



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I869509 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：109143651

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 10 日

(51)Int. Cl. : **C08F293/00 (2006.01)** **C08L53/00 (2006.01)**
C09J153/00 (2006.01) **C09J11/00 (2006.01)**
C09J7/38 (2018.01) **C09J9/02 (2006.01)**
H01B1/20 (2006.01) **H01B5/16 (2006.01)**

(30)優先權：2019/12/13 日本 2019-225478
2020/03/30 日本 2020-060765

(71)申請人：日商愛天思股份有限公司 (日本) ARTIENCE CO., LTD. (JP)

日本

南洋理工大學 (新加坡) NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY (SG)

新加坡

(72)發明人：大庭一敏 OBA, KAZUTOSHI (JP)；松田雪惠 MATSUDA, YUKIE (JP)；水野雄
貴 MIZUNO, YUKI (JP)；中里睦 NAKAZATO, ATSUSHI (JP)；後藤淳 GOTO,
ATSUSHI (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

TW 201317263A CN 109071740A
JP 2003-147312A US 2017/0169914A1

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：8 共 150 頁

(54)名稱

嵌段共聚物、樹脂組成物、伸縮性導體、電子元件和黏著膜

(57)摘要

本發明的嵌段共聚物以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體，具有至少一個以上的巰基。另外， M_n 為 5,000 ~ 500,000，嵌段結構為 A-B-A 的三嵌段結構或 $[A-B]_qX$ 的星形嵌段結構。其中， q 為 2 以上且 6 以下的整數，聚合物嵌段 (A) 的玻璃轉移溫度為 20°C 以上，所述三嵌段結構的情況下的聚合物嵌段 (B) 的玻璃轉移溫度小於 20°C，所述星形嵌段結構的情況下的 [聚合物嵌段 (B)] $_qX$ 的玻璃轉移溫度小於 20°C。另外，X 是起始劑殘基或/和偶合劑殘基或其衍生物。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1、2、21、22:單量體

1*、21*、22*:結構單元

3:聚合起始劑

4:觸媒

5:巰基化試劑

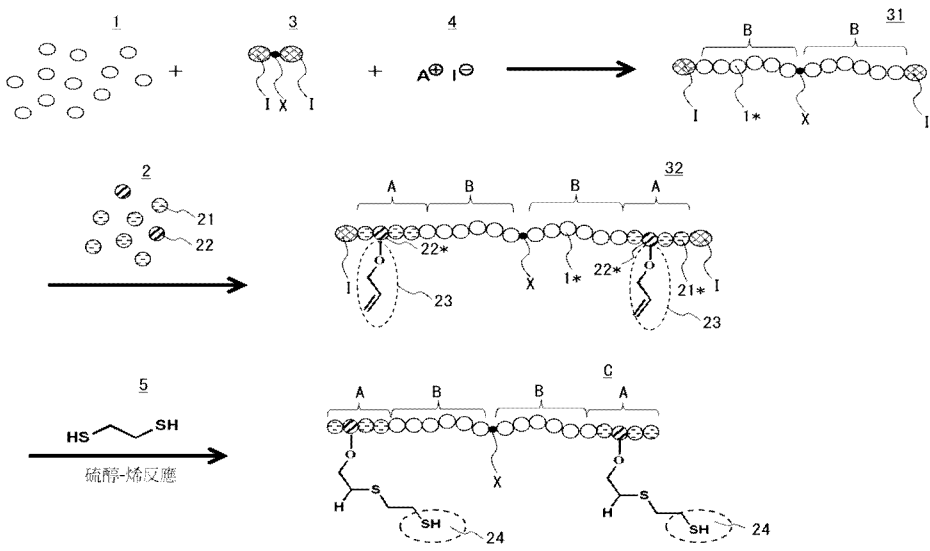
23:基

24:巰基

31、32:聚合物

A、B、C:聚合物嵌段

X:起始劑殘基



【圖1】



I869509

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】嵌段共聚物、樹脂組成物、伸縮性導體、電子元件和黏著膜

【英文發明名稱】BLOCK COPOLYMER, RESIN COMPOSITE, ELASTIC CONDUCTOR, ELECTRONIC DEVICE, AND RESSURE SENSITIVE ADHESIVE FILM

【中文】

本發明的嵌段共聚物以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體，具有至少一個以上的巰基。另外， M_n 為 5,000~500,000，嵌段結構為 A-B-A 的三嵌段結構或 $[A-B]_qX$ 的星形嵌段結構。其中， q 為 2 以上且 6 以下的整數，聚合物嵌段（A）的玻璃轉移溫度為 20℃ 以上，所述三嵌段結構的情況下的聚合物嵌段（B）的玻璃轉移溫度小於 20℃，所述星形嵌段結構的情況下的[聚合物嵌段（B）] $_qX$ 的玻璃轉移溫度小於 20℃。另外，X 是起始劑殘基或/和偶合劑殘基或其衍生物。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1、2、21、22:單量體

1*、21*、22*:結構單元

3:聚合起始劑

4:觸媒

5:巰基化試劑

23:基

24:巰基

31、32:聚合物

A、B、C:聚合物嵌段

X:起始劑殘基

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 嵌段共聚物、樹脂組成物、伸縮性導體、電子元件和黏著膜

【英文發明名稱】 BLOCK COPOLYMER, RESIN COMPOSITE, ELASTIC CONDUCTOR, ELECTRONIC DEVICE, AND RESSURE SENSITIVE ADHESIVE FILM

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種嵌段共聚物。另外，是有關於一種含有所述嵌段共聚物的樹脂組成物。進而，是有關於一種由所述樹脂組成物形成的伸縮性導體、具有該伸縮性導體的電子元件、具有由所述樹脂組成物形成的黏著層的黏著膜。

【先前技術】

【0002】 於各種產業領域中使用黏著材料或導電材料，關於該些材料的進一步的高功能化提出了各種提案。例如，作為黏著材料，提出了藉由具有羥基或羧基的活性自由基聚合而獲得的(甲基)丙烯酸系的黏著帶（專利文獻 1）、或使用了具有羧基的三嵌段聚合物作為偏光板用黏著劑組成物的黏著劑。

【0003】 另外，作為導電材料，揭示了一種柔軟導電構件，包括：具有伸縮性的基材、以及導電層，所述導電層具有包含特定的高導電性材料的第一導電層、以及包含特定的高伸長性導電材料的第二導電層（專利文獻 3）。進而，提出了一種伸縮性導電體，所

述伸縮性導電體由包含含有彈性體的伸縮部及分散於該伸縮部中的至少一種導電粒子的混合物構成，於該混合物所具有的界面的一個或多個位置形成有與該混合物的內部側相比使導電粒子更密集地集合的導通部（專利文獻 4）。

【0004】 進而，揭示了一種導電性組成物，所述導電性組成物含有： X_1 -Y- X_2 所表示的嵌段共聚物（其中， X_1 和 X_2 各自獨立地表示玻璃轉移點 T_g 為 0°C 以上的聚合物單元，Y 表示玻璃轉移點 T_g 小於 0°C 的聚合物單元）和苯乙烯系彈性體等含官能基的彈性體中的至少一種、以及振實密度為 2.0 g/cm^3 以下的鏈狀銀粉（專利文獻 5）。另外，提出了含有重量平均分子量為 120 萬～1000 萬的(甲基)丙烯酸系彈性體和導電材的導電性材料（專利文獻 6）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]國際公開第 2016/067406 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2017-19974 號公報

[專利文獻 3]國際公開第 2015/119217 號

[專利文獻 4]國際公開第 2014/080470 號

[專利文獻 5]國際公開第 2017/026420 號

[專利文獻 6]國際公開第 2018/055890 號

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

隨著生物體感測等保健機器、可穿戴機器、以及機器人學

(Robotics) 等領域的發展，要求伸縮性優異的導電材料和黏著材料。於該些用途中，除了各材料的特性 (導電性、黏著性) 以外，還要求加工時或/和使用時能夠追隨曲面部或可動部的伸縮性。

【0007】 若曲面部或可動部使用導電材料或黏著材料，則存在由於伴隨著反覆伸縮的樹脂的結構破壞，樹脂自身容易產生裂紋的問題。尤其是於導電材料的情況下，由於添加導電材，因此伸長時導電材自樹脂剝離，於樹脂中產生空隙 (void)，以此為起點容易產生裂紋。另外，黏著材料除了伴隨著伸長的裂紋以外，亦存在伴隨著伸縮容易自被黏著體剝離的問題。

再者，於上文中敘述了導電材料或黏著材料的課題，但對於除此以外的用途的樹脂組成物、或作為黏合劑發揮功能的樹脂自身亦可能產生相同的課題。

【0008】 本發明是鑑於所述背景而成者，且目的在於提供伸縮性優異、可有效地抑制伸長時裂紋的產生的嵌段共聚物、樹脂組成物、黏著膜、以及由所述樹脂組成物形成的伸縮性導體和包含該伸縮性導體的電子元件。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明者反覆進行了銳意研究，結果發現於以下形態中可解決本發明的課題，從而完成了本發明。

[1]：一種嵌段共聚物，以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體，

具有至少一個以上的巰基，

數量平均分子量為 5,000～500,000，

嵌段結構為聚合物嵌段（A）-聚合物嵌段（B）-聚合物嵌段（A）的三嵌段結構或[聚合物嵌段（A）-聚合物嵌段（B）]_qX 的星形嵌段結構，

其中，q 為 2 以上且 6 以下的整數，

聚合物嵌段（A）的玻璃轉移溫度為 20℃ 以上，

所述三嵌段結構的情況下的聚合物嵌段（B）的玻璃轉移溫度和所述星形嵌段結構的情況下的[聚合物嵌段（B）]_qX 的玻璃轉移溫度小於 20℃，

X 是起始劑殘基或/和偶合劑殘基或其衍生物。

[2]：如[1]所述的嵌段共聚物，其特徵在於，所述巰基的至少一部分藉由使所述嵌段共聚物的前驅物的烯基與通式（1）所表示的化合物進行硫醇-烯反應而導入；

[化 1]

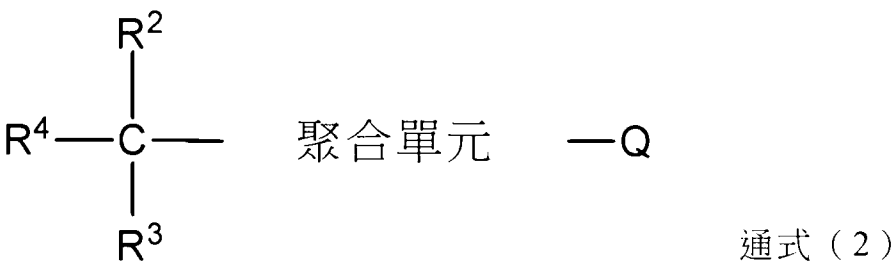


其中，R¹ 是具有選自可分別獨立地具有取代基的伸烷基、伸芳基、雜環基和環氧烷基中的至少一種的二價有機基。

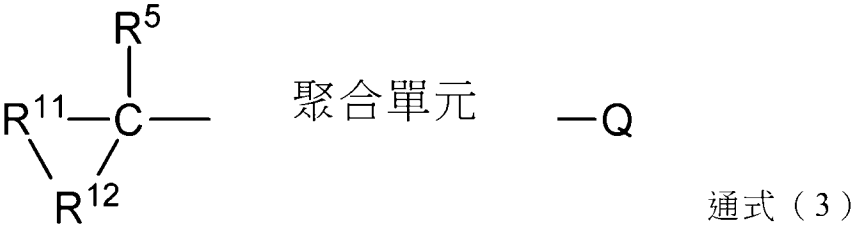
[3]：如[1]或[2]所述的嵌段共聚物，其特徵在於，可藉由活性自由基聚合法而獲得。

[4]：如[1]～[3]中任一項所述的嵌段共聚物，其特徵在於，
所述嵌段共聚物含有有機碘系活性自由基聚合起始劑殘基，
具有以下的通式（2）～通式（4）中的任一者所記載的結構；

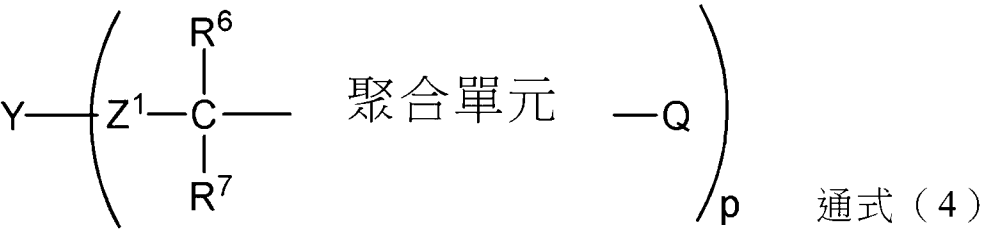
[化 2]



[化 3]



[化 4]



其中，聚合單元（Polymerization unit）於通式（4）的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體的聚合物單元，

Z^1 針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為選自由酯基、酮基和醯胺基所組成的群組中的二價基或直接鍵，

Q 是一價分子末端基，所述分子末端基針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為官能基、可具有官能基的烴基或碘基，

Y 是 p 價的可具有取代基的烴基，

p 是 2~6 的整數，

R^2 、 R^5 和 R^6 分別獨立地於通式（4）的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為氫原子或可具有取代基的一價烴基，

R^3 和 R^7 分別獨立地於通式（4）的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為氫原子、可具有取代基的一價烴基或 $-COR^8$ ，

R^4 是可具有取代基的一價烴基、 $-COR^8$ 、氰基或硝基，

R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^2 和 R^4 及 R^6 和 R^7 可分別獨立地於通式（4）的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地相互鍵結而形成環，

R^8 分別獨立地為氫原子、烴基、烷氧基、胺基或可具有取代基的一價烴基，

R^{11} 是可具有取代基的二價烴基，

R^{12} 是選自由伸烷基、伸芳基和伸烷氧基所組成的群組中的二價烴基或直接鍵，

所述烴基可具有雜環，且分別獨立地具有鏈狀烴基、脂環式烴基和芳香族烴基中的至少任一者。

[5]：如[4]所述的嵌段共聚物，其特徵在於，所述巰基被導入至聚合物嵌段（A）的分子末端的至少一部分。

[6]：如[1]～[5]中任一項所述的嵌段共聚物，其特徵在於，聚合物嵌段（A）含有 50 質量%以上的源自甲基丙烯酸酯的結構單元，聚合物嵌段（B）含有 70 質量%以上的源自丙烯酸酯的結構單元。

[7]：如[1]～[6]中任一項所述的嵌段共聚物，其特徵在於，聚合物嵌段（A）中含有 50 質量%以上的源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元，且聚合物嵌段（B）中含有 70 質量%以上的源自丙烯酸丁酯的結構單元。

[8]：如[1]～[7]中任一項所述的嵌段共聚物，其特徵在於，所述乙烯性不飽和單量體的 90 質量%以上是疏水性的乙烯性不飽和單量體。

[9]：如[1]～[8]中任一項所述的嵌段共聚物，其特徵在於，多分散度（ M_w/M_n ）為 2.5 以下。

[10]：如[1]～[9]中任一項所述的嵌段共聚物，其特徵在於，所述嵌段共聚物的聚合物嵌段（A）相對於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的含有率處於 1 質量%～50 質量%的範圍內。

[11]：如[1]～[10]中任一項所述的嵌段共聚物，其特徵在於，每 1 g 所述嵌段共聚物中含有的所述巰基的莫耳濃度處於 0.00001

mmol/g $\sim$ 1.0 mmol/g 的範圍內。

[12]：一種樹脂組成物，含有如[1]～[11]中任一項所述的嵌段共聚物。

[13]：如[12]所述的樹脂組成物，其中相對於所述嵌段共聚物，碘含有率處於 0.0001 質量 ppm $\sim$ 10,000 質量 ppm 的範圍內。

[14]：如[12]或[13]所述的樹脂組成物，含有能夠與所述嵌段共聚物交聯的交聯劑。

[15]：如[12]～[14]中任一項所述的樹脂組成物，其特徵在於，進而含有選自由導電性微粒子和導電性奈米線所組成的群組中的至少一種導電材。

[16]：一種伸縮性導體，是由如[15]所述的樹脂組成物形成。

[17]：一種電子元件，具有如[16]所述的伸縮性導體。

[18]：一種黏著膜，具有由如[12]～[15]中任一項所述的樹脂組成物形成的黏著層。

[發明的效果]

【0010】 根據本發明，具有可提供伸縮性優異、可有效地抑制伸長時裂紋的產生的嵌段共聚物、樹脂組成物、黏著膜、以及由所述樹脂組成物形成的伸縮性導體和含有該伸縮性導體的電子元件的優異的效果。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 是用於說明製造例 1 的嵌段共聚物的製造方法的示意圖。

圖 2 是用於說明製造例 2 的嵌段共聚物的製造方法的示意圖。

圖 3 是用於說明製造例 4 的嵌段共聚物的製造方法的示意圖。

圖 4 是用於說明製造例 6 的嵌段共聚物的製造方法的示意圖。

圖 5 是用於說明製造例 7 的嵌段共聚物的製造方法的示意圖。

圖 6 是用於說明製造例 7 的嵌段共聚物的製造方法的示意圖。

圖 7 是用於說明製造例 8 的嵌段共聚物的製造方法的示意圖。

圖 8 是用於說明製造例 8 的嵌段共聚物的製造方法的示意圖。

【實施方式】

【0012】 以下，對應用本發明的實施方式的一例進行說明。本說明書中指定的數值是藉由實施方式或實施例中揭示的方法而求出的值。再者，只要符合本發明的主旨，其他實施方式亦包含在本發明的範疇內。另外，本發明的膜與片、帶和標籤為相同含義。另外，只要未特別提及，則各種成分可分別獨立地單獨使用或併用兩種以上。

【0013】 <嵌段共聚物>

本實施方式的嵌段共聚物（C）是以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體的嵌段共聚物，具有至少一個以上的巰基，數量平均分子量為 5,000～500,000，嵌段結構為聚合物嵌段（A）-聚合物嵌段（B）-聚合物嵌段（A）的三嵌段結構或[聚合物嵌段（A）-聚合物嵌段（B）]_qX 的星形嵌段結構。其中，q 是 2 以上且 6 以下的整數。另外，使聚合物嵌段（A）的玻璃轉移溫度為 20℃ 以上，使所述三嵌段結構的情況下的聚合物嵌段（B）的玻璃

轉移溫度小於 20℃，使所述星形嵌段結構的情況下的[聚合物嵌段 (B)]_qX 的玻璃轉移溫度小於 20℃。X 是起始劑殘基或/和偶合劑殘基或其衍生物。再者，於以後的說明中，有時將聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段 (B) 分別簡單表述為 A、B。

【0014】 於本說明書中，所謂「乙烯性不飽和單量體」是指分子內具有一個以上的聚合性的乙烯性不飽和基的單量體。另外，所謂「作為主體」是指基於嵌段共聚物 (C) 的合計質量含有 70 質量%以上的源自乙烯性不飽和單量體的結構單元。另外，所謂「三嵌段結構」是指嵌段結構中包含聚合物嵌段 (A)-聚合物嵌段 (B)-聚合物嵌段 (A) 此三個嵌段的結構，所謂「星形嵌段結構」是指聚合物嵌段 (B)-聚合物嵌段 (A) 的二嵌段體以 X 為起點鏈結有多個 (2~6) 而成的 (鏈結有 X 與聚合物嵌段 (B) 而成的) [聚合物嵌段 (A)-聚合物嵌段 (B)]_qX 的結構。

【0015】 進而，所謂「起始劑殘基」是指源自起始劑的部分結構，是指源自嵌段共聚物 (C) 中的起始劑的殘基。另外，所謂「偶合劑殘基」是指源自偶合劑的部分結構，是指源自嵌段共聚物 (C) 中的偶合劑的殘基。另外，所謂「其衍生物」是指起始劑殘基或/和偶合劑殘基的一部分經化學轉換而成的結構。例如，於合成嵌段共聚物 (C) 時，包括起始劑殘基或/和偶合劑殘基的一部分經取代、加成而成的結構。

【0016】 另外，於本說明書中，「源自乙烯性不飽和單量體的結構單元」除了乙烯性不飽和單量體的殘基以外，亦包括使乙烯性

不飽和單量體的殘基的一部分於嵌段共聚物（C）的聚合時或聚合後與反應性化合物反應而獲得的乙烯性不飽和單量體的殘基的衍生物。例如，亦包括在乙烯性不飽和單量體的殘基的一部分中導入了單量體中原本不含的巰基、其他官能基或/和取代基而成的結構單元。再者，當然可於單量體自身中含有巰基、官能基或/和取代基。另外，包含使嵌段共聚物（C）內的側基彼此、側鏈彼此、或側基與側鏈相互或經由反應性化合物鍵結而形成環的結構。再者，嵌段共聚物（C）必須是巰基，但亦可於不脫離本發明的主旨的範圍內包含其他官能基（例如胺基、縮水甘油基、羥基、羧基、(甲基)丙烯酸基、水解性矽烷基、腈基、異氰酸酯基等）。

【0017】 所謂聚合物嵌段（A）的玻璃轉移溫度（以下，亦稱為 T_g ）為 20°C 以上是指嵌段共聚物（C）中的各聚合物嵌段（A）的 T_g 為 20°C 以上。聚合物嵌段（A）的 T_g 可藉由於獲得聚合物嵌段（A）的嵌段的階段測定 T_g 來確認。此處，於各聚合物嵌段（A）為 20°C 以上時，根據嵌段共聚物（C）求出的聚合物嵌段（A）整體的 T_g 亦為 20°C 以上。即，將各聚合物嵌段（A）合計的整體的聚合物嵌段（A）（以下，表述為＜聚合物嵌段（A）＞_{合計（Total）}）的 T_g 與各聚合物嵌段（A）的 T_g 具有相關關係，求出＜聚合物嵌段（A）＞_{合計} 的 T_g ，可根據該 T_g 來判斷聚合物嵌段（A）各自的 T_g 是否滿足 20°C 以上的條件。

【0018】 本說明書中的聚合物嵌段（A）的 T_g 是於獲得嵌段共聚物（C）的階段進行示差掃描熱量分析（differential scanning

calorimetry, DSC) 測定而獲得的曲線中可觀察到的 < 聚合物嵌段 (A) >_{合計} 的 T_g , 是基於日本工業標準 (Japanese Industrial Standards, JIS) K 7121: 2012 塑膠的轉移溫度測定方法進行測定並藉由該 JIS 9.3 記載的外推玻璃轉移開始溫度 (T_g) 求出的值。源自 < 聚合物嵌段 (A) >_{合計} 的 T_g 是與並非為具有相同的化學結構的嵌段的聚合物的 T_g 相同或附近的數值, 因此於三嵌段結構的情況下容易區別於聚合物嵌段 (B) 的 T_g , 於星形嵌段結構的情況下容易區別於 [聚合物嵌段 (B)]_qX 的 T_g 。 < 聚合物嵌段 (A) >_{合計} 的所述 T_g 和各聚合物嵌段 (A) 的 T_g 的值不會因嵌段共聚物 (C) 的鏈末端、即聚合物嵌段 (A) 的鏈末端的結構而發生很大變化, 因此於本說明書中, 判斷亦包括聚合物嵌段 (A) 的鏈末端在內各聚合物嵌段 (A) 的 T_g 和 < 聚合物嵌段 (A) >_{合計} 的 T_g 。

【0019】 其中, 於各聚合物嵌段 (A) 的源自單量體的結構單元針對每個嵌段不同的情況等下, 於進行 DSC 測定而獲得的曲線中觀測到多個 T_g 時, 根據各聚合物嵌段 (A) 的 T_g 來代替 < 聚合物嵌段 (A) >_{合計} 的 T_g 而進行判斷。於該情況下, 於各聚合物嵌段 (A) 的聚合完成的時刻進行採樣, 求出 T_g 。或者, 由於和具有與各聚合物嵌段 (A) 相同的化學結構的聚合物的 T_g 相關, 因此亦可根據福克斯 (Fox) 的式子求出各對應的聚合物的 T_g , 根據 T_g 是否為 20°C 以上來判斷。福克斯的式子是根據下述式 (1) 求出的值。

$$1 / (T_{gA} + 273.15) \\ = \Sigma [W_a / (T_{ga} + 273.15)] \cdots (1)$$

式(1)中， T_{gA} 是聚合物嵌段(A)的 T_g ($^{\circ}\text{C}$)， W_a 是構成聚合物嵌段(A)的單量體a的質量分率， T_{ga} 是單量體a的均聚物(Homopolymer)的 T_g ($^{\circ}\text{C}$)。再者， T_{ga} 作為均聚物的特性值廣為人知，例如可使用「聚合物手冊(POLYMER HANDBOOK)，第三版(THIRD EDITION)」中記載的值或製造商的目錄值。

【0020】於嵌段共聚物(C)為三嵌段結構的情況下，使聚合物嵌段(B)自身的 T_g 小於 20°C ，於星形嵌段結構的情況下，使[聚合物嵌段(B)] $_q$ X的 T_g 小於 20°C 。此處，將三嵌段結構的聚合物嵌段(B)和星形嵌段結構的[聚合物嵌段(B)] $_q$ X統稱並表述為<聚合物嵌段(B)[X]>。

<聚合物嵌段(B)[X]>的 T_g 是於獲得嵌段共聚物(C)的階段進行DSC測定而獲得的曲線中可觀察到的<聚合物嵌段(B)[X]>的 T_g ，是基於JIS K 7121:2012塑膠的轉移溫度測定方法進行測定並藉由該JIS 9.3記載的外推玻璃轉移開始溫度(T_{ig})求出的值。<聚合物嵌段(B)[X]>的 T_g 是與具有相同的化學結構的聚合物的 T_g 相同或附近的數值，因此容易區別於源自聚合物嵌段(A)的 T_g 。

【0021】嵌段共聚物(C)的嵌段結構只要是A-B-A的三嵌段結構或[A-B] $_q$ X的星形嵌段結構即可，當然可於聚合物嵌段(A)的

鏈末端具有起始劑殘基或其衍生物、官能基、惰性基、交聯性基、取代基等。

【0022】 星形嵌段結構的情況下的起始劑殘基或/和偶合劑殘基或其衍生物 X 的分子量於不脫離本發明的主旨的範圍內並無特別限定。例如，可設為 $50 \sim 2,500$ 。聚合物嵌段（A）的鏈末端可任意具有的起始劑殘基或其衍生物的分子量亦同樣地於不脫離本發明的主旨的範圍內並無特別限定，例如可設為 $50 \sim 2,500$ 左右。

【0023】 聚合物嵌段（A）的 T_g 為 20°C 以上，較佳為 40°C 以上，更佳為 60°C 以上，進而佳為 80°C 以上，尤佳為 100°C 以上。聚合物嵌段（A）的 T_g 的上限值並無特別限定，例如可設為 300°C 、 250°C 或 200°C 。該聚合物嵌段（A）的 T_g 如上所述被替換為 $\langle$ 聚合物嵌段（A） $\rangle_{\text{合計}}$ 的 T_g （以後，亦相同）。即， $\langle$ 聚合物嵌段（A） $\rangle_{\text{合計}}$ 為 20°C 以上，較佳為 40°C 以上，更佳為 60°C 以上，進而佳為 80°C 以上，尤佳為 100°C 以上。同樣地， $\langle$ 聚合物嵌段（A） $\rangle_{\text{合計}}$ 的上限值並無特別限定，例如可設為 300°C 、 250°C 或 200°C 。

【0024】 三嵌段結構的情況下的聚合物嵌段（B）的 T_g 、以及星形嵌段結構的情況下的 $[\text{聚合物嵌段（B）}]_q X$ 的 T_g 、即 $\langle$ 聚合物嵌段（B） $\rangle_{\text{合計}}$ 的 T_g 小於 20°C ，較佳為 10°C 以下，更佳為 0°C 以下，進而佳為 -10°C 以下，尤佳為 -20°C 以下。 $\langle$ 聚合物嵌段（B） $\rangle_{\text{合計}}$ 的 T_g 的下限值並無特別限定，例如可設為 -100°C 、 -90°C 或 -80°C 。

【0025】 如上所述般調整嵌段共聚物（C）的 T_g ，且具有巯基，

藉此聚合物嵌段 (A) 和聚合物嵌段 (B) 形成微相分離結構，可形成能夠形成含有應力緩和點的結構的物理交聯。嵌段共聚物 (C) 具有微相分離結構，且形成物理交聯，藉此可使嵌段共聚物 (C) 的伸縮性優異。可藉由自組織化 (鏈段的集合) 使巖基相互接近。藉由巖基的分佈進一步賦予凝聚力和應力緩和，可對嵌段共聚物 (C) 自身賦予自黏著性。

【0026】 聚合物嵌段 (A) 的 T_g 與 $\langle$ 聚合物嵌段 (B) $[X] \rangle$ 的 T_g 的溫度差並無特別限定，但較佳為 75°C 以上，更佳為 100°C 以上，進而佳為 125°C 以上，尤佳為 150°C 以上。藉由設為 75°C 以上，可促進微相分離結構，更有效地發揮物理交聯帶來的效果。

【0027】 本說明書中所述的數量平均分子量 (M_n) 是藉由根據後述的實施例求出的方法求出的值。嵌段共聚物 (C) 的 M_n 設為 $5,000 \sim 500,000$ 。藉由設為該範圍內，於將嵌段共聚物 (C) 例如製成膜時，可使伸縮性和強度併存。 M_n 的較佳的範圍為 $10,000 \sim 400,000$ ，更佳的範圍為 $30,000 \sim 300,000$ 。多分散度 (M_w/M_n) 並無特別限定，較佳為 $1 \sim 2.5$ ，更佳為 $1 \sim 2.0$ ，進而佳為 $1 \sim 1.8$ ，就促進微相分離結構的形成的觀點而言，尤佳為將多分散度設為 $1 \sim 1.5$ 、 $1 \sim 1.3$ 。

【0028】 各聚合物嵌段 (A) 的 M_n 可分別不同，但就伸縮性的觀點而言，較佳為實質上相同。同樣地，各聚合物嵌段 (B) 的 M_n 可分別不同，但就伸縮性的觀點而言，較佳為實質上相同。

【0029】 作為乙烯性不飽和單量體中的乙烯性不飽和基的具體

例，可例示：伸乙基、丙烯基、丁烯基、乙烯基苯基、(甲基)丙烯酸基、烯丙基醚基、乙烯基醚基、馬來醯基 (maleyl)、馬來醯亞胺基、(甲基)丙烯醯胺基、乙醯基乙烯基和乙烯基醯胺基。「乙烯性不飽和單量體」更佳為(甲基)丙烯酸基。再者，「(甲基)丙烯酸」包括「丙烯酸」、「甲基丙烯酸」和該些的混合物兩者。另外，「(甲基)丙烯酸酯」包括「丙烯酸酯」、「甲基丙烯酸酯」和該些的混合物兩者。

【0030】 各聚合物嵌段 (A) 的源自單量體的結構單元可包含源自針對每個嵌段而不同的單量體的結構單元，亦可包含源自嵌段間相同的單量體的結構單元。較佳的是聚合物嵌段 (A) 彼此較佳為源自單量體的結構單元的 60 質量%以上相互共通，更佳為 70 質量%以上共通，進而佳為 80 質量%以上共通。同樣地，各聚合物嵌段 (B) 可包含源自針對每個嵌段而不同的單量體的結構單元，亦可包含源自嵌段間相同的單量體的結構單元。較佳的是聚合物嵌段 (B) 彼此較佳為源自單量體的結構單元的 60 質量%以上相互共通，更佳為 70 質量%以上共通，進而佳為 80 質量%以上共通。再者，此處，所謂共通是指不論單量體的排列如何，成分均共通。

【0031】 就更有效地提高伸縮性和機械強度的觀點而言，嵌段共聚物 (C) 的鍵結形式較佳為 A-B-A 型的三嵌段結構、 $[A-B]_qX$ 中的 $q=2$ 的二分支結構、 $q=3$ 的三分支結構。聚合物嵌段 (A) 和聚合物嵌段 (B) 分別獨立地具有源自單獨一種或兩種以上的單量體

的結構單元。

【0032】 基於嵌段共聚物（C）的合計質量，源自乙烯性不飽和單量體的結構單元的含量較佳為 80 質量%以上，更佳為 85 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上，尤佳為 95 質量%以上，就更有效地促進聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的微相分離結構的觀點而言，較佳為起始劑殘基或/和偶合劑殘基或其衍生物 X 和嵌段共聚物（C）的末端的結構以外包含源自乙烯性不飽和單量體的結構單元（100 質量%）的嵌段共聚物（C）。

【0033】 聚合物嵌段（A）是滿足所述 T_g ，且以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體的、作為硬鏈段發揮功能的嵌段。單量體可單獨使用一種或併用使用兩種以上。作為單量體的具體例，可例示選自由甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺、苯乙烯、苯乙烯衍生物、馬來醯亞胺和丙烯腈所組成的群組中的至少一種。作為甲基丙烯酸酯，可例示碳數為 1~20、碳數為 1~16、碳數為 1~12、碳數為 1~8 或碳數為 1~4 的烷基。另外，作為苯乙烯衍生物，可例示： α -甲基苯乙烯、第三丁基苯乙烯、對氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。另外，可於其一部分中較佳地包含以下說明的聚合物嵌段（B）中例示的單量體。

【0034】 聚合物嵌段（B）是滿足所述 T_g ，且以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體的、作為軟鏈段發揮功能的嵌段。單量體可單獨使用一種或併用使用兩種以上。作為單量體的具體例，可例示選自由丙烯酸酯、烯烴化合物、二烯化合物和環氧烷

所組成的群組中的至少一種。作為丙烯酸酯，可例示具有碳數為 1～20、碳數為 1～16、碳數為 1～12、碳數為 1～8 或碳數為 1～4 的烷基的丙烯酸烷基酯。作為烯烴化合物和二烯化合物，可例示碳數為 1～20、碳數為 1～16、碳數為 1～12、碳數為 1～8 或碳數為 1～4 的烯烴化合物和二烯化合物。另外，作為環氧烷，可例示具有碳數為 1～20、碳數為 1～16、碳數為 1～12、碳數為 1～8 或碳數為 1～4 的伸烷基的環氧烷。另外，可於其一部分中較佳地包含所述聚合物嵌段（A）中例示的單量體。

【0035】 作為嵌段共聚物（C）的較佳例，可例示聚合物嵌段（A）含有 50 質量%以上的源自甲基丙烯酸酯的結構單元、聚合物嵌段（B）含有 70 質量%以上的源自丙烯酸酯的結構單元的嵌段共聚物。聚合物嵌段（A）中的源自甲基丙烯酸酯的結構單元更佳為 60 質量%以上，進而佳為 70 質量%以上、80 質量%以上、90 質量%以上。另外，亦可將源自甲基丙烯酸酯的結構單元設為 100 質量%。

【0036】 另外，聚合物嵌段（B）中的源自丙烯酸酯的結構單元更佳為 80 質量%以上，進而佳為 85 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上。另外，亦可將源自丙烯酸酯的結構單元設為 100 質量%。聚合物嵌段（A）含有 50 質量%以上的源自甲基丙烯酸酯的結構單元，且聚合物嵌段（B）含有 70 質量%以上的源自丙烯酸酯的結構單元，並且具有巰基，藉此伸縮性優異，可有效地防止裂紋的產生。另外，藉由促進微相分離進行功能分離，可提高

自黏著性。

【0037】 作為形成聚合物嵌段（A）的源自甲基丙烯酸酯的結構單元的單量體，可例示：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸異己酯、甲基丙烯酸異庚酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸異壬酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基（behenyl）酯、甲基丙烯酸異硬脂基酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸第三丁基環己基甲酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸三甲基環己酯、甲基丙烯酸環癸酯、甲基丙烯酸環癸基甲酯、甲基丙烯酸苈酯、甲基丙烯酸第三丁基苯並三唑苯基乙酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸烯丙酯等脂肪族、脂環族、芳香族甲基丙烯酸烷基酯類。

另外，可使用丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯等羥基烷基的碳數為 2~4 的甲基丙烯酸羥基烷基酯、甘油丙烯酸酯、甘油甲基丙烯酸酯等含有羥基的甲基丙烯酸系單體類；甲基丙烯酸甲氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基丙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基丙酯等烷氧基的碳數為 1~4、烷基的碳數為 1~4 的甲基丙烯酸烷氧基烷基酯等甲基丙烯酸烷氧基烷基酯類；

(聚伸烷基)二醇單烷基、伸烷基、炔烴醚或酯的單甲基丙烯酸酯類；含有丙烯酸或丙烯酸二聚體的具有酸基（羧基、磺酸基、磷酸基）的甲基丙烯酸系單體類；含氧原子的甲基丙烯酸系單體類；具有胺基的甲基丙烯酸系單體類；含氮原子的甲基丙烯酸系單體類等。進而，除此之外，亦可例示具有三個以上的羥基的單甲基丙烯酸酯類、含鹵素原子的甲基丙烯酸酯類、含矽原子的甲基丙烯酸系單體類、具有吸收紫外線的基的甲基丙烯酸系單體類、 α 位羥基甲基取代丙烯酸酯類。另外，亦可使用乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷的聚伸烷基二醇加成物的甲基丙烯酸酯等具有兩個以上的加成聚合性基的甲基丙烯酸系單體類。

【0038】 作為形成聚合物嵌段（A）的源自甲基丙烯酸酯的結構單元以外的結構單元的單量體，可使用能夠與甲基丙烯酸酯聚合的其他單量體。具體而言，可列舉苯乙烯、丙烯腈等。

【0039】 作為聚合物嵌段（A）的較佳例，可列舉含有 50 質量%以上的源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元的形態。更佳為源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元為 60 質量%以上，進而佳為 80 質量%以上。另外，聚合物嵌段（A）的 100 質量%可為源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元。

【0040】 作為形成聚合物嵌段（B）的源自丙烯酸酯的結構單元的單量體，可例示：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、

丙烯酸異戊酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸異己酯、丙烯酸異庚酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異壬酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯、丙烯酸異硬脂基酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸第三丁基環己基甲酯、丙烯酸異冰片酯、丙烯酸三甲基環己酯、丙烯酸環癸酯、丙烯酸環癸基甲酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸第三丁基苯並三唑苯基乙酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸烯丙酯等脂肪族、脂環族、芳香族丙烯酸烷基酯類。

另外，可使用含有羟基的丙烯酸系單體類；具有二醇基的丙烯酸系單體類；(聚伸烷基)二醇單烷基、伸烷基、炔烴醚或酯的單丙烯酸酯類；含有丙烯酸或丙烯酸二聚體的具有酸基（羧基、磺酸基、磷酸基）的丙烯酸系單體類；含氧原子的丙烯酸系單體類；具有胺基的丙烯酸系單體類；含有氮原子的丙烯酸系單體類等。進而，除此之外，亦可例示具有三個以上的羟基的單丙烯酸酯類、含鹵素原子的丙烯酸酯類、含矽原子的丙烯酸系單體類、具有吸收紫外線的基的丙烯酸系單體類、 α 位羟基甲基取代丙烯酸酯類。另外，亦可使用乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三羟基甲基丙烷的聚伸烷基二醇加成物的丙烯酸酯等具有兩個以上的加成聚合性基的丙烯酸系單體類。

【0041】 作為聚合物嵌段（B）的源自丙烯酸酯的結構單元以外的結構單元，可使用能夠與丙烯酸酯聚合的其他單量體。例如，

可列舉馬來酸、衣康酸、巴豆酸等。

【0042】 作為聚合物嵌段（B）的較佳例，可列舉含有 70 質量%以上的源自丙烯酸丁酯的結構單元的形態。更佳為源自丙烯酸丁酯的結構單元為 80 質量%以上，進而佳為 90 質量%以上。另外，聚合物嵌段（B）的 100 質量%亦可為源自丙烯酸丁酯的結構單元。

【0043】 作為嵌段共聚物（C）的較佳例，可例示於聚合物嵌段（A）中含有 50 質量%以上的源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元、且於聚合物嵌段（B）中含有 70 質量%以上的源自丙烯酸丁酯的結構單元的形態。根據此種嵌段共聚物（C），可提供收縮性更有效且優異的膜等。聚合物嵌段（A）中的源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元可設為 60 質量%以上、70 質量%以上、80 質量%以上、90 質量%以上，亦可設為 100 質量%。聚合物嵌段（B）中的源自丙烯酸丁酯的結構單元可設為 80 質量%以上、90 質量%以上，亦可設為 100 質量%。

【0044】 藉由使用嵌段共聚物（C），聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）可形成海島結構（體心立方）、圓柱體（六邊形）、螺旋二十四面體（gyroid）、層狀相（lamellar phase）等分子水準下的相分離結構（微相分離結構）。藉由形成微相分離結構，可提供能夠賦予優異的伸縮性、且有效地抑制裂紋產生的嵌段共聚物（C）和樹脂組成物。就更有效地提高伸縮性的觀點而言，更佳為聚合物嵌段（A）相當於島、聚合物嵌段（B）相當於海的海島結構。再者，微相分離結構可藉由使用原子力顯微鏡（Atomic Force

Microscope，AFM）進行觀察來確認。

【0045】 嵌段共聚物（C）的聚合物嵌段（A）相對於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的含有率並無特別限定，但就容易獲得海島結構的微相分離結構的觀點而言，較佳為 1 質量%～50 質量%，更佳為 15 質量%～30 質量%。另外，就有效地發揮黏著性的觀點而言，嵌段共聚物（C）中的聚合物嵌段（A）整體相對於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的含有率較佳為 1 質量%～35 質量%，更佳為 5 質量%～30 質量%。

嵌段共聚物（C）中的聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的含有比率並無特別限定，但就容易獲得微相分離結構的觀點而言，相對於嵌段共聚物（C）的總質量，聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的含有率較佳為 90.0 質量%～99.9 質量%，更佳為 98.0 質量%～99.9 質量%。

【0046】 於將嵌段共聚物（C）用作後述的導電性樹脂組成物的黏合劑樹脂時，就良好地保持導電性的觀點而言，較佳為嵌段共聚物（C）的乙烯性不飽和單量體的 90 質量%以上為疏水性的乙烯性不飽和單量體。此處，所謂「疏水性的乙烯性不飽和單量體」是指於 20℃ 下在水中的溶解性為 6.5 g/100 mL 以下的單量體。作為疏水性的乙烯性不飽和單量體，可例示所述(甲基)丙烯酸烷基酯類、丁二烯、異戊二烯等烯烴類、乙酸乙烯酯、氯乙烯等乙烯基類、苯乙烯等芳香族類等。

【0047】 （巯基）

嵌段共聚物（C）具有至少一個以上的巯基。如上所述，巯基被導入至與嵌段共聚物（C）的主鏈直接鍵結的側基、主鏈的末端和側鏈中的至少任一者中。巯基只要包含於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）中的至少一者中即可。就促進聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的相分離結構的觀點而言，較佳為巯基包含於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）中的任一者中。藉由於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）中的任一者中具有巯基，可利用巯基的分子間的氫鍵有效地促進微相分離結構。就發揮嵌段共聚物（C）自身的自黏著特性的觀點而言，另外，就與交聯劑組合而提高耐久性和伸縮性的觀點而言，較佳為僅於聚合物嵌段（A）中導入巯基。

【0048】 藉由具有巯基，例如於形成添加了導電材的導電性的樹脂組成物時，促進導電材和嵌段共聚物（C）的巯基於材料表面的化學鍵結，或者促進導電材和嵌段共聚物（C）的巯基的凡得瓦力（Van der Waals force）等相互作用，從而可提供兼具伸縮性和強韌性的樹脂組成物。

【0049】 每 1 g 嵌段共聚物（C）中含有的巯基的莫耳濃度並無特別限定，但就形成微相分離結構且使巯基的所述效果併存的觀點而言，較佳為處於 0.00001 mmol/g～1.0 mmol/g 的範圍內。更佳的範圍是 0.0001 mmol/g～0.5 mmol/g，進而佳的範圍是 0.005 mmol/g～0.1 mmol/g。

【0050】 根據嵌段共聚物（C），可提供伸縮性優異、可有效地抑

制伸長時裂紋的產生的嵌段共聚物。

【0051】 <嵌段共聚物（C）的製造方法>

以下，對本實施方式的嵌段共聚物（C）的製造方法的一例進行說明，但本發明的嵌段共聚物並不限定於以下的製造方法。

【0052】 嵌段共聚物（C）的製造方法並無特別限定，但較佳為藉由自由基聚合和離子聚合來製造的方法。離子聚合有陰離子聚合、陽離子聚合。自由基聚合的種類並無特別限定，但較佳為活性自由基聚合。另外，亦可於獲得反應性末端二嵌段結構後，使用偶合劑獲得嵌段共聚物（C）。

【0053】 作為陰離子聚合的例子，有於無機酸鹽的存在下使用有機稀土類金屬複合體或有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑進行聚合的方法、於有機鋁化合物的存在下使用有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑進行聚合的方法。

作為活性自由基聚合的例子，可例示使用了硝基氧系觸媒的聚合/氮氧自由基調控聚合（nitroxide mediated polymerization，NMP）法、使用了過渡金屬錯合物系觸媒的原子轉移自由基聚合/原子轉移自由基聚合（atom transfer radical polymerization，ATRP）法、使用了可逆的加成開裂鏈轉移劑的可逆的加成-開裂鏈轉移聚合/可逆加成斷裂轉移（reversible addition fragmentation transfer，RAFT）法、使用了有機碲系觸媒的聚合/有機碲調控自由基聚合（organo tellurium mediated living radical polymerization，TERP）法、將碘系化合物用於觸媒的碘轉移聚合/可逆錯合聚合

(reversible complexation mediated polymerization , RCMP) 法 (可逆配位媒介聚合) 或可逆鏈轉移觸媒聚合 (reversible chain transfer catalyzed polymerization , RTCP) 法 (可逆轉移觸媒聚合)。

【0054】 有 $[A-B]_qX$ 所表示的嵌段共聚物 (C) 的製造方法 (以下為方法 (I))，該製造方法包括藉由使用具有 2 個～6 個聚合起點的任一種聚合起始劑，按照順序依次聚合聚合物嵌段 (B) 和聚合物嵌段 (A) 而獲得的步驟。

【0055】 作為其他方法，有 A-B-A 型的三嵌段結構所表示的嵌段共聚物 (C) 的製造方法 (以下為方法 (II))，該製造方法包括藉由以聚合起始劑 (XI) 為起點，按照順序依次聚合聚合物嵌段 (A)、聚合物嵌段 (B)、聚合物嵌段 (A) 而獲得的步驟。

【0056】 另外，有 $[A-B]_qX$ 所表示的嵌段共聚物 (C) 的製造方法 (以下為方法 (III))，該方法包括藉由按照任意順序依次聚合聚合物嵌段 (B)、聚合物嵌段 (A) 而獲得 A-B 型的二嵌段結構，根據需要向 A-B 型的二嵌段結構的分子末端導入反應性末端，使用具有 3 個～6 個與該反應性末端顯示出反應性的連結單元的任一種偶合劑進行偶合反應的步驟。

【0057】 關於巯基，可例示使用具有巯基的單量體直接導入巯基的方法、使用具有巯基的保護基的單量體向聚合物嵌段 (A) 或/和聚合物嵌段 (B) 導入所述保護基，於任意時機轉換為巯基的方法。另外，可列舉使用具有巯基或具有巯基的保護基的聚合起始劑對單量體進行共聚的方法、使用具有巯基或巯基的保護基的偶

合劑製造嵌段共聚物 (C) 的方法、藉由改質 (化學轉換) 來導入巰基的方法。關於藉由改質而導入巰基的方法，將於後面敘述。

【0058】 [方法 (I)]

所述方法 (I)、即、包括以聚合起始劑 (XI) 為起點依次進行聚合物嵌段 (B)、聚合物嵌段 (A) 的聚合的步驟的嵌段共聚物 (C) 的製造方法可採取各種方法，但較佳為 RCMP 法 (或 RTCP 法)、RAFT 法、ATRP 法。其中，就低成本、不使用金屬便可合成的觀點、以及可於和一般的自由基聚合相同的溫度條件下進行聚合、可使用現有的生產設備的觀點而言，更佳為 RCMP 法 (或 RTCP 法)。

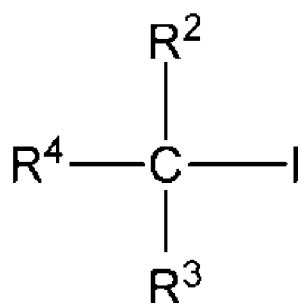
【0059】 RCMP 法 (或 RTCP 法) 不需要特殊的材料或金屬系觸媒，使用有機碘系活性自由基聚合起始劑。有機碘系活性自由基聚合起始劑藉由與觸媒混合並根據需要加溫，而於與碘直接鍵結的碳中產生自由基，藉此開始聚合性單體的聚合。而且，持續性的碘自由基和自由基鏈末端暫時形成鍵，藉由自由基鏈末端和碘自由基可逆地再鍵結的特性，可控制自由基聚合的進行。關於聚合溫度，例如可於 60°C ~ 120°C 下進行。以下，以 RCMP 法 (或 RTCP 法) 為例詳細說明。

【0060】 首先，準備各種原料。具體而言，準備聚合物嵌段 (A) 和聚合物嵌段 (B) 的原料、以及有機碘系活性自由基聚合起始劑 (以下，亦簡稱為聚合起始劑 (XI))、觸媒 (m)、根據需要的溶媒、聚合起始劑 (XI) 以外的自由基聚合起始劑、單體碘等。另

外，作為觸媒（**m**），至少具有與聚合起始劑（**XI**）的碘配位且自聚合起始劑中提取碘的化合物、產生自由基且自聚合起始劑（**XI**）中提取碘的化合物。作為觸媒（**m**），亦可進而具有促進碘自由基的休眠（**dormant**）作用的化合物。

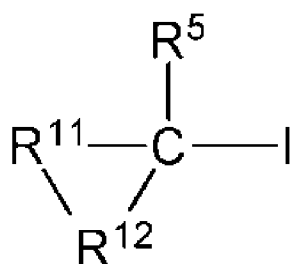
【0061】 聚合起始劑（**XI**）是具有碳-碘鍵的有機碘化合物，是於觸媒（**m**）的存在下進行聚合而能夠成為自由基聚合的休眠種的化合物。作為聚合起始劑（**XI**），可例示下述通式（5）～通式（7）所表示的化合物。聚合起始劑（**XI**）可單獨使用一種或併用使用兩種以上。

[化 5]



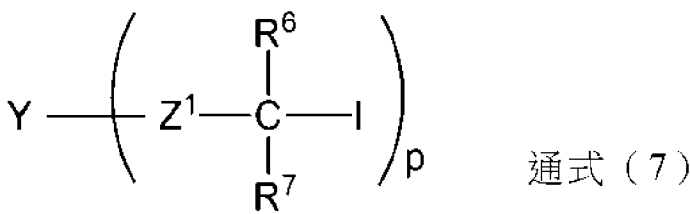
通式（5）

[化 6]



通式（6）

[化 7]



其中，Z¹ 針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為選自由酯基、
酮基和醯胺基所組成的群組中的二價基或直接鍵，

Y 是 p 價的可具有取代基的烴基，

p 是 2~6 的整數，

R²、R⁵ 和 R⁶ 分別獨立地於通式 (6) 的情況下針對來自 Y 的
每個分支分別獨立地為氫原子或可具有取代基的一價烴基，

R³ 和 R⁷ 分別獨立地於通式 (6) 的情況下針對來自 Y 的每個
分支分別獨立地為氫原子、可具有取代基的一價烴基或 -COR⁸，

R⁴ 是可具有取代基的一價烴基、-COR⁸、氰基或硝基，

R² 和 R³、R³ 和 R⁴、R² 和 R⁴ 及 R⁶ 和 R⁷ 可分別獨立地於通式
(6) 的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地相互鍵結而形成
環，

R⁸ 分別獨立地為氫原子、烴基、烷氧基、胺基或可具有取代
基的一價烴基，

R¹¹ 是可具有取代基的二價烴基，

R^{12} 是選自由伸烷基、伸芳基和伸烷氧基所組成的群組中的二價烴基或直接鍵，

所述烴基可具有雜環，且分別獨立地具有鏈狀烴基、脂環式烴基和芳香族烴基中的至少任一者。通式（4）、通式（5）是具有一個碘-碳鍵的例子，通式（6）是具有 2 個～6 個碘-碳鍵的例子。只要根據所希望的嵌段共聚物（C）的結構，選定適當的聚合起始劑（XI）即可。只要根據所希望的嵌段共聚物（C）的結構，選定適當的聚合起始劑（XI）即可。

【0062】 本說明書中，所謂「取代基」，只要無其他定義，則是指有機基中的一個以上的氫原子經雜環基、碳數 1～12 的直鏈狀脂肪族烴基、碳數 1～12 的分支狀脂肪族烴基、碳數 1～12 的環狀脂肪族烴基、碳數 1～12 的芳基、碳數 1～12 的芳烷基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的胺基、碳數 1～12 的烯基、碳數 1～12 的醯基、碳數 1～12 的烷氧基羰基、碳數 1～12 的烷醯氧基（alkyloxy group）、碳數 1～12 的芳醯氧基（aryloxy group）或碳數 1～12 的烷基矽烷基取代。取代基可具有官能基（例如鹵素原子、羥基、羧基、胺基、氰基、硝基、巰基）。雜環基並無特別限定，可例示可具有官能基的碳數 5～18 的芳香族雜環。作為雜原子，可例示氮原子、氧原子、硫原子。作為雜環的具體例，可列舉呋喃、噻吩、吡咯、吡啶。

【0063】 作為聚合起始劑（XI）的具體例，可例示：乙烯雙(2-碘異丁酸酯)、乙烯雙(2-碘-2-苯基乙酸酯)、對伸二甲苯基二碘化

物、1,4-雙(1'-碘乙基)苯、2,5-二碘己二酸二乙酯、甘油三(2-碘異丁酸酯)、1,3,5-三(1'-碘乙基)苯 2-碘-2-(4'-(2''-碘丙醯氧基)苯基)乙酸甲酯、2-碘異丁酸 4-碘丁基 2-碘-2-(4'-(2''-碘丙醯氧基)苯基)乙酸甲酯、2-碘異丁酸 4-碘丁酯、2-碘-2-(4'-(4''-碘丁醯氧基)苯基)乙酸甲酯、2-碘異丁酸 4-碘丁酯、2-碘-2-苯基乙酸 2-(碘乙醯氧基)乙酯、乙基 2-碘乙酸酯、乙基 2-碘丙酸酯、乙基 2-碘丁酸酯、乙基 2-碘戊酸酯、乙基 2-碘異丁酸酯、甲基 2-碘乙酸酯、乙基 2-碘異丁酸酯、苄基 2-碘異丁酸酯、2-碘乙酸、2-碘丙酸、2-碘異丁酸、 α -碘- γ -丁內酯、2-碘丙醯胺、2-碘乙腈、2-碘丙腈、2-碘異丁腈、2-碘苯乙酮、苄基碘化物、(1-碘乙基)苯、4-硝基苄基碘化物、2-羥基乙基 2-碘異丁酸酯、2-羥基乙基 2-碘-2-苯基乙酸酯、乙基 2-碘-2-苯基乙酸酯、乙基 2-碘 2-(4'-甲基苯基)乙酸酯、乙基 2-碘-2-(4'-硝基苯基)乙酸酯、2-碘-2-苯基乙酸、碘二苯基甲烷、9-碘-9H-芴、 α -碘苯乙腈、二乙基 2-碘-2-甲基丙二酸酯、乙基 2-碘-2-乙醯乙酸甲酯、對二甲苯二碘化物、二乙基 2,5-二碘己二酸酯 (Diethyl 2,5-Diiodoadipate)、1,4-雙(1'-碘乙基)苯、乙二醇雙(2-碘異丁酸酯)、乙二醇雙(2-碘-2-苯基乙酸酯) (Glycerol Tris(2-iodoisobutyrate))、1,3,5-三(1'-碘乙基)苯、2-羥基乙基-2-碘異丁酸鹽、2-羥基乙基-2-碘-2-苯基乙酸鹽、2-碘-2-脒基丙烷、4-碘-4-氰基-戊酸、2-碘-2-甲基丙烷醯胺、2-碘-2-氰基丁醇、2-碘-2-甲基-N-(2-羥基甲基)丙醯胺 4-甲基戊烷、2-碘-2-甲基-N-(1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基)丙醯胺 4-甲基戊烷、碘乙酸、2-碘丙酸、2-

碘丙醯胺，但本發明並不僅僅限定於所述例示。

另外，可較佳地利用日本專利特開 2018-111806 號公報中揭示的有機碘化合物。與聚合起始劑的碘直接鍵結的碳較佳為三級碳、二級碳或與吸電子基直接鍵結的一級碳。

【0064】 關於聚合起始劑 (XI)，亦可投入用於合成聚合起始劑 (XI) 的原料，於聚合中於原位 (in situ) 即反應溶液中生成聚合起始劑 (XI)，並將其用作該聚合法的聚合起始劑 (XI)。例如，可投入偶氮化合物和碘作為原料，藉由該兩者的反應於聚合中於原位生成聚合起始劑 (XI)，並將其用作該聚合法的聚合起始劑 (XI)。即，於本發明的製造方法中，亦可包括例如藉由使碘和偶氮化合物反應而於本聚合步驟中生成聚合起始劑 (XI) 的步驟。

【0065】 作為用於生成聚合起始劑 (XI) 的偶氮化合物，例如可例示偶氮系自由基聚合起始劑。於如偶氮系自由基聚合起始劑 (例如偶氮二異丁腈 (Azobisisobutyronitrile, AIBN)) 般使用其他起始劑生成聚合起始劑 (XI) 的情況下，較佳為消耗其他起始劑且於充分獲得聚合起始劑 (XI) 後添加單體進行聚合物生成的方法。

【0066】 作為偶氮化合物，例如可例示：2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[N-(2-羥基乙基)-2-甲氧基丙烷醯胺]、2,2'-偶氮雙(2-甲基-2-丙烯基丙烷醯胺)、2,2'-雙(2-咪唑啉-2-基)[2,2'-偶氮雙丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(丙烷-2-胍(carbamidine))二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[N-(2-

羧基乙基)-2-甲基丙基脒]、2,2'-偶氮雙[2-[1-(2-羥基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-2-丙烯基丙烷醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽。

【0067】 與有機碘化合物的碘配位並自聚合起始劑 (XI) 中提取碘的觸媒 (m) 可無限制地使用 RCMP 法中通常使用的有機胺化合物、與碘化物離子具有離子鍵的非金屬化合物。該非金屬化合物中的非金屬原子為陽離子狀態，較佳為與碘化物離子形成離子鍵的觸媒。

【0068】 作為包含有機胺化合物的觸媒 (m)，可例示：三乙胺、三丁胺、1,1,2,2-四(二甲基胺基)乙烯、1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮雜環十四烷、乙二胺、四甲基乙二胺、四甲基二胺基甲烷、三(2-胺基乙基)胺、三(2-(甲基胺基)乙基)胺、血紫質 (haematoporphyrin) (國際公開第 2011/016166 號)。

【0069】 作為為與碘化物離子具有離子鍵的非金屬化合物且該非金屬化合物中的非金屬原子為陽離子的狀態、並且與碘化物離子形成離子鍵的觸媒，具體而言，可列舉：銨鹽、咪唑鹽、吡啶鹽、鎘鹽、銻鹽、碘鹽等，更具體而言，可列舉：四丁基碘化銨、四丁基三碘化銨、四丁基溴二碘化銨、1-甲基-3-甲基-咪唑碘化物、1-乙基-3-甲基咪唑溴化物、2-氯-1-甲基吡啶碘化物、六苯基二磷腈氯化物、甲基三丁基碘化鎘、四苯基碘化鎘、三丁基碘化銻、二苯基碘化銻等 (參照國際公開 WO2013/027419 號公報)。

【0070】 於利用 RTCP 法 (可逆轉移觸媒聚合) 進行聚合時，觸

媒使用具有鏈轉移能力的有機分子。於該情況下，組合觸媒和自由基產生劑（偶氮化合物等），由觸媒產生觸媒自由基，將該觸媒自由基用作休眠種的活化劑。

【0071】 作為產生自由基並自聚合起始劑（XI）中提取碘的化合物（觸媒），例如可列舉包含如下化合物的觸媒，所述化合物含有：選自 RTCP 法中使用的磷、氮、碳、氧、鍺、錫和銻中的至少一種中心原子；以及與該中心原子鍵結的碘原子。

【0072】 作為選自鍺、錫或銻中的中心元素的觸媒，例如可列舉含有選自鍺、錫或銻中的至少一種中心元素和與該中心元素鍵結的至少一種碘原子的化合物等，具體而言可例示碘化鍺（II）、碘化鍺（IV）、碘化錫（II）、碘化錫（IV）（參照日本專利特開 2007-92014 號公報）。該些觸媒可單獨使用一種或併用兩種以上。

【0073】 作為以氮或磷為中心元素的觸媒，可列舉含有選自氮或磷中的至少一種中心元素和與該中心元素鍵結的至少一種碘原子的化合物，具體而言，可列舉：碘化磷等鹵化磷；碘化磷等亞磷酸酯系化合物；乙氧基苯基次膦酸酯（phosphinate）、苯基苯氧基次膦酸酯等次膦酸酯系化合物；碘化氮、碘化亞磷酸、碘化胺、碘琥珀醯亞胺等碘化醯亞胺衍生物；乙內醯脲系化合物等（參照國際公開第 2008/139980 號）。該些觸媒可單獨使用一種或併用兩種以上。

【0074】 作為以碳為中心元素的觸媒，例如可例示：碘苯、4-甲基-1-碘苯、2,4,6-三甲基碘苯、3-氰基碘苯、4-氰基碘苯、4-碘苯

甲醚、四碘甲烷、三氟碘甲烷、二氟二碘甲烷、1,4-環己二烯、二苯基甲烷、二均三甲苯基甲烷、咕噸、噻噸、丙二酸二乙酯、茛；乙醯丙酮等乙醯乙醯基 (acetoacetyl) 系化合物。該些觸媒可單獨使用一種或併用兩種以上。

【0075】 作為以氧為中心的觸媒的具體例，例如可例示：苯酚、對苯二酚、第三丁基苯酚等酚系化合物；二碘化麝香草酚 (thymol diiodide) 等碘醯基苯基 (iodoxy phenyl) 化合物；維生素 E 等維生素類、或 N-琥珀醯亞胺等。該些觸媒可單獨使用一種或併用兩種以上。

【0076】 就使聚合速度適當、且減少未反應單量體的殘存量的觀點而言，相對於聚合起始劑 (XI) 100 莫耳，觸媒 (m) 的添加量較佳為 0.01 莫耳～2,500 莫耳，更佳為 0.05 莫耳～1,000 莫耳，進而佳為 0.1 莫耳～500 莫耳。

【0077】 聚合起始劑 (XI) 的量可根據嵌段共聚物 (C) 的嵌段結構及所希望的 M_n 的值等而變動，但相對於全部單量體的 100 質量份，例如可設為 0.01 質量份～10 質量份。聚合起始劑 (XI) 的分子量並無特別限定，較佳的範圍亦可根據嵌段共聚物 (C) 的 M_n 而變動，例如較佳為設為 150～1,500。

【0078】 聚合條件只要根據所使用的單量體和聚合起始劑 (XI) 的種類適當設定即可。聚合溫度例如為室溫～200℃，更佳為 60℃～120℃。另外，關於聚合環境，較佳為於氮氣、氬氣等惰性氣體下進行。反應時間只要以單量體的轉化率為指標適當設定即

可。例如為 30 分鐘～120 小時。

【0079】 聚合可為塊狀聚合亦可為溶液聚合。另外，亦可藉由乳化聚合、分散聚合、懸浮聚合等進行聚合。溶液聚合中使用的溶媒並無特別限定，可例示：水；甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇等醇系溶媒；二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿等含鹵素原子的溶媒；苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶媒；丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、二乙二醇二甲醚（diglyme）等醚系溶媒；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纖劑等酯系溶媒；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二丙酮醇等酮系溶媒；二甲基甲醯胺等醯胺系溶媒。溶媒可單獨使用一種或併用使用兩種以上。

【0080】 聚合的結束通常藉由控制聚合溫度來結束。聚合物的鏈末端形成了自由基鏈末端和碘自由基的再鍵結。有可能再開裂成鏈末端的烷基自由基和碘自由基，因此鏈末端較佳為進行惰性處理。惰性處理例如有將鏈末端轉換為非聚合性基的方法。另外，亦可於鏈末端導入所希望的官能基。

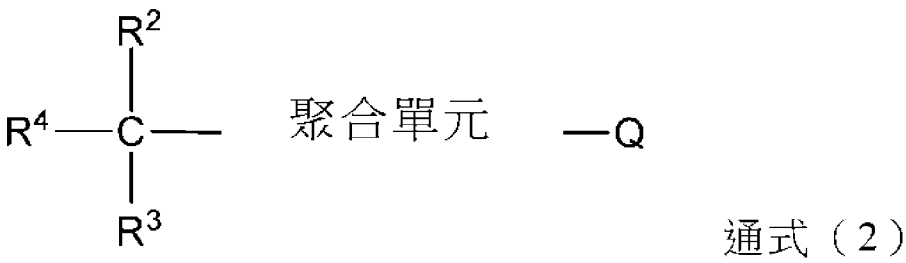
【0081】 關於向嵌段共聚物（C）中導入巯基，如上所述，有使用供聚合的單量體中具有巯基者的方法、使用巯基被保護基保護的單量體且於任意時機轉換為巯基的方法。另外，有使用具有巯基或其保護基的聚合起始劑或/和偶合劑，向聚合起始劑殘基或/和偶合劑殘基導入巯基的方法。進而，有於聚合時或聚合後藉由轉換反應向所希望的部位導入巯基的方法。另外，可例示於嵌段共聚物（C）的鏈末端導入巯基的方法。

【0082】 嵌段共聚物（C）如上所述除了巰基以外，亦可於不脫離本發明的主旨的範圍內，於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的至少一者中含有官能基。作為官能基，可例示：羥基、羧基、胺基、異氰酸酯基、縮水甘油基、胺基、烷氧基矽烷基或乙烯基等。官能基亦可用作化學交聯點。

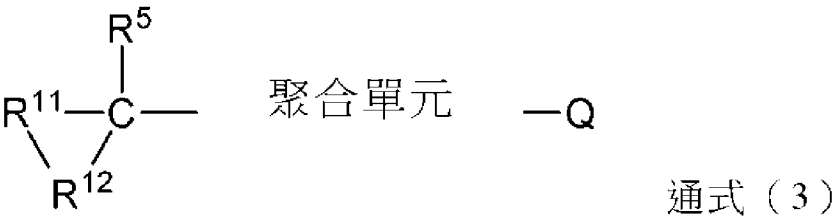
【0083】 於獲得聚合物後，根據需要使作為休眠種的碘自由基惰性化。於聚合物末端可殘留作為休眠種的碘時，可省略碘自由基的惰性化步驟。另外，聚合物嵌段（A）的鏈末端可於任意時機對惰性基、巰基、其他官能基等進行末端處理的步驟。

【0084】 於使用所述通式（5）～通式（7）的聚合起始劑（XI），且僅使用乙烯性不飽和單量體作為自由基聚合性單量體時，藉由所述步驟，可獲得具有以下通式（2）～通式（4）中任一者所記載的結構的嵌段共聚物（C）。

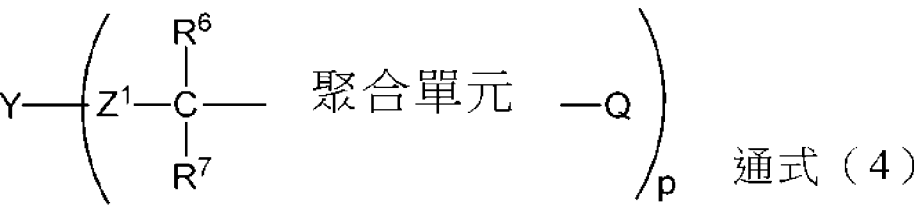
[化 8]



[化 9]



[化 10]



其中，聚合單元於通式（4）的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為以源自乙烯性不飽和單量體的單量體為主體的聚合物單元，

Q 是一價分子末端基，所述分子末端基針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為官能基、可具有官能基的烴基或碘基，其他記號如通式（5）～通式（7）中所說明般。再者，此處所述的官能基亦包括巯基以外的任意的官能基（例如烴基、羧基、胺基、異氰酸酯基、縮水甘油基、胺基、烷氧基矽烷基或乙烯基等）。嵌段共聚物（C）中，作為通式（2）～通式（4）所示的聚合物的結構單元，並不限定於源自乙烯性不飽和單量體的結構單元，亦可含有其他自由基聚合性單量體。作為較佳的方法，可例示以下的方法。

【0085】 於聚合起始劑（XI）的碳-碘鍵為兩個時，藉由按照聚

合物嵌段 (B)、聚合物嵌段 (A) 的順序聚合嵌段，可獲得 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段結構。同樣地，於聚合起始劑 (XI) 的碳-碘鍵為三個時，藉由按照聚合物嵌段 (B)、聚合物嵌段 (A) 的順序聚合嵌段可獲得 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段結構。於聚合起始劑 (XI) 的碳-碘鍵為 4~6 時，可獲得 q 為 4~6 的星形嵌段結構。

【0086】 [方法 (I)]

(製造例 1：硬鏈段具有巰基的嵌段共聚物 (C))

圖 1 表示藉由方法 (I) 製造硬鏈段 (聚合物嵌段 (A)) 的側鏈具有巰基的嵌段共聚物 (C) 的方法的一例。如圖 1 所示，首先，於用於形成聚合物嵌段 (B) 的單量體 1 中加入具有兩個碳-碘鍵的聚合起始劑 3 和觸媒 4 進行聚合。單量體 1 的種類可設為單獨一種或兩種以上 (以下的製造例中亦相同)。藉由該聚合，可獲得具有起始劑殘基 X 和源自單量體 1 的結構單元 1* 的聚合物嵌段 (B)、以及於其鏈末端鍵結有作為休眠種的碘的聚合物 31 (步驟 (a))。

【0087】 於獲得聚合物 31 後，加入用於形成聚合物嵌段 (A) 的單量體 2。圖中，單量體 2 中，將具有非自由基聚合性烯基的單量體設為符號 22，其他單量體以符號 21 表示。單量體 21、單量體 22 可分別獨立地為單獨一種或兩種以上。於圖 1 的例子中，對使用甲基丙烯酸烯丙酯作為單量體 22 的例子進行說明。藉由加入單量體 2，進行以聚合物 31 的鏈末端為基點的活性自由基聚合，可獲得具有 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段結構、鏈末端鍵結有作為休眠種的

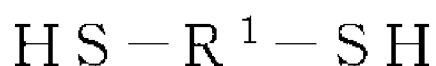
碘、具有源自單量體 2 的結構單元 21*、結構單元 22* 的聚合物 32。源自單量體 2 的結構單元 22* 的位置於聚合物嵌段 A 中分別獨立地為任意，於聚合物嵌段 A 各自中，亦可不含結構單元 22*。

【0088】 於聚合物 32 中，為了便於說明，於源自單量體 22（甲基丙烯酸烯丙酯）的結構單元中，僅以實際的化學式表示 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 的基 23，其他部分示意性地圖示。再者，若於單量體 1 的轉化率例如為 60% 的階段加入用於形成聚合物嵌段（A）的單量體 2，有時根據單量體 1 的反應性而將單量體 1 組入至聚合物嵌段（A）中，但聚合物嵌段（A）的 T_g 只要為 $20^\circ C$ 以上即可，亦可組入單量體 1。於後述的製造例中亦相同。

【0089】 繼而，將聚合物 32 的鏈末端轉換為惰性基（未圖示）。之後，添加巰基化試劑 5（此處為 1,2-乙二硫醇），藉由硫醇-烯反應，使 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 的基 23 中的烯基與巰基化試劑 5 的巰基反應，藉此可獲得巰基 24 被導入至側鏈的嵌段共聚物（C）。

【0090】 於圖 1 的例子中，對使用 1,2-乙二硫醇作為巰基化試劑 5 的例子進行了說明，但作為巰基化試劑 5，可較佳地使用以下的通式（1）的二硫醇化合物。

[化 11]



通式（1）

其中， R^1 是二價有機基。作為較佳例，可例示具有可具有取代基的伸烷基、伸芳基、雜環基和環氧烷基中的至少一種的二價有機基。二價有機基的碳數較佳為 2~20，更佳為 2~12。

【0091】 作為通式 (1) 的具體例，可例示：1,2-乙二硫醇、1,1-丙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、2,2-丙二硫醇、1,6-己二硫醇、1,2,3-丙三硫醇、1,1-環己二硫醇、1,2-環己二硫醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二硫醇、3,4-二甲氧基丁烷-1,2-二硫醇、2-甲基環己烷-2,3-二硫醇、1,1-雙(巰基甲基)環己烷、硫代蘋果酸雙(2-巰基乙酸酯)、2,3-二巰基-1-丙醇(2-巰基乙酸酯)、2,3-二巰基-1-丙醇(3-巰基丙酸酯)、2,3-二巰基-1-丙醇(3-巰基丁酸酯)、二乙二醇雙(2-巰基乙酸酯)、二乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)、二乙二醇雙(3-巰基丁酸酯)、1,2-二巰基丙基甲醚、2,3-二巰基丙基甲醚、2,2-雙(巰基甲基)-1,3-丙二硫醇、雙(2-巰基乙基)醚、乙二醇雙(2-巰基乙酸酯)、乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)、乙二醇雙(3-巰基丁酸酯)、三羥甲基丙烷雙(2-巰基乙酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷雙(3-巰基丁酸酯)、季戊四醇四(2-巰基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、四(巰基甲基)甲烷等脂肪族聚硫醇類；

1,2-二巰基苯、1,3-二巰基苯、1,4-二巰基苯、1,2-雙(巰基甲基)苯、1,3-雙(巰基甲基)苯、1,4-雙(巰基甲基)苯、1,2-雙(巰基乙基)苯、1,3-雙(巰基乙基)苯、1,4-雙(巰基乙基)苯、1,2,3-三巰基苯、1,2,4-三巰基苯、1,3,5-三巰基苯、1,2,3-三(巰基甲基)苯、1,2,4-三

(巯基甲基)苯、1,3,5-三(巯基甲基)苯、1,2,3-三(巯基乙基)苯、1,2,4-三(巯基乙基)苯、1,3,5-三(巯基乙基)苯、2,5-甲苯二硫醇、3,4-甲苯二硫醇、1,3-二(對甲氧基苯基)丙烷-2,2-二硫醇、1,3-二苯基丙烷-2,2-二硫醇、苯基甲烷-1,1-二硫醇、2,4-二(對巯基苯基)戊烷等芳香族聚硫醇類；

雙(巯基甲基)硫醚、雙(巯基甲基)二硫醚、雙(巯基乙基)硫醚、雙(巯基乙基)二硫醚、雙(巯基丙基)硫醚、雙(巯基甲基硫代)甲烷、雙(2-巯基乙基硫代)甲烷、雙(3-巯基丙基硫代)甲烷、1,2-雙(巯基甲基硫代)乙烷、1,2-雙(2-巯基乙基硫代)乙烷、1,2-雙(3-巯基丙基)乙烷、1,3-雙(巯基甲基硫代)丙烷、1,3-雙(2-巯基乙基硫代)丙烷、1,3-雙(3-巯基丙基硫代)丙烷、1,2,3-三(巯基甲基硫代)丙烷、1,2,3-三(2-巯基乙基硫代)丙烷、1,2,3-三(3-巯基丙基硫代)丙烷、1,2-雙[(2-巯基乙基)硫代]-3-巯基丙烷、4-巯基甲基-3,6-二硫雜-1,8-辛二硫醇、4,8-二巯基甲基-1,11-巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-巯基-3,6,9-三硫雜十一烷、四(巯基甲基硫代甲基)甲烷、四(2-巯基乙基硫代甲基)甲烷、四(3-巯基丙基硫代甲基)甲烷、雙(2,3-二巯基丙基)硫醚、雙(1,3-二巯基丙基)硫醚、2,5-二巯基-1,4-二噻烷、2,5-二巯基甲基-1,4-二噻烷、2,5-二巯基甲基-2,5-二甲基-1,4-二噻烷、雙(巯基甲基)二硫醚、雙(巯基乙基)二硫醚、雙(巯基丙基)二硫醚等、以及該些的硫代乙醇酸、巯基丙酸和巯基丁酸的酯；羥基甲基硫醚雙(2-巯基乙酸酯)、羥基甲基硫醚雙(3-巯基丙酸

酯)、羥基甲基硫醚雙(3-巰基丁酸酯)、羥基乙基硫醚雙(2-巰基乙酸酯)、羥基乙基硫醚雙(3-巰基丙酸酯)、羥基乙基硫醚雙(3-巰基丁酸酯)、羥基丙基硫醚雙(2-巰基乙酸酯)、羥基丙基硫醚雙(3-巰基丙酸酯)、羥基丙基硫醚雙(3-巰基丁酸酯)、羥基甲基二硫醚雙(2-巰基乙酸酯)、羥基甲基二硫醚雙(3-巰基丙酸酯)、羥基甲基二硫醚雙(3-巰基丁酸酯)、羥基乙基二硫醚雙(2-巰基乙酸酯)、羥基乙基二硫醚雙(3-巰基丙酸酯)、羥基乙基二硫醚雙(3-巰基丁酸酯)、羥基丙基二硫醚雙(2-巰基乙酸酯)、羥基丙基二硫醚雙(3-巰基丙酸酯)、羥基丙基二硫醚雙(3-巰基丁酸酯)、2-巰基乙醚雙(2-巰基乙酸酯)、2-巰基乙醚雙(3-巰基丙酸酯)、2-巰基乙醚雙(3-巰基丁酸酯)、1,4-二噻烷-2,5-二醇雙(2-巰基乙酸酯)、1,4-二噻烷-2,5-二醇雙(3-巰基丙酸酯)、1,4-二噻烷-2,5-二醇雙(3-巰基丁酸酯)、硫代二甘醇酸雙(2-巰基乙酯)、硫代二丙酸雙(2-巰基乙酯)、硫代二丁酸雙(2-巰基乙酯)、4,4-硫代二丁基酸雙(2-巰基乙酯)、二硫代二甘醇酸雙(2-巰基乙酯)、二硫代二丙酸雙(2-巰基乙酯)、二硫代二丁酸雙(2-巰基乙酯)、4,4-二硫代二丁基酸(2-巰基乙酯)、硫代二甘醇酸雙(2,3-二巰基丙酯)、硫代二丙酸雙(2,3-二巰基丙酯)、硫代二丁酸雙(2,3-二巰基丙酯)、二硫代乙醇酸雙(2,3-二巰基丙酯)、二硫代二丙酸雙(2,3-二巰基丙酯)、二硫代二丁酸雙(2,3-二巰基丙酯)等含有硫原子的脂肪族聚硫醇類；

1,2-雙(巰基乙基硫代)苯、1,3-雙(巰基乙基硫代)苯、1,4-雙(巰基乙基硫代)苯、1,2,3-三(巰基甲基硫代)苯、1,2,4-三(巰基甲基硫

代)苯、1,3,5-三(巰基甲基硫代)苯、1,2,3-三(巰基乙基硫代)苯、1,2,4-三(巰基乙基硫代)苯、1,3,5-三(巰基乙基硫代)苯等、和該些的各烷基化物等具有硫原子的芳香族聚硫醇類。該些可單獨使用一種或併用使用兩種以上。

【0092】 根據於嵌段共聚物(C)的前驅物的烯基中使用通式(1)的巰基化試劑的方法，可簡便地於側鏈中導入巰基。巰基的導入方法為一例，可藉由各種公知的方法導入至側鏈。

【0093】 再者，圖1中，圖示了相對於作為嵌段共聚物的前驅物的聚合物32，於所有烯基中導入巰基的嵌段共聚物(C)，只要烯基的至少一個被轉換為巰基即可。於後述的製造例中亦相同。

【0094】 (製造例2：軟鏈段具有巰基的嵌段共聚物(C))

使用圖2的示意圖對軟鏈段(聚合物嵌段(B))的側鏈具有巰基的嵌段共聚物(C)的製造方法的一例進行說明。再者，於以後的圖中，對具有相同功能的部分標注與所述圖相同的符號，適當省略說明。如圖2所示，首先，於用於形成聚合物嵌段(B)的單量體1中加入具有兩個碳-碘鍵的聚合起始劑3和觸媒4進行聚合。圖中，單量體1中，將具有非自由基聚合性烯基的單量體設為符號12，其他單量體以符號11表示。於圖2的例子中，對使用甲基丙烯酸烯丙酯作為單量體12的例子進行說明。藉由該聚合，可獲得具有起始劑殘基X的聚合物嵌段(B)和其鏈末端鍵結有作為休眠種的碘的聚合物33。於聚合物33中，為了便於說明，於源自單量體12(丙烯酸烯丙酯)的結構單元中，僅以實際的化學式

表示-O-CH₂-CH=CH₂的基 13，其他部分示意性地圖示。

【0095】 於獲得聚合物 33 後，加入用於形成聚合物嵌段（A）的單量體 2。單量體 2 可設為單獨一種或兩種以上。藉由加入單量體 2，進行以聚合物 33 的兩末端為基點的活性自由基聚合，可獲得具有[A-B]₂X 的星形嵌段結構、鏈末端鍵結有作為休眠種的碘的聚合物 34。再者，若於單量體 1 的轉化率例如為 60%的階段添加用於形成聚合物嵌段（A）的單量體 2，則有時根據單量體 1 的反應性將單量體 1 組入至聚合物嵌段（A）中，聚合物嵌段（A）的玻璃轉移溫度只要為 20℃ 以上即可，亦可將單量體 1 的一部分組入至聚合物嵌段（A）中。

【0096】 繼而，將聚合物 34 的鏈末端轉換為惰性基（未圖示）。之後，添加作為巰基化試劑 5 的 1,2-乙二硫醇，藉由硫醇-烯反應，使-O-CH₂-CH=CH₂的基 13 中的烯基與硫醇基反應，藉此可獲得巰基 14 被導入至側鏈的嵌段共聚物（C）。與圖 1 的例子相同，作為巰基化試劑 5，可較佳地使用通式（1）的二硫醇化合物。

【0097】 （製造例 3：硬鏈段和軟鏈段具有巰基的嵌段共聚物（C））

藉由併用向製造例 1、製造例 2 的硬鏈段導入巰基的方法和向軟鏈段導入巰基的方法，可製造硬鏈段和軟鏈段具有巰基的嵌段共聚物（C）。

【0098】 （製造例 4：分子末端具有巰基的嵌段共聚物（C））

其次，使用圖 3 的示意圖對分子末端具有巰基的嵌段共聚物

(C)的製造方法的一例進行說明。製造例 4 中，直至獲得製造例 1 的聚合物嵌段 (B) 的步驟的中途為止相同。繼而，添加單量體 2 進行聚合物嵌段 (A) 的聚合。此處，對僅使用不具有巰基的單量體的例子進行說明。藉由加入單量體 2，進行以聚合物 31 的鏈末端為基點的活性自由基聚合，可獲得具有[A-B]₂X 的星形嵌段結構、鏈末端鍵結有作為休眠種的碘、具有源自單量體 2 的結構單元 2*的聚合物 35 (步驟 (b))。

【0099】 藉由於獲得聚合物 35 後，向聚合物嵌段 (A) 的鏈末端加入極微量的容易導入巰基等官能基的單量體 7、例如丙烯酸酯單體，向鏈末端導入單量體 7，從而獲得具有源自單量體 7 的結構單元 7*的聚合物 36 (步驟 (b'))。當然亦可不進行步驟 (b') 而於步驟 (b) 後的聚合物 35 的鏈末端導入巰基等官能基。

【0100】 繼而，對聚合物 36 進行鏈狀末端轉換反應，導入巰基 27。作為導入巰基的巰基化試劑 5，於圖 3 的例子中使用 2-胺基乙硫醇，但可較佳地使用下述通式 (11) 的化合物。

[化 12]



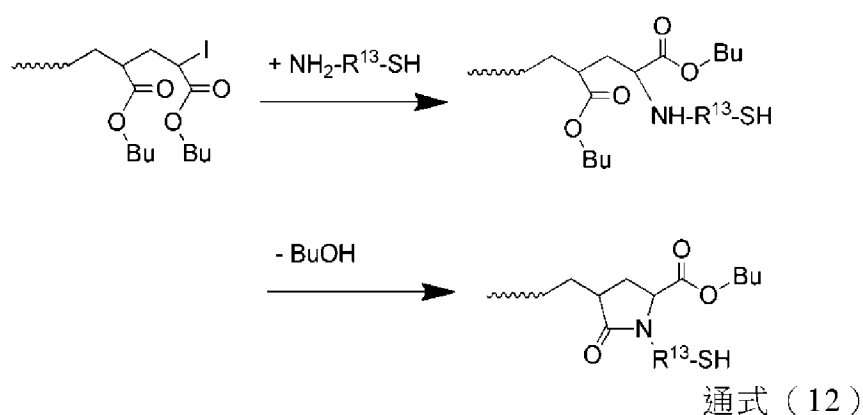
其中，R¹³ 是二價有機基。作為較佳例，具有可具有取代基的伸烷基、伸芳基、雜環基和環氧烷基中的至少一種且為二價有機

基。該二價有機基較佳為 2~20，更佳為 2~12。

【0101】 作為通式 (11) 的具體例，除了 2-胺基乙硫醇以外，可例示：2-(正辛基胺基)乙硫醇、2-(二甲基胺基)乙硫醇、2-(二乙基胺基)乙硫醇、2-(二異丙基胺基)乙硫醇、2-胺基苯硫醇、4-胺基苯硫醇、2-胺基-5-巰基-1,3,4-噁二唑、3-胺基-5-巰基-1,2,4-三唑、4-(二甲基胺基)苯硫醇、4-胺基-3-胍基-5-巰基-1,2,4-三唑、L-半胱胺酸。

【0102】 於以使用丙烯酸丁酯作為單量體 7、且使用通式 (11) 的化合物的例子進行說明時，例如可藉由以下的通式 (12) 的反應進行末端轉換而導入巰基。經過該些步驟，可獲得嵌段共聚物 (C)。

[化 13]



【0103】 作為於至少一個聚合物嵌段 (A) 的分子末端的至少一部分導入巰基的其他方法，亦較佳為日本專利特開 2003-96150 號

公報中記載的方法。藉由使分子末端具有硫代羰基硫基的嵌段共聚物（C）的前驅物聚合，且使該硫代羰基硫基與選自鹼、酸、含氫-氮鍵的化合物中的至少一種化合物反應，可將硫代羰基硫基轉換為巰基。

【0104】（製造例 5：三支～六分支的嵌段共聚物（C）的製造例）

三支～六分支的嵌段共聚物（C）除了使用分別具有 3 個～6 個碳-碘鍵的聚合起始劑（XI）以外，可藉由與製造例 1～製造例 4 相同的方法製造。

【0105】 根據 RCMP 法（或 RTCP 法），具有可獲得實質上不含重金屬的嵌段共聚物（C）的優點。因此，特別適合於與人體直接接觸的用途、例如醫療用途等。另外，根據 RCMP 法（或 RTCP 法），可進行活性自由基聚合，因此可獲得多分散度窄的嵌段共聚物（C）。

【0106】 [方法（II）]

所述方法（II）可採取各種方法，但較佳為藉由活性自由基聚合或離子聚合進行聚合的方法。該些中，就分子量的控制容易、獲得多分散度窄的嵌段共聚物的觀點而言，較佳為 RCMP 法（或 RTCP 法）、RAFT 法、ATRP 法的活性自由基聚合。進而，就低成本、不使用金屬便可合成的觀點、以及可於和一般的自由基聚合相同的溫度條件下進行聚合、可使用現有的生產設備的觀點而言，更佳為 RCMP 法（或 RTCP 法）。以下，對方法（II）的具體

例進行說明。

【0107】（製造例 6：具有起始劑殘基 X 位於鏈末端的三嵌段結構的嵌段共聚物（C））

首先，如圖 4 所示，於用於形成聚合物嵌段（A）的單量體 2 中加入具有一個碳-碘鍵的聚合起始劑 3 和觸媒 4 進行聚合。藉由該聚合，可獲得於具有起始劑殘基 X 的聚合物嵌段（A）和其鏈末端鍵結有作為休眠種的碘、具有源自單量體 2 的結構單元 2*的聚合物 37（步驟（g））。

【0108】於獲得聚合物 37 後，加入用於形成聚合物嵌段（B）的單量體 1。圖中，單量體 1 中，將具有非自由基聚合性烯基的單量體設為符號 12，其他單量體以符號 11 表示。單量體 11、單量體 12 可分別獨立地為單獨一種或兩種以上。於圖 4 的例子中，對使用甲基丙烯酸烯丙酯作為單量體 12 的例子進行說明。藉由加入單量體 1，進行以聚合物 37 的鏈末端為基點的活性自由基聚合，可獲得鏈末端鍵結有作為休眠種的碘、具有源自單量體 1 的結構單元 11*、結構單元 12*的聚合物 38（步驟（h））。

【0109】於獲得聚合物 38 後，加入用於形成聚合物嵌段（A）的單量體 2。藉由加入單量體 2，進行以聚合物 38 的末端為基點的活性自由基聚合，可獲得於鏈末端鍵結有起始劑殘基和作為休眠種的碘的 A-B-A 型的聚合物 39（步驟（i））。

【0110】繼而，將聚合物 39 的鏈末端的聚合性基轉換為惰性基（非聚合性基）（未圖示）。再者，於鏈末端可鍵結作為休眠種的

碘時，可省略該步驟。

【0111】 之後，添加巰基化試劑 5（此處為 1,2-乙二硫醇），藉由硫醇-烯反應，使 $\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ 的基 13 中的烯基與巰基反應，藉此可獲得巰基 14 被導入側鏈的嵌段共聚物（C）（步驟（c））。於圖 4 的例子中，對使用 1,2-乙二硫醇作為巰基化試劑 5 的例子進行了說明，但作為巰基化試劑 5，可較佳地使用所述通式（1）的二硫醇化合物。

【0112】 於製造例 6 中，敘述了藉由 RCMP 法進行聚合的方法，亦可藉由以 RAFT 法、ATRP 法為代表的活性自由基聚合或離子聚合法進行製造。根據方法（II），具有容易相互變更兩個聚合物嵌段（A）的分子量的優點。另外，由於可變更兩個聚合物嵌段（A）的單量體成分的結構，因此具有設計自由度高的優點。

【0113】 再者，於製造例 6 中，敘述了於聚合物嵌段（B）中導入巰基的例子，但亦可僅於聚合物嵌段（A）或於聚合物嵌段（A）、聚合物嵌段（B）此兩者中導入巰基。另外，除了所述形態以外，亦可於鏈末端導入巰基。進而，亦可代替所述形態而僅於鏈末端導入巰基。

【0114】 [方法（III）]

所述方法（III）可採取各種方法。二嵌段結構的合成較佳為藉由活性自由基聚合或離子聚合進行聚合的方法。該些中，就分子量的控制容易、獲得多分散度窄的嵌段共聚物的觀點而言，較佳為 RCMP 法（或 RTCP 法）、RAFT 法、ATRP 的活性自由基聚

合。進而，就低成本、不使用金屬便可合成的觀點、以及可於和一般的自由基聚合相同的溫度條件下進行聚合、可使用現有的生產設備的觀點而言，更佳為 RCMP 法（或 RTCP 法）。

【0115】 首先，合成 A-B 型的二嵌段結構。A-B 型的二嵌段結構的合成方法可使用各種公知的方法。以下，以藉由 RAFT 法獲得二嵌段結構的方法為例進行說明。

【0116】 如上所述，RAFT 法是活性自由基聚合的一種，適合作為獲得分子量受到控制的嵌段共聚物的方法。RAFT 法是於適當的鏈轉移劑（RAFT 劑、電荷轉移劑（charge transfer agent，CTA））的存在下進行。作為 RAFT 劑，可使用二硫酯或二硫代胺甲酸酯、三硫代碳酸酯（carbonate）、黃原酸酯（xanthate）等硫代羰基硫化合物，藉由利用硫代羰基硫基的可逆的鏈轉移反應進行聚合反應。以下，以 RAFT 法和 RCMP 法為例，對方法（III）的具體例進行說明。

【0117】 （製造例 7：硬鏈段具有巰基的四分支的嵌段共聚物（C））

圖 5、圖 6 表示硬鏈段（聚合物嵌段（A））的側鏈具有巰基的四分支的嵌段共聚物（C）的製造方法的一例。如圖 5 所示，首先，於用於形成聚合物嵌段（A）的單量體 2 中加入具有硫代羰基硫基的聚合起始劑 3 和根據需要的觸媒（未圖示）進行聚合。

【0118】 於圖 5 的例子中，示出了使用一種含三硫代碳酸酯的化合物作為聚合起始劑 3 的例子，除了含三硫代碳酸酯的化合物類

以外，亦較佳為含二硫代苯甲酸酯（Dithiobenzoate）的化合物、含二硫代苯甲酸酯的化合物和含黃原酸酯的化合物。圖中，單量體 2 中，將具有非自由基聚合性烯基的單量體設為符號 22，其他單量體以符號 21 表示。單量體 21、單量體 22 可分別獨立地為單獨一種或兩種以上。對圖 5 的單量體 22 中使用甲基丙烯酸烯丙酯的例子進行說明。藉由該聚合，可獲得於具有起始劑殘基 X 的聚合物嵌段（A）和其鏈末端鍵結有硫代羰基硫基衍生物 S 的聚合物 40。於聚合物 40 中，為了便於說明，於源自單量體 22（甲基丙烯酸烯丙酯）的結構單元中，僅以實際的化學式表示 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 的基 23，其他部分示意性地圖示。

【0119】 於單量體 2 的轉化率例如為 60%~100%的階段加入用於形成聚合物嵌段（B）的單量體 1。藉由加入單量體 1，進行以聚合物 40 的鏈末端為基點的活性自由基聚合，可獲得具有 A-B 型的二嵌段結構、鏈末端鍵結有硫代羰基硫基衍生物 S 的聚合物 41。之後，藉由將其水解（與選自鹼、酸、含氫-氮鍵的化合物中的至少一種化合物進行處理），可獲得鏈末端具有巰基和 X 的 A-B 型的二嵌段結構 42。

【0120】 繼而，如圖 6 所示，向鏈末端具有巰基和 X 的 A-B 型的二嵌段結構 42 中加入四官能的四異氰酸酯化合物 6 作為偶合劑，進行偶合反應。其結果，可獲得聚合物嵌段（A）的分子末端具有起始劑殘基 X、且具有四分支的 $[A-B]_4X$ 的結構體 43。再者， $[A-B]_4X$ 的 X 是偶合劑殘基的衍生物，與源自鍵結於聚合物嵌段

(A) 的分子末端的起始劑的起始劑殘基 X 的結構互不相同。向該結構體 43 中添加作為巰基化試劑 5 的 1,2-乙二硫醇，進行硫醇-烯反應，藉此可獲得聚合物嵌段 (A) 的烯基的一部分具有巰基的嵌段共聚物 (C)。作為巰基化試劑 5，可較佳地使用所述通式 (1) 的化合物等。

【0121】 作為偶合劑，於所述例子中可使用一分子中具有兩個以上的與巰基或硫醇酯 (mercaptide) 基顯示反應性的官能基的化合物。於製造例 7 中，使用具有四個異氰酸酯基的化合物。作為較佳的偶合劑，可例示聚異氰酸酯化合物或多官能丙烯酸酯化合物。另外，亦可於巰基或硫醇酯基的部位導入其他官能基，藉由利用該官能基的反應進行偶合反應。

【0122】 於製造例 7 中，作為偶合劑，可列舉四官能的偶合劑，可任意地使用二官能～六官能的偶合劑。作為偶合劑，可例示：甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等二異氰酸酯單體、或以將各二異氰酸酯單體加成於三官能～六官能的多元醇中的加成物體為代表的異氰酸酯脲酸酯體 (三聚體)、縮二脲 (biuret) 體等。

【0123】 (製造例 8：硬鏈段具有巰基的四分支的嵌段共聚物 (C))

圖 7 表示硬鏈段 (聚合物嵌段 (A)) 的側鏈具有巰基的四分支嵌段共聚物 (C) 的另一製造方法的一例。如圖 7 所示，首先，於用於形成聚合物嵌段 (A) 的單量體 2 中加入具有一個碳-碘鍵

的聚合起始劑 3 和根據需要的觸媒（未圖示）進行聚合。

【0124】 於圖 7 的例子中，示出了使用 2-碘-2-甲基丙腈作為聚合起始劑 3 的例子，例如可較佳地使用具有一個所述碘-碳鍵的碘系聚合起始劑。圖中，單量體 2 中，將具有非自由基聚合性烯基的單量體設為符號 22，其他單量體以符號 21 表示。對圖 7 的單量體 22 中使用甲基丙烯酸烯丙酯的例子進行說明。藉由該聚合，可獲得於具有起始劑殘基 X 的聚合物嵌段（A）和其鏈末端鍵結有碘 I 的聚合物 44（步驟（d））。於聚合物 44 中，為了便於說明，於源自單量體 22（甲基丙烯酸烯丙酯）的結構單元中，僅以實際的化學式表示 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 的基 23，其他部分示意性地圖示。

【0125】 於獲得聚合物 44 後，加入用於形成聚合物嵌段（B）的單量體 1。藉由加入單量體 1，進行以聚合物 44 的鏈末端為基點的活性自由基聚合，可獲得具有 A-B 型的二嵌段結構、鏈末端鍵結有碘 I 的聚合物 45（步驟（e））。之後，藉由使 2-胺基乙醇與其反應，可獲得鏈末端的其中一者具有羥基、另一者具有 X 的 A-B 型的二嵌段結構 46（步驟（d'））。步驟（d'）只要根據所使用的偶合劑的種類進行即可，可任意地進行。

【0126】 接著，如圖 8 所示，使 A-B 型的二嵌段結構 46 與偶合劑偶合而獲得星形嵌段結構（步驟（f））。於製造例 8 中，對使用四官能的四異氰酸酯化合物 6 作為偶合劑的例子進行說明。藉由偶合反應，如圖 8 所示，可獲得於聚合物嵌段（A）的分子末端具有起始劑殘基 X 且具有四分支的 $[A-B]_4X$ 的結構體 47。再者，與

製造例 7 同樣地， $[A-B]_4X$ 的 X 是偶合劑殘基的衍生物，與源自鍵結於聚合物嵌段（A）的分子末端的起始劑的起始劑殘基 X 的結構互不相同。

【0127】 藉由向該結構體 47 中添加作為巯基化試劑 5 的 1,2-乙二硫醇並進行硫醇-烯反應，可獲得於聚合物嵌段（A）的烯基中的至少一個具有巯基的嵌段共聚物（C）。作為巯基化試劑 5，可較佳地使用所述通式（1）的化合物等。再者，巯基的導入當然可使用具有巯基的單量體進行。

【0128】 於製造例 7、製造例 8 中，對利用 RAFT 法和 RCMP 法的合成法進行說明，但作為獲得二嵌段結構的方法，亦可使用 ATRP 法、TERP 法、NMP 法等活性自由基聚合法、通常的自由基聚合法。另外，亦可藉由陰離子聚合或陽離子聚合獲得二嵌段結構。根據方法（III）的製造方法，可大幅度提高二嵌段結構的設計自由度，因此具有容易根據用途或需求進行分子設計的優點。

【0129】 <樹脂組成物>

本實施方式的樹脂組成物（D）是至少含有嵌段共聚物（C）和碘的樹脂組成物，於不脫離本發明的主旨的範圍內可含有其他化合物。可含有溶劑，亦可為無溶劑。

【0130】 樹脂組成物（D）是液狀、糊狀、膜狀或成形體。樹脂組成物（D）包括黏著劑、塗料、導電性糊等各種糊、保護膜、成形材料、樹脂改質劑、添加劑等最終製品前的製品或用途。另外，樹脂組成物（D）亦可為層、膜或成形物等構件自身。

【0131】 嵌段共聚物 (C) 可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。例如，可併用具有三嵌段結構的嵌段共聚物 (C) 和具有三分支的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。

【0132】 作為樹脂組成物 (D) 中含有的任意的其他成分，可例示：嵌段共聚物 (C) 以外的樹脂、溶劑、添加劑、交聯劑、填料、導電材、磁性材料、熱傳導材料。

【0133】 作為所述嵌段共聚物 (C) 以外的樹脂，可例示不相當於本發明的嵌段共聚物、例如不具有巰基的嵌段共聚物 (e)、分子量為 5,000~500,000 的範圍外的嵌段共聚物 (e)、其他丙烯酸樹脂。另外，可例示：胺基甲酸酯樹脂、矽酮樹脂、聚醯胺、聚酯、聚酯醯胺、聚丁二烯、纖維素、聚胺基甲酸酯聚脲、黏著賦予樹脂等樹脂。

【0134】 所述溶劑例如可於將樹脂組成物 (D) 製成液狀或糊狀時使用，或者用於改善加工性。考慮到嵌段共聚物 (C) 和其他成分，溶劑可單獨使用一種或併用使用兩種以上。具體而言，有甲苯、二甲苯、己烷、庚烷等烴系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等酮系溶劑；二氯甲烷、氯仿等鹵化烴系溶劑；二乙醚、甲氧基甲苯、二噁烷等醚系溶劑、其他烴系溶劑等有機溶劑。

【0135】 樹脂組成物 (D) 的塗敷方法較佳為凹版塗佈方式、吻合式塗佈方式、模塗方式、唇口塗佈 (lip coat) 方式、缺角輪塗佈 (comma coat) 方式、刮塗方式、輥塗方式、刮刀塗佈方式、

噴塗方式、棒塗方式、旋塗方式和浸塗方式等。另外，於塗敷後，根據需要進行乾燥。所述乾燥可使用熱風烘箱和紅外線加熱器等公知的乾燥機。

印刷方法並無特別限定，可列舉網版印刷、平板印刷、噴墨印刷、柔版印刷、凹版印刷、塗敷法等印刷法。

【0136】 所述添加劑可根據用途於不脫離本發明的主旨的範圍內無限制地使用各種添加劑。例如可例示：防紫外線劑、防靜電劑、黏著賦予劑、矽烷偶合劑、防氧化劑、聚合抑制劑、顏料、著色劑、塑化劑、軟化劑、加工助劑、消泡劑、填充劑、黏度調整劑、分散劑、調平劑、防反射劑、螢光劑、光擴散劑、光穩定劑、折射率調整劑、消光劑、填料、界面活性劑。作為所述交聯劑的較佳例，可列舉後述的交聯劑。作為所述導電材、磁性材料、熱傳導材料的較佳例，可列舉後述的導電材、磁性材料、熱傳導材料。

【0137】 就抑制源自碘的著色的觀點而言，相對於嵌段共聚物（C），碘含有率設為 0.0001 質量 ppm 以上且 10,000 質量 ppm 以下。就提高凝聚力的觀點而言，下限設為 0.0001 質量 ppm（以下，亦簡稱為 ppm）。碘含有率的下限值較佳為 0.01 ppm，更佳為 0.1 ppm，進而佳為 1 ppm，尤佳為 10 ppm 或 100 ppm。另外，碘含有率的上限更佳為 5,000 ppm，進而佳為 2,000 ppm，尤佳為 1,000 ppm 以下。

另外，就凝聚力提高以外的觀點而言，藉由於樹脂組成物中

含有 0.0001 質量 ppm~10,000 質量 ppm 的碘，亦具有抗菌性的提高效果。另外，於用作後述的導電性樹脂組成物的黏合劑樹脂時，亦可期待良好地保持導電性的效果。

【0138】 於本說明書中，關於相對於嵌段共聚物（C）的碘含有率，使用螢光 X 射線分析裝置並藉由微量碘的檢測法求出碘含有率。於藉由該測定法未檢測出碘的情況下，使用檢測臨限值小於 0.0001 ppm（至少可檢測出 0.0001 ppm 的碘）的裝置求出碘含有率。於本發明中，於使用螢光 X 射線分析裝置未檢測出碘的情況下，藉由後述的實施例中記載的感應耦合電漿(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)或 ICP-MS/MS 測定裝置求出。

【0139】 樹脂組成物（D）含有伸縮性優異、可有效地抑制伸長時裂紋的產生的嵌段共聚物（C），因此適合於在製造時或/和使用時要求對曲面形狀的追隨性的用途。另外，適合於要求伸縮性的用途、例如可拉伸（Stretchable）材料、可穿戴材料、醫學領域或機器人學領域的可動部（例如人工肌肉、人工皮膚、各種致動器）。進而，適合用於要求彎曲性、可撓性的構件、要求對曲面形狀的追隨性的用途。另外，亦適合於要求對具有階差結構的複雜形狀的被黏著體的被覆性的用途。

【0140】 另外，樹脂組成物（D）中含有的嵌段共聚物（C）由於樹脂自身具有黏著性，因此亦適合作為黏著劑、黏著層。黏著劑可為溶劑型和無溶劑型中的任一種，亦可為交聯型和非交聯型中的任一種。於用作黏著材料用途時，較佳為含有嵌段共聚物（C）

和交聯劑的樹脂組成物（後述的樹脂組成物（D1））。

【0141】 除此以外，樹脂組成物（D）可靈活利用嵌段共聚物（C）的伸縮性優異的特性而用於各種用途。例如作為光學構件用黏著劑、各種塑膠片、一般標籤-密封件、塗料、彈性壁材、塗膜防水材料、地板材料、黏著劑、積層結構體用黏著劑、熱熔黏著劑、密封劑、成形材料、表面改質用塗敷劑、黏合劑（磁記錄介質、油墨黏合劑、鑄件黏合劑、煅燒磚黏合劑、接枝材料、微膠囊、玻璃纖維上漿等）、胺基甲酸酯泡沫（硬質、半硬質、軟質）、胺基甲酸酯 RIM、紫外線（ultraviolet，UV）/電子束（electron beam，EB）硬化樹脂、高固體塗料、熱塑性彈性體、熱硬化型彈性體、微蜂窩、纖維加工劑、塑化劑、吸音材料、減震材料、界面活性劑、凝膠塗佈劑、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝擊性賦予劑、油墨用樹脂、量子點用樹脂、膜（層壓黏著劑、保護膜等）、夾層玻璃用樹脂、反應性稀釋劑、各種成形材料、彈性纖維、人工皮革、合成皮革等的原料有用，另外作為各種樹脂添加劑和其原料等亦有用。

【0142】 以下，對含有交聯劑的樹脂組成物（D1）、含有導電材的樹脂組成物（D2）、含有磁性材料的樹脂組成物（D3）、含有熱傳導材料的樹脂組成物（D4）進行說明。只要無特別說明，則這些樹脂組成物可含有任意的其他成分。作為較佳例，可列舉所述樹脂、溶劑和添加劑。另外，樹脂組成物（D1）～樹脂組成物（D4）亦可相互組合使用。再者，樹脂組成物（D）是包括樹脂組成物（D1）

～樹脂組成物（D4）的樹脂組成物。

【0143】 [樹脂組成物（D1）]

樹脂組成物（D1）是至少含有嵌段共聚物（C）和可與該嵌段共聚物（C）交聯的交聯劑的樹脂組成物。嵌段共聚物（C）與交聯劑的交聯反應可藉由熱或/和紫外線等活性能量線照射來促進。活性能量線除了紫外線以外，可列舉電子束、 α 射線、 β 射線、 γ 射線。於樹脂組成物（D1）的階段，交聯劑和嵌段共聚物（C）的一部分亦可已經交聯。

【0144】 藉由使用併用了交聯劑和嵌段共聚物（C）的樹脂組成物（D1）且於維持伸縮性的狀態下構築交聯結構，可提供一種促進凝聚力並提高黏著性、進而耐溶劑性和耐熱性優異的構件。樹脂組成物（D1）的用途並無限定，但就黏著性優異而言，適合作為用於形成黏著膜或黏著構件的黏著劑、尤其是面向可拉伸的黏著劑。

【0145】 所述交聯劑具有能夠與嵌段共聚物（C）的巰基交聯的官能基。作為交聯劑的具體例，可列舉異氰酸酯化合物、環氧化合物、金屬螯合物化合物、多官能丙烯酸酯系單體。

【0146】 作為所述異氰酸酯化合物，較佳為具有兩個以上的異氰酸酯基的化合物，可例示：芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯、芳香脂肪族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯等異氰酸酯單體和縮二脲體、脲酸酯體和加成物體。

【0147】 作為所述異氰酸酯化合物的具體例，可列舉：1,3-伸苯

基二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、4,4'-甲苯胺二異氰酸酯、2,4,6-三異氰酸酯甲苯、1,3,5-三異氰酸酯苯、聯大茴香胺（Dianisidine）二異氰酸酯、4,4'-二苯醚二異氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三異氰酸酯等芳香族聚異氰酸酯類；

三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯（別名：HMDI（hexamethylene diisocyanate））、五亞甲基二異氰酸酯、1,2-伸丙基二異氰酸酯、2,3-伸丁基二異氰酸酯、1,3-伸丁基二異氰酸酯、十二亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯類；

ω,ω' -二異氰酸酯-1,3-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸酯-1,4-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸酯-1,4-二乙基苯、1,4-四甲基伸二甲苯基二異氰酸酯、1,3-四甲基伸二甲苯基二異氰酸酯等芳香脂肪族聚異氰酸酯類；

3-異氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯（別名：IPDI（isophorone diisocyanate），異佛爾酮二異氰酸酯）、1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、1,4-雙(異氰酸酯甲基)環己烷等脂環族聚異氰酸酯類。

【0148】 所述縮二脲體是指具有異氰酸酯單體自縮合而成的縮

二脲鍵的自縮合物。具體而言，例如可列舉六亞甲基二異氰酸酯的縮二脲體等。

所述脲酸酯體是指異氰酸酯單體的三聚體，例如可列舉六亞甲基二異氰酸酯的三聚體、異佛爾酮二異氰酸酯的三聚體、甲伸苯基二異氰酸酯的三聚體等。

所述加成物體是指異氰酸酯單體與二官能以上的含低分子活性氫的化合物反應而成的二官能以上的異氰酸酯化合物，例如可列舉：使三羥甲基丙烷與六亞甲基二異氰酸酯反應而成的化合物、使三羥甲基丙烷與甲伸苯基二異氰酸酯反應而成的化合物、使三羥甲基丙烷與伸二甲苯基二異氰酸酯反應而成的化合物、使三羥甲基丙烷與異佛爾酮二異氰酸酯反應而成的化合物、使 1,6-己二醇與六亞甲基二異氰酸酯反應而成的化合物等。

【0149】 所述環氧化合物較佳為具有兩個以上的環氧基的化合物。可例示具有縮水甘油基的化合物、雙酚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂等。

作為具體例，可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 A/雙酚 F 共聚型環氧樹脂等雙酚型環氧樹脂類；

甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等酚醛清漆型環氧樹脂類；

乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、甘油二縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、二縮水甘油基苯胺、N,N,N',N'-四縮水甘油基

-間伸二甲苯基二胺、1,3-雙(N,N'-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷、N,N,N',N'-四縮水甘油基胺基苯基甲烷、三縮水甘油基胺基苯酚、聯苯二縮水甘油醚、三縮水甘油基異氰脲酸酯、聚(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯和可與其共聚的乙烯基單量體的共聚物等具有縮水甘油基的化合物類。

【0150】 作為所述金屬螯合物化合物，例如可列舉鋁、鐵、銅、鋅、錫、鈦、鎳、銻、鎂、釩、鉻和銨等多價金屬與乙醯丙酮或乙醯乙酸乙酯的配位化合物。具體而言，可列舉：乙醯乙酸乙酯-二異丙醇鋁、三乙醯丙酮酸鋁、雙乙醯乙酸乙酯-單乙醯丙酮酸鋁、乙醯乙酸烷基酯-二異丙醇鋁。

【0151】 作為所述多官能丙烯酸酯系單體，例如多官能丙烯酸酯系單體例如可列舉：1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇己二酸酯二(甲基)丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二環戊基二(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質二環戊烯基二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質磷酸二(甲基)丙烯酸酯、二(丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯、烯丙基化環己基二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯、9,9-雙[4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基]芴等二官能型；三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸改質二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷改質三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯、 ϵ -己內酯改質三-(2-(甲

基)丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯等三官能型；二甘油四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等四官能型；丙酸改質二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等五官能型；二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等六官能型等。

可藉由使多官能丙烯酸酯系單體化合物與嵌段共聚物 (C) 的巰基進行烯硫醇反應來進行交聯。

【0152】 交聯劑中，就保存穩定性、硬化性的觀點而言，更佳為異氰酸酯化合物。

【0153】 就促進微相分離結構的觀點而言，巰基和交聯劑中的能夠與巰基反應的官能基的莫耳比 (SH 基/官能基) 較佳為 0.01~10.0，更佳為 0.5~2.0。

【0154】 相對於嵌段共聚物 (C) 100 質量份，例如交聯劑可含有 0.01 質量份~50.0 質量份。相對於嵌段共聚物 (C) 100 質量份，更佳為 0.1 質量份~10.0 質量份，進而佳為 0.5 質量份~1.5 質量份。

【0155】 就更有效地發揮嵌段共聚物 (C) 的伸縮性和黏著性的觀點而言，交聯劑更佳為與可存在巰基的聚合物嵌段 (A) 或聚合物嵌段 (B) 的親和性高。例如，可參考溶解度參數值來選定親和性 (相容性)。

【0156】 為了促進交聯反應，可加入交聯促進劑。作為交聯促進劑，可例示：有機錫系觸媒、無機金屬觸媒、無機錫化合物、酸系觸媒、有機鹼系觸媒、酸酐系觸媒等。

【0157】 樹脂組成物（D1）可製成僅包含嵌段共聚物（C）和交聯劑的組成物而用作例如熱熔黏著劑。另外，亦可製成於樹脂組成物（D1）中加入溶劑的組成物而用作例如調整了黏度的黏著劑。另外，亦可含有其他成分來使用。嵌段共聚物（C）以外的樹脂的較佳例、溶劑、添加劑的較佳例可例示於樹脂組成物（D）中說明的化合物。

【0158】 相對於樹脂組成物（D1）的固體成分的整體，嵌段共聚物（C）的含量較佳為 10.0 質量%～99.99 質量%的範圍，更佳為 50.0 質量%～99.99 質量%的範圍，進而佳為 90.0 質量%～99.99 質量%的範圍。

【0159】 [樹脂組成物（D2）]

樹脂組成物（D2）是至少含有嵌段共聚物（C）和導電材（E）的樹脂組成物。樹脂組成物（D2）除了其自身具有導電性的形態以外，亦可包括不具有導電性的形態。有例如於液狀或糊狀物的階段為非導電性，但於形成膜、成形物的階段表現出導電性的形態。

【0160】 藉由使用併用了導電材（E）和嵌段共聚物（C）的樹脂組成物（D2），可提供伸縮性優異且導電性優異的構件。樹脂組成物（D2）的用途並無限定，但由於可賦予導電性，因此適合作為配線、電極等伸縮性導體、電磁波屏蔽膜、熱傳導性膜。

【0161】 導電材（E）可使用選自由導電性微粒子和導電性奈米線所組成的群組中的至少一種導電材。作為導電材的種類，可例

示：金屬（包括合金）、碳、經摻雜的半導體材料、導電性高分子、導電性陶瓷。具體例可列舉：銀、金、鉑、銅、鈮、鈷、鎳、鋁、鋅、鉛、錫等金屬、黃銅、青銅、白銅、焊錫等合金、塗銀的銅粉等兩種以上的混合材料、對金屬等進行鍍敷處理（鍍金等）的材料、碳粒子、碳奈米管（Carbon nanotube，CNT）、碳黑等、氧化銦錫（Indium Tin Oxide，ITO）、氧化銦鋅（Indium Zinc Oxide，IZO）等導電性陶瓷填料。作為導電性高分子，可例示聚乙炔、聚噻吩、聚苯胺。

【0162】 就更有效地抑制伸長時的裂紋的觀點而言，導電材（E）較佳為含有銅或銀的材料。藉由使用含有銅或銀的材料，可更有效地提高嵌段共聚物（C）的與巰基的鍵結。就與巰基的鍵結和導電性的觀點而言，尤佳為銀或塗銀的銅等含銀的材料。導電材（E）可單獨使用一種或併用使用兩種以上。

【0163】 所述導電性微粒子是粒子狀的填料。除了所述材料以外，亦可使用鍍金屬的高分子粒子、鍍金屬的玻璃粒子、經金屬被覆的陶瓷粒子。作為導電性微粒子的形狀，可例示球狀、鏈球狀、薄片（鱗片）狀、樹枝（dendrite）狀、線圈狀（包括螺旋形狀、螺旋（spiral）形狀）的粒子。所謂樹枝狀是指分支枝自棒狀的主枝向二維或三維方向延伸的形狀。就導電性填料彼此容易接觸的觀點而言，導電性微粒子的形狀較佳為薄片狀或/和鏈球狀粒子。另外，就抑制伸長時的電阻值增加的觀點而言，較佳為線圈狀粒子。

【0164】 所述導電性微粒子的平均粒徑 D50 例如可設為 $0.5\ \mu\text{m}$ $\sim 50\ \mu\text{m}$ 左右。就導電性填料彼此容易接觸的觀點而言，較佳為 $1\ \mu\text{m} \sim 12\ \mu\text{m}$ ，就減薄膜的厚度的觀點而言，較佳為 $1\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ 。

【0165】 所述導電性奈米線是直徑為奈米尺寸、其形狀為線狀的導電性結構體。作為材料，可例示所述導電性微粒子中例示的金屬、半導體、導電性高分子、CNT。導電性奈米線藉由導電性奈米線彼此形成間隙並形成網眼狀，可形成良好的導電路徑。另外，導電性奈米線藉由形成網眼狀，可於網眼的間隙中形成開口部，因此亦可製成光透過率高的導電層。

【0166】 所述導電性奈米線的直徑（粗細） d 與長度 L 之比（縱橫比： L/d ）較佳為 $10 \sim 100,000$ ，更佳為 $50 \sim 100,000$ ，尤佳為 $100 \sim 10,000$ 。藉由使用縱橫比大的導電性奈米線，可以網眼狀構築導電性奈米線的網絡，可藉由少量的導電性奈米線表現出高導電性。另外，可提高伸縮性和伸張性，同時有效地減少裂紋的產生。再者，所述直徑於導電性奈米線的剖面為橢圓狀的情況下是指其長徑，於多邊形的情況下是指最長的對角線。導電性奈米線的直徑和長度可藉由掃描式電子顯微鏡或穿透式電子顯微鏡來進行測定。

【0167】 導電性奈米線的直徑較佳為小於 $500\ \text{nm}$ ，更佳為小於 $200\ \text{nm}$ ，進而佳為 $10\ \text{nm} \sim 100\ \text{nm}$ 。導電性奈米線的長度較佳為 $2.5\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $10\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ ，尤佳為 $20\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。藉此，可提高透明導電層的導電性。

【0168】 對於導電材（E），就進一步提高分散性或導電穩定性的觀點而言，可於導電材的表面導入巰基、胺基或腈基等官能基，並進行表面處理。

【0169】 就更有效地發揮嵌段共聚物（C）的伸縮性和導電性的觀點而言，導電材（E）較佳為銀，作為進而佳的形狀，可列舉公知的薄片狀（磷片狀）、球狀、凝聚狀（球狀的一次粒子凝聚成三維狀的形狀）等。

【0170】 作為用於導電材（E）的銀的市售品，例如可列舉福田金屬箔粉工業公司製造的西爾科特（Silcoat）AgC-G（凝聚狀）、AgC-A（薄片狀）、Ag-XF301S（薄片狀）等。

【0171】 相對於樹脂組成物（D2）的總質量，嵌段共聚物（C）的含有率較佳為處於 0.01 質量%～99 質量%的範圍內，更佳為 1 質量%～95 質量%，進而佳為 5 質量%～80 質量%。

相對於導電性的樹脂組成物（D2）的總質量，導電材（E）的含有率較佳為處於 1 質量%～99.99 質量%的範圍內，更佳為 5 質量%～99 質量%，進而佳為 20 質量%～95 質量%。

【0172】 於將樹脂組成物（D2）製成膜狀並與被黏著體密接使用時，可含有用於提高密接性、接著性或黏著性的化合物。例如可列舉矽烷偶合劑、矽烷基化合物、磷酸、雙酚 S 型環氧樹脂等。

【0173】 樹脂組成物（D2）亦可進而含有交聯劑。藉由含有交聯劑，可促進凝聚力並提高黏著性，進一步提高耐溶劑性和耐熱性。因此，樹脂組成物（D2）亦適合作為導電性黏著材。作為交聯劑，

可較佳地使用能夠與導入嵌段共聚物（C）的側鏈、側基或末端的巰基或其他導入的官能基反應的交聯劑。作為與嵌段共聚物（C）的巰基反應的交聯劑，可例示樹脂組成物（D1）中例示的交聯劑。

【0174】 樹脂組成物（D2）亦可進而含有與嵌段共聚物（C）的巰基的硫原子不同的硫磺化合物。藉由含有若干量的硫磺成分，可期待與伸縮性的基材的密接性或柔軟性提高效果。作為硫磺化合物，可使用公知慣用的物質，例如可列舉硫代乙醇酸。

【0175】 相對於導電性的樹脂組成物（D2）的嵌段共聚物（C）100 質量份，於含有交聯劑時，交聯劑較佳為使用 0.01 質量%～30 質量%，更佳為 0.1 質量%～10 質量%，進而佳為 0.5 質量%～2 質量%。

【0176】 樹脂組成物（D2）可加入溶劑來調整黏度。另外，樹脂組成物（D2）可用作導電性糊或導電膜。另外，可根據用途於不脫離本發明的主旨的範圍內加入添加劑。溶劑、其他添加劑的較佳例可例示於樹脂組成物（D）中說明的化合物。可使用樹脂組成物（D2）來形成後述的伸縮性導體等。

【0177】 樹脂組成物（D2）例如可藉由塗敷、印刷等於剝離性片上形成導電性樹脂膜。再者，於本說明書中，膜亦包括片、帶等。

【0178】 所述導電性樹脂膜的厚度並無特別限定，可根據用途適當設計。於可拉伸導電材用途的情況下，例如可設為 1 μm ～300 μm 左右。於在樹脂組成物（D2）中加入交聯劑時，可根據需要進行交聯處理。藉由該些步驟，亦可獲得具有導電性的膜。另外，亦

可獲得所希望的形狀的成形物。

【0179】 樹脂組成物（D2）特別適合用於在製造時或製造後要求伸縮性且於所獲得的製品中需要導電性的膜、成形物等。特別適合於具有導電性的可拉伸材料。尤其是，由於嵌段共聚物（C）具有巰基，因此即使含有金屬填料等導電性填料，亦可有效地抑制裂紋的產生。另外，藉由添加交聯劑，可獲得兼具伸縮性和強度的膜或結構體。

【0180】 於保健機器、可穿戴機器、以及機器人學等技術領域等中，即使於高溫高濕等惡劣環境下亦要求機器的動作，但於高溫高濕環境下，例如有時會導致導電性降低，存在特性容易變化的問題。

根據本實施方式的樹脂組成物（D2），即使於經過高溫高濕環境下（例如 85℃、相對濕度 85%×10 天）後亦顯示出優異的導電性。因此，例如適合作為導電性糊或導電膜。另外，根據本實施方式的樹脂組成物（D2），伸縮性優異，可有效地抑制伸長時裂紋的產生。因此，例如適合作為導電膜、成形物。

【0181】 [樹脂組成物（D3）]

樹脂組成物（D3）是至少含有嵌段共聚物（C）和磁性材料的樹脂組成物。樹脂組成物（D3）除了其自身具有磁性的形態以外，亦可包括不具有磁性的形態。例如有於液狀或糊狀物的階段為非磁性，但於形成膜、成形物的階段表現出磁性的形態。

【0182】 藉由使用併用了磁性材料和嵌段共聚物（C）的樹脂組

成物 (D3)，可提供伸縮性優異且具有磁性特性的構件。樹脂組成物 (D3) 的用途並無限定，但由於可賦予磁性，因此適合作為電磁波遮蔽膜、電磁波屏蔽膜。樹脂組成物 (D3) 亦可進而含有交聯劑。藉由含有交聯劑，可促進凝聚力並提高黏著性，進一步提高耐溶劑性和耐熱性。

【0183】 磁性材料可使用選自由磁性微粒子和磁性奈米線所組成的群組中的至少一種磁性材料。作為磁性材料的種類，包含鐵、鈷、鎳中的至少一種金屬。亦可為 FeCo 合金、FeNi 合金、CoNi 合金、FeCoNi 合金。另外，所述金屬或合金中亦可包含含有其他元素的 FeSi 合金、FeSiCr 合金。另外，作為任意的添加元素，或者作為不可避免的雜質，例如亦可包含 Cr、Mo、Mn、Cu、Sn、Zn、Al、P、B、V 等。

【0184】 所述磁性微粒子是粒子狀的填料。除了所述材料以外，亦可使用鍍金屬的高分子粒子、鍍金屬的玻璃粒子、經金屬被覆的陶瓷粒子。磁性微粒子的形狀可列舉以樹脂組成物 (D2) 的導電性微粒子的形狀例示的粒子。所述磁性微粒子的平均粒徑 D50 的較佳的範圍與導電性微粒子相同。

【0185】 所述磁性奈米線是直徑為奈米尺寸、其形狀為線狀的磁性結構體。磁性奈米線藉由磁性奈米線彼此形成間隙並形成網眼狀，可表現出良好的磁特性。另外，磁性奈米線藉由形成網眼狀，可於網眼的間隙中形成開口部，因此亦可製成光透過率高的導電層。

所述磁性奈米線的直徑（粗細） d 與長度 L 之比（縱橫比： L/d ）和直徑與導電性奈米線的較佳的範圍相同。

【0186】 相對於樹脂組成物（D3）的總質量，嵌段共聚物（C）的含有率和磁性材料的含有率的較佳例是將樹脂組成物（D2）的導電材替換為磁性材料的範圍。另外，於將樹脂組成物（D3）製成膜狀並與被黏著體密接使用時，用於提高密接性、接著性或黏著性的化合物的例示與樹脂組成物（D2）相同。

【0187】 樹脂組成物（D3）與樹脂組成物（D2）同樣地，可進而添加交聯劑。藉由添加交聯劑，可更有效地實現強度和伸縮性的併存。交聯劑的導入部位、較佳例、較佳的含量與樹脂組成物（D2）相同。

【0188】 樹脂組成物（D3）可藉由樹脂組成物（D2）中例示的方法形成磁性樹脂膜。塗敷方法的具體例亦可例示與樹脂組成物（D2）相同的方法。

【0189】 所述磁性樹脂膜的厚度並無特別限定，可根據用途適當設計。於可拉伸磁性材料用途的情況下，例如可設為 $1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 左右。於在樹脂組成物（D3）中加入交聯劑時，可根據需要進行交聯處理。藉由該些步驟，可獲得具有磁性的膜。另外，亦可獲得所希望的形狀的成形物。

【0190】 樹脂組成物（D3）特別適合用於在製造時或製造後要求伸縮性且於所獲得的製品中需要磁性的膜、成形物等。特別適合於具有磁性的可拉伸材料。尤其是，由於嵌段共聚物（C）具有疏

基，因此即使含有金屬填料等磁性填料，亦可有效地抑制裂紋的產生。另外，藉由添加交聯劑，可獲得兼具伸縮性和強度的膜或結構體。

【0191】 [樹脂組成物 (D4)]

樹脂組成物 (D4) 是至少含有嵌段共聚物 (C) 和熱傳導材料的樹脂組成物。樹脂組成物 (D4) 除了其自身具有熱傳導性的形態以外，亦可包括不具有熱傳導性的形態。例如有於液狀或糊狀物的階段為非熱傳導性，但於形成膜、成形物的階段表現出熱傳導性的形態。

【0192】 藉由使用併用了熱傳導材料和嵌段共聚物 (C) 的樹脂組成物 (D4)，可提供伸縮性優異且具有熱傳導性的構件。樹脂組成物 (D4) 的用途並無限定，但由於可賦予熱傳導性，因此適合作為散熱性膜、散熱性構件。樹脂組成物 (D4) 亦可進而含有交聯劑。藉由含有交聯劑，可促進凝聚力並提高黏著性，進一步提高耐溶劑性和耐熱性。

【0193】 就熱傳導性的觀點而言，熱傳導材料的熱傳導率較佳為 10 W/m·K 以上，更佳為 15 W/m·K 以上，進而佳為 20 W/m·K 以上。作為熱傳導性填料，可使用熱傳導性無機系填料、熱傳導性有機無機混合系填料。

【0194】 作為熱傳導性無機系填料的具體例，可例示：氧化鋁 (alumina)、氫氧化鋁、氫氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、氧化鈣、氧化鎂、氧化鋅、氧化鈹、三氧化二鋁 (aluminium oxide)、

氮化鋁、氮化硼等金屬氧化物或金屬氮化物；水合金屬化合物；熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、非結晶性二氧化矽等二氧化矽系；碳化矽、氮化矽、碳化鈦、金剛石、石墨、石墨烯、碳奈米管等氮化系或碳系填料。該些中，更佳為氧化鋁、三氧化二鋁、氮化鋁、氮化硼，就耐熱性、熱傳導性和低介電常數性的觀點而言，尤佳為氧化鋁、氮化硼。亦較佳為氧化鋁和氮化硼的併用。熱傳導性填料可單獨使用一種或併用使用多種。

【0195】 作為熱傳導性有機無機混合系填料的具體例，可例示利用樹脂或分散劑塗佈所述列舉的無機系填料的表面的填料。作為利用樹脂或分散劑塗佈熱傳導性無機系填料的表面的方法，可應用公知的方法。於該情況下，為了有效地發揮熱傳導性無機填料的熱傳導特性，較佳為露出無機系填料。熱傳導性無機系填料的表面可利用例如矽烷系、鈦酸酯系和鋁酸酯系偶合劑等進行表面處理。藉由表面處理，可提高熱傳導性填料相對於嵌段共聚物（C）的分散性。另外，亦可提高嵌段共聚物（C）與熱傳導性填料的界面接著強度。

【0196】 作為矽烷偶合劑，可例示： γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺基乙基) γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷等胺基矽烷； γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷；3-巰基丙基三甲氧基矽烷等巰基矽烷；對苯乙烯

基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷等。

【0197】 作為鈦酸酯偶合劑，可例示：三異硬酯醯基鈦酸異丙酯、三(N-胺基乙基·胺基乙基)鈦酸異丙酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙(二-十三烷基)亞磷酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)氧乙酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)乙烯鈦酸酯、雙(二辛基磷酸酯)鈦酸二異丙酯、雙(二辛基亞磷酸酯)鈦酸四異丙酯、雙(二-十三烷基亞磷酸酯)鈦酸四辛酯等。

【0198】 另外，亦較佳為於熱傳導性無機系填料的表面被覆氟系樹脂的形態。就良好地保持熱傳導性的觀點而言，熱傳導性無機填料彼此接觸的部分較佳為熱傳導性無機填料露出。

【0199】 所述熱傳導性粒子是粒子狀的填料。熱傳導性粒子的平均粒徑 D50 的較佳的範圍與樹脂組成物 (D2) 中例示的導電性微粒子相同。另外，作為用於提高密接性、接著性或黏著性的化合物的較佳例，可列舉樹脂組成物 (D2) 中例示的化合物。

【0200】 樹脂組成物 (D4) 中可進而添加交聯劑。藉由添加交聯劑，可更有效地實現強度和伸縮性的併存。交聯劑的導入位置、較佳的具體例、較佳的含量與樹脂組成物 (D2) 相同。

樹脂組成物 (D4) 可藉由樹脂組成物 (D2) 中例示的方法形成熱傳導性樹脂膜。塗敷方法的具體例亦可例示與樹脂組成物 (D4) 相同的方法。

【0201】 所述熱傳導性樹脂膜的厚度並無特別限定，可根據用途適當設計。另外，亦可製成所希望的形狀的成形體。於在樹脂組成物（D4）中加入交聯劑時，可根據需要進行交聯處理。藉由該些步驟，可獲得具有熱傳導性的膜或成形物。

【0202】 樹脂組成物（D4）特別適合用於在製造時或製造後要求伸縮性且於所獲得的製品中需要熱傳導性的膜、成形物等。尤其是，由於嵌段共聚物（C）具有巰基，因此即使含有填料，亦可有效地抑制裂紋的產生。另外，藉由添加交聯劑，可獲得兼具伸縮性和強度的膜或結構體。

【0203】 <黏著膜>

本實施方式的黏著膜是至少具有由本實施方式的樹脂組成物（D）形成的黏著層的黏著膜（F）。根據黏著膜（F），由於含有具有巰基的嵌段共聚物（C），因此可提供黏著性、伸縮性優異的黏著膜（F）。

【0204】 作為樹脂組成物（D），可使用碘含有率處於 0.0001 ppm ~ 10,000 ppm 的範圍內的樹脂組成物。另外，作為樹脂組成物（D），可使用含有能夠與嵌段共聚物交聯的交聯劑的樹脂組成物（D1）。進而，作為樹脂組成物（D），亦可使用含有選自由導電性微粒子和導電性奈米線所組成的群組中的至少一種導電材的樹脂組成物（D2）。另外，亦可使用樹脂組成物（D3）、樹脂組成物（D4）。另外，可於嵌段共聚物（C）中以任意的組合較佳地使用所述成分。

【0205】 於樹脂組成物（D）含有交聯劑時，黏著層是具有嵌段共聚物（C）和由交聯劑形成的交聯結構的層。藉由具有交聯結構，可促進嵌段共聚物（C）的凝聚力並提高黏著力，提高耐熱性和耐溶劑性。

【0206】 黏著膜（F）亦可包含積層有基材和黏著層而成的積層體。另外，亦可設為與防靜電層、保護層等任意一個或多個層的積層體。黏著層可設為一層的單層或兩層以上的積層體。

【0207】 所述基材可例示：熱塑性彈性體、塑膠、纖維、不織布、矽酮橡膠、氟橡膠、腈橡膠、丙烯酸橡膠、苯乙烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、氯丁橡膠、胺基甲酸酯橡膠、丁基橡膠、乙烯橡膠、丙烯橡膠、乙烯丙烯橡膠、環氧橡膠、丁二烯橡膠、天然橡膠等。基材可選擇板狀、膜狀等任意的構件。基材的形狀除了平面狀以外，亦可為曲面形狀或複雜的形狀。基材可單獨使用或使用兩種以上的積層體。基材較佳為伸縮性優異的材料。

【0208】 基材的厚度並無特別限制，例如可設為 $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 。另外，亦可設為 $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。於基材膜的厚度為所述範圍內時，於膜的捲繞性、加工性的方面優異。另一方面，於基材膜薄時，有強度不足的傾向。另外，於基材膜過厚時，柔軟性差，有基材膜不追隨被黏著體的形狀之虞。

【0209】 所述熱塑性彈性體例如可列舉：聚胺基甲酸酯系、聚酯系、聚烯烴系、聚醯胺系、聚醯亞胺系、聚醚系、氯乙烯系、苯乙烯系嵌段聚合物、丙烯酸系嵌段聚合物等。

【0210】 所述塑膠例如可列舉：聚乙烯醇、三乙醯纖維素、聚丙烯、聚乙烯、聚環烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等聚烯烴；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯和聚萘二甲酸乙二酯等聚酯；聚碳酸酯、聚降冰片烯、聚芳酯、聚丙烯酸、聚苯硫醚、聚苯乙烯、環氧樹脂、聚醯胺和聚醯亞胺等。

【0211】 黏著層的形成方法並無特別限制，例如可使用邁耶棒、敷料器、毛刷、噴霧、輥、凹版塗佈機、模塗機、唇口塗佈機、缺角輪塗佈機、刮刀塗佈機、吻合式塗佈機和噴塗機等，於例如基材或脫模片形成利用溶劑調整了黏度的樹脂組成物（D）。於塗敷於基材時，亦可對基材實施防靜電處理、電漿處理、密接賦予底塗處理、電暈處理等。較佳為於塗敷時進行乾燥步驟。乾燥裝置並無特別限制，例如可列舉熱風乾燥機、紅外線加熱器及減壓法等。乾燥溫度通常為 60℃～160℃ 左右。本實施方式的黏著膜（F）中的黏著層的乾燥後的膜厚較佳為設為 5 μm～30 μm。

【0212】 黏著層之交聯反應可於所述乾燥步驟時藉由熱進行，亦可另外進行老化處理或熱壓接。另外，亦可藉由光化射線照射進行交聯。

【0213】 黏著層除了形成於基材的單面的形態以外，亦可形成於兩面。較佳為直至即將貼附於被黏著體之前，於黏著層上預先積層剝離性片。剝離性片可使用例如於優質紙等紙或塑膠膜塗佈剝離劑而成的公知的剝離紙或剝離膜。

【0214】 被黏著體並無特別限定，可列舉人體、SUS（不鏽鋼）、

玻璃、塑膠膜等。塑膠膜例如有聚甲基丙烯酸甲酯（polymethylmethacrylate，PMMA）、聚碳酸酯。另外，聚丙烯、聚乙烯等烯烴亦較佳。

【0215】黏著膜（F）適合作為要求對人體或機器人的可動部或曲面部的追隨性的可伸縮或可穿戴的黏著材。作為黏著膜（F）的用途，有黏著性光學膜、一般標籤-密封件等。

於電子元件用途的情況下，黏著膜較佳為添加防靜電劑。作為防靜電劑，例如可例示化研產業公司製造的 PR-IL1 通用防靜電劑（離子性液體）等。

【0216】根據黏著膜（F），由於具有由含有嵌段共聚物（C）的樹脂組成物（D）形成的黏著層，因此於製造時或/和製品中具有優異的伸縮性。藉由使用進而加入有交聯劑的樹脂組成物（D1）作為樹脂組成物（D），可提高黏著膜（F）的耐溶劑性、耐熱性，進一步提高黏著性。黏著膜（F）具有伸縮性，可抑制伸長時的裂紋產生，進而與被黏著體的密接性優異，因此特別適合作為具有曲面形狀的被黏著體、對可動部的黏著膜（F）。

【0217】再者，於上文中敘述了使用樹脂組成物（D）作為黏著膜（F）的黏著層的例子，但亦可使用嵌段共聚物（C）自身作為黏著層。

【0218】＜伸縮性導體（G）＞

本實施方式的伸縮性導體（G）由樹脂組成物（D2）形成。伸縮性導體（G）是導電性材料，藉由使用含有嵌段共聚物（C）

的樹脂組成物(D2)，於製造時或/和製品中兼具伸縮性和導電性。伸縮性導體(G)其自身可為製品，亦可作為構件使用。伸縮性導體(G)例如適合作為伸縮性配線、伸縮性電極。另外，伸縮性導體(G)可用作伸縮性電磁波屏蔽層、伸縮性散熱層等的膜。另外，可用作所希望的形狀的具有導電性的成形體。

【0219】 伸縮性導體(G)亦可積層於支撐體上作為積層體使用。支撐體並無特別限定，例如可例示：熱塑性彈性體、塑膠、纖維、不織布、矽酮橡膠、氟橡膠、腈橡膠、丙烯酸橡膠、苯乙烯橡膠、苯乙烯·丁二烯橡膠、氯丁橡膠、胺基甲酸酯橡膠、丁基橡膠、乙烯橡膠、丙烯橡膠、乙烯丙烯橡膠、環氧橡膠、丁二烯橡膠、天然橡膠等。纖維較佳為伸縮性纖維。伸縮性纖維可為紡織品布料。另外，亦可於支撐體設置凹部，並於該凹部中埋設伸縮性導體。為了靈活利用伸縮性導體(G)的伸縮性，支撐體較佳為伸縮性材料。

【0220】 所述熱塑性彈性體可較佳地使用所述<黏著膜>中例示的熱塑性彈性體。同樣地，所述塑膠可較佳地使用所述<黏著膜>中例示的塑膠。

【0221】 伸縮性導體(G)和支撐體的接合可利用伸縮性導體(G)的黏著性進行接合，亦可藉由層壓進行接合。另外，亦可經由接著層、易接著層接合。

【0222】 藉由使用在嵌段共聚物(C)中填充有導電材的樹脂組成物(D2)作為伸縮性導體(G)，即使於伸縮的情況下亦顯示出

優異的導電性。

【0223】 <電子元件（H）>

本實施方式的電子元件（H）具有伸縮性導體（G）。藉由使用伸縮性導體（G），可賦予導電部彎曲性、可撓性、伸縮性。因此，適合用於對導電部要求彎曲性、可撓性或/和伸縮性的所有電子元件。例如，適合於貼附於身體或機器人的感測器、內置於衣服中的可穿戴感測器、生物體資訊獲取元件。

【0224】 另外，於電子領域中，適合用於撓性顯示器、撓性配線板、柔軟的轉換器、具有彎曲性的移動機器。另外，可應用於利用電磁驅動的馬達或致動器、利用壓電效應的揚聲器、振動器、超音波產生裝置等。

【0225】 電子元件（H）中的伸縮性導體（G）可無限制地利用要求導電性的構件。例如可用於配線、電極、導電性接著劑、通孔、電磁波屏蔽膜、熱傳導性膜。

【0226】 於由金屬層構成電極時，雖然導電性優異，但無伸縮性，因此其利用受到限定。另一方面，藉由使用伸縮性導體（G）作為導電體，可顯著改善伸縮性。進而，有具有柔軟性且亦容易適合於人體的優點。

【0227】 再者，於電子元件（H）中，於要求伸縮性、彎曲性或/和可撓性的黏著層、保護層等中，可較佳地使用不含導電材的樹脂組成物（D1）等樹脂組成物（D）。

【0228】 [致動器（J）]

本實施方式的致動器（J）是電子元件（H）的一形態，具有伸縮性導體（G）。致動器（J）是將所輸入的能量轉換為物理性運動的、構成機械-電路的機械要素。致動器（J）的電極層或配線可使用伸縮性導體（G）。致動器（J）可藉由施加電壓而轉換為物理性運動，因此適合用於貼附於人體或機器人來輔助動作或功能。另外，亦適合作為觸控面板、盲文模塊裝置等可根據用戶的輸入再現觸感的觸覺反饋用致動器、人工肌肉。另外，亦可用於蜂鳴器、泵、閥等的音響、流量的精密控制、半導體製造用的微小定位裝置、發電系統等。

【0229】 作為致動器（J）的一例，可例示利用包含伸縮性導體（G）的一對伸縮性電極夾持伸縮性樹脂層的結構。於向一對伸縮性電極施加電壓時，可藉由庫侖力使夾持於一對伸縮性電極的伸縮性樹脂層變形。伸縮性樹脂層較佳為電致伸縮聚合物，可例示聚胺基甲酸酯、丙烯酸樹脂、矽酮橡膠。藉由使用伸縮性導體（G）作為伸縮性電極，即使伸縮亦可保持導電性，反覆的收縮性亦優異，因此適合於人工肌肉等。

[實施例]

【0230】 以下，藉由實施例具體地說明本發明，但本發明並不由該些實施例限定。再者，於例子中，「份」表示「質量份」，「%」表示「質量%」。另外，溶劑以外是不揮發成分換算值。

【0231】 [重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）和 Mw/Mn 的測定]

使用 GPC (商品名: GPCV-2000, 日本沃特世 (Japan Waters) 公司製造, 管柱: TSKgel, α -3000, 移動相: 10 mM 三乙胺/二甲基甲醯胺溶液), 使用聚苯乙烯 (分子量 427,000、190,000、96,400、37,400、10,200、2,630、440、92) 作為標準物質來製作校準曲線, 測定重量平均分子量 (M_w)、數量平均分子量 (M_n)。根據該測定值算出多分散度 (PDI (polydispersity index) = M_w/M_n)。

【0232】 [玻璃轉移溫度的測定]

玻璃轉移溫度依據 JIS K 7121 (2012) 塑膠的轉移溫度測定方法進行測定, 於根據該 JIS 9.3 中記載的外推玻璃轉移開始溫度 (T_{ig}) 求出的溫度下求出玻璃轉移溫度。測定使用示差掃描熱量計 (TA 儀器 (TA Instruments) 公司製造, DSC Q2000)。

根據所述方法, 可求出 < 聚合物嵌段 (A) > 合計的 T_g 、以及三嵌段結構的情況下的聚合物嵌段 (B) 的 T_g 、星形嵌段結構的情況下的 [聚合物嵌段 (B)]_qX 的 T_g 。

【0233】 [巰基濃度的測定]

預先精確稱量重量約 1 g 的乾燥固化後的樹脂, 於 0.05 N 碘的甲苯溶液中滴定溶解有該樹脂的 1.2 wt%-碘化鉀水溶液 100 ml、甲苯 400 ml、吡啶 600 ml 的混合液。以溶液變成黃色的時刻為終點, 藉由以下計算式求出巰基濃度。

巰基濃度 (mmol/g)

= $0.05 \times (\text{滴定量}) \times (\text{碘的甲苯溶液的因子}) / \text{樣品重量 (g)}$

另外，於測定含有碘的嵌段共聚物（C）的巰基濃度時，使用以所含的碘量成為 0 ppm 的方式進行了再次精製處理的嵌段共聚物（C），實施滴定，算出硫醇量。

【0234】 [碘含有率的測定]

使各實施例、比較例中所獲得的樹脂組成物溶解於甲基乙基酮中，製備樹脂組成物的濃度為 2.5 質量%的溶液。利用螢光 X 射線分析裝置（菲利普斯（Philips）公司製造，產品編號：PW2404）測定所獲得的溶液，求出相對於各實施例、比較例中所獲得的嵌段共聚物（C）的質量的碘含有率（質量 ppm）。

另外，未藉由螢光 X 射線分析裝置檢測出碘的樣品利用 ICP-MS（感應耦合電漿質量分析）裝置（安捷倫科技（Agilent Technologies）公司製造，安捷倫（Agilent）7900）進行測定，求出相對於嵌段共聚物（C）的質量的碘含有率（質量 ppm）。

另外，進而未藉由 ICP-MS 裝置檢測出碘的樣品利用 ICP-MS/MS 裝置（安捷倫科技（Agilent Technologies）公司製造，於 MS/MS 模式下使用安捷倫（Agilent）8900 ICP-QQQ）進行測定，求出相對於嵌段共聚物（C）的質量的碘含有率（ppm）。作為 ICP-MS、ICP-MS/MS 的測定條件，精確秤量約 0.25 g 的嵌段共聚物（C），於藉由使用微波濕式分解裝置的酸分解法進行處理後，利用蒸餾水形成 50 mL 定容，進行 ICP 測定。

【0235】 嵌段共聚物的原料的簡稱如下所述。

(單量體)

MMA：甲基丙烯酸甲酯（住友化學公司製造）

BMA：甲基丙烯酸丁酯（三菱化學公司製造）

SHMA：甲基丙烯酸 2-巰基乙酯（合成 5）

AMA：甲基丙烯酸烯丙酯（東京化成工業公司製造）

AMA 的改質體：將甲基丙烯酸烯丙酯轉換為 1,2-乙二硫醇而成的改質體

HEMA：甲基丙烯酸 2-羥基乙酯（日本觸媒公司製造）

BA：丙烯酸丁酯（日本觸媒公司製造）

MA：丙烯酸甲酯（日本觸媒公司製造）

St：苯乙烯（中央化成品公司製造）

2EHA：丙烯酸 2-乙基己酯（日本觸媒公司製造）

SHA：丙烯酸 2-巰基乙酯（合成 6）

AA：丙烯酸烯丙酯（東京化成工業公司製造）

AA 的改質體：將丙烯酸烯丙酯轉換為 1,2-乙二硫醇而成的改質體

2-MTA：丙烯酸甲氧基乙酯（大阪有機化學工業公司製造）

LMA：甲基丙烯酸月桂酯（三菱化學公司製造）

【0236】（聚合起始劑）

合成 1：乙基-2-甲基-2-正丁基碇基（tellanyl）-丙酸酯（TERP 聚合起始劑）

合成 2：4 分支有機碘系活性自由基聚合起始劑

合成 3：5 分支有機碘系活性自由基聚合起始劑

合成 4：6 分支有機碘系活性自由基聚合起始劑

CP-I：2-碘-2-甲基丙腈（東京化成工業公司製造）

BM1448：4-氰基-4-[(十二烷基硫基硫代羰基)硫基]戊酸甲酯
（硼分子（BORON MOLECULAR）公司製造）

EMA-II：乙烯雙(2-碘異丁酸酯)（聯合資源公司製造）

PhE-II：乙烯雙(2-碘-2-苯基乙酸酯)（聯合資源公司製造）

EMA-III：甘油三(2-碘異丁酸酯)（聯合資源公司製造）

3f-BiB：1,1,1-三(2-溴異丁醯氧基甲基)乙烷
（1,1,1-tris(2-bromoisobutyryloxymethyl)ethane）（奧德里奇
（Aldrich）公司製造，No.723185）

4f-BiB：季戊四醇四(2-溴異丁酸酯)（Pentaerythritol
tetrakis(2-bromoisobutyrate)）（奧德里奇（Aldrich）公司製造，
No.723193）

6f-BiB：二季戊四醇六(2-溴異丁酸酯)（Dipentaerythritol
hexakis(2-bromoisobutyrate)）（奧德里奇（Aldrich）公司製造，
No.723207）

AIBN：2,2'-偶氮雙(異丁腈)（和光純藥公司製造）

V65：2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)（和光純藥公司製造）

【0237】（偶合劑）

2C-（a）（二官能異氰酸酯（a））：六亞甲基二異氰酸酯（東
曹（Tosoh）公司製造）

3C-(b)(三官能異氰酸酯(b)): 甲伸苯基二異氰酸酯(tolylene diisocyanate, TDI) - 三羥甲基丙烷(trimethylol propane, TMP) 加成物體(日本聚胺酯工業公司製造)

4C-(c)(四官能異氰酸酯(c)): 合成 7

6C-(d)(六官能異氰酸酯(d)): 合成 8

【0238】 (TERP 聚合起始劑的合成)

合成 1:(乙基-2-甲基-2-正丁基碲基-丙酸酯)

按照國際公開 2007/119884 號揭示的方法合成。具體而言，使金屬碲〔奧德里奇(Aldrich)製造，商品名：碲(Tellurium) (-40 目(mesh))〕6.38 g (50 mmol) 懸浮於四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF) 50 mL 中，於室溫下緩慢地向其中滴加正丁基鋰(奧德里奇(Aldrich)製造，1.6 M 己烷溶液) 34.4 mL (55 mmol)(10 分鐘)。攪拌該反應溶液直至金屬碲完全消失(20 分鐘)。於室溫下向該反應溶液中加入乙基-2-溴-異丁酸酯 10.7 g (55 mmol)，攪拌 2 小時。於反應結束後，於減壓下將溶媒濃縮，接著進行減壓蒸餾，而獲得黃色油狀物 7.67 g (產率 46.5%) 的合成 1 的化合物。另外，藉由 ^1H -核磁共振(^1H -Nuclear Magnetic Resonance, ^1H -NMR) 分析確認了目標物的生成。

【0239】 合成 2: 4 分支有機碘系活性自由基聚合起始劑

於包括氮氣導入管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，使 4f-BiB: 季戊四醇四(2-溴異丁酸酯)(奧德里奇(Aldrich)公司製造，No.723193) 5.19 g (7.1 mmol)、碘化鈉(和光純藥公司製造) 5.09

g (34 mmol) 溶解於乙腈 20 mL 中，於進行氮置換後，於 80°C 下加熱攪拌 8 小時。於反應結束後，進行過濾生成，並於減壓下將溶媒濃縮，而獲得白色固體物 4.98 g (產率 87.2%) 的合成 2 的化合物。另外，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析確認了目標物的生成。

【0240】 合成 3：5 分支有機碘系活性自由基聚合起始劑

於包括氮氣導入管、攪拌機的 500 mL 燒瓶中，使 2-溴異丁醯溴（東京化成工業公司製造）50.0 g (0.22 mol) 和 α -D-葡萄糖（奧德里奇（Aldrich）公司製造）5.0 g (0.028 mol)、吡啶 50 mL 溶解於氯仿 100 mL 中，於進行氮置換後，於 60°C 下加熱攪拌 12 小時。於反應結束後，進行過濾生成，並於減壓下將溶媒濃縮，而獲得白色固體物 2.25 g (產率 30.0%) 的中間體化合物。繼而，於包括氮氣導入管、攪拌機的 100 mL 燒瓶中，使中間體化合物 0.50 g (0.54 mmol) 碘化鈉 0.5 g (3.3 mmol) 溶解於乙腈 50 mL 中，於進行氮置換後，於 80°C 下加熱攪拌 12 小時。於反應結束後，進行過濾生成，並於減壓下將溶媒濃縮，而獲得白色固體物 0.38 g (產率 79.2%) 的合成 3 的化合物。另外，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析確認了目標物的生成。

【0241】 合成 4：6 分支有機碘系活性自由基聚合起始劑

於包括氮氣導入管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，使 6f-BiB：二季戊四醇六(2-溴異丁酸酯)（奧德里奇（Aldrich）公司製造，No.723207）8.15 g (7.1 mmol)、碘化鈉（和光純藥公司製造）5.09 g (34 mmol) 溶解於乙腈 20 mL 中，於進行氮置換後，於 80°C 下

加熱攪拌 8 小時。於反應結束後，進行過濾生成，並於減壓下將溶媒濃縮，而獲得白色固體物 7.98 g (產率 84.2%) 的合成 4 的化合物。另外，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析確認了目標物的生成。

【0242】 合成 5：具有巯基的甲基丙烯酸酯系單體 (CAS：44836-12-6)

於包括氮氣導入管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，使 2-巯基乙醇 (東京化成工業公司製造) 7.81 g (100 mmol)、甲基丙烯醯氯 (東京化成工業公司製造) 11.8 g (110 mmol)、三乙胺 5 mL 溶解於氯仿 100 mL 中，於進行氮置換後，於室溫下攪拌 6 小時。於反應結束後，進行過濾生成，進而利用管柱精製僅分離精製目標物，藉此獲得 0.78 g (產率 13.2%) 的合成 5 的化合物。另外，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析確認了目標物的生成。

【0243】 合成 6：具有巯基的丙烯酸酯系單體 (CAS:122366-42-1)

於包括氮氣導入管、攪拌機的 200 mL 燒瓶中，使 2-巯基乙醇 (東京化成工業公司製造) 7.81 g (100 mmol)、丙烯醯氯 (東京化成工業公司製造) 10.5 g (110 mmol)、三乙胺 5 mL 溶解於氯仿 100 mL 中，於進行氮置換後，於室溫下攪拌 6 小時。於反應結束後，進行過濾生成，進而利用管柱精製僅分離精製目標物，藉此獲得 0.72 g (產率 14.2%) 的合成 6 的化合物。另外，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析確認了目標物的生成。

【0244】 合成 7：四官能異氰酸酯 (c)

於包括氮氣導入管、攪拌機的 100 mL 燒瓶中加入 L-1,2,3,4-

丁四醇（東京化成工業公司製造）12.2 g（100 mmol）、甲伸苯基-2,4-二異氰酸酯（東京化成工業公司製造）76.6 g（440 mmol），於進行氮置換後，於 100℃ 下加熱攪拌 3 小時。於反應結束後，進行過濾生成，而獲得目標物 80.1 g（產率 87.2%）的合成 7 的化合物。另外，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析確認了目標物的生成。

【0245】 合成 8：六官能異氰酸酯（d）

於包括氮氣導入管、攪拌機的 500 mL 燒瓶中，使二季戊四醇（東京化成工業公司製造）25.4 g（100 mmol）、甲伸苯基-2,4-二異氰酸酯（東京化成工業公司製造）114.9 g（660 mmol）溶解於甲苯 100 mL 中，於進行氮置換後，於 60℃ 下加熱攪拌 3 小時。於反應結束後，進行過濾生成，而獲得目標物 100.7 g（產率 70.2%）的合成 8 的化合物。另外，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析確認了目標物的生成。

【0246】 [嵌段共聚物（C）中的（疏水性）乙烯性不飽和單量體的含有率（%）]

求出疏水性的乙烯性不飽和單量體相對於構成聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的乙烯性不飽和單量體的合計投入量的含有率。

【0247】 [聚合物嵌段（A）相對於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的含有率（質量%）]

算出嵌段共聚物（C）中的聚合物嵌段（A）相對於聚合物嵌段（A）和聚合物嵌段（B）的含有率。具體而言，求出聚合物嵌

段 (A) 相對於構成聚合物嵌段 (A) 和聚合物嵌段 (B) 的乙烯性不飽和單量體的合計投入量的含有率。

【0248】 (實施例 R1): 藉由偶合化反應合成嵌段共聚物 (C)

藉由 RAFT 法合成嵌段共聚物 (C)。具體而言, 於包括氮氣導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中, 使 BM1448(RAFT 劑) 3.5 g、AIBN 0.02 g、MMA 16.8 g、AMA 2.0 g、St 1.6 g 於甲基乙基酮溶媒 200 g 中、於 75℃ 的環境下反應 8 小時, 藉此獲得具有烯基的聚合物嵌段 (A)。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 MMA、AMA、St 的轉化率均為 99.5% 以上。

繼而, 於預聚物溶液總量中加入 AIBN 0.03 g、BA 120.0 g、BMA 24.0 g、2EHA 16.0 g, 於 75℃ 下反應 20 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 BA、BMA、2EHA 的轉化率均為 100%。

之後, 冷卻至室溫, 藉由過濾、清洗和乾燥獲得含有聚合物嵌段 (B) 的 A-B 二嵌段聚合物。進而, 使以所述方式獲得的二嵌段體 70.0 g 溶解於甲苯 300 g 中, 添加單乙胺 18 g 作為處理劑, 於 30℃ 下攪拌 18 小時。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析和紅外線 (Infrared, IR) 分析、硫醇滴定分析, 確認聚合物嵌段 (B) 的末端的硫代羰基硫基定量轉換為巰基。

【0249】 繼而, 於末端具有巰基的 A-B 二嵌段聚合物 100 g 中添加脫水甲苯 200 g、作為偶合劑的二官能異氰酸酯 (a) 0.24 g 和作為觸媒的二丁基錫雙異辛基巰基乙酸酯 0.01 g, 於 80℃ 下反應 10 小時, 藉此進行偶合反應。之後, 蒸餾去除甲苯, 藉由所獲得的

聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、基質輔助雷射脫附游離飛行時間質譜 (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry, MALDI-TOFMS) 分析，而獲得主鏈中具有作為硫代胺基甲酸酯鍵的偶合劑殘基 X 的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段聚合物。

【0250】 進而，重新準備了包括氮氣導入管、攪拌機的 1,000 mL 燒瓶，於燒瓶中加入所獲得的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段聚合物 100 g、1,2-乙二硫醇 3.2 g、V65 0.03g、二乙二醇二甲醚溶媒 200 g，藉由於 60°C 的環境下反應 12 小時的方法進行烯硫醇反應，於源自 AMA 的結構單元的烯基的一部分中導入巰基，藉此獲得二分支結構的嵌段共聚物 (C)。藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析，而獲得聚合物嵌段 (A) 的主鏈中具有巰基的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段聚合物。

將根據所獲得的嵌段共聚物 (C) 的投入比算出的單量體單元的結構單元的含有比例、 Mn 、多分散度、巰基含量、碘含量等物性值及聚合物嵌段 (A)、聚合物嵌段 (B) 的 Tg 示於表 1、表 2 中 (以下的實施例亦相同)。

【0251】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.50, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0252】（實施例 R2）

藉由 RCMP 法合成嵌段共聚物（C）。具體而言，於包括氮氣導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中，使 CP-I 0.47 g、碘 0.001 g、四丁基碘化銨 15.0 g、MMA 21.6 g、AMA 1.38 g 於甲苯溶媒 200 g 中、於 70°C 下反應 8 小時，藉此獲得具有烯基的聚合物嵌段（A）。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 MMA、AMA 的轉化率均為 100%。

繼而，於預聚物溶液總量中加入 BA 154.0 g，於 110°C 下反應 16 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 BA 的轉化率為 100%。

之後，冷卻至室溫，添加氧化鋁粉（奧德里奇（Aldrich）公司製造），於攪拌 1 小時後，藉由過濾、清洗和乾燥而獲得聚合物嵌段（B）的末端具有碘的 A-B 二嵌段聚合物。

【0253】 於所獲得的二嵌段聚合物 100.0 g 中添加 2-胺基乙醇 5.0 g、二乙二醇二甲醚 150.0 g，於 110°C 下反應 8 小時，於冷卻至室溫後，進行過濾、清洗和乾燥，之後藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析而獲得聚合物嵌段（B）的末端具有羥基的 A-B 二嵌段聚合物。

繼而，藉由與實施例 R1 相同的方法進行偶合反應，於合成具有偶合劑殘基 X 的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段聚合物後，使用 6.2 g 的 1,2-乙二硫醇，除此以外，藉由與實施例 R1 相同的方法進行烯硫醇反應，於源自 AMA 的結構單元的烯基中導入巰基，藉此獲得表 1、表 2 所示般的二分支結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲

得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0254】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 5.92, 5.31, 4.48, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0255】 (實施例 R3)

除了使用三官能異氰酸酯 (b) 作為偶合劑以外，藉由與實施例 R2 相同的 RCMP 法而獲得表 1、表 2 所示般的三分支結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0256】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 5.93, 5.40, 4.48, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0257】 (實施例 R4)

除了使用四官能異氰酸酯 (c) 作為偶合劑以外，藉由與實施例 R1 相同的 RAFT 法而獲得表 1、表 2 所示般的四分支結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0258】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 5.93-5.92, 5.40, 5.31, 4.48, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0259】 (實施例 R5)

除了使用六官能異氰酸酯 (d) 作為偶合劑以外，藉由與實施例 R2 相同的 RCMP 法而獲得表 1、表 2 所示般的六分支結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0260】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 5.93-5.92, 5.40, 5.31, 4.48, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0261】 (比較例 R1、比較例 R2)

作為比較例，合成不導入巰基的嵌段共聚物。具體而言，比較例 R1 藉由與實施例 R1 相同的 RAFT 法，比較例 R2 藉由與實施例 R2 相同的 RCMP 法，而獲得表 1、表 2 所示般的比較例的嵌段共聚物。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析確認了目標物。

【0262】 比較例 R1 中合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52,

4.50, 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0263】 比較例 R2 中合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.03, 3.97, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0264】 [表 1]

表 1				實施例 R1	實施例 R2	實施例 R3	實施例 R4	實施例 R5	比較例 R1	比較例 R2
製造例				C1	C2	C3	C4	C5	J1	J2
A-B 二嵌段聚合物的合成方法				RAFT	RMCP	RMCP	RAFT	RMCP	RAFT	RMCP
聚合起始劑				BM1448	CP-I	CP-I	BM1448	CP-I	BM1448	CP-I
末端官能基的種類				SH 基	OH 基	OH 基	SH 基	OH 基	SH 基	OH 基
(連結用)偶合劑				2C- (a)	2C- (a)	3C- (b)	4C- (c)	6C- (d)	2C- (a)	6C- (d)
[A-B] _q X 的情況下的 q 的數量				2	2	3	4	6	2	6
聚合物嵌段 (A)	單量體 (質量%)	源自甲基丙烯酸酯	MMA	82%	94%	100%	80%	90%	80%	90%
			BMA	0%	0%	0%	0%	0%	5%	7%
			AMA	2%	2%	0%	5%	5%	0%	0%
			對 AMA 進行 1,2-乙二硫醇改質	8%	4%	0%	2%	5%	0%	0%
	單量體 (質量%)	源自丙烯酸酯	MA	0%	0%	0%	13%	0%	2%	3%
		其他	St	8%	0%	0%	0%	0%	13%	0%
	<聚合物嵌段 (A) > 合計的 T _g (℃)			99	101	105	84	99	96	94
	投入率 (質量%)		源自甲基丙烯酸酯	92%	100%	100%	87%	100%	85%	97%
			源自甲基丙烯酸甲酯	82%	94%	100%	80%	90%	80%	90%
聚合物嵌段 (B)	單量體 (質量%)	源自甲基丙烯酸酯	MMA	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%
			BMA	15%	0%	0%	6%	0%	10%	6%
			LMA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	4%
		源自丙烯酸酯	BA	75%	100%	96%	90%	90%	75%	90%
			2EHA	10%	0%	0%	0%	0%	10%	0%
			AA	0%	0%	3.5%	2%	7%	0%	0%
			對 AA 進行 1,2-乙二硫醇改質	0%	0%	0.5%	2%	3%	0%	0%
		<聚合物嵌段 (B) [X]> 的 T _g (℃)		-38	-45	-44	-41	-43	-36	-43
	投入率 (質量%)		源自丙烯酸酯	85%	100%	100%	94%	100%	85%	90%
			源自丙烯酸丁酯	75%	100%	96%	90%	90%	75%	90%

【0265】 [表 2]

表 2	實施例 R1	實施例 R2	實施例 R3	實施例 R4	實施例 R5	比較例 R1	比較例 R2
製造例	C1	C2	C3	C4	C5	J1	J2
嵌段共聚物（C）的特性							
Mn	67,000	220,000	110,000	328,000	450,000	59,000	198,000
Mw/Mn	1.2	1.5	1.3	2.3	2.5	1.3	2.2
（疏水性）乙烯性不飽和單量體的質量%	98%	99%	100%	98%	96%	100%	100%
聚合物嵌段（A）的含有率（質量%）	20%	23%	15%	40%	32%	23%	38%
巯基的導入							
有無巯基	有	有	有	有	有	無	無
導入方法	硫醇烯反應	硫醇烯反應	硫醇烯反應	硫醇烯反應	硫醇烯反應	-	-
導入位置	A	A	B	A+B	A+B	-	-
主鏈或末端	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	-	-
硫醇基濃度（mmol/g）	0.073	0.042	0.021	0.094	0.172	-	-
碘含量（ppm）	-	10	100	-	2,000	-	800

【0266】（實施例 R6）

藉由 TERP 法合成嵌段共聚物（C）。具體而言，於經氬置換的手套箱內，使合成 1 中製造的乙基-2-甲基-2-正丁基碲基-丙酸酯 0.25 g、AIBN 0.01 g、MMA 25.7 g 和 SHMA 1.4 g 於甲基乙基酮溶媒 200 g 中、於 50°C 下反應 6 小時而獲得預聚物。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 MMA、SHMA 的轉化率均為 99.5% 以上。繼而，於預聚物溶液總量中加入 BA 146.0 g，於 50°C 下反應 40 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 BA 的轉化率為 99.5% 以上。進而，於預聚物溶液總量中加入 MMA 25.7 g 和 SHMA 1.4 g，於 50°C 下反應 6 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第三階段單體 MMA、SHMA 的轉化率均為 99.5% 以上。之後，冷卻至室溫，藉由過濾、清洗和乾燥獲得聚合物嵌段（A）的主鏈中具有巰基、起始劑殘基 X 位於鏈末端的 A-B-A 三嵌段結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。將實施例 R6 的嵌段共聚物（C）的物性值示於表 3、表 4（以下的實施例、比較例亦相同）。

【0267】 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz，氘代氯仿溶媒） δppm ：4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94（所有訊號為寬頻）。

【0268】（實施例 R7）

藉由 RAFT 法合成嵌段共聚物（C）。具體而言，於包括氮氣

導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中，使 BM1448(RAFT 劑) 2.1 g、AIBN 0.02 g、MMA 44.6 g 和 SHMA 0.5 g 於甲基乙基酮溶媒 200 g 中、於 75°C 的環境下反應 6 小時而獲得預聚物。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 MMA、SHMA 的轉化率均為 99.5% 以上。繼而，於預聚物溶液總量中加入 AIBN 0.03 g、2EHA 107.8 g 和 SHA 2.2 g，於 75°C 下反應 10 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 2EHA、SHA 的轉化率均為 100%。進而，於預聚物溶液總量中加入 AIBN 0.02 g、MMA 44.6 g 和 SHMA 0.5 g，於 75°C 下反應 7 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第三階段單體 MMA、SHMA 的轉化率均為 99.5% 以上。之後，冷卻至室溫，藉由過濾、清洗和乾燥而獲得聚合物嵌段 (A) 和聚合物嵌段 (B) 此兩者的主鏈中具有巰基、起始劑殘基 X 位於鏈末端的 A-B-A 三嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0269】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0270】 (實施例 R8)

藉由 ATRP 法合成嵌段共聚物 (C)。具體而言，於包括氮氣導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中，使溴化銅(I) 1.0 g 和 3f-BiB: 1,1,1-三(2-溴異丁醯氧基甲基)乙烷 (奧德里奇 (Aldrich) 公司製

造，No.723185）3.6 g、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙三胺 1.2 g、BA 146.0 g 和 2EHA 7.8 g 於甲基乙基酮溶媒 200 g 中、於 85℃ 下反應 8 小時而獲得預聚物。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 BA、2EHA 的轉化率均為 100%。繼而，於預聚物溶液總量中加入 MMA 22.8 g 和 SHMA 0.4 g，於 85℃ 下反應 10 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 MMA、SHMA 的轉化率均為 100%。之後，冷卻至室溫，藉由過濾、清洗和乾燥而獲得聚合物嵌段（A）的主鏈中具有巰基的、具有三分支的 $[\text{A-B}]_3\text{X}$ 星形嵌段結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0271】 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz，氘代氯仿溶媒） δppm ：4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94（所有訊號為寬頻）。

【0272】（實施例 R9）ATRP/硫醇-烯反應

藉由 ATRP 法合成嵌段共聚物（C）。具體而言，於包括氮氣導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中，使溴化銅（I）1.4 g 和 4f-BiB：季戊四醇四（2-溴異丁酸酯）（奧德里奇（Aldrich）公司製造，No.723193）2.0 g、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙三胺 1.0 g、BA 129.6 g 和 LMA 32.4 g 於甲基乙基酮溶媒 200 g 中、於 85℃ 下反應 20 小時而獲得預聚物。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 BA、LMA 的轉化率均為 100%。繼而，於預聚物溶液總量中加入 MMA 30.4 g、AMA 3.8 g，

於 85℃ 下反應 20 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 MMA、AMA 的轉化率均為 99.5% 以上。之後，冷卻至室溫，藉由過濾、清洗和乾燥而獲得含有具有烯基的聚合物嵌段 (A) 的 $[\text{A-B}]_4\text{X}$ 的星形嵌段聚合物。繼而，除了使用 1,2-乙二硫醇 2.26 g 以外，藉由與實施例 R1 相同的方法進行烯硫醇反應，於源自 AMA 的結構單元的烯基中導入硫醇基而獲得具有四分支的 $[\text{A-B}]_4\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0273】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.03, 3.97, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0274】 (實施例 R10) RCMP/單體共聚

藉由 RCMP 法合成嵌段共聚物 (C)。具體而言，於包括氮氣導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中，使 PhE-II 0.91 g、碘 0.02 g、四丁基碘化銨 16.8 g 和 BA 146.0 g 於甲苯溶媒 200 g 中、於 110℃ 下反應 20 小時而獲得預聚物。繼而，於預聚物溶液總量中加入 MMA 51.4 g 和 SHMA 3.8 g，於 110℃ 下反應 6 小時。之後，冷卻至室溫，藉由過濾、清洗和乾燥而獲得聚合物嵌段 (A) 的主鏈中具有巰基的、具有二分支的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物

(C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0275】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0276】 (實施例 R11)

藉由與實施例 R10 相同的 RCMP 法，於表 3 所示的條件下聚合，而獲得聚合物嵌段 (B) 的主鏈中具有巰基的、具有二分支的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0277】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.50, 4.27, 4.21, 4.03, 3.85, 3.65, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0278】 (實施例 R12) RCMP/硫醇-烯反應

藉由 RCMP 法合成嵌段共聚物 (C)。具體而言，於包括氮氣導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中，使 EMA-III 0.24 g、碘 0.03 g、四丁基碘化銨 13.8 g、BA 108.0 g、AA 12.0 g 於甲苯溶媒 200 g 中、於 110°C 下反應 24 小時而獲得預聚物。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 BA、

AA 的轉化率均為 100%。繼而，於預聚物溶液總量中加入 MMA 64.0 g、AMA 8.0 g、St 8.0 g，於 110°C 下反應 16 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 MMA、AMA、St 的轉化率均為 100%。之後，冷卻至室溫，添加氧化鋁粉（奧德里奇（Aldrich）公司製造），於攪拌 1 小時後，藉由過濾、清洗和乾燥而獲得含有具有烯基的聚合物嵌段（A）的 $[\text{A-B}]_3\text{X}$ 的星形嵌段聚合物。繼而，除了使用 1,2-乙二硫醇 3.2 g 以外，藉由與實施例 R1 相同的方法進行烯硫醇反應，於源自 AMA 的結構單元的烯基中導入硫醇基，而獲得具有三支的 $[\text{A-B}]_3\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0279】 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0280】 （實施例 R13）RCMP/硫醇-烯反應

藉由 RCMP 法合成嵌段共聚物（C）。具體而言，於包括氮氣導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中，使 EMA-II 0.54 g、碘 0.01 g、四丁基碘化銨 9.2 g、BA 160.0 g 於甲苯溶媒 200 g 中、於 110°C 下反應 20 小時而獲得預聚物。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 BA 的轉化率為 100%。繼而，於預聚物溶液總量中加入 MMA 30.0 g、AMA 10.0 g，

於 110℃ 下反應 16 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 MMA、AMA 的轉化率均為 100%。之後，冷卻至室溫，添加氧化鋁粉（奧德里奇（Aldrich）公司製造），於攪拌 1 小時後，藉由過濾、清洗和乾燥而獲得含有具有烯基的聚合物嵌段（A）的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段聚合物。繼而，除了使用 1,2-乙二硫醇 1.2 g 以外，藉由與實施例 R1 相同的方法進行烯硫醇反應，於源自 AMA 的結構單元的烯基中導入硫醇基，而獲得具有二分支的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0281】 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz，氘代氯仿溶媒） δppm ：5.92, 5.31, 4.48, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94（所有訊號為寬頻）。

【0282】 （實施例 R14）RCMP/末端轉換

藉由 RCMP 法合成嵌段共聚物（C）。具體而言，於包括氮氣導入管、攪拌機的 2,000 mL 燒瓶中，使 EMA-III 0.84 g、碘 0.005 g、四丁基碘化銨 9.7 g、BA 150.0 g 於甲苯溶媒 200 g 中、於 110℃ 下反應 24 小時而獲得預聚物。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的 BA 的轉化率為 100%。繼而，於預聚物溶液總量中加入 MMA 50.0 g，於 110℃ 下反應 16 小時。根據 $^1\text{H-NMR}$ 算出的第二階段單體 MMA 的轉化率亦為 100%。之後，於冷卻至室溫後，藉由過濾、清洗和乾燥

而獲得聚合物嵌段（A）的末端具有碘的、具有三分支的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段結構的前驅物聚合物。

進而，於所獲得的前驅物聚合物 100.0 g 中添加半胱胺 7.2 g、二乙二醇二甲醚 150.0 g，於 110℃ 下反應 8 小時。之後，冷卻至室溫，添加氧化鋁粉（奧德里奇（Aldrich）公司製造），於攪拌 1 小時後，藉由過濾、清洗和乾燥而獲得於聚合物嵌段（A）的末端具有巰基的、具有三分支的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲得的聚合物的 1H -NMR 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0283】 合成的嵌段共聚物（C）的 1H -NMR 光譜資料如以下所示。

1H -NMR（400 MHz，氘代氯仿溶媒） δ ppm：4.03（源自 BA），3.60（源自 MMA），2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94（所有訊號為寬頻）。

【0284】 （實施例 R15）

藉由與實施例 R14 相同的 RCMP 法，使用 EMA-II 作為多分支聚合起始劑，於實施例 R3 所示的條件下聚合，獲得於聚合物嵌段（A）的末端具有巰基的、具有二分支的 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲得的聚合物的 1H -NMR 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0285】 合成的嵌段共聚物（C）的 1H -NMR 光譜資料如以下所示。

1H -NMR（400 MHz，氘代氯仿溶媒） δ ppm：7.40-7.27, 6.71-6.52,

4.50, 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0286】 (實施例 R16)

藉由與實施例 R10 相同的 RCMP 法，於多分支聚合起始劑中使用合成 2，於表 3 所示的單量體的投入比等的條件下進行聚合，而獲得聚合物嵌段 (A) 的主鏈中具有巰基的、具有四分支的 [A-B]₄X 的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 ¹H-NMR 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0287】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 ¹H-NMR 光譜資料如以下所示。

¹H-NMR (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm: 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0288】 (實施例 R17)

藉由與實施例 R13 相同的 RCMP 法，使用合成 4 所獲得的化合物作為多分支聚合起始劑，於表 3 所示的單量體的投入比等的條件下進行聚合，獲得於源自 AMA 的結構單元的烯基中導入了巰基的、具有六分支的 [A-B]₆X 的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 ¹H-NMR 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0289】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 ¹H-NMR 光譜資料如以下所示。

¹H-NMR (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52,

5.92, 5.31, 4.48, 4.21, 4.03, 3.85, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0290】 (實施例 R18)

藉由與實施例 R13 相同的 RCMP 法，使用 EMA-II 作為多分支聚合起始劑，於源自 AMA 的結構單元的烯基中導入巰基，於表 3 所示的單量體的投入比等的條件下進行聚合，獲得具有二分支的 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 1H -NMR 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0291】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 1H -NMR 光譜資料如以下所示。

1H -NMR(400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δ ppm: 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.03, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0292】 (實施例 R19)

藉由與實施例 R14 相同的 RCMP 法，使用 EMA-III 作為多分支聚合起始劑，於表 3 所示的單量體的投入比等的條件下進行聚合，獲得於聚合物嵌段 (A) 的末端具有巰基的、具有三分支的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外，藉由所獲得的聚合物的 1H -NMR 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0293】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 1H -NMR 光譜資料如以下所

示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.27, 4.21, 4.03, 3.85, 3.65, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0294】 (實施例 R20)

藉由與實施例 R10 相同的 RCMP 法, 使用合成 3 所獲得的化合物作為多分支聚合起始劑, 於表 3 所示的單量體的投入比等的條件下進行聚合, 獲得聚合物嵌段 (A) 的主鏈中具有巰基的、具有五分支的 $[\text{A-B}]_5\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外, 藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0295】 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.27, 4.21, 4.03, 3.97, 3.85, 3.65, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0296】 (實施例 R21)

藉由與實施例 R10 相同的 RCMP 法, 使用合成 4 所獲得的化合物作為多分支聚合起始劑, 於表 5 所示的單量體的投入比等的條件下進行聚合, 獲得聚合物嵌段 (A) 的主鏈中具有巰基的、具有六分支的 $[\text{A-B}]_6\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物 (C)。另外, 藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0297】 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz，氘代氯仿溶媒） δppm ：4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94（所有訊號為寬頻）。

【0298】 （實施例 R22）

藉由與實施例 R10 相同的 RCMP 法，使用 EMA-II 作為多分支聚合起始劑，於表 5 所示的單量體的投入比等的條件下進行聚合，獲得聚合物嵌段（A）的主鏈中具有巰基的、具有二分支的 $[\text{A-B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS 分析確認了目標物。

【0299】 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz，氘代氯仿溶媒） δppm ：7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94（所有訊號為寬頻）。

【0300】 （實施例 R23）

藉由與實施例 R10 相同的 RCMP 法，使用 EMA-III 作為多分支聚合起始劑，於表 5 所示的單量體的投入比等的條件下進行聚合，獲得聚合物嵌段（A）的主鏈中具有巰基的、具有三分支的 $[\text{A-B}]_3\text{X}$ 的星形嵌段結構的嵌段共聚物（C）。另外，藉由所獲得的聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 分析和 IR 分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS

分析確認了目標物。

【0301】 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0302】 (比較例 R3~比較例 R11)

比較例 R3 藉由 RAFT 法，比較例 R4~比較例 R6、比較例 R9~比較例 R11 藉由 RCMP 法，比較例 R7 藉由 TERP 法，比較例 R8 藉由 ATRP 法，按照所述實施例 R6~實施例 R24 對應的方法，獲得表 5、表 6 所示的具有源自單量體的結構單元的嵌段共聚物。

【0303】 比較例 R3 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0304】 比較例 R4 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.21, 4.03, 3.85, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0305】 比較例 R5 合成的嵌段共聚物（C）的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.50, 4.03, 3.97, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0306】 比較例 R6 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0307】 比較例 R7 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0308】 比較例 R8 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0309】 比較例 R9 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0310】 比較例 R10 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 4.50, 4.03, 3.97, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0311】 比較例 R11 合成的嵌段共聚物 (C) 的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜資料如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 5.92, 5.31, 4.48, 4.21, 4.03, 3.85, 3.60, 2.90-2.69, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有訊號為寬頻)。

【0312】 [表 3]

表 3

表 3				實施例														
				R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19	
製造例				C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	
聚合方法				TERP	RAFT	ATRP	ATRP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	
聚合起始劑				合成 1	BM1448	3f-BiB	4f-BiB	PhE-II	EMA-II	EMA-III	EMA-II	EMA-III	EMA-II	合成 2	合成 4	EMA-II	EMA-III	
[A-B] _q X 的情況下的 q 的數量或 A-B-A 三嵌段結構				A-B-A	A-B-A	3	4	2	2	3	2	3	2	4	6	2	3	
聚合物嵌段 (A)	單量體 (質量%)	源自甲基丙烯酸酯	MMA	95%	99%	99%	80%	95%	75%	80%	75%	100%	50%	99%	70%	5%	85%	
			BMA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%	
			SHMA	5%	1%	1%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	1%	0%	0%	0%	
			AMA	0%	0%	0%	2%	0%	0%	8%	21%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
			對 AMA 進行 1,2-乙二硫醇改質	0%	0%	0%	8%	0%	0%	2%	4%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
		HEMA	0%	0%	0%	0%	0%	10%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	10%	0%	10%	
		源自丙烯酸酯	BA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%	
			MA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	5%	
	其他	St	0%	0%	0%	10%	0%	15%	10%	0%	0%	50%	0%	5%	95%	0%		
	<聚合物嵌段 (A) > 合計的 T _g (°C)				102	104	104	98	102	99	98	90	105	102	104	77	100	93
投入率 (質量%)		源自甲基丙烯酸酯	100%	100%	100%	90%	100%	85%	90%	100%	100%	50%	100%	85.0%	5%	95%		
		源自甲基丙烯酸甲酯	95%	99%	99%	80%	95%	75%	80%	75%	100%	50%	99%	70%	5%	85%		
聚合物嵌段 (B)	單量體 (質量%)	源自甲基丙烯酸酯	BMA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	0%	10%	50%	0%	
			LMA	0%	0%	0%	20%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	0%	0%	0%	0%	
		源自丙烯酸酯	BA	100%	0%	95%	80%	100%	80%	90%	100%	100%	70%	100%	80%	40%	85%	
			2EHA	0%	98%	5%	0%	0%	10%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
			SHA	0%	2%	0%	0%	0%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	
			AA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	8%	0%	0%	0%	0%	9%	5%	0%	
			對 AA 進行 1,2-乙二硫醇改質	0%	0%	0%	0%	0%	0%	2%	0%	0%	0%	0%	1%	5%	0%	
		2-MTA	0%	0%	0%	0%	0%	8%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%		
	<聚合物嵌段 (B) [X]> 的 T _g (°C)				-45	-54	-46	-49	-45	-46	-43	-45	-45	-41	-45	-37	-14	-46
	投入率 (質量%)		源自丙烯酸酯	100%	100%	100%	80%	100%	100%	100%	100%	100%	70%	100%	90%	50%	100%	
源自丙烯酸丁酯			100%	0%	95%	80%	100%	87%	90%	100%	100%	70%	100%	80%	40%	100%		

【0313】 [表 4]

表 4		實施例													
		R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19
製造例		C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19
嵌段共聚物（C）的特性															
	Mn	79,000	95,000	148,000	239,000	15,000	118,000	320,000	67,000	126,000	289,000	28,000	85,000	5,000	9,400
	Mw/Mn	1.1	1.9	1.9	2.2	1.2	1.4	1.6	1.3	1.4	2.1	2.5	1.2	1.3	1.2
	（疏水性）乙烯性不飽和單量體的質量%	99%	98%	100%	98%	99%	90%	98%	99%	100%	100%	100%	99%	96%	86%
聚合物嵌段（A）的含有率（質量%）		30%	45%	23%	19%	27%	50%	40%	20%	25%	19%	35%	4%	13%	20%
巰基的導入															
	有無巰基	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	導入方法	單體共聚	單體共聚	單體共聚	硫醇烯反應	單體共聚	單體共聚	硫醇烯反應	硫醇烯反應	末端轉換	末端轉換	單體共聚	硫醇烯反應	硫醇烯反應	末端轉換
	導入位置	A	A+B	A	A	A	B	A+B	A	A	A	A	B	B	A
	主鏈或末端	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	末端	末端	主鏈	主鏈	主鏈
硫醇基濃度（mmol/g）		0.092	0.114	0.016	0.069	0.092	0.076	0.094	0.036	0.024	0.007	0.024	0.047	0.211	0.319
碘含有率（ppm）		-	-	-	-	250	0.1	700	50	100	1,200	2,000	500	9,500	4,000

【0314】 [表 5]

表 5

表 5				實施例				比較例								
				R20	R21	R22	R23	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11
製造例				C20	C21	C22	C23	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9	J10	J11
聚合方法				RMCP	RMCP	RMCP	RMCP	RAFT	RMCP	RMCP	RMCP	TERP	ATRP	RMCP	RMCP	RMCP
聚合起始劑				合成 3	合成 4	EMA-II	EMA-III	BM1448	EMA-III	CP-I	CP-I	合成 1	3f-BiB	EMA-II	EMA-II	PhE-II
[A-B] _q X 的情況下的 q 的數量或 A-B-A 三嵌段結構				5	6	2	3	A-B-A	3	1	1	A-B-A	3	2	2	2
聚合物嵌段 (A)	單量體 (質量%)	源自甲基丙烯酸酯	MMA	80%	99%	78%	60%	100%	90%	80%	90%	20%	75%	10%	80%	60%
			BMA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	7%	0%	0%	20%	60%	10%	10%
			SHMA	0%	1%	4%	20%	0%	0%	3%	0%	2%	1%	0%	0%	0%
		源自丙烯酸酯	HEMA	5%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	10%
			BA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	8%	0%	20%	5%	10%
			MA	0%	0%	0%	0%	0%	5%	10%	10%	70%	4%	0%	5%	5%
		其他	St	15%	0%	18%	20%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	10%	0%	5%
	＜聚合物嵌段 (A)＞ _{合計} 的 Tg (℃)			101	104	102	94	105	118	84	92	17	79	16	77	62
	投入率 (質量%)		源自甲基丙烯酸酯	85%	100%	82%	80%	100%	90%	90%	90%	22%	96%	70%	90%	80%
			源自甲基丙烯酸甲酯	80%	99%	78%	60%	100%	90%	80%	90%	20%	75%	10%	80%	60%
聚合物嵌段 (B)	單量體 (質量%)	源自甲基丙烯酸酯	MMA	2%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	55%	0%	0%	0%
			BMA	10%	0%	8%	0%	0%	10%	5%	0%	75%	5%	8%	0%	0%
			LMA	8%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	10%	0%
		源自丙烯酸酯	BA	70%	80%	90%	0%	100%	90%	85%	100%	5%	40%	90%	80%	80%
			2EHA	0%	18%	2%	85%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	10%	10%
			SHA	2%	2%	0%	15%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	2%	0%	0%
			AA	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%
			對 AA 進行 1,2-乙二硫醇改質	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%
			2-MTA	8%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	＜聚合物嵌段 (B) [X]＞的 Tg (℃)			-40	-46	-41	-49	-45	-40	-44	-45	24	23	-40	-48	-44
	投入率 (質量%)		源自丙烯酸酯	78%	100%	92%	100%	100%	90%	90%	100%	10%	40%	92%	90%	100%
			源自丙烯酸丁酯	76%	80%	90%	0%	100%	90%	85%	100%	5%	40%	90%	80%	80%

【0315】 [表 6]

表 6	實施例				比較例									
	R20	R21	R22	R23	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	
製造例	C20	C21	C22	C23	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9	J10	J11	
嵌段共聚物（C）的特性														
Mn	220,000	500,000	39,000	425,000	79,000	248,000	39,000	129,000	82,000	145,000	389,000	4,500	521,000	
Mw/Mn	1.9	2.6	1.8	1.7	1.2	1.7	1.1	1.4	1.1	1.5	2.4	1.1	2.4	
（疏水性）乙烯性不飽和單量體的質量%	91%	98%	98%	84%	100%	99%	99%	100%	96%	100%	99%	100%	94%	
聚合物嵌段（A）的含有率（質量%）	24%	45%	60%	30%	30%	25%	45%	25%	30%	25%	50%	40%	15%	
巰基的導入														
有無巰基	有	有	有	有	無	無	有	有	有	有	有	有	有	
導入方法	單體共聚	單體共聚	單體共聚	單體共聚	-	-	單體共聚	末端轉換	單體共聚	單體共聚	單體共聚	末端轉換	硫醇烯反應	
導入位置	B	A+B	A	A+B	-	-	A	B	A+B	A	B	A	B	
主鏈或末端	主鏈	主鏈	主鏈	主鏈	-	-	主鏈	末端	主鏈	主鏈	主鏈	末端	主鏈	
硫醇基濃度（mmol/g）	0.115	0.114	0.164	1.205	-	-	0.092	0.008	0.306	0.017	0.076	0.444	0.206	
碘含量（ppm）	10,500	200	1	600	-	2,000	7,000	1,200	-	-	700	20	5,000	

【0316】 <嵌段共聚物（C）的膜物性和自黏著物性>

藉由以下方法將實施例 R1～實施例 R23 的各嵌段共聚物(C) 和比較例 R1～比較例 R11 的嵌段共聚物成形為膜狀，按照以下基準對膜物性和自黏著性進行評價。其結果如表 7 所示。

【0317】 （膜的製造）

獲得了將各實施例和比較例的嵌段共聚物 100 份加入至 300 mL 甲苯中而成的樹脂組成物。比較例 R12 使用了作為市售品的可樂麗（Kuraray）公司製造的 LA2330 的嵌段共聚物。之後，準備將各實施例和比較例的樹脂組成物利用刮刀以乾燥後的厚度為 65 μm 和 1 mm 的方式分別塗敷於厚度 38 μm 的聚對苯二甲酸乙二酯製剝離性膜基材（製品名「SP-PET382050」，琳得科（Lintec）公司製造）的剝離處理面上而成的二水準的膜。之後，藉由將兩膜於 25℃ 下乾燥 100 小時，而獲得具有各膜厚的樹脂膜的積層體。

【0318】 （拉伸斷裂強度和拉伸斷裂伸長率）

將各實施例和比較例的厚度 1 mm 的積層體切成 250 mm×700 mm 的尺寸，抽出啞鈴 3 號型試驗片，藉此製作試驗片 α 。之後，使用拉伸試驗機（RTG1310，AND 公司製造），於 23℃ 濕度 50%、樣品的卡盤間距離 40 mm、速度 50 mm/min 的條件下對自試驗片 α 剝離了剝離性膜的樹脂膜進行拉伸試驗，藉此測定樹脂膜的拉伸斷裂強度和拉伸斷裂伸長率。藉由測定將樹脂膜斷裂時的強度作為拉伸斷裂強度，將斷裂時的伸長率作為拉伸斷裂伸長率。

【0319】 （黏著力/180°剝離試驗）

將各實施例和比較例的厚度為 65 μm 的積層體切成 25 mm $\times$ 100 mm 的尺寸，製作試驗片 β 。繼而，將樹脂膜以成為與不鏽鋼板相向的狀態的方式載置於依據 JIS G4305 和 JIS B0601 的不鏽鋼板(SUS304、表面處理 BA、表面粗糙度 50 nm、尺寸 50 mm $\times$ 125 mm)上。繼而，藉由於試驗片 β 上以 300 mm/分鐘的速度使 2 kg 的橡膠輥往返一次，而貼合試驗片 β 和不鏽鋼板。進而，自試驗片 β 剝離剝離性膜，依據 JIS Z0237，於樹脂膜上重疊厚度 25 μm 的 JIS C2318 中規定的聚對苯二甲酸乙二酯膜。之後，藉由於聚對苯二甲酸乙二酯膜上以 300 mm/分鐘的速度使 2 kg 的橡膠輥再往返一次，而獲得 180°剝離強度評價用樣品 γ 。接著，使用拉伸試驗機(RTG1250A，AND 公司製造)，於溫度 23°C、濕度 50%下靜置 24 小時，依據 JIS Z0237，以剝離速度 300 mm/分鐘進行 180°方向的拉伸試驗，測定 180°剝離強度(N/25mm)。

【0320】（保持力）

將試驗片 β 以 25 mm $\times$ 25 mm 貼附於所述依據 JIS G4305 和 JIS B0601 的不鏽鋼板，於試驗片 β 上以 300 mm/分鐘的速度使 2 kg 的橡膠輥往返一次，藉此貼合試驗片 β 和不鏽鋼板。進而，自試驗片 β 剝離剝離性膜，依據 JIS Z0237，於樹脂膜上重疊厚度 25 μm 的 JIS C2318 中規定的聚對苯二甲酸乙二酯膜。之後，於聚對苯二甲酸乙二酯膜上以 300 mm/分鐘的速度使 2 kg 的橡膠輥再往返一次。之後，於溫度 23°C、濕度 50%下靜置 24 小時，製作保持力評價用樣品 δ 。之後，將保持力評價用樣品 δ 於 100°C、相對濕度 50%

的條件下，懸掛負荷 1 kg 的重物，根據重物落下為止的時間求出。
於 20 小時後重物未落下時，測定 20 小時後的試驗片 β 和不鏽鋼板的偏離距離，藉由以下基準評價保持力。

+++：偏離距離為 1.0 mm 以下。

++：偏離距離超過 1.0 mm 且為 10.0 mm 以下。

＋：偏離距離超過 10.0 mm 且為 20.0 mm 以下。

NG：偏離距離超過 20.0 mm 或重物落下。

同樣地，將保持力評價用樣品 δ 於 120℃、相對濕度 50% 的條件下藉由所述基準評價保持力。

【0321】 [表 7]

表 7

	使用聚合物	膜物性		自黏著物性		
		拉伸斷裂強度	拉伸斷裂伸長率	黏著力/180℃剝離試驗	保持力	
				對不鏽鋼	100℃	120℃
		MPa	%	N/25 mm		
實施例 R1	C1	10.0	700%	10	++	+
實施例 R2	C2	11.5	800%	11	+++	+
實施例 R3	C3	11.0	900%	12	++	+
實施例 R4	C4	12.0	850%	10	++	+
實施例 R5	C5	13.8	1000%	13	++	+
實施例 R6	C6	12.5	1100%	11	+++	+
實施例 R7	C7	12.2	1100%	12	++	+
實施例 R8	C8	13.5	1100%	13	+++	+
實施例 R9	C9	14.2	1200%	12	+++	+
實施例 R10	C10	18.5	1400%	17	+++	++
實施例 R11	C11	19.2	1500%	18	+++	++
實施例 R12	C12	19.0	1300%	19	+++	++
實施例 R13	C13	18.0	1400%	18	+++	++
實施例 R14	C14	20.0	2000%	17	+++	+++
實施例 R15	C15	17.0	1200%	19	+++	+++
實施例 R16	C16	16.4	1100%	18	+++	++
實施例 R17	C17	19.8	1200%	19	+++	++
實施例 R18	C18	10.0	700%	12	++	++
實施例 R19	C19	10.3	800%	10	++	++
實施例 R20	C20	11.2	1000%	15	++	++
實施例 R21	C21	13.7	1200%	17	++	++
實施例 R22	C22	10.0	1000%	13	++	++
實施例 R23	C23	12.9	1300%	19	++	++
比較例 R1	J1	4.0	400%	5	NG	NG
比較例 R2	J2	9.0	900%	6	+	NG
比較例 R3	J3	3.0	500%	6	+	NG
比較例 R4	J4	12.0	700%	7	+	NG
比較例 R5	J5	1.0	100%	10	NG	NG
比較例 R6	J6	1.5	190%	11	NG	NG
比較例 R7	J7	2.0	100%	13	NG	NG
比較例 R8	J8	13.4	90%	2	+	NG
比較例 R9	J9	3.0	500%	12	+	NG
比較例 R10	J10	4.0	500%	12	++	NG
比較例 R11	J11	9.7	1200%	13	++	NG
比較例 R12	LA2330	6.0	500%	9	+	NG

【0322】 <樹脂組成物（D2）、伸縮性導體、致動器的特性評價

>

於在實施例 R1～實施例 R23 和比較例 R1～比較例 R12 的嵌

段共聚物 100 份中，以總固體成分為 85 質量%的方式調配表 8 所示的導電材、作為溶劑的乙基二甘醇乙酸酯後，利用三輥磨機混煉，藉此獲得實施例 X1～實施例 X22 的樹脂組成物 (D2)。另外，為了比較，製備了比較例 X1～比較例 X12 的樹脂組成物。所使用的導電材如下所述，嵌段共聚物和導電材的含有比率如表 8 所示。

使用 AgC-A：薄片狀導電性微粒子、D50=3.5 μm ～5.5 μm 、福田金屬箔粉工業公司製造，

AgC-G：鏈球狀導電性微粒子、D50=0.2 μm ～5.0 μm 、福田金屬箔粉工業公司製造。

【0323】 另外，使用各實施例和比較例的樹脂組成物製作伸縮性導體和致動器各自的評價用樣品。評價結果如表 8 所示。

【0324】 （伸縮性導體的製作）

利用網版印刷將所獲得的樹脂組成物 (D2) 塗佈於胺基甲酸酯膜基材，於 80℃ 下熱處理 30 分鐘，而形成厚度為 25 μm 的伸縮性導體。

【0325】 （介電彈性體形成用糊的製作）

於以質量比 45/15 的比率調配鈦酸鋇 (BaTiO₃/鐵電體粒子) 和可樂麗 (Kuraray) 公司製造的 LA2330 的嵌段共聚物，且以總固體成分為 85 質量%的方式進一步調配作為溶劑的乙基二甘醇乙酸酯後，利用三輥磨機混煉，藉此製作介電彈性體形成用糊。

【0326】 （致動器的製作）

將所獲得的樹脂組成物 (D2) 於脫模聚酯膜基材利用網版印

刷利用印刷塗佈規定的圖案，於 80℃ 下熱處理 30 分鐘，形成厚度為 15 μm 的伸縮性導體。繼而，於所獲得的伸縮性導體上，使用所述介電彈性體形成用糊，與所述同樣地進行印刷、乾燥硬化，而形成厚度為 25 μm 的介電彈性體層。進而，使用樹脂組成物(D2)進行與所述相同的印刷乾燥硬化，形成厚度為 15 μm 的伸縮性導體層，形成三層結構的電容器。將所獲得的電容器自脫模聚酯膜剝離，裁斷成規定形狀，而獲得單層的介電致動器。向所獲得的介電致動器的電極施加 0 V~1,000 V 的電壓，確認此時的該致動器的位移量的變化率、動作。

【0327】（體積電阻率）

測定各實施例和比較例的伸縮性導體的體積電阻率。具體而言，將伸縮性導體片切成寬 10 mm、長 140 mm，製作試驗片。使用表面電阻測定器（產品編號：勞萊絲塔（LORESTA）AP MCP-T400，探頭：ASP 探頭（四探針探頭，三菱化學公司製造）），於溫度為 25℃ 和相對濕度為 50% 的環境中，測定依據 JIS K7194 所獲得的試驗片的體積電阻率。

藉由以下基準對初期狀態進行評價。

・初期的評價基準：

+++：小於 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

++： $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且小於 $9.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

＋： $9.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且小於 $9.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

NG： $9.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上

【0328】 另外，對於所述伸縮性導體，於 85℃、相對濕度 85% 的環境下利用相同的方法測定經過 10 天后的體積電阻率，藉由以下基準對自初期開始的變化率（試驗後變化）進行評價。

[變化率（%）]

$$=[（試驗前的試驗片的體積電阻率）-（試驗後的試驗片的體積電阻率）]÷[（試驗前的試驗片的體積電阻率）]$$

+++：變化率為 20%以下。

++：變化率超過 20%且為 50%以下。

＋：變化率超過 50%且為 100%以下。

NG：變化率超過 100%。

【0329】 （電阻值變化）

將各實施例和比較例的伸縮性導體製成 20 mm×60 mm 尺寸的樣品，將其端部固定於滕喜龍（Tensilon）拉伸試驗裝置，以 25℃、相對濕度 50%、速度 4 mm/s 的速度伸長至 50%，之後保持 2 s，而且，之後以 4 mm/s 的速度卸荷，保持 2 s，將該伸縮循環重覆 1,000 次，藉由以下式子算出 1,000 次後的變化率。

[變化率（%）]

$$=[（R_{1,000}）-（R_0）]÷[（R_0）]×100$$

此處， R_{1000} 表示剛剛重覆 1000 次的伸縮循環後的電阻值，

R_0 表示使用開始測定前的該膜的電阻值。藉由以下基準進行評價。

+++：變化率為 20% 以下。

++：變化率超過 20% 且為 50% 以下。

＋：變化率超過 50% 且為 100% 以下。

NG：變化率超過 100%。

【0330】 另外，將所述 1000 次收縮後的伸縮性導體的外觀與試驗前的狀態進行比較，藉由以下基準進行評價。

+++：外觀上完全未觀察到變化。

++：外觀上極少產生裂紋等龜裂。

＋：外觀上至少產生了一部分裂紋等龜裂。

NG：外觀上完全產生了裂痕或裂紋，塗膜開始剝落。

【0331】 （致動器的響應性|致動器的位移量和其變化率）

求出各實施例和比較例的致動器的位移量和其變化率。具體而言，於致動器的一個電極安裝位移量測定用標記器，藉由位移計（產品編號：LK-GD500，基恩斯（Keyence）公司製造）測定利用電壓放大器（產品編號：HEOPS-10B2，松定精密（Matsusada Precision）公司製造）對電極間施加 500 V 直流電壓時的標記的位移量（mm），利用以下的計算式計算變化率，藉此進行評價。

基於[位移量的變化率（%）]

$$=[\text{位移量（mm）} \div \text{電壓施加前的電極的半徑（mm）}] \times 100$$
 求出位移量的變化率。

+++：位移量的變化率為 5.0% 以上。

++：位移量的變化率為 2.0%以上且小於 5.0%。

＋：位移量的變化率為 0.5%以上且小於 2.0%。

NG：位移量的變化率小於 0.5%。

【0332】（致動器的響應性|連續動作）

進而，關於各實施例和比較例的致動器的響應性，求出進行連續動作時的動作停止時間。連續動作條件是向所獲得的致動器施加振幅 500 V、頻率 5 kHz 的正弦交變電場，作為 500 分鐘的連續動作試驗進行評價。

【0333】 [表 8]

表 8

		樹脂組成物				伸縮性導體				致動器	
		使用聚合物		導電材		體積電阻率（Ω·cm）		電阻值變化（Ω）	電極狀態	響應性	
				種類	質量份	銀		初期	試驗後的變化	1000 次反覆伸縮後的變化率	1000 次反覆伸縮後的外觀
薄片狀	狀球狀										
AgC-A	AgC-G										
實施例	X1	C1	10	90	-	++	++	++	++	+	280
	X2	C2	19	-	81	+++	++	++	+++	+	270
	X3	C5	12	88	-	++	++	++	++	+	220
	X4	C6	20	-	80	++	++	++	++	++	300
	X5	C7	15	-	85	++	++	++	++	+	330
	X6	C8	20	-	80	++	++	++	++	++	320
	X7	C9	10	90	-	+++	++	++	+++	++	340
	X8	C10	21	-	79	+++	+++	++	+++	+++	440
	X9	C12	10	90	-	+++	++	++	+++	+++	420
	X10	C13	19	-	81	+++	+++	+++	+++	+++	500>
	X11	C14	20	-	80	+++	+++	+++	+++	+++	500>
	X12	C15	8	92	-	+++	+++	+++	+++	+++	500>
	X13	C16	20	-	80	+++	+++	++	+++	+++	460
	X14	C17	15	-	85	+++	+++	++	+++	+++	480

	X15	C18	25	-	75	+++	++	++	++	++	380
	X16	C19	12	88	-	+++	++	++	++	++	340
	X17	C20	9	91	-	+++	++	++	++	++	450
	X18	C21	8	92	-	+++	++	++	++	++	480
	X19	C22	20	-	80	+++	++	++	++	++	360
	X20	C23	21	-	81	+++	++	++	++	++	310
	X21	C13/LA2330=50/50 (質量%)	20	-	80	+++	+++	+++	+++	+++	500>
	X22	C14/LA2330=20/80 (質量%)	10	90	-	+++	+++	+++	+++	+++	500>
比較例	X1	J1	20	-	80	+	NG	+	+	NG	30
	X2	J2	19	-	81	++	NG	+	+	NG	30
	X3	J3	10	90	-	++	NG	+	+	NG	40
	X4	J4	12	88	-	++	NG	+	+	NG	50
	X5	J5	23	-	77	+	+	NG	NG	NG	10
	X6	J6	19	-	81	++	+	NG	NG	NG	10
	X7	J7	10	90	-	++	+	+	NG	NG	30
	X8	J8	8	92	-	++	+	+	+	NG	30
	X9	J9	25	-	75	++	+	++	++	NG	280
	X10	J10	21	-	79	++	+	++	++	NG	270
	X11	J11	9	91	-	+++	+	++	++	NG	300
	X12	LA2330	19	-	81	++	NG	+	+	NG	90

【0334】 確認了由調配了實施例 R1～實施例 R12 的嵌段共聚物的樹脂組成物 (D2) 形成的實施例 X1～實施例 X22 的伸縮性導體和致動器於經過高溫高濕環境下 (85℃、相對濕度 85%×10 天) 後亦顯示出優異的導電性。另外，確認了伸縮試驗後的外觀優異。

【0335】 <樹脂組成物 (D1) 和黏著膜的製作和特性評價>

藉由於表 9 所示的各嵌段共聚物 100 份中，以表 9 所示的調配量加入異氰酸酯系交聯劑 (克羅耐德 (Coronate) L，日本聚胺酯工業公司製造)，而獲得實施例 X21～實施例 X35 的樹脂組成物 (D1)。另外，為了比較，製備了比較例 X13～比較例 X18 的樹脂組成物。另外，由該些的樹脂組成物形成黏著層，評價膜物性和黏著物性。製造條件和評價結果如表 9 所示。

【0336】 (黏著膜的製造)

準備將各實施例和比較例的樹脂組成物利用刮刀以乾燥後的厚度為 65 μm 和 1 mm 的方式分別塗敷於厚度 38 μm 的聚對苯二甲酸乙二酯製剝離性膜基材 (製品名「SP-PET382050」，琳得科 (Lintec) 公司製造) 的剝離處理面上而成的二水準的膜。之後，藉由將兩膜於 40℃ 下乾燥 100 小時，而獲得作為具有各膜厚的黏著層 (樹脂膜) 的積層體的黏著膜。

【0337】 (拉伸斷裂強度和拉伸斷裂伸長率)

藉由與所述樹脂膜相同的方法，使用由所述樹脂組成物 (D1) 形成的厚度 1 mm 的黏著層進行測定。具體而言，將聚對苯二甲酸乙二酯製剝離性膜基材剝離後進行試驗。

【0338】（凝膠分率）

凝膠分率是對剝離了聚對苯二甲酸乙二酯製剝離性膜基材的黏著層，分別求出甲苯浸漬前、和於室溫下於甲苯中浸漬 24 小時後、於 80℃ 下乾燥 5 小時後的質量，根據下述式求出。

$$\text{凝膠分率 (\%)} = [A/B] \times 100$$

A：黏著層的於甲苯浸漬後的乾燥質量（不包括甲苯的質量）

B：黏著層的於甲苯浸漬前的質量

【0339】（黏著力/180°剝離試驗和保持力）

對於黏著膜的黏著層，藉由與所述樹脂膜相同的方法，使用由所述樹脂組成物（D1）形成的厚度 65 μm 的黏著層（膜）進行測定。

另外，藉由以下基準評價黏著層的保持力。除了將溫度變更為 150℃ 以外，藉由與樹脂膜相同的方法進行測定。

+++：偏離距離為 1.0 mm 以下。

++：偏離距離超過 1.0 mm 且為 10.0 mm 以下。

＋：偏離距離超過 10.0 mm 且為 20.0 mm 以下。

NG：偏離距離超過 20.0 mm 或重物落下。

【0340】 [表 9]

表 9

		樹脂組成物			黏著膜					
		使用聚合物		交聯劑	膜物性		黏著物性			
		使用聚合 物	質量份	克羅耐德 (Coronate) L/異氰酸酯 系	拉伸 斷裂 強度	拉伸斷 裂伸長 率	凝 膠 分 率	黏著力（對不 鏽鋼）	保持 力	保持力
					MPa	%				
實 施 例	X23	C1	100	2.0	20.0	1000%	90%	15	++	+
	X24	C2	100	3.0	21.8	1100%	92%	18	+++	+
	X25	C5	100	1.0	20.0	1200%	89%	19	++	+
	X26	C6	100	20.0	21.8	1600%	96%	17	+++	+
	X27	C9	100	2.0	28.0	1700%	90%	19	+++	++
	X28	C10	100	10.0	32.0	2000%	99%	24	+++	++
	X29	C12	100	5.0	35.9	2100%	99%	28	+++	++
	X30	C13	100	1.0	37.2	2500%	92%	26	+++	+++
	X31	C14	100	2.0	39.0	3000%	90%	24	+++	+++
	X32	C16	100	0.5	32.0	1300%	87%	28	+++	++
	X33	C17	100	4.0	32.0	1500%	90%	29	+++	++
	X34	C18	100	7.0	20.0	1200%	90%	19	+++	+
	X35	C19	100	0.1	21.0	1300%	81%	18	+++	+
	X36	C20	100	30.0	22.0	1500%	99%	20	+++	+
	X37	C23	100	15.0	24.0	1900%	92%	29	+++	+
比 較 例	X13	J1	100	2.0	4.0	400%	9%	7	+	NG
	X14	J4	100	1.0	11.0	600%	82%	10	+	NG
	X15	J6	100	20.0	1.5	180%	49%	9	NG	NG
	X16	J8	100	10.0	13.0	90%	10%	8	+	NG
	X17	J11	100	1.0	10.0	1200%	79%	16	++	NG
	X18	LA2330	100	5.0	5.0	400%	5%	8	NG	NG

【0341】 [附記]

本說明書亦揭示了根據所述實施方式掌握的以下所示的技術思想的發明。

[附記 1]

一種嵌段共聚物（C）的製造方法，包括：

步驟（a），將具有 2 個～6 個碳-碘鍵的至少任一種有機碘系活性自由基聚合起始劑、和用於聚合聚合物嵌段（B）的以乙烯性不飽和單量體為主體的單量體混合，開始活性自由基聚合，而獲得具有以所述有機碘系活性自由基聚合起始劑殘基 X 為基點的聚合物嵌段（B）的星型嵌段結構；

步驟（b），於步驟（a）之後，加入用於聚合聚合物嵌段（A）的以乙烯性不飽和單量體為主體的單量體，藉由活性自由基聚合合成聚合物嵌段（A）；以及

步驟（c），於任意時機導入至少一個以上的巯基，

所述聚合物嵌段（A）的玻璃轉移溫度為 20℃ 以上，

所述星形嵌段結構的[聚合物嵌段（B）]_qX（其中，q 是 2 以上且 6 以下的整數）的玻璃轉移溫度小於 20℃，

步驟（c）的巯基是源自聚合物嵌段（A）、聚合物嵌段（B）和所述有機碘系活性自由基聚合起始劑中的至少任一種原料而導入，和/或藉由聚合物嵌段（A）和/或聚合物嵌段（B）的化學轉換而導入至側基、側鏈或分子末端。

[附記 2]

一種嵌段共聚物（C）的製造方法，包括：

步驟（d），將具有一個碳-碘鍵的有機碘系活性自由基聚合起始劑、和用於聚合聚合物嵌段（A）的以乙烯性不飽和單量體為主

體的單量體或用於聚合聚合物嵌段（B）的以乙烯性不飽和單量體為主體的單量體中的任一者混合，開始活性自由基聚合，而獲得以所述有機碘系活性自由基聚合起始劑的殘基為基點的聚合物嵌段（A）或聚合物嵌段（B）；

步驟（e），於步驟（d）之後，於在步驟（d）中聚合聚合物嵌段（A）時加入用於聚合聚合物嵌段（B）的以乙烯性不飽和單量體為主體的單量體，於在步驟（d）中聚合聚合物嵌段（B）時加入用於聚合聚合物嵌段（A）的以乙烯性不飽和單量體為主體的單量體，進行活性自由基聚合而獲得聚合物嵌段（A）-聚合物嵌段（B）的二嵌段結構體；

步驟（f），藉由使所述二嵌段結構體與具有 2 個～6 個鍵結部位的偶合劑偶合，而獲得星形嵌段結構；以及

步驟（c），於任意時機導入至少一個以上的巯基，

所述聚合物嵌段（A）的玻璃轉移溫度為 20℃ 以上，

所述星形嵌段結構的[聚合物嵌段（B）]_qX（其中，q 是 2 以上且 6 以下的整數）的玻璃轉移溫度小於 20℃，

步驟（c）的巯基是源自聚合物嵌段（A）、聚合物嵌段（B）和所述有機碘系活性自由基聚合起始劑中的至少任一種原料而導入，和/或藉由聚合物嵌段（A）和/或聚合物嵌段（B）的化學轉換而導入至側基、側鏈或分子末端。

[附記 3]

一種嵌段共聚物（C）的製造方法，包括：

步驟 (g)，將具有兩個碳-碘鍵的至少任一種有機碘系活性自由基聚合起始劑、和用於聚合聚合物嵌段 (A) 的以乙烯性不飽和單量體為主體的單量體混合，開始活性自由基聚合來合成聚合物嵌段 (A)；

步驟 (h)，於步驟 (g) 之後，加入用於聚合聚合物嵌段 (B) 的以乙烯性不飽和單量體為主體的單量體，藉由活性自由基聚合合成聚合物嵌段 (B)；

步驟 (i)，於步驟 (h) 之後，加入用於聚合聚合物嵌段 (A) 的以乙烯性不飽和單量體為主體的單量體，藉由活性自由基聚合獲得聚合物嵌段 (A)-聚合物嵌段 (B)-聚合物嵌段 (A) 的三嵌段結構體；以及

步驟 (c)，於任意時機導入至少一個以上的巰基，

所述聚合物嵌段 (A) 的玻璃轉移溫度為 20°C 以上，

所述三嵌段結構的聚合物嵌段 (B) 的玻璃轉移溫度小於 20°C，

步驟 (c) 的巰基是源自聚合物嵌段 (A)、聚合物嵌段 (B) 和所述有機碘系活性自由基聚合起始劑中的至少任一種原料而導入，和/或藉由聚合物嵌段 (A) 和/或聚合物嵌段 (B) 的化學轉換而導入至側基、側鏈或分子末端。

[附記 4]

一種嵌段共聚物 (C)，可藉由如附記 1~附記 3 中任一項所述的製造方法而獲得。

[產業上的可利用性]

【0342】 本發明的嵌段共聚物的伸縮性優異，可有效地抑制伸長時裂紋的產生，因此可適合用作用於形成黏著膜或伸縮性導體的樹脂組成物的成分。

【符號說明】

【0343】

1、2、7、11、12、21、22:單量體

1*、2*、7*、11*、12*、21*、22*:結構單元

3:聚合起始劑

4:觸媒

5:巰基化試劑

6:偶合劑

13、23:基

14、24、27:巰基

31～41、44～45:聚合物

42、46:二嵌段結構

43、47:結構體

A、B、C:聚合物嵌段

S:硫代羰基硫基衍生物

X:起始劑殘基

XI:聚合起始劑

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種嵌段共聚物，以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體，

具有至少一個以上的巰基，

數量平均分子量為 5,000～500,000，

嵌段結構為聚合物嵌段（A）-聚合物嵌段（B）-聚合物嵌段（A）的三嵌段結構或[聚合物嵌段（A）-聚合物嵌段（B）]_qX 的星形嵌段結構，

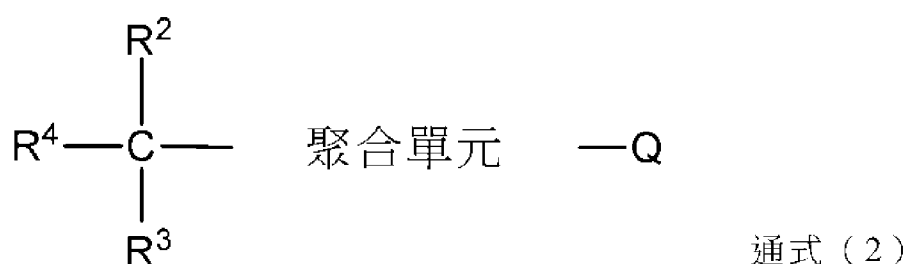
其中，q 為 2 以上且 6 以下的整數，

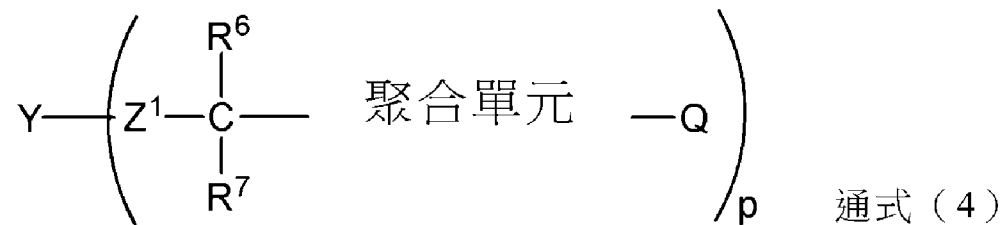
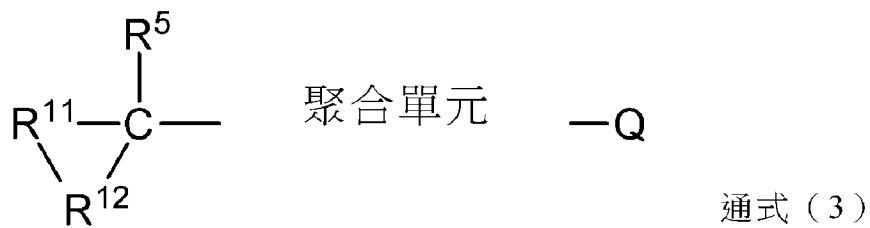
聚合物嵌段（A）的玻璃轉移溫度為 20℃ 以上，

所述三嵌段結構的情況下的聚合物嵌段（B）的玻璃轉移溫度和所述星形嵌段結構的情況下的[聚合物嵌段（B）]_qX 的玻璃轉移溫度小於 20℃，

X 是起始劑殘基或/和偶合劑殘基或其衍生物，

所述嵌段共聚物含有有機碘系活性自由基聚合起始劑殘基，具有以下的通式（2）～通式（4）中的任一者所記載的結構；





其中，聚合單元於通式 (4) 的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為以源自乙烯性不飽和單量體的結構單元為主體的聚合物單元，

Z¹ 針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為選自由酯基、酮基和醯胺基所組成的群組中的二價基或直接鍵，

Q 是一價分子末端基，所述分子末端基針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為官能基、可具有官能基的烴基或碘基，

Y 是 p 價的可具有取代基的烴基，

p 是 2~6 的整數，

R²、R⁵ 和 R⁶ 分別獨立地於通式 (4) 的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為氫原子或可具有取代基的一價烴基，

R³ 和 R⁷ 分別獨立地於通式 (4) 的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地為氫原子、可具有取代基的一價烴基或-COR⁸，

R⁴ 是可具有取代基的一價烴基、-COR⁸、氰基或硝基，

R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^2 和 R^4 及 R^6 和 R^7 可分別獨立地於通式 (4) 的情況下針對來自 Y 的每個分支分別獨立地相互鍵結而形成環，

R^8 分別獨立地為氫原子、羥基、烷氧基、胺基或可具有取代基的一價烴基，

R^{11} 是可具有取代基的二價烴基，

R^{12} 是選自由伸烷基、伸芳基和伸烷氧基所組成的群組中的二價烴基或直接鍵，

所述烴基可具有雜環，且分別獨立地具有鏈狀烴基、脂環式烴基和芳香族烴基中的至少任一者。

【請求項2】 如請求項 1 所述的嵌段共聚物，其中所述巰基的至少一部分藉由使所述嵌段共聚物的前驅物的烯基與通式 (1) 所表示的化合物進行硫醇-烯反應而導入；



其中， R^1 是具有選自可分別獨立地具有取代基的伸烷基、伸芳基、雜環基和環氧烷基中的至少一種的二價有機基。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，可藉由活性自由基聚合法而獲得。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，其中聚

合物嵌段 (A) 具有巰基，聚合物嵌段 (B) 不具有巰基。

【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，其中所述巰基被導入至分子末端的至少一部分。

【請求項6】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，其中聚合物嵌段 (A) 含有 50 質量%以上的源自甲基丙烯酸酯的結構單元，聚合物嵌段 (B) 含有 70 質量%以上的源自丙烯酸酯的結構單元。

【請求項7】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，其中聚合物嵌段 (A) 中含有 50 質量%以上的源自甲基丙烯酸甲酯的結構單元，且聚合物嵌段 (B) 中含有 70 質量%以上的源自丙烯酸丁酯的結構單元。

【請求項8】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，其中所述乙烯性不飽和單量體的 90 質量%以上是疏水性的乙烯性不飽和單量體。

【請求項9】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，其中多分散度即 M_w/M_n 為 2.5 以下。

【請求項10】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，其中相對於聚合物嵌段 (A) 和聚合物嵌段 (B)，所述嵌段共聚物的聚合物嵌段 (A) 的含有率處於 1 質量%~50 質量%的範圍內。

【請求項11】 如請求項 1 或請求項 2 所述的嵌段共聚物，其中每 1 g 所述嵌段共聚物中含有的所述巰基的莫耳濃度處於 0.00001 mmol/g~1.0 mmol/g 的範圍內。

【請求項12】 一種樹脂組成物，含有如請求項 1 至請求項 11 中任一項所述的嵌段共聚物。

【請求項13】 如請求項 12 所述的樹脂組成物，其中相對於所述嵌段共聚物，碘含有率處於 0.0001 質量 ppm～10,000 質量 ppm 的範圍內。

【請求項14】 如請求項 12 或請求項 13 所述的樹脂組成物，含有能夠與所述嵌段共聚物交聯的交聯劑。

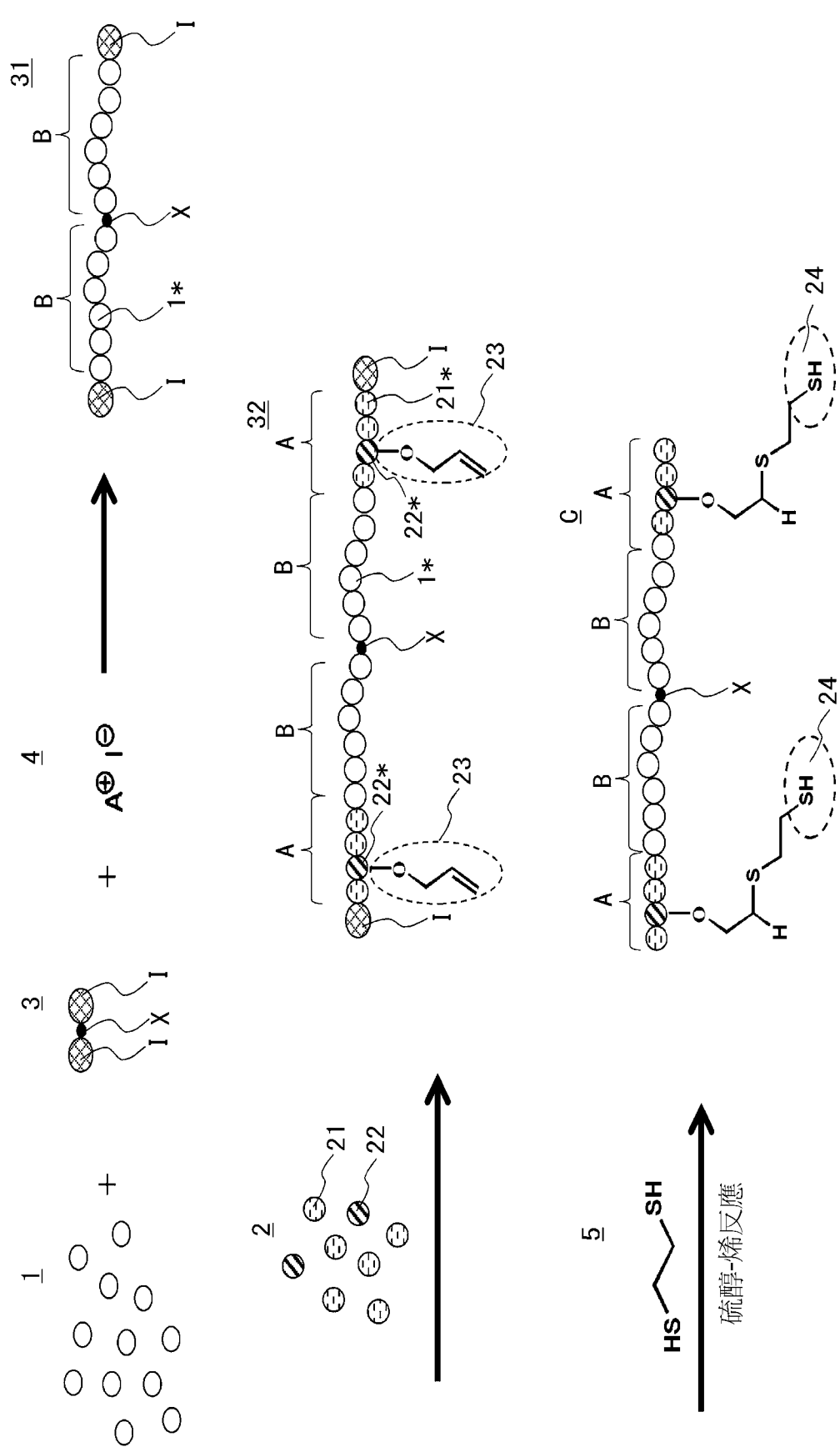
【請求項15】 如請求項 12 或請求項 13 所述的樹脂組成物，進而含有選自由導電性微粒子和導電性奈米線所組成的群組中的至少一種導電材。

【請求項16】 一種伸縮性導體，是由如請求項 15 所述的樹脂組成物形成。

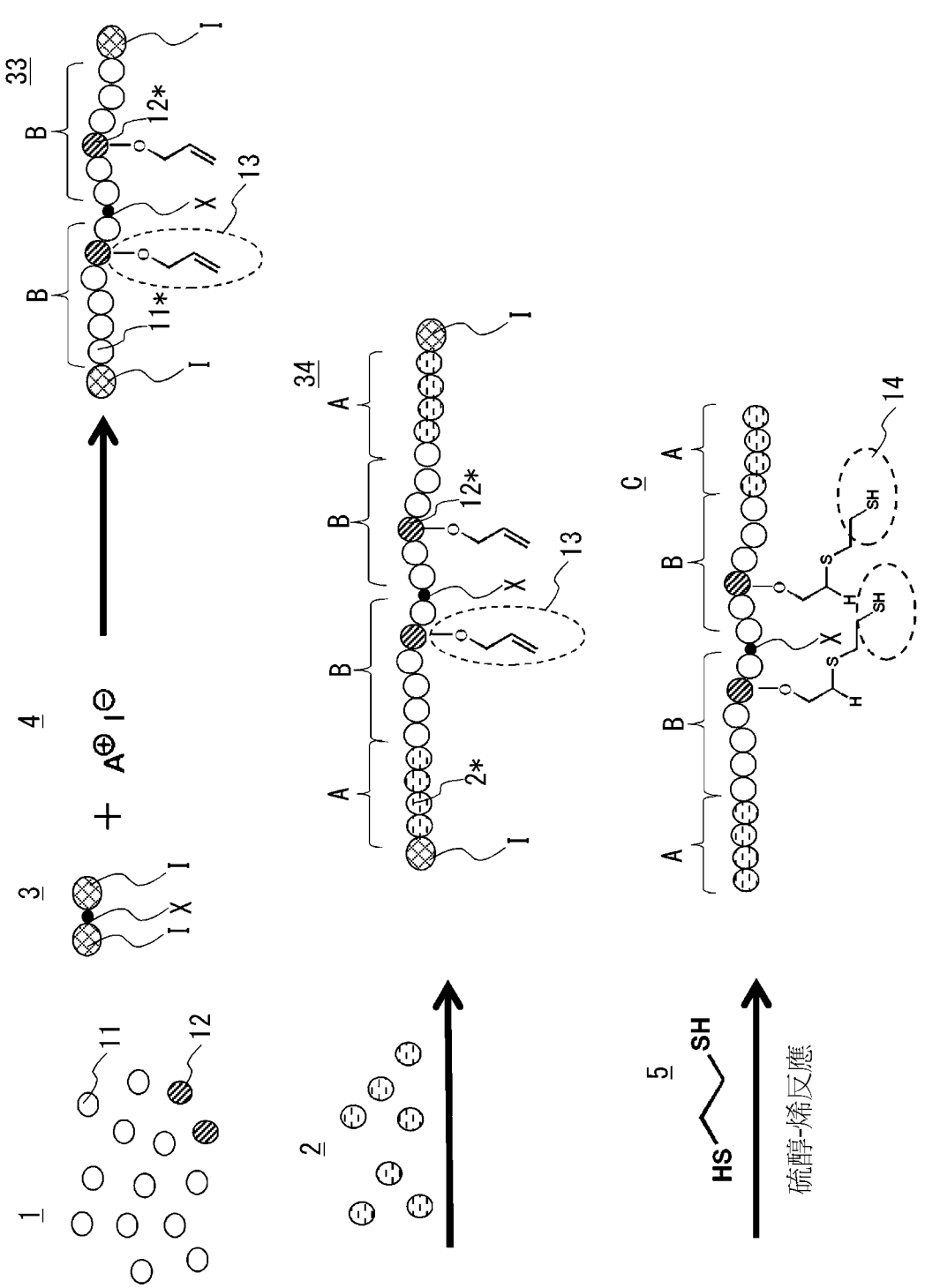
【請求項17】 一種電子元件，具有如請求項 16 所述的伸縮性導體。

【請求項18】 一種黏著膜，具有由如請求項 12 至請求項 15 中任一項所述的樹脂組成物形成的黏著層。

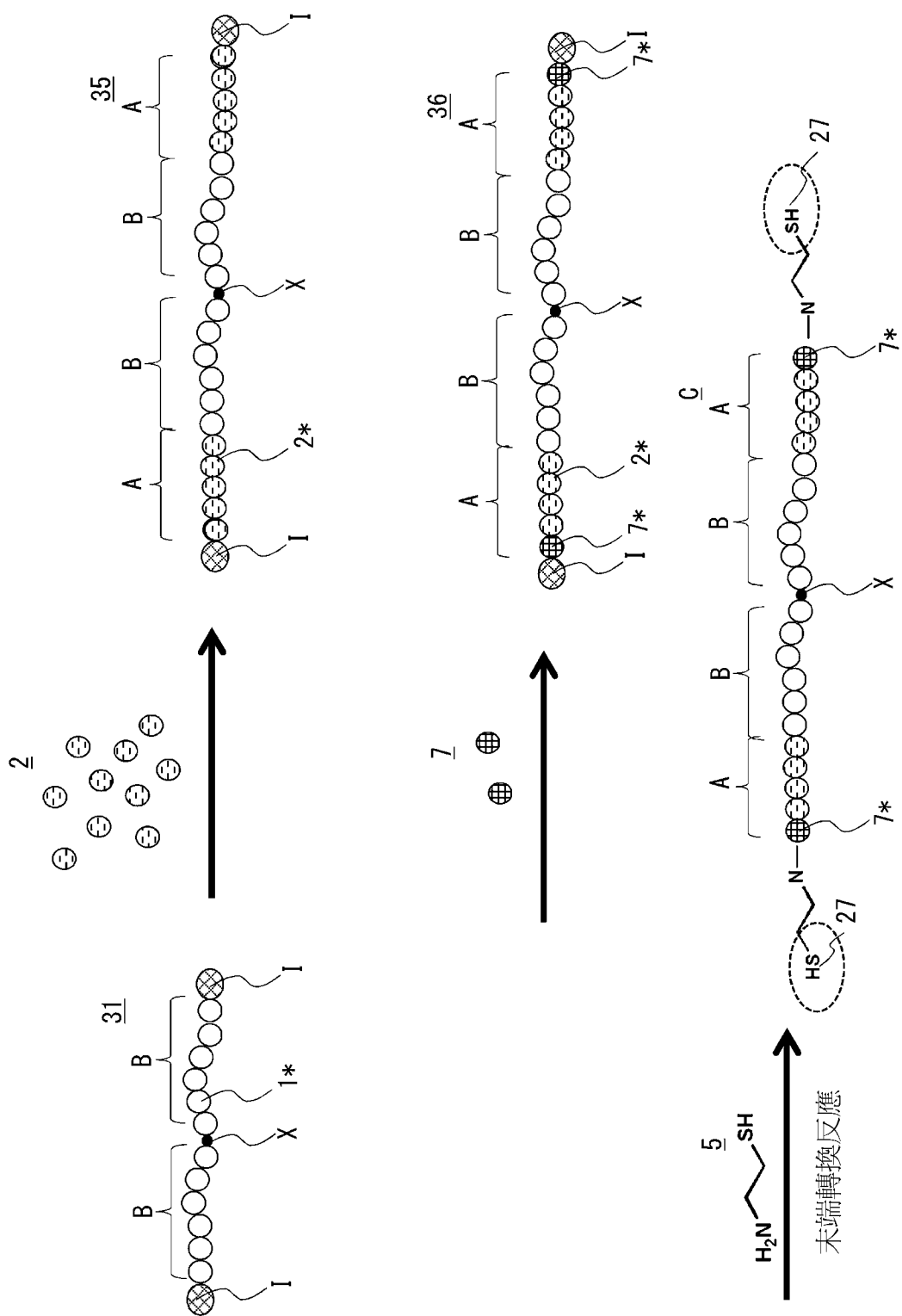
【發明圖式】



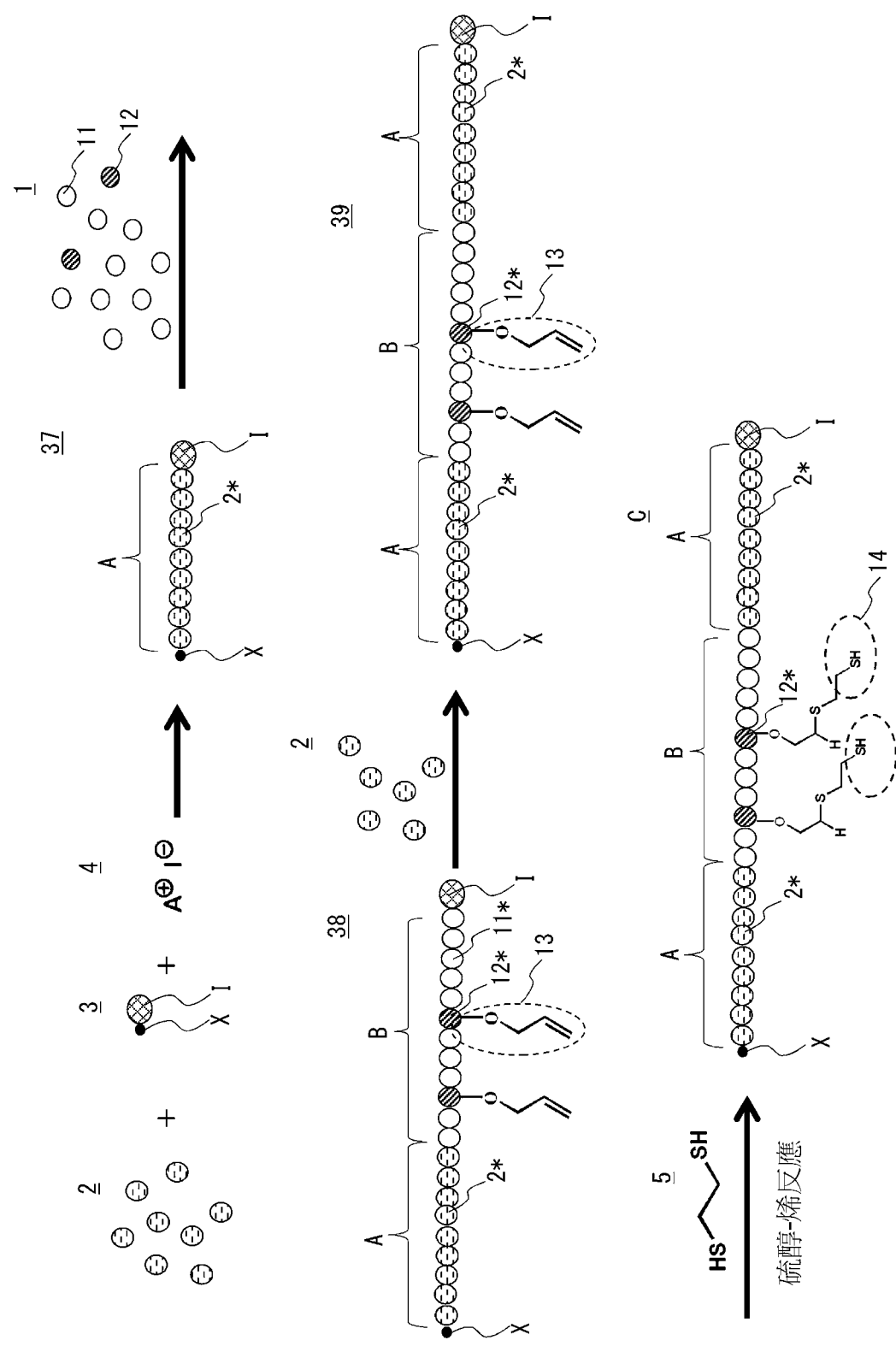
【圖1】



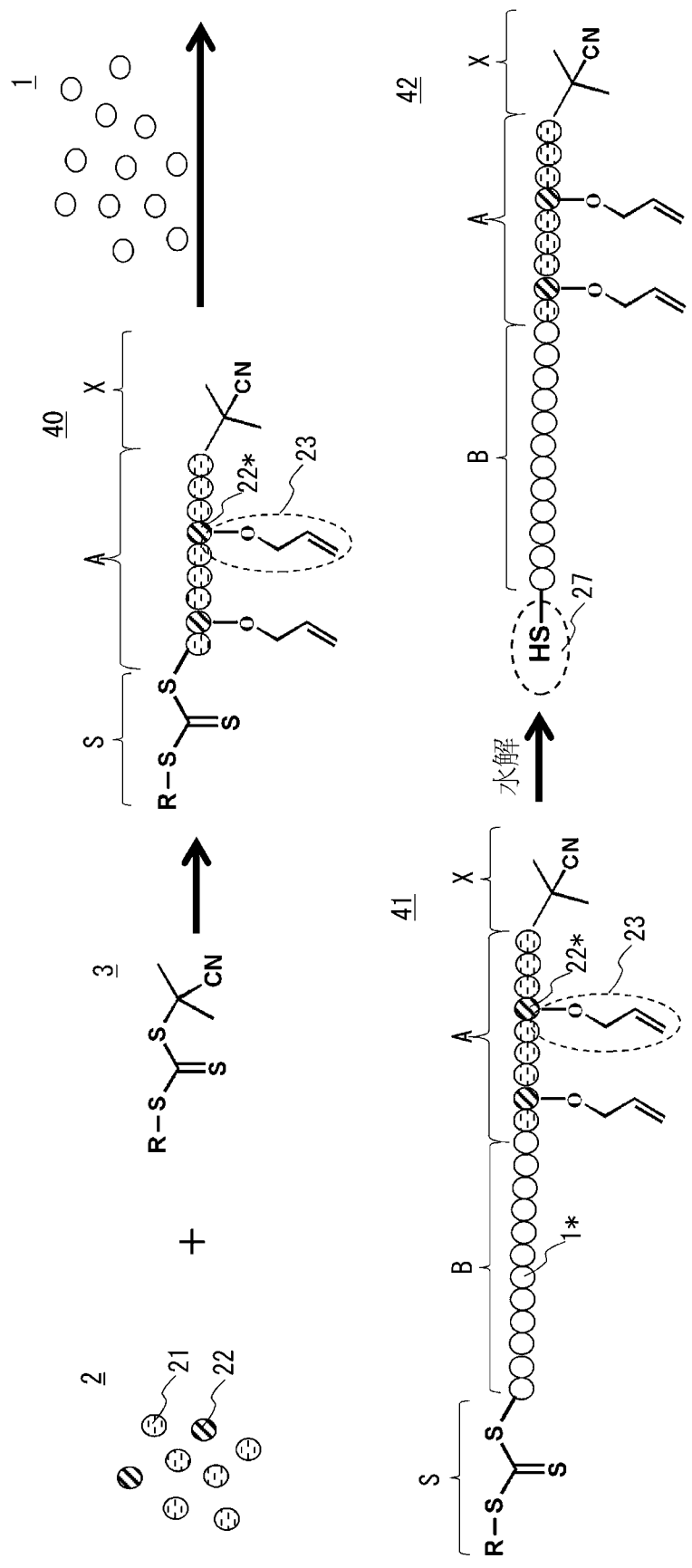
【圖2】



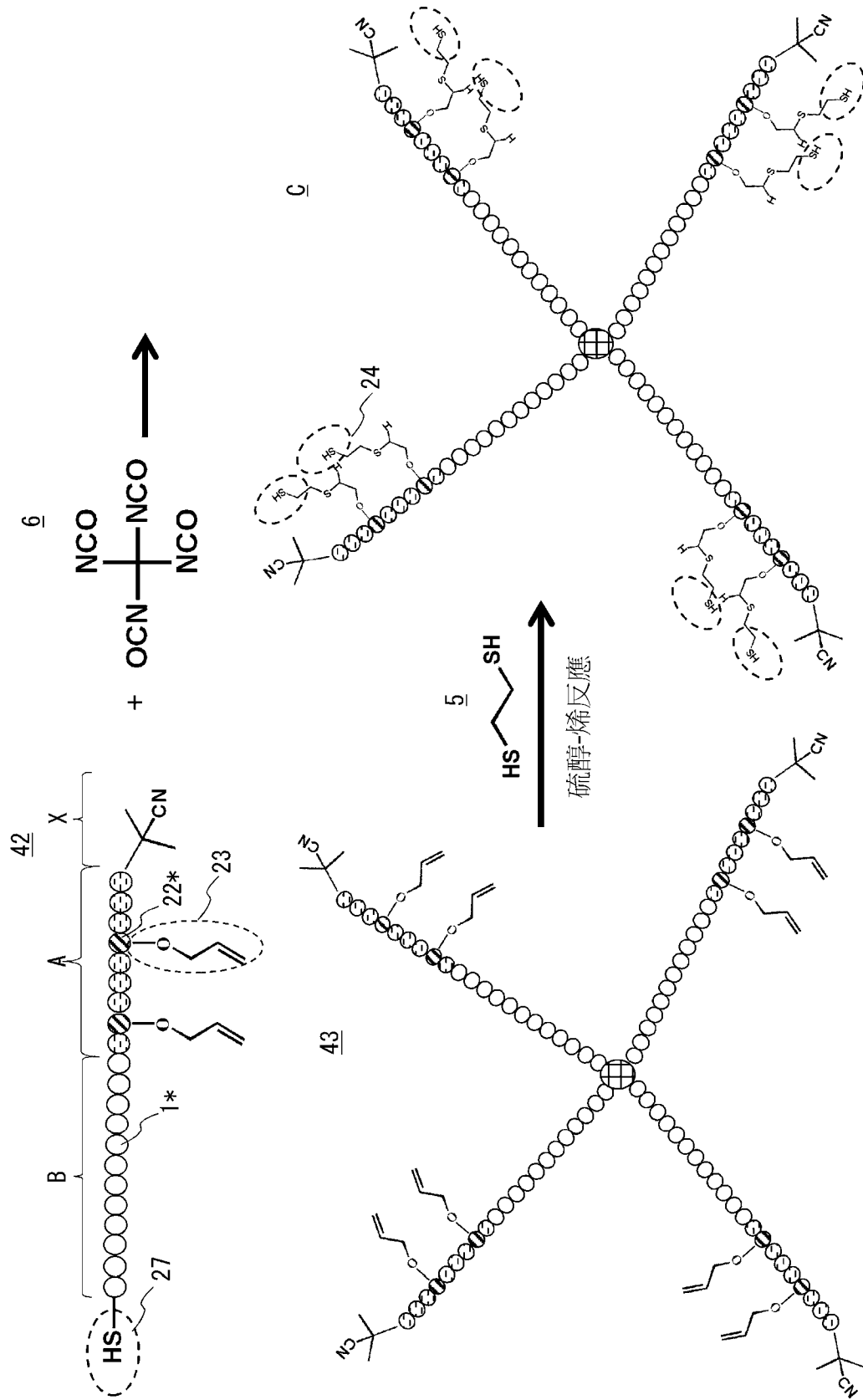
【圖3】



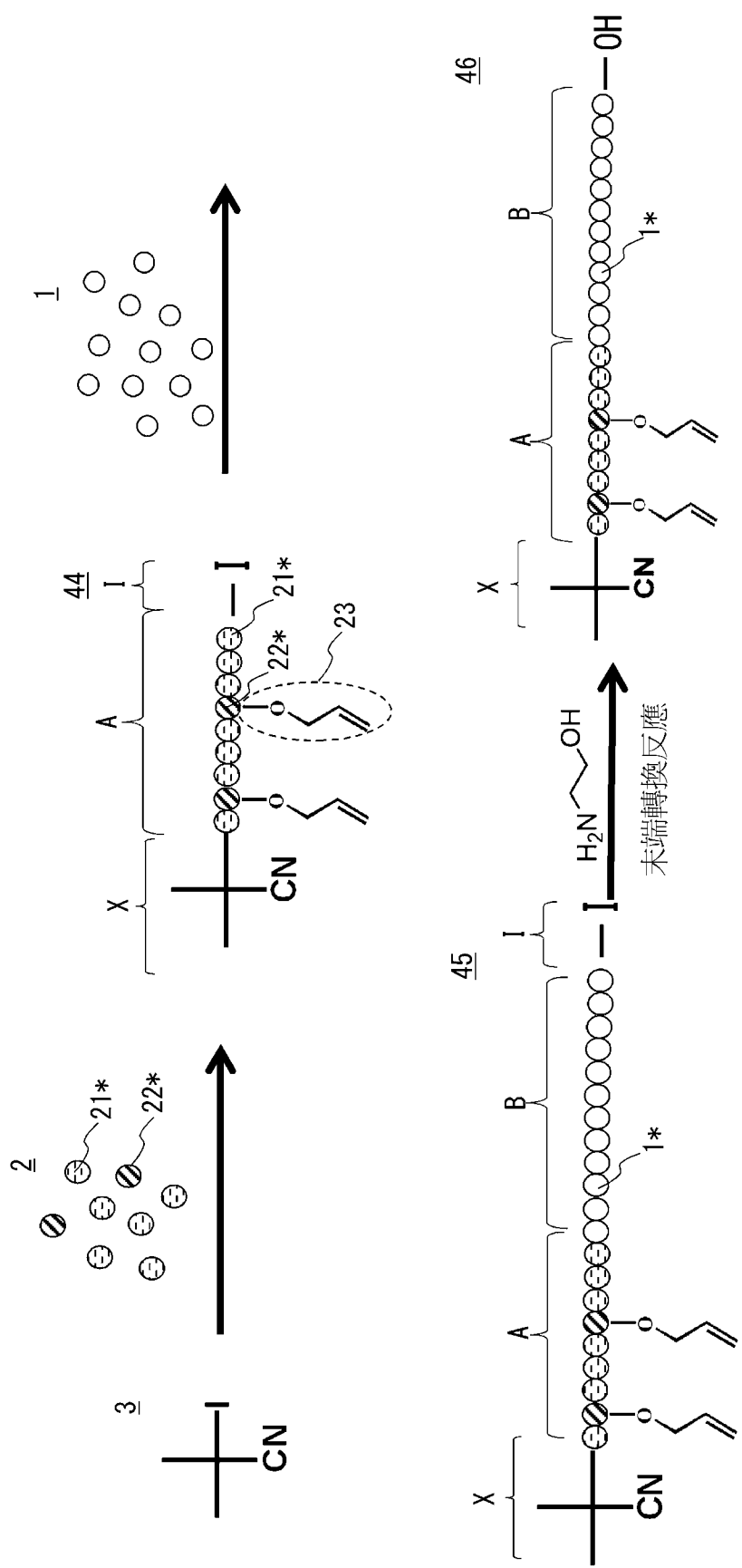
【圖4】



【圖5】



【圖6】



【圖7】

