

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-60797

(P2016-60797A)

(43) 公開日 平成28年4月25日(2016.4.25)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 8 F 299/00 (2006.01)	C O 8 F 299/00	4 J O 2 6
C O 8 F 297/02 (2006.01)	C O 8 F 297/02	4 J 1 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-188977 (P2014-188977)	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	平成26年9月17日 (2014.9.17)		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津1621番地
		(74) 代理人	110001070
			特許業務法人SSINPAT
		(72) 発明者	井田 大嗣
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
			社クラレ内
		(72) 発明者	高橋 活栄
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
			社クラレ内
		(72) 発明者	清水 星哉
			茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
			社クラレ内

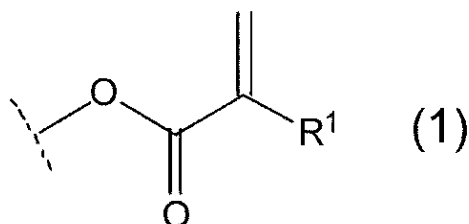
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 吸湿による密着性の低下を抑制できる活性エネルギー線硬化性組成物の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される活性エネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)および活性エネルギー線硬化性基を有さない(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)からなり、水酸基価が $250 \times 10^{-2} \text{mg KOH/g}$ 未満である(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。



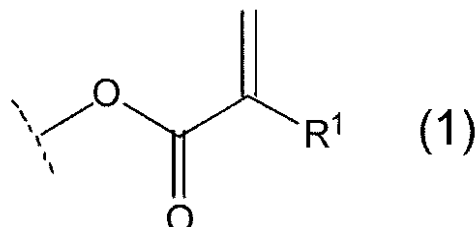
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で示される部分構造を含む活性エネルギー線硬化性を有する（メタ）アクリル系重合体ブロック（a）および活性エネルギー線硬化性を有さない（メタ）アクリル系重合体ブロック（b）からなり、水酸基価が $250 \times 10^{-2} \text{mg KOH/g}$ 未満である（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）を含有する、活性エネルギー線硬化性組成物。

【化 1】



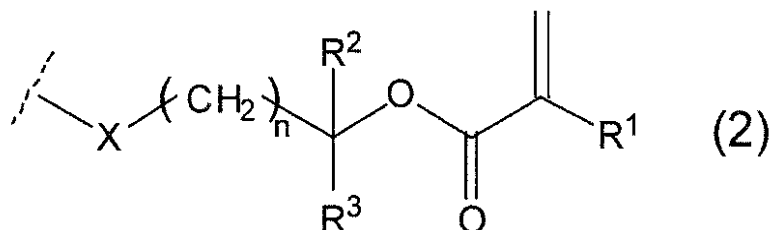
10

（式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す）

【請求項 2】

前記活性エネルギー線硬化性基が下記一般式（２）で示される、請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【化 2】



20

（式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を表し、XはO、S、またはN（ R^6 ）（ R^6 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基を表す）を表し、nは 1 ～ 20 の整数を表す）

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外線や電子線などの活性エネルギー線を照射することで硬化する活性エネルギー線硬化性組成物が知られており、接着剤、粘着剤、塗料、インク、コーティング材、光造形材などの用途に用いられている。

40

【0003】

一方、メタクリル系重合体ブロックとアクリル系重合体ブロックを有する（メタ）アクリル系ブロック共重合体は粘着性、成形性、耐候性などに優れ、これらの特徴を生かして粘着剤、接着剤、コーティング材、各種成形材料などの用途への展開が期待されている。

【0004】

さらに、メタクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックからなり、活性エネルギー線の照射によって重合性を示す官能基（以下、「活性エネルギー線硬化性基」と称する）を有する（メタ）アクリル系ブロック共重合体が知られている（特許文献 1 参照）。

【0005】

50

かかる（メタ）アクリル系ブロック共重合体は、例えばアクリル酸ブチルを重合してアクリル系重合体ブロックを形成した後、メタクリル酸メチルと２－ヒドロキシエチルメタクリレートとを共重合して水酸基含有メタクリル系重合体ブロックを形成し、得られたブロック共重合体が有する水酸基に、塩化アクリロイルを反応させて活性エネルギー線硬化性基であるアクリロイル基を導入することで得られる。かかる水酸基と塩化アクリロイルとの反応において、水酸基の反応率を１００％とすることは技術的に困難であり、例えば特許文献１の製造例３においては、かかる反応率は７０％であると記載されている。したがって、得られる（メタ）アクリル系ブロック共重合体は未反応の水酸基を有する。

【０００６】

本発明者らの検討によると、上記水酸基を有する（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含む活性エネルギー線硬化性組成物は、高湿度環境下で保管すると、粘接着剤、テープ、封止材、塗料、コーティング材、ポッティング材、インク等の用途において、基材との密着性が低下するという問題がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２０１１－１８４６７８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

20

本発明の目的は、高湿度環境下で保管しても、粘接着剤、テープ、封止材、塗料、コーティング材、ポッティング材、インク等の用途で用いる場合の、基材との密着性の低下を抑制できる、活性エネルギー線硬化性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明によれば、上記の目的は

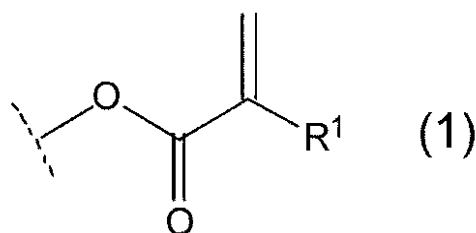
[１] 下記一般式（１）で示される部分構造（以下「部分構造（１）」と称する）を含む活性エネルギー線硬化性基を有する（メタ）アクリル系重合体ブロック（a）および活性エネルギー線硬化性基を有さない（メタ）アクリル系重合体ブロック（b）からなり、水酸基価が $250 \times 10^{-2} \text{ mg KOH / g}$ 未満である（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）を含有する、活性エネルギー線硬化性組成物；並びに

30

[２] 前記活性エネルギー線硬化性基が下記一般式（２）で示される、上記[１]の活性エネルギー線硬化性組成物；
を提供することにより達成される。

【００１０】

【化１】

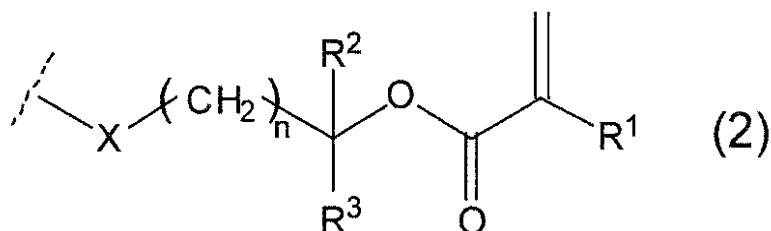


40

（式中、 R^1 は水素原子または炭素数１～２０の炭化水素基を表す）

【００１１】

【化 2】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を表し、 X はO、S、またはN(R^6)(R^6 は水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を表す)を表し、 n は1～20の整数を表す)

【発明の効果】

【0012】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、例えば工事現場などの湿度管理されていない環境下で保管して高湿度下に晒されても、粘着剤、テープ、封止材、塗料、コーティング材、ポッティング材、インク等の用途で用いる場合の基材との密着性の低下を抑制できる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明について、詳細に説明する。

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)が含まれる。なお、本明細書中において「(メタ)アクリル」とは「メタクリル」と「アクリル」との総称を意味し、後述する「(メタ)アクリロイル」は「メタクリロイル」と「アクリロイル」との総称を意味し、後述する「(メタ)アクリレート」は「メタクリレート」と「アクリレート」との総称を意味する。

【0014】

上記(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の水酸基価は、 $250 \times 10^{-2} \text{ mg KOH/g}$ 未満であり、 $112 \times 10^{-3} \text{ mg KOH/g}$ 未満であることが好ましく、 $56 \times 10^{-3} \text{ mg KOH/g}$ 未満であることがより好ましく、 0 mg KOH/g であることが最も好ましい。ここで、水酸基価とは、試料1g中の水酸基を過剰量の無水酢酸と反応させた後、該反応で副生する酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数を意味する。

【0015】

また、上記(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の酸価は、 $250 \times 10^{-2} \text{ mg KOH/g}$ 未満であることが好ましく、 $112 \times 10^{-3} \text{ mg KOH/g}$ 未満であることがより好ましく、 $56 \times 10^{-3} \text{ mg KOH/g}$ 未満であることがさらに好ましく、 0 mg KOH/g であることが最も好ましい。ここで、酸価とは、試料1g中に含まれる酸などを中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数を意味する。

【0016】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)は、部分構造(1)を含む活性エネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を含んでいる。かかる部分構造(1)は、活性エネルギー線の照射によって重合性を示す。この結果、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は活性エネルギー線の照射によって硬化する。

【0017】

なお、本明細書において活性エネルギー線とは、光線、電磁波、粒子線およびこれらの組み合わせを意味する。光線としては遠紫外線、紫外線(UV)、近紫外線、可視光線、赤外線などが挙げられ、電磁波としてはX線、 γ 線などが挙げられ、粒子線としては電子線(EB)、プロトン線(H^+ 線)、中性子線などが挙げられる。硬化速度、照射装置の入手性、価格等の観点から、これら活性エネルギー線の中でも紫外線、電子線が好ましく、

10

20

30

40

50

紫外線がより好ましい。

【 0 0 1 8 】

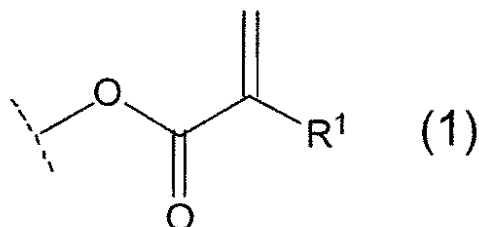
また、本明細書において、活性エネルギー線硬化性基とは、上記活性エネルギー線の照射により重合性を示す官能基を意味し、例えば（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基、ビニルオキシ基、1, 3 - ジエニル基、スチリル基等のエチレン性二重結合（特に一般式 $\text{CH}_2 = \text{CR} -$ （式中、R はアルキル基または水素原子）で示されるエチレン性二重結合）を有する官能基；エポキシ基、オキセタニル基、チオール基、マレイミド基等が挙げられる。

部分構造（1）は下記一般式（1）で示される。

【 0 0 1 9 】

10

【化 3】



（式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す）

【 0 0 2 0 】

20

上記一般式（1）中、 R^1 が表す炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、イソブチル基、*sec* - ブチル基、*t* - ブチル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、2 - エチルブチル基、3 - エチルブチル基、2, 2 - ジメチルブチル基、2, 3 - ジメチルブチル基、*n* - ペンチル基、ネオペンチル基、*n* - ヘキシル基、2 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、*n* - デシル等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基などのアラールキル基が挙げられる。中でも活性エネルギー線硬化性の観点から、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

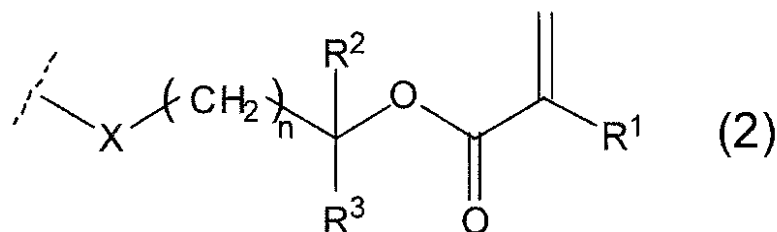
30

【 0 0 2 1 】

硬化速度の観点から、（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）中の（メタ）アクリル系重合体ブロック（a）が有する部分構造（1）を含む活性エネルギー線硬化性基は、下記一般式（2）で示されることが好ましい。なお、以下、下記一般式（2）で示される活性エネルギー線硬化性基を「活性エネルギー線硬化性基（2）」と称する。

【 0 0 2 2 】

【化 4】



40

（式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を表し、X は O、S、または N (R^6) (R^6 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を表す) を表し、*n* は 1 ~ 20 の整数を表す)

一般式（2）中、 R^1 が表す炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の具体例および好適例としては、上記一般式（1）の R^1 と同様の炭化水素基が挙げられる。

50

【 0 0 2 3 】

上記一般式(2)中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1~6の炭化水素基を表し、後述するジ(メタ)アクリレート(3)を含有する単量体を用いて、容易に直接導入できる観点から、炭素数1~6の炭化水素基が好ましい。かかる炭素数1~6の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等が挙げられる。中でも、硬化速度の観点から、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

上記一般式(2)中、*X*はO、SまたはN(R^6)(R^6 は水素原子または炭素数1~6の炭化水素基を表す)を表し、重合制御のしやすさからOであるのが好ましい。*X*がN(R^6)である場合、 R^6 が表す炭素数1~6の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基などが挙げられる。

20

【 0 0 2 5 】

上記一般式(2)中、*n*が表す1~20の整数は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の塗工性と硬化速度の観点から2~5であることが好ましい。

(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)中の部分構造(1)の含有量は(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成する全単量体単位に対して0.2~100モル%の範囲が好ましく、10~90モル%の範囲がより好ましく、25~80モル%の範囲がさらに好ましい。また、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)1個あたりに含まれる部分構造(1)の数は、硬化速度の観点から、2個以上であることが好ましく、4個以上であることがより好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)は(メタ)アクリル酸エステルを含有する単量体を重合することにより形成される単量体単位を含む。かかる(メタ)アクリル酸エステルとしては、1個の(メタ)アクリロイル基を有する単官能(メタ)アクリル酸エステルおよび2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリル酸エステルを使用することができる。

【 0 0 2 7 】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成できる単官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸2-(トリメチルシリルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸3-(トリメチルシリルオキシ)プロピルなどのモノ(メタ)アクリル酸エステルが挙げられ、入手性と、得られる活性エネルギー線硬化性組成物を低吸湿性に優れるものとする観点から、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル

40

50

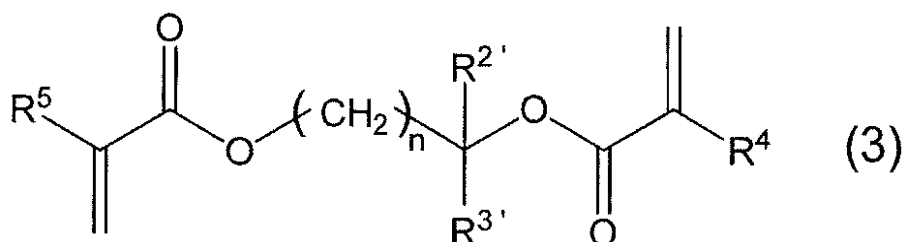
酸イソプロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル等の、炭素数 5 以下のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸メチルが最も好ましい。

【0028】

また、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成できる多官能(メタ)アクリル酸エステルとして、下記一般式(3)で示される2官能(メタ)アクリル酸エステル(以下、「ジ(メタ)アクリレート(3)」と称する)を用いると、後述する条件下でリビングアニオン重合することで、一方の(メタ)アクリロイルオキシ基(下記一般式(3)中「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}(\text{O})\text{O}$ 」で示される(メタ)アクリロイルオキシ基)が選択的に重合して、 R^1 が R^4 であり、 R^2 が $\text{R}^{2'}$ であり、 R^3 が $\text{R}^{3'}$ であり、XがOである活性エネルギー線硬化性基(2)を有する(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)が得られる。また、かかる方法で得られる(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)は、水酸基価を250mg KOH/g未満、特に好適には0mg KOH/gとできるので好ましい。

【0029】

【化5】



(式中、 $\text{R}^{2'}$ および $\text{R}^{3'}$ はそれぞれ独立して炭素数1~6の炭化水素基を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を表し、nは1~20の整数を表す)

一般式(3)中、 $\text{R}^{2'}$ および $\text{R}^{3'}$ が表す炭素数1~6の炭化水素基の例としては上記一般式(2)の R^2 および R^3 と同様の炭化水素基が挙げられる。

【0030】

重合の選択性を高める観点から、 R^4 はメチル基であることが好ましい。また、ジ(メタ)アクリレート(3)の生産性の観点から、 R^4 および R^5 は同じであることが好ましい。以上の観点から、 R^4 および R^5 は共にメチル基であることが最も好ましい。ジ(メタ)アクリレート(3)の具体例としては、例えば1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジ(メタ)アクリレート、1,1-ジメチルブタン-1,4-ジオールジ(メタ)アクリレート、1,1-ジメチルペンタン-1,5-ジオールジ(メタ)アクリレート、1,1-ジメチルヘキサン-1,6-ジオールジ(メタ)アクリレート、1,1-ジエチルプロパン-1,3-ジオールジ(メタ)アクリレート、1,1-ジエチルブタン-1,4-ジオールジ(メタ)アクリレート、1,1-ジエチルペンタン-1,5-ジオールジ(メタ)アクリレート、1,1-ジエチルヘキサン-1,6-ジオールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート、1,1-ジメチルブタン-1,4-ジオールジメタクリレート、1,1-ジメチルペンタン-1,5-ジオールジメタクリレート、1,1-ジメチルヘキサン-1,6-ジオールジメタクリレート、1,1-ジエチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート、1,1-ジエチルブタン-1,4-ジオールジメタクリレート、1,1-ジエチルペンタン-1,5-ジオールジメタクリレート、および1,1-ジエチルヘキサン-1,6-ジオールジメタクリレートが好ましく、1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート、1,1-ジメチルブタン-1,4-ジオールジメタクリレート、1,1-ジメチルペンタン-1,5-ジオールジメタクリレート、および1,1-ジメチルヘキサン-1,6-ジオールジメタクリレートがより好ましい。

【0031】

これら(メタ)アクリル酸エステルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)中の(メタ)アクリル酸エステルから形成される単量体単位の含有量は、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成する全単量体単位に対して90~100モル%の範囲が好ましく、95~100モル%の範囲がより好ましく、100モル%であってもよい。また、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)にジ(メタ)アクリレート(3)から形成される単量体単位が含まれる場合には、ジ(メタ)アクリレート(3)から形成される単量体単位の含有量は、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成する全単量体単位に対して0.2~100モル%の範囲が好ましく、10~90モル%の範囲がより好ましく、25~80モル%の範囲がさらに好ましい。さらに、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)にメタクリル酸メチルから形成される単量体単位およびジ(メタ)アクリレート(3)から形成される単量体単位が含まれる場合には、かかるメタクリル酸メチルから形成される単量体単位とジ(メタ)アクリレート(3)から形成される単量体単位の含有量の合計は、(メタ)アクリル酸エステルから形成される全単量体単位に対して80~100モル%の範囲が好ましく、90~100モル%の範囲がより好ましく、95~100モル%の範囲がさらに好ましく、100モル%であってもよい。

10

【0032】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)は、上記(メタ)アクリル酸エステル以外の他の単量体から形成される単量体単位を有していてもよい。該他の単量体としては、例えば -メトキシアクリル酸メチル、 -エトキシアクリル酸メチルなどの -アルコキシアクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；3-メトキシアクリル酸エステルなどの3-アルコキシアクリル酸エステル；N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド；2-フェニルアクリル酸メチル、2-フェニルアクリル酸エチル、2-プロモアクリル酸n-ブチル、2-プロモメチルアクリル酸メチル、2-プロモメチルアクリル酸エチル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、エチルイソプロペニルケトンなどが挙げられる。これら他の単量体は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

20

【0033】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)中の上記他の単量体から形成される単量体単位の含有量は、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成する全単量体単位に対して10モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましい。

30

【0034】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)1個あたりの数平均分子量(Mn)は特に制限されないが、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の取り扱い性、流動性および力学特性等の観点から、500~1,000,000の範囲が好ましく、1,000~300,000の範囲がより好ましい。なお、本明細書中において、Mnおよび後述する分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定された標準ポリスチレン換算値を意味する。

40

【0035】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)は、活性エネルギー線硬化性基を有さない(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)を含んでいる。

(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)は、(メタ)アクリル酸エステルを含有する単量体を重合することにより形成される単量体単位からなり、かつ上述した活性エネルギー線硬化性基を有さない重合体ブロックである。

【0036】

かかる(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソ

50

ボルニル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸2-(トリメチルシリルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸3-(トリメチルシリルオキシ)プロピルなどのモノ(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。これらの中でも、得られる活性エネルギー線硬化性組成物をより低吸湿性に優れたものとする観点、該活性エネルギー線硬化性組成物から得られる硬化物の柔軟性および基材との密着性の観点から、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル等の炭素数4以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシルなどの炭素数6以上のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。なお、これら(メタ)アクリル酸エステルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

10

【0037】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)中の(メタ)アクリル酸エステルにより形成される単量体単位の含有量は、(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)を形成する全単量体単位に対して90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、100モル%であってもよい。

【0038】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)は、(メタ)アクリル酸エステル以外の他の単量体により形成される単量体単位を有していてもよい。該他の単量体としては、例えば -メトキシアクリル酸メチル、 -エトキシアクリル酸メチル等の -アルコキシアクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル等のクロトン酸エステル；3-メトキシアクリル酸エステル等の3-アルコキシアクリル酸エステル；N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、エチルイソプロペニルケトンなどが挙げられる。これら他の単量体は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

20

【0039】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)中の上記他の単量体により形成される単量体単位の含有量は、(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)を形成する全単量体単位に対して10モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましい。

30

【0040】

(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)1個あたりのMnは特に制限されないが、得られる(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の取り扱い性、流動性、力学特性等の観点から、3,000~2,000,000の範囲が好ましく、5,000~1,000,000の範囲がより好ましい。

【0041】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)は、少なくとも1個の(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)と少なくとも1個の(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)が互いに結合したブロック共重合体であり、各重合体ブロックの数および結合順序に特に制限はないが、活性エネルギー線硬化性の観点から(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)が(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の少なくとも1つの末端を形成することが好ましく、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の製造容易性の観点から、直鎖状の重合体であることがより好ましく、1個の(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)と1個の(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)が結合したジブロック共重合体および1個の(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)の両端に(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)各1個がそれぞれ結合したトリブロック共重合体がさらに好ましい。

40

【0042】

50

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)を構成する(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)の質量と(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)の質量との比率[(メタ)アクリル系重合体ブロック(a):(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)]に特に制限はないが、85:15~5:95であることが好ましく、80:20~7:93であることがより好ましく、75:25~10:90であることがさらに好ましい。(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)と(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)との合計質量に対する(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)の質量の割合が、5%以上であると硬化速度に優れる傾向となり、85%以下であると硬化物の靱性が高まる傾向となる。

【0043】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)において、メタクリル酸エステルから形成される単量体単位の含有量は、5~85質量%であることが好ましく、7~80質量%であることがより好ましく、10~75質量%であることがさらに好ましい。また、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)において、アクリル酸エステルから形成される単量体単位の含有量は、15~95質量%であることが好ましく、20~93質量%であることがより好ましく、25~90質量%であることがさらに好ましい。

10

【0044】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)のMnは特に制限されないが、取り扱い性、流動性、力学特性等の観点から、4,000~3,000,000の範囲が好ましく、7,000~2,000,000の範囲がより好ましい。

20

【0045】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の分子量分布、すなわち重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)は1.02~2.00の範囲が好ましく、1.05~1.80の範囲がより好ましく、1.10~1.50の範囲がさらに好ましい。

【0046】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)における活性エネルギー線硬化性基の含有量は、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)を形成する全単量体単位に対して0.1~20モル%の範囲であることが好ましく、2~15モル%の範囲であることがより好ましく、3~10モル%の範囲がさらに好ましい。

【0047】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)に含まれる活性エネルギー線硬化性基の数は、硬化速度の観点から、重合体1分子あたり4個以上であることが好ましく、8個以上であることがより好ましい。

30

【0048】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)は(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)および(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)を所望の順序で形成することで得られる。本発明における(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の製造方法は特に限定されないが、アニオン重合法またはラジカル重合法が好ましく、重合制御の観点からリビングアニオン重合法またはリビングラジカル重合法がより好ましく、リビングアニオン重合法がさらに好ましい。(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の製造に使用する単量体は、重合を円滑に進行させる観点から、不活性ガス雰囲気下であらかじめ乾燥処理しておくことが好ましい。乾燥処理にあたっては、水素化カルシウム、モレキュラーシーブス、活性アルミナ等の脱水剤または乾燥剤が好ましく用いられる。

40

【0049】

リビングラジカル重合法としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いる重合法、コバルトポリフィリン錯体を用いる重合法、ニトロキシドを用いる重合法(国際公開第2004/014926号参照)、有機テルル化合物などの高周期ヘテロ元素化合物を用いる重合法(特許第3839829号公報参照)、可逆的付加脱離連鎖移動重合法(RAFT)(特許第3639859号公報参照)、原子移動ラジカル重合法(ATRP)(特許第3040172号公報、国際公開第2004/013192号参照)などが挙げられる。これらリビングラジカル重合法の中でも、原子移動ラジカル重合法が好ましく、有機ハ

50

ロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、Fe、Ru、Ni、Cuから選ばれる少なくとも1種類を中心金属とする金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0050】

リビングアニオン重合法としては、有機希土類金属錯体を重合開始剤としてリビング重合する方法（特開平06-93060号公報参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩などの鉱酸塩の存在下でリビングアニオン重合する方法（特表平05-507737号公報参照）、有機アルミニウム化合物の存在下で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としリビングアニオン重合する方法（特開平11-335432号公報、国際公開2013/141105号参照）などが挙げられる。これらリビングアニオン重合法の中でも、（メタ）アクリル系重合体ブロック（a）を直接、効率よく形成できる点からは、有機アルミニウム化合物の存在下で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としリビングアニオン重合する方法が好ましく、有機アルミニウム化合物およびルイス塩基の存在下で、有機リチウム化合物を重合開始剤としリビングアニオン重合する方法がより好ましい。

【0051】

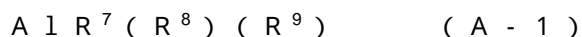
上記有機リチウム化合物としては、例えばt-ブチルリチウム、1,1-ジメチルプロピルリチウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、エチル-リチオイソブチレート、ブチル-リチオイソブチレート、メチル-リチオイソブチレート、イソプロピルリチウム、sec-ブチルリチウム、1-メチルブチルリチウム、2-エチルプロピルリチウム、1-メチルペンチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、-メチルベンジルリチウム、メチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム等が挙げられる。中でも、入手容易性およびアニオン重合開始能の観点から、イソプロピルリチウム、sec-ブチルリチウム、1-メチルブチルリチウム、1-メチルペンチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、-メチルベンジルリチウム等の二級炭素原子を陰イオン中心とする化学構造を有する炭素数3~40の有機リチウム化合物が好ましく、sec-ブチルリチウムが特に好ましい。これら有機リチウム化合物は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0052】

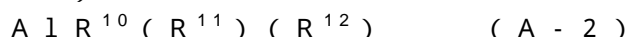
有機リチウム化合物の使用量は、目的とする（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）のMnに応じて、用いる単量体の使用量との比率によって決定できる。

上記有機アルミニウム化合物としては、下記一般式（A-1）または（A-2）で示される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0053】



（式中、 R^7 は一価の飽和炭化水素基、一価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基またはN,N-二置換アミノ基を表し、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立してアリーロキシ基を表すか、あるいは R^8 および R^9 は互いに結合してアリーレンジオキシ基を形成している）



（式中、 R^{10} はアリーロキシ基を表し、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立して一価の飽和炭化水素基、一価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基またはN,N-二置換アミノ基を表す）

【0054】

上記一般式（A-1）および（A-2）中、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ独立して表すアリーロキシ基としては、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,4-ジ-t-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノキシ基、2,6-ジフェニルフ

エノキシ基、1 - ナフトキシ基、2 - ナフトキシ基、9 - フェナントリルオキシ基、1 - ピレニルオキシ基、7 - メトキシ - 2 - ナフトキシ基等が挙げられる。

【0055】

上記一般式 (A - 1) 中、 R^8 と R^9 が互いに結合して形成されるアリーレンジオキシ基としては、例えば2, 2' - ビフェノール、2, 2' - メチレンビスフェノール、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、(R) - (+) - 1, 1' - ビ - 2 - ナフトール、(S) - (-) - 1, 1' - ビ - 2 - ナフトール等の2個のフェノール性水酸基を有する化合物中の該2個のフェノール性水酸基の水素原子を除いた官能基が挙げられる。

【0056】

なお、上記のアリールオキシ基およびアリーレンジオキシ基において含まれる1個以上の水素原子が、置換基により置換されていてもよく、該置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t - ブトキシ基等のアルコキシ基；塩素、臭素等のハロゲン原子等が挙げられる。

【0057】

上記一般式 (A - 1) および (A - 2) 中、 R^7 、 R^{11} および R^{12} がそれぞれ独立して表す一価の飽和炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、2 - メチルブチル基、3 - メチルブチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられ、一価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t - ブトキシ基等が挙げられ、N, N - 二置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ビス(トリメチルシリル)アミノ基等が挙げられる。上述した一価の飽和炭化水素基、一価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基およびN, N - 二置換アミノ基において含まれる1個以上の水素原子は、置換基により置換されていてもよく、該置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t - ブトキシ基等のアルコキシ基；塩素、臭素等のハロゲン原子等が挙げられる。

【0058】

上記有機アルミニウム化合物 (A - 1) としては、例えばエチルビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)アルミニウム、エチルビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノキシ)アルミニウム、エチル[2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノキシ)]アルミニウム、イソブチルビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチルビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチル[2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノキシ)]アルミニウム、n - オクチルビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)アルミニウム、n - オクチルビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノキシ)アルミニウム、n - オクチル[2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノキシ)]アルミニウム、メトキシビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)アルミニウム、メトキシビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノキシ)アルミニウム、メトキシ[2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノキシ)]アルミニウム、エトキシビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)アルミニウム、エトキシビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノキシ)アルミニウム、エトキシ[2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノキシ)]アルミニウム、イソプロポキシビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)アルミニウム、イソプロポキシビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソプロポキシ[2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノキシ)]アルミニウム、t - ブトキシビス(2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ)アルミニウム、t - ブトキシビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノキシ)アルミニウム、t - ブトキシ[2, 2' - メチレ

10

20

30

40

50

ンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノキシ)]アルミニウム、トリス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、トリス(2,6-ジフェニルフェノキシ)アルミニウム等が挙げられる。中でも、重合開始効率、重合末端アニオンのリビング性、入手および取り扱いの容易さ等の観点から、イソブチルビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチルビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチル[2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノキシ)]アルミニウム等が好ましい。

【0059】

上記有機アルミニウム化合物(A-2)としては、例えばジエチル(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジエチル(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジイソブチル(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジイソブチル(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジ*n*-オクチル(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジ*n*-オクチル(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ)アルミニウム等が挙げられる。これら有機アルミニウム化合物は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

10

【0060】

有機アルミニウム化合物の使用量は、溶媒の種類、その他種々の重合条件等に応じて適宜好適な量を選択できるが、重合速度の観点から有機リチウム化合物1モルに対して通常、1.0~10.0モルの範囲で用いることが好ましく、1.1~5.0モルの範囲で用いることがより好ましく、1.2~4.0モルの範囲で用いることがさらに好ましい。有機アルミニウム化合物の使用量が有機リチウム化合物1モルに対して10.0モルを超えると、経済性において不利となる傾向となり、1.0モルを下回ると、重合開始効率が低下する傾向となる。

20

【0061】

上記ルイス塩基としては、分子内にエーテル結合および/または三級アミン構造を有する化合物が挙げられる。

上記ルイス塩基として用いられる、分子内にエーテル結合を有する化合物としては、エーテルが挙げられる。上記エーテルとしては、重合開始効率の高さ、重合末端アニオンのリビング性の観点から、2個以上のエーテル結合を分子内に有する環状エーテルまたは1個以上のエーテル結合を分子内に有する非環状エーテルが好ましい。2個以上のエーテル結合を分子内に有する環状エーテルとしては、例えば12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6等のクラウンエーテルが挙げられる。1個以上のエーテル結合を分子中に有する非環状エーテルとしては、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール等の非環状モノエーテル；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジイソプロポキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,2-ジフェノキシエタン、1,2-ジメトキシプロパン、1,2-ジエトキシプロパン、1,2-ジイソプロポキシプロパン、1,2-ジブトキシプロパン、1,2-ジフェノキシプロパン、1,3-ジメトキシプロパン、1,3-ジエトキシプロパン、1,3-ジイソプロポキシプロパン、1,3-ジブトキシプロパン、1,3-ジフェノキシプロパン、1,4-ジメトキシブタン、1,4-ジエトキシブタン、1,4-ジイソプロポキシブタン、1,4-ジブトキシブタン、1,4-ジフェノキシブタン等の非環状ジエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジブチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジブチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリブチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラブチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル

30

40

50

、テトラブチレングリコールジエチルエーテル等の非環状ポリエーテルが挙げられる。中でも、副反応の抑制、入手容易性等の観点から、1～2個のエーテル結合を分子内に有する非環状エーテルが好ましく、ジエチルエーテルまたは1,2-ジメトキシエタンがより好ましい。

【0062】

上記ルイス塩基として用いられる、分子内に三級アミン構造を有する化合物としては、三級ポリアミンが挙げられる。三級ポリアミンとは、三級アミン構造を分子中に2個以上有する化合物を意味する。該三級ポリアミンとしては、例えばN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミン、N,N,N',N'',N''-ペンタメチルジエレントリアミン、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントトラアミン、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン等の鎖状ポリアミン；1,3,5-トリメチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリアザシクロノナン、1,4,7,10,13,16-ヘキサメチル-1,4,7,10,13,16-ヘキサアザシクロオクタデカン等の非芳香族性複素環式化合物；2,2'-ビピリジル、2,2':6',2''-ターピリジン等の芳香族性複素環式化合物等が挙げられる。

10

【0063】

また、分子内に1個以上のエーテル結合と1個以上の三級アミン構造を有する化合物をルイス塩基として使用してもよい。このような化合物としては、例えばトリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン等が挙げられる。これらルイス塩基は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

20

【0064】

ルイス塩基の使用量は、重合開始効率、重合末端アニオンの安定性等の観点から、有機リチウム化合物1モルに対して0.3～5.0モルの範囲であることが好ましく、0.5～3.0モルの範囲であることがより好ましく、1.0～2.0モルの範囲であることがさらに好ましい。ルイス塩基の使用量が有機リチウム化合物1モルに対して、5.0モルを超えると経済性において不利となる傾向となり、0.3モルを下回ると重合開始効率が低下する傾向となる。

【0065】

またルイス塩基の使用量は、有機アルミニウム化合物1モルに対して、0.2～1.2モルの範囲であることが好ましく、0.3～1.0モルの範囲であることがより好ましい。

30

【0066】

上記リビングアニオン重合は、温度制御および系内を均一化して重合を円滑に進行させる観点から、有機溶媒の存在下に行うことが好ましい。有機溶媒としては、安全性、重合後の回収・再使用の容易性等の観点から、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素；フタル酸ジメチル等のエステル等が好ましい。これら有機溶媒は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。なお、有機溶媒は、重合を円滑に進行させる観点から、乾燥処理を施すとともに、不活性ガス存在下であらかじめ脱気しておくことが好ましい。

40

【0067】

また、上記リビングアニオン重合では、必要に応じ、反応系に他の添加剤を存在させてもよい。該他の添加剤としては、例えば塩化リチウム等の無機塩類；リチウムメトキシエトキシエトキシド、カリウムt-ブトキシド等の金属アルコキシド；テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルホスホニウムブロミド等が挙げられる。

【0068】

上記リビングアニオン重合は-30～25℃で行うのが好ましい。-30℃よりも低いと重合速度が低下し、生産性が低下する傾向がある。一方、25℃よりも高いと、上記ジ(メタ)アクリレート(3)の重合が困難となる傾向となる。

50

【 0 0 6 9 】

上記リビングアニオン重合は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。また、反応系が均一になるように十分な攪拌条件下にて行うことが好ましい。

【 0 0 7 0 】

上記リビングアニオン重合において、有機リチウム化合物、有機アルミニウム化合物、ルイス塩基および単量体を反応系に添加する方法としては、ルイス塩基が、有機リチウム化合物との接触前に有機アルミニウム化合物と接触するように添加することが好ましい。また、有機アルミニウム化合物は、単量体より先に反応系に添加しても、同時に添加してもよい。有機アルミニウム化合物を単量体と同時に反応系に添加する場合、有機アルミニウム化合物を単量体と別途混合したのちに添加してもよい。

10

【 0 0 7 1 】

上記リビングアニオン重合は、メタノール；酢酸または塩酸のメタノール溶液；酢酸、塩酸の水溶液等のプロトン性化合物などの重合停止剤を反応液に添加することにより停止できる。重合停止剤の使用量は、通常、用いる有機リチウム化合物 1 モルに対して 1 ~ 100 モルの範囲が好ましい。

【 0 0 7 2 】

リビングアニオン重合停止後の反応液から（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）を分離取得する方法としては、公知の方法を採用できる。例えば、反応液を（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）の貧溶媒に注いで（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）を沈殿させる方法、反応液から有機溶媒を留去して（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）を取得する方法等が挙げられる。

20

【 0 0 7 3 】

なお、分離取得した（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）中に有機リチウム化合物および有機アルミニウム化合物に由来する金属成分が残存していると、（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）の物性の低下、透明性不良等を生じる場合がある。よって、有機リチウム化合物および有機アルミニウム化合物に由来する金属成分をアニオン重合停止後に除去することが好ましい。該金属成分の除去方法としては、酸性水溶液を用いた洗浄処理、イオン交換樹脂、セライト、活性炭等の吸着剤を用いた吸着処理等が有効である。ここで、酸性水溶液としては、例えば、塩酸、硫酸水溶液、硝酸水溶液、酢酸水溶液、プロピオン酸水溶液、クエン酸水溶液等を使用することができる。

30

【 0 0 7 4 】

上記（メタ）アクリル系ブロック共重合体（A）の製造において部分構造（1）を含む活性エネルギー線硬化性基を導入する方法としては、上記したジ（メタ）アクリレート（3）を含有する単量体を重合して（メタ）アクリル系重合体ブロック（a）を形成する方法の他に、部分構造（1）の前駆体となる部分構造（以下、「前駆体構造」と称する）を含む重合体ブロックを形成した後に、該前駆体構造を部分構造（1）に変換する方法も挙げられる。前駆体構造を含む重合体ブロックは、重合性官能基と前駆体構造を含む化合物を含有する単量体を重合することで得られる。該重合性官能基としては、スチリル基、1,3-ジエニル基、ビニルオキシ基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。前駆体構造としては、カルボキシ基および保護基（シリルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシ基など）によって保護されたカルボキシ基、アミノ基および保護基によって保護されたアミノ基、チオール基および保護基によって保護されたチオール基、ならびにイソシアネート基などが挙げられる。

40

【 0 0 7 5 】

前駆体構造としてカルボキシ基を含む重合体ブロックは、部分構造（1）およびカルボキシ基と反応しうる部分構造（オキシラニル基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、ビニロキシ基、アシルオキシ基など）を有する化合物と反応させることで（メタ）アクリル系重合体ブロック（a）を形成できる。また、前駆体構造として保護基によって保護された水酸基を含む重合体ブロックは、該保護基を外してカルボキシ基とした後、同様

50

に(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成できる。

【0076】

前駆体構造としてアミノ基を含む重合体ブロックは、部分構造(1)およびアミノ基と反応しうる部分構造(カルボキシル基、カルボン酸無水物、エステル、カルボニルハライド、アルデヒド基、イソシアネート基など)を有する化合物と反応させることで(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成できる。また、前駆体構造として保護基によって保護されたアミノ基を含む重合体ブロックは、該保護基を外してアミノ基とした後で同様に(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成できる。

【0077】

前駆体構造としてチオール基を含む重合体ブロックは、部分構造(1)およびチオール基と反応しうる部分構造(カルボキシル基、カルボン酸無水物、エステル、カルボニルハライド、イソシアネート基、炭素-炭素二重結合など)を有する化合物と反応させることで(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成できる。また、前駆体構造として保護基によって保護されたチオール基を含む重合体ブロックは、該保護基を外してチオール基とした後で同様に(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成できる。

10

【0078】

前駆体構造としてイソシアネート基を含む重合体ブロックは、部分構造(1)およびイソシアネート基と反応しうる部分構造(水酸基、アミノ基など)を有する化合物と反応させることで(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成できる。

【0079】

(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の製造において、(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)を形成する方法としては、活性エネルギー線硬化性基(2)を容易に直接導入でき、さらに酸価および水酸基価を容易に250mg KOH/g未満にできる観点から、ジ(メタ)アクリレート(3)を含有する単量体を重合する方法、典型的にはリビングアニオン重合する方法が好ましい。

20

【0080】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、さらに光重合開始剤が含まれていてもよい。かかる光重合開始剤としては、例えばアセトフェノン類(例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン等)、ベンゾフェノン類(例えばベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン等)、ミヒラーケトン類(例えばミヒラーケトン等)およびベンゾイン類(例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等)等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、チオキサンソン類(例えばチオキサンソン、2-クロルチオキサンソン等)等の硫黄化合物；アシルフォスフィンオキサイド類(例えば2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等)等のリン化合物；チタノセン類(例えばビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等)等のチタン化合物；およびアゾ化合物(例えばアゾビスイソブチルニトリル等)等が挙げられる。これらの中でも、アセトフェノン類およびベンゾフェノン類が好ましい。これら光重合開始剤は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

30

40

【0081】

光重合開始剤を含有する場合、その含有量は、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の合計量100質量部に対して0.01~10質量部が好ましく、0.05~8質量部がより好ましい。0.01質量部以上であると活性エネルギー線硬化性組成物の硬化性が良好となり、また10質量部以下であると得られる硬化物の経時劣化が抑制される傾向となる。なお、2種以上の光重合開始剤を併用する場合は、上記含有量はその合計量を意

50

味する。

【 0 0 8 2 】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、上記光重合開始剤に加えて、増感剤が含まれていてもよい。増感剤としては、例えば *n* - ブチルアミン、ジ - *n* - ブチルアミン、トリ - *n* - ブチルホスフィン、アリルチオ尿酸、トリエチルアミン、ジエチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。これらの中でも、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチルアミンが好ましい。

【 0 0 8 3 】

光重合開始剤と増感剤とを混合して使用する場合には、光重合開始剤と増感剤の質量比率は、10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲が好ましく、20 : 80 ~ 80 : 20 の範囲がより好ましい。

10

【 0 0 8 4 】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)以外の、活性エネルギー線の照射により重合性を示す反応性希釈剤が含まれていてもよい。反応性希釈剤としては、特に制限はないが、例えばスチレン、インデン、*p* - メチルスチレン、*i* - メチルスチレン、*p* - メトキシスチレン、*p* - *t* - ブトキシスチレン、*p* - クロロメチルスチレン、*p* - アセトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 *n* - プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 *n* - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 *t* - ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸 4 - ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノエステル、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル、(メタ)アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸 7 - アミノ - 3, 7 - ジメチルオクチル、4 - (メタ)アクリロイルモルホリン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメタノールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加体、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、2, 4, 6 - トリオキソヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン - 1, 3, 5 - トリスエタノールトリ(メタ)ア

20

30

40

50

クリレート、N，N' - ビス[2 - ((メタ) アクリロイルオキシ) エチル] - N' ' - (2 - ヒドロキシエチル) - 1，3，5 - トリアジン - 2，4，6 (1 H，3 H，5 H) - トリオン、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A のエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノール A のエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ (メタ) アクリレート、およびシクロヘキサジメタノールジ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸誘導体；ビスフェノール A 型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂；COOH 基変性エポキシアクリレート系樹脂；ポリオール (ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 γ - カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等) と有機イソシアネート (トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等) から得られたウレタン樹脂を水酸基含有 (メタ) アクリレート { ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等 } と反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂；上記ポリオールにエステル結合を介して (メタ) アクリル基を導入した樹脂；ポリエステル (メタ) アクリレート系樹脂；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ化合物等が挙げられる。これら反応性希釈剤は 1 種を単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

10

20

30

【0085】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において反応性希釈剤を含有させる場合、その含有量は、該活性エネルギー線硬化性組成物の流動性および該活性エネルギー線硬化性組成物に活性エネルギー線を照射して得られる硬化物の機械的強度を高める観点から、10 ~ 90 質量% が好ましく、20 ~ 80 質量% がより好ましい。また、かかる含有量は、(メタ) アクリル系ブロック共重合体 (A) 100 質量部に対して、10 ~ 1000 質量部であることが好ましく、20 ~ 500 質量部であることがより好ましい。なお、2 種以上の反応性希釈剤を併用する場合は、上記含有量はその合計量を意味する。

【0086】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、その硬化性を著しく阻害しない範囲内で、可塑剤、粘着付与剤、軟化剤、充填剤、安定剤、顔料、染料などの活性エネルギー線硬化性基を有さない各種添加剤が含まれていてもよい。これら添加剤は有機化合物であっても無機化合物であってもよい。

【0087】

上記可塑剤を本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に含有させる目的は、例えば活性エネルギー線硬化性組成物の粘度の調整等である。上記可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ (2 - エチルヘキシル) フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル；トリメリット酸エステル；ポリブタジエン、ブタジエン - アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン等のジエン系 (共) 重合体；ポリブテン；ポリイソブチレン；塩素化パラフィン；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油；プロセスオイル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基等に変換した誘導体等のポリエーテル；セバシン酸、

40

50

アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル；等が挙げられる。なお、(共)重合体は、単独重合体と共重合体の総称である。これら可塑剤は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0088】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において可塑剤を含有させる場合、その含有量は、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)の合計量100質量部に対して5~150質量部が好ましく、10~120質量部がより好ましく、20~100質量部がさらに好ましい。5質量部以上とすることで物性の調整、性状の調節等の効果が顕著となり、150質量部以下とすることで活性エネルギー線硬化性組成物の基材との密着性が良好となる。

10

【0089】

これら可塑剤の分子量または数平均分子量としては、400~15000であることが好ましく、800~10000であることがより好ましく、1000~8000であることがより好ましい。なお、かかる可塑剤は活性エネルギー線硬化性基以外の官能基(例えば水酸基、カルボキシル基、ハロゲン基など)を有していても、有していなくてもよい。可塑剤の分子量またはMnが400以上であることで、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物からの可塑剤の経時的な流出による周囲の汚染が抑制される。また、可塑剤の分子量またはMnが15000以下であることで、活性エネルギー線硬化性組成物の取り扱い性がよくなる傾向がある。

20

【0090】

上記粘着付与剤を本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に含有させる目的は、例えば該活性エネルギー線硬化性組成物から得られる硬化物に粘着性を付与することである。粘着付与剤としては、例えばクマロン・インデン樹脂、フェノール樹脂、p-t-ブチルフェノール・アセチレン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂(テルペン樹脂等)、スチレン系樹脂(ポリスチレン、ポリ- -メチルスチレン等)、ロジンの多価アルコールエステル、水素添加ロジン、水素添加ウッドロジン、水素添加ロジンとモノアルコール或いは多価アルコールとのエステル、テレピン系粘着付与樹脂等の粘着付与樹脂が挙げられる。中でも、脂肪族炭化水素樹脂、ロジンの多価アルコールエステル、水素添加ロジン、水素添加ウッドロジン、水素添加ロジンとモノアルコール或いは多価アルコールとのエステルが好ましい。

30

【0091】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において粘着付与剤を含有させる場合、その含有量は、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)100質量部に対して5~150質量部が好ましく、10~120質量部がより好ましく、20~100質量部がさらに好ましい。5質量部以上とすることで硬化物の粘着性が顕著となり、150質量部以下とすることで硬化物の柔軟性が優れる傾向となる。

【0092】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の含水率は、密着性の観点から12000ppm以下であることが好ましく、9000ppm以下であることがさらに好ましい。なお、かかる含水率は、カールフィッシャー法によって測定した値である。

40

製造後または保管後における本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を、公知の方法(例えば有機溶剤を添加して共沸脱水する方法)によって脱水してもよい。

【0093】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる際に使用する活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することができる。電子線(EB)の場合の加速電圧としては0.1~10MeV、照射線量としては1~500kGyの範囲が適当である。

【0094】

50

紫外線照射には、150～450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、LED等を用いることができる。活性エネルギー線の積算光量は、通常10～20000mJ/cm²の範囲であり、30～5000mJ/cm²の範囲が好ましい。10mJ/cm²より少ないと活性エネルギー線硬化性組成物の硬化性が不十分となる傾向があり、20000mJ/cm²より多いと活性エネルギー線硬化性組成物が劣化するおそれがある。

【0095】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に対して、活性エネルギー線照射中または照射後に、さらに必要に応じて加熱を行って硬化を促進させることもできる。かかる加熱温度は40～130の範囲が好ましく、50～100の範囲がより好ましい。

10

【0096】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の用途としては、車体、窓、ランプ、バッテリー、ウィンドウォッシャー液ユニット、エアコンディショナーユニット、クーラントユニット、ブレーキオイルユニット、電装部品、各種内外装品、オイルフィルター等の自動車用途；テレビ、ブルーレイレコーダーやHDDレコーダー等の各種レコーダー類、プロジェクタ、ゲーム機、デジタルカメラ、ホームビデオ、アンテナ、スピーカー、電子辞書、ICレコーダー、FAX、コピー機、電話機、ドアホン、炊飯器、電子レンジ、オーブンレンジ、冷蔵庫、食器洗い機、食器乾燥機、IHクッキングヒーター、ホットプレート、掃除機、洗濯機、充電器、ミシン、アイロン、乾燥機、空気清浄機、浄水器、電動歯ブラシ、照明器具、エアコン、エアコンの室外機、除湿機、加湿機等の家電用途；内外壁用パネル、窓、壁紙等の建築・土木用途；液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、LED表示装置、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、電子ペーパー、フレキシブルディスプレイ、3Dホログラム、有機薄膜トランジスタディスプレイ、ヘッドマウントディスプレイ等のディスプレイ用途；ピックアップレンズ等の光記録機器用途；有機フォトリソグラフィ素子、光ファイバー、光スイッチ、レンズ、光導波路、発光素子、フォトダイオード、光増幅素子、光電子集積回路、光コネクタ、光カプラ、光演算素子、光電変換装置、レーザー素子等の光学機器用途；リチウムイオン電池、ナトリウム・硫黄電池、ナトリウム溶融塩電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、レドックスフロー電池、リチウム硫黄電池、空気電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、燃料電池、太陽電池、色素増感型太陽電池等の電池用途；等で用いられる硬化性樹脂、粘接着剤、テープ、フィルム、シート、マット、シーリング材、封止材、コーティング材、ポッティング材、インク、刷版材、防振材、発泡体、放熱材、プリプレグ、ガasket、パッキン等が挙げられる。特に粘接着剤、テープ、封止材、塗料、コーティング材、ポッティング材、インク等に好ましい。

20

30

【0097】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を基材上で硬化させて用いる場合の基材の材料に特に制限はなく、例えば溶融亜鉛めっき鋼、アルミニウム亜鉛合金めっき鋼、アルミニウムめっき鋼、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、銅、銀、金等の金属；ガラス；木材；ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ-（4-メチルペンテン-1）、環状ポリオレフィン、変性ポリオレフィン等）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド（例えばナイロン6、ナイロン66等）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、（メタ）アクリル系樹脂、アクリロニトリル-共役ジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、共役ジエン-スチレン共重合体、ポリオキシメチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサントレフタレート、各種液晶ポリエステル等）、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリサルホン、

40

50

ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリウレタン、フッ素系樹脂（例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等）、各種熱可塑性エラストマー（例えば、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、トランスポリイソブレン系、フッ素ゴム系、塩素化ポリエチレン系、ポリ（メタ）アクリレート系等）、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、シリコン等の樹脂；などが挙げられる。

【実施例】

【0098】

以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されない。

以下の実施例および比較例において、原料は常法により乾燥精製し、窒素にて脱気したものを使用し、移送および供給は窒素雰囲気下にて行った。

【0099】

〔単量体消費率〕

重合後の各単量体の消費率は、反応液0.5mlを採取してメタノール0.5ml中に入れて混合後、該混合液から0.1mlを採取して、重クロロホルム0.5mlに溶解させて¹H-NMR測定を行い、単量体として用いた（メタ）アクリレートの炭素-炭素二重結合に直結するプロトンに由来するピーク（化学シフト値6.08～6.10）および溶媒として用いたトルエンの芳香環に直結するプロトンに由来するピーク（化学シフト値7.00～7.38ppm）の積分値の比率の変化から算出した。

¹H-NMR測定条件

装置：日本電子株式会社製核磁気共鳴装置「JNM-ECX400」

溶媒：重水素化クロロホルム

温度：25

【0100】

〔数平均分子量、分子量分布〕

得られた重合体のGPC（ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー）測定を行い、標準ポリスチレン換算の数平均分子量（Mn）および分子量分布（Mw/Mn）を求めた。

装置：東ソー株式会社製GPC装置「HLC-8220GPC」

分離カラム：東ソー株式会社製「TSKgel Super Multipore HZ-M（カラム径＝4.6mm、カラム長＝15cm）」

溶離液：テトラヒドロフラン

溶離液流量：0.35ml/分

カラム温度：40

検出方法：示差屈折率（RI）

【0101】

〔重合開始効率〕

実際に工程（1）で得られた重合体のMnをMn（R1）とし、重合開始効率が100％である場合の工程（1）で得られる重合体のMn（計算値）をMn（I1）とすると、工程（1）における重合開始効率（F1）は以下の式から算出される。

$$F1(\%) = 100 \times Mn(I1) / Mn(R1)$$

【0102】

〔工程（1）から工程（2）にかけてのブロック効率〕

実際に工程（2）で得られたブロック共重合体のMnをMn（R2）とし、ブロック効率が100％である場合に工程（2）で得られるブロック共重合体のMn（計算値）をMn（I2）とすると、工程（1）から工程（2）にかけてのブロック効率（F2）は以下の式から算出される。

$$F2(\%) = 10000 \cdot \{ Mn(I2) - Mn(I1) \} / [F1 \cdot \{ Mn(R2) - Mn(R1) \}]$$

- M n (R 1) }]

【 0 1 0 3 】

[酸 価]

三角フラスコに活性エネルギー線硬化性組成物 5 0 g を量り取り、テトラヒドロフラン 2 5 0 m L および指示薬としてフェノールフタレイン溶液を数滴加え、水酸化カリウムエタノール溶液 (0 . 0 1 m o l / L) で中和滴定する。指示薬の薄い紅色が約 3 0 秒間続いたときを終点とし、下記式から酸価を算出した。

$$\text{酸価} = X \times f \times 0 . 5 6 1 1 \times 0 . 0 1$$

ただし、

X : 水酸化カリウムエタノール溶液の滴定量 (m L)

f : 用いた水酸化カリウムエタノール溶液のファクター

【 0 1 0 4 】

[水 酸 基 価]

(1) 平底フラスコに活性エネルギー線硬化性組成物 5 0 g を量り取り、テトラヒドロフラン 2 5 0 m L 、および無水酢酸 6 2 5 m g をピリジンに溶かして 2 . 5 m L とした無水酢酸のピリジン溶液を加える。9 5 ~ 1 0 0 ° で 1 時間加熱後、放冷させてから水 0 . 5 m L を加えて未反応の無水酢酸を分解する。フェノールフタレイン溶液を数滴加え、水酸化カリウムエタノール溶液 (0 . 0 5 m o l / L) で中和滴定する。指示薬の薄い紅色が約 3 0 秒間続いたときを終点とする。

(2) テトラヒドロフラン 2 5 0 m L に無水酢酸 6 2 5 m g をピリジンに溶かして 2 . 5 m L とした無水酢酸のピリジン溶液を加えた溶液を用いて (1) と同様に加熱、放冷、無水酢酸の分解、中和滴定を実施した。これら中和滴定の結果、上記した方法で算出した酸価、および下記式から水酸基価を算出した。

$$\text{水酸基価} = (Y - Z) \times f \times 2 . 8 0 5 \times 0 . 0 1 - \text{酸価}$$

ただし、

Y : 上記 (2) における水酸化カリウムエタノール溶液の滴定量 (m L)

Z : 上記 (1) における水酸化カリウムエタノール溶液の滴定量 (m L)

f : 用いた水酸化カリウムエタノール溶液のファクター

【 0 1 0 5 】

[含 水 率]

活性エネルギー線硬化性組成物の含水率は、カールフィッシャー法水分測定装置 (三菱化学製、C A - 2 0 0 型) を用いて測定した。

【 0 1 0 6 】

[密 着 性]

実施例および比較例で得られた基材上に形成した硬化膜に、カッターナイフで長さ 1 c m の 2 本の切込みがそれぞれの中心で直角に交わるように切込みを入れた。次いで、硬化膜の切り込み上にテープ (ニチバン製セロテープ (登録商標) C T - 1 5 、 1 5 m m 幅) を貼り付けた後、該硬化膜に対して垂直な方向に一気に剥離した。かかる硬化膜の切り込み上にテープを貼り付けた後に剥離する操作を同一箇所を 5 回繰り返した後で剥離後の表面の状態を観察した。

: 剥離なし。

: 切込みを入れた部分に沿って一部剥離する。

: 切込みを入れた部分に沿って連続的に剥離する。

x : 切込みとは無関係に剥離する。

【 0 1 0 7 】

[製 造 例 1]

(工程 1 : (メタ) アクリル系重合体ブロック (a) の形成)

内部を乾燥し、窒素置換した 5 L のフラスコに、トルエン 1 . 5 L を添加したのち、フラスコ内の溶液を攪拌しながら、ルイス塩基として 1 , 1 , 4 , 7 , 1 0 , 1 0 - ヘキサメチルトリエチレントトラミン 7 . 4 m l (2 7 . 3 m m o l) 、有機アルミニウム化合

10

20

30

40

50

物としてイソブチルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムの0.450 mol/Lトルエン溶液63.6 ml(28.6 mmol)を順次添加したのち、-20 に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムの1.30 mol/Lシクロヘキサン溶液20.0 ml(26.0 mmol)を加え、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート18.7 ml(78 mmol)およびメタクリル酸メチル16.6 ml(156 mmol)の混合物35.3 mlを一括で添加し、アニオン重合を開始した。上記混合物の添加終了から80分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

【0108】

工程1における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$)は1,350、 M_w/M_n は1.17であった。さらに、工程1における重合開始効率($F1$)は99%であった。

【0109】

(工程2:(メタ)アクリル系重合体ブロック(b)の形成)

引き続き上記反応液を-20 で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムの0.450 mol/Lトルエン溶液を31.8 ml(14.3 mmol)加え、その1分後に単量体としてアクリル酸n-ブチル50.4 ml(3.5 mol)を1 ml/分の速度で添加した。アクリル酸n-ブチルの添加終了直後に反応液をサンプリングした。

【0110】

工程2におけるアクリル酸n-ブチルの消費率は100%であった。また、得られたジブロック共重合体の M_n ($M_n(R2)$)は21,800、 M_w/M_n は1.21であった。さらに、工程1から工程2にかけてのブロック効率($F2$)は86%であった。

【0111】

(工程3:(メタ)アクリル系重合体ブロック(a)の形成)

引き続き上記反応液を-20 で攪拌しつつ、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート16.3 ml(67.8 mmol)およびメタクリル酸メチル14.4 ml(136 mmol)の混合物30.7 mlを一括で添加した後、2 /分の速度で20 に昇温した。上記混合物の添加から60分後に反応液をサンプリングした。

【0112】

工程3における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られたトリブロック共重合体の M_n は23,100、 M_w/M_n は1.21であった。

【0113】

(工程4:アニオン重合の停止と(メタ)アクリル系ブロック共重合体の単離)

引き続き上記反応液を20 で攪拌しつつ、メタノールを100 ml添加することにより、アニオン重合を停止させた。得られた溶液を10リットルのメタノール中に注ぎ、生成した重合体を沈殿させ、濾過によって回収し、100、30 Paで乾燥し、445 gの(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A)(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A1)」と称する)を得た。かかる(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A1)の酸価および水酸基価は0 mg KOH/gであった。

【0114】

[製造例2]水酸基含有(メタ)アクリル系ブロック共重合体の形成とアクリロイル基の導入

内部を乾燥し、窒素置換した5 L反応器に、臭化銅7.17 g(50.0 mmol)、アクリル酸n-ブチル51.3 g(4.0 mol)、アセトニトリル90.0 g、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル3.60 g(10.0 mmol)を加えて攪拌し、75 に

10

20

30

40

50

昇温させた。その後、ペンタメチルジエチレントリアミン 866 mg (5.0 mmol) を添加して重合を開始させた。反応液を適宜サンプリングし、 ^1H -NMR 分析により転化率を測定した。アクリル酸 n - ブチルの転化率が 95% の時点で、トルエン 600 g、塩化銅 4.95 g (34.5 mmol)、メタクリル酸メチル 209 g (2.09 mol)、ヒドロキシエチルメタクリレート 14.3 g (110 mmol) を追加した。メタクリル酸メチルの重合率が 82%、ヒドロキシエチルメタクリレートの重合率が 100% の時点で、トルエン 750 g を追加するとともに冷却して反応を停止させた。

【0115】

重合後の反応液に、p - トルエンスルホン酸一水和物 11.4 g を加えて室温で 3 時間撹拌した。析出した不溶部を濾過して除いた後、この溶液を 70、10 Pa で乾燥して溶媒および残存単量体を除き、(メタ)アクリル系ブロック共重合体 676 g を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体の GPC 分析を行なったところ、 M_n 74,600、 M_w/M_n 1.38 であった。 ^1H -NMR で測定した組成比は、アクリル酸 n - ブチルに由来する単量体単位 / メタクリル酸メチルに由来する単量体単位 / ヒドロキシエチルメタクリレートに由来する単量体単位 = 72.4 / 25.5 / 2.1 (質量%) であった。

10

【0116】

内部を乾燥し、窒素置換した 2 L フラスコに、上記(メタ)アクリル系ブロック共重合体の 30 質量%トルエン溶液 500 g、トリエチルアミン 7.05 g (70.0 mmol) を加え、氷水バスで冷却した。ここに塩化アクリロイル 6.25 g (69.0 mmol) を滴下し、2 時間撹拌した。サンプリングし、 ^1H -NMR 測定を行うと、上記(メタ)アクリル系ブロック共重合体中のヒドロキシエチルメタクリレートに由来する単量体単位が有する水酸基の転化率は 70% であった。

20

【0117】

反応後の溶液から析出したアミン塩を除去するため、吸引ろ過を行った。次に、ろ液からトルエンを除去するため、70、10 Pa で揮発させた。残存するアミン塩を除去するため、クロロホルムと炭酸水素ナトリウム水溶液で分液操作を行い、水層は廃棄、クロロホルム層は吸引ろ過といった精製を 3 回繰り返した。次いで、クロロホルムと食塩水で分液操作を 3 回を行い、有機層に硫酸ナトリウムを加え、水分を除去した。最後に、70、10 Pa でクロロホルムと残存するトリエチルアミン、アクリル酸を除去し、アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(B1)」と称する) 151 g を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(B1)の GPC 分析を行ったところ、 M_n は 74,500、 M_w/M_n は 1.38 であった。また、重合によるヒドロキシエチルメタクリレート導入量と転化率測定の結果から求めた残存水酸基の数は(メタ)アクリル系ブロック共重合体(B1) 1 分子あたり 3.3 個、酸価は 0 mg KOH / g、水酸基価は 274×10^{-2} mg KOH / g、であった。

30

【0118】

[製造例 3] カルボキシル基含有(メタ)アクリル系ブロック共重合体の形成とアクリロイル基の導入

40

内部を乾燥し、窒素置換した 2 L 反応器に、臭化銅 7.17 g (50.0 mmol)、アクリル酸 n - ブチル 513 g (4.0 mol)、アセトニトリル 90.0 g、2,5 - ジブロモアジピン酸ジエチル 3.60 g (10.0 mmol) を加えて撹拌し、75 に昇温させた。その後、ペンタメチルジエチレントリアミン 866 mg (5.0 mmol) を添加して重合を開始させた。反応液を適宜サンプリングし、 ^1H -NMR 分析により転化率を測定した。アクリル酸 n - ブチルの転化率が 95% の時点で、トルエン 600 g、塩化銅 4.95 g (34.5 mmol)、メタクリル酸メチル 209 g (2.09 mol)、メタクリル酸 9.46 g (0.11 mol) を追加した。メタクリル酸メチルの重合率が 82%、メタクリル酸の重合率が 100% の時点で、トルエン 750 g を追加するとともに冷却して反応を停止させた。

50

【0119】

重合後の反応液に、p-トルエンスルホン酸一水和物11.4gを加えて室温で3時間攪拌した。析出した不溶部を濾過して除いた後、この溶液を70、10Paで乾燥させて溶媒および残存単量体を除き、(メタ)アクリル系ブロック共重合体671gを得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体のGPC分析を行なったところ、 M_n 74,200、 M_w/M_n 1.35であった。 1H -NMRで測定した組成比は、アクリル酸n-ブチルに由来する単量体単位/メタクリル酸メチルに由来する単量体単位/メタクリル酸に由来する単量体単位=72.9/25.7/1.4(質量%)であった。

【0120】

内部を乾燥し、窒素置換した2Lフラスコに、上記(メタ)アクリル系ブロック共重合体の30質量%トルエン溶液500g、トリエチルアミン7.05g(70.0mmol)、アクリル酸グリシジル9.00g(70.0mmol)を加え、70で6時間攪拌した。サンプリングし、 1H -NMR測定を行うと、(メタ)アクリル系ブロック共重合体中のメタクリル酸に由来する単量体単位が有するカルボン酸の転化率は60%であった。

10

【0121】

70、10Paで残存するアクリル酸グリシジル、トリエチルアミンを除去し、アクリロイル基を有する(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(B2)」と称する)152gを得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(B2)のGPC分析を行ったところ、 M_n は74,000、 M_w/M_n は1.35であった。また、重合によるメタクリル酸導入量と転化率測定の結果から求めた残存カルボキシル基の数は(メタ)アクリル系ブロック共重合体(B2)1分子あたり4.4個、酸価は $364 \times 10^{-2} \text{mg KOH/g}$ 、水酸基価は $546 \text{mg} \times 10^{-2} \text{KOH/g}$ であった。

20

【0122】

[実施例1]

(1)(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A1)100質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(光重合開始剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184)5質量部、トルエン20質量部を混合して、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。かかる活性エネルギー線硬化性組成物の含水率は450ppmであった。

30

(2)ついで、かかる活性エネルギー線硬化性組成物の一部を60、85%RH環境下に5時間保管した。かかる保管後の活性エネルギー線硬化性組成物の含水率は8,200ppmであった。

(3)厚さ100 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製、ルミラー)からなる基材上に、上記(1)および(2)で得られた活性エネルギー線硬化性組成物をそれぞれ厚さが10 μm となるようにバーコート法で塗工し、温風循環式乾燥機にて80で1分間乾燥させた後、300mJ/cm²の紫外線を照射して、硬化膜を形成した。

これら硬化膜の密着性評価試験の評価結果を表1に示す。

【0123】

40

[比較例1]

(1)(メタ)アクリル系ブロック共重合体(A1)に代えて、(メタ)アクリル系ブロック共重合体(B1)を使用した以外は、実施例1の(1)と同様にして活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。

かかる活性エネルギー線硬化性組成物の含水率は7800ppmであった。

(2)ついで、かかる活性エネルギー線硬化性組成物の一部を60、85%RH環境下に5時間保管した。かかる保管後の活性エネルギー線硬化性組成物の含水率は18,000ppmであった。

(3)上記(1)および(2)で得られた活性エネルギー線硬化性組成物をそれぞれ用いて実施例1の(3)と同様にして硬化膜を形成した。

50

これら硬化膜の密着性評価試験の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

[比較例 2]

(1) (メタ) アクリル系ブロック共重合体 (A 1) に代えて、(メタ) アクリル系ブロック共重合体 (B 2) を使用した以外は、実施例 1 の (1) と同様にして活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。

かかる活性エネルギー線硬化性組成物の含水率は 1 0 , 2 0 0 p p m であった。

(2) ついで、かかる活性エネルギー線硬化性組成物の一部を 6 0 、 8 5 % R H 環境下に 5 時間保管した。かかる保管後の活性エネルギー線硬化性組成物の含水率は 2 5 , 2 0 0 p p m であった。

(3) 上記 (1) および (2) で得られた活性エネルギー線硬化性組成物をそれぞれ用いて実施例 1 の (3) と同様にして硬化膜を形成した。

これら硬化膜の密着性評価試験の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 5 】

【 表 1 】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
(メタ) アクリル系 ブロック共重合体		A 1	B 1	B 2
	酸価 ($\times 10^{-2}$ mgKOH/g)	0	0	3 6 4
	水酸基価 ($\times 10^{-2}$ mgKOH/g)	0	2 7 4	5 4 6
含水率 (p p m)	保管前	4 5 0	7 8 0 0	1 0 2 0 0
	保管後	8 2 0 0	1 8 0 0 0	2 5 2 0 0
密着性	保管前	◎	○	○
	保管後	○	△	△

表 1 から分かるように、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は高湿度条件下で保管した後も含水率の上昇が少なく、高い密着性を維持できる。

フロントページの続き

(72)発明者 社地 賢治

茨城県つくば市御幸が丘4-1番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 前川 一彦

茨城県つくば市御幸が丘4-1番地 株式会社クラレ内

Fターム(参考) 4J026 HA11 HA13 HA20 HA39 HB11 HB39 HC11 HC13 HC39 HE02

4J127 AA03 BA12 BB041 BB081 BB221 BC031 BC151 BC161 BD091 BE111

BE11Y CA01 FA08 FA11 FA14 FA15