



(21) 申请号 202080052657.6

(22) 申请日 2020.05.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114144457 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(30) 优先权数据
2019-153972 2019.08.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/018794 2020.05.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/038974 JA 2021.03.04

(73) 专利权人 安姆希比创新咨询有限公司
地址 日本国东京都千代田区丸之内一丁目
1番1号

(72) 发明人 水野正志

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
专利代理师 李晓

(51) Int.Cl.
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2016196601 A, 2016.11.24
JP 2019131722 A, 2019.08.08

审查员 刘宇雄

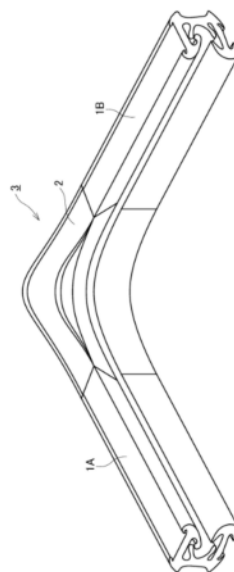
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

热塑性弹性体组合物,以及接合构件及其制造方法

(57) 摘要

一种接合构件,其由热塑性弹性体组合物构成,所述热塑性弹性体组合物含有下述(A)、(B)和(C),相对于成分(A)100质量份,含有100~140质量份的成分(B)、60~140质量份的成分(C),且通过下述成分(D)进行交联,参照JIS K6262,在70°C、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形为60%以下。成分(A):一种嵌段共聚物的氢化产物,其具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段,该嵌段共聚物的氢化产物中重均分子量为300,000以上的嵌段共聚物的氢化产物(A1)所占的比例为30~100质量%;成分(B):烃系橡胶用软化剂;成分(C):聚丙烯系树脂;成分(D):交联剂。



1. 一种接合构件,由热塑性弹性体组合物构成,所述热塑性弹性体组合物含有下述(A)、(B)和(C),相对于成分(A)100质量份,含有100~140质量份的成分(B)、60~140质量份的成分(C),

且相对于所述成分(A)100质量份,通过1.4质量份以上且10.0质量份以下的下述成分(D)进行交联,

参照JIS K6262,在70°C、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形为60%以下,基于JIS K6251的测定法测定的扯断时拉伸应力为8.5MPa以上且15.0MPa以下,

成分(A):一种嵌段共聚物的氢化产物,其具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段,该嵌段共聚物的氢化产物中重均分子量为300,000以上且600,000以下的嵌段共聚物的氢化产物(A1)所占的比例为30~100质量%;

成分(B):烃系橡胶用软化剂;

成分(C):聚丙烯系树脂;

成分(D):交联剂。

2. 根据权利要求1所述的接合构件,其中,所述成分(C)含有熔融峰温度为100°C以上且小于157°C的丙烯系无规共聚物。

3. 根据权利要求1或2所述的接合构件,其中,相对于所述成分(A)100质量份,所述热塑性弹性体组合物含有1.7质量份以上且10.0质量份以下的所述成分(D)。

4. 一种汽车用复合成形体,其具备权利要求1~3中任一项所述的接合构件。

5. 一种接合构件的制造方法,所述制造方法是将热塑性弹性体组合物熔融混炼并将混炼物注射成形,其中,所述热塑性弹性体组合物含有下述(A)、(B)、(C)和(D),相对于成分(A)100质量份,含有100~140质量份的成分(B)、60~140质量份的成分(C)、1.4~10.0质量份的成分(D),

且基于JIS K6251的测定法测定的扯断时拉伸应力为8.5MPa以上且15.0MPa以下,

成分(A):一种嵌段共聚物的氢化产物,其具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段,该嵌段共聚物的氢化产物中重均分子量为300,000以上且600,000以下的嵌段共聚物的氢化产物(A1)所占的比例为30~100质量%;

成分(B):烃系橡胶用软化剂;

成分(C):聚丙烯系树脂;

成分(D):交联剂。

6. 一种热塑性弹性体组合物,其含有下述(A)、(B)和(C),相对于成分(A)100质量份,含有100~140质量份的成分(B)、60~140质量份的成分(C),

且相对于所述成分(A)100质量份,通过1.4质量份以上且10.0质量份以下的下述成分(D)进行交联,

参照JIS K6262,在70°C、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形为60%以下,基于JIS K6251的测定法测定的扯断时拉伸应力为8.5MPa以上且15.0MPa以下,

成分(A):一种嵌段共聚物的氢化产物,其具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段,该嵌段共聚物的氢化产物中重均分子

量为300,000以上且600,000以下的嵌段共聚物的氢化产物(A1)所占的比例为30~100质量%;

成分(B): 烃系橡胶用软化剂;

成分(C): 聚丙烯系树脂;

成分(D): 交联剂。

7. 根据权利要求6所述的热塑性弹性体组合物, 其中, 所述热塑性弹性体组合物的密度为 $0.90 \sim 0.95 \text{g/cm}^3$ 。

8. 根据权利要求6或7所述的热塑性弹性体组合物, 其中, 参照JIS K7210在测定温度 230°C 、测定负荷 21.2N 下测定的所述热塑性弹性体组合物的熔体流动速率为 $10 \sim 80\text{g}/10$ 分钟。

热塑性弹性体组合物,以及接合构件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热塑性弹性体组合物、由该热塑性弹性体组合物形成的接合构件及其制造方法和使用该接合构件的汽车用复合成形体。详细地,涉及一种滑动性、与挤出材料的熔接性和高温下的压缩永久变形(劣化性)优异、具有适于注射成形的流动性的热塑性弹性体组合物、由该热塑性弹性体组合物形成的接合构件及其制造方法和使用该接合构件的汽车用复合成形体。

背景技术

[0002] 将聚丙烯系树脂和苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物经动态热处理而得到的热塑性弹性体组合物,表现出作为橡胶性的软质材料的特性,同时无需硫化工序,具有与热塑性树脂相同的成形加工性。因此,从制造工序的合理化和再利用性等观点出发,这样的热塑性弹性体组合物受到关注,被广泛用于汽车部件、家电用品、医疗用机器部件、电线、杂货等领域。特别是热塑性弹性体组合物多用作汽车用密封材料和建材用密封材料的用途。

[0003] 汽车用密封材料和建材用密封材料由于具有复杂的结构,因此通常将由热塑性弹性体组合物构成的构件彼此接合来制造目标构件。这时,为了将由热塑性弹性体组合物构成的成形体彼此接合,作为不用粘接剂等进行接合的技术,例如,如专利文献1所记载,已知有以一定比率混合烯烃系共聚橡胶、矿物油系橡胶用软化剂和聚丙烯系树脂,通过动态交联而成的接合构件进行热熔接的技术。

[0004] 专利文献2中,作为用于得到使硫化橡胶成形体彼此充分熔接的汽车用复合成形体用的接合角构件的热塑性弹性体的技术,公开了以一定比率混合烯烃系共聚橡胶、结晶性乙烯系共聚物和聚丙烯系树脂并进行动态交联的技术。

[0005] 专利文献3中,作为用于得到滑动性和熔接性、高温下的压缩永久变形(劣化性)优异的复合成形体用接合构件的技术,公开了使用如下热塑性弹性体组合物,所述热塑性弹性体组合物是以一定比率混合特定粘度的苯乙烯-丁二烯系非氢化嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯系氢化嵌段共聚物、烃系橡胶用软化剂和聚丙烯系树脂并进行动态交联而得到的。

[0006] 专利文献1:日本特开2008-266615号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2003-155386号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2019-131722号公报

[0009] 近年来,作为由热塑性弹性体组合物构成的汽车用复合成形体的接合构件,要求滑动性、与挤出材料的熔接性和高温下的压缩永久变形(劣化性)等方面性能优异,成形性(流动性)也良好。

[0010] 专利文献1中记载的由热塑性弹性体组合物构成的接合构件,虽然与弹性体成形体的粘接性良好,但在专利文献1中并未提及作为汽车用复合成形体的接合构件所需要的滑动性。

[0011] 一般而言,如果添加硅油或油酸酰胺等润滑剂,则能够获得较高的滑动性,但润滑剂的表面张力较低,暴露在与成形体的粘接面上,从而导致熔接性降低。

[0012] 另外,专利文献1中,作为聚丙烯系树脂,由于使用低流动性的丙烯均聚物(MFR:0.7g/10分钟(230°C,21.18N)),因此流动性低,注射成形性不充分。

[0013] 专利文献2中记载的由热塑性弹性体组合物构成的接合构件,对硫化橡胶成形体的粘接性良好,但专利文献2中也未提及作为汽车用复合成形体的接合构件所需要的滑动性。此外,专利文献2中记载了70°C、22小时的压缩永久变形(劣化性),但也有大于60%而不充分,而且在高温(100°C,22小时)下的压缩永久变形有可能进一步恶化。

[0014] 专利文献3中记载的由热塑性弹性体组合物构成的接合构件,与挤出材料的熔接性和高温下的压缩永久变形(劣化性)良好,但由于低粘度的嵌段共聚物的分子量较低,因此有时弹性体组合物作为接合构件所要求的拉伸特性差,还有改善的余地。

[0015] 如上所述,现状是一直以来尚未提供适合作为汽车用复合成形体的接合构件的热塑性弹性体组合物,其全部平衡性良好地具备滑动性和熔接性、高温下的压缩永久变形(劣化性)和成形加工性。

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 本发明的课题是提供一种热塑性弹性体组合物、由该热塑性弹性体组合物形成的接合构件及其制造方法和使用该接合构件的汽车用复合形体,其中,所述热塑性弹性体组合物除了滑动性和熔接性良好之外,高温下的压缩永久变形(劣化性)也良好。

[0018] 用以解决问题的技术方案

[0019] 本发明人发现通过以特定比例使用特定分子量的苯乙烯-丁二烯系氢化嵌段共聚物和聚丙烯系树脂,不仅可以使高温下的压缩永久变形变为良好,而且还能够提高滑动性,可以解决上述问题,从而完成了本发明。

[0020] 即,本发明的要旨如下所述。

[0021] [1]一种接合构件,由热塑性弹性体组合物构成,

[0022] 所述热塑性弹性体组合物含有下述(A)、(B)和(C),相对于成分(A)100质量份,含有100~140质量份的成分(B)、60~140质量份的成分(C),

[0023] 且通过下述成分(D)进行交联,

[0024] 参照JIS K6262,在70°C、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形为60%以下,

[0025] 成分(A):一种嵌段共聚物的氢化产物,其具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段,该嵌段共聚物的氢化产物中重均分子量为300,000以上的嵌段共聚物的氢化产物(A1)所占的比例为30~100质量%;

[0026] 成分(B):烃系橡胶用软化剂;

[0027] 成分(C):聚丙烯系树脂;

[0028] 成分(D):交联剂。

[0029] [2]根据[1]所述的接合构件,其中,所述成分(C)含有熔融峰温度为100°C以上且小于157°C的丙烯系无规共聚物。

[0030] [3]根据[1]或[2]所述的接合构件,其中,相对于所述成分(A)100质量份,所述热塑性弹性体组合物含有0.5质量份以上且10.0质量份以下的所述成分(D)。

[0031] [4]一种汽车用复合成形体,其具备[1]~[3]中任一项所述的接合构件。

[0032] [5]一种接合构件的制造方法,所述制造方法是将热塑性弹性体组合物熔融混炼并将混炼物注射成形,其中,所述热塑性弹性体组合物含有下述(A)、(B)、(C)和(D),相对于成分(A)100质量份,含有100~140质量份的成分(B)、60~140质量份的成分(C),

[0033] 成分(A):一种嵌段共聚物的氢化产物,其具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段,该嵌段共聚物的氢化产物中重均分子量为300,000以上的嵌段共聚物的氢化产物(A1)所占的比例为30~100质量%;

[0034] 成分(B):烃系橡胶用软化剂;

[0035] 成分(C):聚丙烯系树脂;

[0036] 成分(D):交联剂。

[0037] [6]一种热塑性弹性体组合物,其含有下述(A)、(B)和(C),相对于成分(A)100质量份,含有100~140质量份的成分(B)、60~140质量份的成分(C),

[0038] 且通过下述成分(D)进行交联,

[0039] 参照JIS K6262,在70°C、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形为60%以下,

[0040] 成分(A):一种嵌段共聚物的氢化产物,其具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段,该嵌段共聚物的氢化产物中重均分子量为300,000以上的嵌段共聚物的氢化产物(A1)所占的比例为30~100质量%;

[0041] 成分(B):烃系橡胶用软化剂;

[0042] 成分(C):聚丙烯系树脂;

[0043] 成分(D):交联剂。

[0044] [7]根据[6]所述的热塑性弹性体组合物,其中,所述热塑性弹性体组合物的密度为0.90~0.95g/cm³。

[0045] [8]根据[6]或[7]所述的热塑性弹性体组合物,其中,参照JIS K7210在测定温度230°C、测定负荷21.2N下测定的所述热塑性弹性体组合物的熔体流动速率为10~80g/10分钟。

[0046] 发明效果

[0047] 本发明的热塑性弹性体组合物的成形加工性优异,滑动性和熔接性、高温下的压缩永久变形(劣化性)也良好。使用本发明的热塑性弹性体组合物,可以基于良好的成形加工性得到滑动性和熔接性、高温下的压缩永久变形(劣化性)优异的复合成形体用接合构件。

[0048] 由本发明的热塑性弹性体组合物形成的接合构件由于其优异的滑动性和熔接性、高温下的压缩永久变形(劣化性)和成形加工性,因此作为汽车用密封材料、建材用密封材料有用。由本发明的热塑性弹性体组合物形成的接合构件,特别是作为汽车用玻璃导槽等汽车用复合成形体的接合构件有用。

附图说明

[0049] 图1是表示适用本发明的汽车用玻璃导槽的一例的立体图。

[0050] 附图标记说明

- [0051] 1A、1B:挤出成形构件
[0052] 2:接合构件
[0053] 3:复合成形体

具体实施方式

[0054] 下面将详细说明本发明。本发明并不限于以下的说明,可以在不脱离本发明要旨的范围内任意地变形来实施。

[0055] 在本说明书中,在使用“~”在其前后插入数值或物理性质值来表示时,作为包括其前后的值来使用。

[0056] (热塑性弹性体组合物)

[0057] 本发明的热塑性弹性体组合物以规定比例含有至少下述成分(A)~(C),且通过下述成分(D)进行交联而成,参照JIS K6262,在70°C、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形为60%以下。

[0058] 成分(A):一种嵌段共聚物的氢化产物,其具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段,该嵌段共聚物的氢化产物中重均分子量为300,000以上的嵌段共聚物的氢化产物(A1)所占的比例为30~100质量%;

[0059] 成分(B):烃系橡胶用软化剂;

[0060] 成分(C):聚丙烯系树脂;

[0061] 成分(D):交联剂。

[0062] [机理]

[0063] 本发明的热塑性弹性体组合物取得滑动性、熔接性、高温下的压缩永久变形(劣化性)优异、成形加工性也良好这样的效果。

[0064] 本发明的热塑性弹性体组合物取得这样的效果的原因的详细情况不确定,但如下推定:

[0065] 1)在成分(A)100质量份中的30质量份以上且100质量份以下的重均分子量为300,000以上的嵌段共聚物的氢化产物(A1)中,少量存在的碳原子间的双键部分成为与在进行动态交联时所添加的成分(D)的交联剂或与交联助剂连接交联点,形成松散的分子链彼此的键合,由此使高温下的橡胶弹性、即压缩永久变形(劣化性)提高。

[0066] 2)通过将重均分子量为300,000以上的嵌段共聚物的氢化产物(A1)与成分(D)的交联剂和交联助剂一起混炼,由此在混炼时橡胶成分以细分散直径进行分散,也有助于成形体表面的平滑性,从而获得良好的滑动性。

[0067] 3)作为通过成分(A)的橡胶成分而带来良好的滑动性的结果,由于可以控制具有表面张力(与被粘附材料的熔接性)降低效果的硅油等润滑剂的添加量,因此熔接性变良好。

[0068] 4)作为橡胶成分的成分(A)以乙烯基芳香族化合物单元为主体,因此与烯烃系橡胶相比可以含有较多的橡胶用软化剂,从而显示出适于注射成形的10~80/10分钟(230°C, 21.2N)这样适度的流动性,成形加工性也变良好。

[0069] 5)本发明的热塑性弹性体组合物含有成分(D)的交联剂,因此在通过注射成形热熔接到被粘附材料的烯烃系橡胶时,成为连接弹性体与被粘附材料的分子链的交联点,熔

接性提高。

[0070] [成分(A)]

[0071] 本发明的热塑性弹性体中使用的成分(A)是如下嵌段共聚物的氢化产物(氢化嵌段共聚物),所述嵌段共聚物具有以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段(下面有时称为“嵌段P”)和含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段(下面有时称为“嵌段Q”),其中,成分(A)的氢化嵌段共聚物100质量份中重均分子量为300,000以上的氢化嵌段共聚物(A1)的比例为30质量份以上且100质量份以下。

[0072] 此处,“以乙烯基芳香族化合物为主体的聚合物”是指以乙烯基芳香族化合物为主体的单体聚合而成的聚合物。“含有丁二烯的聚合物”是指含有丁二烯的单体聚合而成的聚合物。“以乙烯基芳香族化合物为主体”是指含有50摩尔%以上的乙烯基芳香族化合物。

[0073] 成分(A)100质量份中,当重均分子量为300,000以上的氢化嵌段共聚物(A1)的比例为上述下限值以上时,可以获得良好的压缩永久变形(劣化性)和熔接性。当重均分子量为300,000以上的氢化嵌段共聚物(A1)的比例在上述范围内较少时,流动性趋于变良好。

[0074] 氢化嵌段共聚物(A1)的重均分子量是通过凝胶渗透色谱法(下面有时简称为GPC)测定的换算为聚苯乙烯的值。氢化嵌段共聚物(A1)的重均分子量为300,000以上,优选为320,000以上,更优选为340,000以上。氢化嵌段共聚物(A1)的重均分子量的上限通常为600,000以下,优选为580,000以下,更优选为560,000以下,从熔接强度的观点出发,进一步优选为430,000以下。

[0075] 如果氢化嵌段共聚物(A1)的重均分子量在上述范围内,则能够在具有充分的压缩永久变形的同时,获得良好的滑动性。

[0076] 成分(A)是在成分(A)100质量份中含有30~100质量份的氢化嵌段共聚物(A1)。从压缩永久变形(劣化性)和熔接性的观点出发,成分(A)100质量份中的氢化嵌段共聚物(A1)的含量优选为35~100质量份,特别优选为40~100质量份,尤其优选为45~100质量份。

[0077] 成分(A)是如下嵌段共聚物的氢化产物,所述嵌段共聚物具有除了氢化嵌段共聚物(A1)之外的上述氢化嵌段共聚物、以乙烯基芳香族化合物为主体的至少2个聚合物嵌段P、含有丁二烯的至少1个聚合物嵌段Q,也可以含有重均分子量小于300,000的氢化嵌段共聚物(下面有时称为“氢化嵌段共聚物(A2)”)。这种情况下,氢化嵌段共聚物(A2)的重均分子量优选为220,000~290,000,特别优选为230,000~280,000。成分(A)中的氢化嵌段共聚物(A2)的含量还取决于氢化嵌段共聚物(A2)的重均分子量,相对于成分(A)100质量份为70质量份以下,优选为65质量份以下。此外,作为由成分(A)中的氢化嵌段共聚物(A1)和氢化嵌段共聚物(A2)的重均分子量及其含有比例计算出的平均值,成分(A)的重均分子量优选为300,000以上,特别优选为305,000~340,000,尤其优选为310,000~335,000。

[0078] 成分(A)在含有x质量份的重均分子量 W_a 的氢化嵌段共聚物(A1)、y质量份的重均分子量 W_b 的氢化嵌段共聚物(A2)时(条件是 $x+y=100$),按照下式计算由作为成分(A)的计算的重均分子量W。成分(A)优选含有氢化嵌段共聚物(A1)和氢化嵌段共聚物(A2)以使该值W在上述范围内。在分别含有2种以上的氢化嵌段共聚物(A1)和氢化嵌段共聚物(A2)时,同样地也可以计算出由重均分子量和含有比例计算的重均分子量W。

[0079] $W = \{(W_a \times x) + (W_b \times y)\} / 100$

[0080] 通过在这样的条件下并用氢化嵌段共聚物(A1)和氢化嵌段共聚物(A2),可以在维

持压缩永久变形(劣化性)和熔接性的基础上并在良好流动性的基础上进行成形加工。

[0081] 在成分(A)含有氢化嵌段共聚物(A1)和氢化嵌段共聚物(A2)时,在GPC测定的洗脱曲线中,检测出来自氢化嵌段共聚物(A1)的峰和来自氢化嵌段共聚物(A2)的峰。因此,可知是氢化嵌段共聚物(A1)和氢化嵌段共聚物(A2)的混合物。此外,根据该峰的强度比,可以求出成分(A)中的氢化嵌段共聚物(A1)和氢化嵌段共聚物(A2)的含有比例。

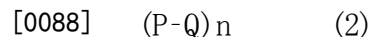
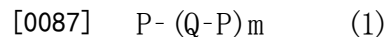
[0082] 构成成分(A)的氢化嵌段共聚物的嵌段P的单体乙烯基芳香族化合物没有限定,但优选苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯等的苯乙烯衍生物。其中,优选以苯乙烯为主体。嵌段P也可以含有除了乙烯基芳香族化合物之外的单体作为原料。

[0083] 嵌段Q中也可以含有除了丁二烯之外的单体作为原料。这种情况时,作为除了丁二烯之外的单体原料,优选异戊二烯。嵌段Q优选以丁二烯或丁二烯和异戊二烯为主体。

[0084] 这里的“以丁二烯为主体”是指含有50摩尔%以上的丁二烯。“以丁二烯和异戊二烯为主体”是指合计含有50摩尔%以上的丁二烯和异戊二烯。

[0085] 成分(A)的氢化嵌段共聚物中的嵌段P的重量比例没有限定,但优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,优选为55质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选45质量%以下。通过使嵌段P的重量比例在上述范围内,交联反应的比例趋于变良好。

[0086] 成分(A)的氢化嵌段共聚物的化学结构可以是直链状、支链状或放射状等中的任意一种,优选由下式(1)或(2)表示的结构,从提高机械强度的观点出发,更优选为下式(1)的结构。



[0089] 式中,P表示嵌段P,Q表示嵌段Q。m表示1~5的整数。N表示2~5的整数。

[0090] 式(1)或(2)中,m和n在使作为橡胶高分子体的有序-无序转变温度降低的方面考虑,优选越大越好,但在制造容易性和成本方面考虑,优选越小越好。m和n优选为2~4。

[0091] 作为成分(A)的氢化嵌段共聚物,由于橡胶弹性优异,因此与由式(2)表示的氢化嵌段共聚物相比,优选由式(1)表示的氢化嵌段共聚物,更优选m为3以下的由式(1)表示的嵌段共聚物,进一步优选m为2以下的由式(1)表示的氢化嵌段共聚物。

[0092] 作为成分(A)的氢化嵌段共聚物,可举出:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯氢化嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯氢化嵌段共聚物等。这些之中,由于作为接合构件的用途中容易获得与作为被粘附材料的烯烃系橡胶的熔接性所需的流动性,因此优选苯乙烯-丁二烯-苯乙烯氢化嵌段共聚物。

[0093] 本发明中的成分(A)的氢化嵌段共聚物的制造方法,只要是能够得到上述的结构和物理性质,就可以是任意方法,没有特别限定。例如,可以通过日本特开平7-97493号公报中记载的方法,进行使用锂催化剂等的嵌段聚合,由此得到嵌段共聚物。嵌段共聚物的氢化(加氢)例如可以通过日本特开昭59-133203号公报等中记载的方法,在惰性溶剂中氢化催化剂的存在下进行。

[0094] 作为成分(A)的氢化嵌段共聚物的市售品,可举出:台湾合成橡胶(TSRC)公司制造的“TAIPOL-6151”、“TAIPOL-6159”、科腾聚合物日本株式会社制造的“G1651”、“G1633”、可乐丽株式会社制造的“SEPTON 4099”等。

[0095] 上述成分(A)的氢化嵌段共聚物可以只使用1种,也可以组合使用2种以上的组成

和物性不同的共聚物,但由于容易控制整体的特性平衡,因此优选组合使用2种以上。作为这种情况的优选例,可举出组合使用氢化嵌段共聚物(A1)和氢化嵌段共聚物(A2)以使前述成分(A)的重均分子量W成为前述优选范围。

[0096] [成分(B)]

[0097] 本发明的热塑性弹性体组合物中,从提高成形性的观点出发,相对于成分(A)100质量份,含有100质量份以上且140质量份以下的成分(B)的烃系橡胶用软化剂。

[0098] 本发明的热塑性弹性体组合物中的成分(B)的含量的下限,从成形性的观点出发,相对于成分(A)100质量份,通常为100质量份以上,优选为102量部以上,更优选为104质量份以上。本发明的热塑性弹性体组合物中的成分(B)的含量的上限,从柔软性的观点出发,相对于成分(A)100质量份,通常为140质量份以下,优选为138质量份以下,更优选为136质量份以下。

[0099] 作为成分(B)的烃系橡胶用软化剂,可举出:矿物油系软化剂、合成树脂系软化剂等,但从与其他成分之间的亲和性的观点出发,优选矿物油系软化剂。矿物油系软化剂通常是芳香烃、环烷系烃和石蜡系烃的混合物,全部碳原子的50%以上为石蜡系烃的被称为石蜡系油,全部碳原子的30~45%为环烷系烃的被称为环烷系油,全部碳原子的35%以上为芳香族系烃的被称为芳香族系油。这些之中,优选使用石蜡系油。

[0100] 成分(B)的烃系橡胶用软化剂在40°C的运动粘度没有特别限定,优选为20cSt以上,更优选为50cSt以上,优选为800cSt以下,更优选为600cSt以下。烃系橡胶用软化剂的闪点(COC法)优选为200°C以上,更优选为250°C以上。

[0101] 成分(B)的烃系橡胶用软化剂可以作为市售品获得。作为属于这些的市售品,例如可举出:JX日矿日石能源株式会社制造的“日石聚丁烯(注册商标)HV”系列品、出光兴产株式会社制造的“DIANA(注册商标)PROCESS OIL PW”系列品,可以从这些之中适当选择适用品来使用。

[0102] 成分(B)的烃系橡胶用软化剂可以只使用1种,也可以以任意组合和比率使用2种以上。

[0103] [成分(C)]

[0104] 本发明的热塑性弹性体组合物从提高成形性的观点出发,相对于成分(A)100质量份,含有60质量份以上且140质量份以下的成分(C)的聚丙烯系树脂。

[0105] 本发明的热塑性弹性体组合物中的成分(C)的含量的下限,从成形性的观点出发,相对于成分(A)100质量份,通常为60质量份以上,优选为70质量份以上,更优选为80质量份以上。本发明的热塑性弹性体组合物中的成分(C)的含量的上限,从获得作为成形品具有充分柔软性的硬度的观点出发,相对于成分(A)100质量份,通常为140质量份以下,优选为130质量份以下,更优选为120质量份以下。

[0106] 成分(C)优选含有熔融峰温度为100°C以上且小于157°C的丙烯系聚合物(以下有时称为“成分(C1)”)。如果含有成分(C1),则成分(C)可以含有如后述成分(C2)那样的其他的聚丙烯系树脂。本发明中,“聚丙烯系树脂”是指丙烯单元的含有率为50质量%以上的树脂。成分(C1)主要有助于注射成形性。

[0107] 当成分(C)中所含的成分(C1)的熔融峰温度为上述下限值以上时,则从耐热性的观点出发为优选,当小于上述上限值时,则基于与成分(A)相容性的角度为优选。

[0108] 成分(C1)和后述成分(C2)的熔融峰温度可以按照JIS K7121通过以下方法进行测定。

[0109] 使用差示扫描量热仪(SS1-纳米技术株式会社制造的DSC6220),依次进行以下的工序(1)~(3)来测定聚丙烯系树脂的熔解行为。

[0110] 各工序中,在横轴上绘制时间,在纵轴上绘制熔解热量,获得熔解曲线,将在工序(3)中观察到的峰的峰顶作为熔融峰温度。

[0111] 工序(1):将5mg试样从室温起以100°C/分钟的速度从40°C升温至200°C,升温结束后,保持3分钟。

[0112] 工序(2):以10°C/分钟的速度从200°C降温至40°C,降温结束后,保持3分钟。

[0113] 工序(3):以10°C/分钟的速度从40°C升温至200°C。

[0114] 成分(C1)优选为丙烯系无规共聚物。相对于构成成分(C1)的单体单元的总量,成分(C1)的丙烯系无规共聚物中的丙烯单元的含有率优选为60~99质量%,更优选为80~98质量%。当成分(C1)的丙烯单元的含有率在上述范围内时,容易成为前述的熔融峰温度的范围,因而优选。

[0115] 成分(C1)的各结构单元的含有率可以通过红外光谱法来求得。对于后述成分(C2)也同样。

[0116] 成分(C1)的丙烯系无规共聚物是具有丙烯单元和除了丙烯单元之外的结构单元的共聚物。作为除了丙烯单元之外的结构单元,具体地可举出:除了乙烯单元和丙烯单元之外的 α -烯炔单元。作为成分(C1)可以含有的除了丙烯单元之外的结构单元,例如可举出:乙烯单元、1-丁烯单元、1-戊烯单元、1-己烯单元、1-庚烯单元、1-辛烯单元、1-壬烯单元、1-癸烯单元、1-十一碳烯单元、1-十二碳烯单元、1-十三碳烯单元、1-十四碳烯单元、1-十五碳烯单元、1-十六碳烯单元、1-十七碳烯单元、1-十八碳烯单元、1-十九碳烯单元、1-二十碳烯单元、3-甲基-1-丁烯单元、3-甲基-1-戊烯单元、4-甲基-1-戊烯单元、2-乙基-1-己烯单元、2,2,4-三甲基-1-戊烯单元。成分(C1)可以仅含有这些中的1种,也可以含有2种以上。作为成分(C1)中所含的除了丙烯单元之外的结构单元的优选单元,可举出:乙烯单元、1-丁烯单元等。

[0117] 作为成分(C)中所含的除了成分(C1)之外的聚丙烯系树脂,例如可举出熔融峰温度为157°C以上且175°C以下的丙烯系聚合物(下面有时称为“成分(C2)”)。成分(C2)主要是对热塑性弹性体组合物赋予耐热性的成分。

[0118] 通过使成分(C2)的熔融峰温度为157°C以上,被赋予耐热性。从该观点出发,成分(C2)的熔融峰温度优选为160°C以上。从与挤出构件的熔接性的观点出发,成分(C2)的熔融峰温度的上限为175°C以下,优选为170°C以下。

[0119] 成分(C2)的丙烯系聚合物中,相对于构成成分(C2)的单体单元的总量,丙烯单元的含有率优选为90质量%以上,更优选为98~100质量%。当成分(C2)的丙烯单元的含有率为上述范围时,容易成为前述的熔融峰温度的范围,因而优选。

[0120] 成分(C2)的丙烯系聚合物也可以具有除了丙烯之外的结构单元。成分(C)例如可以含有除了乙烯单元和丙烯之外的 α -烯炔单元。这种情况时,作为成分(C2)可以含有的 α -烯炔单元,例如可举出:1-丁烯单元、1-戊烯单元、1-己烯单元、1-庚烯单元、1-辛烯单元、1-壬烯单元、1-癸烯单元、1-十一碳烯单元、1-十二碳烯单元、1-十三碳烯单元、1-十四碳烯单

元、1-十五碳烯单元、1-十六碳烯单元、1-十七碳烯单元、1-十八碳烯单元、1-十九碳烯单元、1-二十碳烯单元、3-甲基-1-丁烯单元、3-甲基-1-戊烯单元、4-甲基-1-戊烯单元、2-乙基-1-己烯单元、2,2,4-三甲基-1-戊烯单元。成分(C2)可以只含有1种除了这些丙烯之外的结构单元,也可以含有2种以上。在成分(C2)含有除了丙烯单元之外的结构单元的情况时,作为优选的其他结构单元,可举出:乙烯单元、1-丁烯单元等。

[0121] 在成分(C)含有成分(C2)的情况时,成分(C)中的成分(C2)的含有率为50质量%以下,例如优选为5~50质量%。通过成分(C)含有成分(C2),被赋予耐热性,但当其含有率过多时,与挤出构件的熔接性有可能降低。

[0122] 作为成分(C1)和成分(C2)的丙烯系聚合物的制造方法,可以使用利用公知的烯炔聚合用催化剂的公知聚合方法。例如,可以使用利用齐格勒-纳塔系催化剂的聚合方法。该聚合方法中可以使用浆料聚合方法、溶液聚合方法、本体聚合方法、气相聚合方法等,这些方法可以组合使用2种以上。

[0123] 成分(C1)和成分(C2)可以作为市售品获得。作为属于上述这些的市售品,有Prime Polymer公司的Prim Polypro(注册商标)、住友化学株式会社的住友NOBLEN(注册商标)、SunAllomer株式会社的聚丙烯嵌段共聚物、日本聚丙烯株式会社的NOVATEC(注册商标)PP、LyondellBasell公司的Moplen(注册商标)、ExxonMobil公司的ExxonMobil PP、Formosa Plastics公司的Formolene(注册商标)、Borealis公司的Borealis PP、LG化学公司的SEETEC PP、A.Schulman公司的ASI POLYPROPYLENE、INEOS Olefins&Polymers公司的INEOS PP、Braskem公司的Braskem PP、SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS公司的Sumsung Total、Sabic公司的Sabic(注册商标)PP、TOTAL PETROCHEMICALS公司的TOTAL PETROCHEMICALS Polypropylene、SK公司的YUPLENE(注册商标)等,可以从这些之中适当选择适用品来组合使用。

[0124] 成分(C1)和成分(C2)可以分别只使用1种,也可以组合使用2种以上的组成和物性不同的共聚物。

[0125] [成分(D)]

[0126] 本发明的热塑性弹性体组合物含有交联剂作为成分(D)。本发明的热塑性弹性体组合物通过在成分(D)的交联剂的存在下进行动态热处理,使成分(A)的至少一部分交联,由此可以使橡胶弹性变为良好。

[0127] 作为交联剂,可以使用有机过氧化物、酚醛树脂、其他的交联助剂等。这些交联剂可以只使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0128] 作为可用作交联剂的有机过氧化物,可以使用芳香族系有机过氧化物和脂肪族系有机过氧化物中的任意一种。具体地可举出:二叔丁基过氧化物、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化二异丙苯、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)-3-己炔、1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯、1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷等二烷基过氧化物类;过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)-3-己炔等过氧化酯类;过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、2,4-二氯过氧化苯甲酰等氢过氧化物类。这些之中,优选2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。这些有机过氧化物可以只使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0129] 作为可用作交联剂的酚醛树脂,可举出:烷基酚甲醛、溴化烷基苯酚甲醛等。这些酚醛树脂可以只使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0130] 作为除了有机过氧化物和酚醛树脂之外的交联助剂,例如可举出:硫、对醌二肟、对二亚硝基苯、1,3-二苯基胍等过氧化物用助剂;无水氯化亚锡、二水合氯化亚锡、氯化铁等酚醛树脂用交联助剂;二乙烯基苯、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯等多官能乙烯基化合物;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烯丙基(甲基)丙烯酸酯等多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。这些可以只使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0131] 从使交联反应充分进行的观点出发,成分(D)的使用量相对于成分(A)的合计100质量份,优选为0.5质量份以上,更优选为1.0质量份以上,进一步优选为1.5质量份以上。成分(D)的使用量从控制交联反应的观点出发,相对于成分(A)的合计100质量份优选为10.0质量份以下,更优选为9.0质量份以下,进一步优选为8.0质量份以下。

[0132] [其他成分]

[0133] 在本发明的热塑性弹性体组合物的制造中,除了成分(A)~(D)之外,在不损害本发明效果的范围,根据需要,可以使用其他成分作为原料。

[0134] 作为其他成分,例如可举出:除了成分(A)和成分(C)之外的热塑性树脂和弹性体等的树脂、抗氧化剂、填充材料、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、中和剂、润滑剂、防雾剂、防粘连剂、增滑剂、分散剂、着色剂、阻燃剂、抗静电剂、导电性赋予剂、金属钝化剂、分子量调节剂、抗菌剂、防霉剂、荧光增白剂等各种添加剂。这些任意物质可以单独使用或并用。

[0135] 作为除了成分(A)和成分(C)之外的热塑性树脂,例如可举出:聚苯醚系树脂;尼龙6、尼龙66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;聚氧亚甲基均聚物、聚氧亚甲基共聚物等聚氧亚甲基系树脂;聚甲基丙烯酸甲酯系树脂、聚烯烃树脂(只是不包括属于成分(C)的树脂)。

[0136] 作为除了成分(A)和成分(C)之外的弹性体,例如可举出:苯乙烯系弹性体(只是不包括属于成分(A)的树脂);聚酯系弹性体;聚丁二烯。

[0137] 作为润滑剂(下面有时称为“成分(E)”),例如可举出:硅油、硅酮母料母料、液体硅氧烷蜡。在使用润滑剂时,相对于成分(A)的合计100质量份,通常在0.5~50质量份、优选在1~25质量份的范围内使用润滑剂。

[0138] 如上所述,在本发明中,成分(A)所带来的滑动性提高效果可以抑制润滑剂的使用量,如上所述,相对于成分(A)的合计100质量份,以20质量份以下的少量添加,由此可以抑制熔接性的降低并获得优异的滑动性。

[0139] 作为抗氧化剂(下面有时称为“成分(F)”),例如可举出:酚系抗氧化剂、亚磷酸盐系抗氧化剂、硫醚类抗氧化剂。在抗氧化剂时,相对于成分(A)的合计100质量份,通常在0.01~3.0质量份、优选在0.15~0.6质量份的范围内使用抗氧化剂。当抗氧化剂的含量在上述范围内时,获得良好的热稳定性。

[0140] 作为填充材料,例如可举出:玻璃纤维、中空玻璃微球、碳纤维、滑石、碳酸钙、云母、钛酸钾纤维、二氧化硅、金属皂、二氧化钛、炭黑。在使用填充材料时,相对于成分(A)的合计100质量份,通常使用0.3~100质量份的填充材料。

[0141] [热塑性弹性体组合物的制造方法]

[0142] 本发明的热塑性弹性体组合物优选是将以规定量含有成分(A)、成分(B)、成分(C)和其他成分等的组合物在作为交联剂的成分(D)的存在下进行动态热处理而得到的。

[0143] 本发明的热塑性弹性体组合物也可以通过预先将成分(A)与成分(D)进行交联的交联物和成分(B)、成分(C)和其他成分等进行混合并通过进行动态热处理而得到。

[0144] 本发明中“动态热处理”是指在交联剂的存在下以熔融状态或半熔融状态进行混炼。动态热处理优选通过熔融混炼来进行。作为用于熔融混炼的混合混炼装置,例如使用非开放型班伯里密炼机、混合辊、捏合机、双螺杆挤出机。这些之中优选使用双螺杆挤出机。使用双螺杆挤出机的制造方法的优选方式是,向具有多个原料供给口的双螺杆挤出机的原料供给口(料斗)中供给各成分并进行动态热处理。

[0145] 在进行动态热处理时的温度通常为80~300°C,优选为100~250°C。进行动态热处理的时间通常为0.1~30分钟。

[0146] 在通过双螺杆挤出机对本发明的热塑性弹性体组合物进行动态热处理来制造的情况时,优选在双螺杆挤出机的滚筒半径(R(mm))、螺杆转速(N(rpm))和排出量(W(kg/小时))之间保持下式(I)的关系的同时挤出,更优选保持下式(II)的关系的同时挤出。

[0147] $2.6 < NW/R^3 < 22.6$ (I)

[0148] $3.0 < NW/R^3 < 20.0$ (II)

[0149] 在双螺杆挤出机的滚筒半径(R(mm))、螺杆转速(N(rpm))和排出量(W(kg/小时))之间的上述关系大于上述下限值,因为能高效地制造热塑性弹性体组合物而优选。另一方面,上述关系小于上述上限值,因为能抑制剪切产生的发热、难以产生导致外观不良原因的异物而优选。

[0150] [热塑性弹性体组合物的物性]

[0151] 本发明的热塑性弹性体组合物参照JIS K6262,在70°C、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形为60%以下。通过本发明的热塑性弹性体组合物在70°C下的压缩永久变形为60%以下,即使是如汽车用密封材料和建材用密封材料那样的通过窗框和门框等开关而反复进行压缩状态的方式使用的用途时,也能获得相对于压缩状态的充分的耐久性。

[0152] 本发明的热塑性弹性体组合物参照JIS K6262,在100°C、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形优选为小于80%。通过本发明的热塑性弹性体组合物在100°C的高温下的压缩永久变形小于80%,即使是如汽车用密封材料和建材用密封材料那样的窗框和门框等开关而反复进行压缩状态的方式使用的用途时,也能获得相对于压缩状态更充分的耐久性。本发明的热塑性弹性体组合物在100°C下的压缩永久变形更优选为小于75%。

[0153] 本发明的热塑性弹性体组合物从成形性的观点出发,优选按照基于JIS K7210的标准的方法在测定温度230°C、测定负荷21.2N下测定的熔体流动速率(MFR)为10g/10分钟以上,更优选为15g/10分钟以上,进一步优选为20g/10分钟以上。从成形性的观点出发,本发明的热塑性弹性体组合物的熔体流动速率(MFR)优选为80g/10分钟以下,更优选为75g/10分钟以下,进一步优选为70g/10分钟以下。

[0154] 本发明的热塑性弹性体组合物从轻量化的观点出发,优选按照基于ISO1183的A法(水中置换法)的方法测定的密度为0.95g/cm³以下,该密度更优选为0.93g/cm³以下,进一步优选为0.91g/cm³以下。密度的下限因成分(C)的聚丙烯系树脂的密度,通常为0.90g/cm³以

上。

[0155] 从获得作为接合构件使用时与基材的适当的嵌合性的观点出发,本发明的热塑性弹性体组合物按照基于JIS K6251的测定法的操作步骤测定的扯断时拉伸应力的下限优选为8.5MPa以上,更优选为9.0MPa以上。从防止一度嵌合的接合构件从基材脱离的观点出发,扯断时拉伸应力的上限优选为15.0MPa以下,更优选14.5MPa以下。

[0156] 基于同样的观点,按照基于JIS K6251的测定法的操作步骤测定的扯断时伸长率优选为650%以上,更优选为700%以上。从防止一度嵌合的接合构件从基材脱离的观点出发,扯断时伸长率的上限优选为1200%以下,更优选为1100%以下。

[0157] (成形体与用途)

[0158] 本发明的热塑性弹性体组合物通常可以通过用于热塑性弹性体组合物的成形方法,例如注射成形、挤出成形、中空成形、压缩成形的各种成形方法来制成成形体。本发明的热塑性弹性体组合物的成形方法在这些之中优选注射成形。也可以在进行了这些成形之后制成采用层压成形、热成形等二次加工的成形体。

[0159] 由本发明的热塑性弹性体组合物构成的成形体可以适用在如下广泛的领域:表皮、挡风条、顶棚材料、内饰片材、保险杠防护条、车身防护条、空气扰流板、空气导管软管、密封材料等汽车部件;止水材料、填缝材料、窗框、密封材料等土木建材部件;高尔夫球杆的握把部、网球拍的握把部等运动用品;软管、垫片等工业用部件;软管、密封垫类等家电部件;医疗用容器、垫片、密封垫等医疗用部件;容器、密封垫等食品用部件;医疗用机器部件;电线;杂货等。

[0160] 由本发明的热塑性弹性体组合物构成的成形体在以上列举的之中适合用作汽车用密封材料、建材用密封材料,适合用作汽车用密封材料、特别是汽车用玻璃导槽。

[0161] (接合构件)

[0162] 本发明的接合构件是由上述本发明的热塑性弹性体组合物构成的。本发明的接合构件通过将本发明的热塑性弹性体组合物熔融混炼,并将混炼物对作为被粘附材料的挤出成形构件进行注射成形来制造。作为被粘附材料,优选烯烃系橡胶。作为烯烃系橡胶,具体地可举出:烯烃系热塑性弹性体、用硫磺化的橡胶。从获得良好的熔接性的观点出发,基础树脂优选使用与本发明的热塑性弹性体组合物相同的作为聚丙烯系树脂的烯烃系热塑性弹性体。

[0163] 特别是本发明的接合构件适合用作汽车用玻璃导槽等汽车用复合成形体中使用的接合构件。

[0164] 图1是表示作为汽车用复合成形体3的汽车用玻璃导槽的一例的立体图。该汽车用复合成形体3是使另行通过热塑性弹性体组合物的挤出成形而制造的构成线状部的挤出成形构件1A、1B通过由本发明的接合构件2形成的角部进行熔接一体化而成的。

[0165] 这样的复合成形体3例如可以如下进行制造:将预先制作的挤出成形构件1A、1B的接合端侧插入到注射成形用模具中,在该模具内将本发明的热塑性弹性体组合物注射成形而将角部的接合构件2成形,与此同时,使与挤出成形构件1A、1B的端面进行熔接一体化。

[0166] 作为构成挤出成形构件1A、1B的热塑性弹性体组合物没有特别限制,但由于与本发明的热塑性弹性体组合物的熔接性优异,并且作为汽车用玻璃导槽框部的机械强度和压缩永久变形(劣化性)也优异,因此优选烯烃系热塑性系弹性体、苯乙烯热塑性系弹性体。

[0167] 实施例

[0168] 下面,使用实施例进一步具体说明本发明的内容。本发明只要不超出其要旨,就不受以下实施例的限定。以下实施例中的各种制造条件、评价结果的值具有作为本发明的实施方式中的上限或下限的优选值的含义,优选范围也可以是由上述上限或下限的值与下述实施例的值或实施例彼此的值的组合所规定的范围。

[0169] (原材料)

[0170] 以下实施例和比较例中使用的原料如下所示。

[0171] [成分(A)]

[0172] {氢化嵌段共聚物(A1)}

[0173] <A1-1>

[0174] 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯氢化嵌段共聚物(具有上式(1)的结构。苯乙烯(嵌段P)含有率:32质量%,重均分子量:390,000)/台湾合成橡胶(TSRC)公司制造的“TAIPOL-6159”

[0175] <A1-2>

[0176] 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯氢化嵌段共聚物(具有上式(1)的结构。苯乙烯(嵌段P)含有率:30质量%,重均分子量:452,000)/可乐丽株式会社制造的“SEPTON 4099”

[0177] {氢化嵌段共聚物(A2)}

[0178] <A2-1>

[0179] 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯氢化嵌段共聚物(具有上式(1)的结构。苯乙烯(嵌段P)含有率:32质量%,重均分子量:260,000)/台湾合成橡胶(TSRC)公司制造的“TAIPOL-6151”

[0180] [成分(B)]

[0181] <B-1>

[0182] 石蜡系橡胶用软化剂(40°C的运动粘度:95.5cSt,倾点:-15°C,闪点:272°C)/出光兴产株式会社制造的“DIANA(注册商标)PROCESS OIL PW90”

[0183] [成分(C)]

[0184] <C-1>

[0185] 丙烯-乙烯无规共聚物(MFR(JIS K7210):30g/10分钟(230°C,21.2N),熔融峰温度:155°C,丙烯单元含有率:98质量%)/日本聚丙烯株式会社制造的“NOVATEC(注册商标)PP MG03BD”

[0186] [成分(D)]

[0187] <D-1>

[0188] 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷40质量份与碳酸钙60质量份的混合物/化药阿克苏株式会社制造的“Kayahexa AD40C”

[0189] <D-2>

[0190] 二乙烯基苯55质量份与乙基乙烯基苯45质量份的混合物/和光纯药工业株式会社制造的“二乙烯基苯”

[0191] [成分(E)]

[0192] <E-1>

[0193] 硅油/信越化学株式会社制造的“KF96-100CS”

[0194] [成分(F)]

[0195] <F-1>

[0196] 酚系抗氧化剂/巴斯夫日本株式会社制造的“Irganox (注册商标) 1010”

[0197] [评价方法]

[0198] 以下实施例和比较例中的热塑性弹性体组合物的评价方法如下所述。

[0199] 在以下(1)~(6)的测定中,使用如下得到的片材:使用各热塑性弹性体组合物,并利用同轴往复式螺杆注射成形机(东芝机械株式会社制造的“IS130”),在注射压力50MPa、料筒温度220℃、模具温度40℃的条件下进行注射成形而得到的片材(横120mm,纵80mm,壁厚2mm)。

[0200] (1) 硬度DURO A:按照JIS K6253(JIS-A),测定对试验片压针后15秒后的值。

[0201] 硬度DURO A优选为35~95,特别优选为40~98的范围。

[0202] (2) 扯断时拉伸应力:作为热塑性弹性体组合物的强度指标,按照基于JIS K6251的扯断时拉伸应力测定法的操作步骤测定扯断时拉伸应力。扯断时拉伸应力的值越大,评价为热塑性弹性体组合物所要求的拉伸特性越优异。

[0203] (3) 扯断时伸长率:作为热塑性弹性体组合物的强度指标,按照基于JIS K6251的扯断时伸长率的测定法的操作步骤测定扯断时伸长率。扯断时伸长率的值越大,评价为热塑性弹性体组合物所要求的拉伸特性越优异。

[0204] (4) 压缩永久变形:基于JIS K6262,在70℃、22小时、25%压缩的条件下进行测定。

[0205] 在70℃、22小时、25%压缩的条件下测定的压缩永久变形优选为60%以下。

[0206] (5) 高温下的压缩永久变形:基于JIS K6262,在100℃、22小时、25%压缩的条件下进行测定。

[0207] 根据压缩永久变形(劣化性)的测定值(CS)按照下述基准进行评价:

[0208] A:CS小于75%;

[0209] B:CS为75%以上且小于80%;

[0210] C:CS为80%以上。

[0211] (6) 静摩擦系数和动摩擦系数

[0212] 将注射成形而得到的片材(横120mm,纵80mm,壁厚2mm)切成60cm×45cm的大小,使与玻璃板(纵110mm×横110mm×厚3mm)用双面胶带粘接的200g砝码在该试验片上面移动6cm,由此测定静摩擦系数和动摩擦系数。测定3次,计算平均值。

[0213] 关于静摩擦系数,按照下述基准进行评价。

[0214] A:静摩擦系数小于1.55

[0215] B:静摩擦系数为1.55以上且小于1.65

[0216] C:静摩擦系数为1.65以上

[0217] (7) 与TPV(动态交联热塑性弹性体)的熔接强度和熔接伸长率

[0218] 将烯烃系动态交联热塑性弹性体(三菱化学株式会社制造的“TREPENE(注册商标) 3855N”)的厚度2mm的注射片材切成10cm×5cm的大小,装填到110ton注射成形机的模具内。将各热塑性弹性体组合物以料筒温度210℃、模具温度40℃的设定注射到上述模具内,通过嵌件成形法得到复合成形体。将该复合成形体用JIS3号哑铃型裁刀进行冲切,以200mm/min的拉伸速度进行拉伸,测定熔接强度和熔接伸长率。

[0219] 关于熔接强度,按照下述基准进行评价:

[0220] A:熔接强度为3.5MPa以上

[0221] B:熔接强度为3.0MPa以上且小于3.5MPa

[0222] C:熔接强度小于3.0MPa

[0223] 此评价是使用注射片材的熔接性的评价,但根据该评价结果,也可以评价形成为如图1所示的复合成形体时的熔接性是否良好。

[0224] [实施例/比较例]

[0225] <实施例1>

[0226] 将(A1-1)100质量份、(B-1)133质量份、(C-1)100质量份、(D-1)2.5质量份(2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷40质量份与碳酸钙60质量份的混合物)、(D-2)2.5质量份(二乙烯基苯55质量份与乙基乙烯基苯45质量份的混合物)、(E-1)10质量份、(F-1)0.3质量份在亨舍尔混合机中混合1分钟得到混合物。将该混合物以合计15kg/h的速度投入到同向双螺杆挤出机(日本制钢所制造的“TEX30 α ”,L/D=46,料筒组数:13)的供给部,在110~220°C的范围内升温进行熔融混炼,进行造粒来制造热塑性弹性体组合物。

[0227] 对于得到的热塑性弹性体组合物,按照基于JIS K7210的标准的方法,以测定温度230°C、测定负荷21.2N测定熔体流动速率(MFR)。此外,对于得到的热塑性弹性体组合物,基于ISO1183的A法(水中置换法)测定密度。此外,对于得到的热塑性弹性体组合物,进行前述(1)~(7)的评价。评价结果示于表-1。

[0228] <实施例2~10和比较例1~3>

[0229] 除了变更如表-1所示的配入组成之外,与实施例1同样地进行实施,得到热塑性弹性体组合物的造粒。对于得到的热塑性弹性体组合物,进行与实施例1相同的评价。结果示于表-1。

[0230] 表1中,关于成分(D-1),仅以成分(D-1)中的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷的配入量(实际配入量的40%)表示,而不以实际的配入量表示。关于成分(D-2),也仅以成分(D-2)中的二乙烯基苯的配入量(实际配入量的55%)表示,而不以实际的配入量表示。

[0231] 表1中的※1~※3表示如下:

[0232] ※1:各成分中的“-”表示未使用该成分;

[0233] ※2:仅成分(D-1)中的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷的配入量;

[0234] ※3:仅成分(D-2)中的二乙烯基苯的配入量。

[0235] [表1]

[0236]

	单元	实施例										比较例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	
配入组成 ※1	成分(A)	A1-1	100	100	100	50	50	50	-	-	-	-	-	-	-
		A1-2	-	-	-	-	-	-	100	100	100	-	-	-	-
		A2-1	-	-	-	50	50	50	-	-	-	100	100	100	100
	成分(B)	B-1	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133	133
		C-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	成分(D)	D-1※2	1.0	0.8	0.5	1.0	0.8	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.1
		D-2※3	1.4	1.1	0.6	1.4	1.1	0.6	1.1	0.9	0.7	0.6	-	-	0.6
	成分(E)	E-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	成分(F)	F-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	MFR(230°C x 21.2N)	g/10min	35	39	65	29	31	66	30	35	41	60	59	105	95
密度(水中置换法)	g/cm ³	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	
硬度(DURO A)	-	81	82	81	82	82	79	79	78	77	77	83	80	81	
扯断时拉伸应力	MPa	8.6	10.0	10.4	9.2	9.7	11.0	13.0	13.2	12.7	13.8	12.2	10.1	9.8	
扯断时伸长率	%	790	772	804	754	744	865	868	867	834	869	868	843	789	
动摩擦系数	-	0.79	1.00	1.00	0.95	1.00	1.01	1.89	1.98	2.14	2.08	0.91	1.02	1.05	
静摩擦系数	-	1.28	1.54	1.53	1.50	1.53	1.61	1.23	1.13	1.30	1.38	1.60	1.70	1.71	
评价结果	判定	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	C	C	
	与TPV的熔接强度	MPa	3.6	3.5	3.7	3.7	3.6	3.3	3.1	3.1	3.1	3.2	3.3	3.3	
	判定	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	
	与TPV的熔接伸长率	%	100	80	145	100	85	110	45	55	60	80	78	130	
	压缩永久变形(100°C x 22hr)	%	72	73	77	73	71	76	71	72	72	74	84	86	
判定	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	A	C	C		
压缩永久变形(70°C x 22hr)	%	57	57	60	57	58	59	58	57	56	56	59	60		
判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C		

[0237] <评价结果>

[0238] 如表-1所示,实施例1~10在“滑动性(静摩擦系数)”、“与挤出材料的熔接性”和在“高温(100°C)的压缩永久变形”的评价方面优异。此外,实施例1~10由于低密度而有利于轻量化,并且关于成形性也满足适于注射成形的流动性10~80g/10分钟(230°C,21N)。

[0239] 比较例1~3是将在实施例1中使用的(A1-1)置换为全量(A2-1),其中比较例1和2是减少成分(D)的示例,但在“滑动性(静摩擦系数)”、“与挤出材料的熔接性”、“高温下的压缩永久变形(劣化性)”的评价方面较差。

[0240] 产业上的可利用性

[0241] 本发明的热塑性弹性体组合物可以用在如下广泛领域：表皮、挡风条、顶棚材料、内饰片材、保险杠防护条、车身防护条、空气扰流板、空气导管软管、密封材料等汽车部件；止水材料、填缝材料、窗框、密封材料等土木建材部件；高尔夫球杆的握把部、网球拍的握把部等运动用品；软管、垫片等工业用部件；软管、密封垫类等家电部件；医疗用容器、垫片、密封垫等医疗用部件；容器、密封垫等食品用部件；医疗用机器部件；电线；杂货等。在以上列举的领域之中，本发明的热塑性弹性体组合物适合用作汽车用密封材料、建材用密封材料，适合用作汽车用密封材料、特别是汽车用玻璃导槽。

[0242] 虽然使用特定方式详细说明了本发明，但是对于本领域技术人员而言显而易见的是，可以在不脱离本发明的意图和范围的情况下进行各种修改。

[0243] 本申请基于2019年1月31日提出的日本专利申请2019-015860和2019年8月26日提出的日本专利申请2019-153972，通过引用将其整体并入本文。

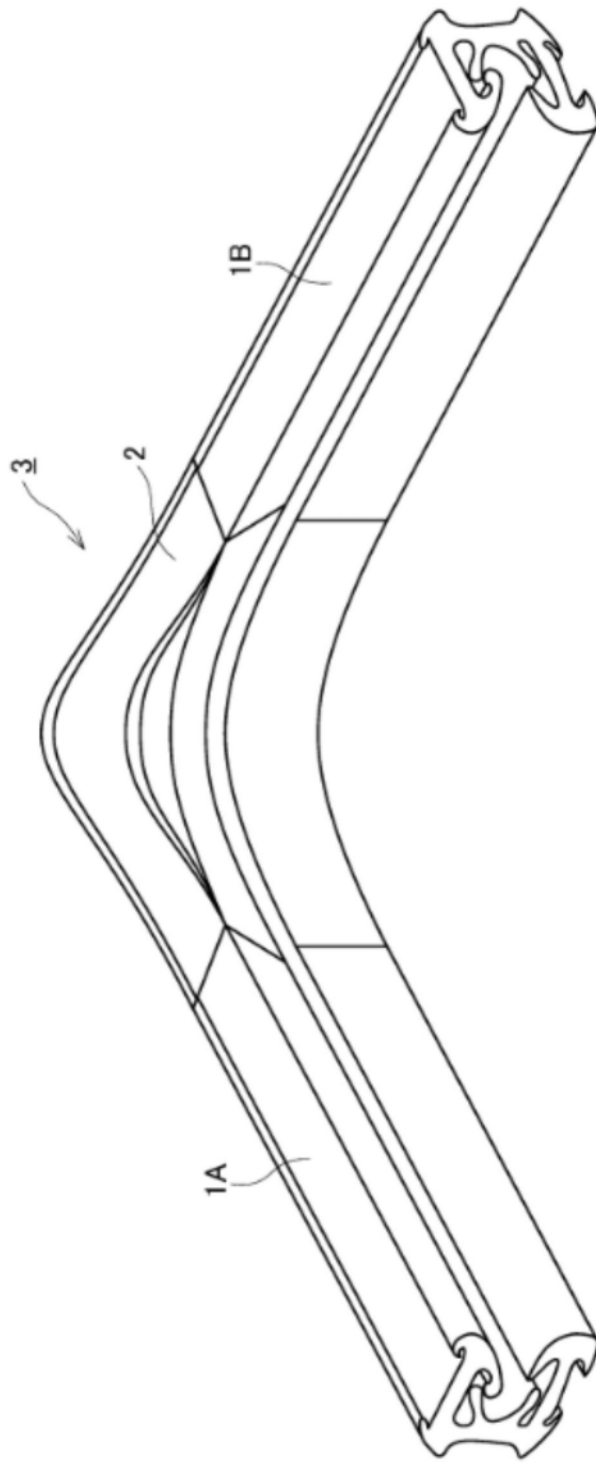


图1