, 완화의 개시 직후에, 비교적 운동성이 낮은 성분인 중합체 블록 (A) 에서 유래하는 완화가 발생하고, 그 후, 비교적 운동성이 높은 성분인 중합체 블록 (B) 에서 유래하는 완화가 나타난다. 이 현상을 이용하여, 중합체 블록 (B) 의

물성을 측정할 수 있고, 상기 순서로 운동성 파라미터 M 을 구함으로써, 중합체 블록 (B) 에서 유래하는 완화의 거동을 평가할 수 있다.

- [0124] 운동성 파라미터 M 이 적절한 값을 취함으로써, 실제로 사용되는 온도 영역에서의 진동에 대하여 효과적으로 완화가 발생하여, 제진성을 높일 수 있다.
- [0125] 운동성 파라미터 M 은, 바람직하게는 0.015 ~ 0.23 초, 보다 바람직하게는 0.02 ~ 0.20 초, 더욱 바람직하게는 0.025 ~ 0.18 초이다.
- [0126] 운동성 파라미터 M 의 값을 조정하기 위해서는, 예를 들어, 비닐화제의 첨가량을 조정할 수 있다. 비닐화제의 양을 늘리면 운동성 파라미터 M 의 값을 크게 하게 하기 쉬워지고, 비닐화제의 양을 줄이면, 운동성 파라미터 M 의 값을 작게 하게 하기 쉬워진다. 조건 (4) 를 충족하기 위해서는, 예를 들어, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 구성하기 위한 모노머로서 이소프렌을 사용할 수 있다.
- [0127] (그 밖의 조건)
- [0128] 특별히 제한되는 것은 아니지만, 본 발명의 블록 공중합체는, 비구속형의 제진재로서 보다 우수한 제진성을 나타낸다는 관점에서, 또한 하기 조건 (7) 을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0129] <조건 (7)>
- [0130] 조건 (7) : JIS K7244-10 (2005년) 에 준거하여, 변형량 0.1 %, 주파수 1 Hz, 측정 온도 $-70 \sim 100$ °C, 승온 속도 3 °C/분의 조건으로 측정한 10 °C 또는 30 °C 의 손실 탄성률 G'' 가 7.0×10^6 Pa 이상이다.
- [0131] 본 발명자들의 검토에 의하면, 비구속형에서의 제진재의 손실 계수와, 손실 탄성률 G'' 의 사이에는 직선적인 상관성이 있어, 손실 탄성률 G'' 가 클수록, 비구속형에서의 손실 계수가 커지는 것이 판명되어 있다. 특히, 본 발명자들은, 10 °C, 1 Hz 에서의 손실 탄성률 G'' , 및, 30 °C, 1 Hz 에 있어서의 비구속형에서의 손실 탄성률 G'' 가, 각각, 20 °C, 1 Hz 에서의 손실 계수, 및, 40 °C, 1 Hz 에 있어서의 손실 계수와 상관하고 있는 것을 알아냈다. 그리고, 10 °C, 1 Hz 에서의 손실 탄성률 G'' , 및, 30 °C, 1 Hz 에 있어서의 비구속형에서의 손실 탄성률 G'' 중 적어도 일방이, 7.0×10^6 Pa 이상이면, 비구속형의 제진재로서 보다 우수한 제진성을 발휘할 수 있는 것을 알아냈다.
- [0132] 상기의 조건으로 측정한 10 °C 및 30 °C 의 손실 탄성률 G'' 의 적어도 일방은, 바람직하게는 8.0×10^6 Pa 이상, 보다 바람직하게는 1.0×10^7 Pa 이상, 더욱 바람직하게는 2.0×10^7 Pa 이상이다.
- [0133] 조건 (7) 을 충족하기 위해서는, 예를 들어, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 구성하기 위한 모노머로서, 이소프렌을 사용하는 것이 유효하다.
- [0134] 특별히 제한되는 것은 아니지만, 본 발명의 블록 공중합체는, 비구속형의 제진재로서 보다 우수한 제진성을 나타낸다는 관점에서, 또한 하기 조건 (8) 을 충족하는 것이 바람직하다.
- [0135] <조건 (8)>
- [0136] 조건 (8) : $\tan \delta$ 가 0 °C ~ +50 °C 의 온도 영역에 있어서, 피크 강도가 0.1 이상의 값을 나타낸다.
- [0137] 이 조건을 충족함으로써, 비교적 높은 온도 영역에서 양호한 제진성을 확보하기 쉬워진다. $\tan \delta$ 피크 강도는, 바람직하게는 0.3 이상, 보다 바람직하게는 0.5 이상, 가장 바람직하게는 0.7 이상이다.
- [0138] 조건 (8) 을 충족하기 위해서는, 예를 들어, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 구성하기 위한 모노머로서, 이소프렌을 사용하는 것이 유효하다.
- [0139] (블록 공중합체의 제조 방법)
- [0140] 본 발명의 블록 공중합체는, 예를 들어, 용액 중합법, 유화 중합법 또는 고상 중합법 등에 의해 제조할 수 있다. 그 중에서도 용액 중합법이 바람직하고, 예를 들어, 아니온 중합, 카티온 중합 등의 이온 중합법, 라디칼 중합법 등의 공지된 방법을 적용할 수 있다. 그 중에서도, 아니온 중합법이 바람직하다. 아니온 중합법에서는, 용매, 아니온 중합 개시제, 및 필요에 따라 루이스 염기의 존재하, 방향족 비닐 화합물과, 공액 디엔 화합물 및 이소부틸렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 축차 첨가하여, 블록 공중합체를 얻고, 필요에 따라 커플링제를 첨가하여 반응시킨다. 또한, 블록 공중합체를 수소 첨가함으로써, 수첨 블록

공중합체를 얻을 수 있다.

- [0141] 블록 공중합체의 제조 방법으로는, 조건 (1) ~ (4) 를 충족하기 위해서, 후술하는 바와 같이, 비교적 온화한 조건하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0142] 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.
- [0143] 상기 커플링제로는, 예를 들어 디클로로메탄, 디브로모메탄, 디클로로에탄, 디브로모에탄, 디브로모벤젠, 벤조산페닐 등을 들 수 있다.
- [0144] 이들 중합 개시제 및 커플링제의 사용량은, 목적으로 하는 블록 공중합체의 소망으로 하는 중량 평균 분자량에 의해 적절히 결정된다. 통상적으로는, 알킬리튬 화합물, 디리튬 화합물 등의 개시제는, 중합에 사용하는 방향족 비닐 화합물 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.
- [0145] 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.
- [0146] 또, 중합 시에 공촉매 (비닐화제) 로서 루이스 염기를 첨가함으로써, 중합체 블록 (B) 의 3,4-결합 및 1,2-결합의 함유량 (비닐 결합량) 을 높일 수 있지만, 본 발명에서는, 상기 과제를 해결하기 위해서, 당해 루이스 염기로서 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판 [DTHFP] 을 사용하는 것이 바람직하다. 그 DTHFP 를 사용함으로써, 공액 디엔 화합물로서 이소프렌을 함유하면서도, 온화한 조건으로 비닐 결합량과 수소 첨가율을 함께 높게 할 수 있고, 기계 물성이 우수한, 블록 공중합체의 수소 첨가물을 얻기 쉬워진다.
- [0147] 종래, 블록 공중합체의 수소 첨가물의 비닐 결합량을 높이기 위해서는, 통상적으로, 비닐화제로서 루이스 염기가 사용된다. 그 루이스 염기로는, 테트라하이드로푸란 (THF) 등의 에테르류, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA) 등의 아민류 등이 이용되고 있었다 (특허문헌 2 의 단락 [0028] 참조).
- [0148] 그런데, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 중합체 블록 (A) 와, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 중합체 블록 (B) 를 갖는 블록 공중합체의 수소 첨가물에 있어서, 예를 들어 중합체 블록 (B) 가 부타디엔만으로 이루어지는 경우에는, 그 입체 장벽이 낮기 때문에 종래의 방법으로도 고(高)비닐결합량과 고수소첨가율을 양립시키는 것은 비교적 용이하였다.
- [0149] 그러나, 실제로 사용되는 온도 조건에서의 제진성을 높인다는 관점에서는, 중합체 블록 (B) 가 이소프렌을 함유하는 것이 유효하지만, 이소프렌을 함유하는 경우에는, 그 입체 장벽의 높음으로부터 비닐 결합량과 수소 첨가율을 양방 높게 하는 것은 곤란하였다.
- [0150] 또 예를 들어, 선행 문헌 3 의 제조예 7 과 같이, 비닐 결합량과 수소 첨가율이 양방 모두 높은 예도 보이지만, 동 (同) 문헌에 있어서는 비닐화제로서 TMEDA가 사용되고 있는 바, TMEDA 가 수소 첨가 촉매를 실행시키기 때문에, 수소 첨가 촉매를 다량으로 사용할 필요가 있고, 이 경우, 원인은 확실하지 않지만, 비닐 결합량과 수소 첨가율이 수치상 높아도, 실제로 사용되는 온도 조건에서의 제진성을 높이는 것이 곤란하였다.
- [0151] 또, 상기와 같이 수소 첨가 촉매를 다량으로 사용한 경우에는, 중합체 블록 (A) 의 벤젠 고리가 수소 첨가되는 핵수첨 (核水添) 이 일어나, 제진제로서 요구되는 기계 물성이 얻어지지 않는다는 문제가 발생하는 것이 판명되었다.
- [0152] 본 발명자들은, 비닐화제로서 DTHFP 를 사용함으로써, 이소프렌을 포함하는 블록 공중합체이더라도, 수소 첨가제를 다량으로 사용하지 않는 온화한 조건으로 높은 비닐 결합량과 수소 첨가율을 양립할 수 있는 것을 알아냈다. 온화한 조건으로 높은 비닐 결합량과 수소 첨가율을 양립함으로써, 수소 첨가율이 높고, 또한, 실제로 사용되는 온도 조건에서의 제진성이 높은 블록 공중합체를 얻는 것이 가능하다.
- [0153] 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에 있어서, 상기 DTHFP 와 함께, 그 밖의 루이스 염기를 병용해도 된다. 그 밖의 루이스 염기로는, 예를 들어, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류, 에틸

렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 글리콜에테르류, 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민, N-메틸모르폴린 등의 아민류 등을 들 수 있다.

- [0154] DTHFP의 첨가량은, 중합체 블록(B)를 구성하는 이소프렌 단위 및/또는 부타디엔 단위의 비닐 결합량을 어느 정도로 제어하는지에 따라 결정된다. 그 때문에, 루이스 염기의 첨가량으로는, 상기 조건(3)을 충족하는 관점에서, 중합 개시제로서 사용되는 알킬리튬 화합물 또는 디리튬 화합물에 함유되는 리튬 1그램 원자당, 통상적으로 0.1 ~ 1,000 몰, 바람직하게는 0.3 ~ 100 몰, 가장 바람직하게는 0.5 ~ 10 몰의 범위 내로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0155] 상기한 방법에 의해 중합을 실시한 후, 알코올류, 카르복실산류, 물 등의 활성 수소 화합물을 첨가하여 중합 반응을 정지시킨다. 그 후, 불활성 유기 용매 중에서 수첨 촉매의 존재하에 수소 첨가 반응(수첨 반응)을 실시함으로써, 수소 첨가된 공중합체를 얻을 수 있다. 수소 첨가 반응은, 수소 압력을 0.1 ~ 20 MPa, 바람직하게는 0.5 ~ 15 MPa, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 MPa, 반응 온도를 20 ~ 250 °C, 바람직하게는 50 ~ 180 °C, 보다 바람직하게는 70 ~ 180 °C, 반응 시간을 통상적으로 0.1 ~ 100 시간, 바람직하게는 1 ~ 50 시간으로 하여 실시할 수 있다.
- [0156] 수첨 촉매로는, 상기 방향족 비닐 화합물의 핵수첨을 억제하면서 중합체 블록(B)의 수소 첨가 반응을 실시한다는 관점에서, 예를 들어, 라니 니켈; 천이 금속 화합물과 알킬알루미늄 화합물, 알킬리튬 화합물 등과의 조합으로 이루어지는 치글러계 촉매; 메탈로센계 촉매 등을 들 수 있다. 상기 동일한 관점에서, 그 중에서도, 치글러계 촉매가 바람직하고, 천이 금속 화합물과 알킬알루미늄 화합물의 조합으로 이루어지는 치글러계 촉매가 보다 바람직하고, 니켈 화합물과 알킬알루미늄 화합물의 조합으로 이루어지는 치글러계 촉매(Al/Ni계 치글러 촉매)가 더욱 바람직하다.
- [0157] 이와 같이 하여 얻어진 수첨 블록 공중합체는, 중합 반응액을 메탄올 등에 부음으로써 응고시킨 후, 가열 또는 감압 건조시키거나, 중합 반응액을 스팀과 함께 열수(熱水) 중에 부어, 용매를 공비시켜 제거하는 이른바 스팀 스트리핑을 실시한 후, 가열 또는 감압 건조시킴으로써 취득할 수 있다.
- [0158] 이렇게 하여 얻어지는 본 발명의 수첨 블록 공중합체는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 사용한 루이스 염기가 중합체 내에 잔존하고 있는 경향이 있다. 요컨대, 본 발명의 수첨 블록 공중합체는, 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판[DTHFP]을 함유하고 있는 경우가 있고, 통상적으로, DTHFP를 5 질량 ppm 이상 함유하고 있는 경향이 있고, DTHFP를 10 질량 ppm 이상 함유하고 있는 경우도 있다. DTHFP의 함유량의 상한값은, 통상적으로, 50 질량 ppm이며, 30 질량 ppm 여도 된다.
- [0159] 한편, 상기 제조 방법에 따르면, 본 발명의 수첨 블록 공중합체는, DTHFP 이외의 루이스 염기(비닐화제), 구체적으로 들면, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란(THF), 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민(TMEDA) 및 N-메틸모르폴린을 모두 함유하지 않거나, 또는 이들의 함유량이 모두 1 ppm 이하가 되는 경향이 있다.
- [0160] 수첨 블록 공중합체 중의 상기 루이스 염기의 함유량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 가스 크로마토그래프에 의해 구할 수 있다.
- [0161] 본 발명의 블록 공중합체 및 그 블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물은, 적절히, 펠릿, 베일, 분체 등의 형상으로 할 수 있다.
- [0162] 또, 본 발명의 블록 공중합체 및 그 블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물을 성형하여 이루어지는 성형체도 제공한다.
- [0163] [용도]
- [0164] 본 발명의 블록 공중합체 및 그 블록 공중합체를 함유하는 수지 조성물은, 비구속형의 제진 재료로서 사용된 경우에 우수한 제진성을 나타낸다. 그 때문에, 본 발명은, 본 발명의 블록 공중합체 또는 수지 조성물을 함유하여 이루어지는, 제진재, 차음재, 댐 러버, 구두창 재료, 플로어재 등으로서 유용하다. 또한, 웨더 스트립, 플로어 매트 등에 사용해도 된다.
- [0165] 또, 가전 분야에 있어서의 텔레비전, 블루레이 레코더나 HDD 레코더 등의 각종 레코더류, 프로젝터, 게임기, 디지털 카메라, 홈 비디오, 안테나, 스피커, 전자 사진, 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, 에어컨, 에어컨의

실외기, 제습기, 가습기 등의 각종 전기 제품에 있어서의, 접착제 또는 점착제, 시일재, 패킹, O 링, 벨트, 방음재 등에 이용 가능하다.

[0166] [적층체]

[0167] 본 발명은, 본 발명의 블록 공중합체를 함유하여 이루어지는 X 층과, 그 X 층의 일방의 면에 적층된 Y 층을 갖는 적층체도 제공한다. 본 발명의 적층체는, 비구속형의 제진재가 배치되어 있고, 제진성이 우수하다. 보다 구체적으로는, 비구속형의 제진재를 형성한 적층체로서, 상기 서술한 도 1(B)에 나타내는 바와 같이, 기재 (22) (후술하는 Y 층에 상당)의 일방의 면에 제진재층 (23) (후술하는 X 층에 상당)이 배치된 적층체 (200)이다.

[0168] [X 층]

[0169] X 층은, 본 발명의 블록 공중합체를 함유하여 이루어지는 층이며, 본 발명의 블록 공중합체만을 함유하여 이루어지는 층이어도 되고, 본 발명의 블록 공중합체 이외의 성분을 함유하는 조성물로 이루어지는 층이어도 된다.

[0170] 예를 들어, X 층이 유리 기판 상에 형성되는 경우, 본 발명의 블록 공중합체 이외의 성분으로는, 예를 들어, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 차열 재료, 안티 블로킹제 등을 들 수 있지만, 특별히 이들에 제한되는 것은 아니다. 이들은, 1 종 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0171] 산화 방지제로는, 예를 들어, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0172] 자외선 흡수제로는, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 힌더드아민계 자외선 흡수제, 벤조에이트계 자외선 흡수제 등 외에, 트리아진계 화합물, 벤조페논계 화합물, 말론산에스테르 화합물, 옥살산아닐리드 화합물 등도 사용할 수 있다.

[0173] 광 안정제로는, 예를 들어 힌더드아민계 광 안정제 등을 들 수 있다.

[0174] 차열 재료로는, 예를 들어, 수지 또는 유리에 열선 차폐 기능을 갖는 열선 차폐 입자, 열선 차폐 기능을 갖는 유기 색소 화합물을 함유시킨 재료 등을 들 수 있다. 열선 차폐 기능을 갖는 입자로는, 예를 들어, 주석 도프 산화인듐, 안티몬 도프 산화주석, 알루미늄 도프 산화아연, 주석 도프 산화아연, 규소 도프 산화아연 등의 산화물의 입자, LaB₆ (6붕화란탄) 입자 등의 열선 차폐 기능을 갖는 무기 재료의 입자 등을 들 수 있다. 또, 열선 차폐 기능을 갖는 유기 색소 화합물로는, 예를 들어, 디아모늄계 색소, 아미늄계 색소, 프탈로시아닌계 색소, 안트라퀴논계 색소, 폴리메틴계 색소, 벤젠디티올형 암모늄계 화합물, 티오우레아 유도체, 티올 금속 착물 등을 들 수 있다.

[0175] 안티 블로킹제로는, 무기 입자, 유기 입자를 들 수 있다. 무기 입자로는, IA 족, IIA 족, IVA 족, VIA 족, VIIA 족, VIIIA 족, IB 족, IIB 족, IIIB 족, IVB 족 원소의 산화물, 수산화물, 황화물, 질소화물, 할로겐화물, 탄산염, 황산염, 아세트산염, 인산염, 아인산염, 유기 카르복실산염, 규산염, 티탄산염, 붕산염 및 그들의 함수 화합물, 그리고 그것들을 중심으로 하는 복합 화합물 및 천연 광물 입자를 들 수 있다. 유기 입자로는, 불소 수지, 멜라민계 수지, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 아크릴계 레진 실리콘 및 그들의 가교체를 들 수 있다.

[0176] 또, 예를 들어, X 층이 차음재 또는 제진재 용도, 특히, 자동차의 차음재 또는 제진재 용도에 사용되는 경우에 있어서도, X 층은, 본 발명의 블록 공중합체를 함유하여 이루어지는 층이며, 본 발명의 블록 공중합체만을 함유하여 이루어지는 층이어도 되고, 본 발명의 블록 공중합체 이외의 성분을 함유하는 조성물로 이루어지는 층이어도 된다. X 층이 차음재 또는 제진재 용도, 특히, 자동차의 차음재 또는 제진재 용도에 사용되는 경우, 본 발명의 블록 공중합체 이외의 성분으로는, 예를 들어, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 차열 재료, 안티 블로킹제, 안료, 염료, 연화제, 가교제, 가교 보조제, 가교 촉진제 등을 들 수 있지만, 특별히 이들에 제한되는 것은 아니다. 이들은, 1 종 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0177] 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 차열 재료, 안티 블로킹제에 대해서는, 전술한 X 층이 유리 기판 상에 형성되는 경우에 있어서의 설명과 동일한 것을 들 수 있다.

[0178] 안료로는, 유기계 안료, 무기계 안료를 들 수 있다. 유기계 안료로는, 예를 들어, 아조계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 프탈로시아닌계 안료 등을 들 수 있다. 무기계 안료로는, 예를 들어, 산화티탄, 산화아연, 황화아

연, 카본 블랙, 납계 안료, 카드뮴계 안료, 코발트계 안료, 철계 안료, 크롬계 안료, 군청, 감청 등을 들 수 있다.

[0179] 염료로는, 예를 들어, 아조계, 안트라퀴논계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 페릴렌계, 디옥사진계, 안트라퀴논계, 인돌리논계, 이소인돌리논계, 퀴논이민계, 트리페닐메탄계, 티아졸계, 니트로계, 니트로소계 등의 염료를 들 수 있다.

[0180] 연화제로는, 예를 들어 파라핀계, 나프텐계, 방향족계 등의 탄화수소계유 ; 낙화생유, 로진 등의 식물유 ; 인산 에스테르 ; 저분자량 폴리에틸렌글리콜 ; 유동 파라핀 ; 저분자량 폴리에틸렌, 에틸렌- α -올레핀 공중합 올리고머, 액상 폴리부텐, 액상 폴리이소프렌 또는 그 수소 첨가물, 액상 폴리부타디엔 또는 그 수소 첨가물, 등의 탄화수소계 합성유 등의 공지된 연화제를 사용할 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0181] 가교제로는, 예를 들어 라디칼 발생제, 황 및 황 화합물 등을 들 수 있다.

[0182] 라디칼 발생제로는, 예를 들어, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-*t*-부틸퍼옥사이드, *t*-부틸쿠밀퍼옥사이드 등의 디알킬모노퍼옥사이드 ; 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)헥신-3, 비스(*t*-부틸디옥시이소프로필)벤젠, 1,1-비스(*t*-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, *n*-부틸-4,4-비스(*t*-부틸퍼옥시)발레레이트 등의 디퍼옥사이드 ; 벤조일퍼옥사이드, *p*-클로로벤조일퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드 ; *t*-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 모노아실알킬퍼옥사이드 ; *t*-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트 등의 과탄산 ; 디아세틸퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드 등의 유기 과산화물을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)헥산, 디쿠밀퍼옥사이드가 반응성의 관점에서 바람직하다.

[0183] 황 화합물로는, 예를 들어, 1염화황, 2염화황 등을 들 수 있다.

[0184] 가교제로는, 그 외에, 알킬페놀 수지, 브롬화알킬페놀 수지 등의 페놀계 수지 ; *p*-퀴논디옥심과 이산화납, *p,p'*-디벤조일퀴논디옥심과 4산화3납의 조합 등도 사용할 수 있다.

[0185] 가교 보조제로는, 공지된 가교 보조제를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리멜리트산트리알릴에스테르, 1,2,4-벤젠트리카복실산트리알릴에스테르, 트리알릴이소시아누레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 1,9-노난디올디메타크릴레이트, 1,10-데칸디올디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디비닐벤젠, 글리세롤디메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필 메타크릴레이트 등의 다관능성 단량체 ; 염화제1주석, 염화제2철, 유기 술폰산, 폴리클로로프렌, 클로로술폰화폴리에틸렌 등을 들 수 있다. 가교 보조제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0186] 가교 촉진제로는, 예를 들어, *N,N*-디이소프로필-2-벤조티아졸-술펜아미드, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-(4-모르폴리노디티오)벤조티아졸 등의 티아졸류 ; 디페닐구아니딘, 트리페닐구아니딘 등의 구아니딘류 ; 부틸알데히드-아닐린 반응물, 헥사메틸렌테트라민-아세트알데히드 반응물 등의 알데히드-아민계 반응물 또는 알데히드-암모니아계 반응물 ; 2-메르캅토이미다졸린 등의 이미다졸린류 ; 티오카르바닐리드, 디에틸우레아, 디부틸티오우레아, 트리메틸티오우레아, 디오르토틸티오우레아 등의 티오우레아류 ; 디벤조티아질디술팜아이드 ; 테트라메틸티우람모노술팜아이드, 테트라메틸티우람디술팜아이드, 펜타메틸렌티우람테트라술팜아이드 등의 티우람모노술팜아이드류 또는 티우람폴리술팜아이드류 ; 디메틸디티오카르바민산아연, 에틸페닐디티오카르바민산아연, 디메틸디티오카르바민산나트륨, 디메틸디티오카르바민산세렌, 디에틸디티오카르바민산텔루르 등의 티오카르바민산염류 ; 디부틸크산토젠산아연 등의 크산토젠산염류 ; 아연화 등을 들 수 있다. 가교 촉진제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0187] 또, 본 발명의 블록 공중합체는, 특별히 용도에 제한되지 않고, 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위에서, 결정핵제 등의 첨가제 ; 수첨 쿠마론·인텐 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 폴리부타디엔, 부틸 고무, 폴리이소부틸렌, 폴리부텐 등의 다른 중합체와 혼합하여 사용해도 된다.

[0188] 또한, 본 발명의 블록 공중합체는, 특별히 용도에 제한되지 않고, 각종 첨가제와 혼합하여 사용해도 된다. 이러한 첨가제로는, 예를 들어 탭크, 클레이, 마이카, 규산칼슘, 유리, 유리 중공구(中空球), 유리 섬유, 탄산

칼슘, 탄산마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 붕산아연, 도소나이트, 폴리인산암모늄, 칼슘알루미늄에이트, 하이드로탈사이트, 실리카, 규조토, 알루미늄, 산화티탄, 산화철, 산화아연, 산화마그네슘, 산화주석, 산화안티몬, 바륨 페라이트, 스트론튬 페라이트, 카본 블랙, 그래파이트, 탄소 섬유, 활성탄, 탄소 중공구, 티탄산칼슘, 티탄산지르콘산납, 탄화규소, 운모 등의 무기 필러 ; 목분, 전분 등의 유기 필러 ; 유기 안료 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 예를 들어, 강성을 높이기 위한 보강제나, 조성물의 기능에 변화를 주지 않고 용량을 늘리기 위한 충전제로서 조성물에 첨가할 수 있다.

[0189] 또, 본 발명의 블록 공중합체는, 필요에 따라, 활제 (滑劑), 대전 방지제, 난연제, 발포제, 발수제, 방수제, 도전성 부여제, 열전도성 부여제, 전자파 실드 성 부여제, 형광제, 방균제 등의 다른 첨가제와 혼합하여 사용해도 된다.

[0190] 본 발명은, 블록 공중합체를 포함하는 수지 조성물도 제공한다. 전형적으로는, 블록 공중합체를 (L) 성분으로 하면, (M) 성분으로서, 폴리오레핀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지, 스티렌계 수지, 아크릴계 수지, 폴리옥시메틸렌계 수지, ABS 수지, 폴리페닐렌술파이드, 폴리페닐렌에테르, 폴리우레탄계 열가소성 엘라스토머, 폴리카보네이트, 고무 재료 및 엘라스토머 재료 중 어느 1 종 이상을 함유하는 수지 조성물로 할 수 있다.

[0191] 이 경우, 상기 (L) 성분 및 상기 (M) 성분의 함유 비율 [(L)/(M)] 을, 질량비로, 바람직하게는 1/99 ~ 99/1, 보다 바람직하게는 3/97 ~ 97/3, 더욱 바람직하게는 5/95 ~ 95/5 로 한다. 역학 물성의 관점에서 더욱 바람직하게는 5/95 ~ 50/50, 특히 바람직하게는 5/95 ~ 20/80 으로 한다.

[0192] 상기 폴리오레핀계 수지로서, 구체적으로는 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-부틸렌 공중합체, 프로필렌-부틸렌 공중합체, 폴리오레핀계 수지, 올레핀계 중합체, 폴리에틸렌계 수지, 동적 가교형 열가소성 엘라스토머 (TPV) 등의 다른 중합체와 혼합하여 사용해도 된다.

[0193] 여기서, 상기 폴리오레핀계 수지를 구성하는 올레핀으로는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 4-메틸-1-펜텐, 시클로헥센 등을 들 수 있다. 폴리오레핀계 수지를 구성하는 올레핀은, 1 종 단독이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다. 특히 폴리오레핀계 수지의 하나인 폴리프로필렌계 수지로서는, 예를 들어, 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 폴리프로필렌계 수지에, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등의 불포화 모노카르복실산 ; 말레산, 시트라콘산, 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 ; 그들 불포화 모노카르복실산 또는 불포화 디카르복실산의 에스테르, 아마이드 또는 이미드 ; 무수 말레산, 무수 시트라콘산, 무수 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 무수물 등의 변성제를 그래프트 공중합한 변성 폴리프로필렌계 수지를 사용할 수도 있다.

[0194] 올레핀계 중합체로는, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 (EPDM) 고무, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA) 및 폴리에틸렌계 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 올레핀계 중합체이다.

[0195] 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 고무의 원료로서 사용 가능한 디엔은, 1,4-헥사디엔, 1,6-옥타디엔, 2-메틸-1,5-헥사디엔, 6-메틸-1,6-헵타디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔 등의 사슬형 비공액 디엔 ; 시클로헥사디엔, 디클로로펜타디엔, 메틸테트라하이드로인덴, 5-비닐노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-메틸리덴-2-노르보르넨, 5-이소프로필리덴-2-노르보르넨, 6-클로로메틸-5-이소프로페닐-2-노르보르넨 등의 고리형 비공액 디엔 ; 2,3-디이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-에틸리덴-3-이소프로필리덴-5-노르보르넨, 2-프로페닐-2,2-노르보르나디엔, 1,3,7-옥타톨루엔, 1,4,9-데카톨루엔 등의 톨루엔 등을 들 수 있다.

[0196] 폴리에틸렌계 수지로서는, 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 등의 에틸렌계 공중합체를 들 수 있다.

[0197] 폴리아미드로서, 예를 들어, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6·6, 폴리아미드 6·10, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, 폴리아미드 6·12, 폴리헥사메틸렌디아민테레프탈아미드, 폴리헥사메틸렌디아민이소프탈아미드, 자일렌기 함유 폴리아미드 등을 들 수 있다. 폴리에스테르계 수지로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 아크릴계 수지로서, 폴리아크릴산 메틸, 폴리메타크릴산메틸 등을 들 수 있다.

폴리옥시메틸렌계 수지로서, 폴리옥시메틸렌 호모폴리머, 폴리옥시메틸렌 코폴리머 등을 들 수 있다. 스티렌계 수지로서, 예를 들어, 스티렌 단독 중합체, α -메틸스티렌 단독 중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지 등을 들 수 있다. 고무 재료로서, 이소부틸렌-이소프렌 공중합 고무 ; 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 등을 들 수 있다. 엘라스토머 재료로서, 폴리우레탄계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머 등을 들 수 있다.

[0198] 블록 공중합체를 포함하는 수지 조성물이, 상기 서술한, 보강제, 충전제, 활제, 대전 방지제, 난연제, 발포제, 발수제, 방수제, 도전성 부여제, 열전도성 부여제, 전자과 실드성 부여제, 형광제, 방균제 등의 첨가제를 함유하고 있어도 된다.

[0199] 탬 러버, 구두창 재료 및 플로어재 등의 경우에 있어서도, 본 발명의 블록 공중합체와 함께, 그 밖의 재료를 함유하여 이루어지는 수지 조성물을 사용해도 된다. 탬 러버, 구두창 재료 및 플로어재에 사용되는 공지된 재료를 함유시킬 수 있고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 올레핀계 중합체, 가교제, 가교 보조제, 가교 촉진제, 발포제, 발포 보조제, 가공 보조제, 각종 수지, 각종 첨가제 등을 함유하여 이루어지는 것이어도 된다.

[0200] 블록 공중합체를 포함하는 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% 이하여도 되고, 또, 0.01 질량% 이상, 0.1 질량% 이상, 1 질량% 이상이어도 된다.

[0201] 당해 수지 조성물의 제조 방법에 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 블록 공중합체와 그 밖의 재료를, 헨셀 믹서, V 블렌더, 리본 블렌더, 텀블러 블렌더, 코니컬 블렌더 등의 혼합기를 사용하여 혼합함으로써 제조하거나, 또는 그 혼합 후, 1 축 압출기, 2 축 압출기, 니더 등에 의해 용융 혼련함으로써 제조할 수 있다. 또, 발포시키는 경우에는, 예를 들어, 발포제를 드라이 블렌드한 수지 조성물을, 원하는 형상을 한 캐비티를 구비한 금형 내에 사출 발포 성형함으로써 얻어진다.

[0202] X 층이 본 발명의 블록 공중합체 이외의 성분을 함유하는 조성물로 이루어지는 층인 경우, 그 조성물에 있어서의 본 발명의 블록 공중합체의 함유량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 제진성의 관점에서, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상, 가장 바람직하게는 95 질량% 이상이다.

[0203] X 층의 두께에 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 10 ~ 800 μm , 보다 바람직하게는 30 ~ 500 μm , 더욱 바람직하게는 50 ~ 500 μm , 특히 바람직하게는 70 ~ 350 μm 이다. 특히, X 층은 50 ~ 150 μm 여도 되고, 200 ~ 350 μm 여도 된다.

[0204] [Y 층]

[0205] 본 발명의 적층체에 있어서, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기 Y 층이 유리층인 것이 바람직하다. 유리층의 두께 (유리층이 복수 있는 경우에는 1 층 분의 두께) 는, 바람직하게는 0.5 ~ 5 mm, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 3.0 mm, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 2.5 mm, 특히 바람직하게는 1.2 ~ 1.8 mm 이다. 경량화의 관점에서 유리층의 두께를 5 mm 이하로 하면, 종래보다 얇은 설정이 되기 때문에, 본래는 차음성이 저하되기 쉽지만, 본 발명의 수점 블록 공중합체를 사용한 적층체이면, 충분한 차음성이 발현한다. 유리층의 두께가 0.5 mm 이상이면, 충분한 차음성을 얻을 수 있다.

[0206] 유리층에 사용되는 유리에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 플로트판 유리, 마판 유리, 형판 유리, 망입판유리, 열선 흡수 판유리 등의 무기 유리, 공지된 유기 유리 등을 들 수 있다. 유리는, 무색, 유색, 투명, 반투명, 불투명 중 어느 것이어도 된다.

[0207] 본 발명의 적층체는, 상기 Y 층이, 본 발명의 블록 공중합체와는 상이한 열가소성 수지 (i) 을 함유하여 이루어지는 층 (접착 보조층 또는 스킨층) 이어도 되고, 그 열가소성 수지 (i) 은, JIS K7244-10 (2005년) 에 준하여 주파수 1 Hz 의 조건으로 복소 전단 점도 시험을 실시함으로써 측정되는 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 전단 저장 탄성률 (G') 이 10 MPa 이상인 것이 바람직하고, 15 MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 MPa 이상인 것이 더욱 바

람직하고, 20 ~ 70 MPa 인 것이 특히 바람직하고, 35 ~ 55 MPa 인 것이 가장 바람직하다. 이 경우, X 층의 내후성 및 강도를 보장하거나, 상기 유리층과의 접착성을 조정하거나 할 수 있다.

[0208] 상기 Y 층이, 상기 열가소성 수지 (i) 을 함유하여 이루어지는 층 (접착 보조층 또는 스킨층) 인 경우, 상기 X 층은, 차음성의 관점에서, 그 접착 보조층 두께의 10 % 이상인 것이 바람직하고, 20 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 60 % 이상인 것이 더욱 바람직하고, 상한값에 특별히 제한은 없지만, 200 % 이하인 것이 바람직하고, 160 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 130 % 이하인 것이 더욱 바람직하다.

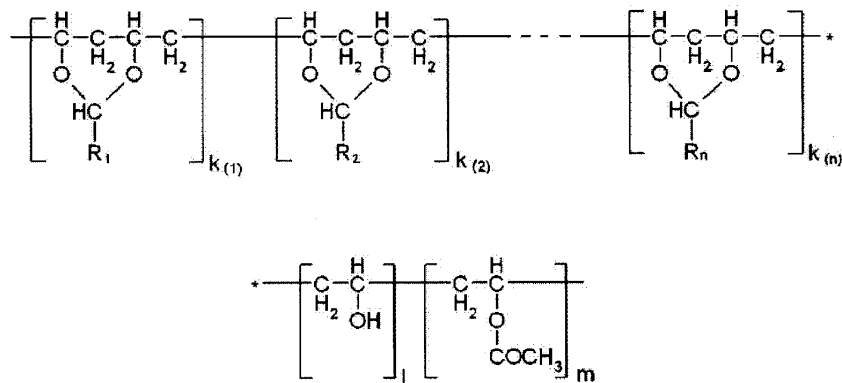
[0209] 열가소성 수지 (i) 을 함유하여 이루어지는 층 (접착 보조층 또는 스킨층) 은, 표면에 요철 형상을 갖는 것이어도 된다.

[0210] 열가소성 수지 (i) 로는, 예를 들어, 폴리비닐아세탈 수지, 아이오노머, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 우레탄 수지, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 접착성 및 투명성의 관점에서, 폴리비닐아세탈 수지, 아이오노머가 바람직하다.

[0211] (폴리비닐아세탈 수지)

[0212] 폴리비닐아세탈 수지는, 하기 식으로 나타내는 반복 단위를 갖는 수지이다.

[0213] [화학식 1]



[0214]

[0215] 상기 식 중, n 은, 아세탈화 반응에 사용한 알데히드의 종류의 수를 나타낸다. R₁, R₂, ..., R_n 은, 아세탈화 반응에 사용한 알데히드의 알킬 잔기 또는 수소 원자를 나타내고, k₍₁₎, k₍₂₎, ..., k_(n) 은, 각각 [] 로 나타내는 구성 단위의 비율 (몰비) 을 나타낸다. 또, l 은, 비닐알코올 단위의 비율 (몰비), m 은, 비닐아세테이트 단위의 비율 (몰비) 을 나타낸다.

[0216] 단, k₍₁₎ + k₍₂₎ + ... + k_(n) + l + m = 1 이며, k₍₁₎, k₍₂₎, ..., k_(n), l 및 m 은, 어느 것이 제로여도 된다.

[0217] 각 반복 단위는, 특히 상기 배열 순서에 의해 제한되지 않고, 랜덤하게 배열 되어 있어도 되고, 블록상으로 배열되어 있어도 되고, 테이퍼 형상으로 배열되어 있어도 된다.

[0218] 폴리비닐아세탈 수지의 제조 방법에 특별히 제한은 없고, 공지된 방법, 예를 들어, 국제 공개 제2012/026501호에 기재되어 있는 방법을 채용할 수 있다.

[0219] 폴리비닐아세탈 수지로는, 국제 공개 제2012/026501호에 기재되어 있는 폴리비닐아세탈 수지를 사용할 수 있으며, 그 중에서도, 폴리비닐부티랄 (PVB) 이 바람직하다.

[0220] (아이오노머)

[0221] 아이오노머로는, 특별히 제한되지 않지만, 에틸렌 유래의 구성 단위, 및 α, β-불포화 카르복실산에서 유래하는 구성 단위를 갖고, α, β-불포화 카르복실산의 적어도 일부가 금속 이온에 의해 중화된 수지를 들 수 있다.

금속 이온으로는, 예를 들어 나트륨 이온을 들 수 있다. 베이스 폴리머가 되는 에틸렌-α, β-불포화 카르복실산 공중합체에 있어서, α, β-불포화 카르복실산의 구성 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 2 질량% 이상인 것이 바람직하고, 5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, α, β-불포화 카르복실산의 구성 단위의 함유 비율은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 20 질량%

이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0222] 아이오노머를 구성하는 α, β -불포화 카르복실산으로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산모노메틸, 말레산모노에틸, 무수 말레산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산이 바람직하다.
- [0223] 본 발명에 있어서는, 입수 용이성의 관점에서, 에틸렌-아크릴산 공중합체의 아이오노머, 에틸렌-메타크릴산 공중합체의 아이오노머가 바람직하고, 에틸렌-아크릴산 공중합체의 나트륨 아이오노머, 에틸렌-메타크릴산 공중합체의 나트륨 아이오노머가 보다 바람직하다.
- [0224] Y 층은, 상기 열가소성 수지 (i) 을 함유하여 이루어지는 층인 경우, 상기 열가소성 수지 (i) 만을 함유하여 이루어지는 층이어도 되고, 상기 열가소성 수지 (i) 이외의 성분을 함유하는 조성물로 이루어지는 층이어도 된다.
- [0225] 열가소성 수지 (i) 이외의 성분으로는, 예를 들어, 접착력 조정제, 가소제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 안티 블로킹제, 안료, 염료, 차열 재료 등을 들 수 있지만, 특별히 이들에 제한되는 것은 아니다. 이들은, 1 종 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0226] 접착력 조정제로는, 국제 공개 제03/033583호에 개시되어 있는 것을 사용할 수도 있다. 예를 들어, 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 칼륨, 나트륨, 마그네슘 등의 염을 들 수 있다. 상기 염으로는, 예를 들어, 옥탄산, 헥산산, 부티르산, 아세트산, 포름산 등의 카르복실산 등의 유기산 ; 염산, 질산 등의 무기산의 염 등을 들 수 있다.
- [0227] 가소제로는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 1 가 카르복실산에스테르계, 다가 카르복실산에스테르계 등의 카르복실산에스테르계 가소제 ; 인산에스테르계 가소제 ; 유기 아인산에스테르계 가소제 ; 카르복실산폴리에스테르계, 탄산폴리에스테르계, 또, 폴리알킬렌글리콜계 등의 고분자 가소제 ; 피마자유 등의 하이드록시카르복실산과 다가 알코올의 에스테르 화합물 ; 하이드록시카르복실산과 1 가 알코올의 에스테르 화합물 등의 하이드록시카르복실산에스테르계 가소제도 사용할 수 있다.
- [0228] 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 안티 블로킹제, 안료, 염료 및 차열 재료에 대해서는, 전술한 X 층에 있어서의 그들의 설명과 동일하게 설명된다.
- [0229] Y 층이, 상기 열가소성 수지 (i) 을 함유하는 조성물로 이루어지는 층인 경우, 그 조성물에 있어서의 상기 열가소성 수지 (i) 의 함유량은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 접착성 등의 관점에서, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상, 가장 바람직하게는 95 질량% 이상이다.
- [0230] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 진공 라미네이터를 사용하는 방법, 진공 백을 사용하는 방법, 진공 링을 사용하는 방법, 닢 롤을 사용하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0231] 닢 롤 할 때의 조건에 특별히 제한은 없고, 압출기를 사용하여 180 ~ 230 °C 정도에서 공압출하여 얻어지는 성형물을, 금속 경면 롤 등의 롤 2 개에 의해 사이에 끼워 넣고, 소정의 인취 속도로 인취할 수 있다. 또, 진공 라미네이터를 사용하는 경우, 열판 온도는 바람직하게는 140 ~ 190 °C 에서, 진공화 시간은 바람직하게는 6 ~ 20 분, 프레스 압력은 바람직하게는 35 ~ 65 MPa, 프레스 시간은 바람직하게는 10 ~ 30 분이다.
- [0232] 진공 라미네이터 장치를 사용하는 경우, 예를 들어, $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-2}$ MPa 의 감압하, 100 ~ 200 °C, 특히 130 ~ 170 °C 에서 라미네이트할 수 있다. 진공 백 또는 진공 링을 사용하는 방법은, 예를 들어, 유럽 특허 제1235683호 명세서에 기재되어 있으며, 예를 들어 약 2×10^{-2} MPa 의 압력하, 130 ~ 145 °C 에서 라미네이트할 수 있다.
- [0233] 닢 롤을 사용하는 경우, 예를 들어, 아이오노머 및 폴리비닐아세탈 수지 등의 접착 보조층의 재료의 유동 개시 온도 이하의 온도에서 1 회째 임시 압착을 한 후, 추가로 유동 개시 온도에 가까운 조건으로 임시 압착하는 방법을 들 수 있다.
- [0234] 또, 오토클레이브에 의한 본 압착은, 모듈의 두께 및 구성에 따라 다르기도 하지만, 예를 들어, 약 1 ~ 15 MPa 의 압력하, 130 ~ 155 °C 에서 약 0.5 ~ 2 시간 실시하는 것이 바람직하다.

[0235] 실시예

- [0236] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.
- [0237] 이하에, 각 예에서 사용한 블록 공중합체의 제조 방법을 나타낸다.
- [0238] [실시예 1 ~ 3, 37 ~ 38 및 비교예 1 ~ 4]
- [0239] (블록 공중합체의 제조)
- [0240] 이하의 순서로, 블록 공중합체 TPE-1 ~ TPE-9 를 제조하였다.
- [0241] 질소 치환하고, 건조시킨 내압 용기에, 분자량 시브 A4 로 건조시킨 시클로헥산 (용매) 50 kg, 아니온 중합 개시제로서 농도 10 질량% 의 sec-부틸리튬의 시클로헥산 용액 0.25 kg (sec-부틸리튬의 실질적인 첨가량 : 40 g) 을 투입하였다.
- [0242] 내압 용기 내를 50 ℃ 로 승온한 후, 스티렌 (1) 3.21 kg 을 첨가하여 30 분간 중합시킨 후, 40 ℃ 로 강온하고, 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판 [DTHFP] 0.171 kg 을 첨가하고 나서, 이소프렌 8.24 kg 및 부타디엔 6.74 kg 을 5 시간 걸쳐 첨가하고, 1 시간 중합시켰다. 그 후, 50 ℃ 로 승온하고, 스티렌 (2) 3.21 kg 을 첨가하여 30 분간 중합시키고, 메탄올을 투입하여 반응을 정지시켜, 폴리스티렌-폴리이소프렌·폴리부타디엔-폴리스티렌의 트리 블록 공중합체를 포함하는 반응액을 얻었다.
- [0243] 그 반응액을 50 ℃ 로 승온 후, 수소 압력 1 MPa 까지 가압하고, 그리고 옥틸 산니켈 및 트리메틸알루미늄으로부터 형성되는 치글러계 촉매 (수소 첨가 촉매) 를 수소 분위기하에서 첨가하고, 반응열에 의해 80 ℃ 까지 승온하여 수소의 흡수가 없어질 때까지 반응시켰다. 그 반응액을 방랭 및 방압시킨 후, 물 세정에 의해 상기 치글러계 촉매를 제거하고, 진공 건조시킴으로써, 실시예 1 의 폴리스티렌-폴리이소프렌·폴리부타디엔-폴리스티렌의 트리 블록 공중합체의 수소 첨가물 (TPE-1) 을 얻었다.
- [0244] 또, 실시예 2, 3 및 비교예 1 ~ 4 의 각 수첨 블록 공중합체 (TPE-2 ~ TPE-7) 에 대해서도, 원료 및 그 사용량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 얻었다.

표 1

		실시에					비교예			
		1	2	3	37	38	1	2	3	4
블록 공중합체		TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-8	TPE-9	TPE-4	TPE-5	TPE-6	TPE-7
용매	시클로헥산	50	50	50	50	50	50	50	50	50
중합 촉매	sec-부틸리튬 (10 질량% 시클로헥산 용액)	0.25	0.25	0.14	0.027	0.026	0.14	0.13	0.25	0.19
(A)	스티렌 (1)	3.21	3.21	5.35	1.9	1.9	5.35	1.80	3.21	2.53
	스티렌 (2)	3.21	3.21	5.35	1.9	1.9	5.35	1.80	3.21	2.53
(B) *1	이소프렌	8.24	14.98	6.00	4.90	8.80	10.70	13.20	14.98	6.50
	부타디엔	6.74	-	4.70	3.90	-	-	-	-	5.20
루이스 염기	테트라하이드로푸란	-	-	-	-	-	0.29	0.29	-	-
	DTHFP*2	0.171	0.091	0.098	0.010	0.010	-	-	-	-

특기하지 않는 한, 사용량 단위는 % 이다.
* 1 : 중합체 블록 (B) 의 성분은, 혼합물로서 사용하였다
* 2 : 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판

[0245]

[0246] (블록 공중합체의 평가)

[0247] 실시예 1 ~ 3, 37 ~ 38 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 수첨 블록 공중합체에 대해, 이하의 측정 방법에 따라
서 각 물성 평가를 실시하였다. 그 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0248] <수첨 블록 공중합체의 물성>

[0249] (i) 중합체 블록 (A) 의 함유량

[0250] 수첨 블록 공중합체를 CDC1₃ 에 용해하여 ¹H-NMR 측정 [장치 : 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조), 측
정 온도 : 30 ℃] 을 실시하고, 스티렌에서 유래하는 피크 강도로부터 중합체 블록 (A) 의 함유량을
산출하였다.

[0251] (ii) 중합체 블록 (B) 의 비닐 결합량

- [0252] 수첨 전의 블록 공중합체를 CDCl_3 에 용해하여 $^1\text{H-NMR}$ 측정 [장치 : 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조), 측정 온도 : $30\text{ }^\circ\text{C}$] 을 실시하였다. 이소프렌 및/또는 부타디엔 유래의 구조 단위의 전체 피크 면적에 대한, 이소프렌 구조 단위에 있어서의 3,4-결합 단위 및 1,2-결합 단위 그리고 부타디엔 구조 단위에 있어서의 1,2-결합 단위에 대응하는 피크 면적의 비로부터, 비닐 결합량 (3,4-결합 단위와 1,2-결합 단위의 함유량의 합계) 을 산출하였다.
- [0253] (iii) 중합체 블록 (B) 의 수소 첨가율
- [0254] 수첨 블록 공중합체를 CDCl_3 에 용해하여 $^1\text{H-NMR}$ 측정 [장치 : 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 사 제조), 측정 온도 : $30\text{ }^\circ\text{C}$] 을 실시하고, 이소프렌 또는 부타디엔의 잔존 올레핀 유래의 피크 면적과, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 2-메틸부틸렌 및 3-메틸부틸렌 유래의 피크 면적비로부터 수소 첨가율을 산출하였다.
- [0255] (iv) 중량 평균 분자량 (M_w)
- [0256] 하기 조건의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해, 수첨 블록 공중합체의 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (M_w) 을 구하였다.
- [0257] (GPC 측정 장치 및 측정 조건)
- [0258] · 장치 : GPC 장치 「HLC-8020」 (토소 주식회사 제조)
- [0259] · 분리 칼럼 : 토소 주식회사 제조의 「TSKgel G4000HX」 2 개를 직렬로 연결하였다.
- [0260] · 용리액 : 테트라하이드로푸란
- [0261] · 용리액 유량 : 0.7 mL/min
- [0262] · 샘플 농도 : $5\text{ mg}/10\text{ mL}$
- [0263] · 칼럼 온도 : $40\text{ }^\circ\text{C}$
- [0264] · 검출기 : 시차 굴절률 (RI) 검출기
- [0265] · 검량선 : 표준 폴리스티렌을 사용하여 작성
- [0266] (v) $\tan \delta$ (손실 정점), 손실 탄성률 G''
- [0267] 얻어진 블록 공중합체를, 프레스 성형 장치 「NF-50T」 (주식회사 신토 금속 공업소 제조) 에 의해, 온도 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 압력 10 MPa 로 3 분간 가압함으로써, 두께 1.0 mm 의 시트를 제조하고, 그 시트를 직경 8 mm 의 원판 형상으로 잘라낸 것을 시험편으로 하였다.
- [0268] 측정 장치로서, JIS K7244-10 (2005년) 에 기초하여, 변형 제어형 동적 점탄성 장치 「ARES-G2」 (TA 인스트루먼트사 제조) 를 사용하고, 직경 8 mm 의 2 매의 평면 플레이트에 의해 상기 시험편을 사이에 끼우고, 변형량 0.1% , 주파수 1 Hz 로 진동을 부여하고, $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 승온하여 시험하였다.
- [0269] 상기 시험에 의해, $\tan \delta$ 및 손실 탄성률 G'' 의 온도 특성 곡선을 작성하였다. 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 블록 공중합체의 $\tan \delta$ 의 온도 특성을 나타내는 그래프를 도 2 에 나타낸다. 또 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 의 손실 탄성률 G'' 의 온도 특성을 도 3 에 나타낸다. 또한, 도 2, 3 에 있어서, 파선이 실시예, 실선이 비교예의 특성이다.
- [0270] <운동 파라미터 M 의 측정>
- [0271] 먼저, 펄스 NMR 법에 의해, 블록 공중합체의 완화 시간을 측정하였다. 구체적으로는, 이하의 순서로 측정하였다.
- [0272] · 펄스 NMR 장치 : Bruker Biospin 사 제조 Minispec MQ20
- [0273] · 측정 수법 : 솔리드 에코법
- [0274] · 측정 조건 : 얻어진 블록 공중합체를, 프레스 성형 장치 「NF-50T」 (주식회사 신토 금속 공업소 제조) 에 의해, 온도 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 압력 10 MPa 로 3 분간 가압함으로써, 두께 1.0 mm 의 시트를 제조하고, 그 시트를 길이 10 mm × 폭 10 mm 로 잘라낸 것을 시료관에 넣어 샘플로 하였다. 이 샘플을 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 15 분간 유지한 후, 펄스

폭 7.2 μsec , 펄스 간격 10 μsec , 적산 횟수 60 회, 스핀 에코 반복 시간 1.0 sec, 더미 쇼트 4 회, 측정 온도 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건으로 측정을 실시하고, 블록 공중합체의 스핀-스핀 완화에 있어서의 완화 곡선 (완화 시간 x 에 대한 완화 강도 y) 을 작성하였다.

[0275] 다음으로, 상기 펄스 NMR 법에 의해 얻어진 완화 곡선에 대하여, 하기 식 [I] 을 사용하여 최소 이승법으로 피팅을 실시하고, 계수 $A_1 \sim A_3$ 및 각 성분의 스핀-스핀 완화 시간 $\tau_1 \sim \tau_3$ 을 결정하였다. 여기서 $\tau_1 < \tau_2$ 이다. 이들 수치를 사용하여 하기 식 [II] 에 기초하여, 블록 공중합체의 블록 (B) 의 운동성을 나타내는 값인 운동성 파라미터 M 을 산출하였다.

$$y = A_1 * \exp(-0.5 * (x/\tau_1)^2) + A_2 * \exp(-0.5 * (x/\tau_2)^2) + A_3 * \exp(-x/\tau_3) \quad [\text{I}]$$

$$M = (\tau_2 * A_2 + \tau_3 * A_3) / (A_2 + A_3) \quad [\text{II}]$$

[0278] <비구속형에서의 손실 계수의 측정>

[0279] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 4 에서 얻어진 블록 공중합체를, 프레스 성형 장치 「NF-50T」 (주식회사 신토 금속 공업소 제조) 에 의해, 온도 230 $^{\circ}\text{C}$, 압력 10 MPa 로 3 분간 가압하여 두께 1 mm 의 시트를 제조하였다. 이 시트를, 폭 10 mm \times 길이 250 mm \times 두께 1 mm 로 잘라내고, 폭 10 mm \times 길이 250 mm \times 두께 0.8 mm 의 강판 (재질 : SECC) 에, 시아노아크릴레이트계 접착제를 사용해서 접착하여, 비구속형의 적층체를 제조하고, 측정용 샘플로 하였다.

[0280] 다음으로, 손실 계수 측정 시스템 (브뤼엘 케야사 제조 가진기 4809 형 ; 임피던스 헤드 8001 형 ; 차지 컨버터 2647A 형) 에 샘플을 세트하였다. 구체적으로는, 상기 장치의 가진기의 임피던스 헤드에 내장된 가진력 검출기의 선단부에, 샘플 중앙부의 강판측을 고정시켰다. 그리고, 주파수 0 ~ 8,000 Hz 의 범위에서, 샘플의 중앙부에 진동을 부여함으로써, 중앙 가진법에 의한, 측정용 샘플의 덤핑 시험을 실시하고, 상기 중앙부에 있어서의 가진력과 가속도 파형을 나타내는 가속도 신호를 검출하였다. 각 샘플에 대해, 온도 20 $^{\circ}\text{C}$ 와 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정을 실시하였다.

[0281] 얻어진 가진력과, 가속도 신호를 적분하여 얻어진 속도 신호에 기초하여, 가진점 (진동을 가한 적층체의 중앙부) 의 기계 임피던스를 구하였다. 그리고, 가로축을 주파수, 세로축을 상기 기계 임피던스로서 얻어지는 임피던스 곡선을 작성하고, 저주파수측으로부터 세어 두번째 피크 (2nd mode) 의 반치전폭으로부터, 측정용 샘플인 적층체의, 각각의 온도에서의, 비구속형의 제진 재료로서의 손실 계수 (이하, 「비구속형에서의 손실 계수」 라고도 한다) 를 구하였다. 도 4 는, 상기 각 실시예 및 비교예에 대한, 비구속형에서의 손실 계수와 손실 탄성률 G'' 의 상관 관계를 나타내는 그래프이다. 도 4(A) 가, 20 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 비구속형에서의 손실 계수와 10 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 손실 탄성률 G'' 의 상관 관계를 나타내고, 도 4(B) 가, 40 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 비구속형에서의 손실 계수와 30 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 손실 탄성률 G'' 의 상관 관계를 나타낸다. 또한, 도 4 에 있어서, 직선은 최소 이승법에 의한 근사 직선이며, R 은 상관 계수이다.

표 2

	실시예				비교예				
	1	2	3	37	38	1	2	3	4
사용한 블록 공중합체	TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-8	TPE-9	TPE-4	TPE-5	TPE-6	TPE-7
중합체 블록 (A) 구성용 모노머	St	St	St	St	St	St	St	St	St
중합체 블록 (B) 구성용 모노머	Ip/Bd	Ip	Ip/Bd	Ip/Bd	Ip	Ip	Ip	Ip	Ip/Bd
중합체 블록 (B) 구성용 모노머의 질량비	55/45	100	55/45	55/45	100	100	100	100	55/45
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
중합체 블록 (A) 의 함유량 [질량%] - 조건 (1)	30	30	50	30	30	50	20	30	20
블록 공중합체 또는 수소 첨가물의 중량 평균 분자량	70,000	85,000	150,000	320,000	340,000	150,000	125,000	80,000	110,000
중합체 블록 (B) 에 있어서의 수소 첨가율 [몰%] - 조건(6)	93	90	92	96	90	88	88	99	99
중합체 블록 (B) 에 있어서의 비닐 결합량 [몰%] - 조건(5)	81	80	78	80	82	60	60	7	7
$\tan\delta$ 의 피크 위치에서의 온도 [°C] - 조건(3)	14	32	15	15	33	-8	-7	-48	-49
$\tan\delta \geq 1$ 이 되는 온도 영역의 최대 폭 [°C] - 조건(2)	11	12	0	0	0	0	15	5.5	0
$\tan\delta$ 의 0~+50°C에 있어서의 피크 강도 - 조건(8)	1.1	1.2	0.8	0.9	0.8	—*3	—*3	—*3	—*3
10°C, 1Hz에 있어서의 G'의 값 [Pa] - 조건(7)	5.0×10^7	2.0×10^7	6.0×10^7	5.2×10^7	2.2×10^7	6.8×10^6	7.0×10^5	4.8×10^5	4.0×10^4
30°C, 1Hz에 있어서의 G'의 값 [Pa] - 조건(7)	1.2×10^7	3.0×10^7	1.8×10^7	1.3×10^7	3.3×10^7	3.3×10^6	9.7×10^4	3.8×10^5	4.5×10^4
운동성 파라미터 M - 조건(4)	0.151	0.039	0.138	0.147	0.036	0.276	0.296	0.501	0.503
비구속형에서의 손실 계수 (20°C, 2nd mode)	0.036	0.030	0.039	0.038	0.032	0.017	0.013	0.0029	0.0024
비구속형에서의 손실 계수 (40°C, 2nd mode)	0.025	0.038	0.028	0.028	0.039	0.015	0.008	0.0028	0.0026

*3 : 0 ~ + 50°C에 $\tan\delta$ 의 피크는 존재하지 않았다.

[0282]

[0283]

<표 2 중의 약호의 설명>

[0284]

St : 스티렌

[0285]

Bd : 부타디엔

[0286]

Ip : 이소프렌

[0287]

[실시예 4, 5, 비교예 5 ~ 7]

[0288]

블록 공중합체 TPE-2 ~ TPE-6 을, 각각 하기 표 3 에 나타내는 질량비로, 폴리프로필렌 (PP) 과 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 °C 에서 용융 혼련 함으로써 폴리프로필렌 조성물을 얻었다. 폴리프로필렌으로는, 「프라임 폴리프로 F327」 (멜트 플로레이트 (MFR) [230 °C, 하중 2.16 kg (21N)] = 7 g/10 분, 주식회사 프라임 폴리머 제조) 을 사용하였다.

[0289]

얻어진 폴리프로필렌 조성물의 펠릿을 사출 성형기 (「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조) 에 의해 사출 성

형하여, 세로 200 mm × 가로 40 mm × 두께 2 mm 의 시트를 제조하였다. 이 시트를 폭 10 mm × 길이 200 mm × 두께 2 mm 로 잘라내어 샘플로 하였다.

[0290] 다음으로, 손실 계수 측정 시스템 (브뤼엘 케아사 제조 복소 탄성 계수 측정 장치 ME3930 ; 전자 가진기 MM0002 ; 임피던스 박스 MH9123-D) 에 상기 샘플을 세트하였다. 구체적으로는, 상기 복소 탄성 계수 측정 장치의 상부에 샘플의 편말단을 고정시켰다. 그리고, 주파수 0 ~ 8,000 Hz 의 범위에서, 샘플의 반대 말단에 진동을 부여함으로써, 외팔보법에 의한, 측정용 샘플의 뎀핑 시험을 실시하고, 상기 말단에 있어서의 가진력과 가속도 파형을 나타내는 가속도 신호를 검출하였다. 각 샘플에 대해, 온도 40 °C 에서 측정을 실시하였다.

[0291] 얻어진 가진력과, 가속도 신호를 적분하여 얻어진 속도 신호에 기초하여, 가진점 (진동을 가한 적층체의 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, 측정용 샘플인 수지 조성물의, 40 °C 에서의 손실 계수를 구하였다.

표 3

	실시에 4	실시에 5	비교예 5	비교예 6	비교예 7
PP	90	90	90	90	90
TPE-2	10	—	—	—	—
TPE-3	—	10	—	—	—
TPE-4	—	—	10	—	—
TPE-5	—	—	—	10	—
TPE-6	—	—	—	—	10
손실 계수 (40°C)	0.09	0.08	0.06	0.06	0.05

[0292]

[0293] 표 2 의 결과로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1 ~ 3 의 블록 공중합체는, $\tan \delta$ 의 피크가 0 °C ~ +50 °C 의 범위에 있고, $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역의 최대 폭이 16 °C 미만인 것이며, 운동성 파라미터 M 이 0.01 ~ 0.25 초의 범위에 있고, 비구속형의 제진재로서 우수한 제진성을 나타내는 것이다. 또, 실시예의 블록 공중합체는, 10 °C, 1 Hz 에 있어서의 손실 탄성률 G'' 와, 30 °C, 1 Hz 에 있어서의 손실 탄성률 G'' 가, 모두 7.0×10^6 Pa 이상이며, 실사용의 범위를 넓게 커버하는 온도 영역에 있어서, 비구속형의 제진재로서 우수한 제진성을 구비하는 것을 나타내고 있다. 또, 표 3 의 결과로부터 분명한 바와 같이, 실시예 2 및 3 의 블록 공중합체가 첨가된 PP (실시예 4, 5) 는, 40 °C 에 있어서의 손실 계수가, 비교예 1 ~ 3 의 블록 공중합체가 첨가된 PP (비교예 5 ~ 7) 에 비해 높다. 요컨대, 전자는 후자에 비해, 비교적 고온에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0294] 한편, 비교예 1 ~ 4 의 블록 공중합체는, $\tan \delta$ 가 1.0 이상이 되는 일련의 온도 영역의 최대 폭이 16 °C 미만 이기는 하지만, $\tan \delta$ 의 피크가 0 °C ~ +50 °C 의 범위에 없고, 또, 운동성 파라미터 M 도 0.01 ~ 0.25 초의 범위로부터 벗어나 있어, 20 °C 및 40 °C 에 있어서의 손실 계수가 작고, 비구속형의 제진재로서의 제진성이 실시예 1 ~ 3 보다 떨어지는 것이다. 또, 비교예 1 ~ 4 의 블록 공중합체는, 10 °C, 1 Hz 에 있어서의 손실 탄성률 G'' 와, 30 °C, 1 Hz 에 있어서의 손실 탄성률 G'' 가, 모두 7.0×10^6 Pa 미만이며, 실사용의 범위를 넓게 커버하는 온도 영역에 있어서의 비구속형의 제진재로서의 제진성이 실시예의 것보다 떨어지는 것을 나타내고 있다. 특히, 비교예 2 는, $\tan \delta \geq 1$ 이 되는 온도 영역이 비교적 넓어, 구속형에서는 일정한 성능을 나타내는 것이 기대되지만, 비구속형에서의 손실 계수가 작아, 비구속형으로는 실사용이 어려운 것을 알 수 있다.

[0295] [실시예 6, 7, 비교예 8]

[0296] 상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7 을, 각각 하기 표 4 에 나타내는 질량비로, 폴리프로필렌-2 (PP-2) 와 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 °C 에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. PP-2 로는, 「Hypro-G PP-HP12」 (호모 폴리프로필렌, MFR [230 °C, 하중 2.16 kg (21N)] = 12 g/10 분, Entec Polymers 사

제조)를 사용하였다.

- [0297] 얻어진 조성물에 대해, JIS K 7244-4 (1999년)에 따라서, $\tan \delta$ 의 측정을 실시하였다. 구체적으로는, 얻어진 조성물을 사출 성형기(「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조)에 의해 사출 성형하여, 세로 50 mm × 가로 30 mm × 두께 1 mm의 시트를 제조하였다. 이 시트를 폭 5 mm × 길이 30 mm × 두께 1 mm로 잘라내어 샘플로 하였다.
- [0298] 그리고, 히타치 하이테크 사이언스사 제조 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여, 측정 온도 $-80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$, 주파수 10 Hz의 조건으로, 이 샘플에 대해, 0, 20, 40 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 인장 모드에서의 $\tan \delta$ 강도를 측정하였다.
- [0299] 또, JIS K 7161 (2014년)에 따라서, 각 샘플의 인장 강도 [MPa], 인장 파단 신도 [%], 및, 인장 탄성률 [MPa]을 측정하였다. 구체적으로는, 얻어진 폴리프로필렌 조성물을 사출 성형하여 JIS 다목적 시험편 A1을 제조하고, 인스트롱사 제조 만능 재료 시험기 5566형을 사용하여, 인장 강도 [MPa], 인장 파단 신도 [%], 및, 인장 탄성률 [MPa]을 측정하였다.
- [0300] 또한, 실시예 6, 7 및 비교예 8에서 얻어진 수지 조성물을 사용하여, 30 mm × 25 mm × 두께 5 mm 사이즈의 경도 측정용 시험편을 제조하고, JIS K 6253 (2012년)에 준하여, 듀로미터 경도계 타입 A GS-619R-G (주식회사 테크로크 제조)를 사용하여 듀로미터 경도 시험을 실시하고, 쇼어 A 경도를 측정하였다.
- [0301] 또한, 실시예 6, 7 및 비교예 8에서 얻어진 수지 조성물을 사용하여, JIS K 7210 (2014년)에 따라서, MFR을 측정하였다.
- [0302] 측정 결과를 이하의 표 4에 나타낸다. 또한, 표 4에는, 참고를 위해서, 참고예 1로서, PP-2 만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다. 참고예 1의 MFR의 수치가, PP-2로서 사용한 제품의 카탈로그값과 조금 상이한데, 이것은 측정 오차에 의한 것으로 생각된다

표 4

		참고예1	실시예6	실시예7	비교예8
수지 조성 [질량부]	폴리프로필렌-2	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
$\tan \delta$ (인장 모드, 10Hz)	0 $^{\circ}\text{C}$	0.17	0.24	0.18	0.16
	20 $^{\circ}\text{C}$	0.14	0.45	0.35	0.14
	40 $^{\circ}\text{C}$	0.14	0.23	0.36	0.15
인장 강도 [MPa]		31.5	30.3	31.0	27.0
인장 파단 신도 [%]		99	104	106	75
인장 탄성률 [MPa]		806	940	975	767
경도 (Shore A)		94.8	97.0	98.0	95.8
MFR (230 $^{\circ}\text{C}$, 2.16kg)		11.3	9.3	9.8	8.0

- [0303]
- [0304] 표 4에 나타내는 바와 같이, 실시예 1, 2의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 6, 7의 조성물은, 비교예 4의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 8의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 1의 조성물에 비해, 인장 파단 신도, 인장 탄성률, 경도가 높고, 또, 비교예 8의 조성물에 비해, 인장 강도 및 MFR의 값이 크다. 또, 실시예 6, 7의 조성물은, 역학 물성이나 용융 시의 유동성이 우수한 것에 더하여, 비교예 8이나 참고예 1의 조성물에 비해, 0 $^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에 있어서 $\tan \delta$ 의 값이 크고, 저온부터 비교적 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0305] [실시예 8, 9, 비교예 9]
- [0306] 상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7, 점착 부여 수지 및 수첨 파라핀계 오일을, 하기 표 5에 나타내는 질량비로 배합하고, 2축 압출기를 사용하여 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 용융 혼련함으로써 수첨 블록 공중합체 조성물(점점착

제)을 얻었다. 점착 부여 수지로는, 「알콘 P-125」(아라카와 화학 공업 주식회사 제조)를 사용하고, 수첨 파라핀계 오일로는, 「다이아나 프로세스 오일 PW-32」(40℃에 있어서의 동점도 : 31 mm²/s, 이데미즈 홍산 주식회사 제조)를 사용하였다.

[0307] 얻어진 조성물에 대해, JIS K7244-10 (2005년)에 따라서, $\tan \delta$ 의 측정을 실시하였다. 구체적으로는, 얻어진 수지 조성물을, 사출 성형기(「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조)에 의해 사출 성형하여, 세로 50 mm × 가로 30 mm × 두께 1 mm의 시트를 제조하였다. 이 시트를 직경 8 mm의 원판 형상으로 잘라낸 것을 샘플로 하고, 변형 제어형 동적 점탄성 장치「ARES-G2」(TA 인스트루먼트사 제조)를 사용하고, 직경 8 mm의 평면 플레이트에 상기 샘플을 사이에 끼우고, 변형량 0.1%, 주파수 1 Hz로 진동을 부여하고, -70℃에서 100℃까지 3℃/분으로 승온하여 전단 모드로 측정함으로써 0, 20, 40℃에 있어서의 $\tan \delta$ 강도를 측정하였다.

[0308] 또, 길이 75 mm × 폭 25 mm × 두께 1 mm의 스테인리스(SUS)판과, 상기에서 제조한 조성물의 시트와, 두께 50 μ m의 폴리에틸렌테레프탈레이트 시트(PET)를 이 순서로 겹치고, 외측 치수 200 mm × 200 mm, 내측 치수 150 mm × 150 mm, 두께 2 mm의 금속제 스페이서의 중앙부에 배치하였다. 이 겹친 시트와 금속제 스페이서를 폴리테트라플루오로에틸렌제 시트로 사이에 끼우고, 추가로 외측으로부터 금속판으로 사이에 끼우고, 압축 성형기를 사용하여, 온도 160℃의 조건하, 하중 20 kgf/cm²로 3분간 압축 성형함으로써, PET/블록 공중합체 조성물/SUS 판으로 이루어지는 적층체를 얻었다.

[0309] 상기에서 제조한 적층체에 대해, 인스트롱사 제조「인스트론 5566」을 사용하여, JIS K6854-2에 준하여, 접착 각도 180°, 인장 속도 100 mm/min의 조건으로 40℃에서의 박리 접착 강도 시험을 실시하고, 접착 강도(박리 강도)를 측정하였다.

[0310] 측정 결과를 이하의 표 5에 나타낸다.

표 5

		실시에 8	실시에 9	비교예 9
공중합체 조성 [질량부]	TPE-1	40	—	—
	TPE-2	—	40	—
	TPE-7	—	—	40
	점착 부여 수지	40	40	40
	수첨 파라핀계 오일	20	20	20
$\tan \delta$ (전단 모드, 1Hz)	0℃	0.5	0.2	0.04
	20℃	2.1	1.7	0.02
	40℃	0.4	1.8	0.03
SUS에 대한 40℃ 박리 강도 [N/25mm]		17	23	6

[0311]

[0312] 표 5로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 8, 9의 조성물은, 비교예 4의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 9의 조성물에 비해, 0 ~ 40℃에서 높은 $\tan \delta$ 를 나타내고, 40℃에서의 박리 강도가 우수하다. 실시예 8, 9의 조성물은, 폭넓은 온도 범위에 있어서 체진성을 구비하는 점접착제로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0313] [실시예 10, 11, 비교예 10]

[0314] 상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7, 및 수첨 파라핀계 오일을, 하기 표 6에 나타내는 질량비로 배합하고, 2축 압출기를 사용하여 200℃에서 용융 혼련함으로써 수첨 블록 공중합체 조성물을 얻었다. 수첨 파라핀계 오일로는, 「다이아나 프로세스 오일 PW-32」, (이데미즈 홍산 주식회사 제조)를 사용하였다.

[0315] 얻어진 조성물에 대해, 실시예 8과 동일한 순서로, 측정 온도 -70℃ ~ 100℃, 주파수 1 Hz의 조건에서의, 0, 20, 40℃에 있어서의 전단 모드에서의 $\tan \delta$ 의 측정을 실시하였다.

[0316] 측정 결과를 이하의 표 6에 나타낸다.

표 6

		실시에 10	실시에 11	비교예 10
공중합체 조성 [질량부]	TPE-1	90	—	—
	TPE-2	—	90	—
	TPE-7	—	—	90
	수첨 파라핀계 오일	10	10	10
tanδ (전단 모드, 1Hz)	0℃	0.2	0.1	0.04
	20℃	1.3	1.8	0.03
	40℃	0.3	0.5	0.04

[0317]

[0318]

표 6 으로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 10, 11 의 조성물은, 비교예 4 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 10 의 조성물에 비해, 0 ~ 40 ℃ 에서 높은 tanδ 를 나타내고 있고, 제진성 및 충격 흡수성이 우수한 것을 알 수 있다. 따라서, 실시예 10, 11 의 조성물은, 구두창의 쿠션재 등에 적합하게 사용할 수 있다.

[0319]

[실시에 12, 13, 비교예 11]

[0320]

상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7, 유리 섬유, 폴리프로필렌-3 (PP-3) 및 폴리프로필렌-4 (PP-4) 를, 하기 표 7 에 나타내는 질량비로 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 유리 섬유를 함유하는 수지 조성물을 얻었다. 또한, 유리 섬유는, 닛폰 전기 유리 주식회사 제조 「츄드 스트랜드 T-480」 을 사용하여, 2 축 압출기의 도중부터 사이드 피드하였다. PP-3 으로는, 블록 폴리프로필렌 「프라임 폴리프로 J705UG」 (주식회사 프라임 폴리머 제조) 를 사용하고, PP-4 로는, 미즈이 화학 주식회사 제조 아드마 QE840 을 사용하였다.

[0321]

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

[0322]

다음으로, 손실 계수 측정 시스템 (브뤼엘 케아사 제조 가진기 4809 형 ; 임피던스 헤드 80001 형) 에 상기 샘플을 세트하였다. 임피던스 헤드에 내장된 가진력 검출기의 선단부에, 상기 샘플의 중앙부에 접촉한 컨택트 칩을 장착하였다. 주파수 0 ~ 8,000 Hz 의 범위에서 상기 적층체의 중앙부에 진동을 부여하고, 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.

[0323]

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, 저주파수측에서 세어 두번째 피크 (2nd mode) 의 반치전폭으로부터, 각 샘플의, 각각의 온도에서의 손실 계수를 구하였다. 또한, 손실 계수의 값이 클수록 제진 효과가 높은 것을 나타낸다.

[0324]

또, 실시예 12, 13 및 비교예 11 에서 얻어진 조성물에 대해, 실시예 6 과 동일한 방법으로, 인장 강도 [MPa] 및 인장 파단 신도 [%] 를 측정하였다.

[0325]

또한, 각 조성물을, 사출 성형기 (「EC75SX」, 토시바 기계 주식회사 제조) 에 의해 사출 성형하여 JIS 다목적 시험편 A1 을 제조하였다. 그 중앙부 (길이 80 mm × 폭 10 mm × 두께 4 mm) 를 사용하여, JIS K 7171 (ISO 178) 에 기초하여, 만능 시험기 (인스트롱사 제조, 5566 형) 를 사용하여 굽힘 강도 시험을 실시하고, 굽힘 강도 [MPa] 와 굽힘 탄성률 [MPa] 을 측정하였다.

[0326]

결과를 표 7 에 나타낸다. 또한, 표 7 에는, 참고를 위해서, 수첨 블록 공중합체를 포함하지 않는 경우 (요컨대, PP-3, PP-4 및 유리 섬유만인 경우) 의 측정값도 참고예 2 로서 나타내고 있다.

표 7

		참고예 2	실시에 12	실시에 13	비교예 11
수지 조성 [질량부]	폴리프로필렌 -3	68	58	58	58
	폴리프로필렌 -4	2	2	2	2
	유리 섬유	30	30	30	30
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
손실 계수 (0℃)		0.0291	0.038	0.020	0.0293
손실 계수 (20℃)		0.0361	0.068	0.036	0.0315
손실 계수 (40℃)		0.0255	0.044	0.060	0.0280
손실 계수 (60℃)		0.0289	0.033	0.043	0.0231
손실 계수 (80℃)		0.0222	0.032	0.033	0.0248
손실 계수 (100℃)		0.0263	0.037	0.038	0.0306
인장 강도 [MPa]		74.0	69.6	71.2	61.6
인장 파단 신도 [%]		2.0	2.7	2.3	3.1
굽힘 강도 [MPa]		117.8	105.5	110.3	95.5
굽힘 탄성률 [MPa]		6390	5520	5780	5260

[0327]

[0328]

표 7로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 12, 13의 조성물은, 비교예 4의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 11의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 2의 조성물에 비해, 인장 파단 신도가 크고, 또, 비교예 11의 조성물에 비해, 인장 강도, 굽힘 강도 및 굽힘 탄성률의 값이 크다. 게다가, 실시예 12, 13의 조성물은, 비교예 11이나 참고예 2의 조성물에 비해, 20℃ ~ 100℃의 폭넓은 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 상온부터 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 12의 조성물은, 비교예 11의 조성물이나 참고예 2의 조성물에 비해, 0℃에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0329]

[실시예 14, 15, 비교예 12]

[0330]

상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7을, 각각 하기 표 8에 나타내는 질량비로, 폴리에틸렌과 배합하고, 2축 압출기를 사용하여 200℃에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. 폴리에틸렌으로는, 「Hypel PEHD 8」(고밀도 폴리에틸렌, MFR [190℃, 하중 2.16 kg (21N)] 6.6/10분, Entec Polymers 사 제조)을 사용하였다.

[0331]

얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 6과 동일한 순서로, 측정 온도 -80℃ ~ 100℃, 주파수 10 Hz의 조건에서의, 0, 20, 40℃에 있어서의 인장 모드에서의 tanδ 강도와, 인장 강도 [MPa]와, 인장 파단 신도 [%]와, 쇼어 A 경도를 측정하였다. 또, MFR에 대해서는, 온도를 190℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 6과 동일한 순서로 측정을 실시하였다.

[0332]

측정 결과를 이하의 표 8에 나타낸다. 또한, 표 8에는, 참고를 위해서, 참고예 3으로서, 폴리에틸렌만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 8

		참고예 3	실시에 14	실시에 15	비교예 12
수지 조성 [질량부]	폴리에틸렌	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
tanδ (인장 모드, 10Hz)	0℃	0.17	0.24	0.18	0.16
	20℃	0.14	0.45	0.33	0.14
	40℃	0.14	0.23	0.35	0.15
인장 강도 [MPa]		19.8	24.3	24.4	22.8
인장 파단 신도 [%]		222	835	824	784
경도 (Shore A)		96	97	97	95
MFR (190℃, 2.16kg)		6.6	5.8	5.6	4.5

[0333]

[0334]

표 8로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 14, 15의 조성물은, 비교예 4의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 12의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 3의 조성물에 비해, 인장 강도, 인장 파단 신도, 경도의 값이 크고, 또, 비교예 12의 조성물에 비해, MFR의 값이 크다. 게다가, 실시예 14, 15의 조성물은, 0℃ ~ 40℃의 온도 범위에 있어서, 비교예 12나 참고예 3의 조성물에 비해 tanδ의 값이 크고, 저온부터 비교적 고온까지의 폭넓은 온도 영역에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0335]

[실시예 16 ~ 18, 비교예 13]

[0336]

블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7, 에틸렌프로필렌디엔 고무 (EPDM), 에틸렌비닐아세테이트 공중합체 (EVA), 충전제 1, 충전제 2 및 가소제를, 각각 하기 표 9에 나타내는 질량비로 배합하고, 니더를 사용하여, 온도 120℃에서 용융 혼합하여 마스터 배치를 얻었다.

[0337]

얻어진 마스터 배치에, 하기 표 9에 나타내는 질량비로 가교제 및 발포제를 첨가하고, 물 온도 110℃에서 물 혼련하여 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물을, 두께 10mm의 금형을 사용하여 164℃에서 15분간 프레스 처리하여 발포 성형체를 얻었다.

[0338]

EPDM으로는, 스미토모 화학 주식회사 제조 「에스프렌 501A」를 사용하였다.

[0339]

EVA로는, 토소 주식회사 제조 「울트라센 640」을 사용하였다.

[0340]

가교제로는, 퍼옥사이드계 가교제 (제품명 「과카독스 14/40」, 카야쿠 아크조 주식회사 제조) (비스(t-부틸디옥시이소프로필)벤젠 (40질량%), 탄산칼슘 (55.3질량%), 무정 실리카 회석품 (4.7질량%)으로 이루어지는 혼합물)를 사용하였다.

[0341]

발포제로는, 아조디카르본아미드계 복합 발포제 (제품명 「셀마이크 CAP-500」, 산료 화성 주식회사 제조) (분해 온도 155℃, 가스량 : 160 ml/g)를 사용하였다.

[0342]

충전제 1로는, 탄산칼슘을 사용하였다.

[0343]

충전제 2로는, 카본 블랙을 사용하였다.

[0344]

가소제로는, 이데미츠 홍산 주식회사 제조 「다이아나 프로세스 오일 PW-380」을 사용하였다.

[0345]

얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 6과 동일한 순서로, 측정 온도 -80℃ ~ 100℃, 주파수 10 Hz의 조건에서의, 0, 20, 40℃에 있어서의 인장 모드에서의 tanδ 강도를 측정하였다.

[0346]

측정 결과를 이하의 표 9에 나타낸다. 또한, 표 9에는, 참고를 위해서, 참고예 4로서, EPDM, 가교제, 발포제, 충전제 1, 충전제 2 및 가소제만을 사용한 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 9

		참고예4	실시에 16	실시에 17	실시에 18	비교예 13
수지 조성 [질량부]	EPDM	34	24	24	—	24
	EVA	—	—	—	24	—
	TPE-1	—	30	—	—	—
	TPE-2	—	—	30	30	—
	TPE-7	—	—	—	—	30
	가교제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	발포제	5	5	5	5	5
	충전재 1	20	14	14	14	14
	충전재 2	20	14	14	14	14
	가소제	20	14	14	14	14
tan δ (인장 모드 , 10Hz)	0℃	0.18	0.32	0.23	0.26	0.17
	20℃	0.15	1.01	0.69	0.71	0.16
	40℃	0.15	0.41	0.72	0.73	0.15

[0347]

[0348]

표 9 부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 16 ~ 18 의 조성물은, 비교예 4 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 13 의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 4 의 조성물에 비해, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서 tan δ 의 값이 크고, 저온부터 비교적 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0349]

[실시예 19, 20, 비교예 14]

[0350]

상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7 을, 각각 하기 표 10 에 나타내는 질량비로, 올레핀계의 가교형 열가소성 엘라스토머 (TPV) 와 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 230 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. TPV 로는, 「산토프렌 201-55」 (MFR [230 ℃, 하중 2.16 kg (21N)] 3.1 g/10 분, 엑슨모빌사 제조) 를 사용하였다.

[0351]

얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 6 과 동일한 순서로, 측정 온도 -80 ℃ ~ 100 ℃, 주파수 10 Hz 의 조건에서의, 0, 20, 40 ℃ 에 있어서의 인장 모드에서의 tan δ 강도와, 인장 강도 [MPa] 및 인장 파단 신도 [%] 와, 쇼어 A 경도와, MFR 을 측정하였다.

[0352]

측정 결과를 이하의 표 10 에 나타낸다. 또한, 표 10 에는, 참고를 위해서, 참고예 5 로서, TPV 만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 10

		참고예 5	실시에 19	실시에 20	비교예 14
수지 조성 [질량부]	TPV	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
tan δ (인장 모드 , 10Hz)	0℃	0.15	0.22	0.18	0.14
	20℃	0.13	0.41	0.30	0.14
	40℃	0.13	0.19	0.31	0.13
인장 강도 [MPa]		3.4	3.4	3.4	3.2
인장 파단 신도 [%]		202	385	391	262
경도 (Shore A)		60.0	59.0	58.0	59.8
MFR (230℃, 2.16kg)		3.1	7.6	8.3	2.0

[0353]

[0354] 표 10 으로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 19, 20 의 조성물은, 비교예 4 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 14 의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 5 의 조성물에 비해, 인장 파단 신도 및 MFR 의 값이 크고, 또, 비교예 14 의 조성물에 비해, 인장 강도의 값이 크다. 게다가, 실시예 19, 20 의 조성물은, 비교예 14 나 참고예 5 의 조성물에 비해 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서 $\tan \delta$ 의 값이 크고, 저온부터 비교적 고온까지의 폭넓은 온도 영역에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0355] [실시예 21, 22, 비교예 15]

[0356] 상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7 을, 각각 하기 표 11 에 나타내는 질량비로, ABS 수지와 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 230 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. ABS 수지로는, 「테크노 ABS 110N」 (테크노 UMG 주식회사 제조) 을 사용하였다.

[0357] 얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 12 와 동일한 순서로, 측정 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 의 손실 계수를 측정하였다.

[0358] 측정 결과를 이하의 표 11 에 나타낸다. 또한, 표 11 에는, 참고를 위해서, 참고예 6 으로서, ABS 수지만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 11

		참고예 6	실시예 21	실시예 22	비교예 15
수지 조성 [질량부]	ABS수지	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
손실 계수 (0℃)		0.006	0.019	0.011	0.008
손실 계수 (20℃)		0.007	0.038	0.018	0.007
손실 계수 (40℃)		0.010	0.027	0.045	0.011

[0359]

[0360] 표 11 로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 21, 22 의 조성물은, 비교예 4 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 15 의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 6 의 조성물에 비해, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서, 손실 계수의 값이 비교예 15 나 참고예 6 의 조성물에 비해 크고, 저온부터 비교적 고온까지의 폭넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0361] [실시예 23, 24, 비교예 16]

[0362] 상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7 을, 각각 하기 표 12 에 나타내는 질량비로, 나일론 6 과 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 250 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. 나일론 6 으로는, 「UBE 나일론 1013B」 (우베 흥산 주식회사 제조) 를 사용하였다.

[0363] 얻어진 조성물에 대해, 상기 서술한 실시예 12 와 동일한 순서로, 측정 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 의 손실 계수를 측정하였다.

[0364] 측정 결과를 이하의 표 12 에 나타낸다. 또한, 표 12 에는, 참고를 위해서, 참고예 7 로서, 나일론 6 만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 12

		참고예 7	실시에 23	실시에 24	비교예 16
수지 조성 [질량부]	나일론 6	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
손실 계수 (0℃)		0.02	0.04	0.03	0.02
손실 계수 (20℃)		0.03	0.08	0.05	0.03
손실 계수 (40℃)		0.09	0.10	0.11	0.07

[0365]

[0366]

표 12로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 23, 24의 조성물은, 비교예 4의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 16의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 7의 조성물에 비해, 0℃ ~ 40℃의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 저온부터 비교적 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0367]

[실시에 25, 26, 비교예 17]

[0368]

상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7을, 각각 하기 표 13에 나타내는 질량비로, 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT)와 배합하고, 2축 압출기를 사용하여 270℃에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. PBT로는, 「토텐 1401X31」(도레이 주식회사 제조)을 사용하였다.

[0369]

얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 12와 동일한 순서로, 측정 온도 0℃, 20℃, 40℃의 손실 계수를 측정하였다.

[0370]

측정 결과를 이하의 표 13에 나타낸다. 또한, 표 13에는, 참고를 위해서, 참고예 8로서, PBT 만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 13

		참고예 8	실시에 25	실시에 26	비교예 17
수지 조성 [질량부]	PBT	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
손실 계수 (0℃)		0.0077	0.0180	0.0080	0.0092
손실 계수 (20℃)		0.0076	0.0440	0.0120	0.0073
손실 계수 (40℃)		0.0202	0.0290	0.0490	0.0168

[0371]

[0372]

표 13에 나타내는 바와 같이, 실시예 1, 2의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 25, 26의 조성물은, 비교예 4의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 17의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 8의 조성물에 비해, 20℃ ~ 40℃의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 상온부터 비교적 고온까지의 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 25의 조성물은, 비교예 17의 조성물이나 참고예 8의 조성물에 비해, 0℃에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0373]

[실시에 27, 28, 비교예 18]

[0374]

상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7을, 각각 하기 표 14에 나타내는 질량비로, 폴리카보네이트와 배합하고, 2축 압출기를 사용하여 280℃에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. 폴리카보네이트로는, 「유피론 S3000」(미츠비시 엔지니어링 플라스틱 주식회사 제조)을 사용하였다.

[0375] 얻어진 조성물에 대해, 상기 서술한 실시예 12 와 동일한 순서로, 측정 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 의 손실 계수를 측정하였다.

[0376] 측정 결과를 이하의 표 14 에 나타낸다. 또한, 표 14 에는, 참고를 위해서, 참고예 9 로서, 폴리카보네이트 만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 14

		참고예 9	실시예 27	실시예 28	비교예 18
수지 조성 [질량부]	폴리카보네이트	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
손실 계수(0℃)		0.013	0.020	0.013	0.013
손실 계수(20℃)		0.008	0.038	0.021	0.008
손실 계수(40℃)		0.006	0.019	0.031	0.006

[0377]

[0378] 표 14 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1, 2 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 27, 28 의 조성물은, 비교예 4 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 18 의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 9 의 조성물에 비해, 0 ℃ ~ 40 ℃ 의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 동일하거나 크고, 저온부터 비교적 고온까지의 넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0379] [실시예 29, 30, 비교예 19]

[0380] 상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7 을, 각각 하기 표 15 에 나타내는 질량비로, 폴리아세탈 (POM) 과 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. 폴리아세탈로는, 「듀라콘 M90-44」 (폴리플라스틱 주식회사 제조) 를 사용하였다.

[0381] 얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 12 와 동일한 순서로, 측정 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃, 60 ℃, 80 ℃, 100 ℃ 의 손실 계수를 측정하였다.

[0382] 측정 결과를 이하의 표 15 에 나타낸다. 또한, 표 15 에는, 참고를 위해서, 참고예 10 으로서, POM 만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 15

		참고예 10	실시예 29	실시예 30	비교예 19
수지 조성 [질량부]	POM	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
손실 계수(0℃)		0.017	0.023	0.017	0.019
손실 계수(20℃)		0.018	0.075	0.020	0.019
손실 계수(40℃)		0.019	0.019	0.087	0.021
손실 계수(60℃)		0.023	0.025	0.026	0.021
손실 계수(80℃)		0.021	0.029	0.028	0.022
손실 계수(100℃)		0.025	0.039	0.041	0.026

[0383]

[0384] 표 15 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1, 2 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 29, 30 의 조성물은, 비교예 4 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 19 의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 10 의 조성물에 비해, 0 ℃ ~ 100 ℃ 의 온도 범위에 있어서, 손실 계수의 값이 동등하거나 크고, 저온부터 고온까지의 폭넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0385] [실시예 31, 32, 비교예 20]

[0386] 상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7 을, 각각 하기 표 16 에 나타내는 질량비로, 폴리페닐렌에테르 (PPE) 및 폴리스티렌과 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 250 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. PPE 로는, 「NORYL640」 (SABIC 사 제조) 을 사용하였다. 폴리스티렌으로는, 「토요 스티롤 G210C」 (토요 스티렌 주식회사 제조) 를 사용하였다.

[0387] 얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 12 와 동일한 순서로, 측정 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃, 60 ℃, 80 ℃, 100 ℃ 의 손실 계수를 측정하였다.

[0388] 측정 결과를 이하의 표 16 에 나타낸다. 또한, 표 16 에는, 참고를 위해서, 참고예 11 로서, PPE 및 폴리스티렌만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 16

		참고예11	실시예31	실시예32	비교예20
수지 조성 [질량부]	PPE	50	45	45	45
	폴리스티렌	50	45	45	45
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
손실 계수 (0℃)		0.006	0.025	0.008	0.019
손실 계수 (20℃)		0.007	0.051	0.022	0.013
손실 계수 (40℃)		0.010	0.025	0.0411	0.013
손실 계수 (60℃)		0.013	0.018	0.051	0.016
손실 계수 (80℃)		0.017	0.048	0.046	0.020
손실 계수 (100℃)		0.021	0.041	0.045	0.025

[0389]

[0390] 표 16 으로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 31, 32 의 조성물은, 비교예 4 의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 20 의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 11 의 조성물에 비해, 20 ℃ ~ 100 ℃ 의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 상온부터 고온까지의 폭넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 31 의 조성물은, 비교예 20 의 조성물이나 참고예 11 의 조성물에 비해, 0 ℃ 에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0391] [실시예 33, 34, 비교예 21]

[0392] 상기 블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7 을, 각각 하기 표 17 에 나타내는 질량비로, 나일론 6, PPE 및 무수 말레산과 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 270 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. 나일론 6 으로는, 「UBE 나일론 1013B」 (우베 흥산 주식회사 제조) 를 사용하였다. PPE 로는, 「NORYL640」 (SABIC 사 제조) 을 사용하였다.

[0393] 얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 12 와 동일한 순서로, 측정 온도 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 의 손실 계수를 측정하였다.

[0394] 측정 결과를 이하의 표 17 에 나타낸다. 또한, 표 17 에는, 참고를 위해서, 참고예 12 로서, 나일론 6, PPE 및 무수 말레산만을 사용하여 제조한 조성물의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 17

		참고예 12	실시에 33	실시에 34	비교예 21
수지 조성 [질량부]	나일론 6	50	45	45	45
	PPE	50	45	45	45
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
	무수 말레인산	0.5	0.5	0.5	0.5
손실 계수 (0℃)		0.010	0.029	0.010	0.013
손실 계수 (20℃)		0.010	0.051	0.023	0.011
손실 계수 (40℃)		0.013	0.023	0.043	0.012

[0395]

[0396]

표 17로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1, 2의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 33, 34의 조성물은, 비교예 4의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 21의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 12의 조성물에 비해, 20℃ ~ 40℃의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 상온부터 비교적 고온까지의 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 33의 조성물은, 비교예 21의 조성물이나 참고예 12의 조성물에 비해, 0℃에 있어서도 손실 계수의 값이 크고, 저온에서도 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0397]

[실시예 35, 36, 비교예 22]

[0398]

블록 공중합체 TPE-1, TPE-2, TPE-7을, 각각 하기 표 18에 나타내는 질량비로, 폴리페닐렌술폰파이드(PPS)와 배합하고, 2축 압출기를 사용하여 300℃에서 용융 혼련함으로써 수지 조성물을 얻었다. PPS로는, 「토렐리나 A900」(도레이 주식회사 제조)을 사용하였다.

[0399]

얻어진 조성물을, 상기 서술한 실시예 12와 동일한 순서로, 측정 온도 0℃, 20℃, 40℃, 60℃의 손실 계수를 측정하였다.

[0400]

측정 결과를 이하의 표 18에 나타낸다. 또한, 표 18에는, 참고를 위해서, 참고예 13으로서, PPS 만인 경우의 측정 데이터도 게재하고 있다.

표 18

		참고예 13	실시예 35	실시예 36	비교예 22
수지 조성 [질량부]	PPS	100	90	90	90
	TPE-1	—	10	—	—
	TPE-2	—	—	10	—
	TPE-7	—	—	—	10
손실 계수 (0℃)		0.008	0.011	0.025	0.008
손실 계수 (20℃)		0.008	0.015	0.035	0.007
손실 계수 (40℃)		0.006	0.024	0.030	0.006
손실 계수 (60℃)		0.007	0.018	0.027	0.007

[0401]

[0402]

표 18에 나타내는 바와 같이, 실시예 1, 2의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 실시예 35, 36의 조성물은, 비교예 4의 블록 공중합체를 사용하여 제조된 비교예 22의 조성물이나, 블록 공중합체를 포함하지 않는 참고예 13의 조성물에 비해, 0℃ ~ 60℃의 온도 범위에 있어서의 손실 계수의 값이 크고, 저온부터 고온까지의 폭넓은 온도 범위에서 높은 제진성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0403]

[실시예 39 ~ 43, 비교예 23]

[0404]

블록 공중합체 TPE-7, TPE-8, TPE-9를, 각각 수첨 파라핀계 오일 및 폴리올레핀 수지와, 하기 표 19에 나타내

는 질량비로 배합하고, 2 축 압출기를 사용하여 200 ℃ 에서 용융 혼련함으로써 수침 블록 공중합체 조성물을 얻었다. 수침 파라핀계 오일로는, 「다이아나 프로세스 오일 PW-32」 (40 ℃ 에 있어서의 동점도 : 31 mm²/s, 이데미츠 홍산 주식회사 제조) 를 사용하고, 폴리올레핀 수지로는, 「프라임 폴리프로 F327」 (멜트 플로레이트 (MFR) [230 ℃, 하중 2.16 kg (21N)] = 7 g/10 분, 주식회사 프라임 폴리머 제조) 을 사용하였다.

[0405] 얻어진 조성물에 대해, 실시예 8 과 동일한 방법으로, 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 에 있어서의 전단 모드의 tan δ 강도를 측정하였다. 또한, 70 ℃, 100 ℃ 및 120 ℃ 에 있어서의 압축 영구 변형을, 이하의 방법으로 측정하였다. 얻어진 조성물을 압축 성형기에 의해 200 ℃, 3 분간 압축 성형하고, 직경 13.0 ± 0.5 mm, 두께 6.3 ± 0.3 mm 의 원기둥 형상 시험편을 제조한 후, 이 원기둥 형상 시험편을 사용하여, JIS K 6262 에 준거하여, 상기의 각각의 온도에 있어서, 25 % 압축 변형을 22 시간 유지한 후에 압축 영구 변형을 측정하였다. 이 값이 작을수록 고온에서의 압축 영구 변형이 우수하다. 얻어진 tan δ 강도와 압축 영구 변형의 측정 결과는 이하의 표 19 에 나타낸다.

[0406] 표 19 로부터 분명한 바와 같이 실시예 37 또는 38 의 블록 공중합체 (TPE-8 및 TPE-9) 를 사용하여 제조된 실시예 39 ~ 43 의 조성물은 비교예 4 의 블록 공중합체 (TPE-7) 을 사용하여 제조된 비교예 23 의 조성물에 비해, 0 ~ 40 ℃ 에 있어서 높은 tan δ 를 나타냈다. 실시예 39 ~ 43 의 조성물의 70 ℃, 100 ℃ 및 120 ℃ 에 있어서의 압축 영구 변형 값이 모두에 있어서 60 % 이하였다. 또, 이 압축 영구 변형 값은, 상기 온도 범위에서 65 % 이하가 되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 % 이하, 더욱 바람직하게는 55 % 이하이다. 압축 영구 변형이 바람직한 범위 내이기 때문에, 실시예의 조성물로 이루어지는 성형체가 고온에서 압축 영구 변형 내성이 우수한 것을 알 수 있다.

표 19

		실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	비교예 23
수지 조성 [질량부]	TPE-8	45	40	40	25	—	—
	TPE-9	—	—	—	—	40	—
	TPE-7	—	—	—	—	—	40
	수침 파라핀계 오일	45	40	20	63	20	40
	폴리올레핀 수지	10	20	40	12	40	20
tan δ (전단 모드, 1Hz)	0℃	0.4	0.4	0.5	1.1	0.3	0.04
	20℃	1.8	1.6	1.7	0.8	0.6	0.03
	40℃	0.4	0.3	0.3	0.2	1.4	0.05
압축 영구 변형 (%)	70℃	25	35	54	25	38	85
	100℃	44	48	55	43	50	98
	120℃	46	49	57	50	52	100

[0407]

[0408] 산업상 이용가능성

[0409] 본 발명의 블록 공중합체 및 수지 조성물은, 제진재, 차음재, 구두창 재료, 플로어재, 기어, 기어 박스, 제진 도료, 접착제, 자동차용 다이렉트 그레이징 접착제 또는 점착제 등으로서 유용하다. 또한, 자동차 부품으로는, 예를 들어, 서모스탯 하우스, 라디에이터 탱크, 라디에이터 호스, 워터 아울렛, 워터 펌프 하우스, 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, 쿼 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 텐서너, 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 램프, 도어 미러 스테이, 도어 미러 브래킷, 이너 미러 스테이, 루프 레일, 엔진 마운트 브래킷, 에어클리너의 인레이트 파이프, 도어 체커, 플라스틱 체인, 엠블럼, 클립, 브레이크 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 등을 들 수 있다.

[0410] 또, 가전 분야에 있어서의 텔레비전, 블루레이 레코더나 HDD 레코더 등의 각종 레코더류, 프로젝터, 게임기, 디

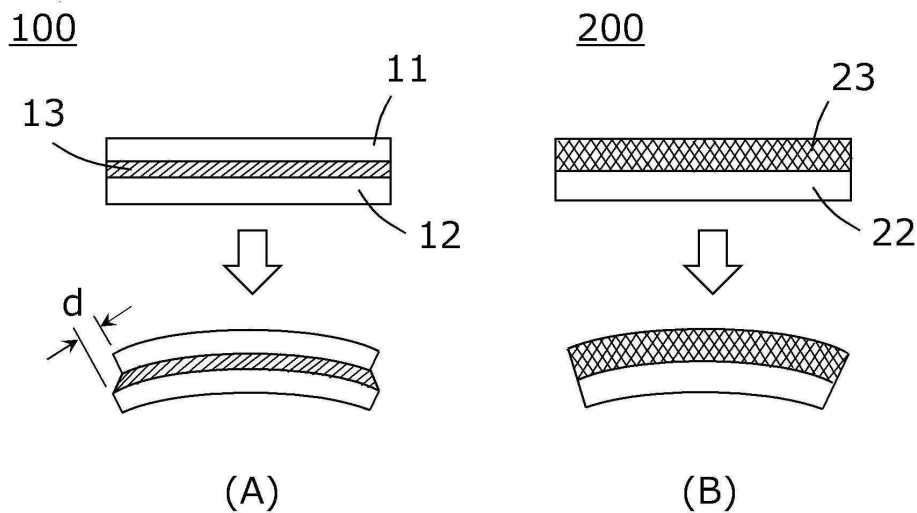
지털 카메라, 홈 비디오, 안테나, 스피커, 전자 사전, IC 레코더, FAX, 복사기, 전화기, 도어 폰, 밥솥, 전자 레인지, 오븐 레인지, 냉장고, 식기 세척기, 식기 건조기, IH 쿡킹 히터, 핫 플레이트, 청소기, 세탁기, 충전기, 미싱, 다리미, 건조기, 전동 자전거, 공기 청정기, 정수기, 전동 칫솔, 조명 기구, 에어컨, 에어컨의 실외기, 제습기, 가습기 등의 각종 전기 제품에 있어서의, 접착제 또는 점착제, 시일재, 패킹, O 링, 벨트, 방음재 등으로서도 유용하다.

부호의 설명

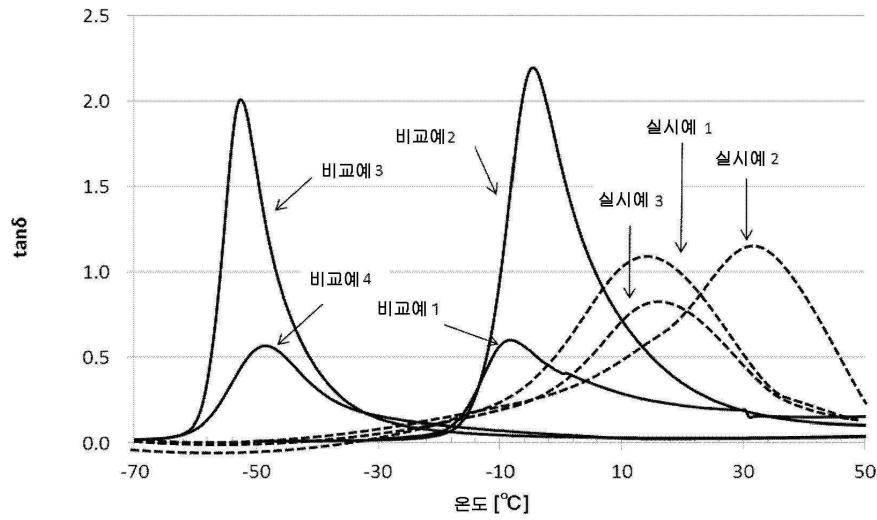
- [0411]
- 11 : 구속판
 - 12 : 기재
 - 13 : 제진재
 - 22 : 기재
 - 23 : 제진재
 - 100 : 구속형의 제진 재료인 적층체
 - 200 : 비구속형의 제진 재료인 적층체

도면

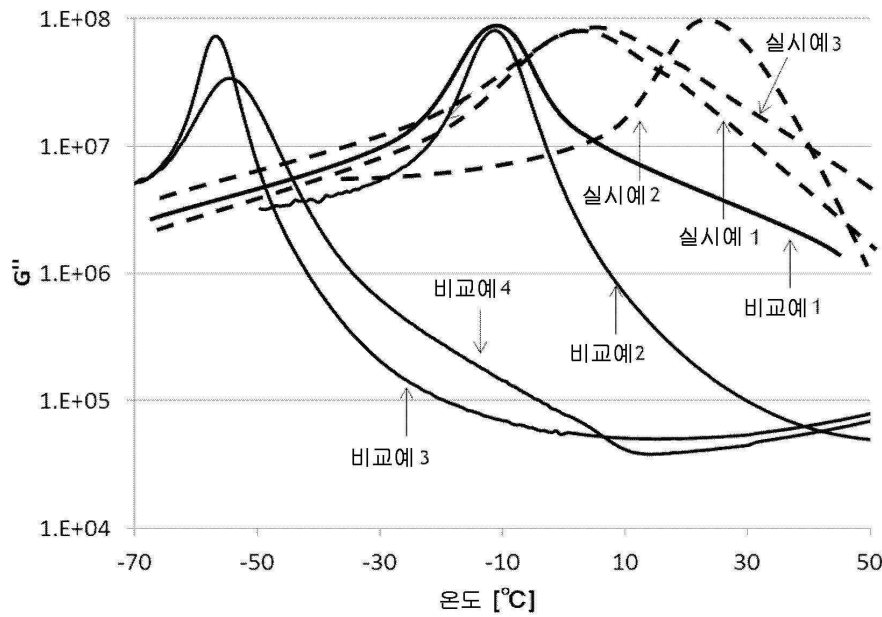
도면1



도면2



도면3



도면4

