

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09J153/02  
C08F297/04



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01803984.7

[43] 公开日 2003年2月5日

[11] 公开号 CN 1395603A

[22] 申请日 2001.11.20 [21] 申请号 01803984.7

[30] 优先权

[32] 2000.11.20 [33] JP [31] 352696/2000

[32] 2001.6.22 [33] JP [31] 189762/2001

[86] 国际申请 PCT/JP01/10122 2001.11.20

[87] 国际公布 WO02/40611 日 2002.5.23

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.22

[71] 申请人 仓敷人造丝株式会社

地址 日本冈山县

[72] 发明人 森下义弘 中田博通 浜田健一  
石浦一成

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书2页 说明书29页

[54] 发明名称 粘合-胶粘剂及适用于该粘合-胶粘剂的嵌段共聚物

[57] 摘要

本发明涉及一种含有主要由  $\alpha$ -甲基苯乙烯单元构成的聚合物嵌段(A)及主要由共轭二烯单元构成的,碳原子-碳原子双键至少一部分可以被加氢的聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物及其含有该嵌段共聚物的粘合-胶粘剂,本发明提供了一种具有优异的高温保持力(内聚力)的粘合-胶粘剂。

ISSN 1008-4274

1. 一种粘合-胶粘剂，其含有主要由 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元构成的聚合物嵌段(A)，及主要由共轭二烯单元构成的，碳-碳不饱和双键中至少一部分可以被加氢的聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物。

2. 根据权利要求1记载的粘合-胶粘剂，其中聚合物嵌段(B)中的共轭二烯单元主要为1,3-丁二烯单元。

3. 根据权利要求1记载的粘合-胶粘剂，其特征在于，嵌段共聚物含有：

(1) 数均分子量为1,000~300,000的聚合物嵌段(A)及

(2) 含有数均分子量为500~10,000，其1,4-结合量不足30%的聚合物嵌段(b1)及数均分子量为10,000~400,000，其1,4-结合量为30%以上的聚合物嵌段(b2)的聚合物嵌段(B)，

并且至少含有一个(A—b1—b2)构造。

4. 根据权利要求1或3记载的粘合-胶粘剂，其特征在于，嵌段共聚物至少含有一个通过：

(1) 用非极性溶剂中有机锂化合物为引发剂，在浓度为0.1~10重量%的极性化合物存在下，在-30℃~30℃的温度下，使浓度为5~50重量%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合而形成聚合物嵌段(A)，

(2) 随后，对于活性聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯锂，使1~100摩尔等量的共轭二烯聚合而形成聚合物嵌段(b1)，

(3) 其后，在超过30℃的温度下，使残余的共轭二烯聚合而形成聚合物嵌段(b2)

而构成的(A—b1—b2)构造。

5. 根据权利要求1、3及4中任何一项记载的粘合-胶粘剂，其

中，聚合物嵌段（B）中的共轭二烯单元主要为 1,3-丁二烯单元及/或异戊二烯单元。

6. 根据权利要求 5 记载的粘合-胶粘剂，其中，聚合物嵌段（B）中的共轭二烯单元主要为 1,3-丁二烯单元。

7. 根据权利要求 1~6 中任何一项记载的粘合-胶粘剂，其中，聚合物嵌段（B）的碳-碳不饱和双键的至少一部分被加氢。

8. 一种嵌段共聚物，其特征在于：其为含有主要由  $\alpha$ -甲基苯乙烯单元构成的聚合物嵌段（A）及主要由共轭二烯单元构成的，碳-碳不饱和双键的至少一部分可以被加氢的聚合物嵌段（B）的嵌段共聚物，该嵌段共聚物含有：

(1) 数均分子量为 1,000~300,000 的聚合物嵌段（A）及

(2) 含有数均分子量为 500~10,000，其 1,4-结合量不足 30%的聚合物嵌段（b1）及数均分子量为 10,000~400,000，其 1,4-结合量为 30%以上的聚合物嵌段（b2）的聚合物嵌段（B），

并且至少含有一个（A—b1—b2）构造。

9. 根据权利要求 8 记载的嵌段共聚物，其中，构成嵌段 b1 及嵌段 b2 的共轭二烯单元为 1,3-丁二烯单元及/或异戊二烯单元。

10. 根据权利要求 9 记载的嵌段共聚物，其中，构成嵌段 b1 及嵌段 b2 的共轭二烯单元为 1,3-丁二烯单元。

11. 根据权利要求 8~10 中任何一项记载的嵌段共聚物，其中，来源于聚合物嵌段（B）的共轭二烯单元的碳-碳不饱和双键的至少一部分被加氢。

## 粘合-胶粘剂及适用于该粘合-胶粘剂的嵌段共聚物

### 技术领域

本发明涉及一种粘合-胶粘剂及适用于该粘合-胶粘剂的嵌段共聚物，具体说，涉及一种适用于热熔型粘合-胶粘剂用途的粘合-胶粘剂及适用于该粘合-胶粘剂的嵌段共聚物。

### 技术背景

乙烯-醋酸乙烯共聚物、苯乙烯和共轭二烯的嵌段共聚物及其氢化物、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物、聚酯树脂等各种聚合物常被用作热熔型粘合-胶粘剂的基础聚合物。尤其是苯乙烯和共轭二烯构成的嵌段共聚物，由于其开启时间长，胶粘性与保持力的均衡性较良好，因此适宜用作使后丢弃的卫生材料的胶粘剂、表面保护薄膜的胶粘剂。例如，在特公昭 45-41518 号公报（对应美国特许明细书第 3,427,269 号）中，公开了由聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯、或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯等直链嵌段共聚物构成的胶粘剂组合物。此外，特公昭 56-49958 号公报中公开了使用（聚苯乙烯-聚丁二烯） $nX$  的有支链嵌段共聚物的热熔型粘合剂组合物。

但是，这些由苯乙烯和共轭二烯构成的嵌段共聚物组成的粘合-胶粘剂，由于作为基础聚合物的该嵌段共聚物，其聚苯乙烯嵌段的玻璃化转变温度（ $T_g$ ）约为  $100^\circ\text{C}$ ，因此在高温条件下，粘合-胶粘剂的内聚力（保持力）成为问题，人们一直希望其内聚力（保持力）得到改善。

## 发明内容

本发明的课题在于解决上述以往技术存在的问题，提供一种具有优异保持力的粘合-胶粘剂及适用于该粘合-胶粘剂的嵌段共聚物。

本发明的发明者们，为了解决上述课题，进行了反复深入的研究，其结果发现，含有由 $\alpha$ -甲基苯乙烯和共轭二烯构成的嵌段共聚物的粘合-胶粘剂，能够解决上述课题，从而完成了本发明。

即，本发明涉及一种粘合-胶粘剂，该粘合-胶粘剂含有主要由 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元构成的聚合物嵌段(A)及主要由共轭二烯单元构成的、碳-碳不饱和双键至少一部分可以被氢化的聚合物嵌段(B)的嵌段共聚物。

此外，本发明涉及的上述粘合-胶粘剂之中聚合物嵌段(B)中的共轭二烯单元主要为1,3-丁二烯单元。

进而，本发明涉及的上述粘合-胶粘剂的特征在于，嵌段共聚物含有：

(1) 数均分子量为1,000~300,000的聚合物嵌段(A)及

(2) 含有数均分子量为500~10,000，其1,4-结合量不足30%的聚合物嵌段(b1)及数均分子量为10,000~400,000，其1,4-结合量为30%以上的聚合物嵌段(b2)的聚合物嵌段(B)，

并且至少含有一个(A—b1—b2)构造。

再者，本发明涉及的上述粘合-胶粘剂的特征在于，嵌段共聚物含有至少一个通过：

(1) 用非极性溶剂中有机锂化合物作为引发剂，在浓度为0.1~10重量%的极性化合物存在下，在-30℃~30℃的温度下，将浓度为5~50重量%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合而形成聚合物嵌段(A)，

(2) 随后，对于活性聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯基锂，将1~100摩尔等量的

共轭二烯聚合而形成聚合物嵌段 (b1),

(3) 其后, 在高于 30°C 的温度下, 将残余共轭二烯聚合而形成聚合物嵌段 (b2),

而制备得到的 (A—b1—b2) 构造。

此外, 本发明涉及的上述粘合-胶粘剂之中聚合物嵌段 (B) 中的共轭二烯单元主要为 1,3-丁二烯及/或异戊二烯单元。

此外, 本发明涉及的上述粘合-胶粘剂之中聚合物嵌段 (B) 中的共轭二烯单元主要为 1,3-丁二烯单元。

此外, 本发明涉及的上述粘合-胶粘剂之中聚合物嵌段 (B) 的碳-碳不饱和双键的至少一部分被氢化。

此外, 本发明涉及的上述嵌段共聚物的特征在于, 其为含有主要由  $\alpha$ -甲基苯乙烯单元构成的聚合物嵌段 (A) 及主要由共轭二烯单元构成的、碳-碳不饱和双键中的至少一部分可以被氢化的聚合物嵌段 (B) 的嵌段共聚物, 该嵌段共聚物含有:

(1) 数均分子量为 1,000~300,000 的聚合物嵌段 (A) 及

(2) 含有数均分子量为 500~10,000, 其 1,4-结合量不足 30% 的聚合物嵌段 (b1) 及数均分子量为 10,000~400,000, 其 1,4-结合量为 30% 以上的聚合物嵌段 (b2) 的聚合物嵌段 (B),

并且至少含有一个 (A—b1—b2) 构造。

此外, 本发明涉及的上述嵌段共聚物之中构成嵌段 b1 及嵌段 b2 的共轭二烯单元为 1,3-丁二烯单元及/或异戊二烯单元。

此外, 本发明涉及的上述嵌段共聚物之中构成嵌段 b1 及嵌段 b2 的共轭二烯单元全部为 1,3-丁二烯单元。

此外, 本发明涉及的上述嵌段共聚物之中来源于聚合物嵌段 (B) 的共轭二烯单元的碳-碳不饱和双键的至少一部分被氢化。

## 本发明的实施方案

构成本发明所涉及的粘合-胶粘剂的嵌段共聚物的聚合物嵌段(A)以 $\alpha$ -甲基苯乙烯单元为主体。为了改善所制备的粘合-胶粘剂的保持力,该聚合物嵌段(A)中的 $\alpha$ -甲基苯乙烯优选为50重量%以上,更优选为70重量%以上,最优选为90重量%以上。

此外,在不损害本发明主旨的范围内,本发明所涉及的嵌段共聚物的聚合物嵌段(A)可以共聚其它单体。该单体如果为能进行阴离子聚合的单体,一般对其没有限定,但优选例如苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、二苯乙烯等乙烯基芳香族化合物;1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等共轭二烯。特别优选为苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-丁二烯、异戊二烯。

将其它单体共聚到聚合物嵌段(A)上时的形态无特别限制,可以为无规状,也可以为锥状。

构成本发明的粘合-胶粘剂的嵌段共聚物,构成其聚合物嵌段(B)的共轭二烯为1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等共轭二烯。这些共轭二烯可以单独使用,也可以两种以上并用。在该共轭二烯中,优选1,3-丁二烯、异戊二烯,特别优选1,3-丁二烯。

此外,在不损害本发明主旨的范围内,该聚合物嵌段(B)可以将共轭二烯化合物以外的不包括 $\alpha$ -甲基苯乙烯的其它阴离子聚合性单体进行共聚。共聚的形态无特别限制,可以为无规状或锥状。在聚合物嵌段(B)聚合时,在这之前聚合物嵌段(A)聚合时残存的 $\alpha$ -甲基苯乙烯如果与共轭二烯化合物共聚,则内聚力降低,无法达到本发明的效果,因此优选共轭二烯化合物与 $\alpha$ -甲基苯乙烯实质上不发生共聚。

此外,用于本发明的嵌段共聚物的构造不仅限定为直链状、分枝状

等，其中优选的构造包括 A—B—A 型三嵌段共聚物、A—B—A 型三嵌段共聚物及 A—B 型二嵌段共聚物的混合物、A—B—A—B 型四嵌段共聚物、(A—B)<sub>n</sub>X 型星形共聚物（X 表示偶合剂残基）等。这些嵌段共聚物可以单独使用 1 种，也可以使用 2 种以上的混合物。

进而，在不损害本发明主旨的范围内，也可以将其它聚合物嵌段（C）进行共聚，嵌段共聚物的构造包括 A—B—C 型三嵌段共聚物、A—B—C—A 型四嵌段共聚物、A—B—A—C 型四嵌段共聚物等。

进而，从提高本发明所涉及的粘合-胶粘剂的粘合性能、耐热老化性、耐候性等观点出发，优选地，对嵌段聚合物进行加氢。加氢的比例没有特别地限定，可以至少将来源于嵌段共聚物中共轭二烯的全部碳-碳不饱和双键的 30%以上进行加氢，优选 50%以上，更优选为 80%以上。

进而，在不损害本发明主旨的前提下，嵌段共聚物在分子链中或分子末端可以含有羧基、羟基、酸酐基、氨基、环氧基等官能团。

作为本发明所使用的嵌段共聚物的制备方法，为可以用阴离子聚合进行合成的方法，以下所示的为具体的合成例。

(1) 在四氢呋喃溶剂中，用双阴离子系引发剂进行共轭二烯聚合后，在-78℃的温度条件下，将 α-甲基苯乙烯逐次聚合而得到 A—B—A 型嵌段共聚物的方法（Macromolecules, (1969), 2 (5), 453-458）、

(2) 用阴离子系引发剂将 α-甲基苯乙烯进行聚合后，逐次对共轭二烯进行聚合，然后用四氯硅烷等偶合剂进行偶合反应而制得 (A—B)<sub>n</sub>X 型嵌段共聚物的方法（Kautsch, Gummi, Kunstst., (1984), 37 (5), 377-379; Polym. Bull., (1984), 12, 71-77）、(3) 用非极性溶剂中有机锂化合物作为引发剂，在浓度为 0.1~10 重量%的极性化合物存在下，在-30℃~30℃的温度下，对浓度为 5~50 重量%的 α-甲基苯乙烯进行聚

合，在将共轭二烯聚合到制备得到的活性聚合物上后，添加偶合剂从而制备得到 A—B—A 型嵌段共聚物的方法，或（4）在非极性溶剂中，用有机锂化合物作为引发剂，在浓度为 0.1~10 重量%的极性化合物存在下，在-30℃~30℃的温度下，对浓度为 5~50 重量%的  $\alpha$ -甲基苯乙烯进行聚合，将共轭二烯聚合到制备的活性聚合物上，将除  $\alpha$ -甲基苯乙烯以外的阴离子聚合性单体聚合到由制备的  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段和共轭二烯聚合物嵌段构成的嵌段共聚物的活性聚合物上而制备得到 A—B—C 型嵌段共聚物的方法。

在上述嵌段共聚物的具体制备方法中，优选采用方法（3）及（4），特别优选采用方法（3）。

下面对方法（3）进行详细的说明。

在上述方法中，用作聚合引发剂的有机锂化合物可以使用正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂等单锂化合物，以及四乙基二锂等双锂化合物，这些化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

在  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合时使用的溶剂为非极性溶剂，例如可以使用环己烷、甲基环己烷、正己烷、正戊烷等脂肪烃；苯、甲苯、二甲苯等芳香烃等。这些溶剂可以单独使用或两种以上混合使用。

在  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合时使用的极性化合物为不含有与阴离子种反应的官能团（羟基、羧基等），分子内含有氧原子、氮原子等杂原子的化合物，例如可以使用乙醚、乙二醇二甲醚（モノクグライム）、四甲基乙二胺、二甲氧基乙烷、四氢呋喃等。这些化合物可以单独使用或两种以上混合使用。

从以高转化率将  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合，其后将共轭二烯聚合时，控制共轭二烯聚合物嵌段中 1,4-结合量的观点出发考虑，反应体系中极性化合物的浓度优选在 0.1~10 重量%范围内，更优选地，在 0.5~3 重

量%范围内。

从以高转化率将 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合，或从聚合后期反应溶液的粘度方面出发考虑，反应体系中 $\alpha$ -甲基苯乙烯的浓度优选在5~50重量%的范围内，更优选在10~40重量%的范围内，最优选在25~40重量%的范围内。

上述聚合转化率是指未聚合的 $\alpha$ -甲基苯乙烯通过聚合进入嵌段共聚物的转化比例，在本发明中，该聚合转化率优选70%以上，更优选为85%以上。

从 $\alpha$ -甲基苯乙烯的天井温度（聚合反应达到平衡状态而实质上不再进行的温度）、 $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合速度及活性等方面出发考虑， $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合时的温度条件优选在-30℃~30℃的范围内，更优选在-20℃~10℃的范围内，最优选在-15℃~0℃范围内。聚合温度定为30℃以下，可以以高转化率将 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合，进而生成的活性聚合物失活的比例小，抑制了均聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯混入到制备的嵌段聚合物中，物性没有受到损害。此外，将聚合温度定为-30℃以上，不仅在 $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合后期，不发生反应溶液粘度的升高，而且可以搅拌，省去了维持低温状态必需的费用，因此在经济上是优选的。

在上述方法中，在 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段的特性没有被损害的前提下，在 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合时可以使其它芳香族乙烯基化合物共存，使其与 $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚。作为芳香族乙烯基化合物，包括例如苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽等。可以使用一种或2种以上芳香族乙烯基化合物。

用有机锂作为引发剂，通过将 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合而生成了活性聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯基锂，因此随后使共轭二烯与其聚合。

作为共轭二烯，包括例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。这些化合物可以单独使用或 2 种以上并用。其中，优选的共轭二烯为 1,3-丁二烯或异戊二烯，这些化合物可以混合使用，但特别优选 1,3-丁二烯。

共轭二烯通过添加到反应体系中而被供给聚合。将共轭二烯添加到反应体系的方法没有特别的限制，可以直接添加到活性聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯基锂溶液中，或者用溶剂稀释后再添加。将共轭二烯用溶剂稀释再添加的方法可以是添加共轭二烯后再用溶剂稀释，或者将共轭二烯与溶剂同时投入，或者用溶剂稀释后再添加共轭二烯。优选下述方法：对于活性聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯基锂，添加 1~100 摩尔等量，优选相当于 5~50 摩尔等量的共轭二烯，将活性聚合物的活性末端变种后，再用溶剂稀释，随后将残余的共轭二烯投入，在超过 30°C 的温度下，优选在 40~80 °C 的温度范围内进行聚合反应。

在这里，用于稀释的溶剂包括例如环己烷、甲基环己烷、正己烷、正戊烷等脂肪烃；苯、甲苯、二甲苯等芳香烃等。这些溶剂可以单独使用或 2 种以上并用。

从使其成为耐热性及耐候性良好的聚合物的观点出发，优选地，由  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段和共轭二烯聚合物嵌段构成的嵌段共聚物，其嵌段共聚物中碳-碳不饱和双键的一部分或全部被加氢。

对于由将共轭二烯与活性  $\alpha$ -甲基苯乙烯基锂共聚而得到的由  $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段与共轭二烯聚合物嵌段构成的嵌段共聚物的活性聚合物，例如，可以使多官能性偶合剂与其反应，制备三嵌段或辐射状长嵌段型嵌段共聚物。此时的嵌段共聚物可以为通过调整多官能性偶合剂的用量而制备的以任意比例含有二嵌段、三嵌段、辐射状长嵌段型嵌段共聚物的混合物。多官能性偶合剂包括苯甲酸苯酯、苯甲酸

甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、特戊酸甲酯、特戊酸乙酯、特戊酸苯酯、 $\alpha, \alpha'$ -二氯-邻二甲苯、 $\alpha, \alpha'$ -二氯-间二甲苯、 $\alpha, \alpha'$ -二氯-对二甲苯、二(氯甲基)醚、二溴甲烷、二碘甲烷、苯二甲酸二甲酯、二氯二甲基硅烷、二氯二苯基硅烷、三氯甲基硅烷、四氯硅烷、二乙烯基苯等。

通过使多官能性偶合剂与由 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段与共轭二烯聚合物嵌段构成的嵌段共聚物的活性聚合物反应而制备的三嵌段或辐射状长嵌段型嵌段共聚物，在对其加氢（以下有时称为氢化）时，必要时添加醇类、羧酸类、水等活性氢化物，使偶合反应停止后，可以根据已知的方法，在非活性有机溶剂中，在加氢催化剂的存在下，通过加氢而制备加氢嵌段共聚物。

在对由 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段与共轭二烯聚合物嵌段构成的嵌段共聚物进行加氢时，在使共轭二烯与活性聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯基锂聚合后，可以添加醇类、羧酸类、水等活性氢化物使聚合反应停止，根据已知方法，在非活性有机溶剂中，在加氢催化剂的存在下进行加氢，从而制备加氢嵌段共聚物。

使阴离子聚合性单体聚合到由 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段与共轭二烯聚合物嵌段构成的未加氢的嵌段共聚物、由 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段与共轭二烯聚合物嵌段构成的嵌段共聚物上所制备的未加氢ABC型三嵌段共聚物，或通过使多官能性偶合剂与由 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段与共轭二烯聚合物嵌段构成的嵌段共聚物的活性聚合物反应而制备的未加氢三嵌段或辐射状长嵌段型嵌段共聚物，可以不置换其制备时使用的溶剂，而直接供给用于加氢。

加氢反应可以，例如在烷基铝化合物与钴、镍等构成的齐格勒催化剂等加氢催化剂存在下，反应温度为20~100℃，氢气压力为1~100kg/cm<sup>2</sup>

的条件下进行。

优选地，未加氢的嵌段共聚物加氢程度为使共轭二烯聚合物嵌段中不饱和双键的90%以上达到饱和，这样做可以提高嵌段共聚物的耐候性。加氢的嵌段共聚物中二烯聚合物嵌段中不饱和双键的加氢率采用碘值滴定法、红外分光光谱测定、核磁共振波谱（ $^1\text{H-NMR}$  波谱）测定等分析手段计算出。

采用上述方法制备的未加氢或加氢的嵌段共聚物（ $\alpha$ -甲基苯乙烯系嵌段共聚物）的 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物嵌段的聚苯乙烯换算的数均分子量，优选为1,000~300,000，更优选为3,000~100,000，优选共轭二烯聚合物嵌段的1,4-结合量为10~80%。

本发明所使用的嵌段共聚物的聚苯乙烯换算的数均分子量，可以根据不同的用途进行适当调整，优选通常为10,000~2,000,000，更优选为15,000~1,000,000。

用于本发明的嵌段共聚物，优选使用采用上述方法制备的物质，特别地，从胶粘性能方面考虑，优选将非极性溶剂中有机锂化合物用作引发剂，在浓度为0.1~10重量%的极性化合物存在下，在-30~30℃的温度下，使浓度为5~50重量%的 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合而形成聚合物嵌段（A），随后对于活性聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯基锂，使1~100摩尔等量的共轭二烯聚合而形成聚合物嵌段（b1），其后，在超过30℃的温度下，使残余的共轭二烯聚合而形成聚合物嵌段（b2）而制备的物质。

上述嵌段共聚物的构造不仅仅限定在直链状、分支状等，但其中优选至少含有一个（A—b1—b2）构造的嵌段共聚物，例如A—b1—b2—b2—b1—A型共聚物、A—b1—b2—b2—b1—A型共聚物和A—b1—b2型共聚物的混合物、（A—b1—b2） $n$ X型共聚物（X表示偶合剂残基， $n$ 为2以上的整数）等。优选地，来源于该嵌段b1及嵌段b2中的共轭

二烯单体的碳-碳不饱和双键的至少一部分被加氢。

上述嵌段共聚物中聚合物嵌段(A)的聚苯乙烯换算的数均分子量优选为1,000~300,000,更优选为3,000~100,000。

此外,优选地,上述嵌段共聚物中聚合物嵌段(b1)的聚苯乙烯换算的数均分子量为500~10,000,更优选为1,000~7,000,并且聚合物嵌段(b1)的1,4-结合量为不足30%。

进而,上述嵌段共聚物中聚合物嵌段(b2)中聚苯乙烯换算的数均分子量优选为10,000~400,000,更优选为15,000~200,000,并且聚合物嵌段(b2)的1,4-结合量优选为30%以上,更优选为35%~95%,最优选为40%~80%。

此外,能够用于本发明所涉及的粘合-胶粘剂的具有粘合性的树脂为以往在粘合剂使用中付与粘合-胶粘剂粘合性的作为树脂使用的物质,例如色满-茛树脂、酚醛树脂、对叔丁基苯酚-乙炔树脂、苯酚-甲醛树脂、聚萘树脂、二甲苯-甲醛树脂、合成聚萘树脂、芳香烃树脂、脂肪族环状烃树脂、单烯烃和二烯烃的低聚物、烃系树脂、氢化烃系树脂、聚丁烯、松香的多元醇酯、氢化松香、木松香、氢化松香与一元醇或多元醇的酯、松节油系增粘树脂等。特别优选的增粘树脂包括萘烯系树脂、合成萘烯树脂、芳香族变性聚萘烯树脂、脂肪族饱和石油树脂、松香酯、不均化松香酯、氢化松香酯、脂肪族石油树脂(C5系脂肪族石油树脂,C5、C9系脂肪族石油树脂等)、变性脂肪族石油树脂等。

上述具有粘合性的树脂,其配合量在不损害本发明目的的范围内无特别限制,对于100重量份嵌段共聚物,其优选为40~1,000重量份,更优选为100~500重量份。具有粘合性的树脂可以单独使用,也可以2种以上并用。

此外，能够用于本发明所涉及的粘合-胶粘剂的软化剂为石蜡系、萘系、芳香系加工用油等石油系软化剂，石蜡、植物油系软化剂，增塑剂等，可以单独使用或2种以上混合使用。

软化剂的使用量在不损害本发明主旨的前提下无特别限制，对于100重量份的嵌段共聚物，其为0~1,000重量份，优选0~500重量份，更优选地，其为50~300重量份。

本发明所涉及的粘合-胶粘剂，在必要时可以加入添加剂，例如酚系稳定剂、硫磺系稳定剂、磷系稳定剂、光稳定剂、抗静电剂、脱模剂、阻燃剂、发泡剂、颜料、染料、增白剂、碳纤维等。稳定剂的具体实例包括2,6-二叔丁基-对甲酚、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)苯、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯、三甘醇-二[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟苯基)丙酸酯]、2,4-二(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯胺基)-1,3,5-三吡嗪、2,2-硫-二乙炔基-二[3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基-二(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、3,5-二叔丁基-4-羟基-苄基磷酸二乙酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-异氰酸酯、3,9-二{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-苄基)丙酸基]-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四恶螺[5,5]十一烷等酚系稳定剂，季戊四醇四(3-十二烷基硫代丙酸酯)、二(十八烷酰基)-3,3'-硫代二丙酸酯、二(十二烷基)-3,3'-硫代二丙酸酯、二(十四烷基)-3,3'-硫代二丙酸酯等硫系稳定剂，三(壬基苯基)磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸酯、二立体异构的(ジアステリル)季戊四醇二磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯等磷系稳定剂等。这些稳定剂可以单独使用，也可以将它们组合使用。

在本发明中，补强性树脂除了使用聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙

烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物外，可以配合分子量比较低的热塑性聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚苯醚树脂等，用于粘合剂。

此外，在不损害本发明主旨的范围内，在本发明的粘合剂中，也可以混合使用其它弹性体，例如天然橡胶、合成聚异戊二烯橡胶、液体聚异戊二烯橡胶及其加氢物、聚丁二烯橡胶、液体聚丁二烯橡胶及其加氢物、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、乙丙橡胶、丙烯酸橡胶、聚异戊二烯-异丁烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯和聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯等苯乙烯系弹性体或作为其加氢物的加氢苯乙烯系弹性体。

在不损害其特性的范围内，本发明所涉及的粘合剂可以添加无机填充剂。作为所使用的无机填充剂的具体实例，其包括滑石粉、碳酸钙、二氧化硅、玻璃纤维、云母、高岭土、氧化钛等。

本发明的粘合剂的调整方法可以采用一切通常的方法，例如可以使用一般的槽式混合机、高速搅拌机、密闭式捏合机、密闭式炼胶机、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机等挤出机等，必要时在氮气氛围气中，一般在 130℃~230℃ 的范围内，将上述必要成分熔融混炼或熔融混合而进行调整。通过将上述成分混合而制备的本发明所涉及的粘合剂可以根据其用途和使用形态等制备成适当的形状，例如块状、粒状、片状、颗粒状、棒状、薄膜状、薄板状等形态，可以分别用于不同粘合用途的各种粘合制品。

此外，本发明的粘合剂，根据其用途的不同，可以将固体成分溶解于戊烷、异戊烷、正己烷、环己烷等脂肪族溶剂，苯、二甲苯、甲苯、乙苯等芳香族溶剂中，一般使其固体成分的浓度达到 5%~70%，调制为溶剂型粘合剂。

此外，本发明的粘合-胶粘剂，其用途无特别限制，可以与以往的热熔型粘合剂、压敏粘合剂相同，用于粘合各种材料，例如可以用于粘合聚乙烯、聚丙烯、聚酯等塑料薄膜和片材，纸，木材，纤维制品，金属箔，皮革等。更具体说，本发明的粘合-胶粘剂可以用于，例如制袋、小箱和瓦楞纸的封缄、标签的粘着、铝箔缸制造等的包装；制本；合板的制造；木工；制靴、地毯包装、无纺布粘合剂等纤维制品的制造；纸尿布、以生理用卫生巾巾为代表的各种卫生用品的制造；包装用胶粘带；电气绝缘胶带和薄膜；各种物品表面保护用胶粘带和胶粘片；半导体晶片制造工程中所使用的各种粘合膜和胶粘带；导管的连接固定；窗框等各种建材和汽车车灯周围和仪表板周围等的密封；标签用粘合剂等。

此外，本发明的粘合-胶粘剂为热熔型胶粘剂时，可以使用与以往相同热熔型胶粘剂用的涂布机，将热熔型胶粘剂加热熔融，涂覆在被涂覆体上，被涂覆体在挤压状态下，使胶粘剂固化，进行粘接。

此外，本发明的粘合-胶粘剂为热熔型压敏胶粘剂（或压敏粘合剂）时，在将热熔型的压敏胶粘剂（或压敏粘合剂）加热熔融状态下，可以将其涂覆于纸、布匹、塑料薄膜和片材、金属箔等基材的一侧或两侧，从而在基材上形成压敏胶粘剂（或压敏粘合剂）层，制备粘合薄膜、粘合片材、其它的粘合制品。

本发明的粘合-胶粘剂为热熔型胶粘剂时及为热熔型压敏胶粘剂（或压敏粘合剂）时，任何一种情况下，本发明所涉及的粘合-胶粘剂通常在被加热到约 120℃~200℃ 的温度时，能很容易地使其熔融，由于良好的加工性，因此可以顺利地进行粘合作业、粘合薄膜等的粘合制品的制造作业。

## 实施例

以下结合实施例对本发明进行具体的说明，本发明不限于这些实施例。

粘合-胶粘剂的性能评价按照下述方法实施。

### [粘合力]

粘合力依据 JIS Z-0237，通过 180° 剥离试验进行评价。即，将制备的宽度为 25mm、长度为 100mm 的胶带贴到厚度为 1mm 的聚乙烯制片材及不锈钢 (SUS304) 板上，在 25℃ 下，以 30cm/分 的速度向 180° 的方向剥离，进行测定。

### [保持力]

保持力依据 JIS Z-0237 进行评价。即，将制备的 25mm×25mm 的胶带贴到不锈钢 (SUS304) 板上，在环境温度为 60℃ 或 80℃ 下，悬挂 1kg 的载荷，从落下时间求得。对于用 240 分钟仍不落下的物质，用 240 分钟后胶带的偏移距离进行评价。

### [参考例 1] (加氢嵌段共聚物的制备)

将带有搅拌装置的耐压容器用氮气进行充分置换后，将分别为 172g、258.1g、28.8g 及 5.9g 的完全脱水的  $\alpha$ -甲基苯乙烯、环己烷、正己烷及四氢呋喃投入。随后添加 11.2ml 仲丁基锂 (1.3M、环己烷溶液)，在 -10℃ 下聚合 5 小时。聚合 5 小时后的聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯的数均分子量用凝胶渗透色谱法 (以下简称为 GPC) 进行测定，用聚苯乙烯换算，为 10,000，通过气相色谱仪分析， $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合转化率为 90%。随后，添加 27g 1,3-丁二烯，搅拌 30 分钟后，添加 1,703g 环

己烷。在该时间点， $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合转化率为 90%，聚 1,3-丁二烯嵌段 (b1) 的数均分子量 (GPC 测定，聚苯乙烯换算) 为 3,640，用  $^1\text{H-NMR}$  测定求出的 1,4-结合量为 22%。随后添加 303g 1,3-丁二烯，一边使温度上升到 60℃，一边聚合 2 小时。

进而，向耐压容器中的聚合溶液中添加 17.3ml  $\alpha, \alpha'$ -二氯-对二甲苯 (0.3M、甲苯溶液)，在 60℃ 下搅拌 1 小时，进行偶合反应，合成聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯)-聚丁二烯-聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯) 型共聚物 (以下简称为 mSBmS-1)。

所制备的 mSBmS-1 的分子性质通过 GPC 及  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而求得。得到的结果如表 1 所示。

使聚丁二烯嵌段中的温度上升而聚合的聚 1,3-丁二烯嵌段 (b2) 的数均分子量 (GPC 测定，聚苯乙烯换算) 为 43,400，1,4-结合量 ( $^1\text{H-NMR}$  分析) 为 62%。

此外，聚丁二烯嵌段 B 整体的 1,4-结合量为 59%，进而，在聚丁二烯嵌段 B 中，通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而进行的组成分析判定实质上  $\alpha$ -甲基苯乙烯没有被共聚。

进而，对制备的 mSBmS-1 的聚合溶液用氮气进行充分置换后，用 Ni/Al 系的 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在 80℃ 下，进行 5 小时加氢反应，制得聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯)-加氢聚丁二烯-聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯) 型共聚物 (以下简称为 HmSBmS-1)。通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定，计算出制备的 HmSBmS-1 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 2 (嵌段共聚物的制备)

将带有搅拌装置的耐压容器用氮气进行充分置换后，将分别为 172g、251g、47.3g 及 5.9g 的完全脱水的  $\alpha$ -甲基苯乙烯、环己烷、甲

气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在 80℃下，进行 5 小时加氢反应，制得聚(α-甲基苯乙烯)-加氢聚丁二烯型共聚物（以下简称为 HmSB）。通过 <sup>1</sup>H-NMR 光谱测定，计算出制备的 HmSB 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 4（加氢嵌段共聚物的制备）

对参考例 2 中合成的 mSBmS 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在 80℃下，进行 5 小时加氢反应，制得聚(α-甲基苯乙烯)-加氢聚丁二烯-聚(α-甲基苯乙烯)型共聚物（以下简称为 HmSBmS-2）。通过 <sup>1</sup>H-NMR 光谱测定，计算出制备的 HmSBmS-2 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 5（加氢嵌段共聚物的制备）

将带有搅拌装置的耐压容器用氮气进行充分置换后，将分别为 172g、261.3g、28.7g 及 5.9g 的完全脱水的 α-甲基苯乙烯、环己烷、正己烷及四氢呋喃投入。随后添加 12.5ml 仲丁基锂（1.3M、环己烷溶液），在 -10℃下聚合 5 小时。聚合 5 小时后的聚 α-甲基苯乙烯的数均分子量用 GPC 进行测定，用聚苯乙烯换算，为 9,400，通过气相色谱仪分析，α-甲基苯乙烯的聚合转化率为 87%。随后，添加 24.9g 1,3-丁二烯，搅拌 30 分钟后，添加 876g 环己烷及 11.2g 四氢呋喃。在该时间点，α-甲基苯乙烯的聚合转化率为 87%，聚 1,3-丁二烯嵌段（b1）的数均分子量（GPC 测定，聚苯乙烯换算）为 3,500，用 <sup>1</sup>H-NMR 测定求出的 1,4-结合量为 12%。随后添加 323g 1,3-丁二烯，一边使温度上升到 50℃，一边聚合 2 小时。

基环己烷及四氢呋喃投入。随后添加 16.8ml 仲丁基锂（1.3M、环己烷溶液），在-10℃下聚合 5 小时。聚合 5 小时后的聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯的数均分子量用 GPC 测定，用聚苯乙烯换算，为 7,100，通过气相色谱仪分析， $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合转化率为 92%。随后，添加 35.4g 1,3-丁二烯，搅拌 30 分钟后，添加 1,608g 环己烷。在该时间点， $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合转化率为 92%，聚 1,3-丁二烯嵌段（b1）的数均分子量（GPC 测定，聚苯乙烯换算）为 3,350，用  $^1\text{H-NMR}$  测定求出的 1,4-结合量为 16%。随后添加 310g 1,3-丁二烯，一边使温度上升到 60℃，一边聚合 2 小时。

在该阶段，将聚合溶液的一部分取出，用甲醇使聚合停止，制备得到聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）-聚丁二烯型共聚物（以下简称为 mSB）。

进而，向耐压容器中的聚合溶液中添加 21.8ml  $\alpha, \alpha'$ -二氯-对二甲苯（0.5M、甲苯溶液），在 60℃下搅拌 1 小时，进行偶合反应，合成聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）-聚丁二烯-聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）型共聚物（以下简称为 mSBmS）。所制备的 mSB 及 mSBmS 的分子性质通过 GPC 及  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而求得。得到的结果如表 1 所示。

使聚丁二烯嵌段中的温度上升而聚合的聚 1,3-丁二烯嵌段（b2）的数均分子量（GPC 测定，聚苯乙烯换算）为 29,300，1,4-结合量（ $^1\text{H-NMR}$  分析）为 61%。

此外，聚丁二烯嵌段 B 整体的 1,4-结合量为 44%，进而，在聚丁二烯嵌段 B 中，通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而进行的组成分析判定实质上  $\alpha$ -甲基苯乙烯没有被共聚。

### 参考例 3（加氢嵌段共聚物的制备）

对参考例 2 中合成的 mSB 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮

进而，向耐压容器中的聚合溶液中添加 26.1ml  $\alpha, \alpha'$ -二氯-对二甲苯 (0.3M、甲苯溶液)，在 60°C 下搅拌 1 小时，进行偶合反应，合成聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯)-聚丁二烯-聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯) 型共聚物 (以下简称为 mSBmS)。所制备的 mSBmS 的分子性质通过 GPC 及  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而求得。得到的结果如表 1 所示。

使聚丁二烯嵌段中的温度上升而聚合的聚 1,3-丁二烯嵌段 (b2) 的数均分子量 (GPC 测定，聚苯乙烯换算) 为 47,100，1,4-结合量 ( $^1\text{H-NMR}$  分析) 为 20.3%。

此外，聚丁二烯嵌段 B 整体的 1,4-结合量为 19.8%，进而，在聚丁二烯嵌段 B 中，通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而进行的组成分析判定实质上  $\alpha$ -甲基苯乙烯没有被共聚。

进而，对制备的 mSBmS 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，用 Ni/Al 系的 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在 80°C 下，进行 5 小时加氢反应，制得聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯)-加氢聚丁二烯-聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯) 型共聚物 (以下简称为 HmSBmS-3)。通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定，计算出制备的 HmSBmS-3 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 6 (嵌段共聚物的制备)

将带有搅拌装置的耐压容器用氮气进行充分置换后，将分别为 156g、227g、39.6g 及 5.3g 的完全脱水的  $\alpha$ -甲基苯乙烯、环己烷、甲基环己烷及四氢呋喃投入。随后添加 16.8ml 仲丁基锂 (1.3M、环己烷溶液)，在 -10°C 下聚合 5 小时。聚合 5 小时后的聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯的数均分子量 (GPC 测定，聚苯乙烯换算) 为 6,400， $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合转化率为 92%。随后，添加 44.7g 异戊二烯，搅拌 30 分钟后，添加

1,710g 环己烷。在该时间点， $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合转化率为 92%，聚异戊二烯嵌段 (b1) 的数均分子量为 4,150，1,4-结合量为 15%。随后添加 315g 异戊二烯，一边使温度上升到 60℃，一边聚合 2 小时。

在该阶段，将聚合溶液的一部分取出，用甲醇使聚合停止，制备得到聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯)-聚异戊二烯型共聚物 (以下简称为 mSI)。

进而，向耐压容器中的聚合溶液中添加 21.8ml  $\alpha, \alpha'$ -二氯-对二甲苯 (0.5M、甲苯溶液)，在 60℃ 下搅拌 1 小时，进行偶合反应，合成聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯)-聚异戊二烯-聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯) 型共聚物 (以下简称为 mSI<sub>mS</sub>)。所制备的 mSI 及 mSI<sub>mS</sub> 的分子性质通过 GPC 及 <sup>1</sup>H-NMR 光谱测定而求得。得到的结果如表 1 所示。

使聚异戊二烯嵌段中的温度上升而聚合的聚异戊二烯嵌段 (b2) 的数均分子量为 29,200，1,4-结合量为 46%。

此外，聚异戊二烯嵌段 B 整体的 1,4-结合量为 42%，进而，在聚异戊二烯嵌段 B 中，通过 <sup>1</sup>H-NMR 光谱测定而进行的组成分析判定实质上  $\alpha$ -甲基苯乙烯没有被共聚。

#### 参考例 7 (加氢嵌段共聚物的制备)

对参考例 6 中合成的 mSI 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在 80℃ 下，进行 5 小时加氢反应，制得聚 ( $\alpha$ -甲基苯乙烯)-加氢聚异戊二烯型共聚物 (以下简称为 HmSI)。通过 <sup>1</sup>H-NMR 光谱测定，计算出制备的 HmSI 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 8 (加氢嵌段共聚物的制备)

对参考例 6 中合成的 mSI<sub>mS</sub> 的环己烷溶液进行调制，将其装入用

氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在 80℃下，进行 5 小时加氢反应，制得聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）-加氢聚异戊二烯-聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）型共聚物（以下简称为 HmSIImS）。通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定，计算出制备的 HmSIImS 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 9（加氢嵌段共聚物的制备）

将带有搅拌装置的耐压容器用氮气进行充分置换后，将分别为 183g、267g、46.6g 及 6.3g 的完全脱水的  $\alpha$ -甲基苯乙烯、环己烷、甲基环己烷及四氢呋喃投入。随后添加 14.1ml 仲丁基锂（1.3M、环己烷溶液），在 -10℃下聚合 5 小时。聚合 5 小时后的聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯的数均分子量为 9,000，聚合转化率为 90%。随后，添加 34.3g 预先按异戊二烯/1,3 丁二烯=60/40（重量比）混合的混合单体，搅拌 30 分钟后，添加 1,660g 环己烷。在该时间点， $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合转化率为 90%，聚（异戊二烯/1,3 丁二烯）嵌段（b1）的数均分子量为 4,650，1,4-结合量为 22%。随后添加 301g 上述混合单体，一边使温度上升到 60℃，一边聚合 2 小时。

进而，向聚合溶液中添加 18.3ml  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -二氯-对二甲苯（0.5M、甲苯溶液），在 60℃下搅拌 1 小时，进行偶合反应，合成聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）-聚（异戊二烯/1,3 丁二烯）-聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）型共聚物（以下简称为 mS（I/B）mS）。所制备的 mS（I/B）mS 的分子性质通过 GPC 及  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而求得。得到的结果如表 1 所示。

使聚（异戊二烯/1,3 丁二烯）嵌段中的温度上升而聚合的聚（异戊二烯/1,3 丁二烯）嵌段（b2）的数均分子量为 40,850，1,4-结合量为 62%。

此外，聚（异戊二烯/1,3 丁二烯）嵌段 B 整体的 1,4-结合量为 58%，

进而，在聚（异戊二烯/1,3-丁二烯）嵌段 B 中，通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而进行的组成分析判定实质上  $\alpha$ -甲基苯乙烯没有被共聚。

进而，对制备的 mS (I/B) mS 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在  $80^\circ\text{C}$  下，进行 5 小时加氢反应，制得聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）-加氢聚（异戊二烯/1,3 丁二烯）-聚（ $\alpha$ -甲基苯乙烯）型共聚物（以下简称为 HmS (I/B) mS）。通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定，计算出制备的 HmS (I/B) mS 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 10（嵌段共聚物的制备）

向带有搅拌装置的耐压容器中添加 2,000g 完全脱水的环己烷、150g 完全脱水的苯乙烯及 17.1g 仲丁基锂（1,3M，环己烷溶液），在  $50^\circ\text{C}$  下，聚合 60 分钟后，添加 350g 异戊二烯，聚合 60 分钟。在该阶段，从聚合溶液中取出一部分，用甲醇使聚合停止，制备得到聚苯乙烯-聚异戊二烯型嵌段共聚物（以下简称为 SI）。

进而，向耐压容器中的聚合溶液中添加 17.8ml  $\alpha, \alpha'$ -二氯-对二甲苯（0.5M、甲苯溶液），在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时，进行偶合反应，合成聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯型共聚物（以下简称为 SIS）。所制备的 SI 及 SIS 的分子性质通过 GPC 及  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而求得。得到的结果如表 1 所示。

#### 参考例 11（加氢嵌段共聚物的制备）

对参考例 10 中合成的 SI 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在  $80^\circ\text{C}$  下，进行 5 小时加氢反应，制得聚苯乙

烯-加氢聚异戊二烯型共聚物（以下简称为 SEP）。通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定，计算出制备的 SEP 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 12（加氢嵌段共聚物的制备）

对参考例 10 中合成的 SIS 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在  $80^\circ\text{C}$  下，进行 5 小时加氢反应，制得聚苯乙烯-加氢聚异戊二烯-聚苯乙烯型共聚物（以下简称为 SEPS）。通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定，计算出制备的 SEPS 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 13（嵌段共聚物的制备）

向带有搅拌装置的耐压容器中添加 2,000g 完全脱水的环己烷、150g 完全脱水的苯乙烯及 17.1g 仲丁基锂（1,3M，环己烷溶液），在  $50^\circ\text{C}$  下，聚合 60 分钟后，添加 4.9g 四氢呋喃，350g 1,3-丁二烯，聚合 60 分钟。在该阶段，从聚合溶液中取出一部分，用甲醇使聚合停止，制备得到聚苯乙烯-聚 1,3-丁二烯型嵌段共聚物（以下简称为 SB）。

进而，向耐压容器中的聚合溶液中添加 17.8ml  $\alpha, \alpha'$ -二氯-对二甲苯（0.5M、甲苯溶液），在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 1 小时，进行偶合反应，合成聚苯乙烯-聚 1,3-丁二烯-聚苯乙烯型共聚物（以下简称为 SBS）。所制备的 SB 及 SBS 的分子性质通过 GPC 及  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定而求得。得到的结果如表 1 所示。

#### 参考例 14（加氢嵌段共聚物的制备）

对参考例 13 中合成的 SB 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在  $80^\circ\text{C}$  下，进行 5 小时加氢反应，制得聚苯

乙烯-加氢聚 1,3-丁二烯型共聚物（以下简称为 SEB）。通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定，计算出制备的 SEB 的加氢率，如表 1 所示。

#### 参考例 15（加氢嵌段共聚物的制备）

对参考例 13 中合成的 SBS 的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在  $80^\circ\text{C}$  下，进行 5 小时加氢反应，制得聚苯乙烯-加氢聚 1,3-丁二烯-聚苯乙烯型共聚物（以下简称为 SEBS）。通过  $^1\text{H-NMR}$  光谱测定，计算出制备的 SEBS 的加氢率，如表 1 所示。

表 1

No.	简写	类型	组成（重量%）		分子量 <sup>(1)</sup> (Mn)		加氢率 (%)
			聚合物嵌段 (A)	聚合物嵌段 (A)	全体		
1	HmSBmS-1	A-B-A	33	10,000	111,000	99.2	
2	mSBmS	A-B	31	7,100	79,500	0	
3	HmSB	A-B	31	7,100	38,700	99.8	
4	HmSBmS-2	A-B-A	31	7,100	79,500	97.5	
5	HmSBmS-3	A-B-A	29	9,400	103,000	99.0	
6	mSIImS	A-B-A	28	6,400	79,500	0	
7	HmSI	A-B	28	6,400	39,800	99.9	
8	HmSIImS	A-B-A	28	6,400	90,000	99.6	
9	HmS(I/B)mS	A-B-A	33	9,000	109,000	97.1	
10	SIS	A-B-A	30	8,000	72,100	0	
11	SEP	A-B	30	8,000	36,000	98.5	
12	SEPS	A-B-A	30	8,000	72,100	97.3	
13	SBS	A-B-A	30	8,000	90,000	0	
14	SEB	A-B	30	8,000	45,000	99.2	
15	SEBS	A-B-A	30	8,000	90,000	98.7	
16	SEEPS	A-B-A	35	16,000	160,000	99.1	

(1) 聚苯乙烯换算分子量

### 参考例 16（加氢嵌段共聚物的制备）

向带有搅拌装置的耐压容器中添加 2,000g 完全脱水的环己烷、87.5g 完全脱水的苯乙烯及 3.6ml 仲丁基锂（1,3M，环己烷溶液），在 50℃下，聚合 60 分钟后，添加 325g 预先按异戊二烯/1,3-丁二烯=60/40（重量比）比例混合的混合单体，聚合 60 分钟，进一步添加 87.5g 苯乙烯，聚合 60 分钟后，添加甲醇使聚合停止，制备得到聚苯乙烯-聚（异戊二烯/1,3-丁二烯）-聚苯乙烯型嵌段共聚物。对合成的聚苯乙烯-聚（异戊二烯/1,3-丁二烯）-聚苯乙烯型嵌段共聚物的环己烷溶液进行调制，将其装入用氮气进行充分置换的耐压容器中，其后，使用 Ni/Al 系 Ziegler 系加氢催化剂，在氢气氛围气下，在 80℃下，进行 5 小时加氢反应，制得聚苯乙烯-加氢聚（异戊二烯/1,3-丁二烯）-聚苯乙烯型共聚物（以下简称为 SEEPS）。通过  $^1\text{H-NMR}$  测定，计算出制备的 SEEPS 的加氢率，如表 1 所示。

### [实施例 1~17、比较例 1~8]

将参考例中制备的嵌段共聚物与增粘树脂及增塑剂按表 2~5 所示的配合比例（全部为重量份），装入加热到 160℃的捏合机中，熔融混合 30 分钟，制备组合物，用 40  $\mu\text{m}$  的涂布机在聚对苯二甲酸乙二醇酯制的薄膜上进行涂覆，制作胶带。用制成的胶带进行性能评价。可以看到，与比较例相比，本发明的范围内的实施例 1~17 的粘合剂均显示出具有更高的内聚力。

表 2

试验		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
配合							
HmSBmS-1		100					
HmSBmS-3			100				
HmS(I/B)mS				100	100		
SEEP						100	100
ダイアナプロセス PW-90 (dianaproses PW-90)		100	100	100	133	100	133
アルコン P-100 (Arkon P-100)		300	300	300	400	300	400
Irganox1010		1	1	1	1	1	1
内聚力 80℃	保持时间 (分)	>240	>240	>240	47	45	11
	偏移距离 (mm)	0	1.70	1.25	--	--	--
粘合力 (对 PE) (对不锈钢)	(g)	615	200	900	350	675	300
	(g)	825	230	950	600	600	550

ダイアナプロセス PW-90: 増塑剂 (出光兴産社制; 氢化石蜡油)

アルコン P-100: 増粘树脂 (荒川化学工业社制; 脂环族饱和烃系树脂)

Irganox1010: 抗氧剂 (ciba specialty chemicals 制; 受阻酚系抗氧剂)

表 3

试验		实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 3	比较例 4
配合						
HmSBmS-2		100	100			
HmSIms				100		
SEBS					100	
SEPS						100
PW-90		100	100	100	100	100
アルコン P-100 (Arkon P-100)		300			300	300
YS レジン PX-1000 (YS resin PX-1000)			300			
エスコレッツ 1310 (escorzets 1310)				300		
Irganox1010		1	1	1	1	1
内聚力 80°C	保持时间 (分)	52	107	75	31	28
	偏移距离 (mm)	--	--	--	--	--
粘合力 (对 PE) (对不锈钢)	(g)	1,000	600	900	1,000	1,150
	(g)	1,275	375	850	1,300	1,350

YS レジン PX-1000: 増粘树脂 (安原 chemical 社制; 萘烯系树脂)

エスコレッツ 1310: 増粘树脂 (トーネックス社制; 脂肪族烃系树脂)

表 4

试验	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	比较例 5	实施例 14	实施例 15	比较例 6
配合										
HmSBmS	70	27	27	27				50		
HmSIImS									50	
HmSB	30	73	73	73	73					
HmSI						73				
SEBS					27		27			
SEPS						27				50
SEB							73	50		
SEP									50	50
PW-90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Arkon P-100	300	300			300		300	300	300	300
YS resin PX-1000			300			300				
Escorzets 1310				300						
Irganox1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
内聚力	保持时间 (分)	83	24	57	22	32	9	45	41	23
	偏移距离 (mm)	--	--	--	--	--	--	--	--	--
粘合力 (对 PE) (对不锈钢)	(g)	1,050	1,050	250	900	1,150	950	950	1,020	1,150
	(g)	1,450	1,250	1,000	1,225	1,350	1,100	1,075	1,220	1,350

表 5

试验		实施例 16	实施例 17	比较例 7	比较例 8
配合					
mSBmS		100			
mSImS			100		
SBS				100	
SIS					100
PW-90		100	100	100	100
Arkon P-100		300	300	300	300
Irganox1010		1	1	1	1
内聚力 60°C	保持时间 (分)	52	49	22	19
	偏移距离 (mm)	--	---	--	--
粘合力 (对 PE) (对不锈钢)	(g)	890	850	880	860
	(g)	970	1,030	950	1,080

### 产业上的利用可能性

根据本发明，可以制备在高温下具有优异保持力（内聚力）的粘合-胶粘剂。此外，本发明提供了一种能够适用于该粘合-胶粘剂的嵌段共聚物。