(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
2024年10月31日(31.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/225204 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 15/00 (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) *C08L 101/10* (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/015650

(22) 国際出願日： 2024年4月19日(19.04.2024)

(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 2023-070768 2023年4月24日(24.04.2023) JP
特願 2023-142465 2023年9月1日(01.09.2023) 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: 大西 美伸(**ONISHI, Yoshinobu**).

(74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (**ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS**); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通７丁目１番１号 日本生命三宮駅前ビル５階 Hyogo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/225204 A1

(54) **Title:** RUTHENIUM COMPLEX, METHOD FOR PRODUCING SILYL GROUP-CONTAINING COMPOUND, SILYL GROUP-CONTAINING POLYMER MIXTURE, CURABLE COMPOSITION, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称： ルテニウム錯体、シリル基含有化合物の製造方法、シリル基含有重合体混合物、硬化性組成物、及び硬化物

(57) **Abstract:** The present invention involves using, as a hydrosilylation catalyst, a ruthenium complex (A) having a compound (B). Alternatively, the hydrosilylation catalyst is formed by mixing: a ruthenium compound (A') not having the compound (B) as a ligand; and the compound (B). The compound (B) has at least one carbon-carbon double bond per molecule. Also, an electron-withdrawing group is bonded to at least one carbon atom among carbon atoms forming the carbon-carbon double bond.

(57) 要約：化合物（Ｂ）を有するルテニウム錯体（Ａ）をヒドロシリル化反応触媒として使用する。または、配位子として化合物（Ｂ）を有さないルテニウム化合物（Ａ'）と、化合物（Ｂ）を混合してヒドロシリル化反応触媒を構成する。化合物（Ｂ）は、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合している。

明　細　書

発明の名称 ：

ルテニウム錯体、シリル基含有化合物の製造方法、シリル基含有重合体混合物、硬化性組成物、及び硬化物

技術分野

[0001]　本発明は、ルテニウム錯体、シリル基含有化合物の製造方法、シリル基含有重合体混合物、硬化性組成物、及び硬化物に関する。

背景技術

[0002]　ケイ素原子を有する有機重合体、特にケイ素原子上に水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成し得るシリル基（以下、「加水分解性シリル基」という）を有する有機重合体は、湿分反応性ポリマーとして知られている。これは、加水分解反応により硬化して、柔軟性を有するゴム状硬化物を形成することから、シーリング材や接着剤、コーティング材、塗料、粘着剤などの多くの工業製品で利用されている。

[0003]　このようなシリル基含有有機重合体を得る手段として、金属触媒存在下、アリル基含有有機重合体とヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応させる方法が、一般的に知られている。しかし、金属触媒を用いたアリル基含有化合物のヒドロシリル化に共通する課題であるが、該反応中に、１－プロペニル基（内部オレフィン）への異性化や、水素化などの副反応が起きることが知られている。アリル基含有有機重合体のヒドロシリル化反応に、触媒として広く用いられるＫａｒｓｔｅｄｔ触媒（白金ジビニルジシロキサン錯体）を用いた場合、約２０％程度上記の副反応が進行するために、シリル基の導入率には制限があった。その結果、得られる加水分解性シリル基含有有機重合体を含有する硬化性組成物が硬化したゴム状硬化物は、そのモジュラス、引張強度等に向上の余地があった。

[0004]　一方、Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒等の白金触媒以外にも、ヒドロシリル化に良好な活性を示す金属触媒が知られており、その一つとしてルテニウム触媒が

挙げられる。特許文献１では、特定のルテニウム錯体の存在下でアリルエーテル化合物とヒドロシラン化合物を反応させることにより、対応するシリル化体を効率よく製造できることが報告されている。しかしながら、アリルエーテル化合物が高分子量である場合に副反応率が高くなり、シリル化体の選択性が低下するために、分子量３，０００以下のシリル化体の製造に限定されていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２１－１１４５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、アリル基含有化合物のヒドロシリル化反応において、アリル基含有化合物の分子量に依らず、効率良くシリル基を導入することができるルテニウム錯体、及びシリル基含有化合物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の化合物を配位子として有するルテニウム触媒の存在下、アリル基含有化合物のヒドロシリル化反応を行うことで、アリル基含有化合物の分子量に依らず、シリル化体を効率良く製造できることを見出した。さらには、公知のルテニウム触媒を使用してアリル基含有化合物のヒドロシリル化反応を行う際に、特定の化合物を事前に添加する方法によっても、アリル基含有化合物の分子量に依らず、シリル化体を効率良く製造できることを見出し、本発明に至った。

[0008] すなわち、本発明は、配位子として化合物（Ｂ）を有するルテニウム錯体（Ａ）であって、化合物（Ｂ）が、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合している、ルテニウ

ム錯体（Ａ）に関する。

また本発明は、前記ルテニウム錯体（Ａ）を含むヒドロシリル化反応触媒にも関する。

さらに本発明は、アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）と、前記ヒドロシリル化反応触媒を混合してヒドロシリル化反応させる工程を含む、シリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法にも関する。

さらにまた、本発明は、アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）と、配位子として化合物（Ｂ）を有さないルテニウム化合物（Ａ’）と、化合物（Ｂ）を混合してヒドロシリル化反応させる工程を含む、シリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法であって、化合物（Ｂ）が、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合している、製造方法にも関する。

また、本発明は、加水分解性シリル基含有重合体、及び、前記ルテニウム錯体（Ａ）を含有する重合体混合物；該重合体混合物、及び、硬化触媒を含有する硬化性組成物；並びに、該硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物にも関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、アリル基含有化合物とヒドロシラン化合物とのヒドロシリル化反応時に触媒として用いることで、アリル基含有化合物の分子量に依らず、効率良くシリル基を導入可能なルテニウム錯体、及び該ルテニウム錯体を含むヒドロシリル化反応触媒を提供することができる。また、本発明によれば、アリル基含有化合物とヒドロシラン化合物とのヒドロシリル化反応時に、高効率でシリル基を導入可能な、シリル基含有化合物の製造方法を提供することができる。さらに、本発明の製造方法により得られる、高効率でシリル基が導入された加水分解性シリル基含有重合体混合物、及びそれを含む硬化性組成物を提供することができる。さらに、前記硬化性組成物を硬化させた硬化物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

本発明の一実施形態に係るルテニウム錯体（Ａ）は、配位子として化合物（Ｂ）を有し、該化合物（Ｂ）が、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、該炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合していることを特徴とする。このようなルテニウム錯体（Ａ）は、公知のルテニウム触媒に比べて、アリル基含有化合物とヒドロシラン化合物とのヒドロシリル化反応の触媒として用いた場合に高い選択性を示し、１－プロペニル基又は水素化体（プロピル基）の副生が抑制され、シリル化体が数平均分子量３，０００を超える高分子量体であっても、対応するシリル化体を効率よく製造することができる。以下、「ルテニウム錯体（Ａ）」、「化合物（Ｂ）」について詳細に説明する。

[0011] ＜ルテニウム錯体（Ａ）＞

本発明の一実施形態に係るルテニウム錯体（Ａ）は、配位子として化合物（Ｂ）を有するルテニウム錯体である。ルテニウム錯体（Ａ）の具体的種類は、配位子として化合物（Ｂ）を有すること以外は、特に限定されない。ルテニウム錯体（Ａ）が配位子として有する化合物（Ｂ）の種類は、１種であっても２種以上であっても良い。

[0012] （ルテニウム錯体（Ａ）の製造方法）

ルテニウム錯体（Ａ）は、公知の製造方法に準じた方法により製造し得るものである。ルテニウム錯体（Ａ）の原料としては、例えば、塩化ルテニウム（ＩＩＩ）、臭化ルテニウム（ＩＩＩ）、ヨウ化ルテニウム（ＩＩＩ）から選択される化合物の、無水物及び水和物が挙げられる。ルテニウム錯体（Ａ）の具体的な製造方法としては、例えば、塩化ルテニウム（ＩＩＩ）水和物のエタノール溶液に、化合物（Ｂ）を加えて加熱還流し、濾過後、乾燥を行うことで得られる。塩化ルテニウム（ＩＩＩ）水和物を原料とした場合、加熱還流時、発生する塩化水素を中和するために、炭酸ナトリウム、炭酸水

素ナトリウム等の塩基化合物の存在下で加熱還流を行ってよい。塩化ルテニウム（ＩＩＩ）水和物と化合物（Ｂ）を反応させる際は、反応率の観点から、化合物（Ｂ）を原料のルテニウム化合物に対して１モル当量以上用いることが好ましい。

[0013] またルテニウム錯体（Ａ）は、配位子として化合物（Ｂ）と共に、化合物（Ｂ）に該当しない化合物（Ｂ’）を有しても良い。化合物（Ｂ’）は、ルテニウム錯体（Ａ）に配位し得る化合物であり、化合物（Ｂ）に該当しない化合物である。配位子となり得る化合物（Ｂ’）としては特に限定されないが、例えば、２，５－ノルボルナジエン配位子、１，５－シクロオクタジエン配位子、ｐ－シメン配位子、メシチレン配位子、ベンゼン配位子、カルボニル配位子、イソシアニド配位子、アレーン配位子などが挙げられる。

[0014] ルテニウム錯体（Ａ）が配位子として化合物（Ｂ）と化合物（Ｂ’）の両方を有する場合、ルテニウム錯体（Ａ）が有する全配位子のうち、化合物（Ｂ）の占める割合が高いほど、良好な選択性を与えうることから好ましい。全配位子のうち化合物（Ｂ）の割合は１～１００％モルであることが好ましく、５０～１００モル％がより好ましく、７０～１００モル％が更に好ましく、９０～１００モル％がより更に好ましい。

[0015] 配位子として化合物（Ｂ）を有するルテニウム錯体（Ａ）は、後述する方法により、配位子に化合物（Ｂ）を有さないルテニウム化合物（Ａ’）が存在する系に対し、化合物（Ｂ）を添加して、ルテニウム化合物（Ａ’）をルテニウム錯体（Ａ）に変換させることによっても得られ得る。

[0016] ＜化合物（Ｂ）＞

本発明の一実施形態に係る化合物（Ｂ）は、ルテニウム錯体に配位し得る化合物である。化合物（Ｂ）は、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、該炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合している。

[0017] 化合物（Ｂ）における前記炭素－炭素二重結合を含む基本骨格としては、例えば、ノルボルナジエン骨格、シクロオクタジエン骨格、ベンゼン環骨格

、ベンゾキノン骨格等が挙げられ、より具体的には、２，５－ノルボルナジエン骨格、１，５－シクロオクタジエン骨格、ｐ－シメン骨格、メシチレン骨格、ベンゼン環骨格、ベンゾキノン骨格等が挙げられる。好ましくは、ノルボルナジエン骨格、又はベンゼン環骨格である。

[0018] 電子吸引性基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等のハロゲノ基、シアノ基、アルデヒド基、ニトロ基等が挙げられる。同一分子内に複数の電子吸引性基を有する場合、異なる種類の電子吸引性基を有しても良い。

化合物（Ｂ）は電子吸引性基を一分子中に１つ以上有すればよいが、２つ以上有することが好ましく、２～４個有することがより好ましく、２個又は３個有することが特に好ましい。

[0019] また、電子吸引性基の種類としては、ハロゲノ基が好ましく、フルオロ基、ブロモ基又はヨード基がより好ましく、ブロモ基又はヨード基がさらに好ましく、ブロモ基が特に好ましい。特に、化合物（Ｂ）は、フルオロ基、ブロモ基及びヨード基から選択される電子吸引性基を一分子中に１個以上有することが好ましく、２個以上有することがより好ましい。更には、化合物（Ｂ）は、ブロモ基及びヨード基から選択される電子吸引性基を一分子中に１個以上有することが好ましい。この時、ブロモ基及び／又はヨード基に加えて、フルオロ基をさらに有してもよい。

これら電子吸引性基は、化合物（Ｂ）の炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子に直接結合していることが好ましい。特に、化合物（Ｂ）がベンゼン環骨格を有する場合、これら電子吸引性基はベンゼン環に直接結合していることが好ましい。

[0020] 化合物（Ｂ）の構造は、前記の基本骨格と、電子吸引性基の組み合わせからなる。化合物（Ｂ）の具体的な種類は特に限定されず、例えば、２－ブロモノルボルナジエン、２，３－ジブロモノルボルナジエン、１，４－ジブロモベンゼン及びその構造異性体、１－ブロモ－４－ヨードベンゼン及びその構造異性体、１，３，５－トリブロモベンゼン及びその構造異性体、１，２

，４，５－テトラブロモベンゼン及びその構造異性体、ヘキサブロモベンゼン、１－ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン及びその構造異性体、１－ブロモ－３，５－ジクロロベンゼン及びその構造異性体、１－ブロモ－３，５－ジヨードベンゼン及びその構造異性体、１－ブロモ－３－クロロ－５－フルオロベンゼン及びその構造異性体、１，４－ジヨードベンゼン及びその構造異性体、１，３，５－トリヨードベンゼン及びその構造異性体、１，２，４，５－テトラヨードベンゼン及びその構造異性体、ヘキサヨードベンゼン、１，３－ジフルオロ－５－ヨードベンゼン及びその構造異性体、１，３－ジクロロ－５－ヨードベンゼン及びその構造異性体、１，３－ジブロモ－５－ヨードベンゼン及びその構造異性体、１，３－ジブロモ－５－クロロベンゼン及びその構造異性体、１－クロロ－３，５－ジヨードベンゼン及びその構造異性体、１－フルオロ－３，５－ジブロモベンゼン及びその構造異性体、１－フルオロ－３，５－ジヨードベンゼン及びその構造異性体、１－クロロ－３－フルオロ－５－ヨードベンゼン及びその構造異性体、１－ブロモ－３－クロロ－５－ヨードベンゼン及びその構造異性体、１－ブロモ－３－フルオロ－５－ヨードベンゼン及びその構造異性体が挙げられる。中でも、副生成物抑制の観点から、化合物（Ｂ）は、２，３－ジブロモノルボルナジエン、１，４－ジブロモベンゼン、１－ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン、１－ブロモ－２，６－ジフルオロベンゼン、１，３，５－トリブロモベンゼン、１，４－ジヨードベンゼン、又はヘキサブロモベンゼンであることが好ましく、２，３－ジブロモノルボルナジエン、１，４－ジブロモベンゼン、１－ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン、１－ブロモ－２，６－ジフルオロベンゼン、１，４－ジヨードベンゼン、又は１，３，５－トリブロモベンゼンであることが特に好ましい。化合物（Ｂ）としては１種類のみを用いてもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0021] 本発明の一実施形態に係るシリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法は、アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）とを、ヒドロシリル化反応触媒としてルテニウム錯体（Ａ）の存在下でヒドロシリル化反応させる

工程を含む。ルテニウム錯体（Ａ）は上述した通りである。以下、「シリル基含有化合物（Ｅ）」、「アリル基含有化合物（Ｃ）」、「ヒドロシラン化合物（Ｄ）」、「反応条件」について詳細に説明する。

[0022] ＜シリル基含有化合物（Ｅ）＞

本実施形態に係るシリル基含有化合物（Ｅ）は、ヒドロシラン化合物（Ｄ）由来のケイ素原子に、アリル基含有化合物（Ｃ）由来のプロピレン基が結合した化合物であれば、具体的な構造は特に限定されない。シリル基含有化合物（Ｅ）は、以下の一般式（１）で表されるシリル基を有する。

$-SiR_aX_b$ 式（１）

[0023] 一般式（１）中のＲは、炭素数１～２０の置換または無置換の一価の炭化水素基を表す。一般式（１）にＲが複数含まれる場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。前記炭化水素基は、飽和、不飽和のいずれであってもよく、脂肪族系、脂環式、芳香族のいずれであってもよい。該炭化水素基の炭素数は１～１０が好ましく、炭素数１～８がより好ましく、炭素数１～６がさらに好ましく、炭素数１～３がより更に好ましく、炭素数１又は２が特に好ましい。前記炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基としては特に限定されないが、例えば、クロロ基等のハロゲノ基、メトキシ基等のアルコキシ基、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ基等のアミノ基等が挙げられる。

[0024] Ｒとしては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－ドデシル基等の無置換のアルキル基；クロロメチル基、メトキシメチル基、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノメチル基等の置換アルキル基；ビニル基、イソプロペニル基、アリル基などの不飽和炭化水素基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トルイル基、１－ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。好ましくは置換又は無置換のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基であり、さらに好ましくは、メチル基、メ

トキシメチル基であり、特に好ましくは、メチル基である。Ｒが複数存在する場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0025] 一般式（１）中のＸは、水酸基、または加水分解性基を表す。一般式（１）にＸが複数含まれる場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。加水分解性基としては、特に限定されず、公知の加水分解性基であってよく、例えば、水素原子、ハロゲン原子、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、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらの中では、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、およびアルケニルオキシ基が好ましい。加水分解性が穏やかで取扱いやすいことから、アルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基がさらに好ましく、メトキシ基が特に好ましい。Ｘが複数存在する場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0026] 一般式（１）中、ａは、０、１、２、３のいずれかを表し、ｂは、０、１、２、３のいずれかを表す。ａ＋ｂは３以下であり、３であることが好ましい。シリル基が加水分解性シリル基である場合は、ｂは、１、２、３のいずれかを表し、硬化性の観点から、２又は３であることが好ましい。

[0027] シリル基含有化合物（Ｅ）の分子量は特に限定されず、低分子化合物であっても重合体であっても良い。公知技術（特許文献１）による製造方法では、低分子量のシリル基含有化合物の場合は、副生成物の少ない製造が可能であるものの、分子量が大きいシリル基含有化合物の場合は、シリル化体の選択性が低下した。例えば、分子量が約１，４００のシリル基含有有機重合体の実験例２－１０では、副生成物である異性化体（１－プロペニル基）が８％生じ、シリル化体の収率が９２％にとどまっていた。一方、本発明が開示する方法では、分子量の大きいアリル基含有化合物（Ｃ）を原料として用い、数平均分子量３，０００、さらには１０，０００、さらには２０，０００を超えるシリル基含有有機重合体を製造する場合であっても高い選択性を示し、副生成物（１－プロペニル基又は水素化体）の少ないシリル化体の製造

が可能となる。よって本発明の触媒、及び製造方法は、特にシリル基含有化合物（Ｅ）の中でもシリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）の製造に適している。シリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）が特に加水分解性シリル基含有有機重合体である場合、接着剤、シーリング材、弾性コーティング剤や粘着剤等の硬化性樹脂として使用できるため、産業上有用である。本発明に係る加水分解性シリル基含有有機重合体を含む硬化性組成物は、より優れた硬化性を示し、さらに硬化後に得られるゴム状硬化物が、より高いモジュラス、引張強度等を示し得る。

[0028] （シリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）の重合体骨格）

本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）は、重合体骨格（主鎖構造ともいう）と、該重合体骨格に結合した高分子鎖末端を有する。前記重合体骨格は、複数のモノマーが付加や縮合などにより結合して複数のモノマー単位が連続して形成された構造のことである。重合体骨格に含まれるモノマー種は１種類であってもよいし、複数種類が混在して結合してもよい。

[0029] 前記高分子鎖末端とは、前記重合体骨格の末端に位置する部位を指す。シリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）の高分子鎖末端の数は、重合体骨格が全て直鎖状の場合、２となり、重合体骨格が全て分岐鎖状の場合、３又はそれ以上となる。また、重合体骨格が直鎖状と分岐鎖状の混合物である場合には、平均して２と３の間の数値にもなり得る。

[0030] シリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）が有するシリル基は、重合体骨格中および／または高分子鎖末端中に存在しうる。また、１つの高分子鎖末端中に２個以上のシリル基が存在してもよい。シリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）が有するシリル基が加水分解性シリル基である場合、接着剤、シーリング材、弾性コーティング剤や粘着剤等の硬化性樹脂として使用でき、前記加水分解性シリル基は、シリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）の高分子鎖末端中に含まれることが好ましい。以下、硬化性樹脂、硬化性組成物、及び硬化物の説明を行う場合、これらはシリル基含有有機重合体（Ｅ$_a$）が有するシリル基が加水分解性シリル基である場合の説明となる。

[0031] シリル基含有有機重合体（Ｅａ）の重合体骨格（主鎖構造ともいう）は、特に制限はなく、各種の主鎖構造を使用することができる。具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン－ポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレン－プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の２塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリルなどの（メタ）アクリル酸エステル系単量体をラジカル重合して得られる（メタ）アクリル酸エステル系重合体；（メタ）アクリル酸エステル系単量体、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレンなどの単量体をラジカル重合して得られるビニル系共重合体；ポリサルファイド系重合体；ポリアミド系重合体；ポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が挙げられる。なお、上記記載において、（メタ）アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルを表す。

[0032] これらのうち、ポリイソブチレン、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン等の飽和炭化水素系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体、及び、（メタ）アクリル酸エステル系重合体は、比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましい。これらのうち１種類のみを使用してもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0033] シリル基含有有機重合体（Ｅａ）が加水分解性シリル基含有有機重合体である場合、ポリオキシアルキレン系重合体、及び、（メタ）アクリル酸エステル系重合体は、透湿性が高く１液型硬化性組成物にした場合に深部硬化性に優れ、更に接着性にも優れることから特に好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体がより好ましく、ポリオキシプロピレンがさらに好ましい。

[0034] ポリオキシアルキレン系重合体は、－Ｒ－Ｏ－（式中、Ｒは、炭素数１～１４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基である）で示される繰り返し単位を有する重合体であることが好ましい。Ｒは、炭素数２～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましい。－Ｒ－Ｏ－で示される繰り返し単位の具体例としては、－CH_2O－、－CH_2CH_2O－、－$CH_2CH(CH_3)O$－、－$CH_2CH(C_2H_5)O$－、－$CH_2C(CH_3)(CH_3)O$－、－$CH_2CH_2CH_2CH_2O$－などが挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造は、１種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、２種類以上の繰り返し単位からなってもよい。

[0035] 特に、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）が加水分解性シリル基含有有機重合体であり、これをシーラント、接着剤等の硬化性樹脂として使用する場合、オキシプロピレン繰り返し単位を、重合体骨格の５０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上有するポリオキシプロピレン系重合体が、非晶質であることや比較的低粘度であることから好ましい。

[0036] ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖を有していてもよい。分岐鎖を有する場合、分岐鎖数は１～６個（すなわち、末端基数は３～８個）が好ましく、分岐鎖数が１～４個（すなわち、末端基数が３～６個）がより好ましく、分岐鎖数が１個（すなわち、末端基数が３個）が、最も好ましい。分岐鎖を有することで、硬化物の復元性が向上する効果を得ることができる。また、硬化物の吸水性を低くする効果も期待できる。

[0037] ポリオキシアルキレン系重合体は、開始剤の存在下、重合触媒を用いて、環状エーテル化合物の開環重合反応により得られるものが好ましい。

[0038] 環状エーテル化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これら環状エーテル化合物は１種のみを使用してもよく、２種以上を組合せて用いてもよい。環状エーテル化合物のなかでは、非晶質で比較的低粘度なポリエーテル重合体が得られることから、特にプロピレンオキシ

ドを用いることが好ましい。

[0039] 開始剤としては、具体的には、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのアルコール類；数平均分子量が３００～４，０００である水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体、例えば、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオールなどが挙げられる。

[0040] ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えば、ＫＯＨのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭６１－２１５６２３号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物－ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭４６－２７２５０号、特公昭５９－１５３３６号、米国特許３２７８４５７号、米国特許３２７８４５８号、米国特許３２７８４５９号、米国特許３４２７２５６号、米国特許３４２７３３４号、米国特許３４２７３３５号等に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平１０－２７３５１２号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平１１－０６０７２２号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等、が挙げられ、特に限定されない。製造コストや、分子量分布の狭い重合体が得られることなどの理由から、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法がより好ましい。

[0041] シリル基含有有機重合体（E_a）は、重合体骨格中にウレタン結合、ウレア結合などの他の結合を含むポリオキシアルキレン系重合体であってもよい。

[0042] シリル基含有有機重合体（E_a）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、特に限定されないが、１．６以下であることが好ましく、１．４以下がより好ましく、１．３以下がさらに好ましく、１．２以下が特に好ましい。前記範囲内で

あると、比較的低粘度で扱いやすい重合体となる。シリル基含有有機重合体（E_a）の分子量分布は、ＧＰＣ測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることが出来る。

[0043] シリル基含有有機重合体（E_a）の数平均分子量は、ＧＰＣにおけるポリスチレン換算分子量として、３，０００を超えることが好ましく、１０，０００を超えることがより好ましく、２０，０００を超えることがさらに好ましい。数平均分子量が大きいと、硬化物が高伸びを示し、機械的物性に優れる。８，０００～１００，０００であることが好ましく、８，０００～５０，０００がより好ましく、８，０００～３５，０００が特に好ましい。数平均分子量がこれらの範囲内であると、硬化物の機械的物性に優れ、また、良好な硬化性を示し、かつ、扱いやすい粘度を有し作業性に優れるシリル基含有有機重合体（E_a）を得ることができる。

[0044] シリル基含有有機重合体（E_a）の分子量は、シリル基導入前の重合体前駆体を、ＪＩＳ　Ｋ　１５５７－１の水酸基価の測定方法と、ＪＩＳ　Ｋ　００７０に規定されたヨウ素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、有機重合体の構造（使用した重合開始剤によって定まる分岐度）を考慮して求めた末端基分子量で示すこともできる。シリル基含有有機重合体（E_a）の末端基換算分子量は、重合体前駆体の一般的なＧＰＣ測定により求めた数平均分子量と上記末端基換算分子量の検量線を作成し、シリル基含有有機重合体（E_a）のＧＰＣにより求めた数平均分子量を末端基換算分子量に換算して求めることも可能である。

[0045] ＜アリル基含有化合物（Ｃ）＞

本実施形態に係るアリル基含有化合物（Ｃ）は、アリル基（$CH_2=CH-CH_2-$）を有し、ヒドロシラン化合物（Ｄ）とのヒドロシリル化反応によって、シリル基含有化合物（Ｅ）を形成できる化合物であれば特に限定されない。シリル基含有有機重合体（E_a）と同様、アリル基含有化合物（Ｃ）は、アリル基含有有機重合体であってよい。アリル基含有有機重合体の重合体骨格は、シリル基含有有機重合体（E_a）の重合体骨格と同様であるので、記載

を省略する。

[0046] ＜ヒドロシラン化合物（Ｄ）＞

本実施形態に係るヒドロシラン化合物（Ｄ）は特に限定されないが、式（２）で表される構造であることが好ましい。

$SiR_aX_bH_{4-a-b}$ 式（２）

[0047] 一般式（２）中のＲ、Ｘ、ａ、ｂは一般式（１）に関して上述した通りである。

このようなヒドロシラン化合物（Ｄ）の具体例としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリフェノキシシラン、トリス（２－プロペニルオキシ）シラン、トリアセトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシエチルシラン、（クロロメチル）ジメトキシシラン、（クロロメチル）ジエトキシシラン、（メトキシメチル）ジメトキシシラン、（メトキシメチル）ジエトキシシラン、（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノメチル）ジメトキシシラン、（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノメチル）ジエトキシシラン、ジフェノキシメチルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシラン、メチルジエチルシラン、ジメチルエチルシラン、クロロジメチルシラン、ジクロロメチルシラン、フェニルシラン、ジフェニルシラン、トリフェニルシラン、フェニルメチルシラン、フェニルジメチルシラン、ジフェニルメチルシラン、エチルフェニルシラン、ジエチルフェニルシラン、エチルジフェニルシランなどが挙げられる。

[0048] シリル基含有有機重合体（E_a）として、接着剤、シーリング材等に適した加水分解性シリル基含有有機重合体を得る場合、硬化性と硬化後の物性から、ヒドロシラン化合物（Ｄ）は、トリメトキシシラン、及びジメトキシメチルシランが特に好ましい。

[0049] ＜反応条件＞

反応工程におけるヒドロシラン化合物（Ｄ）の使用量（仕込量）は、アリル基含有化合物（Ｃ）が有するアリル基に対して、物質量換算で、好ましく

は１モル当量以上であり、３モル当量以上が好ましく、５モル当量以上がより好ましい。また、通常、２０モル当量以下であり、好ましくは１０モル当量以下である。前記範囲内であると、製造コストを抑えつつ、シリル基を高効率で導入できる。また、前記範囲内であると、製造後のシリル基含有有機重合体（E_a）の粘度が低く抑えられ、作業性の良い重合体を得ることができる。

[0050] 反応工程におけるルテニウム錯体（Ａ）の使用量（仕込量）は、アリル基含有化合物（Ｃ）に対して、重量割合で、通常０．０１ｐｐｍ以上、好ましくは０．１ｐｐｍ以上、より好ましくは１ｐｐｍ以上であり、通常１０％以下、好ましくは１％以下、より好ましくは０．１％以下である。前記範囲内であると、シリル基を高効率で導入できる。

[0051] 反応工程は、溶媒を使用しても、無溶媒であってもよい。溶媒を使用する場合の溶媒の種類は特に限定されず、原料や触媒が反応しない化合物であることが好ましく、具体的には、ヘキサン等の炭化水素系溶媒、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。溶媒は、脱水脱酸素化して用いることが好ましい。

[0052] 反応工程の反応温度は、反応性（反応速度）と反応容器の耐熱温度等を鑑みて、適宜決定することができるが、通常０℃以上、好ましくは２０℃以上、より好ましくは４０℃以上であり、通常２００℃以下、好ましくは１５０℃以下である。反応温度が高いほど、反応が短時間で完了し、かつ副反応を抑制できる場合がある。反応時間も特に限定されず、５分～１２時間程度であってよく、１０分～５時間程度であってよい。

[0053] 反応工程は、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

[0054] また、ヒドロシリル化反応時に、反応系中にルテニウム錯体（Ａ）を加えることに加えて、さらに化合物（Ｂ）を添加し混合すると、シリル化率が向上し得るため好ましい。シリル化率向上の要因として、例えば、ルテニウム錯体（Ａ）の合成時に用いる化合物（Ｂ）の量が不十分であり、ルテニウム錯体（Ａ）中に塩化ルテニウム（ＩＩＩ）が一部含まれる場合に、塩化ルテ

ニウム（ＩＩＩ）と添加した化合物（Ｂ）とが反応してルテニウム錯体（Ａ）に変換されることが考えられる。そのため、ヒドロシリル化反応の開始前に、ルテニウム錯体（Ａ）と化合物（Ｂ）が接触することが好ましく、例えば、反応槽に仕込んだアリル基含有化合物（Ｃ）を所定の温度で攪拌しながら、ルテニウム錯体（Ａ）、及び化合物（Ｂ）を添加して混合し、その後にヒドロシラン化合物（Ｄ）を添加する方法が、好ましい実施形態の一例として挙げられる。ルテニウム錯体（Ａ）、及び化合物（Ｂ）を添加してからヒドロシラン化合物（Ｄ）を添加するまでの時間間隔は特に限定されず、目的のシリル基の導入率と、製造に要する時間等を鑑みて、適宜決定して良い。

[0055] 本発明の一実施形態に係るシリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法は、アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）と、配位子として化合物（Ｂ）を有さないルテニウム化合物（Ａ’）と、化合物（Ｂ）を混合してヒドロシリル化反応させる工程も含む。本製造方法によると、上述した製造方法のように、予め合成したルテニウム錯体（Ａ）を用いずとも、反応槽でルテニウム化合物（Ａ’）と化合物（Ｂ）を混合して系中でルテニウム錯体（Ａ）を生じさせ、それを触媒として機能させることで、シリル化体を効率よく製造することができる。アリル基含有化合物（Ｃ）、ヒドロシラン化合物（Ｄ）、化合物（Ｂ）については、前述した通りである。アリル基含有化合物（Ｃ）、ヒドロシラン化合物（Ｄ）、ルテニウム化合物（Ａ’）及び化合物（Ｂ）の混合順は特に規定されず、任意の順に混合することができる。以下、「ルテニウム化合物（Ａ’）」、「反応条件」について詳細に説明する。

[0056] ＜ルテニウム化合物（Ａ’）＞

本発明の一実施形態で使用するルテニウム化合物（Ａ’）は、化合物（Ｂ）を配位子として有さないこと以外は特に限定されない。ルテニウム化合物（Ａ’）としては、塩化ルテニウム（ＩＩＩ）水和物、及び配位子として化合物（Ｂ）に該当しない化合物（Ｂ’）を有するルテニウム錯体を用いることができる。化合物（Ｂ’）の種類としては、例えば、２，５－ノルボルナ

ジエン配位子、１，５－シクロオクタジエン配位子、ｐ－シメン配位子、メシチレン配位子、ベンゼン配位子、カルボニル配位子、イソシアニド配位子、アレーン配位子などが挙げられる。

[0057] 副生成物抑制の観点から、ルテニウム化合物（Ａ’）は、２，５－ノルボルナジエン配位子、ベンゼン配位子、及びｐ－シメン配位子から選択される配位子を持つルテニウム錯体であることが好ましい。

[0058] ＜反応条件＞

反応工程における好ましいヒドロシラン化合物（Ｄ）の使用量（仕込量）、反応工程に用いられる溶媒種、反応温度について好ましい条件は、「アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）とを、ルテニウム錯体（Ａ）の存在下でヒドロシリル化反応させる工程」の実施形態で示した条件と同じである。好ましいルテニウム化合物（Ａ’）の使用量（仕込量）は、前述したルテニウム錯体（Ａ）の使用量（仕込量）と同じである。本製造方法では、反応槽でルテニウム化合物（Ａ’）と化合物（Ｂ）を混合して、系中でルテニウム錯体（Ａ）を生じさせる操作が含まれる。そのため、例えば、反応槽に仕込んだアリル基含有化合物（Ｃ）を所定の温度で攪拌しながら、ルテニウム化合物（Ａ’）、化合物（Ｂ）を添加し、その後にヒドロシラン化合物（Ｄ）を添加することが好ましい。ルテニウム化合物（Ａ’）、化合物（Ｂ）を添加してからヒドロシラン化合物（Ｄ）を添加するまでの時間間隔は、特に限定されず、目的のシリル基の導入率と、製造時間を鑑みて、適宜決定して良い。

[0059] 化合物（Ｂ）の添加量は特に限定されず、アリル基含有化合物（Ｃ）に対して、重量割合で、通常０．０１ｐｐｍ以上、好ましくは０．１ｐｐｍ以上、より好ましくは１ｐｐｍ以上であり、通常１０％以下、好ましくは１％以下、より好ましくは０．１％以下である。

[0060] 以上説明したシリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法によると、シリル基含有化合物（Ｅ）とルテニウム錯体（Ａ）を含む混合物が得られる。特に、シリル基含有有機重合体（$Ｅ_a$）として加水分解性シリル基含有重合体とルテニ

ウム錯体（Ａ）を含む重合体混合物は、該混合物に硬化触媒を混合することで、硬化性組成物を構成することができる。

[0061] 前記重合体混合物において、ルテニウム錯体（Ａ）の含有量は、前述したルテニウム錯体（Ａ）又はルテニウム化合物（Ａ’）の使用量（仕込み量）に準じる。具体的には、ルテニウム錯体（Ａ）の含有量は、加水分解性シリル基含有重合体に対して、重量割合で、通常０．０１ｐｐｍ以上、好ましくは０．１ｐｐｍ以上、より好ましくは１ｐｐｍ以上であり、通常１０％以下、好ましくは１％以下、より好ましくは０．１％以下である。

[0062] ＜硬化性組成物＞

シリル基含有有機重合体（$Ｅ_a$）が加水分解性シリル基含有有機重合体である場合、これを含む硬化性組成物を構成することができる。また、前記硬化性組成物を硬化させた硬化物を得ることができる。シリル基含有有機重合体（$Ｅ_a$）の重合体骨格としては、上述の通り、ポリオキシアルキレン系重合体がより好ましく、ポリオキシプロピレンがさらに好ましい。

[0063] 以上で説明した製造方法によって得られた加水分解性シリル基含有有機重合体を含有する硬化性組成物は、Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒などの従来公知のヒドロシリル化反応触媒を用いて製造した加水分解性シリル基含有有機重合体に比べて、皮張り時間が短く良好な硬化性を示す。また、該硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、高いモジュラスを示す。また、高い強度を示す。

[0064] （硬化触媒）

本実施形態に係る硬化性組成物は、加水分解性シリル基を加水分解・縮合させる反応、即ち硬化反応を促進する目的で、硬化触媒を含有することが好ましい。

[0065] 硬化触媒としては、従来公知のものを使用することができ、具体的には、有機錫化合物、カルボン酸金属塩、アミン化合物、カルボン酸、アルコキシ金属、無機酸、それらの混合物等を使用することができる。

[0066] 有機錫化合物の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ

オクタノエート、ジブチル錫ビス（ブチルマレエート）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ビス（エチルマレエート）、ジオクチル錫ビス（オクチルマレエート）、ジオクチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物などが挙げられる。近年の環境への関心の高まりから、ジオクチル錫化合物が好ましい。

[0067] カルボン酸金属塩の具体例としては、カルボン酸錫、カルボン酸ビスマス、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸鉄、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウムなどが挙げられる。カルボン酸基としては下記のカルボン酸と各種金属を組み合わせることができる。

[0068] アミン化合物の具体例としては、オクチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、ピペリジン、４－メチルピペリジン、ヘキサメチレンイミンなどのアミン類；ピリジン、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデセン－７（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノネン－５（ＤＢＮ）、などの含窒素複素環式化合物；グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類；ブチルビグアニド、１－ｏ－トリルビグアニドや１－フェニルビグアニドなどのビグアニド類；ケチミン化合物などが挙げられる。

[0069] カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、２－エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ネオデカン酸、バーサチック酸などが挙げられる。

[0070] アルコキシ金属の具体例としては、テトラブチルチタネート、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）、チタンエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトセテート）などのチタン化合物や、アルミニウムトリス（アセチルアセトナート）、ジイソプロポキシアルミニウ

ムエチルアセトアセテートなどのアルミニウム化合物類、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトナート）などのジルコニウム化合物類が挙げられる。

[0071] その他の硬化触媒として、フッ素アニオン含有化合物、光酸発生剤や光塩基発生剤も使用できる。

[0072] 硬化触媒は、異なる２種類以上の触媒を併用して使用してもよく、例えば、前記のアミン化合物とカルボン酸や、アミン化合物とアルコキシ金属を併用することで、反応性が向上する効果が得られる可能性がある。

[0073] 硬化触媒の配合量としては、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、０．００１～２０重量部が好ましく、０．０１～１５重量部がより好ましく、０．０１～１０重量部が特に好ましい。さらに、硬化触媒の中には、硬化性組成物が硬化した後で、硬化物の表面に染み出したり、硬化物表面を汚染する場合がある。このような場合には、硬化触媒の使用量を０．０１～３．０重量部とすることで、硬化性を確保しながら、硬化物の表面状態を良好に保てる。

[0074] 本実施形態に係る硬化性組成物には、その他の添加剤として、シリコン化合物、接着性付与剤、可塑剤、溶剤、希釈剤、シリケート、充填剤、タレ防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、物性調整剤、粘着付与樹脂、エポキシ基を含有する化合物、光硬化性物質、酸素硬化性物質、表面性改良剤、エポキシ樹脂、その他の樹脂、難燃剤、発泡剤を添加しても良い。また、本実施形態に係る硬化性組成物には、該組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、硬化性調整剤、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、防かび剤等が挙げられる。

[0075] （充填剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグ

ネシウム、ケイソウ土、クレー、タルク、酸化チタン、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、ＰＶＣ粉末、ＰＭＭＡ粉末、ガラス繊維およびフィラメント等が挙げられる。

[0076] 充填剤の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、１～３００重量部が好ましく、１０～２５０重量部がより好ましい。

[0077] 組成物の軽量化（低比重化）の目的で、有機バルーン、無機バルーンを添加してもよい。バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものであり、このバルーンの材料としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料が挙げられる。

[0078] バルーンの使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、０．１～１００重量部が好ましく、１～２０重量部がより好ましい。

[0079] （接着性付与剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には、接着性付与剤を添加することができる。接着性付与剤としては、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物を添加することができる。

[0080] シランカップリング剤の具体例としては、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－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、（２－アミノエチル）アミノメチルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シラン類；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メトキシシラン、α－イソシアネートメチルトリ

メトキシシラン、α－イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類；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等のメルカプト基含有シラン類；γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類等が挙げられる。また、アミノ基含有シランの縮合物、アミノ基含有シランと他のアルコキシシランとの縮合物、等の各種シランカップリング剤の縮合物；アミノ基含有シランとエポキシ基含有シランの反応物、アミノ基含有シランと（メタ）アクリル基含有シランの反応物、等の各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。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。

[0081] シランカップリング剤の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、０．１～２０重量部が好ましく、０．５～１０重量部がより好ましい。

[0082] （可塑剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には、可塑剤を添加することができる。可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート（ＤＩＮＰ）、ジヘプチルフタレート、ジ（２－エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート（ＤＩＤＰ）、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル化合物；ビス（２－エチルヘキシル）－１，４－ベンゼンジカルボキシレートなどのテレフタル酸エステル化合物；１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルなどの非フタル酸エステル化合物；アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、アセチルクエン酸トリブチルなどの脂肪族多価カルボン酸エステル化合物；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステル化合物；アルキルスルホン酸フェニルエステル；リン酸エステル化合物；トリメリット酸エステル化合物；塩素化パラフィン；ア

ルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油；プロセスオイル；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤等が挙げられる。

[0083] また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系重合体；ポリエステル系可塑剤；数平均分子量５００以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、これらポリエーテルポリオールのヒドロキシ基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；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、ポリクロロプレン等が挙げられる。可塑剤は、単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0084] また、高分子可塑剤は、反応性シリル基を有しないものでよいが、反応性シリル基を有してもよい。反応性シリル基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性シリル基を有する場合、１分子あたり平均して１個以下、更には０．８個以下が好ましい。反応性シリル基を有する可塑剤、特に反応性シリル基を有するオキシアルキレン重合体を使用する場合、その数平均分子量はシリル基含有有機重合体（E_a）より低いことが好ましい。

[0085] 可塑剤の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、５～１５０重量部が好ましく、１０～１２０重量部がより好ましく、２０～１００重量部がさらに好ましい。

[0086] （溶剤、希釈剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には溶剤または希釈剤を添加することができる。溶剤及び希釈剤としては、特に限定されないが、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、エーテルなどを使用することができる。溶剤または希釈剤を使用する場合、組成物を屋内で使用した時の空気への汚染の問題から、溶剤の沸点は、１５０℃以上が好ましく、２００℃以上がより好ましく、２５０℃

以上が特に好ましい。上記溶剤または希釈剤は単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。

[0087] （タレ防止剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には、必要に応じてタレを防止し、作業性を良くするためにタレ防止剤を添加しても良い。タレ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらタレ防止剤は単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。

[0088] タレ防止剤の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、０．１～２０重量部が好ましい。

[0089] （酸化防止剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には、酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できる。例えば、イルガノックス２４５，イルガノックス１０１０，イルガノックス１０３５，イルガノックス１０７６，イルガノックス１１３５，イルガノックス１３３０，イルガノックス１５２０（以上いずれもＢＡＳＦ製）；ＳＯＮＧＮＯＸ１０７６（ＳＯＮＧＷＯＮ製）、ＢＨＴが挙げられる。同様に、チヌビン６２２ＬＤ，チヌビン１４４，チヌビン２９２，ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ９４４ＬＤ，ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ１１９ＦＬ（以上いずれもＢＡＳＦ製）；アデカスタブＬＡ－５７，アデカスタブＬＡ－６２，アデカスタブＬＡ－６７，アデカスタブＬＡ－６３，アデカスタブＬＡ－６８（以上いずれも株式会社ＡＤＥＫＡ製）；サノールＬＳ－２６２６，サノールＬＳ－１１１４，サノールＬＳ－７４４（以上いずれも三共ライフテック株式会社製）；ノクラックＣＤ（大内新興化学工業株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。他にＳＯＮＧＮＯＸ４１２０，ナウガード４４５，ＯＫＡ

ＢＥＳＴ　ＣＬＸ０５０などの酸化防止剤も使用できる。酸化防止剤の具体例は特開平４－２８３２５９号公報や特開平９－１９４７３１号公報にも記載されている。

[0090] 酸化防止剤の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、０．１～１０重量部が好ましく、０．２～５重量部がより好ましい。

[0091] （光安定剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には、光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。

[0092] 光安定剤の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、０．１～１０重量部が好ましく、０．２～５重量部がより好ましい。

[0093] （紫外線吸収剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には、紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換アクリロニトリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましく、市販名チヌビンＰ、チヌビン２１３、チヌビン２３４、チヌビン３２６、チヌビン３２７、チヌビン３２８、チヌビン３２９、チヌビン５７１、チヌビン１６００、チヌビンＢ７５（以上、ＢＡＳＦ製）が挙げられる。

[0094] 紫外線吸収剤の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、０．１～１０重量部が好ましく、０．２～５重量部がより好ましい。

[0095] （物性調整剤）

本実施形態に係る硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張

特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、フェノキシトリメチルシラン、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；ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのアリー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、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のアルキルイソプロペノキシシラン；トリス（トリメチルシリル）ボレート、トリス（トリエチルシリル）ボレートなどのトリアルキルシリルボレート類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本実施形態に係る硬化性組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを上昇させたりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。

[0096] 特に、加水分解により、分子内に１価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は、硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に１価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、ヘキサノール、オクタノール、フェノール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのアルコールの誘導体であって加水分解によりシランモノオールを生成するシリコン化合物を挙げることができる。具体的には、フェノキシトリメチルシラン、トリス（（トリメチルシロキシ）メチル）プロパン等が挙げられる。

[0097] 物性調整剤の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して、０．１～１０重量部が好ましく、０．５～５重量部がより好ましい。

[0098] （粘着付与樹脂）

本実施形態に係る硬化性組成物には、基材への接着性や密着性を高める目

的、あるいはその他必要に応じて粘着付与樹脂を添加できる。粘着付与樹脂としては、特に制限はなく通常使用されているものを使うことができる。

[0099] 具体例としては、テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、テルペン－フェノール樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、キシレン－フェノール樹脂、シクロペンタジエン－フェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、スチレン系ブロック共重合体及びその水素添加物、石油樹脂（例えば、Ｃ５炭化水素樹脂、Ｃ９炭化水素樹脂、Ｃ５Ｃ９炭化水素共重合樹脂等）、水添石油樹脂、ＤＣＰＤ樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、２種以上を併用しても良い。

[0100] 粘着付与樹脂の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して２～１００重量部が好ましく、５～５０重量部であることがより好ましく、５～３０重量部であることがさらに好ましい。

[0101] （エポキシ基を含有する化合物）

本実施形態に係る硬化性組成物においてはエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の復元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ビス（２－エチルヘキシル）－４，５－エポキシシクロヘキサン－１，２－ジカーボキシレート（Ｅ－ＰＳ）、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等が挙げられる。エポキシ化合物は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して０．５～５０重量部の範囲で使用するのがよい。

[0102] （光硬化性物質）

本実施形態に係る硬化性組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性

物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、代表的なものとしては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を１ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物である不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。

[0103] 光硬化性物質の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して０．１～２０重量部であることが好ましく、０．５～１０重量部がより好ましい。

[0104] （酸素硬化性物質）

本実施形態に係る硬化性組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、１，３－ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる１，２－ポリブタジエン、１，４－ポリブタジエン、Ｃ５～Ｃ８ジエンの重合体などの液状重合体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。

[0105] 酸素硬化性物質の使用量は、本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）１００重量部に対して０．１～２０重量部の範囲で使用するのが好ましく、０．５～１０重量部がより好ましい。特開平３－１６００５３号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

[0106] （エポキシ樹脂）

本実施形態に係る硬化性組成物にはエポキシ樹脂を併用することができる

。エポキシ樹脂を添加した組成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはビスフェノールＡ型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0107] エポキシ樹脂と本実施形態に係るシリル基含有有機重合体（E_a）の使用割合は、重量比で、シリル基含有有機重合体（E_a）／エポキシ樹脂＝１００／１～１／１００の範囲であることが好ましい。

[0108] エポキシ樹脂を添加する場合、本実施形態に係る硬化性組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できる。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。

[0109] エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量は、エポキシ樹脂１００重量部に対して０．１～３００重量部の範囲であることが好ましい。

[0110] ＜＜硬化性組成物の調製＞＞

本実施形態に係る硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する１成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途、硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と有機重合体組成物を使用前に混合する２成分型として調製することもできる。作業性の点からは、１成分型が好ましい。

[0111] 前記硬化性組成物が１成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。また、脱水乾燥法に加えて、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニ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、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

[0112] ＜用途＞

本実施形態に係る硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーリング材、接着剤、防水材、塗膜防水材、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材として使用することができる。本実施形態に係る硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、柔軟性および接着性に優れることから、シーリング材または接着剤として好適に使用することができる。

[0113] また本実施形態に係る硬化性組成物は、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・電子部品、装置の電気絶縁材料、音響学的絶縁材料、弾性接着剤、バインダー、コンタクト型接着剤、スプレー型シール材、クラック補修材、タイル張り用接着剤、アスファルト防水材用接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療用粘着シート、医療機器シール材、歯科印象材料、食品包装材、サイジングボードなどの外装材の目地用シーリング材、コーティング材、防滑被覆材、緩衝材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、コンクリート補強材、仮止め用接着剤、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、自動車部品、トラック、バスなど大型車両部品、列車車両用部品、航空機部品、船舶用部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤などの様々な用途に利用可能である。自動車を例にすると、プラスチックカバー、トリム、フランジ、バンパー、ウインドウ取付、内装部材、外装部品などの接着取付など多種多様に使用可能である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。また、本実施形態に係る硬化性組成物は、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、皮革、繊維製品、布地、紙、板およびゴム

を結合するための接着剤、反応性後架橋感圧性接着剤、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、ＳＳＧ工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、土木用、橋梁用材料としても使用可能である。さらに、粘着テープや粘着シートなどの粘着材料としても使用可能である。

[0114] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

［項目１］

配位子として化合物（Ｂ）を有するルテニウム錯体（Ａ）であって、

化合物（Ｂ）が、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合している、ルテニウム錯体（Ａ）。

［項目２］

化合物（Ｂ）が、前記炭素－炭素二重結合を含む骨格として、ベンゼン環骨格を有する、項目１に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

［項目３］

化合物（Ｂ）が、前記炭素－炭素二重結合を含む骨格として、ノルボルナジエン骨格を有する、項目１に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

［項目４］

前記電子吸引性基が、フルオロ基、ブロモ基及びヨード基からなる群より選択される少なくとも１種である、項目１～３のいずれか１項に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

［項目５］

化合物（Ｂ）が、１，４－ジブロモベンゼン、１－ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン、１－ブロモ－２，６－ジフルオロベンゼン、１，４－ジヨードベンゼン、及び１，３，５－トリブロモベンゼンからなる群より選択される少なくとも１種である、項目２に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

［項目６］

化合物（Ｂ）が、２，３－ジブロモノルボルナジエンである、項目３に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

［項目７］

項目１～６のいずれかに記載のルテニウム錯体（Ａ）を含むヒドロシリル化反応触媒。

［項目８］

アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）と、項目７に記載のヒドロシリル化反応触媒を混合してヒドロシリル化反応させる工程を含む、シリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法。

［項目９］

前記ヒドロシリル化反応において、さらに化合物（Ｂ）を混合する、項目８に記載の製造方法。

［項目１０］

アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）と、配位子として化合物（Ｂ）を有さないルテニウム化合物（Ａ’）と、化合物（Ｂ）を混合してヒドロシリル化反応させる工程を含む、シリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法であって、

化合物（Ｂ）が、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合している、製造方法。

［項目１１］

ヒドロシラン化合物（Ｄ）の使用量が、アリル基含有化合物（Ｃ）が有するアリル基に対して３モル当量以上である、項目８～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

［項目１２］

シリル基含有化合物（Ｅ）が数平均分子量３，０００を超える重合体である、項目８～１１のいずれか１項に記載の製造方法。

［項目１３］

シリル基含有化合物（Ｅ）が加水分解性シリル基含有重合体である、項目８～１２のいずれか１項に記載の製造方法。

［項目１４］

シリル基含有化合物（Ｅ）が加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体である、項目１３に記載の製造方法。

［項目１５］

化合物（Ｂ）が、前記炭素－炭素二重結合を含む骨格として、ベンゼン環骨格を有する、項目８～１４のいずれか１項に記載の製造方法。

［項目１６］

化合物（Ｂ）が、前記炭素－炭素二重結合を含む骨格として、ノルボルナジエン骨格を有する、項目８～１４のいずれか１項に記載の製造方法。

［項目１７］

前記電子吸引性基が、フルオロ基、ブロモ基又はヨード基からなる群より選択される少なくとも１種である、項目８～１６のいずれか１項に記載の製造方法。

［項目１８］

化合物（Ｂ）が、１，４－ジブロモベンゼン、１－ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン、１－ブロモ－２，６－ジフルオロベンゼン、１，４－ジヨードベンゼン、及び１，３，５－トリブロモベンゼンからなる群より選択される少なくとも１種である、項目１５に記載の製造方法。

［項目１９］

化合物（Ｂ）が、２，３－ジブロモノルボルナジエンである、項目１６に記載の製造方法。

［項目２０］

ルテニウム化合物（Ａ’）が、２，５－ノルボルナジエン、ベンゼン、及びｐ－シメンから選択される配位子を有する、項目１０～１９のいずれかに記載の製造方法。

［項目２１］

加水分解性シリル基含有重合体、及び、項目１～６のいずれか１項に記載のルテニウム錯体（Ａ）を含有する重合体混合物。

［項目２２］

項目２１に記載の重合体混合物、及び、硬化触媒を含有する硬化性組成物。

［項目２３］

項目２２に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

実施例

[0115] 以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例中の数平均分子量は以下の条件で測定したＧＰＣ分子量である。

送液システム：東ソー製ＨＬＣ－８４２０ＧＰＣ

カラム：東ソー製ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨシリーズ

溶媒：ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：４０℃

[0116] シリル基、１－プロペニル基、又は水素化体の割合の算出は、下記の核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）を用いて、^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定により行った。

装置：ＡＶＡＮＣＥ　ＩＩＩ　ＨＤ５００型デジタル装置（ＢＲＵＫＥＲ社製）

[0117] （実施例１）

ルテニウム化合物（Ａ’）である塩化ルテニウム（ＩＩＩ）水和物（東京化成工業株式会社製）０．１５ｇを含むエタノール溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら、加熱還流下で、炭酸ナトリウム０．０６４ｇ、化合物（Ｂ）である２，３－ジブロモノルボルナジエン（東京化成工業株式会社製）０．２０ｇを加えた。上記の条件下で１時間撹拌した後、濾過し、減圧下で乾燥を行うことで、ルテニウム錯体（Ａ）であるルテニウム錯体（Ａ－１）を得た。

[0118] （実施例２）

ルテニウム化合物（Ａ’）である塩化ルテニウム（ＩＩＩ）水和物（東京化成工業株式会社製）０．１５ｇを含むエタノール溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら、加熱還流下で、炭酸ナトリウム０．０６４ｇ、化合物（Ｂ）である２，３－ジブロモノルボルナジエン（東京化成工業株式会社製）０．３６ｇを加えた。上記の条件下で１時間撹拌した後、濾過し、減圧下で乾燥を行うことで、ルテニウム錯体（Ａ）であるルテニウム錯体（Ａ－２）を得た。

[0119] （合成例１）

数平均分子量が約３，１００の水酸基末端ポリオキシプロピレン重合体（Ｆ－１）に対して、重合体（Ｆ－１）の水酸基に対して１．１モル当量のナトリウムメトキシドを２８％メタノール溶液として添加した。減圧留去によりメタノールを留去した後、重合体（Ｆ－１）の水酸基に対して１．３モル当量の塩化アリルを添加して１３０℃で１時間反応を行い、末端の水酸基をアリル基に変換した。その後、未反応の塩化アリルを減圧脱気により留去した。得られた未精製のアリル末端ポリオキシプロピレンをｎ－ヘキサン及び水と混合撹拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧留去することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基含有化合物（Ｃ）であるアリル基含有有機重合体（Ｃ－１）を得た。該重合体の数平均分子量は３，１００であった。

[0120] （実施例３）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－１）に対して、実施例１で得たルテニウム錯体（Ａ）であるルテニウム錯体（Ａ－１）２，４００ｐｐｍ、及び、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－１）が有するアリル基に対し５．０モル当量）を添加し、７０℃でヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行うことで、重合体（Ｃ－１）が有するアリル基が完全に消費されたことを確認できるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有化

合物（Ｅ）である重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表１に示す。

[0121]　（実施例４）

実施例２で得たルテニウム錯体（Ａ）であるルテニウム錯体（Ａ－２）２，４００ｐｐｍを用いる以外は実施例３と同じ方法でヒドロシリル化反応を実施した。結果を表１に示す。

[0122]　（実施例５～１７）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－１）に対して、表１に記載の通り、ルテニウム錯体（Ａ）又は各ルテニウム化合物（Ａ’）、及び、各化合物（Ｂ）を添加し、７０℃で１０分間攪拌した。さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－１）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、７０℃で重合体（Ｃ－１）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－１）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有化合物（Ｅ）である重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表１に示す。

[0123]

[表1]

	ヒドロシリル化触媒		触媒量（ppm）	添加配位子		添加配位子量（ppm）	反応時間（時間）	転化率（%）	シリル基（%）	1-プロペニル基（%）	水素化体（%）	原料Mn（GPC）	生成物Mn（GPC）
実施例3	（A）	ルテニウム錯体（A-1）	2400	—	なし	—	1	>99	90	1	9	3100	4400
実施例4	（A）	ルテニウム錯体（A-2）	2400	—	なし	—	1	>99	95	4	1	3100	4500
実施例5	（A）	ルテニウム錯体（A-1）	2400	（B）	2, 3-ジブロモノルボルナジエン	6200	1	>99	95	0	5	3100	4800
実施例6	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	（B）	2, 3-ジブロモノルボルナジエン	6200	1	>99	99	0	1	3100	3500
実施例7	（A'）	$[RuCl_2(benzene)]_2$	2400	（B）	2, 3-ジブロモノルボルナジエン	6200	1	>99	99	0	1	3100	4000
実施例8	（A'）	$[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$	2400	（B）	2, 3-ジブロモノルボルナジエン	6200	1	>99	93	0	7	3100	4900
実施例9	（A'）	$Ru_3(CO)_{12}$	2400	（B）	2, 3-ジブロモノルボルナジエン	6200	1	>99	92	3	5	3100	4300
実施例10	（A'）	塩化ルテニウム(III)水和物	2400	（B）	2, 3-ジブロモノルボルナジエン	6200	1	>99	90	1	9	3100	4000
実施例11	（A'）	塩化ルテニウム(III)水和物	240	（B）	2, 3-ジブロモノルボルナジエン	620	1	>99	90	1	9	3100	3900
実施例12	（A'）	塩化ルテニウム(III)水和物	48	（B）	2, 3-ジブロモノルボルナジエン	120	1	>99	92	4	4	3100	3600
実施例13	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	（B）	1,3,5-トリブロモベンゼン（クロロホルム溶液）	9400	1	>99	99	0	1	3100	3600
実施例14	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	（B）	1,4-ジブロモベンゼン（エタノール溶液）	7100	2	>99	98	1	1	3100	5800
実施例15	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	（B）	1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン	5800	2	>99	98	1	1	3100	3500
実施例16	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	（B）	1-ブロモ-2,6-ジフルオロベンゼン	5800	2	>99	98	1	1	3100	3800
実施例17	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	（B）	1,4-ジヨードベンゼン（エタノール溶液）	9900	1	>99	99	0	1	3100	3800

[0124] （比較例１～６）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－１）に対して、表２に記載の通り、市販のＫａｒｓｔｅｄｔ触媒（白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で３重量％のイソプロパノール溶液））又は各ルテニウム化合物（Ａ

’）２，４００ｐｐｍ、及び、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－１）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、７０℃で重合体（Ｃ－１）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－１）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有重合体を得た。得られた重合体を^{1}ＨＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表２に示す。

[0125] （比較例７～１２）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－１）に対して、表２に記載の通り、ルテニウム化合物（Ａ’）である［ＲｕＣｌ$_{2}$（ｎｂｄ）］$_{n}$（ｎｂｄ：ノルボルナジエン）２，４００ｐｐｍ、及び、化合物（Ｂ）に該当しない各化合物（Ｂ’）を添加し、７０℃で１０分間攪拌した。さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－１）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、７０℃で重合体（Ｃ－１）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－１）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表２に示す。

[0126]

[表2]

	触媒		触媒量 (ppm)		添加配位子	添加配位子量 (ppm)	反応時間 (時間)	転化率 (%)	シリル基 (%)	1-プロペニル基 (%)	水素化体 (%)	原料Mn (GPC)	生成物Mn (GPC)
比較例1	—	Karstedt触媒	2400	—	なし	—	1	>99	82	17	1	3100	—
比較例2	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	—	なし	—	2	>99	84	13	3	3100	—
比較例3	(A')	$[RuCl_2(benzene)]_2$	2400	—	なし	—	3	>99	83	10	7	3100	—
比較例4	(A')	$[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$	2400	—	なし	—	1	>99	87	3	10	3100	—
比較例5	(A')	$Ru_3(CO)_{12}$	2400	—	なし	—	2	94	1	91	8	3100	—
比較例6	(A')	塩化ルテニウム(III)水和物	2400	—	なし	—	1	>99	58	26	16	3100	—
比較例7	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	(B')	2,5-ノルボルナジエン	2800	2	>99	78	19	3	3100	—
比較例8	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	(B')	2-ノルボルネン (エタノール溶液)	2800	1	>99	82	16	2	3100	—
比較例9	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	(B')	ノルボルナン-5-エン-2,3-ジカルボン酸 (メタノール溶液)	5500	2	>99	51	40	9	3100	—
比較例10	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	(B')	2,6-ジ-tert-ブチル-1,4-ベンゾキノン (メタノール溶液)	6600	2	>99	75	3	22	3100	—
比較例11	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	(B')	メシチレン	3600	3	>99	83	15	2	3100	—
比較例12	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	2400	(B')	フロログルシノール (エタノール溶液)	3800	1	>99	79	15	6	3100	—

[0127] 表１と表２から以下のことが分かる。実施例３，４と比較例１～６とを比較すると、Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒、又はルテニウム化合物（Ａ’）を用いた比較例１～６に比べて、配位子として化合物（Ｂ）を有するルテニウム錯体（Ａ）を用いた実施例３、４では、得られた重合体におけるシリル基の割合

が高く、１－プロペニル基と水素化体の割合が低いことから、重合体（Ｃ－１）のアリル基に対し、より高選択的にシリル基を導入できたことが分かる。実施例３と実施例４を比較すると、ルテニウム錯体（Ａ－２）を用いた実施例４のシリル基導入率がより高いことから、ルテニウム錯体（Ａ）を合成する際に、化合物（Ｂ）をより多く用いることが好ましいことが示唆された。

[0128] また、ルテニウム錯体（Ａ－１）を用いた実施例３と実施例５を比較すると、ルテニウム錯体（Ａ－１）に加え、化合物（Ｂ）として２，３－ジブロモノルボルナジエンを添加した実施例５の方が、より高選択的にシリル基を導入できたことが分かる。

[0129] また、ルテニウム化合物（Ａ’）を用いて、さらに化合物（Ｂ）を添加した実施例６～１７と、ルテニウム化合物（Ａ’）を用いて化合物（Ｂ）を添加しなかった比較例２～６とを比べると、実施例６～１７の方が、重合体（Ｃ－１）のアリル基に対し、より高選択的にシリル基を導入できたことが分かる。このように、予め合成したルテニウム錯体（Ａ）を用いず、ルテニウム化合物（Ａ’）に化合物（Ｂ）を添加した後にヒドロシリル化反応を行う、より簡便な方法でも、顕著なシリル基導入率の上昇が確認できた。

[0130] また、ルテニウム化合物（Ａ’）として［ＲｕＣｌ$_2$（ｎｂｄ）］$_n$を用いて、さらに化合物（Ｂ）として２，３－ジブロモノルボルナジエンを添加した実施例６と、ルテニウム化合物（Ａ’）として［ＲｕＣｌ$_2$（ｎｂｄ）］$_n$を用いて、さらに化合物（Ｂ）に該当しない化合物（Ｂ’）を添加した比較例７～１２とを比べると、実施例６の方が、重合体（Ｃ－１）のアリル基に対し、より高選択的にシリル基を導入できたことが分かる。比較例７～１２は比較例２に対しシリル基導入率の上昇が見られない一方で、実施例６は比較例２に対し顕著なシリル基導入率の上昇が確認できた。このことから、特定の構造を有する化合物（Ｂ）の添加が、シリル基導入率の上昇に重要であることが分かる。

[0131] （合成例２）

数平均分子量が約４，５００のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、両末端に水酸基を有する数平均分子量１４，５００の水酸基含有有機重合体（Ｆ－２）を得た。

水酸基含有有機重合体（Ｆ－２）に対して、重合体（Ｆ－２）の水酸基に対して１．１モル当量のナトリウムメトキシドを２８％メタノール溶液として添加した。減圧留去によりメタノールを留去した後、重合体（Ｆ－２）の水酸基に対して１．３モル当量の塩化アリルを添加して１３０℃で１時間反応を行った後、塩化アリルを減圧留去した。得られた未精製のアリル含有有機重合体をｎ－ヘキサン及び水と混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧留去することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基含有化合物（Ｃ）であるアリル基含有有機重合体（Ｃ－２）を得た。該重合体の数平均分子量は１４，５００であった。

[0132] （実施例１８）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－２）に対して、実施例２で得たルテニウム錯体（Ａ）であるルテニウム錯体（Ａ－２）２４０ｐｐｍを添加し、さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、９０℃で重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－２）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有化合物（Ｅ）である重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表３に示す。

[0133] （実施例１９）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－２）に対して、ルテニウム化合物（Ａ’）である［ＲｕＣｌ$_{2}$（ｎｂｄ）］$_{n}$　２４０ｐｐｍ、及び、化

合物（Ｂ）である２，３－ジブロモノルボルナジエン６２０ｐｐｍを添加し、９０℃で１０分間攪拌した。さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、９０℃で重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－２）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有化合物（Ｅ）である重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表３に示す。

[0134]　（比較例１３，１４）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－２）に対して、Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒又はルテニウム化合物（Ａ’）である［$RuCl_2$（ｎｂｄ）］$_n$

２４０ｐｐｍを添加し、さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、９０℃で重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－２）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表３に示す。

[0135]

[表3]

	触媒		触媒量（ppm）	添加配位子		添加配位子量（ppm）	転化率（%）	シリル基（%）	1-プロペニル基（%）	水素化体（%）	原料Mn（GPC）	生成物Mn（GPC）
実施例18	（A）	ルテニウム錯体(A-2)	240	—	なし	—	>99	98	0	2	14500	15700
実施例19	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	240	（B）	2.3-ジブロモノルボルナジエン	620	>99	98	0	2	14500	15500
比較例13	—	Karstedt触媒	240	—	なし	—	>99	83	16	1	14500	—
比較例14	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	240	—	なし	—	>99	69	25	6	14500	—

[0136] 表３から明らかなように、Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒、又はルテニウム化合物（Ａ’）を用いた比較例１３，１４に比べて、ルテニウム錯体（Ａ）を用いた実施例１８、及びルテニウム化合物（Ａ’）と化合物（Ｂ）を用いた実施例１９では、重合体（Ｃ－２）のアリル基に対し、より高選択的にシリル基

を導入できたことが分かる。よって、数平均分子量が１４，５００の重合体（Ｃ）に対しても、本発明の製造方法を用いてヒドロシリル化反応を行うことで、高いシリル基導入率が達成できることが確認できた。

[0137] （合成例３）

数平均分子量が約４，５００のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、両末端に水酸基を有する数平均分子量２７，６００の水酸基含有有機重合体（Ｆ－３）を得た。

水酸基含有有機重合体（Ｆ－３）に対して、重合体（Ｆ－３）の水酸基に対して１．１モル当量のナトリウムメトキシドを２８％メタノール溶液として添加した。減圧留去によりメタノールを留去した後、重合体（Ｆ－３）の水酸基に対して１．３モル当量の塩化アリルを添加して１３０℃で１時間反応を行った後、塩化アリルを減圧留去した。得られた未精製のアリル基含有有機重合体をｎ－ヘキサン及び水と混合撹拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧留去することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基含有化合物（Ｃ）であるアリル基含有有機重合体（Ｃ－３）を得た。該重合体の数平均分子量は２７，６００であった。

[0138] （実施例２０）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－３）に対して、実施例２で得たルテニウム錯体（Ａ）であるルテニウム錯体（Ａ－２）２４０ｐｐｍ、及び、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、９０℃で重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－３）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有化合物（Ｅ）である重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそ

れぞれの基の割合を算出した。結果を表４に示す。

[0139] （実施例２１～２５）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－３）に対して、表４に記載の通り、各ルテニウム化合物（Ａ’）、及び、各化合物（Ｂ）を添加し、９０℃で１０分間攪拌した。さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、９０℃で重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－３）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有化合物（Ｅ）である重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表４に示す。

[0140] （比較例１５～１７）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－３）に対して、市販のＫａｒｓｔｅｄｔ触媒又は各ルテニウム化合物（Ａ’）２４０ｐｐｍ、及び、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、９０℃で重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－３）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表４に示す。

[0141]

[表4]

	触媒		触媒量（ppm）	添加配位子		添加配位子量（ppm）	反応時間（時間）	転化率（%）	シリル基（%）	1-プロペニル基（%）	水素化体（%）	原料Mn（GPC）	生成物Mn（GPC）
実施例20	（A）	ルテニウム錯体(A-2)	240	—	なし	-	1	>99	99	0	1	27600	29500
実施例21	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	240	（B）	2,3-ジブロモノルボルナジエン	620	1	>99	98	0	2	27600	29000
実施例22	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	48	（B）	2,3-ジブロモノルボルナジエン	120	2	>99	99	0	1	27600	28900
実施例23	（A'）	$[RuCl_2(benzene)]_2$	240	（B）	2,3-ジブロモノルボルナジエン	620	1	>99	98	0	2	27600	28900
実施例24	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	240	（B）	1,3,5-トリブロモベンゼン（クロロホルム溶液）	620	2	>99	97	0	3	27600	29700
実施例25	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	100	（B）	ヘキサブロモベンゼン（クロロホルム溶液）	680	2	>99	96	0	4	27600	29000
比較例15	—	Karstedt触媒	50	—	なし	—	3	>99	79	20	1	27600	—
比較例16	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	240	—	なし	—	2	>99	81	14	5	27600	—
比較例17	（A'）	$[RuCl_2(benzene)]_2$	240	—	なし	—	5	>99	82	15	3	27600	—

[0142] 表４から明らかなように、実施例２０～２５では、比較例１５～１７に比べて、アリル基含有有機重合体のアリル基に対し、より高選択的にシリル基を導入できたことが分かる。よって、数平均分子量が２７，６００の重合体（Ｃ）に対しても、本発明の製造方法を用いてヒドロシリル化反応を行うこ

とで、高いシリル基導入率が達成できることが確認できた。

[0143] （実施例２６）

合成例２で得たアリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－２）に対して、ルテニウム化合物（Ａ’）である［ＲｕＣｌ$_2$（ｎｂｄ）］$_n$ ２４０ｐｐｍ、及び、化合物（Ｂ）である２，３－ジブロモノルボルナジエン６２０ｐｐｍを添加し、１００℃で１０分間攪拌した。さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるトリエトキシシラン（重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、１００℃で重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－２）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有化合物（Ｅ）である重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ ＮＭＲ測定で、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表５に示す。

[0144] （比較例１８）

合成例２で得たアリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－２）に対して、１００℃で撹拌しながら、ルテニウム化合物（Ａ’）である［ＲｕＣｌ$_2$（ｎｂｄ）］$_n$ ２４０ｐｐｍを添加し、さらにヒドロシラン化合物（Ｄ）であるトリエトキシシラン（重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対し、５．０モル当量）を添加し、１００℃で重合体（Ｃ－２）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から５時間反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。結果を表５に示す。

[0145]

[表5]

	触媒		触媒量（ppm）	添加配位子		添加配位子量（ppm）	ヒドロシラン化合物(D)	反応時間（時間）	転化率（%）	シリル基（%）	1-プロペニル基（%）	水素化体（%）
実施例26	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	240	(B)	2,3-ジブロモノルボルナジエン	620	トリエトキシシラン	3	>99	95	0	5
比較例18	(A')	$[RuCl_2(nbd)]_n$	240	—	なし	—	トリエトキシシラン	5	89	46	50	4

[0146] 表５から明らかなように、実施例２６では、比較例１８に比べて、アリル基含有有機重合体のアリル基に対し、より高選択的にシリル基を導入できたことが分かる。よって、別種のヒドロシラン化合物に対しても、本発明の製造方法を用いてヒドロシリル化反応を行うことで、高いシリル基導入率が達

成できることが確認できた。

[0147] （実施例２７）

アリル基含有化合物（Ｃ）である１－オクテン（１．０ｇ、８．９ｍｍｏｌ）に対して、６０℃で攪拌しながら、実施例２で得たルテニウム錯体（Ａ）であるルテニウム錯体（Ａ－２）２ｍｇを添加し、さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（１．４ｇ、１３．４ｍｍｏｌ）を添加し、６０℃で１－オクテンが有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、３０分で１－オクテンが有するアリル基が完全に消費され、９９％以上の収率でシリル化体が生じていることが確認できた。よって、本発明の製造方法は、アリル基含有化合物（Ｃ）が重合体ではない低分子化合物の場合でも、問題なく適用できることを確認できた。

[0148] （実施例２８）

２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下にて、実施例１９で得たシリル基含有化合物（Ｅ）である加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－１）１００重量部に対して、ＤＩＮＰ（（株）ジェイプラス製：ジイソノニルフタレート）９０重量部、白艶華ＣＣＲ（白石カルシウム（株）製：沈降炭酸カルシウム）１６０重量部、ホワイトン　ＳＢ（白石カルシウム（株）製：重質炭酸カルシウム）５４重量部、タイペークＲ８２０（（株）石原産業製：酸化チタン）５重量部、ディスパロン６５００（楠本化学（株）製：脂肪酸アマイドワックス）２重量部、チヌビン３２６（ＢＡＳＦ製：２－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール）１重量部、及びチヌビン７７０（ＢＡＳＦ製：ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート）１重量部、を混合して、Ａ－１７１（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ製：ビニルトリメトキシシラン）５重量部、Ａ－１１２０（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ製：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）３重量部、及びネオスタンＵ－２２０Ｈ（日東化成（株）製、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート））２重

量部を添加し、スパチュラで十分混合した後、自転公転ミキサーを用いて均一に混合脱泡し、硬化性組成物を得た。

[0149] （皮張り時間）

２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下にて、得られた硬化性組成物を厚さ約５ｍｍの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とし、表面をスパチュラで触り、スパチュラに評価対象の組成物が付着しなくなった時間を皮張り時間とした。結果を表６に示す。

[0150] （ダンベル引張り物性）

得られた硬化性組成物を型枠に充填し、２３℃、相対湿度５０％下で２日、さらに５０℃で２日養生させて厚さ約３ｍｍのシート状硬化物を作製した。シート状硬化物を３号ダンベル型に打ち抜き、２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下にて、引っ張り強度試験を行い、５０％、及び１００％伸張時のモジュラス（Ｍ５０、及びＭ１００）を測定した。また、破断時の強度（ＴＢ）、及び伸び率（ＥＢ）を測定した。測定は（株）島津製オートグラフ（ＡＧＳ－Ｊ）を用い２００ｍｍ／ｍｉｎの引張り速度で行った。結果を表６に示す。

[0151] （実施例２９）

加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－１）１００重量部の代わりに、実施例２０で得たシリル基含有化合物（Ｅ）である加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－２）１００重量部を用いた以外は実施例２８と同じ方法で硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物を用いて、実施例２８と同様に皮張り時間とダンベル引張り物性を評価した。結果を表６に示す。

[0152] （比較例１９）

加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－１）１００重量部の代わりに、比較例１３で得た加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－１）１００重量部を用いた以外は実施例２８と同じ方法で硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物を用いて、実施例２８と同様に皮張り時間とダンベル引張り物性を評価した。結果を表６に示す。

[0153] （比較例２０）

加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－１）１００重量部の代わりに、比較例１５で得た加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－２）１００重量部を用いた以外は実施例２８と同じ方法で硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物を用いて、実施例２８と同様に皮張り時間とダンベル引張り物性を評価した。結果を表６に示す。

[0154] [表6]

		実施例28	実施例29	比較例19	比較例20
加水分解性シリル基含有有機重合体		E-1	E-2	E'-1	E'-2
原料のアリル基含有有機重合体(C)		C-2	C-3	C-2	C-3
重合体(C)のMn		14500	27600	14500	27600
ヒドロシリル化触媒		(A')	(A)	—	—
		$[RuCl_2(nbd)]_n$	ルテニウム錯体(A-2)	Karstedt触媒	Karstedt触媒
ヒドロシリル化時添加配位子		2,3-ジブロモノルボルナジエン	なし	なし	なし
シリル基	(%)	98	99	83	79
加水分解性シリル基含有有機重合体	E-1	100			
	E-2		100		
	E'-1			100	
	E'-2				100
可塑剤	DINP	90	90	90	90
充填剤	白艶華CCR	160	160	160	160
	ホワイトンSB	54	54	54	54
酸化チタン	タイペークR820	5	5	5	5
チクソ性付与剤	ディスパロン6500	2	2	2	2
紫外線吸収剤	チヌビン326	1	1	1	1
光安定剤	チヌビン770	1	1	1	1
脱水剤	A-171	5	5	5	5
接着性付与剤	A-1120	3	3	3	3
硬化触媒	U-220H	2	2	2	2
皮張り時間(分)		38	41	52	62
ダンベル引張物性	M50(MPa)	0.68	0.37	0.40	0.21
	M100(MPa)	1.05	0.60	0.67	0.35
	TB(MPa)	1.71	2.23	1.54	1.73
	EB(%)	324	846	466	950

[0155] 表６より、本発明の製造方法により得られた加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－１）は、同じアリル基含有有機重合体（Ｃ－２）を原料としてＫａｒｓｔｅｄｔ触媒を用いて製造した加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－１）に比べて、皮張り時間が短くより良好な硬化性を示した。さら

に、モジュラス、及び強度が上昇し、Ｍ１００は約１．６倍、強度は約１．１倍となった。また、本発明の製造方法により得られた加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－２）は、同じアリル基含有有機重合体（Ｃ－３）を原料としてＫａｒｓｔｅｄｔ触媒を用いて製造した加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－２）に比べて、皮張り時間が短くより良好な硬化性を示した。さらに、モジュラス、及び強度が上昇した。Ｍ１００は約１．７倍、強度は約１．３倍となった。

[0156] （合成例４）

合成例３で得た水酸基含有有機重合体（Ｆ－３）に対して、重合体（Ｆ－３）の水酸基に対して０．９モル当量のナトリウムメトキシドを２８％メタノール溶液として添加した。減圧留去によりメタノールを留去した後、重合体（Ｆ－３）の水酸基に対して１．２モル当量の３－クロロ－２－メチル－１－プロペン（塩化メタリル）を添加して１３０℃で１時間反応を行い、末端の水酸基をメタリル基に変換した後、３－クロロ－２－メチル－１－プロペン（塩化メタリル）を減圧留去した。その後、重合体（Ｆ－３）の水酸基に対して０．６モル当量のナトリウムメトキシドを２８％メタノール溶液として添加した。減圧留去によりメタノールを留去した後、重合体（Ｆ－３）の水酸基に対して０．７モル当量の３－クロロ－２－メチル－１－プロペン（塩化メタリル）を添加して１３０℃で１時間反応を行うことで、残存する末端の水酸基をメタリル基に変換した後、３－クロロ－２－メチル－１－プロペン（塩化メタリル）を減圧留去した。得られた未精製のメタリル基含有有機重合体をｎ－ヘキサン及び水と混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧留去することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、メタリル基含有化合物（Ｇ）であるメタリル基含有有機重合体（Ｇ－１）を得た。

メタリル基含有有機重合体（Ｇ－１）に対して、Ｋａｒｓｔｅｄｔ触媒１００ｐｐｍ、２，５－ジｔ－ブチル－１，４－ベンゾキノン１０００ｐｐｍを添加し、さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラ

ン（重合体（Ｇ－１）が有するメタリル基に対し、１．５モル当量）を添加し、１００℃で重合体（Ｇ－１）が有するメタリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｇ－１）が有するメタリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有重合体（Ｅ’－３）を得た。

[0157]　（実施例３０）

５Ｌプラネタリーミキサー（（株）ダルトン製）を用いて、表７に示した組成に従って１液型硬化性組成物を作製した。まず、Ｕｌｔｒａ－Ｐｆｌｅｘ（Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｍｉｎｅｒａｌｓ製：膠質炭酸カルシウム）１６０重量部、Ｑ３Ｔ（Ｈｕｂｅｒ社製：表面無処理重質炭酸カルシウム）５４重量部、Ｔｉ－Ｐｕｒｅ　Ｒ－９０２＋（Ｃｈｅｍｏｕｒｓ製：酸化チタン）２０重量部を１２０℃で２時間減圧乾燥した。次に、実施例２２で得たシリル基含有化合物（Ｅ）である加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－３）１００重量部、ＤＩＮＰ（（株）ジェイプラス製：ジイソノニルフタレート）９０重量部、Ｃｒａｙｖａｌｌａｃ　ＳＬ（ＡＲＫＥＭＡ製：脂肪酸アマイドワックス）２重量部、チヌビン３２８（ＢＡＳＦ製：紫外線吸収剤）１重量部、及びチヌビン７７０（ＢＡＳＦ製：光安定剤）１重量部、をそれぞれミキサーに投入し、１０分間混練した。得られた混合物を取り出し、３本ロールミルに１回通して均一分散させた後、再度ミキサーに混合物を投入し、２時間減圧脱水した。減圧脱水後、混合物を５０℃以下にまで冷却した後、Ａ－１７１（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ製：ビニルトリメトキシシラン）３重量部、Ａ－１１２０（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ製：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）３重量部、及びネオスタンＵ－２２０Ｈ（日東化成（株）製、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート））２重量部をそれぞれ加えて３分間混錬した。続けて２分間減圧脱泡した後、得られた混合物を直ちに防湿性アルミカートリッジに充填、密封することにより硬化性組成物を得た。

[0158]　（皮張り時間）

２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下にて、得られた硬化性組成物を厚さ約５ｍｍの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とし、表面をスパチュラで触り、スパチュラに評価対象の組成物が付着しなくなった時間を皮張り時間とした。結果を表７に示す。

[0159] （ダンベル引張り物性）

得られた硬化性組成物を型枠に充填し、２３℃、相対湿度５０％下で３日、さらに５０℃で４日養生させて厚さ約３ｍｍのシート状硬化物を作製した。シート状硬化物を３号ダンベル型に打ち抜き、２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下にて、引っ張り強度試験を行い、５０％、及び１００％伸張時のモジュラス（Ｍ５０、及びＭ１００）を測定した。また、破断時の強度（ＴＢ）、及び伸び率（ＥＢ）を測定した。測定は（株）島津製オートグラフ（ＡＧＳ－Ｊ）を用い２００ｍｍ／ｍｉｎの引張り速度で行った。結果を表７に示す。

[0160] （引き裂き強度）

２３℃、相対湿度５０％下で、得られた硬化性組成物を３ｍｍ厚のシート状型枠に充填した。２３℃、相対湿度５０％下で３日間硬化させた後、５０℃乾燥機内で４日間養生し、シート状硬化物を得た。得られた硬化物を引き裂き試験用ダンベル型（ＪＩＳ　Ａ型）に打ち抜き、試験片を得た。得られた試験片を用い、２３℃、相対湿度５０％下で、オートグラフを用いて引き裂き試験（引張速度２００ｍｍ／分）を行い、破断時応力（ＴＢ）を測定した。

[0161] （引張せん断強度）

２３℃、相対湿度５０％下で、被着体としてアルミニウム材を使用し、接着面積２５ｍｍ×２５ｍｍで、厚さ５０μｍで上記硬化性組成物を塗布して、２分間のオープンタイムを取った後、被着体同士を張り合わせた。得られた試験体を２３℃５０％の恒温恒湿条件に静置した。１時間、３時間、２４時間の各時間後にオートグラフを用いて引張せん断試験（引張速度５０ｍｍ／分）を行い、破断時応力（ＴＢ）を測定した。

また、得られた試験体を２３℃、相対湿度５０％下で３日、さらに５０℃で４日養生させた後にオートグラフを用いて引張せん断試験を行い、破断時応力（ＴＢ）を測定した。また、各時間における強度発現率を次のように計算した。

強度発現率（％）＝（各時間におけるせん断強度）÷（２３℃、相対湿度５０％下で３日、さらに５０℃で４日養生させた後のせん断強度）×１００

結果を表７に示す。

[0162] （比較例２１）

加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－３）１００重量部の代わりに、比較例１５で得た加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－２）１００重量部を用いた以外は実施例３０と同じ方法で硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物を用いて、実施例３０と同様に皮張り時間、ダンベル引張り物性、引き裂き強度、引張せん断強度を評価した。結果を表７に示す。

[0163] （比較例２２）

加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－３）１００重量部の代わりに、合成例４で得た加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－３）１００重量部を用いた以外は実施例３０と同じ方法で硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物を用いて、実施例３０と同様に皮張り時間、ダンベル引張り物性、引き裂き強度、引張せん断強度を評価した。結果を表７に示す。

[0164]

[表7]

			実施例30	比較例21	比較例22
加水分解性シリル基含有有機重合体			E-3	E'-2	E'-3
原料のアリル基含有有機重合体(C)			C-3	C-3	—
原料のメタリル基含有有機重合体(G)			—	—	G-1
重合体(C)又は(G)のMn			27600	27600	27600
ヒドロシリル化触媒			(A')	—	—
			$[RuCl_2(nbd)]_n$	Karstedt触媒	Karstedt触媒
ヒドロシリル化時添加配位子			2,3-ジブロモノルボルナジエン	なし	なし
シリル基		(%)	99	79	95
加水分解性シリル基含有有機重合体		E-3	100		
		E'-2		100	
		E'-3			100
可塑剤		DINP	90	90	90
充填剤		Ultra-Pflex	160	160	160
		Q3T	54	54	54
酸化チタン		Ti-Pure R902+	20	20	20
チクソ性付与剤		Crayvallac SL	2	2	2
紫外線吸収剤		チヌビン328	1	1	1
光安定剤		チヌビン770	1	1	1
脱水剤		A-171	3	3	3
接着性付与剤		A-1120	3	3	3
硬化触媒		U-220H	2	2	2
皮張り時間(分)			35	52	95
ダンベル引張物性		M50(MPa)	0.53	0.27	0.56
		M100(MPa)	0.85	0.45	0.89
		TB(MPa)	2.31	1.48	2.31
		EB(%)	809	798	779
引き裂き強度	TB(MPa)	TB(MPa)	14.2	11.7	13.2
引張せん断強度	23℃1hr	TB(MPa)	0.97	0.36	0.05
		強度発現率	27%	16%	1%
	23℃3hr	TB(MPa)	1.53	1.25	1.18
		強度発現率	43%	55%	35%
	23℃24hr	TB(MPa)	2.41	2.13	1.97
		強度発現率	68%	93%	58%
	23℃3d+50℃4d	TB(MPa)	3.6	2.3	3.4

[0165] 表７より、本発明の製造方法により得られた加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－３）は、同じアリル基含有有機重合体（Ｃ－３）を原料としてＫａｒｓｔｅｄｔ触媒を用いて製造した加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－２）や、メタリル基含有有機重合体（Ｇ－１）を原料としてＫａｒ

ｓｔｅｄｔ触媒を用いて製造した加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－３）に比べて、皮張り時間が短くより良好な硬化性を示した。また、より良好な引き裂き強度と、引張せん断強度を示した。加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ－３）は、ダンベル引張試験において、加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－２）に比べて高いモジュラス、及び強度を示し、加水分解性シリル基含有有機重合体（Ｅ’－３）と同程度の値を示した。

[0166] （実施例３１～３４）

アリル基含有化合物（Ｃ）である重合体（Ｃ－３）に対して、表８に記載の通り、ルテニウム化合物（Ａ’）である［ＲｕＣｌ$_2$（ｎｂｄ）］$_n$１００ｐｐｍ、及び、化合物（Ｂ）である２，３－ジブロモノルボルナジエン２６０ｐｐｍを添加し、表８に記載の反応温度で１０分間攪拌した。さらに、ヒドロシラン化合物（Ｄ）であるジメトキシメチルシラン（重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対し、表８に記載のモル当量）を添加し、重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対しヒドロシリル化反応を実施した。反応開始時から１時間おきに^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行い、重合体（Ｃ－３）が有するアリル基が完全に消費されるまで反応させた後、揮発成分を減圧留去してシリル基含有化合物（Ｅ）である重合体を得た。得られた重合体を^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定にて、シリル基、１－プロペニル基、及び水素化体の合計に対するそれぞれの基の割合を算出した。重合体の粘度は、粘度計ＲＥ８５Ｕ（東機産業株式会社製）を用いて、２３℃で測定した。結果を表８に示す。

[0167]

[表8]

	触媒		触媒量（ppm）	添加配位子		添加配位子量（ppm）	ヒドロシラン化合物量（アリル基に対するモル当量）	反応温度（℃）	反応時間（時間）	転化率（%）	シリル基（%）	1-プロペニル基（%）	水素化体（%）	原料粘度（Pa・s）	生成物粘度（Pa・s）
実施例31	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	100	（B）	2,3-ジブロモノルボルナジエン	260	5	90	2	>99	99	0	1	43	53
実施例32	（A'）	$[RuCl_2(nbd)]_n$	100	（B）	2,3-ジブロモノルボルナジエン	260	3	110	2	>99	95	2	3	43	65
実施例33	（A'）	[RuCl2(nbd)]n	100	（B）	2,3-ジブロモノルボルナジエン	280	2	110	2	>99	96	1	3	43	71
実施例34	（A'）	[RuCl2(nbd)]n	100	（B）	2,3-ジブロモノルボルナジエン	260	1.5	110	3	>99	95	3	2	43	77

[0168] 表８から明らかなように、実施例３１～３４ではいずれも高選択的にシリル基を導入できたことが分かる。特に、ヒドロシラン化合物（Ｄ）の、重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対するモル当量が大きいほど、シリル基の導入率が高く、さらに加水分解性シリル基含有有機重合体の粘度が低いことが分かる。

重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対して５モル当量のヒドロシラン化合物（Ｄ）と反応させた実施例３１では、表８の中で最もシリル化率が高く、最も粘度の低い重合体が得られた。

重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対して３モル当量のヒドロシラン化合物（Ｄ）と反応させた実施例３２では、実施例３１に比べてシリル化率は低下し、シリル化後の粘度が上昇したものの、重合体（Ｃ－３）が有するアリル基に対して２モル当量のヒドロシラン化合物（Ｄ）と反応させた実施例３３に比べて、粘度の低い重合体が得られた。

請求の範囲

[請求項1] 配位子として化合物（Ｂ）を有するルテニウム錯体（Ａ）であって、

化合物（Ｂ）が、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合している、ルテニウム錯体（Ａ）。

[請求項2] 化合物（Ｂ）が、前記炭素－炭素二重結合を含む骨格として、ベンゼン環骨格を有する、請求項１に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

[請求項3] 化合物（Ｂ）が、前記炭素－炭素二重結合を含む骨格として、ノルボルナジエン骨格を有する、請求項１に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

[請求項4] 前記電子吸引性基が、フルオロ基、ブロモ基及びヨード基からなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１～３のいずれか１項に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

[請求項5] 化合物（Ｂ）が、１，４－ジブロモベンゼン、１－ブロモ－３，５－ジフルオロベンゼン、１－ブロモ－２，６－ジフルオロベンゼン、１，４－ジヨードベンゼン、及び１，３，５－トリブロモベンゼンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項２に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

[請求項6] 化合物（Ｂ）が、２，３－ジブロモノルボルナジエンである、請求項３に記載のルテニウム錯体（Ａ）。

[請求項7] 請求項１に記載のルテニウム錯体（Ａ）を含むヒドロシリル化反応触媒。

[請求項8] アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）と、請求項７に記載のヒドロシリル化反応触媒を混合してヒドロシリル化反応させる工程を含む、シリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法。

[請求項9] 前記ヒドロシリル化反応において、さらに化合物（Ｂ）を混合する

、請求項８に記載の製造方法。

[請求項10] アリル基含有化合物（Ｃ）と、ヒドロシラン化合物（Ｄ）と、配位子として化合物（Ｂ）を有さないルテニウム化合物（Ａ’）と、化合物（Ｂ）を混合してヒドロシリル化反応させる工程を含む、シリル基含有化合物（Ｅ）の製造方法であって、

化合物（Ｂ）が、一分子中に少なくとも１個以上の炭素－炭素二重結合を有し、かつ、炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子のうち、少なくとも１個以上の炭素原子に電子吸引性基が結合している、製造方法。

[請求項11] ヒドロシラン化合物（Ｄ）の使用量が、アリル基含有化合物（Ｃ）が有するアリル基に対して３モル当量以上である、請求項８～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項12] シリル基含有化合物（Ｅ）が数平均分子量３，０００を超える重合体である、請求項８～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項13] シリル基含有化合物（Ｅ）が加水分解性シリル基含有重合体である、請求項８～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項14] シリル基含有化合物（Ｅ）が加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体である、請求項１３に記載の製造方法。

[請求項15] 化合物（Ｂ）が、前記炭素－炭素二重結合を含む骨格として、ベンゼン環骨格を有する、請求項８～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項16] 化合物（Ｂ）が、前記炭素－炭素二重結合を含む骨格として、ノルボルナジエン骨格を有する、請求項８～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項17] 前記電子吸引性基が、フルオロ基、ブロモ基又はヨード基からなる群より選択される少なくとも１種である、請求項８～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項18] 化合物（Ｂ）が、１，４－ジブロモベンゼン、１－ブロモ－３，５

－ジフルオロベンゼン、１－ブロモ－２，６－ジフルオロベンゼン、１，４－ジヨードベンゼン、及び１，３，５－トリブロモベンゼンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１５に記載の製造方法。

[請求項19] 化合物（Ｂ）が、２，３－ジブロモノルボルナジエンである、請求項１６に記載の製造方法。

[請求項20] ルテニウム化合物（Ａ’）が、２，５－ノルボルナジエン、ベンゼン、及びｐ－シメンから選択される配位子を有する、請求項１０に記載の製造方法。

[請求項21] 加水分解性シリル基含有重合体、及び、請求項１～３のいずれか１項に記載のルテニウム錯体（Ａ）を含有する重合体混合物。

[請求項22] 請求項２１に記載の重合体混合物、及び、硬化触媒を含有する硬化性組成物。

[請求項23] 請求項２２に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/015650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 15/00(2006.01)i; ***B01J 31/22***(2006.01)i; ***C08G 65/336***(2006.01)i; ***C08L 71/00***(2006.01)i; ***C08L 101/10***(2006.01)i
FI: C07F15/00 A CSP; B01J31/22 Z; C08G65/336; C08L71/00 Z; C08L101/10

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)

C07F15/00; B01J31/22; C08G65/336; C08L71/00; C08L101/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-37390 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) 27 February 2014 (2014-02-27) claims, paragraph [0009]	1-2
A		3-23
X	JP 2015-93937 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 18 May 2015 (2015-05-18) claims, example 1	1-2
A		3-23
X	JP 2002-503640 A (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 05 February 2002 (2002-02-05) claims, paragraph [0044]	1-2
A		3-23
X	JP 2016-501834 A (UMICORE AG & CO. KG) 21 January 2016 (2016-01-21) claims, paragraphs [0045]-[0046]	1-2
A		3-23

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
28 June 2024	**09 July 2024**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-546846 A (ZHAN, Zheng-Yun) 25 December 2008 (2008-12-25) claims, examples	1-2, 4
A		3, 5-23
X	CN 114478648 A (MIDDLE AND SOUTH UNIVERSITIES) 13 May 2022 (2022-05-13) claims, paragraph [0010]	1-2
A		3-23
X	US 2019/0243241 A1 (ECHEM SOLUTIONS CORP.) 08 August 2019 (2019-08-08) paragraph [0026]	1-2
A		3-23
X	Inorganic Chemistry, 2018, 57(21), pages 13749-13760, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02286 scheme 1	1-2
A		3-23
X	Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(37), pages 11836-11847, DOI: 10.1021/jacs.8b08150 schemes 1-2	1-2
A		3-23
X	Macromolecules, 2021, 54(13), pages 6135-6143, DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00571 G3 of fig. 3	1-2, 4
A		3, 5-23
X	Organometallics, 2000, 19(7), pages 1308-1318, DOI: 10.1021/om9909035 scheme 2	1-2, 4
A		3, 5-23
X	JP 2002-088090 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 27 March 2002 (2002-03-27) claims, example 1	1-2, 7-8, 11-13, 15, 21
A		3-6, 9-10, 14, 16-20, 22-23
A	CN 112126067 A (NINGBO SHUXIANG NEW MATERIAL CO., LTD.) 25 December 2020 (2020-12-25) entire text	1-23
A	Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(31), pages 13459-13468, DOI: 10.1021/jacs.0c04863 entire text	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/015650

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-37390 A	27 February 2014	US 2015/0225437 A1 claims, paragraph [0018] EP 2886679 A1 TW 201425630 A KR 10-2015-0038596 A TW 201522695 A	
JP 2015-93937 A	18 May 2015	(Family: none)	
JP 2002-503640 A	05 February 2002	US 5977393 A claims, scheme 1 WO 1999/026949 A1 EP 1042333 A1	
JP 2016-501834 A	21 January 2016	US 2015/0266009 A1 claims, paragraphs [0053]-[0054] WO 2014/067767 A1 EP 2725030 A1 CN 104768961 A	
JP 2008-546846 A	25 December 2008	US 2007/0043180 A1 claims, examples WO 2007/003135 A1 EP 1905777 A1 EP 2886549 A1 CN 1907992 A CN 102643175 A KR 10-2008-0037009 A	
CN 114478648 A	13 May 2022	US 2024/0101586 A1 claims, paragraph [0013] JP 2024-504897 A WO 2023/116540 A1 EP 4261216 A1 KR 10-2023-0119704 A	
US 2019/0243241 A1	08 August 2019	TW 201934610 A CN 110133963 A	
JP 2002-088090 A	27 March 2002	(Family: none)	
CN 112126067 A	25 December 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/015650

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07F 15/00(2006.01)i; B01J 31/22(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i; C08L 101/10(2006.01)i
FI: C07F15/00 A CSP; B01J31/22 Z; C08G65/336; C08L71/00 Z; C08L101/10

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））

C07F15/00; B01J31/22; C08G65/336; C08L71/00; C08L101/10

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2014-37390 A (田中貴金属工業株式会社) 27.02.2014 (2014-02-27) 特許請求の範囲, [0009]	1-2
A		3-23
X	JP 2015-93937 A (株式会社豊田中央研究所) 18.05.2015 (2015-05-18) 特許請求の範囲, 実施例1	1-2
A		3-23
X	JP 2002-503640 A (カリフォルニア インスティチュート オブ テクノロジー) 05.02.2002 (2002-02-05) 特許請求の範囲, [0044]	1-2
A		3-23
X	JP 2016-501834 A (ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト) 21.01.2016 (2016-01-21) 特許請求の範囲, [0045]-[0046]	1-2
A		3-23

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"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
28.06.2024	09.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

藤代　亮 4H 3850

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2008-546846 A (チャン、チョンユン) 25.12.2008 (2008-12-25) 特許請求の範囲，実施例	1-2, 4
A		3, 5-23
X	CN 114478648 A (MIDDLE AND SOUTH UNIVERSITIES) 13.05.2022 (2022-05-13) 請求の範囲，[0010]	1-2
A		3-23
X	US 2019/0243241 A1 (ECHEM SOLUTIONS CORP.) 08.08.2019 (2019-08-08) [0026]	1-2
A		3-23
X	Inorganic Chemistry , 2018, 57(21), Pages 13749-13760, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02286 Scheme 1	1-2
A		3-23
X	Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(37), Pages 11836-11847, DOI: 10.1021/jacs.8b08150 Scheme 1-2	1-2
A		3-23
X	Macromolecules, 2021, 54(13), Pages 6135-6143, DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00571 Figure 3.のG3	1-2, 4
A		3, 5-23
X	Organometallics, 2000, 19(7), Pages 1308-1318, DOI: 10.1021/om9909035 Scheme 2	1-2, 4
A		3, 5-23
X	JP 2002-088090 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 27.03.2002 (2002-03-27) 特許請求の範囲，実施例1	1-2, 7-8, 11-13, 15, 21
A		3-6, 9-10, 14, 16-20, 22-23
A	CN 112126067 A (NINGBO SHUXIANG NEW MATERIAL CO., LTD.) 25.12.2020 (2020-12-25) 全文	1-23
A	Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(31), Pages 13459-13468, DOI: 10.1021/jacs.0c04863 全文	1-23

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/015650

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-37390 A	27.02.2014	US 2015/0225437 A1 Claims, [0018] EP 2886679 A1 TW 201425630 A KR 10-2015-0038596 A TW 201522695 A	
JP 2015-93937 A	18.05.2015	（ファミリーなし）	
JP 2002-503640 A	05.02.2002	US 5977393 A Claims, Scheme 1 WO 1999/026949 A1 EP 1042333 A1	
JP 2016-501834 A	21.01.2016	US 2015/0266009 A1 Claims, [0053]-[0054] WO 2014/067767 A1 EP 2725030 A1 CN 104768961 A	
JP 2008-546846 A	25.12.2008	US 2007/0043180 A1 Claims, Examples WO 2007/003135 A1 EP 1905777 A1 EP 2886549 A1 CN 1907992 A CN 102643175 A KR 10-2008-0037009 A	
CN 114478648 A	13.05.2022	US 2024/0101586 A1 Claims, [0013] JP 2024-504897 A WO 2023/116540 A1 EP 4261216 A1 KR 10-2023-0119704 A	
US 2019/0243241 A1	08.08.2019	TW 201934610 A CN 110133963 A	
JP 2002-088090 A	27.03.2002	（ファミリーなし）	
CN 112126067 A	25.12.2020	（ファミリーなし）	