(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 11 日(11.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/125692 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/42 (2006.01) *C08F 20/10* (2006.01)
C08F 4/40 (2006.01) *C08L 101/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052598

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 29 日(29.01.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-020196 2015 年 2 月 4 日(04.02.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 佐々木　太亮 (SASAKI, Taisuke); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５－１－１　株式会社カネカ内 Osaka (JP). 井狩　芳弘 (IKARI, Yoshihiro); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５－１－１　株式会社カネカ内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人　安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

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

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: VINYL POLYMER HAVING TERMINAL HYDROLYZABLE SILYL GROUP, METHOD FOR PRODUCING SAID POLYMER, AND CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体、その製造方法、および、硬化性組成物

(57) **Abstract**: The purpose is to obtain a vinyl polymer by a method superior to prior-art processes in terms of producibility and waste reduction when obtaining a vinyl polymer having terminal hydrolyzable silyl groups, said polymer characterized by having a structure in which hydrolyzable silyl groups are introduced at the polymer terminals and a halogen derived from an initiator is eliminated from the polymer. The invention relates to a vinyl polymer having terminal hydrolyzable silyl groups, said polymer characterized by having a structure in which a halogen atom derived from an initiator (B) having carbon-halogen bonds is eliminated from the polymer and by having a structure derived from a vinyl monomer (C) having a hydrolyzable silyl group on the terminal of a vinyl polymer (P) that is a living polymer of a vinyl monomer (A) in which the initiator (B) is used.

(57) 要約: 重合末端に加水分解性シリル基が導入され、開始剤由来のハロゲンが重合体から脱離した構造を有することを特徴とする末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を得るにあたって、生産性、廃棄物減量の削減の点において従来のプロセスに比べ優位となる方法でビニル系重合体を得ることを目的とする。 本発明は炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）を用いたビニル系モノマー（Ａ）のリビング重合体であるビニル系重合体（Ｐ）の末端に、加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）由来の構造を有するとともに、開始剤（Ｂ）由来のハロゲン原子が重合体から脱離した構造を有することを特徴とする末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体に関する。

WO 2016/125692 A1

明　細　書

発明の名称 ：

末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体、その製造方法、および、硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、炭素－ハロゲン結合を有する開始剤を利用して、ビニル系モノマーをリビング重合することにより得られる末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体、その製造方法、および、硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 炭素－ハロゲン結合の解離を利用してビニル系モノマーをリビング重合する技術はいくつか知られている。原子移動ラジカル重合（Ａｔｏｍ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｒａｄｉｃａｌ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ：ＡＴＲＰ、非特許文献１、非特許文献２）、一電子移動重合（Ｓｉｎｇｌｅ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ：ＳＥＴ－ＬＲＰ、非特許文献３、非特許文献４）、および近年開発が著しい可逆移動触媒重合（Ｒｅｖｅｒｓｉｂｌｅ　Ｃｈａｉｎ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｃａｔａｌｙｚｅｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ；ＲＴＣＰ、非特許文献５、特許文献１）などが挙げられる。

[0003] 中でも原子移動ラジカル重合に注目すると、この方法では必要に応じて、重合体の構造、分子量および分子量分布をコントロールすることができる。重合触媒として遷移金属触媒を使用し、開始剤中の炭素－ハロゲン結合を可逆的に活性化（結合／解離）することでビニル系単量体の重合が進行する。遷移金属触媒は通常、遷移金属および／または遷移金属化合物が使用され、金属配位子としてアミン化合物等が使用される。

[0004] 原子移動ラジカル重合体を工業的に利用している例として、加水分解性シリル基が導入された重合体がある。本重合体は特許文献２に示される技術によって製造することができるが、特許文献２では、（１）溶剤を使用した吸着

工程、多段階の濾過工程、ならびに（２）高温（１２０℃－２５０℃）処理による脱ハロゲン化方法さらには、（３）それらのプロセスを経た重合体に対する高価な白金触媒を使用したヒドロシリル化反応が開示されており、低生産性、非経済的プロセスである。

[0005] 上記特許文献２に対し、特許文献３、特許文献４にはワンポット、ワンステップで原子移動ラジカル重合体に加水分解性シリル基を導入する方法が開示されている。具体的には、モノマー重合を２段に分けて実施し、２段階目で加水分解性シリル基含有モノマーを重合する。しかしながら、ハロゲン除去操作について明確な方法が示されていない。原子移動ラジカル重合で得られた重合体を工業的に利用するためには開始剤由来のハロゲン原子を重合体末端から除去することが必要である。なぜなら、ハロゲン原子が重合体中に残存していると、例えば（１）ハロゲンに由来する遊離酸による製品の品質、製造設備への悪影響、（２）炭素－ハロゲン結合の熱的な解離によるラジカル発生を起因とする分子量・分子量分布の増大、等が起こるからである。

[0006] 一方、ＮＭＰ重合（Ｎｉｔｒｏｘｉｄｅ－ｍｅｄｉａｔｅｄ　ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ，ニトロキシドによる重合）に関する特許文献５では、モノマー重合を２段階に分けて実施し、２段階目にビニルトリメトキシシランモノマーを重合し、重合体末端に加水分解性シリル基を導入している。しかし、元来、ＮＭＰ重合法はハロゲン原子を介さないリビング重合法である。高い生産性（例えば、ワンポット、ワンステップ製造法）を有し、かつ、経済的なプロセスで加水分解性シリル基が導入されたビニル系重合体を炭素－ハロゲン結合の解離を利用して製造するリビング重合技術は未だに開発されていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１４－１１１７９８号公報

特許文献2：特開２００３－２９２５３１号公報

特許文献3：特開平９－２７２７１４号公報

特許文献4：特開２０１０－５３９２６５号公報

特許文献5：特表２０１３－５２３９２９号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．　１９９５，１１７，５６１４

非特許文献2：Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ　１９９５，２８，１７２１

非特許文献3：Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．　２００６，１２８，１４１５６

非特許文献4：Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．：　Ｐａｒｔ　Ａ：　Ｐｏｌｙｍ．Ｃｈｅｍ．　２００７，４５，１６０７

非特許文献5：有機触媒で制御するリビングラジカル重合　高分子論文集　６８，２２３－２３１（２０１１）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、重合末端に加水分解性シリル基が導入され、開始剤由来のハロゲンが重合体から脱離した構造を有することを特徴とする末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を得るにあたって、生産性、廃棄物減量の削減の点において従来のプロセスに比べ優位となるビニル系重合体を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記事情に鑑み、本発明者が鋭意検討した結果、前記課題を解決できる事を見出し、本発明を得るに至った。

[0011] すなわち、本発明は、炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）を用いたビニル系モノマー（Ａ）のリビング重合体であるビニル系重合体（Ｐ）の末端に、加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）由来の構造を有するとともに、開始剤（Ｂ）由来のハロゲン原子が重合体から脱離した構造を有することを特徴とする末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体に関する。

[0012] リビング重合体が、原子移動ラジカル重合体であることが好ましい。

[0013] ビニル系重合体（Ｐ）が、（メタ）アクリル酸エステル系重合体であることが好ましい。

[0014] 炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）が、ジエチル２，５－ジブロモアジペートまたは２－ブロモイソ酪酸エチルであることが好ましい。

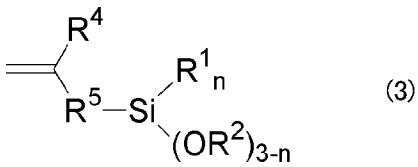
[0015] 加水分解性シリル基が、下記一般式（１）で示される加水分解性シリル基であることが好ましい。

$$-Si(R^1)_n(OR^2)_{3-n} \qquad (1)$$

（式中、R^1は炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、R^2は水素または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、ｎは０～２の整数を示す。）

[0016] 加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）が、下記一般式（３）で示される構造を有することが好ましい。

[化1]



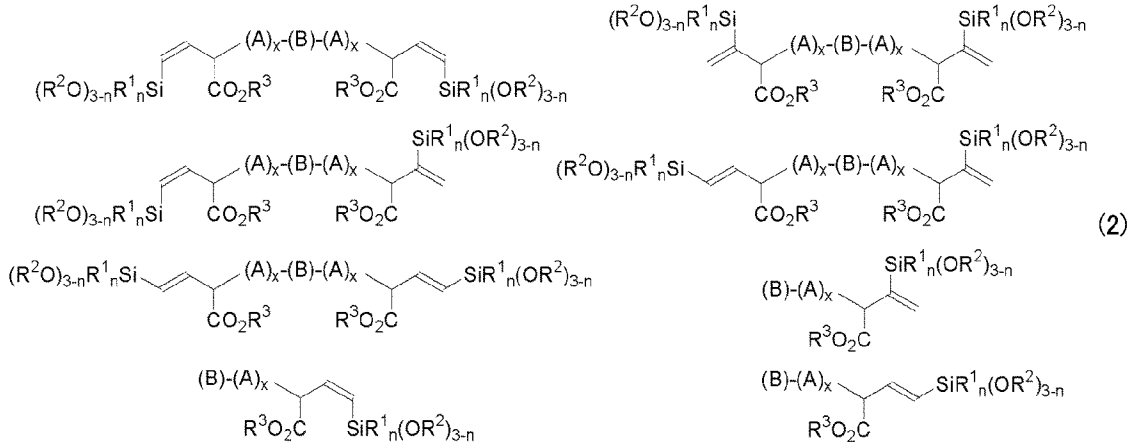
(3)

（式中、R^1は炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、R^2は水素原子または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、R^4は水素原子または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、R^5は直接結合、（C_6H_4）で示されるフェニル基または（CH_2）$_m$（ｍは１～８の整数）で示される２価の炭化水素基、ｎは０～２の整数を示す。）

[0017] 加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）が、ビニルトリメトキシシラン、または、ビニルジメトキシメチルシランであることが好ましい。

[0018] 末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体が、下記一般式（２）で示される構造から選択される構造を有することが好ましい。

[化2]



(2)

（式中、Ｒ[1]は炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Ｒ[2]は水素または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、ｎは０～２の整数、Ｒ[3]はメチル基、エチル基、ブチル基、２－メトキシエチル基またはステアリル基をそれぞれ示す。（Ａ）はビニル系モノマー（Ａ）由来の繰り返し単位、（Ｂ）は開始剤残基、ｘは正の整数をそれぞれ示す。）

[0019] また本発明は、上記記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物に関する。

[0020] また本発明は、炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）を利用してビニル系モノマー（Ａ）をリビング重合し、ビニル系重合体（Ｐ）を得る工程、および、ビニル系重合体（Ｐ）と加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）を反応させ、ビニル系重合体（Ｐ）の末端に加水分解性シリル基を導入する工程を含む上記記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体の製造方法に関する。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、重合末端に加水分解性シリル基が導入され、開始剤由来のハロゲンが重合体から脱離した構造を有することを特徴とする末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を、従来プロセスに比べて生産性、廃棄物減量の削減の点において優位に得ることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明を実施するための形態を以下に説明する。

[0023] 本発明は、炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）を用いたビニル系モノマー（Ａ）のリビング重合体であるビニル系重合体（Ｐ）の末端に、加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）由来の構造を有するとともに、開始剤（Ｂ）由来のハロゲン原子が重合体から脱離した構造を有することを特徴とする末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体に関する。炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）に対して、ビニル系モノマー（Ｂ）をリビング重合し、得られたビニル系重合体（Ｐ）に対し、加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）を反応させることにより、ビニル系重合体（Ｐ）の末端にビニル系モノマー（Ｃ）由来の構造が導入されるとともに、開始剤由来のハロゲン原子が重合体から脱離した構造を有する末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体が得られる。

[0024] 以下にビニル系モノマー（Ａ）、炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）、リビングラジカル重合条件、ビニル系モノマー（Ｃ）、ビニル系重合体について例を挙げて詳しく説明する。

[0025] （ビニル系モノマー（Ａ））

本発明で用いるビニル系モノマー（Ａ）としては特に制約はなく、リビング重合で使用される各種のものを用いることができる。例示するならば、（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）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（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－２－エトキシエチル、（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）アクリル酸エステル系モノマー；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および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およ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およ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、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどが挙げられる。

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。これらの内では、生成物の物性等から、スチレン系モノマー、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステル系モノマーが好ましく、さらに、官能基導入反応の反応性の高さやガラス転移点の低さなどから（メタ）アクリル酸エステル系モノマーがより好ましい。（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては、（メタ）アクリル酸ブチル（（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）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、および、（メタ）アクリル酸－２－メトキシエチルが好ましい。

[0026] （炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ））

炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）は、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であり、重合開始剤として使用される。本発明では開始剤（Ｂ）の炭素－ハロゲン結合の解離を利用してリビング重合、より具体的にはリビングラジカル重合を実施する。

[0027] 開始剤（Ｂ）としては、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例示され、具体的には、

$C_6H_5-CH_2X$、

$C_6H_5-C(H)(X)CH_3$、

$C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$

（上記各化学式中、C_6H_5はフェニル基、Ｘはハロゲン基）、

$R^6-C(H)(X)-CO_2R^7$、

$R^6-C(CH_3)(X)-CO_2R^7$、

$R^6-C(H)(X)-C(O)R^7$、

$R^6-C(CH_3)(X)-C(O)R^7$

（上記各式中、R^6、R^7は水素原子または炭素数１～２０のアルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、Ｘは塩素、臭素、またはヨウ素）、

$R^8-C_6H_4-SO_2X$

（上記式中、R^8は水素原子または炭素数１～２０のアルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、Ｘはハロゲン基）等が挙げられる。

[0028] また、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使用してもよい。

[0029] 炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）の具体例としては、特に、工業的な入手性の点で、２つの開始点を持つ開始剤では、ジエチル２，５－ジブロモアジペート（２，５－ジブロモアジピン酸ジエチル）が好ましく、１つの開始点を持つ開始剤では２－ブロモイソ酪酸エチルが好ましい。

[0030] 単量体と開始剤量の比を調整することにより、所望の重合体分子量に設定することができることがリビングラジカル重合の特徴である。

開始剤（Ｂ）は、ビニル系モノマー（Ａ）１００重量部に対し、０．１～３０重量部使用することが好ましく、０．２～２０重量部使用することがより好ましい。

[0031] （ビニル系重合体（Ｐ））

本発明で用いられるビニル系重合体（Ｐ）は、炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）を利用して、ビニル系モノマー（Ａ）をリビング重合することにより得られるリビング重合体である。

ビニル系重合体（Ｐ）は、（メタ）アクリル酸エステル系重合体であることが好ましい。

[0032] （リビングラジカル重合条件）

本発明は、炭素－ハロゲン結合の解離を利用したリビング重合を利用する。中でも、リビングラジカル重合を利用することが好ましい。例えば、下記に示される重合技術が該当する。

[0033] ＡＴＲＰやＳＥＴ－ＬＲＰに代表される、遷移金属もしくは遷移金属化合物ならびに配位子から成る遷移金属錯体を触媒とするビニル系モノマーのリビ

ングラジカル重合方法、ならびに、これらの遷移金属類を触媒としないＲＴＣＰなどが挙げられる。

[0034] 遷移金属錯体を触媒とするリビングラジカル重合は現在、ＡＴＲＰとＳＥＴ－ＬＲＰの二通りの解釈が考えられている。

ＡＴＲＰでは、例えば銅錯体を触媒とする場合、１価銅錯体が重合体末端のハロゲンを引き抜いてラジカルを発生させて２価銅錯体になる。２価銅錯体は重合末端のラジカルに対してハロゲンを戻して１価銅錯体になる。これらの平衡からなるリビングラジカル重合がＡＴＲＰである。

一方、ＳＥＴ－ＬＲＰでは、銅錯体を触媒とする場合、０価の金属銅あるいは銅錯体が重合体末端のハロゲンを引き抜いてラジカルを発生させて２価銅錯体になる。２価銅錯体は重合末端のラジカルに対してハロゲンを戻して０価銅錯体になる。１価銅錯体は不均化して０価と２価の銅錯体になる。これらの平衡からなるリビングラジカル重合がＳＥＴ－ＬＲＰである。

本願では両者を特に区別せず、触媒に遷移金属または遷移金属化合物と配位子を用いたリビングラジカル重合系を本発明で用いることができる重合系として取り扱う。

[0035] また、還元剤を用いて重合遅延、停止の原因となる高酸化遷移金属錯体を減らすことで、遷移金属錯体が少ない低触媒条件であっても速やかに、高反応率まで重合反応を進行させることができるＡｃｔｉｖａｔｏｒｓ　Ｒｅｇｅｎｅｒａｔｅｄ　ｂｙ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ：（以下、ＡＲＧＥＴ又はＡＲＧＥＴ　ＡＴＲＰと表す）（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ．２００６，３９，３９）はＡＴＲＰの改良処方として報告されている。

上記のように本願では、触媒に遷移金属または遷移金属化合物と配位子を用いたリビングラジカル重合系を本発明で用いることができる重合系として取り扱い、ＡＲＧＥＴもこれに含まれる。

[0036] 本発明では、原子移動ラジカル重合（ＡＴＲＰ、ＳＥＴ－ＬＲＰ、ＡＲＧＥＴ）を利用することが好ましい。よって、ビニル系重合体（Ｐ）は、原子移動ラジカル重合体であることが好ましい。

[0037] ＜重合触媒＞

還元剤を使用する、使用しないに関わらず、原子移動ラジカル重合系では周期律表第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が用いられ、特に１価の銅、２価の銅、２価のルテニウム、２価の鉄が好適である。銅触媒としては、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅、ヨウ化第一銅、ヨウ化第二銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等が挙げられる。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるためにアミン配位子が添加される。また、ルテニウム触媒としては、二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（$RuCl_2(PPh_3)_3$）が好ましい。この触媒を使用するときは、その活性を高めるためにトリアルコキシアルミニウム等のアルミニウム化合物が添加される。鉄触媒としては、二価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体（$FeCl_2(PPh_3)_3$）が好ましい。

[0038] これらの中でも、経済的に優位であることから、安価な金属触媒である銅触媒が好ましい。

中でも、工業的入手性の点で臭化第二銅、塩化第二銅、および、ヨウ化第二銅が好ましい。

[0039] 重合触媒は、ビニル系モノマー（Ａ）１００重量部に対し、０．２～１０重量部使用することが好ましく、０．５～７重量部使用することがより好ましい。

[0040] ＜多座アミン＞

触媒活性が高い方が、重合速度が速くなり生産性の点で好ましいので、本発明では、アミン配位子として触媒活性を特に高める多座アミンを銅触媒と組み合わせて使用することが好ましい。多座アミンを以下に例示するが、これらに限られるものではない。

二座配位の多座アミン：２，２－ビピリジン、４，４’－ジ－（５－ノニル）－２，２’－ビピリジン、Ｎ－（ｎ－プロピル）ピリジルメタンイミン、Ｎ－（ｎ－オクチル）ピリジルメタンイミン。

三座配位の多座アミン：Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン、Ｎ－プロピル－Ｎ，Ｎ－ジ（２－ピリジルメチル）アミン。

四座配位の多座アミン：ヘキサメチルトリス（２－アミノエチル）アミン（Me_6ＴＲＥＮと略されることが多い）、Ｎ，Ｎ－ビス（２－ジメチルアミノエチル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチルエチレンジアミン、２，５，９，１２－テトラメチル－２，５，９，１２－テトラアザテトラデカン、２，６，９，１３－テトラメチル－２，６，９，１３－テトラアザテトラデカン、４，１１－ジメチル－１，４，８，１１－テトラアザビシクロヘキサデカン、Ｎ’，Ｎ’’－ジメチル－Ｎ’，Ｎ’’－ビス（（ピリジン－２－イル）メチル）エタン－１，２－ジアミン、トリス［（２－ピリジル）メチル］アミン、２，５，８，１２－テトラメチル－２，５，８，１２－テトラアザテトラデカン。

五座配位の多座アミン：Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’’，Ｎ’’’’，Ｎ’’’’’－ヘプタメチルテトラエチレンテトラミン。

六座配位の多座アミン：Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ピリジルメチル）エチレンジアミン。

ポリアミン：ポリエチレンイミン。

これらの中でも、反応制御性、重合活性の点でＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス（２－アミノエチル）アミン（Ｍｅ６ＴＲＥＮ）、および、トリス［（２－ピリジル）メチル］アミンが好ましい。

[0041] 多座アミンは、重合触媒１００重量部に対し、０．１５～１重量部使用することが好ましく、０．１３～０．５重量部使用することがより好ましい。

[0042] ＜塩基＞

重合系中に存在する酸あるいは発生する酸を中和し、酸の蓄積を防ぐために塩基を添加してもよい。塩基としては以下のものが挙げられるが、この限りではない。

モノアミン系：モノアミンとは１分子中に上記で定義される塩基として作用する部位が１つしかないアミン化合物を意味し、以下に例示するがそれに限定されるものではない。メチルアミン、アニリン、リシン等の一級アミン、ジメチルアミン、ピペリジン等の二級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の三級アミン、ピリジン、ピロール等の芳香族系、アンモニア等。

ポリアミン系：エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のジアミン、ジエチレントリアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のトリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンテトラミン等のテトラミン、ポリエチレンイミン等。

無機塩基：無機塩基とは周期表の第１族または第２族元素の単体あるいはそれからなる化合物を意味し、下記に例示するがそれに限定されるものではない。リチウム、ナトリウム、カルシウム等の周期表の第１族または第２族元素の単体。ナトリウムメトキシド、カリウムエトキシド、メチルリチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、フェノキシナトリウム、フェノキシカリウム、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウム等の周期表の第１族または第２族元素からなる化合物。

弱酸と強塩基の塩：水酸化アンモニウム等。

これらの中でも、工業的入手性の点で、トリエチルアミンおよび炭酸カリウムが好ましい。

[0043] これらは、単独で用いても良いし、複数を併用しても構わない。

また、塩基は、直接反応系に添加してもよいし、反応系中で発生させてもよい。

[0044] 塩基は、ビニル系モノマー（Ａ）１００重量部に対し、０．０１～０．３重量部使用することが好ましく、０．０２～０．１重量部使用することがより

好ましい。

[0045] ＜還元剤＞

遷移金属触媒（例えば銅錯体）を触媒とする原子移動ラジカル重合において、還元剤を併用することで、活性が向上することが見出されている（ＡＲＧＥＴ　ＡＴＲＰ）。このＡＲＧＥＴ　ＡＴＲＰは重合中にラジカル同士のカップリング等で生じた、反応遅延・停止の原因となる高酸化遷移金属錯体を還元して減少させることで活性が向上すると考えられており、通常数百～数千ｐｐｍ必要な遷移金属触媒を数十～数百ｐｐｍまで減らすことを可能にしている。

本発明においても、ＡＲＧＥＴ　ＡＴＲＰと同様の作用をさせる目的で還元剤を使用することができる。

[0046] 還元剤としては、錯体の還元時に酸を発生させるものと発生させないものに分類される。銅触媒を使用する系で用いることができる還元剤を以下に例示するが、これらの還元剤に限定されるものではない。

[0047] ＜銅錯体を還元する際に酸を発生させない還元剤＞

金属：リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属類；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属類；アルミニウム、亜鉛等の典型金属；銅、ニッケル、ルテニウム、鉄等の遷移金属等が挙げられる。またこれらの金属は水銀との合金（アマルガム）の状態であってもよい。

金属化合物：典型金属または遷移金属の塩や典型元素との塩、さらに一酸化炭素、オレフィン、含窒素化合物、含酸素化合物、含リン化合物、含硫黄化合物等が配位した錯体等が挙げられる。具体的には、金属とアンモニア／アミンとの化合物、三塩化チタン、チタンアルコキシド、塩化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、塩化鉄、塩化銅、臭化銅、塩化スズ、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、$Ni(CO)_4$、Co_2CO_8等のカルボニル錯体、$[Ni(cod)_2]$、$[RuCl_2(cod)]$、$[PtCl_2(cod)]$等のオレフィン錯体（ただしｃｏｄはシクロオクタジエンを表す）、$[RhCl(P(C_6H_5$

$)_3)_3]$、$[RuCl_2(P(C_6H_5)_3)_2]$、$[PtCl_2(P(C_6H_5)_3)_2]$等のホスフィン錯体等が挙げられる。

スズ化合物：ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート等の有機スズ化合物；オクチル酸スズ、２－エチルヘキサン酸スズ等のカルボン酸スズ塩等が挙げられる。

リンまたはリン化合物：リン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ヘキサメチルホスフォラストリアミド、ヘキサエチルホスフォラストリアミド等が挙げられる。

硫黄または硫黄化合物：硫黄、ロンガリット類、ハイドロサルファイト類、二酸化チオ尿素等が挙げられる。ロンガリットとは、スルホキシル酸塩のホルムアルデヒド誘導体であり、$MSO_2\cdot CH_2O$（MはＮａまたはＺｎを示す）で表され、具体的には、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート、亜鉛ホルムアルデヒドスルホキシレート等が挙げられる。ハイドロサルファイトとは、次亜硫酸ナトリウムおよび次亜硫酸ナトリウムのホルムアルデヒド誘導体の総称である。

[0048] ＜銅錯体を還元する際に酸を発生させる還元剤（水素化物還元剤）＞

金属水素化物：水素化ナトリウム；水素化ゲルマニウム；水素化タングステン；水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素アルミニウムナトリウム、水素化トリエトキシアルミニウムナトリウム、水素化ビス（２－メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム等のアルミニウム水素化物；水素化トリフェニルスズ、水素化トリ－ｎ－ブチルスズ、水素化ジフェニルスズ、水素化ジ－ｎ－ブチルスズ、水素化トリエチルスズ、水素化トリメチルスズ等の有機スズ水素化物等が挙げられる。

ケイ素水素化物：トリクロロシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、ジフェニルシラン、フェニルシラン、ポリメチルヒドロシロキサン等が挙

げられる。

ホウ素水素化物：ボラン、ジボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリメトキシホウ酸ナトリウム、硫化水素化ホウ素ナトリウム、シアン化水素化ホウ素ナトリウム、シアン化水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素リチウム、水素化トリエチルホウ素リチウム、水素化トリ－ｓ－ブチルホウ素リチウム、水素化トリ－ｔ－ブチルホウ素リチウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素亜鉛、水素化ホウ素テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム等が挙げられる。

窒素水素化合物：ヒドラジン、ジイミド等が挙げられる。

リンまたはリン化合物：具体的には、ホスフィン、ジアザホスホレン等が挙げられる。

硫黄または硫黄化合物：硫化水素等が挙げられる。

水素。

還元作用を示す有機化合物：アルコール、アルデヒド、フェノール類および有機酸化合物等が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ギ酸等が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、ハイドロキノン、ジブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール等が挙げられる。有機酸化合物としては、クエン酸、シュウ酸、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、アスコルビン酸エステル等が挙げられる。

[0049] これらの還元剤の中でも、工業的入手性や有機溶剤への溶け易さの点でアスコルビン酸および２－エチルヘキサン酸錫が好ましい。

これら還元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。また、還元剤は、直接反応系に添加してもよいし、反応系中で発生させてもよい。後者には、電解還元も含まれる。電解還元では陰極で生じた電子が直ちに、あるいは一度溶媒和した後、還元作用を示すことが知られている。つまり、還元剤が電気分解により生じるものも用いることができる。

[0050] 還元剤は、ビニル系モノマー（Ａ）１００重量部に対し、０．００１～０．２重量部使用することが好ましく、０．００５～０．１重量部使用することがより好ましい。

[0051] ＜溶媒＞

本発明で用いることができる原子移動ラジカル重合は無溶媒でも可能であるが、溶媒も使用可能である。溶媒としては例えば以下に示すものが挙げられるが、この限りではない。

高極性非プロトン性溶媒：ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ－メチルピロリドン等。

カーボネート系溶媒：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等。

アルコール系溶媒：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。

ニトリル系溶媒：アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等。

ケトン系溶媒：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。

エーテル系溶媒：ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等。

ハロゲン化炭化系溶媒：塩化メチレン、クロロホルム等。

エステル系溶媒：酢酸エチル、酢酸ブチル等。

炭化水素系溶媒：ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、デカン、ベンゼン、トルエン等。

イオン性液体。

水。

超臨界流体。

上記溶媒は単独または２種以上を混合して用いることができる。

[0052] 還元剤を用いる原子移動ラジカル重合（ＡＲＧＥＴ）系では、遷移金属あるいは遷移金属化合物、多座アミン、塩基、還元剤、モノマーならびに開始剤が反応系中で均一に混合されていることが、反応制御、重合反応速度、仕込

みやすさおよびスケールアップリスクの点でより好ましい。そのため、これらを均一に混合させることができる溶媒を選択することが好ましい。例えば、エタノール、メタノール、プロパノール、および、酢酸エチルが好ましい。

[0053] 溶媒は、ビニル系モノマー（Ａ）１００重量部に対し、０～５０重量部使用することが好ましく、５～２０重量部使用することがより好ましい。

[0054] （加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ））

本発明で用いるビニル系モノマー（Ｃ）の加水分解性シリル基としては、一般式（１）で示されるものが好ましい。

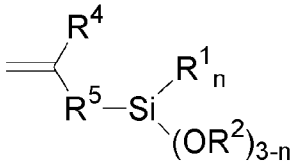
$$-Si(R^1)_n(OR^2)_{3-n} \quad (1)$$

（式中、R^1は炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、R^2は水素原子または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、ｎは０～２の整数を示す。）

R^1としてはメチル基またはエチル基が好ましく、R^2としては水素原子、メチル基またはエチル基が好ましい。ｎとしては０または１が好ましい。

[0055] より具体的には、ビニル系モノマー（Ｃ）は、一般式（１）で示される加水分解性シリル基を含んだ下記一般式（３）で示す構造を有することが好ましい。

[化3]



(3)

（R^1、R^2、ｎの定義は上記式（１）と同じ。R^4は水素原子または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、R^5は直接結合、（C_6H_4）で示されるフェニル基または（CH_2）$_m$（ｍは１～８の整数）で示される２価の炭化水素基を示す。）

原料の入手性や、得られるビニル系重合体の末端の反応性の高さの観点から、R^1としてはメチル基またはエチル基が好ましい。R^2としては水素原子、

メチル基またはエチル基が好ましい。ｎとしては０または１が好ましい。R^4としては水素原子が好ましい。R^5としては直接結合が好ましい。

[0056] 具体的に化合物名を挙げると、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシエチルシラン、ビニルモノメトキシジメチルシラン、ビニルモノエトキシジエチルシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルトリエトキシシラン、スチリルジメトキシメチルシラン、スチリルジエトキシエチルシラン、スチリルモノメトキシジメチルシラン、スチリルモノエトキシジエチルシランなどが挙げられる。

[0057] 中でも、原料の入手性の観点から、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、および、スチリルトリメトキシシランが好ましい。中でも、比較的安価であることや反応性の高さからビニルトリメトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、および、ビニルトリエトキシシランがさらに好ましい。特に、反応後の原料の減圧除去の点からビニルトリメトキシシランおよびビニルジメトキシメチルシランが好ましい。

[0058] ビニル系モノマー（Ｃ）は、ビニル系モノマー（Ａ）１００重量部に対し、１～３０重量部使用することが好ましく、２～２０重量部使用することがより好ましい。

[0059] （末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体）

本発明の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体は、ビニル系重合体（Ｐ）の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）由来の構造が存在する構造を有する。また、開始剤（Ｂ）由来のハロゲン原子が重合体から脱離した構造を有する。

末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体は、（メタ）アクリル酸エステル系重合体であることが好ましい。

[0060] 重合体末端の加水分解性シリル基は、ビニル系モノマー（Ｃ）に由来する。従って、加水分解性シリル基は、上記一般式（１）で示されるものが好まし

い。

[0061] 本発明の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体の製造方法は、炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）を利用してビニル系モノマー（Ａ）をリビング重合し、ビニル系重合体（Ｐ）を得る工程、および、ビニル系重合体（Ｐ）と加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）を反応させ、ビニル系重合体（Ｐ）の末端に加水分解性シリル基を導入する工程を含む。

[0062] ビニル系重合体（Ｐ）に加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）を反応させる工程は、ビニル系モノマー（Ａ）を重合して得られたビニル系重合体（Ｐ）を単離せずに、ビニル系モノマー（Ａ）の重合条件下で、そのまま実施してもよいし、精製せずに単離、または精製後に単離したビニル系重合体（Ｐ）に対し、再度リビング重合条件下とした上で、実施してもよい。

[0063] 生産性、廃棄物減量の削減を考慮すると、ビニル系モノマー（Ａ）の重合終了後に得られたビニル系重合体（Ｐ）を単離せずにそのままビニル系モノマー（Ｃ）の反応を行う方がよい。

[0064] ビニル系モノマー（Ａ）の重合終了後に得られたビニル系重合体（Ｐ）を単離せずにそのままビニル系モノマー（Ｃ）の反応を行う場合、ビニル系モノマー（Ａ）の重合条件をそのまま利用してもよいし、ビニル系モノマー（Ｃ）の反応の妨げにならない範囲で反応条件を変化させてもよい。

[0065] たとえば、ビニル系モノマー（Ａ）の重合で使用した重合触媒、重合溶媒を追加添加したり、新たに添加剤を添加してもよい。ビニル系モノマー（Ａ）が反応系に残存する場合には減圧留去してもよいし、減圧留去せずにビニル系モノマー（Ｃ）を重合してもよい。

[0066] ビニル系モノマー（Ａ）を減圧留去しないで、ビニル系モノマー（Ｃ）の反応を実施する場合、特に限定はされないが、ビニル系モノマー（Ａ）の総重量の８０％以上が消費されていることが生産性の点において望ましい。好ましくは９０％以上であり、より好ましくは９５％以上が望ましい。

[0067] またビニル系モノマー（Ａ）の重合終了後に得られたビニル系重合体（Ｐ）に対して、リビング重合条件下で、他のビニル系モノマー（Ａ）をさらに追加重合し、加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）を反応させてもよい。

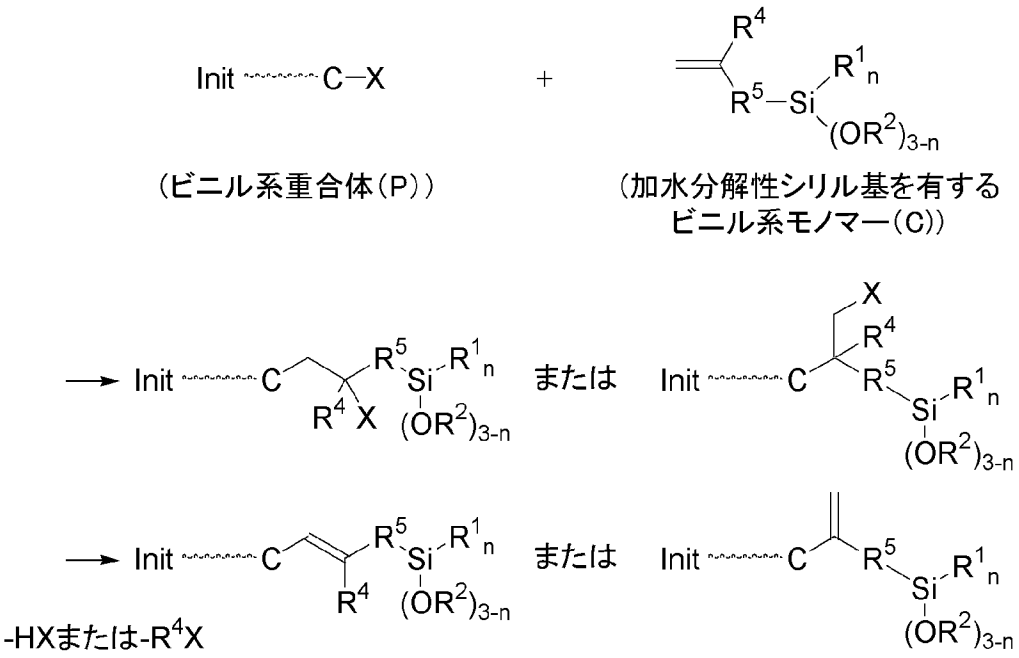
[0068] ビニル系モノマー（Ａ）の重合終了後に得られたビニル系重合体（Ｐ）を単離後にビニル系モノマー（Ｃ）の反応を行う場合も、リビング重合条件は、ビニル系モノマー（Ａ）の重合条件をそのまま利用してもよいし、ビニル系モノマー（Ｃ）の反応の妨げにならない範囲で反応条件を変化させてもよい。

[0069] ビニル系重合体（Ｐ）を精製後に単離する場合、精製操作としては特に限定されず、例えば溶媒を使用した再沈操作、吸着剤を使用した吸着処理、濾過助剤やフィルターを使用した濾過処理、および、遠心分離機を使用した遠心濾過を挙げることができる。

[0070] ビニル系モノマー（Ｃ）の反応終了後は反応系を５０℃から１５０℃の温度条件下で脱揮し、溶媒や未反応のビニル系モノマーなどの揮発性原料、副原料を留去する。

[0071] 炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）をＩｎｉｔ－Ｘ（Ｘはハロゲン基を示し、Ｉｎｉｔはハロゲン基を除く開始剤構造を示す）として示す場合、ビニル系モノマー（Ａ）が開始剤（Ｂ）に重合したビニル系重合体（Ｐ）と、一般式（３）で示す構造を有する加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）との反応は下記反応式で示されるように進むと考えられる。

[化4]



（式中、Ｘはハロゲン基を示し、Ｉｎｉｔはハロゲン基を除く開始剤構造を示す。Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、ｎの定義は上記式（３）と同じ。）

[0072] なお、「開始剤（Ｂ）由来のハロゲン原子が重合体から脱離した構造」とは、開始剤（Ｂ）由来の少なくとも１つのハロゲン原子が重合体から脱離することで得られる構造を意味する。よって、該構造には、開始剤（Ｂ）由来のハロゲン原子の一部が残留した構造も、開始剤（Ｂ）由来のハロゲン原子を全く含まない構造も包含される。

具体的には、上記反応式に示すように、少なくとも１つの重合体末端において、ハロゲン原子が存在せず、炭素－炭素二重結合（Ｃ＝Ｃ）が存在する構造が挙げられる。炭素－炭素二重結合の存在は、核磁気共鳴分析装置（[1]Ｈ－ＮＭＲ）で確認することができる。

また、本発明のビニル系重合体が含有するハロゲン含有量は、４０００ｐｐｍ以下が好ましく、３０００ｐｐｍ以下がより好ましい。ハロゲン含有量はＩＣＰＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析）や蛍光Ｘ線分析装置で促成することができる。

[0073] 本発明のビニル系重合体を製造する過程において、触媒などの副原料や、重

合工程で発生した種々の不純物を除去するために精製操作を実施してもよいが、この限りではない。精製操作としては、溶媒を使用した再沈操作、吸着剤を使用した吸着処理、濾過助剤やフィルターを使用した濾過処理、遠心分離機を使用した遠心濾過などが挙げられる。

[0074] 本発明で用いられる製造プロセスではワンポットで、脱ハロゲン化された加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を製造できる特徴を有しており、特許文献２に開示される、数ステップの製造、精製プロセスを経る必要が無く、また使用する副原料量も少なく、高価な白金触媒を使用したヒドロシリル化反応を実施しなくてもよい。すなわち、本発明で用いられる製造プロセスは、経済的に優位で、廃棄物の減量にも有効で、かつ高い生産性を兼ね備えた製造プロセスになる。

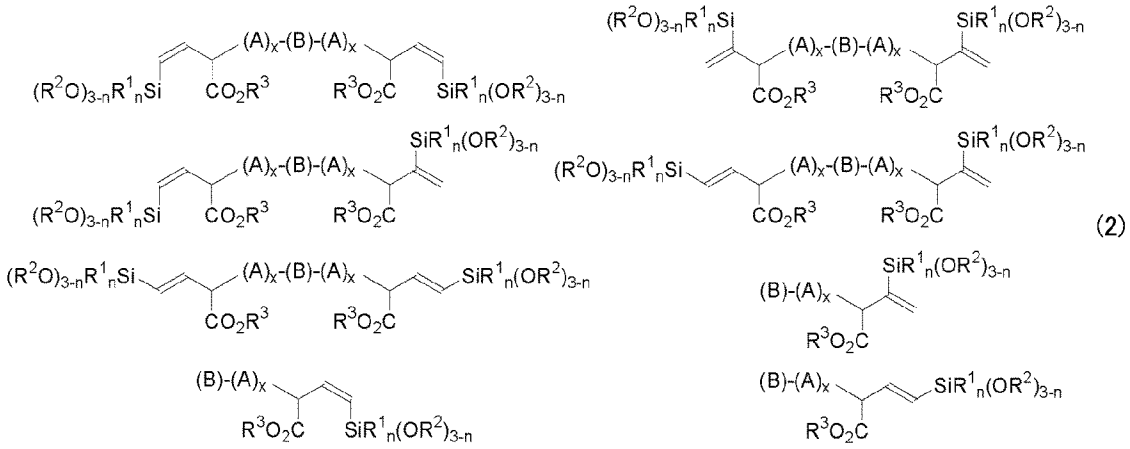
[0075] 本発明の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はない。

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（ＧＰＣ）で測定した重量平均分子量（Ｍｎ）と数平均分子量（Ｍｗ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．１～１．８であることが好ましく、より好ましくは１．１～１．７であり、さらに好ましくは１．１～１．５であり、特に好ましくは１．１～１．３である。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行い、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。

[0076] 本発明のビニル系重合体の主鎖は直鎖状でもよいし、枝分かれがあってもよい。

[0077] 加水分解性シリル基を有するビニル系重合体の構造としては、下記一般式（２）で示される構造が、工業的な利用に際し、用途に関わらず物性調整が行い易い点で好ましい。

[化5]



(2)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｎの定義は上記式（１）と同じ。Ｒ[3]はメチル基、エチル基、ブチル基、２－メトキシエチル基またはステアリル基を示す。（Ａ）はビニル系モノマー（Ａ）由来の繰り返し単位、（Ｂ）は開始剤残基、ｘは正の整数をそれぞれ示す。）

[0078] 原料の入手性、重合体末端の反応性の高さから、Ｒ[1]はメチル基、またはエチル基が好ましく、Ｒ[2]は水素原子、メチル基、またはエチル基が好ましく、ｎは０または１が好ましい。Ｒ[3]はエチル、ブチル（ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル）、または２－メトキシエチルが好ましい。

なお、CO_2R^3は、ビニル系モノマー（Ａ）由来の基である。

[0079] （硬化性組成物）

本発明はまた、本発明の加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物に関する。

本発明の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体に、目的の用途物性に応じて、その他の樹脂・重合体、充填材、可塑剤、安定剤、硬化触媒・硬化剤、配合剤等を混合し、本発明の硬化性組成物を得ることができる。

[0080] その他の樹脂、重合体としては、この限りではないが以下に挙げるものがある。ポリエーテル系重合体、本発明以外のビニル系重合体など。

[0081] 充填材としてはこの限りではないが以下に挙げるものがある。炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、酸化チタン、タルクなど。

[0082] 可塑剤としてはこの限りではないが以下に挙げるものがある。フタレート酸

エステル系化合物、非芳香族二塩基酸エステル類、燐酸エステル類、ポリエーテルポリオール、エポキシ基含有可塑剤、ポリエステル系可塑剤、ビニル系重合体など。

[0083] 安定剤としてはこの限りではないが以下に挙げるものがある。チオエーテル系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤などの酸化防止剤や、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾエート系光安定剤などの耐光安定剤。

[0084] 各種硬化触媒・硬化剤としてはこの限りではないが以下に挙げるものがある。ジアルキル錫の分子内配位性誘導体類、ジアルキル錫化合物のオキシ誘導体などの４価の錫化合物類、オクチル酸錫などの２価錫。

[0085] 配合剤としてはこの限りではないが脱水剤、シランカップリング剤などの接着性付与剤、チクソ性付与剤が挙げられる。

本発明の硬化性組成物の具体的な用途として、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

実施例

[0086] 以下に、本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

下記実施例および比較例中、「部」および「ｐｐｍ」は、それぞれ「重量部」、および「重量百万分率」を表す。

「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；昭和電工（株）製）を、ＧＰＣ溶媒としてクロロホルムを用いた。

[0087] 重合体中の臭素含有量分析にはＩＣＰＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析）または蛍光Ｘ線分析装置を使用した。

[0088] また、試薬は、工業化を意識して、大量生産されているものを入手後、精製

等の処理を一切行なわずに反応に用いた。

[0089] （製造例１）

アクリル酸ｎ－ブチル２００ｇ、変性エタノール８１．６ｇ（日本アルコール販売株式会社製ＡＳ－１（エタノール８５．５重量％、酢酸エチル１３．４重量％、２－プロパノール１．１重量％からなる混合溶剤））、２，５－ジブロモアジピン酸ジエチル１７．６ｇをジャケット付攪拌反応装置（１）に入れ、窒素バブリングをしつつ、３０分間攪拌を実施し均一溶液とした。

[0090] 別の攪拌容器（２）を用意し、その容器内で第二臭化銅（$CuBr_2$）２８ｍｇ、ヘキサメチルトリス（２－アミノエチル）アミン（Me_6ＴＲＥＮ）２９ｍｇ、トリエチルアミン１３ｍｇ、変性エタノール（ＡＳ－１）０．９７ｇを仕込み、窒素気流下で均一溶液になるまで攪拌を行った。

[0091] さらに別の攪拌容器（３）を用意し、その容器内で変性エタノール（ＡＳ－１）１００ｇ、アスコルビン酸１５ｇ、トリエチルアミン１７．２ｇを窒素気流下で３０分間攪拌し、均一溶液とした。

[0092] ジャケット付攪拌反応装置（１）に攪拌容器（２）の溶液を入れ１０分間攪拌を行い、ジャケット付攪拌反応装置（１）のジャケット温度を７０℃に設定し、内温が６５℃以上になったところで攪拌容器（３）の溶液を滴下開始することで、重合反応を開始した。

１時間にアスコルビン酸２８ｍｇがジャケット付攪拌反応装置（１）に添加されるように攪拌容器（３）で調製したアスコルビン酸溶液を断続的に滴下した。重合反応が開始し、重合熱によってジャケット付攪拌反応装置（１）の内温が７５℃に到達した時点で、別途、３０分間窒素バブリングを実施していたアクリル酸ブチル８００ｇの滴下を開始した。滴下速度は、９０分間でアクリル酸ｎ－ブチル全量（８００ｇ）が丁度、ジャケット付攪拌反応装置（１）に滴下されるように調整した。このとき添加した全モノマーモル量（Ｍ）は開始剤（この場合２，５－ジブロモアジピン酸ジエチル）モル量（Ｉ）の１６０等量に相当する（以後、Ｍ／Ｉ＝１６０と記載する）。

[0093] アスコルビン酸溶液を断続的に滴下しつつも、適宜ジャケット操作により、

８０℃以下になるように内温調整をし、アクリル酸ｎ－ブチルの反応率が９８モル％に達したところで、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去して重合体［１］を得た。

[0094] この重合体［１］３００ｇ、酢酸ブチル３００ｇを混合し、均一ドープ溶液とした。この溶液にキョーワード５００ＳＨ（協和化学工業株式会社製）３ｇ、キョーワード７００ＳＥＮ－Ｓ（協和化学工業株式会社製）３ｇを添加し、ジャケット付攪拌装置に入れて、窒素雰囲気下１００℃条件下で攪拌を実施した。室温まで溶液温度を降下させてから、フィルター濾過を実施し、溶剤を減圧除去し、重合体［１］の精製を終了した。

[0095] このときの重合体［１］の数平均分子量は２３０００で、分子量分布は１．２５であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［１］１分子あたりの臭素末端の個数は１．７個であった。

[0096] （実施例１）

（製造例１）で得た精製済み重合体［１］５０ｇ、変性エタノール（ＡＳ－１）５０ｇ、ビニルトリメトキシシラン（Ａ１７１；モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）８ｇを混合し、均一溶液とし、ジャケット付攪拌装置（４）に入れ、３０分間窒素バブリングをしながら攪拌した。

[0097] （製造例１）の攪拌装置（２）で調製した銅溶液と同じ組成比の銅溶液１．９５ｇを攪拌装置（４）に入れて１０分間攪拌した。窒素雰囲気下、攪拌装置（４）の内温が６５℃から７０℃になるようにジャケット温調を調整しつつ、（製造例１）の攪拌装置（３）で調製したアスコルビン酸溶液と同じ組成比の溶液を再度用意し、１時間にアスコルビン酸２４５ｍｇが攪拌装置（４）に入るようにアスコルビン酸溶液を断続的に滴下した。アスコルビン酸溶液の滴下は２時間で終了し、その３０分後に攪拌装置を減圧にし、溶剤、未反応のビニルトリメトキシシランを留去し、重合体［２］を得た。

加水分解性シリル基を有する重合体［２］を得るまでに必要な工程数は（製造例１）での１工程を含めて２工程であった。

[0098] この重合体［２］５０ｇ、酢酸ブチル５０ｇを混合し、均一ドープ溶液とし

た。この溶液にキョーワード５００ＳＨ（ＫＷ５００ＳＨ；協和化学工業株式会社製）０．５ｇ、キョーワード７００ＳＥＮ－Ｓ（ＫＷ７００ＳＥＮ－Ｓ；協和化学工業株式会社製）０．５ｇを添加し、ジャケット付攪拌装置に入れて、窒素雰囲気下１００℃条件下で攪拌を実施した。室温まで溶液温度を降下させてから、フィルター濾過を実施し、溶剤を減圧除去し、第１段目の重合体［２］の精製を完了した。

[0099] さらにメタノール３０ｇにこの重合体［２］を溶解させ、再沈殿精製を実施した。再沈操作により分別したメタノール溶液と同重量のメタノールを新たに重合体溶液に加える再沈殿精製を合計３回実施し、最後にメタノールを減圧除去し、第２段目の重合体［２］の精製を完了し、重合体［２］の精製を終了した。

[0100] このときの重合体［２］の数平均分子量は３３０００で、分子量分布は１．３８であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［２］１分子あたりのトリメトキシシリル末端の個数は１．９個であった。蛍光Ｘ線分析装置で臭素量を分析したところ、重合体［２］中に１８００ｐｐｍ含まれていることが判明した。

[0101] （実施例２）

（製造例１）で得た精製済み重合体［１］１００ｇ、変性エタノール（ＡＳ－１）１００ｇ、ビニルトリメトキシシラン（Ａ１７１；モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）２４．３ｇを混合し、均一溶液とし、ジャケット付攪拌装置（５）に入れ、３０分間窒素バブリングをしながら攪拌した。

（製造例１）の攪拌装置（２）で調製した銅溶液と同じ組成の銅溶液１．２ｇを攪拌装置（５）に入れて１０分間攪拌した。窒素雰囲気下、攪拌装置（５）の内温が６５℃から７０℃になるようにジャケット温調を調整しつつ、（製造例１）の攪拌装置（３）で調製したアスコルビン酸溶液と同じ溶液を再度用意し、１時間にアスコルビン酸１００ｍｇが攪拌装置（５）に入るようにアスコルビン酸溶液を断続的に滴下した。アスコルビン酸溶液の滴下は

６時間で終了し、その３時間後に攪拌装置を減圧にし、溶剤、未反応のビニルトリメトキシシランを留去し、重合体［３］を得た。

加水分解性シリル基を有する重合体［３］を得るまでに必要な工程数は（製造例１）での１工程を含めて２工程であった。

[0102] この重合体［３］１００ｇをメタノール６０ｇに溶解させ、再沈殿精製を実施した。再沈操作により分別したメタノール溶液と同重量のメタノールを新たに重合体溶液に加える再沈殿精製を合計３回実施し、最後にメタノールを減圧除去し、第２段目の重合体［３］の精製を完了し、重合体［３］の精製を終了した。

このときの重合体［３］の数平均分子量は３００００で、分子量分布は１．４０であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［３］１分子あたりのトリメトキシシリル末端の個数は３．０個であった。ＩＣＰＭＳで重合体中の臭素量を分析したところ、２７４９ｐｐｍであった。

[0103] （実施例３）

アクリル酸ｎ－ブチル２００ｇ、変性エタノール８９．９ｇ（日本アルコール販売株式会社製ＡＳ－１）、トリエチルアミン０．１９ｇ、２－ブロモイソ酪酸エチル１９．０ｇをジャケット付攪拌反応装置（６）に入れ、窒素バブリングをしながら３０分間攪拌を実施し均一溶液とした。

[0104] （製造例１）の攪拌装置（２）で調製した銅溶液と同じ組成比の銅溶液１．９５ｇを攪拌装置（６）に入れて１０分間攪拌した。窒素雰囲気下、攪拌装置（６）のジャケット温度を７０℃に設定し、（製造例１）の攪拌装置（３）で調製したアスコルビン酸溶液と同じ組成比の溶液を再度用意し、アスコルビン酸溶液を滴下することで重合反応を開始した。１時間にアスコルビン酸３２ｍｇが攪拌装置（６）に入るようにアスコルビン酸溶液を断続的に滴下していくことで重合を進行させ、重合熱によって攪拌装置（６）の内温が７５℃に到達した時点で、別途、３０分間窒素バブリングを実施していたアクリル酸ｎ－ブチル８００ｇの滴下を開始した。滴下速度は、９０分間でアクリル酸ｎ－ブチル全量（８００ｇ）が丁度、攪拌装置（６）に滴下される

ように調整した。

[0105] アスコルビン酸溶液を断続的に滴下しつつも、適宜ジャケット操作により、８０℃以下になるように内温調整をし、アクリル酸ｎ－ブチルの反応率が９８モル％に達したところで、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去し、重合体［４］を得た。重合体［４］を得るまでに添加したアスコルビン酸量は全モノマー仕込み重量に対して１５４ｐｐｍであった（Ｍ／Ｉ＝１６０）。

[0106] このときの重合体［４］の数平均分子量は１１９０９で、分子量分布は１．２１であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［４］１分子あたりの臭素末端の個数は０．８個であった。

[0107] 次に撹拌反応装置（６）に別途、３０分間窒素バブリングしていた変性エタノール２５０ｇ、ビニルトリメトキシシラン２１７ｇ、トリエチルアミン０．１５ｇ、（製造例１）の撹拌装置（２）で調製した銅溶液と同じ組成比の銅溶液を１０．４ｇ入れ、均一溶液になるまで十分に窒素気流下で混合した。撹拌装置内のポリマー溶液の温度が６５℃～７０℃になるようにジャケットの温調を調節し、１時間にアスコルビン酸１０００ｍｇが撹拌反応装置（６）に入るように（製造例１）の撹拌装置（３）で調製したアスコルビン酸溶液を断続的に滴下した。５．５時間後にアスコルビン酸溶液の滴下を終了し、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去し重合体［５］を得た。５．５時間の間に添加したアスコルビン酸量の総量は全モノマー仕込み量に対して５６３７ｐｐｍであった。

[0108] 重合体［５］（１００部）を１００部の酢酸ブチルに溶解させ、キョーワード５００ＳＨ（１部）、キョーワード５００ＳＥＮ－Ｓ（１部）と共にジャケット付撹拌装置に入れ、重合体溶液の温度が１００℃になるように温調して窒素雰囲気下で３０分間撹拌した。その後、濾過助剤Ｒ１００Ｓ（１部；昭和化学工業株式会社製）と共にフィルター濾過を行い、固液を分離した。得られたポリマー溶液の揮発分をエバポレーターで減圧除去して、精製した重合体［５］を得た。

[0109] このときの重合体［５］の数平均分子量は１１８７０で、分子量分布は１．

１７であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［５］１分子あたりのトリメトキシシリル末端の個数は２．０個であった。加水分解性シリル基を有する重合体［５］を得るまでに必要な工程数は１工程であった。

[0110] （実施例４）

未精製の重合体［５］に対し、酢酸ブチルの代わりにメタノール１００部を使用し、重合体溶液の温度が５５℃になるように温調した以外は、（実施例３）と同様の手順で精製を実施した。

[0111] このときの重合体［５］の数平均分子量は１１４６５で、分子量分布は１．１３であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［５］１分子あたりのトリメトキシシリル末端の個数は２．０個であった。加水分解性シリル基を有する重合体［５］を得るまでに必要な工程数は１工程であった。

[0112] （比較例１）

還流管および攪拌機付きの２Ｌのセパラブルフラスコに、ＣｕＢｒ（８．４ｇ、５８．５ｍｍｏｌ）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（８８ｇ）を加え、オイルバス中７０℃で３０分間攪拌した。これにアクリル酸ｎ－ブチル（２００ｇ）、２、５－ジブロモアジピン酸ジエチル（１７．６ｇ、４８．８ｍｍｏｌ）、ペンタメチルジエチレントリアミン（０．４０７ｍＬ、０．３３８ｇ、２．０ｍｍｏｌ）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。７０℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ｎ－ブチル（８００ｇ）を連続的に滴下した。アクリル酸ｎ－ブチルの滴下途中にトリアミンを追加した。

[0113] モノマー反応率が９６％に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを７０℃で脱揮し、重合体［６］を得た（Ｍ／Ｉ＝１６０）。重合体［６］の数平均分子量は２３８００、分子量分布は１．２３であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［６］１分子あたりの臭素末端の個数は１．７個であった。重合体［６］中に含まれる臭素量は元素分析の結果、重合体１ｋｇに対し４９００ｍｇであった。重合中に滴下したトリアミン量は合計で１．５２ｇであった。

[0114] 重合体［６］に対して、エチレン性不飽和基含有化合物である１，７－オクタジエン（１４４ｍＬ、１０７ｇ、９７５ｍｍｏｌ）を添加し、更にアセトニトリル（２６４．１ｇ）を加え、トリアミン３．３８ｇを追加し、引き続き７０℃で加熱攪拌した。本反応で重合体［６］の末端にエチレン性不飽和基が導入される。

[0115] 反応混合物を加熱脱揮し、トルエン１００部に希釈し、混合物を活性アルミナのカラムに通すことで重合触媒を除去した。重合体溶液を濃縮し、重合体に対して１００部のメチルシクロヘキサンに溶解させ、吸着剤４部（キョーワード５００ＳＨ　２部／キョーワード７００ＳＬ　２部：共に協和化学（株）製）を加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することで精製した重合体［７］を得た。重合体［７］の数平均分子量は２３８００、分子量分布は１．２３であった。重合体［７］中に含まれる臭素量はＩＣＰＭＳ分析の結果、４９００ｐｐｍであった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より、重合体［６］１分子あたりに導入されたエチレン性不飽和基の個数は２．０個であった。

[0116] 重合体［７］を１８０℃で６時間加熱脱揮（減圧度１０ｔｏｒｒ以下）することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸ｎ－ブチルを得た。重合体中に含まれる臭素量はＩＣＰＭＳ分析の結果、３７０ｐｐｍであった。数平均分子量は２４１００、分子量分布は１．２５であった。

[0117] このエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸ｎ－ブチルに、ジメトキシメチルシラン２．６ｇ（エチレン性不飽和基に対して３モル当量）、オルトギ酸メチル０．８５ｇ（エチレン性不飽和基に対して３モル当量）、白金触媒［ビス（１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒のキシレン溶液０．０４ｇ：以下白金触媒という］（白金として重合体１ｋｇに対して１０ｍｇ）を混合し、窒素雰囲気下、８０℃で１時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析により確認し、反応混合物を濃縮して加水分解性シリル基であるジメトキシシリル

基を含有する重合体［８］を得た。数平均分子量は２６６００、分子量分布は１．４１であった。

[0118] 加水分解性シリル基を有する重合体［８］を得るまでに必要な工程数は、重合とエチレン性不飽和基導入反応を１工程、ヒドロシリル化前に実施する吸着剤と濾過による精製工程を１工程、加熱による脱臭素工程を１工程、ヒドロシリル化工程を１工程と数えると合計で４工程となる。なお、ヒドロシリル化反応を完結させるためには、吸着剤と濾過による精製工程、脱臭素工程は必須であり、加水分解性シリル基を有する重合体［８］を得るまでに必要な工程数としてカウントしている。

[0119] （実施例５）

アクリル酸ｎ－ブチル２００ｇ、変性エタノール８１．６ｇ（日本アルコール販売株式会社製ＡＳ－１）、２，５－ジブロモアジピン酸ジエチル３５．１ｇをジャケット付攪拌反応装置（１）に入れ、窒素バブリングをしつつ、３０分間攪拌を実施し均一溶液とした。

[0120] 攪拌容器（２）を用意し、その容器内で第二臭化銅（$CuBr_2$）５３ｍｇ、ヘキサメチルトリス（２－アミノエチル）アミン（Me_6ＴＲＥＮ）５４ｍｇ、トリエチルアミン２４ｍｇ、変性エタノール（ＡＳ－１）１．８２ｇを仕込み、窒素気流下で均一溶液になるまで攪拌を行った。

[0121] さらに攪拌容器（３）を用意し、その容器内で変性エタノール（ＡＳ－１）１００ｇ、アスコルビン酸１５ｇ、トリエチルアミン１７．２ｇを窒素気流下で３０分間攪拌し、均一溶液とした。

[0122] ジャケット付攪拌反応装置（１）に攪拌容器（２）の内容物を入れ、１０分間攪拌を行い、ジャケット付攪拌反応装置（１）のジャケット温度を７０℃に設定し、内温が６５℃以上になったところで攪拌容器（３）の溶液を滴下開始することで、重合反応を開始した。

１時間にアスコルビン酸２９ｍｇがジャケット付攪拌反応装置（１）に入るように攪拌容器（３）で調製したアスコルビン酸溶液を断続的に滴下した。重合反応が開始し、重合熱によってジャケット付攪拌反応装置（１）の内温

が７５℃に到達した時点で、別途、３０分間窒素バブリングを実施していたアクリル酸ブチル８００ｇの滴下を開始した。滴下速度は、９０分間でアクリル酸ｎ－ブチル全量（８００ｇ）が丁度、ジャケット付攪拌反応装置（１）に滴下されるように調整した（Ｍ／Ｉ＝８０）。

[0123] アスコルビン酸溶液を断続的に滴下しつつも、適宜ジャケット操作により、８０℃以下になるように内温調整をし、アクリル酸ｎ－ブチルの反応率が９７モル％に達したところで、アスコルビン酸滴下を一旦終了した。それまでに添加したアスコルビン酸量は全モノマー仕込み重量に対して１８２ｐｐｍであった。

[0124] 次に３０分間窒素バブリングを行ったビニルジメトキメチルシシラン１９３．４ｇ、銅触媒溶液１３．６５ｇ（攪拌容器（２）で調製した銅触媒溶液と同組成）、トリエチルアミン０．２４ｇを１０分間混合攪拌し、均一溶液とした。窒素雰囲気下、ジャケット付攪拌反応装置（１）の内温が６０℃～８０℃になるようにジャケット温調を調整しつつ、（製造例１）の攪拌装置（３）で調製したアスコルビン酸溶液と同じ組成比の溶液を再度用意し、１時間にアスコルビン酸１０００ｍｇがジャケット付攪拌反応装置（１）に入るようにアスコルビン酸溶液を断続的に滴下した。アスコルビン酸溶液の滴下は７時間で終了し、その３０分後に６ｖｏｌ％酸素を含む窒素ガスを反応溶液に封入し、２０分間、６０℃～８０℃で加熱攪拌し、銅触媒を完全に失活させた。エタノール溶液として重合体［９］を得た。

加水分解性シリル基を有する重合体［９］を得るまでに必要な工程数は１工程であった。

[0125] このエタノール溶液に変性エタノール（ＡＳ－１）９１８．４ｇを追加混合し、均一エタノール溶液とした。この溶液にキョーワード５００ＳＨ（ＫＷ５００ＳＨ；協和化学工業株式会社製）２０ｇ、キョーワード７００ＳＥＮ－Ｓ（ＫＷ７００ＳＥＮ－Ｓ；協和化学工業株式会社製）２０ｇを添加し、ジャケット付攪拌装置に入れて、窒素雰囲気下８０℃条件下で１時間加熱攪拌した。その後、室温まで溶液温度を降下させてから、フィルター濾過を実

施し、溶剤を減圧除去し、重合体［９］の精製を完了した。

[0126] このときの重合体［９］の数平均分子量は１５１３０で、分子量分布は１．４５であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［９］１分子あたりのメチルジメトキシシリル末端の個数は０．７個であった。

[0127] （比較例２）

還流管および攪拌機付きの２Ｌのセパラブルフラスコに、ＣｕＢｒ（８．４ｇ、５８．５ｍｍｏｌ）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（８８ｇ）を加え、オイルバス中７０℃で３０分間攪拌した。これにアクリル酸ｎ－ブチル（２００ｇ）、２、５－ジブロモアジピン酸ジエチル（３５．１ｇ、９７．５ｍｍｏｌ）、ペンタメチルジエチレントリアミン（１．６３ｍＬ、１．３５ｇ、８．０ｍｍｏｌ）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。７０℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ｎ－ブチル（８００ｇ）を連続的に滴下した。アクリル酸ｎ－ブチルの滴下途中にトリアミンを追加した。

[0128] モノマー反応率が９５％に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを７０℃で脱揮し、重合体［１０］を得た（Ｍ／Ｉ＝８０）。重合体［１０］の数平均分子量は１１７９０、分子量分布は１．０８であった。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析より求めた重合体［１０］１分子あたりの臭素末端の個数は２．０個であった。

[0129] 重合体［１０］に対して、エチレン性不飽和基含有化合物である１，７－オクタジエン（２８８ｍＬ、２１５ｇ、１９５０ｍｍｏｌ）を添加し、更にアセトニトリル（３５１．７ｇ）を加え、トリアミン６．７６ｇを追加し、引き続き７０℃で加熱攪拌した。本反応で重合体［１０］の末端にエチレン性不飽和基が導入される。

[0130] 反応混合物を６ｖｏｌ％酸素・窒素混合ガス雰囲気下で４時間、８０℃で加熱攪拌した。その後、８０℃で脱揮し、酢酸ブチル１００部に希釈し、溶剤混合物を濾過助剤（ラジオライト）１部のカラムに通すことで重合触媒を除去した。

[0131] 次に、吸着剤２部（２０ｇ）（キョーワード５００ＳＨ　１部；１０ｇ／キョーワード７００ＳＬ　１部；１０ｇ：共に協和化学（株）製）を加え、８０℃で１時間攪拌し、フィルター濾過することで、不溶固形分を除去した。本吸着処理操作をもう一度繰返した後、得られた重合体溶液を減圧濃縮し、重合体［１１］を得た。このときの重合体［１１］の数平均分子量は１２６２０、分子量分布は１．１５であった。

[0132] 重合体［１１］を吸着剤１．１部（１１ｇ）（キョーワード５００ＳＨ　１部；１０ｇ／キョーワード７００ＳＬ　０．１部；１ｇ：共に協和化学（株）製）と共に１９０℃で２時間加熱脱揮（減圧度１０ｔｏｒｒ以下）し、続いて、酢酸ブチル１００部（１０００ｇ）、吸着剤１．１部（１１ｇ）（キョーワード５００ＳＨ　１部；１０ｇ／キョーワード７００ＳＬ　０．１部；１ｇ：共に協和化学（株）製）を混合撹拌し、１８５℃で６時間加熱撹拌し、室温まで冷却し、フィルター濾過することにより臭素量が低減されたエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸ｎ－ブチルを得た。

[0133] このエチレン性不飽和基含有ポリアクリル酸ｎ－ブチルに、ジメトキシメチルシラン３．５ｇ（エチレン性不飽和基に対して２モル当量）、オルトギ酸メチル０．８８ｇ（エチレン性不飽和基に対して０．５モル当量）、白金触媒［ビス（１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒のキシレン溶液０．０４ｇ：以下白金触媒という］（白金として重合体１ｋｇに対して１０ｍｇ）を混合し、窒素雰囲気下、１１５℃で１時間加熱攪拌した。エチレン性不飽和基が消失したことを^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析により確認し、反応混合物を濃縮して加水分解性シリル基であるジメトキシシリル基を含有する重合体［１２］を得た。数平均分子量は１２７００、分子量分布は１．１７であった。

[0134] 加水分解性シリル基を有する重合体［１２］を得るまでに必要な工程数は、重合とエチレン性不飽和基導入反応、６ｖｏｌ％酸素・窒素混合ガス雰囲気下での加熱攪拌を１工程、濾過助剤と共に加熱攪拌し、濾過し、続いて吸着剤と共に加熱攪拌し、濾過する工程を１工程、１８５℃、１９０℃加熱によ

る脱臭素工程を１工程、ヒドロシリル化工程を１工程と数えると合計で４工程となる。なお、ヒドロシリル化反応を完結させるためには、濾過助剤、吸着剤と共に濾過する工程、高温（１８５℃、１９０℃）での脱臭素工程は必須であり、加水分解性シリル基を有する重合体［１２］を得るまでに必要な工程数としてカウントしている。

[0135] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
M/I	160	160	160	160	80	160	80
加水分解性シリル基を有する重合体を得るまでに要した工程数	2	2	1	1	1	4	4
使用副原料[g] /1kgあたりのモノマー仕込み量に対して	–	–	1434	1424	1119	3406	1489
臭素含有量 （精製、脱臭素プロセス実施前）	1800ppm	2749ppm	–	–	–	4900ppm	–

[0136] [表2]

種類	副原料名	使用する工程	実施例3 (M/I=160)	実施例4 (M/I=160)	実施例5 (M/I=80)	比較例1 (M/I=160)	比較例2 (M/I=80)
銅触媒-アミン錯体	$CuBr_2$-アミン溶液	重合	1.95	1.95	1.95	-	-
	$CuBr_2$-アミン溶液	ビニルトリメトキシシラン	10.4	10.4	13.65	-	-
	CuBr	重合	-	-	-	8.4	8.4
	トリアミン	重合	-	-	-	1.52	1.35
	トリアミン	エチレン性不飽和基導入	-	-	-	3.38	6.76
アスコルビン酸溶液	アスコルビン酸	重合	0.154	0.154	0.182	-	-
	トリエチルアミン	重合	0.177	0.177	0.209	-	-
	変性エタノール	重合	1.03	1.03	1.22	-	-
	アスコルビン酸	ビニルトリメトキシシラン	5.64	5.64	7.00	-	-
	トリエチルアミン	ビニルトリメトキシシラン	6.47	6.47	8.04	-	-
	変性エタノール	ビニルトリメトキシシラン	37.6	37.6	46.7	-	-
溶媒	変性エタノール	重合	89.9	89.9	81.6	-	-
	変性エタノール	ビニルトリメトキシシラン	250	250		-	-
	アセトニトリル	重合	-	-	-	88	88
	アセトニトリル	エチレン性不飽和基導入	-	-	-	264.1	352
	トルエン	精製	-	-	-	1000	-
	メチルシクロヘキサン	精製	-	-	-	1000	-
	変性エタノール	精製	-	-	918.4	-	-
	メタノール	精製	-	1000	-	-	-
	酢酸ブチル	精製	1000	-	-	-	1000
吸着剤、濾過剤、濾過助剤	活性アルミナ		-	-	-	1000	-
	キョーワード500SH		10	10	20	20	20
	キョーワード700SEN－S		10	10	20	20	2
	R100S		10	-	-	-	-
	ラジオライト900		-	-	-	-	10
ヒドロシリル化触媒	白金触媒		-	-	-	0.04	0.04
添加剤1	トリエチルアミン	重合	0.19	0.19	0.19	-	-
	トリエチルアミン	ビニルトリメトキシシラン	0.15	0.15	0.24	-	-
添加剤2	オルト蟻酸メチル		-	-	-	0.85	0.88
副原料使用合計[g]/1kgモノマー仕込みあたり			1434	1424	1119	3406	1489

（Ｍ／Ｉ＝１６０の場合）

表１に示すように、加水分解性シリル基を有する重合体（Ｍ／Ｉ＝１６０）を得るまでに必要な工程数は、実施例１、２、３、４は比較例１よりも少なく、本発明のビニル系重合体を製造するプロセスは生産性に優れる製造工程であるといえる。

[0137] また精製、脱臭素プロセスを経ていない重合体中の臭素含有量を比較すると、実施例１、２は１８００ｐｐｍ、２７４９ｐｐｍであり、比較例１は４９００ｐｐｍである。中でも、ＩＣＰＭＳで測定した実施例２と比較例１との比較から、特別な脱臭素、精製を実施しなくても、開始剤由来の臭素をビニル系重合体から脱離できることが分かった。

また、脱揮後のビニル系重合体（重合体［２］、［３］、［５］、［９］）

を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、末端構造に不飽和二重結合（Ｃ＝Ｃ）が存在していることを確認した。

これらの結果から、モノマー（Ｃ）がビニル系重合体（Ｐ）の末端と反応した後、開始剤由来の末端臭素がＨＸ又はR^{4}Ｘとしてビニル系重合体より脱離していると推定される。

[0138] 表１、表２に示すように１ｋｇあたりのモノマー仕込み量に対して、使用する副原料量を比較すると、実施例３，４の方が比較例１よりも大幅に少なくて済み、本発明のビニル系重合体を製造するプロセスは廃棄物減量削減の点において有効な製造プロセスである。

[0139] （Ｍ／Ｉ＝８０の場合）

表１に示すように加水分解性シリル基を有する重合体（Ｍ／Ｉ＝８０）を得るまでに必要な工程数は、実施例５は比較例２よりも少なく、本発明のビニル系重合体を製造するプロセスは生産性に優れる製造工程であるといえる。

[0140] 表１、表２に示すように１ｋｇあたりのモノマー仕込み量に対して、使用する副原料量を比較すると、実施例５の方が比較例２よりも大幅に少なくて済み、本発明のビニル系重合体を製造するプロセスは廃棄物減量削減の点において有効な製造プロセスである。

請求の範囲

[請求項1] 炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）を用いたビニル系モノマー（Ａ）のリビング重合体であるビニル系重合体（Ｐ）の末端に、加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）由来の構造を有するとともに、

開始剤（Ｂ）由来のハロゲン原子が重合体から脱離した構造を有することを特徴とする末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

[請求項2] リビング重合体が、原子移動ラジカル重合体であることを特徴とする請求項１に記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

[請求項3] ビニル系重合体（Ｐ）が、（メタ）アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項１または２に記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

[請求項4] 炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）が、ジエチル２，５－ジブロモアジペートまたは２－ブロモイソ酪酸エチルであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

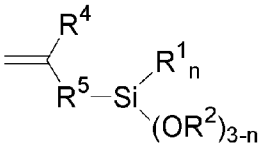
[請求項5] 加水分解性シリル基が、下記一般式（１）で示される加水分解性シリル基である請求項１～４のいずれかに記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

$$-Si(R^1)_n(OR^2)_{3-n} \quad (1)$$

（式中、R^1は炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、R^2は水素または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、ｎは０～２の整数を示す。）

[請求項6] 加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）が、下記一般式（３）で示される構造を有することを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

[化1]



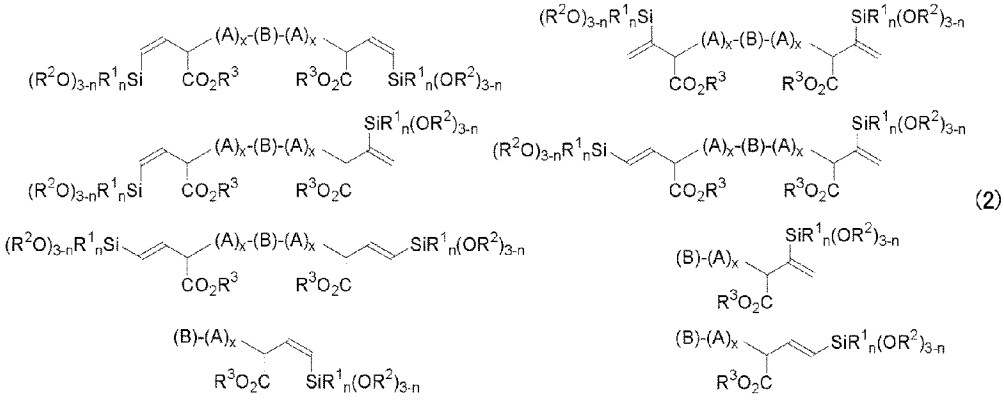
(3)

（式中、Ｒ[1]は炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Ｒ[2]は水素原子または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、Ｒ[4]は水素原子または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、Ｒ[5]は直接結合、（C_6H_4）で示されるフェニル基または（CH_2）$_m$（ｍは１～８の整数）で示される２価の炭化水素基、ｎは０～２の整数を示す。）

[請求項7] 加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）が、ビニルトリメトキシシラン、または、ビニルジメトキシメチルシランであることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

[請求項8] 下記一般式（２）で示される構造から選択される構造を有することを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

[化2]



(2)

（式中、Ｒ[1]は炭素数１～８のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Ｒ[2]は水素または炭素数１～８のアルキル基、アリール基もしくはアラルキル基、ｎは０～２の整数、Ｒ[3]はメチル基、エチル基、ブチル基、２－メトキシエチル基またはステアリル基をそれぞれ示

す。（Ａ）はビニル系モノマー（Ａ）由来の繰り返し単位、（Ｂ）は開始剤残基、ｘは正の整数をそれぞれ示す。）

[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物。

[請求項10] 炭素－ハロゲン結合を有する開始剤（Ｂ）を利用してビニル系モノマー（Ａ）をリビング重合し、ビニル系重合体（Ｐ）を得る工程、および、

ビニル系重合体（Ｐ）と加水分解性シリル基を有するビニル系モノマー（Ｃ）を反応させ、ビニル系重合体（Ｐ）の末端に加水分解性シリル基を導入する工程を含む

請求項１～８のいずれかに記載の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F8/42(2006.01)i, *C08F4/40*(2006.01)i, *C08F20/10*(2006.01)i, *C08L101/10*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-241541 A (Kaneka Corp.), 05 December 2013 (05.12.2013), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 11-130931 A (Kaneka Corp.), 18 May 1999 (18.05.1999), entire text & US 2002/0086942 A1 whole document & WO 1999/005215 A1 & EP 1000979 A1 & DE 69840831 D & CN 1265128 A	1-10
A	JP 2008-201881 A (JSR Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), entire text (Family: none)	1-10

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 April 2016 (14.04.16)	26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５２５９８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F8/42(2006.01)i, C08F4/40(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, C08L101/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-241541 A (株式会社カネカ) 2013.12.05, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-130931 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999.05.18, 全文 & US 2002/0086942 A1 (whole document) & WO 1999/005215 A1 & EP 1000979 A1 & DE 69840831 D & CN 1265128 A	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。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．０４．２０１６	２６．０４．２０１６

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）　４Ｊ　５０８０
柳本　航佑
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-201881 A（ＪＳＲ株式会社） 2008.09.04, 全文 (ファミリーなし)	1-10