

(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
2011 年 7 月 21 日(21.07.2011)

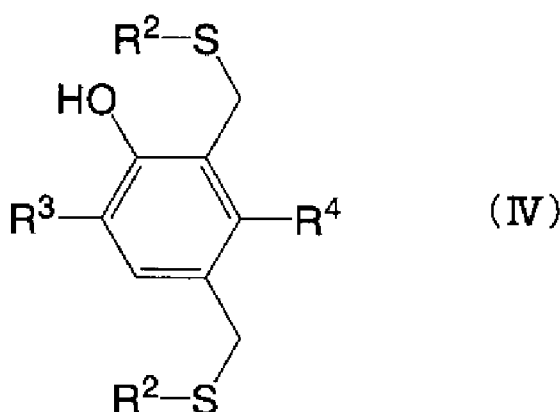
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/086930 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/000143
- (22) 国際出願日: 2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)
- (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 2010-007273 2010 年 1 月 15 日(15.01.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社(Nippon Soda Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 裕輝 (HASHIMOTO, Hiroki) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP). 信原 幸和 (NOBUHARA, Yukikazu) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 廣田 雅紀 (HIROTA, Masanori); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 8 番 5 号若林ビル 3 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYBUTADIENE DERIVATIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリブタジエン誘導体組成物



(57) Abstract: Provided is a composition which contains a stabilizer which does not turn yellow even upon curing. Said composition uses (meth)acryl modified (hydrogenated) polybutadiene as a polymerization inhibitor during manufacture or storage. The provided curable composition is characterized by containing, by weight, (A) 0.1% to 99.9999% (meth)acryl modified (hydrogenated) polybutadiene and (B) 0.0001% to 10% of a compound represented by formula (IV).

(57) 要約: 【課題】 (メタ) アクリル変性 (水素添加) ポリブタジエンを製造時または保管時に重合防止剤として作用し、硬化しても黄変しない安定剤を含有する組成物を提供すること。【解決手段】 成分 (A) (メタ) アクリル変性 (水素添加) ポリブタジエンを 0.1 ~ 99.9999 重量%、成分 (B) 式 (IV) で表される化合物を 0.0001 ~ 10 重量%を含有することを特徴とする硬化性組成物。



WO 2011/086930 A1

明 細 書

発明の名称：ポリブタジエン誘導体組成物

技術分野

[0001] 本発明は光学材料に適した無色透明な硬化物である（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンを含有する硬化性組成物およびその硬化物に関する。

本願は、２０１０年１月１５日に出願された日本国特許出願第２０１０－７２７３号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来から、液状ポリブタジエンは、硬化させることによって、耐水・耐湿性、耐薬品性、電気特性（高絶縁耐力、低誘電率、耐アーク性）、透明性に優れ、高い靱性のある物性を示す樹脂となり、様々な用途に利用されている。

[0003] また、これらの液状ブタジエンの硬化特性を向上させるため、末端に（メタ）アクリル基を導入した液状ポリブタジエンも知られている（特許文献１，２）。これらの化合物は、安定剤を添加することで、（メタ）アクリル基の導入反応時や化合物の保管時において、（メタ）アクリル基の反応を抑制し、ゲル化を防止していた。

[0004] 安定剤として、例えば含硫黄タイプの安定剤がウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー（特許文献３）、ブタジエンゴム（特許文献４）、または熱可塑性エラストマー（特許文献５）において知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００６－０４５２８４号公報

特許文献２：特開２００７－２１１２４０号公報

特許文献３：特開２００１－３１６４３４号公報

特許文献４：特表２００３－５３５９２６号公報

特許文献5：特開2008-075058号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、（メタ）アクリル基を有する（水素添加）ポリブタジエン誘導体の製造時や保管時にゲル化を抑制し、さらに硬化物が着色しない安定剤は知られていなかった。

[0007] 本発明の課題は、（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンを製造時または保管時に重合防止剤として作用し、硬化物が黄変しない安定剤を提供することにある。

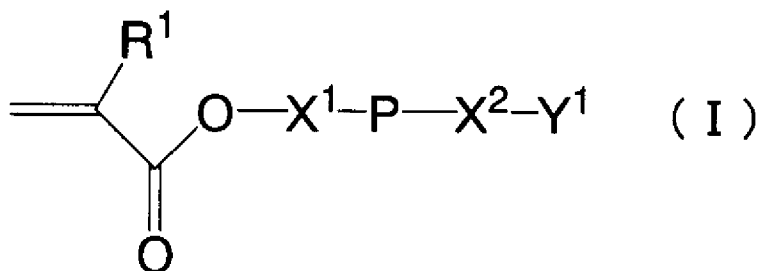
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、ヒンダードフェノール型でチオエーテル基を有する安定剤を添加する事で重合を防止し、且つ硬化時に黄変しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、

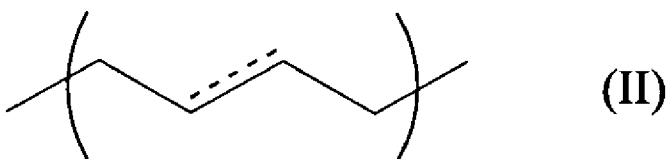
（１）成分（Ａ）：式（Ｉ）

[0010] [化1]



[式中、Pは式（ⅠⅠ）

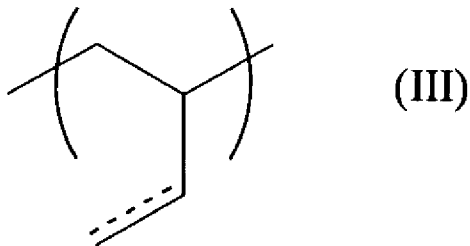
[0011] [化2]



（式中、実線と点線の二重線部分は単結合又は二重結合を表す）で表される

繰り返し単位 0 ~ 100 モル%、及び、式 (III)

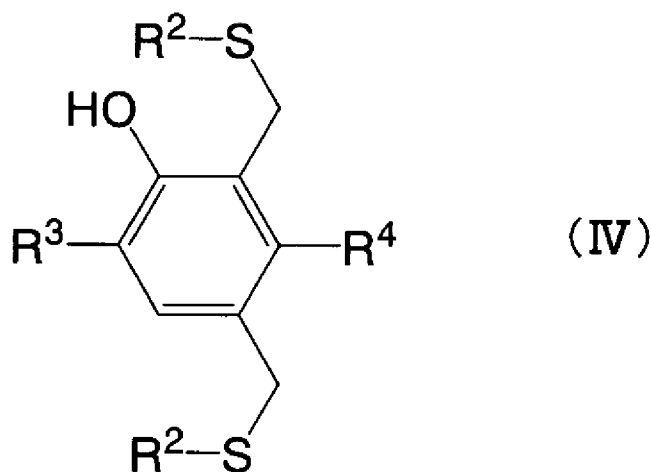
[0012] [化3]



[0013] (式中、実線と点線の二重線部分は単結合又は二重結合を表す) で表される繰り返し単位 100 ~ 0 モル%を有するポリマーを表し、 X^1 又は X^2 はそれぞれ独立して酸素原子及び/又は窒素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の結合基を表し、 Y^1 は水素原子、水酸基、カルボキシル基又は(メタ)アクリロイルオキシ基を表し、 R^1 は水素原子またはメチル基を表す] で表される(メタ)アクリル変性(水素添加)ポリブタジエンポリマー、及び、

成分(B) : 式(IV)

[0014] [化4]



[0015] [各 R^2 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基または置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基または置換基を有していてもよい $C_5 \sim C_{12}$ のシクロアルキル基を表す] で表される化合物を含有し、成分(A)を0.

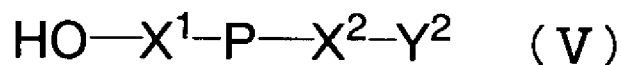
1～99.9999重量%、成分（B）を0.0001～10重量%含有することを特徴とする硬化性組成物、

（2）式（I I I）で表される繰り返し単位が85モル%以上であるポリマーであることを特徴とする前記（1）に記載の硬化性組成物、

（3）（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンポリマーの分散度が1.01～2.00の範囲であることを特徴とする前記（1）又は（2）に記載の硬化性組成物、及び、

（4）（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンポリマーが、式（V）

[0016] [化5]



[0017] （式中、 X^1 、 P 、 X^2 は前記と同じ意味を表し、 Y^2 は水素原子、水酸基又はカルボキシル基を表す）で表されるポリマー中の全水酸基の80モル%以上に（メタ）アクリル酸基が導入されたポリマーであることを特徴とする前記（1）～（3）に記載の硬化性組成物に関する。

[0018] さらに、本発明は、

（5）前記（1）～（4）のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させた硬化物に関する。

発明を実施するための形態

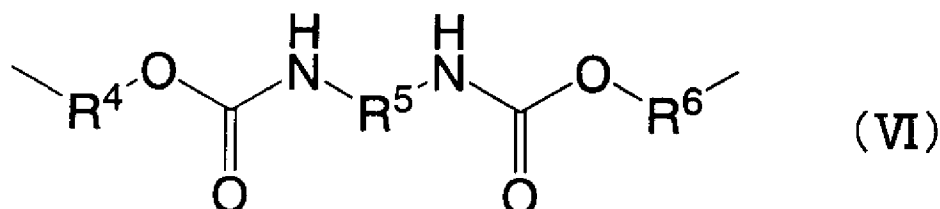
[0019] 本発明の（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンとしては、少なくとも一端に、（メタ）アクリロイルオキシ基を有しているものであれば特に制限されるものではない。なお、本発明において、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、（水素添加）ポリブタジエンとはポリブタジエン又はその水素添加物を意味する。

[0020] （式（I）で表される化合物）

式（I）中、 X^1 又は X^2 はそれぞれが酸素原子及び／又は窒素原子を含んでもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ の結合基を表す。

酸素原子及び／又は窒素原子を含んでもよい $C_1 \sim C_{20}$ の結合基としては、直鎖又は分岐鎖を有する2価の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキレン基、エーテル結合を有する直鎖又は分岐鎖を有する2価の $C_2 \sim C_{20}$ のアルキレン基、式(VI)

[0021] [化6]



(式(VI)中、 $R^4 \sim R^6$ はそれぞれ独立して、直鎖又は分岐鎖を有する2価の $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を置換基として有していても良い $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレン基、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を置換基として有していても良い $C_5 \sim C_8$ の芳香族基、又はそれらの複合した基を表す)で表される基等を例示することができる。

[0022] 具体的には、直鎖又は分岐鎖を有する2価の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1,2-ジメチルエチレン、ペンチレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、ヘキサエチレン、ヘプタエチレン、オクタエチレン、ノナエチレン、デカエチレン等を例示することができ、エーテル結合を有する直鎖又は分岐鎖を有する2価の $C_2 \sim C_{20}$ のアルキレン基としては、 $-(CH_2O)_a(CH_2)-$ [aは1~17の整数を表す]、 $-(CH_2CH_2O)_b(CH_2CH_2)-$ [bは2~8の整数を表す]、 $-(CH_2CH_2CH_2O)_c(CH_2CH_2CH_2)-$ [cは1~5の整数を表す]等を例示することができる。

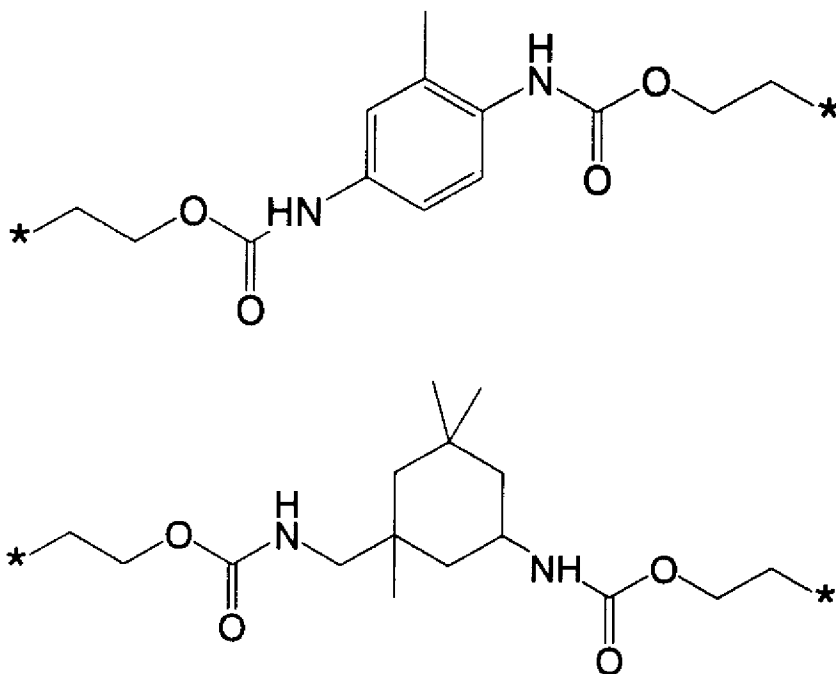
[0023] 式(VI)中の直鎖又は分岐鎖を有する2価の $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基としては式(I)の具体例と同様のものを例示することができ、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を置換基として有していても良い $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキレン基としては、シクロプロピレン、2-メチルシクロプロピレン、シクロブチレン、2,2-ジメチルシクロブチレン、シクロペンチレン、2,3-ジメチルシクロペンチレン、シクロヘキシレン、1,3,3-トリメチルシクロヘキ

シレン、シクロオクチレン等を例示することができ、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を置換基として有していても良い $C_5 \sim C_8$ の芳香族基としては、1, 4-フェニレン、2-メチル-1, 4-フェニレン等を例示することができる。

[0024] 上記基の複合した基としては、メチレン-シクロプロピレン、メチレン-シクロペンチレン、メチレン-2, 3-ジメチルシクロペンチレン、メチレン-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキシレン、エチレン-シクロプロピレン、エチレン-シクロヘキシレン、エチレン-3, 3-ジメチルシクロヘキシレン、メチレン-シクロプロピレン-メチレン、エチレン-シクロヘキシレン-メチレン、ヘキシレン-シクロヘキシレン-メチレン等を例示することができる。また、これらの順序が入れ替わった基でもよい。

[0025] 式(VI)として、例えば

[0026] [化7]



(*は接続する位置を表す)を例示することができる。

[0027] 式(I)におけるPは、式(II)及び／又は式(III)を繰り返し単位として有するポリブタジエン鎖又は水素添加ポリブタジエン鎖であり、実線と点線の二重線部分が二重結合の場合は未水素添加のポリブタジエンであり、単結合の場合は水素添加ポリブタジエンを意味する。

また、式（I I）で表される1，4-結合繰り返し単位が、二重結合を有する場合には、トランス体、シス体、又はそれらの混合体が存在しうる。

式（I I）で表される1，4-結合による繰り返し単位と式（I I I）で表される1，2-結合による繰り返し単位の比率は、各々0～100モル%であるが、式（I I I）で表される1，2-結合のものが、モレロ法での測定によれば80%以上であるものが好ましく、85%以上であるものがより好ましく、90%以上であるものがさらに好ましく、95%以上であるものが特に好ましい。

[0028] 式（I）中、Y¹は、無置換（水素原子）であってもよいし、置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸基、カルボキシル基又は（メタ）アクリロイルオキシ基を挙げることができ、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。

[0029] 本発明の（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンの数平均分子量としては、通常、500～10000程度であり、1000～5000であることが好ましい。

ポリマーの重量平均分子量を数平均分子量で割った値は分散度を表している。分散度はその値の小さいほうが分散は狭くなり、分子量が比較的近いポリマーで構成され、全て同一の分子量で構成されるポリマーは分散度が1になる。また、分散度が大きいと分散は広くなり分子量が小さいポリマーから大きいポリマーの混合物で構成されることになり、硬化後の硬化物の強度が弱くなったり、硬化温度が幅広くなったりする。このため、良好なポリマーを得るためには分散度が小さい方が好ましい。本発明の（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンの分散度は1.01～2.00であり、好ましくは1.01～1.50であり、さらに好ましくは1.01～1.30である。

[0030] 水素添加ポリブタジエンはポリブタジエンの二重結合を水素で還元して製造するが、この時の水素添加率は特に制限されないが、好ましくは、90%以上であり、さらに好ましくは99%以上であり、さらに好ましくは99.

5%以上である。残存する二重結合はヨウ素の付加反応にて定量分析（以下、「ヨウ素価」という）を行うことができるが、ヨウ素価が100以下であり、好ましくは50以下であり、さらに好ましくは25以下であり、さらに好ましくは15以下である。

[0031] （メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンの（メタ）アクリル導入率とは、（メタ）アクリル基の導入前の全ての水酸基に対する（メタ）アクリル基の導入比率を百分率で表した値であり、本発明の（メタ）アクリル変性水素添加ポリブタジエンの（メタ）アクリル導入率は80%以上であり、好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。

[0032] （アクリル基導入反応）

（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンの製造方法は、水酸基含有ポリブタジエンまたは水酸基含有水素添加ポリブタジエンの水酸基に、（メタ）アクリル基を有する化合物を反応させて導入を行なうが、特に限定されるものではない。

具体的には、（メタ）アクリル基を有する化合物は、アクリル酸、メタクリル酸等の（メタ）アクリル酸類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル類、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類等を例示することができる。

また、（メタ）アクリル基を導入する方法は、p-トルエンスルホン酸等を触媒として、（メタ）アクリル酸類とポリブタジエンの水酸基とを脱水縮合する方法、チタン触媒、スズ触媒等を触媒として、（メタ）アクリル酸エステル類とポリブタジエンの水酸基とでエステル交換にて導入する方法、イソシアネート基を2以上有する化合物とアクリル酸2-ヒドロキシエステル等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類とポリブタジエンの水酸基とを反応させる方法等が知られている。

これらの反応は室温以上で行なわれるが、反応時に重合反応等が起こり、GPCにて目的物以外の高分子量のピークが発生したり、生成物の粘度が目

的物よりも高くなったりする。(メタ)アクリル基を導入した生成物は容器に入れて保管するが、反応時の温度よりも低温であっても徐々に高分子量のピークが発生したり、生成物の粘度が高くなったりする。これらの現象は、(メタ)アクリル酸基による重合反応であり、安定剤を混入させる事で防止することができる。

[0033] (式 (I V) で表される化合物)

式 (I V) 中、各 R^2 はそれぞれ独立して、置換基を有していても良い $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換基を有していても良いフェニル基又は置換基を有していても良いベンジル基を表し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、置換基を有していても良い $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基又は置換基を有していても良い $C_5 \sim C_{12}$ のシクロアルキル基を表す。

R^2 の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基としては、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノチル基、*n*-デキル基、*n*-ウンデキル基、*n*-ドデキル基、*n*-トリデキル基、*n*-テトラデキル基、*n*-ペンタデキル基、*n*-ヘキサデキル基、*n*-ヘプタデキル基、*n*-オクタデキル基、*n*-ノナデキル基、または *n*-イコシル基等を例示することができる。

置換基を有していても良い $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換基を有していても良いフェニル基又は置換基を有していても良いベンジル基の置換基としては、具体的には水酸基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブト

キシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基、 $-OCOR^7$ 基、 $-COOR^8$ 基、 $-CONR^9R^{10}$ 基等を例示することができる。

R^7 および R^8 はそれぞれ独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基または $C_2 \sim C_8$ アルケニル基を表し、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基または $C_2 \sim C_8$ アルケニル基を表す。

$C_1 \sim C_{20}$ アルキル基として具体的には R^2 の具体例と同様のものを例示することができる。 $C_2 \sim C_8$ アルケニル基として、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタンジエニル基、又は2-メチル-2-プロペニル基等を例示することができる。

[0034] 式 (I V) 中、 R^3 の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基として具体的には R^2 の具体例として例示されたもののうち、 $C_1 \sim C_{10}$ の条件を満たすものを例示することができる。

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロデシル等を例示することができる。

置換基を有していても良い $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基または置換基を有していても良い $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基の置換基としては、具体的には水酸基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基等を例示することができる。

[0035] 式 (I V) として具体的には、例えば、4, 6-ビス（オクチルチオメチ

ル)ーオークレゾール、4,6-ビス(ドデシルチオメチル)ーオークレゾールを例示することができる。

式(I V)で表される化合物は、アクリル基導入反応開始前に混合しても、反応開始後に混合しても構わないが、好ましくは反応開始前に混合する。

[0036] (硬化性組成物及び硬化物)

本発明の硬化性組成物において、式(I)で表される(メタ)アクリル変性(水素添加)ポリブタジエンの含有量は特に限定されるものではないが、0.1~99.9999重量%が好ましく、1~99.9重量%が好ましく、10~99重量%が好ましい。また、式(I V)で表される化合物の含有量は特に限定されるものではないが、少なくとも重合を防止する量が必要であり、硬化反応時に硬化反応を阻害する量以下である必要があり、具体的には、0.0001~10重量%が好ましく、0.001~5重量%が好ましく、0.01~1重量%が好ましい。

[0037] 本発明において、(メタ)アクリル変性(水素添加)ポリブタジエンを硬化するために他の成分を添加した組成物を硬化性組成物といい、それを硬化した物を硬化物という。

本発明の(メタ)アクリル変性(水素添加)ポリブタジエンは、目的に応じて、他の添加物と共に、加熱、光、ラジカル重合開始剤等により硬化することができる。あるいは、マイケル付加法によっても硬化できる。

加熱する方法としては、特に限定されず、ヒーター等の従来公知の加熱方法を用いることができる。

光は、例えば、紫外線、可視光、X線、電子線等を用いることが出来るが、紫外線を用いることが好ましい。紫外線はエネルギーが高いため、紫外線を硬化性組成物に照射することにより硬化反応を促進することが出来、硬化性組成物の硬化速度を速めることが出来ると共に、硬化物における未反応の硬化性組成物の量を低減することが出来る。

[0038] 可視光を照射する方法としては特に限定されず、例えば、白熱球、蛍光灯等を用いる方法が挙げられる。また、紫外線を照射する方法としては特に限

定されず、例えば、有電極方式としてメタルハライドランプ、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等を、無電極方式としてエキシマランプ、メタルハライドランプ等を挙げることができる。紫外線を使用する場合、その波長範囲は特に限定されないが、好ましくは150nm～400nm、さらに好ましくは200nm～380nmである。紫外線を照射する雰囲気としては、窒素ガス、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気あるいは酸素濃度を低下させた雰囲気が好ましいが、通常の空気雰囲気でも可能である。照射雰囲気温度は、通常10～200℃とすることができる。

硬化状態は、フーリエ変換赤外分光分析装置や光化学反応熱量計等を用いて測定することが出来るので、硬化物が完全に硬化するための硬化条件（光の照射時間、光強度等、加熱温度、加熱時間等）を適宜選定することが出来る。

[0039] 硬化反応は、本発明の（メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンのみでも可能であるが、重合性ビニル化合物を添加して行うこともできる。

重合性ビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（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）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（ポリ）エチレングリコールのモノあるいはジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールのモノあるいはジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールのモノあるいはジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのモノ、ジあるいはトリ（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類；ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、トリアリル（イソ）シアヌレート、トリアリルトリメリテート、o, o'-ジアリルビスフェノールA、o, o'-ジアリルビスフェノールF、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビ

ス（*p*-ヒドロキシ-*o*-アリルフェニル）プロパン、アリル化フェノールノボラック、1, 1, 3-トリス-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1, 2, 2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノール類とヒドロキシベンズアルデヒドとの脱水縮合物等のアリル化物；（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）オキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；TEA-1000, TE-1000, TEAI-1000（日本曹達製）等の末端アクリル変性ポリブタジエンなどが挙げられる。また、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン化合物、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、グリシジルメタクリレート、ビニルピリジン、ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*-メチルメタクリルアミド、アクリロニトリル等の反応性官能基含有化合物が挙げられる。これらの重合性ビニル化合物は、1種単独でも、2種以上の混合物でも使用することができる。

[0040] ラジカル重合開始剤は、光照射及び／又は加熱によりラジカル重合を開始させる物質を放出する化合物であり、ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、*N*-アリールグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナート錯体、*N*-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられる。具体的には、有機過酸化物としては、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシデカノエート等のパーオキシエステル類；1, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類；アセト酢酸エチルパーオキシド等のケトンパーオキシド類；過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類が挙げられる。その他、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテ

ル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン、2-エチルアントラキノン、1, 3-ジ(t-tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4, 4'-テトラキス(t-tert-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル)イミダゾール、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イルガキュア(登録商標) 651、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名イルガキュア(登録商標) 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン(商品名イルガキュア(登録商標) 369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、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(商品名イルガキュア(登録商標) 784、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ジクミルペルオキシド(dicumyl peroxide(DCP))と、t-ブチルペルベンゾエート(t-butylperbenzoate(TBPB))と、t-ブチルペロキシヘキシン-3(t-butylperoxy hexyne-3)等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、1種単独でも、2種以上の混合物でも使用することができる。

本発明の製造方法により得られる(メタ)アクリル変性(水素添加)ポリブタジエンは、濁りのない透明な液状のものを製造することができるため、光学器械等のように透明性が要求される物品の接着剤、塗料としても有用であり、低誘電率であることから、電子材料やアンテナ材料等の高周波用高分子材料としても有用な材料である。

実施例

[0041] 以下、本発明の記録材料について実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は必ずしもこれだけに限定されるものではない。

1 アクリル変性(水素添加)ポリブタジエンの製造

(製造例 1)

500 mL のガラス製反応容器に水酸基含有ポリブタジエン（製品名：G-3000、日本曹達株式会社製）300 g、4, 6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾール（製品名：HP-400、川口化学工業株式会社製）0.14 g、アクリル酸エチル 79 g およびジオクチルスズジラウレート 1.73 g を仕込み、約 120℃、5 時間反応させてアクリル変性ポリブタジエンを得た。GPC によって目的物以外的高分子量体が生成しなかったことを確認した。

(製造例 2)

製造例 1 の 4, 6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールに代えて 4, 6-ビス（ドデシルチオメチル）-o-クレゾール（製品名：IRGANOX（登録商標）1726、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）を使用した以外は、製造例 1 に記載の方法でアクリル変性ポリブタジエンを得た。

(製造例 3)

3 L のガラス製反応容器に水酸基含有水素添加ポリブタジエン（製品名：GI-1000、日本曹達株式会社製）1500 g、4, 6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾール（製品名：HP-400、川口化学工業株式会社製）3.9 g、アクリル酸エチル 397 g およびジオクチルスズジラウレート 8.62 g を仕込み、約 120℃、5 時間反応させてアクリル変性水素添加ポリブタジエンを得た。GPC によって目的物以外的高分子量体が生成しなかったことを確認した。

[0042] (比較製造例 1)

製造例 1 の 4, 6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールに代えて 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（略称：BHT）を使用した以外は、製造例 1 に記載の方法でアクリル変性ポリブタジエンを得た。

(比較製造例 2)

製造例 3 の 4, 6-ビス (オクチルチオメチル) - α -クロレゾールに代えて 2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン (略称: BHT) を使用した以外は、製造例 3 に記載の方法でアクリル変性ポリブタジエンを得た。

[0043] (熱安定性試験)

(試験例 1)

製造例 3 で得た樹脂を 150°C のオープンに入れて、着色状況と GPC による高分子量体の増加状況を確認した。4 日および 10 日後の状況を表 1 に示した。

(試験例 2)

製造例 3 で得た樹脂に代えて、比較製造例 2 で得た樹脂を使用した以外は、試験例 1 に記載の方法で着色状況と高分子量体の増加状況を確認した。4 日および 10 日後の状況を表 1 に示した。

[0044] [表 1]

表 1 熱安定性試験の結果

	アクリル変性ポリブタジエン	安定剤	熱安定性試験状況
製造例 3	アクリル変性した GI-1000	HP-400	4 日後 無色 10 日後 無色・高分子量体の増加 なし
比較製造例 2	アクリル変性した GI-1000	BHT	4 日後黄色 10 日後黄色・ゲル化

[0045] 製造例と比較製造例 2 を比較すると、本発明である安定剤を使用すると、保存安定性に優れ、着色しないことが示された。

[0046] 2 硬化性組成物及び硬化物の製造

(実施例 1)

製造例 1 で得た樹脂 2 g、メタクリル酸メチル 18 g およびベンゾイルパーオキサイド 0.25 g を加えて、硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を 70°C で 6 時間、さらに 100°C で 2 時間かけて硬化させて硬化物を得た。硬化後の状況を表 2 に示した。

(実施例 2)

実施例 1 の製造例 1 で得た樹脂に代えて、製造例 2 で得た樹脂を使用した以外は、実施例 1 に記載の方法で硬化物を得た。硬化後の状況を表 2 に示した。

(比較例 1)

実施例 1 の製造例 1 で得た樹脂に代えて、比較製造例 1 で得た樹脂を使用した以外は、実施例 1 に記載の方法で硬化物を得た。硬化後の状況を表 2 に示した。

[0047] [表2]

表 2 安定性状況の確認

製造例	アクリル変性ポリブタジエン	安定剤	硬化物着色状況
実施例 1	アクリル変性した G-3000	HP-400	無色
実施例 2	アクリル変性した G-3000	IRGANOX1726	無色
比較例 1	アクリル変性した G-3000	BHT	黄色

[0048] 実施例 1 および 2 と比較例 1 を比較すると、本発明である安定剤を使用すると着色しないことが示された。

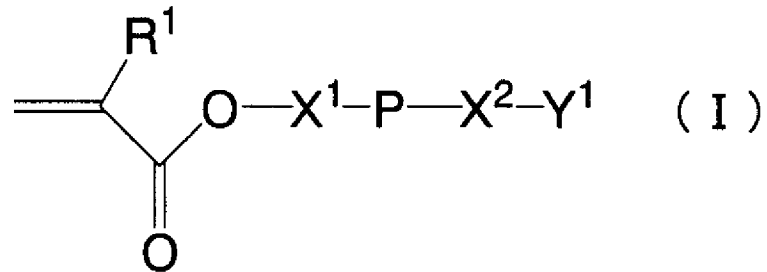
産業上の利用可能性

[0049] 式 (IV) で表される化合物を配合することにより、(メタ)アクリル基を有する(水素添加)ポリブタジエン誘導体の製造時や保管時におけるゲル化を抑制し、さらに硬化時には着色しないという効果を奏する。他の安定剤では、上記効果を奏することがない。

請求の範囲

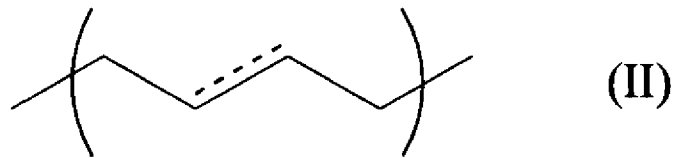
[請求項1] 成分 (A) : 式 (I)

[化1]



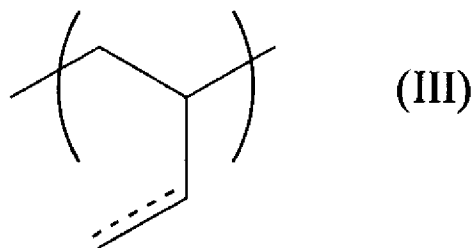
[式中、Pは式 (I I)]

[化2]



(式中、実線と点線の二重線部分は単結合又は二重結合を表す) で表される繰り返し単位 0 ~ 100 モル%、及び、式 (I I I)

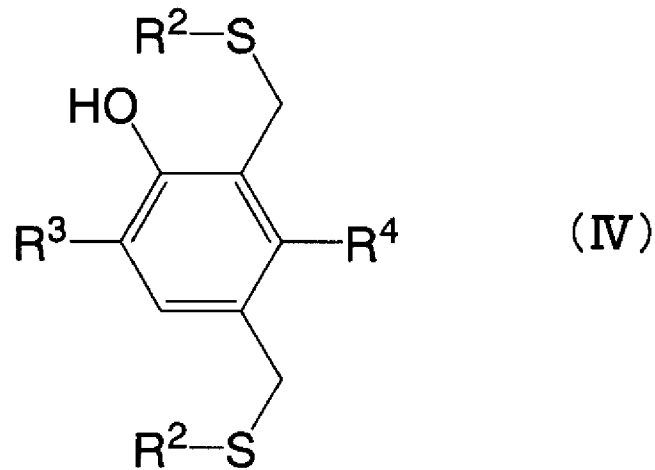
[化3]



(式中、実線と点線の二重線部分は単結合又は二重結合を表す) で表される繰り返し単位 100 ~ 0 モル%を有するポリマーを表し、 X^1 又は X^2 はそれぞれ独立して酸素原子及び／又は窒素原子を含んでもよい $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の結合基を表し、 Y^1 は水素原子、水酸基、カルボキシル基又は (メタ) アクリロイルオキシ基を表し、 R^1 は水素原子またはメチル基を表す] で表される (メタ) アクリル変性 (水素添加) ポリブタジエンポリマー、及び、

成分（B）：式（I V）

[化4]



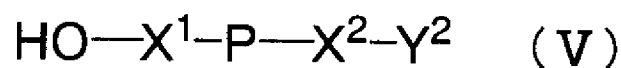
[各R²は、それぞれ独立して、置換基を有していても良いC₁～C₂₀のアルキル基、置換基を有していても良いフェニル基または置換基を有していても良いベンジル基を表し、R³及びR⁴はそれぞれ独立して、置換基を有していても良いC₁～C₁₀のアルキル基または置換基を有していても良いC₅～C₁₂のシクロアルキル基を表す]で表される化合物を含有し、成分（A）を0.1～99.9999重量%、成分（B）を0.0001～10重量%含有することを特徴とする硬化性組成物。

[請求項2] 式（I I I）で表される繰り返し単位が85モル%以上であるポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] （メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンポリマーの分散度が1.01～2.00の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項4] （メタ）アクリル変性（水素添加）ポリブタジエンポリマーが、式（V）

[化5]



（式中、 X^1 、 P 、 X^2 は前記と同じ意味を表し、 Y^2 は水素原子、水酸基又はカルボキシル基を表す）で表されるポリマー中の全水酸基の80モル%以上に（メタ）アクリル酸基が導入されたポリマーであることを特徴とする請求項1～3に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させた硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/04 (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)

C08F283/01, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CPlus/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 2001-316434 A (JSR Corp.), 13 November 2001 (13.11.2001), claims 1 to 2, 4 to 6; paragraph [0019] & WO 2001/083393 A2	1-5
A	JP 11-228742 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 August 1999 (24.08.1999), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2001-205771 A (Nippon Steel Corp.), 31 July 2001 (31.07.2001), entire text (Family: none)	1-5

☐ 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
08 April, 2011 (08.04.11)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F290/04 (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 (I P C))

Int.Cl. C08F283/01, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
X	JP 2001-316434 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.11.13, 請求項 1-2, 4-6, 【0019】 & WO 2001/083393 A2	1-5
A	JP 11-228742 A (日本ゼオン株式会社) 1999.08.24, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-205771 A (新日本製鐵株式会社) 2001.07.31, 全文 (ファミリーなし)	1-5

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

0 8 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

鈴木 亨

4 J

3 5 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7