(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3808622号
(P3808622)
(45)発行日　平成18年8月16日(2006.8.16)　(24)登録日　平成18年5月26日(2006.5.26)

(51)Int.Cl.		F I	
C08F 20/18	(2006.01)	C08F	20/18
C08F 4/42	(2006.01)	C08F	4/42
C08F 8/00	(2006.01)	C08F	8/00
C08F 8/42	(2006.01)	C08F	8/42
C08L 33/00	(2006.01)	C08L	33/00

請求項の数 20　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願平10-107778
(22)出願日　平成10年4月17日(1998.4.17)
(65)公開番号　特開平11-5815
(43)公開日　平成11年1月12日(1999.1.12)
審査請求日　平成14年11月27日(2002.11.27)
(31)優先権主張番号　特願平9-101866
(32)優先日　平成9年4月18日(1997.4.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島３丁目２番４号
(74)代理人　100086586
弁理士　安富　康男
(74)代理人　100104813
弁理士　古谷　信也
(72)発明者　北野　健一
兵庫県神戸市兵庫区吉田町１－２－８０
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
(72)発明者　中川　佳樹
兵庫県神戸市兵庫区吉田町１－２－８０
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（１）で表されるアルケニル基を、少なくとも１つの主鎖末端に有し、かつ、主鎖は、（メタ）アクリル酸系モノマーが重合したものであることを特徴とするビニル系重合体。
$-CH_2-C(R^1)(R^2)-C(R^3)(R^4)-R^5-C(R^6)=CH_2$　（１）
（式中、R^1及びR^2は、同一又は異なって、水素原子、又は、重合体の主鎖の製造に用いられる（メタ）アクリル酸系モノマーのビニル基に結合した１価の有機基を表す。
R^3及びR^4は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数１～１０のアルキル基若しくはフェニル基を表す。前記電子吸引性置換基は、$-CO_2R$、$-C(O)R$、$-CON(R_2)$、－ＣＯＳＲ、－ＣＮ、又は、$-NO_2$である。ここで、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表す。
R^5は、直接結合、$-(CH_2)_n-$（ｎは、１～１０の整数を表す）、ｏ－，ｍ－，ｐ－C_6H_4－、$-CH_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_3-O-CH_2-$、又は、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$を表す。
R^6は、水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基又は炭素数７～１０のアラルキル基を表す。）
【請求項２】

一般式（２）で表される架橋性シリル基を、少なくとも１つの主鎖末端に有し、かつ、主鎖は、（メタ）アクリル酸系モノマーが重合したものであることを特徴とするビニル系重合体。

$-CH_2-C(R^1)(R^2)-C(R^3)(R^4)-R^5-CH(R^6)-CH_2-[Si(R^7)_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^8)_{3-a}(Y)_a$ （２）

〔式中、R^1及びR^2は、同一又は異なって、水素原子、又は、重合体の主鎖の製造に用いられる（メタ）アクリル酸系モノマーのビニル基に結合した１価の有機基を表す。

R^3及びR^4は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数１～１０のアルキル基若しくはフェニル基を表す。前記電子吸引性置換基は、$-CO_2R$、－Ｃ（Ｏ）Ｒ、$-CON(R_2)$、－ＣＯＳＲ、－ＣＮ、又は、$-NO_2$である。ここで、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表す。

R^5は、直接結合、$-(CH_2)_n-$（ｎは、１～１０の整数を表す）、ｏ－，ｍ－，ｐ－C_6H_4-、$-CH_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_3-O-CH_2-$、又は、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$を表す。

R^6は、水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基又は炭素数７～１０のアラルキル基を表す。

R^7及びR^8は、同一若しくは異なって、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基、又は、$(R')_3SiO-$（式中、Ｒ′は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基を表し、３個のＲ′は同一であってもよく、異なっていてもよい。）で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。R^7又はR^8が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

Ｙは、水酸基又は加水分解性基を表し、２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

ａは、０、１、２又は３を表す。ｂは、０、１又は２を表す。ｍは、０～１９の整数である。ただし、$a+mb \geqq 1$であることを満足するものとする。〕

【請求項３】

電子吸引性置換基は、$-CO_2R$（式中、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表す。）、－Ｃ（Ｏ）Ｒ（Ｒは前記に同じ。）、及び、－ＣＮからなる群より選択される基である請求項１又は２記載の重合体。

【請求項４】

（メタ）アクリル酸系モノマーは、アクリル酸エステル系モノマーである請求項１～３のいずれか１項に記載の重合体。

【請求項５】

（メタ）アクリル酸系モノマーは、メタクリル酸エステル系モノマーである請求項１～３のいずれか１項に記載の重合体。

【請求項６】

アクリル酸エステル系モノマーは、アクリル酸ブチルである請求項４記載の重合体。

【請求項７】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．８以下の値である請求項１～６のいずれか１項に記載の重合体。

【請求項８】

数平均分子量は、５００～１０００００の範囲にある請求項１～７のいずれか１項に記載の重合体。

【請求項９】

（メタ）アクリル酸系モノマーを重合して、下記一般式（３）で表される基を少なくとも１つの末端に有するビニル系重合体を製造し、前記重合体の末端ハロゲンを下記一般式（４）で表されるアルケニル基含有カルボアニオンで置換することを特徴とする、請求項

１、３～７又は８のいずれか１項に記載のアルケニル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。

$-CH_2-C(R^1)(R^2)(X)$ （３）

（式中、R^1及びR^2は、同一又は異なって、水素原子、又は、重合体の主鎖の製造に用いられる（メタ）アクリル酸系モノマーのビニル基に結合した１価の有機基を表す。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）

$M^+C^-(R^3)(R^4)-R^5-C(R^6)=CH_2$ （４）

（式中、R^3及びR^4は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数１～１０のアルキル基若しくはフェニル基を表す。前記電子吸引性置換基は、$-CO_2R$、－Ｃ（Ｏ）Ｒ、$-CON(R_2)$、－ＣＯＳＲ、－ＣＮ、又は、$-NO_2$である。ここで、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表す。

R^5は、直接結合、$-(CH_2)_n-$（ｎは、１～１０の整数を表す）、ｏ－，ｍ－，ｐ－C_6H_4-、$-CH_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_3-O-CH_2-$、又は、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$を表す。

R^6は、水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基又は炭素数７～１０のアラルキル基を表す。

M^+は、アルカリ金属イオン又は４級アンモニウムイオンを表す。）

【請求項１０】

（メタ）アクリル酸系モノマーを重合して、下記一般式（３）で表される基を少なくとも１つの末端に有するビニル系重合体を製造し、前記重合体の末端ハロゲンを下記一般式（５）で表される架橋性シリル基含有カルボアニオンで置換することを特徴とする、請求項２～８のいずれか１項に記載の架橋性シリル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。

$-CH_2-C(R^1)(R^2)(X)$ （３）

（式中、R^1及びR^2は、同一又は異なって、水素原子、又は、重合体の主鎖の製造に用いられる（メタ）アクリル酸系モノマーのビニル基に結合した１価の有機基を表す。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）

$M^+C^-(R^3)(R^4)-R^5-CH(R^6)-CH_2-[Si(R^7)_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^8)_{3-a}(Y)_a$ （５）

〔式中、R^3及びR^4は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数１～１０のアルキル基若しくはフェニル基を表す。前記電子吸引性置換基は、$-CO_2R$、－Ｃ（Ｏ）Ｒ、$-CON(R_2)$、－ＣＯＳＲ、－ＣＮ、又は、$-NO_2$である。ここで、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表す。

R^5は、直接結合、$-(CH_2)_n-$（ｎは、１～１０の整数を表す）、ｏ－，ｍ－，ｐ－C_6H_4-、$-CH_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_3-O-CH_2-$、又は、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$を表す。

R^6は、水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基又は炭素数７～１０のアラルキル基を表す。

R^7及びR^8は、同一若しくは異なって、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基、又は、$(R')_3SiO-$（式中、Ｒ′は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基を表し、３個のＲ′は同一であってもよく、異なっていてもよい。）で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。R^7又はR^8が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

Ｙは、水酸基又は加水分解性基を表し、２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

ａは、０、１、２又は３を表す。ｂは、０、１又は２を表す。ｍは、０～１９の整数である。ただし、$a+mb \geqq 1$であることを満足するものとする。

M^+は、アルカリ金属イオン又は４級アンモニウムイオンを表す。〕

【請求項１１】
M^+は、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである請求項９又は１０記載の製造方法。
【請求項１２】
請求項１、３～７又は８のいずれか１項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、下記一般式（６）で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させることを特徴とする、請求項２～８のいずれか１項に記載の架橋性シリル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。
$H-[Si(R^7)_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^8)_{3-a}(Y)_a$　（６）
〔式中、R^7及びR^8は、同一若しくは異なって、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基、又は、$(R')_3SiO-$（式中、Ｒ′は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基を表し、３個のＲ′は同一であってもよく、異なっていてもよい。）で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。R^7又はR^8が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Ｙは、水酸基又は加水分解性基を表し、２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ａは、０、１、２又は３を表す。ｂは、０、１又は２を表す。ｍは、０～１９の整数である。ただし、ａ＋ｍｂ≧１であることを満足するものとする。〕
【請求項１３】
開始剤として、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用い、触媒として、遷移金属錯体を用いて（メタ）アクリル酸系モノマーを重合する請求項９～１２のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項１４】
遷移金属錯体は、銅、ニッケル、ルテニウム、及び鉄からなる群より選択される金属の錯体である請求項１３記載の製造方法。
【請求項１５】
遷移金属錯体は、銅錯体である請求項１４記載の製造方法。
【請求項１６】
連鎖移動剤の存在下で（メタ）アクリル酸系モノマーを重合する請求項９～１２のいずれか１項に記載の製造方法。
【請求項１７】
（Ａ）請求項１、３～７又は８のいずれか１項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、（Ｂ）ヒドロシリル基含有化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。
【請求項１８】
（Ａ）成分に含有されるアルケニル基と（Ｂ）成分に含有されるヒドロシリル基とのモル比は、０．２～５の範囲にある請求項１７記載の硬化性組成物。
【請求項１９】
請求項２～８のいずれか１項に記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とすることを特徴とする硬化性組成物。
【請求項２０】
硬化触媒を、請求項２～８のいずれか１項に記載の重合体に対して０．０１～５重量％含有する請求項１９記載の硬化性組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、アルケニル基又は架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
架橋性官能基を主鎖末端に有する重合体は、そのもの単独で、又は、適切な硬化剤と組み

合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。なかでも、アルケニル基又は架橋性シリル基を主鎖末端に有する重合体はその代表例である。アルケニル基を主鎖末端に有する重合体は、ヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、あるいは、光反応を利用することにより架橋硬化する。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有する重合体は、適当な縮合触媒の存在下、湿分を吸収することにより硬化物を与える。

【０００３】

このようなアルケニル基又は架橋性シリル基を主鎖末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレン又はそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示される。これらの重合体は、その主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【０００４】

これらの重合体はイオン重合や縮重合により得られるが、ラジカル重合で得られるビニル系重合体で主鎖末端に架橋性官能基を有するものは、ほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、（メタ）アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体及びポリエステル系重合体では得られない特性を有している。例えば、アルケニル基又は架橋性シリル基を、主鎖末端ではなく側鎖に有する（メタ）アクリル系重合体は、高耐候性の塗料等に利用されている。

【０００５】

このような架橋性官能基を側鎖に有するビニル系重合体に対して、架橋性官能基を主鎖末端に有するビニル系重合体では、硬化物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その簡便な製造方法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。

【０００６】

特開平１－２４７４０３号公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。また、特開平６－２１１９２２号公報には、同じく連鎖移動剤として水酸基を有するジスルフィドを用いて、両末端に水酸基を有するビニル系重合体を合成し、更に、水酸基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、両末端に確実にアルケニル基を導入するために、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題がある。また、これらの方法で得られるビニル系重合体では、アルケニル基が硫黄原子を介して重合体主鎖に結合しているため、ビニル系重合体の本来の特性である耐候性に悪影響を与え、更には硫黄に特有な臭気の問題が生ずる。

【０００７】

一方、特開昭５９－１６８０１４号公報には、連鎖移動剤として、架橋性シリル基を有するジスルフィド化合物を用い、ビニル系重合体の両末端に架橋性シリル基を導入する方法が開示されている。また、特開昭６１－１３３２０１号公報には、架橋性シリル基を有するヒドロシラン又はハロゲン化シランを用いることによる、ビニル系重合体の両末端に架橋性シリル基を導入する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法においても、両末端に確実に架橋性シリル基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量及び分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）のコントロールは困難である。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑み、アルケニル基又は架橋性シリル基が、硫黄のようなヘテロ原

子を介さずに、高い比率で主鎖末端に導入されたビニル系重合体、これらの重合体の製造方法、及び、これらの重合体を主成分とする硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式（１）で表されるアルケニル基を、少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。

$-CH_2-C(R^1)(R^2)-C(R^3)(R^4)-R^5-C(R^6)=CH_2$ （１）

式中、R^1 及びR^2 は、同一又は異なって、１価の有機基を表す。R^3 及びR^4 は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数１～１０のアルキル基若しくはフェニル基を表す。R^5 は、直接結合、又は、１個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数１～１０の２価の有機基を表す。R^6 は、水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基又は炭素数７～１０のアラルキル基を表す。

【００１０】

本発明はまた、下記一般式（２）で表される架橋性シリル基を、少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体でもある。

$-CH_2-C(R^1)(R^2)-C(R^3)(R^4)-R^5-CH(R^6)-CH_2-[Si(R^7)_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^8)_{3-a}(Y)_a$ （２）

式中、R^1 ～R^6 は、上記と同じ。R^7 及びR^8 は、同一若しくは異なって、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基、又は、$(R')_3SiO-$（式中、R′は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基を表し、３個のR′は同一であってもよく、異なっていてもよい。）で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。R^7 又はR^8 が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Ｙは、水酸基又は加水分解性基を表し、２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ａは、０、１、２又は３を表す。ｂは、０、１又は２を表す。ｍは、０～１９の整数である。ただし、$a+mb \geqq 1$ であることを満足するものとする。

【００１１】

本発明は更に、ビニル系モノマーを重合して、下記一般式（３）で表される基を少なくとも１つの末端に有するビニル系重合体を製造し、上記重合体の末端ハロゲンを下記一般式（４）で表されるアルケニル基含有カルボアニオンで置換する、上記一般式（１）で表されるアルケニル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法でもある。

$-CH_2-C(R^1)(R^2)(X)$ （３）

式中、R^1 及びR^2 は、上記とおなじ。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。

$M^+C^-(R^3)(R^4)-R^5-C(R^6)=CH_2$ （４）

式中、R^3 ～R^6 は、上記と同じ。M^+ は、アルカリ金属イオン又は４級アンモニウムイオンを表す。

【００１２】

本発明は、更にまた、ビニル系モノマーを重合して、上記一般式（３）で表される基を少なくとも１つの末端に有するビニル系重合体を製造し、上記重合体の末端ハロゲンを下記一般式（５）で表される架橋性シリル基含有カルボアニオンで置換する、上記一般式（２）で表される架橋性シリル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法である。

$M^+C^-(R^3)(R^4)-R^5-CH(R^6)-CH_2-[Si(R^7)_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^8)_{3-a}(Y)_a$ （５）

式中、R^3 ～R^8 、Ｙ、Ｍ、ａ、ｂ及びｍは、上記に同じである。

【００１３】

本発明は、更に、上記アルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、下記一般式（

６）で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させる、上記一般式（２）で表される架橋性シリル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法でもある。

$H-[Si(R^7)_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^8)_{3-a}(Y)_a$ （６）

式中、R^7、R^8、Y、a、b及びmは、上記と同じである。

【００１４】

本発明は、また、（Ａ）上記アルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、（Ｂ）ヒドロシリル基含有化合物を含有する硬化性組成物、並びに、上記架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物でもある。

以下、本発明を詳述する。

【００１５】

【発明の実施の形態】

本発明のアルケニル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体は、上記一般式（１）で表されるアルケニル基を、少なくとも１つの主鎖末端に有する。一般式（１）から明らかなように、アルケニル基が、切断されにくい炭素－炭素結合を介してビニル系重合体の主鎖に結合しているので、この重合体から得られる硬化物は、ビニル系重合体の本来の特性である耐候性等の性質を損なうことがない。

【００１６】

上記一般式（１）において、R^1 及びR^2 は、同一又は異なって、１価の有機基を表す。上記１価の有機基としては特に限定されず、後に具体的に例示する本発明の重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来するものであってよい。

【００１７】

上記一般式（１）において、R^3 及びR^4 は、共に、電子吸引性置換基を表してもよいし、一方のみが電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数１～１０のアルキル基又はフェニル基を表してもよい。すなわち、R^3 及びR^4 の少なくとも一方は、電子吸引性置換基であり、これは後に述べるように、本発明のビニル系重合体を製造するために必要である。また、R^3 及びR^4 が、共に電子吸引性置換基を表す場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。

【００１８】

上記電子吸引性置換基としては特に限定されず、従来公知の電子吸引性置換基であってよい。この具体例としては、$-CO_2R$（エステル基）、－Ｃ（Ｏ）Ｒ（ケト基）、$-CON(R_2)$（アミド基）、－ＣＯＳＲ（チオエステル基）、－ＣＮ（ニトリル基）、$-NO_2$（ニトロ基）等が挙げられる。上記の各式中、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表し、好ましくは、炭素数１～１０のアルキル基又はフェニル基である。これらのうち、$-CO_2R$、－Ｃ（Ｏ）Ｒ、及び、－ＣＮが特に好ましい。

【００１９】

上記一般式（１）において、R^5 は、直接結合を表すか、又は、炭素数１～１０の２価の有機基を表す。上記２価の有機基としては特に限定されず、例えば、$-(CH_2)_n-$（ｎは、１～１０の整数を表す）、ｏ－，ｍ－，ｐ－C_6H_4－（フェニレン基）等が挙げられる。なかでも、$-(CH_2)_n-$が好ましい。上記２価の有機基は、１個以上のエーテル結合を含んたものであってもよく、その具体例としては、$-CH_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_2-O-CH_2-$、$-(CH_2)_3-O-CH_2-$、$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$等が挙げられる。

【００２０】

上記一般式（１）において、R^6 は、水素、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１０のアリール基又は炭素数７～１０のアラルキル基を表す。これらのうち、本発明の重合体を硬化性樹脂として使用する際の反応性の観点から、水素が好ましい。

【００２１】

本発明のアルケニル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体は、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（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）が、１．８以下の値であることが好ましい。より好ましくは、１．６以下であり、更に好ましくは、１．３以下である。本発明でのＧＰＣ測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにて行う。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。

【００２２】

本発明のアルケニル基を少なくとも１つの主鎖末端に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が、５００～１０００００の範囲が好ましく、３０００～５００００の範囲がより好ましい。分子量が５００以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、１０００００以上であると、ハンドリングが困難になるので好ましくない。

【００２３】

本発明の架橋性シリル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体は、上記一般式（２）で表される架橋性シリル基を、少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。一般式（２）から明らかなように、架橋性シリル基が、切断されにくい炭素－炭素結合を介してビニル系重合体の主鎖に結合しているので、この重合体から得られる硬化物は、ビニル系重合体の本来の特性である耐候性等の性質を損なうことがない。

【００２４】

上記一般式（２）において、R^1 、R^2 、R^3 、R^4 、R^5 及びR^6 は、上記と同じであり、上で例示したもの等が用いられる。

【００２５】

上記一般式（２）において、R^7 及びR^8 は、同一又は異なって、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基、又は、$(R')_3SiO-$で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。上記式中、Ｒ′は、炭素数１～２０の１価の炭化水素基を表し、３個のＲ′は同一であってもよく、異なっていてもよい。また、R^7 又はR^8 が、２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。R^7 及びR^8 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；トリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。

【００２６】

上記一般式（２）において、Ｙは、水酸基又は加水分解性基を表し、２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。上記加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものであってよい。具体的には、水素、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等が挙げられる。なかでも、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が好ましい。

【００２７】

上記一般式（２）において、ａは、０、１、２又は３を表す。また、ｂは、０、１又は２を表す。ｍは、０～１９の整数を表す。ただし、ａ、ｂ及びｍは、$a+mb \geqq 1$であることを満足するものとする。上記加水分解性基及び／又は水酸基は、１個のケイ素原子に１～３個の範囲で結合することができる。また、ａ＋ｍｂ、すなわち、加水分解性基及び／又は水酸基の総和は、１～５の範囲が好ましい。上記加水分解性基がケイ素原子に２個以上結合するときは、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。上記一般式（２）に含まれるケイ素原子は、１個でもよく、２個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には２０個程度まであってもよい。

【００２８】

本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定さ

れず、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）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸－２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸－３－メトキシブチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸－２－アミノエチル、γ－（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸－２－トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸－２－パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸－２－パーフルオロエチル－２－パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸－２－パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸－２－パーフルオロメチル－２－パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸－２－パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸－２－パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸－２－パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。

【００２９】

本発明のアルケニル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体は、例えば、以下に示す方法により製造することができる。すなわち、ビニル系モノマーを重合して、上記一般式（３）で表される基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、この重合体の末端ハロゲンを、上記一般式（４）で表されるアルケニル基含有カルボアニオンで置換することにより上記重合体が得られる。

【００３０】

上記製造方法において用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示したもの等が用いられる。

【００３１】

上記一般式（３）において、R^1 及びR^2 は、上述のものと同じ基である。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。

【００３２】
上記一般式（３）で表される基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体は、ハロゲン系連鎖移動剤を用いた重合や、最近精力的に研究されているリビングラジカル重合（例えば、Ｍａｔｙｊａｓｚｅｗｓｋｉら、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．）、１９９５年、１１７巻、５６１４頁；マクロモレキュールズ（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ）、１９９５年、２８巻、７９０１頁；サイエンス（Ｓｃｉｅｎｃｅ）、１９９６年、２７２巻、８６６頁、又は、Ｓａｗａｍｏｔｏら、マクロモレキュールズ、１９９５年、２８巻、１７２１頁を参照）等を利用することにより得られる。なかでも、反応及び生成物の構造を制御しやすいことから、リビングラジカル重合が好ましい。
以下に、リビングラジカル重合を用いた、上記一般式（３）で表される末端構造を有するビニル系重合体の製造方法について詳述する。
【００３３】
上記リビングラジカル重合は、開始剤として、有機ハロゲン化物（例えば、α位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）又はハロゲン化スルホニル化合物を用い、触媒として、遷移金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合するものである。この重合法を用いると、従来のラジカル重合では困難であった、ビニル系重合体の分子量及び分子量分布の制御が可能となる（分子量分布：１．１～１．８）。
【００３４】
上記有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基、フェニル基又はスルフォニル基と結合しているため、炭素－ハロゲン結合が容易に活性化されて開始剤として機能し得る。これらの化合物を具体的に例示すれば、$C_6H_5-CH_2X$、$C_6H_5-C(H)(X)CH_3$、$C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$（式中、C_6H_5は、フェニル基を表す。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）；Ｒ′′－Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－CO_2Ｒ′′′、Ｒ′′－Ｃ（CH_3）（Ｘ）－CO_2Ｒ′′′、Ｒ′′－Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－Ｃ（Ｏ）Ｒ′′′、Ｒ′′－Ｃ（CH_3）（Ｘ）－Ｃ（Ｏ）Ｒ′′′（式中、Ｒ′′及びＲ′′′は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表す。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）；Ｒ’－$C_6H_4-SO_2X$（式中、Ｒ’は、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表す。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）等が挙げられる。
【００３５】
上記リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に上記一般式（３）で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。
【００３６】
上記アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、下記一般式（８）で示される化合物が挙げられる。

$$R^9R^{10}C(X)-R^{11}-R^{12}-C(R^{13})=CH_2 \qquad (8)$$

（式中、R^{13}は水素又はメチル基を表す。R^9及びR^{10}は、同一又は異なって、水素、炭素数１～２０の１価のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又は、炭素数７～２０のアラルキル基を表し、R^9とR^{10}は、他端において相互に連結していてもよい。R^{11}は、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－（エステル基）、－Ｃ（Ｏ）－（ケト基）、又は、ｏ－，ｍ－，ｐ－フェニレン基を表す。R^{12}は、直接結合、又は１個以上のエーテル結合を含んでいても良い炭素数１～２０の２価の有機基を表す。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）
【００３７】
置換基R^9、R^{10}の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R^9とR^{10}は他端

において連結して環状骨格を形成していてもよく、そのような場合、－R^9 －R^{10}－は例えば、－CH_2 CH_2 －、－CH_2 CH_2 CH_2 －、－CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 －、－CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 －、等が例示される。

【００３８】

一般式（８）で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

XCH_2 C（O）O（CH_2）$_n$ CH＝CH_2 、

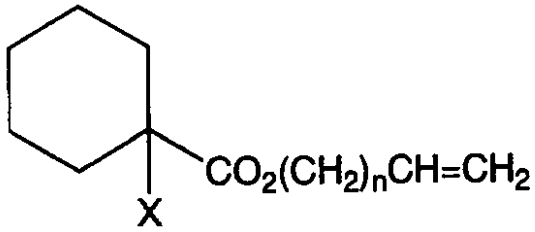
H_3 CC（H）（X）C（O）O（CH_2）$_n$ CH＝CH_2 、

（H_3 C）$_2$ C（X）C（O）O（CH_2）$_n$ CH＝CH_2 、

CH_3 CH_2 C（H）（X）C（O）O（CH_2）$_n$ CH＝CH_2 、

【００３９】

【化１】



【００４０】

（上記の各式において、Ｘは塩素、臭素、又はヨウ素、ｎは０～２０の整数である）

XCH_2 C（O）O（CH_2）$_n$ O（CH_2）$_m$ CH＝CH_2 、

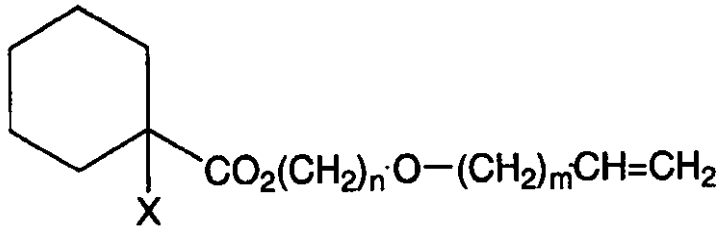
H_3 CC（H）（X）C（O）O（CH_2）$_n$ O（CH_2）$_m$ CH＝CH_2 、

（H_3 C）$_2$ C（X）C（O）O（CH_2）$_n$ O（CH_2）$_m$ CH＝CH_2 、

CH_3 CH_2 C（H）（X）C（O）O（CH_2）$_n$ O（CH_2）$_m$ CH＝CH_2 、

【００４１】

【化２】



【００４２】

（上記の各式において、Ｘは上記に同じ、ｎは１～２０の整数、ｍは０～２０の整数である）

o，m，p－XCH_2 －C_6 H_4 －（CH_2）$_n$ －CH＝CH_2 、

o，m，p－CH_3 C（H)(X）－C_6 H_4 －（CH_2）$_n$ －CH＝CH_2 、

o，m，p－CH_3 CH_2 C（H）（X）－C_6 H_4 －（CH_2）$_n$ －CH＝CH_2 、

（上記の各式において、Ｘは上記に同じ、ｎは０～２０の整数である）

o，m，p－XCH_2 －C_6 H_4 －（CH_2）$_n$ －O－（CH_2）$_m$ －CH＝CH_2 、

o，m，p－CH_3 C（H）（X）－C_6 H_4 －（CH_2）$_n$ －O－（CH_2）$_m$ －CH＝CH_2 、

o，m，p－CH_3 CH_2 C（H）（X）－C_6 H_4 －（CH_2）$_n$ －O－（CH_2）$_m$ CH＝CH_2 、

（上記の各式において、Ｘは上記に同じ、ｎは１～２０の整数、ｍは０～２０の整数である）

o，m，p－XCH_2 －C_6 H_4 －O－（CH_2）$_n$ －CH＝CH_2 、

o，m，p－CH_3 C（H）（X）－C_6 H_4 －O－（CH_2）$_n$ －CH＝CH_2 、

o，m，p－CH_3 CH_2 C（H）（X）－C_6 H_4 －O－（CH_2）$_n$ －CH＝CH_2

、
（上記の各式において、Ｘは上記に同じ、ｎは０～２０の整数である）
ｏ，ｍ，ｐ－ＸＣＨ$_2$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_n$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$
、
ｏ，ｍ，ｐ－ＣＨ$_3$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_n$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$、
ｏ，ｍ，ｐ－ＣＨ$_3$ＣＨ$_2$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_n$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_m$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$、
（上記の各式において、Ｘは上記に同じ、ｎは１～２０の整数、ｍは０～２０の整数である）等が挙げられる。

【００４３】
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては、更に、下記一般式（９）で示される化合物が挙げられる。
Ｈ$_2$Ｃ＝Ｃ（Ｒ^{13}）－Ｒ^{12}－Ｃ（Ｒ^{9}）（Ｘ）－Ｒ^{14}－Ｒ^{10}　（９）
（式中、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｘは上記に同じ。Ｒ^{14}は、直接結合、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－（エステル基）、－Ｃ（Ｏ）－（ケト基）、又は、ｏ－，ｍ－，ｐ－フェニレン基を表す）
一般式（９）において、Ｒ^{12}は直接結合又は炭素数１～２０の２価の有機基（１個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素－ハロゲン結合が活性化されているので、Ｒ^{14}としてＣ（Ｏ）Ｏ基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。Ｒ^{12}が直接結合でない場合は、炭素－ハロゲン結合を活性化するために、Ｒ^{14}としてはＣ（Ｏ）Ｏ基、Ｃ（Ｏ）基、フェニレン基が好ましい。

【００４４】
一般式（９）の化合物を具体的に例示するならば、
ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＨ$_2$Ｘ、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$Ｘ、
ＣＨ$_2$＝ＣＨＣ（Ｈ)(Ｘ）ＣＨ$_3$、ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）Ｃ（Ｈ)(Ｘ）ＣＨ$_3$、
ＣＨ$_2$＝ＣＨＣ（Ｘ）（ＣＨ$_3$）$_2$、ＣＨ$_2$＝ＣＨＣ（Ｈ）（Ｘ）Ｃ$_2$Ｈ$_5$、
ＣＨ$_2$＝ＣＨＣ（Ｈ）（Ｘ）ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$、
ＣＨ$_2$＝ＣＨＣ（Ｈ)(Ｘ）Ｃ$_6$Ｈ$_5$、ＣＨ$_2$＝ＣＨＣ（Ｈ)(Ｘ）ＣＨ$_2$Ｃ$_6$Ｈ$_5$、
ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＨ$_2$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－ＣＯ$_2$Ｒ、
ＣＨ$_2$＝ＣＨ（ＣＨ$_2$）$_2$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－ＣＯ$_2$Ｒ、
ＣＨ$_2$＝ＣＨ（ＣＨ$_2$）$_3$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－ＣＯ$_2$Ｒ、
ＣＨ$_2$＝ＣＨ（ＣＨ$_2$）$_8$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－ＣＯ$_2$Ｒ、
ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＨ$_2$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－Ｃ$_6$Ｈ$_5$、
ＣＨ$_2$＝ＣＨ（ＣＨ$_2$）$_2$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－Ｃ$_6$Ｈ$_5$、
ＣＨ$_2$＝ＣＨ（ＣＨ$_2$）$_3$Ｃ（Ｈ）（Ｘ）－Ｃ$_6$Ｈ$_5$、
（上記の各式において、Ｘは塩素、臭素、又はヨウ素、Ｒは炭素数１～２０のアルキル基、アリール基、アラルキル基）
等を挙げることができる。

【００４５】
アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、ｏ－，ｍ－，ｐ－ＣＨ$_2$＝ＣＨ－（ＣＨ$_2$）$_n$－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＳＯ$_2$Ｘ、
ｏ－，ｍ－，ｐ－ＣＨ$_2$＝ＣＨ－（ＣＨ$_2$）$_n$－Ｏ－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＳＯ$_2$Ｘ、
（上記の各式において、Ｘは塩素、臭素、又はヨウ素、ｎは０～２０の整数）等である。

【００４６】
上記アルケニル基を有する開始剤を用いて重合を行った場合、重合反応中に、開始剤のアルケニル基が重合成長末端と反応する可能性があるため、反応温度、反応時間等の重合条件には注意が必要である。

【００４７】
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、下記一般式（１０）に示す構造を有するものが例示される。
$R^9\ R^{10}C(X)-R^{11}-R^{12}-C(H)(R^{13})CH_2-[Si(R^{15})_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^{16})_{3-a}(Y)_a$　　（１０）
〔式中、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、Ｘは上記に同じ。R^{15}及びR^{16}は、同一又は異なって、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基、又は、$(R')_3SiO-$（Ｒ'は炭素数１～２０の１価の炭化水素基であって、３個のＲ'は同一であってもよく、異なっていてもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を表し、R^{15}又はR^{16}が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Ｙは、水酸基又は加水分解性基を表し、Ｙが２個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ａは０、１、２又は３を表す。ｂは０、１又は２を表す。ｍは０～１９の整数を表す。ただし、ａ＋ｍｂ≧１であることを満足するものとする。〕
【００４８】
一般式（１０）の化合物を具体的に例示するならば、
$XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$、
$CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$、
$(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(OCH_3)_3$、
$XCH_2C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$、
$CH_3C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$、
$(CH_3)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nSi(CH_3)(OCH_3)_2$、
（上記の各式において、Ｘは塩素、臭素、ヨウ素、ｎは０～２０の整数、）
$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$、
$H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$、
$(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$、
$CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(OCH_3)_3$、
$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mSi(CH_3)(OCH_3)_2$、
$H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_m-Si(CH_3)(OCH_3)_2$、
$(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_m-Si(CH_3)(OCH_3)_2$、
$CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_m-Si(CH_3)(OCH_3)_2$、
（上記の各式において、Ｘは塩素、臭素、ヨウ素、ｎは１～２０の整数、ｍは０～２０の整数）
o，m，p－$XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、

o，m，p－$XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
o，m，p－$CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$、
（上記の各式において、Ｘは塩素、臭素、又はヨウ素）
等が挙げられる。

【００４９】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては、更に、一般式（１１）で示される構造を有するものが例示される。

$(R^{16})_{3-a}(Y)_aSi-[OSi(R^{15})_{2-b}(Y)_b]_m-CH_2-C(H)(R^{13})-R^{12}-C(R^9)(X)-R^{14}-R^{10}$ （１１）

（式中、R^9、R^{10}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、ａ、ｂ、ｍ、Ｘ、Ｙは上記に同じ）

【００５０】

このような化合物を具体的に例示するならば、
$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$、
$(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$、
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$、
$(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$、
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$、
$(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$、
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$、
$(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$、
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$、
$(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$、
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$、
$(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$、
$(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$、
$(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$、
（上記の各式において、Ｘは塩素、臭素、又はヨウ素、Ｒは炭素数１～２０のアルキル基、アリール基、アラルキル基）
等が挙げられる。

【００５１】

上記ヒドロキシル基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。

$HO-(CH_2)_n-OC(O)C(H)(R)(X)$

（式中、Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Ｒは、水素、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又は、炭素数７～２０のアラルキル基を表す。ｎは、１～２０の整数を表す。）

【００５２】

上記アミノ基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。

$H_2N-(CH_2)_n-OC(O)C(H)(R)(X)$

（式中、Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Ｒは、水素、炭素数１～２０のアルキル基

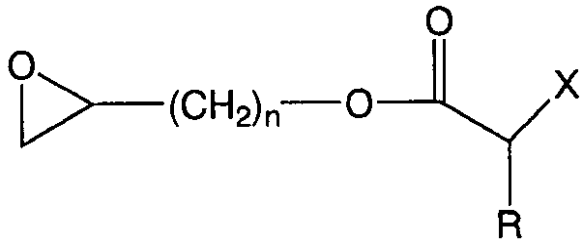
、炭素数６～２０のアリール基、又は、炭素数７～２０のアラルキル基を表す。ｎは、１～２０の整数を表す。）

【００５３】

上記エポキシ基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。

【００５４】

【化３】



【００５５】

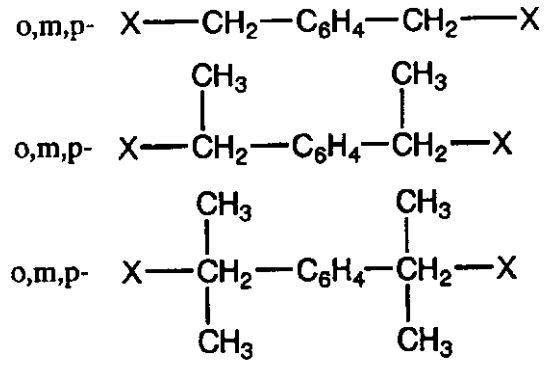
（式中、Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Ｒは、水素、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又は、炭素数７～２０のアラルキル基を表す。ｎは、１～２０の整数を表す。）

【００５６】

上記リビングラジカル重合において、開始剤として、２つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いて重合を行うと、上記一般式（１）で表されるアルケニル基を２つ以上の主鎖末端に有するビニル系重合体を製造することができる。すなわち、２つの開始点を持つ開始剤を用いて重合を行った場合、アルケニル基を主鎖の両末端に有するビニル系重合体が得られる。この開始剤を具体的に例示すれば、

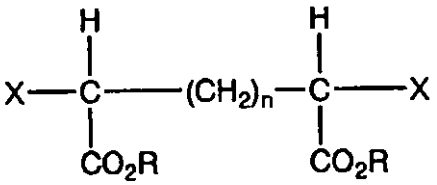
【００５７】

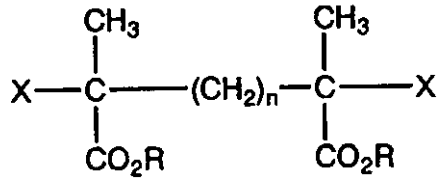
【化４】

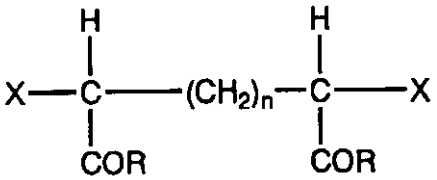

(i-1)

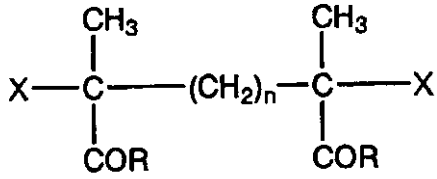
(i-2)

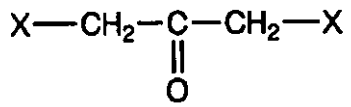
(i-3)

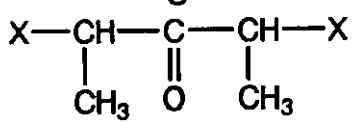

(i-4)

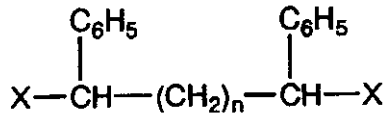

(i-5)

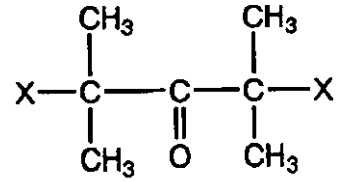

(i-6)


(i-7)

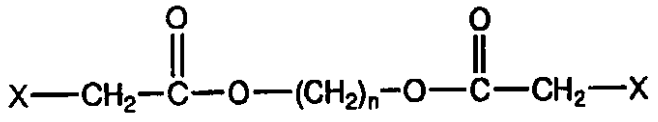

(i-8)

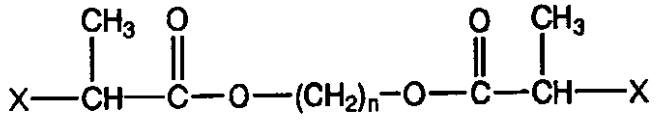

(i-9)

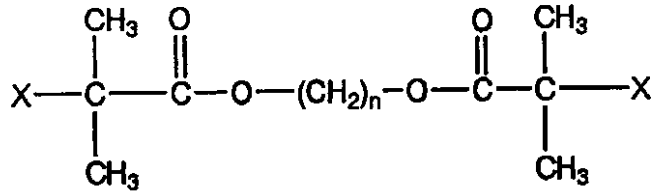

(i-10)

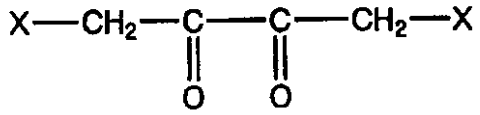

(i-11)

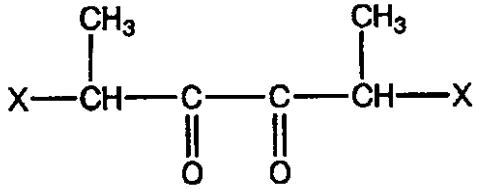
【００５８】
（式中、C_6H_4は、フェニレン基を表す。Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアラルキル基を表す。ｎは、０～２０の整数を表す。）
【００５９】
【化５】

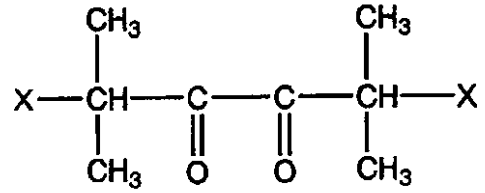

(i-12)

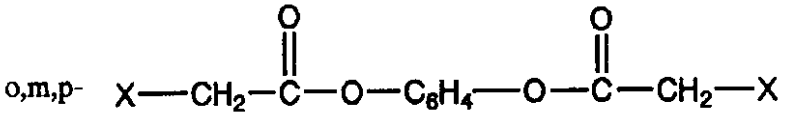

(i-13)

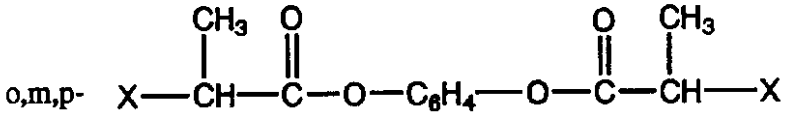

(i-14)

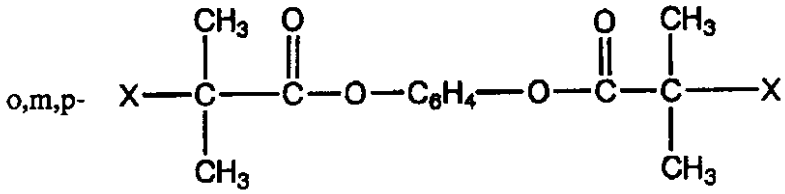

(i-15)

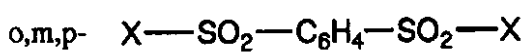

(i-16)


(i-17)


(i-18)


(i-19)


(i-20)


(i-21)

【００６０】

（式中、Ｘは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。ｎは、０～２０の整数を表す。C_6H_4は、フェニレン基を表す。）等が挙げられる。

【００６１】

上記リビングラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベン

ゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は２種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～２００℃の範囲で行うことができ、好ましくは、５０～１５０℃の範囲である。

【００６２】

上記リビングラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、１価の銅、２価のルテニウム、２価の鉄又は２価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。１価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために２，２′－ビピリジル及びその誘導体、１，１０－フェナントロリン及びその誘導体、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、２価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（$RuCl_2(PPh_3)_3$）も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、２価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体（$FeCl_2(PPh_3)_2$）、２価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体（$NiCl_2(PPh_3)_2$）、及び、２価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体（$NiBr_2(PBu_3)_2$）も、触媒として好適である。

【００６３】

本発明の製造方法における重合は、上記リビングラジカル重合以外に、ハロゲン化物を連鎖移動剤（テローゲン）として用いる重合であってもよい。上記ハロゲン化物としては、四塩化炭素、四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等が用いられる。

【００６４】

上記製造方法により製造された、上記一般式（３）で表される末端構造を有するビニル系重合体の末端ハロゲンを、上記一般式（４）で表されるアルケニル基含有カルボアニオンで置換することにより、本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体が得られる。以下に、アルケニル基含有カルボアニオンによる置換法について詳述する。

【００６５】

上記アルケニル基含有カルボアニオンを表す一般式（４）において、R^3、R^4、R^5及びR^6は、上述のものと同じ置換基であり、これらの具体例としては、上で例示したものが全て挙げられる。

【００６６】

上記一般式（４）において、M^+は、カルボアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は４級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。上記４級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。M^+の好ましいものは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。

【００６７】

一般式（４）の化合物におけるカルボアニオンC^-の負電荷は、上記電子吸引性置換基が１個又は２個結合しているために非極在化されている。負電荷が非極在化されたカルボアニオンは、そうでないカルボアニオンと比較してより安定である。また、反応性がマイルドであり、一般式（３）中の末端ハロゲンと選択的に反応し、エステル基等の他の置換基とは反応しないので、効率良くアルケニル基を主鎖末端に導入することが可能である。

【００６８】

一般式（４）で表されるアルケニル基含有カルボアニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、上記前駆体の活性プロトンを引き抜くことによって得られる。

【００６９】

上記前駆体としては、以下のような化合物：$H_2C=CH-CH(CO_2CH_3)_2$、H

$_2$C＝CH－CH（$CO_2C_2H_5$）$_2$、H_2C＝CH－（CH_2）$_n$CH（CO_2CH_3）$_2$、H_2C＝CH－（CH_2）$_n$CH（$CO_2C_2H_5$）$_2$、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH（CO_2CH_3）$_2$、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH（$CO_2C_2H_5$）$_2$、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH_2CH（CO_2CH_3）$_2$、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH_2CH（$CO_2C_2H_5$）$_2$、H_2C＝CH－CH（C（O）CH_3）（$CO_2C_2H_5$）、H_2C＝CH－（CH_2）$_n$CH（C（O）CH_3）（$CO_2C_2H_5$）、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH（C（O）CH_3）（$CO_2C_2H_5$）、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH_2CH（C（O）CH_3）（$CO_2C_2H_5$）、H_2C＝CH－CH（C（O）CH_3）$_2$、H_2C＝CH－（CH_2）$_n$CH（C（O）CH_3）$_2$、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH（C（O）CH_3）$_2$、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH_2CH（C（O）CH_3）$_2$、H_2C＝CH－CH（CN）（$CO_2C_2H_5$）、H_2C＝CH－（CH_2）$_n$CH（CN）（$CO_2C_2H_5$）、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH（CN）（$CO_2C_2H_5$）、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH_2CH（CN）（$CO_2C_2H_5$）、H_2C＝CH－CH（CN）$_2$、H_2C＝CH－（CH_2）$_n$CH（CN）$_2$、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH（CN）$_2$、o－，m－，p－H_2C＝CH－C_6H_4－CH_2CH（CN）$_2$、H_2C＝CH－（CH_2）$_n$$NO_2$、o－，m－，p－$H_2C$＝CH－$C_6H_4$－$CH_2NO_2$、o－，m－，p－$H_2C$＝CH－$C_6H_4$－$CH_2CH_2NO_2$、$H_2C$＝CH－CH（$C_6H_5$）（$CO_2C_2H_5$）、$H_2C$＝CH－（$CH_2$）$_n$CH（$C_6H_5$）（$CO_2C_2H_5$）、o－，m－，p－$H_2C$＝CH－$C_6H_4$－CH（$C_6H_5$）（$CO_2C_2H_5$）、o－，m－，p－$H_2C$＝CH－$C_6H_4$－$CH_2$CH（$C_6H_5$）（$CO_2C_2H_5$）が例示される。上記式中、ｎは、１～１０の整数を表す。C_6H_4は、フェニレン基を表し、C_6H_5は、フェニル基を表す。

【００７０】

上記前駆体から活性プロトンを引き抜き、一般式（４）のアルケニル基含有カルボアニオンとするためには各種の塩基が使用される。これらの塩基としては、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、カリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等が例示される。上記塩基は、上記前駆体に対して等量又は小過剰量で用いればよく、好ましくは１～１．２当量である。

【００７１】

上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は２種以上を混合して用いることができる。

【００７２】

一般式（４）のアルケニル基含有カルボアニオンの具体的な製法について更に説明する。例えば、上記前駆体として、H_2C＝CH－CH_2CH（$CO_2C_2H_5$）$_2$（アリルマロン酸ジエチル）を使用する場合であれば、不活性ガス雰囲気下で反応容器に、塩基、例えばカリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシドを仕込み、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒

中に懸濁分散させる。この分散液中に上記アリルマロン酸ジエチルを等モル加え、室温～還流温度で１０分～１時間反応させることにより、酸性プロトンがカリウムイオンに置換されたカルボアニオンが得られる。

【００７３】

M^+ が４級アンモニウムイオンであるアルケニル基含有カルボアニオンを得るには、上記のような方法でM^+ がアルカリ金属イオンであるものを調製した後に、４級アンモニウムハライドを作用させる。上記４級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【００７４】

上記のような方法で調製された一般式（４）のアルケニル基含有カルボアニオンを、一般式（３）の末端構造を有するビニル系重合体と反応させることにより、一般式（１）で表されるアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体が得られる。この反応は、既に述べた溶媒中、０～１５０℃で行うことができる。一般式（４）のカルボアニオンの使用量は、一般式（３）のハロゲン末端に対して等量又は小過剰量でよく、好ましくは１～１．２当量である。

【００７５】

上記一般式（２）で表される架橋性シリル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体は、例えば、上述の方法により上記一般式（３）で示すハロゲン末端を有するビニル系重合体を製造し、この重合体の末端ハロゲンを、下記一般式（５）で表される架橋性シリル基含有カルボアニオンと反応させることにより製造することができる。

$$M^+ \ C^- \ (R^3)(R^4)-R^5-CH(R^6)-CH_2-[Si(R^7)_{2-b}(Y)_bO]_m-Si(R^8)_{3-a}(Y)_a \qquad (5)$$

式中、R^3 ～R^8 、Y、a、b、m、M^+ は上記に同じである。

【００７６】

この方法は、既に述べた一般式（１）で表されるアルケニル基を末端に有するビニル系重合体の製造方法と同じ方法論に基づくものである。R^3 、R^4 、M^+ としては既に述べたものをすべて用いることができる。

【００７７】

上記一般式（５）のカルボアニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。上記一般式（５）で表されるカルボアニオンの前駆体としては以下のような化合物：$(CH_3O)_3Si(CH_2)_n-CH(CO_2C_2H_5)_2$、$(CH_3O)_3Si(CH_2)_nCH(CO_2CH_3)_2$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH(CO_2CH_3)_2$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH(CO_2C_2H_5)_2$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH(CO_2CH_3)_2$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$、$(CH_3O)_3Si(CH_2)_n-CH(C(O)CH_3)(CO_2CH_3)$、$(CH_3O)_3Si(CH_2)_n-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$、$(CH_3O)_3Si(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)_2$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)_2$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)_2$、$(CH_3O)_3Si(CH_2)_nCH(CN)(CO_2C_2H_5)$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH(CN)(CO_2C_2H_5)$、$(CH_3O)_3Si(CH_2)_nCH(CN)_2$、o－，m－，p－$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2-C_6H_4-CH$

（ＣＮ）$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_3$ ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ（ＣＮ）$_2$、（CH_3O）$_3$ Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ ＣＨ$_2$ ＮＯ$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_3$ ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＮＯ$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_3$ ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ ＮＯ$_2$、（CH_3O）$_3$ Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ －ＣＨ（Ｃ$_6$ Ｈ$_5$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_3$ ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ（Ｃ$_6$ Ｈ$_5$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_3$ ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ（Ｃ$_6$ Ｈ$_5$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ －ＣＨ（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）$_2$、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ ＣＨ（ＣＯ$_2$ ＣＨ$_3$）$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ（ＣＯ$_2$ ＣＨ$_3$）$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）$_2$、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ －ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_3$）（ＣＯ$_2$ ＣＨ$_3$）、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ －ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_3$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_3$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_3$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_3$）$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_3$）$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ（Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_3$）$_2$、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ ＣＨ（ＣＮ）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ（ＣＮ）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ（ＣＮ）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ ＣＨ（ＣＮ）$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ（ＣＮ）$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ（ＣＮ）$_2$、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ ＣＨ$_2$ ＮＯ$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＮＯ$_2$、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ ＮＯ$_2$、（CH_3O）$_2$（CH_3）Ｓｉ（ＣＨ$_2$）$_n$ －ＣＨ（Ｃ$_6$ Ｈ$_5$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ（Ｃ$_6$ Ｈ$_5$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）、ｏ－，ｍ－，ｐ－（CH_3O）$_2$（CH_3）ＳｉＣＨ$_2$ ＣＨ$_2$ －Ｃ$_6$ Ｈ$_4$ －ＣＨ$_2$ ＣＨ（Ｃ$_6$ Ｈ$_5$）（ＣＯ$_2$ Ｃ$_2$ Ｈ$_5$）等が例示される（上記式中、ｎは、１～１０の整数を表す。）。

【００７８】

これらの前駆体に対して上述した塩基性化合物を作用させることにより上記一般式（５）で示すカルボアニオンが調製され、上記一般式（３）のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とする上記一般式（２）で示される架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

【００７９】

上記一般式（２）で示される、架橋性シリル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体は、上記一般式（１）のアルケニル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体に、下記一般式（６）で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加反応させることによっても製造することができる。この場合、上記一般式（１）のアルケニル基を少なくとも１つの主鎖末端に有するビニル系重合体は単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。

Ｈ－［Ｓｉ（R^7）$_{2-b}$（Ｙ）$_b$ Ｏ］$_m$ - Ｓｉ（R^8）$_{3-a}$（Ｙ）$_a$ （６）

式中、R^7、R^8、Ｙ、ａ、ｂ、ｍは、上記とおなじである。

【００８０】

上記一般式（６）で表されるヒドロシラン化合物の中でも、特に下記一般式（７）；
$H-Si(R^8)_{3-a}(Y)_a$ （７）
（式中、R^8、Ｙ、ａは上記と同じ。）で表される架橋性シリル基を有するヒドロシリル基含有化合物が、入手容易な点から好ましい。

【００８１】

上記一般式（６）で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、例えば、$HSiCl_3$、$HSi(CH_3)Cl_2$、$HSi(CH_3)_2Cl$、$HSi(OCH_3)_3$、$HSi(CH_3)(OCH_3)_2$、$HSi(CH_3)_2OCH_3$、$HSi(OC_2H_5)_3$、$HSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$、$HSi(CH_3)_2OC_2H_5$、$HSi(OC_3H_7)_3$、$HSi(C_2H_5)(OCH_3)_2$、$HSi(C_2H_5)_2OCH_3$、$HSi(C_6H_5)(OCH_3)_2$、$HSi(C_6H_5)_2(OCH_3)$、$HSi(CH_3)(OC(O)CH_3)_2$、$HSi(CH_3)_2O-[Si(CH_3)_2O]_2-Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$HSi(CH_3)[O-N=C(CH_3)_2]_2$（ただし、上記化学式中、$C_6H_5$はフェニル基を示す）等が挙げられる。

【００８２】

このような架橋性シリル基を有するヒドロシリル基含有化合物を末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒を使用することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては、後に詳述するものをすべて用いることができる。

【００８３】

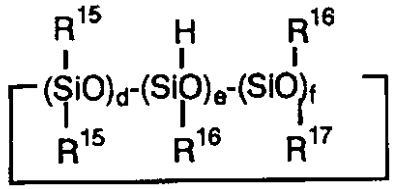
上記の方法で得られる、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体は、これを主剤とする硬化性組成物にすることができる。上記硬化性組成物は、（Ａ）末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、（Ｂ）ヒドロシリル基含有化合物、を含有するものである。（Ａ）成分の末端にアルケニル基を有するビニル系重合体は、単独で用いても、また、２種類以上を混合して用いても良い。（Ａ）成分の分子量としては特に制限はないが、５００～１０００００の範囲にあるのが好ましく、３０００～５００００が更に好ましい。５００以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、１０００００以上であると、非常に高粘度となり、又は、溶解性が低くなり、取り扱いが困難になることがあるので好ましくない。

【００８４】

（Ｂ）成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。すなわち、下記一般式（１２）又は一般式（１３）で表される鎖状ポリシロキサン；
$(R^{17})_3SiO-[Si(R^{17})_2O]_a-[Si(H)(R^{18})O]_b-[Si(R^{18})(R^{19})O]_C-Si(R^{17})_3$ （１２）
$H(R^{17})_2SiO-[Si(R^{17})_2O]_a-[Si(H)(R^{18})O]_b-[Si(R^{18})(R^{19})O]_C-Si(R^{17})_2H$ （１３）
（式中R^{17}及びR^{18}は、同一若しくは異なって、炭素数１～６のアルキル基、又は、フェニル基を表す。R^{19}は、炭素数１～１０のアルキル基又は炭素数７～１０のアラルキル基を表す。ａは０≦ａ≦１００、ｂは２≦ｂ≦１００、Ｃは０≦Ｃ≦１００の、それぞれ、整数を示す）、
下記一般式（１４）で表される環状シロキサン；

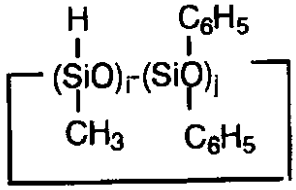
【００８５】

【化６】

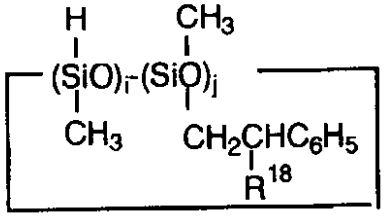


(14)

【００８６】
（式中、R^{17}、R^{18}及びR^{19}は、上記と同じ。ｄは０≦ｄ≦８、ｅは２≦ｅ≦１０、ｆは０≦ｆ≦８の、それぞれ、整数を示し、かつ３≦ｄ＋ｅ＋ｆ≦１０である）等を用いることができる。
【００８７】
これらは単独で用いても２種以上を混合して用いてもかまわない。これらのヒドロシリル基含有化合物の中でもビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、下記一般式（１５）や（１６）で示される鎖状シロキサンや、下記一般式（１７）や（１８）で示される環状シロキサンが好ましい。
$(CH_3)_3SiO-[Si(H)(CH_3)O]_g-[Si(C_6H_5)_2O]_h-Si(CH_3)_3$　（１５）
$(CH_3)_3SiO-[Si(H)(CH_3)O]_g-[Si(CH_3)\{CH_2C(H)(R^{20})C_6H_5\}O]_h-Si(CH_3)_3$　（１６）
（式中、R^{20}は、水素又はメチル基を表す。ｇは２≦ｇ≦１００、ｈは０≦ｈ≦１００の、それぞれ、整数である。C_6H_5は、フェニル基を示す）
【００８８】
【化７】



(17)



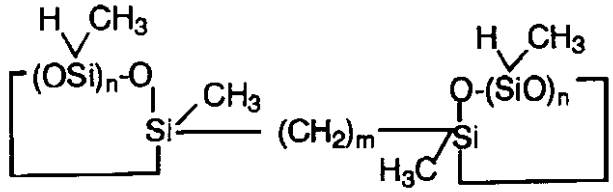
(18)

【００８９】
（式中、R^{21}は、水素又はメチル基を表す。ｉは２≦ｉ≦１０、ｊは０≦ｊ≦８の、それぞれ、整数であり、かつ３≦ｉ＋ｊ≦１０である。C_6H_5は、フェニル基である）
【００９０】
（Ｂ）成分のうち、少なくとも２個以上のヒドロシリル基を有する化合物としては更に、分子中に２個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、上記一般式（１２）～（１８）に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。上記分子中に２個以上のアルケニル基を有する低分子化合物としては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、１，４－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，７－オクタジエン、１，８－ノナジエン、１，９－デカジエン等の炭化水素系化合物；Ｏ，Ｏ′－ジアリルビスフェノールＡ、３，３′－ジアリルビスフェノールＡ等のエーテル系化合物；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物；ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物等が挙げられる。
【００９１】
上記付加反応は、例えば、上記一般式（１２）～（１８）に示したヒドロシリル基含有化合物の過剰量に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより行うことができる。かくして目的化合物を得ることができるが、このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のし

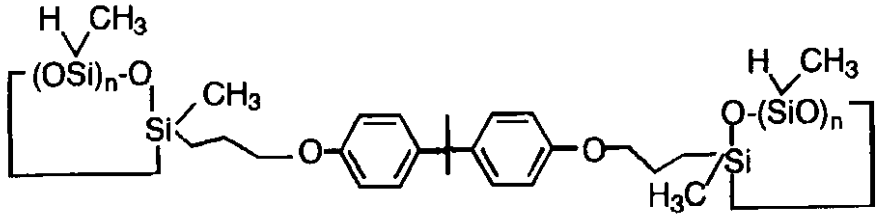
やすさ、さらには（Ａ）成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【００９２】

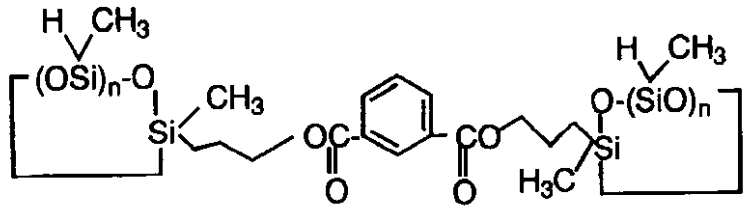
【化８】



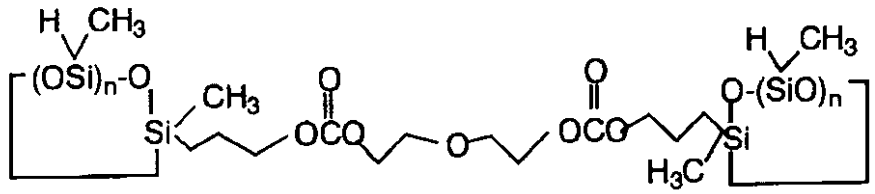
(19)



(20)



(21)



(22)

【００９３】

上記重合体（Ａ）と上記ヒドロシリル基含有化合物（Ｂ）は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、上記重合体（Ａ）中のアルケニル基と上記成分（Ｂ）中のヒドロシリル基のモル比が５～０．２の範囲にあることが好ましく、２．５～０．４であることがより好ましい。モル比が５を超えると硬化が不充分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られないことがあり、また、０．２より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られないことがあるので好ましくない。

【００９４】

重合体（Ａ）とヒドロシリル基含有化合物（Ｂ）との硬化反応は、２成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、及び、遷移金属触媒等が挙げられる。

【００９５】

上記ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）－３－ヘキシン、ジクミルペルオキシド、ｔ－ブチルクミルペルオキシド、α，α′－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、ｐ－クロロベンゾイルペルオキシド、ｍ－クロロベンゾイルペルオキシド、２，４－ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド；過安息香酸－ｔ－ブチルのような過酸エステル；過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ－２－エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート；１，１－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、１，１－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５

－トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【００９６】

また、上記遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体；白金－オレフィン錯体、白金（０）－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、$RhCl(PPh_3)_3$、$RhCl_3$、$RuCl_3$、$IrCl_3$、$FeCl_3$、$AlCl_3$、$PdCl_2 \cdot H_2O$、$NiCl_2$、$TiCl_4$等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもかまわない。

【００９７】

触媒量としては特に制限はないが、（Ａ）成分のアルケニル基１ｍｏｌに対し、10^{-1}～10^{-8}ｍｏｌの範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは10^{-3}～10^{-6} ｍｏｌの範囲である。10^{-8}ｍｏｌより少ないと硬化が十分に進行しないことがある。またヒドロシリル化触媒は高価であるので10^{-1}ｍｏｌ以上用いないのが好ましい。

【００９８】

本発明の上記２成分（Ａ）、（Ｂ）及び必要に応じてヒドロシリル化触媒を混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴うことなく、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に０～２００℃、好ましくは３０～１５０℃で１０秒～２４時間硬化するのがよい。特に８０～１５０℃の高温では１０秒～１時間程度の短時間で硬化するものも得ることができる。

【００９９】

硬化物の性状は用いる上記（Ａ）成分の重合体及び上記（Ｂ）成分である硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【０１００】

本発明の組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、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、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

【０１０１】

また、上記のようにして得られた、末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体は、これを主成分とする硬化性組成物にすることができる。主成分である上記ビニル系重合体は、単独で用いても、また、２種類以上を混合して用いてもよい。また、その分子量については特に制限はないが、５００～１０００００の範囲にあるのが好ましく、３０００～５００００が更に好ましい。分子量が５００以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、１０００００以上であると、ハンドリングが困難になることがあるので好ましくない。

【０１０２】

末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体は、水分と接触すると架橋反応により３次元化して硬化する。加水分解速度は、温度、湿度、加水分解性基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な加水分解性基を選択しなければならない。また、加水分解性シリル基を末端に有するビニル系重合体は、保存時には水分との接触を可能な限り断つことが好ましい。

【０１０３】

上記硬化反応を促進するために縮合触媒を添加してもよい。上記縮合触媒としては、例えば、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、オクチル酸錫やジブチル錫ジラウレートのようなカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン－２－エチルヘキソエート等のアミン塩；その他の酸性触媒及び塩基性触媒を使用しうる。その使用量としては特に制限はないが、末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、０．０１～５重量％用いるのが好ましい。

【０１０４】

主成分である末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に制限はないが、一般に０～１００℃、好ましくは１０～５０℃で１時間～１週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【０１０５】

上記の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、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、人工大理石等である。

【０１０６】

【実施例】

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

【０１０７】

製造例１　末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸エステル）の製造

１Ｌの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸メチル（１００ｍＬ、１．１１ｍｏｌ）、α，α′－ジブロモ－ｐ－キシレン（５．８９ｇ、２２．２ｍｍｏｌ）、臭化第一銅（３．１８ｇ、２２．２ｍｍｏｌ）、２，２′－ビピリジル（１０．４ｇ、６６．７ｍｍｏｌ）、アセトニトリル（２０ｍＬ）、及び、酢酸エチル（８０ｍＬ）を仕込み、窒素ガスを１０分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。この混合物を１３０℃まで昇温し、更に３０分間加熱した。室温まで冷却後、反応混合物を酢酸エチルで希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で２回、ブラインで１回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、揮発分を減圧下留去し、両末端に臭素を有するポリ（アクリル酸メチル）を９０．１ｇ得た。ＧＰＣ測定（ポリスチレン換算）の結果、重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は５０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．３１であった。また、オリゴマー１分子当たりに導入された臭素は、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析より、１．７８個であった。

【０１０８】

製造例２　末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸エステル）の製造

３０ｍＬの耐圧反応器に、アクリル酸メチル（７．５ｍＬ、７．１７ｇ、８３．４ｍｍｏｌ）、α，α′－ジブロモ－ｐ－キシレン（４３８ｍｇ、１．６７ｍｍｏｌ）、臭化第一銅（２３９ｍｇ、１．６７ｍｍｏｌ）、２，２′－ビピリジル（５１８ｍｇ、３．３４ｍｍｏｌ）、アセトニトリル（１．５ｍＬ）、及び、酢酸エチル（６．０ｍＬ）を仕込み、窒素ガスを１０分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。この混合物を１３０℃に加熱し、４５分間反応させた。反応混合物を酢酸エチル（２０ｍＬ）で希釈し、希塩酸で３回、ブラインで１回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、揮発分を減圧下留去し、両末端に臭素を有するポリ（アクリル酸メチル）を得た（収率４．７２ｇ）。ＧＰＣ測定（ポリスチレン換算）の結果、重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は３６３０、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．２１であった。また、オリゴマー１分子当たりに導入された臭素は、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析より、１．６２個であった。

【０１０９】

実施例１　主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の調製

５０ｍＬの三つ口丸底フラスコにアリルマロン酸エチル（０．１ｍＬ、０．５１ｍｍｏｌ）、カリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド（８０ｍｇ、０．７２ｍｍｏｌ）、及び、テトラヒドロフラン（１．０ｍＬ）を仕込み、窒素雰囲気下、還流温度で１時間反応させた。製造例１で合成されたポリ（アクリル酸メチル）（１．０ｇ）のテトラヒドロフラン（２ｍＬ）溶液を添加して還流温度で３時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチルで約５０ｍＬに希釈し、２％塩酸で２回、ブラインで１回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去し生成物を単離した。生成物を少量の酢酸エチルに溶解し、ヘキサンから再沈殿することにより重合体を精製した。オリゴマー１分子当たりに導入されたアルケニル基は、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析より、０．６２個であった。

【０１１０】
実施例２　主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の調製
５０ｍＬの三つ口丸底フラスコに油性水素化ナトリウム（１０６ｍｇ、２．６４ｍｍｏｌ）を仕込み、窒素雰囲気下、乾燥ヘキサンで水素化ナトリウムを数回洗浄した後、ジメチルアセトアミド（３．０ｍＬ）を加えた。さらにアリルマロノニトリル（２９２ｍｇ、２．７６ｍｍｏｌ）のジメチルアセトアミド（１．０ｍＬ）溶液を０℃で滴下して、同温で１時間攪拌した。製造例２により合成されたポリ（アクリル酸メチル）（１．０ｇ）のＤＭＡｃ（２．０ｍＬ）溶液を添加して室温で１時間攪拌した。反応混合物を氷水－希塩酸で中和したのち、酢酸エチル（３０ｍＬ）で抽出し、有機層を２％塩酸で２回、ブラインで１回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去し生成物を単離した。生成物を少量の酢酸エチルに溶解し、ヘキサンから再沈殿することにより重合体を精製した（Ｆｎ（アルケニル）＝１．６８）。
【０１１１】
実施例３　架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体の調製
実施例２で得られたアルケニル基を末端に有するポリマーにジメトキシメチルシランを白金錯体を用いて反応させ、架橋性シリルを末端に有するポリマーを得た。
【０１１２】
実施例４　硬化性組成物の調製
実施例２で得られたアルケニル基を末端に有するポリマーに多価ヒドロシリル化合物と白金錯体を混合し加熱すると、ゴム状の硬化物が得られた。
【０１１３】
実施例５
実施例３で得られた架橋性シリルを末端に有するポリマーにスズ系の縮合硬化触媒と水を混合すると、ゴム状の硬化物が得られた。
【０１１４】
【発明の効果】
本発明は、上述の構成であるので、アルケニル基又は架橋性シリル基が、硫黄のようなヘテロ原子を介さず、切断されにくい炭素－炭素結合により、高い比率で主鎖末端に導入されたビニル系重合体、及び、これらの簡便な製造方法を提供する。これらの重合体は、主鎖にヘテロ原子を含んでいないので、得られる硬化物は、良好な耐候性を有する。また、架橋性官能基が主鎖末端に確実に導入されているので、硬化特性の優れた硬化物が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者　日下部　正人
兵庫県神戸市兵庫区吉田町１－２－８０　鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内

審査官　佐々木　秀次

(56)参考文献　特開平０５－０９７９２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２１１９２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１３３２０１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２７２７１５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 20/18
C08F 8/00
C08F 8/42