

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110802 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 297/02 (2006.01) C08F 299/00 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087936
- (22) 国際出願日: 2016年12月20日(20.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-253991 2015年12月25日(25.12.2015) JP
特願 2016-121659 2016年6月20日(20.06.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 有馬 隆広(ARIMA, Takahiro); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 田邊 裕史(TANABE, Hirofumi); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 松浦 幹也

(MATSUURA, Mikiya); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 社地 賢治(SHACHI, Kenji); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

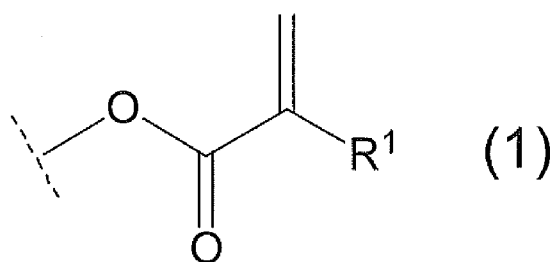
(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: (METH)ACRYLIC BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: (メタ)アクリル系ブロック共重合体



(57) Abstract: Provided is a highly curable (meth)acrylic block copolymer, of which the cured product, obtained by irradiation with an actinic energy ray, has excellent stretchability and lacks tackiness. This (meth)acrylic block copolymer contains: a methacrylic polymer block (A) having an actinic energy ray-curable group including a partial structure (1) represented by general formula (1) below; and a (meth)acrylic polymer block (B) which does not have any actinic energy ray-curable groups, wherein the content of the partial structure (1) is 0.3-5.0 mole% with respect to the entirety of the monomer units constituting the (meth)acrylic block copolymer, the content of the methacrylic polymer block (A) in the (meth)acrylic block copolymer is 30-60 mass%, and the number average molecular weight of the (meth)acrylic block copolymer is 40,000 or greater. (In formula (1), R¹ represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms.)

(57) 要約: 活性エネルギー線を照射して得られる硬化物が延伸性に優れかつタック感を有さない、硬化性に優れる(メタ)アクリル系ブロック共重合体の提供。下記一般式(1)で示される部分構造(1)を含む活性エネルギー線硬化性基を有するメタクリル系重合体ブロック(A)と、活性エネルギー線硬化性基を有さない(メタ)アクリル系重合体ブロック(B)とを含有する(メタ)アクリル系ブロック共重合体であり、(メタ)アクリル系ブロック共重合体を構成する全単量体単位に対する部分構造(1)の含有量が0.3モル%以上5.0モル%以下であり、(メタ)アクリル系ブロック共重合体におけるメタクリル系重合体ブロック(A)の含有量が30質量%以上60質量%以下であり、(メタ)アクリル系ブロック共重合体の数平均分子量が40,000以上である(メタ)アクリル系ブロック共重合体。(式(1)中、R¹は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基を表す。)

WO 2017/110802 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：（メタ）アクリル系ブロック共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線を照射して得られる硬化物が延伸性に優れ、かつタック感を有さない（メタ）アクリル系ブロック共重合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、紫外線や電子線などの活性エネルギー線を照射することで硬化する活性エネルギー線硬化性材料が知られており、接着剤、粘着剤、塗料、インク、コーティング材、光造形材、マスキング材、ライニング材などの用途に用いられている。

中でも、活性エネルギー線硬化性基を有する（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物は粘着性、成形性、耐候性などに優れているため、これらの特長を生かして接着剤、粘着剤、インク、コーティング材、マスキング材、ライニング材、各種成形材料などの用途への有用性が期待でき、検討が進められている。

[0003] 例えば、アクリル酸 *n*-ブチルを重合してアクリル系重合体ブロックを形成した後、メタクリル酸メチルとメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを共重合して水酸基含有メタクリル系重合体ブロックを形成し、得られたブロック共重合体が有する水酸基に塩化アクリロイルを反応させて活性エネルギー線硬化性基となるアクリロイル基を導入することで得られる、（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物が知られている（特許文献 1 参照）。

[0004] また、メタクリル酸メチルと 1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートとを共重合して活性エネルギー線硬化性基となるメタクリロイル基を導入したメタクリル系重合体ブロックを形成した後、アクリル酸 *n*-ブチルを重合してアクリル系重合体ブロックを形成することで得られる（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性

組成物が知られている（特許文献2参照）。

[0005] しかしながら、従来の活性エネルギー線硬化性組成物では、高度の強靱性を要求される技術分野において、満足できる強靱な硬化物を得ることは困難であった。特にインク、塗料等の皮膜形成用材料においては、延伸性と強靱性を併せ持ち、タック感を有さない素材の開発が期待されていた（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-184678号公報

特許文献2：国際公開第2014/148251号パンフレット

特許文献3：特開2015-81294号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、活性エネルギー線を照射して得られる硬化物が延伸性に優れかつタック感を有さない、活性エネルギー線硬化性組成物に有用な、硬化性に優れる（メタ）アクリル系ブロック共重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、上記目的は、

[1] 下記一般式（1）で示される部分構造（1）を含む活性エネルギー線硬化性基を有するメタクリル系重合体ブロック（A）と、活性エネルギー線硬化性基を有さない（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）とを含有する（メタ）アクリル系ブロック共重合体であり、

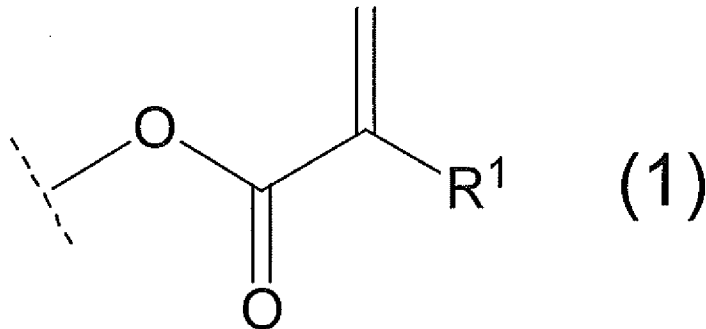
（メタ）アクリル系ブロック共重合体を構成する全単量体単位に対する部分構造（1）の含有量が0.3モル%以上5.0モル%以下であり、

（メタ）アクリル系ブロック共重合体におけるメタクリル系重合体ブロック（A）の含有量が30質量%以上60質量%以下であり、

（メタ）アクリル系ブロック共重合体の数平均分子量が40,000以上で

ある（メタ）アクリル系ブロック共重合体；

[0009] [化1]



[0010] （式（１）中、R¹は水素原子または炭素数１～２０の炭化水素基を表す。）

[２] [１] の（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物；

[３] [１] の（メタ）アクリル系ブロック共重合体または [２] の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化して得られる硬化物；

を提供することにより達成される。

発明の効果

[0011] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体は硬化性に優れ、該（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に活性エネルギー線を照射して得られる硬化物は、延伸性に優れかつタック感を有さない。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について、詳細に説明する。

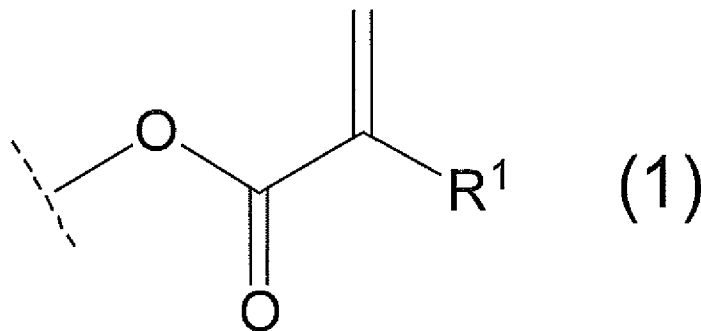
なお、本明細書において「（メタ）アクリル」とは「メタクリル」と「アクリル」との総称を意味し、後述する「（メタ）アクリロイル」は「メタクリロイル」と「アクリロイル」との総称を意味し、後述する「（メタ）アクリレート」は「メタクリレート」と「アクリレート」との総称を意味する。

[0013] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体は、メタクリル系重合体ブロック（Ａ）と（メタ）アクリル系重合体ブロック（Ｂ）とを含有し、該メタクリル系重合体ブロック（Ａ）は部分構造（１）を有する。

[0014] 部分構造（１）は、活性エネルギー線の照射によって重合性を示す。この結果、本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物は活性エネルギー線の照射によって硬化して硬化物となる。なお、本明細書において活性エネルギー線とは、光線、電磁波、粒子線およびこれらの組み合わせを意味する。光線としては遠紫外線、紫外線（ＵＶ）、近紫外線、可視光線、赤外線などが挙げられ、電磁波としてはＸ線、γ線などが挙げられ、粒子線としては電子線（ＥＢ）、プロトン線（α線）、中性子線などが挙げられる。硬化速度、照射装置の入手性、価格等の観点から、これら活性エネルギー線の中でも紫外線、電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

[0015] 部分構造（１）は、下記一般式（１）で示される。

[0016] [化2]



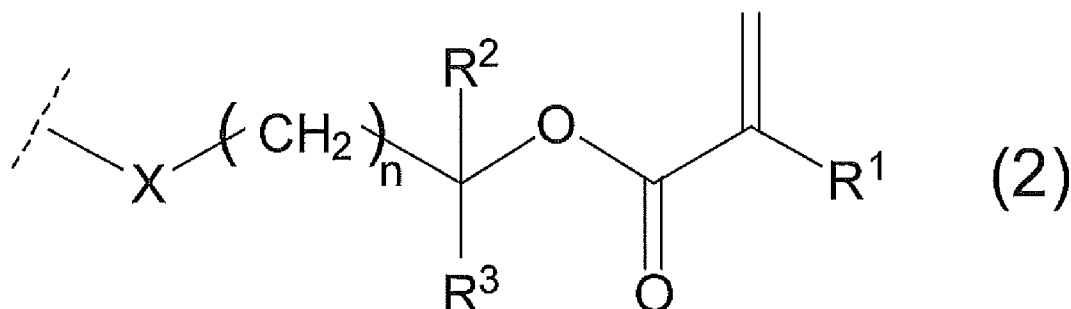
[0017] （式（１）中、R¹は水素原子または炭素数１～２０の炭化水素基を表す。）

[0018] 上記一般式（１）中、R¹が表す炭素数１～２０の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、２－エチルブチル基、３－エチルブチル基、２，２－ジメチルブチル基、２，３－ジメチルブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、ｎ－デシル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフ

チル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基などのアラルキル基が挙げられる。中でも、活性エネルギー線硬化性の観点から水素原子、メチル基、およびエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

[0019] 本発明のメタクリル系重合体ブロック（A）中の部分構造（1）は、硬化速度の観点から、下記一般式（2）で示される部分構造（以下「部分構造（2）」と称する）の一部であることが好ましい。

[0020] [化3]



[0021] （式（2）中、R¹は水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を表し、R²およびR³はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表し、XはO、S、またはN（R⁴）（R⁴は水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を表す。）を表し、nは1～20の整数を表す。）

[0022] 上記一般式（2）中、R¹が表す炭素数1～20の炭化水素基の具体例および好適例としては、上記一般式（1）のR¹と同様の炭化水素基が挙げられる。

[0023] 上記一般式（2）中、R²およびR³がそれぞれ独立して表す炭素数1～6の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル

基等のアリール基などが挙げられる。中でも、活性エネルギー線硬化性の観点から、メチル基およびエチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

[0024] 上記一般式(2)中、XはO、SまたはN(R⁴) (R⁴は水素原子または炭素数1～6の炭化水素基を表す。)を表し、重合制御のしやすさからOが好ましい。XがN(R⁴)である場合、R⁴が表す炭素数1～6の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基などが挙げられる。

[0025] 上記一般式(2)中、nが表す1～20の整数は、(メタ)アクリル系ブロック共重合体の流動性と硬化速度の観点から2～5であることが好ましい。

[0026] 本発明の(メタ)アクリル系ブロック共重合体を構成する全単量体単位に対する部分構造(1)の含有量は、0.3モル%以上5.0モル%以下である。部分構造(1)の含有量が上記範囲にあることにより、得られる硬化物は延伸性に優れ、タック感を有さなくなる。得られる硬化物において、延伸性がより優れ、タック感がより少なくなる傾向にあることから、上記部分構造(1)の含有量は、0.4モル%以上4.5モル%以下であることが好ましく、0.5モル%以上4.0モル%以下であることがより好ましく、0.5モル%以上3.5モル%以下であることがさらに好ましい。

[0027] メタクリル系重合体ブロック(A)に含まれる部分構造(1)は、メタクリル系重合体ブロックの末端にあっても、側鎖にあってもよいが、好ましい含有量の部分構造(1)を導入する観点から、少なくとも側鎖にあることが好ましい。

[0028] メタクリル系重合体ブロック（A）は、メタクリル酸エステルを含有する単量体に由来する単量体単位を含む。かかるメタクリル酸エステルは、1個のメタクリロイル基を有する単官能メタクリル酸エステルおよび2個以上のメタクリロイル基を有する多官能メタクリル酸エステルに大別される。

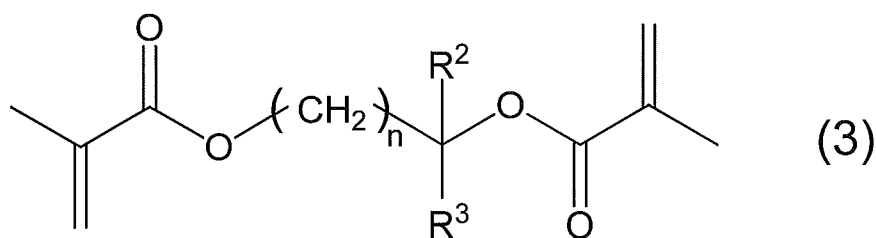
[0029] 上記単官能メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸2-（トリメチルシリルオキシ）エチル、メタクリル酸3-（トリメチルシリルオキシ）プロピル、メタクリル酸グリシジル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、メタクリル酸のエチレンオキサイド付加物、メタクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、メタクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、メタクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタクリル酸2-パーフルオロエチル、メタクリル酸パーフルオロメチル、メタクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、メタクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、メタクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、メタクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどが挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル等の、炭素数1～5のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましい。

[0030] メタクリル系重合体ブロック（A）の全単量体単位に対する、上記単官能

メタクリル酸エステル（例えば、メタクリル酸メチル）に由来する単量体単位の含有量は、硬化物がタック感を有さなくなる観点から、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。また、上記単官能メタクリル酸エステルに由来する単量体単位の含有量は、メタクリル系重合体ブロック（A）が（メタ）アクリル系ブロック共重合体に複数含まれる場合には、各重合体ブロックそれぞれにおいて、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。

[0031] また、上記多官能メタクリル酸エステルとして、下記一般式（3）で示される2官能メタクリル酸エステル（以下、「ジメタクリレート（3）」と称する）を用いると、後述する条件下でリビングアニオン重合することで、一方のメタクリロイル基（下記一般式（3）中「O（CH₂）_n」が直結するメタクリロイル基）が選択的に重合して、部分構造（2）を有するメタクリル系重合体ブロック（A）が得られることから好ましい。

[0032] [化4]



[0033] （式（3）中、R²およびR³はそれぞれ独立して炭素数1～6の炭化水素基を表し、nは1～20の整数を表す。）

[0034] 上記一般式（3）中、R²およびR³が表す炭素数1～6の炭化水素基の例としては上記一般式（2）のR²およびR³と同様の炭化水素基が挙げられる。上記一般式（3）中、nが表す1～20の整数は、（メタ）アクリル系ブロック共重合体の流動性と硬化速度の観点から2～5であることが好ましい。

[0035] ジメタクリレート（3）の具体例としては、例えば1，1-ジメチルプロパン-1，3-ジオールジメタクリレート、1，1-ジメチルブタン-1，

4-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジメチルペンタン-1, 5-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジメチルヘキサン-1, 6-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジエチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジエチルブタン-1, 4-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジエチルペンタン-1, 5-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジエチルヘキサン-1, 6-ジオールジメタクリレートなどが挙げられ、1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジメチルブタン-1, 4-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジメチルペンタン-1, 5-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジメチルヘキサン-1, 6-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジエチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジエチルブタン-1, 4-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジエチルペンタン-1, 5-ジオールジメタクリレート、および1, 1-ジエチルヘキサン-1, 6-ジオールジメタクリレートが好ましく、1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジメチルブタン-1, 4-ジオールジメタクリレート、1, 1-ジメチルペンタン-1, 5-ジオールジメタクリレート、および1, 1-ジメチルヘキサン-1, 6-ジオールジメタクリレートがより好ましい。

[0036] 前述した単官能および多官能メタクリル酸エステルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0037] メタクリル系重合体ブロック（A）の全単量体単位に対する、多官能メタクリル酸エステルに由来する単量体単位の含有量は、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることがさらに好ましい。また、メタクリル系重合体ブロック（A）の全単量体単位に対する、多官能メタクリル酸エステルに由来する単量体単位の含有量が、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらには45質量%以上であることも望ましい一態様である。また、多官能メタクリル酸エステルがジメタクリレート（3）を含有する場合、メタクリル系重合体ブロック（A）の全単量体単位に対する、ジメタクリレート（3

）に由来する単量体単位の含有量は、0.1～40質量%の範囲が好ましく、1～30質量%の範囲がより好ましく、2～20質量%の範囲がさらに好ましい。さらに、多官能メタクリル酸エステルがジメタクリレート（3）を含有する場合、メタクリル系重合体ブロック（A）の全単量体単位に対する、ジメタクリレート（3）に由来する単量体単位の含有量が、好ましくは0.5～70質量%の範囲、より好ましくは5～65質量%の範囲、さらに好ましくは45～60質量%の範囲であることも望ましい一態様である。

[0038] メタクリル系重合体ブロック（A）が、単官能メタクリル酸エステルと多官能メタクリル酸エステルを含有する単量体から形成されている場合、単官能メタクリル酸エステルに由来する単量体単位の含有量と多官能メタクリル酸エステルに由来する単量体単位の含有量の合計量は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%であってもよい。さらに、メタクリル系重合体ブロック（A）が、メタクリル酸メチルとジメタクリレート（3）を含有する単量体から形成されている場合、メタクリル系重合体ブロック（A）の全単量体単位に対する、メタクリル酸メチルに由来する単量体単位の含有量とジメタクリレート（3）に由来する単量体単位の含有量の合計量は、メタクリル系重合体ブロック（A）の全単量体単位に対して、80～100質量%の範囲が好ましく、90～100質量%の範囲がより好ましく、95～100質量%の範囲がさらに好ましく、100質量%であってもよい。また、上記の各含有量は、メタクリル系重合体ブロック（A）が（メタ）アクリル系ブロック共重合体に複数含まれる場合には、各重合体ブロックそれぞれにおいて、上記好ましい範囲、望ましくはより好ましい範囲にあることが、好ましい一態様である。

[0039] メタクリル系重合体ブロック（A）は、上記メタクリル酸エステル以外の他の単量体に由来する単量体単位を有していてもよい。該他の単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチ

ル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、アクリル酸2-アミノエチル、アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸2-(トリメチルシリルオキシ)エチル、アクリル酸3-(トリメチルシリルオキシ)プロピル、アクリル酸グリシジル、 γ -(アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、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、アクリル酸2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、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メチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸エステル； α -メトキシアクリル酸メチル、 α -エトキシアクリル酸メチルなどの α -アルコキシアクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；3-メトキシアクリル酸エステルなどの3-アルコキシアクリル酸エステル；N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド；2-フェニルアクリル酸メチル、2-フェニルアクリル酸エチル、2-ブromoアクリル酸n-ブチル、2-ブromoメチルアクリル酸メチル、2-ブromoメチルアクリル酸エチル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、エチルイソプロペニルケトンなどが挙げられる。これら他の単量体は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。上記他の単量体により形成される単量体単位の含有量

は、メタクリル系重合体ブロック（A）の全単量体単位に対して、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。また、上記他の単量体により形成される単量体単位の含有量は、メタクリル系重合体ブロック（A）が（メタ）アクリル系ブロック共重合体に複数含まれる場合には、各重合体ブロックそれぞれにおいて、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であることが望ましい一態様である。

[0040] メタクリル系重合体ブロック（A）の数平均分子量（ M_{nA} ）は、得られるブロック共重合体の取り扱い性、流動性、力学特性等の観点から、12,000～120,000の範囲内であることが好ましく、15,000～60,000の範囲内であることがより好ましい。メタクリル系重合体ブロック（A）が（メタ）アクリル系ブロック共重合体に複数含まれる場合には、各重合体ブロックの数平均分子量が上記好ましい範囲、望ましくはより好ましい範囲にあることが、好ましい一態様である。なお、本明細書において数平均分子量および後述する分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法（標準ポリスチレン換算）により測定される値である。

[0041] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体におけるメタクリル系重合体ブロック（A）の含有量は30質量%以上60質量%以下である。重合体ブロック（A）の含有量が上記範囲にあることにより、得られる硬化物は延伸性に優れ、タック感を有さなくなる。得られる硬化物において、延伸性により優れ、タック感もより少なくなる傾向にあることから、重合体ブロック（A）の含有量は、32.5質量%以上57.5質量%以下であることが好ましく、35質量%以上55質量%以下であることがより好ましい。

[0042] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体は、活性エネルギー線硬化性を有さない（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）を含んでいる。

[0043] なお本明細書において、活性エネルギー線硬化性基とは、上記活性エネルギー線の照射により重合性を示す官能基を意味する。活性エネルギー線硬化性基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基、ビニルオキシ基、1,3-ジエニル基、スチ

リル基等のエチレン性二重結合（特に一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}-$ （式中、Rはアルキル基または水素原子）で示されるエチレン性二重結合）を有する官能基；エポキシ基、オキセタニル基、チオール基、マレイミド基等が挙げられる。

[0044] （メタ）アクリル系重合体ブロック（B）を形成できる（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、（メタ）アクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸N,N-ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ナフチル、（メタ）アクリル酸2-（トリメチルシリルオキシ）エチル、（メタ）アクリル酸3-（トリメチルシリルオキシ）プロピルなどの単官能（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。中でも、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-メトキシエチルが好ましく、アクリル酸n-ブチルがより好ましい。これら（メタ）アクリル酸エステルは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0045] （メタ）アクリル系重合体ブロック（B）中の（メタ）アクリル酸エステルにより形成される単量体単位の含有量は、（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）を形成する全単量体単位に対して90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、100質量%であってもよい。また、上記（メタ）アクリル酸エステルにより形成される単量体単位の含有量は、（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）が（メタ）アクリル系ブロック共重合体に複数含まれる場合には、各重合体ブロックそれぞれにおいて、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、100質量%であってもよい。

[0046] (メタ) アクリル系重合体ブロック (B) は、(メタ) アクリル酸エステル以外の他の単量体から形成される単量体単位を有していてもよい。該他の単量体としては、例えば α -メトキシアクリル酸メチル、 α -エトキシアクリル酸メチル等の α -アルコキシアクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル等のクロトン酸エステル；3-メトキシアクリル酸エステル等の3-アルコキシアクリル酸エステル；N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、エチルイソプロペニルケトンなどが挙げられる。これら他の単量体は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0047] (メタ) アクリル系重合体ブロック (B) 中の上記他の単量体により形成される単量体単位の含有量は、(メタ) アクリル系重合体ブロック (B) を形成する全単量体単位に対して10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。また、上記他の単量体により形成される単量体単位の含有量は、(メタ) アクリル系重合体ブロック (B) が(メタ) アクリル系ブロック共重合体に複数含まれる場合には、各重合体ブロックそれぞれにおいて、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下であることが望ましい一態様である。

[0048] (メタ) アクリル系重合体ブロック (B) の数平均分子量 (M_{nB}) は得られる(メタ) アクリル系ブロック共重合体の取り扱い性、流動性、力学特性等の観点から、16,000~140,000の範囲が好ましく、20,000~70,000の範囲がより好ましい。(メタ) アクリル系重合体ブロック (B) が(メタ) アクリル系ブロック共重合体に複数含まれる場合には、各重合体ブロックの数平均分子量が上記好ましい範囲、望ましくはより好ましい範囲にあることが、好ましい一態様である。

[0049] 本発明の(メタ) アクリル系ブロック共重合体における(メタ) アクリル系重合体ブロック (B) の含有量は、40質量%以上70質量%以下である

ことが好ましく、42.5質量%以上67.5質量%以下であることがより好ましく、45質量%以上65質量%以下であることがさらに好ましい。

[0050] 本発明の(メタ)アクリル系ブロック共重合体の数平均分子量(M_n)は、40,000以上である。 M_n が40,000以上であることにより、そのブロック共重合体から得られる硬化物は延伸性に優れる。上記 M_n は、得られる(メタ)アクリル系ブロック共重合体の取り扱い性、流動性、力学特性等の観点から、40,000以上200,000以下であることが好ましく、45,000以上100,000以下であることがより好ましい。

[0051] 本発明の(メタ)アクリル系ブロック共重合体の分子量分布、すなわち重量平均分子量/数平均分子量は2.00以下が好ましく、1.02~2.00の範囲がより好ましく、1.05~1.80の範囲がさらに好ましく、1.05~1.50の範囲が最も好ましく、1.10~1.50の範囲であってもよい。

[0052] 本発明の(メタ)アクリル系ブロック共重合体は、メタクリル系重合体ブロック(A)少なくとも1個と、(メタ)アクリル系重合体ブロック(B)少なくとも1個とを有するブロック共重合体であり、各重合体ブロックの数および結合順序に特に制限はないが、活性エネルギー線硬化性の観点からメタクリル系重合体ブロック(A)が(メタ)アクリル系ブロック共重合体の少なくとも1個の末端を形成することが好ましく、(メタ)アクリル系ブロック共重合体の製造容易性の観点から、直鎖状の重合体であることがより好ましく、1個のメタクリル系重合体ブロック(A)と1個の(メタ)アクリル系重合体ブロック(B)が結合したジブロック共重合体、または1個の(メタ)アクリル系重合体ブロック(B)の両端にメタクリル系重合体ブロック(A)各1個がそれぞれ結合したトリブロック共重合体がさらに好ましい。

[0053] 本発明における(メタ)アクリル系ブロック共重合体の製造方法は特に限定されないが、アニオン重合法またはラジカル重合法が好ましく、重合制御の観点からリビングアニオン重合法またはリビングラジカル重合法がより好

ましく、リビングアニオン重合法がさらに好ましい。

[0054] リビングラジカル重合法としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いる重合法、コバルトポルフィリン錯体を用いる重合法、ニトロキシドを用いる重合法（国際公開第2004/014926号パンフレット参照）、有機テルル化合物などの高周期ヘテロ元素化合物を用いる重合法（特許第3839829号公報参照）、可逆的付加脱離連鎖移動重合法（RAFT）（特許第3639859号公報参照）、原子移動ラジカル重合法（ATRP）（特許第3040172号公報、国際公開第2004/013192号パンフレット参照）などが挙げられる。これらリビングラジカル重合法の中でも、原子移動ラジカル重合法が好ましく、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、Fe、Ru、Ni、Cuから選ばれる少なくとも1種類を中心金属とする金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

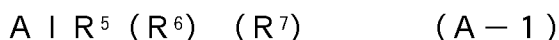
[0055] リビングアニオン重合法としては、有機希土類金属錯体を重合開始剤としてリビング重合する方法（特開平06-93060号公報参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩などの鉱酸塩の存在下でリビングアニオン重合する方法（特表平05-507737号公報参照）、有機アルミニウム化合物の存在下で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としリビングアニオン重合する方法（特開平11-335432号公報、国際公開2013/141105号パンフレット参照）などが挙げられる。これらリビングアニオン重合法の中でも、本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体を直接、効率よく重合できる点からは、有機アルミニウム化合物の存在下で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としリビングアニオン重合する方法が好ましく、有機アルミニウム化合物およびルイス塩基の存在下で、有機リチウム化合物を重合開始剤としリビングアニオン重合する方法がより好ましい。

[0056] 上記有機リチウム化合物としては、例えばt-ブチルリチウム、1,1-ジメチルプロピルリチウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-

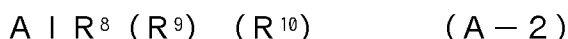
ージフェニル-3-メチルペンチルリチウム、エチル α -リチオイソブチレート、ブチル α -リチオイソブチレート、メチル α -リチオイソブチレート、イソプロピルリチウム、sec-ブチルリチウム、1-メチルブチルリチウム、2-エチルプロピルリチウム、1-メチルペンチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、 α -メチルベンジルリチウム、メチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム等が挙げられる。中でも、入手容易性およびアニオン重合開始能の観点から、イソプロピルリチウム、sec-ブチルリチウム、1-メチルブチルリチウム、1-メチルペンチルリ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

[0057] 有機リチウム化合物の使用量は、目的とするブロック共重合体の数平均分子量に応じて、用いる単量体の使用量との比率によって決定できる。

[0058] 上記有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(A-1)または(A-2)で示される有機アルミニウム化合物が挙げられる。



(式中、 R^5 は一価の飽和炭化水素基、一価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはN，N-二置換アミノ基を表し、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立してアリールオキシ基を表すか、あるいは R^6 および R^7 は互いに結合してアリーレンジオキシ基を形成している。)



(式中、 R^8 はアリールオキシ基を表し、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して一価の飽和炭化水素基、一価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基またはN，N-二置換アミノ基を表す。)

[0059] 上記一般式(A-1)および(A-2)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 がそれぞれ独立して表すアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、2-メ

チルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ基、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ基、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノキシ基、2, 6-ジフェニルフェノキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基、9-フェナントリルオキシ基、1-ピレニルオキシ基、7-メトキシ-2-ナフトキシ基等が挙げられる。

[0060] 上記一般式 (A-1) 中、 R^6 と R^7 が互いに結合して形成されるアリーレンジオキシ基としては、例えば2, 2'-ビフェノール、2, 2'-メチレンビスフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、(R)-(+)-1, 1'-ビ-2-ナフトール、(S)-(-)-1, 1'-ビ-2-ナフトール等の2個のフェノール性水酸基を有する化合物中の該2個のフェノール性水酸基の水素原子を除いた官能基が挙げられる。

[0061] なお、上記のアリールオキシ基およびアリーレンジオキシ基において含まれる1個以上の水素原子が、置換基により置換されていてもよく、該置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

[0062] 上記一般式 (A-1) および (A-2) 中、 R^5 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ独立して表す一価の飽和炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられ、一価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられ、N, N-二置換アミノ基としては、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ビス(トリメチルシリル)アミノ基等が挙げられる。上述した

一価の飽和炭化水素基、一価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基およびN，N－二置換アミノ基において含まれる1個以上の水素原子は、置換基により置換されていてもよく、該置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t－ブトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

[0063] 上記有機アルミニウム化合物（A－1）としては、例えばエチルビス（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノキシ）アルミニウム、エチルビス（2，6－ジ－t－ブチルフェノキシ）アルミニウム、エチル〔2，2’－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノキシ）〕アルミニウム、イソブチルビス（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチルビス（2，6－ジ－t－ブチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチル〔2，2’－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノキシ）〕アルミニウム、n－オクチルビス（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノキシ）アルミニウム、n－オクチルビス（2，6－ジ－t－ブチルフェノキシ）アルミニウム、n－オクチル〔2，2’－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノキシ）〕アルミニウム、メトキシビス（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノキシ）アルミニウム、メトキシビス（2，6－ジ－t－ブチルフェノキシ）アルミニウム、メトキシ〔2，2’－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノキシ）〕アルミニウム、エトキシビス（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノキシ）アルミニウム、エトキシビス（2，6－ジ－t－ブチルフェノキシ）アルミニウム、エトキシ〔2，2’－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノキシ）〕アルミニウム、イソプロポキシビス（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノキシ）アルミニウム、イソプロポキシビス（2，6－ジ－t－ブチルフェノキシ）アルミニウム、イソプロポキシ〔2，2’－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノキシ）〕アルミニウム、t－ブトキシビス（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノキシ）アルミニウム、t－ブトキシビス（2，6－ジ－t－ブチルフェノキシ）アルミニウム、t－

ブトキシ〔2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)〕アルミニウム、トリス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、トリス(2, 6-ジフェニルフェノキシ)アルミニウム等が挙げられる。中でも、重合開始効率、重合末端アニオンのリビング性、入手および取り扱いの容易さ等の観点から、イソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、イソブチル〔2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ)〕アルミニウム等が好ましい。

[0064] 上記有機アルミニウム化合物(A-2)としては、例えばジエチル(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジエチル(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジイソブチル(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジイソブチル(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム、ジ-n-オクチル(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム、ジ-n-オクチル(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ)アルミニウム等が挙げられる。これら有機アルミニウム化合物は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0065] 有機アルミニウム化合物の使用量は、溶媒の種類、その他種々の重合条件等に応じて適宜好適な量を選択できるが、重合速度の観点から有機リチウム化合物1モルに対して通常、1.0~10.0モルの範囲で用いることが好ましく、1.1~7.5モルの範囲で用いることがより好ましく、1.2~5.0モルの範囲で用いることがさらに好ましい。有機アルミニウム化合物の使用量が有機リチウム化合物1モルに対して10.0モルを超えると、経済性において不利となる傾向となり、1.0モルを下回ると、重合開始効率が低下する傾向となる。

[0066] 上記ルイス塩基としては、分子内にエーテル結合および／または三級アミン構造を有する化合物が挙げられる。

[0067] 上記ルイス塩基として用いられる、分子内にエーテル結合を有する化合物としてはエーテルが挙げられる。上記エーテルとしては、重合開始効率の高さ、重合末端アニオンのリビング性の観点から、2個以上のエーテル結合を分子内に有する環状エーテルまたは1個以上のエーテル結合を分子内に有する非環状エーテルが好ましい。2個以上のエーテル結合を分子内に有する環状エーテルとしては、例えば12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6等のクラウンエーテルが挙げられる。1個以上のエーテル結合を分子中に有する非環状エーテルとしては、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール等の非環状モノエーテル；1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジイソプロポキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、1,2-ジフェノキシエタン、1,2-ジメトキシプロパン、1,2-ジエトキシプロパン、1,2-ジイソプロポキシプロパン、1,2-ジブトキシプロパン、1,2-ジフェノキシプロパン、1,3-ジメトキシプロパン、1,3-ジエトキシプロパン、1,3-ジイソプロポキシプロパン、1,3-ジブトキシプロパン、1,3-ジフェノキシプロパン、1,4-ジメトキシブタン、1,4-ジエトキシブタン、1,4-ジイソプロポキシブタン、1,4-ジブトキシブタン、1,4-ジフェノキシブタン等の非環状ジエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジブチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジブチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリブチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリブチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラブチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールジ

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

[0068] 上記ルイス塩基として用いられる、分子内に三級アミン構造を有する化合物としては、三級ポリアミンが挙げられる。三級ポリアミンとは、三級アミン構造を分子中に2個以上有する化合物を意味する。該三級ポリアミンとしては、例えばN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラアミン、トリス[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミン等の鎖状ポリアミン；1, 3, 5-トリメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサメチル-1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサアザシクロオクタデカン等の非芳香族性複素環式化合物；2, 2'-ビピリジル、2, 2': 6', 2''-ターピリジン等の芳香族性複素環式化合物等が挙げられる。

[0069] また、分子内に1個以上のエーテル結合と1個以上の三級アミン構造を有する化合物をルイス塩基として使用してもよい。このような化合物としては、例えばトリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン等が挙げられる。

[0070] これらルイス塩基は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0071] ルイス塩基の使用量は、重合開始効率、重合末端アニオンの安定性等の観点から、有機リチウム化合物1モルに対して0.1～6.0モルの範囲であることが好ましく、0.2～4.0モルの範囲であることがより好ましく、0.3～2.0モルの範囲であることがさらに好ましい。ルイス塩基の使用量が有機リチウム化合物1モルに対して、6.0モルを超えると経済性にお

いて不利となる傾向となり、0.1モルを下回ると重合開始効率が低下する傾向となる。

[0072] また、ルイス塩基の使用量は、有機アルミニウム化合物1モルに対して、0.1～0.6モルの範囲であることが好ましく、0.2～0.5モルの範囲であることがより好ましい。

[0073] 上記リビングアニオン重合は、温度制御および系内を均一化して重合を円滑に進行させる観点から、有機溶媒の存在下に行うことが好ましい。有機溶媒としては、安全性、重合後の反応液の水洗における水との分離性、回収・再使用の容易性等の観点から、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素；フタル酸ジメチル等のエステル等が好ましい。これら有機溶媒は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。なお、有機溶媒は、重合を円滑に進行させる観点から、乾燥処理を施すとともに、不活性ガス存在下であらかじめ脱気しておくことが好ましい。

[0074] また、上記リビングアニオン重合では、必要に応じ、反応系に他の添加剤を存在させてもよい。該他の添加剤としては、例えば塩化リチウム等の無機塩類；リチウムメトキシエトキシエトキシド、カリウム t -ブトキシド等の金属アルコキシド；テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルホスホニウムブロミド等が挙げられる。

[0075] 上記リビングアニオン重合は $-30\sim 25^{\circ}\text{C}$ で行うのが好ましい。 -30°C よりも低いと重合速度が低下し、生産性が低下する傾向がある。一方、 25°C よりも高いと、上記ジメタクリレート(3)を含有する単量体の重合をリビング性よく行うことが困難となる傾向となる。

[0076] 上記リビングアニオン重合は、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。さらに、反応系が均一になるように十分な攪拌条件下にて行うことが好ましい。

[0077] 上記リビングアニオン重合において、有機リチウム化合物、有機アルミニウム化合物、ルイス塩基および単量体を反応系に添加する方法としては、ル

イス塩基が、有機リチウム化合物との接触前に有機アルミニウム化合物と接触するように添加することが好ましい。また、有機アルミニウム化合物は、単量体より先に反応系に添加しても、同時に添加してもよい。有機アルミニウム化合物を単量体と同時に反応系に添加する場合、有機アルミニウム化合物を単量体と別途混合したのちに添加してもよい。

[0078] 上記リビングアニオン重合は、メタノール；酢酸または塩酸のメタノール溶液；酢酸、塩酸の水溶液等のプロトン性化合物などの重合停止剤を反応液に添加して停止できる。重合停止剤の使用量は、通常、用いる有機リチウム化合物 1 モルに対して 1 ～ 1, 0 0 0 モルの範囲が好ましい。

[0079] リビングアニオン重合停止後の反応液からブロック共重合体を分離取得する方法としては、公知の方法を採用できる。例えば、反応液をブロック共重合体の貧溶媒に注いで沈殿させる方法、反応液から有機溶媒を留去してブロック共重合体を取得する方法等が挙げられる。

[0080] なお、分離取得したブロック共重合体中に有機リチウム化合物および有機アルミニウム化合物に由来する金属成分が残存していると、ブロック共重合体の物性の低下、透明性不良等を生じる場合がある。よって、有機リチウム化合物および有機アルミニウム化合物に由来する金属成分をアニオン重合停止後に除去することが好ましい。該金属成分の除去方法としては、酸性水溶液を用いた洗浄処理、イオン交換樹脂、セライト、活性炭等の吸着剤を用いた吸着処理等が有効である。ここで、酸性水溶液としては、例えば、塩酸、硫酸水溶液、硝酸水溶液、酢酸水溶液、プロピオン酸水溶液、クエン酸水溶液等を使用することができる。

[0081] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体の製造において、上記部分構造（１）を導入する方法としては、上記したジメタクリレート（３）を含有する単量体を重合してメタクリル系重合体ブロック（Ａ）を形成する方法の他に、活性エネルギー線硬化性基である部分構造（１）の前駆体となる部分構造（以下、「前駆体構造」と称する）を含む重合体ブロックを形成した後に、該前駆体構造を部分構造（１）に変換する方法も挙げられる。前駆体

構造を含む重合体ブロックは重合性官能基と前駆体構造を含む化合物（以下「重合性前駆体」と称する）を含有する単量体を重合することで得られる。該重合性官能基としては、スチリル基、1,3-ジエニル基、ビニルオキシ基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。前駆体構造としては、水酸基および保護基（シリルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシ基など）によって保護された水酸基、アミノ基および保護基によって保護されたアミノ基、チオール基および保護基によって保護されたチオール基、ならびにイソシアネート基などが挙げられる。

[0082] 前駆体構造として水酸基を含む重合体ブロックは、部分構造（1）および水酸基と反応しうる部分構造（カルボン酸、エステル、カルボニルハライドなど）を有する化合物と反応させることでメタクリル系重合体ブロック（A）を形成できる。また、前駆体構造として保護基によって保護された水酸基を含む重合体ブロックは、該保護基を外して水酸基とした後、同様にメタクリル系重合体ブロック（A）を形成できる。

[0083] 前駆体構造としてアミノ基を含む重合体ブロックは、部分構造（1）およびアミノ基と反応しうる部分構造（カルボン酸、カルボン酸無水物、エステル、カルボニルハライド、アルデヒド基、イソシアネート基など）を有する化合物と反応させることでメタクリル系重合体ブロック（A）を形成できる。また、前駆体構造として保護基によって保護されたアミノ基を含む重合体ブロックは、該保護基を外してアミノ基とした後で同様にメタクリル系重合体ブロック（A）を形成できる。

[0084] 前駆体構造としてチオール基を含む重合体ブロックは、部分構造（1）およびチオール基と反応しうる部分構造（カルボン酸、カルボン酸無水物、エステル、カルボニルハライド、イソシアネート基、炭素-炭素二重結合など）を有する化合物と反応させることでメタクリル系重合体ブロック（A）を形成できる。また、前駆体構造として保護基によって保護されたチオール基を含む重合体ブロックは、該保護基を外してチオール基とした後で同様にメタクリル系重合体ブロック（A）を形成できる。

- [0085] 前駆体構造としてイソシアネート基を含む重合体ブロックは、部分構造（１）およびイソシアネート基と反応しうる部分構造（水酸基など）を有する化合物と反応させることでメタクリル系重合体ブロック（Ａ）を形成できる。
- [0086] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体の製造において、メタクリル系重合体ブロック（Ａ）を形成する方法としては、部分構造（１）を容易に直接導入できる観点から、ジメタクリレート（３）を含有する単量体を重合する方法、典型的にはリビングアニオン重合する方法が好ましい。
- [0087] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体は、活性エネルギー線硬化性組成物の材料として用いることができる。かかる活性エネルギー線硬化性組成物中の、本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体の含有量は特に制限はないが、５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以上であることがさらに好ましい。
- [0088] 上記活性エネルギー線硬化性組成物には、さらに光重合開始剤が含まれていてもよい。光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類（例えば、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－１－ブタノン等）、ベンゾフェノン類（例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ヒドロキシベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン等）、ミヒラーケトン類（例えば、ミヒラーケトン等）およびベンゾイン類（例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等）等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、チオキサンソン類（例えば、チオキサンソン、２－クロルチオキサンソン等）等の硫黄化合物；アシルフォスフィンオキサイド類（例えば２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド等）等の

リン化合物；チタノセン類（例えばビス（ η^5 -2，4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2，6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム等）等のチタン化合物；アゾ化合物（例えば、アゾビスイソブチルニトリル等）等が挙げられる。また、光重合開始剤は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アセトフェノン類およびベンゾフェノン類が好ましい。

[0089] 光重合開始剤を含有する場合、その含有量は、本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.05～8質量部がより好ましい。0.01質量部以上であると活性エネルギー線硬化性組成物の硬化性が良好となり、また10質量部以下であると得られる硬化物の耐熱性が良好となる傾向がある。

[0090] また、上記活性エネルギー線硬化性組成物には、必要に応じて増感剤が含まれていてもよい。増感剤としては、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、アリルチオ尿酸、トリエチルアミン、ジエチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。これらの中でも、ジエチルアミノエチルメタクリレート、トリエチルアミンが好ましい。

[0091] 光重合開始剤と増感剤とを混合して使用する場合には、光重合開始剤と増感剤の質量比率は、10：90～90：10の範囲が好ましく、20：80～80：20の範囲がより好ましい。

[0092] また、上記活性エネルギー線硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体以外の、活性エネルギー線の照射によって重合性を示す反応性希釈剤が含まれていてもよい。反応性希釈剤としては、活性エネルギー線の照射によって重合性を示す化合物であれば特に制限はないが、例えば、スチレン、インデン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエ

ステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソアミル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸イソステアリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸4-ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノエステル、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル、（メタ）アクリル酸メトキシエチレングリコール、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル、4-（メタ）アクリロイルモルホリン、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（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、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレン

グリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジイルジメタノールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端（メタ）アクリル酸付加体、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、2，4，6－トリオキソヘキサヒドロ－1，3，5－トリアジン－1，3，5－トリスエタノールトリ（メタ）アクリレート、N，N’－ビス〔2－（（メタ）アクリロイルオキシ）エチル〕－N’’－（2－ヒドロキシエチル）－1，3，5－トリアジン－2，4，6（1H，3H，5H）－トリオン、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、およびシクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸誘導体；ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂；カルボキシル基変性エポキシアクリレート系樹脂；ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、ε－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プレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等

）から得られたウレタン樹脂を水酸基含有（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等）と反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂；上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂；ポリエステルアクリレート系樹脂；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ化合物等が挙げられる。これら反応性希釈剤は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0093] 上記活性エネルギー線硬化性組成物には、その硬化性を著しく阻害しない範囲内で、可塑剤、粘着付与剤、軟化剤、充填剤、安定剤、顔料、染料などの活性エネルギー線硬化性基を有さない各種添加剤が含まれていてもよい。

[0094] 上記可塑剤を活性エネルギー線硬化性組成物に含有させる目的は、例えば活性エネルギー線硬化性組成物の粘度の調整、該活性エネルギー線硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の機械的強度の調整である。上記可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル；トリメリット酸エステル；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン等のジエン系（共）重合体；ポリブテン；ポリイソブチレン；塩素化パラフィン；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油；プロセスオイル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基等に変換した誘導体等

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

[0095] これら可塑剤の分子量または数平均分子量としては、400～15,000であることが好ましく、800～10,000であることがより好ましく、1,000～8,000であることがより好ましい。なお、かかる可塑剤は活性エネルギー線硬化性基以外の官能基（例えば水酸基、カルボキシル基、ハロゲン基など）を有していても、有していなくてもよい。可塑剤の分子量または数平均分子量が400以上であることで、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物から可塑剤が経時的に流出せず、初期の物性を長期にわたり維持できる。また、可塑剤の分子量または数平均分子量が15,000以下であることで、活性エネルギー線硬化性組成物の取り扱い性がよくなる傾向がある。

[0096] 上記活性エネルギー線硬化性組成物において可塑剤を含有させる場合、その含有量は、本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体100質量部に対して5～150質量部が好ましく、10～120質量部がより好ましく、20～100質量部がさらに好ましい。5質量部以上とすることで物性の調整、性状の調節等の効果が顕著となり、150質量部以下とすることで活性エネルギー線硬化性組成物を硬化した硬化物は機械強度に優れる傾向がある。

[0097] なお、活性エネルギー線硬化性基を有さない添加剤は有機化合物であっても無機化合物であってもよい。

[0098] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体、または該（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる際に使用する活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することがで

きる。電子線（E B）の場合の加速電圧としては0.1～10 MeV、照射線量としては1～500 kGyの範囲が適当である。

[0099] 紫外線照射には、150～450 nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、LED等を用いることができる。活性エネルギー線の積算光量は、通常10～20000 mJ/cm²の範囲であり、30～5000 mJ/cm²の範囲が好ましい。10 mJ/cm²より少ないと（メタ）アクリル系ブロック共重合体の硬化性が不十分となる傾向があり、20,000 mJ/cm²より多いと（メタ）アクリル系ブロック共重合体が劣化するおそれがある。

[0100] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体、または該（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に対して活性エネルギー線を照射する場合の相対湿度は、（メタ）アクリル系ブロック共重合体の分解を抑制する観点から、30%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

[0101] 本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体、または該（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に対して、活性エネルギー線照射中または照射後に、さらに必要に応じて加熱を行って硬化を促進させることもできる。かかる加熱温度は40～130℃の範囲が好ましく、50～100℃の範囲がより好ましい。

[0102] 上記活性エネルギー線硬化性組成物の使い方は特に限定されないが、基材に塗布して硬化した硬化物は、インクや塗料、コーティング材、マスキング材、ライニング材として使用することができる。ここで期待される効果としては、情報付与や表面保護、防食、絶縁、耐摩耗などが挙げられる。また、めっきやライニング、コーティングした材料の上からさらに塗布し、既設の配管などの補修をすることもできる。

[0103] 前記基材としては、例えば、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル（ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフ

タレート等)、ポリアミド(ナイロンー6、ナイロンー66等)、ポリスチレン、エチレンビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、アクリルセルロース(トリアセチリルセルロース、ジアセチルセルロース等)、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ガラス、鉄やステンレス鋼などの金属、既に塗工されためっき膜やライニング膜等が挙げられる。

[0104] 上記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化した硬化物は水や酸性水溶液、アルカリ性水溶液、次亜塩素酸水の中でも使用することができる。使用温度は特に限定されない。

[0105] 上記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化した硬化物は延伸性と機械強度に優れ、防食や絶縁機能の持続時間の延長や長寿命化ができる。

[0106] 上記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化した硬化物は、不要になった場合には有機溶剤を用いて剥離することができる。有機溶剤としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、ジメエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチレン、1,1-ジクロロメタン、1,2-ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエチレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。また、有機溶剤は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

実施例

[0107] 以下、本発明を実施例および比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されない。

[0108] 下記実施例および比較例において、原料は常法により乾燥精製し、窒素にて脱気したものを使用し、移送および供給は窒素雰囲気下にて行った。

[0109] [単量体消費率]

下記実施例および比較例における、重合後の各単量体の消費率は、反応液

0.5 mL を採取してメタノール 0.5 mL 中に入れて混合後、該混合液から 0.1 mL を採取して、重クロロホルム 0.5 mL に溶解させて¹H-NMR 測定を下記の測定条件にて行い、単量体として用いた（メタ）アクリル酸エステルの炭素-炭素二重結合に直結するプロトンに由来するピーク（化学シフト値 5.79～6.37 ppm）および溶媒として用いたトルエンの芳香環に直結するプロトンに由来するピーク（化学シフト値 7.00～7.38 ppm）の積分値の比率の変化から算出した。

（¹H-NMR 測定条件）

装置：日本電子株式会社製核磁気共鳴装置 「JNM-ECX400」

温度：25℃

[0110] [数平均分子量（M_n）、分子量分布（M_w/M_n）]

下記実施例および比較例において、得られた重合体のGPC（ゲルパーミューションクロマトグラフィー）測定を下記の測定条件にて行い、標準ポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）および分子量分布（M_w/M_n）の値を求めた。

（GPC 測定条件）

装置：東ソー株式会社製 GPC 装置「HLC-8220GPC」

分離カラム：東ソー株式会社製 「TSK gel Super Multi pore HZ-M（カラム径＝4.6 mm、カラム長＝15 cm）」（2本を直列に繋いで使用）

溶離液：テトラヒドロフラン

溶離液流量：0.35 mL/分

カラム温度：40℃

検出方法：示差屈折率（RI）

[0111] [重合開始効率]

実際に工程（1）で得られた重合体のM_n（M_n（R1）とする）、および重合開始効率が100%である場合の工程（1）で得られる重合体のM_n（計算値：M_n（I1）とする）から、工程（1）における重合開始効率（

F 1) を以下の式によって算出した。

$$F 1 (\%) = 100 \times M_n (I 1) / M_n (R 1)$$

[0112] [工程 (1) から工程 (2) にかけてのブロック効率]

上記 $M_n (R 1)$ および $M_n (I 1)$ 、実際に工程 (2) で得られた重合体の $M_n (M_n (R 2))$ とする)、並びにブロック効率が 100% である場合の工程 (2) で得られる重合体の M_n (計算値: $M_n (I 2)$) とする) から、工程 (1) から工程 (2) にかけてのブロック効率 (F 2) を以下の式によって算出した。

$$F 2 (\%) = 10000 \times \{M_n (I 2) - M_n (I 1)\} / [F 1 \times \{M_n (R 2) - M_n (R 1)\}]$$

[0113] [(メタ) アクリル系ブロック共重合体を形成する各単量体単位の含有量]

下記実施例および比較例で得られた (メタ) アクリル系ブロック共重合体を形成する各単量体単位の含有量は、以下の方法により算出した。

得られた (メタ) アクリル系ブロック共重合体 0.01 g を、重クロロホルム 0.5 mL に溶解させて ^1H-NMR 測定を行い、1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート単位のメタクリロイル基 ($-C(=O)-C(=CH_2)-CH_3$) の炭素-炭素二重結合に直結するプロトンに由来するピーク (6.0 ppm 付近)、メタクリル酸メチル単位のメトキシ基 ($-O-CH_3$) のプロトンに由来するピーク (3.6 ppm 付近)、アクリル酸 n-ブチル単位の n-ブトキシ基 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$) の酸素原子に直結するメチレンのプロトンに由来するピーク (4.0 ppm 付近)、アクリル酸 2-エチルヘキシル単位の 2-エチルヘキシロキシ基 ($-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$) の酸素原子に直結するメチレンのプロトンに由来するピーク (3.9 ppm 付近)、アクリル酸 2-メトキシエチル単位の 2-メトキシエトキシ基 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$) のメトキシのプロトンに由来するピーク (3.3 ppm 付近)、の積分値の比率から算出した。

(¹H-NMR測定条件)

装置：日本電子株式会社製核磁気共鳴装置 「JNM-ECX400」

温度：25℃

[0114] [硬化物の破断伸び評価]

実施例および比較例で得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体が25℃において固体状の場合には、(メタ)アクリル系ブロック共重合体を100質量部、メチルエチルケトン(154質量部、ラジカル重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガキュア(登録商標)184)を3質量部、攪拌混合して溶液を得た。得られた溶液を離型処理済みPETフィルム(東洋紡株式会社製、K1504)で作製した箱型容器に流し込み、室温で24時間乾燥させ、厚さ150μmの活性エネルギー線硬化性組成物とした後、UV照射装置(GSユアサ製、12A12-A10-HD3A、使用ランプ：GSユアサ製、HAK 125AL-F)を用いて大気下でUVを600mJ/cm²照射して硬化性組成物を硬化させた。得られた硬化物を縦幅40mm、横幅5mmの長方形にカットしたのち、その試験片を引張試験機(インストロンジャパン製、5566型)にセットし、25℃、引張速度60mm/minの条件において破断伸びを求めた。

[0115] 実施例および比較例で得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体が25℃において液状の場合には、(メタ)アクリル系ブロック共重合体を100質量部、ラジカル重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガキュア(登録商標)184)を3質量部、攪拌混合して溶液を得たこと以外は、(メタ)アクリル系ブロック共重合体が固体状の場合と同様に活性エネルギー線硬化性組成物を作製し、破断伸びを求めた。

[0116] [硬化物のタック感評価]

実施例および比較例で得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体の硬化物表面を室温において指で触り、タック感の有無を調べた。なお、少しで

もべたつきが認められる場合はタック感有とした。

[0117] [実施例 1]

(工程 (1))

内部を乾燥し窒素置換した 3 L のフラスコにトルエン 1. 3 9 k g を添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として 1, 1, 4, 7, 1 0, 1 0-ヘキサメチルトリエチレントラミン 2. 3 g (1 0. 1 m m o l)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウムを 2 5. 9 質量%含むトルエン溶液 3 7. 8 g (1 8. 7 m m o l) を順次添加して、-2 0℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを 9. 9 8 質量%含むシクロヘキサン溶液 6. 1 6 g (9. 6 0 m m o l) を加え、その後、単量体として 1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート 6. 3 4 g (2 6. 4 m m o l) とメタクリル酸メチル 1 1 2 g (1. 1 3 m o l) との混合物 1 1 8. 3 4 g を一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から 3 9 0 分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに 2 0 分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0118] 工程 (1) における 1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は 1 0 0 % であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$) は 1 2, 5 0 0、 M_w/M_n は 1. 1 0 であった。さらに、工程 (1) における重合開始効率 ($F1$) は 9 9 % であった。

[0119] (工程 (2))

引き続き反応液を -2 0℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウムを 2 5. 9 質量%含むトルエン溶液を 1 0. 7 g (5. 2 8 m m o l) 加え、その 1 分後に単量体としてアクリル酸n-ブチル 2 5 7 g (2. 0 1 m o l) を 5 g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程（２）におけるアクリル酸 *n*－ブチルの消費率は１００％であった。
また、得られた重合体の M_n (M_n (R 2)) は 41, 600、 M_w/M_n は 1.08 であった。さらに、工程（１）から工程（２）にかけてのブロック効率 (F 2) は 93％であった。

[0120] （工程（３））

引き続き反応液を－２０℃で攪拌しつつ、単量体として 1, 1－ジメチルプロパン－１, ３－ジオールジメタクリレート 5.56 g (23.2 mmol) とメタクリル酸メチル 98.9 g (988 mmol) との混合物 104.46 g を一括で添加したのち、２℃／分の速度で 20℃に昇温した。上記混合物の添加から 120 分後に反応液をサンプリングした。

工程（３）における 1, 1－ジメチルプロパン－１, ３－ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は１００％であった。

[0121] （工程（４））

引き続き反応液を 20℃で攪拌しつつ、50 質量％酢酸水を 51.2 g 加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（A）－（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）－メタクリル系重合体ブロック（A）（A－B－A）の順に結合したトリブロック共重合体である（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体の M_n は 50, 800、 M_w/M_n は 1.23 であった。

[0122] （工程（５））

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90 分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を 25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて 18, 800 G の遠心力で 30 分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を 5 倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに 80℃、30 Pa で乾燥して 450 g の（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（１）」と称する

）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（１）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表１に示す。

[0123] [実施例２]

（工程（１））

内部を乾燥し窒素置換した２Ｌのフラスコにトルエン８６７ｇを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として１，１，４，７，１０，１０－ヘキサメチルトリエチレンテトラミン１．０３ｇ（４．４８ｍｍｏｌ）、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルー４－メチルフェノキシ）アルミニウムを２６．４質量％含むトルエン溶液３２．６ｇ（１６．４ｍｍｏｌ）を順次添加して、－２０℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてｓｅｃ－ブチルリチウムを１０．１質量％含むシクロヘキサン溶液２．７０ｇ（４．２７ｍｍｏｌ）を加え、その後、単量体として１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレート３．０６ｇ（１２．７ｍｍｏｌ）とメタクリル酸メチル７３．０ｇ（７３０ｍｍｏｌ）との混合物７６．０６ｇを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から３４０分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに２０分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0124] 工程（１）における１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は１００％であった。また、得られた重合体の M_n （ $M_n(R1)$ ）は１８，０００、 M_w/M_n は１．１０であった。さらに、工程（１）における重合開始効率（ $F1$ ）は９９％であった。

[0125] （工程（２））

引き続き反応液を－２０℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルー４－メチルフェノキシ）アルミニウムを２６．４質量％含むトルエン溶液を４．６５ｇ（２．３５ｍｍｏｌ）加え、その１分後に単量体としてアクリル酸ｎ－ブチル１７４ｇ（１．３５ｍｍｏｌ）を３ｇ／分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液を

サンプリングした。

工程（２）におけるアクリル酸 *n*－ブチルの消費率は１００％であった。また、得られた重合体の M_n (M_n (R 2)) は 59, 800、 M_w/M_n は 1. 20 であった。さらに、工程（１）から工程（２）にかけてのブロック効率 (F 2) は 99％であった。

[0126] （工程（３））

引き続き反応液を－２０℃で攪拌しつつ、単量体として 1, 1－ジメチルプロパン－１, ３－ジオールジメタクリレート 2. 71 g (11. 3 mmol) とメタクリル酸メチル 64. 8 g (647 mmol) の混合物 67. 51 g を一括で添加したのち、２℃／分の速度で 20℃に昇温した。上記混合物の添加から 120 分後に反応液をサンプリングした。

工程（３）における 1, 1－ジメチルプロパン－１, ３－ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は１００％であった。

[0127] （工程（４））

引き続き反応液を 20℃で攪拌しつつ、50 質量％酢酸水を 33. 0 g 加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（A）－（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）－メタクリル系重合体ブロック（A）（A－B－A）の順に結合したトリブロック共重合体である（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体の M_n は 71, 600、 M_w/M_n は 1. 27 であった。

[0128] （工程（５））

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90 分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を 25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて 18, 800 G の遠心力で 30 分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を 5 倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに 80℃、30 Pa で乾燥して 294 g の（メタ）アクリル系ブロック

共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（２）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（２）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表１に示す。

[0129] [実施例３]

（工程（１））

内部を乾燥し窒素置換した３Ｌのフラスコにトルエン１．４７ｋｇを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として１，１，４，７，１０，１０－ヘキサメチルトリエチレンテトラミン２．３６ｇ（１０．１ｍｍｏｌ）、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルー４－メチルフェノキシ）アルミニウムを２６．４質量％含むトルエン溶液４７．４ｇ（２３．９ｍｍｏｌ）を順次添加して、－２０℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてｓｅｃ－ブチルリチウムを１０．１質量％含むシクロヘキサン溶液６．１６ｇ（９．７６ｍｍｏｌ）を加え、その後、単量体として１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレート３．４４ｇ（１４．３ｍｍｏｌ）とメタクリル酸メチル１２６ｇ（１．２６ｍｍｏｌ）との混合物１２９．４４ｇを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から２２０分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに２０分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0130] 工程（１）における１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は１００％であった。また、得られた重合体の M_n （ $M_n(R1)$ ）は１３，３００、 M_w/M_n は１．０９であった。さらに、工程（１）における重合開始効率（ $F1$ ）は１００％であった。

[0131] （工程（２））

引き続き反応液を－２０℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルー４－メチルフェノキシ）アルミニウムを２６．４質量％含むトルエン溶液を１０．６ｇ（５．３７ｍｍｏｌ）加え、その１分後に単量体としてアクリル酸ｎ－ブチル２８２ｇ（２．２

0 mol) を 5 g / 分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程 (2) におけるアクリル酸 n-ブチルの消費率は 100% であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$) は 43,600、 M_w/M_n は 1.06 であった。さらに、工程 (1) から工程 (2) にかけてのブロック効率 (F2) は 96% であった。

[0132] (工程 (3))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、単量体として 1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート 3.05 g (12.7 mmol) とメタクリル酸メチル 111 g (1.11 mol) の混合物 114.05 g を一括で添加したのち、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 20°C に昇温した。上記混合物の添加から 120 分後に反応液をサンプリングした。

工程 (3) における 1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は 100% であった。

[0133] (工程 (4))

引き続き反応液を 20°C で攪拌しつつ、50 質量% 酢酸水を 58.3 g 加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック (A) - (メタ) アクリル系重合体ブロック (B) - メタクリル系重合体ブロック (A) (A-B-A) の順に結合したトリブロック共重合体である (メタ) アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした (メタ) アクリル系ブロック共重合体の M_n は 51,700、 M_w/M_n は 1.11 であった。

[0134] (工程 (5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、 90°C で攪拌しつつ、90 分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を 25°C まで冷却した後、遠心分離機 (日立工機株式会社製、himac CR22G11) を用いて 18,800 G の遠心力で 30 分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を 5 倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、

さらに80℃、30Paで乾燥して500gの(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(3)」と称する)を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(3)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0135] [実施例4]

(工程(1))

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.39kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン2.32g(10.1mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液47.5g(23.5mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液6.16g(9.60mmol)を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート15.9g(66.1mmol)とメタクリル酸メチル102g(1.01mol)との混合物117.9gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から220分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0136] 工程(1)における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体のMn(Mn(R1))は12,400、Mw/Mnは1.09であった。さらに、工程(1)における重合開始効率(F1)は99%であった。

[0137] (工程(2))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液を10.7g(5.28mmol)

）加え、その1分後に単量体としてアクリル酸n-ブチル266g（2.08mol）を5g／分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程（2）におけるアクリル酸n-ブチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体のMn（Mn（R2））は41,000、Mw／Mnは1.06であった。さらに、工程（1）から工程（2）にかけてのブロック効率（F2）は99%であった。

[0138] （工程（3））

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート14.0g（58.3mmol）とメタクリル酸メチル89.5g（894mmol）の混合物103.5gを一括で添加したのち、2℃／分の速度で20℃に昇温した。上記混合物の添加から120分後に反応液をサンプリングした。

工程（3）における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0139] （工程（4））

引き続き反応液を20℃で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を57.3g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（A）-（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）-メタクリル系重合体ブロック（A）（A-B-A）の順に結合したトリブロック共重合体である（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体のMnは50,400、Mw／Mnは1.23であった。

[0140] （工程（5））

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himacCR22G11）を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を

回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30Paで乾燥して480gの(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(4)」と称する)を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(4)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0141] [実施例5]

(工程(1))

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.39kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン2.32g(10.1mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液50.4g(25.0mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液6.16g(9.60mmol)を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート20.0g(83.3mmol)とメタクリル酸メチル112g(1.11mol)との混合物132.0gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から260分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0142] 工程(1)における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体のMn(Mn(R1))は14,200、Mw/Mnは1.10であった。さらに、工程(1)における重合開始効率(F1)は97%であった。

[0143] (工程(2))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミ

ニウムを25.9質量%含むトルエン溶液を10.7g (5.28mmol) 加え、その1分後に単量体としてアクリル酸n-ブチル240g (1.88mol) を5g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程(2)におけるアクリル酸n-ブチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$) は40,800、 M_w/M_n は1.07であった。さらに、工程(1)から工程(2)にかけてのブロック効率(F2)は99%であった。

[0144] (工程(3))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート17.6g (73.4mmol) とメタクリル酸メチル98.3g (982mmol) の混合物115.9gを一括で添加したのち、2℃/分の速度で20℃に昇温した。上記混合物の添加から140分後に反応液をサンプリングした。

工程(3)における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0145] (工程(4))

引き続き反応液を20℃で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を59.1g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック(A) - (メタ)アクリル系重合体ブロック(B) - メタクリル系重合体ブロック(A) (A-B-A)の順に結合したトリブロック共重合体である(メタ)アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした(メタ)アクリル系ブロック共重合体の M_n は50,300、 M_w/M_n は1.23であった。

[0146] (工程(5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機(日立工機株式会社製、himacCR22GII)を用いて18

、800 Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30 Paで乾燥して480 gの(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(5)」と称する)を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(5)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0147] [実施例6]

(工程(1))

内部を乾燥し窒素置換した3 Lのフラスコにトルエン1.39 kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン2.32 g (10.1 mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液37.8 g (18.7 mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液6.16 g (9.60 mmol)を加え、その後、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート6.53 g (27.2 mmol)とメタクリル酸メチル82.5 g (824 mmol)との混合物89.03 gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から200分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0148] 工程(1)における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$)は9,400、 M_w/M_n は1.10であった。さらに、工程(1)における重合開始効率($F1$)は99%であった。

[0149] (工程(2))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物として

イソブチルビス（２，６－ジ－*t*－ブチル－４－メチルフェノキシ）アルミニウムを２５．９質量％含むトルエン溶液を１０．７ｇ（５．２８ｍｍｏｌ）加え、その１分後に単量体としてアクリル酸*n*－ブチル３１５ｇ（２．４６ｍｏｌ）を５ｇ／分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程（２）におけるアクリル酸*n*－ブチルの消費率は１００％であった。また、得られた重合体の M_n （ $M_n(R2)$ ）は４３，０００、 M_w/M_n は１．０７であった。さらに、工程（１）から工程（２）にかけてのブロック効率（ $F2$ ）は９９％であった。

[0150] （工程（３））

引き続き反応液を－２０℃で攪拌しつつ、単量体として１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレート５．７６ｇ（２４．０ｍｍｏｌ）とメタクリル酸メチル７２．７ｇ（７２６ｍｍｏｌ）の混合物７８．４６ｇを一括で添加したのち、２℃／分の速度で２０℃に昇温した。上記混合物の添加から１００分後に反応液をサンプリングした。

工程（３）における１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は１００％であった。

[0151] （工程（４））

引き続き反応液を２０℃で攪拌しつつ、５０質量％酢酸水を５１．２ｇ加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（Ａ）－（メタ）アクリル系重合体ブロック（Ｂ）－メタクリル系重合体ブロック（Ａ）（Ａ－Ｂ－Ａ）の順に結合したトリブロック共重合体である（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体の M_n は５０，４００、 M_w/M_n は１．１８であった。

[0152] （工程（５））

次いで得られた溶液を窒素流動下、９０℃で攪拌しつつ、９０分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を２５℃まで冷却した後、遠

心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて18，800 Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30 Paで乾燥して470 gの（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（6）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（6）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0153] [実施例7]

（工程（1））

内部を乾燥し窒素置換した3 Lのフラスコにトルエン1.21 kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1, 1, 4, 7, 10, 10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン2.03 g (8.82 mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液44.1 g (21.8 mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液5.39 g (8.40 mmol)を加え、その後、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート5.71 g (23.8 mmol)とメタクリル酸メチル119 g (1.19 mol)との混合物124.71 gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から220分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0154] 工程（1）における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$)は15,000、 M_w/M_n は1.11であった。さらに、工程（1）における重合開始効率（F1）は99%であった。

[0155] （工程（2））

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液を9.33 g (4.62 mmol) 加え、その1分後に単量体としてアクリル酸 *n*-ブチル 192 g (1.50 mol) を5 g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程(2)におけるアクリル酸 *n*-ブチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$) は38,300、 M_w/M_n は1.08であった。さらに、工程(1)から工程(2)にかけてのブロック効率(F2)は100%であった。

[0156] (工程(3))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート5.04 g (21.0 mmol) とメタクリル酸メチル105 g (1.05 mol) の混合物110.04 gを一括で添加したのち、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 20°C に昇温した。上記混合物の添加から140分後に反応液をサンプリングした。

工程(3)における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0157] (工程(4))

引き続き反応液を 20°C で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を51.7 g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック(A) - (メタ)アクリル系重合体ブロック(B) - メタクリル系重合体ブロック(A) (A-B-A)の順に結合したトリブロック共重合体である(メタ)アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした(メタ)アクリル系ブロック共重合体の M_n は50,100、 M_w/M_n は1.16であった。

[0158] (工程(5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、 90°C で攪拌しつつ、90分加熱する

ことで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30Paで乾燥して420gの（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（7）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（7）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0159] [実施例8]

（工程（1））

内部を乾燥し窒素置換した2Lのフラスコにトルエン867gを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン1.39g（6.05mmol）、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液27.9g（14.1mmol）を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液3.70g（5.76mmol）を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート1.87g（7.77mmol）とメタクリル酸メチル70.3g（703mmol）との混合物72.17gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から260分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0160] 工程（1）における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体のMn（Mn（R1））は12,700、Mw/Mnは1.07であった。さらに、工程（1）における重合開始効率（F1）は99%であった。

[0161] (工程 (2))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液を6.27 g (3.17 mmol) 加え、その1分後に単量体としてアクリル酸2-エチルヘキシル154 g (833 mmol) を3 g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程(2)におけるアクリル酸2-エチルヘキシルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$) は40, 100、 M_w/M_n は1.04であった。さらに、工程(1)から工程(2)にかけてのブロック効率($F2$)は99%であった。

[0162] (工程 (3))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート1.67 g (6.94 mmol) とメタクリル酸メチル61.0 g (609 mmol) の混合物62.67 gを一括で添加したのち、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 20°C に昇温した。上記混合物の添加から60分後に反応液をサンプリングした。

工程(3)における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0163] (工程 (4))

引き続き反応液を 20°C で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を34.4 g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック(A) - (メタ)アクリル系重合体ブロック(B) - メタクリル系重合体ブロック(A) (A-B-A)の順に結合したトリブロック共重合体である(メタ)アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした(メタ)アクリル系ブロック共重合体の M_n は49, 800、 M_w/M_n は1.05であった。

[0164] (工程 (5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30Paで乾燥して280gの（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（8）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（8）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0165] [実施例9]

（工程（1））

内部を乾燥し窒素置換した2Lのフラスコにトルエン919gを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン1.51g（6.56mmol）、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液30.3g（15.3mmol）を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを10.4質量%含むシクロヘキサン溶液3.85g（6.25mmol）を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート2.09g（8.70mmol）とメタクリル酸メチル78.8g（787mmol）との混合物80.89gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から300分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0166] 工程（1）における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体のMn（Mn（R1））は13,000、Mw/Mnは1.09であった。さらに、工程（1）における重合開始効率（F1）は99%

であった。

[0167] (工程 (2))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液を6.81 g (3.44 mmol) 加え、その1分後に単量体としてアクリル酸2-メトキシエチル173 g (1.33 mol) を3 g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程(2)におけるアクリル酸2-メトキシエチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$) は42,000、 M_w/M_n は1.07であった。さらに、工程(1)から工程(2)にかけてのブロック効率($F2$)は96%であった。

[0168] (工程 (3))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート1.87 g (7.80 mmol) とメタクリル酸メチル68.5 g (684 mmol) の混合物114.05 gを一括で添加したのち、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 20°C に昇温した。上記混合物の添加から80分後に反応液をサンプリングした。

工程(3)における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0169] (工程 (4))

引き続き反応液を 20°C で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を37.3 g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック(A) - (メタ)アクリル系重合体ブロック(B) - メタクリル系重合体ブロック(A) (A-B-A)の順に結合したトリブロック共重合体である(メタ)アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした(メタ)アクリル系ブロック共重合体の M_n は47,800、 M_w/M_n は1.09であった。

[0170] (工程 (5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30Paで乾燥して320gの（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（9）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（9）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0171] [比較例1]

(工程 (1))

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1,30kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントラミン2,83g (12.3mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液60.2g (30.4mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを10.8質量%含むシクロヘキサン溶液6.93g (11.7mmol)を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート17.5g (72.9mmol)とメタクリル酸メチル98.4g (983mmol)との混合物115.9gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から240分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0172] 工程(1)における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体のMn(Mn(R1))は10,000、Mw/Mnは1.

10であった。さらに、工程（1）における重合開始効率（F1）は99%であった。

[0173] （工程（2））

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液を12.7g（6.44mmol）加え、その1分後に単量体としてアクリル酸*n*-ブチル211g（1.64mol）を5g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程（2）におけるアクリル酸*n*-ブチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体のMn（Mn（R2））は28,400、Mw/Mnは1.09であった。さらに、工程（1）から工程（2）にかけてのブロック効率（F2）は99%であった。

[0174] （工程（3））

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、単量体として1，1-ジメチルプロパン-1，3-ジオールジメタクリレート15.4g（64.2mmol）とメタクリル酸メチル86.7g（866mmol）の混合物102.1gを一括で添加したのち、2℃/分の速度で20℃に昇温した。上記混合物の添加から150分後に反応液をサンプリングした。

工程（3）における1，1-ジメチルプロパン-1，3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0175] （工程（4））

引き続き反応液を20℃で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を72.1g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（A）-（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）-メタクリル系重合体ブロック（A）（A-B-A）の順に結合したトリブロック共重合体である（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体のMnは36,300

、 M_w/M_n は1.23であった。

[0176] (工程(5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機(日立工機株式会社製、himac CR22G11)を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30Paで乾燥して410gの(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(10)」と称する)を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(10)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0177] [比較例2]

(工程(1))

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.21kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン9.44g(41.0mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液85.0g(42.9mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを10.8質量%含むシクロヘキサン溶液23.1g(39.0mmol)を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート27.9g(116mmol)とメタクリル酸メチル23.3g(232mmol)との混合物51.2gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から80分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0178] 工程(1)における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、

得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$) は 1, 320、 M_w/M_n は 1. 16 であった。さらに、工程 (1) における重合開始効率 ($F1$) は 99% であった。

[0179] (工程 (2))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ) アルミニウムを 26. 4 質量% 含むトルエン溶液を 42. 5 g (21. 5 mmol) 加え、その 1 分後に単量体としてアクリル酸 *n*-ブチル 345 g (2. 69 mol) を 5 g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程 (2) におけるアクリル酸 *n*-ブチルの消費率は 100% であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$) は 11, 300、 M_w/M_n は 1. 18 であった。さらに、工程 (1) から工程 (2) にかけてのブロック効率 ($F2$) は 89% であった。

[0180] (工程 (3))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、単量体として 1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート 24. 3 g (101 mmol) とメタクリル酸メチル 20. 2 g (202 mmol) の混合物 44. 5 g を一括で添加したのち、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 20°C に昇温した。上記混合物の添加から 100 分後に反応液をサンプリングした。

工程 (3) における 1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は 100% であった。

[0181] (工程 (4))

引き続き反応液を 20°C で攪拌しつつ、50 質量% 酢酸水を 166 g 加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック (A) - (メタ) アクリル系重合体ブロック (B) - メタクリル系重合体ブロック (A) (A-B-A) の順に結合したトリブロック共重合体である (メタ) アクリル系ブロック共重合体を含む溶液を得た。かかる溶液からサン

プリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体の M_n は13,400、 M_w/M_n は1.19であった。

[0182] (工程(5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液からエバポレータを用いて60℃にて溶媒を除去した後、さらに100℃、30Paで乾燥して430gの（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（11）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（11）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0183] [比較例3]

(工程(1))

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.21kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントラミン5.66g (24.6mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液51.0g (25.7mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを10.8質量%含むシクロヘキサン溶液13.9g (23.4mmol)を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート16.7g (69.7mmol)とメタクリル酸メチル14.0g (139mmol)との混合物30.7gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から80分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0184] 工程（１）における１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は１００％であった。また、得られた重合体の M_n （ $M_n(R1)$ ）は１，３４０、 M_w/M_n は１．１６であった。さらに、工程（１）における重合開始効率（ $F1$ ）は９８％であった。

[0185] （工程（２））

引き続き反応液を－２０℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（２，６－ジ－*t*－ブチル－４－メチルフェノキシ）アルミニウムを２６．４質量％含むトルエン溶液を２５．５ｇ（１２．９ｍｍｏｌ）加え、その１分後に単量体としてアクリル酸*n*－ブチル４０１ｇ（３．１３ｍｍｏｌ）を５ｇ／分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程（２）におけるアクリル酸*n*－ブチルの消費率は１００％であった。また、得られた重合体の M_n （ $M_n(R2)$ ）は２１，３００、 M_w/M_n は１．１８であった。さらに、工程（１）から工程（２）にかけてのブロック効率（ $F2$ ）は８８％であった。

[0186] （工程（３））

引き続き反応液を－２０℃で攪拌しつつ、単量体として１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレート１４．６ｇ（６０．６ｍｍｏｌ）とメタクリル酸メチル１２．１ｇ（１２１ｍｍｏｌ）の混合物２６．７ｇを一括で添加したのち、２℃／分の速度で２０℃に昇温した。上記混合物の添加から６０分後に反応液をサンプリングした。

工程（３）における１，１－ジメチルプロパン－１，３－ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は１００％であった。

[0187] （工程（４））

引き続き反応液を２０℃で攪拌しつつ、５０質量％酢酸水を９９．８ｇ加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（Ａ）－（メタ）アクリル系重合体ブロック（Ｂ）－メタクリル系重合体ブロ

ック（Ａ）（Ａ－Ｂ－Ａ）の順に結合したトリブロック共重合体である（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体の M_n は22,600、 M_w/M_n は1.19であった。

[0188] （工程（５））

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液からエバポレータを用いて60℃にて溶媒を除去した後、さらに100℃、30Paで乾燥して450gの（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（12）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（12）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0189] [比較例4]

（工程（１））

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.30kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントラミン3.1g（13.7mmol）、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液29.6g（15.0mmol）を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを10.5質量%含むシクロヘキサン溶液7.9g（13.0mmol）を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート9.4g（39mmol）とメタクリル酸メチル7.8g（78mmol）との混合物17.2gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合

物の添加終了後から160分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。
さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

工程(1)における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$)は1, 330、 M_w/M_n は1.16であった。さらに、工程(1)における重合開始効率($F1$)は99%であった。

[0190] (工程(2))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを26.4質量%含むトルエン溶液を18.0g (9.1mmol)に加え、その1分後に単量体としてアクリル酸*n*-ブチル446g (3.48mol)を5g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程(2)におけるアクリル酸*n*-ブチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$)は41, 200、 M_w/M_n は1.18であった。さらに、工程(1)から工程(2)にかけてのブロック効率($F2$)は87%であった。

[0191] (工程(3))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート8.1g (33.6mmol)とメタクリル酸メチル6.7g (67.3mmol)の混合物14.8gを一括で添加したのち、2℃/分の速度で20℃に昇温した。上記混合物の添加から120分後に反応液をサンプリングした。

工程(3)における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0192] (工程(4))

引き続き反応液を20℃で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を29.4g加

えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（A）－（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）－メタクリル系重合体ブロック（A）（A－B－A）の順に結合したトリブロック共重合体である（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体の M_n は42,600、 M_w/M_n は1.19であった。

[0193] （工程（5））

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液からエバポレータを用いて60℃にて溶媒を除去した後、さらに100℃、30Paで乾燥して460gの（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（13）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（13）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0194] [比較例5]

（工程（1））

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.39kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン2.32g（10.1mmol）、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液37.8g（18.7mmol）を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液6.16g（9.60mmol）を加え、その後、単量体としてメタクリル酸メチル117g（1.17mol）を一括

で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から80分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

工程（1）におけるメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$)は12,400、 M_w/M_n は1.07であった。さらに、工程（1）における重合開始効率（F1）は98%であった。

[0195] （工程（2））

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液を10.7g（5.28mmol）加え、その1分後に単量体としてアクリル酸*n*-ブチル266g（2.08mol）を5g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程（2）におけるアクリル酸*n*-ブチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$)は40,900、 M_w/M_n は1.07であった。さらに、工程（1）から工程（2）にかけてのブロック効率（F2）は100%であった。

[0196] （工程（3））

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、単量体としてメタクリル酸メチル103g（1.03mol）を一括で添加したのち、2℃/分の速度で20℃に昇温した。上記混合物の添加から100分後に反応液をサンプリングした。

工程（3）における1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0197] （工程（4））

引き続き反応液を20℃で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を51.2g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（

A)－(メタ)アクリル系重合体ブロック(B)－メタクリル系重合体ブロック(A)(A－B－A)の順に結合したトリブロック共重合体である(メタ)アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした(メタ)アクリル系ブロック共重合体の M_n は50,300、 M_w/M_n は1.12であった。

[0198] (工程(5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機(日立工機株式会社製、himac CR22G11)を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30Paで乾燥して480gの(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(14)」と称する)を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(14)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0199] [比較例6]

(工程(1))

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.39kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントラミン2.32g(10.1mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液37.8g(18.7mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液6.16g(9.60mmol)を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート26.6g(111mmol)とメタクリル酸メチル83.4g(833mmol)との混合物110.0gを一括で添加し、アニオン重合を

開始した。混合物の添加終了後から280分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0200] 工程(1)における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$)は11,600、 M_w/M_n は1.12であった。さらに、工程(1)における重合開始効率($F1$)は99%であった。

[0201] (工程(2))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液を10.7g (5.28mmol)加え、その1分後に単量体としてアクリル酸*n*-ブチル255g (2.00mol)を5g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程(2)におけるアクリル酸*n*-ブチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$)は38,900、 M_w/M_n は1.10であった。さらに、工程(1)から工程(2)にかけてのブロック効率($F2$)は99%であった。

[0202] (工程(3))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート23.4g (97.4mmol)とメタクリル酸メチル73.5g (734mmol)の混合物96.9gを一括で添加したのち、2℃/分の速度で20℃に昇温した。上記混合物の添加から150分後に反応液をサンプリングした。

工程(3)における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0203] (工程(4))

引き続き反応液を20℃で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を51.2g加

えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック（A）－（メタ）アクリル系重合体ブロック（B）－メタクリル系重合体ブロック（A）（A－B－A）の順に結合したトリブロック共重合体である（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした（メタ）アクリル系ブロック共重合体のMnは47,400、Mw/Mnは1.22であった。

[0204] （工程（5））

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機（日立工機株式会社製、himac CR22G11）を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30Paで乾燥して450gの（メタ）アクリル系ブロック共重合体（以下、「（メタ）アクリル系ブロック共重合体（15）」と称する）を得た。得られた（メタ）アクリル系ブロック共重合体（15）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0205] [比較例7]

（工程（1））

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.39kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン2.32g（10.1mmol）、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウムを25.9質量含む%トルエン溶液37.8g（15.0mmol）を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液6.16g（9.60mmol）を加え、その後、単量体として1,1-ジメチルプロパン-1,3-ジオールジメタクリレート6.53g（27.2mmol）とメタクリル酸メチル57.1g

(571 mmol) との混合物 63.63 g を一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から 140 分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに 20 分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0206] 工程 (1) における 1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は 100% であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$) は 6,700、 M_w/M_n は 1.10 であった。さらに、工程 (1) における重合開始効率 (F1) は 99% であった。

[0207] (工程 (2))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを 25.9 質量% 含むトルエン溶液を 10.7 g (5.28 mmol) 加え、その 1 分後に単量体としてアクリル酸 *n*-ブチル 361 g (2.82 mol) を 5 g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程 (2) におけるアクリル酸 *n*-ブチルの消費率は 100% であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$) は 45,000、 M_w/M_n は 1.15 であった。さらに、工程 (1) から工程 (2) にかけてのブロック効率 (F2) は 99% であった。

[0208] (工程 (3))

引き続き反応液を -20°C で攪拌しつつ、単量体として 1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート 5.76 g (24.0 mmol) とメタクリル酸メチル 50.4 g (503 mmol) の混合物 56.16 g を一括で添加したのち、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 20°C に昇温した。上記混合物の添加から 90 分後に反応液をサンプリングした。

工程 (3) における 1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は 100% であった。

[0209] (工程 (4))

引き続き反応液を20℃で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を51.2g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック(A)－(メタ)アクリル系重合体ブロック(B)－メタクリル系重合体ブロック(A)(A－B－A)の順に結合したトリブロック共重合体である(メタ)アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした(メタ)アクリル系ブロック共重合体のMnは50,300、Mw/Mnは1.16であった。

[0210] (工程(5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機(日立工機株式会社製、himac CR22G11)を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液からエバポレータを用いて60℃にて溶媒を除去した後、さらに100℃、30Paで乾燥して470gの(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(16)」と称する)を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(16)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0211] [比較例8]

(工程(1))

内部を乾燥し窒素置換した3Lのフラスコにトルエン1.39kgを添加した後、攪拌しながら、さらに、ルイス塩基として1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン1.74g(7.56mmol)、および有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液28.3g(14.0mmol)を順次添加して、-20℃に冷却した。これに有機リチウム化合物としてsec-ブチルリチウムを9.98質量%含むシクロヘキサン溶液4.62g(7.20mmol)を加え、そ

の後、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート4.90g (20.4mmol) とメタクリル酸メチル132g (1.32mol) との混合物136.9gを一括で添加し、アニオン重合を開始した。混合物の添加終了後から300分後に反応液は当初の黄色から無色に変わった。さらに20分攪拌後に反応液をサンプリングした。

[0212] 工程(1)における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R1)$) は19,700、 M_w/M_n は1.20であった。さらに、工程(1)における重合開始効率($F1$)は97%であった。

[0213] (工程(2))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、有機アルミニウム化合物としてイソブチルビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムを25.9質量%含むトルエン溶液を8.00g (3.96mmol) 加え、その1分後に単量体としてアクリル酸*n*-ブチル111g (868mmol) を5g/分の速度で添加した。単量体の添加終了直後に反応液をサンプリングした。

工程(2)におけるアクリル酸*n*-ブチルの消費率は100%であった。また、得られた重合体の M_n ($M_n(R2)$) は36,700、 M_w/M_n は1.24であった。さらに、工程(1)から工程(2)にかけてのブロック効率($F2$)は97%であった。

[0214] (工程(3))

引き続き反応液を-20℃で攪拌しつつ、単量体として1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタクリレート4.32g (18.0mmol) とメタクリル酸メチル117g (1.17mol) の混合物121.32gを一括で添加したのち、2℃/分の速度で20℃に昇温した。上記混合物の添加から240分後に反応液をサンプリングした。

工程(3)における1, 1-ジメチルプロパン-1, 3-ジオールジメタ

クリレートおよびメタクリル酸メチルの消費率は100%であった。

[0215] (工程(4))

引き続き反応液を20℃で攪拌しつつ、50質量%酢酸水を38.4g加えることによりアニオン重合を停止させて、メタクリル系重合体ブロック(A)－(メタ)アクリル系重合体ブロック(B)－メタクリル系重合体ブロック(A)(A－B－A)の順に結合したトリブロック共重合体である(メタ)アクリル系ブロック共重合体を含有する溶液を得た。かかる溶液からサンプリングした(メタ)アクリル系ブロック共重合体のMnは50,200、Mw/Mnは1.19であった。

[0216] (工程(5))

次いで得られた溶液を窒素流動下、90℃で攪拌しつつ、90分加熱することで触媒金属の酢酸塩を形成させた。該溶液を25℃まで冷却した後、遠心分離機(日立工機株式会社製、himac CR22G11)を用いて18,800Gの遠心力で30分間遠心分離して酢酸塩を沈殿させ、上澄み液を回収した。回収した上澄み液を5倍量のヘキサンに滴下して再沈殿を行い、さらに80℃、30Paで乾燥して350gの(メタ)アクリル系ブロック共重合体(以下、「(メタ)アクリル系ブロック共重合体(17)」と称する)を得た。得られた(メタ)アクリル系ブロック共重合体(17)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物の評価結果を表1に示す。

[0217]

[表1]

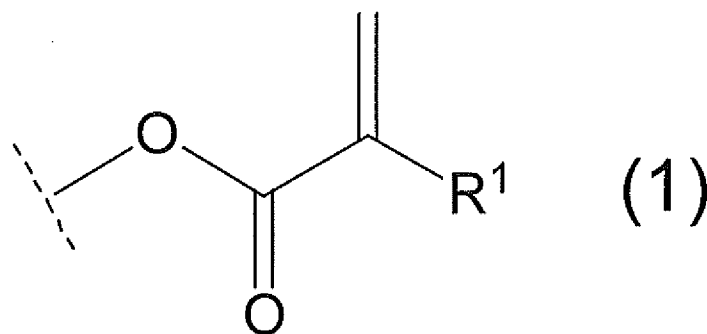
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(メタ) アクリル 系ブロック共重合 体の数平均分子量	50,800	71,600	51,700	50,400	50,300	50,400	50,100	49,800	47,800	36,300	13,400	22,600	42,600	50,300	47,400	50,300	50,200
活性エネルギー線 硬化性基の全体に 対する含有量 (モル%)	1.2	0.9	0.6	3.0	3.8	1.3	1.2	0.7	0.6	3.8	6.5	3.7	2.0	0.0	5.5	1.3	1.1
(A) の含有量 (質量%)	46	45	46	45	51	35	55	47	47	51	22	13	7	45	45	25	70
破断伸び (%)	360	350	420	250	200	380	320	270	530	140	80	140	300	50	50	90	割れ
タック感	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	無	無	有	無

[0218] 表 1 から分かるように、本発明の（メタ）アクリル系ブロック共重合体は硬化性に優れ、活性エネルギー線を照射して得られる硬化物は延伸性に優れかつタック感を有さない。

請求の範囲

- [請求項1] 下記一般式（１）で示される部分構造（１）を含む活性エネルギー線硬化性基を有するメタクリル系重合体ブロック（Ａ）と、活性エネルギー線硬化性基を有さない（メタ）アクリル系重合体ブロック（Ｂ）とを含有する（メタ）アクリル系ブロック共重合体であり、
- （メタ）アクリル系ブロック共重合体を構成する全単量体単位に対する部分構造（１）の含有量が０．３モル％以上５．０モル％以下であり、
- （メタ）アクリル系ブロック共重合体におけるメタクリル系重合体ブロック（Ａ）の含有量が３０質量％以上６０質量％以下であり、
- （メタ）アクリル系ブロック共重合体の数平均分子量が４０，０００以上である（メタ）アクリル系ブロック共重合体。

[化1]



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

- [請求項2] 請求項１に記載の（メタ）アクリル系ブロック共重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項3] 請求項１に記載の（メタ）アクリル系ブロック共重合体または請求項２に記載の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F297/02(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/00-299/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-184678 A (Kaneka Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims 1 to 18 (Family: none)	1-3
A	JP 2002-145972 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), claims 1 to 8 (Family: none)	1-3
P, A	JP 2016-041794 A (Kuraray Co., Ltd.), 31 March 2016 (31.03.2016), claims 1 to 3 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January 2017 (20.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087936

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2016/093953 A1 (HENKEL IP & HOLDINGS GMBH), 16 June 2016 (16.06.2016), examples (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F297/02(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/00-299/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-184678 A（株式会社カネカ）2011.09.22, 請求項1-18（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2002-145972 A（株式会社クラレ）2002.05.22, 請求項1-8（ファミリーなし）	1-3
P, A	JP 2016-041794 A（株式会社クラレ）2016.03.31, 請求項1-3（ファミリーなし）	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井津 健太郎

4 J

4164

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2016/093953 A1 (HENKEL IP & HOLDINGS GMBH) 2016.06.16, EXAMPLES (ファミリーなし)	1-3