

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6088972号  
(P6088972)

(45) 発行日 平成29年3月1日 (2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日 (2017.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 299/00 (2006.01)

C O 8 F 299/00

C O 8 F 8/26 (2006.01)

C O 8 F 8/26

C O 8 F 10/10 (2006.01)

C O 8 F 10/10

請求項の数 16 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2013-536208 (P2013-536208)  
 (86) (22) 出願日 平成24年9月20日 (2012.9.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/074030  
 (87) 国際公開番号 W02013/047314  
 (87) 国際公開日 平成25年4月4日 (2013.4.4)  
 審査請求日 平成27年8月26日 (2015.8.26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-211334 (P2011-211334)  
 (32) 優先日 平成23年9月27日 (2011.9.27)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 井狩 芳弘  
 日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1  
 株式会社カネカ内  
 (72) 発明者 中林 裕晴  
 日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1  
 株式会社カネカ内

審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

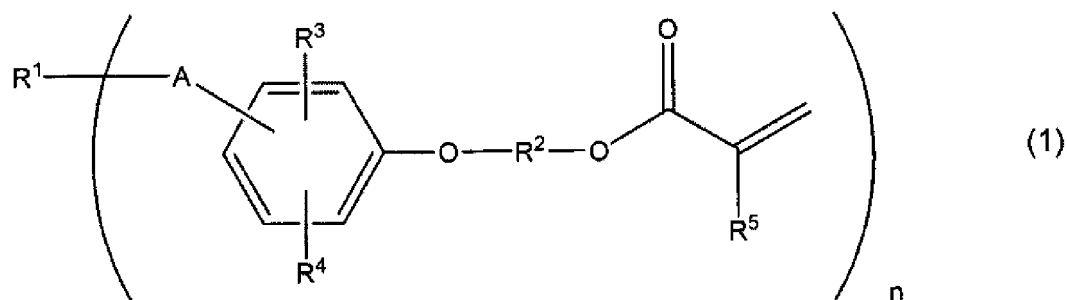
(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体、その製造方法、および活性エネルギー線硬化性組成物

(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<sup>1</sup>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<sup>2</sup>は炭素数2～6の2価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ水素、炭素数1

20

～ 20 の 1 価の炭化水素基、またはアルコキシ基を表す。R<sup>5</sup>は水素、またはメチル基を表す。n は自然数を表す。)

活性エネルギー線重合開始剤 (B)、

を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 2】

A のポリイソブチレン系重合体の主鎖がリビングカチオン重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】

(メタ) アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (A) の分子量がサイズ排除クロマトグラフィー法によって測定したポリスチレン換算数平均分子量で 200 ～ 500,000 であり、かつ、分子量分布が 1.8 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 4】

(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、活性エネルギー線重合開始剤 (B) を 0.001 ～ 20 重量部含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

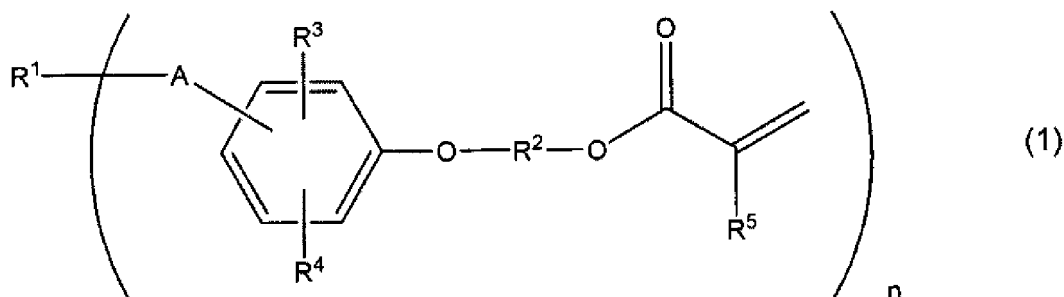
【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を活性エネルギー線によって硬化させて得られる硬化物。

【請求項 6】

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)。

【化 2】



(R<sup>1</sup>は、多価芳香族炭化水素基、また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<sup>2</sup>は炭素数 2 ～ 6 の 2 価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>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<sup>5</sup>は水素またはメチル基を表す。n は 2 以上の自然数を表す)

【請求項 7】

R<sup>2</sup>が -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- からなる群から選ばれる 2 価の炭化水素基であることを特徴とする請求項 6 に記載の (メタ) アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (A)。

【請求項 8】

R<sup>2</sup>が -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- で表される基であることを特徴とする請求項 6 に記載の (メタ) アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (A)。

【請求項 9】

R<sup>3</sup>、および R<sup>4</sup>が水素であることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の (メタ) アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (A)。

## 【請求項 10】

R<sup>5</sup>が水素であることを特徴とする請求項 6～9 のいずれか 1 項に記載の(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)。

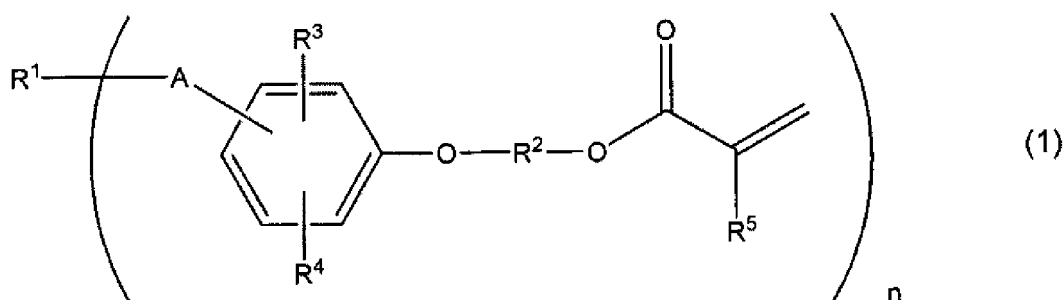
## 【請求項 11】

(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の分子量がサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)法によって測定したポリスチレン換算数平均分子量で200～500,000であり、かつ、分子量分布(重量平均分子量M<sub>w</sub>と数平均分子量M<sub>n</sub>の比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>で表される値)が1.8以下であることを特徴とする請求項 6～10 のいずれか 1 項に記載の(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)。

## 【請求項 12】

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)の製造方法であって、

## 【化 3】



(R<sup>1</sup>は、多価芳香族炭化水素基、また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<sup>2</sup>は炭素数2～6の2価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>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<sup>5</sup>は水素またはメチル基を表す。nは2以上の自然数を表す)

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)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)とをルイス酸触媒存在下に反応させることを特徴とする(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の製造方法。

## 【請求項 13】

カチオン重合が、リビングカチオン重合であることを特徴とする請求項 12 に記載の(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の製造方法。

## 【請求項 14】

(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、アクリル酸2-フェノキシエチルであることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の製造方法。

## 【請求項 15】

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0より低い温度条件下にて反応させることを特徴とする請求項 12～14 のいずれか 1 項に記載の(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の製造方法。

## 【請求項 16】

(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)が1.0よりも小さくなる反応条件において、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）とを反応させることを特徴とする請求項 12～15 のいずれか 1 項に記載の（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体（A）の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー中に残存するハロゲン原子含有量が少ない重合体とその簡便な製造方法、および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組成物とその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

UV（紫外線）やEB（電子線）などの活性エネルギー線によって樹脂を架橋させる技術は広く認知されており、従来の熱をトリガーにした硬化反応に代わり利用される場面が増えてきている。

【0003】

活性エネルギー線硬化技術は、熱硬化技術に比べて硬化過程における脱溶剤化、省エネルギー化、省スペース化の他、一般に活性エネルギー線硬化は短時間で反応を完結させることができるので生産性の向上が行え、さらに複雑な形状の基材にも均一に光照射が可能であるため、高機能化が容易であるという利点がある。これらは例えば、インク、塗料、接着剤、シール剤、電気・電子用途の精密部品、造形物などの用途において使用されている。

【0004】

上記分野で樹脂に要求される主な特性としては、耐久性、耐熱性、耐候性、耐水性、水気透過性などが挙げられるが、そのような特徴を兼ね備えた樹脂の一例としては、ポリイソブチレン系重合体が挙げられる。

【0005】

ポリイソブチレン末端に光架橋性基を有する樹脂としては、特許文献1に記載の（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレンが知られている。特許文献1で開示されている技術では（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレンの合成経路が極めて長い直線的合成法であるだけでなく、得られる樹脂には本質的に残留する塩素原子が用途によっては忌避される場合がある。

【0006】

特許文献2には、本質的にハロゲン原子を含有しない（メタ）アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体に関する技術が開示されている。しかしながら、ここで開示されている合成手法は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、得られた硬化性組成物を硬化させるためには2000Jもの光量の光照射が必要であり、より簡便に合成でき、かつ低光量の光照射でも硬化させうるポリマーが求められていた。

【0007】

特許文献3には、ポリイソブチレン末端をフェノキシ誘導体で官能化する技術が開示されている。しかしながら、フェノキシ基と（メタ）アクリロイルエステル基を有する化合物をエンドキャップ剤とした場合に、ルイス酸が共存している反応条件下および後処理条件下においてもポリマー末端が加水分解されずに存在するののかという点で具体的な例示が無いだけでなく、得られたポリマーが実際に活性エネルギー線で硬化するかどうか、更にはその活性については不明であった。

【0008】

特許文献4では、フリーデル・クラフツ反応によりイソブチレン系重合体末端にアルケニル基を導入する技術が開示されている。該アルケニル末端ポリイソブチレン系重合体は白金触媒下にヒドロシラン系化合物とのヒドロシリル化反応によって結合を形成させて硬化させ得ることが記載されているのみである。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2001-31714号公報

【特許文献2】特開平10-87726号公報

【特許文献3】WO2010/083181号公報

【特許文献4】特開平05-186513号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、ポリマー中に残存するハロゲン原子含有量が少ない重合体とその簡便な製造方法、および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組成物とその硬化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

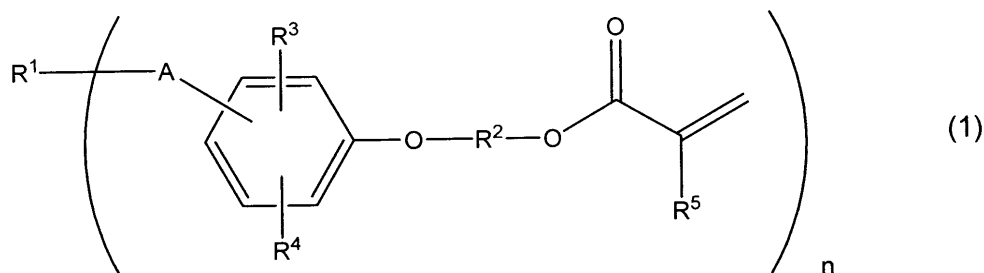
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で示される(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体、(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体と活性エネルギー線重合開始剤を組み合わせることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

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

【0013】

【化1】



【0014】

(R<sup>1</sup>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<sup>2</sup>は炭素数2～6の2価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>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<sup>5</sup>は水素、またはメチル基を表す。nは自然数を表す。)

活性エネルギー線重合開始剤(B)、

を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0015】

Aのポリイソブチレン系重合体の主鎖がリビングカチオン重合により製造されたものであることが好ましい。

【0016】

(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の分子量がサイズ排除クロマトグラフィー法によって測定したポリスチレン換算数平均分子量で200～500,000であり、かつ、分子量分布が1.8以下であることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

(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、活性エネルギー線重合開始剤 (B) を0.001~20重量部含有することが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

上記に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を活性エネルギー線によって硬化させて得られる硬化物に関する。

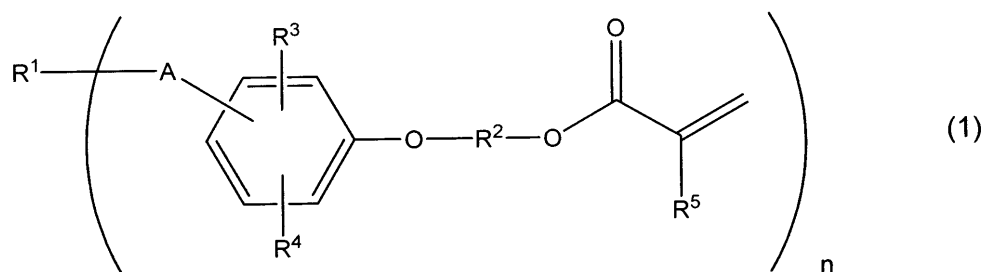
## 【 0 0 1 9 】

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) に関する。

## 【 0 0 2 0 】

10

## 【化2】



20

## 【 0 0 2 1 】

(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2価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基を表す。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)

## 【 0 0 2 2 】

R²が -CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- からなる群から選ばれる2価の炭化水素基であることが好ましく、-CH₂CH₂- で表される基であることがより好ましい。

30

## 【 0 0 2 3 】

R³、およびR⁴が水素であることが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

R⁵が水素であることが好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (A) の分子量がサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 法によって測定したポリスチレン換算数平均分子量で200~500,000であり、かつ、分子量分布 (重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比Mw/Mnで表される値) が1.8以下であることが好ましい。

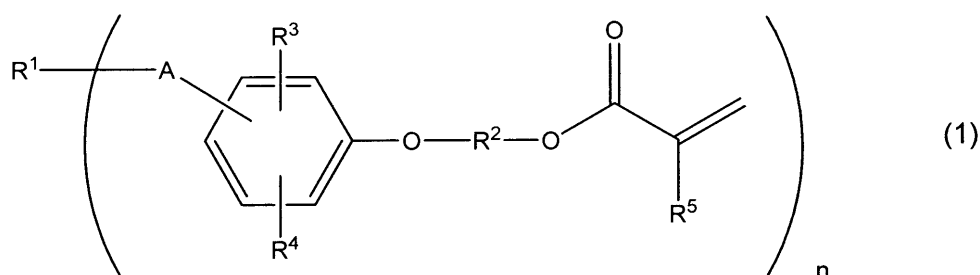
40

## 【 0 0 2 6 】

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) の製造方法であって、

## 【 0 0 2 7 】

## 【化 3】



10

## 【 0 0 2 8 】

( $R^1$ 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 価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 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)

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)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)とをルイス酸触媒存在下に反応させることを特徴とする(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(A)の製造方法に関する。

20

## 【 0 0 2 9 】

カチオン重合が、リビングカチオン重合であることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

(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、アクリル酸 2 - フェノキシエチルであることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

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 0 よりも低い温度条件下にて反応させることが好ましい。

30

## 【 0 0 3 2 】

(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)が 1 . 0 よりも小さくなる反応条件において、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)とを反応させることが好ましい。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 3 3 】

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によれば、ポリマー中に残存するハロゲン原子含有量が極めて少ないポリマーが従来の製造方法に比べより簡便に製造できる。また、その重合体を含有してなる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。

40

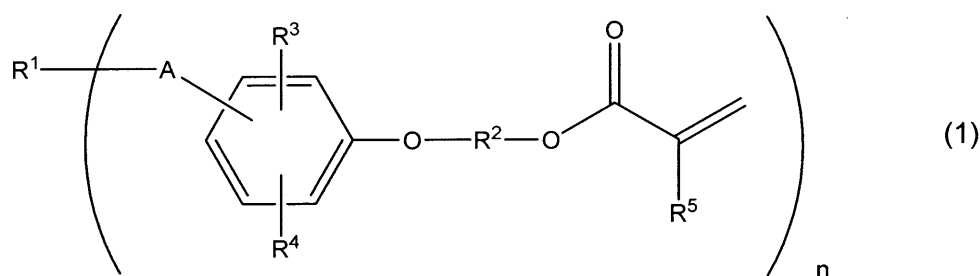
## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 3 4 】

本発明におけるポリイソブチレン系重合体(A)は、次の一般式(1)で示される。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 4】



10

## 【 0 0 3 6 】

( $R^1$ 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価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 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。)

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。

20

## 【 0 0 3 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。

30

## 【 0 0 3 8 】

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。

40

## 【 0 0 3 9 】

上記一般式(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、 $CH_3(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-$ 、 $-(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-$ 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、 $CH_3(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-$ 、 $-(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2CCH_2(CH_3)_2C-$ が入手性の点で好ましい。

50



## 【 0 0 4 0 】

上記一般式 ( 1 ) における  $R^2$  は、炭素数 2 ~ 6 の 2 価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基であるが、具体例としては、例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$  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。

## 【 0 0 4 1 】

上記一般式 ( 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。

## 【 0 0 4 2 】

上記一般式 ( 1 ) における  $R^5$  は水素またはメチル基であるが、水素が入手性および反応性の点で好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

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。

## 【 0 0 4 4 】

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ー) 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。

## 【 0 0 4 5 】

(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活性エネルギー線硬化性組成物の硬度が高くなりすぎる点で好ましくなく、一方 500, 000 を超える場合には流動性、加工性が悪化する傾向がある。

## 【 0 0 4 6 】

さらには加工安定性の観点から (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  $M_w$ ) / (数平均分子量  $M_n$ ) 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。

## 【 0 0 4 7 】

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、(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。

## 【 0 0 4 8 】

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。



10

20

30

40

50

(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。

#### 【0049】

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。

#### 【0050】

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(Carbo cationic 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。

10

#### 【0051】

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、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。

#### 【0052】

20

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。

#### 【0053】

(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- $Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$ ]、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1,3- $Cl(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$ ]、1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1,3,5-( $ClC(CH_3)_2$ ) $_3C_6H_3$ ]、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-( $C(CH_3)_2Cl$ ) $_2$ -5-( $C(CH_3)_3$ ) $C_6H_3$ ]

30

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。

#### 【0054】

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。

#### 【0055】

40

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、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $BCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $SnBr_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $SbBr_5$ 、 $SbF_5$ 、 $WCl_6$ 、 $TaCl_5$ 、 $VCl_5$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物； $Et_2AlCl$ 、 $Me_2AlCl$ 、 $EtAlCl_2$ 、 $MeAlCl_2$ 、 $Et_2AlBr$ 、 $Me_2AlBr$ 、 $EtAlBr_2$ 、 $MeAlBr_2$ 、 $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Et_{1.5}AlBr_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlBr_{1.5}$ 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 $TiCl$

50

4が特に好ましい。

【0056】

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。

【0057】

ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(Ⅰ)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。

【0058】

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-t-ブチルピリジン、2-t-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(ⅠⅠⅠⅠ)メトキシド、チタン(ⅠⅠⅠⅠⅠ)イソプロポキシド、チタン(ⅠⅠⅠⅠⅠⅠ)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-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(ⅠⅠⅠⅠⅠ)イソプロポキシド、チタン(ⅠⅠⅠⅠⅠⅠ)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。

【0059】

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。

【0060】

ハロゲン末端ポリイソブチレン系重合体(Ⅰ)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。

【0061】

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

10

20

30

40

50

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る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１～５０ｗｔ％、好ましくは５～３５ｗｔ％となるように決定される。

【 0 0 6 2 】

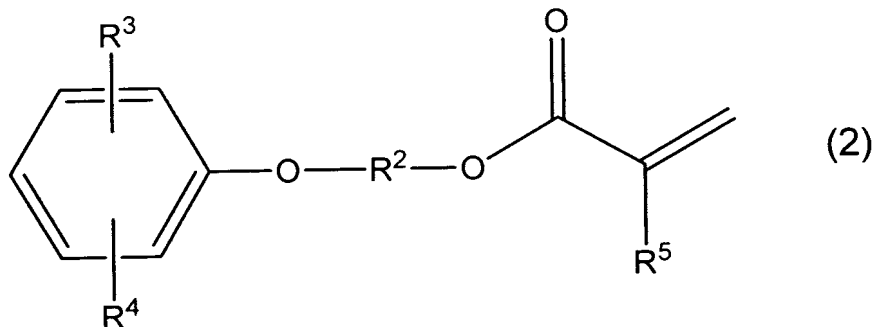
実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えば - 100 以上 0 未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は - 30 ~ - 80 である。

**【 0 0 6 3 】**

(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(口)は一般式(2)：

【 0 0 6 4 】

【化 5】



【 0 0 6 5 】

( $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ は上記と同じ)

で表されるものであることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

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 - 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、

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。

10

#### 【 0 0 6 7 】

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。

#### 【 0 0 6 8 】

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。

20

工業的な入手性と反応性の点から、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OiPr)_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $Et_2AlCl$ 、 $Me_2AlCl$ 、 $EtAlCl_2$ 、 $MeAlCl_2$ 、 $Et_2AlBr$ 、 $Me_2AlBr$ 、 $EtAlBr_2$ 、 $MeAlBr_2$ 、 $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $Et_{1.5}AlBr_{1.5}$ 、 $Me_{1.5}AlBr_{1.5}$ 、 $BCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $BF_3(OEt_2)$ 、 $GaCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、が特に好ましい。

30

#### 【 0 0 6 9 】

( 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。

40

#### 【 0 0 7 0 】

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。

#### 【 0 0 7 1 】

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

50

素として塩化メチレン、クロロホルム、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、n-プロピルクロリド、n-ブチルクロリドの中から選ばれる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。

【0072】

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、一般式(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。

10

【0073】

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(イソプロベニル基)が生成するからである。

【0074】

20

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。

【0075】

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。

30

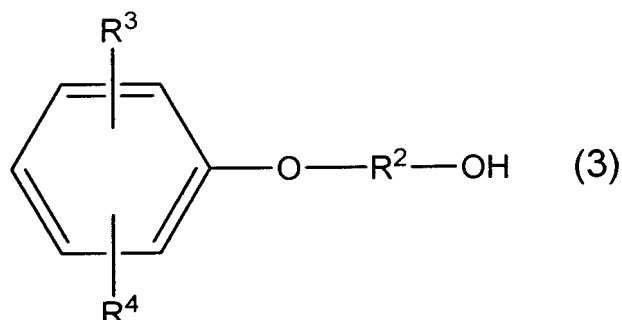
【0076】

本発明において、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)は、市販されているものはそのまま使用することができるし、目的に応じて自ら合成したものをを用いてもよい。

後者の場合は、次の一般式(3)：

【0077】

【化6】



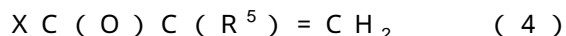
40

50

## 【 0 0 7 8 】

( $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は上記と同じ)

で示すアルコール化合物(ハ)と一般式(4)



(式中、 $R^5$ 、 $X$ は上記と同じ。)

で表される化合物との反応によって合成するのが簡便である。

## 【 0 0 7 9 】

アルコール化合物(ハ)と一般式(4)で表される化合物とを反応させるときには、反応を促進する目的で、発生する $HX$ すなわち塩化水素あるいは臭化水素、ヨウ化水素を捕捉する塩基を加えてもよい。加える塩基としてはアミン系化合物、例えばアンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、ジ- $i$ -プロピルアミン、トリ- $i$ -プロピルアミン、ジ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、ジ- $i$ -ブチルアミン、トリ- $i$ -ブチルアミン、ピリジン、ピコリン、ニコリン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリンなどの含窒素化合物かまたは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミドなどが挙げられる。

## 【 0 0 8 0 】

アルコール化合物(ハ)と一般式(4)で表される化合物とを反応させるときには、溶剤系、無溶剤系いずれでもよいが、溶剤を用いるときは脱水溶媒であることが好ましい。

## 【 0 0 8 1 】

溶媒を使用する場合には、塩化メチレン、クロロホルム、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、 $n$ -プロピルクロリド、 $n$ -ブチルクロリドなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、 $n$ -ヘキサン、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などの脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、その他、アセトニトリル、ピリジン、トリエチルアミンなどを溶媒として使用できる。

## 【 0 0 8 2 】

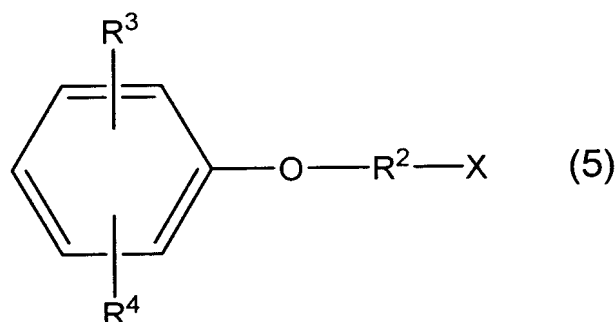
アルコール化合物(ハ)と一般式(4)で表される化合物とを反応させるときには、反応温度は $-70 \sim 200$ で、好ましくは $0 \sim 100$ で、1分~24時間反応させることにより、(メタ)アクリル基およびフェノキシ基を有する化合物(ロ)が得られる。

## 【 0 0 8 3 】

(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)の合成法としては、更に、一般式(5)で示すフェノキシ基およびハロゲン基を有する化合物(ニ)と、

## 【 0 0 8 4 】

## 【化 7】

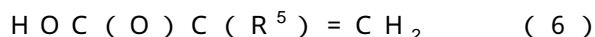


10

## 【0085】

( $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{X}$ は上記と同じ)

一般式(6)



(式中、 $\text{R}^5$ は上記と同じ)

で表される化合物との反応によって合成するのが簡便である。

## 【0086】

20

フェノキシ基およびハロゲン基を有する化合物(二)と一般式(6)で表される化合物とを反応させるときには、反応を促進する目的で、発生する $\text{HX}$ すなわち塩化水素あるいは臭化水素またはヨウ化水素を捕捉する塩基を加えてもよい。加える塩基としては例えばアンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、ジ- $i$ -プロピルアミン、トリ- $i$ -プロピルアミン、ジ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、ジ- $i$ -ブチルアミン、トリ- $i$ -ブチルアミン、ピリジン、ピコリン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジメチルアニリンなどの含窒素化合物がまたは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミドなどが挙げられる。

30

## 【0087】

また、一般式(6)で示される化合物と上記の塩基を予め反応させ、中和させた化合物をフェノキシ基およびハロゲン基を有する化合物(二)と反応させてもよい。

## 【0088】

フェノキシ基およびハロゲン基を有する化合物(二)と一般式(6)で表される化合物とを反応させるときには、溶剤系、無溶剤系いずれでもよいが、溶剤を用いるときは脱水溶媒であることが好ましい。

40

## 【0089】

溶媒を使用する場合には、塩化メチレン、クロロホルム、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、 $n$ -プロピルクロリド、 $n$ -ブチルクロリドなどのハロゲン炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、 $n$ -ヘキサン、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などの脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、その他、アセトニトリル、ピリジン、トリエチルアミンなどを溶媒として使用できる。

## 【0090】

フェノキシ基およびハロゲン基を有する化合物(二)と一般式(6)で表される化合物

50



とを反応させるときには、反応温度は  $-70 \sim 200$  で、好ましくは  $0 \sim 100$  で、1分～24時間反応させることにより、(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)が得られる。

【0091】

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(ホ)を反応させた後、(メタ)アクリロイル基を有する化合物(ヘ)を反応させる方法でも得られる。

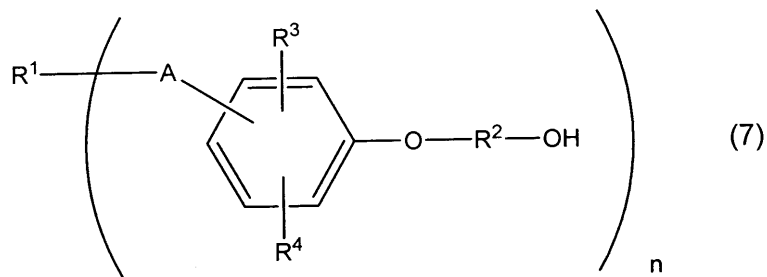
【0092】

具体的には、下記一般式(7)で示す水酸基を末端に有するポリイソブチレン系重合体(ト)：

10

【0093】

【化8】

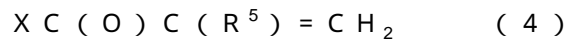


20

【0094】

(A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $n$ は上記と同じ)

と、前述の一般式(4)



(式中、 $R^5$ 、 $X$ は上記と同じ。)で表される化合物との反応によって合成することもできる。この場合も、前述したアルコール化合物(ハ)と式(4)で表される化合物との反応で用いる反応条件を用いると効率的に合成できる。

30

【0095】

ただし、水酸基末端ポリイソブチレン系重合体(ト)と式(4)で示される化合物との反応のようないわゆる高分子反応は一般的に反応効率の面で劣り、更に、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。

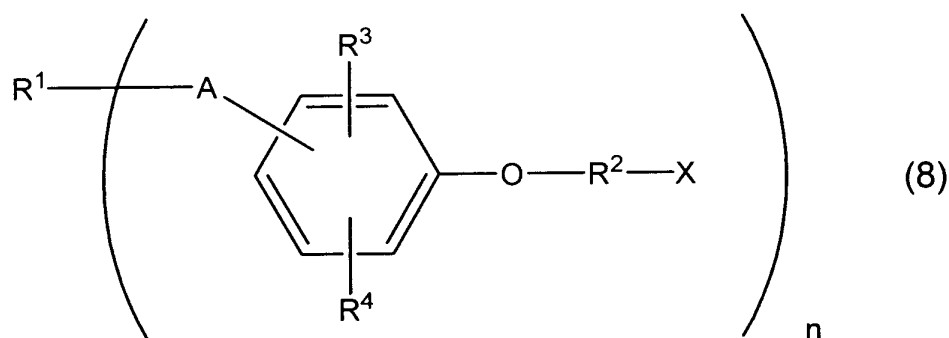
【0096】

更に、下記一般式(8)で示すハロゲン基を末端に有するポリイソブチレン系重合体(チ)：

【0097】

40

## 【化 9】

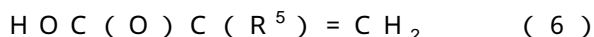


10

## 【0098】

(A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X、nは上記と同じ)

と、前述の一般式(6)



(式中、R<sup>5</sup>は上記と同じ)

20

で表される化合物との反応によって合成することもできる。

## 【0099】

この場合も、前述したフェノキシ基およびハロゲン基を有する化合物(二)と一般式(6)で表される化合物との反応で用いる反応条件を用いると効率的に合成できる。

## 【0100】

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、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-n-ナフチルアミン、N,N'-ジ-n-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。

30

40

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。

## 【0101】

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、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、N-オキシラジカル系化合物、フェノー

50

ル系化合物がより好ましい。

【0102】

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。

【0103】

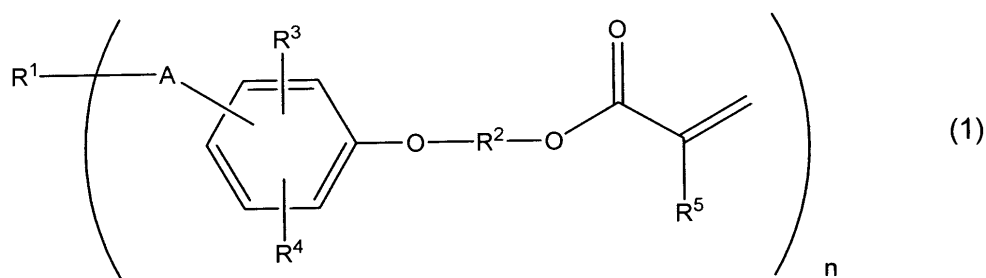
重合防止剤の使用量は、重合抑制効果を十分に発現させる観点から、(メタ)アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体の1～5000質量ppm、好ましくは50～3000質量ppmであることが望ましい。

【0104】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、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

【0105】

【化10】



【0106】

( $R^1$ 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価の飽和炭化水素基であって、ヘテロ原子を含有しない基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 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。)

活性エネルギー線重合開始剤(B)を含有する。

【0107】

活性エネルギー線重合開始剤(B)としては、光ラジカル開始剤あるいは、光アニオン開始剤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。

【0108】

本発明に用いられる活性エネルギー線重合開始剤(B)としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、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-ブromo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'-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、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'-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、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。

#### 【0109】

なお、前記活性エネルギー線重合開始剤(B)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。

#### 【0110】

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。

#### 【0111】

活性エネルギー線重合開始剤(B)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。活性エネルギー線重合開始剤の添加量が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、活性エネルギー線が深部まで透過できず組成物表面に未硬化層が発生したり、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。

#### 【0112】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その活性エネルギー線重合開始剤の性質に応じて、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。

## 【 0 1 1 3 】

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物および硬化物には、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。

## 【 0 1 1 4 】

このような添加物の具体例は、例えば、WO 2 0 0 7 - 0 6 9 6 0 0、特公平 4 - 6 9 6 5 9 号、特公平 7 - 1 0 8 9 2 8 号、特開昭 6 3 - 2 5 4 1 4 9 号、特開昭 6 4 - 2 2 9 0 4 号の各明細書などに記載されている。本発明の活性エネルギー線硬化型組成物には、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わない。重合性のモノマーおよび/またはオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマーおよび/またはオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマーおよび/またはオリゴマーが好ましい。

10

## 【 0 1 1 5 】

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しい。

20

## 【 0 1 1 6 】

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。

## 【 0 1 1 7 】

(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、(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рил、(メタ)アクリル酸イソステアрил、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(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

30

40

50

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 - シクロヘキサンジメタノール、(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 - 90、P E - 200、P E - 350、P E - 350 G、A E - 90、A E - 200、A E - 400 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 - 500、P P - 800、P P - 1000、A P - 150、A P - 400、A P - 550 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 50 P E P - 300、70 P E P - 350 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 - 100、D Q - 75 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 - 10)、(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 - 10)、(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 - ヒドロキシー - 3 - (2 - プロペニルオキシ)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 # 2100)、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, 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 # 2150)、(メタ)アクリロイルオキシ - 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 H O - H H、H O A - H H 等)、(メタ)アクリ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 H O - M S、H O A - M S、新中村化学製 S A、A - S A 等)、2 - (メタ)アクリ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 H O - M P P 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 H O A - M P E 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 M C、130 M A、041 M A、M T G、M T G - A、130 A、新中村化学製 M - 90 G、A M - 90 G、M - 230 G、A M 130 G、日立化成製ファンクリル F A - 400 M、日油製ブレンマー P M E - 100、P M E - 200、P M E - 400、P M E - 550、P M E - 1000、P M E - 4000、A M E - 400 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 - 200 A、新中村化学製 A M P - 20 G Y、日油製ブレンマー P A E - 50、P A E - 100、A A E - 50、A A E - 300、東亜合成製アロニックス M - 101、M - 102 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 N P - 4 E A、N P - 8 E A、日立化成製ファンクリル F A - 31

10

20

30

40

50

4 A、F A - 3 1 8 A、日油製ブレナー A N E - 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 - C E A 等)、(メタ)アクリル酸 N - エチルマレイミド、(メタ)アクリル酸ベ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の(メタ)アクリル系モノマーを挙げることができる。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。

#### 【0118】

その他に、スチレン、ビニルケトン、 - 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、ステアリルマレイミド、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、イソプ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。

#### 【0119】

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。

#### 【0120】

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、 - 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

10

20

30

40

50



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；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。

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、（メタ）アクリレートはアクリレートおよび／またはメタクリレートを表す。

#### 【0121】

これらのモノマーおよびオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

#### 【0122】

また、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。

#### 【0123】

また、アクリル官能性基を有するモノマーおよび／またはオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

#### 【0124】

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、1～50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、耐熱性が低下する場合がある。

#### 【0125】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物には、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、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、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。

#### 【0126】

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、 $\text{R}^6$ 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。

【0127】

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。

【0128】

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～、106頁から、117頁～)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。

【0129】

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。

【0130】

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】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物には、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。

【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、ポイル油変性物など)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。

【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、ポイル油変性物など)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、

10

20

30

40

50

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。

【0135】

空気酸化硬化性物質は、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イソブチレン系共重合体(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。

【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、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イソブチレン系ブロック共重合体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・シリコーン系樹脂、高分子量ポリエチレンが挙げられる。

【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。

【0139】

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。

【0140】

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。ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、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、Sumilizer GA-80が好ましい。

【0141】

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。

【0142】

ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、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、ホスタピンN24、ホスタピンN30が好ましい。

【0143】

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0144】

リン系酸化防止剤としては、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。

#### 【0145】

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）、KorestabTMQ（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。

#### 【0146】

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る。芳香族アミン系酸化防止剤としては、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。

#### 【0147】

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(C<sub>12</sub>またはC<sub>14</sub>)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。

#### 【0148】

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あることがある。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。

## 【0149】

本発明の活性エネルギー線硬化型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。

## 【0150】

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。

## 【0151】

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。

10

## 【0152】

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も可能であり、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。

## 【0153】

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、ディスペー、ロール、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、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。

20

## 【0154】

本発明の活性エネルギー線により硬化して得られる硬化物はゴム状硬化物、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。

## 【0155】

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、本発明の活性エネルギー線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、活性エネルギー線照射後の硬化物表面に樹脂状の未硬化層が発生しないという優れた特徴がある。

30

## 【0156】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物および硬化物の用途としては、限定はされないが、シール材や封止材、コーティング材、ポッティング材、固定ガasket、現場成形ガasket、接着剤、粘着剤、充填材、成形体、発泡体、フィルム、注型材料、インキ、防振・制振・防音・免震材料等の様々な用途に利用可能である。

## 【0157】

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、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。

40

## 【0158】

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。

## 【0159】

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、ナトリウム熔融塩電池、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

50

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。

【 0 1 6 0 】

センサー類としては、力・荷重・圧力・回転・振動・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。

10

【 0 1 6 1 】

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、ダイボンド材、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。

【 0 1 6 2 】

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。

20

【 0 1 6 3 】

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、フェルルとして利用可能である。

30

【 0 1 6 4 】

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。

【 0 1 6 5 】

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。

40

【 0 1 6 6 】

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。

50

## 【 0 1 6 7 】

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スケット、ドアガラス用ガスケットに利用可能である。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スケット、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、ガスケット、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、ガスケット、Ｏ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る。

10

## 【 0 1 6 8 】

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。

20

## 【 0 1 6 9 】

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。

## 【 0 1 7 0 】

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。

30

## 【 0 1 7 1 】

レジャー用途としては、スイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材、スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材、ゴルフボール、クラブ、ラケット類の接着剤、衝撃吸収材などに利用可能である。

## 【 0 1 7 2 】

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。

40

## 【 0 1 7 3 】

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等の各種接着剤として利用可能である。

## 【 0 1 7 4 】

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。

## 【 0 1 7 5 】

50

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。

【 0 1 7 6 】

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。

【 0 1 7 7 】

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、O A 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。

10

【 0 1 7 8 】

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利用可能である。

【 0 1 7 9 】

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。

20

30

【実施例】

【 0 1 8 0 】

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。

【 0 1 8 1 】

（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 社製 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（株）製）、移動層としてクロロホルムを用いた。

【 0 1 8 2 】

（官能化率 F n の算出）

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

40

50



$^1\text{H}$  NMR測定を行い、1.3 ppm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、  
 $(1.3 \text{ ppm 付近のピークの積分値}) = ((\text{数平均分子量 } M_n) / 56.11) \times 6H$   
 とする。その際に、同 $^1\text{H}$  NMRチャート中で、5.8 ~ 5.9 ppm付近、6.1 - 6.2 ppm付近、6.4 ppm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。

#### 【0183】

(ゲル分率)

下記実施例および比較例で得られた硬化物を $W_1$  g程度はかりとり、 $n$ -ヘキサン( $W_1$ の約200倍の重量を使用した)に浸して70度で24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、80度減圧下で24時間乾燥させた。こうして得られた固形分の重量 $W_2$ 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(%) =  $W_2 / W_1 \times 100$

(残留塩素濃度)

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TOX-10S

燃焼温度：900

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。

#### 【0184】

(気体透過性)

<酸素の透過度>

JIS K 7126に準拠して、23、0%RH、1atmの差圧法にて測定した。

#### 【0185】

<水蒸気の透過度>

JIS Z 0208に準拠して、40、90%RHでの透湿度を測定した。

#### 【0186】

また、活性エネルギー線重合開始剤については、以下のものを使用した。

#### 【0187】

(活性エネルギー線重合開始剤)

DAROCURE 1173(チバ・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20重量部、IRGACURE 819(チバ・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10重量部はかり取り、スパチュラで5分間良く混合して、活性エネルギー線重合開始剤混合物[1]を作成した。

#### 【0188】

(実施例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]

5L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)280mL及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)2500mLを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら-70℃まで冷却した。次いで、イソブチレン1008mL(10.7mol)、 $p$ -ジクミルクロライド27.4g(0.119mol)及び-ピコリン1.33g(0.014mol)を加えた。反応混合物が-70℃まで冷却された後で、四塩化チタン5.2mL(0.047mol)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200g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2Lに溶解させ、1L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80度で24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A-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 A - 1 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、 $M_w$ : 5,800、 $M_n$ : 5,200、 $M_w/M_n$ : 1.12 であった。

#### 【0189】

次に、得られたポリイソブチレン系重合体 A - 1 を 100 g、塩化ブチル 540 ml、 $n$ -ヘキサン 60 ml、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) 15.2 g を 1 L セパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら -70 度に冷却した。 -70 度以下に冷却が完了した後、四塩化チタン 22 ml を添加した。その後、 -70 度で 6 時間攪拌を続けた後、メタノール 200 ml 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 650 ml に溶解させ、500 ml 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 80 度で 24 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 (SEC) 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、 $M_w$ : 6,000、 $M_n$ : 5,400、 $M_w/M_n$  が 1.11 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 1.93 であった。

#### 【0190】

(実施例 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) 40 ml 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 400 ml を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら -70 度まで冷却した。次いで、イソブチレン 168 ml (1.78 mol)、 $p$ -ジクロロクロライド 4.57 g (0.0198 mol) 及び -ピコリン 0.222 g (0.00233 mol) を加えた。反応混合物が -70 度まで冷却された後で、四塩化チタン 1.0 ml (0.0091 mol) 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) 15.2 g と四塩化チタン 22 ml を添加した。その後、 -70 度で 3 時間攪拌を続けた後、メタノール 200 ml 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 550 ml に溶解させ、500 ml 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 80 度で 24 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 (SEC) 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、 $M_w$ : 6,300、 $M_n$ : 5,700、 $M_w/M_n$  が 1.11 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 1.90 であった。

#### 【0191】

(実施例 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]

6-フェノキシヘキシルブロミド 40.0 g (東京化成工業株式会社製、0.0778 mol)、アクリル酸カリウム 85.7 g (株式会社日本触媒製、0.778 mol)、ヨウ化カリウム 0.5 g (和光純薬製) を  $N,N$ -ジメチルホルムアミド 200 ml に加え、150 度で 24 時間攪拌を続けた。次いで、投入した溶媒のおよそ 75 % を減圧下に留去した。次にトルエンを 200 ml に溶解させて、飽和炭酸カリウム水溶液 100 ml で 1 回、純水 100 ml で 3 回、飽和食塩水 100 ml で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウム共存下に乾燥させた。次いで、固形物をろ過により取り除き、ろ液中の溶媒を減圧下に留去して、6-フェノキシヘキシルアクリレートを得た。

#### 【0192】

300 ml 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) 15 ml 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥し

たもの) 130 mLを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら -70℃まで冷却した。次いで、イソブチレン50 mL (0.535 mol)、p-ジクミルクロライド1.37 g (0.00595 mol) 及び -ピコリン0.0665 g (0.0007 mol)を加えた。反応混合物が-70℃まで冷却された後で、四塩化チタン0.26 mL (0.0023 mol)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6-フェノキシヘキシル(東京化成工業株式会社製)14.8 g (0.0595 mol)と四塩化チタン13.1 mL (0.119 mol)を添加し、-70℃で4時間攪拌を続けた。その後、約70 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300 mLに溶解させ、300 mL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80℃で24時間真空乾燥することにより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(SEC)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、 $M_w$ : 6,000、 $M_n$ : 5,500、 $M_w/M_n$ : 1.09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1.92であった。

#### 【0193】

(実施例4) [アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(成分P-4)]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)40 mL及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)400 mLを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら -70℃まで冷却した。次いで、イソブチレン168 mL (1.78 mol)、p-ジクミルクロライド4.57 g (0.0198 mol) 及び -ピコリン0.222 g (0.00233 mol)を加えた。反応混合物が-70℃まで冷却された後で、四塩化チタン1.0 mL (0.0091 mol)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、メタクリル酸2-フェノキシエチル(共栄社化学株式会社製、製品名ライトエステルPO)16.3 g (0.0791 mol)と四塩化チタン22 mLを添加した。その後、-70℃で3時間攪拌を続けた後、メタノール200 mL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550 mLに溶解させ、500 mL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80℃で24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-4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P-4の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、 $M_w$ : 6,300、 $M_n$ : 5,700、 $M_w/M_n$ が1.11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-4の末端に導入されたメタクリロイル基のFnは1.91であった。

#### 【0194】

(比較例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)280 mL及び塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)2500 mLを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら -70℃まで冷却した。次いで、イソブチレン1008 mL (10.7 mol)、p-ジクミルクロライド27.4 g (0.119 mol) 及び -ピコリン1.33 g (0.014 mol)を加えた。反応混合物が-70℃まで冷却された後で、四塩化チタン5.2 mL (0.047 mol)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200 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80℃で24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A-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 A - 1 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、 $M_w$  : 5,800、 $M_n$  : 5,200、 $M_w / M_n$  : 1.12であった。

#### 【0195】

次に、得られたポリイソブチレン系重合体 A - 1 を 100 g、塩化ブチル 540 ml、 $n$ -ヘキサン 60 ml、アクリル酸フェノキシポリエチレングリコール (共栄化学株式会社製、製品名ライトアクリレート P - 200A) 18.7 g (0.0791 mol) を 1 L セパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら -70 度に冷却した。 -70 度以下に冷却が完了した後、四塩化チタン 22 ml を添加した。その後、 -70 度で 6 時間攪拌を続けた後、メタノール 200 ml 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 650 ml に溶解させ、500 ml 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 80 度で 24 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 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、 $M_w$  : 6,000、 $M_n$  : 5,300、 $M_w / M_n$  が 1.13 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  $F_n$  は 0.06 であった。

#### 【0196】

(比較例 2) [アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (成分 Q - 2)] 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) 280 ml 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 2500 ml を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら -70 度まで冷却した。次いで、イソブチレン 1008 ml (10.7 mol)、 $p$ -ジクミルクロライド 27.4 g (0.119 mol) 及び  $\gamma$ -ピコリン 1.33 g (0.014 mol) を加えた。反応混合物が -70 度まで冷却された後で、四塩化チタン 5.2 ml (0.047 mol) 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 200 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 80 度で 24 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 A - 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 A - 1 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、 $M_w$  : 5,800、 $M_n$  : 5,200、 $M_w / M_n$  : 1.12 であった。

#### 【0197】

次に、得られたポリイソブチレン系重合体 A - 1 を 100 g、塩化ブチル 540 ml、 $n$ -ヘキサン 60 ml、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) 15.2 g (0.0791 mol) を 1 L セパラブルフラスコに入れ、室温で攪拌しながら四塩化チタン 22 ml を添加した。その後、 -70 度で 6 時間攪拌を続けた後、メタノール 200 ml 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 650 ml に溶解させ、500 ml 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 80 度で 24 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 Q - 2 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 - 2 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、 $M_w$  : 6,000、 $M_n$  : 5,500、 $M_w / M_n$  が 1.09 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 - 2 の末端に導入されたアクリロイル基の  $F_n$  は 0.12 であった。

#### 【0198】

(比較例 3) [アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体 (成分 Q - 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) 40 mL 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 400 mL を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら -70℃ まで冷却した。次いで、イソブチレン 168 mL (1.78 mol)、p-ジクロロライド 4.57 g (0.0198 mol) 及び -ピコリン 0.222 g (0.00233 mol) を加えた。反応混合物が -70℃ まで冷却された後で、四塩化チタン 1.0 mL (0.0091 mol) 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) 15.2 g を添加した。その後、-70℃ で 3 時間攪拌を続けた後、メタノール 200 mL 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 550 mL に溶解させ、500 mL 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 80℃ で 24 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 Q-3 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-3 の分子量をポリスチレン換算で測定したところ、 $M_w$ : 6,100、 $M_n$ : 5,300、 $M_w/M_n$  が 1.15 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-3 の末端に導入されたアクリロイル基の  $F_n$  は 0.14 であった。

【0199】

(実施例 5)

実施例 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、活性エネルギー線重合開始剤混合物 [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 (100 mm x 100 mm x 0.5 mm) 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 (株) 製、型式: LH6、照射条件: 照度 1166 mW/cm<sup>2</sup>、光量 2600 mJ/cm<sup>2</sup>) に通して、シート状硬化物を得た。得られた硬化物のゲル分率、残留塩素濃度、気体透過性をそれぞれ評価した。結果を表 1 に示す。

【0200】

(実施例 6)

実施例 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、活性エネルギー線重合開始剤混合物 [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 (100 mm x 100 mm x 0.5 mm) 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 (株) 製、型式: LH6、照射条件: 照度 500 mW/cm<sup>2</sup>、光量 1,000 mJ/cm<sup>2</sup>) に通して、シート状硬化物を得た。得られた硬化物のゲル分率、残留塩素濃度、気体透過性をそれぞれ評価した。結果を表 1 に示す。

【0201】

(実施例 7)

実施例 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、活性エネルギー線重合開始剤混合物 [1] を 1 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 (100 mm x 100 mm x 0.5 mm) 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 (株) 製、型式: LH6、照射条件: 照度 1166 mW/cm<sup>2</sup>、光量 2600 mJ/cm<sup>2</sup>) に通して、シート状硬化物を得た。得られた硬化物のゲル分率、残留塩素濃度、気体透過性をそれぞれ評価した。結果を表 1 に示す。

【0202】

(実施例 8)

実施例 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、活性エネルギー線重合開始剤混合物 [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 (100 mm x 100 mm x 0.5 mm) 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 (株) 製、型式: LH6、照射条件: 照度 1166 mW/cm<sup>2</sup>、光

量  $2600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) に通して、シート状硬化物を得た。得られた硬化物のゲル分率、残留塩素濃度、気体透過性をそれぞれ評価した。結果を表 1 に示す。

#### 【0203】

(比較例 4) [アクリロイル末端ポリイソブチレン系重合体(成分 Q - 4)] の製造

5 L のセパラブルフラスコに三方ック、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 3 A 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 - 4 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(CH<sub>2</sub>OH) 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。比較例 4 で得られたポリマーの水酸基導入量は以下の通り；Fn(CH<sub>2</sub>OH) = 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 - 4 を 15.01 g (水酸基当量 5.1 mmol)、モレキュラーシーブス 3 A 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ため、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 - 4 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 - 4 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 - 4 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】

得られたアクリロイル末端ポリイソブチレン Q - 4 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。その後、この硬化性組成物を SUS 304 製金枠(100 mm x 100 mm x 0.5 mm) に流し込み、高圧水銀

ランプ（SHL-100UVQ-2；東芝ライテック（株）製）を用い、5分間光を照射（光量8310J/cm<sup>2</sup>）することにより硬化物を得た。得られた硬化物のゲル分率、残留塩素濃度、気体透過性をそれぞれ評価した。結果を表1に示す。

【0205】

【表1】

原料		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例4
重合体P-1		100	100	100		
重合体P-3					100	
重合体Q-4						100
活性エネルギー線重合開始剤	活性エネルギー線重合開始剤混合物[1]	2.0	2.0	1.0	2.0	
	2, 2-ジエトキシアセトフェノン					2.0
重合体の官能化率(Fn)		1.93	1.93	1.93	1.92	1.90
照射光量(J/cm <sup>2</sup> )		2.6	1.0	2.6	2.6	8310
ゲル分率 (%)		99	99	99	96	99
残留塩素濃度 (ppm)		85	85	85	79	9821
気体透過性	酸素 (10 <sup>-16</sup> mol・m/m <sup>2</sup> ・sec・Pa)	4.4	4.6	4.7	4.4	4.5
	水蒸気 (g/m <sup>2</sup> ・24H)	0.82	0.78	0.81	0.79	0.77

[1] DAROCURI1173(チバ・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)とIRGACURE819(チバ・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サイド)との重量比で2/1である混合物

【0206】

実施例5～8で示す組成物および硬化物は比較例4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。

【0207】

したがって、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むことを特徴とする組成物は残留ハロゲン濃度が小さく、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極めて優れた材料を提供する。

【産業上の利用可能性】

【0208】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物および硬化物は、ハロゲン原子含有量が少なく、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ため、シール材や封止材、コーティング材、ポッティング材、固定ガスケット、現場成形ガスケット、接着剤、粘着剤、充填材、成形体、発泡体、フィルム、注型材料、インキ、防振・制振・防音・免震材料等の様々な用途に利用可能である。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平04-183702(JP,A)  
特開平02-245004(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 299/00  
C08F 290/04  
C08F 8/26  
C08F 10/10