

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189486 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *C08F 299/00* (2006.01)
C08F 20/18 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) *C08F 2/46* (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/010763

(22) 国際出願日: 2020年3月12日(12.03.2020)

(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 2019-051006 2019年3月19日(19.03.2019) 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1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者:竹本 憲太 (TAKEMOTO, Kenta);
〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘4 1 番地 株
式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 久保 敬次(KUBO,
Keiji); 〒3050841 茨城県つくば市御幸が丘4
1 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1 3 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, JO, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CROSSLINKABLE THERMOPLASTIC POLYMER AND COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体およびそれを含有する組成物

(57) Abstract: The present invention provides: a polymer which is able to be heat molded without being crosslinked, while having a polymerizable functional group, and which undergoes crosslinking by means of irradiation of an active energy ray after molding; and a composition which contains this polymer. An active energy ray-crosslinkable thermoplastic polymer which contains a specific monomer unit (1), and which is configured such that: the proportion of the number of moles of the monomer unit represented by general formula (1) in the total number of moles of all monomer units of the polymer is 1% by mole or more; and the number average molecular weight (Mn) thereof is from 20,000 to 500,000.

(57) 要約: 重合性官能基を有しながら、架橋することなく熱成形可能であり、成形後に活性エネルギー線を照射することで架橋が進行する重合体および該重合体を含む組成物を提供する。特定の単量体単位(1)を含む活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体であって、前記重合体を構成する全単量体単位のモル数に対する、一般式(1)で示される単量体単位のモル数の占める割合が1モル%以上であり、数平均分子量(Mn)が20,000~500,000である活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。



WO 2020/189486 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体およびそれを含有する組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特定の活性エネルギー線架橋性の構造を有する熱可塑性重合体、および該重合体を含有する組成物に関する。

背景技術

[0002] 種々の高分子材料において、材料の力学物性、耐熱性、耐溶剤性などを改良する手法として架橋は有効な手段の1つである。

高分子材料の架橋体を得る手法としては、例えば、重合性官能基を有する化合物を含む架橋性組成物を硬化させる方法、イソシアネートと水酸基を含む化合物とを含む架橋性組成物からウレタン結合を形成させて硬化する方法などが挙げられる。

[0003] また、高分子材料の表面改質を行う上でも架橋は有効な手段の1つである。表面改質の手法としては、例えば、有機溶剤を含む液体状の上記架橋性組成物（以下単に溶剤系組成物ともいう）を低温で基材となる高分子材料にコートして乾燥させた後、加熱により架橋させる方法などが挙げられる（例えば、特許文献1～4参照。）。高分子材料の表面改質においては、近年、表面改質に用いる架橋性組成物に含まれる有機溶剤が嫌われる傾向があり、水系の架橋性組成物（以下単に水系組成物ともいう）への変更が提案されている（例えば、特許文献5および6参照。）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2018-002972号公報
特許文献2：特開2018-020442号公報
特許文献3：特開2018-020569号公報
特許文献4：特開2018-028049号公報

特許文献5：特開2018-021201号公報

特許文献6：特開2018-062572号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、架橋性組成物により高分子材料の架橋体を作製した場合、高分子材料が高度に架橋をしてしまっている場合は、その後、射出成形、押出成形等の熱成形することが困難である。また、高度には架橋させず、その後の反応に利用するために、一部架橋性基を残存させた状態の物を作製し、これを架橋性高分子材料として用いる場合がある。しかし、従来の架橋性高分子材料では、熱成形時に熱により架橋が起こり、熱成形が困難となる場合がある。

[0006] また、高分子材料の表面改質を行う際に、溶剤系組成物を用いる場合には、表面改質される高分子材料が、溶剤系組成物に含まれる有機溶剤により侵され、問題となる場合がある。一方、水系組成物を用いた場合には、上述の問題は発生し難いが、水系組成物は溶剤系組成物に比して性能面で劣る傾向があり、また、溶剤系組成物と比べて乾燥にエネルギーが必要であるため水系組成物への変更は限定的となっている。有機溶剤を使用しない他の表面改質法としては、基材となる熱可塑性の高分子材料と表面部分となる架橋性の高分子材料の複層押出成形などの複層成形が考えられ得るが、従来の架橋性高分子材料を熱溶融させる場合には、前述した問題があり、複層成形が困難であった。

[0007] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、重合性官能基を有しながら、架橋することなく熱成形可能であり、成形後に活性エネルギー線を照射することで架橋が進行する重合体および該重合体を含む組成物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

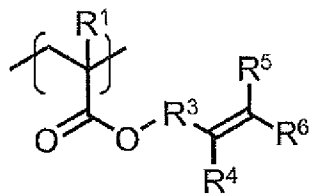
[0008] 上記課題を解決すべく本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を特定の割合で含む、特定の分子量の重合体が、架橋することなく熱成形可能

であり、成形後に活性エネルギー線を照射することで架橋が進行することを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち本発明は、

[1] 下記一般式(1)で示される単量体単位を含む活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体であって、
前記重合体を構成する全単量体単位の数に対する、下記一般式(1)で示される単量体単位の数に占める割合が1モル%以上であり、
数平均分子量(M_n)が20,000~500,000である活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。

[0010] [化1]



(1)

(上記式(1)中、R¹は水素またはメチル基、R³は炭素数1から10の飽和炭化水素基、R⁴は水素または炭素数1から5の飽和炭化水素基、R⁵およびR⁶は水素または炭素数1から20の飽和炭化水素基を表し、R⁴、R⁵およびR⁶のうち少なくとも1つが飽和炭化水素基である。)

[0011] [2] 前記重合体を構成する全単量体単位の数に対する、上記一般式(1)で示される単量体単位の数に占める割合が40モル%以下である、

[1]に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。

[3] R⁵およびR⁶が水素である、[1]または[2]に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。

[4] R⁴が水素である、[1]または[2]に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。

[5] 上記一般式(1)で示される単量体単位が、Q値が0.001以上0.35以下である不飽和アルコールからなるエステルに由来する単量体単位である、[1]~[4]のいずれかに記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑

性重合体。

[0012] [6] [1] ~ [5] のいずれかに記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体と、

(メタ) アクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含む熱可塑性重合体とを含有する組成物。

[7] [1] ~ [5] のいずれかに記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または [6] に記載の組成物から得られる成形体。

[8] [1] ~ [5] のいずれかに記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または [6] に記載の組成物を射出成形して得られる成形体。

[9] [1] ~ [5] のいずれかに記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、また

は [6] に記載の組成物を押出成形して得られる成形体。

[10] [1] ~ [5] のいずれかに記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または [6] に記載の組成物から得られる層と、

(メタ) アクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含む熱可塑性重合体から得られる層とを有する複層成形体。

[0013] [11] [7] ~ [10] のいずれかに記載の成形体の硬化物。

[12] [11] に記載の硬化物を二次加工して得られる物品。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、活性エネルギー線架橋性に優れた(メタ)アクリル系ブロック共重合体、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架橋性組成物、およびこれらの硬化物が提供される。

本発明によれば、重合性官能基を有しながら、架橋することなく熱成形可能であり、成形後に活性エネルギー線を照射することで架橋が進行する重合体および該重合体を含む組成物が提供される。架橋後の重合体は例えば、耐熱性、耐溶剤性に優れる。

発明を実施するための形態

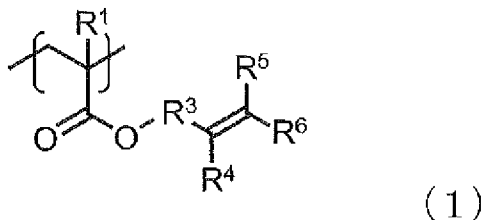
[0015] 以下、本発明について、詳細に説明する。

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」との総称を意味する。

[0016] <活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体>

本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は、下記一般式(1)で示される単量体単位を含み、その重合体を構成する全単量体単位のモル数に対する、下記一般式(1)で示される単量体単位のモル数の占める割合が1モル%以上であり、数平均分子量(Mn)が20,000~500,000である。なお、以下、一般式(1)で示される単量体単位を、単量体単位(1)とも称する。なお、単量体単位(1)は、下記(1)の括弧内の化学構造を意味する。

[0017] [化2]



(上記式(1)中、R¹は水素またはメチル基、R³は炭素数1から10の飽和炭化水素基、R⁴は水素または炭素数1から5の飽和炭化水素基、R⁵およびR⁶は水素または炭素数1から20の飽和炭化水素基を表し、R⁴、R⁵およびR⁶のうち少なくとも1つが飽和炭化水素基である。)

[0018] 単量体単位(1)は、活性エネルギー線の照射によって重合性を示す。そのため、本発明の架橋性熱可塑性重合体またはそれを含有する組成物は、活性エネルギー線の照射によって架橋して硬化物となる。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。

[0019] 上記一般式(1)中、 R^1 は水素またはメチル基を表す。

[0020] 上記一般式(1)中、 R^3 は炭素数1から10の飽和炭化水素基を表す。ここで、 R^3 となり得る飽和炭化水素基とは、二重結合や三重結合を有しない二価の炭化水素基を指す。 R^3 は直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐状であることが好ましく、直鎖状であることがより好ましい。 R^3 が表す炭素数1から10の飽和炭化水素基としては、例えば、メタン-1, 1-ジイル基、エタン-1, 1-ジイル基、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基などが挙げられる。 R^3 は、活性エネルギー線架橋性の観点から、炭素数1から6の飽和炭化水素基が好ましく、メタン-1, 1-ジイル基、エタン-1, 2-ジイル基がより好ましい。

[0021] 上記一般式(1)中、 R^4 は水素または炭素数1から5の飽和炭化水素基を表す。ここで、 R^4 となり得る飽和炭化水素基とは、二重結合や三重結合を有しない一価の炭化水素基を指す。 R^4 が表す炭素数1から5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、シクロペンチル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。 R^4 は、活性エネルギー線架橋性の観点から、炭素数1から3の飽和炭化水素基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基などの炭素数1から3のアルキル基；および炭素数3のシクロプロピル基など）が好ましく、水素またはメチル基がより好ましい。

[0022] 上記一般式(1)中、 R^5 および R^6 は水素または炭素数1から20の飽和炭化水素基を表す。ここで、 R^5 および R^6 となり得る飽和炭化水素基とは、二重結合や三重結合を有しない一価の炭化水素基を指す。 R^5 および R^6 が表す炭素

数1から20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、2-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などが挙げられる。 R^5 および R^6 は、活性エネルギー線架橋性の観点から、水素または炭素数1から5の飽和炭化水素基（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*-ペンチル基、ネオペンチル基等の炭素数1から5のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の炭素数3から5のシクロアルキル基など）が好ましく、水素またはメチル基がより好ましい。

[0023] 上記一般式(1)中、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち少なくとも1つが飽和炭化水素基である。 R^4 、 R^5 および R^6 のうち少なくとも1つが飽和炭化水素基であることにより、熱による架橋が抑制され、熱成形性に優れる。

[0024] これらの中でも活性エネルギー線架橋性の観点から、 R^4 が飽和炭化水素基であり、 R^5 および R^6 が水素であることが好ましい一態様であり、 R^4 がメチル基であり、 R^5 および R^6 が水素であることがより好ましい一態様である。

[0025] また、活性エネルギー線架橋性の観点から、 R^4 が水素であり、 R^5 および R^6 の少なくともいずれか1つが飽和炭化水素基であることが好ましい一態様であり、 R^4 が水素であり、 R^5 および R^6 がメチル基であることがより好ましい一態様である。

[0026] さらに、 R^3 と R^5 、及び R^4 と R^6 の少なくとも1つが互いに結合して環を形成していてもよいが、本発明においては環を形成していないことが好ましい一態様である。

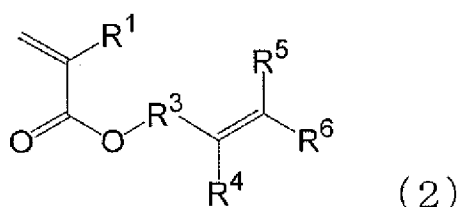
[0027] 上記活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体を構成する全単量体単位のも

ル数に対する単量体単位（１）のモル数の占める割合は、１モル％以上である。単量体単位（１）の占める割合がこの範囲にあることにより、活性エネルギー線架橋性が発現する。活性エネルギー線架橋性の観点から、上記活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体を構成する全単量体単位のモル数に対する単量体単位（１）のモル数の占める割合は、１．５モル％以上であることが好ましく、３モル％以上であることがより好ましい。熱成形時の架橋抑制の観点から、上記活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体を構成する全単量体単位のモル数に対する単量体単位（１）のモル数の占める割合は、４０モル％以下であることが好ましく、３０モル％以下であることがより好ましく、２０モル％以下であることがさらに好ましく、１０モル％以下であることがよりさらに好ましい。

[0028] 単量体単位（１）を含む活性エネルギー線架橋性基は、活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の末端にあっても、側鎖にあってもよいが、好ましい割合の単量体単位（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。

[0029] 上記単量体単位（１）は、例えば、下記一般式（２）で表される単量体に含まれる（メタ）アクリロイル基の重合反応により重合体主鎖に取り込まれることにより、重合体中に含ませることができる。

[0030] [化3]

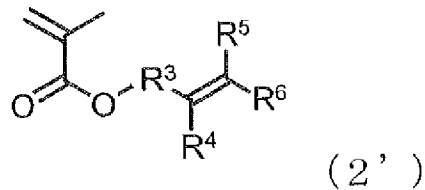


上記式（２）中、R¹、R³～R⁶の定義、具体例、好適例は式（１）の場合と同様である。

[0031] 活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は、単量体の精製容易性と保存安定性の観点から、下記一般式（２'）で示されるメタクリル酸エステルに由来する単量体単位を含むことが好ましい。下記一般式（２'）で示されるメタク

リル酸エステルに含まれるメタクリロイル基が重合することにより、単量体単位（１）を含む活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体が得られる。

[0032] [化4]



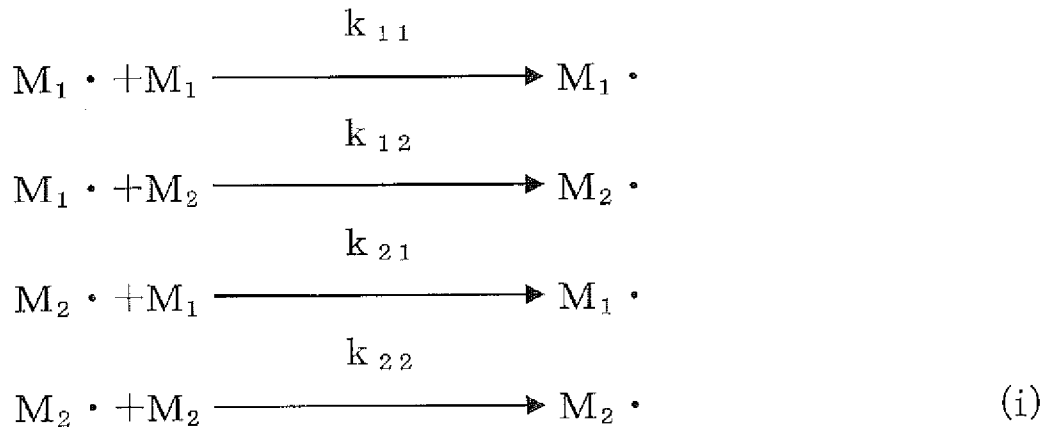
上記式（２'）中、 $R^3 \sim R^6$ の定義、具体例、好適例は式（１）の場合と同様である。

[0033] 活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体に含まれる単量体単位（１）は、その構造に含まれる炭素－炭素二重結合部分のQ値が0.001以上0.35以下である不飽和アルコールからなるエステル、に由来する構造であることが好ましい。本発明でQ値とは、AlfreyとPriceによって提唱されたQ, e論におけるQ値を意味し、このQ値はラジカルの共鳴安定性を表すパラメータであり、数値が大きいほど安定なラジカルとなる。以下、そのQ, e論におけるQ値、e値を、一般的な、ラジカル重合性の単量体 M_1 および M_2 の共重合を行う場合をモデルとして説明する。なおe値は、ラジカルの極性を表すパラメータであり、e値が正のものは電子受容性単量体、e値が負のものは電子供与性単量体とされ、Q, e論ではこのQ値、e値の2つの因子によって単量体の特性が表現される。

[0034] ラジカル重合性の第1単量体を M_1 、ラジカル重合性の第2単量体を M_2 とし、これら単量体の二元ラジカル共重合を行う場合をモデルとしてQ, e論を説明する。その際、末端が M_1 単位である成長ラジカルを $M_1 \cdot$ 、末端が M_2 単位である成長ラジカルを $M_2 \cdot$ とすると、二元共重合の素反応の成長は以下の(i)式によって表現される。なお、 k_{11} 、 k_{12} 、 k_{21} および k_{22} は各素反応の速度定数を意味する。

[0035]

[数1]



[0036] そして、 $M_1 \cdot$ の共鳴安定性を表すパラメータを Q_1 、 M_1 の共鳴安定性を表すパラメータを P_1 、 $M_2 \cdot$ の共鳴安定性を表すパラメータを Q_2 、 M_2 の共鳴安定性を表すパラメータを P_2 とする。また、 $M_1 \cdot$ と M_1 との e 値が等しく、かつ $M_2 \cdot$ と M_2 との e 値が等しいと仮定し、 $M_1 \cdot$ および M_1 の e 値を e_1 、 $M_2 \cdot$ および M_2 の e 値を e_2 とすると上記各素反応の速度定数は以下 (ii) のように表現される。

$$\begin{array}{l}
 [0037] \quad k_{11} = P_1 Q_1 \exp \{-e_1 e_1\} \\
 \quad k_{12} = P_1 Q_2 \exp \{-e_1 e_2\} \\
 \quad k_{21} = P_2 Q_1 \exp \{-e_2 e_1\} \\
 \quad k_{22} = P_2 Q_2 \exp \{-e_2 e_2\}
 \end{array} \quad (ii)$$

[0038] ラジカル共重合における単量体 M_1 の反応性比 r_1 は k_{11}/k_{12} 、単量体 M_2 の反応性比 r_2 は k_{22}/k_{21} であるので、 r_1 および r_2 を、上記式 (ii) を用いて表現すると、下記式 (iii) のように表現される。

$$\begin{array}{l}
 [0039] \quad r_1 = k_{11}/k_{12} = Q_1/Q_2 \exp \{-e_1 (e_1 - e_2)\} \\
 \quad r_2 = k_{22}/k_{21} = Q_2/Q_1 \exp \{-e_2 (e_2 - e_1)\}
 \end{array} \quad (iii)$$

[0040] ここで、 Q 、 e 論においては、基準単量体として、スチレンを選び、スチレンの Q 値を1.0、 e 値を-0.8としている。この値を基準として、例えば、スチレンと Q 値および e 値が未知の単量体との共重合反応を実際に行い、 r_1 と r_2 を決定し、これらの値から、未知の Q 値、 e 値を求めることができる。

[0041] 上記 r_1 および r_2 は、例えば以下のようにして求めればよい。第1単量体 M_1 、第2単量体 M_2 の共重合を実施し、低重合率（望ましくは5%以下の低重合率）で重合反応を停止する。そして、重合に使用した単量体 M_1 および M_2 の単量体組成比（モル比）、得られた共重合体に含まれる M_1 単位および M_2 単位（単量体単位）の組成比（モル比）を求める。この共重合体中の単量体単位の組成比は、例えば¹H-NMRにより求めることができる。

[0042] この共重合体を合成する反応を、第1単量体 M_1 、第2単量体 M_2 の単量体組成比を変更して複数回おこない、それぞれの共重合反応において、単量体組成比と共重合体中の M_1 単位および M_2 単位（単量体単位）の組成比を求める。

[0043] これらの得られた値から、次式 (iv) にしたがって、単量体 M_1 および M_2 のそれぞれの反応性比、 r_1 および r_2 を求める。下記式 (iv) 中、 F_1 および F_2 は、それぞれ、共重合体中の M_1 単位および M_2 単位の組成比（モル比）を意味し、 f_1 および f_2 は、それぞれ、使用した単量体混合物中の単量体 M_1 の組成比（モル比）および単量体 M_2 の組成比（モル比）を意味する。

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

[0044] 単量体単位 (1) となる上記式 (2) で表される単量体は、炭素-炭素二重結合が2種含まれるため、式 (2) で表される単量体と他の単量体との共重合から、単量体単位 (1) に含まれる炭素-炭素二重結合のQ値を直接求めることは困難である。そこで、単量体単位 (1) に含まれる炭素-炭素二重結合のQ値は、単量体単位 (1) に対応する不飽和アルコール ($R^5 - (R^6) C = C (R^4) - R^3 - OH$) と炭素-炭素二重結合を含まないモノカルボン酸とのカルボン酸エステルを用い、Q値およびe値が既知のモノマーと共重合して求める。上記モノカルボン酸としては、単量体単位 (1) の R^1 近傍の構造の類似性を考慮して、酢酸を用いる。

[0045] 上記Q、e論におけるQ値およびe値は、スチレンだけでなく、種々の一般的な単量体に関して既知である。そのため、本発明のQ値は、スチレン以外のQ値およびe値が既知な単量体と共重合することによって求めてもよい。例えば本発明の実施例では、アクリル酸メチル（Q値：0.45、e値：

0.64)との共重合を行い、上記(i)～(iv)にしたがって、一般式(2)で表される単量体(一般式(1)で示される単量体単位となる単量体)のQ値を求めている。

[0046] 上述のとおり、Q値はラジカルの安定性を表すパラメータであり、数値が大きいほど安定なラジカルとなる。Q値が小さくなるとラジカルが不安定化し、水素引き抜きなどの副反応を併発する。そのため、単量体単位(1)に含まれる炭素-炭素二重結合部分を利用して有効な架橋ができなくなる。また、逆に単量体単位(1)に含まれる炭素-炭素二重結合部分のQ値が大きすぎると、重合性が高くなりすぎてしまい、単量体単位(1)となる単量体(例えば上記一般式(2)で表される単量体)から重合体を作製する際に、この炭素-炭素二重結合が消失してしまい、本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体を製造することが困難となる。以上の2つの観点から、Q値は0.001以上0.35以下であることが好ましく、0.003以上0.20以下であることがより好ましい。

[0047] 上記一般式(2)で表される単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-プロペン、(メタ)アクリル酸2-ブテン、(メタ)アクリル酸3-メチル-2-ブテン、(メタ)アクリル酸3-メチル-3-ブテン、(メタ)アクリル酸2-ペンテン、(メタ)アクリル酸2-ヘキセン、(メタ)アクリル酸3-ヘキセン、(メタ)アクリル酸4-ヘキセン、(メタ)アクリル酸2-ヘプテン、(メタ)アクリル酸4-ヘプテン、(メタ)アクリル酸2-オクテン、(メタ)アクリル酸3-オクテン、(メタ)アクリル酸5-オクテン、(メタ)アクリル酸2-ノネン、(メタ)アクリル酸3-ノネン、(メタ)アクリル酸6-ノネン、(メタ)アクリル酸4-デセン、(メタ)アクリル酸5-デセン、(メタ)アクリル酸2-ドデセンなどが挙げられる。これらの中でも、単量体の精製容易性と保存安定性の観点から、メタアクリル酸2-メチル-2-プロペン、メタアクリル酸2-ブテン、メタアクリル酸3-メチル-2-ブテン、メタアクリル酸3-メチル-3-ブテン、メタアクリル酸2-ペンテン、メタアクリル酸2-ヘキセン、メタアクリル酸

3-ヘキセン、メタクリル酸4-ヘキセン、メタクリル酸2-ヘプテン、メタクリル酸4-ヘプテン、メタクリル酸2-オクテン、メタクリル酸3-オクテン、メタクリル酸5-オクテン、メタクリル酸2-ノネン、メタクリル酸3-ノネン、メタクリル酸6-ノネン、メタクリル酸4-デセン、メタクリル酸5-デセン、メタクリル酸2-ドデセンが好ましい。なお、これらの単量体は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0048] 上記活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は、上記一般式(1)で示される単量体単位以外に、他の単量体に由来する単量体単位を含んでいてもよい。

[0049] 該他の単量体としては、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2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(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2-アミノエチル、(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、(メタ)アクリル酸グリシジル、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)ア

クリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、スチレンなどの一分子中に重合性の炭素-炭素二重結合を一つだけ有するビニル系単量体やブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系単量体などを挙げることができる。

[0050] 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 から 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く、メタクリル酸メチルがより好ましい。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。

[0051] 上記他の単量体に由来する単量体単位の含有量は、活性エネルギー線架橋性の観点から上記活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の全単量体単位に対して、99 モル%以下であることが好ましく、98.5 モル%以下であることがより好ましく、97 モル%以下であることがさらに好ましい。また、熱成形時の架橋抑制の観点から、上記活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の全単量体単位に対して、60 モル%以上が好ましく、80 モル%以上であることがより好ましい。

[0052] 上記活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の数平均分子量 (M_n) は、20,000~500,000 である。 M_n がこの範囲にあることにより、成形体として使用するための十分な力学特性を有し、熱成形をすることが可能になる。成形性と力学物性の観点から、上記 M_n は 25,000~300,000 であることが好ましく、30,000~200,000 であることがより好ましい。なお、本明細書において数平均分子量および後述する重量平均分子量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。

- [0053] 本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は、単量体単位（1）を持つ重合体であれば特に制限はなく、例えば、単量体単位（1）に対応する構造を有する単量体の単独重合体であってもよく、単量体単位（1）に対応する構造を有する単量体と他の単量体の共重合体であってもよい。共重合体である場合には、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。またブロック共重合体である場合には、単一の重合体ブロックに上記単量体単位（1）が含まれていてもよく、複数の重合体ブロックに上記単量体単位（1）が含まれていてもよい。
- [0054] 本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の製造方法は、単量体単位（1）が所定の量含まれる熱可塑性重合体が製造できる限り、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により製造することが好ましい。
- [0055] ラジカル重合法で製造する場合には、重合温度、重合時間、連鎖移動剤の種類や量、重合開始剤の種類や量などを調整することによって、本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体を製造できる。ラジカル重合法においては、無溶媒または溶媒中で行うことができ、懸濁重合法、バルク重合法、溶液重合法、乳化重合法などの重合手法を採用することができる。
- [0056] これらのうち、生産性および耐熱分解性の観点から、懸濁重合法、バルク重合法が好ましい。低不純物濃度の重合体を得られるという観点からは、無溶媒で行う方法、すなわちバルク重合法が好ましい。得られる重合体から作製される成形体にシルバーや着色が発生するのを抑制する観点から、重合反応は溶存酸素量を低くして行うことが好ましい。また、重合反応は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。
- [0057] 上記ラジカル重合法において用いられる重合開始剤は、反応性ラジカルを発生するものであれば特に限定されない。例えば、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシ

ピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ベンゾイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、アゾイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。これらのうち、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、アゾイソブチロニトリル、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が好ましい。

[0058] かかる重合開始剤の1時間半減期温度は好ましくは60~140℃、より好ましくは80~120℃である。また、上記重合体の製造のために用いられる重合開始剤は、水素引抜き能が好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下である。このような重合開始剤は1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。重合開始剤の使用量は、重合反応に供される単量体100質量部に対して好ましくは0.0001~0.5質量部、より好ましくは0.0005~0.3質量部、さらに好ましくは0.001~0.2質量部である。

[0059] なお、水素引抜き能は重合開始剤製造業者の技術資料(例えば日本油脂株式会社技術資料「有機過酸化物の水素引抜き能と開始剤効率」(2003年4月作成))などによって知ることができる。また、 α -メチルスチレンダイマーを使用したラジカルトラッピング法、即ち α -メチルスチレンダイマー-トラッピング法によって測定することができる。当該測定は、一般に、次のようにして行われる。まず、ラジカルトラッピング剤としての α -メチルスチレンダイマーの共存下で重合開始剤を開裂させてラジカル断片を生成さ

せる。生成したラジカル断片のうち、水素引抜き能が低いラジカル断片は α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉される。一方、水素引抜き能が高いラジカル断片はシクロヘキサンから水素を引き抜き、シクロヘキシルラジカルを発生させ、該シクロヘキシルラジカルが α -メチルスチレンダイマーの二重結合に付加して捕捉され、シクロヘキサン捕捉生成物を生成する。そこで、シクロヘキサン、またはシクロヘキサン捕捉生成物を定量することで求められる、理論的なラジカル断片発生量に対する水素引抜き能が高いラジカル断片の割合（モル分率）を水素引抜き能とする。

[0060] 上記ラジカル重合法において用いられる連鎖移動剤としては、 n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス- β -チオプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートなどのアルキルメルカプタン類などが挙げられる。これらのうち n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタンなどの単官能アルキルメルカプタンが好ましい。これら連鎖移動剤は1種を単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0061] かかる連鎖移動剤の使用量は重合反応に供される単量体100質量部に対して好ましくは0.001~1質量部、より好ましくは0.005~0.8質量部、さらに好ましくは0.01~0.6質量部、最も好ましくは0.05~0.5質量部である。連鎖移動剤の使用量を上記範囲にすると、得られる活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は良好な成形加工性と高い力学強度を有する傾向となる。

[0062] 本発明に用いる活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の製造のためのラジカル重合法において重合反応時の温度は懸濁重合の場合、好ましくは50~180℃、より好ましくは60~140℃である。

- [0063] また、(連続)バルク重合の場合、好ましくは100～200℃、より好ましくは110～180℃である。重合温度が100℃以上であることで、重合速度の向上、重合液の低粘度化などに起因して生産性が向上する傾向となる。また重合温度が200℃以下であることで、重合速度の制御が容易になり、さらに副生成物の生成が抑制されるので得られる重合体の着色を抑制できる。
- [0064] 本発明に用いる活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の製造を懸濁重合にて実施する場合、重合終了後に周知の方法で、洗浄、脱水、乾燥して粒状重合体を得ることができる。
- [0065] ラジカル重合は回分式反応装置を用いてもよいが、生産性の観点から連続流通式反応装置を用いて行うことが好ましい。連続流通式反応では、例えば窒素雰囲気下などで重合反応原料(単量体)、重合開始剤、連鎖移動剤などを含む混合液を調製し、それを反応器に一定流量で供給し、該供給量に相当する流量で反応器内の液を抜き出す。反応器として、栓流に近い状態にすることができる管型反応器および／または完全混合に近い状態にすることができる槽型反応器を用いることができる。また、1基の反応器で連続流通式の重合を行ってもよいし、2基以上の反応器を繋いで連続流通式の重合を行ってもよい。
- [0066] 本発明においては少なくとも1基は連続流通式の槽型反応器を採用することが好ましい。重合反応時における槽型反応器内の液量は、槽型反応器の容積に対して好ましくは1/4～3/4、より好ましくは1/3～2/3である。反応器には通常、攪拌装置が取り付けられている。攪拌装置としては静的攪拌装置、動的攪拌装置が挙げられる。動的攪拌装置としては、マックスブレンド式攪拌装置、中央に配した縦型回転軸の回りを回転する格子状の翼を有する攪拌装置、プロペラ式攪拌装置、スクリー式攪拌装置などが挙げられる。これらのうちでマックスブレンド式攪拌装置が均一混合性の点から好ましく用いられる。
- [0067] 上記ラジカル重合により得られた活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体

の分子量分布 (M_w/M_n)、すなわち重量平均分子量 (M_w) / 数平均分子量 (M_n) の比は、3.20以下であることが好ましい。3.20を超えると、重合体にゲル分が含まれやすくなる。

[0068] アニオン重合法で製造する場合には、重合温度、重合時間、連鎖移動剤の種類および量、重合開始剤の種類および量等を調整することによって本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体を製造できる。アニオン重合法においては、バルク重合法、溶液重合法などの重合手法を採用することができる。

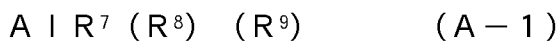
[0069] アニオン重合法としては、有機希土類金属錯体を重合開始剤と重合する方法（特開平06-93060号公報参照）、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩などの鉱酸塩の存在下で重合する方法（特表平05-507737号公報参照）、有機アルミニウム化合物の存在下で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤とし重合する方法（特開平11-335432号公報、国際公開2013/141105号参照）などが挙げられる。これらアニオン重合法の中でも、本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体を直接、リビング性よく重合できる点からは、有機アルミニウム化合物の存在下で、有機ア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アニオン重合する方法がより好ましい。

[0070] 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-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

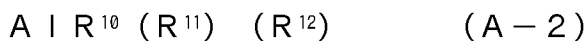
ンチルリチウム等が挙げられる。中でも、入手容易性およびアニオン重合開始能の観点から、イソプロピルリチウム、sec-ブチルリチウム、1-メチルブチルリチウム、1-メチルペンチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、 α -メチルベンジルリチウム等の二級炭素原子を陰イオン中心とする化学構造を有する炭素数3から40の有機リチウム化合物が好ましく、sec-ブチルリチウムが特に好ましい。これらの有機リチウム化合物は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0071] 有機リチウム化合物の使用量は、目的とする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。

[0072] 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。



[0073] 上記一般式(A-1)中、 R^7 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、アリーロキシ基またはN,N-二置換アミノ基を表し、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立してアリーロキシ基を表すか、あるいは R^8 および R^9 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。



上記一般式(A-2)中、 R^{10} はアリーロキシ基を表し、 R^{11} および R^{12} 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。

[0074] 上記一般式(A-1)および(A-2)中、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ独立して表すアリーロキシ基としては、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-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2,6-ジ-tert-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。

[0075] 上記一般式 (A-1) 中、 R^8 と R^9 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等が挙げられる。

[0076] なお、上記のアリー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。

[0077] 上記一般式 (A-1) および (A-2) 中、 R^7 、 R^{11} および R^{12} 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などが挙げられ、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ール基；ベンジル基等のアラルキル基などが挙げられ、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)アミノ基などが挙げられる。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などが挙げられる。

[0078] 上記一般式 (A-1) で示される有機アルミニウム化合物としては、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-*t*-ブチルフェノキシ)] アルミニウム、トリス (2, 6-ジ-*t*-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-*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）〕アルミニウム等が好ましい。

[0079] 上記一般式（A-2）で示される有機アルミニウム化合物としては、例えばジエチル（2，6-ジ-*t*-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-*t*-ブチルフェノキシ）アルミニウム、ジイソブチル（2，6-ジ-*t*-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-*t*-ブチルフェノキシ）アルミニウム、ジ-*n*-オクチル（2，6-ジ-*t*-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-*t*-ブチルフェノキシ）アルミニウム等が挙げられる。これらの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。

[0080] 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モルの範囲内で用いることが好ましく、1.1～5.0モルの範囲内で用いることがより好ましく、1.2～4.0モルの範囲内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。

[0081] 上記ルイス塩基としては、例えば分子内にエーテル結合および／または第三級アミン構造を有する化合物が挙げられる。

[0082] 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1,2-クラウン-4、1,5-クラウン-5、1,8-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などが挙げられる。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。

[0083] 上記ルイス塩基として用いられる、分子内に第三級アミン構造を有する化

合物としては、第三級ポリアミンが挙げられる。第三級ポリアミンとは、第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。該第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トetra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などが挙げられる。

[0084] また、分子内に1個以上のエーテル結合と1個以上の第三級アミン構造と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。

[0085] これらのルイス塩基は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0086] 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リビング性等の観点から、有機リチウム化合物1モルに対して0.3~5.0モルの範囲内であることが好ましく、0.5~3.0モルの範囲内であることがより好ましく、1.0~2.0モルの範囲内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、5.0モルを超えると経済性において不利となる傾向となり、0.3モルを下回ると重合開始効率が低下する傾向となる。

[0087] 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、0.2~1.2モルの範囲内であることが好ましく、0.3~1.0モルの範囲内であることがより好ましい。

- [0088] 上記アニオン重合は、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などが好ましい。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。
- [0089] また、上記アニオン重合では、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などが挙げられる。
- [0090] 上記アニオン重合は $-30\sim 25^{\circ}\text{C}$ 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 より高いと、上記一般式(2)で示されるメタクリル酸エステル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。
- [0091] 上記アニオン重合は、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。
- [0092] 上記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。

- [0093] 上記アニオン重合は、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1～1,000モルの範囲内が好ましい。
- [0094] 重合反応停止後の反応液から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重合体を取得する方法等が挙げられる。
- [0095] なお、分離取得した重合体中に触媒由来の金属成分（例えば、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、得られる活性エネルギー線架橋性熱可塑性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、触媒由来の金属成分が含まれている場合には、その金属成分を重合停止後に除去することが好ましい。例えば、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。
- [0096] 上記アニオン重合により得られた活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）、すなわち重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ）の比は、通常2.00以下であり、好ましくは1.01以上2.00以下、より好ましくは1.01以上1.80以下、さらに好ましくは1.01以上1.50以下である。
- [0097] <組成物>
- 本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は、他の成分と組み合わせるなどして、組成物として用いることができる。
- [0098] 上記組成物には、（メタ）アクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含む熱可塑性重合体（ただし、本発明の活性

エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は除く。)が含まれることが好ましい一態様である。かかる熱可塑性重合体としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどが挙げられる。

[0099] 上記組成物には、例えばその組成物を電子線で架橋する場合には、架橋剤が含まれていてもよい。電子線架橋の際に有用な架橋剤としては、重合性を示す反応性基を有する架橋剤であれば特に制限はないが、単量体単位(1)とラジカル機構で反応しうる反応性基であることが好ましい。また、該反応性基が、アリル基または(メタ)アクリロイル基であることがより好ましく、組成物の熱安定性の観点からアリル基であることがさらに好ましい。前記アリル基を有する架橋剤としては例えば、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、イソシアヌル酸トリアリル、トリメリット酸トリアリル、ピロメリット酸テトラアリルなどが挙げられる。(メタ)アクリロイル基を有する架橋剤としては例えば、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(メタ)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、ジペンタエ

リスリトールヘキサアクリレート、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、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；水酸基含有多官能（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等）を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）と反応させて得られた多官能ウレタン（メタ）アクリレート；ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、カルボキシル基変性エポキシ（メタ）アクリレート系樹脂等のエポキシ（メタ）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（メタ）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）アクリロイル基を導入した樹脂；ポリエステル（メタ）アクリレー

- [0102] また、上記組成物には、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、例えば、*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、アリルチオ尿素、トリエチルアミン、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。これらの中でも、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、トリエチルアミンが好ましい。
- [0103] 光重合開始剤と増感剤とを併用する場合には、光重合開始剤と増感剤の質量比率は、10 : 90 ~ 90 : 10の範囲内であることが好ましく、20 : 80 ~ 80 : 20の範囲内であることがより好ましい。
- [0104] 本発明の組成物における、活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の含有率は、目的とする用途などに応じて適宜調整することができるが、力学特性の観点から、1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、30質量%以上であることがさらに好ましく、また、99質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることがさらに好ましい。なお、上記含有率は100質量%であってもよい。
- [0105] 上記組成物には、その架橋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架橋性基を有さない各種添加剤が含まれていてもよい。
- [0106] 上記可塑剤を組成物に含有させる目的は、例えば組成物を架橋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、ポリクロロブレン等のジエン系（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の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二価アルコールから得られるポリエステルなどが挙げられる。なお、（共）重合体は、単独重合体と共重合体の総称である。これらの可塑剤は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0107] これらの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架橋性基以外の官能基（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、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、組成物の取り扱い性がよくなる傾向がある。

[0108] 組成物に可塑剤を含有させる場合、その含有量は、本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体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組成物を架橋して得られる硬化物の機械強度に優れる傾向がある。

[0109] 上記粘着付与剤を組成物に含有させる目的は、例えば該組成物から得られ

る硬化物に粘着性を付与することである。粘着付与剤としては、例えばクマロン・インデン樹脂、フェノール樹脂、p-tert-ブチルフェノール・アセチレン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂（テルペン樹脂等）、スチレン系樹脂（ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン等）、ロジンの多価アルコールエステル、水素添加ロジン、水素添加ウッドロジン、水素添加ロジンとモノアルコール或いは多価アルコールとのエステル、テレピン系粘着付与樹脂等の粘着付与樹脂が挙げられる。中でも、脂肪族炭化水素樹脂、ロジンの多価アルコールエステル、水素添加ロジン、水素添加ウッドロジン、水素添加ロジンとモノアルコール或いは多価アルコールとのエステルが好ましい。

[0110] 上記組成物に粘着付与剤を含有させる場合、その含有量は、本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体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硬化物の粘着性が顕著となり、150質量部以下とすることで硬化物の柔軟性がより優れる傾向となる。

[0111] なお、活性エネルギー線架橋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。

[0112] 本発明の組成物の調製方法は、特に限定されない。例えば、活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、必要に応じて含まれるその他の成分（例えば、（メタ）アクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含む熱可塑性重合体）を熔融混練する方法などが挙げられる。熔融混練は、例えば、ニーダールーダー、単軸または二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサーなどの既知の混合装置、または混練装置により行なうことができる。混練温度は、活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の熔融温度などに応じて適宜調節することができるが、好ましくは110℃~300℃である。

[0113] <成形体>

本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体または該重合体を含む組成物は、公知の成形方法により成形体とすることができる。成形方法としては、例えば、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法、真空成型法、圧空成形法、トランスファー成形法、回転成形法、パウダースラッシュ法、などの熱成形法；溶液キャスト法などが挙げられる。これら成形方法の中でも、射出成形法、押出成形法が好ましい。また、成形体の厚みは成形方法により異なるが、力学強度の観点から、 $10\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

[0114] 本発明の成形体としては、活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、またはその重合体を含む組成物から得られる層（I）と、

（メタ）アクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含む熱可塑性重合体（ただし、本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は除く。）から得られる層（II）とを有する複層成形体が好ましい一態様である。この複層成形体は、例えば、上記層（I）と層（II）とを複層押出成形して得られる。

[0115] 層（II）を構成する熱可塑性重合体の具体例は、上記組成物の一成分で例示した熱可塑性重合体と同様である。

[0116] 複層押出成形の方法は、特に制限はなく、例えばTダイ法、インフレーション法等の公知の方法により各層を押し出し、それぞれの層を積層する方法などが挙げられる。Tダイ法を利用して複層押出成形をする方法としては、より具体的には、マルチマニホールド法、フィードブロック法などが挙げられる。特に厚み精度の観点から、マルチマニホールド法による複層押出成形が好ましい。複層押出成形した後に表面平滑性の良い成形体を得られるという観点から、溶融混練物をTダイから溶融状態で押し出し、その両面を鏡面ロール表面又は鏡面ベルト表面に接触させて成形する工程を含む方法が好ましい。この際に用いるロール又はベルトは、いずれも金属製又はシリコーン

ゴム製であることが好ましい。

- [0117] 本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または該重合体を含有する組成物を架橋させて硬化物を作製する際に使用する活性エネルギー線は、公知の装置により照射できる。かかる活性エネルギー線の定義および具体例は上述したとおりである。架橋速度、照射装置の入手性、価格等の観点から、これらの活性エネルギー線の中でも紫外線、電子線が好ましく、電子線がより好ましい。
- [0118] 電子線（EB）の場合の加速電圧としては0.1～10MeV、照射線量としては1～500kGyの範囲内が適当である。
- [0119] 紫外線照射には、150～450nm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10～20,000mJ/cm²の範囲内であり、30～10,000mJ/cm²の範囲内が好ましい。10mJ/cm²より少ないと活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体の架橋性が不十分となる傾向があり、20,000mJ/cm²より多いと活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体が劣化するおそれがある。
- [0120] 本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または該重合体を含有する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、活性エネルギー線架橋性熱可塑性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。
- [0121] 本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または該重合体を含有する組成物に対して、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架橋を促進させることもできる。かかる加熱温度は40～130℃の範囲内が好ましく、50～100℃の範囲内がより好ましい。
- [0122] 上記のようにして得られた硬化物は、さらに二次加工して所望の目的に用いる物品としてもよい。二次加工の方法は、所望の性状の物品となるように

、例えば、加熱等により行えばよい。二次加工としては、例えば、真空成型、インサート成形、ブロー成形などが挙げられる。

[0123] 本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または該重合体を含有する組成物は、架橋後の重合体は例えば、耐熱性、耐溶剤性に優れる。そのため、種々の用途に用いることができる。好適な用途としては、例えば、自動車部品、建築部品、照明材料などが挙げられる。

実施例

[0124] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

[0125] 実施例及び比較例において使用した各材料を以下に示す。

(単量体)

- ・メタクリル酸メチル：株式会社クラレ製
- ・メタクリル酸アリル：東京化成工業株式会社製
- ・アクリル酸メチル：東京化成工業株式会社製

(連鎖移動剤)

- ・*n*-オクチルメルカプタン：東京化成工業株式会社製

(重合開始剤)

- ・ジ-*t*-ブチルパーオキサイド：日本油脂株式会社製「パーブチルD」
- ・アゾイソブチロニトリル：富士フイルム和光純薬株式会社製

[0126] なお、メタクリル酸3-メチル-3-ブテンは、メタクリル酸と3-メチル-3-ブテン-1-オール（株式会社クラレ製「イソプレノール」）とを脱水反応させることにより得、これを精製したものをを用いた。また、メタクリル酸3-メチル-2-ブテンは、メタクリル酸と3-メチル-2-ブテン-1-オール（株式会社クラレ製「プレノール」）とを脱水反応させることにより得、これを精製したものをを用いた。

[0127] [数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w/M_n)]

下記の実施例および比較例において、得られた重合体のGPC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) および重量平均分子量 (M_w) を求め、これらの値から分子量分布 (M_w/M_n) の値を算出した。

(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「TSKgel SuperMulti poreHZ-M (カラム径=4.6mm、カラム長=15cm)」(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：0.35mL/分

カラム温度：40℃

検出方法：示差屈折率 (RI)

[0128] [重合転化率]

下記の実施例1、2、比較例4における重合転化率は、反応液0.5mLを採取してメタノール0.5mL中に入れて混合後、該混合液から0.1mLを採取して、重クロロホルム0.5mLに溶解させて $^1\text{H-NMR}$ 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5.79~6.37ppm) 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7.00~7.38ppm) の積分値の比率の変化から算出した。

($^1\text{H-NMR}$ 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℃

[0129] [ガラス転移温度 (T_g)]

示差走査型熱量計 (METTLER TOLEDO社製) DSC822eを用いて、昇温速度20℃/minで測定した。

[0130] [熱成形性]

圧縮成形機（株式会社神藤金属工業所製）を用いて、所定の温度で100 kgf/cm²の圧力で1時間、下記の実施例および比較例において、得られた重合体を加熱し、加熱後の重合体のテトラヒドロフランへの溶解性により熱成形性を評価した。300℃で加熱後に不溶分が確認されない場合は◎、200℃で加熱後に不溶分が確認されない場合は○、200℃で加熱後に不溶分が確認された場合は×と評価した。

[0131] [電子線照射条件]

圧縮成形機（株式会社神藤金属工業所製）を用いて、下記の実施例および比較例において、得られた重合体を厚み300μmの平板に成形し、下記の条件にて電子線を照射した。

（電子線照射条件）

装置：RDI社製ダイナミロン型電子線加速器

照射電圧：4.8MeV

電流：20mA

照射速度：14m/min

照射線量：200kGy

[0132] [電子線照射後のゲル分率]

上記条件にて電子線照射を行い得られた硬化物について、質量を秤量した後、室温でテトラヒドロフラン中に48時間浸漬した。取り出した硬化物の表面をさらにテトラヒドロフランで洗浄した後、80℃にて0.2Paで12時間乾燥し、浸漬後の質量を秤量した。このようにして秤量した硬化物の浸漬前後の質量から、下記の式を用いてゲル分率を算出した。

ゲル分率（%）＝（浸漬後の質量／浸漬前の質量）×100

[0133] 実施例等で使用する単量体などは、以下のように省略して記載する。

メタクリル酸メチル：MMA

メタクリル酸3-メチル-3-ブテン：3M3BMA

メタクリル酸3-メチル-2-ブテン：3M2BMA

メタクリル酸アリル：ALMA

酢酸 3-メチル-3-ブテン : 3M3BAc

アクリル酸メチル : MA

[0134] (参考例 1) Q 値 (メタクリル酸 3-メチル-3-ブテン)

下記の実施例および比較例で用いる、メタクリル酸 3-メチル-3-ブテンの単量体単位 (1) に含まれる炭素-炭素二重結合部分の Q 値を求めるために、単量体の組成比 (モル比) を変えて、酢酸 3-メチル-3-ブテンとアクリル酸メチル (Q 値 : 0.45、e 値 : 0.64) との共重合を行った。得られた共重合体中の単量体単位の組成比 (モル比) は¹H-NMR 測定を行い、酢酸 3-メチル-3-ブテンの酸素と結合したメチレン基に直結するプロトンに由来するピーク (化学シフト値 3.80~4.35 ppm) とアクリル酸メチルの酸素と結合したメチル基に直結するプロトンに由来するピーク (化学シフト値 3.35~3.80 ppm) の積分値の比率から算出した。なお、¹H-NMR 測定の条件は上述する重合転化率で記載した条件と同様である。

重合時の単量体の組成比と得られた共重合体組成比およびそれら結果から算出される、モノマー反応性比 r_1 、 r_2 の結果を表 1 に示す。

[0135] [表 1]

	仕込み		重合体		r_1	r_2
	MA	3M3BAc	MA	3M3BAc		
試験 1	0.02	0.98	0.53	0.47	3.23	0.0029
試験 2	0.07	0.93	0.45	0.55		
試験 3	0.86	0.14	0.05	0.95		

[0136] 表 1 の r_1 、 r_2 の結果を用いて、式 (iii) に従い Q 値を求めたところ、0.035 であった。

[0137] (参考例 2) Q 値 (メタクリル酸 3-メチル-2-ブテン)

参考例 1 と同様の方法により、酢酸 3-メチル-3-ブテンの代わりに酢酸 3-メチル-2-ブテンを用いて、メタクリル酸 3-メチル-2-ブテンの単量体単位 (1) に含まれる炭素-炭素二重結合部分の Q 値を求めた。Q 値は 0.006 であった。

[0138] なお、後述する比較例で用いたメタクリル酸アリルに対応する酢酸エステルである、酢酸アリルのQ値は0.24である。(引用文献：POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION)

[0139] (実施例1) アニオン重合(A-1)

攪拌翼と三方コックが取り付けられたガラス製反応容器内を窒素で置換した。この反応容器に、室温で、トルエン246g、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン0.3g、濃度0.45Mのイソブチルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムのトルエン溶液7.43g、および濃度1.3Mのsec-ブチルリチウムの溶液(溶媒：シクロヘキサン95%、n-ヘキサン5%)0.77gを仕込んだ。攪拌しながら、反応容器内のこの溶液に、0℃で、単量体として3M3BMA100gを20mL/分の速度で滴下して重合を開始した。単量体の滴下終了後、0℃で、溶液をさらに7時間攪拌し続けた。溶液の色が黄色から無色に変わった。この時点における3M3BMAの重合転化率は100%であった。次に、80%酢酸水溶液を35g添加しアニオン重合を停止させた。得られた溶液をメタノール5000gに注ぎ入れ、固形物を析出させた。析出固形物をろ別し、80℃、0.2Paにて24時間乾燥して、重合体(A-1)98gを得た。得られた重合体(A-1)はMn64000、Mw/Mn1.12、ガラス転移温度18.8℃であった。

[0140] (実施例2) アニオン重合(A-2)

単量体組成を表2に示すとおりに変更した以外は実施例1と同様の方法で、重合体(A-2)98gを得た。得られた重合体(A-2)はMn67000、Mw/Mn1.04、ガラス転移温度117.8℃であった。

[0141] (実施例3) バルク重合(B-1)

充分乾燥させた攪拌装置付き耐圧容器内を窒素置換した。その耐圧容器に、メタクリル酸メチル95gを仕込み、さらに3M3BMA5g、連鎖移動剤としてn-オクチルメルカプタン0.22g、開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド0.002gを仕込んだ。耐圧容器に仕込まれたこれら混

合物を攪拌しながら140℃に昇温して重合反応を開始した。該混合物を140℃で、さらに2.5時間攪拌し続けた。その後、室温まで冷却して重合を停止した。得られた溶液にトルエン150gを添加して希釈した後に、メタノール8000gに注ぎ、固形物を析出させた。析出固形物をろ別し、80℃、0.2Paにて24時間乾燥して、重合体(B-1)47gを得た。得られた重合体(B-1)は M_n 47000、 M_w/M_n 2.49、ガラス転移温度117.3℃であった。

[0142] (実施例4) 懸濁重合(C-1)

攪拌機、温度計、還流管、および三方コックを備えたガラス製セパラブルフラスコを窒素置換した。そのフラスコに、脱イオン水196g、3M2BMA100g、開始剤としてアゾイソブチロニトリル0.06g、連鎖移動剤としてn-オクチルメルカプタン0.32g、分散剤1.2g、およびpH調整剤3.3gを仕込んだ。セパラブルフラスコに仕込まれた溶液を激しく攪拌しながら75℃に加熱して重合を開始し、75℃で180分攪拌状態を保持した。さらに、90℃に昇温し、60分攪拌状態を保持して重合を完結させた。冷却後、得られた重合体をろ別し、数回水洗いした後、室温で24時間乾燥した。さらに、重合体をアセトン300gに溶解し、溶液を5000gのメタノールに注ぎ入れ、固形物を析出させた。析出固形物をろ別し、80℃、0.2Paにて24時間乾燥して、重合体(C-1)85gを得た。得られた重合体(C-1)は M_n 39000、 M_w/M_n 2.05、ガラス転移温度33℃であった。

[0143] (実施例5) 懸濁重合(C-2)

単量体組成を表2に示すとおりに変更した以外は実施例4と同様の方法で、重合体(C-2)90gを得た。得られた重合体(C-2)は M_n 42000、 M_w/M_n 1.9、ガラス転移温度118.3℃であった。

[0144] (実施例6) 懸濁重合(C-3)

単量体組成を表2に示すとおりに変更した以外は実施例4と同様の方法で、重合体(C-3)85gを得た。得られた重合体(C-3)は M_n 105

000、 M_w/M_n 2.03、ガラス転移温度 120.2℃であった。

[0145] (比較例1) 懸濁重合 (C-4)

単量体組成を表2に示すとおりに変更した以外は実施例4と同様の方法で、重合体 (C-4) 89gを得た。得られた重合体 (C-4) は M_n 51000、 M_w/M_n 2.94、ガラス転移温度 123.6℃であった。

[0146] (比較例2) 懸濁重合 (C-5)

単量体組成を表2に示すとおりに変更した以外は実施例4と同様の方法で、重合体 (C-5) 88gを得た。得られた重合体 (C-5) は M_n 45000、 M_w/M_n 1.92、ガラス転移温度 123.2℃であった。

[0147] (比較例3) 懸濁重合 (C-6)

単量体組成を表2に示すとおりに変更した以外は実施例4と同様の方法で製造を試みたが、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエンなどの溶剤に不溶な成分が確認され、分子量を測定することはできなかった。

[0148] (比較例4) アニオン重合 (A-3)

単量体組成を表2に示すとおりに変更した以外は実施例1と同様の方法で、重合体 (A-3) 98gを得た。得られた重合体 (A-3) は M_n 65000、 M_w/M_n 1.08、ガラス転移温度 118.5℃であった。

[0149] 実施例および比較例で得られた重合体について、上述の方法により熱成形性と電子線照射後のゲル分率を評価した。結果を表2に示す。

[0150] [表2]

	重合方法	単量体組成(モル%)				M_n	M_w/M_n	T_g	熱成形性	電子線照射後のゲル分率
		MMA	3M3BMA	3M2BMA	ALMA					
実施例1	アニオン重合	0	100	0	0	64,000	1.12	18.8	○	99%
実施例2	アニオン重合	93.3	6.7	0	0	67,000	1.04	117.8	◎	98%
実施例3	バルク重合	96.7	3.3	0	0	47,000	2.49	117.3	◎	52%
実施例4	懸濁重合	0	0	100	0	39,000	2.05	33	○	74%
実施例5	懸濁重合	93.3	0	6.7	0	42,000	1.9	118.3	◎	63%
実施例6	懸濁重合	96.7	0	3.3	0	105,000	2.03	120.2	◎	47%
比較例1	懸濁重合	99.35	0.65	0	0	51,000	2.94	123.6	◎	0%
比較例2	懸濁重合	99.35	0	0.65	0	45,000	1.92	123.2	◎	0%
比較例3	懸濁重合	99.35	0	0	0.65	-	-	-	-	-
比較例4	アニオン重合	91.9	0	0	8.1	65,000	1.08	118.5	×	-

[0151] 実施例1、2および3では3M3BMAを含む重合体を製造した。得られた重合体は比較例1で得られる単量体単位(1)を0.65モル%含む重合体に比べて、良好な活性エネルギー線架橋性を示した。

[0152] 実施例4、5および6では3M2BMAを含む重合体を製造した。得られた重合体は比較例2で得られる単量体単位(1)を0.65モル%含む重合体に比べて、良好な活性エネルギー線架橋性を示した。

[0153] 比較例3ではALMA0.65モル%を含む重合体を懸濁重合により製造したが、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエンなどの溶剤に不溶な成分が確認され、熱可塑性重合体を得ることが困難であった。

[0154] 比較例4ではALMA8.9モル%を含む重合体をアニオン重合により製造した。得られた重合体は、加熱時に架橋が進行したためテトラヒドロフランに不溶な成分が確認され、熱成形が困難であった。

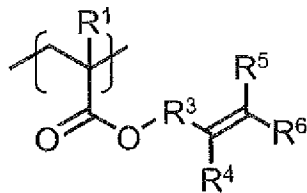
産業上の利用可能性

[0155] 本発明の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体は、重合性官能基を有しながら、架橋することなく熱成形可能であり、成形後に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架橋し、種々の成形体として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で示される単量体単位を含む活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体であって、前記重合体を構成する全単量体単位のモル数に対する、下記一般式（1）で示される単量体単位のモル数の占める割合が1モル%以上であり、数平均分子量（M_n）が20,000～500,000である活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。

[化1]



(1)

（上記式（1）中、R¹は水素またはメチル基、R³は炭素数1から10の飽和炭化水素基、R⁴は水素または炭素数1から5の飽和炭化水素基、R⁵およびR⁶は水素または炭素数1から20の飽和炭化水素基を表し、R⁴、R⁵およびR⁶のうち少なくとも1つが飽和炭化水素基である。）

[請求項2] 前記重合体を構成する全単量体単位のモル数に対する、上記一般式（1）で示される単量体単位のモル数の占める割合が40モル%以下である、請求項1に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。

[請求項3] R⁵およびR⁶が水素である、請求項1または2に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。

[請求項4] R⁴が水素である、請求項1または2に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体。

[請求項5] 上記一般式（1）で示される単量体単位が、Q値が0.001以上0.35以下である不飽和アルコールからなるエステルに由来する単量体単位である、請求項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー

—線架橋性熱可塑性重合体。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体と、

(メタ)アクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含む熱可塑性重合体とを含有する組成物。

[請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または請求項6に記載の組成物から得られる成形体。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または請求項6に記載の組成物を射出成形して得られる成形体。

[請求項9] 請求項1～5のいずれか1項に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または請求項6に記載の組成物を押出成形して得られる成形体。

[請求項10] 請求項1～5のいずれか1項に記載の活性エネルギー線架橋性熱可塑性重合体、または請求項6に記載の組成物から得られる層と、

(メタ)アクリル酸メチル、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエンおよびイソプレンからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位を含む熱可塑性重合体から得られる層とを有する複層成形体。

[請求項11] 請求項7～10のいずれか1項に記載の成形体の硬化物。

[請求項12] 請求項11に記載の硬化物を二次加工して得られる物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/010763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B27/30(2006.01)i, C08F20/18(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C08F290/12(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/46(2006.01)i
 FI: C08F20/18, C08F2/44 C, C08F2/46, C08F265/06, C08F299/00, B32B27/30 A, C08F290/12

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)

Int. Cl. C08C19/00-19/44, C08F2/00-2/60, C08F6/00-246/00, C08F301/00, B32B1/00-43/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
X	JP 9-235321 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 09 September 1997, claims, paragraphs [0011], [0018], examples 5-8, 12	1-12
X A	JP 2016-521306 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 21 July 2016, claims, paragraphs [0079], [0098], preparation examples 1, 6	1, 2, 4-7, 10, 11 3, 8, 9, 12
P, A	WO 2019/208353 A1 (KURARAY CO., LTD.) 31 October 2019, claims, paragraphs [0032], [0052], examples	1-12

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
13.05.2020

Date of mailing of the international search report
02.06.2020

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/010763

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 9-235321 A	09.09.1997	(Family: none)	
JP 2016-521306 A	21.07.2016	US 2015/0037526 A1 claims, paragraphs [0108], [0127], preparation examples 1, 6 US 2016/0017187 A1 WO 2014/172185 A1 EP 2986684 A CN 105121579 A KR 10-2015-0143610 A	
WO 2019/208353 A1	31.10.2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/30(2006.01)i; C08F 20/18(2006.01)i; C08F 265/06(2006.01)i; C08F 290/12(2006.01)i; C08F 299/00(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 2/46(2006.01)i FI: C08F20/18; C08F2/44 C; C08F2/46; C08F265/06; C08F299/00; B32B27/30 A; C08F290/12</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08C19/00-19/44, C08F2/00-2/60, C08F6/00-246/00, C08F301/00, B32B1/00-43/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 9-235321 A (日本ゼオン株式会社) 09.09.1997 (1997 - 09 - 09) 特許請求の範囲、0011、0018、実施例5 - 8、12</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-521306 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 21.07.2016 (2016 - 07 - 21) 特許請求の範囲、0079、0098、調製例1、6</td> <td>1, 2, 4-7, 10, 11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 8, 9, 12</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2019/208353 A1 (株式会社クラレ) 31.10.2019 (2019 - 10 - 31) 請求の範囲、0032、0052、実施例</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 9-235321 A (日本ゼオン株式会社) 09.09.1997 (1997 - 09 - 09) 特許請求の範囲、0011、0018、実施例5 - 8、12	1-12	X	JP 2016-521306 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 21.07.2016 (2016 - 07 - 21) 特許請求の範囲、0079、0098、調製例1、6	1, 2, 4-7, 10, 11	A		3, 8, 9, 12	P, A	WO 2019/208353 A1 (株式会社クラレ) 31.10.2019 (2019 - 10 - 31) 請求の範囲、0032、0052、実施例	1-12
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															
X	JP 9-235321 A (日本ゼオン株式会社) 09.09.1997 (1997 - 09 - 09) 特許請求の範囲、0011、0018、実施例5 - 8、12	1-12															
X	JP 2016-521306 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 21.07.2016 (2016 - 07 - 21) 特許請求の範囲、0079、0098、調製例1、6	1, 2, 4-7, 10, 11															
A		3, 8, 9, 12															
P, A	WO 2019/208353 A1 (株式会社クラレ) 31.10.2019 (2019 - 10 - 31) 請求の範囲、0032、0052、実施例	1-12															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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				
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																
“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	“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																
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																
“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																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.05.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>02.06.2020</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保田 葵 4J 5283</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/010763

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-235321 A	09.09.1997	(ファミリーなし)	
JP 2016-521306 A	21.07.2016	US 2015/0037526 A1 特許請求の範 囲、0108、0127、調製例 1、6 US 2016/0017187 A1 WO 2014/172185 A1 EP 2986684 A CN 105121579 A KR 10-2015-0143610 A	
WO 2019/208353 A1	31.10.2019	(ファミリーなし)	