

公告本

申請日期	P1.7.10
案 號	P1115-302
類 別	C08L175/04, C08L149.5/13, C08L175/03, C09J175/04

587089

(以上各欄由本局填註)

0217659

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	熱塑性聚合體組成物
	英 文	Thermoplastic Polymer Composition
二、發明 創作人	姓 名	齋藤秀和(齋藤秀和)(Hidekazu SAITO)
	國 籍	日本
	住、居所	日本國岡山縣倉敷市酒津 1621 番地 株式会社クラレ内
三、申請人	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司(株式会社クラレ) (Kuraray co., Ltd.)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津 1621 番地
	代 表 人 姓 名	和久井康明(Yasuaki WAKUI)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權
2001.07.11 特願 2001-210572

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明 (1)

技術領域

本發明係有關一種熱塑性聚合體組成物。本發明之熱塑性聚合體組成物係為含有芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段所成的嵌段共聚物及 / 或其加氫物為特定聚胺甲酸酯成分予以主鏈延長所成之聚合物、特別是熔融滯留安定性優異。

先前技術

具有苯乙烯聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段之嵌段共聚物 (以下稱為「苯乙烯・共軛二烯共聚物」) 及其加氫物，可藉由加熱容易地進行可塑化・熔融、成形加工，且在常溫下具有橡膠彈性且柔軟性與力學特性之平衡性優異，即近年來廣泛地使用作為 1 種熱塑性彈性體 (熱塑性彈性體) 。

苯乙烯・共軛二烯共聚物及其加氫物係為極性低的材料，可與極性低的同種塑膠等熔融黏合或熔融一體成形，惟不易與極性高的塑膠或金屬熔融黏合。

於英國專利第 1581167 號說明書 (GB1581167) 中記載使對苯乙烯・共軛二烯共聚物或其加氫物而言具有特定物性之熱塑性樹脂混合的組成物，該公報中該組成物可使用作為導電體及焊接用針金之絕緣體，以及使用熱塑性聚胺甲酸酯作為 1 種上述熱塑性樹脂。然而，由於苯乙烯・共軛二烯嵌段共聚物或其加氫物與熱塑性聚胺甲酸酯之相溶性不佳，故無法充分揮發兩聚合物之特性，無法製得有用的

五、發明說明 (2)

組成物。

而且，以提高苯乙烯·共軛二烯嵌段共聚物或其加氫物之熱熔融性為目的的技術、以往有各種的提案，該習知技術係在苯乙烯·共軛二烯共聚物或其加氫物中配合有熱塑性聚胺甲酸酯之熱熔融性組成物(參照美國專利第 5472782 號說明書(USP 5472782)及特開平 8-72204 號公報)。而且，使用該熱熔融性組成物時，視與該物積層的材料種類等而定無法得到充分的黏合強度、且會有不具黏合強度之持續性等問題。然而，該熱熔融性組成物無法確定苯乙烯·共軛二烯嵌段共聚物或其加氫物與熱塑性聚胺甲酸酯之相溶性極佳，例如藉由數層射出成形等所得的積層成形品會有容易產生層間剝離或黏合力不齊等問題。

此外，以提高苯乙烯·共軛二烯共聚物或其加氫物與熱塑性聚胺甲酸酯間之相溶性、且提高含有兩聚合物之組成物的熔融黏合性等為目的時，提案以羧酸或其衍生物基、羥基等改性的苯乙烯·共軛二烯共聚物或其加氫物與熱塑性聚胺甲酸酯混合的組成物(美國專利第 5115035 號說明書(USP5115035)及特開平 3-234755 號公報)。另外，於上述組成物中以改良加工時之熱安定性為目的時，提案配合磷系化合物或苯酚系化合物之組成物(參照特開平 7-126474 號公報)。而且，無法得到充分令人滿足的結果，就於積層非黏合性、熔融成形性(熔融滯留安定性等)、其他樹脂時之熔融黏合性等而言不充分。

五、發明說明 (3)

為解決該問題者，提案於美國專利第 6106952 號說明書 (USP6106952) 中含有 (1) 芳香族乙烯化合物 - 共軛二烯系嵌段共聚物或其加氫物、(2) 具有 (a) 由芳香族乙烯化合物 - 共軛二烯系嵌段共聚物或其加氫物所成的加成聚合系嵌段與 (b) 聚胺甲酸酯嵌段之嵌段共聚物、(3) 熱塑性聚胺甲酸酯及 (4) 石蠟系油之組成物。

發明之揭示

近年來，以苯乙烯・共軛二烯嵌段共聚物為始之各種彈性體的利用範圍擴大，伴隨於此企求更高性能者。本發明係為考慮該要求者，提供一種新穎就於積層非黏合性、熔融成形性 (熔融滯留安定性等)、其他樹脂時之熔融黏合性等而言優異的熱塑性聚合體組成物為課題。

本發明人等再三進行檢討有關上述美國專利第 6106852 號說明書中記載的組成物之過程中，發現以習知嵌段共聚物作為組成物之構成成分 (成分 (2))，即使單獨使用、仍可得非黏合性、熔融成形性、其他樹脂之熔融黏合性等優異者。因此，進行檢討有關該嵌段共聚物之製法結果，藉由於製造工程中使用特定化合物、可改良所得嵌段聚合物之物性，另進行檢討的結果，遂而完成本發明。

換言之，本發明係提供一種熱塑性聚合體組成物，其特徵為含有：(a) 具有 (1) 由具芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段之嵌段共聚物或其加氫物所成的加成聚合系嵌段、與 (2) 由高分子多元醇、鏈延長劑及

五、發明說明 (4)

有機二異氰酸酯化合物形成的聚胺甲酸酯之嵌段共聚物；
 (b)至少一種選自於有機錫系化合物、有機鈦系化合物及三級胺之化合物；以(c)磷系化合物及/或苯酚系化合物，且可滿足下述 A~E，

A：高分子多元醇之數量平均分子量為 500~10,000，

B：於聚胺甲酸酯嵌段(2)中有機二異氰酸酯化合物由來之氮原子含量以該高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量為基準在 1~6.5 重量%之範圍內，

C：化合物(b)的含量對嵌段共聚物(a)之重量而言為 0.1ppm~0.2 重量%，

D：化合物(c)的含量對嵌段共聚物(a)之重量而言為 1ppm~2 重量%，

E：熱塑性聚合體組成物之熔融黏度滿足下述式(I)，

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

(其中， η_{a_1} ：在荷重 490.3N(50kgf)、200°C之條件下胺甲酸酯鍵到達解離平衡時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度，

η_{a_2} ：在荷重 490.3N(50kgf)、200°C之條件下經過 60 分鐘時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度)。

美國專利範圍第 6106952 號說明書中記載作為成分(2)所使用的嵌段共聚物係作為(1)芳香族乙烯化合物-共軛二烯系嵌段共聚物或其加氫物、與(3)熱塑性聚胺甲酸酯之相溶化劑。而且，於同公報中說明成分(2)所使用的嵌段

五、發明說明 (5)

共聚物可藉由 [1] 熱塑性聚胺甲酸酯、與具有芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段且在末端具有官能基、較佳者為羥基之嵌段共聚物或其加氫物在熔融條件下捏合、反應，自所得反應生成物萃取、回收的方法， [2] 在以押出機等使高分子多元醇、有機二異氰酸酯化合物及鏈延長劑反應製造熱塑性聚胺甲酸酯時之反應最初或反應途中、添加具有芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段且在末端具有官能基、較佳者為羥基之嵌段共聚物或其加氫物反應、自所得反應生成物萃取、回收的方法製造。

本發明人等所得的上述見解係於美國專利範圍第 6106952 號說明書中無法預測者。

實施發明之最佳形態

本發明使用的嵌段共聚物 (a) 係為具有 (1) 具有芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段之嵌段共聚物或其加氫物所成的加成聚合系嵌段、與 (2) 具有聚胺甲酸酯嵌段之嵌段共聚物。

嵌段共聚物 (a) 中 (1) 加成聚合系嵌段與 (2) 聚胺甲酸酯嵌段之鍵結形態沒有特別的限制，可以直鏈狀、支鏈狀、放射狀、或組合此等之鍵結形態，以直鏈狀之鍵結形態較佳。

嵌段共聚物 (a) 之構造係上述 (1) 加成聚合系嵌段以 α - 表示、(2) 聚胺甲酸酯嵌段以 β 表示時，式 α - β 、 α - β - α 、 β -

五、發明說明 (6)

α - β 等之各種形態，以 α - β 型之二嵌段型構造較佳。使用二嵌段型嵌段共聚物(a)時，可製得非黏合性、熔融成形性、熔融黏合性等物性更為優異的熱塑性聚合體組成物。

而且，嵌段共聚物(a)為含有2個以上(1)加成聚合系嵌段時，(1)加成聚合系嵌段可以為互相相同內容的嵌段、亦可以為不同內容的嵌段。此外，嵌段共聚物(a)為含有2個以上(2)聚胺甲酸酯嵌段時，(2)聚胺甲酸酯嵌段可以為互相相同內容的嵌段、亦可以為不同內容的嵌段。例如以 α - β - α 表示的三嵌段構造之2個 α [(1)加成聚合系嵌段]、或以 β - α - β 表示的三嵌段構造之2個 β [(2)聚胺甲酸酯嵌段]，構成此等之構造單位的種類、其鍵結形式、數量平均分子量等可以相同、或不同。

嵌段共聚物(a)之構造中(1)加成聚合系嵌段與(2)聚胺甲酸酯嵌段之重量比例，為可製得非黏合性、熔融成形性、熔融黏合性等物性更為優異的熱塑性聚合體組成物，以(1)加成聚合系嵌段/(2)聚胺甲酸酯嵌段=95/5~10/90較佳，以(1)加成聚合系嵌段/(2)聚胺甲酸酯嵌段=90/10~10/90更佳，以(1)加成聚合系嵌段/(2)聚胺甲酸酯嵌段=80/20~20/80尤佳，以(1)加成聚合系嵌段/(2)聚胺甲酸酯嵌段=70/30~30/70最佳。

(1)加成聚合系嵌段中構成芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段之芳香族乙烯化合物，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲

五、發明說明 (7)

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、第3-丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二烯基苯乙烯、2-乙基-4-苯甲基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、乙烯基蒽、茚、乙醯萘、單氟苯乙烯、二氟苯乙烯、單氯苯乙烯、甲氧基苯乙烯等之芳香族乙烯化合物。芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段可以由1種芳香族乙烯化合物構成、亦可以由2種以上芳香族乙烯化合物構成。芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段以由 α -甲基苯乙烯衍生的構造單位為主所成者較佳。

芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段係為由芳香族乙烯化合物所成的構造單位，視其所需亦可以含有少量的由其他共聚合性單體所成構造單位。由其他共聚合性單體所成的構造單位的含量以芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段之重量為基準以30重量%以下較佳、更佳者為10重量%以下。其他共聚合性單體例如1-丁烯、戊烯、己烯、丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊烯)、甲基乙烯醚等。

另外，(1)加成聚合系嵌段中構成共軛二烯系聚合物嵌段之共軛二烯化合物例如1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。共軛二烯系聚合物嵌段可以由1種共軛二烯化合物構成、亦可以由2種以上共軛二烯系化合物構成。共軛二烯系聚合物嵌段為含有2種以上共軛二烯化合物由來之構造單位時，此等之鍵結形態可以為錐形、部分嵌

五、發明說明 (8)

段，另可以混在此等中。

(1)加成聚合系嵌段中共軛二烯系聚合物嵌段可以為沒有加氫、部分加氫、或全部加氫。共軛二烯系聚合物嵌段之加氫率，就耐熱性、耐候性及耐光性而言以 50 莫耳%以上較佳、更佳者為 60 莫耳%以上、最佳者為 80 莫耳%以上。

製得熔融成形性優異的熱塑性聚合體組成物時，(1)加成聚合系嵌段中共軛二烯系聚合物嵌段以至少一種選自於可加氫之異戊烯聚合物嵌段、可加氫之丁二烯聚合物嵌段及可加氫之丁二烯聚合物嵌段及可加氫之異戊烯與丁二烯之共聚物嵌段之聚合物嵌段較佳。

另外，(1)加成聚合系嵌段中共軛二烯系聚合物嵌段係為可加氫之異戊烯聚合物嵌段或可加氫之異戊烯與丁二烯之共聚物嵌段，且嵌段所包含的 1,2-鍵及 3,4-鍵之合計比例為 30 莫耳%以上、較佳者為 40 莫耳%以上時，可製得在常溫附近損失係數之值變大、且經過廣泛溫度範圍時保持大的損失係數之值的控制性能及熔融成形性優異的熱塑性聚合體組成物。

而且，(1)加成聚合系嵌段中共軛二烯系聚合物嵌段係為可加氫之丁二烯聚合物嵌段，且該嵌段所含的 1,2-鍵之比例為 60 莫耳%以上、較佳者為 80 莫耳%以上時，可製得在常溫附近下損失係數之值變大、且經過廣泛溫度範圍時可使損失係數之值保持大的值之控制性能及熔融成形性優

五、發明說明 (9)

異的熱塑性聚合體組成物。

(1)加成聚合系嵌段中芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段之鍵結形態沒有特別的限制，可以為直鏈狀、支鏈狀、放射狀、或組合此等之鍵結形態，以直鏈狀之鍵結形態較佳。

(1)加成聚合系嵌段係由上述芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段(以下以 X 表示)及共軛二烯系聚合物嵌段(以下以 Y 表示)構成，該構造係以式： $(X-Y)_m-X$ 、 $(X-Y)_n$ 、 $Y-(X-Y)_p$ (其中，m、n 及 p 係各表示 1 以上之整數)等表示的嵌段共聚物之形態。於此等之中，確實製得非黏合性、熔融成形性及熔融黏合性等之各種物性優異的熱塑性聚合體組成物時，(1)加成聚合系嵌段以 2 個以上芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段 X 與 1 個以上共軛二烯系聚合物嵌段 Y 直鏈狀鍵結的嵌段共聚物之形態較佳，以式： $X-Y-X$ 表示的三嵌段共聚物之形態更佳。

(1)加成聚合系嵌段含有 2 個以上芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段 X 時，芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段可以為互相相同內容之聚合物嵌段、可以為不同內容之聚合物嵌段。而且，(1)加成聚合系嵌段含有 2 個以上共軛二烯系聚合物嵌段 Y 時，共軛二烯系聚合物嵌段可以互相相同內容之聚合物嵌段、亦可以為不同內容之聚合物嵌段。例如以 $X-Y-X$ 表示的三嵌段構造中 2 個芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段 X、或以 $Y-X-Y$ 表示的三嵌段構造中 2 個共軛二

五、發明說明 (10)

烯系聚合物嵌段 Y，構成此等之芳香族乙烯化合物或共軛二烯化合物之種類、其鍵結形式、聚合物嵌段之數量平均分子量等可相同、或不同。

(1)加成聚合系嵌段中由芳香族乙烯化合物衍生的構造單位的含量對構成(1)加成聚合系嵌段之全部構造單位而言以 5~90 重量%較佳。使用含有由芳香族乙烯化合物衍生的構造單位的含量在上述範圍內之(1)加成聚合系嵌段的嵌段共聚物(a)時，可製得非黏合性、熔融成形性及熔融黏合性等各種物性優異的熱塑性聚合體組成物。(1)加成聚合系嵌段中由芳香族乙烯化合物衍生的構造單位的含量對構成(1)加成聚合系嵌段之全部構成單位而言以 10~90 重量%更佳。

而且，為製得對烯烴系聚合物而言黏合強度大的熱塑性聚合體組成物時，(1)加成聚合系嵌段中由芳香族乙烯化合物衍生的構造單位的含量以 5~60 重量%較佳、更佳者為 10~50 重量%。此外，為製得對苯乙烯系聚合物而言黏合強度大的熱塑性聚合體組成物時，以(1)加成聚合系嵌段中由芳香族乙烯化合物衍生的構造單位的含量為 40~90 重量%較佳、更佳者為 50~90 重量%。

(1)加成聚合系嵌段中芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段及共軛二烯系聚合物嵌段之數量平均分子量沒有特別的限制，在加氫前之狀態下芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段之數量平均分子量為 2,500~75,000 之範圍內，共軛二烯系

五、發明說明 (11)

聚合物嵌段之數量平均分子量為 10,000~150,000 之範圍內較佳。使用數量平均分子量在上述範圍內、含有由芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段或共軛二烯系聚合物嵌段所構成的(1)加成聚合系嵌段之嵌段共聚物(a)時,可製得非黏合性、熔融成形性及熔融黏合性等各種物性更為優異的熱塑性聚合體組成物。

另外,(1)加成聚合系嵌段之全體數量平均分子量以 10,000~300,000 之範圍內較佳。使用含有該數量平均分子量之(1)加成聚合系嵌段的嵌段共聚物(a)時,可製得非黏合性、熔融成形性及熔融黏合性等各種物性更為優異的熱塑性聚合體組成物。(1)加成聚合系嵌段之數量平均分子量以 20,000~100,000 之範圍更佳。

嵌段共聚物(a)中(2)聚胺甲酸酯嵌段係為由高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物構成的嵌段。

構成(2)聚胺甲酸酯之高分子多元醇例如有聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚烯烴系多元醇、共軛二烯聚合系多元醇、葵花油系多元醇、聚矽氧烷系多元醇、乙烯聚合物系多元醇等。此等高分子多元醇可使用一種者、可 2 種以上併用。高分子多元醇於此等之中以一種或二種以上選自於聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚烯烴系多元醇較佳,更佳者為聚酯多元醇及 / 或聚醚多元醇。

上述聚酯多元醇例如將多元醇成分與多羧酸成分直接供

五、發明說明 (12)

應給酯化反應或酯交換反應、或藉由以多元醇成分作為起始劑、使內酯開環聚合予以製造。

製造聚酯多元醇所使用的多元醇成分係為於製造聚酯時一般所使用者，例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、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-甲基-1,8-辛二醇、2,7-二甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二烯、2-甲基-1,9-壬二醇、2,8-二甲基-1,9-壬二醇、1,10-癸二醇等之碳數 2~15 之脂肪族二醇；1,4-環己烷二醇、環己烷二甲醇、環辛烷二甲醇等之脂環式二醇；1,4-雙(β -羥基乙氧基)己烯等芳香族二醇；三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、丙三醇、1,2,6-己三醇、季戊四醇、二丙三醇等一分子中羥基數為 3 以上之多元醇等。製造聚酯多元醇時，此等之多元醇成分可使用一種者、可 2 種以上併用。

於此等中製造聚酯多元醇時，以使用 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-壬二醇等之具有作為側鏈之甲基、碳數為 5~12 之脂肪族二醇作為多元醇成分較佳。特別是具有此等甲基作為側鏈之碳數 5~12 的脂肪族二醇以使用於製造聚酯多元醇時所使用的全部多元醇成分的 30 莫耳%以上之比例較佳，更佳

五、發明說明 (13)

者為全部多元醇成分之 50 莫耳%以上之比例。

而且，製造聚酯多元醇時所使用的多羧酸成分係為製造聚酯時一般所使用的多羧酸成分，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、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之碳數 4~12 之脂肪族二羧酸；環己烷二羧酸、二聚酸、加氫二聚酸等脂環式二羧酸；對酞酸、異酞酸、原酞酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸；偏苯三酸；均苯六甲酸等 3 官能以上之多元羧酸；此等之酯或此等之酸酐等酯形成性衍生物等。此等之多羧酸成分可使用 1 種者、亦可以併用 2 種以上。於此等之中以碳數 6~12 之脂肪族二羧酸、特別是一種或二種以上之己二酸、壬二酸、癸二酸作為多羧酸較佳。

而且，製造聚酯多元醇時所使用的上述內酯例如 ϵ -己內酯、 β -甲基- δ -戊內酯等。

上述聚醚多元醇例如使環狀醚開環聚合所得的聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(四甲二醇)、聚(甲基四甲二醇)等。聚醚多元醇可使用一種者，亦可以 2 種以上併用。於此等之中以聚(甲二醇)及/或聚(甲基四伸甲基)醇較佳。

上述聚碳酸酯多元醇例如藉由多元醇成分與二烷基碳酸酯、伸烷基碳酸酯、二芳基碳酸酯等之碳酸酯化合物反應所得者。

五、發明說明 (14)

構成聚碳酸酯多元醇之多元醇成分可使用聚酯多元醇之構成成分所例示的多元醇成分。而且，二烷基碳酸酯例如二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯等，伸烷基碳酸酯例如伸乙基碳酸酯等，二芳基碳酸酯例如二苯基碳酸酯等。

上述聚酯聚碳酸酯多元醇例如同時使多元醇成分、聚碳酸成分及碳酸酯化合物反應所得者、或使預先合成的聚酯多元醇及聚碳酸酯多元醇與碳酸酯化合物反應所得者、或使預先合成的聚酯多元醇及聚碳酸酯多元醇與多元醇成分及聚碳酸成分反應所得者等。

上述共軛二烯聚合物系多元醇或聚烯烴系多元醇在有聚合起始劑存在下藉由丁二烯、異戊烯等共軛二烯、或共軛二烯與其他單體藉由活性聚合法等聚合後，在聚合活性末端使環氧化合物反應所得的聚異戊烯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚(丁二烯/異戊烯)多元醇、聚(丁二烯/丙烯腈)多元醇、聚(丁二烯/苯乙烯)多元醇、或此等之加氫物等。共軛二烯聚合系多元醇或聚烯烴系多元醇可使用 1 種者、亦可以 2 種以上併用。

上述高分子多元醇之數量平均分子量必須在 500 ~ 10,000 之範圍內。藉由使用由具有該數量平均分子量之高分子多元醇所成的具有(2)聚胺甲酸酯嵌段之嵌段共聚物(a)，可確實非黏合性、熔融成形性、熔融黏合性等物性優異的熱塑性聚合體組成物。高分子多元醇之數量平均分子量為 700 ~ 8,000 之範圍內較佳、更佳者為 800 ~ 5,000

五、發明說明 (15)

之範圍內。而且，本說明書所指的高分子多元醇之數量平均分子量以 JIS K-1577 為基準測定的羥基價為基準所求得之數量平均分子量。

構成(2)聚胺甲酸酯嵌段之鏈延長劑可使用製造聚胺甲酸酯時以往所使用的鏈延長劑，以與異氰酸酯基反應所得在分子中具有 2 個以上活性氫原子之分子量 400 以下的低分子化合物較佳。

鏈延長劑例如乙二醇、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-雙(β-羥基乙氧基)苯、1,4-環己烷二醇、雙(β-羥基乙基)對酞酸酯、1,4-環己烷二甲醇、1,4-(或 5-)環辛烷二甲醇、3(或 4),8(或 9)-二羥基甲基三環(5,2,1,0^{2,6})癸烷等之二醇類；吡咩、乙二胺、丙二胺、二甲苯二胺、異佛爾酮二胺、噻咩及其衍生物、苯二胺、甲苯二胺、己二酸二氯化物、異酞酸二氯化物等之二胺類；胺基乙醇、胺基丙醇等之胺醇類等。此等之鏈延長劑可以使用一種者，亦可以 2 種以上併用。於此等之中，鏈延長劑以碳數 2~12 之脂肪族二醇較佳，更佳者為 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。

五、發明說明 (16)

而且，鏈延長劑使用在分子內具有支鏈之數量平均分子量為 100~400 之脂肪族二醇時，在常溫附近下損失係數之值變大、且經過廣泛溫度範圍時可使損失係數之值保持於大值之控制性能及熔融成形性優異的熱塑性聚合體組成物。該在分子中具有支鏈之脂肪族二醇以具有甲基作為側鏈之碳數 5~12 之脂肪族二醇較佳。

而且，構成(2)聚胺甲酸酯嵌段之有機二異氰酸酯化合物係為製造聚胺甲酸酯時以往所使用的有機二異氰酸酯化合物，例如 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯基二異氰酸酯、仲苯基二異氰酸酯、二甲苯基二異氰酸酯、1,5-萘基二異氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯；六伸甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、氫化二甲苯基二異氰酸酯等之脂肪族或脂環式二異氰酸酯等。有機二異氰酸酯化合物可使用 1 種者、亦可以 2 種以上併用。有機二異氰酸酯化合物於此等之中以 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯較佳。

構成(2)聚胺甲酸酯之上述高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物的比例係有機二異氰酸酯化合物由來之氮原子含量以高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量為基準必須為 1~6.5 重量%之範圍內。藉由使有機二異氰酸酯化合物由來之氮原子含量在上述範圍內，可製得非黏合性、熔融成形性、熔融黏合性等

五、發明說明 (17)

物性優異的熱塑性聚合體組成物。有機二異氰酸酯化合物由來之氮原子含量以高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物合計重量為基準以 1~6 重量%之範圍內較佳、更佳者為 1.3~5.5 重量%之範圍內、最佳者為 1.6~5 重量%之範圍內。

(2)聚胺甲酸酯嵌段之數量平均分子量為 200~300,000 之範圍內較佳。藉由使用具有數量平均分子量在該範圍內之(2)聚胺甲酸酯嵌段的嵌段共聚物(a)，可製得非黏合性、熔融成形性、熔融黏合性等各種特性更為優異的熱塑性聚合體組成物。(2)聚胺甲酸酯嵌段之數量平均分子量以 500~150,000 之範圍內較佳、更佳者為 1,000~100,000 之範圍內。

嵌段共聚物(a)例如具有對(1)加成聚合系嵌段而言之構造、且使形成(2)聚胺甲酸酯嵌段之成分(有機二異氰酸酯化合物、鏈延長劑、高分子多元醇等)反應所得的官能基之嵌段共聚物、即含有芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段、且在具有與形成(2)聚胺甲酸酯嵌段之成分反應所得的官能基之嵌段共聚物或其加氫物(以下簡稱為含官能基之嵌段共聚物)存在下進行聚胺甲酸酯形成反應、藉由在含官能基之嵌段共聚物的主鏈上形成(2)聚胺甲酸酯嵌段予以製造。另外，嵌段共聚物(a)可藉由使含官能基之嵌段共聚物與對應(2)聚胺甲酸酯嵌段之聚胺甲酸酯反應予以製造。

五、發明說明 (18)

與具有含官能基之嵌段共聚物、形成(2)聚胺甲酸酯之成分反應所得的官能基，例如高分子多元醇及/或鏈延長劑反應所得的基、如羧基、酸酐基、硫羧基、異氰酸酯基等，另外與有機二異氰酸酯化合物反應的基例如羥基、胺基、巰基、羧基、酸酐基、硫羧基、異氰酸酯基等。含官能基之嵌段共聚物亦可含有2種以上此等之官能基。

含官能基之嵌段共聚物具有官能基以與有機二異氰酸酯化合物反應所得的官能基較佳，為於製造嵌段共聚物(a)時進行均勻聚胺甲酸酯形成反應時以羥基更佳。

另外，於含官能基之嵌段共聚物中與形成(2)聚胺甲酸酯嵌段之成分反應所得的官能基，以位於該含官能基之嵌段共聚物末端較佳。使用在末端具有官能基之含官能基的嵌段共聚物時，於製造嵌段共聚物(a)時，藉由聚胺甲酸酯形成反應之主鏈延長與該官能基有關。使用如此所得的嵌段共聚物(a)時，可確實地製得非黏合性、熔融成形性、熔融黏合性等物性優異的熱塑性聚合體組成物。

含官能基之嵌段共聚物中形成(2)聚胺甲酸酯嵌段之成分反應所得的官能基之數，在一分子含官能基之嵌段共聚物中平均以0.6以上較佳、更佳者為0.7以上。

含官能基之嵌段共聚物的製法沒有任何限制，例如可藉由陰離子聚合或陽離子聚合等之離子聚合法、單側聚合法等製造。藉由陰離子聚合法時，例如使用烷基鋰化合物等作為聚合起始劑、在正己烷或環己烷等之惰性有機溶劑中

五、發明說明 (19)

使芳香族乙烯化合物、共軛二烯化合物逐次聚合、到達企求的分子構造及分子量時，添加環氧乙烷、環氧丙烷、環氧苯乙烯等具有環氧乙烷架構之化合物： ϵ -己內酯、 β -丙內酯、二甲基丙內酯(戊內酯)、甲基戊內酯等之內酯化合物等，然後，藉由添加醇類、羧酸類、水等含活性氫之化合物以停止反應予以製造。其次，使所得嵌段共聚物、較佳者在正己烷、環己烷等之惰性有機溶劑中使由烷基鋁化合物與由鈷、鎳等所成的齊格勒觸媒等加氫反應觸媒存在下、反應溫度 20~150°C、氫壓力 1~150kg/cm² 之條件下加氫、作為加氫物。而且，視其所需於加氫前或加氫後之嵌段共聚物藉由馬來酸酐等改質。含官能基之嵌段共聚物視其製造工程而定，惟包含具有芳香族乙烯聚合物嵌段與共軛二烯聚合物嵌段、且不具上述官能基之嵌段共聚物。

含官能基之嵌段共聚物可使用市售者。

含官能基之嵌段共聚物的數量平均分子量以 15,000~300,000 之範圍內較佳、更佳者為 20,000~100,000 之範圍內。而且，含官能基之嵌段共聚物的數量平均分子量係為藉由凝膠滲透色層分析法(GPC)以標準聚苯乙烯換算測定者。

而且，含官能基之嵌段共聚物在 230°C、2.16kg 荷重下測定的熔融流動速度(MFR)以 0.01~100g/10 分之範圍內。藉由使用該具有熔融流動速度之含官能基的嵌段共聚物，在 230°C、2.16kg 荷重下測定的熔融流動速度(MFR)以

五、發明說明 (20)

0.05~80g/10分之範圍內更佳。此外，含官能基之嵌段共聚物之熔融流動速度以 ASTM D-1238 為基準所測定的值。

(2)聚胺甲酸酯嵌段或對應該聚胺甲酸酯嵌段的聚胺甲酸酯係利用一般的聚胺甲酸酯形成反應、且由上述高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物形成。

形成(2)聚胺甲酸酯嵌段或對應該聚胺甲酸酯嵌段之聚胺甲酸酯時，對高分子多元醇及鏈延長劑具有的 1 莫耳活性氫原子而言，有機二異氰酸酯化合物具有的異氰酸酯基以 0.9~1.3 莫耳之比例使用各成分較佳。使用上述比例之高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物所得的具有(2)聚胺甲酸酯嵌段之嵌段共聚物(a)時，可製得非黏合性、熔融成形性、熔融黏合性等物性更為優異的熱塑性聚合體組成物。

而且，形成(2)聚胺甲酸酯或對應於該聚胺甲酸酯之聚胺甲酸酯時，有機二異氰酸酯化合物由來之氮原子含量以高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量為基準、以在 1~6.5 重量%之範圍內比例使用各成分較佳。

使用上述比例之高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物所得的具有(2)聚胺甲酸酯之嵌段共聚物(a)時，可製得非黏合性、熔融成形性、熔融黏合性等物性更為優異的熱塑性聚合體組成物。有機二異氰酸酯化合物由來的氮原子含量以高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸

五、發明說明 (21)

酯化合物之合計重量為基準以 1~6 重量%之範圍內較佳，更佳者為 1.3~5.5 重量%、最佳者為 1.6~5 重量%。

嵌段共聚物(a)之製法係[1]使含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物反應的方法、或[2]使高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應物與含官能基之嵌段共聚物反應的方法中任一方法為簡便的方法，故較佳。

[2]之方法中反應物可以為高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應混合物，亦可以使該反應混合物以常法後處理者。而且，為由高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物所形成者時，可使用市售的聚胺甲酸酯作為上述反應物。

高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應物，除由此等所形成的聚胺甲酸酯外，可視各成分之使用量、反應率、其他之反應條件等而定含有未反應的高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物，此時進行由高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物形成的聚胺甲酸酯與含官能基之嵌段共聚物之官能基反應、以及進行高分子多元醇、鏈延長劑、有機二異氰酸酯化合物與含官能基之嵌段共聚物的官能基反應。

藉由上述[1]之方法製造嵌段共聚物(a)時，含官能基之嵌段共聚物、與高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之比例係

五、發明說明 (22)

[含官能基之嵌段共聚物的重量] : [高分子多元醇之重量 + 鏈延長劑之重量 + 有機二異氰酸酯化合物之重量] = 10 : 90 ~ 90 : 10 之範圍內較佳、同重量比為 20 : 80 ~ 80 : 20 之範圍內更佳、最佳者為 30 : 70 ~ 70 : 30 之範圍內。

另外，藉由上述 [2] 之方法製造嵌段共聚物 (a) 時，含官能基之嵌段共聚物、與高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之比例係

[含官能基之嵌段共聚物的重量] : [高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應物的重量] = 10 : 90 ~ 90 : 10 之範圍內較佳、同重量比為 20 : 80 ~ 80 : 20 之範圍內更佳、最佳者為 30 : 70 ~ 70 : 30 之範圍內。

如此製造的嵌段共聚物 (a) 為含有由高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物形成的聚胺甲酸酯。此外，亦為含有具芳香族乙烯聚合物嵌段與共軛二烯聚合物嵌段、且在末端上具有官能基之加成聚合系嵌段共聚物及 / 或加氫物。另外，藉由含官能基之嵌段共聚物視製造工程而定，惟包含具有芳香族乙烯聚合物嵌段與共軛二烯聚合物嵌段、且不具官能基之嵌段共聚物。

嵌段共聚物 (a) 例如使以上述 [1]、[2] 之方法所得的組成物視其所需成粒料狀、且粉碎程適當大小後，以二甲基甲醯胺等之聚胺甲酸酯之良溶劑處理、由高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯形成、除去沒有與含官能基之嵌段共聚物反應的聚胺甲酸酯 (存在於反應生成物中時)，

五、發明說明 (23)

然後，以環己烷等含官能基之嵌段共聚物的良溶劑處理，萃取。除去相當於未反應的含官能基之嵌段共聚物及(1)加成聚合系嵌段的聚合物(存在於反應生成物時)，使殘餘的固體物乾燥、取得。

而且，本發明在不損害本發明主旨之範圍內，亦可直接使用以上述(1)(2)之方法所得的組成物。因此，本發明之熱塑性聚合體組成物，除嵌段共聚物(a)外、可含有上述聚合物或與其同種類的聚合物。換言之，本發明之熱塑性聚合體組成物可含有熱塑性聚胺甲酸酯。熱塑性聚胺甲酸酯可使用上述由高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物形成者，不限定於製造嵌段共聚物(a)時生成的聚胺甲酸酯。

熱塑性聚胺甲酸酯的含量對 100 重量份嵌段共聚物(a)而言以 0~1000 重量份較佳、更佳者為 0~500 重量份、最佳者為 0~300 重量份。

另外，本發明之熱塑性聚合體組成物包含具有芳香族乙烯聚合物嵌段與共軛二烯聚合物嵌段、且不具官能基之嵌段共聚物。該嵌段共聚物，一般而言可使用作為苯乙烯系彈性體之習知者，不限定於含官能基之嵌段共聚物中所包含者。

具有芳香族乙烯聚合物嵌段與共軛二烯聚合物嵌段、不具官能基之嵌段共聚物的含量，對 100 重量份嵌段共聚物(a)而言以 0~500 重量份較佳、更佳者為 0~300 重量份

五、發明說明 (24)

本發明之熱塑性聚合體組成物係含有上述嵌段共聚物 (a) 及 (b) 至少一種選自於有機錫系化合物、有機鈦系化合物及三級胺之化合物。該化合物係為一般作為胺甲酸酯化反應觸媒之習知化合物。於上述化合物內以使用 1 種或 2 種以上有機錫系化合物、有機鈦系化合物較佳，更佳者為有機錫系化合物。

有機錫系化合物例如辛酸錫、單甲基錫巰基醋酸鹽、單丁基錫三乙酸酯、單丁基錫單辛酸鹽、單丁基錫單乙酸鹽、單丁基錫馬來酸鹽、單丁基錫馬來酸苯甲鹽、單辛基錫馬來酸鹽、單辛基錫硫化二丙酸鹽、單辛基錫參(異辛基硫醇酸鹽)、單苯基錫三乙酸鹽、二甲基錫馬來酸鹽、二甲基錫雙(乙二醇單硫醇鹽)、二甲基錫雙(巰基醋酸)鹽、二甲基錫雙(3-巰基丙酸鹽)、二甲基錫雙(異辛基巰基乙酸鹽)、二丁基錫二乙酸鹽、二丁基二辛酸鹽、二丁基錫二硬脂酸鹽、二丁基錫二月桂酸鹽、二丁基錫馬來酸鹽、二丁基錫馬來酸鹽聚合物、二丁基錫馬來酸鹽、二丁基錫雙(巰基醋酸)鹽、二丁基錫雙(巰基醋酸烷鹽)鹽、二丁基錫雙(3-巰基丙酸烷氧基丁)鹽、二丁基錫雙辛基硫醇鹽、二丁基錫雙(3-巰基丙酸)鹽、二辛基錫馬來酸鹽、二辛基錫馬來酸鹽聚合物、二辛基錫二月桂酸鹽、二辛基錫雙(異辛基巰基乙酸鹽)、二辛基錫雙(異辛基硫醇酸鹽)、二辛基錫雙(3-巰基丙酸)鹽等之羧酸鹽

五、發明說明 (25)

或巰基羧酸鹽等。於此等之中，有機錫系化合物以二丁基錫二乙酸鹽、二丁基錫二月桂酸鹽等二烷基錫二醯化物；二丁基錫(3-巰基丙酸乙氧基丁酯)鹽等之二烷基錫雙巰基羧酸鹽等較佳。

有機鈦系化合物例如鈦酸；四異丙基鈦酸鹽、四正丁基鈦酸鹽、四-2-乙基甲基鈦酸鹽、四硬脂基鈦酸鹽等之四烷氧基鈦化合物；聚羥基鈦硬脂酸鹽等之鈦醯化物化合物；鈦乙醯基乙酸鹽、三乙醇胺鈦酸鹽、鈦鉍丙醇酸鹽、鈦乙基丙醇酸鹽、鈦辛二醇等之鈦螯合物等。

而且，上述三級胺系化合物例如三乙二胺、N-甲基-N'-(2-二甲基胺基)乙基吡啶、N-甲基嗎啉等環狀胺；N,N,N',N'',N''-五甲基二乙三胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二丙三胺等三胺；N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N'-四甲基六伸甲二胺等之二胺；三乙胺等之單胺；N,N-二甲基胺基乙醇、N,N,N',N'-四甲基-1,3-二胺基-2-丙醇、N-甲基-N'-(2-羥基乙基)吡啶等之醇胺等。

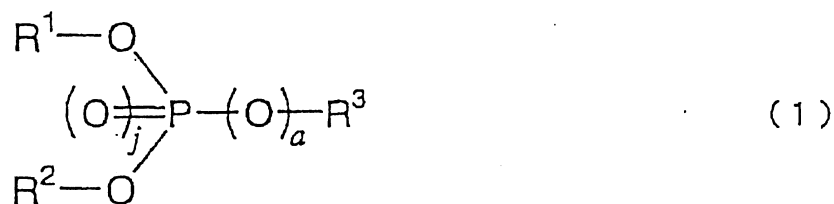
化合物(b)之使用量以嵌段共聚物(a)之重量為基準為0.1ppm~0.2重量%之範圍內。化合物(b)之使用量以嵌段共聚物(a)之重量為基準小於0.1ppm時，不易製得熔融成形性、熔融黏合性等優異的熱塑性聚合體組成物。而且，化合物(b)的含量若大於0.2重量%時，所得熱塑性聚合體組成物之熔融成形性(特別是熔融滯留安定性)會有降低情形。

五、發明說明 (26)

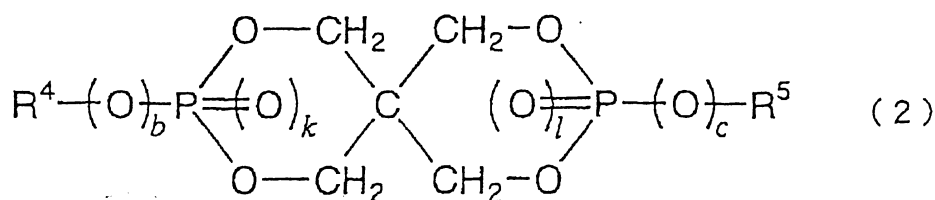
化合物 (b) 之使用量以嵌段共聚物 (a) 之重量為基準為 0.5ppm~0.02 重量%之範圍內較佳、更佳者為 1ppm~0.01 重量%之範圍內。

此外，本發明之熱塑性聚合體組成物為含有 (c) 磷系化合物及 / 或苯酚系化合物。上述化合物 (b) 之有機錫系化合物或有機鈦系化合物時，化合物 (c) 以磷系化合物較佳，使用三級胺化合物作為化合物 (b) 時，化合物 (c) 以苯酚系化合物較佳。

上述磷系化合物係以下述一般式 (1)~(3) 所示之化合物較佳。

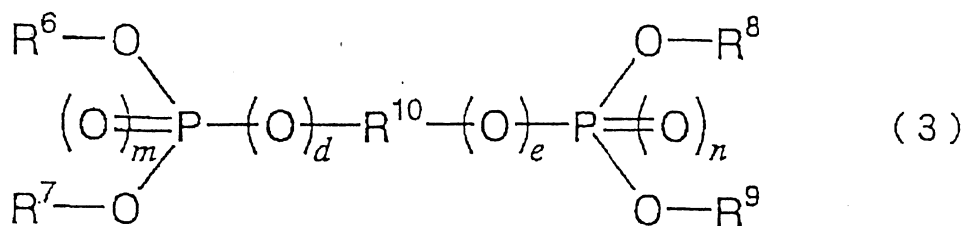


(其中，a 及 j 係各表示 0 或 1， $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ 係各表示氫原子或一價烴基，惟 a 為 1 時 $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ 中至少一個為脂肪族烴基或脂環式烴基)



(其中，b、c、k、及 l 係各表示 0 或 1， R^4 及 R^5 係各表示一價烴基)

五、發明說明 (27)



(其中，d、e、m及n係各表示0或1，R⁶~R⁹係各表示氫原子或一價烴基，R¹⁰係表示二價烴基，惟d與e為1時R⁶~R¹⁰中至少一個為脂肪族烴基或脂環式烴基)

此處，R¹~R⁹所示一價烴基以碳數1~30之烴基較佳，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、異辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基、異癸基、十八烷基等之脂肪族烴基；環己基等之脂環式烴基；苯基、壬基苯基、甲酚基、2,4-二-第3-丁基苯基、2,6-二-第3-丁基-4-甲基苯基、萘基、苯甲基、3,5-二-第3-丁基-4-羥基苯甲基等之芳香族烴基等。芳香族烴基亦可在芳香族環上具有鹵素原子、烷氧基、苯氧基或羥基等之取代基。

另外，R¹⁰所示二價烴基以碳數1~50之烴基較佳，例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等之二價脂肪族烴基；環伸己基等之二價脂環式烴基；伸苯基、聯苯基、4,4'-次丁基-雙(3-甲基-6-第3-丁基苯基)、4,4'-異次丙基二苯基等之二價芳香族烴基等。二價芳香族烴基亦可以在芳香族環上具有鹵素原子、烷氧基、苯氧基或羥基等之取代基。

式(1)所示磷化合物例如亞磷酸、磷酸；甲基磷化物、

五、發明說明 (28)

乙基磷化物、異丙基磷化物、丁基磷化物、2-乙基己基磷化物、月桂基磷化物、油基磷化物、硬脂基磷化物、苯基磷化物、二甲基磷化物、二乙基磷化物、二異丙基磷化物、二丁基磷化物、雙(2-乙基己基)磷化物、二月桂基磷化物、二油基磷化物、二硬脂基磷化物、二苯基磷化物、三甲基磷化物、三乙基磷化物、三丁基磷化物、三辛基磷化物、參(2-乙基己基)磷化物、三壬基磷化物、參(癸基)磷化物、三十二烷基磷化物、參(十八烷基)磷化物、三環己基磷化物、二苯基異辛基磷化物、苯基二異辛基磷化物、二苯基異癸基磷化物、苯基二異癸基磷化物等之亞磷酸酯：甲基磷酸酯、乙基磷酸酯、異丙基磷酸酯、丁基磷酸酯、2-乙基己基磷酸酯、月桂基磷酸酯、油基磷酸酯、硬脂基磷酸酯、苯基磷酸酯、二甲基磷酸酯、二乙基磷酸酯、二異丙基磷酸酯、二丁基磷酸酯、雙(2-乙基己基)磷酸酯、二月桂基磷酸酯、二油基磷酸酯、二硬脂基磷酸酯、二苯基磷酸酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三辛基磷酸酯、參(2-乙基己基)磷酸酯、參(癸基)磷酸酯、三十二烷基磷酸酯、參(十八烷基)磷酸酯、三環己基磷酸酯等之磷酸酯；苯基亞膦酸二甲酯、苯基亞膦酸二乙酯、苯基亞膦酸二丁酯、苯基亞膦酸二辛酯、苯基亞膦酸二十二烷酯、苯基亞膦酸雙(十八烷酯)、苯基亞膦酸二環己酯、苯基亞膦酸二苯酯等之亞膦酸衍生物之二酯；苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯、苯基膦酸二丁酯、苯基

五、發明說明 (29)

磷酸二辛酯、苯基磷酸二十二烷酯、苯基磷酸雙(十八烷酯)、苯基磷酸二環己酯、苯基磷酸二苯酯、3,5-二-第3-丁基-4-羥基苯甲基磷酸二乙酯等之磷酸衍生物之二酯等。

式(2)所示之磷化合物例如二十二烷基季戊四醇二磷化物、雙(十八烷基)季戊四醇二磷化物、雙(壬基苯基)季戊四醇二磷化物、雙(2,4-二-第3-丁基苯基)季戊四醇二磷化物、雙(2,6-二-第3-丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷化物等之亞磷酸三酯；雙(十八烷基)季戊四醇二磷酸酯等之磷酸三酯等。

另外，式(3)所示之磷化合物例如4,4'-次丁基-雙(3-甲基-6-第3-丁基苯基二十三烷基)磷化物、4,4'-異次丙基二苯酚肆(十三烷基)二磷化物等之亞磷酸三酯；肆(2,4-二-第3-丁基苯基)-4,4'-聯苯磷化物等之亞磷酸衍生物之二酯等。

磷系化合物可使用上述化合物中之1種或2種以上。

磷系化合物於上述化合物中以磷酸酯、磷酸衍生物之二酯較佳，更佳者為月桂基磷酸酯、油基磷酸酯、硬脂基磷酸酯、二月桂基磷酸酯、二油基磷酸酯、二硬脂基磷酸酯、參(2-乙基己基)磷酸酯、雙(十八烷基)季戊四醇二磷酸酯、苯基磷酸二乙酯、3,5-二-第3-丁基-4-羥基苯甲基磷酸二乙酯等。

此外，上述苯酚系化合物例如2,2'-伸甲基雙(4-甲基-

五、發明說明 (30)

6-第 3-丁基苯酚)、2-丁基-6-(3'-第 3-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯甲基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羥基-3,5-二戊基苯基)乙基]-4,6-二戊基苯基丙烯酸酯、4,4'-次丁基雙(3-甲基-6-第 3-丁基苯酚)、4,4'-硫化雙(3-甲基-6-第 3-丁基苯酚)、3,9-雙{2-[3-(3-第 3-丁基-4-羥基苯基)丙烯氧基]-1,1-二甲醚}-2,4,6,8,10-四氧化螺旋[5,5]十一烯、三乙二醇雙[3-(3-第 3-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-第 3-丁基苯基)丁烷、1,3,5-(第 3-丁基-3-羥基-2,6-二甲基苯甲基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、2,2'-伸甲基雙(4-乙基-6-第 3-丁基苯酚)、1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-第 3-丁基苯基)丁烷等之受阻苯酚系化合物；2-羥基-4-辛基二苯甲酮、2-羥基-4-十二烷氧基二苯甲酮、2-羥基-4-苯甲氧基二苯甲酮、雙(5-苯甲醯基-4-羥基-2-甲氧基苯基)甲烷等之羥基二苯甲酮系化合物；2-[2'-羥基-3'-(3'',4'',5'',6''-四氫酞醯亞胺基甲基)-5'-甲基苯基]苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-第 3-丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-第 3-丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-第 3-戊基苯基)苯并三唑、2-[2-羥基-3,5-雙(α,α -二甲基苯甲基)苯基]-2H-苯并三唑、2,2'-伸甲基雙{4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-[(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]}等之羥基苯并三唑系化合物；4-第 3-丁基對氧苯甲酸苯酯等之氧化苯甲酸系化合物；3,4-二羥基苯甲酸辛酯等之兒茶

五、發明說明 (31)

酚系化合物；3,5-二羥基苯甲酸辛酯等之間苯二酚系化合物；4,4'-辛基-2,2'-雙酚等之雙酚系化合物；2,2'-雙萘等之雙萘系化合物等。苯酚系化合物可使用上述化合物中之1種或2種以上。

化合物(c)之使用量以嵌段共聚物(a)之重量為基準為1ppm~2重量%之範圍內。化合物(c)之使用量以嵌段共聚物(a)之重量為基準小於1ppm時，會降低所得熱塑性聚合體組成物之熔融成形性(特別是熔融滯留安定性)。另外，化合物(c)之使用量以嵌段共聚物(a)之重量為基準大於2重量%時，本發明之熱塑性聚合體組成物、特別是使用於製造積層構成體等之成形品時會有導致熔融黏合性降低的傾向。

化合物(c)之使用量以嵌段共聚物(a)之重量為基準以5ppm~0.2重量%之範圍內較佳、更佳者為10ppm~0.1重量%之範圍內。

化合物(c)與化合物(b)之比例使用磷系化合物作為化合物(c)時，對1莫耳化合物(b)之金屬原子或1莫耳氮原子而言，磷系化合物中之磷原子以使用0.1~500莫耳較佳、更佳者為0.2~200莫耳、最佳者為0.5~100莫耳之範圍內。

而且，使用上述苯酚系化合物作為化合物(c)時，對1莫耳化合物(b)之金屬原子或1莫耳氮原子而言以使用1~5000莫耳苯酚系化合物之羥基較佳、更佳者為2~2000莫

五、發明說明 (32)

耳、最佳者為 5~1000 莫耳。

本發明之熱塑性聚合體組成物在不會損害本發明之效果範圍內，視其所需亦可含有與嵌段共聚物(a)不同的由苯乙烯系聚合物或烯烴系聚合物所成的(d)聚合物。聚合物(d)之使用量通常以嵌段共聚物(a)之重量為基準為 1~1000 重量%。藉由配合聚合物(d)，可更為提高所得熱塑性聚合體組成物之非黏合性、熔融成形性及熔融黏合性。

上述苯乙烯系聚合物以使用含有 10 重量%以上苯乙烯系單體由來的構造單位之聚合物較佳，更佳者為含有 50 重量%以上苯乙烯系單體由來的構造單位之聚合物。苯乙烯系單體例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、對-第 3-丁基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯等。苯乙烯系聚合物具有 1 種或 2 種以上上苯乙烯系單體由來的構造單位。另外，苯乙烯系聚合物亦可具有上述苯乙烯系單體由來之構造單位、與 90 重量%以下、較佳者為 50 重量%以下其他乙烯系單體由來的構造單位。其他乙烯系單體例如丙烯腈、甲基丙烯腈等之氰化乙烯單體；丙烯酸或甲基丙烯酸之甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、異丁酯、己酯、2-乙基己酯、十二烷酯、十八烷酯等之碳數 1~18 之烷酯；丙烯酸或甲基丙烯酸之乙二醇、丙二醇、丁二醇等之二醇酯；醋酸或丙酸等之碳數 1~6 之羧酸的乙烯酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸等之不飽和羧酸；馬來酸酐等之不飽和二羧酸酐；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺等之

五、發明說明 (33)

(甲基)丙烯醯胺類；馬來醯亞胺、N-甲基馬來醯亞胺、N-乙基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等之N取代馬來醯亞胺等之N取代馬來醯亞胺類；丁二烯、異戊烯等之共軛二烯等。苯乙烯系聚合物可具有此等乙烯系單體之1種或2種以上由來的構造單位。

另外，烯烴系聚合物例如乙烯、丙烯、丁烯等之烯烴單體、或上述烯烴之1種或2種以上與其他乙烯系單體之1種或2種以上之共聚物。該烯烴系聚合物之具體例如低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-馬來酸酐共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、丙烯-丙烯酸共聚物、丙烯-馬來酸酐共聚物等。烯烴系聚合物可使用1種或2種以上之上述烯烴單體及烯烴共聚物。

而且，本發明之熱塑性聚合體組成物在不會損及本發明效果之範圍內，視其所需亦可含有至少1種選自於熱硬性聚胺甲酸酯樹脂；聚醯胺樹脂；聚酯樹脂；聚氰化次乙烯樹脂；聚氰化乙烯系樹脂；聚碳酸酯樹脂；丙烯酸樹脂；聚氧化伸甲基樹脂；乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物；芳香族乙烯化合物與氰化乙烯化合物及烯烴化合物之共聚物的樹脂。另外，視其所需亦可含有石蠟系油等之可塑劑、著色劑、難燃劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、耐加水分解性提高劑、防銹劑、抗菌劑、安定劑等之各種添加劑；玻璃

五、發明說明 (34)

纖維、聚酯纖維等之各種纖維；滑石、二氧化矽、木粉等填充劑；各種偶合劑等之任意成分。

本發明之熱塑性聚合體組成物在荷重 490.3N(50kgf)、200℃之條件下使胺甲酸酯鍵到達平衡時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度(η_{a_1})、與在荷重 490.3N(50kgf)、200℃之條件下滯留時間為 60 分鐘時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度(η_{a_2})之比例 $R(\eta_{a_2}/\eta_{a_1})$ 必須在 0.9~1.4 之範圍內。上述 R 滿足上述關係時，本發明之熱塑性聚合體組成物係為熔融成形性、特別是熔融滯留安定性佳者。

上述比例 $R(\eta_{a_2}/\eta_{a_1})$ 以 0.95~1.3 之範圍內較佳、更佳者為 0.97~1.2。

熔融黏度之比例 R 係視化合物 (b) 及 (c) 之使用比例、於製造熱塑性聚合體組成物時之化合物 (b) 及 (c) 之添加方法等予以調整，可在企求範圍內設定。

本發明之熱塑性聚合體組成物可使用上述嵌段共聚物 (a)、化合物 (b) 及化合物 (c)、以及視其所需所使用的聚合物 (d)、或其他成分予以調整，由於必須使熔融黏度之比例 R 在上述範圍內，故使嵌段共聚物 (a) 之製造在化合物 (b) 存在下進行，再添加化合物 (c) 予以調製的方法。其中以以下述所示方法 A 或方法 B 為簡便，故為企求。

方法 A

使上述含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物在化合物 (b) 存在下反應所得

五、發明說明 (35)

的生成物中添加化合物(c)。

方法 B

使高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應物、與上述含官能基之嵌段共聚物在化合物(b)存在下反應所得的生成物中添加化合物(c)。

於方法 A 中化合物(b)係在含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應開始時，使全量存在於反應系中較佳，惟亦可以含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應開始後，使全量存在於反應系中。或者，可以在含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應開始時部分使用量存在於反應系中、於反應開始後於反應系中添加殘餘的部分。化合物(b)可以單獨添加、亦可以含有 1 種或 2 種以上含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物等之原料。此等方法中以含有高分子多元醇較佳。

另外，化合物(c)以使含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物反應所得的生成物到達企求的品質(特別是熔融黏度)後添加較佳。此外，視其所需使用的聚合物(d)或其他添加成份可以在含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應開始時、或反應進行中、或添加化合

五、發明說明 (36)

物(c)後之任何階段中配合。

此外，於方法 B 中化合物(b)以在含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應開始時，使全量存在於反應系中較佳，惟亦可以含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應開始後，使全量存在於反應系中。或者，可以在含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應開始時部分使用量存在於反應系中、於反應開始後於反應系中添加殘餘的部分。化合物(b)可以單獨添加、亦可以含有 1 種或 2 種以上含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物等之原料。此等方法中以含有高分子多元醇較佳。

另外，與方法 A 相同地化合物(c)以使含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物反應所得的生成物到達企求的品質(特別是熔融黏度)後添加較佳。此外，視其所需使用的聚合物(d)或其他添加成份可以在含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應開始時、或反應進行中、或添加化合物(c)後之任何階段中配合。

藉由上述方法 A 及 B 之任一方法時，化合物(b)之使用量對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量、或高分子多元醇、鏈

五、發明說明 (37)

延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應物與含官能基之嵌段共聚物的合計重量而言為 0.1ppm~0.2 重量%之範圍較佳、更佳者為 0.5ppm~0.02 重量%、最佳者為 1ppm~0.01 重量%。另外，化合物(c)之添加量對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量、或高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應物與含官能基之嵌段共聚物的合計重量而言為 1ppm~2 重量%之範圍較佳、更佳者為 5ppm~0.2 重量%、最佳者為 10ppm~0.1 重量%。

製造本發明熱塑性聚合體組成物時可採用習知的胺甲酸酯化技術予以進行、或以預聚物法或一次加入法之任何方法進行。

採用的聚胺甲酸酯形成反應之具體例如下述 [1]~[6]之方法。

[1]使含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及化合物(b)混合，例如加熱至 40~100℃、且在所得的混合物中較佳以該混合物之活性氫原子與異氰酸酯基之莫耳比為 1:0.9~1.3 之量添加有機二異氰酸酯化合物、在短時間內攪拌後，例如加熱至 80~200℃、實施聚胺甲酸酯形成反應、再添加化合物(c)，以及在 50~160℃下短時間攪拌以製造熱塑性聚合體組成物之方法(方法 A)。

[2] 使含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑、有機二異氰酸酯化合物及化合物(b)混合，較佳者以

五、發明說明 (38)

活性氫原子與異氰酸酯基之莫耳比為 1 : 0.9 ~ 1.3 之量混合，例如加熱至 180 ~ 260°C 之高溫下捏合、實施聚胺甲酸酯形成反應、再添加化合物 (c)，以製造熱塑性聚合體組成物之方法 (方法 A)。

[3] 在多軸螺旋型押出機等之押出機中連續供應高分子多元醇、鏈延長劑、有機二異氰酸酯化合物及化合物 (b)，例如加熱至 90 ~ 260°C、且反應系之活性氫原子與異氰酸酯基之較佳莫耳比為 1 : 0.9 ~ 1.3 之量連續添加含官能基之嵌段共聚物，例如加熱至 180 ~ 260°C 之高溫下連續熔融聚合、實施聚胺甲酸酯形成反應、再添加化合物 (c)，以製造熱塑性聚合體組成物之方法 (方法 B)。

[4] 在多軸螺旋型押出機等之押出機中使含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑、有機二異氰酸酯化合物及化合物 (b)，且反應系之活性氫原子與異氰酸酯基之較佳莫耳比為 1 : 0.9 ~ 1.3 之量連續供應，例如加熱至 180 ~ 260°C 之高溫下連續熔融聚合、實施聚胺甲酸酯形成反應、再添加化合物 (c)，以製造熱塑性聚合體組成物之方法 (方法 A)。

[5] 在多軸螺旋型押出機等之押出機中連續供應含官能基之嵌段共聚物、聚胺甲酸酯 (市售品) 及化合物 (b)，例如加熱至 180 ~ 260°C 之高溫下反應、再添加化合物 (c)，以製造熱塑性聚合體組成物之方法 (方法 B)。

[6] 使含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長

五、發明說明 (39)

劑、有機二異氰酸酯化合物及化合物(b)，較佳以該混合物之活性氫原子與聚胺甲酸酯基之莫耳比為 1 : 0.9~1.3 之量添加有機二異氰酸酯化合物加入有機溶劑中，在有機溶劑中實施聚胺甲酸酯形成反應、再添加化合物(c)，以製造熱塑性聚合體組成物之方法(方法 A)。

於此等之方法中以沒有使用有機溶劑之上述 [1]~[5] 之方法較佳，特別是使用上述 [3]~[5] 之押出機連續製造的方法可有效地製得目的之熱塑性聚合體組成物，故更佳。

使用本發明之熱塑性聚合體組成物時，藉由射出成形、押出成形、膨脹成形、吹出成形、壓延成形、壓製成形、注模等之任何方法以圓滿地製造各種成形品。

本發明熱塑性聚合體組成物之非黏合性、且熔融狀態下之熱安定性優異。使用本發明之熱塑性聚合體組成物時，例如藉由射出成形等製造成形品時，即使熔融滯留時間變長、仍不會有填充不足、毛邊、斑紋、流動痕跡等不良現象，自模具使成形品良好地脫模，故可以良好生產性製造高品質成形品。而且，使用本發明之熱塑性聚合體組成物時，例如藉由押出成行等以製造薄膜或片板時，即使熔融滯留時間變長、仍不會有吐出壓力變動或厚斑等不良現象，可確保吐出安定性，故可以良好生產性製造高品質成薄膜或片板。

然後，使用本發明之熱塑性聚合體組成物藉由上述射出成形、押出成形、其他成形所得的成形品、片板、薄膜等

五、發明說明 (40)

各種成形品，非黏合性、具有優異的耐熱性、拉伸斷裂強度或拉伸斷裂伸度等典型的力學特性、耐油性、耐水性、彈性回復性等特性，殘留歪斜小、且具有適當的柔軟性、具有平滑的表面、表面狀態佳，故可活化此等特性，例如可使用於輸送帶、各種鍵盤、積層品、各種容器用薄膜或片板、管子、水管、汽車零件、機械零件、鞋底、時鐘帶子、密封墊、防振材等各種用途。

此外，本發明之熱塑性聚合體組成物除上述特性外，對各種原料而言具有高熔融黏合性、對極性低的樹脂及極性高的樹脂兩者而言具有熔融黏合性。因此，本發明之熱塑性聚合體組成物於製造各種複合成形體時極為有效。

使用本發明熱塑性聚合體組成物所成的複合成形體，沒有特別的限制，有典型的薄膜、片板等積層構造體，例如積層藉由本發明熱塑性聚合體組成物所成的 1 層樹脂層與由其他材料所成的 1 層之 2 層構造體，由其他材料所成的 2 層表面層(表裡面層)之間存在有作為中間層之由本發明熱塑性聚合體組成物所成的樹脂層之 3 層構造體，在由其他材料所成的 1 層表面層上積層由本發明熱塑性聚合體組成物所成的樹脂層之 3 層構造體，由本發明熱塑性聚合體組成物所成的樹脂層與由其他 1 種或 2 種以上材料所成的層相互積層 4 層以上之多層構造體等。

積層由本發明熱塑性聚合體組成物所成的樹脂層之上述其他材料例如除本發明熱塑性聚合體組成物外之其他各種

五、發明說明 (41)

熱塑性樹脂或其組成物、熱硬性樹脂、紙、布帛、金屬、木材、陶瓷等。

上述複合成形體之製法例如可採用使上述其他材料以本發明熱塑性聚合體組成物熔融被覆以製造複合成形體的方法，在 2 種其他材料之間使本發明熱塑性聚合體組成物在熔融下導入、黏合、一體化的方法，使其他材料配置於模具內(內部)之狀態下使本發明熱塑性聚合體組成物在熔融下填充於模具內、黏合、一體化的方法，其他材料具有熱塑性時使本發明熱塑性聚合體組成物與其他材料共押出成形、黏合、一體化的方法等。

本發明之熱塑性聚合體組成物如上所述對極性低的樹脂及極性高的樹脂兩者而言具有良好的熔融黏合性、特別是對極性低的樹脂而言熔融黏合性優異。本發明之熱塑性聚合體組成物例如與至少一種選自於聚苯乙烯系樹脂、烯烴系聚合物、聚胺甲酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯樹脂、聚氰化次乙烯樹脂、聚氰化乙烯系樹脂、聚碳酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚環氧甲烷樹脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物皂化物、芳香族乙烯化合物與氰化乙烯化合物、共軛二烯化合物及烯烴化合物之共聚物等之樹脂或含有此等之組成物熔融黏合、形成各種複合成形體。

雖沒有任何特別的限制，惟使用本發明之熱塑性聚合體組成物所成的複合成形體，例如安裝板、中央板、中央資訊箱、門衝邊、輔助夾、方向盤、氣墊外罩等之汽車用內

五、發明說明 (42)

裝零件；飾條、保險桿等之汽車外裝零件；吸塵器保險桿、冰箱門、照相機把手、電動工具把手、遙控器開關、OA機器等之各種主控器等家電零件；蛙鏡等之運動用品；各種護罩；以耐摩擦性、密蔽性、防音性、防震性等為目的時之各種附有墊子之工業零件、捲曲塗覆電線被覆；食品用、醫療用、農業用包裝用等之各種薄膜；壁紙、化妝板等之建材；帶子、水管、管子、墊子、片板、消音齒輪等之電氣・電子零件等。

而且，本發明之熱塑性聚合體組成物可直接作為熱熔融黏合劑保存、流通、販賣。此外，本發明之熱塑性聚合體組成物視其所需於製造各種製品或上述各種複合成形體中，可使用作為熱熔融黏合劑。

使用本發明之熱塑性聚合體組成物所成的熱熔融黏合劑中，其形態沒有特別的限制，例如有粒料等之粒狀體、棒狀體、薄膜、片板、板狀體等之任意形狀。

實施例

於下述中藉由實施例等更具體地說明本發明，惟本發明不受此等實施例所限制。

而且，於實施例及比較例中熱塑性聚合性組成物之熔融黏合性(熔融滯留安定性)、押出成形性(薄膜之製造狀態及表面狀態)、射出成形性(成形物之表面狀態)及此等之連續成形性、以及積層構造體之黏合強度或塗料之附著性評估，藉由下述方法測定或評估。

五、發明說明 (43)

(1) 熔融黏度(熔融滯留安定性)

在 1333.2Pa(10Torr)以下之壓力、80°C下減壓乾燥 1 小時的熱塑性聚合體組成物之熔融黏度、使用高化式流動試驗機(島津製作所製；毛細管電流計 CFT-500D(噴嘴尺寸：直徑 1mm× 長度 10mm))予以測定。改變荷重 490.3N(50kgf)、200°C之條件的滯留時間，測定數點熱塑性聚合體組成物之熔融黏度、且作成對滯留時間而言熔融黏度之嵌段圖表、並自該圖表求得對滯留時間而言熔融黏度幾乎沒有變化時之熔融黏度，使其作為胺甲酸酯鍵到達解離平衡狀態時之熔融黏度(η_{a_1})。而且，在荷重 490.3N(50kgf)、200°C之條件下滯留時間為 60 分鐘時之熔融黏度(η_{a_2})。

藉由下述數式求取熔融黏度比例、作為熔融滯留安定性之指標。該值為 0.9~1.4 時，可控制胺甲酸酯鍵之解離反應或副生成反應等、且熔融滯留安定性優異。

$$\text{熔融黏度比例}(R)=\eta_{a_2}/\eta_{a_1}$$

(2) 製造積層構造體時之押出成形性

使用 3 台押出機、將 3 種樹脂導入 1 組共通塑模(25mm ϕ 、量筒溫度：190~245°C、塑模擠壓模溫度：230°C)，於該塑模內部中使樹脂在熔融狀態下予以積層一體化後，在 60°C 之輥上押出、冷卻，製造最外層(50 μ m)/黏合層(10 μ m)/中間層(50 μ m)/黏合層(10 μ m)/最外層(50 μ m)所成的 5 層積層構造體。觀察使吐出量為 4kg/hr(輥之捲取速度約為 2m/分)及 10kg/hr(輥之捲取速度為 5m/分)時所

五、發明說明 (44)

得的積層構造體狀態，同時觀察捲取的積層構造體之平滑性。評估基準如下述所示。

押出成形性之評估基準

○：以吐出量 4kg/hr 及 10kg/hr 押出的積層構造體上沒有產生凹凸或彎曲等之不良現象，具有平滑的表面、且於製造時可正常的捲取。

△：以吐出量 4kg/hr 押出的積層構造體上沒有產生凹凸或彎曲等之不良現象，具有平滑的表面、且於製造時可正常的捲取。另外，以吐出量 10kg/hr 押出的積層構造體上多少會產生凹凸或彎曲等之不良現象，或表面之平滑性多少受損、於製造時可捲取。

x：以吐出量 4kg/hr 押出的積層構造體上多少會產生凹凸或彎曲等之不良現象，或表面之平滑性多少受損、於製造時可捲取。另外，以吐出量 10kg/hr 押出的積層構造體上會產生凹凸或彎曲等之不良現象，不具平滑的表面、且於製造時無法正常的捲取。

(3) 製造積層構造體時之射出成形性

使表面使用鏡面加工處理的模具、在該模具內預先配置樹脂板(最外層)[直徑：120mm、厚度：1mm]，於其上使實施例或比較例所得的熱塑性聚合體組成物射出(量筒溫度：200~220℃、模具溫度：40℃)，製造樹脂板一表面上積層有熱塑性聚合體組成物(黏合層)之層的積層構造體(直徑：120mm、積層構造體之厚度：2mm)，且觀察所得積層

五、發明說明 (45)

構造體之表面狀態。評估基準如下述所示。

射出成形性之評估基準

○：積層構造體之全部表面平滑、沒有流動痕跡

△：積層構造體部分表面產生流動痕跡、稍微可觀察到不平滑的部分

x：積層構造體全部表面會產生流動痕跡、表面會產生凹凸情形。

(4) 押出成形或射出成形之連續成形性

連續進行製造上述(2)[押出成形]或(3)[射出成形]所示積層構造體，測定在成形品表面上會產生吐出壓力變動、填充不足、毛邊、斑紋、流動痕跡等不良現象，不具表面之平滑性(厚度均一性)、無法連續生產高品質成形品時之時間。評估基準如下述所示。

押出成形或射出成形之連續成形性評估

○：可 72 小時以上連續成形

△：24~72 小時內可連續成形

x：在 24 小時內會產生不良現象

(5) 積層構造體之黏合強度

使用下述實施例或比較例所得的熱塑性聚合體組成物，以上述(2)或(3)所示方法製造的積層構造體[押出成形]製造的最外層(50 μ m)/黏合層(10 μ m)/中間層(50 μ m)/黏合層(10 μ m)/最外層(50 μ m)所成 5 層積層構造體、或自以射出成形製造的 2 層積層構造體(直徑 120mm、厚度 2mm)切出

五、發明說明 (46)

試驗片(大小：1cm×8cm)，最外層或中間層與黏合層(熱塑性聚合體組成物所成的層)之界面黏合強度使用島津製作所製「壓熱鍋測定裝置 IS-500D」、在室溫下、拉伸強度 300mm/分條件下，藉由 180 度剝離試驗求得。

而且，測定最外層與黏合層、或中間層與黏合層之黏合強度時，層間之黏合極為堅固，各層間無法剝離、無法進行黏合強度測定時，評估為「無法剝離」。另外，上述各層間之黏合非常微弱、可以手容易剝離者評估為「剝離」。

(6) 塗料之附著性評估

在上述(3)所示方法製造的積層構造體(直徑：120mm、厚度：2mm)之黏合層(由熱塑性聚合體組成物所成的層)表面上塗覆二液型有機溶劑系胺甲酸酯系塗料[關西塗料(股)公司製、雷塔 PG80(商品名)]，在 100℃、15 分鐘之條件下硬化。然後，使用切刀、在硬化的塗膜上以 1mm 間隔切出 100 個棋盤切目，於其上使玻璃膠帶充分壓熔後，與塗膜面約保持 30 度前一口氣剝離，觀察以棋盤目所圍成的部分。記錄沒有剝離的棋盤目數，且評估塗料之附著性。

下述之參考例、實施例及比較例所使用的化合物之簡稱與物性如下所示。

[含官能基之嵌段共聚物]

TPS-1

由聚苯乙烯嵌段-聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段所成、在

五、發明說明 (47)

末端具有羥基之三嵌段共聚物的加氫物 [一分子之平均官能基數：0.7、苯乙烯含量：30 重量%、數量平均分子量：50,000、聚異戊烯嵌段之加氫率：90%、聚異戊烯嵌段之 1,4-鍵結量：45 莫耳%、1,2-鍵及 3,4-鍵之合計量：55 莫耳%、熔融流動速度 (230°C、2.16kg 荷重)：13g/10 分]

TPS-1 係含有在分子之一末端上具有羥基之嵌段共聚物 [HVSIS-OH-1；具有聚苯乙烯嵌段-聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之三嵌段共聚物的加氫物、數量平均分子量：50,000、苯乙烯含量：30 重量%、聚異戊烯嵌段之加氫率：90%、聚異戊烯嵌段之 1,4-鍵結量：45 莫耳%、1,2-鍵結及 3,4-鍵結之合計量：55 莫耳%]與在分子內不具羥基之嵌段共聚物 [HVSIS-1；具有聚苯乙烯嵌段-聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之三嵌段共聚物的加氫物、數量平均分子量：50,000、苯乙烯含量：30 重量%、聚異戊烯嵌段之加氫率：90%、聚異戊烯嵌段之 1,4-鍵結量：45 莫耳%、1,2-鍵結及 3,4-鍵結之合計量：55 莫耳%]之 [HVSIS-OH-1/HVSIS-1=7/3(莫耳比)]。

TPS-2

由聚苯乙烯嵌段-聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段所成、在末端具有羥基之三嵌段共聚物的加氫物 [一分子之平均官能基數：0.8、苯乙烯含量：25 重量%、數量平均分子量：80,000、聚異戊烯嵌段之加氫率：85%、聚異戊烯嵌段之 1,4-鍵結量：45 莫耳%、1,2-鍵及 3,4-鍵之合計量：55 莫

五、發明說明 (48)

耳%、熔融流動速度(230°C、2.16kg 荷重)：6g/10分]

TPS-2 係含有在分子之一末端上具有羥基之嵌段共聚物 [HVSIS-OH-2；具有聚苯乙烯嵌段-聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之三嵌段共聚物之加氫物、數量平均分子量：80,000、苯乙烯含量：25 重量%、聚異戊烯嵌段之加氫率：85%、聚異戊烯嵌段之 1,4-鍵結量：45 莫耳%、1,2-鍵結及 3,4-鍵結之合計量：55 莫耳%]與在分子內不具羥基之嵌段共聚物 [HVSIS-1；具有聚苯乙烯嵌段-聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之三嵌段共聚物之加氫物、數量平均分子量：80,000、苯乙烯含量：25 重量%、聚異戊烯嵌段之加氫率：85%、聚異戊烯嵌段之 1,4-鍵結量：45 莫耳%、1,2-鍵結及 3,4-鍵結之合計量：55 莫耳%]之 [HVSIS-OH-1/HVSIS-1=8/2(莫耳比)]。

而且，TPS-1 及 TPS-2 係各以特開平 7-118492 號公報之參考例 2 記載的方法為基準、藉由使苯乙烯及異戊烯以存在有四甲基乙二胺之環己烷中使用第 2-丁基鋰聚合、且添加環氧乙烷以製造在分子鏈末端具有羥基之聚合物，且藉由使該聚合物使用齊格勒系觸媒加氫予以製造。

TPS-3

具有聚苯乙烯嵌段-聚(異戊烯-丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造、在分子一末端具有羥基之三嵌段共聚物的加氫物 [數量平均分子量：50,000、苯乙烯含量：30 重量%、聚(異戊烯-丁二烯)嵌段之加氫率：98%、聚異戊烯與丁二

五、發明說明 (49)

烯之比例：50/50(莫耳比)、聚(異戊烯/丁二烯)嵌段中 1,2-鍵及 3,4-鍵之合計量：8 莫耳%、一分子中平均羥基數：0.9 個]

TPS-3 係含有在分子之一末端上具有羥基之嵌段共聚物 [SEEPS-OH；具有 [聚苯乙烯嵌段-加氫聚(異戊烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之三嵌段共聚物的加氫物、數量平均分子量：50,000、苯乙烯含量：30 重量%、聚(異戊烯/丁二烯)嵌段之加氫率：98%、異戊烯/丁二烯之比例：50/50(莫耳比)、聚(異戊烯/丁二烯)嵌段中 1,2-鍵結及 3,4-鍵結之合計量：8 莫耳%]與在分子內不具羥基之嵌段共聚物 [SEEPS；具有聚[苯乙烯嵌段-加氫聚(異戊烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之三嵌段共聚物的加氫物、數量平均分子量：50,000、苯乙烯含量：30 重量%、聚異戊烯嵌段之加氫率：98%、異戊烯/丁二烯之比例：50/50(莫耳比)、聚(異戊烯/丁二烯)嵌段中 1,2-鍵與 3,4-鍵結量之合計量：8 莫耳%]之 [SEEPS-OH/SEEPS=9/1(莫耳比)]

。

而且，TPS-3 係以特開平 10-139963 號公報之參考例 1 記載的方法為基準、以苯乙烯及異戊烯及丁二烯為原料製造。

[高分子多元醇]

POH-1

使 3-甲基-1,5-戊二醇與己二酸反應製造的數量平均分

五、發明說明 (50)

子量為 1,500 之聚酯二醇 [克拉雷 (譯音) 股份有限公司製、 [克拉雷多元醇 P-1500] (商品名)]。

POH-2

使 3-甲基-1,5-戊二醇與己二酸反應製造的數量平均分子量為 3,500 之聚酯二醇 [克拉雷 (譯音) 股份有限公司製、 [克拉雷多元醇 P-3500] (商品名)]。

POH-3

使 3-甲基-1,5-戊二醇與己二酸反應製造的數量平均分子量為 2,000 之聚四甲二醇 [三菱化學股份有限公司製、 [PTMG2000] (商品名)]。

[鏈延長劑]

BD : 1,4-丁二醇

MPD : 3-甲基-1,5-戊二醇

[有機二異氰酸酯化合物]

MDI : 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯

[化合物 (b)]

CAT-1 : 二丁基錫二乙酸酯

CAT-2 : 四異丙基鈦酸酯

[化合物 (c)]

INACT : 二硬酯基磷酸酯

[積層用樹脂]

PP : 聚丙烯 [古蘭頓 (譯音) 聚合物公司製、 「 古蘭頓聚氟龍 (譯音) F109BB 」 (商品名)]

五、發明說明 (51)

TPU：熱塑性聚胺甲酸酯 [克拉雷股份有限公司製、 「 古拉米龍 (譯音) 8170 」 (商品名)]

實施例 1

(1)(熱塑性聚合體組成物之製造)

含有 10ppm 二丁基錫二乙酸酯 (CAT-1) 之高分子多元醇 (POH-1)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI) 以 POH-1 : BD : MDI 之莫耳比為 1.0 : 3.5 : 4.5 (氮原子含率為 4.3 重量%)、且此等之合計供應量為 90g/分下、連續供應給同軸方向回轉之二軸螺旋型押出機 (30mm ϕ 、L/D=36 ; 加熱區分為前部、中央部、後部等 3 個區域) 之加熱區前部，以 260 $^{\circ}$ C 之連續熔融聚合以實施聚胺甲酸酯形成反應。使嵌段共聚物 (TPS-1) 為 100g/分下連續供應給上述二軸螺旋型押出機之加熱區中央部、藉由上述聚胺甲酸酯形成部分與反應混合物反應。

然後，於上述二軸螺旋型押出機之後部添加二硬脂基磷酸酯 (INACT) (供應量 : 0.013g/分)、且使所得熱塑性聚合體組成物之熔融物在水中連續以條狀押出、再以粒料機切斷、製得粒料。使所得粒料在 80 $^{\circ}$ C 下除濕乾燥 4 小時，製得熱塑性聚合體組成物 1。使熱塑性聚合體組成物 1 之熔融黏度以上述方法測定，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1}) 時如下述表 1 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 1、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反

五、發明說明 (52)

應的 HVSIS-OH-1 及 HVSIS-1 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 1。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 1 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (1)] 與聚 (3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯) 單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段 [由聚胺甲酸酯嵌段] 所成的嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚 (3-甲基-1.5-戊二醇己酸酯) 單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 195 重量份、HVSIS-OH-1 為 0 重量份、HVSIS-1 為 88 重量份、上述三嵌段共聚物為 150 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 1 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 2.3ppm、INACT 為 65ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中 (1) 加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-1 相同的構造。而且，上述二嵌段共聚物之數量平均分子量為 84,000、三嵌段共聚物之數量平均

五、發明說明 (53)

分子量為 102,000。

(2)(積層構造體之製造)

使用以上述(1)所得的熱塑性聚合組成物 1、及上述 PP 及 TPU，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 1 所示。

實施例 2

除使高分子多元醇(POH-2)、鏈延長劑(BD)及有機二異氰酸酯化合物(MDI)、嵌段共聚物(TPS-2)、CAT-1(化合物(b))及 INACT(化合物(c))使用下述表 1 所示比例外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 2。有關熱塑性聚合體組成物 2 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例(η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 1 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 2、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-2 及 HVSIS-2 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 2。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 2 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(1)與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段[由聚胺甲酸酯嵌段(2)]所成的二嵌段共聚物。而且，藉

五、發明說明 (54)

由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚 (3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-2、HVSIS-2 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 192 重量份、HVSIS-OH-2 為 0 重量份、HVSIS-2 為 50 重量份、上述三嵌段共聚物為 163 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 2 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 5.9ppm、INACT 為 30ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中 (1) 加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-2 相同的構造。而且，上述二嵌段共聚物之數量平均分子量為 160,000、三嵌段共聚物之數量平均分子量為 170,000。

使用熱塑性聚合組成物 2、及上述 PP 及 TPU，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 1 所示。

實施例 3

除使高分子多元醇 (POH-1)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異

五、發明說明 (55)

氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1)、CAT-1(化合物 (b))及 INACT(化合物 (c))使用下述表 1 所示比例外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 3。有關熱塑性聚合體組成物 3 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 1 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 3、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-1 及 HVSIS-1 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 3。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 3 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (1)] 與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段 [由聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 所成的二嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 及三嵌段共聚物之重量係上述二

五、發明說明 (56)

嵌段共聚物為 100 重量份、聚胺甲酸酯為 167 重量份、HVSIS-OH-1 為 0 重量份、HVSIS-1 為 71 重量份、上述三嵌段共聚物為 138 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 3 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 5.4ppm、INACT 為 100ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中(1)加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-1 相同的構造。而且，上述二嵌段共聚物之數量平均分子量為 113,000、三嵌段共聚物之數量平均分子量為 113,000。

使用在 100 重量份上述所得熱塑性聚合組成物 3 中配合有 10 重量份 PP 之混合物、及上述 PP 及 TPU，以與實施例 1 相同的方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 1 所示。

比較例 1

除使高分子多元醇 (POH-1)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1)、及 CAT-1 (化合物 (b)) 使用下述表 1 所示比例、沒有使用 INACT (化合物 (c)) 外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 C1。有關熱塑性聚合體組成物 C1 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 1 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 C1、使用二甲基甲醯胺萃

五、發明說明 (57)

取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-1 及 HVSIS-1 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 C1。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 C1 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(1)]與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段[由聚胺甲酸酯嵌段(2)]所成的二嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加氫聚合系嵌段(1)]、具 1 個由聚(3-甲基-1.5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段[聚胺甲酸酯嵌段(2)]之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 218 重量份、HVSIS-OH-1 為 0 重量份、HVSIS-1 為 61 重量份、上述三嵌段共聚物為 127 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 C1 之 CAT-1 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 9.4ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中(1)加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-1 相同的構造。而且，上述二嵌段共聚

五、發明說明 (58)

物之數量平均分子量為 128,000、三嵌段共聚物之數量平均分子量為 128,000。

使用熱塑性聚合組成物 C1、及上述 PP 及 TPU，以與實施例 1 相同的方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 1 所示。

比較例 2

除使高分子多元醇 (POH-2)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1)、及 INACT(化合物 (c)) 使用下述表 1 所示比例、沒有使用 CAT-1(化合物 (b)) 外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 C2。有關熱塑性聚合體組成物 C2 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 1 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 C2、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-1 及 HVSIS-1 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 C2。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 C2 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (1) 與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段 [由聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 所成的二嵌段共聚物。而且，

五、發明說明 (59)

藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 764 重量份、HVSIS-OH-1 為 0 重量份、HVSIS-1 為 221 重量份、上述三嵌段共聚物為 614 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 C2 之 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言為 50ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中 (1) 加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-1 相同的構造。

使用熱塑性聚合組成物 C2、及上述 PP 及 TPU，以與實施例 1 相同的方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 1 所示。

比較例 3

除使高分子多元醇 (POH-1)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-2)、CAT-1 (化合物 (b)) 及 INACT (化合物 (c)) 使用下述表 1 所示比例外，藉由

五、發明說明 (60)

與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 C3。有關熱塑性聚合體組成物 C3 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 1 所示。

使用熱塑性聚合組成物 C3、及上述 PP 及 TPU，以與實施例 1 相同的方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 1 所示。

五、發明說明 (61)

表 1

	實施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
[製造原料]						
高分子多元醇 種類	POH-1	POH-2	POH-1	POH-1	POH-2	POH-1
莫耳比 ¹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
化合物(b)(CAT-1)(ppm) ²⁾	2.3	5.9	5.4	9.4	0	2.4
鏈延長劑(BD)[莫耳比 ¹⁾	3.5	2.0	3.1	3.3	3.1	22.5
有機二異氰酸酯化合物 莫耳比 ¹⁾	4.5	3.0	4.1	4.3	4.1	23.5
氮原子含量(重量%) ³⁾	4.3	1.9	4.1	4.2	2.4	7.0
含官能基之嵌段共聚物 種類	TPS-1	TPS-2	TPS-1	TPS-1	TPS-1	TPS-2
使用量(重量%) ⁴⁾	55	50	50	40	45	50
化合物(c) 添加量(ppm) ²⁾	65	30	100	0	50	50
磷原子量 (莫耳/錫原子 1 莫耳)	4.3	0.8	2.8	0	-	3.2
[熱塑性聚合體組成物]						
η_{a1} (泊)	11,900	8,700	15,200	11,800	4,200	無法測定
η_{a2} (泊)	12,900	9,100	17,500	20,600	3,100	無法測定
熔融黏度比率(η_{a2}/η_{a1})	1.08	1.05	1.15	1.75	0.74	-
[積層構造體]						
最外層/中間層	PP/TPU	PP/TPU	PP/TP	PP/TPU	PP/TPU	PP/TPU
押出成形性	○	○	○	○	△	×
連續成形性	○	○	○	×	×	×
與最外層之黏合強度 (kgf/cm)	不能剝離	不能剝離	不能剝離	0.8	1.0	剝離
與中間層之黏合強度 (kgf/cm)	不能剝離	不能剝離	不能剝離	不能剝離	不能剝離	剝離

五、發明說明 (62)

表 1 中之註

1) 對高分子多元醇而言鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之莫耳比

2) 對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物、化合物 (b) 及化合物 (c) 之合計重量而言的比例

3) 對高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言的比例

4) 對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言的比例

實施例 4

除使高分子多元醇 (POH-3)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-1)、CAT-1 (化合物 (b)) 及 INACT (化合物 (c)) 使用下述表 2 所示比例外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 4。有關熱塑性聚合體組成物 4 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 2 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 4、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-1 及 HVSIS-1 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 4。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 4 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-

五、發明說明 (63)

聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (1) 與聚 (3 - 甲基 - 1, 5 - 戊二醇己酸酯) 單位、 4, 4' - 二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1, 4 - 丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段 [由聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 所成的二嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段 - 加氫聚異戊烯嵌段 - 聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚 (3 - 甲基 - 1. 5 - 戊二醇己酸酯) 單位、 4, 4' - 二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1, 4 - 丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 200 重量份、HVSIS-OH-1 為 0 重量份、HVSIS-1 為 113 重量份、上述三嵌段共聚物為 213 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 4 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 16.5ppm、INACT 為 300ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中 (1) 加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-1 相同的構造。

使用熱塑性聚合組成物 4、及上述 PP (最外層)，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 2。

五、發明說明 (64)

實施例 5

除使高分子多元醇 (POH-3)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-2)、CAT-1 (化合物 (b)) 及 INACT (化合物 (c)) 使用下述表 2 所示比例外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 4。有關熱塑性聚合體組成物 4 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 2 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 5、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-2 及 HVSIS-2 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 5。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 5 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (1)] 與聚 (3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯) 單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段 [由聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 所成的二嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚 (3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯) 單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 之三嵌段共聚物。

五、發明說明 (65)

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-2、HVSIS-2 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 124 重量份、HVSIS-OH-2 為 0 重量份、HVSIS-2 為 92 重量份、上述三嵌段共聚物為 300 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 5 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 15.1ppm、INACT 為 500ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中(1)加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-2 相同的構造。

使用熱塑性聚合組成物 5、及上述 PP(最外層)，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 2。

比較例 4

除使高分子多元醇(POH-3)、鏈延長劑(BD)及有機二異氰酸酯化合物(MDI)、嵌段共聚物(TPS-1)、及 CAT-1(化合物(b))使用下述表 2 所示比例、沒有使用 INACT(化合物(c))外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 C4。有關熱塑性聚合體組成物 C4 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例(η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 2 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 C4、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反

五、發明說明 (66)

應的 HVSIS-OH-1 及 HVSIS-1 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 C4。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 C4 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(1)]與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段[由聚胺甲酸酯嵌段(2)]所成的二嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加氫聚合系嵌段(1)]、具 1 個由聚(3-甲基-1.5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段[聚胺甲酸酯嵌段(2)]之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 175 重量份、HVSIS-OH-1 為 0 重量份、HVSIS-1 為 75 重量份、上述三嵌段共聚物為 150 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 C4 中 CAT-1 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 16.6ppm。

使用熱塑性聚合組成物 C4、及上述 PP(最外層)，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。

五、發明說明 (67)

結果如表 2。

比較例 5

除使高分子多元醇 (POH-3)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-2)、CAT-1 (化合物 (b)) 及 INACT (化合物 (c)) 使用下述表 2 所示比例外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 4。有關熱塑性聚合體組成物 4 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 2 所示。

使用熱塑性聚合組成物 C5、及上述 PP (最外層)，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 2。

比較例 6

(1) 含有 50ppm (CAT-1) (化合物 (b))、及 285ppm INACT (化合物 (c)) 之高分子多元醇 (POH-3)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI) 以 POH-3 : BD : MDI 之莫耳比為 1.0 : 2.6 : 3.6 (氮原子含率為 3.2 重量%)、且此等之合計供應量為 110g/分下、連續供應給同軸方向回轉之二軸螺旋型押出機 (30mm ϕ 、L/D=36；加熱區分為前部、中央部、後部等 3 個區域) 之加熱區前部，以 260 $^{\circ}$ C 之連續熔融聚合以實施聚胺甲酸酯形成反應。使嵌段共聚物 (TPS-2) 為 90g/分下連續供應給上述二軸螺旋型押出機之加熱區中央

五、發明說明 (68)

部、藉由上述聚胺甲酸酯形成部分與反應混合物反應。使所得熱塑性聚合體組成物之熔融物在水中連續以條狀押出、再以粒料機切斷、製得粒料。使所得粒料在 80°C 下除濕乾燥 4 小時，製得熱塑性聚合體組成物 C6。使熱塑性聚合體組成物 C6 之熔融黏度以上述方法測定，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 2 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 C6、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-2 及 HVSIS-2 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 C6。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 C6 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (1) 與聚 (3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯) 單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段 [由聚胺甲酸酯嵌段] 所成的嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚 (3-甲基-1.5-戊二醇己酸酯) 單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取

五、發明說明 (69)

的 HVSIS-OH-2、HVSIS-2 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 1020 重量份、HVSIS-OH-2 為 0 重量份、HVSIS-2 為 177 重量份、上述三嵌段共聚物為 670 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 C6 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 17.3ppm、INACT 為 100ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中(1)加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-2 相同的構造。

(2)使用熱塑性聚合組成物 C6、及上述 PP(作外層)，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定或評估所得積層構造體之層間黏合強度及塗料之附著性。結果如表 2 所示。

五、發明說明 (70)

表 2

	實施例		比較例		
	4	5	4	5	6
[製造原料]					
高分子多元醇					
種類	POH-3	POH-3	POH-3	POH-3	POH-3
莫耳比 ¹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
化合物(b)(CAT-1)(ppm) ²⁾	16.5	15.1	16.6	20	17.3
鏈延長劑(BD)[莫耳比 ¹⁾	1.9	3.2	2.2	2.4	2.6
有機二異氰酸酯化合物					
莫耳比 ¹⁾	2.9	4.2	3.2	3.4	3.6
氮原子含量(重量%) ³⁾	2.8	3.5	3.0	3.1	3.2
含官能基之嵌段共聚物					
種類	TPS-1	TPS-2	TPS-1	TPS-2	TPS-2
使用量(重量%) ⁴⁾	60	75	50	95	45
化合物(c)					
添加量(ppm) ²⁾	300	500	0	200	100
磷原子量	2.8	5.0	0	15.2	0.9
(莫耳/錫原子 1 莫耳)					
[熱塑性聚合體組成物]					
η_{a1} (泊)	25,900	18,700	23,200	10,500	7,800
η_{a2} (泊)	26,700	19,300	57,500	10,700	14,100
熔融黏度比率(η_{a2}/η_{a1})	1.03	1.03	2.48	1.02	1.81
[積層構造體]					
樹脂板(最外層)之種類	PP	PP	PP	PP	PP
射出成形性	○	○	△	△	△
連續成形性	○	○	×	×	×
與樹脂板之黏合強度					
(kgf/cm)	不能剝離	不能剝離	1.2	1.0	1.0
塗料之附著性(/100個)	100	100	100	0	75

五、發明說明 (71)

表 2 中之註

1) 對高分子多元醇而言鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之莫耳比

2) 對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物、化合物(b)及化合物(c)之合計重量而言的比例

3) 對高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言的比例

4) 對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言的比例

實施例 6

(1)使嵌段共聚物(TPS-1)[供應量：110g/分]、含有10ppmCAT-1(化合物(b))之高分子多元醇(POH-1)、鏈延長劑(BD)及有機二異氰酸酯化合物(MDI)以 POH-1：BD：MDI 之莫耳比為 1.0：3.5：4.5(莫耳比、氮原子含率為 4.3 重量%)；POH-1、BD 及 MDI 之合計供應量：90g/分下、連續供應給同軸方向回轉之二軸螺旋型押出機(30mmφ、L/D=36；加熱區分為前部、中央部、後部等 3 個區域)之加熱區前部，以 260℃之連續熔融聚合以實施聚胺甲酸酯形成反應。

然後，在上述二軸螺旋型押出機之後部添加 INACT(化合物(c))(供應量：0.003g/分)、使所得熱塑性聚合體組成物之熔融物在水中連續以條狀連續押出、再以粒料機切斷

五、發明說明 (72)

、製得粒料。使所得粒料在 80°C 下除濕乾燥 4 小時，製得熱塑性聚合體組成物 6。使熱塑性聚合體組成物 6 之熔融黏度以上述方法測定，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 3 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 6、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-1 及 HVSIS-1 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 6。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 6 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (1)] 與聚 (3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯) 單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段 [由聚胺甲酸酯嵌段] 所成的嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚 (3-甲基-1.5-戊二醇己酸酯) 單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)] 之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的 HVSIS-OH-1、HVSIS-1 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 431 重量份、HVSIS-OH-1 為 0 重量份、HVSIS-1 為 206 重量份、上述三

五、發明說明 (73)

嵌段共聚物為 525 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 6 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 2.3ppm、INACT 為 15ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中(1)加成聚合系嵌段皆具有與 HVSIS-1 相同的構造。

(2)使用上述所得的熱塑性聚合組成物 6、及上述 PP(作外層)，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表 3 所示。

實施例 7

(1) 熱塑性聚胺甲酸酯之製造

含有 5ppmCAT-1(化合物(b))之高分子多元醇(POH-2)、鏈延長劑(BD)及有機二異氰酸酯化合物(MDI)以 POH-2 : BD : MDI 之莫耳比為 1.0 : 2.4 : 3.5(氮原子含率為 2.1 重量%)、且此等之合計供應量為 200g/分下、連續供應給同軸方向回轉之二軸螺旋型押出機(30mm ϕ 、L/D=36)，以 260 $^{\circ}$ C 之連續熔融聚合以實施聚胺甲酸酯形成反應。使所得熱塑性聚胺甲酸酯之熔融物在水中連續以條狀連續押出、再以粒料機切斷、製得粒料。使所得粒料在 80 $^{\circ}$ C 下除濕乾燥 4 小時，製得熱塑性聚胺甲酸酯。有關所得的熱塑性聚胺甲酸酯，以上述方法測定熔融黏度(η_{a_1})時為 12700 泊。

(2) (熱塑性聚合體組成物之製造)

使嵌段共聚物(TPS-2)[供應量：110g/分]及上述(1)所

五、發明說明 (74)

得的熱塑性聚胺甲酸酯(供應量為 90g/分)、連續供應給同軸方向回轉之二軸螺旋型押出機(30mm ϕ 、L/D=36;加熱區分為前部、中央部、後部等 3 個區域)之加熱區前部,以 260°C 反應。

然後,在上述二軸螺旋型押出機之後部添加 INACT(化合物(c))(供應量:0.01g/分)、且使所得熱塑性聚合體組成物之熔融物在水中連續以條狀押出、再以粒料機切斷、製得粒料。使所得粒料在 80°C 下除濕乾燥 4 小時,製得熱塑性聚合體組成物 7。使熱塑性聚合體組成物 7 之熔融黏度以上述方法測定,求得熔融黏度比例(η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。如下述表 3 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 7、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後,使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-2 及 HVSIS-2 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 7。¹H-NMR 分析的結果可知,嵌段共聚物 7 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(1)與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段[由聚胺甲酸酯嵌段]所成的嵌段共聚物。而且,藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知,含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加氫聚合系嵌段(1)]、具 1 個由聚(3-甲基-1.5-戊二

五、發明說明 (75)

醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段[聚胺甲酸酯嵌段(2)]之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的HVSIS-OH-2、HVSIS-2及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為100重量時、聚胺甲酸酯為127重量份、HVSIS-OH-2為0重量份、HVSIS-2為370重量份、上述三嵌段共聚物為70重量份。而且，熱塑性聚合體組成物7之CAT-1及INACT的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言CAT-1為5ppm、INACT為50ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中(1)加成聚合系嵌段皆具有與HVSIS-2相同的構造。

(3) (積層構造體之製造)

使用以上述所得的熱塑性聚合組成物7、及上述PP及TPU，以上述方法進行押出成形、進行評估押出成形性及連續成形性、同時以上述方法測定所得積層構造體之層間黏合強度。結果如表3所示。

五、發明說明 (76)

表 3

	實施例	
	6	7
[製造原料]		
高分子多元醇 種類	PCH-1	PCH-2
莫耳比 ¹⁾	1.0	1.0
化合物(b)(CAT-1)(ppm) ²⁾	2.3	5
鏈延長劑(BD)[莫耳比 ¹⁾]	3.5	1.0
有機二異氰酸酯化合物(MDI) 莫耳比 ¹⁾	4.5	2.4
氮原子含量(重量%) ³⁾	4.3	3.5
含官能基之嵌段共聚物 種類	TPS-1	TPS-2
使用量(重量%) ⁴⁾	55	55
化合物(c) 添加量(ppm) ²⁾	15	50
磷原子量(莫耳/錫原子 1 莫耳)	1.0	1.5
[熱塑性聚合體組成物]		
熔融黏度 η_{a_1} (泊)	14,500	10,300
熔融黏度 η_{a_2} (泊)	14,800	10,600
熔融黏度比率(η_{a_2}/η_{a_1})	1.02	1.03
[積層構造體]		
最外層/中間層	PP/TPU	PP/TPU
押出成形性	○	○
連續成形性	○	○
與最外層之黏合強度(kgf/cm)	不能剝離	不能剝離
與中間層之黏合強度(kgf/cm)	不能剝離	不能剝離

五、發明說明 (77)

表 3 中之註

1) 對高分子多元醇而言鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之莫耳比

2) 對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物、化合物(b)及化合物(c)之合計重量而言的比例

3) 對高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言的比例

4) 對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言的比例

由表 1~3 之結果可知，實施例 1~7 所得的本發明熱塑性聚合體組成物具有優異的押出成形性或射出成形性、特別是連續成形性。另外，可知使用本發明熱塑性聚合體組成物、且以押出成形或射出成形所得的積層構造體與非極性樹脂或極性樹脂之層間黏合強度極強、以及塗料之附著性亦優異。

實施例 8

除使高分子多元醇(POH-2)、鏈延長劑(BD)及有機二異氰酸酯化合物(MDI)、嵌段共聚物(TPS-3)、CAT-1(化合物(b))及 INACT(化合物(c))使用下述表 4 所示比例外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 8。有關熱塑性聚合體組成物 8 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例(η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果

五、發明說明 (78)

如表 4 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 8、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 SEEPS-OH 及 SEEPS 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 8。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 8 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚(異戊烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(1)]與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段[由聚胺甲酸酯嵌段(2)]所成的二嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚(異戊烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加氫聚合系嵌段(1)]、具 1 個由聚(3-甲基-1.5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段[聚胺甲酸酯嵌段(2)]之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的未反應 SEEPS-OH、SEEPS 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、未反應的聚胺甲酸酯為 180 重量份、SEEPS-OH 為 0 重量份、SEEPS 為 21 重量份、上述三嵌段共聚物為 133 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 8 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 7.5ppm、INACT 為 150ppm。

五、發明說明 (79)

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中(1)加成聚合系嵌段皆具有與 SEEPS 相同的構造。而且，上述二嵌段共聚物之數量平均分子量為 75,000、三嵌段共聚物之數量平均分子量為 103,000。

實施例 9

除使高分子多元醇(POH-1)、鏈延長劑(MPD)及有機二異氰酸酯化合物(MDI)、嵌段共聚物(TPS-3)、CAT-1(化合物(b))及 INACT(化合物(c))使用下述表 4 所示比例外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 9。有關熱塑性聚合體組成物 9 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例(η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 4 所示。

取出部分熱塑性聚合體組成物 9、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 SEEPS-OH 及 SEEPS 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 9。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 9 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚(異戊烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(1)與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段[由聚胺甲酸酯嵌段(2)]所成的二嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚(異戊烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯

五、發明說明 (80)

嵌段型構造之聚合物嵌段 [加氫聚合系嵌段 (1)]、具 1 個由聚 (3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段 [聚胺甲酸酯嵌段 (2)]之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的未反應 SEEPS-OH、SEEPS 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、未反應的聚胺甲酸酯為 160 重量份、SEEPS-OH 為 0 重量份、SEEPS 為 24 重量份、上述三嵌段共聚物為 138 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 9 之 CAT-1 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 2.3ppm、INACT 為 30ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中 (1) 加成聚合系嵌段皆具有與 SEEPS 相同的構造。而且，上述二嵌段共聚物之數量平均分子量為 90,000、三嵌段共聚物之數量平均分子量為 102,000。

實施例 10

除使高分子多元醇 (POH-2)、鏈延長劑 (BD) 及有機二異氰酸酯化合物 (MDI)、嵌段共聚物 (TPS-2)、CAT-2 (化合物 (b)) 及 INACT (化合物 (c)) 使用下述表 4 所示比例外，藉由與實施例 1 相同的方法製造熱塑性聚合體組成物 10。有關熱塑性聚合體組成物 10 係以上述方法測定熔融黏度，求得熔融黏度比例 (η_{a_2}/η_{a_1})、評估熔融滯留安定性。結果如表 4 所示。

五、發明說明 (81)

取出部分熱塑性聚合體組成物 10、使用二甲基甲醯胺萃取除去組成物中之聚胺甲酸酯。然後，使用環己烷使未反應的 HVSIS-OH-2 及 HVSIS-2 萃取除去、藉由使殘留的固體物乾燥、製得嵌段共聚物 10。¹H-NMR 分析的結果可知，嵌段共聚物 10 係為具有聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(1)]與聚(3-甲基-1,5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位所構成的聚胺甲酸酯嵌段[由聚胺甲酸酯嵌段(2)]所成的二嵌段共聚物。而且，藉由環己烷之萃取出物以 GPC 分析的結果可知，含有具 2 個聚苯乙烯嵌段-加氫聚異戊烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型構造之聚合物嵌段[加氫聚合系嵌段(1)]、具 1 個由聚(3-甲基-1.5-戊二醇己酸酯)單位、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯單位及 1,4-丁二醇單位構成的聚胺甲酸酯嵌段[聚胺甲酸酯嵌段(2)]之三嵌段共聚物。

使用二甲基甲醯胺萃取的聚胺甲酸酯及使用環己烷萃取的未反應 HVSIS-OH-2、HVSIS-2 及三嵌段共聚物之重量係上述二嵌段共聚物為 100 重量時、聚胺甲酸酯為 166 重量份、HVSIS-OH-2 為 0 重量份、HVSIS-2 為 43 重量份、上述三嵌段共聚物為 127 重量份。而且，熱塑性聚合體組成物 10 之 CAT-2 及 INACT 的含量以加入量為基準時求得，對全部組成物而言 CAT-1 為 5ppm、INACT 為 100ppm。

上述二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中(1)加成聚合系嵌

五、發明說明 (82)

段皆具有與 HVSIS-2 相同的構造。而且，上述二嵌段共聚物之數量平均分子量為 160,000、三嵌段共聚物之數量平均分子量為 165,000。

五、發明說明 (83)

表 4

	實施例		
	8	9	10
[製造原料]			
高分子多元醇			
種類	POH-2	POH-1	POH-2
莫耳比 ¹⁾	1.0	1.0	1.0
化合物(b) (ppm) ²⁾			
CAT-1	7.5	2.3	
CAT-2			5
鏈延長劑 [莫耳比 ¹⁾]	2.0		2.0
BD			
MPD		1.7	
有機二異氰酸酯化合物(MDI)			
莫耳比 ¹⁾	3.0	2.7	3.0
氮原子含量(重量%) ³⁾	1.9	3.2	1.9
含官能基之嵌段共聚物			
種類	TPS-3	TPS-3	TPS-2
使用量(重量%) ⁴⁾	50	55	50
化合物(c)			
添加量(ppm) ²⁾	150	30	100
磷原子量(莫耳/錫原子 1 莫耳)	3.1	2.0	6.2
[熱塑性聚合體組成物]			
η_{a_1} (泊)	36,200	24,500	9,000
η_{a_2} (泊)	38,200	34,000	8,600
熔融黏度比率(η_{a_2}/η_{a_1})	1.06	0.99	0.96

五、發明說明 (84)

表 4 中之註

1) 對高分子多元醇而言鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之莫耳比

2) 對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物、化合物(b)及化合物(c)之合計重量而言的比例

3) 對高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言的比例

4) 對含官能基之嵌段共聚物、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言的比例

產業上之利用價值

本發明係提供一種非黏合性、處理性及熔融成形性優異的熱塑性聚合體組成物。本發明之熱塑性聚合體組成物由於特別是在熔融狀態之熱安定性優異，故可以良好生產性製造高品質之成形品。

本發明之熱塑性聚合體組成物可以利用於各種成形品之製造、藉由與其他材料之複合化以製造複合成形體、熱熔融黏合劑等之廣泛用途。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 熱塑性聚合體組成物)

本發明係提供一種由芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段所成的嵌段共聚物及 / 或其加氫物以特定聚胺甲酸酯成分為主鏈延長所成的聚合物為主成分、為非黏合性、處理性及熔融成形性優異的熱塑性聚合體組成物。使用本發明之熱塑性聚合體組成物時，可以良好生產性製造高品質之成形品。

英文發明摘要（發明之名稱： Thermoplastic Polymer Composition)

The present invention provides a thermoplastic polymer composition having tack-free property and excellent handling and melt-molding properties, which uses a polymer obtained by the a specific polyurethane component to extend the main chain of a block copolymer and / or the hydrogenated product thereof consisting of an aromatic vinyl compound-based polymer block and a conjugated diene-based polymer block. A high-quality molded article can be produced in good productivity by the thermoplastic polymer copolymer of the present invention.

92年11月7日修正
補充

六、申請專利範圍

第 91115302 號「熱塑性聚合體組成物」專利案

(92年11月7日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種熱塑性聚合體組成物，其包括：(a)具有(1)由具有芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段之嵌段共聚物或其加氫物所成的加成聚合系嵌段與(2)由高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物形成的聚胺甲酸酯之嵌段共聚物；(b)至少一種選自於有機錫系化合物、有機鈦系化合物及三級胺之化合物；及(c)磷系化合物及/或苯酚系化合物，且可滿足下述 A~E

A：高分子多元醇之數量平均分子量為 500~10,000，

B：於聚胺甲酸酯嵌段(1)中有機二異氰酸酯化合物由來之氮原子含量以該高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量為基準在 1~6.5 重量%之範圍內，

C：化合物(b)的含量對嵌段共聚物(a)之重量而言為 0.1ppm~0.2 重量%，

D：化合物(c)的含量對嵌段共聚物(a)之重量而言為 1ppm~2 重量%，

E：熱塑性聚合體組成物之熔融黏度滿足下述式(I)，

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

(其中， η_{a_1} ：在荷重 490.3N(50kgf)、200°C之條件下

六、申請專利範圍

胺甲酸酯鍵到達解離平衡時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度，

η_{a_2} ：在荷重 490.3N(50kgf)、200°C之條件下經過 60 分鐘時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度)；

其中嵌段共聚物(a)中(1)加成聚合系嵌段與(2)聚胺甲酸酯嵌段之重量比係加成(1)聚合系嵌段/(2)聚胺甲酸酯嵌段=95/5~10/90。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚合體組成物，其中鏈延長劑係為在分子內具有支鏈之數量平均分子量為 100~400 的脂肪族二醇。
3. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚合體組成物，其中(1)加成聚合系嵌段之共軛二烯系聚合物嵌段係為至少一種選自於異戊烯聚合物嵌段、丁二烯共聚物嵌段、異戊烯與丁二烯之共聚物嵌段以及此等聚合物嵌段之加氫物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之熱塑性聚合體組成物，其中(1)加成聚合系嵌段之共軛二烯系聚合物嵌段係至少一種選自於 1,2-鍵及 3,4-鍵之合計比例為 30 莫耳%以上、異戊烯聚合物嵌段、異戊烯與丁二烯之共聚物嵌段及此等聚合物嵌段之加氫物。
5. 如申請專利範圍第 3 項之熱塑性聚合體組成物，其中(1)加成聚合系嵌段之共軛二烯系聚合物嵌段為至少一種選自於 1,2-鍵之比例為 60 莫耳%以上之丁二烯聚合物嵌段或其加氫物的聚合物嵌段。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚合性組成物，其更含有由苯乙烯聚合物或烯烴系聚合物所成的聚合物(d)。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之熱塑性聚合體組成物，其係用於成形品。
8. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之熱塑性聚合體組成物，其係用於與其他材料形成複合成形體。
9. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之熱塑性聚合體組成物，其係用於熱熔融黏合劑。
10. 一種熱塑性聚合體組成物之製法，其特徵為由(a₁)芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段所成，至少一種選自於末端具有與至少一種選自於高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物所成的成分反應所得的官能基之嵌段共聚物及該嵌段共聚物之加氫物的嵌段共聚物、(b)數量平均分子量為 500~10,000 之高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物在至少一種選自於有機錫系化合物、有機鈦系化合物及三級胺之化合物存在下反應所得的生成物中添加(c)磷系化合物及/或苯酚系化合物所成，可滿足下述 i)~iv)者，
 - i) [嵌段共聚物(a₁)之重量] : [高分子多元醇之重量 + 鏈延長劑 + 有機二異氰酸酯之重量] = 10:90~90:10，
 - ii) 有機二異氰酸酯化合物由來的氮原子含量以上述高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量為基準時為 1~6.5 重量%之範圍，

六、申請專利範圍

iii) 化合物 (b) 之使用量對上述嵌段共聚物 (a_1)、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言為 0.1ppm~0.2 重量%之範圍，

iv) 化合物 (c) 之添加量對上述嵌段共聚物 (a_1)、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言 1ppm~2 重量%，

其中所得的熱塑性聚合體組成物之熔融黏度可滿足下述式 (I)，

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

(其中， η_{a_1} ：在荷重 490.3N(50kgf)、200°C 之條件下胺甲酸酯鍵到達解離平衡時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度，

η_{a_2} ：在荷重 490.3N(50kgf)、200°C 之條件下經過 60 分鐘時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度)。

11. 一種熱塑性聚合體組成物之製法，其特徵為由 (a_1) 數量平均分子量為 500~10,000 之高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應物、與芳香族乙烯化合物系聚合物嵌段與共軛二烯系聚合物嵌段所成，至少一種選自於末端具有與至少一種選自於高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物所成的成分反應所得的官能基之嵌段共聚物及該嵌段共聚物之加氫物的嵌段共聚物、在 (b) 至少一種選自於有機錫系化合物、有機鈦系化合物及三級胺之化合物存在下反應所得的生成物中

六、申請專利範圍

添加(c)磷系化合物及/或苯酚系化合物所成，滿足下述 i)~iv)者，

i)[嵌段共聚物(a₁)之重量]:[高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之反應物重量]=10:90~90:10，

ii)有機二異氰酸酯化合物由來的氮原子含量以上述高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量為基準時為1~6.5重量%之範圍，

iii)化合物(b)之使用量對上述嵌段共聚物(a₁)、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言為0.1ppm~0.2重量%之範圍，

iv)化合物(c)之添加量對上述嵌段共聚物(a₁)、高分子多元醇、鏈延長劑及有機二異氰酸酯化合物之合計重量而言1ppm~2重量%，

其中所得的熱塑性聚合體組成物之熔融黏度可滿足下述式(I)，

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

(其中， η_{a_1} ：在荷重 490.3N(50kgf)、200°C之條件下胺甲酸酯鍵到達解離平衡時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度，

η_{a_2} ：在荷重 490.3N(50kgf)、200°C之條件下經過 60分鐘時之熱塑性聚合體組成物的熔融黏度)。