

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6010322号
(P6010322)

(45) 発行日 平成28年10月19日 (2016. 10. 19)

(24) 登録日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 299/00 (2006. 01)

C O 8 F 299/00

C O 8 F 8/00 (2006. 01)

C O 8 F 8/00

C O 8 F 10/10 (2006. 01)

C O 8 F 10/10

C O 9 K 3/10 (2006. 01)

C O 9 K 3/10

B

C O 9 D 4/02 (2006. 01)

C O 9 K 3/10

Z

請求項の数 8 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-88484 (P2012-88484)
 (22) 出願日 平成24年4月9日 (2012. 4. 9)
 (65) 公開番号 特開2013-216782 (P2013-216782A)
 (43) 公開日 平成25年10月24日 (2013. 10. 24)
 審査請求日 平成27年2月19日 (2015. 2. 19)

(73) 特許権者 000000941
 株式会社カネカ
 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 小谷 準
 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社
 カネカ内
 (72) 発明者 井狩 芳弘
 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社
 カネカ内

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

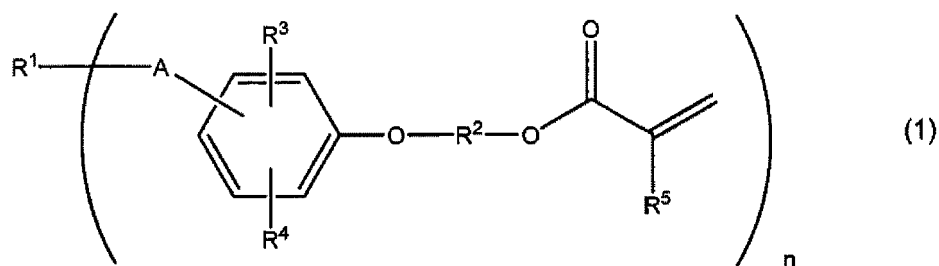
(54) 【発明の名称】 硬化性組成物およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示す (メタ) アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (A)、および

【化 1】



10

(R ¹ は、一価若しくは多価芳香族炭化水素基、または一価若しくは多価脂肪族炭化水素基を表す。 A はポリイソブチレン系重合体を表す。 R ² は炭素数 2 ~ 6 の酸素原子を含んでもよい 2 価の炭化水素基を表す。 R ³、R ⁴ はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基、またはアルコキシ基を表す。 R ⁵ は水素、またはメチル基を表す。 n は 2 または 3 を表す。)

ラジカル重合開始剤 (B)、

を含有することを特徴とするラジカル硬化性組成物。

20

【請求項 2】

シート用組成物、シール材用組成物、接着剤用組成物、粘着剤用組成物、成形体用組成物、塗料用組成物、インク用組成物、または、発泡体用組成物である請求項 1 に記載のラジカル硬化性組成物。

【請求項 3】

電気・電子部品用組成物、レジスト材組成物、現場成形ガasket用組成物、防振・制振材用組成物、複層ガラス用シール材組成物、電線・ケーブル・光ファイバー類の被覆材・シール材用組成物、ローラ用組成物、または、医薬・医療用のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物である請求項 1 または 2 に記載のラジカル硬化性組成物。

10

【請求項 4】

二次電池のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、燃料電池のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、太陽電池のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、電解コンデンサ用シール材組成物、センサー類のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、基板のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、ディスプレイのシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、有機 E L 照明用のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、L E D のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、光通信・光回路周辺材料のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、光記録材料のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物、または、磁気記録材料のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物である請求項 3 に記載のラジカル硬化性組成物。

20

【請求項 5】

色素増感型太陽電池のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物である請求項 4 に記載のラジカル硬化性組成物。

【請求項 6】

ディスプレイが液晶ディスプレイ、または、有機 E L ディスプレイである請求項 4 に記載のラジカル硬化性組成物。

【請求項 7】

自動車の防振材用組成物である請求項 3 に記載のラジカル硬化性組成物。

30

【請求項 8】

金属と接触する用途および／または金属に近接する用途である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のラジカル硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合体中に残存するハロゲン原子含有量が少ない重合体を用い、低光量の光照射によって迅速に硬化させることが出来る活性エネルギー線硬化性組成物とその硬化物の用途に関する。

【背景技術】

40

【0002】

硬化性ゴム材料は、建築、自動車、電気・電子、化学、医療等様々な分野において、接着剤やシール材、封止材、粘着剤、塗料、コーティング材、レジスト、成形部品等として利用されている。

【0003】

イソプレン系重合体より得られる硬化物は、耐熱性、酸素バリア性、透湿性、耐候性、可とう性に優れるゴム弾性体となることが良く知られており、上記用途への適用可能性が考えられる。しかしながら、従来より知られているイソプレンに少量のイソブレンを共重合したブチルゴム（IIR）は、硬化速度が遅い、加工性に劣る、金属や他のゴムへの接着性に劣るといった課題が一般的に知られている（新版ゴムの技術改訂版、日本ゴム

50

協会編、P.116)。そこで、近年、リビングカチオン重合により得られるイソブチレン系重合体の末端に官能基を導入することにより、液状で取り扱いやすく硬化速度の改善された硬化性組成物が提供されている。末端に官能基を導入したイソブチレン系重合体の硬化方法としては、湿気硬化、加熱硬化、紫外線、電子線などのエネルギー線硬化など様々なものが挙げられる。そのうち湿気硬化法は、加水分解性シリル基の加水分解およびシロキサン縮合による架橋反応によって硬化が進行するため、主鎖の耐熱性を損なわない優れた特徴を有するが、硬化に数時間から数日を要することから硬化時間の短縮が望まれている上に、環境中の湿分や外温によって硬化に要する時間が変動するといった課題がある。さらに、硬化にともなって揮発分が発生することから、自動車、電気・電子、医療用途等には、より低揮発性の硬化形式が望まれている。また、加熱硬化法の一つとして、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有するイソブチレン系重合体と、オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよびヒドロシリル化触媒を用いたヒドロシリル化反応が知られている。この反応は湿気を必要とせず数十分～数時間の加熱によって硬化物が得られるが(特許文献1)、水分やアミン、硫黄、錫化合物のような不純物により容易に硬化阻害が起こることが知られており、硬化が不十分であったり、場合によってはまったく硬化しないといった課題を生じることがある。また、この加熱硬化法は電気・電子分野では、有機ELや有機TFT、有機薄膜太陽電池といった高熱を与えることの困難なデバイスに対しては適用が制限されるといった課題がある。さらにこの硬化方法は貯蔵安定性に劣るため、通常二液の形で供されることから、硬化直前に混合といった煩雑な操作が必要であり、また、一旦混合したものは短時間で使い切らなければならないといった課題がある。そこで硬化が速く、取扱いが容易な硬化方法として、UVラジカル硬化や熱ラジカル硬化を用いた硬化性材料の需要がとりわけ高まっている。

【0004】

一方、イソブチレン系重合体を用いたUV硬化性材料としては、分子末端にエポキシ基またはオキセタニル基を有する光硬化性組成物が開示されている(例えば特許文献2および3)。また、分子末端にアルケニルエーテル基を有する光硬化性組成物も開示されている(例えば特許文献4および5)。これらの文献における硬化物はいわゆる光カチオン重合による方法で硬化させられているが、光カチオン重合は逐次的な重合反応で架橋反応が進行するため反応が遅い。また、光照射によって超強酸が発生するため、金属周囲での使用の際に腐食が懸念される。

【0005】

そのため、イソブチレン系重合体の新たな硬化方法として、(メタ)アクリロイル基の架橋反応を用いたラジカル重合硬化が期待されている。ラジカル重合硬化としては紫外線(UV)を用いた光ラジカル硬化系または加熱を用いた熱ラジカル硬化系が知られている。この硬化反応は、速硬化性、透明性、取り扱いやすさ、安全性、コスト性、腐食への懸念が低いなどの観点から、前述したエポキシ基、オキセタニル基、アルケニルエーテル基などによる光カチオン重合系よりも優れていると考えられている。したがって、イソブチレン系重合体に(メタ)アクリロイル基を含有する材料が期待されている。

【0006】

J. P. Kennedyらはリビングカチオン重合によって塩素基を末端に有するポリイソブチレンをまず合成し、次いで $t\text{-BuOK}$ を用いて末端の脱塩酸反応をおこなうことによりイソプロペニル基末端に誘導したり、あるいは四塩化チタン存在下でアリルトリメチルシランを反応させることでアリル基末端のポリイソブチレンを合成した後に、イソプロペニル基又はアリル基と BH_3 または 9-BBN といったヒドリド-ボラン試薬と過酸化水素とを反応させることによって定量的に末端に水酸基を導入している(例えばB. Ivan, J. P. Kennedy, and V. S. C. Chang, J. Polym. Sci., Polym. Chem, Ed., 1980, 18, 3177およびB. Ivan, and J. P. Kennedy, Polym. Mater. Sci. Eng., 1988, 58, 866など)。(メタ)アクリロイル基の導入法としてはまず1つに、上述の方法により得たポリイソブチレンの末端水酸基に(メタ)アクリル酸クロライドを反応させる方法がある(B. Ivan, J. P. Kennedy, CARBOCATIONIC MACROMOLECULAR ENGINEERING, HANSER Publishers, 1992, 17

10

20

30

40

50

9)。この手法では、末端に水酸基を導入する際に用いるヒドリド - ボラン試薬が他の一般的な試薬に比べて入手困難であることに加え引火性でありかつ水と激しく反応するので危険なこと、ヒドロホウ素化生成物の過酸化水素による酸化がこの合成方法の複雑性に加わるという問題点があるために実用的ではない。

【 0 0 0 7 】

そこでこの方法に代わる導入法として種々の官能基導入方法が検討されており、上述の方法により得たポリイソブチレンの末端ビニル基又はアリル基に、加水分解性基を有するヒドロシランをヒドロシリル化し加水分解性基を有するシリル基を導入後、加水分解することによりシラノール末端のポリイソブチレンを合成してから、さらにこれに分子内にアクリル基およびケイ素に結合された加水分解性基の両者を有するシランを反応させることにより(メタ)アクリロイル系基を末端に導入する方法が開示されている(特許文献6)。しかし、この合成法は多段階反応であり、合成が煩雑であるだけでなく、合成に必要なシラン化合物や白金触媒が非常に高価であり、工業的に製造するには経済的な制限が大きかった。また、合成の各段階で反応原料としてハロゲン化合物を取り扱うことから、重合体中に遊離のハロゲン原子が残存するという課題がある。また、得られた硬化性組成物は20秒の硬化時間を必要とする上に、安定性に劣るため、模造日光や可視光にさらしていると24時間から48時間以内に硬化してしまうため、常に遮光下で保存しておかなければならないという課題があった。得られる重合体は、ガラス構造体を絶縁するシーリングのような用途のためのシーラント、接着剤または塗料として、および木材または石材の保護材料として有用であり、また水性エマルジョンとして種々の基体の上での硬化が可能であると記載されているが、ハロゲン原子が忌避される用途に関する記載はない。

【 0 0 0 8 】

特許文献7には、アルケニル基含有イソブチレン重合体に対し、アルケニル基含有アクリレート化合物とヒドロシリル基を二つ以上有する化合物をヒドロシリル化反応させることにより、アクリロイル基を有するイソブチレン系重合体が記載されているが、この方法ではすべての末端にアクリレート基を導入することは困難であり、また、反応率を向上させるために反応中に未反応成分を除去しなければならなかったり、ゲル化を抑制するために混合比の調整に制限があるといった課題があり、製造に際して長時間で煩雑な操作が必要であり、上述の方法と同様に、合成に必要なシラン化合物や白金触媒が非常に高価であり、工業的に製造するには経済的な制限が大きかった。また、得られる硬化物の外観は無色透明であるが、400nmでの光線透過率が75%と透明性に関して不十分なものしか得られない。用途としては成形体として使用できると記載されているのみで、ハロゲン原子が忌避される用途に関する記載はない。

【 0 0 0 9 】

特許文献8には、ヒドロキシル基を末端基とするイソブチレン系重合体をアリルクロライド、アクリル酸、炭素 - 炭素二重結合を有するオキシラン環含有化合物またはイソシアネート基及び炭素 - 炭素二重結合を分子内に含む化合物から選ばれた化合物と反応させることによる、末端に不飽和基を有する種々の重合体の製造が記載されている。原料重合体は、分子当たり少なくとも1.1個のヒドロキシル基を含む必要があり、オゾンとの反応によって炭化水素ポリマー鎖の鎖を切断し、次いで水素化アルミニウムリチウムによって還元するといった煩雑で、危険な操作を伴う方法により製造される。この方法により得られる原料ポリマーは、鎖の切断によってポリマーの分子量が低下し、所望の分子量のポリマーを得ることが困難であるという点で不都合である。また、このような方法で得られる末端に不飽和基を有するイソブチレン系重合体は、多価ヒドロシリル化合物と組み合わせることにより、ヒドロシリル化触媒存在下、容易に架橋体を形成し、接着剤、塗料、シーリング材用の素材として利用できることが記載されているが、末端官能基として(メタ)アクリロイル基の場合にはヒドロシリル化反応の進行は著しく遅く、反応を速めるために多量の高価な白金触媒が必要であったり、高温もしくは長時間の加温が必要であることから実際の使用に際しては課題がある。

【 0 0 1 0 】

特許文献 9 には、カチオン重合によって得られるハロゲン末端イソブチレン系重合体に保護された水酸基および炭素 - 炭素二重結合を有する化合物を反応させて、保護された水酸基を有するイソブチレン系重合体を製造し、さらに脱保護して得られる水酸基を末端に有するイソブチレン系重合体と、ハロゲン化（メタ）アクリロイルを反応させることにより（メタ）アクリロイル系基を末端に有する重合体の合成方法が開示されているが、この方法では、製造過程が長いと煩雑な操作が多く必要であり、さらに反応に伴って生じる副生成物を除去することが難しいことに加え、UV 硬化においても分単位の時間を要するといった課題があるため実用化されていない。また、得られる樹脂には本質的に残留する塩素原子があるため、自動車、電気・電子、医療用といったハロゲン原子が忌避される場合には使用できない場合がある。この文献には、具体的な用途として、シーリング材、接着剤、粘着剤、弾性接着剤、フォトリソグレイププレート、塗料、粉体塗料、木工用コーティング、ハードコーティング、PVC フロアコーティング、光ファイバーコーティング、ディスクコーティング、金属用コーティング、フィルム用コーティング、オフセットインキ、グラビアインキ、金属用印刷インキ、シルクスクリーンインキ、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガasket、シルクスクリーンレジスト、ドライフィルムレジスト、リキッドレジスト、電着レジスト、半導体レジスト、カラーフィルターレジスト、各種成形材料、光造形、人工大理石等が記載されているが、ハロゲン原子を含んでいるため金属と接触する使用方法や接触しないまでも近接する使用法は忌避されるため、実際の使用に際しては大きな制限がある。

【0011】

特許文献 10 には、水酸基を末端に有するイソブチレン系重合体と（メタ）アクリロイル基を有するイソシアネート化合物を反応させることで得られる（メタ）アクリロイル基を有するイソブチレン系重合体が開示されている。しかしながら、この方法では反応触媒として有機錫化合物を使用するため、得られる硬化物の耐熱性が著しく低下することが当業者の間では知られている。また、水酸基を末端に有するイソブチレン系重合体を得るためには、イソブチレン重合後に多くの煩雑な操作が必要であるという課題は解消されておらず、さらに、一分子あたりの水酸基導入量も不十分であることから、硬化物を得るためには積算光量 $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ という大きなエネルギーが必要であるという課題があり実用化されていない。さらに、得られる硬化性組成物および硬化物の用途に関しては、何ら記載はない。

【0012】

特許文献 11 には、分子中に（メタ）アクリル基と加水分解性基を有するポリイソブチレン、光重合開始剤および湿気硬化触媒からなる光および湿気硬化性シール剤組成物が開示されているが、このポリイソブチレンは末端にアルコキシシランを有するイソブチレン系重合体と水酸基を有する（メタ）アクリレートとを反応させることにより製造されるが、光硬化性および湿気硬化性を併せ持ついわゆるデュアル硬化を目的としている。そのため、光硬化の後に湿気硬化が必要となるが、イソブチレン系重合体は主鎖の特性に起因して透湿性が極めて低いと、湿気硬化が進行するためには数日という長時間を要し、場合によっては深部まで十分に硬化しない。そのために、せっかく光硬化により数十秒で硬化させても、その後の湿気硬化に伴って硬度や物性の変化が起こるため完全硬化させるまで実用に耐えず、また硬化に伴って揮発分が発生するといった諸課題を有していることから使用は極めて限定的であった。このシール剤組成物は、ハウジング容器などの本体と蓋部のシール剤、電子基板の全面コーティング、容器内に部品を埋め込むポッティングなど湿分を遮断するシール剤として使用するものとして記載されているが、光硬化の後に光の当たらない陰影部を湿気硬化で硬化し、光照射で半硬化した部分もさらに湿気で架橋することを目的としており、ラジカル硬化単独で硬化させる組成物とは、使用目的も適用される部位・用途もまったく異なる。

【0013】

また、特許文献 12 には、イソブチレン系ブロック共重合体の製造方法において、非重合性の芳香族化合物を添加することで得られる共重合体の塩素量を低減できることが記載

されているが、この方法では硬化性のイソブチレン系重合体を合成することはできない。また、塩素量低減の目的は、反応装置や加工装置の腐食を低減するためのものであり、得られたブロック共重合体の特性および用途に関する記載はない。

【 0 0 1 4 】

このように、硬化性に優れる（メタ）アクリロイル基を有するイソブチレン系重合体についていくつかの技術が開示されているが、（メタ）アクリロイル基の導入が煩雑で困難であるばかりでなく、得られる硬化性組成物の硬化性が不十分であったり、実質的にハロゲン原子を含有しているといった課題があり、金属と接触する使用方法あるいは接触しなくとも接触あるいは近接する可能性のある用途には適用できないという課題があった。また、ハロゲン原子を含有していることは、実際の使用に際して金属への腐食が見られなければよいというだけでなく、腐食を生じないという機能的な観点とともに、環境への影響を低減するという観点（例えば、特許文献 1 3 および 1 4 など）から、近年の当業界では実質的にハロゲンフリーといえる程度にハロゲン含有量が低減されていることが求められている。実質的なハロゲンフリーとは、例えば社団法人日本電子回路工業会による J P C A 規格（J P C A - E S 0 1 - 2 0 0 3、ハロゲンフリー銅張積層板試験方法）において、塩素原子で 9 0 0 p p m 以下であることが定義されている。また、国際電気標準会議（I E C）61249-2-21、米国電子回路協会（I P C）4 1 0 1 B でも同様の値が定義されている。

10

【 0 0 1 5 】

すなわち、簡便な方法で製造可能な、重合体中に残存するハロゲン原子含有量が少なく、低光量の光照射によって短時間で硬化させることが出来るポリイソブチレン系重合体組成物が、金属と接触する用途あるいは金属に近接する用途や、環境への負荷の観点からハロゲンフリーを要求される用途への適用が望まれている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 3 2 5 9 7 2 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2 0 0 3 / 0 8 5 0 2 4 号パンフレット

【特許文献 3】国際公開第 2 0 0 5 / 0 2 8 5 3 7 号パンフレット

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 1 5 9 8 4 8 号公報

30

【特許文献 5】特開 2 0 0 0 - 1 9 1 7 2 2 号公報

【特許文献 6】特開平 1 0 - 8 7 7 2 6 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 9 - 2 8 0 6 8 0 号公報

【特許文献 8】特開平 7 - 1 0 2 0 1 7 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 1 - 3 1 7 1 4 号公報

【特許文献 1 0】特開 2 0 1 1 - 2 3 6 3 4 8 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 0 - 1 7 8 5 3 5 号公報

【特許文献 1 2】特開 2 0 0 2 - 4 7 3 2 1 号公報

【特許文献 1 3】特開 2 0 1 1 - 1 4 0 6 6 1 号公報

【特許文献 1 4】特開 2 0 1 1 - 2 5 3 7 5 6 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 7 】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、簡便な合成方法で得られる、重合体中に残存するハロゲン原子含有量が少ないイソブチレン系重合体を用いた硬化性組成物により、金属と接触する用途および／または金属に近接する用途において腐食等の可能性が低減された硬化物を提供し、さらに加えて低光量の光照射によって短時間で硬化させることが出来るラジカル硬化性組成物とその用途を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

50

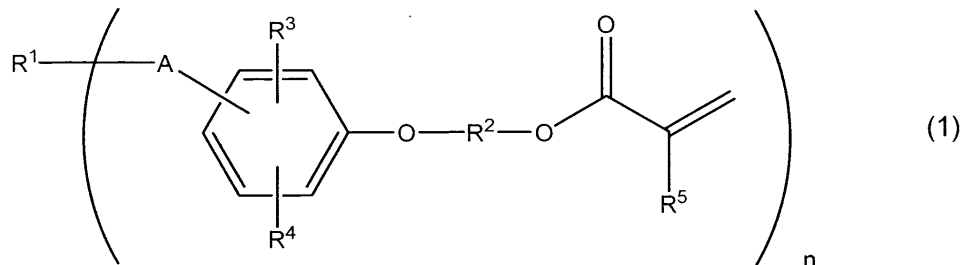
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で示される(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)、およびラジカル重合開始剤(B)を組み合わせることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】

すなわち本発明は、下記一般式(1)で示す(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)、および

【0020】

【化1】



【0021】

(R^1 は、一価若しくは多価芳香族炭化水素基、または一価若しくは多価脂肪族炭化水素基を表す。A はポリイソブチレン系重合体を表す。 R^2 は炭素数 2 ~ 6 の 2 価の酸素原子を含んでもよい炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基、またはアルコキシ基を表す。 R^5 は水素、またはメチル基を表す。 n は自然数を表す。)

ラジカル重合開始剤(B)、

を含有することを特徴とするラジカル硬化性組成物に関する。

【0022】

本発明のラジカル硬化性組成物が電気・電子部品用組成物であることが好ましい。

【0023】

本発明のラジカル硬化性組成物が二次電池のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【0024】

本発明のラジカル硬化性組成物が燃料電池のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【0025】

本発明のラジカル硬化性組成物が太陽電池のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用であることが好ましく、色素増感型太陽電池のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることがさらに好ましい。

【0026】

本発明のラジカル硬化性組成物が電解コンデンサ用シール材組成物であることが好ましい。

【0027】

本発明のラジカル硬化性組成物がセンサー類のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【0028】

本発明のラジカル硬化性組成物が基板のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【0029】

本発明のラジカル硬化性組成物がディスプレイのシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましく、ディスプレイが液晶ディスプレイであ

10

20

30

40

50

ることがさらに好ましく、ディスプレイが有機ＥＬディスプレイであることがさらに好ましい。

【００３０】

本発明のラジカル硬化性組成物が有機ＥＬ照明用のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【００３１】

本発明のラジカル硬化性組成物がＬＥＤのシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【００３２】

本発明のラジカル硬化性組成物が光通信・光回路周辺材料のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

10

【００３３】

本発明のラジカル硬化性組成物が光記録材料のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【００３４】

本発明のラジカル硬化性組成物が磁気記録材料のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【００３５】

本発明のラジカル硬化性組成物がレジスト材組成物であることが好ましい。

【００３６】

20

本発明のラジカル硬化性組成物が現場成形ガasket用組成物であることが好ましい。

【００３７】

本発明のラジカル硬化性組成物が防振・制振材用組成物であることが好ましく、が自動車の防振材用組成物であることがさらに好ましい。

【００３８】

本発明のラジカル硬化性組成物が複層ガラス用シール材組成物であることが好ましい。

【００３９】

本発明のラジカル硬化性組成物が電線・ケーブル・光ファイバー類の被覆材・シール材用組成物であることが好ましい。

【００４０】

30

本発明のラジカル硬化性組成物がローラ用組成物であることが好ましい。

【００４１】

本発明のラジカル硬化性組成物が医薬・医療用のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品用組成物であることが好ましい。

【００４２】

本発明のラジカル硬化性組成物が金属と接触する用途および／または金属に近接する用途であることが好ましい。

【００４３】

本発明のラジカル硬化性組成物がシート用組成物であることが好ましい。

【００４４】

40

本発明のラジカル硬化性組成物がシール材用組成物であることが好ましい。

【００４５】

本発明のラジカル硬化性組成物が接着剤用組成物であることが好ましい。

【００４６】

本発明のラジカル硬化性組成物が粘着剤用組成物であることが好ましい。

【００４７】

本発明のラジカル硬化性組成物が成形体用組成物であることが好ましい。

【００４８】

本発明のラジカル硬化性組成物が塗料用組成物であることが好ましい。

【００４９】

50

本発明のラジカル硬化性組成物がインク用組成物であることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明のラジカル硬化性組成物が発泡体用組成物であることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

本発明の（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体を用いたラジカル硬化性組成物は、従来の製造方法に比べてより簡便に製造できる、残存するハロゲン原子含有量が極めて少ない重合体を用いる。その重合体を含有してなるラジカル硬化性組成物の硬化物は、ハロゲン原子量が極めて少ないため、金属と接触する用途あるいは接触しないまでも近接する使用方法においても使用可能であり、環境への負荷の観点からもハロゲンフリー用途への適用が可能になった。さらに本発明の（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体は簡便な方法で合成が可能であることから工業的にも有利であり、その作用機構は不明であるが、従来の（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体と比較しても短時間・低光量の光照射によって硬化させることが出来る上に、日常の自然光・蛍光灯下では実質的に硬化が進行しないことから、貯蔵安定性・取扱い性に優れることが見出された。また、得られる硬化物は透明性に優れることもあり、従来適用できなかった用途への適用が可能となる。

10

【発明の効果】

【 0 0 5 2 】

本発明の（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体を用いたラジカル硬化性組成物は、従来の製造方法に比べより簡便に製造できる重合体中に残存するハロゲン原子含有量が極めて少ない重合体を用い、その重合体を含有してなるラジカル硬化性組成物は低光量の光照射によって迅速に硬化させることが出来ることから、種々の用途に適用可能である。

20

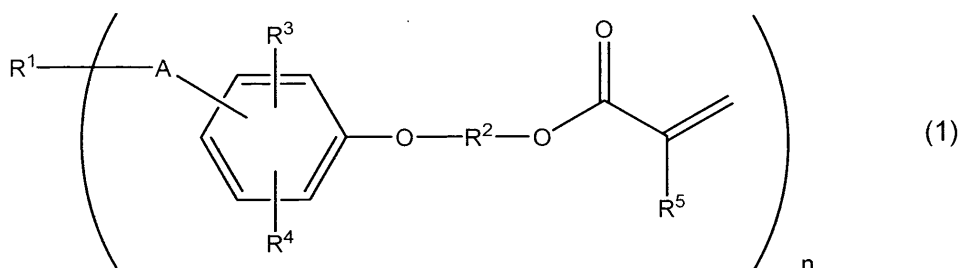
【発明を実施するための形態】

【 0 0 5 3 】

本発明におけるポリイソブチレン系重合体（A）は、次の化学式（1）で示される。

【 0 0 5 4 】

【化1】



30

【 0 0 5 5 】

（R¹は、一価若しくは多価芳香族炭化水素基、または一価若しくは多価脂肪族炭化水素基を表す。Aはポリイソブチレン系重合体を表す。R²は炭素数2～6の酸素原子を含んでもよい2価の炭化水素基を表す。R³、R⁴はそれぞれ水素、炭素数1～20の1価の炭化水素基、またはアルコキシ基を表す。R⁵は水素、またはメチル基を表す。nは自然数を表す。）

40

【 0 0 5 6 】

本発明における（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体（A）のAはポリイソブチレン系重合体であるが、このポリイソブチレン系重合体を構成するモノマーとしてはイソブチレンを主として用いる他には、本発明の効果を損なわない範囲であれば他のカチオン重合性モノマーを共重合してもよい。

【 0 0 5 7 】

そのようなモノマーとしては例えば炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳

50

香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。具体的には、イソブレン、アミレン、1, 3 - ブタジエン、1 - ブテン、2 - ブテン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、ピネン、ピネン、リモネン、スチレン、インデン、メチルスチレン、メトキシスチレン、メチルスチレン、トリメチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン等を挙げることができる。

【0058】

イソブチレンと共重合が可能な他のモノマーを使用する場合は、イソブチレン系重合体中の好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、更に好ましくは10重量%以下の範囲で含有してもよい。

【0059】

上記化学式(1)における R^1 は、一価若しくは多価芳香族炭化水素基または一価若しくは多価脂肪族炭化水素基である。芳香族炭化水素系基の具体例としては、クミル基、m - ジクミル基、p - ジクミル基、5 - tert - ブチル - 1, 3 - ジクミル基、5 - メチル - 1, 3 - ジクミル基、1, 3, 5 - トリクミル基等が挙げられる。一方、脂肪族炭化水素系基の具体例としては、 $CH_3(CH_2)_2CCH_2(CH_2)_2C-$ 、 $-(CH_2)_2CCH_2(CH_2)_2CCH_2(CH_2)_2C-$ で表される基などが好ましい。これらの中でも特に、クミル基、m - ジクミル基、p - ジクミル基、5 - tert - ブチル - 1, 3 - ジクミル基、 $CH_3(CH_2)_2CCH_2(CH_2)_2C-$ 、 $-(CH_2)_2CCH_2(CH_2)_2CCH_2(CH_2)_2C-$ が入手性の点で好ましい。

【0060】

上記化学式(1)における R^2 は、炭素数2~6の酸素原子を含んでもよい2価の飽和炭化水素基であるが、具体例としては、例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、などが好ましい。この中でも、 $-CH_2CH_2-$ が入手性の点で好ましい。

【0061】

上記化学式(1)における R^3 、 R^4 はそれぞれ水素、炭素数1~20の1価炭化水素基、またはアルコキシ基であるが、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、sec - オクチル基、tert - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、ノニル基、デカニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、ネオヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、sec - オクチルオキシ基、tert - オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デカニルオキシ基などが挙げられる。

このなかでも、水素が入手性および反応性の点で好ましい。

【0062】

上記化学式(1)における R^5 は水素またはメチル基である。水素の場合は得られる硬化性組成物の硬化性が良好であるという利点があり、メチル基の場合は得られる硬化性組

10

20

30

40

50

成物の安定性が良好であるという利点がある。

【0063】

上記一般式(1)におけるnは自然数であるが、架橋反応によって架橋性高分子を得る際に十分な強度、耐久性、ゲル分率などを達成するためには、2または3であることが好ましい。

【0064】

本発明における(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の分子量は特に制限は無いが、流動性、硬化後の物性などの面からSEC(サイズ排除クロマトグラフィ)測定による数平均分子量が200~500,000であることが好ましく、300~500,000であることがより好ましく、1,000~500,000であることが更に好ましい。

10

【0065】

(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の数平均分子量として、200よりも低い場合にはラジカル硬化性組成物より得られる硬化物の硬度が高くなりすぎる点で好ましくなく、一方500,000を超える場合にはラジカル硬化性組成物の流動性、加工性が悪化する傾向がある。

【0066】

さらには加工安定性および、得られる硬化物の機械物性が粘度に対してより伸びが優れるという観点から(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の分子量分布((重量平均分子量Mw)/(数平均分子量Mn)で表される値)が1.8以下であることが好ましく、1.5以下がより好ましく、1.3以下がさらに好ましい。

20

【0067】

本発明における化学式(1)で示される(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)は、ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)と、(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)との反応により一段階で得ることが好ましい。ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)は、下記一般式(I)で表されるものであることが好ましい。



(式中Xはハロゲン原子、 R^1 、nは上記と同じ。)

上記一般式(I)中のXは塩素、臭素、またはヨウ素であるが、塩素であることが入手性および化合物の安定性の面で好ましい。

30

【0068】

ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)の製造方法は、カチオン重合であることが好ましいが、リビングカチオン重合がより好ましい。

【0069】

本発明を適用することができるリビングカチオン重合についてその詳細は、例えばJ. P. Kennedyらの著書(Carbocationic Polymerization, John Wiley & Sons, 1982年)やK. Matyjaszewskiらの著書(Cationic Polymerizations, Marcel Dekker, 1996年)に合成反応の記載がまとめられている。

40

【0070】

具体的には、重合開始剤である下記一般式(II)で表される化合物の存在下に、イソブチレンを主として含む単量体成分を重合させることにより得られる。



(式中X、 R^1 、nは上記と同じ。)

上記一般式(II)で表わされる化合物は重合開始剤となるものでルイス酸等の存在下炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になると考えられる。本発明で用いられる一般式(II)の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、1,4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1,4- $C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2$]

50

$4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1,3- $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$ 、1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1,3,5-($\text{ClC}(\text{CH}_3)_2$) $_3\text{C}_6\text{H}_3$]、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン[1,3-($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$) $_2$ -5-($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) C_6H_3]

これらの中でも特に好ましいのは、1,4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンである。

なお、(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンはクミルクロライドとも呼ばれ、ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、ビス(-クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれ、トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼンは、トリス(-クロロイソプロピル)ベンゼン、トリス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはトリクミルクロライドとも呼ばれる。

【0071】

ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)を製造する際には、さらにルイス酸触媒を共存させるのが好ましい。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 BCl_3 、 BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 SbCl_5 、 SbBr_5 、 SbF_5 、 WCl_6 、 TaCl_5 、 VCl_5 、 FeCl_3 、 FeBr_3 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 AlCl_3 、 AlBr_3 等の金属ハロゲン化物； Et_2AlCl 、 Me_2AlCl 、 EtAlCl_2 、 MeAlCl_2 、 Et_2AlBr 、 Me_2AlBr 、 EtAlBr_2 、 MeAlBr_2 、 $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $\text{Et}_{1.5}\text{AlBr}_{1.5}$ 、 $\text{Me}_{1.5}\text{AlBr}_{1.5}$ 等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 TiCl_4 、 BCl_3 、 SnCl_4 が好ましく、本発明では触媒活性と入手性のバランスの点で TiCl_4 が特に好ましい。

【0072】

ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する単量体の重合特性あるいは重合濃度等を鑑みて設定することができる。通常は一般式(II)で表される化合物に対して0.01~300モル当量使用することができ、好ましくは0.05~200モル当量の範囲である。

【0073】

ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)の製造に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって、分子量分布の狭い、構造が制御された重合体を生成することができる。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

【0074】

上記電子供与体成分としては、種々の化合物の電子供与体(エレクトロンドナー)としての強さを表すパラメーターとして定義されるドナー数が15~60であるものとして、通常、具体的には、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、2-tert-ブチルピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、ピリジン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、リン酸トリメチル、ヘキサメチルリン酸トリアミド、チタン(III)メトキシド、チタン(IV)メトキシド、チタン(IV)イソプロポキシド、チタン(IV)ブトキシド等のチタンアルコキシド；アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリブトキシド等のアルミニウムアルコキシド等が使用できるが、好ましいものとして、2,6

10

20

30

40

50

- ジ - t - ブチルピリジン、2, 6 - ジメチルピリジン、2 - メチルピリジン、ピリジン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、チタン (IV) イソプロポキシド、チタン (IV) ブトキシド等が挙げられる。上記種々の物質のドナー数については、「ドナーとアクセプター」、グードマン著、大瀧、岡田訳、学会出版センター (1983) に示されている。これらの中でも、添加効果が顕著である 2 - メチルピリジンが特に好ましい。

【0075】

上記電子供与体成分は、通常、上記重合開始剤に対して 0.01 ~ 50 倍モル用いられ、0.1 ~ 30 倍モルの範囲で用いられるのが好ましい。

10

【0076】

ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体 (イ) の重合は必要に応じて有機溶媒中で行うことができ、有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ、特に制約なく使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、n - プロピルクロライド、n - ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2 - メチルプロパン、2 - メチルブタン、2, 3, 3 - トリメチルペンタン、2, 2, 5 - トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。

20

【0077】

これらの溶媒は、イソブチレン系重合体を構成する単量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して、それぞれ単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。上記溶媒の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が 1 ~ 50 wt %、好ましくは 5 ~ 35 wt % となるように決定される。

【0078】

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば -100 以上 0 未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は -30 ~ -80 である。

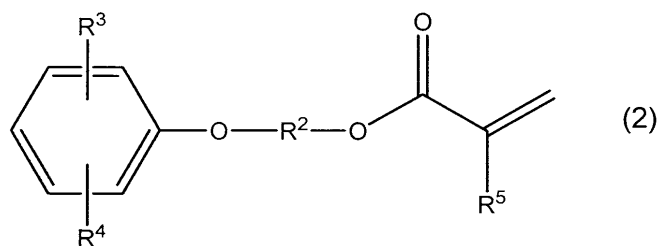
30

【0079】

(メタ) アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物 (ロ) は一般式 (2) :

【0080】

【化2】



40

【0081】

(R²、R³、R⁴、R⁵、n は上記と同じ)

で表されるものであることが好ましい。

【0082】

具体的には、アクリル酸 2 - フェノキシエチル、アクリル酸 3 - フェノキシプロピル、アクリル酸 4 - フェノキシブチル、アクリル酸 5 - フェノキシペンチル、アクリル酸 6 -

50

フェノキシヘキシル、メタクリル酸 2 - フェノキシエチル、メタクリル酸 3 - フェノキシプロピル、メタクリル酸 4 - フェノキシブチル、メタクリル酸 5 - フェノキシペンチル、メタクリル酸 6 - フェノキシヘキシル、アクリル酸 2 - (2 - メチルフェノキシ)エチル、アクリル酸 3 - (2 - メチルフェノキシ)プロピル、アクリル酸 4 - (2 - メチルフェノキシ)ブチル、アクリル酸 5 - (2 - メチルフェノキシ)ペンチル、アクリル酸 6 - (2 - メチルフェノキシ)ヘキシル、メタクリル酸 2 - (2 - メチルフェノキシ)エチル、メタクリル酸 3 - (2 - メチルフェノキシ)プロピル、メタクリル酸 4 - (2 - メチルフェノキシ)ブチル、メタクリル酸 5 - (2 - メチルフェノキシ)ペンチル、メタクリル酸 6 - (2 - メチルフェノキシ)ヘキシル、アクリル酸 2 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)エチル、アクリル酸 3 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)プロピル、アクリル酸 4 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)ブチル、アクリル酸 5 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)ペンチル、アクリル酸 6 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)ヘキシル、メタクリル酸 2 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)エチル、メタクリル酸 3 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)プロピル、メタクリル酸 4 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)ブチル、メタクリル酸 5 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)ペンチル、メタクリル酸 6 - (2, 6 - ジメチルフェノキシ)ヘキシル、アクリル酸 2 - (2 - メトキシフェノキシ)エチル、アクリル酸 3 - (2 - メトキシフェノキシ)プロピル、アクリル酸 4 - (2 - メトキシフェノキシ)ブチル、アクリル酸 5 - (2 - メトキシフェノキシ)ペンチル、アクリル酸 6 - (2 - メトキシフェノキシ)ヘキシル、メタクリル酸 2 - (2 - メトキシフェノキシ)エチル、メタクリル酸 3 - (2 - メトキシフェノキシ)プロピル、メタクリル酸 4 - (2 - メトキシフェノキシ)ブチル、メタクリル酸 5 - (2 - メトキシフェノキシ)ペンチル、メタクリル酸 6 - (2 - メトキシフェノキシ)ヘキシル、アクリル酸 2 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)エチル、アクリル酸 3 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)プロピル、アクリル酸 4 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)ブチル、アクリル酸 5 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)ペンチル、アクリル酸 6 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)ヘキシル、メタクリル酸 2 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)エチル、メタクリル酸 3 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)プロピル、メタクリル酸 4 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)ブチル、メタクリル酸 5 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)ペンチル、メタクリル酸 6 - (2, 6 - ジメトキシフェノキシ)ヘキシル等が挙げられるが、アクリル酸 2 - フェノキシエチルが入手性、フリーデル・クラフツ反応の反応性、およびアクリロイル基の反応性の点で好ましい。

【0083】

前記一般式 (I) で示されるカチオン重合によって得られるハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体 (イ) に前記一般式 (2) で表される (メタ) アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物 (ロ) を反応させる際には、触媒としてルイス酸を用いることが好ましい。

【0084】

この場合一般的なルイス酸であれば特に限定されるものではないが、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OiPr)_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 Et_2AlCl 、 Me_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 、 $MeAlCl_2$ 、 Et_2AlBr 、 Me_2AlBr 、 $EtAlBr_2$ 、 $MeAlBr_2$ 、 $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Et_{1.5}AlBr_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlBr_{1.5}$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3(OEt_2)$ 、 $GaCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $SnBr_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $SbBr_5$ 、 SbF_5 、 WCl_6 、 $TaCl_5$ 、 VCl_5 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、で例示されるルイス酸については反応活性が特に高く、選択性が良好である点から好ましい。

工業的な入手性と反応性の点から、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OiPr)_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 Et_2AlCl 、 Me_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 、 $MeAlCl_2$ 、 Et_2AlBr 、 Me_2AlBr 、 $EtAlBr_2$ 、 $MeAlBr_2$ 、 $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Et_{1.5}AlBr_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlBr_{1.5}$ 、 BCl_3 、 BF_3 、 $BF_3(OEt_2)$ 、 $GaCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $SnBr_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $SbBr_5$ 、 SbF_5 、 WCl_6 、 $TaCl_5$ 、 VCl_5 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、で例示されるルイス酸の中から好ましい。

r_3 、 $SnCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、が特に好ましい。

【0085】

(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)とルイス酸のモル数の比((メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)のモル数)/(ルイス酸のモル数)で表される値)は1.0よりも小さくなる条件で反応を行うのが好ましい。1.0以上になるとハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)に対する(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)の付加反応の反応性が低下し、(メタ)アクリロイル基導入率が低下する点で好ましくない。これは、(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)がルイス酸に配位してルイス酸性が低下することに起因していると考えられる。

10

【0086】

カチオン重合によって得られるハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)に(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)を反応させる際には、ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)と(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)からなる混合物が低粘度であり、攪拌が可能であり、それらだけで反応が可能である場合には無溶剤条件下に反応させることができる。

【0087】

一方、反応溶剤を使用することもでき、例えばハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、及び脂肪族炭化水素から任意に選ばれる単独又は混合溶剤を用いることが可能である。これらの選択については、ポリマーの重合条件下での溶解性や反応性からハロゲン化炭化水素として塩化メチレン、クロロホルム、1,1-ジクロルエタン、1,2-ジクロルエタン、n-プロピルクロリド、n-ブチルクロリドのなかから選ばれる1種以上の成分であることが好ましい。同様の理由で、芳香族炭化水素はトルエンが好ましく、脂肪族炭化水素としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンのなかから選ばれる1種以上の成分が好ましい。

20

【0088】

環境への悪影響が心配されるハロゲン化炭化水素を用いない反応溶剤として、例えばトルエン、エチルシクロヘキサン、あるいはこれらの混合溶剤を用いることで、化学式(1)で示される(メタ)アクリロイル基末端ポリイソブチレン系重合体の製造が容易に達成できる。

30

【0089】

ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)と前記一般式(2)で表される(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)とを反応させる際の反応温度は、0よりも低い温度で行うのが好ましい。0以上で反応を行うと(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)の導入率が低下することがあるために好ましくない。これはハロゲン末端ポリイソブチレンが連鎖移動反応を起こし、ポリイソブチレンの末端官能基としてフリーデル・クラフツ反応に不活性なexo-オレフィン(イソプロペニル基)が生成するからである。

【0090】

40

ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)と前記一般式(2)で表される(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)とを反応させる際には、一旦単離したハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)と(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)とを反応させてもよいし、ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)の重合中に(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)をその重合系中に添加することによって反応させてもよい。

【0091】

後者の場合、(メタ)アクリロイル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)を添加する時期としては、ガスクロマトグラフィーによって測定したイソブチレン単量体の転化率が50%以上に達している時であることが好ましく、80%以上に達している時である

50

ことがより好ましく、95%以上に達している時であることが更に好ましい。

【0092】

また、本発明における一般式(1)で示される(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)は、ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(イ)と、フェノキシ基を有する化合物(ハ)を反応させた後、(メタ)アクリロイル基を有する化合物(ニ)を反応させる方法でも得られるが、直線的合成法は収束的合成法に比べて目的物の収率が一般的に低い傾向にあることから、特段の必要性がある場合にのみ推奨される。

【0093】

本発明の(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)は、重合後の精製時や貯蔵時に必要に応じて、重合禁止剤類を添加してもよい。重合禁止剤の例としては、10
ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-tert-ブチルカテコール、4-メトキシ-ナフトール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチル-N,N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルカテコール、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)などのフェノール系化合物、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-n-オキシル、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルなどのN-オキシラジカル系化合物、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェニル-ナフチルアミン、N,N'-ジ-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミンなどのアミン化合物、1,4-ジヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ジヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどのヒドロキシルアミン系化合物、ベンゾキノン、2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノンなどのキノン系化合物、塩化第一鉄、ジメチルジチオカルバミン酸銅などの銅化合物などが挙げられる。

これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0094】

上記重合防止剤の中では、N-オキシラジカル系化合物、フェノール系化合物、アミノ化合物及びヒドロキシルアミン系化合物が好ましい。これらの中では、得られた重合体の貯蔵中の重合を効果的に抑制する観点から、N-オキシラジカル系化合物、フェノール系化合物がより好ましい。

【0095】

なお、上記重合防止剤は他の重合防止剤と併用することができる。前記重合防止剤と他の重合防止剤とを併用した場合、両者の併用による相乗効果により、より優れた重合抑制効果を得ることもできる。

【0096】

重合防止剤の使用量は、重合抑制効果を十分に発現させる観点から、(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体の1~5000質量ppm、好ましくは50~3000質量ppmであることが望ましい。

【0097】

ラジカル重合開始剤(B)としては、光ラジカル開始剤(B1)あるいは、熱ラジカル開始剤(B2)を使用することが好ましい。使用する開始剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として使用してもよいが、混合物として使用する場合には、各種開始剤の使用量は、後述のそれぞれの範囲内にあることが好ましい。

【0098】

本発明に用いられる光ラジカル開始剤(B1)としては特に制限はなく、例えば下記に示すような化合物を挙げられる。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフ

10

20

30

40

50

エノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3,9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ビス(4-ジエチルアミノフェニル)ケトン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸、2-ベンゾイル安息香酸メチル、ジベンゾスベロン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-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)-ブタノン-1、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シド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド等が挙げられる。中でも、ヒドロキシル基およびフェニルケトン構造を有する化合物、ベンゾフェノン構造を有する化合物、ならびに、アシルフォスフィンオキシド構造を有する化合物が好ましく、具体的には、ベンゾフェノン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、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)-ブタノン-1、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シド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシドが好ましく、硬化性が良好であるという点でベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンが特に好ましい。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、さらにこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0099】

なお、前記光ラジカル重合開始剤(B1)を使用する場合、必要により、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、パラターシャリーブチルカテコールなどのごとき重合禁止剤類を添加することもできる。

【0100】

また、近赤外活性エネルギー線重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、たとえば特開平3-111402号、特開平5-194619

10

20

30

40

50

号公報等に掲載されている近赤外光吸収性陽イオン染料 - ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0101】

光ラジカル開始剤 (B1) の添加量は特に制限はないが、ポリイソブチレン系重合体 (A) 100重量部に対して、0.001~20重量部が好ましく、0.05~10重量部がより好ましい。光ラジカル開始剤 (B1) の添加量が0.001重量部以下の場合、十分な硬化性が得られない場合がある。一方、20重量部以上の場合、光が深部まで透過できず硬化物底面に未硬化層が発生し、厚膜硬化性が悪くなったり、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。

【0102】

本発明の光ラジカル硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光ラジカル開始剤 (B1) の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

【0103】

本発明に用いられる熱ラジカル開始剤 (B2) としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

【0104】

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2,2 - アゾビス (4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2,2 - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2,2 - アゾビス (2,4 - ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2,2 - アゾビス (イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2,2 - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1,1 - アゾビス (1 - シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2,2 - アゾビス (2 - シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2,2 - アゾビス (メチルイソブチレ - ト) (V - 601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

【0105】

適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、過酸化ジクミル、ジセチルパーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ジ (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ (2 - エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (Trigonox 21 - C50) (Akzo Nobelから入手可能) 等一般的な市販品が挙げられる。

【0106】

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0107】

適切なレドックス (酸化還元) 開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0108】

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1,1,2,2 - エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

【0109】

好ましい熱ラジカル開始剤 (B2) としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤から

10

20

30

40

50

なる群から選ばれる。更に好ましいものは、2,2 - アゾビス(メチルイソブチレ-ト)、t - ブチルパーオキシピバレート、及びジ(4 - t - ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ジクミルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル並びにこれらの混合物である。

【0110】

熱ラジカル開始剤(B2)の添加量は特に制限はないが、ポリイソブチレン系重合体(A)100重量部に対して、0.001~20重量部が好ましく、0.05~10重量部がより好ましい。熱ラジカル開始剤(B2)の添加量が0.001重量部以下の場合、十分な硬化性が得られない場合がある。一方、20重量部以上の場合、機械物性が不十分であったり、硬化に際して意図しない発泡が生じるといった不具合が生じる場合がある。

10

【0111】

本発明の熱ラジカル硬化性組成物を硬化させる温度および時間は限定されず、使用する熱ラジカル開始剤により異なるが、通常50~250の範囲内が好ましく、70~200の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する熱ラジカル重合開始剤、添加剤、反応温度等により異なるが、通常1分~5時間の範囲内である。

【0112】

光ラジカル開始剤(B1)および熱ラジカル開始剤(B2)は、単独で用いてもよいし、各々の硬化を阻害しない程度に混合して用いてもよい。

【0113】

本発明のラジカル硬化性組成物には、組成物またはその硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、例えば、接着性付与剤、可塑剤、充填材、微小中空粒子、物性調整剤、シラノール含有化合物、光安定剤、離型剤、難燃剤、ラジカル重合禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

20

このような添加物の具体例は、例えば、WO2007-069600、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。本発明のラジカル硬化性組成物には、その目的に応じて、重合性のモノマーおよび/またはオリゴマーや各種添加剤を併用しても構

30

【0114】

ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N - ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N - ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、アクリル官能性基を持つものが好ま

40

【0115】

上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N - ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N - ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。

【0116】

(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(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、

50

(メタ)アクリル酸 - t e r t - ブチル、(メタ)アクリル酸 - n - ペンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸 - n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 - n - ヘプチル、(メタ)アクリル酸 - n - オクチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(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)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(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)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸 2 - デシルテトラデカニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸 4 - t e r t - ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(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 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸 1 - メチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸 1 - エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸 3, 5 - ジヒドロキシ - 1 - アダマンチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸 2 - メトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - エトキシエチル、(メタ)アクリル酸 3 - メトキシブチル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸メチルフェノキシエチル、(メタ)アクリル酸 m - フェノキシベンジル、(メタ)アクリル酸エチルカルビトール、(メタ)アクリル酸 - メトキシトリエチレングリコール、(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 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシルジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシ - ジプロピレングリコール、(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 3 - 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 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、(メタ)アクリル酸グリセリン、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール(日油製ブレンマー P E - 9 0、P E - 2 0 0、P E - 3 5 0、P E - 3 5 0 G、A E - 9 0、A E - 2 0 0、A E - 4 0 0 等)、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール(日油製ブレンマー P P - 5 0 0、P P - 8 0 0、P P - 1 0 0 0、A P - 1 5 0、A P - 4 0 0、A P - 5 5 0 等)(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール(日油製ブレンマー 5 0 P E P - 3 0 0、7 0 P E P - 3 5 0 B 等)、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール - ポリテトラメチレングリコール、(メタ)アクリル酸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)、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール - ポリブチレングリコール、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル - グリシジリエーテル、(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)アクリル酸ジメチルアミノエチル四級化物(共栄社化学製ライトエステル D Q - 1 0 0、D Q - 7 5 等)、4 - (メタ)アクリル酸 - 2 - メチル - 2 - エチル - 1, 3 - ジオキソラン、2 - (メタ)アクリル酸 - 1, 4 - ジオキサスピロ[4, 5]デシ - 2 - イルメチル(大阪有機化学工業製、C H D O L - 1 0)、(メタ)アクリル酸 3 - エチル - 3 - オキセタニル(大阪有機化学工業製、O X E - 1 0)、(メタ)アクリル酸 - ブチロラクトン、(メタ)アクリル酸 2 - フェニルチオエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシ - 3 - (2 - プロベニルオキシ)プロピル、無水フタル酸 - (メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル付加物(大阪有機化学工業製ビスコート # 2 1 0 0)、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸(共栄社化学製ライトエステル H P A - M P L、新中村化学製 C B - 1 等)、1,

10

20

30

40

50

2 - シクロヘキシルジカルボン酸 - モノ [1 - メチル - 2 - [(1 - オキソ - 2 - プロペニル) オキシ] エチル] エステル (大阪有機化学工業製ビスコート # 2 1 5 0)、(メタ) アクリルロイルオキシ - エチルヘキサヒドロフタレート (共栄社化学製ライトエステル HO - HH、HOA - HH 等)、(メタ) アクリルロイルオキシエチルサクシネート (共栄社化学製ライトエステル HO - MS、HOA - MS、新中村化学製 SA、A - SA 等)、2 - (メタ) アクリルロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシプロピルフタル酸 (共栄社化学製ライトエステル HO - MPP 等)、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル - ヒドロキシエチルフタル酸 (共栄社化学製 HOA - MPE 等)、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル - リン酸エステル (共栄社化学製ライトエステル P - 1 M、P - 2 M 等)、(メタ) アクリル酸エトキシ化 - o - フェニルフェノール、(メタ) アクリル酸メトキシポリエチレングリコール (共栄社化学製ライトエステル MC、1 3 0 MA、0 4 1 MA、MTG、MTG - A、1 3 0 A、新中村化学製 M - 9 0 G、AM - 9 0 G、M - 2 3 0 G、AM 1 3 0 G、日立化成製ファンクリル FA - 4 0 0 M、日油製ブレンマー PME - 1 0 0、PME - 2 0 0、PME - 4 0 0、PME - 5 5 0、PME - 1 0 0 0、PME - 4 0 0 0、AME - 4 0 0 等)、(メタ) アクリル酸フェノキシポリエチレングリコール (共栄社化学製ライトアクリレート P - 2 0 0 A、新中村化学製 AMP - 2 0 GY、日油製ブレンマー PAE - 5 0、PAE - 1 0 0、AAE - 5 0、AAE - 3 0 0、東亜合成製アロニックス M - 1 0 1、M - 1 0 2 等)、(メタ) アクリル酸パラクミルフェノキシエチル、(メタ) アクリル酸ノニルフェノキシポリエチレングリコール (共栄社化学製ライトアクリレート NP - 4 EA、NP - 8 EA、日立化成製ファンクリル FA - 3 1 4 A、FA - 3 1 8 A、日油製ブレンマー ANE - 1 3 0 0、東亜合成製 M - 1 1 1、M 1 1 3、M - 1 1 7 等)、(メタ) アクリル酸オクトキシポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール、(メタ) アクリル酸ラウロキシポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸ステアロキシポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸フェノキシ - ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール、(メタ) アクリル酸ノニルフェノキシ - ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール、(メタ) アクリル酸 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2 - (2 - ビニロキシエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸アリロキシポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール、(メタ) アクリル酸ウンデシレノキシ、(メタ) アクリル酸ウンデシレノキシポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸 - カルボキシ - ポリカプロラクトン (東亜合成製 M - 5 3 0 0 等)、アクリル酸ダイマー (東亜合成製 M - 5 6 0 0、ダイセルサイテック製 - CE A 等)、(メタ) アクリル酸 N - エチルマレイミド、(メタ) アクリル酸ペンタメチルピペリジニル、(メタ) アクリル酸テトラメチルピペリジニル、 - (メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、 - (メタクリロイルオキシプロピル) トリエトキシシラン、 - (メタクリロイルオキシプロピル) メチルジメトキシシラン、(メタ) アクリル酸 2 - イソシアネートエチル、(メタ) アクリル酸 2 - (0 - [1 ' - メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノ) エチル、(メタ) アクリル酸 2 - [(3 , 5 - ジメチルピラゾリル) カルボニルアミノ] エチル、(メタ) アクリル酸亜鉛、(メタ) アクリル酸カリウム、(メタ) アクリル酸ナトリウム、(メタ) アクリル酸マグネシウム、(メタ) アクリル酸カルシウム、(メタ) アクリル酸バリウム、(メタ) アクリル酸ストロンチウム、(メタ) アクリル酸ニッケル、(メタ) アクリル酸銅、(メタ) アクリル酸アルミニウム、(メタ) アクリル酸リチウム、(メタ) アクリル酸ネオジウム、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸 1 H , 1 H , 5 H - オクタフルオロペンチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸 2 - パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチルパーフルオロブチルメチル、(メタ) アクリル酸 2 - パーフルオロエチル - 2 - パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2 , 2 - ジ - パーフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチ

10

20

30

40

50

ルパーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロメチル - 2 - パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロデシルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキサデシルメチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキサデシルエチル等を挙げることができる。

【0117】

その他に、スチレン、ビニルケトン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩等の芳香族ビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、ヨウ化ビニル、臭化ビニル、臭化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール、ビニルエーテル、メチルビニルケトン等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

【0118】

多官能モノマーとしては、1, 9 - ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサンジ(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、1, 4 - ブタンジ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブタンジ(メタ)アクリレート、1, 2 - エチレンジ(メタ)アクリレート等の飽和炭化水素ジオールのジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジ(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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、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ジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A ジエトキシジ(メタ)アクリレート、EO 変性ビスフェノール A ジ(メタ)アクリレート、PO 変性ビスフェノール A ジ(メタ)アクリレート、PO - EO 変性ビスフェノール A ジ(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノール A ジエトキシジ(メタ)アクリレート、4, 4 - ジメルカプトジフェニルサルファイドジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール F ポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A ポリエトキシジ(メタ)アクリレート、2 - (2 - (メタ)アクリロイルオキシ - 1, 1 - ジメチル) - 5 - エチル - 5 - アクリロイルオキシメチル - 1, 3 - ジオキサン、2 - [5 - エチル - 5 - [(アクリロイルオキシ)メチル] - 1, 3 - ジオキサン - 2 - イル] - 2, 2 - ジメチルエチル、1, 1 - (ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等の 2 官能の(メタ)アクリレート化合物、

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ポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリ(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(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、グリセリントリ(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレート化合物、

ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0119】

オリゴマーとしては、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、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂等の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、水酸基末端水添ポリブタジエン、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；前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(大阪有機化学工業製BAC-15、BAC-45、SPBDA-S30等)；ポリエステルアクリレート系樹脂、ポリ(メタ)アクリルアクリレート系樹脂(重合性の反応基を有するポリ(メタ)アクリル酸エステル系樹脂)、片末端に(メタ)アクリロイル基を有するメチルメタクリレート樹脂、スチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル樹脂、ポリブチルアクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂、2-エチルヘキシルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合樹脂、シリコーン樹脂等のいわゆるマクロモノマー等が挙げられる。

【0120】

これらのモノマーおよびオリゴマーの中では、イソブチレン系重合体(A)との相溶性に優れ、得られる硬化物の耐熱性、透湿性を著しく低下させずに硬化性組成物の粘度を低減できるという点から、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(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、(メタ)アクリル酸イソボルニル、1,6-ヘキサンジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、水添ポリブタジエンオリゴマーのジ(メタ)アクリレート(大阪有機化学工業製SPBDA-30)が好ましく、得られる硬化物の機械物性が良好であることから、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、水添ポリブタジエンオリゴマーのジ(メタ)アクリレート(大阪有機化学工業製SPBDA-S30)がさらに好ましい。

【0121】

ここで、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/またはメタクリル酸を、(メタ)アクリロイルはアクリロイルおよび/またはメタクリロイルを表す。

【0122】

相溶性が良好であるという意味は、混合した後硬化させるまでに2層に分離しなければよいのであって、目視で白濁していても硬化速度や得られる硬化物の物性に与える影響が

10

20

30

40

50

軽微であれば使用には差し支えない。

【 0 1 2 3 】

これらのモノマーおよびオリゴマーは、単独で使用しても良いし、併用しても構わない。

【 0 1 2 4 】

重合性のモノマーおよび/またはオリゴマーの配合量としては、特に制限はないが、(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)100重量部に対して、0.1~200重量部が好ましく、1~100重量部がより好ましい。0.1重量部未満では物性改良の効果が得られない場合がある。一方、200重量部以上では硬度が高くなりすぎたり、逆に機械物性が著しく低下したり、耐熱性が低下する場合がある。

10

【 0 1 2 5 】

本発明のラジカル硬化性組成物には、必要に応じて、本発明の(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)以外の光硬化性物質を添加しても良い。光硬化性物質とは、自然光の作用によって短時間に、分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この光硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性(残留タックともいう)を低減できる。この光硬化性物質は、自然光をあてることにより硬化し得る物質であるが、代表的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置(窓付近)に1日間、室温で静置することにより硬化させることができる物質である。この種の化合物には、有機単量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、その種類は特に限定されないが、例えば、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が挙げられる。

20

【 0 1 2 6 】

不飽和アクリル系化合物は、下記一般式(9)で表される不飽和基を有する単量体、オリゴマーあるいはこれらの混合物である。



(式中、R⁶は炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す)

不飽和アクリル系化合物としては、具体的には、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコール等の低分子量アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類；主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは(メタ)アクリル系重合体であり、主鎖中に水酸基を有するポリオール等の(メタ)アクリル酸エステル類；ビスフェノールA型やノボラック型等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類；ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレート等を反応させることにより得られる分子鎖中にウレタン結合および(メタ)アクリル基を有するウレタンアクリレート系オリゴマー等が挙げられる。

30

【 0 1 2 7 】

ポリケイ皮酸ビニル類とは、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂であり、ポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル系誘導体が挙げられる。

40

【 0 1 2 8 】

アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、93頁から、106頁から、117頁から)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

【 0 1 2 9 】

上記の光硬化性物質の中では、取り扱い易いという理由で不飽和アクリル系化合物が好ましい。

【 0 1 3 0 】

50

光硬化性物質は、(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)100重量部に対して0.01~20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類等の促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

【0131】

本発明のラジカル硬化性組成物には、必要に応じて空気酸化硬化性物質を添加しても良い。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。この空気酸化硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性(残留タックともいう)を低減できる。本発明における空気酸化硬化性物質は、空気と接触させることにより硬化し得る物質であり、より具体的には、空気中の酸素と反応して硬化する性質を有するものである。代表的な空気酸化硬化性物質は、例えば空气中で室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

10

【0132】

空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油；これら乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂；1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5~C8ジエンの重合体や共重合体、更には該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)などが具体例として挙げられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物(液状ジエン系重合体)やその変性物が特に好ましい。

20

【0133】

上記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロブレン、イソブレン、1,3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR, SBR等の重合体や更にはそれらの各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらジエン系化合物のうちではポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(1,3-ペンタジエン)が好ましい。

【0134】

空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩やアミン化合物等が例示される。

30

【0135】

空気酸化硬化性物質は、(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)100重量部に対して0.01~20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。

【0136】

本発明の組成物にはガスバリア性の向上の観点からさらにエチレン-ビニルアルコール共重合体を含有しても良い。エチレン-ビニルアルコール共重合体は、エチレン含有量は20~70モル%であることが好ましい。エチレン含有量が20モル%を下回ると水分バリア性と柔軟性に劣り耐屈曲性に劣る恐れがある上熱成形性に劣る恐れがある。また、70モル%を上回るとガスバリア性が不足する恐れがある。エチレン-ビニルアルコール共重合体の配合量は(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)100重量部に対して好ましくは1~400重量部、さらに好ましくは10~400重量部含有することが好ましい。エチレン-ビニルアルコール共重合体の配合量が400重量部を超えると柔軟性が失われ長期での屈曲疲労特性に劣る可能性がある。

40

【0137】

本発明の組成物には粘着付与剤を含有していても良い。粘着付与剤には天然のロジン、

50

水酸基価（OH価）が50mg KOH/g以下であるテルペンフェノール系樹脂、合成のクマロンインデン樹脂、石油樹脂、アルキルフェノール樹脂などが挙げられる。粘着付与剤の配合量は（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体（A）100重量部に対して好ましくは1～80重量部である。本発明の組成物にはさらに目的に応じて充填剤、軟化剤、加工助剤を添加しても良い。例えば充填剤には、カーボンブラック、湿式シリカ、乾式シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー等が挙げられ、軟化剤にはパラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイル、ナタネ油、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペートなどが挙げられ、加工助剤には高級脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩、脂肪酸アミド、パラフィンワックス、脂肪アルコール、フッ素・シリコン系樹脂、高分子量ポリエチレンが挙げられる。

10

【0138】

本発明の組成物には必要に応じて、酸化防止剤を含有していてもよい。

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が挙げられる。

【0139】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、特に限定されず、従来公知のものを広く使用できる。具体例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（またはジあるいはトリ）（メチルベンジル）フェノール、2,2'-メチレンビス（4エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド）、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）カルシウム、トリス（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）フォスファイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス（, -ジメチルベンジル）フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-t-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール（分子量約300）との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1,1,3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、ブチリデン-1,1

20

30

40

50

-ビス[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]
、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェ
ニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオ
キサスピロ[5,5]ウンデカン、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ
t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ベンゼンプロパン酸、3,5
-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ、C7-C9側鎖アルキルエステル
、1,3,5-トリス[(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-キシリル)
メチル]1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン、2,4-ビス-(n-オクチ
ルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリ
アジン、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'
-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキ
シ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)-エチル]-4,6-ジ-tert-ペ
ンチルフェニルアクリレート、4,6-ビス[(オクチルチオ)メチル]o-クレゾール
、2,4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、3,5-ジ-ter
t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、2,6-ジ
-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-
2-イルアミノ)フェノール等が挙げられる。

【0140】

商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラ
ックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラ
ックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、アデカスタブA
O-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50
、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-70、アデカスタブAO-80、アデカ
スタブAO-330(以上いずれもADEKA製)、IRGANOX-245、IRGA
NOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX
-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-
1098、IRGANOX-1135、IRGANOX-1141、IRGANOX-1
222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL、IRGANOX-
1520、IRGANOX-1726、IRGANOX-3114、IRGANOX-3
790(以上いずれもBASFジャパン製)、SumilizerGM、Sumiliz
erGS、SumilizerGP、SumilizerGA-80、Sumilize
rMDP-S、SumilizerBBM、SumilizerWX-R、(以上いずれ
も住友化学製)等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0141】

これらのヒンダードフェノール系酸化防止剤の中でも、硬化性組成物との相溶性や得ら
れる硬化物の耐熱性に優れる点から、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-80
、IRGANOX-1010、IRGANOX-1076、IRGANOX-1141、
IRGANOX-1520、SumilizerGA-80が好ましい。

【0142】

ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、特に限定されず、従来公知のものを広く使用
することができる。

ヒンダードアミン系酸化防止剤とは、一分子中に少なくとも一個のヒンダードピペリジ
ン基を有する化合物である。

【0143】

具体例としては、CHIMASSORB119、CHIMASSORB2020、CH
IMASSORB944、TINUVIN622、TINUVIN B75、TINUV
IN783、TINUVIN111、TINUVIN791、TINUVIN C353
、TINUVIN494、TINUVIN492、TINUVIN123、TINUVI
N144、TINUVIN152、TINUVIN292、TINUVIN5100、T
INUVIN765、TINUVIN770、TINUVIN XT850、TINUV

10

20

30

40

50

IN XT855、TINUVIN440、TINUVIN NOR371（以上、BAS F・ジャパン製）、アデカスタブLA-52、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68LD、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-87、アデカスタブLA-501、アデカスタブLA-502XP、アデカスタブLA-503、アデカスタブLA-77、アデカスタブLX-335、アデカノールUC-605（以上、ADEKA製）、サノール（SANOL）LS770、サノールLS765、サノールLS292、サノールLS440、サノールLS744、サノールLS2626、サノールLS944（以上、三共ライフテック製）、ホスタビン（HOSTAVIN）N20、ホスタビンN24、ホスタビンN30、ホスタビンN321、ホスタビンPR31、ホスタビン3050、ホスタビン3051、ホスタビン3052、ホスタビン3053、ホスタビン3055、ホスタビン3058、ホスタビン3063、ホスタビン3212、ホスタビンTB01、ホスタビンTB02、ナイロスタップ（Nyl o s t a b）S-EED（以上、クラリアントジャパン製）、トミソープ77（吉富ファインケミカル製）、サイアソープ（CYASORB）UV3346、サイアソープUV3529、サイアソープUV3853（サンケミカル製）スミソープ（SUMISORB）TM61（住友化学製）、グッドライト（GOODRITE）UV3159、グッドライトUV3034、グッドライトUV3150、グッドライト3110×128（以上BF Goodrich製）、ユビヌル（UVINUL）4049、ユビヌル4050、ユビヌル5050（以上BAS F製）の等が例示できるが、これらに限定されない。これらは、単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

【0144】

これらのヒンダードアミン系酸化防止剤の中でも、硬化性組成物の貯蔵安定性や得られる硬化物の耐候性に優れる点から、アデカスタブLA-63、アデカスタブLA-63P、TINUVIN152、TINUVIN123、サノールLS765、ホスタビンN24、ホスタビンN30が好ましい。

【0145】

リン系酸化防止剤は、特に制限はなく、任意のものが使用できるが、活性水素を含むリン酸およびリン酸エステルは組成物の貯蔵安定性、硬化物の耐熱性に影響を与えることから、リン酸およびリン酸エステルを分子内に含まない、アルキルホスファイト、アリールホスファイト、アルキルアリールホスファイト化合物などが好ましい。

【0146】

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノ，ジノニルフェニル）ホスファイト、ジフェニル，モノ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、ジフェニル，モノ（トリデシル）ホスファイト、ジフェニル，モノ（イソデシル）ホスファイト、ジフェニル，モノ（イソオクチル）ホスファイト、ジフェニル，モノ（ノニルフェニル）ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコーラジホスファイト、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイト、1，1，3-トリス（2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン、4，4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチル-ジ-トリデシルホスファイト）、2，2'-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェノール）オクチルホスファイト、4，4'-イソプロピリデンジフェノールアルキル（C12～C15）ホスファイト、環状ネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト）、環状ネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニルホスファイト）、環状ネオペンタンテトライルビス（ノニルフェニルホスファイト）、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリル，ペンタエリスリトール，ジホスファイト、ビス[2，4-ビス（1，1'-ジメチルエチル）-6-メチルフェニル]エチルエステルホスファイト等が挙げられる。

【0147】

商品名で言えば、アデカスタブ1178、アデカスタブ329K、アデカスタブ135A、アデカスタブC、アデカスタブTPP、アデカスタブ3010、アデカスタブ2112、アデカスタブ522A、アデカスタブ260、アデカスタブHP-10、アデカスタブ1500、アデカスタブPEP-24-G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブPEP-4C、アデカスタPEP-8（以上いずれもADEKA製）、JPM-308、JPM-313、JPM-333E、JPP-100、JPP-613M、JPP-31（以上いずれも城北化学製）、CHELEX-M、（堺化学製）、IRGAFOSS38（BASF・ジャパン製）等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0148】

これらのリン系酸化防止剤は、加水分解性に対して安定であり耐熱性が良い点で、リン原子の置換基の少なくとも2つ以上がアリールオキシ基であることが好ましい。具体的には、アデカスタブ1178、アデカスタブ329K、アデカスタブ135A、アデカスタブC、アデカスタブTPP、アデカスタブ2112、アデカスタブHP-10、JPM-313、JPP-100、CHELEX-M、IRGAFOSS38が好ましい。

【0149】

本発明で用いられるアミン系酸化防止剤については、特に限定されず、従来公知のものを広く使用できる。具体例としては、アミン-ケトン系化合物として、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体、6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン、ジフェニルアミンとアセトンの反応物等が挙げられる。具体的に商品名を挙げると、ノクラック224、ノクラックAW、ノクラックAW-N、ノクラックB、ノクラックB-N（以上いずれも大内新興化学工業製）、アンテージRD、アンテージRD-G、アンテージAW（以上いずれも川口化学製）、ノンフレックスRD、ノンフレックスQS、ノンフレックスAW、ノンフレックスBA、ノンフレックスBA-P、ノンフレックスBAR（以上いずれも精工化学製）、ブルカノックスHS/LG、ブルカノックスHS/粉末（以上いずれもバイエル製）、Kores tabTMQ（エスアンドエスジャパン製）、アミノックス（白石カルシウム製）等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0150】

芳香族系アミン化合物として、ナフチルアミン系酸化防止剤、ジフェニルアミン系酸化防止剤、およびp-フェニレンジアミン系酸化防止剤が挙げられ、これらの化合物を具体的に例示すれば、フェニル- -ナフチルアミン等のナフチルアミン系酸化防止剤；p-（p-トルエンスルホニルアミド）ジフェニルアミン、4,4'-ビス（ -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、4,4'-ジスチリルジフェニルアミン、4,4'-ジオクチルジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとジイソブチレンの反応物、アルキル化ジフェニルアミン、p-イソプロポキシ-ジフェニルアミン、ビス（フェニル-イソプロピリデン）-4,4'-ジフェニルアミン、4-（ -フェニルエチル）ジフェニルアミン、4,4'-ビス（ -フェニルエチル）ジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミン、ジ-tert-ブチルジフェニルアミン、ジフェニルアミン誘導体等のジフェニルアミン系酸化防止剤；N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニルジアミン、N-フェニル-N'-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル）-p-フェニレンジアミン、4-（アニリノフェニル）メタクリルアミド、4-（メルカプトアセトアミド）ジフェニルアミン、2-〔（メルカプトアセチル）オキシ〕エチル-3-〔〔4-（フェニルアミノ）フェニル〕アミノ〕ブタネート、N,N'-ビス（1-メチルヘプチル）-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス（1,4-ジメチルベンチル）-p-フェニレンジアミン、N-（1,3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、2,4,6-トリス（N-1,4-ジメチルベンチル-p-フェニレンジアミノ）1,3,5-トリアジン、ジアリル-p-フェニレンジアミン

10

20

30

40

50

混合物、フェニル - オクチル - p - フェニレンジアミン等の p - フェニレンジアミン系酸化防止剤等が挙げられる。具体的に商品名を挙げると、ノクラック P A、ノクラック O D A、ノクラック O D A - N、ノクラック A D - F、ノクラック C D、ノクラック T D、ノクラック W h i t e、ノクラック D P、ノクラック 8 1 0 - N A、ノクラック 6 C、ノクラック G - 1、ノクラック 5 0 0 (以上いずれも大内新興化学工業製)、アンテージ O D、アンテージ L D A、アンテージ D D A、アンテージ 3 C、アンテージ 6 C、アンテージ S T D P - N、アンテージ B C (以上いずれも川口化学製)、ノンフレックス O D - R、ノンフレックス B A、ノンフレックス B A R、ノンフレックス O D - 3、ノンフレックス D C D、ノンフレックス H、ノンフレックス F、ノンフレックス 3 C H、ノンフレックス L A S - P、ステアラ - L A S、ステアラ - S T A R、オゾノン 3 C、オゾノン 6 C、オゾノン 3 5、オゾノン 3 5 - P R、オゾノン 3 W (以上いずれも精工化学製)、ブルカノックス O C D / S G、ブルカノックス 4 0 1 0 N A、ブルカノックス 4 0 3 0、ブルカノックス 4 0 2 0 / L G、ブルカノックス 3 1 0 0、レノグラン I P P D (以上いずれもバイエル製)、(以上いずれもエスアンドエスジャパン製) ナウガード P A N A、アラノックス、ナウガード 4 4 5 (以上いずれも白石カルシウム製)、I r g a n o x 5 0 5 7、イルガゾーン 9 9 7 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、W i n g s t a y 2 9 (米国貿易製)、スミライザー 9 A、アンチゲン 3 C (以上いずれも住友化学製)、パーマナックス I P P D、サントフレックス 4 4、サントフレックス 6 P P D (フレキシス製) 等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【 0 1 5 1 】

p - フェニレンジアミン系酸化防止剤として具体的に例示すれば、N , N ' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N , N ' - ジ - 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン、N - フェニル - N ' - (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - p - フェニレンジアミン、4 - (アニリノフェニル) メタクリルアミド、4 - (メルカプトアセトアミド) ジフェニルアミン、2 - [(メルカプトアセチル) オキシ] エチル - 3 - [[4 - (フェニルアミノ) フェニル] アミノ] ブタネート、N , N ' - ビス (1 - メチルヘプチル) - p - フェニレンジアミン、N , N - ビス (1 , 4 - ジメチルペンチル) - p - フェニレンジアミン、N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - シクロヘキシル - N ' - フェニル - p - フェニレンジアミン、2 , 4 , 6 - トリス (N - 1 , 4 - ジメチルペンチル - p - フェニレンジアミノ) 1 , 3 , 5 - トリアジン、ジアリル - p - フェニレンジアミン混合物、フェニル - オクチル - p - フェニレンジアミン等の p - フェニレンジアミン系酸化防止剤等が挙げられる。具体的に商品名を挙げると、ノクラック W h i t e、ノクラック D P、ノクラック 8 1 0 - N A、ノクラック 6 C、ノクラック G - 1、ノクラック 5 0 0 (以上いずれも大内新興化学工業製)、アンテージ 3 C、アンテージ 6 C (以上いずれも川口化学製)、ノンフレックス H、ノンフレックス F、ノンフレックス 3 C H、オゾノン 3 C、オゾノン 6 C、オゾノン 3 5、オゾノン 3 5 - P R、オゾノン 3 W (以上いずれも精工化学製)、ブルカノックス 4 0 1 0 N A、ブルカノックス 4 0 3 0、ブルカノックス 4 0 2 0 / L G、ブルカノックス 3 1 0 0、レノグラン I P P D (以上いずれもバイエル製)、(以上いずれもエスアンドエスジャパン製)、イルガゾーン 9 9 7 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、アンチゲン 3 C、アンチゲン 6 C (以上いずれも住友化学製)、パーマナックス I P P D、サントフレックス 4 4、サントフレックス 6 P P D (以上いずれもフレキシス製) 等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【 0 1 5 2 】

これらの中でも、耐熱性に優れる点から、4 , 4 ' - ビス (, - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、N , N ' - ジ - 2 - ナフチル - p - フェニレンジアミン、N - フェニル - N ' - (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - p - フェニレンジアミンがより好ましい。

【 0 1 5 3 】

イオウ系酸化防止剤は、特に限定されず、従来公知のものを広く使用できるが、チオール含有化合物が硬化性に影響を与えることからチオエーテル構造を分子内に有するイオウ系酸化防止剤が好ましい。具体例としては、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ジラウリル-チオジプロピオネート、ビス{2-メチル-4-[3-n-アルキル(C₁₋₂またはC₁₋₄)チオプロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル}スルフィド、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-チオジプロピオネート、2, 2'-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 6-ビス[(オクチルチオ)メチル]o-クレゾール、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジブチルメチレン-ビス-チオグルコレート等が挙げられる。

【0154】

老化防止剤は、(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)100重量部に対して0.1~20重量部添加するのが好ましい。0.1重量部未満では硬化物の耐熱性が不足する場合があります、また、20重量部を超えると物性や硬化性に悪影響が出ることがある。これらの酸化防止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。2種以上併用する場合は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤といった一次酸化防止剤と、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤のような二次酸化防止剤を組み合わせることが好ましい。

【0155】

本発明のラジカル硬化性組成物の調整法としては、特に限定されないが、すべての配合成分を1成分型として調製しても良いし、組成物の貯蔵安定性等を考慮して配合成分を分けて配合しておき、使用前に混合する2成分型として調整しても良い。

【0156】

1成分型の場合は、施工の際に混合・混練する手間が不要となり、同時にその際に生じる計量ミス(混合比の間違い)もなくなるため、硬化不良等のミスを防ぐことができる最も好ましい形態である。

【0157】

2成分型の場合は、各配合成分を任意に二液に分割して、該配合成分を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。A液とB液の二液への分割方法は、硬化性組成物の混合比、貯蔵安定性、混合方法、ポットライフ等を考慮し、種々の組合せが可能である。

【0158】

また、必要に応じて、A液、B液以外に第三成分を用意して三液型硬化性組成物とすることが可能であり、それ以上の分割も必要に応じて調整することが可能である。

【0159】

本発明の組成物の混合法としては、特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、必要であれば遮光して、ハンドミキサー、スタティックミキサー、プラネタリーミキサー、ディスパー、ロール、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、パンバリーミキサー、ブラベンダー、高剪断型ミキサー等を用いて混練することで製造することができる。混練時の温度としては、常温又は加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が挙げられる。

【0160】

本発明のラジカル硬化によって得られる硬化物はゴム状硬化物、樹脂状硬化物またはゲル状硬化物にすることができる。その組成物はハロゲン原子含有量が極めて少ないことが特徴であり、ポリイソブチレン系重合体由来のハロゲン原子含有量を500ppm以下とすることができ、さらに好ましくは100ppm以下とすることができる。

【0161】

ポリイソブチレン系重合体由来のハロゲン原子含有量が極めて少ないことから、得られ

10

20

30

40

50

る硬化物からのハロゲンの溶出が極めて少なく、事実上ないものとして実用に供することができるため、ハロゲン溶出に伴う金属の腐食が忌避される用途に適用可能であり、最終的に廃棄する場合にもハロゲン原子を含まないことから環境適合性の高い硬化物となる。

【0162】

本発明の硬化物は硬化物表面の硬化性に優れている。すなわち、本発明のラジカル硬化性組成物はその組成物表面において活性エネルギー線によって引き起こされた架橋反応が酸素などによる阻害を受けにくいという優れた特徴があることを見出した。従って、本発明の硬化物は、光照射後あるいは加熱硬化後の硬化物表面に未硬化層が発生しにくいという優れた特徴がある。

【0163】

本発明のラジカル硬化性組成物および硬化物は以下の用途に使用可能である。すなわち、電気・電子部品、医薬・医療用品のシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品、電解コンデンサ用シール材、レジスト材、現場成形ガasket、防振・制振材、複層ガラス用シール材、電線・ケーブル・光ファイバー類の被覆材・シール材、ローラ、シート、シール材、接着剤、粘着剤、成形体、塗料、インク、発泡体等の様々な用途に利用可能である。特に金属と接触する用途あるいは接触しないまでも近接する部位での使用が好適である。また、最終的に廃棄する場合にもハロゲン原子を含まないことによる環境適合性を要求される用途に好適である。

【0164】

電気・電子用途では、例えば、LED材料、各種電池周辺材料、センサー類、半導体周辺材料、回路基板周辺材料、液晶等のディスプレイ周辺材料、照明材料、光通信・光回路周辺材料、光記録周辺材料、磁気記録材料等に利用可能である。

【0165】

LED材料としては、LED素子のモールド材、封止材、封止フィルム、ダイボンダ材、コーティング材、シール材、接着剤、粘着剤、レンズ用材料としての使用や、LED電球、LED表示灯、LED表示板、LED表示機等のシール材、接着剤、粘着剤、コーティング材等に利用可能である。

【0166】

電池周辺材料としては、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、有機ラジカル電池、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シール材、裏面封止材、各素子のモールド材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、ポッティング材、充填材、セパレーター、触媒固定用皮膜、保護フィルム、電極の結着剤、冷媒油用シール材、ホース材等に利用可能である。

【0167】

センサー類としては、力・荷重・圧力・回転・振動・接触・流量・日射・光・におい・時間・温度・湿度・風速・距離・位置・慣性・傾斜・速度・加速度・角速度・硬度・歪・音・磁気・電流・電圧・電力・電子・放射線・赤外線・X線・紫外線・液量・重量・ガス量・イオン量・金属量・色彩等各種センサーの封止材、封止フィルム、レンズ用材料、接着剤、粘着剤、コーティング剤、フィルム等として利用可能である。

【0168】

回路基板周辺材料としては、IC、LSI、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ、コンデンサ、抵抗体、コイル等の各種素子が搭載されたリジッドまたはフレキシブル配線基板やMEMS（マイクロエレクトロメカニカルシステム）のシール材、コーティング材、ポッティング材、上記各素子のモールド材、アンダーフィル材、ダイボンダ材、ダイボンディングフィルム、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルムとして利用可能である。

【0169】

ディスプレイ周辺材料としては、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、LED表

10

20

30

40

50

示装置、有機EL（エレクトロルミネッセンス）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各素子のモールド材、各種フィルター、保護フィルム、反射防止フィルム、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルム、光学補正フィルムなどのフィルム類、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、基板や部材のコーティング材、ポッティング材、充填材、視認性改良材、レンズ用材料、導光板、プリズムシート、偏光板、位相差板、液晶ダム材として利用可能である。

【0170】

照明材料としては、照明用LED、照明用有機EL、照明用無機ELのシール材・コーティング材・接着剤・封止材・成形部品として利用可能である。

10

【0171】

光通信・光回路周辺材料としては、有機フォトリフラクティブ素子、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、レーザー素子等の各素子のモールド材、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、ポッティング材、充填材、保護膜、レンズ用材料、導光板、プリズムシート、偏光板、フェルルールとして利用可能である。

【0172】

光記録材料としては、VD（ビデオディスク）、CD、CD-ROM、CD-R、CD-RW、DVD、DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、BD、BD-ROM、BD-R、BD-RE、MO、MD、PD（相変化ディスク）、ホログラム、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ等の保護フィルム、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、封止フィルム、コーティング材、防振材、制振材として利用可能である。

20

【0173】

磁気記録材料としては、ハードディスク、磁気テープ、クレジットカード等の磁気カードの防振材、制振材、シール材、接着剤、粘着剤、封止材、コーティング材、カバーガasket、カード材料として利用可能である。

【0174】

その他に、タッチパネルの防汚膜、潤滑膜、ICチップのモールド材、ペルチェ素子のモールド材、電解コンデンサの封口体、ケーブルジョイントポッティング材、IGBT（車両推進制御装置）のポッティング材、半導体ウェハ加工用ダイシングテープ、ダイボンド剤、ダイボンドフィルム、アンダーフィル、異方導電性接着剤、異方導電性フィルム、導電性接着剤、導電性ペースト、熱伝導性接着剤、熱伝導性ペースト、仮止め用フィルム、固定用フィルム、封止用フィルム等に利用可能である。

30

【0175】

自動車用途では、ボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガasket、ドアガラス用ガasketに利用可能である。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーや防振マウント用シール材に利用可能である。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンカバーやオイルパン用のガasket、エンジンオイル用シール材等に利用可能である。また、タイヤ部品としては、ビード部位、サイドウォール部位、ショルダー部位、トレッド部位のほか、インナーライナー用の樹脂や空気圧センサー・パンクセンサーのシール材として利用可能である。また、各種電子部品・制御部品のシール材、封止材、ガasket、コーティング材、モールド部材、接着剤、粘着剤として利用可能である。また、銅製・アルミ製ワイヤーハーネスの被覆材やコネクタ部のシール材としても利用可能である。その他、ランプ、バッテリー、ウインドウォッシャー液ユニットや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シール材、接着剤、粘着剤、ガasket、リングやパッキン、ベルト等の成形部品、イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材等としても利用可能であ

40

50

る。

【0176】

工業用途では、永久レジスト用途やソルダーレジスト用途、ドライフィルムレジスト用途、電着レジスト用途等のレジスト用途に利用可能である。

【0177】

情報電気機器として、携帯電話、メディアプレーヤー、タブレット端末、スマートフォン、携帯ゲーム機、コンピュータ、プリンタ、スキャナ、プロジェクタ、インクジェットタンク等のシール材、封止材、接着剤、粘着剤、パッキン、Ｏリング、ベルト、防振材、制振材防音材などに利用可能である。

【0178】

家電分野におけるテレビ、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、電動自転車、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、加湿機等の各種電気製品では、シール材、接着剤、粘着剤、パッキン、Ｏリング、ベルト、防振材、制振材、防音材などに利用可能である。

【0179】

成形体として、パッキン、Ｏリング、ベルト、チューブ、ホース、弁、シート等にご利用可能である。

【0180】

また、配線コネクタ用反応性ホットメルト剤、反応性ホットメルト接着剤、ＯＣＡ（光学用透明接着剤）、弾性接着剤、コンタクト接着剤、嫌気性接着剤、紫外線硬化性接着剤、電子線硬化性接着剤、タッチパネルやタッチセンサー用接着剤等の各種接着剤として利用可能である。

【0181】

ブチル系粘着剤の改質や、マスキングテープ、パイプ防食テープ、建築止水テープ、電気用自己融着テープ、再剥離用粘着剤、電線用融着テープ等の各種粘着剤として利用可能である。

【0182】

電線、ケーブルの被覆材またはその補修材、結線部の絶縁シール材、ガス管、水道管等の管内ライニング材、無機フィラー、有機フィラーのコーティング材、エポキシ型内成形用離型材等の各種コーティング用途に利用可能である。

【0183】

熱伝導シート、放熱シート、電磁波吸収シート、導電性シート、防水シート、自動車用保護シート、パネル用衝撃吸収シート等の各種シートとして利用可能である。

【0184】

その他、衝撃吸収ゲル、ベッド、靴等の衝撃吸収材、合わせガラスの中間層膜、弾性塗料、水性エマルジョン等の塗料、プリプレグ、ＯＡ機器用や搬送用の各種ローラ、キャップライナー、撥インク剤、インキ、各種冷媒用シール材、工業用缶・食品用缶のシール材・ガasket、発泡ガasket、複層ガラスの一次シール、二次シールとして利用可能である。

【0185】

医療用途では、経皮吸収製剤や貼付用の粘着剤、医薬・医療用シール材、医療用粘着剤、医療用ゴム栓、印象材、歯科充填材、シリンジガasket、および減圧血管用ゴム栓、人工透析装置用のＯリング又は平形ガasket、医薬品・医療器具の包装材料、キャップ、キャップライナー、真空採血管のキャップ、カテーテルのシール材や接着剤、体内埋め込み型医療機器のシール材や接着剤等にご利用可能である。

【0186】

10

20

30

40

50

制振材・防振材用途ではステッピングモーター、磁気ディスク、ハードディスク、食器洗浄機、乾燥機、洗濯機、ファンヒーター、ミシン、自動販売機、スピーカフレーム、B S アンテナ、V T R カバー用制振材等の電気・電子機器用途；ルーフ、フロア、シャッタ、カーテンレール、床、配管ダクト、デッキプレート、カーテンウォール、階段、ドア、免振アイソレーター、構造材用制振材、粘弾性ダンパー、耐震マット等の建築用途；エンジンルーム、計測ルーム用制振材等の船舶用途；エンジン（オイルパン、フロントカバー、ロッカーカバー）、車体（ダッシュ、フロア、ドア、ルーフ、パネル、ホイールハウス）、トランスミッション、パーキングブレーキカバー、シートバック用制振材等の自動車用途；T V カメラ、複写機、電算機、プリンタ、レジスタ、キャビネット用制振材等のカメラ・事務機器用途；シュータ、エレベータ、エスカレータ、コンベア、トラクタ、ブルドーザ、発電機、コンプレッサ、コンテナ、ホッパ、防音ボックス、草刈り機のモータカバー用制振材等の産業機械関係用途；鉄道車両ルーフ、側板、ドア、アンダーフロア、各種補機カバー、橋梁用制振材等の鉄道用途；半導体用途等の精密除振装置用制振材；可聴域しきい値近傍の低周波音及び高周波音に対応する等の防音用制振材として利用可能である。

10

。

【実施例】

【0187】

以下、実施例にて本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例によって本発明は何ら限定されるものではない。尚、実施例に先立ち各種測定法、評価法について説明する。

20

【0188】

（分子量測定）

下記実施例中、「数平均分子量」、「重量平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、サイズ浸透クロマトグラフィー（S E C）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、S E C システムとしてW a t e r s 製 L C M o d u l e 1 を、G P C カラム（固定相）としてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（S h o d e x G P C K - 8 0 4；昭和電工製）、移動層としてクロロホルムを用いた。

【0189】

（官能化率 F n の算出）

30

上記 G P C 測定により、ポリマーの分子量を算出し、数平均分子量 M n を求めた。次に¹ H N M R 測定を行い、1 . 3 p p m 付近のポリイソブチレン骨格中の2つのメチル基に帰属されるピークの面積を先の数平均分子量 M n の値を用いて、

（1 . 3 p p m 付近のピークの積分値）=（（数平均分子量 M n）/ 5 6 . 1 1）× 6 H とする。その際に、同¹ H N M R チャート中で、5 . 8 ~ 5 . 9 p p m 付近、6 . 1 - 6 . 2 p p m 付近、6 . 4 p p m 付近に現れる（メタ）アクリロイル基に由来するピークの平均値を計算し、その平均された積分値を官能基数 F n として用いた。

【0190】

（粘度）

東機産業製コーンプレート型粘度計 T V E - 2 5 H を用い、2 3 での粘度を測定した。

40

【0191】

（ゲル分率）

下記実施例および比較例で得られた硬化物を W₁ g 程度はかりとり、トルエン（W₁ の約 1 0 0 倍の重量を使用した）に浸して 7 0 度で 2 4 時間静置した。その後、室温まで冷却してから、沈殿物をろ過により回収し、8 0 減圧下で 2 4 時間乾燥させた。こうして得られた固形分の重量 W₂ を測定し、次の計算式によりゲル分率を求めた。

計算式：ゲル分率（%）= W₂ / W₁ × 1 0 0

【0192】

（残留塩素濃度）

50

得られた共重合体の塩素量は下記の条件の下で求めた。測定試料として、得られた重合体をトルエンに溶解しメタノール中に再沈殿し、共重合体分子に結合していない塩素種を除去したものを使用した。

測定装置：三菱化学製 T O X - 1 0 S

燃焼温度：9 0 0

検出方法：酸化・電量滴定法

測定方法：同一試料 3 回測定、測定値はその平均値とした。

【 0 1 9 3 】

(気体透過性)

< 酸素の透過度 >

J I S K 7 1 2 6 に準拠して、2 3 、0 % R H、1 a t m の差圧法にて測定した。

10

【 0 1 9 4 】

< 水蒸気の透過度 >

J I S Z 0 2 0 8 に準拠して、4 0 、9 0 % R H での透湿度をカップ法にて測定した。

【 0 1 9 5 】

(全光線透過率)

J I S K 7 3 6 1 - 1 に準拠して、日本電色工業製濁度計 N D H - 3 0 0 A を用いて測定した。

20

【 0 1 9 6 】

(硬度)

J I S K 6 2 5 3 に準拠し、2 m m 厚みの試験片を 3 枚重ねてタイプ A デュロメータを用いて測定した。

【 0 1 9 7 】

また、光ラジカル重合開始剤については、光ラジカル重合開始剤混合物 [1] として以下のものを使用した。

【 0 1 9 8 】

D A R O C U R 1 1 7 3 (B A S F ・ジャパン製、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン) を 2 0 重量部、I R G A C U R E 8 1 9 (B A S F ・ジャパン製、ビス(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド) を 1 0 重量部はかり取り、8 0 に加熱後スパチュラで 5 分間良く混合して、光ラジカル重合開始剤混合物 [1] を作成した。

30

【 0 1 9 9 】

(合成例 1) [アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (成分 P - 1)] の製造
5 L のセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、n - ヘキサン (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 2 8 0 m L 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 2 5 0 0 m L を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら - 7 0 まで冷却した。次いで、イソブチレン 1 0 0 8 m L (1 0 . 7 m o l)、p - ジクミルクロライド 2 7 . 4 g (0 . 1 1 9 m o l) 及び - ピコリン 1 . 3 3 g (0 . 0 1 4 m o l) を加えた。反応混合物が - 7 0 まで冷却された後で、四塩化チタン 5 . 2 m L (0 . 0 4 7 m o l) を加えて重合を開始した。重合開始後、ガスクロマトグラフィーで残存イソブチレン濃度を測定して、イソブチレン残存量が 0 . 5 % を下回った段階で、約 2 0 0 g のメタノールを加えた。反応溶液から溶剤等を留去した後、生成物を n - ヘキサン 2 L に溶解させ、1 L の純水で 3 回水洗を行った。溶媒を減圧下に留去して、得られた重合体を 8 0 で 2 4 時間真空乾燥することにより塩素末端ポリイソブチレン系重合体 p - 1 を得た。サイズ排除クロマトグラフィー (S E C) 法により得られた重合体 p - 1 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、M w : 5 , 8 0 0、M n : 5 , 2 0 0、M w / M n : 1 . 1 2 であった。

40

【 0 2 0 0 】

50

次に、得られたポリイソブチレン系重合体 p - 1 を 1 0 0 g、塩化ブチル 5 4 0 m l、n - ヘキサン 6 0 m l、アクリル酸 2 - フェノキシエチル(東京化成工業株式会社製) 1 5 . 2 g を 1 L セパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら - 7 0 に冷却した。 - 7 0 以下に冷却が完了した後、四塩化チタン 2 2 m l を添加した。その後、 - 7 0 で 6 時間攪拌を続けた後、メタノール 2 0 0 m l を添加して反応を停止させた。反応溶液から上澄み液を分取し、溶剤等を留去した後、生成物を n - ヘキサン 6 5 0 m l に溶解させ、5 0 0 m l の純水で 3 回水洗を行い、メタノールから再沈殿した後、溶媒を減圧下に留去して、得られた重合体を 8 0 で 2 4 時間真空乾燥することにより目的のアクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 P - 1 を得た。サイズ排除クロマトグラフィー (S E C) 法により得られた重合体 P - 1 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、Mw : 6 , 0 0 0、Mn : 5 , 4 0 0、Mw / Mn が 1 . 1 1 であった。また、得られたアクリロイル末端ポリイソブチレン P - 1 の末端に導入されたアクリロイル基の F n は 1 . 9 3 であった。

【 0 2 0 1 】

(合成例 2) [アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (成分 P - 2)] の製造]

1 L のセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、n - ヘキサン (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 4 0 m l 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 4 0 0 m l を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら - 7 0 まで冷却した。次いで、イソブチレン 1 6 8 m l (1 . 7 8 m o l)、p - ジクミルクロライド 4 . 5 7 g (0 . 0 1 9 8 m o l) 及び - ピコリン 0 . 2 2 2 g (0 . 0 0 2 3 3 m o l) を加えた。反応混合物が - 7 0 まで冷却された後で、四塩化チタン 1 . 0 m l (0 . 0 0 9 1 m o l) を加えて重合を開始した。重合開始後、ガスクロマトグラフィーで残存イソブチレン濃度を測定して、イソブチレン残存量が 0 . 5 % を下回った段階で、アクリル酸 2 - フェノキシエチル(東京化成工業株式会社製) 1 5 . 2 g と四塩化チタン 2 2 m l を添加した。その後、 - 7 0 で 3 時間攪拌を続けた後、メタノール 2 0 0 m l を添加して反応を停止させた。反応溶液から上澄み液を分取し、溶剤等を留去した後、生成物を n - ヘキサン 5 5 0 m l に溶解させ、5 0 0 m l の純水で 3 回水洗を行い、メタノールから再沈殿した後、溶媒を減圧下に留去して、得られた重合体を 8 0 で 2 4 時間真空乾燥することにより目的のアクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 P - 2 を得た。サイズ排除クロマトグラフィー (S E C) 法により得られた重合体 P - 2 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、Mw : 6 , 3 0 0、Mn : 5 , 7 0 0、Mw / Mn が 1 . 1 1 であった。また、得られたアクリロイル末端ポリイソブチレン P - 2 の末端に導入されたアクリロイル基の F n は 1 . 9 0、粘度は 1 8 0 P a · s であった。

【 0 2 0 2 】

(合成例 3) [アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (成分 P - 3)] の製造]

1 L のセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、n - ヘキサン (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 4 0 m l 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 4 0 0 m l を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら - 7 0 まで冷却した。次いで、イソブチレン 1 6 8 m l (1 . 7 8 m o l)、p - ジクミルクロライド 2 . 2 9 g (0 . 0 0 9 9 m o l) 及び - ピコリン 0 . 2 2 2 g (0 . 0 0 2 3 3 m o l) を加えた。反応混合物が - 7 0 まで冷却された後で、四塩化チタン 1 . 0 m l (0 . 0 0 9 1 m o l) を加えて重合を開始した。重合開始後、ガスクロマトグラフィーで残存イソブチレン濃度を測定して、イソブチレン残存量が 0 . 5 % を下回った段階で、アクリル酸 2 - フェノキシエチル(ビスコート # 1 9 2、大阪有機化学工業製) 7 . 6 2 g と四塩化チタン 2 2 m l を添加した。その後、 - 7 0 で 3 時間攪拌を続けた後、メタノール 2 0 0 m l を添加して反応を停止させた。反応溶液から上澄み液を分取し、溶剤等を留去した後、生成物を n - ヘキサン 5 5 0 m l に溶解させ、5 0 0 m l の純水で 3 回水洗を行い、メタノールから再沈殿した後、溶媒を減圧下に留去して、得られた重合体を 8 0 で 2 4 時間真空乾燥することにより目的のアクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 P - 3 を得た。サイズ排除クロマトグラフィー (S E C) 法により得られた重合体 P - 3 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、Mw : 1 2 , 3 0 0、Mn : 1 1 , 1 0 0、Mw / Mn が 1 . 1

2であった。また、得られたアクリロイル末端ポリイソブチレンP-3の末端に導入されたアクリロイル基のFnは1.90で、粘度は1420 Pa・sであった。

【0203】

(比較合成例1) [アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(成分Q-1)]の製造]

5 Lのセパラブルフラスコに三方コック、熱電対、および真空用シール付き攪拌機をつけて窒素置換を行った。これにモレキュラーシーブス3Aによって脱水したトルエン592 ml、エチルシクロヘキサン73.6 mlを加え、さらに1,4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン(5.56 g, 24.0 mmol)、2-メチルピリジン(264 mg, 2.83 mmol)を加えて-70℃に冷却した。冷却後、イソブチレンモノマー(120 ml, 1.44 mol)を導入し、さらに、この温度で四塩化チタン(2.52 ml, 23.0 mmol)を添加し重合を開始した。この際に約15℃昇温した。約60分で重合は終了した(これに伴い反応系の発熱は観察されなくなった)。重合終了後に酢酸オクタジエニル(32.4 g, 193 mmol)および四塩化チタン(39.8 ml, 386 mmol)を添加した。5時間反応の後に、80℃に加熱したイオン交換水1.5 Lに反応混合物を導入し、20分間攪拌を行った。静置の後に水層を除去し、1 Lの2 N水酸化ナトリウム水溶液及び臭化テトラブチルアンモニウム10.0 gを添加し、100℃にて12時間攪拌を行った。反応終了後、アルカリ水溶液を除去し、1 Lのイオン交換水で3回水洗した後に、有機層を単離した。これに10 Lのアセトンを加えてポリマーを再沈殿させ、低分子化合物を除去した。沈殿物をさらにアセトン1 Lで2回洗浄し、さらにヘキサン500 mlに溶解した。溶液を1 Lのなす型フラスコに移液し、オイルバスによる加熱条件下(180℃)、減圧(最終1 Torr以下)によって溶媒留去を行い、目的とする水酸基を末端に有するポリイソブチレンq-1を得た(数平均分子量5,600、分子量分布1.2)。得られたポリイソブチレンの官能化率の分析はNMRを用いて行った。

(NMR) Valian社製Gemini-300、測定溶剤；四塩化炭素/重アセトン=4/1混合溶剤、定量方法；開始剤残基のシグナル(7.2 ppm)を基準に末端の水酸基に隣接するメチレンのシグナル(4.00 ppm)を比較して定量化した。Fn(CH₂OH)は重合体末端への官能基導入量であり、定量的に導入した時には今回用いた開始剤では2.0となる。得られたポリマーq-1の水酸基導入量は以下の通り；Fn(CH₂OH)=1.90。

次いで、200 mlのセパラブルフラスコに水酸基を末端に有するポリイソブチレンq-1を15.01 g(水酸基当量5.1 mmol)、モレキュラーシーブス3Aによって脱水したn-ブチルクロライド30 ml、ピリジン0.6 ml(7.6 mmol)を加え、三方コック、熱電対、および真空用シール付き攪拌機をつけて窒素置換を行った。0℃に冷却後、メタクリル酸クロライド0.75 ml(7.6 mmol)を加え、添加終了後23℃に昇温し2時間攪拌した。NMRにおいて反応が完結していなかったので、0℃に冷却後、メタクリル酸クロライド0.5 ml(5.1 mmol)、ピリジン0.4 ml(5.1 mmol)を加え添加終了後23℃に昇温し1時間攪拌し、NMRにおいて反応が完結しているのを確認した。その後、水200 mlで4回洗浄した後、メタノールから再沈殿し、得られた液状樹脂を減圧下に留去することで、目的とする(メタ)アクリロイル基を末端に有するポリイソブチレンQ-1を得た。サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)法により得られた重合体Q-1の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、Mw:7,100、Mn:5,900、Mw/Mnが1.20であった。また、得られたアクリロイル末端ポリイソブチレンQ-1の末端に導入されたアクリロイル基のFnは1.90であった。

【0204】

(実施例1)

合成例1で得られたアクリロイル末端ポリイソブチレンP-1を100重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を2重量部はかり取り、スパチュラを使用して手混ぜで5分

間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物をSUS304製金枠(100mm×100mm×2mm)に流し込み、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン社製、型式:LH6)を用いて、20秒間UV光を照射(照射条件:照度1166mW/cm²、光量2600mJ/cm²)することにより、2mm厚みのシート状硬化物および0.5mm厚みのシート状硬化物を得た。

2mm厚みシート状硬化物のゲル分率は99%、残留塩素濃度は85ppm、酸素透過性は $0.4 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 、0.5mm厚みシート状硬化物の透湿性は $2.8 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ Hrs}$ であった。

【0205】

(実施例2)

合成例1で得られたアクリロイル末端ポリイソブチレンP-1を100重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を2重量部はかり取り、スパチュラを使用して手混ぜで5分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物をSUS304製金枠(100mm×100mm×2mm)に流し込み、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン社製、型式:LH6、ランプ:H-バルブ)を用いて、10秒間UV光を照射(照射条件:照度500mW/cm²、光量1,000mJ/cm²)することにより、2mm厚みのシート状硬化物および0.5mm厚みのシート状硬化物を得た。

2mm厚みシート状硬化物のゲル分率は99%、残留塩素濃度は85ppm、酸素透過性は $0.5 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 、0.5mm厚みシート状硬化物の透湿性は $3.0 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ Hrs}$ であった。

【0206】

(実施例3)

合成例2で得られたアクリロイル末端ポリイソブチレンP-2を100重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を2重量部はかり取り、スパチュラを使用して手混ぜで5分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物をSUS304製金枠(100mm×100mm×2mm)に流し込み、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン社製、型式:LH6)を用いて、10秒間UV光を照射(照射条件:照度500mW/cm²、光量1000mJ/cm²)することにより、2mm厚みのシート状硬化物および0.5mm厚みのシート状硬化物を得た。

2mm厚みシート状硬化物のゲル分率は99%、残留塩素濃度は62ppm、酸素透過性は $0.4 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 、0.5mm厚みシート状硬化物の透湿性は $2.8 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ Hrs}$ であった。

【0207】

(比較例1)

比較合成例1で得られたアクリロイル末端ポリイソブチレンQ-1を100重量部、2,2-ジエトキシアセトフェノン(東京化成社製)2部を加え、よく混合した後、脱泡して硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をSUS304製金枠(100mm×100mm×2mm)に流し込み、高圧水銀ランプ(SHL-100UVQ-2;東芝ライテック社製)を用い、5分間UV光を照射することにより、2mm厚みのシート状硬化物および0.5mm厚みのシート状硬化物を得た。

2mm厚みシート状硬化物のゲル分率は99%、残留塩素濃度は9821ppm、酸素透過性は $0.4 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$ 、0.5mm厚みシート状硬化物の透湿性は $2.8 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ Hrs}$ であった。

【0208】

実施例1~3で示す組成物および硬化物は比較例1の組成物に比べて塩素原子含有量が著しく小さく抑えられていることがわかる。また、硬化させるまでに必要な時間が短く、光量も少なくすむことがわかる。この原因について、詳細は定かではないが、本発明で用いる(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレンの末端(メタ)アクリロイル基付近の原子構造が、光重合性に何らかの正の寄与をしていることが推測される。

【0209】

10

20

30

40

50

本発明における（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体を含有することを特徴とする組成物は、重合体自体の残留ハロゲン量が極めて少ないことに起因して、硬化物の残留ハロゲン濃度が小さいことから、金属と接触する使用方法や、使用しないまでも近接する使用方法、あるいはハロゲン原子を含んでいること自体が忌避される使用方法に好適であり、また低光量の光照射でも十分に硬化させることができることから、硬化に際するエネルギーも少なく、短時間で硬化が可能なることから生産性に優れた材料として用いることができる。

【0210】

（実施例4）

合成例2で得られたアクリロイル末端ポリイソブチレンP-2を100重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を0.3重量部はかり取り、スパチュラを使用して手混ぜで5分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を1mm厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン社製、型式：LH6、ランプ：H-バルブ）を用いて、10秒間UV光を照射（照射条件：照度500mW/cm²、光量1,000mJ/cm²）することにより、1mm厚みのシート状硬化物を得た。得られた硬化物は無色透明で、全光線透過率は93.5%であった。

この硬化性組成物を下記条件以外は上記と同様にして各々UV照射し、硬化物を得た。

硬化物厚み：0.5mm

5秒間（照射条件：照度500mW/cm²、光量500mJ/cm²）

5秒間（照射条件：照度100mW/cm²、光量100mJ/cm²）

10秒間（照射条件：照度100mW/cm²、光量200mJ/cm²）

10秒間（照射条件：照度500mW/cm²、光量1000mJ/cm²）

17秒間（照射条件：照度500mW/cm²、光量2000mJ/cm²）

また、UV光を照射する前の硬化性組成物を、同じように0.5mm厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、日光のあたる窓辺に3日間放置したが、増粘・ゲル化は見られなかった。

10秒間UV光を照射（照射条件：照度500mW/cm²、光量1000mJ/cm²）することで得た、0.5mm厚みのシート状硬化物の透湿性は2.8g/m²・24Hrsであった。

【0211】

（実施例5）

合成例3で得られたアクリロイル末端ポリイソブチレンP-3を100重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を0.3重量部、酸化防止剤としてアデカスタブAO-50（ADEKA製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤）を1重量部はかり取り、60に加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで5分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を0.5mm厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン製、型式：LH6）を用いて、20秒間UV光を照射（照射条件：照度500mW/cm²、光量2000mJ/cm²）することにより、0.5mm厚みのシート状硬化物を得た。透湿性は5.5g/m²・24Hrsであった。

【0212】

（実施例6）

合成例2に従って合成したアクリロイル末端ポリイソブチレンP-2'を100重量部、重合性モノマーとしてISTA（大阪有機化学工業製、イソステアリルアクリレート）50重量部、酸化防止剤としてアデカスタブAO-50（ADEKA製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤）を1重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を0.3重量部はかり取り、60に加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで5分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を0.5mm厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン社製、

型式：L H 6、ランプ：H - バルブ）を用いて、20 秒間UV光を照射（照射条件：照度 500 mW / cm²、光量 2,000 mJ / cm²）することにより、0.5 mm厚みのシート状硬化物を得た。得られた硬化物は無色透明で、透湿性は 6.1 g / m²・24 Hrsであった。

【0213】

また、この硬化性組成物をSUS304製金棒（80 mm×140 mm×2 mm）に流し込み、同条件でUV光を照射することにより、2 mm厚みのシート状硬化物を得た。得られたシート状硬化物から2 cm角の試験片を3枚切り出し、150 °Cでの耐熱試験を実施した。初期の硬度は24であり、150 °C・1500時間耐熱試験後の硬度も24、150 °C・3000時間後の硬度は26であった。

10

【0214】

（実施例7）

合成例2に従って合成したアクリロイル末端ポリイソブチレンP-2'を100重量部、重合性モノマーとしてライトアクリレートL-A（共栄社化学製、ラウリルアクリレート）50重量部、酸化防止剤としてアデカスタブAO-50（ADEKA製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤）を1重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を0.3重量部はかり取り、60 °Cに加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで5分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を0.5 mm厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン社製、型式：L H 6、ランプ：H - バルブ）を用いて、20 秒間UV光を照射（照射条件：照度 500 mW / cm²、光量 2,000 mJ / cm²）することにより、0.5 mm厚みのシート状硬化物を得た。得られた硬化物は無色透明で、透湿性は 8.2 g / m²・24 Hrsであった。

20

【0215】

（実施例8）

合成例2に従って合成したアクリロイル末端ポリイソブチレンP-2'を100重量部、重合性モノマーとしてファンクリルFA-513AS（日立化成製、ジシクロペンタニルアクリレート）50重量部、酸化防止剤としてアデカスタブAO-50（ADEKA製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤）を1重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を0.3重量部はかり取り、60 °Cに加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで5分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を0.5 mm厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン社製、型式：L H 6、ランプ：H - バルブ）を用いて、20 秒間UV光を照射（照射条件：照度 500 mW / cm²、光量 2,000 mJ / cm²）することにより、0.5 mm厚みのシート状硬化物を得た。得られた硬化物は無色透明で、透湿性は 2.2 g / m²・24 Hrsであった。

30

【0216】

（実施例9）

合成例2に従って合成したアクリロイル末端ポリイソブチレンP-2'を80重量部、多官能重合性モノマーとしてSPBDA-S30（大阪有機化学工業製、水添ポリブタジエンジアクリレート）20重量部、酸化防止剤としてアデカスタブAO-50（ADEKA製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤）を1重量部、光ラジカル重合開始剤混合物[1]を0.3重量部はかり取り、60 °Cに加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで5分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を0.5 mm厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV照射装置（フュージョンUVシステムズジャパン社製、型式：L H 6、ランプ：H - バルブ）を用いて、20 秒間UV光を照射（照射条件：照度 500 mW / cm²、光量 2,000 mJ / cm²）することにより、0.5 mm厚みのシート状硬化物を得た。得られた硬化物は無色透明で、透湿性は 4.8 g / m²・24 Hrsであった。

40

【0217】

50

(実施例 10)

合成例 2 に従って合成したアクリロイル末端ポリイソブチレン P - 2 ' を 60 重量部、多官能重合性モノマーとして S P B D A - S 30 (大阪有機化学工業製、水添ポリブタジエンジアクリレート) 40 重量部、酸化防止剤としてアデカスタブ A O - 50 (A D E K A 製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) を 1 重量部、光ラジカル重合開始剤混合物 [1] を 0 . 3 重量部はかり取り、60 に加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで 5 分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を 0 . 5 mm 厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV 照射装置 (フュージョン UV システムズジャパン社製、型式: L H 6、ランプ: H - パルプ) を用いて、20 秒間 UV 光を照射 (照射条件: 照度 500 mW / c m ²、光量 2 , 000 mJ / c m ²) することにより、0 . 5 mm 厚みのシート状硬化物を得た。得られた硬化物は無色透明で、透湿性は 4 . 3 g / m ² · 24 H r s であった。

10

【0218】

(実施例 11)

合成例 2 に従って合成したアクリロイル末端ポリイソブチレン P - 2 ' を 100 重量部、重合性モノマーとして I S T A (大阪有機化学工業製、イソステアリルアクリレート) 10 重量部、I B X A (大阪有機化学工業製、イソボルニルアクリレート) 10 重量部、ファンクリル F A - 513 A S (日立化成製、ジシクロペンタニルアクリレート) 10 重量部、ビスコート # 260 (大阪有機化学工業製、1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート) 5 重量部、T M P 3 A (大阪有機化学工業製、トリメチロールプロパントリアクリレート) 1 重量部、S P B D A - S 30 (大阪有機化学工業製、水添ポリブタジエンジアクリレート) 5 重量部、光ラジカル重合開始剤混合物 [1] を 0 . 3 重量部はかり取り、スパチュラを使用して手混ぜで 5 分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を 0 . 5 mm 厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV 照射装置 (フュージョン UV システムズジャパン社製、型式: L H 6、ランプ: H - パルプ) を用いて、20 秒間 UV 光を照射 (照射条件: 照度 500 mW / c m ²、光量 2 , 000 mJ / c m ²) することにより、0 . 5 mm 厚みのシート状硬化物を得た。得られた硬化物は無色透明で、透湿性は 11 g / m ² · 24 H r s であった。

20

【0219】

(実施例 12)

合成例 2 に従って合成したアクリロイル末端ポリイソブチレン P - 2 ' を 100 重量部、酸化防止剤としてアデカスタブ A O - 50 (A D E K A 製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) を 0 . 2 重量部、スミライザー G A - 80 (住友化学製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) を 0 . 2 重量部、I R G A N O X 1010 (B A S F ・ ジャパン製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) を 0 . 2 重量部、I R G A N O X 245 (B A S F ・ ジャパン製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) を 0 . 2 重量部、I R G A N O X 1520 (B A S F ・ ジャパン製、ヒンダードフェノール系ノイオウ系酸化防止剤) を 0 . 2 重量部、光ラジカル重合開始剤混合物 [1] を 0 . 3 重量部はかり取り、60 に加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで 5 分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を 0 . 5 mm 厚みになるようにポリエチレンシート上に塗布し、UV 照射装置 (フュージョン UV システムズジャパン社製、型式: L H 6、ランプ: H - パルプ) を用いて、20 秒間 UV 光を照射 (照射条件: 照度 500 mW / c m ²、光量 2 , 000 mJ / c m ²) することにより、0 . 5 mm 厚みのシート状硬化物を得た。得られた硬化物は無色透明で、透湿性は 13 g / m ² · 24 H r s であった。

30

40

【0220】

実施例 4 ~ 12 で示す組成物および硬化物は、塩素原子含有量が著しく小さい(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体を用い、UV ラジカル硬化性、貯蔵安定性、透湿性、透明性、耐熱性に優れる硬化性組成物として用いることができる。

【0221】

(実施例 13)

50

合成例 2 で得られたアクリロイル末端ポリイソブチレン P - 2 を 1 0 0 重量部、熱ラジカル重合開始剤としてパークミル D (日油製、ジクミルパーオキサイド) を 0 . 5 重量部、酸化防止剤としてアデカスタブ A O - 5 0 (A D E K A 製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) を 1 重量部はかり取り、6 0 に加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで 5 分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を S U S 3 0 4 製金枠 (8 0 m m × 1 4 0 m m × 1 m m) に流し込み、1 8 0 で 5 分間加熱プレス硬化させ、硬化物を得た。得られた硬化物は 1 8 0 4 時間の二次加硫をオープンで行った。硬化物の透湿性は $1 . 8 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ Hrs}$ であった。

【 0 2 2 2 】

(実施例 1 4)

10

合成例 2 で得られたアクリロイル末端ポリイソブチレン P - 2 を 1 0 0 重量部、重合性モノマーとしてファンクリル F A - 5 1 3 A S (日立化成製、ジシクロペンタニルアクリレート) 5 0 重量部、熱ラジカル重合開始剤としてパークミル D (日油製、ジクミルパーオキサイド) を 0 . 5 重量部、酸化防止剤として M A R K A O - 5 0 (A D E K A 製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤) を 1 重量部はかり取り、6 0 に加温しながらスパチュラを使用して手混ぜで 5 分間攪拌した後、脱泡して硬化性組成物を得た。その後、この硬化性組成物を S U S 3 0 4 製金枠に流し込み、1 8 0 で 1 0 分間加熱プレス硬化させ、硬化物を得た。硬化物の透湿性は $2 . 4 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ Hrs}$ であった。

【 0 2 2 3 】

実施例 1 3、1 4 で示す組成物および硬化物は、塩素原子含有量が著しく小さい(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体を用い、熱ラジカル硬化が短時間で可能であり、透湿性に優れることから、金属と接触する使用方法や、使用しないまでも近接する使用方法、あるいはハロゲン原子を含んでいること自体が忌避される使用方法に好適であり、また加熱硬化に際しても、短時間で硬化が可能なおことから生産性に優れた材料として用いることができる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>C 0 9 D</i>	<i>7/12 (2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i> 4/02
<i>C 0 9 D</i>	<i>123/22 (2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i> 7/12
<i>C 0 9 J</i>	<i>4/02 (2006.01)</i>	<i>C 0 9 D</i> 123/22
<i>C 0 9 J</i>	<i>11/06 (2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i> 4/02
<i>C 0 9 J</i>	<i>123/22 (2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i> 11/06
<i>C 0 8 F</i>	<i>290/04 (2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i> 123/22
		<i>C 0 8 F</i> 290/04

- (56)参考文献 特開平 0 4 - 1 8 3 7 0 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 2 8 5 3 7 (W O , A 1)
特開 2 0 0 8 - 2 7 4 1 1 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 6 - 2 4 6、2 9 0、2 9 9