



<p>(51) 国際特許分類6 C08F 8/14, C09D 153/02, C09J 153/02, C09K 3/10, D21H 17/34</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/39366</p> <p>(43) 国際公開日 1998年9月11日(11.09.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00887</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月4日(04.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/67292 1997年3月5日(05.03.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大塚喜弘(OHTSUKA, Yoshihiro)[JP/JP] 〒739-0651 広島県大竹市玖波4-13-5 Hiroshima, (JP) 奥村浩一(OKUMURA, Kouichi)[JP/JP] 〒270-0021 千葉県松戸市小金原7-13-4 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: BLOCK COPOLYMER HAVING (METH)ACRYLOYL GROUPS IN THE SIDE CHAINS AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 (メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体およびそれを含む組成物</p> <p>(57) Abstract A block copolymer having (meth)acryloyl groups in the side chains, which is obtained from a block copolymer having a skeleton comprising at least one polymer block derived from an aromatic vinyl compound and at least one polymer block derived from a conjugated diene compound by epoxidizing the double bonds derived from the conjugated diene compound and reacting a carboxylic acid having a (meth)acryloyl group with the epoxy groups by ring-opening addition; and an adhesive, sealant, coating, or sizing composition containing the same.</p>		

(57) 要約

ブロック共重合体の基体が芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとからなるブロック共重合体の共役ジエン化合物由来の二重結合をエポキシ化したブロック共重合体のエポキシ基に、(メタ)アクリロイル基含有カルボン酸を開環付加させたものである、(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体、それを含有する接着剤組成物、シーラント組成物、コーティング組成物またはサイジング組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GE	ジョージア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MW	モザンビーク	US	米国
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CA	カナダ	IN	インド	NL	オランダ	VU	ヴエトナム
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボアール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	KR	韓国	RU	ロシア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CY	キプロス	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SI	スロベニア		
DK	デンマーク	LR	リベリア	SK	スロバキア		
EE	エストニア	LS	レソト	SL	シエラレオネ		
ES	スペイン						

明 細 書

(メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体およびそれを含む組成物

技術の分野

本発明は、(メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体、およびこれを含む組成物に関する。さらに詳しくは、紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射することにより、基材への接着性、耐溶剤性、光沢性に優れた硬化膜を提供することができる(メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体、およびこれを含む組成物に関する。

背景技術

従来、紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射することにより硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、印刷インキ分野、プラスチック製品、金属製品、家具製品、その他製品の被覆用塗料などの塗料分野、絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、レジストインキ、半導体封止剤などの電気絶縁分野、接着剤、シーラント、製紙用サイジング剤、ライニング剤など、種々の技術分野において、多くの用途に実用化されている。この様に広い分野で多くの用途に使用されている理由は、(1) 無溶剤で低公害型である、(2) 硬化速度が極めて速く製品の生産性が高い、(3) 100%固型分として硬化するので硬化前後における体積変化が極めて小さい、(4) 素材による熱損失、または素材に対する熱影響がないためプラスチック、紙、無機質素材などの塗料、接着剤、シーラントにも種々開発されている、などの長所があるからである。

上記のような特徴をもつ活性エネルギー線硬化型の塗料、インキ、接着剤には、例えばエポキシ樹脂のエポキシ基にアクリル酸やメタクリル酸を開環反応させた

エポキシ（メタ）アクリレート樹脂が広く用いられている。しかし、汎用的に用いられているこのエポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、硬くて脆い、また硬化時の収縮が大きい、などの欠点を有している。例えば、紙面印刷用のインキとして用いた場合、印刷後の紙面を折り曲げたりするとインキ部分に亀裂が生じる。また、鉄やアルミなどの金属板用の塗料として使用した場合、塗料を塗布した金属板を折り曲げ加工をすると、塗膜が脆く亀裂が生じてしまい、加工できなかったり、鉄やアルミなどの金属板に塗布しても接着性が良くないことがある。

本発明は、このような活性エネルギー線硬化型エポキシ（メタ）アクリレート樹脂および活性エネルギー線硬化型エポキシ樹脂の欠点を改良して、適度の可撓性を発揮するとともに、接着性、耐水性、耐熱性に優れ、かつ、極めて良好な耐溶剤性、光沢を有する塗布膜（コーティング膜）が得られる硬化性樹脂組成物用のブロック共重合体、およびこれを含む各種硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記の事情に鑑み、上記目的に合致したブロック共重合体、およびこれを含む硬化性樹脂組成物を提供すべく鋭意研究した結果、（メタ）アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体、このブロック共重合体を含有する組成物は、硬化性と共に適度の可撓性を発揮し、接着性、耐水性、耐熱性に優れ、かつ、この組成物により極めて良好な耐溶剤性、光沢を有するコーティング膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

上記課題を解決するために、本発明の第1は、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとからなる基体であるブロック共重合体の共役ジエン化合物由来の二重結合をエポキシ化したブロック共重合体のエポキシ基に、（メタ）アクリロイル基含有カルボン酸を開環付加させたものであ

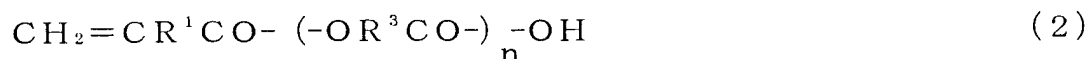
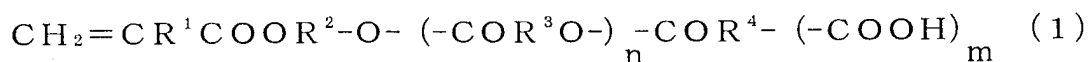
る、(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を提供するものである。

また、エポキシ化ブロック共重合体の共役ジエン化合物が、ブタジエンおよび/またはイソプレンである本発明の第1の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を提供するものである。

また、エポキシ化ブロック共重合体とその共役ジエン化合物由来の二重結合が部分的に水素添加されているものである本発明の第1の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を提供するものである。

また、エポキシ化ブロック共重合体が、エポキシ基1当量に対して、(メタ)アクリロイル基含有カルボン酸を0.9~2.0当量の範囲で付加させたものである、本発明の第1の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を提供するものである。

また(メタ)アクリロイル基含有カルボン酸が、メタクリル酸、アクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロジェンフタレート、β-メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、β-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、下記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物の群から選ばれたものである本発明の第1の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を提供するものである。



{両式において、R¹は水素またはメチル基であり、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に炭素数1~10の脂肪族炭化水素基であり、mおよびnはそれぞれ1~10の整数を表す。}

また、(メタ)アクリロイル基含有カルボン酸がモノカルボン酸である本発明の第1の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を提供するものである。

また、本発明の第2ないし第5発明は、上記第1発明に係る(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を含む接着剤組成物、シーラント組成物、コーティング組成物、サイジング組成物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を基体とする。基体のブロック共重合体のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合比は、重量比で5/95~70/30の範囲が好適であり、特に10/90~60/40の範囲が好ましい。また、基体のブロック共重合体は、その数平均分子量が5000~500000、好ましくは10000~200000の範囲であり、分子量分布[重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)]が10以下のものである。基体のブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状またはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。例えば、A-B-A、A-B、B-A-B-A、(A-B)_n、A-B-A-B-Aなどの構造を有する、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック重合体である。さらに、基体のブロック共重合体は、その共役ジエン化合物の不飽和結合が部分的に水素添加されたものであってもよい。

基体のブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3級ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-メチルスチレン、1,1-ジフェニルスチレンなどの中か

ら1種、または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、フェニル-1,3-ブタジエンなどの中から1種、または2種以上を選択でき、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。

基体のブロック共重合体の製造方法としては、上記した構造を有するものであれば、どのような方法で製造されたものであってもよい。例えば、特公昭40-23798号公報、特公昭43-17979号公報、特公昭46-32415号公報、特公昭56-28925号公報などに記載された方法により、リチウム触媒などを用い、不活性溶媒中で、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を製造することができる。さらに、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、または特開昭59-133203号公報に記載された方法により、不活性溶媒中、水素添加触媒の存在下に水素添加して、共役ジエンブロックが部分的に水添されたブロック共重合体を製造することができる。

本発明に係る(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を得るには、まず上記基体のブロック共重合体をエポキシ化して、エポキシ変性ブロック共重合体とする。

エポキシ変性ブロック共重合体は、上記基体のブロック共重合体を、不活性溶媒中で、ヒドロパーオキサイド類、過酸類などのエポキシ化剤と反応させることにより、容易に製造することができる。ヒドロパーオキサイド類としては、過酸化水素、ターシャリブチルヒドロパーオキサイド、クメンパーオキサイドなどが挙げられる。過酸類としては、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸などが挙げられる。これらのうち、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いので好ましい。

基体のブロック共重合体をエポキシ化剤によって変性する際には、必要に応じて、触媒を用いることができる。例えば、過酸類をエポキシ化剤とする場合には、炭酸ソーダなどのアルカリや、硫酸などの酸が挙げられる。また、ヒドロパーオキサイド類をエポキシ化剤とする場合には、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と共に、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を有機酸および過酸化水素と共に、又はモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルヒドロパーオキサイドと共に、それぞれ併用して触媒効果を得ることができる。

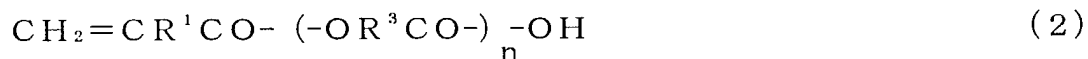
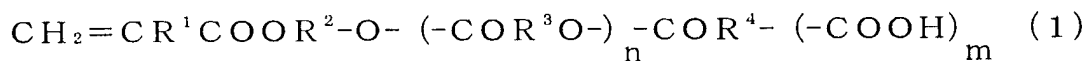
エポキシ化剤の量には厳密な制約がなく、それぞれの場合における最適量は、原料のブロック共重合体の種類、使用するエポキシ化剤、所望されるエポキシ化度、エポキシ化反応で使用される不活性溶媒、エポキシ化反応の温度などによって変わる。不活性溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができ、エポキシ化剤が過酢酸の場合には、芳香族化合物、エーテル類、エステル類などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、四塩化炭素、クロロホルムである。

エポキシ化する際の反応条件には、特に制約はない。反応温度域は、使用するエポキシ化剤の反応性によって定まる。例えば、エポキシ化剤が過酢酸の場合には、反応温度は0～70℃の範囲で選ばれる。0℃以下では反応速度が遅くなり、70℃を越えると過酢酸の分解が起こり、いずれも好ましくない。エポキシ化剤がターシャリブチルヒドロパーオキサイド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系の場合には、同じ理由で反応温度は20℃～150℃の範囲が好ましい。反応させる際に特別な操作は必要なく、例えば、原料混合物を、加熱下、2～10時間攪拌すればよい。エポキシ化反応終了後、得られたエポキシ変性共重合体を単離する方法としては、(i) 貧溶媒で沈殿させる方法、(ii) 攪拌している熱水中に重合体を投入し溶媒を蒸留除去する方法、(iii) 直接脱溶

媒する方法、などを用いることができる。

本発明に係る（メタ）アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を得るには、ついで、上記エポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ基に、（メタ）アクリロイル基含有カルボン酸、好ましくは（メタ）アクリロイル基含有モノカルボン酸を開環付加させる。以後、エポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ基に（メタ）アクリロイル基含有カルボン酸を付加させて得た（メタ）アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を、単に「付加変性ブロック共重合体」ということがある。

付加変性ブロック共重合体を製造する際に使用できる（メタ）アクリロイル基含有カルボン酸としては、（メタ）アクリロイル基を有するカルボン酸化合物であり、具体的には、メタクリル酸、アクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロジェンフタレート、β-メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、β-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、一般式（1）、一般式（2）で表される化合物などが挙げられる。



{両式において、R¹は水素またはメチル基であり、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、mおよびnはそれぞれ1～10の整数を表す。}

一般式（1）で表される化合物の具体例としては、例えば（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2-ヒドロキシペンチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルを、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチルカプロラクトン、3,5,5-トリメチルカプロラクトンなどで変性した化合物の末端水酸基を、多塩基酸または多塩基酸無水物を用いて酸修飾した化合物が挙げられる。これらは単独でも、2種類以上の混合物であってもよい。

一般式(2)で表される化合物の具体例としては、(メタ)アクリロイル基含有モノカルボン酸、例えば(メタ)アクリル酸を δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチルカプロラクトン、3,5,5-トリメチルカプロラクトンで変性した化合物が挙げられる。これらは単独でも、2種類以上の混合物であってもよい。

これら(メタ)アクリロイル基含有カルボン酸は、エポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ基1当量に対して0.9~2.0当量の範囲で、好ましくは0.95~1.3当量の範囲で使用される。0.9当量未満では、エポキシ基が多く残存し、得られる付加変性ブロック共重合体、これを含む製品組成物などの貯蔵安定性に問題がある。2.0当量を越えると、付加変性ブロック共重合体、これを含む製品組成物から得られる硬化塗布膜の耐アルカリ性が不十分となる。

エポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ基と(メタ)アクリロイル基含有カルボン酸との付加反応は、周知の方法によることができる。例えば溶媒、エポキシ開環付加触媒、必要に応じて重合禁止剤を混合し、攪拌下、温度50~150℃の範囲で反応させることができる。反応温度が50℃未満では、反応に時間が長く生産性が悪くなり、150℃を越える条件では、反応中にゲル化が起こりやすくなり、いずれも好ましくない。このような、不飽和基を有する化合物の開環

付加反応を行う際に、ゲル化を防ぐために、分子状酸素含有ガス存在下で行うことが望ましい。分子状酸素含有ガスとしては、通常空気が用いられ、反応器内に吹き込まれる。

エポキシ開環付加触媒としては、ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリ-*n*-オクチルアミンなどの3級アミン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩類、テトラメチル尿素などのアルキル尿素、テトラメチルグアニジンなどのアルキルグアニジン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン系およびこれらの塩、などが挙げられる。上記の触媒は単独でも、混合物であってもよい。これら触媒の使用量は、エポキシ化ブロック共重合体に対して0.01~10重量%、好ましくは0.5~3.0重量%用いるのが好ましい。0.01重量%より少ない場合は触媒効果が低く、10重量%を越える量を加える必要はない。

エポキシ開環付加反応で使用できる溶媒としては、この反応の原料を溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテートなどのエステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ブチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエ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などのジエチレングリコールジア

ルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが用いられる。これらの溶媒は単独でも、混合物であってもよい。

エポキシ開環付加反応終了後は、反応混合物から付加変性ブロック共重合体を単離する。反応生成物から付加変性ブロック共重合体を単離する方法としては、(i) 貧溶媒で沈殿させる方法、(ii) 攪拌下の熱水中に重合体を投入し溶媒を蒸留除去する方法、(iii) 直接脱溶媒する方法、などが挙げられる。

付加変性ブロック共重合体中の(メタ)アクリロイル基の量は、本発明者らの実験によれば、付加変性ブロック共重合体1g当たり0.1~5ミリグラム当量であるのが好ましいことが分った。

付加変性ブロック共重合体またはこの付加変性ブロック共重合体を含有する硬化性樹脂組成物を、接着剤、シーラント組成物、コーティング組成物の用途であって、硬化させた後に高度の可撓性と弾性とを発揮させるには、(メタ)アクリロイル基の量は、好ましくは、ポリマー1g当たり0.2~3.0ミリグラム当量の範囲のものが最も有用である。

本発明に係る付加変性ブロック共重合体は、各種用途に使用される際には、このものが紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射することにより硬化(架橋)する性質が利用される。付加変性ブロック共重合体を最終の用途に使用する際には、この付加変性ブロック共重合体に、光重合開始剤、光増感剤、反応性希釈剤、架橋剤などを添加するのが好ましい。

光重合開始剤、光増感剤は、それぞれ単独でも、またはこれらを組合せ使用し

て配合することができる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、アセトフェノンベンジル、ベンジルジメチルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジメトキシアセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジフェニルジサルファイト、ジアリールヨードニウム、アルコキシ置換ジアリールヨードニウム、トリアリールスルホニウム、ジアルキルフェナシルスルホニウム、およびジアルキル-4-ヒドロフェニルスルホニウム塩などが挙げられる。これらは単独でも、2種類以上の混合物であってもよい。

光増感剤は、活性エネルギー線吸収エネルギーの重合開始遊離基への転換を強める機能を果たす。光増感剤としては、チオキサントン、チオキサントンのハロゲン化物、チオキサントンのアルキル誘導体、アントラセン、ペリレン、テトラセン、フェノチアジオン、1, 2-ベンゾアントラセン、コロネン、および第3級アミンなどが挙げられる。この様な光増感剤は、(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体に対して、0.01~5.0重量%の範囲、好ましくは0.05~3.0重量%の範囲で使用される。0.01重量%未満では効果が不十分であり、逆に5.0重量%を越えると分子量が増大し過ぎて、いずれも好ましくない。光重合開始剤および光増感剤は、架橋させるポリマー、および使用可能な活性エネルギー線源に適合し得るものを選択することが重要である。

反応性希釈剤は、製品組成物中に占める付加変性ブロック共重合体の濃度を希釈し、活性エネルギー線による重合反応を均一に進行させ、しかもそれ自身硬化反応に関与する物質をいう。

反応性希釈剤として使用できるアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類としては、以下のようなものが挙げられる。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)ア

クリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、2-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、カプロカトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400-（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート類、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどの二官能（メタ）アクリル酸エステル類、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の三官能（メタ）アクリル酸エステル類などである。

ラジカル重合性プレポリマーまたはオリゴマーとしては、例えばポリエステルポリオールの（メタ）アクリル酸エステル類、ポリエーテルポリオールの（メタ）アクリル酸エステル類、ポリエポキシと（メタ）アクリル酸との付加物、およびポリオールにポリイソシアネートを介してヒドロキシ（メタ）アクリレートを導入した樹脂などが挙げられる。

上記重合性モノマーまたはオリゴマーの付加変性ブロック共重合体に対する使用量は、付加変性ブロック共重合体100重量部に対し0～300重量部の範囲で選ばれる。反応性希釈剤の量が300重量部より多いと、付加変性ブロック共重合体の特徴が低減するので好ましくない。上記範囲で特に好ましいのは、0～100重量部の範囲である。

重合性プレポリマーまたはオリゴマーとしてのエポキシドとしては、ビスフェ

ノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油およびあまに油が挙げられる。より具体的には、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキシド、5-ビニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-2-オキシド、リモネンモノオキシド、トリビニルシクロヘキサンモノオキシド、ジビニルベンゼンモノオキシド、ブタジエンモノオキシド、1,2-エポキシ-9-デセンなどが挙げられる。これらの市販品としては、例えば、ダイセル化学工業(株)製AOE X24、AOE X68、AOE Y08などがある。また、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキシルオキシド、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシドなども用いることができる。

また、必要に応じて、脂環式エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物を使用することもできる。これらの市販品としては、例えば、ダイセル化学工業(株)製CELLOXIDE 2021、CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2083、CELLOXIDE 2085などがある。さらに、アジピン酸エステル系の脂肪族環状エポキシ化合物であるユニオンカーバイド(株)製ERL4289、ERL4299、ダイセル化学工業(株)製EPOLEAD GT400、EPOLEAD GT401、EPOLEAD GT403などが挙げられる。上記のエポキシ基を1個以上有するエポキシドは単独でも、2種以上の混合物であってもよい。

これらエポキシ化合物は必要な量、例えば付加変性ブロック共重合体100重量部に対して0~100重量部の範囲で選ばれる。エポキシ化合物の量が100重量部を越えると、付加変性ブロック共重合体の特徴が低減する。

架橋剤は、付加変性ブロック共重合体の化学的架橋を促進する機能を果たす。

架橋剤としては、二塩化硫黄、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィドなどの硫黄化合物、p-キノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノン、p,p-ジベンゾイルジキノンジオキシムなどのオキシム類、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、ビス-ニトロソ-4-フェニル-1,4-ピペラジン、N-(2-メチル-2-ニトロプロピル)-4-ニトロソアニリンなどのニトロ化合物類、t-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシレン-3,1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーベンゾエートなどの有機過酸化物類などが挙げられる。

本発明に係る付加変性ブロック共重合体は、上記の各種成分を、使用目的に応じて適宜の種類、量を選択して組合せ、さらに必要に応じて、他の添加物を配合して製品組成物とする。この組成物を対象物に塗布し、架橋（硬化）する。製品組成物を架橋させる活性エネルギー線源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどを用いた100～400nmの紫外線、電子線などを用いることができる。

本発明に係る付加変性ブロック共重合体を含む架橋性組成物は、接着剤（感圧接着剤、触圧接着剤、積層接着剤および組立接着剤を含む）、シーラント、コーティング剤、フィルム（耐熱性および耐溶媒性を要求されるもの）、などの用途に特に有用である。本発明に係る付加変性ブロック共重合体を架橋性組成物とす

る際に配合できる他の添加物は、個々の用途に必要な性質に合致するように選択される。中でも代表的な添加剤は、粘着付与剤、可塑剤、充填剤、溶媒および安定剤などであり、これらは種々組合せて配合することができる。

本発明に係る付加変性ブロック共重合体を含む架橋性組成物の用途が、接着剤またはシーラントの場合には、付加変性ブロック共重合体成分と混和し得る接着性促進剤、または粘着性付与樹脂を加えることを必要とすることがある。粘着性付与樹脂としては、ピペリレンを用いたジエン-オレフィン-コポリマー、水素化ロジン、ロジンのエステル、ポリテルペン、テルペンフェノール樹脂、重合した混合オレフィン、クマロンインデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニルトルエン- α -メチルスチレンコポリマー、およびポリインデン樹脂が挙げられる。粘着性付与樹脂の配合量は、粘着性付与樹脂の種類によるが、付加変性ブロック共重合体100重量部に対して10~400重量部の範囲で選ばれ、中でも好ましいのは20~350重量部である。

用途が接着剤組成物の場合には、ゴム用可塑剤または配合油を配合することができる。ゴム用配合油は当業者に周知であり、高飽和化合物含有油、高芳香族化合物含有油などである。ゴム用配合油の配合量は、ゴム用配合油の種類にもよるが、付加変性ブロック共重合体100重量部に対して0~500重量部の範囲で選ばれ、中でも好ましいのは1~100重量部、特に好ましいのは5~60重量部である。

用途が接着剤組成物の場合、積層接着剤、感圧接着剤、結束層、熱溶融接着剤、溶媒に分散した接着剤、水に分散した接着剤などの多くの異なった種類の接着剤として利用できる。接着剤は、簡単なものは、付加変性ブロック共重合体のみからなり、さらに一般的には、付加変性ブロック共重合体を有効成分とし、これに他の公知の接着剤組成物成分を配合した組成物からなっている。後者の組成物の

場合、各種成分を配合する好ましい方法としては、(i) 50℃から200℃の温度で3時間以下、熱溶解して均一な混合物が得られるまでブレンドする方法、(ii) 有機溶媒に各配合組成物を溶解させ混合する方法、(iii) 各配合成分を予め有機溶媒に分散させ、次いで有機溶媒を混合する方法、などが挙げられる。接着剤組成物は、硬化の前後で加熱し、さらに硬化または後硬化を促進させることができる。接着剤組成物の活性エネルギー線硬化は、室温下での活性エネルギー線硬化よりも高温下での活性エネルギー線硬化の方が、硬化速度を速めることができる。

本発明に係る付加変性ブロック共重合体を含む架橋性組成物の用途として、感圧接着剤テープ、およびラベルがある。感圧接着剤テープは、プラスチックフィルム、紙などの支持体の粘着層に架橋性組成物を塗布したものである。この用途の場合、支持体の種類に制約はない。感圧接着剤テープは下塗剤、剥離塗料など、感圧接着剤テープの製造に用いられる種々の別の層があったり、または他の塗料が配合されていてもよい。また、粘着付与剤を添加しない本発明に係る付加変性ブロック共重合体のみであっても、紙の引裂き防止、成形品の破壊防止を目的とした接着剤として使用できる。

本発明に係る付加変性ブロック共重合体を含む架橋性組成物の用途として、コーティング組成物の用途がある。この用途では、架橋性組成物に種々の充填剤および顔料が配合される。これらを配合することによって、この組成物から得られるコーティング膜の耐候性、耐久性を向上させることができる。適切な充填剤としては、炭酸カルシウム、粘土、タルク、酸化亜鉛、二酸化チタンなどが挙げられる。また、顔料を配合することによってコーティング膜の耐候性、耐分解性などを改良することができるが、このような保護顔料として、カーボンブラック、酸化亜鉛および二酸化チタンなどが挙げられる。充填剤の配合量は、充填剤の種類、コーティング組成物の用途にもよるが、付加変性ブロック共重合体に対して、

0～70重量%の範囲で選ばれる。

本発明に係る付加変性ブロック共重合体は、コーティング組成物の用途に、しかも溶媒に溶解して溶液として使用することができる。この際の溶媒は、ブロック共重合体を溶解または分散させることができるものであれば特に制限はない。溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテートなどのエステル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエ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などのジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。

これらの溶媒は単独でも、2種類以上に混合物でもよい。溶媒の量は、溶媒の種類、塗料の用途、付加変性ブロック共重合体の官能基の量などによって変わる。塗料溶液に占める溶媒の量は、通常は、0～80重量%の範囲で選ばれる。

本発明に係る付加変性ブロック共重合体を含む塗料溶液の対象物への塗布方法としては、対象物の形状、構造、大きさなどにより、ハケ塗り、スプレーコート、ディップコート、スピンコート、カーテンコートなどの方法のいずれかによることができる。さらに本発明のコーティング組成物には、必要に応じてレベ

リング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、帯電防止剤、防曇剤、抗酸化剤、光安定剤、紫外線吸収剤などを添加することもできる。

抗酸化剤としては、ヒンダードフェノール系抗酸化剤、ホスファイト系抗酸化剤、チオエーテル系抗酸化剤があり、市販されている抗酸化剤には、例えばアデカスタブAO-60、AO-80、PEP-8、PEP-36、HP-10、AO-412S（旭電化工業（株）製）、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。これらは単独でも、2種以上の混合物であってもよい。これらの抗酸化剤の添加量は、通常組成物に占める割合が0.05～5重量%の範囲で選ぶことができる。

光安定剤ないし紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤があり、市販されている光安定剤には、例えばアデカスタブLA-32、LA-36、LA-51、LA-52、LA-62、LA-63、LA-77（旭電化工業（株）製）、金属を含有する紫外線吸収剤などが挙げられる。これらは単独でも、2種以上の混合物であってもよい。これらの光安定剤ないし紫外線吸収剤の添加量は、通常組成物に占める割合が0.05～10重量%の範囲で選ぶことができる。

実施例

次に、本発明を実施例、比較例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。

なお、以下の記載例において、「部」、「%」はすべて重量基準を意味する。

以下の記載例において、エポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量の測定法、および付加変性ブロック共重合体中の側鎖の定量法は、以下に記載の方法で行ったものである。

(1) 重合体のエポキシ当量の測定：ASTM D1652-88に準じて、サンプルをクロロホルム／クロロベンゼン（重量比50／50）に溶解し、滴定測定を行った。

(2) ブロック共重合体中の側鎖の量の定量法：¹H-NMR（日本電子株式会社製「GXS270WB」を使用）により、エポキシ基による2.8 ppm付近のピーク面積、（メタ）アクリロイル基による6.0 ppm付近のピーク面積から算出した。

（実施例1）

<エポキシ変性ブロック共重合体の製造>

攪拌機、還流冷却管、温度計、ジャケットなどを装備した容量3リットルの反応器に、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック共重合体（日本合成ゴム（株）製、商品名：TR2000）300g、酢酸エチル1500gを、それぞれ仕込み溶解した。ついで、内温を40℃に昇温しこの温度に保持しつつ、攪拌下、過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液169gを、3時間を費やして、反応器に連続的に滴下させ、エポキシ化反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物をアルカリ水溶液で中和し、重合体をメタノールで析出させた。重合体のエポキシ当量は、530であった。

<アクリロイル基の付加反応>

得られたエポキシ変性ブロック重合体を、トルエン1リットルに溶解して溶液とし、この溶液に、アクリル酸を40.5g、トリフェニルホスファイト6.5gを添加し、温度100℃で8時間反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、反応生成物を反応器から取り出し、反応生成物に多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させアクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体Aを得た。ブロック共重合体Aにつきエポキシ基の定量分析を行ったところ、エポキシ基は残存していなかった。また、ブロック共重合体A1g当たり

の側鎖の量は、1.8ミリグラム当量であった。

(実施例2)

<エポキシ変性ブロック共重合体の製造>

実施例1で使用したのと同じ反応器に、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック共重合体(実施例1で使用したのと同じ)300g、酢酸エチル1500gを、それぞれ仕込み溶解した。ついで、内温を40℃に昇温しこの温度に保持しつつ、攪拌下、過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液43gを、3時間を費やして、反応器に連続的に滴下させ、エポキシ化反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物をアルカリ水溶液で中和し、重合体をメタノールで析出させた。重合体のエポキシ当量は、2010であった。

<アクリロイル基の付加反応>

得られたエポキシ変性ブロック重合体200gを酢酸エチル1リットルに溶解した溶液に、アクリル酸を10.5g、トリフェニルホスファイト2.5gを添加し、温度75℃で8時間反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、反応生成物を反応器から取り出し、反応生成物に多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させアクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体Bを得た。ブロック共重合体Bにつきエポキシ基の定量分析を行ったところ、エポキシ基は残存していなかった。また、ブロック共重合体B1g当たりの側鎖の量は、4.9ミリグラム当量であった。

(実施例3)

<エポキシ変性ブロック共重合体の製造>

実施例1で使用したのと同じ反応器に、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック共重合体(日本合成ゴム(株)製、商品名:TR2400)300g、酢酸エチル1500gをそれぞれ仕込み、溶解した。ついで、内温を

40℃に昇温しこの温度に保持しつつ、攪拌下、過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液113gを、3時間を費やして、反応器に連続的に滴下させ、エポキシ化反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物をアルカリ水溶液で中和し、重合体をメタノールで析出させた。重合体のエポキシ当量は、710であった。

<アクリロイル基の付加反応>

得られたエポキシ変性ブロック重合体を、トルエン1リットルに溶解して溶液とし、この溶液に、アクリル酸を25.5g、トリフェニルホスファイト3.5gを添加し、温度75℃で8時間反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、反応生成物を反応器から取り出し、反応生成物に多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させアクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体Cを得た。ブロック共重合体Cにつきエポキシ基の定量分析を行ったところ、エポキシ基は残存していなかった。また、ブロック共重合体C1g当たりの側鎖の量は、1.4ミリグラム当量であった。

(実施例4)

<エポキシ変性ブロック共重合体の製造>

実施例1で使用したのと同じ反応器に、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック共重合体（（シェル化学（株）製、商品名：カリフレックスD1122）300g、シクロヘキサン1500gを、それぞれ仕込み溶解した。ついで、内温を40℃に昇温しこの温度に保持しつつ、攪拌下、過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液177gを、3時間を費やして、反応器に連続的に滴下させ、エポキシ化反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物をアルカリ水溶液で中和し、重合体をメタノールで析出させた。重合体のエポキシ当量は、490であった。

<アクリロイル基の付加反応>

得られたエポキシ変性ブロック重合体200gを酢酸エチル1リットルに溶解して溶液とし、この溶液に、アクリル酸を42.0g、トリフェニルホスファイト7.0gを添加し、温度75℃で8時間反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、反応生成物を反応器から取り出し、反応生成物に多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させアクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体Dを得た。ブロック共重合体Dにつきエポキシ基の定量分析を行ったところ、エポキシ基は残存していなかった。また、ブロック共重合体D1g当たりの側鎖の量は、2.0ミリグラム当量であった。

(実施例5)

<エポキシ変性ブロック共重合体の製造>

実施例1で使用したのと同じ反応器に、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンのブロック共重合体(シェル化学(株)製、商品名:カリフレックスTR1111)300g、シクロヘキサン1500gを、それぞれ仕込み溶解した。ついで、内温を40℃に昇温しこの温度に保持しつつ、攪拌下、過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液170gを、3時間を費やして、反応器に連続的に滴下させ、エポキシ化反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物をアルカリ水溶液で中和し、重合体をメタノールで析出させた。重合体のエポキシ当量は、510であった。

<アクリロイル基の付加反応>

得られたエポキシ変性ブロック重合体200gをトルエン1リットルに溶解して溶液とし、この溶液に、アクリル酸を41.0g、トリフェニルホスファイト6.7gを添加し、温度75℃で8時間反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、反応生成物を反応器から取り出し、反応生成物に多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させアクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体Eを得た。ブロック共重合体Eにつきエポキシ基の定量分析を行っ

たところ、エポキシ基は残存していなかった。また、ブロック共重合体E 1 g当たりの側鎖の量は、1.9ミリグラム当量であった。

(実施例6)

<エポキシ変性ブロック共重合体の製造>

実施例1で使用したのと同じ反応器に、ポリスチレンーポリイソプレンのブロック共重合体（(株)クラレ製、商品名：LIR310）300g、酢酸エチル1500gを、それぞれ仕込み溶解した。ついで、内温を40℃に昇温しこの温度に保持しつつ、攪拌下、過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液113gを、3時間を費やして、反応器に連続的に滴下させ、エポキシ化反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物をアルカリ水溶液で中和し、重合体をメタノールで析出させた。この重合体のエポキシ当量は、490であった。

<アクリロイル基の付加反応>

得られたエポキシ変性ブロック重合体200gを酢酸エチル1リットルに溶解させた溶液に、アクリル酸を25.5g、トリフェニルホスファイト3.5gを添加し、温度75℃で8時間反応させた。反応終了後、エバポレーターで酢酸エチルを減圧蒸発させて除去し、さらに真空乾燥器で溶剤を除去し、アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体Fを得た。ブロック共重合体Fにつきエポキシ基の定量分析を行ったところ、エポキシ基は残存していなかった。また、ブロック共重合体F 1g当たりの側鎖の量は、1.9ミリグラム当量であった。

(実施例7)

<エポキシ変性ブロック共重合体の製造>

攪拌機、温度計、ジャケットなどを装備した容量5リットルの反応器に、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンのブロック共重合体（実施例1で使用したものと同じ）300g、シクロヘキサン3000gを、それぞれ仕込み溶解

した。ついで、内温を60℃に昇温しこの温度に保持しつつ、攪拌下、水添触媒のジ-*p*-トリルビス(1-シクロペンタジエニル)チタニウム/シクロヘキサン溶液(濃度1ミリモル/リットル)40ミリリットルと、*n*-ブチルリチウム溶液(濃度5ミリモル/リットル)8ミリリットルとを混合したものを、温度0℃、2.0kg/cm²の水素圧下で添加し、水素分圧2.5kg/cm²において30分間反応させた。得られた部分水添重合体溶液は、減圧乾燥により溶剤を除去した。得られた水添ブロック共重合体のブタジエン全体の水添率は、30%であった。

実施例1で使用したのと同じ反応器に、上記の方法で得られた部分水添重合体300g、シクロヘキサン3000gを、それぞれ仕込み溶解した。ついで、内温を40℃に昇温しこの温度に保持しつつ、攪拌下、過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液220gを、3時間を費やして、反応器に連続的に滴下させ、エポキシ化反応を行った。反応終了後、得られた反応混合物をアルカリ水溶液で中和し、重合体をメタノールで析出させた。この重合体のエポキシ当量は、380であった。

<アクリロイル基の付加反応>

得られたエポキシ変性ブロック重合体200gを酢酸エチル1リットルに溶解させた溶液に、アクリル酸を62g、トリフェニルホスファイト9.0gを添加し、温度75℃で10時間反応させた。反応終了後、常温まで冷却し、反応生成物を反応器から取り出し、反応生成物に多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗し、乾燥させ、アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体Gを得た。ブロック共重合体Gにつきエポキシ基の定量分析を行ったところ、エポキシ基は残存していなかった。また、ブロック共重合体G1g当たりの側鎖の量は、2.6ミリグラム当量であった。

(実施例 8)

実施例 1 記載のブロック共重合体 A 100 g にジオクチルフタレート 60 g、NK エステル TMP T (新中村化学製) 30 g、ベンゾフェノン 5 g を配合し、シーラント組成物を調製した。このシーラント組成物をステンレス板に塗布し、UV 照射装置 (アイグラフィック社製、高圧水銀灯、120 W/cm、照射距離 10 cm、コンベアー速度 7 m/分、照射回数 3 回) で照射した。得られた硬化膜はクロスカット試験により剥がれず、かつ、デュポン (Du Pont) 衝撃強度 (1/2 インチ、300 g) で 20 の塗膜が得られた。

(実施例 9)

実施例 5 で得られたブロック共重合体 E 100 g、アルコン M-115 (荒川化学製) 100 g、ナフテン系オイル「シェルフレックス 371 N」の 25 g、メチルアミルケトンパーオキサイド 1 g、NK エステル TMP T (新中村化学製) 25 g をトルエン 200 g に溶解し、接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物をポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み 25 μ) に塗布し、乾燥し、さらに UV 照射することにより粘着フィルムを得た。この粘着フィルムを 100°C、2 kg/cm² でロール圧着し、ポリプロピレンフィルムと貼り合わせた。得られた複合フィルムの剥離強度は 3 kg/cm² で、荷重 500 g を 110°C まで保持していた。

(実施例 10)

実施例 7 で得られたブロック共重合体 G を 30 g、NK エステル A-BPE-4 (新中村化学製) 70 g、タルク 20、カーボンブラック 0.2 g、イルガキュア-500 (チバガイギー社製) 4 g を配合し、コーティング組成物を調製した。得られた組成物をポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、UV 照射装置 (アイグラフィック社製、高圧水銀灯、120 W/cm、照射距離 10 cm、コンベアー速度 10 m/分、照射回数 2 回) で UV 硬化を行った。得られた塗膜

は、屈曲性をみるために2つ折りを行ったが、塗膜に割れは発生しなかった。

産業上の利用可能性

本発明は、次の様な特別に有利な効果を奏し、その産業状の利用価値は、極めて大である。

1. 本発明に係る（メタ）アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体（付加変性ブロック共重合体）は、紫外線や電子線などの活性エネルギー線照射による架橋、および／または、化学的に架橋する特性を有しており、この付加変性ブロック共重合体を用途に応じて各種の添加物を配合して、接着剤組成物、シーラント組成物、またはコーティング組成物として利用できる。
2. 本発明に係る付加変性ブロック共重合体に各種添加剤を配合した組成物は、紙、金属、プラスチックなどの表面に塗布、または積層することにより、基材への接着性、密着性、耐溶剤性、光沢性に優れた硬化塗布膜を形成することができる。
3. 上記組成物は、接着層を有する感圧接着剤テープやラベル、塗料、金属-金属接着成形体、金属-プラスチック（ゴム）複合成形体、プラスチック（ゴム）-プラスチック（ゴム）複合成形体など、広い用途に応用することができる。

請求の範囲

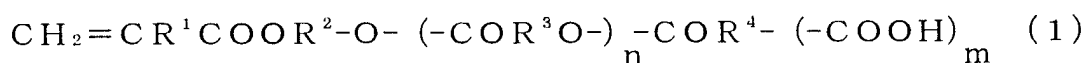
1. ブロック共重合体の基体が芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックとからなるブロック共重合体の共役ジエン化合物由来の二重結合をエポキシ化したブロック共重合体のエポキシ基に、(メタ)アクリロイル基含有カルボン酸を開環付加させたものである、(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体。

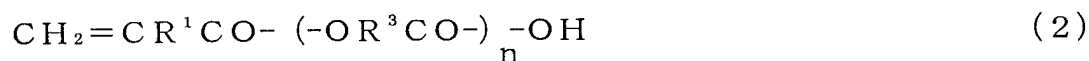
2. エポキシ化ブロック共重合体の共役ジエン化合物が、ブタジエンおよび/またはイソプレンである請求項1に記載の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体。

3. エポキシ化ブロック共重合体がその共役ジエン化合物由来の二重結合が部分的に水素添加されているものである請求項1または2に記載の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体。

4. エポキシ化ブロック共重合体が、エポキシ基1当量に対して、(メタ)アクリロイル基含有カルボン酸を0.9~2.0当量の範囲で付加させたものである、請求項1または2に記載の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体。

5. (メタ)アクリロイル基含有カルボン酸が、メタクリル酸、アクリル酸、2-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロジェンフタレート、β-メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、β-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、下記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物の群から選ばれたものである、請求項1または2に記載の(メタ)アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体。





{両式において、 R^1 は水素またはメチル基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であり、 m および n はそれぞれ1～10の整数を表す。}

6. (メタ) アクリロイル基含有カルボン酸がモノカルボン酸である請求項1または2記載の(メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体。

7. 請求項1記載の(メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を含有することを特徴とする接着剤組成物。

8. 請求項1記載の(メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を含有することを特徴とするシーラント組成物。

9. 請求項1記載の(メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を含有することを特徴とするコーティング組成物。

10. 請求項1記載の(メタ) アクリロイル基を側鎖に有するブロック共重合体を含有することを特徴とするサイジング組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁶ C08F8/14, C09D153/02, C09J153/02, C09K3/10, D21H17/34

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.Cl⁶ C08F8/00-8/50, C09D153/00-153/02, C09J153/00-153/02, C09K3/10, D21H17/33-17/45, C08F2/46-2/50

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-25324, A (Shell Internationale Research Maatschappij B.U.), February 1, 1994 (01. 02. 94), Claims & US, 5300586, A	1-10
A	JP, 50-119891, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), September 19, 1975 (19. 09. 75), Claims (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
 June 3, 1998 (03. 06. 98)

Date of mailing of the international search report
 June 16, 1998 (16. 06. 98)

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 (IPC))

Int.Cl⁶ C08F8/14, C09D153/02, C09J153/02, C09K3/10, D21H17/34

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.Cl⁶ C08F8/00-8/50, C09D153/00-153/02, C09J153/00-153/02, C09K3/10, D21H17/33-17/45, C08F2/46-2/50

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

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

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 請求の範囲の番号
A	JP, 6-25324, A (シェル・インターナショナル・リサーチ・マートスハッピー・ベー・ヴェー) 1. 2月. 1994 (01. 02. 94), 特許請求の範囲 & US, 5300586, A	1-10
A	JP, 50-119891, A (松下電工株式会社) 19. 9月. 1975 (19. 09. 75) 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-10

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。

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> | <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

国際調査を完了した日 03. 06. 98

国際調査報告の発送日 16.06.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
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)
杉原 進

4 J 7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3457