

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開2022-163691  
(P2022-163691A)

(43)公開日 令和4年10月26日(2022.10.26)

(51)Int.Cl.  
C 0 8 F 290/12 (2006.01)

F I  
C 0 8 F 290/12

テーマコード(参考)  
4 J 1 2 7

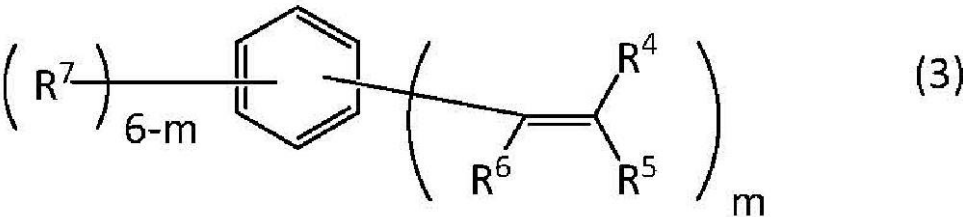
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 38 頁)	
(21)出願番号 特願2022-38884(P2022-38884) (22)出願日 令和4年3月14日(2022.3.14) (31)優先権主張番号 特願2021-68110(P2021-68110) (32)優先日 令和3年4月14日(2021.4.14) (33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(71)出願人 000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 (72)発明者 井狩 芳弘 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社 カネカ内 Fターム(参考) 4J127 AA03 BB041 BB161 BB221 BC031 BC151 BD031 BE011 BE01X BE041 BE04X BE04Y BE051 BE05X BG051 BG05X BG05Y BG05Z CB131 EA13 FA08

(54)【発明の名称】イソブチレン系共重合体および前記重合体の製造方法、および硬化性組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】安価な原料を用い、簡便な方法であるにもかかわらず反応性官能基をポリマー中に複数導入できる反応性ブロック共重合体の製造方法を提供する。また、そのような重合体を提供し、更に、得られた重合体を含む硬化性組成物を提供する。

【解決手段】ジビニルベンゼン化合物等に由来する特定の繰り返しユニットを有するイソブチレン系共重合体の製造方法であって、重合反応中の任意の時点で、一般式(3)で表される不飽和基を2個以上有する芳香族化合物を、スチレン等のカチオン重合性単量体によって0.01~10.0mol/Lに希釈し反応系中に投入する方法。

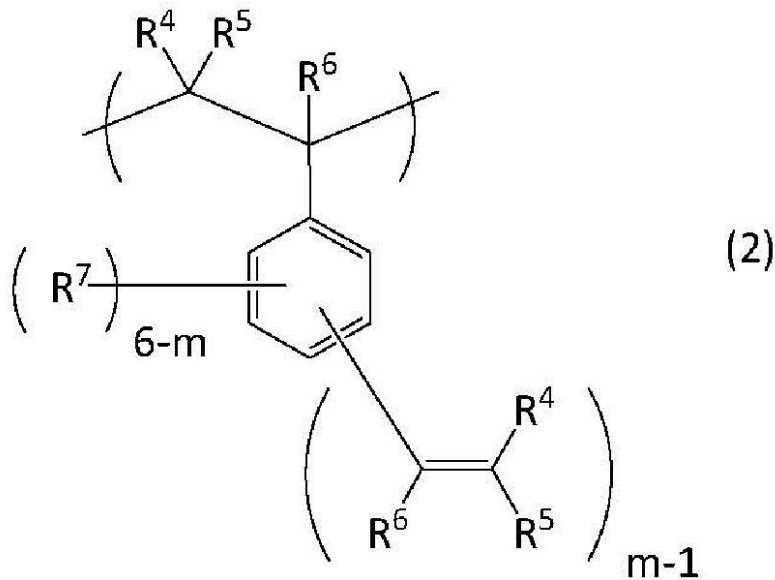


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

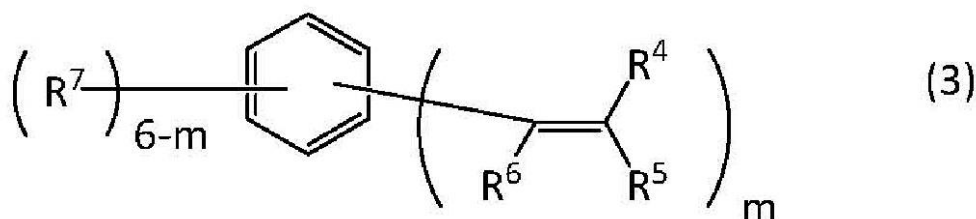
下記一般式（2）で表される繰り返しユニットを有するイソブチレン系共重合体の製造方法であって、重合反応中の任意の時点で、一般式（3）で表される不飽和基を2個以上有する芳香族化合物を、カチオン重合性単量体によって0.01～10.0mol/Lに希釈し反応系中に投入することを特徴とするイソブチレン系共重合体の製造方法。

## 【化1】



（式中、 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を表す。複数存在する $R^4 \sim R^7$ は、同一であっても異なってもよい。 $m$ は2～6の整数を表す。）

## 【化2】



（式中、 $R^4 \sim R^7$ 、 $m$ は前記と同じ。）

## 【請求項 2】

前記イソブチレン系共重合体のサイズ排除クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）によって測定した数平均分子量が10,000～300,000であることを特徴とする請求項1に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法。

## 【請求項 3】

前記イソブチレン系共重合体のサイズ排除クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）によって測定した分子量分布が1.00～2.00であることを特徴とする請求項1 また

は2のいずれかに記載のイソブチレン系共重合体の製造方法。

【請求項4】

前記カチオン重合性単量体が、イソオレフィン化合物および／または芳香族ビニル化合物からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法。

【請求項5】

前記カチオン重合性単量体が、イソブチレン、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンからなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法。

【請求項6】

前記mが2であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法。

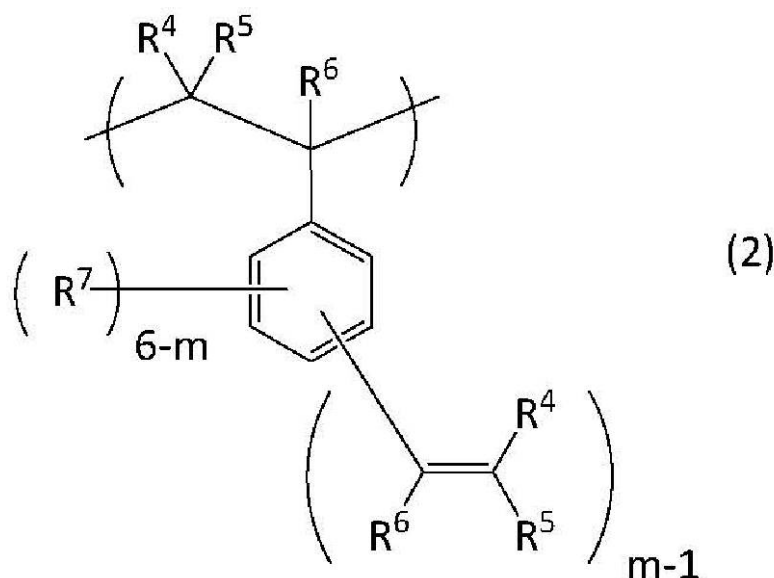
【請求項7】

前記一般式(3)で表される不飽和基を2個以上有する芳香族化合物が、*o*-ジビニルベンゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼン、*o*-ジイソプロペニルベンゼン、*m*-ジイソプロペニルベンゼン、*p*-ジイソプロペニルベンゼンからなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法。

【請求項8】

前記一般式(2)で表される繰り返しユニットを一分子当たり平均して1.0個以上有し、サイズ排除クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)によって測定した数平均分子量が10,000～300,000であり、分子量分布が1.00～2.00であり、主鎖が直鎖状であることを特徴とするイソブチレン系共重合体。

【化1】



(式中、 $R^4 \sim R^7$ 、mは前記と同じ。)

【請求項9】

前記イソブチレン系共重合体が、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)10～90重量%と芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)90～10重量%を含有することを特徴とする請求項8に記載のイソブチレン系ブロック重合体。

## 【請求項10】

(A) 前記一般式(2)で表される繰り返しユニットを一分子当たり平均して1.0個以上有し、サイズ排除クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)によって測定した数平均分子量が10,000~300,000であり、分子量分布が1.00~2.00であることを特徴とするイソブチレン系共重合体100重量部に対し、(B)ビニル系モノマー0.1~1,000重量部、(C)重合開始剤0.01~20重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物。

## 【請求項11】

請求項10に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、反応性を有するイソブチレン系共重合体およびその製造方法、および硬化性組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

スチレン-イソブチレン系ブロック共重合体(SIBS)はガスバリア性、粘着性に優れるため、シール剤や粘着剤などとして使用されている。しかしながら、架橋点を持たないため、耐熱性、圧縮永久歪、反応性、外観に改善の余地があった。

## 【0003】

一方、最近、UV硬化材料が活発に研究されている。その中で、(メタ)アクリル系モノマーを含む組成物に、物性を改良する目的でスチレン系熱可塑性エラストマーが使用される例が報告されている(特許文献1)。しかしながら、従来公知のスチレン-イソブチレン系ブロック共重合体はアクリルモノマーと反応しないため、更なる物性の向上には検討の余地があった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】WO2020/184110号公報

【特許文献2】特開平11-166025号公報

【特許文献3】WO2012/057051号公報

【特許文献4】特開2013-245256号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

特許文献1には、(メタ)アクリル酸エステルモノマーおよびスチレン系エラストマーを含む光硬化性組成物について開示されている。当該文献には、不飽和結合を有さないスチレン系エラストマーが好ましいと記載されている。しかしながら、本発明者が鋭意検討した結果、そのようなエラストマーを用いた場合、UV照射後の硬化物が白濁したり、未硬化になったりする課題があることを見出した。

## 【0006】

特許文献2では、アルケニル基含有イソブチレン系重合体について開示されている。しかしながら、本発明者が検討した結果、1,9-デカジエンを用いる方法では樹脂中に導入できるアルケニル基量は、通常、重合開始剤の官能基数と同数までに制限されるため(実験誤差や重合中の副反応などにより多少の変動は生じうる)、改善できる物性の程度は限られていた。

## 【0007】

また、イソプレンを用いる方法では、得られるイソブチレン系重合体中でイソプレンは主として1,4-結合しているため炭素炭素二重結合は3置換構造を取っている。一般に、炭素炭素二重結合の置換基数が多くなると種々の反応が進行しにくくなることから、3置

10

20

30

40

50

換炭素炭素二重結合では、反応性が不十分な場合があった。

【0008】

更に、本発明者が鋭意検討した結果、1, 9-デカジエンやアリルシラン類を用いて主に末端に導入されるアリル基 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) は、ラジカル重合への反応性が不十分な場合があるという課題を見出した。

【0009】

また、これらの複数のアルケニル基を有する化合物を反応系中に投入する際、その原料によっては、当該化合物を単独で投入すると系中でゲル化を引き起こしたり、溶媒で希釈して投入すると反応性が低くなる場合があるという課題を見出した。

【0010】

特許文献3では、不飽和結合を有するイソブチレン系ブロック共重合体について開示されている。しかしながら、 $\beta$ -ピネンやアリルトリメチルシランによる官能化が開示されているのみであった。 $\beta$ -ピネン骨格を導入した場合、上述のような多置換炭素炭素二重結合が得られるため、反応性に劣る課題があった。一方、アリルトリメチルシランによって重合体の末端にアリル基を導入する方法もラジカル重合への反応性という点では改善の余地がある。更には、アリルトリメチルシランは工業製品の原料としては比較的高価であるため、経済的に使用量が制限される課題があった。

【0011】

すなわち、スチレン-イソブチレン系ブロック共重合体 (SIBS) へ架橋点を導入する試みは種々検討されてきたが、いずれも製法、原料、性能の観点から改善の余地があった。すなわち、製造工程が多段階で時間を要したり、製造に必要な原料が高価であったり、架橋の効果が不十分であるなどの課題があった。

【0012】

特許文献4では、(メタ)アクリロイル基を水添共役ジエン系共重合体の末端に導入する方法が開示されているが、このような製造方法が利用可能なのは、リビングアニオン重合で製造される重合体のみであって、イソブチレン系重合体のようなカチオン重合により製造させる重合体へ適用するには、技術的に困難である。

【0013】

従って、光硬化可能な重合体の設計としては、更なる検討の余地があった。本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、安価な原料を用い、簡便な方法であるにもかかわらず反応性官能基をポリマー中に複数導入できる反応性イソブチレン系共重合体の製造方法を提供する。また、そのような重合体を提供し、更に、得られた重合体を含む硬化性組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、ジビニルベンゼン化合物等に由来する特定の繰り返しユニットを有するイソブチレン系共重合体の製造方法であって、重合反応中の任意の時点で、不飽和基を2個以上有する特定の芳香族化合物を、カチオン重合性単量体によって0.01~10.0mol/Lに希釈し反応系中に投入することを特徴とするイソブチレン系共重合体の製造方法により上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち、本発明は、

(1). 下記一般式(2)で表される繰り返しユニットを有するイソブチレン系共重合体の製造方法であって、重合反応中の任意の時点で、一般式(3)で表される不飽和基を2個以上有する芳香族化合物を、カチオン重合性単量体によって0.01~10.0mol/Lに希釈し反応系中に投入することを特徴とするイソブチレン系共重合体の製造方法、

【0016】

10

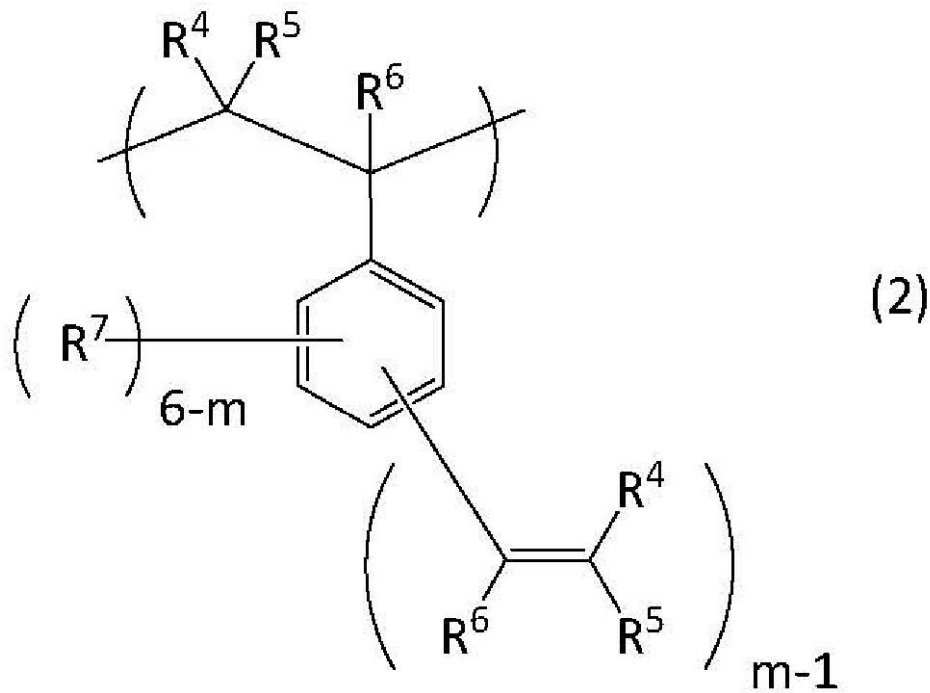
20

30

40

50

【化1】



10

20

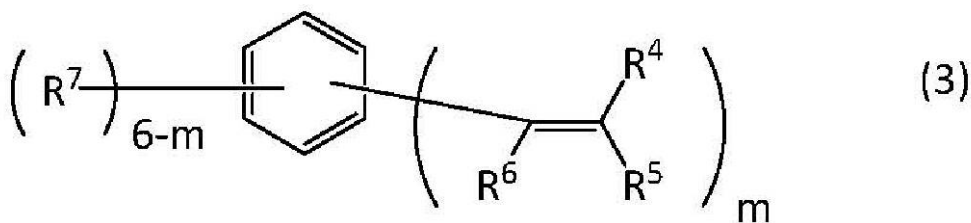
【0017】

(式中、 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を表す。複数存在する $R^4 \sim R^7$ は、同一であっても異なってもよい。 $m$ は2～6の整数を表す。)

【0018】

【化2】

30



40

【0019】

(式中、 $R^4 \sim R^7$ 、 $m$ は前記と同じ。)

(2)．前記イソブチレン系共重合体のサイズ排除クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）によって測定した数平均分子量が10,000～300,000であることを特徴とする(1)に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法、

(3)．前記イソブチレン系共重合体のサイズ排除クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）によって測定した分子量分布が1.00～2.00であることを特徴とする(1)または(2)のいずれかに記載のイソブチレン系共重合体の製造方法、

50

(4)．前記カチオン重合性単量体が、イソオレフィン化合物および／または芳香族ビニル化合物からなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか一項に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法、

(5)．前記カチオン重合性単量体が、イソブチレン、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンからなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか一項に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法、

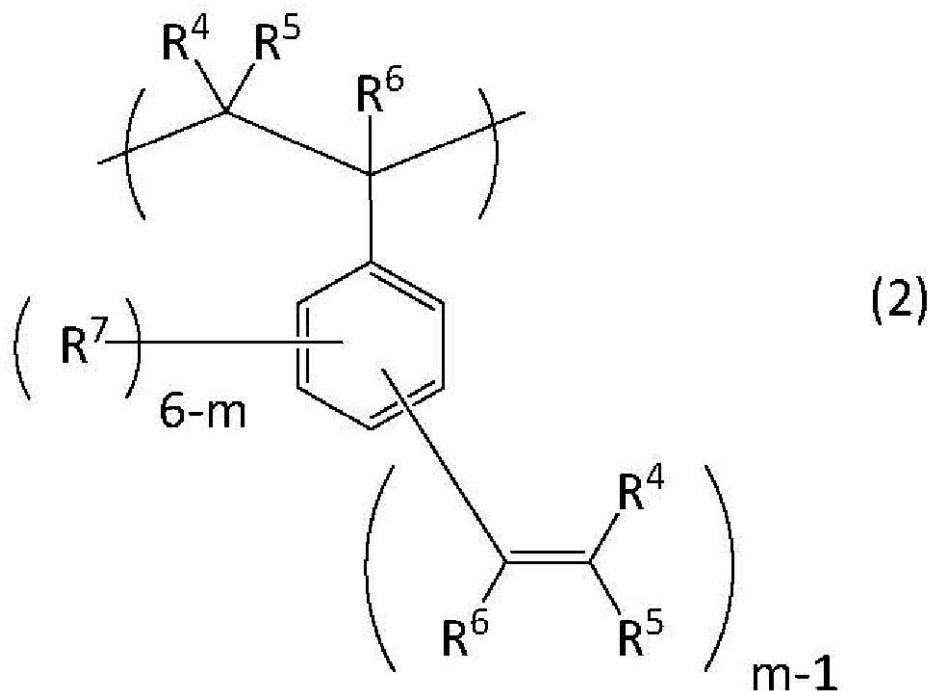
(6)．前記*m*が2であることを特徴とする(1)～(5)のいずれか一項に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法、

(7)．前記一般式(3)で表される不飽和基を2個以上有する芳香族化合物が、*o*-ジビニルベンゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼン、*o*-ジイソプロペニルベンゼン、*m*-ジイソプロペニルベンゼン、*p*-ジイソプロペニルベンゼンからなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする(1)～(6)のいずれか一項に記載のイソブチレン系共重合体の製造方法、

(8)．前記一般式(2)で表される繰り返しユニットを一分子当たり平均して1.0個以上有し、サイズ排除クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)によって測定した数平均分子量が10,000～300,000であり、分子量分布が1.00～2.00であり、主鎖が直鎖状であることを特徴とするイソブチレン系共重合体、

【0020】

【化1】



【0021】

(式中、 $R^4 \sim R^7$ 、*m*は前記と同じ。)

(9)．前記イソブチレン系共重合体が、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)10～90重量%と芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)90～10重量%を含有することを特徴とする請求項8に記載のイソブチレン系ブロック重合体、

(10)．(A)前記一般式(2)で表される繰り返しユニットを一分子当たり平均して1.0個以上有し、サイズ排除クロマトグラフィー(ポリスチレン換算)によって測定し

た数平均分子量が10,000～300,000であり、分子量分布が1.00～2.00であることを特徴とするイソブチレン系共重合体100重量部に対し、(B)ビニル系モノマー0.1～1,000重量部、(C)重合開始剤0.01～20重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物、

(11)．(10)に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物、に関する。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、安価な原料を用い、簡便な方法であるにもかかわらず反応性官能基をポリマー中に複数導入できる反応性イソブチレン系共重合体の製造方法、重合体、更に、得られた重合体を含む硬化性組成物を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0023】

＜反応性イソブチレン系共重合体＞

本発明の反応性イソブチレン系共重合体の製造方法は、下記一般式(1)で表される化合物の存在下に、イソブチレンを重合させる重合方法において、重合の任意の段階で、一般式(3)で表される不飽和基を2個以上有する芳香族化合物を反応させる方法である。

本発明では、一般式(3)で表される不飽和基を2個以上有する芳香族化合物を、明細書中でジビニルベンゼン化合物等と示すことがある。

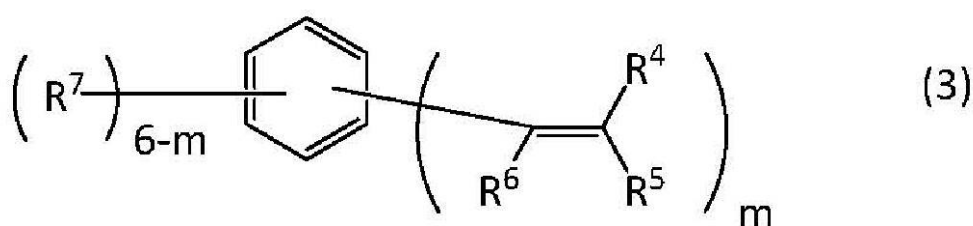
【0024】

$R^1 (CR^2R^3X)_n$  (1)

式中、 $R^1$ は、 $n$ 個の置換基( $CR^2R^3X$ )を有することができる炭素数1～10の多価の芳香族炭化水素基又は多価の脂肪族炭化水素基を表す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を表す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、同一であっても異なってもよく、複数存在する $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基及び炭素数1～6のアシロキシル基からなる群より選択される置換基を表す。 $n$ は、1～6の自然数を表す。

【0025】

【化2】



【0026】

(式中、 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を表す。複数存在する $R^4 \sim R^7$ は、同一であっても異なってもよい。 $m$ は2～6の整数を表す。)

前記反応性イソブチレン系共重合体は実質的にイソブチレンのみからなる重合体ブロックであってもよいし、本発明の効果を損なわない範囲であれば、イソブチレン以外のモノマーを含有していてもよい。

【0027】

イソブチレン以外のモノマーとしては、イソブチレンとカチオン重合可能なモノマーであ



れば特に制限はないが、例えば、1-ブテンなどの脂肪族オレフィン類、スチレン、メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、1,3-ブタジエンやイソプレン等のジエン類、ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルトリメチルシランやアリルトリメチルシラン等のシラン類、 $\alpha$ -ピネンや $\beta$ -ピネン、リモネン等のテルペン類、ビニルカルバゾール、アセナフチレン等の単量体が例示できる。

#### 【0028】

これらの中でも、イソブチレンとの共重合性、得られる重合体の物性等の観点から、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネン、イソプレン、1-ブテン、1,3-ブタジエンが特に好ましい。

10

#### 【0029】

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。前記反応性イソブチレン系共重合体は、得られる反応性共重合体の物性の観点から、イソブチレンに由来するユニットが10重量%以上含まれていることが好ましく、30重量%以上含まれていることがさらに好ましく、50重量%以上含まれることがさらに好ましく、60重量%以上含まれることが特に好ましい。

#### 【0030】

50重量%を下回ると、ガスバリア性、制振性、粘着性、機械特性等が低下する場合があるため好ましくない。

本発明の反応性イソブチレン系共重合体共重合体の数平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC測定、またはGPC測定とも言う）で測定した標準ポリスチレン換算重量平均分子量において、10,000～300,000（g/mol）が好ましく、30,000～200,000（g/mol）が更に好ましい。

20

#### 【0031】

数平均分子量が上記範囲よりも低い場合には強度が不十分な場合があったり、タック性が強く取り扱いが困難な場合があるため好ましくない。一方上記範囲を超える場合には流動性、加工性の面で不利となる場合があるため好ましくない。

#### 【0032】

本発明の反応性イソブチレン系共重合体共重合体の分子量分布（重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比（ $M_w/M_n$ ）で表される数）は、樹脂の溶融粘度を低粘度化でき、成形加工時の取り扱いやすさの観点で、1.00～2.00が好ましく、1.10～1.80がより好ましい。2.00を超える場合は、超高分子量体のポリマーが生じることにより重合を継続することが困難になったり、得られた重合体の取り扱い性が低下する場合があるため好ましくない。

30

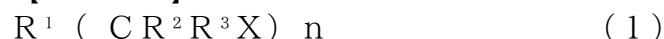
#### 【0033】

＜反応性ブロック共重合体＞

下記一般式（1）で表される化合物の存在下に、イソブチレンを主体とする重合体ブロック（a）および、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（b）を含むイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法において、重合の任意の段階で、ジビニルベンゼン化合物等を反応させることによって、反応性ブロック共重合体を製造することができる。

40

#### 【0034】



式中、 $R^1$ は、 $n$ 個の置換基（ $CR^2R^3X$ ）を有することができる炭素数1～10の多価の芳香族炭化水素基又は多価の脂肪族炭化水素基を表す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を表す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、同一であっても異なってもよく、複数存在する $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基及び炭素数1～6のアシロキシ基からなる群より選択される置換基を表す。 $n$ は、1～6の自然数を表す。

#### 【0035】

＜イソブチレンを主体とする重合体ブロック（a）＞

50

イソブチレンを主体とする重合体ブロック（a）は実質的にイソブチレンのみからなる重合体ブロックであってもよいし、本発明の効果を損なわない範囲であれば、イソブチレン以外のモノマーを含有していてもよい。

【0036】

これらの中でも、イソブチレンとの共重合性、得られる重合体の物性等の観点から、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネン、イソプレン、1-ブテン、1,3-ブタジエンが特に好ましい。

【0037】

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0038】

イソブチレンを主体とする重合体ブロック（a）は、得られる反応性ブロック共重合体の機械物性の観点から、イソブチレンに由来するユニットが50重量%以上含まれることが好ましく、60重量%以上含まれることが更に好ましい。

【0039】

50重量%を下回ると、ガスバリア性、制振性、粘着性、機械特性等が低下する場合があるため好ましくない。

【0040】

＜芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（b）＞

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（b）は実質的にスチレンのみからなる重合体ブロックであってもよいし、本発明の効果を損なわない範囲であれば、スチレン以外のモノマーを含有していてもよい。

20

【0041】

ここで、共重合できるモノマーとしては、例えば、メチルスチレン（*o*-体、*m*-体又は*p*-体のいずれでも良い）、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*o*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*m*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*p*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*o*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*m*-メチルスチレン、 $\beta$ -メチル-*p*-メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-2,4-ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 $\beta$ -メチル-2,4-ジメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*o*-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*m*-クロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-*p*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*o*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*m*-クロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-*p*-クロロスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、 $\beta$ -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、*t*-ブチルスチレン（*o*-体、*m*-体又は*p*-体のいずれでも良い）、メトキシスチレン（*o*-体、*m*-体又は*p*-体のいずれでも良い）、クロロメチルスチレン（*o*-体、*m*-体又は*p*-体のいずれでも良い）、ブロモメチルスチレン（*o*-体、*m*-体又は*p*-体のいずれでも良い）、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン、アセナフチレン等が挙げられる。

30

40

【0042】

ただし、本発明で用いるジビニルベンゼン化合物等も芳香族ビニル化合物であるが、上記には含めないものとする。

【0043】

これらの中でも、工業的な入手性や価格、反応性の観点から、メチルスチレン（*o*-体、*m*-体又は*p*-体のいずれでも良い）、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン、または、これらの混合物が好ましい。

【0044】

モノマーの入手性、反応性、得られるブロック共重合体の物性の観点から、スチレンが6

50

0重量%以上含まれることが好ましく、80重量%以上含まれることが更に好ましい。  
60重量%を下回ると、経済性の面で不利になる場合がある他、重合体の力学物性が劣る場合があるため好ましくない。

【0045】

本発明の反応性ブロック共重合体は、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)と芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)を含む限り、その構造には特に制限はなく、例えば、直鎖状、分岐状、星状等の構造を有することができる。

【0046】

反応性ブロック共重合体中のブロック(a)とブロック(b)の合計の割合は、20～100重量%が好ましく、50～100重量%が更に好ましい。20重量%未満の場合、樹脂のタックが強く、成形加工時の取り扱いが困難になる場合があるため好ましくない。

【0047】

直鎖状構造の例としては、(a)－(b)からなるジブロック構造や、(a)－(b)－(a)または(b)－(a)－(b)などのトリブロック構造、(b)－(a)－(b)－(a)－(b)などのトリブロック構造以上の高次ブロック構造(マルチブロックとも言う)が挙げられる。

【0048】

また、分岐状や星状構造の反応性ブロック共重合体の場合、各ポリマーアーム鎖は、それぞれ上記のジブロック構造、トリブロック構造、マルチブロック構造等のいずれも選択可能である。

【0049】

ただし、分岐構造や星状構造は、製造の際にゲル分(不溶分)が生成して、工業的に生産すること自体を困難にする場合がある。従って、生産性、諸物性や成形加工性の観点からは、直鎖状構造であることが好ましく、(a)－(b)からなるジブロック構造、(b)－(a)－(b)のトリブロック構造、および/またはこれらの混合物のいずれかが更に好ましい。

【0050】

更に、(b)－(a)－(b)のトリブロック構造からなる反応性ブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーとして取り扱うことができる。これは、従来のゴムのように加硫工程を経なくても、高温で成形加工でき、室温ではゴム材料のように扱うことができるため好ましい。

【0051】

一方、ジビニルベンゼン化合物等の使用量を制限することで、分岐状や星状構造の重合体を合成することもできる。

【0052】

得られる重合体および/または硬化性組成物に高い粘着性や柔軟性を求める場合は、(a)－(b)のジブロック構造の割合が高いことが好ましく、得られる重量体中に占めるジブロック構造の割合が10重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上が更に好ましい。

【0053】

引張強度や圧縮永久歪などのゴム物性を重視する場合は、(b)－(a)－(b)のトリブロック構造の割合が高いことが好ましく、得られる重量体中に占めるトリブロック構造の割合が10重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上が更に好ましい。

【0054】

機械物性と粘着性のバランスが必要な場合は、(b)－(a)－(b)のトリブロック構造と(a)－(b)のジブロック構造を混合してもよい。その場合、重合体中に占めるジブロック構造の割合が、10～90重量%の範囲となるように調整すればよく、20～80重量%の割合であることがより好ましい。

【0055】

10重量%未満であると、粘着性が不足する場合があるため好ましくない。逆に90重量%超の場合、ジブロック体を加えた効果に乏しい場合や、力学物性が劣る場合があるため好ましくない。

【0056】

本発明の反応性ブロック共重合体は、物性や取り扱い易さの観点から、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)の含有量が10~90重量%であることが好ましく、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)の含有量が10~90重量%であることが好ましい。

【0057】

ガスバリア性や柔軟性、粘着性を重要視する場合は、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)を多く含むようにするのが好ましく、例えば、50重量%以上含むことが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることが更に好ましい。

【0058】

また、高い硬度、高い強度や低タック性を重要視する場合は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)を多く含むようにするのが好ましく、例えば、50重量%以上で含むことが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることが更に好ましい。

【0059】

本発明の反応性ブロック共重合体の数平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC測定、またはGPC測定とも言う)で測定した標準ポリスチレン換算重量平均分子量において、10,000~300,000(g/mol)が好ましく、30,000~200,000(g/mol)が更に好ましい。

【0060】

数平均分子量が上記範囲よりも低い場合には強度が不十分な場合があったり、タック性が強く取り扱いが困難な場合があるため好ましくない。一方上記範囲を超える場合には流動性、加工性の面で不利となる場合があるため好ましくない。

本発明の反応性ブロック共重合体を、例えば粘着剤や封止剤等の用途に用いる場合は、粘着力、圧縮永久歪、柔軟性といった物性が重視されるため、数平均分子量としては、10,000~300,000(g/mol)であることが好ましく、10,000~150,000(g/mol)であることがより好ましく、10,000~90,000(g/mol)であることが更に好ましい。

【0061】

一方、本発明の反応性ブロック共重合体を、ガasket等用途に用いる場合は、圧縮永久歪、硬度といった物性が重視されるため、数平均分子量としては、10,000~300,000(g/mol)であることが好ましく、30,000~300,000(g/mol)であることがより好ましく、110,000~300,000(g/mol)であることが更に好ましい。

【0062】

本発明の反応性ブロック共重合体の分子量分布(重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ の比( $M_w/M_n$ ))で表される数は、樹脂の熔融粘度を低粘度化でき、成形加工時の取り扱いやすさの観点で、1.00~2.00が好ましく、1.10~1.80がより好ましい。2.00を超える場合は、超高分子量体のポリマーが生じることにより重合を継続することが困難になったり、得られた重合有値の取り扱い性が低下する場合があるため好ましくない。

【0063】

一般に、リビングカチオン重合において分子量分布を狭くするためには、種々添加剤を用いたり、反応条件を温和な条件にすることで達成される。しかしながら、これらの条件は、工業的な生産における生産性という観点からは、重合速度を低下させる場合が多く、必ずしも好ましいものではなかった。これらの観点から言えば、分子量分布としては、1.

10

20

30

40

50

30～2,000の範囲にあれば実用上は問題無く使用できるため好ましく、1,300～1,800の範囲にあることが更に好ましい。

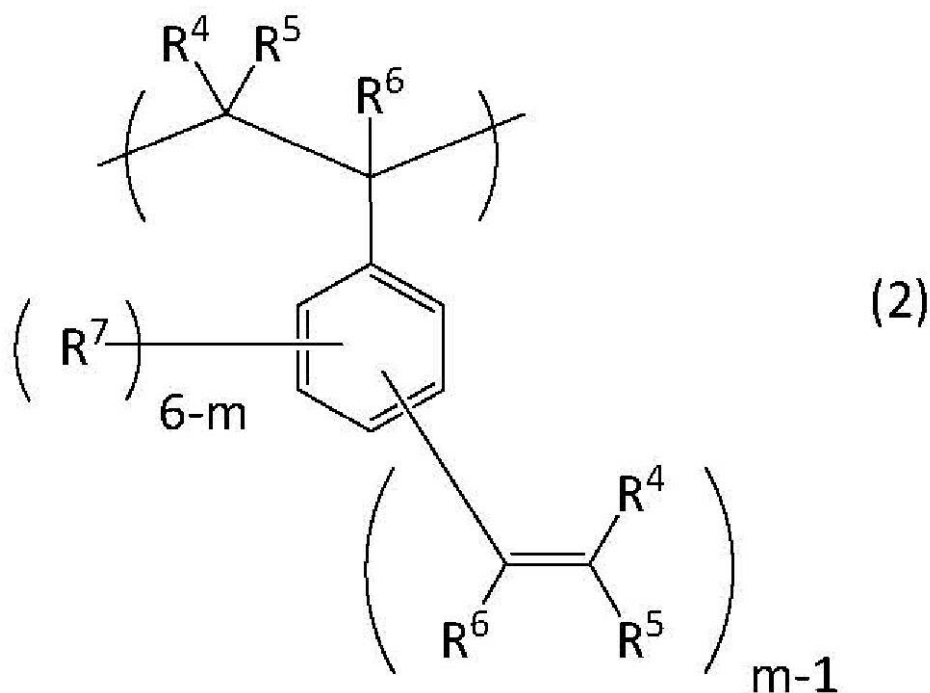
【0064】

＜ジビニルベンゼン化合物等の骨格＞

本発明の反応性イソブチレン系共重合体およびブロック共重合体は、下記一般式(2)で示されるジビニルベンゼン化合物等に由来する骨格が導入されていることを特徴とする。

【0065】

【化1】



【0066】

(式中、 $R^4 \sim R^7$ 、 $m$ は前記と同じ。)

ジビニルベンゼン化合物等の骨格の含有量は、ポリマー分子あたり平均して1～1,000個であることが好ましく、1～500個であることがより好ましい。

【0067】

1個未満であると、得られた反応性イソブチレン系共重合体およびブロック共重合体の反応性が不十分な場合がある為好ましくない。1,000個超であると、得られた反応性イソブチレン系共重合体およびブロック共重合体が着色したり、保存安定性が十分でない場合があるため好ましくない。

【0068】

一般式(2)で示されるジビニルベンゼン化合物等の骨格は本発明のブロック共重合体中、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)と芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)のどちらの重合体ブロックに共重合されていてもよいし、両方に共重合されていてもよい。

【0069】

反応性重合体に高いラジカル反応性を期待する場合は、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)にジビニルベンゼン化合物等を共重合するか、用いるジビニルベンゼン化合物等の50重量%以上をイソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)に共重合させ、残りを芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック(b)に共重合させてもよい。

## 【0070】

製造中にゲル分の生成を抑え、安定生産を求める場合は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（b）中にジビニルベンゼン化合物等を共重合するか、用いるジビニルベンゼン化合物等の50重量%以上を芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（b）中に共重合させ、残りをイソブチレンを主体とする重合体ブロック（a）共重合させてもよい。

## 【0071】

なお、後述する実施例に記載の通り、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（b）中に存在するジビニルベンゼン化合物等の骨格も反応性を有しており、種々のラジカル重合性ビニル系モノマーと共重合させることが可能である。

10

## 【0072】

＜反応性イソブチレン系共重合体およびブロック共重合体の製造＞

本発明の反応性イソブチレン系共重合体およびブロック共重合体の製造方法については特に制限はないが、例えば、下記一般式（1）で表される化合物の存在下に、イソブチレンを主体とする単量体および／または芳香族ビニル化合物を主体とする単量体の重合中の任意の段階で、ジビニルベンゼン化合物等を反応させる方法である。

## 【0073】



式中、 $R^1$ は、 $n$ 個の置換基（ $CR^2R^3X$ ）を有することができる炭素数1～10の多価の芳香族炭化水素基又は多価の脂肪族炭化水素基を表す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を表す。 $R^2$ 及び $R^3$ は、同一であっても異なってもよい。また、複数存在する $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基及び炭素数1～6のアシロキシ基からなる群より選択される置換基を表す。 $n$ は、1～6の自然数を表す。

20

## 【0074】

上記ハロゲン原子としては、塩素、臭素が挙げられる。上記炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。上記炭素数1～6のアシロキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基が挙げられる。

## 【0075】

上記一般式（1）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で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。

30

本発明で用いられる一般式（1）で表される化合物の例としては制限はないが、例えば、（1-クロル-1-メチルエチル）ベンゼン（別名：クミルクロリド）、1, 4-ビス（1-クロル-1-メチルエチル）ベンゼン（別名：p-ジクミルクロリド）、1, 3-ビス（1-クロル-1-メチルエチル）ベンゼン（別名：m-ジクミルクロリド）、1, 3, 5-トリス（1-クロル-1-メチルエチル）ベンゼン（別名：トリクミルクロリド）、及び、1, 3-ビス（1-クロル-1-メチルエチル）-5-（tert-ブチル）ベンゼン、tert-ブチルクロリド、2-クロロ-2, 4, 4-トリメチルペンタン、2, 4-ジクロロ-2, 4-ジメチルペンタン、2, 6-ジクロロ-2, 4, 4, 6-テトラメチルヘプタン等が挙げられる。

40

## 【0076】

これらの中でより好ましいものは、入手性、反応性、共重合体の物性の観点から、クミルクロリド、p-ジクミルクロリド、m-ジクミルクロリド、トリクミルクロリド、tert-ブチルクロリド、2-クロロ-2, 4, 4-トリメチルペンタンである。

## 【0077】

上記重合反応においては、一般にルイス酸触媒を共存させる。このようなルイス酸触媒としてはカチオン重合に使用できるものであれば特に限定されず、例えば、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $BCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $BF_3 \cdot OEt_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物；または、 $TiCl_3(OiPr)$ 、 $TiCl_2(OiPr)_2$ 、 $TiCl(OiPr)_3$ 等の金属上にハロゲン原子とアルコキシ基の両方を有する金属

50

化合物； $\text{Et}_2\text{AlCl}$ 、 $\text{EtAlCl}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{AlCl}$ 、 $\text{MeAlCl}_2$ 、 $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $\text{Me}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 等の有機金属ハロゲン化物等が挙げられる。

#### 【0078】

これらの中でも、触媒活性や入手の容易さを考えた場合、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_3(\text{OiPr})$ 、 $\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{TiCl}(\text{OiPr})_3$ 、 $\text{EtAlCl}_2$ 、 $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ から選ばれる一種以上のルイス酸の使用が好ましい。

#### 【0079】

上記ルイス酸触媒の使用量としては特に限定されず、使用する単量体の重合特性、重合濃度、所望する重合時間や系中の発熱挙動等を鑑みて任意に設定することができる。好ましくは、上記一般式(1)で表される化合物に対して、0.1～200倍モルの範囲で用いられ、より好ましくは0.2～100倍モルの範囲である。

#### 【0080】

重合反応においては、必要に応じて、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド、エステル類、金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等の電子供与体成分を共存させることもできる。電子供与体成分は、成長末端の炭素カチオンを安定化させたり、ルイス酸に配位することでルイス酸性を調整したりする効果があるものと考えられており、分子量分布が狭く、構造が制御された重合体を得ることができる。

#### 【0081】

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、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、N,N-ジメチルアミノピリジン、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-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ヘキサメチレンオキシド、チタン(IV)テトラメトキシド、チタン(IV)テトライソプロポキシド、チタン(IV)テトラブトキシド等が挙げられる。

#### 【0082】

この内、2-メチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、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、チタン(IV)テトライソプロポキシドから選ばれる一種以上の電子供与体成分が、添加効果、入手性の面でより好ましい。

#### 【0083】

電子供与体成分は、通常、上記重合開始剤に対して0.01～100倍モル用いられ、0.1～50倍モルの範囲で用いられるのが好ましい。

#### 【0084】

本発明における重合反応は必要に応じて有機溶媒中で行うことができる。そのような重合溶媒としては、カチオン重合で一般的に使用される溶媒であれば特に限定されず、ハロゲン化炭化水素からなる溶媒、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素等の非ハロゲン系の溶媒又はこれらの混合物を用いることができる。

#### 【0085】

ハロゲン化炭化水素としては、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、塩化プロピル、塩化ブチル、塩化ペンチル、塩化ヘキシル等が挙げられる。

脂肪族及び／又は芳香族系炭化水素としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、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、トルエン等が挙げられる。

#### 【0086】

これらの中でも、入手性、溶解性、経済性の点から、塩化メチル、塩化ブチル、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、トルエンが特に好ま

10

20

30

40

50

しい。

【0087】

これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合・BR>オて用いてもよい。2種以上を混合して用いる場合は、溶解性、反応性、経済性の観点から鑑みて、任意の割合で混合することができる。

【0088】

溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、得られる重合体の溶液濃度が1～50重量%となるように設定するのが好ましく、より好ましくは、3～35重量%である。

【0089】

本発明のカチオン重合を行う温度は、特に制限は無いが、例えば、 $-100^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で各成分を混合し、重合させることが好ましい。更には、エネルギーコストと重合反応の安定性から、 $-85^{\circ}\text{C}$ ～ $0^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。 $-100^{\circ}\text{C}$ より低い温度ではポリマーが析出する場合があるため好ましくない。逆に、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上では、副反応の割合が増大し、目的とする反応性イソブチレン系共重合体やブロック共重合体を得られにくくなる場合があるため好ましくない。

本発明の製造方法は、窒素やアルゴンなどの一般に「不活性ガス」と呼ばれる雰囲気下で行うことが好ましい。大気下でも重合を実施することはできるが、大気中に含まれる水分により、重合の開始点が増え、低分子量体および／または高分子量が意図せず増減することがある。その結果、所望の物性が得られにくくなる場合がある。一方、窒素やアルゴン雰囲気下であれば、そのような副反応を最小限まで抑制することができるので、工業的な生産においても、所望の重合体を簡便に得ることができるため好ましい。

【0090】

本発明の製造方法は、1秒～24時間の間で重合反応を行うことが好ましく、5秒～10時間の間で重合反応を行うことが更に好ましい。反応時間が短くなればなるほど、重合熱を除去することが困難になる場合があるため好ましくない。逆に、24時間超の場合、生産性が低下し、コスト増などの課題に繋がる為好ましくない。

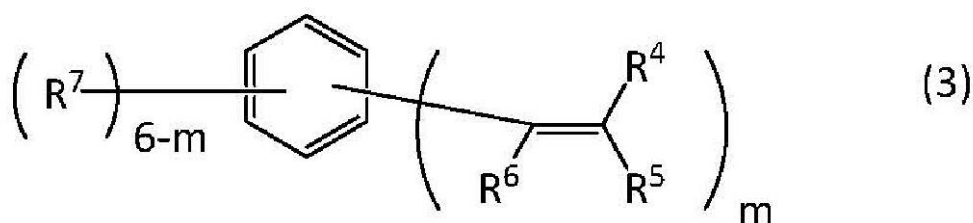
【0091】

<不飽和基を2個以上有する芳香族化合物（ジビニルベンゼン化合物等）>

本発明で使用される不飽和基を2個以上有する芳香族化合物（ジビニルベンゼン化合物等）は、以下の一般式（3）表される化合物であり、カチオン重合の活性点と反応し、重合体に不飽和結合を導入するために使用される。従って、ジビニルベンゼン化合物等に含まれる2つ以上の炭素炭素二重結合の内、一つは他のカチオン重合性単量体との共重合に用いられるが、もう一つ以上は未反応のまま重合体中に残在させることが本発明の目的である。

【0092】

【化2】



【0093】

（式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ 、 $m$ は前記と同じ。）



このようなジビニルベンゼン化合物等は入手が容易であり、また、反応性に優れるため反応性イソブチレン系共重合体やブロック共重合体を簡便に製造することができる。上記ジビニルベンゼン化合物等の具体例としては、*o*-ジビニルベンゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼン、*o*-ジイソプロペニルベンゼン、*m*-ジイソプロペニルベンゼン、*p*-ジイソプロペニルベンゼンなどが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中では、*o*-ジビニルベンゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼン、および／またはこれらの混合物が入手性の観点から好ましい。

【0094】

ジビニルベンゼン化合物等の使用量に特に制限はないが、上記一般式(1)で表される化合物に対して、1～1,000当量の割合であることが好ましく、1～500当量であることがより好ましい。

10

【0095】

1当量未満の場合、得られた反応性イソブチレン系共重合体やブロック共重合体の反応性が不十分な場合がある為好ましくない。1,000当量超であると、反応中にゲル化物が生じたり、得られた反応性イソブチレン系共重合体やブロック共重合体が着色したり、保存安定性が十分でない場合があるため好ましくない。

【0096】

ジビニルベンゼン化合物等は、重合の任意の段階で反応させることができる。好ましくは、イソブチレンを主成分とする単量体や芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体の系中の残存率が0.001～99.9重量%の間に反応させることが好ましく、0.01～99.9重量%の間に反応させることがより好ましい。0.001重量%未満の場合、カチオン重合の反応点が徐々に減少してくることで、ジビニルベンゼン化合物等の骨格の導入量が減少する場合があるため好ましくない。99.9重量%超の場合、ジビニルベンゼン化合物等の重合が優先的に進行し、ゲル等の不溶物を生じる場合があるため好ましくない。

20

【0097】

イソブチレンを主成分とする単量体や芳香族ビニル化合物を主成分とする単量体の重合中にジビニルベンゼン化合物等を投入した場合は、重合体の主鎖中に下記一般式(2)で示されるジビニルベンゼン化合物等の骨格が導入され、前記の各単量体の重合反応が実質的に終了するか、終了に近い段階で反応させた場合は、共重合体の末端かまたは末端付近にジビニルベンゼン化合物等の骨格が導入される。

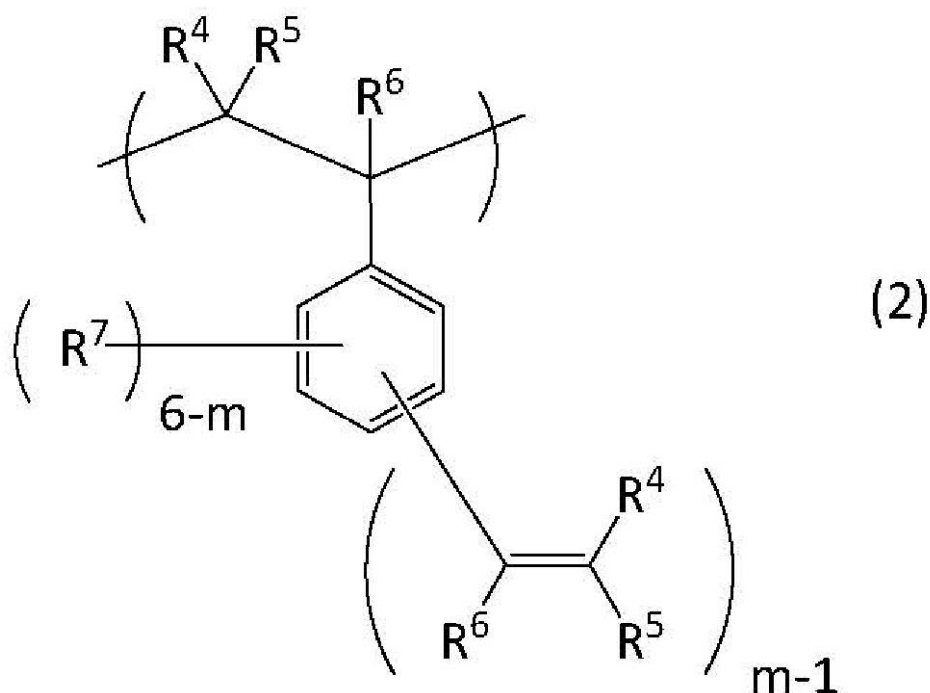
30

【0098】

40

50

【化1】



10

20

【0099】

(式中、 $R^4 \sim R^7$ 、 $m$ は前記と同じ。)

本発明の製造方法は、カチオン重合性単量体によって0.01～10.0mol/Lに希釈して投入することを特徴とする。

【0100】

そのようなカチオン重合性単量体としては特に制限は無いが、重合性、得られる重合体の物性の観点から、イソオレフィン系化合物や芳香族ビニル系化合物等が好適に使用できる。

30

【0101】

そのような化合物の具体例としては、例えば、イソブチレン、1-ブテンなどの脂肪族オレフィン類、スチレン、メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、1,3-ブタジエンやイソプレン等のジエン類、ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルトリメチルシランやアリルトリメチルシラン等のシラン類、 $\alpha$ -ピネンや $\beta$ -ピネン、リモネン等のテルペン類、ビニルカルバゾール、アセナフチレン等の単量体が例示できる。

40

【0102】

これらの中でも、得られる重合体の物性等の観点から、イソブチレン、イソプレン、1-ブテン、1,3-ブタジエンスチレン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが特に好ましい。

【0103】

入手性の観点を含めると、イソブチレン、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンからなる群から選ばれる一種以上であることが更に好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0104】

50

0.01mol/L未満の場合、ジビニルベンゼン化合物等の濃度が低くなりすぎること  
で、反応性・生産性が不十分な場合があるため好ましくない。

10.0mol/L超の場合、ゲル状の不溶物が系中で生じ、工業的な生産に適さない場  
合があるため好ましくない。

【0105】

本発明者が検討した結果、イソブチレンを主成分とする単量体および／または芳香族ビ  
ニル化合物を主成分とする単量体の重合中に、ジビニルベンゼン化合物等を単独で添加す  
ると、重合体にはほとんど取り込まれず、ジビニルベンゼン化合物等が優先的に重合してし  
まい、系中でゲル（不溶物）を生成しやすいという課題があることを見出した。これは、  
工業的な生産においては、避けるべき課題である。

10

【0106】

一方、ジビニルベンゼン化合物等を重合溶媒と同じ溶媒の溶液として混合した場合、反応  
性が低く、重合体中に十分に取り込まれるのに時間を要するなど、工業生産に適さない場  
合があることが明らかとなった。

【0107】

これらの課題を解決するために本発明者が鋭意検討した結果、カチオン重合性単量体によ  
ってジビニルベンゼン等を希釈して投入する方法が、最も効率良くジビニルベンゼン化合  
物等を反応させることができ、また、系中での不溶物の析出といった副反応を抑制し、本  
発明の目的とする反応性イソブチレン系共重合体やブロック共重合体を得るのに適した方  
法であることを見出し、本発明を完成させた。

20

【0108】

上記の現象の背景は必ずしも明確ではないが、ジビニルベンゼン化合物等を単独に加える  
場合、系中に加えられた瞬間に、系中に微量存在する水やプロトン、および／またはジビ  
ニルベンゼン化合物等自体に含まれる水等を起点としてカチオン重合が開始されるため  
であると推測される。

【0109】

その場合、加えられたジビニルベンゼン化合物等が系中全体に拡散する前の段階で、局所  
的に濃度が高まっている状態において単独重合または、ジビニルベンゼン化合物等を主成  
分とする重合が意図せず進行することで、ゲル状の不溶物が生じやすくなっているものと  
推測される。

30

【0110】

本発明の方法では、ジビニルベンゼン化合物等をカチオン重合性単量体によって希釈する  
ことで、そのような不溶物の生成につながる単独重合を抑制することができるものと考え  
られる。

【0111】

＜硬化性組成物＞

本発明の硬化性組成物は、(A)前記一般式(2)で表される繰り返しユニットを一分子  
当たり平均して1.0個以上有し、サイズ排除クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）  
によって測定した数平均分子量が10,000～300,000であり、分子量分布が1  
.00～2.00であることを特徴とする反応性イソブチレン系共重合体100重量部に  
対し、(B)ビニル系モノマー0.1～1,000重量部、(C)重合開始剤 0.01  
～20重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物である。

40

【0112】

本発明の硬化性組成物の粘度は特に制限は無いが、種々の塗布方法に対応できるという点  
で、室温での粘度が0.0001～10,000Pa・secであることが好ましく、0  
.001～5,000Pa・secであることが取り扱いのしやすさの観点からより好ま  
しい。

【0113】

スプレー、インクジェット、スクリーン印刷などの低粘度であることが好ましい用途に用  
いる場合は、0.0001～5,000Pa・secであることが好ましく、0.000

50

1～3, 000 Pa・secであることがより好ましい。粘度が低粘度であるほど取り扱いがしやすく、逆に、5, 000 Pa・sec以上では意図した吐出が困難な場合があるため好ましくない。

【0114】

一方、FIPG（フォームインプレイスガセット）、CIPG（キュアードインプレイスガセット）、MIPG（モールドインプレイスガセット）、LIM（液体射出成形）やその他のディスペンシング等の用途に用いる場合は、0.001～10, 000 Pa・secであることが好ましく、0.001～5, 000 Pa・secであることがより好ましい。0.001 Pa・sec以下では、チクソ性が不足して意図した形状に成形できない場合があるため好ましくない。逆に、10, 000 Pa・sec以上では、高い吐出速度が得られずに生産性を下げてしまうことがあるため好ましくない。

10

【0115】

本発明の硬化性組成物の外観は、無色透明、淡黄色透明、淡黄色半透明、白色半透明であることが好ましい。これらの外観を有していれば、光硬化による硬化性に優れる組成物を得ることができる。

【0116】

< (A) 成分 >

(A) 成分の反応イソブチレン系共重合体は、前記一般式(2)で表される繰り返しユニットを一分子当たり平均して1.0個以上有し、サイズ排除クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）によって測定した数平均分子量が10,000～300,000であり、分子量分布が1.00～2.00である重合体であり、<反応系イソブチレン系共重合体>や<反応性ブロック共重合体>の項で前述した通りである。

20

【0117】

< (B) 成分 >

(B) 成分のビニル系モノマーは、(C)成分から生じるラジカル種により重合する化合物であり、単官能性、二官能以上の多官能性のいずれであってもよい。当該成分は、本発明の硬化物の諸物性を調整する他、反応性希釈剤として用いられる成分である。

【0118】

そのような成分の例としては、同一出願人による特許文献WO2013/047314号公報、特開2013-216782号公報等に記載の化合物を参照することができる。

30

【0119】

具体例としては、鎖状または環状の(メタ)アクリレート系モノマー、スチレン系モノマー、共役ジエン系モノマー、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、ビニルケトン系モノマー、ビニルエステル系モノマーなどが挙げられる。

【0120】

これらの中でも、(A)成分との相溶性および/または光硬化性に優れるという観点から、炭素数1～30のアルキル基または脂環式基を有する(メタ)アクリレートエステル系モノマーが好ましい。

【0121】

これらの中でも、得られる硬化物の物性が良好であり、硬化性組成物の粘度を調整しやすいという点から、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(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、(メタ)アクリル酸アダマンチル、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)アクリレートが好ましく、入手性の観点から、(メタ)アクリル酸イソノニル、(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)アクリレートが更に

40

50

好ましい。

【0122】

上記の(メタ)アクリレートエステル系モノマーのアルキル基または脂環式基において異性体が存在する場合は、いずれの異性体でも同様に使用することができ、それらの混合物であってもよい。

【0123】

(B)成分の数平均分子量は特に制限はないが、1,000g/mol以下が好ましく、500g/mol以下がより好ましい。1,000超の場合、硬化性組成物の粘度が高くなりすぎ、(B)成分を添加することによる希釈効果を得にくくなる場合があるため好ましくない。

10

【0124】

上記の(B)成分は、単独で用いても良いし、二種以上を混合して用いても良い。

【0125】

(B)成分の使用量としては特に制限は無いが、(A)100重量部に対し、0.1~1,000重量部用いることが好ましい。

【0126】

0.1重量部以下では、(B)成分を添加することによる物性改良の効果が乏しい場合があるため好ましくない。また、1,000重量部超では、硬度が高くなりすぎるか、逆に低くなりすぎたり、または、機械物性や耐熱性が低下したりする場合があるため好ましくない。

20

【0127】

<(C)成分>

本発明の(C)成分は重合開始剤であり、光や熱などの外部刺激によってラジカル種を発生する化合物である。このような化合物としては特に制限はないが、公知の光ラジカル重合開始剤や熱ラジカル重合開始剤やRedox重合開始剤が好適に使用できる。

【0128】

(C)成分は、活性エネルギー線の照射により(B)成分の重合を開始しうる活性種を生じる物質が好ましい。ここでいう活性エネルギー線とは、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線などの放射線、 $\gamma$ 線、X線などの電磁波、電子線(EB)、波長が100~400nmの紫外線、400~800nmの可視光線等の広義の光を全て含むものであり、好ましくは紫外線である。

30

【0129】

(C)成分としては特に制限は無く、同一出願人によるWO2013/047314号公報や、特開2013-216782号公報に記載のあるもの等が好適に使用することができる。

【0130】

これらの中でも、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)ブタン-1-オン、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い。

40

【0131】

これらの中でも、硬化性と貯蔵安定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

50

ー２ーメチルー１ーフェニループロパンー１ーオン、ビス（２，６ージメトキシベンゾイル）ー２，４，４ートリメチルペンチルフォスフィンオキシド、２，４，６ートリメチルベンゾイルージフェニルーフォスフィンオキシド、ビス（２，４，６ートリメチルベンゾイル）ーフェニルフォスフィンオキシド、２ーメチルー１ー〔４ー（メチルチオ）フェニル〕ー２ーモルフォリノプロパンー１ーオンが特に好ましい。

#### 【０１３２】

これらの開始剤は単独で使用しても良く、これらの群から選ばれる２種以上の化合物を組合せて使用しても良い。

#### 【０１３３】

（Ｃ）成分の使用量としては特に制限は無く、（Ａ）成分１００重量部に対し、０．０１～２０重量部用いることが好ましい。

#### 【０１３４】

０．０１重量部未満の場合、十分な硬化性が得られない場合があるため好ましくない。一方、２０重量部超の場合、光が深部まで届かなくなることで硬化物底面に未硬化層が発生したり、硬化物の耐熱性が低下する場合があるため好ましくない。

#### 【０１３５】

更には、上記の化合物と他の化合物とを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。

#### 【０１３６】

前記光ラジカル重合開始剤を使用する場合、必要に応じて、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、*p*-tert-ブチルカテコール等の重合禁止剤類を添加することもできる。これらを共存させることにより、硬化性組成物の意図しない硬化を防ぎ、取り扱いやすくする効果が期待できる。

硬化に際して組成物を加熱できる場合は、熱によりラジカル種を発生する化合物（熱重合開始剤とも言う）、例えば、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤等を（Ｃ）成分として併用しても良い。

#### 【０１３７】

好ましい熱重合開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれ、具体的には、２，２′-アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２′-アゾビスー２ーメチルブチロニトリル、*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、ジクミルパーオキシド、過酸化ベンゾイル並びにこれらの混合物が挙げられる。

#### 【０１３８】

熱重合開始剤の使用量には特に制限は無いが、（Ａ）成分１００重量部に対し、０．００１～２０重量部用いればよい。

#### 【０１３９】

<その他の任意成分>

本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、充填剤、可塑剤、保存安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料、種々の重合体等の各種成分を併用することができる。

#### 【０１４０】

充填剤と可塑剤の使用量は特に制限は無いが、添加効果と経済性の観点から、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．１～５００重量部が好ましい。

#### 【０１４１】

保存安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料の使用量は特に制限は無いが、添加効果と経済性の観点から、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．０１～２０重量部が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0142】

これら添加剤としては特に制限は無いが、具体例として、同一出願人による特許文献WO 2013/047314号公報、特開2013-216782号公報等に記載の各成分を参照することができる。

## 【0143】

また、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、光硬化が可能な(メタ)アクリロイル基含有オリゴマー(本発明の(A)成分および(B)成分を含まない)や、スチレン系ブロック共重合体等の各種エラストマー(本発明の(A)成分を含まない)を併用することができる。これらは硬化物の種々のゴム物性を調整する目的で使用することができる。

10

## 【0144】

(メタ)アクリロイル基含有オリゴマーの具体例としては、特に限定されないが、例えば、主鎖として、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、エポキシ化合物の重合体、ひまし油、シリコン系重合体などの重合体であって、その構造中に平均して1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が挙げられる。

## 【0145】

これらの中でも、本発明の(A)成分や(B)成分と相溶性に優れることから、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリアクリレート、エポキシ化合物の重合体、ひまし油を主鎖に含む(メタ)アクリロイル基含有オリゴマーが好ましい。

20

## 【0146】

なお、前記オリゴマーやエラストマーの数平均分子量は特に制限はないが、200~500, 000 g/molが好ましく、1,000~100,000 g/molがより好ましい。

## 【0147】

当該オリゴマーやエラストマーの使用量は特に制限は無いが、(A)成分100重量部に対して、0.1~1,000重量部が好ましい。

## 【0148】

スチレン系ブロック共重合体等の各種エラストマーの具体例としては特に限定されないが、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン共重合体(SIS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)、スチレン-イソブチレン-スチレン共重合体(SIBS、ただしジビニルベンゼン骨格を有さないもの)、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(ABS)などが挙げられる。ただし、本発明の反応性ブロック共重合体はここに含めないものとする。

30

## 【0149】

これらの中でも、相溶性やゴム物性の観点から、スチレン-ブタジエン共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン共重合体(SIS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(SEPS)、スチレン-イソブチレン-スチレン共重合体(SIBS、ただしジビニルベンゼン骨格を有さないもの)等が好ましい。

40

当該スチレン系ブロック共重合体の使用量は特に制限は無いが、(A)成分100重量部に対して、0.1~1,000重量部が好ましい。

## 【0150】

また、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、チオール化合物を併用してもよい。これらの化合物によって、架橋点を増大させることができ、硬化性、硬度、強度の高い硬化物を得ることができる他、連鎖移動作用によって、架橋点を減

50

少させ、柔軟性、粘着性に優れる硬化物を得ることができる。

#### 【0151】

これらチオール系化合物の具体例としては特に限定されないが、例えば、デカンチオール、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（3-メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（3-メルカプトブチレート）、エチレングリコールビス（3-メルカプトグリコレート）、ブタンジオールビス（3-メルカプトグリコレート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトグリコレート）、トリスー〔（3-メルカプトプロピオニルオキシ）-エチル〕-イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、1,4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン、1,3,5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン等が挙げられ、これらの化合物は、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。チオール化合物の使用量は特に制限は無いが、（A）成分100重量部に対して、0.1～100重量部が好ましい。

10

#### 【0152】

本発明に対して光硬化性を向上させる目的で、3級アミン化合物を配合してもよい。3級アミン化合物としては特に限定されないが、例えば、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'-ジエタノールアミン、N,N'-ジメチル-P-トルイジン、N,N'-ジメチル-アニリン、N-メチル-ジエタノールアミン、N-メチル-ジメタノールアミン、N,N'-ジメチルアミノ-アセトフェノン、N,N'-ジメチルアミノベンゾフェノン、N,N'-ジエチルアミノ-ベンゾフェノン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。アミン化合物の使用量は特に制限は無いが、（A）成分100重量部に対して、0.1～100重量部が好ましい。

20

#### 【0153】

また、本発明の硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、接着性および／または密着性付与剤を用いることができる。

30

#### 【0154】

そのような接着性および／または密着性付与剤の具体例としては、3-（メタ）アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-（メタ）アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、（メタ）アクリルオキシオクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシラン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチルジエトキシシラン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートリン酸エステル、メタクリロキシ

40

50



オキシエチルアシッドフォスフェートモノエチルアミンハーフソルト、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0155】

これらの中では、3-（メタ）アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-（メタ）アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチルジメトキシシラン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルメチルジエトキシシラン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートリン酸エステル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

10

【0156】

当該接着性および／または密着性付与剤の含有量は、（A）成分100重量部に対し、0.01～20重量部が好ましく、更に好ましくは0.1～10重量部である。

20

【0157】

＜硬化性組成物の製造方法＞

本発明の硬化性組成物の製造方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。

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誤差もなくなるため、硬化不良等の品質上の欠陥を防ぐことができる最も好ましい形態である。

【0158】

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。

30

【0159】

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。

【0160】

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、ディスペンサー、ロール、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、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。

40

【0161】

混合時の温度としては、10～100℃の温度が好ましく、20～80℃であることがより好ましい。

【0162】

混合時間としては、0.1～5時間程度であることが好ましく、10分～3時程度であることがより好ましい。

【0163】

＜塗布方法＞

本発明の硬化性組成物を被着体への塗布する方法としては、公知のシール剤や接着剤の方

50

法が用いられる。例えば、自動塗布機を用いたディスペンシング、スプレー、インクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷、ディッピング、スピンコート、アプリケーションなどの方法を用いることができる。

【0164】

なお、本発明の硬化性組成物は、取り扱いやすさの観点から25℃で液状であることが好ましい。

【0165】

25℃での粘度が高く、取り扱いが困難な場合は、任意の粘度になるように本発明の組成物を加熱してもよい。その際の温度としては、100℃以下が好ましく、80℃以下が更に好ましい。100℃以上の場合、(B)成分が揮発しやすくなり、安全上の懸念や、硬化性組成物中の原料の割合が変化する場合がありますため好ましくない。

【0166】

<硬化方法>

本発明の硬化性組成物に前述したような活性エネルギー線、例えば紫外線、可視光等の光を照射することにより硬化させるに際しての光源は特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、LED、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置、レーザー等を用いることができる。

【0167】

光照射の照射量は硬化物の特性の観点から積算光量1kJ/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、より好ましくは10kJ/m<sup>2</sup>以上である。積算光量が1kJ/m<sup>2</sup>未満であると、十分に硬化しない場合がありますため好ましくない。

【0168】

また、上記の各光源から放たれる光の波長と、(C)成分の吸収波長（および／またはその最大吸収波長）とを出来る限り一致させることで、効率の良い硬化が達成できる。

【0169】

本発明の硬化性組成物を硬化させる際は、大気、窒素、アルゴン等、種々の雰囲気下で行うことができる。特別な設備を必要とせず、簡便に実施できるという点で、大気下に硬化させることが好ましい。一方、大気中の酸素による硬化阻害が懸念される場合は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス下に硬化させることが好ましい。

【0170】

<硬化物>

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物に対し、上記硬化方法によって紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより硬化させて得られるものである。

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物が硬化したものであれば、その硬化方法の如何は問わない。

【0171】

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、ゴムの性質および／または比較的硬質な性質が得られる観点から、その硬度（JIS A硬度）が1～90度であることが好ましく、5～85度であることが更に好ましい。5度未満の場合、硬化物が柔らかすぎたり、タック性が悪く取り扱い難い場合がありますため好ましくない。逆に、90度超の場合、硬化物が割れやすい場合がありますため好ましくない。

【0172】

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、種々のシール剤、防湿剤、ポッティング剤、ガスケット等の種々の用途に使用できるという観点から、破断強度は0.010～50MPaであることが好ましく、0.10～40MPaであることが更に好ましい。破断強度が0.010MPa未満の場合、硬化物が脆く、取り扱い難い場合がありますため好ましくない。逆に、50MPa超の場合、硬くなりすぎることによってゴムの性質が失われる場合がありますため好ましくない。

【0173】

10

20

30

40

50

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、種々のシール剤、防湿剤、ガスケット等の種々の用途に使用できるという観点から、圧縮永久歪（120℃、養生時間24時間、25%圧縮の条件で測定）の値は70%以下であることが好ましく、50%以下であることが更に好ましい。

【0174】

圧縮永久歪が70%超の場合、気密性の保持が不十分となる場合があるため好ましくない。

【0175】

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、種々のシール剤、封止剤、防湿剤、ガスケット、ポッティング剤、コンフォーマルコーティング等の種々の用途に使用できるという観点から、透湿度が $50\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以下であることが好ましく、 $25\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以下であることが更に好ましい。

【0176】

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、種々のシール剤、防湿剤、ガスケット等の種々の用途に使用できるという観点から、SUS304に対する粘着力の値が $0.10\text{ N/25 mm}$ 以上であることが好ましく、 $0.50\text{ N/25 mm}$ 以上であることが更に好ましい（粘着剤層 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 $180^\circ$ ピール、引張速度 $300\text{ mm/min}$ の条件で・BR>エ定）。

【0177】

粘着力が $0.10\text{ N/25 mm}$ 未満の場合、基材からはがれやすくなり、使用可能な用途が制限される場合があるため好ましくない。

【0178】

<用途>

本発明の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、現場成形ガスケット、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、発泡体等の用途に好適に利用可能である。

【0179】

ここで、シール材とは、接着剤、コーティング剤、注型剤、ポッティング剤等の用途も含まれるものである。

【0180】

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。

【0181】

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。

【0182】

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、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。

【0183】

10

20

30

40

50

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。

【0184】

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。

10

【0185】

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

【0186】

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。

【0187】

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。

30

【0188】

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。

【0189】

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

【0190】

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。

【0191】

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、

50

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H I Cもしくは自動車用ハイブリッドI Cのポッティング材等としても利用可能である。

10

## 【0192】

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。

## 【0193】

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。

20

## 【0194】

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、I Cレコーダー、F A X、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、I H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

## 【0195】

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。

## 【0196】

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、O C A（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。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。

40

## 【0197】

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、ガスパ、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。

## 【0198】

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。

## 【0199】

50

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・ガスケット、発泡ガスケット、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。

#### 【0200】

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、シリンジガスケット、および減圧血管用ゴム栓、人工透析装置用のOリング又は平形ガスケット、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。

10

#### 【0201】

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、BSアンテナ、VTRカバー用制振材等の電気・電子機器用途；ルーフ、フロア、シャッター、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；TV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

#### 【0202】

本発明の硬化性組成物またはその硬化物は、低気体透過性、低透湿性、耐熱性、耐酸性、可とう性、低タック性に優れる弾性体であることから、燃料電池、太陽電池、色素増感型太陽電池、リチウムイオン電池、電解コンデンサ、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、電子ペーパー、LED、ハードディスク装置、フォトダイオード、光通信・回路、電線・ケーブル・光ファイバー、光アイソレータ、ICカード等の積層体、センサー、基板、医薬・医療用器具・機器等の用途でより好適に使用可能である。

30

#### 【0203】

更に、本発明の硬化脂組成物は、紫外線等の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化する特徴があるため、燃料電池、リチウムイオン電池、電解コンデンサ、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、電子ペーパー、LED、ハードディスク装置などの高い生産性が求められる用途でより一層好適に使用可能である。

40

#### 【実施例】

#### 【0204】

以下の実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0205】

#### ＜分子量測定＞

「重量平均分子量 $M_w$ 」、「数平均分子量 $M_n$ 」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比（ $M_w/M_n$ ）」は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。

#### 【0206】

測定装置としてWaters社製GPCシステムを用いて、クロロホルムを移動相とし、

50

カラム温度 35℃ の条件にて、ポリマー濃度が 4 mg/ml である試料溶液を用いて測定した。カラム（固定相）としては、ポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（Shodex GPC K-804 および、K-802.5；いずれも昭和電工製）を用いた。

【0207】

＜粘度＞

東機産業製コーンプレート型粘度計 TVE-25H を用いて測定した。

【0208】

＜引張物性＞

硬化性組成物を 0.5 mm 厚みになるように PET 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）を用いて、UV 光を照射（照射条件：照度 500 mW/cm<sup>2</sup>、光量 5,000 mJ/cm<sup>2</sup>）することにより、各シート状硬化物を得た。JIS K 6251 に準拠し、シートから 7 号ダンベル形状のサンプル片を打抜いて得た。200 mm/分の引張速度の条件下に引張試験を行い、モジュラス、引張強度、破断伸びを評価した。

【0209】

＜硬度＞

JIS K 6253 に準拠し、硬化させた試験片を重ねて 6 mm 厚とし、タイプ A デュロメータを用いて測定した。

【0210】

＜圧縮永久歪＞

JIS K 6262 に準拠し、12.5 mm 厚に硬化させた円柱形試験片を使用した。120℃ 下、24 時間、25% 圧縮の条件にて測定した。

【0211】

＜透湿度＞

JIS Z 0208 に準拠し、0.5 mm 厚に硬化させた試験片を用いて、40℃、相対湿度 90% RH の条件で測定した。

【0212】

＜粘着力＞

厚さ 25 μm の PET フィルム上に、硬化性組成物を 500 μm 厚になるように塗工し、塗工面に離型性 PET フィルムを貼り付けた。次に、前記 UV 照射装置を用いて、同条件で UV 照射し、組成物を硬化させた。得られた硬化物（粘着剤）を 25 mm 幅に切断した。離型 PET フィルムを剥がし、ステンレス鋼板（SUS304、エンジニアリングテストサービス製）に貼り付け、2 kg の圧着ローラーを用いて圧着した。貼り付けから 3 日後にオートグラフ（島津製作所製、AG-2000A）を用いて、23℃ 下、剥離速度 300 mm/min の条件で 180° 剥離試験を行い、粘着力（N/25 mm）を測定した。

【0213】

（比較例 1）反応性ブロック共重合体（X-1）の合成

1 L のセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）520 mL 及びヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）40 mL を加え、約 -70℃ まで冷却した。次に、イソブチレン 185 mL（1.96 mol）、p-ジクミルクロリド 0.648 g（2.80 mmol）及び α-ピコリン 0.183 g（1.96 mmol）を加えた。混合物の内温が -70℃ 以下まで冷却した後で、四塩化チタン 1.38 mL（12.6 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から 65 分間攪拌を行った後、ガスクロマトグラフィー（GC）によりイソブチレンの消費率を求めたところ、99.8% に達していることを確認した。その後、スチレン 38.8 g（373 mmol）を添加した。GC によってスチレンの消費量を経時的に測定し、仕込量の 80% が消費された時点で、ジビニルベンゼン（m-体、p-体の混合物、純度 81%）2.97 mL（16.8 mmol）をゆっくり滴下した。滴下直後から、系中にゲル（不溶物）が生じ始めていることが目視で確認できた。その後、60 分攪拌を継続した。

重合終期には、溶液の粘度は大きく上昇しており、攪拌を継続することが困難になっていた。反応混合物を50度に加熱している純水1,000gと塩化ブチル250gの混合物に注いだ。反応混合物の内温が50℃に到達後、60分間激しく攪拌を続けた後、攪拌を止め、有機相と水相を分離させて、分離した水相を払い出した。次に、有機相に純水1,000gを加えて、50℃で30分間激しく攪拌することで有機相を水洗し、その後攪拌を止めて廃水を払い出した。同様の水洗操作を更に1回繰り返した。このようにして得られた有機相を分け取り、溶媒などの揮発分を、加熱真空下に留去し、乾燥させることで、反応性ブロック共重合体(X-1)を得た。

【0214】

得られた反応性ブロック共重合体(X-1)の数平均分子量は、用いたSECカラムの排除限界分子量を超えており、正確に測定することができなかった。また、一分子中にとりこまれたジビニルベンゼン骨格の数はプロトンNMR分析から0.15個であった。

10

【0215】

このように、ジビニルベンゼン化合物を単独で添加する方法では、不溶物の副生および、重合中の架橋反応による重合溶液の粘度増大が見られた。一般に、重合容器内での反応溶液の粘度上昇は、払出が困難になり、その後の工程への送液できなくなることから、好ましくない。

【0216】

また、一分子あたりのジビニルベンゼン骨格の導入量も低く、目的とする反応性ブロック共重合体を得られないことが分かる。

20

【0217】

従って、従来公知の方法では、目的とする反応性ブロック共重合体を安定的に得られないことがわかる。

【0218】

(比較例2) 反応性ブロック共重合体(X-2)の合成

1Lのセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、塩化ブチル(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)580mL及びヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)65mLを加え、約-70℃まで冷却した。次に、イソブチレン185mL(1.96mol)、p-ジクミルクロリド0.648g(2.80mmol)及びα-ピコリン0.183g(1.96mmol)を加えた。混合物の内温が-70℃以下まで冷却した後で、四塩化チタン1.38mL(12.6mmol)を加えて重合を開始した。重合開始から70分間攪拌を行った後、ガスクロマトグラフィー(GC)によりイソブチレンの消費率を求めたところ、99.9%に達していることを確認した。その後、スチレン38.8g(373mmol)を添加した。GCによってスチレンの消費量を経時的に測定し、仕込量の80%が消費された時点で、ピコリン0.261g(2.80mmol)を加え、次いで、ジビニルベンゼン(m-体、p-体の混合物、純度81%)2.97mL(16.8mmol)と塩化ブチル50mLの混合物をゆっくり滴下した。その後、60分攪拌を継続した。反応混合物を50度に加熱している純水1,000gと塩化ブチル250gの混合物に注いだ。反応混合物の内温が50℃に到達後、60分間激しく攪拌を続けた後、攪拌を止め、有機相と水相を分離させて、分離した水相を払い出した。次に、有機相に純水1,000gを加えて、50℃で30分間激しく攪拌することで有機相を水洗し、その後攪拌を止めて廃水を払い出した。同様の水洗操作を更に1回繰り返した。このようにして得られた有機相を分け取り、溶媒などの揮発分を、加熱真空下に留去し、乾燥させることで、反応性ブロック共重合体(X-2)を得た。

30

40

【0219】

得られた反応性ブロック共重合体(X-2)の数平均分子量は56,903g/mol、分子量分布は1.25、一分子中にとりこまれたジビニルベンゼン骨格は1.7個であった。

【0220】

(実施例1) 反応性ブロック共重合体(Y-1)の合成

50



2 Lのセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）1170 mL及びヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）130 mLを加え、約 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。次に、イソブチレン370 mL（3.92 mmol）、p-ジクミルクロリド1.30 g（5.60 mmol）及び $\alpha$ -ピコリン0.365 g（3.92 mmol）を加えた。混合物の内温が $-70^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却した後で、四塩化チタン2.76 mL（25.2 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から80分間攪拌を行った後、ガスクロマトグラフィー（GC）によりイソブチレンの消費率を求めたところ、99.9%に達していることを確認した。その後、ピコリン0.522 g（5.60 mmol）を加え、次いで、スチレン77.6 g（745 mmol）とジビニルベンゼン（m-体、p-体の混合物、純度81%）8.44 mL（47.8 mmol）の混合物をゆっくり滴下した。その後、60分間攪拌を継続した。反応混合物を50度に加熱している純水1,000 gと塩化ブチル250 gの混合物に注いだ。反応混合物の内温が $50^{\circ}\text{C}$ に到達後、60分間激しく攪拌を続けた後、攪拌を止め、有機相と水相を分離させて、分離した水相を払い出した。次に、有機相に純水1,000 gを加えて、 $50^{\circ}\text{C}$ で30分間激しく攪拌することで有機相を水洗し、その後攪拌を止めて廃水を払い出した。同様の水洗操作を更に1回繰り返した。このようにして得られた有機相を分け取り、溶媒などの揮発分を、加熱真空下に留去し、乾燥させることで、反応性ブロック共重合体（Y-1）を得た。

#### 【0221】

得られた反応性ブロック共重合体（Y-1）の数平均分子量は65,820 g/mol、分子量分布は1.50、一分子中にとりこまれたジビニルベンゼン骨格は4.8個であった。また、実施例1では重合中のゲル（不溶物）の生成や、大幅な粘度上昇は見られなかった。

#### 【0222】

（実施例2）反応性ブロック共重合体（Y-2）の合成

500 mLのセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）280 mL及びヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）23 mLを加え、約 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。次に、イソブチレン100 mL（1.06 mmol）、p-ジクミルクロリド0.350 g（1.51 mmol）及び $\alpha$ -ピコリン0.0988 g（1.06 mmol）を加えた。混合物の内温が $-70^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却した後で、四塩化チタン0.75 mL（6.81 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から60分間攪拌を行った後、ガスクロマトグラフィー（GC）によりイソブチレンの消費率を求めたところ、99.9%に達していることを確認した。その後、 $\alpha$ -ピコリン0.0988 g（1.06 mmol）を加え、次いで、スチレン21.0 g（201 mmol）とジビニルベンゼン（m-体、p-体の混合物、純度81%）3.78 mL（21.4 mmol）の混合物をゆっくり滴下した。その後、60分間攪拌を継続した。反応混合物を50度に加熱している純水1,000 gと塩化ブチル250 gの混合物に注いだ。反応混合物の内温が $50^{\circ}\text{C}$ に到達後、60分間激しく攪拌を続けた後、攪拌を止め、有機相と水相を分離させて、分離した水相を払い出した。次に、有機相に純水1,000 gを加えて、 $50^{\circ}\text{C}$ で30分間激しく攪拌することで有機相を水洗し、その後攪拌を止めて廃水を払い出した。同様の水洗操作を更に1回繰り返した。このようにして得られた有機相を分け取り、溶媒などの揮発分を、加熱真空下に留去し、乾燥させることで、反応性ブロック共重合体（Y-2）を得た。

#### 【0223】

得られた反応性ブロック共重合体（Y-2）の数平均分子量は79,518 g/mol、分子量分布は1.90、一分子中にとりこまれたジビニルベンゼン骨格は6.8個であった。また、重合中のゲル（不溶物）の生成や、大幅な粘度上昇は見られなかった。

#### 【0224】

（実施例3）反応性ブロック共重合体（Y-3）の合成

500 mLのセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、塩化ブチル（モレキュラー

シーブスで乾燥したもの) 270 mL 及びヘキサン (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 22 mL を加え、約 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。次に、イソブチレン 100 mL (1.06 mol)、p-ジクミルクロリド 0.171 g (0.740 mmol) 及び $\alpha$ -ピコリン 0.0827 g (0.888 mmol) を加えた。混合物の内温が $-70^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却した後で、四塩化チタン 1.00 mL (9.10 mmol) を加えて重合を開始した。重合開始から 60 分間攪拌を行った後、ガスクロマトグラフィー (GC) によりイソブチレンの消費率を求めたところ、99.9% に達していることを確認した。その後、 $\alpha$ -ピコリン 0.0827 g (0.888 mmol) を加え、次いで、スチレン 15.4 g (148 mmol) とジビニルベンゼン (m-体、p-体の混合物、純度 81%) 0.739 mL (4.18 mmol) の混合物をゆっくり滴下した。その後、60 分間攪拌を続けた。反応混合物を 50 度に加熱している純水 1,000 g と塩化ブチル 250 g の混合物に注いだ。反応混合物の内温が $50^{\circ}\text{C}$ に到達後、60 分間激しく攪拌を続けた後、攪拌を止め、有機相と水相を分離させて、分離した水相を払い出した。次に、有機相に純水 1,000 g を加えて、 $50^{\circ}\text{C}$ で 30 分間激しく攪拌することで有機相を水洗し、その後攪拌を止めて廃水を払い出した。同様の水洗操作を更に 1 回繰り返した。このようにして得られた有機相を分け取り、溶媒などの揮発分を、加熱真空下に留去し、乾燥させることで、反応性ブロック共重合体 (Y-3) を得た。

10

【0225】

得られた反応性ブロック共重合体 (Y-3) の数平均分子量は 111,700 g/mol、分子量分布は 1.49、一分子中にとりこまれたジビニルベンゼン骨格は 2.5 個であった。また、重合中のゲル (不溶物) の生成や、大幅な粘度上昇は見られなかった。

20

【0226】

このように、ジビニルベンゼン化合物を反応溶媒等に溶解させて投入する方法に比べ、他のカチオン重合性単量体との混合物として投入する方法の方が短時間で高いジビニルベンゼン骨格導入率が得られ、効率良く重合体内に取り込まれることを見出した。また、本発明によれば、重合中のゲル (不溶物) の生成や、大幅な粘度上昇は見られないことから、工業的な生産に適した製造方法であることがわかる。

【0227】

(製造例 1) イソブチレン系ブロック共重合体 (Z-1) の合成

1 L のセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 350 mL 及びヘキサン (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 40 mL を加え、約 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。次に、イソブチレン 150 mL (1.59 mol)、p-ジクミルクロリド 0.530 g (2.29 mmol) 及び $\alpha$ -ピコリン 0.118 g (1.26 mmol) を加えた。混合物の内温が $-70^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却した後で、四塩化チタン 1.23 mL (11.2 mmol) を加えて重合を開始した。重合開始から 60 分間攪拌を行った後、ガスクロマトグラフィー (GC) によりイソブチレンの消費率を求めたところ、99.9% に達していることを確認した。その後、スチレン 28.9 g (277 mmol) をゆっくり滴下した。その後、30 分間攪拌を続けた。反応混合物を 50 度に加熱している純水 1,000 g と塩化ブチル 250 g の混合物に注いだ。反応混合物の内温が $50^{\circ}\text{C}$ に到達後、60 分間激しく攪拌を続けた後、攪拌を止め、有機相と水相を分離させて、分離した水相を払い出した。次に、有機相に純水 1,000 g を加えて、 $50^{\circ}\text{C}$ で 30 分間激しく攪拌することで有機相を水洗し、その後攪拌を止めて廃水を払い出した。同様の水洗操作を更に 1 回繰り返した。このようにして得られた有機相を分け取り、溶媒などの揮発分を、加熱真空下に留去し、乾燥させることで、ブロック共重合体 (Z-1) を得た。

30

40

【0228】

得られたブロック共重合体 (Z-1) の数平均分子量は 59,614 g/mol、分子量分布は 1.20、であった。

【0229】

(製造例 2) 末端にアシル基を有するイソブチレン系ブロック共重合体 (Z-2) の合成

50

2 Lのセパラブルフラスコの容器内を窒素置換した後、塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）799 mL及びヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）89 mLを加え、約 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。次に、イソブチレン316 mL（3.34 mol）、p-ジクミルクロリド1.11 g（4.82 mmol）及び $\alpha$ -ピコリン0.269 g（2.89 mmol）を加えた。混合物の内温が $-70^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却した後で、四塩化チタン1.79 mL（16.3 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から100分間攪拌を行った後、ガスクロマトグラフィー（GC）によりイソブチレンの消費率を求めたところ、99.9%に達していることを確認した。その後、スチレン75.3 g（722 mmol）をゆっくり滴下した。その後、30分攪拌を継続した。その後、アリルトリメチルシラン5.51 g（48.2 mmol）と四塩化チタン1.79 mL（16.3 mmol）を加えて更に2時間攪拌を継続した。反応混合物を50度に加熱している純水1,000 gと塩化ブチル250 gの混合物に注いだ。反応混合物の内温が $50^{\circ}\text{C}$ に到達後、60分間激しく攪拌を続けた後、攪拌を止め、有機相と水相を分離させて、分離した水相を払い出した。次に、有機相に純水1,000 gを加えて、 $50^{\circ}\text{C}$ で30分間激しく攪拌することで有機相を水洗し、その後攪拌を止めて廃水を払い出した。同様の水洗操作を更に1回繰り返した。このようにして得られた有機相を分け取り、溶媒などの揮発分を、加熱真空下に留去し、乾燥させることで、反応性ブロック共重合体（Z-2）を得た。

10

## 【0230】

得られた反応性ブロック共重合体（Z-2）の数平均分子量は59,092 g/mol、分子量分布は1.17、一分子あたりに導入されたアシル基の数は平均して1.8個であった。

20

## 【0231】

次に、得られた各重合体および、スチレン系エラストマーとしてタフテックH1052（旭化成製、スチレン含有量20重量%、数平均分子量72,000）を用いてUV硬化性組成物及び硬化物を作成し、物性を評価した。

## 【0232】

## （実施例4）

表1に示す重量割合で、重合体Y-1、イソノニルアクリレート、Darocure 1173、Irgacure 819を混合し、淡黄色透明の硬化性組成物を得た。次に、得られた硬化性組成物をPETフィルム状に0.5 mm厚となるように塗布し、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）を用いて、UV光を照射（照射条件：照度500 mW/cm<sup>2</sup>、光量5,000 mJ/cm<sup>2</sup>）することにより、無色透明のシート状硬化物をそれぞれ得た。硬化物の各種物性は表1に記載した通りであった。

30

## 【0233】

## （比較例3～5）

比較例3では重合体Z-1を、比較例4では重合体Z-2を、比較例5ではスチレン系エラストマーとしてタフテックH1052をそれぞれ用いたこと以外は実施例4と同様にして、淡黄色透明の硬化性組成物を得た。また、実施例4と同様にして各硬化物を得た。硬化物の各種物性は表1に記載した通りであった。

40

## 【0234】

【表 1】

		実施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A)成分	重合体Y-1	100			
(A)成分の比較成分	重合体Z-1		100		
	重合体Z-2			100	
	タフテックH1052				100
(B)成分	イソノニルアクリレート	200	200	200	200
(C)成分	Darocure1173	0.2	0.2	0.2	0.2
	Irgacure819	0.1	0.1	0.1	0.1
合計		300.3	300.3	300.3	300.3
物性	硬化物の外観	無色透明	白濁	白濁	白濁
	粘度 (Pa・sec)	3.8	未硬化	未硬化	未硬化
	M30 (MPa)	0.13			
	M50 (MPa)	0.19			
	M100 (MPa)	0.31			
	Tb (MPa)	0.81			
	Eb (%)	201			
	硬度 (JIS A)	11			
	圧縮永久歪 (%)	13			

10

20

## 【0235】

表 1 に示すように、比較例 3 ～ 5 ではいずれの硬化物も白濁した外観を有しており、外観不良であった。これは、(A) 成分と (B) 成分とが共重合できておらず、2 種の重合体 ((A) 成分の比較成分と、イソノニルアクリレートの重合体) をそれぞれ混合した状態になっている為であると考えられる。更に、硬化物は未硬化部分が全体的に残っていた。

## 【0236】

これらに対し実施例 4 では、硬化物の外観は無色透明であり、目的とするゴム状の硬化物を得ることができた。これは、(A) 成分が良好なラジカル反応性を有し、(B) 成分と共重合できている為であると考えられる。

30

## 【0237】

以上の結果から、本発明の反応性イソブチレン系共重合体やブロック共重合体を用いることで、硬化性に優れる硬化性組成物が得られることがわかる。

次に、本発明の反応性ブロック共重合体を用いて種々の配合を検討した。

## 【0238】

## (実施例 5)

その他の成分として酸化防止剤 AO-50 (ADEKA 製) を加えたこと以外は実施例 4 と同様にして淡黄色透明の硬化性組成物および無色透明の硬化物を得た。硬化物の各種物性は表 2 に記載した通りであった。

## 【0239】

## (実施例 6)

(B) 成分として、イソノニルアクリレートと FA-513AS (ジシクロペンタニルアクリレート、昭和電工マテリアルズ社製) を表 2 に記載の割合で用いたこと以外は実施例 5 と同様にして淡黄色透明の硬化性組成物および無色透明の硬化物を得た。硬化物の各種物性は表 2 に記載した通りであった。

40

## 【0240】

## (実施例 7)

(B) 成分として、イソノニルアクリレートの代わりにライトエステル IB-X (イソボルニルメタクリレート、共栄社化学製) を表 2 に記載の割合で用いたこと以外は実施例 5 と同様にして淡黄色透明の硬化性組成物および無色透明の硬化物を得た。硬化物の各種物性は表 2 に記載した通りであった。

50

## 【0241】

(実施例8)

(B)成分として、イソノニルアクリレートの代わりにライトエステルID（イソデシルメタクリレート、共栄社化学製）を表2に記載の割合で用いたこと以外は実施例5と同様にして淡黄色透明の硬化性組成物および無色透明の硬化物を得た。硬化物の各種物性は表2に記載した通りであった。

## 【0242】

(実施例9)

(A)成分として、重合体Y-1に加え、(A)成分の比較成分である重合体Z-1を表2に記載の割合で用いたこと以外は実施例5と同様にして淡黄色透明の硬化性組成物および半透明の硬化物を得た。硬化物の各種物性は表2に記載した通りであった。

## 【0243】

(比較例6)

(B)成分として、ライトアクリレート1,6HX-A（1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、共栄社化学製）を用い、また、その他の成分として酸化防止剤AO-50（ADEKA製）を加えたこと以外は比較例3と同様にして淡黄色透明の硬化性組成物および白濁した硬化物を得た。硬化物の各種物性は表2に記載した通りであった。

## 【0244】

【表2】

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例6
(A)成分	重合体Y-1	100	100	100	100	50	
(A)成分の比較成分	重合体Z-1					50	100
(B)成分	イソノニルアクリレート	200	100			200	200
	FA-513AS		100				
	ライトエステルIB-X			500			
	ライトエステルID				200		
	ライトアクリレート1,6HX-A						5
(C)成分	Darocure1173	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Irgacure819	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
その他の成分	AO-50	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合計		300.8	300.8	600.8	300.8	300.8	305.8
物性	硬化物の外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	半透明	白濁
	粘度 (Pa・sec)	4.3	9.8	0.7	5.7	3.0	2.1
	M30 (MPa)	0.12	0.23	0.51	0.01	0.10	0.24
	M50 (MPa)	0.16	0.32	0.50	0.01	0.13	0.36
	M100 (MPa)	0.27	0.54	0.57	0.02	0.19	0.74
	Tb (MPa)	1.18	4.54	0.67	0.13	0.75	1.41
	Eb (%)	210	353	50	352	305	170
	硬度 (JIS A)	12	37	65	—	7	23
	圧縮永久歪 (%)	11	10	—	77	41	62
	透湿度 (g/m <sup>2</sup> ・24hrs)	15	6	5	—	21	15
	粘着力 (N/25mm)	2.9	44.4	42.7	2.2	3.5	2.1

## 【0245】

上記の結果より、本発明の硬化物は外観に優れるとともに硬化性にも優れることがわかる。また、配合に応じて、伸び、柔軟性、圧縮永久歪、透湿度、粘着性に優れることが分かる。

## 【0246】

本発明の硬化性組成物は、上記特徴に優れる為、例えばシール剤、封止剤、ガスケット材、粘着剤、防振材、衝撃吸収材、緩衝材、音響用部材、チューブ等の用途に好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】 なし