

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年8月2日 (02.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/55259 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 57/00, C08K 3/26 伸洋 (HASEGAWA, Nobuhiro) [JP/JP]. 清水康雄 (SHIMIZU, Yasuo) [JP/JP]. 中川佳樹 (NAKAGAWA, Yoshiki) [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 大阪工場 機能性材料研究所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/09162
- (22) 国際出願日: 2000年12月22日 (22.12.2000)
- (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): CA, CN, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-19789 2000年1月28日 (28.01.2000) 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): 長谷川



WO 01/55259 A1

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: Many curable compositions comprising as a curing ingredient a vinyl polymer having at least one crosslinkable functional group contain general-purpose heavy calcium carbonate having a specific surface area of about 1 m²/g. These compositions however have problems that it is difficult to obtain therefrom a cured object having a high elongation and that they are insufficient in adhesion to unprimed surfaces and in weathering adhesion. A curable composition which comprises (I) a vinyl polymer having at least one crosslinkable functional group and (II) heavy calcium carbonate having a specific surface area of 1.5 to 50 m²/g is improved in viscosity ratio and spatula cuttability, gives a cured object improved in breaking strength and elongation at break, and is improved in adhesion to various adherends and weathering adhesion.

[続葉有]



(57) 要約:

架橋性官能基を少なくとも一個有するビニル系重合体を硬化成分とする硬化性組成物は、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の汎用的な重質炭酸カルシウムが配合される場合が多いが、この場合、高伸び硬化物が得られ難く、また、ノンプライマーでの接着性と耐候接着性が不十分であるという問題がある。

架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)、比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の重質炭酸カルシウム(II)、を含有する硬化性組成物を用いることにより、硬化性組成物の粘比やヘラ切れ性、硬化物の破断強度、破断伸び、および、各種被着体に対する接着性、耐候接着性を改善する。

明 細 書

硬化性組成物

技術分野

本発明は、硬化性組成物に関する。更に詳しくは、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体と、比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の重質炭酸カルシウムを含有する硬化性組成物に関する。

背景技術

イオン重合や縮重合で得られる重合体の一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で官能基、特に末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。その一方で、アクリル系重合体の重合制御は、その副反応のために容易でなく、末端への官能基の導入などは非常に困難である。

アルケニル基を分子鎖末端に有するビニル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するもの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。従って、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、それらを工業的に製造することは容易ではない。例えば特開平1-247403号公報、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、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されている。

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、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。

特開平5-211922号公報には、ヒドロキシル基を有するポリ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、末端にシリル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されている。

これらの方法では、両末端に確実に官能基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量、分子量分布（数平均分子量と数平均分子量の比）のコントロールは困難である。

このような従来の技術に対し、発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた（特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照）。

例えば、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「架橋性シリル基」とも言う）を有するビニル系重合体、あるいはその組成物から得られる硬化物は、耐熱性あるいは耐候性に優れ、限定はされないが、建築用弾性シーリング材シーラント

や複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

そのうち、建築用弾性シーラントには、比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の汎用的な重質炭酸カルシウムが配合される場合が多い。これは、配合物のコストを低減し、硬化物の還元性を改善すること等を目的としたものである。しかしながら、この汎用的な重質炭酸カルシウムを、先述の架橋性官能基を有するビニル系重合体に用いた場合には、建築用弾性シーラントに求められる高伸び硬化物が得られ難いという問題があった。また、その硬化性組成物は糸引きし易い傾向にあり、粘比の向上、ヘラ切れ性の改善が求められることもあった。

一方、市場からの要望として、複層ガラス用シーリング材では勿論のこと、建築用弾性シーラント（特に1成分系の弾性シーラント）においてもプライマーを塗布しないで各種被着体に対して強固に接着すること、つまり、ノンプライマー接着性に優れることが求められている。更に、複層ガラス用シーリング材等のガラス回りに用いるシーリング材には、特に耐候接着性に優れることが求められる。しかし、前記の汎用的な重質炭酸カルシウムを、先述の架橋性官能基を有するビニル系重合体に用いた場合には、ノンプライマーでの接着性と耐候接着性が不十分であった。特に金属酸化物等を表面にコーティングした断熱性の高い熱線反射ガラスに対する耐候接着性が不十分であるという問題があった。

発明の開示

本発明は架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物の粘比やへら切れ性の改善、また、その硬化物の破断強度、破断伸び、および、各種被着体に対する接着性と、各種ガラス、特に熱線反射ガラスに対する耐候接着性を改善することを目的とする。

本発明は、上述の現状に鑑み、鋭意検討した結果、この重合体に特定の充填剤を添加することにより、この組成物の硬化速度の低下などの悪影響を及ぼさないで、粘比やへら切れ性が改善され、また、その硬化物の破断強度、破断伸び、および、各種被着体に対する接着性と耐候接着性を改善できることを見出すことにより前記問題を解決し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は以下の2成分；

架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）、及び、比表面積が1.5 m²/g以上50 m²/g以下の重質炭酸カルシウム（II）、を含有する硬化性組成物である。

ビニル系重合体（I）の主鎖は、特に限定されないが、（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造されるのが好ましく、より好ましくは（メタ）アクリル系モノマー、更に好ましくはアクリル系モノマー、もっと好ましくはアクリル酸エステル系モノマー、最も好ましくはアクリル酸ブチル系モノマーを用いて重合して製造されるのが好ましい。

ビニル系重合体（I）は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）の値が、1.8未満であるのが好ましい。

ビニル系重合体（I）の主鎖は特に限定されないが、リビングラジカル重合法により製造されるのが好ましく、原子移動ラジカル重合法により製造されるのがより好ましい。その際、原子移動ラジカル重合法の触媒としては、特に限定されないが銅、ニッケル、ルテニウム及び鉄からなる群より選択される金属の錯体であるのが好ましく、銅錯体であるのがより好ましい。

ビニル系重合体（I）の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合、エポキシ基等が好ましい。

ビニル系重合体（I）の架橋性官能基の位置は、限定はされないが、末端が好ましい。その他に主鎖内部に同様の官能基を有しても構わないが、架橋させた硬化物にゴム弾性を求める場合等には末端のみに官能基を有することが好ましい。

ビニル系重合体（I）の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して1個以上、好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

ビニル系重合体（I）は、限定はされないが、リビングラジカル重合により製造されることが好ましく、原子移動ラジカル重合であることがより好ましい。さらに、原子移動ラジカル重合は、限定はされないが、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることが好ましく、銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体がより好ましく、中でも銅の錯体が特に好ましい。

一方、比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の重質炭酸カルシウム（II）は特に限定されないが、表面処理した重質炭酸カルシウムであることが好ましく、さらにその配合比率も特に限定はされないがビニル系重合体（I）100重量部に対して、重質炭酸カルシウム（II）を5～500重量部含有することがより

好ましい。なお、特に限定はされないが、接着性、およびガラス耐候接着性を向上させるために、更に(C)成分として、シランカップリング剤を0.1~20重量部、併用することが好ましい。

本発明の架橋性官能基含有ビニル系重合体の硬化性組成物を用いた場合、硬化性組成物の粘比が増大し、ヘラ切れ性が改善され、また、その硬化物の機械物性および、接着性が改善される。本発明の硬化性組成物を用いることにより、強度(M50、Tmax等)を低下させることなく伸び(EB等)の大きい硬化物を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)と、比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の重質炭酸カルシウム(II)を含有することを特徴とする、硬化性組成物の粘比やヘラ切れ性、硬化物の破断強度、破断伸び、および、各種被着体に対する接着性と耐候接着性が改善された硬化性組成物に関するが、以下に、本発明の硬化性組成物について詳述する。

<<ビニル系重合体(I)について>>

<主鎖>

本発明のビニル系重合体(I)の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)ア

クリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ - (メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリ

ルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

本発明の重合体（I）の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満1.01以上であり、好ましくは1.7以下1.01以上であり、より好ましくは1.6以下1.01以上であり、さらに好ましくは1.5以下1.01以上であり、特に好ましくは1.4以下1.01以上であり、最も好ましくは1.3以下1.01以上である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～1,000

0, 000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好ましい。

<主鎖の合成法>

本発明のビニル系重合体(I)の合成法は、限定はされないが、制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。以下にこれらについて説明する。

制御ラジカル重合

ラジカル重合は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化剤などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラ

ジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が1.1~1.5程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキッド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等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」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などあげられる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化アルコール化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合法が好ましい。

以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に説明する重合体（I）の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されて

いるような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

以下に、リビングラジカル重合について説明する。

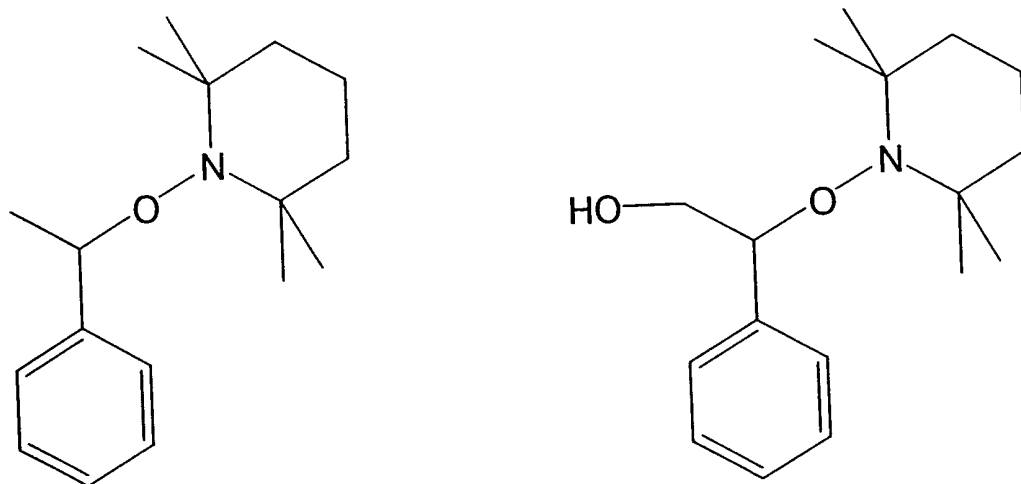
そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O·)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-tert-ブチルアミノオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条

件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体が得られ

る。

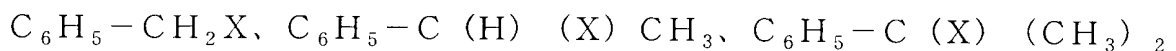
上記のニトロキッド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

原子移動ラジカル重合

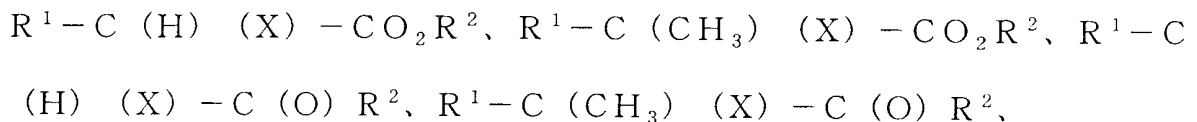
次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始剤として用いられる。

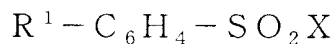
具体的に例示するならば、



（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



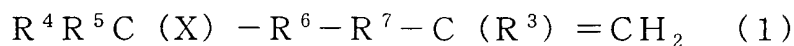
（上記の各式において、 R^1 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

等が挙げられる。

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。こ

のような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

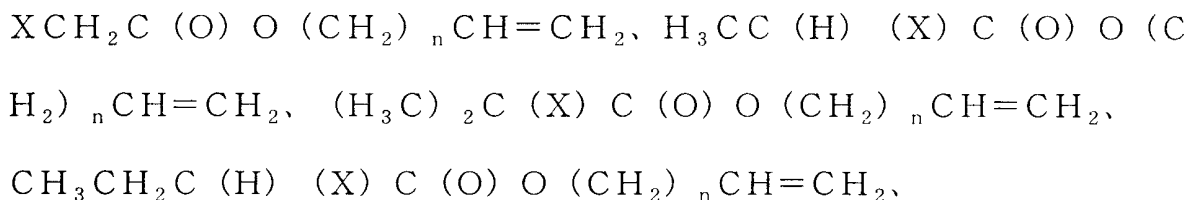
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式 1 に示す構造を有するものが例示される。

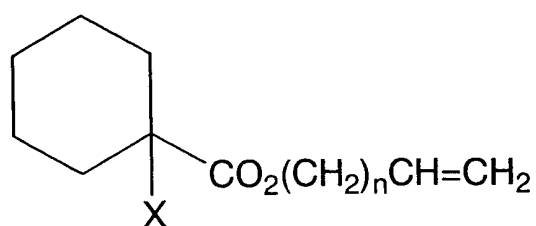


(式中、 R^3 は水素、またはメチル基、 R^4 、 R^5 は水素、または、炭素数 1～20 の 1 価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^6 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^7 は直接結合、または炭素数 1～20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^4 、 R^5 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^4 と R^5 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

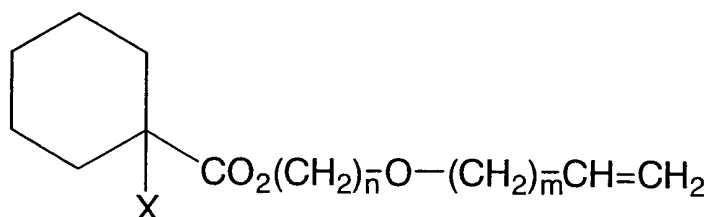
一般式 1 で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては





(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$,



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

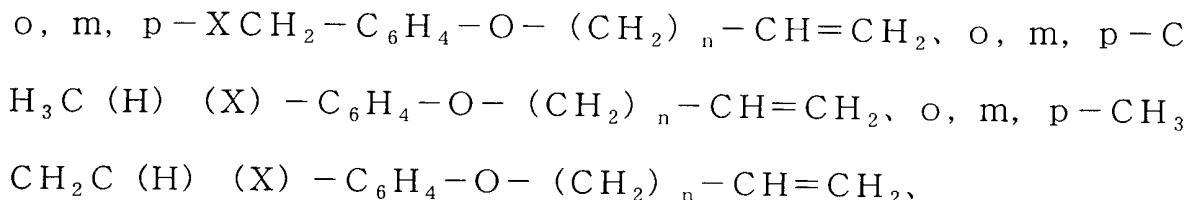
o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

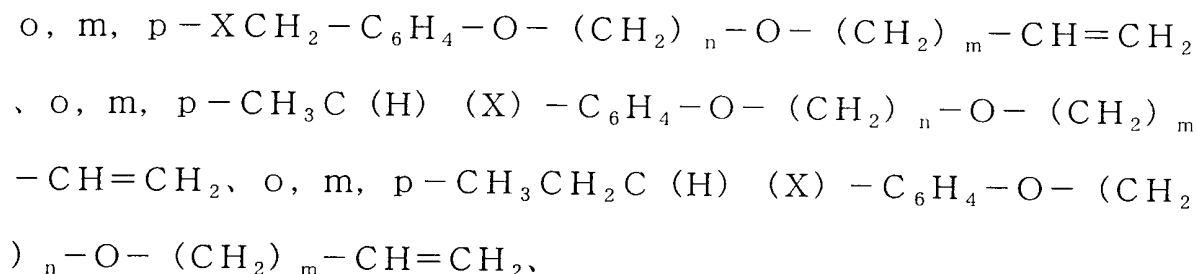
o, m, p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m, p- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{C}$



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

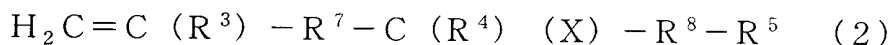


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式2で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、Xは上記に同じ、 R^8 は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、*o*-, *m*-, *p*-フェニレン基を表す)

R^6 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^8 として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい

。R⁷が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R⁸としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

一般式2の化合物を具体的に例示するならば、

CH₂=CHCH₂X、CH₂=C(CH₃)CH₂X、CH₂=CHC(H)(X)CH₃、CH₂=C(CH₃)C(H)(X)CH₃、CH₂=CHC(X)(CH₃)₂、CH₂=CHC(H)(X)C₂H₅、CH₂=CHC(H)(X)CH(CH₃)₂、CH₂=CHC(H)(X)C₆H₅、CH₂=CHC(H)(X)CH₂C₆H₅、CH₂=CHCH₂C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)₈C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CHCH₂C(H)(X)-C₆H₅、CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X)-C₆H₅、CH₂=CH(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のア
ルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

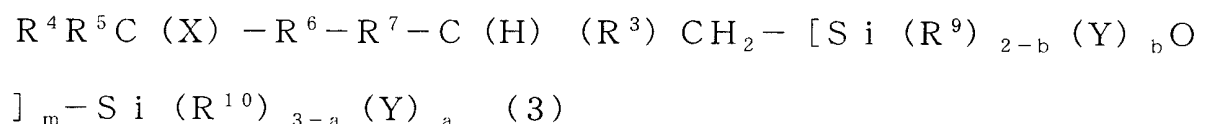
アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X、o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

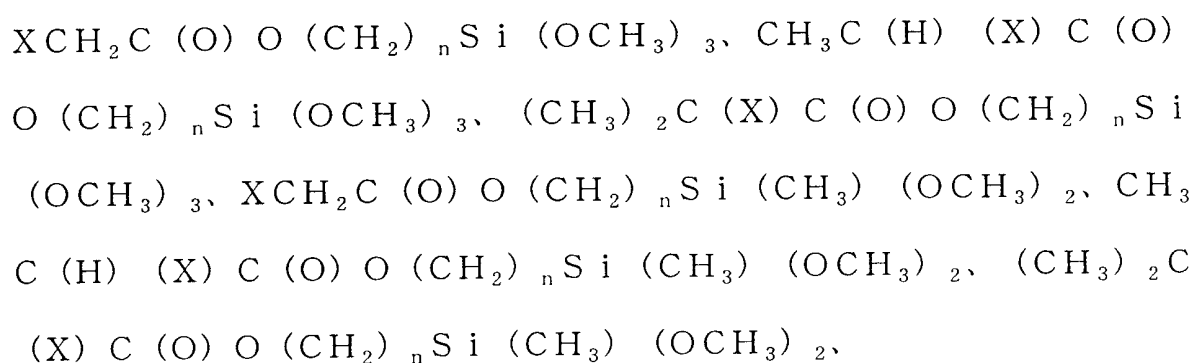
等である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式3に示す構造を有するものが例示される。

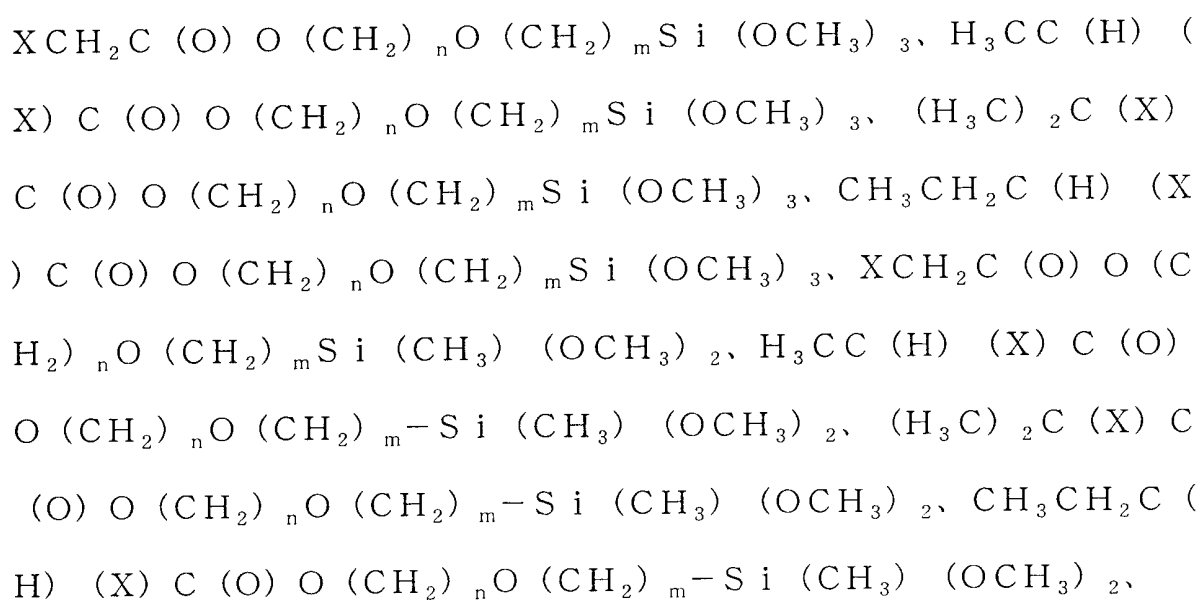


(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X は上記に同じ、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または (R') ₃SiO—(R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式3の化合物を具体的に例示するならば、



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



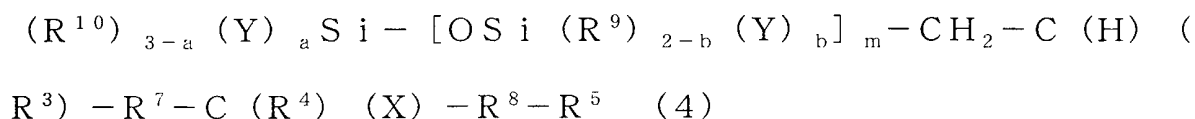
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式4で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

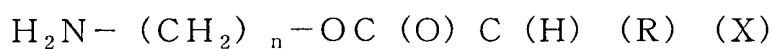
等が挙げられる。

上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

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

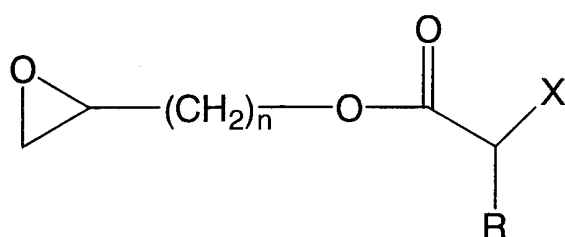
(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、 n は1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



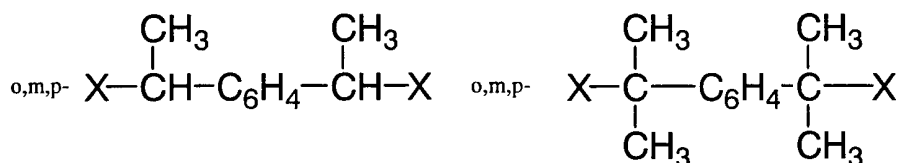
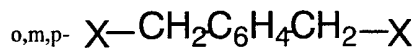
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

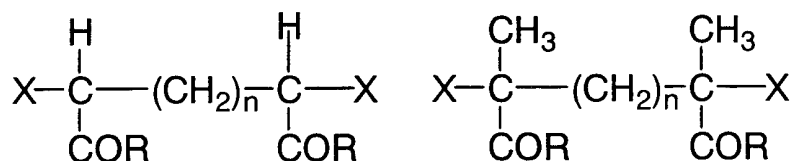
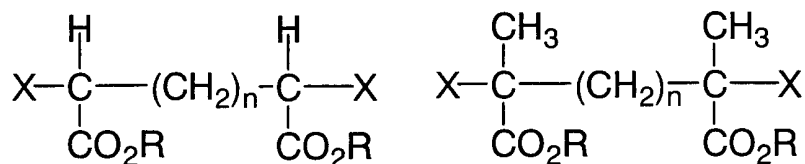


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

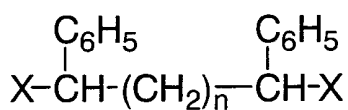
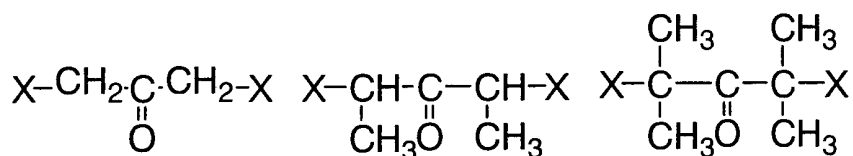
本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、



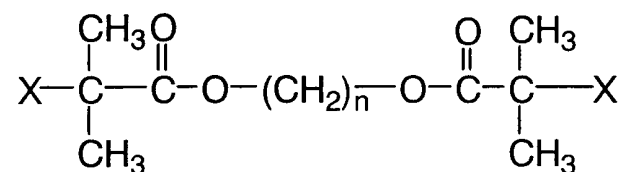
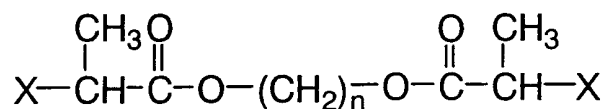
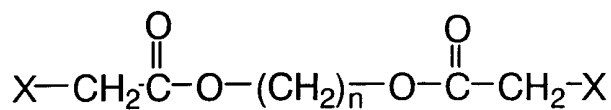
(式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



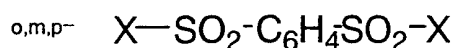
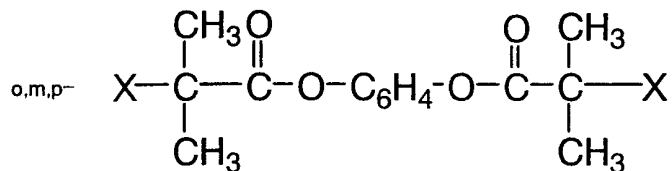
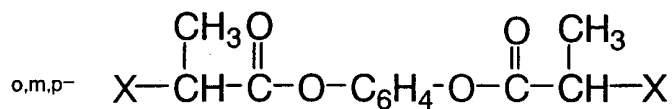
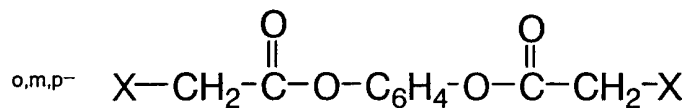
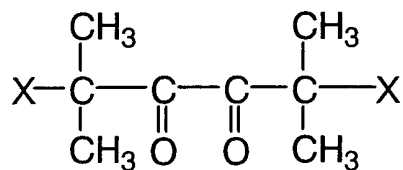
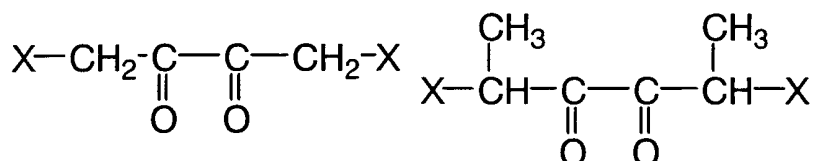
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($RuCl_2(PPh_3)_3$) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($NiBr_2(PBu_3)_2$) も、触媒として好適である。

重合は無溶剤または各種の溶剤中に行なうことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオ

ニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行なうことができ、好ましくは50～150℃である。

<官能基>

ビニル系重合体（I）の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合、エポキシ基等が好ましい。

これら架橋性官能基は全てその用途/目的に応じ、使い分けることができる。

架橋性官能基の数

ビニル系重合体（I）の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して1個以上、好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

架橋性官能基の位置

本発明の硬化性組成物を発泡、硬化させてなる発泡体にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性官能基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基が分子鎖末端に有するものである。

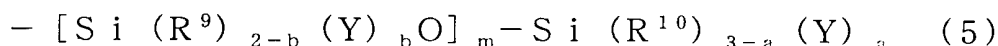
上記架橋性官能基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも（メタ）アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等が開示されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性官能基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する

一方で、 M_w/M_n で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

以下にこれらの官能基について説明する。

架橋性シリル基

本発明の架橋性シリル基としては、一般式5；



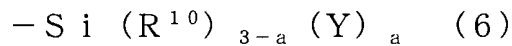
{式中、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

で表される基があげられる。

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することが

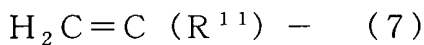
でき、 $(a + \Sigma b)$ は 1 ~ 5 個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に 2 個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は 1 個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20 個以下であることが好ましい。とくに、一般式 6



(式中、 R^{10} 、 Y 、 a は前記と同じ。) で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

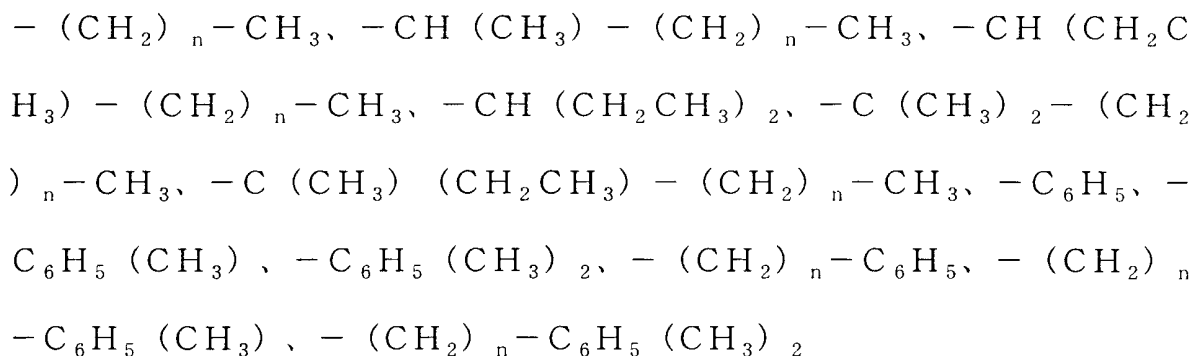
アルケニル基

本発明におけるアルケニル基は、限定はされないが、一般式 7 で表されるものであることが好ましい。



(式中、 R^{11} は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である)

一般式 7 において、 R^{11} は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、具体的には以下のような基が例示される。



(n は 0 以上の整数で、各基の合計炭素数は 20 以下)

これらの内では、水素原子が好ましい。

さらに、限定はされないが、重合体 (I) のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されてい

いことが好ましい。

アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エス特尔結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

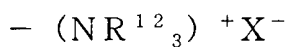
アミノ基

本発明におけるアミノ基としては、限定はされないが、



(R^{12} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の R^{12} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

が挙げられるが、



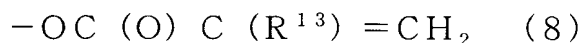
(R^{12} は上記と同じ。 X^- は対アニオン。)

に示されるアンモニウム塩であっても何ら問題はない。

上記式中、 R^{12} は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、例えば、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられる。2個の R^{12} は互いに同一でもよく、異なってもよい。また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。

重合性の炭素-炭素二重結合

重合性の炭素-炭素二重結合を有する基は、好ましくは、一般式8:



(式中、 R^{13} は水素、または、炭素数1~20の1価の有機基を表す。)

で表される基であり、更に好ましくは、 R^{13} が、水素、または、メチル基である基である。

一般式 8 において、 R^{13} の具体例としては特に限定されず、例えば、 $-H$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は 2 ~ 19 の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられるが、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

<官能基導入法>

以下に、本発明のビニル系重合体 (I) への官能基導入法について説明するが、これに限定されるものではない。

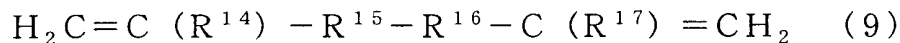
まず、末端官能基変換により架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前駆体となりうるので、架橋性シリル基から遡る順序で記述していく。

架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の合成方法としては、(A) アルケニル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法 (B) 水酸基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法 (C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、1 分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法 (D) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法 (E) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に 1 分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法 ; などがあげられる。

(A) の方法で用いるアルケニル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定されるわけではない。

(A-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一

般式 9 に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第 2 のモノマーとして反応させる方法。



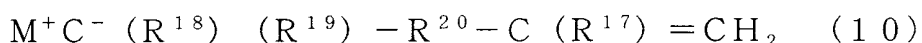
(式中、 R^{14} は水素またはメチル基を示し、 R^{15} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を示し、 R^{16} は直接結合、または炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基を示し、1 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素、または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基または炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば 1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも 2 個有する化合物を反応させる方法。

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、一般式 10 に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

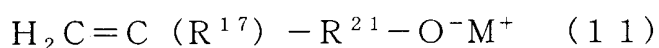


(式中、 R^{17} は上記に同じ、 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)

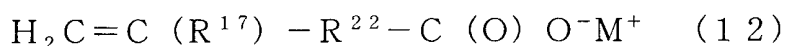
R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい)
などが挙げられる。

上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

またアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

(A-i) (メタ) アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

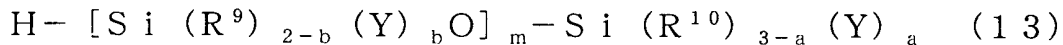
(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法；等が挙げられる。

本発明では(A-a) (A-b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲ

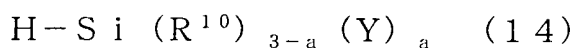
ン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式13で示される化合物が例示される。



{式中、 R^9 、 R^{10} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^9 または R^{10} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式14



(式中、 R^{10} 、 Y 、 a は前記に同じ)

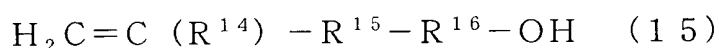
で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 Ru

Cl_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。

(B) および (A-g) ~ (A-j) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記的一般式15に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(B-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

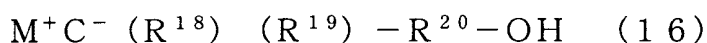
(B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式16に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

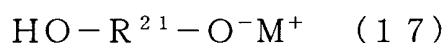


(式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、は上記に同じ)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

(B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式17あるいは18に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



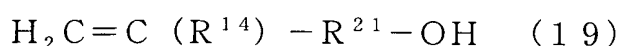
(式中、 R^{21} および M^+ は前記に同じ)



(式中、 R^{22} および M^+ は前記に同じ)

(B-j) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式19に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} および R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式19に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

等が挙げられる。

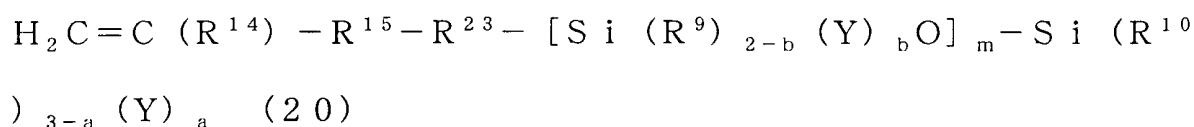
本発明では(B-a)～(B-e)及び(B-j)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いてビニル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(B-b)の方法がさらに好ましい。

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(B-i)の方法がさらに好ましい。

また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えば γ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナート

プロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

(C)の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのような、下記一般式20で示すものが挙げられる。

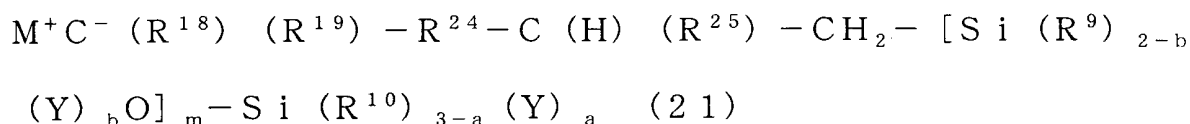


(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 Y 、 a 、 b 、 m は上記に同じ。 R^{23} は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい。)

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(D)の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

(E)の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式21で示すものが挙げられる。



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 Y 、 a 、 b 、 m 、は前記に同じ。 R^{24} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、 R^{25} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。)

R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

エポキシ基

本発明において反応性官能基を末端に有するビニル系重合体は、限定はされないが、以下の工程：

- (1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することによってビニル系重合体を製造し；
 - (2) 続いて反応性官能基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物を反応させる；
- ことにより製造される。

また、原子移動ラジカル重合において、重合終期にアリルアルコールを反応させ、その後、水酸基とハロゲン基でエポキシ環化させる方法も挙げられる。

アミノ基

アミノ基を少なくとも1つ主鎖末端に有するビニル系重合体を製造する方法としては、以下の工程が挙げられる。

- (1) ハロゲン基を少なくとも1つ主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、
- (2) 末端ハロゲンを、アミノ基含有化合物を用いてアミノ基を有する置換基に変換する。

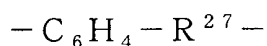
アミノ基を有する置換基としては、特に限定されないが、一般式22に示される

基が例示される。



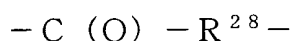
(式中、 R^{26} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{12} は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の R^{12} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

上記一般式22において、 R^{26} は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基であり、例えば炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基などが挙げられるが、



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^{27} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～14の2価の有機基を表す。)

または、



(式中、 R^{28} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す。)

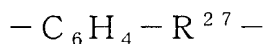
が好ましい。

ビニル系重合体の末端ハロゲンを変換することにより、重合体末端にアミノ基を導入することができる。置換方法としては特に限定されないが、反応を制御しやすいという点からアミノ基含有化合物を求核剤とする求核置換反応が好ましい。このような求核剤として例えば、一般式23に示される水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物が挙げられる。

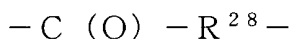


(式中、 R^{26} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{12} は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の R^{12} は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

上記一般式23において、 R^{26} は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基であり、例えば炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基などが挙げられる。これらの水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物の中で、 R^{26} が、



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 R^{27} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～14の2価の有機基を表す)で表されるアミノフェノール類；



(式中、 R^{28} は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す)で表されるアミノ酸類；が好ましい。

具体的な化合物として、例えばエタノールアミン；o, m, p-アミノフェノール；o, m, p- $NH_2-C_6H_4-CO_2H$ ；グリシン、アラニン、アミノブタン酸等が挙げられる。

アミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物を求核剤として用いることもできる。このような化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式24に示される化合物が挙げられる。

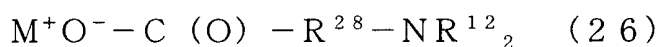
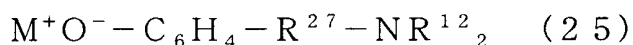


(式中、 R^{26} は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭

素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基を表す。R¹² は水素または炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基であり、2 個の R¹² は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。M⁺ はアルカリ金属イオンまたは 4 級アンモニウムイオンを表す。)

上記一般式 24 において、M⁺ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は 4 級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記 4 級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。

上記のアミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物のうち、置換反応のコントロールがし易い、入手が容易であるという点から、一般式 25 に示すアミノフェノール類の塩、または一般式 26 に示すアミノ酸類の塩が好ましい。



(式中、C₆H₄ はフェニレン基、R² は、直接結合または 1 個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数 1 ~ 14 の 2 価の有機基、R³ は、直接結合または 1 個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数 1 ~ 19 の 2 価の有機基を表す。R¹² は水素または炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基であり、2 個の R¹² は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。M⁺ は上記と同じ。)

一般式 24 ~ 26 に示されるオキシアニオンを有する化合物は、一般式 23 に示

される化合物を塩基性化合物と作用させることにより容易に得られる。

塩基性化合物としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等が挙げられる。上記塩基の使用量は、特に制限はないが、上記前駆体に対して、0.5~5当量、好ましくは0.8~1.2当量である。

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

M^+ が4級アンモニウムイオンであるオキシアニオンを有する化合物は、 M^+ がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチ

ルアンモニウムハライド、ジトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

重合体末端ハロゲンの置換反応に用いられる溶媒は各種のものが使用されてよい。例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

反応温度は0～150℃で行なうことができる。また、アミノ基含有化合物の使用量は、特に制限されないが、重合体末端ハロゲンに対して、1～5当量であり、好ましくは1～1.2当量である。

求核置換反応を加速するために、反応混合物中に塩基性化合物を添加してもよい。このような塩基性化合物としては既に例示したもののほかに、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。

求核置換反応に用いられるアミノ基含有化合物のアミノ基が、求核置換反応に影響を及ぼす場合には、適当な置換基により保護することが好ましい。このような置

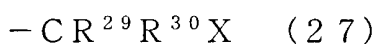
換基としては、ベンジルオキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、9-フルオレニルメトキシカルボニル基等が例示される。

また、アジドアニオンによりビニル系重合体のハロゲン末端を置換した後、LAH等により還元する方法が挙げられる。

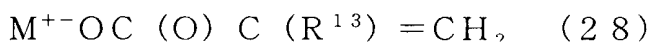
重合性の炭素-炭素二重結合

本発明の重合体(I)に重合性の炭素-炭素二重結合を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

①ビニル系重合体のハロゲン基を、ラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物で置換することにより製造する方法。具体例としては、一般式27で表される構造を有するビニル系重合体と、一般式28で示される化合物との反応による方法。

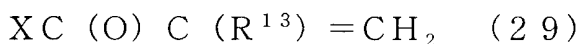


(式中、 R^{29} 、 R^{30} は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



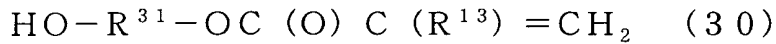
(式中、 R^{13} は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

②水酸基を有するビニル系重合体と、一般式29で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^{13} は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

③水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式30で示される化合物との反応による方法。

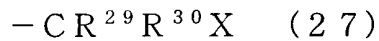


(式中、 R^{13} は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R^{31} は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

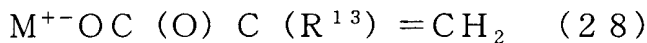
以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

上記①の方法について説明する。

①一般式27で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式28で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^{29} 、 R^{30} は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、 R^{13} は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

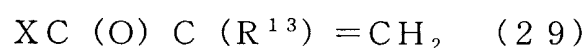
一般式27で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

一般式28で表される化合物としては特に限定されないが、 R^{13} の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。 M^+ はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチ

ルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式 28 のオキシアニオンの使用量は、一般式 27 のハロゲン基に対して、好ましくは 1～5 当量、更に好ましくは 1.0～1.2 当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行なう温度は限定されないが、一般に 0～150℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは室温～100℃で行なう。

上記②の方法について説明する。

②水酸基を有するビニル系重合体と、一般式 29 で示される化合物との反応による方法。



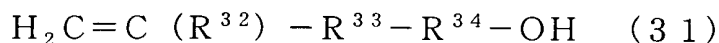
(式中、 R^{13} は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

一般式 29 で表される化合物としては特に限定されないが、 R^{13} の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (nは 2～19 の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

水酸基を、好ましくは末端に、有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤とし

てビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

(a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式 31 等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第 2 のモノマーとして反応させる方法。

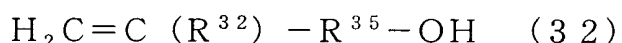


(式中、 R^{32} は炭素数 1～20 の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{33} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 R^{34} は直接結合、または 1 個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～20 の 2 価の有機基を表す。 R^{33} がエステル基のものは (メタ) アクリレート系化合物、 R^{33} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第 2 のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式 32 に示される化合物等が挙げられる。



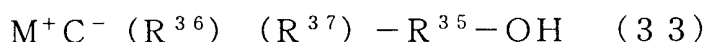
(式中、 R^{32} は上述したものと同様である。 R^{35} は 1 個以上のエーテル結合を含ん

でいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式32に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式27で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式27で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式33に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{35} は上述したものと同様である。 R^{36} および R^{37} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R^{36} および R^{37} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基) 等が挙げられる。置換基 R は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{36} および R^{37} としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。)

(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式27で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアル

デヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式 27 で表されるハロゲンを少なくとも 1 個有するビニル系重合体に、下記一般式 34 等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式 35 等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{35} および M^{+} は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{35} および M^{+} は上述したものと同様である。)

本発明では (a) ~ (b) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から (b) の方法がさらに好ましい。

また (c) ~ (f) のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から (f) の方法がさらに好ましい。

上記③の方法について説明する。

③水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式 36 で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^{13} は水素、または、炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。 R^{31} は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基を表す。)

一般式 36 で表される化合物としては特に限定されないが、 R^{13} の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は 2 ~ 19 の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。具体的な化合物としては、メタ

クリル酸 2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。

ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トルイレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、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、水素化トルイ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；等を挙げることができる。これらは、単独で使用しうるほか、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。

よりすぐれた耐候性を生かすためには、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等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

<< (B) 成分の重質炭酸カルシウム (I I) について >>

本発明で用いる重質炭酸カルシウム (I I) とは、天然のチョーク (白亜)、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくない。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となるが、本発明に用いる重質炭酸カルシウム (I I) は、比表面積の値が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。本発明の重質炭酸カルシウム (I I) の比表面積の値とは、測定方法として J I S K 5 1 0 1 に準じて行なった空気透過法 (粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。) による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器 S

S-100型を用いるのが好ましい。

本発明に用いる重質炭酸カルシウム（I I）の比表面積の値は $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるが、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。なお、比表面積は $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

<表面処理>

本発明に用いる重質炭酸カルシウム（I I）は、表面処理剤を用いて表面処理を施した重質炭酸カルシウムであるとより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを（B）成分として用いた場合、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸

型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。

前記の表面処理剤の処理量は、重質炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

<添加量>

本発明に用いる重質炭酸カルシウム（I I）の配合量は、ビニル系重合体（I）100重量部に対して、重質炭酸カルシウム（I I）を5～500重量部の範囲で使用するのが好ましく、20～350重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40～200重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が5重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、500重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。本発明の重質炭酸カルシウム（I I）は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

また、比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の重質炭酸カルシウムを、該硬化性組成物の硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性を悪化させない程度に併用しても良い。なお、本発明の組成物には、重質炭酸カルシウム（I I）以外の充填材として種々の充填材を配合することにより更に変性することができる。このような充填材の具体例としては、たとえば、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、フェームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラックのような補強性充填材；膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化

チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの充填材は上記の重質炭酸カルシウム（I I）に単独で併用してもよく、2種以上を併用してもよい。

<<硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物においては、各架橋性官能基に応じて、硬化触媒や硬化剤が必要になるものがある。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

<硬化触媒・硬化剤>

架橋性シリル基の場合

架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価のスズ化合物類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムト

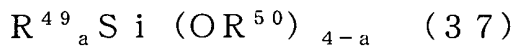
リスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体（I）100部（重量部、以下同じ）に対して0.1～20部程度が好ましく、1～10部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることもあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、

良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式

37



(式中、 R^{49} および R^{50} は、それぞれ独立に、炭素数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、 a は0、1、2、3のいずれかである。)で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。

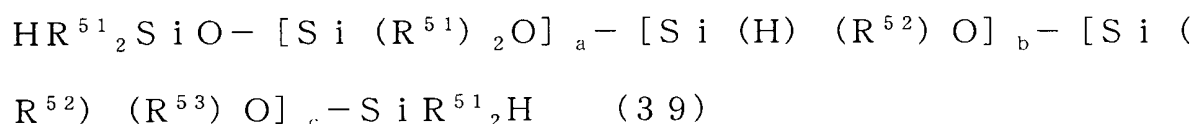
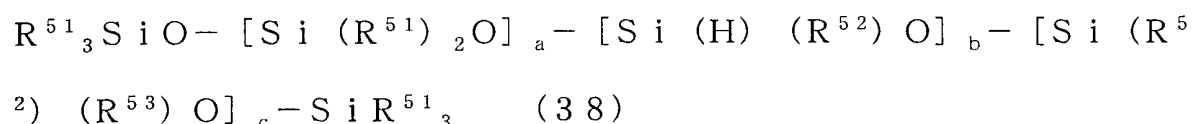
前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式(1)中の R^{49} が、炭素数6~20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

このケイ素化合物の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体(I)100部に対して0.01~20部程度が好ましく、0.1~10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

アルケニル基の場合

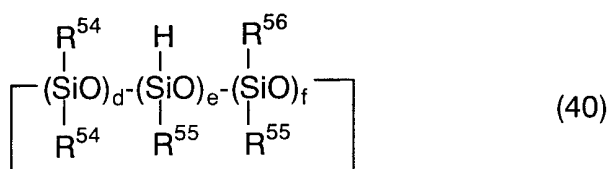
アルケニル基を用いて架橋させる場合は、限定はされないが、ヒドロシリル基含有化合物を硬化剤とし、ヒドロシリル化触媒を用いてヒドロシリル化反応により架橋させることが好ましい。

ヒドロシリル基含有化合物としては、アルケニル基を有する重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものを用いることができる。例えば、一般式 38 または 39 で表される鎖状ポリシロキサン；



(式中、 R^{51} および R^{52} は炭素数 1～6 のアルキル基、または、フェニル基、 R^{53} は炭素数 1～10 のアルキル基またはアラルキル基を示す。a は $0 \leq a \leq 100$ 、b は $2 \leq b \leq 100$ 、c は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)

一般式 40 で表される環状シロキサン；

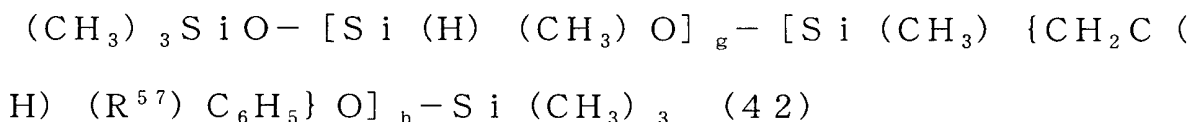
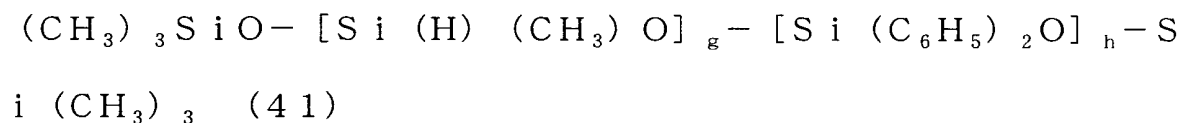


(式中、 R^{54} および R^{55} は炭素数 1～6 のアルキル基、または、フェニル基、 R^{56} は炭素数 1～10 のアルキル基またはアラルキル基を示す。d は $0 \leq d \leq 8$ 、e は $2 \leq e \leq 10$ 、f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)

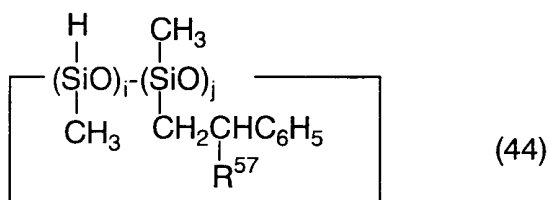
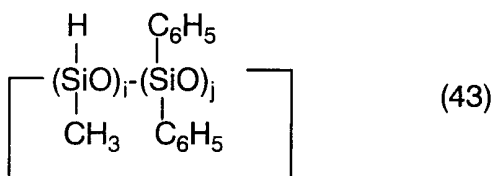
等の化合物を用いることができる。

これらは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも (メタ) アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式 41、42 で表される鎖状シロキサンや、一般式 43、44 で表さ

れる環状シロキサンが好ましい。



(式中、 R^{57} は水素またはメチル基を示す。 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

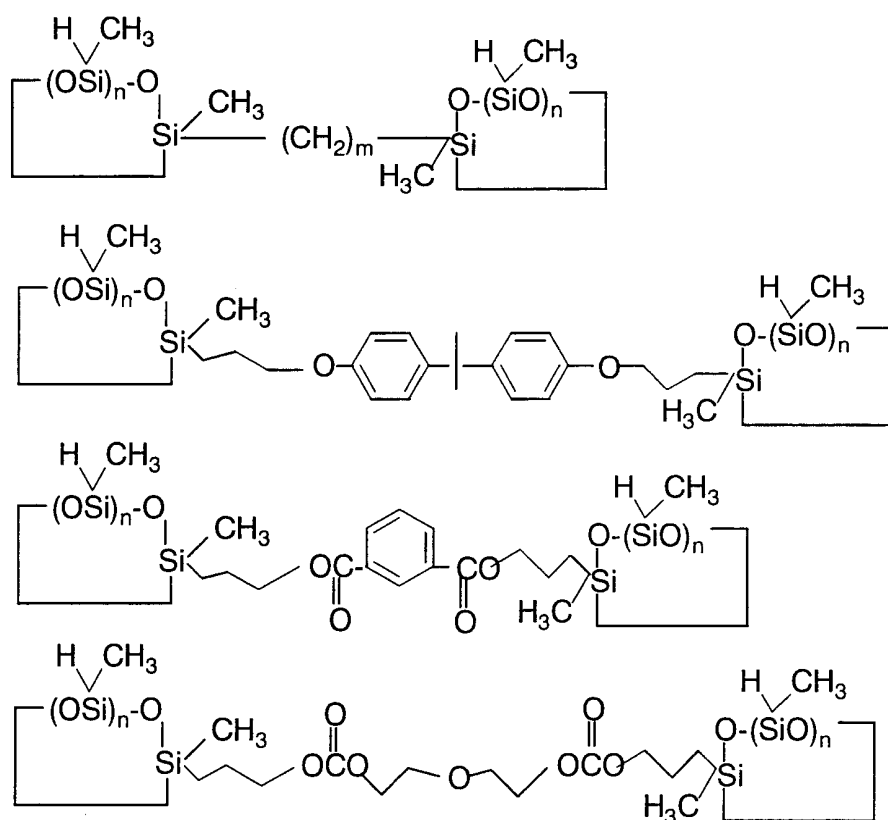


(式中、 R^{57} は水素、またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

ヒドロシリル基含有化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式38から44に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。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、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1

、8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

上記一般式38から44に示した過剰量のヒドロシル基含有化合物に対し、ヒドロシル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(A)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。



(nは2～4の整数、mは5～10の整数)

重合体と硬化剤は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ポイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

重合体と硬化剤との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化

白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、ビニル系重合体(I)のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

硬化温度については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で硬化させるのがよい。

水酸基の場合

本発明の水酸基を有する重合体は、水酸基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、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多価イソシアネート化合物、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等のアミノプラスチック樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

アミノ基の場合

本発明のアミノ基を有する重合体は、アミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、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多価イソシアネ

ート化合物、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化物等のアミノプラスチック樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

エポキシ基の場合

本発明のエポキシ基を有する重合体の硬化剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪族アミン類、脂環族アミン類、芳香族アミン類；酸無水物；ポリアミド；イミダゾール類；アミンイミド；ユリア；メラミンとその誘導体；ポリアミンの塩；フェノール樹脂；ポリメルカプタン、ポリスルフィド；芳香族ジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレニウム塩等の光・紫外線硬化剤等が用いられる。

重合性の炭素－炭素二重結合の場合

重合性の炭素－炭素二重結合を有する重合体は、その重合性の炭素－炭素二重結合の重合反応により架橋させることができる。

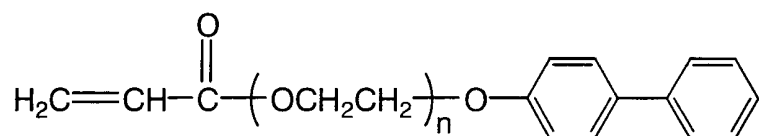
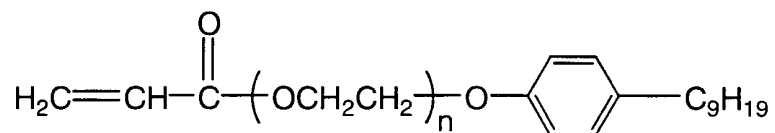
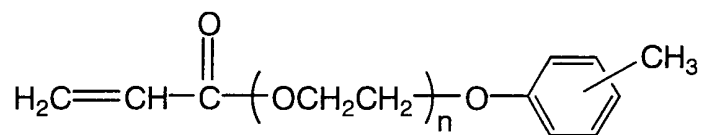
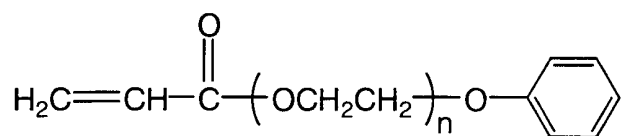
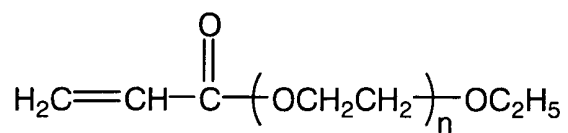
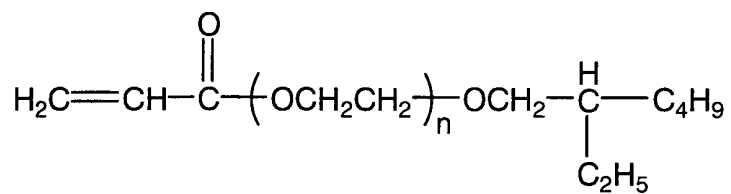
架橋の方法としては、活性エネルギー線で硬化するもの、あるいは、熱で硬化するものが挙げられる。活性エネルギー線硬化性組成物においては、光重合開始剤が光ラジカル開始剤、あるいは、光アニオン開始剤であることが好ましい。熱硬化性組成物においては、熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものであるが好ましい。

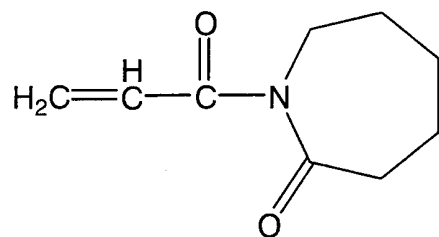
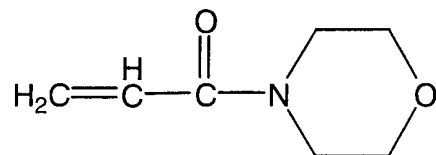
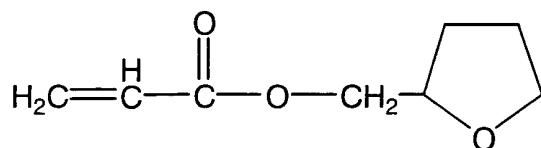
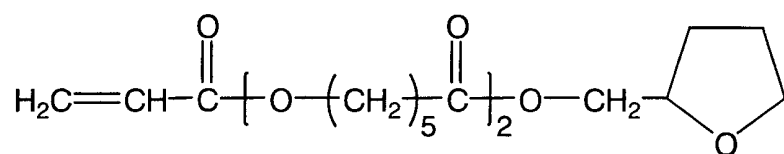
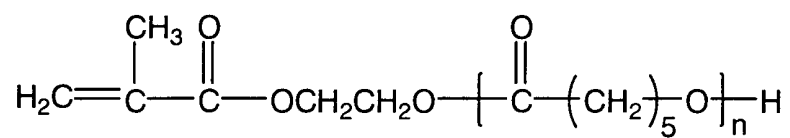
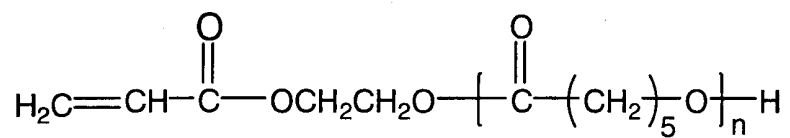
以下に詳細にこれらの架橋反応について説明する。

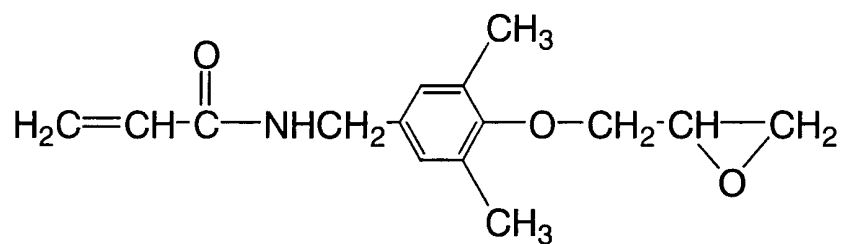
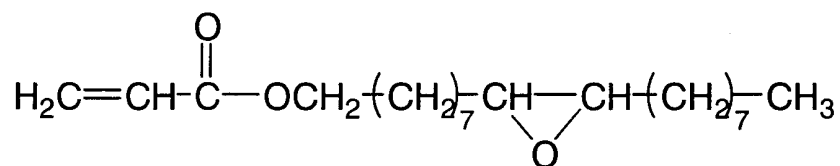
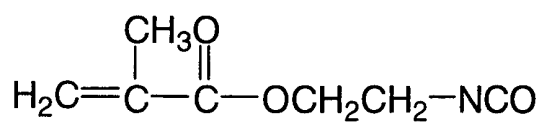
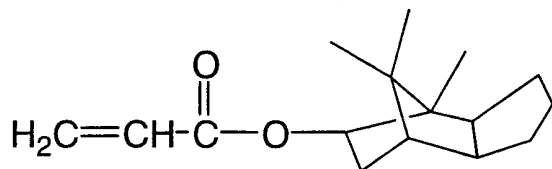
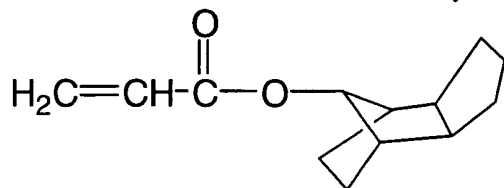
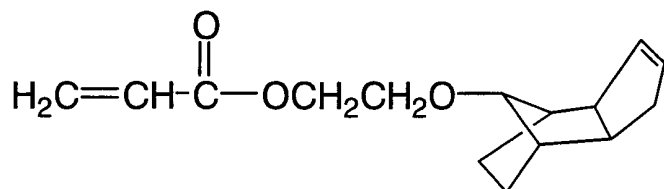
重合性の炭素－炭素二重結合を有する重合体を架橋させる場合には、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び

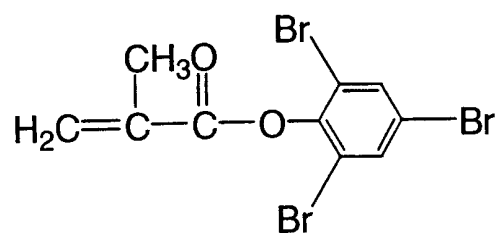
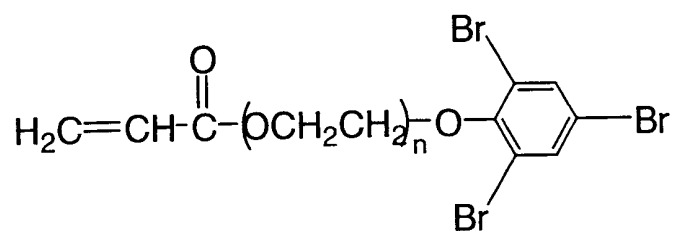
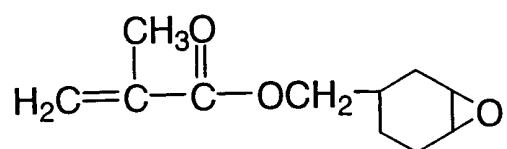
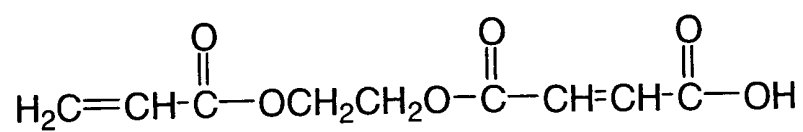
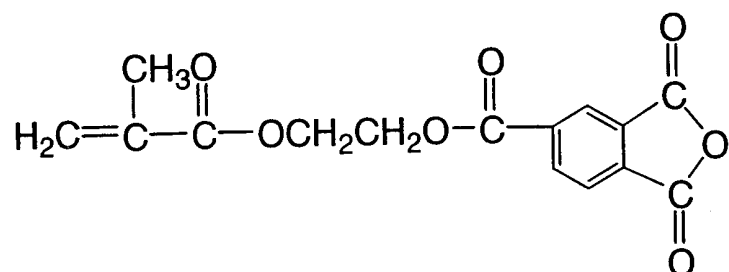
／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、アクリル官能性基を持つものが好ましい。

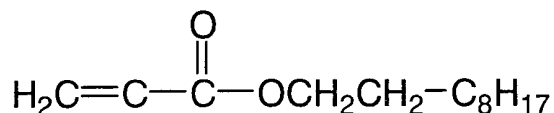
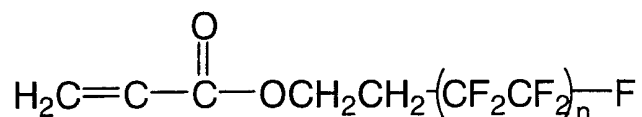
上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。











(式中、nは0～20の整数を表す)

スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラブromoビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリ

レート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、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等）から得られたウレタン樹脂を水酸基含有（メタ）アクリレート〔ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等〕を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

また、アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、UVや電子線などの活性エネルギー線によることが好ましい。

活性エネルギー線により架橋させる場合には、光重合開始剤を含有することが好ましい。

本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセ

トフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3,9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001~10重量部が好ましい。

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが

、その光重合開始剤開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

また、重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、熱によることが好ましい。

活性エネルギー線により架橋させる場合には、熱重合開始剤を含有することが好ましい。

本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

適切な過酸化化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート (L

upersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

適切なレドックス (酸化還元) 開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス (メチルイソブチレート)、*t*-ブチルパーオキシピバレート、及びジ (4-*t*-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部、より好ましくは約0.025~2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。

本発明の熱硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、

使用する熱開始剤、重合体（I）及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃～250℃の範囲内が好ましく、70℃～200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

<接着性付与剤>

本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(

3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類; β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類; ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類; γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類; トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、架橋性官能基含有重合体100部に対し、0.1~20部の範囲で使用される。特に、0.5~10部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

<可塑剤>

本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤が必要に応じて用いられる。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、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等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；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、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノ

マーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、ビニル系重合体(I) 100重量部に対して5~150重量部、好ましくは10~120重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現なくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

<物性調整剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。

物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

<チクソ性付与剤（垂れ防止剤）>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。

また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

その他の添加剤

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。

<用途>

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品

材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

実施例

以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

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

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

（製造例1）

（アルケニル基を有するカルボン酸塩の合成）

メタノール（250 mL）に10-ウンデセン酸（150 g、0.814 mol）、カリウム-tert-ブトキシド（91.3 g、0.814 mol）を加え、0℃で攪拌した。減圧加熱下で揮発分を留去することにより、下式に示すウンデセン酸カリウムを得た。



（BAセミバッチ重合-5 kg）

10 Lのガラス反応容器に窒素雰囲気下、臭化第一銅（35.3 g、0.246

mol)、アセトニトリル(470 mL)を投入し、70℃で60分間加熱した。これにアクリル酸ブチル(940 mL、6.56 mol)を加えてさらに60分攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン(2.00 mL、9.58 mmol)を加えて重合を開始した。55分後からアクリル酸ブチル(3.76 L、26.2 mol)を260分かけて加えた。この最中、反応溶液のサンプリングを行なって反応を追跡しながら、ペンタメチルジエチレントリアミン(5.00 mL、24.0 mmol)を少量ずつ加えた。アクリル酸ブチルの添加後さらに90分加熱を続けた。この時GC測定よりアクリル酸ブチルの消費率は97.1%であった。混合物をトルエンで希釈して活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去することで無色透明重合体[1]を得た。得られた重合体[1]の数平均分子量は10800、分子量分布は1.15であった。

上記重合体(2.0 kg)、上記ウンデセン酸カリウム(89 g)及びジメチルアセトアミド2 Lをガラス容器に加え、窒素雰囲気下70℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液の揮発分を減圧加熱下で除去した後、トルエンで希釈してろ過した。ろ液から減圧加熱下で揮発分を留去して溶液を濃縮した。これに珪酸アルミ(協和化学製、キーワード700 PEL)をポリマーに対して20 wt%加え、100℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液から減圧加熱下で揮発分を留去することにより、アルケニル基末端重合体(重合体[2])を得た。¹H-NMR測定により、ポリマー1分子あたりに導入されたアルケニル基は1.8個であった。

1 L耐圧反応容器に重合体[2](589 g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(24.3 mL、0.20 mol)、オルトギ酸メチル(10.8 mL、0.098 mmol)、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニ

ル基に対してモル比で 5×10^{-4} 当量とした。反応混合物を 100°C で1時間加熱した。その後、ジメトキシメチル12、1ml追加し、更に 100°C で3時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体（重合体〔3〕）を得た。得られた重合体の数平均分子量は14200、分子量分布は1.6であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR分析により求めたところ、1.9個であった。

（製造例2）

還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr（8.39g、0.0585mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（112mL）を加え、オイルバス中 70°C で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（224mL）、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル（23.4g、0.0650mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（0.500mL、0.244mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。 70°C で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（895mL）を150分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（2.50mL、12.0mmol）を追加した。反応開始より310分経過後に1,7-オクタジエン（288mL、1.95mol）、トリアミン（4.0mL、0.0195mol）を加え、引き続き 70°C で240分加熱攪拌した。

反応混合物をヘキサンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体〔4〕）を得た。重合体〔4〕の数平均分子量は20000、分子量分布は1.3であった。

還流管付2Lセパラブルフラスコに、重合体〔4〕（1.0kg）、安息香酸カリウム（34.8g）、N,N-ジメチル酢酸アミド（1L）を仕込み、窒素気流下 70°C で15時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチル酢酸アミドを除去

した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な安息香酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体〔5〕を得た。

還流管付2L丸底フラスコに、重合体〔5〕（1kg）、珪酸アルミ（200g、協和化学製、キーワード700PEL）、トルエン（1L）を仕込み、窒素気流下100℃で5.5時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体〔6〕を得た。

1L耐圧反応容器に重合体〔6〕（718.80g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（27.55mL、0.223mol）、オルトギ酸メチル（8.14mL、0.074mol）、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 5×10^{-4} 当量とした。反応混合物を100℃で5時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体（重合体〔7〕）を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により23000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子当たり導入された平均のシリル基の数を ^1H NMR分析により求めたところ、1.7個であった。

（製造例3）

（アルケニル基を有するカルボン酸塩の合成）

メタノール（250mL）に10-ウンデセン酸（150g、0.814mol）、カリウム-tert-ブトキシド（91.3g、0.814mol）を加え、0℃で攪拌した。減圧加熱下で揮発分を留去することにより、下式に示すウンデセン酸カリウムを得た。



(BAセミバッチ重合 - 1 kg)

2 Lのガラス反応容器に窒素雰囲気下、臭化第一銅 (8.39 g、0.0585 mol)、アセトニトリル (112 mL) を投入し、70℃で60分間加熱した。これにアクリル酸ブチル (224 mL、1.56 mol) を加えてさらに30分攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン (0.41 mL、1.95 mmol) を加えて重合を開始した。この後反応溶液のサンプリングを行なって反応を追跡しながらペンタメチルジエチレントリアミン (5.66 mL、27.1 mmol) を加え、また反応開始から55分後からアクリル酸ブチル (895 mL、6.24 mol) を140分かけて加えた。アクリル酸ブチルの添加後さらに170分加熱を続けた。この時GC測定よりアクリル酸ブチルの消費率は92.9%であった。混合物をトルエンで希釈して活性アルミナで処理した後、揮発分を減圧下加熱して留去することで無色透明重合体 [8] を得た。得られた重合体 [8] の数平均分子量は21000、分子量分布は1.1であった。

上記重合体 [8] (0.35 kg)、上記ウンデセン酸カリウム (8.85 g) 及びジメチルアセトアミド 350 mL をガラス容器に加え、窒素雰囲気下70℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液の揮発分を減圧加熱下で除去した後、トルエンで希釈してろ過した。ろ液から減圧加熱下で揮発分を留去して溶液を濃縮した。これに珪酸アルミ (協和化学製、キーワード700PEL) をポリマーに対して20 wt% 加え、100℃で3時間加熱攪拌した。反応溶液をトルエンで希釈してろ過し、ろ液から減圧加熱下で揮発分を留去することにより、アルケニル基末端重合体 (重合体 [9]) を得た。¹H-NMR測定により、ポリマー1分子あたりに導入されたアルケニル基は1.9個であった。

1 L耐圧反応容器に重合体 [9] (350 g)、ジメトキシメチルヒドロシラン (12.3 mL、0.20 mol)、オルトギ酸メチル (3.65 mL、0.03

3 mmol)、および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル比で 5×10^{-4} 当量とした。反応混合物を100℃で90分加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体（重合体[10]）を得た。得られた重合体の数平均分子量は26000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.4個であった。

（製造例4）

還流塔および攪拌機付きの50L重合機に、CuBr（251.82g、1.76mmol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（3360mL）を加え、68℃で20分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（6.80L）、2, 5-ジブromoアジピン酸ジエチル（526.70g、1.46mmol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（12.0mL、0.0585mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（26.80L）を204分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（36.0mL、0.176mmol）を追加した。反応開始より397分経過後に1, 7-オクタジエン（8640mL、58.5mmol）、トリアミン（120mL、0.585mmol）を加え、80℃で240分加熱攪拌した。その後トリアミン（80mL、0.390mmol）を追加し、90℃で240分加熱攪拌した。

反応混合物をトルエンで希釈し、分離板型遠心沈降機を用いて不溶の銅錯体を除去し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体[11]）を得た。重合体[11]の数平均分子量は24000、分子量分布は1.21であった。

還流管付10Lセパラブルフラスコに、重合体[11] (3.0kg)、安息香酸カリウム(69.9g)、N,N-ジメチル酢酸アミド(3L)を仕込み、窒素気流下100℃で10時間加熱攪拌した。加熱減圧下でN,N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分(KBrおよび余剰な安息香酸カリウム)を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体[12]を得た。

還流管付10L丸底フラスコに、重合体[12] (3kg)、ハイドロタルサイト(450g、協和化学製、キーワード500SH、キーワード700SL)、キシレン(0.6L)を仕込み、窒素気流下130℃で5.0時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液を減圧留去することにより重合体[13]を得た。

2L反応容器に重合体[13] (1000g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(45mL、0.365mol)、オルトギ酸メチル(13.3mL、0.122mol)、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ(白金として30ppm)。反応混合物を100℃で10時間加熱攪拌した。反応途中で白金触媒、ジメトキシメチルシランを追加した。白金触媒の追加量は白金として120ppm、ジメトキシメチルシランの追加量は15mLであった。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体(重合体[14])を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により28500、分子量分布は1.4であった。重合体1分子当たりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.5個であった。

(実施例1)

製造例1で得られた重合体[3]100部に、比表面積が3.2m²/g(粒径

0.7 μm) の重質炭酸カルシウム (ソフトン3200 : 備北粉化工業製) 100部混合し、4価Sn触媒 (ジブチル錫ジアセチルアセトナート) を用い室内で2日、50℃硬化させ硬化物を得た。引張り試験は、シート状硬化物から2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて行われた (測定条件 : 23℃、200mm/min)。

(実施例2)

実施例1で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、同等の比表面積を持ち脂肪酸系の表面処理剤で処理された重質炭酸カルシウム (PO320B : 白石カルシウム製) を100部用いた以外は実施例1と同様にして硬化物を作製し、引張り試験をおこなった。

(比較例1)

実施例1で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ (粒径1.8 μm) の重質炭酸カルシウム (ホワイトンSB : 白石カルシウム製) を100部用いた以外は実施例1と同様にして硬化物を作製し、引張り試験をおこなった。

(比較例2)

比較例1で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、同等の比表面積を持ち脂肪酸系の表面処理剤で処理された重質炭酸カルシウム (ライトンA : 備北粉化工業製) を100部用いた以外は実施例1と同様にして硬化物を作製し、引張り試験をおこなった。

それぞれの硬化物の引張り試験の結果を表1に示した。

【表 1】

	比表面積 (m^2/g)	粒径 (μm)	M50 (MPa)	Tmax (MPa)	Eb (%)
実施例 1	3.2	0.7	0.60	1.75	180
実施例 2	3.2	0.7	0.57	1.21	160
比較例 1	1.2	1.8	0.59	1.06	100
比較例 2	1.2	1.8	0.58	0.90	110

(実施例 3)

製造例 2 で得られた重合体 [7] 100 部に、比表面積が $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (粒径 $0.7 \mu\text{m}$) の重質炭酸カルシウム (ソフトン 3200 : 備北粉化工業製) 100 部混合し、4 価 Sn 触媒 (ジブチル錫ジアセチルアセトナート) を用い室内で 2 日、 50°C 硬化させ硬化物を得た。

(実施例 4)

実施例 3 で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (粒径 $0.9 \mu\text{m}$) の重質炭酸カルシウム (ナノックス #25 : 丸尾カルシウム製) を 100 部用いた以外は実施例 3 と同様にして硬化物を作製した。

(比較例 3)

実施例 3 で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (粒径 $1.8 \mu\text{m}$) の重質炭酸カルシウム (ホワイトン SB : 白石カルシウム製) を 100 部用いた以外は実施例 3 と同様にして硬化物を作製した。

それぞれ、硬化後の硬化物の引張試験を行なった。引張り試験は、シート状硬化物から 2 (1/3) 号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて行われた (測定条件 : 23°C 、 $200 \text{ mm}/\text{min}$)。結果を表 2 に示した。

【表 2】

	比表面積 (m^2/g)	粒径 (μm)	M50 (MPa)	Tmax (MPa)	Eb (%)
実施例 3	3.2	0.7	0.23	1.53	320
実施例 4	2.5	0.9	0.28	1.46	330
比較例 3	1.2	1.8	0.28	0.95	240

(実施例 5)

製造例 3 で得られた重合体 [10] 100 部に、比表面積が $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (粒径 $0.7 \mu\text{m}$) の重質炭酸カルシウム (ソフトン 3200 : 備北粉化工業製) 100 部混合し、4 価 Sn 触媒 (ジブチル錫ジアセチルアセトナート) を用い室内で 2 日、 50°C 硬化させ硬化物を得た。

(実施例 6)

実施例 5 で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、同等の比表面積を持ち脂肪酸系の表面処理剤で処理された重質炭酸カルシウム (PO320B : 白石カルシウム製) を 100 部用いた以外は実施例 5 と同様にして硬化物を作製した。

(比較例 4)

実施例 5 で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (粒径 $1.8 \mu\text{m}$) の重質炭酸カルシウム (ホワイトン SB : 白石カルシウム製) を 100 部用いた以外は実施例 5 と同様にして硬化物を作製した。

それぞれの硬化後の硬化物の引張試験を行なった。引張り試験は、シート状硬化物から 2 (1/3) 号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて行われた (測定条件 : 23°C 、 $200 \text{ mm}/\text{min}$)。結果を表 3 に示した。

【表 3】

	比表面積 (m ² /g)	粒径 (μm)	M50 (MPa)	Tmax (MPa)	Eb (%)
実施例 5	3.2	0.7	0.38	1.43	210
実施例 6	3.2	0.7	0.37	1.35	270
比較例 4	1.2	1.8	0.40	0.95	140

また、ガラス板（JIS A 5758用：50×50×5mm）の上に作製した実施例 1 と 2 および比較例 1 と 2 の硬化物に対しては、キセノンウェザーメーター（スガ試験機 SX120 型、放射強度 180W、ブラックパネル温度 63℃、照射 2 時間中降雨 18 分）にてガラス面側より 500h 光等を照射した。照射後に手剥離試験を行ない、破壊状況を見た。結果を表 4 に示した。

【表 4】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
手剥離試験（初期）	○	○	○	○
（SWM 500h 後）	○	○	△	△

手剥離試験：凝集破壊(CF) ← ○ > △ > × → 界面破壊(AF)

表中、○は凝集破壊を、×は界面破壊を、△は凝集破壊した部分と界面破壊した部分が混在するしたものを表す。

（実施例 7）

製造例 4 で得られた重合体 [14] 100 部に、DIDP（協和醗酵製）50 部と、比表面積が 3.2 m²/g（粒径 0.7 μm）の重質炭酸カルシウム（ソフトン 3200：備北粉化工業製）200 部を手混ぜした後、3 本ペイントロールを用い充分混合して硬化性組成物を得た。配合物の粘度を BS 型粘度計（ローター No. 7、測定環境 23℃）にて測定した。結果を表 5 に示した。

(実施例 8)

実施例 1 で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、同様に比表面積が $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ (粒径 $1.2 \mu\text{m}$) である重質炭酸カルシウム (ナノックス # 25 : 丸尾カルシウム製) を 200 部用いた以外は実施例 7 と同様にして硬化性組成物を作製した。配合物の粘度を BS 型粘度計 (ローター No. 7、測定環境 23°C) にて測定した。結果を表 5 に示した。

(比較例 5)

実施例 1 で用いた重質炭酸カルシウムの代わりに、比表面積が $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ (粒径 $1.8 \mu\text{m}$) の重質炭酸カルシウム (ホワイトン SB : 白石カルシウム製) を 200 部用いた以外は実施例 7 と同様にして硬化性組成物を作製した。配合物の粘度を BS 型粘度計 (ローター No. 7、測定環境 23°C) にて測定した。結果を表 5 に示した。

【表 5】

		実施例 7	実施例 8	比較例 5
比表面積 (m^2/g)		3.2	2.3	1.2
粒径 (μm)		0.7	1.2	1.8
粘 度 Pa· s	1rpm	219	213	120
	2rpm	216	207	123
	5rpm	206	190	124
	10rpm	198	175	122
粘 比	1rpm/10rpm	1.1	1.2	1.0
	2rpm/10rpm	1.1	1.2	1.0

表 5 の結果より、実施例 7 及び実施例 8 の配合物の粘比が、比較例 5 よりも大きくなっていることがわかる。粘比というのは、低剪断時 (1ないし 2 rpm) の粘

度と高剪断時（10 rpm）での粘度を比較した値であり、低剪断時の粘度は静止状態での粘度に近く、高剪断時での粘度は施工作業時の粘度に近い。したがって、粘比が大きいということは静止時の粘度が比較的高く、施工時の粘度が低いことを意味しており、粘比が大きいと作業時に粘度が低くて、ヘラ切れ性も良くなるため作業し易くなり、また、施工後はタレが起きにくくなる。

産業上の利用可能性

本発明は、架橋性シリル基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物に関する。

本発明の硬化性組成物は、例えば、建築用弾性シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材等の電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、塗料等に利用できる。

請求の範囲

1. 以下の二成分：
(A) 架橋性官能基を少なくとも1個有するビニル系重合体 (I)、及び、(B) 比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の重質炭酸カルシウム (II)、を含有する硬化性組成物。
2. ビニル系重合体 (I) の分子量分布が1.8未満である請求項1記載の硬化性組成物。
3. ビニル系重合体 (I) の主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを主として重合して製造される場合の請求項1または2記載の硬化性組成物。
4. ビニル系重合体 (I) が、(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
5. ビニル系重合体 (I) が、アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
6. ビニル系重合体 (I) がアクリル酸エステル系重合体である請求項5に記載の硬化性組成物。
7. ビニル系重合体 (I) がアクリル酸ブチル系重合体である請求項6に記載の硬化性組成物。
8. ビニル系重合体 (I) の架橋性官能基が、架橋性シリル基であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
9. ビニル系重合体 (I) の架橋性官能基が、アルケニル基であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
10. ビニル系重合体 (I) の架橋性官能基が、水酸基であることを特徴とする

請求項 1～7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

1 1. ビニル系重合体 (I) の架橋性官能基が、アミノ基であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

1 2. ビニル系重合体 (I) の架橋性官能基が、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

1 3. ビニル系重合体 (I) の架橋性官能基が、エポキシ基であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の硬化性組成物。

1 4. ビニル系重合体 (I) の主鎖がリビングラジカル重合法により製造されるものであることを特徴とする請求項 1～1 3 のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

1 5. リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項 1 4 記載の硬化性組成物。

1 6. 原子移動ラジカル重合が、周期律表第 7 族、8 族、9 族、1 0 族、または 1 1 族元素を中心金属とする遷移金属錯体より選ばれる錯体を触媒とすることを特徴とする請求項 1 5 記載の硬化性組成物。

1 7. 触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる錯体であることを特徴とする請求項 1 6 記載の硬化性組成物。

1 8. 触媒とする金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項 1 7 記載の硬化性組成物。

1 9. 重質炭酸カルシウム (I I) が、表面処理した重質炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項 1～1 8 のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

2 0. ビニル系重合体 (I) 1 0 0 重量部に対して、重質炭酸カルシウム (I I) を 5～5 0 0 重量部含有することを特徴とする請求項 1～1 9 のうちいずれか一

項に記載の硬化性組成物。

21. (C)成分として、シランカップリング剤を0.1～20重量部を、更に含有することを特徴とする請求項1～19のうちいずれか一項に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L57/00, C08K3/26

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 C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

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	JP, 10-316811, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; Par. Nos. [0008] to [0012]; example (Family: none)	1-3, 8, 10, 11, 14 -21
X	JP, 10-316804, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; Par. Nos. [0009] to [0013]; example (Family: none)	1-3, 8, 11, 14-21
X	JP, 11-293130, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. No. [0017]; example (Family: none)	1-3, 8-10, 12, 14 -21
X	US, 5880195, A (DOW CORNING CORP), 09 March, 1999 (09.03.99), Claims; example & JP, 11-001601, A Claims; example	1-3, 9, 12, 14-21
	JP, 11-246762, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 14 September, 1999 (14.09.99),	

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
27 March, 2001 (27.03.01)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2001 (03.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09162

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Claims; Par. Nos. [0005], [0011] to [0012], [0038]; example (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L57/00, C08K3/26		
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 ⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08		
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	JP, 10-316811, A (鐘淵化学工業株式会社) 2. 12 月. 1998 (02. 12. 98), 特許請求の範囲、第【0008】-【0012】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 8, 10, 11, 14-21
X	JP, 10-316804, A (鐘淵化学工業株式会社) 2. 12 月. 1998 (02. 12. 98), 特許請求の範囲、第【0009】-【0013】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 8, 11, 14-21
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 27. 03. 01	国際調査報告の発送日 03.04.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JJP) 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) 藤本 保 印	4 J 9552
電話番号 03-3581-1101 内線 3495		

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
X	JP, 11-293130, A (横浜ゴム株式会社) 26. 10 月. 1999 (26. 10. 99), 特許請求の範囲、第【0017】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 8-10, 12, 14-21
X	US, 5880195, A (DOW CORNING CORP) 9. 3月. 1999 (09. 03. 99), 特許請求の範囲、実施例 & JP, 11-001601, A, 特許請求の範囲、実施例	1-3, 9, 12, 14-21
X	JP, 11-246762, A (鐘淵化学工業株式会社) 14. 9 月. 1999 (14. 09. 99), 特許請求の範囲、第【0005】段落、第【0011】-【001 2】段落、第【0038】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-12