



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114829433 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202080084791.4

中里睦 后藤淳

(22) 申请日 2020.12.08

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

(30) 优先权数据

专利代理师 贺财俊 臧建明

2019-225478 2019.12.13 JP

2020-060765 2020.03.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/045680 2020.12.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/117723 JA 2021.06.17

(71) 申请人 东洋油墨SC控股株式会社

地址 日本东京中央区京桥二丁目2番1号

申请人 南洋理工大学

(72) 发明人 大庭一敏 松田雪惠 水野雄贵

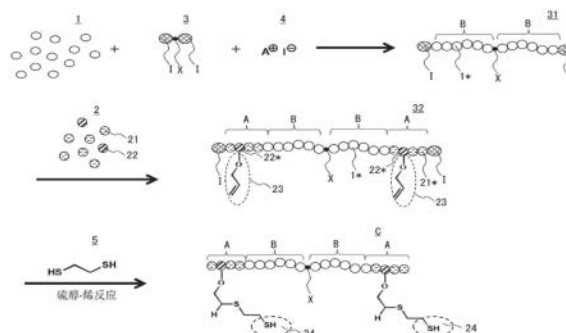
权利要求书3页 说明书63页 附图8页

(54) 发明名称

嵌段共聚物、树脂组合物、伸缩性导体、电子元件和粘着膜

(57) 摘要

本发明的嵌段共聚物以源自乙烯性不饱和单量体的结构单元为主体,具有至少一个以上的巯基。另外, $M_n$ 为5,000~500,000,嵌段结构为A-B-A的三嵌段结构或 $[A-B]_qX$ 的星形嵌段结构。其中, $q$ 为2以上且6以下的整数,聚合物嵌段(A)的玻璃化温度为20℃以上,所述三嵌段结构的情况下的聚合物嵌段(B)的玻璃化温度小于20℃,所述星形嵌段结构的情况下的 $[聚合物嵌段(B)]_qX$ 的玻璃化温度小于20℃。另外, $X$ 是引发剂残基或/和偶合剂残基或其衍生物。



1. 一种嵌段共聚物,以源自乙烯性不饱和单量体的结构单元为主体,  
具有至少一个以上的巯基,  
数量平均分子量为5,000~500,000,

嵌段结构为聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)的三嵌段结构或[聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的星形嵌段结构,

其中,q为2以上且6以下的整数,

聚合物嵌段(A)的玻璃化温度为20℃以上,

所述三嵌段结构的情况下的聚合物嵌段(B)的玻璃化温度和所述星形嵌段结构的情况下的[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的玻璃化温度小于20℃,

X是引发剂残基或/和偶合剂残基或其衍生物。

2. 根据权利要求1所述的嵌段共聚物,其特征在于所述巯基的至少一部分通过使所述嵌段共聚物的前体的烯基与通式(1)所表示的化合物进行硫醇-烯反应而导入;

[化1]



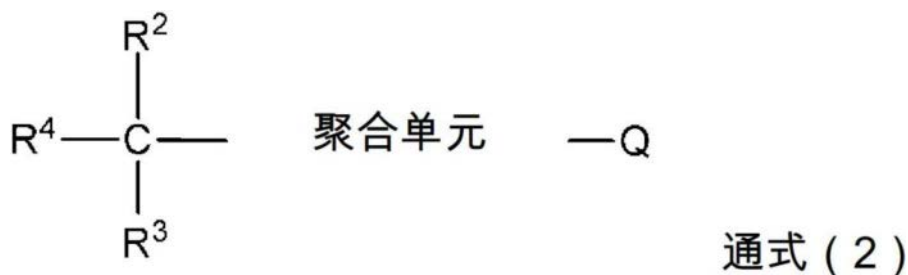
其中,R<sup>1</sup>是具有选自可分别独立地具有取代基的亚烷基、亚芳基、杂环基和环氧烷基中的至少一种的二价有机基。

3. 根据权利要求1或2所述的嵌段共聚物,其特征在于可通过活性自由基聚合法而获得。

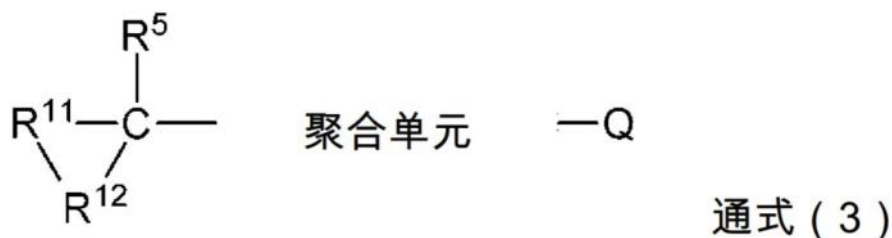
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于

所述嵌段共聚物含有有机碘系活性自由基聚合引发剂残基,具有以下的通式(2)~通式(4)中的任一者所记载的结构;

[化2]



[化3]



[化4]



其中,聚合单元在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为以源自乙烯性不饱和单量体的结构单元为主体的聚合物单元,

$\text{Z}^1$ 针对来自Y的每个分支分别独立地为选自由酯基、酮基和酰胺基所组成的群组中的二价基或直接键,

Q是一价分子末端基,所述分子末端基针对来自Y的每个分支分别独立地为官能基、可具有官能基的烃基或碘基,

Y是p价的可具有取代基的烃基,

p是2~6的整数,

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 分别独立地在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为氢原子或可具有取代基的一价烃基,

$\text{R}^3$ 和 $\text{R}^7$ 分别独立地在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为氢原子、可具有取代基的一价烃基或 $-\text{COR}^8$ ,

$\text{R}^4$ 是可具有取代基的一价烃基、 $-\text{COR}^8$ 、氰基或硝基,

$\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^6$ 和 $\text{R}^7$ 可分别独立地在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地相互键结而形成环,

$\text{R}^8$ 分别独立地为氢原子、羟基、烷氧基、氨基或可具有取代基的一价烃基,

$\text{R}^{11}$ 是可具有取代基的二价烃基,

$\text{R}^{12}$ 是选自由亚烷基、亚芳基和亚烷氧基所组成的群组中的二价烃基或直接键,

所述烃基可具有杂环,且分别独立地具有链状烃基、脂环式烃基和芳香族烃基中的至少任一者。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于聚合物嵌段(A)具有疏基,聚合物嵌段(B)不具有疏基。

6.根据权利要求4或5所述的嵌段共聚物,其特征在于所述疏基被导入至分子末端的至少一部分。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于聚合物嵌段(A)含有50质量%以上的源自甲基丙烯酸酯的结构单元,聚合物嵌段(B)含有70质量%以上的源自丙烯酸酯的结构单元。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于聚合物嵌段(A)中含有50质量%以上的源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元,且聚合物嵌段(B)中含有70质量%以上的源自丙烯酸丁酯的结构单元。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于所述乙烯性不饱和单量体的90质量%以上是疏水性的乙烯性不饱和单量体。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于多分散度( $M_w/M_n$ )为2.5以下。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的嵌段共聚物, 其特征在于相对于聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B), 所述嵌段共聚物的聚合物嵌段(A)的含有率处于1质量%~50质量%的范围内。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的嵌段共聚物, 其特征在于每1g所述嵌段共聚物中含有的所述巯基的摩尔浓度处于0.00001mmol/g~1.0mmol/g的范围内。

13. 一种树脂组合物, 含有如权利要求1至12中任一项所述的嵌段共聚物。

14. 根据权利要求13所述的树脂组合物, 其特征在于相对于所述嵌段共聚物, 碘含有率处于0.0001质量ppm~10,000质量ppm的范围内。

15. 根据权利要求13或14所述的树脂组合物, 其特征在于含有能够与所述嵌段共聚物交联的交联剂。

16. 根据权利要求13至15中任一项所述的树脂组合物, 其特征在于进而含有选自由导电性微粒子和导电性纳米线所组成的群组中的至少一种导电材。

17. 一种伸缩性导体, 是由如权利要求16所述的树脂组合物形成。

18. 一种电子元件, 具有如权利要求17所述的伸缩性导体。

19. 一种粘着膜, 具有由如权利要求13至16中任一项所述的树脂组合物形成的粘着层。

## 嵌段共聚物、树脂组合物、伸缩性导体、电子元件和粘着膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种嵌段共聚物。另外,涉及一种含有所述嵌段共聚物的树脂组合物。进而,涉及一种由所述树脂组合物形成的伸缩性导体、具有所述伸缩性导体的电子元件、具有由所述树脂组合物形成的粘着层的粘着膜。

### 背景技术

[0002] 在各种产业领域中使用粘着材料或导电材料,关于这些材料的进一步的高功能化提出了各种提案。例如,作为粘着材料,提出了通过具有羟基或羧基的活性自由基聚合而获得的(甲基)丙烯酸系的粘着带(专利文献1)、或使用了具有羧基的三嵌段聚合物作为偏光板用粘着剂组合物的粘着剂。

[0003] 另外,作为导电材料,公开了一种柔软导电构件,包括:具有伸缩性的基材、以及导电层,所述导电层具有包含特定的高导电性材料的第一导电层、以及包含特定的高伸长性导电材料的第二导电层(专利文献3)。进而,提出了一种伸缩性导电体,所述伸缩性导电体由包含含有弹性体的伸缩部及分散于所述伸缩部中的至少一种导电粒子的混合物构成,在所述混合物所具有的界面的一个或多个位置形成有与所述混合物的内部侧相比使导电粒子更密集地集合的导通部(专利文献4)。

[0004] 进而,公开了一种导电性组合物,所述导电性组合物含有: $X_1$ -Y- $X_2$ 所表示的嵌段共聚物(其中, $X_1$ 和 $X_2$ 各自独立地表示玻璃转移点 $T_g$ 为 $0^{\circ}\text{C}$ 以上的聚合物单元,Y表示玻璃转移点 $T_g$ 小于 $0^{\circ}\text{C}$ 的聚合物单元)和苯乙烯系弹性体等含官能基的弹性体中的至少一种、以及振实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的链状银粉(专利文献5)。另外,提出了含有重量平均分子量为120万~1000万的(甲基)丙烯酸系弹性体和导电材的导电性材料(专利文献6)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2016/067406号

[0008] 专利文献2:日本专利特开2017-19974号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2015/119217号

[0010] 专利文献4:国际公开第2014/080470号

[0011] 专利文献5:国际公开第2017/026420号

[0012] 专利文献6:国际公开第2018/055890号

### 发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 随着生物体传感等保健机器、可穿戴机器、以及机器人学(Robotics)等领域的发展,要求伸缩性优异的导电材料和粘着材料。在这些用途中,除了各材料的特性(导电性、粘着性)以外,还要求加工时或/和使用能够追随曲面部或可动部的伸缩性。

[0015] 若曲面部或可动部使用导电材料或粘着材料,则存在由于伴随着反复伸缩的树脂

的结构破坏,树脂自身容易产生裂纹的问题。尤其是在导电材料的情况下,由于添加导电材,因此伸长时导电材自树脂剥离,在树脂中产生空隙(void),以此为起点容易产生裂纹。另外,粘着材料除了伴随着伸长的裂纹以外,也存在伴随着伸缩容易自被粘着体剥离的问题。

[0016] 再者,在上文中叙述了导电材料或粘着材料的课题,但对于除此以外的用途的树脂组合物、或作为粘合剂发挥功能的树脂自身也可能产生相同的课题。

[0017] 本发明是鉴于所述背景而成,且目的在于提供伸缩性优异、可有效地抑制伸长时裂纹的产生的嵌段共聚物、树脂组合物、粘着膜、以及由所述树脂组合物形成的伸缩性导体和包含所述伸缩性导体的电子元件。

[0018] 解决问题的技术手段

[0019] 本发明者反复进行了努力研究,结果发现在以下形态中可解决本发明的课题,从而完成了本发明。

[0020] [1]:一种嵌段共聚物,以源自乙烯性不饱和单量体的结构单元为主体,

[0021] 具有至少一个以上的巯基,

[0022] 数量平均分子量为5,000~500,000,

[0023] 嵌段结构为聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)的三嵌段结构或[聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的星形嵌段结构,

[0024] 其中,q为2以上且6以下的整数,

[0025] 聚合物嵌段(A)的玻璃化温度为20℃以上,

[0026] 所述三嵌段结构的情况下的聚合物嵌段(B)的玻璃化温度和所述星形嵌段结构的情况下的[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的玻璃化温度小于20℃,

[0027] X是引发剂残基或/和偶合剂残基或其衍生物。

[0028] [2]:根据[1]所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述巯基的至少一部分通过使所述嵌段共聚物的前体的烯基与通式(1)所表示的化合物进行硫醇-烯反应而导入;

[0029] [化1]

[0030] HS-R<sup>1</sup>-SH 通式(1)

[0031] 其中,R<sup>1</sup>是具有选自可分别独立地具有取代基的亚烷基、亚芳基、杂环基和环氧烷基中的至少一种的二价有机基。

[0032] [3]:根据[1]或[2]所述的嵌段共聚物,其特征在于,可通过活性自由基聚合法而获得。

[0033] [4]:根据[1]~[3]中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于,

[0034] 所述嵌段共聚物含有有机碘系活性自由基聚合引发剂残基,具有以下的通式(2)~通式(4)中的任一者所记载的结构;

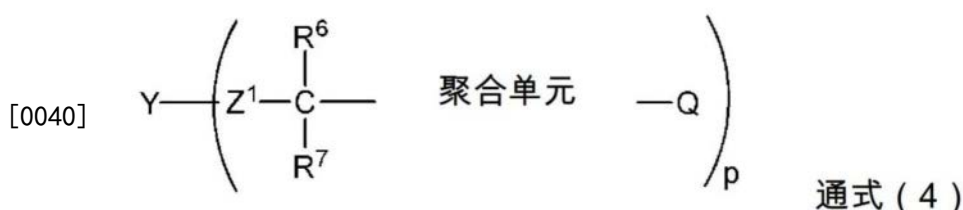
[0035] [化2]



[0037] [化3]



[0039] [化4]



[0041] 其中,聚合单元(Polymerization unit)在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为以源自乙烯性不饱和单量体的结构单元为主体的聚合物单元,

[0042]  $\text{Z}^1$ 针对来自Y的每个分支分别独立地为选自由酯基、酮基和酰胺基所组成的群组中的二价基或直接键,

[0043] Q是一价分子末端基,所述分子末端基针对来自Y的每个分支分别独立地为官能基、可具有官能基的烃基或碘基,

[0044] Y是p价的可具有取代基的烃基,

[0045] p是2~6的整数,

[0046]  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 分别独立地在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为氢原子或可具有取代基的一价烃基,

[0047]  $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^7$ 分别独立地在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为氢原子、可具有取代基的一价烃基或 $-\text{COR}^8$ ,

[0048]  $\text{R}^4$ 是可具有取代基的一价烃基、 $-\text{COR}^8$ 、氰基或硝基,

[0049]  $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^6$ 和 $\text{R}^7$ 可分别独立地在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地相互键结而形成环,

[0050]  $\text{R}^8$ 分别独立地为氢原子、羟基、烷氧基、氨基或可具有取代基的一价烃基,

[0051]  $\text{R}^{11}$ 是可具有取代基的二价烃基,

[0052]  $\text{R}^{12}$ 是选自由亚烷基、亚芳基和亚烷氧基所组成的群组中的二价烃基或直接键,

[0053] 所述烃基可具有杂环,且分别独立地具有链状烃基、脂环式烃基和芳香族烃基中的至少任一者。

[0054] [5]:根据[4]所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述巯基被导入至聚合物嵌段(A)的分子末端的至少一部分。

[0055] [6]:根据[1]~[5]中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于,聚合物嵌段(A)含有50质量%以上的源自甲基丙烯酸酯的结构单元,聚合物嵌段(B)含有70质量%以上的源自丙烯酸酯的结构单元。

[0056] [7]:根据[1]~[6]中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于,聚合物嵌段(A)中含有50质量%以上的源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元,且聚合物嵌段(B)中含有70质量%以



上的源自丙烯酸丁酯的结构单元。

[0057] [8]:根据[1]~[7]中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述乙烯性不饱和单量体的 90质量%以上是疏水性的乙烯性不饱和单量体。

[0058] [9]:根据[1]~[8]中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于,多分散度(Mw/Mn)为2.5以下。

[0059] [10]:根据[1]~[9]中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于,所述嵌段共聚物的聚合物嵌段(A)相对于聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的含有率处于1质量%~50质量%的范围内。

[0060] [11]:根据[1]~[10]中任一项所述的嵌段共聚物,其特征在于,每1g所述嵌段共聚物中含有的所述巯基的摩尔浓度处于0.00001mmol/g~1.0mmol/g的范围内。

[0061] [12]:一种树脂组合物,含有根据[1]~[11]中任一项所述的嵌段共聚物。

[0062] [13]:根据[12]所述的树脂组合物,其中相对于所述嵌段共聚物,碘含有率处于0.0001质量ppm~10,000质量ppm的范围内。

[0063] [14]:根据[12]或[13]所述的树脂组合物,含有能够与所述嵌段共聚物交联的交联剂。

[0064] [15]:根据[12]~[14]中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,进而含有选自由导电性微粒子和导电性纳米线所组成的群组中的至少一种导电材。

[0065] [16]:一种伸缩性导体,是由根据[15]所述的树脂组合物形成。

[0066] [17]:一种电子元件,具有根据[16]所述的伸缩性导体。

[0067] [18]:一种粘着膜,具有由根据[12]~[15]中任一项所述的树脂组合物形成的粘着层。

[0068] 发明的效果

[0069] 根据本发明,具有可提供伸缩性优异、可有效地抑制伸长时裂纹的产生的嵌段共聚物、树脂组合物、粘着膜、以及由所述树脂组合物形成的伸缩性导体和含有所述伸缩性导体的电子元件的优异的效果。

## 附图说明

[0070] 图1是用于说明制造例1的嵌段共聚物的制造方法的示意图。

[0071] 图2是用于说明制造例2的嵌段共聚物的制造方法的示意图。

[0072] 图3是用于说明制造例4的嵌段共聚物的制造方法的示意图。

[0073] 图4是用于说明制造例6的嵌段共聚物的制造方法的示意图。

[0074] 图5是用于说明制造例7的嵌段共聚物的制造方法的示意图。

[0075] 图6是用于说明制造例7的嵌段共聚物的制造方法的示意图。

[0076] 图7是用于说明制造例8的嵌段共聚物的制造方法的示意图。

[0077] 图8是用于说明制造例8的嵌段共聚物的制造方法的示意图。

## 具体实施方式

[0078] 以下,对应用本发明的实施方式的一例进行说明。本说明书中指定的数值是通过实施方式或实施例中公开的方法而求出的值。再者,只要符合本发明的主旨,其他实施方式



也包含在本发明的范畴内。另外,本发明的膜与片、带和标签为相同含义。另外,只要未特别提及,则各种成分可分别独立地单独使用或并用两种以上。

[0079] <嵌段共聚物>

[0080] 本实施方式的嵌段共聚物(C)是以源自乙烯性不饱和单量体的结构单元为主体的嵌段共聚物,具有至少一个以上的巯基,数量平均分子量为5,000~500,000,嵌段结构为聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)的三嵌段结构或[聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的星形嵌段结构。其中,q是2以上且6以下的整数。另外,使聚合物嵌段(A)的玻璃化温度为20℃以上,使所述三嵌段结构的情况下的聚合物嵌段(B)的玻璃化温度小于20℃,使所述星形嵌段结构的情况下的[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的玻璃化温度小于20℃。X是引发剂残基或/和偶合剂残基或其衍生物。再者,在以后的说明中,有时将聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)分别简单表述为A、B。

[0081] 在本说明书中,所谓“乙烯性不饱和单量体”是指分子内具有一个以上的聚合性的乙烯性不饱和基的单量体。另外,所谓“作为主体”是指基于嵌段共聚物(C)的合计质量含有70质量%以上的源自乙烯性不饱和单量体的结构单元。另外,所谓“三嵌段结构”是指嵌段结构中包含聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)此三个嵌段的结构,所谓“星形嵌段结构”是指聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)的二嵌段体以X为起点键结有多个(2~6)而成的(键结有X与聚合物嵌段(B)而成的)[聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的结构。

[0082] 进而,所谓“引发剂残基”是指源自引发剂的部分结构,是指源自嵌段共聚物(C)中的引发剂的残基。另外,所谓“偶合剂残基”是指源自偶合剂的部分结构,是指源自嵌段共聚物(C)中的偶合剂的残基。另外,所谓“其衍生物”是指引发剂残基或/和偶合剂残基的一部分经化学转换而成的结构。例如,在合成嵌段共聚物(C)时,包括引发剂残基或/和偶合剂残基的一部分经取代、加成而成的结构。

[0083] 另外,在本说明书中,“源自乙烯性不饱和单量体的结构单元”除了乙烯性不饱和单量体的残基以外,也包括使乙烯性不饱和单量体的残基的一部分在嵌段共聚物(C)的聚合时或聚合后与反应性化合物反应而获得的乙烯性不饱和单量体的残基的衍生物。例如,也包括在乙烯性不饱和单量体的残基的一部分中导入了单量体中原本不含的巯基、其他官能基或/和取代基而成的结构单元。再者,当然可在单量体自身中含有巯基、官能基或/和取代基。另外,包含使嵌段共聚物(C)内的侧基彼此、侧链彼此、或侧基与侧链相互或经由反应性化合物键结而形成环的结构。再者,嵌段共聚物(C)必须是巯基,但也可在不脱离本发明的主旨的范围内包含其他官能基(例如氨基、缩水甘油基、羟基、羧基、(甲基)丙烯酸基、水解性硅烷基、腈基、异氰酸酯基等)。

[0084] 所谓聚合物嵌段(A)的玻璃化温度(以下,也称为Tg)为20℃以上是指嵌段共聚物(C)中的各聚合物嵌段(A)的Tg为20℃以上。聚合物嵌段(A)的Tg可通过在获得聚合物嵌段(A)的嵌段的阶段测定Tg来确认。此处,在各聚合物嵌段(A)为20℃以上时,根据嵌段共聚物(C)求出的聚合物嵌段(A)整体的Tg也为20℃以上。即,将各聚合物嵌段(A)合计的整体的聚合物嵌段(A)(以下,表述为<聚合物嵌段(A)><sub>合计(Total)</sub>)的Tg与各聚合物嵌段(A)的Tg具有相关关系,求出<聚合物嵌段(A)><sub>合计</sub>的Tg,可根据所述Tg来判断聚合物嵌段(A)各自的Tg是否满足20℃以上的条件。

[0085] 本说明书中的聚合物嵌段(A)的Tg是在获得嵌段共聚物(C)的阶段进行示差扫描

量热法(differential scanning calorimetry,DSC)测定而获得的曲线中可观察到的<聚合物嵌段(A)><sub>合计</sub>的T<sub>g</sub>,是基于日本工业标准(Japanese Industrial Standards,JIS)K 7121:2012塑料的转移温度测定方法进行测定并通过所述JIS 9.3记载的外推玻璃化开始温度(T<sub>ig</sub>)求出的值。源自<聚合物嵌段(A)><sub>合计</sub>的T<sub>g</sub>是与并非为具有相同的化学结构的嵌段的聚合物的T<sub>g</sub>相同或附近的数值,因此在三嵌段结构的情况下容易区别于聚合物嵌段(B)的T<sub>g</sub>,在星形嵌段结构的情况下容易区别于[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的T<sub>g</sub>。<聚合物嵌段(A)><sub>合计</sub>的所述T<sub>g</sub>和各聚合物嵌段(A)的T<sub>g</sub>的值不会因嵌段共聚物(C)的链末端、即聚合物嵌段(A)的链末端的结构而发生很大变化,因此在本说明书中,判断也包括聚合物嵌段(A)的链末端在内各聚合物嵌段(A)的T<sub>g</sub>和<聚合物嵌段(A)><sub>合计</sub>的T<sub>g</sub>。

[0086] 其中,在各聚合物嵌段(A)的源自单量体的结构单元针对每个嵌段不同的情况等下,在进行DSC测定而获得的曲线中观测到多个T<sub>g</sub>时,根据各聚合物嵌段(A)的T<sub>g</sub>来代替<聚合物嵌段(A)><sub>合计</sub>的T<sub>g</sub>而进行判断。在所述情况下,在各聚合物嵌段(A)的聚合完成的时刻进行采样,求出T<sub>g</sub>。或者,由于和具有与各聚合物嵌段(A)相同的化学结构的聚合物的T<sub>g</sub>相关,因此也可根据福克斯(Fox)的式子求出各对应的聚合物的T<sub>g</sub>,根据T<sub>g</sub>是否为20℃以上来判断。福克斯的式子是根据下述式(1)求出的值。

$$[0087] \quad 1/(T_{g_A}+273.15)$$

$$[0088] \quad = \sum [W_a/(T_{g_a}+273.15)] \cdots (1)$$

[0089] 式(1)中,T<sub>g<sub>A</sub></sub>是聚合物嵌段(A)的T<sub>g</sub>(℃),W<sub>a</sub>是构成聚合物嵌段(A)的单量体a的质量分率,T<sub>g<sub>a</sub></sub>是单量体a的均聚物(Homopolymer)的T<sub>g</sub>(℃)。再者,T<sub>g<sub>a</sub></sub>作为均聚物的特性值广为人知,例如可使用《聚合物手册(POLYMER HANDBOOK),第三版(THIRD EDITION)》中记载的值或制造商的目录值。

[0090] 在嵌段共聚物(C)为三嵌段结构的情况下,使聚合物嵌段(B)自身的T<sub>g</sub>小于20℃,在星形嵌段结构的情况下,使[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的T<sub>g</sub>小于20℃。此处,将三嵌段结构的聚合物嵌段(B)和星形嵌段结构的[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X统称并表述为<聚合物嵌段(B)[X]>。

[0091] <聚合物嵌段(B)[X]>的T<sub>g</sub>是在获得嵌段共聚物(C)的阶段进行DSC测定而获得的曲线中可观察到的<聚合物嵌段(B)[X]>的T<sub>g</sub>,是基于JIS K 7121:2012塑料的转移温度测定方法进行测定并通过所述JIS 9.3记载的外推玻璃化开始温度(T<sub>ig</sub>)求出的值。<聚合物嵌段(B)[X]>的T<sub>g</sub>是与具有相同的化学结构的聚合物的T<sub>g</sub>相同或附近的数值,因此容易区别于源自聚合物嵌段(A)的T<sub>g</sub>。

[0092] 嵌段共聚物(C)的嵌段结构只要是A-B-A的三嵌段结构或[A-B]<sub>q</sub>X的星形嵌段结构即可,当然可在聚合物嵌段(A)的链末端具有引发剂残基或其衍生物、官能基、惰性基、交联性基、取代基等。

[0093] 星形嵌段结构的情况下的引发剂残基或/和偶合剂残基或其衍生物X的分子量在不脱离本发明的主旨的范围内并无特别限定。例如,可设为50~2,500。聚合物嵌段(A)的链末端可任意具有的引发剂残基或其衍生物的分子量也同样地在不脱离本发明的主旨的范围内并无特别限定,例如可设为50~2,500左右。

[0094] 聚合物嵌段(A)的T<sub>g</sub>为20℃以上,优选为40℃以上,更优选为60℃以上,进而优选为80℃以上,特别优选为100℃以上。聚合物嵌段(A)的T<sub>g</sub>的上限值并无特别限定,例如可设为300℃、250℃或200℃。所述聚合物嵌段(A)的T<sub>g</sub>如上所述被替换为<聚合物嵌段(A)><sub>合计</sub>

的 $T_g$  (以后,也相同)。即, $\langle$ 聚合物嵌段(A) $\rangle_{\text{合计}}$ 为 $20^{\circ}\text{C}$ 以上,优选为 $40^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为 $60^{\circ}\text{C}$ 以上,进而优选为 $80^{\circ}\text{C}$ 以上,特别优选为 $100^{\circ}\text{C}$ 以上。同样地, $\langle$ 聚合物嵌段(A) $\rangle_{\text{合计}}$ 的上限值并无特别限定,例如可设为 $300^{\circ}\text{C}$ 、 $250^{\circ}\text{C}$ 或 $200^{\circ}\text{C}$ 。

[0095] 三嵌段结构的情况下的聚合物嵌段(B)的 $T_g$ 、以及星形嵌段结构的情况下的[聚合物嵌段(B)] $_q$ X的 $T_g$ 、即 $\langle$ 聚合物嵌段(B)[X] $\rangle$ 的 $T_g$ 小于 $20^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $10^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 $0^{\circ}\text{C}$ 以下,进而优选为 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下,特别优选为 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下。 $\langle$ 聚合物嵌段(B)[X] $\rangle$ 的 $T_g$ 的下限值并无特别限定,例如可设为 $-100^{\circ}\text{C}$ 、 $-90^{\circ}\text{C}$ 或 $-80^{\circ}\text{C}$ 。

[0096] 如上所述那样调整嵌段共聚物(C)的 $T_g$ ,且具有巯基,由此聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)形成微相分离结构,可形成能够形成含有应力松弛点的结构的物理交联。嵌段共聚物(C)具有微相分离结构,且形成物理交联,由此可使嵌段共聚物(C)的伸缩性优异。可通过自组织化(链段的集合)使巯基相互接近。通过巯基的分布进一步赋予凝聚力和应力松弛,可对嵌段共聚物(C)自身赋予自粘着性。

[0097] 聚合物嵌段(A)的 $T_g$ 与 $\langle$ 聚合物嵌段(B)[X] $\rangle$ 的 $T_g$ 的温度差并无特别限定,但优选为 $75^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为 $100^{\circ}\text{C}$ 以上,进而优选为 $125^{\circ}\text{C}$ 以上,特别优选为 $150^{\circ}\text{C}$ 以上。通过设为 $75^{\circ}\text{C}$ 以上,可促进微相分离结构,更有效地发挥物理交联带来的效果。

[0098] 本说明书中所述的数量平均分子量( $M_n$ )是通过根据后述的实施例求出的方法求出的值。嵌段共聚物(C)的 $M_n$ 设为 $5,000\sim 500,000$ 。通过设为所述范围内,在将嵌段共聚物(C)例如制成膜时,可使伸缩性和强度并存。 $M_n$ 的优选的范围为 $10,000\sim 400,000$ ,更优选的范围为 $30,000\sim 300,000$ 。多分散度( $M_w/M_n$ )并无特别限定,优选为 $1\sim 2.5$ ,更优选为 $1\sim 2.0$ ,进而优选为 $1\sim 1.8$ ,就促进微相分离结构的形成的观点而言,特别优选为将多分散度设为 $1\sim 1.5$ 、 $1\sim 1.3$ 。

[0099] 各聚合物嵌段(A)的 $M_n$ 可分别不同,但就伸缩性的观点而言,优选为实质上相同。同样地,各聚合物嵌段(B)的 $M_n$ 可分别不同,但就伸缩性的观点而言,优选为实质上相同。

[0100] 作为乙烯性不饱和单量体中的乙烯性不饱和基的具体例,可例示:亚乙基、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、马来酰基(maleyl)、马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰胺基、乙酰基乙烯基和乙烯基酰胺基。“乙烯性不饱和单量体”更优选为(甲基)丙烯酸基。再者,“(甲基)丙烯酸”包括“丙烯酸”、“甲基丙烯酸”和这些的混合物两者。另外,“(甲基)丙烯酸酯”包括“丙烯酸酯”、“甲基丙烯酸酯”和这些的混合物两者。

[0101] 各聚合物嵌段(A)的源自单量体的结构单元可包含源自针对每个嵌段而不同的单量体的结构单元,也可包含源自嵌段间相同的单量体的结构单元。优选的是聚合物嵌段(A)彼此优选为源自单量体的结构单元的60质量%以上相互共通,更优选为70质量%共通,进而优选为80质量%以上共通。同样地,各聚合物嵌段(B)可包含源自针对每个嵌段而不同的单量体的结构单元,也可包含源自嵌段间相同的单量体的结构单元。优选的是聚合物嵌段(B)彼此优选为源自单量体的结构单元的60质量%以上相互共通,更优选为70质量%共通,进而优选为80质量%以上共通。再者,此处,所谓共通是指不论单量体的排列如何,成分均共通。

[0102] 就更有效地提高伸缩性和机械强度的观点而言,嵌段共聚物(C)的键结形式优选为A-B-A型的三嵌段结构、 $[A-B]_q$ X中的 $q=2$ 的二分支结构、 $q=3$ 的三分支结构。聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)分别独立地具有源自单独一种或两种以上的单量体的结构单元。

[0103] 基于嵌段共聚物(C)的合计质量,源自乙烯性不饱和单量体的结构单元的含量相对于嵌段共聚物(C)的合计质量优选为80质量%以上,更优选为85质量%以上,进而优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上,就更有效地促进聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的微相分离结构的观点而言,优选为引发剂残基或/和偶合剂残基或其衍生物X和嵌段共聚物(C)的末端的结构以外包含源自乙烯性不饱和单量体的结构单元(100质量%)的嵌段共聚物(C)。

[0104] 聚合物嵌段(A)是满足所述T<sub>g</sub>,且以源自乙烯性不饱和单量体的结构单元为主体的、作为硬链段发挥功能的嵌段。单量体可单独使用一种或并用使用两种以上。作为单量体的具体例,可例示选自由甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、N-烷基丙烯酰胺、苯乙烯、苯乙烯衍生物、马来酰亚胺和丙烯腈所组成的群组中的至少一种。作为甲基丙烯酸酯,可例示碳数为1~20、碳数为1~16、碳数为1~12、碳数为1~8或碳数为1~4的烷基。另外,作为苯乙烯衍生物,可例示:α-甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、对氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。另外,可在其一部分中优选地包含以下说明的聚合物嵌段(B)中例示的单量体。

[0105] 聚合物嵌段(B)是满足所述T<sub>g</sub>,且以源自乙烯性不饱和单量体的结构单元为主体的、作为软链段发挥功能的嵌段。单量体可单独使用一种或并用使用两种以上。作为单量体的具体例,可例示选自由丙烯酸酯、烯烃化合物、二烯化合物和环氧烷所组成的群组中的至少一种。作为丙烯酸酯,可例示具有碳数为1~20、碳数为1~16、碳数为1~12、碳数为1~8或碳数为1~4的烷基的丙烯酸烷基酯。作为烯烃化合物和二烯化合物,可例示碳数为1~20、碳数为1~16、碳数为1~12、碳数为1~8或碳数为1~4的烯烃化合物和二烯化合物。另外,作为环氧烷,可例示具有碳数为1~20、碳数为1~16、碳数为1~12、碳数为1~8或碳数为1~4的亚烷基的环氧烷。另外,可在其一部分中优选地包含所述聚合物嵌段(A)中例示的单量体。

[0106] 作为嵌段共聚物(C)的优选例,可例示聚合物嵌段(A)含有50质量%以上的源自甲基丙烯酸酯的结构单元、聚合物嵌段(B)含有70质量%以上的源自丙烯酸酯的结构单元的嵌段共聚物。聚合物嵌段(A)中的源自甲基丙烯酸酯的结构单元更优选为60质量%以上,进而优选为70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上。另外,也可将源自甲基丙烯酸酯的结构单元设为100质量%。

[0107] 另外,聚合物嵌段(B)中的源自丙烯酸酯的结构单元更优选为80质量%以上,进而优选为85质量%以上、90质量%以上、95质量%以上。另外,也可将源自丙烯酸酯的结构单元设为100质量%。聚合物嵌段(A)含有50质量%以上的源自甲基丙烯酸酯的结构单元,且聚合物嵌段(B)含有70质量%以上的源自丙烯酸酯的结构单元,并且具有巯基,由此伸缩性优异,可有效地防止裂纹的产生。另外,通过促进微相分离进行功能分离,可提高自粘着性。

[0108] 作为形成聚合物嵌段(A)的源自甲基丙烯酸酯的结构单元的单量体,可例示:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸异己酯、甲基丙烯酸异庚酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸异壬酯、甲基丙烯酸异癸酯、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(behnyl)酯、甲基丙烯酸异硬脂基酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸叔丁基环己基甲酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲

基丙烯酸三甲基环己酯、甲基丙烯酸环癸酯、甲基丙烯酸环癸基甲酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸叔丁基苯并三唑苯基乙酯、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、脂环族、芳香族甲基丙烯酸烷基酯类。

[0109] 另外,可使用丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯等羟基烷基的碳数为2~4的甲基丙烯酸羟基烷基酯、甘油丙烯酸酯、甘油甲基丙烯酸酯等含有羟基的甲基丙烯酸系单体类;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数为1~4、烷基的碳数为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类;

[0110] (聚亚烷基) 二醇单烷基、亚烷基、炔烃醚或酯的单甲基丙烯酸酯类;含有丙烯酸或丙烯酸二聚体的具有酸基(羧基、磺酸基、磷酸基)的甲基丙烯酸系单体类;含氧原子的甲基丙烯酸系单体类;具有氨基的甲基丙烯酸系单体类;含氮原子的甲基丙烯酸系单体类等。进而,除此之外,也可例示具有三个以上的羟基的单甲基丙烯酸酯类、含卤素原子的甲基丙烯酸酯类、含硅原子的甲基丙烯酸系单体类、具有吸收紫外线的基的甲基丙烯酸系单体类、 $\alpha$ 位羟基甲基取代丙烯酸酯类。另外,也可使用乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的聚亚烷基二醇加成物的甲基丙烯酸酯等具有两个以上的加成聚合性基的甲基丙烯酸系单体类。

[0111] 作为形成聚合物嵌段(A)的源自甲基丙烯酸酯的结构单元以外的结构单元的单量体,可使用能够与甲基丙烯酸酯聚合的其他单量体。具体而言,可列举苯乙烯、丙烯腈等。

[0112] 作为聚合物嵌段(A)的优选例,可列举含有50质量%以上的源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元的形态。更优选为源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元为60质量%以上,进而优选为80质量%以上。另外,聚合物嵌段(A)的100质量%可为源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元。

[0113] 作为形成聚合物嵌段(B)的源自丙烯酸酯的结构单元的单量体,可例示:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸异己酯、丙烯酸异庚酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、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、丙烯酸异硬脂基酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸叔丁基环己基甲酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸三甲基环己酯、丙烯酸环癸酯、丙烯酸环癸基甲酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸叔丁基苯并三唑苯基乙酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸烯丙酯等脂肪族、脂环族、芳香族丙烯酸烷基酯类。

[0114] 另外,可使用含有羟基的丙烯酸系单体类;具有二醇基的丙烯酸系单体类;(聚亚烷基) 二醇单烷基、亚烷基、炔烃醚或酯的单丙烯酸酯类;含有丙烯酸或丙烯酸二聚体的具有酸基(羧基、磺酸基、磷酸基)的丙烯酸系单体类;含氧原子的丙烯酸系单体类;具有氨基的丙烯酸系单体类;含有氮原子的丙烯酸系单体类等。进而,除此之外,也可例示具有三个以上的羟基的单丙烯酸酯类、含卤素原子的丙烯酸酯类、含硅原子的丙烯酸系单体类、具有吸收紫外线的基的丙烯酸系单体类、 $\alpha$ 位羟基甲基取代丙烯酸酯类。另外,也可使用乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的聚亚烷基二醇加成物的丙烯酸酯等具有两个以上的加成聚合性基的丙烯酸系单体类。

[0115] 作为聚合物嵌段(B)的源自丙烯酸酯的结构单元以外的结构单元,可使用能够与

丙烯酸酯聚合的其他单量体。例如,可列举马来酸、衣康酸、巴豆酸等。

[0116] 作为聚合物嵌段(B)的优选例,可列举含有70质量%以上的源自丙烯酸丁酯的结构单元的形态。更优选为源自丙烯酸丁酯的结构单元为80质量%以上,进而优选为90质量%以上。另外,聚合物嵌段(B)的100质量%也可作为源自丙烯酸丁酯的结构单元。

[0117] 作为嵌段共聚物(C)的优选例,可例示于聚合物嵌段(A)中含有50质量%以上的源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元、且在聚合物嵌段(B)中含有70质量%以上的源自丙烯酸丁酯的结构单元的形态。根据此种嵌段共聚物(C),可提供收缩性更有效且优异的膜等。聚合物嵌段(A)中的源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元可设为60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上,也可设为100质量%以上。聚合物嵌段(B)中的源自丙烯酸丁酯的结构单元可设为80质量%以上、90质量%以上,也可设为100质量%。

[0118] 通过使用嵌段共聚物(C),聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)可形成海岛结构(体心立方)、圆柱体(六边形)、螺旋二十四面体(gyroid)、层状相(lamellar phase)等分子水平下的相分离结构(微相分离结构)。通过形成微相分离结构,可提供能够赋予优异的伸缩性、且有效地抑制裂纹产生的嵌段共聚物(C)和树脂组合物。就更有效地提高伸缩性的观点而言,更优选为聚合物嵌段(A)相当于岛、聚合物嵌段(B)相当于海的海岛结构。再者,微相分离结构可通过使用原子力显微镜(Atomic Force Microscope,AFM)进行观察来确认。

[0119] 嵌段共聚物(C)的聚合物嵌段(A)相对于聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的含有率并无特别限定,但就容易获得海岛结构的微相分离结构的观点而言,优选为1质量%~50质量%,更优选为15质量%~30质量%。另外,就有效地发挥粘着性的观点而言,嵌段共聚物(C)中的聚合物嵌段(A)整体相对于聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的含有率优选为1质量%~35质量%,更优选为5质量%~30质量%。

[0120] 嵌段共聚物(C)中的聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的含有比率并无特别限定,但就容易获得微相分离结构的观点而言,相对于嵌段共聚物(C)的总质量,聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的含有率优选为90.0质量%~99.9质量%,更优选为98.0质量%~99.9质量%。

[0121] 在将嵌段共聚物(C)用作后述的导电性树脂组合物的粘合剂树脂时,就良好地保持导电性的观点而言,优选为嵌段共聚物(C)的乙烯性不饱和单量体的90质量%以上为疏水性的乙烯性不饱和单量体。此处,所谓“疏水性的乙烯性不饱和单量体”是指在水中的溶解性为6.5g/100mL以下的单量体。作为疏水性的乙烯性不饱和单量体,可例示所述(甲基)丙烯酸烷基酯类、丁二烯、异戊二烯等烯烃类、乙酸乙烯酯、氯乙烯等乙烯基类、苯乙烯等芳香族类等。

[0122] (巯基)

[0123] 嵌段共聚物(C)具有至少一个以上的巯基。如上所述,巯基被导入至与嵌段共聚物(C)的主链直接键结的侧基、主链的末端和侧链中的至少任一者中。巯基只要包含在聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)中的至少一者中即可。就促进聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的相分离结构的观点而言,优选为巯基包含在聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)中的任一者中。通过在聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)中的任一者中具有巯基,可利用巯基的分子间的氢键有效地促进微相分离结构。就发挥嵌段共聚物(C)自身的自粘着特性的观点而言,另外,就与交联剂组合而提高耐久性和伸缩性的观点而言,优选为仅在聚合物嵌段(A)

中导入巯基。

[0124] 通过具有巯基,例如在形成添加了导电材的导电性的树脂组合物时,促进导电材和嵌段共聚物(C)的巯基在材料表面的化学键结,或者促进导电材和嵌段共聚物(C)的巯基的凡得瓦力(Van der Waals force)等相互作用,从而可提供兼具伸缩性和强韧性的树脂组合物。

[0125] 每1g嵌段共聚物(C)中含有的巯基的摩尔浓度并无特别限定,但就形成微相分离结构且使巯基的所述效果并存的观点而言,优选为处于0.00001mmol/g~1.0mmol/g的范围内。更优选的范围是0.0001mmol/g~0.5mmol/g,进而优选的范围是0.005mmol/g~0.1mmol/g。

[0126] 根据嵌段共聚物(C),可提供伸缩性优异、可有效地抑制伸长时裂纹的产生的嵌段共聚物。

[0127] <嵌段共聚物(C)的制造方法>

[0128] 以下,对本实施方式的嵌段共聚物(C)的制造方法的一例进行说明,但本发明的嵌段共聚物并不限定于以下的制造方法。

[0129] 嵌段共聚物(C)的制造方法并无特别限定,但优选为通过自由基聚合和离子聚合来制造的方法。离子聚合有阴离子聚合、阳离子聚合。自由基聚合的种类并无特别限定,但优选为活性自由基聚合。另外,也可在获得反应性末端二嵌段结构后,使用偶合剂获得嵌段共聚物(C)。

[0130] 作为阴离子聚合的例子,有在无机酸盐的存在下使用有机稀土类金属复合体或有机碱金属化合物作为聚合引发剂进行聚合的方法、在有机铝化合物的存在下使用有机碱金属化合物作为聚合引发剂进行聚合的方法。

[0131] 作为活性自由基聚合的例子,可例示使用了硝基氧系催化剂的聚合/氮氧自由基调控聚合(nitroxide mediated polymerization,NMP)法、使用了过渡金属络合物系催化剂的原子转移自由基聚合/原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization,ATRP)法、使用了可逆的加成开裂链转移剂的可逆的加成-开裂链转移聚合/可逆加成断裂转移(reversible addition fragmentation transfer,RAFT)法、使用了有机碲系催化剂的聚合/有机碲调控自由基聚合(organo tellurium mediated living radical polymerization,TERP)法、将碘系化合物用于催化剂的碘转移聚合/可逆络合聚合(reversible complexation mediated polymerization,RCMP)法(可逆配位媒介聚合)或可逆链转移催化剂聚合(reversible chain transfer catalyzed polymerization,RTCP)法(可逆转移催化剂聚合)。

[0132] 有 $[A-B]_qX$ 所表示的嵌段共聚物(C)的制造方法(以下为方法(I)),所述制造方法包括通过使用具有2个~6个聚合起点的任一种聚合引发剂,按照顺序依次聚合聚合物嵌段(B)和聚合物嵌段(A)而获得的步骤。

[0133] 作为其他方法,有A-B-A型的三嵌段结构所表示的嵌段共聚物(C)的制造方法(以下为方法(II)),所述制造方法包括通过以聚合引发剂(XI)为起点,按照顺序依次聚合聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)、聚合物嵌段(A)而获得的步骤。

[0134] 另外,有 $[A-B]_qX$ 所表示的嵌段共聚物(C)的制造方法(以下为方法(III)),所述方法包括通过按照任意顺序依次聚合聚合物嵌段(B)、聚合物嵌段(A)而获得A-B型的二嵌段



结构,根据需要向A-B型的二嵌段结构的分子末端导入反应性末端,使用具有3个~6个与前述反应性末端显示出反应性的连结单元的任一种偶合剂进行偶合反应的步骤。

[0135] 关于巯基,可例示使用具有巯基的单量体直接导入巯基的方法、使用具有巯基的保护基的单量体向聚合物嵌段(A)或/和聚合物嵌段(B)导入所述保护基,在任意时机转换为巯基的方法。另外,可列举使用具有巯基或具有巯基的保护基的聚合引发剂对单量体进行共聚的方法、使用具有巯基或巯基的保护基的偶合剂制造嵌段共聚物(C)的方法、通过改性(化学转换)来导入巯基的方法。关于通过改性而导入巯基的方法,将在后面叙述。

[0136] [方法(I)]

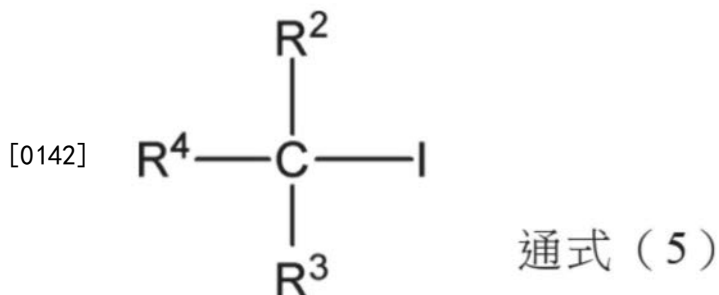
[0137] 所述方法(I)、即、包括以聚合引发剂(XI)为起点依次进行聚合物嵌段(B)、聚合物嵌段(A)的聚合的步骤的嵌段共聚物(C)的制造方法可采取各种方法,但优选为RCMP法(或RTCP法)、RAFT法、ATRP法。其中,就低成本、不使用金属便可合成的观点、以及可在和一般的自由基聚合相同的温度条件下进行聚合、可使用现有的生产设备的观点而言,更优选为RCMP法(或RTCP法)。

[0138] RCMP法(或RTCP法)不需要特殊的材料或金属系催化剂,使用有机碘系活性自由基聚合引发剂。有机碘系活性自由基聚合引发剂通过与催化剂混合并根据需要加温,而在与碘直接键结的碳中产生自由基,由此开始聚合性单体的聚合。而且,持续性的碘自由基和自由基链末端暂时形成键,通过自由基链末端和碘自由基可逆地再键结的特性,可控制自由基聚合的进行。关于聚合温度,例如可在60℃~120℃下进行。以下,以RCMP法(或RTCP法)为例详细说明。

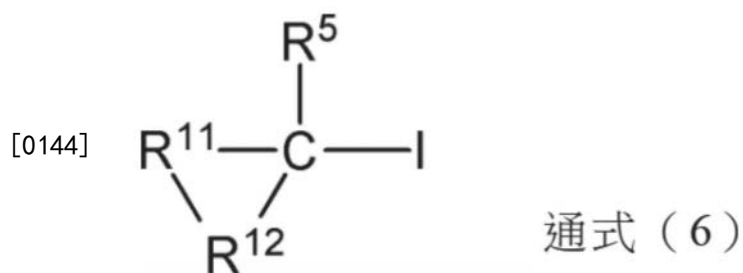
[0139] 首先,准备各种原料。具体而言,准备聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的原料、以及有机碘系活性自由基聚合引发剂(以下,也简称为聚合引发剂(XI))、催化剂(m)、根据需要的溶媒、聚合引发剂(XI)以外的自由基聚合引发剂、单体碘等。另外,作为催化剂(m),至少具有与聚合引发剂(XI)的碘配位且自聚合引发剂中提取碘的化合物、产生自由基且自聚合引发剂(XI)中提取碘的化合物。作为催化剂(m),也可进而具有促进碘自由基的休眠(dormant)作用的化合物。

[0140] 聚合引发剂(XI)是具有碳-碘键的有机碘化合物,是在催化剂(m)的存在下进行聚合而能够成为自由基聚合的休眠种的化合物。作为聚合引发剂(XI),可例示下述通式(5)~通式(7)所表示的化合物。聚合引发剂(XI)可单独使用一种或并用使用两种以上。

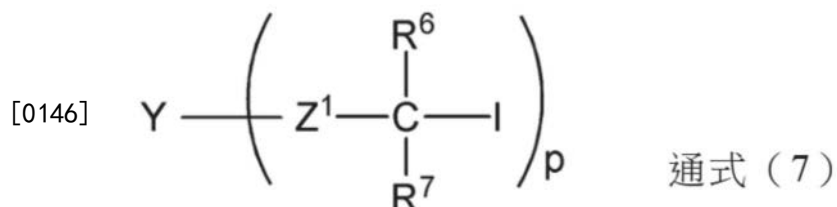
[0141] [化5]



[0143] [化6]



[0145] [化7]



[0147] 其中,  $\text{Z}^1$  针对来自Y的每个分支分别独立地为选自由酯基、酮基和酰胺基所组成的群组中的二价基或直接键,

[0148] Y是p价的可具有取代基的烃基,

[0149] p是2~6的整数,

[0150]  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 分别独立地在通式(6)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为氢原子或可具有取代基的一价烃基,

[0151]  $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^7$ 分别独立地在通式(6)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为氢原子、可具有取代基的一价烃基或 $-\text{COR}^8$ ,

[0152]  $\text{R}^4$ 是可具有取代基的一价烃基、 $-\text{COR}^8$ 、氰基或硝基,

[0153]  $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^6$ 和 $\text{R}^7$ 可分别独立地在通式(6)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地相互键结而形成环,

[0154]  $\text{R}^8$ 分别独立地为氢原子、羟基、烷氧基、氨基或可具有取代基的一价烃基,

[0155]  $\text{R}^{11}$ 是可具有取代基的二价烃基,

[0156]  $\text{R}^{12}$ 是选自由亚烷基、亚芳基和亚烷氧基所组成的群组中的二价烃基或直接键,

[0157] 所述烃基可具有杂环,且分别独立地具有链状烃基、脂环式烃基和芳香族烃基中的至少任一者。通式(4)、通式(5)是具有一个碘-碳键的例子,通式(6)是具有2个~6个碘-碳键的例子。只要根据所希望的嵌段共聚物(C)的结构,选定适当的聚合引发剂(XI)即可。只要根据所希望的嵌段共聚物(C)的结构,选定适当的聚合引发剂(XI)即可。

[0158] 本说明书中,所谓“取代基”,只要无其他定义,则是指有机基中的一个以上的氢原子经杂环基、碳数1~12的直链状脂肪族烃基、碳数1~12的分支状脂肪族烃基、碳数1~12的环状脂肪族烃基、碳数1~12的芳基、碳数1~12的芳烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的氨基、碳数1~12的烯基、碳数1~12的酰基、碳数1~12的烷氧基羰基、碳数1~12的烷酰氧基(alkyloyloxy group)、碳数1~12的芳酰氧基(aryloyloxy group)或碳数1~12的烷基硅烷基取代。取代基可具有官能基(例如卤素原子、羟基、羧基、氨基、氰基、硝基、巯基)。杂环基并无特别限定,可例示可具有官能基的碳数5~18的芳香族杂环。作为杂原子,可例示氮原子、氧原子、硫原子。作为杂环的具体例,可列举呋喃、噻吩、吡咯、吡啶。

[0159] 作为聚合引发剂(XI)的具体例,可例示:乙烯双(2-碘异丁酸酯)、乙烯双(2-碘-2-

苯基乙酸酯)、对亚二甲苯基二碘化物、1,4-双(1'-碘乙基)苯、2,5-二碘己二酸二乙酯、甘油三(2-碘异丁酸酯)、1,3,5-三(1'-碘乙基)苯、2-碘-2-(4'-(2''-碘丙酰氧基)苯基)乙酸甲酯、2-碘异丁酸4-碘丁基2-碘-2-(4'-(2''-碘丙酰氧基)苯基)乙酸甲酯、2-碘异丁酸4-碘丁酯、2-碘-2-(4'-(4''-碘丁酰氧基)苯基)乙酸甲酯、2-碘苯基乙酸4-碘丁酯、2-碘-2-苯基乙酸2-(碘乙酰氧基)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-碘异丁酸酯、甲基2-碘乙酸酯、乙基2-碘异丁酸酯、苄基2-碘异丁酸酯、2-碘乙酸、2-碘丙酸、2-碘异丁酸、 $\alpha$ -碘- $\gamma$ -丁内酯、2-碘丙酰胺、2-碘乙腈、2-碘丙腈、2-碘异丁腈、2-碘苯乙酮、苄基碘化物、(1-碘乙基)苯、4-硝基苄基碘化物、2-羟基乙基2-碘异丁酸酯、2-羟基乙基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、 $\alpha$ -碘苯乙腈、二乙基2-碘-2-甲基丙二酸酯、乙基2-碘-2-乙酰乙酸甲酯、对二甲苯二碘化物、二乙基2,5-二碘己二酸酯(Diethyl 2,5-Diiodoadipate)、1,4-双(1'-碘乙基)苯、乙二醇双(2-碘异丁酸酯)、乙二醇双(2-碘-2-苯基乙酸酯)(Glycerol Tris(2-iodoisobutyrate))、1,3,5-三(1'-碘乙基)苯、2-羟基乙基-2-碘异丁酸盐、2-羟基乙基-2-碘-2-苯基乙酸盐、2-碘-2-脘基丙烷、4-碘-4-氰基-戊酸、2-碘-2-甲基丙烷酰胺、2-碘-2-氰基丁醇、2-碘-2-甲基-N-(2-羟基甲基)丙酰胺4-甲基戊烷、2-碘-2-甲基-N-(1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基)丙酰胺4-甲基戊烷、碘乙酸、2-碘丙酸、2-碘丙酰胺,但本发明并不仅仅限定于所述例示。

[0160] 另外,可优选地利用日本专利特开2018-111806号公报中公开的有机碘化合物。与聚合引发剂的碘直接键结的碳优选为三级碳、二级碳或与吸电子基直接键结的一级碳。

[0161] 关于聚合引发剂(XI),也可投入用于合成聚合引发剂(XI)的原料,在聚合中在位(in situ)即反应溶液中生成聚合引发剂(XI),并将其用作所述聚合的聚合引发剂(XI)。例如,可投入偶氮化合物和碘作为原料,通过所述两者的反应在聚合中在位生成聚合引发剂(XI),并将其用作所述聚合的聚合引发剂(XI)。即,在本发明的制造方法中,也可包括例如通过使碘和偶氮化合物反应而在本聚合步骤中生成聚合引发剂(XI)的步骤。

[0162] 作为用于生成聚合引发剂(XI)的偶氮化合物,例如可例示偶氮系自由基聚合引发剂。在如偶氮系自由基聚合引发剂(例如偶氮二异丁腈(Azobisisobutyronitrile, AIBN))那样使用其他引发剂生成聚合引发剂(XI)的情况下,优选为消耗其他引发剂且在充分获得聚合引发剂(XI)后添加单体进行聚合物生成的方法。

[0163] 作为偶氮化合物,例如可例示:2,2'-偶氮双(异丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺]、2,2'-偶氮双[N-(2-羟基乙基)-2-甲氧基丙烷酰胺]、2,2'-偶氮双(2-甲基-2-丙烯基丙烷酰胺)、2,2'-双(2-咪唑啉-2-基)[2,2'-偶氮双丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(丙烷-2-胍(carbamidine))二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙基脘]、2,2'-偶氮双[2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-2-丙烯基丙烷酰胺]、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐。

[0164] 与有机碘化合物的碘配位并自聚合引发剂(XI)中提取碘的催化剂(m)可无限制地使用 RCMP法中通常使用的有机胺化合物、与碘化物离子具有离子键的非金属化合物。所述非金属化合物中的非金属原子为阳离子状态,优选为与碘化物离子形成离子键的催化剂。

[0165] 作为包含有机胺化合物的催化剂(m),可例示:三乙胺、三丁胺、1,1,2,2-四(二甲基氨基)乙烯、1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷、乙二胺、四甲基乙二胺、四甲基二氨基甲烷、三(2-氨基乙基)胺、三(2-(甲基氨基)乙基)胺、血紫质(haematoporphyrin)(国际公开第 2011/016166号)。

[0166] 作为与碘化物离子具有离子键的非金属化合物且所述非金属化合物中的非金属原子为阳离子的状态、并且与碘化物离子形成离子键的催化剂,具体而言,可列举:铵盐、咪唑盐、吡啶盐、磷盐、铈盐、碘盐等,更具体而言,可列举:四丁基碘化铵、四丁基三碘化铵、四丁基溴二碘化铵、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、甲基三丁基碘化磷、四苯基碘化磷、三丁基碘化铈、二苯基碘化碘等(参照国际公开W02013/027419号公报)。

[0167] 在利用RTCP法(可逆转移催化剂聚合)进行聚合时,催化剂使用具有链转移能力的有机分子。在所述情况下,组合催化剂和自由基产生剂(偶氮化合物等),由催化剂产生催化剂自由基,将所述催化剂自由基用作休眠种的活化剂。

[0168] 作为产生自由基并自聚合引发剂(XI)中提取碘的化合物(催化剂),例如可列举包含如下化合物的催化剂,所述化合物含有:选自RTCP法中使用的磷、氮、碳、氧、锆、锡和锑中的至少一种中心原子;以及与所述中心原子键结的碘原子。

[0169] 作为以选自锆、锡或锑中的至少一种作为中心元素的催化剂,例如可列举含有选自锆、锡或锑中的至少一种中心元素和与所述中心元素键结的至少一种碘原子的化合物等,具体而言可例示碘化锆(II)、碘化锆(IV)、碘化锡(II)、碘化锡(IV)(参照日本专利特开 2007-92014 号公报)。这些催化剂可单独使用一种或并用两种以上。

[0170] 作为以氮或磷为中心元素的催化剂,可列举含有选自氮或磷中的至少一种中心元素和与所述中心元素键结的至少一种碘原子的化合物,具体而言,可列举:碘化磷等卤化磷;碘化磷等亚磷酸酯系化合物;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、碘化亚磷酸、碘化胺、碘琥珀酰亚胺等碘化酰亚胺衍生物;乙内酰胺系化合物等(参照国际公开第2008/139980号)。这些催化剂可单独使用一种或并用两种以上。

[0171] 作为以碳为中心元素的催化剂,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-环己二烯、二苯基甲烷、二均三甲苯基甲烷、咕吨、噻吨、丙二酸二乙酯、茚;乙酰丙酮等乙酰乙酰基(acetoacetyl)系化合物。这些催化剂可单独使用一种或并用两种以上。

[0172] 作为以氧为中心的催化剂的具体例,例如可例示:苯酚、对苯二酚、叔丁基苯酚等酚系化合物;二碘化麝香草酚(thymol diiodide)等碘酰基苯基(iodoxy phenyl)化合物;维生素E 等维生素类、或N-琥珀酰亚胺等。这些催化剂可单独使用一种或并用两种以上。

[0173] 就使聚合速度适当、且减少未反应单量体的残存量的观点而言,相对于聚合引发剂(XI) 100摩尔,催化剂(m)的添加量优选为0.01摩尔~2,500摩尔,更优选为0.05摩尔~1,000 摩尔,进而优选为0.1摩尔~500摩尔。

[0174] 聚合引发剂(XI)的量可根据嵌段共聚物(C)的嵌段结构及所希望的Mn的值等而变动,但相对于全部单量体的100质量份,例如可设为0.01质量份~10质量份。聚合引发剂(XI)的分子量并无特别限定,优选的范围也可根据嵌段共聚物(C)的Mn而变动,例如优选

为设为150~1,500。

[0175] 聚合条件只要根据所使用的单体和聚合引发剂(XI)的种类适当设定即可。聚合温度例如为室温~200℃,更优选为60℃~120℃。另外,关于聚合环境,优选为在氮气、氩气等惰性气体下进行。反应时间只要以单体的转化率为指标适当设定即可。例如为30分钟~120小时。

[0176] 聚合可为块状聚合也可为溶液聚合。另外,也可通过乳化聚合、分散聚合、悬浮聚合等进行聚合。溶液聚合中使用的溶媒并无特别限定,可例示:水;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等醇系溶媒;二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿等含卤素原子的溶媒;苯、甲苯、二甲苯等芳香族系溶媒;丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二乙二醇二甲醚(diglyme)等醚系溶媒;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂等酯系溶媒;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二丙酮醇等酮系溶媒;二甲基甲酰胺等酰胺系溶媒。溶媒可单独使用一种或并用使用两种以上。

[0177] 聚合的结束通常通过控制聚合温度来结束。聚合物的链末端形成了自由基链末端和碘自由基的再键结。有可能再开裂成链末端的烷基自由基和碘自由基,因此链末端优选为进行惰性处理。惰性处理例如有将链末端转换为非聚合性基的方法。另外,也可在链末端导入所希望的官能基。

[0178] 关于向嵌段共聚物(C)中导入巯基,如上所述,有使用供聚合的单体中具有巯基的单体的方法、使用巯基被保护基保护的单体且在任意时机转换为巯基的方法。另外,有使用具有巯基或其保护基的聚合引发剂或/和偶合剂,向聚合引发剂残基或/和偶合剂残基导入巯基的方法。进而,有在聚合时或聚合后通过转换反应向所希望的部位导入巯基的方法。另外,可例示在嵌段共聚物(C)的链末端导入巯基的方法。

[0179] 嵌段共聚物(C)如上所述除了巯基以外,也可在不脱离本发明的主旨的范围内,在聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的至少一者中含有官能基。作为官能基,可例示:羟基、羧基、氨基、异氰酸酯基、缩水甘油基、氨基、烷氧基硅烷基或乙烯基等。官能基也可用作化学交联点。

[0180] 在获得聚合物后,根据需要使作为休眠种的碘自由基惰性化。在聚合物末端可残留作为休眠种的碘时,可省略碘自由基的惰性化步骤。另外,聚合物嵌段(A)的链末端可在任意时机对惰性基、巯基、其他官能基等进行末端处理的步骤。

[0181] 在使用所述通式(5)~通式(7)的聚合引发剂(XI),且仅使用乙烯性不饱和单体作为自由基聚合性单体时,通过所述步骤,可获得具有以下通式(2)~通式(4)中任一者所记载的结构嵌段共聚物(C)。

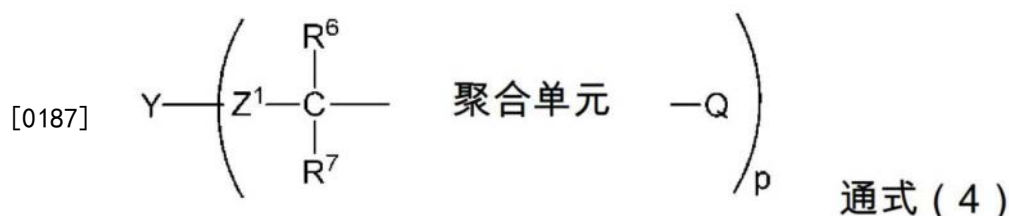
[0182] [化8]



[0184] [化9]



[0186] [化10]



[0188] 其中,聚合单元在通式(4)的情况下针对来自Y的每个分支分别独立地为以源自乙烯性不饱和单量体的单量体为主体的聚合物单元,

[0189] Q是一价分子末端基,所述分子末端基针对来自Y的每个分支分别独立地为官能基、可具有官能基的烃基或碘基,其他记号如通式(5)~通式(7)中所说明那样。再者,此处所述的官能基也包括巯基以外的任意的官能基(例如羟基、羧基、氨基、异氰酸酯基、缩水甘油基、氨基、烷氧基硅烷基或乙烯基等)。嵌段共聚物(C)中,作为通式(2)~通式(4)所示的聚合物的结构单元,并不限于源自乙烯性不饱和单量体的结构单元,也可含有其他自由基聚合性单量体。作为优选的方法,可例示以下的方法。

[0190] 在聚合引发剂(XI)的碳-碘键为两个时,通过按照聚合物嵌段(B)、聚合物嵌段(A)的顺序聚合嵌段,可获得 $[\text{A}-\text{B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段结构。同样地,在聚合引发剂(XI)的碳-碘键为三个时,通过按照聚合物嵌段(B)、聚合物嵌段(A)的顺序聚合嵌段可获得 $[\text{A}-\text{B}]_3\text{X}$ 的星形嵌段结构。在聚合引发剂(XI)的碳-碘键为4~6时,可获得q为4~6的星形嵌段结构。

[0191] [方法(I)]

[0192] (制造例1:硬链段具有巯基的嵌段共聚物(C))

[0193] 图1表示通过方法(I)制造硬链段(聚合物嵌段(A))的侧链具有巯基的嵌段共聚物(C)的方法的一例。如图1所示,首先,在用于形成聚合物嵌段(B)的单量体1中加入具有两个碳-碘键的聚合引发剂3和催化剂4进行聚合。单量体1的种类可设为单独一种或两种以上(以下的制造例中也相同)。通过所述聚合,可获得具有引发剂残基X和源自单量体1的结构单元1\*的聚合物嵌段(B)、以及在其链末端键结有作为休眠种的碘的聚合物31(步骤(a))。

[0194] 在获得聚合物31后,加入用于形成聚合物嵌段(A)的单量体2。图中,单量体2中,将具有非自由基聚合性烯基的单量体设为符号22,其他单量体以符号21表示。单量体21、单量体22可分别独立地为单独一种或两种以上。在图1的例子中,对使用甲基丙烯酸烯丙酯作为单量体22的例子进行说明。通过加入单量体2,进行以聚合物31的链末端为基点的活性自由基聚合,可获得具有 $[\text{A}-\text{B}]_2\text{X}$ 的星形嵌段结构、链末端键结有作为休眠种的碘、具有源自单量体2的结构单元21\*、结构单元22\*的聚合物32。源自单量体2的结构单元22\*的位置在聚合物嵌段A中分别独立地为任意,在聚合物嵌段A各自中,也可不含结构单元22\*。

[0195] 在聚合物32中,为了便于说明,在源自单量体22(甲基丙烯酸烯丙酯)的结构单元中,仅以实际的化学式表示 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的基23,其他部分示意性地图示。再者,若在单量

体 1 的转化率例如为 60% 的阶段加入用于形成聚合物嵌段 (A) 的单量体 2, 有时根据单量体 1 的反应性而将单量体 1 组入至聚合物嵌段 (A) 中, 但聚合物嵌段 (A) 的  $T_g$  只要为  $20^{\circ}\text{C}$  以上即可, 也可组入单量体 1。在后述的制造例中也相同。

[0196] 继而, 将聚合物 32 的链末端转换为惰性基 (未图示)。之后, 添加巯基化试剂 5 (此处为 1,2-乙二硫醇), 通过硫醇-烯反应, 使  $-O-CH_2-CH=CH_2$  的基 23 中的烯基与巯基化试剂 5 的巯基反应, 由此可获得巯基 24 被导入至侧链的嵌段共聚物 (C)。

[0197] 在图 1 的例子中, 对使用 1,2-乙二硫醇作为巯基化试剂 5 的例子进行了说明, 但作为巯基化试剂 5, 可优选地使用以下的通式 (1) 的二硫醇化合物。

[0198] [化 11]

[0199]  $HS-R^1-SH$  通式 (1)

[0200] 其中,  $R^1$  是二价有机基。作为优选例, 可例示具有可具有取代基的亚烷基、亚芳基、杂环基和环氧烷基中的至少一种的二价有机基。二价有机基的碳数优选为 2~20, 更优选为 2~12。

[0201] 作为通式 (1) 的具体例, 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-环己二硫醇、1,2-环己二硫醇、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-甲基环己烷-2,3-二硫醇、1,1-双(巯基甲基)环己烷、硫代苹果酸双(2-巯基乙酯)、2,3-二巯基-1-丙醇(2-巯基乙酸酯)、2,3-二巯基-1-丙醇(3-巯基丙酸酯)、2,3-二巯基-1-丙醇(3-巯基丁酸酯)、二乙二醇双(2-巯基乙酸酯)、二乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、二乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、1,2-二巯基丙基甲醚、2,3-二巯基丙基甲醚、2,2-双(巯基甲基)-1,3-丙二硫醇、双(2-巯基乙基)醚、乙二醇双(2-巯基乙酸酯)、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、乙二醇双(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷双(2-巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷双(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、四(巯基甲基)甲烷等脂肪族聚硫醇类;

[0202] 1,2-二巯基苯、1,3-二巯基苯、1,4-二巯基苯、1,2-双(巯基甲基)苯、1,3-双(巯基甲基)苯、1,4-双(巯基甲基)苯、1,2-双(巯基乙基)苯、1,3-双(巯基乙基)苯、1,4-双(巯基乙基)苯、1,2,3-三巯基苯、1,2,4-三巯基苯、1,3,5-三巯基苯、1,2,3-三(巯基甲基)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(对甲氧基苯基)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(对巯基苯基)戊烷等芳香族聚硫醇类;

[0203] 双(巯基甲基)硫醚、双(巯基甲基)二硫醚、双(巯基乙基)硫醚、双(巯基乙基)二硫醚、双(巯基丙基)硫醚、双(巯基甲基硫代)甲烷、双(2-巯基乙基硫代)甲烷、双(3-巯基丙基硫代)甲烷、1,2-双(巯基甲基硫代)乙烷、1,2-双(2-巯基乙基硫代)乙烷、1,2-双(3-巯基丙基)乙烷、1,3-双(巯基甲基硫代)丙烷、1,3-双(2-巯基乙基硫代)丙烷、1,3-双(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-双[(2-巯基乙基)硫代]-3-巯基丙烷、4-巯基甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇、4,8-二巯基甲基-1,11-巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、4,7-二巯基甲基-1,11-巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、5,7-二巯基甲基-1,11-巯基-3,6,9-三硫杂十一烷、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、双 (2,3-二巯基丙基) 硫醚、双 (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、双 (巯基甲基) 二硫醚、双 (巯基乙基) 二硫醚、双 (巯基丙基) 二硫醚等、以及这些的硫代乙醇酸、巯基丙酸和巯基丁酸的酯；羟基甲基硫醚双 (2-巯基乙酸酯)、羟基甲基硫醚双 (3-巯基丙酸酯)、羟基甲基硫醚双 (3-巯基丁酸酯)、羟基乙基硫醚双 (2-巯基乙酸酯)、羟基乙基硫醚双 (3-巯基丙酸酯)、羟基乙基硫醚双 (3-巯基丁酸酯)、羟基丙基硫醚双 (2-巯基乙酸酯)、羟基丙基硫醚双 (3-巯基丙酸酯)、羟基丙基硫醚双 (3-巯基丁酸酯)、羟基甲基二硫醚双 (2-巯基乙酸酯)、羟基甲基二硫醚双 (3-巯基丙酸酯)、羟基甲基二硫醚双 (3-巯基丁酸酯)、羟基乙基二硫醚双 (2-巯基乙酸酯)、羟基乙基二硫醚双 (3-巯基丙酸酯)、羟基乙基二硫醚双 (3-巯基丁酸酯)、羟基丙基二硫醚双 (2-巯基乙酸酯)、羟基丙基二硫醚双 (3-巯基丙酸酯)、羟基丙基二硫醚双 (3-巯基丁酸酯)、2-巯基乙醚双 (2-巯基乙酸酯)、2-巯基乙醚双 (3-巯基丙酸酯)、2-巯基乙醚双 (3-巯基丁酸酯)、1,4-二噻烷-2,5-二醇双 (2-巯基乙酸酯)、1,4-二噻烷-2,5-二醇双 (3-巯基丙酸酯)、1,4-二噻烷-2,5-二醇双 (3-巯基丁酸酯)、硫代二甘醇酸双 (2-巯基乙酯)、硫代二丙酸双 (2-巯基乙酯)、硫代二丁酸双 (2-巯基乙酯)、4,4-硫代二丁基酸双 (2-巯基乙酯)、二硫代二甘醇酸双 (2-巯基乙酯)、二硫代二丙酸双 (2-巯基乙酯)、二硫代二丁酸双 (2-巯基乙酯)、4,4-二硫代二丁基酸 (2-巯基乙酯)、硫代二甘醇酸双 (2,3-二巯基丙酯)、硫代二丙酸双 (2,3-二巯基丙酯)、硫代二丁酸双 (2,3-二巯基丙酯)、二硫代乙醇酸双 (2,3-二巯基丙酯)、二硫代二丙酸双 (2,3-二巯基丙酯)、二硫代二丁酸双 (2,3-二巯基丙酯) 等含有硫原子的脂肪族聚硫醇类；

[0204] 1,2-双 (巯基乙基硫代) 苯、1,3-双 (巯基乙基硫代) 苯、1,4-双 (巯基乙基硫代) 苯、1,2,3-三 (巯基甲基硫代) 苯、1,2,4-三 (巯基甲基硫代) 苯、1,3,5-三 (巯基甲基硫代) 苯、1,2,3-三 (巯基乙基硫代) 苯、1,2,4-三 (巯基乙基硫代) 苯、1,3,5-三 (巯基乙基硫代) 苯等、和这些的各烷基化物等具有硫原子的芳香族聚硫醇类。这些可单独使用一种或并用使用两种以上。

[0205] 根据在嵌段共聚物 (C) 的前体的烯基中使用通式 (1) 的巯基化试剂的方法，可简便地在侧链中导入巯基。巯基的导入方法为一例，可通过各种现有的方法导入至侧链。

[0206] 再者，图1中，图示了相对于作为嵌段共聚物的前体的聚合物32，在所有烯基中导入巯基的嵌段共聚物 (C)，只要烯基的至少一个被转换为巯基即可。在后述的制造例中也相同。

[0207] (制造例2：软链段具有巯基的嵌段共聚物 (C))

[0208] 使用图2的示意图对软链段 (聚合物嵌段 (B)) 的侧链具有巯基的嵌段共聚物 (C) 的制造方法的一例进行说明。再者，在以后的图中，对具有相同功能的部分标注与所述图相同的符号，适当省略说明。如图2所示，首先，在用于形成聚合物嵌段 (B) 的单量体1中加入具有两个碳-碘键的聚合引发剂3和催化剂4进行聚合。图中，单量体1中，将具有非自由基聚合性烯基的单量体设为符号12，其他单量体以符号11表示。在图2的例子中，对使用甲基丙烯酸烯丙酯作为单量体12的例子进行说明。通过所述聚合，可获得具有引发剂残基X的聚合物嵌段 (B) 和其链末端键结有作为休眠种的碘的聚合物33。在聚合物33中，为了便于说明，在源自单量体12 (丙烯酸烯丙酯) 的结构单元中，仅以实际的化学式表示  $-O-CH_2-CH=CH_2$  的基13，

其他部分示意性地图示。

[0209] 在获得聚合物33后,加入用于形成聚合物嵌段(A)的单量体2。单量体2可设为单独一种或两种以上。通过加入单量体2,进行以聚合物33的两末端为基点的活性自由基聚合,可获得具有 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段结构、链末端键结有作为休眠种的碘的聚合物34。再者,若在单量体1的转化率例如为60%的阶段添加用于形成聚合物嵌段(A)的单量体2,则有时根据单量体1的反应性将单量体1组入至聚合物嵌段(A)中,聚合物嵌段(A)的玻璃化温度只要为20℃以上即可,也可将单量体1的一部分组入至聚合物嵌段(A)中。

[0210] 继而,将聚合物34的链末端转换为惰性基(未图示)。之后,添加作为巯基化试剂5的1,2-乙二硫醇,通过硫醇-烯反应,使 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 的基13中的烯基与硫醇基反应,由此可获得巯基14被导入至侧链的嵌段共聚物(C)。与图1的例子相同,作为巯基化试剂5,可优选地使用通式(1)的二硫醇化合物。

[0211] (制造例3:硬链段和软链段具有巯基的嵌段共聚物(C))

[0212] 通过并用向制造例1、制造例2的硬链段导入巯基的方法和向软链段导入巯基的方法,可制造硬链段和软链段具有巯基的嵌段共聚物(C)。

[0213] (制造例4:分子末端具有巯基的嵌段共聚物(C))

[0214] 其次,使用图3的示意图对分子末端具有巯基的嵌段共聚物(C)的制造方法的一例进行说明。制造例4中,直至获得制造例1的聚合物嵌段(B)的步骤的中途为止相同。继而,添加单量体2进行聚合物嵌段(A)的聚合。此处,对仅使用不具有巯基的单量体的例子进行说明。通过加入单量体2,进行以聚合物31的链末端为基点的活性自由基聚合,可获得具有 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段结构、链末端键结有作为休眠种的碘、具有源自单量体2的结构单元2\*的聚合物35(步骤(b))。

[0215] 通过在获得聚合物35后,向聚合物嵌段(A)的链末端加入极微量的容易导入巯基等官能基的单量体7、例如丙烯酸酯单体,向链末端导入单量体7,从而获得具有源自单量体7的结构单元7\*的聚合物36(步骤(b'))。当然也可不进行步骤(b')而在步骤(b)后的聚合物35的链末端导入巯基等官能基。

[0216] 继而,对聚合物36进行链状末端转换反应,导入巯基27。作为导入巯基的巯基化试剂5,在图3的例子中使用2-氨基乙硫醇,但可优选地使用下述通式(11)的化合物。

[0217] [化12]

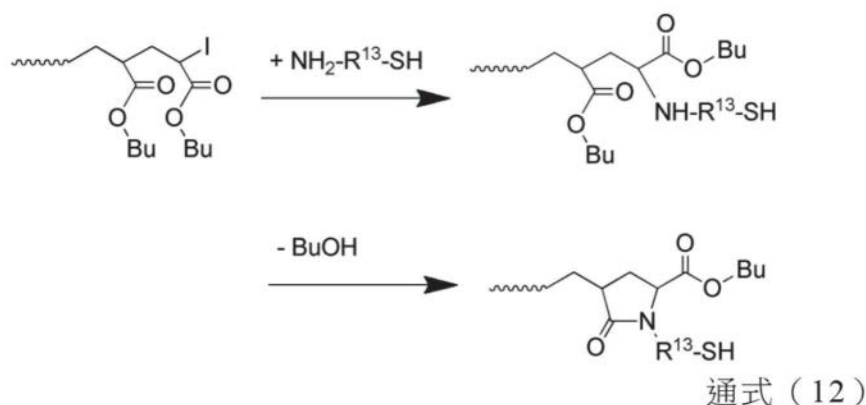
[0218]  $H_2N-R^{13}-SH$  通式(11)

[0219] 其中, $R^{13}$ 是二价有机基。作为优选例,具有可具有取代基的亚烷基、亚芳基、杂环基和环氧烷基中的至少一种且为二价有机基。所述二价有机基优选为2~20,更优选为2~12。

[0220] 作为通式(11)的具体例,除了2-氨基乙硫醇以外,可例示:2-(正辛基氨基)乙硫醇、2-(二甲基氨基)乙硫醇、2-(二乙基氨基)乙硫醇、2-(二异丙基氨基)乙硫醇、2-氨基苯硫醇、4-氨基苯硫醇、2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑、3-氨基-5-巯基-1,2,4-三唑、4-(二甲基氨基)苯硫醇、4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑、L-半胱氨酸。

[0221] 在以使用丙烯酸丁酯作为单量体7、且使用通式(11)的化合物的例子进行说明时,例如可通过以下的通式(12)的反应进行末端转换而导入巯基。经过这些步骤,可获得嵌段共聚物(C)。

[0222] [化13]



[0224] 作为在至少一个聚合物嵌段(A)的分子末端的至少一部分导入巯基的其他方法,也优选为日本专利特开2003-96150号公报中记载的方法。通过使分子末端具有硫代羰基巯基的嵌段共聚物(C)的前体聚合,且使所述硫代羰基巯基与选自碱、酸、含氢-氮键的化合物中的至少一种化合物反应,可将硫代羰基巯基转换为巯基。

[0225] (制造例5:三支~六分支的嵌段共聚物(C)的制造例)

[0226] 三支~六分支的嵌段共聚物(C)除了使用分别具有3个~6个碳-碘键的聚合引发剂(XI)以外,可通过与制造例1~制造例4相同的方法制造。

[0227] 根据RCMP法(或RTCP法),具有可获得实质上不含重金属的嵌段共聚物(C)的优点。因此,特别适合于与人体直接接触的用途、例如医疗用途等。另外,根据RCMP法(或RTCP法),可进行活性自由基聚合,因此可获得多分散度窄的嵌段共聚物(C)。

[0228] [方法(II)]

[0229] 所述方法(II)可采取各种方法,但优选为通过活性自由基聚合或离子聚合进行聚合的方法。这些中,就分子量的控制容易、获得多分散度窄的嵌段共聚物的观点而言,优选为RCMP法(或RTCP法)、RAFT法、ATRP法的活性自由基聚合。进而,就低成本、不使用金属便可合成的观点、以及可在和一般的自由基聚合相同的温度条件下进行聚合、可使用现有的生产设备的观点而言,更优选为RCMP法(或RTCP法)。以下,对方法(II)的具体例进行说明。

[0230] (制造例6:具有引发剂残基X位于链末端的三嵌段结构的嵌段共聚物(C))

[0231] 首先,如图4所示,在用于形成聚合物嵌段(A)的单量体2中加入具有一个碳-碘键的聚合引发剂3和催化剂4进行聚合。通过所述聚合,可获得在具有引发剂残基X的聚合物嵌段(A)和其链末端键结有作为休眠种的碘、具有源自单量体2的结构单元2\*的聚合物37(步骤(g))。

[0232] 在获得聚合物37后,加入用于形成聚合物嵌段(B)的单量体1。图中,单量体1中,将具有非自由基聚合性烯基的单量体设为符号12,其他单量体以符号11表示。单量体11、单量体12可分别独立地为单独一种或两种以上。在图4的例子中,对使用甲基丙烯酸烯丙酯作为单量体12的例子进行说明。通过加入单量体1,进行以聚合物37的链末端为基点的活性自由基聚合,可获得链末端键结有作为休眠种的碘、具有源自单量体1的结构单元11\*、结构单元12\*的聚合物38(步骤(h))。

[0233] 在获得聚合物38后,加入用于形成聚合物嵌段(A)的单量体2。通过加入单量体2,进行以聚合物38的末端为基点的活性自由基聚合,可获得在链末端键结有引发剂残基和作为休眠种的碘的A-B-A型的聚合物39(步骤(i))。

[0234] 继而,将聚合物39的链末端的聚合性基转换为惰性基(非聚合性基)(未图示)。再者,在链末端可键结作为休眠种的碘时,可省略所述步骤。

[0235] 之后,添加巯基化试剂5(此处为1,2-乙二硫醇),通过硫醇-烯反应,使 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 的基13中的烯基与巯基反应,由此可获得巯基14被导入侧链的嵌段共聚物(C)(步骤(c))。在图4的例子中,对使用1,2-乙二硫醇作为巯基化试剂5的例子进行了说明,但作为巯基化试剂5,可优选地使用所述通式(1)的二硫醇化合物。

[0236] 在制造例6中,叙述了通过RCMP法进行聚合的方法,也可通过以RAFT法、ATRP法为代表的活性自由基聚合或离子聚合法进行制造。根据方法(II),具有容易相互变更两个聚合物嵌段(A)的分子量的优点。另外,由于可变更两个聚合物嵌段(A)的单量体成分的结构,因此具有设计自由度高的优点。

[0237] 再者,在制造例6中,叙述了在聚合物嵌段(B)中导入巯基的例子,但也可仅在聚合物嵌段(A)或在聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)此两者中导入巯基。另外,除了所述形态以外,也可在链末端导入巯基。进而,也可代替所述形态而仅在链末端导入巯基。

[0238] [方法(III)]

[0239] 所述方法(III)可采取各种方法。二嵌段结构的合成优选为通过活性自由基聚合或离子聚合进行聚合的方法。这些中,就分子量的控制容易、获得多分散度窄的嵌段共聚物的观点而言,优选为RCMP法(或RTCP法)、RAFT法、ATRP的活性自由基聚合。进而,就低成本、不使用金属便可合成的观点、以及可在和一般的自由基聚合相同的温度条件下进行聚合、可使用现有的生产设备的观点而言,更优选为RCMP法(或RTCP法)。

[0240] 首先,合成A-B型的二嵌段结构。A-B型的二嵌段结构的合成方法可使用各种现有的方法。以下,以通过RAFT法获得二嵌段结构的方法为例进行说明。

[0241] 如上所述,RAFT法是活性自由基聚合的一种,适合作为获得分子量受到控制的嵌段共聚物的方法。RAFT法是在适当的链转移剂(RAFT剂、电荷转移剂(charge transfer agent,CTA))的存在下进行。作为RAFT剂,可使用二硫酯或二硫代胺甲酸酯、三硫代碳酸酯(carbonate)、黄原酸酯(xanthate)等硫代羰基硫化合物,通过利用硫代羰基硫基的可逆的链转移反应进行聚合反应。以下,以RAFT法和RCMP法为例,对方法(III)的具体例进行说明。

[0242] (制造例7:硬链段具有巯基的四分支的嵌段共聚物(C))

[0243] 图5、6表示硬链段(聚合物嵌段(A))的侧链具有巯基的四分支的嵌段共聚物(C)的制造方法的一例。如图5所示,首先,在用于形成聚合物嵌段(A)的单量体2中加入具有硫代羰基硫基的聚合引发剂3和根据需要的催化剂(未图示)进行聚合。

[0244] 在图5的例子中,示出了使用一种含三硫代碳酸酯的化合物作为聚合引发剂3的例子,除了含三硫代碳酸酯的化合物类以外,也优选为含二硫代苯甲酸酯(Dithiobenzoate)的化合物、含二硫代苯甲酸酯的化合物和含黄原酸酯的化合物。图中,单量体2中,将具有非自由基聚合性烯基的单量体设为符号22,其他单量体以符号21表示。单量体21、单量体22可分别独立地为单独一种或两种以上。对图5的单量体22中使用甲基丙烯酸烯丙酯的例子进行说明。通过所述聚合,可获得在具有引发剂残基X的聚合物嵌段(A)和其链末端键结有硫代羰基硫基衍生物S的聚合物40。在聚合物40中,为了便于说明,在源自单量体22(甲基丙烯酸烯丙酯)的结构单元中,仅以实际的化学式表示 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 的基23,其他部分示意性地图示。

[0245] 在单量体2的转化率例如为60%~100%的阶段加入用于形成聚合物嵌段(B)的单量体1。通过加入单量体1,进行以聚合物40的链末端为基点的活性自由基聚合,可获得具有A-B型的二嵌段结构、链末端键结有硫代羰基硫基衍生物S的聚合物41。之后,通过将其水解(与选自碱、酸、含氢-氮键的化合物中的至少一种化合物进行处理),可获得链末端具有巯基和X的A-B型的二嵌段结构42。

[0246] 继而,如图6所示,向链末端具有巯基和X的A-B型的二嵌段结构42中加入四官能的四异氰酸酯化合物6作为偶合剂,进行偶合反应。其结果,可获得聚合物嵌段(A)的分子末端具有引发剂残基X、且具有四分支的 $[A-B]_4X$ 的结构体43。再者, $[A-B]_4X$ 的X是偶合剂残基的衍生物,与源自键结于聚合物嵌段(A)的分子末端的引发剂的引发剂残基X的结构互不相同。向所述结构体43中添加作为巯基化试剂5的1,2-乙二硫醇,进行硫醇-烯反应,由此可获得聚合物嵌段(A)的烯基的一部分具有巯基的嵌段共聚物(C)。作为巯基化试剂5,可优选地使用所述通式(1)的化合物等。

[0247] 作为偶合剂,在所述例子中可使用一分子中具有两个以上的与巯基或硫醇酯(mercaptide)基显示反应性的官能基的化合物。在制造例7中,使用具有四个异氰酸酯基的化合物。作为优选的偶合剂,可例示聚异氰酸酯化合物或多官能丙烯酸酯化合物。另外,也可在巯基或硫醇酯基的部位导入其他官能基,通过利用所述官能基的反应进行偶合反应。

[0248] 在制造例7中,作为偶合剂,可列举四官能的偶合剂,可任意地使用二官能~六官能的偶合剂。作为偶合剂,可例示:甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等二异氰酸酯单体、或以将各二异氰酸酯单体加成于三官能~六官能的多元醇中的加合物体为代表的异氰酸酯脲酸酯体(三聚体)、缩二脲(biuret)体等。

[0249] (制造例8:硬链段具有巯基的四分支的嵌段共聚物(C))

[0250] 图7表示硬链段(聚合物嵌段(A))的侧链具有巯基的四分支嵌段共聚物(C)的另一制造方法的一例。如图7所示,首先,在用于形成聚合物嵌段(A)的单量体2中加入具有一个碳-碘键的聚合引发剂3和根据需要的催化剂(未图示)进行聚合。

[0251] 在图7的例子中,示出了使用2-碘-2-甲基丙腈作为聚合引发剂3的例子,例如可优选地使用具有一个所述碘-碳键的碘系聚合引发剂。图中,单量体2中,将具有非自由基聚合性烯基的单量体设为符号22,其他单量体以符号21表示。对图7的单量体22中使用甲基丙烯酸烯丙酯的例子进行说明。通过所述聚合,可获得在具有引发剂残基X的聚合物嵌段(A)和其链末端键结有碘I的聚合物44(步骤(d))。在聚合物44中,为了便于说明,在源自单量体22(甲基丙烯酸烯丙酯)的结构单元中,仅以实际的化学式表示 $-O-CH_2-CH=CH_2$ 的基23,其他部分示意性地图示。

[0252] 在获得聚合物44后,加入用于形成聚合物嵌段(B)的单量体1。通过加入单量体1,进行以聚合物44的链末端为基点的活性自由基聚合,可获得具有A-B型的二嵌段结构、链末端键结有碘I的聚合物45(步骤(e))。之后,通过使2-氨基乙醇与其反应,可获得链末端的其中一者具有羟基、另一者具有X的A-B型的二嵌段结构46(步骤(d'))。步骤(d')只要根据所使用的偶合剂的种类进行即可,可任意地进行。

[0253] 接着,如图8所示,使A-B型的二嵌段结构46与偶合剂偶合而获得星形嵌段结构(步

骤 (f))。在制造例8中,对使用四官能的四异氰酸酯化合物6作为偶合剂的例子进行说明。通过偶合反应,如图8所示,可获得在聚合物嵌段 (A) 的分子末端具有引发剂残基X且具有四分支的 $[A-B]_4X$ 的结构体47。再者,与制造例7同样地, $[A-B]_4X$ 的X是偶合剂残基的衍生物,与源自键结于聚合物嵌段 (A) 的分子末端的引发剂的引发剂残基X的结构互不相同。

[0254] 通过向所述结构体47中添加作为巯基化试剂5的1,2-乙二硫醇并进行硫醇-烯反应,可获得在聚合物嵌段 (A) 的烯基中的至少一个具有巯基的嵌段共聚物 (C)。作为巯基化试剂5,可优选地使用所述通式 (1) 的化合物等。再者,巯基的导入当然可使用具有巯基的单量体进行。

[0255] 在制造例7、制造例8中,对利用RAFT法和RCMP法的合成法进行说明,但作为获得二嵌段结构的方法,也可使用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,也可通过阴离子聚合或阳离子聚合获得二嵌段结构。根据方法 (III) 的制造方法,可大幅度提高二嵌段结构的设计自由度,因此具有容易根据用途或需求进行分子设计的优点。

[0256] <树脂组合物>

[0257] 本实施方式的树脂组合物 (D) 是至少含有嵌段共聚物 (C) 和碘的树脂组合物,在不脱离本发明的主旨的范围内可含有其他化合物。可含有溶剂,也可为无溶剂。

[0258] 树脂组合物 (D) 是液状、糊状、膜状或成形体。树脂组合物 (D) 包括粘着剂、涂料、导电性糊等各种糊、保护膜、成形材料、树脂改质剂、添加剂等最终制品前的制品或用途。另外,树脂组合物 (D) 也可作为层、膜或成形物等构件自身。

[0259] 嵌段共聚物 (C) 可单独使用一种,也可并用两种以上。例如,可并用具有三嵌段结构的嵌段共聚物 (C) 和具有三分支的星形嵌段结构的嵌段共聚物 (C)。

[0260] 作为树脂组合物 (D) 中含有的任意的其他成分,可例示:嵌段共聚物 (C) 以外的树脂、溶剂、添加剂、交联剂、填料、导电材、磁性材料、热传导材料。

[0261] 作为所述嵌段共聚物 (C) 以外的树脂,可例示不相当于本发明的嵌段共聚物、例如不具有巯基的嵌段共聚物 (e)、分子量为5,000~500,000的范围外的嵌段共聚物 (e)、其他丙烯酸树脂。另外,可例示:氨基甲酸酯树脂、硅酮树脂、聚酰胺、聚酯、聚酯酰胺、聚丁二烯、纤维素、聚氨基甲酸酯聚脲、粘着赋予树脂等树脂。

[0262] 所述溶剂例如可在将树脂组合物 (D) 制成液状或糊状时使用,或者用于改善加工性。考虑到嵌段共聚物 (C) 和其他成分,溶剂可单独使用一种或并用使用两种以上。具体而言,有甲苯、二甲苯、己烷、庚烷等烃系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;丙酮、甲基乙基酮等酮系溶剂;二氯甲烷、氯仿等卤化烃系溶剂;二乙醚、甲氧基甲苯、二噁烷等醚系溶剂、其他烃系溶剂等有机溶剂。

[0263] 树脂组合物 (D) 的涂敷方法优选为凹版涂布方式、吻合式涂布方式、模涂方式、唇口涂布 (lip coat) 方式、缺角轮涂布 (comma coat) 方式、刮涂方式、辊涂方式、刮刀涂布方式、喷涂方式、棒涂方式、旋涂方式和浸涂方式等。另外,在涂敷后,根据需要进行干燥。所述干燥可使用热风烘箱和红外线加热器等现有的干燥机。

[0264] 印刷方法并无特别限定,可列举网版印刷、胶版印刷、喷墨印刷、柔版印刷、凹版印刷、涂敷法等印刷法。

[0265] 所述添加剂可根据用途在不脱离本发明的主旨的范围内无限制地使用各种添加

剂。例如可例示：防紫外线剂、防静电剂、粘着赋予剂、硅烷偶合剂、抗氧化剂、聚合抑制剂、颜料、着色剂、塑化剂、软化剂、加工助剂、消泡剂、填充剂、粘度调整剂、分散剂、流平剂、防反射剂、荧光剂、光扩散剂、光稳定剂、折射率调整剂、消光剂、填料、表面活性剂。作为所述交联剂的优选例，可列举后述的交联剂。作为所述导电材、磁性材料、热传导材料的优选例，可列举后述的导电材、磁性材料、热传导材料。

[0266] 就抑制源自碘的着色的观点而言，相对于嵌段共聚物(C)，碘含有率设为0.0001质量ppm以上且10,000质量ppm以下。就提高凝聚力的观点而言，下限设为0.0001质量ppm(以下，也简称为ppm)。碘含有率的下限值优选为0.01ppm，更优选为0.1ppm，进而优选为1ppm，特别优选为10ppm或100ppm。另外，碘含有率的上限更优选为5,000ppm，进而优选为2,000ppm，特别优选为1,000ppm以下。

[0267] 另外，就凝聚力提高以外的观点而言，通过在树脂组合物中含有0.0001质量ppm~10,000质量ppm的碘，也具有抗菌性的提高效果。另外，在用作后述的导电性树脂组合物的粘合剂树脂时，也可期待良好地保持导电性的效果。

[0268] 在本说明书中，关于相对于嵌段共聚物(C)的碘含有率，使用荧光X射线分析装置并通过微量碘的检测法求出碘含有率。在通过所述测定法未检测出碘的情况下，使用检测阈值小于0.0001ppm(至少可检测出0.0001ppm的碘)的装置求出碘含有率。在本发明中，在使用荧光X射线分析装置未检测出碘的情况下，通过后述的实施例中记载的感应耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)或ICP-MS/MS测定装置求出。

[0269] 树脂组合物(D)含有伸缩性优异、可有效地抑制伸长时裂纹的产生的嵌段共聚物(C)，因此适合于在制造时或/和使用时要求对曲面形状的追随性的用途。另外，适合于要求伸缩性的用途、例如可拉伸(Stretchable)材料、可穿戴材料、医学领域或机器人学领域的可动部(例如人工肌肉、人工皮肤、各种致动器)。进而，适合用于要求弯曲性、可挠性的构件、要求对曲面形状的追随性的用途。另外，也适合于要求对具有阶差结构的复杂形状的被粘着体的被覆性的用途。

[0270] 另外，树脂组合物(D)中含有的嵌段共聚物(C)由于树脂自身具有粘着性，因此也适合作为粘着剂、粘着层。粘着剂可为溶剂型和无溶剂型中的任一种，也可作为交联型和非交联型中的任一种。在用作粘着材料用途时，优选为含有嵌段共聚物(C)和交联剂的树脂组合物(后述的树脂组合物(D1))。

[0271] 除此以外，树脂组合物(D)可灵活利用嵌段共聚物(C)的伸缩性优异的特性而用于各种用途。例如作为光学构件用粘着剂、各种塑料片、一般标签-密封件、涂料、弹性壁材、涂膜防水材料、地板材料、粘着剂、层叠结构体用粘着剂、热熔粘着剂、密封剂、成形材料、表面改质用涂敷剂、粘合剂(磁记录介质、油墨粘合剂、铸件粘合剂、煅烧砖粘合剂、接枝材料、微胶囊、玻璃纤维上浆等)、氨基甲酸酯泡沫(硬质、半硬质、软质)、氨基甲酸酯 RIM、紫外线(ultraviolet, UV)/电子束(electron beam, EB)硬化树脂、高固体涂料、热塑性弹性体、热硬化型弹性体、微蜂窝、纤维加工剂、塑化剂、吸音材料、减震材料、表面活性剂、凝胶涂布剂、人工大理石用树脂、人工大理石用耐冲击性赋予剂、油墨用树脂、量子点用树脂、膜(层压粘着剂、保护膜等)、夹层玻璃用树脂、反应性稀释剂、各种成形材料、弹性纤维、人工皮革、合成皮革等的原料有用，另外作为各种树脂添加剂和其原料等也有用。



[0272] 以下,对含有交联剂的树脂组合物(D1)、含有导电材的树脂组合物(D2)、含有磁性材料的树脂组合物(D3)、含有热传导材料的树脂组合物(D4)进行说明。只要无特别说明,则这些树脂组合物可含有任意的其他成分。作为优选例,可列举所述树脂、溶剂和添加剂。另外,树脂组合物(D1)~树脂组合物(D4)也可相互组合使用。再者,树脂组合物(D)是包括树脂组合物(D1)~树脂组合物(D4)的树脂组合物。

[0273] [树脂组合物(D1)]

[0274] 树脂组合物(D1)是至少含有嵌段共聚物(C)和可与所述嵌段共聚物(C)交联的交联剂的树脂组合物。嵌段共聚物(C)与交联剂的交联反应可通过热或/和紫外线等活性能量线照射来促进。活性能量线除了紫外线以外,可列举电子束、 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线、 $\gamma$ 射线。在树脂组合物(D1)的阶段,交联剂和嵌段共聚物(C)的一部分也可已经交联。

[0275] 通过使用并用了交联剂和嵌段共聚物(C)的树脂组合物(D1)且在维持伸缩性的状态下构筑交联结构,可提供一种促进凝聚力并提高粘着性、进而耐溶剂性和耐热性优异的构件。树脂组合物(D1)的用途并无限定,但就粘着性优异而言,适合作为用于形成粘着膜或粘着构件的粘着剂、尤其是面向可拉伸的粘着剂。

[0276] 所述交联剂具有能够与嵌段共聚物(C)的巯基交联的官能基。作为交联剂的具体例,可列举异氰酸酯化合物、环氧化合物、金属螯合物化合物、多官能丙烯酸酯系单体。

[0277] 作为所述异氰酸酯化合物,优选为具有两个以上的异氰酸酯基的化合物,可例示:芳香族聚异氰酸酯、脂肪族聚异氰酸酯、芳香脂肪族聚异氰酸酯、脂环族聚异氰酸酯等异氰酸酯单体和缩二脲体、脲酸酯体和加合物体。

[0278] 作为所述异氰酸酯化合物的具体例,可列举:1,3-亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲亚苯基二异氰酸酯、2,6-甲亚苯基二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、2,4,6-三异氰酸酯甲苯、1,3,5-三异氰酸酯苯、联大茴香胺(Dianisidine)二异氰酸酯、4,4'-二苯醚二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯等芳香族聚异氰酸酯类;

[0279] 三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(别名:HMDI(hexamethylene diisocyanate))、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族聚异氰酸酯类;

[0280]  $\omega$ ,  $\omega'$ -二异氰酸酯-1,3-二甲基苯、 $\omega$ ,  $\omega'$ -二异氰酸酯-1,4-二甲基苯、 $\omega$ ,  $\omega'$ -二异氰酸酯-1,4-二乙基苯、1,4-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1,3-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯等芳香脂肪族聚异氰酸酯类;

[0281] 3-异氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(别名:IPDI(isophorone diisocyanate),异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、1,4-双(异氰酸酯甲基)环己烷等脂环族聚异氰酸酯类。

[0282] 所述缩二脲体是指具有异氰酸酯单体自缩合而成的缩二脲键的自缩合物。具体而言,例如可列举六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲体等。

[0283] 所述脲酸酯体是指异氰酸酯单体的三聚体,例如可列举六亚甲基二异氰酸酯的三聚体、异佛尔酮二异氰酸酯的三聚体、甲亚苯基二异氰酸酯的三聚体等。

[0284] 所述加合物体是指异氰酸酯单体与二官能以上的含低分子活性氢的化合物反应而成的二官能以上的异氰酸酯化合物,例如可列举:使三羟甲基丙烷与六亚甲基二异氰酸酯反应而成的化合物、使三羟甲基丙烷与甲亚苯基二异氰酸酯反应而成的化合物、使三羟甲基丙烷与亚二甲苯基二异氰酸酯反应而成的化合物、使三羟甲基丙烷与异佛尔酮二异氰酸酯反应而成的化合物、使1,6-己二醇与六亚甲基二异氰酸酯反应而成的化合物等。

[0285] 所述环氧化合物优选为具有两个以上的环氧基的化合物。可例示具有缩水甘油基的化合物、双酚型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂等。

[0286] 作为具体例,可列举:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚A/双酚F共聚型环氧树脂等双酚型环氧树脂类;

[0287] 甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂类;

[0288] 乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间亚二甲苯基二胺、1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基氨基苯基甲烷、三缩水甘油基氨基苯酚、联苯二缩水甘油醚、三缩水甘油基异氰脲酸酯、聚(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和可与其共聚的乙烯基单量体的共聚物等具有缩水甘油基的化合物类。

[0289] 作为所述金属螯合物化合物,例如可列举铝、铁、铜、锌、锡、钛、镍、锑、镁、钒、铬和锆等多价金属与乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯的配位化合物。具体而言,可列举:乙酰乙酸乙酯-二异丙醇铝、三乙酰丙酮酸铝、双乙酰乙酸乙酯-单乙酰丙酮酸铝、乙酰乙酸烷基酯-二异丙醇铝。

[0290] 作为所述多官能丙烯酸酯系单体,例如多官能丙烯酸酯系单体例如可列举: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、羟基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊基二(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二环戊烯基二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性磷酸二(甲基)丙烯酸酯、二(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、烯丙基化环己基二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴等二官能型;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙酸改性二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、 $\epsilon$ -己内酯改性三-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异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;丙酸改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等五官能型;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等六官能型等。

[0291] 可通过使多官能丙烯酸酯系单体化合物与嵌段共聚物(C)的巯基进行烯硫醇反应来进行交联。

[0292] 交联剂中,就保存稳定性、硬化性的观点而言,更优选为异氰酸酯化合物。

[0293] 就促进微相分离结构的观点而言,巯基和交联剂中的能够与巯基反应的官能基的摩尔比(SH基/官能基)优选为0.01~10.0,更优选为0.5~2.0。

[0294] 相对于嵌段共聚物(C)100质量份,例如交联剂可含有0.01质量份~50.0质量份。相对于嵌段共聚物(C)100质量份,更优选为0.1质量份~10.0质量份,进而优选为0.5质量

份～1.5质量份。

[0295] 就更有效地发挥嵌段共聚物(C)的伸缩性和粘着性的观点而言,交联剂更优选为与可存在巯基的聚合物嵌段(A)或聚合物嵌段(B)的亲合性高。例如,可参考溶解度参数值来选定亲和性(相容性)。

[0296] 为了促进交联反应,可加入交联促进剂。作为交联促进剂,可例示:有机锡系催化剂、无机金属催化剂、无机锡化合物、酸系催化剂、有机碱系催化剂、酸酐系催化剂等。

[0297] 树脂组合物(D1)可制成仅包含嵌段共聚物(C)和交联剂的组合物而用作例如热熔粘着剂。另外,也可制成在树脂组合物(D1)中加入溶剂的组合物而用作例如调整了粘度的粘着剂。另外,也可含有其他成分来使用。嵌段共聚物(C)以外的树脂的优选例、溶剂、添加剂的优选例可例示于树脂组合物(D)中说明的化合物。

[0298] 相对于树脂组合物(D1)的固体成分的整体,嵌段共聚物(C)的含量优选为10.0质量%～99.99质量%的范围,更优选为50.0质量%～99.99质量%的范围,进而优选为90.0质量%～99.99质量%的范围。

[0299] [树脂组合物(D2)]

[0300] 树脂组合物(D2)是至少含有嵌段共聚物(C)和导电材(E)的树脂组合物。树脂组合物(D2)除了其自身具有导电性的形态以外,也可包括不具有导电性的形态。有例如在液状或糊状物的阶段为非导电性,但在形成膜、成形物的阶段表现出导电性的形态。

[0301] 通过使用并用了导电材(E)和嵌段共聚物(C)的树脂组合物(D2),可提供伸缩性优异且导电性优异的构件。树脂组合物(D2)的用途并无限定,但由于可赋予导电性,因此适合作为配线、电极等伸缩性导体、电磁波屏蔽膜、热传导性膜。

[0302] 导电材(E)可使用选自导电性微粒子和导电性纳米线所组成的群组中的至少一种导电材。作为导电材的种类,可例示:金属(包括合金)、碳、经掺杂的半导体材料、导电性高分子、导电性陶瓷。具体例可列举:银、金、铂、铜、钯、钴、镍、铝、锌、铅、锡等金属、黄铜、青铜、白铜、焊锡等合金、涂银的铜粉等两种以上的混合材料、对金属等进行镀敷处理(镀金等)的材料、碳粒子、碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)、碳黑等、氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)、氧化铟锌(Indium Zinc Oxide, IZO)等导电性陶瓷填料。作为导电性高分子,可例示聚乙炔、聚噻吩、聚苯胺。

[0303] 就更有效地抑制伸长时的裂纹的观点而言,导电材(E)优选为含有铜或银的材料。通过使用含有铜或银的材料,可更有效地提高嵌段共聚物(C)的与巯基的键结。就与巯基的键结和导电性的观点而言,特别优选为银或涂银的铜等含银的材料。导电材(E)可单独使用一种或并用使用两种以上。

[0304] 所述导电性微粒子是粒子状的填料。除了所述材料以外,也可使用镀金属的高分子粒子、镀金属的玻璃粒子、经金属被覆的陶瓷粒子。作为导电性微粒子的形状,可例示球状、链球状、薄片(鳞片)状、树枝(dendrite)状、线圈状(包括螺旋形状、螺旋(spiral)形状)的粒子。所谓树枝状是指分支枝自棒状的主枝向二维或三维方向延伸的形状。就导电性填料彼此容易接触的观点而言,导电性微粒子的形状优选为薄片状或/和链球状粒子。另外,就抑制伸长时的电阻值增加的观点而言,优选为线圈状粒子。

[0305] 所述导电性微粒子的平均粒径D50例如可设为0.5 $\mu$ m～50 $\mu$ m左右。就导电性填料彼此容易接触的观点而言,优选为1 $\mu$ m～12 $\mu$ m,就减薄膜的厚度的观点而言,优选为1 $\mu$ m～6 $\mu$ m。

[0306] 所述导电性纳米线是直径为纳米尺寸、其形状为线状的导电性结构体。作为材料，可例示所述导电性微粒子中例示的金属、半导体、导电性高分子、CNT。导电性纳米线通过导电性纳米线彼此形成间隙并形成网眼状，可形成良好的导电路径。另外，导电性纳米线通过形成网眼状，可在网眼的间隙中形成开口部，因此也可制成光透过率高的导电层。

[0307] 所述导电性纳米线的直径(粗细) $d$ 与长度 $L$ 的比(纵横比： $L/d$ )优选为 $10\sim 100,000$ ，更优选为 $50\sim 100,000$ ，特别优选为 $100\sim 10,000$ 。通过使用纵横比大的导电性纳米线，可以网眼状构筑导电性纳米线的网络，可通过少量的导电性纳米线表现出高导电性。另外，可提高伸缩性和伸张性，同时有效地减少裂纹的产生。再者，所述直径在导电性纳米线的剖面为椭圆状的情况下是指其长径，在多边形的情况下是指最长的对角线。导电性纳米线的直径和长度可通过扫描式电子显微镜或穿透式电子显微镜来进行测定。

[0308] 导电性纳米线的直径优选为小于 $500\text{nm}$ ，更优选为小于 $200\text{nm}$ ，进而优选为 $10\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。导电性纳米线的长度优选为 $2.5\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ ，更优选为 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ ，特别优选为 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。由此，可提高透明导电层的导电性。

[0309] 对于导电材(E)，就进一步提高分散性或导电稳定性的观点而言，可在导电材的表面导入巯基、氨基或腈基等官能基，并进行表面处理。

[0310] 就更有效地发挥嵌段共聚物(C)的伸缩性和导电性的观点而言，导电材(E)优选为银，作为进而优选的形状，可列举现有的薄片状(磷片状)、球状、凝聚状(球状的一次粒子凝聚成三维状的形状)等。

[0311] 作为用于导电材(E)的银的市售品，例如可列举福田金属箔粉工业公司制造的西尔科特(Silcoat)AgC-G(凝聚状)、AgC-A(薄片状)、Ag-XF301S(薄片状)等。

[0312] 相对于树脂组合物(D2)的总质量，嵌段共聚物(C)的含有率优选为处于 $0.01\text{质量}\%\sim 99\text{质量}\%$ 的范围内，更优选为 $1\text{质量}\%\sim 95\text{质量}\%$ ，进而优选为 $5\text{质量}\%\sim 80\text{质量}\%$ 。

[0313] 相对于导电性的树脂组合物(D2)的总质量，导电材(E)的含有率优选为处于 $1\text{质量}\%\sim 99.99\text{质量}\%$ 的范围内，更优选为 $5\text{质量}\%\sim 99\text{质量}\%$ ，进而优选为 $20\text{质量}\%\sim 95\text{质量}\%$ 。

[0314] 在将树脂组合物(D2)制成膜状并与被粘着体密接使用时，可含有用于提高密接性、接着性或粘着性的化合物。例如可列举硅烷偶合剂、硅烷基化合物、磷酸、双酚S型环氧树脂等。

[0315] 树脂组合物(D2)也可进而含有交联剂。通过含有交联剂，可促进凝聚力并提高粘着性，进一步提高耐溶剂性和耐热性。因此，树脂组合物(D2)也适合作为导电性粘着材。作为交联剂，可优选地使用能够与导入嵌段共聚物(C)的侧链、侧基或末端的巯基或其他导入的官能基反应的交联剂。作为与嵌段共聚物(C)的巯基反应的交联剂，可例示树脂组合物(D1)中例示的交联剂。

[0316] 树脂组合物(D2)也可进而含有与嵌段共聚物(C)的巯基的硫原子不同的硫磺化合物。通过含有若干量的硫磺成分，可期待与伸缩性的基材的密接性或柔软性提高效果。作为硫磺化合物，可使用现有惯用的物质，例如可列举硫代乙醇酸。

[0317] 相对于导电性的树脂组合物(D2)的嵌段共聚物(C)100质量份，在含有交联剂时，交联剂优选为使用 $0.01\text{质量}\%\sim 30\text{质量}\%$ ，更优选为 $0.1\text{质量}\%\sim 10\text{质量}\%$ ，进而优选为

0.5质量%~2质量%。

[0318] 树脂组合物(D2)可加入溶剂来调整粘度。另外,树脂组合物(D2)可用作导电性糊或导电膜。另外,可根据用途在不脱离本发明的主旨的范围内加入添加剂。溶剂、其他添加剂的优选例可例示于树脂组合物(D)中说明的化合物。可使用树脂组合物(D2)来形成后述的伸缩性导体等。

[0319] 树脂组合物(D2)例如可通过涂敷、印刷等在剥离性片上形成导电性树脂膜。再者,在本说明书中,膜也包括片、带等。

[0320] 所述导电性树脂膜的厚度并无特别限定,可根据用途适当设计。在可拉伸导电材料用途的情况下,例如可设为 $1\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$ 左右。于在树脂组合物(D2)中加入交联剂时,可根据需要进行交联处理。通过这些步骤,也可获得具有导电性的膜。另外,也可获得所希望的形状的成形物。

[0321] 树脂组合物(D2)特别适合用于在制造时或制造后要求伸缩性且在所获得的制品中需要导电性的膜、成形物等。特别适合于具有导电性的可拉伸材料。尤其是,由于嵌段共聚物(C)具有巯基,因此即使含有金属填料等导电性填料,也可有效地抑制裂纹的产生。另外,通过添加交联剂,可获得兼具伸缩性和强度的膜或结构体。

[0322] 在保健机器、可穿戴机器、以及机器人学等技术领域等中,即使在高温高湿等恶劣环境下也要求机器的动作,但在高温高湿环境下,例如有时会导致导电性降低,存在特性容易变化的问题。

[0323] 根据本实施方式的树脂组合物(D2),即使在经过高温高湿环境下(例如 $85^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $85\%\times 10$ 天)后也显示出优异的导电性。因此,例如适合作为导电性糊或导电膜。另外,根据本实施方式的树脂组合物(D2),伸缩性优异,可有效地抑制伸长时裂纹的产生。因此,例如适合作为导电膜、成形物。

[0324] [树脂组合物(D3)]

[0325] 树脂组合物(D3)是至少含有嵌段共聚物(C)和磁性材料的树脂组合物。树脂组合物(D3)除了其自身具有磁性的形态以外,也可包括不具有磁性的形态。例如有在液状或糊状物的阶段为非磁性,但在形成膜、成形物的阶段表现出磁性的形态。

[0326] 通过使用并用了磁性材料和嵌段共聚物(C)的树脂组合物(D3),可提供伸缩性优异且具有磁性特性的构件。树脂组合物(D3)的用途并无限定,但由于可赋予磁性,因此适合作为电磁波遮蔽膜、电磁波屏蔽膜。树脂组合物(D3)也可进而含有交联剂。通过含有交联剂,可促进凝聚力并提高粘着性,进一步提高耐溶剂性和耐热性。

[0327] 磁性材料可使用选自由磁性微粒子和磁性纳米线所组成的群组中的至少一种磁性材料。作为磁性材料的种类,包含铁、钴、镍中的至少一种金属。也可FeCo合金、FeNi合金、CoNi合金、FeCoNi合金。另外,所述金属或合金中也可包含含有其他元素的FeSi合金、FeSiCr合金。另外,作为任意的添加元素,或者作为不可避免的杂质,例如也可包含Cr、Mo、Mn、Cu、Sn、Zn、Al、P、B、V等。

[0328] 所述磁性微粒子是粒子状的填料。除了所述材料以外,也可使用镀金属的高分子粒子、镀金属的玻璃粒子、经金属被覆的陶瓷粒子。磁性微粒子的形状可列举以树脂组合物(D2)的导电性微粒子的形状例示的粒子。所述磁性微粒子的平均粒径D50的优选的范围与导电性微粒子相同。

[0329] 所述磁性纳米线是直径为纳米尺寸、其形状为线状的磁性结构体。磁性纳米线通过磁性纳米线彼此形成间隙并形成网眼状,可表现出良好的磁特性。另外,磁性纳米线通过形成网眼状,可在网眼的间隙中形成开口部,因此也可制成光透过率高的导电层。

[0330] 所述磁性纳米线的直径(粗细) $d$ 与长度 $L$ 的比(纵横比: $L/d$ )和直径与导电性纳米线的优选的范围相同。

[0331] 相对于树脂组合物(D3)的总质量,嵌段共聚物(C)的含有率和磁性材料的含有率的优选例是将树脂组合物(D2)的导电材替换为磁性材料的范围。另外,在将树脂组合物(D3)制成膜状并与被粘着体密接使用时,用于提高密接性、接着性或粘着性的化合物的例示与树脂组合物(D2)相同。

[0332] 树脂组合物(D3)与树脂组合物(D2)同样地,可进而添加交联剂。通过添加交联剂,可更有效地实现强度和伸缩性的并存。交联剂的导入部位、优选例、优选的含量与树脂组合物(D2)相同。

[0333] 树脂组合物(D3)可通过树脂组合物(D2)中例示的方法形成磁性树脂膜。涂敷方法的具体例也可例示与树脂组合物(D2)相同的方法。

[0334] 所述磁性树脂膜的厚度并无特别限定,可根据用途适当设计。在可拉伸磁性材料用途的情况下,例如可设为 $1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 左右。于在树脂组合物(D3)中加入交联剂时,可根据需要进行交联处理。通过这些步骤,可获得具有磁性的膜。另外,也可获得所希望的形状的成形物。

[0335] 树脂组合物(D3)特别适合用于在制造时或制造后要求伸缩性且在所获得的制品中需要磁性的膜、成形物等。特别适合于具有磁性的可拉伸材料。尤其是,由于嵌段共聚物(C)具有巯基,因此即使含有金属填料等磁性填料,也可有效地抑制裂纹的产生。另外,通过添加交联剂,可获得兼具伸缩性和强度的膜或结构体。

[0336] [树脂组合物(D4)]

[0337] 树脂组合物(D4)是至少含有嵌段共聚物(C)和热传导材料的树脂组合物。树脂组合物(D4)除了其自身具有热传导性的形态以外,也可包括不具有热传导性的形态。例如有在液状或糊状物的阶段为非热传导性,但在形成膜、成形物的阶段表现出热传导性的形态。

[0338] 通过使用并用了热传导材料和嵌段共聚物(C)的树脂组合物(D4),可提供伸缩性优异且具有热传导性的构件。树脂组合物(D4)的用途并无限定,但由于可赋予热传导性,因此适合作为散热性膜、散热性构件。树脂组合物(D4)也可进而含有交联剂。通过含有交联剂,可促进凝聚力并提高粘着性,进一步提高耐溶剂性和耐热性。

[0339] 就热传导性的观点而言,热传导材料的热传导率优选为 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上,更优选为 $15\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上,进而优选为 $20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上。作为热传导性填料,可使用热传导性无机系填料、热传导性有机无机混合系填料。

[0340] 作为热传导性无机系填料的具体例,可例示:氧化铝(alumina)、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、氧化钙、氧化镁、氧化锌、氧化铍、三氧化二铝(aluminium oxide)、氮化铝、氮化硼等金属氧化物或金属氮化物;水合金属化合物;熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、非结晶性二氧化硅等二氧化硅系;碳化硅、氮化硅、碳化钛、金刚石、石墨、石墨烯、碳纳米管等氮化系或碳系填料。这些中,更优选为氧化铝、三氧化二铝、氮化铝、氮化硼,就耐热性、热传导性和低介电常数性的观点而言,特别优选为氧化铝、氮化硼。也优选为氧

化铝和氮化硼的并用。热传导性填料可单独使用一种或并用使用多种。

[0341] 作为热传导性有机无机混合系填料的具体例,可例示利用树脂或分散剂涂布所述列举的无机系填料的表面的填料。作为利用树脂或分散剂涂布热传导性无机系填料的表面的方法,可应用现有的方法。在所述情况下,为了有效地发挥热传导性无机填料的热传导特性,优选为露出无机系填料。热传导性无机系填料的表面可利用例如硅烷系、钛酸酯系和铝酸酯系偶合剂等进行表面处理。通过表面处理,可提高热传导性填料相对于嵌段共聚物(C)的分散性。另外,也可提高嵌段共聚物(C)与热传导性填料的界面接着强度。

[0342] 作为硅烷偶合剂,可例示: $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- $\beta$ (氨基乙基) $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- $\beta$ (氨基乙基) $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -脲基丙基三乙氧基硅烷等氨基硅烷; $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷;3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷;对苯乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三( $\beta$ -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷等。

[0343] 作为钛酸酯偶合剂,可例示:三异硬酯酰基钛酸异丙酯、三(N-氨基乙基·氨基乙基)钛酸异丙酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(二-十三烷基)亚磷酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)氧乙酸酯钛酸酯、双(二辛基焦磷酸酯)乙烯钛酸酯、双(二辛基磷酸酯)钛酸二异丙酯、双(二辛基亚磷酸酯)钛酸四异丙酯、双(二-十三烷基亚磷酸酯)钛酸四辛酯等。

[0344] 另外,也优选为在热传导性无机系填料的表面被覆氟系树脂的形态。就良好地保持热传导性的观点而言,热传导性无机填料彼此接触的部分优选为热传导性无机填料露出。

[0345] 所述热传导性粒子是粒子状的填料。热传导性粒子的平均粒径D50的优选的范围与树脂组合物(D2)中例示的导电性微粒子相同。另外,作为用于提高密接性、接着性或粘着性的化合物的优选例,可列举树脂组合物(D2)中例示的化合物。

[0346] 树脂组合物(D4)中可进而添加交联剂。通过添加交联剂,可更有效地实现强度和伸缩性的并存。交联剂的导入位置、优选的具体例、优选的含量与树脂组合物(D2)相同。

[0347] 树脂组合物(D4)可通过树脂组合物(D2)中例示的方法形成热传导性树脂膜。涂敷方法的具体例也可例示与树脂组合物(D4)相同的方法。

[0348] 所述热传导性树脂膜的厚度并无特别限定,可根据用途适当设计。另外,也可制成所希望的形状的成形体。于在树脂组合物(D4)中加入交联剂时,可根据需要进行交联处理。通过这些步骤,可获得具有热传导性的膜或成形物。

[0349] 树脂组合物(D4)特别适合用于在制造时或制造后要求伸缩性且在所获得的制品中需要热传导性的膜、成形物等。尤其是,由于嵌段共聚物(C)具有巯基,因此即使含有填料,也可有效地抑制裂纹的产生。另外,通过添加交联剂,可获得兼具伸缩性和强度的膜或结构体。

[0350] <粘着膜>

[0351] 本实施方式的粘着膜是至少具有由本实施方式的树脂组合物(D)形成的粘着层的粘着膜(F)。根据粘着膜(F),由于含有具有巯基的嵌段共聚物(C),因此可提供粘着性、伸



缩性优异的粘着膜(F)。

[0352] 作为树脂组合物(D),可使用碘含有率处于0.0001ppm~10,000ppm的范围内的树脂组合物。另外,作为树脂组合物(D),可使用含有能够与嵌段共聚物交联的交联剂的树脂组合物(D1)。进而,作为树脂组合物(D),也可使用含有选自导电性微粒子和导电性纳米线所组成的群组中的至少一种导电材的树脂组合物(D2)。另外,也可使用树脂组合物(D3)、树脂组合物(D4)。另外,可在嵌段共聚物(C)中以任意的组合优选地使用所述成分。

[0353] 在树脂组合物(D)含有交联剂时,粘着层是具有嵌段共聚物(C)和由交联剂形成的交联结构的层。通过具有交联结构,可促进嵌段共聚物(C)的凝聚力并提高粘着力,提高耐热性和耐溶剂性。

[0354] 粘着膜(F)也可包含层叠有基材和粘着层而成的层叠体。另外,也可设为与防静电层、保护层等任意一个或多个层的层叠体。粘着层可设为一层的单层或两层以上的层叠体。

[0355] 所述基材可例示:热塑性弹性体、塑料、纤维、不织布、硅酮橡胶、氟橡胶、腈橡胶、丙烯酸橡胶、苯乙烯橡胶、苯乙烯·丁二烯橡胶、氯丁橡胶、氨基甲酸酯橡胶、丁基橡胶、乙烯橡胶、丙烯橡胶、乙烯丙烯橡胶、环氧橡胶、丁二烯橡胶、天然橡胶等。基材可选择板状、膜状等任意的构件。基材的形状除了平面状以外,也可为曲面形状或复杂的形状。基材可单独使用或使用两种以上的层叠体。基材优选为伸缩性优异的材料。

[0356] 基材的厚度并无特别限制,例如可设为1 $\mu$ m~500 $\mu$ m。另外,也可设为10 $\mu$ m~100 $\mu$ m、20 $\mu$ m~50 $\mu$ m。在基材膜的厚度为所述范围内时,在膜的卷绕性、加工性的方面优异。另一方面,在基材膜薄时,有强度不足的倾向。另外,在基材膜过厚时,柔软性差,有基材膜不追随被粘着体的形状之虞。

[0357] 所述热塑性弹性体例如可列举:聚氨基甲酸酯系、聚酯系、聚烯烃系、聚酰胺系、聚酰亚胺系、聚氨酯系、氯乙烯系、苯乙烯系嵌段聚合物、丙烯酸系嵌段聚合物等。

[0358] 所述塑料例如可列举:聚乙烯醇、三乙酰纤维素、聚丙烯、聚乙烯、聚环烯烃、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等聚烯烃;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯和聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯;聚碳酸酯、聚降冰片烯、聚芳酯、聚丙烯酸、聚苯硫醚、聚苯乙烯、环氧树脂、聚酰胺和聚酰亚胺等。

[0359] 粘着层的形成方法并无特别限制,例如可使用迈耶棒、敷料器、毛刷、喷雾、辊、凹版涂布机、模涂机、唇口涂布机、缺角轮涂布机、刮刀涂布机、吻合式涂布机和喷涂机等,在例如基材或脱模片形成利用溶剂调整了粘度的树脂组合物(D)。在涂敷于基材时,也可对基材实施防静电处理、等离子体处理、密接赋予底涂处理、电晕处理等。优选为在涂敷时进行干燥步骤。干燥装置并无特别限制,例如可列举热风干燥机、红外线加热器及减压法等。干燥温度通常为60℃~160℃左右。本实施方式的粘着膜(F)中的粘着层的干燥后的膜厚优选为设为5 $\mu$ m~30 $\mu$ m。

[0360] 粘着层的交联反应可在所述干燥步骤时通过热进行,也可另外进行老化处理或热压接。另外,也可通过光化射线照射进行交联。

[0361] 粘着层除了形成于基材的单面的形态以外,也可形成于两面。优选为直至即将贴附于被粘着体之前,在粘着层上预先层叠剥离性片。剥离性片可使用例如在优质纸等纸或塑料膜涂布剥离剂而成的现有的剥离纸或剥离膜。

[0362] 被粘着体并无特别限定,可列举人体、SUS(不锈钢)、玻璃、塑料膜等。塑料膜例如

有聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate, PMMA)、聚碳酸酯。另外,聚丙烯、聚乙烯等烯烃也优选。

[0363] 粘着膜 (F) 适合作为要求对人体或机器人的可动部或曲面部的追随性的可伸缩或可穿戴的粘着材。作为粘着膜 (F) 的用途,有粘着性光学膜、一般标签-密封件等。

[0364] 在电子元件用途的情况下,粘着膜优选为添加防静电剂。作为防静电剂,例如可例示化研产业公司制造的PR-IL1通用防静电剂(离子性液体)等。

[0365] 根据粘着膜 (F),由于具有由含有嵌段共聚物 (C) 的树脂组合物 (D) 形成的粘着层,因此在制造时或/和制品中具有优异的伸缩性。通过使用进而加入有交联剂的树脂组合物 (D1) 作为树脂组合物 (D),可提高粘着膜 (F) 的耐溶剂性、耐热性,进一步提高粘着性。粘着膜 (F) 具有伸缩性,可抑制伸长时的裂纹产生,进而与被粘着体的密接性优异,因此特别适合作为具有曲面形状的被粘着体、对可动部的粘着膜 (F)。

[0366] 再者,在上文中叙述了使用树脂组合物 (D) 作为粘着膜 (F) 的粘着层的例子,但也可使用嵌段共聚物 (C) 自身作为粘着层。

[0367] <伸缩性导体 (G)>

[0368] 本实施方式的伸缩性导体 (G) 由树脂组合物 (D2) 形成。伸缩性导体 (G) 是导电性材料,通过使用含有嵌段共聚物 (C) 的树脂组合物 (D2),在制造时或/和制品中兼具伸缩性和导电性。伸缩性导体 (G) 其自身可为制品,也可作为构件使用。伸缩性导体 (G) 例如适合作为伸缩性配线、伸缩性电极。另外,伸缩性导体 (G) 可用作伸缩性电磁波屏蔽层、伸缩性散热层等的膜。另外,可用作所希望的形状的具有导电性的成形体。

[0369] 伸缩性导体 (G) 也可层叠于支撑体上作为层叠体使用。支撑体并无特别限定,例如可例示:热塑性弹性体、塑料、纤维、不织布、硅酮橡胶、氟橡胶、腈橡胶、丙烯酸橡胶、苯乙烯橡胶、苯乙烯·丁二烯橡胶、氯丁橡胶、氨基甲酸酯橡胶、丁基橡胶、乙烯橡胶、丙烯橡胶、乙烯丙烯橡胶、环氧橡胶、丁二烯橡胶、天然橡胶等。纤维优选为伸缩性纤维。伸缩性纤维可为纺织品布料。另外,也可在支撑体设置凹部,并在所述凹部中埋设伸缩性导体。为了灵活利用伸缩性导体 (G) 的伸缩性,支撑体优选为伸缩性材料。

[0370] 所述热塑性弹性体可优选地使用所述<粘着膜>中例示的热塑性弹性体。同样地,所述塑料可优选地使用所述<粘着膜>中例示的塑料。

[0371] 伸缩性导体 (G) 和支撑体的接合可利用伸缩性导体 (G) 的粘着性进行接合,也可通过层压进行接合。另外,也可经由接着层、易接着层接合。

[0372] 通过使用在嵌段共聚物 (C) 中填充有导电材的树脂组合物 (D2) 作为伸缩性导体 (G),即使在伸缩的情况下也显示出优异的导电性。

[0373] <电子元件 (H)>

[0374] 本实施方式的电子元件 (H) 具有伸缩性导体 (G)。通过使用伸缩性导体 (G),可赋予导电部弯曲性、可挠性、伸缩性。因此,适合用于对导电部要求弯曲性、可挠性或/和伸缩性的所有电子元件。例如,适合于贴附于身体或机器人的传感器、内置于衣服中的可穿戴传感器、生物体信息获取元件。

[0375] 另外,在电子领域中,适合用于挠性显示器、挠性配线板、柔软的转换器、具有弯曲性的移动机器。另外,可应用于利用电磁驱动的马达或致动器、利用压电效应的扬声器、振动物器、超声波产生装置等。

[0376] 电子元件(H)中的伸缩性导体(G)可无限制地利用要求导电性的构件。例如可用于配线、电极、导电性接着剂、通孔、电磁波屏蔽膜、热传导性膜。

[0377] 在由金属层构成电极时,虽然导电性优异,但无伸缩性,因此其利用受到限定。另一方面,通过使用伸缩性导体(G)作为导电体,可显著改善伸缩性。进而,有具有柔软性且也容易适合于人体的优点。

[0378] 再者,在电子元件(H)中,在要求伸缩性、弯曲性或/和可挠性的粘着层、保护层等中,可优选地使用不含导电材的树脂组合物(D1)等树脂组合物(D)。

[0379] [致动器(J)]

[0380] 本实施方式的致动器(J)是电子元件(H)的一形态,具有伸缩性导体(G)。致动器(J)是将所输入的能量转换为物理性运动的、构成机械-电路的机械构件。致动器(J)的电极层或配线可使用伸缩性导体(G)。致动器(J)可通过施加电压而转换为物理性运动,因此适合用于贴附于人体或机器人来辅助动作或功能。另外,也适合作为触摸屏、盲文模块装置等可根据用户的输入再现触感的触觉反馈用致动器、人工肌肉。另外,也可用于蜂鸣器、泵、阀等的音响、流量的精密控制、半导体制造用的微小定位装置、发电系统等。

[0381] 作为致动器(J)的一例,可例示利用包含伸缩性导体(G)的一对伸缩性电极夹持伸缩性树脂层的结构。在向一对伸缩性电极施加电压时,可通过库仑力使夹持于一对伸缩性电极的伸缩性树脂层变形。伸缩性树脂层优选为电致伸缩聚合物,可例示聚氨基甲酸酯、丙烯酸树脂、硅酮橡胶。通过使用伸缩性导体(G)作为伸缩性电极,即使伸缩也可保持导电性,反复的收缩性也优异,因此适合于人工肌肉等。

[0382] 实施例

[0383] 以下,通过实施例具体地说明本发明,但本发明并不由这些实施例限定。再者,在例子中,“份”表示“质量份”,“%”表示“质量%”。另外,溶剂以外是不挥发成分换算值。

[0384] [重量平均分子量(Mw)、数量平均分子量(Mn)和Mw/Mn的测定]

[0385] 使用GPC(商品名:GPCV-2000,日本沃特世(Japan Waters)公司制造,管柱:TSKgel,  $\alpha$ -3000,移动相:10mM三乙胺/二甲基甲酰胺溶液),使用聚苯乙烯(分子量427,000、190,000、96,400、37,400、10,200、2,630、440、92)作为标准物质来制作校准曲线,测定重量平均分子量(Mw)、数量平均分子量(Mn)。根据所述测定值算出多分散度(PDI (polydispersity index) = Mw/Mn)。

[0386] [玻璃化温度的测定]

[0387] 玻璃化温度依据JIS K7121(2012)塑料的转移温度测定方法进行测定,在根据所述JIS 9.3中记载的外推玻璃化开始温度(T<sub>ig</sub>)求出的温度下求出玻璃化温度。测定使用示差扫描热量计(TA仪器(TA Instruments)公司制造,DSC Q2000)。

[0388] 根据所述方法,可求出<聚合物嵌段(A)><sub>总</sub>的T<sub>g</sub>、以及三嵌段结构的情况下的聚合物嵌段(B)的T<sub>g</sub>、星形嵌段结构的情况下的[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X的T<sub>g</sub>。

[0389] [巯基浓度的测定]

[0390] 预先精确称量重量约1g的干燥固化后的树脂,在0.05N碘的甲苯溶液中滴定溶解有所述树脂的1.2wt%-碘化钾水溶液100ml、甲苯400ml、吡啶600ml的混合液。以溶液变成黄色的时刻为终点,通过以下计算式求出巯基浓度。

[0391] 巯基浓度(mmole/g)

[0392]  $=0.05 \times (\text{滴定量}) \times (\text{碘的甲苯溶液的因子}) / \text{样品重量 (g)}$

[0393] 另外,在测定含有碘的嵌段共聚物(C)的巯基浓度时,使用以所含的碘量成为0ppm的方式进行了再次精制处理的嵌段共聚物(C),实施滴定,算出硫醇量。

[0394] [碘含有率的测定]

[0395] 使各实施例、比较例中所获得的树脂组合物溶解于甲基乙基酮中,制备树脂组合物的浓度为2.5质量%的溶液。利用荧光X射线分析装置(菲利普斯(Philips)公司制造,产品编号:PW2404)测定所获得的溶液,求出相对于各实施例、比较例中所获得的嵌段共聚物(C)的的质量的碘含有率(质量ppm)。

[0396] 另外,未通过荧光X射线分析装置检测出碘的样品利用ICP-MS(感应耦合等离子体质量分析)装置(安捷伦科技(Agilent Technologies)公司制造,安捷伦(Agilent)7900)进行测定,求出相对于嵌段共聚物(C)的的质量的碘含有率(质量ppm)。

[0397] 另外,进而未通过ICP-MS装置检测出碘的样品利用ICP-MS/MS装置(安捷伦科技(Agilent Technologies)公司制造,在MS/MS模式下使用安捷伦(Agilent)8900 ICP-QQQ)进行测定,求出相对于嵌段共聚物(C)的的质量的碘含有率(ppm)。作为ICP-MS、ICP-MS/MS的测定条件,精确称量约0.25g的嵌段共聚物(C),在通过使用微波湿式分解装置的酸分解法进行处理后,利用蒸馏水形成50mL定容,进行ICP测定。

[0398] 嵌段共聚物的原料的简称如下所述。

[0399] (单量体)

[0400] MMA:甲基丙烯酸甲酯(住友化学公司制造)

[0401] BMA:甲基丙烯酸丁酯(三菱化学公司制造)

[0402] SHMA:甲基丙烯酸2-巯基乙酯(合成5)

[0403] AMA:甲基丙烯酸烯丙酯(东京化成工业公司制造)

[0404] AMA的改性体:将甲基丙烯酸烯丙酯转换为1,2-乙二硫醇而成的改性体

[0405] HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯(日本催化剂公司制造)

[0406] BA:丙烯酸丁酯(日本催化剂公司制造)

[0407] MA:丙烯酸甲酯(日本催化剂公司制造)

[0408] St:苯乙烯(中央化成品公司制造)

[0409] 2EHA:丙烯酸2-乙基己酯(日本催化剂公司制造)

[0410] SHA:丙烯酸2-巯基乙酯(合成6)

[0411] AA:丙烯酸烯丙酯(东京化成工业公司制造)

[0412] AA的改性体:将丙烯酸烯丙酯转换为1,2-乙二硫醇而成的改性体

[0413] 2-MTA:丙烯酸甲氧基乙酯(大阪有机化学工业公司制造)

[0414] LMA:甲基丙烯酸月桂酯(三菱化学公司制造)

[0415] (聚合引发剂)

[0416] 合成1:乙基-2-甲基-2-正丁基碲基(tellanyl)-丙酸酯(TERP聚合引发剂)

[0417] 合成2:4分支有机碘系活性自由基聚合引发剂

[0418] 合成3:5分支有机碘系活性自由基聚合引发剂

[0419] 合成4:6分支有机碘系活性自由基聚合引发剂

[0420] CP-I:2-碘-2-甲基丙腈(东京化成工业公司制造)

- [0421] 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)公司制造)
- [0422] EMA-II:乙烯双(2-碘异丁酸酯)(联合资源公司制造)
- [0423] PhE-II:乙烯双(2-碘-2-苯基乙酸酯)(联合资源公司制造)
- [0424] EMA-III:甘油三(2-碘异丁酸酯)(联合资源公司制造)
- [0425] 3f-BiB:1,1,1-三(2-溴异丁酰氧基甲基)乙烷(1,1,1-tris(2-bromoisobutyryloxymethyl)ethane)(奥德里奇(Aldrich)公司制造, No.723185)
- [0426] 4f-BiB:季戊四醇四(2-溴异丁酸酯)(Pentaerythritol tetrakis(2-bromoisobutyrate))(奥德里奇(Aldrich)公司制造, No.723193)
- [0427] 6f-BiB:二季戊四醇六(2-溴异丁酸酯)(Dipentaerythritol hexakis(2-bromoisobutyrate))(奥德里奇(Aldrich)公司制造, No.723207)
- [0428] AIBN:2,2'-偶氮双(异丁腈)(和光纯药公司制造)
- [0429] V65:2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(和光纯药公司制造)
- [0430] (偶合剂)
- [0431] 2C-(a)(二官能异氰酸酯(a)):六亚甲基二异氰酸酯(东曹(Tosoh)公司制造)
- [0432] 3C-(b)(三官能异氰酸酯(b)):甲亚苯基二异氰酸酯(tolylene diisocyanate, TDI)-三羟甲基丙烷(trimethylol propane, TMP)加合物(日本聚胺酯工业公司制造)
- [0433] 4C-(c)(四官能异氰酸酯(c)):合成7
- [0434] 6C-(d)(六官能异氰酸酯(d)):合成8
- [0435] (TERP聚合引发剂的合成)
- [0436] 合成1:(乙基-2-甲基-2-正丁基碲基-丙酸酯)
- [0437] 按照国际公开2007/119884号公开的方法合成。具体而言,使金属碲(奥德里奇(Aldrich)制造,商品名:碲(Tellurium)(-40目(mesh))6.38g(50mmol)悬浮于四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)50mL中,在室温下缓慢地向其中滴加正丁基锂(奥德里奇(Aldrich)制造,1.6M己烷溶液)34.4mL(55mmol)(10分钟)。搅拌所述反应溶液直至金属碲完全消失(20分钟)。在室温下向所述反应溶液中加入乙基-2-溴-异丁酸酯10.7g(55mmol),搅拌2小时。在反应结束后,在减压下将溶媒浓缩,接着进行减压蒸馏,而获得黄色油状物7.67g(产率46.5%)的合成1的化合物。另外,通过<sup>1</sup>H-核磁共振(<sup>1</sup>H-Nuclear Magnetic Resonance, <sup>1</sup>H-NMR)分析确认了目标物的生成。
- [0438] 合成2:4分支有机碘系活性自由基聚合引发剂
- [0439] 在包括氮气导入管、搅拌机的200mL烧瓶中,使4f-BiB:季戊四醇四(2-溴异丁酸酯)(奥德里奇(Aldrich)公司制造, No.723193)5.19g(7.1mmol)、碘化钠(和光纯药公司制造)5.09g(34mmol)溶解于乙腈20mL中,在进行氮置换后,在80℃下加热搅拌8小时。在反应结束后,进行过滤生成,并在减压下将溶媒浓缩,而获得白色固体物4.98g(产率87.2%)的合成2的化合物。另外,通过<sup>1</sup>H-NMR分析确认了目标物的生成。
- [0440] 合成3:5分支有机碘系活性自由基聚合引发剂
- [0441] 在包括氮气导入管、搅拌机的500mL烧瓶中,使2-溴异丁酰溴(东京化成工业公司制造)50.0g(0.22mol)和α-D-葡萄糖(奥德里奇(Aldrich)公司制造)5.0g(0.028mol)、吡啶50mL溶解于氯仿100mL中,在进行氮置换后,在60℃下加热搅拌12小时。在反应结束后,

进行过滤生成,并在减压下将溶媒浓缩,而获得白色固体物2.25g(产率30.0%)的中间体化合物。继而,在包括氮气导入管、搅拌机的100mL烧瓶中,使中间体化合物0.50g(0.54mmol)碘化钠0.5g(3.3mmol)溶解于乙腈50mL中,在进行氮置换后,在80℃下加热搅拌12小时。在反应结束后,进行过滤生成,并在减压下将溶媒浓缩,而获得白色固体物0.38g(产率79.2%)的合成3的化合物。另外,通过<sup>1</sup>H-NMR分析确认了目标物的生成。

[0442] 合成4:6分支有机碘系活性自由基聚合引发剂

[0443] 在包括氮气导入管、搅拌机的200mL烧瓶中,使6f-BiB: 2-溴异丁酸酯(奥德里奇(Aldrich)公司制造, No. 723207) 8.15g(7.1mmol)、碘化钠(和光纯药公司制造) 5.09g(34mmol)溶解于乙腈20mL中,在进行氮置换后,在80℃下加热搅拌8小时。在反应结束后,进行过滤生成,并在减压下将溶媒浓缩,而获得白色固体物7.98g(产率84.2%)的合成4的化合物。另外,通过<sup>1</sup>H-NMR分析确认了目标物的生成。

[0444] 合成5:具有巯基的甲基丙烯酸酯系单体(CAS:44836-12-6)

[0445] 在包括氮气导入管、搅拌机的200mL烧瓶中,使2-巯基乙醇(东京化成工业公司制造) 7.81g(100mmol)、甲基丙烯酰氯(东京化成工业公司制造) 11.8g(110mmol)、三乙胺5mL溶解于氯仿100mL中,在进行氮置换后,在室温下搅拌6小时。在反应结束后,进行过滤生成,进而利用管柱精制仅分离精制目标物,由此获得0.78g(产率13.2%)的合成5的化合物。另外,通过<sup>1</sup>H-NMR分析确认了目标物的生成。

[0446] 合成6:具有巯基的丙烯酸酯系单体(CAS:122366-42-1)

[0447] 在包括氮气导入管、搅拌机的200mL烧瓶中,使2-巯基乙醇(东京化成工业公司制造) 7.81g(100mmol)、丙烯酰氯(东京化成工业公司制造) 10.5g(110mmol)、三乙胺5mL溶解于氯仿100mL中,在进行氮置换后,在室温下搅拌6小时。在反应结束后,进行过滤生成,进而利用管柱精制仅分离精制目标物,由此获得0.72g(产率14.2%)的合成6的化合物。另外,通过<sup>1</sup>H-NMR分析确认了目标物的生成。

[0448] 合成7:四官能异氰酸酯(c)

[0449] 在包括氮气导入管、搅拌机的100mL烧瓶中加入L-1,2,3,4-丁四醇(东京化成工业公司制造) 12.2g(100mmol)、甲亚苯基-2,4-二异氰酸酯(东京化成工业公司制造) 76.6g(440mmol),在进行氮置换后,在100℃下加热搅拌3小时。在反应结束后,进行过滤生成,而获得目标物 80.1g(产率87.2%)的合成7的化合物。另外,通过<sup>1</sup>H-NMR分析确认了目标物的生成。

[0450] 合成8:六官能异氰酸酯(d)

[0451] 在包括氮气导入管、搅拌机的500mL烧瓶中,使2-季戊四醇(东京化成工业公司制造) 25.4g(100mmol)、甲亚苯基-2,4-二异氰酸酯(东京化成工业公司制造) 114.9g(660mmol)溶解于甲苯100mL中,在进行氮置换后,在60℃下加热搅拌3小时。在反应结束后,进行过滤生成,而获得目标物100.7g(产率70.2%)的合成8的化合物。另外,通过<sup>1</sup>H-NMR分析确认了目标物的生成。

[0452] [嵌段共聚物(C)中的(疏水性)乙烯性不饱和单量体的含有率(%)]

[0453] 求出疏水性的乙烯性不饱和单量体相对于构成聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的乙烯性不饱和单量体的合计投入量的含有率。

[0454] [聚合物嵌段(A)相对于聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的含有率(质量%)]

[0455] 算出嵌段共聚物(C)中的聚合物嵌段(A)相对于聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的含有率。具体而言,求出聚合物嵌段(A)相对于构成聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B)的乙烯性不饱和单量体的合计投入量的含有率。

[0456] (实施例R1):通过偶合化反应合成嵌段共聚物(C)

[0457] 通过RAFT法合成嵌段共聚物(C)。具体而言,在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中,使BM1448(RAFT剂)3.5g、AIBN 0.02g、MMA 16.8g、AMA 2.0g、St 1.6g在甲基乙基酮溶媒200g中、在75℃的环境下反应8小时,由此获得具有烯基的聚合物嵌段(A)。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的MMA、AMA、St的转化率均为99.5%以上。

[0458] 继而,在预聚物溶液总量中加入AIBN 0.03g、BA 120.0g、BMA 24.0g、2EHA 16.0g,在75℃下反应20小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的第二阶段单体BA、BMA、2EHA的转化率均为100%。

[0459] 之后,冷却至室温,通过过滤、清洗和干燥获得含有聚合物嵌段(B)的A-B二嵌段聚合物。进而,使以所述方式获得的二嵌段体70.0g溶解于甲苯300g中,添加单乙胺18g作为处理剂,在30℃下搅拌18小时。通过<sup>1</sup>H-NMR分析和红外线(Infrared, IR)分析、硫醇滴定分析,确认聚合物嵌段(B)的末端的硫代羰基硫基定量转换为巯基。

[0460] 继而,在末端具有巯基的A-B二嵌段聚合物100g中添加脱水甲苯200g、作为偶合剂的二官能异氰酸酯(a)0.24g和作为催化剂的二丁基锡双异辛基巯基乙酸酯0.01g,在80℃下反应10小时,由此进行偶合反应。之后,蒸馏去除甲苯,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、基质辅助激光脱附游离飞行时间质谱(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry, MALDI-TOFMS)分析,而获得主链中具有作为硫代氨基甲酸酯键的偶合剂残基X的[A-B]<sub>2</sub>X的星形嵌段聚合物。

[0461] 进而,重新准备了包括氮气导入管、搅拌机的1,000mL烧瓶,在烧瓶中加入所获得的[A-B]<sub>2</sub>X的星形嵌段聚合物100g、1,2-乙二硫醇3.2g、V650.03g、二乙二醇二甲醚溶媒200g,通过在60℃的环境下反应12小时的方法进行烯硫醇反应,在源自AMA的结构单元的烯基的一部分中导入巯基,由此获得二分支结构的嵌段共聚物(C)。通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析,而获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基的[A-B]<sub>2</sub>X的星形嵌段聚合物。

[0462] 将根据所获得的嵌段共聚物(C)的投入比算出的单量体单元的结构单元的含有比例、Mn、多分散度、巯基含量、碘含量等物性值及聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)的T<sub>g</sub>示于表1、表2中(以下的实施例也相同)。

[0463] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0464] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 氘代氯仿溶媒) δ<sub>ppm</sub>: 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(所有信号为宽频)。

[0465] (实施例R2)

[0466] 通过RCMP法合成嵌段共聚物(C)。具体而言,在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中,使CP-I 0.47g、碘0.001g、四丁基碘化铵15.0g、MMA 21.6g、AMA 1.38g在甲苯溶媒200g中、在70℃下反应8小时,由此获得具有烯基的聚合物嵌段(A)。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的MMA、AMA的转化率均为100%。

[0467] 继而,在预聚物溶液总量中加入BA 154.0g,在110℃下反应16小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算



出的第二阶段单体BA的转化率为100%。

[0468] 之后,冷却至室温,添加氧化铝粉(奥德里奇(Aldrich)公司制造),在搅拌1小时后,通过过滤、清洗和干燥而获得聚合物嵌段(B)的末端具有碘的A-B二嵌段聚合物。

[0469] 在所获得的二嵌段聚合物100.0g中添加2-氨基乙醇5.0g、二乙二醇二甲醚150.0g,在110℃下反应8小时,在冷却至室温后,进行过滤、清洗和干燥,之后通过<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析而获得聚合物嵌段(B)的末端具有羟基的A-B二嵌段聚合物。

[0470] 继而,通过与实施例R1相同的方法进行偶合反应,在合成具有偶合剂残基X的[A-B]<sub>2</sub>X的星形嵌段聚合物后,使用6.2g的1,2-乙二硫醇,除此以外,通过与实施例R1相同的方法进行烯硫醇反应,在源自AMA的结构单元的烯基中导入巯基,由此获得表1、表2所示那样的二分支结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0471] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0472] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz,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(所有信号为宽频)。

[0473] (实施例R3)

[0474] 除了使用三官能异氰酸酯(b)作为偶合剂以外,通过与实施例R2相同的RCMP法而获得表1、表2所示那样的三分支结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0475] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0476] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz,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(所有信号为宽频)。

[0477] (实施例R4)

[0478] 除了使用四官能异氰酸酯(c)作为偶合剂以外,通过与实施例R1相同的RAFT法而获得表1、表2所示那样的四分支结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0479] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0480] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz,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(所有信号为宽频)。

[0481] (实施例R5)

[0482] 除了使用六官能异氰酸酯(d)作为偶合剂以外,通过与实施例R2相同的RCMP法而获得表1、表2所示那样的六分支结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0483] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0484] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz,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(所有信号为宽频)。

[0485] (比较例R1、R2)

[0486] 作为比较例,合成不导入巯基的嵌段共聚物。具体而言,比较例R1通过与实施例R1相同的RAFT法,比较例R2通过与实施例R2相同的RCMP法,而获得表1、表2所示那样的比较例

的嵌段共聚物。另外,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析确认了目标物。

[0487] 比较例R1中合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0488] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, 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 (所有信号为宽频)。

[0489] 比较例R2中合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0490] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm: 4.03, 3.97, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0491]

[表 1]

表 1		制造例									
		A-B 二嵌段聚合物的合成方法									
		聚合引发剂									
		末端官能基的种类									
		(连续用) 偶合剂									
		[A-B] <sub>q</sub> X 的情况下下的 q 的数量									
聚合物嵌段 (A)	单量体 (质量%)	投入率 (质量%)	<聚合物嵌段 (A) > <sub>q+1</sub> 的 Tg (°C)								比较例 R2
			投入率 (质量%)								
			投入率 (质量%)								
			投入率 (质量%)								
			投入率 (质量%)								
聚合物嵌段 (B)	单量体 (质量%)	投入率 (质量%)	<聚合物嵌段 (B) [X]> 的 Tg (°C)								比较例 R1
			投入率 (质量%)								
			投入率 (质量%)								
			投入率 (质量%)								
			投入率 (质量%)								

[0492]

[表 2]

表 2	嵌段共聚物 (C) 的特性							
	制造例	实施例 R1	实施例 R2	实施例 R3	实施例 R4	实施例 R5	比较例 R1	比较例 R2
	C1	C2	C3	C4	C5	J1	J2	
Mn	67,000	220,000	110,000	328,000	450,000	59,000	198,000	
	1.2	1.5	1.3	2.3	2.5	1.3	2.2	
	98%	99%	100%	98%	96%	100%	100%	
	(疏水性) 乙烯性不饱和单量体的质量%							
聚合物嵌段 (A) 的含有率 (质量%)	20%	23%	15%	40%	32%	23%	38%	
巯基的导入								
有无巯基	有	有	有	有	有	无	无	
导入方法	硫醇烯反应	硫醇烯反应	硫醇烯反应	硫醇烯反应	硫醇烯反应	-	-	
导入位置	A	A	B	A+B	A+B	-	-	
主链或末端	主链	主链	主链	主链	主链	-	-	
硫醇基浓度 (mmol/g)	0.073	0.042	0.021	0.094	0.172	-	-	
碘含量 (ppm)	-	10	100	-	2,000	-	800	

[0493] (实施例R6)

[0494] 通过TERP法合成嵌段共聚物 (C)。具体而言,在经氩置换的手套箱内,使合成1中制

造的乙基-2-甲基-2-正丁基碇基-丙酸酯0.25g、AIBN 0.01g、MMA 25.7g和SHMA 1.4g在甲基乙基酮溶媒200g中、在50℃下反应6小时而获得预聚物。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的MMA、SHMA的转化率均为99.5%以上。继而，在预聚物溶液总量中加入BA 146.0g，在50℃下反应40小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的第二阶段单体BA的转化率为99.5%以上。进而，在预聚物溶液总量中加入MMA 25.7g和SHMA 1.4g，在50℃下反应6小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的第三阶段单体MMA、SHMA的转化率均为99.5%以上。之后，冷却至室温，通过过滤、清洗和干燥获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基、引发剂残基X位于链末端的A-B-A三嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外，通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。将实施例R6的嵌段共聚物(C)的物性值示于表3、表4(以下的实施例、比较例也相同)。

[0495] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0496] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm: 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0497] (实施例R7)

[0498] 通过RAFT法合成嵌段共聚物(C)。具体而言，在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中，使BM1448 (RAFT剂) 2.1g、AIBN 0.02g、MMA 44.6g和SHMA 0.5g在甲基乙基酮溶媒200g中、在75℃的环境下反应6小时而获得预聚物。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的MMA、SHMA的转化率均为99.5%以上。继而，在预聚物溶液总量中加入AIBN 0.03g、2EHA 107.8 g和SHA 2.2g，在75℃下反应10小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的第二阶段单体2EHA、SHA的转化率均为100%。进而，在预聚物溶液总量中加入AIBN 0.02g、MMA 44.6g和SHMA 0.5g，在75℃下反应7小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的第三阶段单体MMA、SHMA的转化率均为99.5%以上。之后，冷却至室温，通过过滤、清洗和干燥而获得聚合物嵌段(A)和聚合物嵌段(B) 此两者的主链中具有巯基、引发剂残基X位于链末端的A-B-A三嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外，通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0499] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0500] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, 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 (所有信号为宽频)。

[0501] (实施例R8)

[0502] 通过ATRP法合成嵌段共聚物(C)。具体而言，在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中，使溴化铜(I) 1.0g和3f-BiB: 1,1,1-三(2-溴异丁酰氧基甲基)乙烷(奥德里奇(Aldrich) 公司制造, No. 723185) 3.6g、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙三胺1.2g、BA 146.0g和2EHA 7.8g 在甲基乙基酮溶媒200g中、在85℃下反应8小时而获得预聚物。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的BA、2EHA的转化率均为100%。继而，在预聚物溶液总量中加入MMA 22.8g和SHMA 0.4g，在85℃下反应10小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的第二阶段单体MMA、SHMA的转化率均为100%。之后，冷却至室温，通过过滤、清洗和干燥而获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基的、具有三分支的[A-B]<sub>3</sub>X星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外，通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR 分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0503] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0504] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, 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 (所有信号为宽频)。

[0505] (实施例R9) ATRP/硫醇-烯反应

[0506] 通过ATRP法合成嵌段共聚物(C)。具体而言,在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中,使溴化铜(I) 1.4g和4f-BiB:季戊四醇四(2-溴异丁酸酯)(奥德里奇(Aldrich)公司制造, No.723193) 2.0g、N,N',[, ]N'',N''-五甲基二乙三胺1.0g、BA 129.6g和LMA 32.4 g在甲基乙基酮溶媒200g中、在85℃下反应20小时而获得预聚物。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的BA、LMA的转化率均为100%。继而,在预聚物溶液总量中加入MMA 30.4g、AMA 3.8g,在85℃下反应20小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的第二阶段单体MMA、AMA的转化率均为99.5%以上。之后,冷却至室温,通过过滤、清洗和干燥而获得含有具有烯基的聚合物嵌段(A)的[A-B]<sub>4</sub>X的星形嵌段聚合物。继而,除了使用1,2-乙二硫醇2.26g以外,通过与实施例R1相同的方法进行烯硫醇反应,在源自AMA的结构单元的烯基中导入硫醇基而获得具有四分支的[A-B]<sub>4</sub>X的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0507] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0508] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 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(所有信号为宽频)。

[0509] (实施例R10) RCMP/单体共聚

[0510] 通过RCMP法合成嵌段共聚物(C)。具体而言,在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中,使PhE-II 0.91g、碘0.02g、四丁基碘化铵16.8g和BA 146.0g在甲苯溶媒200g中、在110℃下反应20小时而获得预聚物。继而,在预聚物溶液总量中加入MMA 51.4g和SHMA 3.8g,在110℃下反应6小时。之后,冷却至室温,通过过滤、清洗和干燥而获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基的、具有二分支的[A-B]<sub>2</sub>X的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0511] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0512] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 氘代氯仿溶媒) δppm:4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94(所有信号为宽频)。

[0513] (实施例R11)

[0514] 通过与实施例R10相同的RCMP法,在表3所示的条件下聚合,而获得聚合物嵌段(B)的主链中具有巯基的、具有二分支的[A-B]<sub>2</sub>X的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的<sup>1</sup>H-NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0515] 合成的嵌段共聚物(C)的<sup>1</sup>H-NMR光谱数据如以下所示。

[0516] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz, 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(所有信号为宽频)。

[0517] (实施例R12) RCMP/硫醇-烯反应

[0518] 通过RCMP法合成嵌段共聚物(C)。具体而言,在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中,使EMA-III 0.24g、碘0.03g、四丁基碘化铵13.8g、BA 108.0g、AA 12.0g在甲苯溶媒200g中、在110℃下反应24小时而获得预聚物。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的BA、AA的转化率均为100%。继而,在预聚物溶液总量中加入MMA 64.0g、AMA 8.0g、St 8.0g,在110℃下反应16小时。根据<sup>1</sup>H-NMR算出的第二阶段单体MMA、AMA、St的转化率均为100%。之后,冷却至室温,添

加氧化铝粉(奥德里奇(Aldrich)公司制造),在搅拌1小时后,通过过滤、清洗和干燥而获得含有具有烯基的聚合物嵌段(A)的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段聚合物。继而,除了使用1,2-乙二硫醇3.2g以外,通过与实施例R1相同的方法进行烯硫醇反应,在源自AMA的结构单元的烯基中导入硫醇基,而获得具有三支的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0519] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0520]  $^1H$ -NMR(400MHz,氘代氯仿溶媒)  $\delta$ 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(所有信号为宽频)。

[0521] (实施例R13) RCMP/硫醇-烯反应

[0522] 通过RCMP法合成嵌段共聚物(C)。具体而言,在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中,使EMA-II 0.54g、碘0.01g、四丁基碘化铵9.2g、BA 160.0g在甲苯溶媒200g中、在110℃下反应20小时而获得预聚物。根据 $^1H$ -NMR算出的BA的转化率为100%。继而,在预聚物溶液总量中加入MMA 30.0g、AMA 10.0g,在110℃下反应16小时。根据 $^1H$ -NMR算出的第二阶段单体MMA、AMA的转化率均为100%。之后,冷却至室温,添加氧化铝粉(奥德里奇(Aldrich)公司制造),在搅拌1小时后,通过过滤、清洗和干燥而获得含有具有烯基的聚合物嵌段(A)的 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段聚合物。继而,除了使用1,2-乙二硫醇1.2g以外,通过与实施例R1相同的方法进行烯硫醇反应,在源自AMA的结构单元的烯基中导入硫醇基,而获得具有二分支的 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0523] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0524]  $^1H$ -NMR(400MHz,氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm:5.92,5.31,4.48,3.60,2.90-2.69,2.27,1.90,1.60,1.37,0.94(所有信号为宽频)。

[0525] (实施例R14) RCMP/末端转换

[0526] 通过RCMP法合成嵌段共聚物(C)。具体而言,在包括氮气导入管、搅拌机的2,000mL烧瓶中,使EMA-III 0.84g、碘0.005g、四丁基碘化铵9.7g、BA 150.0g在甲苯溶媒200g中、在110℃下反应24小时而获得预聚物。根据 $^1H$ -NMR算出的BA的转化率为100%。继而,在预聚物溶液总量中加入MMA 50.0g,在110℃下反应16小时。根据 $^1H$ -NMR算出的第二阶段单体MMA的转化率也为100%。之后,在冷却至室温后,通过过滤、清洗和干燥而获得聚合物嵌段(A)的末端具有碘的、三支的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段结构的前体聚合物。

[0527] 进而,在所获得的前体聚合物100.0g中添加半胱胺7.2g、乙二醇二甲醚150.0g,在110℃下反应8小时。之后,冷却至室温,添加氧化铝粉(奥德里奇(Aldrich)公司制造),在搅拌1小时后,通过过滤、清洗和干燥而获得在聚合物嵌段(A)的末端具有巯基的、具有三支的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0528] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0529]  $^1H$ -NMR(400MHz,氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm:4.03(源自BA),3.60(源自MMA),2.27,1.90,1.60,1.37,0.94(所有信号为宽频)。

[0530] (实施例R15)

[0531] 通过与实施例R14相同的RCMP法,使用EMA-II作为多分支聚合引发剂,在实施例R3



所示的条件下聚合,获得在聚合物嵌段(A)的末端具有巯基的、具有二分支的 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0532] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0533]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ 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 (所有信号为宽频)。

[0534] (实施例R16)

[0535] 通过与实施例R10相同的RCMP法,在多分支聚合引发剂中使用合成2,在表3所示的单量体的投入比等的条件下进行聚合,而获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基的、具有四分支的 $[A-B]_4X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0536] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0537]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm: 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0538] (实施例R17)

[0539] 通过与实施例R13相同的RCMP法,使用合成4所获得的化合物作为多分支聚合引发剂,在表3所示的单量体的投入比等的条件下进行聚合,获得在源自AMA的结构单元的烯基中导入了巯基的、具有六分支的 $[A-B]_6X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0540] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0541]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm: 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 (所有信号为宽频)。

[0542] (实施例R18)

[0543] 通过与实施例R13相同的RCMP法,使用EMA-II作为多分支聚合引发剂,在源自AMA的结构单元的烯基中导入巯基,在表3所示的单量体的投入比等的条件下进行聚合,获得具有二分支的 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0544] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0545]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ 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 (所有信号为宽频)。

[0546] (实施例R19)

[0547] 通过与实施例R14相同的RCMP法,使用EMA-III作为多分支聚合引发剂,在表3所示的单量体的投入比等的条件下进行聚合,获得在聚合物嵌段(A)的末端具有巯基的、具有三分支的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0548] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0549]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm: 4.27, 4.21, 4.03, 3.85, 3.65, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0550] (实施例R20)

[0551] 通过与实施例R10相同的RCMP法,使用合成3所获得的化合物作为多分支聚合引发剂,在表3所示的单量体的投入比等的条件下进行聚合,获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基的、具有五分支的 $[A-B]_5X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0552] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0553]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm: 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 (所有信号为宽频)。

[0554] (实施例R21)

[0555] 通过与实施例R10相同的RCMP法,使用合成4所获得的化合物作为多分支聚合引发剂,在表5所示的单量体的投入比等的条件下进行聚合,获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基的、具有六分支的 $[A-B]_6X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0556] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0557]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm: 4.50, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0558] (实施例R22)

[0559] 通过与实施例R10相同的RCMP法,使用EMA-II作为多分支聚合引发剂,在表5所示的单量体的投入比等的条件下进行聚合,获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基的、具有二分支的 $[A-B]_2X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0560] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0561]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm: 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 (所有信号为宽频)。

[0562] (实施例R23)

[0563] 通过与实施例R10相同的RCMP法,使用EMA-III作为多分支聚合引发剂,在表5所示的单量体的投入比等的条件下进行聚合,获得聚合物嵌段(A)的主链中具有巯基的、具有三分支的 $[A-B]_3X$ 的星形嵌段结构的嵌段共聚物(C)。另外,通过所获得的聚合物的 $^1H$ -NMR分析和IR分析、硫醇滴定分析、MALDI-TOFMS分析确认了目标物。

[0564] 合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0565]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm: 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 (所有信号为宽频)。

[0566] (比较例R3~R11)

[0567] 比较例R3通过RAFT法,比较例R4~R6、比较例R9~R11通过RCMP法,比较例R7 通过TERP法,比较例R8通过ATRP法,按照所述实施例R6~R24对应的方法,获得表5、表6所示的具有源自单量体的结构单元的嵌段共聚物。

[0568] 比较例R3合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0569]  $^1H$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta$ ppm: 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0570] 比较例R4合成的嵌段共聚物(C)的 $^1H$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0571]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 4.21, 4.03, 3.85, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0572] 比较例R5合成的嵌段共聚物(C)的 $^1\text{H}$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0573]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 4.50, 4.03, 3.97, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0574] 比较例R6合成的嵌段共聚物(C)的 $^1\text{H}$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0575]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 4.03, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0576] 比较例R7合成的嵌段共聚物(C)的 $^1\text{H}$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0577]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0578] 比较例R8合成的嵌段共聚物(C)的 $^1\text{H}$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0579]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0580] 比较例R9合成的嵌段共聚物(C)的 $^1\text{H}$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0581]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 7.40-7.27, 6.71-6.52, 4.03, 3.60, 2.84, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0582] 比较例R10合成的嵌段共聚物(C)的 $^1\text{H}$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0583]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 4.50, 4.03, 3.97, 3.60, 2.27, 1.90, 1.60, 1.37, 0.94 (所有信号为宽频)。

[0584] 比较例R11合成的嵌段共聚物(C)的 $^1\text{H}$ -NMR光谱数据如以下所示。

[0585]  $^1\text{H}$ -NMR (400MHz, 氘代氯仿溶媒)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 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 (所有信号为宽频)。

[0586]

[表 3]

表 3

		实施例																		
		R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19					
		C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19					
		制造例																		
		聚合方法																		
		聚合引发剂																		
聚 合 物 嵌 段 (A)	单 量 体 (质 量 %)	IA-BI <sub>q</sub> X 的情况下 的 q 的数量或 A-B-A 三嵌段结构	合成 1 BM1448 A-B-A																	
			95% 99% 99% 80% 95% 75% 80% 75% 100% 50% 99% 4																	
			0% 0% 0% 0% 0% 0% 0% 0% 0% 0% 0% 0%																	
			5% 1% 1% 0% 5% 0% 0% 0% 0% 0% 1% 0% 0% 0% 0%																	
			0% 0% 0% 2% 0% 0% 8% 21% 0% 0% 0% 0% 0% 0% 0%																	
	聚 合 物 嵌 段 (A)	对 AMA 进行 1,2-乙二硫醇改性	HEMA																	
			BA																	
			MA																	
			St																	
			<聚合物嵌段 (A) > <sub>st</sub> 的 Tg (°C)																	
聚 合 物 嵌 段 (B)	单 量 体 (质 量 %)	投入率 (质量%)	源自甲基丙烯酸酯																	
			源自甲基丙烯酸酯																	
			源自甲基丙烯酸酯																	
			源自甲基丙烯酸酯																	
			源自甲基丙烯酸酯																	
	聚 合 物 嵌 段 (B)	单 量 体 (质 量 %)	投入率 (质量%)	<聚合物嵌段 (B) [X]> 的 Tg (°C)																
				源自丙烯酸酯																
				源自丙烯酸酯																
				源自丙烯酸酯																
				源自丙烯酸酯																

[0587]

[表 4]

表 4		实施例														
		R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19	
制造例		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 饱和单量体的质量 %	99%	98%	100%	98%	99%	90%	98%	99%	100%	100%	100%	99%	96%	86%	
	聚合物嵌段 (A) 的含有率 (质量%)	30%	45%	23%	19%	27%	50%	40%	20%	25%	19%	35%	4%	13%	20%	
		巯基的导入														
	有无巯基	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	
	导入方法	单体共 聚	单体共 聚	单体共 聚	硫醇烯 反应	单体共 聚	单体共 聚	硫醇烯 反应	硫醇烯 反应	末端转换	末端转换	单体共 聚	硫醇烯 反应	硫醇烯 反应	末端转换	
	导入位置	A	A+B	A	A	A	B	A+B	A	A	A	A	B	B	A	
	主链或末端	主链	主链	主链	主链	主链	主链	主链	主链	末端	末端	主链	主链	主链	末端	
硫醇基浓度 (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	

[0588]

[表 5]

表 5		实施例										比较例				
		R20	R21	R22	R23	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11		
制造例		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		
聚合引发剂		合成 3	合成 4	EMA-II	EMA-III	BM1448	EMA-III	CP-I	CP-I	合成 I	3f-BiB	EMA-II	EMA-II	PhE-II		
[A-B] <sub>q</sub> X 的情况下的 q 的数量或 A-B-A 三嵌段结构	单体 (质量%)	5	6	2	3	A-B-A	3	1	1	A-B-A	3	2	2	2		
		80%	99%	78%	60%	100%	90%	80%	90%	20%	75%	10%	80%	60%		
		0%	0%	0%	0%	0%	0%	7%	0%	0%	20%	60%	10%	10%		
		0%	1%	4%	20%	0%	0%	3%	0%	2%	1%	0%	0%	0%		
		5%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	10%		
		0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	8%	0%	20%	5%	10%		
聚合物嵌段 (A)	其他	0%	0%	0%	0%	0%	5%	10%	10%	70%	4%	0%	5%	5%		
		15%	0%	18%	20%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	10%	0%	5%		
		101	104	102	94	105	118	84	92	17	79	16	77	62		
		85%	100%	82%	80%	100%	90%	90%	90%	22%	96%	70%	90%	80%		
		80%	99%	78%	60%	100%	90%	80%	90%	20%	75%	10%	80%	60%		
		2%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	15%	55%	0%	0%	0%		
聚合物嵌段 (B)	源自甲基丙烯酸酯	10%	0%	8%	0%	0%	10%	5%	0%	75%	5%	8%	0%	0%		
		8%	0%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	10%	0%		
		70%	80%	90%	0%	100%	90%	85%	100%	5%	40%	90%	80%	80%		
		0%	18%	2%	85%	0%	0%	5%	0%	0%	0%	0%	10%	10%		
		2%	2%	0%	15%	0%	0%	0%	0%	5%	0%	2%	0%	0%		
		0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%		
聚合物嵌段 (B)	源自丙烯酸酯	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%		
		0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	5%		
		8%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		
		-40	-46	-41	-49	-45	-40	-44	-45	24	23	-40	-48	-44		
		78%	100%	92%	100%	100%	90%	90%	100%	10%	40%	92%	90%	100%		
		76%	80%	90%	0%	100%	90%	85%	100%	5%	40%	90%	80%	80%		

[0589]

[表 6]

表 6		实施例				比较例									
		R20	R21	R22	R23	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	
制造例		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) 乙烯性不饱和单量体的质量%		91%	98%	98%	84%	100%	99%	99%	100%	96%	100%	99%	100%	94%	
聚合物嵌段 (A) 的含有率 (质量%)		24%	45%	60%	30%	30%	25%	45%	25%	30%	25%	50%	40%	15%	
巯基的导入															
有无巯基		有	有	有	有	无	无	有	有	有	有	有	有	有	
导入方法		单体共聚	单体共聚	单体共聚	单体共聚	-	-	单体共聚	末端转换	单体共聚	单体共聚	单体共聚	末端转换	硫醇烯反应	
导入位置		B	A+B	A	A+B	-	-	A	B	A+B	A	B	A	B	
主链或末端		主链	主链	主链	主链	-	-	主链	末端	主链	主链	主链	末端	主链	
硫醇基浓度 (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	

[0590] <嵌段共聚物 (C) 的膜物性和自粘着物性>

[0591] 通过以下方法将实施例R1~R23的各嵌段共聚物 (C) 和比较例R1~R11的嵌段共聚



物成形为膜状,按照以下基准对膜物性和自粘着性进行评价。其结果如表7所示。

[0592] (膜的制造)

[0593] 获得了将各实施例和比较例的嵌段共聚物100份加入至300mL甲苯中而成的树脂组合物。比较例R12使用了作为市售品的可乐丽(Kuraray)公司制造的LA2330的嵌段共聚物。之后,准备将各实施例和比较例的树脂组合物利用刮刀以干燥后的厚度为65 $\mu$ m和1mm的方式分别涂敷于厚度38 $\mu$ m的聚对苯二甲酸乙二酯制剥离性膜基材(制品名“SP-PET382050”,琳得科(Lintec)公司制造)的剥离处理面上而成的二水平的膜。之后,通过将两膜在25℃下干燥100小时,而获得具有各膜厚的树脂膜的层叠体。

[0594] (拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率)

[0595] 将各实施例和比较例的厚度1mm的层叠体切成250mm $\times$ 700mm的尺寸,抽出哑铃3号型试验片,由此制作试验片 $\alpha$ 。之后,使用拉伸试验机(RTG1310,AND公司制造),在23℃湿度50%、样品的卡盘间距离40mm、速度50mm/min的条件下对自试验片 $\alpha$ 剥离了剥离性膜的树脂膜进行拉伸试验,由此测定树脂膜的拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率。通过测定将树脂膜断裂时的强度作为拉伸断裂强度,将断裂时的伸长率作为拉伸断裂伸长率。

[0596] (粘着力/180°剥离试验)

[0597] 将各实施例和比较例的厚度为65 $\mu$ m的层叠体切成25mm $\times$ 100mm的尺寸,制作试验片 $\beta$ 。继而,将树脂膜以成为与不锈钢板相向的状态的方式载置于依据JIS G4305和JIS B0601的不锈钢板(SUS304、表面处理BA、表面粗糙度50nm、尺寸50mm $\times$ 125mm)上。继而,通过在试验片 $\beta$ 上以300mm/分钟的速度使2kg的橡胶辊往返一次,而贴合试验片 $\beta$ 和不锈钢板。进而,自试验片 $\beta$ 剥离剥离性膜,依据JIS Z0237,在树脂膜上重叠厚度25 $\mu$ m的JIS C2318中规定的聚对苯二甲酸乙二酯膜。之后,通过在聚对苯二甲酸乙二酯膜上以300mm/分钟的速度使2kg的橡胶辊再往返一次,而获得180°剥离强度评价用样品 $\gamma$ 。接着,使用拉伸试验机(RTG1250A,AND公司制造),在温度23℃、湿度50%下静置24小时,依据JIS Z0237,以剥离速度300mm/分钟进行180°方向的拉伸试验,测定180°剥离强度(N/25mm)。

[0598] (保持力)

[0599] 将试验片 $\beta$ 以25mm $\times$ 25mm贴附于所述依据JIS G4305和JIS B0601的不锈钢板,在试验片 $\beta$ 上以300mm/分钟的速度使2kg的橡胶辊往返一次,由此贴合试验片 $\beta$ 和不锈钢板。进而,自试验片 $\beta$ 剥离剥离性膜,依据JIS Z0237,在树脂膜上重叠厚度25 $\mu$ m的JIS C2318中规定的聚对苯二甲酸乙二酯膜。之后,在聚对苯二甲酸乙二酯膜上以300mm/分钟的速度使2kg的橡胶辊再往返一次。之后,在温度23℃、湿度50%下静置24小时,制作保持力评价用样品 $\delta$ 。之后,将保持力评价用样品 $\delta$ 在100℃、相对湿度50%的条件下,悬挂负荷1kg的重物,根据重物落下为止的时间求出。在20小时后重物未落下时,测定20小时后的试验片 $\beta$ 和不锈钢板的偏离距离,通过以下基准评价保持力。

[0600] +++: 偏离距离为1.0mm以下。

[0601] ++: 偏离距离超过1.0mm且为10.0mm以下。

[0602] +: 偏离距离超过10.0mm且为20.0mm以下。

[0603] NG: 偏离距离超过20.0mm或重物落下。

[0604] 同样地,将保持力评价用样品 $\delta$ 在120℃、相对湿度50%的条件下通过所述基准评价保持力。

[0605] [表7]

[0606] 表7

[0607]

	使用聚合物	膜物性		自粘着物性		
		拉伸断裂强度	拉伸断裂伸长率	粘着力/180°C剥离试验 对不锈钢	保持力	
		MPa	%	N/25 mm	100°C	120°C
实施例 R1	C1	10.0	700%	10	++	+
实施例 R2	C2	11.5	800%	11	+++	+
实施例 R3	C3	11.0	900%	12	++	+
实施例 R4	C4	12.0	850%	10	++	+
实施例 R5	C5	13.8	1000%	13	++	+
实施例 R6	C6	12.5	1100%	11	+++	+
实施例 R7	C7	12.2	1100%	12	++	+
实施例 R8	C8	13.5	1100%	13	+++	+
实施例 R9	C9	14.2	1200%	12	+++	+
实施例 R10	C10	18.5	1400%	17	+++	++
实施例 R11	C11	19.2	1500%	18	+++	++
实施例 R12	C12	19.0	1300%	19	+++	++
实施例 R13	C13	18.0	1400%	18	+++	++
实施例 R14	C14	20.0	2000%	17	+++	+++
实施例 R15	C15	17.0	1200%	19	+++	+++
实施例 R16	C16	16.4	1100%	18	+++	++
实施例 R17	C17	19.8	1200%	19	+++	++
实施例 R18	C18	10.0	700%	12	++	++
实施例 R19	C19	10.3	800%	10	++	++
实施例 R20	C20	11.2	1000%	15	++	++
实施例 R21	C21	13.7	1200%	17	++	++
实施例 R22	C22	10.0	1000%	13	++	++
实施例 R23	C23	12.9	1300%	19	++	++
比较例 R1	J1	4.0	400%	5	NG	NG
比较例 R2	J2	9.0	900%	6	+	NG
比较例 R3	J3	3.0	500%	6	+	NG
比较例 R4	J4	12.0	700%	7	+	NG
比较例 R5	J5	1.0	100%	10	NG	NG
比较例 R6	J6	1.5	190%	11	NG	NG
比较例 R7	J7	2.0	100%	13	NG	NG
比较例 R8	J8	13.4	90%	2	+	NG
比较例 R9	J9	3.0	500%	12	+	NG
比较例 R10	J10	4.0	500%	12	++	NG
比较例 R11	J11	9.7	1200%	13	++	NG
比较例 R12	LA2330	6.0	500%	9	+	NG

[0608] &lt;树脂组合物(D2)、伸缩性导体、致动器的特性评价&gt;

[0609] 于在实施例R1~R23和比较例R1~R12的嵌段共聚物100份中,以总固体成分为85质量%的方式调配表8所示的导电材、作为溶剂的乙基二甘醇乙酸酯后,利用三辊磨机混炼,由此获得实施例X1~X22的树脂组合物(D2)。另外,为了比较,制备了比较例X1~X12的树脂组合物。所使用的导电材如下所述,嵌段共聚物和导电材的含有比率如表8所示。

[0610] 使用AgC-A:薄片状导电性微粒子、D50=3.5 $\mu$ m~5.5 $\mu$ m、福田金属箔粉工业公司制造,

[0611] AgC-G:链球状导电性微粒子、D50=0.2 $\mu$ m~5.0 $\mu$ m、福田金属箔粉工业公司制造。

[0612] 另外,使用各实施例和比较例的树脂组合物制作伸缩性导体和致动器各自的评价

用样品。评价结果如表8所示。

[0613] (伸缩性导体的制作)

[0614] 利用网版印刷将所获得的树脂组合物 (D2) 涂布于氨基甲酸酯膜基材,在80℃下热处理 30分钟,而形成厚度为25μm的伸缩性导体。

[0615] (介电弹性体形成用糊的制作)

[0616] 在以质量比45/15的比率调配钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ /铁电体粒子) 和可乐丽 (Kuraray) 公司制造的LA2330的嵌段共聚物,且以总固体成分为85质量%的方式进一步调配作为溶剂的乙基二甘醇乙酸酯后,利用三辊磨机混炼,由此制作介电弹性体形成用糊。

[0617] (致动器的制作)

[0618] 将所获得的树脂组合物 (D2) 在脱模聚酯膜基材利用网版印刷利用印刷涂布规定的图案,在80℃下热处理30分钟,形成厚度为15μm的伸缩性导体。继而,在所获得的伸缩性导体上,使用所述介电弹性体形成用糊,与所述同样地进行印刷、干燥硬化,而形成厚度为25μm的介电弹性体层。进而,使用树脂组合物 (D2) 进行与所述相同的印刷干燥硬化,形成厚度为15μm的伸缩性导体层,形成三层结构的电容器。将所获得的电容器自脱模聚酯膜剥离,裁断成规定形状,而获得单层的介电致动器。向所获得的介电致动器的电极施加0V~1,000V的电压,确认此时的所述致动器的位移量的变化率、动作。

[0619] (体积电阻率)

[0620] 测定各实施例和比较例的伸缩性导体的体积电阻率。具体而言,将伸缩性导体片切成宽10mm、长140mm,制作试验片。使用表面电阻测定器(产品编号:劳莱丝塔 (LORESTA) AP MCP-T400,探头:ASP探头(四探针探头,三菱化学公司制造) [D]),在温度为25℃和相对湿度为50%的环境中,测定依据JIS K7194所获得的试验片的体积电阻率。

[0621] 通过以下基准对初期状态进行评价。

[0622] • 初期的评价基准:

[0623] +++: 小于  $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

[0624] ++:  $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以上且小于  $9.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

[0625] +:  $9.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  以上且小于  $9.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

[0626] NG:  $9.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  以上

[0627] 另外,对于所述伸缩性导体,在85℃、相对湿度85%的环境下利用相同的方法测定经过10天后的体积电阻率,通过以下基准对自初期开始的变化率(试验后变化)进行评价。

[0628] [变化率(%)]

[0629] 
$$= [(\text{试验前的试验片的体积电阻率}) - (\text{试验后的试验片的体积电阻率})] \div [(\text{试验前的试验片的体积电阻率})]$$

[0630] +++: 变化率为20%以下。

[0631] ++: 变化率超过20%且为50%以下。

[0632] +: 变化率超过50%且为100%以下。

[0633] NG: 变化率超过100%。

[0634] (电阻值变化)

[0635] 将各实施例和比较例的伸缩性导体制成20mm×60mm尺寸样品,将其端部固定于滕喜龙 (Tensilon) 拉伸试验装置,以25℃、相对湿度50%、速度4mm/s的速度伸长至50%,之

后保持2s,而且,之后以4mm/s的速度卸荷,保持2s,将所述伸缩循环重复1,000次,通过以下式子算出1,000次后的变化率。

[0636] [变化率(%)]

[0637] 
$$= [(R_{1,000}) - (R_0)] \div [(R_0)] \times 100$$

[0638] 此处, $R_{1000}$ 表示刚刚重复1000次的伸缩循环后的电阻值, $R_0$ 表示使用开始测定前的所述膜的电阻值。通过以下基准进行评价。

[0639] +++:变化率为20%以下。

[0640] ++:变化率超过20%且为50%以下。

[0641] +:变化率超过50%且为100%以下。

[0642] NG:变化率超过100%。

[0643] 另外,将所述1000次收缩后的伸缩性导体的外观与试验前的状态进行比较,通过以下基准进行评价。

[0644] +++:外观上完全未观察到变化。

[0645] ++:外观上极少产生裂纹等龟裂。

[0646] +:外观上至少产生了一部分裂纹等龟裂。

[0647] NG:外观上完全产生了裂痕或裂纹,涂膜开始剥落。

[0648] (致动器的响应性|致动器的位移量和其变化率)

[0649] 求出各实施例和比较例的致动器的位移量和其变化率。具体而言,在致动器的一个电极安装位移测量定用标记器,通过位移计(产品编号:LK-GD500,基恩斯(Keyence)公司制造)测定利用电压放大器(产品编号:HEOPS-10B2,松定精密(Matsusada Precision)公司制造)对电极间施加500V直流电压时的标记的位移量(mm),利用以下的计算式计算变化率,由此进行评价。

[0650] 基于[位移量的变化率(%)]

[0651] 
$$= [\text{位移量 (mm)} \div \text{电压施加前的电极的半径 (mm)}] \times 100$$
 求出位移量的变化率。

[0652] +++:位移量的变化率为5.0%以上。

[0653] ++:位移量的变化率为2.0%以上且小于5.0%。

[0654] +:位移量的变化率为0.5%以上且小于2.0%。

[0655] NG:位移量的变化率小于0.5%。

[0656] (致动器的响应性|连续动作)

[0657] 进而,关于各实施例和比较例的致动器的响应性,求出进行连续动作时的动作停止时间。连续动作条件是向所获得的致动器施加振幅500V、频率5kHz的正弦交变电场,作为500分钟的连续动作试验进行评价。

[0658]

[表 8]

表 8

	树脂组合物				伸缩性导体			致动器			
	使用聚合物		导电材		电极状态	电阻值变化 (Ω)	响应性				
			银								
			薄片状	链球状							
	种类	质量份	AgC-A	AgC-G	初期	试验后的变化	1000 次反复伸缩后的变化率	1000 次反复伸缩后的外观	位移量的变化率	连续动作 (动作停止的时间) 分钟	
实施例	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



示出优异的导电性。另外,确认了伸缩试验后的外观优异。

[0661] <树脂组合物(D1)和粘着膜的制作和特性评价>

[0662] 通过在表9所示的各嵌段共聚物100份中,以表9所示的调配量加入异氰酸酯系交联剂(克罗耐德(Coronate)L,日本聚胺酯工业公司制造),而获得实施例X21~X35的树脂组合物(D1)。另外,为了比较,制备了比较例X13~X18的树脂组合物。另外,由这些的树脂组合物形成粘着层,评价膜物性和粘着物性。制造条件和评价结果如表9所示。

[0663] (粘着膜的制造)

[0664] 准备将各实施例和比较例的树脂组合物利用刮刀以干燥后的厚度为65 $\mu$ m和1mm的方式分别涂敷于厚度38 $\mu$ m的聚对苯二甲酸乙二酯制剥离性膜基材(制品名“SP-PET382050”,琳得科(Lintec)公司制造)的剥离处理面上而成的二水平的膜。之后,通过将两膜在40℃下干燥100小时,而获得作为具有各膜厚的粘着层(树脂膜)的层叠体的粘着膜。

[0665] (拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率)

[0666] 通过与所述树脂膜相同的方法,使用由所述树脂组合物(D1)形成的厚度1mm的粘着层进行测定。具体而言,将聚对苯二甲酸乙二酯制剥离性膜基材剥离后进行试验。

[0667] (凝胶分率)

[0668] 凝胶分率是对剥离了聚对苯二甲酸乙二酯制剥离性膜基材的粘着层,分别求出甲苯浸渍前、和在室温下在甲苯中浸渍24小时后、在80℃下干燥5小时后的质量,根据下述式求出。

[0669] 凝胶分率(%) =  $[A/B] \times 100$

[0670] A:粘着层的在甲苯浸渍后的干燥质量(不包括甲苯的质量)

[0671] B:粘着层的在甲苯浸渍前的质量

[0672] (粘着力/180°剥离试验和保持力)

[0673] 对于粘着膜的粘着层,通过与所述树脂膜相同的方法,使用由所述树脂组合物(D1)形成的厚度65 $\mu$ m的粘着层(膜)进行测定。

[0674] 另外,通过以下基准评价粘着层的保持力。除了将温度变更为150℃以外,通过与树脂膜相同的方法进行测定。

[0675] +++:偏离距离为1.0mm以下。

[0676] ++:偏离距离超过1.0mm且为10.0mm以下。

[0677] +:偏离距离超过10.0mm且为20.0mm以下。

[0678] NG:偏离距离超过20.0mm或重物落下。

[0679] [表9]

[0680] 表9



[0681]

		树脂组合物			粘着膜					
		使用聚合物		交联剂 克罗耐德 (Coronate) L/异氰酸酯系	膜物性		粘着物性			
		使用聚合 物	质量份		拉伸断 裂强度	拉伸断 裂伸长率	凝胶 分率	粘着力(对不 锈钢)	保持力	保持力
					MPa	%	%	N/25 mm	120°C	150°C
实施 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 较 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

[0682] [附记]

[0683] 本说明书也公开了根据所述实施方式掌握的以下所示的技术思想的发明。

[0684] [附记1]

[0685] 一种嵌段共聚物(C)的制造方法,包括:

[0686] 步骤(a),将具有2个~6个碳-碘键的至少任一种有机碘系活性自由基聚合引发剂、和用于聚合聚合物嵌段(B)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体混合,开始活性自由基聚合,而获得具有以所述有机碘系活性自由基聚合引发剂残基X为基点的聚合物嵌段(B)的星型嵌段结构;

[0687] 步骤(b),在步骤(a)之后,加入用于聚合聚合物嵌段(A)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体,通过活性自由基聚合合成聚合物嵌段(A);以及

[0688] 步骤(c),在任意时机导入至少一个以上的巯基,

[0689] 所述聚合物嵌段(A)的玻璃化温度为20°C以上,

[0690] 所述星形嵌段结构的[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X(其中,q是2以上且6以下的整数)的玻璃化温度小于20°C,

[0691] 步骤(c)的巯基是源自聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)和所述有机碘系活性自由基聚合引发剂中的至少任一种原料而导入,和/或通过聚合物嵌段(A)和/或聚合物嵌段(B)的化学转换而导入至侧基、侧链或分子末端。

[0692] [附记2]

[0693] 一种嵌段共聚物(C)的制造方法,包括:

[0694] 步骤(d),将具有一个碳-碘键的有机碘系活性自由基聚合引发剂、和用于聚合聚合物嵌段(A)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体或用于聚合聚合物嵌段(B)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体中的任一者混合,开始活性自由基聚合,而获得以所述有机碘系活性自由基聚合引发剂的残基为基点的聚合物嵌段(A)或聚合物嵌段(B);

[0695] 步骤(e),在步骤(d)之后,于在步骤(d)中聚合聚合物嵌段(A)时加入用于聚合聚合物嵌段(B)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体,于在步骤(d)中聚合聚合物嵌段(B)时加入用于聚合聚合物嵌段(A)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体,进行活性自由基聚合而获得聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)的二嵌段结构体;

[0696] 步骤(f),通过使所述二嵌段结构体与具有2个~6个键结部位的偶合剂偶合,而获得星形嵌段结构;以及

[0697] 步骤(c),在任意时机导入至少一个以上的巯基,

[0698] 所述聚合物嵌段(A)的玻璃化温度为20℃以上,

[0699] 所述星形嵌段结构的[聚合物嵌段(B)]<sub>q</sub>X(其中,q是2以上且6以下的整数)的玻璃化温度小于20℃,

[0700] 步骤(c)的巯基是源自聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)和所述有机碘系活性自由基聚合引发剂中的至少任一种原料而导入,和/或通过聚合物嵌段(A)和/或聚合物嵌段(B)的化学转换而导入至侧基、侧链或分子末端。

[0701] [附记3]

[0702] 一种嵌段共聚物(C)的制造方法,包括:

[0703] 步骤(g),将具有两个碳-碘键的至少任一种有机碘系活性自由基聚合引发剂、和用于聚合聚合物嵌段(A)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体混合,开始活性自由基聚合来合成聚合物嵌段(A);

[0704] 步骤(h),在步骤(g)之后,加入用于聚合聚合物嵌段(B)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体,通过活性自由基聚合合成聚合物嵌段(B);

[0705] 步骤(i),在步骤(h)之后,加入用于聚合聚合物嵌段(A)的以乙烯性不饱和单量体为主体的单量体,通过活性自由基聚合获得聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)的三嵌段结构体;以及

[0706] 步骤(c),在任意时机导入至少一个以上的巯基,

[0707] 所述聚合物嵌段(A)的玻璃化温度为20℃以上,

[0708] 所述三嵌段结构的聚合物嵌段(B)的玻璃化温度小于20℃,

[0709] 步骤(c)的巯基是源自聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)和所述有机碘系活性自由基聚合引发剂中的至少任一种原料而导入,和/或通过聚合物嵌段(A)和/或聚合物嵌段(B)的化学转换而导入至侧基、侧链或分子末端。

[0710] [附记4]

- [0711] 一种嵌段共聚物(C),可通过根据附记1~附记3中任一项所述的制造方法而获得。
- [0712] 产业上的可利用性
- [0713] 本发明的嵌段共聚物的伸缩性优异,可有效地抑制伸长时裂纹的产生,因此可适合用于形成粘着膜或伸缩性导体的树脂组合物的成分。
- [0714] 本申请主张以2019年12月13日提出申请的日本申请特愿2019-225478及2020年3月30日提出申请的日本申请特愿2020-060765为基础的优先权,且将其公开的全部内容并入至本申请中。
- [0715] 符号的说明
- [0716] 1、2、7、11、12、21、22:单量体
- [0717] 1\*、2\*、7\*、11\*、12\*、21\*、22\*:单量体
- [0718] 3:聚合引发剂
- [0719] 4:催化剂
- [0720] 5:巯基化试剂
- [0721] 6:偶合剂
- [0722] 14、24:巯基
- [0723] 31~41、44~45:聚合物
- [0724] 42、46:二嵌段结构
- [0725] 43、47:结构体。

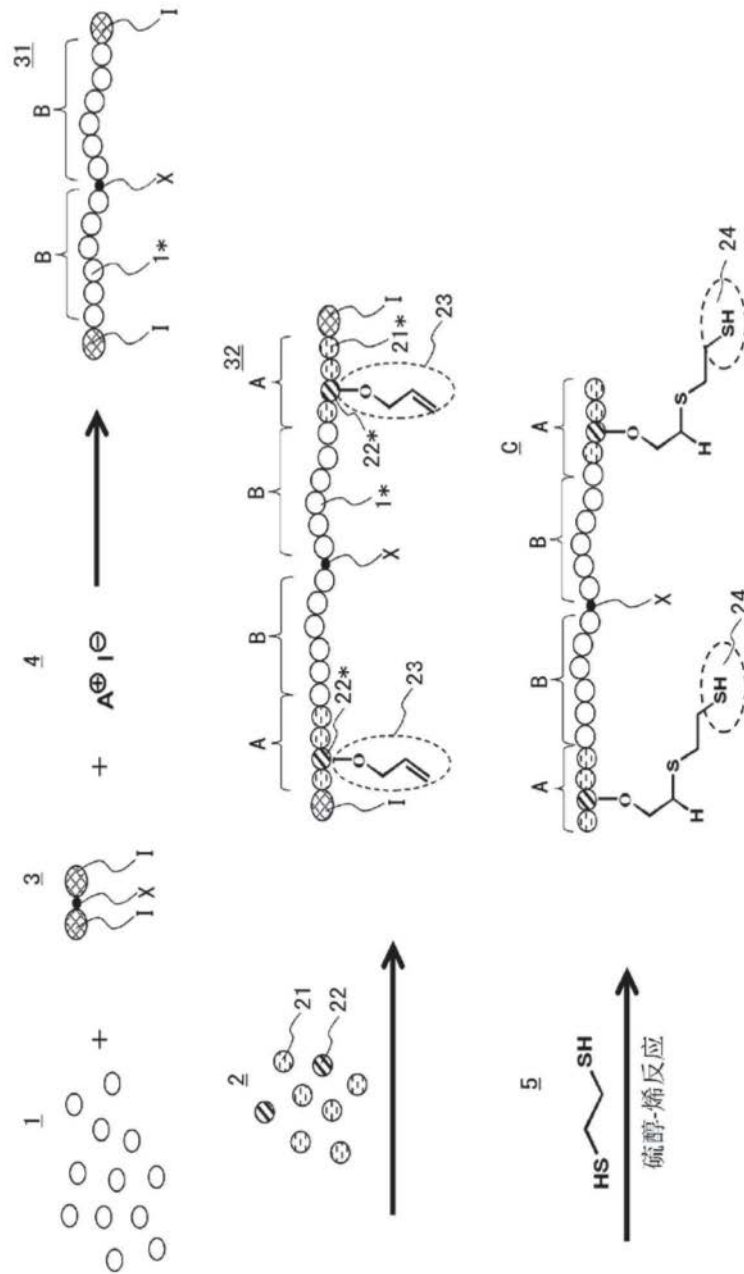


图1

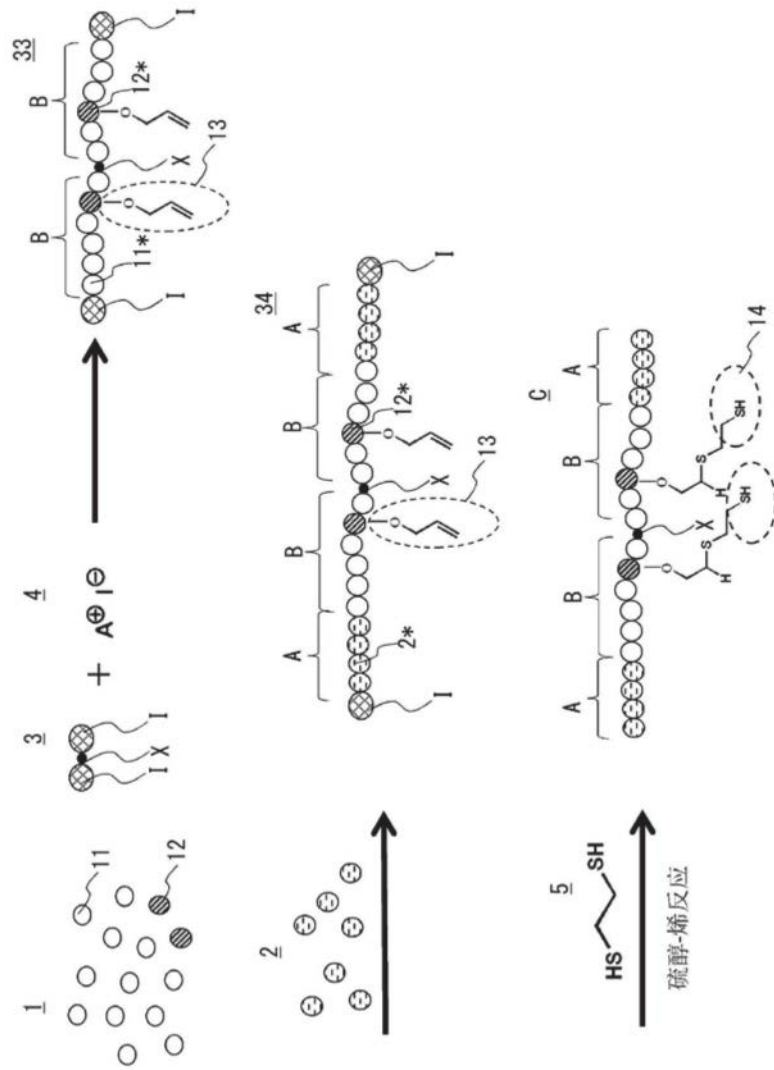


图2

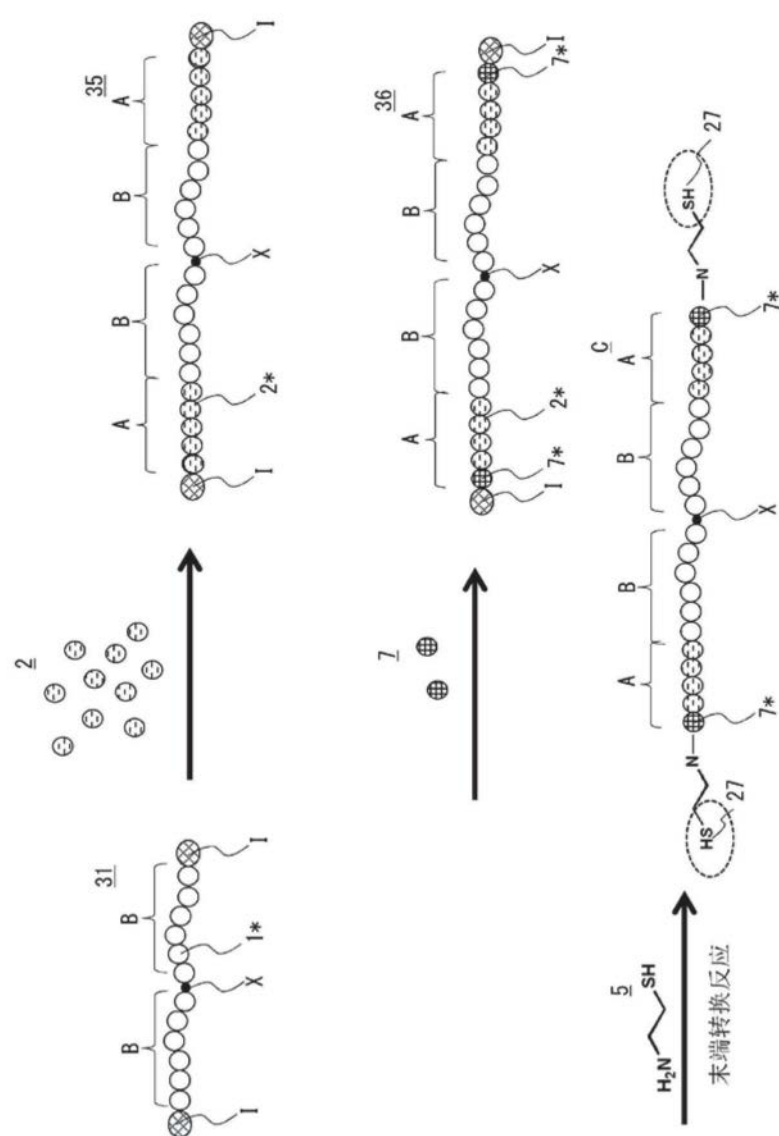


图3

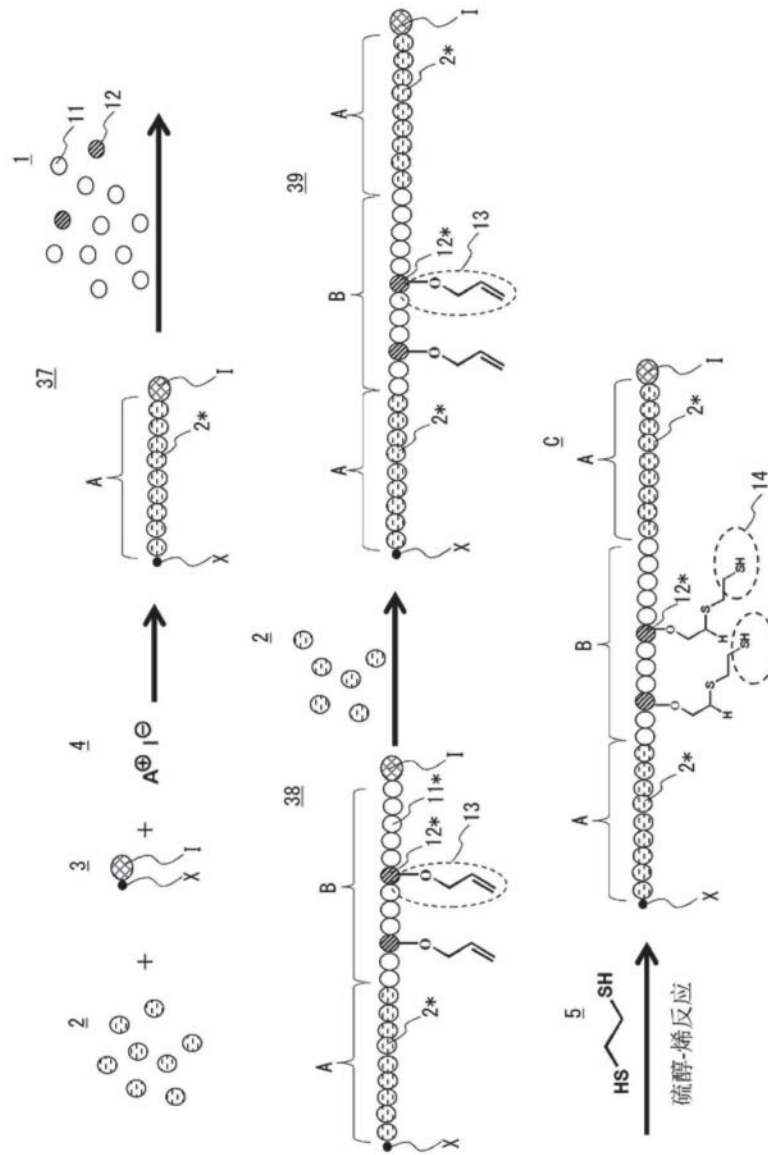


图4





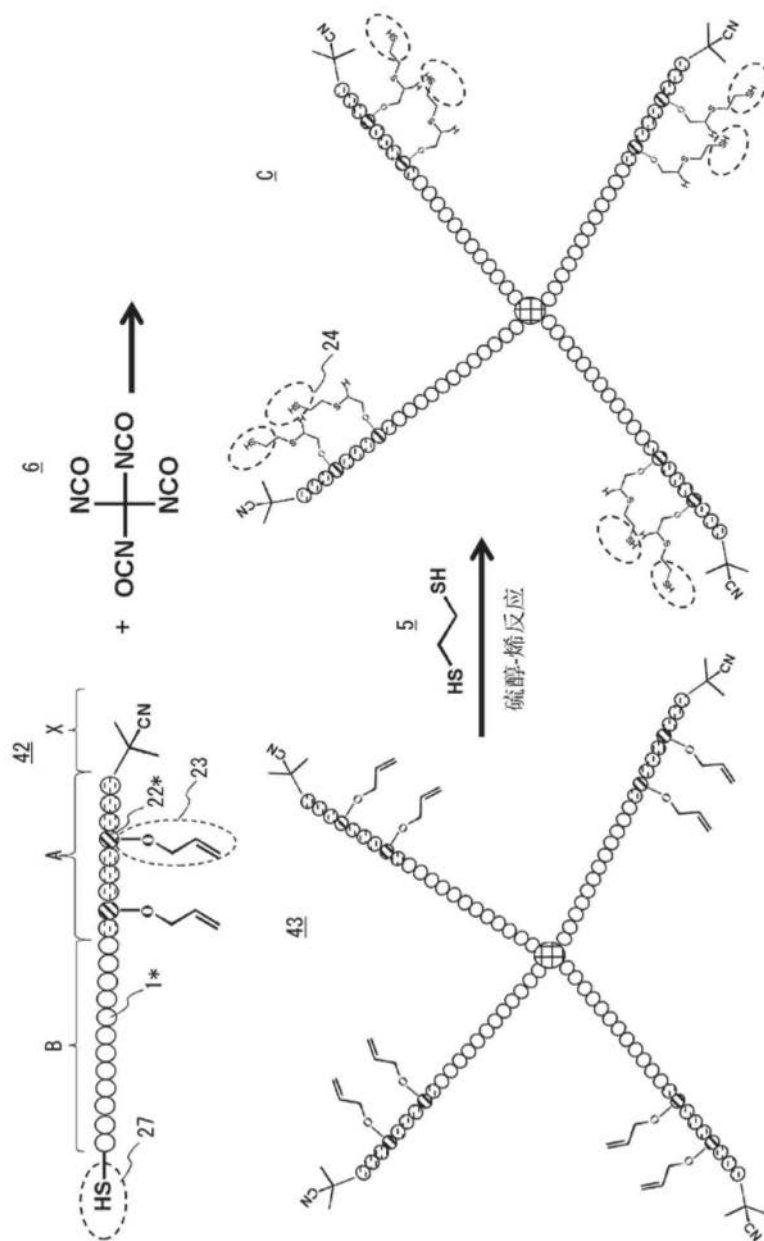


图6

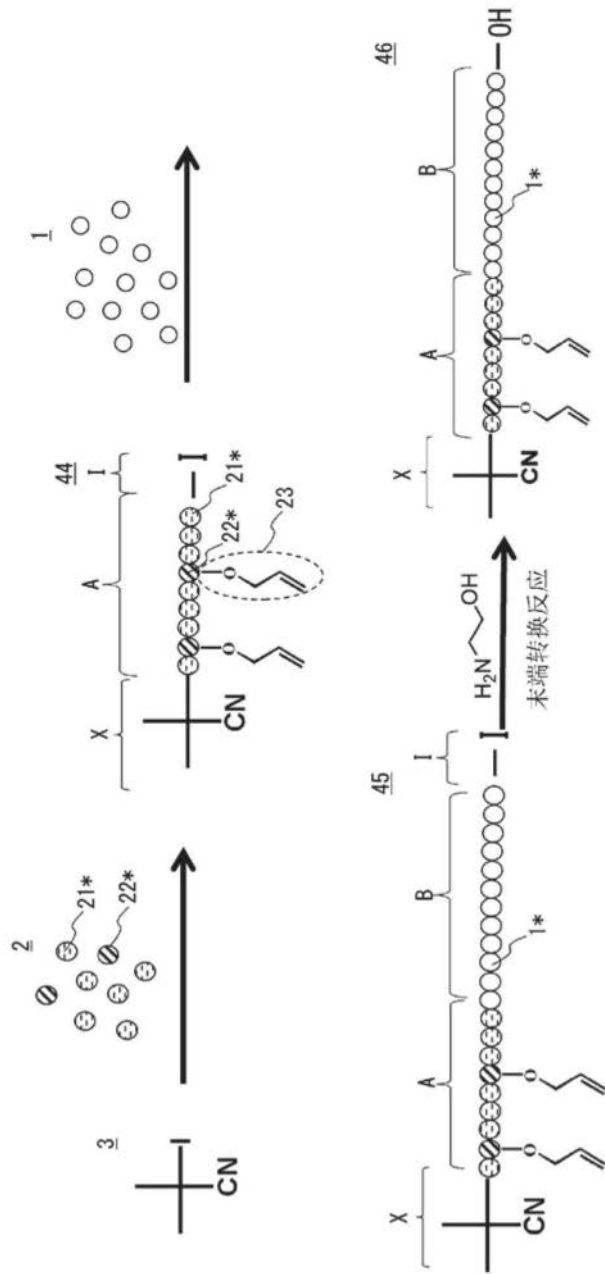


图7

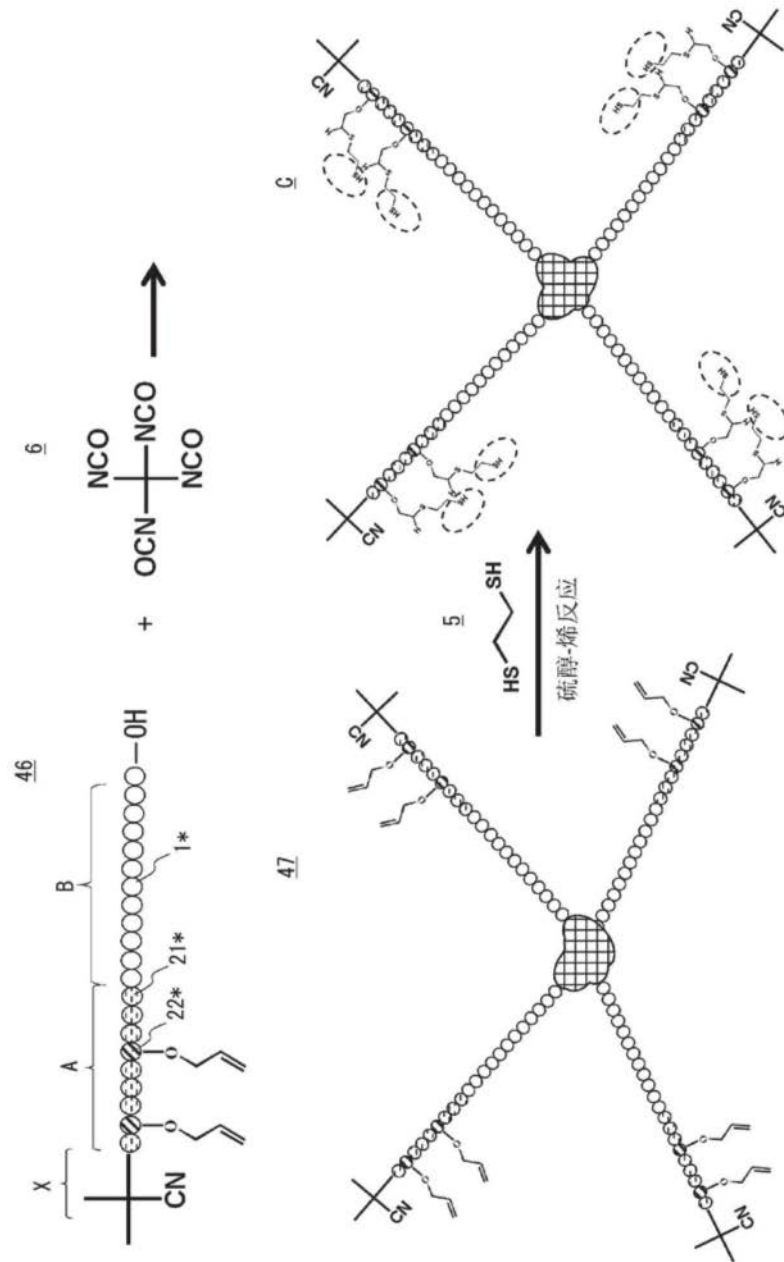


图8