

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/072642 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 8/00, 2/44, (TSUJI, Ryotaro) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社内 Osaka (JP).
290/04, 291/00, C08L 83/05
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01581 日色 知樹 (HIRO, Tomoki) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区中之島 3丁目2-4 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): US.
- (30) 優先権データ: 特願2001-70736 2001 年 3 月 13 日 (13.03.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区中之島 3丁目2-4 Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 辻 良太郎

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING VINYL POLYMER HAVING ALKENYL GROUP AT END, VINYL POLYMER, AND CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法、ビニル系重合体および硬化性組成物

(57) Abstract: A process for easily producing an alkenyl-terminated vinyl polymer without using a metal compound necessitating a complicated purification step; and a curable composition containing the vinyl polymer. An alkenyl group is incorporated into an end of a vinyl polymer having a thiocarbonylthio structure at the end to produce an alkenyl-terminated vinyl polymer. Mixing this vinyl polymer with a compound having a hydrogen-silicon bond and a hydrosilylation catalyst gives the curable composition.

(57) 要約:

本発明が解決しようとする課題は、煩雑な精製工程を必要とする金属化合物を使用せずに、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を簡便に製造する方法を提供することであり、このようなビニル系重合体を用いた硬化性組成物を提供することである。

チオカルボニルチオ構造を末端に有するビニル系重合体の末端にアルケニル基を導入することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造する。またこのようなビニル系重合体と、水素-ケイ素結合含有化合物、およびヒドロシリル化触媒とを混合することにより、硬化性組成物を得る。



WO 02/072642 A1

明細書

末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法、ビニル系重合体および硬化性組成物

技術分野

本発明は、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法、該ビニル系重合体、および該ビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物に関する。

背景技術

分子末端に官能基としてアルケニル基を有する重合体は、適当な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性などに優れた硬化物を与えることが知られている。例えば、硬化剤として水素－ケイ素結合を有する化合物を用いることにより、あるいは光反応を利用することにより、架橋硬化する。

このような、末端にアルケニル基を有する重合体の主鎖骨格として、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドなどのポリエーテル系重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレンなど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などのポリエステル系重合体などが従来公知であり、主鎖骨格と架橋形式に応じて種々の用途に用いられている。

ビニル系重合体は、主鎖骨格が炭素－炭素結合のみからなり、高い耐候性を示す。ビニル系重合体の分子鎖末端にアルケニル基を導入することができれば、側鎖にアルケニル基を有する重合体に比較して、硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。したがって、これまで多くの研究者によってその製造法が検討されてきたが、工業的に製造する簡便な方法は見つかっていない。

特開平5－255415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る、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の合成法が、

また特開平5-262808号公報には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有するビニル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル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の合成法が開示されている。しかしこれらの方法では、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ができない。また、両末端に確実にアルケニル基を導入しようとする場合には連鎖移動剤を大量に使用する必要があり、製造工程上、およびコスト上の問題があった。

このような問題を解決することを目的として、有機金属化合物を用いて重合体の末端にアルケニル基を導入する方法（特開平9-272714号公報）、有機ハロゲン化物などを開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合を行い、末端のハロゲン原子を利用する反応によりアルケニル基を導入する方法（特開2000-128924号公報）などの方法が提案されている。しかしこれらの方法においては、金属化合物を大量に使用するため、得られる重合体が着色したり、精製工程が必要となり製造工程が煩雑となるなどの問題があった。また、これら金属錯体はヒドロシリル化反応を阻害する場合があります、大量のヒドロシリル化触媒を必要とするなどの問題があった。

一方ビニル系共重合体の製造に関しては、分子量および分子量分布を制御でき、広範囲のモノマー、および重合方法が使用できるという点で可逆的付加脱離連鎖移動重合法（RAFT重合法）が優れており、WO98/01478号公報、WO99/05099号公報、WO99/31144号公報、Macromolecules 1998, 31, 5559-5562に、反応機構も含めその詳細が記載されている。しかしながら末端にアルケニル基を導入する方法に関しては記載されておらず、また硬化性組成物に関しても言及されていない。本発明は、RAFT重合法を利用して末端にアルケニル基を導入する方法、およびRAFT重合法を利用して得られるアルケニル基含有重合体を必須成分とする硬化性組成物に関するものである。

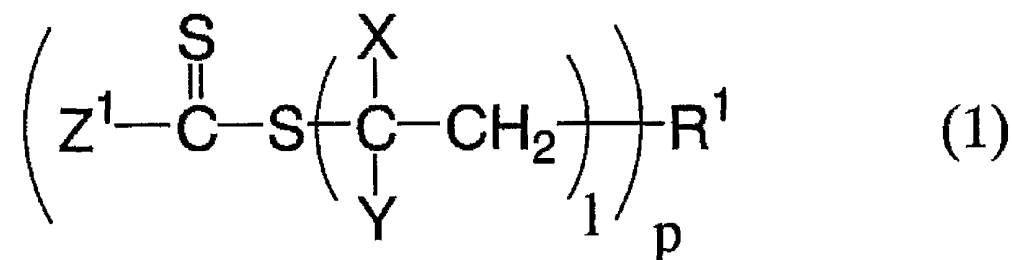
発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、煩雑な精製工程を必要とする金属化合物を使用せずに、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を簡便に製造する方法を提供することであり、このようなビニル系重合体を用いた硬化性組成物を提供することである。

本発明者らは鋭意検討の結果、本発明に到達した。すなわち本発明は以下の末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法、該ビニル系重合体、および該ビニル系重合体を必須成分とする硬化性組成物に関する。

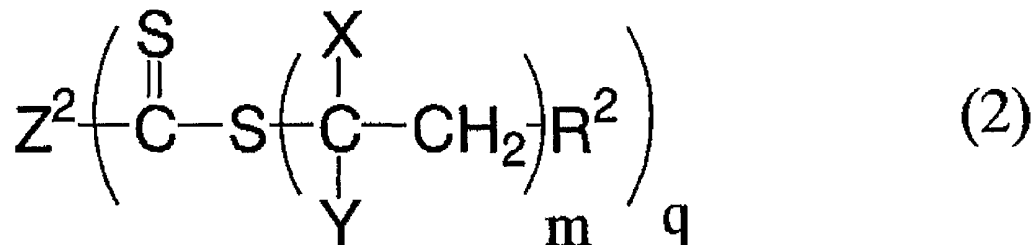
以下に本発明を詳しく説明するが、本発明は以下の記述に限定されるものではない。

本発明における末端にアルケニル基を有するビニル系重合体は、一般式 (1)

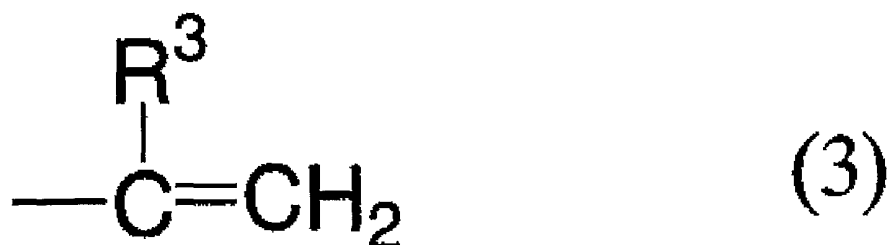


(式中、 R^1 は p 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。また、 $p = 1$ の場合、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子であってもよい。 Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または 1 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 X は水素原子、ハロゲン原子、または 1 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでもよい。 Y は水素原子、ハロゲン原子、または 1 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでもよい。 p は 1 以上の整数であり、 1 は 5 以上の整数である。 X 、 Y 、 Z^1 がそれぞれ複数個ある場

合それらは同じであっても異なってもよい。)、および一般式(2)



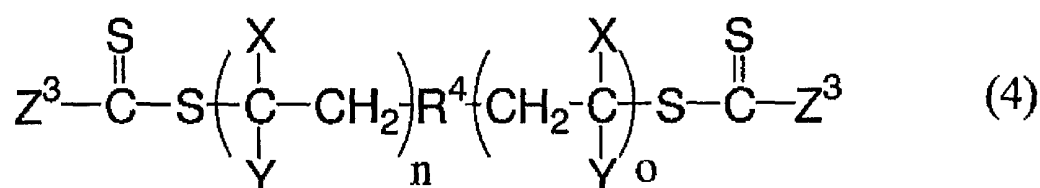
(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 Z^2 は硫黄原子($q=2$ の場合)、酸素原子($q=2$ の場合)、窒素原子($q=3$ の場合)、または q 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 X は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでもよい。 Y は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでもよい。 q は2以上の整数であり、 m は5以上の整数である。 X 、 Y 、 R^2 がそれぞれ複数個ある場合それらは同じであっても異なってもよい。)からなる群から選ばれる、チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体に、一般式(3)



(式中、 R^3 は水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基を示し、エーテル

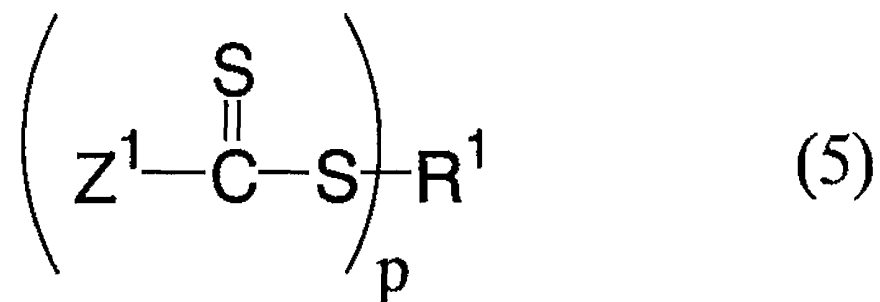
結合、またはエステル結合を含んでいてもよい。) で示されるアルケニル基を導入することにより製造される。

本発明において使用する、チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体としては、両末端にアルケニル基を有するテレケリック重合体を容易に製造できる点で、一般式 (4)

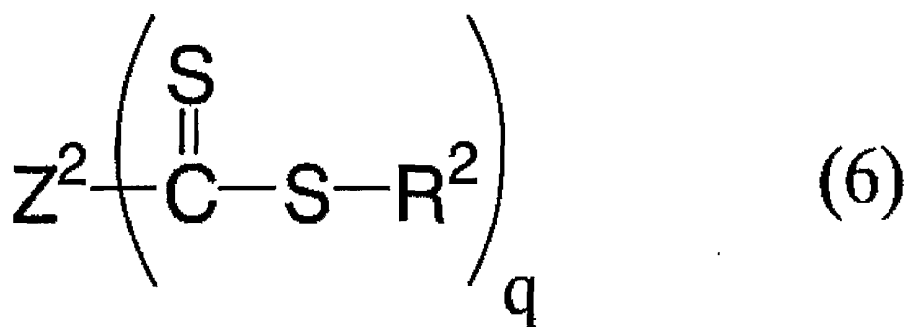


(式中、 R^4 は2価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。 Z^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。 X はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。 Y はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。 n 、および o は5以上の整数である。複数の X 、 Y はそれぞれ同じであっても異なってもよい。) で示される重合体が好ましい。

本発明において使用するチオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体は、ビニル系単量体を従来公知の方法によって重合することにより得られるが、チオカルボニルチオ構造を容易に導入でき、かつ、分子量や分子量分布の制御が容易である点で、一般式 (5)

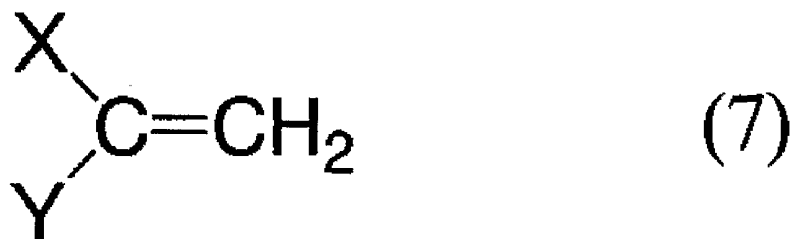


(式中、 R^1 は炭素数1以上の p 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 p は1以上の整数である。 Z^1 が複数個ある場合それらは同じであっても異なってもよい。)、および一般式(6)



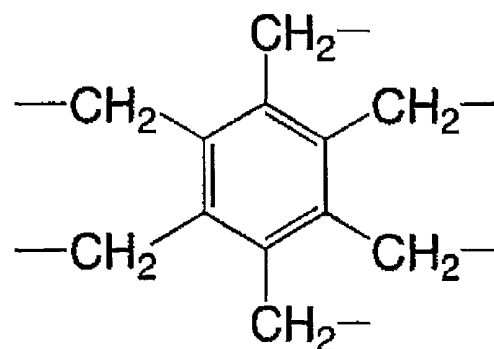
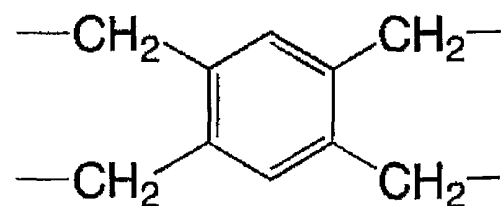
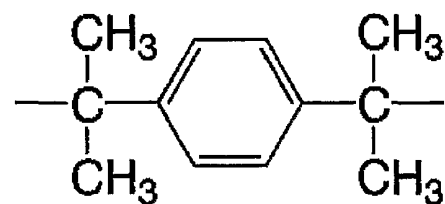
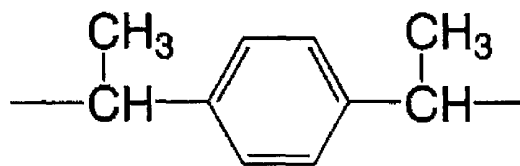
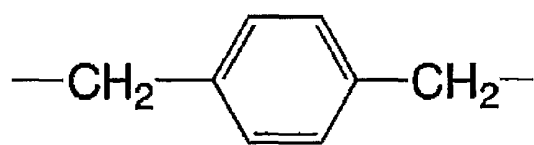
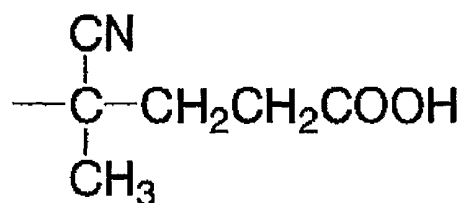
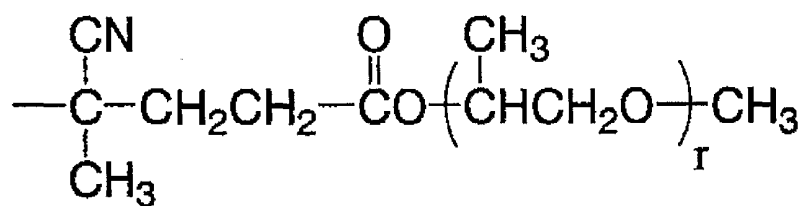
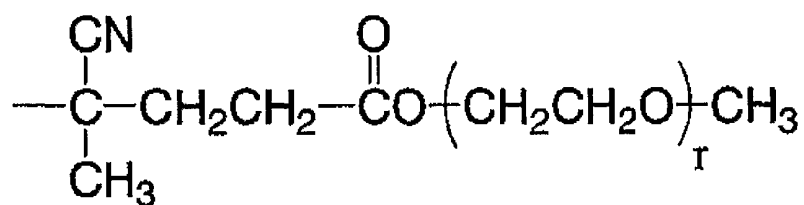
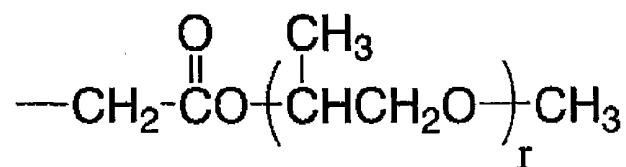
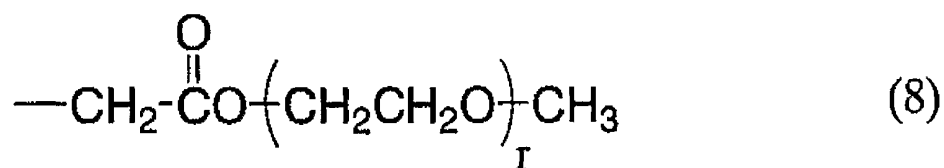
(式中、 R^2 は炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 Z^2 は硫黄原子($q=2$ の場合)、酸素原子($q=2$ の場合)、窒素原子($q=3$ の場合)、または炭素数1以上の q 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含

んでいてもよく、高分子量体であってもよい。qは2以上の整数である。複数の R^2 は同じであっても異なってもよい。) からなる群から選ばれるチオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、一般式(7)



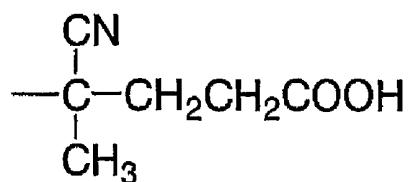
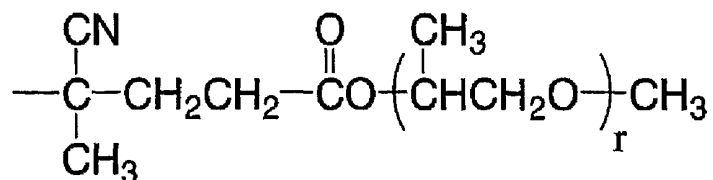
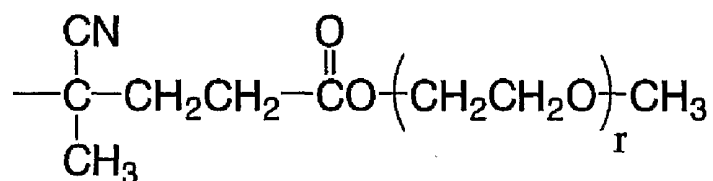
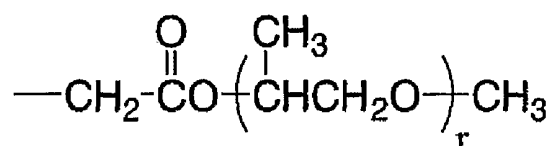
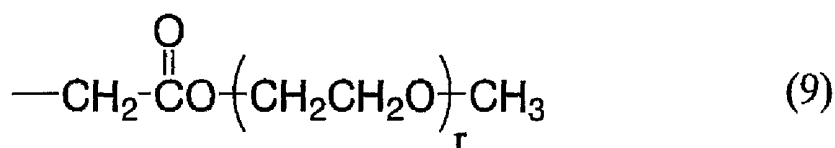
(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。Yは水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。) で示されるビニル系単量体を重合する方法が好ましい。

本発明において使用する、上記チオカルボニルチオ構造を有する一般式(1)で示されるビニル系重合体および一般式(5)で示される化合物の構造において、 R^1 としては特に限定されないが、入手性の点で、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニル-2-プロピル基、1-アセトキシエチル基、1-(4-メトキシフェニル)エチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-エトキシカルボニル-2-プロピル基、2-シアノ-2-プロピル基、t-ブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、2-(4-クロロフェニル)-2-プロピル基、ビニルベンジル基、t-ブチルスルフィド基、2-カルボキシエチル基、カルボキシメチル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-ブチル基、および一般式(8)



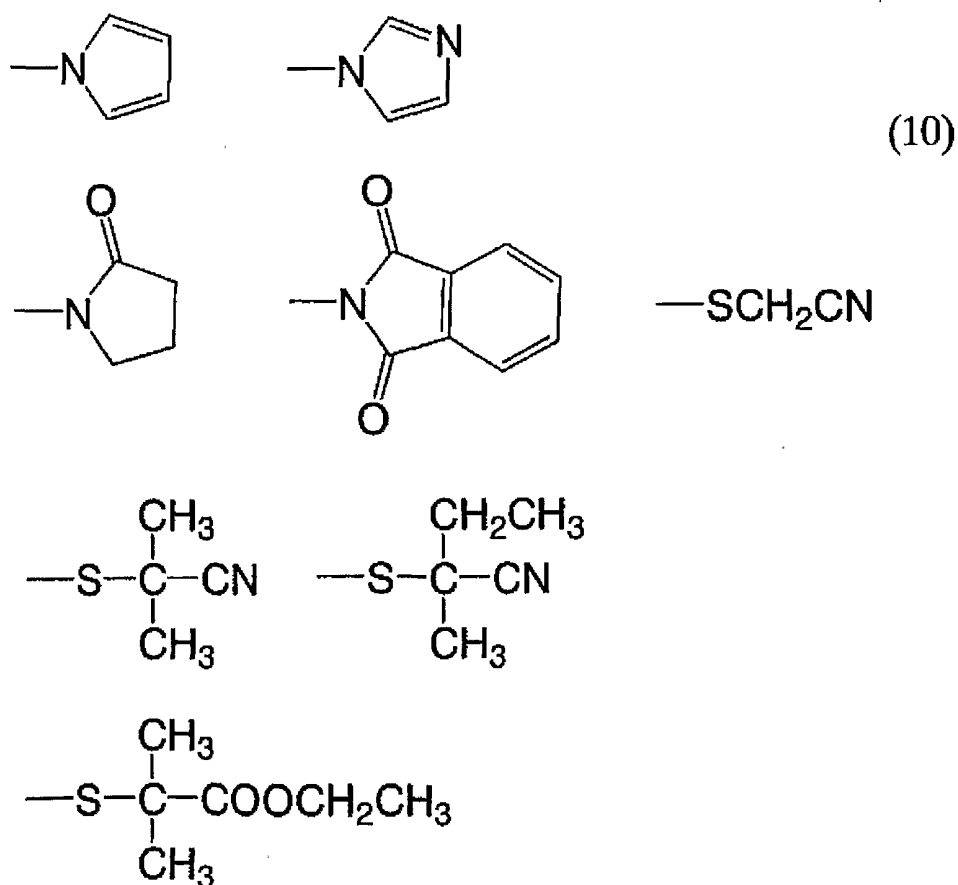
(式中、 r は1以上の整数を示す。) で示される有機置換基が好ましい。

本発明において使用する、上記チオカルボニルチオ構造を有する一般式(2)で示されるビニル系重合体および一般式(6)で示される化合物の構造において、 R^2 としては特に限定されないが、入手性の点で、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニル-2-プロピル基、1-アセトキシエチル基、1-(4-メトキシフェニル)エチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-エトキシカルボニル-2-プロピル基、2-シアノ-2-プロピル基、*t*-ブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、2-(4-クロロフェニル)-2-プロピル基、ビニルベンジル基、*t*-ブチルスルフィド基、2-カルボキシルエチル基、カルボキシルメチル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノ-2-ブチル基、および一般式(9)



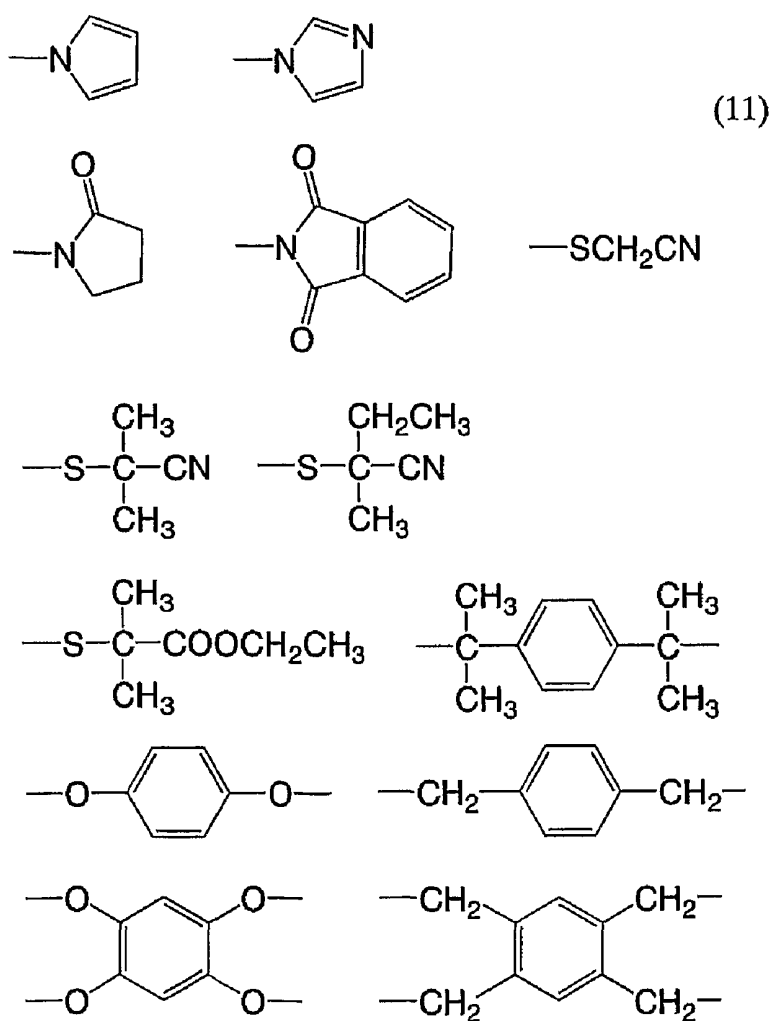
(式中、 r は1以上の整数を示す。) で示される有機置換基が好ましい。

本発明において使用する、上記チオカルボニルチオ構造を有する一般式(1)で示されるビニル系重合体および一般式(5)で示される化合物の構造において、 Z^1 としては特に限定されないが、入手性の点で、フェニル基、メチル基、エチル基、ベンジル基、4-クロロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ジエトキシホスフィニル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、チオメチル基(メチルスルフィド)、フェノキシ基、チオフェニル基(フェニルスルフィド)、 N,N -ジメチルアミノ基、 N,N -ジエチルアミノ基、 N -フェニル- N -メチルアミノ基、 N -フェニル- N -エチルアミノ基、チオベンジル基(ベンジルスルフィド)、ペンタフルオロフェノキシ基、および一般式(10)



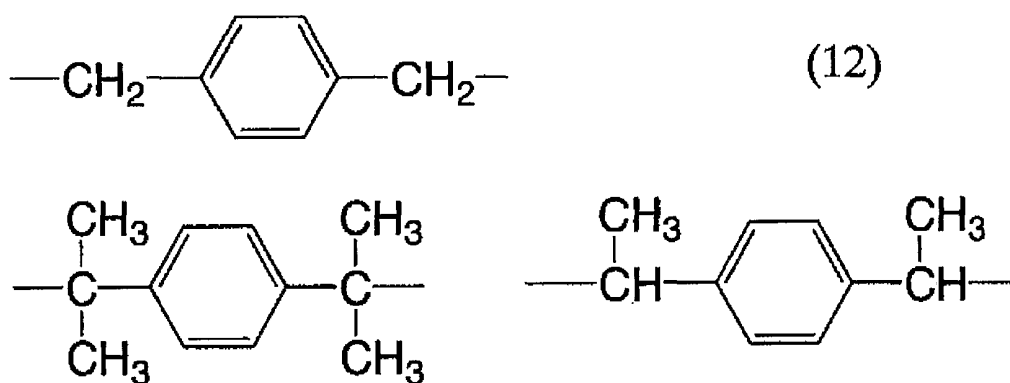
で示される有機置換基が好ましい。

本発明において使用する、上記チオカルボニルチオ構造を有する一般式(2)で示されるビニル系重合体および一般式(6)で示される化合物の構造において、 Z^2 としては特に限定されないが、入手性の点で、フェニル基、メチル基、エチル基、ベンジル基、4-クロロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ジエトキシホスフィニル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、チオメチル基(メチルスルフィド)、フェノキシ基、チオフェニル基(フェニルスルフィド)、*N,N*-ジメチルアミノ基、*N,N*-ジエチルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-メチルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-エチルアミノ基、チオベンジル基(ベンジルスルフィド)、ペンタフルオロフェノキシ基、および一般式(11)



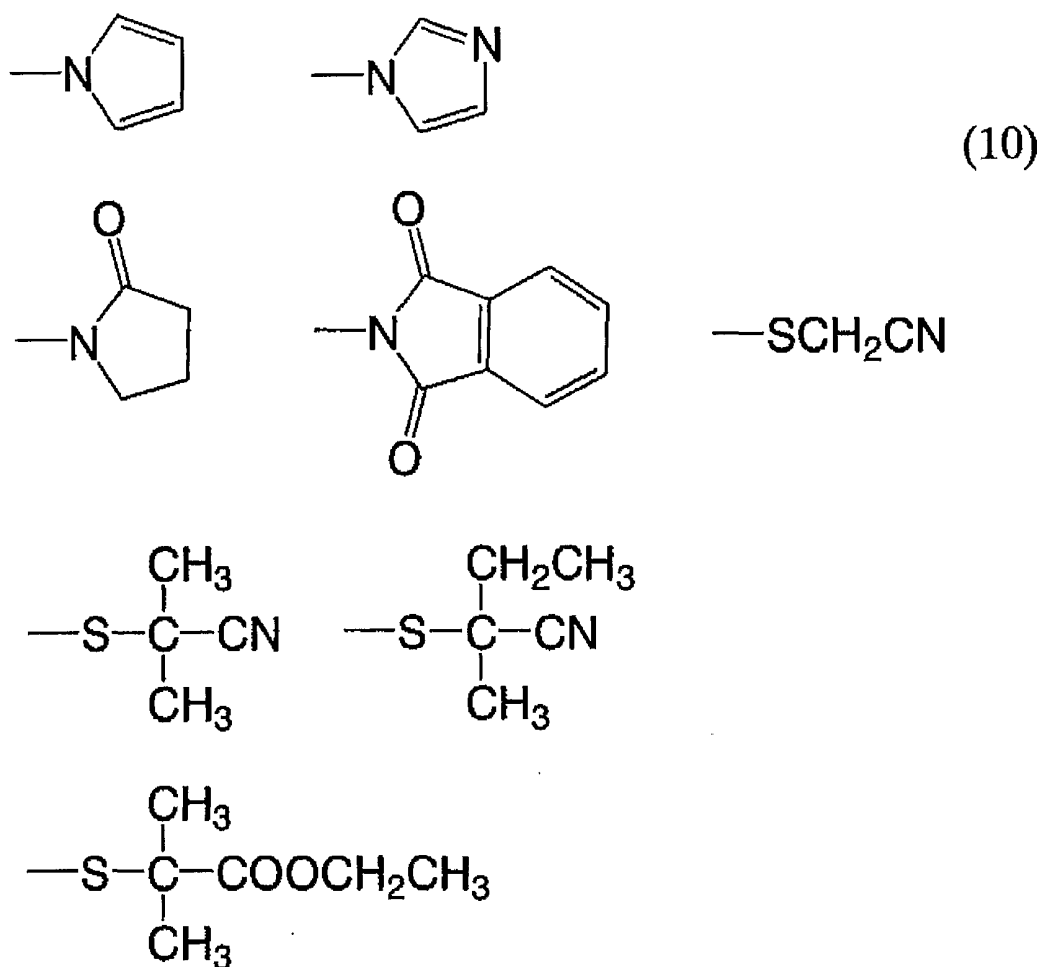
で示される有機置換基が好ましい。

本発明において使用する、上記チオカルボニルチオ構造を有する一般式（４）で示されるビニル系重合体の構造において、 R^4 としては特に限定されないが、入手性の点で、一般式（１２）



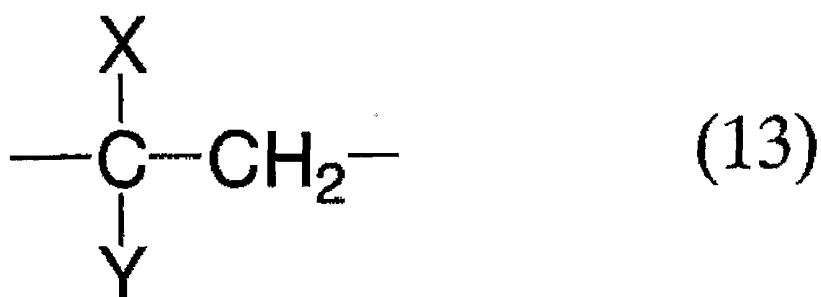
で示される構造が好ましい。

本発明で使用する、上記チオカルボニルチオ構造を有する一般式（４）で示されるビニル系重合体の構造において、 Z^3 としては特に限定されないが、入手性の点で、フェニル基、メチル基、エチル基、ベンジル基、４-クロロフェニル基、１-ナフチル基、２-ナフチル基、ジエトキシホスフィニル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、チオメチル基（メチルスルフィド）、フェノキシ基、チオフェニル基（フェニルスルフィド）、*N*，*N*-ジメチルアミノ基、*N*，*N*-ジエチルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-メチルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-エチルアミノ基、チオベンジル基（ベンジルスルフィド）、ペンタフルオロフェノキシ基、および一般式（１０）



で示される有機置換基が好ましい。

本発明において使用する、チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体の構造において、一般式 (13)



で示される部分の構造については、特に限定されないが、例えばビニル系単量体

を重合させたものを用いることができる。このようなビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-ヒドロキシスチレン、p-カルボキシスチレン、p-メトキシスチレン、ジエチルアミノスチレン、ジエチルアミノ α -メチルスチレン、p-ビニルベンゼンスルホン酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、およびm, m-ジメチルスチレンなどのスチレン系化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブチレン、ブタジエン、およびイソプレンなどの脂肪族末端オレフィン化合物；塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、クロロブレン、および塩化ビニリデンなどのハロゲン含有オレフィン化合物；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、2-アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、2-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸3-ジメチルアミノエチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸t-ブチル、アルキル変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、アクリル酸カルビトール、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アクリル酸テ

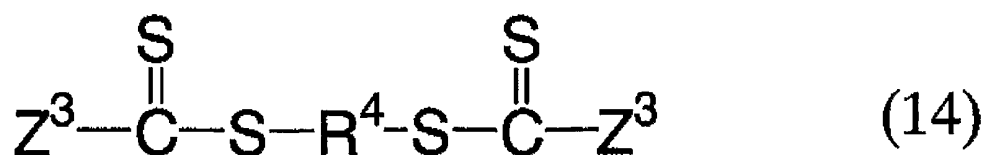
トラエチレングリコール、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、アクリル酸1, 9-ノナンジオール、アクリル酸1, 4-ブタンジオール、2-プロペノイックアシッド〔2-〔1, 1-ジメチル-2-〔(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ〕エチル〕-5-エチル-1, 3-ジオキサネ-5-イル〕メチルエステル、アクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロジェンフタレート、3-メトキシアクリル酸メチル、およびアクリル酸アリルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸N, N-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸トルイル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸3-メトキシブチル、メタクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸トリエチレングリコール、2-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、メタクリル酸トリフルオロメチル、メタクリル酸ペンタフ

ルオロエチル、およびメタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチルなどのメタクリル酸エステル; アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、N-ブチルマレイミド、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、およびN-ビニルカルバゾールなどの窒素含有オレフィン化合物; p-ビニル安息香酸、安息香酸ビニル、イタコン酸、無水イタコン酸、 α -メチルビニル安息香酸、酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、ビニルエチルカーボネート、ビニルアリルカーボネート、ジビニルカーボネート、ジアリルカーボネート、無水マレイン酸、酢酸アリル、および安息香酸アリルなどのカルボキシ基含有不飽和化合物; ビニルエチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ジビニルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルフェニルエーテル、およびジアリルエーテルなどの不飽和基含有エーテル化合物; ジアリルアンモニウムクロライド、1, 6-ヘプタジエン、2, 6-ジシアノー1, 6-ヘプタジエン、および2, 4, 4, 6-テトラキス(エトキシカルボニル)-1, 6-ヘプタジエンなどの1, 6-ヘプタジエン構造を有する化合物などの環化重合可能な化合物; ジメチルビニルシラン、トリメチルビニルシラン、ジメチルフェニルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシフェニルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、ペンタメチルビニルジシロキサン、トリメチルアリルシラン、トリメトキシアリルシラン、ジメトキシメチルアリルシラン、ヘプタメチルビニルシクロテトラシロキサン、および1, 1, 3, 3-テトラメチルジビニルジシロキサンなどのケイ素含有不飽和化合物; アリル末端ポリエチレンオキシド、アリル末端ポリプロピレンオキシド、アリル末端ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド共重合体、ビニル末端ポリエチレ

ンオキサイド、ビニル末端ポリプロピレンオキサイド、ビニル末端ポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイド共重合体、メタリル末端ポリプロピレンオキサイド、ビニル末端ポリテトラメチレンオキサイド、アクリロイル末端ポリアクリル酸、メタクリロイル末端ポリメタクリル酸、アクリロイル末端ポリアクリル酸エステル、メタクリロイル末端ポリメタクリル酸エステル、メタクリロイル末端アクリル酸エステル、メタクリロイル末端メタクリル酸エステル、ビニル末端ポリシロキサン、ビニル末端ポリカーボネート、アリル末端ポリカーボネート、ビニル末端ポリエチレンテレフタレート、ビニル末端ポリブチレンテレフタレート、ビニル末端カプロラクタム、ビニル末端ポリアミド、およびビニル末端ポリウレタンなどの不飽和基含有マクロモノマーなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。本発明で使用するビニル系単量体は、単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。これらのビニル系単量体のうち、入手が容易で得られる重合体が有用である点で、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、安息香酸ビニル、無水マレイン酸、マレイミド化合物、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、フマル酸エステル、1, 6-ヘプタジエン系化合物、およびジアリルアンモニウム塩が好ましく、スチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、および酢酸ビニルがより好ましい。これらは単独重合体としてもよく、複数を組合せて共重合体としてもよいが、共重合体とする場合には、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体など、従来公知の形態とすることができる。共重合体とする場合の単量体の組合せについては限定されないが、産業上有用である点で、スチレン/ブタジエン、スチレン/ブタジエン/アクリ

ロニトリル、スチレン／イソプレン、スチレン／アクリル酸エステル、スチレン／メタクリル酸エステル、スチレン／アクリロニトリル、スチレン／塩化ビニル、塩化ビニル／アクリロニトリル、塩化ビニル／アクリル酸エステル、塩化ビニル／メタクリル酸エステル、塩化ビニル／酢酸ビニル、塩化ビニル／酢酸ビニル／アクリロニトリル、塩化ビニル／酢酸ビニル／メタクリル酸エステル、塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／塩化ビニリデン／アクリロニトリル、アクリル酸／アクリル酸エステル、アクリル酸／メタクリル酸エステル、アクリル酸／アクリル酸エステル／メタクリル酸エステル、メタクリル酸／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、メタクリル酸／アクリル酸エステル／メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル／メタクリル酸エステル、異種のアクリル酸エステル同士、異種のメタクリル酸エステル同士、アクリル酸エステル／アクリロニトリル、メタクリル酸エステル／アクリロニトリル、アクリル酸エステル／メタクリル酸エステル／アクリロニトリル、アクリル酸エステル／酢酸ビニル、メタクリル酸エステル／酢酸ビニル、アクリル酸エステル／メタクリル酸エステル／酢酸ビニル、およびアクリロニトリル／酢酸ビニルの組合せが好ましい。

本発明において使用する、チオカルボニルチオ構造を有する化合物としては、両末端にアルケニル基を有するテレケリック重合体を容易に製造できる点で、一般式 (14)

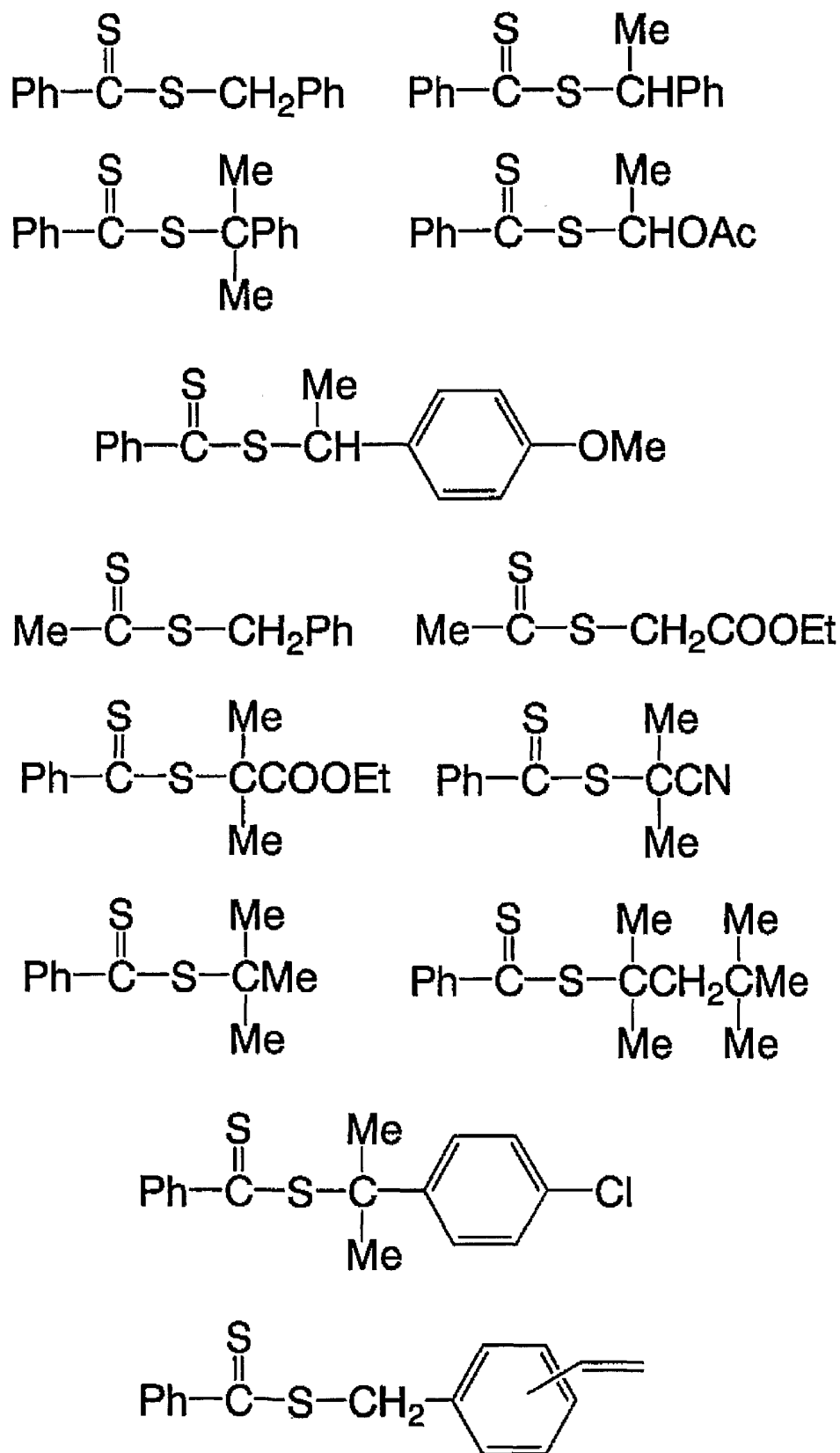


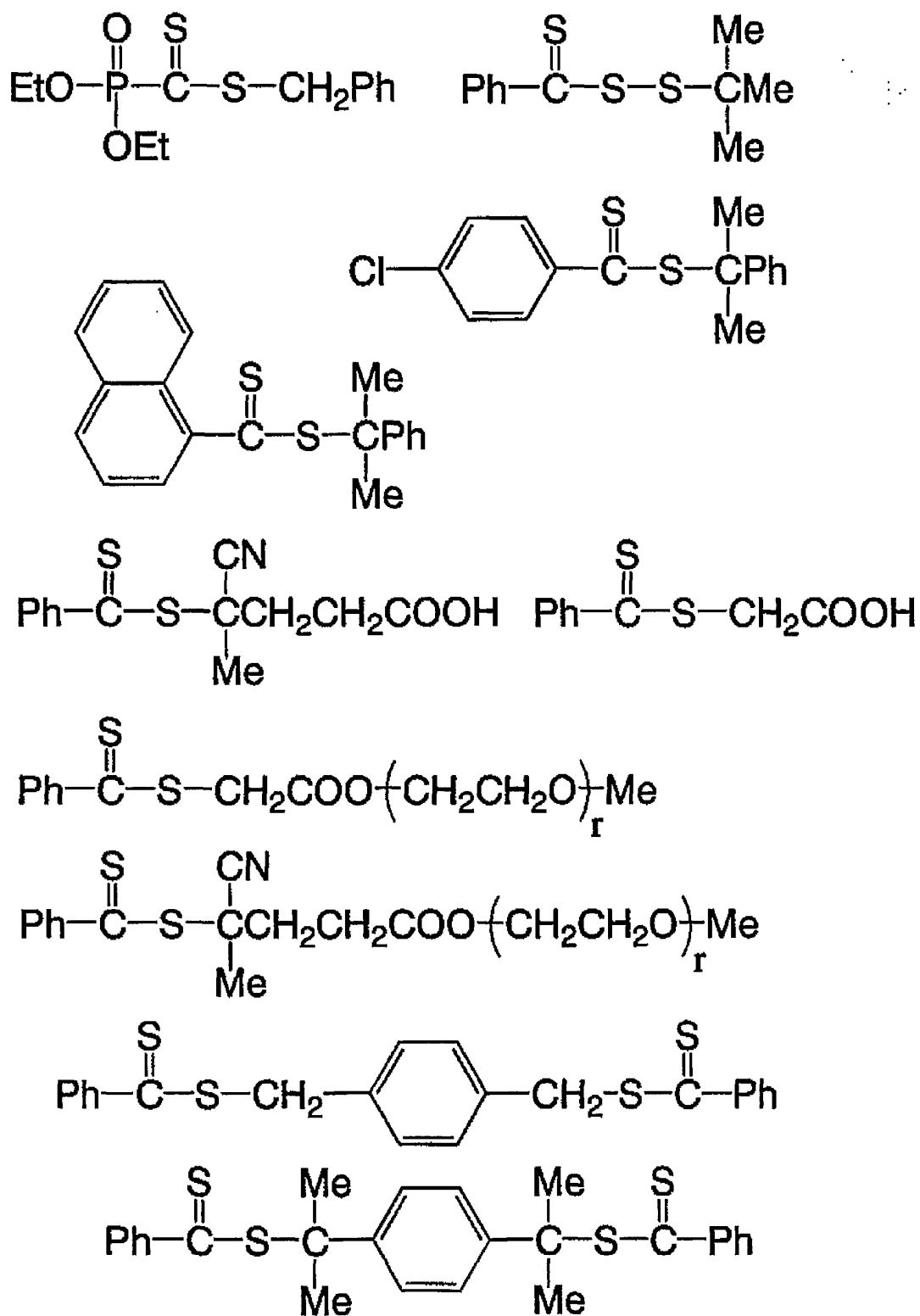
(式中、 R^4 は2価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 Z^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機

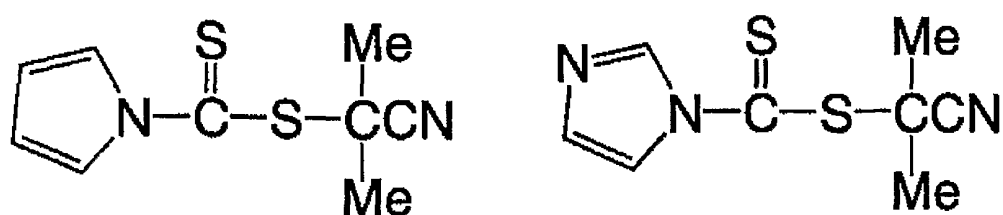
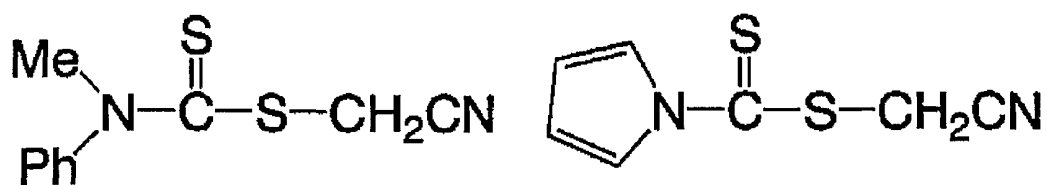
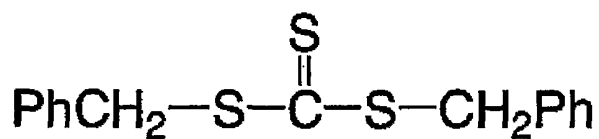
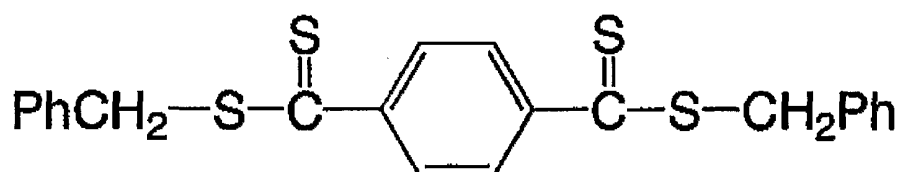
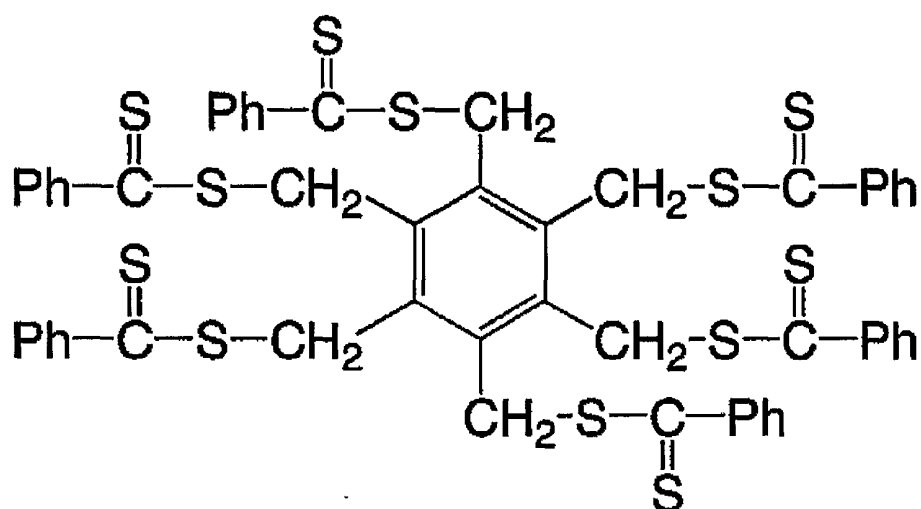
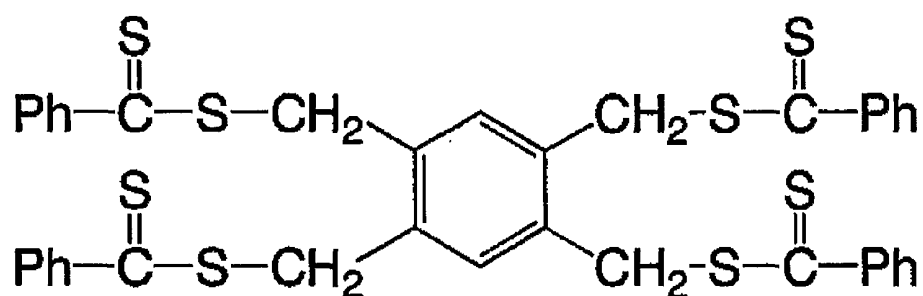
基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。Xはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。Yはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。X、Y、Z³はそれぞれ同一でもよく異なってもよい。)で示される、チオカルボニルチオ構造を両末端に有する化合物が好ましい。

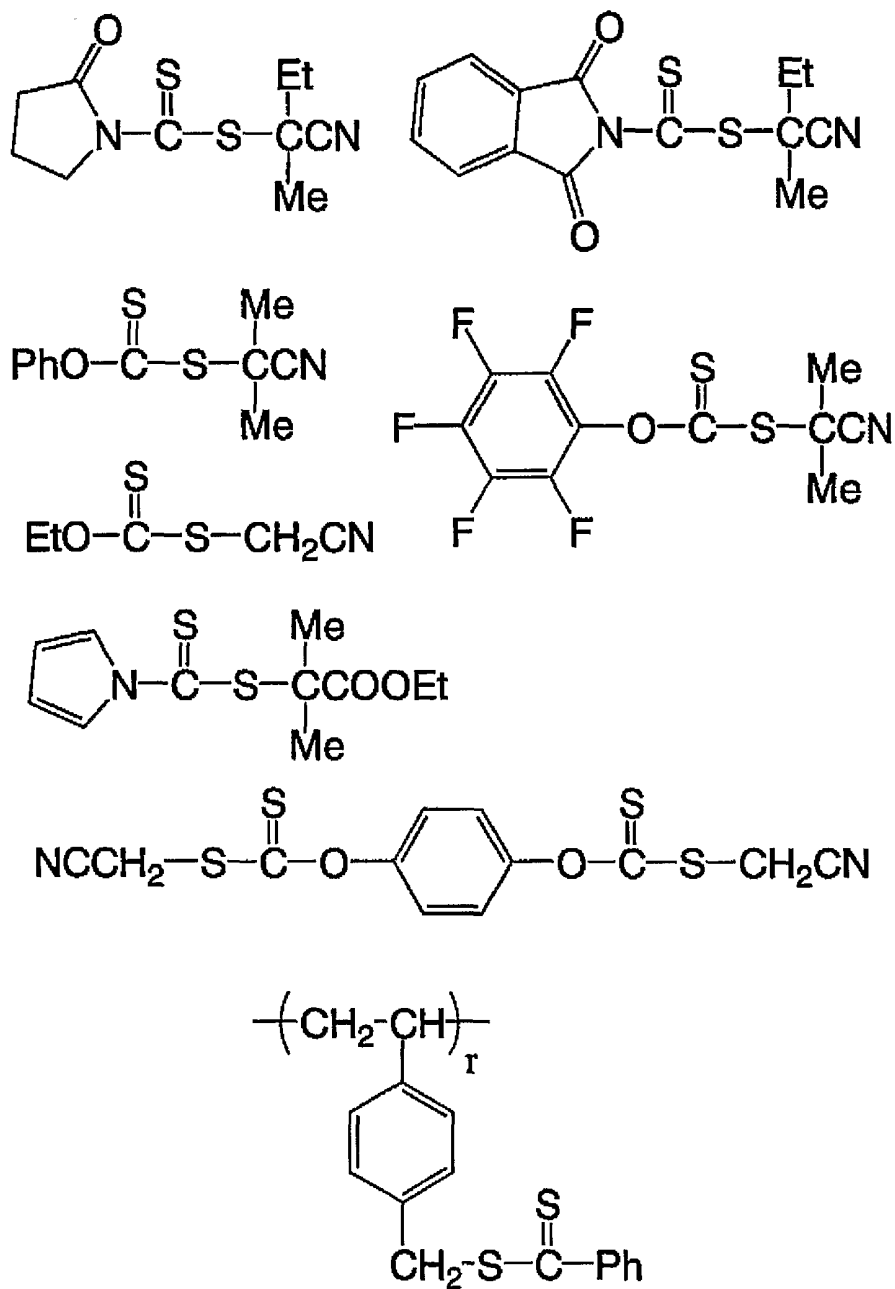
本発明において使用する、上記チオカルボニルチオ構造を有する一般式(14)で示される化合物の構造において、R⁴およびZ³としては特に限定されないが、一般式(4)の説明で例示したR⁴およびZ³の構造が好ましい。

本発明において使用する、上記いずれかに記載の、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の具体例としては、一般式(15)









以上までの化学式を一般式（15）とする。

（式中、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基を示し、rは1以

上の整数である。)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明において、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、ビニル系単量体をラジカル重合する際の形式については特に限定されず、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、および微細懸濁重合など、従来公知の方法を適用可能である。

本発明において、ビニル系単量体を溶液重合させる場合、使用する溶剤としては例えば、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ミネラルスピリットなどの炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノールなどのアルコール系溶剤；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；トルエン、キシレン、スワゾール310（コスモ石油社製）、スワゾール1000（コスモ石油社製）、スワゾール1500（コスモ石油社製）などの芳香族石油系溶剤などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。使用する溶剤種や溶剤量の決定に際しては、使用する単量体の溶解度、得られる重合体の溶解度、十分な反応速度を達成するために適切な重合開始剤濃度や単量体濃度、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の溶解度、人体や環境に与える影響、入手性、および価格などを考慮して決定すればよく、特に限定されない。なかでも、入手性、および価格の点で、トルエンが好ましい。

本発明において、ビニル系単量体を乳化重合、または微細懸濁重合させる場合、使用する乳化剤としては特に限定されず、脂肪酸石けん、ロジン酸石けん、ナフ

タレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸アンモニウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドなどの非イオン系界面活性剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤などを例示することができる。これらの乳化剤は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。必要に応じて、アルキルアミン塩酸塩などのカチオン系界面活性剤を使用してもよく、後述する懸濁重合の分散剤を添加してもよい。乳化剤の使用量は特に限定されないが、通常、モノマー100重量部に対して0.1～20重量部である。

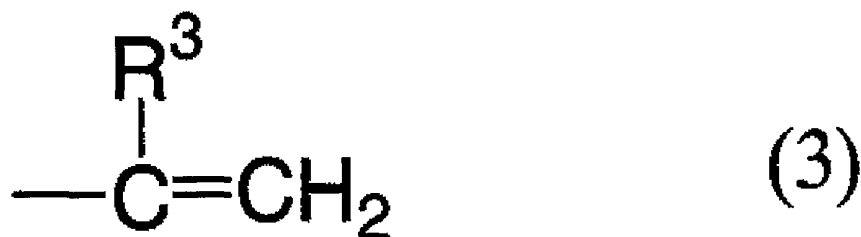
本発明において、ビニル系単量体を懸濁重合させる場合、使用する分散剤としては特に限定されず、例えば部分けん化ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリアルキレンオキサイド、アニオン性界面活性剤と分散助剤の組合せなど従来公知のものを使用することができる。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。また必要に応じて、上記乳化重合の乳化剤を併用してもよい。分散剤の使用量は特に限定されないが、通常、モノマー100重量部に対して0.1～20重量部である。

本発明において、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、ビニル系単量体のラジカル重合を行う際、使用する重合開始剤、あるいは重合開始方法については特に限定されず、従来公知の重合開始剤、あるいは重合開始方法を用いることができる。例えば、シクロヘキサノンパーオキサイド、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、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、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシ) バレレート、クメンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジハイドロパーオキシド、1, 3-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、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、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、ビス (tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサンなどの過酸化物系重合開始剤；2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサノール-1-カルボニトリル)、アゾクメン、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸)、2- (tert-ブチルアゾ) -2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、ジメチル2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) などのアゾ系重合開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物；スチレンなどのように熱的にラジカル種を生成するモノマー；ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン、アシルフォスフィンオキシド、フォトレドックス系などのように光によりラジカル種を発生する化合物；亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルフォキシレート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄などを還元剤とし、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシドなどを酸化剤とするレドックス型重合開始剤などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これら重合開始剤は単独で用いてもよく、複数を組合せて用

いてもよい。また、電子線照射、エックス線照射、放射線照射などによる重合開始系を利用することも可能である。このような重合開始方法に関しては、Moad and Solomon “The Chemistry of Free Radical Polymerization”, Pergamon, London, 1995, 53～95ページに記載されている方法を使用可能である。本発明の実施において使用する重合開始剤の使用量については特に限定されないが、分子量分布の小さい重合体を得られる点で、重合中に発生するラジカル種の量が、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の1当量以下が好ましく、0.5当量以下がより好ましい。また、重合中に発生するラジカル種の量を制御するために、重合開始剤の使用量と合わせて、熱的解離する重合開始剤の場合には温度を調節したり、光や電子線などによりラジカルを発生する重合開始系の場合には照射するエネルギー量を調節したりすることが好ましい。

本発明において、ビニル系重合体の末端にアルケニル基を導入する方法としては、チオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、ビニル系単量体をラジカル重合する際に、ビニル系単量体の消費率、あるいは反応率が80%以上の段階で、一般式(3)



(式中、R³は水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基を示し、エーテル結合、またはエステル結合を含んでいてもよい。)で示されるアルケニル基と、ラジカル重合可能な不飽和基とを、それぞれ一分子中に少なくとも一つ含有する

ジエン系化合物を共重合させる方法が挙げられる。

本発明の上記方法において、ジエン系化合物としては特に限定されないが、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、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, 9-デカジエン、1, 2-ジビニルシクロヘキサン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 2-ジビニルベンゼン、4-ビニル- α -メチルスチレン、4-アリルスチレン、4-アリル- α -メチルスチレン、1, 4-ジアリルベンゼン、1, 3, 5-トリビニルベンゼン、1, 4-ジビニルナフタレン、9, 10-ジビニルアントラセン、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、アリルビニルエーテル、ジビニルカーボネート、ジアリルカーボネート、ビスフェノールA-ジアリルエーテル、ビスフェノールA-ジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルジアリルエーテル、トリアリルイソシアヌレート、ジメトキシジビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、1, 5-ジビニルヘキサメチルシクロテトラシロキサン、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸イソプロペニル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸4-ビニルフェニル、ビスフェノールAジメタクリレート、カプロラク トン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジメタクリレート、ジメタクリル酸1, 9-ノナンジオール、ジメタクリル酸1, 4-ブタンジオール、ジメタクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ペンタエリスリトールトリメタクリ

レート、メタクリル酸N-ビニルアミノエチル、メタクリル酸N-アリルアミノエチル、メタクリル酸N, N-ジビニルアミノエチル、メタクリル酸N, N-ジアリルアミノエチル、アクリル酸ビニル、アクリル酸イソプロペニル、アクリル酸アリル、アクリル酸4-ビニルフェニル、ビスフェノールAジアクリレート、カプロラク톤変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、ジアクリル酸1, 9-ノナンジオール、ジアクリル酸1, 4-ブタンジオール、ジアクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸テトラエチレングリコール、ペンタエリスリトールトリアクリレート、アクリル酸N-ビニルアミノエチル、アクリル酸N-アリルアミノエチル、アクリル酸N, N-ジビニルアミノエチル、アクリル酸N, N-ジアリルアミノエチル、ポリエチレンオキシドジアリルエーテル、ポリプロピレンオキシドジアリルエーテル、ポリエチレンオキシドジビニルエーテル、ポリプロピレンオキシドジビニルエーテル、ポリエチレンオキシドジイソプロペニルエーテル、ポリプロピレンオキシドジイソプロペニルエーテル、ポリカーボネートジビニルエーテル、ポリカーボネートジアリルエーテル、ポリブチレンテレフタレートジビニルエーテル、ポリブチレンテレフタレートジアリルエーテル、ポリエチレンテレフタレートジビニルエーテル、およびポリエチレンテレフタレートジアリルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのジエン系化合物は単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。これらのジエン系化合物のうち、重合体同士の架橋が起こりにくい点で、一分子中に複数存在する不飽和結合のラジカル重合反応性が異なる化合物が好ましく、ビニル基、イソプロペニル基、アリル

基、メタクリロイル基、およびアクリロイル基からなる群から選ばれる2種以上の互いに異なる不飽和基を併せ持つ化合物がより好ましい。また、上記ジエン化合物を共重合させる際、ビニル系重合体の末端により制御された形でアルケニル基を導入できる点で、ビニル系単量体の消費率（反応率）が95%以上の段階でジエン化合物を添加し、共重合させることがより好ましい。

本発明において、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造するためのより好適な別の方法として、チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体のチオカルボニルチオ基をメルカプト基、またはメルカプチド基に変換し、該メルカプト基、または該メルカプチド基とアルケニル基含有化合物とを反応させる方法が挙げられる。

チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体のチオカルボニルチオ基をメルカプト基、またはメルカプチド基に変換する方法としては、チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体を、塩基、酸、アンモニア、ヒドラジン、またはアミン化合物で処理する方法が挙げられるが、このために使用する塩基、酸、またはアミン化合物については特に限定されない。本発明で用いることのできる塩基としては、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属；マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛などの典型金属水酸化物；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムフェニラート、リチウムエチラート、リチウムブチラートなどのアルカリ金属アルコラート；水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウムなどの金属水素化物；ハイドロサルファイト、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムクロライドなどの有機金属化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用い

てもよい。本発明で用いることのできる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ホウフッ化水素酸、クロロスルホン酸、ヨウ化水素酸、ヒ酸、ケイフッ化水素酸などの無機酸；p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、メチルリン酸、エチルリン酸、n-プロピルリン酸、イソプロピルリン酸、n-ブチルリン酸、ラウリルリン酸、ステアリルリン酸、2-エチルヘキシルリン酸、イソデシルリン酸、ジメチルジチオリン酸、ジエチルジチオリン酸、ジイソプロピルジチオリン酸、フェニルホスホン酸などの有機酸などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。本発明で用いることのできるアミン化合物としては、硫酸ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、1,2-アミノドデカン酸、3-アミノ-1-プロパノール、アミン変性アクリルポリマー、アリルアミン、ジアリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、3,3'-イミノビス(プロピルアミン)、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、n-ブチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、N-メチル-3,3'-イミノビス(プロピルアミン)、3-メトキシプロピルアミン、イソプロパノールアミン、N-イソプロピルアクリルアミド、イミノジ酢酸、3,3'-イミノジプロピオニトリル、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エチルエチレンジアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、N-カルボキシ-4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、カルボヒドラジド、塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、炭酸グア

ニジン、リン酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン、塩酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジン、グアニルチオ尿素、リン酸グアニル尿素、硫酸グアニル尿素、グリシルグリシン、2-クロロエチルアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、ジアミノマレオニトリル、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、ジシアンジアミド、ジシクロヘキシルアミン、N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)アクリルアミド、N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)メタクリルアミド、ジメチルアミンボラン、ジメチルヒドラジン、N, N'-エチレンビス(ステアロアミド)、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、N, N'-メチレンビス(ステアロアミド)、メチロール・ステアロアミド、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオクサスピロ[5. 5]ウンデカン、CTUグアナミン、チオカルボヒドラジド、チオセミカルバジド、チオ尿素、ドデカン二酸ジヒドラジド、トランス-1, 2-シクロヘキサンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、二酸化チオ尿素、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、2-ブromoエチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、n-ヘキシルアミン、ポリエチレンイミン、ホルムアミジン、ホルムアミジン酢酸塩、ホルムアミド、メタクリルアミド、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、N, N'-メチレンビス(アクリルアミド)、N-メチロールアクリルアミド、モノメチルヒドラジン、3-(ラウリルオキシ)プロピルアミン、アセトアニリド、アセト酢酸o-アニシダイド、アセト酢酸アニリド、アセト酢酸m-キシリダイド、アセト酢酸o-クロロアニリド、アセト酢酸2, 5-ジメトキシアニリド、アセト酢酸2, 5-ジメトキシ-4-クロロアニリド、アセト酢酸o-トルイダイド、アセト酢酸p-トルイダイド、o-アニシジン、p-アニシジン、アニリン、p-アミノアセトアニリド、p-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸エチルエステル、2-アミノ-4-クロロフェノール、2-アミノチアゾール、2-

アミノチオフェノール、2-アミノ-5-ニトロベンゾニトリル、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、p-アミノベンズアルデヒド、4-アミノベンゾニトリル、アントラニル酸、3-イソプロポキシアニリン、N-エチルアニリン、N-エチレントルエンスルホンアミド、2, 4-キシリジン、3, 4-キシリジン、m-キシリレンジアミン、p-クレシジン、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、1, 4-ジアミノアントラキノン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、N, N-ジエチルアニリン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノナフタレン、ジアミノアントラセン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、N, N-ジメチルアニリン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、スルファニル酸、1, 1, 1'-1'-テトラメチル-4, 4'-(メチレンジー p-フェニレン) ジセミカルバジド、トビアス酸、2, 4, 5-トリクロロアニリン、o-トリジン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、m-トルイレンジアミン、ナフチオン酸ソーダ、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、o-ニトロ-p-クロロアニリン、m-ニトロ-p-トルイジン、o-クロロ-p-トルイジン-m-スルホン酸、p-ヒドロキシフェニルアセトアミド、7-アニリノ-4-ヒドロキシ-2-ナフタレンスルホン酸、フェニルヒドラジン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p-フェネチジン、フェネチルアミン、ベンジルアミン、ベンゾフェノンヒドラゾン、メシジン、メタニル酸、N-メチルアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸、ロイコ-1, 4-ジアミノアントラキノン、パラミン、p-ヒドロキシフェニルグリシン、アセトアルデヒドアンモニア、アセトグアナミン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、1-(2-アミノエチル) ピペラジン、N-(3-アミノプロピル) モルホリン、1-アミノ-4-メチルピペラジン、イソシア

ヌル酸、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-(シアノエチルアミノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル)尿素、2,4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2-ウンデシル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2-エチル-4-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ビス(ヒドロキシメチル)イミダゾール、2-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-1,3,5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチル-4-ホルミルイミダゾール、2-フェニル-4-ホルミルイミダゾール、4-ホルミルイミダゾール、2,4-ジメチル-5-ホルミルイミダゾール、2,4-ジフェニル-5-ホルミルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-5-(ヒドロキシメチル)イミダゾール、2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール、イミダゾール-4,5-ジカルボン酸、3-カルバモイル-2-ピラジンカルボン酸、コハク酸イミド、キナルジン、キノリン、1,3-ジ(4-ピペリジル)プロパン、2-イミダゾリジノン、5,5-ジメチルヒダントイン、2,5-ジメチルピペラジン、シス-2,6-ジメチルピペラジン、3,5-ジメチルピラゾール、2-メチル-4-ピラゾロン、5,5'-ビ-1H-テトラゾール、5-フェニル-1H-テトラゾール、5-メチル-1H-テトラゾール、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、ヒダントイン、(ヒドロキシエチル)ピペラジン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、2-(1-ピ

ペラジニル) ピリミジン、ピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、ピロール、フェニルピラゾリドン、ベンゾグアナミン、N-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、3-メチル-5-ピラズロン、1-メチロール-5, 5-ジメチルヒダントイン、メラミン、およびモルホリンなど; ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、Sanoil LS-770 (三共製)、アデカスタブ LA-77 (旭電化製)、スミソープ 577 (住友化学製)、バイオソープ 04 (共同薬品製)、Chimassorb 944 LD (Ciba Specialty 製)、Tinuvin 144 (Ciba Specialty 製)、アデカスタブ LA-52 (旭電化製)、アデカスタブ LA-57 (旭電化製)、アデカスタブ LA-67 (旭電化製)、アデカスタブ LA-68 (旭電化製)、アデカスタブ LA-77 (旭電化製)、アデカスタブ LA-87 (旭電化製)、および Goodrite UV-3034 (Goodrich 製) などのヒンダードアミン系光安定剤 (HALS) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。また、酸化カルシウムなどのように、例えば水分と反応するなどして上記化合物を生成するような化合物も、本発明におけるチオカルボニルチオ基をメルカプト基、またはメルカプチド基に変換するための試薬として用いることができる。

これらチオカルボニルチオ構造を有する重合体のチオカルボニル基を、メルカプト基、またはメルカプチド基に変換するための試薬としては、変換効率が高い点でアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属水素化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属を含む有機金属試薬、およびアルカリ土類金属を含む有機金属試薬などの塩基; アンモニア; ヒドラジン; 1級アミン化合物; および2級アミン化合物が好ましく、変換後の後処理、および精製が容易である点でアンモニア、ヒドラジン、1級アミン化合物、および2級アミン化合物がより好ましく、変換後の後処理、および精製が省略、あるいは簡略化できる点で、アンモニア; モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルア

ミン、ジエチルアミンなどの沸点100℃以下の1級アミン化合物、および沸点100℃以下の2級アミン化合物；およびヒンダードアミン系光安定剤（HALS）が特に好ましい。アンモニア、沸点100℃以下の1級アミン化合物、または沸点100℃以下の2級アミン化合物を使用した場合、これら過剰の化合物を減圧留去により容易に除去することができる。また、HALSを使用した場合、得られるビニル系重合体の耐熱性、耐光性、および耐候性が向上するため、特に除去する必要がない。

本発明において、塩基、または酸を使用する場合、使用量は特に限定されないが、取り扱いやすさや反応性の点で、重合体100重量部に対して0.1～100重量部が好ましく、0.2～50重量部がより好ましく、0.5～30重量部が特に好ましい。本発明において、アンモニア、ヒドラジン、およびアミン化合物を使用する場合、使用量は特に限定されないが、メルカプト基の導入率が高い点で、チオカルボニルチオ構造に対して0.5～1000当量のアンモニア、ヒドラジン、およびアミン化合物を用いるのが好ましく、1～500当量のアンモニア、ヒドラジン、およびアミン化合物を用いるのがより好ましい。

本発明において、チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体を塩基、酸、アンモニア、ヒドラジン、またはアミン化合物で処理する際の反応条件については特に限定はなく、有機溶媒中に重合体を溶解させて塩基、酸、アンモニア、ヒドラジン、またはアミン化合物を加えてもよく、分散液、あるいは乳化液（ラテックス）に塩基、酸、アンモニア、ヒドラジン、またはアミン化合物を加えてもよく、あるいは重合体そのものに直接塩基、酸、アンモニア、ヒドラジン、またはアミン化合物を加えてもよい。処理温度についても特に限定されないが、反応性の点で-50～200℃が好ましく、-10～150℃がより好ましく、0～120℃が特に好ましい。

本発明において、ビニル系重合体末端のメルカプト基、またはメルカプチド基とアルケニル基含有化合物を反応させる際、アルケニル基含有化合物としてはメルカプト基、またはメルカプチド基と反応して結合を生成することができる官能

基を有しているものであれば、特に限定されない。このような、メルカプト基、またはメルカプチド基と反応して結合を生成することができる官能基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（エステル結合）、アミド基、エポキシ基、グリシジル基、メルカプト基、チオンエステル結合、チオールエステル結合、ジチオエステル結合、イソシアナート基、イソチオシアナート基、カルボニル基、アルデヒド基、アリールオキシ基、4級アンモニウムイオン、スルホン結合、ハロゲン原子、炭素-炭素二重結合、および炭素-炭素三重結合などの構造を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これらの官能基とアルケニル基とを併せ持つ化合物としては、例えば、アリルアルコール、2-ビニルフェノール、4-ビニルフェノール、4-ブテン-1-オール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、N, N-ジアリルアミノアルコール、N, N-ジアリルエタノールアミン、N-アリルエタノールアミン、2-アリル-1-ヘキサノール、エチレングリコールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリテトラメチレンエーテルグリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、2-アリルシクロヘキサノール、3-アリルシクロヘキサノール、4-アリルシクロヘキサノール、2-アリルフェノール、3-アリルフェノール、4-アリルフェノール、1, 4-ジヒドロキシ-5-アリルナフタレン、ビスフェノールAモノアリルエーテル、1-アリル-2-ナフトール、4-アリル-1-ナフトール、4-アリルカテコール、スピログリコールモノアリルエーテル、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレー

トジアリルエーテル、フルフリルアルコール、および4-アリルフルフリルアルコールなどの、ヒドロキシル基とアルケニル基を併せ持つ化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ウンデシレン酸、マロン酸モノアリル、2-アリル安息香酸、3-アリル安息香酸、4-アリル安息香酸、3-アリルアントラニル酸、4-アリルアントラニル酸、5-アリルアントラニル酸、5-アリルイソフタル酸、4-アリルサリチル酸、2-アリルテレフタル酸、2-アリルチオ安息香酸、3-アリルチオ安息香酸、4-アリルチオ安息香酸、トリメリット酸モノアリル、トリメリット酸ジアリル、2-アリル-1-ナフタレンカルボン酸、1-アリル-2-ナフタレンカルボン酸、6-ヒドロキシ-1-アリル-2-ナフトエ酸、ビニル酢酸、2-アリルフェノキシ酢酸、3-アリルフェノキシ酢酸、4-アリルフェノキシ酢酸、2-アリル-4-ピリジンカルボン酸、4-アリルキノリン-2-カルボン酸、および2-アリルニコチン酸などの、カルボキシル基とアルケニル基を併せ持つ化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、2-アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、2-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸3-ジメチルアミノエチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ラウリル、アルキル変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、アクリル酸カルビトール、ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプロラクトン変性テトラヒド

ロフルフルイルアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アクリル酸テトラエチレングリコール、アクリル酸テトラヒドロフルフルイル、アクリル酸トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジアクリレート、アクリル酸1, 9-ノナンジオール、アクリル酸1, 4-ブタンジオール、2-プロペノイックアシッド〔2-〔1, 1-ジメチル-2-〔(1-オキソ-2-プロペニル) オキシ〕エチル〕-5-エチル-1, 3-ジオキサ-5-イル〕メチルエステル、アクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ペンタエリスリトールトリアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレート、3-メトキシアクリル酸メチル、およびアクリル酸アリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸N, N-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフルイル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸トルイル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸3

ーメトキシブチル、メタクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸トリエチレングリコール、2-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、メタクリル酸トリフルオロメチル、メタクリル酸ペンタフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、エチレングリコールモノアリルエーテルアセテート、ジアリルカーボネート、2-(トリメチルアンモニオ)エチルメタクリレート塩化物、プロピレングリコールモノアリルエーテルアセテート、ビニル酢酸アリル、ビニル酢酸メチル、および無水イタコン酸などの、オキシカルボニル基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、およびトリアクリルホルマールなどの、アミド基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；3-アリル-1, 2-エポキシシクロヘキサンなどの、エポキシ基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；アリルグリシジルエーテルなどの、グリシジル基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；アリルメルカプタン、4-ブテンチオール、4-メルカプトスチレン、2-アリルチオフェノール、3-アリルチオフェノール、4-アリルチオフェノール、3-アリルチオサリチル酸、4-アリルチオサリチル酸、5-アリルチオサリチル酸、フルフリルメルカプタン、および4-アリルフルフリルメルカプタンなどの、メルカプト基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；チオンエステル結合とアルケニル基とを併せ持つ化合物；2-アリルチオ安息香酸メチル、3-アリルチオ安息香酸エチル、および4-アリルチオ安息香酸アリルなどの、チオールエステル結合とアルケニル基とを併せ持つ化合物；4-アリルジチオ安息香酸、4-アリルジチオ安息香酸メチル、4-アリルジチオ安息香酸エチル、2, 4-ジアリルイミダゾール-5-

ジチオカルボン酸、および2, 4-ジアリルイミダゾール-5-ジチオカルボン酸メチルなどの、ジチオエステル結合とアルケニル基とを併せ持つ化合物；3-ブテニルイソシアナート、5-ヘキセニルイソシアナート、および4-アリルフェニルイソシアナートなどの、イソシアナート基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；3-ブテニルイソチオシアナート、および5-ヘキセニルイソチオシアナートなどの、イソチオシアナート基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；アセト酢酸アリル、メチルアリルケトン、エチルアリルケトン、ジアリルケトン、2-アリルシクロヘキサノン、3-アリルシクロヘキサノン、4-アリルシクロヘキサノン、5-アリル-5-メチルヒダントイン、およびN-アリル-2-ピロリドンなどの、カルボニル基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；アクロレイン、メタクロレイン、アリルグリオキサール、2-アリルベンズアルデヒド、3-アリルベンズアルデヒド、4-アリルベンズアルデヒド、5-アリル-3-アルデヒドピリジン、2-アリル-4-ホルミルイミダゾール、2, 4-ジアリル-5-ホルミルイミダゾール、フルフラール、および4-アリルフルフラールなどの、アルデヒド基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；アリルフェニルエーテルなどの、アリーロキシ基とアルケニル基とを併せ持つ化合物；ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどの、4級アンモニウムイオンとアルケニル基とを併せ持つ化合物；アリルスルホン酸アリルなどの、スルホン結合とアルケニル基とを併せ持つ化合物；アリルクロライド、アリルブロマイド、クロロ炭酸アリルエステル、ジアリルクロレンデート、クロロブレン、メタリルクロライド、塩化ビニル、1-アリル-2-クロロベンゼン、1-アリル-3-クロロベンゼン、1-アリル-4-クロロベンゼン、2-ブロモ-3-ブテン、および1-ブロモ-3-ブテンなどの、ハロゲン原子とアルケニル基とを併せ持つ化合物；1, 6-ヘキサンジオールジアリルエーテル、イソブレン、ジビニルベンゼン、4-ビニル- α -メチルスチレン、テレフタル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、およびトリメタリルイソシアヌレートなどの、炭素-炭素二重結合とアルケニル基と

を併せ持つ化合物；3-ブテン-1-イン、3-メチル-3-ブテン-1-イン、および5-ヘキセン-1-インなどの、炭素-炭素三重結合とアルケニル基とを併せ持つ化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物のうち、硬化性組成物として利用する場合には、水素-ケイ素結合を有する化合物によるヒドロシリル化反応がスムーズに進行する点で、窒素原子、および硫黄原子を含んでいない化合物が好ましい。

これらの官能基を、メルカプト基、またはメルカプチド基と反応させる際、触媒や反応条件は任意であり、官能基に応じて適当なものを用いることができる。このようなメルカプト基、またはメルカプチド基を利用した反応については、例えば、“COMPREHENSIVE ORGANIC CHEMISTRY; The Synthesis and Reactions of Organic Compounds: Volume 3 Sulphur, Selenium, Silicon, Boron, Organometallic Compounds,” D. NEVILLE JONES Ed., 1979, PERGAMON PRESSに記載の方法、および引用されている文献に記載の方法を適用可能である。例えば、末端にメルカプト基を有するビニル系重合体とアリルメルカプタンとを、酸素や酸化鉛などの酸化剤の存在下反応させることにより、末端にジスルフィド結合を介してアリル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプチド基を有するビニル系重合体とアリルクロライドとを、Williamson法により反応させることにより、末端にアリル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基を有するビニル系重合体とアリルイソシアネートとを、触媒非存在下、あるいは有機錫化合物などのウレタン化触媒の存在下、ウレタン化反応させることにより、末端にチオウレタン結合を介してアリル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基を有するビニル系重合体をN-アリルマレイミドに付加させることにより、末端にアリル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基を有するビニル系重合体を、ブタジエン、あるいはイソプレンに付加させることにより、それ

それぞれ末端にアリル基、あるいはメタリル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基、あるいはメルカプチド基を有するビニル系重合体を、アクリル酸、あるいはメタクリル酸とエステル化反応させることにより、それぞれ末端にアクリロイル基、あるいはメタクリロイル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基、あるいはメルカプチド基を有するビニル系重合体を、アクリル酸エステル、あるいはメタクリル酸エステルとエステル交換反応させることにより、それぞれ末端にアクリロイル基、あるいはメタクリロイル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基を有するビニル系重合体とアリルエチルケトンとを酸性条件下反応させることにより、末端にチオケタール結合を介してアリル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基を有するビニル系重合体とアリルアルコールとの脱水縮合により、末端にアリル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基を有するビニル系重合体とビニル酢酸とを、エステル化反応させることにより、末端にビニル基を有するビニル系重合体を合成したり、末端にメルカプト基、あるいはメルカプチド基を有するビニル系重合体とジアリルカーボネートとをエステル交換反応させることにより、末端にカーボネート結合を介してアリル基を有するビニル系重合体を合成したり、さらにこのような末端にカーボネート結合を介してアリル基を有するビニル系重合体を、パラジウム触媒や塩基の存在下脱炭酸反応させることにより、末端にアリル基を有するビニル系重合体を合成したりする方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

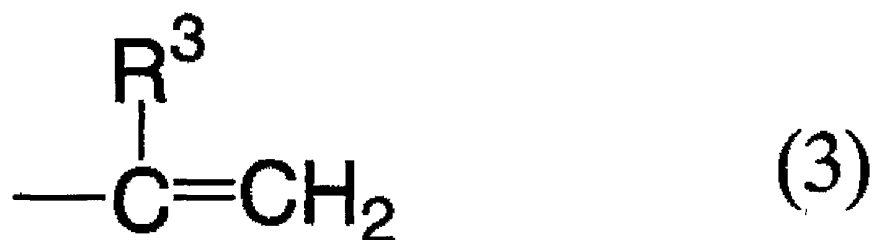
本発明において製造される、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体としては、取り扱いやすさ、および硬化させた場合の物性が良好であるという点で、分子量分布が2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。ここで、分子量分布とは、重合体の重量平均分子量 (M_w) を数平均分子量 (M_n) で除した値 (M_w/M_n) を指し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 測定から決定される。

本発明において製造される、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体とし

ては、硬化性組成物として利用する場合、硬化させた場合の物性が良好であるという点で、両末端にアルケニル基を有するテレケリック重合体が好ましい。

本発明の適用範囲は、以下に示す（Ａ）、（Ｂ）、および（Ｃ）の３成分を含有する硬化性組成物も含んでいる。すなわち、

（Ａ）上記いずれかの説明に記載の、一般式（３）



（式中、 R^3 は水素原子、または炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を示し、エーテル結合、またはエステル結合を含んでいてもよい。）で示されるアルケニル基を末端に有するビニル系重合体、

（Ｂ）水素－ケイ素結合を有する化合物、および

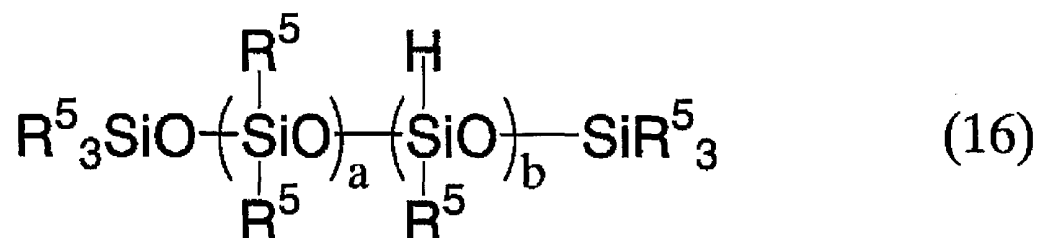
（Ｃ）ヒドロシリル化触媒、

である。

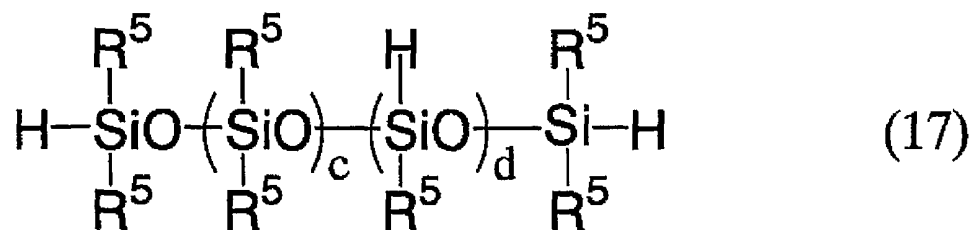
本発明の硬化性組成物における、（Ａ）成分に関しては、上記説明に記載されている、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を特に制限なく使用可能であるが、硬化物の物性が良好である点で、分子量分布が 2 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましい。また、硬化物の物性が良好である点で、両末端にアルケニル基を有するテレケリック重合体であることが好ましい。また、（Ａ）成分の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の分子量については特に限定されないが、数平均分子量が 500 ～ 500000 の範囲にあることが好ましく、1000 ～ 100000 の範囲にあることがより好ましい。ビ

ニル系重合体の数平均分子量が500未満の場合、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また粘度が低すぎて取り扱いが困難な場合があり、ビニル系重合体の数平均分子量が500000を超えると、粘度が高すぎたり、溶媒などへの溶解性が低すぎたりするため取り扱いが困難な場合がある。

本発明において使用する、(B)成分の、水素-ケイ素結合を有する化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式(16)

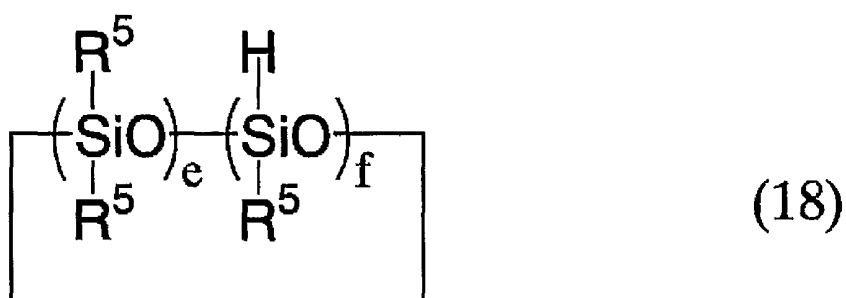


(式中、 R^5 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を示し、一分子中に複数存在する場合は互いに同一でもよく、異なってもよい。aは0～100までの整数であり、bは1～100までの整数である。)、一般式(17)



(式中、 R^5 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を示し、一分子中に複数存在する場合は互いに同一でもよく、異なってもよい。)

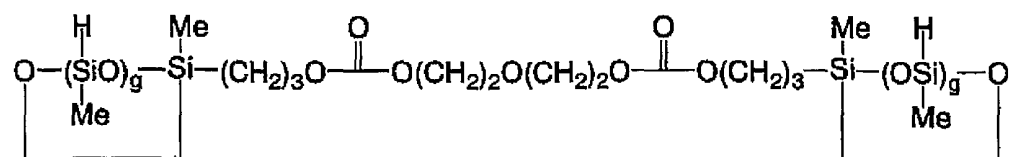
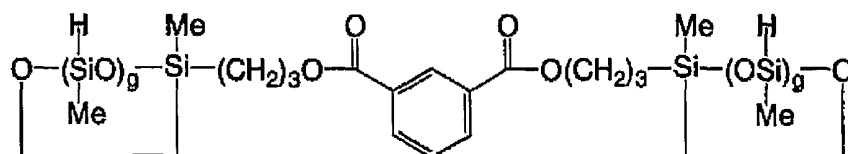
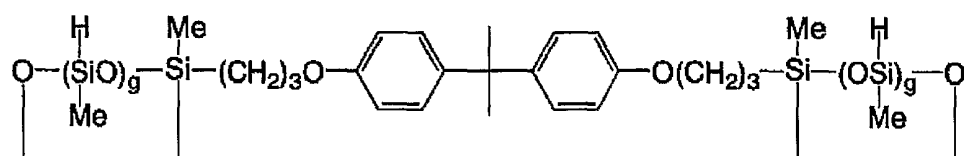
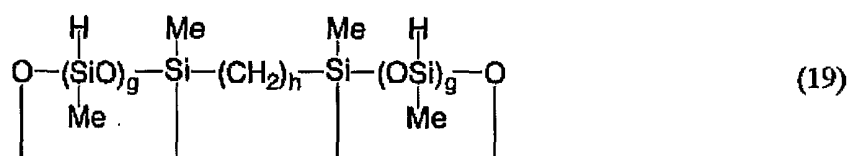
い。cは0～100までの整数であり、dは0～100までの整数である。）、および一般式（18）



（式中、 R^5 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を示し、一分子中に複数存在する場合は互いに同一でもよく、異なってもよい。eは0～99までの整数であり、fは1～100までの整数である。ただし、 $3 \leq (e + f) \leq 100$ を満たすものとする。）で示される化合物を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。

本発明において使用する、（B）成分の水素－ケイ素結合を有する化合物としては、硬化物の物性が良好であるという点で、一分子中に2個以上の水素－ケイ素結合を有する化合物が好ましい。本発明において使用する、（B）成分の水素－ケイ素結合を有する化合物の具体例としては、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジフェニルシラン、メチルフェニルシラン、1，3－ジヒドロテトラメチルジシロキサン、1，5－ジヒドロヘキサメチルトリシロキサン、1，3－ジヒドロ－1，3－ジメチル－1，3－ジフェニルジシロキサン、1，3，5－トリヒドロ－1，1，5，5－テトラメチル－3－フェニルトリシロキサン、1，3，5－トリヒドロペンタメチルトリシロキサン、1，3，5－トリヒドロトリメチルシクロトリシロキサン、1，3，5，7－テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、1，3，5－トリヒドロトリフェニルシクロトリシロキサン、

1, 3, 5, 7-テトラヒドロテトラフェニルシクロテトラシロキサン、 α , ω -ジヒドロポリメチルシロキサン、 α , ω -ジヒドロポリエチルシロキサン、 α , ω -ジヒドロポリフェニルシロキサン、1, 5-ジヒドロ-3-ビニルペンタメチルトリシロキサン、メチル水素シリコンオイル、1, 3-ジヒドロテトラメトキシジシロキサン、1, 5-ジヒドロヘキサメトキシトリシロキサン、1, 5-ジヒドロ-3-エトキシテトラメチルトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラヒドロテトラメトキシシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリヒドロトリエトキシシクロトリシロキサン、 α , ω -ジヒドロポリメトキシシロキサン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、1, 3-ジヒドロ-1, 3-ジメトキシジメチルジシロキサン、1, 5-ジヒドロ-3-メトキシペンタフェニルトリシロキサン、および一般式 (19)



(式中、Meはメチル基を示し、hは4～10の整数を示し、gは2～4までの整数を示す。gは、同一でもよく異なってもよい。)で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

本発明において使用する、(B)成分の水素-ケイ素結合を有する化合物としてヒドロキシ基、ハロゲン原子、あるいはアルコキシ基などの加水分解性基を有する化合物を用いた場合、有機錫化合物などの縮合触媒の存在下、シロキサン結合の形成により硬化させることも可能である。

本発明の硬化性組成物において、(A)成分のビニル系重合体と、(B)成分の水素-ケイ素結合を有する化合物との組成比は任意であるが、硬化時の挙動や硬化物の物性が良好である点で、(B)成分中の水素-ケイ素結合の含有量に対する(A)成分中のアルケニル基の当量が、0.2～5当量の範囲にあることが好ましく、0.4～2.5当量の範囲にあることがより好ましく、0.8～1.5当量の範囲にあることが特に好ましい。0.2当量よりも少ないと、硬化後の硬化物中に活性な水素-ケイ素結合が大量に残るため、クラックやボイドが発生しやすく、均一で強度の高い硬化物が得られにくい。また5当量よりも多いと、硬化が不十分でべとつきのある硬化物しか得られない傾向がある。

本発明の硬化性組成物において、(C)成分のヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、従来公知の触媒を使用可能である。このようなヒドロシリル化触媒としては、例えば、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、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、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキシド、1,3-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、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキ

サイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ビス (tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサンなどの過酸化物系重合開始剤; 2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、アゾクメン、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスジメチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸)、2- (tert-ブチルアゾ) -2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、ジメチル2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) などのアゾ系重合開始剤; および白金、ロジウム、コバルト、パラジウム、およびニッケルなどのVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体などが使用できる。ヒドロシリル化の反応性の点から、塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金ビスアセチルアセトナート、Ptメタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 などが好ましく、塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金ビスアセチルアセトナートなどの白金金属含有化合物がさらに好ましく、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体が特に好ましい。ここでいう白金-ビニルシロキサン錯体とは、白金原子に対し、配位子として分子内にビニル基を含有するシロキサン、ポリシロキサン、環状シロキサンなどが配位している化合物の総称であり、上記配位子の具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサンなどが挙げられる。白金-オレフィン錯体のオレフィン配位子の具体例としては1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどが挙げられる。上記配位子の中でも、触媒活性が高いという

理由から 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 9-デカジエンが特に好ましい。本発明で使用するヒドロシリル化触媒は単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。ヒドロシリル化触媒の使用量は特に限定されないが、(A) 成分中のアルケニル基に対し、 10^{-1} から 10^{-8} 当量の範囲が好ましく、 10^{-3} ~ 10^{-6} 当量の範囲がより好ましい。 10^{-8} 当量より少ないと硬化が十分に進行しない場合があり、 10^{-1} 当量より多いと経済的に不利であり、また着色などの問題が発生する場合がある。

なお白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体については特公平 8-9006 号公報などに開示されている。

本発明の硬化性組成物を硬化させることにより、深部硬化性に優れた均一な硬化物を得ることができる。硬化条件については特に限定されないが、硬化速度と操作性の兼ね合いから、 -30°C ~ 200°C が好ましく、 0°C ~ 150°C がより好ましく、 30°C ~ 120°C が特に好ましい。硬化物の性状は、(A) 成分のビニル系重合体、および (B) 成分の水素-ケイ素結合を有する化合物の主鎖骨格、構造、官能基、および分子量などに依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く調整することが可能である。

本発明の硬化性組成物の硬化成形方法としては特に限定されず、従来公知の各種成形方法を適用可能である。例えば、注型成形、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、押出し成形、回転成形、中空成形、ブロー成形、および熱成形などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の硬化性組成物においては、上記の (A)、(B)、および (C) 成分以外に、水素-ケイ素結合とヒドロシリル化反応することにより硬化物の物性を調節するための添加剤として、一分子中に 2 個以上のアルケニル基を有する化合物を使用することができる。このような一分子中に 2 個以上のアルケニル基を有する化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、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、1, 2-ジビニルベンゼ

ン、1, 4-ジビニルベンゼン、1, 2-ジアリルベンゼン、1, 4-ジアリルベンゼン、1, 2-ジビニルシクロヘキサン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 2-ジアリルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリビニルベンゼン、1, 3, 5-トリアリルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラビニルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラアリルベンゼン、ヘキサビニルベンゼン、ヘキサアリルベンゼン、1, 4-ジビニルナフタレン、1, 5-ジビニルナフタレン、1, 4-ジアリルナフタレン、1, 5-ジアリルナフタレン、1, 8-ジビニルナフタレン、1, 8-ジアリルナフタレン、9, 10-ジビニルアントラセン、9, 10-ジアリルアントラセン、3, 3'-ジアリルビスフェノールA、および4-ビニル- α -メチルスチレンなどの炭化水素系化合物；ジアリルエーテル、ジビニルエーテル、ビスフェノールAジアリルエーテル、1, 2-ジアリルオキシベンゼン、1, 4-ジアリルオキシベンゼン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ジプロピレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテル、および1, 6-ヘキサンジオールジアリルエーテルなどのエーテル系化合物；テレフタル酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、トリメリット酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル、ピロメリット酸ジアリル、ピロメリット酸トリアリル、ピロメリット酸テトラアリル、コハク酸ジアリル、シュウ酸ジアリル、ビニル酢酸アリル、ビニルプロピオン酸アリル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールジアリルカーボネート、およびドデカン二酸ジアリルなどのエステル系化合物；トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、およびトリメタリルイソシアヌレートなどのシアヌレート系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の硬化性組成物においては、上記の（Ａ）、（Ｂ）、および（Ｃ）成分以外に、シロキサン結合を形成することにより硬化物の物性を調節するための添加剤として、一分子中に水素－ケイ素結合と架橋性シリル基とを併せ持つ化合物を使用することができる。このような一分子中に水素－ケイ素結合と架橋性シリル基とを併せ持つ化合物としては、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジメトキシフェニルシラン、ジエトキシフェニルシラン、１，１－ジメトキシ－１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，１，１－トリメトキシ－３，３－ジメチルジシロキサン、ペンタメトキシジシロキサン、１，３，５－トリメトキシシクロトリシロキサン、１，３，５，７－テトラメトキシシクロテトラシロキサン、１－ジメトキシメチルシリル－４－ジメチルシリルブタン、１－トリメトキシシリル－４－ジメチルシリルブタン、ジクロロメチルシラン、およびジアセトキシメチルシランなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの一分子中に水素－ケイ素結合と架橋性シリル基とを有する化合物を使用する場合、シロキサン結合形成を効率よく行うために、有機スズ化合物などの従来公知の縮合触媒を使用することができる。

本発明の硬化性組成物においては、上記の（Ａ）、（Ｂ）、および（Ｃ）成分以外に、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、老化防止剤、充填剤、可塑剤、物性調整剤、貯蔵安定性改良剤などを配合してもよい。

本発明の硬化性組成物において使用する添加剤としては、例えば、ジ－*n*－オクチルスズ系安定剤、ジ－*n*－ブチルスズ系安定剤、およびジメチルスズ系安定剤などの有機スズ系安定剤；鉛塩系安定剤などの鉛系安定剤；カドミウム系石けん、亜鉛系石けん、バリウム系石けん、鉛系石けん、複合型金属石けん、およびステアリン酸カルシウムなどの金属石けん系安定剤；２，６－ジ－*t*－ブチル－*p*－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－*t*－ブチル－４－エチルフェノール、およびステアリル－β－（３，５－ジ－*t*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネートなどのモノフェノール系酸化防止剤；２，

2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、および3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンなどのビスフェノール系酸化防止剤; 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、およびトコフェロール類などの高分子型フェノール系酸化防止剤; ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、およびジステアリル3, 3'-チオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤; トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)

ル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、および2, 2-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイトなどのリン系酸化防止剤; フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、およびp-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤; 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、およびビス (2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル) メタンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤; 2- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- [2'-ヒドロキシ-3' - (3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル) -5'-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス [4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]、[2- (2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシフェニル) -2H-ベンゾトリアゾール]、および[2, 2'-メチレンビス [4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6- [(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]]]などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤; 2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、およびエチル-2

ーシアノー3, 3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤; ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンニッケル、ニッケルコンプレックス-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-リン酸モノエチレート、およびニッケル-ジブチルジチオカルバメートなどのニッケル系紫外線安定剤; ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、Sanoil LS-770(三共製)、アデカスタブLA-77(旭電化製)、スミソープ577(住友化学製)、バイオソープ04(共同薬品製)、Chimassorb 944LD(Ciba Specialty製)、Tinuvin 144(Ciba Specialty製)、アデカスタブLA-52(旭電化製)、アデカスタブLA-57(旭電化製)、アデカスタブLA-67(旭電化製)、アデカスタブLA-68(旭電化製)、アデカスタブLA-77(旭電化製)、アデカスタブLA-87(旭電化製)、およびGoodrite UV-3034(Goodrich製)などのヒンダードアミン系光安定剤(HALS); ポリ(オキシエチレン)アルキルアミン、ポリ(オキシエチレン)アルキルアミド、ポリ(オキシエチレン)アルキルエーテル、ポリ(オキシエチレン)アルキルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、およびソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン系帯電防止剤; アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、アルキルサルフェート、およびアルキルホスフェートなどのアニオン系帯電防止剤; 第4級アンモニウムクロライド、第4級アンモニウムサルフェート、および第4級アンモニウムナイトレートなどのカチオン系帯電防止剤; アルキルベタイン化合物、アルキルイミダゾリン化合物、およびアルキアラニン化合物などの両性系帯電防止剤; ポリビニルベンジル型カチオン化合物、およびポリアクリル酸型カチオン化合物などの導電性樹脂型帯電防止剤; テトラブROMOBISフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブROMOフェニル)プロパン、ヘキサブROMOベンゼン、トリス(2, 3-ジブROMOプロピル)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブROMO

フェニル) プロパン、デカブロモジフェニルオキサイド、および含ハロゲンポリ
フォスフェートなどのハロゲン系難燃剤；リン酸アンモニウム、トリクレジルホ
スフェート、トリエチルホスフェート、トリス (β -クロロエチル) ホスフェー
ト、トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、
クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、酸性リ
ン酸エステル、および含窒素リン化合物などのリン系難燃剤；赤燐、酸化スズ、
三酸化アンチモン、水酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、水酸化アルミニ
ウム、および水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤；ポリ (ジメトキシシロキ
サン)、ポリ (ジエトキシシロキサン)、ポリ (ジフェノキシシロキサン)、ポ
リ (メトキシフェノキシシロキサン)、メチルシリケート、エチルシリケート、
およびフェニルシリケートなどのシロキサン系難燃剤；紛体状着色剤、顆粒状着
色剤、液状着色剤、およびマスターバッチなどの着色剤；アゾジカーボンアミド、
アゾビスイソブチロニトリル、N, N' - ニトロソペンタメチレンテトラミン、
p-トルエンスルホニルヒドラジン、および p, p' - オキシビス (ベンゼンス
ルホヒドラジド) などの有機発泡剤；流動パラフィン、マイクロクリスタリンワ
ックス、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリオレフィンワックス、これらの
部分酸化物、これらのフッ化物、およびこれらの塩化物などの脂肪族炭化水素系
滑剤；牛脂や魚油などの動物油、やし油、大豆油、菜種油、米ぬかワックスなど
の植物油、これらの分離精製品、およびモンタンワックスなどの、高級脂肪族系
アルコールおよび高級脂肪酸系滑剤；高級脂肪酸のアמיד、および高級脂肪酸
のビスアמידなどの脂肪酸アמיד系滑剤；ステアリン酸バリウム、ステアリ
ン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸
マグネシウム、ステアリン酸亜鉛・ステアリン酸バリウム複合体、およびステア
リン酸亜鉛・ステアリン酸カルシウム複合体などの金属石けん系滑剤；一価アル
コールの高級脂肪酸エステル、多価アルコールの高級脂肪酸エステル、多価アル
コールの高級脂肪酸部分エステル、モンタンワックスタイプの長鎖エステル、お
よびモンタンワックスタイプの長鎖エステルの部分加水分解物などの脂肪酸エス

テル系滑剤；バイナジン、プリベントール、およびチアベンダゾールなどの防カビ剤；リン酸2，2'-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）ナトリウム、リン酸ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ナトリウム、ビス（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトール、アルキル置換ジベンジリデンソルビトール、およびビス（*p*-エチルベンジリデン）ソルビトールなどの結晶核剤；ヘキサメチレンテトラミン、*n*-ブチルアルデヒドアニリン、1，3-ジフェニルグアニジン、ジ-*o*-トリルグアニジン、1-*o*-トリルビグアニド、ジカテコールボレート、ジ-*o*-トリルグアニジン塩、*N*，*N*'-ジフェニルチオ尿素、2-メルカプトイミダゾリン、*N*，*N*'-ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、ジラウリルチオ尿素、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、2-メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩、2-（4'-モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、*N*-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、*N*-*t*-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ピペコリルジチオカルバミン酸ピペコリン塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、*N*-エチル-*N*-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、およびテルリウムジエチルジチオカルバメートなどの加硫促進剤；ポリ（2，2，4-トリメチル-1，2-ジヒドロキノリン）、6-エトキシ-1，2-ジヒドロ-2，2，4-トリメチルキノリン、1-（*N*-フェニルアミノ）-ナフタレン、スチレン化ジフェニルアミン、ジアルキルジフェニルアミン、*N*，*N*'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-

N' -イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、モノ(α -メチルベンジル)フェノール、ジ(α -メチルベンジル)フェノール、トリ(α -メチルベンジル)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-t-アミルハイドロキノン、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンズイミダゾール、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル、サンノック、サントイト、およびオゾガードGなどの老化防止剤；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、4, 4'-ジチオジモルホリン、ポリp-ジニトロソベンゼン、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン、タッキロール201、ヒタノール2501、および臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂などの加硫剤；N-ニトロソジフェニルアミン、および無水フタル酸などのスコーチ防止剤；O, O'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド、2-ベンズアミドチオフェノールの亜鉛塩、およびペプターSなどの素練促進剤；タッキロール101、ヒタノール1501、変性アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、およびヒタノール5501などの粘着付与剤；酢酸のシクロヘキシルアミン塩などのラテックス凝固剤；エクストンK1、およびエクストンL-2などの加工助剤；含水微粉ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルランプブラック、ガスブラック、オイルブラック、アセチレンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、珪藻土、および硫酸バリウムなどの充填

剤；ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート、塩化パラフィン類、アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの可塑剤；ベンゾチアゾール、およびジメチルマレートなどの貯蔵安定性改良剤などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の記述において、重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）、および分子量分布（ M_w/M_n ）は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定により求めた。クロロホルムを溶出液とし、ポリスチレンゲルカラムを使用し、ポリスチレン換算で解析した。

（実施例1）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100 mL反応器に、メタクリル酸メチル28.3 g、アゾビスイソブチロニトリル40 mg、2-（2-フェニル）プロピル ジチオベンゾエート121 mg、およびトルエン10 mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら60℃で8時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、メタノール100 mL中に注ぎ込み、 $M_w=35800$ 、 $M_n=29800$ 、 $M_w/M_n=1.20$ のポリメタクリル酸メチル12 gを得た。 1H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造はポリメタクリル酸メチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で92%であることを確認した。

得られた重合体10 gをトルエン40 mLに溶解し、室温でジエチルアミン3 gを添加し、1時間攪拌したところ、溶液の色が赤橙色から無色透明へ変化した。さらに4時間室温で攪拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の 1H NMR測

定から、片末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチルであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で88%であった。

こうして得られた、片末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチル8.5 gを脱水したトルエン40 mLに溶解し、窒素雰囲気でアリルイソシアナート22.9 mgを添加し、ジブチルスズビスアセチルアセトナート3 mgを加えて、80℃で8時間加熱撹拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の¹H NMRスペクトルより、片末端にチオウレタン結合を介したアリル基を有するポリメタクリル酸メチルであることを確認した。アリル基の導入率は、片末端基準で83%であった。

(実施例2)

撹拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100 mL反応器に、アクリル酸n-ブチル18.0 g、アゾビスイソブチロニトリル3 mg、1-フェニルエチル ジチオベンゾエート20 mg、およびトルエン30 mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を撹拌しながら60℃で3時間加熱した。反応液からトルエンを減圧留去し、 $M_w = 38000$ 、 $M_n = 33800$ 、 $M_w/M_n = 1.12$ のポリアクリル酸n-ブチル2.1 gを得た。¹H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造がポリアクリル酸n-ブチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で97%であることを確認した。

得られたポリアクリル酸n-ブチル2 gをトルエン10 mLに溶解し、0℃でジメチルアミン2 gを添加し、6時間撹拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の¹H NMR測定から、片末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸n-ブチルであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で95%であった。

こうして得られた、片末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸n-ブチル1.5 gを脱水したトルエン10 mLに溶解し、窒素雰囲気でアリルイソシアナート4.4 mgを添加し、ジブチルスズビスアセチルアセトナート0.5 mgを加えて、80℃で10時間加熱撹拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の¹H

NMRスペクトルより、片末端にチオウレタン結合を介したアリル基を有するポリアクリル酸n-ブチルであることを確認した。アリル基の導入率は、片末端基準で90%であった。

(実施例3)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100 mL反応器に、スチレン27.0 g、アゾビスイソブチロニトリル9 mg、およびベンジル ジチオベンゾエート68 mgを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら60℃で20時間加熱した。反応液を室温まで冷却した後、メタノール200 mL中に注ぎ込み、 $M_w = 16200$ 、 $M_n = 14000$ 、 $M_w/M_n = 1.16$ のポリスチレン4.3 gを得た。 1H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造はポリスチレンの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で90%であることを確認した。

得られたポリスチレン2 gをトルエン40 mLに溶解し、室温でジエチルアミン2 gを添加し、50℃で4時間攪拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の 1H NMR測定から、片末端にメルカプト基を有するポリスチレンであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で85%であった。

こうして得られた、片末端にメルカプト基を有するポリスチレン2 gを脱水したトルエン5 mLに溶解し、アルゴン雰囲気でアリルイソシアナート13.7 mgを添加し、ジオクチルスズジラウレート1 mgを加えて、70℃で8時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の 1H NMRスペクトルより、片末端にチオウレタン結合を介したアリル基を有するポリスチレンであることを確認した。アリル基の導入率は、片末端基準で83%であった。

(実施例4)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下漏斗、還流冷却管を備えた300 mL反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム111 mgと蒸留水98 gを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。2-(2-フェニル)プロピル ジチオベンゾエート217 mgをメタクリル酸メチル3.0 gに溶解させて添加し、

20分後に4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸) 186 mgを蒸留水5 gと共に添加した。80℃で30分間攪拌した後、滴下漏斗からメタクリル酸メチル17.3 gを110分かけて滴下した。2時間後に室温まで冷却し、塩化ナトリウムで塩析し、蒸留水で洗浄することにより、ポリメタクリル酸メチル18.0 gを得た。GPC測定の結果、 $M_w = 25200$ 、 $M_n = 20100$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ であり、 1H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造がポリメタクリル酸メチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で85%であることを確認した。

得られたポリメタクリル酸メチル10 gをトルエン50 mLに溶解し、0℃でモノエチルアミン5 gを添加し、8時間攪拌した後60℃まで昇温して減圧脱揮した。得られた重合体の 1H NMR測定から、片末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチルであることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で80%であった。

こうして得られた、片末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチル9.5 gを脱水したトルエン20 mLに溶解し、窒素雰囲気下でヘキサメチレンジイソシアネート79.5 mgを添加し、ジブチルスズビスアセチルアセトナート3 mgを加えて、80℃で6時間加熱攪拌した。続いてアリルアルコール200 mgを添加し、80℃で5時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の 1H NMRスペクトルより、片末端にウレタン結合を介したアリル基を有するポリメタクリル酸メチルであることを確認した。アリル基の導入率は、片末端基準で72%であった。なお、GPC測定より、3%のポリメタクリル酸メチルがヘキサメチレンジイソシアネートによりカップリングしていることが確認された。

(実施例5)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、滴下漏斗、還流冷却管を備えた300 mL反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム110 mgと蒸留水100 gを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。2-(2-フェニル)プロピルジチオベンゾエート217 mgをメタクリル酸メチル3.0 gに溶解させて添加

し、20分後に4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸) 185 mgを蒸留水4 gと共に添加した。80℃で20分間攪拌した後、滴下漏斗からメタクリル酸メチル17.5 gを90分かけて滴下した。30分後、アクリル酸n-ブチル20.0 gを1時間かけて滴下漏斗から滴下した。80℃で5時間攪拌した後、乳化液を塩化ナトリウムで塩析し、蒸留水で洗浄することにより、ポリメタクリル酸メチル-ポリアクリル酸n-ブチル ジブロック共重合体31.2 gを得た。GPC測定の結果、 $M_w = 66000$ 、 $M_n = 44300$ 、 $M_w/M_n = 1.49$ であり、 1H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造がポリメタクリル酸メチル-ポリアクリル酸n-ブチル ジブロック共重合体のポリアクリル酸n-ブチル側末端に導入されており、導入率は片末端基準で82%であることが確認された。

得られた重合体20 gをトルエン100 mLに溶解し、ジエチルアミン8 gを添加し、室温で2時間、50℃で3時間攪拌した後減圧脱揮した。得られた重合体の 1H NMR測定から、ポリアクリル酸n-ブチル側末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチル-ポリアクリル酸n-ブチル ジブロック共重合体であることを確認した。メルカプト基の導入率は片末端基準で77%であった。

こうして得られた、ポリアクリル酸n-ブチル側末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチル-ポリアクリル酸n-ブチル ジブロック共重合体12 gを脱水したトルエン20 mLに溶解し、窒素雰囲気下でアリルイソシアナート23.9 mgを添加し、ジブチルスズビスアセチルアセトナート3 mgを加えて、80℃で7時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の 1H NMRスペクトルより、ポリアクリル酸n-ブチル側末端にチオウレタン結合を介してアリル基を有するポリメタクリル酸メチル-ポリアクリル酸n-ブチル ジブロック共重合体であることを確認した。アリル基の導入率は、片末端基準で73%であった。

(実施例6)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100 mL反応器に、

アクリル酸 *n*-ブチル 18.1 g、アゾビスイソブチロニトリル 3 mg、1-フェニルエチル ジチオベンゾエート 20 mg、およびトルエン 30 mL を入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら 60 °C で 3 時間加熱した。反応液からトルエンを減圧留去し、 $M_w = 39200$ 、 $M_n = 33900$ 、 $M_w/M_n = 1.15$ のポリアクリル酸 *n*-ブチル 2.1 g を得た。¹H NMR 測定の結果、チオカルボニルチオ構造はポリアクリル酸 *n*-ブチルの片末端に導入されており、導入率は片末端基準で 96 % であることが確認された。

得られたポリアクリル酸 *n*-ブチル 1.0 g をジメチルホルムアミド 12 mL に溶解し、アクリル酸 8.3 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 mg と共にガラス製アンプルに入れ、系内を窒素置換した後封緘した。60 °C で 4 時間加熱した後開封し、ジメチルアミン 3 g を添加して 0 °C で 10 時間攪拌した。減圧留去し、得られた重合体を ¹H NMR 測定により解析すると、ポリアクリル酸 *n*-ブチル-ポリアクリル酸 ジブロック共重合体であり、ポリアクリル酸側の末端にメルカプト基が導入されていることが確認された。ポリアクリル酸部分をメチルエステル化した後 GPC 測定を行ったところ、 $M_w = 63500$ 、 $M_n = 50100$ 、 $M_w/M_n = 1.27$ であった。また、メルカプト基の導入率は片末端基準で 72 % であった。

こうして得られた、ポリアクリル酸側末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸 *n*-ブチル-ポリアクリル酸 ジブロック共重合体 7 g を脱水したトルエン 10 mL に溶解し、空気雰囲気下でアリルメルカプタン 11 mg を添加し、二酸化鉛 0.1 mg を加えて、80 °C で 9 時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の ¹H NMR スペクトルより、ポリアクリル酸側末端にジスルフィド結合を介してアリル基を有するポリアクリル酸 *n*-ブチル-ポリアクリル酸 ジブロック共重合体であることを確認した。アリル基の導入率は、片末端基準で 70 % であった。

(実施例 7)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、シリンジポンプ（2 個）、還流冷却管を備

えた300 mL反応器に、ドデシルスルホン酸ナトリウム50 mgと蒸留水75 gを入れ、80℃で加熱攪拌しながら系内を窒素置換した。ベンジル ジチオベンゾエート155 mgと4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)120 mgをスチレン3.7 gに溶解させて添加し、80℃で10分間攪拌した。一方のシリンジポンプにスチレン32.9 gを入れて0.20 mL/minの速度で添加すると共に、他方のシリンジポンプから、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)210 mgをドデシルスルホン酸ナトリウムの1%水溶液24 gに溶解させた水溶液を0.09 mL/minの速度で添加した。添加終了後、さらに80℃で2時間攪拌した後室温まで冷却し、ジブチルアミン3 gを添加し、さらにアンモニアガスを吹き込みながら室温で3時間攪拌した。その後乳化液を塩化ナトリウムで塩析することにより、ポリスチレン35.1 gを得た。GPC測定より $M_w = 37700$ 、 $M_n = 29400$ 、 $M_w/M_n = 1.28$ であることを確認し、 1H NMR測定より、90%の導入率(片末端基準)でメルカプト基がポリスチレンの片末端に導入されていることを確認した。

こうして得られた、片末端にメルカプト基を有するポリスチレン20 gを脱水したトルエン50 mLに溶解し、空気雰囲気中でアリルメルカプタン53 mgを添加し、酸素を吹き込みながら、80℃で30時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の 1H NMRスペクトルより、片末端にジスルフィド結合を介してアリル基を有するポリスチレンであることを確認した。アリル基の導入率は、片末端基準で84%であった。

(実施例8)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた100 mL反応器に、アクリル酸n-ブチル18.1 g、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)4.0 mg、1, 4-ビス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン63.5 mg、およびトルエン30 mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら90℃で5時間加熱した。反応液からトルエンを減圧留去し、 $M_w = 77000$ 、 $M_n = 56900$ 、 $M_w/M_n = 1.35$ の重合体10.0 g

を得た。¹H NMR測定の結果、チオカルボニルチオ構造がポリアクリル酸n-ブチルの両末端に導入されており、導入率は両末端基準で93%であることを確認した。

両末端にチオカルボニルチオ構造を有するポリアクリル酸n-ブチル3.0gをトルエン20mLに溶解し、モノエチルアミン3.3gを添加して10℃で5時間攪拌した。得られた重合体の¹H NMR測定の結果、メルカプト基を両末端に有するポリアクリル酸n-ブチルであり、メルカプト基の導入率が両末端基準で90%であることを確認した。

こうして得られた、両末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸n-ブチル2.5gを脱水したトルエン10mLに溶解し、空気雰囲気のアリルメルカプタン3.4mgを添加し、二酸化鉛0.1mgを加えて、80℃で12時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の¹H NMRスペクトルより、両末端にジスルフィド結合を介してアリル基を有するポリアクリル酸n-ブチルであることを確認した。アリル基の導入率は、両末端基準で85%であった。

(実施例9)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた300mL反応器に、アクリル酸n-ブチル90.5g、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)20mg、1,4-ビス(チオベンゾイルチオメチル)ベンゼン701mg、およびトルエン140mLを入れ、系内を窒素置換した。反応液を攪拌しながら90℃で40時間加熱した。反応液をサンプリングし、GPC測定より $M_w = 56500$ 、 $M_n = 41100$ 、 $M_w/M_n = 1.37$ の重合体生成を確認すると共に、¹H NMR測定より、チオカルボニルチオ構造がポリアクリル酸n-ブチルの両末端に導入されており、導入率は両末端基準で85%であることを確認した。

続いて、ジエチルアミン75gを添加して30℃で8時間攪拌した。得られた重合体の¹H NMR測定の結果、メルカプト基を両末端に有するポリアクリル酸n-ブチルであり、メルカプト基の導入率が両末端基準で90%であることを

確認した。

こうして得られた、両末端にメルカプト基を有するポリアクリル酸n-ブチル50gを脱水したトルエン130mLに溶解し、空気雰囲気下でアリルメルカプタン190mgを添加し、二酸化鉛0.5mgを加えて、80℃で12時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の¹H NMRスペクトルより、両末端にジスルフィド結合を介してアリル基を有するポリアクリル酸n-ブチルであることを確認した。アリル基の導入率は、両末端基準で88%であった。

こうして得られた、両末端にアリル基を有するポリアクリル酸n-ブチル40gに、1, 3, 5, 7-テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン100mgと、白金-1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の3重量%キシレン溶液0.25mLを添加し、室温で混合した後減圧脱泡した。この混合物は室温で十分な流動性を示した。この混合物をシート状型枠に流し込み、120℃で3時間加熱し、硬化させた。得られた硬化物の物性は、モジュラス（100%伸長時）=0.24MPa、引張破断強度=0.53MPa、引張破断時伸び=221%（JIS 3号ダンベル；引張速度200mm/min）であり、硬度は15（JIS A）、耐油性は重量増分が室温/70時間で0.3%、150℃/70時間で2.4%（JIS K 6820）、圧縮永久歪が14%（JIS K 6262、ただし150℃/72時間）であった。

（実施例10）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却管を備えた300mL反応器に、スチレン225.5gと1, 2, 4, 5-テトラキス（チオベンゾイルチオメチル）ベンゼン1.37gを秤取し、系内を窒素置換した。100℃で20時間加熱攪拌し、サンプリングしてGPC測定を行ったところ、 $M_w=35500$ 、 $M_n=25800$ 、 $M_w/M_n=1.38$ の重合体の生成を確認した。この重合体は4本の枝を持つ星状重合体であり、¹H NMR測定より、それぞれの末端にチオカルボニルチオ構造を有することを確認した。チオカルボニルチオ構造の導入率は、全末端基準で78%であった。

反応液を室温まで冷却し、HALS 12.5 gを添加して50℃で20時間加熱攪拌した。溶媒を減圧留去して得られた重合体は、4本の枝を持つ星状重合体であり、¹H NMR測定より、それぞれの末端にメルカプト基を有することを確認した。メルカプト基の導入率は全末端基準で72%であった。

こうして得られた、それぞれの末端にメルカプト基を有する星状ポリスチレン100 gを脱水したトルエン250 mLに溶解し、空気雰囲気でアリルメルカプタン1.20 gを添加し、二酸化鉛12 mgを加えて、80℃で12時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の¹H NMRスペクトルより、それぞれの末端にジスルフィド結合を介してアリル基を有する星状ポリスチレンであることを確認した。アリル基の導入率は、全末端基準で68%であった。

こうして得られた、それぞれの末端にアリル基を有する星状ポリスチレン95 gのトルエン溶液に、1, 3, 5, 7-テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン510 mg、白金-1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の3重量%キシレン溶液0.35 mL、およびジメチルマレート85 mgを添加し、室温で混合した後減圧脱揮した。得られた樹脂は130℃以下の温度では繰り返して成形可能な熱可塑性樹脂であるが、150℃以上の温度で成形すると熱硬化性樹脂となる、反応性樹脂であった。

(実施例11)

攪拌機、温度計、圧力計、窒素ガス導入管、単量体導入管、還流冷却管を備えた20 L耐圧反応器に、ポリビニルアルコールの3%水溶液155.3 g、ジー2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートのアルコール溶液3.33 g、O-エチル-S-シアノメチルキサンテート9.32 g、および蒸留水18640 gを入れ、系内を窒素置換した。単量体導入管から塩化ビニル単量体4660 gを導入した。反応液の温度が57℃となるように加熱し、10時間攪拌した。未反応単量体を留去し、懸濁液をろ過、メタノールで洗浄し、ポリ塩化ビニル2140 gを得た。テトラヒドロフラン (THF) を留出液としたGPC測定の結果、 $M_w = 53500$ 、 $M_n = 37600$ 、 $M_w/M_n = 1.42$ であることを確認

した。¹H NMR測定の結果、得られたポリ塩化ビニルは片末端にチオカルボニルチオ構造を有し、その導入率は片末端基準で82%であることを確認した。

このポリ塩化ビニル10gをTHF100gに溶解し、ジエチルアミン1.5gを添加して室温で10時間攪拌した。得られた重合体は片末端にメルカプト基を有するポリ塩化ビニルであり、¹H NMR測定の結果、メルカプト基の導入率は片末端基準で78%であった。

こうして得られた、片末端にメルカプト基を有するポリ塩化ビニル8.5gを脱水したTHF40mLに溶解し、窒素雰囲気でアリルイソシアナート16.8mgを添加し、ジブチルスズビスアセチルアセトナート5mgを加えて、60℃で15時間加熱攪拌した。減圧脱揮した後得られた重合体の¹H NMRスペクトルより、片末端にチオウレタン結合を介したアリル基を有するポリ塩化ビニルであることを確認した。アリル基の導入率は、片末端基準で73%であった。

(比較例1)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、シリンジポンプ、還流冷却管を備えた300mL反応器に、スチレン40g、チオ酢酸0.18g、および酒石酸0.4mgを秤取し、系内を窒素置換した。70℃で加熱攪拌しながら、チオ酢酸の3%トルエン溶液4gと2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルー4-メトキシバレロニトリル)の2%メチルエチルケトン溶液0.8gとの混合溶液をシリンジポンプから6時間かけて添加した。さらに6時間70℃で加熱攪拌を続けた後室温まで冷却し、メタノール200mLに注ぎ、片末端にチオ酢酸エステルを有するポリスチレンを得た。GPC測定より、 $M_w = 655000$ 、 $M_n = 283000$ 、 $M_w/M_n = 2.31$ であることを確認し、¹H NMR測定より、チオ酢酸エステルの導入率は片末端基準で52%と低いことを確認した。

得られたポリスチレン10gをメタノール12.5gとトルエン37.5gとの混合溶媒に溶解させ、40℃で加熱攪拌しながら10%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液0.1gを添加した。40℃で2時間攪拌し、片末端にメルカプト基を有するポリスチレンを得た。¹H NMR測定の結果、メルカプト基の導入

率は片末端基準で41%と低いことを確認した。

(比較例2)

両末端にアルケニル基を有する、数平均分子量約10000のポリオキシプロピレングリコール100g、1,3,5,7-テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン1.2g、および白金-1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の3重量%キシレン溶液0.61mLを室温で混合し、減圧脱泡した。この混合物をシート状型枠に流し込み、120℃で3時間加熱し、硬化させた。得られた硬化物の物性は、モジュラス(100%伸長時)=0.36MPa、引張破断強度=0.51MPa、引張破断時伸び=123%(JIS3号ダンベル; 引張速度200mm/min)であり、硬度は24(JISA)、耐油性は重量増分が室温/70時間で20%、150℃/70時間で133%(JISK6820)、圧縮永久歪が原型をとどめず測定不能(JISK6262、ただし150℃/72時間)であった。

本発明の製造法によれば、煩雑な精製工程を必要とする金属化合物を使用せずに、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を簡便に製造できるため、製造工程を簡略化できる。本発明の末端にアルケニル基を有するビニル系重合体は、分子量や分子量分布が制御できるため、物性の調節が容易であり、またヒドロシリル化反応を阻害する金属錯体などを含有しないため、硬化性組成物とした場合に、ヒドロシリル化触媒を大量に使用する必要がない。また本発明の硬化性組成物は加工性に優れ、かつ硬化性に優れる上、得られる硬化物は十分な機械特性、耐熱性、耐候性、耐光性、および耐油性を有する。

産業上の利用可能性

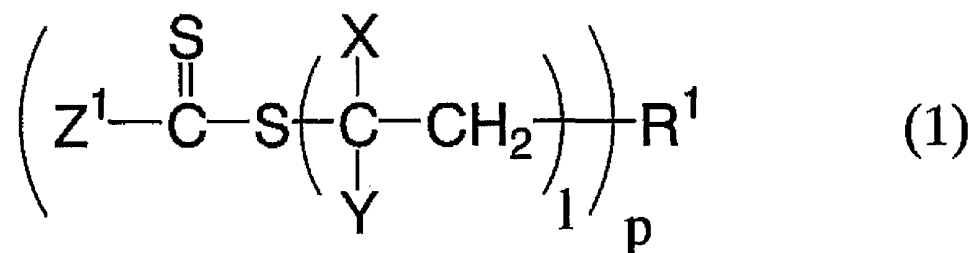
本発明の硬化性組成物から得られた成形体は、ゴム弾性を示す成形体としてはガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば、自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材など、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケット

などに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用の、エンジンおよびサスペンションゴムなど、特にエンジンマウントラバーなどに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。はた、排気ガス清浄装置部品、ブレーキ部品などにも使用することができる。家電分野では、パッキン、Ｏリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナー用の防振材、吸音材、空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒーター部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイヤフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジおよびジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、給水バルブ、水受けパッキン、接続ホース、ベルト、保温ヒーター部パッキン、蒸気吹出しロシールなど、燃焼機器用のオイルパッキン、Ｏリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイヤフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリーなどが挙げられる。エレクトロニクス分野では、半導体封止材料、ポッティング材、発光ダイオード被覆材、レンズなどに使用できる。建築分野では、構造用ガスケット（ジッパーガスケット）、空気膜構造屋根材、防水材、定型シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材などに使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床材など、スポーツシューズの靴底材、伸底材など、球技用ボールとしてゴルフボールなど、ラケットグリップ、ラケットラバーなどに使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材などに使用できる。海洋土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継ぎ手、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体など、工事副材料として、ゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナなど、工事補助材料として、ゴムシート類、エアホー

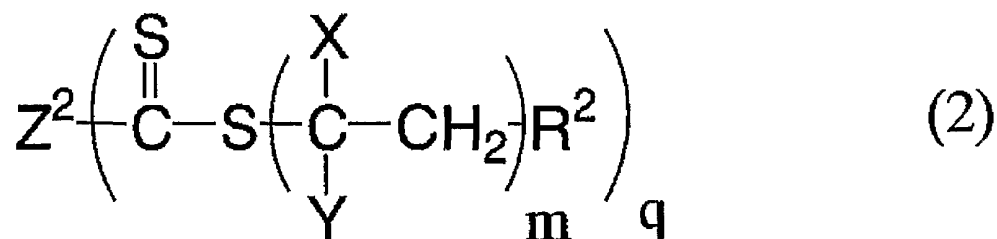
スなど、安全対策製品としてゴムブイ、消波材など、環境保全製品として、オイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマーなどに使用できる。その他、板ゴム、マット、フォームなどに使用できる。適用可能な用途に関しては、この限りではない。

請求の範囲

1. 一般式 (1)

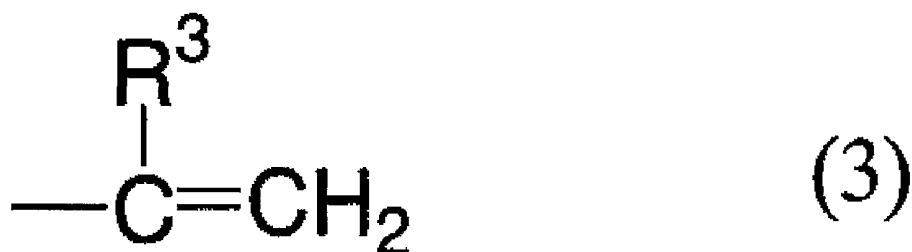


(式中、 R^1 は p 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。また、 $p = 1$ の場合、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子であってもよい。 Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでいてもよく、高分子量体であってもよい。 X は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。 Y は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。 p は1以上の整数であり、 1 は5以上の整数である。 X 、 Y 、 Z^1 がそれぞれ複数個ある場合それらは同じであっても異なってもよい。)、および一般式 (2)



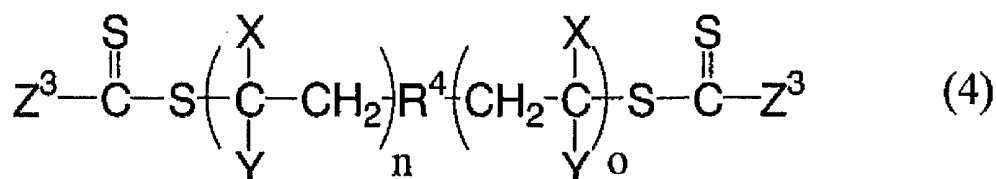
(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、

酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 Z^2 は硫黄原子($q=2$ の場合)、酸素原子($q=2$ の場合)、窒素原子($q=3$ の場合)、または q 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 X は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでもよい。 Y は水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでもよい。 q は2以上の整数であり、 m は5以上の整数である。 X 、 Y 、 R^2 がそれぞれ複数個ある場合それらは同じであっても異なってもよい。)からなる群から選ばれる、チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体に、一般式(3)



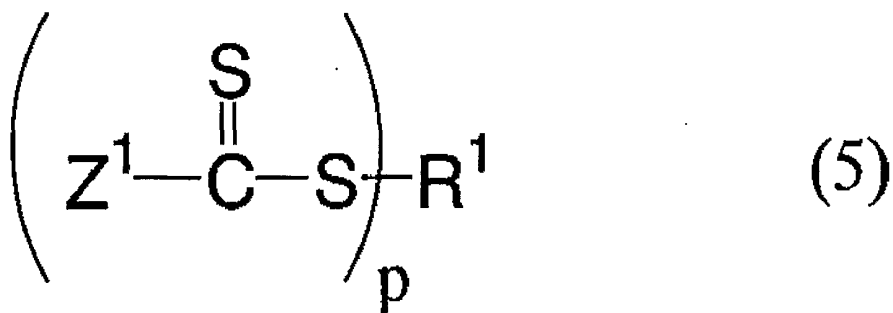
(式中、 R^3 は水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基を示し、エーテル結合、またはエステル結合を含んでもよい。)で示されるアルケニル基を導入することを特徴とする、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

2. チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体が、一般式(4)



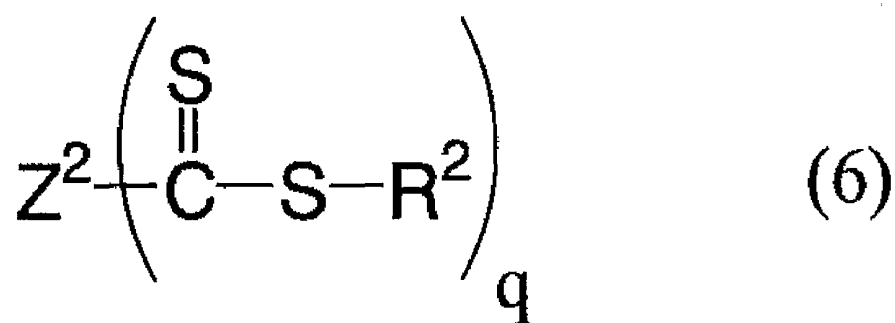
(式中、 R^4 は2価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 Z^3 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 X はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでもよい。 Y はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでもよい。 n 、および o は5以上の整数である。複数の X 、 Y はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)で示される重合体であることを特徴とする、請求項1に記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

3. チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体が、一般式(5)

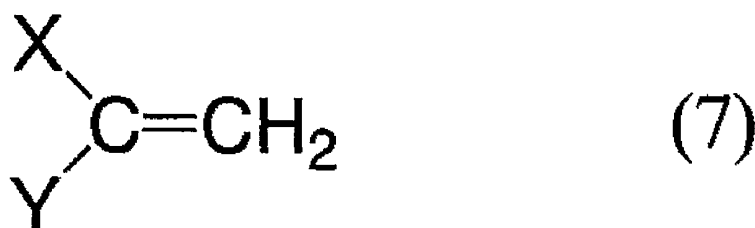


(式中、 R^1 は炭素数1以上の p 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高

分子量体であってもよい。 Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 p は1以上の整数である。 Z^1 が複数個ある場合それらは同じであっても異なってもよい。) 、および一般式(6)

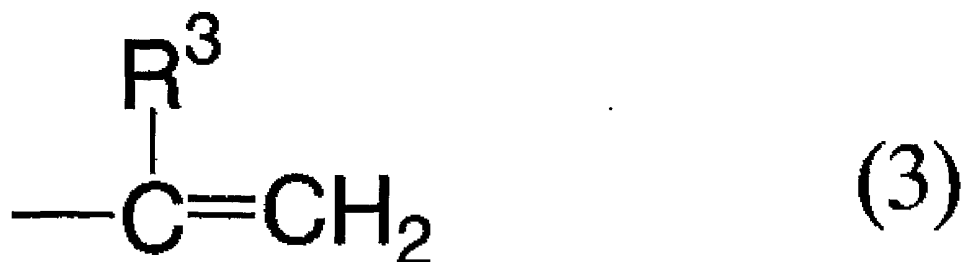


(式中、 R^2 は炭素数1以上の1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 Z^2 は硫黄原子($q=2$ の場合)、酸素原子($q=2$ の場合)、窒素原子($q=3$ の場合)、または炭素数1以上の q 価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子、リン原子を含んでもよく、高分子量体であってもよい。 q は2以上の整数である。複数の R^2 は同じであっても異なってもよい。) からなる群から選ばれるチオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、一般式(7)



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。Yは水素原子、ハロゲン原子、または1価の有機基であり、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子、ケイ素原子を含んでいてもよい。)で示されるビニル系単量体をラジカル重合して得られる重合体であることを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

4. チオカルボニルチオ構造を有する化合物の存在下、ビニル系単量体をラジカル重合する際に、ビニル系単量体の消費率が80%以上の段階で、一般式(3)



(式中、R³は水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基を示し、エーテル結合、またはエステル結合を含んでいてもよい。)で示されるアルケニル基と、ラジカル重合可能な不飽和結合とを、それぞれ一分子中に少なくとも一つ含有するジエン系化合物を共重合させることを特徴とする、請求項3に記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

5. ラジカル重合におけるビニル系単量体の消費率が95%以上の段階でジエン系化合物を添加し、共重合させることを特徴とする、請求項4に記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

6. チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体のチオカルボニルチオ基を

メルカプト基、またはメルカプチド基に変換し、該メルカプト基、または該メルカプチド基とアルケニル基含有化合物とを反応させることを特徴とする、請求項1ないし3のいずれかに記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

7. チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体のチオカルボニルチオ基をメルカプト基、またはメルカプチド基に変換する際、塩基、酸からなる群から選ばれる化合物を使用することを特徴とする、請求項6に記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

8. チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体のチオカルボニルチオ基をメルカプト基、またはメルカプチド基に変換する際、アンモニア、ヒドラジン、1級アミン、2級アミンからなる群から選ばれる化合物を使用することを特徴とする、請求項6に記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

9. チオカルボニルチオ構造を有するビニル系重合体のチオカルボニルチオ基をメルカプト基、またはメルカプチド基に変換する際、沸点100℃以下の1級アミン、沸点100℃以下の2級アミン、およびヒンダードアミン系光安定剤（HALS）からなる群から選ばれる化合物を使用することを特徴とする、請求項6に記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

10. アルケニル基含有化合物が、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（エステル結合）、メルカプト基、チオンエステル結合、チオールエステル結合、ジチオエステル結合、イソシアナート基、イソチオシアナート基、カルボニル基、アルデヒド基、アリールオキシ基、4級アンモニウムイオン、スルホン結合、ハロゲン原子、炭素-炭素二重結合、および炭素-炭素三重結合からなる群から選ばれる構造を、一分子中に少なくとも一つ含有することを特徴とする、

請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法。

11. 請求項 1 ないし 10 のいずれかの製造方法によって製造される重合体であり、かつ、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量分布が 2 以下であることを特徴とする、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体。

12. ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量分布が 1.5 以下であることを特徴とする、請求項 11 に記載の、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体。

13. 請求項 1 ないし 10 のいずれかの製造方法によって製造される重合体、または請求項 11 または 12 のいずれかに記載の重合体であり、アルケニル基を両末端に有するビニル系両末端官能性（テレケリック）重合体。

14. 以下に示す（A）、（B）、および（C）の 3 成分を含有する硬化性組成物：

（A）請求項 1 ないし 10 のいずれかの製造方法によって製造される重合体、または請求項 11 ないし 12 のいずれかに記載の重合体である末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、

（B）水素－ケイ素結合を有する化合物、および

（C）ヒドロシリル化触媒。

15. （A）成分のビニル系重合体が、アルケニル基を、一分子中に 2 個以上有することを特徴とする、請求項 14 に記載の、硬化性組成物。

16. (A) 成分のビニル系重合体が、アルケニル基を、両末端に有するテレケリック重合体で有することを特徴とする、請求項14または15のいずれかに記載の、硬化性組成物。

17. (A) 成分のビニル系重合体が、スチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、および酢酸ビニルからなる群から選ばれる1以上の単量体を、50重量%以上重合したものであることを特徴とする、請求項14ないし16のいずれかに記載の、硬化性組成物。

18. (A) 成分のビニル系重合体の数平均分子量が、1000～100000の範囲にあることを特徴とする、請求項14ないし17のいずれかに記載の、硬化性組成物。

19. (B) 成分の、水素－ケイ素結合を有する化合物が、一分子中に2個以上の水素－ケイ素結合を有することを特徴とする、請求項14ないし18のいずれかに記載の、硬化性組成物。

20. (C) 成分の、ヒドロシリル化触媒が、塩化白金酸、白金－オレフィン錯体、白金－ビニルシロキサン錯体、および白金ビスアセチルアセトナートからなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする、請求項14ないし19のいずれかに記載の、硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F8/00, 2/44, 290/04, 291/00, C08L83/05

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.Cl.⁷ C08F8/00, 2/44, 290/04, 291/00, C08L83/05

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

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.
X	WO 00/02939 A (E. I. Du Pont de Nemours and Co.), 20 January, 2000 (20.01.00), Claims & EP 1123332 A1 & US 2002/19475 A1 & US 2002/19476 A1 & US 2002/22684 A1 & US 2002/22683 A1	1-5, 11-13
A	WO 99/31144 A (E. I. Du Pont de Nemours and Co.), 24 June, 1999 (24.06.99), Claims & JP 2002-508409 A Claims & EP 1054906 A1	1-20
A	WO 99/05099 A1 (E. I. Du Pont de Nemours and Co.), 04 February, 1999 (04.02.99), Claims & EP 1149075 A1	1-20

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2002 (17.05.02)

Date of mailing of the international search report
28 May, 2002 (28.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01581

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/01478 A1 (E. I. Du Pont de Nemours and Co.), 15 January, 1998 (15.01.98), Claims & JP 2000-515181 A Claims & EP 910587 A1	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00, 2/44, 290/04, 291/00, C08L83/05

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. Cl⁷ C08F8/00, 2/44, 290/04, 291/00, C08L83/05

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

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

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
X	WO 00/02939 A (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 2000. 01. 20, 特許請求の範囲 & EP 1123332 A1 & US 2002/19475 A1 & US 2002/19476 A1 & US 2002/22684 A1 & US 2002/22683 A1	1-5, 11-13
A	WO 99/31144 A (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 1999. 06. 24, 特許請求の範囲	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 05. 02

国際調査報告の発送日

28.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8 2 1 5

電話番号 03-3581-1101 内線 6844

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
	& JP 2002-508409 A, 特許請求の範囲 & EP 1054906 A1	
A	WO 99/05099 A1 (E. I. Du Pont de Nemours and Com pany) 1999. 02. 04, 特許請求の範囲 & EP 1149075 A1	1-20
A	WO 98/01478 A1 (E. I. Du Pont de Nemours and Com pany) 1998. 01. 15, 特許請求の範囲 & JP 2000-515181 A, 特許請求の範囲 & EP 910587 A1	1-20