

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4323314号
(P4323314)

(45) 発行日 平成21年9月2日 (2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月12日 (2009.6.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 6/00 (2006.01)

C O 8 F 4/40 (2006.01)

C O 8 F 6/00

C O 8 F 4/40

請求項の数 27 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2003-536283 (P2003-536283)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成14年10月17日 (2002.10.17)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/010775		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(87) 国際公開番号	W02003/033546	(74) 代理人	100086586
(87) 国際公開日	平成15年4月24日 (2003.4.24)		弁理士 安富 康男
審査請求日	平成17年10月5日 (2005.10.5)	(72) 発明者	廣田 明久
(31) 優先権主張番号	特願2001-318941 (P2001-318941)		日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-32
(32) 優先日	平成13年10月17日 (2001.10.17)		-307
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	田中 航介
(31) 優先権主張番号	特願2001-339039 (P2001-339039)		日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23
(32) 優先日	平成13年11月5日 (2001.11.5)		浩然寮D-405
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	萩森 茂
			日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-35
			-407

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル系重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合をおこなった後、酸化剤の存在下でビニル系重合体を吸着剤と接触させることを特徴とする、ビニル系重合体の製造方法。

【請求項2】

酸化剤が、酸素分子、及び／又は、反応して酸素分子を生成する物質である請求の範囲第1項に記載の製造方法。

【請求項3】

酸化剤は酸素分子であり、系中の遷移金属の総モル数に対し、0.1～5000倍モルの酸素原子を有する量の酸素と窒素の混合ガスを用いることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の製造方法。

【請求項4】

酸化剤は過酸化水素であり、系中の遷移金属の総モル数に対し、0.1～100倍モルの酸素原子を有する量の過酸化水素を用いることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の製造方法。

【請求項5】

酸化剤は過炭酸ナトリウムであり、系中の遷移金属の総モル数に対し、0.1～100倍モルの酸素原子を有する量の過炭酸ナトリウムを用いることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の製造方法。

【請求項 6】

吸着剤が無機系吸着剤又は活性炭である請求の範囲第 1 ～ 5 項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 7】

吸着剤が、酸化マグネシウム、活性白土、珪酸アルミニウム、活性アルミナ及びハイドロタルサイト類化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の吸着剤である請求の範囲第 1 ～ 5 項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 8】

酸化剤の存在下におけるビニル系重合体と吸着剤との接触を、溶媒が存在しない系で行う請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれか一項に記載の製造方法。

10

【請求項 9】

ビニル系重合体と吸着剤との接触を、酸化剤及び溶媒の存在下、20 ～ 250℃で行った後、遠心分離、自然沈降分離、又は濾過することにより、ビニル系重合体と吸着剤を分離することを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 7 項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 10】

ビニル系重合体と吸着剤との接触を、酸化剤及び溶媒の存在下、80 ～ 250℃で行うことを特徴とする請求の範囲第 9 項記載の製造方法。

【請求項 11】

溶媒の 25℃における比誘電率が 5 以下であることを特徴とする請求の範囲第 9 項又は 10 項に記載の製造方法。

20

【請求項 12】

溶媒が、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル及びジエチルエーテルからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求の範囲第 9 ～ 11 項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 13】

重合溶媒の存在下で遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合をおこなった後、前記重合溶媒を留去し、酸化剤の存在下でビニル系重合体を吸着剤と接触させることを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 12 項のいずれか一項に記載の製造方法。

30

【請求項 14】

遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合をおこなった後、酸化剤及び溶媒の存在下にてビニル系重合体を吸着剤と接触させた後、さらに、溶剤が存在しない系で酸化剤の存在下、ビニル系重合体を吸着剤と接触させることを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 13 項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 15】

ビニル系重合体と吸着剤との接触を、系中の遷移金属の総モル数に対し、0.1 ～ 1000 倍モル量の水の存在下で行うことを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 14 項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 16】

遷移金属錯体を肥大及び／又は不溶化させることを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 15 項のいずれか一項に記載の製造方法。

40

【請求項 17】

遷移金属錯体の中心金属が、周期律表第 8 族、9 族、10 族又は 11 族元素である請求の範囲第 1 ～ 16 項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 18】

遷移金属錯体の中心金属が、鉄、ニッケル、ルテニウム又は銅である請求の範囲第 17 項に記載の製造方法。

【請求項 19】

遷移金属錯体の中心金属が銅である請求の範囲第 17 項に記載の製造方法。

50

【請求項 20】

遷移金属錯体が、CuBrから得られるものであることを特徴とする請求の範囲第1～16項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 21】

遷移金属錯体が、配位子としてポリアミン化合物を有するものであることを特徴とする請求の範囲第1～20項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 22】

遷移金属錯体が、配位子としてトリアミン化合物を有するものであることを特徴とする請求の範囲第1～20項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 23】

ビニル系重合体が、分子内に少なくとも1個のアルケニル基を有するものである請求の範囲第1～22項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 24】

アルケニル基がビニル系重合体の分子鎖末端に存在する請求の範囲第23項に記載の製造方法。

【請求項 25】

アルケニル基を有するビニル系重合体が、原子移動ラジカル重合において重合中又は重合終了後に重合性の低い炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物を添加することにより製造されるものであることを特徴とする請求の範囲第23項又は24項に記載の製造方法。

【請求項 26】

ビニル系重合体が、分子内に少なくとも1個の臭素原子を有する請求の範囲第1～22項のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 27】

ビニル系重合体が、分子内に少なくとも1個の水酸基を有する請求の範囲第1～22項のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ビニル系重合体の製造方法、ビニル系重合体及びヒドロシリル化反応性組成物に関する。

背景技術

ヒドロシリル化反応は、官能基変換や、架橋反応等に利用され、工業的に非常に有用な反応の一つである。例えば、分子鎖の末端に官能基としてアルケニル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、架橋硬化し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えること、また、末端にアルケニル基を有する重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシリル基含有化合物を反応させることにより、架橋性シリル基を末端に有する重合体が製造されることが知られている。これらのヒドロシリル化反応は加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。特に、遷移金属触媒を用いると触媒量でヒドロシリル化を迅速に進めることができることが知られている。

一方、重合体の精密合成法としてリビング重合法が一般的に知られている。リビング重合は分子量、分子量分布のコントロールが可能であるというだけでなく、末端構造が明確な重合体を得られる。従って、リビング重合は重合体末端に官能基を導入する有効な方法の一つとして挙げられる。最近、ラジカル重合においても、リビング重合が可能な重合系が見いだされ、リビングラジカル重合の研究が活発に行われている。特に原子移動ラジカル重合を利用することにより分子量分布の狭いビニル系重合体を得られる。原子移動ラジカル重合の例として有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とする重合系が挙げられる。（例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. S

10

20

30

40

50

oc. 1995, 117, 5614, *Macromolecules* 1995, 28, 7901, *Science* 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、*Macromolecules* 1995, 28, 1721を参照)。

しかしながら、原子移動ラジカル重合で製造されるビニル系重合体には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性等の問題が生ずる。例えば、原子移動ラジカル重合法を利用して製造された末端にアルケニル基を有するビニル系重合体においては残存触媒等がヒドロシリル化反応の触媒毒として働くため、ヒドロシリル化反応が阻害され、高価なヒドロシリル化触媒が多く必要になるという問題があった。

特開平11-193307号公報では、原子移動ラジカル重合で得られるビニル系重合体を珪酸アルミニウム等の吸着剤に接触させ精製することにより、ビニル系重合体のヒドロシリル化活性が向上することが報告されている。しかし、吸着剤使用量に対するヒドロシリル化活性の向上率は十分ではなく、十分なヒドロシリル化活性を得るためには、吸着剤使用量が多くなり、廃棄による環境への負荷、吸着剤による精製コストのアップ等の問題があった。

発明の要約

本発明はこの課題を解決し、簡便な方法で、経済的かつ効率的に、ビニル系重合体本来の性能を損なうことなく、ビニル系重合体のヒドロシリル化活性を向上させることを目的とするものである。

すなわち本発明は、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合をおこなった後、酸化剤の存在下でビニル系重合体を吸着剤と接触させることからなる、ビニル系重合体の製造方法である。

また本発明は、上記製造方法により得られるビニル系重合体でもある。

さらに本発明は、上記製造方法により得られ、かつ分子内に少なくとも1個のアルケニル基を有するビニル系重合体を含有するヒドロシリル化反応性組成物でもある。

以下、本発明を詳述する。

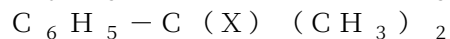
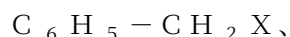
発明の詳細な開示

まず、ビニル系重合体を形成する工程について説明する。

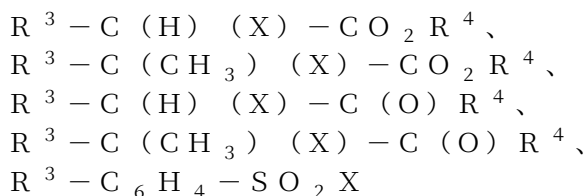
本発明の製造方法においては、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことによって、ビニル系重合体を形成する。

原子移動ラジカル重合

まず始めに原子移動ラジカル重合について詳述する。本発明における原子移動ラジカル重合とは、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法である。具体的には、例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス(Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、α位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいは、ハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



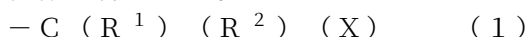
(式中、 C_6H_5 はフェニル基を表し、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表す)



(式中、 R^3 及び R^4 は、独立して、水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、X は塩素、臭素又はヨウ素を表す)

等が挙げられる。

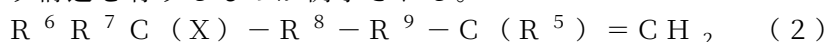
有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式 (1) に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。



(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。X は塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに、重合を開始しない特定の反応性官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の反応性官能基を、他方の主鎖末端に一般式 (1) に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。このような特定の反応性官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらの反応性官能基の反応性を利用して一段階又は数段階の反応を経ることによりビニル系重合体に他の適当な官能基を導入することができる。

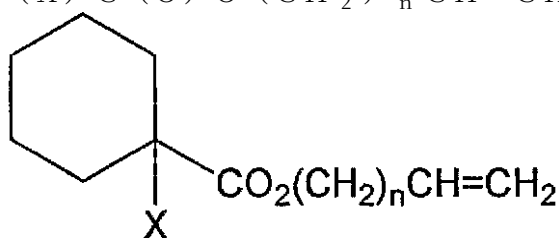
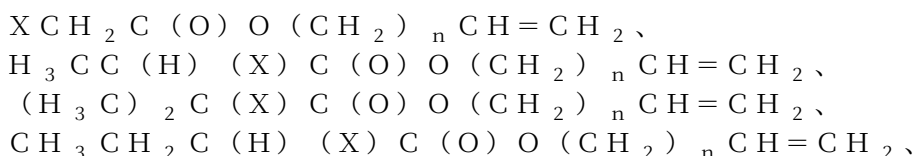
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式 (2) に示す構造を有するものが例示される。



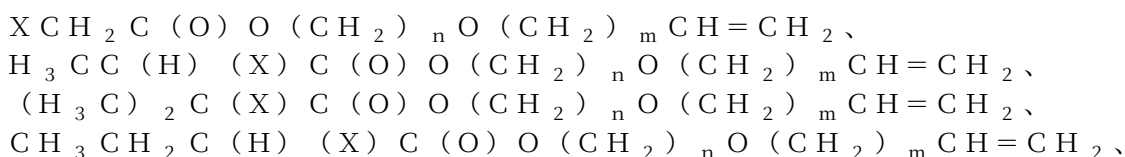
(式中、 R^5 は水素またはメチル基を表し、 R^6 、 R^7 は水素、または、炭素数 1～20 の 1 価のアルキル基、アリール基またはアラルキル、または他端において相互に連結したものを表し、 R^8 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基) または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表し、 R^9 は直接結合、または、1 個以上のエーテル結合を含んでも良い炭素数 1～20 の 2 価の有機基を表し、X は塩素、臭素またはヨウ素を表す)

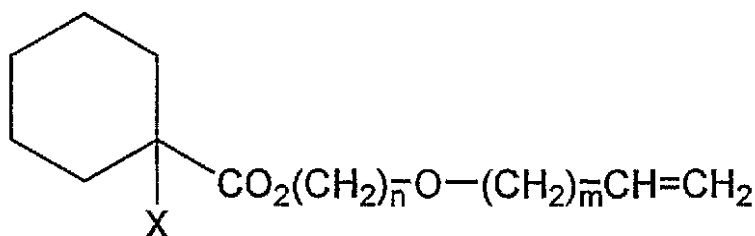
置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

一般式 (2) で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



(各式中、X は塩素、臭素またはヨウ素を表し、n は 0～20 の整数を表す)





(各式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

10

o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(各式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(各式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

20

o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(各式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す)

o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

30

(各式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{R}^9-\text{C}(\text{R}^6)(\text{X})-\text{R}^{10}-\text{R}^7$ (3)

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、Xは上記に同じ、 R^{10} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R^8 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{10} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^9 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{10} としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

40

一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 、

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、

50

$\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(各式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す)

等を挙げることができる。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p- $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、

o-, m-, p- $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、

(各式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す)

等である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

$\text{R}^6\text{R}^7\text{C}(\text{X})-\text{R}^8-\text{R}^9-\text{C}(\text{H})(\text{R}^5)\text{CH}_2-[\text{Si}(\text{R}^{11})_2-\text{b}(\text{Y})_b\text{O}]_m-\text{Si}(\text{R}^{12})_3-\text{a}(\text{Y})_a$ (4)

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、Xは上記に同じ、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または (R') ₃SiO- (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

(各式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

(各式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表し、nは1～20の整数を表し、mは0～20

10

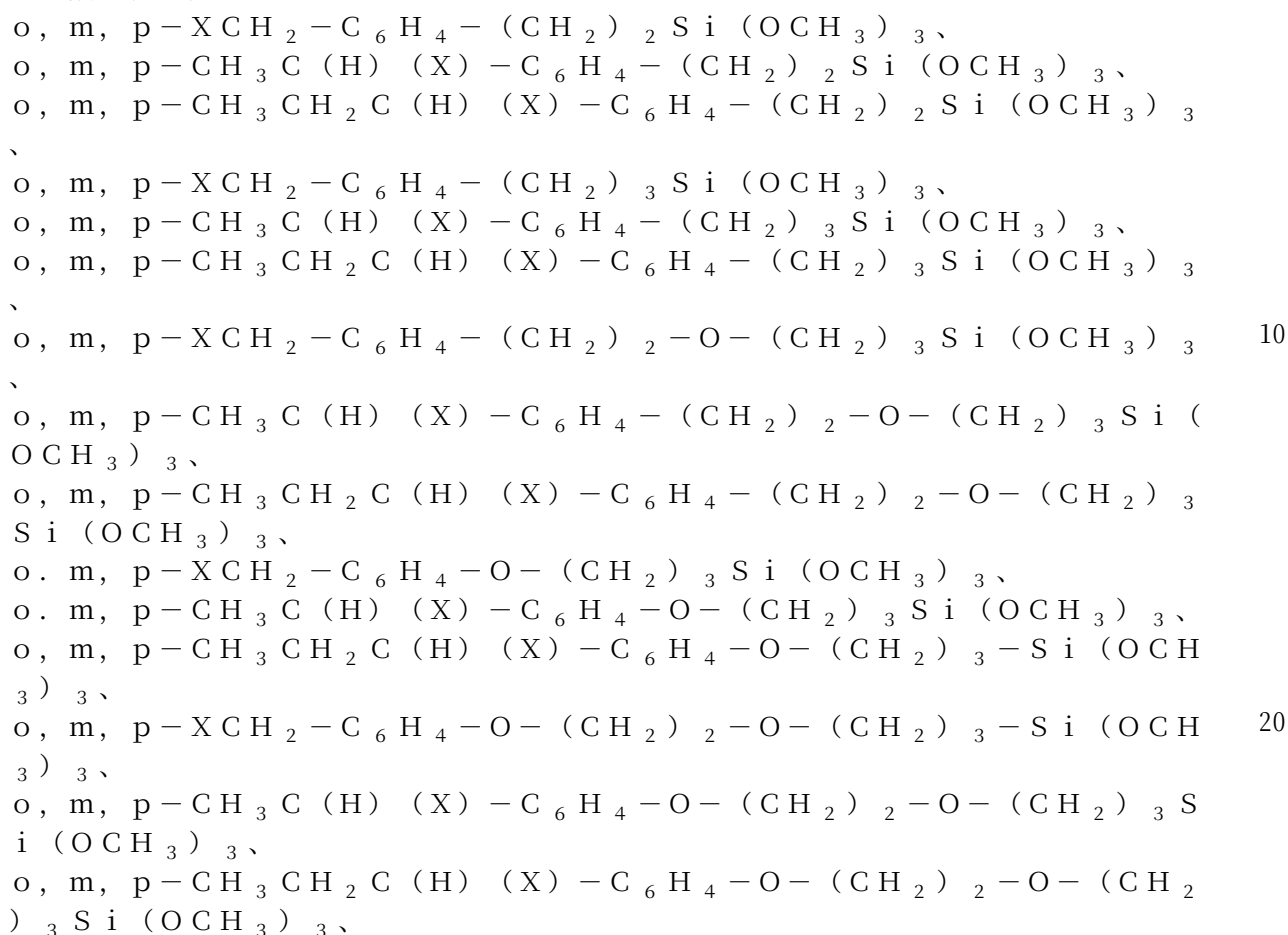
20

30

40

50

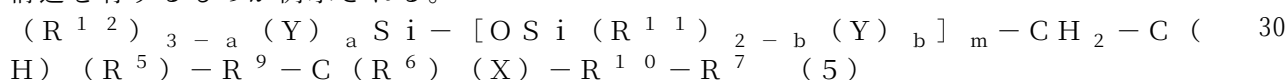
の整数を表す)



(各式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表す)

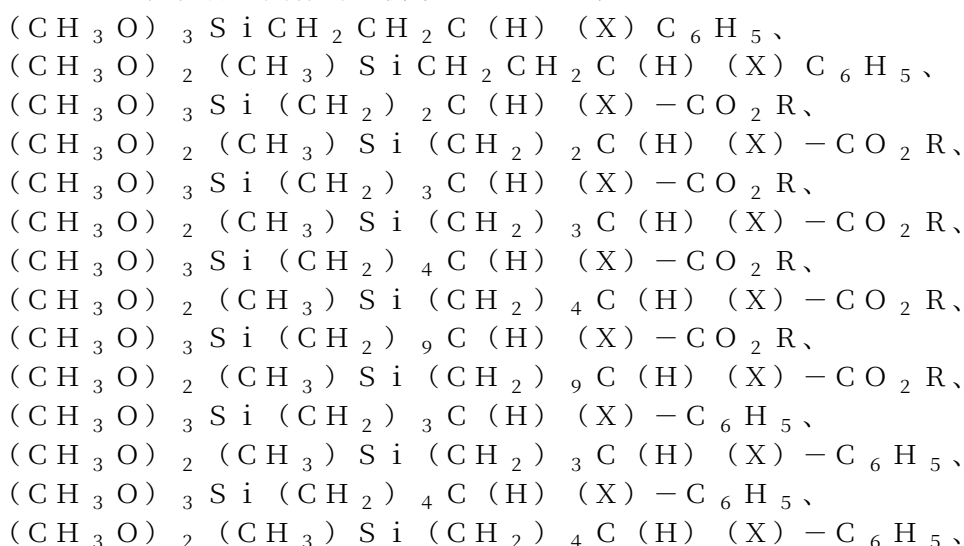
等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。



(式中、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

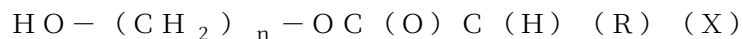
このような化合物を具体的に例示するならば、



(各式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す)

等が挙げられる。

上記水酸基を持つ有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



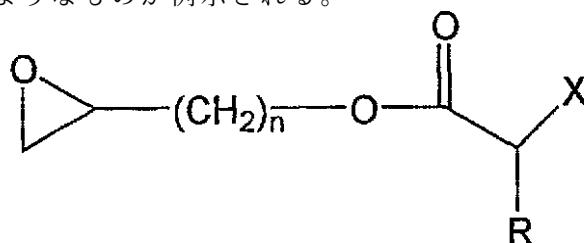
(式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表し、nは1～20の整数を表す)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表し、nは1～20の整数を表す)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

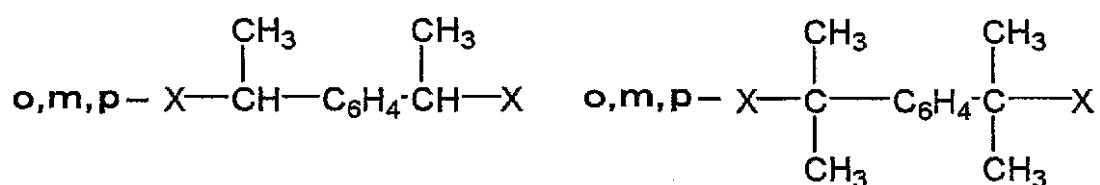


(式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表し、nは1～20の整数を表す)

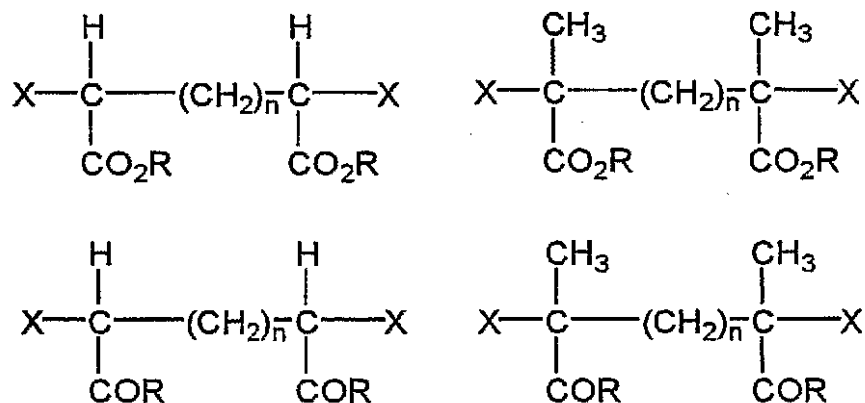
反応性官能基を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

10

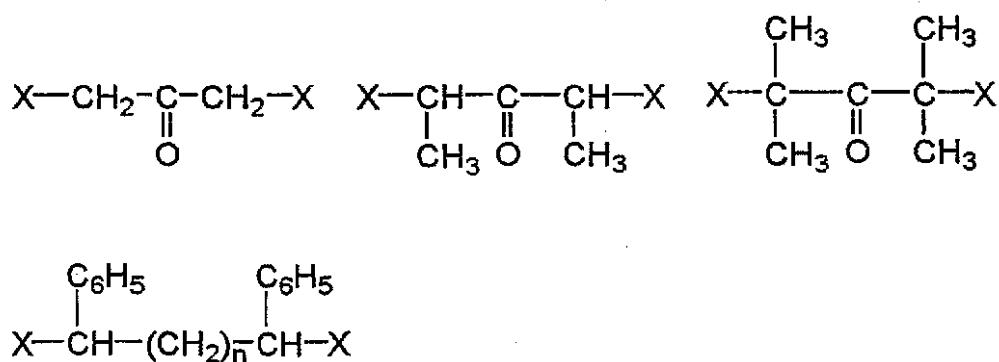
20



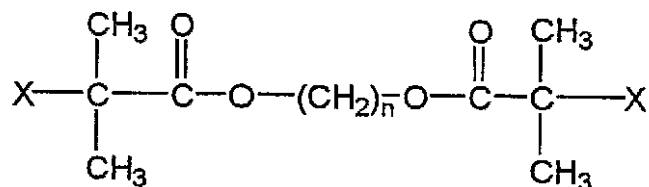
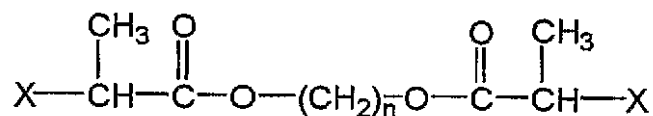
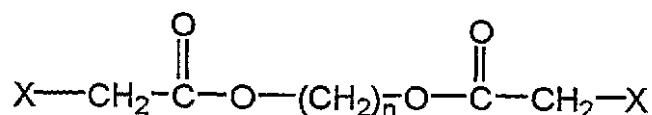
10



20

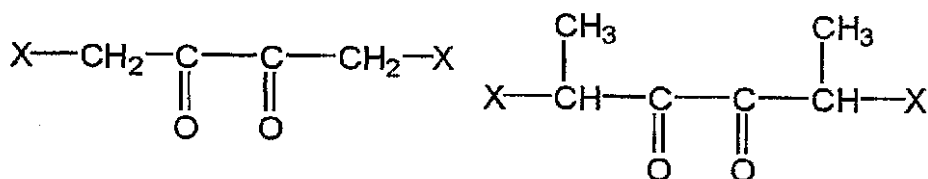


30

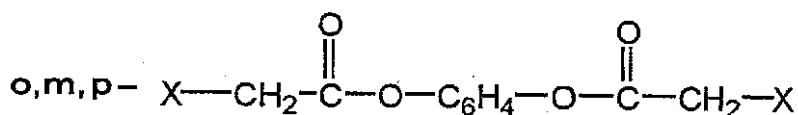
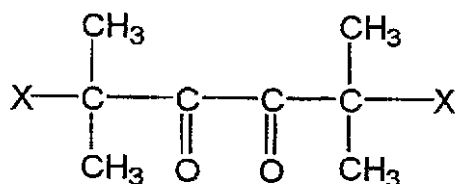


10

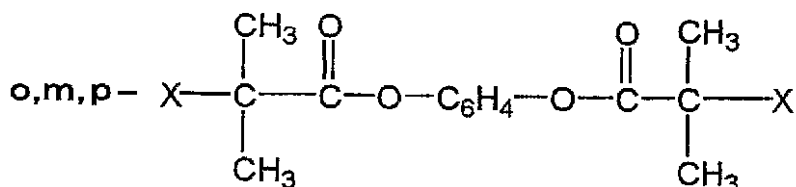
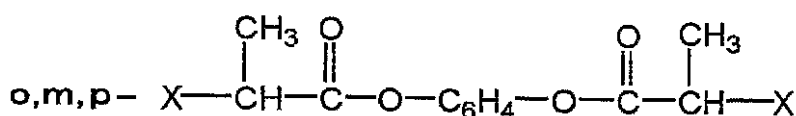
(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



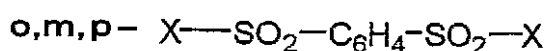
20



30



40



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅

50

、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン等のジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のトリアミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

10

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、例えば(メタ)アクリル酸、(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)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)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等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても

20

30

40

50

構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンジエン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンジエン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンジエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンズニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

限定はされないが、重合は、0~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温~150℃の範囲である。

ビニル系重合体について

次に本発明におけるビニル系重合体について詳述する。

ビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

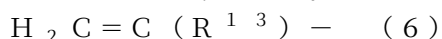
ビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500~1,000,000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好ましい。分子量が低くなりすぎると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、逆に高くなりすぎると、取扱いが困難になる。

ビニル系重合体は分子内に反応性官能基を有していてもよい。分子内に反応性官能基を有する場合には側鎖又は分子鎖末端のいずれに存在していてもよい。反応性官能基としては特に限定されないが、例えばアルケニル基、水酸基、アミノ基、架橋性シリル基、重合性炭素-炭素二重結合基等が挙げられる。反応性官能基を一段階もしくは数段階で別の適当な官能基へ変換することもできる。例えば本発明においても水酸基等の反応性官能基を変換することによりアルケニル基を有するビニル系重合体が合成される。

アルケニル基を有するビニル系重合体について

次にアルケニル基を有するビニル系重合体について詳述する。アルケニル基を有するビニル系重合体はヒドロシリル化反応性組成物の成分として用いることができる。例えば、分子内に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いてヒドロシリル化反応を行うことにより架橋し、硬化物を与える。また、分子内に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体に架橋性官能基を有するヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応させることにより、架橋性官能基を有するビニル系重合体を得られる。

アルケニル基を有するビニル系重合体は原子移動ラジカル重合を利用して製造される。本発明におけるアルケニル基は特に限定されないが、一般式(6)で表されるものであることが好ましい。



(式中、R^{1,3}は水素又は炭素数1~20の有機基を示す。)

一般式(6)において、R^{1,3}は水素又は炭素数1~20の有機基である。炭素数1~2

0の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₂CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₂CH₃)₂—、—C(CH₃)₂—(CH₂)_n—CH₃、—C(CH₃)(CH₂CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—C₆H₅、—C₆H₅(CH₃)、—C₆H₅(CH₃)₂、—(CH₂)_n—C₆H₅、—(CH₂)_n—C₆H₅(CH₃)、—(CH₂)_n—C₆H₅(CH₃)₂

(nは0以上の整数を表すが、各基の合計炭素数は20以下である)

これらの内では、R¹³としては水素又はメチル基がより好ましい。

10

さらに、限定はされないが、ビニル系重合体のアルケニル基が、その炭素—炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。

アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素—炭素結合、エステル結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

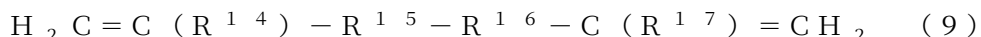
アルケニル基はビニル系重合体の分子内に存在すればよいが、本発明のヒドロシリル化反応性組成物の硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、アルケニル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全てのアルケニル基を分子鎖末端に有するものである。分子末端に存在することがより好ましい。

20

アルケニル基の数は特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して1個以上、好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

次にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法について詳述するが、これらの方法に限定されるものではない。

(A-a) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、R¹⁴は水素またはメチル基を示し、R¹⁵は—C(O)O—、またはo—, m—, p—フェニレン基を示し、R¹⁶は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。R¹⁷は水素又は炭素数1～20の有機基を示す)

30

一般式(9)において、R¹⁷は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₂CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₂CH₃)₂—、—C(CH₃)₂—(CH₂)_n—CH₃、—C(CH₃)(CH₂CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—C₆H₅、—C₆H₅(CH₃)、—C₆H₅(CH₃)₂、—(CH₂)_n—C₆H₅、—(CH₂)_n—C₆H₅(CH₃)、—(CH₂)_n—C₆H₅(CH₃)₂

40

(nは0以上の整数を表すが、各基の合計炭素数は20以下である)

これらの内では、R¹⁷としては水素又はメチル基がより好ましい。

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、ビニル系重合体を硬化させてなる硬化物にゴムの性質を期待する場合には、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(A-b) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合中または重合終了後に、例えば1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン

50

などのような重合性の低い炭素－炭素二重結合を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

(A-c) 原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

(A-d) 原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

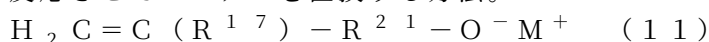


(式中、 R^{17} は上記に同じ。 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す。)

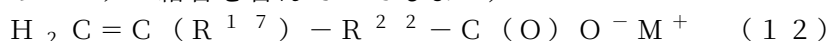
R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基) 等が挙げられるが、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。なお、置換基 R は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。

(A-e) 原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

(A-f) 原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい) などが挙げられる。

(A-a) から (A-f) の方法の中でも制御がより容易である点から (A-b)、(A-f) の方法が好ましい。以下に (A-b)、(A-f) の導入方法について詳述する。
ジエン系化合物添加法 [(A-b) 法]

(A-b) 法は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体に重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物 (以下、「ジエン系化合物」という。) を反応させることを特徴とする。

ジエン系化合物の少なくとも2つのアルケニル基は互いに同一又は異なってもよい。アルケニル基としては末端アルケニル基 $[CH_2=C(R)-R']$; R は水素又は炭素数1～20の有機基、 R' は炭素数1～20の有機基であり、 R と R' は互いに結合して環状構造を有していてもよい。] 又は内部アルケニル基 $[R'-C(R)=C(R)-R']$; R は水素又は炭素数1～20の有機基、 R' は炭素数1～20の有機基であり、二つの R (若しくは二つの R') は互いに同一であってもよく異なってもよい。二つの R と

二つの R' の二つの置換基のうちいずれか二つが互いに結合して環状構造を有していてもよい。] のいずれでもよいが、末端アルケニル基がより好ましい。R は水素又は炭素数 1 ～ 20 の有機基であるが、炭素数 1 ～ 20 の有機基としては炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基が好ましい。これらの中でも R としては水素又はメチル基が特に好ましい。

また、ジエン系化合物のアルケニル基のうち、少なくとも 2 つのアルケニル基が共役していてもよい。

ジエン系化合物の具体例としては例えば、イソプレン、ピペリレン、ブタジエン、ミルセン、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン等が挙げられるが、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエンが好ましい。

10

ビニル系モノマーのリビングラジカル重合を行い、得られた重合体を重合系より単離した後、単離した重合体とジエン系化合物をラジカル反応させることにより、目的とする末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることも可能であるが、重合中又は重合終了後に、好ましくは重合反応の終期あるいは所定のビニル系モノマーの反応終了後に、ジエン系化合物を重合反応系中に添加する方法が簡便であるのでより好ましい。

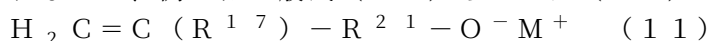
ジエン系化合物の添加量は、ジエン系化合物のアルケニル基のラジカル反応性によって調節する必要がある。2 つのアルケニル基の反応性に大きな差があるときには重合成長末端に対してジエン系化合物は当量又は小過剰量程度でもよいが、2 つのアルケニル基の反応性が等しい又はあまり差がないときには 2 つのアルケニル基の両方が反応し、重合末端同士がカップリングするので、ジエン系化合物の添加量は重合体生長末端に対して過剰量であることが好ましく、好ましくは 1.5 倍以上、さらに好ましくは 3 倍以上、特に好ましくは 5 倍以上である。

20

求核置換法 [(A-f) 法]

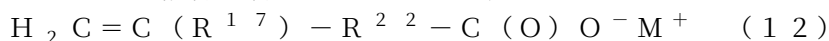
(A-f) 法は原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、アルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換することの特徴とする。

アルケニル基を有するオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンとしては特に限定されないが、例えば一般式 (11) あるいは (12) に示されるものが挙げられる。



30

(式中、R¹⁷、M⁺ は上記に同じ。R²¹ は炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、R¹⁷、M⁺ は上記に同じ。R²² は直接結合、または炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの具体例としては、例えばアリルアルコール等のアルケニルアルコールの塩；エチレングリコールモノアリルエーテル等のアリロキシアルコール類の塩；アリルフェノール、アリロキシフェノール等のアルケニル基含有フェノール性水酸基塩；10-ウンデシレン酸、4-ペンテン酸、ビニル酢酸等のアルケニル基含有カルボン酸塩等が挙げられる。

40

M⁺ は対カチオンであり、M⁺ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および 4 級アンモニウムイオンが挙げられる。4 級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。M⁺ としては、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの使用量は、ビニル系重合体のハロゲンに対して過剰量であればよく、好ましくは 1 ～ 5 当量、より好ましくは 1 ～ 2 当量、更に好ましくは 1.0 ～ 1.2 当量である。

この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、比較的極性の高い溶媒が好まし

50

く、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でもアセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル等の極性溶媒がより好ましい。反応温度は限定されないが、一般に0～150℃、より好ましくは室温～100℃である。

また、反応促進剤として反応系にアミン類、アンモニウム塩、クラウンエーテル類等を添加してもよい。

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの代りに前駆体であるアルコール又はカルボン酸を用いて反応系中で塩基と作用させることによりオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンを調製してもよい。

ビニル系重合体の側鎖又は主鎖中にエステル基が存在する場合には求核性の高いオキシアニオンを用いるとエステル交換を引き起こす可能性があるので求核性の低いカルボキシレートアニオンを用いることがより好ましい。

水酸基からアルケニル基への変換方法

アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。

(A-g) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

(A-h) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に(メタ)アクリル酸クロリド、10-ウンデセン酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

(A-j) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にアクリル酸、ペンテン酸、10-ウンデセン酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法。

(A-k) 水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基にアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる方法。アルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物としては特に限定されないが、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが挙げられる。ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トルイレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トルイレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

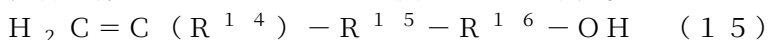
よりすぐれた耐候性を生かすためには、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用い

るのが好ましい。

水酸基を有するビニル系重合体の合成方法

水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



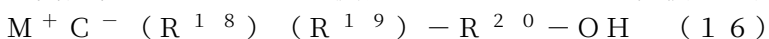
(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(B-b) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

(B-c) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-d) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は上記に同じ)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられるが、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が特に好ましい。なお、置換基Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。

(B-e) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-f) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは(18)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



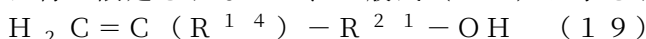
(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)



(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)

M^+ 、反応条件、溶媒等については(A-f)の説明で述べたものすべてを好適に用いることができる。

(B-g) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。このような化合物としては特に限定されないが、一般式(19)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} および R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式(19)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(B-a)から(B-g)の合成方法のなかでも制御がより容易である点から(B-b)、(B-f)の方法が好ましい。

次に吸着剤処理について説明する。

本発明の製造方法においては、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行った後、得られたビニル系重合体を、酸化剤の存在下で吸着剤と接触させる。

吸着剤処理は最終生成物であるビニル系重合体(粗生成物)に対して行ってもよいし、該ビニル系重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。すなわち、アルケニル基を有するビニル系重合体に対して上記吸着剤処理を行ってもよいし、反応性の高い炭素-ハロゲン(特に臭素)結合を有するビニル系重合体に対して行ってもよいし、水酸基を有するビニル系重合体に対して行ってもよいし、その他のビニル系重合体に対して行ってもよい。

本発明の製造方法で用いる酸化剤としては、酸素分子、及び/又は、反応して酸素分子を生成する物質が用いられる。酸化剤を以下に例示するが、本発明はこれらの酸化剤に限定されるものではない。

(C-a) 重金属を含む化合物。

具体例としては、二酸化マンガン；過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸塩類；酢酸マンガン、硫酸マンガン、ピロリン酸マンガン等のマンガン塩類；三酸化クロム；重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸アンモニウム等の重クロム酸塩類；塩化クロミル；クロム酸ト-ブチル；酢酸クロミル；四酢酸鉛；酸化鉛；酢酸水銀；酸化水銀；四酸化オスミウム；四酸化ルテニウム；二酸化セレンなどが挙げられる。

(C-b) ハロゲン類。

具体例としては、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン；フッ化塩素、三フッ化塩素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、塩化臭素、塩化ヨウ素等のハロゲン間化合物類などが挙げられる。

(C-c) 窒素酸化物を含む化合物。

具体例としては、硝酸；硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸塩類；亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム等の亜硝酸塩類；酸化二窒素、三酸化二窒素、二酸化窒素等の窒素酸化物などが挙げられる。

(C-d) ハロゲンと酸素原子を有する化合物。

具体例としては、二酸化塩素；過塩素酸、過ヨウ素酸等の過ハロゲン酸；塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、塩素酸アンモニウム等の塩素酸塩類；過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸アンモニウム等の過塩素酸塩類；亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム等の亜塩素酸塩類；次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等の次亜塩素酸塩類；臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸塩類；ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウム等のヨウ素酸塩類；過ヨウ素酸ナトリウム、過ヨウ素酸カリウム等の過ヨウ素酸塩類などが挙げられる。

(C-e) 金属過酸化物。

具体例としては、過酸化ナトリウム、過酸化カリウムなどのアルカリ金属過酸化物；過酸化マグネシウム、過酸化カルシウム、過酸化バリウム等のアルカリ土類金属過酸化物などが挙げられる。

(C-f) 有機過酸化物。

具体例としては、ト-ブチルヒドロペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド等のアルキルヒドロペルオキシド類；過酸化ジベンゾイル、過酸化ジ-p-ニトロベンゾイル、過酸化ジ-p-クロロベンゾイル等の過酸化ジアシル類；過酢酸、トリフルオロ過酢酸、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸、モノペルオキシフタル酸、過ギ酸等の有機過酸類；過酢酸ト-ブチル、過安息香酸ト-ブチル等の過酸エステル類；過酸化ジ-p-ブチル等の過

酸化ジアルキル類などが挙げられる。

(C-g) 過酸化水素およびその誘導体。

具体例としては、過酸化水素；過炭酸ナトリウム；過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カリウム等の過ホウ酸塩類；過酸化尿素などが挙げられる。これらの化合物は水溶液にした際や熱等で分解する際に過酸化水素を放出することを特徴とする。

(C-h) 酸素（酸素分子）、オゾン。

その他、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類；ニトロソジスルホン酸カリウム；三塩素化イソシアヌル酸などが挙げられる。

酸化剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもかまわない。これらの中でも取り扱いの容易さや重合体処理後の残渣の除去の容易さから、(C-c)～(C-h)の酸化剤が好ましく、過酸化水素、その誘導体、酸素又はオゾンがより好ましく、酸素が特に好ましい。

酸化剤として酸素を使用する場合には、純酸素を使用してもよいし、酸素含有混合気体を使用してもよい。酸素含有混合気体を使用する場合の酸素以外の気体としては特に限定されないが、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスをを用いることが好ましい。特に酸素と窒素の混合ガスが好ましい。また酸素を含む系に有機溶剤が存在する場合には、爆発の危険性を回避するため、当該有機溶剤の爆発限界酸素濃度以下の酸素濃度に調整することが好ましい。

酸化剤の使用量としては特に限定されないが、酸化剤が酸素やオゾンである場合、系中に存在する遷移金属の総モル数に対し、0.1～5000倍モルの酸素原子を有する量で用いるのが好ましい。より好ましくは0.1～10倍モル、さらに好ましくは0.1～5倍モルである。酸化剤が酸素やオゾン以外のものである場合、系中に存在する遷移金属の総モル数に対し、0.1～100倍モルの酸素原子を有する量で用いるのが好ましい。より好ましくは0.1～100倍モル、さらに好ましくは0.1～10倍モルである。

本発明の製造方法で用いる吸着剤を以下の(D-a)から(D-c)に例示するが、本発明はこれらの吸着剤に限定されるものではない。

(D-a) 活性炭。

活性炭とは大部分が炭素質の炭であり、吸着性は高い。製法は、例えば木材、褐炭、泥炭などを活性化剤として塩化亜鉛やリン酸などで処理して乾留するか、あるいは木炭などを水蒸気で活性化する。通常は粉状あるいは粒状であり、いずれも使用することができる。活性炭の製造過程の結果として、化学賦活炭は酸性を示し、本来水蒸気賦活炭は塩基性を示す。

(D-b) 合成樹脂系吸着剤。

合成樹脂系吸着剤として例えばイオン交換樹脂が例示される。イオン交換樹脂としては酸性、塩基性イオン交換樹脂の一般的なものが使用されてよい。また、キレート型イオン交換樹脂も使用されてよい。酸性イオン交換樹脂の官能基としては例えばカルボン酸基、スルホン酸基等が、塩基性イオン交換樹脂の官能基としては例えばアミノ基が、キレート型イオン交換樹脂の官能基としては例えばイミノジ酢酸基、ポリアミン基等が例示される。

(D-c) 無機系吸着剤。

無機系吸着剤は固体酸、固体塩基、又は中性の性格を有し、粒子は多孔質構造を持っているため、吸着能は非常に高い。また、低温から高温まで使用可能であることも特徴の一つである。無機系吸着剤としては特に限定されないが、代表的なものとしてアルミニウム、マグネシウム、珪素等を主成分とする単独もしくはこれらを組み合わせたものがある。例えば二酸化珪素；酸化マグネシウム；シリカゲル；シリカ・アルミナ、珪酸アルミニウム；マグネシウムシリケート；活性アルミナ；酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤；珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤；ドーソナイト類化合物；ハイドロタルサイト類化合物が例示される。

二酸化珪素は、結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類が知られるが、ここでは、粉体状であれば使用することができる。二酸化珪素としては、活性白土を酸処理して得られる粘土鉱物から作られる珪酸、カープレックスBS304、カープレ

ックスBS304F、カープレックス#67、カープレックス#80（いずれもシオノギ製薬）などの合成珪酸が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

珪酸アルミニウムとは、珪酸の珪素の一部がアルミニウムに置換されたもので、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土等が知られている。この中でも、合成の珪酸アルミニウムは比表面積も大きく吸着能力が高い。合成珪酸アルミニウムとしてはキョーワード700シリーズ（協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

ゼオライトには天然産と合成品があるがいずれも使用されてよい。

10
20
ハイドロタルサイト類化合物は、2価の金属（ Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等）と3価の金属（ Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 等）の含水水酸化物又は前記水酸化物の水酸基の一部をハロゲンイオン、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等の陰イオンに交換したものである。これらのうち2価の金属が Mg^{2+} 、3価の金属が Al^{3+} であって水酸基の一部を CO_3^{2-} に交換したハイドロタルサイトが好ましく、例えば合成品としてはキョーワード500シリーズ、キョーワード1000シリーズ（いずれも協和化学（株）製）が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。また、上記ハイドロタルサイト類を焼成して得られる吸着剤も好適に使用される。そのなかでも2価の金属が Mg^{2+} 、3価の金属が Al^{3+} であるハイドロタルサイト類を焼成して得られる $MgO-Al_2O_3$ 系固溶体が好ましく、例えばキョーワード2000（協和化学（株）製）が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。本発明においてはハイドロタルサイト類の焼成品についてもハイドロタルサイト類として分類する。

使用される吸着剤としては無機系吸着剤又は活性炭が好ましく、酸化マグネシウム、活性白土、珪酸アルミニウム、活性アルミナ又はハイドロタルサイト類化合物がより好ましく、珪酸アルミニウム又はハイドロタルサイト類がさらに好ましい。また珪酸アルミニウムとハイドロタルサイト類を併用することが特に好ましい。

吸着剤は単独で用いても2種以上を併用しても構わない。

30
吸着剤の使用量は、通常、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～500重量部であればよく、経済性と操作面から0.5～10重量部が好ましく、0.5～5重量部がさらに好ましい。

本発明の製造方法における精製工程では、酸化剤が共存した状態でビニル系重合体を吸着剤と接触させてもよいし、酸化剤をビニル系重合体と接触させた後に吸着剤をビニル系重合体と接触させてもよい。

まず、酸化剤が共存した状態でビニル系重合体を吸着剤と接触させる態様について説明する。

酸化剤として酸素やオゾンを使用する場合は、酸素やオゾンが存在する系中で吸着剤をビニル系重合体と接触させればよい。この工程は溶剤の存在下で行ってもよいし、溶剤が存在しない系で行ってもよい。

40
酸素又はオゾンとビニル系重合体又はビニル系重合体溶液の気液接触には、様々な実施態様が可能であり、特に限定されない。具体的には、攪拌混合又はオリフィスから気体をバブリングさせる回分操作で行う回分式のほか、気体を容器にバブリングし重合体溶液を通過する気泡塔方式等も利用できる。攪拌による混合分散に加えて、必要に応じて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。攪拌混合を行う場合には、容器の気相部を気体で充填しておけばよい。この場合、1回の充填操作で必要量を供給することが困難な場合もあるが、このような場合には適宜気相部の気体を置換又は気体を補充すれば継続して酸化処理を行うことが可能である。

酸化剤として酸素やオゾン以外のものを使用する場合は、酸化剤とビニル系重合体の混合物を吸着剤と接触させればよい。この工程は溶剤の存在下で行ってもよいし、溶剤が存在しない系で行ってもよい。

50
本発明の製造方法の精製工程で用いられる溶剤としては特に限定されず、例えば、n-ヘ

キサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；酢酸ブチル等の脂肪酸エステル；ジエチルエーテル等のエーテル等を挙げることができる。このうち、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、又は、ジエチルエーテルが好ましい。

なかでも、25℃における比誘電率が5以下の溶媒が好ましい。極性の低い溶媒中では、ビニル系重合体は溶解するが、残存する遷移金属錯体が不溶化、肥大し得るからである。低誘電率溶媒は遷移金属錯体の貧溶媒であるため、低誘電率溶媒の添加により遷移金属錯体は容易に不溶化し、不溶化した遷移金属同士が衝突することによって肥大し得る。不溶化、肥大した遷移金属錯体および遷移金属は、吸着剤による除去が容易になる。

本発明における「不溶化」の定義は、「溶液中の全遷移金属錯体の重量に対して、溶解できずに析出してくる遷移金属錯体の固形分が0.1重量%以上であること」である。

本発明における「肥大」の定義は、「動的光散乱測定で得られる強度－強度相関関数の緩和時間が、1ミリ秒から1000ミリ秒の範囲で増大していくこと」である。また、動的光散乱測定の連続測定時間は1分から72時間の範囲で、時系列光散乱測定を行い各経時時間での強度－強度相関関数の緩和時間を比較する。

（動的光散乱測定）

動的光散乱測定装置は、大塚電子（株）社製DLS7000を用い、解析ソフトはドイツALV社製ALV5000を用いた。用いるレーザーは可視光レーザーであって、ヘリウム－ネオンレーザーまたはアルゴンレーザーなどである。レーザーの出力強度は75mW以上であれば充分であるが、35mW未満であれば測定精度が悪い。また、測定条件は散乱角30度から150度、好ましくは60度から120度とし、測定温度は5℃から100℃、好ましくは20℃から40℃とする。なお、本発明において、遷移金属錯体が肥大したかどうか判断する際には、レーザーの出力強度を70mW、散乱角を90度、測定温度を25℃として緩和時間を測定した。

25℃における比誘電率が5以下の溶媒としては特に限定されず、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの溶媒は、重合体が溶解する範囲内で、単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

溶媒の使用量は、通常、ビニル系重合体100重量部に対して10～1000重量部であるが、より好ましくは50～500重量部である。10重量部未満では不溶化、肥大効果が低く、逆に1000重量部以上では不溶化効果にほとんど差がなく、また溶剤回収コストを考えると実際の製造プロセスとしては無駄が多くなる。

重合体を溶媒に溶解させる装置としては特に制限はなく、例えばバッチ式では汎用の攪拌槽を、連続式ではラインミキサー等を用いることができる。

吸着剤とビニル系重合体又はビニル系重合体溶液の固液接触には、様々な実施態様が可能であり、特に限定されない。具体的には、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式のほか、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式等も利用できる。攪拌による混合分散に加えて、必要に応じて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。

吸着剤処理においては、ビニル系重合体又はビニル系重合体溶液に水を添加することにより、ビニル系重合体溶液中の遷移金属錯体量を低減させることが可能である。不溶化した遷移金属錯体は水との親和性が強く、このため水を添加することにより水相に遷移金属錯体を濃縮することが可能となる。遷移金属錯体を含む水の比重は、重合体溶液に比べてかなり大きいので、遠心分離、濾過等が容易となるばかりではなく、自然沈降などの更に簡便な方法による分離が可能となる。

水の添加量は、通常、系中の遷移金属の総モル数に対し、通常、0.1～1000倍モル、好ましくは0.1～500倍モルである。固液分離前であれば、水の添加方法、添加時

10

20

30

40

50

期は特に制限されない。

接触を行う際の温度としては特に限定されず、一般に0～250℃であればよい。好ましくは20～250℃であり、より好ましくは80～250℃である。温度を高くすれば、遷移金属錯体の凝集が促進されビニル系重合体の精製が容易になるので好ましい。ただし高すぎるとビニル系重合体の品質が悪化する恐れがある。

処理を行う時間も特に限定されず、本発明の目的を達成できる範囲内であればよい。通常、30分～300分程度で行うことができる。

重合体又は重合体溶液を吸着剤に接触させた後は、濾過、遠心分離、自然沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて希釈、水洗を加え、目的とする重合体又は重合体溶液を得ることができる。

10

次に、酸化剤をビニル系重合体と接触させた後に吸着剤をビニル系重合体と接触させる態様について説明する。

酸化剤として酸素やオゾンを使用する場合は、酸素やオゾンが存在する系中でビニル系重合体を処理した後、吸着剤をビニル系重合体と接触させればよい。いずれの工程も、溶剤の存在下で行ってもよいし、溶剤が存在しない系で行ってもよい。また、いずれの工程も、上述のように水の存在下で行ってもよい。

酸化剤として酸素やオゾン以外のものを使用する場合は、酸化剤とビニル系重合体を混合して処理を行った（好ましくは攪拌を行う）後、吸着剤をビニル系重合体と接触させればよい。いずれの工程も、溶剤の存在下で行ってもよいし、溶媒が存在しない系で行ってもよい。溶媒としては上述と同様のものが挙げられる。また、いずれの工程も、上述のように水の存在下で行ってもよい。

20

酸素又はオゾンとビニル系重合体又はビニル系重合体溶液の気液接触には、様々な実施態様が可能であり、特に限定されない。具体的には、攪拌混合又はオリフィスから気体をバブリングさせる回分操作で行う回分式のほか、気体を容器にバブリングし重合体溶液を通液する気泡塔方式等も利用できる。攪拌による混合分散に加えて、必要に応じて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。攪拌混合を行う場合には、容器の気相部を気体で充填しておけばよい。この場合、1回の充填操作で必要量を供給することが困難な場合もあるが、このような場合には適宜気相部の気体を置換又は気体を補充すれば継続して酸化処理を行うことが可能である。

酸化剤でビニル系重合体を処理する際の温度としては、一般に0～250℃であればよい。好ましくは20～250℃であり、より好ましくは80～250℃である。

30

処理を行う時間も特に限定されず、本発明の目的を達成できる範囲内であればよい。通常、30分～300分程度で行うことができる。

吸着剤とビニル系重合体又はビニル系重合体溶液の固液接触には、様々な実施態様が可能であり、特に限定されない。具体的には、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式のほか、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式等も利用できる。攪拌による混合分散に加えて、必要に応じて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。

吸着剤とビニル系重合体を接触させる際の温度としては特に限定されず、一般に0～250℃であればよい。好ましくは20～250℃であり、より好ましくは80～250℃である。温度を高くすれば、遷移金属錯体の凝集が促進されビニル系重合体の精製が容易になるので好ましい。ただし高すぎるとビニル系重合体の品質が悪化する恐れがある。

40

上記接触を行う時間も特に限定されず、本発明の目的を達成できる範囲内であればよい。通常、30分～300分程度で行うことができる。

重合体又は重合体溶液を吸着剤に接触させた後は、濾過、遠心分離、自然沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて希釈、水洗を加え、目的とする重合体又は重合体溶液を得ることができる。

本発明の第一の好適な態様においては、重合溶媒の存在下で遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合をおこなった後、前記重合溶媒を留去し、酸

50

化剤の存在下でビニル系重合体を吸着剤と接触させることができる。

本発明の第二の好適な態様においては、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合をおこなった後、必要に応じて重合溶媒を留去し、酸化剤及び溶媒の存在下にてビニル系重合体を吸着剤と接触させた後、さらに、溶媒が存在しない系で酸化剤の存在下、ビニル系重合体を吸着剤と接触させることができる。この場合、第一の接触で遷移金属の粗取りを行った後、第二の接触でビニル系重合体の精製度をより高めることができる。第一の接触と、第二の接触の間に、ビニル系重合体の有する官能基を変換する反応を行ってもよい。

ヒドロシリル化反応性組成物

本発明のヒドロシリル化反応性組成物は、本発明の製造方法で得られたビニル系重合体を含有するものである。

本発明のヒドロシリル化反応性組成物としては例えば、

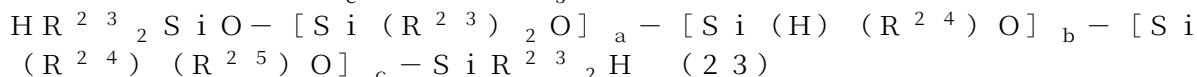
(A) 分子内にアルケニル基を有するビニル系重合体、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有するヒドロシリル化反応性組成物が挙げられる。

(A) 成分のビニル系重合体は上述の原子移動ラジカル重合を利用して得られる分子内にアルケニル基を有するビニル系重合体であり、上述のものが使用されてよい。(B) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。例えば、分子内に少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物、架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物等が挙げられる。以下に具体的なヒドロシリル化反応性組成物を示す。

<ヒドロシリル化反応性組成物(1)>

(B) 成分が分子内に少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物である場合には、組成物はヒドロシリル化反応により硬化物を与える。すなわち、ヒドロシリル化反応性組成物は硬化性組成物(硬化性組成物(1))である。

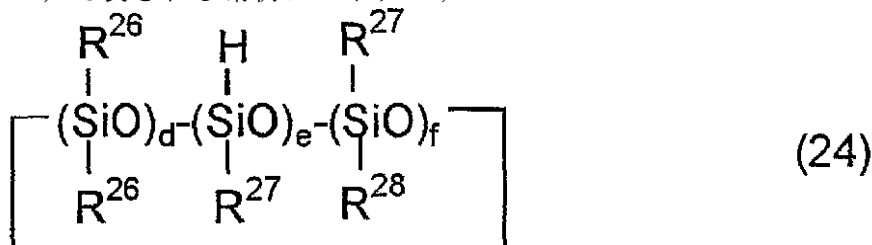
このような分子内に少なくとも1、1個のヒドロシリル基を有する化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式(22)または(23)で表される鎖状ポリシロキサン；



HR²³₂SiO-[Si(R²³)₂O]_a-[Si(H)(R²⁴)O]_b-[Si(R²⁴)(R²⁵)O]_c-SiR²³₂H (23)

(式中、R²³およびR²⁴は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、R²⁵は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。aは0≤a≤100、bは2≤b≤100、cは0≤c≤100を満たす整数を示す。)

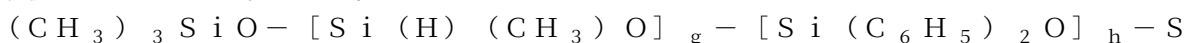
一般式(24)で表される環状シロキサン；



(式中、R²⁶およびR²⁷は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、R²⁸は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。dは0≤d≤8、eは2≤e≤10、fは0≤f≤8の整数を表し、かつ3≤d+e+f≤10を満たす。)

等の化合物を用いることができる。

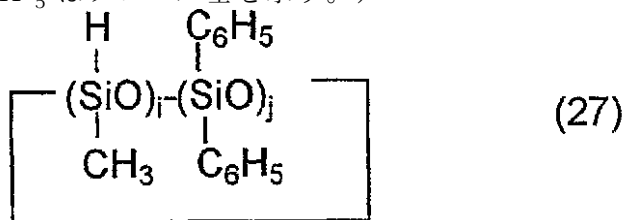
これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式(25)、(26)で表される鎖状シロキサンや、一般式(27)、(28)で表される環状シロキサンが好ましい。



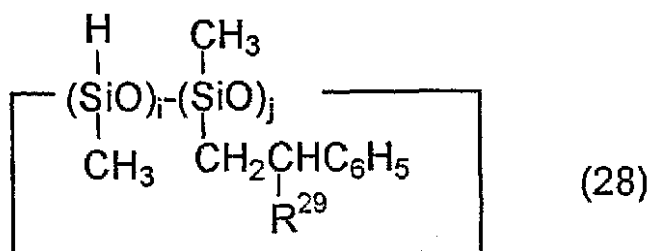
$i(\text{CH}_3)_3$ (25)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{O}]_g-[\text{Si}(\text{CH}_3)\{\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{R}^{24})\text{C}_6\text{H}_5\}\text{O}]_h-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (26)

(式中、 R^{24} は水素またはメチル基を示す。 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)



10



20

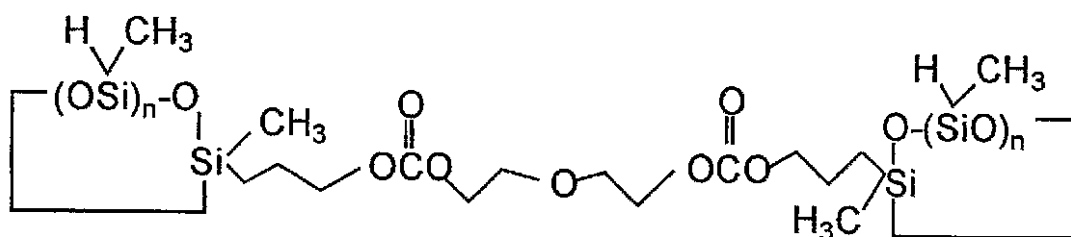
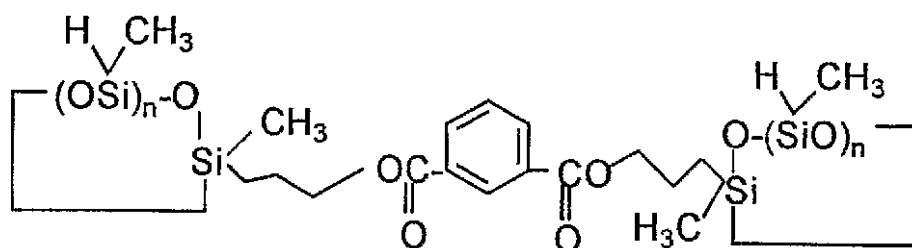
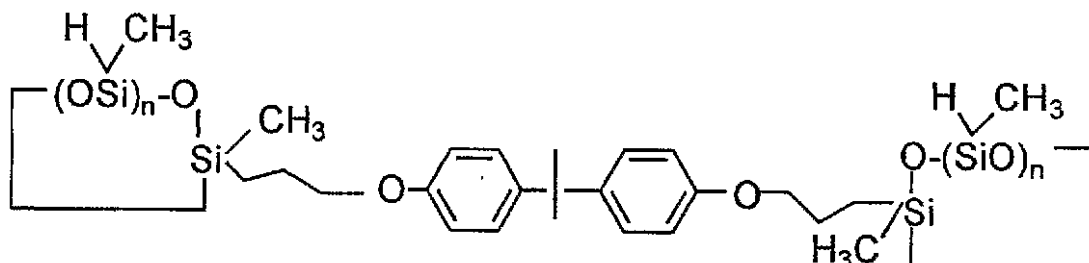
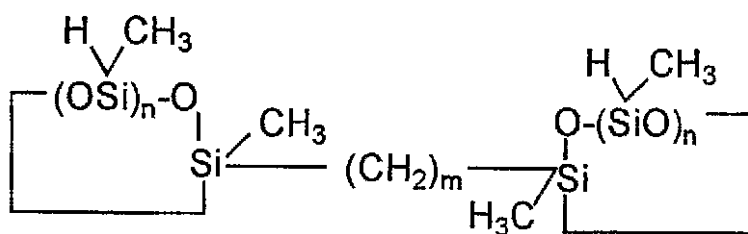
(式中、 R^{29} は水素またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i+j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す)

(B)成分の少なくとも1. 1個のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式(22)から(28)に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

30

上記一般式(22)から(28)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサン除去のしやすさ、さらにはビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のもの好ましい。

40



(nは2~4の整数、mは5~10の整数)

(A) 成分のビニル系重合体と (B) 成分のヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

(A) 成分のビニル系重合体と (B) 成分のヒドロシリル基含有化合物との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化化合物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジー-タープチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(タープチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-

10

20

30

40

50

ージ（*t*-ブチルペルオキシ）-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α 、 α' -ビス（*t*-ブチルペルオキシ）イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2，4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1，1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、1，1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

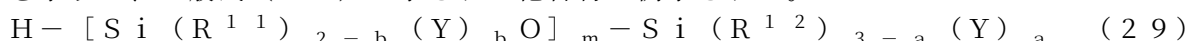
また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金（O）-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、（A）成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

硬化温度については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で硬化させるのがよい。これにより短時間で硬化性物を得ることができる。

<ヒドロシリル化反応性組成物（2）>

（B）成分のヒドロシリル基含有化合物として架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物を用いてもよい。

架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式（29）で示される化合物が例示される。

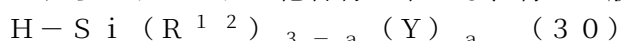


{式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ （ R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0，1，2，または3を、また、bは0，1，または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、（ $a+\Sigma b$ ）は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式（30）；



(式中、 R^{12} 、Y、aは前記と同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

(B)成分として上述のヒドロシラン化合物を用いたヒドロシリル化反応性組成物をヒドロシリル化することにより分子内に架橋性シリル基を有するビニル系重合体が得られる。分子内に少なくとも1.1個の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は架橋し、硬化物を与える。上記方法により得られる分子内に少なくとも1.1個の架橋性シリル基を有するビニル系重合体及び該ビニル系重合体を含有する硬化性組成物(硬化性組成物(2))も本発明の一つである。

本発明の架橋性シリル基としては、一般式(31)；

$$- [Si(R^{11})_2 - b(Y)_bO]_m - Si(R^{12})_3 - a(Y)_a \quad (31)$$
 {式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

で表される基があげられる。

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(32)；

$$- Si(R^{10})_3 - a(Y)_a \quad (32)$$

(式中、 R^{10} 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を硬化させて成る硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての官能基を分子鎖末端に有するものである。

(A)成分のビニル系重合体と(B)成分の架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物の割合は特に限定されないが、ヒドロシリル基がアルケニル基に対して当量以上であることが好ましい。

ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては既に例示したものが使用されてよい。

反応温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃、さらに好ましくは80℃～150℃である。

硬化性組成物(2)を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、

ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、0 ~ 10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

10

<硬化性組成物>

上記硬化性組成物(1)、硬化性組成物(2)には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止材、充填材、可塑剤、物性調整剤、反応希釈剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

20

<充填材>

配合できる充填材としては、特に限定されないが、強度などの物性を付与するために例えば、微粉末シリカ、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華等の補強性充填材などが挙げられる。補強性充填材は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でもシリカ微粉末が好ましく、湿式製造法等から得られる含水シリカ、および乾式製造法等から得られる乾式シリカなどが用いることができる。これらのうちで組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるため、無水シリカが特に好ましい。更に無水シリカの表面を疎水処理したものが成形に適した流動性を発現しやすいため特に好ましい。また他に、増量あるいは物性調整のために補強性のあまり強くない充填材も用いることができる。

30

<可塑剤>

配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、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類；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類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エステル類；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類；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類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；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；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られ

40

50

るポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

＜貯蔵安定性改良剤＞

配合できる貯蔵安定性改良剤は、本組成物の貯蔵時の増粘および貯蔵後の硬化速度の著しい変化を抑えることができるものであれば特に限定されず、例えば、ベンゾチアゾール、ジメチルマレート等が挙げられる。

＜溶剤＞

配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

＜接着性付与剤＞

配合できる接着性付与剤としては硬化物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

それらの中でも分子中にエポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類、；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；アミノ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、*N*-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシ基を有するアルコキシシラン類としては、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、*N*- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲン基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリ

10

20

30

40

50

マー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは（メタ）アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等が、（メタ）アクリル基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

また、接着性を更に向上させるために、架橋性シリル基縮合触媒を上記接着性付与剤とともに併用することができる。架橋性シリル基縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫等の有機錫化合物、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等の有機チタン化合物などが挙げられる。

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

上記接着性付与剤は、ビニル系重合体100重量部に対して、0.01~20重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が小さく、20重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1~10重量部であり、更に好ましくは0.5~5重量部である。

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

<成形方法>

本発明のヒドロシリル化反応性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば、注型成形、圧縮成形、トランフファー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連続化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。また、ガasketとして用いる場合等には、フランジ面等に塗布したヒドロシリル化反応性組成物を未硬化状態で両面から挟み付けた後、硬化させるウェットタイプと、硬化させてから挟み付けるドライタイプの両者が可能である。

<用途>

本発明のヒドロシリル化反応性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガasket、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

更に、本発明のヒドロシリル化反応性組成物から得られたゴム弾性を示す成形体は、ガasket、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガasket、ドアガラス用ガasketに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用

10

20

30

40

50

などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Ｏリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイヤフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオープンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイヤフラム弁、送気管など、音響機器用のスピー

カーガasket、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガスケット（ジッパーガスケット）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等を使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等を使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等を使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等を使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

10

20

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

（数平均分子量及び分子量分布測定）

「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804及びK-8025；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

30

（平均官能基数）

¹H NMR分析およびGPCにより求められた数平均分子量により算出した。

（硬化試験）

重合体と、鎖状シロキサン（分子中に平均5個のヒドロシル基と平均5個の置換基 $[-CH_2-CH(CH_3)-C_6H_5]$ を含有し、Si-H基量は 3.70 mmol/g である）および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液（白金濃度 $1.3 \times 10^{-5}\text{ mmol/}\mu\text{l}$ ）とを室温にて手混ぜし、組成物を得た。なお、鎖状シロキサンの使用量はアルケニル基とヒドロシル基がモル比で1/1.5となる量、白金触媒量はアルケニル基に対するモル比で表した。組成物の一部を130℃のホットプレート上にて空気雰囲気下でかき混ぜながら加熱し、ゲル化時間を測定した。

40

（銅量測定）

重合体に超高純度硝酸、超高純度硫酸を混合し、マイクロウェーブ分解した。ICP質量分析装置（横河アナリティカルシステムズ（株）製HP-4500）を用いて分解物中の残存銅量を定量し、重合体中に残存する銅量を測定した。

（製造例1）アルケニル末端ビニル系重合体の製造方法

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機にCuBr（1740g）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（13.5kg）を加え、ジャケットに温水を通水し

50

80℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(212kg)、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(3692g)を加え、さらに80℃で25分間攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン(これ以降トリアミンと表す)60.7gを加え、反応を開始した。反応途中トリアミン(961g)を適宜添加し、反応開始から8時間後1,7-オクタジエン(16.5kg)、トリアミン(607g)を添加して6時間攪拌を続けた。

この重合体溶液を100℃、真空条件下で処理することによりアセトニトリル、1,7-オクタジエンを蒸発させ、その後同重量のトルエンにより溶解した。

ハイドロタルサイト類吸着剤(キョーワード500SH、協和化学(株)製)、珪酸アルミニウム(キョーワード700SL、協和化学(株)製)を重合体100重量部に対し各2重量部添加し、100℃、2時間重合体溶液を加熱した。この溶液をデラバル型遠心分離機(12800G、滞留時間2分)により固液分離を行い固体銅及び吸着剤を除去した。さらにこの重合体溶液にハイドロタルサイト類吸着剤(キョーワード500SH、協和化学(株)製)、珪酸アルミニウム(キョーワード700SL、協和化学(株)製)を重合体100重量部に対し各2重量部添加し、100℃、2時間重合体溶液を加熱した。この溶液をデラバル型遠心分離機(12800G、滞留時間2分)により固液分離を行った。この重合体溶液を80℃、真空条件下で処理することによりトルエンを蒸発させた。

この重合体(50kg)、酢酸カリ(725g)を250L反応容器に仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド(以後DMACと表す)(58kg)を添加して窒素雰囲気下、100℃で8時間加熱攪拌した。100℃真空条件下で処理してDMACを蒸発することにより、臭素基を含まない重合体を得た。この重合体の数平均分子量は28801、分子量分布は1.36であり、重合体1分子当たり導入された平均のアルケニル基の数は2.83個であった。重合体中のCu含有量を測定した結果243重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.008当量で硬化時間30秒であった。

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機に上記重合体(48.89kg)を仕込み、ハイドロタルサイト類吸着剤(969g;キョーワード500SH、協和化学(株)製)、珪酸アルミニウム(969g;キョーワード700SL、協和化学(株)製)を添加後、窒素置換を行い150℃で5時間加熱攪拌し、重合体[1]を得た。

重合体[1]に等重量のトルエンを添加して希釈し、吸着剤を超遠心分離(9100G、処理時間2分)により除去し、得られた清澄液を濃縮することにより重合体を得た。この重合体中のCu含有量を測定した結果33重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.0016当量で硬化時間30秒であった。

(実施例1)

製造例1により得られた吸着剤が混合した重合体[1]50g程度を500mLセパラブルフラスコに仕込み、空気下で150℃で1時間加熱した。その後、この重合体に等重量のトルエンを添加して希釈し、吸着剤を超遠心分離(9100G、処理時間2分)により除去し、得られた清澄液を濃縮することにより重合体を得た。この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.0007当量で硬化時間30秒であった。

(製造例2)アルケニル末端ビニル系重合体の製造方法

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機にCuBr(1.41kg)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(12.63kg)を加え、ジャケットに温水を通水し80℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(42.00kg)、アクリル酸エチル(60.37kg)、アクリル酸メトキシエチル(49.00kg)、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(3.93kg)を加え、さらに80℃で25分間攪拌した。これにトリアミン56.8gを加え、反応を開始した。反応途中トリアミン284.0gを、56.8gずつ5回に分けて添加し、反応開始から6時間後1,7-オクタジエン(36.11kg)、トリアミン568gを添加して6時間攪拌を続けた。

反応混合物145kgに対してトルエン(91kg)を加えて希釈して、デラバル型遠心分離機(12800G、滞留時間2分)により固液分離を行った。

この重合体溶液を100℃、真空条件下で処理することによりアセトニトリル、1,7-オクタジエン、トルエンを蒸発させ、得られた重合体(106kg)をトルエン(100kg)により溶解した。ハイドロタルサイト類吸着剤(キョーワード500SH、協和化学(株)製)、珪酸アルミニウム(キョーワード700SL、協和化学(株)製)を重合体100重量部に対し各2重量部添加し、100℃、2時間重合体溶液を加熱した。この溶液をデラバル型遠心分離機(12800G、滞留時間2分)により固液分離を行い固体銅及び吸着剤を除去した。この重合体溶液を80℃、真空条件下で処理することによりトルエンを蒸発させた。

この重合体(96kg)と酢酸カリウム(2184g)を250L反応容器に仕込み、DMAC(90kg)を添加して窒素雰囲気下、100℃で8時間加熱攪拌した。100℃真空条件下で処理してDMACを蒸発することにより、臭素基を含まない重合体(重合体[2])を得た。

重合体[2]の数平均分子量は17802、分子量分布は1.18であり、重合体1分子当たり導入された平均のアルケニル基の数は2.14個であった。重合体中のCu含有量を測定した結果171重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.009当量で硬化時間30秒であった。

(実施例2)

製造例2により得られた重合体[2]50g程度を500mLセパラブルフラスコに仕込み、ハイドロタルサイト類吸着剤(1g;キョーワード500SH、協和化学(株)製)、珪酸アルミニウム(1g;キョーワード700SL、協和化学(株)製)を添加後、空気下で130℃で5時間加熱攪拌し、重合体を得た。その後、この重合体に等重量のトルエンを添加して希釈し、吸着剤を超遠心分離(9100G、処理時間2分)により除去し、得られた清澄液を濃縮することにより重合体を得た。この重合体中のCu含有量を測定した結果21重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.0006当量で硬化時間29秒であった。

(比較例1)

製造例2により得られた重合体[2]50g程度を500mLセパラブルフラスコに仕込み、ハイドロタルサイト類吸着剤(1g;キョーワード500SH、協和化学(株)製)、珪酸アルミニウム(1g;キョーワード700SL、協和化学(株)製)を添加後、窒素置換を行い130℃で5時間加熱攪拌し、重合体を得た。その後、この重合体に等重量のトルエンを添加して希釈し、吸着剤を超遠心分離(9100G、処理時間2分)により除去し、得られた清澄液を濃縮することにより重合体を得た。この重合体中のCu含有量を測定した結果16重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.002当量で硬化時間35秒であった。

実施例2と比較例1の結果より、吸着剤処理を酸素含有雰囲気下で行うと、窒素雰囲気下で行うよりも、少ない白金触媒量でヒドロシリル化反応が進行し、重合体のヒドロシリル化活性が著しく向上することが分かった。さらに酸素含有雰囲気下での吸着剤処理は、窒素雰囲気下での吸着剤処理よりも、同含有量を減少させている。

(製造例3) アルケニル末端ビニル系重合体の製造方法

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機にCuBr(1.11kg)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(29.87kg)を加え、ジャケットに温水を通水し80℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(33.00kg)、アクリル酸エチル(47.43kg)、アクリル酸メトキシエチル(38.87kg)、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(3.09kg)を加え、さらに80℃で25分間攪拌した。これにトリアミン45gを加え、反応を開始した。反応途中トリアミン180gを、45gずつ4回に分けて添加し、反応開始から6時間後、80℃で2時間減圧下で脱気し、1,7-オクタジエン(28.37kg)、トリアミン(446g)を添加して6時間攪拌を続けた。

この重合体溶液を80℃、真空条件下で処理することによりアセトニトリル、1,7-オクタジエンを蒸発させ、同重量のトルエンにより溶解した。

この重合体溶液をデラバル型遠心分離機（12800 G、滞留時間2分）により固液分離を行った。この重合体溶液（199.4 kg）にハイドロタルサイト類吸着剤（キョーワード500SH、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（キョーワード700SL、協和化学（株）製）を重合体100重量部に対し各2重量部添加し、120℃、6時間重合体溶液を加熱した。この溶液をデラバル型遠心分離機（12800 G、滞留時間2分）により固液分離を行い固体銅及び吸着剤を除去した。この重合体溶液を100℃、真空条件下で処理することによりトルエンを蒸発させた。

この重合体（73.4 kg）、酢酸カリ（1907 g）を250 L反応容器に仕込み、DMAC（73.4 kg）を添加して窒素雰囲気下、100℃で8時間加熱攪拌した。100℃真空条件下で処理してDMACを蒸発することにより、臭素基を含まない重合体（重合体〔3〕）を得た。

10

重合体〔3〕の数平均分子量は16962、分子量分布は1.23であり、重合体1分子当たり導入された平均のアルケニル基の数は1.60個であった。重合体中のCu含有量を測定した結果23重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.02当量で硬化時間150秒であった。

（実施例3）

攪拌機、ジャケット付きの250 L反応機に製造例3で得られた重合体〔3〕（72.35 kg）を仕込み、ハイドロタルサイト類吸着剤（3600 g；キョーワード500SH、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（3600 g；キョーワード700SL、協和化学（株）製）を添加後、気相部を酸素濃度12.7%にして130℃で5時間加熱攪拌し重合体を得た。この重合体に5倍重量のトルエンを添加して希釈し、φ60 mm桐山漏斗に4 μm濾紙と濾過助剤（昭和化学工業株式会社、ラヂオライト#300）を用いて5 mm厚さの濾過助剤層を形成し、前記重合体溶液を減圧濾過した。濾液からトルエンを蒸発させ、重合体中のCu含有量を測定した結果2重量ppm以下であった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.0003当量で硬化時間20秒であった。

20

（製造例4）アルケニル末端ビニル系重合体の製造方法

攪拌機、ジャケット付きの250 L反応機にCuBr（1.01 kg）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（10.55 kg）を加え、ジャケットに温水を通水し80℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（120 kg）、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル（2.11 kg）を加え、さらに80℃で25分間攪拌した。これにトリアミン40.6 gを加え、反応を開始した。反応途中トリアミン162.4 gを、40.6 gずつ4回に分けて添加し、反応開始から6時間後、80℃で2時間減圧下で脱気し、1,7-オクタジエン（12.90 kg）、トリアミン406 gを添加して6時間攪拌を続けた。

30

この重合体溶液を80℃、真空条件下で処理することによりアセトニトリル、1,7-オクタジエンを蒸発させ、同重量のトルエンにより溶解した。

この重合体溶液をデラバル型遠心分離機（12800 G、滞留時間2分）により固液分離を行った。

ハイドロタルサイト類吸着剤（キョーワード500SH、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（キョーワード700SL、協和化学（株）製）を重合体100重量部に対し各2重量部添加し、100℃、2時間重合体溶液を加熱した。この溶液をデラバル型遠心分離機（12800 G、滞留時間2分）により固液分離を行い固体銅を除去し、重合体溶液（重合体溶液〔4'〕）を得た。

40

重合体溶液を濃縮した重合体〔4〕の数平均分子量は25832、分子量分布は1.26であり、重合体1分子当たり導入された平均のアルケニル基の数は1.77個であった。重合体中のCu含有量を測定した結果12重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.002当量で硬化時間30秒であった。

（実施例4）

製造例4により得られた重合体溶液〔4'〕43.3 g程度を100 mLオートクレーブ

50

に仕込み、ハイドロタルサイト類吸着剤（0.433 g；キョーワード500SH、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（0.433 g；キョーワード700SL、協和化学（株）製）を添加後、気相部の酸素濃度を10％にして150℃で1時間加熱攪拌し、重合体を得た。この重合体に2倍重量のメチルシクロヘキサンを添加して希釈し、φ60mm桐山漏斗に4μm濾紙と濾過助剤（昭和化学工業株式会社、ラヂオライト#300）を用いて5mm厚さの濾過助剤層を形成し、前記重合体溶液を減圧濾過した。濾液からメチルシクロヘキサンを蒸発させ、重合体中のCu含有量を測定した結果2重量ppm以下であった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.0007当量で硬化時間36秒であった。

（比較例2）

製造例4により得られた重合体溶液〔4'〕43.3g程度を100mLオートクレーブに仕込み、ハイドロタルサイト類吸着剤（0.433 g；キョーワード500SH、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（0.433 g；キョーワード700SL、協和化学（株）製）を添加後、窒素置換を行い150℃で1時間加熱攪拌し、重合体を得た。この重合体に2倍重量のメチルシクロヘキサンを添加して希釈し、φ60mm桐山漏斗に4μm濾紙と濾過助剤（昭和化学工業株式会社、ラヂオライト#300）を用いて5mm厚さの濾過助剤層を形成し、前記重合体溶液を減圧濾過した。濾液からメチルシクロヘキサンを蒸発させ、重合体中のCu含有量を測定した結果2重量ppm以下であった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.003当量で硬化時間36秒であった。

実施例4と比較例2の結果より、吸着剤処理を酸素含有雰囲気下で行うと、窒素雰囲気下で行うよりも、少ない白金触媒量でヒドロシリル化反応が進行し、重合体のヒドロシリル化活性が著しく向上することが分かった。

（実施例5）

製造例4で得られた重合体溶液〔4'〕990g、ハイドロタルサイト類吸着剤（キョーワード500SH、協和化学（株）製）9.9g、珪酸アルミニウム（キョーワード700SL、協和化学（株）製）9.9gを2.8Lオートクレーブに仕込んだ。酸素ガス濃度計を用い気相部の酸素濃度を測定した結果、12.5％であった（Cuに対し0.51倍モルの酸素原子に相当する）。その後、溶液を150℃に昇温し1時間処理した。約100gの重合体溶液をサンプリング後、オートクレーブ気相部の酸素ガス濃度を測定した結果4.8％であった。φ60mm桐山漏斗に4μm濾紙と濾過助剤（昭和化学工業株式会社、ラヂオライト#300）を用いて5mm厚さの濾過助剤層を形成し、サンプリングした重合体溶液を減圧濾過した。ろ液からトルエンを蒸発させ、重合体を得た。

その後は表1に示すように6％酸素－窒素混合ガスにより酸素ガス濃度を調整後、加熱処理を繰り返し、同様の固液分離を行い、重合体を得た。

得られた各重合体中のCu〔mol〕に対する仕込み酸素原子及び消費酸素原子O〔mol〕のモル比、重合体中のCu含有量、硬化試験結果を表1にまとめる。

表 1

加熱時間 [h]	内圧 [MPa]	酸素濃度[%]		仕込みO/Cu [mol/mol]	消費O/Cu [mol/mol]	Cu含有量 [重量ppm]	硬化試験結果 (触媒当量/硬化時間)
		加熱前	加熱後				
1	0.1	12.5	4.8	0.51	0.31	—	0.01/25秒
2	0.2	5.9	1.9	1.08	0.70	—	0.005/25秒
3	0.2	5.5	3	1.20	0.99	4	0.003/25秒
5	0.2	6.5	3.9	1.54	1.35	—	0.002/30秒
7	0.2	6.2	5.4	1.98	1.49	—	0.002/20秒

(比較例 3)

製造例 4 で得られた重合体溶液 [4] を同重量のメチルシクロヘキサンにより溶解した。100 mL オートクレーブ (実容積 170 mL) に重合体溶液 80 g を仕込み、吸着剤としてハイドロタルサイト類吸着剤 (キョーワード 500 SH、協和化学 (株) 製)、珪酸アルミニウム (キョーワード 700 SL、協和化学 (株) 製) を重合体 100 重量部に対し各 2 重量部添加し、気相部を完全に窒素置換して密閉した。オートクレーブを昇温し液温度を 150 °C に保持した状態で 2 時間加熱を続けた。超遠心分離 (12800 G、処理時間 2 分) により固液分離を行った。メチルシクロヘキサンを蒸発させて重合体を得た。この重合体中の Cu 含有量を測定した結果 135 重量 ppm であった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒 0.045 当量で硬化時間 35 秒であった。

(製造例 5)

攪拌機、ジャケット付きの 250 L 反応機に CuBr (923 g) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (9.67 kg) を加え、ジャケットに温水を通水し 80 °C で 30 分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル (110 kg)、2,5-ジブロモア

ジピン酸ジエチル（1.93kg）を加え、さらに80℃で25分間攪拌した。これにトリアミン32.2gを加え、反応を開始した。反応途中トリアミン128.8gを、32.2gずつ4回に分けて添加し、反応開始から6時間後、80℃で2時間減圧下で脱気し、1,7-オクタジエン（11.82kg）、トリアミン322gを添加して10時間攪拌を続け、重合体溶液〔5〕を得た。

重合体溶液の一部を少量サンプリングし、重合体溶液に対して体積比で3倍のトルエンを加えて希釈して固形分を濾別することにより、アルケニル基末端重合体（重合体〔5'〕）を含む溶液を得た。重合体〔5'〕の数平均分子量は25632、分子量分布は1.28であり、重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の数は1.89個であった。

10

上で得られた重合体溶液〔5〕を100℃、真空条件下で処理することによりアセトニトリル、1,7-オクタジエンを蒸発させて重合体を得た。この重合体中のCu含有量を測定した結果3600重量ppmであった。また、この重合体を用いて前記硬化試験を実施した結果、白金触媒をアルケニル基に対し0.1当量添加したが3分間でも硬化しなかった。

（実施例6）

製造例5で得られた重合体〔5'〕を同重量のメチルシクロヘキサンにより溶解した。100mLオートクレーブ（実容積170mL）に重合体溶液80gを仕込み、吸着剤としてハイドロタルサイト類吸着剤（キョーワード500SH、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（キョーワード700SL、協和化学（株）製）を重合体100重量部に対し各2重量部添加し、気相部を窒素により酸素濃度を10%（Cuに対し0.35倍モルの酸素原子）に調整し密閉した。オートクレーブを昇温し液温度を150℃に保持した状態で2時間加熱を続けた。溶液を室温まで冷却した後、超遠心分離（12800G、処理時間2分）により固液分離を行った。メチルシクロヘキサンを蒸発させた後、この重合体中のCu含有量を測定した結果54重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.025当量で硬化時間25秒であった。

20

（比較例4）

製造例5で得られた重合体〔5'〕を同重量のメチルシクロヘキサンにより溶解した。100mLオートクレーブ（実容積170mL）に重合体溶液80gを仕込み、気相部90mLを窒素により酸素濃度を10%（Cuに対し0.35倍モルの酸素原子）に調整し密閉した。オートクレーブを昇温し液温度を150℃に保持した状態で2時間加熱を続けた。溶液を室温まで冷却した後、φ60mm桐山漏斗に4μm濾紙と濾過助剤（昭和化学工業株式会社、ラヂオライト#700）を用いて5mm厚さの濾過助剤層を形成し、前記重合体溶液を減圧濾過した。濾液からトルエンを蒸発させて重合体を得た。この重合体中のCu含有量を測定した結果121重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.07当量で硬化時間27秒であった。

30

実施例6と比較例4の結果から、酸素含有雰囲気下で加熱処理を行っても、吸着剤が存在しない場合、遷移金属触媒である銅が多く残存し、ヒドロシリル化に多くの白金触媒が必要となり、重合体のヒドロシリル化活性の向上率が低いことが分かった。

（比較例5）

40

オートクレーブ内の気相部を完全に窒素置換した以外は実施例6と同様の方法により重合体を得た。この重合体中のCu含有量を測定した結果541重量ppmであった。また、この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.1当量添加したが3分間でも硬化しなかった。

実施例6と比較例5の結果から、吸着剤処理を酸素含有雰囲気下で行うと、窒素雰囲気下で行うよりも、少ない白金触媒量でヒドロシリル化反応が進行し、重合体のヒドロシリル化活性が著しく向上することが分かった。

（製造例6）

攪拌機付きの2LセパラブルフラスコにCuBr（8.39g）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（87.92g）を加え、ウォーターバスにより液温度を

50

80℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(1000g)、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(17.56g)を加え、さらに80℃で25分間攪拌した。これにトリアミン0.29gを加え、反応を開始した。反応途中トリアミン1.16gを、0.29gずつ4回に分けて添加し、反応開始から5時間後、80℃で2時間減圧下で脱気し、1,7-オクタジエン(107.47g)、トリアミン2.9gを添加して4時間攪拌を続け、重合体溶液[6]を得た。

重合体溶液の一部を少量サンプリングし、重合体溶液に対して体積比で3倍のトルエンを加えて希釈して固形分を濾別することにより、アルケニル基末端重合体(重合体「6'」)を含む溶液を得た。重合体[6']の数平均分子量は24807、分子量分布は1.24であり、重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の数は2.12個であった。

10

(実施例7)

製造例6で得られた重合体溶液[6]を80℃の条件下でアセトニトリル、オクタジエンを蒸発させた。引き続きこの重合体を同重量のトルエンで溶解し、この重合体溶液50gを100mL三口フラスコに仕込んだ。ハイドロタルサイト類吸着剤(キョーワード500SH、協和化学(株)製)0.5g、珪酸アルミニウム(キョーワード700SL、協和化学(株)製)0.5gを溶液に添加して攪拌しながら昇温を開始した。なお、三口フラスコには還流管を取り付け、上部はガスバッグを取り付け蒸気が漏れないようにした。液温度が80℃に到達してから2時間温度を保持し、その後溶液を冷却した。超遠心分離(8000G、処理時間2分)により固液分離を行い、引き続きトルエンを蒸発させた。この重合体を用いて硬化試験を実施した結果、白金触媒0.008当量で硬化時間30秒であった。

20

(実施例8)

液温度を100℃にした以外は実施例7と同様の方法で重合体を精製し、硬化試験を実施した。白金触媒0.006当量で硬化時間32秒であった。温度を上げることにより実施例7より良好な結果を得た。

(実施例9)

液温度を150℃にした以外は実施例7、8と同様の方法で重合体を精製し、硬化試験を実施した。白金触媒0.003当量で硬化時間25秒であった。温度を上げることにより実施例8より良好な結果を得た。

30

(製造例7)

攪拌機、ジャケット付きの50L反応機にCuBr(251.3g)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(1.64kg)を加え、ジャケットに温水を通水し80℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(30kg)、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(525g)を加え、さらに80℃で25分間攪拌した。これにトリアミン(12.22mL、58.52mmol)を加え反応を開始した。反応途中トリアミンを合計61.10mL添加し、反応開始から6時間後1,7-オクタジエン(6.02kg)、トリアミン122.2mLを添加して10時間攪拌を続け、重合体溶液[7]を得た。

重合体溶液の一部を少量サンプリングし、重合体溶液に対して体積比で3倍のトルエンを加えて希釈して固形分を濾別することにより、アルケニル基末端重合体(重合体[7'])を含む溶液を得た。重合体[7']の数平均分子量は25288、分子量分布は1.23であり、重合体1分子あたりに導入されたアルケニル基の数の平均は2.99個であった。

40

(実施例10)

製造例7で得られた重合体溶液[7]を真空条件下、100℃で脱揮処理することによって、重合体溶液[7]中のアセトニトリル、1,7-オクタジエンを蒸発させた。その後、重合体を2倍重量のトルエンで溶解させ、分離板型遠心沈降機(LAPX202、アルファラバル(株)製)を用いて、回転数8000rpmにおいて固形分を分離除去した。液相を濃縮し、重合体を得た。その後、この重合体を等重量のトルエンで溶解させ、更に

50

吸着剤としてハイドロタルサイト類吸着剤（キョーワード５００ＳＨ、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（キョーワード７００ＳＬ、協和化学（株）製）を重合体１００重量部に対して各々２重量部加え、処理温度１５０℃、処理時間４時間、１００ｍＬオートクレープ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、８１００ｒｐｍ、約５分間の超遠心分離を行い得られた清澄液から、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。得られた重合体に対して残存銅量を測定した結果、４０ｐｐｍであった。

（実施例１１）

製造例７で得られた重合体溶液〔７〕を真空条件下、１００℃で脱揮処理することによって、重合体溶液〔７〕中のアセトニトリル、１，７－オクタジエンを蒸発させた。その後、この重合体をその２倍重量のトルエンで溶解させ、実施例１０と同様の固液分離操作を行った後、重合体を等重量のトルエンで溶解させ、更に吸着剤としてハイドロタルサイト類吸着剤（キョーワード５００ＳＨ、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（キョーワード７００ＳＬ、協和化学（株）製）を重合体１００重量部に対して各々１重量部加え、処理温度１５０℃、処理時間４時間、１００ｍＬオートクレープ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、８１００ｒｐｍ、約５分間の超遠心分離を行い得られた清澄液から、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。得られた重合体に対して残存銅量を測定した結果、３５ｐｐｍであった。

（比較例６）

製造例７で得られた重合体溶液〔７〕を真空条件下、１００℃で脱揮処理することによって、重合体溶液〔７〕中のアセトニトリル、１，７－オクタジエンを蒸発させた。その後、実施例１０と同様の固液分離操作を行った後、この重合体を等重量のトルエンで溶解させ、処理温度１５０℃、処理時間４時間、１００ｍＬオートクレープ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、８１００ｒｐｍ、約５分間の超遠心分離を行い得られた清澄液から、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。得られた重合体に対して残存銅量を測定した結果、４６２ｐｐｍであった。

実施例１０及び１１と比較例６の結果から、酸素含有雰囲気下で加熱処理を行っても、吸着剤が存在しない場合、遷移金属触媒である銅が多く残存することが分かった。

（実施例１２）

製造例７で得られた重合体溶液〔７〕を真空条件下、１００℃で脱揮処理することによって、重合体溶液〔７〕中のアセトニトリル、１，７－オクタジエンを蒸発させた。その後、重合体をその２倍重量のトルエンで溶解させ、実施例１０と同様の固液分離操作を行った後、この重合体を等重量のメチルシクロヘキサンので溶解させ、更に吸着剤としてハイドロタルサイト類吸着剤（キョーワード５００ＳＨ、協和化学（株）製）、珪酸アルミニウム（キョーワード７００ＳＬ、協和化学（株）製）を重合体１００重量部に対して各々２重量部加え、処理温度１５０℃、処理時間４時間、１００ｍＬオートクレープ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、８１００ｒｐｍ、約５分間の超遠心分離を行い得られた清澄液から、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。得られた重合体に対して残存銅量を測定した結果、１０ｐｐｍ未満であった。

以上の実施例、比較例における、上記の各種精製処理の有無、及び精製結果（アルケニル基を有する重合体に含まれるＣｕ量、アルケニル基を有する重合体の硬化試験の際に用いた触媒当量、及びその触媒当量で硬化試験をおこなったときの硬化時間）を表２にまとめる。

10

20

30

40

表 2

	重合体	溶媒	温度	吸着剤	酸素	Cu [重量ppm]	触媒当量	硬化時間 (秒)
実施例1	製造例1	なし	150°C	あり	あり	—	0.0007	30
実施例2	製造例2	なし	130°C	あり	あり	21	0.0006	29
実施例3	製造例3	なし	130°C	あり	あり	<2	0.0003	20
実施例4	製造例4	なし	150°C	あり	あり	<2	0.0007	36
実施例5	製造例4	メチルクロロヘキサン	150°C	あり	あり	4	0.003	25
実施例6	製造例5	メチルクロロヘキサン	150°C	あり	あり	54	0.025	25
実施例7	製造例6	トルエン	80°C	あり	あり	—	0.008	30
実施例8	製造例6	トルエン	100°C	あり	あり	—	0.006	32
実施例9	製造例6	トルエン	150°C	あり	あり	—	0.003	25
実施例10	製造例7	トルエン	150°C	あり	あり	40	—	—
実施例11	製造例7	トルエン	150°C	あり	あり	35	—	—
実施例12	製造例7	メチルクロロヘキサン	150°C	あり	あり	<10	—	—
比較例1	製造例2	なし	130°C	あり	なし	16	0.002	35
比較例2	製造例4	なし	150°C	あり	なし	<2	0.003	36
比較例3	製造例4	メチルクロロヘキサン	150°C	あり	なし	135	0.045	35
比較例4	製造例5	メチルクロロヘキサン	150°C	なし	あり	121	0.07	27
比較例5	製造例5	メチルクロロヘキサン	150°C	あり	なし	541	0.1	硬化しない
比較例6	製造例7	トルエン	150°C	なし	あり	462	—	—

(実施例13) 臭素基片末端ポリ(アクリル酸n-ブチル)の合成および精製
 攪拌機付き反応槽にCuBr(4.2重量部)、アセトニトリル(44.0重量部)を加え、窒素雰囲気下で70°Cで15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(100重量部)、2-ブロモブチル酸エチル(9.5重量部)を添加し、よく攪拌混合した。トリアミン(0.17重量部)を添加し、重合を開始させた。80°Cで加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(400重量部)を連続的に滴下した。アクリル酸エステルの滴下途中にトリアミン(0.68重量部)を分割添加した。反応率が96%に達した時点で残モノマーのアセトニトリルを80°Cで脱揮し、数平均分子量11800、分子量分布1.08の臭素基片末端ポリ(アクリル酸n-ブチル)(以下、重合体[8]という)を得た。
 重合体[8](100重量部)に対して過助剤2重量部(ゼオライトR900、昭和化学工業(株)製)、メチルシクロヘキサン(100重量部)を加えて窒素雰囲気下で80°Cにて加熱攪拌して、固形分を濾別することにより、重合体[8]のメチルシクロヘキサ

ン溶液を得た。重合体中のCu含有量を測定した結果59重量ppmであった。

100重量部の重合体[8]に対して吸着剤4重量部(ハイドロタルサイト類吸着剤(キョーワード500SH、協和化学(株)製)2重量部、珪酸アルミニウム(キョーワード700SL、協和化学(株)製)2重量部)を重合体[8]のメチルシクロヘキサン溶液に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下(酸素含量:6%)で80℃にて2時間加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することで片末端重合体(重合体[8'])を得た。重合体[8']の数平均分子量は11800、分子量分布は1.08であった。重合体中のCu含有量を測定した結果2重量ppm以下であった。

(実施例14) 臭素基両末端ポリ(アクリル酸n-ブチル)の合成および精製

10
攪拌機付き反応槽にCuBr(4.2重量部)、アセトニトリル(44.0重量部)を加え、窒素雰囲気下で70℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(100重量部)、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(8.8重量部)を添加し、よく攪拌混合した。トリアミン(0.17重量部)を添加し、重合を開始させた。80℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(400重量部)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(0.85重量部)を分割添加した。モノマー反応率が97%に達した時点で残モノマーのアセトニトリルを80℃で脱揮し、数平均分子量24200、分子量分布1.23の臭素基両末端ポリ(アクリル酸n-ブチル)(以下、重合体[9])という)を得た。

重合体[9](100重量部)に対してメチルシクロヘキサン(100重量部)を加えて希釈して固形分を濾別することにより、重合体[9]を含む溶液を得た。

20
100重量部の重合体[9]に対して吸着剤10重量部(ハイドロタルサイト類吸着剤(キョーワード500SH、協和化学(株)製)5重量部、珪酸アルミニウム(キョーワード700SL、協和化学(株)製)5重量部)を重合体[9]のメチルシクロヘキサン溶液に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下(酸素含量:21%)で80℃にて2時間加熱攪拌した。ラボでの開放系で不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することで臭素基両末端重合体(重合体[9'])を得た。重合体[9']の数平均分子量は24500、分子量分布は1.20であった。重合体中のCu含有量を測定した結果2重量ppm以下であった。

(実施例15) 水酸基片末端ポリ(アクリル酸n-ブチル)の合成および精製

30
50Lの耐圧反応容器に窒素雰囲気下、臭化第一銅(251.82g、1.76mol)、アセトニトリル(2.64kg)、アクリル酸ブチル(33.6L、30kg、234mol)、ジエチル2,5-ジブロモアジペート(527g、1.46mol)およびペンタメチルジエチレントリアミン(12.2mL、10.1g、58.5mmol)を加えて70℃で150分攪拌した。この時GC測定よりアクリル酸ブチルの消費率は98%であった。ここで揮発分を減圧下加熱して留去し、アセトニトリル(3.96kg)、5-ヘキセノール(3.51L、2.93kg、29.3mol)を添加し、さらに80℃で8時間攪拌を続けた。揮発分を減圧下加熱して留去することで末端に水酸基を有する重合体[10]を得た。得られた重合体[10]の数平均分子量は26200、分子量分布は1.27であった。数平均分子量基準の水酸基導入率は2.0であった。

40
重合体[10](100重量部)に対してメチルシクロヘキサン(100重量部)を加えて希釈して固形分を濾別することにより、重合体[10]を含む溶液を得た。

100重量部の重合体[10]に対して吸着剤10重量部(ハイドロタルサイト類吸着剤(キョーワード500SH、協和化学(株)製)5重量部、珪酸アルミニウム(キョーワード700SL、協和化学(株)製)5重量部)を重合体[10]のメチルシクロヘキサン溶液に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下(酸素含量:6%)で100℃にて4時間加熱攪拌した。バッグフィルターで固液分離し、重合体溶液を濃縮することで水酸基片末端重合体(重合体[10'])を得た。重合体[10']の数平均分子量は26900、分子量分布は1.30であった。重合体中のCu含有量を測定した結果2重量ppm以下であった。重合体1分子あたりの平均水酸基個数は2.1であった。

産業上の利用可能性

本発明は、上述の構成よりなるので、簡便な方法で、経済的かつ効率的に、ビニル系重合体本来の性能を損なうことなく、ビニル系重合体のヒドロシリル化活性を向上させることができる。これによって、当該ビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の成分として好適に用いることができ、また、吸着剤の使用量を削減することも可能となる。

フロントページの続き

- (72)発明者 浅井 洋介
日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23 浩然寮E-215
- (72)発明者 古川 直樹
日本国兵庫県姫路市御立中2丁目12-25-6
- (72)発明者 竹田 正直
日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23 浩然寮D-404
- (72)発明者 藤田 直
日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23 浩然寮D-310
- (72)発明者 中川 佳樹
日本国大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-32-305

審査官 武貞 亜弓

- (56)参考文献 特開平11-193307 (JP, A)
国際公開第01/040317 (WO, A1)
中国特許出願公開第1210111 (CN, A)
特開2002-069121 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 6/00- 6/28
C08F 4/40