

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03816333.0

[51] Int. Cl.

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C08J 9/06 (2006.01)

B32B 5/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1302071C

[51] Int. Cl. (续)

B32B 27/28 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

[22] 申请日 2003.7.4 [21] 申请号 03816333.0

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 9 [33] JP [31] 199846/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/008505 2003.7.4

[87] 国际公布 WO2004/005403 日 2004.1.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.10

[73] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 斋藤秀和

[56] 参考文献

JP11 - 323073A 1999.11.26

JP52 - 150464 1977.12.14

JP6 - 65467 1994.3.8

JP10 - 292103A 1998.11.4

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 52 页

[54] 发明名称

热塑性聚合物组合物

[57] 摘要

本发明提供一种热塑性聚合物组合物, 该组合物包含嵌段共聚物和(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物, 所述嵌段共聚物是用聚氨酯成分将包含芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭二烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物和/或其加氢物进行主链延长而得到的。本发明的热塑性聚合物组合物, 在非粘性、熔融成形性、与其他树脂层叠时的熔融粘合性等方面优异, 而且具有适合发泡体制造的熔融特性。本发明的热塑性聚合物组合物, 在包括发泡体在内的各种成形体的制造上被优选使用。

1. 一种热塑性聚合物组合物, 其包含: (i) 数均分子量为 100,000 以上的 (甲基) 丙烯酸烷基酯系聚合物 I; 以及 (ii) 具有加成聚合系嵌段 A 和聚氨酯嵌段 B 的嵌段共聚物 II, 所述加成聚合系嵌段 A 由具有芳香族乙烯基系聚合物嵌段 a-1 和共轭二烯化合物系聚合物嵌段 b-1 的嵌段共聚物或其加氢物衍生的嵌段构成, 其中, I 的重量: II 的重量 = 60: 40-0.1: 99.9。

2. 如权利要求 1 所述的热塑性聚合物组合物, 还含有热塑性聚氨酯 III。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的热塑性聚合物组合物, 还含有具有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段 a-2 和共轭二烯系聚合物嵌段 b-2 的嵌段共聚物或其加氢物 IV。

4. 如权利要求 3 所述的热塑性聚合物组合物, 还含有石蜡系油 V。

5. 如权利要求 4 所述的热塑性聚合物组合物, 还含有热分解型发泡剂 VI。

6. 一种成形品, 包含权利要求 1-5 的任 1 项所述的热塑性聚合物组合物。

7. 如权利要求 6 所述的成形品, 其特征是, 它是发泡体。

8. 一种复合成形体, 包含含有权利要求 1-5 的任 1 项所述的热塑性聚合物组合物的构件、和包含其他材料的构件。

9. 一种复合成形体, 包含含有权利要求 1-5 的任 1 项所述的热塑性聚合物组合物、具有泡沫结构的构件, 和包含其他材料的构件。

10. 一种发泡体的制造方法, 包括: 使用权利要求 5 所述的热塑性聚合物组合物, 进行熔融挤出发泡成形。

11. 一种复合成形体的制造方法, 包括: 将包含权利要求 1-5 的任 1 项所述的热塑性聚合物组合物的发泡体与其他材料复合化。

12. 一种复合成形体的制造方法, 包括: 通过加热使具有包含权利要求 5 所述的热塑性聚合物组合物的未发泡的构件和包含其他材料的构件的复合成形体发泡。

13. 一种复合成形体的制造方法, 包括: 使用权利要求 5 所述的热塑性聚合物组合物和其他材料进行共挤出发泡成形。

14.一种叠层体,在纤维质基材的表面具有包含权利要求 1-5 的任 1 项所述的热塑性聚合物组合物的发泡体,在该发泡体之上具有包含热塑性弹性体的无孔层。

15.如权利要求 14 所述的叠层体,在该无孔层的表面存在着凹凸图案和/或镜面图案。

16.如权利要求 14 所述的叠层体的制造方法,包括:将权利要求 5 所述的热塑性聚合物组合物熔融挤出发泡成形为膜状,趁着具有流动性按压、粘合在纤维质基材的表面,由此在纤维质基材的表面形成发泡体,然后,将热塑性弹性体熔融挤出成形为膜状,趁着具有流动性按压、粘合在该发泡体的表面,由此在该发泡体的表面形成无孔层。

17.如权利要求 15 所述的叠层体的制造方法,包括:将权利要求 5 所述的热塑性聚合物组合物熔融挤出发泡成形为膜状,趁着具有流动性按压、粘合在纤维质基材的表面,由此在纤维质基材的表面形成发泡体,然后,将热塑性弹性体熔融挤出成形为膜状,趁着具有流动性按压、粘合在该发泡体的表面,由此在该发泡体的表面形成无孔层,与此同时,趁着该无孔层具有流动性,将该无孔层的表面模压,形成凹凸图案和/或镜面图案。

热塑性聚合物组合物

技术领域

本发明涉及一种热塑性聚合物组合物，包括一种嵌段共聚物和（甲基）丙烯酸烷基酯共聚物，所述嵌段共聚物是用聚氨酯成分将包括芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭二烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物和/或其加氢物进行主链延长而得到的。

背景技术

具有苯乙烯系聚合物嵌段和共轭二烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物（以下有时叫做“苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物”）及其加氢物，通过加热塑化·熔融，从而可容易地进行成形加工，而且，由于在常温有弹性且柔软性和力学特性的平衡优异，因此作为所说的热塑性弹性体的1种近年在各种领域被广泛利用。

特开昭52-150464号公报中记载了对苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物或其加氢物掺混了有特定物性的热塑性树脂的组合物，该公报中公开了：该组合物特别适合作为导电体及钎焊用金属丝的绝缘体，以及作为上述热塑性树脂的1种使用热塑性聚氨酯。可是，由于苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物或其加氢物和热塑性聚氨酯相容性差，因此两聚合物的特性未得到充分发挥，得不到有用的组合物。

另外，过去就提出了各种各样的以提高苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物或其加氢物的热熔合性为目的的技术，作为那样的现有技术，知道了向苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物或其加氢物配合了热塑性聚氨酯的热熔合性组合物（参看特开平6-65467号公报、特开平6-107898号公报及特开平8-72204号公报）。可是，使用该热熔合性组合物的场合，根据与其层合的材料种类等，存在有时得不到充分的粘合强度，或粘合强度没有持续性等的问题。而且，该热熔合性组合物不能说苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物或其加氢物与热塑性聚氨酯的相容性充分良好，例如通过复层注塑成形等得到的叠层成形品，易发生层间剥离和粘合力不匀等问题。

出于提高苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物或其加氢物与热塑性聚氨

酯的相溶性、提高含有两聚合物的组合物的熔融粘合性等目的，提出了在热塑性聚氨酯中掺混了用羧酸或其衍生物基、羟基等改性的苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物或其加氢物的组合物（参看特开昭 63-99257 号公报及特开平 3-234755 号公报）。进一步地，还提出了在上述的组合物中，出于改良加工时的热稳定性的目的配合了磷系化合物或酚系化合物的组合物（参看特开平 7-126474 号公报）。可是，还得不到可充分满足的结果，在非粘合性、熔融成形性（熔融喷出稳定性等）、与其他树脂层合时的熔融粘合性等点上不充分。

作为可解决这样的问题的组合物，在美国专利第 6106952 号说明书中提出了含有下述物质的组合物：（1）芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系嵌段共聚物或其加氢物、（2）具有包含芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系嵌段共聚物或其加氢物的加成聚合系嵌段（a）和聚氨酯嵌段（b）的嵌段共聚物、（3）热塑性聚氨酯以及（4）石蜡系油。

另外，包含芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系嵌段共聚物或其加氢物与热塑性聚氨酯的组合物，还配合分子量为 20 万以上的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物及热分解型发泡剂，通过挤出发泡成形（本文中有时也称为挤压发泡成形）等可制成发泡体（参看特开平 10-292103 号公报）。并且认为，具有采用这样的方法得到的发泡体的层的叠层体作为人造皮革等是有用的。

发明内容

近年，以苯乙烯·共轭二烯嵌段共聚物为首的各种弹性体的利用范围不断扩大，与之相伴，要求得到更高性能的组合物的。本发明是考虑这样的要求而完成的，其课题是重新提供在与其他树脂层合时的熔融粘合性等点上优异的热塑性聚合物组合物。

本发明人在关于上述美国专利第 6106952 号说明书所记载的组合物进行研讨的过程中，发现：作为组合物的构成成分之一（成分（2））已经公知的嵌段共聚物即使是其单独，也可成为非粘合性、熔融成形性、与其他树脂的熔融粘合性等优异的物质。并且发现，通过配合该嵌段共聚物和丙烯酸系聚合物，得到具有优异的物性的热塑性聚合物组合物，进一步研讨的结果以至于完成了本发明。

即，本发明提供一种热塑性聚合物组合物，其包含：（i）数均分子量为 100,000 以上的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（I），以

及(ii)具有加成聚合系嵌段(A)和聚氨酯嵌段(B)的嵌段共聚物(II),所述加成聚合系嵌段(A)包含具有芳香族乙烯基系聚合物嵌段和共轭二烯化合物系聚合物嵌段(b-1)的嵌段共聚物或其加氢物,其中,[(I)的重量]:[(II)的重量]=60:40-0.1:99.9。

具体实施方式

在本发明中使用的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I),数均分子量为100,000以上是必要的。通过使用这样的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I),可得到非粘合性和熔融成形性等优异的热塑性聚合物组合物。从得到给出具有良好外观的成形体的热塑性聚合物组合物的角度出发,(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)的数均分子量优选为5,000,000以下。

(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)最优选是主要包括数均分子量为100,000以上、优选为150,000以上、更优选为200,000以上、进一步优选为300,000以上,且形成(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)的酯的烷基的碳数为1-10的丙烯酸烷基酯和/或甲基丙烯酸烷基酯。

作为构成在本发明中使用的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)的(甲基)丙烯酸烷基酯的优选例子,可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸2-乙基己酯等丙烯酸烷基酯;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯等甲基丙烯酸烷基酯等。

(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物可由上述的(甲基)丙烯酸烷基酯的1种或2种以上形成。在其中优选使用主要包括甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯的共聚物。

另外,(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)也可以由上述的(甲基)丙烯酸烷基酯和根据需要的少量(一般为25摩尔%以下)的其他共聚性不饱和单体构成。作为那样的共聚性不饱和单体,例如列举出乙烯、丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈等。

在本发明中使用的嵌段共聚物(II),是具有加成聚合系嵌段(A)和聚氨酯嵌段(B)的嵌段共聚物,所述加成聚合系嵌段(A)包含

具有芳香族乙烯基系聚合物嵌段 (a-1) 和共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1) 的嵌段共聚物或其加氢物。

嵌段共聚物 (II) 中的加成聚合系嵌段 (A) 和聚氨酯嵌段 (B) 的结合形态不特别限制, 可以是直链状、支链状、辐射状、或者这些形态组合了的结合形态的任意形态, 但优选直链状的结合形态。

嵌段共聚物 (II) 的结构, 当用 α 表示上述的加成聚合系嵌段 (A)、用 β 表示聚氨酯嵌段 (B) 时, 可采取式: α - β 、 α - β - α 、 β - α - β 等各种的形态, 但优选是 α - β 型的二嵌段型结构。当使用二嵌段型的嵌段共聚物 (II) 时, 可得到非粘合性、柔软性、熔融成形性等更优异的热塑性聚合物组合物。

另外, 嵌段共聚物 (II) 含有 2 个以上加成聚合系嵌段 (A) 时, 加成聚合系嵌段 (A) 既可以是相互相同内容的嵌段, 也可以是不同内容的嵌段。另外, 嵌段共聚物 (II) 含有 2 个以上的聚氨酯嵌段 (B) 时, 聚氨酯嵌段 (B) 既可以是相互相同内容的嵌段, 也可以是不同内容的嵌段。例如, 用 α - β - α 表示的三嵌段结构中的 2 个 α [加成聚合系嵌段 (A)]、或者用 β - α - β 表示的三嵌段结构中的 2 个 β [聚氨酯嵌段 (B)], 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。

另外, 嵌段共聚物 (II) 中的、加成聚合系嵌段 (A) 与聚氨酯嵌段 (B) 的重量比例, 优选为加成聚合系嵌段 (A)/聚氨酯嵌段 (B)=5/95-95/5 的范围内, 更优选为加成聚合系嵌段 (A)/聚氨酯嵌段 (B)=10/90-90/10 的范围内, 进一步优选为加成聚合系嵌段 (A)/聚氨酯嵌段 (B)=20/80-80/20 的范围内, 特别优选为加成聚合系嵌段 (A)/聚氨酯嵌段 (B)=30/70-70/30 的范围内。

作为构成加成聚合系嵌段 (A) 中的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段 (a-1) 的芳香族乙烯基化合物, 例如可列举出苯乙烯、 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-(苄基丁基) 苯乙烯、1-乙烯基萘、乙烯基蒽、茚、乙酰萘、单氟苯乙烯、二氟苯乙烯、单氯苯乙烯、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 (a-1) 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 (a-1) 优选主要包含从苯乙烯和/或 α -甲基苯乙烯衍生的结构单元的聚合物嵌段。

芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段 (a-1) 在含有包含芳香族乙烯基化合物的结构单元的同时，也可以根据需要含有少量包含其他共聚性单体的结构单元。包含其他共聚性单体的结构单元的含量，基于芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段重量优选为 30 重量%以下，更优选为 10 重量%以下。作为其他共聚性单体，例如可列举出 1-丁烯、戊烯、己烯、丁二烯、2-甲基-1, 3-丁二烯（异戊二烯）、甲基乙烯基醚等。

另外，作为构成加成聚合系嵌段 (A) 中的共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1) 的共轭二烯化合物，例如可列举出 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。共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1) 既可以含有 1 种共轭二烯系化合物，也可以含有 2 种以上的共轭二烯系化合物。共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1) 含有来源于 2 种以上的共轭二烯系化合物的结构单元的场所，它们的结合形态既可以是无规、锥形、部分嵌段状的任意形态，还可以它们混合存在。

加成聚合系嵌段 (A) 中的共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1)，可以未被加氢，也可以部分被加氢，或者也可以全部被加氢。作为共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1) 的加氢率，从耐热性、耐候性及耐光性的观点考虑，优选是 50 摩尔%以上，更优选是 60 摩尔%以上，进一步优选是 80 摩尔%以上。

特别是在得到柔软性、力学性能及熔融成形性等优异的热塑性聚合物组合物的场合，加成聚合系嵌段 (A) 中的共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1)，优选是选自可以加氢的异戊二烯聚合物嵌段、可以加氢的丁二烯聚合物嵌段及可以加氢的异戊二烯与丁二烯的共聚物嵌段的至少 1 种聚合物嵌段。

此外，在得到熔融成形性（熔融喷出稳定性）更加优异的热塑性聚合物组合物的场合，嵌段共聚物 (II) 中的共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1)，优选是 1, 2-键及 3, 4-键的合计比例为 30 摩尔%以上、优

选为 40 摩尔%以上的、可以加氢的异戊二烯聚合物嵌段或者可以加氢的异戊二烯与丁二烯的共聚物嵌段。另外，在共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1) 为 1, 2-键的比例为 60 摩尔%以上、优选为 80 摩尔%以上的、可以加氢的丁二烯聚合物嵌段的场合，也能够得到熔融成形性（熔融喷出稳定性）更加优异的热塑性聚合物组合物。

加成聚合系嵌段 (A) 中的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段 (a-1) 与共轭二烯系聚合物嵌段 (b-1) 的结合形态不特别限制，可以是直链状、支链状、辐射状、或者这些形态组合了的结合形态的任意形态，但优选直链状的结合形态。

加成聚合系嵌段 (A) 由上述的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段（以下有时用 X 表示）及共轭二烯系聚合物嵌段（以下有时用 Y 表示）构成，但作为其结构，可列举出用式： $(X-Y)_m-X$ 、 $(X-Y)_n$ 、 $Y-(X-Y)_p$ （式中 m、n 及 p 分别表示 1 以上的整数）等表示的嵌段共聚物的形态。在这些形态之中，在得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等优异的热塑性聚合物组合物的场合，加成聚合系嵌段 (A) 优选是 2 个以上的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段与 1 个以上的共轭二烯系聚合物嵌段直链状结合了的嵌段共聚物的形态，更优选是用 X-Y-X 表示的三嵌段共聚物的形态。

加成聚合系嵌段 (A) 含有 2 个以上芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段 X 的场合，芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段既可以是相互相同内容的聚合物嵌段，也可以是不同的内容的聚合物嵌段。另外，加成聚合系嵌段 (A) 含有 2 个以上的共轭二烯系聚合物嵌段 Y 的场合，共轭二烯系聚合物嵌段既可以是相互相同内容的聚合物嵌段，也可以是不同的内容的聚合物嵌段。例如用 X-Y-X 表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、或者用 Y-X-Y 表示的三嵌段结构中的 2 个共轭二烯系聚合物嵌段 Y，构成它们的芳香族乙烯基化合物或者共轭二烯化合物的种类、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。

加成聚合系嵌段 (A) 中的由芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含量，相对于构成加成聚合系嵌段 (A) 的全部结构单元优选为 5-90 重量%。当使用含有由芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含量在上述范围内的加成聚合系嵌段 (A) 的嵌段共聚物 (II) 时，

能够得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等优异的热塑性聚合物组合物。加成聚合系嵌段(A)中的由芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含量,相对于构成加成聚合系嵌段(A)的全部结构单元更优选为10-90重量%,进一步优选为20-80重量%。

加成聚合系嵌段(A)中的、芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段(a-1)及共轭二烯系聚合物嵌段(b-1)的数均分子量不特别限制,但在加氢前的状态下,优选芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段(a-1)的数均分子量在2,500-75,000的范围内,共轭二烯系聚合物嵌段(b-1)的数均分子量在10,000-150,000的范围内。当使用含有由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(a-1)或者共轭二烯系聚合物嵌段(b-1)构成的加成聚合系嵌段(A)的嵌段共聚物(II)时,能够得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等优异的热塑性聚合物组合物。

另外,加成聚合系嵌段(A)的整体的数均分子量,在加氢前的状态下,优选为15,000-300,000的范围内。当使用含有这样的数均分子量的加成聚合系嵌段(A)的嵌段共聚物(II)时,能够得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等种种特性优异的热塑性聚合物组合物。加成聚合系嵌段(A)的数均分子量更优选为20,000-100,000的范围内。

嵌段共聚物(II)中的聚氨酯嵌段(B),是由高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物构成的嵌段。

作为构成聚氨酯嵌段(B)的高分子多元醇,例如可列举出聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、聚烯烃系多元醇、共轭二烯聚合物系多元醇、蓖麻油系多元醇、硅氧烷系多元醇、乙烯基聚合物系多元醇等。这些高分子多元醇既可以使用1种多元醇,也可以并用2种以上。作为高分子多元醇,在这些多元醇中,优选聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃系多元醇之中的1种或2种以上,更优选聚酯多元醇和/或聚醚多元醇。

上述聚酯多元醇,例如通过将多元醇成分和多羧酸成分直接供酯化反应或酯交换反应、或者将多元醇成分作为引发剂使内酯开环聚合而可制造。

作为用于制造聚酯多元醇的多元醇成分,列举出在制造聚酯时一

般所用的多元醇成分,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-癸二醇等碳数 2-15 的脂肪族二醇; 1, 4-环己二醇、环己二甲醇、环辛二甲醇等脂环式二醇; 1, 4-双(β-羟基乙氧基)苯等芳香族二醇; 三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、丙三醇、1, 2, 6-己烷三醇、季戊四醇、二丙三醇等的每 1 个分子的羟基数为 3 以上的多元醇等。在制造聚酯多元醇时, 这些多元醇成分既可以使用 1 种, 也可以并用 2 种以上。

在这些多元醇中, 在制造聚酯多元醇时, 作为多元醇成分优选使用 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-壬二醇等的作为侧链具有甲基的碳数 5-12 的脂肪族二醇。特别优选以用于聚酯多元醇的制造的全部多元醇成分的 30 摩尔%以上的比例使用这些作为侧链具有甲基的碳数 5-12 的脂肪族二醇, 更优选以全部多元醇成分的 50 摩尔%以上的比例使用。

另外, 作为用于制造聚酯多元醇的多羧酸成分, 可列举出在制造聚酯时一般所用的多羧酸成分、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, 7-二甲基癸二酸等碳数 4-12 的脂肪族二羧酸; 环己烷二羧酸、二聚酸、氢化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; 苯偏三酸、苯均四酸等 3 官能以上的多元羧酸; 它们的酯或它们的酸酐等的酯形成性衍生物等。这些多羧酸成分既可以使用 1 种, 也可以并用 2 种以上。在这些多羧酸成分之中, 作为多羧酸成分优选碳数 6-12 的脂肪族二羧酸、特别优选己二酸、壬二酸、癸二酸的 1 种或 2 种以上。

另外, 作为用于制造聚酯多元醇的上述内酯, 可列举出 ε-己内酯、β-甲基-δ-戊内酯等。

作为上述的聚醚多元醇, 例如可列举出开环聚合环状醚而得到的

聚(乙二醇)、聚(丙二醇)、聚(四亚甲基二醇)、聚(甲基四亚甲基二醇)等。作为聚醚多元醇,既可以使用1种,也可以并用2种以上。在这些聚醚多元醇中,优选聚(四亚甲基二醇)和/或聚(甲基四亚甲基二醇)。

作为上述的聚碳酸酯多元醇,例如可列举出通过多元醇成分与碳酸二烷基酯、碳酸亚烷基酯、碳酸二芳基酯等碳酸酯化合物的反应而得到的物质。

作为构成聚碳酸酯多元醇的多元醇成分,可使用作为聚酯多元醇的构成成分而例举的多元醇成分。另外,作为碳酸二烷基酯,例如可列举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等,作为碳酸亚烃酯,例如可列举出碳酸亚乙酯等,作为碳酸二芳基酯,例如可列举出碳酸二苯基酯等。

作为上述的聚酯聚碳酸酯多元醇,例如可列举出使多元醇成分、多羧酸成分及碳酸酯化合物同时反应而得到的物质、或者使预先合成的聚酯多元醇及聚碳酸酯多元醇与碳酸酯化合物反应而得到的物质、或者使预先合成的聚酯多元醇及聚碳酸酯多元醇与多元醇成分及多羧酸成分反应而得到的物质等等。

作为上述的共轭二烯聚合物系多元醇或者聚烯烃系多元醇,可列举出在聚合引发剂存在下采用活性聚合法等聚合丁二烯、异戊二烯等共轭二烯、或者共轭二烯和其他单体之后,使聚合活性末端与环氧化合物反应而得到的、聚异戊二烯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚(丁二烯/异戊二烯)多元醇、聚(丁二烯/丙烯腈)多元醇、聚(丁二烯/苯乙烯)多元醇、或者它们的加氢物等。共轭二烯聚合物系多元醇或者聚烯烃系多元醇,既可以使用1种,也可以并用2种以上。

这些高分子多元醇的数均分子量优选为500-10,000的范围内。通过使用具有包含这样的数均分子量的高分子多元醇的聚氨酯嵌段(B)的嵌段共聚物(II),能够切实地得到上述的非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等种种特性优异的热塑性聚合物组合物。高分子多元醇的数均分子量更优选为700-8,000的范围内,进一步优选为800-5,000的范围内。

本说明书所说的高分子多元醇的数均分子量是基于依据JIS K-1577测定的羟价而算出的数均分子量。

作为构成聚氨酯嵌段(B)的链增长剂,列举出历来用于聚氨酯制造的链增长剂,但优选分子中有2个以上可与异氰酸酯基反应的活性氢原子的分子量400以下的低分子化合物。

作为链增长剂,例如列举出乙二醇、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、1,3-丁二醇、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-双(β -羟基乙氧基)苯、1,4-环己二醇、双(β -羟基乙基)对苯二甲酸酯、亚二甲苯基二醇、1,4-环己二甲醇、1,4(或5)-环辛二甲醇、3(或4),8(或9)-二羟基甲基三环(5,2,1,0^{2,6})癸烷等二醇类;肼、乙二胺、丙二胺、亚二甲苯基二胺、异氟尔酮二胺、哌嗪及其衍生物、苯二胺、甲苯二胺、二甲苯基二胺、己二酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼等二胺类;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,在这些物质中,优选碳数2-12的脂肪族二醇,更优选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。

另外,作为链增长剂,当使用分子内有支链的数均分子量为100-400的脂肪族二醇时,得到在常温附近损耗系数值大、且在宽的温度范围保持大的损耗系数值的减振性能优异的热塑性聚合物组合物。作为这样的分子内有支链的脂肪族二醇,优选具有以甲基作为侧链的碳数5-12的脂肪族二醇。

另外,作为构成聚氨酯嵌段(B)的有机二异氰酸酯化合物,列举出历来在制造聚氨酯中使用的有机二异氰酸酯化合物、例如4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、二异氰酸甲苯酯、二异氰酸苯酯、二异氰酸二甲苯酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯;六甲撑二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、氢化二异氰酸二甲苯酯等脂肪族或脂环式二异氰酸酯等。有机二异氰酸酯化合物既可以使用1种,也可以并用2种以上。作为有机二异氰酸酯化合物,在这些化合物之中,优选4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。

关于聚氨酯嵌段(B)中的、上述高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的比例,来源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含量基于高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的合计重量,优选为1-6.5重量%的范围内。通过使用具有氮原子含量在这样的范围内的聚氨酯嵌段(B)的嵌段共聚物(II),能够得到上述的非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等种种特性更优异的热塑性聚合物组合物。来源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含量,基于高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的合计重量,更优选为1-6重量%的范围内,进一步优选为1.3-5.5重量%的范围内,特别优选为1.6-5重量%的范围内。

聚氨酯嵌段(B)的数均分子量优选为200-300,000的范围内。通过使用具有数均分子量在这样的范围内的聚氨酯嵌段(B)的嵌段共聚物(II),能够得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等种种特性更优异的热塑性聚合物组合物。聚氨酯嵌段(B)的数均分子量更优选为500-150,000的范围内,进一步优选为1000-100,000的范围内。

另外,聚氨酯嵌段(B)的硬度用与该嵌段对应的聚氨酯的JIS A硬度表现的场合,优选为30-99的范围内。通过使用具有这样硬度的聚氨酯嵌段(B)的嵌段共聚物(II),能够得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等种种特性更优异的热塑性聚合物组合物。与聚氨酯嵌段(B)对应的聚氨酯的JIS A硬度更优选为45-97的范围内,进一步优选为60-95的范围内。

嵌段共聚物(II),例如通过在具有与加成聚合系嵌段(A)对应的结构、且具有能与形成聚氨酯嵌段(B)的成分(有机二异氰酸酯化合物、链增长剂、高分子多元醇等)反应的官能团的嵌段共聚物、即含有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段(a-1)和共轭二烯系聚合物嵌段(b-1)、具有能与形成聚氨酯嵌段(B)的成分反应的官能团的嵌段共聚物或其加氢物(以下有时简称为含官能团嵌段共聚物)的存在下,进行聚氨酯形成反应,在含官能团嵌段共聚物的主链上形成聚氨酯嵌段(B),从而可制造。另外,嵌段共聚物(II),还能通过使含官能团嵌段共聚物和与聚氨酯嵌段(B)对应的聚氨酯反应而制造。

作为含官能团嵌段共聚物具有的、能与形成聚氨酯嵌段(B)的成分反应的官能团,例如作为能与高分子多元醇和/或链增长剂反应的基团,列举出羧基、酸酐基、硫代羧基、异氰酸酯基等;另外,作为能与有机二异氰酸酯化合物反应的基团,列举出羟基、氨基、巯基、羧基、酸酐基、硫代羧基、异氰酸酯基等。含官能团嵌段共聚物也可以含有这些官能团2种以上。

作为含官能团嵌段共聚物具有的官能团,优选能与有机二异氰酸酯化合物反应的官能团,在制造嵌段共聚物(II)时,从可进行均匀的聚氨酯形成反应的角度出发更优选羟基。

另外,含官能团嵌段共聚物中的、能与形成聚氨酯嵌段(B)的成分反应的官能团,优选位于该含官能团嵌段共聚物的末端。当使用末端具有这样的官能团的含官能团嵌段共聚物时,在制造嵌段共聚物(II)时,该官能团参与由聚氨酯形成反应引起的主链延长。当使用这样得到的嵌段共聚物(II)时,能够切实得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等种种特性优异的热塑性聚合物组合物。

含官能团嵌段共聚物中的、能与形成聚氨酯嵌段(B)的成分反应的官能团数,优选每1分子的含官能团嵌段共聚物平均为0.6以上,更优选为0.7以上,进一步优选在0.7-1的范围内。

含官能团嵌段共聚物的制造方法毫无限制,例如可采用阴离子聚合和阳离子聚合等的离子聚合法、单点聚合(single site polymerization)法、自由基聚合法等制造。采用阴离子聚合法制造の場合,例如使用烷基锂化合物等作为聚合引发剂,在正己烷和环己烷等惰性有机溶剂中使芳香族乙烯基化合物、共轭二烯化合物依次聚合,在达到所要求的分子结构和分子量的时刻,使之加成环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯等具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)、甲基戊内酯等的内酯化合物等,接着通过添加醇类、羧酸类、水等含活性氢化合物使聚合停止,从而能够制造。然后,也可以通过将得到的嵌段共聚物在优选正己烷、环己烷等的惰性有机溶剂中在包含烷基铝化合物和钴、镍等的齐格勒催化剂等的加氢反应催化剂的存在下,在反应温度20-150℃、氢压力1-150kg/cm²的条件下加氢,制成加氢物。另外,

也可以根据要求采用马来酸酐等将加氢前或加氢后的嵌段共聚物改性。

含官能团嵌段共聚物也取决于其制造工序,但可包含具有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭二烯系聚合物嵌段、不具有上述官能团的嵌段共聚物和/或其加氢物。

作为含官能团嵌段共聚物,也能使用市场销售的该种物质。

含官能团嵌段共聚物的数均分子量优选为 15,000-300,000 的范围内,更优选为 20,000-100,000 的范围内。含官能团嵌段共聚物的数均分子量,是采用凝胶渗透色谱法(GPC)经标准聚苯乙烯换算而测定的值。

另外,含官能团嵌段共聚物在 230℃、2.16kg 载荷下测定的熔体流动速率(MFR)优选是 0.01-100g/10 分的范围内。通过使用具有这样的熔体流动速率的含官能团嵌段共聚物,能够得到非粘合性、熔融成形性等物性优异的热塑性聚合物组合物。含官能团嵌段共聚物在 230℃、2.16kg 载荷下测定的熔体流动速率(MFR)更优选是 0.05-80g/10 分的范围内。含官能团嵌段共聚物的熔体流动速率是依据 ASTM D-1238 测定的值。

聚氨酯嵌段(B)或与该聚氨酯嵌段对应的聚氨酯,利用通常的聚氨酯形成反应,用上述的高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物形成。

在形成聚氨酯嵌段(B)或与该聚氨酯嵌段对应的聚氨酯时,优选相对于高分子多元醇及链增长剂具有的活性氢原子 1 摩尔,以有机二异氰酸酯化合物具有的二异氰酸酯基达到 0.9-1.3 摩尔的比例使用各成分。当使用具有以上述比例使用高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物而得到的聚氨酯嵌段(B)的嵌段共聚物(II)时,能够得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等种种特性更优异的热塑性聚合物组合物。

另外,在形成聚氨酯嵌段(B)或与该聚氨酯嵌段对应的聚氨酯时,优选来源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含量,基于高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的合计重量,以达到 1-6.5 重量%的范围内的比例使用各成分。当使用具有以上述比例使用高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物而得到的聚氨酯

嵌段(B)的嵌段共聚物(II)时,能够得到非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等种种特性更优异的热塑性聚合物组合物。来源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含量,基于高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的合计重量,更优选为1-6重量%的范围内,进一步优选为1.3-5.5重量%的范围内,特别优选为1.6-5重量%的范围内。

作为嵌段共聚物(II)的制造方法,下述方法的任1方法是简便的,为优选,所述方法是:①使含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物反应的方法、或者②使高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应物与含官能团嵌段共聚物反应的方法。

②方法中的反应物既可以是高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应混合物,也可以是按照常规方法后处理该反应混合物而得到的物质。另外,如果是用高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物形成的物质,则作为上述反应物还能使用作为市场销售品而能得到的聚氨酯。高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应物,除了含有由它们形成的聚氨酯以外,根据各成分的用量、反应率、其他反应条件等,有时还含有未反应的高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物,在那种情况下,由高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物形成的聚氨酯与含官能团嵌段共聚物的官能团的反应、以及高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物与含官能团嵌段共聚物的官能团的反应进行。

采用上述①方法制造嵌段共聚物(II)的场合,含官能团嵌段共聚物、与高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的比例优选为[含官能团嵌段共聚物重量]:[高分子多元醇重量+链增长剂重量+有机二异氰酸酯化合物重量]=5:95-95:5的范围内,更优选该重量比为10:90-90:10的范围内,进一步优选为20:80-80:20的范围内,特别优选为30:70-70:30的范围内。

另外,采用上述②方法制造嵌段共聚物(II)的场合,高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应物与含官能团嵌段共聚物的比例,优选为[含官能团嵌段共聚物重量]:[高分子多元醇、

链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应物的重量]=5: 95-95: 5 的范围内, 更优选该重量比为 10: 90-90: 10 的范围内, 进一步优选为 20: 80-80: 20 的范围内, 特别优选为 30: 70-70: 30 的范围内。

在制造嵌段共聚物(II)时, 也可以使用氨基甲酸乙酯化反应催化剂。作为这样的氨基甲酸乙酯化反应催化剂, 列举出二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、双(3-巯基丙酸乙氧基丁基)二丁基锡盐等有机锡系化合物; 钛酸; 钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、聚羟基钛硬脂酸质、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'-四甲基六亚甲基二胺、三乙胺、N, N-二甲基氨基乙醇等的叔胺系化合物等。

氨基甲酸乙酯化反应催化剂的用量, 基于含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的合计重量、或者高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应物与含官能团嵌段共聚物的合计重量, 优选为 0.1ppm-0.2 重量%的范围内, 更优选为 0.5ppm-0.02 重量%的范围内, 进一步优选为 1ppm-0.01 重量%的范围内。

在制造嵌段共聚物(II)时, 氨基甲酸乙酯化反应催化剂, 能使之在含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇、链增长剂、有机二异氰酸酯化合物、或者高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应物之中的 1 者或 2 者以上中含有, 但优选使之在 1 者以上中含有。

另外, 在制造嵌段共聚物(II)时, 使用氨基甲酸乙酯化反应催化剂的场合, 优选对得到的嵌段共聚物(II)添加氨基甲酸乙酯化反应催化失活剂。作为氨基甲酸乙酯化反应催化失活剂, 例如列举出月桂基磷酸酯、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、三(2-乙基己基)磷酸酯、双(十八烷基)季戊四醇二磷酸酯、苯基磷酸二乙酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯等的磷系化合物; 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮、2-(2'-羟基-3', 5'-叔丁基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3, 5-双(α , α -二甲基苄基)苯基]-2H-苯并三唑、4,4'-辛基-2, 2'-双酚等的酚系化合物, 但优选磷系化合物。

氨基甲酸乙酯化反应催化失活剂的用量,基于含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的合计重量、或者高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应物与含官能团嵌段共聚物的合计重量,优选为 1ppm-2 重量%的范围内,更优选为 5ppm-0.2 重量%的范围内,进一步优选为 10ppm-0.1 重量%的范围内。

嵌段共聚物(II)的制造,能够利用公知的聚氨酯形成反应技术实施,也可以用预聚物法及一次法(one-shot process)的任何方法实施。

嵌段共聚物(II)优选基本上不存在溶剂的条件下制造,优选通过使用单螺杆挤压机、双螺杆挤压机、捏和机、班伯里混炼机等熔融混炼装置的熔融混炼来制造。混炼条件可相应于使用的原料种类、装置的种类等适宜选择,一般优选在 180-260℃的温度进行 1-15 分钟左右。

作为可采用的聚氨酯形成反应的具体例,可列举出以下的[1]-[8]方法。

[1]混合含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇及链增长剂,例如在 40-100℃下加热,在得到的混合物中,以该混合物中的活性氢原子和异氰酸酯基的摩尔比优选达到 1: 0.9-1.3 的量添加有机二异氰酸酯化合物,短时间搅拌后,例如在 80-200℃下加热的方法。

[2] 以活性氢原子和异氰酸酯基的摩尔比优选达到 1: 0.9-1.3 的量混合含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物,例如一边在 180-260℃的高温使之反应一边混炼的方法。

[3]向多螺杆型挤压机等挤压机连续地供给高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物,例如在 90-260℃下加热,以反应体系中的活性氢原子和异氰酸酯基的摩尔比优选达到 1: 0.9-1.3 的量连续地供给含官能团嵌段共聚物,例如在 180-260℃的高温连续熔融聚合的方法。

[4]向多螺杆型挤压机等挤压机,以活性氢原子和异氰酸酯基的摩尔比优选达到 1: 0.9-1.3 的量连续地供给含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物,例如在 180-260℃

的高温连续熔融聚合的方法。

[5]向多螺杆型挤压机等挤压机连续地供给高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物，例如在 90-260℃下加热，在形成聚氨酯之后，混合含官能团嵌段共聚物，例如在 180-260℃的高温连续熔融聚合的方法。

[6] 例如在 180-260℃的高温一边使高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物反应一边混炼，在形成热塑性聚氨酯之后，混合含官能团嵌段共聚物，例如在 180-260℃的高温一边使之反应一边混炼的方法。

[7] 向多螺杆型挤压机等挤压机连续地供给含官能团嵌段共聚物及聚氨酯（市场销售品等），例如在 180-260℃的高温使之反应的方法。

[8] 以活性氢原子和异氰酸酯基的摩尔比优选达到 1: 0.9-1.3 的量向有机溶剂中加入含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物，在有机溶剂中进行氨基甲酸乙酯化反应的方法。

采用上述手法使含官能团嵌段共聚物、高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物、或者高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的反应物与含官能团嵌段共聚物反应而得到的聚合物组合物（以下简称为嵌段共聚物组合物），除了含有嵌段共聚物（II）以外，有时还含有未反应的含官能团嵌段共聚物、未反应的高分子多元醇、未反应的链增长剂及未反应的有机二异氰酸酯化合物，它们的含量根据反应使用的原料的比例、反应温度等反应条件而变化。

另外，嵌段共聚物组合物有时含有由高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物形成的聚氨酯。此外，虽也取决于含官能团嵌段共聚物的制造工序，但上述的嵌段共聚物组合物可包含具有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭二烯系聚合物嵌段、不具有官能团的嵌段共聚物（这是与加成聚合系嵌段（A）相当的聚合物）。

嵌段共聚物（II）例如可通过下述过程取得：将制成丸粒等形状的上述嵌段共聚物组合物根据需要粉碎成适当的大小后，用二甲基甲酰胺等聚氨酯的良溶剂处理，去除由高分子多元醇、链增长剂及

有机二异氰酸酯化合物形成、不与含官能团嵌段共聚物反应的聚氨酯（在嵌段共聚物组合物中存在的场合），接着，用环己烷等含官能团嵌段共聚物的良溶剂处理，提取·去除未反应的含官能团嵌段共聚物及相当于加成聚合系嵌段（A）的聚合物（在嵌段共聚物组合物中存在的场合），干燥残留的固形物，从而取得。

在本发明中，只要不损害发明的主旨，也可以将上述的嵌段共聚物组合物原封不动地用于热塑性聚合物组合物的制造。

本发明的热塑性聚合物组合物，将上述的（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（I）和嵌段共聚物（II）的重量分别记为 W_a 、 W_b 时，以达到下述式（1）的比例含有这些成分。

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

嵌段共聚物（II）的比例少于用上述式（1）表示的范围时，热塑性聚合物组合物的非粘合性、柔软性、力学性能及熔融成形性等特性受到损害。另一方面，嵌段共聚物（II）的比例多于用上述式（1）表示的范围时，得到熔融成形性良好的热塑性聚合物组合物变得困难。

（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（I）和嵌段共聚物（II）的重量比优选为 $75/25 \leq W_b/W_a \leq 99.5/0.5$ 的范围内，更优选为 $80/20 \leq W_b/W_a \leq 99/1$ 的范围内。

本发明的热塑性聚合物组合物能够含有热塑性聚氨酯（III）。含有热塑性聚氨酯（III）的时候，本发明的热塑性聚合物组合物会成为非粘合性、柔软性及熔融成形性等性能更加提高了的组合物。

作为热塑性聚氨酯（III），不限于在制造嵌段共聚物（II）时生成的聚氨酯，如果是由上述的高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物形成的聚氨酯就能够使用。热塑性聚氨酯（III）中的、来源于有机二异氰酸酯化合物的氮原子含量，基于高分子多元醇、链增长剂及有机二异氰酸酯化合物的合计重量，优选为 1-6.5 重量%的范围内，更优选为 1-6 重量%的范围内，进一步优选为 1.3-5.5 重量%的范围内，特别优选为 1.6-5 重量%的范围内。

另外，热塑性聚氨酯（III）的数均分子量优选为 200-300,000 的范围内，更优选为 500-150,000 的范围内，进一步优选为 1,000-100,000 的范围内。此外，热塑性聚氨酯（III）的硬度用 JIS A 硬度表现的

时候, 优选为 30-99 的范围内, 更优选为 45-97 的范围内, 进一步优选为 60-95 的范围内。

热塑性聚氨酯 (III) 的含量, 相对于 (甲基) 丙烯酸烷基酯系聚合物 (I) 和嵌段共聚物 (II) 的合计 100 重量份, 优选为 1-1000 重量份, 更优选为 1-750 重量份的范围内, 进一步优选为 1-500 重量份的范围内。

另外, 本发明的热塑性聚合物组合物, 能够含有具有芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段 (a-2) 和共轭二烯系聚合物嵌段 (b-2) 的嵌段共聚物或其加氢物 (IV) [以下有时简称为芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (IV)]。含有芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (IV) 的场合, 本发明的热塑性聚合物组合物, 会成为非粘合性、柔软性及熔融成形性等性能更加提高了的组合物。

作为芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (IV), 并不限定于来源于在制造嵌段共聚物 (II) 时使用的含官能团嵌段共聚物的共聚物, 能够使用包含上述的芳香族乙烯基化合物、共轭二烯化合物、其他共聚性单体的共聚物。

在芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (IV) 中, 由芳香族乙烯基化合物衍生的结构单元的含量相对于全部结构单元优选为 5-90 重量%, 更优选为 10-90 重量%, 进一步优选为 20-80 重量%。另外, 在芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (IV) 中, 芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段 (a-2) 和共轭二烯系聚合物嵌段 (b-2) 的数均分子量并不被特别限制, 优选在加氢前的状态下芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段 (a-2) 的数均分子量为 2,500-100,000 的范围内, 共轭二烯系聚合物嵌段 (b-2) 的数均分子量为 10,000-250,000 的范围内。芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (IV) 整体的数均分子量在加氢前的状态下优选为 15,000-500,000 的范围内, 更优选为 20,000-300,000 的范围内。上述数均分子量是采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 经标准聚苯乙烯换算而测定的值。

在芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (IV) 中, 共轭二烯系聚合物嵌段 (b-2) 可以未被加氢, 也可以部分被加氢, 或者也可以全部被加氢。作为共轭二烯系聚合物嵌段的加氢率, 从耐热性、耐候性及耐光性的观点考虑, 优选是 50 摩尔%以上, 更优选是 60 摩尔%

以上,进一步优选是80摩尔%以上。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)中的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段(a-2)和共轭二烯系聚合物嵌段(b-2)的结合形态不被特别限制,可以是直链状、支链状、辐射状、或者这些形态组合了的结合形态的任意形态,但优选是直链状的结合形态。另外,芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)优选是2个以上的芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段与1个以上的共轭二烯系聚合物嵌段直链状结合了的嵌段共聚物的形态,更优选是2个芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段与1个共轭二烯系聚合物嵌段直链状结合了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(IV)也可以在分子链末端或者分子链中具有羟基、羧基、酸酐基、环氧基、氨基、卤素原子、巯基等官能团。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)在230℃、2.16kg载荷下测定的熔体流动速率(MFR)优选是100g/10分以下,更优选是50g/10分以下,进一步优选是30g/10分以下。上述的熔体流动速率(MFR)是依据ASTM D-1238测定的值。

另外,芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)的JIS A硬度优选在30-95的范围内,更优选在40-90的范围内,进一步优选在50-85的范围内。上述的JIS A硬度是依据JIS K-6253测定的值。

芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)的含量,相对于(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)和嵌段共聚物(II)的合计100重量份,优选为1-1000重量份,更优选为1-750重量份的范围内,进一步优选为1-500重量份的范围内。

本发明的热塑性聚合物组合物,在不损害发明效果的范围内也可以根据需要含有石蜡系油(V)。

在本发明中使用的石蜡系油(V),使用含有石蜡成分(链状烃)60重量%以上的石蜡系油,但优选含有石蜡成分(链状烃)80重量%以上的石蜡系油。石蜡系油(V)也可以含有作为其他成分的具有苯环和萘环等芳香族环的成分。

石蜡系油(V)在40℃测定的动态粘度优选在20-800厘沲[cSt(mm^2/s)]的范围内。通过使用具有这样动态粘度的石蜡系油(V),

能够得到非粘合性、柔软性、熔融成形性等种种特性更加优异的热塑性聚合物组合物。石蜡系油(V)在40℃测定的动态粘度更优选在50-600厘沱[cSt(mm²/s)]的范围内。本发明书中所说的石蜡系油(V)的动态粘度是依据JIS K-2283测定的值。

石蜡系油(V)的流动点优选在-40至0℃的范围内。通过使用具有这样流动点的石蜡系油(V)，能够得到非粘合性、柔软性、熔融成形性等种种特性更加优异的热塑性聚合物组合物。石蜡系油(V)的流动点更优选在-30至0℃的范围内。本发明书中所说的石蜡系油(V)的流动点是依据JIS K-2269测定的值。

石蜡系油(V)的着火点优选在200-400℃的范围内。通过使用具有这样着火点的石蜡系油(V)，能够得到非粘合性、柔软性、熔融成形性等种种特性更加优异的热塑性聚合物组合物。石蜡系油(V)的着火点更优选在250-350℃的范围内。本发明书中所说的石蜡系油(V)的着火点是依据JIS K-2265测定的值。

本发明的热塑性聚合物组合物通过配合石蜡系油(V)，有时能够进一步提高非粘合性、柔软性及熔融成形性，通过与上述的芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)并用，能够制成没有石蜡系油(V)迁移的、柔软性非常优异的组合物。

石蜡系油(V)的含量，相对于(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)和嵌段共聚物(II)的合计100重量份，优选为1-1000重量份，更优选为1-750重量份的范围内，进一步优选为1-500重量份的范围内。

本发明的热塑性聚合物组合物，也可以根据要求含有上述的热塑性聚氨酯(III)、芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)及石蜡系油(V)。此时，将热塑性聚氨酯(III)的重量记为Wc、将芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)的重量记为Wd、将石蜡系油(V)的重量记为We时，也包括(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)的重量Wa、嵌段共聚物(II)的重量Wb在内，优选以满足以下关系式(2)-(5)的比例使用。

$$5/100 \leq Wb/Wd \leq 200/100 \quad (2)$$

$$10/100 \leq We/Wd \leq 300/100 \quad (3)$$

$$5/100 \leq Wc/Wd \leq 300/100 \quad (4)$$

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

(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)、嵌段共聚物(II)、热塑性聚氨酯(III)、石蜡系油(V)和芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物(IV)的重量比优选为 $2/100 \leq W_a / (W_b + W_c + W_d + W_e) \leq 18/100$ 的范围内,更优选为 $3/100 \leq W_a / (W_b + W_c + W_d + W_e) \leq 16/100$ 的范围内。

另外,本发明的热塑性聚合物组合物在不损害发明效果的范围内也可以根据需要含有热固型聚氨酯树脂;聚酰胺树脂;聚酯树脂;聚氯乙烯树脂;聚偏氯乙烯树脂;聚碳酸酯树脂;聚氧化丙烯树脂;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物酮化物;芳香族乙烯基化合物与氰化乙烯基化合物的共聚物;芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物及烯烃化合物的共聚物、苯乙烯聚合物、烯烃系聚合物等的树脂。

此外,本发明的热塑性聚合物组合物也能够根据需要配合硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸钡、硬脂酸镉、硬脂酸铅等金属皂;二盐基硫酸盐(dibasic sulfates)、二盐基硬脂酸铅、氢氧化钙、硅酸钙等无机稳定剂;增滑剂、颜料、耐冲击改良剂、加工辅助剂、结晶成核剂、补强剂、着色剂、阻燃剂、耐候性改良剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、耐水解性提高剂、防霉剂、抗菌剂、光稳定剂、防带电剂、硅油、抗粘连剂、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、二氧化硅、木粉等填充剂;各种偶联剂等的任意成分。

本发明的热塑性聚合物组合物,如果为可均匀地混合上述的构成成分的方法,则也可以用任何方法制造,但熔融混炼法简便故优选。

本发明的热塑性聚合物组合物,例如通过使用单螺杆挤压机、双螺杆挤压机、捏和机、混合辊、班伯里混炼机等熔融混炼装置通常在 120-220℃ 的温度将各构成成分熔融混炼约 30 秒-5 分钟左右而可制造。

在熔融混炼时,对各构成成分的配合顺序没有特别限制,既可以同时向熔融混炼装置供给(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)及嵌段共聚物(II)[或者上述的嵌段共聚物组合物]并混炼,也可以在正在通过熔融混炼制造嵌段共聚物(II)[或者上述的嵌段共聚物组合物]时添加(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I),进行熔融混炼。

另外，通过在（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（I）存在下进行上述嵌段共聚物（II）[或者上述的嵌段共聚物组合物]的制造，也能够制造本发明的热塑性聚合物组合物。

热塑性聚氨酯（III）、芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物（IV）、石蜡系油（V）、进而上述的任意成分，也可以在制备含有（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（I）及嵌段共聚物（II）[或者上述的嵌段共聚物组合物]的组合物时、或者制备后的任何阶段配合。在制备含有（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（I）及嵌段共聚物（II）的组合物时配合的场合，热塑性聚氨酯（III）、芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物（IV）、石蜡系油（V）、或者上述的任意成分，既可以与（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（I）及嵌段共聚物（II）[或者上述的嵌段共聚物组合物]分开地向熔融混炼装置供给并混炼，也可以在使之在（甲基）丙烯酸烷基酯系聚合物（I）及嵌段共聚物（II）[或者上述的嵌段共聚物组合物]的至少1种中含有的基础上向熔融混炼装置供给并混炼，优选在使之在嵌段共聚物（II）[或者上述的嵌段共聚物组合物]中含有的基础上向熔融混炼装置供给并混炼。

通过熔融混炼制备的熔融状态的组合物，既可以原封不动地用于成形，也能够暂且制成丸粒状，然后用于成形。

本发明的热塑性聚合物组合物，能够熔融成形、加热加工，采用挤压成形、注塑成形、加压成形、吹塑成形、研光成形、浇铸成形等任意的成形方法可顺利地制造种种成形品。本发明的热塑性聚合物组合物，由于为非粘合性，操作性及熔融成形性（熔融喷出稳定性）优异，因此能够顺利地且以显著高的产率在例如挤压机的种类和能力（喷出量）、生产条件、运行时间（连续运行性）等更宽的范围使用。而且，当使用本发明的热塑性聚合物组合物时，能够得到非粘合性、柔软性、力学性能等各种特性优异的成形品。

包含本发明的热塑性聚合物组合物的成形品，包含膜状、片状、管状、三维形状等任意的形状的物品。该成形品能够供汽车部件、家电部件、计算机部件、机械部件、衬垫、密封垫、软管等广泛的各种用途使用。

而且，本发明的热塑性聚合物组合物在熔融粘合性上极为优异，在熔融下能够与各种其他材料（例如合成树脂、橡胶、金属、木材、

陶瓷、纸、布帛等)牢固地粘接,因此能够特别有效地用于与其他材料的复合成形体(叠层体、复合结构体等)的制造。熔融粘接本发明的热塑性聚合物组合物的其他材料的种类不被特别限制,但本发明的热塑性聚合物组合物特别是对有极性的材料的熔融粘合性优异。

作为上述其他材料的具体例子,可列举出聚氨酯、聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醚、聚砜、丙烯腈/苯乙烯共聚物(AS树脂)、苯乙烯/马来酸酐共聚物(SMA树脂)、橡胶强化聚苯乙烯(HIPS树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物(MS树脂)、甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯共聚物(MBS树脂)、丙烯腈/苯乙烯/丁二烯系共聚物、氯乙烯系聚合物、偏氯乙烯系聚合物、氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、聚偏氯乙烯、酚树脂、环氧树脂等各种合成树脂;异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、丁二烯-苯乙烯橡胶、丁二烯-丙烯腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、氨基甲酸乙酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丙烯腈橡胶等各种合成橡胶;铁、铝、铜等金属和不锈钢、马口铁、白铁等各种合金等。

使用本发明的热塑性聚合物组合物制成的复合成形体,层数、各层的厚度、形状、结构等也不被特别限制,可相应于复合成形体的用途等确定。虽毫不被限定,但作为复合成形体,例如可列举出下述的复合成形体(叠层体):具有本发明的热塑性聚合物组合物1层和其他材料1层的复合成形体(叠层体);夹持其他材料在其两侧具有本发明的热塑性聚合物组合物层的复合成形体(叠层体);在2个其他材料层之间具有本发明的热塑性聚合物组合物层的复合成形体(叠层体);具有至少1层本发明的热塑性聚合物组合物层,且具有相同或不同的其他材料层2层以上的复合成形体(叠层体);等等。复合成形体具有包含其他材料的层2个以上的场合,构成各个层的其他材料可以相同或者也可以不同。另外,复合成形体具有包含本发明的热塑性聚合物组合物的层2个以上的场合,构成各个层的热塑性聚合物组合物既可以相同也可以不同。

包含本发明的热塑性聚合物组合物和其他材料的复合成形体的制法不被特别限制,如果是通过熔融粘合来制造复合成形体的方

法，则也可以采用任何的方法进行。其中，在制造复合成形体时，例如可采用嵌入式注塑成形法（insert injection molding）、双色注塑成形法、芯层反注塑成形法（core back injection molding）、夹层注塑成形法、注塑加压成形法等注塑成形方法；T模层压成形法、共挤压成形法、挤压被覆法等挤压成形法；吹塑成形法；研光成形法；加压成形法、熔融浇铸法等伴有熔融的成形法。

上述的成形法之中，嵌入式注塑成形法的场合，将预先形成为规定的形状和尺寸的其他材料嵌入（insert）到模具内，向那里注塑成形本发明的热塑性聚合物组合物，制造具有包含本发明的热塑性聚合物组合物的构件和包含其他材料的构件的复合成形体的方法一般被采用。在该情况下，嵌入在模具内的其他材料的形成方法不被特别限制。嵌入的其他材料是合成树脂或橡胶制品的场合，例如也可以是采用注塑成形、挤压成形和切断成其所规定的尺寸、加压成形、浇铸等任何方法制造的。另外，嵌入的其他材料是金属材料的场合，例如采用制造金属制品的历来通用的方法（铸造、轧制、切断、工作加工、磨削加工等）预先形成为所规定的形状和尺寸即可。

另外，采用上述的双色注塑成形法制造复合成形体的场合，使用二台以上的注塑装置向模具内注塑成形其他材料之后，通过模具的转动和移动等更换模具内腔，向在通过最初的注塑成形形成的包含其他材料的成形品与第2模具壁之间形成的空隙部注塑成形本发明的热塑性聚合物组合物，从而制造复合成形体的方法一般被采用。上述的芯层反注塑成形法的场合，使用1台注塑成形机和1个模具，向模具内最初注塑成形其他材料形成成形品之后，扩大该模具的内腔，向那里注塑成形本发明的热塑性聚合物组合物，从而制造复合成形体的方法一般被采用。

另外，在上述的注塑成形方法中，也可以使材料的注塑顺序反过来，向模具最初注塑本发明的热塑性聚合物组合物，制造第1成形品，接着，注塑成形其他材料（热塑性树脂等），从而制造复合成形体。

通过上述的挤压成形制造具有本发明的热塑性聚合物组合物层和其他热塑性材料层的复合成形体的场合，可采用这样的方法等：通过2层以上地分割成内侧和外侧、上侧和下侧、左侧和右侧的模

具（挤压模头部等），同时熔融挤压本发明的热塑性聚合物组合物和其他材料（热塑性树脂等）2层以上，并使之接合。另外，其他材料不是热塑性的场合，通过向其他材料的上面或周围在熔融下挤压被覆本发明的热塑性聚合物组合物，可制造复合成形体。此外，例如进行研光成形的场合，在处于熔融塑化状态或处于固形状态的其他材料上在熔融下研光加工本发明的热塑性聚合物组合物，使之被覆叠层，由此能够制造作为目的的复合成形体。另外，例如加压成形的场合，在其他材料的配置下使用本发明的热塑性聚合物组合物，进行熔融压制，由此能够制造复合成形体。

包含本发明的热塑性聚合物组合物和其他材料的复合成形体，可作为各种工业制品或部件使用。作为其具体例，可列举出仪表板、中央仪表板、中控台箱、门饰板、支柱、登车手柄等汽车和车辆用的各种内装饰构件；嵌条等汽车外装饰部件；电动工具手柄、冰箱门挡、相机手柄、吸尘器的缓冲器、遥控开关和按钮、OA设备的各种按键表面等家电部件；泳镜、水下相机罩等水下使用制品；各种罩部件；以密闭性、防水性、防音性、防震性为目的的各种带垫圈的工业部件；齿条·小齿轮罩（**rack&pinion boots**）、悬挂罩（**suspension boots**）、等速连接罩（**uniform velocity joint boots**）等汽车功能部件；卷曲软线电线被覆、传动带、软管、管、无声齿轮等电气·电子部件；体育用品；门、窗框材料等建筑用器材；各种接头；阀部件；医疗用石膏等等的各种制品。在包含本发明的热塑性聚合物组合物的层显现于复合成形体的至少1个表面的制品中，由于该热塑性聚合物组合物具有弹力和柔软性，显示接触时的柔软的良好感触，而且具有冲击吸收性（缓冲性），耐冲击性也优异，因此在安全方面也优异。

另外，发现本发明的热塑性聚合物组合物在制造发泡体上具有非常有利的熔融特性。当使用本发明的热塑性聚合物组合物时，能够简便且高效率地制造具有有泡沫结构的各种成形体或有泡沫结构的构件的复合成形体。以下本说明书中，也包括复合成形体中的有泡沫结构的构件在内称为发泡体。

在使用本发明的热塑性聚合物组合物制造发泡体时，作为发泡剂可使用热分解型发泡剂（化学发泡剂）和物理发泡剂（二氧化碳、

氮、氩等惰性气体或者包含惰性气体的发泡剂)的任何发泡剂,但优选使用热分解型发泡剂。

作为可在本发明中使用的热分解型发泡剂(VI),例如可列举出偶氮甲酰胺、4,4'-氧代双(苯磺酰基酰肼)、对甲苯磺酰基酰肼、偶氮双异丁二腈、偶氮二氨基苯、偶氮六氢苯并二腈、偶氮二羧酸钡、N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺、N,N'-二亚硝基-N,N'-二甲基对苯二甲酰胺、叔丁基氨基腈、对甲苯磺酰基丙酮脒等有机系热分解型发泡剂;碳酸氢钠、碳酸铵等无机系热分解型发泡剂等,这些发泡剂之中,可使用1种或2种以上。其中,从具有包含嵌段共聚物(II)及数均分子量为100,000以上的(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)的热塑性聚合物组合物的熔融温度以上的分解温度,操作性优异,气体发生量多,而且其分解行为适合热塑性聚合物组合物的熔融成形等等的方面考虑,本发明优选使用偶氮甲酰胺。另外,在上述热分解型发泡剂之中,例如偶氮甲酰胺、4,4'-氧代双(苯磺酰基酰肼)、对甲苯磺酰基酰肼、碳酸氢钠等有引起聚氨酯成分分子量降低的作用,另一方面,N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺等有促进聚氨酯成分交联的作用。因此,在并用引起聚氨酯成分分子量降低的发泡剂、和促进交联的发泡剂的场合,给聚氨酯成分带来适度的交联,抑制熔融粘度的降低变得可能,能够形成机械特性、物理特性、化学特性优异、发泡状态良好的发泡体。

热分解型发泡剂(VI)的添加量,可相应于作为目的的发泡体的发泡倍率(比重)、用途、发泡剂的气体发生量等进行调节,一般地相对于嵌段共聚物(II)和(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)的合计重量100重量份,优选为0.05-10重量份左右,更优选为0.1-5重量份左右,进一步优选为0.3-3重量份。

另外,在使用上述的热分解型发泡剂(VI)制造发泡体时,为了顺利进行发泡,得到具有更均匀而微细的气泡的发泡体,也可以并用发泡辅助剂。作为那种情况下的发泡辅助剂,能够使用针对各个热分解型发泡剂历来所使用的发泡辅助剂。例如,针对偶氮系发泡剂、碳酸氢钠、脒系发泡剂可使用金属羧酸盐、碳酸钙等金属碳酸盐,二氧化硅、氧化铝等金属氧化物,滑石等的矿物等发泡辅助剂,另外,例如针对N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺可使用尿素系化合

物和有机酸等的发泡辅助剂。

使用发泡辅助剂的场合,可相应于以制造为目的的发泡体的发泡倍率(比重)、用途、发泡剂的气体发生量等适宜调节其用量,通常相对于嵌段共聚物(II)和(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)的合计重量100重量份,优选为0.005-10重量份,更优选为0.01-5重量份,进一步优选为0.1-2重量份。另外,作为相对于热分解型发泡剂(VI)的使用比例,相对于热分解型发泡剂(VI)1重量份,优选发泡辅助剂为0.1-1重量份。

此外,在使用上述的热分解型发泡剂(VI)制造发泡体时,还能够使用其他添加剂、例如为了形成均匀而微细的气泡的气泡调节剂(无机微粉末等)、填充剂、补强材料、颜料、抗氧化剂、紫外线吸收剂、增塑剂、防带电剂、抗水解剂、增滑剂、阻燃剂等添加剂的1种或2种以上。

上述的热分解型发泡剂(VI)及根据需要使用的发泡辅助剂或其他添加剂,优选预先使之在本发明的热塑性聚合物组合物中含有。

在制备含有热分解型发泡剂(VI)及根据需要使用的发泡辅助剂或其他添加剂的本发明的热塑性聚合物组合物时,其制备方法不被特别限制,例如通过使用通常用于树脂材料混合的垂直型、或者水平型的混合机,以规定的比例预混合嵌段共聚物(II)、(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)、以及热分解型发泡剂(VI)、以及根据需要的发泡辅助剂或其他成分之后,使用单螺杆或双螺杆的挤压机、混合辊、班伯里混炼机等,以不连续式或连续式在加热下熔融混炼,从而能够制造。

本发明的热塑性聚合物组合物为热塑性,虽也取决于使用的嵌段共聚物(II)、以及(甲基)丙烯酸烷基酯系聚合物(I)的种类、或者它们的配合比例等,但一般通过在约150-250℃下的温度加热来熔融。并且,本发明的热塑性聚合物组合物显示出适合发泡的熔融特性。因此,当使用本发明的热塑性聚合物组合物进行熔融发泡成形时,能够顺利地制造大小一致的微细气泡整体上均匀地分布、而且机械特性、物理特性、外观等优异的发泡体。

作为使用本发明的热塑性聚合物组合物制造发泡体的方法,列举

出下述等等的方法：

①使用本发明的热塑性聚合物组合物，制造膜、片、纤维、管等各种成形体（未发泡），接着使之发泡的方法；

②使用本发明的热塑性聚合物组合物，同时进行成形和发泡，制造膜、片、纤维、管等各种成形体的方法；

③二次加工用上述的①方法得到的未发泡的各种成形体，同时使之发泡的方法；

④制造具有包含本发明的热塑性聚合物组合物的构件（未发泡）和包含其他材料的构件的复合成形体，接着使之发泡的方法；

⑤在使用本发明的热塑性聚合物组合物，由其他材料制造与构件复合化的复合成形体时，同时进行与其他材料的复合化和发泡的方法。

作为使用本发明的热塑性聚合物组合物制造各种成形体的方法，可进行上述的熔融成形、加热加工，能够利用挤压成形、注塑成形、加压成形、吹塑成形、研光成形、浇铸成形等任意的成形方法。

另外，作为使用本发明的热塑性聚合物组合物制造复合成形体的方法，能够采用上述的嵌入式注塑成形法、双色注塑成形法、芯层反注塑成形法（core back injection molding）、夹层注塑成形法、注塑加压成形法等注塑成形方法；T模层压成形法、共挤压成形法、挤压被覆法等挤压成形法；吹塑成形法；研光成形法；加压成形法、熔融浇铸法等伴有熔融的成形法。

制造包含本发明的热塑性聚合物组合物的发泡体的场合，在这样的成形法之中，当采用熔融挤压发泡成形时，不使用有机溶剂和氯化乙烯等环境污染物质就能够以良好的作业性产率良好地制造发泡体，故优选。

使用本发明的热塑性聚合物组合物与成形、加工同时地进行发泡的场合，在成形、加工的至少某个阶段采用热分解型发泡剂的分解温度以上的温度进行成形、加工即可。根据热分解型发泡剂的种类或并用的发泡辅助剂的种类等其温度也不同，但由于上述的热分解型发泡剂一般在约 100-250℃的范围分解，因此为使热分解型发泡剂分解从而制造发泡体，相应于使用的热分解型发泡剂或发泡辅助

剂的种类等, 优选采用 100-250℃或更高的温度使之加热发泡。

如以上那样得到的发泡体, 既可以原封不动地使用, 也能够与其他材料复合化而使用。作为其他材料, 可列举出包含天然纤维、合成纤维、半合成纤维、无机纤维等的梭织物、针织物、无纺布等布帛类; 纸; 包含塑料或橡胶的膜、片、板、具有其他形状的物体; 由金属构成的箔、片、板、具有其他形状的物体; 木材; 陶瓷等。在复合化发泡体和其他材料时, 可使用熔融粘合、加热压接、粘合剂粘合等任意的方法。

包含本发明的热塑性聚合物组合物的发泡体, 作为人造皮革、墙材料和地板材料等建筑材料、椅子等家具类和车辆的片材、车辆等的内装饰材料、鞋类、包类、袋类、衣服类、衣料杂货、手套、减震材料、绝热材料、缓冲材料、轻质带等, 能够有效地用于宽范围的用途。

在那样的发泡体之中, 包含本发明的热塑性聚合物组合物的发泡体与纤维质基材复合化的物体特别有用。另外, 包含本发明的热塑性聚合物组合物的发泡体, 也可以作为与纤维质基材复合化, 再在发泡体上面形成包含热塑性弹性体的无孔层的叠层体而使用。该叠层体复合地发挥纤维质基材的强韧性、发泡体的柔软性和适度的弹力性、无孔层的柔顺的质感和触感等的 3 层的性质, 具有与天然皮革极为近似的良好的质感、外观、触感等, 因此作为合成皮革或人造皮革是有用的。

以下说明具有纤维质基材、发泡体及无孔层的叠层体(以下有时将它称为“3 层结构叠层体”)。

纤维质基材如果是有适度的厚度和充实感, 且具有柔软的质感的片状纤维质基材则均可使用, 可使用历来在制造仿皮革的叠层体时使用的各种纤维质基材。虽不限定, 但作为纤维质基材, 例如可使用: 使用极细纤维或其束状纤维、特殊多孔纤维、普通的合成纤维、半合成纤维、天然纤维、无机纤维等形成的水刺无纺布片(**entangled nonwoven sheets**) 和编织物片等的纤维质片; 使上述的纤维质片含有聚氨酯等高分子材料的纤维质片; 在上述的任意的纤维质片表面进一步形成了高分子材料的多孔被覆层的纤维质片等。

在上述之中, 作为纤维质基材, 优选使用用极细纤维或极细纤维

束形成的纤维质片，从在那时得到的 3 层结构叠层体的质感等方面考虑，极细纤维的单纤维纤度优选为 0.5 旦尼尔以下，更优选为 0.1 旦尼尔以下。另外，由极细纤维束形成纤维质基材的场合，从得到的叠层体的质感等考虑，极细纤维束的合计旦尼尔数优选为 0.5-10 旦尼尔。另外，构成纤维质基材的极细纤维，从得到的叠层体的强度、触感、成本等方面考虑，优选由聚酯系纤维和/或尼龙系纤维形成。

特别是作为纤维质基材，当使用由上述的极细纤维束的无纺布形成、且使无纺布中含有高分子材料的纤维质片时，可得到具有与天然皮革更加近似的良好质感和触感等的叠层体，故优选。在该情况下作为使无纺布中含有的高分子材料，可列举出聚氨酯系聚合物、聚酰胺系聚合物、氯乙烯系聚合物、聚乙烯醇缩丁醛系聚合物、丙烯酸系聚合物、聚氨基酸系聚合物、聚硅氧烷（silicone）系聚合物等，这些聚合物可以单独使用，或者也可以并用 2 种以上。在它们之中，当使用含有聚氨酯系聚合物的纤维质片作为纤维质基材时，与层叠在纤维质基材上的发泡体（即由本发明的热塑性聚合物组合形成的发泡体）的亲合性高，纤维质基材与发泡体之间的粘合变得牢固，因此特别优选。由含浸了高分子材料的纤维质片构成的纤维质基材中的高分子材料的含量，基于含浸高分子材料前的纤维质片的重量，优选为约 10-70 重量%左右。

另外，为了提高纤维质基材与发泡体的粘合，也可以在纤维质基材表面形成含有与发泡体的亲合性高的聚合物的表面处理剂的被覆层，那时的被覆层的厚度优选为 5 μm 以下。

纤维质基材厚度可相应于得到的叠层体用途等确定，从层叠在纤维质基材上的发泡体、以及与无孔层厚度的平衡的方面考虑，纤维质基材的厚度优选为 0.3mm-3mm 左右，更优选为 0.5mm-2mm 左右。

另外，为了得到有柔软的质感、且有适度的排斥性和弹性的叠层体，纤维质基材的表观比重优选为 0.25-0.5g/cm³，更优选为 0.3-0.35g/cm³。当纤维质基材的表观比重过大时，易成为仿橡胶的质感，另一方面，当纤维质基材的表观比重过小时，将丧失排斥性和弹性的质感，仍然难以得到近似于天然皮革的质感。

设置在纤维质基材上的发泡体的厚度,可根据用途等选择,一般优选为 50-800 μm 左右,更优选为 50-600 μm 左右。另外,发泡体的发泡倍率[(发泡前的热塑性聚合物组合物比重)÷(发泡体的表观比重)]优选为约 1.5-4 倍。发泡体的发泡倍率在上述范围内时,有柔软性和适度的弹力性,在拉伸或弯曲叠层体时,表面未发生低品质的褶皱和凹凸纹理等,成为有高级感的仿皮革叠层体,而且纤维质基材与发泡体的粘合强度大,不发生层间剥离等。

另外,作为形成设置在发泡体上的无孔层的热塑性弹性体,如果是柔软性、弹性、耐磨性、机械强度、耐候性、抗水解性等优异、且与发泡体有亲合性的热塑性弹性体,则均可使用。作为形成无孔层的热塑性弹性体,例如可列举出:热塑性聚氨酯;将聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等结晶性芳香族聚酯作为硬段(hard segment),将玻璃转变温度低的脂肪族聚醚、脂肪族聚酯、脂肪族聚碳酸酯、脂肪族聚酯聚碳酸酯等作为软段(soft segment)的聚酯弹性体;将 6-尼龙、6,6-尼龙、12-尼龙等聚酰胺作为硬段,将脂肪族聚醚、脂肪族聚酯、脂肪族聚酯醚等作为软段的聚酰胺弹性体;将苯乙烯系聚合物作为硬段,将聚异戊二烯、聚丁二烯、氢化聚异戊二烯、氢化聚丁二烯等作为软段的苯乙烯系弹性体;硅氧烷系弹性体;氯化聚合物系弹性体;将聚丙烯作为硬段、将乙丙橡胶或部分交联乙丙橡胶等作为软段的聚烯烃系弹性体;将氟系树脂作为硬段、将氟系橡胶作为软段的氟系聚合物弹性体;1,2-丁二烯系聚合物弹性体;氨基甲酸乙酯/氯乙烯系弹性体;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸-丙烯酸钠三元共聚物等的乙烯系共聚物等,使用这些物质的 1 种或 2 种以上能够形成无孔层。

在上述的热塑性弹性体之中,无孔层优选由热塑性聚氨酯或热塑性聚氨酯与其他热塑性弹性体的混合物成形。该场合下,发泡体与无孔层间的粘合强度变大,不发生两层间的剥离等,可得到物性极为优异的叠层体。在由热塑性聚氨酯或热塑性聚氨酯与其他热塑性弹性体的混合物成形无孔层时,作为形成无孔层的热塑性聚氨酯,可使用种种的热塑性聚氨酯。一般地作为构成无孔层的热塑性聚氨酯,当使用硬度比构成叠层体的发泡体高一些的热塑性聚氨酯时,

能够更加提高叠层体的耐磨性。

另外，无孔层的厚度可根据形成无孔层的热塑性弹性体的种类、叠层体的用途等来调节，从付与叠层体仿皮革的质感、而且可赋予表面强度与发泡体的粘合强度、对折曲的耐久性等方面考虑，无孔层的厚度优选为 10-200 μm 左右，更优选为 30-100 μm 左右。当无孔层过薄时，得到的叠层体表面耐磨性易降低。另一方面，当无孔层过厚时，叠层体的折曲性降低，成为仿橡胶的差的质感，有失去仿皮革的质感的倾向。无孔层不含有气泡是必要的。当有气泡时，叠层体表面的耐磨性、强度、平滑性降低，易发生色斑等。

此外，也可以对无孔层的表面实施压印花纹、褶皱花纹等的凹凸加工和/或镜面加工等。在对无孔层的表面实施凹凸加工的场所，能够使叠层体表面出现更近似于天然皮革的压印花纹和褶皱花纹等。另一方面，在对无孔层的表面实施镜面加工的场所，可对叠层体付与了具有瓷釉色调的光泽的表面。另外，本发明的叠层体也可以对无孔层的表面实施凹凸加工和镜面加工两方，在该场合，成为对有光泽的瓷釉色调的表面进一步实施了凹凸图案的状态。

叠层体的制造方法不特别限制，如果是不发生那些层间的剥离等并能够顺利地制造包含纤维质基材/发泡体/无孔层的叠层体的方法，则可以采用任何方法制造。例如，当采用有下述（1）和（2）工序的方法制造时，不使用有机溶剂和二氯化烯等有害成分并能够产率良好地顺利制造无层间剥离、而且充分有效利用各个层的特性的高品位的叠层体，故优选，该方法具有的工序为：（1）通过使用本发明的热塑性聚合物组合物，熔融挤压发泡成形，由 T-模以熔融发泡状态挤压成膜状，趁着具有流动性在纤维质基材表面层叠发泡体的方法，制造包含纤维质基材和发泡体的叠层体的工序；以及（2）在制造了上述的叠层体之后，向发泡体上面熔融挤压成形热塑性弹性体，由 T-模以熔融状态挤压成膜状，趁着具有流动性使之层叠的方法，制造包含纤维质基材/发泡体/无孔层的叠层体的工序。

在制造叠层体时的上述（1）的工序中，熔融挤压发泡时的发泡温度等成形条件可采用与上述说明发泡体的制造时的条件同样的条件进行。

在进行上述（2）的热塑性弹性体的层叠工序时，例如能够采用

下述等等的方法：（i）在包含纤维质基材和发泡体的叠层体的发泡体上直接熔融挤压、层叠热塑性弹性体，将该叠层体通过辊及与该辊对置的背辊之间而挤压的方法；（ii）将热塑性弹性体熔融挤压于辊上后，向该辊和与该辊对置的背辊之间供给包含纤维质基材和发泡体的叠层体，在上述叠层体的发泡体上转印层叠热塑性弹性体层并挤压的方法；（iii）在包含纤维质基材和发泡体的叠层体中的发泡体层侧配置辊，向该发泡体与辊的间隙直接熔融挤压热塑性弹性体，再在包含纤维质基材和发泡体的叠层体的背面侧（纤维质基材侧）配置背辊，一边挤压一边使之层叠的方法。只要热塑性弹性体有流动性，即使采用上述（i）-（iii）的任何方法都能够顺利得到目标叠层体。

对上述的叠层体的无孔层表面实施凹凸加工和/或镜面加工的方法不特别限制，例如可采用下述（A）和（B）方法等等：（A）在进行上述（i）-（iii）的热塑性弹性体的层叠工序的任1工序时，对配置在包含纤维质基材和发泡体的叠层体的发泡体侧的上述辊表面实施好凹凸加工和/或镜面加工，将包含热塑性弹性体的处于熔融状态的无孔层挤压层叠在发泡体上，与此同时，对该无孔层表面进行凹凸加工和/或镜面加工的方法；（B）在发泡体上形成包含热塑性弹性体的无孔层后，在该无孔层处于尚能赋型的可塑化状态期间，使用凹凸加工和/或镜面加工用的上述辊对无孔层表面实施凹凸加工和/或镜面加工的方法。在上述方法中，上述（A）方法工序数少即可完成从产率高的方面考虑是优选的。在采用上述（A）方法的场合，当使由上述辊和背辊带来的挤压力为 $2-15\text{kg/cm}^2$ 的表压时，能够顺利地进行在无孔层表面的凹凸加工和/或镜面加工。

在无孔层表面进行凹凸加工和/或镜面加工时，例如可采用下述方法等等：使实施了凹凸加工和/或镜面加工的辊直接与无孔层表面接触，在无孔层表面形成凹凸图案和/或镜面图案的方法；使实施了凹凸加工和/或镜面加工的脱模性加工片与无孔层表面接触，从该加工片背部采用辊等挤压，使无孔层表面形成凹凸图案和/或镜面图案的方法。在采用使用脱模性加工片的后者方法的场合，只替换该加工片就能够在无孔层表面形成任意的凹凸图案和/或镜面图案，是便利的。

在上述的任何方法的场合,都优选无孔层已经不流动后从无孔层剥离为了在无孔层表面形成凹凸图案和/或镜面图案的表面加工辊或脱模性加工片。当趁着无孔层尚有流动性从无孔层表面剥离表面加工辊或脱模性加工片时,在无孔层表面形成的凹凸图案和/或镜面图案因无孔层的流动性而被破坏,或消失,有可能得不到鲜明的凹凸图案、或光泽性优异的镜面图案。当采用作为为了在无孔层表面形成凹凸图案和/或镜面图案的表面加工辊或配置在脱模性加工片背部的挤压辊,采用使冷却液在内部循环的形式的辊,或者向实施该凹凸加工和/或镜面加工的附近强制送冷风,主动地冷却表面加工辊或脱模性加工片从无孔层剥离的附近的方法等时,凹凸加工和/或镜面加工了的无孔层被迅速冷却,能够早期地进行表面加工辊或脱模性加工片的剥离,故优选。

与无孔层直接接触而使用的辊的情况下,作为在发泡体上形成无孔层时的辊和/或在无孔层表面进行凹凸加工和/或镜面加工时的辊,一般优选使用金属制的辊。另外,作为不与无孔层直接接触而使用的背辊、或在上述的脱模性加工片背部使用的辊,可使用金属制辊、弹性体辊等任何辊,其中,使用弹性体辊时,能够稳定地进行挤压,因此优选。

这样得到的叠层体,作为天然皮革的代替坯材,例如能够有效用于外套、运动上衣、裙子等衣服类,鞋和长筒靴等鞋类,手提包、相机套、钱包等包类或袋,皮带等衣物相关品,篮球、排球等体育用品领域等。

实施例

以下通过实施例等具体说明本发明,但本发明毫不被那些实施例限定。

在以下的实施例和比较例中,如下地进行各种物性的测定及评价。

(1) 熔融粘度

使用高化式流速测验器(岛津制作所; capillary rheometer CFT-500D),在200℃预热处理5分钟后,在载荷490.3N(50kgf)、喷嘴尺寸=直径1mm×长10mm、温度200℃的条件下,测定在80℃下减压干燥1小时(10Torr以下)的嵌段共聚物(II)或者热塑性

聚合物组合物的熔融粘度。接着，改变预热处理时间，测定其熔融粘度几个点，作成相对于预热处理时间绘制熔融粘度的曲线图，由该曲线图求出相对于预热处理时间熔融粘度几乎没有变化时的熔融粘度，将它作为嵌段共聚物（II）或者热塑性聚合物组合物的熔融粘度。

（2）硬度

将嵌段共聚物（II）或者热塑性聚合物组合物注塑成形（缸温度：180-210℃、模具温度：30℃），成形直径 120mm、厚 2mm 的圆板状试验片，使用重合了 2 片该试验片的试样，依据 JIS K 7311 测定了肖氏 A 硬度。

（3）熔融成形性

将热塑性聚合物组合物从 T-模型单螺杆挤压成形机（Φ25mm、模宽：350mm）挤压在 30℃ 的冷却辊上，以约 2.5m/分的卷绕速度卷绕制作了片。

将在约 2.5m/分的卷绕速度下得到平滑的片的情况记为良好（○）；虽在片上不可见破损，但发生凹凸图案、粗糙等的情况评价为稍微不良（△）；片发生破损、凹凸图案、粗糙等的情况评价为不良（×）。

（4）抗粘连性

将由热塑性聚合物组合物得到的片（也包括发泡体片）暂先卷绕在辊上，在室温放置 24 小时后，用手退卷，根据以下的基准评价那时的阻力。

◎：毫不需要拉伸力就能够极为简单地退卷。

○：能够顺利地退卷。

△：需要相当的拉伸力，但能够退卷。

×：胶着性大，不能够退卷。

（5）发泡体的表观比重

依据 JIS K 6767 测定发泡体（片）的表观比重。

（6）发泡体的外观 -

目视观察发泡体（片）的表面状态。如下进行评价：发泡体表面未发生与气泡破损和气泡直径不匀等相伴的凹凸图案和粗糙等，表面用薄的表层覆盖并平滑，将该情况记为良好（○）；发泡体表面

发生与气泡破损和气泡直径不匀等相伴的凹凸图案和粗糙等，将该情况记为不良（×）。

以下表示出在实施例和比较例中使用的聚合物及化合物的缩写。

[含官能团嵌段共聚物]

F-HVSIS:

具有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构，在分子的一个末端具有羟基的三嵌段共聚物的加氢物[数均分子量：63,000、苯乙烯含量：30%、聚异戊二烯嵌段中的加氢率：90%、每1个分子的平均羟基数：0.8个、聚异戊二烯嵌段中的1,4-键量：45摩尔%、1,2-键及3,4-键量的合计量：55摩尔%；依据特开平10-139963号公报的参考例3中记载的方法，以苯乙烯及异戊二烯为原料制造。]

F-HVSIS 含有：在分子的一个末端具有羟基的嵌段共聚物

[HVSIS-OH]具有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的三嵌段共聚物的加氢物、数均分子量：63,000、苯乙烯含量：30%、聚异戊二烯嵌段中的加氢率：90%、聚异戊二烯嵌段中的1,4-键量：45摩尔%、1,2-键及3,4-键量的合计量：55摩尔%]]和在分子内不具有羟基的嵌段共聚物[HVSIS]具有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的三嵌段共聚物的加氢物、数均分子量：63,000、苯乙烯含量：30%、聚异戊二烯嵌段中的加氢率：90%、聚异戊二烯嵌段中的1,4-键量：45摩尔%、1,2-键及3,4-键量的合计量：55摩尔%]]，其中 HVSIS-OH/HVSIS=8/2（摩尔比）。

F-SEEPS:

具有聚苯乙烯嵌段-聚（异戊二烯/丁二烯）嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构，在分子的一个末端具有羟基的三嵌段共聚物的加氢物[数均分子量：50,000、苯乙烯含量：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）、每1个分子的平均羟基数：0.9个、聚（异戊二烯/丁二烯）嵌段中的1,2-键及3,4-键量的合计量：8摩尔%；依据特开平10-139963号公报的参考例1中记载的方法，以苯乙烯、异戊二烯及丁二烯为原料制造。]

F-SEEPS 含有：在分子的一个末端具有羟基的嵌段共聚物

[SEEPS-OH[具有聚苯乙烯嵌段-聚（异戊二烯/丁二烯）嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的三嵌段共聚物的加氢物、数均分子量：50,000、苯乙烯含量：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）嵌段中的1,2-键及3,4-键量的合计量：8摩尔%]]和在分子内不具有羟基的嵌段共聚物[SEEPS[具有聚苯乙烯嵌段-聚（异戊二烯/丁二烯）嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的三嵌段共聚物的加氢物、数均分子量：50,000、苯乙烯含量：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）嵌段中的1,2-键及3,4-键量的合计量：8摩尔%]]，其中 SEEPS -OH/ SEEPS =9/1（摩尔比）。

[高分子多元醇]

POH-1:

使3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸反应而制造的、每1个分子的羟基数为2.00、数均分子量为1,500的聚酯二醇[(株)KURARAY制、“KURARAY多元醇P-1500”(商品名)]。

POH-2:

使3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸反应而制造的、每1个分子的羟基数为2.00、数均分子量为3,500的聚酯二醇[(株)KURARAY制、“KURARAY多元醇P-3500”(商品名)]。

POH-3:

每1个分子的羟基数为2.00、数均分子量为1,000的聚四亚甲基二醇[三菱化学((株)公司制、“PTMG1000”(商品名))。

POH-4:

每1个分子的羟基数为2.00、数均分子量为2,000的聚四亚甲基二醇[三菱化学((株)公司制、“PTMG2000”(商品名))。

POH-5:

使3-甲基-1,5-戊二醇、三羟甲基丙烷和己二酸反应而制造的、每1个分子的羟基数为3.00的聚酯二醇(数均分子量：2,000)。

[链增长剂]

BD: 1,4-丁二醇

MPD: 3-甲基-1,5-戊二醇

[有机二异氰酸酯化合物]

MDI: 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯

[氨基甲酸乙酯化反应催化剂]

CAT: 二乙酸二丁基锡

[氨基甲酸乙酯化反应催化失活剂]

INACT: 二硬脂基磷酸酯

[(甲基)丙烯酸烷基酯系共聚物]

PM:

数均分子量为 300,000 的甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸丁酯的共聚物
(重量比: 前者/后者=75/25) [三菱丽阳(株)公司制、“Metablen
P530A” (商品名)]。

PM-C:

数均分子量为 78,000 的甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯的共聚物
(重量比: 前者/后者=95/5)

[热塑性聚氨酯]

TPU:

聚酯系热塑性聚氨酯[(株)KURARAY 制、“Kuramiron U8165”
(商品名)]

[芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物]

SEBS:

具有聚苯乙烯嵌段-聚丁二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的三
嵌段共聚物的加氢物[(株)KURARAY 制、“Septon 8006” (商品名)]。

SIS:

具有聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的
三嵌段共聚物[日本合成橡胶(株)公司制、“SIS5000” (商品名)]。

[石蜡系油]

PL: 石蜡系油[出光兴产(株)制、“Diana Process Oil PW-380”
(商品名)]。

[热分解型发泡剂]

FAP: 偶氮甲酰胺系发泡剂[永和化成工业(株)制、“Polythlene
EB-106” (商品名)]。

参考例 1

将含有 15ppm 氨基甲酸乙酯化反应催化剂 (CAT) 的高分子多元醇 (POH-1)、链增长剂 (MPD) 及有机二异氰酸酯化合物 (MDI) 连续供给至同轴方向旋转的双轴螺杆型挤压机 ($\Phi 30\text{mm}$ 、 $L/D=36$; 加热区分成前部、中央部、后部 3 个带区) 的加热区的前部, 并使 POH-1: MPD: MDI 的摩尔比为 1.0: 3.5: 4.5 (氮原子含有率为 4.3 重量%), 且它们的合计供给量达到 90 g/分, 经 260℃ 的连续熔融聚合实施了聚氨酯形成反应。向上述双轴螺杆型挤压机的加热区中央部连续供给含官能团嵌段共聚物 (F-HVSIS) 并使之达到 110 g/分, 使之与上述的由聚氨酯形成反应得到的反应混合物反应, 将得到的熔融物以股 (strand) 状连续地挤压到水中, 接着用造粒器切断, 得到丸粒。通过在 80℃ 将得到的丸粒除湿干燥 4 小时, 得到嵌段共聚物组合物 A (PU-HVSIS Compound A)。嵌段共聚物组合物 A (PU-HVSIS Compound A) 的熔融粘度是 11,500 泊。

取嵌段共聚物组合物 A 的一部分, 用二甲基甲酰胺提取去除组合物中的聚氨酯。接着使用环己烷提取去除未反应的 HVSIS-OH 及 HVSIS, 通过干燥残留的固形物, 得到嵌段共聚物 A。用 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果知道, 嵌段共聚物 A 是包含具有聚苯乙烯嵌段-氢化聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段 (A)]和由聚(3-甲基-1, 5-戊二醇己二酸酯)单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 3-甲基-1, 5-戊二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段 (B)]的二嵌段共聚物。GPC 分析的结果知道, 采用环己烷得到的提取物含有三嵌段共聚物, 该三嵌段共聚物具有: 聚苯乙烯嵌段-氢化聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段 (A)]2 个, 由聚(3-甲基-1, 5-戊二醇己二酸酯)单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 3-甲基-1, 5-戊二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段 (B)]1 个。

对于使用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯及使用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH、HVSIS 和三嵌段共聚物的重量, 在将上述的二嵌段共聚物记为 100 重量份时, 聚氨酯为 163 重量份, HVSIS-OH 为 0 重量份, HVSIS 为 48 重量份, 上述的三嵌段共聚物为 124 重量份。

上述的二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段 (A) 具有与 HVSIS 同样的结构。

参考例 2

将含有 5ppm 氨基甲酸乙酯化反应催化剂 (CAT) 的高分子多元醇 (POH-3)、链增长剂 (MPD) 及有机二异氰酸酯化合物 (MDI) 连续供给至同轴旋转的双轴螺杆型挤压机 ($\Phi 30\text{mm}$ 、 $L/D=36$; 加热区分成前部、中央部、后部 3 个带区) 的加热区的前部, 并使 POH-3: MPD: MDI 的摩尔比为 1.0: 2.4: 3.4 (氮原子含有率为 4.6 重量%), 且它们的合计供给量达到 90 g/分, 经 260℃ 的连续熔融聚合实施了聚氨酯形成反应。向上述双轴螺杆型挤压机的加热区中央部连续供给含官能团嵌段共聚物 (F-HVSIS) 并使之达到 110 g/分, 使之与上述的由聚氨酯形成反应得到的反应混合物反应, 将得到的熔融物以股状连续地挤压到水中, 接着用造粒器切断, 得到丸粒。通过在 80℃ 将得到的丸粒除湿干燥 4 小时, 得到嵌段共聚物组合物 B (PU-HVSIS Compound B)。嵌段共聚物组合物 B (PU-HVSIS Compound B) 的熔融粘度是 16,200 泊。

取嵌段共聚物组合物 B 的一部分, 用二甲基甲酰胺提取去除组合物中的聚氨酯。接着使用环己烷提取去除未反应的 HVSIS-OH 及 HVSIS, 通过干燥残留的固形物, 得到嵌段共聚物 B。用 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果知道, 嵌段共聚物 B 是包含具有聚苯乙烯嵌段-氢化聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段 (A)]和由聚四亚甲基二醇单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 3-甲基-1, 5-戊二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段 (B)]的二嵌段共聚物。GPC 分析的结果知道, 采用环己烷得到的提取物含有三嵌段共聚物, 该三嵌段共聚物具有: 聚苯乙烯嵌段-氢化聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段 (A)]2 个, 由聚四亚甲基二醇单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 3-甲基-1, 5-戊二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段 (B)]1 个。

使用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯及使用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH、HVSIS 和三嵌段共聚物的重量, 在将上述的二嵌段共聚物记为 100 重量份时, 聚氨酯为 200 重量份, HVSIS-OH 为 0 重量份, HVSIS 为 55 重量份, 上述的三嵌段共聚物为 145 重量份。

上述的二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中的加成聚合物系嵌段 (A) 具有与 HVSIS 同样的结构。

参考例 3

将含有 15ppm 氨基甲酸乙酯化反应催化剂 (CAT) 的高分子多元醇 (POH-2)、链增长剂 (BD) 及有机二异氰酸酯化合物 (MDI) 连续供给至同轴旋转的双轴螺杆型挤压机 ($\Phi 30\text{mm}$ 、 $L/D=36$; 加热区分成前部、中央部、后部 3 个带区) 的加热区的前部, 并使 POH-2: BD: MDI 的摩尔比为 1.0: 2.0: 3.0 (氮原子含有率为 1.9 重量%), 且它们的合计供给量达到 100 g/分, 经 260℃ 的连续熔融聚合实施了聚氨酯形成反应。向上述双轴螺杆型挤压机的加热区中央部连续供给含官能团嵌段共聚物 (F-HVSIS) 并使之达到 100 g/分, 使之与上述的由聚氨酯形成反应得到的反应混合物反应, 将得到的熔融物以股状连续地挤压到水中, 接着用造粒器切断, 得到丸粒。通过在 80℃ 将得到的丸粒除湿干燥 4 小时, 得到嵌段共聚物组合物 C (PU-HVSIS Compound C)。嵌段共聚物组合物 C (PU-HVSIS Compound C) 的熔融粘度是 4,500 泊。

取嵌段共聚物组合物 C 的一部分, 用二甲基甲酰胺提取去除组合物中的聚氨酯。接着使用环己烷提取去除未反应的 HVSIS-OH 及 HVSIS, 通过干燥残留的固形物, 得到嵌段共聚物 C。用 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果知道, 嵌段共聚物 C 是包含具有聚苯乙烯嵌段-氢化聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段 (A)]和由聚(3-甲基-1, 5-戊二醇己二酸酯) 单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段 (B)]的二嵌段共聚物。GPC 分析的结果知道, 采用环己烷得到的提取物含有三嵌段共聚物, 该三嵌段共聚物具有: 聚苯乙烯嵌段-氢化聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段 (A)]2 个, 由聚(3-甲基-1, 5-戊二醇己二酸酯) 单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段 (B)]1 个。

使用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯及使用环己烷提取的未反应的 HVSIS-OH、HVSIS 和三嵌段共聚物的重量, 在将上述的二嵌段共聚物记为 100 重量份时, 聚氨酯为 182 重量份, HVSIS-OH 为 0 重量份, HVSIS 为 45 重量份, 上述的三嵌段共聚物为 127 重量份。

上述的二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中的加成聚合物系嵌段

(A) 具有与 HVSIS 同样的结构。另外，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 160,000。

参考例 4

将含有 10ppm 氨基甲酸乙酯化反应催化剂 (CAT) 的高分子多元醇[POH-2 和 POH-4 的混合物; POH-2: POH-4=30: 70(摩尔比)]、链增长剂 (BD) 及有机二异氰酸酯化合物 (MDI) 连续供给至同轴旋转的双轴螺杆型挤压机 ($\Phi 30\text{mm}$ 、 $L/D=36$; 加热区分成前部、中央部、后部 3 个带区) 的加热区的前部，并使 (POH-2/POH-4 的混合物): BD: MDI 的摩尔比为 1.00: 1.09: 2.08 (氮原子含有率为 1.9 重量%)，且它们的合计供给量达到 137.5 g/分，经 260℃ 的连续熔融聚合实施了聚氨酯形成反应。向与上述双轴螺杆型挤压机的加热区中央部连接的双轴螺杆型挤压机 ($\Phi 30\text{mm}$ 、 $L/D=36$; 220℃ 加热) 连续供给芳香族乙烯基化合物系嵌段共聚物 (SEBS) 及石蜡系油 (PL) 的混合物[SEBS: PL=1: 1(重量比)]，并使之达到 90.0 g/分，以及连续供给含官能团嵌段共聚物 (F-SEEPS)，并使之达到 22.5 g/分，使之与上述的由聚氨酯形成反应得到的反应混合物连续地反应，将得到的熔融物以股状连续地挤压到水中，接着用造粒器切断，通过在 70℃ 将该丸粒除湿干燥 4 小时，得到嵌段共聚物组合物 D (PU- SEEPS Compound D)。嵌段共聚物组合物 D (PU- SEEPS Compound D) 的熔融粘度是 13,900 泊。

取嵌段共聚物组合物 D 的一部分，用二甲基甲酰胺提取去除组合物中的聚氨酯。接着使用环己烷提取去除未反应的 SEEPS -OH、SEEPS、SEBS 及 PL，通过干燥残留的固形物，得到嵌段共聚物 D。用 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果知道，嵌段共聚物 D 是包含具有聚苯乙烯嵌段-氢化聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(A)]和由聚(3-甲基-1, 5-戊二醇己二酸酯)单元、聚四亚甲基二醇单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段(B)]的二嵌段共聚物。GPC 分析的结果知道，采用环己烷得到的提取物含有三嵌段共聚物，该三嵌段共聚物具有：聚苯乙烯嵌段-氢化聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(A)]2 个，由聚(3-甲基-1, 5-戊二醇己二酸酯)单元、聚四亚甲基二醇单元、4,4'-

二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段(B)]1个。

对于使用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯及使用环己烷提取的未反应的 SEEPS-OH、SEEPS、SEBS、PL 和三嵌段共聚物的重量,在将上述的二嵌段共聚物记为 100 重量份时,聚氨酯为 2140 重量份,SEEPS-OH 为 0 重量份,SEEPS 为 36 重量份,SEBS 为 720 重量份,PL 为 720 重量份,上述的三嵌段共聚物为 284 重量份。

上述的二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中的加成聚合物系嵌段(A)具有与 SEEPS 同样的结构。

参考例 5

将含有 15ppm 二乙酸二丁基锡(氨基甲酸乙酯化反应催化剂)的高分子多元醇(POH-2)、链增长剂(BD)及有机二异氰酸酯化合物(MDI)连续供给至同轴旋转的双轴螺杆型挤压机($\Phi 30\text{mm}$ 、 $L/D=36$;加热区分成前部、中央部、后部 3 个带区)的加热区的前部,并使 POH-2:BD:MDI 的摩尔比为 1.0:2.0:3.0(氮原子含有率为 1.9 重量%),且它们的合计供给量达到 100 g/分,经 260℃的连续熔融聚合实施了聚氨酯形成反应。向上述双轴螺杆型挤压机的加热区中央部连续供给含官能团嵌段共聚物(F-SEEPS),并使之达到 100 g/分,使之与上述的由聚氨酯形成反应得到的反应混合物反应,将得到的熔融物以股状连续地挤压到水中,接着用造粒器切断,得到丸粒。通过在 80℃将得到的丸粒除湿干燥 4 小时,得到嵌段共聚物组合物 E(PU-SEEPS Compound D)。嵌段共聚物组合物 E(PU-SEEPS Compound E)的熔融粘度是 37,000 泊。

取嵌段共聚物组合物 E(PU-SEEPS Compound E)的一部分,用二甲基甲酰胺提取去除组合物中的聚氨酯。接着使用环己烷提取去除未反应的 SEEPS-OH 和 SEEPS,通过干燥残留的固形物,得到嵌段共聚物 E。用 $^1\text{H-NMR}$ 分析的结果知道,嵌段共聚物 E 是包含具有聚苯乙烯嵌段-氢化聚(异戊二烯/丁二烯)嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段(A)]和由聚(3-甲基-1,5-戊二醇己二酸酯)单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 1,4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段(B)]的二嵌段共聚物。GPC 分析的结果知道,采用环己烷得到的提取物含有三嵌段共聚物,该

三嵌段共聚物具有：聚苯乙烯嵌段-氢化聚（异戊二烯/丁二烯）嵌段-聚苯乙烯嵌段型的结构的聚合物嵌段[加成聚合系嵌段（A）]2个，由聚（3-甲基-1, 5-戊二醇己二酸酯）单元、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯单元及 1, 4-丁二醇单元构成的聚氨酯嵌段[聚氨酯嵌段（B）]1个。

对于使用二甲基甲酰胺提取的聚氨酯及使用环己烷提取的未反应的 SEEPS -OH 和 SEEPS 的重量，在将上述的二嵌段共聚物记为 100 重量份时，未反应的聚氨酯为 183 重量份，SEEPS -OH 为 0 重量份，SEEPS 为 22 重量份，上述的三嵌段共聚物为 130 重量份。

上述的二嵌段共聚物及三嵌段共聚物中的加成聚合系嵌段（A）具有与 SEEPS 同样的结构。另外，上述的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。

参考例 6

将含有 10ppm 氨基甲酸乙酯化反应催化剂（CAT）的高分子多元醇[POH-2 和 POH-5 的混合物；POH-2：POH-5=99.0：1.0（摩尔比）；每 1 分子的平均羟基数=2.01]、链增长剂（BD）及有机二异氰酸酯化合物（MDI）连续供给至同轴旋转的双轴螺杆型挤压机（ Φ 30mm、L/D=36；加热区分成前部、中央部、后部 3 个带区），并使（POH-2/POH-5 的混合物）：BD：MDI 的摩尔比为 1.00：2.4：3.4（氮原子含有率为 2.1 重量%），且它们的合计供给量达到 100 g/分，经 260℃ 的连续熔融聚合实施了聚氨酯形成反应。向与上述双轴螺杆型挤压机的加热区中央部连接的双轴螺杆型挤压机（ Φ 30mm、L/D=36；220℃ 加温）连续供给嵌段共聚物（SEBS）及石蜡系油（PL）的混合物[SEBS：PL=1：1（重量比）]，并使之达到 100 g/分，以及连续供给嵌段共聚物组合物 E（PU- SEEPS Compound E），并使之达到 50 g/分，使之与上述的由聚氨酯形成反应得到的反应混合物连续地反应。接着，向上述的双轴螺杆型挤压机的后部添加氨基甲酸乙酯化反应催化失活剂（INACT）0.03 重量%（供给量：0.075g/分），接着，将得到的熔融物以股状连续地挤压到水中，接着用造粒器切断，通过在 70℃ 将该丸粒除湿干燥 4 小时，得到嵌段共聚物组合物 F（PU- SEEPS Compound F）。嵌段共聚物组合物 F（PU- SEEPS Compound F）的熔融粘度是 16,900 泊。

实施例 1

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：190-225℃、模温度：230℃、齿轮泵转速：16.7rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 A（PU-HVSIS Compound A）100 重量份和 PM 2 重量份的混合物，制成热塑性聚合物组合物，从挤压成形机的 T-模挤压在温度 30℃ 的冷却辊上后，以约 2.5m/分的卷绕速度卷绕，得到厚 200 μm 的片。表 1 表示出熔融成形性和抗粘连性。另外，使用得到的热塑性聚合物组合物测定了熔融粘度和硬度。表 1 表示出结果。

实施例 2

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：190-225℃、模温度：230℃、齿轮泵转速：16.7rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 B（PU-HVSIS Compound B）100 重量份和 PM 4 重量份的混合物，制成热塑性聚合物组合物，从挤压成形机的 T-模挤压在温度 30℃ 的冷却辊上后，以约 2.5m/分的卷绕速度卷绕，得到厚 200 μm 的片。表 1 表示出熔融成形性和抗粘连性。另外，使用得到的热塑性聚合物组合物测定了熔融粘度和硬度。表 1 表示出结果。

实施例 3

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：190-225℃、模温度：225℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 D（PU-SEEPS Compound D）100 重量份和 PM 3 重量份的混合物，制成热塑性聚合物组合物，从挤压成形机的 T-模挤压在温度 30℃ 的冷却辊上后，以约 2.5m/分的卷绕速度卷绕，得到厚 125 μm 的片。表 1 表示出熔融成形性和抗粘连性。另外，使用得到的热塑性聚合物组合物测定了熔融粘度和硬度。表 1 表示出结果。

比较例 1

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：190-225℃、模温度：225℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 A（PU-HVSIS Compound A）100 重量份和 PM-C 5 重量份的混合物，制成热塑性聚合物组合物，从挤压成形机的 T-模挤压在温度 30℃ 的冷却辊上后，以约 2.5m/分的卷绕速度卷绕，得到厚 200 μm 的片。表 1 表示出熔融成形性和抗粘连性。另外，使用得到的热塑性聚合物组合物测定了熔融粘度和硬度。表 1 表示出结果。

比较例 2

单独地向单螺杆挤压成形机 ($\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度: $190\text{--}225^\circ\text{C}$ 、模温度: 230°C 、齿轮泵转速: 16.7rpm) 供给嵌段共聚物组合物 A (PU-HVSIS Compound A), 从该挤压成形机的 T-模挤压在温度 30°C 的冷却辊上后, 以约 2.5m/分 的卷绕速度卷绕, 制作了片。得到的片由于破损明显, 因此未进行抗粘连性的评价。熔融成形性和硬度见表 1 所示。

表 1

	实施例			比较例	
	1	2	3	1	2
[组成] (重量份) PU-HVSIS Compound A PU-HVSIS Compound B PU-SEEPS Compound D	100	100	100	100	100
PM PM-C	2	4	3	5	
熔融粘度(泊)	11,850	16,300	8,300	11,200	11,500
熔融成形性	○	○	○	△	×
[成形品物性] 硬度(肖氏A硬度)	70	68	50	70	70
抗粘连性	○	○	○	△	—

实施例 4

用单螺杆挤压成形机 ($\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度: $170\text{--}220^\circ\text{C}$ 、模温度: $176\text{--}184^\circ\text{C}$ 、齿轮泵转速: 15.0rpm) 熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 A (PU-HVSIS Compound A) 100 重量份、PM 10 重量份和 FAP 10 重量份的混合物, 通过从挤压成形机的 T-模 (唇宽: 0.7mm 、模宽: 350mm) 放流, 进行膜状地熔融挤压发泡成形, 制造了发泡片。用上述的方法测定或评价得到的发泡体 (片) 的表观比重、外观及抗粘连性。表 2 表示出结果。

实施例 5

用单螺杆挤压成形机 ($\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度: $170\text{--}220^\circ\text{C}$ 、模温度: $176\text{--}184^\circ\text{C}$ 、齿轮泵转速: 15.0rpm) 熔融混炼包含嵌段共聚物组合物

C (PU-HVSIS Compound C) 100 重量份、PM 10 重量份和 FAP 10 重量份的混合物，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。用上述的方法测定或评价得到的发泡体（片）的表观比重、外观及抗粘连性。表 2 表示出结果。

实施例 6

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：170-220℃、模温度：176-184℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 **D (PU-SEEPS Compound D) 100 重量份、PM 10 重量份和 FAP 10 重量份的混合物**，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。用上述的方法测定或评价得到的发泡体（片）的表观比重、外观及抗粘连性。表 2 表示出结果。

实施例 7

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：170-220℃、模温度：176-184℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 **F (PU-SEEPS Compound F) 100 重量份、PM 5 重量份和 FAP 10 重量份的混合物**，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。用上述的方法测定或评价得到的发泡体（片）的表观比重、外观及抗粘连性。表 2 表示出结果。

比较例 3

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：170-220℃、模温度：176-184℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 **C (PU-HVSIS Compound C) 100 重量份和 FAP 10 重量份的混合物**，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。用上述的方法测定或评价得到的发泡体（片）的表观比重、外观及抗粘连性。表 2 表示出结果。

比较例 4

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：170-220℃、模温度：176-184℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物

D (PU-SEEPS Compound D) 100 重量份、PM-C 10 重量份和 FAP 10 重量份的混合物，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。用上述的方法测定或评价得到的发泡体（片）的表观比重、外观及抗粘连性。表 2 表示出结果。

比较例 5

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：170-220℃、模温度：176-184℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 **D (PU-SEEPS Compound D) 100 重量份和 FAP 10 重量份的混合物**，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。用上述的方法测定或评价得到的发泡体（片）的表观比重、外观及抗粘连性。表 2 表示出结果。

比较例 6

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：170-220℃、模温度：176-184℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 **D (PU-SEEPS Compound D) 100 重量份、PM 50 重量份和 FAP 10 重量份的混合物**，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。由于得到的发泡片不是均匀的片，表面上粗糙明显，因此未实施抗粘连性评价和表观比重测定。

比较例 7

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：170-220℃、模温度：176-184℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含 **PM 10 重量份、TPU 50 重量份、SEBS 20 重量份、PL 20 重量份和 FAP 10 重量份的混合物**，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。由于得到的发泡片不是均匀的片，表面上粗糙明显（外观的评价：×），因此未实施抗粘连性评价和表观比重测定。

比较例 8

用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度：170-220℃、模温度：176-184℃、齿轮泵转速：15.0rpm）熔融混炼包含 **PM 10 重量份、**

TPU 50 重量份、SIS 20 重量份和 FAP 10 重量份的混合物，通过从挤压成形机的 T-模（唇宽：0.7mm、模宽：350mm）放流，进行膜状地熔融挤压发泡成形，制造了发泡片。用上述的方法评价了得到的发泡片的外观和抗粘连性。表 2 表示出结果。得到的发泡片由于表面粗糙明显，因此未实施表观比重测定。

表 2

	实施例				比较例							
	4	5	6	7	3	4	5	6	7	8		
[组成] (重量份)												
PU-HVSIS Compound A	100				100							
PU-HVSIS Compound C		100	100			100	100	100				
PU-SEEPS Compound D				100								
PU-SEEPS Compound F												
PM	10	10	10	5				50	10	10		
PM-C						10						
TPU									50	50		
SEBS									20			
SIS										20		
PL									20			
FAP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
[发泡体(片)的物性]												
抗粘连性	◎	◎	◎	◎	○	△	△	-	-	×		
表观比重	0.50	0.48	0.50	0.52	0.58	0.75	0.78	-	-	-		
外观	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×		

实施例 8

(1) 使使用集束了约 300 根单纤维纤度 0.007 旦尼尔的极细尼龙纤维制造的极细尼龙纤维水刺无纺布(单位面积重量 300g/m^2)含浸聚氨酯弹性体((株)KURARAY 制、“Kuramiron U9198”、对数粘度 1.05dl/g 、肖氏 A 硬度 98)的 N,N-二甲基甲酰胺溶液,干燥,准备了厚度 1.3mm 、单位面积重量 442g/m^2 的纤维质基材(纤维质基材中的极细尼龙纤维水刺无纺布:聚氨酯弹性体的重量比=6:4)。

(2) 使在上述(1)中准备的纤维质基材在实施了镜面加工的金属制辊与弹性体背辊之间通过,并连续地供给。用单螺杆挤压成形机($\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度: $170\text{-}220^\circ\text{C}$ 、模温度: $176\text{-}184^\circ\text{C}$ 、齿轮泵转速: 15.0rpm)熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 D(PU-SEEPS Compound D)100 重量份、PM 10 重量份和 FAP 10 重量份的混合物,在模部温度 180°C 下,从 T-模(唇宽: 0.2mm 、模宽: 350mm)熔融挤压发泡成膜状,将所得的该发泡体在流动状态下供给至上述的金属制辊和纤维质基材之间,在表压 4kg/cm^2 下冷压,制造了在纤维质基材表面形成了厚 $200\ \mu\text{m}$ 的发泡体层的叠层体。该叠层体中的发泡体层的发泡倍率是 1.8 倍。

实施例 9

使在实施例 8 的(1)中准备的纤维质基材在实施了镜面加工的金属制辊与弹性体背辊之间通过,并连续地供给。用单螺杆挤压成形机($\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度: $170\text{-}220^\circ\text{C}$ 、模温度: $176\text{-}184^\circ\text{C}$ 、齿轮泵转速: 15.0rpm)熔融混炼包含嵌段共聚物组合物 E(PU-SEEPS Compound E)100 重量份、PM 10 重量份和 FAP 10 重量份的混合物,在模部温度 180°C 下,从 T-模(唇宽: 0.2mm 、模宽: 350mm)熔融挤压发泡成膜状,将所得的该发泡体在流动状态下供给至上述的金属制辊和纤维质基材之间,在表压 8kg/cm^2 下冷压,制造了在纤维质基材表面形成了厚 $330\ \mu\text{m}$ 的发泡体层的叠层体。该叠层体中的发泡体层的发泡倍率是 2.0 倍。

实施例 10

使在实施例 8 中得到的、包含纤维质基材层和发泡体层的叠层体在实施了毛孔褶皱状的凹凸加工的金属制压花辊与弹性体背辊之间通过并供给,与此同时,向该金属制压花辊与该叠层体的发泡体层

表面之间在流动状态下供给膜状物，所述膜状物是使用单螺杆挤压机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度： $170\text{-}220^\circ\text{C}$ ）将无孔层形成用的热塑性聚氨酯组合物[相对于热塑性聚氨酯[Kuramiron U3190（商品名、（株）KURARAY 制）]100重量份配合黑色颜料九粒（颜料浓度20重量%的聚乙烯九粒）5重量份而成]在模部温度 220°C 下通过T-模（唇宽： 0.5mm 、模宽： 350mm ）熔融挤压成膜状的膜状物，在表压 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 下冷压，制造了在发泡体层表面具有厚 $35\mu\text{m}$ 的无孔层的包含纤维质基材层/发泡体层/无孔层的3层结构的叠层体。该3层结构的叠层体能够以 $3\text{m}/\text{分}$ 的生产线速度稳定地制造。

该3层结构的叠层体柔软性优异、在拉伸或折曲时表面未发生低品质的凹凸和褶皱等，是在外观、质感、触感等上极为优异的仿皮革叠层体。

实施例 11

使在实施例8的（1）中准备的纤维质基材在实施了镜面加工的金属制辊与弹性体背辊之间通过，并连续地供给。用单螺杆挤压成形机（ $\Phi 25\text{mm}$ 、缸温度： $170\text{-}220^\circ\text{C}$ 、模温度： 220°C 、齿轮泵转速： 15.0rpm ）熔融混炼包含嵌段共聚物组合物D（PU-SEEPS Compound D）100重量份和PM 10重量份的混合物，在模部温度 180°C 下从T-模（唇宽： 0.2mm 、模宽： 350mm ）熔融挤压成膜状，将所得的该膜状物在流动状态下供给至上述的金属制辊和纤维质基材之间，在表压 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 下冷压，制造了在纤维质基材表面形成了厚 $100\mu\text{m}$ 的聚氨酯层（无孔层）的叠层体。

工业实用性

根据本发明，提供一种热塑性聚合物组合物，该组合物包括一种嵌段共聚物和（甲基）丙烯酸烷基酯共聚物，所述嵌段共聚物是用聚氨酯成分将包括芳香族乙烯基化合物系聚合物嵌段和共轭二烯系聚合物嵌段的嵌段共聚物和/或其加氢物进行主链延长而得到的。本发明的热塑性聚合物组合物，在非粘合性、熔融成形性、与其他树脂层叠时的熔融粘合性等方面优异，而且具有适合发泡体制造的熔融特性。本发明的热塑性聚合物组合物，在包括发泡体在内的各种成形体的制造上被优选使用。