



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119173603 A

(43) 申请公布日 2024.12.20

(21) 申请号 202380042439.8

(22) 申请日 2023.05.18

(30) 优先权数据

2022-087918 2022.05.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/018603 2023.05.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/234054 JA 2023.12.07

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 野泽淳

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413

专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.

C09J 153/02 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书34页

(54) 发明名称

黏合剂用组合物、热熔黏合剂组合物以及黏合剂

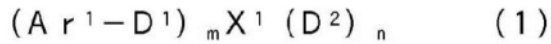
(57) 摘要

本发明提供一种黏合剂用组合物,其含有嵌段共聚物组合物和烷基自由基捕获剂,上述嵌段共聚物组合物包含由特定的通式(1)表示的嵌段共聚物A1或由特定的通式(2)表示的嵌段共聚物A2,上述嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)为300000~800000,上述烷基自由基捕获剂的含量相对于100质量份的上述嵌段共聚物组合物的含量为0.05~2质量份。

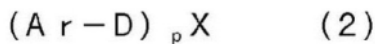
1. 一种黏合剂用组合物,其含有嵌段共聚物组合物和烷基自由基捕获剂,所述嵌段共聚物组合物包含由下述通式(1)表示的嵌段共聚物A1或由下述通式(2)表示的嵌段共聚物A2,

所述嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)为300000~800000,

所述烷基自由基捕获剂的含量相对于100质量份的所述嵌段共聚物组合物的含量为0.05~2质量份,



通式(1)中,Ar¹为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D¹和D²分别为共轭二烯聚合物嵌段,m为1以上的整数,n为1以上的整数,m+n为3以上的整数,X¹为多官能性偶联剂的残基,



通式(2)中,Ar为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D为共轭二烯聚合物嵌段,p为3以上的整数,X为多官能性偶联剂的残基。

2. 根据权利要求1所述的黏合剂用组合物,其中,所述嵌段共聚物A1或所述嵌段共聚物A2的分子量分布(Mw/Mn)为1.40以下,

所述嵌段共聚物组合物中的所述嵌段共聚物A1和所述嵌段共聚物A2的合计含量为10质量%以上。

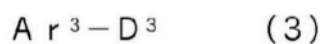
3. 根据权利要求1或2所述的黏合剂用组合物,其中,所述嵌段共聚物组合物还包含由下述通式(3)表示的二嵌段共聚物B或由下述通式(4)表示的聚合物C,

所述二嵌段共聚物B或所述聚合物C的分子量分布(Mw/Mn)为1.20以下,

所述嵌段共聚物组合物中的所述二嵌段共聚物B和所述聚合物C的合计含量为60质量%以下,

所述嵌段共聚物组合物中的芳香族单乙烯基单体单元的含量为5~40质量%,

所述嵌段共聚物组合物的按照JIS K6253使用硬度计硬度测试仪(A型)测定的A型硬度为25~65,



通式(3)和通式(4)中,Ar³为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D³和D⁴分别为共轭二烯聚合物嵌段。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,依据ASTM D1238(G条件、200°C、5kg载荷)测定的熔融指数为1.5~50g/10分钟。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,所述嵌段共聚物组合物包含所述嵌段共聚物A1,

所述嵌段共聚物A1中,由Ar¹-D¹表示的支链的质量相对于由D²表示的支链的的质量的比率((Ar¹-D¹)/D²)为1.0/0.15~1.0/1.75。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,所述嵌段共聚物组合物含有上述嵌段共聚物A1,

所述嵌段共聚物A1中,由Ar¹-D¹表示的支链中的共轭二烯聚合物嵌段D¹的重均分子量

($M_w(D^1)$) 相对于由 D^2 表示的支链的重均分子量 ($M_w(D^2)$) 的比率 ($(M_w(D^1))/(M_w(D^2))$) 为 1.0/0.3 ~ 1.0/1.1。

7. 根据权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的黏合剂用组合物, 其中, 所述多官能性偶联剂是分子中具有两个以上自由基聚合性基团的化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的黏合剂用组合物, 其中, 所述多官能性偶联剂为二乙烯基苯。

9. 根据权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的黏合剂用组合物, 其中, 所述共轭二烯聚合物嵌段为异戊二烯聚合物嵌段。

10. 根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的黏合剂用组合物, 其中, 所述烷基自由基捕获剂为选自 2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯和 2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯中的至少一种。

11. 根据权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的黏合剂用组合物, 其中, 所述黏合剂用组合物还含有选自受阻酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂以及苯并呋喃酮系抗氧化剂中的至少一种抗氧化剂,

所述抗氧化剂的含量相对于 100 质量份的所述嵌段共聚物组合物的含量为 0.01 ~ 10 质量份。

12. 一种热熔黏合剂组合物, 其含有权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的黏合剂用组合物、增黏树脂以及交联剂,

相对于所述黏合剂用组合物中的 100 质量份的上述嵌段共聚物组合物的含量, 所述增黏树脂的含量为 10 ~ 400 质量份, 所述交联剂的含量为 0.01 ~ 50 质量份。

13. 根据权利要求 12 所述的热熔黏合剂组合物, 所述热熔黏合剂组合物含有相对于所述黏合剂用组合物中的 100 质量份的所述嵌段共聚物组合物的含量为 0 ~ 200 质量份的增塑剂。

14. 一种黏合剂, 其由权利要求 12 或 13 所述的热熔黏合剂组合物形成,

所述黏合剂通过使所述热熔黏合剂组合物中的所述嵌段共聚物 A1 或所述嵌段共聚物 A2 交联来得到。

黏合剂用组合物、热熔黏合剂组合物以及黏合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及黏合剂用组合物、以及使用黏合剂用组合物而形成的热熔黏合剂组合物和黏合剂。

背景技术

[0002] 热熔黏合剂具有从加热熔融状态冷却下来就会在短时间内固化的性质,能够使各种产品高效地黏合,而且,由于不需要溶剂,是对人体安全性高的黏合剂,因此被用在各种领域。例如在制造食品、服装、电子设备、化妆品等的纸、纸箱、薄膜包装用的封口用黏合剂、纸尿裤、生理用品等卫生用品时,广泛使用热熔黏合剂作为用于使构成它们的部件黏合的黏合剂、以及作为构成胶带、标签的黏合层的黏合剂。

[0003] 作为用于构成热熔黏合剂的基础聚合物,使用各种热塑性树脂,已知例如使用苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物等芳香族-共轭二烯共聚物。

[0004] 例如在专利文献1中记载了一种组合物,其包含含有芳香族乙烯基单体单元的嵌段共聚物、防老剂(I)、防老剂(II)以及作为任意成分的防老剂(III),上述防老剂(I)是包含与苯环键合的羟基的两个邻位被叔丁基取代的受阻酚结构的化合物,上述防老剂(II)是分子内包含硫原子的化合物(不包括上述防老剂(I)),上述防老剂(III)是聚合物烷基自由基捕获剂,上述防老剂(I)的含量相对于100质量份的上述嵌段共聚物在0.05~1.00质量份的范围内,上述防老剂(II)的含量相对于100质量份的上述嵌段共聚物在0.10~1.00质量份的范围内,上述防老剂(I)、上述防老剂(II)以及防老剂(III)的合计含量相对于100质量份的上述嵌段共聚物在0.15~1.50质量份的范围内,上述组合物中的共轭二烯二聚体的含量相对于上述组合物为10重量ppm以下。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2020-117663号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 近年来,要求进一步提高黏合特性,要求能够使黏合特性提高至比专利文献1还高的技术。

[0010] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,其目的在于提供一种具有优异的加工性并且能够形成具有优异的黏合特性的黏合剂的黏合剂用组合物。

[0011] 用于解决问题的方案

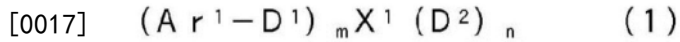
[0012] 本发明人为了解决上述问题而进行了深入研究,结果发现通过使用包含特定的嵌段共聚物A1或特定的嵌段共聚物A2、整体的重均分子量(Mw)为300000~800000的嵌段共聚物组合物作为嵌段共聚物组合物并在其中配合特定量的烷基自由基捕获剂而形成的黏合剂用组合物,能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0013] 即,根据本发明,能够提供如下的黏合剂用组合物。

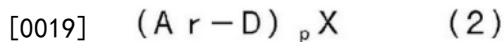
[0014] [1] 一种黏合剂用组合物,其含有嵌段共聚物组合物和烷基自由基捕获剂,上述嵌段共聚物组合物包含由下述通式(1)表示的嵌段共聚物A1或由下述通式(2)表示的嵌段共聚物A2,

[0015] 上述嵌段共聚物组合物的整体的重均分子量(Mw)为300000~800000,

[0016] 上述烷基自由基捕获剂的含量相对于100质量份的上述嵌段共聚物组合物的含量为0.05~2质量份,



[0018] (通式(1)中,Ar¹为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D¹和D²分别为共轭二烯聚合物嵌段,m为1以上的整数,n为1以上的整数,m+n为3以上的整数,X¹为多官能性偶联剂的残基)



[0020] (通式(2)中,Ar为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D为共轭二烯聚合物嵌段,p为3以上的整数,X为多官能性偶联剂的残基)。

[0021] [2] 根据[1]所述的黏合剂用组合物,其中,上述嵌段共聚物A1或上述嵌段共聚物A2的分子量分布(Mw/Mn)为1.40以下,

[0022] 上述嵌段共聚物组合物中的上述嵌段共聚物A1和上述嵌段共聚物A2的合计含量为10质量%以上。

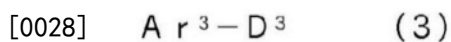
[0023] [3] 根据[1]或[2]所述的黏合剂用组合物,其中,上述嵌段共聚物组合物还包含由下述通式(3)表示的二嵌段共聚物B或由下述通式(4)表示的聚合物C,

[0024] 上述二嵌段共聚物B或上述聚合物C的分子量分布(Mw/Mn)为1.20以下,

[0025] 上述嵌段共聚物组合物中的上述二嵌段共聚物B和上述聚合物C的合计含量为60质量%以下,

[0026] 上述嵌段共聚物组合物中的芳香族单乙烯基单体单元的含量为5~40质量%,

[0027] 上述嵌段共聚物组合物的按照JIS K6253使用硬度计硬度测试仪(A型)测定的A型硬度为25~65,



[0030] (通式(3)和通式(4)中,Ar³为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D³和D⁴分别为共轭二烯聚合物嵌段)。

[0031] [4] 根据[1]~[3]中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,依据ASTM D1238(G条件、200°C、5kg载荷)测定的熔融指数为1.5~50g/10分钟。

[0032] [5] 根据[1]~[4]中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,上述嵌段共聚物组合物包含上述嵌段共聚物A1,

[0033] 上述嵌段共聚物A1中,由Ar¹-D¹表示的支链的质量相对于由D²表示的支链的质量的比率((Ar¹-D¹)/D²)为1.0/0.15~1.0/1.75。

[0034] [6] 根据[1]~[5]中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,上述嵌段共聚物组合物含有上述嵌段共聚物A1,

[0035] 上述嵌段共聚物A1中,由Ar¹-D¹表示的支链中的共轭二烯聚合物嵌段D¹的重均分

子量 ($M_w(D^1)$) 相对于由 D^2 表示的支链的重均分子量 ($M_w(D^2)$) 的比率 ($(M_w(D^1))/(M_w(D^2))$) 为 1.0/0.3 ~ 1.0/1.1。

[0036] [7] 根据[1] ~ [6]中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,上述多官能性偶联剂是分子中具有两个以上自由基聚合性基团的化合物。

[0037] [8] 根据[1] ~ [7]中任一项所述黏合剂用组合物,其中,上述多官能性偶联剂为二乙烯基苯。

[0038] [9] 根据[1] ~ [8]中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,上述共轭二烯聚合物嵌段为异戊二烯聚合物嵌段。

[0039] [10] 根据[1] ~ [9]中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,上述烷基自由基捕获剂为选自2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯和2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯中的至少一种。

[0040] [11] 根据[1] ~ [10]中任一项所述的黏合剂用组合物,其中,上述黏合剂用组合物还含有选自受阻酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂以及苯并呋喃酮系抗氧化剂中的至少一种抗氧化剂,

[0041] 上述抗氧化剂的含量相对于100质量份的上述嵌段共聚物组合物的含量为0.01 ~ 10质量份。

[0042] 进而,根据本发明,能够提供使用上述黏合剂用组合物而形成的如下热熔黏合剂组合物和黏合剂。

[0043] [12] 一种热熔黏合剂组合物,其含有[1] ~ [11]中任一项所述的黏合剂用组合物、增黏树脂以及交联剂,

[0044] 相对于上述黏合剂用组合物中的100质量份的上述嵌段共聚物组合物的含量,上述增黏树脂的含量为10 ~ 400质量份,上述交联剂的含量为0.01 ~ 50质量份。

[0045] [13] 根据[12]所述的热熔黏合剂组合物,其中,上述热熔黏合剂组合物含有相对于上述黏合剂用组合物中的100质量份的上述嵌段共聚物组合物的含量为0 ~ 200质量份的增塑剂。

[0046] [14] 一种黏合剂,其由[12]或[13]所述的热熔黏合剂组合物形成,通过使上述热熔黏合剂组合物中的上述嵌段共聚物A1或上述嵌段共聚物A2交联来得到。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本发明,能够提供一种具有优异的加工性并且能够形成具有优异的黏合特性的黏合剂的黏合剂用组合物。

具体实施方式

[0049] <黏合剂用组合物>

[0050] 本发明的黏合剂用组合物含有后述的嵌段共聚物组合物和烷基自由基捕获剂。

[0051] 本发明的黏合剂用组合物具有优异的加工性,能够良好地实施需要施加强大的剪切应力的加工(例如双轴挤出加工),并且能够形成热熔加工性优异的黏合剂。进而,本发明的黏合剂用组合物不仅具有优异的加工性,还具有优异的交联性,能够形成具有优异的黏合特性(耐热稳定性、高温时的黏合性以及初始黏合性)的黏合剂。

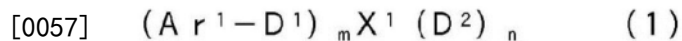
[0052] 1. 嵌段共聚物组合物

[0053] 本发明中使用的嵌段共聚物组合物包含由通式(1)表示的嵌段共聚物A1或由通式(2)表示的嵌段共聚物A2,嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)为300000~800000。本发明中使用的嵌段共聚物组合物含有嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2中的任一者即可,也可以含有两者。

[0054] 本发明中使用的嵌段共聚物组合物是构成本发明的黏合剂用组合物中的包含共轭二烯聚合物嵌段的聚合物成分的组合物,包含由通式(1)表示的嵌段共聚物A1或由通式(2)表示的嵌段共聚物A2。

[0055] (1-1)嵌段共聚物A1

[0056] 嵌段共聚物A1为由下述通式(1)表示的嵌段共聚物:



[0058] (通式(1)中,Ar¹为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D¹和D²分别为共轭二烯聚合物嵌段,m为1以上的整数,n为1以上的整数,m+n为3以上的整数,X¹为多官能性偶联剂的残基。)

[0059] 在通式(1)中,Ar¹-D¹和D²分别为与X¹键合的支链,m为与X¹键合的由Ar¹-D¹表示的支链的数量,n为与X¹键合的由D²表示的支链的数量。m+n为由Ar¹-D¹表示的支链和由D²表示的支链的合计数量,因此,表示的是嵌段共聚物A1的支链数。此外,Ar¹为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D¹和D²为共轭二烯聚合物嵌段。

[0060] 在通式(1)中,m为1以上的整数,n为1以上的整数,m+n为3以上的整数。即,嵌段共聚物A1具有由3条以上支链形成的支链结构,而且包含由Ar¹-D¹表示的支链(包含芳香族单乙烯基聚合物嵌段和共轭二烯聚合物嵌段的二嵌段链)和由D²表示的支链(共轭二烯聚合物嵌段链)这两者作为支链。

[0061] 在通式(1)中,m+n为3以上的整数,没有特别限定,优选为4~20的整数,更优选为5~15的整数,进一步优选为6~10的整数。通过使m+n为上述范围内,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。m+n能够通过调节由Ar¹-D¹表示的支链和由D²表示的支链的结构、偶联条件(使用的多官能性偶联剂的种类和量等)来进行调节。

[0062] 嵌段共聚物A1可以仅由实质上具有单一结构的一种嵌段共聚物构成,也可以由实质上具有不同结构的两种以上嵌段共聚物构成。

[0063] 此外,嵌段共聚物A1可以是m、n以及m+n中的任一者不同的嵌段共聚物的混合物。在通过使用后述的高效液相色谱的测定求出嵌段共聚物A1的平均分子量来计算m、n以及m+n的情况下,算出的是混合物中的多个嵌段共聚物的m、n以及m+n的平均值,因此,这些计算值存在未必是整数的可能性,在本发明中,可以将与计算值最近似的整数指定为m、n以及m+n。

[0064] (1-1-1)芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar¹

[0065] 构成嵌段共聚物A1的芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar¹是以芳香族单乙烯基单体单元为结构单元的聚合物嵌段。作为用于构成芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar¹的芳香族单乙烯基单体单元的芳香族单乙烯基单体,只要是具有一个自由基聚合性基团的芳香族乙烯基化合物就没有特别限定,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-乙基苯乙烯、3-乙基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、5-叔丁基-2-甲基苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、

4-溴苯乙烯、2-甲基-4,6-二氯苯乙烯、2,4-二溴苯乙烯、乙烯基萘等。这些之中,优选苯乙烯作为芳香族单乙烯基单体。这些芳香族单乙烯基单体在芳香族单乙烯基聚合物嵌段 Ar^1 中能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0066] 芳香族单乙烯基聚合物嵌段 Ar^1 可以包含除芳香族单乙烯基单体单元以外的单体单元。作为构成除芳香族单乙烯基单体单元以外的单体单元的单体,可例举出1,3-丁二烯、异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)等共轭二烯单体、 α,β -不饱和腈单体、不饱和羧酸或酸酐单体、不饱和羧酸酯单体、非共轭二烯单体。芳香族单乙烯基聚合物嵌段 Ar^1 中的除芳香族单乙烯基单体单元以外的单体单元的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选实质上为0质量%。

[0067] 芳香族单乙烯基聚合物嵌段 Ar^1 的重均分子量($M_w(Ar^1)$)没有特别限定,能够为7000~18000的范围内,优选为7500~17000的范围内,更优选为8000~16000的范围内。

[0068] 另外,在本发明中,聚合物嵌段、支链、嵌段共聚物、嵌段共聚物组合物等的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)作为通过高效液相色谱的测定的聚苯乙烯换算值求出。更具体而言,重均分子量和数均分子量的测定采用实施例中记载的方法进行。

[0069] (1-1-2) 共轭二烯聚合物嵌段 D^1

[0070] 构成嵌段共聚物A1的共轭二烯聚合物嵌段 D^1 是以共轭二烯单体单元为结构单元的聚合物嵌段。作为用于构成共轭二烯聚合物嵌段 D^1 的共轭二烯单体单元的共轭二烯单体,只要是共轭二烯化合物就没有特别限定,可举出例如1,3-丁二烯、异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。在这些共轭二烯单体之中,优选使用1,3-丁二烯和/或异戊二烯,特别优选使用异戊二烯。共轭二烯聚合物嵌段 D^1 特别优选异戊二烯聚合物嵌段。通过用异戊二烯单体单元构成共轭二烯聚合物嵌段 D^1 ,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。这些共轭二烯单体在共轭二烯聚合物嵌段 D^1 中能够分别单独使用或者组合使用两种以上。进而,可以对共轭二烯聚合物嵌段 D^1 的一部分不饱和键进行加氢反应。即,共轭二烯聚合物嵌段 D^1 可以是未加氢的共轭二烯聚合物嵌段,也可以是加氢共轭二烯聚合物嵌段。

[0071] 共轭二烯聚合物嵌段 D^1 可以包含除了共轭二烯单体单元以外的单体单元。作为构成除了共轭二烯单体单元以外的单体单元的单体,可例举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族单乙烯基单体、 α,β -不饱和腈单体、不饱和羧酸或酸酐单体、不饱和羧酸酯单体、非共轭二烯单体。共轭二烯聚合物嵌段 D^1 中的除了共轭二烯单体单元以外的单体单元的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选实质上为0质量%。

[0072] 共轭二烯聚合物嵌段 D^1 的重均分子量($M_w(D^1)$)优选为20000~140000的范围内,更优选为25000~120000的范围内,进一步优选为30000~100000的范围内。

[0073] (1-1-3) 由 Ar^1-D^1 表示的支链

[0074] 构成嵌段共聚物A1的由 Ar^1-D^1 表示的支链可以是使用任意的偶联剂制造的,此外,也可以是不使用偶联剂制造的。即,由 Ar^1-D^1 表示的支链可以在各聚合物嵌段中或各聚合物嵌段之间包含偶联剂的残基,此外,也可以不包含偶联剂的残基。从能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性的观点出发,优选由 Ar^1-D^1 表示的支链是不使用偶联剂制造的,在各聚合物嵌段中和各聚合物嵌段之间不包含偶联剂的残

基。

[0075] 由 Ar^1-D^1 表示的支链的重均分子量($M_w(Ar^1-D^1)$)优选为30000~150000的范围内,更优选为35000~130000的范围内,进一步优选为40000~110000的范围内。

[0076] 由 Ar^1-D^1 表示的支链的分子量分布(M_w/M_n)优选为1.20以下的范围内,更优选为1.00~1.20的范围内,进一步优选为1.00~1.18的范围内,特别优选为1.00~1.13的范围内,特别优选为1.00~1.10的范围内。

[0077] (1-1-4)由 D^2 表示的支链

[0078] 构成嵌段共聚物A1的由 D^2 表示的支链是以共轭二烯单体单元为结构单元的聚合物嵌段链。

[0079] 作为用于构成共轭二烯聚合物嵌段 D^2 的共轭二烯单体单元的共轭二烯单体,只要是共轭二烯化合物就没有特别限定,可举出例如1,3-丁二烯、异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。在这些共轭二烯单体之中,优选使用1,3-丁二烯和/或异戊二烯,特别优选使用异戊二烯。共轭二烯聚合物嵌段 D^2 特别优选为异戊二烯聚合物嵌段。通过用异戊二烯单体单元构成 D^2 所表示的支链,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。这些共轭二烯单体在 D^2 所表示的支链中能够分别单独使用或者组合使用两种以上。进而,可以对 D^2 所表示的支链的一部分不饱和键进行加氢反应。即,共轭二烯聚合物嵌段 D^2 可以是未加氢的共轭二烯聚合物嵌段,也可以是加氢共轭二烯聚合物嵌段。

[0080] 由 D^2 表示的支链可以包含除了共轭二烯单体单元以外的单体单元。作为构成除了共轭二烯单体单元以外的单体单元的单体,可例举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族单乙烯基单体、 α 、 β -不饱和腈单体、不饱和羧酸或酸酐单体、不饱和羧酸酯单体、非共轭二烯单体。共轭二烯聚合物嵌段 D^2 中的除了共轭二烯单体单元以外的单体单元的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选实质上为0质量%。

[0081] 由 D^2 表示的支链的重均分子量($M_w(D^2)$)没有特别限定,优选为20000~140000的范围内,更优选为25000~120000的范围内,进一步优选为30000~100000的范围内。

[0082] (1-1-5)多官能性偶联剂的残基 X^1

[0083] 作为形成嵌段共聚物A1中的多官能性偶联剂的残基 X^1 的偶联剂,只要是能够与由 Ar^1-D^1 表示的支链和由 D^2 表示的支链键合、形成具有合计三个以上支链的嵌段共聚物的偶联剂即可。

[0084] 作为多官能性偶联剂,能够举出例如:四氯硅烷、四溴硅烷等卤代硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等烷氧基硅烷等硅烷化合物;四氯化锡等卤化锡等锡化合物;聚羧酸酯、环氧化大豆油等环氧化合物;分子中具有两个以上自由基聚合性基团的化合物等。在这些之中,优选能够使偶联剂彼此反应形成多聚体的化合物,更优选分子中具有两个以上自由基聚合性基团的化合物。

[0085] 作为分子中具有两个以上自由基聚合性基团的化合物,可举出例如芳香族二乙烯基化合物、芳香族三乙烯基化合物、芳香族四乙烯基化合物等分子中具有芳香族环和两个以上自由基聚合性基团的自由基聚合性芳香族化合物;季戊四醇四丙烯酸酯等分子中具有脂肪族基团和两个以上自由基聚合性基团的自由基聚合性脂肪族化合物。另外,作为自由基聚合性基团,优选包含碳-碳双键的基团,更优选乙烯基。

[0086] 作为芳香族二乙烯基化合物的具体例子,可举出二乙烯基苯(DVB)、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、二乙烯基蒽、二乙烯基萘、二乙烯基杜烯(divinyl durene)、1,2-双(4-乙烯基苯基)乙烷等。作为芳香族三乙烯基化合物的具体例子,可举出三乙烯基苯等。作为芳香族四乙烯基化合物的具体例子,可举出四乙烯基苯等。

[0087] 在本发明中,多官能性偶联剂优选为分子中具有两个以上自由基聚合性基团的化合物,更优选为分子中具有芳香族环和两个以上自由基聚合性基团的自由基聚合性芳香族化合物,进一步优选为芳香族二乙烯基化合物,特别优选为二乙烯基苯。通过使用这些偶联剂,能够容易地得到具有上述优选范围内的支链数(m+n)的嵌段共聚物A1,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0088] (1-1-6) 嵌段共聚物A1

[0089] 在嵌段共聚物A1中,由 Ar^1-D^1 表示的支链的质量相对于由 D^2 表示的支链的质量的比率($(Ar^1-D^1)/D^2$)没有特别限定,优选为1.0/0.15~1.0/1.75,更优选为1.0/0.20~1.0/1.25,进一步优选为1.0/0.25~1.0/0.75,特别优选为1.0/0.25~1.0/0.5。通过使比率($(Ar^1-D^1)/D^2$)为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0090] 在嵌段共聚物A1中,由 Ar^1-D^1 表示的支链中的共轭二烯聚合物嵌段 D^1 的重均分子量($M_w(D^1)$)相对于由 D^2 表示的支链的重均分子量($M_w(D^2)$)的比率($(M_w(D^1))/(M_w(D^2))$)没有特别限定,优选为1.0/0.3~1.0/1.1,更优选为1.0/0.5~1.0/1.07,进一步优选为1.0/0.7~1.0/1.05,特别优选为1.0/0.9~1.0/1.03。通过使比率($(M_w(D^1))/(M_w(D^2))$)为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0091] 嵌段共聚物A1的重均分子量(M_wA1)优选为300000~800000的范围内,更优选为330000~700000的范围内,进一步优选为360000~650000的范围内,特别优选为380000~600000的范围内,最优选为400000~550000的范围内。通过使嵌段共聚物A1的重均分子量(M_wA1)为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0092] 嵌段共聚物A1的分子量分布(M_w/M_n)优选为1.40以下,更优选为1.00~1.30,进一步优选为1.00~1.20,特别优选为1.00~1.18,最优选为1.00~1.16。通过使嵌段共聚物A1的分子量分布(M_w/M_n)为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

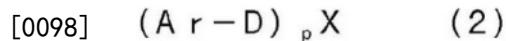
[0093] 嵌段共聚物A1的芳香族单乙烯基单体单元的含量(相对于构成嵌段共聚物A1的全部单体单元,芳香族单乙烯基单体单元所占的比例)优选为5~40质量%的范围内,更优选为9~35质量%的范围内,进一步优选为12~30质量%的范围内,特别优选为15~28质量%的范围内,最优选为18~26质量%的范围内。通过使嵌段共聚物A1的芳香族单乙烯基单体单元的含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0094] 嵌段共聚物A1的共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量(在构成嵌段共聚物A1的全部共轭二烯单体单元中,1,2-乙烯基键和3,4-乙烯基键所占的比例)优选为1~20质量%的范围内,更优选为1~15质量%的范围内,特别优选为1~10质量%的范围内。

[0095] (1-2) 嵌段共聚物A2

[0096] 本发明中使用的嵌段共聚物组合物可以含有后述的嵌段共聚物A2来代替嵌段共聚物A1,也可以含有嵌段共聚物A1和嵌段共聚物A2。

[0097] 嵌段共聚物A2为由下述通式(2)表示的嵌段共聚物:



[0099] (通式(2)中,Ar为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D为共轭二烯聚合物嵌段,p为3以上的整数,X为多官能性偶联剂的残基。)

[0100] 在通式(2)中,Ar-D为与X键合的支链,p为与X键合的由Ar-D表示的支链的数量,因此,表示的是嵌段共聚物A2的支链数。此外,Ar为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D为共轭二烯聚合物嵌段。

[0101] 在通式(2)中,p为3以上的整数。即,嵌段共聚物A2具有由3个以上支链形成的支链结构,而且支链为由Ar-D表示的支链(包含芳香族单乙烯基聚合物嵌段和共轭二烯聚合物嵌段的二嵌段链)。

[0102] 在通式(2)中,p为3以上的整数,没有特别限定,优选为4~20的整数,更优选为5~15的整数,进一步优选为6~10的整数。通过使p为上述范围内,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。p能够通过调节由Ar-D表示的支链的结构、偶联条件(使用的多官能性偶联剂的种类和量等)来进行调节。

[0103] 嵌段共聚物A2可以仅由实质上具有单一结构的一种嵌段共聚物构成,也可以由实质上具有不同结构的两种以上嵌段共聚物构成。

[0104] 此外,嵌段共聚物A2可以是p不同的嵌段共聚物的混合物。在通过使用后述的高效液相色谱的测定求出嵌段共聚物A2的平均分子量来计算p的情况下,算出的是混合物中的多个嵌段共聚物的p的平均值,因此,这些计算值存在未必是整数的可能性,在本发明中,可以将与计算值最近似的整数指定为p。

[0105] (1-2-1) 芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar

[0106] 构成嵌段共聚物A2的芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar是以芳香族单乙烯基单体单元为结构单元的聚合物嵌段。作为用于构成芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar的芳香族单乙烯基单体单元的芳香族单乙烯基单体,能够举出与用于构成嵌段共聚物A1的芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar¹的芳香族单乙烯基单体单元的芳香族单乙烯基单体相同的芳香族单乙烯基单体,尤其优选苯乙烯。芳香族单乙烯基单体在芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar中能够分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0107] 芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar可以包含除芳香族单乙烯基单体单元以外的单体单元。作为构成除芳香族单乙烯基单体单元以外的单体单元的单体,可例举出1,3-丁二烯、异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)等共轭二烯单体、 α 、 β -不饱和腈单体、不饱和羧酸或酸酐单体、不饱和羧酸酯单体、非共轭二烯单体。芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar中的除芳香族单乙烯基单体单元以外的单体单元的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选实质上为0质量%。

[0108] 芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar的重均分子量(Mw(Ar))没有特别限定,能够为7000~18000的范围内,优选为7500~17000的范围内,更优选为8000~16000的范围内。

[0109] (1-2-2) 共轭二烯聚合物嵌段D

[0110] 构成嵌段共聚物A2的共轭二烯聚合物嵌段D是以共轭二烯单体单元为结构单元的

聚合物嵌段。作为用于构成共轭二烯聚合物嵌段D的共轭二烯单体单元的共轭二烯单体,能够举出与用于构成嵌段共聚物A1的共轭二烯聚合物嵌段D¹的共轭二烯单体单元的共轭二烯单体相同的共轭二烯单体,尤其优选使用1,3-丁二烯和/或异戊二烯,特别优选使用异戊二烯。共轭二烯聚合物嵌段D特别优选为异戊二烯聚合物嵌段。通过用异戊二烯单体单元构成共轭二烯聚合物嵌段D,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。这些共轭二烯单体在共轭二烯聚合物嵌段D中能够分别单独使用或者组合使用两种以上。进而,可以对共轭二烯聚合物嵌段D的一部分不饱和键进行加氢反应。即,共轭二烯聚合物嵌段D可以是未加氢的共轭二烯聚合物嵌段,也可以是加氢共轭二烯聚合物嵌段。

[0111] 共轭二烯聚合物嵌段D可以包含除了共轭二烯单体单元以外的单体单元。作为构成除了共轭二烯单体单元以外的单体单元的单体,可列举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族单乙烯基单体、 α,β -不饱和腈单体、不饱和羧酸或酸酐单体、不饱和羧酸酯单体、非共轭二烯单体。共轭二烯聚合物嵌段D中的除了共轭二烯单体单元以外的单体单元的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选实质上为0质量%。

[0112] 共轭二烯聚合物嵌段D的重均分子量($M_w(D)$)优选为20000~140000的范围内,更优选为25000~120000的范围内,进一步优选为30000~100000的范围内。

[0113] (1-2-3)由Ar-D表示的支链

[0114] 构成嵌段共聚物A2的由Ar-D表示的支链可以是使用任意的偶联剂制造的,此外,也可以是不使用偶联剂制造的。即,由Ar-D表示的支链可以在各聚合物嵌段中或各聚合物嵌段之间包含偶联剂的残基,此外,也可以不包含偶联剂的残基。从能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性的观点出发,优选由Ar-D表示的支链为不使用偶联剂制造且各聚合物嵌段中和各聚合物嵌段之间不包含偶联剂的残基的支链。

[0115] 由Ar-D表示的支链的重均分子量($M_w(Ar-D)$)优选为30000~150000的范围内,更优选为35000~130000的范围内,进一步优选为40000~110000的范围内。

[0116] 由Ar-D表示的支链的分子量分布(M_w/M_n)优选为1.20以下的范围内,更优选为1.00~1.20的范围内,进一步优选为1.00~1.18的范围内,特别优选为1.00~1.13的范围内,特别优选为1.00~1.10的范围内。

[0117] (1-2-4)多官能性偶联剂的残基X

[0118] 作为形成嵌段共聚物A2中的多官能性偶联剂的残基X的偶联剂,只要是能够与由Ar-D表示的支链键合并形成合计具有三个以上支链的嵌段共聚物的偶联剂即可。

[0119] 作为形成多官能性偶联剂的残基X的多官能性偶联剂,能够举出上述作为形成嵌段共聚物A1中的多官能性偶联剂的残基X¹的偶联剂进行说明的偶联剂。多官能性偶联剂优选分子中具有两个以上自由基聚合性基团的化合物,更优选分子中具有芳香族环和两个以上自由基聚合性基团的自由基聚合性芳香族化合物,进一步优选为芳香族二乙烯基化合物,特别优选为二乙烯基苯。通过使用这些偶联剂,能够容易地得到具有上述优选范围内的支链数(p)的嵌段共聚物A2,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0120] (1-2-5)嵌段共聚物A2

[0121] 嵌段共聚物A2的重均分子量 (MwA2) 优选为300000 ~ 800000的范围内,更优选为340000 ~ 750000的范围内,进一步优选为380000 ~ 700000的范围内,特别优选为420000 ~ 650000的范围内,最优选为450000 ~ 600000的范围内。通过使嵌段共聚物A2的重均分子量 (MwA2) 为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0122] 嵌段共聚物A2的分子量分布 (Mw/Mn) 优选为1.40以下,更优选为1.00 ~ 1.30,进一步优选为1.00 ~ 1.20,特别优选为1.00 ~ 1.18,最优选为1.00 ~ 1.16。通过使嵌段共聚物A2的分子量分布 (Mw/Mn) 为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

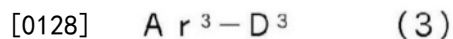
[0123] 嵌段共聚物A2的芳香族单乙烯基单体单元的含量(相对于构成嵌段共聚物A2的全部单体单元,芳香族单乙烯基单体单元所占的比例) 优选为5 ~ 40质量%的范围内,更优选为9 ~ 35质量%的范围内,进一步优选为12 ~ 30质量%的范围内,特别优选为15 ~ 28质量%的范围内,最优选为18 ~ 26质量%的范围内。通过使嵌段共聚物A2的芳香族单乙烯基单体单元的含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0124] 嵌段共聚物A2的共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量(在构成嵌段共聚物A2的全部共轭二烯单体单元中,1,2-乙烯基键和3,4-乙烯基键所占的比例) 优选为1 ~ 20质量%的范围内,更优选为1 ~ 15质量%的范围内,特别优选为1 ~ 10质量%的范围内。

[0125] (1-3) 二嵌段共聚物B

[0126] 本发明中使用的嵌段共聚物组合物除了含有嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2以外,也可以含有二嵌段共聚物B。

[0127] 二嵌段共聚物B为由下述通式(3)表示的嵌段共聚物:



[0129] (式(3)中,Ar³为芳香族单乙烯基聚合物嵌段,D³为共轭二烯聚合物嵌段。)

[0130] 在嵌段共聚物组合物含有嵌段共聚物A1的情况下,二嵌段共聚物B通常具有与构成嵌段共聚物A1的由Ar¹-D¹表示的支链相同的结构,也能够具有不同的结构。在此情况下,对于构成二嵌段共聚物B的芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar³和共轭二烯聚合物嵌段D³,能够为与嵌段共聚物A1中的芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar¹和共轭二烯聚合物嵌段D¹相同的内容,优选的方式也相同。另外,根据后述的嵌段共聚物A1的制造方法,二嵌段共聚物B的结构通常能够为与构成嵌段共聚物A1的由Ar¹-D¹表示的支链相同的结构。

[0131] 在嵌段共聚物组合物含有嵌段共聚物A2的情况下,二嵌段共聚物B通常具有与构成嵌段共聚物A2的由Ar-D表示的支链相同的结构,也能够具有不同的结构。在此情况下,对于构成二嵌段共聚物B的芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar³和共轭二烯聚合物嵌段D³,能够为与嵌段共聚物A2中的芳香族单乙烯基聚合物嵌段Ar和共轭二烯聚合物嵌段D相同的内容,优选的方式也相同。另外,根据后述的嵌段共聚物A2的制造方法,二嵌段共聚物B的结构通常能够为与构成嵌段共聚物A2的由Ar-D表示的支链相同的结构。

[0132] 二嵌段共聚物B可以是使用任意的偶联剂制造的,此外,也可以是不使用偶联剂制造的,但优选各聚合物嵌段中和各聚合物嵌段之间不包含偶联剂的残基。

[0133] 二嵌段共聚物B的重均分子量 (MwB) 优选为30000 ~ 150000的范围内,更优选为

35000~130000的范围内,进一步优选为40000~110000的范围内。

[0134] 二嵌段共聚物B的分子量分布 (M_w/M_n) 优选为1.20以下的范围内,更优选为1.00~1.20的范围内,进一步优选为1.00~1.18的范围内,特别优选为1.00~1.13的范围内,特别优选为1.00~1.10的范围内。

[0135] 二嵌段共聚物B的芳香族单乙烯基单体单元的含量(相对于构成二嵌段共聚物B的全部单体单元,芳香族单乙烯基单体单元所占的比例)优选为5~40质量%的范围内,更优选为9~35质量%的范围内,进一步优选为12~30质量%的范围内,特别优选为15~28质量%的范围内,最优选为18~26质量%的范围内。

[0136] 二嵌段共聚物B的共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量(在构成二嵌段共聚物B的全部共轭二烯单体单元中,1,2-乙烯基键和3,4-乙烯基键所占的比例)优选为1~20质量%的范围内,更优选为1~15质量%的范围内,特别优选为1~10质量%的范围内。

[0137] 另外,构成本发明中使用的嵌段共聚物组合物的二嵌段共聚物B可以仅由实质上具有单一结构的一种二嵌段共聚物B构成,也可以由实质上具有不同的结构的两种以上二嵌段共聚物B构成。

[0138] (1-4) 聚合物C

[0139] 本发明中使用的嵌段共聚物组合物除了含有嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2、以及根据需要使用二嵌段共聚物B以外,还可以含有聚合物C。在本发明的一实施方式中,嵌段共聚物组合物可以仅由嵌段共聚物A1、嵌段共聚物A2、二嵌段共聚物B以及聚合物C构成,也可以仅由嵌段共聚物A1、二嵌段共聚物B以及聚合物C构成,还可以仅由嵌段共聚物A2、二嵌段共聚物B以及聚合物C构成。

[0140] 聚合物C为由下述通式(4)表示的以共轭二烯单体单元为结构单元的共轭二烯聚合物:

[0141] D^4 (4)

[0142] (式(4)中, D^4 为共轭二烯聚合物嵌段。)

[0143] 聚合物C是以共轭二烯单体单元为结构单元的共轭二烯聚合物。作为用于构成聚合物C的共轭二烯单体单元的共轭二烯单体,能够举出上述作为用于构成嵌段共聚物A1的共轭二烯聚合物嵌段 D^2 的共轭二烯单体进行说明的共轭二烯单体。尤其优选使用1,3-丁二烯和/或异戊二烯,特别优选使用异戊二烯。共轭二烯聚合物嵌段 D^4 特别优选为异戊二烯聚合物嵌段。通过使聚合物C由异戊二烯单体单元构成,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。这些共轭二烯单体在聚合物C中能够分别单独使用或者组合使用两种以上。进而,可以对聚合物C的一部分不饱和键进行加氢反应。即,共轭二烯聚合物嵌段 D^4 可以是未加氢的共轭二烯聚合物嵌段,也可以是加氢共轭二烯聚合物嵌段。

[0144] 聚合物C可以包含除了共轭二烯单体单元以外的单体单元。作为构成除了共轭二烯单体单元以外的单体单元的单体,可例举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族单乙烯基单体、 α 、 β -不饱和腈单体、不饱和羧酸或酸酐单体、不饱和羧酸酯单体、非共轭二烯单体。聚合物C中的除了共轭二烯单体单元以外的单体单元的含量优选为20质量%以下,更优选为10质量%以下,特别优选实质上为0质量%。

[0145] 另外,在嵌段共聚物组合物含有嵌段共聚物A1的情况下,聚合物C通常具有与构成

嵌段共聚物A1的共轭二烯聚合物嵌段D²相同的结构,也能够具有不同的结构。在嵌段共聚物组合含有嵌段共聚物A1的情况下,聚合物C能够为与嵌段共聚物A1中的共轭二烯聚合物嵌段D²相同的内容,优选的方式也相同。另外,根据后述的嵌段共聚物A1的制造方法,聚合物C的结构通常能够为与构成嵌段共聚物A1的共轭二烯聚合物嵌段D²相同的结构。

[0146] 聚合物C的重均分子量(MwC)优选为20000~140000的范围内,更优选为25000~120000的范围内,进一步优选为30000~100000的范围内。

[0147] 聚合物C的分子量分布(Mw/Mn)优选为1.20以下的范围内,更优选为1.00~1.20的范围内,进一步优选为1.00~1.18的范围内,特别优选为1.00~1.13的范围内,特别优选为1.00~1.10的范围内。通过使聚合物C的分子量分布(Mw/Mn)为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0148] 聚合物C的共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量(在构成聚合物C的全部共轭二烯单体单元中,1,2-乙烯基键和3,4-乙烯基键所占的比例)优选为1~20质量%的范围内,更优选为1~15质量%的范围内,特别优选为1~10质量%的范围内。

[0149] 另外,聚合物C可以仅由实质上具有单一结构的一种聚合物C构成,也可以由实质上具有不同结构的两种以上聚合物C构成。

[0150] (1-5) 嵌段共聚物组合物

[0151] 本发明中使用的嵌段共聚物组合物除了含有上述的嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2以外,根据需要还含有二嵌段共聚物B和聚合物C,并且嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)为300000~800000。

[0152] 在本发明中,嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)是指构成嵌段共聚物组合物的包含共轭二烯聚合物嵌段的聚合物成分整体的重均分子量(Mw)。例如在嵌段共聚物组合物由嵌段共聚物A1、嵌段共聚物A2、二嵌段共聚物B和聚合物C构成的情况下,嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)是指由嵌段共聚物A1、嵌段共聚物A2、二嵌段共聚物B以及聚合物C构成的聚合物成分整体的重均分子量(Mw)。

[0153] 本发明中使用的嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)在300000~800000的范围内。通过使嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)为上述范围内,本发明的黏合剂用组合物具有优异的加工性并且能够形成具有优异的黏合特性的黏合剂的组合物。从能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性的观点出发,嵌段共聚物组合物整体的重均分子量(Mw)优选为320000~750000的范围内,更优选为340000~700000的范围内,进一步优选为360000~650000的范围内,特别优选为380000~600000的范围内。

[0154] 嵌段共聚物组合物整体的以重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)表示的分子量分布优选为1.01~2.50的范围内,更优选为1.02~2.20的范围内,进一步优选为1.02~2.0的范围内。

[0155] 在嵌段共聚物组合物含有嵌段共聚物A1的情况下,嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A1的含量在以嵌段共聚物组合物的全部质量为100质量%时优选为10质量%以上的范围内,更优选为40质量%以上的范围内,进一步优选为60质量%以上的范围内,特别优选为80~99质量%的范围内,最优选为90~98质量%的范围内。通过使嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A1的含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到

的黏合剂的黏合特性。

[0156] 在嵌段共聚物组合含有嵌段共聚物A2的情况下,嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A2的含量在以嵌段共聚物组合物的全部质量为100质量%时优选为10质量%以上的范围内,更优选为40质量%以上的范围内,进一步优选为60质量%以上的范围内,特别优选为80~99质量%的范围内,最优选为90~98质量%的范围内。通过使嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A2的含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0157] 嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A1和嵌段共聚物A2的合计含量在以嵌段共聚物组合物的全部质量为100质量%时优选为10质量%以上的范围内,更优选为40质量%以上的范围内,进一步优选为60质量%以上的范围内,特别优选为80~99质量%的范围内,最优选为90~98质量%的范围内。通过使嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A1和嵌段共聚物A2的合计含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0158] 嵌段共聚物组合物中的二嵌段共聚物B的含量在以嵌段共聚物组合物的全部质量为100质量%时优选为60质量%以下的范围内,更优选为40质量%以下的范围内,进一步优选为20质量%以下的范围内,特别优选为0.5~15质量%的范围内,最优选为1~10质量%的范围内。通过使嵌段共聚物组合物中的二嵌段共聚物B的含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0159] 嵌段共聚物组合物中的聚合物C的含量在以嵌段共聚物组合物的全部质量为100质量%时优选为60质量%以下的范围内,更优选为40质量%以下的范围内,进一步优选为20质量%以下的范围内,特别优选为0.5~15质量%的范围内,最优选为1~10质量%的范围内。通过使嵌段共聚物组合物中的聚合物C的含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0160] 嵌段共聚物组合物中的二嵌段共聚物B和聚合物C的合计含量以嵌段共聚物组合物的全部质量为100质量%时优选为90质量%以下的范围内,更优选为60质量%以下的范围内,进一步优选为40质量%以下的范围内,特别优选为1~20质量%的范围内,最优选为2~10质量%的范围内。通过使嵌段共聚物组合物中的二嵌段共聚物B和聚合物C的合计含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0161] 在嵌段共聚物组合物含有嵌段共聚物A1的情况下,嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A1、二嵌段共聚物B以及聚合物C的含量比率(嵌段共聚物A1的含量/二嵌段共聚物B的含量/聚合物C的含量)以质量基准计优选为10~100/0~60/0~60,更优选为40~100/0~40/0~40,进一步优选为60~100/0~20/0~20,特别优选为80~99/0.5~15/0.5~15,最优选为90~98/1~10/1~10。

[0162] 在嵌段共聚物组合物含有嵌段共聚物A2的情况下,嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A2、二嵌段共聚物B以及聚合物C的含量比率(嵌段共聚物A2的含量/二嵌段共聚物B的含量/聚合物C的含量)以质量基准计优选为10~100/0~60/0~60,更优选为40~100/0~40/0~40,进一步优选为60~100/0~20/0~20,特别优选为80~99/0.5~15/0.5~15,最优选为90~98/1~10/1~10。

[0163] 嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A1和嵌段共聚物A2的合计含量、二嵌段共聚物B的含量、以及聚合物C的含量比率(嵌段共聚物A1和嵌段共聚物A2的合计含量/二嵌段共聚物B的含量/聚合物C的含量)以质量基准计优选为10~100/0~60/0~60,更优选为40~100/0~40/0~40,进一步优选为60~100/0~20/0~20,特别优选为80~99/0.5~15/0.5~15,最优选为90~98/1~10/1~10。

[0164] 嵌段共聚物组合物中的芳香族单乙烯基单体单元的含量,即相对于嵌段共聚物组合物的合计量、芳香族单乙烯基单体单元所占的比例,即相对于嵌段共聚物组合物的嵌段共聚物成分整体、芳香族单乙烯基单体单元所占的比例(在以下记载中,有时称作“整体的芳香族单乙烯基单体单元含量”)优选为5~40质量%的范围内,更优选为9~35质量%的范围内,进一步优选为12~30质量%的范围内,特别优选为15~28质量%的范围内,最优选为18~26质量%的范围内。通过使整体的芳香族单乙烯基单体单元的含量为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0165] 整体的芳香族单乙烯基单体单元含量能够通过考虑构成嵌段共聚物组合物的各聚合物的芳香族单乙烯基单体单元的含量,调节各聚合物的配合量来容易地进行调节。另外,在构成嵌段共聚物组合物的全部聚合物成分仅由芳香族单乙烯基单体单元和共轭二烯单体单元构成的情况下,如果按照橡胶化学与技术(Rubber Chem.Technol.,45,1295(1972))中记载的方法,将聚合物成分进行臭氧分解,接着用氢化锂铝还原,就可以使共轭二烯单体单元部分分解,仅提取出芳香族单乙烯基单体单元部分,因此能够容易地测定整体的芳香族单乙烯基单体单元含量。

[0166] 嵌段共聚物组合物中的共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量(在构成嵌段共聚物组合物的全部共轭二烯单体单元中,1,2-乙烯基键和3,4-乙烯基键所占的比例)优选为1~20质量%的范围内,更优选为1~15质量%的范围内,特别优选为1~10质量%的范围内。

[0167] 嵌段共聚物组合物的A型硬度优选为25~65,更优选为26~64,进一步优选为27~63。通过使嵌段共聚物组合物的A型硬度为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性。A型硬度是按照JIS K6253,使用硬度计硬度测试仪(A型)测定得到的值。

[0168] 黏合剂用组合物中的嵌段共聚物组合物的含量优选为90~99.95质量%,更优选为93~99.9质量%,进一步优选为96~99.85质量%,特别优选为98~99.8质量%,最优选为99~99.75质量%。能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0169] 2. 烷基自由基捕获剂

[0170] 本发明的黏合剂用组合物除了含有上述嵌段共聚物组合物以外,还含有烷基自由基捕获剂。

[0171] 本发明中使用的烷基自由基捕获剂是捕获由聚合物成分产生的烷基自由基的化合物。作为烷基自由基,可以是嵌段共聚物等聚合物成分的主链或侧链通过热或光等切断产生的烷基自由基。

[0172] 作为烷基自由基捕获剂,优选分子内包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物,更优选分子内包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基、还包含羟基苯基的化合物。另外,羟基苯基可以是与苯环键合的羟基的两个邻位中的至少一个邻位被包含两个以上碳原子的基团取代的羟基苯基。作为烷基自由基捕获剂,进一步优选选自2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙

基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯和2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯中的至少一种。这些可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0173] 黏合剂用组合物中的烷基自由基捕获剂的含量相对于黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量为0.05~2质量份。在烷基自由基捕获剂的含量过少的情况下,加工性差,不能够良好地实施施加强的剪切应力的加工(例如双轴挤出加工),此外,得到的热熔黏合剂组合物的热熔加工性也差。另一方面,在烷基自由基捕获剂的含量过多的情况下,交联性差,得到的黏合剂的黏合特性也差。

[0174] 另外,在本发明中,“烷基自由基捕获剂的含量相对于100质量份的嵌段共聚物组合物的含量为0.05~2质量份”是指“烷基自由基捕获剂的含量相对于黏合剂用组合物中的、包含共轭二烯聚合物嵌段的聚合物成分(嵌段共聚物组合物)的合计含量100质量份为0.05~2质量份”。例如在黏合剂用组合物中的包含共轭二烯聚合物嵌段的聚合物成分(嵌段共聚物组合物)仅由嵌段共聚物A1、嵌段共聚物A2、二嵌段共聚物B以及聚合物C构成的情况下,“烷基自由基捕获剂的含量相对于100质量份的嵌段共聚物组合物的含量为0.05~2质量份”是指“烷基自由基捕获剂的含量相对于黏合剂用组合物中的嵌段共聚物A1、嵌段共聚物A2、二嵌段共聚物B以及聚合物C的合计含量100质量份为0.05~2质量份”。以下,关于除烷基自由基捕获剂以外的各成分的含量也同样能够将“相对于100质量份的嵌段共聚物组合物的含量”的记载替换成“相对于包含共轭二烯聚合物嵌段的聚合物成分(嵌段共聚物组合物)的合计含量100质量份”。

[0175] 黏合剂用组合物中的烷基自由基捕获剂的含量只要是相对于黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量为0.05~2质量份即可,没有特别限定,相对于100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,优选为0.1~1.5质量份,更优选为0.15~1质量份,进一步优选为0.18~0.8质量份,特别优选为0.2~0.5质量份。通过使黏合剂用组合物中的烷基自由基捕获剂的含量为上述范围内,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性和交联性、以及得到的黏合剂的黏合特性。

[0176] 3. 抗氧化剂

[0177] 本发明的黏合剂用组合物优选除了含有上述的嵌段共聚物组合物和烷基自由基捕获剂以外,还含有抗氧化剂。作为抗氧化剂,可举出受阻酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂以及苯并呋喃酮系抗氧化剂。本发明的黏合剂用组合物可以仅由上述的嵌段共聚物组合物、烷基自由基捕获剂以及抗氧化剂构成。

[0178] (3-1) 受阻酚系抗氧化剂

[0179] 作为受阻酚系抗氧化剂,可举出具有与苯环键合的羟基的两个邻位中的至少一个邻位被包含两个以上碳原子的基团取代的羟基苯基的化合物。

[0180] 作为受阻酚系抗氧化剂的具体例子,可举出季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、4-[[4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基对甲酚、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸硬脂酯、2,4,6-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苄基)均三甲苯、四(亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)甲烷、2,6-二叔丁基-4-((4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基)氨基)-苯酚等。在这些之中,优选季戊四醇四[3-[3,5-二(叔丁基)-4-羟基苯基]丙酸酯]和4-[[4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二叔丁基苯酚,更优选季戊四醇四[3-[3,5-二(叔丁基)-4-羟基苯基]

丙酸酯]和4-[[4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二叔丁基苯酚。

[0181] 黏合剂用组合物中的受阻酚系抗氧化剂的含量没有特别限定,相对于黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,优选为0~5质量份,更优选为0.01~2质量份,进一步优选为0.02~1质量份,特别优选为0.05~0.5质量份,最优选为0.1~0.3质量份。通过使受阻酚系抗氧化剂的含量为上述范围内,能够进一步提高得到的黏合剂的黏合特性。

[0182] (3-2) 磷系抗氧化剂

[0183] 作为磷系抗氧化剂,可举出单亚磷酸酯系化合物、二亚磷酸酯系化合物等。

[0184] 作为单亚磷酸酯系化合物的具体例子,可举出亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸苯基二异癸基酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(二壬基苯基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2-叔丁基-4-甲基苯基)亚磷酸酯、三(环己基苯基)亚磷酸酯、2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲等。

[0185] 作为二亚磷酸酯系化合物的具体例子,可举出4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯基-二-十三烷基亚磷酸酯)、4,4'-异亚丙基-双(苯基-二烷基(C12~C15)亚磷酸酯)、4,4'-异亚丙基-双(二苯基单烷基(C12~C15)亚磷酸酯)、1,1,3-三(2-甲基-4-二-十三烷基亚磷酸酯-5-叔丁基苯基)丁烷、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、环新戊烷四基双(异癸基亚磷酸酯)、环新戊烷四基双(壬基苯基亚磷酸酯)、环新戊烷四基双(2,4-二叔丁基苯基亚磷酸酯)、环新戊烷四基双(2,4-二甲基苯基亚磷酸酯)、环新戊烷四基双(2,6-二叔丁基苯基亚磷酸酯)等二亚磷酸酯系化合物等。

[0186] 在这些之中,优选单亚磷酸酯系化合物,更优选三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(二壬基苯基)亚磷酸酯以及三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0187] 黏合剂用组合物中的磷系抗氧化剂的含量没有特别限定,相对于黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,优选为0~5质量份,更优选为0.01~2质量份,进一步优选为0.02~1质量份,特别优选为0.05~0.5质量份,最优选为0.1~0.3质量份。通过使磷系抗氧化剂的含量为上述范围,能够进一步提高得到的黏合剂的黏合特性。

[0188] (3-3) 硫系抗氧化剂

[0189] 作为硫系抗氧化剂,可举出3,3-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3,3-硫代二丙酸二硬脂酯、3,3-硫代二丙酸月桂基硬脂基酯、季戊四醇四(β -月桂基硫代丙酸酯)、3,9-双(2-十二烷基硫代乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷等。

[0190] 黏合剂用组合物中的硫系抗氧化剂的含量没有特别限定,相对于黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,优选为0~5质量份,更优选为0.01~2质量份,进一步优选为0.02~1质量份,特别优选为0.05~0.5质量份,最优选为0.1~0.3质量份。通过使硫系抗氧化剂的含量为上述范围,能够进一步提高得到的黏合剂的黏合特性。

[0191] (3-4) 苯并呋喃酮系抗氧化剂

[0192] 作为苯并呋喃酮系抗氧化剂,只要是具有苯并呋喃酮骨架的化合物即可,优选具有苯并呋喃酮骨架并且呋喃环的侧链上还具有芳基作为取代基的3-芳基苯并呋喃-2-酮。作为苯并呋喃酮系抗氧化剂的具体例子,可举出5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3H-

苯并呋喃-2-酮等。

[0193] 黏合剂用组合物中的苯并呋喃酮系抗氧化剂的含量没有特别限定,相对于黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,优选为0~5质量份,更优选为0.01~2质量份,进一步优选为0.02~1质量份,特别优选为0.05~0.5质量份,最优选为0.1~0.3质量份。通过使苯并呋喃酮系抗氧化剂的含量为上述范围,能够进一步提高得到的黏合剂的黏合特性。

[0194] (3-5) 抗氧化剂

[0195] 作为抗氧化剂,优选选自受阻酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂以及硫系抗氧化剂中的至少一种,更优选选自受阻酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂中的至少一种。抗氧化剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。例如,可以使用一种或两种以上受阻酚系抗氧化剂作为抗氧化剂,也可以组合使用受阻酚系抗氧化剂和磷系抗氧化剂作为抗氧化剂。

[0196] 黏合剂用组合物中的抗氧化剂的含量(在使用两种以上抗氧化剂的情况下为它们的合计含量)没有特别限定,相对于黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,优选为0.01~10质量份,更优选为0.05~5质量份,进一步优选为0.1~2质量份,特别优选为0.15~1质量份,最优选为0.2~0.5质量份。通过使抗氧化剂的含量为上述范围,能够进一步提高得到的黏合剂的黏合特性。

[0197] 4. 黏合剂用组合物

[0198] 本发明的黏合剂用组合物的熔融指数作为依据ASTM D1238(G条件,200°C,5kg载荷)测定得到的值,优选为1.5~50g/10分钟的范围内,更优选为2~40g/10分钟的范围内,进一步优选为3~30g/10分钟的范围内,特别优选为4~20g/10分钟的范围内。通过使黏合剂用组合物的熔融指数为上述范围,能够进一步提高黏合剂用组合物的加工性。黏合剂用组合物的熔融指数能够通过调节构成嵌段共聚物组合物的各聚合物的分子量和单体组成、嵌段共聚物组合物整体的重均分子量等来进行调节。

[0199] 5. 黏合剂用组合物的制造方法

[0200] 作为本发明的黏合剂用组合物的制造方法,可优选举出具有如下工序的制造方法:溶液制备工序,制备含有含有嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物的溶液;添加工序,向溶液制备工序中得到的嵌段共聚物组合物的溶液中添加烷基自由基捕获剂,由此得到混合溶液;以及回收工序,从添加工序中得到的混合溶液中除去溶剂,由此回收固态的黏合剂用组合物。以下,对这样的制造方法进行说明。

[0201] (5-1) 溶液制备工序

[0202] 在溶液制备工序中,作为制备含有嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物的溶液的方法没有特别限定,可以例如通过将用于形成嵌段共聚物组合物的单体聚合,得到包含嵌段共聚物组合物的聚合溶液,将该聚合溶液作为嵌段共聚物组合物的溶液用于后述的添加工序,另一方面,也可以采用任意的的方法得到固态的嵌段共聚物组合物后,将固态的嵌段共聚物组合物溶解于溶剂中,由此得到嵌段共聚物组合物的溶液,将该溶液用于后述的添加工序。作为制备嵌段共聚物组合物的溶液的方法,优选后述的含有嵌段共聚物A1的嵌段共聚物组合物的制造方法、或者含有嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物的制造方法。

[0203] 另外,本发明中使用的嵌段共聚物组合物能够通过后述的制造方法一次性制造,

但也可以通过准备嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2并任意地混合另外制备的二嵌段共聚物B、聚合物C以及嵌段共聚物D来制造。

[0204] (5-1-1) 含有嵌段共聚物A1的嵌段共聚物组合物的制造方法

[0205] 作为含有嵌段共聚物A1的嵌段共聚物组合物的制造方法,可优选出具有如下工序的制造方法:使用有机锂引发剂在聚合溶剂中将芳香族单乙烯基单体聚合,得到芳香族单乙烯基聚合物嵌段链的聚合工序;在上述芳香族单乙烯基聚合物嵌段链的存在下,使用有机锂引发剂,在聚合溶剂中将共轭二烯单体聚合来得到二嵌段链和共轭二烯聚合物嵌段链的聚合工序;以及使多官能性偶联剂与二嵌段链和共轭二烯聚合物嵌段链反应的偶联工序。

[0206] (聚合工序)

[0207] 作为在聚合工序中使用的有机锂引发剂,能够使用能够引发芳香族单乙烯基单体和共轭二烯单体的聚合的公知的有机锂引发剂,作为其具体例子,可举出甲基锂、正丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂等有机单锂引发剂。这些之中,优选正丁基锂。有机锂引发剂的使用量只要是通过本领域技术人员公知的方法根据期望的聚合物的分子量通过计算求出的量即可。在本发明中,通过使用有机锂引发剂,聚合反应会伴随着活性进行,因此聚合反应体系中会存在具有活性末端的聚合物。因此,在本发明中,能够使聚合工序中得到的聚合物链具有活性末端。

[0208] 聚合溶剂只要是对有机锂引发剂为非活性的溶剂即可,没有特别限定,可使用例如开链烃溶剂、环状烃溶剂或它们的混合溶剂。作为开链烃溶剂,可举出例如:正丁烷、异丁烷、正己烷或它们的混合物;1-丁烯、异丁烯、反式-2-丁烯、顺式-2-丁烯或它们的混合物;1-戊烯、反式-2-戊烯、顺式-2-戊烯或它们的混合物;正戊烷、异戊烷、新戊烷或它们的混合物;以及1-戊烯、反式-2-戊烯、顺式-2-戊烯或它们的混合物等碳原子数为4~6的开链烷烃和烯烃。此外,作为环状烃溶剂,可举出例如:苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃;以及环己烷等脂环式烃等。从控制聚合温度和控制分子量分布的方面出发,优选使用将开链烃溶剂和环状烃溶剂混合的溶剂,它们优选以“开链烃溶剂:环状烃溶剂”的质量比计5:95~50:50的比例使用,进一步优选以10:90~40:60的比例使用。

[0209] 此外,上述聚合反应也能够极性化合物的存在下进行,通过使用极性化合物,能够调节聚合引发速度和分子量分布。作为极性化合物,可举出相对介电常数(25℃)为2.5~5.0的芳香族醚或脂肪族醚、或者叔胺等。作为极性化合物的具体例子,可举出:二苯醚、苯甲醚等芳香族醚;二乙醚、二丁醚等脂肪族醚;三甲胺、三乙胺、三丙胺等叔单胺类;四甲基乙二胺、四乙基乙二胺等叔多胺类等。这些极性化合物能够单独使用一种,或者组合使用两种以上。极性化合物的使用量相对于1摩尔的有机锂引发剂优选为0.001~50摩尔,进一步优选为0.005~10摩尔。

[0210] 芳香族单乙烯基单体的聚合方法没有特别限定,可以使用将芳香族单乙烯基单体的全部量和引发剂的全部量一次性加入聚合体系中进行反应的分批聚合、将它们连续供给至聚合体系中并使其反应的连续聚合、使用单体和引发剂中的一部分进行聚合至规定的转化率后添加剩余的单体和引发剂继续聚合的方法等常用方法中的任一种。聚合通常在0℃~90℃、优选在20℃~80℃的范围实施。在难以控制反应温度的情况下,优选使用设有回流型冷凝器的反应容器通过回流冷却进行温度控制。

[0211] 在上述那样的条件下,在溶剂中使用有机锂引发剂将芳香族单乙烯基单体聚合,由此能够得到含有芳香族单乙烯基聚合物嵌段链的溶液。另外,通过聚合得到的芳香族单乙烯基聚合物嵌段链通常会具有活性末端。此外,由于得到的芳香族单乙烯基聚合物嵌段链形成芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar^1)或芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar^3),因此在该聚合工序中使用的单体的量根据芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar^1)和芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar^3)的重均分子量来确定即可。

[0212] 接着,在得到的含有芳香族乙烯基聚合物嵌段链的溶液中添加有机锂引发剂和共轭二烯单体进行聚合。由此,能够得到含有二嵌段链和共轭二烯聚合物嵌段链的溶液。另外,通过聚合得到的二嵌段链和共轭二烯聚合物嵌段链通常会具有活性末端。此外,得到的二嵌段链为在形成芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar^1)和芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar^3)的聚合物链上进一步键合形成共轭二烯聚合物嵌段(D^1)或共轭二烯聚合物嵌段(D^3)的聚合物链而成的二嵌段链。进而,得到的共轭二烯聚合物嵌段链形成共轭二烯聚合物嵌段(D^2)和聚合物C。因此,在该聚合工序中使用的单体的量根据共轭二烯聚合物嵌段(D^1)、共轭二烯聚合物嵌段(D^2)、共轭二烯聚合物嵌段(D^3)以及聚合物C的重均分子量来确定即可。此外,聚合反应温度、聚合时间、聚合压力控制在与芳香族单乙烯基单体的聚合同样的范围内即可。此外,在共轭二烯单体的聚合时,也可以使用上述的极性化合物作为无规化剂来调节共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量。

[0213] (偶联工序)

[0214] 接着,在含有二嵌段链和共轭二烯聚合物嵌段链的溶液中添加多官能性偶联剂。由此,具有二嵌段链和共轭二烯聚合物嵌段链的活性末端与多官能性偶联剂反应,三个以上的支链经由多官能性偶联剂的残基键合,形成嵌段共聚物A1。作为多官能性偶联剂,能够使用上述的那些。此外,也能够添加具有促进偶联反应作用的化合物。

[0215] 多官能性偶联剂的使用量可根据嵌段共聚物A1的支链数和嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A1的含量调节至合适的量。作为多官能性偶联剂的使用量,相对于1摩尔的有机锂引发剂,优选为0.0001~20摩尔的范围内,更优选为0.01~10摩尔的范围内,进一步优选为0.02~6摩尔的范围内。通过使多官能性偶联剂的使用量为上述范围,能够抑制副反应产生除嵌段共聚物A1以外的聚合物成分,能够容易地得到作为目标的含有嵌段共聚物A1的嵌段共聚物组合物。

[0216] 多官能性偶联剂的合适的使用量能够根据作为目标的嵌段共聚物A1的支链数和嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A1的含量通过计算求出,但是由于在实际的聚合反应中有机锂引发剂或多官能性偶联剂会发生失活等,所以最好进行预备实验来求出最佳值。此外,根据需要,能够使用甲醇等反应终止剂以调节偶联率。进而,可以通过调节多官能性偶联剂的使用量、使用反应终止剂等,使聚合工序中得到的二嵌段链和共轭二烯聚合物嵌段链以未反应的状态残留,最终作为二嵌段共聚物B和聚合物C回收。

[0217] 反应温度优选为10~150℃,更优选为30~130℃,进一步优选为40~90℃。反应所需的时间根据条件而不同,通常为48小时以内,优选为0.5~10小时。

[0218] 通过以上方法,能够制备含有嵌段共聚物A1的嵌段共聚物组合物的溶液。

[0219] (5-1-2) 含有嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物的制造方法

[0220] 作为含有嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物的制造方法,可优选出具有如下工

序的制造方法:使用有机锂引发剂在聚合溶剂中将芳香族单乙烯基单体聚合,得到包含芳香族单乙烯基聚合物嵌段链的溶液的聚合工序;向上述包含芳香族单乙烯基聚合物嵌段链的溶液中添加共轭二烯单体进行聚合,由此得到二嵌段链的聚合工序;以及使多官能性偶联剂与二嵌段链反应的偶联工序。

[0221] (聚合工序)

[0222] 使用有机锂引发剂在聚合溶剂中将芳香族单乙烯基单体聚合得到包含芳香族单乙烯基聚合物嵌段链的溶液的聚合工序能够同样地进行与含有嵌段共聚物A1的嵌段共聚物组合物的制造方法中对应的聚合工序,优选的方式也是同样的。

[0223] 具体而言,在溶剂中使用有机锂引发剂将芳香族单乙烯基单体聚合,由此能够得到含有芳香族单乙烯基聚合物嵌段链的溶液。另外,通过聚合得到的芳香族单乙烯基聚合物嵌段链通常会具有活性末端。此外,由于得到的芳香族单乙烯基聚合物嵌段链形成芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar)或芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar³),因此在该聚合工序中使用的单体的量根据芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar)和芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar³)的重均分子量来确定即可。

[0224] 接着,向得到的含有芳香族乙烯基聚合物嵌段链的溶液中添加共轭二烯单体进行聚合。由此,能够得到含有二嵌段链的溶液。另外,通过聚合得到的二嵌段链通常会具有活性末端。此外,得到的二嵌段链在形成芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar)和芳香族单乙烯基聚合物嵌段(Ar³)的聚合物链进一步键合了形成共轭二烯聚合物嵌段(D)或共轭二烯聚合物嵌段(D³)的聚合物链。因此,在该聚合工序中使用的单体的量根据共轭二烯聚合物嵌段(D)和共轭二烯聚合物嵌段(D³)的重均分子量来确定即可。此外,聚合反应温度、聚合时间、聚合压力控制在与芳香族单乙烯基单体的聚合同样的范围内即可。此外,在共轭二烯单体的聚合时,也可以使用上述的极性化合物作为无规化剂来调节共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量。

[0225] (偶联工序)

[0226] 接着,向含有二嵌段链的溶液中添加多官能性偶联剂。由此,二嵌段链具有的活性末端与多官能性偶联剂反应,三个以上的支链经由多官能性偶联剂的残基键合,形成嵌段共聚物A2。作为多官能性偶联剂,能够使用上述的那些。此外,也能够添加具有促进偶联反应作用的化合物。

[0227] 多官能性偶联剂的使用量可根据嵌段共聚物A2的支链数和嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A2的含量调节至合适的量。作为多官能性偶联剂的使用量,相对于1摩尔的有机锂引发剂,优选为0.0001~20摩尔的范围内,更优选为0.01~10摩尔的范围内,进一步优选为0.02~6摩尔的范围内。通过使多官能性偶联剂的使用量为上述范围,能够抑制副反应产生除嵌段共聚物A2以外的聚合物成分,能够容易地得到作为目标的含有嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物。

[0228] 多官能性偶联剂的合适的使用量能够根据作为目标的嵌段共聚物A2的支链数和嵌段共聚物组合物中的嵌段共聚物A2的含量通过计算求出,但是由于在实际的聚合反应中有机锂引发剂或多官能性偶联剂会发生失活等,所以最好进行预备实验来求出最佳值。此外,根据需要,能够使用甲醇等反应终止剂以调节偶联率。进而,可以通过调节多官能性偶联剂的使用量、使用反应终止剂等,使聚合工序中得到的二嵌段链以未反应的状态残留,最

终作为二段共聚物B回收。

[0229] 偶联工序的条件能够与含有嵌段共聚物A1的嵌段共聚物组合物的制造方法中的偶联工序的条件相同,优选的方式也是同样的。

[0230] 通过以上方法,能够制备含有嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物的溶液。

[0231] (5-2) 添加工序

[0232] 在添加工序中,向如上述那样得到的含有嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物的溶液中添加烷基自由基捕获剂。作为烷基自由基捕获剂,可举出上述中作为本发明的黏合剂用组合物所含有的烷基自由基捕获剂而说明的那些。

[0233] 在添加工序中,除了添加烷基自由基捕获剂以外,根据需要还可以添加聚合终止剂和抗氧化剂。作为聚合终止剂,可举出水、甲醇、乙醇、丙醇、盐酸、柠檬酸等。此外,作为抗氧化剂,可举出上述中作为本发明的黏合剂用组合物所能够含有的抗氧化剂而说明的那些。

[0234] 在添加工序中,作为添加烷基自由基捕获剂、以及根据需要使用的聚合终止剂和抗氧化剂的方法,按照常规方法进行即可,只要是在后述的回收工序中能够回收到作为目标的黏合剂用组合物的方法就没有特别限定。

[0235] 通过以上方法,能够得到含有嵌段共聚物组合物和烷基自由基捕获剂、以及根据需要使用的抗氧化剂的混合溶液。

[0236] (5-3) 回收工序

[0237] 在回收工序中,从上述那样得到的混合溶液中除去溶剂,回收固态的黏合剂用组合物。

[0238] 作为从混合溶液中除去溶剂,回收固态的黏合剂用组合物的方法,没有特别限定,可举出对混合溶液应用直接干燥法、蒸汽汽提等公知的方法的方法。另外,在对溶液应用蒸汽汽提等,将聚合物成分作为浆料回收的情况下,通过使用挤出机型压榨机等任意的脱水机脱水,能够回收团粒状的黏合剂用组合物。此外,该团粒可以使用带式干燥机或膨胀挤出干燥机等任意的干燥机进行干燥。进而,固态的黏合剂用组合物根据需要可以按照常规方法加工成颗粒形状等后供于使用。

[0239] 本发明的黏合剂用组合物由于加工性优异,所以能够对本发明的黏合剂用组合物良好地实施施加强的剪切应力的加工(例如双轴挤出加工)。本发明的黏合剂用组合物可以是经过施加强的剪切应力的加工(例如双轴挤出加工)而得到的。

[0240] 另外,在对嵌段共聚物组合物施加强的剪切应力的情况下,随着分子链因受到剪切应力而被切断,会产生烷基自由基。在该烷基自由基与嵌段共聚物组合物中包含的嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2中的多官能性偶联剂的残基(X^1 或X)反应的情况下,嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2进行交联,由此发生熔融指数的降低。而且,当使用熔融指数大幅降低的嵌段共聚物组合物时,得到的黏合剂的热熔加工性会变差。

[0241] 与此相对,本发明的黏合剂用组合物由于含有嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2、还含有烷基自由基捕获剂,所以即使在进行施加强的剪切应力的加工(例如双轴挤出加工)的情况下,也能够抑制上述反应引起的交联的进行,因此加工前后的熔融指数变化小。因此,能够对于本发明的黏合剂用组合物良好地实施这样的加工。进而,即使使用实施了这样的加工后的黏合剂用组合物,也能够形成热熔加工性优异的黏合剂。本发明的黏合剂用组合

物能够具有如此优异的加工性,而且能够形成具有优异的黏合特性的黏合剂。

[0242] 另外,烷基自由基与多官能性偶联剂的残基的反应而引起的交联进行的问题是在使用能够形成具有合计三个以上支链的嵌段共聚物的偶联剂作为多官能性偶联剂的情况下特有的问题。另一方面,在使用二氯二甲基硅烷等无法形成具有合计三个以上支链的嵌段共聚物的偶联剂的情况下,不会产生上述交联进行的问题。

[0243] 6. 热熔黏合剂组合物

[0244] 本发明的热熔黏合剂组合物含有上述的本发明的黏合剂用组合物、增黏树脂、以及交联剂。本发明的热熔黏合剂组合物由于含有上述的本发明的黏合剂用组合物,因此热熔加工性和交联性优异、并且能够形成具有优异的黏合特性(耐热稳定性、高温时的黏合性以及初始黏合性)的黏合剂。

[0245] (6-1) 增黏树脂

[0246] 作为增黏树脂,能够使用现有公知的增黏树脂。具体而言,作为增黏树脂,可举出:松香;歧化松香、二聚松香等改性松香类;乙二醇、甘油、季戊四醇等多元醇与松香或改性松香类的酯化物;萜烯系树脂;脂肪族系、芳香族系、脂环族系或脂肪族-芳香族共聚合系的烃树脂或它们的氢化物;酚醛树脂;苯并咪喃-茛树脂等。优选使用的增黏树脂为与本发明中使用的嵌段共聚物组合物相容性好的脂肪族系或脂肪族-芳香族共聚合系的烃树脂。增黏树脂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0247] 相对于热熔黏合剂组合物中包含的黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,热熔黏合剂组合物中的增黏树脂的含量优选为10~400质量份的范围内,更优选为30~300质量份的范围内,进一步优选为60~200质量份的范围内。

[0248] (6-2) 交联剂

[0249] 作为交联剂,能够使用在热熔黏合剂组合物中使用的公知的交联剂。作为代表性的交联体系,可举出过氧化物交联体系、硫交联体系以及光交联体系。

[0250] 过氧化物交联体系包含过氧化物系交联剂。作为过氧化物系交联剂,可举出例如过氧化氢叔丁基、氢过氧化枯烯、过氧化二异丙苯、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基异丙苯、2,5-二甲基-叔丁基过氧基己烷、2,5-二甲基-叔丁基过氧基己炔、1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯、对氯过氧化苯甲酰、过氧苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、苯甲酸叔丁酯等。

[0251] 此外,过氧化物交联体系中,除了这些过氧化物系交联剂以外,通常还可并用作为硫化助剂的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯、异氰脲酸三烯丙酯、氰脲三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等多官能性不饱和化合物。

[0252] 硫交联体系包含硫系交联剂。作为硫系交联剂,能够举出:粉末硫、硫华、沉降硫、胶体硫、表面处理硫、不溶性硫等硫;氯化硫、二氯化硫、二硫化吗啉、二硫化烷基酚、1,1'-二硫代双己内酰胺(N,N'-Dithiobis(hexahydro-2H-azepinone-2))、含磷多硫化合物、高分子多硫化合物等硫化合物;以及二硫化四甲基秋兰姆、二甲基二硫代氨基甲酸硒、2-(4'-吗啉基二硫代)苯并噻唑等。进而,硫交联体系中,除了这些硫系交联剂以外,还能够并用:硬脂酸;胍系、醛-胺系、醛-氨基、噻唑系、次磺酰胺系、硫脲系、黄原酸酯系等硫化促进剂。

[0253] 光交联体系能够为感应紫外线(UV)等光而生成引发单体聚合的一个或多个游离

基团而不引起过度的终止反应的任意的单一化合物或化合物的组合。作为公知的光交联体系,尤其能够使用醌、二苯甲酮、苯偶姻醚、烯丙基酮、过氧化物、双咪唑、苄基二甲基缩酮、羟基烷基苯基苯乙酮、二烷氧基苯乙酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等三甲基苯甲酰基氧化膦衍生物、氨基酮、苯甲酰基环己醇、甲硫基苯基吗啉酮、吗啉基苯基氨基酮、 α -卤代苯乙酮、氧磺酰基酮、磺酰基酮、氧磺酰基酮、苯甲酰肟酯、2-异丙基噻吨酮等噻吨酮、樟脑醌、酮基香豆素(ketocoumarin)、米蚩酮等游离基团光引发剂。或者,光交联体系也可以是其中一种为下述化合物的混合物,该化合物在被放射线活化的敏化剂诱导时提供游离基团。该光交联体系优选为感应可见光或紫外线(化学射线)的光交联体系。此外,光交联体系能够将游离基团光引发剂与上述的多官能性不饱和化合物一起并用。

[0254] 本发明中使用的交联剂并不限于上述的交联剂,也可以是能够感应电子束、放射线等活性能量射线而使热熔黏合剂组合物交联的交联剂。

[0255] 相对于热熔黏合剂组合物中包含的黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,热熔黏合剂组合物中的交联剂的含量优选为0.01~50质量份的范围内,更优选为0.1~20质量份的范围内,进一步优选为0.5~10质量份的范围内。

[0256] (6-3) 增塑剂

[0257] 本发明的热熔黏合剂组合物除了含有上述的黏合剂用组合物、增黏树脂、以及交联剂以外,还可以含有增塑剂。

[0258] 作为增塑剂(软化剂),没有特别限定,优选使用在室温(23°C)为液态的有机化合物。增塑剂的种类只要是对黏合剂用组合物中的嵌段共聚物组合物表现出相溶性的就没有特别限定,具体而言,能够使用在通常的热熔黏合剂组合物中添加的芳香族系、石蜡系或环烷系的操作油;聚丁烯、聚异丁烯等液态聚合物等,这些之中,特别优选石蜡系操作油或者环烷系操作油。另外,增塑剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0259] 相对于热熔黏合剂组合物中包含的黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,热熔黏合剂组合物中的增塑剂的含量优选为0~200质量份的范围内,更优选为1~100质量份的范围内,进一步优选为2~50质量份的范围内。通过使增塑剂的含量为上述范围,能够抑制渗出的同时,进一步提高热熔加工性。

[0260] (6-4) 其它成分

[0261] 本发明的热熔黏合剂组合物也可以含有除上述必需成分以外的聚合物。作为这样的聚合物的例子,可举出聚丁二烯、聚异戊二烯等共轭二烯均聚物、(苯乙烯-丁二烯)无规共聚物、(苯乙烯-异戊二烯)无规共聚物等芳香族乙烯基-共轭二烯无规共聚物、聚苯乙烯等芳香族乙烯基均聚物、异丁烯系聚合物、丙烯酸系聚合物、酯系聚合物、醚系聚合物、氨基甲酸酯系聚合物、聚氯乙烯等在室温(23°C)具有弹性的聚合物,但并不限于此。在本发明的热熔黏合剂组合物中,这些聚合物的含量相对于热熔黏合剂组合物中包含的黏合剂用组合物中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量优选为20质量份以下,更优选为10质量份以下。

[0262] 此外,本发明的热熔黏合剂组合物中根据需要还能够添加抗氧化剂。抗氧化剂的种类没有限定,可举出例如上述中作为本发明的黏合剂用组合物所能够含有的抗氧化剂而说明的那些。抗氧化剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。另外,在使用含有抗氧化剂的黏合剂用组合物来制造本发明的热熔黏合剂组合物的情况下,根据需要,能够进

一步添加与黏合剂用组合中含有的抗氧化剂相同或不同种类的抗氧化剂。

[0263] 热熔黏合剂组合中的抗氧化剂的含量(在使用含有抗氧化剂的黏合剂用组合物的情况下为黏合剂用组合中的抗氧化剂与之后添加的抗氧化剂的合计含量)没有特别限定,相对于热熔黏合剂组合中包含的黏合剂用组合中的100质量份的嵌段共聚物组合物的含量,优选为10质量份以下的范围内,更优选为0.5~5质量份的范围内。

[0264] 此外,本发明的热熔黏合剂组合中能够进一步添加蜡、热稳定剂、紫外线吸收剂、填充剂等其它配合剂。另外,本发明的热熔黏合剂组合优选为不含溶剂的无溶剂组合物。

[0265] (6-5) 热熔黏合剂组合物

[0266] 在得到本发明的热熔黏合剂组合物时,混合嵌段共聚物组合物、增黏树脂、交联剂、以及根据需要使用的其它成分的方法没有特别限定,能够举出例如:将各个成分溶解于溶剂中混合均匀后,通过加热等除去溶剂的方法;以及将各个成分用捏合机等熔融混合的方法。从更高效地进行混合的观点出发,这些方法之中优选熔融混合。另外,进行熔融混合时的温度没有特别限定,通常为100~200°C的范围。

[0267] 对于本发明的热熔黏合剂组合物的交联性,优选设定成在将该热熔黏合剂组合物交联后,嵌段共聚物组合物的50%以上被高分子量化,更优选设定成70%以上被高分子量化,进一步优选设定成80%以上被高分子量化。通过具有这样的交联性,能够形成具有更优异的黏合特性(耐热稳定性、高温时的黏合性以及初始黏合性)的黏合剂。

[0268] 为了得到合适的交联性,通过对嵌段共聚物组合物中的共轭二烯单体单元中的乙烯基键含量、交联剂等配合成分的种类、量、照射的光等活性能量射线的照射量进行选择等,适当调节交联性即可。

[0269] 在使用紫外线作为活性能量射线的情况下,可以使用高压汞灯、低压汞灯、准分子激光器、金属卤化灯等紫外线源,照射量通常在0.03~5J/cm²的范围内选择即可。此时,根据需要,也可以使用屏蔽短波长侧的紫外线的滤光器、PYREX(注册商标)玻璃、聚酯片。此外,紫外线照射时的温度没有特别限定,能够选择从室温到180°C的加热条件。紫外线能够向例如将热熔黏合剂组合物涂敷于基材而得到的层照射。

[0270] 7. 黏合剂

[0271] 本发明的黏合剂由上述的本发明的热熔黏合剂组合物形成,能够通过将上述热熔黏合剂组合物中的上述嵌段共聚物A1或上述嵌段共聚物A2交联来得到。

[0272] 在本发明的黏合剂中,从能够进一步提高黏合特性的观点出发,优选在热熔黏合剂组合物中含有的嵌段共聚物组合物中的50质量%以上已交联,更优选70质量%以上已交联,进一步优选80质量%以上已交联。特别是,本发明的黏合剂用组合物由于不仅热熔加工性优异、能够形成具有优异的黏合特性(耐热稳定性、高温时的黏合性以及初始黏合性)的黏合剂,而且还交联性也优异,所以即使能量较少,也能够使热熔黏合剂组合物中含有的嵌段共聚物的交联比例如上述那样地较高,能够得到含有大量交联部位的黏合剂。

[0273] 本发明的热熔黏合剂组合物和黏合剂的用途(黏合的对象)没有特别限定,能够用于适用热熔黏合的各种黏合。尤其特别优选作为在膜状基体上熔融涂敷了热熔黏合剂组合物的所谓的胶带的黏合剂使用。例如能够将本发明的热熔黏合剂组合物通过加热使其熔融后,熔融涂敷于基体,并在热熔黏合剂组合物完全固化前,将由与构成基体的材料相同或不

同的材料构成的被黏物压接来黏合。此外,此时还能够通过使热熔黏合剂组合物交联来制成黏合剂。本发明的热熔黏合剂组合物由于热熔加工性良好,所以有助于在这样的胶带的制造中降低不良品率和提高生产率。而且,得到的胶带的黏合特性(耐热稳定性、高温时的黏合性以及初始黏合性)优异。此外,本发明的热熔黏合剂组合物和黏合剂能够优选用于:一次性纸尿裤、卫生巾等卫生用品;冷冻食品、生鲜食品、点心等的食品包装;汽车零部件、机械零部件等的零部件包装;电视机、音响产品、冰箱等的电器包装;发票、书籍、商品目录等装订用途;牛皮纸袋、聚丙烯袋、聚乙烯袋等制袋用途;大衣类的襟口、皮革、布料的贴合、衬里的黏合等服装用途等。

[0274] 本发明的热熔黏合剂组合物和黏合剂还使用于标签的制造。标签优选具有由本发明的热熔黏合剂组合物或黏合剂构成的黏合剂层和支撑体。黏合剂层通常能够通过将本发明的热熔黏合剂组合物涂敷于支撑体上进行干燥后,根据需要进行交联来形成。

[0275] 作为使用的支撑体,没有特别限定,例如可以是:牛皮纸、和纸、优质纸及合成纸等纸类;棉布、人造纤维布及聚酯布等布类;玻璃纸膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜及聚乙烯膜等树脂膜;铝箔和铜箔等金属箔;聚酯制无纺布及人造丝制无纺布等无纺布等。这些支撑体可以是预先对其表面进行了电晕放电处理或涂敷了底涂剂的支撑体。

[0276] 使用本发明的热熔黏合剂组合物或黏合剂而得到的标签可以是根据其使用用途切割成适宜的形状,进行了冲裁加工等后的标签。进而,使用了本发明的热熔黏合剂组合物或黏合剂的标签所具有的黏合剂层并不限定于连续形成的黏合剂层。例如也可以形成为点状、条纹状等规则图案或随机图案的黏合剂层。

[0277] 本发明并不限定于上述实施方式。上述实施方式仅为示例,凡是具有与本发明的专利权利要求中记载的技术思想实质上相同的结构、起到相同的作用效果的实施方式均包含在本发明的技术范围内。

[0278] 实施例

[0279] 以下举出实施例和比较例对本发明进行更具体地说明。另外,只要没有特别说明,各例中的份和%为质量基准。

[0280] 按照以下的方法进行各种测定。

[0281] [重均分子量和分子量分布]

[0282] 通过以流速0.35ml/分钟的四氢呋喃为载体的高效液相色谱作为聚苯乙烯换算分子量求出。装置为东曹株式会社制HLC8320,色谱柱是由3根昭和电工株式会社制Shodex(注册商标)KF-404HQ连接而成(柱温40°C),检测器使用差示折射计和紫外检测器,分子量的校正用Polymer Laboratories Ltd.公司制的标准聚苯乙烯(500~300万)的12个点实施。

[0283] [嵌段共聚物组合物中的各聚合物的含量]

[0284] 根据由上述高效液相色谱得到的图表中的各聚合物(嵌段共聚物A1、嵌段共聚物A2、二嵌段共聚物B、聚合物C)所对应的峰的面积比求出。

[0285] [嵌段共聚物的苯乙烯聚合物嵌段的重均分子量]

[0286] 按照橡胶化学与技术(Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972))中记载的方法,使嵌段共聚物与臭氧反应,用氢化锂铝还原,由此使嵌段共聚物的异戊二烯聚合物嵌段分解。具体而言,按照以下步骤进行。即,在装有100ml的用分子筛处理过的二氯甲烷的反应容器中,溶解300mg的试样。将该反应容器放入冷却槽中,使其为-25°C,然后一边以170ml/分

钟的流量向反应容器中通入氧,一边导入由臭氧发生器产生的臭氧。自反应开始起经过30分钟后,将从反应容器中流出的气体导入碘化钾水溶液,由此确认反应完成。接着,在氮置换后的另一反应容器中装入50ml的二乙醚和470mg的氢化锂铝,一边用冰水冷却反应容器,一边向该反应容器中缓慢滴加与臭氧反应后的溶液。然后,将反应容器放入水浴中,逐渐升温,在40°C回流30分钟。之后,一边搅拌溶液,一边向反应容器中一点一点地滴加稀盐酸,持续滴加至几乎看不到氢的产生。该反应后,滤出溶液中产生的固体产物,固体产物用100ml的二乙醚萃取10分钟。将该萃取液与滤出时的滤液合并,蒸馏除去溶剂,得到固体试样。对于这样得到的试样,按照上述重均分子量的测定方法测定重均分子量,将其值作为苯乙烯聚合物嵌段的重均分子量。

[0287] [嵌段共聚物的异戊二烯聚合物嵌段的重均分子量]

[0288] 从上述那样求出的嵌段共聚物的重均分子量中减去对应的苯乙烯聚合物嵌段的重均分子量,基于该计算值求出异戊二烯聚合物嵌段的重均分子量。

[0289] [嵌段共聚物A1中的支链的质量比率($(Ar^1-D^1)/D^2$)]

[0290] 采集2mL的偶联工序前的聚合物溶液,与1mL的过量的甲醇混合使聚合活性失活。通过高效液相色谱分析该试样,根据得到的图表中的各峰的面积比求出嵌段共聚物A1中的支链的质量比率($(Ar^1-D^1)/D^2$)。

[0291] [嵌段共聚物A1中的异戊二烯聚合物嵌段的重均分子量比率($(Mw(D^1))/(Mw(D^2))$)]

[0292] 与上述同样地进行,通过高效液相色谱分析偶联工序前采集的试样,求出 Ar^1-D^1 和 D^2 的重均分子量后,减去通过上述方法求出的嵌段共聚物A1的苯乙烯聚合物嵌段的重均分子量,求出嵌段共聚物A1中的异戊二烯聚合物嵌段的重均分子量的比率($(Mw(D^1))/(Mw(D^2))$)。

[0293] [嵌段共聚物A1的平均支链数]

[0294] 根据通过上述方法求出的嵌段共聚物A1的重均分子量、 Ar^1-D^1 和 D^2 的重均分子量、以及嵌段共聚物A1中的支链的质量比率($(Ar^1-D^1)/D^2$)算出嵌段共聚物A1的平均支链数。

[0295] [嵌段共聚物A2的平均支链数]

[0296] 与上述同样地进行,通过高效液相色谱分析偶联工序前采集的试样,求出 $Ar-D$ 的重均分子量。然后,根据通过上述方法求出的嵌段共聚物A2的重均分子量和 $Ar-D$ 的重均分子量算出嵌段共聚物A2的平均支链数。

[0297] [嵌段共聚物组合物整体的苯乙烯单元含量]

[0298] 基于质子NMR的测定求出。

[0299] [嵌段共聚物组合物的A型硬度]

[0300] A型硬度按照JIS K6253使用硬度计硬度测试仪(A型)进行测定。

[0301] [黏合剂用组合物的双轴挤出加工前后的熔融指数]

[0302] 依据ASTM D1238(G条件,200°C,5kg载荷),分别对双轴挤出加工前的团粒状的黏合剂用组合物和双轴挤出加工后的颗粒状的黏合剂用组合物测定熔融指数。双轴挤出加工前后的熔融指数变化越小,则能够判断黏合剂用组合物的加工性越优异。

[0303] [热熔加工性]

[0304] 取10g的热熔黏合剂组合物,使用27号转子,通过Thermose1型布鲁克菲尔德

(Brookfield)黏度计测定180°C时的熔融黏度(单位:mPa·s)。在熔融黏度值为500000mPa·s以下的情况下,热熔加工性优异,利用热熔的黏合剂的制造容易,因此评价为“A”,另一方面,在熔融黏度值大于500000mPa·s的情况下,热熔加工性差,因此评价为“B”。

[0305] [残胶试验]

[0306] 将热熔黏合剂组合物以使厚度成为20~30 μ m的方式熔融涂敷于厚度为25 μ m的PET膜,得到涂敷片。接着,裁切该涂敷片,得到交联前的试验片。将像这样得到的交联前的试验片在23°C的条件下使用2kg的橡胶辊以300mm/分钟的速度进行压接,由此使其粘贴于不锈钢板,将粘贴后在100°C经过了12小时后的试验片作为测定试样。对于该测定试样,依据PSTC-1(美国压敏胶带委员会规定的180°剥离黏合试验),使用TESTER SANGYO CO,. LTD.制的高速剥离试验机“TE-701-S”作为测定设备,在23°C以剥离速度15m/分钟进行剥离,求出剥离黏合强度(N/m)。此外,通过目视确认剥离后的不锈钢板有无残胶,由此评价交联前的热熔黏合剂组合物的耐热稳定性。

[0307] 此外,对于交联前的试验片,在UV-C灯下,以100mJ/cm²的条件照射紫外线,使热熔黏合剂组合物交联,得到具有黏合剂层的试验片。使用得到的试验片,求出交联后的黏合剂的剥离黏合强度(N/m),评价耐热稳定性。具体而言,将无法看到残胶的试验片评价为“A”,将一部分能够看到有残胶的试验片评价为“B”,将整体能够看到有残胶的试验片评价为“C”。残胶越少,则能够判断耐热稳定性越优异。

[0308] [SAFT]

[0309] 将热熔黏合剂组合物以使厚度成为20~30 μ m的方式熔融涂敷于厚度为25 μ m的PET膜,得到涂敷片。接着,裁切该涂敷片,得到交联前的试验片。使用像这样得到的交联前的试验片,将其以使黏合部成为10×25mm的方式与作为被黏物的不锈钢接触,在23°C的条件下,使用2kg的橡胶辊以300mm/分钟的速度进行压接,由此制得测定试样。对于该测定试样施加500g重物的负载,以0.5°C/分钟的升温速度,测定交联前的热熔黏合剂组合物的剪切破坏温度(SAFT)。

[0310] 此外,对于交联前的试验片,在UV-C灯下,以100mJ/cm²的条件照射紫外线,使热熔黏合剂组合物交联,得到具有黏合剂层的试验片。使用得到的试验片,测定交联后的黏合剂的剪切破坏温度(SAFT)。剪切破坏温度(SAFT)越高,则能够判断高温时的黏合性能(高温时的黏合性)越优异。

[0311] [环形初黏性]

[0312] 将热熔黏合剂组合物以使厚度成为20~30 μ m的方式熔融涂敷于25 μ m的PET膜,得到涂敷片。接着,裁切该涂敷片,得到交联前的试验片。使用像这样得到的交联前的试验片,使用不锈钢板作为被黏物,以试验速度为300mm/分钟、黏合部为25×25mm、温度为23°C的条件,通过拉伸试验器来评价交联前的热熔黏合剂组合物的环形初黏性(N/25mm)。

[0313] 此外,对于交联前的试验片,在UV-C灯下,以100mJ/cm²的条件照射紫外线,使热熔黏合剂组合物交联,得到具有黏合剂层的试验片。使用得到的试验片,评价交联后的黏合剂的环形初黏性。值越大,初始黏合性越优异。

[0314] [交联性]

[0315] 对于热熔黏合剂组合物,在UV-C灯下,以100mJ/cm²的条件照射光,由此使其交联,制成黏合剂。接着,对于交联前的热熔黏合剂组合物和交联后的黏合剂,通过高效液相色谱

进行测定,由此评价交联性。具体而言,在交联前的嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2通过交联高分子量化的情况下,利用来自嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2的峰面积减小这一点,以来自交联前的热熔黏合剂组合中含有的嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2的峰面积为基准,求出来自交联前后的嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2的峰面积的减小比例。另外,表中,“>90(%)”的意思是峰面积的减小比例大于90%。峰面积的减小比例越大,则能够判断交联性越优异。

[0316] [制造例1]

[0317] 使用2升的耐压反应器,装入正丁烷/环己烷=30/70的比例的400g的混合溶剂、0.07毫摩尔的四甲基乙二胺、2.25毫摩尔的引发剂正丁基锂,添加22g的苯乙烯,在30°C聚合1小时,接着添加78g的异戊二烯,一边通过回流冷却将反应温度控制在50°C~60°C之间,一边聚合约1个半小时。接下来,添加相对于全部正丁基锂为4倍当量的二乙烯基苯(DVB)作为偶联剂,进行2小时偶联反应。之后,向反应混合物中加入1ml的甲醇作为聚合终止剂,得到包含嵌段共聚物组合(1)的溶液。使用得到的溶液,对溶液中的嵌段共聚物组合(1)按照上述进行测定。结果示于表1。

[0318] [制造例2]

[0319] 使用2升的耐压反应器,装入正丁烷/环己烷=30/70的比例的400g的混合溶剂、0.07毫摩尔的四甲基乙二胺、1.75毫摩尔的引发剂正丁基锂,添加22g的苯乙烯,在30°C聚合1小时。接着添加0.75毫摩尔的正丁基锂和78g的异戊二烯,一边通过回流冷却将反应温度控制在50°C~60°C之间,一边聚合约1个半小时。接下来,添加相对于全部正丁基锂为4倍当量的二乙烯基苯(DVB)作为偶联剂,进行2小时偶联反应。之后,向反应混合物中加入1ml的甲醇作为聚合终止剂,得到包含嵌段共聚物组合(2)的溶液。使用得到的溶液,对溶液中的嵌段共聚物组合(2)按照上述进行测定。结果示于表1。

[0320] [制造例3]

[0321] 使用2升的耐压反应器,装入正丁烷/环己烷=30/70的比例的400g的混合溶剂、0.07毫摩尔的四甲基乙二胺、2毫摩尔的引发剂正丁基锂,添加25g的苯乙烯,在30°C聚合1小时,接着添加75g的异戊二烯,一边通过回流冷却将反应温度控制在50°C~60°C之间,一边聚合约1个半小时。接下来,添加相对于全部正丁基锂为0.375倍当量的二氯二甲基硅烷(DMDCS)作为偶联剂进行2小时偶联反应。之后,向反应混合物中加入1ml的甲醇作为聚合终止剂,得到包含嵌段共聚物组合(3)的溶液。使用得到的溶液,对溶液中的嵌段共聚物组合(3)按照上述进行测定。结果示于表1。

[0322] [表1]

	制造例1	制造例2	制造例3
3个支链以上的结构	有	有	无
聚合第一阶段			
正丁基锂(mol)	2.25	1.75	2
单体	苯乙烯	苯乙烯	苯乙烯
添加量(g)	22	22	25
单体	异戊二烯	-	异戊二烯
添加量(g)	78	-	75
聚合第二阶段			
正丁基锂(mol)	-	0.75	-
单体	-	异戊二烯	-
添加量(g)	-	78	-
偶联剂			
种类	DVB	DVB	DMDCS
添加量 (偶联剂(mol)/正丁基锂总量(mol))	4	4	0.375
各聚合物的物性			
嵌段共聚物A1或A2			
种类	A2	A1	-
分子量分布(Mw/Mn)	1.1	1.1	1.01
组合物中的含量(%)	93	95	75
$(Ar^1-D^1)/D^2$ (质量/质量)	-	1.0/0.30	-
$(Mw(D^1))/Mw(D^2)$	-	1.0/1.0	-
重均分子量(Mw)(($\times 10^3$) g/mol)	514	452	150
平均支链数	7.3	6.5	2.0
嵌段共聚物B			
分子量分布(Mw/Mn)	1.01	1.01	1.01
组合物中的含量(%)	5	4	25
聚合物C			
分子量分布(Mw/Mn)	1.01	1.01	-
组合物中的含量(%)	2	1	-
嵌段共聚物组合物			
整体的苯乙烯含量(%)	22	22	25
重均分子量(Mw)(($\times 10^3$) g/mol)	504	433	131
A型硬度	48	47	52

[0323]

[0324] 在实施例和比较例中,使用了以下的烷基自由基捕获剂和抗氧化剂。

[0325] [受阻酚系抗氧化剂]

[0326] •IRGANOX 1010:季戊四醇四[3-[3,5-二叔丁基-4-羟基苯基]丙酸酯],巴斯夫公司制

[0327] •IRGANOX 565:4-[[4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二叔丁基苯酚,巴斯夫公司制

[0328] [磷系抗氧化剂]

[0329] •IRGAFOS 168:亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯,巴斯夫公司制

[0330] [烷基自由基捕获剂]

[0331] •SUMILIZER GM:2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯,住友化学株式会社制

[0332] •SUMILIZER GS:2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙

烯酸酯,住友化学株式会社制

[0333] [实施例1-1]

[0334] 向制造例1中得到的包含嵌段共聚物组合物(1)的溶液中加入以相对于100份的嵌段共聚物组合物(1)的量计为0.1份的IRGANOX 1010、0.2份的IRGAFOS 168、0.2份的SUMILIZER GM,充分混合。将得到的混合溶液一点一点地滴加到加热至85~95℃的热水中,使溶剂挥发,回收团粒状的黏合剂用组合物。将得到的团粒状的黏合剂用组合物投入到双轴混炼挤出机中进行双轴挤出加工,得到颗粒状的黏合剂用组合物。使用的双轴混炼挤出机的结构和双轴挤出加工条件如下所示。

[0335] [双轴混炼挤出机的结构]

[0336] 同向旋转双轴混炼挤出机HK-25D(41D)(PARKER CORPATION制)

[0337] ϕ 25mm、L/D=41、机筒数=7

[0338] [双轴混炼挤出条件]

[0339] 机筒设定温度:180℃

[0340] 树脂温度:210℃

[0341] 转数(rpm):100

[0342] 供给速度(使用重量式进料器):5kg/h

[0343] 使用双轴挤出加工前的团粒状的黏合剂用组合物和双轴挤出加工后的颗粒状的黏合剂用组合物,按照上述测定熔融指数。结果示于表2。

[0344] [[实施例1-2~实施例1-6、比较例1-1~1-6]

[0345] 如表2所示,使用制造例1~3中任一制造例中得到的溶液作为包含嵌段共聚物组合物的溶液,并且使用以相对于100份的嵌段共聚物组合物的量计为表2所示用量的IRGANOX 1010、IRGANOX 565、IRGAFOS 168、SUMILIZER GM以及SUMILIZER GS,除此以外,与实施例1-1同样地进行,得到团粒状的黏合剂用组合物和颗粒状的黏合剂用组合物。使用得到的黏合剂用组合物,与实施例1-1同样地进行测定。结果示于表2。

[0346] [表2]

[0347]

	实施例1-1	实施例1-2	实施例1-3	实施例1-4	实施例1-5	实施例1-6	比较例1-1	比较例1-2	比较例1-3	比较例1-4	比较例1-5	比较例1-6
嵌段共聚物组合												
嵌段共聚物组合(1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
嵌段共聚物组合(2)					100	100				100		
嵌段共聚物组合(3)											100	100
受阻酚系抗氧化剂												
IRGANOX 1010	0.1		0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
IRGANOX 565		0.1										
磷系抗氧化剂												
IRGAFOS 168	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2
烷基自由基捕获剂												
SUMILIZER GM	0.2	0.5		0.2	0.2						0.2	
SUMILIZER GS			0.2			0.2						
黏合剂用组合物的双轴挤出加工前后的熔融指数变化												
双轴挤出加工前的熔融指数	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
双轴挤出加工后的熔融指数	6	7	6	6	9	9	1	1	7	1	20	20

[0348] [实施例2-1]

[0349] 将实施例1-1中得到的颗粒状的黏合剂用组合物投入到搅拌叶片型混炼机中,在

其中添加以相对于黏合剂用组合物中的100份的嵌段共聚物组合物(1)的量计为100份的石油树脂(脂肪族-芳香族共聚系烃树脂,商品名“QUINTON S195”,日本瑞翁株式会社制)、10份的作为软化剂(增塑剂)的环烷系操作油(商品名“SUNPURE N100”,日本太阳石油株式会社制)、1份的交联剂1(双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦,Omnirad 819,IGM RESINS公司制)、1份的交联剂2(2-异丙基噻吨酮,2-ITX,IGM RESINS公司制)和1份的IRGANOX 1010,将体系内用氮气置换后,在160°C混炼1.5小时,制备热熔黏合剂组合物。

[0350] 使用得到的热熔黏合剂组合物,评价热熔加工性、残胶试验、SAFT、环形初黏性以及交联性。结果示于表3。

[0351] [[实施例2-2~实施例2-6、比较例2-1~2-6]

[0352] 使用表3所示的实施例或比较例中得到的黏合剂用组合物来代替实施例1-1中得到的黏合剂用组合物,除此以外,与实施例2-1同样地进行,得到热熔黏合剂组合物。使用得到的热熔黏合剂组合物,与实施例2-1同样地进行测定。结果示于表3。

[0353] [表3]

[0354]

黏合剂用组合物	实施例2-1	实施例2-2	实施例2-3	实施例2-4	实施例2-5	实施例2-6	比较例2-1	比较例2-2	比较例2-3	比较例2-4	比较例2-5	比较例2-6
实施例1-1	100											
实施例1-2		100										
实施例1-3			100									
实施例1-4				100								
实施例1-5					100							
实施例1-6						100						
比较例1-1							100					
比较例1-2								100				
比较例1-3									100			
比较例1-4										100		
比较例1-5											100	
比较例1-6												100
石油树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
软化剂(增塑剂)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
交联剂1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
交联剂2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
IRGANOX 1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
热熔黏合剂用组合物(交联前)的物性												
热熔加工性	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	A	A
凝胶试验	C	C	C	C	C	C	-	-	C	-	C	C
SAFT	99	99	99	99	97	97	-	-	124	-	101	101
环形初黏力	13.5	12.1	12.7	12	17	16.4	-	-	2.9	-	10.3	10.4
交联性(UV-C灯, 100mj/cm ² 照射时SIS消失量)	>90	>90	>90	>90	>80	>90	-	-	44	-	2	2
黏合剂(交联后)的物性												
凝胶试验	A	A	A	A	A	A	-	-	B	-	C	C
SAFT	147	146	146	148	145	144	-	-	124	-	108	108
环形初黏力	9.5	8.4	9.6	8.9	15.4	16.7	-	-	2.4	-	9.5	9.6

[0355] 如表3所示,含有包含由通式(1)表示的嵌段共聚物A1或由通式(2)表示的嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物、以及烷基自由基捕获剂、并且嵌段共聚物组合物整体的重均

分子量 (Mw) 为300000 ~ 800000、烷基自由基捕获剂的含量相对于100质量份的嵌段共聚物组合物的含量为0.05 ~ 2质量份的黏合剂用组合物具有优异的加工性并且能够形成具有优异的黏合特性的黏合剂(实施例1-1 ~ 实施例1-6和实施例2-1 ~ 实施例2-6)。

[0356] 另一方面,在含有包含嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物,但不含有烷基自由基捕获剂的情况下,结果为双轴挤出加工前的熔融指数变化大,得到的热熔黏合剂组合物的热熔加工性差,加工性差(比较例1-1、1-2、1-4和比较例2-1、2-2、2-4)。

[0357] 此外,在烷基自由基捕获剂的含量过多的情况下,结果,得到的黏合剂的黏合特性差(比较例1-3和比较例2-3)。

[0358] 此外,在不含有包含嵌段共聚物A1或嵌段共聚物A2的嵌段共聚物组合物的情况下,结果,不论有无烷基自由基捕获剂,都几乎不产生双轴挤出加工前的熔融指数变化,但是得到的黏合剂的黏合特性差(比较例1-5、1-6以及比较例2-5、2-6)。