

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 53/02

B32B 27/30 C09J153/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98107838.9

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150272C

[22] 申请日 1998.3.6 [21] 申请号 98107838.9

[30] 优先权

[32] 1997. 3. 6 [33] JP [31] 69220/1997

[32] 1997. 12. 9 [33] JP [31] 354025/1997

[71] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 前川一彦 林原广 守野将成

石浦一成 伊藤厚志 河原茂

岸井史郎

审查员 徐 健

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 39 页

[54] 发明名称 热塑性聚合物组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种热塑性聚合物组合物，其包含：100 重量份的嵌段共聚物和其氢化物，该嵌段共聚物具有芳族乙烯基化合物的聚合物嵌段和共轭二烯化合物的聚合物嵌段，以及 5 - 95 重量份的嵌段共聚物，它具有芳族乙烯基化合物和/或烯烃化合物的聚合物嵌段和具有得自(甲基)丙烯酸化合物的结构单元的聚合物嵌段；还涉及一种包含所述的组合物层和其它材料层的层压制品以及包含所述的组合物的热熔体粘合剂。所述的层压制品在其表面上具有柔性和弹性，并具有良好的手感；由于它们具有减震性和缓冲性，安全性能良好。

ISSN 1008-4274

1. 一种热塑性聚合物组合物，其包含：

5 (1) 100 重量份的至少一种选自嵌段共聚物和其氯化物的热塑性弹性聚合物(I)，所述的嵌段共聚物具有基本上由芳族乙烯基化合物组成的聚合物嵌段(A)和基本上由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段(B)；
和

10 (2) 5-95 重量份的嵌段共聚物(II)，它具有基本上由具有 2-10 个碳原子的烯烃组成且不包括橡胶的聚合物嵌段(C)，和具有得自至少一种丙烯酸化合物或甲基丙烯酸化合物的结构单元的聚合物嵌段(D)。

2. 根据权利要求 1 的热塑性聚合物，其中还包含至少一种烯烃聚合物和加工油；

所述的组合物的特征在于：

15 (i) 以 100 重量份热塑性聚合物(I)计，它包含 10-500 重量份的至少一种烯烃聚合物和加工油；和

(ii) 以热塑性聚合物(I)和所述至少一种烯烃聚合物和加工油的总重量为 100 重量份计，它包含 5-95 重量份的嵌段共聚物(II)。

20 3. 根据权利要求 1 或 2 的热塑性聚合物组合物，其中构成聚合物嵌段(D)的丙烯酸化合物或甲基丙烯酸化合物为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈及其衍生物中的至少一种。

4. 一种包含权利要求 1-3 任一项的热塑性聚合物组合物层和其它材料层的层压制品。

25 5. 根据权利要求 4 的层压制品，其中其它材料选自金属和硬树脂中的至少一种。

6. 一种包含权利要求 1-3 任一项的热塑性聚合物组合物的热熔体粘合剂。

热塑性聚合物组合物

5 本发明涉及一种具有优良熔体粘合性的热塑性聚合物组合物, 涉及一种包含该组合物层和其它材料层的层压制品, 涉及包含该组合物的热熔体粘合剂。具体而言, 本发明涉及具有高柔性、高弹性及优良机械性能的热塑性聚合物组合物, 采用热熔体粘合法, 该组合物的热熔体可牢固地粘合至各种材料上, 从而稳妥且以简单的方式得到包含上述组合物层和其它材料层的层压制品, 还涉
10 及包含该组合物层和其它材料层的层压制品, 并且涉及包含该组合物的热熔体粘合剂。

近来, 包含苯乙烯聚合物嵌段和二烯聚合物嵌段的嵌段共聚物(以下称之为“苯乙烯-二烯嵌段共聚物”)和其氢化物作为一类所谓热塑性弹性体而已被广泛地用于各种领域, 这是由于它们在室温下具有橡胶弹性, 而在加热时被塑化
15 并熔化可得到成型制品, 并且由于它们具有良好的平衡柔性和机械性能。

其应用的一种典型实例, 为一种包含这种苯乙烯-二烯嵌段共聚物和/或其氢化物层、和硬树脂和/或金属层的层压制品。近来, 由于这些层压制品具有良好的手感、减震性(缓冲性)和耐破坏性, 从而作为高附加值产品而引起广泛注意, 上述优良性能是因苯乙烯-二烯嵌段共聚物和/或其氢化物层具有柔性和
20 弹性, 而硬树脂和/或金属层则具有保留形状的功能、具有加固性能和固化性能。使用这些物料可开发并试制出各种产品, 包括, 例如, 各种汽车或火车部件如仪表面板、中心控制台盒、里门头线(door trims)、支柱和辅助手柄; 各种建筑材料如门和窗框; 各种电器部件如开关和夹具; 医疗用石膏模型; 以及其它各种制品等。

25 但是, 由于苯乙烯-二烯嵌段共聚物和其氢化物极性较弱, 因此, 它们可熔体粘合至与其种类类似的弱极性塑料上, 或者与所述塑料熔体一体化, 但它们难于熔体粘合至强极性塑料和金属上。因而, 当它们与强极性材料层压而得到复合产品时, 采用的是机械结合方法, 其中, 形成苯乙烯-二烯嵌段共聚物和/或其氢化物层(部分)与塑料和/或金属层(部分)的两层, 具有能使它们结合
30 在一起的连接件, 并且它们在其连接件处结合在一起, 或者这两层(部分)不具

有这种连接件而是通过不同的结合部件而结合在一起，或通过粘合剂的化学结合方法。

但是，前一种具有可结合的连接件形成两层(部分)的方法存在的问题是，需要结构复杂的模具以形成那些连接件，而且这种模具的制备需花费大量的时间，需要很多的劳动，从而增加了生产成本；问题还在于，两种连接件的结合需要复杂的操作过程。

后一种使用粘合剂的方法也存在问题，需要复杂的预先制备两层(部分)的步骤，再将它们粘合在一起，从而经常生产出结合性差的复合产品；另外，在粘合剂中采用的有机溶剂经常会损害工作环境，甚至造成全球环境问题。

为改进苯乙烯-二烯嵌段共聚物和/或其氢化物的热熔体粘合性，现已提出了各种技术。例如，现有技术中已知的(1)为具有热熔体粘合性的组合物，其中包含一种苯乙烯-二烯共聚物或其氢化物与一种热塑性聚氨酯弹性体(参见 JP 特开平 6-107898)；现有技术(2)为热塑性弹性体组合物，其中包含除热塑性聚酯弹性体外的一种热塑性弹性体和一种热塑性聚酯弹性体(参见 JP 特开平 3-100045)，现有技术(3)为烯烃弹性体组合物，其中包含至少一种选自氢化苯乙烯-二烯嵌段共聚物和乙烯/ α -烯烃共聚物的热塑性弹性体、乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯的无规共聚物(参见 JP 特开平 7-138418)。

但是，上述现有技术(1)的缺点是，所述组合物可能不具有良好的粘合强度，其粘合强度取决于与组合物层压的材料类型；另一缺点是形成的层压制品(复合产品)不能总具有长耐久性。此外，由于苯乙烯-二烯嵌段共聚物或其氢化物与热塑性聚氨酯弹性体的熔体分散性较差，包含这两种组分的组合物常常由于分散较差而为两种组分的掺混物，从而具有大颗粒粒径，因此，该组合物的成型制品不可能具有良好的机械性能。

现有技术(2)也存在一些问题，所述组合物有可能不具有良好的粘合强度，其粘合强度取决于与组合物层压的材料类型；另一缺点是形成的层压制品(复合产品)不能总具有长耐久性。此外，所述组合物的成型制品难于从如通过注塑法，熔模(melt-molding)它们的模具和模头中取出，并且制品的产率较差。

现有技术(1)和(2)的缺点还在于，所述组合物的耐候性均较差。因而，包含它们的层压制品不可能用于开放的空气中，这样它们的应用受到限制。

现有技术(3)同样存在一些缺陷,热塑性弹性体与乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯无规共聚物的混容性较差。因而,包含这两种组分的组合物常常因为其分散差而为两种组分的掺混物,从而具有大颗粒粒径,因此,该组合物的成型制品不可能具有良好的机械性能。此外,当例如通过注塑法熔模组合物以得到成型制品时,组合物的分散相将会进一步变稠,这是由于在熔体捏和它们时施加了剪切力,从而使成型制品的机械性能变得非常低劣。

本发明的目的是提供一种热塑性聚合物组合物,其中包含:作为主成分的热塑性聚合物组分,该组分包含一种嵌段共聚物,和/或该嵌段共聚物的氢化物,所说的嵌段共聚物具有基本上由芳族乙烯基化合物组成的聚合物嵌段、和基本上由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段。例如,该组合物的热塑性弹性聚合物组分包含一种苯乙烯-二烯嵌段共聚物和/或其氢化物。本发明的组合物具有优良的熔体粘合性,能够牢固并方便地以熔体粘合至各种材料上,同时不会干扰组成其的嵌段共聚物的固有性能,如嵌段共聚物固有的弹性、柔性和机械性能。

本发明的另一个目的是提供一种层压制品,其中包含热塑性聚合物层和其它材料层。

本发明的另一具目的是提供一种具有良好熔体粘合性的热熔体粘合剂,其中包含作为基本组分的热塑性弹性聚合物组分,该组分包含一种嵌段共聚物,和/或该嵌段共聚物的氢化物,所说的嵌段共聚物具有基本上由芳族乙烯基化合物组成的聚合物嵌段、和基本上由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段。

为了实现上述目的,本发明的发明人进行了深入研究。结果我们发现,当一种热塑性弹性聚合物组分与一种特定的嵌段共聚物以特定的比例掺混时,可以得到一种能够以熔体牢固地粘合至各种极性或非极性材料上的热塑性弹性聚合物组合物,而不论材料的极性程度如何;所述的这种热塑性弹性聚合物组分包含一种嵌段共聚物,和/或该嵌段共聚物的氢化物,所说的嵌段共聚物具有基本上由芳族乙烯基化合物组成的聚合物嵌段和基本上由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段;所述的特定的嵌段共聚物具有基本上由选自芳族乙烯基化合物和烯烃化合物中至少一种化合物组成的聚合物嵌段,和具有得自至少一种(甲基)丙烯酸化合物的结构单元的聚合物嵌段。

此外,我们还发现,向上述热塑性聚合物组合物中加入一种烯烃聚合物和

/或一种加工油可改善组合物的成型性，并改进组合物的熔体粘性。

我们进而发现，通过将上述热塑性聚合物组合物向其它材料上进行热熔体粘合而生产的层压制品具有很高的粘合强度(剥离强度)，并发现，当这种层压制品使用时或在长期贮存后，不会出现间层剥离。

- 5 我们还发现，上述热塑性聚合物组合物可有效用作热粘合剂，用于使各种材料相互粘合。包含本发明热塑性聚合物组合物的粘合剂具有弹性、柔性和减震性(缓冲性)。基于上述发现，我们完成了本发明。

具体而言，本发明提供一种热塑性聚合物组合物，其中包含：

- 10 (1) 100 重量份的至少一种选自嵌段共聚物和其氯化物的热塑性弹性聚合物(I)，所述的嵌段共聚物具有基本上由芳族乙烯基化合物组成的聚合物嵌段(A)和基本上由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段(B)；和

(2) 5-95 重量份的嵌段共聚物(II)，它具有基本上由选自芳族乙烯基化合物和烯烃化合物中至少一种化合物组成的聚合物嵌段(C)和具有得自至少一种(甲基)丙烯酸化合物的结构单元的聚合物嵌段(D)。

- 15 本发明还提供一种热塑性聚合物组合物，其中包含：

(i) (1) 至少一种选自嵌段共聚物和其氯化物的热塑性弹性聚合物(I)，所述的嵌段共聚物具有基本上由芳族乙烯基化合物组成的聚合物嵌段(A)和基本上由共轭二烯化合物组成的聚合物嵌段(B)；

- 20 (2) 一种嵌段共聚物(II)，它具有基本上由选自芳族乙烯基化合物和烯烃化合物中至少一种化合物组成的聚合物嵌段(C)，和具有得自至少一种(甲基)丙烯酸化合物的结构单元的聚合物嵌段(D)；和

(3) 至少一种烯烃聚合物和加工油；

组合物(i)的特征在于：

- 25 (ii) 以 100 重量总份热塑性弹性聚合物(I)计，它包含 5-95 重量份的嵌段共聚物(II)及至少一种烯烃聚合物和加工油；和

(iii) 以 100 重量份热塑性弹性聚合物(I)计，它包含 10-500 重量份的至少一种烯烃聚合物和加工油。

本发明还提供一种层压制品，其中包含上述热塑性聚合物组合物层和其它材料层。

- 30 本发明还提供一种热熔体粘合剂，其包含上述热塑性聚合物组合物。

由于具有优良的熔体粘合性,本发明的热塑性聚合物组合物可牢固地以熔体粘合至各种极性或非极性材料上,不论材料的极性程度如何。因而,使用本发明的组合物可易于以简单的方式通过熔体成型或任何其它熔体粘合技术生产包含所述组合物层及其它材料层的层压制品。

5 此外,本发明的热塑性聚合物组合物具有令人满意的弹性和柔性。因而,至少部分具有上述组合物层的层压制品在其表面上具有柔性和弹性,并具有良好的手感;此外,由于它们具有减震性和缓冲性,安全性能良好。

由于本发明的层压制品具有如上所述的优良特性,因此,这种包含热塑性聚合物组合物层和其它材料层的层压制品可有效用于各种应用领域的产品中,例如包括各种汽车或火车部件如仪表面板、中心控制台盒、里门头线、支柱和辅助手柄;各种建筑材料如门和窗框;各种电器部件如开关和夹具;医疗用石膏模型;以及其它各种制品等。

另外,由于本发明的热塑性聚合物组合物具有高弹性、高柔性、优良机械性能及良好成型性能和工作性能,该组合物可自身有效用于生产各种成型制
15 品。

本发明的热熔体粘合剂的特征在于,它能够以熔体牢固地粘合至各种极性或非极性材料上,不论材料的极性程度如何。由于该粘合剂具有优良的热密封性能,因而可用于热密封各种材料。此外,由于包含本发明粘合剂的粘合层具有弹性和柔性,因而可用作能减缓冲击和应力的缓冲层。相应地,该粘合层可以很好地减缓任何外加的冲击或应力,或者可以很好跟随任何外来的运动而不会断裂。由此,因其具有柔性和弹性结构,该粘合层可保持其优良的粘合性。

本发明包含热塑性弹性聚合物(I)和嵌段共聚物(II)及附加包含至少一种聚烯烃和加工油的热塑性聚合物组合物具有更好的成型性能和工作性能,对各种材料具有更好的熔体粘合性。

25 下面,详细说明本发明。

用于本发明热塑性聚合物组合物的热塑性弹性体聚合物(I)包含选自嵌段共聚物和这些嵌段共聚物的氢化物中的至少一种,所述的嵌段共聚物具有基本上由芳族乙烯基化合物组成的聚合物嵌段(A)(本文以下称之为“芳族乙烯基聚合物嵌段(A)”)和基本上由共轭二烯化合物的聚合物嵌段(B)(本文以下称之为“共轭二烯聚合物嵌段(B)”)。

构成热塑性弹性聚合物(I)中芳族乙烯基聚合物嵌段(A)的芳族乙烯基化合物包括,例如,各种乙烯基芳族化合物,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、叔丁基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、一氟苯乙烯、二氟苯乙烯、一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、甲氧基
5 苯乙烯、1,3-乙炔基萘、乙烯基蒽、茛和乙酰萘。芳族乙烯基聚合物嵌段(A)的结构单元既可包含这些芳族乙烯基化合物中的一种,又可包含其中的两种或多种。芳族乙烯基聚合物嵌段(A)优选基本由得自苯乙烯的结构单元组成。

除了如上提出的芳族乙烯基化合物的基本结构单元外,芳族乙烯基聚合物嵌段(A)还可包含少量其它共聚单体的结构单元。如果在嵌段A中采用了其它
10 共聚单体的结构单元,则其用量优选不超过按嵌段A重量计的30%,更优选不超过10%。

共聚单体包括,例如,离子聚合单体,如1-丁烯、戊烯、己烯、丁二烯、异戊二烯、甲基乙烯基醚等。

构成热塑性弹性体聚合物(I)中共轭二烯聚合物嵌段B的共轭二烯化合物包括,例如,异戊二烯、丁二烯、己二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊
15 二烯等。共轭二烯聚合物嵌段B可包含这些共轭二烯化合物中的一种或多种。优选嵌段B包含异戊二烯与丁二烯中的一种或两种。

构成共轭二烯聚合物嵌段B的共轭二烯化合物的键合方式并无特别限定。例如,对丁二烯而言,可以在1,2-键和/或1,4-键处聚合以得到聚合物嵌段。而对异戊二烯而言,可以在1,2-键、3,4-键和/或1,4-键处聚合以得到聚
20 合物嵌段。这些成键方式中的任一种可用于共轭二烯化合物的聚合以得到嵌段B。

当共轭二烯聚合物嵌段B包含异戊二烯或包含异戊二烯和丁二烯时,优选构成嵌段B的单体在3,4-键和1,2-键处聚合的总量为1-95mol%。

当共轭二烯聚合物嵌段B的组成单元是从两种或多种不同的共轭二烯化
25 合物得到时,构成该单元的这些单体的键合方式可为无规形式、递变嵌段形式或部分嵌段形成中的任一种,或为这些形式中的两种或多种的组合。

对于构成热塑性弹性聚合物(I)的芳族乙烯基聚合物嵌段A和共轭二烯聚合物嵌段B间的键合方式也并无特别限定。可以为线型、支链或星形形式中的任一种,或者为这些形式中的两种或多种的组合,但优选线型键合方式。

30 具有这种线型键合方式的热塑性弹性聚合物(I)的实例为A-B的二嵌段共

聚物、A-B-A 或 B-A-B 的三嵌段共聚物、A-B-A-B 或 B-A-B-A 的四嵌段共聚物，以及包含五个或更多个 A 与 B 相互以线型键合形式键合的多嵌段共聚物，其中 A 表示芳族乙烯基聚合物嵌段 A，B 表示共轭二烯聚合物嵌段 B。

其中，对于热塑性弹性聚合物(I)，优选 A-B-A 三嵌段共聚物，它能提供令人满意的弹性，并具有良好的机械性能和良好的熔体粘合性。

优选，构成热塑性弹性聚合物(I)的共轭二烯聚合物嵌段(B)中的不饱和双键可被部分或全部氢化，这种氢化的聚合物(I)具有良好的耐热性和耐候性。在氢化聚合物(I)中，共轭二烯聚合物嵌段(B)的氢化度优选不小于 50mol%，更优选不小于 60mol%，首选不小于 70mol%。

在热塑性弹性聚合物(I)中，考虑到聚合物(I)的弹性、柔性和机械性能，从芳族乙烯基化合物得到的组成单元与未氢化聚合物(I)总重量的比例优选为 5-75wt%，更优选 5-45wt%。

构成和热塑性弹性聚合物(I)的芳族乙烯基聚合物嵌段(A)的分子量和共轭二烯聚合物嵌段(B)的分子量无特别限定。但优选未氢化的聚合物(I)中，芳族乙烯基聚合物嵌段(A)的数均分子量为 500-100,000，共轭二烯聚合物嵌段(B)的数均分子量为 2,500-400,000。

同样，考虑聚合物(I)的机械性能、成型性可加工性，优选未氢化的热塑性弹性聚合物(I)的数均分子量为 3,000-500,000。

本文中数均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC)以标准聚苯乙烯的校准曲线为基准得到的。

热塑性弹性聚合物(I)可在其分子链末端和/或在其分子链中具有一个或多个极性基团，如羟基、羧基、环氧基和卤化物基团。

生产热塑性弹性聚合物(I)的方法无特别限定，聚合物(I)可以采用任何公知的常规方法制备。例如，可以通过离子聚合法如阴离子聚合法或阳离子聚合法、单位点(single-site)聚合法或游离基聚合法的任一种方法进行生产。

在得到聚合物(I)的阴离子聚合法中，例如，在惰性有机溶剂如正己烷或环己烷中，使用烷基锂化合物作用聚合引发剂，使芳族乙烯基化合物和共轭二烯化合物进行连续聚合，得到具有理想分子结构和理想分子量的嵌段共聚物，再向其中加入环氧乙烷或环氧丙烷，以后再加入可选自醇、羧酸和水的活性氢化合物，以使反应体系终止聚合。

以上述方式得到的嵌段共聚物优选在惰性有机溶剂中及在氢化催化剂存在下按照公知方法进行氢化，得到热塑性弹性聚合物(I)。

作为本发明热塑性聚合物组合物中的嵌段共聚物(II)具有聚合物嵌段(C)和聚合物嵌段(D)，聚合物嵌段(C)基本上由选自芳族乙烯基化合物和烯烃化合物的至少一种化合物组成，而聚合物嵌段(D)具有的组成单元则来自(甲基)丙烯酸化合物中的至少一种。

构成嵌段共聚物(II)的聚合物嵌段(C)可由芳族乙烯基化合物单独组成，或由烯烃化合物单独组成，或由芳族乙烯基化合物和烯烃化合物两者组成，或由芳族化合物与烯烃化合物中的至少一种和少量的其它任何共聚单体组成。聚合物嵌段(C)最好基本上由烯烃化合物组成，这是因为包含这种嵌段共聚物(II)的热塑性聚合物组合物具有良好的熔体粘合性。

当聚合物嵌段(C)包含两种或多种芳族乙烯基化合物和烯烃化合物的单体时，这些单体的键合方式可以为无规形式、递变嵌段形式或部分嵌段形成中的任一种，或为这些形式的组合。

可构成聚合物嵌段(C)的芳族乙烯基化合物包括，例如，各种乙烯基芳族化合物，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、叔丁基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、一氟苯乙烯、二氟苯乙烯、一氯苯乙烯、二氯苯乙烯、甲氧基苯乙烯、1,3-乙烯基萘、乙烯基蒽、茛和乙酰萘。聚合物嵌段(C)可具有包含这些芳族乙烯基化合物中的一种结构单元，也可具有它们中两种或多种的结构单元。

可构成聚合物嵌段(C)的烯烃化合物包括，例如，2-10个碳原子的烯烃，和二烯烃化合物。其具体实例为乙烯、丙烯、异丁烯、戊烯、己烯、辛烯、丁二烯、异戊二烯等。当聚合物嵌段(C)具有包含二烯烃如丁二烯或异戊二烯的组成单元时，优选将其氢化成为具有一个烯烃形式。

在如上所述的聚合物嵌段(C)中，优选其包含聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚丁烯、聚异戊二烯和聚丁二烯的聚合物中的一种或多种，以及其氢化物，这是因为，包含这种聚合物嵌段(C)的嵌段共聚物(II)与热塑性弹性聚合物(I)可高度混溶，得到一种具有较好机械性能和较好熔体粘合性的热塑性聚合物组合物。

构成嵌段共聚物(II)的聚合物嵌段(D)具有得自至少一种(甲基)丙烯酸化

合物的组成单元。优选聚合物嵌段(D)具有得自(甲基)丙烯酸化合物的组成单元,以构成聚合物嵌段(D)的所有组成单元计,其量为10-100mol%,更优选20-100mol%,首选30-100mol%。

如果在聚合物嵌段(D)中得自(甲基)丙烯酸化合物的组成单元的量小于10mol%,包含这种嵌段共聚物(II)的热塑性聚合物组合物的熔体粘合性会
5 差。

构成聚合物嵌段(D)的(甲基)丙烯酸化合物包括,例如,(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈和其衍生物。其具体实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、
10 丙烯酸癸酯、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和它们的季铵盐(如盐酸盐、对甲苯磺酸盐等),以及丙烯腈和甲基丙烯腈。聚合物嵌段(D)可具有由这些(甲基)丙烯酸
15 化合物中的一种或多种得到的组成单元。

考虑到包含这种嵌段共聚物(II)的热塑性聚合物的熔体粘合性和成型性,优选聚合物嵌段(D)具有由甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸和丙烯腈中的一种或多种得到的组成单元。

如前所述,除了基本的得自(甲基)丙烯酸化合物的组成单元外,聚合物嵌段(D)可具有得自除(甲基)丙烯酸化合物外的其它共聚单体的组成单元,其量
20 优选不大于90mol%,更优选不大于80mol%,首选不大于70mol%。

可用于聚合物嵌段(D)的共聚单体包括,例如,芳族乙烯基化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对苯乙烯磺酸和其钠盐和钾盐;乙烯酯单体如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙
25 烯酯、苯甲酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯;含羧基的不饱和单体如巴豆酸、肉桂酸、衣康酸、马来酸;含环氧的不饱和单体如衣康酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚、2-甲基烯丙基缩水甘油基醚、苯乙烯-对缩水甘油基醚、3,4-环氧丁烯、3,4-环氧-3-甲基-1-丁烯、3,4-环氧-3-甲基-1-戊烯、5,6-环氧-1-己烯、乙烯基环己烷一氧化物、对缩水甘油基苯乙烯;含羧酸酐的不饱和单体如
30 马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、丁烯基琥珀酸酐、四氢苯二酸酐等。

这些单体中，由乙烯酯单体得到的单元可用酸或碱处理成为乙烯醇单元，它们当然也可用于本发明。

聚合物嵌段(D)可具有从一种或多种这些共聚单体得到的组成单元。

5 优选构成嵌段共聚物(II)的聚合物嵌段(C)的数均分子量为300-100,000，更优选约2,500-50,000。构成嵌段共聚物(II)的聚合物嵌段(D)的数均分子量为1,000-100,000，更优选2,000-50,000。优选嵌段共聚物(II)的数均分子量为1,300-200,000，更优选4,500-100,000。

10 数均分子量在如上定义范围的嵌段共聚物(II)与热塑性弹性聚合物(I)高度混溶，从而，与聚合物(I)一起得到一种热塑性聚合物组合物，具有较好的机械性能和较好的熔体粘合性。

生产嵌段共聚物(II)的方法无特别限定。例如，嵌段共聚物(II)可按下述方式生产。构成聚合物嵌段(C) [或聚合物嵌段(D)]的单体组分在硫代-S-羧酸或分子中具有硫酯基和巯基的化合物如2-乙酰基巯基乙基硫醇和10-乙酰基巯基癸基硫醇存在下进行自由基聚合，形成的聚合物再用碱如氨或用酸如盐酸或15 硫酸进行处理，使聚合物的一端具有巯基。进而，在这样制备的聚合物存在下，使构成聚合物嵌段(D) [或聚合物嵌段(C)]的单体组分进行自由基聚合，制得嵌段共聚物(II)。按照该方法，易于有效制备具有所需数均分子量和分子量分布的嵌段共聚物(II)

20 当本发明的热塑性聚合物组合物不包含烯烃聚合物和/或加工油时，它包含100重量份的热塑性弹性聚合物(I)和5-95重量份，优选20-70重量份的嵌段共聚物(II)。相对于100重量份的热塑性弹性聚合物(I)，如果用于热塑性聚合物组合物的嵌段共聚物(II)的量小于5重量份，则组合物的熔体粘合性对极性材料会较差；但如果所述值大于95重量份，则组合物和包含它的制品太硬并且强度与延性均较低。

25 除热塑性弹性聚合物(I)和嵌段共聚物(II)外，本发明的热塑性聚合物组合物可包含至少一种烯烃聚合物和加工油。当热塑性聚合物组合物还包含烯烃聚合物和/或加工油时，该附加组分应作为成型改进剂进一步改善组合物的熔体成型性。因而，包含附加组分的热塑性聚合物组合物可通过注塑法连续模塑成为成型制品，该模塑法具有高的生产率而无任何问题，其熔体粘合性大为30 善。

烯烃聚合物的实例为聚丙烯、聚乙烯和乙烯- α -烯烃共聚物。加工油可采用任一种链烷烃加工油和环烷烃加工油。

当本发明的热塑性聚合物组合物附加包含任一烯烃聚合物和/或加工油时，附加组分在组合物中的用量最好为 10-500 重量份，以组合物中 100 重量份的热塑性弹性聚合物(I)计。该用量是指当热塑性聚合物组合物中包含烯烃聚合物和加工油两种组分时的总量。当本发明的热塑性聚合物组合物附加包含任一烯烃聚合物和/或加工油时，组合物中最好包含 5-95 重量份的嵌段共聚物(II)，相对于 100 重量份热塑性聚合物(I)与烯烃聚合物和/或加工油附加组分的总量。如果在热塑性聚合物组合物中的附加组分烯烃聚合物和/或加工油的用量大于 500 重量份，相对于组合物中 100 重量份的热塑性弹性聚合物(I)，则组合物的机械性能如强度和延性均变差，并经常使组合物失去其弹性。

如果需要的话，本发明的热塑性聚合物组合物还可再包含任一种其它组分，如苯乙烯树脂、聚苯醚树脂、低分子量聚乙烯和聚乙二醇。考虑到组合物的机械性能、熔体粘合性及成型性，如果热塑性聚合物组合物包含任一这些选择组分，则组合物中嵌段共聚物(II)的用量最好为 5-95(重量)，相对于这种选择组分与热塑性聚合物(I)的总量。

此外，如果需要的话，除了上述组分外，本发明的热塑性聚合物组合物还可包含一种或多种其它组分，如填料(如玻璃纤维、碳纤维、滑石、二氧化钛、氧化钙)、颜料、抗氧化剂、热老化抑制剂、紫外吸收剂、阻燃剂、模润滑剂、消泡剂和香料。

本发明热塑性聚合物组合物的制备方法无特别限定。可采用的制备方法为均匀混合热塑性弹性聚合物(I)、嵌段共聚物(II)和其它附加组分和/或选择组分的常规熔体捏合法中的任一种。一般采用的方法为熔体捏和法。例如，采用熔体捏和设备如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机、Bumbury 混合机等对这些组分进行熔体捏和。使用任何这些设备，通常在 170-270 °C左右温度下捏和各组合 3-30 分钟，得到本发明的热塑性聚合物组合物。

本发明的热塑性聚合物组合物可自身成型成为各种成型制品。热塑性聚合物组合物的单独成型制品的弹性与柔性均高，且机械性能良好。成型热塑性聚合物组合物可采用任一种用于对热塑性聚合物进行成型的常规成型方法。例如，可采用注模法、挤出成型法、压模法、吹塑法、压延法或铸型法。

此外,本发明的热塑性聚合物组合物具有极优良的熔体粘合性,能够牢固地粘附于各种极性或非极性材料(如塑料、橡胶、金属、木材、陶瓷、纸、织物等)上,不论材料的极性程度如何。因而,热塑性聚合物组合物特别有益于生产具有任何其它材料的层压制品。相应地,本发明也涉及这种层压制品,其中包含本发明的热塑性聚合物组合物层和其它材料层。

在这些层压制品中,所采用的其它材料无特别限定,可采用任一种所需材料。此外,在这些层压制品中,各层的数目及每层的厚度、形状及结构也无特别限定,它们可根据层压制品的用途进行适当的选择。

虽然并未做限定,但本发明的层压制品的一些实施方案中,包含了以下的层压制品:具有一层热塑性聚合物组合物层和一层其它材料层的层压制品;具有两层热塑性聚合物组合物,并在其中间夹有一层其它材料层的层压制品;具有夹在其它材料层中间的热塑性聚合物组合物层的层压制品;具有至少一层热塑性聚合物组合物层且具有两层或多层相同或不同的其它材料层的层压制品。

对具有两层或多层其它材料的层压制品而言,这些多层中的每一层的材料可相同或不同。对具有两层或多层本发明热塑性聚合物组合物的层压制品而言,这些多层的每层的组合物可相同或不同。

在本发明的层压制品中,包含本发明高弹性和柔性的热塑性聚合物组合物层和硬材料层的层压制品引起广泛注意,这是因为这种高附加值产品兼有热塑性聚合物组合物的优良性能,和硬材料的优良性能,因而极其有用。

用于这些层压制品的硬材料优选硬树脂和/或金属,其弯曲弹性模量应不小于 1000kg/cm^2 ,按照 JIS K 7203 测量。

尽管不作限定,但能够满足上述要求的硬树脂包括,例如,苯乙烯树脂如聚苯乙烯、橡胶增强的聚苯乙烯(HIPS 树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 树脂)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS 树脂)、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯树脂(MS 树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS 树脂);聚苯醚型树脂;丙烯酸树脂如聚甲基丙烯酸甲酯;含氯乙烯基树脂如聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙炔共聚物;烯炔树脂聚乙烯、聚丙烯;聚碳酸酯树脂;聚酯树脂如聚对苯二酸乙二酯、聚对苯二酸丁二酯、聚萘二酸乙二酯、聚萘二酸丁二酯;聚酰胺树脂如尼龙 6、尼龙 66、半芳香尼龙;聚砜

树脂；聚甲醛树脂；聚偏氟乙烯树脂等。

金属材料包括，例如，铁、铝、铜及各种合金如不锈钢、马口铁、镀锌钢片等。

5 作为一种优选实施方案，本发明涉及一种包含一种或多种如上所述硬材料的层、本发明热塑性聚合物组合物层的层压制品，这两层是通过熔体粘合层压在一起的。

此外，包含本发明的热塑性聚合物组合物层和软材料层的层压制品也具有各种用途，并且可有益地用于各种领域。这些层压制品也在本发明的保护范围之内。软材料包括，例如，各种类型的合成橡胶，如异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丙烯腈橡胶；以及各种热塑性强性体。这些软材料中的一种或多种可用于本发明。

包含热塑性聚合物组合物层和其它材料层的层压制品的制备方法无特别限定，可采用通过熔体粘合生产常规层压制品的任一种公知方法进行生产。在公知的方法中，优选用于可稳妥生产本发明层压制品的方法是注模法、挤出成型法、吹塑法、压延法、压模法或铸型法。优选的方法根据与热塑性聚合物组合物层层压的材料性能与类型，以及所生产产品的用途和类型加以选择。

当本发明层压制品是通过注模法生产时，可采用下述任一种方法，但它们是非限定性的。方法之一包括：将除本发明的热塑性聚合物组合物以外的热塑性材料(如硬树脂)注入第一模具中，制得第一种成型制品，然后将其从第一模具中取出第一成型制品，并插入第二模具中，再向第二模具中注入本发明的热塑性聚合物组合物，以生产所要求的层压制品。方法之二包括：在第一模具中按与上述相同的方式制备第一成型制品，然后，在第一成型制备仍在其中的情况下扩展第一模具的模槽，之后将本发明的热塑性聚合物组合物注入扩展后的第一模具中以生产所要求的层压制品。在这些注模法中，两种材料的注入次序可以相反，即，可首先向第一模具中注入本发明的热塑性聚合物组合物来制备第一成型制品，然后通过注模在其上层压不同的热塑性材料(例如，硬树脂)，从而得到所要求的层压制品。另一种不同的方式是：本发明的热塑性聚合物组合物和不同热塑性材料既可在同一时间里同时、也可以预定的时间间隔先后注入一个相同的模具中，以生产所需的层压制品。

另一方面,当通过挤出成型法制备含本发明热塑性聚合物组合物层和不同热塑性材料层的层压制品时,可以采用共挤出法对本发明的组合物和不同的热塑性材料进行共挤出,在它们熔合为一起的同时,通过分开的模具得到两层或多层,该分开的模具其内部和外部、或上部和下部、或左部和右部被分成用于形成复层的两部分或多部分(精确地说,是通过分开的挤出模头完成)。当用非热塑性材料与本发明的热塑性聚合物组合物组合生产层压制品时,可以通过熔体挤出本发明的组合物酯非热塑性材料的上面或其周围,而使本发明的组合物涂覆于非热塑性材料上。

当通过压延法生产含本发明热塑性聚合物组合物层和不同材料层的层压制品时,将本发明组合物的熔体在不同材料上压延,材料在熔体中被塑化,或其仍为固体,从而将两者层压在一起。

当通过压模法生产层压制品时,将本发明热塑性聚合物组合物的熔体压在不同材料上。

本发明层压制品的类型、形状、结构和用途无特别限定,如上所述,任何以及每一种包含本发明的热塑性聚合物组合物层及其它材料层的层压制品均在本发明的保护范围之内。

尽管对层压制品无限定,但本发明的层压制品的实例包括各种汽车或火车部件如仪表盘、中心控制台盒、里门头线、支柱和辅助手柄;各种建筑材料如门和窗框;各种电器部件如开关和夹具;空气屏蔽用包装材料;各种连接件;阀部件;医疗用石膏模型;以及其它各种制品。

当层压制品的至少一层最外层表面为本发明的热塑性聚合物组合物层时,由于本发明组合物具有弹性和柔性,因此所得层压制品柔软且手感良好。此外,由于这种类型的层压制品具有良好的减震性(缓冲性)和较高的而冲击性,因而,它们在使用时很安全。

本发明的热塑性聚合物组合物可以熔体牢固地粘附于各种极性或非极性材料上,而不论所用材料的极性程度如何。以其这种优良的熔体粘合性为其特征,热塑性聚合物组合物可有效地用作热熔体粘合剂。相应地,本发明也涉及含本发明热塑性聚合物组合物的热熔体粘合剂。

虽然无限定,当含本发明热塑性聚合物组合物的热熔体粘合剂用于粘合金属与金属、或金属与硬树脂材料、或硬树脂材料与硬树脂材料与硬树脂材料与

木头时，热熔体粘合剂的粘合层也起到能够减缓冲击和应力的缓冲层的作用，这是因为其具有良好的弹性和柔性。相应地，粘合层可减缓任何向其施加的外部冲击或应力，粘合层也可很好地伴随任何外部运动而不断裂。因此，由于粘合层具有这种柔性和塑性结构，它可保持其优良的粘合性。

- 5 在实际粘合时，本发明的热熔体粘合剂可为以下任一种形式：膜、片、棒、线性条(linear strips)、丸及粉。

在本发明粘合用热熔体粘合剂的的实际应用中，可采用任一种普通热熔体粘合剂一般用于粘合的常规方法和设备。

- 现在，将通过参考以下的实施例和对比实施例，在此更详细地描述本发明，但
10 它们并非用于限制本发明的范围。在以下实施例和对比实施例中，试验样品根据下面提及的方法制备，它们的物理性质根据下面也要提及的方法来测定。

制备试验样品：

- 将 0.1 重量份的抗氧化剂(“ Irganox 1010 ” 汽巴嘉基(Ciba-Geigy)AG 制造)添加到 100 重量份用于各实施例和对比实施例的热塑性聚合物组合物或
15 热塑性弹性组合物(I)中，并且通过双螺杆挤压机(“ TEM35B ” 东芝设备制造公司(Toshiba Machine Co.))在 230 °C下将所得的混合物熔体捏和，然后在 50kg/cm²注射压力下注入注模设备(Sumitomo Machinery Co. 制造)，注射温度为 180-230 °C，并且在 40 °C的模制温度下制备试验件(尺寸：长×宽×厚= 200mm × 150mm × 2mm)，该试验件用于测定和评价它们的抗拉强度、拉伸伸
20 率、硬度和外观。

测定抗拉强度和拉伸伸长率：

根据 JIS K 6301(日本工业标准 K 6301)测定以上制备的试验样品的抗拉强度和拉伸伸长率。

硬度测定：

- 25 根据 JIS K 6301(方法 A)测定以上制备的试验样品的硬度。

评价成形颗粒的外观：

目测观察以上制备的试验样品(成型颗粒)。将那些表面完全光滑没有任何波纹的颗粒评定为“ A ”级；那些表面部分粗糙具有一些波纹的颗粒评定为“ B ”级；那些表面完全粗糙具有许多波纹的颗粒评定为“ C ”级。

- 30 测定剥离强度：

(1)在以上用于制备试验样品的相同模具中,预先固定硬树脂片(尺寸:长×宽×厚=200mm×150mm×1mm)或金属片(尺寸:长×宽×厚=200mm×150mm×0.2mm),在与上述相同条件下将也用于制备试验样品的相同熔体混合物注入到其中,由此制备具有热塑性聚合物组合物层或热塑性弹性组合物(I)的层压制品(尺寸:长×宽×厚=200mm×150mm×2mm)(I),热塑性聚合物组合物层或热塑性弹性组合物(I)层压在硬树脂片或金属片的一个表面上。

(2)将(1)制备的层压制品切割成试验样品(尺寸:长×宽×厚=80mm×25mm×2mm),并且进行JIS K 6854的“180程度剥离试验”,以测定各样品的剥离强度。

10 连续成型性能:

连续生产如上的层压制品,测定成型制品在其表面上具有波纹之前、或者成型制品丧失其表面光度之前、或者从模具中变得难以取出成型制品而造成制品的连续生产变得不可能之前的时间。连续生产层压制品300小时或更长评定为“A”级;连续生产100小时以上但少于300小时评定为“B”级;而难以在100小时之内进行连续生产的评定为“C”级。

以下是用于下列实施例和对比实施例的各热塑性弹性聚合物(I)的缩写;下列实施例和对比实施例中、构成生产层压制品所用的硬树脂片的各硬树脂的缩写;用于下列对比实施例4-7的各极性热塑性聚合物(极性聚合物)的缩写:

SEPS ①:

20 聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢化三嵌段共聚物(数均分子量为50,000;苯乙烯含量13wt%,且聚异戊二烯嵌段的氢化度98%)。

SEPS ②:

聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢化三嵌段共聚物(数均分子量为100,000;苯乙烯含量30wt%,且聚异戊二烯嵌段的氢化度98%)。

25 SEEPS ①:

聚苯乙烯嵌段-异戊二烯/丁二烯共聚物嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢化三嵌段共聚物(具有50,000数均分子量;苯乙烯含量13wt%,异戊二烯/丁二烯的重量比70/30,且异戊二烯/丁二烯共聚物嵌段的氢化度97%)。

SEEPS ②:

30 聚苯乙烯嵌段-异戊二烯/丁二烯共聚物嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢化三嵌段

共聚物(具有 200,000 数均分子量; 苯乙烯含量 30wt%, 异戊二烯/丁二烯的重量比 40/60, 且异戊二烯/丁二烯共聚物嵌段的氢化度 98%)。

硬树脂片的硬树脂:

ABS:

- 5 丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物树脂(“SYCOLAC EX111”, 通用电器公司(General Electric Co.)制造)

PP:

聚丙烯树脂(“J115G”, Ube Kosan Co. 制造)

PMMA:

- 10 甲基丙烯酸甲酯树脂(“Parapet L1225”, Kuraray Co. 制造)

PBT:

聚对苯二酸丁二醇酯树脂(“HAUZER R113”, Kuraray Co. 制造)

POM:

聚甲醛树脂(“DURACON M90-44”, Polyplastic Co. 制造)

- 15 PC:

聚碳酸酯树脂(“PANLITE GF”, Teijin Ltd. 制造)

PPE:

聚苯醚树脂(“NORYL 731”, 通用电器公司(General Electric Co.)制造)

- 20 PA66:

尼龙 66 树脂(“LEONA 66, 1300S”, Asahi Chemical Co. 制造)

PVC:

聚氯乙烯树脂(“TH 800”, Kyodo Vinyl Chloride Co. 制造)

PVDF:

- 25 聚偏氟乙烯树脂(“VP 832”, Daikin Industrial Co. 制造)

PVDC:

聚偏氟乙烯树脂(用于偏氟纶包装的树脂, Asahi Chemical Co. 制造)

极性热塑性聚合物(极性聚合物):

极性聚合物(a)

- 30 聚酯型热塑性弹性体(“GRILAX E120”, Dai-Nippon Ink Chemical Co.

制造)

极性聚合物(b)

具有聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的热塑性弹性聚合物(“PEBAX 63333SA00”, Toray Co. 制造)

5 极性聚合物(c)

聚氨酯型热塑性弹性体(“MIRACTOLAN E568”, Nippon Miractolan 制造)

极性聚合物(d)

乙烯/丙烯酸乙酯无规共聚物(“DPDJ 6182”, Nippon Unicar Co. 制造)

10 参考实施例 1 [生产嵌段共聚物(II-1)(聚苯乙烯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的二嵌段共聚物)]

(1)将 75kg 苯乙烯送入 90 升聚合器中,并且在氮气环境下加热直至内部温度达到 90 °C。30 分钟后,加入 32g 硫代-S-乙酸,并且以 430ml/hr 的流速加入 7wt%自由基聚合引发剂-“V-65”(Wako Pure Chemical Co. 制造)的甲苯溶液,同时以 750ml/hr 的流速加入 6wt%硫代-S-乙酸的甲苯溶液,从而引发单体的聚合。然后,在聚合度(转化成聚合物程度)恰好达到 40%之后停止聚合反应,并且冷却聚合器内容物。从所得的粘性液体中除去溶剂和未反应的单体。由此获得其一端具有硫代-S-乙酸酯基团的聚苯乙烯,其数均分子量为 10,000。

20 (2)将 30kg(1)获得的聚苯乙烯、30kg 甲苯和 15kg 丁醇送入 90 升反应器中,并且在 70 °C下加入 153ml 10wt%氢氧化钠的甲醇溶液,由此酯交换聚苯乙烯末端的硫代-S-乙酸酯基团。2 小时后,将 30g 乙酸加入反应器,停止反应。从所得的反应混合物中除去溶剂,获得末端巯基的聚苯乙烯。

25 (3)将 30kg 甲基丙烯酸甲酯、48kg 甲苯和 30kg(2)获得的巯基末端聚苯乙烯送入 200 升聚合器中,然后在 90 °C下用氮气充分吹扫反应器。接着,将(1)所用的相同的 10wt%自由基聚合引发剂的甲苯溶液以 54ml/hr 的流速送入聚合器中,以便引发单体的聚合。然后,在聚合度(转化成聚合温度程度)恰好达到 95%之后停止聚合反应。从所得的粘性液体中除去溶剂和未反应的单体。由此获得聚苯乙烯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的二嵌段共聚物。以下称之为嵌段
30 共聚物(II-1)。

(4) 在(3)获得的嵌段共聚物(II-1)中, 聚苯乙烯嵌段的数均分子量为10,000, 聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的数均分子量为11,000。因此, 嵌段共聚物(II-1)的数均分子量为21,000, 且其分子量分布为2.1。

5 参考实施例 2 [生产嵌段共聚物(II-2)(聚苯乙烯嵌段-丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物嵌段的二嵌段共聚物)]

(1) 按照与参考实施例 1 的(1)和(2)相同的方式制备末端巯基的聚苯乙烯。

(2) 将28.5kg 丙烯酸乙酯、1.5kg 丙烯酸、48kg 甲苯和30kg(1)获得的巯基末端聚苯乙烯送入200升聚合器中, 然后在70℃下用氮气充分吹扫反应器。
10 接着, 将2wt%自由基聚合引发剂“V-70”(Wako Pure Chemicals Co.制造)的甲苯溶液, 以270ml/hr的流速送入聚合器中, 以便引发单体的聚合。然后, 在聚合度(转化成聚合物的程度)恰好达到95%之后停止聚合反应。从所得的反应混合物中除去溶剂和未反应的单体。由此获得聚苯乙烯嵌段-丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物嵌段的二嵌段共聚物。以下称之为嵌段共聚物(II-2)。

15 (3) 在(2)获得的嵌段共聚物(II-2)中, 聚苯乙烯嵌段的数均分子量为10,000, 丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物嵌段的数均分子量为9,500。因此, 嵌段共聚物(II-2)的数均分子量为19,500, 且其分子量分布为2.1。在该丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物嵌段中, 丙烯酸乙酯/丙烯酸的摩尔比为93/7。

20 参考实施例 3 [生产嵌段共聚物(II-3)(聚苯乙烯嵌段-丙烯腈/苯乙烯共聚物嵌段的二嵌段共聚物)]

(1) 按照与参考实施例 1 的(1)和(2)相同的方式制备末端巯基的聚苯乙烯。

(2) 将22.5kg 苯乙烯、7.5kg 丙烯腈、48kg 甲苯和30kg(1)获得的巯基末端聚苯乙烯送入200升聚合器中, 然后在90℃下用氮气充分吹扫反应器。
25 接着, 将参考实施例 1 中使用的相同的10wt%自由基聚合引发剂的甲苯溶液, 以200ml/hr的流速送入聚合器中, 以便引发单体的聚合。然后, 在聚合度(转化成聚合物的程度)恰好达到95%之后停止聚合反应。从所得的反应混合物中除去溶剂和未反应的单体。由此获得聚苯乙烯嵌段-丙烯腈/苯乙烯共聚物嵌段的二嵌段共聚物。以下称之为嵌段共聚物(II-3)。

30 (3) 在(2)获得的嵌段共聚物(II-3)中, 聚苯乙烯嵌段的数均分子量为

10,000，丙烯腈/苯乙烯共聚物嵌段的数均分子量为10,000。因此，嵌段共聚物(II-3)的数均分子量为20,000，且其分子量分布为2.1。在该丙烯腈/苯乙烯共聚物嵌段中，丙烯腈/苯乙烯的摩尔比为40/60。

5 参考实施例 4 [生产嵌段共聚物(II-4)(聚丙烯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的二嵌段共聚物)]

(1)将聚丙烯(Mitsubishi NOBLEN MH8, Mitsubishi Chemical Co.制造)送入双螺杆挤压机，并在其中于420℃下熔体捏和且热解，制备在其一端具有双键的聚丙烯。

10 (2)将100重量份(1)获得的末端双键聚丙烯、1000重量份甲苯和30重量份硫代-S-乙酸放入反应器，然后用氮气充分吹扫反应器。接下来，添加10重量份2,2'-偶氮二异丁腈，并使反应器中的化合物在80℃下反应6小时，以制备在其一端具有硫代乙酰基的聚丙烯。

15 (3)将60重量份(2)获得的末端硫代乙酰基聚丙烯溶于包括100重量份甲苯和20重量份正丁醇的混合溶剂中，向其中加入1重量份7%氢氧化钾的丁醇中溶液。使化合物在氮气中于甲苯的回流温度下反应6小时，以制备末端巯基的聚丙烯。

20 (4)将50重量份(3)获得的末端巯基聚丙烯溶于184重量份甲苯中，向其中加入42重量份甲基丙烯酸甲酯。该单体-甲基丙烯酸甲酯在氮气中于90℃下聚合，同时加入1,1'-偶氮二(环己烷-1-碳腈)以便单体聚合的速率可以达到每小时约10%，在聚合度恰好达到95%之后停止反应。从所得的反应混合物中除去溶剂和未反应的单体。由此获得聚丙烯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的二嵌段共聚物。以下称之为嵌段共聚物(II-4)。

25 (5)在(4)获得的嵌段共聚物(II-4)中，聚丙烯嵌段的数均分子量为13,000，聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的数均分子量为12,000。因此，嵌段共聚物(II-4)的数均分子量为25,000，且其分子量分布为2.5。

参考实施例 5 [生产嵌段共聚物(II-5)(聚异丁烯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的二嵌段共聚物)]

30 (1)将210重量份聚异丁烯、800重量份二氯甲烷、1200重量份甲基环己烷、6.5重量份2-氯-2,4,4-三甲基戊烷、0.98重量份2,6-二甲基吡啶和3.5重量份吡啶送入反应器中，向其中加入12.3重量份四氯化钛，并且在-78℃下

反应 4 小时，以制备聚异丁烯。将 140 重量份这样制备的聚异丁烯溶于 6800 重量份四氢呋喃中，向其中加入 280 重量份叔丁醇钾，并且在回流下搅拌 20 小时，以制备在其一端具有双键的聚异丁烯。

(2) 将 100 重量份(1)获得的末端双键聚异丁烯、200 重量份甲苯和 11 重量份硫代-S-乙酸放入反应器，然后用氮气充分吹扫反应器。之后，添加 1 重量份 2, 2'-偶氮二异丁腈，并使化合物在 70 °C 下反应 1 小时，以制备在其一端具有硫代乙酰基的聚异丁烯。

(3) 将 80 重量份(2)获得的末端硫代乙酰基聚异丁烯溶于包括 160 重量份甲苯和 40 重量份甲醇的混合溶剂中，向其中加入 10 重量份 4%的氢氧化钠的甲醇溶液。使化合物在氮气中 65 °C 下反应 6 小时，以制备在其一端具有巯基的聚异丁烯。

(4) 将 50 重量份(3)获得的末端巯基聚异丁烯溶于 184 重量份甲苯中，向其中加入 42 重量份甲基丙烯酸甲酯。该单体-甲基丙烯酸甲酯在氮气中于 90 °C 下聚合，同时加入 1, 1'-偶氮二(环己烷-1-碳腈)以便单体聚合的速率可以达到每小时约 10%，在聚合度恰好达到 95%之后停止反应。从所得的反应混合物中除去溶剂和未反应的单体。由此获得聚异丁烯嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的二嵌段共聚物。以下称之为嵌段共聚物(II-5)。

(5) 在(4)获得的嵌段共聚物(II-5)中，聚异丁烯嵌段的数均分子量为 8,000，聚甲基丙烯酸甲酯嵌段的数均分子量为 6,000。因此，嵌段共聚物(II-5)的数均分子量为 14,000，且其分子量分布为 2.0。

参考实施例 6 [生产嵌段共聚物(II-6)(聚乙烯嵌段-聚丙烯酸乙酯嵌段的二嵌段共聚物)]

(1) 将聚乙烯(HIZEX HD700F, Mitsui Petrochemical Polyethylene Co. 制造)送入双螺杆挤压机，并在其中于 420 °C 下熔体捏和且热解，制备在其一端具有双键的聚乙烯。

(2) 将 100 重量份(1)获得的末端双键聚乙烯、1000 重量份甲苯和 30 重量份硫代-S-乙酸放入反应器，然后用氮气充分吹扫反应器。接下来，添加 10 重量份 2, 2'-偶氮二异丁腈，并使反应器中的化合物在 80 °C 下反应 6 小时，以制备在其一端具有硫代乙酰基的聚乙烯。

(3) 将 60 重量份(2)获得的末端硫代乙酰基聚乙烯溶于包括 100 重量份甲

苯和 20 重量份正丁醇的混合溶剂中，向其中加入 1 重量份 7%的氢氧化钾的丁醇溶液。使化合物在氮气中于甲苯回流温度下反应 6 小时，以制备末端巯基的聚乙烯。

5 (4) 将 50 重量份(3)获得的末端巯基聚乙烯溶于 184 重量份甲苯中，向其
中加入 42 重量份丙烯酸乙酯。该单体-丙烯酸乙酯在氮气中于 70 °C下聚合，
同时加入 1, 1'-偶氮二(环己烷-1-碳腈)以便单体聚合的速率可以达到每小时
约 10%，在聚合度恰好达到 95%之后停止反应。从所得的反应混合物中除去溶
剂和未反应的单体。由此获得聚乙烯嵌段-聚丙烯酸乙酯嵌段的二嵌段共聚
物。以下称之为嵌段共聚物(II-6)。

10 (5) 在(4)获得的嵌段共聚物(II-6)中，聚乙烯嵌段的数均分子量为
6,000，聚丙烯酸乙酯嵌段的数均分子量为 5,000。因此，嵌段共聚物(II-6)
的数均分子量为 11,000，且其分子量分布为 2.5。

参考实施例 7 [生产嵌段共聚物(II-7)(聚丙烯嵌段-丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚
物嵌段的二嵌段共聚物)]

15 (1) 按照与参考实施例 4 的(1)、(2)和(3)相同的方式制备末端巯基的聚丙烯。

(2) 在反应器中，将 48.5 重量份丙烯酸乙酯、1.5 重量份丙烯酸和 50 重
量份(1)获得的巯基末端聚丙烯在 90 °C下溶于 150 重量份甲苯，然后用氮气充
分吹扫反应器。接着，将 2wt%的自由基聚合引发剂-“V-65”(Wako Pure
20 Chemicals Co. 制造)的甲苯溶液，以 2ml/hr 的流速加入其中，以便引发单体的
聚合。然后，在聚合度(转化成聚合物的程度)恰好达到 95%之后停止聚合反
应。从所得的反应混合物中除去溶剂和未反应的单体。由此获得聚丙烯嵌段-
丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物嵌段的二嵌段共聚物。以下称之为嵌段共聚物(II-
7)。

25 (3) 在(2)获得的嵌段共聚物(II-7)中，聚丙烯嵌段的数均分子量为
12,000，丙烯酸乙酯/丙烯酸共聚物嵌段的数均分子量为 10,000。因此，嵌段
共聚物(II-7)的数均分子量为 22,000，且其分子量分布为 3.3。在该丙烯酸
乙酯/丙烯酸共聚物嵌段中，丙烯酸乙酯/丙烯酸的摩尔比为 96/4。

参考实施例 8 [生产嵌段共聚物(II-8)(聚丙烯嵌段-丙烯腈/苯乙烯共聚物嵌
30 段的二嵌段共聚物)]

(1) 按照与参考实施例 4 的(1)、(2)和(3)相同的方式制备末端巯基的聚丙烯。

(2) 在反应器中, 将 37.5 重量份苯乙烯、12.5 重量份丙烯腈和 50 重量份(1)获得的巯基末端聚丙烯在 90 °C 下溶于 150 重量份甲苯, 然后用氮气充分吹扫反应器。接着, 将 2.3wt% 的自由基聚合引发剂-“V-65”(Wako Pure Chemicals Co. 制造)的甲苯溶液, 以 2ml/hr 的流速加入其中, 以便引发单体的聚合。然后, 在聚合度(转化成聚合物的程度)恰好达到 95% 之后停止聚合反应。从所得的反应混合物中除去溶剂和未反应的单体。由此获得聚丙烯嵌段-丙烯腈/苯乙烯共聚物嵌段的二嵌段共聚物。以下称之为嵌段共聚物(II-8)。

(3) 在(2)获得的嵌段共聚物(II-8)中, 聚丙烯嵌段的数均分子量为 12,000, 丙烯腈/苯乙烯共聚物嵌段的数均分子量为 8,000。因此, 嵌段共聚物(II-8)的数均分子量为 20,000, 且其分子量分布为 3.2。在该丙烯腈/苯乙烯共聚物嵌段中, 丙烯腈/苯乙烯的摩尔比为 40/60。

实施例 1 - 8

(1) 使用 SEPS ①(聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢化三嵌段共聚物)作为热塑性弹性聚合物(I)。将 100 重量份 SEPS ①和 43 重量份参考实施例 1-8 获得的嵌段共聚物(II-1)至(II-8)中的任何一种混合。往 100 重量份所得混合物中, 添加 0.1 重量份抗氧化剂-“Irganox 1010”(汽巴嘉基(Ciba-Geigy)AG 制造), 制备热塑性聚合物组合物。使用该组合物根据上面提及的方法制备试验样品。同样根据上面提及的方法测定其抗拉强度、拉伸伸长率和硬度, 以及测定其外观。所获结果示于下表 1。

(2) 将 ABS 树脂作为预先设置在模具中的硬树脂片使用。根据上面提及的方法, 形成具有 ABS 树脂层和本发明制备的热塑性聚合物组合物层的层压制品。将该层压制品切割成试验样品, 并且根据上面提及的方法测定其剥离强度。所获数据示于表 1。

对比实施例 1 - 3

除单独使用 SEPS ①(对比实施例 1), 或者将 3 重量份(对比实施例 2)或 100 重量份(对比实施例 3)参考实施例 1 制备的嵌段共聚物(II-1)加入至 100 重量份 SEPS ①外, 按与实施例 1-8 相同的方式制备样品。根据上面提及的方法, 测定其抗拉强度、拉伸伸长率和硬度, 以及测定其外观。另外, 还以实施例 1-8

相同的方式形成层压制品并将其切割成试验样品，且根据上面提及的方法测定其剥离强度。所获数据示于表 1。

对比实施例 4 - 7

除将 43 重量份极性聚合物 (a)-(d) 中任何一种聚合物代替嵌段共聚物 (II)，添加到 100 重量份 SEPS ①外，按照与实施例 1-8 使用 SEPS ①作为热塑性弹性聚合物 (I) 的相同方式制备试验样品。根据上面提及的方法，测定其抗拉强度、拉伸伸长率和硬度，以及测定其外观。另外，还以实施例 1-8 相同的方式形成层压制品并将其切割成试验样品，且根据上面提及的方法测定其剥离强度。所获数据示于表 1。

表 1

实施例	配 方		物理性质				
	SEPS①	共聚物或极性聚合物	抗拉 强度 kg/cm ²	拉伸 长度 %	硬度	外观	剥离 强度 kg/25mm
	添加量 wt. pts	化合物 添加量 wt. pts					
实施例 1	100	嵌段共聚物 (II-1) 43	45	1700	38	A	3.8
实施例 2	100	嵌段共聚物 (II-2) 43	38	1800	36	A	3.8
实施例 3	100	嵌段共聚物 (II-3) 43	39	1700	36	A	4.5
实施例 4	100	嵌段共聚物 (II-4) 43	42	1700	31	A	6.2
实施例 5	100	嵌段共聚物 (II-5) 43	40	1800	33	A	5.8
实施例 6	100	嵌段共聚物 (II-6) 43	41	1600	35	A	5.9
实施例 7	100	嵌段共聚物 (II-7) 43	40	1700	35	A	5.5
实施例 8	100	嵌段共聚物 (II-8) 43	45	1700	37	A	5.7
对比实施例 1	100	- 0	31	1800	30	A	1.5
对比实施例 2	100	嵌段共聚物 (II-1) 3	32	1800	31	A	1.9
对比实施例 3	100	嵌段共聚物 (II-1) 100	11	450	61	C	1.4
对比实施例 4	100	极性聚合物 (a) 43	44	543	60	C	2.8
对比实施例 5	100	极性聚合物 (b) 43	48	581	59	C	2.9
对比实施例 6	100	极性聚合物 (c) 43	43	421	63	C	2.8
对比实施例 7	100	极性聚合物 (d) 43	50	610	55	C	2.5

从上表 1 的数据中可以证明, 实施例 1-8 的由本发明热塑性聚合物组合物层和 ABS 树脂片层组成的层压制品样品在两层之间具有极强的剥离强度中, 而其中本发明热塑性聚合物组合物层含有 100 重量份热塑性弹性聚合物(I) (SEPS ①) 和 5-95 重量份嵌段共聚物(II)。因此, 从实施例 1-8 的数据可知, 5 将本发明的热塑性聚合物组合物通过熔体粘合与 ABS 树脂层压, 可平稳获得没有夹层剥离的高质量层压制品。

此外, 表 1 的数据还证明, 实施例 1-8 使用本发明的热塑性聚合物组合物获得具有良好机械性能如抗拉强度和拉伸伸长率的高质量的成型制品, 同时具有良好的柔性和弹性, 以及具有良好的外观。

10 与之相反, 从表 1 的数据中可知, 对比实施例 1-3 中仅使用热塑性弹性聚合物(I) 而不与嵌段共聚物(II) 结合的对比实施例 1, 或者使用了含有嵌段共聚物(II) 的热塑性聚合物组合物、但其量不在 5-95 重量份所述范围内的对比实施例 2 和 3, 它们的层压制品的剥离强度较差。从中可知, 这些对比实施例的热塑性树脂层和 ABS 树脂层之间的熔体粘合性不好。

15 另外, 从表 1 的数据中还可知, 对比实施例 4-7 中通过极性聚合物(a)-(d) 中的任何一种代替嵌段共聚物(II) 添加至热塑性弹性聚合物(I) 中而制备的热塑性聚合物组合物, 它和 ABS 树脂片层压而成的层压制品的剥离强度大大低于实施例 1-8 层压制品的剥离强度。由此可知, 这些对比实施例 4-7 所用的热塑性聚合物组合物对 ABS 树脂的熔体粘合性较差。除此之外, 还可知对比实施例 20 4-7 样品的拉伸伸长率大大小于实施例 1-8 样品的拉伸伸长率, 而前者的硬度大于后者, 或者是前者样品的柔性和弹性比后者样品差。此外, 对比实施例 4-7 样品的外观低劣。因此, 这些对比实施例 4-7 中可知不可能获得高质量的制品。

对比实施例 9 - 14

25 使用 SEPS ②(聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢化三嵌段共聚物)、 SEEPS ①(聚苯乙烯嵌段-异戊二烯/丁二烯共聚物嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢化三嵌段共聚物) 和 SEEPS ②(聚苯乙烯嵌段-异戊二烯/丁二烯共聚物嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢化三嵌段共聚物) 中的任何一种作为热塑性弹性聚合物(I)。将 100 重量份热塑性弹性聚合物(I) 和 43 重量份参考实施例 1 或 4 制备的嵌段共聚物(II-1) 或(II-4) 中的任一种混合。使用所得的混合物, 按与实施 30 例 1-8 相同的方式制备试验样品和层压制品。层压制品切割成样品。按照与实

施例 1-8 相同的方式，测试这些所制备的试验样品，并且评价其物理性质，所获数据示于下表 2。

对比实施例 8-11

- 除单独使用 SEPS②、SEEPS①或 SEEPS②(对比实施例 8-10)，或者将 3 重量份参考实施例 1 中制备的嵌段共聚物(II-1)和 100 重量份 SEEPS①混合(对比实施例 11)外，按与实施例 9-14 相同的方式制备试验样品和层压制品。层压制品切割成样品。按照与实施例 1-8 相同的方式，测试这些所制备的试验样品，并且评价其物理性质，所获结果示于表 2。

表 2

实施例	配 方				物理性质				
	弹性聚合物 (I) ¹⁾		嵌段共聚物 添加量 wt. pts		抗拉 强度 kg/cm ²	拉伸 长度 %	硬 度 %	外 观	剥离 强度 kg/25mm
	化合物	添加量 wt. pts	II-1	II-4					
实施例 9	SEPS②	100	43	0	220	700	86	A	4.2
实施例 10	SEEPS①	100	43	0	380	570	76	A	3.8
实施例 11	SEEPS②	100	43	0	400	570	82	A	3.7
实施例 12	SEPS②	100	0	43	225	710	82	A	5.5
实施例 13	SEEPS①	100	0	43	400	600	79	A	6.1
实施例 14	SEEPS②	100	0	43	420	590	83	A	5.9
对比实施例 8	SEPS②	100	0	0	220	710	80	A	0.5
对比实施例 9	SEEPS①	100	0	0	220	750	79	A	0.8
对比实施例 10	SEEPS②	100	0	0	400	570	81	A	0.8
对比实施例 11	SEEPS①	100	3	0	210	720	79	A	0.9

10 1) 热塑性弹性聚合物 (I)

上表 2 中的数据可以证明, 实施例 9-14 的由本发明热塑性聚合物组合物层和 ABS 树脂片层组成的层压样品在两层之间具有极强的剥离强度, 而其中本发明热塑性聚合物组合物层含有 100 重量份热塑性弹性聚合物(I) (SEPS ②、SEEPS ①或 SEEP ②) 和 5-95 重量份嵌段共聚物(II-1) 或(II-4)。

5 此外, 表 2 的数据还证明, 实施例 9-14 使用本发明的热塑性聚合物组合物获得具有良好机械性能如抗拉强度和拉伸伸长率的高质量的成型制品, 同时具有良好的柔性和弹性, 以及具有良好的外观。

与之相反, 从表 2 的数据中可知, 对比实施例 8-11 中仅使用热塑性弹性聚合物(I) 而不与嵌段共聚物(II-1) 或不与嵌段共聚物(II-4) 结合的对比实施
10 例 8-10, 或者使用了含有嵌段共聚物(II-1) 的热塑性聚合物组合物、但其量少于 5 重量份的对比实施例 11, 它们的层压制品的剥离强度较差。从中可知, 这些对比实施例的热塑性树脂层和 ABS 树脂层之间的熔体粘合性不好。

实施例 15 — 34

(1) 此处使用 SEPS ②(聚苯乙烯嵌段-聚异戊二烯嵌段-聚苯乙烯嵌段的氢
15 化三嵌段共聚物) 作为热塑性弹性聚合物(I)。将 100 重量份 SEPS ②和 43 重量份参考实施例 2 或 4 获得的嵌段共聚物(II-2) 或(II-4) 中的任一种混合。往 100 重量份所得混合物中, 添加 0.1 重量份抗氧化剂-“Irganox 1010”(汽巴嘉基(Ciba-Geigy)AG 制造), 制备热塑性聚合物组合物。

(2) 使用下表 3 中显示的硬树脂的片作为预先设置在模具中的硬树脂片。
20 根据上面提及的方法, 形成具有表 3 所示硬树脂层和(1) 制备的热塑性聚合物组合物层的层压制品。由该层压制品切割成试验样品, 并且根据上面提及的方法测定其剥离强度。所获数据示于表 3。

表 3

实施例	硬树脂片 树脂类型	嵌段共 聚物	剥离强度 kg/25mm	实施例	硬树脂片 树脂类型	嵌段共 聚物	剥离强度 kg/25mm
实施例 15	PP	II-2	3.4	实施例 25	PPE	II-2	4.6
实施例 16		II-4	5.8	实施例 26		II-4	5.0
实施例 17	PMMA	II-2	3.5	实施例 27	PA66	II-2	3.2
实施例 18		II-4	4.5	实施例 28		II-4	5.0
实施例 19	PBT	II-2	3.8	实施例 29	PVC	II-2	3.7
实施例 20		II-4	4.7	实施例 30		II-4	5.2
实施例 21	POM	II-2	4.1	实施例 31	PVDF	II-2	3.5
实施例 22		II-4	4.9	实施例 32		II-4	5.1
实施例 23	PC	II-2	3.4	实施例 33	PVDC	II-2	4.1
实施例 24		II-4	4.0	实施例 34		II-4	5.0

表3的数据证明本发明的热塑性聚合物组合物可以熔体和各种极性或非极性硬树脂牢固粘合，而不论树脂的极化程度如何；而且证明，使用本发明的热塑性聚合物组合物，可以平稳形成包括组合物层和不同材料层的层压制品。这样形成的层压制品在各层之间具有强的粘附强度，同时各层间不会出现夹层剥离。

5 实施例 35-46

(1)按照与实施例 15-34 的(1)相同的方式，制备各种热塑性聚合物组合物。

10 (2)将表 4 中显示的任一金属片预先设置在模具中。根据上面提及的方法，形成具有表 4 所示金属片层和(1)制备的热塑性聚合物组合物层的层压制品。由该层压制品切割成试验样品，并且根据上面提及的方法测定其剥离强度。所获数据示于表 4。

表 4

实施例	金属片	嵌段共聚物	剥离强度 kg/25mm	实施例	金属片	嵌段共聚物	剥离强度 kg/25mm
实施例 35	不锈钢	II-2	3.8	实施例 41	铜	II-2	4.2
实施例 36		II-4	4.2	实施例 42		II-4	4.8
实施例 37	铁	II-2	4.1	实施例 43	锡板	II-2	4.1
实施例 38		II-4	4.5	实施例 44		II-4	4.7
实施例 39	铝	II-2	4.0	实施例 45	镀锌铁	II-2	4.1
实施例 40		II-4	4.8	实施例 46		II-4	4.5

表 4 的数据证明本发明的热塑性聚合物组合物可以熔体和各种金属牢固粘合，而且证明，使用本发明的热塑性聚合物组合物，可以平稳形成包括组合物层和金属层的层压制品。这样形成的层压制品在各层之间具有强的粘附强度，同时各层间不会出现夹层剥离。

5 实施例 47 - 53

除将 SEPS ②作为热塑性弹性聚合物(I)使用，并且除将 100 重量份 SEPS ②和参考实施例 1-6 制备的嵌段共聚物(II-1)至(II-6)中任一种、聚丙烯、下表 5 中的“MA4”(Mitsubishi Chemical Co. 制造)、以及 120 重量份加工油混合外，按照实施例 1-8 相同的方式制备试验样品和层压制品。将层压制品切割成试验样品。按照与实施例 1-8 相同的方式测试所制备样品，以测定和评价其物理性质，所获结果示于表 5。

对比实施例 12 和 13

除不添加嵌段共聚物(II)(对比实施例 12)，或者加入 265 重量份嵌段共聚物(II-1)(对比实施例 13)外，按照实施例 47-53 相同的方式制备试验样品和层压制品。将层压制品切割成试验样品。按照与实施例 1-8 相同的方式测试所制备样品，以测定和评价其物理性质，所获结果示于表 5。

表 5

	实施例							对比实施例	
	47	48	49	50	51	52	53	12	13
<u>配方</u>									
SEPS② wt. pts	100	100	100	100	100	100	100	100	100
嵌段共聚物 (II)	II-1	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	-	II-1
添加量 wt. pts.	103	114	103	103	103	103	103	0	265
聚丙烯 wt. pts.	20	45	20	20	20	20	20	20	20
加工油 wt. pts.	120	120	120	120	120	120	120	120	120
<u>物理性质</u>									
抗拉强度 kg/cm ²	59	108	58	59	60	60	61	60	45
拉伸长度 %	1000	900	1100	1000	1000	1000	1000	1100	310
硬度	47	62	48	45	50	42	47	38	80
外观	A	A	A	A	A	A	A	A	C
连续成型性能	A	A	A	A	A	A	A	A	C
剥离强度 kg/25mm	5.1	5.2	5.5	5.9	5.8	6.0	5.9	0.5	1.1

表 5 的数据证明, 含有热塑性弹性聚合物(I)和嵌段共聚物(II)的热塑性聚合物组合物中添加聚烯烃如聚丙烯、和加工油可以有效改进组合物与硬树脂如 ABS 树脂的熔体粘合性, 并且可以改进含有该组合物层的层压制品的剥离强度。

5 实施例 54 — 57

除将 SEPS ①、SEESP ①和 SEEPS ②中任一种作为热塑性弹性聚合物(I)使用, 并且除将 100 重量份热塑性弹性聚合物(I)和参考实施例 2 制备的嵌段共聚物(II-2)、以及聚丙烯、“MA4”(Mitsubishi Chemical Co.制造)、和下表 6 中的加工油混合外, 按照实施例 1-8 相同的方式制备试验样品和层压制品。将层压制品切割成试验样品。按照与实施例 1-8 相同的方式测试所制备样品, 以测定和评价其物理性质, 所获结果示于表 6。

对比实施例 14 — 18

除不添加嵌段共聚物(II-2)(对比实施例 14、17 和 18), 或者加入 3 重量份或 265 重量份嵌段共聚物(II-2)(对比实施例 15 和 16)外, 按照实施例 54-15 57 相同的方式制备试验样品和层压制品。将层压制品切割成试验样品。按照与实施例 1-8 相同的方式测试所制备样品, 以测定和评价其物理性质, 所获结果示于表 6。

表6

	实施例				对比实施例				
	54	55	56	57	14	15	16	17	18
<u>配方</u>									
SEPS① wt. pts	100	-	-	-	-	-	-	100	-
SEEPS① wt. pts	-	100	-	-	-	-	-	-	100
SEEPS② wt. pts	-	-	100	100	100	100	100	-	-
嵌段共聚物 (II-2)									
添加量 wt. pts.	114	114	103	114	0	3	265	0	0
聚丙烯 wt. pts.	20	20	20	45	20	20	20	20	20
加工油 wt. pts.	120	120	120	120	120	120	120	120	120
<u>物理性质</u>	38	72	75	100	71	74	28	42	75
抗拉强度 kg/cm ²									
拉伸长度 %	1500	1200	1100	1000	1100	1100	310	1600	1250
硬度	38	45	55	65	42	42	80	37	43
外观	A	A	A	A	A	A	C	A	A
连续成型性能	A	A	A	A	A	A	C	A	A
剥离强度 kg/25mm	4.6	4.9	5.6	5.5	0.7	0.8	1.1	1.5	1.1

表 6 的数据证明, 实施例 54-57 使用本发明的热塑性聚合物组合物, 可获得具有良好机械性能如抗拉强度和拉伸伸长率的高质量的成型制品, 同时具有良好的柔性和弹性并且具有良好的外观。这些实施例中, 制品的连续成型性能良好且其生产能力也不错。

- 5 与之相反, 从表 6 的数据中可知, 使用不含嵌段共聚物(II-2)的热塑性聚合物组合物的对比实施例 14、17 和 18; 使用含有嵌段共聚物(II-2)但嵌段共聚物(II-2)添加量少于 5 重量份的热塑性聚合物组合物的对比实施例 15; 以及使用含有 265 重量份嵌段共聚物(II-2)但嵌段共聚物(II-2)添加量超出本发明所述范围的热塑性聚合物组合物的对比实施例 16, 这些对比实施例的层
10 压制品全部的剥离强度较差。从中可知, 这些对比实施例的热塑性树脂层和 ABS 树脂层之间的熔体粘合性较差。

实施例 58 — 77

- (1) 使用 SEEPS ②作为热塑性弹性聚合物(I)。将 100 重量份 SEEPS ②和 114 重量份参考实施例 2 或 4 获得的嵌段共聚物(II-2)或(II-4)中的任一种、以及
15 20 重量份聚丙烯、“MA4”(Mitsubishi Chemical Co. 制造)和 120 重量份加工油混合。其中添加 0.1 重量份抗氧化剂-“Irganox 1010”(汽巴嘉基(Ciba-Geigy)AG 制造)。由此制备热塑性聚合物组合物。

- (2) 使用下表 7 中显示的硬树脂的片作为预先设置在模具中的硬树脂片。根据上面提及的方法, 形成具有表 7 所示硬树脂层和(1)制备的热塑性聚合物
20 组合物层的层压制品。由该层压制品切割成试验样品, 并且根据上面提及的方法测定其剥离强度。所获数据示于表 7。

表 7

实施例	硬树脂片 树脂类型	嵌段共 聚物	剥离强度 kg/25mm	实施例	硬树脂片 树脂类型	嵌段共 聚物	剥离强度 kg/25mm
实施例 58	PP	II-2	5.2	实施例 68	PPE	II-2	4.6
实施例 59		II-4	5.1	实施例 69		II-4	5.1
实施例 60	PMMA	II-2	4.8	实施例 70	PA66	II-2	4.5
实施例 61		II-4	5.1	实施例 71		II-4	5.8
实施例 62	PBT	II-2	4.3	实施例 72	PVC	II-2	3.2
实施例 63		II-4	5.1	实施例 73		II-4	5.9
实施例 64	POM	II-2	4.4	实施例 74	PVDF	II-2	4.9
实施例 65		II-4	4.9	实施例 75		II-4	5.5
实施例 66	PC	II-2	4.6	实施例 76	PVDC	II-2	4.8
实施例 67		II-4	4.9	实施例 77		II-4	5.2

表 7 的数据证明本发明的热塑性聚合物组合物可以熔体和各种极性或非极性硬树脂牢固粘合，而不论树脂的极化程度如何；而且证明，使用本发明的热塑性聚合物组合物，可以平稳形成包括组合物层和不同材料层的层压制品。这样形成的层压制品在各层之间具有强的粘附强度，同时各层间不会出现夹层剥离。

5 实施例 78 — 89

(1)按照与实施例 58-77 的(1)相同的方式，制备各种热塑性聚合物组合物。

10 (2)将表 8 中显示的任一金属片预先设置在模具中。根据上面提及的方法，形成具有表 8 所示金属片层和(1)制备的热塑性聚合物组合物层的层压制品。由该层压制品切割成试验样品，并且根据上面提及的方法测定其剥离强度。所获数据示于表 8。

表 8

实施例	金属片	嵌段共聚物	剥离强度 kg/25mm	实施例	金属片	嵌段共聚物	剥离强度 kg/25mm
实施例 78	不锈钢	II-2	4.8	实施例 84	铜	II-2	5.1
实施例 79		II-4	5.1	实施例 85		II-4	5.2
实施例 80	铁	II-2	4.3	实施例 86	锡板	II-2	4.8
实施例 81		II-4	5.2	实施例 87		II-4	5.1
实施例 82	铝	II-2	5.2	实施例 88	镀锌铁	II-2	4.7
实施例 83		II-4	5.1	实施例 89		II-4	5.1

表 8 的数据证明本发明的热塑性聚合物组合物可以熔体和各种金属牢固粘合，而且证明，使用本发明的热塑性聚合物组合物，可以平稳形成包括组合物层和金属层的层压制品。这样形成的层压制品在各层之间具有强的粘附强度，同时各层间不会出现夹层剥离。