

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02817631.6

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1294196C

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02817631.6

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 19 [33] JP [31] 219650/2001

[32] 2001. 8. 22 [33] JP [31] 251828/2001

[32] 2001. 8. 23 [33] JP [31] 252938/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/006929 2002. 7. 9

[87] 国际公布 WO2003/008498 日 2003. 1. 30

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 9

[73] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县仓敷市

[72] 发明人 斋藤秀和

[56] 参考文献

JP07 - 118492A 1995. 5. 9

JP6 - 87998 1994. 3. 29

CN1245514A 2000. 2. 23

JP2002 - 178455A 2002. 6. 26

审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 45 页

[54] 发明名称

氯乙烯系聚合物组合物

[57] 摘要

一种氯乙烯系聚合物组合物，以特定重量比包含(i)一种氯乙烯系聚合物(a)和(ii)一种嵌段共聚物(b)，后者有(α)一种加成聚合系嵌段，包含要么一种有芳香族乙烯基聚合物嵌段和共轭双烯聚合物嵌段的嵌段共聚物要么该嵌段共聚物的加氢产物，和(β)一种聚氨酯嵌段。该组合物是非粘着性的，有优异的可操作性，是柔软性和力学性能令人满意的，对其它材料的熔融粘合性良好，而且作为增塑剂起作用的成分不发生渗移。该氯乙烯系聚合物组合物可用于各种成形品的制造、通过与其它材料的复合化的层压构造体的制造等广泛用途。

1. 一种氯乙烯系聚合物组合物, 包含 (i) 氯乙烯系聚合物 (a), (ii) 有由包含芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物或其加氢产物组成的加成聚合系嵌段 (I) 和聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物 (b), 且当氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) 的重量分别用 W_a 和 W_b 表示时, 它们满足以下式 (1):

$$30/70 \leq W_a / W_b \leq 98/2 \quad (1)$$

2. 权利要求 1 记载的氯乙烯系聚合物组合物, 进一步以相对于嵌段共聚物 (b) 100 重量份而言含有 1000 重量份以内的热塑性聚氨酯 (c)。

3. 权利要求 1 或 2 记载的氯乙烯系聚合物组合物, 进一步以相对于嵌段共聚物 (b) 100 重量份而言含有 500 重量份以内的包含芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物或其加氢产物 (d)。

4. 权利要求 1 或 2 记载的氯乙烯系聚合物组合物, 进一步含有乙烯- α -烯烃共聚物 (e), 其中, 当乙烯- α -烯烃共聚物 (e) 的重量用 W_e 表示时, 满足以下式 (2) 和 (3):

$$1/100 \leq W_b/(W_a+W_e) \leq 100/100 \quad (2)$$

$$30/70 \leq W_a/W_e \leq 95/5 \quad (3)。$$

5. 权利要求 3 记载的氯乙烯系聚合物组合物, 进一步含有乙烯- α -烯烃共聚物 (e), 其中, 当乙烯- α -烯烃共聚物 (e) 的重量用 W_e 表示时, 满足以下式 (2) 和 (3):

$$1/100 \leq W_b/(W_a+W_e) \leq 100/100 \quad (2)$$

$$30/70 \leq W_a/W_e \leq 95/5 \quad (3)。$$

6. 权利要求 3 记载的氯乙烯系聚合物组合物, 进一步含有石蜡系油 (f), 其中, 当包含芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯

系聚合物嵌段的嵌段共聚物或其加氢产物(d)和石蜡系油(f)的重量分别用Wd、Wf表示时,满足以下式(4)~(6):

$$1/100 \leq Wb/(Wa+Wd+Wf) \leq 100/100 \quad (4)$$

$$25/75 \leq Wd/Wf \leq 95/5 \quad (5)$$

$$30/70 \leq Wa/(Wd+Wf) \leq 95/5 \quad (6) \quad .$$

7. 成形品,包含权利要求1~6中任何一项记载的氯乙烯系聚合物组合物。

8. 复合成形体,包含权利要求1~6中任何一项记载的氯乙烯系聚合物组合物及其它材料。

9. 权利要求8的复合成形体,其中,其它材料是有极性的材料。

氯乙烯系聚合物组合物

技术领域

本发明涉及氯乙烯系聚合物组合物。本发明的氯乙烯系聚合物组合物是非粘着性、可操作性优异的，同时有良好的柔软性和力学性能，对其它材料的熔融粘合性良好，而且作为增塑剂起作用的成分不发生渗移，因而，灵活利用这些特性，可有效地用于各种成形品中。

背景技术

氯乙烯树脂是廉价、富于通用性的，可用于硬质板材、硬质型材、上下水管管材、阀门、接头等多种多样用途。此外，也已知有各种各样的氯乙烯树脂改性方法。

例如，聚氯乙烯中配合邻苯二甲酸酯衍生物等液态增塑剂得到的软质聚氯乙烯组合物是柔软的，而且有优异的强度物性，因而可用于许多领域。然而，这样的软质聚氯乙烯组合物由于配合了液态增塑剂，因而在长时间使用期间或在高温条件下使用期间，有液态增塑剂要么渗移要么挥发而使柔软性受损从而脆化这样的问题。

因此，为了改善这样的问题，有人提出了在聚氯乙烯中配合不可能发生渗移或挥发的高分子增塑剂例如氯化聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯系共聚物、乙烯-一氧化碳-乙酸乙烯酯共聚物、热塑性聚氨酯、腈橡胶等的方案（参照特开昭 59-33345 号公报、特开昭 63-68654 号公报等）。

进而，作为有优异耐冲击性等诸物性、成形加工性优异的配混料，有人提出了在氯乙烯树脂中配合苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物或苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物等芳香族乙烯基系嵌段共聚物或其加氢产物得到的组合物的方案（参照特开平 5-117474 号公报）。此外，在国际专利申请公开第 94/06859 号公报（WO 94/06859）中，针对聚烯烃类、聚氨酯、聚氯乙烯等热塑性树脂，以改善该树脂的低温耐冲击性为目的，公开了在热塑性树脂中配合特定的乙烯- α -烯烃共聚物得到的组合物。这里使用的芳香族乙烯基系嵌段共聚物或其加氢产物或特定的乙烯- α -烯烃共聚物也可以认为是一种高分子增塑剂。

这样，对于氯乙烯树脂，已知可配合各种各样的聚合物作为增塑剂，但如同以上特开平 5-117474 号公报中也记载的那样，当也考虑加工性时，重要的是选择所配合的聚合物。

发明内容

鉴于上述情况，本发明的课题是针对聚氯乙烯等氯乙烯系聚合物，配合与该聚合物的兼容性良好的聚合物，从而提供操作性优异、同时柔软性优异、而且增塑剂成分不渗移的新型氯乙烯系聚合物组合物。

本发明者发现通过对氯乙烯系聚合物配合特定的嵌段共聚物可以解决上述课题，进一步研究的结果导致完成本发明。

即，本发明提供一种氯乙烯系聚合物组合物，包含 (i) 氯乙烯系聚合物 (a)，(ii) 有由含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物或其加氢产物组成的加成聚合系嵌段 (I) 和聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物 (b)，且当氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) 的重量分别为 W_a 和 W_b 时这些满足以下式 (1)：

$$30/70 \leq W_a / W_b \leq 98/2 \quad (1)$$

嵌段共聚物 (b) 是与上述各种先有技术中对氯乙烯系树脂配合的聚合物中任何一种都完全不同的聚合物。

具体实施方式

作为本发明中使用的氯乙烯系聚合物 (a)，较好的是含有 50 wt % 以上源于氯乙烯的结构单元的聚合物，更好的是含有 70 wt % 以上源于氯乙烯的结构单元的聚合物，甚至更好的是含有 80 wt % 以上源于氯乙烯的结构单元的聚合物。

氯乙烯系聚合物 (a) 也可以含有源于氯乙烯以外的乙烯基系单体的结构单元 1 种或 2 种以上。作为氯乙烯以外的乙烯基系单体，可以列举例如丙烯腈、甲基丙烯腈等氰基化乙烯基化合物；丙烯酸或甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、异丁酯、己酯、2-乙基己酯、十二烷酯、十八烷酯等 $C_{1\sim 18}$ 烷酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的乙二醇酯、丙二醇酯、丁二醇酯等二醇酯；乙酸或丙酸等 $C_{1\sim 6}$ 羧酸的乙烯酯；丙

烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等不饱和羧酸；马来酸酐等不饱和羧酸的酐；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺等（甲基）丙烯酰胺；马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等 N-取代马来酰亚胺；乙烯、丙烯、丁烯等烯烃；丁二烯、异戊二烯等共轭双烯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物；偏二氯乙烯等氯乙烯以外的卤代烯烃等。

氯乙烯系聚合物（a）较好的是平均聚合度在 300~5,000 的范围内的。通过使用有这样的平均聚合度的氯乙烯系聚合物（a），可以得到非粘着性、力学性能和成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。氯乙烯系聚合物（a）的平均聚合度更好的是在 400~3,000 的范围内、甚至更好的是在 500~2,000 的范围内、特别好的是在 600~1,500 的范围内。要说明的是，本说明书中所述的氯乙烯系聚合物（a）的平均聚合度是基于按照 JIS K-6721 测定的比粘度计算的平均聚合度。

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

嵌段共聚物（b）中加成聚合系嵌段（I）与聚氨酯嵌段（II）的结合形态没有特别限制，可以是直链状、支链状、辐射状、或这些的组合的结合形态中的任何一种，但较好的是直链状的结合形态。

嵌段共聚物（b）的结构，当用 α 表示所述加成聚合系嵌段（I）、用 β 表示聚氨酯嵌段（II）时，可以呈式 $\alpha-\beta$ 、 $\alpha-\beta-\alpha$ 、 $\beta-\alpha-\beta$ 等各种形态，但较好是 $\alpha-\beta$ 型的二嵌段型结构。若使用二嵌段型的嵌段共聚物（b），则可以得到非粘着性、柔软性、成形加工性等更优异的氯乙烯系聚合物组合物。

进而，在嵌段共聚物（b）含有加成聚合系嵌段（I）2 个以上的情况下，加成聚合系嵌段（I）既可以是内容相同的嵌段，也可以是内容各异的嵌段。此外，在嵌段共聚物（b）含有 2 个以上的聚氨酯嵌段（II）的情况下，聚氨酯嵌段（II）既可以是内容相同的嵌段，也可以是内容各异的嵌段。例如，用 $\alpha-\beta-\alpha$ 表示的三嵌段结构中的 2 个 α 〔加成聚合系嵌段（I）〕或用 $\beta-\alpha-\beta$ 表示的三嵌段结构中的 2 个 β 〔聚氨酯嵌

段(II)〕,是构成它们的结构单元的种类、其结合形式、数均分子量等既可以相同也可以不同的。

此外,嵌段共聚物(b)中加成聚合系嵌段(I)与聚氨酯嵌段(II)的重量比例,较好的是在加成聚合系嵌段(I)/聚氨酯嵌段(II)=5/95~95/5的范围内、更好的是在加成聚合系嵌段(I)/聚氨酯嵌段(II)=10/90~90/10的范围内、甚至更好的是在加成聚合系嵌段(I)/聚氨酯嵌段(II)=20/80~80/20的范围内、特别好的是在加成聚合系嵌段(I)/聚氨酯嵌段(II)=30/70~70/30的范围内。

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

芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段在含有从芳香族乙烯基化合物形成的结构单元的同时,必要时也可以含有少量从其它共聚性单体形成的结构单元。从其它共聚性单体形成的结构单元的含有量,以芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段的重量为基准,较好是30 wt%以下、更好是10 wt%以下。作为其它共聚性单体,可以列举例如1-丁烯、戊烯、己烯、丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、甲基乙烯醚等。

此外,作为构成加成聚合系嵌段(I)中共轭双烯系聚合物嵌段的共轭双烯化合物,可以列举1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。共轭双烯系聚合物嵌段既可以由1种共轭双烯系化合物构成,也可以由2种以上的共轭双烯系化合物构成。在共轭双烯系聚合物嵌段含有源于2种以上的共轭双烯化合物的结构单元的情况下,其结合形

态既可以是无规的、成分递减的、部分嵌段状的中任何一种，也可以是这些混合存在。

加成聚合系嵌段(I)中的共轭双烯系聚合物嵌段既可以是不加氢的、也可以是部分加氢的、还可以是全部加氢的。作为共轭双烯系聚合物嵌段的加氢率，从耐热性、耐候性和耐光性的观点来看，较好是50mol%以上、更好是60mol%以上、甚至更好是80mol%以上。

具体地说，在得到柔软性、力学性能和成形加工性等优异的氯乙炔系聚合物组合物的情况下，加成聚合系嵌段(I)中的共轭双烯系聚合物嵌段较好是从也可以加氢的异戊二烯聚合物嵌段、也可以加氢的丁二烯聚合物嵌段、和也可以加氢的异戊二烯与丁二烯的共聚物嵌段中选择的至少1种聚合物嵌段。

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

加成聚合系嵌段(I)是由所述芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段(以下用X表示)和共轭双烯系聚合物嵌段(以下用Y表示)构成的，但作为其结构，可以列举式 $(X-Y)_m-X$ 、 $(X-Y)_n$ 、 $Y-(X-Y)_p$ (式中m、n、p每一个都表示1以上的整数)等所示的嵌段共聚物的形态。即使在这些当中，在得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等优异的氯乙炔系聚合物组合物的情况下，加成聚合系嵌段(I)较好的是2个以上的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和1个以上的共轭双烯系聚合物嵌段结合成直链状的嵌段共聚物的形态，更好的是式 $X-Y-X$ 所示的三嵌段共聚物的形态。

在加成聚合系嵌段(I)含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段X2个以上的情况下，芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段既可以是内容相同的聚合物嵌段，也可以是内容不同的聚合物嵌段。此外，在加成聚合系嵌段(I)含有2个以上的共轭双烯系聚合物嵌段Y的情况下，共轭双烯系聚合物嵌段既可以是内容相同的聚合物嵌段，也可以是内容不同的聚合物嵌段。例如， $X-Y-X$ 所示的三嵌段结构中的2个芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段X或 $Y-X-Y$ 所示的三嵌段结构中的2个共轭双烯系聚合物嵌段Y，是构成它们的芳香族乙烯基化合物或共

轭双烯化合物的种类、其结合形式、聚合物嵌段的数均分子量等既可以相同、也可以不同的。

加成聚合系嵌段 (I) 中从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量, 相对于构成加成聚合系嵌段 (I) 的总结构单元而言, 较好是 5~90 wt%。若使用含有从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量在所述范围内的加成聚合系嵌段 (I) 的嵌段共聚物 (b), 则可以得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等优异的氯乙烯系聚合物组合物。加成聚合系嵌段 (I) 中从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量, 相对于构成加成聚合系嵌段 (I) 的总结构单元而言, 更好是 10~90 wt%、甚至更好是 20~80 wt%。

加成聚合系嵌段 (I) 中芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的数均分子量没有特别限制, 但在加氢前的状态下, 较好的是, 芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段的数均分子量在 2,500~75,000 的范围内, 共轭双烯系聚合物嵌段的数均分子量在 10,000~150,000 的范围内。若使用含有从数均分子量在上述范围内的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段或共轭双烯系聚合物嵌段构成的加成聚合系嵌段 (I) 的嵌段共聚物 (b), 则可以得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等更优异的氯乙烯系聚合物组合物。

进而, 加成聚合系嵌段 (I) 的总数均分子量, 在加氢前的状态下, 较好是在 15,000~300,000 的范围内。若使用含有这样的数均分子量的加成聚合系嵌段 (I) 的嵌段共聚物 (b), 则可以得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等各种特性优异的氯乙烯系聚合物组合物。加成聚合系嵌段 (I) 的数均分子量更好的是在 20,000~100,000 的范围内。

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

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

所述聚酯多醇可以通过,例如,将多醇成分和多羧酸成分供给直接酯化反应或酯交换反应,或者以多醇成分为引发剂使内酯开环聚合来制造。

作为聚酯多醇制造中使用的多醇成分,可以列举聚酯制造中一般使用的那些,例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2,7-二甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,9-壬二醇、2,8-二甲基-1,9-壬二醇、1,10-癸二醇等 $C_{2\sim15}$ 脂肪族二醇;1,4-环己烷二醇、环己烷二甲醇、环辛烷二甲醇等脂环式二醇;1,4-二(β -羟基乙氧基)苯等芳香族二醇;三(羟甲基)丙烷、二(羟甲基)乙烷、甘油、1,2,6-己三醇、季戊四醇、双甘油等每1分子的羟基数在3以上的多元醇等。聚酯多醇制造时,这些多醇成分既可以使用1种、也可以并用2种以上。

即使在这些当中,较好的也是当聚酯多醇制造时使用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-壬二醇等有甲基作为侧链的 $C_{5\sim12}$ 脂肪族二醇作为多醇成分。具体地说,这些有甲基作为侧链的 $C_{5\sim12}$ 脂肪族二醇较好是以聚酯多醇制造中使用的总多醇成分的30mol%以上的比例使用、更好是以总多醇成分的50mol%以上的比例使用。

进而,作为聚酯多醇制造中使用的多羧酸成分,可以列举聚酯制造中一般使用的多羧酸成分,例如,琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二双酸、甲基琥珀酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、三甲基己二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸、3,7-二甲基癸二酸等 $C_{4\sim12}$ 脂肪族二羧酸;环己烷二羧酸、二聚酸、加氢二聚酸等脂环式二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸;1,2,4-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸等3官能以上的多元羧酸;这些的酯或这些的酐等酯形成性衍生物等。这些多羧酸成分既可以使用1种也可以并用2种以上。即使在这些当中,较好的也是以 $C_{6\sim12}$ 脂肪族二羧酸、尤其己二酸、壬二酸、癸

二酸中的 1 种或 2 种以上作为多羧酸成分。

进而，聚酯多醇制造中使用的所述内酯可以包括 ϵ -己内酯、 β -甲基- δ -戊内酯等。

作为所述聚醚多醇，可以列举例如使环状醚开环聚合得到的聚（乙二醇）、聚（丙二醇）、聚（四亚甲基二醇）、聚（甲基四亚甲基二醇）。作为聚醚多醇，既可以使用 1 种、也可以并用 2 种以上。即使在这些当中，较好的也是聚（四亚甲基二醇）和/或聚（甲基四亚甲基二醇）。

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

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

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

作为所述共轭双烯聚合物系多醇或聚烯烃系多醇，可以列举在聚合引发剂的存在下用活性聚合法使丁二烯、异戊二烯等共轭双烯或共轭双烯与其它单体聚合后在聚合活性末端上与环氧化合物反应得到的聚异戊二烯多醇、聚丁二烯多醇、聚（丁二烯/异戊二烯）多醇、聚（丁二烯/丙烯腈）多醇、聚（丁二烯/苯乙烯）多醇或这些的加氢产物等。共轭双烯聚合物系多醇或聚烯烃系多醇既可以使用 1 种、也可以并用 2 种以上。

这些高分子多醇的数均分子量较好的是在 500~10,000 的范围内。通过使用包含由有这样的数均分子量的高分子多醇组成的聚氨酯嵌段（II）的嵌段共聚物（b），可以确实地得到所述非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等各种特性优异的氯乙烯系聚合物组合物。高分子多醇的数均分子量更好的是在 700~8,000 的范围内、甚至更好的是在 800~5,000 的范围内。

要说明的是，本说明书中所谓的高分子多醇的数均分子量是基于

按照 JIS K-1577 测定的羟基值计算的数均分子量。

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

作为链增长剂, 可以列举例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2,7-二甲基-1,8-辛二醇、2-甲基-1,9-壬二醇、2,8-二甲基-1,9-壬二醇、1,4-二(β -羟基乙氧基)苯、1,4-环己烷二醇、对苯二甲酸二(β -羟基乙酯)、苯二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4(或5)-环辛烷二甲醇、3(或4),8(或9)-二羟甲基三环(5,2,1,0^{2,6})癸烷等二醇类; 肼、乙二胺、丙二胺、苯二甲胺、异佛尔酮二胺、哌嗪及其衍生物、苯二胺、甲苯二胺、己二酰肼、间苯二甲酰肼等二胺类; 氨基乙醇、氨基丙醇等氨基醇类等。这些链增长剂既可以使用 1 种、也可以并用 2 种以上。作为链增长剂, 即使在这些当中, 较好的也是 C_{2~12} 脂肪族二醇, 更好的是 1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等。

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

聚氨酯嵌段 (II) 中所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的比例, 较好的是源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量, 以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准, 在 1~6.5 wt% 的范围内。通过使用有氮原子含有量在这样的范围内的

聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物 (b), 可以得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量, 以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准, 更好的是在 1~6wt% 的范围内、甚至更好的是在 1.3~5.5wt% 的范围内、特别好的是在 1.6~5wt% 的范围内。

聚氨酯嵌段 (II) 的数均分子量较好的是在 200~300,000 的范围内。通过使用有数均分子量在这样的范围内的聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物 (b), 可以得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。聚氨酯嵌段 (II) 的数均分子量更好的是在 500~150,000 的范围内、甚至更好的是在 1,000~100,000 的范围内。

进而, 聚氨酯嵌段 (II) 的硬度, 在以对应于相同嵌段的聚氨酯的 JIS A 硬度表示的情况下, 较好的是在 30~99 的范围内。通过使用有这样的硬度的聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物 (b), 可以得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。对应于聚氨酯嵌段 (II) 的聚氨酯的 JIS A 硬度更好的是在 45~97 的范围内、甚至更好的是在 60~95 的范围内。

嵌段共聚物 (b) 可以通过, 例如, 在有对应于加成聚合系嵌段 (I) 的结构而且有能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分 (有机二异氰酸酯化合物、链增长剂、高分子多醇等) 反应的官能基的嵌段共聚物, 即含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段而且有能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分反应的官能基的嵌段共聚物, 或其加氢产物 (以下简称为含有官能基的嵌段共聚物) 的存在下进行聚氨酯形成反应从而在含有官能基的嵌段物的主链上形成聚氨酯嵌段 (II) 来制造。进而, 嵌段共聚物 (b) 也可以通过使含有官能基的嵌段共聚物与对应于聚氨酯嵌段 (II) 的聚氨酯反应来制造。

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

也可以含有这些官能基中 2 种以上。

作为含有官能基的嵌段共聚物所具有的官能基，较好的是能与有机二异氰酸酯化合物反应的官能基，而且由于嵌段共聚物 (b) 制造时能进行均一的聚氨酯形成反应，因而更好的是羟基。

进而，在含有官能基的嵌段共聚物中，能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分反应的官能基较好位于该含有官能基的嵌段共聚物的末端。若使用末端有这样的官能基的含有官能基的嵌段共聚物，则嵌段共聚物 (b) 制造时该官能基会通过聚氨酯形成反应参与主链延长。若使用这样得到的嵌段共聚物 (b)，则可以确实地得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等各种特性优异的氯乙烯系聚合物组合物。

含有官能基的嵌段共聚物中能与形成聚氨酯嵌段 (II) 的成分反应的官能基的数目，较好的是含有官能基的嵌段共聚物每 1 分子平均 0.6 个以上、更好的是 0.7 个以上、甚至更好的是在 0.7~1 个的范围内。

含有官能基的嵌段共聚物的制造方法是没有任何限定的，但可以用例如阴离子型聚合或阳离子型聚合等离子型聚合法、单一部位聚合法、自由基聚合法等来制造。在采用阴离子型聚合法的情况下，可以通过例如用烷基锂化合物等作为聚合引发剂，在正己烷或环己烷等惰性有机溶剂中，使芳香族乙烯基化合物、共轭双烯化合物依次聚合，在达到所希望的分子结构和分子量的时点添加环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯等有环氧乙烷骨架的化合物； ϵ -己内酯、 β -丙内酯、二甲基丙内酯（新戊内酯）、甲基戊内酯等内酯化合物等，然后添加醇类、羧酸类、水等含有活泼氢的化合物，以使聚合终止来制造。然后，也可以通过使所得到的嵌段共聚物，较好在正己烷、环己烷等惰性溶剂中，在由烷基铝和钴、镍等组成的齐格勒催化剂等加氢反应催化剂的存在下，在反应温度 20~150℃、氢气压力 1~150kg/cm² 的条件下加氢，制成加氢产物。进而，如果希望，还可以用马来酸酐等使加氢前或加氢后的嵌段共聚物改性。含有官能基的嵌段共聚物和/或其加氢产物，因其制造步骤而异，也可以包含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段而没有所述官能基的嵌段共聚物。

作为含有官能基的嵌段共聚物，也可以使用市售品。

含有官能基的嵌段共聚物的数均分子量较好是在 15,000~300,000 的范围内，更好是在 20,000~100,000 的范围内。要说明的是，含有官

能基的嵌段共聚物的数均分子量是用凝胶渗透色谱法 (GPC) 以标准聚苯乙烯换算测定的值。

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

聚氨酯嵌段 (II) 或对应于该聚氨酯嵌段的聚氨酯是利用通常的聚氨酯形成反应, 从对应于作为构成单元的高分子多醇单元、链增长剂单元和有机二异氰酸酯化合物单元的高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的。

当形成聚氨酯嵌段 (II) 或对应于该聚氨酯嵌段的聚氨酯时, 较好以相对于高分子多醇和链增长剂所具有的活泼氢原子 1 mol 而言使有机二异氰酸酯化合物所具有的异氰酸酯基能达到 $0.9\sim 1.3\text{mol}$ 的比例使用各成分。若使用有以所述比例使用高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物得到的聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物 (b), 则可以得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。

进而, 当形成聚氨酯嵌段 (II) 或对应于该聚氨酯嵌段的聚氨酯时, 较好以源于有机二异氰酸酯化合物单元的氮原子含有量以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准能达到 $1\sim 6.5\text{wt}\%$ 的范围内的比例使用各成分。若使用有以所述比例使用高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物得到的聚氨酯嵌段 (II) 的嵌段共聚物 (b), 则可以得到非粘着性、柔软性、力学性能和成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准更好的是在 $1\sim 6\text{wt}\%$ 的范围内、甚至更好的是在 $1.3\sim 5.5\text{wt}\%$ 的范围内、特别好的是在 $1.6\sim 5\text{wt}\%$ 的范围内。

作为嵌段共聚物 (b) 的制造方法, ①使含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物反应的方法, 或②使

高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物反应的方法中任何一种方法是简便的，因而较好。

作为②的方法中的反应产物，既可以是高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应混合物，也可以是该反应混合物按照常法进行了后处理的。此外，只要是由高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的，作为市售品可得的聚氨酯也可以用来作为所述反应产物。高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物，除从这些形成的聚氨酯外，因各成分的使用量、反应率、其它反应条件等而异，还含有未反应的高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物，在这种情况下，还会进行从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的聚氨酯与含有官能基的嵌段共聚物的官能基的反应，以及高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物与含有官能基的嵌段共聚物的官能基的反应。

在用上述①的方法制造嵌段共聚物(b)的情况下，含有官能基的嵌段共聚物与高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的比例较好的是在〔含有官能基的嵌段共聚物的重量〕：〔高分子多醇的重量 + 链增长剂的重量 + 有机二异氰酸酯化合物的重量〕 = 5 : 95~95 : 5 的范围内、更好的是在 10 : 90~90 : 10 的范围内、甚至更好的是在 20 : 80~80 : 20 的范围内、特别好的是在 30 : 70~70 : 30 的范围内。

进而，在用上述②的方法制造嵌段共聚物(b)的情况下，高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的比例较好的是在〔含有官能基的嵌段共聚物的重量〕：〔高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物的重量〕 = 5 : 95~95 : 5 的范围内、更好的是在 10 : 90~90 : 10 的范围内、甚至更好的是在 20 : 80~80 : 20 的范围内、特别好的是在 30 : 70~70 : 30 的范围内。

嵌段共聚物(b)制造时，也可以使用氨酯化反应催化剂。作为这样的氨酯化反应催化剂，可以列举二丁基锡二乙酸盐、二丁基锡二月桂酸盐、二丁基锡二(3-巯基丙酸乙氧基丁酯)盐等有机锡系化合物；钛酸、钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、多羟基钛硬脂酸盐、乙酰丙酮钛等有机钛系化合物；三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N, N, N', N'-四甲基乙二胺、N, N, N', N'-四甲基己二胺、三乙胺、N, N-二甲基氨

基乙醇等叔胺系化合物等。

氨酯化反应催化剂的使用量，以含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量、或高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的合计重量为基准，较好的是在 0.1 ppm~0.2 wt% 的范围内、更好的是在 0.5 ppm~0.02 wt% 的范围内、甚至更好的是在 1 ppm~0.01 wt% 的范围内。

嵌段共聚物 (b) 制造时，氨酯化反应催化剂可以包含在含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物、或者高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应物中的 1 种或 2 种以上中，但较好的是包含在分子多醇中。

进而，在嵌段共聚物 (b) 制造时使用氨酯化反应催化剂的情况下，较好添加针对所得到的嵌段共聚物 (b) 的氨酯化反应催化剂失活剂。作为氨酯化反应催化剂失活剂，可以列举例如磷酸月桂酯、磷酸油酯、磷酸硬脂酯、磷酸二月桂酯、磷酸二油酯、磷酸二硬脂酯、磷酸三 (2-乙基己酯)、二磷酸二 (十八烷酯) 季戊四醇酯、苯基磷酸二乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯等磷系化合物；2,2'-亚甲基二 (4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二 (4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2-羟基-4-苄氧基二苯酮、2- (2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基) 苯并三唑、2- [2-羟基-3,5-二 (α,α-二甲基苄基) 苯基] -2H-苯并三唑、4,4'-二辛基-2,2'-联苯酚等苯酚系化合物，但较好的是磷系化合物。

氨酯化反应催化剂失活剂的使用量，以含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量、或高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物的合计重量为基准，较好的是在 1 ppm~2 wt% 的范围内、更好的是在 5 ppm~0.2 wt% 的范围内、甚至更好的是在 10 ppm~0.1 wt% 的范围内。

嵌段共聚物 (b) 的制造也可以利用众所周知的聚氨酯形成反应技术进行，还可以用预聚物法和一步法中任何一种方法进行。

嵌段共聚物 (b) 较好在实质上溶剂不存在下制造，且较好通过使用单螺杆挤塑机、双螺杆挤塑机、捏合机、班伯里密炼机等熔融混练

装置的熔融混练来制造。混练条件可以根据所使用原料的种类、装置的种类等适当选择，但一般在 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的温度进行 $1\sim 15$ 分钟即可。

作为能采用的聚氨酯形成反应的具体例，可以列举以下〔1〕～〔6〕的方法。

〔1〕使含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇和链增长剂混合，在例如 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 加热，向所得到的混合物中以使该混合物中的活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好能达到 $1:0.9\sim 1.3$ 的数量添加有机二异氰酸酯化合物、短时间搅拌后，在例如 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ 加热的方法。

〔2〕向多螺杆挤塑机等挤塑机中连续地供给高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物，在例如 $90\sim 260^{\circ}\text{C}$ 加热，以使反应体系中活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好能达到 $1:0.9\sim 1.3$ 的数量连续地供给含有官能基的嵌段共聚物，在例如 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 连续熔融聚合的方法。

〔3〕向多螺杆挤塑机等挤塑机中，以使活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好能达到 $1:0.9\sim 1.3$ 的数量连续地供给含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物，在例如 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 连续熔融聚合的方法。

〔4〕向多螺杆挤塑机等挤塑机中，连续地供给高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物，在例如 $90\sim 260^{\circ}\text{C}$ 加热、形成聚氨酯后，混合含有官能基的嵌段共聚物，在例如 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 连续熔融聚合的方法。

〔5〕向多螺杆挤塑机等挤塑机中，连续地供给含有官能基的嵌段共聚物和聚氨酯（市售品等），在例如 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 反应的方法。

〔6〕将含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物，以使活泼氢原子与异氰酸酯基的摩尔比较好能达到 $1:0.9\sim 1.3$ 的数量添加到有机溶剂中，在有机溶剂中进行氨酯化反应的方法。

用以上方法使含有官能基的嵌段共聚物、高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物、或者使高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的反应产物与含有官能基的嵌段共聚物反应得到的聚合物组合物（以下简称为嵌段共聚物组合物），除嵌段共聚物（b）外，还含有未反应的高分子多醇、未反应的链增长剂和未反应的有机二异

氯酸酯化合物。这些的含有量因反应中所使用原料的比例、反应温度等反应条件而异。

这样制造的嵌段共聚物 (b) 有时含有从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的聚氨酯。此外, 也有时含有有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段且末端有官能基的加成聚合系嵌段共聚物或其加氢产物。进而, 还会含有有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段而没有官能基的嵌段共聚物。

嵌段共聚物 (b) 可以通过, 例如, 使制成粒料等形状的所述嵌段共聚物组合物必要时粉碎成适当大小, 然后用二甲基甲酰胺等聚氨酯的良溶剂处理, 除去从高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯形成的、与含有官能基的嵌段共聚物不反应的聚氨酯 (在存在于嵌段共聚物中的情况下), 然后用环己烷等含有官能基的嵌段共聚物的良溶剂处理, 提取、除去未反应的含有官能基的嵌段共聚物和相当于加成聚合系嵌段 (I) 的聚合物 (在存在于嵌段共聚物组合物中的情况下), 使残留的固形物干燥来得到。

要说明的是, 在本发明中, 除非会损害发明宗旨, 否则所述嵌段共聚物组合物也可以原样用于氯乙烯系聚合物组合物的制造。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物, 当所述氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) 的重量分别表示为 W_a 和 W_b 时, 是以能满足

$$30/70 \leq W_a / W_b \leq 98/2 \quad (1)$$

的比例含有这些成分的。

氯乙烯系聚合物 (a) 的比例低于上述式 (1) 所示的范围时, 会损害氯乙烯系聚合物组合物的非粘着性、力学性能和成形加工性等特性。另一方面, 氯乙烯系聚合物 (a) 的比例高于上述式 (1) 所示的范围时, 难以得到柔软性良好的氯乙烯系聚合物组合物。进而, 也会损害氯乙烯系聚合物组合物的成形加工性。

氯乙烯系聚合物 (a) 与嵌段共聚物 (b) 的重量比, 较好的是在 $35/65 \leq W_a / W_b \leq 90/10$ 的范围内,

更好的是在 $40/60 \leq W_a / W_b \leq 85/15$ 的范围内。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物可以含有热塑性聚氨酯(c)。作为热塑性聚氨酯(c)，不限于嵌段共聚物(b)制造时生成的聚氨酯，只要是从所述高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物形成的，就可以使用。热塑性聚氨酯(c)较好是有与嵌段共聚物(b)中的聚氨酯嵌段(II)同样的结构的。热塑性聚氨酯(c)中源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含有量，以高分子多醇、链增长剂和有机二异氰酸酯化合物的合计重量为基准，较好的是在1~6.5wt%的范围内、更好的是在1~6wt%的范围内、甚至更好的是在1.3~5.5wt%的范围内、特别好的是在1.6~5wt%的范围内。

进而，热塑性聚氨酯(c)的数均分子量，较好的是在200~300,000的范围内、更好的是在500~150,000的范围内、甚至更好的是在1,000~100,000的范围内。进而，热塑性聚氨酯(c)的硬度，在用JIS A硬度表示的情况下，较好的是在30~99的范围内、更好的是在45~97的范围内、甚至更好的是在60~95的范围内。

热塑性聚氨酯(c)的含有量，相对于嵌段共聚物(b)100重量份而言，较好的是1000重量份以下、更好的是0~500重量份、甚至更好的是0~300重量份。

进而，本发明的氯乙烯系聚合物组合物还可以含有有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物或其加氢产物(d)〔以下简称为芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(d)〕。作为芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(d)，不仅限于源于嵌段共聚物(b)制造时使用的含有官能基的嵌段共聚物的那些，而且也可以使用从所述芳香族乙烯基化合物、共轭双烯化合物、其中共聚性单体生成的那些。芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(d)较好具有与嵌段共聚物(b)中的加成聚合系嵌段(I)同样的结构。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(d)中从芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含有量，相对于总结构单元而言，较好的是5~90wt%、更好的是10~90wt%、甚至更好的是20~80wt%。进而，芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(d)中芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭双烯系聚合物嵌段的数均分子量没有特别限制，但在加氢前的状态下，较好的是芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段的数均分子量在2,500~100,000的范围内，共轭双烯系聚合物嵌段的数均分子量在

10,000~250,000 的范围内。芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的总体数均分子量, 在加氢前的状态下, 较好的是在 15,000~500,000 的范围内、更好的是在 20,000~400,000 的范围内。要说明的是, 所述数均分子量是用凝胶渗透色谱法 (GPC) 以标准聚苯乙烯换算测定的值。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 中的共轭双烯系聚合物嵌段既可以是不加氢的、也可以是部分加氢的、还可以是全部加氢的。作为共轭双烯系聚合物嵌段的加氢率, 从耐热性、耐候性和耐光性的观点来看, 较好的是 50mol% 以上、更好的是 60mol% 以上、甚至更好的是 80mol% 以上。进而, 芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 中的共轭双烯系聚合物嵌段较好的是从也可以加氢的异戊二烯聚合物嵌段、也可以加氢的丁二烯聚合物嵌段、和也可以加氢的异戊二烯与丁二烯的共聚物嵌段中选择的至少 1 种聚合物嵌段。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 中芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段与共轭双烯系聚合物嵌段的结合形态没有特别限制, 可以是直链状、支链状、辐射状、或这些的组合的结合形态中任何一种, 但较好的是直链状的结合形态。进而, 芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 较好呈 2 个以上的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和 1 个以上的共轭双烯系聚合物嵌段结合成直链状的嵌段共聚物的形态, 更好呈 2 个芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和 1 个共轭双烯系聚合物嵌段结合成直链状的三嵌段共聚物的形态。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 也可以在分子链末端或分子链中部有羟基、羧基、酸酐基、环氧基、氨基、卤素原子、巯基等官能基。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 在 230℃、2.16kg 荷重下测定的熔体流动速率 (MFR) 较好在 100g/10min 以下、更好在 50g/10min 以下、甚至更好在 30g/10min 以下。要说明的是, 所述熔体流动速率 (MFR) 是按照 ASTM D-1238 测定的值。进而, 芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的 JIS A 硬度较好在 30~95 的范围内、更好在 40~90 的范围内、甚至更好在 50~85 的范围内。所述 JIS A 硬度是按照 JIS K-6253 测定的值。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的含有量, 相对于嵌段聚合物 (b) 100 重量份而言, 较好在 500 重量份以下、更好在 0~300 重

量份。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物可以含有乙烯- α -烯烃共聚物(e)。乙烯- α -烯烃共聚物(e)是国际专利申请公开第94/06859号公报(WO 94/06859)中记载的、已知以改善低温耐冲击性为目的、可以配合到聚烯烃类、聚氨酯、聚氯乙烯等热塑性树脂中的那些。本发明的氯乙烯系聚合物组合物通过配合乙烯- α -烯烃共聚物(e)可以变成柔软性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。

作为构成乙烯- α -烯烃共聚物(e)的 α -烯烃单元,可以列举从诸如丙烯、1-丁烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十八碳烯等 α -烯烃衍生的结构单元。乙烯- α -烯烃共聚物(e)中的 α -烯烃单元既可以是1种、也可以是2种以上。

从能得到柔软性优异的氯乙烯系聚合物组合物的观点来看,作为 α -烯烃单元,较好的是从 C_4 以上的 α -烯烃衍生的单元,更好的是从 $C_{6\sim 12}$ 的 α -烯烃衍生的结构单元,甚至更好的是从 $C_{6\sim 10}$ 的 α -烯烃衍生的结构单元,特别好的是从1-己烯或1-辛烯衍生的结构单元。

乙烯- α -烯烃共聚物(e)必要时也可以含有少量从非共轭双烯衍生的结构单元。作为从非共轭双烯衍生的结构单元,可以列举从例如二乙烯基苯、偏亚乙基降冰片烯、二聚环戊二烯、1,4-己二烯、1,4-环己二烯、环辛二烯、亚甲基降冰片烯等衍生的结构单元。

构成乙烯- α -烯烃共聚物(e)的乙烯单元与 α -烯烃单元的摩尔比,较好的是在乙烯单元/ α -烯烃单元=55/45~99/1的范围内。在乙烯单元的含有量低于上述范围的情况下,乙烯- α -烯烃共聚物(e)的软化温度变低,使用此物得到的氯乙烯系聚合物组合物有变得易于胶着的倾向。另一方面,当乙烯单元的含有量高于所述范围时,有变得难以得到柔软性优异的氯乙烯系聚合物组合物的倾向。构成乙烯- α -烯烃共聚物(e)的乙烯单元与 α -烯烃单元的摩尔比,更好的是在乙烯单元/ α -烯烃单元=75/25~95/5的范围内、甚至更好的是在80/20~95/5的范围内。

乙烯- α -烯烃共聚物(e)在190℃、2.16kg荷重下测定的熔体流动速率(MFR)较好在0.1~100g/10min的范围内。通过使用有这样的熔体流动速率(MFR)的乙烯- α -烯烃共聚物(e),可以得到非

粘着性、柔软性、力学性能、成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。乙烯- α -烯烃共聚物(e)在190℃、2.16kg荷重下测定的熔体流动速率(MFR)更好的是在0.2~70g/10min的范围内、甚至更好的是在0.3~50g/10min的范围内。要说明的是,本说明书中所谓乙烯- α -烯烃共聚物(e)的熔体流动速率(MFR)是按照ASTM D-1238测定的值。

乙烯- α -烯烃共聚物(e)的肖尔A硬度较好在30~90的范围内。通过使用有这样的肖尔A硬度的乙烯- α -烯烃共聚物(e),可以得到非粘着性、柔软性、力学性能、成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。乙烯- α -烯烃共聚物(e)的肖尔A硬度更好的是在40~85的范围内、甚至更好的是在45~80的范围内。要说明的是,本说明书中所谓乙烯- α -烯烃共聚物(e)的肖尔A硬度是按照ASTM D-2240测定的值。

乙烯- α -烯烃共聚物(e)的密度较好是在0.80~0.95g/cm³的范围内。通过使用有这样的密度的乙烯- α -烯烃共聚物(e),可以得到非粘着性、柔软性、力学性能、成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。乙烯- α -烯烃共聚物(e)的密度更好的是在0.82~0.93g/cm³的范围内、甚至更好的是在0.85~0.90g/cm³的范围内。要说明的是,本说明书中所谓密度是按照ASTM D-792测定的值。

乙烯- α -烯烃共聚物(e)使用L形转子在100℃测定的门尼粘度较好的是在5~100 ML₁₊₄(100℃)的范围内。通过使用有这样的门尼粘度的乙烯- α -烯烃共聚物(e),可以得到非粘着性、柔软性、力学性能、成形加工性等各种特性更优异的氯乙烯系聚合物组合物。乙烯- α -烯烃共聚物(e)的门尼粘度更好的是在10~70 ML₁₊₄(100℃)的范围内。要说明的是,本说明书中所谓门尼粘度是按照ASTM D-1646测定的值。

乙烯- α -烯烃共聚物(e),当其重量用We表示时,较好以使得氯乙烯系聚合物(a)的重量Wa与嵌段共聚物(b)的重量Wb之间能满足以下关系式(2)和(3)的比例使用:

$$1/100 \leq Wb/(Wa+We) \leq 100/100 \quad (2)$$

$$30/70 \leq Wa/We \leq 95/5 \quad (3)$$

若以所述比例使用乙烯- α -烯烃共聚物(e)，则可以得到非粘着性、力学性能、成形加工性、柔软性等优异的氯乙烯系聚合物组合物。

乙烯- α -烯烃共聚物(e)与氯乙烯系聚合物(a)的重量比，较好的是在

$40/60 \leq W_a/W_e \leq 90/10$ 的范围内，

更好的是在

$50/50 \leq W_a/W_e \leq 85/15$ 的范围内。

进而，乙烯- α -烯烃共聚物(e)与嵌段共聚物(b)的重量比，也包括氯乙烯系聚合物(a)在内，较好的是在

$2/100 \leq W_b/(W_a+W_e) \leq 60/100$ 的范围内，

更好的是在

$3/100 \leq W_b/(W_a+W_e) \leq 40/100$ 的范围内，

甚至更好的是在

$3/100 \leq W_b/(W_a+W_e) \leq 25/100$ 的范围内。

进而，本发明的氯乙烯系聚合物组合物还可以含有石蜡系油(f)。

作为本发明中使用的石蜡系油(f)，可以使用含有石蜡成分(直链烃) 60wt%以上者，但较好是含有石蜡成分(直链烃) 80wt%以上者。石蜡系油(f)也可以含有有苯环或萘环等芳香族环的成分作为其它成分。

石蜡系油(f)在 40℃测定的动态粘度较好的是在 20~800 厘沲[cst (mm²/s)] 的范围内、更好的是在 50~600 厘沲[cst (mm²/s)] 的范围内。要说明的是，所述石蜡系油(f)的运动粘度是按照 JIS K-2283 测定的值。

进而，石蜡系油(f)的流动点较好的是在 -40~0℃的范围内、更好的是在 -30~0℃的范围内。要说明的是，本说明书中所谓石蜡系油(f)的流动点是按照 JIS K-2269 测定的值。

石蜡系油(f)的闪点较好的是在 200~400℃的范围内、更好的是在 250~350℃的范围内。要说明的是，本说明书中所谓石蜡系油(f)的闪点是按照 JIS K-2265 测定的值。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物通过配合石蜡系油(f)可以变成柔软性优异的氯乙烯系聚合物组合物，但通过并用所述芳香族乙烯基

化合物系嵌段共聚物 (d)，可以变成无石蜡系油 (f) 的渗移性、柔软性非常优异的组合物。

在石蜡系油 (f) 单独使用的情况下，相对于嵌段共聚物 (b) 100 重量份而言，较好是在 100 重量份以下。

进而，在并用石蜡系油 (f) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的情况下，当石蜡系油 (f) 的重量为 W_f 、芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的重量为 W_d 时，也包括氯乙烯系聚合物 (a) 的重量 W_a 、嵌段共聚物 (b) 的重量 W_b ，较好以满足以下关系式 (4) ~ (6) 的比例使用：

$$1/100 \leq W_b/(W_a+W_d+W_f) \leq 100/100 \quad (4)$$

$$25/75 \leq W_d/W_f \leq 95/5 \quad (5)$$

$$30/70 \leq W_a/(W_d+W_f) \leq 95/5 \quad (6)$$

若以上述比例使用石蜡系油 (f) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d)，则可以得到非粘着性、成形加工性优异、同时柔软性非常优异的氯乙烯系聚合物组合物。

氯乙烯系聚合物 (a)、石蜡系油 (f) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的重量比，较好的是在

$40/60 \leq W_a/(W_d+W_f) \leq 90/10$ 的范围内，
更好的是在

$50/50 \leq W_a/(W_d+W_f) \leq 85/15$ 的范围内。

进而，石蜡系油 (f) 与芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的重量比，较好的是在

$30/70 \leq W_d/W_f \leq 85/15$ 的范围内，
更好的是在

$35/65 \leq W_d/W_f \leq 75/25$ 的范围内。

进而，氯乙烯系聚合物 (a)、嵌段共聚物 (b)、石蜡系油 (f) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的重量比，较好的是在

$2/100 \leq W_b/(W_a+W_d+W_f) \leq 60/100$ 的范围内，
更好的是在

$3/100 \leq W_b/(W_a+W_d+W_f) \leq 40/100$ 的范围内，

甚至更好的是在

$3/100 \leq Wb/(Wa+Wd+Wf) \leq 25/100$ 的范围内。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物，在不损害发明效果的范围内，必要时也可以含有与嵌段共聚物 (b) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 不同的苯乙烯系聚合物 (g)，或者与乙烯- α -烯烃共聚物 (e) 不同的烯烃系聚合物 (h)。

苯乙烯系聚合物 (g) 或烯烃系聚合物 (h) 的含有量，相对于氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) 的合计 100 重量份而言，通常较好的是在 1~100 重量份的范围内。通过配合苯乙烯系聚合物 (g) 或烯烃系聚合物 (h)，有时可以进一步提高所得到的氯乙烯系聚合物组合物的非粘着性和成形加工性。

作为苯乙烯系聚合物 (g)，较好使用含有源于苯乙烯系单体的结构单元 10wt% 以上的聚合物，更好使用含有源于苯乙烯系单体的结构单元 50wt% 以上的聚合物。作为苯乙烯系单体，可以列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯等。苯乙烯系聚合物 (g) 有源于这样的苯乙烯系单体 1 种或 2 种以上的结构单元。

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

进而，作为烯烃系聚合物 (h)，可以列举乙烯、丙烯、丁烯等烯烃的均聚物，包含所述烯烃 2 种以上的烯烃共聚物，或所述烯烃 1 种

或 2 种以上与所述其它乙烯基系单体 1 种或 2 种以上的共聚物。作为烯烃系聚合物 (h) 的具体例, 可以列举低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物、丙烯-丙烯酸共聚物、丙烯-马来酸酐共聚物、异丁烯-马来酸酐共聚物等。作为烯烃系聚合物 (h), 可以使用所述烯烃均聚物和烯烃共聚物中的 1 种或 2 种以上。

要说明的, 希望时, 也可以并用苯乙烯系聚合物 (g) 和烯烃系聚合物 (h)。

进而, 本发明的氯乙烯系聚合物组合物, 在不损害本发明的效果的范围内, 必要时也可以含有热固性聚氨酯; 聚酰胺树脂; 聚酯树脂; 聚偏二氯乙烯树脂; 聚碳酸酯树脂; 丙烯酸树脂; 聚甲醛树脂等树脂。

进而, 本发明的氯乙烯系聚合物组合物, 必要时也可以配合作为氯乙烯系聚合物 (a) 用稳定剂使用的硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镉、硬脂酸铅等金属皂; 二羟基硫酸盐、二羟基硬脂酸铅、氢氧化钙、硅酸钙等无机稳定剂; 润滑剂、颜料、耐冲击改良剂、加工助剂、核化剂、增强剂、着色剂、阻燃剂、耐候性改良剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、耐水解性改善剂、防霉剂、杀菌剂、光稳定剂、防静电剂、硅油、防粘连剂、脱模剂、发泡剂、香料等各种添加剂; 玻璃纤维、聚酯纤维等各种纤维; 滑石、硅石、木粉等填充剂; 各种偶合剂等任意成分。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物可以用只要是能使上述构成成分均匀混合的方法中任何一种方法制造, 但简便、较好的是熔融混练法。

本发明的氯乙烯系聚合物可以通过, 例如, 将各构成成分用单螺杆挤塑机、双螺杆挤塑机、捏合机、混练辊、班伯里密练机等熔融混练装置, 通常在 120~220℃ 的温度熔融混练约 30 秒~5 分钟左右来制造。熔融混练时, 各构成成分的配合顺序没有特别限制。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物可以例如制造如下:

〔I〕含有氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) 的组合物的制造

(I-1) 氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) 〔或者所述嵌段共聚物组合物〕同时进料到熔融混练装置中混练。

(I-2) 在用熔融混练法制造嵌段共聚物 (b) 〔或者所述嵌段共聚物组合物〕的时候添加氯乙烯系聚合物 (a)、熔融混练。

(I-3) 在氯乙烯系聚合物 (a) 的存在下进行嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 的制造。

〔II〕含有氯乙烯系聚合物 (a)、嵌段共聚物 (b) 和乙烯- α -烯烃共聚物 (e) 的组合物的制造

(II-1) 氯乙烯系聚合物 (a)、乙烯- α -烯烃共聚物 (e) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 同时进料到熔融混练装置中混练。

(II-2) 将乙烯- α -烯烃共聚物 (e) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 熔融混练、制备一种组合物, 然后将所得到的组合物和氯乙烯系聚合物 (a) 熔融混练。

(II-3) 在氯乙烯系聚合物 (a) 和乙烯- α -烯烃共聚物 (e) 的存在下进行嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 的制造。

(II-4) 在乙烯- α -烯烃共聚物 (e) 的存在下进行嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 的制造, 所得到的组合物和氯乙烯系聚合物 (a) 熔融混练。

〔III〕含有氯乙烯系聚合物 (a)、嵌段共聚物 (b)、石蜡系油 (f) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的组合物的制造

(III-1) 氯乙烯系聚合物 (a)、芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d)、石蜡系油 (f) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 同时进料到熔融混练装置中混练。

(III-2) 将芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d)、石蜡系油 (f) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 熔融混练、制备组合物, 所得到的组合物和氯乙烯系聚合物 (a) 熔融混练。

(III-3) 在芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的存在下进行嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 的制造, 对所得到的组合物配合石蜡系油 (f)、然后与氯乙烯系聚合物 (a) 熔融混练。

(III-4) 将氯乙烯系聚合物 (a)、芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 熔融混练、制备一种组合物, 在所得到的组合物中配合石蜡系油 (f)。

(III-5) 在氯乙烯系聚合物 (a) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的存在下进行嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 的制造, 在所得到的组合物中配合石蜡系油 (f)。

(III-6) 将氯乙烯系聚合物 (a)、芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 和石蜡系油 (f) 熔融混练、制备一种组合物, 所得到的组合物和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 熔融混练。

(III-7) 将氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 熔融混练、制备一种组合物, 向所得到的组合物中供给芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 和石蜡系油 (f), 熔融混练。

(III-8) 在氯乙烯系聚合物 (a) 的存在下进行嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 的制造, 向所得到的组合物中供给芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 和石蜡系油 (f), 熔融混练。

(III-9) 将氯乙烯系聚合物 (a) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 熔融混练、制备一种组合物, 向所得到的组合物中供给石蜡系油 (f) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物]、熔融混练。

(III-10) 在嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 中配合石蜡系油 (f)、制备一种组合物, 向所得到的组合物中供给氯乙烯系聚合物 (a) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d)、熔融混练。

(III-11) 在芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 中配合石蜡系油 (f)、制备一种组合物, 向所得到的组合物中供给氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物]、熔融混练。

(III-12) 分别制备含有氯乙烯系聚合物 (a) 和嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 的组合物以及含有芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 和石蜡系油 (f) 的组合物, 将这 2 种组合物熔融混练。

(III-13) 分别制备含有氯乙烯系聚合物 (a) 和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (d) 的组合物以及含有嵌段共聚物 (b) [或者所述嵌段共聚物组合物] 和石蜡系油 (f) 的组合物, 将这 2 种组合物熔融混练。

热塑性聚氨酯 (c)、苯乙烯系聚合物 (g)、烯烃系聚合物 (h)、还有上述任意成分, 可以在所述氯乙烯系聚合物组合物调整时、或调

整后的任何阶段配合。在氯乙烯系聚合物组合物调整时配合的情况下，热塑性聚氨酯(c)、苯乙烯系聚合物(g)、烯烃系聚合物(h)、或上述任意成分，既可以以独立于氯乙烯系聚合物(a)、嵌段共聚物(b)〔或者所述嵌段共聚物组合物〕、乙烯- α -烯烃共聚物(e)、石蜡系油(f)和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(d)的方式供给熔融混练装置中混练，也可以包含在所述氯乙烯系聚合物(a)、嵌段共聚物(b)〔或者所述嵌段共聚物组合物〕、乙烯- α -烯烃共聚物(e)、石蜡系油(f)和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(d)中至少一种中供给熔融混练装置混练，但较好的是包含在嵌段共聚物(b)〔或者所述嵌段共聚物组合物〕中供给熔融混练装置混练。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物是可熔融成形、加热加工的，可通过挤塑成形、注塑成形、压塑成形、吹塑成形、压延成形、流延成形等任意一种成形方法圆滑地制造各种成形品。若使用本发明的氯乙烯系聚合物组合物，则可以得到非粘着性、柔软性、力学性能等各种特性优异的成形品。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物，灵活利用所述特性，可以用于例如雨衣、雨伞、雨裤、雨鞋、帽子等各种家庭用品；各种键盘；层压品；各种容器用薄膜或片材；塑料大棚等农业用品；手包、钱包、文具等片材加工用品；凉鞋带、拖鞋等履物用品；带材类；壁装材、缓冲式地板等室内装饰用品；人形、浮袋等玩具；车辆用、家具用、皮包用、衣料用等革制品；电线被覆材；气体管、软管、细管等挤塑制品；方向盘等汽车部件；机械零部件；表带；填充材料等各种用途。

进而，本发明的氯乙烯系聚合物组合物兼备上述特性、对各种材料的熔融粘合性高、在熔融下能与各种其它材料（例如合成树脂、橡胶、金属、木材、陶瓷、纸、布帛等）牢固地粘合，因而可以特别有效地用于与包含这些其它材料的零部件的复合成形体的制造。

作为所述其它材料，可以列举除本发明的氯乙烯系聚合物组合物外的各种热塑性树脂或其组合物（合成树脂）、热固性树脂、纸、布帛、金属、木材、陶瓷等。

本发明的氯乙烯系聚合物组合物是与其它材料中、尤其有极性的材料的熔融粘合性优异的。作为有极性的其它材料的具体例，可以列举聚氨酯树脂；聚酰胺树脂；聚酯树脂；聚偏二氯乙烯系树脂；聚氯

乙烯系树脂；氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物；环氧树脂；聚碳酸酯树脂；聚苯硫醚树脂；（甲基）丙烯酸树脂；聚甲醛树脂；聚砜树脂；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物；芳香族乙烯基化合物与氰基化乙烯基化合物的共聚物等的树脂或含有这些的组合物（合成树脂类）；丁二烯-丙烯腈橡胶、氯丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丙烯腈橡胶等各种合成橡胶；铁、铝、铜等各种金属类等。

复合成形体是以薄膜、片材等层压体为代表的，但可以呈管材、型材、及其它任意立体形状。

在使用本发明的氯乙烯系聚合物组合物得到的层压体中，层数、各层厚度、形状、构造等没有特别限制，可以根据层压体的用途等适当调整。

虽然没有任何限定，但作为使用本发明的氯乙烯系聚合物组合物得到的层压体，可以列举例如本发明的氯乙烯系聚合物组合物 1 层与其它材料 1 层层压的 2 层构造体，在其它材料的 2 个表面层（表里面层）之间存在着一层本发明的氯乙烯系聚合物组合物作为中间层的 3 层构造体，在 1 层其它材料的表里面上各层压 1 层本发明的氯乙烯系聚合物组合物的 3 层构造体，本发明的氯乙烯系聚合物组合物层与其它 1 种或 2 种以上材料层交互层压 4 层以上的多层构造体等。

因此，在层压体有 2 个以上其它材料层的情况下，构成各该层的其它材料既可以是相同的、也可以是互异的。进而，在层压体有 2 个以上本发明的氯乙烯系聚合物组合物层的情况下，构成各该层的氯乙烯系聚合物组合物既可以是相同的也可以是互异的。

复合成形体的制造方法，只要是通过熔融粘合来制造复合成形体的方法，可以是任何一种方法，但可以列举例如嵌模注塑成形法、二色注塑成形法、core back 注塑成形法、夹芯注塑成形法、注压成形法等注塑成形方法；T 模头层压成形法、共挤塑成形法、挤出被覆法、异型挤塑法等挤塑成形方法；吹塑成形方法；压延成形方法；压塑成形方法；熔融浇铸方法等伴随熔融的成形方法。

在用上述成形方法中的嵌模注塑成形法来制造复合成形体的情况下，一般采用先将按预定形成和尺寸成形的其它材料配置（镶嵌）于金属模型内，在此使本发明的氯乙烯系聚合物组合物注塑成形，来制造包含本发明的氯乙烯系聚合物组合物部件和其它材料部件的复合成

形体的方法。在这种情况下，配置（镶嵌）于金属模型内的其它材料的成形方法没有特别限制。在配置（镶嵌）的其它材料是包含合成树脂或橡胶的材料的情况下，可以利用例如注塑成形、挤塑成形；压塑成形、浇铸成形等各种成形方法。此外，在配置（镶嵌）的其它材料是包含金属的材料的情况下，可以利用例如制造金属制品的惯常通用方法（铸造、压延、切断、机加工、研削加工等）。

进而，在用上述二色注塑成形法制造复合成形体的情况下，一般采用的是用 2 台以上的注塑装置，使其它材料在金属模型内注塑成形后通过金属模型的旋转或移动等交换金属模型腔体，在最初用注塑成形法成形的包含其它材料的部件与第 2 金属模型壁之间形成的空隙中使本发明的氯乙烯系聚合物组合物注塑成形，来制造复合成形体的方法。

在用所述 core back 注塑成形法制造复合成形体的情况下，一般采用的是用 1 台注塑成形机和 1 个金属模型，先使其它材料在金属模型内注塑成形而形成成形品（部件）之后，使该金属模型的腔体扩大，在此使本发明的氯乙烯系聚合物组合物注塑成形，来制造复合成形体的方法。

进而，在上述注塑成形方法中，也可以将材料的注塑顺序反过来，先在金属模型中注塑本发明的氯乙烯系聚合物组合物制作第 1 成形品（部件）、然后使其它材料（热塑性树脂等）注塑成形来制造复合形体。

在用所述挤塑成形法制造复合成形体的情况下，可以采用的是通过分割成内侧与外侧、上侧与下侧、或左侧与右侧等 2 个以上的金属模型（挤出模头部等），将本发明的氯乙烯系聚合物组合物和其它材料（热塑性树脂等）同时熔融挤出、粘合的方法等。进而，在其它材料不是热塑性材料的情况下，可以通过在其它材料的上部或周围，在熔融下挤出被覆本发明的氯乙烯系聚合物组合物来制造复合形体。

进而，在用例如压延成形方法来制造复合成形体的情况下，可以通过在呈熔融可塑化状态或固形状态的其它材料上、在熔融下压延加工被覆本发明的氯乙烯系聚合物组合物，来制造目标复合形体。

进而，在用例如压塑成形法制造复合成形体的情况下，可以通过在其它材料的配置下用本发明的氯乙烯系聚合物组合物进行熔融压

塑来制造复合成形体。

使用本发明的氯乙烯系聚合物组合物得到的复合成形体，因构成复合成形体的包含氯乙烯系聚合物组合物的部件的性质、以及包含其它材料的部件的材质或性质等而异，可以用于各种工业制品或部件等各种用途。作为其具体例，可以用于例如仪表板、中央板材、中央控制箱、门边封、支柱、辅助夹具、方向盘、气囊盖等汽车用内装部件；保护装置模塑件、保险杠等汽车外装部件；真空吸尘器减振器、电冰箱门挡、照像机把手、电动工具把手、遥控开关、办公自动化设备的各种键盘等家用电器部件；游泳护目镜等体育用品；各种盖；以密闭性、隔音性、防振性等为目的的各种带填料工业部件；软电缆电线被覆；食品用、医疗用、农业用包装用等各种薄膜；门挡、窗框、壁纸、装饰板等建材；带材、软管、细管、垫材、片材、无声齿轮等电器、电子部件；各种接头、阀门部件等。

实施例

以下用实施例具体地说明本发明，但本发明无论如何不限于这些实施例。

要说明的是，实施例和比较例中从氯乙烯系聚合物组合物得到的成形品的硬度、非粘着性、挠曲性和力学性能（屈服强度、屈服伸长率）以及从氯乙烯系聚合物组合物得到的层压体中的粘合强度是用以下方法测定或评价的。

（1）硬度

实施例或比较例中得到的氯乙烯系聚合物组合物使用压塑成形机〔神藤金属工业所（公司）制“压缩成形机 AYS-10”（商品名）〕在 150℃熔融 2 分钟之后，在 150℃、50kgf 荷重的条件下保持 30 秒钟，制造厚度约 2mm 的成形品（试片）。

用所得到的成形品（试片）2 枚重合，按照 JIS K-6301 测定成形品（试片）的肖尔 A 硬度。

（2）非粘着性

上述（1）制造的成形品（试片）50 枚不用脱模纸重叠成一件，放置 1 周后，用手逐一取下时，观察成形品间的粘着程度，按以下判定基准评价非粘着性。

非粘着性的判定基准

O: 不发生任何粘着(胶着), 可以容易且顺利地取出。

Δ: 发生粘着(胶着), 加力时可以取出。

×: 牢固粘着(胶着), 即使加力也不可能取出。

(3) 挠曲性

上述(1)制造的成形品(试片)在 25℃放置 2 日后, 以 180 度角折曲, 用肉眼观察其折曲部分, 按照以下判定基准评价此时的状态。要说明的是, 白化现象对应于发生界面剥离。

挠曲性判定基准

◎: 无变化, 挠曲性良好。

O: 可见到挠曲部有若干白化现象。

×: 可见到挠曲部有颇多白化现象。

(4) 力学性能(屈服强度和屈服伸长率)

上述(1)制造的成形品(试片)在 25℃放置 2 日后, 冲压成哑铃 3 号形, 按照 JIS K-7311, 使用岛津制作所(公司)制“Autograph 测定装置 IS-500 D”(商品名), 在室温下以拉伸速度 300mm/min 测定屈服强度和屈服伸长率。

(5) 层压体中的粘合强度

实施例或比较例得到的氯乙烯系聚合物组合物在与以下所示硬质聚氯乙烯系树脂组合物(PVC-C)的成形品(厚度 2mm)重合的状态下, 使用压塑成形机〔神藤金属工业所(公司)制“压缩成形机 AYS-10”(商品名)〕在 170℃熔融 2 分钟后在 170℃、50kgf 荷重的条件下压粘 30 秒钟, 制造层压体。

从以上得到的层压体切出试片(尺寸 1cm×8cm), 使用岛津制作所(公司)制“Autograph 测定装置 IS-500 D”(商品名), 在室温下以拉伸速度 300mm/min 的条件下进行 180 度剥离试验, 求出实施例或比较例得到的氯乙烯系聚合物组合物层与硬质聚氯乙烯系树脂组合物层的界面粘合强度。

要说明的是, 测定 2 层间的界面粘合强度时, 在层间粘合极其牢固、无法将各层剥离、因而不进行粘合强度测定的情况下, 评价为“不能剥离”。而在所述层间粘合非常薄弱、用手就可以容易地剥离的情况下, 评价为“剥离”。

(6) 非渗移性

在上述 (1) 制造的成形品 (试片) 与硬质聚氯乙烯系树脂组合物的成形品 (厚度 2mm) 重合的状态下, 在 70℃、0.5kgf 荷重的条件下放置 24 小时。将两者分离后, 用目视法观察硬质聚氯乙烯系树脂组合物的成形品表面上有无渗移物。无渗移痕迹者评价为“O”, 有渗移痕迹者评价为“×”。

与实施例和比较例中使用的聚合物和化合物有关的缩略号显示如下:

〔氯乙烯系聚合物〕

PVC: 聚合度 1000 的聚氯乙烯〔信越化学工业公司制, TK 1000 (商品名)〕

〔硬质聚氯乙烯系树脂组合物〕

PVC-C: 包含聚合度 1000 的聚氯乙烯 100 重量份、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物〔MBS 树脂, 三菱 Rayon 公司制“Metablen C-303A” (商品名)〕15 份、有机锡系稳定剂〔共同药品公司制“KS-1000” (商品名)〕2 份和润滑剂〔Clariant (Japan) 公司制“Wax OP” (商品名)〕1.5 份的硬质聚氯乙烯系树脂组合物。

〔乙烯- α -烯烃共聚物〕

POE-A: 乙烯-1-辛烯共聚物〔DuPont Dow Elastomer 公司制“ENGAGE EG8200” (商品名); 乙烯单元/1-辛烯单元 = 92/8 (摩尔比), 熔体流动速率 (MFR; 190℃, 2.16kg 荷重) 4.2g/10min, 肖尔 A 硬度 75, 密度 0.870g/cm³, 门尼粘度 12.1 ML₁₊₄ (100℃)〕

POE-B: 乙烯-1-辛烯共聚物〔DuPont Dow Elastomer 公司制“ENGAGE EG8842” (商品名); 乙烯单元/1-辛烯单元 = 83/17 (摩尔比), 熔体流动速率 (MFR; 190℃, 2.16kg 荷重) 1.0g/10min, 肖尔 A 硬度 51, 密度 0.857g/cm³, 门尼粘度 37.2 ML₁₊₄ (100℃)〕

POE-C: 乙烯-1-辛烯共聚物〔DuPont Dow Elastomer 公司制“ENGAGE EG8100” (商品名); 乙烯单元/1-辛烯单元 = 93/7 (摩尔比), 熔体流动速率 (MFR; 190℃, 2.16kg 荷重) 1.0g/10min, 肖尔 A 硬度 75, 密度 0.870g/cm³, 门尼粘度 35.6 ML₁₊₄ (100℃)〕

〔含有官能基的嵌段共聚物〕

F-SEEPS:

有聚苯乙烯嵌段-聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构、分子的一个末端有羟基的三嵌段共聚物加氢产物〔数均分子量 50,000；苯乙烯含有量 30%；聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段中的加氢率 98%；异戊二烯与丁二烯的比率 50/50(摩尔比)；聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段中 1, 2-结合和 3, 4-结合的合计量为 8mol%；每 1 分子的平均羟基数为 0.9 个；是按照特开平 10-139963 号公报的参考例 1 记载的方法以苯乙烯、异戊二烯和丁二烯为原料制造的〕

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

F-HVSIS:

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

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

乙烯嵌段型结构的三嵌段共聚物的加氢产物，苯乙烯含有量 25wt%，数均分子量 80,000，聚异戊二烯嵌段中的加氢率 85%，聚异戊二烯嵌段中 1,4-结合量为 45mol%，1,2-结合和 3,4-结合的合计量为 55mol%〕〔HVSIS-OH/HVSIS = 8/2（摩尔比）〕。

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

〔芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物〕

SEPS：有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的三嵌段共聚物的加氢产物〔KURARAY 公司制“Septon 2002”（商品名）〕

SEEPS-2：有聚苯乙烯嵌段-聚（异戊二烯/丁二烯）嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的三嵌段共聚物加氢产物〔KURARAY 公司制“Septon 4033”（商品名）〕

〔石蜡系油〕

PL：石蜡系工艺油〔出光兴产公司制“Diana Process Oil PW-380”（商品名），动态粘度 381.6 cst（40℃），流动点 -15℃，闪点 300℃〕

〔热塑性聚氨酯〕

TPU：由从 3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸生成的聚酯二醇（数均分子量 3500）、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和 1,4-丁二醇构成的聚氨酯（氮原子含有率 1.9wt%；按照特开昭 47-34494 号公报的实施例 2 记载的方法制造）

〔高分子多醇〕

POH-1：使 3-甲基-1,5-戊二醇与己二酸反应制造的、每 1 分子的羟基数为 2.00、数均分子量为 3,500 的聚酯二醇〔KURARAY 公司制“Kuraray Polyol P-3500”（商品名）〕

〔链增长剂〕

BD：1,4-丁二醇

〔有机二异氰酸酯化合物〕

MDI：4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯

〔氨基化反应催化剂〕

CAT: 二丁基锡二乙酸盐

此外, 作为嵌段共聚物 (b), 使用以下参考例得到的产物 (PU/SEEPS)。

参考例 1

将上述 TPU 100 重量份和 F-SEEPS 100 重量份预混, 所得到的混合物用同轴方向旋转的双螺杆挤塑机 [Ø 30mm、L/D = 36; Plastic 工业研究所制 “BT-30” (商品名)] 在机筒温度 220℃ 和螺杆转速 150 rpm 的条件下熔融混练, 所得到的反应混合物 (熔体) 以线材状连续地挤出到水中, 然后用切粒机切断, 得到粒料。所得到的粒料在 80℃ 除湿干燥 4 小时, 得到嵌段共聚物组合物 A (PU-SEEPS Compound A)。

嵌段共聚物组合物 A (PU-SEEPS Compound A) 用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯, 然后用环己烷提取、除去未反应的 SEEPS-OH 和 SEEPS-1, 将残留的固形物干燥, 得到嵌段共聚物。用 ¹H-NMR 分析的结果表明, 所得到的嵌段共聚物是包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚 (异戊二烯/丁二烯) 嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段 [加成聚合系嵌段 (I)] 和从聚 (己二酸 3-甲基-1, 5-戊二醇酯) 单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段 [聚氨酯嵌段 (II)] 的嵌段共聚物 (以下将这种嵌段共聚物简称为 PU/SEEPS)。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 SEEPS-OH 和 SEEPS-1 的重量, 当以 PU/SEEPS 为 100 重量份时, 是聚氨酯为 82.5 重量份、SEEPS-OH 为 55 重量份、SEEPS-1 为 12.5 重量份。

要说明的是, PU/SEEPS 中的加成聚合系嵌段 (I) 具有与 SEEPS-1 同样的结构。

实施例 1

将 PU/SEEPS 进料到小型混练机 [东洋精机制作所 (公司) 制 “Labo Plastomill 20R200” (商品名)] 中, 在氮气氛围下于 140℃ 熔融之

后，按表 1 中所示比例添加 PVC，在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟，制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品（试片）和层压体，并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。结果列于表 1 中。

比较例 1 和 2

按照以下表 1 中所示配合比例，将 F-SEEPS 或 SEPS 进料到小型混练机〔东洋精机制作所（公司）制“Labo Plastomill 20R200”（商品名）〕中，在氮气氛围下于 140℃熔融之后，按表 1 中所示比例添加 PVC，在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟，制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品（试片）和层压体，并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。结果列于表 1 中。

实施例 2

将参考例 1 得到的嵌段共聚物组合物 A（PU-SEEPS Compound A）进料到小型混练机〔东洋精机制作所（公司）制“Labo Plastomill 20R200”（商品名）〕中，在氮气氛围下于 140℃熔融之后，按表 1 中所示比例添加 PVC，在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟，制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品（试片）和层压体，并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。结果列于表 1 中。

表 1

	实施例		比较例	
	1	2	1	2
组成 (重量份)				
PVC	60	50	50	50
PU/SEEPS	40			
PU - SEEPS Compound A		50		
F - SEEPS			50	
SEPS				50
成形品的物性				
硬度 (肖尔 A)	94	93	93	94
非粘着性	O	O	O	O
挠曲性	◎	◎	O	O
力学性能				
屈服强度 (kgf/cm ²)	150 ¹⁾	125 ¹⁾	70	64
屈服伸长率 (%)	150 ¹⁾	150 ¹⁾	67	70
非渗移性	O	O	O	O
层压构造体中的粘合强度				
粘合强度 (kgf/cm)	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离

注：

1) 由于在到达屈服点之前试片断裂，因而表示断裂时的强度（断裂强度）和伸长率（断裂伸长率）。

实施例 3~5

按照以下表 2 中所示配合比例，将 POE - A 或 POE - B 和 PU/SEEPS 预混，所得到的混合物进料到小型混练机〔东洋精机制作所（公司）制“Labo Plastomill 20R200”（商品名）〕中，在氮气氛围下于 140℃ 熔融之后，按表 2 中所示比例添加 PVC，在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟，制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品（试片）和层压体，并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。

结果列于表 2 中。

比较例 3 和 4

将 POE-A 或 POE-B 进料到小型混练机〔东洋精机制作所（公司）制“Labo Plastomill 20R200”（商品名）〕中，在氮气氛围下于 140℃熔融之后，按表 2 中所示比例添加 PVC，在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟，制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品（试片）和层压体，并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。结果列于表 2 中。

实施例 6 和 7

将参考例 1 得到的嵌段共聚物组合物 A（PU-SEEPS Compound A）和 POE-A 或 POE-C 按照表 2 中所示比例预混，所得到的混合物进料到小型混练机〔东洋精机制作所（公司）制“Labo Plastomill 20R200”（商品名）〕中，在氮气氛围下于 140℃熔融之后，按表 2 中所示比例添加 PVC，在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟，制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品（试片）和层压体，并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。结果列于表 2 中。

表 2

	实 施 例							比 较 例	
	3	4	5	6	7	3	4		
组 成 (重量份)									
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
POE - A	100	100	45	100	100	100	100	100	100
POE - B									
POE - C					100				
PU/SEEPS	20	35	20						
PU - SEEPS Compound A				50	50				
成形品的物性									
硬度 (肖尔 A)	89	85	92	88	90	90	90	78	78
非粘着性	○	○	○	○	○	○	○	△	△
挠曲性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
力学性能									
屈服强度 (kgf/cm ²)	47	42	80	48	60	37	21	33	33
屈服伸长率 (%)	150	100	100	125	150	33	33	33	33
非渗移性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
层压体中的粘合强度	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	不能剥离	剥离	剥离
粘合强度 (kgf/cm)									

实施例 8 和 9

按照以下表 3 中所示配合比例, 将 SEEPS-2、PL 和 PU/SEEPS 预混, 所得到的混合物进料到小型混练机〔东洋精机制作所(公司)制“Labo Plastomill 20R200”(商品名)〕中, 在氮气氛围下于 140℃熔融之后, 按表 3 中所示比例添加 PVC, 在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟, 制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品(试片)和层压体, 并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。结果列于表 3 中。

比较例 5

按照以下表 3 中所示配合比例, 将 SEEPS-2 和 PL 预混, 所得到的混合物进料到小型混练机〔东洋精机制作所(公司)制“Labo Plastomill 20R200”(商品名)〕中, 在氮气氛围下于 140℃熔融之后, 按表 3 中所示比例添加 PVC, 在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟, 制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品(试片)和层压体, 并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。结果列于表 3 中。

实施例 10

将参考例 1 得到的嵌段共聚物组合物 A (PU-SEEPS Compound A)、SEEPS-2 和 PL 按照表 3 中所示比例预混, 所得到的混合物进料到小型混练机〔东洋精机制作所(公司)制“Labo Plastomill 20R200”(商品名)〕中, 在氮气氛围下于 140℃熔融之后, 按表 3 中所示比例添加 PVC, 在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟, 制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物按照上述方法制造成形品(试片)和层压体, 并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度。结果列于表 3 中。

表 3

	实施例			比较例
	8	9	10	5
组成 (重量份)				
PVC	100	100	100	100
SEEPS - 2	33	50	33	50
PL	33	50	33	50
PU/SEEPS PU - SEEPS Compound A	17	50	17	
成形品的物性				
硬度 (肖尔 A)	82	71	81	71
非粘着性	O	O	O	Δ
挠曲性	◎	◎	◎	×
力学性能				
屈服强度 (kgf/cm ²)	37	32 ¹⁾	38	18 ¹⁾
屈服伸长率 (%)	150	200 ¹⁾	150	250 ¹⁾
非渗移性	O	O	O	O
层压体中的粘合强度				
粘合强度 (kgf/cm)	不能剥离	不能剥离	不能剥离	剥离

注：

1) 由于在到达屈服点之前试片断裂，因而表示断裂时的强度（断裂强度）和伸长率（断裂伸长率）。

实施例 11

将含有二丁基锡二乙酸盐（氨基化反应催化剂）15ppm 的高分子多醇（POH-1）、链增长剂（BD）和有机二异氰酸酯化合物（MDI）以 POH-1 : BD : MDI 的摩尔比为 1.0 : 2.0 : 3.0（氮原子含有率为 1.9wt %）且这些的合计供给量能达到 100g/min 的方式连续地供给到以同轴方向旋转的双螺杆挤塑机（ $\varnothing 30\text{mm}$ ， $L/D = 36$ ；加热区分为前部、中部、后部 3 个区域）的加热区前部，以 260℃ 的连续熔融聚合实施聚氨酯形成反应。将含有官能基的嵌段共聚物（F-SEEPS）以 100g/min 的速率连续供给上述双螺杆挤塑机的加热区中部，与上述聚氨酯形成反

应产生的反应混合物反应。所得到的熔体以线材状连续地挤出到水中，然后用切粒机切断，得到粒料。所得到的粒料在 80℃ 除湿干燥 4 小时，得到嵌段共聚物组合物 B (PU-SEEPS Compound B)。

取嵌段共聚物组合物 B (PU-SEEPS Compound B) 一部分，用二甲基甲酰胺提取、除去组合物中的聚氨酯，然后用环己烷提取、除去未反应的 SEEPS-OH 和 SEEPS-1，将残留的固形物干燥，得到嵌段共聚物 B。用 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果表明，嵌段共聚物 B 是包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段(I)〕和从聚(己二酸 3-甲基-1, 5-戊二醇酯)单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段(II)〕的嵌段共聚物。要说明的是，环己烷提取物用 GPC 分析的结果表明含有一种包含有聚苯乙烯嵌段-加氢聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型结构的聚合物嵌段〔加成聚合系嵌段(I)〕2 个、从聚(己二酸 3-甲基-1, 5-戊二醇酯)单元、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯单元和 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段〔聚氨酯嵌段(II)〕的三嵌段共聚物。

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 SEEPS-OH 和 SEEPS-1 的重量，当以上述二嵌段共聚物为 100 重量份时，是聚氨酯为 183 重量份、SEEPS-OH 为 0 重量份、SEEPS-1 为 22 重量份、所述三嵌段共聚物为 130 重量份。

上述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段(I)具有与 SEEPS-1 同样的结构。进而，所述二嵌段共聚物的数均分子量是 85,000、三嵌段共聚物的数均分子量是 102,000。

将 PVC 100 重量份和上述得到的嵌段共聚物组合物 B (PU-SEEPS Compound B) 100 重量份进料到小型混练机〔东洋精机制作所(公司)制“Labo Plastomill 20R200”(商品名)〕中，在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速为 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟，制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物，按照上述方法制造成形品(试片)和层压体，并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度，结果列于表 4 中。

实施例 12

将含有二丁基锡二乙酸盐（氨基化反应催化剂）15ppm 的高分子多醇（POH-1）、链增长剂（BD）和有机二异氰酸酯化合物（MDI）以 POH-1:BD:MDI 的摩尔比为 1.0:2.0:3.0（氮原子含有率为 1.9wt%）且这些的合计供给量能达到 100g/min 的方式连续地供给到以同轴方向旋转的双螺杆挤塑机（ $\varnothing 30\text{mm}$, $L/D = 36$ ；加热区分为前部、中部、后部 3 个区域）的加热区前部，以 260℃ 的连续熔融聚合实施聚氨酯形成反应。将含有官能基的嵌段共聚物（F-HVSIS）以 100g/min 的速率连续供给上述双螺杆挤塑机的加热区中部，与上述聚氨酯形成反应产生的反应混合物反应。所得到的熔体以线材状连续地挤出到水中，然后用切粒机切断，得到粒料。所得到的粒料在 80℃ 除湿干燥 4 小时，得到嵌段共聚物组合物 C（PU-HVSIS Compound C）。

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

用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯和用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH 和 HVSIS 的重量，当以所述二嵌段共聚物为 100 重量份时，是聚氨酯为 182 重量份、HVSIS-OH 为 0 重量份、HVSIS 为 45 重量份、所述三嵌段共聚物为 127 重量份。

所述二嵌段共聚物和三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段（I）具有与 HVSIS 同样的结构。进而，所述二嵌段共聚物的数均分子量是 155,000、三嵌段共聚物的数均分子量是 165,000。

将 PVC 100 重量份和上述得到的嵌段共聚物组合物 C (PU-HVSIS Compound C) 100 重量份进料到小型混练机〔东洋精机制作所(公司)制“Labo Plastomill 20R200”(商品名)〕中,在氮气氛围下、于 140℃、搅拌机转速为 40 rpm 的条件下熔融混练 5 分钟,制造了氯乙烯系聚合物组合物。

用所得到的氯乙烯系聚合物组合物,按照上述方法制造成形品(试片)和层压体,并按照上述方法测定各种物性和层压体中的粘合强度,结果列于表 4 中。

表 4

	实施例	
	11	12
组成(重量份)		
PVC	100	100
PU-SEEPS Compound B	100	
PU-HVSIS Compound C		100
成形品的物性		
硬度(肖尔 A)	93	93
非粘着性	O	O
挠曲性	◎	◎
力学性能		
屈服强度(kgf/cm ²)	123 ¹⁾	96
屈服伸长率(%)	150 ¹⁾	180
非渗透性	O	O
层压体中的粘合强度		
粘合强度(kgf/cm)	不能剥离	不能剥离

注:

1) 由于在到达屈服点以前试片断裂,因而表示断裂时的强度(断裂强度)和伸长率(断裂伸长率)。

从以上表 1~4 的结果可以看出,本发明的氯乙烯系聚合物组合物是非粘着性且操作性优异的。此外,本发明的氯乙烯系聚合物组合物

不仅给出力学性能优异的成形品，而且与其它材料的粘合强度也是极高的。

产业上利用的可能性

按照本发明，可以提供非粘着性、操作性优异的、同时有良好的柔软性和力学性能、而且对其它材料的熔融粘合性良好、且作为增塑剂起作用的成分无渗移性的氯乙烯系聚合物组合物。

本发明的氯乙烯系热塑性聚合物组合物可以用于各种成形品的制造、通过与其它材料的复合化的层压构造体的制造等广泛用途。