



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 4/32, 2/44	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/05705 (43) 国際公開日 1994年3月17日 (17.03.1994)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01239 (22) 国際出願日 1993年9月2日 (02. 09. 93) (30) 優先権データ 特願平 4/236205 1992年9月3日 (03. 09. 92) JP 特願平 5/22965 1993年2月10日 (10. 02. 93) JP (71) 出願人 株式会社 日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋 4丁目1番1号 Osaka, (JP) (72) 発明者 竹井一男 (TAKEI, Kazuo) 〒545 大阪府大阪市阿倍野区王子町1丁目5番18号 Osaka, (JP) 松永俊明 (MATSUNAGA, Toshiaki) 〒565 大阪府吹田市千里山東 4丁目12番13号 Osaka, (JP) 鳥羽健人 (TOBA, Taketo) 〒666 兵庫県川西市久代1丁目7番19号 Hyogo, (JP) 池内博之 (IKEUCHI, Hiroyuki) 〒564 大阪府吹田市中の島町4番52号 Osaka, (JP) 田村文秀 (TAMURA, Fumihide) 〒525 滋賀県草津市平井5丁目1番2号 Shiga, (JP) (74) 代理人 弁理士 松本武彦 (MATSUMOTO, Takehiko) 〒545 大阪府大阪市阿倍野区阪南町1丁目25番6号 Osaka, (JP)	(81) 指定国 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) . 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING POLYMER (54) 発明の名称 重合体の製造方法 (57) Abstract A process for producing a polymer hydroxylated at both the terminals thereof from a wide variety of vinylic monomers including polar ones readily and efficiently at a low cost. The process comprises polymerizing a vinylic monomer (a) in the presence of an alcohol (b) which does not enter addition polymerization by using an initiator system (c) essentially comprising a peroxide in such a manner that further use is made of at least one catalyst (d) selected from the group consisting of organic sulfonic acid compounds which do not enter addition polymerization and inorganic acids and that the reactor is substantially free from any component other than the above components (a) through (d).		

(57) 要約

有極性のものも含めた幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を容易かつ安価に効率良く得ることのできる方法を提供する。非付加重合性のアルコール類（b）の存在下、過酸化物を必須とする開始剤系（c）を用いてビニル系単量体（a）の重合を行い、その際、さらに非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒（d）を用いるとともに、反応器内に前記4者（a）、（b）、（c）、（d）以外の成分を実質的に含まないようにする重合体の製造方法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド		

明 細 書

重合体の製造方法

技術分野

この発明は、両末端に水酸基を有する重合体を製造する方法に関する。

背景技術

両末端に水酸基を有する重合体は、上記末端の水酸基を適当な方法で反応させることによって、容易に他の官能基との変換が可能であり、また、上記末端の水酸基の反応性を利用し、この水酸基を適当な方法で反応させることによって線状化および／または網状化し、その結果、強度、耐熱性、耐候性、耐久性など種々の良好な物性を有する高分子化合物となる。

両末端に水酸基を有する、この重合体は、両末端に水酸基を有するという特徴を発揮することによって、たとえば、下記の①～⑥のような大きな利点を持つ。

① ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂原料（架橋剤等）として用いた場合、未反応物がないため、すべての重合体が確実に樹脂架橋構造の中に組み込まれる。故に、この重合体を用いた各種樹脂は、未反応物に由来する物性の低下がない。

② 水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの官能基を有するビニル系単量体を共重合することにより側鎖に官能基を導入した重合体（以下、官能基含有ビニル系単量体共重合体と略す）は、これを用いて反応させた場合、その末端が樹脂（架橋）構造に組み込まれない遊び部分（自由端）となるが、両末端に水酸基を有する重合体では、このようなことが起こらない。

③ 官能基含有ビニル系単量体共重合体に比べて、官能基間距離のばらつきが極めて小さいので、反応点（架橋点）間距離がほぼ一定となり、均一な樹脂（架橋）構造をつくる。

④ 官能基含有ビニル系単量体共重合体では、平均官能基数が2.0のものを作り、これと、2官能性の鎖延長剤とを反応させて、熱可塑性ポリマーを合成しようとしても、合成法に由来する理由で、3官能以上の重合体も統計的に含まれてしまうため、大部分が熱硬化性ポリマーとなって、熱可塑性ポリマーを合成することができないが、3官能以上の重合体を含まない、両末端に水酸基を1つず

つ有する重合体では、鎖延長した熱可塑性ポリマーを容易に合成することができる。

⑤ 両末端に水酸基を有し、さらに、少なくとも1つの末端に少なくとも2個の水酸基を有する重合体の場合は、両末端に水酸基を有しはするが、その末端にはただ1個の水酸基しか有さない重合体に比較して、架橋密度が上がるため、架橋体の物理的強度の向上が可能であり、また、末端OH基の相乗効果によって、末端OH基の反応性を向上できる、と言った長所が認められる。

⑥ 両末端に水酸基を有し、かつ、少なくとも1つの末端に少なくとも2個の水酸基を有する重合体を用いた場合、熱硬化性樹脂用途では、末端に水酸基をただ1個しか有しない重合体を硬化させる場合に必要な、高価な3官能NCO化合物や、取扱性の悪い3官能以上のポリオールを加える必要がない。

両末端に水酸基を有する重合体は、上記の利点を生かすことによって、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマー等の各種樹脂の原料あるいは添加剤として、または、重合体のままで、塗料（ハイソリッド塗料、低温硬化性塗料、水性2液ウレタン塗料、水性ウレタン塗料、粉体塗料等）、弾性壁材、塗膜防水材、粘着剤、床材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー（磁気記録媒体、インキバインダー、鋳バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等）、シーリング材、ウレタンフォーム（硬質、半硬質、軟質）、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、熱硬化型エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、エポキシ樹脂等の可とう性付与剤、インキ用樹脂、フィルム（ラミネート接着剤、保護フィルム等）、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成型材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革、分散剤、水性ウレタンエマルジョン等の用途に非常に有用である。

従来、前記の用途に用いられる水酸基を有する重合体としては、水酸基を側鎖に有するビニル系単量体の共重合体、末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリカーボネートなどが挙げられるが、まず、水酸基を側鎖に有するビニル系単量体の共重合体は、水酸基を有する単量体と、水酸

基を有しない単量体とのランダムなラジカル重合で作られるので、水酸基を有しない共重合体の副生を抑えにくく、これを避けようとする共重合体中の水酸基含有量を多くする必要があり、また、1分子中の水酸基の数にばらつきがあった。そのため、水酸基と反応性を有する多官能性化合物と反応させた場合、反応しない共重合体が残ってしまう、反応点間の距離に大きなばらつきがある、反応後の架橋体構造に直接関与しないあそび鎖の部分ができてしまう、反応に関与しない水酸基が残ってしまうなどの原因により十分に伸びがあり（曲げ加工性がよく）、かつ、強靱でもある重合体を得られない。他方、末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエンなどは、重合体末端に水酸基を有するため、水酸基を側鎖に有するビニル系単量体の共重合体のような欠点は少ないものの、ポリエーテルの場合には主鎖中のエーテル結合、ポリエステルの場合は主鎖中のエステル結合、ポリブタジエンの場合には主鎖中の不飽和二重結合のために、耐候性、耐水性や耐熱性などがよくないという欠点を有している。

以上のように、現在のところ、前記の用途の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等として用いられる水酸基を有する重合体で、強靱さ、伸び（曲げ加工性）、耐候性、耐水性や耐熱性などすべての要求性能を満たすものはない。

このような問題は、両末端に水酸基を有するビニル系重合体により解決されると考えられるが、以下にも記すように、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から両末端に水酸基を有する重合体を工業的に製造する方法は、まだ確立されていないのが現状である。

末端に水酸基を有するビニル系重合体の製造方法としては、例えば、2-メルカプトエタノールなどを連鎖移動剤として用いて重合体の片末端に水酸基を1個導入するとともにメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等との共重合で重合体分子中に水酸基を平均もう1個導入することにより、末端に水酸基を有する重合体を得る方法がある。

しかし、この方法では、重合体1分子あたり平均2個の水酸基が導入されるものの、平均2個の水酸基のうちの1個が重合体の片末端に導入されるだけであり

、もう1個の水酸基は、末端ではなくて、主鎖の途中に導入される。また、共重合によりもう1個の水酸基を導入するため、重合体1分子あたりの合計の水酸基数には、1個のものや3個以上のものなど分布（ばらつき）が見られるとともに、水酸基間距離にも広い分布ができる。そのため、得られた重合体は、前述したような、両末端に水酸基を有する重合体の長所をほとんど発揮することができない。しかも、メルカプタン化合物の添加によって、重合が極端に遅くなり重合率が上がらなかったり、残存メルカプタンの臭気が残ったりするという問題もあった。

両末端に水酸基を有するビニル系重合体の製造方法としては、たとえば、下記(i)～(iii)に示したように、各種開始剤や連鎖移動剤等の存在下でビニル系単量体をラジカル重合させる方法がある。

(i) 水酸基を有する開始剤を用いてスチレンまたはブタジエンを重合させることにより、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（「J. Polym. Sci., Part A1」、第9巻、第2029頁、1971年刊を参照）。

(ii) 水酸基を有するジチオカーバメートまたはチウラムジスルフィドを開始剤として用いて熱重合または光重合させる方法によるか、あるいは、上記ジチオカーバメートまたはチウラムジスルフィドを連鎖移動剤として用いるとともに過酸化水素などを開始剤として用いて重合させることにより、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（日本国特開昭61-271306号公報参照）。

(iii) 両末端に水酸基を有するジスルフィド、トリスルフィドなどを連鎖移動剤として用いた重合により、両末端に水酸基を有する重合体を得る方法（日本国特開昭54-47782号公報参照）。

ところが、前述した従来の、両末端に水酸基を有する重合体の製造法(i)～(iii)には、以下のように、それぞれ欠点があり、数多くの種類のビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を確実に、安価で簡便に、かつ工業的に合成するのは容易ではない。

まず、(i)の方法では、使用できるビニル系単量体がブタジエンやスチレンに限られ、アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類等の有極性のビニル

系単量体を使用できないという問題があった。

次に、(ii)の方法では、水酸基などの官能基を有するチウラムジスルフィドが不安定であり、そのため、それらの取り扱いが困難であった。また、生成重合体が黄着色するという問題があった。

最後に、(iii)の方法では、前記(ii)の方法と同じ問題があるとともに、重合体末端に開始剤切片が入り、片末端にしか水酸基を有さない重合体が副生して、末端水酸基数の低い重合体ができるという問題があった。

以上のように、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から両末端に水酸基を有する重合体を工業的に製造する方法は、まだ確立されていないのが現状である。

このような事情に鑑み、この発明は、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体を容易かつ安価に、しかも効率良く得ることができる方法を提供することを課題とする。

発明の開示

上記課題を解決するため、この発明にかかる、重合体の製造方法は、ビニル系単量体(a)の重合を、非付加重合性のアルコール類(b)の存在下、過酸化物を必須とする開始剤系(c)を用いて行う方法であって、さらに非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒(d)を用いるとともに、反応器内に前記4者(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分を実質的に含まないことを特徴とする。

ここで、この発明の製造方法により得られる重合体は、両末端に水酸基を有する重合体である(以下、この重合体を「重合体(A)」と称することがある。また、この発明を構成する成分である非付加重合性のアルコール類(b)を「アルコール類(b)」と、過酸化物を必須とする開始剤系(c)を「開始剤系(c)」と、非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒(d)を「触媒(d)」と称することがある。)。

以下では、まず、この発明にかかる、重合体の製造方法について説明する。

この発明で用いられるビニル系単量体 (a) は、従来公知のビニル系単量体であれば特に制限はないが、たとえば、(メタ) アクリル酸；(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸n-オクチル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ステアрилなどの(メタ) アクリル酸アルキルエステル類；(メタ) アクリル酸ベンジルなどの(メタ) アクリル酸アリールエステル類；(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシランなどの(メタ) アクリル酸置換基含有アルキルエステル類；(メタ) アクリル酸メトキシエチル、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物などの(メタ) アクリル酸誘導体類；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩などの芳香族ビニル系単量体；(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸パーフルオロブチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロオクチル、(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-パーフルオロエチルエチル、(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エチル、(メタ) アクリル酸トリ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、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル系単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシリル基含有ビニル系単量体類； γ -(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシ

シシランなどのケイ素含有ビニル系単量体類；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、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソプレンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、アリアルコールなどが挙げられる。この中でも、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、スチレンの使用が好ましい。これらは、1種だけを用いてもよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

上にみたように、この発明において用いられるビニル系単量体(a)は、分子中に水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの官能基を有する場合があってもよいのである。

特に比較的高い架橋密度が必要となる場合、例えば塗料用途などでは官能基を有するビニル系単量体を若干量併用することが、かえって好ましい。官能基を有するビニル系単量体の使用量は、特に限定されないが、たとえば、水酸基を有するビニル系単量体の場合、使用するビニル系単量体(a)の全量に対して、水酸基を有するビニル系単量体が、1～50重量%であることが好ましく、5～30重量%であることがさらに好ましい。

また、カルボキシル基を有するビニル系単量体が、0.5～25重量%であることが好ましく、1～10重量%であることがさらに好ましい。

ビニル系単量体(a)は、前述のように、従来公知のビニル系単量体であれば特に制限はないが、たとえば、透明性、耐候性、耐水性などが必要な場合には、(メタ)アクリル酸系単量体を主成分とすることが好ましい。この場合、ビニル系単量体(a)全体に対して、(メタ)アクリル酸系単量体が40重量%以上含まれていることが好ましい。

また、つや、塗膜の硬さなどが必要な場合には、芳香族ビニル系単量体を用い

ることが好ましい。この場合、ビニル系単量体 (a) 全体に対して、芳香族ビニル系単量体が40重量%以上含まれていることが好ましい。

また、撥水性、撥油性、耐汚染性などが必要な場合には、フッ素含有ビニル系単量体を用いることが好ましい。この場合、ビニル系単量体 (a) 全体に対して、フッ素含有ビニル系単量体が10重量%以上含まれていることが好ましい。

また、無機材質との密着性、耐汚染性などが必要な場合には、ケイ素含有ビニル系単量体を用いることが好ましい。この場合、ビニル系単量体 (a) 全体に対して、ケイ素含有ビニル系単量体が10重量%以上含まれていることが好ましい。

この発明において、非付加重合性のアルコール類 (b) に用いられるアルコールは、1分子中に水酸基を1個のみ有する単官能アルコール、1分子中に2個以上の水酸基を有する多官能アルコールのいずれであってもよく、分子内で多重結合を有する付加重合反応しにくい単官能または多官能アルコールであってもよいが、前述の水酸基を有するビニル系単量体は、非付加重合性のアルコール類 (b) に含まれない。また、単官能アルコールと多官能アルコールを併用してもよい。単官能アルコールとしては、特に限定はされないが、たとえば、エチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブタノール、ターシャリーブチルアルコール、ペンチルアルコール、 $C_{12} \sim C_{14}$ の高級アルコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロピオキシエタノール、エチレングリコールモノ酢酸エステル、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等の1種または2種以上が挙げられる。多官能アルコールとしては、特に限定はされないが、たとえば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどのアルキレングリコール；ハイドロキノンジエチロールエーテル；ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのエチレングリコール誘導体；ソルビトール、

シクロヘキサンジオール、キシリレンジオールなどの脂肪族多官能アルコール；グリセロールおよびモノアセチン、モノラウリン、モノオレイン、モノパルミチン、モノステアリンなどのグリセロール脂肪酸エステルやチミルアルコール、グリセロールモノメチルエーテル、バチルアルコールなどのグリセロールモノエーテルといったグリセロールの1または2置換誘導体；トリメチロールプロパンおよびその1または2置換誘導体；ペンタエリスリトールおよびペンタエリスリトール2オレイン酸エステル、ペンタエリスリトール2ステアリン酸エステルといったペンタエリスリトールの1～3置換誘導体；ソルビタン脂肪酸エステル；エリスリトール、トレオース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、フルクトース、アピオース、ラムノース、ブシコース、ソルボース、タギトース、リブロース、キシルロースなどの単糖類やスクロース、マルトース、ラクトースなどの二糖類といった糖類等の1種または2種以上が挙げられる。これらの非付加重合性のアルコール類（b）は、得ようとする重合体（A）の使用目的に応じて適宜選択してよい。たとえば、重合体（A）を熱可塑性樹脂組成物または熱可塑性ポリマーの原料として用いる場合は、単官能アルコールの使用が好ましく、重合体（A）を熱硬化性樹脂組成物または熱硬化性ポリマーの原料として用いる場合は、多官能アルコールの使用が好ましい。また、重合中の粘度が低いと系の均一性が増すので、非付加重合性のアルコール類（b）は、低分子量であるのが好ましい。例えば、その分子量が400以下であるのが好ましく、その分子量が200以下であるのがより好ましい。

また、上記アルコール類（b）の中でも、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、イソブタノール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトールおよびソルビトールの使用が好ましく、特に、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、イソブタノールがより好ましい。

非付加重合性のアルコール類（b）は、炭素、水素および酸素のみを構成元素として含むものに限定されない。たとえば、前記3元素に加えて、窒素元素または硫黄元素を含むものであってもよいのである。

使用できる窒素元素含有アルコールとしては、特に限定はされないが、たとえば、フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン等のアミン系多官能アルコール類；トリスヒドロキシシアヌル酸等を挙げることができる。

硫黄元素含有アルコールについては、硫黄元素を含む各種の結合、たとえば、 $C=S$ 結合、 $C-S-C$ 結合、 SO_2 結合、 SO_3 結合、 SH 結合または S_n 結合（ $n \geq 2$ ）等を有するアルコールを使用することができる。

使用できる硫黄元素含有アルコールとしては、特に限定はされないが、たとえば、メルカプトエタノール、メタンスルホニルエタノール、メチルメルカプトエタノール、エチルメルカプトエタノール、チオジエチレングリコール、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、チオジエチレングリコール、エチレンビス-2-ヒドロキシエチルスルフィド、ビスヒドロキシエチルスルホン、 N, N -ビス（2-ヒドロキシエチル）タウリンとその金属塩、ラウリルチオプロピオン酸チオジエタノールアミン塩、チオエチレングリコールのエチレンオキシド付加物、ビス（2-ヒドロキシエチル）ビスフェノール-S、ビス（2-ヒドロキシエチル）テトラブロモビスフェノール-S、ビス（2-ヒドロキシエチル）テトラメチルビスフェノール-S、ビス（2-ヒドロキシエチル）ジフェニルビスフェノール-S、ビス（2-ヒドロキシエチル）チオジフェノール等が挙げられる。

非付加重合性のアルコール類（b）の種類を適宜選択することによって、末端官能基数の制御を容易に行うことができる。その結果、官能基を有するビニル系単量体を併用せずに、末端官能重合体の特徴である強靱性、耐候性、耐水性を損なうことなく、架橋体の性能バランスのとれた架橋密度を得ることが可能となる。

非付加重合性のアルコール類（b）とビニル系単量体（a）との使用量の重量比〔非付加重合性のアルコール類（b）：ビニル系単量体（a）〕は、重合条件と重合組成により異なるが、好ましくは1：20～20：1であり、より好ましくは1：10～10：1である。また、非付加重合性のアルコール類（b）は、開始剤系（c）に対しては、重合条件と重合組成により異なるが、2モル倍以上

であることが好ましく、50モル倍以上であることがより好ましい。

この発明で使用される過酸化物を必須とする開始剤系(c)に用いられる過酸化物としては、特に制限はないが、たとえば、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化バリウム、過酸化セシウム、過酸化カルシウム、過酸化マグネシウム、過酸化ストロンチウム、過酸化水素、過炭酸ソーダ等の過酸化水素付加物、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレート、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2-(4-メチルシクロヘキシル)-プロパンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシノー3などのジアルキルパーオキシド類、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、サクシニクアシッドパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、m-トルイルパーオキシドなどのジアルシルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネ

ート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ-アリルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート、*t*-ヘキシルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエートなどのパーオキシエステル類、アセチルシクロヘキシルスルフォニルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートなどが挙げられる。特に、過酸化物としては、過酸化水素、シクロヘキサノンパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドが好適である。その中でも、過酸化物としては、過酸化水素、シクロヘキサノンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドがさらに好適である。過酸化物は、1種類だけを用いても良いし、あるいは、複数種を併用しても良い。

この発明で使用される過酸化水素として、工業的に入手可能な水溶液である過酸化水素水を使用することが可能である。この場合、反応器内の全成分量に対して、水を10重量%以下程度にするのが好ましい。

この発明で使用される過酸化物を必須とする開始剤系(c)としては、たとえば、過酸化物と組み合わせることにより重合を促進することのできる化合物(e)を過酸化物と併用する場合と、過酸化物単独で用いる場合が挙げられる。化合物(e)としては、過酸化物分解触媒、過酸化物と酸化還元反応を行う還元性化合物等が挙げられる。即ち、過酸化物を必須とする開始剤系(c)は、必須である過酸化物単独であってもよいし、あるいは、過酸化物を必須成分とし、過酸化

物分解触媒および還元性化合物からなる群の中から選ばれた重合を促進することのできる1種または2種以上の化合物を含む混合物であってもよいのである。

以下に、過酸化物と組み合わせることにより重合を促進することのできる化合物(e)を具体的に説明する。

化合物(e)の例である過酸化物分解触媒としては、特に限定されないが、たとえば、塩化リチウム、臭化リチウムなどのハロゲン化金属；酸化チタン、二酸化珪素などの金属酸化物；塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、臭化水素酸などの無機酸およびその金属塩；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラク酸、イソラク酸、安息香酸などのカルボン酸およびその金属塩とエステル；ピリジン、インドールとその誘導体、イミダゾールとその誘導体、カルバゾールとその誘導体などの複素環アミンなどが挙げられる。これらは、1種だけを用いても良いし、複数種を併用しても良い。

化合物(e)の例である、過酸化物と酸化還元反応を行う還元性化合物としては、特に限定されないが、たとえば、フェロセンなどの有機金属化合物；ナフテン酸鉄、ナフテン酸銅、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガンなどに例示される鉄、銅、ニッケル、コバルト、マンガンなどの金属イオンを発生できる無機金属化合物をはじめ、三フッ化ホウ素エーテル付加物、過マンガン酸カリウム、過塩素酸などの無機化合物；二酸化硫黄、亜硫酸塩、硫酸のモノーまたは、ジアルキルエステル、硫酸のモノーまたは、ジアリルエステル、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、スルホキシ酸塩、ベンゼンスルフィン酸とその置換体、パラトルエンスルフィン酸などの環状スルフィン酸の同族体などの硫黄含有化合物；オクチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、 α -メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオプロピオン酸、 α -チオプロピオン酸ソディウムスルホプロピルエステル、 α -チオプロピオン酸ソディウムスルホエチルエステルなどのメルカプト化合物；ヒドラジン、 β -ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシルアミンなどの窒素含有化合物；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 n -ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソバレリアンアルデヒドなどのアルデヒド類；アスコルビン酸などが挙げられる。これらは、1種だけを用い

ても良いし、複数種を併用しても良い。

開始剤系(c)は、上述のものに限定されない。たとえば、過酸化物、または、過酸化物と上記化合物(e)を、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)等のアゾ系開始剤等を例とする従来公知のラジカル開始剤のうちの1種または2種以上と併用することもできる。

開始剤系(c)の使用量は、目的とする重合体(A)の分子量により自ずと決定さるが、一般的には、ビニル系単量体(a)に対して0.01~20重量%であることが好ましい。

この発明で使用される触媒(d)は、非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

非付加重合性の有機スルホン酸化合物とは、分子内に炭素-炭素の2重結合、3重結合などの付加重合性の結合を有しない有機スルホン酸化合物であり、特に限定されないが、たとえば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、オクタンスルホン酸などの脂肪族スルホン酸；ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸などの芳香族スルホン酸；クロルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-4-スルホン酸、2-ナフチルアミン-6-スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの核置換基を有する芳香族スルホン酸；脂環式スルホン酸、オルガノ社製のアンバーリスト15などのイオン交換樹脂等が挙げられる。これらは、1種だけを用いても良いし、複数種を併用しても良い。

上記に示した非付加重合性の有機スルホン酸化合物の中でも、特に、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等が好ましい。その中でも、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸は、特に有効である。

この発明で使用される無機酸としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過ヨウ素酸、硫酸、発煙硫酸、亜硫酸、硝酸、発煙硝酸、マンガン酸、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、次リン酸、オルトリリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、その他ヘテロポリ酸、シリカ

、シリカアルミナ、ゼオライト、酸化チタンなどの固体酸等が挙げられ、これらの中でも、硫酸、塩酸が好ましい。

上記に示した非付加重合性の有機スルホン酸化合物と上記無機酸は、1種だけを用いても良いし、複数種を併用しても良い。

非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒(d)の好ましい使用量は、重合系全体に対して0.05~10重量%である。また、この触媒(d)の添加方法は、工業的に用いられるどのような方法によっても添加することができる。例えば、昇温前、昇温中、または昇温後に、一括して加えることもできるし、重合中任意に添加することも可能である。

この発明の製造方法では、反応中、反応器内に、ビニル系単量体(a)、非付加重合性のアルコール類(b)、過酸化物を必須とする開始剤系(c)、非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒(d)以外のものを実質的に用いないようにする。

具体的には、ビニル系単量体(a)、非付加重合性のアルコール類(b)、過酸化物を必須とする開始剤系(c)、非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒(d)以外の成分が全体の10重量%以下程度になるようにする。そして、(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分が5重量%以下であることが好ましく、最も好ましくは、(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分を全く含まないことである。

ただし、上記4者(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分として界面活性剤(x)を反応器内の全成分量に対して10重量%未満の範囲で使用することは、得られる重合体(A)への水酸基の導入を向上することはあっても低下させることはないので、差し支えない。

界面活性剤(x)としては、特に限定はされないが、たとえば、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化N-ラウリルピリジニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、水酸化テトラメチルアン

モニウム、臭化トリメチルフェニルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ n -ブチルアンモニウム、テトラ n -ブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート、 N -ベンジルピコリニウムクロライド、ヨウ化テトラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラ n -ブチルアンモニウム、 N -ラウリル-4-ピコリニウムクロライド、 N -ラウリル-4-ピコリニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩；塩化テトラブチルホスホニウムなどのホスホニウム塩；ヨウ化トリメチルスルホニウムなどのスルホニウム塩；等のオニウム塩；または、ポリオキシエチレン-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体；ポリオキシエチレン硫酸エステルなどのポリオキシエチレン系界面活性剤；ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール；およびこれら高級アルコールの硫酸エステルとその硫酸エステルの金属塩；ラウリン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸とこれら高級脂肪酸の金属塩およびソルビタンエステル類などが挙げられる。これらは、1種だけを用いても良いし、複数種を併用しても良い。

界面活性剤(x)を用いる場合、その使用量は、反応器内の全成分量に対して10重量%未満、好ましくは0.1~5重量%である。界面活性剤(x)を反応器内の全成分量に対して10重量%以上用いると、界面活性剤(x)への連鎖移動反応などの副反応により、得られる重合体の平均末端水酸基数($F_n(OH)$)が減少するので好ましくない。

上記界面活性剤(x)の中でも、ポリオキシエチレン-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体の様に、それ自身、両末端に水酸基を有している界面活性剤は、架橋構造に組み込まれるため、架橋体の強靱性、耐候性、耐水性に与える悪影響が現れないので、精製、除去の必要がなく、好ましい。

(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分を反応器内の全成分量に対して、10重量%以下程度であっても使用すると、水酸基を末端に導入する確率が低下する可能性がある。しかし、この(a)、(b)、(c)、(d)以外の成分を反応器内の全成分量に対して、10重量%以下程度入れることにより系中の粘度が低下し、蒸発潜熱による熱除去等の製造操作上好ましい効果が得られることもある。

この発明で使用される重合容器（重合反応を行う反応器）は、一般的な槽型反応器やニーダーなどのバッチ式のものでもかまわないし、ピストンフローの管型タイプのものや、重合体の粘度によっては2軸押し出し機、連続式ニーダーなどの連続式のものを用いてもよい。また、セミバッチ式の反応器でも全く問題なく使用できるが、反応器内の各添加物の濃度比を管の途中で各添加物を加えることにより容易にコントロールできることや、滞留時間が一定であることおよび生産性がよい点などから、管型反応器、押し出し機や連続式ニーダーなどを用いることが好ましい。管型反応器、押し出し機および連続式ニーダーの使い分けについては、重合終了後の反応混合物が低粘度の場合は管型反応器を、比較的高粘度の場合は押し出し機や連続式ニーダーを用いることが好ましい。

ただし、これらの装置の接液部には、好適な材質を選択すべきであり、一般的には、SUS316、304L、テフロン、アルミニウム、ガラスなどを挙げることができる。これらの中でも、テフロン、アルミニウム、ガラスが好ましく、テフロン、アルミニウム、ガラスが最も好ましい。

従来公知の管型反応基としては、特に限定されないが、単管型もしくは多管型、または、可動部のない混合器もしくは可動部のある混合器がある。例えば、スタティックミキサー（ノリタケ・カンパニー社製）やスルザミキサー（住友重機械工業製）等の可動部のない混合器、押し出し機や連続式ニーダー等の可動部のある混合器が挙げられる。

この発明では、反応は常圧で行うことが可能であるが、オートクレーブや押し出し機中などで加圧下において行うことも可能である。

この発明の製造方法における重合温度についても、特に制限はなく、通常のラジカル重合が行われる、室温～200℃程度であれば、全く問題はない。

この発明の製造方法では、重合終了後、過剰な非付加重合性のアルコール類（b）を除去する工程が必要となる場合がある。その際、用いた非付加重合性のアルコール類（b）と生成した重合体（A）とが相溶しうるものである場合には、釜もしくは薄膜蒸発器、2軸押し出し機などを用いて減圧脱揮することにより非付加重合性のアルコール類（b）を除去することができる。非付加重合性のアルコール類（b）と重合体（A）とが相溶しないものである場合には、重合終了後

の反応混合物をそのまま静置分離するか、あるいは、上記反応混合物に、重合体(A)は溶解するが非付加重合性のアルコール類(b)は溶解しない溶媒を添加して重合体層の粘度を低減してから静置分離することによって、大半の非付加重合性のアルコール類(b)を除去した後、液-液抽出または減圧脱揮により残りの非付加重合性のアルコール類(b)を除去することができる。

減圧脱揮を目的とした工業的に用いられるどのような装置を使用しても、減圧脱揮することができる。そのような装置の具体例としては、コンデンサーを備えた釜、フラッシュタンク、ストリッパー、二軸押し出し機、薄膜蒸発器等が挙げられる。

この発明の製造方法では、酸性の触媒(d)を使用するため、生成した重合体(A)が、重合後、酸性の触媒(d)によって変質することがあるので、重合後、中和するのが好ましい。

この発明により製造される重合体(A)の分子量は、特に限定されないが、末端に反応性を有する水酸基を有することに起因する特徴をより発揮させるためには、数平均分子量が500~100000であるのが好ましく、数平均分子量が1000~50000であるのがより好ましい。

この発明により製造される重合体(A)の平均末端水酸基数($F_n(OH)$)については、用いた非付加重合性のアルコール類(b)の有する水酸基数(アルコール1分子当りの水酸基数)の1.8倍以上であれば、理想的なもの(2倍のもの)とほぼ同等の物性が発揮できるので非常に好ましい。また、1.5倍以上であれば、かなり理想的なものに近い物性が発揮できる。たとえば、非付加重合性のアルコール類(b)がエチレングリコール等の2官能アルコール(アルコール1分子当りの水酸基数が2)である場合、重合体(A)の $F_n(OH)$ は、理想的には4.0であるが、3.6~4.0であれば、理想的なものとはほぼ同等の物性を発揮でき、非常に好ましい。少なくとも3.0であれば、かなり理想的なものに近い物性が発揮できる。また、非付加重合性のアルコール類(b)がエチレングリコールモノ酢酸エステルやイソブタノール等の単官能アルコール(アルコール1分子当りの水酸基数が1)である場合、重合体Aの $F_n(OH)$ は、理想的には2.0であるが、1.8~2.0であれば非常に好ましく、少な

くとも1.5であれば好ましい。

この発明の製造方法により得られる重合体(A)は、その末端の水酸基を、従来公知の有機反応などを利用して容易に、アミノ基、カルボキシ基、ビニル基などの重合性不飽和基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、ラクトン基、アズラクトン基、エチニル基、マレイミド基、ホルミル基、臭素、塩素などの有用な末端官能基に変換することができる。

次に、この発明により製造される重合体(A)を必須とする組成物について説明する。

この組成物は、重合体(A)と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(f)とを必須成分として含むものである。重合体(A)は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、この組成物に含まれる重合体(A)と化合物(f)との重量比(重合体(A)/化合物(f))は、特に限定はされないが、99.99/0.01~40/60であることが好ましく、99.9/0.1~60/40であることがより好ましい。

この組成物は、重合体(A)に加えて、従来公知の水酸基を有する低分子化合物や従来公知の水酸基を有するポリマー(ポリマーポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール等)を含んでいてもよい。

上記水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(f)としては、特に限定はされないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物(g)、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合物などのアミノプラスト樹脂(h)、1分子中に2個以上のカルボキシ基を有するカルボン酸およびその酸ハロゲン化物などの多官能カルボン酸およびその誘導体(i)等が挙げられる。

1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物(g)は、いわゆる、多官能イソシアネート化合物である。この多官能イソシアネート化合物(g)としては、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイ

ソシアネート（「TDI」とも言う）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（「MDI」とも言う）、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）の如きビュレットポリイソシアネート化合物；デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業（株）製）の如きイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物；スミジュールL（住友バイエルウレタン（株）社製）の如きアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）の如きアダクトポリイソシアネート化合物；末端をイソシアネート化したポリプロピレングリコールであるポリフレックスSL265（第一工業製薬）、サンブレンSP-2002、SP-2005（三洋化成）等を挙げることができる。これらは、単独で使用し得るほか、2種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。

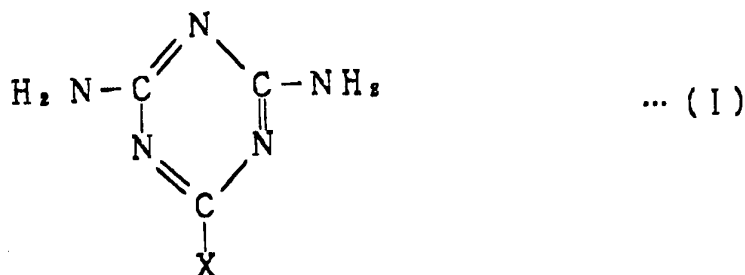
重合体（A）と多官能イソシアネート化合物（g）とを含んでなる組成物のよりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物（g）としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）等の芳香環を有しないイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

重合体（A）と多官能イソシアネート化合物（g）との配合比については、特に限定はされないが、たとえば、この化合物（g）が有するイソシアネート基と重合体（A）が有する水酸基との比率（NCO/OH（モル比））が0.1～1.0であることが好ましく、0.8～1.2であることがより好ましい。

なお、この組成物中の成分である重合体（A）と多官能イソシアネート化合物（g）とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。

アミノプラスト樹脂（h）としては、特に限定はされないが、たとえば、下記一般式（I）で表されるトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物

(メチロール化物)、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮合化合物、これらの誘導体、さらに、尿素樹脂、および、尿素樹脂とホルムアルデヒドとの反応物(メチロール化物)、尿素樹脂とホルムアルデヒドとの低縮合化合物、これらの誘導体等が挙げられる。



上記一般式(I)で表されるトリアジン環含有化合物としては、特に限定はされないが、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、メチルグアナミン、ビニルグアナミン等を挙げることができる。これらは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物またはその誘導体としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンやテトラメトキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられる。また、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮合化合物またはその誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、前記トリアジン環含有化合物が、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合および/または $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合を介して数個結合した低縮合化合物やアルキルエーテル化ホルムアルデヒド樹脂〔サイメル(三井サイアミド(株)製)〕等が挙げられる。これらのアミノプラスト樹脂(h)は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

前に例を示したアミノプラスト樹脂(h)を合成する際に用いられる前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの比率は、使用される用途により異なるが、これらのトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとのモル比(トリアジン環含有化合物/ホルムアルデヒド)が1~6の範囲であることが好ましく、1.5~6の範囲であることがより好ましい。

重合体(A)と、化合物(f)としてアミノプラスト樹脂(h)とを必須成分として含む組成物における、重合体(A)とアミノプラスト樹脂(h)との比率

(重量比)は、95:5~50:50が好ましく、80:20~60:40がより好ましい。

重合体(A)とアミノプラスト樹脂(h)を必須成分とする、この組成物中に、反応を促進するためにパラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の従来公知の触媒を用いることは自由である。

多官能カルボン酸およびその誘導体(i)としては、特に限定されないが、たとえば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ジフェン酸、ナフタレンジカルボン酸、などの多官能カルボン酸、その酸無水物、酸ハロゲン化物およびカルボキシル基を複数個有するポリマーなどが挙げられる。多官能カルボン酸およびその誘導体(i)は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。多官能カルボン酸およびその誘導体(i)の官能基数/重合体(A)中の水酸基数は、0.3~3であるのが好ましく、0.5~2であるのがより好ましい。

重合体(A)と水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物(f)とを必須成分として含む組成物(以下、この組成物を単に「組成物(A)」と称することがある。)を、シーリング材組成物として用いる場合、重合体(A)の分子量(重量平均分子量)は、1000~1000000であるのが好ましい。

組成物(A)をシーリング材組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類(重合体(A)以外の高分子量ポリオール類等)、ポリイソシアネート(例えば、TDI、MDI、末端をイソシアネート化したポリプロピレングリコールであるポリフレックスSL265(第一工業製薬)、サンブレンスP-2002、SP-2005(三洋化成)等)、触媒(例えば、アミン系、錫系、鉛系等)、無機充填剤(例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、カーボンブラック、チタンホワイト等)、可塑剤(例えば、フタル酸ジオクチル(DOPとも言う)、フタル酸ジイソデシル(DIDPとも言う)、アジピン酸ジオクチル(DOAとも言う)等)、たれ止め剤

(例えば、コロイド状シリカ、水添ひまし油、有機ベントナイト、表面処理炭酸カルシウムなど)、老化防止剤(例えば、ヒンダートフェノール類、ベンゾトリアゾール、ヒンダートアミン類等)、発泡抑制剤(例えば、脱水剤、炭酸ガス吸収剤等)などが含まれていてもよい。

なお、この発明の製造方法により得られる重合体(A)の有する水酸基を、ヒドロキシシリル基やアルコキシシリル基、メルカプト基に変換した重合体をシーリング材組成物の必須成分として用いた場合、そのシーリング材組成物は、ウレタンとは異なる架橋システムを持つシーリング材組成物となる。

この発明の製造方法では、ビニル系単量体(a)の重合を、非付加重合性のアルコール類(b)の存在下、過酸化物を必須とする開始剤系(c)および非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒(d)を用いて行うようにしている。すると、ビニル系単量体(a)が重合して生成する重合体の両末端に対して水酸基が容易かつ確実に、しかも効率良く導入される。そのため、両末端に水酸基を有する重合体を、有極性のビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から容易かつ安価に効率良く得ることが可能になる。

開始剤系(c)の必須成分として用いられる過酸化物として、過酸化水素や水酸基を有する有機過酸化物を用いたとしても、分解により生成するOHを有するラジカルは不安定であるため、水素引抜反応(連鎖移動反応)や酸化反応などの副反応が起こり易く、これだけで、重合体の末端に水酸基を確実に導入するには難があるが、非付加重合性のアルコール類(b)を同時に用いることにより、反応の選択性がある程度向上し、水酸基をより多く導入することができるが、十分ではない。しかし、さらに非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒(d)を共存させることにより、反応の選択性が向上し、両末端に水酸基を確実に導入することが可能になる。また、過酸化水素や水酸基を有する有機過酸化物以外の過酸化物だけでは、重合体の両末端に水酸基を導入することはできないが、非付加重合性のアルコール類(b)を用いることにより、水酸基の導入が一部可能になる。このように一部しか水酸基が導入できないのは、過酸化物($ROOR$)の分解によって発生するORラジ

カルは非常に不安定であるため、水素引抜反応（連鎖移動反応）などの副反応が起こり易く、重合体の末端に水酸基を確実に導入するには難があるからである。しかし、さらに非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒（d）を共存させることにより、反応の選択性が向上し、両末端に水酸基を確実に導入することが可能になる。

また、この発明の製造方法では、反応器内に前記4者（a）、（b）、（c）、（d）以外の成分を実質的に含まないようにしている。具体的には、（a）、（b）、（c）、（d）以外の成分が、全体の10重量%以下程度になるようにしている。もしも、（a）、（b）、（c）、（d）以外の成分（たとえば、溶剤等）が全体の10重量%より多く含まれていると、片末端もしくは両末端とも全く水酸基の入っていない重合体が副生し、重合体の末端水酸基数が低下する。ただし、界面活性剤（x）を反応器内の全成分量に対して10重量%未満の範囲で使用することは、製造される重合体への水酸基の導入を向上させることはあっても低下させることはないので、差し支えない。

有極性のビニル系単量体をも含めた幅広いビニル系単量体と、例えば、非付加重合性のアルコール類（b）として1, 2-プロパンジオールを用いると、1級の水酸基1個、3級の水酸基1個、合計2個の反応性の異なる水酸基をそれぞれの両末端に有する特異な性能を発揮することが可能な重合体を、容易かつ安価に、しかも効率良く製造することができる。

この発明の製造方法により得られる重合体（A）は、その主鎖を構成するビニル系単量体（a）の種類を任意に選択することにより、透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性を有し、また、この重合体（A）を含む組成物から誘導されるポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマーなどは、非常に伸びがあり（曲げ加工性がよく）かつ強靱であるという特性を発揮することから、塗料（ハイソリッド塗料、低温硬化塗料、水性2液ウレタン塗料、水性ウレタン塗料、粉体塗料等）、弾性壁材、塗膜防水材、粘着剤、床材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー（磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等）、シーリング材、ウレタン

フォーム（硬質、半硬質、軟質）、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、熱硬化型エラストマー、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム（ラミネート接着剤、保護フィルム等）、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成型材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革、散剤、水性ウレタンエマルジョン等の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等として、非常に有用である。

重合体（A）は、両末端の水酸基を適当な方法により反応させることにより、他の官能基（例えば、ビニル基などの重合性不飽和基、ホルミル基、アミノ基、カルボキシ基、エチニル基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基、ラクトン基、臭素、塩素など）を両末端に有する重合体へ容易に変換させることが可能である。これらの重合体も大変有用である。例えば、両末端にカルボキシ基を有する重合体は、エポキシ接着剤の耐衝撃性付与剤などとして大変有効である。また、重合体（A）は、その末端水酸基にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを複数個付加することにより、界面活性剤、ウレタンフォーム、セメント減水剤、相溶化剤などの原料となる。

重合体（A）および多官能イソシアネート化合物（g）を必須として含む組成物、ならびに、重合体（A）およびアミノプラスト樹脂（h）を必須として含む組成物を、それぞれ塗料として用いた場合、柔軟かつ強靱であるばかりでなく、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性、硬度、耐熱性などの非常にすぐれた塗膜を得ることができる。また、重合体（A）を低分子量化しても、重合体（A）の末端に水酸基が存在するため、従来のハイソリッド型塗料の欠点である強靱性の弱さを強化できる。

重合体（A）および多官能イソシアネート化合物（g）を必須として含む組成物をシーリング材として用いた場合、非常に柔軟かつ強靱で、耐候性、耐水性、耐薬品性、耐熱性、耐汚染性にすぐれ、タックの少ないシーリング材を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。また、下記実施例および比較例中、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

下記実施例および比較例中の、「重合率」、「数平均分子量 (M_n)」、「平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$)」、「ゲル分率A」、「ゲル分率B」、「イソシアネートによる平均末端官能基数 ($F_n(OH)_{NCO}$)」は、特別に注釈のない限り、それぞれ下記の1~6の方法によって求めた。

1. 重合率

重合終了後、ガスクロマトグラムによる各単量体の残存率から算出した。

2. 数平均分子量 (M_n)

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて標準ポリスチレンによる検量線から求めた。

3. 平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$)

JIS-K-1557 に準じて求めたOH価と数平均分子量 (M_n) から算出した。

4. ゲル分率A

得られた重合体とスミジュールN-75 (3官能性イソシアネート化合物、住友バイエルウレタン社製) を、イソシアネート基と水酸基のモル比が1.1/1 になるように混合して約40%のトルエン溶液とした後、これに触媒としてジブチル錫ジラウレート微量添加し、よく攪拌混合したものを80℃で3時間反応させてポリウレタンフィルムを得た。次に、このフィルムを十分に乾燥させた後、溶媒としてテトラヒドロフランを使用して、8時間ソックスレー抽出した後、抽出されなかった不溶分の重量%を表す。

5. ゲル分率B

得られた重合体とデスモジュールH (2官能性イソシアネート化合物、住友バイエルウレタン社製) を、イソシアネート基と水酸基のモル比が1.05/1 になるように混合して約40%のトルエン溶液とした後、これに触媒としてジブチル錫ジラウレート微量添加し、よく攪拌混合したものを80℃で3時間反応さ

せてポリウレタンフィルムを得た。次に、このフィルムを十分に乾燥させた後、溶媒としてテトラヒドロフランを使用して、8時間ソックスレー抽出した後、抽出されなかった不溶分の重量%を表す。

6. イソシアネートによる平均末端官能基数 ($F_n(OH)_{NCO}$)

得られた重合体に若干過剰量のフェニルイソシアネートを、微量の触媒存在下、80℃で5時間反応させた後、未反応のイソシアネートをジブチルアミンと反応し、残存するアミンを塩酸で滴定して求めた水酸基濃度と、上記で測定した数平均分子量 (M_n) の値とから算出した。

この方法により求められる平均末端官能基数 ($F_n(OH)_{NCO}$) は、上記 JIS-K-1557 に準じた方法では測定できない反応性の低い3級水酸基をも含めた全水酸基数を求めることができる。つまり、($F_n(OH)_{NCO}$) - ($F_n(OH)$) は、ポリマー1分子当りの3級水酸基の数である。

—実施例1—1—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド2.0部を溶かした混合液と、ドデシルベンゼンスルホン酸1.7部とエチレングリコール33部との混合液をそれぞれ1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、92%であった。

続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用い、重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離して、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔1—1〕を得た。

精製後の重合体〔1—1〕の数平均分子量 (M_n) は、7500であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、4.4 (モル/重合体1モル) であった。

—実施例1—2—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレング

リコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド1.0部とAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）0.8部を溶かした混合液と、ドデシルベンゼンスルホン酸1.7部とエチレングリコール33部との混合液をそれぞれ1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、95%であった。

続いて、実施例1-1と同じ方法で精製して重合体〔1-2〕を得た。

精製後の重合体〔1-2〕の数平均分子量（ M_n ）は、9000であった。また、その平均末端水酸基数（ $F_n(OH)$ ）は、3.6（モル/重合体1モル）であった。

－実施例1-3－

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド1.0部とドデシルベンゼンスルホン酸1.7部を溶かした混合液と、60%過酸化水素水溶液2.8部とエチレングリコール33部との混合液をそれぞれ1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、93%であった。

続いて、実施例1-1と同じ方法で精製して重合体〔1-3〕を得た。

精製後の重合体〔1-3〕の数平均分子量（ M_n ）は、10000であった。また、その平均末端水酸基数（ $F_n(OH)$ ）は、3.7（モル/重合体1モル）であった。

－比較例1-1－

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオ

キサイド2.0部を溶かした混合液を1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。続いて、実施例1-1と同様の精製手法で、精製された比較用重合体〔1-1〕を得た。

精製後の比較用重合体〔1-1〕の数平均分子量(M_n)は、18000であった。また、その平均末端水酸基数(F_n(OH))は、0.5(モル/重合体1モル)であった。

－実施例1-4－

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを320部(アルコール類(b)のフラスコ初期仕込み量)仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル67部、メタクリル酸メチル45部およびアクリル酸3部にシクロヘキサノンパーオキサイド4.4部を溶かした第1の混合液と、ドデシルベンゼンスルホン酸(以下、DBSと記す)3.4部をエチレングリコール70部(アルコール類(b)の滴下量)に溶かした第2の混合液を同時に2時間かけて滴下した後、30分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、98%であった。

続いて、実施例1-1と同じ方法で精製して重合体〔1-4〕を得た。

精製後の重合体〔1-4〕の数平均分子量(M_n)は、3200であった。また、その平均末端水酸基数(F_n(OH))は、4.0(モル/重合体1モル)であった。

－実施例1-5～1-17－

実施例1-4において、ビニル系単量体(a)、アルコール類(b)(初期仕込み分と滴下分)、開始剤系(c)、触媒(d)の種類、量および重合温度を表1-1～1-4に示す通りとしたこと以外は実施例1-4と同様にして、精製された重合体〔1-5〕～〔1-17〕を得た。

これらの重合体の性状を表1-6に示した。

－実施例1-18－

実施例1-4において、ビニル系単量体(a)、アルコール類(b)(初期仕込み分と滴下分)、開始剤系(c)、触媒(d)の種類、量および重合温度を表

1—5 に示す通りとするとともに、開始剤系 (c) のうち、ナフテン酸マンガ
(Mn 分 6 % のアクリル酸ブチル溶液) 0.3 部はビニル系単量体 (a) に溶か
して第 1 の混合液の成分として滴下し、シクロヘキサノンパーオキサイド 2.0
部は DBS とともにエチレングリコール 40 部 (滴下分) に溶かして第 2 の混合
液の成分として滴下したこと以外は実施例 1—4 と同様にして、精製された重合
体〔1—18〕を得た。

この重合体〔1—18〕の性状を表 1—6 に示した。

—実施例 1—19—

実施例 1—4 において、ビニル系単量体 (a)、アルコール類 (b) (初期仕
込み分と滴下分)、開始剤系 (c)、触媒 (d) の種類、量および重合温度を表
1—5 に示す通りとするとともに、界面活性剤として、SPAN 60 ((株) 花
王製、ノニオン系界面活性剤) 3.0 部をフラスコ初期仕込みしたこと以外は実
施例 1—4 と同様にして、精製された重合体〔1—19〕を得た。

これらの重合体の性状を表 1—6 に示した。

—比較例 1—2—

比較例 1—1 において、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルおよびシクロ
ヘキサノンパーオキサイドからなる混合液の他に、トリエチルアミン 0.6 部を
エチレングリコール 33 部に溶解させた混合液を前記混合液と同時に 1 時間かけ
て反応容器内へ滴下したこと以外は比較例 1—1 と同様の操作により重合を行っ
て、重合体を含む反応混合物を得た。この反応混合物の重合率は、62 % と低い
ものであった。

上記反応混合物に対して実施例 1—1 と同様の精製処理を行うことにより、精
製された比較用重合体〔1—2〕を得た。この比較用重合体〔1—2〕の数平均
分子量 (Mn) は、6000 であった。また、その平均末端水酸基数 (Fn (OH)) は、0.7 (モル/重合体 1 モル) であった。

—比較例 1—3—

比較例 1—1 において、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルおよびシクロ
ヘキサノンパーオキサイドからなる混合液の他に、ピリジン 0.5 部をエチレン
グリコール 33 部に溶解させた混合液を前記混合液と同時に 1 時間かけて反応容

器内へ滴下したこと以外は比較例1—1と同様の操作により重合を行って、重合体を含む反応混合物を得た。この反応混合物の重合率は、74%と低いものであった。

上記反応混合物に対して実施例1—1と同様の精製処理を行うことにより、精製された比較用重合体〔1—3〕を得た。この比較用重合体〔1—3〕の数平均分子量 (M_n) は、5800であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、0.7 (モル/重合体1モル) であった。

—比較例1—4—

比較例1—1において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともにSPAN—60 ((株)花王製、ノニオン系界面活性剤) 3.0部を初期仕込みしたこと以外は比較例1—1と同様の操作を行って、精製された比較用重合体〔1—4〕を得た。

この比較用重合体〔1—4〕の数平均分子量 (M_n) は、11000であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、0.6 (モル/重合体1モル) であった。

—比較例1—5—

実施例1—1において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともにジオキサン100部を初期仕込みしたこと以外は実施例1—1と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔1—5〕を得た。

この比較用重合体〔1—5〕を精製した後の数平均分子量 (M_n) は、6000であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、2.1 (モル/重合体1モル) であった。

—比較例1—6—

実施例1—1において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともにトルエン50部を初期仕込みしたこと以外は実施例1—1と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔1—6〕を得た。

この比較用重合体〔1—6〕を精製した後の数平均分子量 (M_n) は、5800であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、1.8 (モル/重合体1モル) であった。

- 比較例 1-7 -

実施例 1-1 において、フラスコ中にエチレングリコール 140 部とともに SPAN 60 ((株)花王製、ノニオン系界面活性剤) 60 部を初期仕込みしたこと以外は実施例 1-1 と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔1-7〕を得た。

この比較用重合体〔1-7〕を精製した後の数平均分子量 (M_n) は、5500 であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、2.0 (モル/重合体 1 モル) であった。

- 実施例 1-20 -

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを 950 部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温して、パラトルエンスルホン酸 2 部とエチレングリコール 50 部との混合物を加えた。その後、反応容器内の温度が 140℃に安定してから、アクリル酸ブチル 700 部とシクロヘキサノンパーオキシド 11 部とを溶かした混合液を 2 時間かけて滴下した。滴下後、冷却を開始し、反応容器内の温度が 110℃になった段階で、炭酸水素ナトリウム 2 部を添加し、30 分間攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、94% であった。

続いて、反応混合物を放置すると、ポリマー層 (上層) とエチレングリコール層 (下層) の 2 層に分離した。分液ロートでポリマー層 (上層) を取り出し、薄膜蒸発器を用いて、150℃、10 Torr の条件でエチレングリコール、アクリル酸ブチルなどの低沸物を留去して、精製された重合体〔1-20〕を得た。

精製後の重合体〔1-20〕の数平均分子量 (M_n) は、5700 であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、5.0 (モル/重合体 1 モル) であり、この値は、重合体〔1-20〕中に残存する 0.24 wt% のエチレングリコール分をガスクロマトグラフィーで分析して補正した値である。

- 実施例 1-21 ~ 1-23 -

実施例 1-20 において、重合温度、滴下時間、アルコール類 (b) の種類を、表 1-7 に示すようにした以外は、実施例 1-20 と同様にして、重合・精製された重合体〔1-21〕~〔1-23〕を得た。

これらの重合体の性状を表1—9に示した。

—実施例1—24—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコール1000部とパラトルエンスルホン酸1.5部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が140℃に安定してから、アクリル酸ブチル700部とシクロヘキサノンパーオキサイド5.5部とを溶かした混合液を2時間かけて滴下した。滴下後、1時間140℃で攪拌を続けてから、冷却を開始し、反応容器内の温度が110℃になった段階で炭酸水素ナトリウム1.5部を添加し、30分間攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、98%であった。

実施例1—20と同じ方法にて重合体を精製し、重合体〔1—24〕の数平均分子量(M_n)は、7800であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、6.0(モル/重合体1モル)であり、この値は、重合体〔1—24〕中に残存するエチレングリコール分をガスクロマトグラフィーで分析して補正した値である。

—実施例1—25～1—27—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコール160部を仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が140℃に安定してから、各実施例について、表1—8に示したビニル系単量体(a)に表1—8に示した量のシクロヘキサノンパーオキサイドを溶かした混合液と、ドデシルベンゼンスルホン酸2部とエチレングリコール40部との混合液を、同時に1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。それぞれの重合率を表1—9に示した。

続いて、トルエン/炭酸水素ナトリウム飽和水溶液で、重合生成液を中和し、トルエン/水系の抽出溶媒を用い、重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離して、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔1—25〕～〔1—27〕を得た。精製後の重合体の数平均分子量(M_n)と平均末端水酸基数($F_n(OH)$)

H)) を、表 1—9 に示した。

—実施例 1—28—

実施例 1—24 において、ビニル系単量体 (a) の種類とアルコール類 (b)、パラトルエンスルホン酸、シクロヘキサノンパーオキサイド、炭酸水素ナトリウムの量を表 1—8 に示すとおりにしたことおよび仕込み時に、水の濃度が 5.7 wt % になるように、水を加える以外は実施例 1—24 と同様にして、精製された重合体〔1—28〕を得た。この重合体の数平均分子量 (M_n) と平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) を、表 1—9 に示した。

—実施例 1—29—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、1, 2—プロピレングリコール 139 部と、パラトルエンスルホン酸 0.78 部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃ に昇温した。内温が $140 \pm 3^\circ\text{C}$ で安定した所で、アクリル酸ブチル 100 部とシクロヘキサノンパーオキサイド 1.56 部との混合物を、内温 140℃ に保ちながら、1 時間かけて滴下した。同温度で 10 分間熟成して、重合を完了させた。重合率は、98% であった。

続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。このトルエン溶液を、1) 飽和食塩水、2) 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、3) 飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して、自然濾過した後、溶液に窒素をバブリングさせてトルエン留去し濃縮して、精製された重合体〔1—29〕を含むトルエン溶液を得た。

精製後の重合体〔1—29〕の数平均分子量 (M_n) は、3100 であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、1.5 (モル/重合体 1 モル) であり、ゲル分率 A は、79% であった。また、イソシアネートによる平均末端官能基数 ($F_n(OH)_{NCO}$) は、3.0 (モル/重合体 1 モル) であった。

—実施例 1—30～1—31—

実施例 1—29 において、触媒 (d) の量を表 1—10 に示すようにした以外は、実施例 1—29 と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例 1—29

と同様の手法で、精製された重合体〔1-30〕～〔1-31〕を得た。

精製後の重合体〔1-30〕～〔1-31〕について、数平均分子量 (M_n)、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) (モル/重合体1モル) およびゲル分率A (%) を求め、それらの結果を、重合率とともに表1-13に示した。

－実施例1-32－

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、1, 2-プロピレングリコール139部と、パラトルエンスルホン酸0.78部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。内温が140±3℃で安定した所で、アクリル酸ブチル100部とシクロヘキサノンパーオキサイド3.12部との混合物を、内温140℃に保ちながら、1時間かけて滴下した。同温度で10分間熟成して、重合を完了させた。重合率は、98%であった。

続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。このトルエン溶液を、1) 飽和食塩水、2) 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、3) 飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して、自然濾過した後、溶液に窒素をバブリングさせてトルエン留去し濃縮して、精製された重合体〔1-32〕を含むトルエン溶液を得た。

精製後の重合体〔1-32〕の数平均分子量 (M_n) は、2300であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、1.4 (モル/重合体1モル) であり、ゲル分率Aは、75%であった。また、イソシアネートによる平均末端官能基数 ($F_n(OH)_{NCO}$) は、2.9 (モル/重合体1モル) であった。

－実施例1-33－

実施例1-32において、触媒(d)の量を表1-11に示した通りとした以外は、実施例1-32と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1-32と同様の手法で、精製された重合体〔1-33〕を得た。

精製後の重合体〔1-33〕について、数平均分子量 (M_n)、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) (モル/重合体1モル) およびゲル分率A (%) を求め、それらの結果を、重合率とともに表1-13に示した。

- 実施例 1—34 -

実施例 1—32 において、開始剤系 (c) に用いたシクロヘキサノンパーオキサイドの量を表 1—11 に示した通りとした以外は、実施例 1—32 と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例 1—32 と同様の手法で、精製された重合体〔1—34〕を得た。

精製後の重合体〔1—34〕について、数平均分子量 (M_n)、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) (モル/重合体 1 モル) およびゲル分率 A (%) を求め、それらの結果を、重合率とともに表 1—13 に示した。

- 実施例 1—35 -

実施例 1—32 において、アルコール類 (b) に用いた 1, 2—プロピレングリコールの量を表 1—11 に示した通りとした以外は、実施例 1—32 と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例 1—32 と同様の手法で、精製された重合体〔1—35〕を得た。

精製後の重合体〔1—35〕について、数平均分子量 (M_n)、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) (モル/重合体 1 モル) およびゲル分率 A (%) を求め、それらの結果を、重合率とともに表 1—13 に示した。

- 実施例 1—36 -

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、1, 2—プロピレングリコール 13.9 部と、パラトルエンスルホン酸 0.78 部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。内温が140±3℃で安定した所で、アクリル酸ブチル 90.3 部とアクリル酸ヒドロキシエチル 9.7 部そしてシクロヘキサノンパーオキサイド 3.12 部との混合物を、内温 140℃に保ちながら、2 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間熟成して、重合を完了させた。重合率は、97%であった。

続いて、熟成終了後、油浴を外し放冷して内温が 80℃になったところで、炭酸水素ナトリウム 2.72 部を重合混合物に添加し、30 分間攪拌した。そして、重合混合物を 140℃で 2 時間ほど 5 mmHg 以下に減圧して、1, 2—プロピレングリコールを脱揮により除去し、精製された重合体〔1—36〕を得た。

精製後の重合体〔1—36〕の数平均分子量 (M_n) は、2000であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、4.1 (モル/重合体1モル) であり、ゲル分率Aは、92%であった。また、イソシアネートによる平均末端官能基数 ($F_n(OH)_{nco}$) は、6.3 (モル/重合体1モル) であった。

—実施例1—37—

実施例1—36において、触媒(d)に用いたパラトルエンスルホン酸の量を表1—12に示した通りとした以外は、実施例1—36と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例1—36と同様の手法で、精製された重合体〔1—37〕を得た。

精製後の重合体〔1—37〕について、数平均分子量 (M_n)、平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) (モル/重合体1モル) およびゲル分率A (%) を求め、それらの結果を、重合率とともに表1—13に示した。また、イソシアネートによる平均末端官能基数 ($F_n(OH)_{nco}$) は、8.6 (モル/重合体1モル) であった。

—比較例1—8—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、1, 2-プロピレングリコール139部を仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。内温が140±3℃で安定した所で、アクリル酸ブチル100部とシクロヘキサノンパーオキサイド1.56部との混合物を、内温140℃に保ちながら、1時間かけて滴下した。同温度で10分間熟成して、重合を完了させた。重合率は、97%であった。

続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。このトルエン溶液を、1) 飽和食塩水、2) 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、3) 飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して、自然濾過した後、溶液に窒素をバブリングさせてトルエン留去し濃縮して、精製された比較用重合体〔1—8〕を含むトルエン溶液を得た。

精製後の比較用重合体〔1—8〕の数平均分子量 (M_n) は、3400であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、0.6 (モル/重合体1

モル) であり、ゲル分率Aは、4%であった。

—比較例1—9—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、1, 2-プロピレングリコール14部とキシレン125部と、p-トルエンスルホン酸0.78部を仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。内温が 140 ± 3 ℃で安定した所で、アクリル酸ブチル100部とシクロヘキサノンパーオキサイド1.56部との混合物を、内温140℃に保ちながら、1時間かけて滴下した。同温度で10分間熟成して、重合を完了させた。重合率は、94%であった。

続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。このトルエン溶液を、1) 飽和食塩水、2) 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、3) 飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥して、自然濾過した後、溶液に窒素をバブリングさせてトルエン留去し濃縮して、精製された比較用重合体〔1—9〕を含むトルエン溶液を得た。

精製後の比較用重合体〔1—9〕の数平均分子量(M_n)は、5400であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、0.7(モル/重合体1モル)であり、ゲル分率Aは、8%であった。

表 1-1

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
1-4	アクリル酸ブチル	67	エチレンジグリコール	320 (70)	シクロヘキサノキサイド	4.4	ドデシルベンゼン酸	3.4	—	—	140
	メタクリル酸メチル	45									
	アクリル酸	3									
1-5	アクリル酸ブチル	45	エチレンジグリコール	100 (20)	ベンゾイルパーオキサイド	3.6	メタンスルホン酸	0.6	—	—	110
	アクリロニトリル	35	エタノール	30 (10)							
	メタクリル酸メチル	17									
	アクリル酸	3									
1-6	アクリル酸2-エチルヘキシル	63	エチレンジグリコール	100 (20)	ベンゾイルパーオキサイド	0.4	メタンスルホン酸	0.6	—	—	100
	アクリル酸ブチル	63	エタノール	60 (20)							
	酢酸ビニル	8									
	アクリル酸	3									

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 1-2

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種	量 (部)	種	量※ (部)	種	量 (部)	種	量 (部)	種	量 (部)	
1-7	アクリル酸 2	63	エチレング	308	ベンゾイル	3.6	メタンスル	1.2	—	—	110
	ーエチルヘキ		リコールモ	(77)	パーオキシ		ホン酸		—		
	シル	63	ノ酸エステル		イド				—		
1-8	アクリル酸ブ	8									80
	チル	3									
	酸ビニル										
1-9	アクリル酸エ	100	エチレング	308	1-ブチル	3.5	P-トルエ	0.6	—	—	90
	チル		リコールモ	(77)	パーオキシ		ンスルホン		—		
			ノ酸エステル		ビバレート		酸		—		
1-9	アクリル酸ブ	128	エチレング	320	1-ブチル	7.0	P-トルエ	2.0	—	—	90
	チル		リコール	(70)	パーオキシ		ンスルホン		—		
			トリメチロ	60	ビバレート		酸		—		

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 1-3

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種類	量 (部)	種類	量※ (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)	
1-10	メタクリル酸 メチル	100	トリメチロ ールプロパ ン グリセリン	200 (50)	ジイソプロ ピルベンゼ ンハイドロ パーオキシ イド	4.0	p-トルエ ンスルホン 酸	2.0	—	—	140
1-11	メタクリル酸 メチル メタクリル酸 2-ヒドロキ シエチル	90 10	トリメチロ ールプロパ ン グリセリン	200 (50)	ジイソプロ ピルベンゼ ンハイドロ パーオキシ イド	2.0	p-トルエ ンスルホン 酸	2.0	—	—	140
1-12	アクリル酸ブ チル	128	エチルセロ ソルフ	250 (50)	t-ブチル パーオキシ ビバレート	7.0	ベンゼンス ルホン酸	2.0	—	—	90
1-13	メタクリル酸 メチル	100	エチレンジ リコールモ ノ酸エステル テール	258 (50)	t-ブチル パーオキシ ビバレート	7.0	ベンゼンス ルホン酸	2.0	—	—	90

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 1-4

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種	量 (部)	種	量※ (部)	種	量 (部)	種	量 (部)	種	量 (部)	
1-14	メタクリル酸 メチル アクリル酸ブ チル アクリル酸	60 45 3	エチレング リコールモ ノ酢酸エス テル	258 (50)	ベンゾイル パーオキシ イド	3.6	ベンゼンス ルホン酸	8.0	—	—	100
1-15	アクリル酸メ チル	86	エチレング リコール n-ブタノ ール	100 (20) 60 (20)	シクロヘキ サノンパー オキシサイド	2.0	p-トルエ ンスルホン 酸 メタンスル ホン酸	2.0 1.0	—	—	140
1-16	メタクリル酸 メチル γ-メタクリ ロイルオキシ トリメトキシ シラン	90 10	エチレング リコール	160 (40)	シクロヘキ サノンパー オキシサイド	2.0	ドデシルベ ンゼンスル ホン酸	2.0	—	—	140
1-17	アクリル酸ブ チル アクリロニ リル	110 15	エチレング リコール ペンタエリ スリトール	160 (40) 20	ラウロイル パーオキシ イド	4.0	ドデシルベ ンゼンスル ホン酸	2.0	—	—	80

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 1-5

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (℃)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
1-18	アクリル酸ブ チル	110	エチレング リコール	160 (40)	シクロヘキ サノンサイド オキサイド ナフテン酸 マンガン	2.0	ドデシルベ ンゼンスル ホン酸	2.0	—	—	40
	スチレン	20	ペンタエリ スリトール	20		0.3					
1-19	スチレン	104	エチレング リコールモ ノ酢酸エス テル	258 (50)	ラウロイル パーオキシ イド	2.0	ドデシルベ ンゼンスル ホン酸	2.0	SPAN- 60	3.0	80

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 1-6

重合体	重合率 (%)	数平均分子量	Mw/Mn	Fn (OH)	ゲル分率 (%)	
					A	B
[1-4]	98	3200	2.1	4.0	100	98
[1-5]	98	13000	2.5	3.4	96	93
[1-6]	96	77000	2.6	3.0	95	90
[1-7]	95	3600	1.9	1.9	92	4
[1-8]	95	4000	2.0	2.0	95	5
[1-9]	97	2500	2.2	4.8	100	96
[1-10]	94	6700	2.2	5.5	100	99
[1-11]	95	11000	2.3	13.0	99	98
[1-12]	96	3800	2.1	2.0	95	5
[1-13]	96	4500	2.0	2.0	96	6
[1-14]	95	5200	1.9	1.9	93	5
[1-15]	98	6300	2.5	3.3	95	90
[1-16]	95	4900	2.2	4.0	98	93
[1-17]	93	3900	2.0	4.4	99	96
[1-18]	93	2200	2.0	4.6	100	95
[1-19]	95	8000	2.2	1.9	95	4

表 1-7

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		炭酸水素ナトリウム	滴下時間	重合温度 (°C)
	種類	量 (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)	量 (部)	時間	
1-20	アクリル酸ブチル	700	エチレングリコール	1000	シクロヘキサノンパーオキシサイド	1.1	パラトルエンスルホン酸	2.0	2	2	140
1-21	アクリル酸ブチル	700	エチレングリコール	1000	シクロヘキサノンパーオキシサイド	1.1	パラトルエンスルホン酸	2.0	2	2	130
1-22	アクリル酸ブチル	141	エチレングリコール 1,2-プロピレングリコール	19.6 176.7	シクロヘキサノンパーオキシサイド	2.4	パラトルエンスルホン酸	4.4	4.4	1	140
1-23	アクリル酸ブチル	141	エチレングリコール 1,2-プロピレングリコール	98.2 98.2	シクロヘキサノンパーオキシサイド	2.4	パラトルエンスルホン酸	4.4	4.4	2	140
1-24	アクリル酸ブチル	700	エチレングリコール	1000	シクロヘキサノンパーオキシサイド	3.0	パラトルエンスルホン酸	1.5	1.5	2	140

表 1-8

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		炭酸水素ナトリウム 量 (部)	滴下時間	重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)			
1-25	アクリル酸エチル アクリル酸ヒドロキシエチル	108 5	エチレングリコール	200	シクロヘキサノンパーオキサイド	2.4	ドデシルベンゼンスルホン酸	2	※	1	140
1-26	アクリル酸エチル メタアクリル酸ヒドロキシエチル	108 6	エチレングリコール	200	シクロヘキサノンパーオキサイド	2.4	ドデシルベンゼンスルホン酸	2	※	1	140
1-27	アクリル酸メチル メタアクリル酸ジクロロヘキシル	100 100	エチレングリコール	200	シクロヘキサノンパーオキサイド	1.2	ドデシルベンゼンスルホン酸	2	※	1	140
1-28	アクリル酸エチル メタアクリル酸メチル アクリル酸	159 124 58	エチレングリコール	800	シクロヘキサノンパーオキサイド	9.9	パラトルエンスルホン酸	4	4	2	140

※：飽和水溶液による洗浄中和

表 1-9

重合体	重合率 (%)	数平均分子量	F _n (OH)
[1-20]	94	5700	5.0
[1-21]	97	11000	4.3
[1-22]	96	5300	3.7
[1-23]	98	5600	5.9
[1-24]	98	7800	6.0
[1-25]	96	4100	5.0
[1-26]	95	4000	5.9
[1-27]	97	6200	3.9
[1-28]	95	7000	6.5

表 1-10

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)	
	種類	量 (部)	種類	量※ (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)
1-29	アクリル酸ブチル	100	1, 2-ブプロピレングリコール	139	シクロヘキサノンパーオキシサイド	1.56	パラトルエンスルホン酸	0.78
1-30	アクリル酸ブチル	100	1, 2-ブプロピレングリコール	139	シクロヘキサノンパーオキシサイド	1.56	パラトルエンスルホン酸	1.56
1-31	アクリル酸ブチル	100	1, 2-ブプロピレングリコール	139	シクロヘキサノンパーオキシサイド	1.56	パラトルエンスルホン酸	3.12

重合方法：フラスコに (b) と (d) を仕込み、(a) と (c) を 140℃で、1時間かけて滴下し、10分間熟成した。

表 1-11

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)	
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)
1-32	アクリル酸ブチル	100	1, 2-ブ ロピレング リコール	139	シクロヘキ サノンパ オキサイド	3.12	パラトルエ ンスルホ ン酸	0.78
1-33	アクリル酸ブチル	100	1, 2-ブ ロピレング リコール	139	シクロヘキ サノンパ オキサイド	3.12	パラトルエ ンスルホ ン酸	1.06
1-34	アクリル酸ブチル	100	1, 2-ブ ロピレング リコール	139	シクロヘキ サノンパ オキサイド	0.78	パラトルエ ンスルホ ン酸	0.78
1-35	アクリル酸ブチル	100	1, 2-ブ ロピレング リコール	13.9	シクロヘキ サノンパ オキサイド	3.12	パラトルエ ンスルホ ン酸	0.78

重合方法：フラスコに (b) と (d) を仕込み (a) と (c) を140℃で、1時間かけて滴下し、10分間攪成した。

表 1-1-2

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)	
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)
1-36	アクリル酸ブチル	90.3	1, 2-ブツロピレングリコール	139	シクロヘキサノキサイド	3.12	パラトルエンスルホン酸	0.78
	アクリル酸ヒドロキシエチル	9.7						
1-37	アクリル酸ブチル	90.3	1, 2-ブツロピレングリコール	139	シクロヘキサノキサイド	3.12	パラトルエンスルホン酸	1.06
	アクリル酸ヒドロキシエチル	9.7						

重合方法：フラスコに (b) と (d) を仕込み、(a) と (c) を 140℃ で、2 時間かけて滴下し、1 時間熟成した。

表 1-13

重合体	重合率 (%)	数平均分子量	F _n (OH)	ゲル分率 (%) A
[1-29]	98	3100	1.5	79
[1-30]	97	2700	2.4	96
[1-31]	96	2600	3.2	96
[1-32]	98	2300	1.4	75
[1-33]	95	2300	2.4	94
[1-34]	94	3100	2.3	95
[1-35]	92	9400	2.3	95
[1-36]	90	2000	4.1	92
[1-37]	91	2600	6.0	100

-実施例2-1-

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド2.0部を溶かした混合液と、塩酸(35%)0.53部とエチレングリコール33部との混合液を同時に1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、85%であった。

続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用い、重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離して、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔2-1〕を得た。

精製後の重合体〔2-1〕の数平均分子量(M_n)は、8500であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、3.5(モル/重合体1モル)であった。

-実施例2-2-

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド1.0部とAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)0.8部を溶かした混合液と、塩酸(35%)0.53部とエチレングリコール33部との混合液を同時に1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、89%であった。

続いて、実施例2-1と同じ方法で精製して、重合体〔2-2〕を得た。

精製後の重合体〔2-2〕の数平均分子量(M_n)は、11000であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、3.2(モル/重合体1モル)であった。

-実施例2-3-

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド1.0部と塩酸(35%)0.53部を溶かした混合液と、60%過酸化水素水溶液2.8部とエチレングリコール33部との混合液を同時に1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、88%であった。

続いて、実施例2-1と同じ方法で精製して、重合体〔2-3〕を得た。

精製後の重合体〔2-3〕の数平均分子量(M_n)は、12000であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、3.2(モル/重合体1モル)であった。

—実施例2-4—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを320部(アルコール類(b)のフラスコ初期仕込み量)仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル67部、メタクリル酸メチル45部およびアクリル酸3部にシクロヘキサノンパーオキサイド4.4部を溶かした第1の混合液と、塩酸(35%)1.1部をエチレングリコール70部(アルコール類(b)の滴下量)に溶かした第2の混合液を同時に2時間かけて滴下した後、30分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、93%であった。

続いて、実施例2-1と同じ方法で精製して、重合体〔2-4〕を得た。

精製後の重合体〔2-4〕の数平均分子量(M_n)は、4000であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、3.5(モル/重合体1モル)であった。

—実施例2-5～2-17—

実施例2-4において、ビニル系単量体(a)、アルコール類(b)(初期仕込み分と滴下分)、開始剤系(c)、触媒(d)の種類、量および重合温度を表

2—1～2—4に示す通りとしたこと以外は実施例2—4と同様にして、精製された重合体〔2—5〕～〔2—17〕を得た。

これらの重合体の性状を表2—7に示した。

—実施例2—18—

実施例2—4において、ビニル系単量体(a)、アルコール類(b)(初期仕込み分と滴下分)、開始剤系(c)、触媒(d)の種類、量および重合温度を表2—5に示す通りとするとともに、開始剤系(c)のうち、ナフテン酸マンガン(Mn分6%のアクリル酸ブチル溶液)0.3部はビニル系単量体(a)に溶かして第1の混合液の成分として滴下し、シクロヘキサノンパーオキサイド2.0部は触媒(d)とともにエチレングリコール40部(滴下分)に溶かして第2の混合液の成分として滴下したこと以外は実施例2—4と同様にして、精製された重合体〔2—18〕を得た。

この重合体〔2—18〕の性状を表2—7に示した。

—実施例2—19～2—21—

実施例2—4において、ビニル系単量体(a)、アルコール類(b)(初期仕込み分と滴下分)、開始剤系(c)、触媒(d)の種類、量および重合温度を表2—5～2—6に示す通りとするとともに、界面活性剤(実施例2—19、2—20ではSPAN60((株)花王製、ノニオン系界面活性剤)3.0部、実施例2—21ではベレックスOT-P((株)花王製)3.0部)をフラスコ初期仕込みしたこと以外は実施例2—4と同様にして、精製された重合体〔2—19〕～〔2—21〕を得た。

これらの重合体の性状を表2—7に示した。

—実施例2—22—

実施例2—4において、ビニル系単量体(a)、アルコール類(b)(初期仕込み分と滴下分)、開始剤系(c)、触媒(d)の種類、量および重合温度を表2—6に示す通りとしたこと以外は実施例2—4と同様にして、精製された重合体〔2—22〕を得た。

この重合体の性状を表2—7に示した。

—比較例2—1—

実施例2-1において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともにジオキサン100部を初期仕込みしたこと以外は実施例2-1と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔2-1〕を得た。

この比較用重合体〔2-1〕を精製した後、その数平均分子量(M_n)は、6000であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、1.5(モル/重合体1モル)であった。

—比較例2-2—

実施例2-1において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともにトルエン50部を初期仕込みしたこと以外は実施例2-1と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔2-2〕を得た。

この比較用重合体〔2-2〕を精製した後、その数平均分子量(M_n)は、6500であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、1.3(モル/重合体1モル)であった。

—比較例2-3—

実施例2-1において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともにSPAN60((株)花王製、ノニオン系界面活性剤)60部を初期仕込みしたこと以外は実施例2-1と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔2-3〕を得た。

この比較用重合体〔2-3〕を精製した後、その数平均分子量(M_n)は、6600であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、1.5(モル/重合体1モル)であった。

—実施例2-23—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド2.0部を溶かした混合液と、リン酸0.5部とエチレングリコール33部との混合液を同時に1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、75%であった。

続いて、トルエン／水系の抽出溶媒を用い、重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離して、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔2—23〕を得た。

精製後の重合体〔2—23〕の数平均分子量 (M_n) は、7000であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、3.0 (モル/重合体1モル) であった。

—実施例2—24—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド1.0部とAIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.8部を溶かした混合液と、リン酸0.5部とエチレングリコール33部との混合液を同時に1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、78%であった。

続いて、実施例2—23と同じ方法で精製して、重合体〔2—24〕を得た。

精製後の重合体〔2—24〕の数平均分子量 (M_n) は、8000であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、2.9 (モル/重合体1モル) であった。

—実施例2—25—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを140部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル40部とメタクリル酸メチル60部にシクロヘキサノンパーオキサイド1.0部とリン酸0.5部を溶かした混合液と、60%過酸化水素水溶液2.8部とエチレングリコール33部との混合液を同時に1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、72%であった。

続いて、実施例2-23と同じ方法で精製して、重合体〔2-25〕を得た。

精製後の重合体〔2-25〕の数平均分子量 (M_n) は、9200であった。
また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、2.9 (モル/重合体1モル) であった。

—実施例2-26—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを320部 (アルコール類 (b) のフラスコ初期仕込み量) 仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温した。反応器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル67部、メタクリル酸メチル45部およびアクリル酸3部にシクロヘキサノンパーオキサイド4.4部を溶かした第1の混合液と、リン酸1.0部をエチレングリコール70部 (アルコール類 (b) の滴下量) に溶かした第2の混合液を同時に2時間かけて滴下した後、30分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。重合率は、80%であった。

続いて、実施例2-23と同じ方法で精製して、重合体〔2-26〕を得た。

精製後の重合体〔2-26〕の数平均分子量 (M_n) は、2900であった。
また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、3.1 (モル/重合体1モル) であった。

—実施例2-27~2-38—

実施例2-26において、ビニル系単量体 (a)、アルコール類 (b) (初期仕込み分と滴下分)、開始剤系 (c)、触媒 (d) の種類、量および重合温度を表2-8~2-11に示す通りとした以外は実施例2-26と同様にして、精製された重合体〔2-27〕~〔2-38〕を得た。

これらの重合体の性状を表2-13に示した。

—実施例2-39—

実施例2-26において、ビニル系単量体 (a)、アルコール類 (b) (初期仕込み分と滴下分)、開始剤系 (c)、触媒 (d) の種類、量および重合温度を表2-12に示す通りとするとともに、開始剤系 (c) のうち、ナフテン酸マンガ (M_n 分6%のアクリル酸ブチル溶液) 0.3部はビニル系単量体 (a) に

溶かして第1の混合液の成分として滴下し、シクロヘキサノンパーオキサイド2.0部は触媒(d)とともにエチレングリコール40部(滴下分)に溶かして第2の混合液の成分として滴下したこと以外は実施例2-26と同様にして、精製された重合体〔2-39〕を得た。

この重合体〔2-39〕の性状を表2-13に示した。

—実施例2-40～2-41—

実施例2-26において、ビニル系単量体(a)、アルコール類(b)(初期仕込み分と滴下分)、開始剤系(c)、触媒(d)の種類、量および重合温度を表2-12に示す通りとするとともに、界面活性剤(SPAN60((株)花王製、ノニオン系界面活性剤)3.0部)をフラスコ初期仕込みしたこと以外は実施例2-26と同様にして、精製された重合体〔2-40〕～〔2-41〕を得た。

これらの重合体の性状を表2-13に示した。

—比較例2-4—

実施例2-23において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともにジオキサン100部を初期仕込みしたこと以外は実施例2-23と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔2-4〕を得た。

この比較用重合体〔2-4〕を精製した後、その数平均分子量(M_n)は、6200であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、0.9(モル/重合体1モル)であった。

—比較例2-5—

実施例2-23において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともにトルエン50部を初期仕込みしたこと以外は実施例2-23と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔2-5〕を得た。

この比較用重合体〔2-5〕を精製した後、その数平均分子量(M_n)は、5800であった。また、その平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、1.8(モル/重合体1モル)であった。

—比較例2-6—

実施例2-23において、フラスコ中にエチレングリコール140部とともに

SPAN 60（（株）花王製、ノニオン系界面活性剤）60部を初期仕込みしたこと以外は実施例2—23と同様の重合操作を行って、比較用重合体〔2—6〕を得た。

この比較用重合体〔2—6〕を精製した後、その数平均分子量（ M_n ）は、5500であった。また、その平均末端水酸基数（ $F_n(OH)$ ）は、2.0（モル／重合体1モル）であった。

表 2-1

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-4	アクリル酸ブチル	67	エチレングリコール	320 (10)	シクロヘキサノキサイド	4.4	塩酸 (35%)	1.1	—	—	140
	メタクリル酸メチル	45									
	アクリル酸	3									
2-5	アクリル酸ブチル	45	エチレングリコール	100 (20)	ベンゾイルパーオキサイド	3.6	硫酸	0.5	—	—	110
	アクリロニトリル	35	エタノール	30 (10)							
	メタクリル酸メチル	17									
	アクリル酸	3									
2-6	アクリル酸2-エチルヘキシル	63	エチレングリコール	100 (20)	ベンゾイルパーオキサイド	0.4	硫酸	0.5	—	—	100
	アクリル酸ブチル	63	エタノール	60 (20)							
	酢酸ビニル	8									
	アクリル酸	3									

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-2

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (℃)
	種類	量 (部)	種類	量※ (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)	
2-7	アクリリル酸 2	63	エチレンジグ	308 (77)	ベンゾイル	3.6	硝酸	1.0	—	—	110
	—エチルヘキシル		リコールモノ酢酸エステル		パーオキサイド						
	アクリリル酸ブチル	63									
2-8	酢酸ビニル	8									80
	アクリリル酸	3									
2-9	アクリル酸エチル	100	エチレンジグ	308 (77)	1-ブチル	3.5	硝酸 (70%)	0.5	—	—	90
			リコールモノ酢酸エステル		パーオキサイド						
2-9	アクリリル酸ブチル	128	エチレンジグ	320 (70)	1-ブチル	7.0	硝酸 (70%)	1.5	—	—	90
			リコール		パーオキサイド						
2-9			トリメチロ	60	ビバレート						90
			ールプロパ								

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-3

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-10	メタクリル酸 メチル	100	トリメチロ ールプロパ ン グリセリン	200 (50)	ジイソプロ ピルベンゼ ンハイドロ パーオキシサ イド	4.0	硝酸 (70%)	1.5	—	—	140
2-11	メタクリル酸 メチル メタクリル酸 2-ヒドロキ シエチル	90 10	トリメチロ ールプロパ ン グリセリン	200 (50)	ジイソプロ ピルベンゼ ンハイドロ パーオキシサ イド	2.0	硝酸 (70%)	1.5	—	—	140
2-12	アクリル酸ブ チル	128	エチルセロ ソルブ	250 (50)	ト-プチル パーオキシ ビバレート	7.0	硝酸 (70%)	1.5	—	—	90
2-13	メタクリル酸 メチル	100	エチレング リコールモ ノ酢酸エス テル	258 (50)	ト-プチル パーオキシ ビバレート	7.0	過塩素酸 (60%)	2.2	—	—	90

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-4

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-14	メタクリル酸 メチル アクリル酸ブ チル アクリル酸	60 45 3	エチレンジ リコールモ ノ酢酸エス テル	258 (50)	ベンゾイル パーオキシ イド	3.6	過塩素酸 (60%)	6.6	—	—	100
2-15	アクリル酸メ チル	86	エチレンジ リコール n-ブタノ ール	100 (20) 60 (20)	シクロヘキ サノンパー オキシサイド	2.0	塩酸 (35%) 硝酸	1.1 1.0	—	—	140
2-16	メタクリル酸 メチル γ-メタクリ ロイルオキシ トリメトキシ シラン	90 10	エチレンジ リコール	160 (40)	シクロヘキ サノンパー オキシサイド	2.0	塩酸 (35%)	1.1	—	—	140
2-17	アクリル酸ブ チル アクリロニト リル	110 15	エチレンジ リコール ペンタエリ スリトール	160 (40) 20	ラウロイル パーオキシ イド	4.0	塩酸 (35%)	1.1	—	—	80

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-5

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (℃)
	種	量 (部)	種	量※ (部)	種	量 (部)	種	量 (部)	種	量 (部)	
2-18	アクリル酸ブ チル	110	エチレング リコール	160 (40)	シクロヘキ サノンバイド オキサイド ナフテン酸 マンガン	2.0	臭化水素酸 (47%)	2.0	—	—	40
	スチレン	20	ペンタエリ スリトール	20		0.3					
2-19	スチレン	104	エチレング リコールモ ノ酢酸エス テル	258 (50)	ラウロイル パーオキシ イド	2.0	ヨウ化水素 酸	1.4	SPAN- 60	3.0	80
2-20	スチレン	90	エチレング リコール	160 (40)	シクロヘキ サノンバイド オキサイド	1.0	フッ化水素 酸 (46%)	0.6	SPAN- 60	3.0	140
	フェニルマレ イミド	15	エチレング リコールモ ノ酢酸エス テル	50							

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-6

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-21	アクリル酸ブ チル	100	エチレンジ リコール	160 (40)	シクロヘキ サノンバイド	2.0	モレキュラ ーシーブス 4A 1/16 (和光純薬 製)	2.0	ベレックス OT-P	3.0	140
	メタクリル酸 シクロヘキシ ル	34	エチレンジ リコールモ ノ酢酸エス テル	50							
	スチレン	40	エチレンジ リコール	320 (80)	シクロヘキ サノンバイド	4.0	モレキュラ ーシーブス 4A 1/16 (和光純薬 製)	4.0	—	—	140
	メタクリル酸 シクロヘキシ ル	30									
2-22	メタクリル酸 メチル	10									
	メタクリル酸	2									

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-7

重合体	重合率 (%)	数平均分子量	Mw/Mn	Fn (OH)	ゲル分率 (%)	
					A	B
[2-4]	93	4000	2.5	3.5	97	95
[2-5]	93	16000	2.5	3.0	94	88
[2-6]	93	85000	2.8	2.8	88	85
[2-7]	90	4500	2.5	1.6	87	3
[2-8]	85	5000	2.3	1.7	90	3
[2-9]	89	3000	2.5	4.1	100	91
[2-10]	88	8000	2.8	4.8	99	95
[2-11]	89	14000	2.3	12.8	100	96
[2-12]	89	4600	2.9	1.7	88	2
[2-13]	88	6000	3.0	1.6	86	3
[2-14]	89	6500	2.6	1.6	89	3
[2-15]	90	6800	2.8	2.9	94	85
[2-16]	90	5600	2.2	3.5	96	89
[2-17]	86	4600	2.0	3.7	98	90
[2-18]	85	3000	2.6	3.8	100	90
[2-19]	88	9000	2.2	1.6	88	4
[2-20]	89	18000	2.5	2.8	90	84
[2-21]	88	8500	3.3	3.1	95	91
[2-22]	89	3500	2.5	3.2	95	90

表 2-8

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-26	アクリル酸ブチル	67	エチレングリコール	320 (70)	シクロヘキサノキサイド	4.4	リン酸	1.0	—	—	140
	メタクリル酸メチル	45									
	アクリル酸	3									
2-27	アクリル酸ブチル	45	エチレングリコール	100 (20)	ベンゾイルパーオキサイド	3.6	ポリリン酸	0.5	—	—	110
	アクリロニトリル	35	エタノール	30 (10)							
	メタクリル酸メチル	17									
	アクリル酸	3									
2-28	アクリル酸2-エチルヘキシル	63	エチレングリコール	100 (20)	ベンゾイルパーオキサイド	0.4	ポリリン酸	0.5	—	—	100
	アクリル酸ブチル	63	エタノール	60 (20)							
	酢酸ビニル	8									
	アクリル酸	3									

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-9

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-29	アクリル酸 2-エチルヘキシル	63	エチレングリコールモノ酢酸エステル	308 (77)	ベンゾイルパーオキサイド	3.6	ポリリン酸	1.0	—	—	110
	アクリル酸ブチル	63									
	酢酸ビニル	8									
2-30	アクリル酸エチル	100	エチレングリコールモノ酢酸エステル	308 (77)	1-ブチルパーオキシビバレート	3.5	リン酸	0.5	—	—	80
2-31	アクリル酸ブチル	128	エチレングリコールトリメチロールプロパール	320 (70) 60	1-ブチルパーオキシビバレート	7.0	リン酸	1.5	—	—	90

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-10

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-32	メタクリル酸 メチル	100	トリメチロ ールプロパ ン	200 (50)	ジイソプロ ピルベンゼ ンハイドロ パーオキシ イド	4.0	リン酸	1.5	—	—	140
2-33	メタクリル酸 メチル メタクリル酸 2-ヒドロキ シエチル	90 10	トリメチロ ールプロパ ン グリセリン	200 (50)	ジイソプロ ピルベンゼ ンハイドロ パーオキシ イド	2.0	リン酸	1.5	—	—	140
2-34	アクリル酸ブ チル	128	エチルセロ ソルブ	250 (50)	ト-プチル パーオキシ ビバレート	7.0	リン酸	1.5	—	—	90
2-35	メタクリル酸 メチル	100	エチレング リコールモ ノ酢酸エス テル	258 (50)	ト-プチル パーオキシ ビバレート	7.0	リン酸	1.5	—	—	90

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-1-1

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-36	メタクリル酸	60	エチレング	258	ベンゾイル パーオキシ イド	3.6	リン酸	4.0	—	—	100
	メチル	45	リコールモ	(50)							
	アクリル酸ブ チル	3	ノ酸エステル								
2-37	メタクリル酸	90	エチレング	160	シクロヘキ サノンパー オキシサイド	2.0	リン酸	1.5	—	—	140
	メチル	10	リコール	(40)							
	γ-メタクリ ロイルオキシ トリメトキシ シラン										
2-38	アクリル酸ブ チル	110	エチレング	160	ラウロイル パーオキシ イド	4.0	リン酸	1.5	—	—	80
	アクリロニト リル	15	リコール	(40)							
			ペンタエリ スリトール	20							

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-1 2

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		界面活性剤 (x)		重合温度 (°C)
	種 類	量 (部)	種 類	量※ (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	
2-39	アクリル酸ブチル	110	エチレングリコール	160 (40)	シクロヘキサノキサイド	2.0	リン酸	1.5	—	—	40
	スチレン	20	ペンタエリスリトール	20	ナフテン酸マンガン	0.3	—	—	—	—	
2-40	スチレン	104	エチレングリコールモノ酢酸エステル	258 (50)	ラウロイルパーオキサイド	2.0	リン酸	1.5	SPAN-60	3.0	80
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2-41	スチレン	90	エチレングリコール	160 (40)	シクロヘキサノキサイド	1.0	リン酸	1.5	SPAN-60	3.0	140
	フェニルマレイミド	15	エチレングリコールモノ酢酸エステル	50	—	—	—	—	—	—	

※：括弧の無い数値はフラスコ初期仕込み分の量であり、括弧内の数値は滴下分の量である。

表 2-13

重合体	重合率 (%)	数平均分子量	Mw/Mn	Fn (OH)	ゲル分率 (%)	
					A	B
[2-26]	78	2900	2.1	3.1	94	88
[2-27]	76	13000	2.9	2.8	91	83
[2-28]	76	65000	3.0	2.8	86	75
[2-29]	72	3400	2.5	1.5	80	2
[2-30]	75	3800	2.0	1.6	83	3
[2-31]	80	2300	2.5	3.2	95	90
[2-32]	74	6500	2.2	3.9	98	96
[2-33]	76	12000	2.6	11.0	100	98
[2-34]	76	3900	2.4	1.5	78	2
[2-35]	78	5000	2.0	1.5	80	3
[2-36]	73	5000	2.5	1.5	77	1
[2-37]	77	4500	2.4	2.9	90	83
[2-38]	75	3600	2.1	3.0	95	88
[2-39]	81	2000	2.0	3.1	96	86
[2-40]	78	7800	2.6	1.5	82	2
[2-41]	76	15000	2.8	2.4	93	75

-実施例3-1-

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにエチレングリコールを67部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温する。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル60部とメタクリル酸メチル40部にドデシルベンゼンスルホン酸1.7部を溶かした混合液と、60%過酸化水素水3.6部とエチレングリコール33部との混合液をそれぞれ1時間かけて滴下した後、10分間140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。

続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃で乾燥させることにより、精製された重合体〔3-1〕を得た。

精製後の重合体〔3-1〕の物性を表3-2に示した。

精製後の重合体〔3-1〕の平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、3.9であったが、重合体〔3-1〕に含まれるエチレングリコールの測定から補正した重合体〔3-1〕の平均末端水酸基数($F_n(OH)$)は、3.6(モル/重合体1モル)であった。

-実施例3-2-

ビニル系単量体(a)およびアルコール類(b)の種類を表3-1のように変更した以外は、実施例3-1と同様の手法で重合反応を行った。続いて、実施例3-1と同様の精製手法で、精製された重合体〔3-2〕を得た。

精製後の重合体〔3-2〕の物性を表3-2に示した。

-実施例3-3-

原料供給口、製品取り出し口以外に供給口と取り出し口の間にもう一つの原料供給口も備えた外部ジャケット付2軸押し出し機(内径1インチ、 $L/D=48$ 、バレル数8、スクリー-SACM645製、シャフト-SNCM439製、その他SACM645製)に、表3-1に示したビニル系単量体(a)、開始剤系(c)および触媒(d)の50%と、アルコール類(b)全量を混合したものを、プランジャーポンプを用いて原料供給口より15ml/分の流量で連続的に供

給した。次に、ビニル系単量体 (a)、開始剤系 (c) および触媒 (d) の残りの 50% を混合したものを、プランジャーポンプを用いて中央の原料供給口より 5 ml/分の流量で連続的に供給し、内温が表 3-1 に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流して連続重合を行った。

続いて、実施例 3-1 と同様の精製手法で、精製された重合体 (3-3) を得た。

精製後の重合体 (3-3) の物性を表 3-2 に示した。

—実施例 3-4—

原料供給口、製品取り出し口を備えた外部ジャケット付 KRC ニーダー (内径 2 インチ、L/D=13.2、有効内容積 1.2 L、(株) 栗本鉄工所製) に、表 3-1 に示したビニル系単量体 (a)、アルコール類 (b)、開始剤系 (c) および触媒 (d) を混合したものを、プランジャーポンプを用いて 20 ml/分の流量で連続的に供給し、パドル回転数 20 rpm とし、定常状態での平均滞留時間が 30 分で、内温が表 3-1 に示した重合温度で安定するようジャケット内に熱媒を流して連続重合を行った。続いて、実施例 3-1 と同様の精製手法で、精製された重合体 (3-4) を得た。

精製後の重合体 (3-4) の物性を表 3-2 に示した。

—比較例 3-1—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸ブチル 100 部と、エチレングリコール 4 部と、60% 過酸化水素水 3.6 部とを仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃ に加熱し、同温度で 10 分間攪拌を続けて、重合を完了させた。

続いて、トルエン/水系の抽出溶媒を用いて、この重合体を含む反応混合物から重合体を抽出分離し、重合体を含むトルエン溶液を得た。トルエンを留去し、さらに減圧下、45℃ で乾燥させることにより、精製された比較用重合体 (3-1) を得た。続いて、実施例 3-1 と同様の精製手法で、精製された比較用重合体 (3-1) を得た。

精製後の比較用重合体 (3-1) の物性を表 3-4 に示した。

—比較例 3-2—

比較例 3—1 においてビニル系単量体 (a)、アルコール類 (b) および開始剤系 (c) の種類、比率を表 3—3 に示した以外は、比較例 3—1 と同様の手法で重合反応を行った。続いて、比較例 3—1 と同様の手法で、精製された比較用重合体〔3—2〕を得た。

精製後の比較用重合体〔3—2〕の物性を表 3—4 に示した。

—比較例 3—3—

実施例 3—1 において、ビニル系単量体 (a)、アルコール類 (b) および開始剤系 (c) の種類、比率を表 3—3 に示したようにし、これら (a)、(b)、(c) 以外の成分 (溶媒) としてトルエン 50 部を用いる以外は実施例 3—1 と同様にして、比較用重合体〔3—3〕を得た。

精製後の比較用重合体〔3—3〕の物性を表 3—4 に示した。

—実施例 3—5—

攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコにイソブタノールを 67 部仕込み、フラスコ内の窒素置換を行った後、緩やかに窒素ガスを吹き込みながら、140℃に昇温する。反応容器内の温度が安定してから、アクリル酸ブチル 100 部にドデシルベンゼンスルホン酸 1.7 部を溶かした混合液と、60%過酸化水素水 3.6 部とエチレングリコール 33 部との混合液をそれぞれ同時に 1 時間かけて滴下した後、10 分間 140℃で攪拌を続け、重合を完了させた。続いて、トルエン/炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液で洗浄し、トルエン層を分離し、薄膜蒸発器により精製して重合体〔3—5〕を得た。

精製後の重合体〔3—5〕の数平均分子量 (M_n) は、5600 であった。また、その平均末端水酸基数 ($F_n(OH)$) は、1.7 であった。

表 3-1

実施例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		触媒 (d)		重合装置	重合方法
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)		
3-1	メタクリル酸 メチル アクリル酸ブ チル	40 60	エチレング リコール	100	過酸化水素 (60%)	3.6	ドデシルベ ンゼンスル ホン酸	1.7	フラスコ パッチ重 合	※1
3-2	メタクリル酸 メチル アクリル酸 メタクリル酸 ヒドロキシエ チル	92 3 5	ビスヒドロ キシエチル スルホン	100	過酸化水素 (60%)	3.6	ドデシルベ ンゼンスル ホン酸	1.7	フラスコ パッチ重 合	※1
3-3	メタクリル酸 メチル メタクリル酸 2-パーフル オロオクチル エチル	90 10	プロピレン グリコール エチレング リコール	50 50	過酸化水素 (60%)	4.0	酸化チタン	0.5	二軸押し 出し機	※2
3-4	アクリル酸2 -エチルヘキ シル スチレン アクリロニト リル	74 24 2	グルコース (50%水 溶液)	50	過酸化水素 (60%)	3.2	塩酸	0.1	KRCニ ーダー	※3

※1: (b) の2/3 量を初期に仕込み、(b) の残量、(a)、(c)、(d) を140℃で60分間で連続滴下し、10分間熟成した。
 ※2: 一括混合物連続供給法で、160℃、平均滞留時間30分間、(a)、(c)、(d) の50%を途中供給した。
 ※3: 一括混合物連続供給法で、100℃、平均滞留時間30分間、塩酸は別のフィードラインより供給した。

表 3-2

重合体	重合率 (%)	数平均分子量	F _n (OH) ※1	ゲル分率 (%)	
				A	B
[3-1]	95	11000	3.6	95	96
[3-2]	88	12000	8.5	99	97
[3-3]	87	45000	3.3	89	83
[3-4]	88	23000	7.9	91	88

※1: 平均末端水酸基数 (F_n (OH)) は、JIS-K-1557に準じて求めたOH価を重合体中のアルコール残存量の分析値により補正し、数平均分子量の値を基に算出した。

表 3-3

比較例	ビニル系単量体 (a)		アルコール類 (b)		開始剤系 (c)		重合装置	重合方法
	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)	種 類	量 (部)		
3-1	アクリル酸ブチル	100	エチレンジグリコール	4	過酸化水素 (60%)	3.6	フラスコバッチ重合	(a), (b), (c) を全量一括仕込みして、140℃、10 分間攪拌した。
3-2	メタクリル酸シクロヘキシル	100	エチレンジグリコール	20	過酸化水素 (60%)	1.5	フラスコバッチ重合	(a), (b), (c) を全量一括仕込みして、140℃、10 分間攪拌した。
3-3	メタクリル酸シクロヘキシル	100	エチレンジグリコール	50	過酸化水素 (60%)	4.0	フラスコバッチ重合 (トルエン: 50 部)	(b) の2/3 量、トルエン全量を初期に仕込み、(b) の残量、(a)、(c) を140℃で60分間で連続滴下し、10分間熟成した。

表 3-4

比較用 重合体	重合率 (%)	数平均分子量	F _n (OH) ※1	ゲル分率 (%)	
				A	B
[3-1]	92	15000	2.6	92	91
[3-2]	85	25000	2.7	93	89
[3-3]	85	2200	0.3	3	7

※1：平均末端水酸基数 (F_n (OH)) は、JIS-K-1557に準じて求めたOH価を重合体中のアルコール残存量の分析値により補正し、数平均分子量の値を基に算出した。

産業上の利用可能性

この発明の製造方法によれば、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性のビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体から、両末端に水酸基を有する重合体（重合体（A））を容易かつ安価に効率よく得ることができる。

この製造方法により得られる重合体（A）は、両末端に水酸基を有することにより、それ自身、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、各種ブロックポリマーなどの各種樹脂の原料もしくは添加剤として、または、重合体のままで、塗料（ハイソリッド塗料、低温硬化塗料、水性2液ウレタン塗料、粉体塗料等）、弾性壁材、塗膜防水材、粘着剤、床材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー（磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等）、シーリング材、ウレタンフォーム（硬質、半硬質、軟質）、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、熱硬化型エラストマー、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム（ラミネート接着剤、保護フィルム等）、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成型材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革、分散剤、水性ウレタンエマルジョン等の用途に非常に有用であるとともに、両末端の水酸基を適当な方法により反応させることにより、水酸基以外の官能基（例えば、ビニル基などの重合性不飽和基、ホルミル基、アミノ基、カルボキシ基、エチニル基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基、ラクトン基、臭素、塩素など）を両末端に有する重合体へ容易に変換することが可能である。この重合体も大変有用である。例えば、両末端にカルボキシ基を有する重合体は、エポキシ接着剤の耐衝撃性付与剤として大変有効である。また、重合体（A）の末端水酸基にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを複数個付加させることにより、界面活性剤、ウレタンフォーム、セメント減水剤、相溶化剤などの原料となる。

この発明の製造方法により得られる重合体（A）と、水酸基と反応可能な官能

基を1分子中に2個以上有する多官能化合物(f)とを必須成分として含む組成物(組成物(A))は、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂、各種ブロックポリマー、塗料(ハイソリッド塗料、低温硬化塗料、水性2液ウレタン塗料、粉体塗料等)、弾性壁材、塗膜防水材、粘着剤、床材、粘着性付与剤、接着剤、バインダー(磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等)、シーリング材、ウレタンフォーム(硬質、半硬質、軟質)、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、熱硬化型エラストマー、熱可塑性エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム(ラミネート接着剤、保護フィルム等)、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成型材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革、分散剤、水性ウレタンエマルジョン等の原料として、また、各種樹脂添加剤およびその原料等に用いられた場合、柔軟で強靱な機械物性を有するのみでなく、重合体(A)の主鎖を構成するビニル系単量体(a)の種類によっては、非常に良好な透明性、耐候性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性などの物性も遺憾なく発揮し、非常に良好な物性を示す。

組成物(A)をシーリング材用途に用いる場合、重合体(A)を、従来公知のイソシアネート化合物などと組み合わせることにより、柔軟かつ強靱で、耐候性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、耐汚染性、タックにおいて従来のシーリング材組成物にはなかった効果が得られる。また、組成物(A)を用いたシーリング材は、現在用いられているポリエーテルポリオールをシーリング材用樹脂の主成分とするシーリング材と比べて耐熱性が優れている。

請 求 の 範 囲

1. ビニル系単量体 (a) の重合を、非付加重合性のアルコール類 (b) の存在下、過酸化物を必須とする開始剤系 (c) を用いて行う方法であって、さらに非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒 (d) を用いるとともに、反応器内に前記4者 (a)、(b)、(c)、(d) 以外の成分を実質的に含まないことを特徴とする重合体の製造方法。
2. (a)、(b)、(c) および (d) 以外の成分として界面活性剤 (x) を反応器内の全成分量に対して10重量%未満用いる請求項1記載の重合体の製造方法。
3. ビニル系単量体 (a) が、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、スチレンの少なくとも1つである請求項1記載の重合体の製造方法。
4. 非付加重合性のアルコール類 (b) が、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、イソブタノールの少なくとも1つである請求項1記載の重合体の製造方法。
5. 過酸化物が、過酸化水素、シクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドの少なくとも1つである請求項1記載の重合体の製造方法。
6. 非付加重合性の有機スルホン酸化合物と無機酸とからなる群より選ばれる少なくとも1種の触媒 (d) が、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、塩酸、硫酸の少なくとも1つである請求項1記載の重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C08F4/32, C08F2/44

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C08F4/32, C08F2/44

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 60-110708 (Idemitsu Kosan Kagaku K.K.), June 17, 1985 (17. 06. 85), Claim (Family: none)	1-6
Y	JP, A, 60-258212 (Nippon Oil and Fats Co., Ltd.), December 20, 1985 (20. 12. 85), Claim (Family: none)	1-6
Y	JP, A, 62-20502 (Haimo K.K.), January 29, 1987 (29. 01. 87), Claim & EP, A2, 183466 & US, A, 4929655	1-6

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document 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

October 29, 1993 (29. 10. 93)

Date of mailing of the international search report

November 22, 1993 (22. 11. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F4/32, C08F2/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08F4/32, C08F2/44

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 1926-1993年
日本国公開実用新案公報 1971-1993年

国際調査で使っ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)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 60-110708 (出光興産化学株式会社), 17. 6月. 1985 (17. 06. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, A, 60-258212 (日本油脂株式会社), 20. 12月. 1985 (20. 12. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, A, 62-20502 (ハイモ株式会社),	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 93

国際調査報告の発送日

22. 11. 93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和 印

4 J 9 1 6 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	29. 1月. 1987 (29. 01. 87), 特許請求の範囲 & EP, A2, 183466 & US, A, 4929655	