(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118591570 A
(43)申请公布日 2024.09.03

(21)申请号 202280088605.3
(22)申请日 2022.12.16
(30)优先权数据
2022-013563 2022.01.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/046351 2022.12.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/145292 JA 2023.08.03
(71)申请人 综研化学株式会社
地址 日本国东京都丰岛区高田三丁目29番5号
(72)发明人 宫崎智弘 大岛辉明
(74)专利代理机构 北京庚致知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11807
专利代理师 李永虎 李伟波
(51)Int.Cl.
C08F 232/04(2006.01)
C08F 4/6592(2006.01)
C08F 236/20(2006.01)
C09J 7/38(2006.01)
C09J 11/00(2006.01)
C09J 11/04(2006.01)
C09J 11/06(2006.01)
C09J 165/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

具有脂环式结构的聚合物、其制造方法以及包含其的组合物

(57)摘要

本发明提供一种可以作为粘合剂使用的新型的具有脂环式结构的聚合物。本发明的具有脂环式结构的聚合物的结晶熔化热为30.0J/g以下,且玻璃化转变温度为20℃以下。

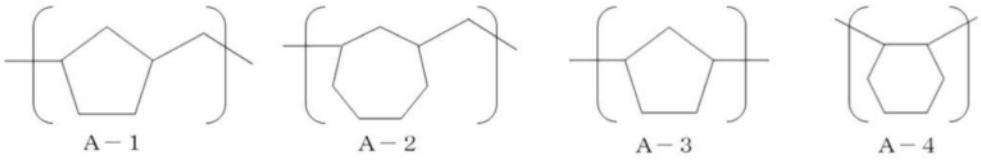
CN 118591570 A

1.一种具有脂环式结构的聚合物,其结晶熔化热为30.0J/g以下,且玻璃化转变温度为20℃以下。

2.根据权利要求1所述的具有脂环式结构的聚合物,其至少包含具有脂环式结构的第一重复单元和源自直链或支链的α-烯烃的第二重复单元。

3.根据权利要求2所述的具有脂环式结构的聚合物,其中,所述直链或支链的α-烯烃为碳数4～18的α-烯烃。

4.根据权利要求2或3所述的具有脂环式结构的聚合物,其中,所述脂环式结构为下述式(A-1)～(A-4)所示的结构中的任一种或它们的组合。



5.根据权利要求1～4中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物,其中,还包含具有含有烯基和/或亚烯基的结构的第三重复单元。

6.根据权利要求5所述的具有脂环式结构的聚合物,其中,包含50～94.5mol％的所述第一重复单元、5～40mol％的所述第二重复单元和0.5～10mol％的所述第三重复单元。

7.权利要求1～6中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其包括使α,ω-二烯与直链或支链的α-烯烃共聚。

8.权利要求1～4中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其包括使具有环烯烃结构的单体与直链或支链的α-烯烃共聚。

9.权利要求5或6所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其包括使具有环烯烃结构的单体、直链或支链的α-烯烃、与二烯共聚。

10.根据权利要求7～9中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其中,使用过渡金属络合物系催化剂和有机铝氧化合物系助催化剂。

11.根据权利要求10所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其中,使用酚系化合物作为助催化剂改性剂。

12.一种粘合剂组合物,其至少包含权利要求1～6中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物、交联剂和交联促进剂。

13.根据权利要求12所述的粘合剂组合物,其中,所述交联剂为氢硅烷化合物,且所述交联促进剂为铂系化合物。

14.一种粘合片,其在膜基材上包含粘合剂层,所述粘合剂层包含权利要求12或13所述的粘合剂组合物。

15.根据权利要求14所述的粘合片,其具有可返工性。

具有脂环式结构的聚合物、其制造方法以及包含其的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有脂环式结构的聚合物、其制造方法以及包含其的组合物。

背景技术

[0002] 主链具有脂环式结构的聚合物通常作为显示高玻璃化转变温度(Tg)、高光学透明性、低收缩、低吸湿性及低双折射的性质的材料而已知,尤其多用于光学透镜、光学薄膜等。

[0003] 例如,专利文献1公开了一种相位差膜,其含有环状烯烃共聚物,该环状烯烃共聚物含有来自乙烯的结构单元和来自降冰片烯系化合物的结构单元,且Tg在110℃～175℃的范围内。如专利文献1中记载的环状烯烃共聚物是使降冰片烯系化合物开环聚合,然后进行氢化而制造的。

[0004] 作为具有脂环式结构的聚合物,除此之外,还已知使用环戊烯之类的具有脂环式结构的单体的制法、以及使1,5-己二烯之类的非共轭二烯环化的制法,例如,专利文献2和3公开了具有这样的脂环式结构的聚合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1日本发明专利特开2017-58487号公报

[0008] 专利文献2日本发明专利特开平1-129007号公报

[0009] 专利文献3日本发明专利特开2006-206742号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 本发明提供一种可以作为粘合剂使用的新型的具有脂环式结构的聚合物、其制造方法、以及包含其的组合物。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明人等发现,通过具有以下方案的本发明,能够解决上述课题。

[0014] 《方案1》

[0015] 一种具有脂环式结构的聚合物,其结晶熔化热为30.0J/g以下,且玻璃化转变温度为20℃以下。

[0016] 《方案2》

[0017] 根据方案1所述的具有脂环式结构的聚合物,其至少包含具有脂环式结构的第一重复单元和源自直链或支链的α-烯烃的第二重复单元。

[0018] 《方案3》

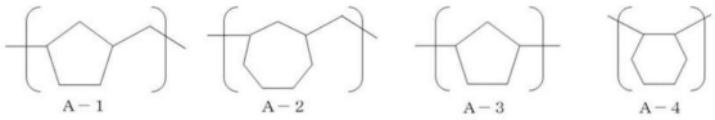
[0019] 根据方案2所述的具有脂环式结构的聚合物,其中,所述直链或支链的α-烯烃为碳数4～18的α-烯烃。

[0020] 《方案4》

[0021] 根据方案2或3所述的具有脂环式结构的聚合物,其中,所述脂环式结构为下述式

(A-1)～(A-4)所示结构中的任意一种或它们的组合。

[0022] 化学式1

[0023] 

[0024] 《方案5》

[0025] 根据方案1～4中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物,其中,还包含具有含有烯基和/或亚烯基的结构的第三重复单元。

[0026] 《方案6》

[0027] 根据方案5所述的具有脂环式结构的聚合物,其中,包含50～94.5mol%的所述第一重复单元、5～40mol%的所述第二重复单元和0.5～10mol%的所述第三重复单元。

[0028] 《方案7》

[0029] 一种方案1～6中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其包括使α,ω-二烯与直链或支链的α-烯烃共聚。

[0030] 《方案8》

[0031] 一种方案1～4中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其包括使具有环烯烃结构的单体与直链或支链的α-烯烃共聚。

[0032] 《方案9》

[0033] 一种方案5或6所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其包括使具有环烯烃结构的单体、直链或支链的α-烯烃、与二烯共聚。

[0034] 《方案10》

[0035] 根据根据方案7～9中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其中,使用过渡金属络合物系催化剂和有机铝氧化合物系助催化剂。

[0036] 《方案11》

[0037] 根据方案10所述的具有脂环式结构的聚合物的制造方法,其中,使用酚系化合物作为助催化剂改性剂。

[0038] 《方案12》

[0039] 一种粘合剂组合物,其至少包含方案1～6中任一项所述的具有脂环式结构的聚合物、交联剂和交联促进剂。

[0040] 《方案13》

[0041] 根据方案12所述的粘合剂组合物,其中,所述交联剂为氢硅烷化合物,且所述交联促进剂为铂系化合物。

[0042] 《方案14》

[0043] 一种粘合片,其在膜基材上包含粘合剂层,所述粘合剂层包含方案12或13所述的粘合剂组合物。

[0044] 《方案15》

[0045] 根据方案14所述的粘合片,其具有可返工性。

具体实施方式

[0046] 《具有脂环式结构的聚合物》

[0047] 在一个实施方式中,本发明的具有脂环式结构的聚合物的结晶熔化热为30.0J/g以下,且玻璃化转变温度为20℃以下。即,该具有脂环式结构的聚合物与其他具有脂环式结构的聚合物相比,玻璃化转变温度非常低,且结晶性低。

[0048] 现有技术的具有脂环式结构的聚合物的玻璃化转变温度多为100℃以上,本实施方式的具有脂环式结构的聚合物与这样的现有技术的具有脂环式结构的聚合物相比,玻璃化转变温度大幅降低。在现有技术中,也报道了玻璃化转变温度比较低的具有脂环式结构的聚合物,但这种具有脂环式结构的聚合物具有结晶性。

[0049] 具有脂环式结构的聚合物以往没有作为粘合剂使用,但本发明人等发现,玻璃化转变温度非常低、且结晶性低的具有脂环式结构的聚合物作为粘合剂是有用的。另外,在特定的方案中,可知可以作为具有即使暂时贴合于被粘物也可以容易地剥离的可返工性的粘合剂使用。此外,在特定的方案中,可知即使粘合剂暴露于高温下也能够维持该可返工性。

[0050] 〈物理性质〉

[0051] 具有脂环式结构的聚合物的玻璃化转变温度在利用实施例中记载的方法测定时,可以为20℃以下、10℃以下、0℃以下、-10℃以下、-15℃以下、-20℃以下或-25℃以下,可以为-70℃以上、-50℃以上、-40℃以上、-30℃以上、或-25℃以上。例如,具有脂环式结构的聚合物的玻璃化转变温度在作为粘合剂使用方面优选更低,可以设为-70℃以上且20℃以下、或-40℃以上且0℃以下的范围。通过将聚合物的玻璃化转变温度设为上述范围,能够体现出对各种被粘物的适宜的粘合力。

[0052] 具有脂环式结构的聚合物的结晶熔化热在通过实施例中记载的方法测定时,可以为30.0J/g以下、20.0J/g以下、15.0J/g以下、10.0J/g以下、5.0J/g以下、3.0J/g以下或1.0J/g以下,可以为0.1J/g以上。例如,具有脂环式结构的聚合物的结晶熔化热在作为粘合剂使用方面优选更低,可以设为0.1J/g以上且30.0J/g以下、或0.1J/g以上且20.0J/g以下的范围。通过使聚合物的结晶熔化热为上述范围,能够体现出对各种被粘物的适宜的粘合力。

[0053] 具有脂环式结构的聚合物的碘值在利用实施例中记载的方法测定时,可以为50g/100g以下、40g/100g以下、30g/100g以下、20g/100g以下、15g/100g以下、或10g/100g以下,可以为0.0g/100g以上、0.5g/100g以上、1.0g/100g以上、3.0g/100g以上、或5.0g/100g以上。例如,具有脂环式结构的聚合物的碘值可以为0.0g/100g以上且50g/100g以下、或3.0g/100g以上且20g/100g以下。碘值是将与100g物质反应的卤素量换算成碘的克数而表示的数值,其作为残留不饱和键量的大体基准,是将具有脂环式结构的聚合物用作粘合剂时的交联点。碘值在前述范围时,在将具有环式结构的聚合物用作粘合剂时,能够形成适当的交联。

[0054] 该具有脂环式结构的聚合物虽然玻璃化转变温度非常低,但显示出高耐热性,例如,具有脂环式结构的聚合物的5%重量减少温度在利用实施例中记载的方法测定时,可以为300℃以上、330℃以上、360℃以上、380℃以上、400℃以上、410℃以上或420℃以上,可以为500℃以下、450℃以下或430℃以下。具有脂环式结构的聚合物的5%重量减少温度越高,表示耐热性越优异,例如可以为300℃以上且500℃以下、或360℃以上且450℃以下。

[0055] 〈结构〉

[0056] 具有脂环式结构的聚合物只要在主链具有脂环式结构,且具有如上所述的物理性质,则其重复单元并无特别限定。

[0057] 具有脂环式结构的聚合物的重均分子量利用实施例中记载的方法测定时,可以为2000以上、3000以上、5000以上、或8000以上,可以为30000以下、20000以下、15000以下、或12000以下。具有脂环式结构的聚合物的重均分子量可以为例如2000以上且30000以下,也可以为5000以上且15000以下。从提高作为材料的耐热性和力学强度的观点出发,聚合物的重均分子量优选为2000以上。

[0058] 在一个实施方式中,具有脂环式结构的聚合物至少包含具有脂环式结构的第一重复单元和源自直链或支链的α-烯烃的第二重复单元。另外,在其它实施方案中,具有脂环式结构的聚合物还可以包含具有含有烯基和/或亚烯基的结构的第三重复单元。在能够获得上述物理性质的范围内,具有脂环式结构的聚合物还可以包含第四重复单元、第五重复单元等其它重复单元。该其它重复单元优选为烃系重复单元,在对粘合剂有用的范围内,可以含有杂原子,例如氧原子、氮原子等。

[0059] 〈结构-第一重复单元〉

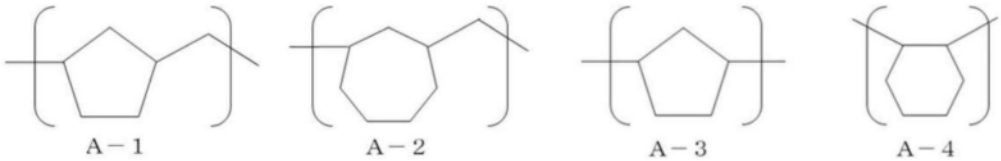
[0060] 导入具有脂环式结构的第一重复单元的方法没有特别限制,例如可以举出两种方法。作为第一方法,例如可举出使α,ω-二烯环化的方法。作为第二方法,可列举使用环烯烃的方法。像这样导入了第一重复单元的具有脂环式结构的聚合物可以具有上述那样的物理性质。

[0061] 作为第一方法中使用的α,ω-二烯,可以举出碳数5～12或5～8的直链或支链的α,ω-二烯,例如可以举出1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、2,5-二甲基-1,5-己二烯等。

[0062] 作为第二方法中使用的环烯烃,可以举出5～8元环的环烯烃,具体而言,可以举出环戊烯、环己烯、环庚烯等。5～8元环的环烯烃只要在可获得如上所述的物理性质的范围内,则也可在其脂环式结构中具有取代基,作为所述取代基,可以举出甲基、乙基等。另外,使用多环式环烯烃的情况下,由于其刚直性而存在所得聚合物的玻璃化转变温度变高的倾向,因此优选使用单环式环烯烃。

[0063] 第一重复单元可以包含脂环式结构和烃基,在对粘合剂有用的范围内,可以包含杂原子,例如氧原子、氮原子等。第一重复单元可以具有例如以下结构:

[0064] 化学式2

[0065] 

[0066] 在此,式(A-1)的重复单元可以例如由1,5-己二烯衍生,式(A-2)的重复单元可以例如由1,7-辛二烯衍生,式(A-3)的重复单元可以例如由环戊烯衍生,式(A-4)的重复单元可以例如由环己烯衍生。

[0067] 具有脂环式结构的聚合物可以包含30mol％以上、40mol％以上、50mol％以上、60mol％以上、70mol％以上或80mol％以上的第一重复单元,可以包含95mol％以下、

90mol％以下、85mol％以下、80mol％以下、70mol％以下、60mol％以下或50mol％以下的第一重复单元。例如，具有脂环式结构的聚合物可以包含30mol％以上且95mol％以下、或60mol％以上且90mol％以下的第一重复单元。需要说明的是，该含有比率如实施例所记载的那样，通过NMR来确定。通过使第一重复单元为上述范围，聚合物具有优异的耐热性。

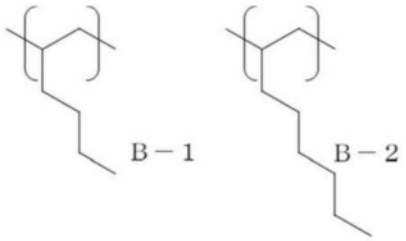
[0068] 〈结构-第二重复单元〉

[0069] 源自直链或支链的α-烯烃的第二重复单元给具有脂环式结构的聚合物带来低玻璃化转变温度。作为导入第二重复单元的α-烯烃，从能够降低所得聚合物的结晶熔化热的观点出发，例如可以举出碳数为4～18的α-烯烃，特别可以举出碳数4～12、碳数5～10或碳数6～8的α-烯烃。

[0070] 具体而言，作为导入第二重复单元的α-烯烃，可以举出丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯等。

[0071] 本发明人发现，对于衍生第一重复单元的单体，使这种α-烯烃共聚而获得的具有脂环式结构的聚合物具有非常低的结晶性。不受理论束缚，例如，作为第二重复单元的下式(B-1)和(B-2)分别衍生自1-己烯和1-辛烯，但认为在这样的较长的侧链的烷基降低了具有脂环式结构的聚合物的结晶性。

[0072] 化学式3

[0073] 

[0074] 另一方面，只要具有脂环式结构的聚合物由于其他重复单元、聚合方法等能够降低结晶性，则α-烯烃的碳数可以低。另外，第二重复单元可以包含烃基，在对粘合剂有用的范围内，可以包含杂原子，例如氧原子、氮原子等。

[0075] 具有脂环式结构的聚合物可以包含3mol％以上、5mol％以上、8mol％以上、10mol％以上、15mol％以上、30mol％以上或50mol％以上的第二重复单元，可以包含70mol％以下、60mol％以下、50mol％以下、40mol％以下、30mol％以下、20mol％以下或15mol％以下的第二重复单元。例如，具有脂环式结构的聚合物可以包含3mol％以上且70mol％以下、或10mol％以上且40mol％以下的第二重复单元。需要说明的是，该含有比率如实施例所记载的那样，通过NMR来确定。通过使第二重复单元为上述范围，能够对聚合物赋予期望的玻璃化转变温度和结晶熔化热。

[0076] 〈结构-第三重复单元〉

[0077] 具有含有烯基和/或亚烯基的结构的第三重复单元是任意的重复单元，该重复单元可以在具有脂环式结构的聚合物中提供不饱和键(特别是除碳-碳三键之外的不饱和键)。第三重复单元可以包含不饱和键和烃基，在对粘合剂有用的范围内，可以包含杂原子，例如氧原子、氮原子等。具有脂环式结构的聚合物若具有不饱和键，则例如作为用作粘合剂时的交联点发挥作用。

[0078] 在上述第一方法的情况下，第三重复单元可以通过未进行环化反应的α，ω-二烯导入到具有脂环式结构的聚合物中。因此，在上述第一方法的情况下，作为用于导入第三重

复单元的单体,可以举出为了导入第一重复单元能够使用的上述α,ω-二烯。但是,在上述第一方法的情况下,也可以通过使用下述的二烯进一步导入第三重复单元。需要说明的是,下述二烯优选与上述α,ω-二烯不同。

[0079] 例如在从环烯烃导入第一重复单元的第二种方法的情况下,第三重复单元可以通过使二烯共聚而导入。作为二烯,可以举出碳数3~20、碳数3~12、或碳数4~8且直链或支链的共轭二烯、非共轭二烯、多烯。具体而言,可以列举1,2-丙二烯、1,2-丁二烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、2-乙基-1,3-丁二烯、2-丙基-1,3-丁二烯、2-己基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、2-甲基-1,3-癸二烯、2,3-二甲基-1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-辛二烯、2,3-二甲基-1,3-癸二烯、1,4-己二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、4,8-二甲基-1,4,8-癸三烯、二环戊二烯、1,5-环辛二烯、亚甲基降冰片烯、5-乙烯基降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、4-乙烯基-1-己烯等。

[0080] 具有脂环式结构的聚合物可以包含0mol%以上、0.1mol%以上、0.5mol%以上、1.0mol%以上、1.5mol%以上、3.0mol%以上或5.0mol%以上的第三重复单元,可以包含15mol%以下、10mol%以下、8.0mol%以下、5.0mol%以下、3.0mol%以下、2.0mol%以下或1.5mol%以下的第三重复单元。例如,具有脂环式结构的聚合物可以包含0mol%以上且20mol%以下、或0.5mol%以上且10mol%以下的第三重复单元。需要说明的是,该含有比率如实施例所记载的那样,通过NMR来确定。

[0081] 《具有脂环式结构的聚合物的制造方法》

[0082] 通过本发明的制造方法而获得的具有脂环式结构的聚合物可以为具有上述脂环式结构的聚合物,关于通过本发明的制造方法而获得的具有脂环式结构的聚合物的构成,可参照针对本发明的具有脂环式结构的聚合物而说明的上述构成。

[0083] 在一个实施方案中,具有脂环式结构的聚合物的制造方法包括使上述那样的导入第一重复单元的单体与导入第二重复单元的单体共聚。通过这样的制造方法得到的具有脂环式结构的聚合物与其他具有脂环式结构的聚合物相比,可以降低玻璃化转变温度和结晶性。

[0084] 如上所述,为了将第一重复单元导入到具有脂环式结构的聚合物中,至少存在利用α,ω-二烯的环化反应的第一方法和使用环烷烃的第二方法。

[0085] 如上所述,当制造的具有脂环式结构的聚合物包含第三重复单元时,为了将第三重复单元导入聚合物中,有将α,ω-二烯中未进行环化反应的α,ω-二烯引入聚合物主链中的第一方法。另外,还有通过除了用于导入第一重复单元的环烯烃和用于导入第二重复单元的单体之外还共聚二烯来导入第三重复单元的第二方法。

[0086] 在全部单体100质量%中,用于导入第一重复单元的单体的使用量可以为30质量%以上、40质量%以上、50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上或80质量%以上,可以为95质量%以下、90质量%以下、85质量%以下、80质量%以下、70质量%以下、60质量%以下或50质量%以下。例如,用于导入第一重复单元的单体的使用量在全部单体100质量%中可以为30质量%以上且95质量%以下、或60质量%以上且90质量%。

[0087] 在全部单体100质量%中,用于导入第二重复单元的单体的使用量可以为3质量%以上、5质量%以上、8质量%以上、10质量%以上、15质量%以上、20质量%以上或30质量%

以上,可以为70质量%以下、60质量%以下、50质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下或15质量%以下。例如,用于导入第二重复单元的单体的使用量在全部单体100质量%中可以为3质量%以上且70质量%以下、或10质量%以上且40质量%。

[0088] 在全部单体100质量%中,用于导入第三重复单元的单体的使用量可以为0质量%以上、0.1质量%以上、0.5质量%以上、1.0质量%以上、1.5质量%以上、3.0质量%以上、或5.0质量%以上,可以为15质量%以下、10质量%以下、8.0质量%以下、5.0质量%以下、3.0质量%以下、2.0质量%以下、或1.5质量%以下。例如,在全部单体100质量%中,用于导入第三重复单元的单体的使用量可以为0质量%以上且15质量%以下、或0质量%以上且5.0质量%。

[0089] 〈聚合催化剂〉

[0090] 本发明的制造方法中使用的聚合催化剂只要可获得如上所述的具有脂环式结构的聚合物,则并无特别限定,例如作为聚合催化剂,可以组合使用过渡金属络合物系催化剂和有机铝氧化合物系助催化剂。这些催化剂可以担载在颗粒状载体上使用。

[0091] 例如,作为过渡金属络合物,可以举出具有烯烃聚合能力的周期表第4～6族过渡金属化合物。

[0092] 作为这样的过渡金属化合物,例如可以使用周期表第4～6族的过渡金属卤化物、过渡金属烷基化物、过渡金属烷氧基化物、非交联性或交联性茂金属化合物。作为元素周期表第4～6族过渡金属化合物,特别可以举出周期表第4族的过渡金属化合物,作为周期表第4族的过渡金属化合物的具体例,可以举出四氯化钛、二甲基二氯化钛、四苄基钛、四苄基锆、四丁氧基钛。

[0093] 另外,作为非交联性或交联性茂金属化合物,可以举出含有两个具有环戊二烯基骨架的配体的、周期表第4族的过渡金属化合物(特别是钛、锆和铪)。

[0094] 作为具有环戊二烯基骨架的配体的具体例,可以举出环戊二烯基;甲基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、甲基乙基环戊二烯基、丙基环戊二烯基、甲基丙基环戊二烯基、丁基环戊二烯基、甲基丁基环戊二烯基、己基环戊二烯基等烷基取代环戊二烯基;茚基;4,5,6,7-四氢茚基;芴基。这些基团也可以具有卤素原子、三烷基甲硅烷基等取代基。

[0095] 过渡金属化合物的使用量只要能够得到适当的分子量的聚合物就没有特别限定,相对于单体100质量份,可以为0.001质量份以上、0.005质量份以上、0.01质量份以上、或0.02质量份以上,可以为1.00质量份以下、0.50质量份以下、0.10质量份以下、或0.05质量份以下。例如,相对于100质量份的单体,过渡金属化合物的使用量可以为0.001质量份以上且1.00质量份以下、或0.01质量份以上且0.10质量份以下。

[0096] 作为有机铝氧化合物,是在分子中含有Al-O-Al键和有机基团的化合物,作为用于烯烃的聚合的助催化剂是公知的。有机铝氧化合物的Al-O-Al键的键数可以设为1～100或1～50的范围。作为有机物,特别可以举出烷基、链烯基、芳基、芳烷基等烃基。

[0097] 其中,具有烷基的有机铝氧化合物也称为铝氧烷,特别是通过甲基铝氧烷(MAO)或三异丁基铝等三烷基铝将MAO的一部分结构改性的改性甲基铝氧烷(改性MAO)作为有机铝氧化合物是特别适宜的。

[0098] 有机铝氧化合物的使用量只要能够得到适当的分子量的聚合物就没有特别限定,

相对于单体100质量份,可以为0.001质量份以上、0.005质量份以上、0.01质量份以上或0.02质量份以上,可以为10.0质量份以下、5.0质量份以下、1.0质量份以下或0.5质量份以下。例如,有机铝氧化合物的使用量相对于100质量份单体,可以为0.001质量份以上且10.0质量份以下,或0.01质量份以上且1.0质量份以下。

[0099] 〈溶剂〉

[0100] 本发明的制造方法可以通过溶液聚合来进行,作为用于此的溶剂,可以使用烃系溶剂。溶剂的使用量只要能够没有问题地进行反应就没有特别限定,本领域技术人员可以适当设定溶剂的使用量。

[0101] 作为烃介质,具体而言,可举出丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃;氯化乙烯、氯苯和二氯甲烷等卤代烃或它们的混合物。其中,特别是可以举出甲苯等芳香族烃。

[0102] 〈助催化剂改性剂〉

[0103] 在本发明的制造方法中,可知通过在聚合反应中使用助催化剂改性剂,能够防止聚合反应中的过度的链转移反应,进而提高助催化剂的活性,由此使聚合物高分子量化。由此,可以得到玻璃化转变温度保持低的同时耐热性高的具有脂环式结构的聚合物。虽然不受理论的限制,但认为,当有机铝氧化合物,特别是铝氧烷用作助催化剂时,共存的三烷基铝容易引起聚合物的链转移反应,进而铝氧烷的活性降低,认为使用助催化剂改性剂对于高分子化是合适的。

[0104] 作为助催化剂改性剂,可以举出酚系化合物、硅烷醇系化合物、水。作为酚系化合物,可以举出4-甲氧基-1-萘酚、氢醌、氢醌甲基醚、二甲基叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基苯酚、五氟苯酚、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)、2,4,6-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苄基)均三甲苯等。作为硅烷醇系化合物,可以列举三乙基硅烷醇、叔丁基二甲基硅烷醇、三苯基硅烷醇、三(三甲基硅烷氧基)硅烷醇等。

[0105] 助催化剂改性剂的使用量只要能够得到适当的分子量的聚合物就没有特别限定,相对于单体100质量份,可以为0.001质量份以上、0.005质量份以上、0.010质量份以上、或0.020质量份以上,可以为3.0质量份以下、2.0质量份以下、1.0质量份以下、或0.5质量份以下。例如,相对于单体100质量份,助催化剂改性剂的使用量可以为0.001质量份以上且3.0质量份以下、或0.010质量份以上且1.0质量份以下。

[0106] 〈聚合条件〉

[0107] 进行聚合时的温度只要能够得到适当的分子量的聚合物则没有特别限定,可以为-50℃以上、-30℃以上、-10℃以上,可以为150℃以下、100℃以下、80℃以下、50℃以下、或30℃以下。例如,进行聚合时的温度可以为-50℃以上且150℃以下、或-30℃以上且30℃以下。

[0108] 进行聚合的气氛可以是常压下,也可以是减压下或加压下。另外,聚合也可以在氮气氛下等不活性气氛中进行。

[0109] 进行聚合的时间只要是直到得到适当分子量的聚合物为止即可,例如为10～1000分钟,特别是60～600分钟。

[0110] 〈其他工序〉

[0111] 本发明的制造方法为了使上述聚合工序结束,可以进一步包括添加阻聚剂的工序。作为这样的阻聚剂,可以举出甲醇等醇。

[0112] 本发明的制造方法可以包括将如上所述地得到的聚合物用酸或碱清洗而除去聚合催化剂和助催化剂的清洗工序。

[0113] 另外,本发明的制造方法可以包括用于除去聚合工序中使用的溶剂的干燥工序。

[0114] 《粘合剂组合物》

[0115] 在一个实施方式中,本发明的粘合剂组合物包含具有如上所述的脂环式结构的聚合物或可通过上述的制造方法得到的具有脂环式结构的聚合物。另外,包含具有脂环式结构的聚合物的粘合剂组合物可以进一步包含交联剂,还可以进一步包含交联促进剂。通过利用交联剂等将具有脂环式结构的聚合物交联,可以调节由粘合剂组合物得到的粘合片的粘合物性。

[0116] 作为交联剂,只要能够使具有脂环式结构的聚合物的不饱和键交联则没有特别限定,可以举出异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂、碳二亚胺系交联剂、金属螯合物系交联剂、硅氧烷系交联剂、羟基系交联剂、硫醇系交联剂、胺系交联剂、硫系交联剂、腈-N-氧化物系交联剂等。其中,特别可以举出作为硅氧烷系交联剂的氢硅烷化合物,优选1分子中含有2个以上氢硅烷(SiH)的聚有机氢硅氧烷。

[0117] 相对于具有脂环式结构的聚合物100质量份,交联剂在粘合剂组合物中可以含有0.5质量份以上、1.0质量份以上、1.5质量份以上或2.0质量份以上,可以含有10质量份以下、5.0质量份以下、4.0质量份以下或3.0质量份以下。例如,相对于具有脂环式结构的聚合物100质量份,可以含有0.5质量份以上且10质量份以下或1.0质量份以上且5.0质量份以下。

[0118] 作为交联促进剂,只要能够促进交联反应就没有特别限定,例如,可以举出铂系化合物、镍系化合物、铁系化合物、铑系化合物、钌系化合物、铱系化合物、亚磺酰胺系交联促进剂、胺催化剂、二硫代氨基甲酸盐系交联促进剂、自由基引发剂系化合物、路易斯酸系化合物等。在使用硅氧烷系交联剂作为交联剂的情况下,优选使用铂系化合物作为交联促进剂。

[0119] 相对于具有脂环式结构的聚合物100质量份,交联促进剂在粘合剂组合物中可以含有0.001质量份以上、0.005质量份以上或0.01质量份以上,可以为1.00质量份以下、0.50质量份以下、0.10质量份以下或0.05质量份以下。例如,相对于具有脂环式结构的聚合物100质量份,可以含有0.001质量份以上且1.00质量份以下或者0.005质量份以上且0.05质量份以下的交联促进剂。

[0120] 在使用氢硅烷化合物作为交联剂、且并用交联促进剂的情况下,从使粘合剂组合物的适用期更长的观点出发,粘合剂组合物可以含有乙炔衍生物。

[0121] 上述乙炔衍生物优选不具有杂原子和卤素,例如,可以举出2-丁炔(27℃)、1-戊炔(40℃)、2-戊炔(56℃)、4-甲基-1-戊炔(61℃)、3,3-二甲基-1-丁炔(38℃)、2-己炔(84℃)、3-己炔(82℃)、二苯基乙炔(300℃)。另外,括号内表示沸点。

[0122] 在上述乙炔衍生物中,从交联效率的观点出发,优选使用分子内部具有碳-碳三键的化合物。另外,从配合于粘合剂组合物中时不易挥发、且在制作粘合片时的干燥工序中迅

速挥发、减少残留于粘合片中的乙炔衍生物的观点考虑,优选使用沸点为70～120℃的乙炔衍生物。

[0123] 因此,在上述乙炔衍生物中,特别优选使用2-己炔或3-己炔。

[0124] 乙炔衍生物相对于交联促进剂100质量份,可以以10质量份以上、100质量份以上、500质量份以上、或1000质量份以上含有,可以以10000质量份以下、8000质量份以下、5000质量份以下、3000质量份以下、或1000质量份以下含有。例如,乙炔衍生物相对于交联促进剂100质量份,可以以10质量份以上且10000质量份以下、或100质量份以上且5000质量份以下含有。

[0125] 由粘合剂组合物得到的粘合剂层的凝胶分数可以为50％以上、60％以上、65％以上、70％以上、75％以上、或80％以上,可以为98％以下、95％以下、93％以下、90％以下、或85％以下。例如,由粘合剂组合物得到的粘合剂层的凝胶分数可以为50％以上且98％以下、或70％以上且95％以下。凝胶分数可以用实施例中记载的方法测定。

[0126] 粘合剂组合物除了上述成分以外,在不损害本发明的效果的范围内,可以含有选自硅烷偶联剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、增粘树脂、增塑剂、消泡剂、填充剂、稳定剂、软化剂和润湿性调节剂中的成分。

[0127] 《粘合片》

[0128] 在一个实施方式中,本发明的粘合片具有由如上所述的粘合剂组合物得到的粘合剂层。作为粘合片,例如可以举出仅由粘合剂层形成的粘合片、具有基材和在基材的两面形成的粘合剂层的双面粘合片、具有基材和在基材的一个面上形成的粘合剂层的粘合片。

[0129] 作为上述基材,可以使用通常可以作为粘合片用的基材使用的基材。作为这样的基材,可以列举例如聚烯烃、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚氯三氟乙烯、聚四氟乙烯、饱和或不饱和聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二醇酯、无纺布、织布、纸、金属、玻璃、陶瓷、泡沫以及它们中的2种以上的层叠体。基材的厚度根据用途等而不同,没有特别限制,为5μm以上且200μm以下。

[0130] 基材可以是经剥离处理的基材。粘合片在粘合剂层的两面配置有基材的情况下,至少一个基材为经剥离处理的基材,与被粘物粘接时,经剥离处理的基材被除去。粘合剂层的厚度可以为5μm以上且200μm以下、或者10μm以上且100μm以下。

[0131] 作为粘合片的制造方法,没有特别限制,例如可以举出通过将粘合剂组合物涂布到基材上并使其干燥而形成粘合剂层的方法。作为粘合剂组合物的涂布方法,可以列举辊涂、凹版涂布、反转涂布、喷涂、浸渍辊涂、棒涂、刮刀涂布、模唇涂布、模涂等各种涂布方法。

[0132] 粘合剂组合物含有溶剂时,在50～150℃下干燥1～30分钟而除去溶剂,形成粘合剂层。接着,在粘合剂层的没有基材的一侧的表面上贴合另一基材。然后,根据需要,可以设置养护期间。

[0133] 通过以下实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限定于此。

[0134] 实施例

[0135] 制造例:具有脂环式结构的聚合物

[0136] 实施例1:第一方法

[0137] 用氮气置换配备有陶瓷搅拌器的500mL烧瓶。向烧瓶中加入作为助催化剂的改性甲基铝氧烷的甲苯溶液(MMAO-3A:由Tosoh Finechem制造,按Al换算为80mmol)、和作为助

催化剂改性剂的2,6-二叔丁基对甲酚(1.5mmol),并在室温下搅拌30分钟。然后,加入1,5-己二烯(425mmol)作为用于导入第一重复单元的单体和1-己烯(75mmol)作为用于导入第二重复单元的单体。冷却烧瓶,反应体系达到0℃后,再搅拌30分钟。

[0138] 然后,将二氯化二茂锆(0.1mmol)和甲苯(74.2mL)的混合溶液作为催化剂添加到烧瓶中,开始反应。反应温度维持在0℃反应9小时后,通过向烧瓶中添加作为阻聚剂的甲醇(5mL)来停止反应。然后,通过向甲醇(1L)与1M盐酸(50mL)的混合溶液中滴加反应物,得到除去了金属成分的具有脂环式结构的聚合物的沉淀物。将其回收,将回收的聚合物沉淀物在100℃下干燥5小时,得到实施例1的聚合物。

[0139] 实施例2

[0140] 除了使用1,7-辛二烯代替1,5-己二烯以外,与实施例1同样地得到实施例2的聚合物。

[0141] 实施例3:第二方法

[0142] 用氮气置换配备有陶瓷搅拌器的500mL烧瓶。向烧瓶中加入作为助催化剂的改性甲基铝氧烷的甲苯溶液(以Al换算为80mmol)、和作为助催化剂改性剂的2,6-二叔丁基对甲酚(1.5mmol),并在室温下搅拌30分钟。然后,加入作为用于导入第一重复单元的单体的环戊烯(295mmol)、用于导入第二重复单元的1-己烯(195mmol)和用于导入第三重复单元的1,3-丁二烯(10mmol)的甲苯溶液。冷却烧瓶,反应体系达到0℃后,再搅拌30分钟。

[0143] 然后,将外消旋-亚乙基双(茚基)二氯化锆(IV)(0.1mmol)与甲苯(74.2mL)的混合溶液作为催化剂添加至烧瓶,开始反应。反应温度维持在0℃反应9小时后,通过向烧瓶中添加作为阻聚剂的甲醇(5mL)来停止反应。然后,通过向甲醇(1L)与1M盐酸(50mL)的混合溶液中滴加反应物,得到除去了金属成分的具有脂环式结构的聚合物的沉淀物。将其回收,使回收的聚合物沉淀物在100℃干燥5小时,得到实施例3的聚合物。

[0144] 实施例4

[0145] 除了使用环己烯代替环戊烯以外,与实施例3同样地得到实施例4的聚合物。

[0146] 实施例5

[0147] 除了使用1-辛烯代替1-己烯以外,与实施例1同样地得到实施例5的聚合物。

[0148] 实施例6

[0149] 除了使用200mmol的1,5-己二烯、300mmol的1-己烯以外,与实施例1同样地得到实施例6的聚合物。

[0150] 实施例7

[0151] 除了使用450mmol的1,5-己二烯、50mmol的1-己烯、以及0.5mmol的二氯化二茂锆以外,与实施例1同样地得到实施例7的聚合物。

[0152] 实施例8

[0153] 除了使用300mmol的环戊烯、200mmol的1-己烯以外,与实施例3同样地得到实施例8的聚合物。

[0154] 实施例9

[0155] 除了使用275mmol的环戊烯、175mmol的1-己烯和50mmol的1,3-丁二烯以外,与实施例3同样地得到实施例9的聚合物。

[0156] 实施例10

[0157] 除了使用50mmol的1,5-己二烯、450mmol的1-己烯以外,与实施例1同样地得到实施例10的聚合物。

[0158] 实施例11

[0159] 除了使用490mmol的1,5-己二烯和10mmol的1-己烯以外,与实施例1同样地得到实施例11的聚合物。

[0160] 比较例1

[0161] 除了使用500mmol的1,5-己二烯、不使用1-己烯以外,与实施例1同样地得到比较例1的聚合物。

[0162] 比较例2

[0163] 用氮气置换配备有陶瓷搅拌器的500mL烧瓶。向烧瓶中加入作为助催化剂的改性甲基铝氧烷的甲苯溶液(MMAO-3A:由Tosoh Finechem制造,按Al换算为80mmol)、和作为助催化剂改性剂的2,6-二叔丁基对甲酚(1.5mmol),并在室温下搅拌30分钟。然后,在1个大气压下流动作为用于导入第一重复单元的单体的1,5-己二烯(500mmol)和作为用于导入第二重复单元的单体的丙烯和氮气的混合气体(丙烯浓度为1.5体积%),并且冷却烧瓶,在反应体系达到0℃之后,再搅拌30分钟。

[0164] 然后,在1个大气压下流动上述混合气体的状态下,将二氯化二茂锆(0.1mmol)和甲苯(74.2mL)的混合溶液作为催化剂添加至烧瓶,开始反应。在1个大气压下流动上述混合气体的状态下,将反应温度维持在0℃使其反应9小时后,通过向烧瓶中添加作为阻聚剂的甲醇(5mL)来停止反应。然后,通过向甲醇(1L)与1M盐酸(50mL)的混合溶液中滴加反应物,得到除去了金属成分的具有脂环式结构的聚合物的沉淀物。将其回收,将回收的聚合物沉淀物在100℃下干燥5小时,得到比较例2的聚合物。

[0165] 比较例3

[0166] 除了使用145mmol的2-降冰片烯、345mmol的1-己烯、10mmol的1,3-丁二烯以外,与实施例3同样地得到比较例3的聚合物。

[0167] 制造例:粘合片

[0168] 将如上所述得到的各聚合物溶解于甲苯中,制备聚合物溶液。接着,相对于溶液中的聚合物固体成分100质量份,掺合固体成分为3质量份的量的作为交联剂的氢硅烷化合物(KF-9901:信越化学制)、和作为交联促进剂的0.01质量份的铂系化合物(CAT-PL-50T:信越化学制)后,充分混合,得到含有聚合物的粘合剂组合物。

[0169] 在所获得的组合物脱泡后,使用刮刀将其涂布在聚酰亚胺膜上,使得干燥后的厚度为25μm,在120℃下干燥15分钟,除去溶剂,形成粘合剂层。在粘合剂层的与聚酰亚胺膜接触的面的相反侧表面,贴合经剥离处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜,得到粘合片。

[0170] 〈〈评价方法-聚合物的评价〉〉

[0171] 〈聚合物中的重复单元的比率〉

[0172] 对通过^{1}H-NMR测定得到的光谱进行归属,通过分析积分比,计算出聚合物中的第一重复单元、第二重复单元和第三重复单元的mol比率。需要说明的是,^{1}H-NMR光谱测定中,溶剂使用氘代氯仿,作为NMR测定装置使用JMN-AL seriesAL400(JEOL制造)。

[0173] 〈结晶熔化热〉

[0174] 将5mg聚合物封入简易密闭盘中,使用差示扫描量热计(DSC)进行测定。测定如下

进行:一边以40ml/min注入氮气,一边以10℃/min从30℃升温至200℃后,在200℃下保持10分钟,以10℃/min降温至-75℃,再次以10℃/min升温至200℃,在该过程中,利用第二次升温时的热分析图,按照JISK7122:2012求出熔点和熔化热量。DSC测定装置使用DSC7000X(日立高新科技(Hitachi High-Tech Science)制)。

[0175] 〈玻璃化转变温度(Tg)〉

[0176] 将5mg聚合物封入简易密闭盘中,使用差示扫描量热计(DSC)进行测定。测定是一边以40ml/min注入氮气,一边以10℃/min从-100℃升温至200℃,测定热变化,描绘"吸放热量"和"温度"的曲线,将此时观测到的特征性拐点作为Tg。需要说明的是,Tg使用由DSC曲线通过中间点法得到的值。作为DSC测定装置使用DSC7000X(日立高新科技制)。

[0177] 〈碘值〉

[0178] 按照JISK6235:2006测定聚合物的碘值。需要说明的是,碘值是通过将与100g对象物质反应的卤素量换算成碘的克数来表示的值,单位为“g/100g”。

[0179] 〈重均分子量(Mw)〉

[0180] 使用GPC(凝胶渗透色谱法),在下述条件下以基于标准聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)的形式求出求出聚合物的重均分子量:

[0181] 测定装置:HLC-8320GPC(东曹(Tosoh)制)

[0182] GPC柱构成:以下四连柱(全部为东曹制造)

[0183] (1)TSK-GEL HXL-H(保护柱)

[0184] (2)TSK-GEL GMHXL

[0185] (3)TSK-GEL GMHXL

[0186] (4)TSK-GEL G2500HXL

[0187] 流速:1.0mL/min

[0188] 柱温:40℃

[0189] 样品浓度:1.5%(w/v)(用甲苯稀释)

[0190] 流动相溶剂:甲苯

[0191] 〈5%失重温度〉

[0192] 所谓5%失重温度,是指所设置的试料的重量减少5%时的温度。通过热重/差热分析(TG-DTA)在下述条件下求出聚合物的5%失重温度:

[0193] 测定装置:STA7220(日立高新科技制)

[0194] 气氛:氮气200ml/min

[0195] 试样测定容器:铝制开口小室(open cell)

[0196] 在铝制的开口小室中加入各聚合物5mg,放置在测定部。然后,一边以200ml/min注入氮气,一边以10℃/min从30℃升温至500℃,测定5%失重温度。

[0197] 《评价-粘合片的评价》

[0198] 〈初始粘合力〉

[0199] 将所得到的粘合片裁切成宽度25mm×长度100mm的尺寸,得到试验片。将所得试验片的经剥离处理的PET膜剥离,将露出的粘合剂层贴附于SUS板,用2kg辊3次往复进行压接后,在23℃/50% RH环境下放置20分钟。然后,沿着相对于SUS板面180°的方向以300mm/min的速度拉试验片端部,测定粘合力(N/25mm)。作为粘合力测定装置,使用AUTOGRAPHAG-X(岛

津制作所制)。

[0200] 〈耐热粘合力〉

[0201] 将所得到的粘合片裁切成宽度25mm×长度100mm的尺寸,得到试验片。将所得试验片的经剥离处理的PET膜剥离,将露出的粘合剂层贴附于SUS板,用2kg辊往返3次进行压接后,在180℃环境下放置30分钟。然后,在23℃/50% RH环境下放置20分钟,沿着相对于SUS板面180°的方向以300mm/min的速度拉试验片端部,测定粘合力。

[0202] 〈凝胶分数〉

[0203] 为了测定下述的凝胶分数,制作了在经剥离处理的PET膜上而不是在聚酰亚胺膜上形成了粘合剂层的粘合片。从该粘合片中将粘合剂约0.1g采集到取样瓶中。向该取样瓶中加入甲苯30mL,振荡4小时。用200目的不锈钢制金属网过滤该样品瓶的内容物,将金属网上的残留物在90℃下干燥2小时,测定干燥重量。通过下式求出粘合剂的凝胶分数。

[0204] 凝胶分率(%)=(干燥重量/粘合剂采集重量)×100(%)

[0205] 《结果》

[0206] 其结果示于以下的表1。另外,表1中记载的各重复单元的结构也如下所示:

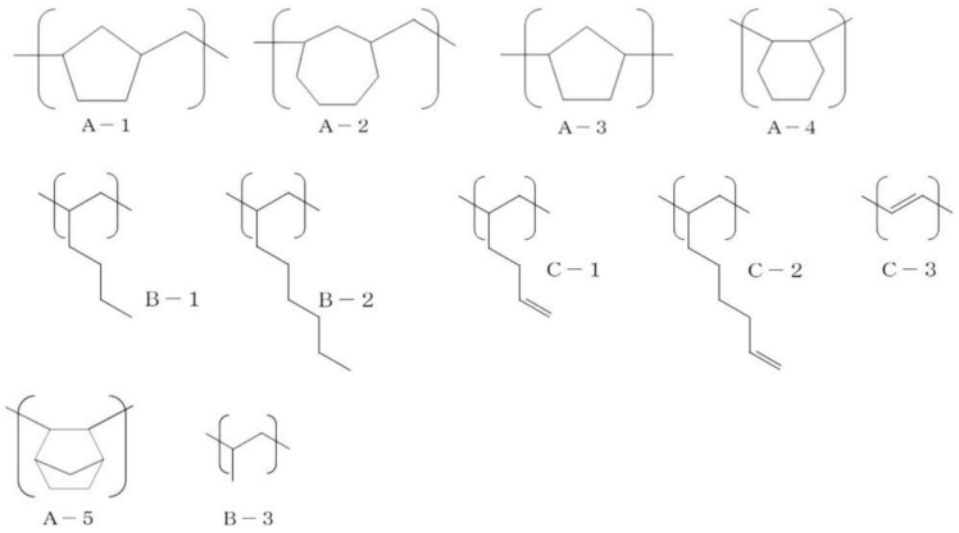
[0207] [表1]

[0208]

		实施例											比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
第一重复单元[mol%]	A-1	84.9	-	-	-	84.8	40.2	91.5	-	-	8.1	96.1	97.7	88.5	-
	A-2	-	81.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	59.3	-	-	-	-	60.6	53.2	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	60.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	30.2
第二重复单元[mol%]	B-1	13.2	10.1	38.9	37.2	-	58.6	6.4	39.4	36.4	91.8	1.5	-	-	68.2
	B-2	-	-	-	-	13.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-			-	9.4	-
第三重复单元[mol%]	C-1	1.9	-	-	-	2.0	1.2	2.1	-	-	0.1	2.4	2.3	2.1	-
	C-2	-	8.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	-	-	1.8	2.4	-	-	-	-	10.4	-	-	-	-	1.6
结晶熔化热[J/g]		0.4	0.2	3.2	1.1	0.1	0.1	0.3	2.8	1.2	0.1	18.4	30.3	56.2	4.5
Tg [℃]		-23	-23	-21	-18	-38	-42	-28	-20	-20	-42	-9	28	-17	39
碘值 [g/100g]		6.0	19.8	6.2	7.4	5.9	3.7	6.5	0.0	36.9	0.3	7.6	7.1	6.6	5.9
Mw		12000	13000	8000	6000	12000	12000	3000	11000	11000	9000	15000	12000	11000	12000
5%失重温度 [℃]		432	414	409	411	428	370	356	405	378	334	424	445	435	358
凝胶分数 [%]		75	92	79	80	72	64	71	0	94	13	81	74	78	73
粘合力 [N/25mm] 初始	初始	0.18	0.17	0.15	0.11	0.38	0.54	0.29	2.08	0.22	2.51	0.04	无粘合性	无粘合性	无粘合性
	剥离形态	af	af	af	af	af	af	af	cf	af	cf	af			
	耐热后	0.32	0.24	0.28	0.26	0.54	2.44	4.17	3.48	无粘合性	4.06	0.25	无粘合性	无粘合性	无粘合性
	剥离形态	af	af	af	af	af	cf	cf	cf		cf	af			

af：界面破坏 cf：凝结破坏

[0209] 化学式4

[0210] 

[0211] 使用实施例1～5的聚合物的粘合片在常温下的可返工性和耐热试验后的可返工性均良好,非常有用。

[0212] 实施例6的聚合物为第一重复单元较少、较软质的树脂。其结果是,该粘合片在耐热试验后丧失可返工性。实施例7的聚合物是分子量小、较软质的树脂。其结果是,该粘合片在耐热试验后也丧失可返工性。

[0213] 实施例8的聚合物不包含第三重复单元,其结果是,该粘合片不具有可返工性,但能够较强地粘合于被粘物。实施例9的聚合物含有较多的第三重复单元,凝胶分数变高。其结果是,该粘合片在常温下的可返工性良好,但耐热试验后丧失了粘合性。

[0214] 比较例1的聚合物不包含第二重复单元,聚合物的结晶性高,且玻璃化转变温度高。其结果是,不能作为粘合片使用。