



(10) 申请公布号 CN 120112610 A

(43) 申请公布日 2025.06.06

(21) 申请号 202280100547.1

(22) 申请日 2022.11.09

(30) 优先权数据

2022-159144 2022.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/041794 2022.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/069992 JA 2024.04.04

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 金子周平 小西大辅 佐佐木启光

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 马倩 蔡晓茵

(51) Int.Cl.

C09J 153/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 121/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书48页

(54) 发明名称

粘接粘合剂组合物和粘接粘合剂组合物的
制造方法

(57) 摘要

提供具有高生物基含量、具备适度的粘接粘
合性和高耐热性的粘接粘合剂组合物及其制造
方法。粘接粘合剂组合物,其包含嵌段共聚物(X)
和增粘剂(Y),所述嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌
段(A)和聚合物嵌段(B),所述聚合物嵌段(A)含
有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚
合物嵌段(B)含有源自共轭二烯化合物的结构单
元,嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),包含
至少1个聚合物嵌段(B-1),所述聚合物嵌段(B-
1)含有源自 β -法呢烯的结构单元,嵌段共聚物
(X)包含选自未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段
共聚物(X1)中的至少1种,所述未氢化嵌段共聚
物(X0)为未经氢化的嵌段共聚物,所述氢化嵌段
共聚物(X1)为经氢化的嵌段共聚物且氢化率小
于50摩尔%。

1. 粘接粘合剂组合物,其包含嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y),所述嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B),所述聚合物嵌段(A)含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚合物嵌段(B)含有源自共轭二烯化合物的结构单元,

嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),包含至少1个聚合物嵌段(B-1),所述聚合物嵌段(B-1)含有源自 β -法呢烯的结构单元,

嵌段共聚物(X)包含选自未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)中的至少1种,所述未氢化嵌段共聚物(X0)为未经氢化的嵌段共聚物,所述氢化嵌段共聚物(X1)为经氢化的嵌段共聚物且氢化率小于50摩尔%。

2. 根据权利要求1所述的粘接粘合剂组合物,其中,增粘剂(Y)的含量相对于嵌段共聚物(X)100质量份为50~170质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的粘接粘合剂组合物,其中,嵌段共聚物(X)不含由聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)构成的二嵌段体,或者,嵌段共聚物(X)中的所述二嵌段体的含量超过0质量%且小于60质量%。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,选自未氢化嵌段共聚物(X0)和所述氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)中的至少一种进行了交联。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,嵌段共聚物(X)的玻璃化转变温度(Tg)为-52°C以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其还包含选自液态橡胶成分(Za)、源自生物质的增塑剂(Zb)和合成增塑剂(Zc)中的至少1种。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其还包含液态橡胶成分(Za),液态橡胶成分(Za)包含选自未氢化液态橡胶(Za0)和氢化液态橡胶(Za1)中的至少1种,所述未氢化液态橡胶(Za0)为未经氢化的液态橡胶,所述氢化液态橡胶(Za1)为经氢化的液态橡胶且氢化率为90摩尔%以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,按照JIS Z 0237:2009,在温度为23°C、剥离速度为200mm/分钟的条件测得的180°剥离强度为10.0N/25mm以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,按照ASTM D3654M:2019,根据粘合面积为25mm×25mm、砝码为500g、温度范围为40~205°C、升温速度为0.5°C/min的条件下的砝码的下落时间而算出的剪切破坏温度(SAFT)为200°C以上。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,按照ASTM D6866-21而测得的所述粘接粘合剂组合物的生物基含量为10~100质量%。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,聚合物嵌段(B-1)中的乙烯基键含量为3~20摩尔%。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,嵌段共聚物(X)中的聚合物嵌段(A)的含量为40质量%以下。

13. 权利要求1~12中任一项所述的粘接粘合剂组合物的制造方法,其具有(I)将嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y)溶解于溶剂后,蒸馏去除所述溶剂的工序,

或者具有(II)将嵌段共聚物(X)与增粘剂(Y)进行熔融混炼的工序。

粘接粘合剂组合物和粘接粘合剂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接粘合剂组合物和粘接粘合剂组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 由含有源自苯乙烯等芳香族乙烯基化合物的结构单元的聚合物嵌段与含有源自共轭二烯化合物的结构单元的聚合物嵌段的嵌段共聚物形成的粘接粘合剂组合物是已知的。这种粘接粘合剂组合物因具有规定的粘接性且涂布作业性优异而被广泛使用。

[0003] 近年来,对于粘接粘合剂组合物,也要求使用天然成分得到的环保组合物。

[0004] 例如,专利文献1中记载了由包含聚苯乙烯嵌段和聚法呢烯嵌段的嵌段共聚物形成的粘接剂组合物。为了形成上述聚法呢烯嵌段而使用的 β -法呢烯是使甘蔗的糖分发酵而得到的,因此,能够提高上述粘接剂组合物的生物质比率。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2012-502135号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 近年来,随着由上述嵌段共聚物形成的粘接粘合剂组合物的用途扩展,在要求粘接粘合剂组合物具备适度的粘接粘合性的基础上,有时还要求其具有高耐热性。因此,实际情况是由上述嵌段共聚物形成的粘接粘合剂组合物尚有改善的余地。

[0010] 因而,本发明的课题在于,提供具有高生物基含量(バイオベース度)且具备适度的粘接粘合性和高耐热性的粘接粘合剂组合物及其制造方法。

[0011] 用于解决问题的手段

[0012] 本发明人等发现:在包含增粘剂(Y)以及含有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物(X)的粘接粘合剂组合物中,通过将上述聚合物嵌段(B)的源自共轭二烯化合物的结构单元设为特定结构单元,从而能够解决上述课题,由此完成了本发明,所述聚合物嵌段(A)含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚合物嵌段(B)含有源自共轭二烯化合物的结构单元。

[0013] 本发明涉及下述[1]~[13]。

[0014] [1]粘接粘合剂组合物,其包含嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y),所述嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B),所述聚合物嵌段(A)含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚合物嵌段(B)含有源自共轭二烯化合物的结构单元,

[0015] 嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),包含至少1个聚合物嵌段(B-1),所述聚合物嵌段(B-1)含有源自 β -法呢烯的结构单元,

[0016] 嵌段共聚物(X)包含选自未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)中的至少1种,所述未氢化嵌段共聚物(X0)为未经氢化的嵌段共聚物,所述氢化嵌段共聚物(X1)为经

氢化的嵌段共聚物且氢化率小于50摩尔%。

[0017] [2]根据上述[1]所述的粘接粘合剂组合物,其中,增粘剂(Y)的含量相对于嵌段共聚物(X)100质量份为50~170质量份。

[0018] [3]根据上述[1]或[2]所述的粘接粘合剂组合物,其中,嵌段共聚物(X)不含由聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)构成的二嵌段体,或者,嵌段共聚物(X)中的前述二嵌段体的含量超过0质量%且小于60质量%。

[0019] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,选自未氢化嵌段共聚物(X0)和前述氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)中的至少一种进行了交联。

[0020] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,嵌段共聚物(X)的玻璃化转变温度(Tg)为-52°C以下。

[0021] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其还包含选自液态橡胶成分(Za)、源自生物质的增塑剂(Zb)和合成增塑剂(Zc)中的至少1种。

[0022] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其还包含液态橡胶成分(Za),液态橡胶成分(Za)包含选自未氢化液态橡胶(Za0)和氢化液态橡胶(Za1)中的至少1种,所述未氢化液态橡胶(Za0)为未经氢化的液态橡胶,所述氢化液态橡胶(Za1)为经氢化的液态橡胶且氢化率为90摩尔%以下。

[0023] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,按照JIS Z 0237:2009,在温度为23°C、剥离速度为200mm/分钟的条件测得的180°剥离强度为10.0N/25mm以上。

[0024] [9]根据上述[4]所述的粘接粘合剂组合物,其中,按照ASTM D3654M:2019,根据粘合面积为25mm×25mm、砝码为500g、温度范围为40~205°C、升温速度为0.5°C/min的条件下的砝码的下落时间而算出的剪切破坏温度(SAFT)为200°C以上。

[0025] [10]根据上述[1]~[9]中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,按照ASTM D6866-21而测得的前述粘接粘合剂组合物的生物基含量为10~100质量%。

[0026] [11]根据上述[1]~[10]中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,聚合物嵌段(B-1)中的乙烯基键含量为3~20摩尔%。

[0027] [12]根据上述[1]~[11]中任一项所述的粘接粘合剂组合物,其中,嵌段共聚物(X)中的聚合物嵌段(A)的含量为40质量%以下。

[0028] [13]上述[1]~[12]中任一项所述的粘接粘合剂组合物的制造方法,其具有(I)将嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y)溶解于溶剂后,蒸馏去除前述溶剂的工序;

[0029] 或者具有(II)将嵌段共聚物(X)与增粘剂(Y)进行熔融混炼的工序。

[0030] 发明效果

[0031] 通过本发明,可提供具有高生物基含量且具备适度的粘接粘合性和高耐热性的粘接粘合剂组合物及其制造方法。

具体实施方式

[0032] 以下,针对本发明的实施方式进行说明。

[0033] 将本说明书中的记载事项任意选择而得到的方式或者任意组合而得到的方式也包括在本发明中。

[0034] 本说明书中,优选规定可以任意选择,可以说优选规定彼此的组合更加优选。

[0035] 本说明书中,“XX~YY”这一记载意味着“XX以上且YY以下”。

[0036] 本说明书中,关于优选数值范围(例如含量等的范围)而阶段性记载的下限值和上限值可以各自独立地组合。例如,根据“优选为10~90、更优选为30~60”这一记载,也可以将“优选下限值(10)”与“更优选上限值(60)”加以组合而设为“10~60”。

[0037] [粘接粘合剂组合物]

[0038] 本发明的实施方式所述的粘接粘合剂组合物包含嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y),所述嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B),所述聚合物嵌段(A)含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚合物嵌段(B)含有源自共轭二烯化合物的结构单元。并且,嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),包含至少1个聚合物嵌段(B-1),所述聚合物嵌段(B-1)含有源自 β -法呢烯的结构单元。进而,上述嵌段共聚物(X)包含选自未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)中的至少1种,所述未氢化嵌段共聚物(X0)为未经氢化的嵌段共聚物,所述氢化嵌段共聚物(X1)为经氢化的嵌段共聚物且氢化率小于50摩尔%。

[0039] 上述粘接粘合剂组合物中,嵌段共聚物(X)所包含的聚合物嵌段(B)包含至少1个含有源自 β -法呢烯的结构单元的聚合物嵌段(B-1),因此,能够提高粘接粘合剂组合物的生物基含量。另外,通过包含含有源自 β -法呢烯的结构单元的聚合物嵌段(B-1),从而嵌段共聚物(X)的粘度低且变得柔软,包含其的上述粘接粘合剂组合物容易追随于被粘物的凹凸。

[0040] 另外,嵌段共聚物(X)包含选自未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)中的至少1种,所述未氢化嵌段共聚物(X0)为未经氢化的嵌段共聚物,所述氢化嵌段共聚物(X1)为经氢化的嵌段共聚物且氢化率小于50摩尔%。因此,嵌段共聚物(X)具有多个双键,交联性高,通过少量的紫外线(UV)等能量射线而能够容易地发生交联。尤其是,可以认为未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)由于分枝出的双键会干预交联反应,因此,与例如氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物相比反应性高。因此,通过交联而能够提高粘接粘合剂组合物的耐热性,能够确保适度的粘接粘性。

[0041] 上述粘接粘合剂组合物可以仅包含嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y),也可以包含嵌段共聚物(X)、增粘剂(Y)和除此之外的成分。

[0042] 上述粘接粘合剂组合物中的嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y)的总含量相对于粘接粘合剂组合物的总质量优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上。另外,可以为100质量%以下,可以为95质量%以下,可以为90质量%以下。换言之,粘接粘合剂组合物中的嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y)的总含量相对于粘接粘合剂组合物的总质量优选为50~100质量%。

[0043] 使用上述粘接粘合剂组合物来形成粘接粘合剂层时,可以使用将该粘接粘合剂组合物溶解于适当溶剂后,涂布至适当的支承体或被粘物上并进行干燥而形成涂膜的方法。另外,也可以将上述粘接粘合剂组合物用作热熔粘接粘合剂组合物。在该情况下,通过将上述粘接粘合剂组合物加热而实现低粘度化后,再供给至第一被粘物上,或者,将上述粘接粘合剂组合物配置至第一被粘物上,然后加热而实现低粘度化,其后重叠第二被粘物,从而能够将两个被粘物进行粘接粘合。

[0044] <嵌段共聚物(X)>

[0045] 嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B),所述聚合物嵌段(A)含有源

自芳香族乙烯基化合物的结构单元,所述聚合物嵌段(B)含有源自共轭二烯化合物的结构单元。并且,嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),包含至少1个聚合物嵌段(B-1),所述聚合物嵌段(B-1)含有源自 β -法呢烯的结构单元。因此,与不含聚合物嵌段(B-1)的情况相比,能够提高粘接粘合剂组合物的生物基含量。

[0046] 另外可以认为:聚合物嵌段(B-1)含有源自 β -法呢烯的结构单元,该 β -法呢烯具有大体积的侧链,因此,分子彼此的互相缠绕变少,因而实现低粘度化,增粘剂(Y)与嵌段共聚物(X)的亲水性变高,其结果,上述粘接粘合剂组合物能够以高含有比率来包含增粘剂(Y)。

[0047] 针对聚合物嵌段(B)详见后述。

[0048] 如上所述,嵌段共聚物(X)包含选自未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)中的至少1种,进而,为了调整氢化率,可以包含氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物。

[0049] 嵌段共聚物(X)优选实质上仅由未氢化嵌段共聚物(X0)组成,或者实质上仅由氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)组成,或者实质上仅由未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)这两者组成,更优选实质上仅由未氢化嵌段共聚物(X0)组成。

[0050] 此处,“实质上”是指:在单纯仅由上述未氢化嵌段共聚物(X0)组成的方式和单纯仅由氢化嵌段共聚物(X1)组成的方式的基础上,可以是包含在制作上述嵌段共聚物的过程中不可避免地存在的、氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物等成分的方式。

[0051] 需要说明的是,嵌段共聚物(X)包含未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)这两者时,从容易获得期望物性的观点出发,为了获得后者而使用的未氢化嵌段共聚物优选与前者相同。但是,只要在不损害本发明效果的范围内,作为用于获得后者的未氢化嵌段共聚物,就可以使用例如分子量与前者不同的未氢化嵌段共聚物,也可以使用具有与前者不同的结构单元的未氢化嵌段共聚物。

[0052] 嵌段共聚物(X)包含用于调整上述氢化率的氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物时,虽然没有特别限定,但从嵌段共聚物(X)确保期望性能且容易调整氢化率的观点出发,其含量相对于嵌段共聚物(X)的质量优选为0~60质量%、更优选为0~50质量%。

[0053] 从容易确保粘接粘合剂组合物的耐寒性和高速剥离时的粘合力的观点出发,嵌段共聚物(X)的玻璃化转变温度(Tg)优选为-52°C以下、更优选为-54°C以下、进一步优选为-57°C以下。

[0054] 以下,针对构成嵌段共聚物(X)的各成分进行说明,但只要没有特别记载,这些说明对于未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)均可适用。

[0055] (聚合物嵌段(A))

[0056] 聚合物嵌段(A)含有源自芳香族乙烯基化合物的结构单元(以下有时称为“芳香族乙烯基化合物单元”)。作为该芳香族乙烯基化合物,可列举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-氨基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯和二乙烯基苯等。这些芳香族乙烯基化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。这些之中,优选为

苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯,更优选为苯乙烯。

[0057] 聚合物嵌段(A)可以含有源自除芳香族乙烯基化合物之外的单体、例如构成后述聚合物嵌段(B)的单体等其它单体的结构单元。其中,聚合物嵌段(A)中的芳香族乙烯基化合物单元的含量优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,特别优选为100质量%。聚合物嵌段(A)中的芳香族乙烯基化合物单元的含量上限可以为100质量%,可以为99质量%,可以为98质量%。换言之,聚合物嵌段(A)中的芳香族乙烯基化合物单元的含量优选为60~100质量%。

[0058] 嵌段共聚物(X)只要具有至少1个上述聚合物嵌段(A)即可。嵌段共聚物(X)具有2个以上的聚合物嵌段(A)时,这些聚合物嵌段(A)可以相同也可以不同。需要说明的是,在本说明书中,“聚合物嵌段不同”是指:构成聚合物嵌段的单体单元、重均分子量、立构规整性、以及具有多种单体单元时各单体单元的比率和共聚形态(无规、渐变、嵌段)中的至少一者不同。

[0059] 从粘接粘合剂组合物的耐热性和粘合保持性(蠕变性)的观点出发,嵌段共聚物(X)优选具有2个以上的聚合物嵌段(A)。

[0060] 从柔软性的观点出发,嵌段共聚物(X)中的聚合物嵌段(A)的含量(具有多个聚合物嵌段(A)时是它们的总含量)优选为40质量%以下、更优选为35质量%以下、进一步优选为30质量%以下、特别优选为25质量%以下,另外,从粘接粘合力与耐热性的平衡的观点出发,优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为7质量%以上。换言之,嵌段共聚物(X)中的聚合物嵌段(A)的含量优选为3~35质量%。

[0061] 需要说明的是,嵌段共聚物(X)中的聚合物嵌段(A)的含量是通过¹H-NMR测定而求出的值,更详细而言,是按照实施例记载的方法而测得的值。

[0062] 从涂布性和耐热性的观点出发,聚合物嵌段(A)的重均分子量(Mw)优选为3,000~60,000、更优选为4,000~50,000、进一步优选为5,000~40,000、更进一步优选为5,500~30,000、更进一步优选为6,000~20,000。

[0063] 聚合物嵌段(A)的重均分子量(Mw)可通过例如调整芳香族乙烯基化合物相对于聚合中使用的聚合引发剂的量而设为上述范围。

[0064] 需要说明的是,本说明书和权利要求书中记载的“重均分子量”均是通过凝胶渗透色谱(GPC)测定而求出的标准聚苯乙烯换算的重均分子量,详细测定方法可以遵循实施例中记载的方法。

[0065] (聚合物嵌段(B))

[0066] 聚合物嵌段(B)含有源自共轭二烯化合物的结构单元(以下有时简称为“共轭二烯化合物单元”)。并且,本发明所使用的嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),包含至少1个聚合物嵌段(B-1),所述聚合物嵌段(B-1)含有源自 β -法呢烯的结构单元。

[0067] 本发明所使用的嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),在含有聚合物嵌段(B-1)的基础上,可以还包含聚合物嵌段(B-2),所述聚合物嵌段(B-2)含有源自除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物的结构单元,且不含源自 β -法呢烯的结构单元。

[0068] 针对聚合物嵌段(B-1)和(B-2)详见后述。

[0069] 从抑制聚合物嵌段(B)的结晶化和确保强度的观点出发,聚合物嵌段(B)中的源自 β -法呢烯的结构单元的总含量优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选

为30质量%以上、更进一步优选为40质量%以上、更进一步优选为50质量%以上、更进一步优选为60质量%以上、更进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为80质量%以上、特别优选为90质量%以上。上限没有特别限定,可以为100质量%,可以为99质量%以下,可以为98质量%以下。换言之,聚合物嵌段(B)中的源自 β -法呢烯的结构单元的总含量优选为10~100质量%。

[0070] 聚合物嵌段(B)可以包含源自 β -法呢烯的结构单元以及源自选自丁二烯、异戊二烯和香叶烯中至少1种的结构单元。

[0071] 在该情况下,(a)嵌段共聚物(X)包含上述聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2),该聚合物嵌段(B-2)可以包含源自选自丁二烯、异戊二烯和香叶烯中至少1种的结构单元,(b)聚合物嵌段(B-1)可以包含源自 β -法呢烯的结构单元以及源自选自丁二烯、异戊二烯和香叶烯中至少1种的结构单元。

[0072] 从柔软性和生物基含量的观点出发,聚合物嵌段(B)的总量中的共轭二烯化合物单元的含量(换言之,是源自 β -法呢烯的结构单元与源自除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物的结构单元的总含量)优选为60质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、特别优选为90质量%以上、最优选实质为100质量%。上限没有特别限定,可以为100质量%,可以为99质量%,可以为98质量%。换言之,聚合物嵌段(B)的总量中的共轭二烯化合物单元的含量优选为60~100质量%。

[0073] 需要说明的是,聚合物嵌段(B)的总量中的上述共轭二烯化合物单元的含量优选为30摩尔%以上、更优选为50摩尔%以上、进一步优选为65摩尔%以上、更进一步优选为80摩尔%以上、特别优选为90摩尔%以上、最优选实质为100摩尔%。聚合物嵌段(B)的总量中的共轭二烯化合物单元的含量上限可以为100摩尔%,可以为99摩尔%,可以为98摩尔%。换言之,聚合物嵌段(B)的总量中的共轭二烯化合物单元的含量优选为30~100摩尔%。

[0074] 关于聚合物嵌段(B)整体的共轭二烯化合物的混合比率[β -法呢烯/除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物](质量比),在不损害本发明效果的范围内没有特别限定,从提高生物基含量和低粘度化的观点出发,优选为3/97~100/0、更优选为40/60~100/0、进一步优选为50/50~100/0、更进一步优选为70/30~100/0、更进一步优选为80/20~100/0、更进一步优选为85/15~100/0、特别优选为90/10~100/0。另外,从提高内聚力的观点出发,优选为3/97~90/10、更优选为5/95~85/15、进一步优选为10/90~45/55、特别优选为15/85~40/60。另外,从生物基含量、低粘度化、内聚力的平衡的观点出发,可以为25/75~65/35,可以为30/70~60/40。

[0075] 只要不妨碍本发明的目的和效果,聚合物嵌段(B)可以含有源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元。在该情况下,在聚合物嵌段(B)中,源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元的含量优选为70摩尔%以下、更优选为50摩尔%以下、进一步优选为35摩尔%以下、更进一步优选为20摩尔%以下、特别优选为10摩尔%以下。源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元的含量下限值没有特别限定,可以为0摩尔%,可以为5摩尔%。换言之,聚合物嵌段(B)中的源自除共轭二烯化合物之外的其它聚合性单体的结构单元的含量优选为0~70摩尔%。

[0076] 从涂布性和耐热性等观点出发,嵌段共聚物(X)所具有的聚合物嵌段(B)的合计的重均分子量在氢化前的状态下优选为30,000~300,000,更优选为40,000~250,000,进一

步优选为50,000~200,000。

[0077] (聚合物嵌段(B-1))

[0078] 聚合物嵌段(B-1)包含源自 β -法呢烯的结构单元(b11)(以下有时简称为“结构单元(b11)”)。

[0079] 聚合物嵌段(B-1)中的结构单元(b11)的含量优选为1~100质量%。结构单元(b11)在分子内具有长且大体积的侧链,因此,通过使聚合物嵌段(B-1)含有结构单元(b11),从而嵌段共聚物(X)的柔软性变得良好。从该观点出发,聚合物嵌段(B-1)中的结构单元(b11)的含量更优选为10~100质量%,进一步优选为20~100质量%,更进一步优选为30~100质量%,特别优选为50~100质量%,最优选为100质量%、即聚合物嵌段(B-1)仅由结构单元(b11)组成。

[0080] 另外, β -法呢烯源自生物,因此,能够抑制源自石油的丁二烯、异戊二烯之类的除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物的用量,能够降低石油依赖度。从该观点出发,聚合物嵌段(B-1)中的结构单元(b11)的含量优选为50~100质量%,更优选为60~100质量%,进一步优选为70~100质量%,更进一步优选为80~100质量%。

[0081] 另外,聚合物嵌段(B-1)中含有后述结构单元(b12)时,聚合物嵌段(B-1)中的结构单元(b11)的含量优选为1~99质量%,更优选为10~99质量%,进一步优选为20~99质量%,更进一步优选为30~99质量%,特别优选为50~99质量%。

[0082] 聚合物嵌段(B-1)可以含有源自除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物的结构单元(b12)(以下也简称为“结构单元(b12)”),聚合物嵌段(B-1)中的结构单元(b12)的含量优选为0~99质量%。

[0083] 作为该共轭二烯化合物,优选为不具有法呢烯骨架的共轭二烯化合物,可列举出例如异戊二烯、丁二烯、2,3-二甲基-丁二烯、2-苯基-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-环己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、香叶烯和氯丁二烯等。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。这些之中,优选为异戊二烯、丁二烯和香叶烯,更优选为异戊二烯、丁二烯。

[0084] 聚合物嵌段(B-1)中含有结构单元(b12)时,结构单元(b12)的含量更优选为90质量%以下,进一步优选为80质量%以下,更进一步优选为70质量%以下,特别优选为50质量%以下。

[0085] 聚合物嵌段(B-1)可以含有除结构单元(b11)和结构单元(b12)之外的其它结构单元。聚合物嵌段(B-1)中的结构单元(b11)和结构单元(b12)的总含量优选为60质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为100质量%。

[0086] 从涂布性和耐热性的观点出发,聚合物嵌段(B-1)的重均分子量(Mw)优选为30,000~300,000、更优选为40,000~250,000、进一步优选为50,000~200,000。

[0087] 本发明所使用的嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),可以仅包含聚合物嵌段(B-1),也可以还包含后述聚合物嵌段(B-2)。

[0088] 从增粘剂(Y)的分散性的观点出发,聚合物嵌段(B)整体中的聚合物嵌段(B-1)的含量相对于聚合物嵌段(B)整体的质量优选为50质量%以上、更优选为55质量%以上、进一步优选为60质量%以上。上限没有特别限定,可以为100质量%以下,可以为95质量%以下,可以为90质量%以下。换言之,聚合物嵌段(B)整体中的聚合物嵌段(B-1)的含量优选为50

~100质量%。

[0089] (聚合物嵌段(B-2))

[0090] 嵌段共聚物(X)中,作为聚合物嵌段(B),在包含聚合物嵌段(B-1)的基础上,可以还包含后述含有结构单元(b22)的聚合物嵌段(B-2)。聚合物嵌段(B-2)不含源自 β -法呢烯的结构单元。

[0091] 即,聚合物嵌段(B-2)中的源自 β -法呢烯的结构单元(b21)(以下也简称为“结构单元(b21)”)的含量为0质量%。

[0092] 作为构成源自除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物的结构单元(b22)(以下也简称为“结构单元(b22)”)的共轭二烯化合物,可列举出与前述构成结构单元(b12)的共轭二烯化合物相同的化合物,可优选列举出异戊二烯、丁二烯和香叶烯。其中,更优选为异戊二烯和丁二烯。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。另外,聚合物嵌段(B-2)可以包含除结构单元(b22)之外的其它结构单元。

[0093] 聚合物嵌段(B-2)中的结构单元(b22)的含量更优选为60~100质量%,进一步优选为80~100质量%,更进一步优选为90~100质量%,特别优选为100质量%。

[0094] 从涂布性的观点出发,聚合物嵌段(B-2)的重均分子量优选为4,000~200,000,更优选为4,500~150,000,进一步优选为5,000~100,000。

[0095] (键合形态)

[0096] 嵌段共聚物(X)分别包含至少1个聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)。

[0097] 聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的键合形态没有特别限定,可以为直线状、分枝状、放射状或它们中的两者以上的组合。这些之中,优选为各嵌段键合成直线状的形态。

[0098] 作为直线状的键合形态,用A表示聚合物嵌段(A)、用B表示聚合物嵌段(B)时,可例示出(A-B)₁、A-(B-A)_m或B-(A-B)_n所示的键合形态等。需要说明的是,前述1、m和n各自独立地表示1以上的整数。

[0099] 嵌段共聚物(X)分别包含至少1个聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B-1)时,优选为呈现按照聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B-1)、聚合物嵌段(A)的顺序具有嵌段的键合形态且用A-B1-A表示的三嵌段共聚物。

[0100] 即,嵌段共聚物(X)优选为用A-B1-A表示的三嵌段共聚物。

[0101] 嵌段共聚物(X)中包含聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)作为聚合物嵌段(B)时,多个聚合物嵌段的键合形态没有特别限定,可以为直线状、分枝状、放射状或它们中的两者以上的组合。这些之中,优选为各嵌段键合成直线状的形态。

[0102] 嵌段共聚物(X)优选包含按照聚合物嵌段(B-1)、聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B-2)的顺序具有嵌段的结构(即,B1-A-B2的结构)。

[0103] 具体而言,嵌段共聚物(X)优选为B1-A-B2-A所示的四嵌段共聚物、B1-A-B2-A-B1所示的五嵌段共聚物、B1-A-(B2-A)_p-B1、B1-A-(B2-A-B1)_q、B1-(A-B2-A-B1)_r(p、q、r各自独立地表示2以上的整数)所示的共聚物,其中,更优选为B1-A-B2-A-B1所示的五嵌段共聚物。

[0104] 即,嵌段共聚物(X)中包含聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)作为聚合物嵌段(B)时,嵌段共聚物(X)优选为B1-A-B2-A-B1所示的五嵌段共聚物。

[0105] 此处,本说明书中,同种聚合物嵌段借助二价的偶联剂等而键合成直线状时,将所键合的聚合物嵌段整体视作一个聚合物嵌段。据此,原本严格来说应该表述为A-X-A(X表示

偶联剂残基)的聚合物嵌段以整体计而示作A。本说明书中,如上那样地处理包含偶联剂残基的这种聚合物嵌段,因此,例如包含偶联剂残基而严格来说应该表述为B1-A-B2-X-B2-A-B1的嵌段共聚物被表述为B1-A-B2-A-B1,视作五嵌段共聚物的一例。

[0106] 另外,上述嵌段共聚物(X)中的2个以上的聚合物嵌段(A)可以分别是由相同结构单元形成的聚合物嵌段,也可以为由不同结构单元的聚合物嵌段。同样地,嵌段共聚物(X)具有2个以上的聚合物嵌段(B-1)或2个以上的聚合物嵌段(B-2)时,各个聚合物嵌段可以为由相同结构单元形成的聚合物嵌段,也可以为由不同结构单元形成的聚合物嵌段。例如,对于用A-B-A表示的三嵌段共聚物中的2个聚合物嵌段(A)而言,各个芳香族乙烯基化合物的种类可以相同也可以不同。

[0107] 嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B-1)但不含聚合物嵌段(B-2)时,聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B-1)的质量比 $[(A)/(B-1)]$ 优选为1/99~70/30,更优选为5/95~60/40,进一步优选为10/90~50/50,更进一步优选为15/85~40/60,更进一步优选为15/85~35/65。若在该范围内,则能够得到具有良好的粘接粘合力和高生物基含量的粘接粘合剂组合物。

[0108] 嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)时,聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B-1)的质量比 $[(A)/(B-1)]$ 优选为1/99~70/30,更优选为5/95~60/40,更进一步优选为10/90~50/50,更进一步优选为20/80~40/60,更进一步优选为25/75~35/65。若在该范围内,则能够得到粘接粘合力 and 内聚力优异的粘接粘合剂组合物。

[0109] 嵌段共聚物(X)中,聚合物嵌段(A)与聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)的总量的质量比 $[(A)/((B-1)+(B-2))]$ 优选为1/99~70/30。若在该范围内,则容易获得粘性与弹性的平衡优异的粘接粘合剂组合物。从该观点出发,该质量比 $[(A)/((B-1)+(B-2))]$ 更优选为1/99~60/40,进一步优选为10/90~40/60,更进一步优选为10/90~30/70,更进一步优选为15/85~25/75。

[0110] 嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)时,从柔软性的观点出发,嵌段共聚物中的结构单元(b11)和结构单元(b21)的总含量相对于聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)的总量 $[(b11)+(b21)/((B-1)+(B-2))]$ 优选为40~90质量%,更优选为50~80质量%,进一步优选为60~70质量%。

[0111] 嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B-1)但不含聚合物嵌段(B-2)时,嵌段共聚物(X)中的聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B-1)的总含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,更进一步优选为100质量%。即,嵌段共聚物(X)中的聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B-1)的总含量例如为80~100质量%。

[0112] 另外,嵌段共聚物(X)包含聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)时,嵌段共聚物(X)中的这些聚合物嵌段(A)、(B-1)、(B-2)的总含量优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,更进一步优选为100质量%。即,嵌段共聚物(X)中的聚合物嵌段(A)、(B-1)、(B-2)的总含量例如为80~100质量%。

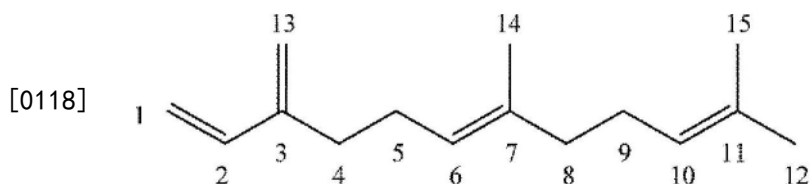
[0113] 从抑制增粘剂(Y)的分散性降低的观点出发,聚合物嵌段(B)整体中的聚合物嵌段(B-2)的含量相对于聚合物嵌段(B)整体的质量优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下,进一步优选为40质量%以下,另外,可以为10质量%以上,可以为20质量%以上,优选为0质量%。换言之,聚合物嵌段(B)整体中的聚合物嵌段(B-1)的含量优选为0~50质量%。

[0114] (聚合物嵌段(B)的乙烯基键合量)

[0115] 在不损害本发明的目的和效果的范围內,共轭二烯化合物的键合形态没有特别限定。例如,构成聚合物嵌段(B)的结构单元为源自 β -法呢烯的结构单元、源自 β -法呢烯和丁二烯的结构单元、或者源自 β -法呢烯和异戊二烯的结构单元时,作为 β -法呢烯、丁二烯、异戊二烯各自的键合形态,在 β -法呢烯的情况下,可以呈现1,2-键合、1,13-键合、3,13-键合,在丁二烯的情况下,可以呈现1,2-键合、1,4-键合,在异戊二烯的情况下,可以呈现1,2-键合、3,4-键合、1,4-键合。可以仅存在这些键合形态中的1种,也可以存在2种以上。其中,将 β -法呢烯的1,2-键合和3,13-键合、丁二烯的1,2-键合、异戊二烯的1,2-键合和3,4-键合设为乙烯基键合单元,将乙烯基键合单元的含量设为乙烯基键合量。

[0116] 需要说明的是, β -法呢烯的碳位置编号按照以下的顺序来授予。

[0117] [化1]



[0119] 嵌段共聚物(X)中,从降低聚合物嵌段(B-1)的玻璃化转变温度(T_g)的观点和制造容易性的观点出发,聚合物嵌段(B-1)的乙烯基键合量优选为20摩尔%以下,更优选为15摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。另外,没有特别限定,从制造容易性的观点出发,聚合物嵌段(B-1)中的乙烯基键合量的下限值可以为3摩尔%以上,可以为4摩尔%以上,可以为5摩尔%以上。换言之,聚合物嵌段(B-1)中的乙烯基键合量优选为3~20摩尔%。此处,乙烯基键合量是按照实施例记载的方法,通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定而算出的值。嵌段共聚物(X)中存在多个聚合物嵌段(B-1)时,只要其中的至少1个聚合物嵌段(B-1)的乙烯基键合量在上述范围内即可,可以是全部聚合物嵌段(B-1)的乙烯基键合量在上述范围内。

[0120] 上述乙烯基键合量可通过例如调整在聚合时用作共催化剂(乙烯基化剂)的路易斯碱的种类、添加量而设为上述范围。

[0121] 从制造容易性和降低 T_g 的观点出发,聚合物嵌段(B-2)中的乙烯基键合量优选为20~45摩尔%,更优选为25~44摩尔%,进一步优选为30~43摩尔%。聚合物嵌段(B)中的乙烯基键合量的合计优选为3~45摩尔%,更优选为4~44摩尔%,进一步优选为5~43摩尔%。

[0122] (由其它单体构成的聚合物嵌段)

[0123] 嵌段共聚物(X)除含有聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)之外,只要不阻碍本发明的效果,就可以含有由其它单体构成的聚合物嵌段。

[0124] 作为该其它单体,可列举出例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯等不饱和烃化合物;丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、2-丙烯酰基乙磺酸、2-甲基丙烯酰基乙磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、2-甲基丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯基磺酸、乙酸乙烯酯、甲基乙烯基醚等含有官能团的不饱和化合物等。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0125] 嵌段共聚物(X)含有其它聚合物嵌段时,其含量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0126] 从容易提高耐热性的观点出发,嵌段共聚物(X)优选不含由聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)形成的二嵌段体或者嵌段共聚物(X)中的前述二嵌段体的含量超过0质量%且小于60质量%。在后者的情况下,嵌段共聚物(X)中的前述二嵌段体的含量更优选超过0质量%且为50质量%以下,进一步优选超过0质量%且为40质量%以下,更进一步优选超过0质量%且为30质量%以下,更进一步优选超过0质量%且为20质量%以下,更进一步优选超过0质量%且为10质量%以下。

[0127] 换言之,嵌段共聚物(X)中的合计含有3个以上聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的多嵌段体的总含量优选超过40质量%且为100质量%以下。

[0128] 需要说明的是,未反应的聚合物嵌段(A)和未反应的聚合物嵌段(B)等成分通常为小于所生成的嵌段共聚物(X)的1质量%的程度,可以忽视。因此,在包含这种未反应成分的情况下,只要针对将它们去除后的物质来设定上述质量比例即可。

[0129] 上述粘接粘合剂组合物中,从提高耐热性的观点出发,优选交联有选自未氢化嵌段共聚物(X0)和上述氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)中的至少一种。

[0130] 通过交联选自未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)中的至少一种,从而耐热性提高,另一方面,通过存在增粘剂(Y)而能够确保规定的粘接粘性。

[0131] 作为用于交联选自未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)中的至少一种的方法,可列举出:使粘接粘合剂组合物中含有后述光自由基聚合引发剂和交联剂并进行紫外线照射的方法。

[0132] 可以交联有除未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)之外的成分。例如,可以进一步交联有选自增粘剂(Y)和后述液态橡胶成分(Z)中的至少一种。

[0133] <嵌段共聚物(X)的制造方法>

[0134] 在嵌段共聚物(X)为例如含有聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B-1)的未氢化嵌段共聚物(X0)的情况下,或者为含有聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)的未氢化嵌段共聚物(X0)的情况下,可通过基于阴离子聚合等的聚合工序来适宜地制造。进而,在嵌段共聚物(X)为氢化嵌段共聚物(X1)的情况下,可通过将未氢化嵌段共聚物(X0)中的源自共轭二烯化合物的结构单元中的碳-碳双键进行氢化的工序来适宜地制造。

[0135] (聚合工序)

[0136] 未氢化嵌段共聚物(X0)可通过溶液聚合法或日本特表2012-502135号公报、日本特表2012-502136号公报中记载的方法等来制造。这些之中,优选为溶液聚合法,可以应用例如阴离子聚合、阳离子聚合等离子聚合法、自由基聚合法等公知方法。这些之中,优选为阴离子聚合法。作为阴离子聚合法,在溶剂、阴离子聚合引发剂和根据需要的路易斯碱的存在下,依次添加芳香族乙烯基化合物、 β -法呢烯和根据需要的除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物,得到未氢化嵌段共聚物(X0)。

[0137] 作为阴离子聚合引发剂,可列举出例如锂、钠、钾等碱金属;铍、镁、钙、锶、钡等碱土金属;镧、钕等镧系元素系稀土金属;含有前述碱金属、碱土金属、镧系元素系稀土金属的化合物等。其中,优选为含有碱金属和碱土金属的化合物,更优选为有机碱金属化合物。

[0138] 作为上述有机碱金属化合物,可列举出例如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、

叔丁基锂、己基锂、苯基锂、均二苯代乙烯锂、二锂甲烷、二锂萘、1,4-二锂丁烷、1,4-二锂-2-乙基环己烷、1,3,5-三锂苯等有机锂化合物；钠萘、钾萘等。其中，优选为有机锂化合物，更优选为正丁基锂、仲丁基锂，进一步优选为仲丁基锂。需要说明的是，有机碱金属化合物可以与二异丙基胺、二丁基胺、二己基胺、二苄基胺等仲胺发生反应而以有机碱金属酰胺的形式使用。

[0139] 聚合中使用的有机碱金属化合物的用量也因未氢化嵌段共聚物(X0)的分子量而异，通常，相对于芳香族乙烯基化合物、 β -法呢烯和除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物的总量为0.01~3质量%的范围。

[0140] 作为溶剂，只要不对阴离子聚合反应造成不良影响就没有特别限定，可列举出例如正戊烷、异戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷等饱和脂肪族烃；环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等饱和脂环式烃；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。溶剂的用量没有特别限定。

[0141] 路易斯碱具有控制源自 β -法呢烯的结构单元和源自除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物的结构单元中的微相结构的作用。作为该路易斯碱，可列举出例如二丁基醚、二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷、乙二醇二乙基醚等醚化合物；吡啶；N,N,N',N'-四甲基乙二胺、三甲基胺等叔胺；叔丁醇钾等碱金属醇盐；膦化合物等。在使用路易斯碱的情况下，其量通常相对于阴离子聚合引发剂1摩尔优选为0.01~1,000摩尔当量的范围。

[0142] 聚合反应的温度通常为-80~+150℃左右，优选为0~100℃，更优选为10~90℃的范围。聚合反应的形式可以为间歇式，也可以为连续式。通过以聚合反应体系中的芳香族乙烯基化合物、 β -法呢烯、除 β -法呢烯之外的共轭二烯化合物的存在量成为特定范围的方式，向聚合反应液中连续或断续地供给各单体，或者，以聚合反应液中的各单体成为特定比的方式进行依次聚合，从而能够制造未氢化嵌段共聚物(X0)。

[0143] 聚合反应可添加甲醇、异丙醇等醇作为聚合停止剂来停止。通过将所得聚合反应液注入至甲醇等不良溶剂而使未氢化嵌段共聚物(X0)发生析出，或者，将聚合反应液用水清洗并分离后，进行干燥，从而能够分离出未氢化嵌段共聚物(X0)。另外，作为分离出未氢化嵌段共聚物(X0)的方法，可列举出：将树脂成分进行凝固(气提)的方法；将聚合物溶液设为高温、高压，在常压下进行喷雾并取出树脂成分的喷雾干燥法。

[0144] 嵌段共聚物(X)为上述A-B1-A所示的三嵌段共聚物时，作为制造该嵌段共聚物(X)的方法，可列举出：

[0145] (i)将聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(A)依次进行聚合的方法；以及

[0146] (ii)通过将聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B-1)依次进行聚合，使用偶联剂将聚合物嵌段(B-1)的末端彼此偶联来制造的方法等。

[0147] 本实施方式中，从有效制造的观点出发，优选为上述方法(i)。需要说明的是，嵌段共聚物(X)还包含聚合物嵌段(B-2)时，也可以通过基于上述方法的方法来制造。

[0148] 作为上述偶联剂，可列举出例如二乙烯基苯；环氧化1,2-聚丁二烯、环氧化大豆油、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷等多价环氧化合物；四氯化锡、四氯硅烷、三氯硅烷、三氯甲基硅烷、二氯二甲基硅烷、二溴二甲基硅烷等卤化物；苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸苯酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、己二酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二

甲酯等酯化合物;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯等碳酸酯化合物;二乙氧基二甲基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四(2-乙基己基氧基)硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷等烷氧基硅烷化合物;2,4-甲苯二异氰酸酯等。

[0149] 该聚合工序中,可以如上所述那样地获得未改性的嵌段共聚物,也可以如下那样地获得经改性的嵌段共聚物。

[0150] 在经改性的嵌段共聚物的情况下,可以在后述氢化工序之前对未氢化嵌段共聚物(X0)进行改性。作为可导入的官能团,可列举出例如氨基、烷氧基甲硅烷基、羟基、环氧基、羧基、羰基、巯基、异氰酸酯基、酸酐基等。

[0151] 作为未氢化嵌段共聚物(X0)的改性方法,可列举出例如在添加聚合停止剂之前添加能够与聚合活性末端发生反应的四氯化锡、四氯硅烷、二氯二甲基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、2,4-甲苯二异氰酸酯等偶联剂、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、N-乙烯基吡咯烷酮等聚合末端改性剂、或者日本特开2011-132298号公报中记载的其它改性剂的方法。另外,也可以对分离后的共聚物接枝马来酸酐等来使用。

[0152] 官能团的导入位置可以为未氢化嵌段共聚物(X0)的聚合末端,也可以为侧链。另外,上述官能团可以为1种或组合2种以上。上述改性剂相对于阴离子聚合引发剂1摩尔优选为0.01~10摩尔当量的范围。

[0153] (氢化工序)

[0154] 通过将嵌段共聚物(X)供于对通过前述方法而得到的未氢化嵌段共聚物(X0)或者经改性的嵌段共聚物进行氢化的工序,从而可以制成氢化嵌段共聚物(X1)。

[0155] 氢化方法可以使用公知方法。例如,在使未氢化嵌段共聚物(X0)溶解于不对氢化反应造成影响的溶剂而得到的溶液中,存在有齐格勒系催化剂;担载于碳、二氧化硅、硅藻土等的镍、铂、钨、钨或钨金属催化剂;具有钴、镍、钨、钨或钨金属的有机金属络合物等来作为氢化催化剂,并进行氢化反应。

[0156] 氢化工序中,可以向包含通过上述制造方法而得到的未氢化嵌段共聚物(X0)的聚合反应液中添加氢化催化剂来进行氢化反应。本实施方式中,氢化催化剂优选为使钨担载于碳而得到的钨碳。

[0157] 氢化反应中,氢气压力优选为0.1~20MPa,反应温度优选为100~200°C,反应时间优选为1~20小时。

[0158] 将通过上述工序而得到的氢化反应液注入至甲醇等不良溶剂而使氢化嵌段共聚物(X1)发生析出,或者,将氢化反应液用水清洗并分离后,进行干燥,由此能够分离出氢化嵌段共聚物(X1)。另外,作为分离出氢化嵌段共聚物(X1)的方法,也可以使用将树脂成分进行凝固(气提)的方法;将聚合物溶液设为高温、高压,在常压下进行喷雾并取出树脂成分的喷雾干燥法。

[0159] 如上所述那样,嵌段共聚物(X)优选实质上仅由未氢化嵌段共聚物(X0)组成、或者实质上仅由氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)组成、或者实质上由未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物(X1)这两者组成。换言之,嵌段共聚物(X)的氢化率优选为0摩尔%以上且小于50摩尔%。

[0160] 从确保适度的粘接粘合性且容易提高耐热性的观点出发,嵌段共聚物(X)的氢化率优选为0~49摩尔%,更优选为0~48摩尔%,进一步优选为0~47摩尔%。

[0161] 上述氢化率可通过例如控制氢化催化剂的添加量、反应时间而设为上述范围。

[0162] 作为未氢化嵌段共聚物(X0)中存在的共轭二烯化合物单元中的碳-碳双键,可列举出例如聚合物嵌段(B-1)中的共轭二烯化合物单元中的碳-碳双键,另外,未氢化嵌段共聚物(X0)还含有聚合物嵌段(B-2)时,可列举出聚合物嵌段(B-1)中以及聚合物嵌段(B-2)中的共轭二烯化合物单元中的碳-碳双键。

[0163] 需要说明的是,本说明书中,氢化嵌段共聚物(X1)中的聚合物嵌段(B-1)和聚合物嵌段(B-2)已经被氢化,但与氢化前同样地将它们表述为“聚合物嵌段(B-1)”和“聚合物嵌段(B-2)”。

[0164] 需要说明的是,氢化率可通过测定未氢化嵌段共聚物(X0)和氢化嵌段共聚物(X1)的¹H-NMR,并根据两者的值来计算,更具体而言,可通过实施例记载的方法来计算。

[0165] 从涂布性和耐热性的观点出发,未氢化嵌段共聚物(X0)的重均分子量(Mw)优选为4,000~1,500,000,更优选为9,000~1,000,000,进一步优选为30,000~800,000,更进一步优选为50,000~500,000。

[0166] 未氢化嵌段共聚物(X0)的分子量分布(Mw/Mn)优选为1~6,更优选为1~4,进一步优选为1~3,更进一步优选为1~2。若分子量分布在前述范围内,则未氢化嵌段共聚物(X0)的粘度偏差小,容易处理。

[0167] 从涂布性和耐热性的观点出发,氢化嵌段共聚物(X1)的重均分子量(Mw)优选为4,000~1,500,000,更优选为9,000~1,000,000,进一步优选为30,000~800,000,更进一步优选为50,000~500,000。

[0168] 氢化嵌段共聚物(X1)的分子量分布(Mw/Mn)优选为1~6,更优选为1~4,进一步优选为1~3,更进一步优选为1~2。若分子量分布在前述范围内,则氢化嵌段共聚物(X1)的粘度偏差小,容易处理。

[0169] 需要说明的是,本说明书中的分子量分布(Mw/Mn)是指通过后述实施例中记载的方法而测得的值。

[0170] 从耐热性等观点出发,嵌段共聚物(X)的重均分子量(Mw)优选为30,000~450,000,更优选为35,000~400,000,进一步优选为40,000~350,000,特别优选为45,000~300,000,最优选为50,000~250,000。

[0171] 嵌段共聚物(X)的重均分子量可通过例如调整相对于聚合引发剂而言的单体量而设为上述范围。

[0172] <增粘剂(Y)>

[0173] 增粘剂(Y)可根据所得粘接粘合剂组合物的用途、要求性能而进行多种选择。

[0174] 作为增粘剂(Y),没有特别限定,可例示出例如天然松香、聚合松香、改性松香、天然松香的甘油酯、改性松香的甘油酯、天然松香的季戊四醇酯、改性松香的季戊四醇酯、氢化松香、氢化松香的季戊四醇酯等松香系化合物;天然萜烯的共聚物、天然萜烯的三维聚合物、芳香族改性萜烯树脂、芳香族改性萜烯树脂的氢化物及其衍生物、萜烯酚醛树脂、萜烯酚醛树脂的氢化物及其衍生物、萜烯树脂(单萜烯、二萜烯、三萜烯、聚萜烯等)、氢化萜烯树脂、氢化萜烯树脂的氢化物及其衍生物等萜烯系化合物;蒽烯树脂;脂肪族石油烃树脂(C5

系树脂)、脂肪族石油烃树脂的氢化物及其衍生物、芳香族石油烃树脂(C9系树脂)、芳香族石油烃树脂的氢化物、芳香族石油烃树脂的氢化物的衍生物、芳香族修饰脂环式烃树脂(DCPD-C9系树脂)的氢化物和/或其衍生物、二环戊二烯系树脂、二环戊二烯系树脂的氢化物及其衍生物、C5/C9共聚系树脂、C5/C9共聚系树脂的氢化物及其衍生物、环状脂肪族石油烃树脂、环状脂肪族石油烃树脂的氢化物及其衍生物等石油烃系化合物;含有芳香族基团的树脂等。需要说明的是,C5/C9共聚系是指以C5馏分与C9馏分的混合物作为原料进行聚合而得到的共聚石油树脂。

[0175] 作为上述氢化物及其衍生物的市售品,没有特别限定,可列举出荒川化学公司制的Arkon P90、Arkon P100、Arkon P115、Arkon P125、Arkon P140、Arkon M90、Arkon M100、Arkon M115、Arkon M135、Ester Gum H、Ester Gum HP、HYPALE;Eastman Chemical公司制的Regalite R1010、Regalite R1090、Regalite R1100、Regalite S5100、Regalite R7100、Regalite C6100、Eastotac C100W、Eastotac C100L、Eastotac C100R、Eastotac C115W、Eastotac C115R、Staybelite E、ForalAXE、Stappelite Ester 10E;YASUHARA CHEMICAL公司制的CLEARON P105、CLEARON P115、CLEARON P125、CLEARON P135、CLEARON P150、CLEARON M105、CLEARON M115、CLEARON K100、CLEARON K110、CLEARON K4100、CLEARON K4090、YS PolyesterUH;Exxon公司制的Escorez 5340、Escorez 5320、Escorez 5300、Escorez 5380、Escorez5400、Escorez 227E、Escorez 5600、Escorez 5690;日本ZEON公司制的Quintone A100、Quintone B170、Quintone M100、Quintone R100、Quintone S195、Quintone D100、Quintone U185、Quintone DX395、Quintone 390N、Quintone N180、Quintone G100B、Quintone G115、Quintone E200SN、Quintone D200、Quintone 1105、Quintone 1325、Quintone 1340;出光兴产公司制的I-MARV S100、I-MARV S110、I-MARV P100、I-MARV P125、I-MARV P140;RIKAFINETECH公司制的RIKAROSIN F;Tonen General Sekiyu公司制的T-REZ OP501、T-REZ PR801、T-REZ HA125、T-REZ HB125等。

[0176] 另外,作为除上述各种氢化物及其衍生物之外的增粘剂的市售品,作为市售品,可列举出荒川化学公司制的Ester Gum AA-L、Ester Gum A、Ester GumAAV、Ester Gum、Ester Gum 105、Ester GumAT、BENSEL A、PENSEL AZ、PENSEL C、PENSEL D125、PENSEL D160、SUPERESTER、TAMANOL、PINECRYSTAL、ARDYME;Cray Valley公司制的Wingtack10、Wingtack95、Wingtack98、WingtackExtra、WingtackRWT-7850、WingtackPLUS、WingtackET、WingtackSTS、Wingtack86、Norsolnene;Eastman Chemical公司制的Piccotac8095、Piccotac1095、Piccotac1098、Piccotac1100;ExxonMobilChemical公司制的Escorez 1102、Escorez 1202、Escorez 1204LS、Escorez 1304、Escorez1310、Escorez 1315、Escorez 224、Escorez 2101、Escorez 213、Escorez807;Arizona Chemical公司制的Sylvagum和Sylvalite;以及Ashland公司制的Piccolyte;YASUHARA CHEMICAL公司制的YS RESIN PX、YSRESIN PXN、YS PolyesterU、YS PolyesterT、YS Polyester S、YS Polyester G、YS Polyester N、YS Polyester K、YS Polyester TH、YS RESIN T0、YSRESIN TR、YS RESIN SX;丸善石油化学公司制的MARUKAREZ M等。

[0177] 上述脂肪族石油烃树脂(C5系树脂)、脂肪族石油烃树脂(C5系树脂)的氢化物及其衍生物、C5/C9共聚系树脂、C5/C9共聚系树脂的氢化物及其衍生物等脂肪族系增粘剂是脂肪族烃基的含量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以

上、更进一步优选为88质量%以上、更进一步优选为95质量%以上的增粘剂。

[0178] 脂肪族系增粘剂可通过使具有脂肪族基团和可聚合的不饱和基团的单体进行均聚或共聚来制造。

[0179] 作为具有脂肪族基团和可聚合的不饱和基团的单体,不限于于以下的单体,可列举出例如包含C5或C6环戊基或环己基的天然萜烯和合成萜烯。

[0180] 另外,作为能够在共聚中使用的其它单体,不限于于以下的单体,可列举出例如1,3-丁二烯、顺式-1,3-戊二烯、反式-1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-2-丁烯、环戊二烯、二环戊二烯、萜烯、萜烯-酚醛树脂等。

[0181] 上述芳香族石油烃树脂(C9系树脂)和C5/C9共聚系树脂等芳香族系增粘剂是芳香族系烃基的含量优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上、更进一步优选为88质量%以上、更进一步优选为95质量%以上的增粘剂。

[0182] 芳香族系增粘剂可通过使分别具有芳香族基团和可聚合的不饱和基团的单体进行均聚或共聚来制造。

[0183] 作为分别具有芳香族基团和可聚合的不饱和基团的单体,不限于于以下的单体,可列举出例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、甲氧基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、氯苯乙烯、茛单体(包括甲基茛)。

[0184] 另外,作为能够在共聚中使用的其它单体,没有特别限定,可列举出例如1,3-丁二烯、顺式-1,3-戊二烯、反式-1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-2-丁烯、环戊二烯、二环戊二烯、萜烯、萜烯-酚醛树脂等。

[0185] 作为芳香族系增粘剂的市售品,可列举出Eastman Chemical公司制的Endex 155、Kristalex 1120、Kristalex 3085、Kristalex 3100、Kristalex5140、KristalexF100、Plastolyn240、Plastolyn290、Piccotex 100;日涂化学公司的Nitro Resin香豆酮G-90、V-120、V-120S等。

[0186] 另外,也可以使用在分子间具有芳香族环的树脂等对于嵌段共聚物的玻璃相的嵌段具有亲和性的增粘剂。作为这种树脂,没有特别限定,可列举出例如含有乙烯基甲苯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、香豆酮或茛作为结构单元的均聚物或共聚物等含有芳香族基团的树脂。进而,这些之中,优选为具有 α -甲基苯乙烯的KristAlEx、PlAstolyN(Eastman Chemical公司制、商品名)。

[0187] 这些增粘剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0188] 从使粘接粘合剂组合物表现出良好粘接粘合性的观点出发,增粘剂(Y)的含量相对于嵌段共聚物(X)100质量份优选为50~170质量份,更优选为60~150质量份,进一步优选为70~120质量份。

[0189] <增塑剂(Z)>

[0190] 上述粘接粘合剂组合物可以包含增塑剂(Z)。通过使上述粘接粘合剂组合物包含增塑剂(Z),从而涂布性和粘接粘合性变得良好。

[0191] 作为增塑剂(Z),可列举出液态橡胶成分(Za)、源自生物质的增塑剂(Zb)、合成增塑剂(Zc)、植物油(Zd)等。它们优选为不具有羧基的增塑剂。

[0192] 它们可以单独包含1种,也可以组合包含2种以上。

[0193] 本发明的一个方式中,上述粘接粘合剂组合物还包含选自液态橡胶成分(Za)、源

自生物质的增塑剂 (Zb) 和合成增塑剂 (Zc) 中的至少1种。

[0194] (液态橡胶成分 (Za))

[0195] 上述粘接粘合剂组合物中包含的液态橡胶成分 (Za) 是38°C下的熔融粘度(以下也称为“38°C熔融粘度”)为2,000Pa·s以下的合成橡胶。

[0196] 液态橡胶成分 (Za) 的38°C熔融粘度可使用布氏粘度计 (BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 制) 来进行测定。

[0197] 液态橡胶成分 (Za) 可以为未经氢化的液态橡胶,也可以为液态橡胶的氢化物。本说明书中,“液态橡胶成分 (Za)”包括氢化前的液态橡胶(以下有时称为未氢化液态橡胶 (Za0)) 和将未氢化液态橡胶 (Za0) 进行氢化而得到的液态橡胶(以下有时称为氢化液态橡胶 (Za1))。液态橡胶成分 (Za) 可以包含未氢化液态橡胶 (Za0) 和氢化液态橡胶 (Za1) 这两者。

[0198] 以下,针对液态橡胶成分 (Za) 进行说明,只要没有特别记载,这些说明对于未氢化液态橡胶 (Za0) 和氢化液态橡胶 (Za1) 均适用。

[0199] 作为液态橡胶成分 (Za),可列举出液态聚法呢烯橡胶、液态异戊二烯橡胶、液态丁二烯橡胶、液态苯乙烯丁烷二烯橡胶等液态二烯系橡胶。这些之中,从38°C下的熔融粘度与粘接粘合剂组合物的柔软性的平衡的观点出发,优选为液态聚法呢烯橡胶和液态丁烷二烯橡胶,更优选为液态聚法呢烯橡胶。

[0200] 上述液态二烯系橡胶可以含有除 β -法呢烯、异戊二烯和丁二烯之外的共轭二烯化合物单元、以及芳香族乙烯基化合物单元等其它单体单元。

[0201] 上述液态二烯系橡胶是包含相对于构成聚合物的全部单体单元为50质量%以上的量的、 β -法呢烯、异戊二烯和丁二烯单元中至少一者的聚合物。上述 β -法呢烯单元、异戊二烯单元和丁二烯单元的总含量相对于构成液态二烯系橡胶的全部单体单元优选为60质量%以上且100质量%以下,更优选为70质量%以上且100质量%以下。

[0202] 液态橡胶成分 (Za) 可通过利用公知方法、例如将选自 β -法呢烯、异戊二烯和丁二烯中的至少一种以及根据需要而追加的单体进行例如乳液聚合或溶液聚合等方法加以聚合来制备。其中,特别优选为溶液聚合。

[0203] 另外,通过利用与上述氢化嵌段共聚物 (X1) 的制造方法相同的方法,将使上述单体进行聚合而得到的物质(换言之,是未氢化液态橡胶 (Za0)) 进行氢化,从而能够得到氢化液态橡胶 (Za1)。

[0204] 上述粘接粘合剂组合物中,从与嵌段共聚物 (X) 的相容性、粘接粘合性和耐热性的观点出发,优选还包含液态橡胶成分 (Za),液态橡胶 (Za) 包含选自未氢化液态橡胶 (Za0) 和氢化液态橡胶 (Za1) 中的至少1种,所述未氢化液态橡胶成分 (Za0) 为未经加氢的液态橡胶,所述氢化液态橡胶 (Za1) 为经氢化的液态橡胶且氢化率为90摩尔%以下。

[0205] 液态橡胶成分 (Za) 优选实质上仅由未氢化液态橡胶 (Za0) 组成,或者实质上仅由氢化率为90摩尔%以下的氢化液态橡胶 (Za1) 组成,或者实质上仅由未氢化液态橡胶 (Za0) 和氢化率为90摩尔%以下的氢化液态橡胶 (Za1) 这两者组成,更优选实质上仅由未氢化液态橡胶 (Za0) 组成。

[0206] 此处,“实质上”是指:在单纯仅由上述未氢化液态橡胶 (Za0) 组成的方式和单纯仅由氢化液态橡胶 (Za1) 组成的方式的基础上,可以是包含在制作上述液态橡胶成分的过程

中不可避免地存在的、氢化率超过90摩尔%的氢化液态橡胶等成分的方式。

[0207] 上述粘接粘合剂组合物中,液态橡胶成分(Za)的含量相对于嵌段共聚物(X)100质量份优选为10质量份以上、更优选为15质量份以上、进一步优选为20质量份以上、更进一步优选为30质量份以上、更进一步优选为31质量份以上、更进一步优选为40质量份以上、更进一步优选为46质量份以上、更进一步优选为50质量份以上、特别优选为51质量份以上,另外,从抑制渗出的观点出发,优选为300质量份以下、更优选为270质量份以下、进一步优选为250质量份以下、更进一步优选为230质量份以下。换言之,液态橡胶成分(Za)的含量相对于嵌段共聚物(X)100质量份优选为10~300质量份。

[0208] 从分散性和耐热性的观点出发,液态橡胶成分(Za)的重均分子量优选为2,000~30,000、更优选为2,500~25,000、进一步优选为3,000~20,000、更进一步优选为3,500~17,000、特别优选为4,000~15,000。

[0209] 液态橡胶成分(Za)的重均分子量可通过例如调整共轭二烯化合物相对于聚合中使用的聚合引发剂的量而设为上述范围。

[0210] 从确保在嵌段共聚物(X)中的分散性和粘接粘合性的观点出发,液态橡胶成分(Za)的38°C熔融粘度优选为0.1~1,000Pa·s、更优选为0.2~500Pa·s、进一步优选为0.3~300Pa·s、更进一步优选为0.3~100Pa·s。

[0211] 液态橡胶成分(Za)的38°C熔融粘度可通过例如调整所使用的共轭二烯化合物的种类、其聚合物的氢化率或者调整所使用的液态橡胶成分(Za)的重均分子量而设为上述范围。

[0212] 从粘接粘合性的观点出发,未氢化液态橡胶(Za0)的重均分子量(Mw)优选为3,000~200,000,更优选为4,000~100,000,进一步优选为5,000~50,000,更进一步优选为8,000~15,000。

[0213] 未氢化液态橡胶(Za0)的分子量分布(Mw/Mn)优选为1~5,更优选为1~4,进一步优选为1~3,更进一步优选为1~2。若分子量分布在前述范围内,则未氢化液态橡胶(Za0)的粘度偏差小,容易处理。

[0214] 从粘接粘合性的观点出发,氢化液态橡胶(Za1)的重均分子量(Mw)优选为3,000~300,000,更优选为5,000~250,000,进一步优选为10,000~200,000,更进一步优选为15,000~150,000。

[0215] 氢化液态橡胶(Za1)的分子量分布(Mw/Mn)优选为1~5,更优选为1~4,进一步优选为1~3,更进一步优选为1~2。若分子量分布在前述范围内,则氢化液态橡胶(Za1)的粘度偏差小,容易处理。

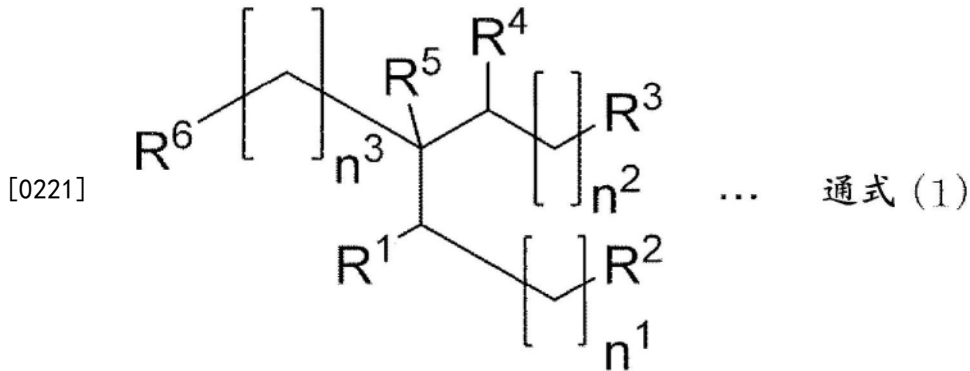
[0216] (源自生物质的增塑剂(Zb))

[0217] 上述粘接粘合剂组合物可以含有源自生物质的增塑剂(Zb)。

[0218] 从渗油的观点出发,源自生物质的增塑剂(Zb)优选为不具有羧基的源自生物质的增塑剂。

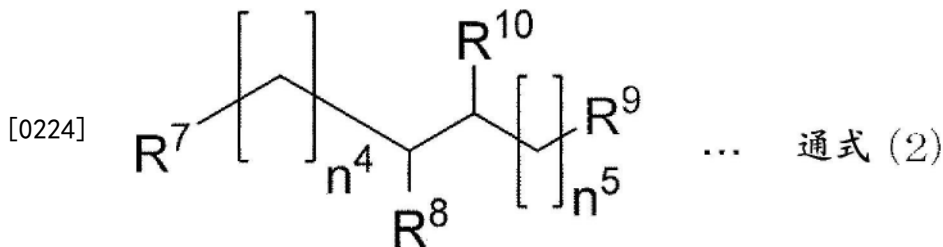
[0219] 作为具体的源自生物质的增塑剂(Zb),可适合地列举出下述通式(1)所示的化合物、下述通式(2)所示的化合物等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0220] [化2]



[0222] 其中,通式(1)中, $n^1 \sim n^3$ 各自独立地为1或3, $R^1 \sim R^6$ 各自独立地为氢原子或未取代的烃基, R^1 和 R^2 的合计碳原子数为14, R^3 和 R^4 的合计碳原子数为14, R^5 和 R^6 的合计碳原子数为14, $R^1 \sim R^6$ 可以具有支链结构。

[0223] [化3]

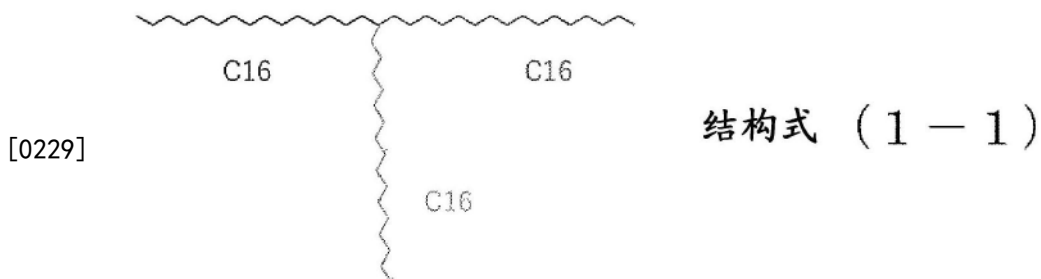


[0225] 其中,通式(2)中, n^4 和 n^5 各自独立地为1或3, $R^7 \sim R^{10}$ 各自独立地为氢原子或未取代的烃基, R^7 和 R^8 的合计碳原子数为14, R^9 和 R^{10} 的合计碳原子数为14, $R^7 \sim R^{10}$ 可以具有支链结构。

[0226] (通式(1)所示的化合物的具体例)

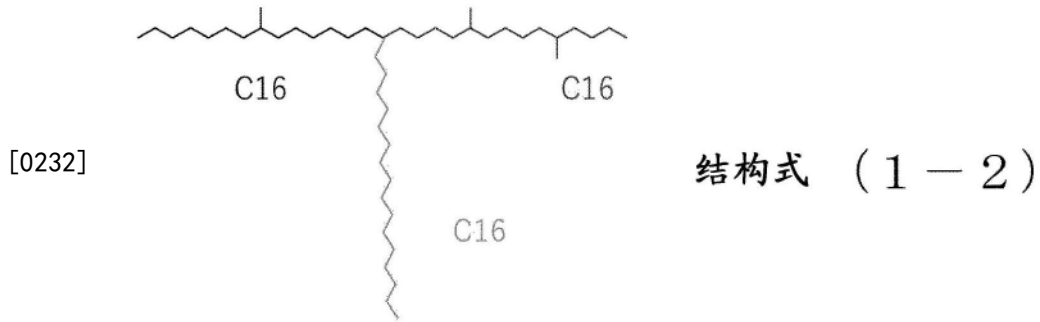
[0227] 作为通式(1)所示的化合物的具体例,可列举出例如下述结构式(1-1)~(1-8)所示的化合物。

[0228] [化4]



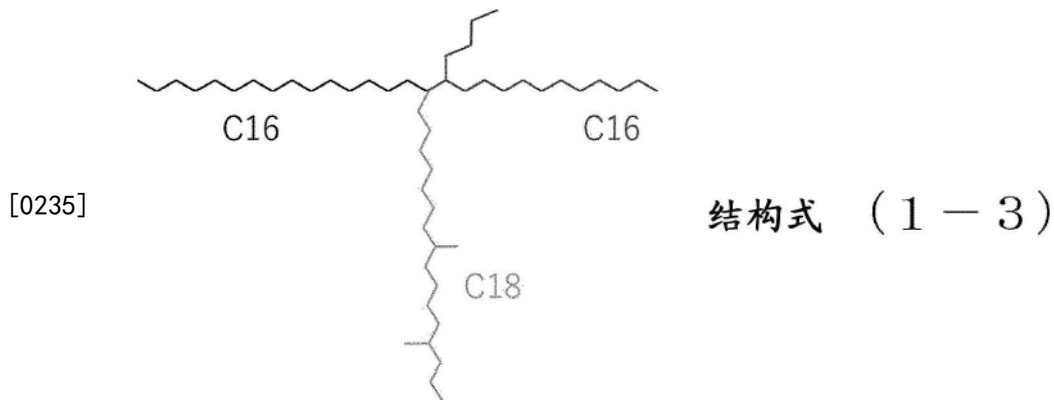
[0230] (结构式(1-1)所示的化合物是通式(1)中为 $R^1=H$ 、 $R^2=C_{14}H_{29}$ 、 $R^3=C_{14}H_{29}$ 、 $R^4=H$ 、 $R^5=H$ 、 $R^6=C_{14}H_{29}$ 、 $n^1=1$ 、 $n^2=1$ 、 $n^3=1$ 的化合物。)

[0231] [化5]



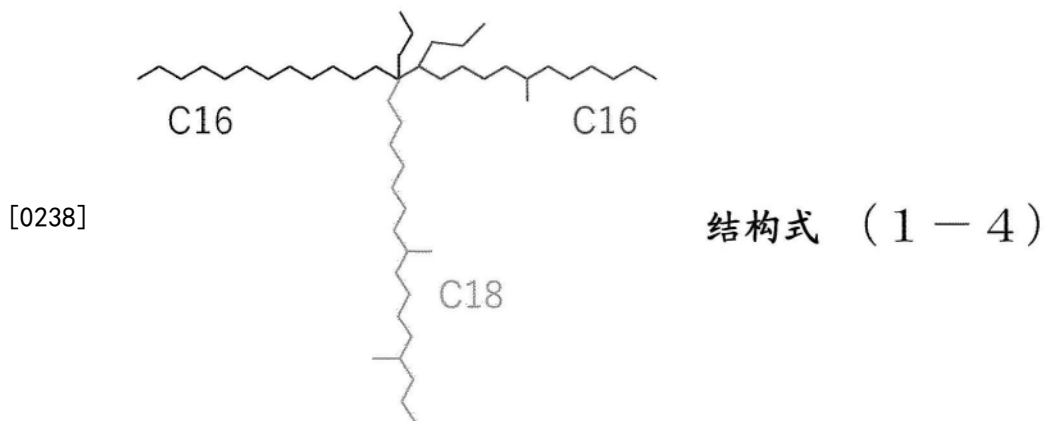
[0233] (结构式(1-2)所示的化合物是通式(1)中的 $R^1=H$ 、 $R^2=C_{14}H_{29}$ 、 $R^3=C_{14}H_{29}$ (支链)、 $R^4=H$ 、 $R^5=H$ 、 $R^6=C_{14}H_{29}$ (支链)、 $n^1=1$ 、 $n^2=1$ 、 $n^3=1$ 的化合物。)

[0234] [化6]



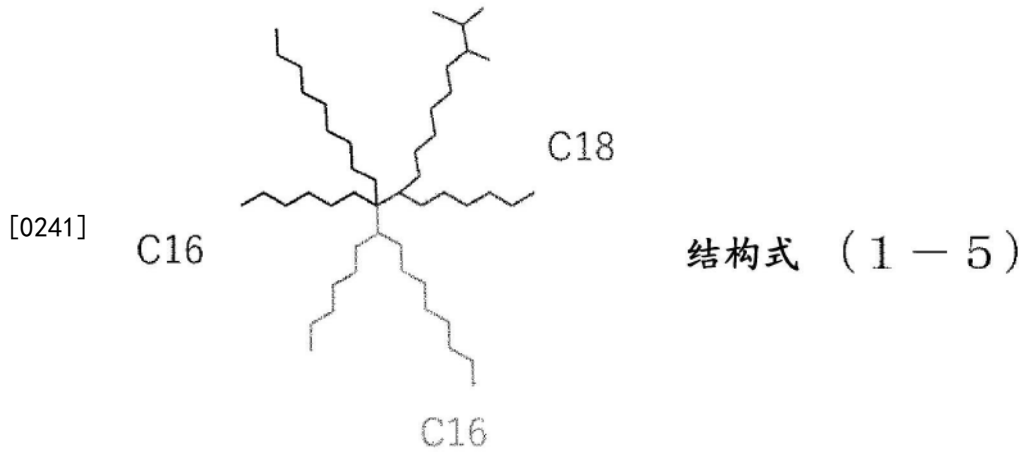
[0236] (结构式(1-3)所示的化合物是通式(1)中的 $R^1=H$ 、 $R^2=C_{14}H_{29}$ (支链)、 $R^3=C_{10}H_{21}$ 、 $R^4=C_4H_9$ 、 $R^5=H$ 、 $R^6=C_{14}H_{29}$ 、 $n^1=3$ 、 $n^2=1$ 、 $n^3=1$ 的化合物。)

[0237] [化7]



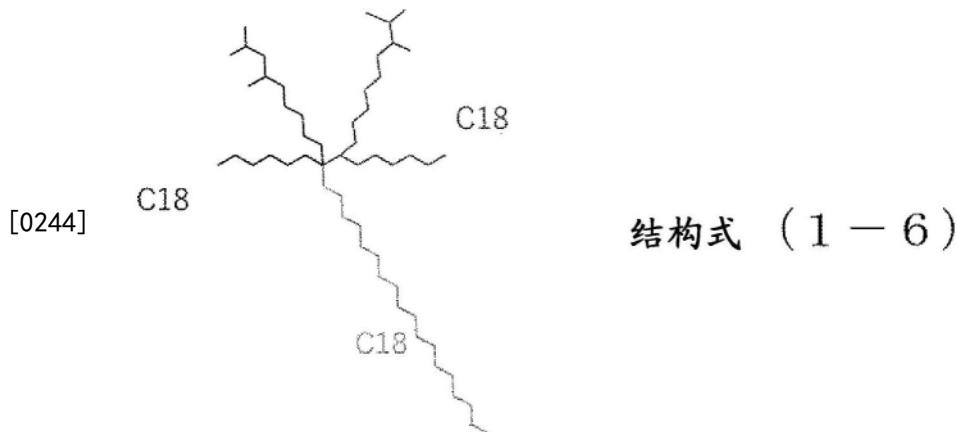
[0239] (结构式(1-4)所示的化合物是通式(1)中的 $R^1=H$ 、 $R^2=C_{14}H_{29}$ (支链)、 $R^3=C_{11}H_{23}$ (支链)、 $R^4=C_3H_7$ 、 $R^5=C_3H_7$ 、 $R^6=C_{11}H_{23}$ 、 $n^1=3$ 、 $n^2=1$ 、 $n^3=1$ 的化合物。)

[0240] [化8]



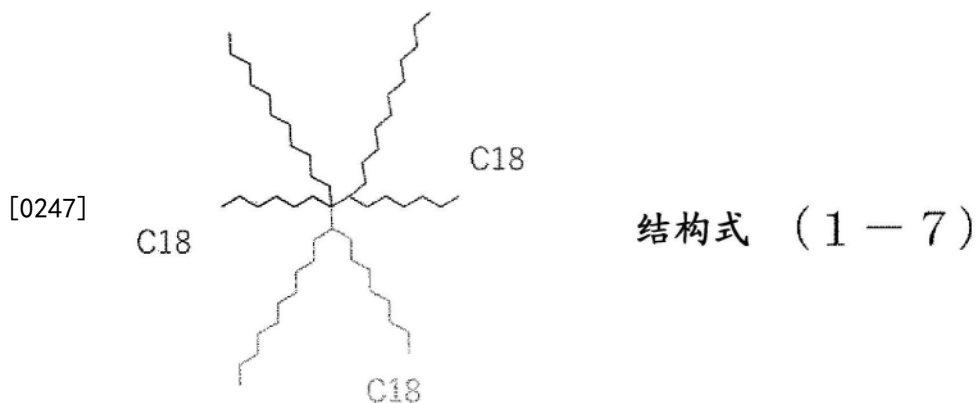
[0242] (结构式(1-5)所示的化合物是通式(1)中的 $R^1=C_6H_{13}$ 、 $R^2=C_8H_{17}$ 、 $R^3=C_3H_7$ 、 $R^4=C_{11}H_{23}$ (支链)、 $R^5=C_9H_{19}$ 、 $R^6=C_5H_{11}$ 、 $n^1=1$ 、 $n^2=3$ 、 $n^3=1$ 的化合物。)

[0243] [化9]



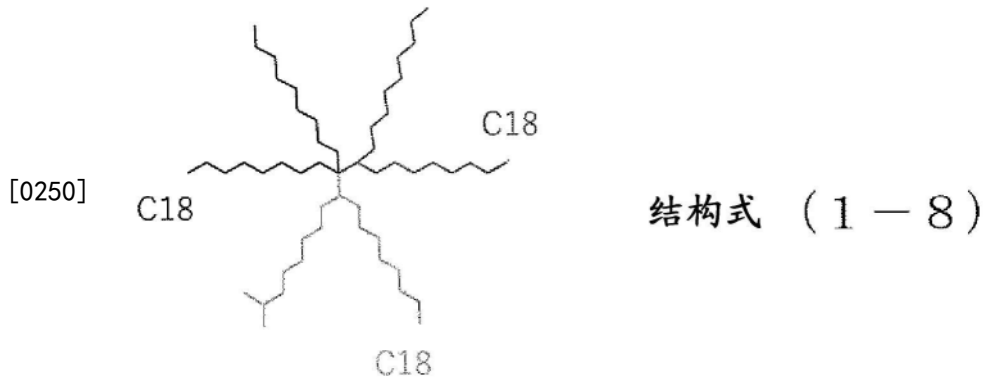
[0245] (结构式(1-6)所示的化合物是通式(1)中的 $R^1=H$ 、 $R^2=C_{14}H_{29}$ 、 $R^3=C_3H_7$ 、 $R^4=C_{11}H_{23}$ (支链)、 $R^5=C_{11}H_{23}$ (支链)、 $R^6=C_3H_7$ 、 $n^1=3$ 、 $n^2=3$ 、 $n^3=3$ 的化合物。)

[0246] [化10]



[0248] (结构式(1-7)所示的化合物是通式(1)中的 $R^1=C_{10}H_{21}$ 、 $R^2=C_4H_9$ 、 $R^3=C_3H_7$ 、 $R^4=C_{11}H_{23}$ 、 $R^5=C_{11}H_{23}$ 、 $R^6=C_3H_7$ 、 $n^1=3$ 、 $n^2=3$ 、 $n^3=3$ 的化合物。)

[0249] [化11]

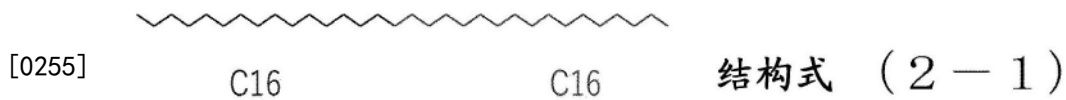


[0251] (结构式(1-8)所示的化合物是通式(1)中的 $R^1=C_9H_{19}$ (支链)、 $R^2=C_5H_{11}$ 、 $R^3=C_5H_{11}$ 、 $R^4=C_9H_{19}$ 、 $R^5=C_9H_{19}$ 、 $R^6=C_5H_{11}$ 、 $n^1=3$ 、 $n^2=3$ 、 $n^3=3$ 的化合物。)

[0252] (通式(2)所示的化合物的具体例)

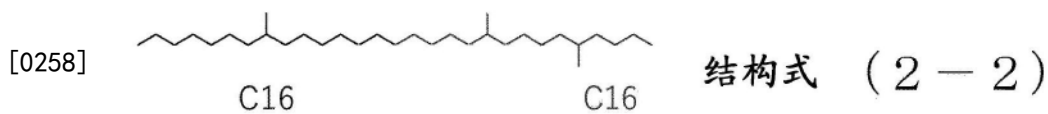
[0253] 作为通式(2)所示的化合物的具体例,可列举出例如下述结构式(2-1)~(2-8)所示的化合物。

[0254] [化12]



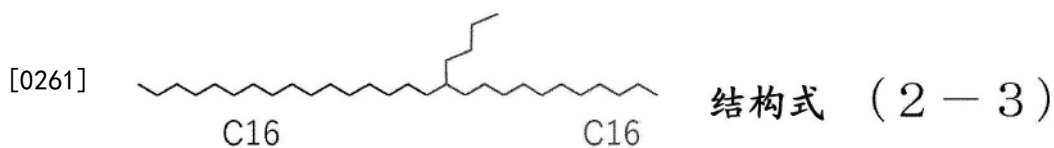
[0256] (结构式(2-1)所示的化合物是通式(2)中的 $R^7=C_{14}H_{29}$ 、 $R^8=H$ 、 $R^9=C_{14}H_{29}$ 、 $R^{10}=H$ 、 $n^4=1$ 、 $n^5=1$ 的化合物。)

[0257] [化13]



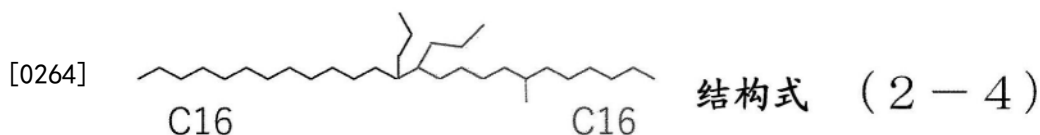
[0259] (结构式(2-2)所示的化合物是通式(2)中的 $R^7=C_{14}H_{29}$ (支链)、 $R^8=H$ 、 $R^9=C_{14}H_{29}$ (支链)、 $R^{10}=H$ 、 $n^4=1$ 、 $n^5=1$ 的化合物。)

[0260] [化14]



[0262] (结构式(2-3)所示的化合物是通式(2)中的 $R^7=C_{14}H_{29}$ 、 $R^8=H$ 、 $R^9=C_{10}H_{21}$ 、 $R^{10}=C_4H_9$ 、 $n^4=1$ 、 $n^5=1$ 的化合物。)

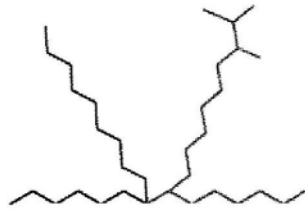
[0263] [化15]



[0265] (结构式(2-4)所示的化合物是通式(2)中的 $R^7=C_{11}H_{23}$ 、 $R^8=C_3H_7$ 、 $R^9=C_{11}H_{23}$ (支链)、 $R^{10}=C_3H_7$ 、 $n^4=1$ 、 $n^5=1$ 的化合物。)

[0266] [化16]

[0267]



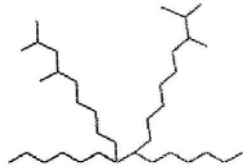
C18 结构式 (2-5)

C16

[0268] (结构式(2-5)所示的化合物是通式(2)中的 $R^7=C_5H_{11}$ 、 $R^8=C_9H_{19}$ 、 $R^9=C_3H_7$ 、 $R^{10}=C_{11}H_{23}$ (支链)、 $n^4=1$ 、 $n^5=3$ 的化合物。)

[0269] [化17]

[0270]



C18

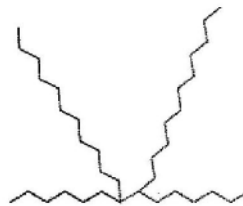
结构式 (2-6)

C18

[0271] (结构式(2-6)所示的化合物是通式(2)中的 $R^7=C_3H_7$ 、 $R^8=C_{11}H_{23}$ (支链)、 $R^9=C_3H_7$ 、 $R^{10}=C_{11}H_{23}$ (支链)、 $n^4=3$ 、 $n^5=3$ 的化合物。)

[0272] [化18]

[0273]



C18

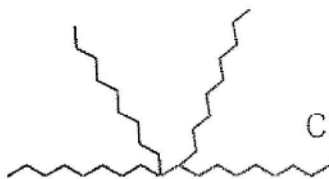
结构式 (2-7)

C18

[0274] (结构式(2-7)所示的化合物是通式(2)中的 $R^7=C_3H_7$ 、 $R^8=C_{11}H_{23}$ 、 $R^9=C_3H_7$ 、 $R^{10}=C_{11}H_{23}$ 、 $n^4=3$ 、 $n^5=3$ 的化合物。)

[0275] [化19]

[0276]



C18

结构式 (2-8)

C18

[0277] (结构式(2-8)所示的化合物是通式(2)中的 $R^7=C_5H_{11}$ 、 $R^8=C_9H_{19}$ 、 $R^9=C_5H_{11}$ 、 $R^{10}=C_9H_{19}$ 、 $n^4=3$ 、 $n^5=3$ 的化合物。)

[0278] 作为源自生物物质的增塑剂(Zb)的制品,可列举出例如制品名:VIVA-B-FIX10227、H&R公司制(具有上述通式(1)所示结构的混合物、生物基含量(ASTM D6866-21):100质量%)。

[0279] 从容易确保适度的粘接粘合性和涂布性的观点出发,上述粘接粘合剂组合物中的源自生物物质的增塑剂(Zb)的含量优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为8质量%以上,且优选为40质量%以下、更优选为35质量%以下、进一步优选为30质量%

以下。换言之,粘接粘合剂组合物中的源自生物质的增塑剂(Zb)的含量优选为3~40质量%。

[0280] 将源自生物质的增塑剂(Zb)和其它增塑剂的合计设为100质量份时,源自生物质的增塑剂(Zb)的含量优选为40质量份以上,更优选为60质量份以上,进一步优选为80质量份以上,更进一步优选为90质量份以上,特别优选为95质量份以上,最优选为100质量份。

[0281] 作为源自生物质的增塑剂(Zb)的生物基含量,没有特别限定,从进一步降低环境负担的观点出发,优选为70质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为85质量%以上、更进一步优选为90质量%以上、更进一步优选为95质量%以上、最优选为100质量%。

[0282] 作为源自生物质的增塑剂(Zb)在40°C下的运动粘度,没有特别限定,优选为100cSt以下、更优选为80cSt以下、进一步优选为60cSt以下。

[0283] 作为源自生物质的增塑剂(Zb)的熔点,没有特别限定,优选为-70°C以上、更优选为-60°C以上、进一步优选为-50°C以上,且优选为20°C以下、更优选为10°C以下、进一步优选为0°C以下。

[0284] (合成增塑剂(Zc))

[0285] 作为合成增塑剂(Zc),可列举出例如链烷烃系、环烷烃系和芳香族系等工艺油、矿物油、白油等油系软化剂;邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯等邻苯二甲酸衍生物;乙烯与 α -烯烃的液态共聚低聚物;液体石蜡;聚丁烯;低分子量聚异丁烯;液态聚丁二烯、液态聚异戊二烯、液态聚异戊二烯/丁二烯共聚物、液态苯乙烯/丁二烯共聚物、液态苯乙烯/异戊二烯共聚物等液态聚二烯;以及它们的氢化物或改性物等。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0286] 这些之中,从与嵌段共聚物(X)的相容性的观点出发,优选为链烷烃系和环烷烃系工艺油、乙烯与 α -烯烃的液态共聚低聚物、液体石蜡、低分子量聚异丁烯,进一步优选为链烷烃系和环烷烃系工艺油。

[0287] 从容易确保适度的粘接粘合性和涂布性的观点出发,上述粘接粘合剂组合物中的合成增塑剂(Zc)的含量优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为8质量%以上,且优选为40质量%以下、更优选为35质量%以下、进一步优选为30质量%以下。换言之,粘接粘合剂组合物中的合成增塑剂(Zc)的含量优选为3~40质量%。

[0288] (植物油(Zd))

[0289] 作为植物油(Zd),可列举出例如蓖麻油、棉籽油、亚麻仁油、红花油、菜籽油、大豆油、椰子油、木蜡、松油、玉米油、花生油、橄榄油、棕榈油、棕榈油精、棕榈硬脂等源自植物的油脂;以及它们的酯交换油、氢化油或分馏油等油脂类。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0290] 这些之中,从与嵌段共聚物(X)的相容性的观点出发,优选为粗棕榈油、精制棕榈油、粗棕榈硬脂、精制棕榈硬脂、粗棕榈油精、精制棕榈油精和它们的氢化物,进一步优选为精制棕榈硬脂的氢化物。

[0291] 植物油(Zd)的生物基含量优选为10质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为50质量%以上、更进一步优选为70质量%以上、更进一步优选为80质量%以上。

[0292] 从容易确保适度的粘接粘合性和涂布性的观点出发,上述粘接粘合剂组合物中的植物油(Zd)的含量优选为3质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为8质量%以

上,且优选为40质量%以下、更优选为35质量%以下、进一步优选为30质量%以下。换言之,粘接粘合剂组合物中的植物油(Zd)的含量优选为3~40质量%。

[0293] <其它成分>

[0294] 上述粘接粘合剂组合物可以包含除嵌段共聚物(X)、增粘剂(Y)和增塑剂(Z)之外的成分。

[0295] 作为这种成分,可列举出抗氧化剂、交联剂、光自由基聚合引发剂、防热老化剂、光稳定剂、抗静电剂、脱模剂、阻燃剂、发泡剂、颜料、染料、增白剂等。另外,上述粘接粘合剂组合物可以包含在后述“粘接粘合剂组合物的制造方法”一栏中说明那样的溶剂。以下,针对代表性的其它成分进行说明。

[0296] (抗氧化剂)

[0297] 作为上述抗氧化剂,可列举出受阻酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、羟胺系抗氧化剂、受阻酚/磷混合系抗氧化剂和氧吸收剂等。

[0298] 作为受阻酚系抗氧化剂,可列举出IRGANOX1010(BASF公司制)、ADEKASTAB A0-60(ADEKA公司制)、SumilizerBP-101(住友化学公司制)(季戊四醇-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯])、IRGANOX1035(BASF公司制)(2,2-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸乙酯])、IRGANOX1076(BASF公司制)(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸十八烷基酯)、IRGANOX1098(BASF公司制)(N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺))、IRGANOX1135(BASF公司制)(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸异辛酯)、IRGANOX1330(BASF公司制)(1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯)、IRGANOX1726(BASF公司制)(4,6-双(十二烷基硫代甲基)-0-甲酚)、IRGANOX1425(BASF公司制)(双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸乙基)钙(50%)、聚乙烯蜡(50%))、IRGANOX1520(BASF公司制)(2,4-双[(辛基硫代)甲基]-0-甲酚)、IRGANOX245(BASF公司制)(三乙二醇-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苄基)丙酸酯])、IRGANOX259(BASF公司制)(1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯])、IRGANOX3114(BASF公司制)(三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-异氰脲酸酯)、IRGANOX5057(BASF公司制)(辛基化二苄基胺)、IRGANOX565(BASF公司制)(2,4-双(正辛基硫代)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苄基)-1,3,5-三嗪)、CYANOX CY1790(SUN CHEMICAL公司制)(1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸)、ADEKASTAB A0-40(ADEKA公司制)、SumilizerBBM(住友化学公司制)(4,4'-丁叉基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚))、ADEKASTAB A0-50(ADEKA公司制)、Sumilizer BP-76(住友化学公司制)(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸硬脂酯)、ADEKASTAB A0-80(ADEKA公司制)、SumilizerGA-80(住友化学公司制)(3,9-双[1,1-二甲基-2-[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酰氧基]乙基]2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]-十一烷)。

[0299] 作为磷系抗氧化剂,可列举出IRGAFOS12(BASF公司制、分子量为1462.9)(6,6',6''-[次氨基三(乙烯氧基)]三(2,4,8,10-四叔丁基苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烷))、IRGAFOS38(BASF公司制、分子量为514)(亚磷酸乙基双(2,4-二叔丁基-6-甲基苄基))、IRGAFOS168(BASF公司制、分子量为646)、ADEKASTAB 2112(ADEKA公司制)、Sumilizer P-16(住友化学公司制)(三(2,4-二叔丁基苄基)亚磷酸酯)、ADEKASTAB PEP-8(ADEKA公司制)(季戊四醇二亚磷酸二硬脂酯)、ADEKASTAB PEP-36(ADEKA公司制)(环新戊烷四基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苄基)亚磷酸酯)等。

[0300] 作为羟胺系抗氧化剂,可列举出IRGASTAB FS 042 (BASF公司制) (N,N-双十八烷基羟胺)。

[0301] 作为受阻酚/磷混合系抗氧化剂,可列举出IRGANOXB 225 (BASF公司制) (IRGAFOS168:IRGANOX1010=1:1)、IRGANOX215 (BASF公司制) (IRGAFOS168:IRGANOX1010=2:1)、IRGANOX220 (BASF公司制) (IRGAFOS168:IRGANOX1010=3:1)、IRGANOX921 (BASF公司制) (IRGAFOS168:IRGANOX1076=2:1)。

[0302] 作为氧吸收剂,可列举出例如铁粉末氧吸收剂。通常,铁粉末氧吸收剂中,组合使用相对于表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上的铁粉100重量份为0.1~50重量份的卤代金属、例如氯化钠、溴化钠、氯化钙、氯化镁等碱金属或碱土金属的氯、溴、碘等卤化物。其可以制成两者的混合物或者利用卤代金属来覆盖铁粉表面。需要说明的是,本发明中使用的氧吸收剂可以还组合进一步向沸石等多孔性颗粒中浸渗水分而得到的物质来进一步促进前述氧对铁造成的氧化。

[0303] 抗氧化剂的含量没有特别限定,相对于嵌段共聚物(X)、增粘树脂(Y)和增塑剂(Z)的合计100质量份,优选为0.01~10质量份、更优选为0.05~7质量份、进一步优选为0.1~5质量份。

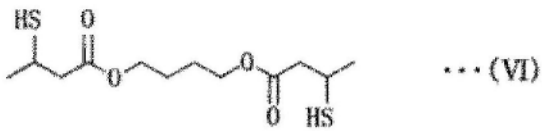
[0304] (交联剂)

[0305] 在上述粘接粘合剂组合物包含交联剂的情况下,通过利用上述交联剂至少将嵌段共聚物(X)进行交联,从而能够进一步提高粘接粘合剂组合物的耐热性。另外,如果上述粘接粘合剂组合物包含交联剂和光自由基聚合引发剂,则能够通过UV光等光的照射来降低粘接粘合剂组合物的粘接粘性,可优选地用于像半导体晶圆的临时固定用切割胶带那样要求具有在不需临时固定被粘物时能够从该被粘物上剥离的特性的用途、粘接粘合制品。

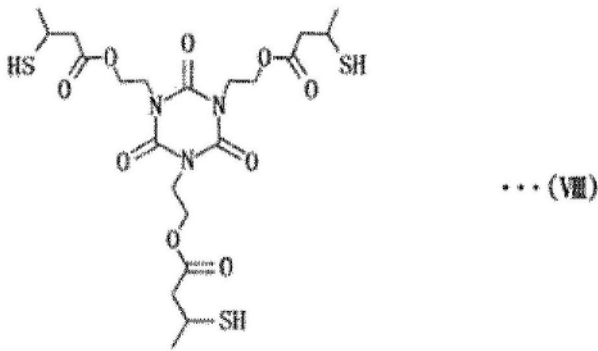
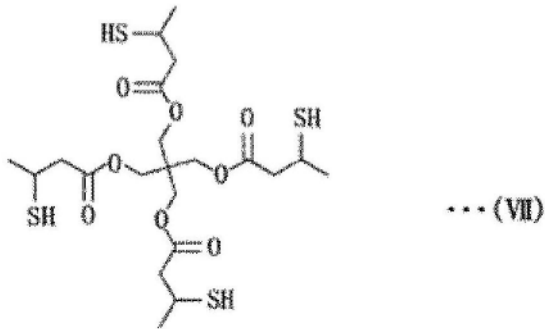
[0306] 作为交联剂,优选为源自巯基羧酸的聚硫醇,更优选为源自3-巯基丙酸的聚硫醇。该聚硫醇(B)优选在分子中具有多个巯基酰氧基,更优选具有2~6个。此处,作为巯基酰氧基,具体而言,可列举出3-巯基丙酰氧基[HS-(CH₂)₂-COO-]、3-巯基丁氧基[HS-CH(CH₃)-CH₂-COO-]等,优选为3-巯基丙酰氧基。例如,在配混有光自由基聚合引发剂等的情况下,该源自巯基羧酸的聚硫醇(B)因源自该光自由基聚合引发剂的自由基而产生含硫自由基,该含硫自由基加成于烯丙基醚基和/或乙烯基醚的不饱和键而促进固化(交联)反应。

[0307] 作为上述聚硫醇(B),具体而言,优选为下述化学式(I)所示的四乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、下述化学式(II)所示的三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、下述化学式(III)所示的三[(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯、下述化学式(IV)所示的季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、下述化学式(V)所示的季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、下述化学式(VI)所示的1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、下述化学式(VII)所示的季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)和下述化学式(VIII)所示的1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、下述式(IX)所示的1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、下述式(X)所示的季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、下述式(XI)所示的1,3,5-三(2-(3-巯基丁酰氧基)乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、下述式(XII)所示的三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、下述式(XIII)所示的1,4-丁二醇双(3-巯基丙酸酯)、下述式(XIV)所示的三(巯基乙酸)三羟甲基丙烷。需要说明的是,这些聚硫醇(B)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0308] [化20]

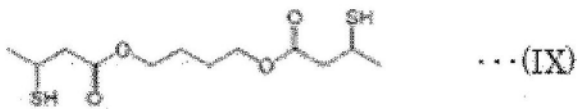


[0311]

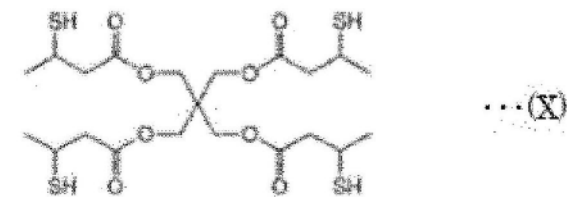


[0312]

[化22]

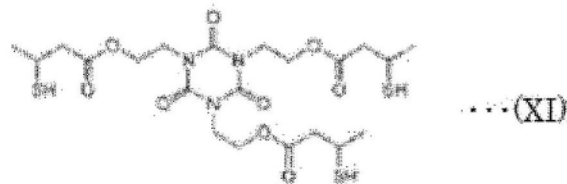


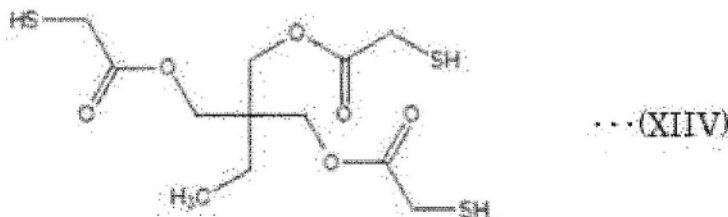
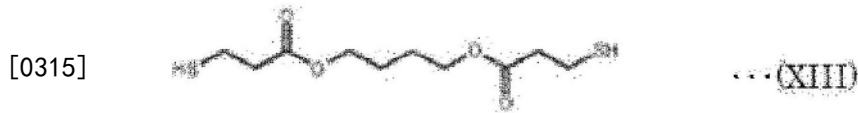
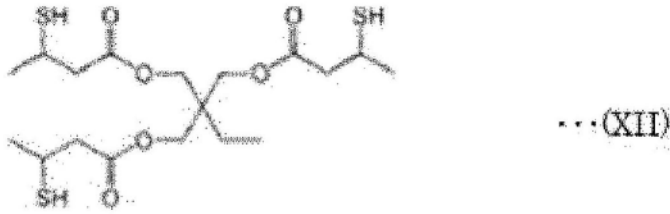
[0313]



[0314]

[化23]





[0316] 上述粘接粘合剂组合物中,作为交联剂,可以包含具有自由基聚合性碳-碳双键的单体。具有自由基聚合性碳-碳双键的单体是指:通过利用前述光自由基聚合引发剂,并施加活性能量射线、热,从而能够产生自由基并进行聚合的单体。

[0317] 作为具有自由基聚合性碳-碳双键的单体,可列举出例如苯乙烯、丙烯酸酯、丙烯酰胺、丙烯腈、乙酸乙烯酯、氯乙烯等单取代乙烯基化合物; α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺等1,1-二取代乙烯基化合物;茛烯、N-取代马来酰亚胺等环状烯烃;丁二烯、异戊二烯等共轭二烯化合物等。其中,优选为(甲基)丙烯酸酯,可以使用单官能(甲基)丙烯酸酯、二官能(甲基)丙烯酸酯、三官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯等。以下,有时将属于具有自由基聚合性碳-碳双键的单体的丙烯酸酯称为丙烯酸类交联剂。

[0318] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯等单(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等脂环式单(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯等含有二环戊烯基的单(甲基)丙烯酸酯;丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯等单(甲基)丙烯酸芳酯;(甲基)丙烯酸苯氧基羟基丙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等含有苯氧基的单(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯等单(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸丁氧基羟基丙酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯等含有氨基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯;甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯等烷氧基二亚烷基

二醇单(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸四氟丙酯、(甲基)丙烯酸十七氟癸酯等含有氟基的(甲基)丙烯酸酯;壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、吗啉(甲基)丙烯酸酯等。

[0319] 作为二官能(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯(别名“1,6-双(丙烯酰氧基)己烷”)、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯等亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯;羟基新戊酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等具有包含酯基的二醇骨架的二(甲基)丙烯酸酯;二(甲基)丙烯酸二环戊酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯等脂环式二(甲基)丙烯酸酯;二(甲基)丙烯酸羟基丙酯、二乙二醇双((甲基)丙烯酸羟基丙酯)、丙氧基化双酚A双(羟基氟吡啶(甲基)丙烯酸酯)等。

[0320] 作为三官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯,可列举出例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、羟丙基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等三羟甲基丙烷型多元(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、单羟基季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等季戊四醇型多元(甲基)丙烯酸酯;三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等异氰脲酸酯型多元(甲基)丙烯酸酯等。

[0321] 交联剂的含量没有特别限定,相对于嵌段共聚物(X)、增粘树脂(Y)和增塑剂(Z)的合计100质量份,优选为0.01~10质量份、更优选为0.05~7质量份、进一步优选为0.1~5质量份。

[0322] (光自由基聚合引发剂)

[0323] 作为光自由基聚合引发剂,可以使用分子内裂解型光自由基聚合引发剂和/或夺氢型光自由基聚合引发剂。

[0324] 作为分子内裂解型光自由基聚合引发剂,可列举出苯偶姻衍生物类、苄基缩酮类[例如富士胶片和光纯药公司制、商品名:Irgacure 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮)]、 α -羟基苯乙酮类[例如富士胶片和光纯药公司制、商品名:Darocur 1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮)、Irgacure 184(1-羟基环己基苯基酮)、Irgacure 127(2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基-1-酮)、Irgacure 2959(1-[4-(2-羟基乙氧基)-苄基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)]、 α -氨基苯乙酮类[例如富士胶片和光纯药公司制、商品名:Irgacure 907(2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮)、Irgacure 369(2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1)]、 α -氨基苯乙酮类与噻吨酮类(例如异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮)的组合使用、酰基氧化膦类[例如富士胶片和光纯药公司制、商品名:Irgacure 819(双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦)]等。

[0325] 作为夺氢型光自由基聚合引发剂,可列举出二苯甲酮类与胺的组合使用、噻吨酮与胺的组合使用等。另外,可以组合使用分子内裂解型和夺氢型。其中,优选为经低聚物化的 α -羟基苯乙酮和经丙烯酸酯化的二苯甲酮类。更具体而言,可列举出低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮][例如Lamberti S.p.A制、商品名:ESACUREKIP150等]、丙烯酸酯化二苯甲酮[例如DAICEL UCB公司制、商品名:Ebecryl P136等]、酰亚胺丙烯酸酯等。

[0326] 除它们之外,也可以使用1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮与二苯甲酮的混合物、2,2-二甲氧基-1,2-二

苯基乙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基苯基乙氧基氧化膦、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮-1,2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[(4-甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、苯甲酰基甲基醚、苯甲酰基乙基醚、苯甲酰基丁基醚、苯甲酰基异丙基醚、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2-羟基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇低聚物、2-羟基-2-甲基-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙醇低聚物与2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的混合物、异丙基噻吨酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯和[4-(甲基苯基硫代)苯基]苯基甲烷等。

[0327] 上述粘接粘合剂组合物中含有的光自由基聚合引发剂的量相对于该粘接粘合剂组合物中包含的嵌段共聚物(X)、增粘树脂(Y)和增塑剂(Z)的合计100质量份优选为0.1~10质量份、更优选为0.5~3质量份。另外,也可以与上述光自由基聚合引发剂一并组合使用公知的光敏剂。

[0328] <粘接粘合剂组合物的物性>

[0329] (生物基含量)

[0330] 从削减石油来源原料和制造容易性的观点出发,按照ASTM D6866-21而测得的上述粘接粘合剂组合物的生物基含量优选为10~100质量%、更优选为10~90质量%、进一步优选为13~85质量%、更进一步优选为15~80质量%、更进一步优选为17~78质量%、更进一步优选为19~76质量%、更进一步优选为25~74质量%、更进一步优选为30~72质量%、更进一步优选为35~70质量%、特别优选为38~70质量%。

[0331] 上述生物基含量具体通过实施例中记载的方法来测定。

[0332] (雾度)

[0333] 根据上述粘接粘合剂组合物,能够降低与相容性相关的指标、即雾度,例如,也可以设为35%以下、10%以下或5%以下。

[0334] 上述雾度按照JIS K 7136:2000进行测定,具体通过实施例中记载的方法来测定。

[0335] (180°剥离强度)

[0336] 从确保高粘接粘合性的观点出发,上述粘接粘合剂组合物的按照JIS Z 0237:2009在温度为23°C、剥离速度为200mm/分钟的条件测得的180°剥离强度优选为10.0N/25mm以上、更优选为15.0N/25mm以上、进一步优选为20.0N/25mm以上。

[0337] 在要求较低的粘接粘合性的用途的情况下,从确保必要最小限的粘接粘合性且容易防止残胶产生等观点出发,优选为2.0~9.5N/25mm、更优选为3.0~9.0N/25mm、进一步优选为3.5~8.5N/25mm、更进一步优选为4.0~8.0N/25mm。

[0338] 上述180°剥离强度具体通过实施例中记载的方法来测定。

[0339] (SAFT)

[0340] 从确保充分耐热性的观点出发,上述粘接粘合剂组合物的按照ASTM D3654M:2019并根据在粘合面积为25mm×25mm、砝码为500g、温度范围为40~205°C、升温速度为0.5°C/min的条件下的砝码下落时间而算出的剪切破坏温度(SAFT)优选为95°C以上、更优选为100°C以上、进一步优选为110°C以上。在要求更高耐热性的情况下,优选为130°C以上、更优选为150°C以上、进一步优选为180°C以上、更进一步优选为200°C以上、更进一步优选为205°C以上、特别优选超过205°C。

[0341] 上述SAFT具体通过实施例中记载的方法来测定。

[0342] (在180°C下测得的熔融粘度)

[0343] 从作为热熔粘接粘合剂组合物的加工性和涂布容易性的观点出发,上述粘接粘合剂组合物在180°C下测得的熔融粘度优选为16,000mPa·s以下、更优选为15,000mPa·s以下、进一步优选为14,500mPa·s以下、更进一步优选为14,000Pa·s以下。另外,从作为热熔粘接粘合剂组合物的处理容易性的观点出发,优选为1,000mPa·s以上、更优选为1,500mPa·s以上、进一步优选为1,800mPa·s以上、更进一步优选为2,000mPa·s以上。换言之,上述粘接粘合剂组合物在180°C下测得的熔融粘度优选为1,000~16,000mPa·s。

[0344] 需要说明的是,粘接粘合剂组合物的上述熔融粘度是指使用布氏型粘度计(B型粘度计)在180°C下测得的粘度。

[0345] [粘接粘合剂组合物的制造方法]

[0346] 本发明的实施方式所述的粘接粘合剂组合物的制造方法具有(I)将嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y)溶解于溶剂后,蒸馏去除前述溶剂的工序,

[0347] 或者具有(II)将嵌段共聚物(X)与增粘剂(Y)进行熔融混炼的工序。

[0348] 上述(I)的制造方法(以下也称为“制造方法(I)”)优选具有:

[0349] 将包含嵌段共聚物(X)和第一溶剂的溶液(X')与包含增粘剂(Y)和第二溶剂的溶液(Y')混合,制备混合液的工序(工序1-1);以及

[0350] 将上述混合液中包含的前述第一溶剂和第二溶剂去除,得到树脂成分的工序(工序1-2)。

[0351] 作为上述第一溶剂和第二溶剂,可列举出例如环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷等。上述第一溶剂和第二溶剂可以相同也可以不同。

[0352] 制造方法(I)通过使用溶剂,从而可使用的增粘剂(Y)的粘度限制变小。因此,能够提高粘接粘合剂组合物的设计自由度。另外,容易使用高粘度的增粘剂(Y),容易提高粘接粘合剂组合物的粘合保持性等物性。

[0353] 制造方法(I)中,可以将嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y)同时添加至共通的溶剂中,也可以在将嵌段共聚物(X)添加至溶剂后,将增粘剂(Y)添加至前述溶剂中,还可以在将增粘剂(Y)添加至溶剂后,将嵌段共聚物(X)添加至前述溶剂中。

[0354] 另外,可以预先将嵌段共聚物(X)与增粘剂(Y)进行熔融混炼而制作混合物,使其溶解于溶剂。

[0355] 在使用上述增塑剂(Z)的情况下,优选使嵌段共聚物(X)、增粘剂(Y)和增塑剂(Z)溶解于溶剂。作为其它方法,也可以采用下述方法:先将嵌段共聚物(X)、增粘剂(Y)和增塑剂(Z)中的任意两种成分混合,将其混合物溶解于溶剂后,向所得溶液中溶解剩余的一种成分的方法;将上述混合物溶解于第一溶剂,将剩余的一种成分溶解于第一溶剂或者与第一溶剂不同的第二溶剂,将它们的溶液进行混合的方法。

[0356] 另外,可以预先将嵌段共聚物(X)与增塑剂(Z)进行熔融混炼而制作混合物,向其中添加增粘剂(Y),使其溶解于溶剂。

[0357] 另外,在上述任意方法中,可以在适当时机添加其它添加剂。

[0358] 在使上述各成分溶解于溶剂时,关于将成为溶解对象的成分和溶剂之中的哪一者添加至另一者没有特别限定,可以将上述成分添加至上述溶剂中,也可以将上述溶剂添加至上述成分中。

[0359] 上述工序1-2中,作为从混合液中取出聚合物的方法,可列举出:将树脂成分进行凝固(气提)的方法;使聚合物溶液呈现高温、高压,在常压下进行喷雾并取出树脂成分的喷雾干燥法等。

[0360] 上述(II)的制造方法(以下也称为“制造方法(II)”)具有将嵌段共聚物(X)与增粘剂(Y)进行熔融混炼的工序(工序2-1)。

[0361] 制造方法(II)具有不需要溶剂、容易利用相同的生产设备以小批量制造多种粘接粘合剂组合物的优点。

[0362] 上述熔融混炼工序(工序2-1)中,从容易提高增粘剂(Y)的分散性的观点出发,粘接粘合剂组合物的制造方法优选的是:在将嵌段共聚物(X)进行熔融后,添加增粘剂(Y)并进行熔融混炼。

[0363] 上述工序2-1中,从容易提高生产率的观点出发,优选的是:使用双螺杆挤出机,从上述双螺杆挤出机的挤出路径的中途对经熔融的嵌段共聚物(X)添加增粘剂(Y),进行熔融混炼。

[0364] 在使用上述增塑剂(Z)的情况下,可以预先向选自嵌段共聚物(X)和增粘剂(Y)中的至少一者混合增塑剂(Z),向其混合物中添加另一种成分或其它添加剂。

[0365] 在该情况下,通过预先制作使嵌段共聚物(X)以较高浓度含有液态橡胶成分(Za)等增塑剂(Z)的混合物,向该混合物中添加增粘剂(Y)并进行熔融混炼,从而能够制备将增塑剂(Z)稀释至规定浓度的粘接粘合剂组合物。

[0366] [粘接粘合剂组合物的使用方法]

[0367] 本实施方式所述的粘接粘合剂组合物可通过以下那样的各种方法来使用。

[0368] • 使用方法(i):将上述粘接粘合剂组合物直接用作粘接粘合剂,将两个被粘物借助粘接粘合剂组合物的层(粘接粘合剂层)进行粘接粘合。

[0369] 在该情况下,可以对两个被粘物中的至少一者配置上述粘接粘合剂组合物后,隔着粘接粘合剂层将两个被粘物相对按压,也可以空出微小的空间来配置两个被粘物,并向该空间内填充粘接粘合剂组合物。上述粘接粘合剂层可以直接涂布形成于被粘物,也可以将涂布形成在临时支承体上而制作的粘接粘合剂层转印至被粘物上。需要说明的是,在形成粘接粘合剂层或者向空间内填充粘接粘合剂组合物的情况下,优选预先使粘接粘合剂组合物溶解于溶剂来提高流动性。

[0370] • 使用方法(ii):进行加热而使粘度降低后再行使用。

[0371] 在粘接粘合剂组合物的熔融粘度高的情况、需要进行涂布而不使用溶剂的情况下,优选在将粘接粘合剂组合物加热而使其软化至规定粘度后再行使用。

[0372] 本使用方法中,可以将上述粘接粘合剂组合物在加热软化的状态下配置于两个被粘物中的至少一者,或者,将上述粘接粘合剂组合物配置于两个被粘物中的至少一者后,进行加热而使其软化,隔着已软化的粘接粘合剂组合物将两个被粘物相对按压。或者,也可以空出微小的空间来配制两个被粘物,向该空间内填充经加热熔融的粘接粘合剂组合物。

[0373] • 使用方法(iii):通过照射UV光而使其交联,从而提高耐热性来使用。

[0374] 在该情况下,优选的是:按照上述使用方法(i)或(ii)中说明的步骤来形成粘接粘合剂层后,在将被粘物彼此贴合之前,通过UV光照射来进行交联。在被粘物中的至少一者具有UV光透过性的情况下,也可以在借助粘接粘合剂层将一个被粘物粘贴于另一者后,或者,

在向两个被粘物之间填充粘接粘合剂组合物后,隔着该具有UV光透光性的被粘物进行UV光照射,进行粘接粘合剂组合物的交联。

[0375] 需要说明的是,本使用方法中,优选在粘接粘合剂层的粘接粘合性不会过度降低的范围内进行UV光照射。

[0376] • 使用用法(iv):在将被粘物进行粘接粘合后,在必要时,照射UV光来剥离被粘物。

[0377] 通过在利用按照上述使用方法(i)~(iii)中的任意步骤而形成的粘接粘合剂层将两个被粘物进行粘接粘合的状态下,对粘接粘合剂层照射UV光,从而进行交联而使粘接粘合剂层的粘接粘合性降低。由此,能够从被粘物上容易地剥离粘接粘合剂层。

[0378] 在上述粘接粘合剂组合物包含交联剂的情况下,从避免由氧阻碍导致的表面固化阻碍的观点出发,例如优选的是:在利用聚丙烯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、特氟隆(注册商标)膜等阻氧用膜覆盖粘接粘合剂组合物而使其表面不接触氧气的基础上,隔着该阻氧用膜来进行UV光的照射,或者,在利用氮气、二氧化碳之类的非活性气体对氧气进行置换的气氛中,进行UV光照射。

[0379] 实施例

[0380] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明完全不限于这些实施例。需要说明的是, β -法呢烯(纯度为97.6质量%、Amyris incorporated公司制)通过利用 3\AA 的分子筛进行精制,并在氮气气氛下进行蒸馏,从而去除姜烯、没药烯、环氧法呢烯、法呢醇异构体、E,E-法呢醇、鲨烯、麦角甾醇和法呢烯的多种二聚物等烃系杂质,并用于以下的聚合。

[0381] 以下的实施例和比较例中使用的材料如下所示。

[0382] <嵌段共聚物>

[0383] • 后述制造例1的未氢化嵌段共聚物(X-1)

[0384] • 后述制造例2的氢化嵌段共聚物(X-2)

[0385] • 后述制造例3的氢化嵌段共聚物(X-3)

[0386] • 后述制造例4的未氢化嵌段共聚物(X-4)

[0387] • 后述制造例5的未氢化嵌段共聚物(X-5)

[0388] • 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物

[0389] 制品名:Quintac 3421、日本ZEON公司制

[0390] <增粘剂(Y)>

[0391] • 制品名:Arkon P90、荒川化学工业公司制的氢化石油树脂、软化点为 $90\pm 5^{\circ}\text{C}$

[0392] • 制品名:Arkon P125、荒川化学工业公司制的氢化石油树脂、软化点为 $125\pm 5^{\circ}\text{C}$

[0393] • 制品名:Arkon M135、荒川化学工业公司制的部分氢化石油树脂、软化点为 $135\pm 5^{\circ}\text{C}$

[0394] • 制品名:YS RESIN T0105、YASUHARA CHEMICAL公司制的芳香族改性萘烯树脂、软化点为 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$

[0395] • 制品名:T-REZ HA085、ENEOS公司制的氢化石油树脂(DCPD)、软化点为 $85^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$

[0396] • 制品名:T-REZ RB100、ENEOS公司制的脂肪族系烃树脂(C5)、软化点为 $100^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$

- [0397] • 制品名:YS POLYSTER TH130、YASUHARA CHEMICAL公司制的萘烯酚醛树脂、软化点为 $130\pm 5^{\circ}\text{C}$
- [0398] • 制品名:CLEARON P150、YASUHARA CHEMICAL公司制的氢化萘烯树脂、软化点为 $152^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$
- [0399] • 制品名:CLEARON M115、YASUHARA CHEMICAL公司制的芳香族改性氢化萘烯树脂、软化点为 $115^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$
- [0400] <液态橡胶成分 (Za)>
- [0401] • 后述制造例6的未氢化液态橡胶 (Z-1)
- [0402] • 后述制造例7的未氢化液态橡胶 (Z-2)
- [0403] <源自生物质的增塑剂 (Zb)>
- [0404] • 制品名:VIVA-B-FIX 10227、H&R公司制的源自天然物的油
- [0405] <合成增塑剂 (Zc)>
- [0406] • 制品名:PW-90、出光兴产公司制的链烷烃系工艺油、运动粘度 (40°C): $90\text{mm}^2/\text{s}$
- [0407] <抗氧化剂>
- [0408] • 制品名:ADEKASTAB A0-60、ADEKA公司制。熔点为 $110\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、分子量为1,178
- [0409] <光自由基聚合引发剂>
- [0410] • 制品名:Irgacure 651、富士胶片和光纯药公司制、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮
- [0411] <交联剂>
- [0412] • 三(巯基乙酸)三羟甲基丙烷、富士胶片和光纯药公司制
- [0413] • 1,6-双(丙烯酰氧基)己烷、东京化成工业公司制
- [0414] [测定方法]
- [0415] 关于以下的各制造例中得到的聚合物的各物性的测定方法的详情如下所示。
- [0416] (1) 重均分子量和分子量分布的测定
- [0417] 通过GPC(凝胶渗透色谱)来测定下述各项目。具体而言,关于各成分,重均分子量(M_w)和分子量分布(M_w/M_n)利用GPC并按照标准聚苯乙烯换算分子量来求出。
- [0418] • 聚合物嵌段(A)的重均分子量
- [0419] • 聚合物嵌段(B)的重均分子量
- [0420] • 未氢化嵌段聚合物的重均分子量
- [0421] • 未氢化嵌段聚合物的分子量分布
- [0422] • 氢化嵌段聚合物的重均分子量
- [0423] • 氢化嵌段聚合物的分子量分布
- [0424] • 未氢化液态橡胶的重均分子量
- [0425] • 未氢化液态橡胶的分子量分布
- [0426] 测定装置和条件如下所示。
- [0427] • 装置:东曹公司制GPC装置“HLC-8320GPC”
- [0428] • 分离柱:东曹公司制柱“TSKgelSuperHZ4000”
- [0429] • 洗脱液:四氢呋喃
- [0430] • 洗脱液流量: $0.7\text{mL}/\text{min}$

[0431] • 样品浓度:5mg/10mL

[0432] • 柱温度:40°C

[0433] 需要说明的是,嵌段共聚物所具有的各聚合物嵌段的重均分子量通过每次在制造工序中结束各聚合物嵌段的聚合时对取样液进行测定来求出。

[0434] (2) 氢化率的测定方法

[0435] 将未氢化嵌段共聚物和氢化嵌段共聚物分别溶解于氘代氯仿溶剂(CDCl_3),使用日本电子公司制的“Lambda-500”在50°C下测定 $^1\text{H-NMR}$ 。

[0436] 氢化嵌段共聚物的氢化率根据在所得谱图的6.5~7.5ppm处出现的源自苯乙烯的峰和在4.5~6.0ppm处出现的碳-碳双键所具有的质子的峰(源自碳-碳双键的峰),利用下述式来计算。

[0437] 氢化率(摩尔%) = $\{1 - (\text{氢化嵌段共聚物的源自碳-碳双键的峰面积相对于源自苯乙烯的峰面积之比}) / (\text{未氢化嵌段共聚物的源自碳-碳双键的峰面积相对于源自苯乙烯的峰面积之比})\} \times 100$

[0438] (3) 乙烯基键含量

[0439] 将氢化前的嵌段共聚物溶解于氘代氯仿溶剂(CDCl_3),进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定[装置:“ADVANCE400Nano bay”(Bruker公司制)、测定温度:30°C]。根据与 β -法呢烯中的3,13-键合单元和1,2-键合单元对应的峰面积相对于源自 β -法呢烯的结构单元的总峰面积之比,计算聚合物嵌段(B)的乙烯基键含量。另外,针对后述液态橡胶成分(Z-1),与上述步骤同样操作来计算乙烯基键含量,针对液态橡胶成分(Z-2),与上述步骤同样操作,根据与丁二烯的1,2-键合单元对应的峰面积相对于源自丁二烯的结构单元的总峰面积之比,计算乙烯基键含量。

[0440] (4) 液态橡胶成分(Za)的38°C熔融粘度

[0441] 液态橡胶成分(Za)在38°C下的熔融粘度利用布氏型粘度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 制)进行测定。

[0442] (5) 玻璃化转变温度(T_g)

[0443] 从利用压缩加压成型机而制造的粘接剂层(Y)中切出直径8mm、厚度1mm的圆盘状试验片。针对该试验片,使用ARES-G2流变仪(TA Instruments公司制),在下述条件下进行动态粘弹性测定,在-100°C~+50°C、频率为1Hz、形变为0.1%的条件下测定损耗角正切($\tan\delta$),将此时的峰顶温度设为 T_g 。

[0444] (动态粘弹性测定装置和测定条件)

[0445] • 平行板:直径8mm

[0446] • 振动模式:扭转振动

[0447] • 形变量:0.1%

[0448] • 频率:1Hz

[0449] • 测定温度:-100~+50°C

[0450] • 升温速度:3°C/分钟

[0451] [制造例1]未氢化嵌段共聚物(X-1)的制造

[0452] 向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷62.4kg、作为阴离子聚合引发剂的仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)0.0535kg,在升温至50°C后,添加苯乙

烯(1)1.40kg并进行1小时的聚合,接着,添加 β -法呢烯12.79kg并进行2小时的聚合,进而,添加苯乙烯(2)1.40kg并进行1小时的聚合,得到聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(以下也称为“未氢化嵌段共聚物(X-1)”)。

[0453] [制造例2]氢化嵌段共聚物(X-2)的制造

[0454] 向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷62.4kg、作为阴离子聚合引发剂的仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)0.0535kg,在升温至50°C后,添加苯乙烯(1)1.40kg并进行1小时的聚合,接着,添加 β -法呢烯12.79kg并进行2小时的聚合,进而,添加苯乙烯(2)1.40kg并进行1小时的聚合,得到包含聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物的反应液。

[0455] 作为氢化催化剂,向该反应液中添加相对于上述三嵌段共聚物为2.5质量%的钨碳(钨担载量:5质量%),在氢气压力为2MPa、150°C的条件下进行10小时的反应。在自然冷却、释放压力后,通过过滤来去除钨碳,将滤液浓缩,进而,进行真空干燥,由此得到聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物的氢化物(以下也称为“氢化嵌段共聚物(X-2)”)。

[0456] [制造例3]氢化嵌段共聚物(X-3)的制造

[0457] 在氢化时,将作为氢化催化剂的钨碳(钨担载量:5质量%)相对于上述三嵌段共聚物设为5质量%,除此之外,按照与制造例2相同的步骤,得到聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物的氢化物(以下也称为“氢化嵌段共聚物(X-3)”)。

[0458] [制造例4]未氢化嵌段共聚物(X-4)的制造

[0459] 向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷62.4kg、作为阴离子聚合引发剂的仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)0.0535kg,在升温至50°C后,添加苯乙烯(1)1.40kg并进行1小时的聚合,接着,添加 β -法呢烯6.40kg并进行2小时的聚合,得到聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)二嵌段共聚物(以下也称为“未氢化嵌段共聚物(X-4)”)。

[0460] [制造例5]未氢化嵌段共聚物(X-5)的制造

[0461] 向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷62.4kg、作为阴离子聚合引发剂的仲丁基锂(10.5质量%环己烷溶液)0.0460kg,在升温至50°C后,添加苯乙烯(1)2.34kg并进行1小时的聚合,接着,添加 β -法呢烯10.92kg并进行2小时的聚合,进而,添加苯乙烯(2)2.34kg并进行1小时的聚合,得到聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(以下也称为“未氢化嵌段共聚物(X-5)”)。

[0462] 针对制造例1~5中得到的各嵌段共聚物,按照上述测定步骤来进行各种物性的测定。将测定结果与其组成一同示于表1。

[0463] [表1]

[0464] 表1

			制造例1	制造例2	制造例3	制造例4	制造例5
嵌段共聚物			(X-1)	(X-2)	(X-3)	(X-4)	(X-5)
用量 [kg]	溶剂	环己烷	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4
	聚合引发剂	仲丁基锂 (10.5质量%环己烷溶液)	0.0535	0.0535	0.0535	0.0535	0.0460
	聚合物嵌段(A)	苯乙烯(1)	1.40	1.40	1.40	1.40	2.34
		苯乙烯(2)	1.40	1.40	1.40	—	2.34
	聚合物嵌段(B)	β -法呢烯	12.79	12.79	12.79	6.40	10.92
[0465]	聚合物嵌段(B)中的法呢烯量[质量%] *1		100	100	100	100	100
	质量比(A)/((A)+(B)) *2		18/100	18/100	18/100	18/100	30/100
	聚合物骨架 *3		St-F-St	St-F-St	St-F-St	St-F	St-F-St
物性	聚合物嵌段(A)的重均分子量Mw		14,400	14,400	14,400	14,400	28,800
	聚合物嵌段(B)的重均分子量Mw		161,000	161,000	161,000	80,500	204,000
	嵌段共聚物的重均分子量Mw		189,800	203,900	203,900	94,900	261,600
	嵌段共聚物的分子量分布Mw/Mn		1.17	1.23	1.23	1.15	1.17
	聚合物嵌段(B)的乙烯基键合量[摩尔%]		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	嵌段共聚物的氢化率[摩尔%] *4		0	46.4	92.8	0	0
	嵌段共聚物的Tg[°C]		-64	-57	-51	-64	-64

[0466] 需要说明的是,表1中的注释*1~*4的详情如下所示。

[0467] *1:表示聚合物嵌段(B)中的源自 β -法呢烯的结构单元的含量[质量%]。

[0468] *2:表示聚合物嵌段(A)的含量与聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)各自的总含量的质量比。

[0469] *3:“St-F-St”表示聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物。“St-F”表示聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)二嵌段共聚物。

[0470] *4:表示相对于作为氢化前的嵌段共聚物的未氢化嵌段共聚物中的共轭二烯化合物单元而言的碳-碳双键的氢化率,具体表示通过实施例记载的方法而测得的值。

[0471] 如表1所示那样,制造例1的未氢化嵌段共聚物(X-1)、制造例2的氢化嵌段共聚物(X-2)、制造例3的氢化嵌段共聚物(X-3)、制造例4的未氢化嵌段共聚物(X-4)和制造例5的未氢化嵌段共聚物(X-5)均具有源自 β -法呢烯的结构单元。需要说明的是,聚合物嵌段(B)均仅为源自 β -法呢烯的结构单元,因此,聚合物嵌段(B-1)的乙烯基键合量也是聚合物嵌段(B)的乙烯基键合量。

[0472] 未氢化嵌段共聚物(X-1)、氢化嵌段共聚物(X-2)、氢化嵌段共聚物(X-3)和未氢化嵌段共聚物(X-5)具有聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)-聚苯乙烯三嵌段骨架。未氢化嵌段共聚物(X-4)具有聚苯乙烯-聚(β -法呢烯)二嵌段骨架,与上述(X-1)、(X-2)、(X-3)、(X-5)相比,重均分子量小。

[0473] 未氢化嵌段共聚物(X-1)、未氢化嵌段共聚物(X-4)和未氢化嵌段共聚物(X-5)未经氢化,另外,氢化嵌段共聚物(X-2)的氢化率小于50摩尔%。另一方面,氢化嵌段共聚物(X-3)的氢化率为50摩尔%以上。

[0474] [制造例6]未氢化液态橡胶(Z-1)的制造

[0475] 向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的环己烷20.2kg、作为聚合引发剂的仲丁基锂3.70kg,在升温至50°C后,添加 β -法呢烯40.2kg并进行2小时的聚合,得到聚 β -法呢烯橡胶(以下也称为“未氢化液态橡胶(Z-1)”)。

[0476] [制造例7]未氢化液态橡胶(Z-2)的制造

[0477] 向经氮气置换并使其干燥的耐压容器中投入作为溶剂的己烷23.0kg、作为聚合引

发剂的正丁基锂3.08kg,在升温至50°C后,添加N,N,N',N'-四甲基乙二胺0.2kg、丁二烯25.0kg,并进行2小时的聚合,得到聚丁二烯橡胶(以下也称为“未氢化液态橡胶(Z-2)”)。

[0478] 针对制造例6、7中得到的未氢化液态橡胶,按照上述测定步骤,进行各种物性的测定。将测定结果与其组成一同示于表2。需要说明的是,表2中的注释*5之中,“Far”表示聚β-法呢烯,“Bd”表示聚丁二烯。

[0479] [表2]

[0480] 表2

[0481]

		制造例6	制造例7
液态橡胶成分		(Z-1)	(Z-2)
用量 [kg]	己烷	-	23.0
	环己烷	20.2	-
	正丁基锂	-	3.08
	仲丁基锂	3.70	-
	丁二烯	-	25.0
	β-法呢烯	40.2	-
	N,N,N',N'-四甲基乙二胺	-	0.20
聚合物骨架 *5		Far	Bd
物性	未氢化液态橡胶的重均分子量Mw	9,000	6,000
	未氢化液态橡胶的分子量分布Mw/Mn	1.11	1.03
	未氢化液态橡胶的38°C熔融粘度[Pa·s]	0.4	5.5
	未氢化液态橡胶的乙烯基键含量[摩尔%]	7.0	65.0

[0482] 根据表2明确可知:制造例6的未氢化液态橡胶(Z-1)具有聚法呢烯结构,具有高生物基含量。另外可知:由于乙烯基键含量小、38°C熔融粘度也小,因此,容易均匀分散至本发明的粘接粘合剂组合物中,另外,容易提高涂布性。

[0483] 另一方面,可知:制造例7的未氢化液态橡胶(Z-2)具有聚丁二烯结构,不含源自天然的成分,因此,难以提高粘接粘合剂组合物的生物基含量。另一方面,与未氢化液态橡胶(Z-1)相比,乙烯基键含量高,因此,容易提高基于紫外线等能量射线照射的交联性。因此可知:能够使粘接粘合剂组合物的粘接粘合性与耐热性的平衡良好。

[0484] 接着,针对粘接粘合剂组合物的实施例进行说明。

[0485] [评价方法]

[0486] 关于下述各实施例和比较例中得到的粘接粘合剂组合物的各物性的测定方法和各评价项目的评价方法的详情如下所示。

[0487] (6) 生物基含量

[0488] 针对用于制作粘接粘合剂组合物的各成分和各粘接粘合剂组合物,按照ASTM D6866-21来测定生物基含量。具体而言,将上述各成分分别燃烧,对通过燃烧而产生的CO₂进行定量。针对所定量的CO₂,使用加速器质谱分析仪(AMS)来测定¹⁴C的浓度。并且,将大气中的CO₂中的¹⁴C的浓度与测得的¹⁴C的浓度加以对比,计算生物基含量。

[0489] 各粘接粘合剂组合物的生物基含量根据上述实施例和比较例中使用的嵌段共聚物(X)、增粘剂(Y)和增塑剂(Z)的质量比率、以及各成分的生物基含量,利用下述式来计算。

[0490] 粘接粘合剂组合物的生物基含量(质量%) = (X1 × X2/100) + (Y1 × Y2/100) + (Z1 ×

Z2/100)

[0491] 上述式中, X1表示嵌段共聚物(X)相对于粘接粘合剂组合物的总质量的质量比率(质量%), Y1表示增粘剂(Y)相对于粘接粘合剂组合物的总质量的质量比率(质量%), Z1表示增塑剂(Z)相对于粘接粘合剂组合物的总质量的质量比率(质量%)。X2(质量%)表示嵌段共聚物(X)的生物基含量, Y2(质量%)表示增粘剂(Y)的生物基含量, Z2(质量%)表示增塑剂(Z)的生物基含量。

[0492] (7) 涂膜厚度

[0493] 实施例和比较例中制作的粘接粘合剂组合物的涂膜厚度使用数字厚度计(制品名:SMD-565J-L、TECLOOK公司制)进行测定。

[0494] (8) 剥离试验

[0495] 将实施例和比较例中制作的形成有粘接粘合剂组合物的涂膜的PET膜裁切成25mm宽,并以上述涂膜与不锈钢板进行面接触的方式粘贴在平滑的不锈钢板(制品名:SUS304、厚度:1mm、ACC公司制)上,使用2kg橡胶辊,以10mm/分钟的速度进行表面夯实后,在 23 ± 1 °C、湿度为 50 ± 5 %的气氛下静置24小时。其后,按照JIS Z 0237:2009,在温度为23°C、剥离速度为200mm/分钟的条件下进行180°剥离试验,测定180°剥离强度。

[0496] (9) 初粘力

[0497] 针对实施例和比较例中制作的形成有粘接粘合剂组合物的涂膜的PET膜,按照JIS Z0237:2009来测定初粘力的特性值。

[0498] (10) 剪切破坏温度(SAFT)

[0499] 针对实施例和比较例中制作的形成有粘接粘合剂组合物的涂膜的PET膜,按照ASTM D3654M:2019,测定在粘合面积为 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 、砝码为500g、温度范围为 $40 \sim 205$ °C、升温速度为 0.5 °C/min的条件下的砝码下落时间,设为SAFT。

[0500] (11) 雾度

[0501] 针对实施例和比较例中制作的形成有粘接粘合剂组合物的涂膜的PET膜,按照JIS K 7136:2000来测定雾度。

[0502] (12) 180°C的熔融粘度

[0503] 实施例和比较例中制作的粘接粘合剂组合物在180°C下的熔融粘度利用布氏型粘度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC. 制)来测定。

[0504] [实施例A1 ~ A9和比较例CA1 ~ CA5]

[0505] 将表3所示份量的各成分溶解至环己烷中,制作溶液。

[0506] 接着,向上述溶液中进一步添加环己烷,将固体成分浓度(TS)调整至25质量%,由此制备以相对于环己烷60质量份成为20质量份这一比例的方式进行了稀释的涂布用粘接粘合剂组合物。需要说明的是,本说明书中,用溶剂稀释的粘接粘合剂组合物的TS是指用该溶剂稀释的粘接粘合剂组合物中的固体成分(嵌段共聚物、增粘剂和增塑剂的合计)的浓度。

[0507] 使用自动涂布机(PI-1020AUTO FILM APPLICATOR、TESTER SANGYO公司制),将该涂布用粘接粘合剂组合物以50mm/sec的速度涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上,然后在60°C下加热30分钟而使其干燥,由此形成厚度20 μm 的粘接粘合剂组合物的涂膜。

[0508] 针对如此操作而制作的实施例A1 ~ A9和比较例CA1 ~ CA5的粘接粘合剂组合物的

涂膜,按照上述测定步骤来进行各种物性的测定。将测定结果与其组成一同示于表3。

[0509] [表3]

[0510] 表3-1

[0511]

成分名/评价项目		生物基含量 [质量%]	单位	实施例 A1	实施例 A2	实施例 A3	实施例 A4	实施例 A5	实施例 A6	实施例 A7	
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物 (X-1)	80	质量份	40	40	40	40	—	40	40	
	氢化嵌段共聚物 (X-2)	80		—	—	—	—	40	—	—	
	氢化嵌段共聚物 (X-3)	80		—	—	—	—	—	—	—	
	未氢化嵌段共聚物 (X-5)	70		—	—	—	—	—	—	—	
	Quintac 3421	0		—	—	—	—	—	—	—	
液态橡胶成分	未氢化液态橡胶 (Z-1)	100		—	—	20	—	—	10	10	
	未氢化液态橡胶 (Z-2)	0		—	—	—	20	—	—	—	
油	PW-90	0		20	—	—	—	20	10	—	
	VIVA-B-FIX 10227	100		—	20	—	—	—	—	10	
增粘剂	Arkon P90	0		40	40	40	40	40	40	40	
	YS RESIN T0105	70		—	—	—	—	—	—	—	
抗氧化剂	ADEKASTAB A0-60	—		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
粘接粘合剂组合物的生物基含量		—		质量%	32	52	52	32	32	42	52
涂膜厚度		—		μm	20	20	20	20	20	20	20
剥离试验	180° 剥离强度 (vs SUS)	—		N/25mm	19	15	11	11	18	29	23
初粘力		—		—	8	10	12	8	8	8	8
SAFT		—		°C	108	112	111	114	112	112	116

[0512] 表3-2

[0513]

成分名/评价项目		生物基含量 [质量%]	单位	实施例 A8	实施例 A9	比较例 CA1	比较例 CA2	比较例 CA3	比较例 CA4	比较例 CA5	
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物 (X-1)	80	质量份	40	—	—	—	—	—	—	
	氢化嵌段共聚物 (X-2)	80		—	—	—	—	—	—	—	
	氢化嵌段共聚物 (X-3)	80		—	—	40	40	—	40	—	
	未氢化嵌段共聚物 (X-5)	70		—	40	—	—	—	—	—	
	Quintac 3421	0		—	—	—	—	40	—	40	
液态橡胶成分	未氢化液态橡胶 (Z-1)	100		—	—	—	20	20	—	—	
	未氢化液态橡胶 (Z-2)	0		—	—	—	—	—	—	—	
油	PW-90	0		20	20	20	—	—	20	20	
	VIVA-B-FIX 10227	100		—	—	—	—	—	—	—	
增粘剂	Arkon P90	0		—	40	40	40	40	—	40	
	YS RESIN T0105	70		40	—	—	—	—	40	—	
抗氧化剂	ADEKASTAB A0-60	—		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
粘接粘合剂组合物的生物基含量		—		质量%	60	28	32	52	20	60	0
涂膜厚度		—		μm	20	20	20	20	20	20	20
剥离试验	180° 剥离强度 (vs SUS)	—		N/25mm	18	14	9.7	8	6.6	6	9.7
初粘力		—		—	8	8	8	8	12	4	14
SAFT		—		°C	105	114	118	89	105	110	104

[0514] 如表3所示可知:实施例A1~A9的粘接粘合剂组合物具有高生物基含量,且180°剥离强度高,具有良好的粘接粘合性。另外,SAFT的值也为100°C以上,可以理解为其具有高耐热性。

[0515] 与此相对,可知:均不含“未氢化嵌段共聚物”和“氢化率小于50摩尔%的氢化嵌段共聚物”的比较例CA1~CA5的粘接粘合剂组合物的180°剥离强度均小于上述实施例的值,与上述实施例的粘接粘合剂组合物相比,粘接粘合性差。

[0516] 另外可知:比较例CA2、CA3的粘接粘合剂组合物与除使用“氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物”或“不含源自法呢烯的结构单元的未氢化嵌段共聚物”作为嵌段共聚物之外的组成相同的实施例A3的粘接粘合剂组合物相比,SAFT和180°剥离强度的值小,耐热性和粘接粘合性差。

[0517] 另外可知:比较例CA5的粘接粘合剂组合物与除使用“不含源自法呢烯的结构单元的未氢化嵌段共聚物”作为嵌段共聚物之外的组成相同的实施例A1的粘接粘合剂组合物相比,SAFT和180°剥离强度的值小,耐热性和粘接粘合性差。

[0518] 进而可知:比较例CA1的粘接粘合剂组合物与除使用“氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物”作为嵌段共聚物之外的组成相同的实施例A1和A5的粘接粘合剂组合物相比,180°剥离强度的值小,粘接粘合性差。

[0519] 进而可知:比较例CA4的粘接粘合剂组合物与除使用“氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物”作为嵌段共聚物之外的组成相同的实施例A8的粘接粘合剂组合物相比,180°剥离强度的值小,粘接粘合性差。

[0520] [实施例B1~B9、比较例CB1~CB2]

[0521] 将表4所示份量的各成分溶解至环己烷中,制作溶液。

[0522] 接着,向上述溶液中进一步添加环己烷,将固体成分浓度(TS)调整至25质量%,由此制备以相对于环己烷60质量份成为20质量份这一比例的方式进行了稀释的涂布用粘接粘合剂组合物。

[0523] 使用自动涂布机(PI-1020AUTO FILM APPLICATOR、TESTER SANGYO公司制),将该涂布用粘接粘合剂组合物以50mm/sec的速度涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上,然后在60°C下加热30分钟而使其干燥,由此形成厚度20μm的粘接粘合剂组合物的涂膜。

[0524] 接着,针对上述涂膜,使用F300S&LC-6B UV传送系统(Heraeus公司制),在氧气气氛下照射出照射量为300mJ/cm²、500mJ/cm²或1,000mJ/cm²的UV光(波长365nm),将粘接粘合剂组合物进行交联。

[0525] 针对如此操作而制作的实施例B1~B9和比较例CB1~CB2的粘接粘合剂组合物的交联涂膜,按照上述测定步骤来进行各种物性的测定。将测定结果与其组成一同示于表4。

[0526] [表4]

[0527] 表4-1

[0528]

成分名/评价项目		生物基含量 [质量%]	单位	实施例B1			实施例B2	实施例B3	实施例B4	实施例B5
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物(X-1)	80	质量份	40			40	40	40	24
	氢化嵌段共聚物(X-3)	80		-			-	-	-	-
	未氢化嵌段共聚物(X-4)	80		-			-	-	-	-
	Quintac 3421	0		-			-	-	-	16
液态橡胶成分	未氢化液态橡胶(Z-1)	100		-			20	-	10	-
	未氢化液态橡胶(Z-2)	0		-			-	20	-	-
油	PW-90	0		20			-	-	10	20
增粘剂	Arkon P90	0		40			40	40	40	40
抗氧化剂	ADEKASTAB A0-60	-		2			2	2	2	2
光自由基聚合引发剂	Irgacure 651	-		2			2	2	2	2
交联剂	三(巯基乙酸) 三羟甲基丙烷	-	1			1	1	1	1	
粘接粘合剂组合物的生物基含量		-	质量%	32			52	32	42	32
UV照射量		-	mJ/cm ²	300	500	1000	1000	1000	1000	1000
涂膜厚度		-	μm	20			20	20	20	20
剥离试验	180°剥离强度 (vs SUS)	-	N/25mm	13	10	5.3	13	16	20	5.6
	初粘力	-	-	6	4	2	4	<2	4	2
SAFT		-	°C	195	202	202	200	>205	201	165

[0529] 表4-2

[0530]

成分名/评价项目		生物基含量 [质量%]	单位	实施例 B6	实施例 B7	实施例 B8	实施例 B9	比较例CB1			比较例 CB2	
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物 (X-1)	80	质量份	36	24	12	12	-			-	
	氢化嵌段共聚物 (X-3)	80		-	-	-	-	40			-	
	未氢化嵌段共聚物 (X-4)	80		4	16	28	-	-			-	
	Quintac 3421	0		-	-	-	28	-			40	
液态橡胶成分	未氢化液态橡胶 (Z-1)	100		-	-	-	-	-			-	
	未氢化液态橡胶 (Z-2)	0		-	-	-	-	-			-	
油	FW-90	0		20	20	20	20	20			20	
增粘剂	Arkon P90	0		40	40	40	40	40			40	
抗氧化剂	ADEKASTAB AO-60	-		2	2	2	2	2			2	
光自由基聚合引发剂	Irgacure 651	-		2	2	2	2	2			2	
交联剂	三(巯基乙酸) 三羟甲基丙烷	-		1	1	1	1	1			1	
粘接粘合剂组合物的生物基含量		-		质量%	32	32	32	30	32			0
UV照射量		-		mJ/cm ²	1000	1000	1000	1000	300	500	1000	1000
涂膜厚度		-		μm	20	20	20	20	20			20
剥离试验	180° 剥离强度 vs SUS)	-	N/25mm	5.3	5.6	5.7	2.5	13	12	11	1.2	
	初粘力	-	-	2	2	2	2	8	6	6	4	
SAFT		-	°C	200	165	137	190	97	105	197	187	

[0531] 如表4所示可知：实施例B1~B9的粘接粘合剂组合物通过具有高生物基含量且进行了交联，从而与上述实施例A1~A9的粘接粘合剂组合物相比，SAFT的值大幅上升，具有高耐热性。另外可知：关于实施例B2~B4以及将UV光照射量设为300和500mJ/cm²时的实施例B1，粘接粘合剂组合物的180°剥离强度高，具有良好的粘接粘合性。可知：关于实施例B5、B6、B7、B8、B9、以及将UV光照射量设为1,000mJ/cm²时的实施例B1，粘接粘合剂组合物的180°剥离强度变低，但具有2.5N/25mm以上的规定值。另外可知：关于实施例B1，将UV光照射量设为300mJ/cm²时的SAFT的值低于将UV光照射量设为500和1,000mJ/cm²时的SAFT的值，但高于上述实施例A1~A9的粘接粘合剂组合物的SAFT的值，可以理解为即便UV光照射量少也能够进行某种程度的交联。

[0532] 与此相对，比较例CB1的粘接粘合剂组合物与除使用“氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物”作为嵌段共聚物之外的组成相同的实施例B1的粘接粘合剂组合物相比，300和500mJ/cm²的UV照射后的SAFT的值明显小。换言之，可以理解为：与实施例B1相比，在UV照射量少的环境下，难以进行交联。另外可知：在1,000mJ/cm²的UV照射后，SAFT的值也小，耐热性差。

[0533] 另外可知：比较例CB2的粘接粘合剂组合物也同样地与除使用“不含源自法呢烯的结构单元的未氢化嵌段共聚物”作为嵌段共聚物之外的组成相同的实施例B1的粘接粘合剂组合物相比，1,000mJ/cm²的UV照射后的SAFT的值和180°剥离强度的值小，耐热性和粘接粘合性差。

[0534] [实施例C1~C5和比较例CC1~CC5]

[0535] 将表5所示份量的各成分溶解至环己烷中，制作溶液。

[0536] 接着，向上述溶液中进一步添加环己烷，将固体成分浓度(TS)调整至25质量%，由此制备以相对于环己烷60质量份成为20质量份这一比例的方式进行了稀释的粘接粘合剂组合物。

[0537] 将10g该粘接粘合剂组合物流入至W5cm×D5cm×H2cm的剥离纸的箱内，在室温下风干48小时后，在60°C下进一步干燥2小时，由此制作厚度1mm的片。

[0538] 针对如此操作而制作的实施例C1~C5和比较例CC1~CC5的粘接粘合剂组合物的片，按照上述测定步骤来进行各种物性的测定。将测定结果与其组成一同示于表5。

[0539] [表5]

[0540] 表5-1

成分名/评价项目		单位	实施例C1	实施例C2	实施例C3	实施例C4	实施例C5
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物 (X-1)	质量份	100	100	100	100	100
	氢化嵌段共聚物 (X-3)	质量份	-	-	-	-	-
增粘剂	T-REZ RB100	质量份	100	-	-	-	-
	YS POLYSTER TH130	质量份	-	100	-	-	-
	CLEARON P150	质量份	-	-	100	-	-
	CLEARON M115	质量份	-	-	-	100	-
	YS RESIN TO105	质量份	-	-	-	-	100
雾度		%	33.3	6.8	3.6	3.0	8.6

[0542] 表5-2

成分名/评价项目		单位	比较例CC1	比较例CC2	比较例CC3	比较例CC4	比较例CC5
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物 (X-1)	质量份	-	-	-	-	-
	氢化嵌段共聚物 (X-3)	质量份	100	100	100	100	100
增粘剂	T-REZ RB100	质量份	100	-	-	-	-
	YS POLYSTER TH130	质量份	-	100	-	-	-
	CLEARON P150	质量份	-	-	100	-	-
	CLEARON M115	质量份	-	-	-	100	-
	YS RESIN TO105	质量份	-	-	-	-	100
雾度		%	86.8	17.2	8.3	7.7	93.5

[0544] 如表5所示那样,实施例C1~C5的粘接粘合剂组合物的雾度值较小,可以理解为嵌段共聚物与增粘剂的相容性高。

[0545] 与此相对,可知:比较例CC1~CC5的粘接粘合剂组合物与除使用“氢化率为50摩尔%以上的氢化嵌段共聚物”作为嵌段共聚物之外各自的组成相同的实施例C1~C5的粘接粘合剂组合物相比,雾度值大,嵌段共聚物与增粘剂的相容性低。

[0546] [实施例D1~D5和比较例CD1~CD2]

[0547] 将表6所示份量的各成分溶解至环己烷中,制作溶液。接着,向上述溶液中进一步添加环己烷,将固体成分浓度(TS)调整至25质量%,由此制备以相对于环己烷60质量份成为20质量份这一比例的方式进行了稀释的组合物。并且,将该组合物在室温下风干48小时后,在60°C下进一步干燥2小时,由此制备粘接粘合剂组合物。

[0548] 针对如此操作而制作的实施例D1~D5和比较例CD1~CD2的粘接粘合剂组合物,按照上述步骤来测定生物基含量和180°C的熔融粘度。将测定结果与其组成一同示于表6。

[0549] [表6]

[0550] 表6

成分名/评价项目		生物基含量 [质量%]	单位	实施例D1	实施例D2	实施例D3	实施例D4	实施例D5	比较例 CD1	比较例 CD2	
[0551] 嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物 (X-1)	80	质量份	40	40	40	-	40	-	-	
	氢化嵌段共聚物 (X-2)	80		-	-	-	40	-	-	-	
	氢化嵌段共聚物 (X-3)	80		-	-	-	-	-	40	-	
	Quintac 3421	0		-	-	-	-	-	-	40	
液态橡胶成分	未氢化液态橡胶 (Z-1)	100		-	-	20	-	10	-	-	
油	PW-90	0		20	-	-	20	10	20	20	
	VIVA-B-FIX 10227	100		-	20	-	-	-	-	-	
增粘剂	Arkon P90	0		40	40	40	40	40	40	40	
抗氧化剂	ADEKASTAB A0-60	-		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
粘接粘合剂组合物的生物基含量		-		质量%	32	52	52	32	42	32	0
熔融粘度 180°C		-		mPa·s	3,000	6,100	7,200	13,000	5,800	77,000	17,000

[0552] 如表6所示可知:实施例D1~D5的粘接粘合剂组合物的生物基含量高,另外,180°C的熔融粘度低,加热至180°C时的流动性良好,适合于热熔粘接粘合剂组合物。

[0553] 与此相对,可知:比较例CD1~CD2的粘接粘合剂组合物的180°C熔融粘度高于实施例,加热至180°C时的流动性差于实施例的粘接粘合剂组合物。

[0554] 需要说明的是,实施例D1~D5和比较例CD1~CD2的粘接粘合剂组合物是使用溶剂而制备的,但各粘接粘合剂组合物可通过将表6中记载的份量的各成分进行熔融混炼来制作。在该情况下,也能够得到与上述相同的测定结果。

[0555] [实施例E1~E6和比较例CE1~CE3]

[0556] 将表7所示份量的各成分溶解至环己烷中,制作溶液。

[0557] 接着,向上述溶液中进一步添加环己烷,将固体成分浓度(TS)调整至25质量%,由此制备以相对于环己烷60质量份成为20质量份这一比例的方式进行了稀释的涂布用粘接粘合剂组合物。

[0558] 使用自动涂布机(PI-1020AUTO FILM APPLICATOR、TESTER SANGYO公司制),将该涂布用粘接粘合剂组合物以50mm/sec的速度涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上,然后在60°C下加热30分钟而使其干燥,由此形成厚度20 μ m的粘接粘合剂组合物的涂膜。

[0559] 接着,针对上述涂膜,使用F300S&LC-6B UV传送系统(Heraeus公司制),在氧气气氛下照射出照射量为300mJ/cm²或1,000mJ/cm²的UV光(波长365nm),将粘接粘合剂组合物进行交联。

[0560] 针对如此操作而制作的实施例E1~E6和比较例CE1~CE3的粘接粘合剂组合物的交联涂膜,按照上述测定步骤来进行各种物性的测定。将测定结果与其组成一同示于表7。

[0561] [表7]

[0562] 表7-1

[0563]

成分名/评价项目		生物基含量 [质量%]	单位	实施例E1	实施例E2	实施例E3	实施例E4	实施例E5	实施例E6	
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物(X-1)	80	质量份	40	40	40	-	-	-	
	未氢化嵌段共聚物(X-5)	70		-	-	-	40	40	40	
	Quintac 3421	0		-	-	-	-	-	-	
油	PW-90	0		20	20	20	20	20	20	
增粘剂	Arkon P90	0		40	40	40	40	40	40	
抗氧化剂	ADEKASTAB A0-60	-		2	2	2	2	2	2	
光自由基聚合引发剂	Irgacure 651	-		2	2	2	2	2	2	
交联剂	三(巯基乙酸)三羟甲基丙烷	-		1	0.5	2	1	0.5	2	
粘接粘合剂组合物的生物基含量		-		质量%	32	32	32	28	28	28
UV照射量		-		mJ/cm ²	300 1000	300 1000	300 1000	300 1000	300 1000	300 1000
涂膜厚度		-	μm	20	20	20	20	20	20	
剥离试验	180° 剥离强度 (vs SUS)	-	N/25mm	13 5.3	15 8.4	16 6.8	12 8	16 13	8.6 10	
	SAFT	-	°C	195 202	146 187	193 >205	187 201	164 189	192 >205	

[0564] 表7-2

[0565]

成分名/评价项目		生物基含量 [质量%]	单位	比较例CE1	比较例CE2	比较例CE3	
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物(X-1)	80	质量份	-	-	-	
	未氢化嵌段共聚物(X-5)	70		-	-	-	
	Quintac 3421	0		40	40	40	
油	PW-90	0		20	20	20	
增粘剂	Arkon P90	0		40	40	40	
抗氧化剂	ADEKASTAB A0-60	-		2	2	2	
光自由基聚合引发剂	Irgacure 651	-		2	2	2	
交联剂	三(巯基乙酸)三羟甲基丙烷	-		1	0.5	2	
粘接粘合剂组合物的生物基含量		-		质量%	0	0	0
UV照射量		-		mJ/cm ²	300 1000	300 1000	300 1000
涂膜厚度		-	μm	20	20	20	
剥离试验	180° 剥离强度 (vs SUS)	-	N/25mm	13 1.2	14 13	1.3 8.3	
	SAFT	-	°C	180 187	151 171	158 190	

[0566] 如表7所示可知:关于实施例E1~E6的粘接粘合剂组合物,在照射量为300mJ/cm²的情况下,SAFT的值略微变低,在交联剂的含量少的情况下,该倾向略微提高。但是,在任意的UV照射量和交联剂含量下均显示出高的SAFT值,可以理解为能够通过少的UV照射量来适度进行交联。

[0567] 与此相对,可知:与UV照射量为300mJ/cm²的情况、UV照射量为1,000mJ/cm²的情况相比,比较例CE1~CE3的粘接粘合剂组合物的SAFT值低,在交联剂的含量少的情况下,该倾向变得更明显。具体而言,比较例CE1~CE3与交联剂含量分别相同的实施例E1~E3或实施例E4~E6相比,比较例CE1~CE3的粘接粘合剂组合物在相同照射量下的SAFT值小,另外,照射量为300mJ/cm²时的SAFT值与照射量为1,000mJ/cm²时的SAFT值相比的降低程度大。并且,根据比较例CE2与实施例E2或实施例E5的对比可以明确:若交联剂的含量变少,则照射量为300mJ/cm²时的SAFT值与照射量为1,000mJ/cm²时的SAFT值相比的降低程度变得更大。换言之,可知:比较例CE1~CE3的粘接粘合剂组合物为了实现高SAFT、即高耐热性,与交联剂的含量分别与比较例CE1~CE3相同的实施例E1~E3或实施例E4~E6的粘接粘合剂组合物相比,需要增大UV照射量。

[0568] [实施例F1和比较例CF1]

[0569] 上述实施例B1中,作为交联剂,除使用相同质量的1,6-双(丙烯酰氧基)己烷来代替三(巯基乙酸)三羟甲基丙烷之外,按照与实施例B1相同的步骤来制备粘接粘合剂组合物(实施例F1)。

[0570] 另外,上述比较例CB1中,作为交联剂,除使用相同质量的1,6-双(丙烯酰氧基)己烷来代替三(巯基乙酸)三羟甲基丙烷之外,按照与比较例CB1相同的步骤来制备粘接粘合剂组合物(比较例CF1)。

[0571] 使用自动涂布机(PI-1020AUTO FILM APPLICATOR、TESTER SANGYO公司制),将该涂布用粘接粘合剂组合物以50mm/sec的速度涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上,然后在60°C下加热30分钟而使其干燥,由此形成厚度20μm的粘接粘合剂组合物的涂膜。

[0572] 接着,制作多个在上述涂膜上粘贴有阻氧用膜(东洋纺公司制、PET膜、厚度50μm)的试验片。另外,也准备多个未粘贴上述阻氧用膜的试验片。并且,针对这些试验片,使用F300S&LC-6B UV传送系统(Heraeus公司制),照射下述表8所示照射量的UV光(波长365nm),将粘接粘合剂组合物进行交联。需要说明的是,针对粘贴有阻氧用膜的试验片,隔着该阻氧用膜来进行UV光的照射,关于没有阻氧用膜的试验片,对粘接剂组合物直接进行照射。

[0573] 针对如此操作而制作的实施例F1和比较例CF1的粘接粘合剂组合物的交联涂膜,按照上述测定步骤来进行各种物性的测定。将测定结果与其组成一同示于表8。

[0574] [表8]

[0575] 表8

[0576]

成分名/评价项目		生物基含量 [质量%]	单位	实施例F1					比较例CF1		
嵌段共聚物	未氢化嵌段共聚物(X-1)	80	质量份	40					-		
	氢化嵌段共聚物(X-3)	80		-					40		
油	PW-90	0		20					20		
增粘剂	Arkon P90	0		40					40		
抗氧化剂	ADEKASTAB AO-60	-		2					2		
光聚合引发剂	Irgacure 651	-		2					2		
交联剂	1,6-双(丙烯酰氧基)己烷	-		1					1		
粘接粘合剂组合物的生物基含量		-	质量%	32					32		
UV照射量		-	mJ/cm ²	500	1000	2000	1000	2000	500	1000	2000
阻氧用膜的有无		-	-	有	有	有	无	无	有	有	有
涂膜厚度		-	μm	20	20	20	20	20	20	20	20
剥离试验	180°剥离强度(vs SUS)	-	N/25mm	1.1	1.1	1.1	11	5.8	6.4	6.4	6.2
	SAFT	-	°C	142	182	189	108	133	103	103	107

[0577] 如表8所示可知:使实施例F1的粘接粘合剂组合物发生交联而得到的涂膜的SAFT值高,即便使用作为丙烯酸类交联剂的1,6-双(丙烯酰氧基)己烷,也能够得到具备高耐热性的粘接粘合剂层。尤其是可知:若通过粘贴阻氧用膜并照射UV光来进行交联,则与没有阻氧用膜(换言之,在氧气存在下)地照射UV光的情况相比,即便照射量少,SAFT的值也会变高。另外可知:在不进行UV光照射的情况下,实施例F1的粘接粘合剂组合物的180°剥离强度与表3所示的实施例A1的粘接粘合剂组合物的180°剥离强度(19N/25mm)同等,但若粘贴阻氧用膜来照射UV光,则如表8所示那样,180°剥离强度变得非常小。因此,可以理解为:其在必要情况下通过光照射而使粘接粘合性降低,能够从被粘物上容易地剥离,是例如非常适合于切割胶带用途的粘接粘合剂组合物。

[0578] 另一方面,可知:使使用氢化率为50%以上的氢化嵌段共聚物、即氢化嵌段共聚物(X-3)得到的比较例CF1的粘接粘合剂组合物发生交联而得到的涂膜与实施例F1相比,SAFT值小,耐热性差。

[0579] 产业利用性

[0580] 本发明的粘接粘合剂组合物具有高生物基含量,具备适度的粘接粘合性和高耐热性。因此,可以以对于纸制品、包装材料、层叠木材面板、橱柜顶面、车辆、标签、纸尿裤、医院用垫片、女性用生理卫生巾、外科用帘、胶带、盒子、纸板、托盘、医疗用装置或绷带等各种物品进行局部覆盖或整体覆盖的形式来形成并使用。另外,作为被粘物,可以用于粘贴选自金属、木、纸、塑料、橡胶、玻璃、石、花岗岩、大理石、砖石结构、磁器、陶瓷、瓷砖、陶器、混凝土、粘土、砂、白墙、织物、布料、非织造布、皮革和它们的复合材料;片、条带、胶带、标签(label)、标签(tag)、网、盘、板、膜和任意成型品中的任意组合的一对被粘物(包括材质相同的被粘物彼此的组合)。进而,本发明的粘接粘合剂组合物可以用作用于将半导体晶圆、半导体装置等被加工物临时固定的切割胶带的粘接粘合剂层。切割胶带利用粘接粘合性而将被加工物固定于框等支承构件,若经UV照射,则粘接粘合性降低,容易从上述被加工物上剥离。进而,本发明的粘接粘合剂组合物也可以用作通过加热而实现低粘度化并粘接粘合于上述各种被粘物的热熔粘接粘合剂组合物。