(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118401571 A
(43)申请公布日 2024.07.26

(21)申请号 202280083234.X
(22)申请日 2022.12.15
(30)优先权数据
2021-205330 2021.12.17 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/046282 2022.12.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/112996 JA 2023.06.22
(71)申请人 株式会社可乐丽
地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地
(72)发明人 加藤真裕 千田泰史 佐谷辽
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 马倩 林毅斌
(51)Int.Cl.
C08F 8/04(2006.01)
C08L 23/00(2006.01)
C08L 53/02(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书33页 附图2页

(54)发明名称

改性氢化嵌段共聚物和树脂组合物

(57)摘要

提供通过进行添加而能够得到拉伸强度、拉伸破坏形变、耐冲击性等机械特性的平衡优异的树脂组合物的嵌段共聚物的氢化物的改性物。改性氢化物,其为嵌段共聚物的改性氢化物,包含含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的聚合物嵌段和含有源自共轭二烯化合物的结构单元的聚合物嵌段,前述共轭二烯化合物含有异戊二烯和除异戊二烯之外的共轭二烯化合物,前述聚合物嵌段的乙烯基键合量为30摩尔%以下,所述改性氢化物具有选自烷氧基甲硅烷基、羧基、氨基、羟基、环氧基和源自酸酐的基团中的1种或2种以上的官能团,损耗角正切的峰顶强度为0.95以下,熔体流动速率(MFR)为0.5g/10min以上。

CN 118401571 A

1.改性氢化物(A),其为嵌段共聚物的改性氢化物,包含聚合物嵌段(A-1)和聚合物嵌段(A-2),所述聚合物嵌段(A-1)含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚合物嵌段(A-2)含有源自共轭二烯化合物的结构单元,

所述共轭二烯化合物含有异戊二烯和除异戊二烯之外的共轭二烯化合物,

所述聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量为30摩尔%以下,

所述改性氢化物(A)具有选自烷氧基甲硅烷基、羧基、氨基、羟基、环氧基和源自酸酐的基团中的1种或2种以上的官能团,

按照JIS K7244-10:2005,在形变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70～+120℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测得的损耗角正切(tanδ)的峰顶强度为0.95以下,

按照JIS K7210:2014,在温度为230℃、载荷为21N的条件下测得的熔体流动速率(MFR)为0.5～15g/10min。

2.根据权利要求1所述的改性氢化物(A),其重均分子量为10000～400000。

3.根据权利要求1或2所述的改性氢化物(A),其中,聚合物嵌段(A-2)的氢化率为80摩尔%以上。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的改性氢化物(A),其中,所述官能团的含量相对于所述改性氢化物(A)为0.1～5.0phr。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的改性氢化物(A),其具有源自马来酸酐的基团。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的改性氢化物(A),其中,所述嵌段共聚物还具有聚合物嵌段(A-3),所述聚合物嵌段(A-3)包含源自异戊二烯的结构单元,

将聚合物嵌段(A-1)示作A、将聚合物嵌段(A-2)示作B、将聚合物嵌段(A-3)示作C时,所述嵌段共聚物是键合形式用A-B-A-C表示的四嵌段共聚物。

7.根据权利要求6所述的改性氢化物(A),其中,所述嵌段共聚物中的所述聚合物嵌段(A-3)的比率为所述嵌段共聚物整体的40质量%以下。

8.根据权利要求6或7所述的改性氢化物(A),其中,所述聚合物嵌段(A-3)的乙烯基键合量为2～90摩尔%。

9.根据权利要求6～8中任一项所述的改性氢化物(A),其中,所述聚合物嵌段(A-3)中的源自异戊二烯的结构单元的含量基于所述聚合物嵌段(A-3)的总质量为40质量%以上。

10.根据权利要求6～9中任一项所述的改性氢化物(A),其中,所述改性氢化物(A)中的所述聚合物嵌段(A-3)的氢化率(加氢率)为80摩尔%以上。

11.粒料,其包含权利要求1～10中任一项所述的改性氢化物(A)。

12.树脂组合物,其包含权利要求1～10中任一项所述的改性氢化物(A)和聚烯烃系树脂(B)。

13.根据权利要求12所述的树脂组合物,其中,聚烯烃系树脂(B)为选自聚丙烯、聚乙烯、聚甲基戊烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、α-烯烃的均聚物或共聚物、以及丙烯和/或乙烯与α-烯烃的共聚物中的至少1种树脂。

14.根据权利要求12或13所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的改性氢化物(A)的含量为1～30质量%。

15.根据权利要求12～14中任一项所述的树脂组合物,其还包含极性树脂(C)。

16.根据权利要求15所述的树脂组合物,其中,极性树脂(C)为选自聚酰胺系树脂、聚乙

烯醇系树脂、聚酯系树脂、聚苯醚系树脂、聚苯硫醚系树脂和聚碳酸酯系树脂中的至少1种树脂。

17.根据权利要求15或16所述的树脂组合物,其中,将所述树脂组合物中的聚烯烃系树脂(B)的质量设为X,将极性树脂(C)的质量设为Y时,X/Y为90/10～10/90。

改性氢化嵌段共聚物和树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及改性氢化嵌段共聚物和树脂组合物,尤其涉及改性氢化嵌段共聚物和包含该改性氢化嵌段共聚物的树脂组合物。

背景技术

[0002] 已知对嵌段共聚物或其氢化物进行改性而导入了具有反应性的官能团的改性物可用作用于使极性树脂与非极性树脂发生相容化的相容剂,所述嵌段共聚物具有含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的聚合物嵌段和含有源自共轭二烯化合物的结构单元的聚合物嵌段。

[0003] 例如,专利文献1～4中记载了:在配混有聚烯烃树脂、聚酰胺树脂和相容剂的树脂组合物中,使用烯烃系弹性体、苯乙烯系弹性体的改性物来作为相容剂。其中的专利文献1、2、4中记载了:作为上述苯乙烯系弹性体,可列举出芳香族乙烯基化合物与共轭二烯化合物的嵌段共聚物及其氢化物。

[0004] 另外,专利文献5中记载了一种吹塑成型用组合物,其包含聚酰胺树脂与含有改性聚烯烃的聚烯烃树脂的混合物。并记载了上述聚烯烃树脂可以包含聚烯烃树脂和改性聚烯烃。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2017/169814号

[0008] 专利文献2:日本特开2013-147645号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2013-147648号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2017/094738号

[0011] 专利文献5:日本特开平6-234897号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 随着上述嵌段共聚物或其氢化物的改性物的利用的扩展,为了适合于各种用途,寻求能够使极性树脂与非极性树脂更良好地相容化、提高所得树脂组合物的特性的作为相容剂的嵌段共聚物或其氢化物的改性物。

[0014] 例如,通常为了提高阻隔性、强度,包装容器使用聚烯烃系树脂或者聚烯烃系树脂与极性树脂的层叠体的情况较多。从意欲削减使用后的废弃物、削减化石资源的用量和通过有效活用来实现循环型社会的观点出发,期望对这种包装容器进行循环再利用。

[0015] 然而,关于包含聚烯烃系树脂和极性树脂的树脂组合物,从其各种物性的观点出发,实际情况是尚有研究的余地。

[0016] 因而,本发明的课题在于,提供通过进行添加而能够得到拉伸强度、拉伸破坏形变、耐冲击性等机械特性的平衡优异的树脂组合物的嵌段共聚物的氢化物的改性物。

[0017] 另外,本发明的其它课题在于,提供机械特性的上述平衡优异的上述树脂组合物。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 本发明人等发现:特定的嵌段共聚物的改性氢化物能够解决上述课题,所述嵌段共聚物包含含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的聚合物嵌段和含有源自共轭二烯化合物的结构单元的聚合物嵌段,从而完成了本发明。

[0020] 本发明涉及下述[1]~[17]。

[0021] [1]改性氢化物(A),其为嵌段共聚物的改性氢化物,包含聚合物嵌段(A-1)和聚合物嵌段(A-2),所述聚合物嵌段(A-1)含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚合物嵌段(A-2)含有源自共轭二烯化合物的结构单元,

[0022] 前述共轭二烯化合物含有异戊二烯和除异戊二烯之外的共轭二烯化合物,

[0023] 前述聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量为30摩尔%以下,

[0024] 所述改性氢化物(A)具有选自烷氧基甲硅烷基、羧基、氨基、羟基、环氧基和源自酸酐的基团中的1种或2种以上的官能团,

[0025] 按照JIS K7244-10:2005,在形变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70~+120℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测得的损耗角正切(tanδ)的峰顶强度为0.95以下,

[0026] 按照JIS K7210:2014,在温度为230℃、载荷为21N的条件下测得的熔体流动速率(MFR)为0.5~15g/10min以上。

[0027] [2]根据上述[1]所述的改性氢化物(A),其重均分子量为10,000~400,000。

[0028] [3]根据上述[1]或[2]所述的改性氢化物(A),其中,聚合物嵌段(A-2)的氢化率为80摩尔%以上。

[0029] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的改性氢化物(A),其中,前述官能团的含量相对于前述改性氢化物(A)为0.1~5.0phr。

[0030] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的改性氢化物(A),其具有源自马来酸酐的基团。

[0031] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的改性氢化物(A),其中,前述嵌段共聚物还具有聚合物嵌段(A-3),所述聚合物嵌段(A-3)包含源自异戊二烯的结构单元,

[0032] 将聚合物嵌段(A-1)示作A、将聚合物嵌段(A-2)示作B、将聚合物嵌段(A-3)示作C时,前述嵌段共聚物是键合形式用A-B-A-C表示的四嵌段共聚物。

[0033] [7]根据上述[6]所述的改性氢化物(A),其中,前述嵌段共聚物中的前述聚合物嵌段(A-3)的比率为前述嵌段共聚物整体的40质量%以下。

[0034] [8]根据上述[6]或[7]所述的改性氢化物(A),其中,前述聚合物嵌段(A-3)的乙烯基键合量为2~90摩尔%。

[0035] [9]根据上述[6]~[8]中任一项所述的改性氢化物(A),其中,前述聚合物嵌段(A-3)中的源自异戊二烯的结构单元的含量基于前述聚合物嵌段(A-3)的总质量为40质量%以上。

[0036] [10]根据上述[6]~[9]中任一项所述的改性氢化物(A),其中,前述改性氢化物(A)中的前述聚合物嵌段(A-3)的氢化率(加氢率)为80摩尔%以上。

[0037] [11]粒料,其包含上述[1]~[10]中任一项所述的改性氢化物(A)。

[0038] [12]树脂组合物,其包含上述[1]~[10]中任一项所述的改性氢化物(A)和聚烯烃

系树脂(B)。

[0039] [13]根据上述[12]所述的树脂组合物,其中,聚烯烃系树脂(B)为选自聚丙烯、聚乙烯、聚甲基戊烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、α-烯烃的均聚物或共聚物、以及丙烯和/或乙烯与α-烯烃的共聚物中的至少1种树脂。

[0040] [14]根据上述[12]或[13]所述的树脂组合物,其中,前述树脂组合物中的改性氢化物(A)的含量为1~30质量%。

[0041] [15]根据上述[12]~[14]中任一项所述的树脂组合物,其还包含极性树脂(C)。

[0042] [16]根据上述[15]所述的树脂组合物,其中,极性树脂(C)为选自聚酰胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚酯系树脂、聚苯醚系树脂、聚苯硫醚系树脂和聚碳酸酯系树脂中的至少1种树脂。

[0043] [17]根据上述[15]或[16]所述的树脂组合物,其中,将前述树脂组合物中的聚烯烃系树脂(B)的质量设为X,将极性树脂(C)的质量设为Y时,X/Y为90/10~10/90。

[0044] 发明效果

[0045] 根据本发明,可提供通过进行添加而能够得到拉伸强度、拉伸破坏形变、耐冲击性等机械特性的平衡优异的树脂组合物的嵌段共聚物的氢化物的改性物和包含该改性物的树脂组合物。

附图说明

[0046] 图1是基于用于观察例2-1的树脂组合物1的形态学的透射型电子显微镜(TEM)的照片。

[0047] 图2是基于用于观察例2-3的树脂组合物3的形态学的透射型电子显微镜(TEM)的照片。

[0048] 图3是基于用于观察例2-4的树脂组合物4的形态学的透射型电子显微镜(TEM)的照片。

[0049] 图4是用于说明阻燃性评价的图。

具体实施方式

[0050] 以下,针对本发明的实施方式进行说明。

[0051] 将本说明书中的记载事项任意选择而得到的方式或任意组合而得到的方式也包括在本发明中。

[0052] 本说明书中,可以说优选规定可以任意选择,优选规定彼此的组合更为优选。

[0053] 本说明书中,“XX~YY”这一记载是指“XX以上且YY以下”。

[0054] 本说明书中,针对优选的数值范围(例如含量等的范围)而阶段性记载的下限值和上限值可以各自独立地加以组合。例如,根据“优选为10~90、更优选为30~60”这一记载,也可以将“优选的下限值(10)”与“更优选的上限值(60)”加以组合而设为“10~60”。

[0055] 本说明书中,“~单元”(此处,“~”表示单体)是指“源自~的结构单元”,例如,“丙烯单元”是指“源自丙烯的结构单元”。

[0056] 本说明书中,在“以AA作为主体的BB”的情况下,是指BB中至少包含超过50质量%的AA。

[0057] [改性氢化物(A)]

[0058] 本发明的实施方式所述的改性氢化物(A)为嵌段共聚物的改性氢化物,包含聚合物嵌段(A-1)和聚合物嵌段(A-2),所述聚合物嵌段(A-1)含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚合物嵌段(A-2)含有源自共轭二烯化合物的结构单元,

[0059] 前述共轭二烯化合物含有异戊二烯和除异戊二烯之外的共轭二烯化合物,

[0060] 前述聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量为30摩尔%以下,

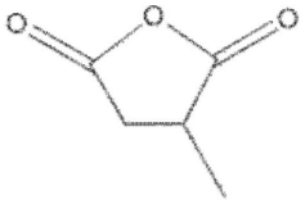
[0061] 所述改性氢化物(A)具有选自烷氧基甲硅烷基、羧基、氨基、羟基、环氧基和源自酸酐的基团中的1种或2种以上的官能团,

[0062] 按照JIS K7244-10:2005,在形变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70～+120℃、升温速度为3℃/分钟的条件下测得的损耗角正切(tanδ)的峰顶强度为0.95以下,

[0063] 按照JIS K7210:2014,在温度为230℃、载荷为21N的条件下测得的熔体流动速率(MFR)为0.5g/10min以上。

[0064] 需要说明的是,在本说明书中,“源自酸酐的基团”是指具备使酸酐所具有的2个羧酸基发生脱水缩合而得到的结构的基团,在酸酐为马来酸酐的情况下,例如是具有下述所示结构的基团。

[0065] [化1]

[0066] 

[0067] 以下,有时用符号(A0)表示上述嵌段共聚物,用符号(A1)表示嵌段共聚物(A0)的氢化物。另外,有时将嵌段共聚物(A0)的氢化物称为“氢化嵌段共聚物(A1)”。

[0068] 改性氢化物(A)为嵌段共聚物(A0)的氢化物(A1)的改性物或者嵌段共聚物(A0)的改性物的氢化物。

[0069] 通过使用嵌段共聚物(A0)作为改性氢化物(A)的原料,从而能够对后述树脂组合物赋予耐冲击性等机械特性。另外,通过对嵌段共聚物进行氢化,从而也容易提高热稳定性。

[0070] 进而,通过使聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量(换言之,聚合物嵌段(A-2)中的3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量)为30摩尔%以下,从而能够提高拉伸强度、拉伸破坏形变等机械特性。因此,容易在后述树脂组合物中也表现出改性氢化物(A)所具有的柔软性、耐冲击性等特性。

[0071] 并且,通过改性而导入有规定的官能团,因此,能够提高后述树脂组合物的相容性,且对于金属、其它各种材料具有高粘接性。

[0072] 接着,针对用于获得改性氢化物(A)的嵌段共聚物(A0)或其氢化物(A1)的构成成分及其使用比例和特性等进行说明。需要说明的是,它们为改性前的物质,但改性氢化物(A)也具有嵌段共聚物(A0)、氢化嵌段共聚物(A1)所具有的聚合物嵌段(A-1)和聚合物嵌段(A-2),即便进行改性,它们的主骨架也不变。因此,以下的聚合物嵌段(A-1)和聚合物嵌段(A-2)的相关说明对于改性氢化物(A)而言也是通用的。

[0073] (嵌段共聚物(A0))

[0074] 嵌段共聚物(A0)具有包含源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的聚合物嵌段(A-1)和包含源自共轭二烯化合物的结构单元的聚合物嵌段(A-2)。以下,针对聚合物嵌段(A-1)和聚合物嵌段(A-2)进行说明。

[0075] (聚合物嵌段(A-1)的构成)

[0076] 从耐热性和耐冲击性等机械特性的观点出发,构成嵌段共聚物(A0)的聚合物嵌段(A-1)优选具有作为单体而使用的源自芳香族乙烯基化合物的结构单元。

[0077] 聚合物嵌段(A-1)中,优选含有在聚合物嵌段(A-1)中超过70摩尔%的源自芳香族乙烯基化合物的结构单元(以下有时简称为“芳香族乙烯基化合物单元”),从耐冲击性等机械特性的观点出发,更优选为80摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上、更进一步优选为95摩尔%以上、实质上特别优选为100摩尔%。换言之,聚合物嵌段(A-1)中的芳香族乙烯基化合物单元的含量优选超过70摩尔%且为100摩尔%以下。

[0078] 作为上述芳香族乙烯基化合物,可列举出苯乙烯、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、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)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、N-乙烯基咔唑等。这些芳香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、对甲基苯乙烯和它们的混合物,更优选为苯乙烯。

[0079] 只要不妨碍本发明的目的和效果,聚合物嵌段(A-1)就可以含有源自除芳香族乙烯基化合物之外的其它不饱和单体的结构单元(以下有时简称为“其它不饱和单体单元”),在聚合物嵌段(A-1)中,优选为30摩尔%以下、更优选小于20摩尔%、进一步优选小于15摩尔%、更进一步优选小于10摩尔%、更进一步优选小于5摩尔%、特别优选为0摩尔%。换言之,聚合物嵌段(A-1)中的其它不饱和单体单元的含量优选为0~30摩尔%。

[0080] 作为该其它不饱和单体,可列举出例如选自丁二烯、异戊二烯、β-法呢烯、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、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-1)含有该其它不饱和单体单元时的键合形态没有特别限定,可以为无规、锥状中的任一者。

[0081] 嵌段共聚物(A0)只要具有至少1个前述聚合物嵌段(A-1)即可。嵌段共聚物(A0)具有2个以上的聚合物嵌段(A-1)时,这些聚合物嵌段(A-1)可以相同也可以不同。需要说明的是,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、重均分子量、立构规

整性、以及具有多种单体单元时的各单体单元的比率和共聚形态(无规、锥形、嵌段)之中的至少一者不同。

[0082] 嵌段共聚物(A0)优选具有2个聚合物嵌段(A-1)。

[0083] (聚合物嵌段(A-1)的重均分子量)

[0084] 从成形加工性和机械特性的观点出发,聚合物嵌段(A-1)的重均分子量(Mw)优选为2,000～60,000、更优选为3,000～50,000、进一步优选为4,000～40,000、更进一步优选为5,000～30,000。

[0085] 聚合物嵌段(A-1)的重均分子量(Mw)可通过例如调整聚合中使用的芳香族乙烯基化合物相对于聚合引发剂的量而设为上述范围。

[0086] 需要说明的是,本说明书和权利要求书中记载的“重均分子量(Mw)”均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Mw,详细测定方法可基于实施例中记载的方法。嵌段共聚物所具有的各聚合物嵌段的Mw可通过每次在制造工序中各聚合物嵌段结束聚合时对取样的液体进行测定来求出。另外,例如将2种聚合物嵌段(A)示作“A1”、“A2”,将1种聚合物嵌段(B)示作“B”时,在具有A1-B-A2结构的三嵌段共聚物的情况下,通过利用上述方法求出聚合物嵌段“A1”和聚合物嵌段“B”的Mw,并从嵌段共聚物的Mw减去它们,从而能够求出聚合物嵌段“A2”的Mw。另外,作为其它方法,在具有上述A1-B-A2结构的三嵌段共聚物的情况下,聚合物嵌段“A1”和“A2”的合计Mw根据嵌段共聚物的Mw和通过^{1}H-NMR测定而确认到的聚合物嵌段“A1”和“A2”的总含量来计算,通过GPC测定来计算已失活的最初的聚合物嵌段“A1”的Mw,并将其减掉,由此也能够求出聚合物嵌段“A2”的Mw。

[0087] (聚合物嵌段(A-1)的含量)

[0088] 嵌段共聚物(A0)中的聚合物嵌段(A-1)的含量(具有多个聚合物嵌段(A-1)时是它们的总含量)优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为30质量%以下、特别优选为25质量%以下。

[0089] 如果聚合物嵌段(A-1)的含量为50质量%以下,则能够制成具有适度柔软性的嵌段共聚物(A0)或氢化嵌段共聚物(A1)。另外,聚合物嵌段(A-1)的含量优选为4质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为6质量%以上。如果聚合物嵌段(A-1)的含量为4质量%以上,则能够制成具有对于后述树脂组合物的各种用途而言适合的耐冲击性等机械特性、成形加工性等处理性的嵌段共聚物(A0)或氢化嵌段共聚物(A1)。换言之,嵌段共聚物(A0)或氢化嵌段共聚物(A1)中的聚合物嵌段(A-1)的含量优选为4～50质量%。

[0090] 需要说明的是,嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A-1)的含量是通过^{1}H-NMR测定而求出的值,更详细而言,是按照实施例中记载的方法而测得的值。

[0091] (聚合物嵌段(A-2)的构成)

[0092] 从柔软性等观点出发,构成嵌段共聚物(A0)的聚合物嵌段(A-2)具有源自共轭二烯化合物的结构单元(以下有时称为“共轭二烯化合物单元”)。

[0093] 聚合物嵌段(A-2)优选含有30摩尔%以上的共轭二烯化合物单元。其中,从柔软性的观点出发,聚合物嵌段(A-2)更优选含有50摩尔%以上、进一步优选含有65摩尔%以上、更进一步优选含有80摩尔%以上、更进一步优选含有90摩尔%以上、实质上特别优选含有100摩尔%的共轭二烯化合物单元。

[0094] 从容易表现出优异强度的观点出发,上述共轭二烯化合物含有异戊二烯和除异戊

二烯之外的共轭二烯化合物,优选含有异戊二烯和丁二烯。

[0095] 通过含有异戊二烯和除异戊二烯之外的共轭二烯化合物,从而在例如将本发明的改性氢化物(A)与性质不同的多种树脂一同制成组合物的情况下,能够发挥出良好的相容效果。

[0096] 另外,作为共轭二烯化合物,如后所述那样,可以含有除异戊二烯和丁二烯之外的共轭二烯化合物。另一方面,从容易表现出优异强度的观点出发,共轭二烯化合物中的异戊二烯的含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为40质量%以上、更进一步优选为45质量%以上。

[0097] 另外,共轭二烯化合物为丁二烯与异戊二烯的混合物时,从耐冲击性、尤其是耐低温冲击性的观点出发,它们的混合比率[异戊二烯/丁二烯](质量比)优选为5/95~95/5、更优选为10/90~90/10、进一步优选为40/60~70/30、特别优选为45/55~65/35。需要说明的是,若用摩尔比表示该混合比率[异戊二烯/丁二烯],则优选为5/95~95/5、更优选为10/90~90/10、进一步优选为40/60~70/30、特别优选为45/55~55/45。

[0098] 作为共轭二烯化合物,除了上述异戊二烯和丁二烯之外,可列举出β-法呢烯、己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、香叶烯等。共轭二烯化合物可以单独使用1种,也可以使用2种以上。

[0099] 另外,只要不妨碍本发明的目的和效果,聚合物嵌段(A-2)就可以含有源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元。在该情况下,在聚合物嵌段(A-2)中,源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元的含量优选小于70摩尔%、更优选小于50摩尔%、进一步优选小于35摩尔%、特别优选小于20摩尔%。源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元的含量的下限值没有特别限定,可以为0摩尔%,也可以为5摩尔%,还可以为10摩尔%。

[0100] 作为该其它聚合性单体,可优选列举出例如选自苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、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香族乙烯基化合物、以及甲基丙烯酸甲酯、甲基乙烯基醚、N-乙烯基咔唑、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、1,3-环戊二烯、1,3-环己二烯、1,3-环庚二烯、1,3-环辛二烯等中的至少1种化合物。其中,优选为苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯,更优选为苯乙烯。

[0101] 另外,嵌段共聚物(A0)只要具有至少1个聚合物嵌段(A-2)即可。在嵌段共聚物(A0)具有2个以上聚合物嵌段(A-2)的情况下,这些聚合物嵌段(A-2)可以相同也可以不同。聚合物嵌段(A-2)具有2种以上的结构单元时,它们的键合形态可以为无规、锥状、完全交替、部分嵌段状、嵌段、或者包含这些中的2种以上的组合。

[0102] 只要不损害本发明的目的和效果,共轭二烯化合物的键合形态就没有特别限定。例如,构成聚合物嵌段(A-2)的结构单元为异戊二烯与丁二烯的混合物单元时,作为异戊二烯和丁二烯各自的键合形态,在丁二烯的情况下,可以呈现1,2-键合、1,4-键合,在异戊二烯的情况下,可以呈现1,2-键合、3,4-键合、1,4-键合。可以仅存在这些键合形态中的1种,也可以存在2种以上。

[0103] 需要说明的是,本说明书中,对于聚合物嵌段(A-2)中的丁二烯单元而言,将1,2-键合量称为乙烯基键合量,对于聚合物嵌段(A-2)中的异戊二烯单元而言,将1,2-键合量和

3,4-键合量的总量称为乙烯基键合量,有时也将聚合物嵌段(A-2)的全部键合形态中的乙烯基键合量的含量称为“聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量(摩尔%)”,将嵌段共聚物(A0)整体中的乙烯基键合量的含量称为“嵌段共聚物(A0)的乙烯基键合量(摩尔%)”。1,2-键合量和3,4-键合量可以与实施例同样地通过^{1}H-NMR测定来计算。

[0104] (聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量)

[0105] 嵌段共聚物(A0)中,聚合物嵌段(A-2)中的3,4-键合单元和1,2-键合单元的含量(换言之,是乙烯基键合量)的合计为30摩尔%以下,优选为25摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为15摩尔%以下。如果聚合物嵌段(A-2)中的乙烯基键合量为30摩尔%以下,则能够提高树脂组合物的机械特性,且能够有助于低温特性的表现,进而,如果为25摩尔%以下,则低温特性变得更良好,存在低温特性随着乙烯基键合量减少而提高的倾向。

[0106] 另外,聚合物嵌段(A-2)中的乙烯基键合量可以为2摩尔%以上,也可以为5摩尔%以上。

[0107] 此处,乙烯基键合量是通过^{1}H-NMR测定而求出的值,更详细而言,是按照实施例中记载的方法而测得的值。

[0108] (聚合物嵌段(A-2)的重均分子量)

[0109] 聚合物嵌段(A-2)的重均分子量(Mw)没有特别限定,氢化前的嵌段共聚物(A0)所具有的聚合物嵌段(A-2)的合计Mw优选为10,000～200,000、更优选为20,000～180,000、进一步优选为30,000～160,000、更进一步优选为35,000～140,000、更进一步优选为40,000～130,000。如果聚合物嵌段(A-2)的合计重均分子量在上述范围内,则容易表现出更优异的柔软性。

[0110] (聚合物嵌段(A-2)的含量)

[0111] 嵌段共聚物(A0)中的聚合物嵌段(A-2)的含量优选为96质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为94质量%以下。如果聚合物嵌段(A-2)的含量为96质量%以下,则容易制成具有对于各种用途而言适合的机械特性、力学物性和成形性的改性氢化物(A)或含有其的树脂组合物。另外,嵌段共聚物中的聚合物嵌段(A-2)的含量优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为75质量%以上。如果聚合物嵌段(A-2)的含量为50质量%以上,则能够制成柔软性优异的改性氢化物(A)。

[0112] (聚合物嵌段(A-2)中的其它结构单元)

[0113] 聚合物嵌段(A-2)中,只要不妨碍本发明的目的和效果,就可以含有源自除前述共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元。在该情况下,在聚合物嵌段(A-2)中,源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元的含量优选小于50摩尔%、更优选小于30摩尔%、进一步优选小于20摩尔%、更进一步优选小于10摩尔%、特别优选为0摩尔%。换言之,在聚合物嵌段(A-2)中,源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元的含量优选为0摩尔%以上且小于50摩尔%。

[0114] 作为该其它聚合性单体,可优选列举出例如选自苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、N-乙烯基咔唑、乙烯基萘和乙烯基蒽等芳香族乙烯基化合物、以及甲基丙烯酸甲酯、甲基乙烯基醚、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、1,3-环戊二烯、1,3-环己

二烯、1,3-环庚二烯、1,3-环辛二烯等中的至少1种化合物。

[0115] 改性氢化物(A)或作为未改性氢化嵌段共聚物的氢化嵌段共聚物(A1)中,聚合物嵌段(A-2)的氢化率超过0摩尔%。换言之,聚合物嵌段(A-2)所具有的至少一部分碳-碳双键被氢化。

[0116] 从耐候性和耐热性的观点出发,聚合物嵌段(A-2)的氢化率优选为80摩尔%以上、更优选为85摩尔%以上、进一步优选为87摩尔%以上。上限没有特别限定,例如可以设为99.8摩尔%以下。换言之,聚合物嵌段(A-2)的氢化率优选为80~99.8摩尔%。

[0117] 聚合物嵌段(A-2)的氢化率可通过例如控制氢化催化剂的量、氢化的反应时间而设为上述范围。

[0118] 需要说明的是,上述氢化率是通过氢化后的^{1}H-NMR测定求出聚合物嵌段(A-2)中的源自共轭二烯化合物的结构单元中的碳-碳双键的含量而得到的值,更详细而言,是按照实施例中记载的方法而测得的值。

[0119] (聚合物嵌段(A-1)与聚合物嵌段(A-2)的键合方式)

[0120] 嵌段共聚物(A0)只要聚合物嵌段(A-1)与聚合物嵌段(A-2)进行键合,其键合形式就没有限定,可以为直链状、支链状、放射状或它们中的两种以上经组合而得到的键合方式中的任一者。其中,聚合物嵌段(A-1)与聚合物嵌段(A-2)的键合形式优选为直链状,作为其例子,在将聚合物嵌段(A-1)示作A且将聚合物嵌段(A-2)示作B时,可列举出用A-B表示的二嵌段共聚物、用A-B-A或B-A-B表示的三嵌段共聚物、用A-B-A-B表示的四嵌段共聚物、用A-B-A-B-A或B-A-B-A-B表示的五嵌段共聚物、(A-B)nZ型共聚物(Z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,从柔软性、制造容易性等观点出发,优选使用A-B-A型的三嵌段共聚物。

[0121] 作为A-B-A型的三嵌段共聚物,具体而言,可列举出苯乙烯-氢化丁二烯/异戊二烯-苯乙烯共聚物。即,作为嵌段共聚物,优选包含苯乙烯-氢化丁二烯/异戊二烯-苯乙烯共聚物。

[0122] 此处,在本说明书中,在同种聚合物嵌段借助二官能的偶联剂等键合成直线状的情况下,所键合的聚合物嵌段整体被视作一个聚合物嵌段。由此,还包括上述例示在内,原本严格来说应该被表述为Y-Z-Y(Z表示偶联残基)的聚合物嵌段除了需要特别与单独的聚合物嵌段Y加以区分的情况之外,整体示作Y。本说明书中,由于如上那样地处理包含偶联剂残基的这种聚合物嵌段,因此,将例如包含偶联剂残基且严格来说应该表述为A-B-Z-B-A(Z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例进行处理。

[0123] 另外,嵌段共聚物(A0)中,在不损害本发明目的的范围内,可以存在除聚合物嵌段(A-1)和聚合物嵌段(A-2)之外的由聚合性单体形成的聚合物嵌段(A-3)。聚合物嵌段(A-3)优选包含源自异戊二烯(Ip)的结构单元,该聚合物嵌段(A-3)中的源自异戊二烯(Ip)的结构单元的含量基于聚合物嵌段(A-3)的总质量优选为30质量%以上、更优选为35质量%以上、进一步优选为40质量%以上。另外,关于聚合物嵌段(A-3)中的源自异戊二烯(Ip)的结构单元的上限,没有特别限定,也可以制成实质上包含100质量%的源自异戊二烯(Ip)的结构单元的聚合物嵌段(A-3)。

[0124] 作为构成聚合物嵌段(A-3)的共轭二烯化合物,以异戊二烯(Ip)单元作为主体,可以还包含例如选自2,3-二甲基丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等中的至少1种。

[0125] 另一方面,聚合物嵌段(A-3)包含丁二烯(Bd)单元和异戊二烯(Ip)单元这两者时,作为丁二烯(Bd)单元和异戊二烯(Ip)单元的含有比例(丁二烯单元/异戊二烯单元)(摩尔比),从提高性能等观点出发,优选为10/90～90/10、更优选为30/70～70/30、特别优选为40/60～60/40。

[0126] 关于聚合物嵌段(A-3)的乙烯基键合量(1,2-键合单元与3,4-键合单元的总量),没有特别限定,优选为2～90摩尔%的范围。本发明的改性氢化物(A)的优选实施方式之一是包含前述改性氢化物(A)和丙烯系聚合物的组合物。作为前述丙烯系聚合物,可列举出均聚聚丙烯(均聚PP)、丙烯与α-烯烃共聚单体的无规共聚物(无规PP)、以及嵌段聚丙烯(嵌段PP)等聚丙烯;丙烯系弹性体(エクソンモービル化学公司制的“Vistamaxx”系列等)。特别重视前述改性氢化物(A)与前述丙烯系聚合物的相容性的改善时,(A-3)的乙烯基键合量(异戊二烯(Ip)的1,2-键合单元和3,4-键合单元、以及丁二烯(Bd)的1,2-键合单元的总量)优选为45～90摩尔%,更优选为50～90摩尔%,进一步优选为55～85摩尔%。

[0127] 另外,特别重视前述改性氢化物(A)与前述丙烯系聚合物的相容性的改善时,聚合物嵌段(A-3)优选为实质上包含100质量%的源自异戊二烯(Ip)的结构单元的聚合物嵌段、或者包含丁二烯(Bd)单元和异戊二烯(Ip)单元这两者的聚合物嵌段,更优选为包含丁二烯(Bd)单元和异戊二烯(Ip)单元这两者的聚合物嵌段。另一方面,特别重视包含前述改性氢化物(A)和前述丙烯系聚合物的组合物的耐冲击的改善时,聚合物嵌段(A-3)的乙烯基键合量(异戊二烯(Ip)的1,2-键合单元和3,4-键合单元、以及丁二烯(Bd)的1,2-键合单元的总量)优选为2～30摩尔%、更优选为2～25摩尔%、进一步优选为3～20摩尔%、更进一步优选为4～15摩尔%、特别优选为5～10摩尔%。

[0128] 另外,前述改性氢化物(A)与除前述丙烯系聚合物之外的聚合物一同使用也是本发明的优选实施方式之一。从改善前述组合物的耐冲击性和/或耐热冲击性的观点出发,聚合物嵌段(A-3)优选为实质上包含100质量%的源自异戊二烯(Ip)的结构单元的聚合物嵌段、或者包含丁二烯(Bd)单元和异戊二烯(Ip)单元这两者的聚合物嵌段,更优选为包含丁二烯(Bd)单元和异戊二烯(Ip)单元这两者的聚合物嵌段。在该实施方式的情况下,(A-3)的乙烯基键合量优选为2～30摩尔%、更优选为2～25摩尔%、进一步优选为3～20摩尔%、更进一步优选为4～15摩尔%、特别优选为5～10摩尔%。

[0129] 另外,与聚合物嵌段(A-2)同样地,从后述树脂组合物中的改性氢化物(A)与聚烯烃系树脂(B)的亲和性的观点出发,聚合物嵌段(A-3)所具有的碳-碳双键优选至少一部分被氢化。氢化嵌段共聚物(A1)中的聚合物嵌段(A-3)的氢化率(加氢率)优选为80摩尔%以上、更优选为85摩尔%以上、进一步优选为87摩尔%以上。上限没有特别限定,例如可以设为99.8摩尔%以下。换言之,聚合物嵌段(A-3)的氢化率优选为80～99.8摩尔%。

[0130] 聚合物嵌段(A-3)的氢化率可通过例如控制氢化的反应时间而设为上述范围。

[0131] 通过使氢化嵌段共聚物(A1)中的聚合物嵌段(A-3)的氢化率处于上述范围,从而后述树脂组合物中的改性氢化物(A)在聚烯烃系树脂(B)之间显示出良好的亲和性,其结果,存在该树脂组合物的耐冲击性更优异的倾向。

[0132] 将聚合物嵌段(A-1)示作A,将聚合物嵌段(A-2)示作B,且将聚合物嵌段(A-3)示作C时,作为嵌段共聚物的结构,可列举出A-B-C所示的三嵌段共聚物、A-B-C-A所示的四嵌段共聚物、A-B-A-C所示的四嵌段共聚物等。其中,从后述本发明的树脂组合物的耐冲击性的

观点出发,优选为A-B-A-C所示的四嵌段共聚物。在所述本发明的树脂组合物中,特别重视成形性与耐冲击性的平衡时,作为嵌段共聚物(C)的键合形式,优选为A-B-A-B所示的四嵌段共聚物或A-B-A-C所示的四嵌段共聚物、即、在末端嵌段具有B或C所示的聚合物嵌段的四嵌段共聚物。

[0133] 从获得更优异的成形性与耐冲击性的平衡的观点出发,氢化嵌段共聚物(A1)具有A-B-A-B所示的四嵌段共聚物或A-B-A-C所示的四嵌段共聚物的结构时的氢化嵌段共聚物(A1)中的末端嵌段B或C的比率优选为氢化嵌段共聚物(A1)整体的40质量%以下、更优选为1～35质量%、进一步优选为4～30质量%、特别优选为12～30质量%。下限没有特别限定,例如可以为1质量%。

[0134] (嵌段共聚物(A0)和氢化嵌段共聚物(A1)的重均分子量)

[0135] 嵌段共聚物(A0)和氢化嵌段共聚物(A1)的通过基于凝胶渗透色谱的标准聚苯乙烯换算而求出的重均分子量(Mw)优选为10,000～400,000,更优选为30,000～300,000,进一步优选为50,000～200,000、特别优选为70,000～150,000。如果嵌段共聚物(A0)和氢化嵌段共聚物(A1)的Mw为10,000以上,则耐热性变高,如果为400,000以下,则含有改性氢化物(A)的后述树脂组合物的处理性变得良好。

[0136] (嵌段共聚物(A0)的分子量分布)

[0137] 嵌段共聚物(A0)的分子量分布(Mw/Mn)优选为1.00～2.00、更优选为1.00～1.60、进一步优选为1.00～1.40、更进一步优选为1.00～1.20。若分子量分布在前述范围内,则嵌段共聚物(A0)容易处理。

[0138] (官能团)

[0139] 改性氢化物(A)可如下制造:例如是具有选自烷氧基甲硅烷基、羧基、氨基、羟基、环氧基和源自酸酐的基团中的1种或2种以上官能团的化合物与对上述嵌段共聚物(A0)进行氢化而得到的氢化嵌段共聚物(A1)发生反应而导入官能团,对氢化嵌段共聚物(A1)进行改性。该官能团优选为选自烷氧基甲硅烷基和源自酸酐的基团中的1种或2种以上的官能团,更优选为源自马来酸酐的基团。需要说明的是,改性氢化物(A)的制造方法如后所述。

[0140] 通过向氢化嵌段共聚物(A1)中导入上述官能团,从而能够提高包含改性氢化物(A)的树脂组合物中的相容性,且对于金属、其它材料能够发挥出高粘接性。改性氢化物(A)优选在侧链具有上述官能团。通过采用在侧链具有上述官能团的实施方式,从而容易使改性氢化物(A)的每1个分子链的官能团数量的导入量为3个以上,容易扩大与实施方式相符的分子设计。

[0141] 改性氢化物(A)中的上述官能团的含量优选为0.1phr以上、更优选为0.15phr以上、进一步优选为0.2phr以上、更进一步优选为0.25phr以上。另外,改性氢化物(A)中的上述官能团的含量优选为5.0phr以下、更优选为4.0phr以下、进一步优选为3.0phr以下、更进一步优选为2.0phr以下、更进一步优选为0.95phr以下。换言之,改性氢化物(A)中的上述官能团的含量优选为0.1～5.0phr。

[0142] 另外,改性氢化物(A)中的上述官能团的含量优选为0.1摩尔%以上、更优选为0.15摩尔%以上、进一步优选为0.2摩尔%以上、更进一步优选为0.25摩尔%以上。另外,改性氢化物(A)中的上述官能团的含量优选为5.0摩尔%以下、更优选为4.0摩尔%以下、进一步优选为3.0摩尔%以下、更进一步优选为2.0摩尔%以下、更进一步优选为0.95摩尔%以

下。换言之,改性氢化物(A)中的上述官能团的含量优选为0.1～5.0摩尔%。

[0143] 如果改性氢化物(A)中的上述官能团的含量在上述范围内,则能够使包含改性氢化物(A)的树脂组合物的粘接性优异。需要说明的是,该官能团的含量(phr)是指官能团相对于改性氢化物(A)100质量份的质量份,可通过滴定、^{1}H-NMR测定、基于红外分光分析的测定(IR测定)来计算。

[0144] 改性氢化物(A)中的改性量可通过调整所使用的改性剂的使用比例、种类等来进行调整。

[0145] (改性氢化物(A)的特性)

[0146] 改性氢化物(A)的重均分子量(Mw)优选为10,000～400,000,更优选为30,000～300,000,进一步优选为50,000～200,000、特别优选为70,000～150,000。

[0147] 改性氢化物(A)的Mw可通过例如聚合时使用的聚合引发剂的量来调整。

[0148] 从低温特性的观点出发,改性氢化物(A)的玻璃化转变温度优选为-75～0℃、更优选为-70～-10℃、进一步优选为-65～-20℃。

[0149] 需要说明的是,本说明书中,玻璃化转变温度是使用差示扫描量热计(DSC)测定装置而测得的值,具体而言,通过实施例中记载的方法进行测定。

[0150] 改性氢化物(A)的玻璃化转变温度可通过例如共轭二烯的3,4-键合和1,2-键合的含量来调整。

[0151] 改性氢化物(A)的按照JIS K7210:2014,在温度为230℃、载荷为21N的条件下测得的熔体流动速率为0.1g/min以上,从树脂组合物的混炼的观点出发,优选为0.3～15g/10min、更优选为0.5～10g/10min、进一步优选为1～7g/10min。

[0152] 通过使熔体流动速率处于上述范围,从而树脂组合物在混炼时的粘度变高,分散变得良好。

[0153] 改性氢化物(A)的tanδ(损耗角正切)是动态粘弹性测定中的频率1Hz下的损耗弹性模量/储能模量之比,tanδ的峰顶温度和强度明显有助于粘弹性体的性质。此处,tanδ的峰顶强度是指tanδ的峰达到最大时的tanδ值。另外,tanδ的峰顶温度是指tanδ的峰达到最大时的温度。数值越低则弹性越优异,越大则粘性越优异。

[0154] 本说明书中,嵌段共聚物(A0)或氢化嵌段共聚物(A1)的tanδ的峰顶温度和强度如下测定:通过将嵌段共聚物(A0)或氢化嵌段共聚物(A1)在温度230℃、压力10MPa的条件下加压3分钟,从而制作厚度1.0mm的单层片,将该单层片切成圆板形状,将其作为试验片来进行测定。测定条件:按照JIS K7244-10:2005,形变量为0.1%、频率为1Hz、测定温度为-70～+120℃、升温速度为3℃/分钟。

[0155] 需要说明的是,更详细而言,嵌段共聚物(A0)或氢化嵌段共聚物(A1)的峰顶温度和tanδ强度是按照实施例中记载的方法而测得的值。

[0156] 改性氢化物(A)的基于上述测定的tanδ的峰顶强度为0.95以下,优选为0.90以下,更优选为0.85以下。若tanδ的峰顶强度为0.95以下,则从耐冲击性的观点出发是有利的。通过控制聚合物嵌段(A-2)的异戊二烯与除异戊二烯之外的共轭二烯化合物的比率、乙烯基键合量,从而能够将tanδ的峰顶强度设为上述范围。

[0157] 另外,改性氢化物(A)的tanδ的峰顶温度优选为-10℃以下、更优选为-20℃以下、进一步优选为-30℃以下、更进一步优选为-40℃以下。如果为上述温度范围,则在实际使用

环境下能够获得充分的耐冲击性。

[0158] <改性氢化物(A)的制造方法>

[0159] 改性氢化物(A)可通过历经如下工序来制造:至少将芳香族乙烯基化合物和共轭二烯化合物用作单体,将它们进行聚合而制成嵌段共聚物(A0),在将该嵌段共聚物(A0)进行氢化之前或氢化后,使用改性剂来进行改性反应。

[0160] (嵌段共聚物(A0)的制备)

[0161] 嵌段共聚物(A0)可通过至少使用芳香族乙烯基化合物和共轭二烯化合物作为单体,并进行聚合反应,由此以嵌段共聚物的形式来获得,所述嵌段共聚物具有含有上述源自芳香族乙烯基化合物的结构单元的聚合物嵌段(A-1)和含有上述源自共轭二烯化合物的结构单元的聚合物嵌段(A-2),根据需要还具有聚合物嵌段(A-3)。

[0162] 需要说明的是,上述芳香族乙烯基化合物、共轭二烯化合物、聚合物嵌段(A-1)、聚合物嵌段(A-2)和聚合物嵌段(A-3)与上文的含义相同。

[0163] 上述聚合反应可通过例如溶液聚合法、乳液聚合法或固相聚合法等来进行制造。其中,优选为溶液聚合法,可以应用例如阴离子聚合、阳离子聚合等离子聚合法;自由基聚合法等公知方法。其中,优选为阴离子聚合法。在阴离子聚合法中,只要在溶剂、阴离子聚合引发剂和根据需要的路易斯碱的存在下,逐次添加芳香族乙烯基化合物和共轭二烯化合物而得到嵌段共聚物,并根据需要添加偶联剂使其反应即可。

[0164] 作为在上述方法中可作为阴离子聚合的聚合引发剂而使用的有机锂化合物,可列举出例如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、戊基锂等。另外,作为可用作聚合引发剂的二锂化合物,可列举出例如萘二锂、二锂已基苯等。

[0165] 作为前述偶联剂,可列举出例如二氯甲烷、二溴甲烷、二氯乙烷、二溴乙烷、二溴苯、苯甲酸苯酯等。

[0166] 这些聚合引发剂和偶联剂的用量根据嵌段共聚物(A0)或氢化嵌段共聚物(A1)的期望的重均分子量来适当决定。通常,烷基锂化合物、二锂化合物等引发剂优选以相对于聚合中使用的芳香族乙烯基化合物和共轭二烯化合物等单体的合计100质量份为0.01～0.2质量份的比例来使用,在使用偶联剂的情况下,优选以相对于前述单体的合计100质量份为0.001～0.8质量份的比例来使用。

[0167] 作为溶剂,只要不对阴离子聚合反应造成不良影响就没有特别限定,可列举出例如环已烷、甲基环已烷、正已烷、正戊烷等脂肪族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。另外,聚合反应通常在0～100℃、优选在10～70℃的温度下进行0.5～50小时、优选进行1～30小时。

[0168] 另外,通过在共轭二烯化合物的聚合时添加路易斯碱作为共催化剂的方法,能够调整聚合物嵌段(A-2)和聚合物嵌段(A-3)中的3,4-键合和1,2-键合的含量。

[0169] 作为能够使用的路易斯碱,可列举出例如二甲基醚、二乙基醚、四氢呋喃、2,2-二(2-四氢呋喃基)丙烷(DTHFP)等醚类;乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、四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,N,N',N'-四甲基乙二胺(TMEDA)、N-甲基吗啉等胺类;叔丁醇钠、叔戊醇钠或异戊醇钠等脂肪族醇的钠盐或钾盐、或者二烷基环已醇钠、例如薄荷醇钠之类的脂环式醇的钠盐或钾盐等金属盐等。

[0170] 这些路易斯碱可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0171] 从将前述聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量调整至30摩尔%以下的观点出发,路易斯碱的添加量优选以相对于用作聚合引发剂的烷基锂化合物或二锂化合物1摩尔通常为1.0摩尔以下、优选为0.5摩尔以下来使用。

[0172] 另外,前述聚合物嵌段(A-3)包含源自异戊二烯和/或丁二烯的结构单元时,从将构成聚合物嵌段(A-3)的异戊二烯单元和/或丁二烯单元的乙烯基键合量调整至2～90摩尔%、优选调整至30摩尔%以上的观点出发,形成聚合物嵌段(A-3)时的路易斯碱的添加量优选以相对于用作聚合引发剂的烷基锂化合物或二锂化合物1摩尔通常为1.1～3.0摩尔、优选为1.5～2.0摩尔来使用。

[0173] 在通过上述方法而进行聚合后,通过添加醇类、羧酸类、水等活性氢化合物而使聚合反应停止,由此能够得到嵌段共聚物。

[0174] (氢化反应)

[0175] 通过将利用上述制造方法而得到的嵌段共聚物(A0)在非活性有机溶剂中且在氢化催化剂的存在下进行氢化反应(加氢反应),从而能够制作氢化嵌段共聚物(A1)。通过上述氢化反应,嵌段共聚物(A0)中的聚合物嵌段(A-2)和任选进一步存在的聚合物嵌段(A-3)中的源自共轭二烯化合物的碳-碳双键被氢化,能够制成嵌段共聚物(A0)的氢化物、即、氢化嵌段共聚物(A1)。

[0176] 需要说明的是,可以在将嵌段共聚物(A0)利用后述方法进行改性后再进行氢化。

[0177] 氢化反应可以在将氢压力设为0.1～20MPa左右、优选设为0.5～15MPa、更优选设为0.5～5MPa、反应温度设为20～250℃左右、优选设为50～180℃、更优选设为70～180℃、反应时间通常设为0.1～100小时左右、优选设为1～50小时的条件下实施。

[0178] 作为氢化催化剂,可列举出例如雷尼镍;使Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等金属担载于碳、氧化铝、硅藻土等载体而得到的不均匀系催化剂;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。

[0179] 如此操作而得到的氢化嵌段共聚物(A1)(或改性氢化物(A))可如下获得:通过将聚合反应液注入至甲醇等而使其凝固后,使其加热或减压干燥;或者,将聚合反应液与蒸汽一同注入至热水中,实施使溶剂共沸而去除的所谓气提后,进行加热或减压干燥。

[0180] 将制成氢化物时的上述聚合物嵌段(A-2)和任选进一步存在的聚合物嵌段(A-3)中的碳-碳双键的氢化率设为何种程度可根据后述树脂组合物在各种用途中的期望性能来确定。

[0181] 氢化物的氢化率越高,则越能够制成耐热性、耐候性得以提高的氢化物,在树脂组合物所使用的改性氢化物(A)中,如上所述那样,聚合物嵌段(A-2)和聚合物嵌段(A-3)的氢化率优选为80～99.8摩尔%。

[0182] (改性反应)

[0183] 改性氢化物(A)可通过在将嵌段共聚物(A0)氢化后导入前述的官能团或者在将嵌段共聚物(A0)氢化前导入前述官能团,其后进行氢化来生成。在通过自由基反应来进行改性的情况下,从控制反应的观点出发,优选在将嵌段共聚物(A0)氢化而制成氢化嵌段共聚物(A1)后,导入特定官能团来制造。

[0184] 另外,向氢化嵌段共聚物(A1)中导入前述官能团来进行改性的反应(以下有时称为“改性反应”)可通过公知方法来进行。

[0185] 上述改性反应可通过例如将氢化嵌段共聚物(A1)溶解于有机溶剂,向其中添加能够赋予前述官能团的各种改性剂,在50～300℃左右、0.5～10小时左右的条件下使其反应来进行。

[0186] 另外,上述改性反应可通过例如不使用溶剂地使用挤出机等将氢化嵌段共聚物(A1)制成熔融状态,并添加各种改性剂来进行。在该情况下,改性反应的温度通常为氢化嵌段共聚物(A1)的熔点以上～400℃以下,优选为90～350℃,更优选为100～300℃,反应时间通常为0.5～10分钟左右。

[0187] 另外,在以熔融状态进行上述改性反应时,优选添加自由基引发剂,从抑制副反应的观点等出发,可以添加防老剂。

[0188] 上述改性氢化物(A)的制造方法中,从作业性、制振性和热稳定性容易优异的观点出发,上述改性反应优选通过后者的在熔融状态下进行改性的方法来进行。

[0189] 即,改性氢化物(A)的制造方法的优选方式还具有下述工序:在将嵌段共聚物(A0)氢化而制成氢化嵌段共聚物(A1)后,使用自由基引发剂,向熔融状态的氢化嵌段共聚物(A1)中导入选自烷氧基甲硅烷基、羧基、氨基、羟基、环氧基和源自酸酐的基团中的1种或2种以上的官能团。

[0190] 作为能够赋予上述官能团的改性剂,可列举出二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、羟基甲基三乙氧基硅烷、乙烯基苄基二乙基胺、乙烯基苄基二甲基胺、1-缩水甘油基-4-(2-吡啶基)哌嗪、1-缩水甘油基-4-苯基哌嗪、1-缩水甘油基-4-甲基哌嗪、1-缩水甘油基-4-甲基均聚哌嗪、1-缩水甘油基六亚甲基亚胺和四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷等,另外,作为改性剂,也可以使用马来酸酐、柠康酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、衣康酸酐等不饱和羧酸酐。进而,可以从日本特开2011-132298号公报所记载的改性剂中采用能够赋予上述官能团的改性剂。上述改性剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0191] 其中,特别优选使用马来酸酐作为改性剂,得到具有源自马来酸酐的基团的改性氢化物(A)。

[0192] 改性剂的添加量只要根据前述改性氢化物(A)中的上述官能团的含量,以成为期望的上述官能团的含量的方式适当决定即可,相对于氢化嵌段共聚物(A1)或嵌段共聚物(A0)100质量份,改性剂通常为0.01～10质量份左右、优选为0.01～5质量份、更优选为0.01～3质量份、进一步优选为0.05～2质量份。

[0193] 作为自由基引发剂,可以使用二烷基过氧化物类、二酰基过氧化物类、过氧化酯类、过氧化缩酮类、二烷基过氧化物类和氢过氧化物类等有机过氧化物或有机过酯,另外,也可以使用偶氮双异丁腈和二甲基偶氮异丁酸酯等偶氮化合物等。上述自由基引发剂之中,优选为有机过氧化物,更优选为二烷基过氧化物类。

[0194] 自由基引发剂的添加量只要根据氢化嵌段共聚物(A1)与改性剂的组合来适当决定即可,相对于氢化嵌段共聚物(A1)100质量份,自由基引发剂通常为0.01～10质量份左右、优选为0.01～5质量份、更优选为0.01～3质量份、进一步优选为0.05～2质量份。

[0195] 本发明的实施方式所述的粒料为包含上述改性氢化物(A)的粒料。所述粒料可如下获得:例如不使用溶剂地使用挤出机等将氢化嵌段共聚物(A1)制成熔融状态,将添加各种改性剂后的刚刚熔融混炼后的上述改性氢化物(A)(从混炼装置喷出的物质)用切割机等

进行切割。

[0196] 更详细而言,作为粒料化的方法,可列举出例如:从单螺杆或双螺杆挤出机将上述改性氢化物(A)以股线状挤出,利用设置于模具部前面的旋转刃,在水中进行切割的方法(水下造粒);在切割后使粒料落入水中的方法(水中热造粒);从单螺杆或双螺杆挤出机将上述改性氢化物(A)以股线状挤出,进行水冷或空冷后,利用股线切割机进行切割的方法;利用开炼辊、班伯里密炼机进行熔融混合后,利用辊而成形为片状,进而,将该片切割成短条状,其后,利用造粒机切割成立方状粒料的方法等。

[0197] 上述粒料中,从容易防止粒料彼此胶着(粘连)的观点出发,可以配混抗粘连剂。在配混抗粘连剂的情况下,优选以附着于粒料表面的状态进行配混,其可以以某种程度存在于粒料内部。例如,通过向容器中投入上述粒料和抗粘连剂并搅拌等方法,能够得到表面附着有抗粘连剂的粒料。

[0198] 作为所述抗粘连剂,可列举出例如聚丙烯蜡、聚乙烯蜡等聚烯烃系蜡;含水硅酸镁(滑石)、二氧化硅;亚乙基双硬脂基酰胺;硬脂酸钙;硬脂酸锌、硬脂酸镁等。

[0199] 抗粘连剂的平均粒径没有特别限定,从确保对于粒料的附着性和粒料彼此的滑动性的观点出发,优选为1～15μm、更优选为2～14μm、进一步优选为3～13μm。另外,抗粘连剂的配混量没有特别限定,从确保耐粘连性和力学特性的观点出发,相对于包含上述改性氢化物(A)的粒料100质量份,优选为0.1～2.0质量份、更优选为0.1～1.0质量份。

[0200] 另外,本发明的实施方式是包含上述改性氢化物(A)和聚烯烃系树脂(B)的树脂组合物(以下,在本说明书中,有时也称为“树脂组合物(D1)”)。

[0201] <聚烯烃系树脂(B)>

[0202] 作为树脂组合物(D1)中包含的聚烯烃系树脂(B),可列举出聚丙烯、聚乙烯、聚甲基戊烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、以及将它们之中的多种组合而得到的树脂。

[0203] 作为上述聚丙烯,可列举出均聚聚丙烯、与乙烯等α-烯烃形成的嵌段共聚物即嵌段聚丙烯、与乙烯等α-烯烃形成的无规共聚物即无规聚丙烯等。

[0204] 作为上述聚乙烯,可列举出例如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直链低密度聚乙烯等。

[0205] 作为上述聚甲基戊烯,可列举出4-甲基-1-戊烯的均聚物;具有由4-甲基-1-戊烯衍生的结构单元和由碳原子数2～20的α-烯烃(其中不包括4-甲基-1-戊烯)衍生的结构单元的共聚物等。

[0206] 作为上述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,只要是以乙酸乙烯酯作为共聚单体并与乙烯共聚而得到的树脂就没有特别限定,可以使用各种乙酸乙烯酯基含有率(VA含有率)的物质。

[0207] 另外,也可以使用α-烯烃的均聚物或共聚物、丙烯和/或乙烯与α-烯烃的共聚物等来作为聚烯烃系树脂(B)。

[0208] 作为上述α-烯烃,可列举出例如1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等碳原子数20以下的α-烯烃,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0209] <添加剂>

[0210] 树脂组合物(D1)中,可以在不损害本发明效果的范围内含有各种添加剂。

[0211] 作为添加剂,可列举出例如滑石、粘土、云母、硅酸钙、玻璃、玻璃中空球、玻璃纤维、碳酸钙、碳酸镁、碱式碳酸镁、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙、硼酸锌、片钠铝石、多磷酸铵、铝酸钙、水滑石、二氧化硅、硅藻土、氧化铝、氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化镁、氧化锡、氧化锑、钡铁素体、锶铁素体、炭黑、石墨、碳纤维、活性炭、碳中空球、钛酸钙、钛酸锆酸铅、碳化硅等无机填料;木粉、淀粉等有机填料;纤维素纤维、纤维素纳米纤维、碳纤维、碳纳米纤维等。

[0212] 作为上述添加剂,还可列举出增粘树脂、增塑剂、填充剂、交联剂(异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、金属螯合物系交联剂、氮丙啶系交联剂、胺树脂等)、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂、抗氧化剂、润滑剂、着色剂、抗静电剂、阻燃剂、拒水剂、防水剂、亲水性赋予剂、导电性赋予剂、导热性赋予剂、电磁波屏蔽性赋予剂、透光性调节剂、荧光剂、滑动性赋予剂、透明性赋予剂、抗粘连剂、金属惰化剂、防菌剂、结晶成核剂、抗龟裂剂、抗臭氧劣化剂、防鼠剂、分散剂、增稠剂、耐光剂、耐候剂、抗铜害剂、增强剂、防霉剂、大环状分子(环糊精、杯芳烃、葫芦脲等)。

[0213] 上述添加剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0214] 树脂组合物(D1)中的上述添加剂的含量没有限定,可根据该添加剂的种类、树脂组合物(D1)的用途等来适当调整。在树脂组合物(D1)含有上述添加剂的情况下,上述添加剂的含量相对于树脂组合物(D1)的总质量例如可以为70质量%以下、60质量%以下、50质量%以下、45质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、10质量%以下,另外,可以为0.01质量%以上、0.1质量%以上、1质量%以上、5质量%以上。换言之,树脂组合物(D1)中的上述添加剂的含量优选为0.01~70质量%。

[0215] <树脂组合物(D1)中的各成分的比例>

[0216] 树脂组合物(D1)中的改性氢化物(A)的比例相对于树脂组合物(D1)的总质量优选为1~50质量%。从组合物的耐冲击性的观点出发,更优选为3~40质量%、进一步优选为3~30质量%、更进一步优选为5~25质量%。另外,在树脂组合物(D1)中,将改性氢化物(A)的质量设为A,将聚烯烃系树脂(B)的质量设为B时,从粘接性的观点出发,A/B优选为10/90~70/30、更优选为20/80~60/40、进一步优选为30/70~50/50。

[0217] 另外,从充分表现出粘接性等观点出发,树脂组合物(D1)中包含的改性氢化物(A)和聚烯烃系树脂(B)的总质量优选为50质量%以上、更优选为65质量%以上、进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为80质量%以上、特别优选为90质量%以上。上述总质量的上限没有特别限定,可以为100质量%,可以为99.9质量%,可以为99.5质量%。换言之,树脂组合物(D1)中包含的改性氢化物(A)和聚烯烃系树脂(B)的总质量优选为50~100质量%。

[0218] <树脂组合物(D1)的制造方法>

[0219] 树脂组合物(D1)可通过使用亨舍尔混合器、V型共混器、螺带共混器、转鼓共混器、锥形共混器等混合机将改性氢化物(A)、聚烯烃系树脂(B)和根据需要的各种添加剂进行混合来制造,或者,其后通过使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机、班伯里密炼机、辊等混炼机,在80~350℃左右进行熔融混炼来制造。

[0220] 另外,通过使各成分溶解于至少可溶解改性氢化物(A)和聚烯烃系树脂(B)的溶剂并进行混合,去除溶剂,从而也能够制备树脂组合物。

[0221] 上述树脂组合物也可以制成捆束(bale)、屑粒(crumb)和粒料等中的任意形状。另外,上述树脂组合物可利用熔融混炼成形机或者以树脂组合物的捆束、屑粒或粒料等作为原料,并通过注射成形法、注射压缩成形法、挤出成形法、吹塑成形法、加压成形法、真空成形法和发泡成形法等而制成各种成形品。

[0222] <树脂组合物(D1)的用途>

[0223] 树脂组合物(D1)可适合地用作汽车、建筑物的窗上的玻璃与铝窗框、金属开口部等的接合部;太阳能电池模块等中的玻璃与金属制框体的连接部等的密封剂。另外,作为汽车、建筑物的窗口压条、垫片、玻璃的密封件、防腐蚀件等与玻璃粘接的成形体、结构体而在广泛用途中是有用的。进而,可用作笔记本电脑、便携电话、摄像机等各种信息终端设备、混合动力汽车、燃料电池汽车等中使用的二次电池的分隔件等的粘接剂、涂覆剂。

[0224] 另外,树脂组合物(D1)可用于配电盘、电机的引线、热收缩管、布线捆扎用带等工业用品;TV、投影仪、个人电脑、打印机、扫描仪、键盘、FAX、复印机等OA设备;洗衣机、干燥机、冰箱、吸尘器、烤面包机、冷却器、空调、TV、摄像机、DVD、数码照相机、便携电话、CD播放器、收音机、扬声器、警报机、监控照相机等家电;微波炉、电饭锅、电子加热器等电子设备;游戏机用控制电缆、LAN电缆、多芯电缆、耳机、充电装置等电气/电子设备的附属品;绝缘电线导丝、汽车导航系统、无腿靠椅、顶棚盖板、地毯等汽车用/船舶用/飞机用部件;盖板(strap)、遮蓬、连接车棚等车辆部件;壁纸、地板材料、内饰材料、外包装材料、门材料、阳台的挡板、防水帆布等建材用途品;帐篷、发电机、照明等休闲用品等。

[0225] 另外,本发明的实施方式是在包含上述改性氢化物(A)和聚烯烃系树脂(B)的树脂组合物(即,树脂组合物(D1))中还包含极性树脂(C)的树脂组合物(以下,在本说明书中,有时也称为“树脂组合物(D2)”)。

[0226] 树脂组合物(D1)中包含的改性氢化物(A)通过改性而被导入特定的官能团,且以高比例具有经氢化的聚合物嵌段(A-2)。因此可以认为:若将树脂组合物(D1)与极性树脂(C)进行例如熔融混炼,则改性氢化物(A)促进聚烯烃系树脂(B)与极性树脂(C)的相容化,能够得到在聚烯烃系树脂(B)和极性树脂(C)之中的一者中良好分散有聚烯烃系树脂(B)和极性树脂(C)之中的另一者的树脂组合物(D2)。因此,树脂组合物(D2)与聚烯烃系树脂(B)单体相比加工性、成形性优异。另外,能够减少改性氢化物(A)的量。

[0227] 另外,通过使极性树脂(C)和聚烯烃系树脂(B)之中的一者容易分散至极性树脂(C)和聚烯烃系树脂(B)之中的另一者,从而树脂组合物(D2)或其成形品的外观良好。

[0228] 并且,在树脂组合物(D2)或其成形品中,容易表现出由用作原料的嵌段共聚物(A0)引起的特性。上述树脂组合物(D2)使用由聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量为30摩尔%以下的嵌段共聚物(A0)得到的改性氢化物(A),因此,在树脂组合物(D2)或其成形品中,能够提高耐冲击性等。另外,通过适当选择极性树脂(C)、聚烯烃系树脂(B)的种类等,从而能够使上述树脂组合物(D2)或其成形品的拉伸强度、伸长率特性等物性优异。

[0229] 可以说改性氢化物(A)作为用于使上述极性树脂(C)与非极性树脂相容化的相容剂而发挥作用。即,作为发明的实施方式,也可列举出包含改性氢化物(A)的相容剂。

[0230] 所述相容剂可以为改性氢化物(A)单体,可以包含除改性氢化物(A)之外的成分、例如加工助剂、增强剂、填充剂、增塑剂、连通气泡剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、润滑剂、抗静电剂、防菌剂、防霉剂、分散剂、着色剂、发泡剂、发泡助剂、阻燃剂、

拒水剂、防水剂、导电性赋予剂、导热性赋予剂、电磁波屏蔽性赋予剂、荧光剂、结晶成核剂等。

[0231] 上述相容剂中的改性氢化物(A)的含量相对于相容剂的总质量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上。上限可以为100质量%。

[0232] 成为上述相容剂的相容化对象的极性树脂与上述极性树脂(C)相同,另一方面,非极性树脂除上述聚烯烃系树脂(B)之外,也可列举出苯乙烯系树脂等。

[0233] 上述相容剂可以与极性树脂(C)和聚烯烃系树脂(B)一同混合,也可以在与极性树脂(C)混合后再添加聚烯烃系树脂(B),还可以在与聚烯烃系树脂(B)混合后再添加极性树脂(C)。

[0234] <树脂组合物(D2)的形态学>

[0235] 可推测:树脂组合物(D2)具有下述(α)和(β)中的任意形态学。

[0236] (α)在聚烯烃系树脂(B)的基质中以岛状分散有包含极性树脂(C)的畴的海岛结构,更优选为以改性氢化物(A)作为主体的成分沿着以极性树脂(C)作为主体的畴的周围而存在的结构。

[0237] (β)在极性树脂(C)的基质中以岛状分散有包含聚烯烃系树脂(B)的畴的海岛结构,更优选为以改性氢化物(A)作为主体的成分沿着以聚烯烃系树脂(B)作为主体的畴的周围而存在的结构。

[0238] 如上所述那样,以高比例具有经氢化的聚合物嵌段(A-2)的改性氢化物(A)会促进聚烯烃系树脂(B)与极性树脂(C)的相容化,因此,在树脂组合物(D2)或其成形品中形成的以极性树脂(C)作为主体的畴的大小、以聚烯烃系树脂(B)作为主体的畴的尺寸容易形成以体积平均分散直径或平均直径计为数百nm以下的微细尺寸。

[0239] 因此可推测:能够使聚烯烃系树脂(B)中的极性树脂(C)的分散性或极性树脂(C)在聚烯烃系树脂(B)中的分散性良好,能够以良好的平衡提高树脂组合物(D2)或树脂组合物(D2)的成形品的拉伸强度、拉伸破坏形变和耐冲击性等机械特性。

[0240] <极性树脂(C)>

[0241] 树脂组合物(D2)中包含的极性树脂(C)是指:具有羧基、磺酸基、羟基、氰基等极性基团的树脂;在树脂中具有醚键、酯键、酰胺键、硫醚键等的树脂;在分子中包含氧、氮、硫、卤素之中的至少一者的树脂等,其是在分子内发生电子极化的树脂,具有热塑性。

[0242] 极性树脂(C)优选为具有磺酸基、氰基等极性基团的树脂;在树脂中具有醚键、酯键、酰胺键、硫醚键等的树脂;在分子中包含氧、氮、硫、卤素之中的至少一者的树脂等,更优选为包含在树脂中包含醚键、酯键和酰胺键之中的至少一者的树脂的树脂。

[0243] 优选的极性树脂为选自尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙9、尼龙6/66、尼龙66/610、尼龙6/11、尼龙6/12、尼龙12、尼龙46、非晶质尼龙等聚酰胺系树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯系树脂;聚氧亚甲基均聚物、聚氧亚甲基共聚物等聚缩醛系树脂;聚苯硫醚(PPS)系树脂、聚苯醚系树脂、聚芳酯系树脂、聚醚砜系树脂、聚氨酯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚碳酸酯系树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚醚酮、聚醚醚酮、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈、三乙酸纤维素、ABS树脂、AS树脂、ACS树脂、二甲苯树脂、丙烯酸类树脂和聚酯系热塑性弹性体中的至少1种。

[0244] 更优选为选自聚酰胺系树脂、聚缩醛系树脂、聚氨酯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚酯系树脂、聚苯醚系树脂、聚苯硫醚系树脂、聚碳酸酯系树脂和聚酯系热塑性弹性体中的至少1种,进一步优选为选自聚酰胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚酯系树脂、聚苯醚系树脂、聚苯硫醚系树脂和聚碳酸酯系树脂中的至少1种树脂。

[0245] 作为极性树脂(C)而使用的聚酯系热塑性弹性体可通过例如以(i)碳原子数2～12的脂肪族和/或脂环族二醇、(ii)芳香族二羧酸或其烷基酯、以及(iii)聚亚烷基醚二醇作为原料,使通过酯化反应或酯交换反应而得到的低聚物发生缩聚反应来获得。

[0246] 作为市售的聚酯系热塑性弹性体,可列举出例如Dupont-Toray公司制的HYTREL 3046(注册商标)。

[0247] <添加剂>

[0248] 树脂组合物(D2)可以在不损害本发明效果的范围内含有各种添加剂。作为这种添加剂,可列举出与树脂组合物(D1)中说明的添加剂相同的物质。

[0249] 树脂组合物(D2)中的上述添加剂的含量没有限定,可根据该添加剂的种类、树脂组合物(D2)的用途等来适当调整。在树脂组合物(D2)含有上述添加剂的情况下,上述添加剂的含量相对于树脂组合物(D2)的总质量例如可以为50质量%以下、45质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、10质量%以下,另外,也可以为0.01质量%以上、0.1质量%以上、1质量%以上、5质量%以上。换言之,树脂组合物(D2)中的上述添加剂的含量优选为0.01～50质量%。

[0250] <树脂组合物(D2)中的各成分的比例>

[0251] 树脂组合物(D2)中的改性氢化物(A)的比例相对于树脂组合物(D2)的总质量优选为1～30质量%。从组合物的相容性与机械物性的平衡的观点出发,更优选为2～20质量%、进一步优选为3～15质量%、更进一步优选为3～10质量%。

[0252] 另外,从充分表现出粘接性等观点出发,树脂组合物(D2)中包含的改性氢化物(A)和聚烯烃系树脂(B)的总质量优选为50质量%以上、更优选为65质量%以上、进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为80质量%以上、特别优选为90质量%以上。上述总质量的上限没有特别限定,可以为99.9质量%,可以为99.5质量%。换言之,树脂组合物(D2)中包含的改性氢化物(A)和聚烯烃系树脂(B)的总质量优选为50～99.9质量%。

[0253] 树脂组合物(D2)中的极性树脂(C)的比例相对于树脂组合物(D2)的总质量优选为10～90质量%。从组合物的柔软性的观点出发,更优选为10～50质量%、进一步优选为10～45质量%、更进一步优选为10～40质量%。另外,从机械强度的观点出发,相对于树脂组合物(D2)的总质量,更优选为50～90质量%、进一步优选为50～85质量%、更进一步优选为50～80质量%。

[0254] 另外,将树脂组合物(D2)中的聚烯烃系树脂(B)的质量设为X,将极性树脂(C)的质量设为Y时,X/Y优选为90/10～10/90。

[0255] 更详细而言,从树脂组合物(D2)的柔软性的观点出发,X/Y优选为90/10～50/50、更优选为90/10～55/45、进一步优选为90/10～60/40、更进一步优选为90/10～70/30、特别优选为90/10～75/25。另外,从树脂组合物(D2)的机械强度的观点出发,X/Y优选为50/50～10/90、更优选为50/50～15/85、进一步优选为50/50～20/80、更进一步优选为50/50～30/70、特别优选为50/50～25/75。

[0256] 通过使X/Y处于上述范围,从而能够活用聚烯烃系树脂(B)和极性树脂(C)各自的物性,以良好的平衡提高拉伸强度、拉伸破坏形变和耐冲击性等机械特性。

[0257] 树脂组合物(D2)中的聚烯烃系树脂(B)与极性树脂(C)的总量的比例优选为50质量%以上、更优选为65质量%以上、进一步优选为70质量%以上,另外,其上限可以为97质量%,可以为95质量%,可以为90质量%。

[0258] 树脂组合物(D2)中,在包含改性氢化物(A)、聚烯烃系树脂(B)和极性树脂(C)的基础上,可以还包含嵌段共聚物(A0)或其氢化物(A1)。从力学物性的观点出发,嵌段共聚物(A0)及其氢化物(A1)的总含量相对于树脂组合物(D2)的总质量优选为1～20质量%、更优选为1～10质量%、进一步优选为1～5质量%。另一方面,树脂组合物(D2)完全不含嵌段共聚物(A0)及其氢化物(A1)的组合物也是优选实施方式之一。

[0259] 需要说明的是,树脂组合物(D2)中,可以包含除上述之外的树脂成分。例如,可以包含除聚烯烃系树脂(B)之外的非极性树脂。

[0260] 从确保树脂组合物(D2)的力学物性的观点出发,在树脂组合物(D2)中,除改性氢化物(A)、聚烯烃系树脂(B)、极性树脂(C)、嵌段共聚物(A0)和氢化嵌段共聚物(A1)之外包含的树脂成分的含量优选为0～50质量%、更优选为0～30质量%、更进一步优选为0～20质量%、更进一步优选为0～10质量%、最优选为0～5质量%。

[0261] <树脂组合物(D2)的特性>

[0262] (拉伸强度)

[0263] 从机械强度的观点出发,树脂组合物(D2)的拉伸强度优选为9MPa～35MPa、更优选为15MPa～30MPa、进一步优选为20MPa～30MPa。关于拉伸强度的上限,没有特别限定,可根据用途来适当确定。

[0264] 拉伸强度如后述实施例那样,可以按照JIS K7127:1999,制作长度150mm×宽度15mm的试验片,在拉伸速度为500mm/min的条件下进行测定。如果拉伸强度为上述范围,则材料强度变得优异。

[0265] (拉伸破坏形变)

[0266] 从机械强度的观点出发,树脂组合物(D2)如后述实施例那样,可按照JIS K7127:1999,制作长度150mm×宽度15mm的试验片,在拉伸速度为500mm/min的条件下测得的拉伸破坏形变优选为25%以上、更优选为30%以上、进一步优选为50%以上、更进一步优选为75%以上、更进一步优选为100%以上、更进一步优选为150%以上、更进一步优选为200%以上、更进一步优选为250%以上、更进一步优选为300%以上。如果拉伸破坏形变为上述范围,则柔软且拉伸性变得优异。

[0267] (拉伸冲击性)

[0268] 树脂组合物(D2)的拉伸冲击性如后述实施例那样,按照JIS K7160-1996-A(In-Base法),由自树脂组合物(D2)得到的膜沿着TD方向制作3形的试验片,使用东洋精机制作所制的“冲击试验机IT”,以4J的锤载荷测定TD方向的拉伸冲击值(kJ/m^2),由此能够进行评价。

[0269] 通过所述测定而得到的拉伸冲击值优选为$650kJ/m^2$～$2000kJ/m^2$、更优选为$700kJ/m^2$～$1900kJ/m^2$、进一步优选为$750kJ/m^2$～$1800kJ/m^2$。如果拉伸冲击值为上述范围,则耐冲击性变得优异。

[0270] (雾度)

[0271] 树脂组合物(D2)的雾度如后述实施例那样,针对由树脂组合物(D2)得到的膜,按照JIS K 7136:2000,使用株式会社村上色彩技术研究所制的“HR-100”而测得的雾度(%)优选为90%以下、更优选为70%以下、进一步优选为50%以下。如果雾度为上述范围,则透明性变得优异。

[0272] (弯曲弹性模量)

[0273] 树脂组合物(D2)的弯曲弹性模量如后述实施例那样,切削ISO多目的试验片的两端,制作长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的试验片,按照JIS K7171:2016(ISO 178:2010),使用AutographAGX-V(株式会社岛津制作所制),在试验速度为2mm/min的条件下测得的弯曲弹性模量优选为950MPa以上、更优选为980MPa以上、进一步优选为1000MPa以上。如果弯曲弹性模量为上述范围,则刚性变得优异。

[0274] (弯曲强度)

[0275] 树脂组合物(D2)的弯曲强度如后述实施例那样,切削ISO多目的试验片的两端,制作长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的试验片,按照JIS K7171:2016(ISO 178:2010),使用Autograph AGX-V(株式会社岛津制作所制),在试验速度为2mm/min的条件下测得的弯曲强度优选为20MPa以上、更优选为25MPa以上、进一步优选为30MPa以上。如果弯曲强度为上述范围,则刚性变得优异。

[0276] (夏比冲击值)

[0277] 树脂组合物(D2)的夏比冲击值如后述实施例那样,切削ISO多目的试验片的两端,制作长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的试验片,对试验片中央部进行缺口加工,使用由此得到的残留宽度为8mm的试验片,按照JIS K7111-1:2012,使用数字冲击试验机IT型(株式会社东洋精机制作所制),将锤载荷设为2J而测得的23℃下的夏比冲击值优选为5kJ/m^2以上、更优选为25kJ/m^2以上。如果夏比冲击值为上述范围,则耐冲击性变得优异。

[0278] <树脂组合物(D2)的制造方法>

[0279] 树脂组合物(D2)可通过使用亨舍尔混合器、V型共混器、螺带共混器、转鼓共混器、锥形共混器等混合机将改性氢化物(A)、聚烯烃系树脂(B)和极性树脂(C)、或者树脂组合物(D1)和极性树脂(C)与根据需要的各种添加剂一同混合来制造;或者,其后使用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机、班伯里密炼机、辊等混炼机在80~350℃左右进行熔融混炼来制造。

[0280] 另外,通过使各成分溶解于至少可溶解改性氢化物(A)、聚烯烃系树脂(B)和极性树脂(C)的溶剂并进行混合,去除溶剂,从而也能够制造树脂组合物(D2)。

[0281] 树脂组合物(D2)也可以制成捆束、屑粒和粒料等中的任意形状。另外,树脂组合物(D2)可利用熔融混炼成形机或者以树脂组合物的捆束、屑粒或粒料等作为原料,并通过注射成形法、注射压缩成形法、挤出成形法、吹塑成形法、加压成形法、真空成形法和发泡成形法等而制成各种成形品。

[0282] 添加顺序没有限定,从进一步提高分散性、所得树脂组合物(D2)的物性的观点出发,优选为在添加改性氢化物(A)和极性树脂(C)后再添加聚烯烃系树脂(B)的添加顺序。

[0283] <树脂组合物(D2)的用途>

[0284] 树脂组合物(D2)可用于各种用途。

[0285] 本实施方式的树脂组合物(D2)以良好的平衡具有拉伸强度、拉伸破坏形变和耐冲击性等机械特性,可用于各种用途。因此,本发明还提供使用上述树脂组合物(D2)得到的膜和片等。

[0286] 另外,上述树脂组合物(D2)还可以用于汽车领域中的各种汽车用构件、例如恒温器外壳、散热器罐、散热器软管、出水口、水泵外壳、后接头等冷却部件;中冷器罐、中冷器壳、涡轮导管泵、EGR冷却器壳、共振器、节气门体、进气歧管、尾气管道等吸排气系统部件;燃料递送泵、汽油罐、快速连接器、碳罐、泵模块、燃料配管、燃油滤清器、锁紧螺母、密封材料等燃料系部件;悬架支架、扭矩杆、汽缸头罩等结构部件;轴承保持架、齿轮张紧器、前灯致动器齿轮、HVAC齿轮、滑动门滚轮、离合器周边部件等驱动系统部件;气动刹车管等制动器系统部件;发动机室内的线束连接器、电机部件、传感器、ABS线轴、组合开关、车载开关、电子控制单元(ECU)箱等车载电装部件;滑动门减震器、车门后视镜支架撑杆、车门后视镜支架支架、内后视镜撑杆、车顶纵梁、发动机悬架支架、空气净化器的进气管、门限位器、塑料链条、车标、抓手、刹车罩、杯子支架、气囊、挡泥板、阻流板、散热器支撑器、散热器架、百叶窗、风斗、风罩凸起、后备箱门、燃料送料器模块、地垫、仪器面板、仪表板、前隔板绝缘体、橡皮障、挡风雨条、轮胎等内外装部件等。

[0287] 另外,能够用于家电领域中的电视、蓝光录像机、HDD录像机等各种录像机类、投影仪、游戏机、数码相机、家用摄像机、天线、扬声器、电子词典、IC录像机、FAX、复印机、电话机、门铃、电饭锅、微波炉、烤箱、冰箱、洗碗机、餐具干燥机、IH料理加热器、加热板、吸尘器、洗衣机、充电器、缝纫机、熨斗、干燥机、电动自行车、空气净化机、净水器、电动牙刷、照明器具、空调、空调的室外机、除湿机、加湿机等各种电气制品中的密封材料、粘接剂、粘结剂、密封、O型环、带、隔音材料等。还能够用作纤维。

[0288] 实施例

[0289] 以下,通过实施例等来具体说明本发明,但本发明不限定于它们。

[0290] 以下示出后述制造例中得到的嵌段共聚物、嵌段共聚物的氢化物和改性氢化物的物性评价方法。

[0291] 需要说明的是,^{1}H-NMR测定只要没有特别记载就利用下述装置和测定条件来进行。

[0292] • 装置:核磁共振装置“AVANCE400 Nanobay”(Bruker公司制)

[0293] • 溶剂:$CDCl_3$

[0294] • 测定温度:30℃

[0295] • 累积次数:1024次

[0296] • 样品浓度:50mg/ml

[0297] [各物性的测定方法]

[0298] <聚合物嵌段(A-1)的含量>

[0299] 进行氢化前的嵌段共聚物的^{1}H-NMR测定,根据源自苯乙烯的峰强度和源自二烯的峰强度之比,计算聚合物嵌段(A-1)的含量。

[0300] <重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)>

[0301] 通过下述条件的凝胶渗透色谱(GPC)测定,求出聚合物嵌段(A-1)、聚合物嵌段(A-2)、嵌段共聚物(A0)、嵌段共聚物的氢化物和改性氢化物的聚苯乙烯换算的重均分子量

(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)。

[0302] (GPC测定装置和测定条件)

[0303] •装置:GPC装置“HLC-8020”(东曹公司制)

[0304] •分离柱:将东曹公司制的“TSKgel GMHXL”、“G4000HXL”和“G5000HXL”串联连接。

[0305] •洗脱液:四氢呋喃

[0306] •洗脱液流量:0.7mL/min

[0307] •样品浓度:5mg/10mL

[0308] •柱温度:40℃

[0309] •检测器:差示折射率(RI)检测器

[0310] •标准曲线:使用标准聚苯乙烯来制作

[0311] <聚合物嵌段(A-2)和(A-3)中的氢化率>

[0312] 嵌段共聚物中的源自共轭二烯的结构单元中的碳-碳双键的氢化率(聚合物嵌段(A-2)和(A-3)中的氢化率)根据在所得谱图的4.5～6.0ppm处出现的碳-碳双键所具有的质子的峰,并利用下述式来计算。

[0313] 氢化率(摩尔%)＝{1-(每1摩尔氢化嵌段共聚物中包含的碳-碳双键的摩尔数)/(每1摩尔未氢化嵌段共聚物中包含的碳-碳双键的摩尔数)}×100

[0314] <聚合物嵌段(A-2)中的乙烯基键合量>

[0315] 进行在聚合中途取样出的聚合物嵌段(A-2)的^{1}H-NMR测定,根据相对于源自异戊二烯和丁二烯的结构单元的总峰面积而言的、异戊二烯结构单元中的3,4-键合单元所对应的峰面积之比、异戊二烯结构单元中的1,2-键合单元所对应的峰面积之比、以及丁二烯结构单元中的1,2-键合单元所对应的峰面积之比,计算乙烯基键合量(3,4-键合单元和1,2-键合单元的总含量)。

[0316] <聚合物嵌段(A-3)中的乙烯基键合量>

[0317] 进行氢化前的嵌段共聚物的^{1}H-NMR测定,根据相对于源自异戊二烯和丁二烯的结构单元的总峰面积而言的、异戊二烯结构单元中的3,4-键合单元所对应的峰面积之比、异戊二烯结构单元中的1,2-键合单元所对应的峰面积之比、丁二烯结构单元中的1,2-键合单元所对应的峰面积之比,计算嵌段共聚物的乙烯基键合量(3,4-键合单元和1,2-键合单元的总含量)。接着,进行在聚合中途取样出的聚合物嵌段(A-2)的^{1}H-NMR测定,根据相对于源自异戊二烯和丁二烯的结构单元的总峰面积而言的、异戊二烯结构单元中的3,4-键合单元所对应的峰面积之比、异戊二烯结构单元中的1,2-键合单元所对应的峰面积之比、丁二烯结构单元中的1,2-键合单元所对应的峰面积之比,计算聚合物嵌段(A-2)中的乙烯基键合量(3,4-键合单元和1,2-键合单元的总含量)。使用下述式来计算聚合物嵌段(A-3)中的乙烯基键合量。

[0318] 聚合物嵌段(A-3)中的乙烯基键合量＝[嵌段共聚物中的乙烯基键合量×{聚合物嵌段(A-2)的含量(质量份)+聚合物嵌段(A-3)的含量(质量份)}-聚合物嵌段(A-2)中的乙烯基键合量×聚合物嵌段(A-2)的含量(质量份)]/聚合物嵌段(A-3)的含量(质量份)

[0319] <改性量(phr)>

[0320] 后述改性氢化物(Y-1)～(Y-3)的马来酸酐改性量按照下述步骤进行测定。将各改性氢化物5g溶解于甲苯180ml后,添加乙醇20ml,用0.1摩尔/L氢氧化钾溶液进行滴定,使用

下述计算式来计算改性量。

[0321] 马来酸酐改性量(phr)＝滴定量×5.611/样品量×98×100/56.11×1000

[0322] 〈改性量(摩尔%)〉

[0323] 根据上述算出的马来酸酐改性量(phr),使用下述计算式来计算改性量(摩尔%)。

[0324] 马来酸酐改性量(摩尔%)＝{马来酸酐改性量(phr)/马来酸酐分子量}/{马来酸酐改性量(phr)/马来酸酐分子量+聚合物嵌段(A)含量/聚合物嵌段(A)结构单元分子量+聚合物嵌段(B)含量/聚合物嵌段(B)结构单元分子量}×100

[0325] 〈动态粘弹性测定(tanδ)〉

[0326] 针对后述改性氢化物(Y-1)～(Y-3),分别利用加压成形装置“NF-50H”(株式会社神藤金属工业所制),在230℃的温度下预热1分钟后,在相同温度下隔着间隔物以10MPa的压力加压3分钟,制作厚度1.0mm的单层片。将该单层片切成圆板形状,将其作为试验片。

[0327] 在测定中,基于JIS K 7244-10:2005,作为平行平板振动流变仪,使用圆板直径为8mm的形变控制型动态粘弹性装置“ARES-G2”(ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン公司制)。

[0328] 利用上述试验片完全填充两片平板间的间隙,以0.1%的形变量、1Hz的频率、按照剪断模式对上述试验片施加振动,以3℃/分钟的恒定速度从-70℃升温至+200℃,求出tanδ的峰强度的最大值(峰顶强度)和得到该最大值的温度(峰顶温度)。

[0329] 〈熔体流动速率(MFR)〉

[0330] 按照JIS K7210:2014,在温度为230℃、载荷为21N的条件下,使用熔体流动测试仪(立山科学ハイテクノロジーズ公司制的MELT INDEXER L241),测定后述改性氢化物(Y-1)～(Y-3)的MFR。

[0331] 1.改性氢化物的制造例和评价

[0332] [例1-1]

[0333] (改性氢化物(Y-1)的制造)

[0334] (1)向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷50kg、作为阴离子聚合引发剂的浓度为10.5质量%的仲丁基锂的环己烷溶液200g(仲丁基锂的实质添加量:21g)。

[0335] 在将耐压容器内升温至50℃后,添加苯乙烯(1)1.5kg并使其聚合1小时,在50℃的容器内温度下,耗用5小时添加异戊二烯7.2kg与丁二烯4.8kg的混合液后,使其聚合2小时,进而,添加苯乙烯(2)1.5kg并使其聚合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。

[0336] (2)在氢气气氛下,向该反应液中添加由辛酸镍和三甲基铝形成的齐格勒系氢化催化剂,在氢气压力1MPa、80℃的条件下使其反应5小时。在使该反应液自然冷却和释放压力后,通过水洗来去除上述催化剂,使其真空干燥,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氢化物(以下称为Y'-1)。

[0337] (3)在230℃下使用Coperion公司制的双螺杆挤出机“ZSK26mc”(26mmφ、L/D＝56),配混上述得到的氢化嵌段共聚物Y'-110kg而制成熔融状态,配混作为自由基引发剂的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷(引发剂1:PERHEXA 25B-40、日本油脂公司制)0.02kg、作为改性剂的马来酸酐0.15kg,进行改性反应,利用水下切割机对从双螺杆挤出机

喷出的物质进行粒料化,由此以粒料的形式得到改性氢化物(Y-1)。

[0338] [例1-2]

[0339] (改性氢化物(Y-2)的制造)

[0340] (1)向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷50kg、作为阴离子聚合引发剂的浓度为10.5质量%的仲丁基锂的环己烷溶液210g(仲丁基锂的实质添加量:22.05g)。

[0341] 在将耐压容器内升温至50℃后,添加苯乙烯(1)1.5kg并使其聚合1小时,在50℃的容器内温度下,添加作为路易斯碱的四氢呋喃100g,耗用3小时添加丁二烯11.9kg后,使其聚合2小时,进而,添加苯乙烯(2)1.5kg并使其聚合1小时,由此得到包含聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物的反应液。

[0342] (2)在氢气气氛下,向该反应液中添加由辛酸镍和三甲基铝形成的齐格勒系氢化催化剂,在氢气压力1MPa、80℃的条件下使其反应5小时。在使该反应液自然冷却和释放压力后,通过水洗来去除上述催化剂,使其真空干燥,由此得到聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物的氢化物(以下称为Y'-2)。

[0343] (3)针对上述得到的氢化嵌段共聚物Y'-2,除了将马来酸酐变更为表1所示的量之外,按照与例1-1的(3)相同的步骤,进行改性反应,以粒料的形式得到改性氢化物(Y-2)。

[0344] [例1-3]

[0345] (改性氢化物(Y-3)的制造)

[0346] (1)向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷50kg、作为阴离子聚合引发剂的浓度为10.5质量%的仲丁基锂的环己烷溶液130g(仲丁基锂的实质添加量:13.65g)。

[0347] 在将耐压容器内升温至50℃后,添加苯乙烯(1)1.1kg并使其聚合1小时,在50℃的容器内温度下,耗用4小时添加异戊二烯4.1kg与丁二烯3.6kg的混合液后,使其聚合2小时,进而,添加苯乙烯(2)1.1kg并使其聚合1小时,进而,在40℃的容器内温度下,添加作为路易斯碱的四氢呋喃300g,耗用1小时添加异戊二烯1.3kg与丁二烯1.2kg的混合液后,使其聚合2小时,由此得到包含聚苯乙烯-聚(异戊二烯/丁二烯)-聚苯乙烯-聚(异戊二烯/丁二烯)四嵌段共聚物的反应液。

[0348] (2)在氢气气氛下,向该反应液中添加由辛酸镍和三甲基铝形成的齐格勒系氢化催化剂,在氢气压力1MPa、80℃的条件下使其反应5小时。在使该反应液自然冷却和释放压力后,通过水洗来去除上述催化剂,使其真空干燥,由此得到聚苯乙烯-聚(异戊二烯/丁二烯)-聚苯乙烯-聚(异戊二烯/丁二烯)四嵌段共聚物的氢化物(以下称为Y'-3)。

[0349] (3)使用上述得到的氢化嵌段共聚物Y'-3,除此之外,按照与例1-1的(3)相同的步骤,进行改性反应,以粒料的形式得到改性氢化物(Y-3)。

[0350] 针对例1-1、例1-2和例1-3中得到的各嵌段共聚物、嵌段共聚物的氢化物和改性氢化物,按照上述测定步骤来进行各种物性的测定。

[0351] 将测定结果与其组成一同示于表1。

[0352] [表1]

[0353] 表1

[0354]

				例1-1	例1-2	例1-3
改性氢化物				Y-1	Y-2	Y-3
用量(kg)	聚合	溶剂	环己烷 [CHx]	50	50	50
		聚合引发剂	仲丁基锂(1mol/L CHx溶液)	0.20	0.21	0.13
		聚合物嵌段(A-1)	苯乙烯(1) [St]	1.5	1.5	1.1
			苯乙烯(2) [St]	1.5	1.5	1.1
		聚合物嵌段(A-2)	异戊二烯 [Ip]	7.2	-	4.1
			丁二烯 [Bd]	4.8	11.9	3.6
		聚合物嵌段(A-3)	异戊二烯 [Ip]	-	-	1.3
			丁二烯 [Bd]	-	-	1.2
		路易斯碱	四氢呋喃	-	0.1	0.3
	氢化	氢化催化剂	Al/Ni系齐格勒催化剂	2.4	2.4	2.4
	改性	使用原料	氢化嵌段共聚物	Y'-1:10	Y'-2:10	Y'-3:10
		改性剂	马来酸酐	0.15	0.20	0.15
		自由基引发剂	引发剂1	0.02	0.02	0.02
物性	氢化嵌段共聚物(A1)		嵌段骨架	A-B-A	A-B-A	A-B-A-C
			Mw	97,000	87,000	112,000
		聚合物嵌段(A-1)	Mw	6,000	5,000	5,700
			结构单元	St	St	St
			含量	20	20	18
		聚合物嵌段(A-2)	Mw	82,000	77,000	67,000
			结构单元(质量比)	Ip/Bd(55/45)	Bd(100)	Ip/Bd(55/45)
			结构单元(摩尔比)	Ip/Bd(50/50)	Bd(100)	Ip/Bd(50/50)
			氢化铝(摩尔%)	99	99	99
			乙烯基键合量(摩尔%)	7	40	7
		聚合物嵌段(A-3)	Mw	-	-	21,700
			结构单元(质量比)	-	-	Ip/Bd(55/45)
			结构单元(摩尔比)	-	-	Ip/Bd(50/50)
			氢化铝(摩尔%)	-	-	96
			乙烯基键合量(摩尔%)	-	-	60
		嵌段共聚物(A0)	Mw/Mn	1.03	1.04	1.03
	改性氢化物		Mw	97,600	88,000	112,300
			改性量(phr)	0.80	1.50	0.84
			改性量(摩尔%)	0.56	0.93	0.59
			tanδピーク峰顶温度(℃)	-50.4	-48.1	-41.6
			tanδピーク峰顶强度	0.57	1.16	0.60
			MFR(g/10min :230℃, 21N)	1.7	8.0	3.4

[0355] 如表1所示那样,例1-1的改性氢化物(Y-1)的聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量和例1-3的改性氢化物(Y-3)的聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量为7摩尔%,与此相对,例1-2的改性氢化物(Y-2)的聚合物嵌段(A-2)的乙烯基键合量为40摩尔%。另外,改性氢化物(Y-1)的tanδ的峰顶强度显示为0.57,tanδ的峰顶温度比改性氢化物(Y-2)低,可知其弹性优异。进而,改性氢化物(Y-3)的tanδ的峰顶强度显示为0.60,tanδ的峰顶温度比改性氢化物(Y-2)低,可知其弹性优异。

[0356] 进而,改性氢化物(Y-1)和(Y-3)的MFR比改性氢化物(Y-2)低,因此,混炼时容易施加剪切,树脂组合物(D1)、(D2)的分散变得良好。

[0357] 因此可以说:改性氢化物(Y-1)和(Y-3)与改性氢化物(Y-2)相比,弹性和树脂组合物的分散性良好。

[0358] 2.树脂组合物的制造例和评价

[0359] [例2-1～2-7]

[0360] 按照表2所示的配混,经由单螺杆挤出机(主:ジーエムエンジニアリング公司制、"GM-30"、L/D=28)(副:ジーエムエンジニアリング公司制、"GM-25"、L/D=25),从T模具(衣架模;唇宽度为300mm、唇厚度为1mm)挤出树脂组合物1～7的熔融混炼物,利用表2所示的膜厚度、成形温度和卷取速度而成形为膜。

[0361] 用于制作各树脂组合物的成分如下所示。

[0362] [改性氢化物(A)]

[0363] •改性氢化物Y-1

[0364] •改性氢化物Y-2

[0365] •改性氢化物Y-3

[0366] [聚烯烃系树脂(B)]

[0367] •聚烯烃1:低密度聚乙烯(“ノバテックLD LF443”(商品名、ノバテック为注册商标)、日本聚乙烯公司制、熔体指数(MI)＝1.5g/10min)

[0368] •聚烯烃2:无规聚丙烯(“プライムポリプロF327”(商品名)、プライムポリマー公司制、熔体指数(MI)＝7g/10min)

[0369] [极性树脂(C)]

[0370] •聚酰胺:聚酰胺6(“UBEnylon 1013B”(商品名)、宇部兴产公司制)

[0371] [抗氧化剂]

[0372] •抗氧化剂1:酚系抗氧化剂(“ADEKASTAB AO-60”(商品名)、ADEKA公司制)

[0373] 针对由树脂组合物1～7得到的膜,测定以下的物性。

[0374] <拉伸强度和拉伸破坏形变>

[0375] 由自各例的树脂组合物得到的膜制作以TD方向作为长度的长度150mm×宽度15mm的试验片,按照JIS K7127:1999,使用Autograph(株式会社岛津制作所制),以500mm/min的拉伸速度测定TD方向的拉伸强度(MPa)和拉伸破坏形变(%)。

[0376] 需要说明的是,在表2中,拉伸强度优选为9.0MPa以上、更优选为17.0MPa以上,另外,拉伸破坏形变优选为50%以上、更优选为200%以上。

[0377] <拉伸冲击值>

[0378] 按照JIS K7160-1996-A(In-Base法),由自各例的树脂组合物得到的膜沿着TD方向制作3形的试验片,使用东洋精机制作所制的“冲击试验机IT”,以4J的锤载荷测定TD方向的拉伸冲击值(kJ/m^2)。

[0379] 需要说明的是,在表2中,拉伸冲击值优选为650kJ/m^2以上、更优选为750kJ/m^2以上。

[0380] <雾度>

[0381] 针对由各例的树脂组合物得到的膜,按照JIS K 7136:2000,使用株式会社村上色彩技术研究所制的“HR-100”,测定雾度(%)。

[0382] <基于透射型电子显微镜(TEM)的观察>

[0383] 为了观察树脂组合物1、3和4的形态学,利用切片机(商品名:Leica EMFC7、Leica Microsystem公司制)进行薄膜切削后,用四氧化钌0.5%水溶液进行染色而制作样品,利用透射型电子显微镜(TEM)(商品名:HT7700、日立ハイテク公司制)观察该样品。将各个基于透射型电子显微镜(TEM)的照片示于图1～图3。

[0384] 将为了制作树脂组合物1～7而使用的各成分的种类和用量、膜成形条件、物性测定结果示于以下的表2。

[0385] 需要说明的是,例2-1～2-2和2-7属于实施例,例2-3～2-6属于比较例。

[0386] [表2]

[0387] 表2

[0388]

			例2-1	例2-2	例2-3	例2-4	例2-5	例2-6	例2-7
树脂组合物编号			1	2	3	4	5	6	7
用量（质量份）	聚烯烃1		80		80	80			80
	聚烯烃2			80			80	80	
	聚酰胺1		20	20	20	20	20	20	20
	改性氢化物Y-1		5	5					
	改性氢化物Y-2					5		5	
	改性氢化物Y-3								5
	抗氧化剂1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
膜成形温度		℃	230	230	230	230	230	230	230
卷取速度		m/min	3	3	3	3	3	3	3
膜厚度		μm	105	100	180	92	102	96	141
拉伸强度(TD)		MPa	9.8	18.0	3.6	8.6	5.0	18.0	11.2
拉伸破坏形变(TD)		%	290	350	4	230	2	360	320
拉伸冲击值(TD)		kJ/m^2	840	1570	77	610	92	450	690
雾度		%	34	86	65	34	75	83	36

[0389] 根据表2明确可知:由树脂组合物1～2和7得到的膜与由树脂组合物3～6得到的膜相比,拉伸强度、拉伸破坏形变、耐冲击性的平衡优异。另外可知:使用低密度聚乙烯作为聚烯烃系树脂的树脂组合物1和7的所得膜的透明性也优异。

[0390] 若将包含本发明的改性氢化物的树脂组合物1～2和7与不含改性氢化物的树脂组合物3和5加以对比,则可知:拉伸破坏形变显著改善,具有高拉伸强度。这可推测:本发明的改性氢化物的作为相容剂的作用良好,因此,形成改性氢化物以数nm左右的厚度在作为极性树脂的聚酰胺的周围具有层的核壳结构,上述核壳结构的聚酰胺在聚烯烃中发生微分散,由此,界面强度提高。

[0391] 另外,根据包含本发明的改性氢化物的树脂组合物1～2和7与包含不满足本发明规定的改性氢化物的树脂组合物4和6的对比可知:实施例的树脂组合物容易提高拉伸冲击值。可推测这是因为:不满足本发明规定的改性氢化物的相容性与本发明的改性氢化物不同,极性树脂(C)的分散存在偏差,且其分散直径也不同。

[0392] [例3-1～3-7]

[0393] 按照表3所示的配比,使用Coperion公司制的双螺杆挤出机“ZSK26mc”(26mmφ、L/D＝56),在料筒温度为250℃、螺杆转速为300rpm、喷出量为10kg/h的条件下进行熔融混炼,制作树脂组合物8～14。针对所得树脂组合物,使用东芝机械公司制的注射成形机“EC-75SX”,在料筒温度为250℃、模具温度为80℃的条件下,制作ISO多目的试验片A1型的试验片。

[0394] 用于制作各树脂组合物的成分如下所示。

[0395] [改性氢化物(A)]

[0396] • 改性氢化物Y-1

[0397] • 改性氢化物Y-2

[0398] • 改性氢化物Y-3

[0399] [聚烯烃系树脂(B)]

[0400] • 聚烯烃3:无规聚丙烯(“プライムポリプロ”J226T、プライムポリマー公司制、熔体指数(MI)＝20g/10min)

[0401] [极性树脂(C)]

[0402] • 聚对苯二甲酸丁二醇酯:“トレコン1401”(商品名)、东丽公司制

[0403] • 聚碳酸酯:“ユーピロンS3000”(商品名)、三菱エンジニアリングプラスチックス公司制

[0404] [抗氧化剂]

[0405] • 抗氧化剂1:酚系抗氧化剂(“ADEKASTAB AO-60”(商品名)、ADEKA公司制)

[0406] 针对由树脂组合物8～14得到的试验片,测定以下的物性。

[0407] <拉伸强度和拉伸破坏形变>

[0408] 按照JIS K7161-1:2014(ISO 527-1:2012),使用Autograph AGX-V(株式会社岛津制作所制),在试验速度为50mm/min、卡盘间距离为115mm、标线间距离为50mm的条件下,测定拉伸强度(MPa)和拉伸破坏形变(%)。将测定结果示于表3。

[0409] 需要说明的是,在表3中,拉伸强度优选为15MPa以上、更优选为17MPa以上,另外,拉伸破坏形变优选为50％以上、更优选为200％以上。

[0410] <弯曲弹性模量和弯曲强度>

[0411] 切削ISO多目的试验片的两端,制作长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的试验片,按照JIS K7171:2016(ISO 178:2010),使用Autograph AGX-V(株式会社岛津制作所制),在试验速度为2mm/min的条件下,测定弯曲弹性模量(MPa)和弯曲强度(MPa)。将测定结果示于表3。

[0412] <夏比冲击值>

[0413] 切削ISO多目的试验片的两端,制作长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的试验片,对试验片中央部进行缺口加工,得到残留宽度为8mm的试验片。使用上述试验片,按照JIS K7111-1:2012,使用数字冲击试验机IT型(株式会社东洋精机制作所制),将锤载荷设为2J,测定23℃下的夏比冲击值(kJ/m^2)。将测定结果示于表3。

[0414] 需要说明的是,在表3中,夏比冲击值优选为5.0kJ/m^2以上、更优选为25.0kJ/m^2以上。

[0415] 需要说明的是,例3-1～3-2和3-7属于实施例,例3-3～3-6属于比较例。

[0416] [表3]

[0417] 表3

[0418]

			例3-1	例3-2	例3-3	例3-4	例3-5	例3-6	例3-7
树脂组合物编号			8	9	10	11	12	13	14
用量（质量份）	聚烯烃3		80	20	80	80	20	20	80
	聚对苯二甲酸丁二醇酯		20		20	20			20
	聚碳酸酯			80			80	80	
	改性氢化物 Y-1		5	5					
	改性氢化物 Y-2					5		5	
	改性氢化物 Y-3								5
	抗氧化剂1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
拉伸强度		MPa	16	36	17	16	39	35	15
拉伸破坏形变		%	330	70	70	300	10	60	320
弯曲弹性模量		MPa	1030	1840	1200	980	2090	1890	980
弯曲强度		MPa	25	56	33	24	64	56	25
夏比冲击值		kJ/m^2	5.6	60.1	2.1	4.2	10.5	52.4	5.3

[0419] 在变更极性树脂种类的情况下，也观察到与使用聚酰胺时观察到的倾向相同的倾向。

[0420] [例4-1～4-3]

[0421] 按照表4中示出的配比，使用Coperion公司制的双螺杆挤出机“ZSK26mc”(26mmφ、L/D＝56)，在料筒温度为230℃、螺杆转速为300rpm、喷出量为10kg/h的条件下进行熔融混炼，制作树脂组合物15～17。针对所得树脂组合物，使用东芝机械公司制的注射成形机“EC-75SX”，在料筒温度为230℃、模具温度为80℃的条件下，制作ISO多目的试验片A1型的试验片。

[0422] 用于制作各树脂组合物的成分如下所示。

[0423] [改性氢化物(A)]

[0424] •改性氢化物Y-1

[0425] [氢化物(A1)]

[0426] •氢化物Y'-1

[0427] [聚烯烃系树脂(B)]

[0428] •聚烯烃1:低密度聚乙烯(“ノバテックLD LF443”(商品名、ノバテック为注册商标)、日本聚乙烯公司制、熔体指数(MI)＝1.5g/10min)

[0429] [氢氧化镁]

[0430] •氢氧化镁:氢氧化镁(“キスマ5P”(商品名)、协和化学工业公司制)

[0431] [抗氧化剂]

[0432] •抗氧化剂1:酚系抗氧化剂(“ADEKASTAB AO-60”(商品名)、ADEKA公司制)

[0433] 针对由树脂组合物15～17得到的试验片，测定以下的物性。

[0434] <拉伸强度和拉伸破坏形变>

[0435] 按照JIS K7161-1:2014(ISO 527-1:2012)，使用Autograph AGX-V(株式会社岛津制作所制)，在试验速度为50mm/min、卡盘间距离为115mm、标线间距离为50mm的条件下，测定拉伸强度(MPa)和拉伸破坏形变(%)。将测定结果示于表4。

[0436] 需要说明的是，在表4中，拉伸强度优选为15MPa以上、更优选为17MPa以上，另外，拉伸破坏形变优选为50％以上、更优选为200％以上。

[0437] <夏比冲击值>

[0438] 切削ISO多目的试验片的两端,制作长度80mm、宽度10mm、厚度4mm的试验片,对试验片中央部进行缺口加工,得到残留宽度为8mm的试验片。使用上述试验片,按照JIS K7111-1:2012,使用数字冲击试验机IT型(株式会社东洋精机制作所制),将锤载荷设为2J,测定23℃下的夏比冲击值(kJ/m^2)。将测定结果示于表4。

[0439] 需要说明的是,在表4中,夏比冲击值优选为20.0kJ/m^2以上、更优选为25.0kJ/m^2以上。

[0440] <阻燃性>

[0441] 切削ISO多目的试验片的两端,制作长度125mm、宽度10mm、厚度4mm的试验片。

[0442] 接着,将制作的试验片设置于阻燃性评价装置。详细而言,如图4所示那样,阻燃性评价装置10具备:支承构件(金属底座)100、设立于支承构件(金属底座)100的金属棒200、固定于金属棒200的第一夹钳300和第二夹钳400、以及被第二夹钳400保持的金属制容器500。金属制容器500中装有水。所制作的试验片20被第一夹钳300保持。需要说明的是,在图4中,A表示100±1mm,B表示25±1mm,C表示约30°。

[0443] 阻燃性评价的试验步骤如下所示。

[0444] (1)如图4所示那样,使基于燃烧器30的火焰40与试验片20接触10秒钟。

[0445] (2)接着,使火焰40远离试验片20,开始计量时间。

[0446] (3)接着,计量至燃烧距离达到25mm为止的时间。将结果示于表4。此处,在燃烧距离达到25mm之前停止燃烧的情况下,设为“不燃性”。

[0447] 将评价结果示于表4。

[0448] 需要说明的是,在表4中,阻燃性优选为1分钟30秒以上,更优选为“不燃性”。

[0449] 需要说明的是,例4-1~4-2属于实施例,例4-3属于比较例。

[0450] [表4]

[0451] 表4

[0452]

			例4-1	例4-2	例4-3
树脂组合物编号			15	16	17
用量(质量份)	聚烯烃1		49	28	49
	改性氢化物 Y-1		21	12	
	氢化物 Y'-1				21
	氢氧化镁		30	60	30
	抗氧化剂1		0.1	0.1	0.1
拉伸强度		MPa	16	19	14
拉伸破坏形变		%	310	60	400
夏比冲击值		kJ/m^2	21.0	25.5	18.6
阻燃性		-	1分57秒	不燃性	1分10秒

[0453] 根据包含本发明的改性氢化物的树脂组合物15和16与不含本发明的改性氢化物的树脂组合物17的对比可知:实施例的树脂组合物的拉伸强度、拉伸破坏形变、耐冲击性等机械特性的平衡优异,且阻燃性提高。可推测这是因为:通过改性氢化物与氢氧化镁(填料)的相互作用而使界面强度提高,因而,拉伸强度提高,并且,通过氢氧化镁(填料)在树脂组

合物内进一步分散而使阻燃性提高。

[0454] 产业利用性

[0455] 包含本发明的改性氢化物和聚烯烃系树脂或者包含聚烯烃系树脂和极性树脂的树脂组合物的拉伸强度、拉伸破坏形变、耐冲击性等机械特性的平衡优异。因此,本发明的改性氢化物在对使用聚烯烃系树脂和极性树脂的各种包装容器进行再利用时能够适合地使用。

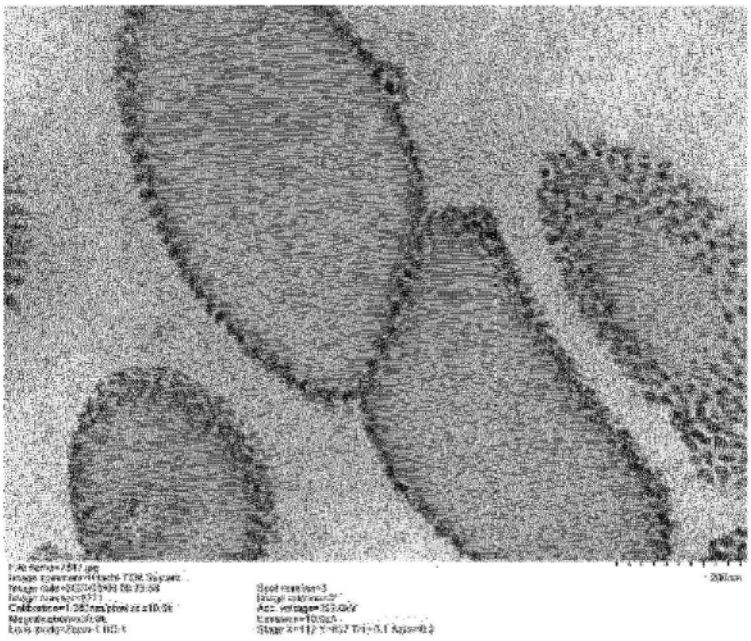


图1

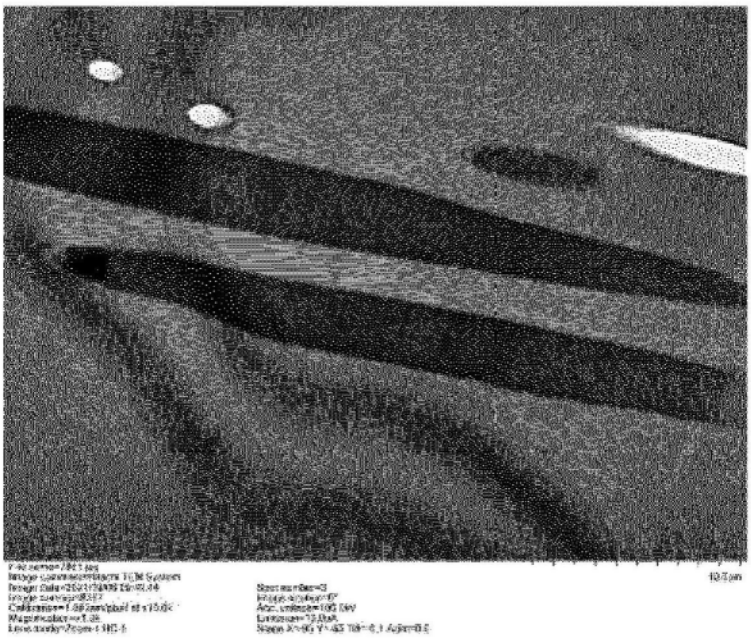


图2

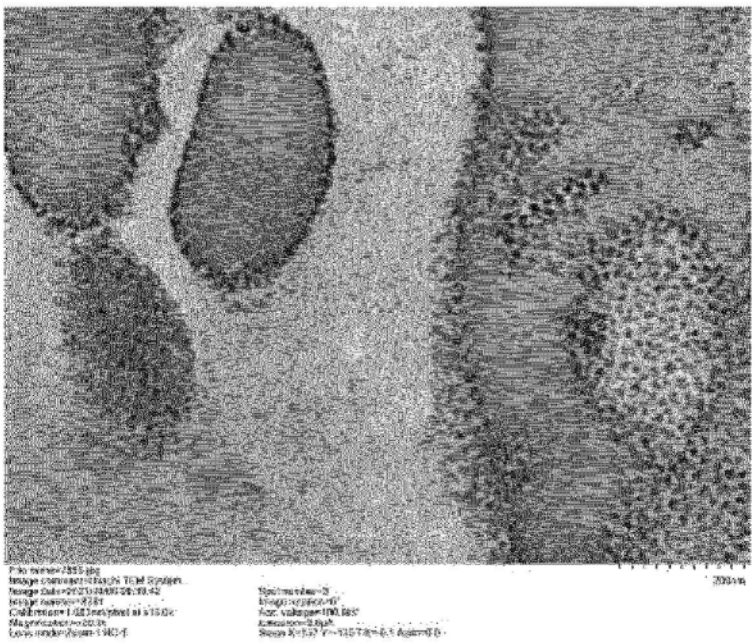


图3

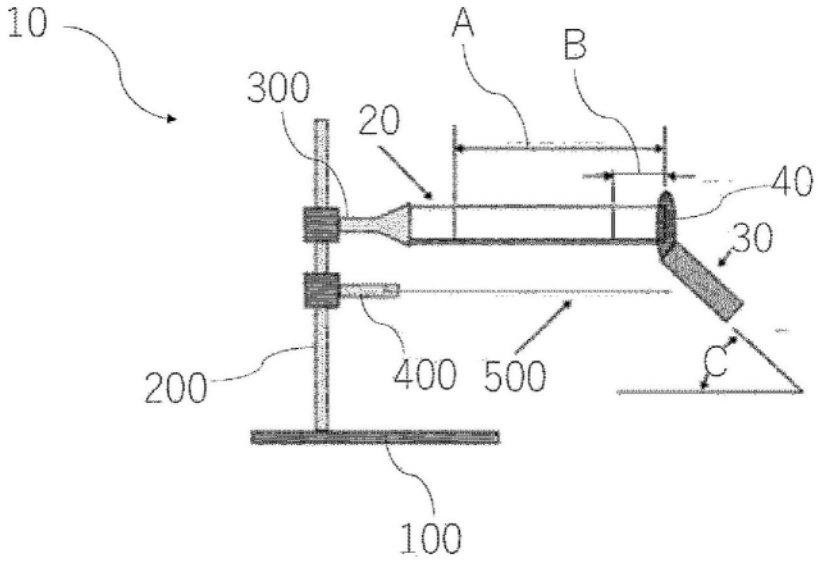


图4