



(10) 授权公告号 CN 113453898 B

(45) 授权公告日 2023.10.20

(21) 申请号 202080015502.5

(22) 申请日 2020.03.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113453898 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(30) 优先权数据
2019-051006 2019.03.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.19

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/010763 2020.03.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/189486 JA 2020.09.24

(73) 专利权人 株式会社可乐丽
地址 日本国冈山县

(72) 发明人 竹本宪太 久保敬次

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.
B32B 27/30 (2006.01)
C08F 20/18 (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105121579 A, 2015.12.02
JP H09235321 A, 1997.09.09

审查员 陈根宝

权利要求书1页 说明书21页

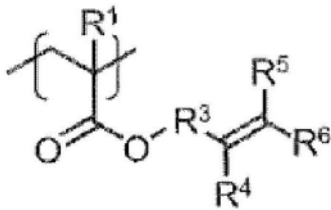
(54) 发明名称

活性能量射线交联性热塑性聚合物及含有
其的组合物

(57) 摘要

本发明提供一种聚合物及包含该聚合物的
组合物,所述聚合物具有聚合性官能团,并且能
够在不进行交联的情况下进行热成形,并且在成
形后通过照射活性能量射线进行交联。一种活性
能量射线交联性热塑性聚合物,其包含特定的单
体单元(1),通式(1)所示的单体单元的摩尔数相
对于构成上述聚合物的全部单体单元的摩尔数
所占的比例为1摩尔%以上,数均分子量(Mn)为
20000~500000。

1. 一种活性能量射线交联性热塑性聚合物,其包含下述通式(1)所示的单体单元,
 下述通式(1)所示的单体单元的摩尔数相对于构成所述聚合物的全部单体单元的摩尔数所占的比例为1摩尔%以上,
 数均分子量 M_n 为20000~500000,



(1)

上述式(1)中,R¹表示氢或甲基,R³表示甲烷-1,1-二基或乙烷-1,2-二基,R⁴表示氢或碳原子数1~5的饱和烃基,R⁵和R⁶表示氢或碳原子数1~20的饱和烃基,R⁴、R⁵和R⁶中的至少1个为饱和烃基。

2. 根据权利要求1所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物,其中,上述通式(1)所示的单体单元的摩尔数相对于构成所述聚合物的全部单体单元的摩尔数所占的比例为40摩尔%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物,其中,R⁵和R⁶为氢。

4. 根据权利要求1或2所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物,其中,R⁴为氢。

5. 根据权利要求1或2所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物,其中,上述通式(1)所示的单体单元是源自Q值为0.001以上且0.35以下的由不饱和醇形成的酯的单体单元。

6. 一种组合物,其含有:

权利要求1~5中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物;以及

热塑性聚合物,其包含源自选自(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、丁二烯和异戊二烯中的至少1种单体的单体单元。

7. 一种成形体,其是由权利要求1~5中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物或权利要求6所述的组合物得到的。

8. 一种成形体,其是通过将权利要求1~5中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物或权利要求6所述的组合物注射成形而得到的。

9. 一种成形体,其是通过将权利要求1~5中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物或权利要求6所述的组合物挤出成形而得到的。

10. 一种多层成形体,其具有:

由权利要求1~5中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物或权利要求6所述的组合物得到的层;以及

由热塑性聚合物得到的层,所述热塑性聚合物包含源自选自(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、丁二烯和异戊二烯中的至少1种单体的单体单元。

11. 一种固化物,其是权利要求7~10中任一项所述的成形体的固化物。

12. 一种物品,其是通过将权利要求11所述的固化物进行二次加工而得到的。

活性能量射线交联性热塑性聚合物及含有其的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有特定的活性能量射线交联性的结构的热塑性聚合物及含有该聚合物的组合物。

背景技术

[0002] 在各种高分子材料中,作为改良材料的力学物性、耐热性、耐溶剂性等的方法,交联是有效的手段之一。

[0003] 作为得到高分子材料的交联体的方法,例如可举出使包含具有聚合性官能团的化合物的交联性组合物固化的方法、由包含异氰酸酯与含羟基的化合物的交联性组合物形成氨基甲酸酯键从而固化的方法等。

[0004] 另外,在进行高分子材料的表面改性方面,交联也是有效的手段之一。作为表面改性的方法,例如可举出将包含有机溶剂的液体状的上述交联性组合物(以下也简称为溶剂系组合物)在低温下涂布于作为基材的高分子材料并使其干燥后,通过加热使其交联的方法等(例如,参照专利文献1~4。)。在高分子材料的表面改性中,近年来,存在表面改性中使用的交联性组合物中所含的有机溶剂受到厌恶的趋势,提出了向水系的交联性组合物(以下也简称为水系组合物)的变更(例如,参照专利文献5和6。)

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2018-002972号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2018-020442号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2018-020569号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2018-028049号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2018-021201号公报

[0012] 专利文献6:日本特开2018-062572号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 但是,在利用交联性组合物制作高分子材料的交联体的情况下,在高分子材料进行了高度交联的情况下,之后难以进行注射成形、挤出成形等热成形。另外,为了不使其高度交联地用于之后的反应,有时制作残留有一部分交联性基团的状态的物质,将其用作交联性高分子材料。但是,对于以往的交联性高分子材料而言,有时在热成形时因热而发生交联,热成形变得困难。

[0015] 另外,在进行高分子材料的表面改性时,在使用溶剂系组合物的情况下,被表面改性的高分子材料被溶剂系组合物中所含的有机溶剂侵蚀,有时会成为问题。另一方面,在使用水系组合物的情况下,虽然不易发生上述问题,但水系组合物与溶剂系组合物相比,存在性能方面差的趋势,另外,与溶剂系组合物相比,干燥需要能量,因此向水系组合物的变更

是有限的。作为不使用有机溶剂的其他表面改性法,可以考虑成为基材的热塑性高分子材料和成为表面部分的交联性高分子材料的多层挤出成形等多层成形,但在使以往以交联性高分子材料热熔融的情况下,存在上述问题,难以进行多层成形。

[0016] 本发明是基于上述那样的情况而完成的,其目的在于提供具有聚合性官能团,并且能够在不交联的情况下进行热成形,通过在成形后照射活性能量射线而进行交联的聚合物及包含该聚合物的组合物。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 为了解决上述课题,本发明人等反复进行了深入研究,结果发现,以特定比例包含特定结构的特定分子量的聚合物能够在不交联的情况下进行热成形,并通过在成形后照射活性能量射线进行交联,从而完成了本发明。

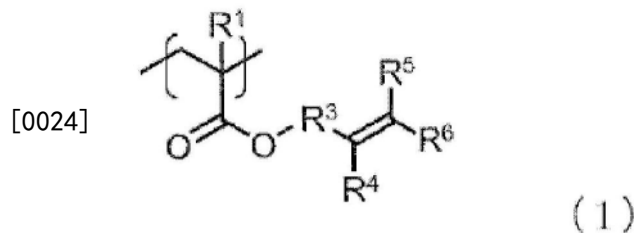
[0019] 即,本发明涉及:

[0020] [1]一种活性能量射线交联性热塑性聚合物,其包含下述通式(1)所示的单体单元,

[0021] 下述通式(1)所示的单体单元的摩尔数相对于构成上述聚合物的全部单体单元的摩尔数所占的比例为1摩尔%以上,

[0022] 数均分子量(Mn)为20000~500000。

[0023] 【化学式1】



[0025] (上述式(1)中, R^1 表示氢或甲基, R^3 表示碳原子数1~10的饱和烃基, R^4 表示氢或碳原子数1~5的饱和烃基, R^5 和 R^6 表示氢或碳原子数1~20的饱和烃基, R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少1个为饱和烃基。)

[0026] [2]根据[1]所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物,其中,上述通式(1)所示的单体单元的摩尔数相对于构成所述聚合物的全部单体单元的摩尔数所占的比例为40摩尔%以下。

[0027] [3]根据[1]或[2]所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物,其中, R^5 和 R^6 为氢。

[0028] [4]根据[1]或[2]所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物,其中, R^4 为氢。

[0029] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物,其中,上述通式(1)所示的单体单元是源自Q值为0.001以上且0.35以下的由不饱和醇形成的酯的单体单元。

[0030] [6]一种组合物,其含有:

[0031] [1]~[5]中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物;以及

[0032] 热塑性聚合物,其包含源自选自(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、丁二烯和异戊二烯中的至少1种单体的单体单元。

[0033] [7]一种成形体,其是由[1]~[5]中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物或[6]所述的组合物得到的。

[0034] [8]一种成形体,其是通过将[1]~[5]中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物或[6]所述的组合物注射成形而得到的。

[0035] [9]一种成形体,其是通过将[1]~[5]中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物或[6]所述的组合物挤出成形而得到的。

[0036] [10]一种多层成形体,其具有:

[0037] 由[1]~[5]中任一项所述的活性能量射线交联性热塑性聚合物或[6]所述的组合物得到的层;以及

[0038] 由热塑性聚合物得到的层,所述热塑性聚合物包含源自选自(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、丁二烯和异戊二烯中的至少1种单体的单体单元。

[0039] [11]一种固化物,其是[7]~[10]中任一项所述的成形体的固化物。

[0040] [12]一种物品,其是通过对[11]所述的固化物进行二次加工而得到的。

[0041] 发明的效果

[0042] 根据本发明,可提供活性能量射线交联性优异的(甲基)丙烯酸系嵌段共聚物、含有该(甲基)丙烯酸系嵌段共聚物的活性能量射线交联性组合物、以及它们的固化物。

[0043] 根据本发明,可提供具有聚合性官能团,且能够在不交联的情况下进行热成形,通过在成形后照射活性能量射线而进行交联的聚合物及包含该聚合物的组合物。交联后的聚合物例如耐热性、耐溶剂性等优异。

具体实施方式

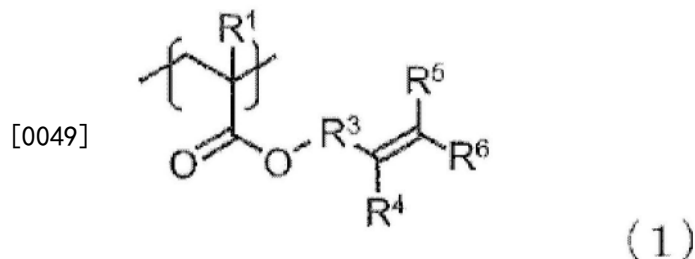
[0044] 以下,对本发明进行详细说明。

[0045] 需要说明的是,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指“甲基丙烯酸”和“丙烯酸”的总称。

[0046] <活性能量射线交联性热塑性聚合物>

[0047] 本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物包含下述通式(1)所示的单体单元,下述通式(1)所示的单体单元的摩尔数相对于构成该聚合物的全部单体单元的摩尔数所占的比例为1摩尔%以上,数均分子量(Mn)为20000~500000。需要说明的是,以下,也将通式(1)所示的单体单元称为单体单元(1)。需要说明的是,单体单元(1)是指下述(1)的括号内的化学结构。

[0048] 【化学式2】



[0050] (上述式(1)中,R¹表示氢或甲基,R³表示碳原子数1~10的饱和烃基,R⁴表示氢或碳原子数1~5的饱和烃基,R⁵和R⁶表示氢或碳原子数1~20的饱和烃基,R⁴、R⁵和R⁶中的至少1个为饱和烃基。)

[0051] 单体单元(1)通过活性能量射线的照射而显示出聚合性。因此,本发明的交联性热

塑性聚合物或含有其的组合物通过活性能量射线的照射进行交联而成为固化物。需要说明的是,在本说明书中,活性能量射线是指光线、电磁波、粒子束和它们的组合。作为光线,可举出远紫外线、紫外线(UV)、近紫外线、可见光线、红外线等,作为电磁波,可举出X射线、 γ 射线等,作为粒子束,可举出电子束(EB)、质子束(α 射线)、中子束等。

[0052] 上述通式(1)中, R^1 表示氢或甲基。

[0053] 上述通式(1)中, R^3 表示碳原子数1~10的饱和烃基。在此,可以成为 R^3 的饱和烃基是指不具有双键、三键的二价的烃基。 R^3 可以为直链状、支链状或环状中的任一种,优选为直链状或支链状,更优选为直链状。作为 R^3 所示的碳原子数1~10的饱和烃基,例如可举出甲烷-1,1-二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、辛烷-1,8-二基、环己烷-1,4-二基等。从活性能量射线交联性的观点出发, R^3 优选碳原子数1~6的饱和烃基,更优选甲烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基。

[0054] 上述通式(1)中, R^4 表示氢或碳原子数1~5的饱和烃基。在此,可以成为 R^4 的饱和烃基是指不具有双键、三键的一价的烃基。作为 R^4 所示的碳原子数1~5的饱和烃基,例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基等烷基;环丙基、环丁基、环戊基等环烷基等。从活性能量射线交联性的观点出发, R^4 优选碳原子数1~3的饱和烃基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基等碳原子数1~3的烷基;以及碳原子数3的环丙基等),更优选氢或甲基。

[0055] 上述通式(1)中, R^5 和 R^6 表示氢或碳原子数1~20的饱和烃基。在此,可以成为 R^5 和 R^6 的饱和烃基是指不具有双键、三键的一价的烃基。作为 R^5 和 R^6 所示的碳原子数1~20的饱和烃基,例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-乙基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、正戊基、新戊基、正己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、正癸基等烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基等环烷基等。从活性能量射线交联性的观点出发, R^5 和 R^6 优选氢或碳原子数1~5的饱和烃基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、正戊基、新戊基等碳原子数1~5的烷基;环丙基、环丁基、环戊基等碳原子数3~5的环烷基等),更优选氢或甲基。

[0056] 上述通式(1)中, R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少1个为饱和烃基。通过 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少1个为饱和烃基,从而由热引起的交联受到抑制,热成形性优异。

[0057] 其中,从活性能量射线交联性的观点出发, R^4 为饱和烃基, R^5 和 R^6 为氢是优选的一个方式, R^4 为甲基, R^5 和 R^6 为氢是更优选的一个方式。

[0058] 另外,从活性能量射线交联性的观点出发, R^4 为氢, R^5 和 R^6 中的至少任一个为饱和烃基是优选的一个方式, R^4 为氢, R^5 和 R^6 为甲基是更优选的一个方式。

[0059] 此外, R^3 和 R^5 、以及 R^4 和 R^6 中的至少1个可以相互键合而形成环,但在本发明中,不形成环是优选的一个方式。

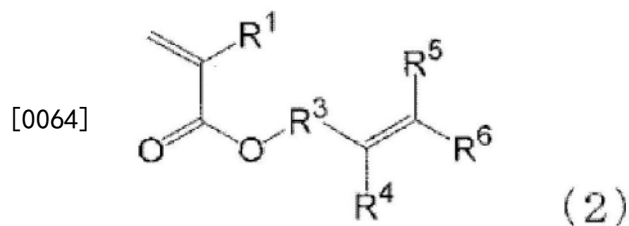
[0060] 单体单元(1)的摩尔数相对于构成上述活性能量射线交联性热塑性聚合物的全部单体单元的摩尔数所占的比例为1摩尔%以上。通过单体单元(1)所占的比例为该范围,从而表现出活性能量射线交联性。从活性能量射线交联性的观点出发,单体单元(1)的摩尔数相对于构成上述活性能量射线交联性热塑性聚合物的全部单体单元的摩尔数所占的比例

优选为1.5摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上。从抑制热成形时的交联的观点出发,单体单元(1)的摩尔数相对于构成上述活性能量射线交联性热塑性聚合物的全部单体单元的摩尔数所占的比例优选为40摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下,进一步优选为20摩尔%以下,更进一步优选10摩尔%以下。

[0061] 包含单体单元(1)的活性能量射线交联性基团可以位于活性能量射线交联性热塑性聚合物的末端,也可以位于侧链,从导入优选比例的单体单元(1)的观点出发,优选至少位于侧链。

[0062] 上述单体单元(1)例如可以通过下述通式(2)所示的单体中所含的(甲基)丙烯酸酯基的聚合反应而被引入到聚合物主链中,由此包含在聚合物中。

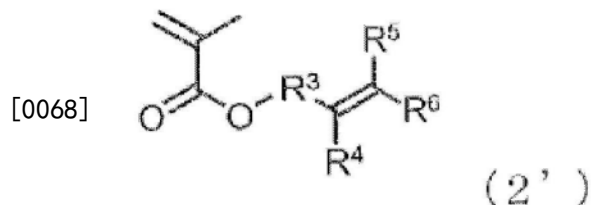
[0063] 【化学式3】



[0065] 上述式(2)中, R^1 、 $R^3 \sim R^6$ 的定义、具体例、优选例与式(1)的情况相同。

[0066] 从单体的纯化容易性和保存稳定性的观点出发,活性能量射线交联性热塑性聚合物优选包含源自下述通式(2')所示的甲基丙烯酸酯的单体单元。通过使下述通式(2')所示的甲基丙烯酸酯中所含的甲基丙烯酰基聚合,能够得到包含单体单元(1)的活性能量射线交联性热塑性聚合物。

[0067] 【化学式4】

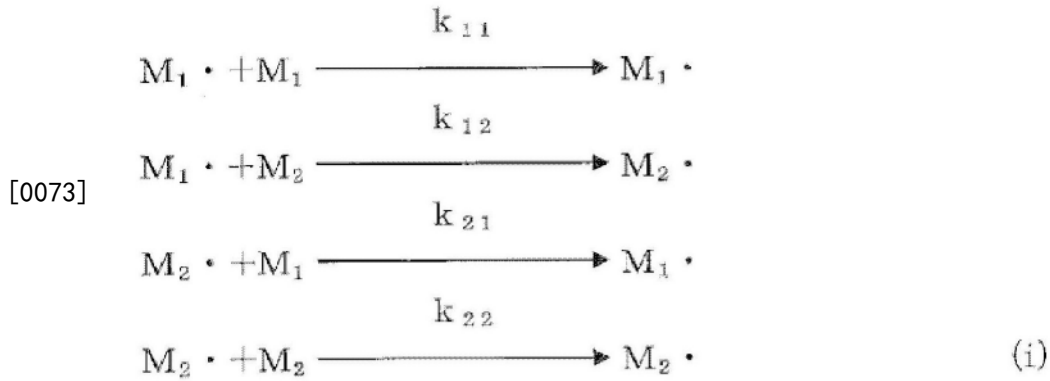


[0069] 上述式(2')中, $R^3 \sim R^6$ 的定义、具体例、优选例与式(1)的情况相同。

[0070] 活性能量射线交联性热塑性聚合物中所含的单体单元(1)优选为源自其结构中所含的碳-碳双键部分的Q值为0.001以上且0.35以下的由不饱和醇形成的酯的结构。本发明中,Q值是指由Alfrey和Price提倡的Q、e理论中的Q值,该Q值是表示自由基的共振稳定性的参数,数值越大,为越稳定的自由基。以下,以通常的进行自由基聚合性的单体 M_1 和 M_2 的共聚的情况为模型对该Q、e理论中的Q值、e值进行说明。需要说明的是,e值是表示自由基的极性的参数,e值为正的是受电子性单体,e值为负的是供电子性单体,在Q、e理论中,通过该Q值、e值这2个因素来表现单体的特性。

[0071] 将自由基聚合性的第1单体记为 M_1 ,将自由基聚合性的第2单体记为 M_2 ,以进行这些单体的二元自由基共聚的情况为模型来说明Q、e理论。这时,如果将末端为 M_1 单元的生长自由基设为 $M_1 \cdot$,将末端为 M_2 单元的生长自由基设为 $M_2 \cdot$,则二元共聚的基本反应的生成由以下的(i)式表现。需要说明的是, k_{11} 、 k_{12} 、 k_{21} 和 k_{22} 是指各基本反应的速度常数。

[0072] 【数学式1】



[0074] 并且,将表示 $\text{M}_1 \cdot$ 的共振稳定性的参数记为 Q_1 ,将表示 M_1 的共振稳定性的参数记为 P_1 ,将表示 $\text{M}_2 \cdot$ 的共振稳定性的参数记为 Q_2 ,将表示 M_2 的共振稳定性的参数记为 P_2 。另外,假定 $\text{M}_1 \cdot$ 与 M_1 的 e 值相等,且 $\text{M}_2 \cdot$ 与 M_2 的 e 值相等,如果将 $\text{M}_1 \cdot$ 和 M_1 的 e 值记为 e_1 ,将 $\text{M}_2 \cdot$ 和 M_2 的 e 值记为 e_2 ,则上述各基本反应的速度常数如以下(ii)那样表现。

$$[0075] \quad k_{11} = P_1 Q_1 \exp\{-e_1 e_1\}$$

$$[0076] \quad k_{12} = P_1 Q_2 \exp\{-e_1 e_2\}$$

$$[0077] \quad k_{21} = P_2 Q_1 \exp\{-e_2 e_1\}$$

$$[0078] \quad k_{22} = P_2 Q_2 \exp\{-e_2 e_2\} \quad (\text{ii})$$

[0079] 自由基共聚中的单体 M_1 的反应性比 r_1 为 k_{11}/k_{12} ,单体 M_2 的反应性比 r_2 为 k_{22}/k_{21} ,因此如果使用上述式(ii)表现 r_1 和 r_2 ,则如下述式(iii)那样表现。

$$[0080] \quad r_1 = k_{11}/k_{12} = Q_1/Q_2 \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

$$[0081] \quad r_2 = k_{22}/k_{21} = Q_2/Q_1 \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \quad (\text{iii})$$

[0082] 在此,在 Q 、 e 理论中,选择苯乙烯作为基准单体,将苯乙烯的 Q 值设为1.0,将 e 值设为-0.8。以该值为基准,例如实际进行苯乙烯与 Q 值和 e 值未知的单体的共聚反应,确定 r_1 和 r_2 ,由这些值可以求出未知的 Q 值、 e 值。

[0083] 上述 r_1 和 r_2 例如可以如下求出。实施第1单体 M_1 、第2单体 M_2 的共聚,在低聚合率(优选5%以下的低聚合率)下终止聚合反应。然后,求出聚合中使用的单体 M_1 和 M_2 的单体组成比(摩尔比)、所得到的共聚物中所含的 M_1 单元和 M_2 单元(单体单元)的组成比(摩尔比)。该共聚物中的单体单元的组成比例例如可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 求出。

[0084] 变更第1单体 M_1 、第2单体 M_2 的单体组成比进行多次合成该共聚物的反应,在各自的共聚反应中,求出单体组成比以及共聚物中的 M_1 单元和 M_2 单元(单体单元)的组成比。

[0085] 根据这些得到的值,根据下式(iv),求出单体 M_1 和 M_2 各自的反应性比 r_1 和 r_2 。下述式(iv)中, F_1 和 F_2 分别是指共聚物中的 M_1 单元和 M_2 单元的组成比(摩尔比), f_1 和 f_2 分别是指所使用的单体混合物中的单体 M_1 的组成比(摩尔比)和单体 M_2 的组成比(摩尔比)。

$$[0086] \quad F_1/F_2 = (r_1 f_1 + f_2) f_1 / \{(f_1 + r_2 f_2) f_2\} \quad (\text{iv})$$

[0087] 成为单体单元(1)的上述式(2)所示的单体包含2种碳-碳双键,因此难以由式(2)所示的单体与其他单体的共聚直接求出单体单元(1)中所含的碳-碳双键的 Q 值。因此,单体单元(1)中所含的碳-碳双键的 Q 值使用与单体单元(1)对应的不饱和醇($\text{R}^5 - (\text{R}^6) \text{C}=\text{C}(\text{R}^4) - \text{R}^3 - \text{OH}$)和不包含碳-碳双键的一元羧酸的羧酸酯,通过与 Q 值和 e 值已知的单体共聚来求出。作为上述一元羧酸,考虑到单体单元(1)的 R^1 附近的结构的类似性,使用乙酸。

[0088] 上述Q、e理论中的Q值和e值,不仅对于苯乙烯是已知的,而且对于各种通常的单体也是已知的。因此,本发明的Q值可以通过与苯乙烯以外的Q值和e值已知的单体共聚而求出。例如在本发明的实施例中,进行与丙烯酸甲酯(Q值:0.45、e值:0.64)的共聚,根据上述(i)~(iv),求出通式(2)所示的单体(成为通式(1)所示的单体单元的单体)的Q值。

[0089] 如上所述,Q值是表示自由基的稳定性的参数,数值越大,为越稳定的自由基。如果Q值变小,则自由基不稳定化,并发夺氢等副反应。因此,无法利用单体单元(1)中所含的碳-碳双键部分进行有效的交联。另外,相反地,如果单体单元(1)中所含的碳-碳双键部分的Q值过大,则聚合性变得过高,在由成为单体单元(1)的单体(例如上述通式(2)所示的单体)制作聚合物时,该碳-碳双键消失,难以制造本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物。从以上的2个观点出发,Q值优选为0.001以上且0.35以下,更优选为0.003以上且0.20以下。

[0090] 作为上述通式(2)所示的单体,例如可举出(甲基)丙烯酸2-甲基-2-丙烯、(甲基)丙烯酸2-丁烯、(甲基)丙烯酸3-甲基-2-丁烯、(甲基)丙烯酸3-甲基-3-丁烯、(甲基)丙烯酸2-戊烯、(甲基)丙烯酸2-己烯、(甲基)丙烯酸3-己烯、(甲基)丙烯酸4-己烯、(甲基)丙烯酸2-庚烯、(甲基)丙烯酸4-庚烯、(甲基)丙烯酸2-辛烯、(甲基)丙烯酸3-辛烯、(甲基)丙烯酸5-辛烯、(甲基)丙烯酸2-壬烯、(甲基)丙烯酸3-壬烯、(甲基)丙烯酸6-壬烯、(甲基)丙烯酸4-癸烯、(甲基)丙烯酸5-癸烯、(甲基)丙烯酸2-十二碳烯等。其中,从单体的纯化容易性和保存稳定性的观点出发,优选甲基丙烯酸2-甲基-2-丙烯、甲基丙烯酸2-丁烯、甲基丙烯酸3-甲基-2-丁烯、甲基丙烯酸3-甲基-3-丁烯、甲基丙烯酸2-戊烯、甲基丙烯酸2-己烯、甲基丙烯酸3-己烯、甲基丙烯酸4-己烯、甲基丙烯酸2-庚烯、甲基丙烯酸4-庚烯、甲基丙烯酸2-辛烯、甲基丙烯酸3-辛烯、甲基丙烯酸5-辛烯、甲基丙烯酸2-壬烯、甲基丙烯酸3-壬烯、甲基丙烯酸6-壬烯、甲基丙烯酸4-癸烯、甲基丙烯酸5-癸烯、甲基丙烯酸2-十二碳烯。需要说明的是,这些单体可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0091] 上述活性能量射线交联性热塑性聚合物除了上述通式(1)所示的单体单元以外,还可以包含源自其他单体的单体单元。

[0092] 作为该其他单体,例如可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸2-(三甲基甲硅烷基氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(三甲基甲硅烷基氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、 γ -((甲基)丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸的环氧乙烷加成物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、马来酸酐、马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯等在一分子中仅具有一个聚合性的碳-碳双键的乙烯基系单体、丁二烯、异戊二烯等共轭二烯系单体等。

[0093] 其中,优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯等具有碳原子数1~5的烷基的甲基丙烯酸烷基酯,更优选甲基丙烯酸甲酯。这些其他单体可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0094] 从活性能量射线交联性的观点出发,源自上述其他单体的单体单元的含量相对于上述活性能量射线交联性热塑性聚合物的全部单体单元优选为99摩尔%以下,更优选为98.5摩尔%以下,进一步优选为97摩尔%以下。另外,从抑制热成形时的交联的观点出发,相对于上述活性能量射线交联性热塑性聚合物的全部单体单元,优选为60摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上。

[0095] 上述活性能量射线交联性热塑性聚合物的数均分子量(Mn)为20000~500000。通过使Mn在该范围,从而具有用于作为成形体使用的充分的力学特性,能够进行热成形。从成形性和力学物性的观点出发,上述Mn优选为25000~300000,更优选为30000~200000。需要说明的是,在本说明书中,数均分子量和后述的重均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC)法(标准聚苯乙烯换算)测定的值。

[0096] 本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物只要是具有单体单元(1)的聚合物就没有特别限制,例如可以是具有与单体单元(1)对应的结构的单体的均聚物,也可以是具有与单体单元(1)对应的结构的单体与其他单体的共聚物。在为共聚物的情况下,可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物。另外,在为嵌段共聚物的情况下,可以在单一的聚合物嵌段中包含上述单体单元(1),也可以在多个聚合物嵌段中包含上述单体单元(1)。

[0097] 本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物的制造方法只要能够制造包含规定量的单体单元(1)的热塑性聚合物,就没有特别限定,优选通过阴离子聚合法或自由基聚合法来制造。

[0098] 在通过自由基聚合法制造的情况下,通过调整聚合温度、聚合时间、链转移剂的种类和量、聚合引发剂的种类和量等,从而能够制造本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物。在自由基聚合法中,可以在无溶剂下或在溶剂中进行,可以采用悬浮聚合法、本体聚合法、溶液聚合法、乳液聚合法等聚合方法。

[0099] 其中,从生产率和耐热分解性的观点出发,优选悬浮聚合法、本体聚合法。从得到低杂质浓度的聚合物的观点出发,优选在无溶剂下进行的方法,即本体聚合法。从抑制由得到的聚合物制作的成形体产生银纹、着色的观点出发,聚合反应优选降低溶解氧量地进行。另外,聚合反应优选在氮气等非活性气体气氛中进行。

[0100] 上述自由基聚合法中使用的聚合引发剂只要产生反应性自由基就没有特别限定。例如可举出过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化2-乙基己酸叔己酯、过氧化-2-乙基己酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新癸酸-1,1,3,3-四甲基丁酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、过氧化苯甲酰、过氧化-3,5,5-三甲基己酰、过氧化月桂酰、二叔丁基过氧化物、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)、偶氮异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)等。其中,优选二叔丁基过氧化物、偶氮异丁腈、叔己基过氧化2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)。

[0101] 该聚合引发剂的1小时半衰期温度优选为60~140℃,更优选为80~120℃。另外,

用于制造上述聚合物的聚合引发剂的夺氢能力优选为20%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下。这样的聚合引发剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。聚合引发剂的使用量相对于供于聚合反应的单体100质量份优选为0.0001~0.5质量份,更优选为0.0005~0.3质量份,进一步优选为0.001~0.2质量份。

[0102] 需要说明的是,夺氢能力可以通过聚合引发剂制造商的技术资料(例如日本油脂株式会社技术资料“有机过氧化物的夺氢能力和引发剂效率”(2003年4月制作))等获知。另外,可以通过使用了 α -甲基苯乙烯二聚物的自由基捕获法,即 α -甲基苯乙烯二聚物捕获法进行测定。该测定通常如下进行。首先,在作为自由基捕获剂的 α -甲基苯乙烯二聚物的共存下使聚合引发剂裂解从而生成自由基片段。在生成的自由基片段中,夺氢能力低的自由基片段加成于 α -甲基苯乙烯二聚物的双键而被捕捉。另一方面,夺氢能力高的自由基片段从环己烷中夺氢,产生环己基自由基,该环己基自由基加成于 α -甲基苯乙烯二聚物的双键而被捕捉,生成环己烷捕捉产物。因此,将通过环己烷或环己烷捕捉产物进行定量而求出的、夺氢能力高的自由基片段相对于理论上的自由基片段产生量的比例(摩尔分数)作为夺氢能力。

[0103] 作为上述自由基聚合法中使用的链转移剂,可举出正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、1,4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、乙二醇双硫代丙酸酯、丁二醇双硫代乙醇酸酯、丁二醇双硫代丙酸酯、己二醇双硫代乙醇酸酯、己二醇双硫代丙酸酯、三羟甲基丙烷三-(β -硫代丙酸酯)、季戊四醇四硫代丙酸酯等烷基硫醇类等。其中,优选正辛基硫醇、正十二烷基硫醇等单官能烷基硫醇。这些链转移剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0104] 该链转移剂的使用量相对于供于聚合反应的单体100质量份优选为0.001~1质量份,更优选为0.005~0.8质量份,进一步优选为0.01~0.6质量份,最优选为0.05~0.5质量份。如果链转移剂的使用量为上述范围,则所得到的活性能量射线交联性热塑性聚合物存在具有良好的成形加工性和高力学强度的趋势。

[0105] 在用于制造本发明中使用的活性能量射线交联性热塑性聚合物的自由基聚合法中,聚合反应时的温度在悬浮聚合的情况下优选为50~180℃,更优选为60~140℃。

[0106] 另外,在(连续)本体聚合法的情况下,优选为100~200℃,更优选为110~180℃。通过使聚合温度为100℃以上,由于聚合速度的提高、聚合液的低粘度化等而存在生产率提高的趋势。另外,通过使聚合温度为200℃以下,聚合速度的控制变得容易,进而抑制副产物的生成,因此能够抑制所得到的聚合物的着色。

[0107] 在通过悬浮聚合实施本发明中使用的活性能量射线交联性热塑性聚合物的制造的情况下,可以在聚合结束后利用公知的方法进行清洗、脱水、干燥从而得到粒状聚合物。

[0108] 自由基聚合可以使用分批式反应装置进行,但从生产率的观点出发,优选使用连续流通式反应装置来进行。在连续流通式反应中,例如在氮气氛下等制备包含聚合反应原料(单体)、聚合引发剂、链转移剂等的混合液,将其以恒定流量供给到反应器中,以与该供给量相当的流量抽出反应器内的液体。作为反应器,可以使用能够形成接近于活塞流的状态的管型反应器和/或能够形成接近于完全混合的状态的槽型反应器。另外,可以用1台反应器进行连续流通式的聚合,也可以连接2台以上的反应器来进行连续流通式的聚合。

[0109] 在本发明中,优选至少1台采用连续流通式的槽型反应器。聚合反应时的槽型反应器内的液量相对于槽型反应器的容积优选为1/4~3/4,更优选为1/3~2/3。反应器通常安

装有搅拌装置。作为搅拌装置,可举出静态搅拌装置、动态搅拌装置。作为动态搅拌装置,可举出最大混合(MAXBLEND)式搅拌装置、具有绕配置于中央的纵型旋转轴旋转的格子状叶片的搅拌装置、螺旋桨式搅拌装置、螺杆式搅拌装置等。其中,从均匀混合性的方面出发,优选使用最大混合式搅拌装置。

[0110] 通过上述自由基聚合得到的活性能量射线交联性热塑性聚合物的分子量分布(M_w/M_n),即重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n)之比优选为3.20以下。如果超过3.20,则聚合物中容易包含凝胶成分。

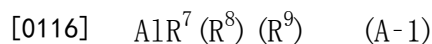
[0111] 在利用阴离子聚合法制造的情况下,可以通过调整聚合温度、聚合时间、链转移剂的种类和量、聚合引发剂的种类和量等来制造本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物。在阴离子聚合法中,可以采用本体聚合法、溶液聚合法等聚合方法。

[0112] 作为阴离子聚合法,可举出将有机稀土类金属络合物与聚合引发剂聚合的方法(参照日本特开平06-93060号公报)、将有机碱金属化合物作为聚合引发剂并在碱金属或碱土类金属的盐等无机酸盐的存在下进行聚合的方法(参照日本特表平05-507737号公报)、在有机铝化合物的存在下将有机碱金属化合物作为聚合引发剂进行聚合的方法(参照日本特开平11-335432号公报、国际公开2013/141105号)等。在这些阴离子聚合法中,从能够将本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物直接、活性良好地聚合的方面出发,优选在有机铝化合物的存在下,以有机碱金属化合物作为聚合引发剂进行活性阴离子聚合的方法,更优选在有机铝化合物和路易斯碱的存在下,以有机锂化合物作为聚合引发剂进行阴离子聚合的方法。

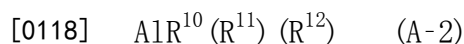
[0113] 作为上述有机锂化合物,例如可举出叔丁基锂、1,1-二甲基丙基锂、1,1-二苯基己基锂、1,1-二苯基-3-甲基戊基锂、 α -锂异丁酸乙酯、 α -锂异丁酸丁酯、 α -锂异丁酸甲酯、异丙基锂、仲丁基锂、1-甲基丁基锂、2-乙基丙基锂、1-甲基戊基锂、环己基锂、二苯基甲基锂、 α -甲基苄基锂、甲基锂、正丙基锂、正丁基锂、正戊基锂等。其中,从获取容易性和阴离子聚合引发能力的观点出发,优选异丙基锂、仲丁基锂、1-甲基丁基锂、1-甲基戊基锂、环己基锂、二苯基甲基锂、 α -甲基苄基锂等具有以仲碳原子为阴离子中心的化学结构的碳原子数3~40的有机锂化合物,特别优选仲丁基锂。这些有机锂化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0114] 有机锂化合物的使用量可以根据目标聚合物的数均分子量,通过与所使用的单体的使用量的比率来确定。

[0115] 作为上述有机铝化合物,可举出下述通式(A-1)或(A-2)所示的有机铝化合物。



[0117] 上述通式(A-1)中, R^7 表示一价的饱和烃基、一价的芳香族烃基、烷氧基、芳氧基或N,N-二取代氨基, R^8 和 R^9 各自独立地表示芳氧基,或者 R^8 和 R^9 相互键合而形成亚芳基二氧基。



[0119] 上述通式(A-2)中, R^{10} 表示芳氧基, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示一价的饱和烃基、一价的芳香族烃基、烷氧基或N,N-二取代氨基。

[0120] 上述通式(A-1)和(A-2)中,作为 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地表示的芳氧基,例如可举出苯氧基、2-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、2,6-二甲基苯氧基、2,4-二叔丁基苯氧基、2,6-二

叔丁基苯氧基、2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基、2,6-二叔丁基-4-乙基苯氧基、2,6-二苯基苯氧基、1-萘氧基、2-萘氧基、9-菲氧基、1-芘氧基、7-甲氧基-2-萘氧基等。

[0121] 上述通式(A-1)中,作为 R^8 和 R^9 相互键合而形成的亚芳基二氧基,例如可举出2,2'-联苯酚、2,2'-亚甲基双酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、(R)-(+) -1,1'-联-2-萘酚、(S)-(-) -1,1'-联-2-萘酚等具有2个酚羟基的化合物中的除去了该2个酚羟基的氢原子而得到的官能团等。

[0122] 需要说明的是,上述芳氧基和亚芳基二氧基中包含的1个以上的氢原子可以被取代基取代,作为该取代基,例如可举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基等烷氧基;氯原子、溴原子等卤素原子等。

[0123] 上述通式(A-1)和(A-2)中,作为 R^7 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示的一价的饱和烃基,例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、正辛基、2-乙基己基等烷基;环己基等环烷基等,作为一价的芳香族烃基,例如可举出苯基等芳基;苄基等芳烷基等,作为烷氧基,例如可举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基等,作为N,N-二取代氨基,例如可举出二甲基氨基、二乙基氨基、二异丙基氨基等二烷基氨基;双(三甲基甲硅烷基)氨基等。上述一价的饱和烃基、一价的芳香族烃基、烷氧基和N,N-二取代氨基中包含的1个以上的氢原子可以被取代基取代,作为该取代基,例如可举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基等烷氧基;氯原子、溴原子等卤素原子等。

[0124] 作为上述通式(A-1)所示的有机铝化合物,例如可举出乙基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、乙基双(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、乙基[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)]铝、异丁基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、异丁基双(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、异丁基[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)]铝、正辛基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、正辛基双(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、正辛基[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)]铝、甲氧基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、甲氧基双(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、甲氧基[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)]铝、乙氧基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、乙氧基双(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、乙氧基[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)]铝、异丙氧基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、异丙氧基双(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、异丙氧基[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)]铝、叔丁氧基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、叔丁氧基双(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、叔丁氧基[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)]铝、三(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、三(2,6-二苯基苯氧基)铝等。其中,从聚合引发效率、聚合末端阴离子的活性、获取和处理的容易性等观点出发,优选异丁基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、异丁基双(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、异丁基[2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯氧基)]铝等。

[0125] 作为上述通式(A-2)所示的有机铝化合物,例如可举出二乙基(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、二乙基(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、二异丁基(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、二异丁基(2,6-二叔丁基苯氧基)铝、二正辛基(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝、二正辛基(2,6-二叔丁基苯氧基)铝等。这些有机铝化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0126] 有机铝化合物的使用量可以根据溶剂的种类、其他各种聚合条件等适当选择合适的量,从聚合速度的观点出发,相对于有机锂化合物1摩尔,通常优选在1.0~10.0摩尔的范

围内使用,更优选1.1~5.0摩尔的范围内使用,进一步优选在1.2~4.0摩尔的范围内使用。如果有机铝化合物的使用量相对于有机锂化合物1摩尔超过10.0摩尔,则有在经济性上不利的趋势,如果低于1.0摩尔,则有聚合引发效率降低的趋势。

[0127] 作为上述路易斯碱,例如可举出分子内具有醚键和/或叔胺结构的化合物。

[0128] 作为用作上述路易斯碱的、分子内具有醚键的化合物,可举出醚。作为上述醚,从聚合引发效率的高度、聚合末端阴离子的活性的观点出发,优选分子内具有2个以上醚键的环状醚或分子内具有1个以上醚键的非环状醚。作为分子内具有2个以上醚键的环状醚,例如可举出12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6等冠醚。作为分子中具有1个以上醚键的非环状醚,例如可举出二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、苯甲醚等非环状单醚;1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二异丙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、1,2-二苯氧基乙烷、1,2-二甲氧基丙烷、1,2-二乙氧基丙烷、1,2-二异丙氧基丙烷、1,2-二丁氧基丙烷、1,2-二苯氧基丙烷、1,3-二甲氧基丙烷、1,3-二乙氧基丙烷、1,3-二异丙氧基丙烷、1,3-二丁氧基丙烷、1,3-二苯氧基丙烷、1,4-二甲氧基丁烷、1,4-二乙氧基丁烷、1,4-二异丙氧基丁烷、1,4-二丁氧基丁烷、1,4-二苯氧基丁烷等非环状二醚;二乙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、二丁二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇二乙醚、二丁二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、三丙二醇二甲醚、三丁二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚、三丙二醇二乙醚、三丁二醇二乙醚、四乙二醇二甲醚、四丙二醇二甲醚、四丁二醇二甲醚、四乙二醇二乙醚、四丙二醇二乙醚、四丁二醇二乙醚等非环状聚醚等。其中,从副反应的抑制、获取容易性等观点出发,优选分子内具有1~2个醚键的非环状醚,更优选二乙醚或1,2-二甲氧基乙烷。

[0129] 作为用作上述路易斯碱的、分子内具有叔胺结构的化合物,可举出叔多胺。叔多胺是指分子中具有2个以上叔胺结构的化合物。作为该叔多胺,例如可举出N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、三[2-(二甲基氨基)乙基]胺等链状多胺;1,3,5-三甲基六氢-1,3,5-三嗪、1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷、1,4,7,10,13,16-六甲基-1,4,7,10,13,16-六氮杂环十八烷等非芳香族性杂环式化合物;2,2'-联吡啶、2,2':6',2''-三联吡啶等芳香族性杂环式化合物等。

[0130] 另外,可以使用分子内具有1个以上醚键和1个以上叔胺结构的化合物作为路易斯碱。作为这样的化合物,例如可举出三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺等。

[0131] 这些路易斯碱可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0132] 从聚合引发效率、聚合末端阴离子的活性等的观点出发,路易斯碱的使用量相对于有机锂化合物1摩尔优选为0.3~5.0摩尔的范围内,更优选为0.5~3.0摩尔的范围内,进一步优选为1.0~2.0摩尔的范围内。如果路易斯碱的使用量相对于有机锂化合物1摩尔超过5.0摩尔,则有在经济性方面变得不利的趋势,如果低于0.3摩尔,则有聚合引发效率降低的趋势。

[0133] 另外,路易斯碱的使用量相对于有机铝化合物1摩尔优选为0.2~1.2摩尔的范围内,更优选为0.3~1.0摩尔的范围内。

[0134] 从温度控制和使体系内均匀化从而顺利地进行聚合的观点出发,上述阴离子聚合优选在有机溶剂的存在下进行。作为有机溶剂,从安全性、聚合后的反应液的水洗中的与水的分离性、回收·再使用的容易性等观点出发,优选甲苯、二甲苯、环己烷、甲基环己烷等

烃;氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等卤代烃;邻苯二甲酸二甲酯等酯等。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。需要说明的是,从使聚合顺利地进行的观点出发,有机溶剂优选实施干燥处理,并且在非活性气体存在下预先脱气。

[0135] 另外,在上述阴离子聚合中,根据需要,反应体系中可以存在其他添加剂。作为该其他添加剂,例如可举出氯化锂等无机盐类;甲氧基乙氧基乙醇锂、叔丁醇钾等金属醇盐;四乙基氯化铵、四乙基溴化磷等。

[0136] 上述阴离子聚合优选在 $-30\sim 25^{\circ}\text{C}$ 下进行。如果低于 -30°C ,则有聚合速度降低、生产率降低的趋势。另一方面,如果高于 25°C ,则有难以活性良好地进行含有上述通式(2)所示的甲基丙烯酸酯的单体的聚合的趋势。

[0137] 上述阴离子聚合优选在氮、氩、氦等非活性气体的气氛下进行。此外,优选在充分的搅拌条件下进行以使得反应体系变得均匀。

[0138] 在上述阴离子聚合中,作为将有机锂化合物、有机铝化合物、路易斯碱和单体添加到反应体系中的方法,优选以路易斯碱在与有机锂化合物的接触前与有机铝化合物接触的方式添加。另外,有机铝化合物可以比单体先添加到反应体系中,也可以同时添加。在将有机铝化合物与单体同时添加到反应体系中的情况下,可以将有机铝化合物与单体另行混合之后添加。

[0139] 上述阴离子聚合可以通过将甲醇;乙酸或盐酸的甲醇溶液;乙酸、盐酸的水溶液等质子性化合物等聚合终止剂添加到反应液中而终止。聚合终止剂的使用量通常相对于所使用的有机锂化合物1摩尔优选为1~1000摩尔的范围内。

[0140] 作为从聚合反应终止后的反应液中分离获得聚合物的方法,可以采用公知的方法。例如,可举出将反应液注入到聚合物的不良溶剂中使其沉淀的方法、从反应液中蒸馏除去有机溶剂从而获得聚合物的方法等。

[0141] 需要说明的是,如果在分离获得的聚合物中残留有源自催化剂的金属成分(例如,源自有机锂化合物和有机铝化合物的金属成分),则有时产生所得到的活性能量射线交联性热塑性聚合物的物性降低、透明性不良等。因此,在包含源自催化剂的金属成分的情况下,优选在聚合终止后除去该金属成分。例如,作为源自有机锂化合物和有机铝化合物的金属成分的除去方法,使用酸性水溶液的清洗处理、使用离子交换树脂、硅藻土、活性炭等吸附剂的吸附处理等是有效的。在此,作为酸性水溶液,例如可以使用盐酸、硫酸水溶液、硝酸水溶液、乙酸水溶液、丙酸水溶液、柠檬酸水溶液等。

[0142] 通过上述阴离子聚合得到的活性能量射线交联性热塑性聚合物的分子量分布(M_w/M_n),即重均分子量(M_w)/数均分子量(M_n)之比通常为2.00以下,优选为1.01以上且2.00以下,更优选为1.01以上且1.80以下,进一步优选为1.01以上且1.50以下。

[0143] <组合物>

[0144] 本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物可以与其他成分组合等从而作为组合物使用。

[0145] 上述组合物中含有包含源自选自(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、丁二烯和异戊二烯中的至少1种单体的单体单元的热塑性聚合物(其中,不包括本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物。)为优选的一个方式。作为该热塑性聚合物,例如可举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等。

[0146] 在上述组合物中,例如在利用电子束对该组合物进行交联的情况下,可以包含交联剂。作为电子束交联时有用的交联剂,只要是具有显示聚合性的反应性基团的交联剂,就没有特别限制,优选为能够通过自由基机制与单体单元(1)反应的反应性基团。另外,该反应性基团更优选为烯丙基或(甲基)丙烯酰基,从组合物的热稳定性的观点出发,进一步优选为烯丙基。作为具有上述烯丙基的交联剂,例如可举出三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、异氰脲酸三烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、均苯四酸四烯丙酯等。作为具有(甲基)丙烯酰基的交联剂,例如可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二基二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚的两末端(甲基)丙烯酸加成物、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、2,4,6-三氧代六氢-1,3,5-三嗪-1,3,5-三乙醇三(甲基)丙烯酸酯、N,N'-双[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]-N''-(2-羟基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、作为双酚A的环氧乙烷或环氧丙烷的加成物的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、作为氢化双酚A的环氧乙烷或环氧丙烷的加成物的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、在双酚A的二缩水甘油醚上加成(甲基)丙烯酸酯而得到的环氧(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯衍生物;使含羟基的多官能(甲基)丙烯酸酯(季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等)与有机异氰酸酯(甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等)反应而得到的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯;双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、苯酚酚醛型环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、甲酚酚醛型环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、羧基改性环氧(甲基)丙烯酸酯系树脂等环氧(甲基)丙烯酸酯系树脂;使由多元醇(聚四亚甲基乙二醇、乙二醇与己二酸的聚酯二醇、 ϵ -己内酯改性聚酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚碳酸酯二醇、羟基末端氢化聚异戊二烯、羟基末端聚丁二烯、羟基末端聚异丁烯等)和有机异氰酸酯(甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等)得到的氨基甲酸酯树脂与含羟基的(甲基)丙烯酸酯(羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、羟基丙基(甲基)丙烯酸酯、羟基丁基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯等)反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯系树脂;经由酯键向上述多元醇中导入(甲基)丙烯酰基而得到的树脂;聚酯(甲基)丙烯酸酯系树脂等。

[0147] 在上述组合物中,例如在利用紫外线使该组合物交联的情况下等,可以包含光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,例如可举出苯乙酮类(例如,1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮等)、二苯甲酮类(例如,二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、羟基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮等)、米蚩酮类(例如,米蚩酮等)和苯偶姻类(例如,苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙醚等)等羰基化合物;四甲基秋兰姆单硫化物、噻吨酮类(例如,噻吨酮、2-氯噻吨酮等)等硫化物;酰基氧化膦类(例如2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等)等磷化合物;二茂钛类(例如双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛等)等钛

化合物；偶氮化合物（例如，偶氮二异丁腈等）等。另外，光聚合引发剂可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。其中，优选苯乙酮类和二苯甲酮类。

[0148] 在含有光聚合引发剂的情况下，其含量相对于本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物100质量份优选为0.01~10质量份，更优选为0.05~8质量份。如果为0.01质量份以上，则组合物的交联性变得良好，另外，如果为10质量份以下，则存在所得到的固化物的耐热性变得良好的趋势。

[0149] 另外，上述组合物中可以根据需要包含敏化剂。作为敏化剂，例如可举出正丁胺、二正丁胺、三正丁基膦、烯丙基硫脲、三乙胺、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯等。其中，优选甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、三乙胺。

[0150] 在并用光聚合引发剂和敏化剂的情况下，光聚合引发剂与敏化剂的质量比率优选为10:90~90:10的范围内，更优选为20:80~80:20的范围内。

[0151] 本发明的组合物中的活性能量射线交联性热塑性聚合物的含有率可以根据目标用途等进行适当调整，从力学特性的观点出发，优选为1质量%以上，更优选为10质量%以上，进一步优选为30质量%以上，另外，优选为99质量%以下，更优选为80质量%以下，进一步优选为70质量%以下。需要说明的是，上述含有率可以为100质量%。

[0152] 上述组合物中，在不显著阻碍其交联性的范围内，可以包含增塑剂、增粘剂、软化剂、填充剂、稳定剂、颜料、染料等不具有活性能量射线交联性基团的各种添加剂。

[0153] 使组合物中含有上述增塑剂的目的例如是将组合物交联而得到的固化物的机械强度的调整。作为上述增塑剂，例如可举出邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸丁基苄酯等邻苯二甲酸酯；己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、琥珀酸异癸酯等非芳香族二元酸酯；油酸丁酯、乙酰基蓖麻油酸甲酯等脂肪族酯；二乙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二苯甲酸酯、季戊四醇酯等聚亚烷基二醇的酯；磷酸三甲苯酯、磷酸三丁酯等磷酸酯；偏苯三酸酯；聚丁二烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯等二烯系(共)聚合物；聚丁烯；聚异丁烯；氯化石蜡；烷基二苯基、部分氢化三联苯等烃系油；工艺油；聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等聚醚多元醇和将这些聚醚多元醇的羟基转化为酯基、醚基等而得到的衍生物等聚醚；由癸二酸、己二酸、壬二酸、邻苯二甲酸等二元酸与乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇等二元醇得到的聚酯等。需要说明的是，(共)聚合物是均聚物和共聚物的总称。这些增塑剂可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0154] 作为这些增塑剂的分子量或数均分子量，优选为400~15000，更优选为800~10000，更优选为1000~8000。需要说明的是，该增塑剂可以具有活性能量射线交联性基团以外的官能团（例如羟基、羧基、卤素基团等），也可以不具有。通过使增塑剂的分子量或数均分子量为400以上，增塑剂不会从组合物的固化物经时地流出，可以长期维持初始的物性。另外，通过使增塑剂的分子量或数均分子量为15000以下，组合物的处理性存在变好的趋势。

[0155] 在组合物中含有增塑剂的情况下，其含量相对于本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物100质量份优选为5~150质量份，更优选为10~120质量份，进一步优选为20~100质量份。通过设为5质量份以上，存在物性的调整、性状的调节等效果变得显著的趋势，通过设为150质量份以下，存在将组合物交联而得到的固化物的机械强度优异的趋势。

[0156] 使组合物中含有上述增粘剂的目的是例如对由该组合物得到的固化物赋予粘合性。作为增粘剂,例如可举出香豆酮-茛树脂、酚醛树脂、对叔丁基苯酚-乙炔树脂、苯酚-甲醛树脂、二甲苯-甲醛树脂、芳香族烃树脂、脂肪族烃树脂(萜烯树脂等)、苯乙烯系树脂(聚苯乙烯、聚- α -甲基苯乙烯等)、松香的多元醇酯、氢化松香、氢化木松香、氢化松香与一元醇或多元醇的酯、松节油系增粘树脂等增粘树脂。其中,优选脂肪族烃树脂、松香的多元醇酯、氢化松香、氢化木松香、氢化松香与一元醇或多元醇的酯。

[0157] 在上述组合物中含有增粘剂的情况下,其含量相对于本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物100质量份优选为5~150质量份,更优选为10~120质量份,进一步优选为20~100质量份。通过设为5质量份以上,固化物的粘合性变得显著,通过设为150质量份以下,存在固化物的柔软性更优异的趋势。

[0158] 需要说明的是,不具有活性能量射线交联性基团的添加剂可以为有机化合物,也可以为无机化合物。

[0159] 本发明的组合物的制备方法没有特别限定。例如可举出将活性能量射线交联性热塑性聚合物、根据需要包含的其他成分(例如,包含源自选自(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、丁二烯和异戊二烯中的至少1种单体的单体单元的热塑性聚合物)熔融混炼的方法等。熔融混炼例如可以通过捏合挤出机、单螺杆或双螺杆挤出机、混合辊、班伯里密炼机等已知的混合装置,或混炼装置来进行。混炼温度可以根据活性能量射线交联性热塑性聚合物的熔融温度等适当调节,优选为110℃~300℃。

[0160] <成型体>

[0161] 本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物或包含该聚合物的组合物可以通过公知的成形方法制成成型体。作为成形方法,例如可举出注射成形法、挤出成形法、压缩成形法、吹塑成形法、压延成形法、真空成型法、压空成形法、传递模塑成形法、旋转成形法、粉末搪塑法等热成形法;溶液流延法等。这些成形方法中,优选注射成形法、挤出成形法。另外,成型体的厚度根据成形方法而不同,从力学强度的观点出发,优选10 μ m以上。

[0162] 作为本发明的成型体,具有层(I)和层(II)的多层成型体是优选的一个方式,所述层(I)是由活性能量射线交联性热塑性聚合物或包含该聚合物的组合物而得到的,所述层(II)是由包含源自选自(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、丁二烯和异戊二烯中的至少1种单体的单体单元的热塑性聚合物(其中,本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物除外)得到的。该多层成型体例如是通过将上述层(I)和层(II)进行多层挤出成形而得到的。

[0163] 构成层(II)的热塑性聚合物的具体例与作为上述组合物的一种成分而例示的热塑性聚合物相同。

[0164] 多层挤出成形的方法没有特别限制,例如可举出通过T模法、吹塑法等公知的方法将各层挤出、将各个层层叠的方法等。作为利用T模法进行多层挤出成形的方法,更具体而言,可举出多歧管法、进料块法等。特别是从厚度精度的观点出发,优选基于多歧管法的多层挤出成形。从在多层挤出成形后得到表面平滑性良好的成型体这一观点出发,优选包括如下工序的方法:将熔融混炼物以熔融状态从T模挤出,使其两面与镜面辊表面或镜面带表面接触而成形。此时使用的辊或带优选均为金属制或硅酮橡胶制。

[0165] 使本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物或含有该聚合物的组合物交联而制作固化物时使用的活性能量射线可以利用公知的装置进行照射。该活性能量射线的定义

和具体例如上所述。从交联速度、照射装置的获取性、价格等观点出发,这些活性能量射线中,优选紫外线、电子束,更优选电子束。

[0166] 作为电子束(EB)的情况下的加速电压,0.1~10MeV是适当的,作为照射线量,1~500kGy的范围内是适当的。

[0167] 紫外线照射可以使用发出150~450nm波长区域的光的高压汞灯、超高压汞灯、碳弧灯、金属卤化物灯、氙灯、化学灯、LED等。活性能量射线的累积光量通常为10~20000mJ/cm²的范围内,优选为30~10000mJ/cm²的范围内。如果少于10mJ/cm²,则存在活性能量射线交联性热塑性聚合物的交联性变得不充分的趋势,如果多于20000mJ/cm²,则活性能量射线交联性热塑性聚合物可能劣化。

[0168] 从抑制活性能量射线交联性热塑性聚合物的分解的观点出发,对本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物或含有该聚合物的组合物照射活性能量射线时的相对湿度优选为30%以下,更优选为10%以下。

[0169] 对于本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物或含有该聚合物的组合物,也可以在活性能量射线照射中或照射后进一步根据需要进行加热从而促进交联。所述加热温度优选为40~130℃的范围内,更优选为50~100℃的范围内。

[0170] 如上所述得到的固化物可以进一步进行二次加工从而制成用于期望目的的物品。二次加工的方法例如通过加热等进行,以形成所期望性状的物品即可。作为二次加工,例如可举出真空成型、嵌件成形、吹塑成形等。

[0171] 本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物或含有该聚合物的组合物的交联后的聚合物例如耐热性、耐溶剂性等优异。因此,能够用于各种用途。作为优选的用途,例如可举出汽车部件、建筑部件、照明材料等。

[0172] 实施例

[0173] 以下,通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0174] 以下示出实施例和比较例中使用的各材料。

[0175] (单体)

[0176] • 甲基丙烯酸甲酯:株式会社可乐丽制

[0177] • 甲基丙烯酸烯丙酯:东京化成工业株式会社制

[0178] • 丙烯酸甲酯:东京化成工业株式会社制

[0179] (链转移剂)

[0180] • 正辛基硫醇:东京化成工业株式会社制

[0181] (聚合引发剂)

[0182] • 二叔丁基过氧化物:日本油脂株式会社制“PERBUTYL D”

[0183] • 偶氮异丁腈:富士胶片和光纯药株式会社制

[0184] 需要说明的是,甲基丙烯酸3-甲基-3-丁烯使用通过使甲基丙烯酸与3-甲基-3-丁烯-1-醇(株式会社可乐丽制“Isoprenol”)进行脱水反应而得到并将其纯化而得到的物质。另外,甲基丙烯酸3-甲基-2-丁烯使用通过使甲基丙烯酸3-甲基-2-丁烯-1-醇(株式会社可乐丽制“Prenol”)进行脱水反应而得到并将其纯化而得到的物质。

[0185] [数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和分子量分布(Mw/Mn)]

[0186] 在下述实施例和比较例中,在下述测定条件进行得到的聚合物的GPC测定,求出标

准聚苯乙烯换算的数均分子量 (Mn) 和重均分子量 (Mw), 根据这些值算出分子量分布 (Mw/Mn) 的值。

[0187] (GPC测定条件)

[0188] 装置: 东曹株式会社制GPC装置“HLC-8220GPC”

[0189] 分离柱: 东曹株式会社制“TSKgel SuperMultiporeHZ-M (柱径=4.6mm, 柱长=15cm)” (将2根串联连接使用)

[0190] 洗脱液: 四氢呋喃

[0191] 洗脱液流量: 0.35mL/分钟

[0192] 柱温: 40°C

[0193] 检测方法: 差示折射率 (RI)

[0194] [聚合转化率]

[0195] 下述的实施例1、2、比较例4中的聚合转化率如下算出: 采取反应液0.5mL, 加入到甲醇0.5mL中并进行混合后, 从该混合液中采取0.1mL, 使其溶解于氘代氯仿0.5mL中, 在下述测定条件下进行¹H-NMR测定, 由源自与作为单体使用的甲基丙烯酸酯的碳-碳双键直接连接的质子的峰 (化学位移值5.79~6.37ppm) 和源自与作为溶剂使用的甲苯的芳香环直接连接的质子的峰 (化学位移值7.00~7.38ppm) 的积分值的比率的变化算出。

[0196] (¹H-NMR测定条件)

[0197] 装置: 日本电子株式会社制核磁共振装置“JNM-ECX400”

[0198] 温度: 25°C

[0199] [玻璃化转变温度 (T_g)]

[0200] 使用差示扫描型量热计 (METTLER TOLEDO公司制) DSC822e, 以升温速度20°C/min进行测定。

[0201] [热成形性]

[0202] 使用压缩成形机 (株式会社神藤金属工业所制), 在规定的温度、100kgf/cm²的压力下将下述实施例和比较例中得到的聚合物加热1小时, 通过加热后的聚合物在四氢呋喃中的溶解性来评价热成形性。将在300°C下加热后未确认到不溶成分的情况评价为◎, 将在200°C下加热后未确认到不溶成分的情况评价为○, 将在200°C下加热后确认到不溶成分的情况评价为×。

[0203] [电子束照射条件]

[0204] 使用压缩成形机 (株式会社神藤金属工业所制), 下述实施例和比较例中, 将所得到的聚合物成形为厚度300μm的平板, 在下述条件下照射电子束。

[0205] (电子束照射条件)

[0206] 装置: RDI公司制Dynamitron型电子束加速器

[0207] 照射电压: 4.8MeV

[0208] 电流: 20mA

[0209] 照射速度: 14m/min

[0210] 照射剂量: 200kGy

[0211] [电子束照射后的凝胶分数]

[0212] 对于在上述条件下进行电子束照射而得到的固化物, 称量质量后, 在室温下于四

氢呋喃中浸渍48小时。将取出的固化物的表面进一步用四氢呋喃清洗后,在80℃、0.2Pa下干燥12小时,称量浸渍后的质量。根据这样称量的固化物的浸渍前后的质量,使用下述式算出凝胶分数。

[0213] 凝胶分数(%) = (浸渍后的质量/浸渍前的质量) × 100

[0214] 实施例等中使用的单体等如以下那样省略记载。

[0215] 甲基丙烯酸甲酯:MMA

[0216] 甲基丙烯酸3-甲基-3-丁烯:3M3BMA

[0217] 甲基丙烯酸3-甲基-2-丁烯:3M2BMA

[0218] 甲基丙烯酸烯丙酯:ALMA

[0219] 乙酸3-甲基-3-丁烯:3M3BAc

[0220] 丙烯酸甲酯:MA

[0221] (参考例1)Q值(甲基丙烯酸3-甲基-3-丁烯)

[0222] 为了求出下述实施例和比较例中使用的甲基丙烯酸3-甲基-3-丁烯的单体单元(1)中所含的碳-碳双键部分的Q值,改变单体的组成比(摩尔比),进行乙酸3-甲基-3-丁烯与丙烯酸甲酯(Q值:0.45,e值:0.64)的共聚。所得到的共聚物中的单体单元的组成比(摩尔比)通过如下方式算出:进行¹H-NMR测定,根据源自直接连接到与乙酸3-甲基-3-丁烯的氧键合的亚甲基的质子的峰(化学位移值3.80~4.35ppm)和源自直接连接到与丙烯酸甲酯的氧键合的甲基的质子的峰(化学位移值3.35~3.80ppm)的积分值的比率算出。需要说明的是,¹H-NMR测定的条件与上述聚合转化率中记载的条件相同。

[0223] 将聚合时的单体的组成比和所得到的共聚物组成比以及根据它们的结果算出的单体反应性比 r_1 、 r_2 的结果示于表1。

[0224] 【表1】

	投入		聚合物		r_1	r_2
	MA	3M3BAc	MA	3M3BAc		
[0225] 试验 1	0.02	0.98	0.53	0.47	3.23	0.0029
试验 2	0.07	0.93	0.45	0.55		
试验 3	0.86	0.14	0.05	0.95		

[0226] 使用表1的 r_1 、 r_2 的结果,根据式(iii)求出Q值,结果为0.035。

[0227] (参考例2)Q值(甲基丙烯酸3-甲基-2-丁烯)

[0228] 通过与参考例1相同的方法,使用乙酸3-甲基-2-丁烯来代替乙酸3-甲基-3-丁烯,求出甲基丙烯酸3-甲基-2-丁烯的单体单元(1)中所含的碳-碳双键部分的Q值。Q值为0.006。

[0229] 需要说明的是,作为与后述比较例中使用的甲基丙烯酸烯丙酯对应的乙酸酯的乙酸烯丙酯的Q值为0.24。(引用文献:POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION)

[0230] (实施例1)阴离子聚合(A-1)

[0231] 将安装有搅拌叶片和三通旋塞阀的玻璃制反应容器内用氮置换。在室温下向该反应容器中投入甲苯246g、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺0.3g、浓度0.45M的异丁基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯氧基)铝的甲苯溶液7.43g和浓度1.3M的仲丁基锂的溶液(溶剂:环己烷95%,正己烷5%)0.77g。一边搅拌,一边在0℃下以20mL/分钟的速度向反应容器内

的该溶液中滴加作为单体的3M3BMA 100g,引发聚合。单体的滴加结束后,在0℃下,将溶液进一步继续搅拌7小时。溶液的颜色从黄色变为无色。该时刻的3M3BMA的聚合转化率为100%。接下来,添加80%乙酸水溶液35g,使阴离子聚合终止。将得到的溶液注入到甲醇5000g中,使固体成分析出。将析出固体成分滤出,在80℃、0.2Pa下干燥24小时,得到聚合物(A-1)98g。所得到的聚合物(A-1)的Mn为64000,Mw/Mn为1.12,玻璃化转变温度为18.8℃。

[0232] (实施例2)阴离子聚合(A-2)

[0233] 除了如表2所示那样变更单体组成以外,利用与实施例1相同的方法得到聚合物(A-2)98g。所得到的聚合物(A-2)的Mn为67000,Mw/Mn为1.04,玻璃化转变温度为117.8℃。

[0234] (实施例3)本体聚合(B-1)

[0235] 对充分干燥的带有搅拌装置的耐压容器内进行氮置换。向该耐压容器中投入甲基丙烯酸甲酯95g,进一步投入5g的3M3BMA、作为链转移剂的正辛基硫醇0.22g、作为引发剂的二叔丁基过氧化物0.002g。一边对投入到耐压容器中的这些混合物进行搅拌,一边升温至140℃,引发聚合反应。将该混合物在140℃下继续搅拌2.5小时。其后,冷却至室温,终止聚合。在所得到的溶液中添加甲苯150g进行稀释后,注入到甲醇8000g中,使固体成分析出。将析出固体成分滤出,在80℃、0.2Pa下干燥24小时,得到聚合物(B-1)47g。所得到的聚合物(B-1)的Mn为47000,Mw/Mn为2.49,玻璃化转变温度为117.3℃。

[0236] (实施例4)悬浮聚合(C-1)

[0237] 对具备搅拌机、温度计、回流管和三通旋塞阀的玻璃制可分离式烧瓶进行氮置换。向该烧瓶中投入去离子水196g、100g的3M2BMA、作为引发剂的偶氮异丁腈0.06g、作为链转移剂的正辛基硫醇0.32g、分散剂1.2g和pH调节剂3.3g。一边对投入到可分离式烧瓶中的溶液进行剧烈搅拌一边加热至75℃,引发聚合,在75℃下保持180分钟搅拌状态。进一步升温至90℃,保持60分钟搅拌状态从而完成聚合。冷却后,将得到的聚合物滤出,水洗数次后,在室温下干燥24小时。进一步将聚合物溶解于丙酮300g中,将溶液注入到5000g的甲醇中,使固体成分析出。将析出固体成分滤出,在80℃、0.2Pa下干燥24小时,得到聚合物(C-1)85g。所得到的聚合物(C-1)的Mn为39000,Mw/Mn为2.05,玻璃化转变温度为33℃。

[0238] (实施例5)悬浮聚合(C-2)

[0239] 除了如表2所示那样变更单体组成以外,利用与实施例4相同的方法得到聚合物(C-2)90g。所得到的聚合物(C-2)的Mn为42000,Mw/Mn为1.9,玻璃化转变温度为118.3℃。

[0240] (实施例6)悬浮聚合(C-3)

[0241] 除了如表2所示那样变更单体组成以外,利用与实施例4相同的方法得到聚合物(C-3)85g。所得到的聚合物(C-3)的Mn为105000,Mw/Mn为2.03,玻璃化转变温度为120.2℃。

[0242] (比较例1)悬浮聚合(C-4)

[0243] 除了如表2所示那样变更单体组成以外,利用与实施例4相同的方法得到聚合物(C-4)89g。所得到的聚合物(C-4)的Mn为51000,Mw/Mn为2.94,玻璃化转变温度为123.6℃。

[0244] (比较例2)悬浮聚合(C-5)

[0245] 除了如表2所示那样变更单体组成以外,利用与实施例4相同的方法得到聚合物(C-5)88g。所得到的聚合物(C-5)的Mn为45000,Mw/Mn为1.92,玻璃化转变温度为123.2℃。

[0246] (比较例3)悬浮聚合(C-6)

[0247] 除了如表2所示那样变更单体组成以外,利用与实施例4相同的方法尝试制造,但

确认到不溶于丙酮、四氢呋喃、甲苯等溶剂的成分,无法测定分子量。

[0248] (比较例4)阴离子聚合(A-3)

[0249] 除了如表2所示那样变更单体组成以外,利用与实施例1相同的方法得到聚合物(A-3)98g。所得到的聚合物(A-3)的Mn为65000,Mw/Mn为1.08,玻璃化转变温度为118.5℃。

[0250] 对于实施例和比较例中得到的聚合物,通过上述方法评价热成形性和电子束照射后的凝胶分数。将结果示于表2。

[0251] 【表2】

	聚合方法	单体组成(摩尔%)				Mn	Mw/Mn	Tg	热成形性	电子束照射后的凝胶分数
		MMA	3M3BMA	3M2BMA	ALMA					
实施例1	阴离子聚合	0	100	0	0	64,000	1.12	18.8	○	99%
实施例2	阴离子聚合	93.3	6.7	0	0	67,000	1.04	117.8	◎	98%
实施例3	本体聚合	96.7	3.3	0	0	47,000	2.49	117.3	◎	52%
实施例4	悬浮聚合	0	0	100	0	39,000	2.05	33	○	74%
实施例5	悬浮聚合	93.3	0	6.7	0	42,000	1.9	118.3	◎	63%
实施例6	悬浮聚合	96.7	0	3.3	0	105,000	2.03	120.2	◎	47%
比较例1	悬浮聚合	99.35	0.65	0	0	51,000	2.94	123.6	◎	0%
比较例2	悬浮聚合	99.35	0	0.65	0	45,000	1.92	123.2	◎	0%
比较例3	悬浮聚合	99.35	0	0	0.65	-	-	-	-	-
比较例4	阴离子聚合	91.9	0	0	8.1	65,000	1.08	118.5	×	-

[0252] [0253] 在实施例1、2和3中制造了包含3M3BMA的聚合物。得到的聚合物与比较例1中得到的包含0.65摩尔%的单体单元(1)的聚合物相比,显示出良好的活性能量射线交联性。

[0254] 在实施例4、5和6中,制造包含3M2BMA的聚合物。所得到的聚合物与比较例2中得到的包含0.65摩尔%的单体单元(1)的聚合物相比,显示出良好的活性能量射线交联性。

[0255] 在比较例3中,通过悬浮聚合制造包含0.65摩尔%的ALMA的聚合物,但确认到不溶于丙酮、四氢呋喃、甲苯等溶剂的成分,难以得到热塑性聚合物。

[0256] 在比较例4中,通过阴离子聚合制造包含8.1摩尔%的ALMA的聚合物。得到的聚合物在加热时进行交联,因此确认到不溶于四氢呋喃的成分,难以进行热成形。

[0257] 产业上的可利用性

[0258] 本发明的活性能量射线交联性热塑性聚合物具有聚合性官能团,并且能够在不交联的情况下进行热成形,通过在成形后照射紫外线、电子束等活性能量射线而进行交联,作为各种成形体是有用的。