



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I724151 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：106111844

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl. : C09J153/00 (2006.01)

C08F297/02 (2006.01)

C09J7/20 (2018.01)

C09J5/06 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/13 日本

2016-080189

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中田加那予 NAKADA, KANAYO (JP)；森下義弘 MORISHITA, YOSHIHIRO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

CN 1298757C

CN 1732194A

US 6806320B2

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

熱熔黏接著劑組成物

(57)摘要

本發明提供一種可在比較低的溫度下熱熔融而熱熔加工，更且接著力、保持力及黏性優異的黏接著劑組成物及使用該黏接著劑組成物之黏接著製品。

該熱熔黏接著劑組成物係包含丙烯酸系嵌段共聚物(I)的熱熔黏接著劑組成物，該丙烯酸系嵌段共聚物(I)具有：甲基丙烯酸酯單元所構成的至少 1 個聚合物嵌段(A)、與丙烯酸酯單元所構成的至少 1 個聚合物嵌段(B)，其中構成前述聚合物嵌段(A)的甲基丙烯酸酯單元至少包含：甲基丙烯酸甲酯(a1)單元、及通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}^1(1)$ (式中， R^1 表示碳數 2~16 的有機基)所示的甲基丙烯酸酯(a2)單元。

I724151

發明摘要

公告本

※ 申請案號：106111844

※ 申請日：106/04/10

C09J 153/00 (2006.01)

C08F 297/02 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

※IPC 分類：C09J 5/06 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱熔黏接著劑組成物

【中文】

本發明提供一種可在比較低的溫度下熱熔融而熱熔加工，更且接著力、保持力及黏性優異的黏接著劑組成物及使用該黏接著劑組成物之黏接著製品。

該熱熔黏接著劑組成物係包含丙烯酸系嵌段共聚物(I)的熱熔黏接著劑組成物，該丙烯酸系嵌段共聚物(I)具有：甲基丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(A)、與丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(B)，其中構成前述聚合物嵌段(A)的甲基丙烯酸酯單元至少包含：甲基丙烯酸甲酯(a1)單元、及通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}^1$ (1)(式中， R^1 表示碳數2~16的有機基)所示的甲基丙烯酸酯(a2)單元。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱熔黏接著劑組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於一種黏接著劑組成物，其含有特定的丙烯酸系嵌段共聚物，且可在比較低的溫度下熱熔融加工。

【先前技術】

【0002】作為黏接著薄片、黏接著薄膜、黏接著帶等在基材層的至少一部分之表面上具有黏接著層的黏接著製品所使用之黏接著劑，以往大多使用橡膠系黏接著劑或丙烯酸系黏接著劑等基礎聚合物所構成的溶液型黏接著劑。近年來，除了該等以外，還使用熱熔型黏接著劑等。其中，從透明性或耐候性、耐久性優異來看，廣泛使用丙烯酸系黏接著劑。又，作為丙烯酸系黏接著劑，從塗布性或黏接著物性之觀點來看，有提案丙烯酸系嵌段共聚物所構成的黏接著劑。

【0003】例如，專利文獻1中揭示可作為黏接著劑使用的嵌段共聚物及其共聚物之製造方法。又，專利文獻2中揭示含有(甲基)丙烯酸系嵌段共聚物的黏接著劑組成物。再者，專利文獻3中有提案與以往之含有(甲基)丙烯酸系嵌段共聚物的黏接著劑組成物比較下顯示高內聚強度等的黏接著劑組成物，其係一種含有(甲基)丙烯酸系

嵌段共聚物的黏接著劑組成物，該(甲基)丙烯酸系嵌段共聚物具有：複數種的(甲基)丙烯酸酯單元所構成且玻璃轉移溫度經提高的高彈性模數之聚合物嵌段、與(甲基)丙烯酸酯單元所構成的低彈性模數之聚合物嵌段。

然而，此等中所記載的黏接著劑組成物，在熱熔加工性、接著性等方面有進一步改善的餘地。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻1：日本特開2001-200026號公報

專利文獻2：日本特開2001-348553號公報

專利文獻3：日本特表2006-506505號公報

專利文獻4：日本特開平06-93060號公報

專利文獻5：日本特表平05-507737號公報

專利文獻6：日本特開平11-335432號公報

[非專利文獻]

【0005】

非專利文獻1：Macromolecular Chemistry and Physics，2000年，201卷，p.1108～1114

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】於是，本發明之目的在於提供一種可在比較低的溫度下熱熔融而熱熔加工，更且接著力、保持力及黏性優異的黏接著劑組成物及使用該黏接著劑組成物之黏接著製品。

[解決課題之手段]

【0007】依照本發明，上述目的係藉由提供下述內容而達成：

[1]一種熱熔黏接著劑組成物，其係包含丙烯酸系嵌段共聚物(I)的熱熔黏接著劑組成物，該丙烯酸系嵌段共聚物(I)具有：甲基丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(A)、與丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(B)，其中構成前述聚合物嵌段(A)的甲基丙烯酸酯單元至少包含：甲基丙烯酸甲酯(a1)單元、及通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}^1$ (1)(式中， R^1 表示碳數2～16的有機基)所示的甲基丙烯酸酯(a2)單元。

[2]如上述[1]記載之熱熔黏接著劑組成物，其中前述聚合物嵌段(A)的玻璃轉移溫度為 0°C 以上 95°C 以下，且前述聚合物嵌段(B)的玻璃轉移溫度為 -80°C 以上且小於 0°C 。

[3]如上述[1]或[2]記載之熱熔黏接著劑組成物，其中前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)的重量平均分子量(Mw)為 $30,000\sim 300,000$ 。

[4]如上述[1]～[3]中任一項記載之熱熔黏接著劑組成物，其中前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)的分子量分布(Mw/Mn)為 $1.0\sim 1.5$ 。

[5]如上述[1]～[4]中任一項記載之熱熔黏接著劑組成物，其中於前述聚合物嵌段(A)中，甲基丙烯酸甲酯(a1)單元及前述甲基丙烯酸酯(a2)單元之質量比($(\text{a1})/(\text{a2})$)為 $5/95\sim 95/5$ 。

[6]如上述[1]～[5]中任一項記載之熱熔黏接著劑組成物，其中構成前述聚合物嵌段(B)的丙烯酸酯單元包含：通式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ (2)(式中， R^2 表示碳數1～12的有機基)所示的丙烯酸酯(b)單元。

[7]如上述[6]記載之熱熔黏接著劑組成物，其中構成前述聚合物嵌段(B)的丙烯酸酯單元包含：前述式(2)中 R^2 為碳數4～6的有機基之丙烯酸酯(b1)單元、與前述式(2)中 R^2 為碳數7～12的有機基之丙烯酸酯(b2)單元。

[8]如上述[7]記載之熱熔黏接著劑組成物，其中於前述聚合物嵌段(B)中，前述丙烯酸酯(b1)單元及前述丙烯酸酯(b2)單元之質量比((b1)/(b2))為1/99～95/5。

[9]如上述[1]～[8]中任一項記載之熱熔黏接著劑組成物，其中前述甲基丙烯酸酯(a2)單元係甲基丙烯酸正丁酯單元。

[10]如上述[1]～[9]中任一項記載之熱熔黏接著劑組成物，其中前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)在160℃的複數黏度為6,000Pa·s以下。

[11]如上述[1]～[10]中任一項記載之熱熔黏接著劑組成物，其中前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)的損失剪切彈性模數在25℃以上的區域中之極大點的溫度為135℃以下。

[12]一種黏接著製品，其包含如[1]～[11]中任一項記載之熱熔黏接著劑組成物所構成之黏接著層。

[發明之效果]

【0008】依照本發明，可提供一種可在比較低的溫度(

例如 60～140℃)下熱熔融而熱熔加工，更且接著力、保持力及黏性優異的黏接著劑組成物。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0009】以下，針對本發明詳細地進行說明。此外，於本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」係「甲基丙烯酸酯」與「丙烯酸酯」的總稱；又，「(甲基)丙烯酸」係「甲基丙烯酸」與「丙烯酸」的總稱。

【0010】本發明之熱熔黏接著劑組成物中，包含丙烯酸系嵌段共聚物(I)。此丙烯酸系嵌段共聚物(I)具有：甲基丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(A)、與丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(B)，構成前述聚合物嵌段(A)的甲基丙烯酸酯單元至少包含：甲基丙烯酸甲酯(a1)單元、及通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}^1(1)$ (式中， R^1 表示碳數2～16的有機基)所示的甲基丙烯酸酯(a2)單元。此外，本發明之熱熔黏接著劑組成物較佳為包含50質量%以上的丙烯酸系嵌段共聚物(I)，更佳為70質量%以上，再佳為90質量%以上，也可為100質量%(組成物不含丙烯酸系嵌段共聚物(I)以外的成分)。

【0011】前述聚合物嵌段(A)含有甲基丙烯酸甲酯(a1)單元。藉由在聚合物嵌段(A)中含有甲基丙烯酸甲酯(a1)單元，聚合物嵌段(A)與聚合物嵌段(B)之相分離變更明顯，所得之熱熔黏接著劑組成物的凝聚力升高。

【0012】聚合物嵌段(A)係除了含有述甲基丙烯酸甲酯(a1)單元以外，還含有通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}^1(1)$ (式中， R^1 表示碳數2~16的有機基)所示的甲基丙烯酸酯(a2)單元。藉由在聚合物嵌段(A)中含有甲基丙烯酸酯單元(a2)，可得到一邊能在比較低的溫度下熱熔融加工，一邊接著力、保持力及黏性等之黏接著特性優異的熱熔黏接著劑組成物。

【0013】作為甲基丙烯酸酯(a2)，可舉出甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸異苧酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苜酯等之不具有官能基的甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基乙酯、甲基丙烯酸二乙胺乙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯、甲基丙烯酸2-胺基乙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、甲基丙烯酸四氫糠酯等之具有官能基的甲基丙烯酸酯等。

【0014】於此等之中，從提高所得之熱熔黏接著劑組成物的透明性、耐熱性、耐久性之觀點來看，較佳為不具有官能基的甲基丙烯酸酯，從所得之熱熔黏接著劑組成物在比較低的溫度下之熔融加工變更容易，同時成為接著力等的黏接著特性優異，凝聚力更優異之傾向來看，較佳為甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙

2020 年 10 月 21 日修正頁

烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯，更佳為甲基丙烯酸正丁酯。

【0015】於聚合物嵌段(A)中，甲基丙烯酸甲酯(a1)單元及前述甲基丙烯酸酯(a2)單元之質量比((a1)/(a2))，從所得之熱熔黏接著劑組成物在比較低的溫度下之熔融加工變容易，同時接著力、保持力及黏性等之黏接著特性更優異之點來看，較佳為5/95～95/5，更佳為30/70～90/10，再佳為60/40～90/10。又，特別地，聚合物嵌段(A)中的甲基丙烯酸甲酯(a1)單元及前述甲基丙烯酸酯(a2)單元之質量比((a1)/(a2))若為60/40～85/15，甚至60/40～70/30，則可更顯著地達成上述本發明之效果而較佳。

【0016】聚合物嵌段(A)中所含有的甲基丙烯酸酯單元之比例為聚合物嵌段(A)中的60質量%以上較佳，更佳為80質量%以上，再佳為90質量%以上，也可為聚合物嵌段(A)中的100質量%。

【0017】從所得之黏接著劑的黏接著特性優異之點來看，前述聚合物嵌段(A)的玻璃轉移溫度較佳為0℃以上95℃以下，更佳為20℃以上95℃以下，再佳為40℃以上90℃以下。聚合物嵌段(A)的玻璃轉移溫度可藉由形成聚合物嵌段(A)的單體之種類、聚合方法等而控制。此外，本發明中所謂的玻璃轉移溫度，係指將聚合物嵌段或丙烯酸系嵌段共聚物以10℃/分鐘的升溫條件進行DSC測定，於所得之曲線中看到的聚合物嵌段之轉變區域的外插

開始溫度(T_{gi})。

【0018】聚合物嵌段(A)的重量平均分子量(M_w)沒有特別限定，但較佳在1,000～50,000的範圍，更佳在4,000～20,000的範圍。當聚合物嵌段(A)的重量平均分子量(M_w)小於該範圍時，會有所得之丙烯酸系嵌段共聚物(I)的凝聚力不足之問題。又，當聚合物嵌段(A)的重量平均分子量(M_w)大於該範圍時，會有所得之丙烯酸系嵌段共聚物(I)的熔融黏度變高、丙烯酸系嵌段共聚物(I)生產性或熱熔加工性惡劣之情況。此外，本發明中的重量平均分子量(M_w)等之分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)所求得的標準聚苯乙烯換算之分子量。

【0019】前述聚合物嵌段(B)含有丙烯酸酯單元。藉由在聚合物嵌段(B)中含有丙烯酸酯單元，有聚合物嵌段(A)與聚合物嵌段(B)的相分離變更明顯之傾向，而且所得之黏接著劑的黏接著特性優異。作為丙烯酸酯單元，大致區分為通式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ (2)(式中， R^2 表示碳數1～12的有機基)所示的丙烯酸酯(b)單元、與丙烯酸酯(b)單元以外的丙烯酸酯(b')單元。

【0020】作為丙烯酸酯(b)，可舉出上述式(2)中 R^2 為碳數4～6的有機基之丙烯酸酯(b1)、 R^2 為碳數7～12的有機基之丙烯酸酯(b2)、 R^2 為碳數1～3的有機基之丙烯酸酯(b3)。

【0021】作為丙烯酸酯(b1)，例如可舉出丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸

環己酯、丙烯酸苯酯等之不具有官能基的丙烯酸酯；丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸二乙胺乙酯、丙烯酸四氫糠酯等之具有官能基的丙烯酸酯等。

【0022】於聚合物嵌段(B)中含有丙烯酸酯單元(b1)時，有可得到柔軟性優異的熱熔黏接著劑組成物之傾向。

於此等之中，從提高所得之熱熔黏接著劑組成物的透明性、柔軟性、耐寒性、低溫特性之觀點來看，較佳為不具有官能基的丙烯酸酯，更佳為丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯等之丙烯酸酯。此等丙烯酸酯(b1)係可單獨使用，也可併用2種以上。

【0023】作為丙烯酸酯(b2)，例如可舉出丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸異苧酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸苧酯、丙烯酸苯氧基乙酯等。於聚合物嵌段(B)中含有丙烯酸酯單元(b2)時，有與極性低的烴樹脂等所構成的增黏樹脂或加工油等塑化劑的互溶性升高的傾向。

【0024】於此等之中，從提高所得之熱熔黏接著劑組成物之透明性、柔軟性、耐寒性、低溫特性之觀點來看，較佳為丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸苯氧基乙酯等之丙烯酸酯。又，從所得之熱熔黏接著劑組成物在低溫(10～-40℃)的黏接著特性(黏性、接著力等)優異，在廣範圍的剝離速度條件下展現穩定的接著力之點來看，更佳為丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸異辛酯。再者，於丙烯酸2-乙基己酯之情況，由於聚合物嵌段(A)與聚合物

嵌段(B)之相分離變更明顯，於成為熱熔黏接著劑組成物時展現特別高的凝聚力之點上特佳。此等丙烯酸酯(b2)係可單獨使用，也可併用2種以上。

【0025】作為丙烯酸酯(b3)，例如可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯等之不具有官能基的丙烯酸酯；丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-胺基乙酯、丙烯酸環氧丙酯等之具有官能基的丙烯酸酯等。

【0026】於聚合物嵌段(B)中含有丙烯酸酯單元(b3)時，熱熔加工性升高，有被附著體中的塑化劑往熱熔黏接著劑轉移之量變少之傾向。

【0027】作為丙烯酸酯(b')，例如可舉出丙烯酸十五酯、丙烯酸十八酯等。

聚合物嵌段(B)所含有的丙烯酸酯單元係可使用單獨的丙烯酸酯，也可併用2種以上。作為前述丙烯酸酯，從所得之黏接著劑為耐寒性或與增黏樹脂的互溶性優異之點來看，較佳為丙烯酸酯(b)，更佳為丙烯酸酯(b1)或丙烯酸酯(b2)。

【0028】又，聚合物嵌段(B)所含有的丙烯酸酯單元亦可為丙烯酸酯(b1)單元及丙烯酸酯(b2)單元之兩者所構成者。藉由含有丙烯酸酯(b1)單元及丙烯酸酯(b2)單元來作為聚合物嵌段(B)的丙烯酸酯單元，有可得到透明性、柔軟性、耐寒性、低溫特性優異的熱熔黏接著劑組成物之傾向。於聚合物嵌段(B)為丙烯酸酯(b1)單元及丙烯酸酯單元(b2)之兩者所構成者時，作為該丙烯酸酯之組合

(b1)/(b2)，例如可舉出丙烯酸正丁酯/丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯/丙烯酸辛酯、丙烯酸正己酯/丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正丁酯/丙烯酸月桂酯、丙烯酸正丁酯/丙烯酸苧酯、丙烯酸正丁酯/[丙烯酸2-乙基己酯/丙烯酸月桂酯]等。

【0029】聚合物嵌段(B)中的丙烯酸酯(b1)單元及丙烯酸酯(b2)單元之質量比(b1)/(b2)，從所得之黏接著劑的黏接著特性、耐白化性、接著亢進少等來看，較佳為1/99～95/5，更佳為5/95～80/20，再佳為10/90～60/40。此外，聚合物嵌段(B)中的丙烯酸酯(b1)單元、丙烯酸酯(b2)單元之含量係可藉由¹H-NMR測定等求得。

【0030】於聚合物嵌段(B)為由複數的丙烯酸酯單元所構成時，可為該丙烯酸酯的無規共聚物所構成者，也可為嵌段共聚物所構成者，再者也可為錐狀嵌段共聚物所構成者。於上述丙烯酸系嵌段共聚物(I)中包含2個以上的聚合物嵌段(B)時，彼等聚合物嵌段(B)之結構可相同也可相異。

【0031】聚合物嵌段(B)中所含有的丙烯酸酯單元之比例為聚合物嵌段(B)中的60質量%以上較佳，更佳為80質量%以上，再佳為90質量%以上，也可為聚合物嵌段(B)中的100質量%。

【0032】於聚合物嵌段(A)及聚合物嵌段(B)中，在不損害本發明的效果之範圍內，亦可含有構成彼此的單體。又，視需要亦可含有其他單體。作為這種其他單體，例如可舉出(甲基)丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、馬來酸酐

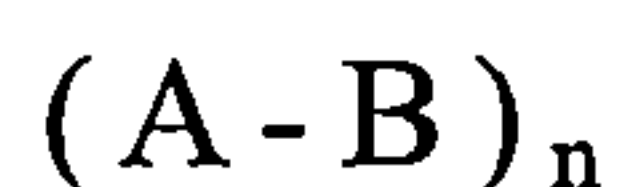
、富馬酸、(甲基)丙烯醯胺等之具有羧基的乙烯系單體；(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯等之具有官能基的乙烯系單體；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯等之芳香族乙烯系單體；丁二烯、異戊二烯等之共軛二烯系單體；乙烯、丙烯、異丁烯、辛烯等之烯烴系單體； ϵ -己內酯、戊內酯等之內酯系單體等。使用此等單體時，通常以少量使用，但相對於使用在各聚合物嵌段的單體之總質量，較佳為40質量%以下，更佳為20質量%以下，再佳為以10質量%以下之量使用。

【0033】前述聚合物嵌段(B)的玻璃轉移溫度，從所得之黏接著劑的耐寒性或與增黏樹脂的互溶性優異之點來看，較佳為 -80°C 以上小於 0°C ，更佳為 -75°C 以上 -20°C 以下，再佳為 -70°C 以上 -40°C 以下。

【0034】本發明中使用的前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)中之聚合物嵌段(A)之含量較佳為5~95質量%，聚合物嵌段(B)之含量較佳為95~5質量%。從成為熱熔黏接著劑組成物時具有優異的黏接著性，而且以處理容易之形態(例如丸粒狀等)可供給嵌段共聚物或使用其之熱熔黏接著劑組成物之點來看，較佳係聚合物嵌段(A)為15~60質量%及聚合物嵌段(B)為85~40質量%，更佳係聚合物嵌段(A)為18~60質量%及聚合物嵌段(B)為82~40質量%，再佳係聚合物嵌段(A)為22~50質量%及聚合物嵌段(B)為78~50質量%，特佳係聚合物嵌段(A)為22~40質量%及聚合物嵌段(B)為78~60質量%。聚合物嵌段(B)之含

量若為85～40質量%，則有在濕熱條件下保管後不易發生白化之優點。

【0035】將聚合物嵌段(A)當作「A」，將聚合物嵌段(B)當作「B」時，上述丙烯酸系嵌段共聚物(I)較佳為下述通式所示者：



(式中，n表示1～30之整數，Z表示偶合部位(偶合劑與聚合物末端反應而形成化學鍵後之偶合部位))。又，上述n之值較佳為1～15，更佳為1～8，再佳為1～4。於上述結構之中，較佳為 $(A-B)_n$ 、 $(A-B)_n-A$ 、 $B-(A-B)_n$ 所示的直鏈狀嵌段共聚物，更佳為A-B所示的直鏈狀二嵌段共聚物、A-B-A所示的直鏈狀三嵌段共聚物。

【0036】本發明中使用之前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)的重量平均分子量(Mw)，從容易製造熱熔黏接著劑組成物之點來看，較佳為30,000～300,000，更佳為40,000～250,000，再佳為50,000～200,000。丙烯酸系嵌段共聚物(I)係即使其重量平均分子量(Mw)高也有黏度容易變比較低之傾向。因此，從一邊維持實用溫度範圍的黏接著劑之良好特性，一邊使熱熔黏接著劑的熔融加工成為容易之觀點來看，該重量平均分子量(Mw)亦較佳為60,000以上，更佳為70,000以上。又，從所得之熱熔黏接

著劑的凝聚力升高之點，重量平均分子量(M_w)亦較佳為100,000~200,000。

【0037】又，以熱熔塗布法、T字模法、充氣法、壓延成形法、積層法等進行加熱熔融而使用本發明之熱熔黏接著劑組成物時，從塗布或薄膜加工的生產性之觀點來看，前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)的重量平均分子量(M_w)較佳為30,000~150,000，更佳為35,000~100,000。再者，從擠出等的黏度行為穩定之觀點、在熱熔塗布時為低黏度且塗布性優異之觀點來看，重量平均分子量(M_w)特佳為40,000~90,000。

【0038】本發明中使用之前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)的分子量分布，即重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)較佳為1.0~1.5，從作為熱熔黏接著劑組成物時高溫下凝聚力高之點來看，更佳為1.0~1.4，再佳為1.0~1.3。

【0039】本發明中使用之前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)在160℃的複數黏度較佳為6,000Pa·s以下，從比較低的溫度下之熔融加工變容易之觀點來看，更佳為3,000Pa·s以下，再佳為1,000Pa·s以下。前述複數黏度係可自扭轉振動的動態黏彈性求出，具體的測定方法係可採用實施例中記載之方法。

【0040】前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)在160℃的複數黏度，可藉由例如提高聚合物嵌段(A)中的上述甲基丙烯酸酯(a2)單元之質量比等而使其降低。

【0041】本發明中使用之前述丙烯酸系嵌段共聚物

(I)的損失剪切彈性模數在室溫(25℃)以上的區域中達到極大值之溫度較佳為135℃以下，從能在比較低的溫度下熱熔融加工來看，更佳為130℃以下，再佳為120℃以下，亦可為110℃以下，甚至100℃以下。前述損失剪切彈性模數之極大點的溫度係可由扭轉振動下的動態黏彈性求出，具體的測定方法係可採用實施例中記載之方法。

【0042】前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)的損失剪切彈性模數之極大點的溫度，可藉由例如提高聚合物嵌段(A)中的上述甲基丙烯酸酯(a2)單元之質量比等而使其降低。

【0043】本發明中使用之前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)之製造方法，只要能得到滿足關於化學結構之本發明的條件的聚合物，則沒有特別限定，可採用依據習知手法的方法。一般而言，作為得到分子量分布窄的嵌段共聚物之方法，係採用將作為構成單元的單體活性聚合之方法。作為此種活性聚合之手法，例如可舉出：將有機稀土類金屬錯合物作為聚合起始劑而進行活性聚合之方法(參照專利文獻4)；將有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑，並於鹼金屬或鹼土金屬之鹽等礦酸鹽之存在下進行活性陰離子聚合之方法(參照專利文獻5)；於有機鋁化合物之存在下，將有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑進行活性陰離子聚合之方法(參照專利文獻6)；原子轉移自由基聚合法(ATRP)(參照非專利文獻1)等。

【0044】上述製造方法之中，於有機鋁化合物之存在下，將有機鹼金屬化合物作為聚合起始劑進行活性陰離子聚合之方法，所得之嵌段共聚物的透明性高，殘留單體

少且可抑制臭味，又，作為熱熔黏接著劑組成物使用之際，可抑制貼合後的氣泡的產生，故而較佳。再者，由甲基丙烯酸酯聚合物嵌段之分子結構會成為高間規(syndiotactic)，而具有提高熱熔黏接著劑組成物耐熱性的效果之點；在比較溫和的溫度條件下能夠進行活性聚合，且工業生產時環境負荷(主要為控制聚合溫度用的冷凍機所花費的電力)小之點上亦較佳。

【0045】作為上述有機鋁化物，例如可舉出下述通式(3)所示的有機鋁化物，



(式中， R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立地表示可具有取代基的烷基、可具有取代基的環烷基、可具有取代基的芳基、可具有取代基的芳烷基、可具有取代基的烷氧基、可具有取代基的芳氧基或N,N-二取代胺基，或 R^3 為上述任一基， R^4 及 R^5 一起形成可具有取代基的伸芳二氧基)。

【0046】作為上述通式(3)所示的有機鋁化物，從聚合的活性的大小或處理的容易度等之點來看，較佳可舉出異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁、異丁基雙(2,6-二第三丁基苯氧基)鋁、異丁基[2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯氧基)]鋁等。

【0047】作為上述有機鹼金屬化合物，例如可舉出正丁基鋰、第二丁基鋰、異丁基鋰、第三丁基鋰、正戊基鋰、四亞甲基二鋰等之烷基鋰及烷基二鋰；苯基鋰、對甲苯基鋰、鋰萘等之芳基鋰及芳基二鋰；苄基鋰、二苯基甲基鋰、藉由二異丙烯基苯與丁基鋰之反應所生成的

二鋰等之芳烷基鋰及芳烷基二鋰；鋰二甲基醯胺等之鋰醯胺；甲氧基鋰、乙氧基鋰等之烷氧化鋰等。此等係可單獨使用，也可併用2種以上。其中，從聚合起始效率高來看，較佳為烷基鋰，其中更佳為第三丁基鋰、第二丁基鋰，再佳為第二丁基鋰。

【0048】又，上述活性陰離子聚合，通常係在聚合反應中於惰性溶媒之存在下進行。作為溶媒，例如可舉出：苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴；氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等之鹵化烴；四氫呋喃、二乙基醚等之醚等。

【0049】本發明中使用之前述丙烯酸系嵌段共聚物(I)，係例如藉由將在聚合單體而得之期望的活性聚合物末端，形成期望的聚合物嵌段(聚合物嵌段(A)、聚合物嵌段(B)等)之步驟重複期望的次數之後，使聚合反應停止，而能夠製造。具體而言，例如經過包含第1步驟、第2步驟及第3步驟的複數階段之聚合步驟，使所得之聚合物的活性末端與醇等反應，使聚合反應停止，而可製造丙烯酸系嵌段共聚物(I)；其中第1步驟係在有機鋁化物之存在下，藉由有機鹼金屬化合物所構成之聚合起始劑，將形成第1聚合物嵌段的單體聚合；第2步驟係將形成第2聚合物嵌段的單體聚合；第3步驟係視需要將形成第3聚合物嵌段的單體聚合。根據如上述之方法，可製造包含聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)之2元嵌段(二嵌段)共聚物、或包含聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)之3元嵌段(三嵌段)共聚物、包含聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)-聚合物嵌段(A)-聚合物嵌段(B)之4元嵌段(四

嵌段)共聚物等。

【0050】作為聚合溫度，較佳係形成聚合物嵌段(A)時為 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，形成聚合物嵌段(B)時為 $-50\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。聚合溫度低於上述範圍時，反應的進行變慢，完成反應係需要長時間。另一方面，聚合溫度高於上述範圍時，活性聚合物末端的去活化係增強，分子量分布變廣，無法得到期望的嵌段共聚物。又，聚合物嵌段(A)及聚合物嵌段(B)可分別在1秒 $\sim$ 20小時之範圍進行聚合。

【0051】本發明之熱熔黏接著劑組成物，於不損害本發明的效果之範圍內，亦可包含增黏樹脂、塑化劑、其他聚合物、軟化劑、熱穩定劑、光穩定劑、抗靜電劑、難燃劑、發泡劑、著色劑、染色劑、折射率調整劑、填料、硬化劑、防黏劑等之添加劑。此等其他聚合物及添加劑係可以單獨含有1種，也可以含有2種以上。

【0052】藉由在本發明之熱熔黏接著劑組成物中包含增黏樹脂，接著性、黏性、互溶性升高。作為上述增黏樹脂，例如可舉出烴樹脂、萜烯樹脂、松香系樹脂、此等樹脂之加氫(以下有時稱為「氫化」)物等。

【0053】本發明中所謂的烴樹脂，係藉由將包含 C_5 餾分、 C_9 餾分、 C_5 餾分的精製成分、 C_9 餾分的精製成分、或此等餾分或精製成分的混合物之原料聚合所得到的寡聚物。此外， C_5 餾分中通常包含環戊二烯、雙環戊二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯及環戊烯等， C_9 餾分中通常包含苯乙烯、烯丙基苯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、 β -甲基

苯乙烯及茛等。又， C_9 餾分中會有包含少量 C_8 餾分及 C_{10} 餾分之情況。

【0054】上述烴樹脂大致區分為：以 C_5 餾分或其精製成分為原料的 C_5 樹脂(別名：脂肪族系烴樹脂)、以 C_9 餾分或其精製成分為原料的 C_9 樹脂(別名：芳香族系烴樹脂)、以 C_5 餾分或其精製成分與 C_9 餾分或其精製成分之混合物為原料的 C_5 - C_9 共聚合樹脂(別名：脂肪族-芳香族共聚合烴樹脂)。

【0055】在本發明中，所謂萜烯樹脂，係將包含萜烯系單體的原料聚合所得到之寡聚物。所謂萜烯，一般意指異戊二烯(C_5H_8)的聚合物，其分類為單萜烯($C_{10}H_{16}$)、倍半萜烯($C_{15}H_{24}$)、二萜烯($C_{20}H_{32}$)等。所謂萜烯系單體，係具有此等作為基本骨架之單體，例如可舉出： α -蒎烯、 β -蒎烯、二戊烯、檸檬烯、月桂烯、別羅勒烯、羅勒烯、 α -水芹烯、 α -萜品烯、 γ -萜品烯、異松油烯、1,8-桉醚、1,4-桉醚、 α -萜品醇、 β -萜品醇、 γ -萜品醇、香檳烯、對蓋二烯類、薏烯類等。又，包含萜烯系單體的原料中，亦可包含能與萜烯系單體共聚合的其他單體，例如：苯并呋喃(benzofuran)(C_8H_6O)等之香豆酮(coumarone)系單體；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基甲苯、2-苯基-2-丁烯等之乙烯基芳香族化合物；酚、甲酚、二甲酚、丙基苯酚、壬基苯酚、對苯二酚、間苯二酚、甲氧基苯酚、溴苯酚、雙酚A、雙酚F等之酚系單體。

【0056】在本發明中，所謂松香系樹脂，係指由松所

得之琥珀色、無定形的天然樹脂，其主要成分為松脂酸與其異構物之混合物。又，利用此松脂酸或其異構物所具有的反應性而進行酯化、聚合等改質者亦包含於前述松香樹脂中。

【0057】作為上述增黏樹脂，亦可使用市售品，例如可適宜使用 Quintone 100系列(ZEON CORPORATION股份有限公司製)、Arkon M系列、Arkon P系列(荒川化學工業股份有限公司製)、I-MARV系列(出光興產股份有限公司製)等之烴樹脂；Clearon 系列、YS Polystar系列、YS Resin系列(皆為YASUHARA CHEMICAL股份有限公司製)、Tamanol 901(荒川化學工業股份有限公司製)等之萜烯樹脂；PineCrystal KE-100、PineCrystal KE-311、PineCrystal KE-359、PineCrystal KE-604、PineCrystal D-6250、Pensel D125、Pensel D160、Ester Gum H系列、Ester Gum HP系列(皆為荒川化學工業股份有限公司製)、Foral 85(Pinova公司製)等之松香系樹脂。

【0058】上述增黏樹脂之中，從展現高接著力或黏性之點來看，較佳為烴樹脂、萜烯樹脂、松香系樹脂及此等的加氫物，從對廣泛種類的被附著體之接著性之點來看，更佳為烴樹脂、萜烯樹脂及此等的加氫物。此等係可單獨使用，也可併用2種以上。又，關於上述增黏樹脂之軟化點，從展現高接著力現之點來看，較佳為50～160℃。

【0059】再者，於上述增黏樹脂之中，從耐候性優異、著色少、接著力及黏性優異之點以及保持力優異、互

溶性亦更優異的傾向之點來看，較佳為選自烴樹脂、萜烯樹脂及松香系樹脂且依照 JIS K0070測定的碘價為 120g以下之增黏樹脂。作為上述增黏樹脂的碘價，從與丙烯酸系嵌段共聚物(I)的互溶性優異之點來看，較佳為 100g以下，更佳為 80g以下，再佳為 50g以下，特佳為 30g以下，最佳為 20g以下。

【0060】增黏樹脂之中，作為滿足上述碘價之值者，例如可舉出氫化烴樹脂、氫化萜烯樹脂、氫化松香樹脂等。

作為滿足上述碘價的增黏樹脂，可舉出 Quintone 100 系列(ZEON CORPORATION股份有限公司製)、Arkon M 系列、Arkon P 系列(荒川化學工業股份有限公司製)、I-MARV 系列(出光興產股份有限公司製)等之烴樹脂；Clearon 系列、YS Polystar UH(YASUHARA CHEMICAL 股份有限公司製)等之萜烯樹脂；Ester Gum H 系列、Ester Gum HP 系列(荒川化學工業股份有限公司製)等之松香系樹脂。

【0061】上述增黏樹脂之中，從耐候性優異、著色少之點來看，較佳為滿足上述碘價的烴樹脂及萜烯樹脂(典型上為氫化烴樹脂及氫化萜烯樹脂)，其中，從對廣泛種類的被附著體之接著力及黏性優異之點以及保持力優異、互溶性亦更優異的傾向之點來看，更佳為滿足上述碘價的烴樹脂(典型上為氫化烴樹脂)，特佳為滿足上述碘價的 C₅-C₉共聚合樹脂(典型上為氫化 C₅-C₉共聚合樹脂)。此外，作為滿足上述碘價的 C₅-C₉共聚合樹脂，可舉

出 Arkon M 系列、Arkon P 系列(荒川化學工業股份有限公司製)、I-MARV 系列(出光興產股份有限公司製)等。

【0062】從接著力、黏性與凝聚力的平衡優異之點來看，相對於 100 質量份的丙烯酸系嵌段共聚物(I)，上述增黏樹脂之含量較佳為 1～300 質量份，更佳為 1～100 質量份，再佳為 3～70 質量份，再更佳為 5～50 質量份，特佳為 5～40 質量份，最佳為 5～35 質量份。

【0063】本發明之熱熔黏接著劑組成物亦可包含塑化劑。藉由包含塑化劑，可得到熱熔加工性優異的黏接著劑組成物，再者一般可降低黏接著劑組成物全體的成本。作為上述塑化劑，例如可舉出鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、鄰苯二甲酸雙-2-乙基己酯、鄰苯二甲酸二正癸酯、鄰苯二甲酸二異癸酯等之鄰苯二甲酸酯類、己二酸雙-2-乙基己酯、己二酸二正辛酯等之己二酸酯類或癸二酸酯、壬二酸酯、檸檬酸酯等之來自主鏈的碳數為 2 以上 10 以下之有機酸的有機酸酯類及其寡聚物；氯化石蠟等的石蠟類；聚丙二醇等的二醇類；環氧化大豆油、環氧化亞麻仁油等之環氧系高分子塑化劑；磷酸三辛酯、磷酸三苯酯等之磷酸酯類；癸二酸雙-2-乙基己酯、癸二酸二正丁酯等之癸二酸酯類、壬二酸雙-2-乙基己酯等之壬二酸酯類等的脂肪酸酯類；亞磷酸三苯酯等之亞磷酸酯類；聚(甲基)丙烯酸正丁酯、聚(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等之丙烯酸寡聚物；聚丁烯；聚異丁烯；聚異戊二烯；加工油等，此等係可以單獨含有 1 種，或也可以含有 2 種以上。

【0064】其中，從使凝聚力、互溶性及黏度調節成為容易之點來看，較佳為加工油，從增黏樹脂選擇性低，可用於廣泛的黏接著劑摻合中之點來看，較佳為選自環烷系油及石蠟系油中的任一種加工油。此等係可以單獨含有1種，也可以含有2種以上。作為加工油，例如可舉出SUNPURE N90及NX90、SUNTHENE系列(JAPAN SUN OIL股份有限公司製)等之環烷系油；Diana Process Oil PW系列(出光興產股份有限公司製)、SUNPURE LW70及P系列(JAPAN SUN OIL股份有限公司製)等之石蠟系油；JSO AROMA790(JAPAN SUN OIL股份有限公司製)、Vivatec500(H&R公司製)等之芳香系油等。或者，較佳為來自主鏈的碳數為2以上10以下的有機酸之有機酸酯及其寡聚物，更佳為來自主鏈的碳數為4以上8以下的有機酸者，特佳為己二酸酯。

【0065】上述塑化劑之含量，從凝聚力、接著力及黏性之點來看，相對於丙烯酸系嵌段共聚物(I)100質量份，較佳為1～200質量份，更佳為1～150質量份，再佳為3～100質量份，特佳為5～50質量份。

【0066】作為上述其他聚合物，例如可舉聚甲基丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸酯共聚物等之丙烯酸系樹脂；聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚降萘烯等之烯烴系樹脂；乙烯系離子聚合物；聚苯乙烯、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、耐衝擊性聚苯乙烯、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等之苯乙烯系樹脂；苯乙烯-甲基丙

烯酸甲酯共聚物；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚乳酸等之聚酯樹脂；尼龍6、尼龍66、聚醯胺彈性體等之聚醯胺；聚碳酸酯；聚氯乙烯；聚偏二氯乙烯；聚乙烯醇；乙烯-乙醇共聚物；聚縮醛；聚偏二氟乙烯；聚胺甲酸酯；改質聚仲苯基醚；聚苯硫醚；矽膠改質樹脂；丙烯酸系橡膠；矽氧系橡膠；SEPS、SEBS、SIS等之苯乙烯系熱塑性彈性體；IR、EPR、EPDM等之烯烴系橡膠等。此等之中，從與上述熱熔黏接著劑組成物中所含有的丙烯酸系嵌段共聚物(I)之互溶性之觀點來看，較佳為丙烯酸系樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、AS樹脂、聚乳酸、聚偏二氟乙烯及苯乙烯系熱塑性彈性體，更佳為(甲基)丙烯酸酯共聚物。相對於丙烯酸系嵌段共聚物(I)100質量份，上述其他聚合物較佳為1～65質量份，更佳為1～50質量份，再佳為1～30質量份。

【0067】作為上述(甲基)丙烯酸酯共聚物，較佳為包含甲基丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(A)與丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(B)之二嵌段共聚物、及三嵌段共聚物(其中，丙烯酸系嵌段共聚物(I)除外)。

【0068】作為上述填料，例如可舉出：玻璃纖維、碳纖維等之無機纖維及有機纖維；碳酸鈣、滑石、碳黑、氧化鈦、二氧化矽、黏土、硫酸鋇、碳酸鎂等之無機填充劑等。若含有無機纖維、有機纖維，則可對於所得之熱熔黏接著劑組成物，賦予耐久性。若含有無機填充劑，則可對於所得之熱熔黏接著劑組成物，賦予耐熱性、

耐候性。

【0069】若使本發明之熱熔黏接著劑組成物中含有硬化劑，則可適宜使用作為硬化型黏接著劑。作為上述硬化劑，可舉出UV硬化劑等之光硬化劑、熱硬化劑等，例如可舉出安息香類、安息香醚類、二苯甲酮類、蒽醌類、苯甲基類、苯乙酮類、聯乙醯類等。具體而言，安息香、 α -羥甲基安息香、 α -第三丁基安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香正丙基醚、安息香異丙基醚、安息香異丁基醚、 α -羥甲基安息香甲基醚、 α -甲氧基安息香甲基醚、安息香苯基醚、二苯甲酮、9,10-蒽醌、2-乙基-9,10-蒽醌、苯甲基、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮)、聯乙醯等。硬化劑係可以單獨含有1種，也可以含有2種以上。

【0070】從提高上述硬化劑的效果之觀點來看，亦可在本發明之熱熔黏接著劑組成物中進一步含有例如：丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氰基丙烯酸、 α -鹵化丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、山梨酸、馬來酸、伊康酸、及丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、巴豆酸酯、馬來酸酯等之酯；丙烯醯胺；甲基丙烯醯胺；N-羥甲基丙烯醯胺、N-羥乙基丙烯醯胺、N,N-(二羥乙基)丙烯醯胺等之丙烯醯胺衍生物；N-羥甲基甲基丙烯醯胺、N-羥乙基甲基丙烯醯胺、N,N-(二羥乙基)甲基丙烯醯胺等之甲基丙烯醯胺衍生物；乙烯酯；乙烯醚；單-N-乙烯基衍生物；苯乙烯衍生物等之單體；含有前述單體作為構成成分的寡聚物等。從提高耐久性之觀點來看，較佳為丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、巴

豆酸酯、馬來酸酯等之酯；乙烯醚；苯乙烯衍生物；及含有前述單體作為構成成分的寡聚物。又，此等單體之外，還可進一步含有2官能以上的單體或寡聚物所構成之交聯劑。

【0071】若於本發明之熱熔黏接著劑組成物中含有防黏劑，則可期待處理性的提高。作為上述防黏劑，例如可舉出：硬脂酸、十六酸等之脂肪酸；硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、硬脂酸鎂、十六酸鉀、十六酸鈉等之脂肪酸金屬鹽；聚乙烯蠟、聚丙烯蠟、二十八酸系蠟等之蠟類；低分子量聚乙烯或低分子量聚丙烯等之低分子量聚烯烴；丙烯酸系樹脂粉末；二甲基聚矽氧烷等之聚有機矽氧烷；十八碳胺、磷酸烷酯、脂肪酸酯、乙烯雙硬脂醯胺等之醯胺系樹脂粉末、四氟乙烯樹脂等之氟樹脂粉末、二硫化鋁粉末、矽氧樹脂粉末、矽膠粉末、二氧化矽等。

【0072】本發明之熱熔黏接著劑組成物之製造方法係沒有特別限制，例如可藉由使用揉合加工機(kneader-ruder)、擠壓機、混合輥、班布瑞密閉式混煉機等之已知的混合或揉合裝置，將各成分通常在50～200℃之範圍內的溫度進行混合而製造。又，亦可藉由將各成分溶解於有機溶媒中及混合後，餾去該有機溶媒而製造。所得之黏接著劑組成物係可加熱熔融而使用。作為有機溶媒，例如可舉出甲苯、乙酸乙酯、乙苯、二氯甲烷、氯仿、四氫呋喃、甲基乙基酮、二甲亞砜、甲苯-乙醇混合溶媒等。其中，較佳為甲苯、乙苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮。

【0073】此外，將本發明之熱熔黏接著劑組成物加熱熔融而使用時，從加工性・處理性之觀點來看，較佳為熔融黏度低。

本發明之熱熔黏接著劑組成物，可適用於該熱熔黏接著劑組成物所構成的黏接著層或包含該黏接著層的積層體(例如，積層薄膜或積層薄片)等之形態的黏接著製品。

【0074】為了形成上述黏接著層，當將本發明之熱熔黏接著劑組成物加熱熔融而使用時，例如可使用熱熔塗布法、T字模法、充氣法、壓延成形法、積層法等，形成薄片狀或薄膜狀等之形狀。

【0075】上述積層體係可藉由積層本發明的熱熔黏接著劑組成物所構成的黏接著層與紙、賽璐玢、塑膠材料、布、木材及金屬等之各種基材而得。若為透明材料所構成之基材層，由於本發明之熱熔黏接著劑組成物係透明性或耐候性優異，要得到透明的積層體係適合的。作為透明材料所構成之基材層，可舉出聚對苯二甲酸乙二酯、三乙醯纖維素、聚乙烯醇、環烯烴系樹脂、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯或聚丙烯等之聚合物、此等聚合物之2種以上的混合物、及玻璃等所構成之基材層，惟並非受此等所限定之物。

【0076】作為上述積層體之構成，例如可舉出：本發明之熱熔黏接著劑組成物所構成之黏接著層與基材層的

2層構成；基材層2層與本發明之熱熔黏接著劑組成物所構成之黏接著層的3層構成(基材層/黏接著層/基材層)；基材層與本發明之熱熔黏接著劑組成物所構成的不同2層之黏接著層(x)及黏接著層(y)與基材層之4層構成(基材層/黏接著層(x)/黏接著層(y)/基材層)；基材層與本發明之熱熔黏接著劑組成物所構成之黏接著層(x)與由其他材料所成之黏接著層(z)與基材層之4層構成(基材層/黏接著層(x)/黏接著層(z)/基材層)；基材層3層與本發明之熱熔黏接著劑組成物所構成之黏接著層2層之5層構成(基材層/黏接著層/基材層/黏接著層/基材層)等，惟並非受此等所限定之物。

【0077】上述積層體之厚度比係沒有特別的限制，但從所得之黏接著製品的黏接著性、耐久性、處理性來看，較佳為基材層/黏接著層=1/1000~1000/1之範圍，更佳為1/200~200/1之範圍。

【0078】於製造上述積層體之際，可在分別形成黏接著層與基材層之後，藉由積層法等來貼合彼等，也可在基材層上直接形成黏接著層，亦可藉由將黏接著層與基材層共擠出而一次性地形成層結構，例如共擠出成為薄膜或共擠出成為薄片等，而製造積層體。

【0079】於本發明之積層體中，為了提高基材層與黏接著層之密合力，亦可對基材層之表面施予電暈放電處理或電漿放電處理等之表面處理。又，於上述黏接著層及基材層的至少一表面上，亦可使用具有接著性的樹脂等，形成固定層(anchor layer)。

【0080】作為用於該固定層之樹脂，例如可舉出乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、離子聚合物、嵌段共聚物(例如，SIS、SBS等之苯乙烯系三嵌段共聚物及二嵌段共聚物等)、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物等。上述固定層係可為一層，也可為兩層以上。

【0081】形成固定層時，其方法並沒有特別限制，例如可舉出：在基材層塗布含有上述樹脂之溶液，形成固定層之方法；將成為固定層之含有上述樹脂等的組成物予以加熱熔融，藉由T字模等在基材層表面上形成固定層之方法等。

【0082】又，形成固定層時，可將成為固定層的上述樹脂與本發明之熱熔黏接著劑組成物予以共擠出，在基材層表面上將固定層與黏接著層一體地積層，亦可在基材層表面上依順序將成為固定層的樹脂與熱熔黏接著劑組成物予以積層，再者當基材層為塑膠材料時，也可將成為基材層的塑膠材料、成為固定層的樹脂及熱熔黏接著劑組成物同時共擠出。

【0083】本發明之熱熔黏接著劑組成物所構成的黏接著劑係可使用於各種的用途。又，由該熱熔黏接著劑組成物所構成的黏接著層，係可以單質使用作為黏接著薄片，含有該黏接著層的積層體亦可適用於各種之用途。例如，可舉出：表面保護等之保護用、遮蔽用、捆束用、包裝用、事務用、標籤用、裝飾・顯示用、接合用、切割膠帶用、密封用、防蝕・防水用、醫療・衛生用、防玻璃飛散用、電絕緣用、電子機器保持固定用、半導

體製造用、光學顯示薄膜用、黏接著型光學薄膜用、電磁波屏蔽用、或電氣・電子零件之封裝材用之黏接著劑、黏接著帶、薄膜或薄片等。以下舉出具體例。

【0084】表面保護用之黏接著劑、黏接著帶或薄膜等，係可使用於金屬、塑膠、橡膠、木材等各種的材料，具體地可使用於塗料面、金屬的塑性加工或深拉加工時、汽車構件、建築材料及建築物、光學構件之表面保護用。作為該汽車構件，可舉出：塗裝外板、車輪、反光鏡、車窗、車燈、燈罩等。作為該光學構件，可舉出：液晶顯示器、有機EL顯示器、電漿顯示器、場致發光顯示器等之各種影像顯示裝置；偏光薄膜、偏光板、相位差板、導光板、擴散板、DVD等之光碟構成薄膜；針對電子・光學用途之精密精細塗覆面板等。

【0085】作為遮蔽用的黏接著劑、膠帶或薄膜等之用途，可舉出：印刷基板或可撓性印刷基板之製造時的遮蔽；電子機器的鍍敷或焊接處理時之遮蔽；汽車等車輛之製造、車輛・建築物之塗裝、印染、土木工程收尾時之遮蔽等。

【0086】作為捆束用途，可舉出：線組、電線、纜線、纖維、管、線圈、捲線、鋼材、導管、塑膠袋、食品、蔬菜、花卉等。

作為包裝用途，可舉出：重量物捆包、出口捆包、瓦楞紙箱之封緘、罐封等。

【0087】作為事務用途，可舉出：事務通用、封緘、書籍之修補、製圖、便條用等。

作為標籤用途，可舉出：價格、商品表示、貨籤、POP、貼紙、條帶、銘牌、裝飾、廣告用等。

【0088】作為上述標籤，可舉出：以紙、加工紙(施有鋁蒸鍍加工、鋁疊層加工、漆加工、樹脂加工等之紙)、合成紙等之紙類；賽璐玢、塑膠材料、布、木材及金屬製之薄膜等作為基材之標籤。作為基材之具體例，例如可舉出：上等紙、銅版紙、鑄造紙、熱敏紙、鋁箔紙；聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚氯乙烯薄膜、OPP薄膜、聚乳酸薄膜、合成紙、感熱合成紙、重疊層壓薄膜等。其中，本發明之熱熔黏接著劑組成物由於透明性、耐候性優異之點，而可適用於使用透明材料所構成的基材之標籤。又，本發明之熱熔黏接著劑組成物由於隨著時間經過的變色少，而可適用於以熱敏紙或感熱合成紙作為基材之感熱標籤。

【0089】作為上述標籤之被附著體，可舉出：塑膠瓶、發泡塑膠製盒等之塑膠製品；瓦楞紙箱等之紙製、瓦楞紙製品；玻璃瓶等之玻璃製品；金屬製品；陶瓷等其他無機材料製品等。

【0090】由含有本發明之熱熔黏接著劑組成物所成之黏接著層的積層體所構成之標籤，係在室溫(25℃)保管時接著力之隨著時間變化少，在使用後可於不殘糊下剝離。而且，即使在低溫(-40℃～+10℃)下也可貼合於被附著體，即使在低溫(-40℃～+10℃)下保管也不剝落。

【0091】作為裝飾、顯示用途，可舉出危險表示封帶、線帶、配線標記、蓄光帶、反射片等。

作為黏接著型光學薄膜用途，例如可舉出：偏光薄膜、偏光板、相位差薄膜、視野角擴大薄膜、亮度提升薄膜、防反射薄膜、防眩薄膜、彩色濾光片、導光板、擴散薄膜、稜鏡片、電磁波屏蔽薄膜、近紅外線吸收薄膜、機能性複合光學薄膜、ITO貼合用薄膜、耐衝擊性賦予薄膜、亮度提高薄膜、視覺辨認性提高薄膜等之在單面或兩面的至少一部分或全部上形成有黏接著層之光學薄膜等。該黏接著型光學薄膜包含在上述光學薄膜之表面保護用的保護膜上形成有本發明之熱熔黏接著劑組成物所構成的黏接著層之薄膜。黏接著型光學薄膜係可適用於液晶顯示裝置、PDP、有機EL顯示裝置、電子紙、遊戲機、行動終端等之各種影像顯示裝置。

【0092】作為電絕緣用途，可舉出：線圈的保護被覆或絕緣、馬達・變壓器等之層間絕緣等。

作為電子機器保持固定用途，可舉出：載體膠帶、封裝、布勞恩管之固定、剪接、肋補強等。

【0093】作為半導體製造用，可舉出：矽晶圓之保護用等。

作為接合用途，可舉出：對各種接著領域、汽車、電車、電氣機器、印刷版固定、建築、銘牌固定、一般家庭用、粗面、凹凸面、曲面之黏接著用等。

【0094】作為密封用途，可舉出：隔熱、防振、防水、防濕、防音或防塵用之密封等。

作為防蝕・防水用途，可舉出：瓦斯、自來水管之防蝕、大口徑管之防蝕、土木建築物之防蝕等。

【0095】作為醫療・衛生用途，可舉出：鎮痛消炎劑(膏藥、貼敷劑)、缺血性心臟疾病的治療劑、女性荷爾蒙補充劑、支氣管擴張劑、癌性疼痛緩和劑、戒煙輔助劑、感冒用貼附劑、止癢貼片、角質軟化劑等之經皮吸收藥用途；急救繃帶(含殺菌劑)、外科敷料・急救膠帶、絆創膏、止血紐帶、人排泄物處理固定具用膠帶(人造肛門固定膠帶)、縫合用膠帶、抗菌膠帶、固定綁紮、自黏性繃帶、口腔黏膜貼附膠帶、運動用膠帶、脫毛用膠帶等各種的膠帶用途；面膜，眼睛滋潤片、角質剝離包等之美容用途；紙尿布等之衛生材料用途；冷卻片、暖暖包、防塵、防水、害蟲捕獲用等。

作為電子・電氣零件之密封材用途，可舉出：液晶監視器、太陽能電池等。

[實施例]

【0096】以下，以實施例等為基礎，更具體地說明本發明，惟本發明不受以下的實施例所限定。

實施例及比較例之各種物性係藉由以下之方法進行測定或評價。

(1)丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)～(I-4)及(II-1)～(II-3)的重量平均分子量(M_w)及分子量分布(M_w/M_n)

藉由凝膠滲透層析儀(以下簡稱GPC)，求得標準聚苯乙烯換算之分子量。

・裝置：東曹股份有限公司製GPC裝置「HLC-8020」

・分離管柱：串聯連接東曹股份有限公司製「

TSKgel GMHXL」、「G4000HXL」及「G5000HXL」

- 洗滌劑 : 四氫呋喃
- 洗滌劑流量 : 1.0ml/分鐘
- 管柱溫度 : 40℃
- 檢測方法 : 差示折射率(RI)

【0097】(2)構成丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)~(I-4)中的聚合物嵌段(A)之單體之比

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定求得。

- 裝置 : 日本電子股份有限公司製核磁共振裝置(JNM-ECX400)
- 溶媒 : 重氫化氯仿

於聚合物嵌段(A)之聚合所用的混合單體之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中，3.75ppm及4.15ppm附近之信號分別歸屬於甲基丙烯酸甲酯之酯基($-\text{O}-\text{CH}_3$)及甲基丙烯酸正丁酯之酯基($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)，藉由彼等的積分值之比，由各單體的莫耳比求得含量，以單體單元的分子量為基礎，將其換算成質量比，當作構成各聚合物嵌段(A)的單體之質量比。

【0098】(3)構成丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)~(I-4)及(II-1)~(II-3)中的聚合物嵌段(B)之單體之比

藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定求得。

- 裝置 : 日本電子股份有限公司製核磁共振裝置「JNM-ECX400」
- 溶媒 : 重氫化氯仿

於聚合物嵌段(B)之聚合所用的混合單體之 $^1\text{H-NMR}$

光譜中，4.1 ppm及4.2 ppm附近之信號分別歸屬於丙烯酸正丁酯之酯基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)及丙烯酸2-乙基己酯之酯基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)，藉由彼等的積分值之比，由各單體的莫耳比求得含量，以單體單元的分子量為基礎，將其換算成質量比，當作構成各聚合物嵌段(B)的單體之質量比。

【0099】(4)丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)～(I-4)及(II-1)～(II-3)中的各聚合物嵌段之含量

藉由 ^1H -NMR測定求得。

・裝置：日本電子股份有限公司製核磁共振裝置「JNM-ECX400」

・溶媒：重氫化氮仿

於 ^1H -NMR光譜中，3.6 ppm及3.8～4.2 ppm附近之信號分別歸屬於甲基丙烯酸甲酯單元之酯基 ($-\text{O}-\text{CH}_3$)及丙烯酸酯單元之酯基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 或 $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)或甲基丙烯酸正丁酯單元之酯基 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)。以經由上述方法所求得構成各聚合物嵌段(A)及(B)的單體之質量比為基礎，藉由其積分值之比，求得共聚合成分之含量。

【0100】(5)複數黏度及熱熔加工性(損失剪切彈性模數)

將後述的嵌段共聚物分別溶解於甲苯中，製作30質量%濃度的甲苯溶液，藉由溶液澆鑄法得到1 mm厚的薄片。將此在以下之條件下，測定扭轉振動的動態黏彈性，求出在160℃的複數黏度及損失剪切彈性模數在室溫

(25℃)以上的區域中達到極大值之溫度。在160℃的複數黏度及損失剪切彈性模數之極大點的溫度係熱熔加工性之指標。於損失剪切彈性模數之極大點的溫度為130℃以下之情況中，由於可在比較低的溫度下熱熔融加工而較佳，更佳為120℃以下。

・裝置：Rheometric Scientific 公司製「Advanced Rheometric Expansion System」

- ・平行板：直徑 8mm
- ・振動模式：扭轉振動
- ・振動數：6.28rad/秒
- ・測定溫度範圍：-50℃～250℃
- ・升溫速度：2℃/分鐘
- ・應變：0.05%(-50℃～-37℃)、1.0%(-37℃～-15℃)、5.0%(-15℃～250℃)

【0101】(6)接著力

除了剝離速度及樣品保管方法，依據 JIS Z0237 測定。即，使經由後述之方法所製作的厚度 25μm 之黏接著帶成為寬度 25mm、長度 100mm，貼附於玻璃板、不銹鋼 (SUS304) 板 (輝面退火處理 (以下稱為 BA 處理) 品) 及聚乙烯板上，將樣品在室溫下保管 24 小時後，於 23℃ 下以 300mm/分鐘之速度在 180° 的方向中剝離而測定。發生滯著滑動 (stick slip) 時，將最大值當作接著力。

【0102】(7)保持力 (SAFT)

依據 ASTM D4498 進行測定。即，將經由後述之方法所製作的厚度 25μm 之黏接著帶以寬度 25mm×長度 25mm

2019 年 11 月 29 日修正頁

貼附於不銹鋼(SUS304)板(BA處理品)上，吊掛500g的荷重，自40℃起以0.5℃/分鐘之速度升溫到205℃為止，求得落下時的溫度。

【0103】(8)保持力(潛變)

依據JIS Z0237進行測定。即，將經由後述之方法所製作的厚度25μm之黏接著帶以寬度25mm×長度25mm貼附於不銹鋼(SUS304)板(BA處理品)上，於60℃的溫度下吊掛1kg的荷重，求得落下時間或1000分鐘後的偏移距離。

【0104】(9)球黏性(ball tack)

依據JIS Z0237進行測定。即，於以傾斜角度成為30°所設置的經由後述之方法所製作的厚度25μm之黏接著帶上，滾動根據球黏性法的球，求得在黏接著帶上停止的最大之球號。

【0105】(10)90°剝離潛變

將經由後述之方法所製作的厚度25μm之黏接著帶(25mm×150mm)，於溫度23℃，以貼附面積成為25mm×100mm之方式，貼附於聚乙烯板上，剩餘部分係以黏接著面成為內側而折疊。將樣品在室溫下保管24小時後，將該聚乙烯板以貼有黏接著帶之側朝下之方式水平地固定後，在溫度23℃於前述折疊部分上吊掛荷重30g的砝碼，求得落下時間。

【0106】《合成例1～7》

實施例及比較例所使用的丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)～(I-4)及(II-1)～(II-3)係藉由以下之方法合成。

【0107】《合成例1》[丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)之合

成]

(1)於2L的三口燒瓶上安裝三通旋塞，以氮氣置換內部後，一邊在室溫下攪拌，一邊添加976g的甲苯與65.4g的1,2-二甲氧基乙烷，接著添加42.2g含有21.2mmol的異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液，更添加6.30g含有8.18mmol的第二丁基鋰之第二丁基鋰的環己烷溶液。

(2)接著，於其中添加44.3g的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯之混合物(質量比90/10)。反應液係最初著色成黃色，但在室溫下攪拌60分鐘後變無色。

(3)繼續，將聚合液的內部溫度冷卻到-30℃，費2小時滴下305g的丙烯酸正丁酯/丙烯酸2-乙基己酯之混合物(質量比50/50)，於滴下結束後，在-30℃攪拌5分鐘。

(4)再者，於其中添加49.4g的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯之混合物(質量比90/10)，在室溫下攪拌一夜。

(5)添加17.0g的甲醇而停止聚合反應後，將所得之反應液注入15kg的甲醇中，而使白色沈澱物析出。然後，回收白色沈澱物，藉由乾燥而得到370g的丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)。

【0108】《合成例2》[丙烯酸系嵌段共聚物(I-2)之合成]

(1)於2L的三口燒瓶上安裝三通旋塞，以氮氣置換內部後，一邊在室溫下攪拌，一邊添加953g的甲苯與70.7g的1,2-二甲氧基乙烷，接著添加43.1g含有21.7mmol的異

丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液，更添加5.19g含有8.84mmol的第二丁基鋰之第二丁基鋰的環己烷溶液。

(2)接著，於其中添加47.8g的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯之混合物(質量比80/20)。反應液係最初著色成黃色，但在室溫下攪拌60分鐘後變無色。

(3)繼續，將聚合液的內部溫度冷卻到-30℃，費2小時滴下329g的丙烯酸正丁酯/丙烯酸2-乙基己酯之混合物(質量比50/50)，於滴下結束後，在-30℃攪拌5分鐘。

(4)再者，於其中添加53.3g的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯之混合物(質量比80/20)，在室溫下攪拌一夜。

(5)添加17.8g的甲醇而停止聚合反應後，將所得之反應液注入15kg的甲醇中，而使白色沈澱物析出。然後，回收白色沈澱物，藉由乾燥而得到410g的丙烯酸系嵌段共聚物(I-2)。

【0109】《合成例3》[丙烯酸系嵌段共聚物(I-3)之合成]

(1)於2L的三口燒瓶上安裝三通旋塞，以氮氣置換內部後，一邊在室溫下攪拌，一邊添加840g的甲苯與62.3g的1,2-二甲氧基乙烷，接著添加38.0g含有19.1mmol的異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液，更添加4.56g含有7.79mmol的第二丁基鋰之第二丁基鋰的環己烷溶液。

(2)接著，於其中添加42.1g甲基丙烯酸甲酯/甲基丙

烯酸正丁酯之混合物(質量比 60/40)。反應液係最初著色成黃色，但在室溫下攪拌 60 分鐘後變無色。

(3)繼續，將聚合液的內部溫度冷卻到 -30°C ，費 2 小時滴下 290g 的丙烯酸正丁酯/丙烯酸 2-乙基己酯之混合物(質量比 50/50)，於滴下結束後，在 -30°C 攪拌 5 分鐘。

(4)再者，於其中添加 47.0g 的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯之混合物(質量比 60/40)，在室溫下攪拌一夜。

(5)添加 15.7g 的甲醇而停止聚合反應後，將所得之反應液注入 15kg 的甲醇中，而使白色沈澱物析出。然後，回收白色沈澱物，藉由乾燥而得到 360g 的丙烯酸系嵌段共聚物(I-3)。

【0110】《合成例 4》[丙烯酸系嵌段共聚物(I-4)之合成]

(1)於 2L 的三口燒瓶上安裝三通旋塞，以氮氣置換內部後，一邊在室溫下攪拌，一邊添加 1084g 的甲苯與 35.2g 的 1,2-二甲氧基乙烷，接著添加 36.7g 含有 18.5mmol 的異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液，更添加 2.58g 含有 4.40mmol 的第二丁基鋰之第二丁基鋰的環己烷溶液。

(2)接著，於其中添加 31.2g 的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯之混合物(質量比 80/20)。反應液係最初著色成黃色，但在室溫下攪拌 60 分鐘後變無色。

(3)繼續，將聚合液的內部溫度冷卻到 -30°C ，費 2 小時滴下 215g 的丙烯酸正丁酯/丙烯酸 2-乙基己酯之混合

物(質量比 50/50)，於滴下結束後，在 -30°C 攪拌 5 分鐘。

(4)再者，於其中添加 34.9g 的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯之混合物(質量比 80/20)，在室溫下攪拌一夜。

(5)添加 12.7g 的甲醇而停止聚合反應後，將所得之反應液注入 15kg 的甲醇中，而使白色沈澱物析出。然後，回收白色沈澱物，藉由乾燥而得到 240g 的丙烯酸系嵌段共聚物(I-4)。

【0111】《合成例 5》[丙烯酸系嵌段共聚物(II-1)之合成]

(1)於 2L 的三口燒瓶上安裝三通旋塞，以氮氣置換內部後，一邊在室溫下攪拌，一邊添加 953g 的甲苯與 70.7g 的 1,2-二甲氧基乙烷，接著添加 43.1g 含有 21.7mmol 的異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液，更添加 5.19g 含有 8.84mmol 的第二丁基鋰之第二丁基鋰的環己烷溶液。

(2)接著，於其中添加 47.8g 的甲基丙烯酸甲酯。反應液係最初著色成黃色，但在室溫下攪拌 60 分鐘後變無色。

(3)繼續，將聚合液的內部溫度冷卻到 -30°C ，費 2 小時滴下 329g 的丙烯酸正丁酯/丙烯酸 2-乙基己酯之混合物(質量比 50/50)，於滴下結束後，在 -30°C 攪拌 5 分鐘。

(4)再者，於其中添加 53.3g 的甲基丙烯酸甲酯，在室溫下攪拌一夜。

(5)添加 17.8g 的甲醇而停止聚合反應後，將所得之反應液注入 15kg 的甲醇中，而使白色沈澱物析出。然後，

回收白色沈澱物，藉由乾燥而得到400g的丙烯酸系嵌段共聚物(II-1)。

【0112】《合成例6》[丙烯酸系嵌段共聚物(II-2)之合成]

(1)於2L的三口燒瓶上安裝三通旋塞，以氮氣置換內部後，一邊在室溫下攪拌，一邊添加868g的甲苯與43.4g的1,2-二甲氧基乙烷，接著添加60.0g含有40.2mmol的異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液，更添加2.89g含有5.00mmol的第二丁基鋰之第二丁基鋰的環己烷溶液。

(2)接著，於其中添加35.9g的甲基丙烯酸甲酯。反應液係最初著色成黃色，但在室溫下攪拌60分鐘後變無色。

(3)繼續，將聚合液的內部溫度冷卻到-30℃，費2小時滴下240g的丙烯酸正丁酯，於滴下結束後，在-30℃攪拌5分鐘。

(4)再者，於其中添加35.9g的甲基丙烯酸甲酯，在室溫下攪拌一夜。

(5)添加3.50g的甲醇而停止聚合反應後，將所得之反應液注入15kg的甲醇中，而使白色沈澱物析出。然後，回收白色沈澱物，藉由乾燥而得到310g的丙烯酸系嵌段共聚物(II-2)。

【0113】《合成例7》[丙烯酸系嵌段共聚物(II-3)之合成]

(1)於2L的三口燒瓶上安裝三通旋塞，以氮氣置換內部後，一邊在室溫下攪拌，一邊添加1084g的甲苯與35.2g

2019 年 11 月 29 日修正頁

的 1,2-二甲氧基乙烷，接著添加 36.7g 含有 18.5mmol 的異丁基雙(2,6-二第三丁基-4-甲基苯氧基)鋁之甲苯溶液，更添加 2.58g 含有 4.40mmol 的第二丁基鋰之第二丁基鋰的環己烷溶液。

(2)接著，於其中添加 31.2g 的甲基丙烯酸甲酯。反應液係最初著色成黃色，但在室溫下攪拌 60 分鐘後變無色。

(3)繼續，將聚合液的內部溫度冷卻到 -30°C ，費 2 小時滴下 215g 的丙烯酸正丁酯/丙烯酸 2-乙基己酯之混合物(質量比 50/50)，於滴下結束後，在 -30°C 攪拌 5 分鐘。

(4)再者，於其中添加 34.9g 的甲基丙烯酸甲酯，在室溫下攪拌一夜。

(5)添加 12.7g 的甲醇而停止聚合反應後，將所得之反應液注入 15kg 的甲醇中，而使白色沈澱物析出。然後，回收白色沈澱物，藉由乾燥而得到 250g 的丙烯酸系嵌段共聚物(II-3)。

【0114】表 1 中顯示前述合成例 1～7 所得之丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)～(I-4)及(II-1)～(II-3)的結構、重量平均分子量(M_w)、分子量分布(M_w/M_n)、各聚合物嵌段之含量及構成。

【0115】[表 1]

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7
嵌段共聚物	I-1	I-2	I-3	I-4	II-1	II-2	II-3
嵌段結構	(A)-(B)-(A)	(A)-(B)-(A)	(A)-(B)-(A)	(A)-(B)-(A)	(A)-(B)-(A)	(A)-(B)-(A)	(A)-(B)-(A)
嵌段共聚物的 Mw	57,000	57,000	56,000	79,000	55,000	71,000	77,000
嵌段共聚物的 Mw/Mn	1.09	1.07	1.07	1.07	1.10	1.18	1.13
聚合物嵌段(A)之含量 (質量%)	23.1	23.6	24.4	24.7	23.4	23.5	22.6
聚合物嵌段(B)之含量 (質量%)	76.9	76.4	75.6	75.3	76.6	76.5	77.4
聚合物嵌段(A)之構成 (質量比)	MMA/nBMA =90/10	MMA/nBMA =80/20	MMA/nBMA =60/40	MMA/nBMA =80/20	MMA	MMA	MMA
聚合物嵌段(B)之構成 (質量比)	nBA/2EHA= 50/50	nBA/2EHA= 50/50	nBA/2EHA= 50/50	nBA/2EHA= 50/50	nBA/2EHA= 50/50	nBA	nBA/2EHA= 50/50

MMA：甲基丙烯酸甲酯，nBMA：甲基丙烯酸正丁酯，nBA：丙烯酸正丁酯，2EHA：丙烯酸 2-乙基己酯

【0116】 《實施例 1～4、比較例 1～3》

將上述之合成例 1～7所製造的丙烯酸系嵌段共聚物 (I-1)～(I-4)及 (II-1)～(II-3)加熱到 100～140℃，藉由塗布機，在聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜(東洋紡股份有限公司製，Ester Film E5000，厚度 50μm)上，以黏接著層之厚度成為 25μm之方式進行塗布，而製作黏接著帶。於所製作的黏接著帶之評價中，有需要貼附於被附著體上時，使 2kg的輥以 10mm/秒之速度來回 2次而貼附，進行評價。

對於所得之黏接著帶，以上述之方法評價各種物性，結果如下述之表 2中所示。

【0117】 [表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
嵌段共聚物	(I-1)	(I-2)	(I-3)	(I-4)	(II-1)	(II-2)	(II-3)
損失剪切彈性模數之極大點的溫度(℃)	120	105	75	130	130	135	149
複數黏度(Pa・s) (@160℃)	1700	240	<100	5500	5000	3900	6700
玻璃接著力(N/25mm)	11.5	11.3	14.9	14.1	11.7	18.9	13.9
SUS 接著力(N/25mm)	14.3	15.3	18.8	13.0	14.7	12.5	15.6
PE 接著力(N/25mm)	0.7	0.7	1.4	0.8	0.8	0.7ss	2.6
SAFT (落下溫度：℃)	133	117	78	143	141	152	161
潛變(1000 分鐘後的偏移距離：mm/ 落下時間：分鐘)	無偏移	0.1mm	29 分鐘	無偏移	無偏移	無偏移	無偏移
球黏性	3	3	4	5	3	3	4
90°剝離潛變 (落下時間)	7 分鐘 38 秒	7 分鐘 23 秒	24 分鐘 28 秒	7 分鐘 27 秒	8 分鐘 33 秒	4 分鐘 30 秒	13 分鐘 2 秒
熱熔接著力@130℃ N/10mm	31.3	33.1	>50	32.3	32.5	40.6	25.6

ss：滯著滑動

【0118】 由表 1及表 2之結果可知，由滿足本發明之條

2019 年 11 月 29 日修正頁

件的丙烯酸系嵌段共聚物(I-1)~(I-4)所構成的實施例1~4，係在比較低的溫度下之熱熔加工性與接著力、黏性及對於90°剝離的保持力之平衡優異。又，若比較由相同分子規格而僅嵌段(A)之構成不同的丙烯酸系嵌段共聚物(I-4)與(II-3)所構成的實施例4與比較例3，則可知滿足本發明之條件的實施例4係低溫下的熱熔加工性優異，球黏性亦優異。

[產業上之可利用性]

【0119】本發明之黏接著劑組成物係具有優異的耐候性、耐久性、熱熔加工性及黏接著性，接著力、凝聚力、黏性、保持力優異，黏度調節亦容易。藉由本發明，可提供能在比較低的溫度下熱熔融而熱熔加工之黏接著劑及黏接著製品。又，本發明之黏接著劑組成物係可以丸粒等處理性優異的形態供給，於工業上係有用的。

【符號說明】

無。

2020 年 10 月 21 日修正本

申請專利範圍

1. 一種熱熔黏接著劑組成物，其係包含丙烯酸系嵌段共聚物(I)的熱熔黏接著劑組成物，該丙烯酸系嵌段共聚物(I)具有：甲基丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(A)、與丙烯酸酯單元所構成的至少1個聚合物嵌段(B)，其中構成該聚合物嵌段(A)的甲基丙烯酸酯單元至少包含：甲基丙烯酸甲酯(a1)單元、及通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}^1$ (1)(式中， R^1 表示碳數2~16的有機基)所示的甲基丙烯酸酯(a2)單元，該甲基丙烯酸酯(a2)係甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、或甲基丙烯酸第三丁酯。
2. 如請求項1之熱熔黏接著劑組成物，其中該聚合物嵌段(A)的玻璃轉移溫度為 0°C 以上 95°C 以下，且該聚合物嵌段(B)的玻璃轉移溫度為 -80°C 以上小於 0°C 。
3. 如請求項1或2之熱熔黏接著劑組成物，其中該丙烯酸系嵌段共聚物(I)的重量平均分子量(Mw)為30,000~300,000。
4. 如請求項1或2之熱熔黏接著劑組成物，其中該丙烯酸系嵌段共聚物(I)的分子量分布(Mw/Mn)為1.0~1.5。
5. 如請求項1或2之熱熔黏接著劑組成物，其中於該聚合物嵌段(A)中，甲基丙烯酸甲酯(a1)單元及該甲基丙烯酸酯(a2)單元之質量比((a1)/(a2))為5/95~95/5。
6. 如請求項1或2之熱熔黏接著劑組成物，其中構成該

2020 年 10 月 21 日修正本

聚合物嵌段(B)的丙烯酸酯單元包含通式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2$ (2)(式中， R^2 表示碳數 1~12 的有機基)所示的丙烯酸酯(b)單元。

- 7.如請求項 6 之熱熔黏接著劑組成物，其中構成該聚合物嵌段(B)的丙烯酸酯單元包含：該式(2)中 R^2 為碳數 4~6 的有機基之丙烯酸酯(b1)單元、與該式(2)中 R^2 為碳數 7~12 的有機基之丙烯酸酯(b2)單元。
- 8.如請求項 7 之熱熔黏接著劑組成物，其中於該聚合物嵌段(B)中，該丙烯酸酯(b1)單元及該丙烯酸酯(b2)單元之質量比((b1)/(b2))為 1/99~95/5。
- 9.如請求項 1 或 2 之熱熔黏接著劑組成物，其中該甲基丙烯酸酯(a2)係甲基丙烯酸正丁酯。
- 10.如請求項 1 或 2 之熱熔黏接著劑組成物，其中該丙烯酸系嵌段共聚物(I)在 160℃ 的複數黏度為 6,000Pa·s 以下。
- 11.如請求項 1 或 2 之熱熔黏接著劑組成物，其中該丙烯酸系嵌段共聚物(I)的損失剪切彈性模數在 25℃ 以上的區域中之極大點的溫度為 135℃ 以下。
- 12.一種黏接著製品，其包含如請求項 1 至 11 中任一項之熱熔黏接著劑組成物所構成之黏接著層。