

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 75/04

C08K 5/49 C08K 5/13

C08G 18/63 C09J175/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02817202.7

[43] 公开日 2004 年 12 月 1 日

[11] 公开号 CN 1551904A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02817202.7

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 11 [33] JP [31] 210572/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/006928 2002. 7. 9

[87] 国际公布 WO2003/006552 日 2003. 1. 23

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 2

[71] 申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县仓敷市

[72] 发明人 斋藤秀和

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 55 页

[54] 发明名称 热塑性聚合物组合物

[57] 摘要

一种热塑性聚合物组合物，含有一种通过用一种特定聚氨酯成分使一种包含一种芳香族乙烯基聚合物嵌段和一种共轭双烯聚合物嵌段的嵌段共聚物或该嵌段共聚物的加氢产物的主链延长得到的聚合物作为主成分。该热塑性聚合物组合物是无粘性的，而且是可操作性和熔体成形性优异的。该热塑性聚合物组合物的使用使得能高效率地生产高品质成形品。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种热塑性聚合物组合物，包含 (a) 一种嵌段共聚物，有 (I) 加成聚合系嵌段，由含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物或其加氢产物组成，和 (II) 聚氨酯嵌段，  
5 是从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的；(b) 从有机锡系化合物、有机钛系化合物和叔胺中选择的至少 1 种化合物；和 (c) 磷系化合物和/或苯酚系化合物并满足以下 A~E：

A：高分子多醇的数均分子量为 500~10000；

10 B：在聚氨酯嵌段 (II) 中，源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量，以所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准，在 1~6.5wt% 的范围内；

C：化合物 (b) 的含有量，相对于嵌段共聚物 (a) 的重量而言，是 0.1 ppm~0.2wt%；

15 D：化合物 (c) 的含有量，相对于嵌段共聚物 (a) 的重量而言，是 1 ppm~2wt%；

E：热塑性聚合物组合物的熔体粘度满足以下式 (I)：

$$0.9 \leq \eta_2 / \eta_1 \leq 1.4 \quad (I)$$

20 式中， $\eta_1$ ：在荷重 490.3 N (50 kgf)、200℃ 的条件下氨酯键达到离解平衡时热塑性聚合物组合物的熔体粘度，

$\eta_2$ ：在荷重 490.3 N (50 kgf)、200℃ 的条件下经过 60 分钟时热塑性聚合物组合物的熔体粘度。

25 2. 权利要求 1 记载的热塑性聚合物组合物，其中，嵌段共聚物 (a) 中加成聚合系嵌段 (I) 与聚氨酯嵌段 (II) 的重量比是加成聚合系嵌段 (I) / 聚氨酯嵌段 (II) = 95/5~10/90。

3. 权利要求 1 或 2 记载的热塑性聚合物组合物，其中，链增长剂是分子内有支链的、数均分子量 100~400 的脂肪族二醇。

30 4. 权利要求 1~3 中任何一项记载的热塑性聚合物组合物，其中，加成聚合系嵌段 (I) 中的共轭双烯系聚合物嵌段是从也可以加氢的异戊二烯聚合物嵌段、也可以加氢的丁二烯聚合物嵌段，和也可以加氢的异戊二烯与丁二烯的共聚物嵌段中选择的至少一种聚合物嵌段。

5. 权利要求 4 记载的热塑性聚合物组合物, 其中, 加成聚合系嵌段 (I) 中的共轭双烯系聚合物嵌段是 1, 2-结合和 3, 4-结合的合计比例在 30mol% 以上的、也可以加氢的异戊二烯聚合物嵌段和/或也可以加氢的异戊二烯与丁二烯的共聚物嵌段。

5        6. 权利要求 4 记载的热塑性聚合物组合物, 其中, 加成聚合系嵌段 (I) 中的共轭双烯系聚合物嵌段是从 1, 2-结合的比例在 60mol% 以上的丁二烯聚合物嵌段或其加氢产物中选择的至少一种聚合物嵌段。

10       7. 权利要求 1~6 中任何一项记载的热塑性聚合物组合物, 进一步包含选自苯乙烯系聚合物或烯烃系聚合物的聚合物 (d)。

8. 成形品, 包含权利要求 1~7 中任何一项记载的热塑性聚合物组合物。

9. 复合成形体, 包含权利要求 1~7 中任何一项记载的热塑性聚合物组合物和另一种材料。

15       10. 热熔粘合剂, 包含权利要求 1~7 中任何一项记载的热塑性聚合物组合物。

20       11. 热塑性聚合物组合物的制造方法, 包含使从包含芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段、末端有能与从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物中选择的至少一种成分反应的官能基的嵌段共聚物和该嵌段共聚物的加氢产物中选择的至少一种嵌段共聚物 ( $a_1$ )、数均分子量 500~10,000 的高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物, 在从有机锡系化合物、有机钛系化合物和叔胺中选择的至少 1 种化合物 (b) 的存在下反应, 向所得到的生成物中添加磷系化合物和/或苯酚系化合物 (c), 并满足以下 i) ~iv) :

25       i) [嵌段共聚物 ( $a_1$ ) 的重量] : [高分子多醇的重量 + 链增长剂的重量 + 有机二异氰酸酯化合物的重量] = 10 : 90~90 : 10 ;

ii) 源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量, 以所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准, 在 1~6.5wt% 的范围内 ;

30       iii) 化合物 (b) 的使用量, 相对于所述嵌段共聚物 ( $a_1$ )、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言, 在 0.1ppm~0.2wt% 的范围内 ;

iv) 化合物 (c) 的使用量, 相对于所述嵌段共聚物 ( $a_1$ )、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言, 在 1 ppm~2wt% 的范围内。

12. 热塑性聚合物组合物的制造方法, 包含使数均分子量 500~10,000 的高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物, 和从包含芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段、末端有能与从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物中选择的至少一种成分反应的官能基的嵌段共聚物和该嵌段共聚物的加氢产物中选择的至少一种嵌段共聚物 ( $a_1$ ), 在从有机锡系化合物、有机钛系化合物和叔胺中选择的至少 1 种化合物 (b) 的存在下反应, 向所得到的生成物中添加磷系化合物和/或苯酚系化合物 (c), 并满足以下 i) ~iv) :

i) [嵌段共聚物 ( $a_1$ ) 的重量] : [高分子多醇的重量 + 链增长剂的重量 + 有机二异氰酸酯化合物的重量] = 10:90~90:10;

15 ii) 源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量, 以所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准, 在 1~6.5wt% 的范围内;

20 iii) 化合物 (b) 的使用量, 相对于所述嵌段共聚物 ( $a_1$ )、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言, 在 0.1ppm~0.2wt% 的范围内;

iv) 化合物 (c) 的使用量, 相对于所述嵌段共聚物 ( $a_1$ )、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言, 在 1 ppm~2wt% 的范围内。

25 13. 权利要求 11 或 12 的制造方法, 其特征在于所得到的热塑性聚合物组合物的熔体粘度满足以下式 (I) :

$$0.9 \leq \eta_{a_2} / \eta_{a_1} \leq 1.4 \quad (I)$$

30 式中,  $\eta_{a_1}$ : 在荷重 490.3 N (50 kgf)、200℃ 的条件下氨酯键达到离解平衡时的热塑性聚合物组合物的熔体粘度,

$\eta_{a_2}$ : 在荷重 490.3 N (50 kgf)、200℃ 的条件下经过 60 分钟时的热塑性聚合物组合物的熔体粘度。

## 热塑性聚合物组合物

### 技术领域

- 5 本发明涉及热塑性聚合物组合物。本发明的热塑性聚合物组合物含有一种用特定聚氨酯成分使一种包含芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物和/或其加氢产物的主链延长得到的聚合物，是熔体滞留稳定性特别优异的。

### 背景技术

- 10 有苯乙烯系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物（以下称之为“苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物”）及其加氢产物是可通过加热塑化、熔融的，因而可以容易地进行成形加工，而且是常温下有橡胶弹性且柔软性与力学特性的平衡优异的，因而作为所谓热塑性弹性体（thermoplastic elastomer）的一种，近年来广泛用于各种领域。

15 苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物及其加氢产物是极性低的材料，因而可以与极性低的同种塑料等熔融粘接或熔融一体成形，但与极性高的塑料或金属的熔融粘接是困难的。

- 20 在英国专利第 1581167 号说明书（GB 1581167）中，记载了使具有特定物性的热塑性树脂与苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物或其加氢产物共混得到的组合物，此公报中还公开该组合物特别适合作为导电体和焊接用金属丝的绝缘体，而且用热塑性聚氨酯作为所述热塑性树脂中的一种。然而，苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物或其加氢产物与热塑性聚氨酯是兼容性不良的，因而不能发挥两聚合物的特性，而且不能
- 25 得到有用的组合物。

- 30 进而，以苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物或其加氢产物的热熔粘合性的提高为目的的技术迄今为止已提出了各种方案，作为这样的先有技术，已知有在苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物或其加氢产物中配合了热塑性聚氨酯的热熔粘合性组合物〔参照美国专利第 5472782 号说明书（USP 5472782）和特开平 8-72204 号公报〕。然而，在使用这种热熔粘合性组合物的情况下，因与其层压的材料种类等而异，有时不能得到充分的粘合强度，或者有粘合强度无持久性等的问题。而且，

这种热熔粘合性组合物中苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物或其加氢产物与热塑性聚氨酯的兼容性不能说是十分良好的，例如，用多层注塑成形等方法得到的层压成形品中容易发生层间剥离或粘合力波动等问题。

- 5 此外，为了苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物或其加氢产物与热塑性聚氨酯之间的兼容性的提高、含有两聚合物的组合物的熔体粘合性的提高等目的，有人提出了将用羧酸或其衍生物基、羟基等改性的苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物或其加氢产物与热塑性聚氨酯共混得到的组合物的方案〔参照美国专利第 5115035 号说明书 (USP 5115035) 和特
- 10 开平 3-234755 号公报〕。进而，为了改善加工时的热稳定性的目的，也有人提出了在上述组合物中配合磷系化合物或苯酚系化合物而得到的组合物（参照特开平 7-126474 号公报）。然而，尚未得到可以十分令人满意的结果，而且在非粘着性、熔体成形性（熔体滞留稳定性等）、与其它树脂层压时的熔体粘合性等方面也是不够的。
- 15 作为能解决这样的问题的方案，在美国专利第 6106952 号说明书 (USP 6106952) 中提出了一种组合物，包含 (1) 芳香族乙烯基化合物-共轭双烯系嵌段共聚物或其加氢产物，(2) 有由芳香族乙烯基化合物-共轭双烯系嵌段共聚物或其加氢产物组成的加成聚合系嵌段 (I) 和聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物，(3) 热塑性聚氨酯，和 (4)
- 20 石蜡系油。

### 发明内容

近年来，与苯乙烯·共轭双烯嵌段共聚物为主的各种弹性体的利用范围已经扩大，与此相伴随，也要求有更高性能的弹性体。本发明

25 正是考虑了这样的要求，是以提供非粘着性、熔体成形性（熔体滞留稳定性等）、与其它树脂层压时的熔体粘合性等方面优异的新型热塑性聚合物组合物为课题的。

本发明者在对上述美国专利第 6106952 号说明书中记载的组合物进行探讨的过程中，发现作为组合物的构成成分（成分 (2)）已经众

30 所周知的嵌段共聚物，即使是其单独，也能得到非粘着性、熔体成形性、与其它树脂的熔体粘合性等方面优异的组合物。然后，在对该嵌段共聚物的制造方法进行探讨时发现，通过在制造步骤中使用化合物，

就可以改善所得到的嵌段共聚物的物性，进一步探讨的结果，终于完成了本发明。

即，本发明提供一种热塑性聚合物组合物，包含 (a) 一种嵌段共聚物，有 (I) 加成聚合系嵌段，由含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物或其加氢产物组成，和 (II) 聚氨酯嵌段，是从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的；(b) 从有机锡系化合物、有机钛系化合物和叔胺中选择的至少 1 种化合物〔以下将其简称为化合物 (b)〕；和 (c) 磷系化合物和/或苯酚系化合物〔以下简称其为化合物 (c)〕并满足以下 A~E：

10 A：高分子多醇的数均分子量为 500~10,000；

B：在聚氨酯嵌段 (II) 中，源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量，以所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准，在 1~6.5wt% 的范围内；

15 C：化合物 (b) 的含有量，相对于嵌段共聚物 (a) 而言，是 0.1 ppm~0.2wt%；

D：化合物 (c) 的含有量，相对于嵌段共聚物 (a) 而言，是 1 ppm~2wt%；

E：热塑性聚合物组合物的熔体粘度满足以下式 (I)：

$$20 \quad 0.9 \leq \eta_{a_2} / \eta_{a_1} \leq 1.4 \quad (I)$$

式中， $\eta_{a_1}$ ：在荷重 490.3 N (50 kgf)、200℃ 的条件下氨酯键达到离解平衡时热塑性聚合物组合物的熔体粘度，

25  $\eta_{a_2}$ ：在荷重 490.3 N (50 kgf)、200℃ 的条件下经过 60 分钟时热塑性聚合物组合物的熔体粘度。

按照美国专利第 6106952 号说明书的记载，作为成分 (2) 使用的嵌段共聚物处于作为 (1) 芳香族乙烯基化合物-共轭双烯系嵌段共聚物或其加氢产物与 (3) 热塑性聚氨酯的兼容化剂的位置。此外，按照同一专利公报，说明了作为成分 (2) 使用的嵌段共聚物可以用以下方法制造：①使热塑性聚氨酯和含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段与共轭双烯系聚合物嵌段且末端有官能基、较好羟基的嵌段共聚物或其加氢产物在熔融条件下混练、反应，再从所得到的反应生成物中提

- 取、回收的方法，或②在挤塑机等中使高分子多醇、有机二异氰酸酯化合物和链增长剂反应来制造热塑性聚氨酯时的反应初期或反应途中添加含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段与共轭双烯系聚合物嵌段且末端有官能基、较好羟基的嵌段共聚物或其加氢产物并使之反应，
- 5 再从所得到的生成物中提取、回收的方法。

本发明者得到的上述发现，是无法从美国专利第 6106952 号说明书的记载中预想到的。

### 具体实施方式

- 10 本发明中使用的嵌段共聚物 (a) 是一种包含由有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物或其加氢产物组成的加成聚合系嵌段 (I) 和聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物。

- 嵌段共聚物 (a) 中加成聚合系嵌段 (I) 和聚氨酯嵌段 (II) 的结合形态没有特别限制，可以是直链状、分支状、辐射状、或其组合的
- 15 结合形态中任何一种，但较好是直链状的结合形态。

- 嵌段共聚物 (a) 的结构，若用  $\alpha$  表示所述加成聚合系嵌段 (I)、用  $\beta$  表示聚氨酯嵌段 (II)，则可以有式  $\alpha-\beta$ 、 $\alpha-\beta-\alpha$ 、 $\beta-\alpha-\beta$  等各种形态，但较好的是  $\alpha-\beta$  型的二嵌段型结构。若使用二嵌段型的嵌段共聚物 (a)，则可以得到非粘着性、熔体成形性、熔体粘合性等物
- 20 性更优异的热塑性聚合物组合物。

- 进而，在嵌段共聚物 (a) 含有加成聚合系嵌段 (I) 2 个以上的情况下，加成聚合系嵌段 (I) 既可以是内容相同的嵌段，也可以是内容各异的嵌段。此外，在嵌段共聚物 (a) 含有 2 个以上的聚氨酯嵌段 (II) 的情况下，聚氨酯嵌段 (II) 既可以是内容相同的，也可以是内容各异的
- 25 的。例如，在  $\alpha-\beta-\alpha$  所示的三嵌段结构中的 2 个  $\alpha$  [加成聚合系嵌段 (I)] 或  $\beta-\alpha-\beta$  所示的三嵌段结构中的 2 个  $\beta$  [聚氨酯嵌段 (II)]，构成这些嵌段的结构单元的种类、其结合形式、数均分子量等既可以相同、也可以不同。

- 嵌段共聚物 (a) 中的加成聚合系嵌段 (I) 与聚氨酯嵌段 (II) 的
- 30 重量比，从可以得到非粘着性、熔体成形性、熔体粘合性等物性更优异的热塑性聚合物组合物的观点来看，较好在加成聚合系嵌段 (I) / 聚氨酯嵌段 (II) = 95/5~10/90 的范围内，更好在加成聚合系嵌段 (I) /

聚氨酯嵌段 (II) = 90/10~10/90 的范围内, 甚至更好在加成聚合系嵌段 (I) / 聚氨酯嵌段 (II) = 80/20~20/80 的范围内, 特别好在加成聚合系嵌段 (I) / 聚氨酯嵌段 (II) = 70/30~30/70 的范围内。

5 作为构成加成聚合系嵌段 (I) 中的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段的芳香族乙烯基化合物, 可以列举例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\beta$ -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、2, 4-二甲基苯乙烯、2, 4, 6-三甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯丁基) 苯乙烯、1-乙烯基萘、乙烯基蒽、茚、乙酰萘、10 一氟苯乙烯、二氟苯乙烯、一氯苯乙烯、甲氧基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物。芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段既可以由 1 种芳香族乙烯基化合物构成, 也可以由 2 种以上的芳香族乙烯基化合物构成。芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段较好主要由从苯乙烯和/或 $\alpha$ -甲基苯乙烯衍生的结构单元组成。

15 芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段在含有由芳香族乙烯基化合物组成的结构单元的同时, 必要时也可以少量含有由其它可共聚单体组成的结构单元。由其它可共聚单体组成的结构单元的含有量, 以芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段的重量为基准, 较好是 30wt% 以下, 更好是 10wt% 以下。作为其它可共聚单元, 可以列举例如 1-丁烯、戊烯、20 己烯、丁二烯、2-甲基-1, 3-丁二烯 (异戊二烯)、甲基乙烯醚等。

进而, 作为构成加成聚合系嵌段 (I) 中的共轭双烯系聚合物嵌段的共轭双烯化合物, 可以列举 1, 3-丁二烯、2-甲基-1, 3-丁二烯 (异戊二烯)、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯、1, 3-戊二烯、1, 3-己二烯 25 等。共轭双烯系聚合物嵌段既可以由 1 种共轭双烯系化合物构成, 也可以由 2 种以上的共轭双烯系化合物构成。在共轭双烯系聚合物嵌段含有源于 2 种以上的共轭双烯化合物的结构单元的情况下, 其结合形态既可以是无规的、组成递变的、部分嵌段状的中任何一种, 也可以是这些混合存在。

30 加成聚合系嵌段 (I) 中的共轭双烯系聚合物嵌段既可以是不加氢的、也可以是部分加氢的、还可以是全部加氢的。作为共轭双烯系聚合物嵌段的加氢率, 从耐热性、耐候性和耐光性的观点来看, 较好是

50mol%以上、更好是60mol%以上、甚至更好是80mol%以上。

在得到熔体成形性优异的热塑性聚合物组合物的情况下，加成聚合系嵌段(I)中的共轭双烯系聚合物嵌段较好是从也可以加氢的异戊二烯聚合物嵌段、也可以加氢的丁二烯聚合物嵌段、和也可以加氢的异戊二烯与丁二烯的共聚物嵌段中选择的至少一种聚合物嵌段。

进而，在加成聚合系嵌段(I)中的共轭双烯系聚合物嵌段是也可以加氢的异戊二烯聚合物嵌段或也可以加氢的异戊二烯与丁二烯的共聚物嵌段、且该嵌段中所含的1,2-结合和3,4-结合的合计比例在30mol%以上、较好40mol%以上的情况下，可以得到常温附近损耗角正切值大且在广阔温度范围内保持大损耗角正切值的减振性能和熔体成形性优异的热塑性聚合物组合物。

此外，在加成聚合系嵌段(I)中的共轭双烯系聚合物嵌段是也可以加氢的丁二烯聚合物嵌段、且该嵌段中所含的1,2-结合的比例在60mol%以上、较好80mol%以上的情况下，也可以得到常温附近损耗角正切值大且在广阔温度范围内保持大损耗角正切值的减振性能和熔体成形性优异的热塑性聚合物组合物。

加成聚合系嵌段(I)中的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段与共轭双烯系聚合物嵌段的结合形态没有特别限制，可以是直链状、支链状、辐射状、或这些的组合的结合形态中任何一种，但较好的是直链状结合形态。

加成聚合系嵌段(I)可以由所述芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段(以下用X表示)和共轭双烯系聚合物嵌段(以下用Y表示)构成，但作为其结构，可以列举式 $(X-Y)_m-X$ 、 $(X-Y)_n$ 、 $Y-(X-Y)_p$ (式中m、n和p分别表示1以上的整数)等所示的嵌段共聚物的形态。这些当中，在确实得到非粘着性、熔体成形性和熔体粘合性等各种物性优异的热塑性聚合物组合物的情况下，加成聚合系嵌段(I)较好的是2个以上的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段X和1个以上的共轭双烯系聚合物嵌段Y以直链状结合的嵌段共聚物的形态，更好的是式 $X-Y-X$ 所示的三嵌段共聚物的形态。

在加成聚合系嵌段(I)含有2个以上的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段X的情况下，芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段既可以是内容相同的聚合物嵌段，也可以是内容各异的聚合物嵌段。此外，在加

成聚合系嵌段(I)含有2个以上的共轭双烯系聚合物嵌段Y的情况下,共轭双烯系聚合物嵌段既可以是内容相同的聚合物嵌段,也可以是内容不同的聚合物嵌段。例如,X-Y-X所示的三嵌段结构中的2个芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段X,或Y-X-Y所示的三嵌段结构中的2个共轭双烯系聚合物嵌段Y,既可以是构成这些嵌段的芳香族乙烯基化合物或共轭双烯化合物的种类、其结合形式、聚合物嵌段的数平均分子量等相同的,也可以是不同的。

加成聚合系嵌段(I)中从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量,相对于构成加成聚合系嵌段(I)的总结构单元而言,较好是5~90wt%。若使用含有从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量在所述范围内的加成聚合系嵌段(I)的嵌段共聚物(a),则可以得到非粘着性、熔体成形性和熔体粘合性等各种物性优异的热塑性聚合物组合物。加成聚合系嵌段(I)中从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量,相对于构成加成聚合系嵌段(I)的总结构单元而言,更好的是10~90wt%。

要说明的是,在得到对烯烃系聚合物的粘合强度大的热塑性聚合物组合物(组合物的情况下,加成聚合系嵌段(I)中从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量较好的是5~60wt%、更好的是10~50wt%、此外,在得到对苯乙烯系聚合物的粘合强度大的热塑性聚合物组合物(组合物的情况下,加成聚合系嵌段(I)中从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量较好的是40~90wt%、更好的是50~90wt%。

加成聚合系嵌段(I)中芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的数均分子量没有特别限制,但较好的是,在加氢前的状态下,芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段的数均分子量在2,500~75,000的范围内,且共轭双烯系聚合物嵌段的数均分子量在10,000~150,000的范围内。若使用含有由数均分子量在所述范围内的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段或共轭双烯系聚合物嵌段构成的加成聚合系嵌段(I)的嵌段共聚物(a),则可以得到非粘着性、熔体成形性和熔体粘合性等各种物性更优异的热塑性聚合物组合物。

进而,加成聚合系嵌段(I)的总体数均分子量较好的是在10,000~300,000的范围内。若使用含有这样的数均分子量的加成聚合系嵌段(I)的嵌段共聚物(a),则可以得到非粘着性、熔体成形性和熔体粘合性

等各种物性更优异的热塑性聚合物组合物。加成聚合系嵌段 (I) 的数均分子量更好的是在 20,000~100,000 的范围内。

嵌段共聚物 (a) 中的聚氨酯嵌段 (II) 是由高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物构成的嵌段。

- 5 作为构成聚氨酯嵌段 (II) 的高分子多醇, 可以列举例如聚酯多醇、聚醚多醇、聚碳酸酯多醇、聚酯聚碳酸酯多醇、聚烯烃系多醇、共轭双烯聚合物系多醇、蓖麻油系多醇、硅酮系多醇、乙烯基聚合物系多醇等。这些高分子多醇既可以使用 1 种、也可以并用 2 种以上。作为高分子多醇, 即使是在这些当中, 较好的也是从聚酯多醇、聚醚多醇、  
10 聚烯烃系多醇中选择的 1 种或 2 种以上, 更好的是聚酯多醇和/或聚醚多醇。

所述聚酯多醇可以通过, 例如, 使多醇成分和多羧酸成分遭遇到直接酯化反应或酯交换反应, 或者以多醇成分作为引发剂使内酯开环聚合来制造。

- 15 作为用于聚酯多醇制造的多醇成分, 可以列举聚酯制造中一般使用的那些, 例如, 乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1, 3-丙二醇、2-甲基-1, 3-丙二醇、2, 2-二乙基-1, 3-丙二醇、1, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、2-甲基-1, 4-丁二醇、新戊二醇、1, 5-戊二醇、3-甲基-1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇、1, 7-庚二醇、1, 8-辛二醇、2-  
20 甲基-1, 8-辛二醇、2, 7-二甲基-1, 8-辛二醇、1, 9-壬二醇、2-甲基-1, 9-壬二醇、2, 8-二甲基-1, 9-壬二醇、1, 10-癸二醇等  $C_{2\sim 15}$  脂肪族二醇; 1, 4-环己烷二醇、环己烷二甲醇、环辛烷二甲醇等脂环式二醇; 1, 4-二( $\beta$ -羟基乙氧基)苯等芳香族二醇; 三(羟甲基)丙烷、三(羟甲基)乙烷、甘油、1, 2, 6-己烷三醇、季戊四醇、双甘  
25 油等每 1 分子的羟基数为 3 以上的多元醇等。当聚酯多醇制造时, 这些多醇成分既可以使用 1 种、也可以并用 2 种以上。

- 即使在这些当中, 当聚酯多醇制造时, 较好的也是使用 2-甲基-1, 4-丁二醇、3-甲基-1, 5-戊二醇、2-甲基-1, 8-辛二醇、2, 7-二甲基-1, 8-辛二醇、2-甲基-1, 9-壬二醇、2, 8-二甲基-1, 9-  
30 -壬二醇等有甲基作为侧链的  $C_{5\sim 12}$  脂肪族二醇作为多醇成分。尤其, 这些有甲基作为侧链的  $C_{5\sim 12}$  脂肪族二醇较好是以用于聚酯多醇制造的总多醇成分的 30mol% 以上的比例使用的, 更好的是以总多醇成分的

50mol% 以上的比例使用的。

进而，作为聚酯多醇制造中使用的多羧酸成分，可以列举聚酯制造中一般使用的多羧酸成分，例如，琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二双酸、甲基琥珀酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、三甲基己二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸、3,7-二甲基癸二酸等  $C_{4\sim 12}$  脂肪族二羧酸；环己烷二羧酸、二聚酸、加氢二聚酸等脂环式二羧酸；对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸等芳香族二羧酸；1,2,4-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸等 3 官能以上的多元羧酸；这些的酯或这些的酐等可生成酯的衍生物等。这些多羧酸成分既可以使用 1 种、也可以并用 2 种以上。即使在这些当中，较好的也是以  $C_{6\sim 12}$  脂肪族二羧酸、尤其己二酸、壬二酸、癸二酸中的 1 种或 2 种以上作为羧酸成分。

进而，作为聚酯多醇制造中使用的所述内酯，可以列举  $\epsilon$ -己内酯、 $\beta$ -甲基- $\delta$ -戊内酯等。

15 作为所述聚醚多醇，可以列举使环状醚开环聚合得到的聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚甲基四亚甲基二醇等。作为聚醚多醇，既可以使用 1 种，也可以并用 2 种以上。即使是在这些当中，较好的也是聚四亚甲基二醇和/或聚(甲基四亚甲基)二醇。

20 作为所述聚碳酸酯多醇，可以列举例如通过多醇成分与碳酸二烷酯、碳酸亚烷酯、碳酸二芳基酯等碳酸酯化合物反应得到的那些。

作为构成聚碳酸酯多醇的多醇成分，可以使用作为聚酯多醇的构成成分举例说明的多醇成分。此外，作为碳酸二烷酯，可以列举例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等；作为碳酸亚烷酯，可以列举例如碳酸亚乙酯等；作为碳酸二芳基酯，可以列举例如碳酸二苯酯等。

25 作为所述聚酯聚碳酸酯多醇，可以列举例如使多醇成分、多羧酸成分和碳酸酯化合物同时反应得到的那些，或者使预先合成的聚酯多醇和聚碳酸酯多醇与碳酸酯化合物反应得到的那些，或者使预先合成的聚酯多醇和聚碳酸酯多醇与多醇成分和多羧酸成分反应得到的那些等。

30 作为所述共轭双烯聚合物系多醇或聚烯烃系多醇，可以列举在聚合引发剂的存在下，借助于活性聚合法等，使丁二烯、异戊二烯等共轭双烯或共轭双烯与其它单体聚合后，在聚合活性末端上与环氧化合

物反应而得到的聚异戊二烯多醇、聚丁二烯多醇、聚(丁二烯/异戊二烯)多醇、聚(丁二烯/丙烯腈)多醇、聚(丁二烯/苯乙烯)多醇、或其加氢产物等。共轭双烯聚合物系多醇或聚烯烃系多醇既可以使用1种、也可以并用2种以上。

- 5 所述高分子多醇的分子量在500~10,000的范围内是必要的。通过使用包含由有这样的数均分子量的高分子多醇形成的聚氨酯嵌段(II)的嵌段共聚物(a),可以确实地得到非粘着性、熔体成形性、熔体粘合性等物性优异的热塑性聚合物组合物。高分子多醇的数均分子量较好的是在700~8,000的范围内、更好的是在800~5,000的范围内。
- 10 要说明的是,本说明书中所谓高分子多醇的数均分子量是基于按照JIS K-1577测定的羟基值算出的数均分子量。

作为构成聚氨酯嵌段(II)的链增长剂,可以使用聚氨酯制造中经常使用的链增长剂,但较好的是分子中有2个以上能与异氰酸酯基反应的活泼氢原子的、分子量400以下的低分子化合物。

- 15 作为链增长剂,可以列举例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2,7-二甲基-1,8-辛二醇、2-甲基-1,9-壬二醇、2,8-二甲基-1,9-壬二醇、1,4-二(β-羟基乙氧基)苯、1,4-环己烷二醇、对苯二甲酸二(β-羟基乙酯)、二(羟甲基)苯、1,4-环己烷二甲醇、1,4(或5)-环辛烷二甲醇、3(或4),8(或9)-二(羟甲基)三环(5,2,1,0<sup>2,6</sup>)癸烷等二醇类;肼、乙二胺、丙二胺、二(氨基)苯、异佛尔酮二胺、哌嗪及其衍生物、
- 20 苯二胺、甲苯二胺、己二酰二肼、间苯二甲酰二肼等二酰胺类;氨基乙醇、氨基丙醇等氨基醇类等。这些链增长剂既可以使用1种,也可以并用2种以上。作为链增长剂,即使在上述当中,较好的也是C<sub>2~12</sub>脂肪族二醇,更好的是1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇。

- 30 进而,作为链增长剂,若使用分子内有支链的数均分子量为100~400的脂肪族二醇,则可以得到在常温附近损耗角正切值大且在广阔温度范围内保持大损耗角正切值的减振性能优异的热塑性聚合物组合

物。作为分子内有这样的支链的脂肪族二醇，较好的是有甲基作为侧链的  $C_{5\sim 12}$  脂肪族二醇。

进而，作为构成聚氨酯嵌段 (II) 的有机二异氰酸酯化合物，可以列举聚氨酯制造中惯常使用的有机二异氰酸酯化合物，例如，4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯；六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯等脂肪族或脂环式二异氰酸酯等。有机二异氰酸酯化合物既可以使用 1 种，也可以并用 2 种以上。作为有机二异氰酸酯化合物，即使在这些当中，较好的也是 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯。

关于构成聚氨酯嵌段 (II) 的所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的比例，必须使源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量，以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准，在 1~6.5wt% 的范围内。通过使源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量落入上述范围，可以得到非粘着性、熔体成形性、熔体粘合性等物性优异的热塑性聚合物组合物。源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量，以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准，较好在 1~6wt% 的范围内、更好在 1.3~5.5wt% 的范围内、甚至更好在 1.6~5wt% 的范围内。

聚氨酯嵌段 (II) 的数均分子量较好在 200~300,000 的范围内。通过使用有数均分子量在这样的范围内的聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物 (a)，可以得到非粘着性、熔体成形性、熔体粘合性等各种特性更优异的热塑性聚合物组合物。聚氨酯嵌段 (II) 的数均分子量更好的在 500~150,000 的范围内、甚至更好的在 1,000~100,000 的范围内。

嵌段共聚物 (a) 可以通过，例如，在有与加成聚合系嵌段 (I) 对应的结构而且有能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分 (有机二异氰酸酯化合物、链增长剂、高分子二醇等) 反应的官能基的嵌段共聚物，即含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段并有能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分反应的官能基的嵌段共聚物或其加氢产物 (以下简称为含有官能基的嵌段共聚物) 的存在下进行聚氨酯形成反应，以在含有官能基的嵌段共聚物的主链上形成聚氨酯嵌段 (II)

来制造。此外，嵌段共聚物 (a) 也可以通过使含有官能基的嵌段共聚物和对应于聚氨酯嵌段 (II) 的聚氨酯反应来制造。

5 作为含有官能基的嵌段共聚物所具有的、能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分反应的官能基，例如，作为能与高分子多醇和/或链增长剂反应的基团，可以列举羧基、酸酐基、硫代羧基、异氰酯基等；而作为能与有机二异氰酸酯化合物反应的基团，可以列举羟基、氨基、巯基、羧基、酸酐基、硫代羧基、异氰酸酯基等。含有官能基的嵌段共聚物也可以含有这些官能基中 2 种以上。

10 作为含有官能基的嵌段共聚物所具有的官能基，较好是能与有机二异氰酸酯化合物反应的官能基，从嵌段共聚物 (a) 制造时能进行均匀的聚氨酯形成反应的观点来看，更好的是羟基。

15 进而，在含有官能基的嵌段共聚物中能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分反应的官能基，较好位于该含有官能基的嵌段共聚物的末端。若使用末端有官能基的含有官能基的嵌段共聚物，则制造嵌段共聚物 (a) 时该官能基可通过聚氨酯形成反应参与主链延长。若使用这样得到的嵌段共聚物 (a)，则可以确实地得到非粘着性、熔体成形性、熔体粘

20 合性等物性优异的热塑性聚合物组合物。在含有官能基的嵌段共聚物中能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分反应的官能基的数目，较好的是含有官能基的嵌段共聚物每 1 分子平均 0.6 个以上、更好的是 0.7 个以上。

25 含有官能基的嵌段共聚物的制造方法是没有任何限定的，但可以用例如阴离子型聚合或阳离子型聚合等离子型聚合法、单一部位聚合法、自由基聚合法等来制造。在采用阴离子型聚合法的情况下，可以通过例如用烷基锂化合物等作为聚合引发剂，在正己烷或环己烷等惰性有机溶剂中，使芳香族乙烯基化合物、共轭双烯化合物依次聚合，在达到所希望的分子结构和分子量的时点，添加环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯等有环氧乙烷骨架的化合物； $\epsilon$ -己内酯、 $\beta$ -丙内酯、二甲基丙内酯（新戊内酯）、甲基戊内酯等内酯化合物等，然后添加醇类、羧酸类、水等含有活泼氢的化合物使聚合停止来进行。然后，使  
30 所得到的嵌段共聚物，较好在正己烷、环己烷等惰性有机溶剂中，在由烷基铝化合物和钴、镍等组成的齐格勒催化剂等加氢反应催化剂的存在下，在反应温度 20~150℃、氢气压力 1~150kg/cm<sup>2</sup> 的条件下加

氢，就可以得到加氢产物。此外，如果希望，也可以用马来酸酐等使加氢前或加氢后的嵌段共聚物改性。含有官能基的嵌段共聚物和/或其加氢产物，因其制造步骤而异，也可以包含有芳香族乙烯基聚合物嵌段和共轭双烯聚合物嵌段而没有所述官能基的嵌段共聚物。

5 作为含有官能基的嵌段共聚物，也可以使用市售品。

含有官能基的嵌段共聚物的数均分子量较好在 15,000~300,000 的范围、更好在 20,000~100,000 的范围内。要说明的是，含有官能基的嵌段共聚物的数均分子量是用凝胶渗透色谱法（GPC）以标准聚苯乙烯换算测定的值。

10 此外，含有官能基的嵌段共聚物在 230℃、2.16kg 荷重下测定的熔体流动速率（MFR）较好在 0.01~100g/10min 的范围内。通过使用有这样的熔体流动速率的、有官能基的嵌段共聚物，可以得到非粘着性、熔体成形性、熔体粘合性等物性优异的热塑性聚合物组合物。含有官能基的嵌段共聚物在 230℃、2.16kg 荷重下测定的熔体流动速率  
15 （MFR）更好的是在 0.05~80g/10min 的范围内。要说明的是，含有官能基的嵌段共聚物的熔体流动速率是按照 ASTM D-1238 测定的值。

聚氨酯嵌段（II）或对应于该聚氨酯嵌段的聚氨酯可以利用通常的聚氨酯形成反应，从所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成。

20 当形成聚氨酯嵌段（II）或对应于该聚氨酯嵌段的聚氨酯时，较好以这样的比例使用各成分，使得相对于高分子多醇和链增长剂所具有的活泼氢原子 1 mol 而言，有机二异氰酸酯化合物所具有的异氰酸酯基达到 0.9~1.3mol。若使用有以所述比例使用高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物得到聚氨酯嵌段（II）的嵌段共聚物（a），  
25 则可以得到非粘着性、熔体成形性、熔体粘合性等物性更优异的热塑性聚合物组合物。

进而，当形成聚氨酯嵌段（II）或对应于该聚氨酯嵌段的聚氨酯时，较好以这样的比例使用各成分，使得源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量，以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准，达到 1~6.5wt% 的范围内。  
30

若使用有以所述比例使用高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物得到聚氨酯嵌段（II）的嵌段共聚物（a），则可以得到非粘

着性、熔体成形性、熔体粘合性等物性更优异的热塑性聚合物组合物。源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量，以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准，更好在 1~6wt% 的范围内、甚至更好在 1.3~5.5wt% 的范围内、特别好在 1.6~5wt% 的范围内。

5

作为嵌段共聚物 (a) 的制造方法，以下两者中任何一种方法都是简便的，因而较好：①使含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物反应的方法，或②使高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物反应的方法。

10

作为②的方法中的反应产物，既可以是高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应混合物，也可以是该反应混合物按常法后处理得到的产物。而且，只要是从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的，也可以使用作为市售品可得的聚氨酯作为所述反应产物。

15

高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物，除从这些形成的聚氨酯外，因各成分的使用量、反应率、其它反应条件等而异，还含有未反应的高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物，但在这种情况下，会进行从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的聚氨酯与含有官能基的嵌段共聚物的官能基的反应，以及高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物与含有官能基的嵌段共聚物的官能基的反应。

20

在用上述①的方法制造嵌段共聚物 (a) 的情况下，有官能基的嵌段共聚物与高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的比例，较好的是在〔含有官能基的嵌段共聚物的重量〕：〔高分子多醇的重量 + 链增长剂的重量 + 有机二异氰酸酯化合物的重量〕 = 10 : 90~90 : 10 的范围内、更好在 20 : 80~80 : 20 的范围内、甚至更好在 30 : 70~70 : 30 的范围内。

25

在用上述②的方法制造嵌段共聚物 (a) 的情况下，高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的比例，较好的是在〔含有官能基的嵌段共聚物的重量〕：〔高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物的重量〕 = 10 :

30

90~90:10 的范围内、更好在 20:80~80:20 的范围内、甚至更好在 30:70~70:30 的范围内。

5 这样制造的嵌段共聚物 (a) 有时含有从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的聚氨酯。此外, 也有时含有包含芳香族乙烯基聚合物嵌段和共轭双烯聚合物嵌段且末端有官能基的加成聚合系嵌段共聚物和/或其加氢产物。进而, 因含有官能基的嵌段共聚物的制造步骤而异, 还会含有包含芳香族乙烯基聚合物嵌段和共轭双烯聚合物嵌段而没有官能基的嵌段共聚物。

10 嵌段共聚物 (a) 可以通过, 例如, 将用所述①、②的方法得到的组合物必要时制成粒料、进而粉碎成适当大小, 然后用二甲基甲酰胺等聚氨酯的良溶剂处理, 除去从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯形成的、不与含有官能基的嵌段共聚物反应的聚氨酯(在存在于反应生成物中的情况下), 然后用环己烷等含有官能基的嵌段共聚物的良溶剂处理, 提取、除去未反应的含有官能基的嵌段共聚物和相当  
15 于加成聚合系嵌段 (I) 的聚合物(在存在于反应生成物的情况下), 使残存的固形物干燥来得到。

要说明的是, 在本发明中, 除非损害发明的宗旨, 否则也可以原样使用上述①、②的方法得到的组合物。因此, 本发明的热塑性聚合物组合物除含有嵌段共聚物 (a) 外, 还可以含有所述聚合物或与其同  
20 种的聚合物。即, 本发明的热塑性聚合物组合物可以含有热塑性聚氨酯。作为热塑性聚氨酯, 可以使用从所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的那些, 而且不限于嵌段共聚物 (a) 制造时生成的聚氨酯。

热塑性聚氨酯的含有量, 相对于嵌段共聚物 (a) 100 重量份而言,  
25 较好是 0~1000 重量份、更好是 0~500 重量份、甚至更好是 0~300 重量份。

进而, 本发明的热塑性聚合物组合物可以包含有芳香族乙烯基聚合物嵌段和共轭双烯聚合物嵌段而没有官能基的嵌段共聚物。作为这样的嵌段共聚物, 可以使用作为苯乙烯系弹性体已知的那些, 而不只  
30 限于含有官能基的嵌段共聚物中所含的那些。

有芳香族乙烯基聚合物嵌段和共轭双烯聚合物嵌段而没有官能基的嵌段共聚物的含有量, 相对于嵌段共聚物 (a) 100 重量份而言, 较

好的是 0~500 重量份、更好的是 0~300 重量份。

本发明的热塑性聚合物组合物，除所述嵌段共聚物 (a) 外，还含有从有机锡系化合物、有机钛系化合物和叔胺中选择的至少 1 种化合物 (b)。这样的化合物是一般作为氨基化反应催化剂已知的化合物。

5 在所述化合物中，较好使用有机锡系化合物、有机钛系化合物中的 1 种或 2 种以上，更好使用有机锡系化合物。

作为有机锡系化合物，可以列举例如辛酸锡、一甲基锡巯基乙酸盐、一丁基锡三乙酸盐、一丁基锡一辛酸盐、一丁基锡一乙酸盐、一丁基锡马来酸盐、一丁基锡马来酸苄酯盐、一辛基锡马来酸盐、一辛基锡硫二丙酸盐、一辛基锡三(异辛基硫乙醇酸酯)、一苯基锡三乙酸盐、二甲基锡马来酸酯盐、二甲基锡二(乙二醇-硫代乙醇酸盐)、二甲基锡二(巯基乙酸)盐、二甲基锡二(3-巯基丙酸)盐、二甲基锡二(异辛基巯基乙酸盐)、二丁基锡二乙酸盐、二丁基锡二辛酸盐、二丁基锡二硬脂酸盐、二丁基锡二月桂酸盐、二丁基锡马来酸盐、二丁基锡马来酸盐聚合物、二丁基锡马来酸酯盐、二丁基锡二(巯基乙酸)盐、二丁基锡二(巯基乙酸烷酯)盐、二丁基锡二(3-巯基丙酸烷氧基丁酯)盐、二丁基锡二辛基硫乙醇酸酯盐、二丁基锡二(3-巯基丙酸)盐、二辛基锡马来酸盐、二辛基锡马来酸酯盐、二辛基锡马来酸聚合物、二辛基锡二月桂酸盐、二辛基锡二(异辛基巯基乙酸盐)、二辛基锡二(异辛基硫乙醇酸酯)、二辛基锡二(3-巯基丙酸)盐等羧酸盐或巯基羧酸盐等。作为有机锡系化合物，即使在当中，较好的也是二丁基锡二乙酸盐、二丁基锡二月桂酸盐等二烷基锡二酰化物；二丁基锡二(3-巯基丙酸乙氧基丁酯)盐等二烷基锡二巯基羧酸酯盐等。

25 作为有机钛系化合物，可以列举例如钛酸；钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、钛酸四(2-乙基己酯)、钛酸四硬脂酯等四烷氧基钛化合物；多羟基钛硬脂酸盐等钛酰化物化合物；钛乙酰基乙酸盐、三乙醇胺钛酸盐、乳酸钛铵、乙基乳酸钛、辛二醇钛等钛螯合物化合物等。

30 进而，作为所述叔胺系化合物，可以列举例如三亚乙基二胺、N-甲基-N'-(2-二甲胺基)乙基哌嗪、N-甲基吗啉等环状胺；N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基三胺、N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚丙基三胺等三胺；N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二

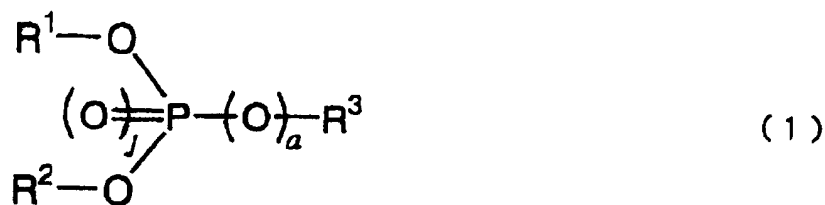
胺、N, N, N', N'-四甲基六亚甲基二胺等二胺；三乙胺等一胺；N, N-二甲基氨基乙醇、N, N, N', N'-四甲基-1,3-二氨基-2-丙醇、N-甲基-N'-(2-羟基乙基)哌嗪等醇胺等。

5 化合物(b)的使用量,以嵌段共聚物(a)的重量为基准,是在0.1 ppm~0.2wt%的范围内。在化合物(b)的使用量以嵌段共聚物(a)的重量为基准不足0.1 ppm的情况下,难以得到熔体成形性、熔体粘性等优异的热塑性聚合物组合物。而在化合物(b)的含有量超过0.2wt%的情况下,所得到的热塑性聚合物组合物的熔体成形性(尤其熔体滞留稳定性)低下。

10 化合物(b)的使用量以嵌段共聚物(a)的重量为基准较好在0.5 ppm~0.02wt%的范围内、更好在1 ppm~0.01 wt%的范围内。

进而,本发明的热塑性聚合物组合物还含有磷系化合物和/或苯酚系化合物(c)。在使用有机锡系化合物或有机钛系化合物作为所述化合物(b)的情况下,较好的是磷系化合物作为化合物(c);在使用叔胺化合物作为化合物(b)的情况下,较好的是苯酚系化合物作为化合物(c)。

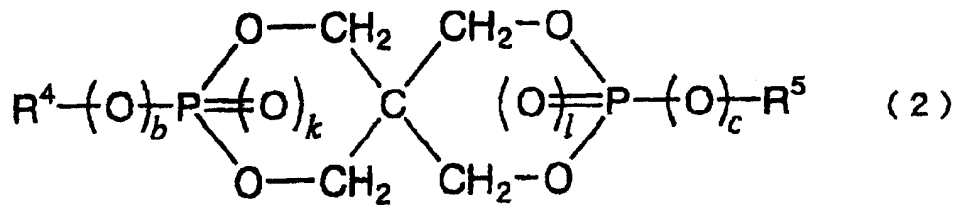
作为所述磷系化合物,较好的是以下通式(1)~(3)所示的化合物:



20

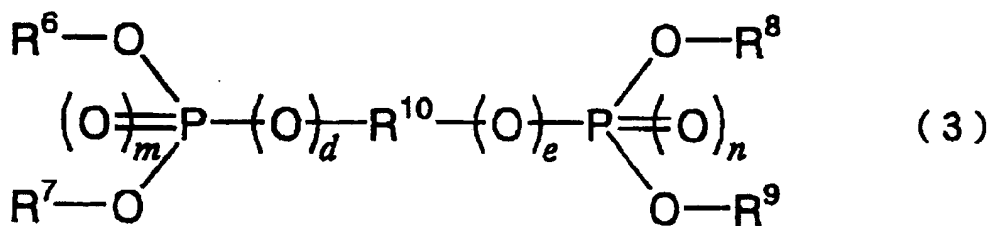
式中, a 和 j 每一个都表示 0 或 1, R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup> 每一个都表示氢原子或一价烷基,但在 a 为 1 的情况下 R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup> 中至少一个是脂肪族烷基或脂环式烷基;

25



式中，b、c、k和l每一个都表示0或1，R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>每一个都表示一价烃基；

5



10 式中，d、e、m和n每一个都表示0或1，R<sup>6</sup>~R<sup>9</sup>每一个都表示一价烃基，R<sup>10</sup>表示二价烃基，但在d和e均为1的情况下R<sup>6</sup>~R<sup>10</sup>中至少一个是脂肪族烃基或脂环式烃基。

这里，作为R<sup>1</sup>~R<sup>9</sup>所示的一价烃基，较好的是C<sub>1~30</sub>烃基，可以列举例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、异辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基、异癸基、十八烷基等脂肪族烃基；环己基等脂环式烃基；苯基、壬基苯基、羟甲苯基、2,4-二叔丁基苯基、2,6-二叔丁基-4-甲基苯基、萘基、苜基、3,5-二叔丁基-4-羟基苜基等芳香族烃基等。芳香族烃基也可以在芳香族环上有卤素原子、烷氧基、苯氧基或羟基等取代基。

20 进而，作为R<sup>10</sup>所示的二价烃基，较好的是C<sub>1~50</sub>的二价烃基，可以列举例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等二价脂肪族烃基；亚环己基等二价脂环式烃基；亚苯基、亚联苯基、4,4'-偏亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯基)、4,4'-偏亚丙基二苯基等二价芳香族烃基等。二价芳香族烃基也可以在芳香环上有卤素原子、烷氧基、苯氧基或羟基等取代基。

作为式 (1) 所示磷化合物, 可以列举例如亚磷酸、磷酸; 亚磷酸甲酯、亚磷酸乙酯、亚磷酸异丙酯、亚磷酸丁酯、亚磷酸 2-乙基己酯、亚磷酸月桂酯、亚磷酸油酯、亚磷酸硬脂酯、亚磷酸苯酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二异丙酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二(2-乙基己酯)、亚磷酸二月桂酯、亚磷酸二油酯、亚磷酸二硬脂酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三辛酯、亚磷酸三(2-乙基己酯)、亚磷酸三壬酯、亚磷酸三(癸酯)、亚磷酸三(十二烷酯)、亚磷酸三(十八烷酯)、亚磷酸三环己酯、亚磷酸二苯酯异辛酯、亚磷酸苯酯二异辛酯、亚磷酸二苯酯异癸酯、亚磷酸苯酯二异癸酯等亚磷酸酯; 磷酸甲酯、磷酸乙酯、磷酸异丙酯、磷酸丁酯、磷酸 2-乙基己酯、磷酸月桂酯、磷酸油酯、磷酸硬脂酯、磷酸苯酯、磷酸二甲酯、磷酸二乙酯、磷酸二异丙酯、磷酸二丁酯、磷酸二(2-乙基己酯)、磷酸二月桂酯、磷酸二油酯、磷酸二硬脂酯、磷酸二苯酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三(2-乙基己酯)、磷酸三癸酯、磷酸三(十二烷酯)、磷酸三(十八烷酯)、磷酸三环己酯等磷酸酯; 苯基亚膦酸二甲酯、苯基亚膦酸二乙酯、苯基亚膦酸二丁酯、苯基亚膦酸二辛酯、苯基亚膦酸二(十二烷酯)、苯基亚膦酸二(十八烷酯)、苯基亚膦酸二环己酯、苯基亚膦酸二苯酯等亚膦酸衍生物二酯; 苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯、苯基膦酸二丁酯、苯基膦酸二辛酯、苯基膦酸二(十二烷酯)、苯基膦酸二(十八烷酯)、苯基膦酸二环己酯、苯基膦酸二苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯等膦酸衍生物二酯等。

作为式 (2) 所示的磷化合物, 可以列举例如二亚磷酸二(十二烷酯)季戊四醇酯、二亚磷酸二(十八烷酯)季戊四醇酯、二亚磷酸二(壬基苯酯)季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,4-二叔丁基苯酯)季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酯)季戊四醇酯等亚磷酸三酯; 二磷酸二(十八烷酯)季戊四醇酯等磷酸三酯等。

进而, 作为式 (3) 所示的磷化合物, 可以列举例如二亚磷酸 4,4'-偏亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酯)四(十三烷酯)、二亚磷酸 4,4'-偏亚丙基二苯酯四(十三烷酯)等亚磷酸三酯; 4,4'-亚联苯基二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯酯)等亚膦酸衍生物二酯等。

作为磷系化合物，可以使用上述化合物中的1种或2种以上。

作为磷系化合物，即使在上述化合物中，较好的也是磷酸酯、磷酸衍生物的二酯，特别好的是磷酸月桂酯、磷酸油酯、磷酸硬脂酯、磷酸二月桂酯、磷酸二油酯、磷酸二硬脂酯、磷酸三(2-乙基己酯)、  
5 二磷酸二(十八烷酯)季戊四醇酯、苯基磷酸二乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯等。

作为所述苯酚系化合物，可以列举例如2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、丙烯酸2-丁基-6-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-4-甲基苯酯、丙烯酸2-[1-(2-羟基-3,5-二戊基苯基)乙基]-4,6-二戊基苯酯、4,4'-偏亚丁基二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫二(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、3,9-二{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基苄基)丙酰氧基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8-10-四氧杂螺[5,5]十一碳烯、二[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苄基)丙酸]三甘醇酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷、1,3,5-三(叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、2,2'-亚甲基二(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷等受阻苯酚系化合物；2-羟基-4-辛基二苯酮、2-羟基-4-十二烷氧基二苯酮、2-羟基-4-苄氧基二苯酮、  
20 二(5-苯甲酰基-4-羟基-2-甲氧基苄基)甲烷等羟基二苯酮系化合物；2-[2'-羟基-3'-(3'',4'',5'',6''-四氢邻苯二甲酰亚胺基甲基)-5'-甲基苄基]苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苄基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苄基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔戊基苄基)苯并三唑、2-[2-羟基-3,5-二( $\alpha$ , $\alpha$ -二甲基苄基)苄基]-2H-苯并三唑、2,2'-亚甲基二{4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-[(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]}等羟基苯并三唑系化合物；4-叔丁基苄基水杨酸等水杨酸系化合物；4-叔丁基对羟苯甲酸苯酯等羟苯甲酸系化合物；3,4-二羟基苯甲酸辛酯等儿茶酚系化合物；3,5-二羟基苯甲酸辛酯等间苯二酚系化合物；4,4'-二辛基-2,2'-联苯酚等联苯酚系化合物；2,2'-联萘酚等联萘酚系化合物等。作为苯酚系化合物，可以使用上述化合物中的1种或2种以上。

化合物(c)的使用量以嵌段共聚物(a)的重量为基准是在1 ppm~2wt%的范围内。在化合物(c)的使用量以嵌段共聚物(a)的重量为基准不足1 ppm的情况下,所得到的热塑性聚合物组合物的熔体成形性(尤其熔体滞留稳定性)低下。另一方面,化合物(c)的使用量以嵌段共聚物(a)的重量为基准超过2wt%的情况下,不仅损害从热塑性聚合物组合物得到的成形品的表面状态,而且也有导致本发明的热塑性聚合物组合物尤其在用于层压构造体等成形品的制造的情况下熔体粘合性降低的倾向。

化合物(c)的使用量以嵌段共聚物(a)的重量为基准较好在5 ppm~0.2wt%的范围内、更好在10 ppm~0.1wt%的范围内。

化合物(c)与化合物(b)的比例,在使用磷系化合物作为化合物(c)的情况下,相对于化合物(b)的金属原子1 mol或氮原子1 mol而言,较好以使磷系化合物中的磷原子在0.1~500mol的范围内使用,更好在0.2~200mol的范围内使用,甚至更好在0.5~100mol的范围内使用。

进而,在使用所述苯酚系化合物作为化合物(c)的情况下,相对于化合物(b)的金属原子1 mol或氮原子1 mol而言,较好以使苯酚系化合物的羟基在1~5000mol的范围内使用,更好在2~2000mol的范围内使用,甚至更好在5~1000mol的范围内使用。

本发明的热塑性聚合物组合物,在不损害本发明的效果的范围内,必要时,也可以含有与嵌段共聚物(a)不同的、选自苯乙烯系聚合物或烯烃系聚合物的聚合物(d)。聚合物(d)的使用量,以嵌段共聚物(a)的重量为基准,通常在1~1000wt%的范围内。通过配合聚合物(d),有时可以进一步提高所得到的热塑性聚合物组合物的非粘着性、熔体成形性和熔体粘合性。

作为所述苯乙烯聚合物,较好采用含有10wt%以上源于苯乙烯系单体的结构单元的聚合物,更好采用含有50wt%以上源于苯乙烯系单体的结构单元的聚合物。作为苯乙烯系单体,可以列举苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯等。苯乙烯系聚合物有源于所述苯乙烯系单体中1种或2种以上的结构单元。进而,苯乙烯系聚合物,在有源于所述苯乙烯系单体的结构单元的同时,只要是在90wt%以下、较好在50wt%以下,也可以有源于其

它乙烯基系单体的结构单元。作为其它乙烯基系单体，可以列举例如丙烯腈、甲基丙烯腈等氰基化乙烯基单体；丙烯酸或甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、异丁酯、己酯、2-乙基己酯、十二烷酯、十八烷酯等  $C_{1\sim 18}$  烷酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的乙二醇酯、丙二醇酯、丁二醇酯等二醇酯；乙酸或丙酸等  $C_{1\sim 6}$  羧酸的乙烯酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等不饱和羧酸；马来酸酐等不饱和羧酸的酐；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺等（甲基）丙烯酰胺类；马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等有 N-取代的马来酰亚胺类；丁二烯、异戊二烯等共轭双烯等。苯乙烯系聚合物可以有源于这些乙烯基系单体中 1 种或 2 种以上的结构单元。

此外，作为烯烃系聚合物，可以列举乙烯、丙烯、丁烯等烯烃的均聚物，从所述烯烃中 2 种以上形成的烯烃共聚物，或者所述烯烃中 1 种或 2 种以上与其它乙烯基系单体中 1 种或 2 种以上的共聚物。作为这种烯烃系聚合物的具体例，可以列举低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-双烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、丙烯-丙烯酸共聚物、丙烯-马来酸酐共聚物等。烯烃系聚合物可以使用所述烯烃均聚物和烯烃共聚物中 1 种或 2 种以上。

进而，本发明的热塑性聚合物组合物，在不损害本发明的效果的范围内，必要时，也可以含有热固性聚氨酯树脂；聚酰胺树脂；聚酯树脂；聚偏二氯乙烯树脂；聚氯乙烯系树脂；聚碳酸酯树脂；丙烯酸树脂；聚甲醛树脂；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化产物；芳香族乙烯基化合物与从氰基化乙烯基化合物和烯烃化合物中选择的至少一种的共聚物的树脂。进而，必要时，还可以含有石蜡系油等增塑剂、着色剂、阻燃剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、耐水解性增强剂、防霉剂、抗菌剂、稳定剂等各种添加剂；玻璃纤维、聚酯纤维等各种纤维；滑石、硅石、木粉等填充剂；各种偶合剂等中任意成分。

本发明的热塑性聚合物组合物要求在荷重 490.3 N (50kgf)、200℃的条件下在氨基键达到离解平衡的时点热塑性聚合物组合物的熔体粘度 ( $\eta_{a1}$ ) 与在荷重 490.3 N (50kgf)、200℃的条件下滞留时间达到

60分钟时热塑性聚合物组合物的熔体粘度 ( $\eta_{a_2}$ ) 的比率  $R$  ( $\eta_{a_2}/\eta_{a_1}$ ) 在 0.9~1.4 的范围内。在比率  $R$  满足上述关系的情况下, 本发明的热塑性聚合物组合物有良好的熔体成形性、尤其熔体滞留稳定性。

5 所述比率  $R$  ( $\eta_{a_2}/\eta_{a_1}$ ) 较好在 0.95~1.3 的范围内、更好在 0.97~1.2 的范围内。

熔体粘度的比率  $R$  可以通过调整化合物 (b) 与化合物 (c) 的使用比例、热塑性聚合物组合物制造时化合物 (b) 和 (c) 的添加方法等来设定在所希望的范围内。

10 本发明的热塑性聚合物组合物可以使用所述嵌段共聚物 (a)、化合物 (b) 和 (c)、以及必要时使用的聚合物 (d) 或其它成分来制备, 但由于必须使熔体粘度的比率  $R$  落入所述范围, 因而推荐在化合物 (b) 的存在下进行嵌段共聚物 (a) 的制造、然后添加化合物 (c) 的制备方法。其中, 以下所示方法 A 或方法 B 是简便的、理想的。

15 方法 A 使所述含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物在化合物 (b) 的存在下反应, 向所得到的生成物中添加化合物 (c)。

方法 B 使高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与所述含有官能基的嵌段共聚物在化合物 (b) 的存在下反应, 向所得到的生成物中添加化合物 (c)。

20 在方法 A 中, 化合物 (b) 较好的是在含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应开始时就全部存在于反应体系中, 但也可以在含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应开始后添加到反应体系中。此外, 化合物 (b) 也可以是在含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应开始时使用量的一部分存在于反应体系中、在反应开始后将其余部分添加到反应体系中。化合物 (b) 既可以单独添加, 也可包含在含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物等原料中的 1 种或 2 种以上中。即使在这样的方法中, 较好的也是包含在分子多醇中。

30 此外, 化合物 (c) 较好的是在含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物反应得到的生成物达到所希望的品质 (尤其熔体粘度) 之后添加。进而, 希望时使用的聚合物 (d)

或其它添加成分也可以在含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应开始时，或反应进行中、或化合物 (c) 添加后的任何阶段配合。

5 进而，在方法 B 中，化合物 (b) 较好的是在高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的反应开始时就全部存在于反应体系中，但也可以在该反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的反应开始时使用量的一部分存在于反应体系中、在反应开始后将其余部分添加到反应体系中。此外，化合物 (b) 10 既可以单独添加到反应体系中，也可以包含在该反应产物或含有官能基的嵌段共聚物等中。即使在这样的方法中，较好的也是包含在分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物中，更好的是包含在形成该反应产物的高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物等原料中的 1 种或 2 种以上中。特别好的是包含在分子多醇中。

此外，同方法 A 一样，化合物 (c) 较好也是在分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物 15 反应得到的生成物达到所希望的品质（尤其熔体粘度）之后添加。进而，希望时使用的聚合物 (d) 或其它添加成分也可以在分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的反应开始时、或反应进行中、或化合物 (c) 添加后的任何阶段 20 配合。

在采用所述方法 A 和 B 中任何一种方法的情况下，化合物 (b) 的使用量都是以含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量或高分子多醇、链增长剂和有机二 25 异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的合计重量为基准较好在 0.1 ppm~0.2wt% 的范围内、更好在 0.5 ppm~0.02wt% 的范围内、甚至更好在 1 ppm~0.01wt% 的范围内。此外，化合物 (c) 的添加量都是以含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量或高分子多醇、链增长剂和有机二 30 异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的合计重量为基准较好在 1 ppm~2wt% 的范围内、更好在 5 ppm~0.2wt% 的范围内、甚至更好在 10 ppm~0.1wt% 的范围内。

本发明的热塑性聚合物组合物的制造可以采用已知的氨酯化技术

进行，也可以采用预聚物法或一步法中任何一种方法进行。

作为能采用的聚氨酯形成反应的具体例，可以列举以下〔1〕～〔6〕的方法。

〔1〕使含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和化合物 (b) 混合，在例如 40～100℃加热，向所得到的混合物中以能使该混合物中的活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好达到 1 : 0.9～1.3 的数量添加有机二异氰酸酯化合物，短时间搅拌后，在例如 80～200℃加热以实施聚氨酯形成反应，然后添加化合物 (c)，进而，在例如 50～160℃短时间搅拌，来制造热塑性聚合物组合物的方法〔方法 A〕。

〔2〕使含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物和化合物 (b) 以能使活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好达到 1 : 0.9～1.3 的数量混合，在例如 180～260℃的高温混练，以实施聚氨酯形成反应，然后添加化合物 (c)，来制造热塑性聚合物组合物的方法〔方法 A〕。

〔3〕向多螺杆螺杆型挤塑机等挤塑机中连续地供给高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物和化合物 (b)，在例如 90～260℃加热，以能使反应体系中的活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好达到 1 : 0.9～1.3 的数量连续地供给含有官能基的嵌段共聚物，在例如 180～260℃的高温连续熔融聚合以实施聚氨酯形成反应，然后添加化合物 (c)，来制造热塑性聚合物组合物的方法〔方法 B〕。

〔4〕向多螺杆螺杆型挤塑机等挤塑机中以能使活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好在 1 : 0.9～1.3 的数量连续地供给含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物和化合物 (b)，在例如 180～260℃的高温连续熔融聚合以实施聚氨酯形成反应，然后添加化合物 (c)，来制造热塑性聚合物组合物的方法〔方法 A〕。

〔5〕向多螺杆螺杆型挤塑机等挤塑机中连续地供给含有官能基的嵌段共聚物、聚氨酯（市售品等）和化合物 (b)，在例如 180～260℃的高温反应，然后添加化合物 (c)，来制造热塑性聚合物组合物的方法〔方法 B〕。

〔6〕将含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物和化合物 (b) 以能使活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好达到 1 : 0.9～1.3 的数量添加到有机溶剂中，以在有机溶剂中

实施聚氨酯形成反应，然后添加化合物(c)，来制造热塑性聚合物组合物的方法〔方法A〕。

即使在这些方法中，较好的也是不使用有机溶剂的所述〔1〕～〔5〕的方法，特别是所述〔3〕～〔5〕的使用挤塑机的连续制造方法，由于能高效率地制造目标热塑性聚合物组合物，因而是所希望的。

如果使用本发明的热塑性聚合物组合物，则可以用注塑成形、挤塑成形、吹胀成形、吹塑成形、压延成形、压塑成形、浇铸成形等任意一种成形方法，圆滑地制造各种成形品。

本发明的热塑性聚合物组合物是非粘着性的，而且是熔融状态下的热稳定性优异的。如果使用本发明的热塑性聚合物组合物，则即使例如在用注塑成形等方法制造成形品时熔体滞留时间偏长也不会发生欠注射（填充不足）、毛刺、凹陷、焦烧迹印、流痕等不良现象，成形品与金属模具的脱模良好，因而可以高生产率地制造高品质的成形品。此外，如果使用本发明的热塑性聚合物组合物，则即使例如在用挤塑成形等方法制造薄膜或片材时熔体滞留时间偏长也不会发生挤出压力波动或厚度变异等不良现象，确保了挤出稳定性，从而可以高生产率地制造高品质的薄膜或片材。

此外，用本发明的热塑性聚合物组合物进行所述注塑成形、挤塑成形、其它成形而得到的成形品、片材、薄膜等各种成形品是非粘着性的，是耐热性、断裂拉伸强度或断裂拉伸伸长率等所代表的力学特性、耐油性、耐水性、弹性回复性等特性优异的，是残留应变小、且有适度柔软性的，而且有平滑表面、表面状态也良好的，因而，灵活利用这些特性，可以用于例如传送带、各种键盘、层压品、各种容器用薄膜或片材、软管材、硬管材、汽车零部件、机械零部件、鞋底、表带、填充材料、减振材料等各种用途。

进而，本发明的热塑性聚合物组合物兼备所述特性，对各种材料有高的熔体粘合性，对极性低的树脂和极性高的树脂两者都有熔体粘合性。因此，本发明的热塑性聚合物组合物可有效地用于各种复合成形体的制造。

作为使用本发明的热塑性聚合物组合物形成的复合形体，虽然没有任何限定，但是以薄膜、片材等层压构造体为代表的，可以列举例如，由本发明的热塑性聚合物组合物的一个树脂层与另一种材料的

一层层压的 2 层构造体，在另一种材料的 2 个表面层（表里面层）之间存在着本发明的热塑性聚合物组合物的树脂层作为中间层的 3 层构造体，在另一种材料的一层的表里面上各层压本发明的热塑性聚合物组合物的一个树脂层的 3 层构造体，由本发明的热塑性聚合物组合物的树脂层与另一种或两种以上材料的层交互层压成 4 层以上的多层构造体等。

作为与由本发明的热塑性聚合物组合物制成的树脂层层压的所述另一种材料，可以列举除本发明的热塑性聚合物组合物外的其它各种热塑性树脂或其组合物、热固性树脂、纸、布帛、金属、材料、陶瓷等。

作为所述复合成形体的制法，可以采用例如用本发明的热塑性聚合物组合物熔体被覆所述另一种材料来制造复合成形体的方法，在 2 层以上另一种材料之间在熔融下导入本发明的热塑性聚合物组合物并使之粘合、一体化的方法，在另一种材料配置于（插入）金属模型内的状态下使本发明的热塑性聚合物组合物在熔融下填充到金属模型内并使之粘合、一体化的方法，在另一种材料有热塑性的情况下将本发明的热塑性聚合物组合物与另一种材料共挤塑成形而使之粘合、一体化的方法等。

本发明的热塑性聚合物组合物，如上所述，对极性低的树脂和极性高的树脂两者都显示出良好的熔体粘合性，对极性低的树脂的熔体粘合性尤其优异。本发明的热塑性聚合物组合物可以与例如聚苯乙烯系树脂；聚烯烃系树脂；聚氨酯树脂；聚酰胺树脂；聚酯树脂；聚偏二氯乙烯树脂；聚氯乙烯系树脂；聚碳酸酯树脂；丙烯酸树脂；聚甲醛树脂；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物；芳香族乙烯基化合物与从氰基化乙烯基化合物、共轭双烯化合物和烯烃化合物中选择的至少一种的共聚物等的树脂或含有该树脂的组合物熔体粘合而形成各种复合形体。

虽然没有任何限定，但使用本发明的热塑性聚合物组合物得到复合形体可以用于，例如，仪表板、中央面板、中央控制箱、门边封、支柱、辅助手柄、驾驶盘、气囊盖等汽车用内装修部件；保护器模塑件、保险杠等汽车外装修部件；真空吸尘器消音器、电冰箱门挡、照像机把手、电动工具把手、遥控开关、办公自动化设备的各种 key tops

等家电部件；游泳护目镜等体育用品；各种盖；有以耐摩耗性、密闭性、隔音性、防振性等为目的的各种填料的工业零部件；卷曲缆式电线被覆；食品用、医疗用、农业用包装用等各种薄膜；壁纸、化妆板等建材；带材、软管材、硬管材、垫材、片材、消音齿轮等电器、电子部件等中。

此外，本发明的热塑性聚合物组合物可以作为热熔体粘合剂原样保存、流通、销售。进而，本发明的热塑性聚合物组合物必要时可以作为热熔体粘合剂用于各种制品或所述各种复合成形体的制造。

在使用本发明的热塑性聚合物组合物制成的热熔体粘合剂中，其形态没有特别限制，可以呈例如粒料等粒状体、棒状体、薄膜、片材、板状体等任意形状。

### 实施例

以下用实施例具体地说明本发明，但本发明不受这些实施例的任何限定。

要说明的是，在实施例和比较例中，热塑性聚合物组合物的熔体粘度（熔体滞留稳定性）、挤塑成形性（薄膜的制造状态和表面状态）、注塑成形性（成形物的表面状态）的这连续的成形性、以及层压构造体中的粘合强度或涂料的附着性评价，是用以下方法测定或评价的。

#### 20 (1) 熔体粘度（熔体滞留稳定性）

在 1333.2 Pa (10 Torr) 以下的压力下、在 80℃ 减压干燥 1 小时的热塑性聚合物组合物的熔体粘度是使用高化式流动试验仪〔岛津制作所制；毛细管流变计 CFT-500 D (喷嘴尺寸：直径 1 mm × 长度 10 mm)〕测定的。在荷重 490.3 N (50 kgf)、200℃ 的条件下改变滞留时间，在若干点上测定热塑性聚合物组合物的熔体粘度，将熔体粘度对滞留时间作图，从这个曲线图上求出相对于滞留时间而言熔体粘度几乎无变化时的熔体粘度，以此作为氨酯键达到离解平衡时的熔体粘度 ( $\eta_{a_1}$ )。进而，测定在荷重 490.3 N (50 kgf)、200℃ 的条件下滞留时间达到 60 分钟的时点的熔体粘度 ( $\eta_{a_2}$ )。

30 用以下公式求出熔体粘度比率，作为熔体滞留稳定性的指标。若此值在 0.9~1.4 的范围内，则可以抑制氨酯键离解反应或副反应等，是熔体滞留稳定性优异的。

熔体粘度比率 (R) =  $\eta_{a_2}/\eta_{a_1}$

### (2) 层压构造体制造时的挤塑成形性

用3台挤塑机、以3种树脂为1组导入共同模头 ( $\varnothing 25\text{mm}$ 、机筒温度  $190\sim 245^\circ\text{C}$ 、模头温度  $230^\circ\text{C}$ )，在其内部使树脂在熔融状态下彼此层压一体化之后，挤出到  $60^\circ\text{C}$  的辊上冷却，制造由最外层 ( $50\mu\text{m}$ ) / 粘合层 ( $10\mu\text{m}$ ) / 中间层 ( $50\mu\text{m}$ ) / 粘合层 ( $10\mu\text{m}$ ) / 最外层 ( $50\mu\text{m}$ ) 组成的5层层压构造体。在观察挤出量为  $4\text{kg/hr}$  (辊筒卷绕速度约  $2\text{m/分}$ ) 和  $10\text{kg/hr}$  (辊筒卷绕速度为  $5\text{m/分}$ ) 时得到的层压构造体的状态的同时，观察卷绕的层压构造体的平滑性。评价基准显示如下。

#### 10 挤塑成形性的评价基准

O: 以挤出量  $4\text{kg/hr}$  和  $10\text{kg/hr}$  挤出的层压构造体均不发生凹凸或弯曲等不良现象，有平滑的表面，且制造时可以正常卷绕。

$\Delta$ : 以挤出量  $4\text{kg/hr}$  挤出的层压构造体不发生凹凸或弯曲等不良现象，有平滑的表面，且制造时可以正常卷绕。而以挤出量  $10\text{kg/hr}$  挤出的层压构造体多少发生一些凹凸或弯曲等不良现象或多少损害一些表面平滑性，但制造时仍可卷绕。

$\times$ : 以挤出量  $4\text{kg/hr}$  挤出的层压构造体多少发生一些凹凸或弯曲等不良现象或多少损害一些表面平滑性，但制造时仍可卷绕。而以挤出量  $10\text{kg/hr}$  挤出的层压构造体出现凹凸或弯曲、表面不平滑、且制造时不可能正常卷绕。

### (3) 层压构造体制造时的注塑成形性

用表面加工成镜面的金属模型，在该金属模型内预先配置树脂板 (最外层) [直径  $120\text{mm}$ ，厚度  $1\text{mm}$ ]，在此注塑 (料筒温度  $200\sim 220^\circ\text{C}$ 、金属模型温度  $40^\circ\text{C}$ ) 实施例或比较例得到的热塑性聚合物组合物，制造一种在树脂板一方的表面上层压一层热塑性聚合物 (粘合层) 的层压构造体 (直径  $120\text{mm}$ ，层压构造体厚度  $2\text{mm}$ )，观察所得到的层压构造体的表面状态。评价基准显示如下。

#### 注塑成形性的评价基准

O: 层压构造体的整个表面都是平滑的，也观察不到流痕。  
 $\Delta$ : 层压构造体的部分表面发生流痕，观察到若干不平滑的部分。  
 $\times$ : 层压构造体的整个表面都发生流痕，而且表面出现凹凸。

### (4) 挤塑成形或注塑成形中的连续成形性

连续进行上述 (2) [挤塑成形] 或 (3) [注塑成形] 所示的层压构造体制造, 测定由于成形品表面上发生挤出压力波动、欠注射 (填充不足)、毛刺、凹陷、焦烧迹印、流痕等不良现象或由于失去表面平滑性 (厚度均一性) 而不能连续地生产高品质成形品的时间。评价基准显示如下。

挤塑成形或注塑成形中连续成形性的评价基准

O: 可以连续成形 72 小时以上。

Δ: 可以连续成形 24 小时以上~不到 72 小时。

×: 在 24 小时以内发生不良现象。

10 (5) 层压构造体中的粘合强度

使用以下实施例或比较例得到的热塑性聚合物组合物, 从以上述 (2) 或 (3) 所示的方法制造的层压构造体 [用挤塑成形法制造的由最外层 (50μm) / 粘合层 (10μm) / 中间层 (50μm) / 粘合层 (10μm) / 最外层 (50μm) 组成的 5 层层压构造体, 或用注塑成形法制造的 2 层  
15 层压构造体 (直径 120mm、厚度 2mm)] 切出试片 (尺寸: 1 cm × 8cm), 使用岛津制作所制 “Autograph 测定装置 IS-500 D”, 在室温下, 在拉伸速度 300mm/分的条件下进行 180 度剥离试验, 测定最外层或中间层与粘合层 (热塑性聚合物组合物层) 的界面粘合强度。

要说明的是, 测定最外层与粘合层或中间层与粘合层的粘合强度  
20 时, 在层间粘合极其牢固、各层间的剥离无法进行、因而不能进行粘合强度测定的情况下, 评价为 “不能剥离”。而当所述各层间的粘合非常薄弱、可以容易地用手剥离时, 则评价为 “剥离”。

(6) 涂料的附着性评价

在用上述 (3) 所示方法制造的层压构造体 (直径 120mm、厚度  
25 2mm) 的粘合层 (热塑性聚合物组合物层) 的表面上涂布二液型有机溶剂系聚氨酯涂料 [关西 Paint 公司制, “Retan PG 80” (商品名)], 在 100℃、15 分钟的条件硬化。然后用切刀在硬化的涂膜上以 1 mm 间隔切成方格, 使得能形成 100 个棋盘目, 在其上充分压粘赛璐玢胶带之后, 与涂膜面保持约 30 度角朝自己一边迅速拉剥, 观察切成棋盘  
30 目部分的状态。记录没有剥离的棋盘目数目, 进行涂料附着性的评价。

以下显示以下参考例、实施例和比较例中使用的化合物的缩略号和物性。

〔含有官能基的嵌段共聚物〕

### TPS-1

由聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段组成、末端有羟基的三嵌段共聚物的加氢产物〔每1分子的平均官能基数0.7, 苯乙烯含有量30wt%, 数均分子量50,000, 聚异戊二烯嵌段的加氢率90%, 聚异戊二烯嵌段中的1,4-结合量45mol%、1,2-结合与3,4-结合的合计量55mol%, 熔体流动速率(230℃、2.16kg荷重)13g/10min〕。

TPS-1含有分子的一个末端有羟基的嵌段共聚物〔HVSIS-OH-1; 有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的三嵌段共聚物的加氢产物, 数均分子量50,000, 苯乙烯含有量30wt%, 聚异戊二烯嵌段的加氢率90%, 聚异戊二烯嵌段中的1,4-结合量45mol%、1,2-结合与3,4-结合的合计量55mol%〕和分子内没有羟基的嵌段共聚物〔HVSIS-1; 有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的三嵌段共聚物的加氢产物, 数均分子量50,000, 苯乙烯含有量30wt%, 聚异戊二烯嵌段的加氢率90%, 聚异戊二烯嵌段中的1,4-结合量45mol%、1,2-结合与3,4-结合的合计量55mol%〕〔HVSIS-OH-1/HVSIS-1=7/3(摩尔比)〕。

### TPS-2

由聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段组成、末端有羟基的三嵌段共聚物的加氢产物〔每1分子的平均官能基数0.8, 苯乙烯含有量25wt%, 数均分子量80,000, 聚异戊二烯嵌段中的加氢率85%, 聚异戊二烯嵌段中的1,4-结合量45mol%、1,2-结合与3,4-结合的合计量55mol%, 熔体流动速率(230℃、2.16kg荷重)6g/10min〕。

TPS-2含有分子的一个末端有羟基的嵌段共聚物〔HVSIS-OH-2(有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的三嵌段共聚物的加氢产物, 数均分子量80,000, 苯乙烯含有量25wt%, 聚异戊二烯嵌段中的加氢率85%, 聚异戊二烯嵌段中的1,4-结合量45mol%、1,2-结合与3,4-结合的合计量55mol%)〕和分子内没有羟基的嵌段共聚物〔HVSIS-2(有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的三嵌段共聚物的加氢产物, 数均分子量80,000, 苯乙烯含有量25wt%, 聚异戊二烯嵌段中的加氢率85%, 聚异戊二烯嵌段中的1,4-结合量45mol%、1,2-结合与3,4-结合的

合计量 55mol%) ] [HVSIS - OH - 2/HVSIS - 2 = 8/2 (摩尔比)]。

要说明的是, TPS - 1 和 TPS - 2 分别是按照特开平 7 - 118492 号公报的参考例 2 记载的方法, 使苯乙烯和异戊二烯在有四甲基乙二胺存在的环己烷中用仲丁基锂聚合、再添加环氧乙烷来制造分子链末端  
5 有羟基的聚合物、用齐格勒系催化剂使该聚合物加氢来制造的。

### TPS - 3

有聚苯乙烯嵌段 - 聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段 - 聚苯乙烯嵌段型的结构、分子的一个末端有羟基的三嵌段共聚物的加氢产物 [数均分子量 50,000, 苯乙烯含有量 30wt%, 聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段中的  
10 加氢率 98%, 异戊二烯与丁二烯的比率 50/50 (摩尔比), 聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段中的 1, 2 - 结合与 3, 4 - 结合的合计量 8mol%, 每 1 分子的平均羟基数为 0.9 个]。

TPS - 3 含有分子的一个末端有羟基的嵌段共聚物 [SEEPS - OH [有聚苯乙烯嵌段 - 加氢聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段 - 聚苯乙烯嵌段  
15 型结构的三嵌段共聚物的加氢产物, 数均分子量 50,000, 苯乙烯含有量 30wt%, 聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段中的加氢率 98%, 异戊二烯与丁二烯的比率 50/50 (摩尔比), 聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段中的 1, 2 - 结合与 3, 4 - 结合的合计量 8mol%]] 和分子内没有羟基的嵌段共聚物 [SEEPS [有聚苯乙烯嵌段 - 加氢聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段 -  
20 聚苯乙烯嵌段型结构的三嵌段共聚物的加氢产物, 数均分子量 50,000, 苯乙烯含有量 30wt%, 聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段中的加氢率 98%, 异戊二烯与丁二烯的比率 50/50 (摩尔比), 聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段中的 1, 2 - 结合与 3, 4 - 结合的合计量 8mol%]] [SEEPS - OH/SEEPS = 9/1 (摩尔比)]。

25 要说明的是, TPS - 3 是按照特开平 10 - 139963 号公报的参考例 1 记载的方法、以苯乙烯、异戊二烯和丁二烯为原料制造的。

[高分子多醇]

### POH - 1

30 使 3 - 甲基 - 1, 5 - 戊二醇与己二酸反应制造的、数均分子量 1, 500 的聚酯二醇 [KURARAY 公司制 "Kuraray Polyol P - 1500" (商品名)]。

POH-2

使 3-甲基-1,5-戊二醇与己二酸反应制造的、数均分子量 3,500 的聚酯二醇〔KURARAY 公司制“Kuraray Polyol P-3500”（商品名）〕。

5 POH-3

数均分子量 2,000 的聚四亚甲基二醇〔三菱化学公司制“PTMG2000”（商品名）〕。

〔链增长剂〕

BD: 1,4-丁二醇

10 MPD: 3-甲基-1,5-戊二醇

〔有机二异氰酸酯化合物〕

MDI: 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯

〔化合物 (b)〕

CAT-1: 二丁基锡二乙酸盐

15 CAT-2: 钛酸四异丙酯

〔化合物 (c)〕

INACT: 磷酸二硬脂酯

〔层压用树脂〕

20 PP: 聚丙烯〔Grand Polymer 公司制“Grand Polypro F109BB”（商品名）〕

TPU: 热塑性聚氨酯〔KURARAY 公司制“KURAMIRON 8170”（商品名）〕

实施例 1

(1) (热塑性聚合物组合物的制造)

25 含有二丁基锡二乙酸盐 (CAT-1) 10ppm 的高分子多醇 (POH-1)、链增长剂 (BD) 和有机二异氰酸酯化合物 (MDI), 以 POH-1: BD: MDI 的摩尔比为 1.0: 3.5: 4.5 (氮原子含有率为 4.3wt%) 并使这些的合计供给量能达到 90g/min 的方式, 连续供给到以同轴方向旋转的双螺杆螺杆型挤塑机 (Ø30mm, L/D = 36, 加热区分成前部、中部、后部三个区域) 的加热区前部, 以 260℃ 的连续熔融聚合实施聚氨酯形成反应。嵌段共聚物 (TPS-1) 以能达到 110g/min 的方式连续供给到所述双螺杆螺杆型挤塑机的加热区中部, 与所述聚氨酯形成反应得到

30

的反应混合物反应。

然后，向所述双螺杆螺杆型挤塑机的后部添加磷酸二硬脂酯 (INACT) (供给量 0.013g/min)，所得到的热塑性聚合物组合物熔体以线材状连续挤出到水中，然后用切粒机切断，得到粒料。所得到的粒料在 80℃除湿干燥 4 小时，得到热塑性聚合物组合物 1。用所述方法测定热塑性聚合物组合物 1 的熔体粘度，求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )，如以下表 1 中所述。

取热塑性聚合物组合物 1 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后，用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-1 和 HVSIS-1，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 1。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果，表明嵌段共聚物 1 是由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕2 个和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕1 个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时，聚氨酯为 195 重量份、HVSIS-OH-1 为 0 重量份、HVSIS-1 为 88 重量份、所述三嵌段共聚物为 150 重量份。进而，热塑性聚合物组合物 1 中的 CAT-1 和 INACT 含有量当以进料量为基准计算时，相对于组合物总量而言，是 CAT-1 为 2.3ppm、INACT 为 65ppm。

所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 全都具有与 HVSIS-1 同样的结构。进而，所述二嵌段共聚物的数均分子量是 84,000，三嵌段共聚物的数均分子量是 102,000。

## 30 (2) (层压构造体的制造)

用上述 (1) 得到的热塑性聚合物组合物 1 以及上述 PP 和 TPU，以上述方法进行挤塑成形，在进行挤塑成形性和连续成形性的评价的

同时，用上述方法测定所得到的层压构造体中层间的粘合强度。结果显示于表1中。

### 实施例2

除按以下表1中所示比例使用高分子多醇(POH-2)、链增长剂  
5 (BD)、有机二异氰酸酯化合物(MDI)、嵌段共聚物(TPS-2)、  
CAT-1(化合物(b))和INACT(化合物(c))外，按照与实施例  
1同样的方法，制造了热塑性聚合物组合物2。对热塑性聚合物组合物  
2，用所述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔  
体滞留稳定性。结果显示于表1中。

10 取热塑性聚合物组合物2之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组  
合物中的聚氨酯。然后用环己烷提取、除去未反应的HVSIS-OH-2  
和HVSIS-2，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物2。用<sup>1</sup>H-NMR  
分析的结果表明，嵌段共聚物2是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异  
戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段  
15 (I)〕和由聚(己二酸3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯  
甲烷二异氰酸酯单元与1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌  
段(II)〕组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用GPC  
分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段  
-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段(I)〕2个和  
20 由聚(己二酸3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲烷二异  
氰酸酯单元与1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段(II)〕  
1个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的HVSIS  
-OH-2、HVSIS-2和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为  
25 100重量份时，聚氨酯为192重量份、HVSIS-OH-2为0重量份、HVSIS  
-2为50重量份，所述三嵌段共聚物为163重量份。进而，热塑性聚  
合物组合物2中的CAT-1和INACT的含有量当以进料量为基准计算  
时，相对于组合物总量而言，CAT-1为5.9ppm、INACT为30ppm。

所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段(I)均具  
30 有与HVSIS-2同样的结构。此外，所述二嵌段共聚物的数均分子量  
是160,000，三嵌段共聚物的数均分子量为170,000。

用热塑性聚合物组合物2以及所述PP和TPU，按照与实施例1

同样的方法进行挤塑成形，在进行挤塑成形性和连续成形性的评价的同时，用所述方法测定所得到的层压构造体中的层间粘合强度。结果列于表 1 中。

### 实施例 3

- 5 除按以下表 1 中所示比例使用高分子多醇 (POH-1)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1)、CAT-1 (化合物 (b)) 和 INACT (化合物 (c)) 外，用与实施例 1 同样的方法，制造了热塑性聚合物组合物 3。对热塑性聚合物组合物 3，用所述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体
- 10 滞留稳定性。结果列于表 1 中。

- 取热塑性聚合物组合物 3 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后，用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-1 和 HVSIS-1，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 3。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明，嵌段共聚物 3 是由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)]
- 15 和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-
- 20 聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 2 个和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 1 个的三嵌段共聚物。

- 用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时，聚氨酯为 167 重量份、HVSIS-OH-1 为 0 重量份、HVSIS-1 为 71 重量份、所述三嵌段共聚物为 138 重量份。进而，热塑性聚合物组合物 3 中的 CAT-1 和 INACT 的含有量当以进料量为基准计算时，CAT-1 为 5.4ppm、INACT 为 100ppm。

- 30 所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 全都具有与 HVSIS-1 同样的结构。进而，所述二嵌段共聚物的数均分子量为 113,000，三嵌段共聚物的数均分子量为 113,000。

用以上得到的热塑性聚合物组合物 3、100 重量份中配合了 PP 10 重量份的混合物以及所述 PP 和 TPU，按照与实施例 1 同样的方法进行挤塑成形，在进行挤塑成形性和连续成形性的评价的同时，用以上所述方法测定所得到的层压构造体中的层间粘合强度。结果列于表 1 中。

#### 5 比较例 1

除按照以下表 1 中所示比例使用高分子多醇 (POH-1)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1) 和 CAT-1 (化合物 (b))、而不使用 INACT (化合物 (c)) 外，按照与实施例 1 同样的方法制造了热塑性聚合物组合物 C1。对热塑性  
10 聚合物组合物 C1，用上述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 1 中。

取热塑性聚合物组合物 C1 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后，用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-1 和 HVSIS-1，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 C1。用  $^1\text{H-NMR}$   
15 分析的结果表明，嵌段共聚物 C1 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯) 单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC  
20 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 2 个和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯) 单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 1 个的三嵌段共聚物。

25 用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时，聚氨酯为 218 重量份、HVSIS-OH-1 为 0 重量份、HVSIS-1 为 61 重量份、所述三嵌段共聚物为 127 重量份。进而，热塑性聚合物组合物 C1 中 CAT-1 的含有量当以进料量为基准计算时，相对于  
30 组合物总量而言，是 9.4ppm。

所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 全都具有与 HVSIS-1 同样的结构。进而，所述二嵌段共聚物的数均分子

量是 128,000，三嵌段共聚物的数均分子量为 128,000。

用热塑性聚合物组合物 C1 以及所述 PP 和 TPU，按照与实施例 1 同样的方法进行挤塑成形，在进行挤塑成形性和连续成形性的评价的同时，用上述方法测定所得到的层压构造体中的层间粘合强度。结果列于表 1 中。

#### 比较例 2

除按照以下表 1 中所示比例使用高分子多醇 (POH-2)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1) 和 INACT (化合物 (c))、而不使用 CAT-1 (化合物 (b)) 外，按照与实施例 1 同样的方法，制造了热塑性聚合物组合物 C2。对热塑性聚合物组合物 C2，用所述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 1 中。

取热塑性聚合物组合物 C2 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后，用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-1 和 HVSIS-1，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 C2。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明，嵌段共聚物 C2 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕2 个和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕1 个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时，未反应的聚氨酯为 764 重量份、HVSIS-OH-1 为 0 重量份、HVSIS-1 为 221 重量份、所述三嵌段共聚物为 614 重量份。进而，热塑性聚合物组合物 C2 中 INACT 的含有量当以进料量为基准计算时，相对于组合物总量而言，是 50ppm。

所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 全都

具有与 HVSIS - 1 同样的结构。

用热塑性聚合物组合物 C2 以及所述 PP 和 TPU，按照与实施例 1 同样的方法进行挤塑成形，在进行挤塑成形性和连续成形性的评价的同时，用上述方法测定所得到的层压构造体中的层间粘合强度。结果列于表 1 中。

### 比较例 3

除按照以下表 1 中所示比例使用高分子多醇 (POH-1)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-2)、CAT-1 (化合物 (b)) 和 INACT (化合物 (c)) 外，按照与实施例 1 同样的方法，制造了热塑性聚合物组合物 C3。对热塑性聚合物组合物 C3，用所述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 1 中。

用热塑性聚合物组合物 C3 以及所述 PP 和 TPU，按照与实施例 1 同样的方法进行挤塑成形，在进行挤塑成形性和连续成形性的评价的同时，用上述方法测定所得到的层压构造体中的层间粘合强度。结果列于表 1 中。

表 1

	实施例			比较例		
	1	2	3	1	2	3
[制造原料] 高分子醇 种类	POH-1	POH-2	POH-1	POH-1	POH-2	POH-1
摩尔比 <sup>1)</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
化合物(b) (CAT-1)(ppm) <sup>2)</sup>	2.3	5.9	5.4	9.4	0	2.4
链增长剂(BD)[摩尔比 <sup>1)</sup> ]	3.5	2.0	3.1	3.3	3.1	22.5
有机二异氰酸酯化合物 摩尔比 <sup>1)</sup>	4.5	3.0	4.1	4.3	4.1	23.5
氮原子含有量(重量%) <sup>3)</sup>	4.3	1.9	4.1	4.2	2.4	7.0
含有官能基的嵌段共聚物 种类	TPS-1	TPS-2	TPS-1	TPS-1	TPS-1	TPS-2
使用量(重量%) <sup>4)</sup>	55	50	50	40	45	50
化合物(c) 添加量(ppm) <sup>2)</sup>	65	30	100	0	50	50
磷原子量(摩尔/锡原子1摩尔)	4.3	0.8	2.8	0	-	3.2
[热塑性聚合物组合物]	11,900	8,700	15,200	11,800	4,200	不能测定
$\eta_1$ (泊)	12,900	9,100	17,500	20,600	3,100	不能测定
$\eta_2$ (泊)	1.08	1.05	1.15	1.75	0.74	-
熔体粘度比率( $\eta_2/\eta_1$ )	PP/TPU	PP/TPU	PP/TP	PP/TPU	PP/TPU	PP/TPU
[层压构造体] 最外层/中间层	0	0	0	0	$\Delta$	$\times$
挤塑成形性	0	0	0	$\times$	$\times$	$\times$
连续成形性	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	1.0	剥离
与最外层的粘合强度(kgf/cm)	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	剥离
与中间层的粘合强度(kgf/cm)	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	剥离

表 1 中注：

1) 相对于高分子多醇而言，链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的摩尔比。

2) 相对于含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物、化合物 (b) 和化合物 (c) 的合计重量而言的比例。

3) 相对于高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言的比例。

4) 相对于含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言的比例。

#### 实施例 4

除按照以下表 2 中所示比例使用高分子多醇 (POH-3)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1)、CAT-1 (化合物 (b)) 和 INACT (化合物 (c)) 外，按照与实施例 1 同样的方法，制造了热塑性聚合物组合物 4。对热塑性聚合物组合物 4，用所述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 2 中。

取热塑性聚合物组合物 4 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后，用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-1 和 HVSIS-1，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 4。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明，嵌段共聚物 4 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕和由聚(四亚甲基二醇)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕2 个和由聚(四亚甲基二醇)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕1 个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时，聚氨酯为 200 重量份、HVSIS-OH-1 为 0 重量份、HVSIS

-1 为 113 重量份, 所述三嵌段共聚物为 213 重量份。进而, 热塑性聚合物组合物 4 中 CAT-1 和 INACT 的含有量当以进料量为基准计算时, 相对于组合物总量而言, CAT-1 为 16.5ppm、INACT 为 300ppm。

所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 全都具有与 HVSIS-1 同样的结构。

用热塑性聚合物组合物 4 和所述 PP (最外层), 按照上述方法进行注塑成形, 在进行注塑成形性和连续成形性的评价的同时, 用上述方法测定或评价所得到的层压构造体中的层间粘合强度和涂料的附着性。结果列于表 2 中。

#### 10 实施例 5

除按照以下表 2 中所示比例使用高分子多醇 (POH-3)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-2)、CAT-1 (化合物 (b)) 和 INACT (化合物 (c)) 外, 按照与实施例 1 同样的方法制造了热塑性聚合物组合物 5。对热塑性聚合物组合物 5, 用所述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 2 中。

取热塑性聚合物组合物 5 之一部, 用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-2 和 HVSIS-2, 使残留的固形物干燥, 得到嵌段共聚物 5。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明, 嵌段共聚物 5 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 和由聚(四亚甲基二醇)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 组成的二嵌段共聚物。要说明的是, 环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 2 个和由聚(四亚甲基二醇)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 1 个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-2、HVSIS-2 和三嵌段共聚物的重量, 以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时, 聚氨酯为 124 重量份、HVSIS-OH-2 为 0 重量份、HVSIS-2 为 92 重量份, 所述三嵌段共聚物为 300 重量份。进而, 热塑性聚

合物组合物 5 中 CAT-1 和 INACT 的含有量当以进料量为基准计算时，相对于组合物总量而言，CAT-1 为 15.1ppm、INACT 为 500ppm。

所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 均具有与 HVSIS-2 同样的结构。

- 5 用热塑性聚合物组合物 5 和所述 PP (最外层)，按照上述方法进行注塑成形，在进行注塑成形性和连续成形性的评价的同时，用上述方法测定或评价所得到的层压构造体中的层间粘合强度和涂料附着性。结果列于表 2 中。

#### 比较例 4

- 10 除按照以下表 2 中所示比例使用高分子多醇 (POH-3)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1) 和 CAT-1 (化合物 (b))、而不使用 INACT (化合物 (c)) 外，按照与实施例 1 同样的方法制造了热塑性聚合物组合物 C4。对热塑性聚合物组合物 C4，用所述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率
- 15 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 2 中。

- 取热塑性聚合物组合物 C4 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后，用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-1 和 HVSIS-1，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 C4。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明，嵌段共聚物 C4 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段
- 20 (I)〕和由聚(四亚甲基二醇)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕2 个和由聚(四亚甲基二醇)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1,4-丁二醇单元构成的
- 25 聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕1 个的三嵌段共聚物。

- 用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为
- 30 100 重量份时，聚氨酯为 175 重量份、HVSIS-OH-1 为 0 重量份、HVSIS-1 为 75 重量份，所述三嵌段共聚物为 150 重量份。进而，热塑性聚合物组合物 C4 中的 CAT-1 含有量当以进料量为基准计算时，相对于

组合物总量而言，是 16.6ppm。

用热塑性聚合物组合物 C4 和上述 PP（最外层），按照上述方法进行注塑成形，在进行注塑成形性和连续成形性的评价的同时，用上述方法测定或评价所得到的层压构造体中的层间粘合强度和涂料的附着性。结果列于表 2 中。

#### 比较例 5

除按照以下表 2 中所示比例使用高分子多醇（POH-3）、链增长剂（BD）、有机二异氰酸酯化合物（MDI）、嵌段共聚物（TPS-2）、CAT-1（化合物（b））和 INACT（化合物（c））外，按照与实施例 1 同样的方法，制造了热塑性聚合物组合物 C5。对热塑性聚合物组合物 C5，用所述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率（ $\eta_{a_2}/\eta_{a_1}$ ）、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 2 中。

用热塑性聚合物组合物 C5 和所述 PP（最外层），按照上述方法进行注塑成形，在进行注塑成形性和连续成形性的评价的同时，用上述方法测定或评价所得到的层压构造体中的层间粘合强度和涂料的附着性。结果列于表 2 中。

#### 比较例 6

（1）将含有 CAT-1（化合物（b））50ppm 和 INACT（化合物（c））285ppm 的高分子多醇（POH-3）、链增长剂（BD）和有机二异氰酸酯化合物（MDI）连续供给到以同轴方向旋转的双螺杆螺杆型挤塑机（ $\varnothing 30\text{mm}$ ， $L/D = 36$ ，加热区分成前部、中部、后部三个区域）的加热区前部，使得 POH-3 : BD : MDI 的摩尔比为 1.0 : 2.6 : 3.6（氮原子含有率 3.2wt%）且其合计供给量达到 110g/min，在 260℃ 实施连续熔融聚合。将嵌段共聚物（TPS-2）连续供给到所述双螺杆螺杆型挤塑机的加热区中部，使得能达到 90g/min，与上述反应混合物反应。所得到的热塑性聚合物组合物的熔体以线材状连续挤出到水中，然后用切粒机切断，得到粒料。所得到的粒料在 80℃ 除湿干燥 4 小时，得到热塑性聚合物组合物 C6。用上述方法测定热塑性聚合物组合物 C6 的熔体粘度、求出熔体粘度比率（ $\eta_{a_2}/\eta_{a_1}$ ）、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 2 中。

取热塑性聚合物组合物 C6 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-2

和 HVSIS-2, 使残留的固形物干燥, 得到嵌段共聚物 C6。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明, 嵌段共聚物 C6 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕和由聚(四亚甲基二醇)单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕组成的二嵌段共聚物。要说明的是, 环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕2 个和由聚(四亚甲基二醇)单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕1 个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-2、HVSIS-2 和三嵌段共聚物的重量, 以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时, 聚氨酯为 1020 重量份、HVSIS-OH-2 为 0 重量份、HVSIS-2 为 177 重量份、所述三嵌段共聚物为 670 重量份。进而, 热塑性聚合物组合物 C6 中 CAT-1 和 INACT 的含有量当以进料量为基准计算时, 相对于组合物总量而言, CAT-1 为 17.3ppm、INACT 为 100ppm。

要说明的是, 所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 全都具有与 HVSIS-2 同样的结构。

(2) 用热塑性聚合物组合物 C6 和所述 PP (最外层), 按照上述方法进行注塑成形, 在进行注塑成形性和连续成形性的评价的同时, 用上述方法测定或评价所得到的层压构造体中的层间粘合强度和涂料的附着性。结果列于表 2 中。

表 2

	实施例			比较例		
	4	5		4	5	6
[制造原料] 高分子多醇 种类	POH-3	POH-3		POH-3	POH-3	POH-3
摩尔比 <sup>1)</sup>	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0
化合物(b) (CAT-1)(ppm) <sup>2)</sup>	16.5	15.1		16.6	20	17.3
链增长剂(BD)[摩尔比 <sup>1)</sup> ]	1.9	3.2		2.2	2.4	2.6
有机二异氰酸酯化合物 摩尔比 <sup>1)</sup>	2.9	4.2		3.2	3.4	3.6
氮原子含有量(重量%) <sup>3)</sup>	2.8	3.5		3.0	3.1	3.2
含有官能基的嵌段共聚物 种类	TPS-1	TPS-2		TPS-1	TPS-2	TPS-2
使用量(重量%) <sup>4)</sup>	60	75		50	95	45
化合物(c) 添加量(ppm) <sup>2)</sup>	300	500		0	200	100
磷原子量(摩尔/锡原子1摩尔)	2.8	5.0		0	15.2	0.9
[热塑性聚合物组合物] $\eta_{a1}$ (泊)	25,900	18,700		23,200	10,500	7,800
$\eta_{a2}$ (泊)	26,700	19,300		57,500	10,700	14,100
熔体粘度比率( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )	1.03	1.03		2.48	1.02	1.81
[层压构造体] 树脂板(最外层)的种类	PP	PP		PP	PP	PP
注塑成形性	O	O		$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
连续成形性	O	O		$\times$	$\times$	$\times$
与树脂板的粘附强度(kgf/cm)	不能剥离	不能剥离		1.2	1.0	1.0
涂料附着性(/100个)	100	100		100	0	75

表 2 中的注：

1) 相对于高分子多醇而言，链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的摩尔比。

2) 相对于含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物、化合物 (b) 和化合物 (c) 的合计重量而言的比例。

3) 相对于高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言的比例。

4) 相对于含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言的比例。

#### 实施例 6

(1) 将嵌段共聚物 (TPS-1) [供给量 110g/min]、含有 CAT-1 (化合物 (b)) 10ppm 的高分子多醇 (POH-1)、链增长剂 (BD) 和有机二异氰酸酯化合物 (MDI) [POH-1 : BD : MDI = 1.0 : 3.5 : 4.5 (摩尔比, 氮原子含有率 4.3wt%)]; POH-1、BD 和 MDI 的合计供给量 90g/min] 连续供给以同轴方向旋转的双螺杆螺杆型挤塑机 ( $\varnothing 30\text{mm}$ , L/D = 36, 加热区分成前部、中部、后部三个区域) 的加热区前部, 以 260℃ 的连续熔融聚合实施聚氨酯形成反应。

然后, 在所述双螺杆螺杆型挤塑机的后部添加 INACT (化合物 (c)) (供给量 0.003g/min), 所得到的热塑性聚合物组合物的熔体以线材状连续挤出到水中, 然后用切粒机切断、得到粒料。所得到的粒料在 80℃ 除湿干燥 4 小时, 得到热塑性聚合物组合物 6。用上述方法测定热塑性聚合物组合物 6 的熔体粘度, 求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 3 中。

取热塑性聚合物组合物 6 之一部, 用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后, 用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-1 和 HVSIS-1, 使残留的固形物干燥, 得到嵌段共聚物 6。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明, 嵌段共聚物 6 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 和由聚(四亚甲基二醇)单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 组成的二嵌段共聚物。要说明的是, 环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含

有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段(I)〕2个和由聚(四亚甲基二醇)单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段(II)〕1个的三嵌段共聚物。

- 5 用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 和三嵌段共聚物的重量,以所述二嵌段共聚物为100重量份时,聚氨酯为431重量份、HVSIS-OH-1为0重量份、HVSIS-1为206重量份、所述三嵌段共聚物为525重量份。进而,热塑性聚合物组合物6中的CAT-1和INACT的含有量当以进料量为基准计算
- 10 时,相对于组合物总量而言,CAT-1为2.3ppm、INACT为15ppm。

要说明的是,所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段(I)全都具有与HVSIS-1同样的结构。

- (2)用以上得到的热塑性聚合物组合物6以及上述PP和TPU,按照上述方法进行挤塑成形,在进行挤塑成形性和连续成形性的评价
- 15 的同时,用上述方法测定所得到的层压构造体中层间的粘合强度。结果列于表3中。

#### 实施例7

##### (1)热塑性聚氨酯的制造

- 含有CAT-1(化合物(b))5ppm的高分子多醇(POH-2)、
- 20 链增长剂(BD)和有机二异氰酸酯化合物(MDI)连续供给以同轴方向旋转的双螺杆螺杆型挤塑机( $\varnothing 30\text{mm}$ ,  $L/D=36$ )中,使得POH-2:BD:MDI的摩尔比为1.0:2.4:3.5(氮原子含有率2.1wt%)且这些的合计供给量为200g/min,以260℃的连续熔融聚合实施聚氨酯形成反应。所得到的热塑性聚氨酯的熔体以线材状连续地挤出到水中,然后
- 25 用切粒机切断、得到粒料。所得到的粒料在80℃除湿干燥4小时,得到热塑性聚氨酯。对所得到的热塑性聚氨酯,用上述方法测定熔体粘度 $\eta_{a1}$ 时,是12700泊。

##### (2)热塑性聚合物组合物的制造

- 嵌段共聚物(TPS-2)〔供给量110g/min〕和上述(1)得到的
- 30 热塑性聚氨酯(供给量90g/min)连续供给以同轴方向旋转的双螺杆螺杆型挤塑机( $\varnothing 30\text{mm}$ ,  $L/D=36$ ;加热区分为前部、中部、后部三个区域)的加热区前部,在260℃反应。

然后,在所述双螺杆螺杆型挤塑机的后部添加 INACT(化合物(c)) (供给量 0.01g/min), 所得到的热塑性聚合物组合物的熔体以线材状连续地挤出到水中, 然后用切粒机切断、得到粒料。所得到的粒料在 80 °C 除湿干燥 4 小时, 得到热塑性聚合物组合物 7。对热塑性聚合物组合物 7, 用上述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a_2}/\eta_{a_1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 3 中。

取热塑性聚合物组合物 7 之一部, 用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-2 和 HVSIS-2, 使残留的固形物干燥, 得到嵌段共聚物 7。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明, 嵌段共聚物 7 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕和由聚(四亚甲基二醇)单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕组成的二嵌段共聚物。要说明的是, 环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕2 个和由聚(四亚甲基二醇)单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕1 个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-2、HVSIS-2 和三嵌段共聚物的重量, 以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时, 聚氨酯为 127 重量份、HVSIS-OH-2 为 0 重量份、HVSIS-2 为 370 重量份、所述三嵌段共聚物为 70 重量份。进而, 热塑性聚合物组合物 7 中 CAT-1 和 INACT 的含有量当以进料量为基准计算时, 相对于组合物总量而言, CAT-1 为 5 ppm、INACT 为 50ppm。

要说明的是, 所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 全都具有与 HVSIS-2 同样的结构。

### (3) 层压体的制造

用以上得到的热塑性聚合物组合物 7 以及所述 PP 和 TPU, 按照上述方法进行挤塑成形, 在进行挤塑成形性和连续成形性的评价的同时, 用上述方法测定所得到的层压构造体中层间的粘合强度。结果列于表 3 中。

表 3

	实施例	
	6	7
〔制造原料〕 高分子多醇 种类	POH-1	POH-2
摩尔比 <sup>1)</sup>	1.0	1.0
化合物(b) (CAT-1)(ppm) <sup>2)</sup>	2.3	5
链增长剂(BD)[摩尔比 <sup>1)</sup> ]	3.5	1.0
有机二异氰酸酯化合物 (MDI) 摩尔比 <sup>1)</sup>	4.5	2.4
氮原子含有量(重量%) <sup>3)</sup>	4.3	3.5
含有官能基的嵌段共聚物 种类	TPS-1	TPS-2
使用量(重量%) <sup>4)</sup>	55	55
化合物(c) 添加量(ppm) <sup>2)</sup>	15	50
磷原子量(摩尔/锡原子1摩尔)	1.0	1.5
〔热塑性聚合物组合物〕 $\eta_{a_1}$ (泊)	14,500	10,300
$\eta_{a_2}$ (泊)	14,800	10,600
熔体粘度比率( $\eta_{a_2}/\eta_{a_1}$ )	1.02	1.03
〔层压构造体〕 最外层/中间层	PP/TPU	PP/TPU
挤塑成形性	O	O
连续成形性	O	O
与最外层的粘合强度(kgf/cm)	不能剥离	不能剥离
与中间层的粘合强度(kgf/cm)	不能剥离	不能剥离

表 3 中的注：

1) 相对于高分子多醇而言，链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的摩尔比。

2) 相对于含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物、化合物 (b) 和化合物 (c) 的合计重量而言的比例。

5 3) 相对于高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言的比例。

4) 相对于含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言的比例。

10 从表 1~3 的结果可以看出, 实施例 1~7 得到的本发明的热塑性聚合物组合物是挤塑成形性或注塑成形性、尤其连续成形性优异的。此外, 使用本发明的热塑性聚合物组合物、以挤塑成形或注塑成形得到的层压构造体是与非极性树脂或极性树脂的层间粘合强度极高的, 而且涂料附着性也是优异的。

#### 实施例 8

15 除按照以下表 4 中所示比例使用高分子多醇 (POH-2)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-3)、CAT-1 (化合物 (b)) 和 INACT (化合物 (c)) 外, 按照与实施例 1 同样的方法制造了热塑性聚合物组合物 8。对所得到的热塑性聚合物组合物 8, 用上述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_2/\eta_1$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 4 中。

20 取热塑性聚合物组合物 8 之一部, 用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后用环己烷提取、除去未反应的 SEEPS-OH 和 SEEPS, 使残留的固形物干燥, 得到嵌段共聚物 8。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明, 嵌段共聚物 8 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚 (异戊二烯/丁二烯) 嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 和由聚 (己二酸 3-甲基-1, 5-戊二醇酯) 单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 组成的二嵌段共聚物。要说明的是, 环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚 (异戊二烯/丁二烯) 嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)]  
25 2 个和由聚 (己二酸 3-甲基-1, 5-戊二醇酯) 单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元与 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 1 个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的未反应的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 SEEPS-OH、SEEPS 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时，是未反应的聚氨酯为 180 重量份、SEEPS-OH 为 0 重量份、SEEPS 为 21 重量份、所述三嵌段共聚物为 133 重量份。进而，  
5 热塑性聚合物组合物 8 中 CAT-1 和 INACT 的含有量当以进料量为基准计算时，相对于组合物总量而言，是 CAT-1 为 7.5 ppm、INACT 为 150ppm。

要说明的是，所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 均具有与 SEEPS 同样的结构。此外，所述二嵌段共聚物的数  
10 均分子量为 75,000，三嵌段共聚物的数均分子量为 103,000。

#### 实施例 9

除按照以下表 4 中所示比例使用高分子多醇 (POH-1)、链增长剂 (MPD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-3)、  
15 CAT-1 (化合物 (b)) 和 INACT (化合物 (c)) 外，按照与实施例 1 同样的方法，制造了热塑性聚合物组合物 9。对热塑性聚合物组合物 9，用上述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 4 中。

取热塑性聚合物组合物 9 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后用环己烷提取、除去未反应的 SEEPS-OH 和  
20 SEEPS，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 9。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明，嵌段共聚物 9 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚 (异戊二烯/丁二烯) 嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 和由聚 (己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯) 单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 3-甲基-1,5-戊二醇单元构成的聚氨酯  
25 嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚 (异戊二烯/丁二烯) 嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 2 个和由聚 (己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯) 单元、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 3-甲基-1,5-戊二醇单元构  
30 成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 1 个的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 SEEPS-OH、SEEPS 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为 100 重

量份时，是未反应的聚氨酯为 160 重量份、SEEPS-OH 为 0 重量份、SEEPS 为 24 重量份、所述三嵌段共聚物为 138 重量份。进而，热塑性聚合物组合物 9 中 CAT-1 和 INACT 的含有量当以进料量为基准计算时，相对于组合物总量而言，是 CAT-1 为 2.3 ppm、INACT 为 30ppm。

- 5 要说明的是，所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 均具有与 SEEPS 同样的结构。此外，所述二嵌段共聚物的数均分子量为 90,000，三嵌段共聚物的数均分子量为 102,000。

#### 实施例 10

- 10 除按照以下表 4 中所示比例使用高分子多醇 (POH-2)、链增长剂 (BD)、有机二异氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-2)、CAT-2 (化合物 (b)) 和 INACT (化合物 (c)) 外，按照与实施例 1 同样的方法，得到了热塑性聚合物组合物 10。对所得到的热塑性聚合物组合物 10，用上述方法测定熔体粘度、求出熔体粘度比率 ( $\eta_{a2}/\eta_{a1}$ )、评价熔体滞留稳定性。结果列于表 4 中。

- 15 取热塑性聚合物组合物 10 之一部，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯。然后用环己烷提取、除去未反应的 HVSIS-OH-2 和 HVSIS-2，使残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 10。用  $^1\text{H-NMR}$  分析的结果表明，嵌段共聚物 10 是一种由有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕和由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲
- 20 甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕组成的二嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段 (I)〕2 个和
- 25 由聚(己二酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯)单元、4,4'-二苯甲甲烷二异氰酸酯单元与 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段 (II)〕1 个的三嵌段共聚物。

- 用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH-2、HVSIS-2 和三嵌段共聚物的重量，以所述二嵌段共聚物为
- 30 100 重量份时，是聚氨酯为 166 重量份、HVSIS-OH-2 为 0 重量份、HVSIS-2 为 43 重量份、所述三嵌段共聚物为 127 重量份。进而，热塑性聚合物组合物 10 中 CAT-2 和 INACT 的含有量当以进料量为基

准计算时，相对于组合物总量而言，是 CAT-2 为 5ppm、INACT 为 100ppm。

要说明的是，所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (I) 均具有与 HVSIS-2 同样的结构。此外，所述二嵌段共聚物的数均分子量是 160,000、三嵌段共聚物的数均分子量是 165,000。

表 4

	实施例		
	8	9	10
[制造原料]			
高分子多醇 种类	POH-2	POH-1	POH-2
摩尔比 <sup>1)</sup>	1.0	1.0	1.0
化合物 (b) (ppm) <sup>2)</sup>			
CAT-1	7.5	2.3	
CAT-2			5
链增长剂 [摩尔比 <sup>1)</sup> ]			
BD	2.0		2.0
MPD		1.7	
有机二异氰酸酯化合物 (MDI)			
摩尔比 <sup>1)</sup>	3.0	2.7	3.0
氮原子含有量(重量%) <sup>3)</sup>	1.9	3.2	1.9
含有官能基的嵌段共聚物 种类	TPS-3	TPS-3	TPS-2
使用量(重量%) <sup>4)</sup>	50	55	50
化合物 (c) 添加量(ppm) <sup>2)</sup>	150	30	100
磷原子量 (摩尔/锡原子或钛原子 1 摩尔)	3.1	2.0	6.2
[热塑性聚合物组合物]			
$\eta_1$ (泊)	36,200	34,500	9,000
$\eta_2$ (泊)	38,200	34,000	8,600
熔体粘度比率( $\eta_2/\eta_1$ )	1.06	0.99	0.96

以上表 4 中的注：

1) 相对于高分子多醇而言，链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的摩尔比。

5 2) 相对于含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物、化合物 (b) 和化合物 (c) 的合计重量而言的比例。

3) 相对于高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言的比例。

10 4) 相对于含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量而言的比例。

#### 产业上利用的可能性

按照本发明，可以提供非粘着性、操作性和熔体成形性优异的热塑性聚合物组合物。本发明的热塑性聚合物组合物由于熔融状态下的热稳定性特别优异，因而可以高生产率地制造高品质成形品。

本发明的热塑性聚合物组合物可以用于各种成形品的制造、通过与其它材料的复合化的复合成形体的制造、热熔体粘合剂等广泛用途。