

## (19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

*C08L 53/02* (2006.01)

*C08L 33/06* (2006.01)

*C08L 75/04* (2006.01)

*C08J 9/00* (2006.01)

(45) 공고일자 2006년10월23일

(11) 등록번호 10-0637646

(24) 등록일자 2006년10월17일

(21) 출원번호	10-2005-7000339	(65) 공개번호	10-2005-0017093
(22) 출원일자	2005년01월07일	(43) 공개일자	2005년02월21일
번역문 제출일자	2005년01월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2003/008505	(87) 국제공개번호	WO 2004/005403
국제출원일자	2003년07월04일	국제공개일자	2004년01월15일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00199846 2002년07월09일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 구라레  
일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621

(72) 발명자 사이토히데카즈  
일본 오카야마켄 구라시킴시 사카즈 1621번지 가부시키가이샤 구라레  
나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 정진성

### (54) 열가소성 중합체 조성물

#### 요약

본 발명에 의하면, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체 및/또는 그 수소첨가물을 폴리우레탄 성분으로 주 사슬을 연장하여 얻어지는 블록 공중합체와 (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체로 이루어지는 열가소성 중합체 조성물이 제공된다. 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 비점착성, 용융 성형성, 다른 수지와 적층할 때의 용융 점착성 등의 면에서 우수하고, 게다가 발포체의 제조에 적합한 용융특성을 갖고 있다. 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 발포체를 포함한 각종 성형체의 제조에서 바람직하게 사용된다.

#### 색인어

열가소성 중합체 조성물

#### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체 및/또는 그 수소첨가물을 폴리우레탄 성분으로 주 사슬 연장하여 얻어지는 블록 공중합체와 (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체로 이루어지는 열가소성 중합체 조성물에 관한 것이다.

### 배경기술

스티렌계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 (이하 「스티렌·공액 디엔 블록 공중합체」라고 하는 경우가 있음) 및 그 수소첨가물은, 가열에 의해 가소화·용융되어 성형가공을 용이하게 실행할 수 있고, 게다가 상온에서 고무 탄성을 갖고 또한 유연성과 역학적 특성의 밸런스가 우수한 점에서, 소위 열가소성 탄성체 (열가소성 엘라스토머)의 1종으로 최근 각종 분야에서 널리 사용되고 있다.

일본 공개특허공보 소52-150464호에는, 스티렌·공액 디엔 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물에 대해 특정 물성을 갖는 열가소성 수지를 블렌드한 조성물이 기재되어 있고, 이 공보에는 그 조성물이 특히 도전체 및 납땜용 와이어의 절연체로서 적합한 것, 및 상기 열가소성 수지의 1종으로서 열가소성 폴리우레탄을 사용하는 것이 개시되어 있다. 그러나 스티렌·공액 디엔 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물과 열가소성 폴리우레탄은 상용성이 떨어지기 때문에, 양 중합체의 특성이 충분히 발휘되고 있지 않아, 유용한 조성물이 얻어지지 않는다.

또, 스티렌·공액 디엔 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물의 열융착성의 형상을 목적으로 한 기술이 종래부터 여러가지 제안되고 있고, 그와 같은 종래기술로서 스티렌·공액 디엔 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물에 열가소성 폴리우레탄을 배합한 열융착성 조성물이 알려져 있다 (일본 공개특허공보 평6-65467호, 동 공보 평6-107898호 및 동 공보 평8-72204호를 참조). 그러나 이 열융착성 조성물을 사용하는 경우는, 그것과 적층하는 재료의 종류 등에 따라서는 충분한 접착강도가 얻어지지 않는 경우가 있거나, 접착강도의 지속성이 없는 등의 문제가 있다. 게다가 이 열융착성 조성물에서는 스티렌·공액 디엔 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물과 열가소성 폴리우레탄의 상용성이 충분히 양호하다고는 할 수 없고, 예컨대 복층 사출성형 등에 의해 얻어지는 적층성형품에서는 층간박리나 접착력의 편차 등의 문제를 일으키기 쉽다.

스티렌·공액 디엔 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물과 열가소성 폴리우레탄 사이의 상용성의 향상, 양 중합체를 함유하는 조성물의 용융 접착성의 향상 등의 목적에서, 카르복실산 또는 그 유도체기, 수산기 등으로 변성된 스티렌·공액 디엔 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물을 열가소성 폴리우레탄에 블렌드한 조성물이 제안되어 있다 (일본 공개특허공보 소 63-99257호 및 일본 공개특허공보 평3-234755호를 참조). 또한 상기 조성물에 있어서, 가공시의 열안정성을 개량하는 목적에서 인계 화합물이나 페놀계 화합물을 배합한 조성물도 제안되고 있다 (일본 공개특허공보 평7-126474호 참조), 그러나 아직 충분히 만족할 수 있는 결과는 얻어져 있지 않고, 비점착성, 용융성형성 (용융토출 안정성 등), 다른 수지와 적층할 때의 용융 접착성 등의 면에서 불충분하다.

이러한 문제점을 해결할 수 있는 것으로서 미국특허 제6106952호 명세서에 있어서, (1) 방향족 비닐 화합물-공액 디엔계 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물, (2) 방향족 비닐 화합물-공액 디엔계 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물로 이루어지는 부가중합체 블록 (가) 과 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체, (3) 열가소성 폴리우레탄 및 (4) 파라핀계 오일을 갖는 조성물이 제안되어 있다.

또, 방향족 비닐 화합물-공액 디엔계 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물과 열가소성 폴리우레탄으로 이루어지는 조성물은, 다시 분자량 20만 이상의 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 및 열분해형 발포제를 배합하여, 압출발포성형 등에 의해 발포체로 할 수 있다 (일본 공개특허공보 평10-292103호 참조). 그리고, 이와 같은 방법으로 얻어지는 발포체의 충을 갖는 적층체는 인공피혁 등으로서 유용한 것으로 되어 있다.

### 발명의 상세한 설명

최근, 스티렌·공액 디엔 블록 공중합체를 비롯한 각종 엘라스토머의 이용범위는 넓어지고 있고, 이에 따라 보다 고성능인 것이 요구되게 되고 있다. 본 발명은 이와 같은 요구를 고려하여 이루어진 것으로, 비점착성, 용융 성형성, 다른 수지와 적층할 때의 용융 접착성 등의 면에서 우수한 열가소성 중합체 조성물을 새로 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명자는 상기 미국특허 제6106952호 명세서에 기재된 조성물에 대해 검토하는 과정에서, 조성물의 구성성분의 1개 (성분 (2)) 로서 이미 공지되어 있는 블록 공중합체가 그 단독이더라도 비점착성, 용융 성형성, 다른 수지와와의 용융 접착성 등이 우수한 것으로 될 수 있는 것을 발견하였다. 그리고, 이 블록 공중합체와 아크릴계 중합체를 배합함으로써, 우수한 물성을 갖는 열가소성 중합체 조성물이 얻어지는 것을 발견하고, 더욱 검토한 결과, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 (i) 수평균분자량이 100,000 이상인 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 및 (ii) 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔 화합물계 중합체 블록 (b-1) 을 갖는 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물로 이루어지는 부가중합체 블록 (가) 과 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체 (II) 로 이루어지고, [(I)의 중량]:[(II)의 중량] = 60:40 ~ 0.1:99.9 인 열가소성 중합체 조성물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

본 발명에서 사용하는 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 는, 수평균분자량이 100,000 이상일 필요가 있다. 이와 같은 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 를 사용함으로써, 비점작성 및 용융 성형성 등이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 양호한 외관을 갖는 성형체를 얻게 하는 열가소성 중합체 조성물이 얻어지는 점에서, (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 의 수평균분자량은 5,000,000 이하인 것이 바람직하다.

(메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 는, 수평균분자량이 100,000 이상, 바람직하게는 150,000 이상, 보다 바람직하게는 200,000 이상, 더욱 바람직하게는 300,000 이상이고, 또한 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 의 에스테르를 형성하는 알킬기의 탄소수가 1 ~ 10 인 아크릴산알킬에스테르 및/또는 메타크릴산알킬에스테르로 주로 이루어지는 것이 가장 바람직하다.

본 발명에서 사용하는 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 를 구성하는 (메트)아크릴산알킬에스테르의 바람직한 예로는 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산헥실, 아크릴산2-에틸헥실 등의 아크릴산알킬에스테르; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산헥실, 메타크릴산2-에틸헥실 등의 메타크릴산알킬에스테르 등을 들 수 있다. (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체는 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르의 1종 또는 2종 이상으로 형성되어 있을 수 있다. 그 중에서도 메타크릴산메틸과 아크릴산부틸로 주로 이루어지는 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

또, (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 는, 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르와 함께, 필요에 따라 소량 (일반적으로 25 몰% 이하) 의 다른 공중합성 불포화 모노머로 구성되어 있어도 된다. 그와 같은 공중합성 불포화 모노머로는 예컨대 에틸렌, 부타디엔, 이소프렌, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

본 발명에서 사용하는 블록 공중합체 (II) 는, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 과 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 을 갖는 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물로 이루어지는 부가중합체 블록 (가) 과 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체이다.

블록 공중합체 (II) 에서의 부가중합체 블록 (가) 과 폴리우레탄 블록 (나) 의 결합형태는 특별히 제한되지 않고, 직쇄상, 분기상, 방사상, 또는 이들이 조합된 결합형태의 어느 것이어도 상관없지만, 직쇄상의 결합형태인 것이 바람직하다.

블록 공중합체 (II) 의 구조는, 상기 부가중합체 블록 (가) 을  $\alpha$ 로 나타내고, 폴리우레탄 블록 (나) 을  $\beta$ 로 나타내면, 식: $\alpha$ - $\beta$ ,  $\alpha$ - $\beta$ - $\alpha$ ,  $\beta$ - $\alpha$ - $\beta$ 등의 각종 형태를 취할 수 있지만,  $\alpha$ - $\beta$ 형의 디블록형의 구조인 것이 바람직하다. 디블록형의 블록 공중합체 (II) 를 사용하면, 비점작성, 유연성, 용융 성형성 등이 보다 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

또, 블록 공중합체 (II) 가 부가중합체 블록 (가) 을 2개 이상 함유하는 경우, 부가중합체 블록 (가) 은 서로 동일한 내용의 블록일 수도 있고, 다른 내용의 블록일 수도 있다. 또 블록 공중합체 (II) 가 2개 이상의 폴리우레탄 블록 (나) 을 함유하는 경우, 폴리우레탄 블록 (나) 은 서로 동일한 내용의 블록일 수도 있고, 다른 내용의 블록일 수도 있다. 예컨대  $\alpha$ - $\beta$ - $\alpha$ 로 표시되는 트리블록 구조에서의 2개의  $\alpha$ [부가중합체 블록 (가)], 혹은  $\beta$ - $\alpha$ - $\beta$ 로 표시되는 트리블록 구조에서의  $\beta$ [폴리우레탄 블록 (나)] 는, 이들을 구성하는 구조단위의 종류, 그 결합형식, 수평균분자량 등이 동일할 수도 있고, 다를 수도 있다.

또 블록 공중합체 (II) 에서의, 부가중합체 블록 (가) 과 폴리우레탄 블록 (나) 의 중합비율은, 부가중합체 블록 (가)/폴리우레탄 블록 (나) = 5/95 ~ 95/5 의 범위 내인 것이 바람직하고, 부가중합체 블록 (가)/폴리우레탄 블록 (나) = 10/90 ~ 90/10의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 부가중합체 블록 (가)/폴리우레탄 블록 (나) = 20/80 ~ 80/20 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 부가중합체 블록 (가)/폴리우레탄 블록 (나) = 30/70 ~ 70/30의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

부가중합체 블록 (가) 에서의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 을 구성하는 방향족 비닐 화합물로는 예컨대 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\beta$ -메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 4-프로필스티렌, t-부틸스티렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-도데실스티렌, 2-에틸-4-벤질스티렌, 4-(페닐부틸)스티렌,

1-비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 인덴, 아세트나프틸렌, 모노플루오로스티렌, 디플루오로스티렌, 모노클로로스티렌, 메톡시스티렌 등의 방향족 비닐 화합물을 들 수 있다. 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 은 1종류의 방향족 비닐 화합물로 구성되어 있어도 되고, 2종 이상의 방향족 비닐 화합물로 구성되어 있어도 된다. 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 은 스티렌 및/또는  $\alpha$ -메틸스티렌으로부터 유도되는 구조단위로 주로 이루어지는 것이 바람직하다.

방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 은 방향족 비닐 화합물로 이루어지는 구조단위와 함께, 필요에 따라 다른 공중합성 단량체로 이루어지는 구조단위를 소량 함유할 수도 있다. 다른 공중합성 단량체로 이루어지는 구조단위의 함유량은, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록의 중량에 근거하여 30 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 다른 공중합성 단량체로는 예컨대 1-부텐, 펜텐, 헥센, 부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 메틸비닐에테르 등을 들 수 있다.

또, 부가중합체 블록 (가) 에서의 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 을 구성하는 공액 디엔 화합물로는 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 등을 들 수 있다. 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 은 1종류의 공액 디엔계 화합물로 구성되어 있어도 되고, 2종 이상의 공액 디엔계 화합물로 구성되어 있어도 된다. 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 이 2종 이상의 공액 디엔 화합물에서 유래하는 구조단위를 함유하고 있는 경우, 이들의 결합형태는 랜덤, 테이퍼, 일부 블록형상의 어느 것이어도 상관없고, 또한 이들이 혼재되어 있어도 된다.

부가중합체 블록 (가) 에서의 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 은 수소첨가되어 있지 않거나, 일부가 수소첨가되어 있거나, 또는 전부가 수소첨가되어 있어도 된다. 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 의 수소첨가율은 내열성, 내후성 및 내광성의 관점에서, 50몰% 이상인 것이 바람직하고, 60몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

특히 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻는 경우에는, 부가중합체 블록 (가) 에서의 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 이, 수소첨가되어 있어도 되는 이소프렌 중합체 블록, 수소첨가되어 있어도 되는 부타디엔 중합체 블록 및 수소첨가되어 있어도 되는 이소프렌과 부타디엔의 공중합체 블록으로부터 선택되는 적어도 1종의 중합체 블록인 것이 바람직하다.

또한, 용융 성형성(용융도출 안정성) 이 더 한층 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻는 경우에는, 블록 공중합체 (II) 에서의 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 이 1,2-결합 및 3,4-결합의 합계 비율이 30몰% 이상, 바람직하게는 40몰% 이상인, 수소첨가되어 있어도 되는 이소프렌 중합체 블록 또는 수소첨가되어 있어도 되는 이소프렌과 부타디엔의 공중합체 블록인 것이 바람직하다. 또, 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 이 1,2-결합의 비율이 60몰% 이상, 바람직하게는 80몰% 이상인, 수소첨가되어 있어도 되는 부타디엔 중합체 블록인 경우에도, 용융 성형성(용융도출 안정성) 이 더 한층 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

부가중합체 블록 (가) 에서의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 과 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 의 결합형태는 특별히 제한되지 않고, 직쇄상, 분기상, 방사상, 또는 이들이 조합된 결합형태의 어느 것이어도 상관없지만, 직쇄상의 결합형태인 것이 바람직하다.

부가중합체 블록 (가) 은 상기 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (이하, X 로 나타내는 경우가 있음) 및 공액 디엔계 중합체 블록 (이하, Y 로 나타내는 경우가 있음) 으로 구성되는데, 그 구조는 식:  $(X-Y)_m-X$ ,  $(X-Y)_n$ ,  $Y-(X-Y)_p$  (식 중, m, n 및 p 는 각각 1 이상의 정수를 나타낸다) 등으로 표시되는 블록 공중합체의 형태를 들 수 있다. 이들 중에서도 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻는 경우에는, 부가중합체 블록 (가) 이, 2개 이상의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 1개 이상의 공액 디엔계 중합체 블록이 직쇄상으로 결합된 블록 공중합체의 형태인 것이 바람직하고, 식:  $X-Y-X$  로 표시되는 트리블록 공중합체의 형태인 것이 보다 바람직하다.

부가중합체 블록 (가) 이 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 X 를 2개 이상 함유하는 경우, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록은 서로 동일한 내용의 중합체 블록일 수도 있고, 다른 내용의 중합체 블록일 수도 있다. 또, 부가중합체 블록 (가) 이, 2개 이상의 공액 디엔계 중합체 블록 Y 를 함유하는 경우, 공액 디엔계 중합체 블록은 서로 동일한 내용의 중합체 블록일 수도 있고, 다른 내용의 중합체 블록일 수도 있다. 예컨대  $X-Y-X$  로 표시되는 트리블록 구조에서의 2개의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 X, 혹은  $Y-X-Y$  로 표시되는 트리블록 구조에서의 2개의 공액 디엔계 중합체 블록 Y 는, 이들을 구성하는 방향족 비닐 화합물 또는 공액 디엔계 화합물의 종류, 그 결합형식, 중합체 블록의 수평균분자량 등이 동일할 수도 있고, 다를 수도 있다.

부가중합체 블록 (가) 에서의 방향족 비닐 화합물로부터 유도되는 구조단위의 함유량은, 부가중합체 블록 (가) 을 구성하는 전체 구조단위에 대해 5 ~ 90중량% 인 것이 바람직하다. 방향족 비닐 화합물로부터 유도되는 구조단위의 함유량이 상기 범위 내에 있는 부가중합체 블록 (가) 을 함유하는 블록 공중합체 (II) 를 사용하면, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 부가중합체 블록 (가) 에서의 방향족 비닐 화합물로부터 유도되는 구조단위의 함유량은, 부가중합체 블록 (가) 을 구성하는 전체 구조단위에 대해 10 ~ 90중량% 인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 80중량% 인 것이 보다 바람직하다.

부가중합체 블록 (가) 에서의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 및 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 의 수평균분자량은 특별히 제한되지는 않지만, 수소첨가 전의 상태에서, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 의 수평균분자량이 2,500 ~ 75,000 의 범위 내이고, 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 의 수평균분자량이 10,000 ~ 150,000 의 범위 내인 것이 바람직하다. 수평균분자량이 상기 범위 내에 있는 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 또는 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 으로 구성되는 부가중합체 블록 (가) 을 함유하는 블록 공중합체 (II) 를 사용하면, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

또, 부가중합체 블록 (가) 의 전체의 수평균분자량은, 수소첨가 전의 상태에서 15,000 ~ 300,000 의 범위 내인 것이 바람직하다. 이와 같은 수평균분자량의 부가중합체 블록 (가) 을 함유하는 블록 공중합체 (II) 를 사용하면, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 각종 특성이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 부가중합체 블록 (가) 의 수평균분자량은 20,000 ~ 100,000 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

블록 공중합체 (II) 에서의 폴리우레탄 블록 (나) 은, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 구성되는 블록이다.

폴리우레탄 블록 (나) 을 구성하는 고분자 폴리올로는, 예컨대 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올, 폴리올레핀계폴리올, 공액 디엔 중합체계 폴리올, 파마자유계 폴리올, 실리콘계 폴리올, 비닐 중합체계 폴리올 등을 들 수 있다. 이들 고분자 폴리올은 1종류의 것을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 고분자 폴리올로는 이들 중에서도, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리올레핀계 폴리올 중의 1종 또는 2종 이상이 바람직하고, 폴리에스테르폴리올 및/또는 폴리에테르폴리올이 보다 바람직하다.

상기 폴리에스테르폴리올은 예컨대 폴리올 성분과 폴리카르복실산 성분을 직접 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응에 사용하거나, 혹은 폴리올 성분을 개시제로 하여 락톤을 개환중합시킴으로써 제조할 수 있다.

폴리에스테르폴리올의 제조에 사용하는 폴리올 성분으로는, 폴리에스테르의 제조에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 것, 예컨대 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 2,7-디메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,9-노난디올, 2,8-디메틸-1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 등의 탄소수 2 ~ 15 의 지방족 디올; 1,4-시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 시클로옥탄디메탄올 등의 지환식 디올; 1,4-비스( $\beta$ -히드록시에톡시)벤젠 등의 방향족 디올; 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세린, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리스리톨, 디글리세린 등의 1분자 당 수산기 수가 3 이상인 다가 알코올 등을 들 수 있다. 폴리에스테르폴리올의 제조에 있어서는, 이들 폴리올의 성분은 1종류의 것을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

이들 중에서도 폴리에스테르폴리올의 제조에 있어서는, 2-메틸-1,4-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 2,7-디메틸-1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,9-노난디올, 2,8-디메틸-1,9-노난디올 등의 메틸기를 측쇄로 갖는 탄소수 5 ~ 12 의 지방족 디올을 폴리올 성분으로 사용하는 것이 바람직하다. 특히 이들 메틸기를 측쇄로 갖는 탄소수 5 ~ 12 의 지방족 디올을 폴리에스테르폴리올의 제조에 사용하는 전체 폴리올 성분의 30몰% 이상의 비율로 사용하는 것이 바람직하고, 전체 폴리올 성분의 50몰% 이상의 비율로 사용하는 것이 보다 바람직하다.

또, 폴리에스테르폴리올의 제조에 사용하는 폴리카르복실산 성분으로는, 폴리에스테르의 제조에서 일반적으로 사용되는 폴리카르복실산 성분, 예컨대 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피메린산, 스페린산, 아젤라인산, 세바스산, 도데칸2산, 메틸숙신산, 2-메틸글루타르산, 3-메틸글루타르산, 트리메틸이디프산, 2-메틸옥탄2산, 3,8-디메틸데칸2산, 3,7-디메틸데칸2산 등의 탄소수 4 ~ 12 의 지방족 디카르복실산; 시클로헥산디카르복실산, 다이머산, 수첨 다이머산 등의 지환식 디카르복실산; 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산; 트리멜리트산, 피로멜리트산 등의 3관능 이상의 다가 카르복실산; 이들 에스테르 또는 이들 산무수물 등의 에스테르 형성성 유도체 등을 들

수 있다. 이들 폴리카르복실산 성분은, 1종류의 것을 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도 탄소수 6 ~ 12의 지방족 디카르복실산, 특히 아디프산, 아젤라인산, 세바스산의 1종 또는 2종 이상이 폴리카르복실산 성분으로서 바람직하다.

또, 폴리에스테르폴리오르이 제조에 사용하는 상기 락톤으로는,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\beta$ -메틸- $\delta$ -발레로락톤 등을 들 수 있다.

상기 폴리에테르폴리올로는 예컨대 환형 에테르를 개환중합하여 얻어지는 폴리(에틸렌글리콜), 폴리(프로필렌글리콜), 폴리(테트라메틸렌글리콜), 폴리(메틸테트라메틸렌글리콜) 등을 들 수 있다. 폴리에테르폴리올로는 1종류의 것을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도, 폴리(테트라메틸렌글리콜) 및/또는 폴리(메틸테트라메틸렌글리콜)이 바람직하다.

상기 폴리카보네이트폴리올로는 예컨대 폴리올 성분과 디알킬카보네이트, 알킬렌카보네이트, 디아릴카보네이트 등의 카보네이트 화합물과의 반응에 의해 얻어지는 것을 들 수 있다.

폴리카보네이트폴리올을 구성하는 폴리올 성분으로는 폴리에스테르폴리올의 구성성분으로서 예시한 폴리올 성분을 사용할 수 있다. 또, 디알킬카보네이트로는 예컨대 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등을 들 수 있고, 알킬렌카보네이트로는 예컨대 에틸렌카보네이트 등을 들 수 있으며, 디아릴카보네이트로는 예컨대 디페닐카보네이트 등을 들 수 있다.

상기 폴리에스테르폴리카보네이트폴리올로는 예컨대 폴리올 성분, 폴리카르복실산 성분 및 카보네이트 화합물을 동시에 반응시켜 얻어진 것, 혹은 미리 합성한 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올을 카보네이트 화합물과 반응시켜 얻어진 것, 또는 미리 합성한 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올을 폴리올 성분 및 폴리카르복실산 성분과 반응시켜 얻어진 것 등을 들 수 있다.

상기 공액 디엔 중합체계 폴리올 또는 폴리올레핀계 폴리올로는 중합개시제의 존재 하에, 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔, 또는 공액 디엔과 다른 모노머를 리빙 중합법 등에 의해 중합한 후에, 중합활성 말단에 에폭시 화합물을 반응시켜 얻어지는, 폴리이소프렌폴리올, 폴리부타디엔폴리올, 폴리(부타디엔/이소프렌)폴리올, 폴리(부타디엔/아크릴로니트릴)폴리올, 폴리(부타디엔/스티렌)폴리올, 혹은 이들 수소첨가물 등을 들 수 있다. 공액 디엔 중합체계 폴리올 또는 폴리올레핀계 폴리올은, 1종류의 것을 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

이들 고분자 폴리올의 수평균분자량은 500 ~ 10,000의 범위 내인 것이 바람직하다. 이와 같은 수평균분자량을 갖는 고분자 폴리올로 이루어지는 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체 (II) 를 사용함으로써, 상기 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 각종 특성이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 확실하게 얻을 수 있다. 고분자 폴리올의 수평균분자량은 700 ~ 8,000의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 800 ~ 5,000의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

또한 본 명세서에 말하는 고분자 폴리올의 수평균분자량은 JIS K-1577에 준거하여 측정된 수산기가에 근거하여 산출한 수평균분자량이다.

폴리우레탄 블록 (나) 을 구성하는 사슬 신장제로서는 폴리우레탄의 제조에 종래부터 사용되는 사슬 신장제를 들 수 있는데, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 활성수소원자를 분자 중에 2개 이상 갖는 분자량 400 이하의 저분자 화합물이 바람직하다.

사슬 신장제로는 예컨대 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 2,7-디메틸-1,8-옥탄디올, 2-메틸-1,9-노난디올, 2,8-디메틸-1,9-노난디올, 1,4-비스( $\beta$ -히드록시에톡시)벤젠, 1,4-시클로헥산디올, 비스( $\beta$ -히드록시에틸)테레프탈레이트, 자일렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4 (또는 5)-시클로옥탄디메탄올, 3 (또는 4), 8 (또는 9)-디히드록시메틸트리시클로 (5,2,1,0<sup>2,6</sup>) 데칸 등의 디올류; 히드라진, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 자일렌디아민, 이소포론디아민, 피페라진 및 그 유도체, 페닐렌디아민, 톨릴렌디아민, 자일렌다이만, 아디프산디히드라지드, 이소프탈산디히드라지드 등의 디아민류; 아미노에틸알코올, 아미노프로필알코올 등의 아미노알코올류 등을 들 수 있다. 이들 사슬 신장제는 1종류의 것을 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 사슬 신장제로는 이들 중에서도, 탄소수 2 ~ 12의 지방족 디올이 바람직하고, 1,4-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올이 보다 바람직하다.

또, 사슬 신장제로서 분기를 분자 내에 갖는 수평균분자량이 100 ~ 400의 지방족 디올을 사용하면, 상온 부근에서 손실 계수의 값이 크고, 또한 넓은 온도범위에 걸쳐 큰 손실계수의 값을 유지하는 제진성능이 우수한 열가소성 중합체 조성물이 얻어진다. 이와 같은 분기를 분자 내에 갖는 지방족 디올로는, 메틸기를 측쇄로 갖는 탄소수 5 ~ 12의 지방족 디올이 바람직하다.

또 폴리우레탄 블록 (나) 을 구성하는 유기 디이소시아네이트 화합물로는 폴리우레탄의 제조에 종래부터 사용되는 유기 디이소시아네이트 화합물, 예를 들면 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 페닐렌다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 1,5-나프틸렌다이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트; 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 수소화 자일릴렌다이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환식 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 유기 디이소시아네이트 화합물은 1종류의 것을 사용할 수도 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다. 유기 디이소시아네이트 화합물로는 이들 중에서도 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트가 바람직하다.

폴리우레탄 블록 (나) 에 있어서의, 상기 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 비율에 대해서는, 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함유량이, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합계 중량에 근거하여 1 ~ 6.5중량%의 범위 내인 것이 바람직하다. 질소원자 함유량이 이와 같은 범위 내인 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체 (II) 를 사용함으로써, 상기 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 각종 특성이 보다 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함유량은, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합계중량에 근거하여 1 ~ 6중량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 1.3 ~ 5.5중량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 1.6 ~ 5중량%의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

폴리우레탄 블록 (나) 의 수평균분자량은 200 ~ 300,000의 범위 내인 것이 바람직하다. 수평균분자량이 이와 같은 범위 내인 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체 (II) 를 사용함으로써, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 각종 특성이 보다 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 폴리우레탄 블록 (나) 의 수평균분자량은 500 ~ 150,000의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 1,000 ~ 100,000의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

또, 폴리우레탄 블록 (나) 의 경도는, 동 블록에 대응하는 폴리우레탄의 JIS A 경도로 표현한 경우, 30 ~ 99의 범위 내인 것이 바람직하다. 이와 같은 경도의 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체 (II) 를 사용함으로써, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 각종 특성이 보다 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 폴리우레탄 블록 (나) 에 대응하는 폴리우레탄의 JIS A 경도는 45 ~ 97의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 60 ~ 95의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

블록 공중합체 (II) 는, 예컨대 부가중합계 블록 (가) 에 대응하는 구조를 갖고, 또한 폴리우레탄 블록 (나) 을 형성하는 성분 (유기 디이소시아네이트 화합물, 사슬 신장제, 고분자 폴리올 등) 과 반응할 수 있는 관능기를 갖는 블록 공중합체, 즉, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 과 공액 디엔계 중합체 블록 (b-1) 을 함유하고, 폴리우레탄 블록 (나) 을 형성하는 성분과 반응할 수 있는 관능기를 갖는 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물 (이하, 관능기 함유 블록 공중합체로 약칭하는 경우가 있음) 의 존재 하에 폴리우레탄 형성반응을 하고, 관능기 함유 블록 공중합체의 주 사슬 상에 폴리우레탄 블록 (나) 을 형성함으로써 제조할 수 있다. 또, 블록 공중합체 (II) 는 관능기 함유 블록 공중합체와 폴리우레탄 블록 (나) 에 대응하는 폴리우레탄을 반응시킴으로써 제조할 수도 있다.

관능기 함유 블록 공중합체가 갖는, 폴리우레탄 블록 (나) 을 형성하는 성분과 반응할 수 있는 관능기로는, 예컨대 고분자 폴리올 및/또는 사슬 신장제와 반응할 수 있는 기로서, 카르복실기, 산무수물기, 티오카르복실기, 이소시아네이트기 등을, 또, 유기 디이소시아네이트 화합물과 반응할 수 있는 기로서 수산기, 아미노기, 메르캅토기, 카르복실기, 산무수물기, 티오카르복실기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있다. 관능기 함유 블록 공중합체는, 이들의 관능기를 2종류 이상 함유할 수도 있다.

관능기 함유 블록 공중합체가 갖는 관능기로는 유기 디이소시아네이트 화합물과 반응할 수 있는 관능기가 바람직하고, 블록 공중합체 (II) 의 제조시, 균일한 폴리우레탄 형성반응을 실행할 수 있는 점에서 수산기가 보다 바람직하다.

또, 관능기 함유 블록 공중합체에 있어서의, 폴리우레탄 블록 (나) 을 형성하는 성분과 반응할 수 있는 관능기는, 이 관능기 함유 블록 공중합체의 말단에 위치하는 것이 바람직하다. 이와 같은 관능기를 말단에 갖는 관능기 함유 블록 공중합체를

사용하면, 블록 공중합체 (II) 를 제조할 때에, 폴리우레탄 형성반응에 의한 주 사슬연장에 이 관능기가 관여한다. 이렇게 하여 얻어진 블록 공중합체 (II) 를 사용하면, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 각종 특성이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 확실하게 얻을 수 있다.

관능기 함유 블록 공중합체에 있어서의, 폴리우레탄 블록 (나) 을 형성하는 성분과 반응할 수 있는 관능기의 수는, 관능기 함유 블록 공중합체 1분자 당의 평균으로 0.6 이상인 것이 바람직하고, 0.7 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.7 ~ 1 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

관능기 함유 블록 공중합체의 제조방법은 조금도 한정되지 않지만, 예컨대 어니온 중합이나 카티온 중합 등의 이온 중합법, 시그널 사이트 중합법, 라디칼 중합법 등에 의해 제조할 수 있다. 아니온 중합법에 의한 경우는, 예컨대 알킬리튬 화합물 등을 중합개시제로서 사용하여, n-헥산이나 시클로헥산 등의 불활성 유기용매 중에서, 방향족 비닐 화합물, 공액 디엔 화합물을 순차적으로 중합시켜, 원하는 분자구조 및 분자량에 도달한 시점에서, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 스티렌옥사이드 등의 옥실란 골격을 갖는 화합물,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\beta$ -프로피오락톤, 디메틸프로피오락톤 (피발로락톤), 메틸발레로락톤 등의 락톤 화합물 등을 부가시키고, 이어서 알코올류, 카르복실산류, 물 등의 활성수소함유 화합물을 첨가하여 중합을 정지시킴으로써 제조할 수 있다. 그리고 얻어진 블록 공중합체를, 바람직하게는 n-헥산, 시클로헥산 등의 불활성 유기용매 중에서 알킬알루미늄 화합물과 코발트, 니켈 등으로 이루어지는 지글리 촉매 등의 수소첨가반응 촉매의 존재 하에, 반응온도 20 ~ 150°C, 수소압력 1 ~ 150kg/m<sup>2</sup> 의 조건 하에서 수소첨가함으로써, 수소첨가물로 할 수도 있다. 또, 필요에 따라, 수소첨가 전 또는 수소첨가 후의 블록 공중합체를, 무수말레산 등에 의해 변성할 수도 있다.

관능기 함유 블록 공중합체는, 그 제조공정에 따라 다르지만, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖고, 상기 관능기를 갖지 않은 블록 공중합체 및/또는 그 수소첨가물을 포함할 수 있다.

관능기 함유 블록 공중합체로는 시판되고 있는 것을 사용할 수도 있다.

관능기 함유 블록 공중합체의 수평균분자량은, 15,000 ~ 300,000 의 범위 내인 것이 바람직하고, 20,000 ~ 100,000 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 또한 관능기 함유 블록 공중합체의 수평균분자량은, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 표준 폴리스티렌 환산으로 측정된 값이다.

또, 관능기 함유 블록 공중합체의 230°C, 2.16kg 하중 하에서 측정된 멜트플로레이트 (MFR) 는 0.01 ~ 100g/10분의 범위 내인 것이 바람직하다. 이와 같은 멜트플로레이트를 갖는 관능기 함유 블록 공중합체를 사용함으로써, 비점착성, 용융 성형성, 용융 접착성 등의 물성이 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 관능기 함유 블록 공중합체의 230°C, 2.16 kg 하중 하에서 측정된 멜트플로레이트 (MFR) 는 0.05 ~ 80g/10분의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 또한 관능기 함유 블록 공중합체의 멜트플로레이트는 ASTM D-1238 에 준거하여 측정된 값이다.

폴리우레탄 블록 (나) 또는 이 폴리우레탄 블록에 대응하는 폴리우레탄은, 통상의 폴리우레탄 형성반응을 이용하여, 상기 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 형성된다.

폴리우레탄 블록 (나) 또는 이 폴리우레탄 블록에 대응하는 폴리우레탄을 형성하는 데에 있어서는, 고분자 폴리올 및 사슬 신장제가 갖고 있는 활성수소원자 1몰에 대해, 유기 디이소시아네이트 화합물이 갖고 있는 이소시아네이트기가 0.9 ~ 1.3 몰이 되는 비율로 각 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 비율로 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 사용하여 얻어지는 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체 (II) 를 사용하면, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 각종 특성이 보다 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다.

또, 폴리우레탄 블록 (나) 또는 이 폴리우레탄 블록에 대응하는 폴리우레탄을 형성하는 데에 있어서는, 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함유량이, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합계 중량에 근거하여 1 ~ 6.5 중량% 의 범위 내가 되는 비율로 각 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 비율로 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 사용하여 얻어지는 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체 (II) 를 사용하면, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 각종 특성이 보다 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함유량은, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합계 중량에 근거하여 1 ~ 6중량% 의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 1.3 ~ 5.5 중량% 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하며, 1.6 ~ 5중량% 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.



블록 공중합체 (II) 의 제조방법으로는 ① 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 반응시키는 방법, 또는 ② 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체를 반응시키는 방법 중 어느 하나의 방법이 간편하여 바람직하다.

② 의 방법에서의 반응물은, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응혼합물일 수도 있고, 이 반응혼합물을 통상적인 방법에 따라 후처리한 것일 수도 있다. 또 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 형성되는 것이면, 시판품으로서 입수 가능한 폴리우레탄을 상기 반응물로서 사용할 수도 있다. 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물은, 이와 같은 것들로 형성되는 폴리우레탄 이외에, 각 성분의 사용량, 반응률, 그 외의 반응조건 등에 따라 미반응의 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 함유하는 경우가 있으나, 그 경우에는, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 형성되는 폴리우레탄과 관능기 함유 블록 공중합체의 관능기와의 반응, 및 고분자 폴리올, 사슬 신장제, 유기 디이소시아네이트 화합물과 관능기 함유 블록 공중합체의 관능기의 반응이 진행된다.

상기 ① 의 방법에 의해 블록 공중합체 (II) 를 제조하는 경우, 관능기 함유 블록 공중합체와, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 비율은, [관능기 함유 블록 공중합체의 중량]:[고분자 폴리올의 중량 + 사슬 신장제의 중량 + 유기 디이소시아네이트 화합물의 중량] = 5:95 ~ 95:5 의 범위 내인 것이 바람직하고, 동 중량비가 10:90 ~ 90:10 의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 20:80 ~ 80:20 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 30:70 ~ 70:30 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

또, 상기 ② 의 방법에 의해 블록 공중합체 (II) 를 제조하는 경우, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체의 비율은, [관능기 함유 블록 공중합체의 중량]:[고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물의 중량] = 5:95 ~ 95:5 의 범위 내인 것이 바람직하고, 동 중량비가 10:90 ~ 90:10 의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 20:80 ~ 80:20 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 30:70 ~ 70:30 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

블록 공중합체 (II) 의 제조에 있어서는, 우레탄화 반응촉매를 사용할 수도 있다. 이와 같은 우레탄화 반응촉매로는 디부틸 주석디아세테이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석비스(3-메르캅토프로피온산에톡시부틸에스테르)염 등의 유기 주석계 화합물 ; 티탄산 ; 테트라이소프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 폴리히드록시티탄스테아레이트, 티탄 아세틸아세트네이트 등의 유기 티탄계 화합물 ; 트리에틸렌디아민, N-메틸모르폴린, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메틸헥산메틸렌디아민, 트리에틸아민, N,N-디메틸아미노에탄올 등의 3급 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

우레탄화 반응촉매의 사용량은 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합계중량, 또는 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체의 합계중량에 근거하여 0.1ppm ~ 0.2중량% 의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.5ppm ~ 0.02중량% 의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 1ppm ~ 0.01중량% 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

블록 공중합체 (II) 의 제조시에, 우레탄화 반응촉매는, 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올, 사슬 신장제, 유기 디이소시아네이트 화합물, 혹은 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물 중 1 또는 2 이상으로 함유시켜 둘 수 있는데, 고분자 폴리올에 함유시켜 두는 것이 바람직하다.

또, 블록 공중합체 (II) 의 제조시에 우레탄화 반응촉매를 사용하는 경우, 얻어진 블록 공중합체 (II) 에 대해, 우레탄화 반응촉매 비활성제를 첨가하는 것이 바람직하다. 우레탄화 반응촉매 비활성제로는 예컨대 라우릴포스페이트, 올레일포스페이트, 스테아릴포스페이트, 디라우릴포스페이트, 디올레일포스페이트, 디스테아릴포스페이트, 트리스(2-에틸헥실)포스페이트, 비스(옥타데실)펜타에리스리톨디포스페이트, 페닐포스폰산디에틸, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스폰산디에틸 등의 인계 화합물 ; 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 2-히드록시-4-벤질옥시벤조페논, 2-(2'-히드록시-3',5'-t-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3,5-비스(α,α-디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸, 4,4'-옥틸-2,2'-비페놀 등의 페놀계 화합물을 들 수 있으나, 인계 화합물이 바람직하다.

우레탄화 반응촉매 비활성제의 사용량은 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합계중량, 또는 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체의 합계중량에 근거하여 1ppm ~ 2중량% 의 범위 내인 것이 바람직하고, 5ppm ~ 0.2중량% 의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 10ppm ~ 0.1중량% 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

블록 공중합체 (II) 의 제조는, 공지된 폴리우레탄 형성반응기술을 이용하여 실시할 수 있고, 프리폴리머법 및 원쇼트법 중 어느 방법으로 실시해도 된다.

블록 공중합체 (II) 는, 실질적으로 용제의 비존재 하에 제조하는 것이 바람직하고, 단축압출기, 이축압출기, 니더, 벤버리믹서 등의 용융혼련(混練)장치를 사용한 용융혼련에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 혼련조건은 사용하는 원료의 종류, 장치의 종류 등에 따라 적절하게 선택할 수 있으나, 일반적으로 180 ~ 260℃ 의 온도에서 1 ~ 15분간 정도 실행하면 된다.

채택할 수 있는 폴리우레탄 형성반응의 구체예로는 이하의 [1] ~ [8] 의 방법을 들 수 있다.

[1] 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올 및 사슬 신장제를 혼합하여, 예컨대 40 ~ 100℃ 로 가열하고, 얻어진 혼합물에, 이 혼합물에서의 활성수소원자와 이소시아네이트기의 몰비가 바람직하게는 1:0.9 ~ 1.3 이 되는 양으로 유기 디이소시아네이트 화합물을 첨가하여 단시간 교반한 후, 예컨대 80 ~ 200℃ 로 가열하는 방법.

[2] 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을, 활성수소원자와 이소시아네이트기의 몰비가 바람직하게는 1:0.9 ~ 1.3 이 되는 양으로 혼합하여, 예컨대 180 ~ 260℃ 의 고온에서 반응시키면서 혼련하는 방법.

[3] 다축 스크루형 압출기 등의 압출기에, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 연속적으로 공급하여, 예컨대 90 ~ 260℃ 로 가열하고, 반응계에서의 활성수소원자와 이소시아네이트기의 몰비가 바람직하게는 1:0.9 ~ 1.3 이 되는 양으로 관능기 함유 블록 공중합체를 연속적으로 공급하여, 예컨대 180 ~ 260℃ 의 고온에서 연속 용융중합하는 방법.

[4] 다축 스크루형 압출기 등의 압출기에, 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을, 활성수소원자와 이소시아네이트기의 몰비가 바람직하게는 1:0.9 ~ 1.3 이 되는 양으로 연속적으로 공급하여, 예컨대 180 ~ 260℃ 의 고온에서 연속 용융중합하는 방법.

[5] 다축 스크루형 압출기 등의 압출기에, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을 연속적으로 공급하여, 예컨대 90 ~ 260℃ 로 가열하여 폴리우레탄을 형성한 후에, 관능기 함유 블록 공중합체를 혼합하고, 예컨대 180 ~ 260℃ 의 고온에서 연속 용융중합하는 방법.

[6] 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을, 예컨대 180 ~ 260℃ 의 고온에서 반응시키면서 혼련하여 열가소성 폴리우레탄을 형성한 후에, 관능기 함유 블록 공중합체를 혼합하고, 예컨대 180 ~ 260℃ 의 고온에서 반응시키면서 혼련하는 방법.

[7] 다축 스크루형 압출기 등의 압출기에, 관능기 함유 블록 공중합체 및 폴리우레탄(시판품 등) 을 연속적으로 공급하고, 예컨대 180 ~ 260℃ 의 고온에서 반응시키는 방법.

[8] 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물을, 활성수소원자와 이소시아네이트기의 몰비가 바람직하게는 1:0.9 ~ 1.3 이 되는 양으로, 유기용매 중에 첨가하여 유기용매 중에서 우레탄화반응을 행하는 방법.

상기 수법에 의해, 관능기 함유 블록 공중합체, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물, 또는 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 반응물과 관능기 함유 블록 공중합체를 반응시켜 얻어진 중합체 조성물(이하, 블록 공중합체 조성물이라고 약칭함) 은, 블록 공중합체 (II) 이외에, 미반응의 관능기 함유 블록 공중합체, 미반응의 고분자 폴리올, 미반응의 사슬 신장제 및 미반응의 유기 디이소시아네이트 화합물을 함유하는 경우가 있다. 이들 함유량은 반응에 사용한 원료의 비율, 반응온도 등의 반응조건에 따라 변화된다.

또, 블록 공중합체 조성물은, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 형성되는 폴리우레탄을 함유하는 경우가 있다. 또한, 관능기 함유 블록 공중합체의 제조공정에 따라 다르기도 하지만, 상기 블록 공중합체 조성물은, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록을 갖고, 관능기를 갖지 않은 블록 공중합체(이것은 부가중합체 블록(가)에 상당하는 중합체이다)를 함유할 수 있다.

블록 공중합체 (II) 는 예컨대 펠릿 등의 형상으로 한 상기 블록 공중합체 조성물을, 필요에 따라 적당한 크기로 분쇄한 후, 디메틸포름아미드 등의 폴리우레탄의 양용매로 처리하여 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 형성되고, 관능기 함유 블록 공중합체와는 반응하지 않는 폴리우레탄 (블록 공중합체 조성물 중에 존재하는 경우) 을 제거하고, 이어서 시클로헥산 등의 관능기 함유 블록 공중합체의 양용매로 처리하여 미반응의 관능기 함유 블록 공중합체 및 부가중합체 블록 (가) 에 상당하는 중합체 (블록 공중합체 조성물 중에 존재하는 경우) 를 압출·제거하고, 남은 고형물을 건조시킴으로써 취득할 수 있다.

또한 본 발명에서는 발명의 취지를 손실시키지 않는 한, 상기 블록 공중합체 조성물을 그대로, 열가소성 중합체 조성물의 제조에 사용할 수도 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 및 블록 공중합체 (II) 의 중량을 각각  $W_a$  및  $W_b$  로 할 때, 이들 성분을

$$40/60 \leq W_b/W_a \leq 99.9/0.1 \quad (1)$$

이 되는 비율로 함유한다.

블록 공중합체 (II) 의 비율이 상기 식 (1) 로 표시되는 범위보다 적은 경우에는, 열가소성 중합체 조성물의 비점착성, 유연성, 역학적 성능 및 용융 성형성 등의 특성이 손실된다. 한편, 블록 공중합체 (II) 의 비율이 상기 식 (1) 로 표시되는 범위보다 많은 경우에는, 용융 성형성이 양호한 열가소성 중합체 조성물을 얻기가 곤란해진다.

(메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 와 블록 공중합체 (II) 의 중량비는,

$$75/25 \leq W_b/W_a \leq 99.5/0.5 \text{ 의 범위 내인 것이 바람직하고,}$$

$$80/20 \leq W_b/W_a \leq 99/1 \text{ 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.}$$

본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 열가소성 폴리우레탄 (III) 을 함유할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 (III) 을 함유하는 경우, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 비점착성, 유연성 및 용융 성형성 등의 성능이 더 한층 향상된 것으로 되는 경우가 있다.

열가소성 폴리우레탄 (III) 으로는 블록 공중합체 (II) 의 제조시에 생성되는 폴리우레탄에 한정되지 않고, 상기 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물로 형성되는 것이면 사용할 수 있다. 열가소성 폴리우레탄 (III) 에 있어서, 유기 디이소시아네이트 화합물 유래의 질소원자 함유량은, 고분자 폴리올, 사슬 신장제 및 유기 디이소시아네이트 화합물의 합계중량에 근거하여 1 ~ 6.5중량% 의 범위 내인 것이 바람직하고, 1 ~ 6중량% 의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 1.3 ~ 5.5중량% 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하고, 1.6 ~ 5중량% 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

또, 열가소성 폴리우레탄 (III) 의 수평균분자량은 200 ~ 300,000 의 범위 내인 것이 바람직하고, 500 ~ 150,000 의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 1,000 ~ 100,000 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다. 또한 열가소성 폴리우레탄 (III) 의 경도는 JIS A 경도로 표현한 경우, 30 ~ 99 의 범위 내인 것이 바람직하고, 45 ~ 97 의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 60 ~ 95 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

열가소성 폴리우레탄 (III) 의 함유량은 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 와 블록 공중합체 (II) 의 합계 100 중량부에 대해 1 ~ 1000 중량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 750 중량부의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 500 중량부의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

또, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-2) 와 공액 디엔계 중합체 블록 (b-2) 을 갖는 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물 (IV) [이하, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 라 약칭하는 경우가 있음] 을 함유할 수 있다. 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 을 함유하는 경우, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 비점착성, 유연성 및 용융 성형성 등의 성능이 더 한층 향상된 것으로 되는 경우가 있다.

방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 로는 블록 공중합체 (II) 의 제조시에 사용하는 관능기 함유 블록 공중합체에 유래하는 것에 한정되는 것은 아니고, 상기 방향족 비닐 화합물, 공액 디엔 화합물, 다른 공중합성 단량체로 이루어지는 것을 사용할 수 있다.

방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 에 있어서, 방향족 비닐 화합물로부터 유도되는 구조단위의 함유량은, 전체 구조단위에 대해 5 ~ 90중량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 90중량% 인 것이 보다 바람직하며, 20 ~ 80중량% 인 것이 더욱 바람직하다. 또 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 에 있어서, 방향족 비닐 화합물 중합체 블록 (a-2) 및 공액 디엔계 중합체 블록 (b-2) 의 수평균분자량은 특별히 한정되지 않지만, 수소첨가 전의 상태에서, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-2) 의 수평균분자량이 2,500 ~ 100,000 의 범위 내이고, 공액 디엔계 중합체 블록 (b-2) 의 수평균분자량이 10,000 ~ 250,000 의 범위 내인 것이 바람직하다. 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 의 전체의 수평균분자량은 수소첨가 전의 상태에서, 15,000 ~ 500,000 의 범위 내인 것이 바람직하고, 20,000 ~ 300,000 의 범위내인 것이 보다 바람직하다. 또한 상기 수평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 표준 폴리스티렌 환산으로 측정된 값이다.

방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 에 있어서, 공액 디엔계 중합체 블록 (b-2) 은 수소첨가되어 있지 않아도 되고, 일부가 수소첨가되어 있어도되며, 또는 전부가 수소첨가되어 있어도 된다. 공액 디엔계 중합체 블록의 수소첨가율로는 내열성, 내후성 및 내광성의 관점에서, 50몰% 이상인 것이 바람직하고, 60몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 에서의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-2) 와 공액 디엔계 중합체 블록 (b-2) 의 결합형태는 특별히 제한되지 않고, 직쇄상, 분기상, 방사상, 또는 이들이 조합된 결합형태의 어느 것이어도 상관 없지만, 직쇄상의 결합형태인 것이 바람직하다. 또, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 는, 2개 이상의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 1개 이상의 공액 디엔계 중합체 블록이 직쇄상으로 결합된 블록 공중합체의 형태인 것이 바람직하고, 2개의 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 1개의 공액 디엔계 중합체 블록이 직쇄상으로 결합된 트리블록 공중합체의 형태인 것이 보다 바람직하다.

방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 은, 분자 사슬의 말단 또는 분자 사슬 중에, 수산기, 카르복실기, 산무수물기, 에폭시기, 아미노기, 할로젠 원자, 메르카프토기 등의 관능기를 가질 수도 있다.

방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 는, 230℃, 2.16kg 하중 하에서 측정된 멜트플로레이트 (MFR) 가 100g/10분 이하인 것이 바람직하고, 50g/10분 이하인 것이 보다 바람직하며, 30g/10분 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한 상기 멜트플로레이트 (MFR) 는 ASTM D-1238 에 준거하여 측정된 값이다.

또, 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 의 JIS A 경도는 30 ~ 95 의 범위 내인 것이 바람직하고, 40 ~ 90 의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하며, 50 ~ 85 의 범위 내에 있는 것이 더욱 바람직하다. 상기 JIS A 경도는 JIS K-6253 에 준거하여 측정된 값이다.

방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 의 함유량은 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 와 블록 공중합체 (II) 의 합계 100 중량부에 대해 1 ~ 1000 중량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 750 중량부의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 500 중량부의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 필요에 따라 파라핀계 오일 (V) 을 함유할 수도 있다.

본 발명에서 사용하는 파라핀계 오일 (V) 은, 파라핀 성분 (쇄상 탄화수소) 을 60중량% 이상 함유하는 것이 사용되지만, 파라핀 성분 (쇄상 탄화수소) 을 80중량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 파라핀계 오일 (V) 은, 그 외의 성분으로는 벤젠환이나 나프텐환 등의 방향족환을 갖는 성분을 함유할 수도 있다.

파라핀계 오일 (V) 은, 40℃ 에서 측정된 중점도가 20 ~ 800 센티스톡스 [cSt(mm<sup>2</sup>/s)] 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 중점도를 갖는 파라핀계 오일 (V) 을 사용함으로써, 비점착성, 유연성, 용융 성형성 등의 각종 특성이 더 한층 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 파라핀계 오일 (V) 의 40℃ 에서 측정된 중점도는, 50 ~ 600 센티스톡스 [cSt(mm<sup>2</sup>/s)] 의 범위내에 있는 것이 보다 바람직하다. 또한 본 명세서에서 말하는 파라핀계 오일 (V) 의 동점도는 JIS K-2283 에 준거하여 측정된 값이다.

파라핀계 오일 (V) 의 유동점은,  $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$  의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 유동점을 갖는 파라핀계 오일 (V) 을 사용함으로써, 비점착성, 유연성, 용융 성형성 등의 각종 특성이 더 한층 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 파라핀계 오일 (V) 의 유동점은  $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$  의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 또한 본 명세서에서 말하는 파라핀계 오일 (V) 의 유동점은 JIS K-2269 에 준거하여 측정한 값이다.

파라핀계 오일 (V) 의 인화점은  $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$  의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 인화점을 갖는 파라핀계 오일 (V) 을 사용함으로써, 비점착성, 유연성, 용융 성형성 등의 각종 특성이 더 한층 우수한 열가소성 중합체 조성물을 얻을 수 있다. 파라핀계 오일 (V) 의 인화점은,  $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$  의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 또한 본 명세서에서 파라핀계 오일 (V) 의 인화점은 JIS K-2265 에 준거하여 측정한 값이다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 파라핀계 오일 (V) 을 배합함으로써, 비점착성, 유연성 및 용융 성형성을 더욱 향상시킬 수 있는 경우가 있으나, 상기 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 과 병용함으로써 파라핀계 오일 (V) 의 이행이 없는, 유연성이 매우 우수한 조성물로 할 수 있다.

파라핀계 오일 (V) 의 함유량은 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 와 블록 공중합체 (II) 의 합계 100 중량부에 대해 1 ~ 1000 중량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 750 중량부의 범위 내인 것이 보다 바람직하며, 1 ~ 500 중량부의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 필요에 따라 상기 열가소성 폴리우레탄 (III), 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 및 파라핀계 오일 (V) 을 함유할 수도 있다. 그 경우, 열가소성 폴리우레탄 (III) 의 중량을  $W_c$ , 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 의 중량을  $W_d$ , 파라핀계 오일 (V) 의 중량을  $W_e$  로 할 때, (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 의 중량  $W_a$ , 블록 공중합체 (II) 의 중량  $W_b$  로 포함시켜, 이하의 관계식 (2) ~ (5) 를 만족하는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

$$5/100 \leq W_b/W_d \leq 200/100 \quad (2)$$

$$10/100 \leq W_e/W_d \leq 300/100 \quad (3)$$

$$5/100 \leq W_c/W_d \leq 300/100 \quad (4)$$

$$1/100 \leq W_a/(W_b + W_c + W_d + W_e) \leq 20/100 \quad (5)$$

(메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I), 블록 공중합체 (II), 열가소성 폴리우레탄 (III), 파라핀계 오일 (V) 과 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV) 의 중량비는,

$$2/100 \leq W_a/(W_b + W_c + W_d + W_e) \leq 18/100 \text{ 의 범위 내인 것이 바람직하고,}$$

$$3/100 \leq W_a/(W_b + W_c + W_d + W_e) \leq 16/100 \text{ 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.}$$

또, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 필요에 따라, 열경화형의 폴리우레탄 수지; 폴리아미드 수지; 폴리에스테르 수지; 폴리염화비닐 수지; 폴리염화비닐리텐 수지; 폴리카보네이트 수지; 폴리옥시메틸렌 수지; 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 비누화물; 방향족 비닐 화합물과 시안화 비닐 화합물의 공중합체; 방향족 비닐 화합물, 시안화 비닐 화합물 및 올레핀 화합물의 공중합체, 스티렌계 중합체, 올레핀계 중합체 등의 수지를 함유할 수도 있다.

또한, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 필요에 따라 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 스테아르산바륨, 스테아르산카드뮴, 스테아르산납 등의 금속비누; 2염기성 황산염, 2염기성 스테아르산납, 수산화칼슘, 규산칼슘 등의 무기안정제; 활제, 안료, 내충격개량제, 가공 보조제, 결정핵제, 보강제, 착색제, 난연제, 내후성 개량제, 자외선흡수제, 산화방지제, 내가수분해성 향상제, 곰팡이방지제, 향균제, 광안정제, 대전방지제, 규소오일, 블록킹방지제, 이형제, 발포제, 향료 등의 각종 첨가제; 유리섬유, 폴리에스테르섬유 등의 각종 섬유; 탄소, 실리카, 목분 등의 충전제; 각종 커플링제 등의 임의 성분을 필요에 따라 배합할 수 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 상기 구성성분을 균일하게 혼합할 수 있는 방법이면 어느 방법으로 제조할 수도 있지만, 용융혼련법이 간편하여 바람직하다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 예컨대 각 구성성분을, 단축압출기, 이축압출기, 니더, 믹싱틀, 팬버리 믹서 등의 용융혼련장치를 사용하여, 통상 120 ~ 220℃ 의 온도에서 약 30초 ~ 5분간 정도 용융혼련함으로써 제조할 수 있다.

용융혼련시 각 구성성분의 배합순서에는 특별히 제한은 없고, (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 및 블록 공중합체 (II) [혹은 상기 블록 공중합체 조성물] 를 동시에 용융혼련장치에 공급하여 혼련할 수도 있고, 블록 공중합체 (II) [혹은 상기 블록 공중합체 조성물] 를 용융혼련에 의해 제조하고 있을 때 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 을 첨가하여 용융혼련할 수도 있다.

또, 상기 블록 공중합체 (II) [혹은 상기 블록 공중합체 조성물] 의 제조를, (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 의 존재 하에 실행함으로써, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 제조할 수도 있다.

열가소성 폴리우레탄 (III), 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV), 파라핀계 오일 (V), 나아가서는 상기 임의 성분은, (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 및 블록 공중합체 (II) [혹은 상기 블록 공중합체 조성물] 을 함유하는 조성물의 조제시, 또는 조제 후의 어느 단계에서 배합할 수도 있다. (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 및 블록 공중합체 (II) 를 함유하는 조성물의 조제시에 배합하는 경우, 열가소성 폴리우레탄 (III), 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (IV), 파라핀계 오일 (V), 혹은 상기 임의 성분은 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 및 블록 공중합체 (II) [혹은 상기 블록 공중합체 조성물] 은 개별로 용융혼련장치에 공급하여 혼련할 수도 있고, (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 및 블록 공중합체 (II) [혹은 상기 블록 공중합체 조성물] 의 적어도 1종에 함유시킨 후에 용융혼련장치에 공급하여 혼련할 수도 있지만, 블록 공중합체 (II) [혹은 상기 블록 공중합체 조성물] 에 함유시킨 후에 용융혼련장치에 공급하여 혼련하는 것이 바람직하다.

용융혼련에 의해 조제된 용융 상태의 조성물은, 그대로 성형에 사용할 수도 있고, 일단 펠릿형상으로 한 후에, 성형에 사용할 수도 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 용융성형, 가열가공이 가능하고, 압출 성형, 사출 성형, 프레스 성형, 블로우 성형, 캘린더 성형, 유연 성형 등의 임의의 성형방법에 의해 각종 성형품을 원활하게 제조할 수 있다. 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 비점착성이고, 취급성 및 용융 성형성 (용융토출 안정성) 이 우수하기 때문에, 원활하게 또한 현저하게 고생산성으로, 예컨대 압출기의 종류나 능력 (토출량), 생산조건, 운전시간 (연속운전성) 등을 보다 넓은 범위에서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하면, 비점착성, 유연성, 역학적 성능 등의 각종 특성이 우수한 성형품을 얻을 수 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 성형품은, 필름형상, 시트형상, 튜브형상, 3차원 형상 등의 임의의 형상의 물품을 포함한다. 이 성형품은, 자동차 부품, 가전 부품, 컴퓨터 부품, 기계 부품, 패키징, 개스킷, 호스 등의 광범한 각종 용도에 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 용융 접착성이 매우 우수하여, 각종 다른 재료 (예컨대 합성수지, 고무, 금속, 목재, 세라믹, 종이, 포백 등) 와 용융 하에 강고하게 접착할 수 있으므로, 다른 재료와의 복합성형체 (적층체, 복합구조체 등) 의 제조에 특히 유효하게 사용할 수 있다. 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 용융접착시키는 다른 재료의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 특히 극성을 갖는 재료에 대한 용융 접착성이 우수하다.

상기 다른 재료의 구체예로는 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌술퍼드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리에테르, 폴리술폰, 아크릴로니트릴/스티렌 공중합체 (AS 수지), 스티렌/무수 말레산 공중합체 (SMA 수지), 고무강화 폴리스티렌 (HIPS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS 수지), 메타크릴산메틸/스티렌 공중합체 (MS 수지), 메타크릴산메틸/부타디엔/스티렌 공중합체 (MBS 수지), 아크릴로니트릴/스티렌/부타디엔계 공중합체, 염화비닐계 중합체, 염화비닐리덴계 중합체, 염화비닐/아세트산비닐 공중합체, 폴리불화비닐리덴, 페놀 수지, 에폭시 수지 등의 각종 합성수지; 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 부타디엔-스티렌 고무, 부타디엔-아크릴로니트릴 고무, 클로로폴렌 고무, 부틸 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 불소 고무, 아크릴로니트릴 고무 등의 각종 합성 고무; 철, 알루미늄, 강 등의 금속이나 스테인리스, 양철, 합석 등의 각종 합금 등을 들 수 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 이루어지는 복합 성형체에서는, 층의 수, 각 층의 두께, 형상, 구조 등도 특별히 제한되지 않고, 복합 성형체의 용도 등에 따라 결정할 수 있다. 전혀 한정되지 않지만, 복합 성형체로는 예컨대 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 1개의 층과 다른 재료의 1개의 층을 갖는 복합 성형체 (적층체), 다른 재료를 사이에 끼워 그 양측에 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 층을 갖는 복합 성형체 (적층체), 2개의 다른 재료의 층 사이에 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 층을 갖는 복합 성형체 (적층체), 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 층을 적어도 1층 갖고 또한 동일하거나 상이한 다른 재료의 층을 2층 이상 갖는 복합 성형체 (적층체) 등을 들 수 있다. 그리고, 복합 성형체가 다른 재료로 이루어지는 층을 2개 이상 갖는 경우는, 각각의 층을 구성하는 다른 재료는 동일하거나 또는 달라도 된다. 또 복합 성형체가 본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층을 2개 이상 갖는 경우는, 각각의 층을 구성하는 열가소성 중합체 조성물은 동일하거나 달라도 된다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물과 다른 재료로 이루어지는 복합 성형체의 제조는 특별히 제한되지 않고, 용융접착에 의해 복합 성형체를 제조하는 방법이면, 어느 방법을 채택하여 실행해도 된다. 그 중에서도 복합 성형체의 제조에 있어서는, 예컨대 인서트 사출성형법, 2색 사출성형법, 코어백 사출성형법, 샌드위치 사출성형법, 인젝션 프레스 성형법 등의 사출성형방법; T 다이 라미네이트 성형법, 공압출 성형법, 압출피복법 등의 압출성형법; 블로우 성형법; 캘린더 성형법; 프레스 성형법, 용융주형법 등의 용융을 수반하는 성형법을 채택할 수 있다.

상기 성형법 중, 인서트 사출성형법에 의한 경우는 미리 소정 형상 및 치수로 형성해 둔 다른 재료를 금형 내에 인서트 해 두고, 그곳에 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사출성형하여 본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 부재와 다른 재료로 이루어지는 부재를 갖는 복합 성형체를 제조하는 방법이 일반적으로 채택된다. 이 경우에, 금형 내에 인서트 해 두는 다른 재료의 형성방법은 특별히 제한되지 않는다. 인서트해 두는 다른 재료가 합성수지나 고무제품인 경우는, 예컨대 사출성형, 압출성형과 그 소정의 치수로의 절단, 프레스 성형, 주형 등 어느 방법으로 제조한 것이어도 된다. 또 인서트해 두는 다른 재료가 금속재료인 경우는, 예컨대 금속제품을 제조하는 종래 범용의 방법 (주조, 압연, 절단, 공작가공, 연삭가공 등)에 의해 소정의 형상 및 치수로 미리 형성해 두면 좋다.

또, 상기 2색 사출성형법에 의해 복합 성형체를 제조하는 경우는, 2대 이상의 사출장치를 사용하여, 금형 내에 다른 재료를 사출성형한 후에, 금형의 회전이나 이동 등에 의해 금형 캐비티를 교환하고, 최초의 사출성형에 의해 다른 재료로 이루어지는 성형품과 제2 금형벽과의 사이에 형성된 공극부에 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사출성형하여 복합 성형체를 제조하는 방법이 일반적으로 채택된다. 상기 코어백 사출성형법에 의한 경우는, 1대의 사출성형기와 1개의 금형을 사용하여, 금형 내에 다른 재료를 최초로 사출성형하여 성형품을 형성한 후, 그 금형 캐비티를 확대시키고, 그곳에 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사출성형하여 복합 성형체를 제조하는 방법이 일반적으로 채택된다.

또, 상기 사출성형방법에 있어서, 재료의 사출순서를 반대로 하여, 금형에 처음에 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사출하여 제1 성형품을 만들고, 이어서 다른 재료 (열가소성 수지 등)를 사출성형하여 복합 성형체를 제조할 수도 있다.

상기 압출 성형에 의해 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 층과 다른 열가소성 재료의 층을 갖는 복합 성형체를 제조하는 경우는, 내측과 외측, 상측과 하측, 좌측과 우측에 2층 이상으로 분할된 금형 (압출 다이부 등)을 통과시켜, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물과 다른 재료 (열가소성 수지 등)를 2층 이상으로 동시에 용융 압출하여 접합시키는 방법 등을 채택할 수 있다. 또, 다른 재료가 열가소성이 아닌 경우는, 다른 재료의 위 또는 주위에, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 용융 하에 압출 피복함으로써 복합 성형체를 제조할 수 있다. 또한 예컨대 캘린더 성형을 실행하는 경우는, 용융 가소화 상태에 있거나 또는 고형상태에 있는 다른 재료 상에, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 용융 하에 캘린더 가공하여 피복 적층시킴으로써 목적으로 하는 복합 성형체를 제조할 수 있다. 또, 예컨대 프레스 성형에 의한 경우는, 다른 재료의 배치 하에 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 용융 프레스를 실행함으로써 복합 성형체를 제조할 수 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물과 다른 재료로 이루어지는 복합 성형체는, 각종 공업제품이나 부품으로서 사용할 수 있다. 그 구체예로는 인스트루먼트 패널, 센터 패널, 센터 콘솔박스, 도어트림, 필라, 어시스트글립 등의 자동차나 차량용의 각종 내장부재; 물 등의 자동차 외장부품; 전동공구 글립, 냉장고 도어 스톱, 카메라 글립, 청소기의 범퍼, 리모콘 스위치나 손잡이, OA 기기의 각종 키톱 등의 가전 부품; 수중 안경, 수중 카메라 커버 등의 수중 사용 제품; 각종 커버 부품; 밀폐성, 방수성, 방음성, 방진성을 목적으로 하는 각종 패키징이 부착된 공업 부품; 래크 & 피니언 부츠, 서스펜션 부츠, 등속 조인트 부츠 등의 자동차 기능 부품; 컬코드 전선피복, 벨트, 호스, 튜브, 소음 기어 등의 전기·전자 부품; 스포츠용품; 도어, 창틀재 등의 건축용 자재; 각종 조인트; 밸브 부품; 의료용 깁스 등등의 각종 제품을 들 수 있다. 그리고 본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층이 복합 성형체의 적어도 1개의 표면에 나타나 있는 제품에 있어서는, 이 열가소성 중합체 조성물이 탄력성이고 또한 유연성을 가짐으로써, 접촉했을 때의 부드러운 양호한 질감을 나타내고, 게다가 충격흡수성 (쿠션성)을 갖고, 내충격성도 우수하므로, 안전면에서도 우수한 것으로 된다.

또, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 발포체를 제조하는 데에 매우 유리한 용융특성을 갖고 있는 것이 발견되었다. 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하면, 발포 구조를 갖는 각종 성형체나 발포 구조를 갖는 부재를 갖는 복합 성형체를 간편하고 효율적으로 제조할 수 있다. 이하, 본 명세서에서는, 복합 성형체에서의 발포 구조를 갖는 부재도 포함시켜 발포체라 한다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 발포체를 제조하는 데에 있어서, 발포제로는 열분해형 발포제 (화학발포제) 및 물리적 발포제 (이산화탄소, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 또는 불활성 기체로 이루어지는 발포제) 의 어느 것이나 사용가능하지만, 열분해형 발포제가 바람직하게 사용된다.

본 발명에서 사용할 수 있는 열분해형 발포제 (VI) 로는 예컨대 아조디카르본아미드, 4,4'-옥시비스(벤젠술폰닐히드라지드), p-톨루엔술폰닐히드라지드, 아조비스이소부틸로디니트릴, 아조디아미노벤젠, 아조헥사히드로벤조디니트릴, 바륨아조디카르복실레이트, N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민, N,N'-디니트로소-N,N'-디메틸테레프탈아미드, t-부틸아미노니트릴, p-톨루엔술폰닐아세톤히드라존 등의 유기계 열분해형 발포제; 중탄산나트륨, 탄산암모늄 등의 무기계 열분해형 발포제 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 이 중에서도 본 발명에서는 아조디카르본아미드가 블록 공중합체 (II) 및 수평균분자량이 100,000 이상인 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 로 이루어지는 열가소성 중합체 조성물의 용융온도 이상의 분해온도를 갖고 있어, 취급성이 우수하고, 가스 발생량이 많고, 게다가 그 분해거동이 열가소성 중합체 조성물의 용융 성형에 적합한 것 등의 점에서 바람직하게 사용된다. 또, 상기 열분해형 발포제 중에서, 예컨대 아조디카르본아미드, 4,4'-옥시비스(벤젠술폰닐히드라지드), p-톨루엔술폰닐히드라지드, 중탄산나트륨 등은 폴리우레탄 성분의 분자량 저하를 일으키는 작용이 있고, 한편 N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민 등은 폴리우레탄 성분의 가교를 촉진시키는 작용을 갖는다. 이 때문에, 폴리우레탄 성분의 분자량 저하를 일으키는 발포제와, 가교를 촉진시키는 발포제를 병용한 경우에는, 폴리우레탄 성분에 적절한 가교를 초래하여, 용융점도의 저하의 억제 가능해지고, 기계적 물성, 물리적 특성, 화학적 특성이 우수하여, 발포 상태가 양호한 발포체를 형성시킬 수 있다.

열분해형 발포제 (VI) 의 첨가량은 목적하는 발포체의 발포배율 (비중), 용도, 발포체의 가스발생량 등에 따라 조절이 가능하지만, 일반적으로 블록 공중합체 (II) 및 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 의 합계중량 100 중량부에 대해, 0.05 ~ 10 중량부 정도인 것이 바람직하고, 0.1 ~ 5 중량부 정도인 것이 보다 바람직하며, 0.3 ~ 3 중량부인 것이 더욱 바람직하다.

또, 상기 열분해형 발포제 (VI) 를 사용하여 발포체를 제조하는 데에 있어서, 발포를 원활하게 실행시켜, 보다 균일하고 미세한 기포를 갖는 발포체를 얻기 위해, 발포 조제를 병용할 수도 있다. 그 경우의 발포 보조제로는 각각의 열분해형 발포제에 대해 종래부터 사용되고 있는 발포 보조제를 사용할 수 있다. 예컨대 아조계 발포제, 중탄산나트륨, 히드라진계 발포제에 대해서는 카르복실산금속, 탄산칼슘 등의 금속탄산염, 실리카, 알루미늄 등의 금속산화물, 텔크 등의 광물 등의 발포 조제를 사용할 수 있고, 또 예컨대 N,N'-디니트로소펜타메틸렌테트라민에 대해서는 요소계 화합물이나 유기산 등의 발포 조제를 사용할 수 있다.

발포 조제를 사용하는 경우는, 그 사용량을 제조를 목적으로 하는 발포체의 발포배율 (비중), 용도, 발포체의 가스 발생량 등에 따라 적절하게 조절할 수 있지만, 통상, 블록 공중합체 (II) 및 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 의 합계중량 100 중량부에 대해, 0.005 ~ 10 중량부인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 5 중량부인 것이 보다 바람직하며, 0.1 ~ 2 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 또, 열분해형 발포제 (VI) 에 대한 사용비율로는 열분해형 발포제 (VI) 의 1 중량부에 대해 발포 조제를 0.1 ~ 1 중량부로 하는 것이 바람직하다.

또한 상기 열분해형 발포제 (VI) 를 사용하여 발포체를 제조할 때, 다른 첨가제, 예컨대 균일하고 미세한 기포를 형성하기 위한 기포 조절제 (무기미분말 등), 충전제, 보강제, 안료, 산화방지제, 자외선흡수제, 가소제, 대전방지제, 가수분해방지제, 활제, 난연제 등의 첨가제의 1종 또는 2종 이상을 사용할 수도 있다.

상기 열분해형 발포제 (VI) 및 필요에 따라 사용되는 발포 조제나 다른 첨가제는, 미리 본 발명의 열가소성 중합체 조성물에 함유시켜 두는 것이 바람직하다.

열분해형 발포제 (VI) 및 필요에 따라 사용되는 발포 조제나 다른 첨가제를 함유하는 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 조제할 때에는, 그 조제방법은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 블록 공중합체 (II), (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I), 그리고 열분해형 발포제 (VI), 추가로 필요에 따라 발포 조제나 그 외의 성분을, 수지 재료의 혼합에 통상 사용되는 중형, 또는 수평형의 혼합기를 사용하여 소정 비율로 예비혼합한 후, 일축 또는 이축의 압출기, 믹싱 롤, 뱅버리 믹서 등을 사용하여, 회분식 또는 연속식으로 가열 하에 용융 혼련함으로써 제조할 수 있다.



본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 열가소성으로, 사용하는 블록 공중합체 (II), 그리고 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 의 종류, 혹은 이들 배합비율 등에 따라 다르지만, 일반적으로 약 150 ~ 250℃ 의 온도에 가열함으로써 용융된다. 그리고 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 발포에 적합한 용융특성을 나타낸다. 이 때문에, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 용융발포성형을 하면, 크기가 일지된 미세한 기포가 전체에 편차없이 분포되어 있고, 게다가 기계적 특성, 물리적 특성, 외관 등이 우수한 발포체를 원활하게 제조할 수 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 발포체를 제조하는 방법으로는,

- ① 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 필름, 시트, 섬유, 튜브 등의 각종 성형체 (미발포) 를 제조하고, 이어서 발포시키는 방법,
- ② 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 성형과 발포를 동시에 실행하여, 필름, 시트, 섬유, 튜브 등의 각종 성형체를 제조하는 방법,
- ③ 상기 ① 의 방법으로 얻어진 미발포의 각종 성형체를 2차 가공함과 동시에 발포시키는 방법
- ④ 본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 부재 (미발포) 와 다른 재료로 이루어지는 부재를 갖는 복합 성형체를 제조하고, 이어서 발포시키는 방법,
- ⑤ 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 다른 재료로부터 부재와 복합화된 복합 성형체를 제조할 때에, 다른 재료와의 복합화와 발포를 동시에 실행하는 방법,

등의 방법을 들 수 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 각종 성형체를 제조하는 방법으로는, 상기 용융 성형, 가열 가공이 가능하고, 압출 성형, 사출 성형, 프레스 성형, 블로우 성형, 캘린더 성형, 유연 성형 등의 임의의 성형 방법이 이용가능하다.

또 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 복합 성형체를 제조하는 방법으로는, 상기 인서트 사출성형법, 2색 서출 성형법, 코어백 사출성형법, 샌드위치 사출성형법, 인젝션 프레스 성형법 등의 사출성형방법 ; T 다이 라미네이트 성형법, 공압출 성형법, 압출피복법 등의 압출성형법 ; 블로우 성형법 ; 캘린더 성형법 ; 프레스 성형법, 용융주형법 등의 용융을 수반하는 성형법을 채택할 수 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 발포체를 제조하는 경우, 이러한 성형법 중에서도, 용융압출 발포 성형을 채택하면, 유기 용제나 프레온 가스 등과 같은 환경오염물질을 사용하지 않고, 양호한 작업성으로, 생산성 좋게 발포체를 제조할 수 있으므로 바람직하다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 성형, 가공과 동시에 발포시키는 경우는, 성형, 가공의 적어도 어느 단계에서 열분해형 발포제의 분해온도 이상의 온도를 채택하여, 성형, 가공을 실행하면 된다. 그리고, 열분해형 발포제의 종류나 병용하는 발포 조제의 종류 등에 따라 그 온도는 다르지만, 상기 열분해형 발포제는 일반적으로 약 100 ~ 250℃ 의 범위에서 분해되므로, 열분해형 발포제를 분해시켜 발포체를 제조하기 위해서는, 사용하는 열분해형 발포제나 발포 조제의 종류 등에 따라, 100 ~ 250℃ 또는 그 이상의 온도를 채택하여 가열 발포시키면 된다.

상기와 같이 하여 얻어지는 발포체는, 그대로 사용할 수도 있고, 다른 재료와 복합화하여 사용할 수도 있다. 다른 재료로는 천연섬유, 합성섬유, 반합성섬유, 무기섬유 등으로 이루어지는 직포, 편포, 부직포 등의 포백류 ; 종이 ; 플라스틱이나 고무로 이루어지는 필름, 시트, 판, 그 외의 형상을 갖는 물체 ; 금속으로 이루어지는 호일, 시트, 판, 그 외의 형상을 갖는 물체 ; 목재 ; 세라믹스 등을 들 수 있다. 발포체와 다른 재료의 복합화에 있어서는, 용융접착, 가열압착, 접착제에 의한 접착 등의 임의의 방법을 사용할 수 있다.

본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 발포체는, 인공피혁, 벽재나 바닥재 등의 건축재, 의자 등의 가구류나 차량의 시트, 차량 등의 내장재, 신발, 가방류, 포대물, 의류, 의료(衣料)잡화, 장갑, 쿠션재, 단열재, 완충재, 경량 벨트 등으로서 광범위한 용도에 유효하게 사용할 수 있다.

그와 같은 것 중에서도, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 발포체는, 섬유질 기재와 복합화한 것이 특히 유용하다. 또, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 발포체는, 섬유질 기재와 복합화하고, 다시 발포체 위에 열가소성 엘라스토머로 이루어지는 무공질층을 형성한 적층체로 사용해도 된다. 이 적층체는 섬유질 기재의 강인성, 발포체의 유연성이나 적절한 탄력성, 무공질층의 탄력적인 질감이나 촉감 등의, 3층의 성질이 복합적으로 발휘되어, 천연 피혁에 매우 근사한 양호한 질감, 외관, 촉감 등으로 갖고 있으므로, 합성 피혁 또는 인공 피혁으로서 유용하다.

이하에 섬유질 기재, 발포체 및 무공질층을 갖는 적층체(이하, 이것을 「3층 구조 적층체」라고 칭하는 경우가 있음)에 대해 설명한다.

섬유질 기재는, 적절한 두께와 충실감을 갖고, 또한 유연한 촉감을 갖는 시트형상의 섬유질 기재이면 어느 것이나 사용할 수 있고, 종래부터 피혁형의 적층체의 제조에 사용되고 있는 각종 섬유질 기재를 사용할 수 있다. 한정되는 것은 아니지만, 섬유질 기재로는, 예컨대 극세섬유 또는 그 다발형상 섬유, 특수 다공질 섬유, 통상의 합성섬유, 반합성섬유, 천연섬유, 무기섬유 등을 사용하여 형성된 낙합 부직 시트나 편직물 시트 등의 섬유질 시트; 상기 섬유질 시트에 폴리우레탄 등과 같은 고분자 재료를 함유시킨 섬유질 시트; 상기 어느 하나의 섬유질 시트의 표면에 추가로 고분자 재료의 다공질 피복층을 형성한 섬유질 시트 등을 사용할 수 있다.

상기 서술한 것 중에서도 섬유질 기재로는 극세섬유 또는 극세섬유 다발을 사용하여 형성되어 있는 섬유질 시트가 바람직하게 사용되고, 그 경우에 얻어지는 3층 구조 적층체의 촉감 등의 점에서, 극세섬유의 단섬유 섬도가 0.5 데니어 이하인 것이 바람직하고, 0.1 데니어 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 섬유질 기재를 극세섬유 다발로 형성하는 경우는, 극세섬유 다발의 토탈 데니어이 0.5 ~ 10 데니어인 것이, 얻어지는 적층체의 촉감 등의 면에서 바람직하다. 또, 섬유질 기재를 구성하는 극세섬유는, 폴리에스테르계 섬유 및/또는 나일론계 섬유로 형성되어 있는 것이, 얻어지는 적층체의 강도, 질감, 비용 등의 면에서 바람직하다.

특히 섬유질 기재로서 상기한 바와 같은 극세섬유 다발의 부직포로 형성되어 있고, 또한 부직포 중에 고분자 재료를 함유시키고 있는 섬유질 시트를 사용하면, 천연 피혁에 더욱 근사하는 양호한 질감이나 촉감 등을 갖는 적층체를 얻을 수 있으므로 바람직하다. 그 경우에 부직포 중에 함유시키는 고분자 재료로는 폴리우레탄계 중합체, 폴리아미드계 중합체, 염화비닐계 중합체, 폴리비닐부티랄계 중합체, 아크릴계 중합체, 폴리아미노산계 중합체, 실리콘계 중합체 등을 들 수 있고, 이들 중합체는 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도 폴리우레탄계 중합체를 함유시킨 섬유질 시트를 섬유질 기재로 사용하면, 섬유질 기재 상에 적층하는 발포체(즉, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 형성된 발포체)와의 친화성이 높고, 섬유질 기재와 발포체 사이의 접착이 강고해지므로 특히 바람직하다. 그리고 고분자 재료를 함침시킨 섬유질 시트로 이루어지는 섬유질 기재에서의 고분자 재료의 함유량은, 고분자 재료를 함침시키기 전의 섬유질 시트의 중량에 근거하여, 약 10 ~ 70중량% 정도인 것이 바람직하다.

또, 섬유질 기재와 발포체와의 접착을 향상시키기 위해, 섬유질 기재의 표면에, 발포체와 친화성이 높은 중합체를 함유하는 표면처리재의 피복층을 형성해 둘 수도 있고, 그 경우의 피복층의 두께는 5 $\mu$ m 이하로 하는 것이 바람직하다.

섬유질 기재의 두께는 얻어지는 적층체의 용도 등에 따라 결정할 수 있는데, 섬유질 기재 상에 적층되는 발포체, 나아가서는 무공질층의 두께와의 밸런스 면에서 섬유질 기재의 두께가 0.3mm ~ 3mm 정도인 것이 바람직하고, 0.5mm ~ 2mm 정도인 것이 보다 바람직하다.

또 유연한 촉감을 갖고, 또한 적절한 반발성 및 탄력감이 있는 적층체를 얻기 위해서는, 섬유질 기재의 외관 비중이 0.25 ~ 0.5g/cm<sup>3</sup> 인 것이 바람직하고, 0.3 ~ 0.35g/cm<sup>3</sup> 인 것이 보다 바람직하다. 섬유질 기재의 외관 비중이 너무 크면 고무양(樣)의 질감으로 되기 쉽고, 한편, 섬유질 기재의 외관 비중이 너무 작으면 반발성 및 탄력이 없는 촉감으로 되어, 역시 천연 피혁에 근사한 질감을 얻기 어려워진다.

섬유질 기재 상에 설치되는 발포체의 두께는, 용도 등에 따라 선택할 수 있으나, 일반적으로는 50 ~ 800 $\mu$ m 정도인 것이 바람직하고, 50 ~ 600 $\mu$ m 정도인 것이 보다 바람직하다. 또 발포체의 발포배율 [(발포시키기 전의 열가소성 중합체 조성물의 비중)÷(발포체의 외관 비중)] 은 약 1.5 ~ 4 배인 것이 바람직하다. 발포체의 발포배율이 상기 범위 내이면, 유연성 및 적절한 탄력성이 있고, 적층체를 당기거나, 구부렸을 때에 표면에 저품위의 주름이나 요철 모양 등이 발생하지 않고, 고급감이 있는 피혁형의 적층체로 되고, 게다가 섬유질 기재와 발포체의 접합강도가 커져, 층간박리 등이 발생하지 않는다.

또, 발포체 상에 형성되는 무공질층을 형성하는 열가소성 엘라스토머로는 유연성, 탄력성, 내마모성, 기계적 강도, 내후성, 내가수분해성 등이 우수하고, 또한 발포체와의 친화성이 있는 열가소성 엘라스토머이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 무공

질층을 형성하는 열가소성 엘라스토머로는 예컨대 열가소성 폴리우레탄; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리프로필렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 결정성의 방향족 폴리에스테르를 하드 세그먼트로 하고, 유리전이온도가 낮은 지방족 폴리에테르, 지방족 폴리에스테르, 지방족 폴리카보네이트, 지방족 폴리에스테르폴리카보네이트 등을 소프트 세그먼트로 하는 폴리에스테르 엘라스토머; 6-나일론, 6,6-나일론, 12-나일론 등의 폴리아미드를 하드 세그먼트로 하고, 지방족 폴리에테르, 지방족 폴리에스테르, 지방족 폴리에스테르에테르 등을 소프트 세그먼트로 하는 폴리아미드엘라스토머; 스티렌계 중합체를 하드 세그먼트로 하고, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 수소첨가 폴리이소프렌, 수소첨가 폴리부타디엔 등을 소프트 세그먼트로 하는 스티렌계 엘라스토머; 실리콘계 엘라스토머; 염소화 폴리머계 엘라스토머; 폴리프로필렌을 하드 세그먼트로 하고 에틸렌프로필렌 고무나 부분가교 에틸렌 프로필렌 고무 등을 소프트 세그먼트로 하는 폴리올레핀계 엘라스토머; 불소계 수지를 하드 세그먼트와 불소계 고무를 소프트 세그먼트로 하는 불소계 중합체 엘라스토머; 1,2-부타디엔계 중합체 엘라스토머; 우레탄/염화비닐계 엘라스토머; 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산-아크릴산나트륨 3원 공중합체 등의 에틸렌계 공중합체 등을 들 수 있고, 이들 1종 또는 2종 이상을 무공질층을 형성할 수 있다.

무공질층은 상기 열가소성 엘라스토머 중에서도, 열가소성 폴리우레탄 또는 열가소성 폴리우레탄과 다른 열가소성 엘라스토머의 혼합물로 성형되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 발포체와 무공질체 사이의 접착강도가 커져 양층 간의 박리 등이 발생하지 않게 되어, 물성이 매우 우수한 적층체를 얻을 수 있다. 무공질층을 열가소성 폴리우레탄 또는 열가소성 폴리우레탄과 다른 열가소성 엘라스토머의 혼합물로 성형할 때에는, 무공질층을 형성하는 열가소성 폴리우레탄으로서, 각종 열가소성 폴리우레탄을 사용할 수 있다. 일반적으로는 무공질층을 구성하는 열가소성 폴리우레탄으로서 적층체를 구성하는 발포체에 비하여 다소 경도가 단단한 것을 사용하면, 적층체의 내마모성을 더욱 향상시킬 수 있다.

또, 무공질층의 두께는, 무공질층을 형성하는 열가소성 엘라스토머의 종류, 적층체의 용도 등에 따라 조절할 수 있는데, 피혁형의 촉감을 적층체에 부가하고, 게다가 표면강도, 발포체와의 접착강도, 굴곡에 대한 내구성 등을 부여할 수 있는 점에서, 무공질층의 두께가 10 ~ 200 $\mu$ m 정도인 것이 바람직하고, 30 ~ 100 $\mu$ m 정도인 것이 보다 바람직하다. 무공질층이 너무 얇으면, 얻어지는 적층체의 내마모성이 저하되기 쉬워진다. 한편, 무공질층이 너무 두꺼우면, 적층체의 굴곡성이 저하되어 고무와 같은 열악한 질감으로 되고, 피혁형의 촉감이 손실되는 경향이 있다. 무공질층은 기포를 함유하지 않는 것이 필요하다. 기포가 있으면, 적층체 표면의 내마모성, 강도, 평활성이 저하되어, 색 얼룩 등을 발생시키기 쉬워진다.

또한, 무공질층의 표면에는, 엠보스 모양, 주름 모양 등의 요철 가공 및/또는 경면 가공 등을 실시해 놓아도 된다. 그리고 무공질층의 표면에 요철 가공을 실시한 경우에는, 천연피혁에 더 근사하는 엠보스 모양이나 주름 모양 등을 적층체 표면에 나타낼 수 있다. 한편, 무공질층의 표면을 경면 가공한 경우에는, 에나멜조의 광택이 있는 표면이 적층체에 부여된다. 또, 본 발명의 적층체에서는, 무공질층의 표면에 요철 가공 및 경면 가공의 양방을 실시해도 되고, 그 경우에는 광택이 있는 에나멜조의 표면에 다시 요철 모양이 실시된 상태가 된다.

적층체의 제조방법은 특별히 제한되지 않고, 섬유질 기재/발포체/무공질층으로 이루어지는 적층체를, 이들 층간의 박리 등을 일으키지 않고 원활하게 제조할 수 있는 방법이면, 어느 방법으로 제조해도 된다. 예컨대 (1) 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을 사용하여, 용융압출 발포 성형하고, T-다이로부터 용융발포 상태로 막형상으로 압출하여, 유동성을 갖고 있는 동안에 섬유질 기재의 표면에 발포체를 적층하는 방법에 의해 섬유질 기재 및 발포체로 이루어지는 적층체를 제조하는 공정; 그리고 (2) 상기 적층체를 제조한 후에, 발포체 상에 열가소성 엘라스토머를 용융압출성형하고, T-다이로부터 용융 상태에서 막형상으로 압출하여, 유동성을 갖는 동안에 적층시키는 방법에 의해 섬유질 기재/발포체/무공질층을 이루어지는 적층체를 제조하는 공정을 갖는 방법에 의해 제조하면, 층간박리가 없고, 게다가 각각의 층의 특성을 충분히 활용한 고품위 적층체를, 유기용제나 프레온 가스 등과 같은 유해성분을 활용하지 않고, 생산성 좋고, 원활하게 제조할 수 있으므로 바람직하다.

그리고, 적층체를 제조할 때의 상기 (1)의 공정에서는, 용융압출 발포시의 발포온도 등의 성형조건은, 발포체의 제조에 대해 상기에서 설명한 것과 동일한 조건을 채택하여 실행할 수 있다.

또, 상기 (2)의 열가소성 엘라스토머의 적층공정을 실행하는 데에 있어서는, 예컨대 (i) 섬유질 기재와 발포체로 이루어지는 적층체의 발포체 상에, 열가소성 엘라스토머를 직접 용융 압출하여 적층하고, 그 적층체를 롤 및 그것과 대향하는 백롤의 사이를 통과시켜 압압하는 방법; (ii) 열가소성 엘라스토머를 롤 상에 용융 압출한 후, 그 롤과 그것과 대향하는 백롤의 사이에, 섬유질 기재와 발포체로 이루어지는 적층체를 공급하고, 상기 적층체의 발포체 상에 열가소성 엘라스토머층을 전사 적층하여 압압하는 방법; (iii) 섬유질 기재와 발포체로 이루어지는 적층체에서의 발포체층측에 롤을 배치해 두고, 그 발포체와 롤의 간극에 열가소성 엘라스토머를 직접 용융 압출하고, 다시 섬유질 기재와 발포체로 이루어지는 배면층(섬유질 기재측)에 백롤을 배치하여 두고, 압압하면서 적층시키는 방법 등을 채택할 수 있다. 그리고, 열가소성 엘라스토머가 유동성을 갖고 있는 한, 상기 (i) ~ (iii)의 어느 방법을 채택해도, 목적하는 적층체를 원활하게 얻을 수 있다.

상기 적층체의 무공질층 표면에, 요철 가공 및/또는 경면 가공을 실시하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 (A) 상기 (i) ~ (iii)의 열가소성 엘라스토머의 적층 공정의 어느 하나를 실행함에 있어서, 섬유질 기재와 발포체로 이루어지는 적층체의 발포체측에 배치하는 상기 롤 표면에, 요철 가공 및/또는 경면 가공을 실시하여 두고, 열가소성 엘라스토머로 이루어지는 용융 상태에 있는 무공질층을 발포체 상에 압압 적층함과 동시에 이 무공질층의 표면에 요철 가공 및/또는 경면 가공을 실행하는 방법 ; (B) 열가소성 엘라스토머로 이루어지는 무공질층을 발포체 상에 형성한 후에, 이 무공질층이 아직 부형이 가능한 가소화 상태에 있는 동안에, 요철 가공 및/또는 경면 가공용의 상기 롤을 사용하여 무공질층 표면에 요철 가공 및/또는 경면 가공을 실시하는 방법 등에 의해 실행할 수 있다. 그 중에서도, 상기 (A)의 방법이, 공정수가 적어도 되어, 생산성이 높은 점에서 바람직하다. 그리고 상기 (A)의 방법을 채택하는 경우에는, 상기 롤 및 백롤에 의해 초래되는 압압력을, 2 ~ 15kg/cm<sup>2</sup>의 게이지압으로 해 두면, 무공질층 표면으로의 요철 가공 및/또는 경면 가공을 원활하게 실행할 수 있다.

무공질층의 표면에 요철 가공 및/또는 경면 가공을 실행하는 데에 있어서는, 예컨대 요철 가공 및/또는 경면 가공을 실시한 롤을 무공질층의 표면에 직접 맞닿게 해 무공질층 표면에 요철 모양 및/또는 경면 모양을 형성하는 방법 ; 요철 가공 및/또는 경면 가공을 실시하고 있는 이형성의 가공 시트를 무공질층의 표면에 맞닿게 하여 이 가공 시트의 배부(背部)로부터 롤 등에 의해 압압하여 무공질층의 표면에 요철 모양 및/또는 경면 모양을 형성시키는 방법 등을 채택할 수 있다. 그리고, 이 형성의 가공 시트를 사용하는 후자의 방법을 채택한 경우에는, 이 가공 시트를 바꾸는 것만으로, 무공질층의 표면에 임의의 요철 모양 및/또는 경면 모양을 형성할 수 있어 편리하다.

그리고, 상기 어느 방법에 의한 경우에도, 무공질층 표면에 요철 모양 및/또는 경면 모양을 형성하기 위한 표면 가공 롤이나 이형성의 가공 시트를, 무공질층이 이미 유동하지 않게 된 후 무공질층으로부터 박리시키도록 하는 것이 바람직하다. 만약, 무공질층이 아직 유동성을 갖고 있는 동안에 표면 가공 롤이나 이형성의 가공 시트를 무공질층 표면으로부터 박리하면, 무공질층 표면에 형성된 요철 모양 및/또는 경면 모양이 무공질층의 유동성에 의해 흐트러지거나, 소실되거나 하여, 선명한 요철 모양이나, 광택이 우수한 경면 모양이 얻어지지 않게 될 우려가 있다. 무공질 표면에 요철 모양 및/또는 경면 모양을 형성시키기 위한 표면가공 롤이나 이형성의 가공 시트의 배부에 배치하는 압압 롤로서 내부에 냉각액을 순환하도록 한 형식의 것을 채택하거나, 이 요철 가공 및/또는 경면 가공을 실시하는 근변에 냉풍을 강제적으로 보내, 표면 가공 롤이나 이형성의 가공 시트가 무공질층으로부터 박리되는 부근을 적극적으로 냉각시키는 방법 등을 채택하면, 요철 가공 및/또는 경면 가공된 무공질층이 신속하게 냉각되어, 표면 가공 롤이나 이형성의 가공 시트의 박리를 조기에 실행할 수 있으므로 바람직하다.

발포체 상에 무공질층을 형성할 때의 롤 및/또는 무공질층의 표면에 요철 가공 및/또는 경면 가공할 때의 롤로는 무공질층에 직접 접촉시켜 사용되는 롤의 경우는, 일반적으로 금속제의 롤이 바람직하게 사용된다. 또, 무공질층에 직접 접촉시키지 않고 사용하는 백롤이나, 상기 이형성의 표면 가공 시트의 배부에 사용되는 롤로는, 금속제 롤, 탄성체 롤 등의 어느 것이나 사용할 수 있고, 그 중에서도 탄성체 롤을 사용하면 압압을 안정적으로 실행할 수 있으므로 바람직하다.

이렇게 하여 얻어지는 적층체는, 천연 피혁의 대체 소재로서, 예컨대 코트, 블레이저, 스커트 등의 의류, 구두나 부츠 등의 신발, 백, 카메라 케이스, 지갑 등의 가방류나 포대물, 벨트 등의 의료관련품, 농구, 배구 등의 스포츠 분야 등에 유효하게 사용할 수 있다.

## 실시예

이하에 본 발명을 실시예 등에 의해 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이것에 의해 전혀 한정되지 않는다.

또한 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 각종 물성의 측정 및 평가는 다음과 같은 방법으로 실행하였다.

### (1) 용융점도

80℃에서 1시간 감압건조(10Torr 이하)한 블록 공중합체(II) 또는 열가소성 중합체 조성물의 용융점도를, 고화식(高化式)플로우메터(시마즈 제작소 제조 ; 캐필러리 레오미터 CFT-500D)를 사용하여, 200℃에서 5분간 예열처리한 후에, 하중 490.3N(50kgf), 노즐 치수 = 직경 1mm × 길이 10mm, 온도 200℃의 조건 하에서 측정하였다. 이어서 예열처리시간을 변경하여 그 용융점도를 여러 지점에서 측정하여, 예열 처리시간에 대해 용융점도를 플롯한 그래프를 작성하고, 그 그래프로부터 예열 처리시간에 대해 용융점도의 변화가 거의 없어졌을 때의 용융점도를 구하고, 이것을 블록 공중합체(II) 또는 열가소성 중합체 조성물의 용융점도로 하였다.

### (2) 경도

블록 공중합체 (II) 또는 열가소성 중합체 조성물을 사출성형 (실린더 온도:180 ~ 210℃, 금형온도:30℃) 하여 직경 120 mm, 두께 2mm 의 원반형 시험편을 성형하고, 그것을 2장 중첩한 것을 사용하여, JIS K 7311 에 준거하여 쇼어 A 경도를 측정하였다.

### (3) 용융 성형성

열가소성 중합체 조성물을 T-다이형 단축 압출 성형기 (25mmΦ, 다이폭:350mm) 로부터 30℃ 의 냉각 롤 상에 압출하고, 약 2.5m/분의 권취 속도로 권취하여 시트를 제작하였다.

약 2.5m/분의 권취 속도로 따라가 평활한 시트가 얻어진 것을 양호 (○) 로 하고, 시트에 파열은 보이지 않았지만, 요철 모양, 거침 등이 발생한 것을 약간 불량 (△) 으로 평가하고, 시트에 파열, 요철 모양, 거침 등이 발생한 것을 불량 (×) 으로 평가하였다.

### (4) 내블록킹성

열가소성 중합체 조성물로부터 얻어진 시트 (발포체인 것도 포함) 를 일단 물에 권취하고, 실온에서 24시간 방치한 후, 손으로 되감아 그 때의 저항을 이하의 기준으로 평가하였다.

◎:인장력을 조금도 필요로 하지 않고, 매우 간단하게 되감을 수 있음.

○:원활하게 되감을 수 있음.

△:상당한 인장력을 필요로 하였으나, 되감을 수 있음.

×:교착성이 커 되감을 수 없음.

### (5) 발포체의 외관 비중

JIS K 6767 에 준거하여 발포체 (시트) 의 외관 비중을 측정하였다.

### (6) 발포체의 외관

발포체 (시트) 의 표면상태를 육안으로 관찰하였다. 발포체의 표면에 기포의 파열이나 기포 직경의 편차 등에 수반되는 요철 모양이나 거침 등이 발생하지 않고, 표면이 얇은 스킨층으로 덮여 있어 평활한 것을 양호 (○) 로 하고, 발포체의 표면에 기포의 파열이나 기포 직경의 편차 등에 수반되는 요철 모양이나 거침 등이 발생한 것을 불량 (×) 으로 평가하였다.

실시에 및 비교예에서 사용한 중합체 및 화합물에 관한 약호를 이하에 나타낸다.

[관능기 함유 블록 공중합체]

F-HVSIS :

폴리스티렌 블록-폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖고, 분자의 편말단에 수산기를 갖는 트리블록 공중합체의 수소첨가물 [수평균분자량:63,000, 스티렌 함유량:30%, 폴리이소프렌 블록에서의 수소첨가율:90%, 1분자 당 평균 수산기 수:0.8개, 폴리이소프렌 블록에서의 1,4-결합량:45몰%, 1,2-결합 및 3,4-결합량의 합계량:55몰% ; 일본 공개특허공보 평10-139963호의 참고예 3 에 기재된 방법에 준하여, 스티렌 및 이소프렌을 원료로 제조하였다.]

F-HVSIS 는, 분자의 편말단에 수산기를 갖는 블록 공중합체 [HVSIS-OH [폴리스티렌 블록-폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소첨가물, 수평균분자량:63,000, 스티렌 함유량:30%, 폴리이소프렌 블록에서의 수소첨가율:90%, 폴리이소프렌 블록에서의 1,4-결합량:45몰%, 1,2-결합 및 3,4-결합량의 합계량:55몰%]] 와 분자내에 수산기를 갖지 않은 블록 공중합체 [HVSIS [폴리스티렌 블록-폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조

를 갖는 트리블록 공중합체의 수소첨가물, 수평균분자량:63,000, 스티렌 함유량:30%, 폴리이소프렌 블록에서의 수소첨가율:90%, 폴리이소프렌 블록에서의 1,4-결합량:45몰%, 1,2-결합 및 3,4-결합량의 합계량:55몰%]] 를 함유하는 [HVSIS-OH/HVSIS = 8/2 (몰비)].

#### F-SEEPS :

폴리스티렌 블록-폴리(이소프렌/부타디엔)블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖고, 분자의 편말단에 수산기를 갖는 트리블록 공중합체의 수소첨가물 [수평균분자량:50,000, 스티렌 함유량:30%, 폴리(이소프렌/부타디엔)블록에서의 수소첨가율:98%, 이소프렌과 부타디엔의 비율:50/50 (몰비), 1분자 당의 평균 수산기 수:0.9개, 폴리(이소프렌/부타디엔)블록에서의 1,2-결합 및 3,4-결합량의 합계량:8 몰% ; 일본 공개특허공보 평10-139963호의 참고예 1에 기재된 방법에 준하여, 스티렌, 이소프렌 및 부타디엔을 원료로 하여 제조하였다]

F-SEEPS 는, 분자의 편말단에 수산기를 갖는 블록 공중합체 [SEEPS-OH [폴리스티렌 블록-폴리(이소프렌/부타디엔)블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소첨가물, 수평균분자량:50,000. 스티렌 함유량:30%, 폴리(이소프렌/부타디엔)블록에서의 수소첨가율:98%, 이소프렌과 부타디엔의 비율:50/50 (몰비), 폴리(이소프렌/부타디엔)블록에서의 1,2-결합 및 3,4-결합량의 합계량:8 몰%]] 와 분자 내에 수산기를 갖지 않은 블록 공중합체 [SEEPS-OH [폴리스티렌 블록-폴리(이소프렌/부타디엔)블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소첨가물, 수평균분자량:50,000. 스티렌 함유량:30%, 폴리(이소프렌/부타디엔)블록에서의 수소첨가율:98%, 이소프렌과 부타디엔의 비율:50/50 (몰비), 폴리(이소프렌/부타디엔)블록에서의 1,2-결합 및 3,4-결합량의 합계량:8 몰%]] 를 함유하는 [SEEPS-OH/SEEPS = 9/1 (몰비)].

[고분자 폴리올]

#### POH-1 :

3-메틸-1,5-펜탄디올과 아디프산을 반응시켜 제조한, 1분자 당의 수산기 수가 2.00 이고, 수평균분자량이 1,500 인 폴리에스테르디올 [(주)구라레 제조, 「구라레폴리올P-1500」 (상품명)].

#### POH-2 :

3-메틸-1,5-펜탄디올과 아디프산을 반응시켜 제조한, 1분자 당의 수산기 수가 2.00 이고, 수평균분자량이 3,500 인 폴리에스테르디올 [(주)구라레 제조, 「구라레폴리올P-3500」 (상품명)].

#### POH-3 :

1분자 당의 수산기 수가 2.00 이고, 수평균분자량이 1,000 인 폴리테트라메틸렌글리콜 [미쓰비시화학(주)사 제조, 「PTMG1000」 (상품명)].

#### POH-4 :

1분자 당의 수산기 수가 2.00 이고, 수평균분자량이 2,000 인 폴리테트라메틸렌글리콜 [미쓰비시화학(주)사 제조, 「PTMG2000」 (상품명)].

#### POH-5 :

3-메틸-1,5-펜탄디올, 트리메틸올프로판 및 아디프산을 반응시켜 제조한, 1분자 당의 수산기 수가 3.00 인 폴리에스테르폴리올 (수평균분자량:2000).

[사슬 신장제]

BD:1,4-부탄디올

MPD:3-메틸-1,5-펜탄디올

[유기 디이소시아네이트 화합물]

MDI:4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트

[우레탄화 반응촉매]

CAT:디부틸주석디아세테이트

[우레탄화 반응촉매 비활성제]

INACT:디스테아릴포스페이트

[(메트)아크릴산알킬에스테르계 공중합체]

PM:

수평균분자량이 300,000 인 메타크릴산메틸과 아크릴산부틸의 공중합체 (중량비:전자/후자 = 75/25) [(주)미쓰비시레이온 (주)사 제조, 「메타브렌P530A」 (상품명)].

PM-C:

수평균분자량이 78,000 인 메타크릴산메틸과 아크릴산메틸의 공중합체 (중량비:전자/후자 = 95/5)

[열가소성 폴리우레탄]

TPU:

폴리에스테르계 열가소성 폴리우레탄 [(주)구라레 제조, 「쿠라미론U8165」 (상품명)]

[방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체]

SEBS:

폴리스티렌 블록-폴리부타디엔 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 트리블록 공중합체의 수소첨가물 [(주)구라레 제조, 「셉톤8006」 (상품명)].

SIS:

폴리스티렌 블록-폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 트리블록 공중합체 [(주)닛폰합성고무(주)사 제조, 「SIS5000」 (상품명)].

[파라핀계 오일]

PL:파라핀계 오일 [이데미쓰홍산(주) 제조, 「다이나나프로세스 PW-380」 (상품명)].

[열분해형 발포제]

FAP:아조디카르본아미드계 발포제 [에이와화성공업(주) 제조, 「폴리스텐EB-106」 (상품명)].

참고예 1

우레탄화 반응촉매 (CAT) 를 15ppm 함유하는 고분자 폴리올 (POH-1), 사슬 신장제 (MPD) 및 유기 디이소시아네이트 화합물 (MDI) 을, POH-1:MPD:MDI 의 물비가 1.0:3.5:4.5 (질소원자 함유율은 4.3중량%) 이고, 또한 이들 합계 공급량

이 90g/분이 되도록 하여 동축방향으로 회전하는 이축 스크루형 압출기 (30mmΦ, L/D = 36 ; 가열 존은 전부, 중앙부, 후부의 3개의 대역으로 나눔) 의 가열 존의 전부에 연속 공급하여, 260℃ 의 연속 용융중합으로 폴리우레탄 형성반응을 실시하였다. 관능기 함유 블록 공중합체 (F-HVSIS) 를 110g/분이 되도록 하여 상기 이축 스크루형 압출기의 가열 존의 중앙부에 연속 공급하고, 상기 폴리우레탄 형성반응에 의한 반응혼합물과 반응시켜, 얻어지는 용융물을 스트랜드 형상으로 수중에 연속적으로 압출하고, 이어서 펠티라이저로 절단하여 펠릿을 얻었다. 얻어진 펠릿을 80℃ 에서 4시간 제습 건조시킴으로써 블록 공중합체 조성물 A (PU-HVSIS Compound A) 를 얻었다. 블록 공중합체 조성물 A (PU-HVSIS Compound A) 의 용융점도는 11,500 포이즈이었다.

블록 공중합체 조성물 A 의 일부를 취해, 디메틸포름아미드를 사용하여 조성물 중의 폴리우레탄을 추출 제거하였다. 이어서 시클로헥산을 사용하여 미반응의 HVSIS-OH 및 HVSIS 를 추출 제거하고, 잔류된 고형물을 건조시킴으로써, 블록 공중합체 A 를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 로 분석한 결과, 블록 공중합체 A 는, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합계 블록 (가)] 과 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 3-메틸-1,5-펜탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 으로 이루어지는 디블록 공중합체인 것을 알 수 있었다. 또한, 시클로헥산에 의한 추출물은, GPC 분석 결과, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합계 블록 (가)] 을 2개, 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 3-메틸-1,5-펜탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 을 1개 갖는 트리블록 공중합체를 함유하고 있는 것을 알 수 있었다.

디메틸포름아미드를 사용하여 추출된 폴리우레탄 및 시클로헥산을 사용하여 추출된 미반응의 HVSIS-OH, HVSIS 및 트리블록 공중합체의 중량은, 상기 디블록 공중합체를 100 중량부로 했을 때, 폴리우레탄은 163 중량부, HVSIS-OH 는 0 중량부, HVSIS 는 48 중량부이고, 상기 트리블록 공중합체는 124 중량부이었다.

상기 디블록 공중합체 및 트리블록 공중합체에서의 부가중합계 블록 (가) 은 HVSIS 와 동일한 구조를 갖고 있었다.

## 참고예 2

우레탄화 반응촉매 (CAT) 를 5ppm 함유하는 고분자 폴리올 (POH-3), 사슬 신장제 (MPD) 및 유기 디이소시아네이트 화합물 (MDI) 을, POH-3:MPD:MDI 의 몰비가 1.0:2.4:3.4 (질소원자 함유율은 4.6중량%) 이고, 또한 이들 합계 공급량이 90g/분이 되도록 하여 동축방향으로 회전하는 이축 스크루형 압출기 (30mmΦ, L/D = 36 ; 가열 존은 전부, 중앙부, 후부의 3개의 대역으로 나눔) 의 가열 존의 전부에 연속 공급하여, 260℃ 의 연속 용융중합으로 폴리우레탄 형성반응을 실시하였다. 관능기 함유 블록 공중합체 (F-HVSIS) 를 110g/분이 되도록 하여 상기 이축 스크루형 압출기의 가열 존의 중앙부에 연속 공급하여, 상기 폴리우레탄 형성반응에 의한 반응혼합물과 반응시켜, 얻어진 용융물을 스트랜드 형상으로 수중에 연속적으로 압출하고, 이어서 펠티라이저로 절단하여 펠릿을 얻었다. 얻어진 펠릿을 80℃ 에서 4시간 제습 건조시킴으로써 블록 공중합체 조성물 B (PU-HVSIS Compound B) 를 얻었다. 블록 공중합체 조성물 B (PU-HVSIS Compound B) 의 용융점도는 16,200 포이즈이었다.

블록 공중합체 조성물 B 의 일부를 취해, 디메틸포름아미드를 사용하여 조성물 중의 폴리우레탄을 추출 제거하였다. 이어서 시클로헥산을 사용하여 미반응의 HVSIS-OH 및 HVSIS 를 추출 제거하고, 잔류된 고형물을 건조시킴으로써, 블록 공중합체 B 를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 로 분석한 결과, 블록 공중합체 B 는, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합계 블록 (가)] 과 폴리테트라메틸렌글리콜 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 3-메틸-1,5-펜탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 으로 이루어지는 디블록 공중합체인 것을 알 수 있었다. 또한, 시클로헥산에 의한 추출물은, GPC 분석 결과, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합계 블록 (가)] 을 2개, 폴리테트라메틸렌글리콜 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 3-메틸-1,5-펜탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 을 1개 갖는 트리블록 공중합체를 함유하고 있는 것을 알 수 있었다.

디메틸포름아미드를 사용하여 추출된 폴리우레탄 및 시클로헥산을 사용하여 추출된 미반응의 HVSIS-OH, HVSIS 및 트리블록 공중합체의 중량은, 상기 디블록 공중합체를 100 중량부로 했을 때, 폴리우레탄은 200 중량부, HVSIS-OH 는 0 중량부, HVSIS 는 55 중량부이고, 상기 트리블록 공중합체는 145 중량부이었다.

상기 디블록 공중합체 및 트리블록 공중합체에서의 부가중합계 블록 (가) 은 HVSIS 와 동일한 구조를 갖고 있었다.

## 참고예 3



우레탄화 반응촉매 (CAT) 를 15ppm 함유하는 고분자 폴리올 (POH-2), 사슬 신장제 (BD) 및 유기 디이소시아네이트 화합물 (MDI) 을, POH-2:BD:MDI 의 몰비가 1.0:2.0:3.0 (질소원자 함유율은 1.9중량%) 이고, 또한 이들 합계 공급량이 100g/분이 되도록 하여 동축방향으로 회전하는 이축 스크루형 압출기 (30mm $\Phi$ , L/D = 36 ; 가열 존은 전부, 중앙부, 후부의 3개의 대역으로 나눔) 의 가열 존의 전부에 연속 공급하여, 260℃ 의 연속 용융중합으로 폴리우레탄 형성반응을 실시하였다. 관능기 함유 블록 공중합체 (F-HVSIS) 를 100g/분이 되도록 하여 상기 이축 스크루형 압출기의 가열 존의 중앙부에 연속 공급하고, 상기 폴리우레탄 형성반응에 의한 반응혼합물과 반응시켜, 얻어진 용융물을 스트랜드 형상으로 수중에 연속적으로 압출하고, 이어서 펠리타이저로 절단하여 펠릿을 얻었다. 얻어진 펠릿을 80℃ 에서 4시간 제습 건조시킴으로써 블록 공중합체 조성물 C (PU-HVSIS Compound C) 를 얻었다. 블록 공중합체 조성물 C (PU-HVSIS Compound C) 의 용융점도는 4,500 포이즈이었다.

블록 공중합체 조성물 C 의 일부를 취해, 디메틸포름아미드를 사용하여 조성물 중의 폴리우레탄을 추출 제거하였다. 이어서 시클로헥산을 사용하여 미반응의 HVSIS-OH 및 HVSIS 를 추출 제거하고, 잔류된 고형물을 건조시킴으로써, 블록 공중합체 C 를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 로 분석한 결과, 블록 공중합체 C 는, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합체 블록 (가)] 과 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 으로 이루어지는 디블록 공중합체인 것을 알 수 있었다. 또한, 시클로헥산에 의한 추출물은, GPC 분석 결과, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합체 블록 (가)] 을 2개, 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 을 1개 갖는 트리블록 공중합체를 함유하고 있는 것을 알 수 있었다.

디메틸포름아미드를 사용하여 추출된 폴리우레탄 및 시클로헥산을 사용하여 추출된 미반응의 HVSIS-OH, HVSIS 및 트리블록 공중합체의 중량은, 상기 디블록 공중합체를 100 중량부로 했을 때, 폴리우레탄은 182 중량부, HVSIS-OH 는 0 중량부, HVSIS 는 45 중량부이고, 상기 트리블록 공중합체는 127 중량부이었다.

상기 디블록 공중합체 및 트리블록 공중합체에서의 부가중합체 블록 (가) 은 HVSIS 와 동일한 구조를 갖고 있었다. 또, 디블록 공중합체의 수평균분자량은 155,000 이고, 트리블록 공중합체의 수평균분자량은 160,000 이었다.

#### 참고예 4

우레탄화 반응촉매 (CAT) 를 10ppm 함유하는 고분자 폴리올 [POH-2 와 POH-4 의 혼합물 ; POH-2:POH-4 = 30:70 (몰비)], 사슬 신장제 (BD) 및 유기 디이소시아네이트 화합물 (MDI) 을, (POH-2/POH-4 의 혼합물):BD:MDI 의 몰비가 1.00:1.09:2.08 (질소원자 함유율은 1.9중량%) 이고, 또한 이들 합계 공급량이 137.5g/분이 되도록 하여 동축방향으로 회전하는 이축 스크루형 압출기 (30mm $\Phi$ , L/D = 36 ; 가열 존은 전부, 중앙부, 후부의 3개의 대역으로 나눔) 의 가열 존의 전부에 연속 공급하여, 260℃ 의 연속 용융중합으로 폴리우레탄 형성반응을 실시하였다. 방향족 비닐 화합물계 블록 공중합체 (SEBS) 및 파라핀계 오일 (PL) 의 혼합물 [SEBS:PL = 1:1(중량비)] 를 90.0g/분, 그리고 관능기 함유 블록 공중합체 (F-SEEPS) 를 22.5g/분이 되도록 하여 상기 이축 스크루형 압출기의 가열 존의 중앙부에 연속된 이축 스크루형 압출기 (30mm $\Phi$ , L/D = 36 ; 220℃ 가온) 에 연속 공급하여, 상기 폴리우레탄 형성반응에 의한 반응혼합물과 연속적으로 반응시키고, 얻어진 용융물을 스트랜드 형상으로 수중에 연속적으로 압출하고, 이어서 펠리타이저로 절단하여 펠릿을 얻었다. 이 펠릿을 70℃ 에서 4시간 제습 건조시킴으로써 블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 를 얻었다. 블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 의 용융점도는 13,900 포이즈이었다.

블록 공중합체 조성물 D 의 일부를 취해, 디메틸포름아미드를 사용하여 조성물 중의 폴리우레탄을 추출 제거하였다. 이어서 시클로헥산을 사용하여 미반응의 SEEPS-OH, SEEPS, SEBS 및 PL 을 추출 제거하고, 잔류된 고형물을 건조시킴으로써, 블록 공중합체 D 를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 로 분석한 결과, 블록 공중합체 D 는, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합체 블록 (가)] 과 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 폴리테트라메틸렌글리콜 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 으로 이루어지는 디블록 공중합체인 것을 알 수 있었다. 또한, 시클로헥산에 의한 추출물은, GPC 분석 결과, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리이소프렌 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합체 블록 (가)] 을 2개, 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 폴리테트라메틸렌글리콜 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 를 1개 갖는 트리블록 공중합체를 함유하고 있는 것을 알 수 있었다.

디메틸포름아미드를 사용하여 추출된 폴리우레탄 및 시클로헥산을 사용하여 추출된 미반응의 SEEPS-OH, SEEPS, SEBS, PL 및 트리블록 공중합체의 중량은, 상기 디블록 공중합체를 100 중량부로 했을 때, 폴리우레탄은 2140 중량부, SEEPS-OH 는 0 중량부, SEEPS 는 36 중량부, SEBS 는 720 중량부, PL 은 720 중량부이고, 상기 트리블록 공중합체는 284 중량부이었다.

상기 디블록 공중합체 및 트리블록 공중합체에서의 부가중합체계 블록 (가) 은 SEEPS 와 동일한 구조를 갖고 있었다.

#### 참고예 5

디부틸주석디아세테이트 (우레탄화 반응촉매) 를 15ppm 함유하는 고분자 폴리올 (POH-2), 사슬 신장제 (BD) 및 유기 디이소시아네이트 화합물 (MDI) 을, POH-2:BD:MDI 의 몰비가 1.0:2.0:3.0 (질소원자 함유율은 1.9중량%) 이고, 또한 이들 합계 공급량이 100g/분이 되도록 하여 동축방향으로 회전하는 이축 스크루형 압출기 (30mmΦ, L/D = 36 ; 가열 존은 전부, 중앙부, 후부의 3개의 대역으로 나눔) 의 가열 존의 전부에 연속 공급하여, 260℃ 의 연속 용융중합으로 폴리우레탄 형성 반응을 실시하였다. 관능기 함유 블록 공중합체 (F-SEEPS) 를 100g/분이 되도록 하여 상기 이축 스크루형 압출기의 가열 존의 중앙부에 연속 공급하여, 상기 폴리우레탄 형성반응에 의한 반응혼합물과 반응시키고, 얻어진 용융물을 스트랜드 형상으로 수중에 연속적으로 압출하고, 이어서 펠리타이저로 절단하여 펠릿을 얻었다. 얻어진 펠릿을 80℃ 에서 4시간 제습 건조시킴으로써 블록 공중합체 조성물 E (PU-SEEPS Compound E) 를 얻었다. 블록 공중합체 조성물 E (PU-SEEPS Compound E) 의 용융점도는 37,000 포이즈이었다.

블록 공중합체 조성물 E (PU-SEEPS Compound E) 의 일부를 취해, 디메틸포름아미드를 사용하여 조성물 중의 폴리우레탄을 추출 제거하였다. 이어서 시클로헥산을 사용하여 미반응의 SEEPS-OH 와 SEEPS 을 추출 제거하고, 잔류된 고형물을 건조시킴으로써, 블록 공중합체 E 를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR 로 분석한 결과, 블록 공중합체 E 는, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합체 블록 (가)] 과 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 으로 이루어지는 디블록 공중합체인 것을 알 수 있었다. 또한, 시클로헥산에 의한 추출물은, GPC 분석 결과, 폴리스티렌 블록-수소첨가 폴리(이소프렌/부타디엔) 블록-폴리스티렌 블록형의 구조를 갖는 중합체 블록 [부가중합체 블록 (가)] 을 2개, 폴리(3-메틸-1,5-펜탄디올아디페이트) 단위, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트 단위 및 1,4-부탄디올 단위로 구성되는 폴리우레탄 블록 [폴리우레탄 블록 (나)] 를 1개 갖는 트리블록 공중합체를 함유하고 있는 것을 알 수 있었다.

디메틸포름아미드를 사용하여 추출된 폴리우레탄 및 시클로헥산을 사용하여 추출된 미반응의 SEEPS-OH 와 SEEPS 의 중량은, 상기 디블록 공중합체를 100 중량부로 했을 때, 미반응의 폴리우레탄은 183 중량부, SEEPS-OH 는 0 중량부, SEEPS 는 22 중량부이고 상기 트리블록 공중합체는 130 중량부이었다.

또한, 상기 디블록 공중합체 및 트리블록 공중합체에서의 부가중합체계 블록 (가) 은 SEEPS 와 동일한 구조를 갖고 있었다. 또, 상기 디블록 공중합체의 수평균분자량은 85,000 이고, 트리블록 공중합체의 수평균분자량은 102,000 이었다.

#### 참고예 6

우레탄화 반응촉매 (CAT) 를 10ppm 함유하는 고분자 폴리올 [POH-2 와 POH-5 의 혼합물 ; POH-2:POH-5 = 99.0:1.0 (몰비) ; 1 분자 당 평균 수산기 수 = 2.01], 사슬 신장제 (BD) 및 유기 디이소시아네이트 화합물 (MDI) 을, (POH-2/POH-5 의 혼합물):BD:MDI 의 몰비가 1.00:2.4:3.4 (질소원자 함유율은 2.1중량%) 이고, 또한 이들 합계 공급량이 100g/분이 되도록 하여 동축방향으로 회전하는 이축 스크루형 압출기 (30mmΦ, L/D = 36 ; 가열 존은 전부, 중앙부, 후부의 3개의 대역으로 나눔) 에 연속 공급하여, 260℃ 의 연속 용융중합으로 폴리우레탄 형성반응을 실시하였다. 블록 공중합체 (SEBS) 및 파라핀계 오일 (PL) 의 혼합물 [SEBS:PL = 1:1 (중량비)] 를 100g/분, 그리고 블록 공중합체 조성물 E (PU-SEEPS Compound E) 를 50g/분이 되도록 하여 상기 이축 스크루형 압출기의 가열 존의 중앙부에 접속된 이축 스크루형 압출기 (30mmΦ, L/D = 36 ; 220℃ 가온) 에 연속 공급하여, 상기 폴리우레탄 형성반응에 의한 반응혼합물과 연속적으로 반응시켰다. 이어서 상기 이축 스크루형 압출기의 후부에 우레탄화 반응촉매 비활성제 (INACT) 0.03중량% (공급량:0.075g/분) 을 첨가하여, 얻어진 용융물을 스트랜드 형상으로 수중에 연속적으로 압출하고, 이어서 펠리타이저로 절단하고, 이 펠릿을 70℃ 에서 4시간 제습 건조시킴으로써 블록 공중합체 조성물 F (PU-SEEPS Compound F) 를 얻었다. 블록 공중합체 조성물 F (PU-SEEPS Compound F) 의 용융점도는 16,900 포이즈이었다.

## 실시예 1

블록 공중합체 조성물 A (PU-HVSIS Compound A) 100 중량부 및 PM 2 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:190 ~ 225℃, 다이스 온도:230℃, 기어펌프 회전수:16.7rpm) 로 용융혼련하여 열가소성 중합체 조성물로 하고, 압출성형기의 T-다이로부터 온도 30℃ 의 냉각 롤 상에 압출한 후, 약 2.5m/분의 권취속도로 권취하여 두께 200 $\mu$ m 의 시트를 얻었다. 용융 성형성 및 내블록킹성을 표 1 에 나타낸다. 또, 얻어진 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 용융점도 및 경도를 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

## 실시예 2

블록 공중합체 조성물 B (PU-HVSIS Compound B) 100 중량부 및 PM 4 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:190 ~ 225℃, 다이스 온도:230℃, 기어펌프 회전수:16.7rpm) 로 용융혼련하여 열가소성 중합체 조성물로 하고, 압출성형기의 T-다이로부터 온도 30℃ 의 냉각 롤 상에 압출한 후, 약 2.5m/분의 권취속도로 권취하여 두께 200 $\mu$ m 의 시트를 얻었다. 용융 성형성 및 내블록킹성을 표 1 에 나타낸다. 또, 얻어진 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 용융점도 및 경도를 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

## 실시예 3

블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 100 중량부 및 PM 3 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:190 ~ 225℃, 다이스 온도:225℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm) 로 용융혼련하여 열가소성 중합체 조성물로 하고, 압출성형기의 T-다이로부터 온도 30℃ 의 냉각 롤 상에 압출한 후, 약 2.5m/분의 권취속도로 권취하여 두께 125 $\mu$ m 의 시트를 얻었다. 용융 성형성 및 내블록킹성을 표 1 에 나타낸다. 또, 얻어진 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 용융점도 및 경도를 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

## 비교예 1

블록 공중합체 조성물 A (PU-HVSIS Compound A) 100 중량부 및 PM-C 5 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:190 ~ 225℃, 다이스 온도:225℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm) 로 용융혼련하여 열가소성 중합체 조성물로 하고, 압출성형기의 T-다이로부터 온도 30℃ 의 냉각 롤 상에 압출한 후, 약 2.5m/분의 권취속도로 권취하여 두께 200 $\mu$ m 의 시트를 얻었다. 용융 성형성 및 내블록킹성을 표 1 에 나타낸다. 또, 얻어진 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 용융점도 및 경도를 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

## 비교예 2

블록 공중합체 조성물 A (PU-HVSIS Compound A) 를 단독으로 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:190 ~ 225℃, 다이스 온도:230℃, 기어펌프 회전수:16.7rpm) 에 공급하고, 동 압출성형기의 T-다이로부터 온도 30℃ 의 냉각 롤 상에 압출한 후, 약 2.5m/분의 권취속도로 권취하여 시트를 제작하였다. 얻어진 시트는 과열이 눈에 띄기 때문에 내블록킹성은 평가하지 않았다. 용융점도 및 경도는 표 1 에 나타낸 바와 같다.

[표 1]

	실시에			비교예	
	1	2	3	1	2
[조성] (중량부)					
PU-HVSIS Compound A	100			100	100
PU-HVSIS Compound B		100			
PU-SEEPS Compound D			100		
PM	2	4	3		
PM-C				5	
용융점도 (포이즈)	11,850	16,300	8,300	11,200	11,500
용융성형성	○	○	○	△	×
[성형품의 물성]					
경도 (쇼어A 경도)	70	68	50	70	70
내블록킹성	○	○	○	△	-

#### 실시에 4

블록 공중합체 조성물 A (PU-HVSIS Compound A) 100 중량부, PM 10 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm) 로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm) 로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포체 (시트) 의 외관 비중, 외관 및 내블록킹성을 상기 방법으로 측정 또는 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

#### 실시에 5

블록 공중합체 조성물 C (PU-HVSIS Compound C) 100 중량부, PM 10 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm) 로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm) 로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포체 (시트) 의 외관 비중, 외관 및 내블록킹성을 상기 방법으로 측정 또는 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

#### 실시에 6

블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 100 중량부, PM 10 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm) 로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm) 로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포체 (시트) 의 외관 비중, 외관 및 내블록킹성을 상기 방법으로 측정 또는 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

#### 실시에 7

블록 공중합체 조성물 F (PU-SEEPS Compound F) 100 중량부, PM 5 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm) 로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm) 로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포체 (시트) 의 외관 비중, 외관 및 내블록킹성을 상기 방법으로 측정 또는 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

#### 비교예 3

블록 공중합체 조성물 C (PU-HVISIS Compound C) 100 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm) 로 용융혼련하여 압출성

형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm)로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포체 (시트)의 외관 비중, 외관 및 내블록킹성을 상기 방법으로 측정 또는 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

#### 비교예 4

블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 100 중량부, PM-C 10 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm)로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm)로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포체 (시트)의 외관 비중, 외관 및 내블록킹성을 상기 방법으로 측정 또는 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

#### 비교예 5

블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 100 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm)로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm)로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포체 (시트)의 외관 비중, 외관 및 내블록킹성을 상기 방법으로 측정 또는 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

#### 비교예 6

블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 100 중량부, PM 50 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170~220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm)로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm)로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포시트는 균일하지는 않고, 표면에 거침이 눈이 띄기 때문에, 내블록킹성의 평가 및 외관 비중의 측정은 실시하지 않았다.

#### 비교예 7

PM 10 중량부, TPU 50 중량부, SEBS 20 중량부, PL 20 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단독 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm)로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm)로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포시트는 균일하지는 않고, 표면에 거침이 관찰되었기 때문에 (외관의 평가: ×), 내블록킹성의 평가 및 외관 비중의 측정은 실시하지 않았다.

#### 비교예 8

PM 10 중량부, TPU 50 중량부, SIS 20 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단독 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm)로 용융혼련하여 압출성형기의 T-다이 (립 폭:0.7mm, 다이 폭:350mm)로부터 방류함으로써, 막형상으로 용융압출 발포성형을 하여 발포 시트를 제조하였다. 얻어진 발포시트의 외관 및 내블록킹성을 상기 방법으로 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 얻어진 발포 시트는, 표면에 거침이 관찰되었기 때문에 외관 비중의 측정은 실시하지 않았다.

[표 2]

	실시에						비교예					
	4	5	6	7	3	4	5	6	7	8		
[조성] (중량부)												
PU-HVSIS Compound A	100				100							
PU-HVSIS Compound C		100				100	100	100				
PU-SEEPS Compound D			100									
PU-SEEPS Compound F				100								
PM	10	10	10	5		10		50	10	10		
PM-C												
TPU									50	50		
SEBS									20			
SIS										20		
PL									20			
FAP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
[발포제(시트)의 조성]												
내분독성	◎	◎	◎	◎	○	△	△	-	-	×		
외관비중	0.50	0.48	0.50	0.52	0.58	0.75	0.78	-	-	-		
외관	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×		

실시에 8

(1) 단섬유 섬도 0.007 데니어의 극세 나일론 섬유를 약 300 개 수속(收束) 한 극세 섬유 다발을 사용하여 제조한 극세 나일론 섬유 낙합 부직포(겉보기 중량 300g/m<sup>2</sup>)에 폴리우레탄 탄성체 ((주)구라레 제조 「쿠라미론U 9198」, 대수점도 1.05dl/g, 쇼어 A 경도 98)의 N,N-디메틸포름아미드 용액을 함침하여 건조시켜 두께 1.3mm, 겉보기 중량 442g/m<sup>2</sup>의 섬유질 기재를 준비하였다(섬유질 기재에서의 극세 나일론 섬유 낙합 부직포:폴리우레탄 탄성체의 중량비 = 6:4).

(2) 상기 (1)에서 준비한 섬유질 기재를, 경면 가공을 하여 금속제 롤과 탄성체 백롤과의 사이에 통과시켜 연속적으로 공급하였다. 블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 100 중량부, PM 10 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기(25mmΦ, 실린더 온도:170 ~ 220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm)로 용융혼련하여, 다이부 온도 180℃에서 T-다이(립 폭:0.2mm, 다이 폭:350mm)로부터 막형상으로 용융압출 발포시킨 것을 유동상태로 상기 금속제 롤과 섬유질 기재 사이에 공급하여, 게이지압 4kg/cm<sup>2</sup>로 콜드프레스하여 섬유질 기재의 표면에 두께 200μm의 발포체층이 형성된 적층체를 제조하였다. 이 적층체에서의 발포체층의 발포배율은 1.8배이었다.

실시에 9

실시에 8의 (1)에서 준비한 섬유질 기재를, 경면 가공을 실시한 금속제 롤과 탄성체 백롤 사이에 통과시켜 연속적으로 공급하였다. 블록 공중합체 조성물 E (PU-SEEPS Compound E) 100 중량부, PM 10 중량부 및 FAP 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기(25mmΦ, 실린더 온도:170-220℃, 다이스 온도:176 ~ 184℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm)로 용융혼련하여, 다이부 온도 180℃에서 T-다이(립 폭:0.2mm, 다이 폭:350mm)로부터 막형상으로 용융압출 발포시킨 것을 유동상태로 상기 금속제 롤과 섬유질 기재 사이에 공급하여, 게이지압 8kg/cm<sup>2</sup>로 콜드프레스하여 섬유질 기재의 표면에 두께 330μm의 발포체층이 형성된 적층체를 제조하였다. 이 적층체에서의 발포체층의 발포배율은 2.0배이었다.

## 실시예 10

실시예 8 에서 얻어진, 섬유질 기재층과 발포체층으로 이루어지는 적층체를, 모공 잔주름 형상의 요철 가공을 실시해 놓은 금속제 엠보스와 탄성체 백롤의 사이에 통과시켜 공급함과 함께, 이 금속제 엠보스 롤과 이 적층체의 발포체층의 표면과의 사이에, 무공층 형성용의 열가소성 폴리우레탄 조성물 [열가소성 폴리우레탄 [쿠라미론 U3190 (상품명, (주)구라레 제조) 100 중량부에 대해, 흑색 안료 펠릿 (안료 농도 20 중량%의 폴리에틸렌 펠릿) 5 중량부를 배합하여 이루어짐] 을, 단축 압출기 (25mmΦ, 실린더 온도:170-220℃) 를 사용하여, 다이부 온도 220℃ 에서, T-다이 (립 폭:0.5mm, 다이 폭:350mm) 를 통과시켜 막형상으로 용융압출한 것을 유동상태로 공급하여, 게이지압 4kg/cm<sup>2</sup> 로 콜드프레스하여 발포체층의 표면에 두께 35μm 의 무공질층을 갖는 섬유질 기재층/발포체층/무공질층으로 이루어지는 3층 구조의 적층체를 제조하였다. 이 3층 구조의 적층체는 3m/분의 라인 속도로 안정적으로 제조할 수 있었다.

이 3층 구조의 적층체는 유연성이 우수하여, 당기거나 구부렸을 때에 표면에 저품위의 요철이나 주름 등이 발생하지 않고, 외관, 질감, 촉감 등에서 매우 우수한 피혁형 적층체이었다.

## 실시예 11

실시예 8 의 (1) 에서 준비한 섬유질 기재를, 경면 가공한 금속제 롤과 탄성체 백롤의 사이에 통과시켜 연속적으로 공급하였다. 블록 공중합체 조성물 D (PU-SEEPS Compound D) 100 중량부 및 PM 10 중량부로 이루어지는 혼합물을 단축 압출성형기 (25mmΦ, 실린더 온도:170-220℃, 다이스 온도:220℃, 기어펌프 회전수:15.0rpm) 로 용융혼련하여, 다이부 온도 180℃ 에서 T-다이 (립 폭:0.2mm, 다이 폭:350mm) 로부터 막형상으로 용융압출 발포시킨 것을 유동상태로 상기 금속제 롤과 섬유질 기재 사이에 공급하여, 게이지압 4kg/cm<sup>2</sup> 로 콜드프레스하여 섬유질 기재의 표면에 두께 100μm 의 폴리우레탄층 (무공층) 이 형성된 적층체를 제조하였다.

## 산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록과 공액 디엔계 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체 및/또는 그 수소첨가물을 폴리우레탄 성분으로 주 사슬 연장하여 얻어지는 블록 공중합체와 (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체로 이루어지는 열가소성 중합체 조성물이 제공된다. 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 비점착성, 용융 성형성, 다른 수지와 적층할 때의 용융 점착성 등의 면에서 우수하고, 게다가 발포체의 제조에 적합한 용융 특성을 갖고 있다. 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은 발포체를 포함한 각종 성형체의 제조에서 적합하게 사용된다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

(i) 수평균분자량이 100,000 이상인 (메트)아크릴산알킬에스테르계 중합체 (I) 및 (ii) 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-1) 과 공액 디엔 화합물계 중합체 블록 (b-1) 을 갖는 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물로 이루어지는 부가중합체 블록 (가) 과 폴리우레탄 블록 (나) 을 갖는 블록 공중합체 (II) 로 이루어지고, [(I) 의 중량]:[(II) 의 중량] = 60:40 ~ 0.1:99.9 인 열가소성 중합체 조성물.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 추가로 열가소성 폴리우레탄 (III) 을 함유하는 열가소성 중합체 조성물.

### 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 추가로 방향족 비닐 화합물계 중합체 블록 (a-2) 과 공액 디엔 화합물계 중합체 블록 (b-2) 을 갖는 블록 공중합체 또는 그 수소첨가물 (IV) 을 함유하는 열가소성 중합체 조성물.

**청구항 4.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 추가로 파라핀계 오일 (V) 을 함유하는 열가소성 중합체 조성물.

**청구항 5.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 추가로 열분해형 발포제 (VI) 를 함유하는 열가소성 중합체 조성물.

**청구항 6.**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 성형품.

**청구항 7.**

제 6 항에 있어서, 발포체인 것을 특징으로 하는 성형품.

**청구항 8.**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 부재와, 다른 재료로 이루어지는 부재로 이루어지는 복합성형체.

**청구항 9.**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물로 이루어지고, 발포구조를 갖는 부재와, 다른 재료로 이루어지는 부재로 이루어지는 복합성형체.

**청구항 10.**

제 5 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물을 사용하여 용융압출 발포성형을 실행하는 것으로 이루어지는 발포체의 제조방법.

**청구항 11.**

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 발포체를 다른 부재와 복합화하는 것으로 이루어지는 복합성형체의 제조방법.

**청구항 12.**

제 5 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 미발포의 부재와 다른 재료로 이루어지는 부재를 갖는 복합성형체를 가열에 의해 발포시키는 것으로 이루어지는 복합성형체의 제조방법.



### 청구항 13.

제 5 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물과 다른 재료를 사용하여 공압출 발포성형하는 것으로 이루어지는 복합성형체의 제조방법.

### 청구항 14.

섬유질 기재의 표면에, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 발포체를 갖고, 그 위에 열가소성 엘라스토머로 이루어지는 무공질층을 갖는 적층체.

### 청구항 15.

제 14 항에 있어서, 이 무공질층의 표면에 요철 모양 및/또는 경면 모양이 존재하는 적층체.

### 청구항 16.

제 14 항에 있어서, 제 5 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물을 막형상으로 용융압출 발포성형하여, 유동성을 갖고 있는 동안에 섬유질 기재의 표면에 밀어붙여 접착함으로써, 섬유질 기재의 표면에 발포체를 형성하고, 다음에 열가소성 엘라스토머를 막형상으로 용융 압출 성형하여, 유동성을 갖고 있는 동안에 이 발포체를 표면에 밀어붙여 접착함으로써, 이 발포체의 표면에 무공질층을 형성하는 것으로 이루어지는 적층체의 제조방법.

### 청구항 17.

제 15 항에 있어서, 제 5 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물을 막형상으로 용융압출 발포성형하여, 유동성을 갖고 있는 동안에 섬유질 기재의 표면에 밀어붙여 접착함으로써, 섬유질 기재의 표면에 발포체를 형성하고, 다음에 열가소성 엘라스토머를 막형상으로 용융 압출 성형하여, 유동성을 갖고 있는 동안에 이 발포체를 표면에 밀어붙여 접착함으로써, 이 발포체의 표면에 무공질층을 형성하는 것과 함께, 이 무공질층이 유동성을 갖고 있는 동안에, 이 무공질층의 표면을 형압하여 요철 모양 및/또는 경면 모양을 형성하는 것으로 이루어지는 적층체의 제조방법.