



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109071860 B

(45) 授权公告日 2022.04.26

(21) 申请号 201780030074.1

有嶋裕之 小石川淳

(22) 申请日 2017.05.17

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109071860 A

代理人 马倩 杨思捷

(43) 申请公布日 2018.12.21

(51) Int.CI.

C08J 9/04 (2006.01)

2016-100001 2016.05.18 JP

C08L 23/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 23/16 (2006.01)

2018.11.15

C08L 53/02 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B60J 10/70 (2006.01)

PCT/JP2017/018595 2017.05.17

C08F 297/04 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02017/200026 JA 2017.11.23

CN 100439432 C, 2008.12.03

(73) 专利权人 株式会社可乐丽

US 2009312449 A1, 2009.12.17

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

JP 2003306567 A, 2003.10.31

(72) 发明人 森下义弘 加藤真裕 千田泰史

CN 102549054 A, 2012.07.04

(54) 发明名称

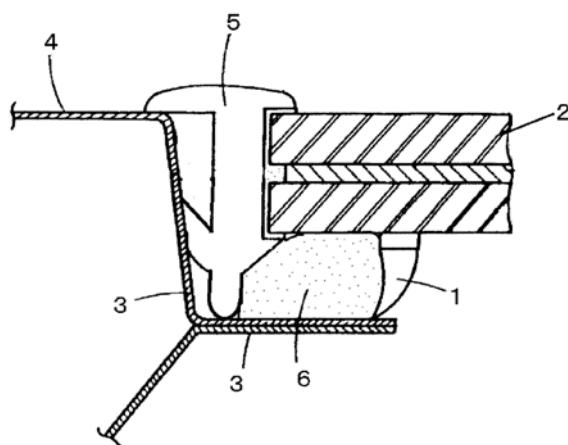
审查员 程星光

发泡成型体、密封橡胶、密封橡胶和面板的复合体、使声音透射损失增大的方法

权利要求书2页 说明书35页 附图5页

(57) 摘要

提供提高面板的减振性和隔音性,可实现面板的轻量化的发泡成型体、密封橡胶、密封橡胶和面板的复合体、使声音透射损失增大的方法。树脂组合物的发泡成型体,其含有嵌段共聚物(I),所述嵌段共聚物具有主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元形成的聚合物嵌段(A)、和其它聚合物嵌段(B),按照JIS K7244-10(2005年)在试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70℃~70℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测定得到的tan δ的峰位温度为-50~50℃,基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000~500,000;选自乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和聚乙烯系树脂中的至少1种烯烃系聚合物(II);交联剂(III);和发泡剂(IV)。



1. 树脂组合物的发泡成型体,其含有:

嵌段共聚物(I),所述嵌段共聚物(I)具有包含50质量%以上的源自芳族乙烯基化合物的结构单元的聚合物嵌段(A)、和包含90质量%以上的选自异戊二烯单元、丁二烯单元以及异戊二烯和丁二烯单元中的至少1种结构单元的聚合物嵌段(B),按照JIS K7244-10(2005年)在试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70℃~70℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-25~25℃,所述嵌段共聚物(I)中的所述聚合物嵌段(A)的含量为2质量%以上且30质量%以下,基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000~500,000;

将聚合物嵌段(A)用A表示,此外将聚合物嵌段(B)用B表示时,嵌段共聚物(I)为选自A-B所示的二嵌段共聚物、A-B-A或B-A-B所示的三嵌段共聚物、A-B-A-B所示的四嵌段共聚物、A-B-A-B-A或B-A-B-A-B所示的五嵌段共聚物以及(A-B)nX型共聚物中的至少1种,其中X表示偶联剂残基,n表示3以上的整数;

选自乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和聚乙烯系树脂中的至少1种烯烃系聚合物(II);

交联剂(III);和

发泡剂(IV)。

2. 根据权利要求1所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)中的3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量总计为20摩尔%以上。

3. 根据权利要求2所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)中的3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量总计为55~85摩尔%。

4. 根据权利要求1所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)视为加氢率为100摩尔%的结构时,源自选自异戊二烯和丁二烯中的至少1种的结构单元的主链的亚甲基连续链长的平均值为1.0~6.0。

5. 根据权利要求2所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)视为加氢率为100摩尔%的结构时,源自选自异戊二烯和丁二烯中的至少1种的结构单元的主链的亚甲基连续链长的平均值为1.0~6.0。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)包含源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元,全部聚合物嵌段(B)中的碳-碳双键的加氢率为70摩尔%以上。

7. 密封橡胶,其包含权利要求1~6中任一项所述的发泡成型体。

8. 根据权利要求7所述的密封橡胶,其用于运输设备或用于建筑物。

9. 权利要求7或8所述的密封橡胶和面板的复合体。

10. 根据权利要求9所述的复合体,其中,所述面板为玻璃制、金属制或塑料制。

11. 一种方法,其通过在面板上设置树脂组合物的发泡成型体而使声音透射损失增大,所述树脂组合物的发泡成型体含有:

嵌段共聚物(I),所述嵌段共聚物(I)具有包含50质量%以上的源自芳族乙烯基化合物的结构单元的聚合物嵌段(A)、和包含90质量%以上的选自异戊二烯单元、丁二烯单元以及异戊二烯和丁二烯单元中的至少1种结构单元的聚合物嵌段(B),按照JIS K7244-10(2005年)在试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70℃~70℃、升温速度

为3℃/分钟的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-25～25℃,所述嵌段共聚物(I)中的所述聚合物嵌段(A)的含量为2质量%以上且30质量%以下,基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000～500,000;

将聚合物嵌段(A)用A表示,此外将聚合物嵌段(B)用B表示时,嵌段共聚物(I)为选自A-B所示的二嵌段共聚物、A-B-A或B-A-B所示的三嵌段共聚物、A-B-A-B所示的四嵌段共聚物、A-B-A-B-A或B-A-B-A-B所示的五嵌段共聚物以及(A-B)_nX型共聚物中的至少1种,其中X表示偶联剂残基,n表示3以上的整数;

选自乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和聚乙烯系树脂中的至少1种烯烃系聚合物(II);

交联剂(III);和

发泡剂(IV)。

发泡成型体、密封橡胶、密封橡胶和面板的复合体、使声音透射损失增大的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发泡成型体、密封橡胶、密封橡胶和面板的复合体、使声音透射损失增大的方法。

背景技术

[0002] 乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶 (EPDM)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、和聚乙烯系树脂等烯烃系聚合物由于在其分子结构的主链没有双键,因此与通常使用的共轭二烯橡胶相比,耐热老化性、耐候性等优异。利用这些特性,烯烃系聚合物被用于各种工业用密封材料、密封·注型材料、粘接剂、防振·减振·隔音·免震材料等。此外,使用了烯烃系聚合物的发泡成型体被用于汽车用部件等运输设备用部件、电气部件、建筑土木用材料、工业材料部件等。

[0003] 作为汽车用部件等运输设备用部件,例如可举出挡风雨条海绵、玻璃导槽、密封橡胶等外装部件。作为这些运输设备用的外装部件而使用发泡成型体时,除减振性、隔音性等各种性能外,还要求提高单一部件的挤出加工性或与其他部件的挤出加工性等加工性、维持滑动性等力学物性、轻量化等。

[0004] 在此,专利文献1中,作为用于隔热海绵、密封橡胶等的高发泡海绵材料,为了消除混炼故障和挤出故障,记载了下述共聚物橡胶,其包含源自乙烯[A]、碳原子数3~20的 α -烯烃[B]、能利用茂金属系催化剂进行聚合的、在1分子内具有1个邻接的碳原子间的双键的非共轭多烯[C]和在1分子内具有2个该双键的非共轭多烯[D]的结构单元,特性粘度(η)、源自成分[D]的长链支链在特定的范围。

[0005] 此外,专利文献2中,作为玻璃导槽、挡风雨条海绵等汽车用外装部件的材料,为了提高混炼加工性、且满足充分的发泡性,记载了下述共聚物(A),其包含源自乙烯[A]、碳原子数3~20的 α -烯烃[B]、在1分子内仅存在1个碳-碳双键中能利用茂金属催化剂进行聚合的碳-碳双键的非共轭多烯[C-1]、和在1分子内存在2个碳-碳双键中能利用茂金属催化剂进行聚合的碳-碳双键非共轭多烯[C-2]的结构单元,作为物性,在100°C下测定的门尼粘度、流动的活性化能量(kJ/mol)在特定的范围。

[0006] 此外,专利文献3中,作为汽车用挡风雨条海绵等材料,为了克服以为轻量化而使用的发泡剂为起因的作业上的危险性等,记载了下述橡胶组合物,其至少由(A)在离子交换水(25°C)中饱和吸水倍率为10~1000g/g的高分子化合物、和(B)水形成,包含选自由温度20°C下的粘弹性测定求出的频率5rad/s的储存弹性模量(G')为 $8.0 \times 10^1 \sim 1.0 \times 10^8$ Pa的发泡剂(II)、天然橡胶和合成橡胶的橡胶成分、或乙烯· α -烯烃·非共轭多烯无规共聚物(I-1)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1 : 国际公开第2009/072503号

[0010] 专利文献2 : 国际公开第2010/064574号

[0011] 专利文献3：国际公开第2012/102339号。

发明内容

[0012] 要解决的技术问题

[0013] 专利文献1～3公开的包含共聚物的橡胶组合物虽然混炼加工性的提高、轻量化等要求有所改善,但由于作为汽车用部件等运输设备用部件等材料而使用,因此要求减振性、隔音性、排气性、粘接性等各种性能的进一步改善,除此之外,要求加工性和轻量化的进一步改善、破裂强度等力学物性的维持等。

[0014] 因此,本发明的课题在于提供提高面板的减振性和隔音性,可实现面板的轻量化的发泡成型体、密封橡胶、密封橡胶和面板的复合体、使声音透射损失增大的方法。

[0015] 解决问题的手段

[0016] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现树脂组合物的发泡成型体可解决上述课题,完成本发明,所述树脂组合物的发泡成型体含有基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000～500,000的嵌段共聚物(I)、烯烃系聚合物(II)、交联剂(III)、和发泡剂(IV),所述嵌段共聚物具有主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元形成的聚合物嵌段(A)、和其它聚合物嵌段(B),在特定的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-50～50℃。

[0017] 本发明涉及下述[1]～[11]。

[0018] [1]树脂组合物的发泡成型体,其含有

[0019] 嵌段共聚物(I),所述嵌段共聚物具有主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元形成的聚合物嵌段(A)、和其它聚合物嵌段(B),按照JIS K7244-10(2005年)在试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70℃～70℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-50～50℃,基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000～500,000;

[0020] 选自乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和聚乙烯系树脂中的至少1种烯烃系聚合物(II)；

[0021] 交联剂(III)；和

[0022] 发泡剂(IV)。

[0023] [2]根据前述[1]所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)主要由源自共轭二烯化合物的结构单元形成,且3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量总计为20摩尔%以上。

[0024] [3]根据前述[2]所述的发泡成型体,其中,所述源自共轭二烯化合物的结构单元为源自选自异戊二烯和丁二烯中的至少1种结构单元。

[0025] [4]根据前述[1]所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)视为加氢率为100摩尔%的结构时,源自选自共轭二烯化合物和异丁烯中的至少1种的结构单元的主链的亚甲基连续链长的平均值为1.0～6.0。

[0026] [5]根据前述[2]或[3]所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)视为加氢率为100摩尔%的结构时,源自选自共轭二烯化合物中的至少1种的结构单元的主链的亚甲基连续链长的平均值为1.0～6.0。

[0027] [6]根据前述[1]～[5]中任一项所述的发泡成型体,其中,所述聚合物嵌段(B)包

含源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元,全部聚合物嵌段(B)中的碳-碳双键的加氢率为70摩尔%以上。

- [0028] [7]密封橡胶,其包含前述[1]～[6]中任一项所述的发泡成型体。
- [0029] [8]根据上述[7]所述的密封橡胶,其用于运输设备或用于建筑物。
- [0030] [9]前述[7]或[8]所述的密封橡胶和面板的复合体。
- [0031] [10]根据前述[9]所述的复合体,其中,所述面板为玻璃制、金属制或塑料制。
- [0032] [11]一种方法,其通过在面板上设置树脂组合物的发泡成型体而使声音透射损失增大,所述树脂组合物的发泡成型体含有:
 - [0033] 嵌段共聚物(I),所述嵌段共聚物具有主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元形成的聚合物嵌段(A)、和其它聚合物嵌段(B),按照JIS K7244-10(2005年)在试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70℃～70℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-50～50℃,基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000～500,000;
 - [0034] 选自乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和聚乙烯系树脂中的至少1种烯烃系聚合物(II);
 - [0035] 交联剂(III);和
 - [0036] 发泡剂(IV)。
- [0037] 发明效果
- [0038] 通过本发明,可提供可提高面板的减振性和隔音性、实现面板的轻量化的发泡成型体、密封橡胶、密封橡胶和面板的复合体、使声音透射损失增大的方法。

附图说明

- [0039] [图1] 图1是示出在汽车等运输设备的窗框上安装面板的结构的概要的图。
- [0040] [图2] 图2是示出将密封橡胶配置于面板的内侧面的边缘的状态的图。
- [0041] [图3] 图3是示出密封橡胶和面板的复合体的结构的概要的图。
- [0042] [图4] 图4是示出用于机械阻抗试验的、设置了发泡成型体的玻璃板的结构的概要的图。
- [0043] [图5] 图5是示出实施例1～3和参考例1～2的音频率(Frequency (Hz))和声音透射损失(Sound Transmission Loss (dB))的关系的图。
- [0044] [图6] 图6是示出实施例4～6和参考例1～2的音频率(Frequency (Hz))和声音透射损失(Sound Transmission Loss (dB))的关系的图。
- [0045] [图7] 图7是示出实施例7～8和参考例1～2的音频率(Frequency (Hz))和声音透射损失(Sound Transmission Loss (dB))的关系的图。
- [0046] [图8] 图8是示出实施例9～16和比较例1～2的层叠结构体的概要的图。

具体实施方式

- [0047] [发泡成型体]
- [0048] 本发明为树脂组合物的发泡成型体,其含有:
- [0049] 嵌段共聚物(I),所述嵌段共聚物具有主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元

形成的聚合物嵌段(A)、和其它聚合物嵌段(B),按照JIS K7244-10(2005年)在试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70℃~70℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-50~50℃,基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000~500,000;

[0050] 选自乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和聚乙烯系树脂中的至少1种烯烃系聚合物(II);

[0051] 交联剂(III);和

[0052] 发泡剂(IV)。

[0053] 以下,对树脂组合物的各成分、发泡成型体依次详细说明。

[0054] (嵌段共聚物(I))

[0055] 嵌段共聚物(I)具有主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元形成的聚合物嵌段(A)和其它聚合物嵌段(B),按照JIS K7244-10(2005年)在试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70~70℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-50~50℃,基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000~500,000

[0056] (聚合物嵌段(A))

[0057] 嵌段共聚物(I)的聚合物嵌段(A)主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元(以下简称为“芳族乙烯基化合物单元”)形成。在此所称的“主要”是指基于聚合物嵌段(A)的质量包含50质量%以上的芳族乙烯基化合物单元。该聚合物嵌段(A)中的芳族乙烯基化合物单元的含量基于聚合物嵌段(A)的总计质量更优选为70质量%以上、进一步优选为90质量%以上、特别优选为95质量%以上、可以实质上为100质量%。

[0058] 作为构成聚合物嵌段(A)的原料、即芳族乙烯基化合物,可以举出例如苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、2,6-二甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -甲基-邻甲基苯乙烯、 α -甲基-间甲基苯乙烯、 α -甲基-对甲基苯乙烯、 β -甲基-邻甲基苯乙烯、 β -甲基-间甲基苯乙烯、 β -甲基-对甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、 α -甲基-2,6-二甲基苯乙烯、 α -甲基-2,4-二甲基苯乙烯、 β -甲基-2,6-二甲基苯乙烯、 β -甲基-2,4-二甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、 α -氯-邻氯苯乙烯、 α -氯-间氯苯乙烯、 α -氯-对氯苯乙烯、 β -氯-邻氯苯乙烯、 β -氯-间氯苯乙烯、 β -氯-对氯苯乙烯、2,4,6-三氯苯乙烯、 α -氯-2,6-二氯苯乙烯、 α -氯-2,4-二氯苯乙烯、 β -氯-2,6-二氯苯乙烯、 β -氯-2,4-二氯苯乙烯、邻叔丁基苯乙烯、间叔丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、邻甲氧基苯乙烯、间甲氧基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、邻氯甲基苯乙烯、间氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、邻溴甲基苯乙烯、间溴甲基苯乙烯、对溴甲基苯乙烯、被甲硅烷基取代的苯乙烯衍生物、茚、乙烯基萘等。这些芳族乙烯基化合物可以单独使用1种,也可以使用2种以上。其中,从制造成本和物性平衡的观点出发,优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、和它们的混合物,更优选为苯乙烯。

[0059] 但是,在不妨碍本发明的目的和效果的范围内,聚合物嵌段(A)还可以以10质量%以下的比例含有源自除芳族乙烯基化合物以外的其他不饱和单体的结构单元(以下有时简称为“其他不饱和单体单元”)。作为该其他不饱和单体,可以举出选自例如丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、异丁烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基乙烯基醚、

N-乙烯基咔唑、 β -蒎烯、8,9-对薄荷烯、二戊烯、亚甲基降冰片烯、2-亚甲基四氢呋喃等中的至少1种。聚合物嵌段(A)含有该其他不饱和单体单元时的键合形态没有特别的限制,可以为无规、递变状中的任一者。该其他不饱和单体的含量基于聚合物嵌段(A)的总计质量优选为10质量%以下、更优选8质量%以下、优选为0.1质量%以上。

[0060] 嵌段共聚物(I)只要具有至少1个上述聚合物嵌段(A)即可。嵌段共聚物(I)具有2个以上的聚合物嵌段(A)时,这些聚合物嵌段(A)可以相同也可以不同。应予说明,本说明书中,“聚合物嵌段不同”是指构成聚合物嵌段的单体单元、峰位分子量、重均分子量、数均分子量、分子量分布、立构规整性、和具有多种单体单元时的各单体单元的比率和共聚的形态(无规、梯度、嵌段)当中的至少1者不同。

[0061] 嵌段共聚物(I)所具有的前述聚合物嵌段(A)的峰位分子量没有特别限制,嵌段共聚物(I)所具有的前述聚合物嵌段(A)当中,至少1个聚合物嵌段(A)的峰位分子量(M_p)优选为3,000~60,000,更优选3,000~30,000,进一步优选3,000~15,000,最优选为3,000~12,000。通过使氢化嵌段共聚物(I)具有至少1个前述范围内的峰位分子量(M_p)的聚合物嵌段(A),含有嵌段共聚物(I)的树脂组合物的机械强度进一步提高,减振性和隔音性也优异。

[0062] 对嵌段共聚物而言,从降低成型温度的观点出发,嵌段共聚物(I)所具有的前述聚合物嵌段(A)当中,至少1个聚合物嵌段(A)的峰位分子量优选为300~2,500、更优选为300~2,000、进一步优选为300~1,200。

[0063] 进一步,从机械强度的观点、降低成型温度且在成型时保持一定的熔融张力的观点出发,具有峰位分子量可以为3,000~15,000(优选为3,000~6,000)的聚合物嵌段(A)与峰位分子量为300~2,500(优选为1,300~2,500)的聚合物嵌段(A)两者,也可以在三嵌段的分子末端各自具有各1个。

[0064] 此外,从机械强度、粘合性和粘接性的观点出发,前述聚合物嵌段(A)的总计峰位分子量(M_p)优选为3,300~120,000、更优选4,500~60,000、进一步优选4,500~30,000、特别优选5,000~20,000。

[0065] 嵌段共聚物(I)从成型性、柔软性、机械强度、减振性和隔音性等平衡的观点出发,可以包含2个以上前述聚合物嵌段(A)的峰位分子量(M_p)优选为3,000~60,000、更优选3,000~30,000、进一步优选3,000~15,000、最优选为3,000~12,000的嵌段共聚物,可以组合使用前述聚合物嵌段(A)的总计峰位分子量(M_p)为13,000~20,000的嵌段共聚物、和前述聚合物嵌段(A)的总计峰位分子量为5,000~12,000的嵌段共聚物。

[0066] 聚合物嵌段(A)的总计峰位分子量在嵌段共聚物(I)含有2个以上的聚合物嵌段(A1)和(A2)时是指它们的总计峰位分子量(M_p),嵌段共聚物(I)仅含有1个聚合物嵌段(A)时是指聚合物嵌段(A)的峰位分子量。通过使嵌段共聚物(I)所具有的前述聚合物嵌段(A)的总计峰位分子量为前述范围内,所得嵌段共聚物(I)的机械强度进一步提高。

[0067] 应予说明,本说明书和权利要求书所述的“峰位分子量”全部是通过凝胶渗透色谱(GPC)测定而求出的标准聚苯乙烯换算的峰位分子量,更详细而言,是按照实施例所述的方法测定的值。嵌段共聚物(I)所具有的各聚合物嵌段(A)的峰位分子量可以通过在制造步骤中每次各聚合物嵌段的聚合结束时测定所取样的液体来求出。例如具有A1-B-A2结构的三嵌段共聚物以A1、B、A2的顺序依次聚合而合成时,最初的聚合物嵌段A1的峰位分子量可以通过对A1的聚合结束时取样的液体进行GPC测定而求出。此外,聚合物嵌段B的峰位分子量

可以通过对B的聚合结束时取样的液体进行GPC测定而求出A1-B的结构的二嵌段共聚物的峰位分子量、由该值减去聚合物嵌段A1的峰位分子量而求出。进而，聚合物嵌段A2的峰位分子量可以通过对A2的聚合结束时取样的液体进行GPC测定而求出A1-B-A2的结构的三嵌段共聚物的峰位分子量、由该值减去A1-B的结构的二嵌段共聚物的峰位分子量而求出。

[0068] 此外，作为其他方法，具有A1-B-A2结构的三嵌段共聚物的情况下，聚合物嵌段(A)的总计峰位分子量由嵌段共聚物(I)的峰位分子量与通过¹H-NMR测定确认的聚合物嵌段(A)的总计含量来算出，通过GPC测定，算出失活的最初的聚合物嵌段A1的峰位分子量，通过对其进行减法，也可以求出第2个的聚合物嵌段A2的峰位分子量。

[0069] 本发明的嵌段共聚物(I)中，前述聚合物嵌段(A)的含量(具有多个聚合物嵌段(A)时为它们的总计含量)没有特别限制，例如，相对于嵌段共聚物(I)的总量，优选为1质量%以上且70质量%以下，更优选1质量%以上且60质量%以下。聚合物嵌段(A)的含量为上述范围内时，所得嵌段共聚物(I)的柔软性、减振性和隔音性更优异。作为聚合物嵌段(A)的含量，进一步优选2质量%以上且50质量%以下，更进一步优选2质量%以上且40质量%以下、特别优选2质量%以上且30质量%以下、最优选为2质量%以上且25质量%以下。

[0070] 应予说明，嵌段共聚物(I)中的聚合物嵌段(A)的含量是通过¹H-NMR谱求出的值，更详细而言，是按照实施例所述的方法测定的值。

[0071] (聚合物嵌段(B))

[0072] 嵌段共聚物(I)所具有的聚合物嵌段(B)只要是聚合物嵌段(A)以外的聚合物嵌段即可，没有特别限制，优选包含源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元。源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元没有特别限制，例如、乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、环己烯、4-甲基-1-戊烯、乙烯基环己烷、1-辛烯、1-癸烯、1-十四碳烯、1-十八碳烯、蒎烯、降冰片烯等脂肪族烯烃化合物；异戊二烯、丁二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、环戊二烯、1,3-环己二烯、月桂烯等共轭二烯化合物等。其中，优选主要由源自共轭二烯化合物的结构单元形成，作为共轭二烯化合物，更优选主要由源自异戊二烯和丁二烯中的至少1种结构单元形成。聚合物嵌段(B)可以具有仅源自1种的结构单元，也可以具有源自2种以上的结构单元。聚合物嵌段(B)具有2种以上的结构单元时，它们的键合形态可以包括无规、递变、部分嵌段状、或它们中的2种以上的组合。

[0073] 聚合物嵌段(B)优选主要由源自异戊二烯的结构单元(以下有时简称为“异戊二烯单元”)、源自丁二烯的结构单元(以下有时简称为“丁二烯单元”)、或源自异戊二烯和丁二烯的混合物的结构单元(以下简称为“异戊二烯和丁二烯单元”)形成。此处所说的“主要”是指含有基于聚合物嵌段(B)的总计质量为50质量%以上的前述结构单元。该聚合物嵌段(B)中的源自异戊二烯和/或丁二烯的结构单元的含量基于聚合物嵌段(B)的总计质量优选为70质量%以上，更优选80质量%以上，进一步优选90质量%以上，特别优选95质量%以上，实际上可为100质量%。

[0074] 此外，聚合物嵌段(B)作为源自异戊二烯和丁二烯以外的共轭二烯化合物的结构单元，可含有例如源自1,3-己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、环戊二烯、1,3-环己二烯、月桂烯等中的至少1种的结构单元。

[0075] 作为聚合物嵌段(B)，如上所述，主要由异戊二烯单元、丁二烯单元、或异戊二烯和

丁二烯单元形成,但以丁二烯单元、或异戊二烯和丁二烯单元为主体时,从含有嵌段共聚物(I)的树脂组合物的机械强度(特别是橡胶弹性)的优异点出发,为优选。另外,以异戊二烯和丁二烯单元为主体构成时,在后述氢化嵌段共聚物(I)和后述烯烃系树脂(II)的树脂组合物中,从相容性良好的观点出发,更优选。异戊二烯和丁二烯的混合比例没有特别限制,从提高各性能的观点出发,它们的混合比率[异戊二烯/丁二烯](质量比)优选为10/90~90/10、更优选20/80~80/20,进一步优选30/70~70/30,特别优选40/60~60/40。此外,聚合物嵌段(B)为以异戊二烯和丁二烯单元为主体的构成时,它们的键合形态没有特别限制,可以以无规、递变、完全交互、部分嵌段状、嵌段、或它们中的2种以上的组合。

[0076] 作为构成聚合物嵌段(B)的异戊二烯和丁二烯各自的键合形态,丁二烯的情况下,可以为1,2-键合、1,4-键合,异戊二烯的情况下,可以为1,2-键合、3,4-键合、1,4-键合。本发明的嵌段共聚物(I)中,优选聚合物嵌段(B)中的3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量的总计为20摩尔%以上。若聚合物嵌段(B)中的3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量的总计为20摩尔%以上,则树脂组合物中,该嵌段共聚物(I)与后述烯烃系聚合物(II)的相容性充分,不会丧失柔软化效果,在要求透明性时,也能维持透明性。此外,为发泡成型体时,容易在该嵌段共聚物(I)与烯烃系聚合物(II)之间引起交联,可降低发泡大小的偏差。此外,本发明的嵌段共聚物(I)中,没有特别限制,但优选聚合物嵌段(B)中的3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量的总计为90摩尔%以下,若在该范围内,则所得嵌段共聚物(I)的玻璃化转变温度(T_g)不会变得过高,可保持使用了含有该嵌段共聚物(I)的树脂组合物的发泡成型体的柔软性。

[0077] 应予说明,聚合物嵌段(B)仅由丁二烯形成时,前述“3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量的总计为20摩尔%以上”替换并适用“1,2-键合单元的含量为20摩尔%以上”。

[0078] 优选聚合物嵌段(B)中的3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量的总计为20摩尔%以上,从表现出高减振性的观点出发,更优选30~90摩尔%、进一步优选40~85摩尔%,特别优选50~85摩尔%,最优选为55~85摩尔%。3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量是按照实施例所述的方法利用 $^1\text{H-NMR}$ 测定算出的值。

[0079] 应予说明,本说明书中,聚合物嵌段(B)含有异戊二烯单元时,3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量的总计是指乙烯基键含量,聚合物嵌段(B)由丁二烯单元形成时,1,2-键合单元的含量是指乙烯基键含量。

[0080] (聚合物嵌段(B)的亚甲基连续链长的平均值)

[0081] 聚合物嵌段(B)视为加氢率为100摩尔%的结构时,源自选自共轭二烯化合物和异丁烯中的至少1种的结构单元的主链的亚甲基连续链长的平均值(以下有时称为平均亚甲基连链长)优选为1.0~6.0。在此,亚甲基连续链长表示- CH_2 -所示的亚甲基以何种程度连续键合。

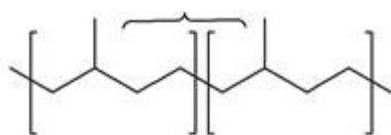
[0082] 特别地,聚合物嵌段(B)加氢时,如果平均亚甲基连续链长大于6.0,则容易结晶化,减振性降低,隔音性降低。从相同的观点出发,该平均亚甲基连续链长更优选为1.0~5.0、更优选为1.0~4.0、进一步优选为1.0~3.5、更进一步优选为1.3~3.0、特别优选为1.3~2.5、最优选为1.5~2.2。

[0083] 针对平均亚甲基连续链长,以下示出结构并说明。

[0084] [化学式1]

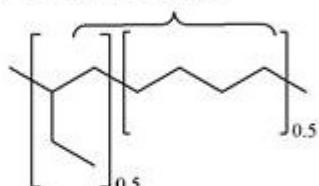
(i) 异戊二烯以1, 4-键合连接的情况

平均亚甲基连续链长=3



(ii) 丁二烯的1, 2-键合和1, 4-键合等同连接的情况

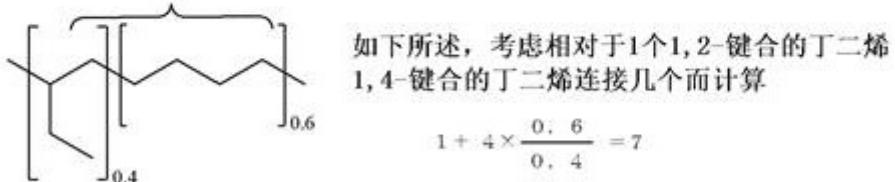
平均亚甲基连续链长=5



[0085]

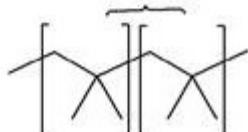
(iii) 丁二烯的1, 2-键合和1, 4-键合以4:6 (摩尔比) 连接的情况

平均亚甲基连续链长=7



(iv) 异丁烯的情况

平均亚甲基连续链长=1



[0086] (聚合物嵌段(B) 中的平均1个主链的亚乙基单元所具有的侧链的取代基常数(v) 的平均值)

[0087] 聚合物嵌段(B) 为视为加氢率为100摩尔%的结构时, 平均1个主链的亚乙基单元所具有的侧链的取代基常数(v) 的平均值(以下有时称为平均取代基常数) 优选为0.25~1.1。在此, 平均1个主链的亚乙基单元所具有的侧链的平均取代基常数表示形成侧链的取代基的蓬松性的平均值, 针对取代基常数(v), 可以参照“Journal of the American Chemical Society”(1975年), 第97卷, 第1552-1556页。特别地, 聚合物嵌段(B) 加氢时, 通过使该平均取代基常数为0.25以上, 减振性变高, 同时隔音性变高, 通过为1.1以下, 能够抑制表现出主链的刚直性, 减振性变高, 隔音性变高。从相同的观点出发, 该平均取代基常数更优选为0.30~0.55、进一步优选为0.33~0.55、特别优选为0.33~0.50。

[0088] 针对取代基常数(v), 下述表1中示出具体例, 但除此之外, 还可以利用“Journal of the American Chemical Society”(1975年), 第97卷, 第1552-1556页和“Journal of Organic Chemistry”(1976年), 第41卷, 第2217-2220页中记载的值。

[0089] [表 1]

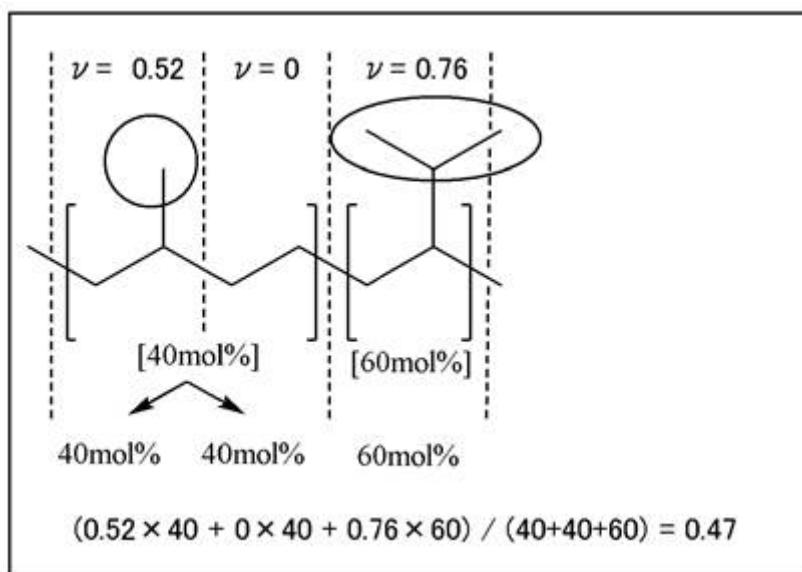
[0090]

侧链的取代基	取代基常数(v)
H	0
甲基	0.52
叔丁基	1.24
乙基	0.56
正丙基	0.68
异丙基	0.76
正丁基	0.68
仲丁基	1.02
苯基	0.57

[0091] 平均取代基常数可以通过算出各侧链的取代基常数(v)的平均值而求出。例如,前述共轭二烯化合物为异戊二烯,1,4-键合单元与3,4-键合单元的含有比率为40/60(摩尔比)时,平均取代基常数为0.47,可以如下求出。

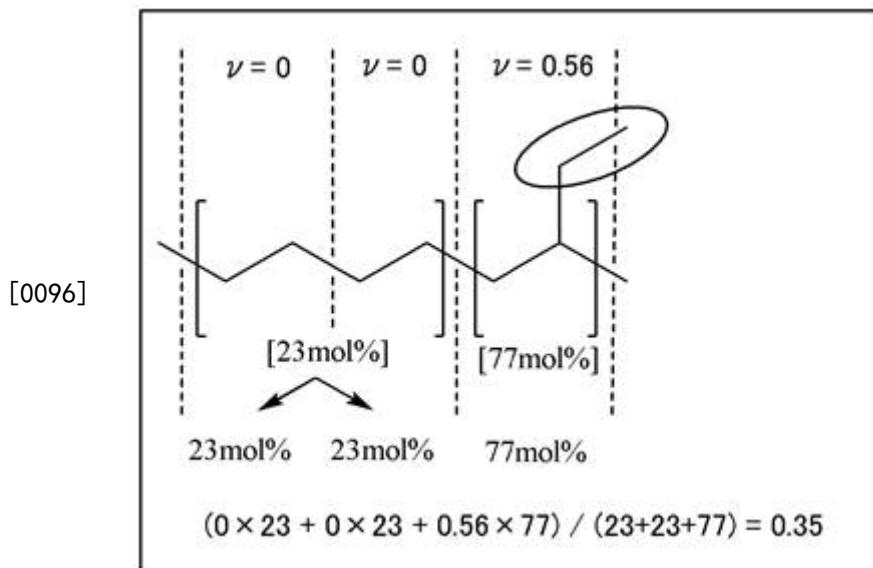
[0092] [化学式2]

[0093]



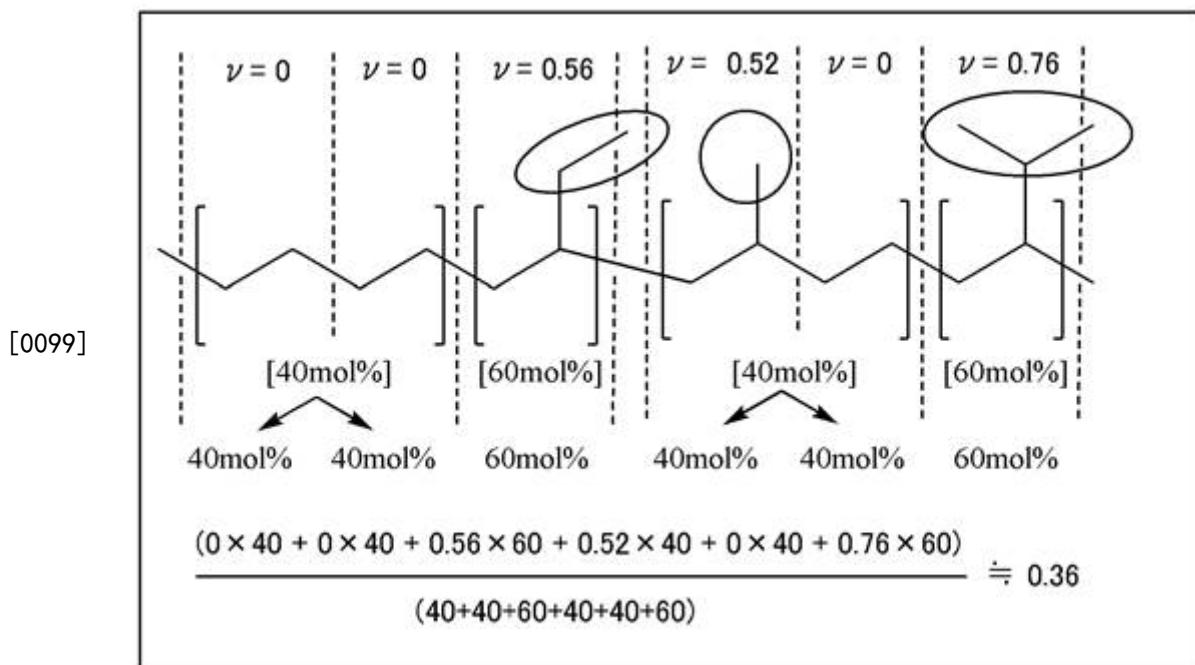
[0094] 此外,前述共轭二烯化合物为丁二烯,1,4-键合单元与1,2-键合单元的含有比率为23/77(摩尔比)时,平均取代基常数为0.35,可以如下求出。

[0095] [化学式3]



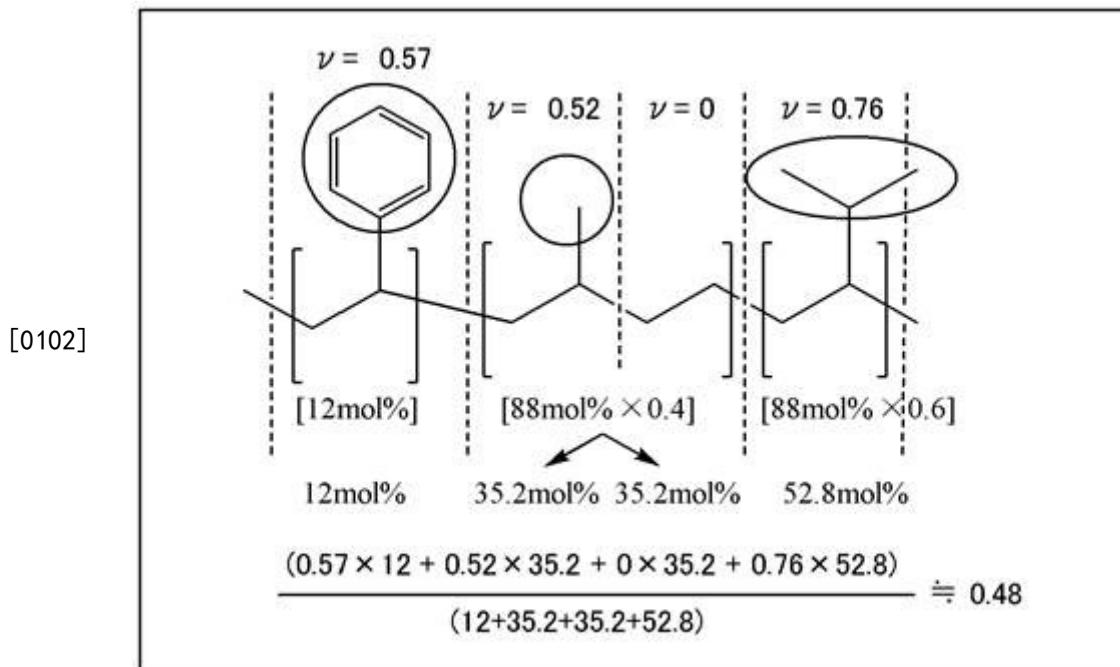
[0097] 此外,前述共轭二烯化合物为异戊二烯与丁二烯(摩尔比:50/50)的混合物,异戊二烯中的1,4-键合单元与3,4-键合单元的含有比率为40/60(摩尔比),丁二烯中的1,4-键合单元与1,2-键合单元的含有比率为40/60(摩尔比)时,平均取代基常数为0.36,可以如下求出。

[0098] [化学式4]



[0100] 此外,前述共轭二烯化合物主要为异戊二烯,含有12摩尔%的苯乙烯时,异戊二烯中的1,4-键合单元与3,4-键合单元的含有比率为40/60(摩尔比)的情况下,平均取代基常数为0.48,可以如下求出。

[0101] [化学式5]



[0103] 此外,嵌段共聚物(I)所具有的前述聚合物嵌段(B)的总计峰位分子量(M_p)从减振性、隔音性、和排气性等观点出发,在加氢前的状态下,优选为12,000~480,000,更优选32,000~430,000,进一步优选52,000~380,000,特别优选62,000~330,000。

[0104] 聚合物嵌段(B)在不妨碍本发明的目的和效果的范围内,可以含有除异戊二烯单元、丁二烯单元以外的源自其他聚合性的单体的结构单元。作为该其他聚合性的单体,可以优选举出例如选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙烯基萘和乙烯基蒽等芳族乙烯基化合物;以及甲基丙烯酸甲酯、甲基乙烯基醚、N-乙烯基咔唑、蒎烯、8,9-对薄荷烯、二戊烯、亚甲基降冰片烯、2-亚甲基四氢呋喃等中的至少1种的化合物。该源自其他聚合性的单体的结构单元的含量基于聚合物嵌段(B)的总计质量通常优选为30质量%以下、更优选10质量%以下。

[0105] 聚合物嵌段(B)含有除异戊二烯单元、丁二烯单元以外的源自其他聚合物的单体的结构单元时,其键合形态没有特别的限制,可以为无规、递变状中的任一者。

[0106] 本发明的嵌段共聚物(I)只要具有至少1个上述聚合物嵌段(B)即可。嵌段共聚物(I)具有2个以上的聚合物嵌段(B)时,这些聚合物嵌段(B)可以相同也可以不同。

[0107] 从破裂强度等力学特性、耐热性、耐候性、和与后述烯烃系聚合物(II)的相容性的观点出发,嵌段共聚物(I)优选在聚合物嵌段(B)中含有源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元,源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元可以是没有加氢的未氢化的双键,也可以是氢化的双键。

[0108] 本申请说明书中,在嵌段共聚物(I)中,聚合物嵌段(B)含有源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元,在该碳-碳双键为未氢化双键时,有时表示为嵌段共聚物(I-N),碳-碳双键为加氢双键时,有时表示为氢化嵌段共聚物(I-H)。总聚合物嵌段(B)中的碳-碳双键的加氢率优选为70摩尔%以上、更优选80摩尔%以上、进一步优选85摩尔%以上、更进一步优选90摩尔%以上,优选为99摩尔%以下。聚合物嵌段(B)所具有的碳-碳双键的加氢率为70摩尔%以上时,通过加氢,不会损失破裂强度等力学物性,耐热性、耐候性和与烯烃系聚合物

(II)的相容性也良好。

[0109] 此外,总聚合物嵌段(B)中的碳-碳双键的加氢率可以为50摩尔%以下,优选为10摩尔%以下、更优选5摩尔%以下、进一步优选3摩尔%以下。聚合物嵌段(B)所具有的碳-碳双键的加氢率为10摩尔%以下时,减振性、隔音性、排气性、粘接性良好,可实现轻量化,同时可得到保持破裂强度等力学物性的发泡成型体。

[0110] 应予说明,上述的加氢率是使用¹H-NMR光谱算出氢化嵌段共聚物(I-H)的聚合物嵌段(B)的源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元中的碳-碳双键量的值,更详细而言,对加氢后的嵌段共聚物(I-H)及其前体即未加氢的嵌段共聚物(I-N)进行¹H-NMR测定,可由加氢前后的共轭二烯聚合物嵌段的源自碳-碳双键的峰面积比的减少率算出加氢率。加氢率的测定可使用例如核磁共振装置"ADVANCE 400 NanoBay"(Bruker公司制),作为溶剂,可使用例如CDCl₃。

[0111] (聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B)的键合方式)

[0112] 嵌段共聚物(I)只要是聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B)键合,则其键合形式没有限定,可以为直链状、分岐状、放射状、或将其中2种以上组合而得到的键合方式中任一者。其中,聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B)的键合形式优选为直链状,作为其例子,将聚合物嵌段(A)用A表示,此外将聚合物嵌段(B)用B表示时,可以举出A-B所示的二嵌段共聚物、A-B-A或B-A-B所示的三嵌段共聚物、A-B-A-B所示的四嵌段共聚物、A-B-A-B-A或B-A-B-A-B所示的五嵌段共聚物、(A-B)_nX型共聚物(X表示偶联剂残基,n表示3以上的整数)等。其中,优选为直链状的三嵌段共聚物、或二嵌段共聚物,从树脂组合物的柔软性、制造的容易性等观点出发,优选使用A-B-A型的三嵌段共聚物。

[0113] 在此,本说明书中,同种的聚合物嵌段经由二官能的偶联剂等而键合为直线状时,键合的聚合物嵌段整体作为一个聚合物嵌段处理。按照这一点,包括上述例示在内,本来严格而言应当表示为Y-X-Y(X表示偶联残基)的聚合物嵌段除了在特别需要与单独的聚合物嵌段Y相区别的情况下,以其整体表示为Y。本说明书中,包含偶联剂残基的这种聚合物嵌段如上所述处理,因此例如将包含偶联剂残基、且严格而言应当表述为A-B-X-B-A(X表示偶联剂残基)的嵌段共聚物表述为A-B-A,作为三嵌段共聚物的一个例子而处理。

[0114] (嵌段共聚物(I)的tanδ的峰位温度)

[0115] 对嵌段共聚物(I)而言,按照JIS K7244-10(2005年),详细地,通过后述实施例所记载的方法,制作试验片,在该试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70~70℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-50~50℃,优选为-40~40℃、更优选-30~30℃、进一步优选-25~25℃。

[0116] 前述tanδ的峰位温度小于-50℃时,在实际使用环境下,不能得到充分的减振性、隔音性,超过50℃时,由于不能满足期望的粘接性、硬度的要求,因此不优选。

[0117] 嵌段共聚物(I)的tanδ的峰位温度大大有助于减振性、隔音性。tanδ(损失正切)为动态粘弹测定的频率1Hz的损失弹性模量/储存弹性模量的比,tanδ的峰位温度存在于-50~50℃的范围时,可提高含有嵌段共聚物(I)的树脂组合物的发泡成型体的减振性、隔音性。

[0118] (嵌段共聚物(I)的峰位分子量)

[0119] 嵌段共聚物(I)的基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为

30,000~500,000,优选为50,000~450,000,更优选70,000~400,000,进一步优选80,000~350,000,特别优选90,000~300,000。嵌段共聚物(I)的峰位分子量小于30,000时,使用含有该嵌段共聚物(I)的树脂组合物的发泡成型体的减振性、隔音性降低,不能维持破裂强度等力学物性,超过500,000时,使用含有该嵌段共聚物(I)的树脂组合物的发泡成型体的排气性降低,难以实现所期望的轻量化。

[0120] (嵌段共聚物(I)的重均分子量(M_w))

[0121] 嵌段共聚物(I)的重均分子量优选为80,000~700,000,更优选90,000~600,000,进一步优选100,000~500,000,特别优选110,000~400,000,最优选为120,000~350,000。

[0122] 本发明的嵌段共聚物(I)通过使重均分子量为上述范围内,可维持破裂强度等力学特性,可实现良好的排气性、轻量化,同时可提高减振性和隔音性。

[0123] 嵌段共聚物(I)的分子量分布(重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n))没有特别的限制,优选为1.0~1.8、更优选为1.0~1.6、进一步优选为1.0~1.4。如果嵌段共聚物(I)的分子量分布在该范围内,则可维持力学物性,且低分子成分不易从所得发泡成型体中渗出。

[0124] (嵌段共聚物(I)的源自聚合物嵌段(B)的玻璃化转变温度)

[0125] 嵌段共聚物(I)的源自聚合物嵌段(B)的玻璃化转变温度(T_g)从减振性的观点出发,优选为-50~50°C、更优选-45~20°C、进一步优选-40~15°C、特别优选-35~10°C。应予说明,本说明书中的玻璃化转变温度是指用差示扫描型热量计以10°C/分钟的升温速度测定的玻璃化转变温度。更具体而言,玻璃化转变温度如实施例所述。

[0126] 嵌段共聚物(I)在不损害本发明的目的和效果的范围内,可以在分子链中和/或分子末端具有1种或2种以上的羧基、羟基、酸酐基、氨基、环氧基等官能团,此外可以不具有官能团。

[0127] (嵌段共聚物(I)的制造方法)

[0128] 嵌段共聚物(I)可通过溶液聚合法、乳液聚合法或固相聚合法等来制造。其中,优选溶液聚合法,例如可使用阴离子聚合、阳离子聚合等离子聚合法、自由基聚合法等公知的方法。其中,优选阴离子聚合法。阴离子聚合法中,在溶剂、阴离子聚合引发剂、和根据需要的路易斯碱的存在下,依次添加芳族乙烯基化合物、具有碳-碳双键的脂肪族烃化合物进行聚合后,根据需要添加偶联剂使其反应,添加醇类、羧酸类、水等活性氢化合物来终止聚合反应,可得到未氢化的嵌段共聚物(I-N)。

[0129] 然后,根据需要,将所得嵌段共聚物在非活性有机溶剂中在加氢催化剂的存在下进行加氢反应(氢化反应),由此可得到氢化嵌段共聚物(I-H)。加氢反应可以在氢气压力设为0.1~20MPa、优选为0.5~15MPa、更优选为0.5~5MPa、反应温度设为20~250°C、优选为50~180°C、更优选为70~180°C、反应时间通常设为0.1~100小时、优选为1~50小时的情况下实施。

[0130] 作为加氢催化剂,可以举出例如兰尼镍;将Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等金属负载于碳、氧化铝、硅藻土等单体上而得到的非均相系催化剂;由过渡金属化合物与烷基铝化合物、烷基锂化合物等的组合构成的齐格勒系催化剂;茂金属系催化剂等。

[0131] 上述方法中,作为能够用作聚合引发剂有机锂化合物,可以举出例如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、戊基锂等。此外,作为能够用作聚合引发剂的二锂化合物,可以举出例如蔡二锂、二锂代己基苯等。

[0132] 作为前述偶联剂,例如可举出苯甲酸苯酯、苯甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、新戊酸甲酯、新戊酸苯酯、新戊酸乙酯、 α, α' -二氯-邻二甲苯、 α, α' -二氯-间二甲苯、 α, α' -二氯-对二甲苯、双(氯甲基)醚、二溴甲烷、二碘甲烷、邻苯二甲酸二甲酯、二氯二甲基硅烷、二氯二苯基硅烷、三氯甲基硅烷、四氯硅烷、二乙烯基苯等。这些聚合引发剂和偶联剂的使用量可以根据目标的氢化嵌段共聚物(I)的期望峰位分子量来适当决定。通常而言,烷基锂化合物、二锂化合物等引发剂优选以在聚合中使用的芳族乙烯基化合物、丁二烯、异戊二烯等单体的总计每100质量份为0.01~1质量份的比例使用,使用偶联剂时,优选以前述单体的总计每100质量份为0.001~1质量份的比例使用。

[0133] 作为溶剂,只要不对阴离子聚合反应造成负面影响,则没有特别的限制,可以举出例如环己烷、甲基环己烷、正己烷、正戊烷等脂肪族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳族烃等。此外,聚合反应通常在-50~100℃、优选为-20~80℃的温度下进行0.5~50小时、优选为1~30小时。

[0134] 此外,嵌段共聚物(I)的聚合物嵌段(B)包含源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元、源自具有碳-碳双键的脂肪族烃的结构单元为源自共轭二烯的结构单元时,通过在聚合时添加路易斯碱作为共催化剂的方法,可提高聚合物嵌段(B)的3,4-键合和1,2-键合的含量。

[0135] 作为能够使用的路易斯碱,可以举出例如二甲基醚、二乙基醚、四氢呋喃等醚类、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等二醇醚类、三乙基胺、N,N,N',N'-四亚甲基二胺、N-甲基吗啉等胺类等。这些路易斯碱可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0136] 路易斯碱的添加量在嵌段共聚物(I)的聚合物嵌段(B)包含源自共轭二烯的结构单元时,根据以何种程度控制构成聚合物嵌段(B)的异戊二烯单元和/或丁二烯单元的乙烯基键合含量而决定。因此,路易斯碱的添加量在严格意义上没有限制,相对于用作聚合引发剂的烷基锂化合物或二锂化合物中含有的1克锂原子,通常优选在0.1~1,000摩尔、优选1~100摩尔的范围内使用。

[0137] 以这样的方式得到的嵌段共聚物(I)在通过将聚合反应液注入甲醇等中而使其凝固后,加热或减压干燥,或者实施将聚合反应液与蒸汽一起注入热水中并使溶剂共沸而去除的汽提后,加热或减压干燥,由此可以获得。

[0138] (烯烃系聚合物(II))

[0139] 作为烯烃系聚合物(II),为选自乙烯-丙烯-二烯共聚物(以下有时简称为"EPDM")。橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(以下有时简称为"EVA")。和聚乙烯系树脂中的至少1种烯烃系聚合物(II)。作为乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶,能使用的二烯可列举1,4-己二烯、1,6-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,6-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯等链状非共轭二烯;环己二烯、二氯戊二烯、甲基四氢茚、5-乙烯基降冰片烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-异丙叉基2-降冰片烯、6-氯甲基-5-异丙烯基-2-降冰片烯等环状非共轭二烯;2,3-二异丙叉基5-降冰片烯、2-乙叉基-3-异丙叉基5-降冰片烯、2-丙烯基-2,2-降冰片二烯、1,3,7-新三烯、1,4,9-癸三烯等三烯等。

[0140] 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)没有特别限制,乙酸乙烯酯的含量相对于EVA的总质量优选为5~45质量%、更优选10~40质量%,进一步优选15~35质量%。EVA的乙酸乙烯酯的含量低时,有所得树脂组合物变硬的倾向,EVA的乙酸乙烯酯的含量高时,不能充分交联,

有发泡成型体的力学强度变得不充分的倾向。若EVA的乙酸乙烯酯的含量为5~45质量%，则由含有嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的树脂组合物得到的发泡成型体具有适度的柔软性，减振性、隔音性、排气性、与面板等其它部件的粘接性良好，可实现轻量化，同时可保持破裂强度等力学物性。

[0141] 此外，基于EVA的JIS K7210(2014年)测定的熔体流动速率(MFR)优选为0.3g/10分钟以上、更优选0.5~80.0g/10分钟、进一步优选1.0~50.0g/10分钟，特别优选1.2~30.0g/10分钟。应予说明，MFR是在190℃、载重21.18N的条件测定的。EVA的熔体流动速率为上述范围时，成型性变得良好。

[0142] 聚乙烯系树脂在本说明书中是指除去含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物之外的聚乙烯系树脂。

[0143] 作为聚乙烯系树脂，可以举出例如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯等乙烯的均聚物；乙烯/丁烯-1共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、乙烯/4-甲基戊烯-1共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/丙烯酸酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等乙烯系共聚物。

[0144] 从由含有嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的树脂组合物得到的发泡成型体的适度的柔软性、减振性、和隔音性的观点出发，聚乙烯系树脂的源自乙烯的结构单元的含量相对于聚乙烯系树脂的全部结构单元的基准，优选为30~100摩尔%、更优选50~100摩尔%、进一步优选80~100摩尔%。

[0145] 树脂组合物中的烯烃系聚合物(II)与嵌段共聚物(I)的含有比例[烯烃系聚合物(II)/嵌段共聚物(I)]以质量比计、优选为1/99~99/1。该质量比[烯烃系树脂(II)/嵌段共聚物(I)]更优选5/95~95/5、进一步优选10/90~80/20、更进一步优选10/90~60/40、特别优选10/90~45/55。若在该范围内，则由包含该嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的树脂组合物得到的发泡成型体的减振性、隔音性、排气性、与面板等其他部件的粘接性良好，可实现轻量化，同时可保持破裂强度等力学物性。

[0146] 树脂组合物(100质量%)中的嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的总计含量优选为50质量%以上，更优选80质量%以上、进一步优选90质量%以上、更进一步优选95质量%以上。

[0147] (交联剂(III))

[0148] 作为交联剂(III)，可以举出例如自由基引发剂、硫和硫化合物等。

[0149] 作为自由基引发剂，可以举出例如过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、叔丁基异丙苯基过氧化物等二烷基单过氧化物；2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3、双(叔丁基二氧基异丙基)苯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、戊酸正丁基-4,4-双(叔丁基过氧基)酯等二过氧化物；苯甲酰基过氧化物、对氯苯甲酰基过氧化物、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物等二酰基过氧化物；过氧苯甲酸叔丁酯等单酰基烷基过氧化物；碳酸叔丁基过氧基异丙基酯等过碳酸；二乙酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物等二酰基过氧化物等有机过氧化物。这些可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。其中，从反应性的观点出发，优选为2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、过氧化二异丙苯。

[0150] 使用自由基引发剂时，其含量相对于嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的总计

100质量份,优选为0.01~15质量份、更优选0.05~10质量份、进一步优选0.1~5质量份、特别优选0.1~3质量份。

[0151] 作为硫化合物,可以举出例如一氯化硫、二氯化硫等。

[0152] 含有硫或硫化合物时,其含量相对于嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的总计100质量份,优选为0.1~20质量份、更优选0.5~10质量份、进一步优选1~10质量份。

[0153] 作为交联剂(III),除此之外,还可以使用烷基酚醛树脂、溴化烷基酚醛树脂等酚系树脂;对苯醌二肟与二氧化铅、p,p'-二苯甲酰基苯醌二肟和四氧化三铅的组合等。

[0154] 树脂组合物除交联剂(III)之外还可含有交联助剂、交联促进剂。

[0155] 作为交联助剂,可以使用公知的交联助剂,可以举出例如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、偏苯三甲酸三烯丙基酯、1,2,4-苯三甲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、甘油二甲基丙烯酸酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯等多官能性单体;氯化亚锡、氯化铁、有机磺酸、聚氯丁二烯、氯磺化聚乙烯等。其中,优选异氰脲酸三烯丙基酯。

[0156] 交联助剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0157] 含有交联助剂时,其含量相对于嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的总计100质量份优选为0.1~40质量份、更优选0.5~20质量份、进一步优选2~20质量份。

[0158] 作为交联促进剂,可以举出例如N,N-二异丙基-2-苯并噻唑-次磺酰胺、2-巯基苯并噻唑、2-(4-吗啉代二硫基)苯并噻唑等噻唑类;二苯基胍、三苯基胍等胍类;丁醛-苯胺反应物、六亚甲基四胺-乙醛反应物等醛-胺系反应物或醛-氨系反应物;2-巯基咪唑啉等咪唑啉类;硫脲、二乙基脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲、二邻甲苯基硫脲等硫脲类;二苯并噻唑二硫化物;四甲基秋兰姆单硫化物、四甲基秋兰姆二硫化物、五亚甲基秋兰姆四硫化物等秋兰姆单硫化物类或秋兰姆多硫化物类;二甲基二硫代氨基甲酸锌、乙基苯基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸硒、二乙基二硫代氨基甲酸碲等硫代氨基甲酸盐类;二丁基黄原酸锌等黄原酸盐类;锌白等。交联促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0159] (发泡剂(IV))

[0160] 发泡剂(IV)可以举出例如碳酸铵、碳酸氢铵、碳酸氢钠、亚硝酸铵、硼氢化钠、叠氮化物类等无机系发泡剂;N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酸酰胺等N-亚硝基系化合物;偶氮双异丁腈、偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸钡等偶氮系化合物;三氯单氟甲烷、二氯单氟甲烷等氟代烷烃;对甲苯磺酰肼、二苯基砜-3,3'-二磺酰肼、4,4'-氧基双(苯磺酰肼)、烯丙基双(磺酰肼)等磺酰肼系化合物;对亚甲苯基磺酰基氨基脲、4,4'-氧基双(苯磺酰基氨基脲)等磺酰基氨基脲系化合物;5-吗啉基-1,2,3,4-硫代三唑等三唑系化合物等有机系发泡剂;将异丁烷、戊烷等加热膨胀性化合物封入由偏二氯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等热塑性树脂形成的微胶囊中而得到的热膨胀性微颗粒等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0161] 发泡剂的含量相对于嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的总计100质量份优选为0.1~30质量份、更优选0.2~25质量份、进一步优选0.5~20质量份、特别优选0.5~10质

量份。

[0162] (其他成分)

[0163] 树脂组合物还可以含有其他热塑性聚合物。作为其他热塑性聚合物,可以举出例如聚苯醚系树脂;聚酰胺6、聚酰胺6·6、聚酰胺6·10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺6·12、聚六亚甲基二胺对苯二甲酸酰胺、聚六亚甲基二胺邻苯二甲酸酰胺、含二甲苯基的聚酰胺等聚酰胺系树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯系树脂;聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系树脂;聚甲醛均聚物、聚甲醛共聚物等聚甲醛系树脂;苯乙烯均聚物、丙烯腈-苯乙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂等苯乙烯系树脂;聚碳酸酯树脂;苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶、苯乙烯/异戊二烯共聚物橡胶等苯乙烯系弹性体和其氢化物或其改性物;天然橡胶;氯丁二烯橡胶;丙烯酸橡胶;丙烯腈·丁二烯橡胶;环氧氯丙烷橡胶;硅酮橡胶;氯磺化聚乙烯;氨基甲酸酯橡胶;聚氨基甲酸酯系弹性体;聚酰胺系弹性体;聚酯系弹性体;软质氯乙烯树脂等。

[0164] (其他添加剂)

[0165] 树脂组合物只要在不损害本发明的效果范围内,可以进一步含有各种添加剂。作为所述添加剂,可以举出例如加工助剂、补强剂、填充剂、增塑剂、开孔发泡剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、润滑剂、防静电剂、防菌剂、防霉剂、分散剂、着色剂、发泡助剂等。

[0166] 树脂组合物根据需要可含有加工助剂。加工助剂示出加工性的改良、填充剂的分散的促进等作用。作为加工助剂,例如可列举硬脂酸和其盐、脂肪酸酰胺等。

[0167] 含有加工助剂时,树脂组合物中的加工助剂的含量相对于嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的总计100质量份通常为0.1~5质量份,优选为0.5~4质量份。

[0168] 作为补强剂和/或填充剂,例如可列举滑石、二氧化硅、氧化铝、云母、氧化钛、氧化锌、沸石、碳酸钙(例如重质碳酸钙)、碳酸镁、硫酸钡、氢氧化铝等、金属氧化物、复合氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、金属氢氧化物、炭黑等。

[0169] 含有补强剂和/或填充剂时,树脂组合物中的补强剂和/或填充剂的含量相对于嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的总计100质量份通常为10~200质量份、优选为20~180质量份、更优选30~160质量份。补强剂和/或填充剂的含量为上述范围内时,成型加工性良好,可保持由树脂组合物得到的发泡成型体的断裂强度等力学物性。

[0170] 作为增塑剂,例如可举出石蜡系加工油、环烷烃系加工油等石油系加工油;芳族系加工油;邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二丁基酯等邻苯二甲酸衍生物;邻苯二甲酸二(2-乙基己基酯)、邻苯二甲酸二己基酯、邻苯二甲酸二壬基酯、己二酸二(2-乙基己基酯)、己二酸二辛基酯、己二酸二壬基酯等酯系的增塑剂;白油;矿物油;花生油、松香等植物油系增塑剂;液体石蜡;乙烯与 α -烯烃的液状共低聚物、液状聚丁烯、液状聚丁二烯、液状聚异戊二烯、液状聚异戊二烯/丁二烯共聚物、液状苯乙烯/丁二烯共聚物、液状苯乙烯/异戊二烯共聚物等合成增塑剂等。

[0171] 含有增塑剂时,其含量相对于树脂组合物的总量100质量份优选为0.5~200质量份、更优选0.5~100质量份、进一步优选1~50质量份、特别优选1.5~25质量份、最优选为1.5~10质量份。

[0172] 作为热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等(以下有时将它们统称为"抗

氧化剂等”。),例如可举出胺系抗氧化剂、酚系抗氧化剂和硫系抗氧化剂等。具体而言,可列举苯基丁基胺、N,N'-二-2-萘-对亚苯基二胺等胺系抗氧化剂;二丁基羟基甲苯、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基)氢化肉桂酸甲酯]甲烷等酚系抗氧化剂;双[2-甲基-4-(3-正烷基硫代丙酰基氧基)-5-叔丁基苯基]硫醚等硫醚系抗氧化剂;二丁基二硫代氨基甲酸镍等二硫代氨基甲酸盐系防老剂;2-巯基苯甲酰基咪唑、2-巯基苯并咪唑的锌盐等苯并咪唑系抗氧化剂;二月桂基硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯等硫系抗氧化剂等。这些抗氧化剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0173] 含有抗氧化剂等时,相对于嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)的总计100质量份,其含量通常为0.01~10质量份、优选为0.3~7.0质量份、更优选0.5~5.0质量份。抗氧化剂等含量在上述范围内时,在所得发泡成型体的表面不产生析出物(起霜(bloom)),不发生硫化障碍,因此优选。

[0174] [交联方法]

[0175] 树脂组合物中,优选在嵌段共聚物(I)之间、嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)、或烯烃系聚合物(II)之间交联。作为交联方法,可举出向嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)中适当添加交联剂(III)、交联助剂和交联促进剂而混炼的方法(交联方法1)、树脂交联法(交联方法2)、醌交联法(交联方法3)、使用活性能量线等的方法(交联方法4)等。

[0176] <关于交联方法1>

[0177] 本发明的树脂组合物中,向嵌段共聚物(I)和烯烃系聚合物(II)适当添加交联剂(III)、交联助剂和交联促进剂进行混炼,由此可使嵌段共聚物(I)的聚合物嵌段(B)和烯烃系聚合物(II)交联。

[0178] 例如,与前述自由基引发剂等交联剂(III)一起,根据需要,可使用前述多官能性单体等交联助剂、和二苯并噻唑基二硫化物和二硫化四甲基秋兰姆(所谓的二硫化物系化合物)等交联促进剂。

[0179] 使用这样的方法进行交联时,例如可举出将含有自由基引发剂和根据需要的其它热塑性树脂的树脂组合物在加热下熔融混炼的方法等。加热温度优选为100~230℃。熔融混炼可利用挤出机、捏合机、辊、塑性计等装置以间歇式或连续式进行。利用这样的熔融混炼工序可以进行交联反应。此外,成为交联发泡体时,例如发泡反应和交联反应可以同时进行。此时,可以在上述熔融混炼时的加热温度低于发泡剂的分解温度的温度下进行。

[0180] 此外,作为交联剂(III)使用硫或硫化合物时,非常优选组合使用噻唑类、胍类、丁醛-苯胺反应物、六亚甲基四胺-乙醛反应物、醛-胺系反应物、秋兰姆系、二硫代氨基甲酸盐系等交联促进剂。

[0181] 使用这样的方法进行交联时,使用辊、班伯里混合机等混合机类将交联剂(III)、交联促进剂等优选在50~250℃(更优选80~200℃)下混炼后,优选在60℃以上(更优选90~250℃)下通常维持1分钟~2小时(更优选5分钟~1小时),由此可形成交联。

[0182] <关于交联方法2>

[0183] 基于树脂交联法的交联方法中,作为交联剂(III)使用烷基苯酚树脂、溴化烷基苯酚树脂等酚系树脂,作为交联助剂使用氯化亚锡、氯化亚铁、有机磺酸、聚氯丁二烯或氯磺化聚乙烯等。

[0184] 使用这样的方法进行交联时,关于交联温度,优选100~250℃,更优选130~220

℃。进行树脂交联时,非常优选组合使用交联促进剂。

[0185] <关于交联方法3>

[0186] 基于醣交联法的交联方法中,作为交联剂(III)使用对醣二肟和二氧化铅、p,p'-二苯甲酰基醣二肟和四氧化三铅的组合等。

[0187] 使用这样的方法进行交联时,关于交联温度,优选90~250℃,更优选110~220℃。进行醣交联时,优选组合使用交联促进剂。

[0188] <关于交联方法4>

[0189] 作为基于活性能量射线的交联方法中可使用的活性能量射线,可列举例如粒子射线、电磁波、和它们的组合。作为粒子射线,可列举电子束(EB)、 α 射线等,作为电磁波,可列举紫外线(UV)、可见光线、红外线、 γ 射线、X射线等。其中,优选电子射线(EB)或紫外线(UV)。

[0190] 照射时间和照射量没有特别限制,可根据交联的程度任意选择。

[0191] [树脂组合物的制造]

[0192] 本发明中使用的树脂组合物的制造方法没有特别限制,可以通过将嵌段共聚物(I)、烯烃系聚合物(II)、交联剂(III)、和根据需要配合的其他成分使用亨舍尔混合机、V型掺混机、带式掺混机、滚筒掺混机、锥形掺混机等混合机混合,或者在其混合后通过单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机、辊混炼机等而熔融混炼,由此制造。熔融混炼时的温度可以适当设定,通常优选为80~300℃,更优选100~250℃。

[0193] [发泡成型体]

[0194] 本发明的发泡成型体是将上述树脂组合物发泡成型而得到的。本发明中,作为发泡方法,可采用利用发泡剂的分解或反应而使其发泡的化学方法、超临界发泡、水发泡等物理的方法等,也可以组合使用这些方法。此外,对于制造发泡成型体的方法没有特别限制,可采用注射发泡成型、挤出发泡成型、压力发泡成型等、发泡成型中通常使用的方法。

[0195] 本发明的发泡成型体例如通过将在上述树脂组合物中干混有发泡剂(IV)的树脂组合物、注射发泡成型至具有制成了所期望形状的模腔的模具内,从而得到。或者,将该混合物挤出发泡成型为圆柱状等任意的形状,将成型物切成为规定的尺寸,由此得到所期望的形状的发泡成型体。此外,制造树脂组合物时,也可以使用将各成分和发泡剂熔融混炼而得的树脂组合物进行发泡成型。此时,混炼温度优选发泡剂的分解温度以下。

[0196] <发泡成型体的制造方法>

[0197] 关于发泡成型体的制造方法,没有特别限制。作为发泡成型体的制造方法,可列举例如熔融发泡成型法、固相发泡成型法等。

[0198] 熔融发泡成型法是使加热熔融了的树脂组合物中生成气泡的方法,有混炼树脂组合物后,使树脂组合物中的发泡剂发泡的同时成型的方法(二步法)、将气体吹入挤出机的同时连续成型的方法(一步法)等,具体而言,可列举注射发泡法、挤出发泡法等。

[0199] 固相发泡法是熔融树脂组合物后、进行固体化,然后使固体化的树脂组合物生成气泡的方法,具体而言,可列举珠发泡、压力发泡等。

[0200] 发泡成型体可以在交联树脂组合物后发泡,可以在发泡后照射电子束等而交联,也可以在发泡的同时进行交联。

[0201] 作为发泡成型体的气泡结构,可以为气泡之间不接触的独立气泡型,也可以为气

泡之间部分接触的连续气泡型。本说明书中,连续气泡是将气泡之间或与外部连接且相互连续的气泡称为连续气泡。

[0202] 独立气泡型的发泡成型体难以浸入水分,从防水性、防尘性、破裂强度等力学物性优异点方面出发是优选的。

[0203] 连续气泡型的发泡成型体使用粘接剂等将发泡成型体与其他部件粘接时,粘接剂的浸透性良好,特别是粘接剂为湿气固化型的粘接剂时,通过连续气泡而吸收湿气能牢固地粘接,因此优选。此外,连续气泡型的发泡成型体在防止粘接剂扩散至粘接区域以外的部位的密封橡胶等中使用时,发泡成型体的连续气泡吸收而能确实地防止粘接剂的无用扩散,使用湿气固化型的粘接剂等时,可通过连续气泡供给空气中的湿气,同时可通过连续气泡将二氧化碳等气体释放至外部,因此优选。

[0204] 发泡成型体的表观密度优选为20~500kg/m³。发泡成型体的表观密度在该范围内,则轻量且可表现出优异的减振性、隔音性,也可维持破裂强度等力学物性。也可维持成形性、施工性。

[0205] 发泡成型体的表观密度更优选30~400kg/m³、进一步优选70~300kg/m³、更进一步优选110~280kg/m³、特别优选120~270kg/m³,也可根据目标频率域等适当设定表观密度。

[0206] 发泡成型体的发泡倍率没有特别限制,发泡成型体的发泡倍率优选1.3~30倍。发泡成型体的发泡倍率为1.3~3.0倍时,可适合用作汽车用、船舶用、铁路车辆用、航空器用等运输设备的绳绒线、挡风雨条海绵、玻璃导槽这样的外装部件,发泡成型体的发泡倍率超过3.0倍且为30倍以下时,可适合用作运输设备用的密封橡胶、建筑物用的密封橡胶、隔热海绵。

[0207] [密封橡胶]

[0208] 本发明的发泡成型体的减振性、隔音性、排气性、与面板等其他部件的粘接性良好,可实现轻量化的同时,可维持破裂强度等力学物性,因此可适用于密封橡胶。在此,密封橡胶是指:使用粘接剂粘接汽车、船舶、铁路车辆、航空器等运输设备用或建筑物用的开口部、与防止该开口部的玻璃等面板时,防止粘接剂无用扩散至粘接领域以外的部位的部件。

[0209] 图1是显示在车身4的窗框3上安装挡风玻璃等面板2的安装结构的概要的图,图2是显示将密封橡胶1配置于面板2的内侧面的边缘的状态的图。如图1所示,密封橡胶1防止与面板2和窗框3粘接的粘接剂即密封剂6的无用扩散。图1中,在面板2和窗框3之间配置有绳绒线5,使窗框3和面板2的间隙密闭。密封橡胶的形态不受图1所示形态的限定。例如,如图2所示,密封橡胶1可以形成截面矩形状的细长的绳状等,也可是在密封橡胶1的一表面形成粘着面(图示略)、在该粘着面粘贴离型纸b的状态。该形态的密封橡胶1可以例如如图2所示剥离剥离纸b、粘贴于挡风玻璃等面板2的边缘部而使用。

[0210] [密封橡胶与面板的复合体]

[0211] 本发明可以为上述密封橡胶与面板的复合体。

[0212] 例如,在汽车、船舶、铁路车辆、航空机等运输设备的机体或建筑物的开口部安装的挡风玻璃等面板上,有时在玻璃板的至少一面上安装利用模而形成规定的形状的树脂框体,也可以与该树脂框体一起,作为独立于树脂框体的另外的个体,挤出成型密封橡胶部,成型为密封橡胶与面板的复合体。图3显示密封橡胶和面板的复合体10,密封橡胶11与树脂框体13沿着面板12的至少一者的单面(内侧表面)的边缘,通过挤出成型而一体地形成。

[0213] 如这样密封橡胶与面板一体化而构成复合体时,如以独立于面板的另外的个体成型的密封橡胶那样地剥离剥离纸,或者可以沿着面板的边缘部,与面板的边缘部保持一定的距离地粘贴密封橡胶,不需要使用夹具等将密封橡胶粘贴于面板的密封橡胶的粘贴工序,制造工序合理化,可降低成本,并且可使生产率提高。面板优选为玻璃制、金属制或塑料制的面板。其中,通过使用夹层玻璃作为面板,利用夹层玻璃与上述密封橡胶的协同效果,可形成减振性和隔音性更优异的复合体。作为夹层玻璃没有特别限定,可优选使用包含玻璃和夹层玻璃用中间膜的三层以上的结构的夹层玻璃。

[0214] [其他制品]

[0215] 本发明的发泡成型体在密封橡胶、密封橡胶和面板的复合体之外,可以用作运输设备用的隔热海绵、绳绒线、挡风雨条海绵、玻璃导槽之类的外装部件、结合汽车的门玻璃和升降装置的固定器、还有门的密封材料、窗框材料、地板材料等建筑用材料、汽车用等运输设备用的软管、产业机械用密封材料、片材(シート)、家庭用橡胶制品等。

[0216] [使声音透射损失增大的方法]

[0217] 此外,本发明的一个方式中,提供通过在面板上设置树脂组合物的发泡成型体而使声音透射损失增大的方法,具有主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元形成的聚合物嵌段(A)、和其他聚合物嵌段(B),所述树脂组合物的发泡成型体含有嵌段共聚物(I)、选自乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和聚乙烯系树脂中的至少1种烯烃系聚合物(II)、交联剂(III)和发泡剂(IV),所述嵌段共聚物具有主要由源自芳族乙烯基化合物的结构单元形成的聚合物嵌段(A)、和其它聚合物嵌段(B),按照JIS K7244-10(2005年)在试验片的厚度为1mm、应变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70℃~70℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测定得到的tanδ的峰位温度为-50~50℃,基于凝胶渗透色谱以标准聚苯乙烯换算而求得的峰位分子量为30,000~500,000。

[0218] 上述发泡成型体通过设置于面板上,在面板与其他部件的接触部分中,抑制固体传播音的传播,使隔音效果增大,使声音透射损失增大。

[0219] 发泡成型体的设置场所没有特别限定,例如,在汽车、船舶、铁路车辆、航空机等运输用机器、建筑物等窗框上设置有玻璃制等面板时,优选在面板和窗框之间通过发泡成型体的方式设置。例如,在汽车用的车身上形成的窗框部分、与玻璃制等面板之间设置有发泡成型体时,构成汽车的车身的金属、与构成面板的玻璃两个不同材质的部件之间,有时特定的音域的声音在部件间透过,声音透射损失降低。通过在窗框和面板之间以介由发泡成型体的方式在面板设置发泡成型体,可提高窗框与面板两个部件间的气密性,同时发挥作为吸音材料的效果,使声音透射损失增大,提高隔音效果。此外,通过将本发明的发泡成型体设置于面板而形成复合体,可使在发生面板的吻合(Coincidence)效果的频率领域的声音透射损失增大。这是由于本发明的发泡成型体抑制发生面板的吻合效果的频率领域的屈曲振动,抑制与入射声波的振动的共振。

[0220] 实施例

[0221] 以下,利用实施例进一步详细地说明本发明,本发明不受这些实施例的任何限定。应予说明,物性测定利用以下所示的方法进行。

[0222] (1) 峰位分子量(M_p)、重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)

[0223] 利用下述条件的凝胶渗透色谱(GPC)测定,求出嵌段共聚物(I)的聚苯乙烯换算的

峰位分子量 (Mp)、重均分子量 (Mw)、数均分子量 (Mn)、分子量分布 (Mw/Mn)。

[0224] 应予说明,作为聚合物嵌段 (A),含有2个以上聚合物嵌段 (A1) 和聚合物嵌段 (A2) 时,聚合物嵌段 (A2) 的峰位分子量 (Mp) 通过从聚合物嵌段 (A1-B—A2) 的峰位分子量 (Mp) 减去聚合物嵌段 (A1-B) 的峰位分子量 (Mp) 而求出 (GPC测定装置和测定条件)。此外,由聚合物嵌段 (A1) 的峰位分子量 (Mp) 和聚合物嵌段 (A2) 的峰位分子量 (Mp) 求出两者的比 $M_p(A1) / M_p(A2)$ 。

[0225] (GPC测定装置和测定条件)

[0226] •装置 :GPC装置" HLC-8020" (东ソー株式会公司制)

[0227] •分离柱 :串联连接柱" TSKgel GMHXL"、"G4000HXL"和" G5000HXL" (均为东ソー株式会公司制)

[0228] •溶离液 :四氢呋喃

[0229] •溶离液流量 :1mL/分钟

[0230] •样品浓度:5mg/10mL

[0231] •柱温度 :40°C

[0232] •检测器:差示折射率 (RI) 检测器

[0233] •标准曲线:使用标准聚苯乙烯制作。

[0234] (2) 聚合物嵌段 (A) 的含量

[0235] 使嵌段共聚物 (I) 溶于氘代氯仿 ($CDCl_3$) ,测定 1H -NMR光谱 [装置 :"ADVANCE 400 NanoBay" (Bruker公司制)、测定温度:50°C],由源自苯乙烯聚合物嵌段的峰面积比算出聚合物嵌段 (A) 的含量。

[0236] (3) 聚合物嵌段 (B) 的含量

[0237] 使嵌段共聚物 (I) 溶于 $CDCl_3$,测定 1H -NMR光谱 [装置 :"ADVANCE 400 NanoBay" (Bruker公司制)、测定温度:50°C],由源自共轭二烯聚合物嵌段的峰面积比算出聚合物嵌段 (B) 的含量。

[0238] (4) 聚合物嵌段 (B) 的乙烯基键合含量

[0239] 使嵌段共聚物 (I) 溶于 $CDCl_3$,测定 1H -NMR光谱 [装置 :"ADVANCE 400 NanoBay" (Bruker公司制)、测定温度:50°C],由源自异戊二烯和/或丁二烯的结构单元的总峰面积、与源自异戊二烯结构单元的3,4-键合单元和1,2-键合单元、丁二烯结构单元的1,2-键合单元、或、异戊二烯和丁二烯的混合物的结构单元时由各自的前述键合单元所对应的峰面积的比算出乙烯基键合含量 (3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量的总计)。

[0240] (5) $\tan\delta$ (损失正切) 的峰位温度和峰强度

[0241] 将嵌段共聚物 (I) 在230°C、5分钟的条件下热压,得到厚度1mm的片材。使用所得片材,按照JIS K7244-10 (2005年) 在下述条件下进行动态粘弹性测定,求出 $\tan\delta$ 的峰位温度和峰强度。应予说明, $\tan\delta$ (损失正切) 为损失弹性模量/储存弹性模量的比。

[0242] (动态粘弹性测定装置和测定条件)

[0243] •装置:ARES-G2レオメーター (TA Instruments公司制)

[0244] •平行板:直径8mm

[0245] •振动模式 :扭转振动

[0246] •应变量 :0.1%

[0247] ·频率 :1Hz

[0248] ·测定温度 :−70~70°C

[0249] ·升温速度 :3°C/分钟。

[0250] (6) 玻璃化转变温度 (°C)

[0251] 使用セイコ一电子工业公司制、差示扫描型热量计“DSC6200”，精确称量嵌段共聚物 (I)，以10°C/分钟的升温速度从−120°C升温至100°C，读取测定曲线的拐点的温度，作为玻璃化转变温度。应予说明，制造例1~5的嵌段共聚物 (I) 的情况下，可观测到源自聚合物嵌段B的玻璃化转变温度。

[0252] [实施例中使用的各成分]

[0253] 以下显示实施例和比较例中使用的各成分的详情或制造方法。

[0254] (嵌段共聚物 (I))

[0255] (I) : 嵌段共聚物 (制造例1~5、并且参照表2、表5)

[0256] [制造例1] 嵌段共聚物 (I-N-1) 的制造

[0257] 向干燥的用氮置换了的耐压容器中加入苯乙烯1.25kg和作为溶剂的环己烷50.0kg。向该溶液中加入作为引发剂的仲丁基锂(10质量%环己烷溶液)76.2g，在60°C下聚合1小时。接着，向该反应混合物中加入作为路易斯碱的四甲基乙二胺60g后，加入异戊二烯9.0kg进行2小时聚合，再加入苯乙烯1.25kg聚合1小时。将所得反应液注入甲醇，得到聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物即嵌段共聚物 (I-N-1)。嵌段共聚物 (I-N-1) 的分析结果示于表2。

[0258] [制造例2] 嵌段共聚物 (I-N-2) 的制造

[0259] 向干燥的用氮置换了的耐压容器中加入苯乙烯1.25kg和作为溶剂的环己烷50.0kg。向该溶液中加入作为引发剂的仲丁基锂(10质量%环己烷溶液)72.6g，在60°C下聚合1小时。接着，向该反应混合物中加入作为路易斯碱的四氢呋喃270g后，加入异戊二烯9.3kg进行2小时聚合，再加入苯乙烯1.25kg聚合1小时。将所得反应液注入甲醇，得到聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物即嵌段共聚物 (I-N-2)。嵌段共聚物 (I-N-2) 的分析结果示于表2。

[表2]

表2

使用量 (kg)		制造例1	制造例2
		(I-N-1)	(I-N-2)
[0260]	环己烷	50.0	50.0
	仲丁基锂 (10重量%环己烷溶液)	0.0762	0.0726
	四氢呋喃	-	0.270
	N,N,N'N'四甲基乙二胺	0.060	-
	苯乙烯 (A1)	1.25	1.25
	苯乙烯 (A2)	1.25	1.25
	异戊二烯	9.0	9.3
[0261]	聚合物嵌段序列	A1-B-A2	A1-B-A2
	峰位分子量 (Mp)	133,000	128,000
	Mp(A1)	10,000	10,500
	Mp(A2)	10,000	10,500
	Mp(A1) / Mp(A2)	1	1
	重均分子量 (Mw)	134,000	127,000
	数均分子量 (Mn)	111,000	122,000
	分子量分布 (Mw/Mn)	1.21	1.04
	聚合物嵌段 (A) 的含量 (质量%)	21.7	21.2
	聚合物嵌段 (B) 的含量 (质量%)	78.3	78.8
	加氢率 (摩尔%)	0	0
	聚合物嵌段 (B) 的乙烯基键合含量 (摩尔%)	72.8	59.4
	tan δ 峰位温度 (℃)	19.15	-6.56
	tan δ 峰强度	1.673	1.957
	玻璃化转变温度 (℃)	8	-13
	聚合物嵌段 (B) 的平均亚甲基连续链长	1.5	1.8

[0261] (烯烃系聚合物(II))

[0262] 烯烃系聚合物(II-1): 乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)共聚物(制品名: ウルトラセン640、

东ソ一株式会公司制)

[0263] 烯烃系聚合物(II-2):乙烯-丙烯-二烯(EPDM)共聚物橡胶(制品名:エスプレン501A、住友化学株式会公司制)

[0264] (交联剂(III))

[0265] 交联剂(III):过氧化物系交联剂(制品名:パーカドックス14/40、化药アクゾ株式会公司制)(由双(叔丁基二氧化基异丙基)苯(40质量%)、碳酸钙(55.3质量%)、无晶二氧化硅稀释品(4.7质量%)形成的混合物)

[0266] (发泡剂(IV))

[0267] 发泡剂(IV-1):偶氮二甲酰胺系复合发泡剂(制品名:セルマイクCAP-500、三協化成株式会公司制)(分解温度155°C、气体量:160mL/g)

[0268] 发泡剂(IV-2):偶氮二甲酰胺系复合发泡剂(制品名:VP # 35N、イチイ有限会公司制)(分解温度159°C、气体量:119mL/g)

[0269] 其他添加剂

[0270] 填充剂:重质碳酸钙(白石钙株式会公司制)

[0271] 加工助剂:硬脂酸(和光纯药工业株式会公司制)、プラタック(イチイ有限会公司制)(成分:硬脂酸、含水非晶性二氧化硅、凡士林)

[0272] 增塑剂:邻苯二甲酸二2-乙基己基酯(制品名:サンソサイザーDOP、新日本理化株式会公司制)、石蜡系加工油(制品名:ダイアナプロセス油PW-380、出光兴产株式会公司制)

[0273] 开孔发泡剂:CQ-50(イチイ有限会公司制)

[0274] 实施例和比较例的发泡成型体供于以下各试验。

[0275] [表观密度的测定]

[0276] 除使用实施例和比较例所述的试验片以外,根据JIS K7222(2005年)进行测定。

[0277] [声音透射损失的测定]

[0278] 如图4所示,在宽度25mm、厚度2.0mm、长度300mm的玻璃板15(三芝硝材株式会公司制、FL2(4面斜切加工))的宽度方向中央部通过两面胶16(日东电工株式会公司制、VR-5311),设置由发泡成型体切成的试验片14,使用其进行下述的机械阻抗试验。

[0279] 将机械阻抗装置(株式会公司小野测器制;质量消除放大器:masscancelamplifierMA-5500;通道数据站:DS-2100)的加振器(poweramplifier/mode1371-A)的阻抗头中内置的加振力检测器的前端部固定于与设置有玻璃板的发泡成型体的面相反的面的中央部。在频率0~10000Hz的范围内对前述中央部提供振动,通过检测该点的加振力和加速度波形,进行基于中央振动法的阻尼试验。基于所得振动力、和将加速度信号积分而得到速度信号,求出振动点的机械阻抗,得到横轴为频率、纵轴为机械阻抗的阻抗曲线。

[0280] 求出对从所得阻抗曲线的低频率侧起数第三个峰(3rd mode)的频率($f_{res,3}$)和损失系数(η_3)。此外,设置有试验片的玻璃板的面密度通过测定设置有试验片的玻璃板全体的质量、将其除以玻璃板的面积(25mm×300mm)而求出。

[0281] 接着,使用ISO 16940:2008记载的计算方法计算各音频率(100Hz、125Hz、160Hz、200Hz、250Hz、315Hz、400Hz、500Hz、630Hz、800Hz、1000Hz、1250Hz、1600Hz、2000Hz、2500Hz、

3150Hz、4000Hz、5000Hz、6300Hz、8000Hz和10000Hz)的20℃的声音透射损失(dB)。

[0282] 图5是示出实施例1～3和参考例1～2的音频率(Frequency (Hz))和声音透射损失(Sound Transmission Loss (dB))的关系的图,图6是示出实施例4～6和参考例1～2的音频率(Frequency (Hz))和声音透射损失(Sound Transmission Loss (dB))的关系的图,图7是示出实施例7～8和参考例1～2的音频率(Frequency (Hz))和声音透射损失(Sound Transmission Loss (dB))的关系的图。

[0283] [声音透射损失的增加量]

[0284] 对于各音频率(100Hz、125Hz、160Hz、200Hz、250Hz、315Hz、400Hz、500Hz、630Hz、800Hz、1000Hz、1250Hz、1600Hz、2000Hz、2500Hz、3150Hz、4000Hz、5000Hz、6300Hz、8000Hz和10000Hz)的声音透射损失,声音透射损失的增加量由设置有发泡成型体的玻璃板的声音透射损失(dB)减去未设置发泡成型体的玻璃板的声音透射损失(dB)而求出。

[0285] [声音透射损失的增加量 (dB)]=[设置有发泡成型体的玻璃板的声音透射损失(dB)]-[未设置发泡成型体的玻璃板的声音透射损失(dB)]

[0286] [隔音效果的判定]

[0287] 隔音效果的判定是求出前述各音频率中的声音透射损失的增加量的总计值,基于下述基准进行判定。

[0288] 声音透射损失的增加量的总计值: 判定

[0289] 小于15dB: ×(无隔音效果或隔音效果小)

[0290] 15dB以上且小于20dB: △(有隔音效果)

[0291] 20dB以上且小于30dB: ○(隔音效果高)

[0292] 30dB以上: ◎(隔音效果极高)。

[0293] (实施例1～3)

[0294] 将嵌段共聚物(I-N-1)、烯烃系聚合物(II-1)、填充剂、加工助剂和增塑剂以表3所示的配合组成的比例、使用捏合机、在温度120℃下熔融混合而得到母料。

[0295] 接着,向所得母料中以表3所示的配合组成的比例加入交联剂(III)和发泡剂(IV-1),在辊温度110℃下辊混炼而得到组合物。将所得组合物使用厚度10mm的模具在164℃下压力处理15分钟而得到发泡成型体。

[0296] 使用所得发泡成型体,切成高度不同的3个试验片,宽5.0mm、高5.0mm、长度300mm的试验片作为实施例1,宽5.0mm、高6.5mm、长度300mm的试验片作为实施例2,宽5.0mm、高10.0mm、长度300mm的试验片作为实施例3,将进行各自各测定的结果示于表3。

[0297] (实施例4～8)

[0298] 将嵌段共聚物(I-N-1)或(1-N-2)、烯烃系聚合物(II-2)、填充剂、加工助剂和增塑剂以表4所示的配合组成的比例、使用捏合机、在温度140℃熔融混合,得到母料。

[0299] 接着,向所得母料中以表4所示的配合组成的比例加入交联剂(III)、发泡剂(IV-2)以及除实施例5外加入开孔发泡剂,在辊温度115℃下辊混炼而得到组合物。将所得组合物使用厚度10mm的模具在170℃下压力处理12分钟而得到发泡成型体。

[0300] 使用所得发泡成型体,对于实施例4～7,切成宽5.0mm、高5.0mm、长度300mm的试验片。此外,对于实施例8,切成宽5.0mm、高6.5mm、长度300mm的试验片,进行各自的各测定。结果示于表4。

[0301] (参考例1)

[0302] 对于宽5.0mm、高5.0mm、长度300mm的后玻璃用密封橡胶(富士重工业株式会公司制DAM RUBBER F BTM 65045AG011),进行表观密度和声音透射损失的测定。结果示于表3。应予说明,前述后玻璃用密封橡胶是不含本发明的嵌段共聚物(I)的发泡成型体。

[0303] (参考例2)

[0304] 对于未设置发泡成型体的玻璃板,进行声音透射损失的测定。结果示于表3。

[0305] 实施例的发泡成型体的配合、实施例和参考例的判定以及测定结果示于表3和表4。

[表3]

表3

			实施例1	实施例2	实施例3	参考例1	参考例2
树脂组合物	嵌段共聚物(I)	[I-N-1] (质量份)	70	70	70	后玻璃用 密封橡胶	玻璃板 单独
	[I-N-2] (质量份)						
	烯烃系聚合物(II)	[II-1] ウルトラセン640 (质量份)	30	30	30		
	[II-2] エスプレン501A (质量份)						
	交联剂(III)	バーカドックス14/40 (质量份)	0.6	0.6	0.6		
	发泡剂(IV)	[IV-1] セルマイクCAP-500 (质量份)	4	4	4		
	[IV-2] VP#35N (质量份)						
	填充剂	重质碳酸钙 (质量份)	100	100	100		
	加工助剂	硬脂酸 (质量份)	2	2	2		
	其它添加剂	プラタック (质量份)					
性状·物性	增塑剂	サンソサイザ-DOP (质量份)	4	4	4		
	ダイアナプロセスオイル-PW-380 (质量份)						
	开孔发泡剂	CQ-50 (质量份)					
	表观密度	(kg/m ³)	266	266	266	82	-
	阻抗试验						
	试验片的宽度	(mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	-
	试验片的高度	(mm)	5.0	6.5	10.0	5.0	-
	试验片的长度	(mm)	300	300	300	300	-
	频率 f_{ref}	(Hz)	1224.063	1208.438	1213.359	1233.125	1252.656
	损失系数 η	(-)	7.832E-03	1.512E-02	3.329E-02	1.487E-03	1.221E-03
[0306]	设置有试验片的玻璃板的面密度	(kg/m ²)	4.885	4.948	5.078	4.672	4.509
	声音透射损失						
	100 Hz	(dB)	7.980	8.047	8.224	7.661	7.427
	125 Hz	(dB)	9.523	9.618	9.805	9.201	8.948
	160 Hz	(dB)	11.388	11.467	11.668	11.028	10.757
	200 Hz	(dB)	13.119	13.222	13.430	12.763	12.481
	250 Hz	(dB)	14.927	15.033	15.246	14.580	14.270
	315 Hz	(dB)	16.842	16.950	17.167	16.489	16.171
	400 Hz	(dB)	18.851	18.960	19.181	18.472	18.170
	500 Hz	(dB)	20.743	20.854	21.076	20.361	20.057
	630 Hz	(dB)	22.710	22.822	23.045	22.325	22.019
	800 Hz	(dB)	24.742	24.855	25.078	24.355	24.046
	1000 Hz	(dB)	26.629	26.744	26.967	26.241	25.930
	1250 Hz	(dB)	28.496	28.612	28.836	28.107	27.793
	1600 Hz	(dB)	30.519	30.639	30.861	30.128	29.810
	2000 Hz	(dB)	32.283	32.407	32.628	31.888	31.564
	2500 Hz	(dB)	33.943	34.074	34.294	33.543	33.210
	3150 Hz	(dB)	35.475	35.620	35.836	35.068	34.716
	4000 Hz	(dB)	36.896	36.868	37.075	36.272	35.886
	5000 Hz	(dB)	37.169	37.394	37.586	36.713	36.257
	6300 Hz	(dB)	35.966	36.348	36.500	35.414	34.742
	8000 Hz	(dB)	23.042	25.917	26.070	20.244	12.511
	10000 Hz	(dB)	26.894	28.052	31.810	23.213	23.200
[0306]	声音透射损失的增加部分						
	100 Hz	(dB)	0.5330	0.8199	0.7964	0.2341	-
	125 Hz	(dB)	0.5745	0.6679	0.8571	0.2528	-
	160 Hz	(dB)	0.6117	0.7108	0.9112	0.2897	-
	200 Hz	(dB)	0.6375	0.7404	0.9485	0.2814	-
	250 Hz	(dB)	0.6565	0.7623	0.9759	0.2901	-
	315 Hz	(dB)	0.6704	0.7764	0.9980	0.2966	-
	400 Hz	(dB)	0.6803	0.7889	1.0102	0.3012	-
	500 Hz	(dB)	0.6867	0.7974	1.0193	0.3043	-
	630 Hz	(dB)	0.6915	0.8033	1.0282	0.3067	-
	800 Hz	(dB)	0.6955	0.8093	1.0318	0.3098	-
	1000 Hz	(dB)	0.6991	0.8132	1.0368	0.3109	-
	1250 Hz	(dB)	0.7032	0.8192	1.0426	0.3135	-
	1600 Hz	(dB)	0.7097	0.8268	1.0515	0.3178	-
	2000 Hz	(dB)	0.7187	0.8425	1.0639	0.3238	-
	2500 Hz	(dB)	0.7331	0.8646	1.0839	0.3337	-
	3150 Hz	(dB)	0.7589	0.9041	1.1193	0.3513	-
	4000 Hz	(dB)	0.8095	0.9815	1.1889	0.3860	-
	5000 Hz	(dB)	0.9113	1.1364	1.3288	0.4561	-
	6300 Hz	(dB)	1.2236	1.6056	1.7576	0.6724	-
	8000 Hz	(dB)	10.5315	13.4060	13.5592	7.7333	-
	10000 Hz	(dB)	3.6338	5.3916	8.5499	-0.0477	-
	增加部分的总计值	(dB)	27.870	35.072	42.355	13.997	-
	隔音效果的判定		○	◎	◎	×	-

[表4]

表4

			实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
树脂组合物	嵌段共聚物(I)	(I-N-1)	(质量份)	70	70		30
		(I-N-2)	(质量份)			70	30
	烯烃系聚合物(II)	(II-1) ウルトラセン640	(质量份)				
		(II-2) エスプレン501A	(质量份)	30	30	30	70
	交联剂(III)	バーカドックス14/40	(质量份)	0.2	0.2	0.4	0.7
		(IV-1) セルマイクCAP-500	(质量份)				
	发泡剂(IV)	(IV-2) VP#35N	(质量份)	5	5	7	5.5
		填充剂 重质碳酸钙	(质量份)	30	30	30	30
	其它添加剂 加工助剂	硬脂酸	(质量份)				
		プラタック	(质量份)	2	2	2	2
性状·物性	增塑剂	サンソサイザ-DOP	(质量份)				
		ダイアナプロセスオイル-PW-380	(质量份)	10	10	10	10
	开孔发泡剂	CG-50	(质量份)	15		15	15
		表观密度	(kg/m ³)	189	188	172	220
	阻抗试验						
	试验片的宽度	(mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	试验片的高度	(mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	6.5
	试验片的长度	(mm)	300	300	300	300	300
	频率 f_{ant}	(Hz)	1224.844	1217.891	1219.083	1203.438	1195.781
	损失系数 η	(-)	5.758E-03	6.525E-03	4.477E-03	2.712E-03	2.984E-03
	设置有试验片的玻璃板的面密度	(kg/m ²)	4.780	4.766	4.883	4.908	4.952
	声音透射损失						
	100 Hz	(dB)	7.814	7.795	7.929	7.993	8.052
	125 Hz	(dB)	9.366	9.345	9.490	9.558	9.621
	160 Hz	(dB)	11.201	11.180	11.333	11.405	11.473
	200 Hz	(dB)	12.945	12.922	13.082	13.157	13.228
	250 Hz	(dB)	14.748	14.725	14.889	14.966	15.039
	315 Hz	(dB)	16.660	16.636	16.803	16.882	16.956
	400 Hz	(dB)	18.666	18.642	18.812	18.892	18.967
	500 Hz	(dB)	20.557	20.533	20.704	20.785	20.861
	630 Hz	(dB)	22.523	22.499	22.671	22.753	22.829
	800 Hz	(dB)	24.554	24.530	24.703	24.785	24.862
	1000 Hz	(dB)	26.441	26.418	26.591	26.675	26.752
	1250 Hz	(dB)	28.308	28.285	28.458	28.544	28.622
	1600 Hz	(dB)	30.330	30.309	30.482	30.571	30.651
	2000 Hz	(dB)	32.094	32.074	32.247	32.341	32.423
	2500 Hz	(dB)	33.753	33.737	33.909	34.010	34.096
	3150 Hz	(dB)	35.285	35.275	35.446	35.561	35.653
	4000 Hz	(dB)	36.504	36.506	36.675	36.816	36.921
	5000 Hz	(dB)	36.974	37.000	37.165	37.358	37.488
	6300 Hz	(dB)	35.162	35.859	36.012	36.356	36.558
	8000 Hz	(dB)	22.625	23.943	23.851	26.309	27.328
	10000 Hz	(dB)	25.877	26.006	25.182	23.679	23.699
	声音透射损失的增加部分						
	100 Hz	(dB)	0.3988	0.3877	0.5021	0.5852	0.6247
	125 Hz	(dB)	0.4173	0.3963	0.5413	0.6092	0.6731
	160 Hz	(dB)	0.4448	0.4230	0.5765	0.6486	0.7163
	200 Hz	(dB)	0.4838	0.4411	0.6008	0.6758	0.7462
	250 Hz	(dB)	0.4779	0.4548	0.6189	0.6959	0.7683
	315 Hz	(dB)	0.4883	0.4645	0.6321	0.7108	0.7845
	400 Hz	(dB)	0.4957	0.4717	0.6416	0.7215	0.7963
	500 Hz	(dB)	0.5006	0.4765	0.6477	0.7285	0.8041
	630 Hz	(dB)	0.5043	0.4803	0.6524	0.7341	0.8102
	800 Hz	(dB)	0.5076	0.4838	0.6565	0.7392	0.8159
	1000 Hz	(dB)	0.5107	0.4873	0.6603	0.7442	0.8126
	1250 Hz	(dB)	0.5145	0.4919	0.6650	0.7508	0.8290
	1600 Hz	(dB)	0.5206	0.4993	0.6723	0.7611	0.8410
	2000 Hz	(dB)	0.5292	0.5100	0.6828	0.7761	0.8583
	2500 Hz	(dB)	0.5433	0.5274	0.6997	0.8006	0.8804
	3150 Hz	(dB)	0.5683	0.5585	0.7298	0.8442	0.9306
	4000 Hz	(dB)	0.6175	0.6197	0.7889	0.9297	1.0347
	5000 Hz	(dB)	0.7165	0.7424	0.9076	1.1004	1.2304
	6300 Hz	(dB)	1.0203	1.1163	1.2697	1.6143	1.8158
	8000 Hz	(dB)	10.1137	11.4325	11.3396	13.7977	14.8174
	10000 Hz	(dB)	2.6171	2.7453	1.9221	0.4187	0.4384
	增加部分的总计值	(dB)	22.959	24.191	26.408	29.367	32.049
	隔音效果的判定		○	○	○	○	○

[0307]

[0308] 如表3和表4所示,将市售的密封橡胶用于试验片的参考例1和测定了未设置密封橡胶的玻璃板的参考例2相比,使用实施例1~8的发泡成型体的试验片的阻抗试验的损失系数大,可确认具有优异的减振性。此外,使用实施例1~8的发泡成型体时,与使用参考例1

的市售的密封橡胶时相比,隔音效果优异。

[0309] 如图5~7所示,由于吻合效果(即玻璃等刚性材料的屈曲振动与入射音波的振动一致而引起共振状态的现象)而降低声音透射损失(STL:Sound Transmission Loss)的频率(本实施例的情况为5000~10000Hz的频率范围)中,与使用参考例1的市售的密封橡胶的情况相比,使用实施例1~8的发泡成型体时,声音透射损失的增加部分大,可使声音透射损失增大。

[0310] [制造例3] 嵌段共聚物(I-H-1)的制造

[0311] 向干燥的用氮置换了的耐压容器中加入苯乙烯0.930kg和作为溶剂的环己烷50.0kg。向该溶液中加入作为引发剂的仲丁基锂(10质量%环己烷溶液)69.7g,在60℃下聚合1小时。接着,向该反应混合物中加入作为路易斯碱的四氢呋喃288g后,加入异戊二烯6.97kg进行2小时聚合,再加入苯乙烯0.930kg聚合1小时,由此得到包含聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物的反应液。

[0312] 在氢气氛下向该反应液添加由辛酸镍和三甲基铝形成的齐格勒系加氢催化剂,在氢压力1MPa、80℃的条件下反应5小时。使该反应液放冷和放压后,通过水洗除去上述催化剂,真空干燥,由此得到聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物的加氢物(I-H-1)。该氢化嵌段共聚物(I-H-1)的分析结果示于表5。

[0313] [制造例4] 嵌段共聚物(I-H-2)的制造

[0314] 向干燥的用氮置换了的耐压容器中加入苯乙烯0.264kg和作为溶剂的环己烷50.0kg。向该溶液中加入作为引发剂的仲丁基锂(10质量%环己烷溶液)43.3g,在60℃下聚合1小时。接着,向该反应混合物中加入作为路易斯碱的四氢呋喃288g后,加入异戊二烯3.82kg和丁二烯3.94kg的混合物进行2小时聚合,再加入苯乙烯0.793kg聚合1小时,由此得到包含聚苯乙烯-聚(异戊二烯/丁二烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物的反应液。

[0315] 在氢气氛下向该反应液添加由辛酸镍和三甲基铝形成的齐格勒系加氢催化剂,在氢压力1MPa、80℃的条件下反应5小时。使该反应液放冷和放压后,通过水洗除去上述催化剂,真空干燥,由此得到聚苯乙烯-聚(异戊二烯/丁二烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物的加氢物(I-H-2)。该氢化嵌段共聚物(I-H-2)的分析结果示于表5。

[0316] [制造例5] 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)的制造

[0317] 向干燥的用氮置换了的耐压容器中加入苯乙烯1.25kg和作为溶剂的环己烷50.0kg。向该溶液中加入作为引发剂的仲丁基锂(10质量%环己烷溶液)55.6g,在60℃下聚合1小时。接着,加入异戊二烯7.50kg进行2小时聚合,再加入苯乙烯1.25kg进行1小时聚合物。将所得反应液注入甲醇,得到聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物即嵌段共聚物(SIS)。嵌段共聚物(SIS)的分析结果示于表5。

[表5]

表5

			制造例3	制造例4	制造例5
			(I-H-1)	(I-H-2)	SIS
[0318]	使用量 (kg)	环己烷	50.0	50.0	50.0
		仲丁基锂 (10重量%环己烷溶液)	0.0697	0.0433	0.0556
		四氢呋喃	0.288	0.288	-
		苯乙烯(A1)	0.930	0.264	1.25
		苯乙烯(A2)	0.930	0.793	1.25
		异戊二烯	6.97	3.82	7.50
		丁二烯	-	3.94	-
[0319]	物性	聚合物嵌段序列	A1-B-A2	A1-B-A2	A1-B-A2
		峰位分子量(M _p)	107,000	165,000	150,000
		M _p (A1)	8,100	3,700	13,700
		M _p (A2)	8,100	11,100	13,700
		M _p (A1) / M _p (A2)	1	1/3	1
		重均分子量(M _w)	103,000	163,000	148,000
		数均分子量(M _n)	99,500	160,000	145,000
		分子量分布(M _w /M _n)	1.04	1.02	1.02
		聚合物嵌段(A)的含量(质量%)	21.0	12.0	25.0
		聚合物嵌段(B)的含量(质量%)	79.0	88.0	75.0
		加氢率(摩尔%)	89	92	0
		聚合物嵌段(B)的乙烯键含量(摩尔%)	61.0	62.0	7.5
		tan δ 峰位温度(℃)	-4.5	-21.0	-52.9
		tan δ 峰强度	2.20	2.20	2.37
		玻璃态转化温度(℃)	-15	-32	-59
		聚合物嵌段(B)的平均亚甲基连续链长	1.8	2.3	2.9

[0319] (实施例9~12)

[0320] 将嵌段共聚物(I)、烯烃系聚合物(II-2)、填充剂、加工助剂和增塑剂以表6所示的配合组成的比例、使用捏合机、在温度140℃下熔融混合而得到母料。

[0321] 接着,向所得母料中以表6所示的配合组成的比例加入交联剂(III)和发泡剂(IV-2),在辊温度115℃下辊混炼而得到组合物。将所得组合物使用厚度10mm的模具在170℃下压力处理12分钟而得到发泡成型体。

[0322] 使用所得发泡成型体,切成表6所述的尺寸的试验片,用上述所述的方法测定表观

密度。此外,使用该试验片,根据下述的包含钢板/发泡成型体/玻璃的层叠结构体的制造来制造层叠结构体,进行机械阻抗试验。结果示于表6。

[0323] (实施例13~16)

[0324] 将嵌段共聚物(I)、烯烃系聚合物(II-2)、交联剂(III)、发泡剂(IV-2)、填充剂、加工助剂和增塑剂以表6所示的配合组成的比例、使用辊混炼机在温度126℃下进行辊混炼而得到组合物。将所得组合物使用厚度10mm的模具在170℃下压力处理10分钟而得到发泡成型体。

[0325] 使用所得发泡成型体,切成表6所述的尺寸的试验片,用上述所述的方法测定表观密度。此外,使用该试验片,根据下述的包含钢板/发泡成型体/玻璃的层叠结构体的制造来制造层叠结构体,进行机械阻抗试验。结果示于表6。

[0326] (比较例1)

[0327] 将烯烃系聚合物(II-2)、交联剂(III)、发泡剂(IV-2)、填充剂、加工助剂和增塑剂以表6所示的配合组成的比例、使用辊混炼机在温度126℃下进行辊混炼而得到组合物。将所得组合物使用厚度10mm的模具在170℃下压力处理10分钟而得到发泡成型体。

[0328] 使用所得发泡成型体,切成表6所述的尺寸的试验片,用上述所述的方法测定表观密度。此外,使用该试验片,根据下述的包含钢板/发泡成型体/玻璃的层叠结构体的制造来制造层叠结构体,进行机械阻抗试验。结果示于表6。

[0329] (比较例2)

[0330] 将制造例5中合成的SIS、烯烃系聚合物(II-2)、交联剂(III)、发泡剂(IV-2)、填充剂、加工助剂和增塑剂以表6所示的配合组成的比例、使用辊混炼机在温度126℃下进行辊混炼而得到组合物。将所得组合物使用厚度10mm的模具在170℃下压力处理10分钟而得到发泡成型体。

[0331] 使用所得发泡成型体,切成表6所述的尺寸的试验片,用上述所述的方法测定表观密度。此外,使用该试验片,根据下述的包含钢板/发泡成型体/玻璃的层叠结构体的制造来制造层叠结构体,进行机械阻抗试验。结果示于表6。

[0332] [包含钢板/发泡成型体/玻璃的层叠结构体的制造]

[0333] 如图8所示,在由发泡成型体切成的试验片17的一面上通过两面胶19(日东电工株式会公司制、VR-5311)设置宽10mm、厚度0.8mm、长度250mm的电气镀锌钢板(SECC)18,接着,在试验片17的另一面上,通过两面胶20(日东电工株式会公司制、VR-5311)设置夹层玻璃或单板玻璃21,得到包含钢板/发泡成型体/玻璃的层叠结构体,使用其进行下述的机械阻抗试验。

[0334] 在层叠结构体的制作时使用的夹层玻璃使用:在2张市售的透明玻璃[FL2(4面斜切加工)、纵250mm×横10mm×厚2mm、EAST JAPAN GLASS株式会公司制]上夹持夹层玻璃用中间膜(TROSIFOL CLEAR、株式会公司クラレ制),使用真空层压机(日清紡メカトロニクス株式会公司制"1522N"),在热板温度120℃、真空抽引时间20分钟、按压压力30kPa、按压时间10分钟的条件下进行处理,由此进行制作得到玻璃/中间膜/玻璃的三层结构的夹层玻璃。此外,层叠结构体的制作时使用的单板玻璃上使用市售的透明玻璃[FL4(4面斜切加工)、纵250mm×横10mm×厚4mm、EAST JAPAN GLASS株式会公司制]。对于各实施例和比较例中使用的玻璃的种类,示于表6。

[0335] [机械阻抗试验]

[0336] 将机械阻抗装置(株式会公司小野测器制;质量抵消放大器:masscancelamplifierMA-5500;通道数据站:DS-2100)的振动器(poweramplifier/model371-A)的阻抗头中内置的振动力检测器的前端部固定于钢板侧的中央部(未设置发泡成型体的面)。在频率0~8000Hz的范围内对前述中央部提供振动,通过检测该点的振动力和加速度波形,实施基于中央振动法的阻尼试验。阻尼试验在20℃或40℃的温度条件下进行,基于所得振动力、和加速度信号积分所得的速度信号,求出振动点的机械阻抗,得到横轴为频率、纵轴为机械阻抗的阻抗曲线。由从所得阻抗曲线的低频率侧起数第2个峰(2nd mode)的频率($f_{res,2}$)和半值宽度求出上述层叠体的损失系数(η_2)。

[表6]

序号	项目	实施例1		实施例2		实施例16	实施例15	实施例14	实施例13	实施例12	实施例11	实施例10	实施例9	(质量份)	(质量份)
		(1-N-1)	(1-N-2)	(1-N-3)	(1-N-4)										
1	橡胶共聚物I														
2	橡胶共聚物II														
3	橡胶共聚物III														
4	硫化剂														
5	发泡剂IV														
6	其它														
7	发泡剂V														
8	发泡剂VI														
9	层叠结构的种类														
10	钢板/发泡成型体/玻璃的层叠结构的重量	(kg)	41.50	41.80	42.10	41.40	41.44	41.95	41.40	41.73	41.74	41.19			
11	发泡成型体的试验片的表观密度	(kg/m ³)	168	164	221	221	193	193	188	156	209	156			
12	频率 f_{max}	20 °C	809	515	763	845	851	436	385	575	441	399			
13	损失系数 η_1	40 °C	40.0	39.6	51.9	70.0	50.6	36.8	30.4	37.5	41.6	37.0			
14	机械阻抗试验	20 °C	(-)	0.240	0.240	0.21	0.25	0.19	0.16	0.23	0.13	0.24	0.11	0.056	0.057
15		40 °C	(-)	0.240	0.240	0.21	0.25	0.19	0.16	0.23	0.13	0.24	0.11	0.11	0.11

[0338] 如表6所示,可确认与使用了不含嵌段共聚物(I)的树脂组合物的发泡成型体的比
较例1和2相比,使用了实施例9~16的发泡成型体的情况下机械阻抗试验中的损失系数大,

具有优异的减振性。此外,比较实施例11和12时,可确认使用了夹层玻璃的层叠结构体的情况的损失系数大,减振性·隔音性更优异。

[0339] 工业实用性

[0340] 本发明的发泡成型体由于可提高面板的减振性和隔音性、实现面板的轻量化,因此作为密封橡胶、密封橡胶和面板的复合体是有用的。此外,通过使用本发明的发泡成型体,可提供使声音透射损失增大的方法。

[0341] 符号说明

[0342] 1:密封橡胶、2:面板、3:窗框、4:车身、5:绳绒线、6:密封剂、10:密封橡胶和面板的复合体、11:密封橡胶、12:面板、13:树脂框体、14:由发泡成型体切成的试验片、15:玻璃板、16:两面胶、17:由发泡成型体切成的试验片、18:电气镀锌钢板、19:两面胶、20:两面胶、21:夹层玻璃或单板玻璃、b:剥离纸。

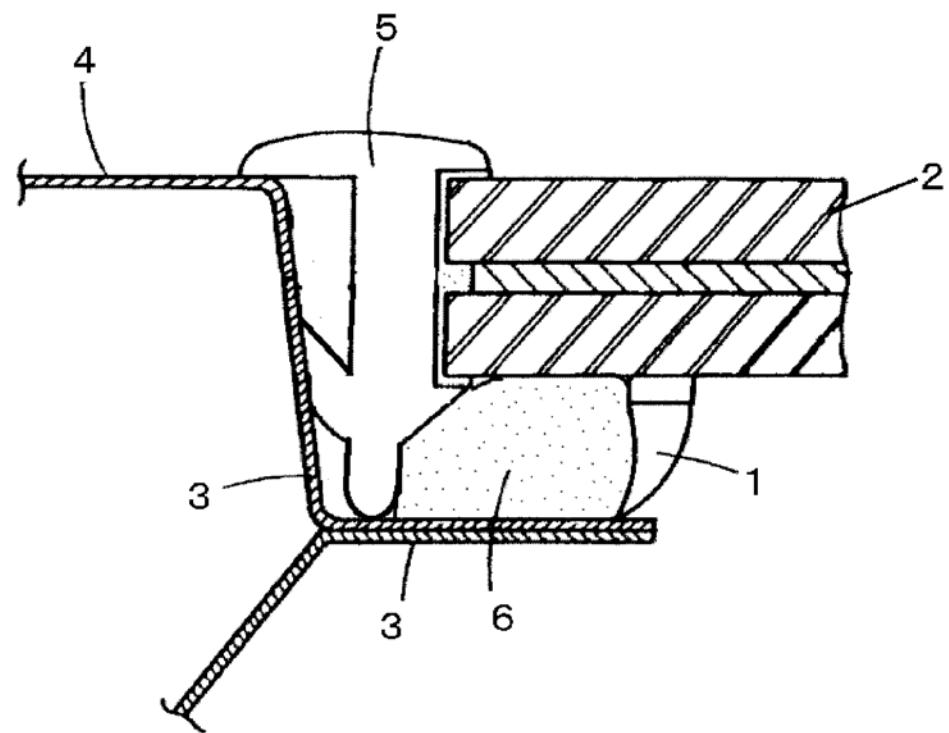


图 1

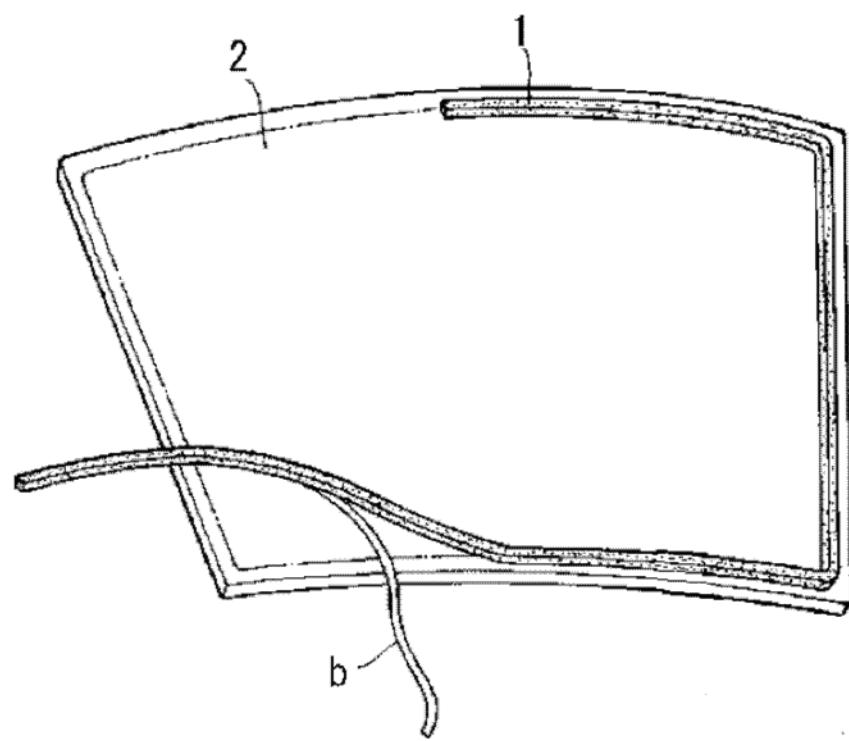


图 2

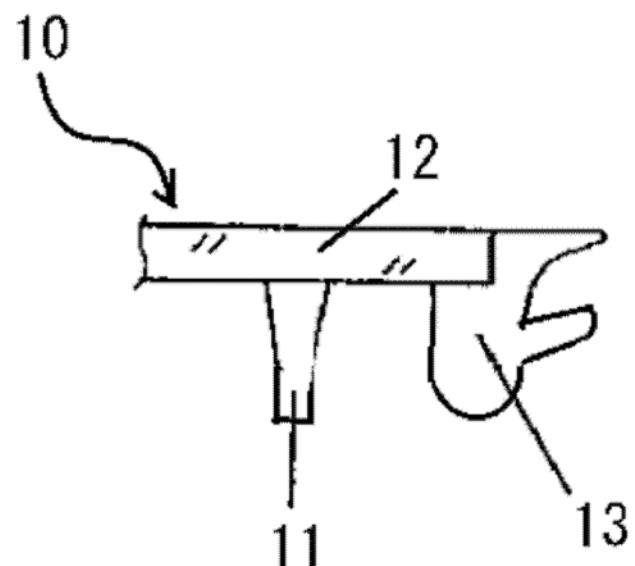


图 3

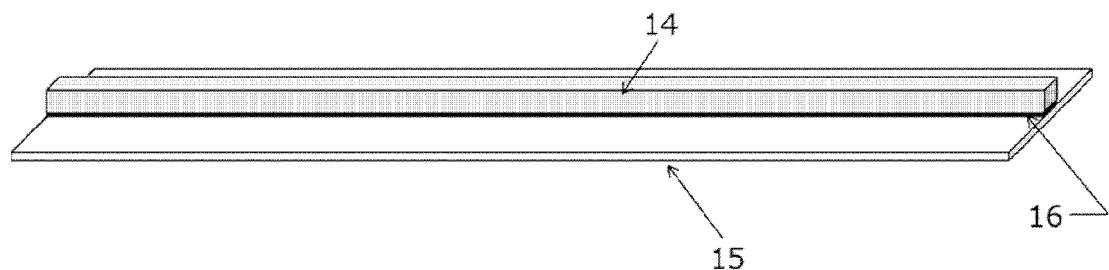


图 4

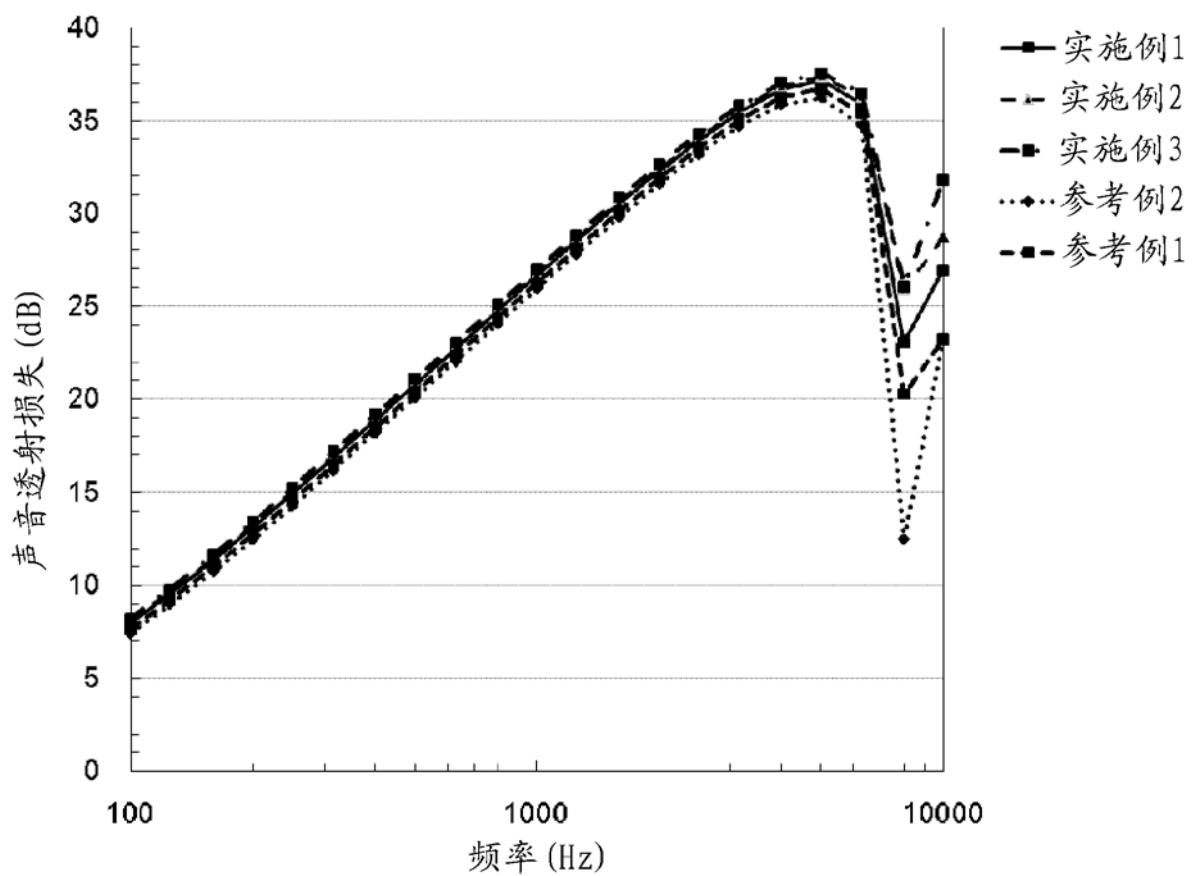


图 5

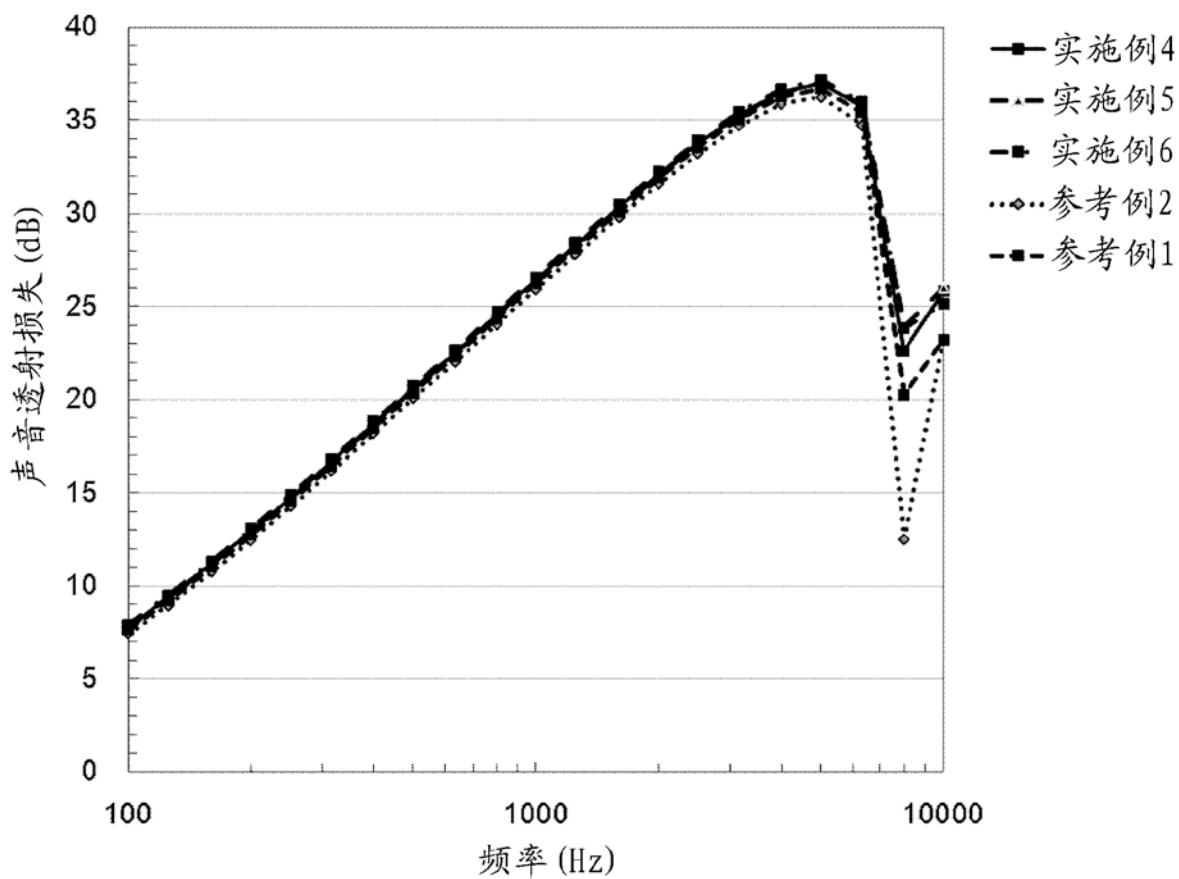


图 6

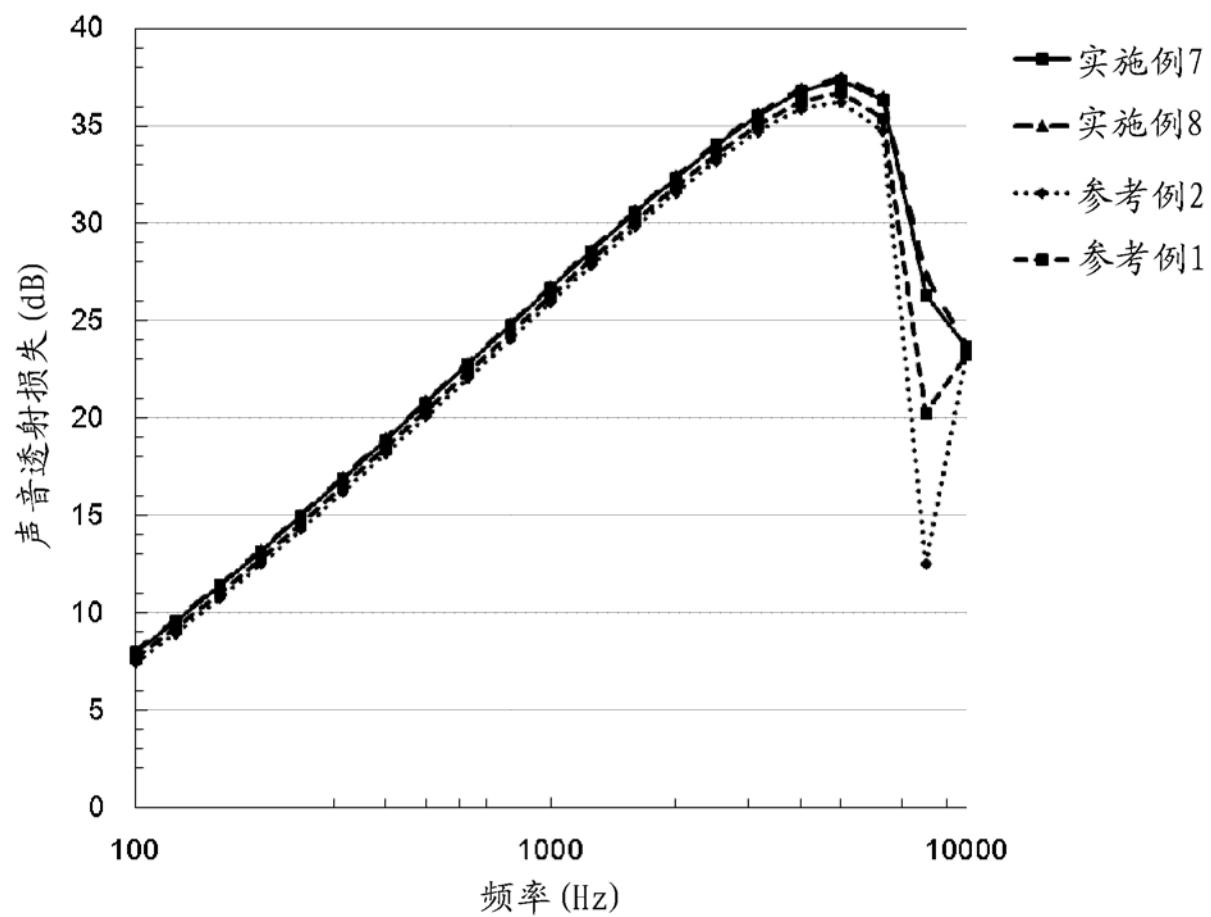


图 7

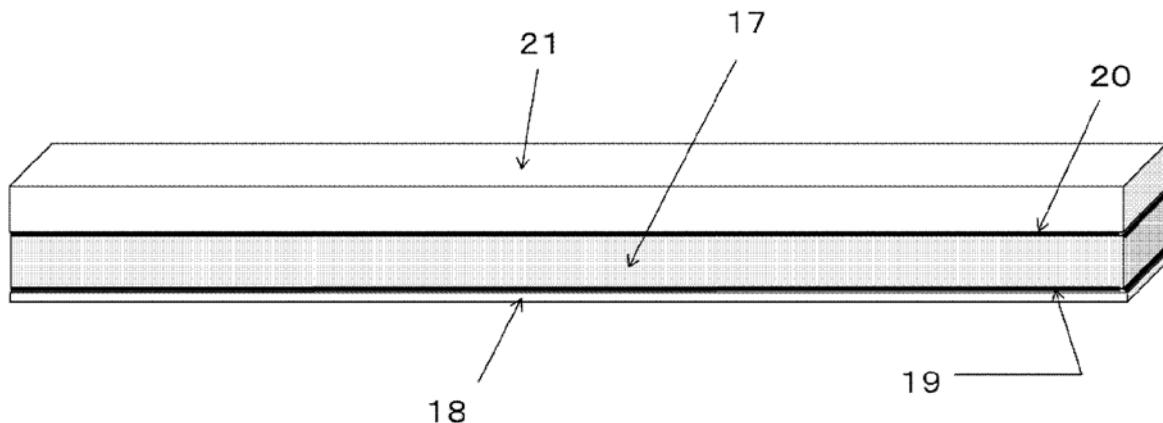


图 8