



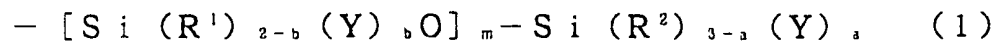
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 57/06, C09D 5/03, 157/06, C09J 157/06, C09K 3/10, C08F 8/42</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/05215</p> <p>(43) 国際公開日 1999年2月4日(04.02.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03348</p> <p>(22) 国際出願日 1998年7月28日(28.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/201106 1997年7月28日(28.07.97) JP 特願平9/207440 1997年8月1日(01.08.97) JP 特願平9/207441 1997年8月1日(01.08.97) JP 特願平9/207442 1997年8月1日(01.08.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべ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三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 藤田雅幸(FUJITA, Masayuki)[JP/JP] 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 総合研究所 神戸研究所内 Hyogo, (JP) 日下部正人(KUSAKABE, Masato)[JP/JP] 〒676-0027 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社 高砂工業所 合成樹脂研究センター内 Hyogo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。</p>	
<p>(54)Title: CURABLE ADHESIVE COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 接着性硬化性組成物</p> <p>(57) Abstract A curable adhesive composition consisting mainly of a vinyl polymer having at least one cross-linkable silyl group represented by the general formula (I). The composition is usable as a sealing material, pressure-sensitive adhesive, or coating composition. In the formula (I): <math>-\text{Si}(\text{R}^1)_{2-b}(\text{Y})_b\text{O}]_m-\text{Si}(\text{R}^2)_{3-a}(\text{Y})_a</math>, <math>\text{R}^1</math> and <math>\text{R}^2</math> each represents <math>\text{C}_{1-20}</math> alkyl, <math>\text{C}_{6-20}</math> aryl, <math>\text{C}_{7-20}</math> aralkyl, or triorganosiloxy represented by <math>(\text{R}^3)_3\text{SiO}-</math> (the three R's may be the same or different and each is a <math>\text{C}_{1-20}</math> monovalent hydrocarbon group), provided that when two or more <math>\text{R}^1</math>'s or <math>\text{R}^2</math>'s are present, they may be the same or different; Y represents a hydroxyl or hydrolyzable group, provided that when two or more Y's are present, they may be the same or different; and a is 0, 1, 2 or 3; b is 0, 1 or 2, and m is an integer of 0 to 19, provided that <math>a+mb \geq 1</math>.</p>		

(57)要約

一般式(1)で表される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を主成分とする接着性硬化性組成物。上記組成物は、シーリング材組成物、粘着剤組成物又は塗料用組成物として用いることができる。



式中、 $R^1$  及び  $R^2$  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、又は  $(R^1)_3SiO-$  は、炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の  $R^1$  は同一であってもよく、異なってもよい) で表されるトリオルガノシロキシ基を表し、 $R^1$  又は  $R^2$  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、水酸基又は加水分解性基を表し、 $Y$  が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は、0、1、2又は3を表す。 $b$  は、0、1又は2を表す。 $m$  は、0~19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$  を満足する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## 明細書

### 接着性硬化性組成物

#### 技術分野

本発明は、接着性又は粘着性を有する硬化性組成物、すなわち接着性硬化性組成物に関する。更に詳しくは、耐候性及び耐熱性に優れ、粘度が低いために取り扱い性が良好で、かつ一成分化が可能で塗装性にも優れたシーリング材組成物、並びに、耐候性及び耐熱性に優れ、粘度が低いために溶剤使用量を著しく低減させること（ハイソリッド化）が可能で環境負荷の小さい塗料用組成物及び粘着剤組成物に関する。

#### 背景技術

従来、建築分野等においては、耐候性及び耐熱性に優れるシーリング材組成物として、ケイ素原子に結合した水酸基又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いう）を有するシリコン系のシーリング材が一般に広く利用されている。シリコン系シーリング材は、耐候性の他、耐ムーブメント性、低温施工性等にも優れているが、塗料の付着性が悪いこと、目地周辺を汚染すること等が欠点として指摘されている。

また、最近、新しいタイプの耐候性シーリング材として、末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレン系のシーリング材が提案されている。ポリイソブチレン系シーリング材は、耐候性の他、耐透湿性にも優れているが、粘度が高く作業性が悪いこと、湿分を通しにくいために一成分化が困難であること等が指摘されている。

ビニル系又は（メタ）アクリル系重合体は、耐候性に優れているため、高耐候性シーリング材におけるベースポリマーとしての可能性を有している。なかでも、架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体は、高耐候性塗料として既に実用化されていることから極めて有望である。しかしながら、通常、上記重合体

は架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系モノマーと他のビニル系モノマーを共重合させることにより製造されているので、架橋性シリル基が分子鎖中にランダムに導入されている。このため、低モジュラス高伸び特性が要求される弾性シーリング材に上記重合体を用いることは困難を伴う。ビニル系又は（メタ）アクリル系重合体が、架橋性シリル基を主鎖末端に有していれば、新しいタイプの耐候性シーリング材として利用できるものと期待される。

一方、粘着剤組成物としては、アクリル系粘着剤が粘着付与樹脂を添加しなくともバランスのとれた粘着特性を有することから、天然ゴム系粘着剤と並んで大量に生産されている。アクリル系粘着剤は、分子量及び分子量分布の問題から、特に凝集力が不足するという欠点を有するため、それを改善するために架橋させることが一般的である。このような架橋方法としては、各種の形式が開発されており、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、多価カルボン酸、ポリアミン化合物、フェノール樹脂、イオウ化合物等の架橋剤を加える方法；架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を縮合触媒存在下に架橋させる方法等が提案されている。特に、架橋性シリル基を有するアクリル系重合体を主成分とする粘着剤は、シロキサン結合により架橋硬化するために、耐候性に優れるという利点を有する。

しかしながら、架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体を用いた粘着剤の場合でも、上と同様に、架橋性シリル基が分子鎖中にランダムに導入されていることから、低粘度化のために低分子量重合体を用いた場合には、架橋点の間隔が小さくなり、粘着剤に必要な弾性的性質が得られないという問題が生じる。粘着剤に弾性的な性質を付与するためには、上記重合体を高分子量体とし、共重合させる架橋性シリル基含有モノマーの使用量を少なくし、架橋点の間隔を大きくする方法がある。しかしながら、上記重合体を高分子量体にすると高粘度又は固形となるため、粘着剤として使用するにはかなり多量の溶剤を使用して低粘度化する必要がある。このような溶剤型の粘着剤は、フィルム等の基材に塗工した後溶剤を揮散させるが、これには多量の熱エネルギーを消費し、火災発生の原因になったり、人体に悪影響を及ぼす可能性があることから、無溶剤化又はハイソリッド化が求められており、上記重合体を高分子量化するには限界がある。

この問題を解決するために、分子量が比較的小さく、充分低粘度である条件を満たした、架橋性シリル基が主鎖末端に導入された（メタ）アクリル系重合体を粘着剤のベースポリマーに用いることが提案されている。

また、架橋性シリル基を有するビニル系又は（メタ）アクリル系重合体は、適当な縮合触媒の存在下で架橋硬化することにより、耐候性に優れた塗膜が得られるため、溶剤系及び水系の高耐候性塗料用組成物のベースポリマーとしても利用されている。

最近では、地球環境に対する関心の高まりから、大量の溶剤を揮散する溶剤型塗料は敬遠され、塗料の一層のハイソリッド化が求められている。一般に、塗工時の展延性を確保しつつ、ビニル系又は（メタ）アクリル系塗料のハイソリッド化を達成するためには、低粘度化が必要であり、重合体の分子量を小さくする必要がある。しかし、分子量を小さくすると、ビニル系又は（メタ）アクリル系重合体が本来有する耐候性が失われてしまうという問題が生じる。

これを解決する一つの方法として、ビニル系又は（メタ）アクリル系重合体の分子量分布、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（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）を小さくすることにより、重合体の粘度を下げ、ハイソリッド化を達成する方法が考えられる。しかし、塗料に用いられるビニル系又は（メタ）アクリル系重合体は、通常、フリーラジカル重合により製造されており、分子量分布の広い（通常、 $M_w/M_n$ の値が2以上の）重合体しか得られなかった。

また、低粘度化のために分子量を小さくすると、それに伴い架橋点の間隔が短くなり、硬化した際に非常に架橋密度の高い塗膜となる。その結果、得られる塗膜は弾性的な性質に極めて乏しく、被塗物の変形に追随できないといった問題が生じる。この問題を解決する一つの手段は、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系又は（メタ）アクリル系重合体を塗料の主成分として用いることである。主鎖末端に架橋性シリル基を有することにより、分子量を適当な長さに保ったまま、架橋点間距離を効果的に広くすることができ、その結果、得られる塗膜に弾性的な性質を付与することができる。

以上のように、物性を低下させずに低粘度のシーリング材組成物、粘着剤組成

物及び塗料組成物を得るためには、主鎖末端に架橋性シリル基を有する分子量分布の狭いビニル系又は（メタ）アクリル系重合体を得ることが必要であるが、これまでこのような重合体を製造することは容易ではなかった。

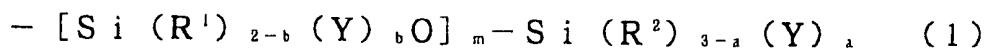
このような主鎖末端に架橋性シリル基を有する重合体を合成する試みとしては、例えば、特公平3-14068号公報において、架橋性シリル基含有メルカプタン、架橋性シリル基含有ジスルフィド及び架橋性シリル基含有ラジカル重合開始剤の存在下で、（メタ）アクリル系モノマーを重合させる方法が開示されており、また、特公平4-55444号公報において、架橋性シリル基含有ヒドロシラン化合物又はテトラハロシランの存在下で、アクリル系モノマーを重合させる方法が開示されている。しかし、これらの方法では両末端に確実に架橋性シリル基を導入することは難しく、ゲル分率など硬化性の面で不充分である。

更に、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィドを開始剤に対して大量に用いることにより、末端に水酸基を有するアクリル系重合体を合成し、更にこの水酸基を変換することにより得られる末端に架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体を含有してなる室温硬化性組成物が開示されている。この合成方法においては、比較的高い比率で末端に架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体を得られるものの、高価な連鎖移動剤である水酸基含有ポリスルフィドを大量に使用しなければならず、製造工程上問題がある。また、分子量分布が広くなるため、重合体の粘度が高くなるという問題もある。

従って、本発明は、上述の現状に鑑み、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を主成分として用いて、耐候性及び耐熱性に優れ、かつ粘度が低い接着性硬化性組成物を得ることを目的とするものである。

#### 発明の要約

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される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を主成分とする接着性硬化性組成物である。



式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一若しくは異なって、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は  $(R')$ 、S

$i$  O-で表されるトリオルガノシロキシ基を表す（式中、 $R'$  は、炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。複数の $R'$  は、同一であってもよく又は異なってもよい。）。 $R^1$  又は $R^2$  がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく又は異なってもよい。 $Y$ は、水酸基又は加水分解性基を表す。 $Y$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく又は異なってもよい。 $a$ は、0、1、2又は3を表す。 $b$ は、0、1又は2を表す。 $m$ は、0～19の整数を表す。ただし、 $a$ 、 $b$ 及び $m$ は、 $a + mb \geq 1$ を満足する。

#### 発明の詳細な開示

本発明の接着性硬化性樹脂組成物は、上記一般式(1)で表される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を含有してなるものである。

上記一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は、( $R'$ )。Si O-で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。式中、 $R'$ は、炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。複数の $R'$ は、同一であってもよく、異なってもよい。 $R^1$ 又は $R^2$ がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく又は異なってもよい。

上記一般式(1)において、 $Y$ は水酸基又は加水分解性基を表す。 $Y$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく又は異なってもよい。

上記加水分解性基としては特に限定されず、例えば、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が好ましい。

上記一般式(1)において、 $a$ は、0、1、2又は3を表し、 $b$ は、0、1又は2を表す。 $m$ は0～19の整数を表す。ただし、水酸基及び加水分解性基の総和、すなわち $a + mb$ は、1以上の整数である。すなわち、上記一般式(1)中に、少なくとも1個の $Y$ を含む。

上記架橋性シリル基を構成するケイ素原子は、1個存在していてもよく、2個

以上存在していてもよい。シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は、20個程度までであってもよい。

上記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、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-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-メトキシプロピル、(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)アクリル酸ステアシル、(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、 $\gamma$ -(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、 $\alpha$ -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、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド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、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、上記表現形式で、例えば、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸を表す。

上記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しては、物性面から、上記ビニル系モノマーのうち(メタ)アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて重合することにより得られる(メタ)アクリル系重合体が好ましい。

上記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分子量としては特に限定されないが、500~100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

上記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( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ )としては特に限定されないが、接着性硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、上記分子量分布は狭いものが好ましい。具体的には、上記 $M_w/M_n$ の値は、1.8未満が好ましい。より好ましくは1.7以下、なお好ましくは1.6以下、更に好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.4以下、最も好ましくは1.3以下である。

上記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特に限定されず、種々の方法を用いることができる。しかしながら、モノマーの汎用性及び制御の容易性の観点から、ラジカル重合法により主鎖に架橋性シリル基を直接導入する方法、及び、1段階又は数段階の反応で架橋性シリル基に変換できる特定の官能基を有するビニル系重合体をラジカル重合法により得た後、この特定の官能基を架橋性シリル基に変換する方法が好ましい。

架橋性シリル基を含む特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物等を用いて、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、末端等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」に分類することができる。

「一般的なラジカル重合法」は、簡便な方法であり本発明でも使用可能であるが、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、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行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、重合成長末端が停止反応等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り、本発明でも使用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の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によるので分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得ることができない。

これらの重合法と異なり、「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等による停止反応が起こりやすいため制御が難しい

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、分子量分布の狭い重合体 ( $M_w/M_n$  の値が 1.1 ~ 1.5 程度の重合体) が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を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」では、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。本発明におけるリビング重合の定義も後者である。

「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、例えば、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (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等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) 等が挙げることができる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、上記「原子移動ラジカル重合法」は、上述の「リビングラジカル重合法」の利点に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を主鎖末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、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より好ましいものである。

上記「原子移動ラジカル重合法」は、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物等を開始剤として、遷移金属錯体を触媒として、上述したモノマー及び必要に応じて溶剤等を用いて重合を行うものである。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・ソサイエティー、1995年、117巻、5614頁；マクロモレキュールズ、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；Sawamotoら、マクロモレキュールズ、1995年、28巻、1721頁等が挙げられる。

上記「原子移動ラジカル重合法」において開始剤として用いられる有機ハロゲン化合物としては、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合物が好ましく、具体的には、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカルボニル化合物、ベンジル位にハロゲンを有する化合物等を挙げるができる。

上記「原子移動ラジカル重合法」の触媒として用いられる遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体等を挙げるができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄及び2価のニッケルの錯体を挙げるができる。なかでも、銅の錯体がより好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記1価の銅の化合物としては特に限定されず、例えば、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、過塩素酸第一銅等を挙げるができる。銅の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  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  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ッド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体  $[\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体  $[\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2]$  も、触媒として好適である。

上記溶剤としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記「原子移動ラジカル重合法」は、0～200℃の範囲で行うことができる。好ましくは、室温～150℃の範囲である。

次に、上記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を以下の(A)～(E)において具体的に例示して説明するが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

(A) ヒドロシリル化触媒存在下で、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、架橋性シリル基及びイソシアネート基等の水酸基と反応し得る官能基を併せ持つ化合物を反応させる方法。

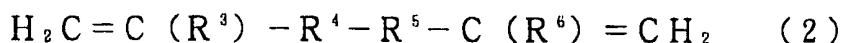
(C) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、重合性のアルケニル基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。

(D) 架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いてラジカル重合を行う方法。

(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、架橋性シリル基を有する安定化カルバニオンを反応させる方法。

上記合成方法(A)において用いられ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の合成方法としては特に限定されず、例えば、次に述べる(A-a)～(A-j)の方法等を挙げることができる。

(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、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式(2)等で表される重合性のアルケニル基及び重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



式中、 $\text{R}^3$  は、水素又はメチル基を表す。 $\text{R}^4$  は、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、又は、 $o-$ 、 $m-$ 若しくは $p-$ フェニレン基を表す。 $\text{R}^5$  は、直接結合、又は、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。 $\text{R}^6$  は、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。

なお、上記重合性のアルケニル基及び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としては特に限定されないが、得られる重合体にゴムの性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期又は所定のビニル系モノマーの反応終了後に、第2のモノマー成分として反応させるのが好ましい。

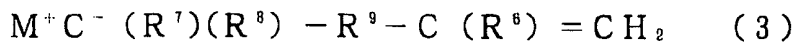
(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期又は所定のビニル系モノマーの反応終了後に、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン等の、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を第2のモノマー成分として反応させる方法。

以下の(A-c)~(A-f)の方法は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体から、上記アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を得る方法である。なお、上記反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体は、後述する(E-a)及び(E-b)の方法により得ることができる。

(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、アリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫等の有機錫等に代表されるアルケニル基含有有機金属化合物を反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。

(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、下記一般式(3)等で表される、アルケニル基を有する安定化カル

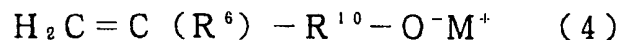
バニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



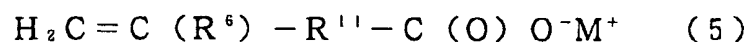
式中、 $R^6$  は、上述したものと同様である。 $R^7$  及び  $R^8$  は、ともにカルバニオン  $C^-$  を安定化する電子吸引基、又は、一方が上記電子吸引基で他方が水素、炭素数 1～10 のアルキル基若しくはフェニル基を示す。 $R^9$  は、直接結合、又は、1 個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数 1～10 の 2 価の有機基を表す。 $M^+$  は、アルカリ金属イオン又は 4 級アンモニウムイオンを表す。 $R^7$  及び  $R^8$  の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$  又は  $-CN$  が好ましい。ここで、 $R$  は、水素、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 7～10 のアラルキル基を表す。

(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亜鉛等の金属単体又は有機金属化合物を作用させて調製したエノレートアニオンに、ハロゲン原子、アセチル基等の脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基含有カルボニル化合物、アルケニル基含有イソシアネート化合物、アルケニル基含有酸ハロゲン化物等のアルケニル基含有求電子化合物を反応させる方法。

(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、下記一般式 (4) 等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式 (5) 等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



式中、 $R^6$  及び  $M^+$  は、上述したものと同様である。 $R^{10}$  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。



式中、 $R^6$  及び  $M^+$  は、上述したものと同様である。 $R^{11}$  は、直接結合、又は、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。

更に、上記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できるが、具体的な方法と

しては特に限定されず、例えば、下記の(A-g)～(A-j)の方法等を挙げることができる。なお、上記水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、後述する(B-a)～(B-i)の方法により得ることができる。

(A-g) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体にナトリウムメトキシド等の塩基を作用させて得られる重合体を、塩化アリル等のアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

(A-h) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を、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と反応させる方法。

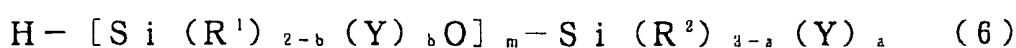
(A-i) ピリジン等の塩基存在下で、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を(メタ)アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

(A-j) 酸触媒の存在下で、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体をアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸と反応させる方法。

上記アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、上述した(A-a)及び(A-b)の方法等の、アルケニル基を導入するに際してハロゲン原子が直接関与しない場合、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。この場合、制御がより容易である点から、(A-b)の方法がより好ましい。

一方、上述した(A-c)～(A-f)の方法等の、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、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として用いるラジカル重合(原子移動ラジカル重合法)により得られる、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。この場合、制御がより容易である点から、(A-f)の方法がより好ましい。

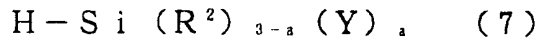
上記合成方法(A)において用いられる、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に限定されず、例えば、下記一般式(6)で表される化合物等を挙げることができる。





式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 及び $Y$ は、上述したものと同様である。

なかでも、入手容易な点から、下記一般式(7)で表される化合物が好ましく用いられる。



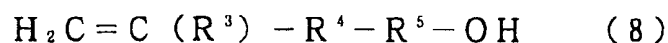
式中、 $R^2$ 、 $Y$ 及び $a$ は、上述したものと同様である。

上記合成方法(A)において、上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を上記重合体のアルケニル基に付加させる際には、通常、ヒドロシリル化触媒として、遷移金属触媒が用いられる。

上記遷移金属触媒としては特に限定されず、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； $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等の白金化合物以外の化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記合成方法(B)において、更には上記方法(A-g)～(A-j)においても用いられる、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては特に限定されず、例えば、次に述べる(B-a)～(B-i)の方法等を挙げることができる。

(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、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式(8)等で表される重合性のアルケニル基及び水酸基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は、上述したものと同様である。

なお、上記重合性のアルケニル基及び水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に限定されないが、得られる重合体にゴム的な性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期又は所定のビニル系モノマーの反応終了後に、第2のモノマー成分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

合反応の終期又は所定のビニル系モノマーの反応終了後に、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコール等のアルケニルアルコールを第2のモノマー成分として反応させる方法。

(B-c) 特開平5-262808号公報等の開示されているような方法で、水酸基含有ポリスルフィド等の水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いて上述のビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-d) 特開平6-239912号公報、特開平8-283310号公報等の開示されているような方法で、過酸化水素又は水酸基含有開始剤を用いて上述のビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e) 特開平6-116312号公報等の開示されているような方法で、アルコール類を過剰に用いて上述のビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-f) 特開平4-132706号公報等の開示されているような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解又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。

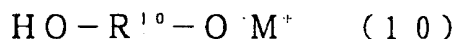
(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(9)等で表される、水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



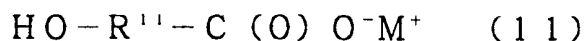
式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、上述したものと同様である。 $R^1$ 及び $R^2$ の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 及び $-CN$ が好ましい。ここで、 $R$ は、上述したものと同様である。

(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亜鉛等の金属単体又は有機金属化合物を作用させて調製したエノレートアニオンに、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、下記一般式(10)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(11)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、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{M}^+$ は、上述したものと同様である。



式中、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{M}^+$ は、上述したものと同様である。

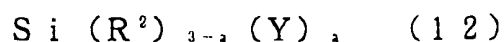
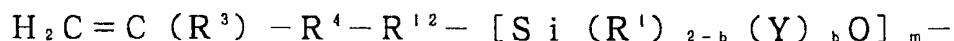
上記水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、上述した(B-a)～(B-e)等の、水酸基を導入するに際してハロゲン原子が直接関与しない場合、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。この場合、制御がより容易である点から、(B-b)の方法がより好ましい。

また、上述した(B-f)～(B-i)の方法等の、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ハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合には、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として用いるラジカル重合(原子移動ラジカル重合法)により得られる、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。この場合、制御がより容易である点から、(B-i)の方法がより好ましい。

上記合成方法(B)において用いられる、架橋性シリル基及びイソシアネート基等の水酸基と反応し得る官能基を併せ持つ化合物としては特に限定されず、例えば、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記合成方法(B)における反応の際には、必要により、公知のウレタン化反応の触媒を使用することもできる。

上記合成方法(C)において用いられる重合性のアルケニル基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては特に限定されず、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)アクリレート等の、下記一般式(12)で表される化合物等を挙げることができる。



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $Y$ 、 $a$ 、 $b$ 及び $m$ は、上述したものと同様である。 $R^{12}$ は、直接結合、又は、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。この化合物は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記合成方法(C)において、上記重合性のアルケニル基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期は特に限定されないが、得られる重合体にゴムの性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期又は所定のビニル系モノマーの反応終了後に、第2のモノマー成分として反応させるのが好ましい。

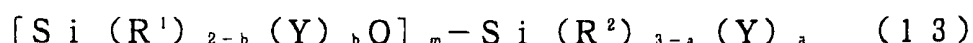
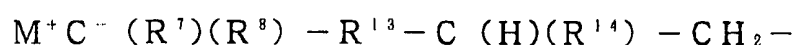
上記合成方法(D)において用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報に開示されているような、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシラン等を挙げるができる。

上記合成方法(E)において、更には上記方法(A-c)～(A-f)及び(B-f)～(B-i)においても用いられる、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方法としては特に限定されず、例えば、次に述べる(E-a)及び(E-b)の方法等を挙げるができる。

(E-a) 特開平4-132706号公報に開示されている方法で、四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレン等のハロゲン化物を連鎖移動剤として用いてラジカル重合を行う方法(連鎖移動剤法)。

(E-b) 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上述の原子移動ラジカル重合法。

上記合成方法(E)において用いられる、架橋性シリル基を有する安定化カルバニオンとしては特に限定されず、例えば、下記一般式(13)で等で表される化合物等を挙げるができる。



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $Y$ 、 $a$ 、 $b$ 、及び $m$ は、上述したものと同様である。 $R^{13}$ は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭

素数 1～10 の 2 価の有機基を表す。R<sup>14</sup> は、水素、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 7～10 のアラルキル基を表す。R<sup>7</sup> 及び R<sup>8</sup> の電子吸引基としては、-CO<sub>2</sub>R、-C(O)R 及び -CN が好ましい。ここで、R は、上述したものと同様である。

本発明の接着性硬化性組成物をゴムの性質が要求される用途において用いる場合には、上記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、架橋性シリル基の少なくとも 1 個を分子鎖末端に有するものが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性シリル基を分子鎖末端に有するものである。

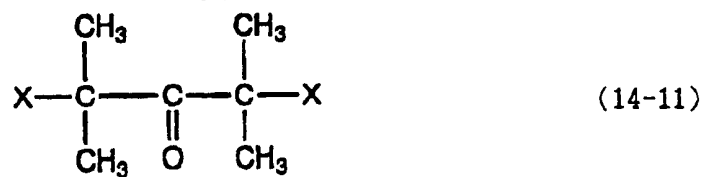
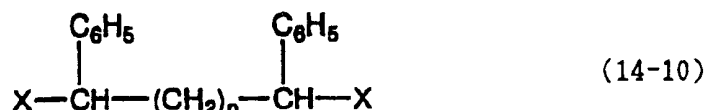
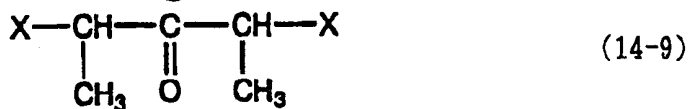
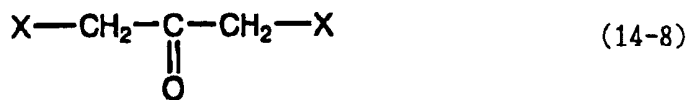
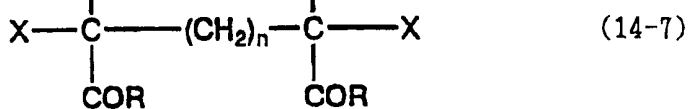
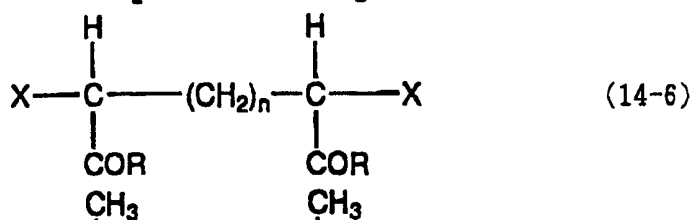
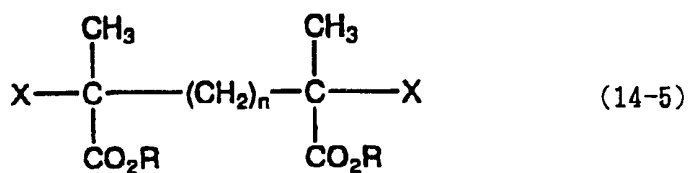
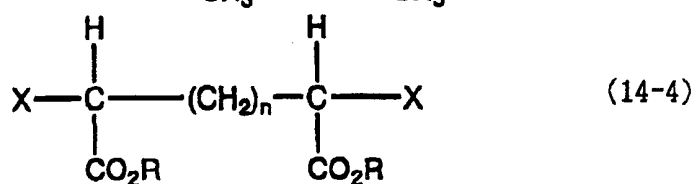
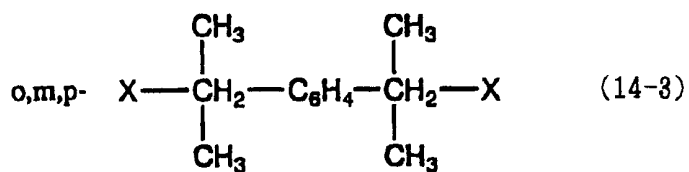
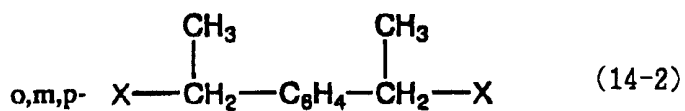
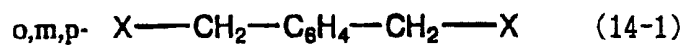
従って、上記架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体の合成において用いられる、水酸基、ハロゲン又はアルケニル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体は、これらの官能基を分子鎖末端に有するものが好ましい。

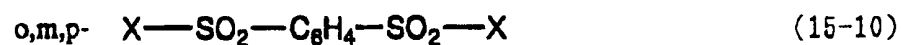
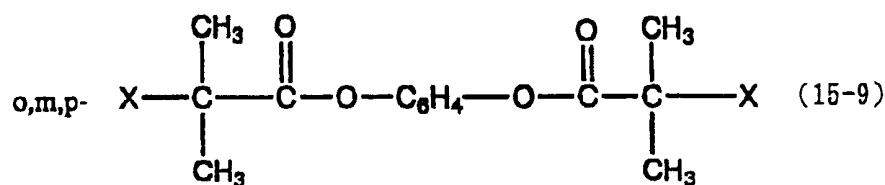
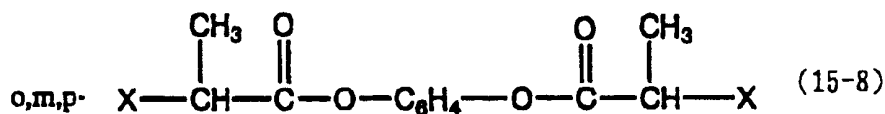
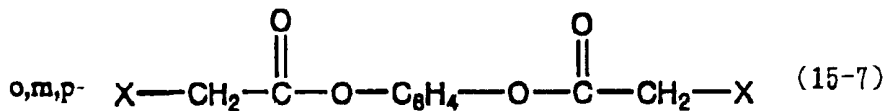
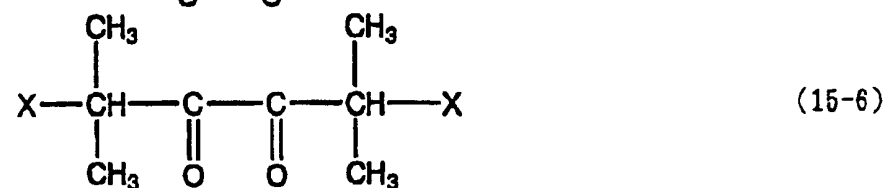
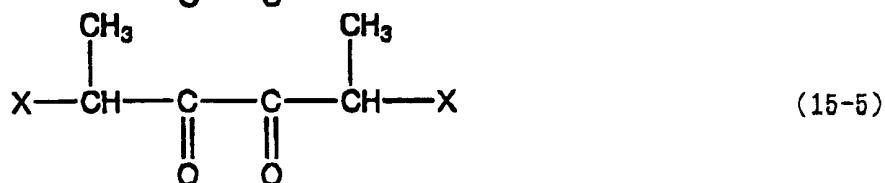
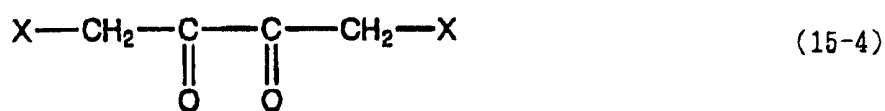
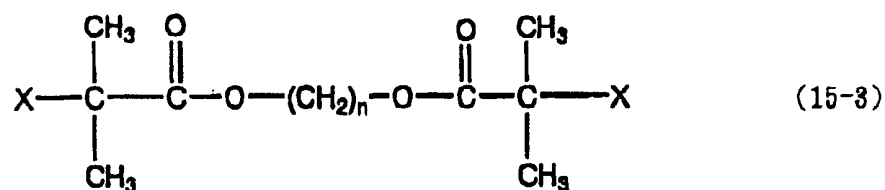
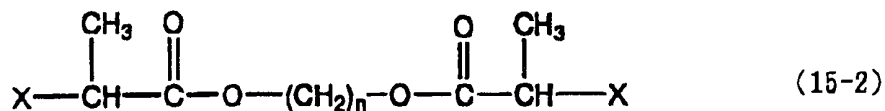
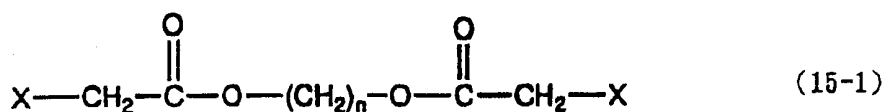
上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも 1 個有するビニル系重合体、なかでも（メタ）アクリル系重合体を製造する方法は、特公平 3-14068 号公報、特公平 4-55444 号公報、特開平 6-211922 号公報等に記載されている。しかしながら、これらの方法では上記の「連鎖移動剤法」を用いているので、得られる重合体は、架橋性シリル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> で表される分子量分布の値が一般に 2 以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有する。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性シリル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。

上記「リビングラジカル重合法」のなかでもより好ましい「原子移動ラジカル重合法」を用いて、上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも 1 個有するビニル系重合体を得るためには、開始剤として、開始点を 2 個以上有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることが好ましい。これにより得られる反応性の高い炭素-ハロゲン結合を分子鎖末端に少なくとも 1 個有するビニル系重合体は、上述の方法により、上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも 1 個有するビニル系重合体に容易に変換することができる。

上記開始点を 2 個以上有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合

物としては特に限定されず、例えば、下記一般式(14-1)～(14-11)及び下記一般式(15-1)～(15-10)で表される化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。



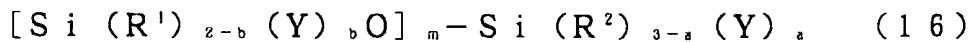
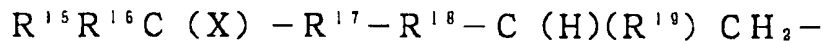


各式中、Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリアル基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>は、フェニレン基を表す。nは、0～20の整数を表す。Xは、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

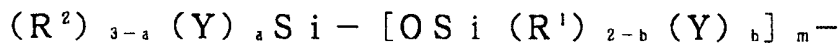


また、架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得るためには、上記「原子移動ラジカル重合法」における開始剤として、開始点を2個有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いる方法の他に、架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を用いる方法も好ましい。

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、下記一般式(16)又は(17)で表される化合物等を挙げることができる。



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ 及び $Y$ は、上述したものと同様である。 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、同一又は異なって、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を表す。 $R^{15}$ と $R^{16}$ は、他端において相互に連結していてもよい。 $R^{17}$ は、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)-$ 、又は、 $o-$ 、 $m-$ 若しくは $p-$ フェニレン基を表す。 $R^{18}$ は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~10の2価の有機基を表す。 $R^{19}$ は、水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ 及び $Y$ は、上述したものと同様である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いて上記「原子移動ラジカル重合法」を行うと、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有するビニル系重合体を得られる。このビニル系重合体の停止末端のハロゲン原子を、上述した方法等を用いて架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

また、上記停止末端のハロゲン原子を置換できる同一又は異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、上記ビニル系重合体のハロゲン末端同士をカップリングさせることによっても、上記架橋性シリル基を両分子鎖末端に有する

ビニル系重合体を得ることができる。

上記停止末端のハロゲン原子を置換できる同一又は異なった官能基を合計2個以上有する化合物としては特に限定されず、例えば、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、これらの塩；アルカリ金属硫化物等を挙げることができる。

更に、上記「原子移動ラジカル重合法」において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体が得られる。このビニル系重合体の末端ハロゲン原子を、上述した方法等を用いてアルケニル基含有置換基に変換すれば、両分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。これらのアルケニル基を上述の方法等を用いて架橋性シリル基に変換すれば、上記架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体は、上述した方法等を随時組み合わせて得ることができるが、典型的な合成例として、下記合成工程イ及びロを挙げることができる。

#### 合成工程イ

(1) 有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、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によりハロゲンを末端に有するビニル系重合体を合成し、(2) アルケニル基含有オキシアニオンを反応させて上記重合体の末端ハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成し、(3) 上記重合体の末端アルケニル基に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基含有置換基に変換する、ことからなる合成工程。

#### 合成工程ロ

(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り、ビニル系重合体を合成し、(2) 続いて、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合成し、(3) 上記重合体の末端アルケニル基に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基含有置換基に変換する、

ことからなる合成工程。

本発明の接着性硬化性組成物は、上記のようにして得られる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を含有してなるものであるが、これを硬化させるにあたって、縮合触媒を配合することもできる。

上記縮合触媒としては特に限定されず、例えば、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；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫オキシドとカルボン酸エステル、カルボン酸又は水酸基含有化合物との反応物、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；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；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムテトライソプロポキサイド、ジルコニウムテトラブトキサイド等の有機ジルコニウム化合物；オクチル酸鉛等の有機鉛化合物；ブチルアミン、オクチルアミン、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、オクチルアミン、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、キシリレンジアミン、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、1, 3-ジアザビシクロ（5, 4, 6）ウンデセン-7等のアミン系化合物又はそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物又は混合物等の、アミン系化合物と有機錫化合物との反応物又は混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸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の反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -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；等の公知のシラノール触媒等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記縮合触媒の配合量としては特に限定されないが、例えば、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100重量部に対して、0~10重量部の範囲で配合するのが好ましい。上記縮合触媒は、必ずしも配合する必要があるものではないが、上記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加水分解性基としてアルコキシ基を有する場合は、硬化速度が遅いので、上記硬化触媒を配合することが好ましい。

本発明の接着性硬化性組成物においては、上記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それ自体が、ガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有しており、また、各種プライマーを使用することにより広範囲の材料に対して接着させることが可能であるので、接着促進剤を必ずしも必要とするものではない。しかしながら、各種基材、部品、支持体、被着体に対する安定した接着性を得るために、接着促進剤を用いることが好ましい。

上記接着促進剤としては特に限定されず、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール（例えば、カシューオイル変性フェノール、トルオイル変性フェノール等）等のフェノール系化合物と、ホルマリン、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド系化合物との反応により得られるレゾール型又はノボラック型のフェノール樹脂；硫黄；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂；テトラブチルチタネート等のアルキルチタネート類；トリレ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等の芳香族ポリイソシアネート； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の、アミノ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等の、エポキシ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラ

ン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の、メルカプト基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物； $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン等の、イソシアナート基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物；上記のアミノ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物と、エポキシ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物又はイソシアナート基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物との反応物； $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の、（メタ）アクリロキシ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物と、上記のアミノ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物との反応物；等が挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

以上のなかでも、物性及び接着性の制御が比較的容易なことから、アミノ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物、エポキシ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物、メルカプト基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物、イソシアネート基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物、アミノ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物とエポキシ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物又はイソシアネート基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物との反応物、（メタ）アクリロキシ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物とアミノ基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物の反応物等の、窒素、酸素及び硫黄原子からなる群より選択される少なくとも一つを有する有機基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物が好ましい。より好ましくは、接着性の高さから、上記有機基が、アミノ基、イソシアネート基又はこれらが反応することにより生成する有機基である、窒素原子を有する有機基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物である。

上記接着促進剤は、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100重量部に対し、0.01～20重量部の範囲で使用することが好ましい。0.01重量部以下では、接着性の改善効果が発現しにくく、20重量部を超えると、硬化物の物性に悪影響を与える。より好ましくは、0.1～10重量部であり、更に好ましくは、0.5～5重量部である。

本発明の接着性硬化性組成物に物性調整剤を配合すると、硬化時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げて伸びを出したりして、硬化物の物性を制御することができる。

上記物性調整剤としては特に限定されず、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、 $\gamma$ -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類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン等のシランカップリング剤；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げることができる。これらは必要に応じて単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記物性調整剤の使用量は、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100重量部に対して、0～20重量部の範囲が好ましい。

本発明の接着性硬化性組成物に硬化性調整剤を配合すると、硬化速度を速めたり、遅らせたりすることができ、また、貯蔵安定性改良剤を配合すると、貯蔵中の増粘を抑えることができる。上記硬化性調整剤及び貯蔵安定性改良剤としては特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；オルトギ酸メチル等のオルトエステル類；テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等の架橋性シリル基を有する化合物；2-エチルヘキサン酸等のカルボン酸類等を挙げることができる。これらは必要に応じて単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記硬化性調整剤及び貯蔵安定性改良剤は、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100重量部に対し、0～20重量部の範囲で配合することが好ましい。

本発明の接着性硬化性組成物には、上記の配合物の他に、必要に応じて、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム等の各種充填剤；ジ(2-エチルヘキシル)フタレート等の芳香族二塩基酸エステル類、ジオクチルアジペート等の非芳香族二塩基酸エステル類、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル類、アクリルオリゴマー等の各種可塑剤；トルエン、メチルエチルケトン等の各種溶剤；各種シランカップリング剤、架橋性シリル基を有するポリシロキサン等の各種変

性剤；ポリアミドワックス、水添ヒマシ油、金属石鹼等のレオロジー特性調整剤；紫外線硬化性樹脂、酸素硬化性樹脂等の表面特性及び／又は耐候性改良剤；顔料、染料等の着色剤；老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、難燃化剤等の添加剤を更に配合することができる。

本発明の接着性硬化性組成物は、シーリング材組成物として好適に用いることができる。

本発明の接着性硬化性組成物をシーリング材組成物として用いる場合には、機械物性を調整するために、充填材を配合することができる。

上記充填剤としては特に限定されず、例えば、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック等の補強性充填材；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、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン等の充填材；石綿、ガラス繊維、フィラメント等の繊維状充填材を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記充填材を用いて強度の高い硬化物を得たい場合には、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、活性亜鉛華等の充填剤を用いることが好ましい。この場合、上記充填剤は、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100重量部に対して、1～200重量部の範囲で使用する。

一方、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、シラスバルーン等の充填材を用いることが好ましい。この場合、上記充填剤は、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100重量部に対して、1～200重量部の範囲で使用する。

また、シーリング材組成物として用いる場合には、物性及び粘度を調整するために、可塑剤を配合することもできる。

上記可塑剤としては特に限定されず、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、ジイソデシルフタレート、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等の非芳香族二塩基酸エステル類；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；ポリエリレングリコール、ポリプロピレングリコール、これらの水酸基を変換したポリエーテル類；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等の炭化水素系油等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも配合する必要があるものではない。なお、上記可塑剤は、予め重合体の製造時に配合しておくこともできる。

上記可塑剤の配合量は、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100重量部に対して、0～100重量部の範囲が好ましい。

上記シーリング材組成物は、全ての配合成分を予め配合して密封保存し、施工後空気中の湿分を吸収して硬化する1成分型として調製することができる。また、硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を別途配合して調製した硬化剤を、重合体組成物と使用前に混合する2成分型として調製することもできる。しかしながら、取り扱いが容易で、施工時のミスも少ない1成分型のものが好ましい。

本発明の接着性硬化性組成物は、また、粘着剤組成物としても好適に用いることができる。

本発明の接着性硬化性組成物を粘着剤組成物として用いる場合、該組成物がビニル系重合体を主成分とすることから、粘着付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて添加してもよい。

上記粘着付与樹脂としては特に限定されず、例えば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエンフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記粘着剤組成物には、作業性を調節するために、溶剤を添加してもよい。上記溶剤としては特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤；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等



のケトン系溶剤等が挙げることができる。上記溶剤は、上記重合体の製造時に用いたものであってもよい。

上記粘着剤組成物は、テープ、シート、ラベル、箔等の粘着製品に広く適用することができる。上記粘着剤組成物を用いて粘着製品を製造するには、合成樹脂製又は変成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスベスト、ガラス繊維布等の基質材料に対して、溶剤型、エマルション型、ホットメルト型等の形状で上記粘着剤組成物を塗布した後、湿気又は水分に暴露し、常温硬化又は加熱硬化をさせればよい。

本発明の接着性硬化性組成物は、更に、塗料用組成物としても好適に用いることができる。

この時、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、塗料のハイソリッド化が可能で、製造方法が簡単であることから、ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、上記一般式(12)で表される重合性のアルケニル基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる上記合成方法(C)が好ましい。

上記重合性のアルケニル基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物のなかでも、コストや安全性の面から、架橋性シリル基がアルコキシシリル基である化合物が好ましい。このような化合物としては特に限定されず、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよ

い。

より好ましいものは、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C} (\text{CH}_3) \text{CO}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 、及び、 $\text{CH}_2 = \text{C} (\text{CH}_3) \text{CO}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$  である。

本発明の接着性硬化性組成物をハイソリッド化が可能でかつ弾性的な性質に優れた塗料用組成物とする場合には、架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体を用いることが好ましい。しかしながら、架橋点間分子量を調節するために、上記一般式(12)で表される重合性のアルケニル基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物をビニル系モノマーに対して少量共重合させることにより分子鎖中に架橋性シリル基を導入したビニル系重合体であってもかまわない。

上記重合性のアルケニル基及び架橋性シリル基を併せ持つ化合物と、他のビニル系モノマーとの反応における混合比としては特に限定されないが、上記化合物が、全重合組成中の1~50モル%であることが好ましく、より好ましくは2~40モル%であり、更に好ましくは3~30モル%である。上記化合物の混合比が1モル%未満であると硬化性が不十分となり、50モル%を超えると、貯蔵安定性が悪くなる。

ここで用いられる重合方法は、既に述べたような「制御ラジカル重合法」であるため、分子量分布の狭いビニル系重合体を得ることができる。分子量分布が狭いために重合体の粘度は低く抑えられることから、塗料に要求される展延性をより少ない溶剂量で付与することが可能になる。

上記塗料用組成物には、接着性硬化性組成物に配合するものとして上述した添加剤に加えて、ポリエステル、エポキシ、アクリル等の樹脂、着色剤、流展剤、消泡剤、帯電防止剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。これらの添加物の配合割合は、必要な特性に応じて適宜選択することができる。また、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記着色剤としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム等の無機顔料；フタロシアニン系、キナクリドン系等の

有機顔料等を挙げる事ができる。

上記塗料用組成物は、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に、硬化触媒や添加剤を必要に応じて添加した後、被塗物に塗装し硬化させることにより、均一な塗膜を形成する。架橋性シリル基の加水分解及び／又は縮合は室温で進行するので、硬化の際に加熱する必要はないが、硬化促進のために加熱してもよい。加熱温度は、20～200℃であり、好ましくは50～180℃である。

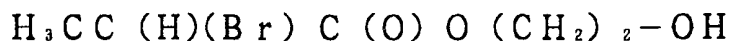
本発明の塗料用組成物は、溶剤系又は水系塗料として用いることができる。また、主成分であるビニル系重合体から揮発分を留去し、所望の配合物を添加した後に配合物を微粉碎し、粉体塗料として使用することも可能である。

#### 発明を実施するための最良の形態

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

#### 参考例1 水酸基含有開始剤の合成

窒素雰囲気下、エチレングリコール（10.9 mL、195 mmol）とピリジン（3 g、39 mmol）のTHF溶液（10 mL）に、2-ブロモプロピオン酸クロライド（2 mL、3.35 g、19.5 mmol）を0℃でゆっくり滴下した。そのままの温度で溶液を2時間攪拌した。希塩酸と酢酸エチルを加えて2層を分離した後、有機層を希塩酸及びブラインで洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。揮発分を減圧下留去し、粗生成物を得た（3.07 g）。この粗生成物を減圧蒸留することにより（70～73℃、0.5 mmHg）、下式で表されるヒドロキシエチル-2-ブロモプロピオネートを得た（2.14 g、56%）。



#### 合成例1

##### 末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

1 Lの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル（112 mL、100 g、0.

7.8 mmol)、参考例1で得られた水酸基含有開始剤(3.07 g、15.6 mmol)、臭化第一銅(2.24 g、15.6 mmol)、2,2'-ビピリジル(4.87 g、31.2 mmol)、酢酸エチル(80 mL)、及び、アセトニトリル(20 mL)を仕込み、窒素バブリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(3.92 mL、4.06 g、31.2 mmol)を加え、110℃で2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(200 mL)で希釈し、不溶分を濾別した後、濾液を10%塩酸とブラインで洗浄し、有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。溶媒を減圧下留去し、末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を82 g得た。この重合体の粘度は25 Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で5100、分子量分布は1.29であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析により重合体1分子あたりの水酸基の平均個数は2.4個であった。

#### 末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

上記で合成した末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(4.94 g、OH=2.30 mmol)をトルエン存在下50℃で共沸脱水を行なった。ここへオクチル酸スズ(4.9 mg)及びトルエン(6 mL)を加え、50℃でメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート(0.524 g、2.77 mmol)を滴下した。滴下終了後、70℃に反応温度を上げ4時間反応を継続した。<sup>1</sup>H-NMRで水酸基の結合したメチレン基のシグナル(3.8 ppm)が消失したことにより、未反応の水酸基はないものと判断した。揮発分を減圧により留去し、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。この重合体の粘度は22 Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で4900、分子量分布は1.60であった。

#### 実施例1

合成例1で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧

乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は93%であった。

ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)ところ、破断強度は0.31MPa、破断伸びは35%であった。

## 合成例2

### 末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

合成例1で得た末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(50g)及びピリジン(10mL)のトルエン溶液(100mL)に、窒素雰囲気下、75℃で、ウンデセン酸クロリド(7.22mL、6.81g、33.6mmol)をゆっくりと滴下し、75℃で3時間攪拌した。生成した白色固体を濾過し、有機層を希塩酸及びブラインで洗浄し、有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。減圧下で濃縮することにより、末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(43g)を得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で5400、分子量分布は1.30であった。また、重合体1分子あたりに導入されたアルケニル基は、<sup>1</sup>H-NMR分析より、2.3個であった。

### 末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

30mLの耐圧反応容器に、上記で得られた末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(2g)、メチルジメトキシシラン(0.32mL)、オルトギ酸メチル(0.09mL、アルケニル基に対し3当量)、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(8.3×10<sup>-3</sup>mol/Lキシレン溶液、アルケニル基に対し、10<sup>-4</sup>当量)を仕込み、100℃で1時間攪拌した。揮発分を減圧下留去することにより、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を2g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により5900、分子量分布は1.37であった。また、重合体1分子あたりに導入された架橋性シ

リル基は、<sup>1</sup>H-NMR分析より、2.2個であった。

### 実施例2

合成例2の架橋性シリル基を末端に有する重合体(1g)と硬化触媒[日東化成社製、U-220(商品名)、ジブチルスズジアセチルアセトナート、30mg]をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温に7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。ゲル分率は78%であった。

### 実施例3

合成例2の末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部、水1重量部、ジブチルスズジメトキサイド1重量部をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は88%であった。

ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.32MPa、破断伸びは34%であった。

### 合成例3

#### 末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

500mlの耐圧反応容器に、アクリル酸-n-ブチル(112mL、100g、0.78mol)、ジブチルスズジメトキサイド(4.12g、15.6mmol)、臭化第一銅(2.24g、15.6mmol)、2,2'-ビピリジル(4.87g、31.2mmol)、酢酸エチル(90mL)、及び、アセトニトリル(20mL)を仕込み、窒素バブリングを行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。反応容器を室温にもどし、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(3.92mL、4.06g、31.2mmol)を加え、110℃で2時間反応させた。混合物を酢酸エチル(200m

L) で希釈し、不溶分を濾別した後、臭化第一銅 2.24 g (15.6 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン 0.76 g (4.4 mmol)、アセトニトリル 5 ml、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル 1.6 g (4.4 mmol)、及び、アクリル酸ブチル 44.7 g (349 mmol) を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下の 70°C で 7 時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより臭素末端重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (移動相クロロホルム、ポリスチレン換算) で 5700、分子量分布 1.37 であった。

#### 末端にアルケニル基を有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) の合成

窒素雰囲気下、500 ml フラスコに、上記で得た末端にハロゲンを有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) 84 g、ペンテン酸カリウム 7.7 g (56 mmol)、及び、DMAc 80 ml を仕込み、70°C で 4 時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウム及び生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。この重合体 70 g とこれと等重量の珪酸アルミ [協和化学社製: キョーワード 700 PEL (商品名)] とをトルエンに混合し、100°C で攪拌した。4 時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (移動相クロロホルム、ポリスチレン換算) で 4760、分子量分布 1.73 であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 分析により重合体 1 分子あたりのアルケニル基の個数は 1.78 個であった。

#### 末端に架橋性シリル基を有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) の合成

200 ml 耐圧反応管に、上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体 60 g、メチルジメトキシシラン 8.4 mL (68.1 mmol)、オルトギ酸メチル 2.5 mL (22.9 mmol)、白金ビス (ジビニルテトラメチルジシロキサン)  $5 \times 10^{-3}$  mmol を仕込み、100°C で 4 時間反応させ、末端に架橋性シリル基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (移動相クロロホルム、ポリスチレン換算) で 6010、分子量分布 1.44 であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 分析により重合体 1 分子あたりの架橋性シリル基の個数は 1.59 個であった。

#### 実施例 4

合成例 3 で得た末端に架橋性シリル基を有する重合体 100 重量部に水 1 重量部、及び、ジブチル錫ジメトキサイド 1 重量部を混合攪拌し、厚さ 2 mm の型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50 °C で 2 日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は 93 % であった。

ゴム状硬化物シートから 2 (1/3) 号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った (200 mm/min)。破断強度は 0.26 MPa、破断伸びは 75 % であった。

#### 合成例 4

##### 末端にハロゲンを有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) の合成

50 ml フラスコに、臭化第一銅 0.63 g (4.4 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン 0.76 g (4.4 mmol)、アセトニトリル 5 ml、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル 1.6 g (4.4 mmol)、及び、アクリル酸ブチル 44.7 g (349 mmol) を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下の 70 °C で 7 時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより臭素末端重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (移動相クロロホルム、ポリスチレン換算) で 10700、分子量分布 1.15 であった。

##### 末端にアルケニル基を有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) の合成

窒素雰囲気下の 200 ml フラスコに、上記で得た末端にハロゲンを有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) 35 g、ペンテン酸カリウム 2.2 g (16.1 mmol)、及び、DMAc 35 ml を仕込み、70 °C で 4 時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウム及び生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、アルケニル基末端重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量は GPC 測定 (移動相クロロホルム、ポリスチレン換算) で 11300、分子量分布 1.12 であった。また、<sup>1</sup>H-NMR 分析により重合体 1 分子あたりの



アルケニル基の個数は1.82個であった。

#### 末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200ml耐圧反応管に、上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体15g、メチルジメトキシシラン1.8ml(14.5mmol)、オルトギ酸メチル0.26ml(2.4mmol)、及び、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)10<sup>-4</sup>mmolを仕込み、100℃で4時間反応させ、架橋性シリル基末端重合体を得た。得られた重合体の粘度は44Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で11900、分子量分布1.12であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析により重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.46個であった。

#### 実施例5

合成例4で得た架橋性シリル基末端重合体100重量部に、水1重量部、及び、ジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は98%であった。

ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.35MPa、破断伸びは77%であった。

#### 合成例5

#### 末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

100mLのガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(50.0mL、44.7g、0.349mol)、臭化第一銅(1.25g、8.72mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1.82mL、1.51g、8.72mmol)、及び、アセトニトリル(5mL)を仕込み、冷却後減圧脱気した後、窒素ガスで置換した。よく攪拌した後、ジエチル2,5-ジブromoアジペート(1.57g、4.36mmol)を添加し、70℃で加熱攪拌した。60分後に1,

7-オクタジエン(6.44 mL、4.80 g、43.6 mmol)を添加し、70°Cで加熱攪拌を2時間継続した。混合物を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した。生成物を酢酸エチルに溶解させ、2%塩酸及びブラインで洗浄した。有機層をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥し、揮発分を減圧下加熱して留去することにより、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。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13100、分子量分布は1.22であった。数平均分子量基準のオレフィン官能基導入率は2.01であった。

#### 末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

上記で得られた末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)(30.5 g)と、重合体と等重量の珪酸アルミ[協和化学社製:キョーワード700PEL(商品名)]とをトルエンに混合し、100°Cで攪拌した。4時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。

200 mLの耐圧ガラス反応容器に、精製した上記重合体(23.3 g)、ジメトキシメチルシラン(2.55 mL、20.7 mmol)、オルトギ酸ジメチル(0.38 mL、3.45 mmol)及び白金触媒を仕込んだ。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 $2 \times 10^{-4}$ 当量とした。反応混合物を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、末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で13900、分子量分布1.25であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析により重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.58個であった。

#### 実施例6

合成例5で得た架橋性シリル基末端重合体100重量部に、水1重量部及びジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2 mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50°Cで10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は8

5%であった。

ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200mm/min)。破断強度は0.34MPa、破断伸びは86%であった。

#### 合成例6

##### 末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

50mlフラスコに臭化第一銅0.63g(4.4mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76g(4.4mmol)、アセトニトリル5ml、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル0.78g(2.2mmol)、及び、アクリル酸ブチル44.7g(349mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下の70℃で6時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより臭素末端重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で23600、分子量分布1.14であった。

##### 末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

窒素雰囲気下の200mlフラスコに、参考例6で得た末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)34g、ペンテン酸カリウム1.0g(7.6mmol)、及び、DMAc34mlを仕込み、70℃で4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウム及び生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。この末端にアルケニル基を有する重合体と、等重量(30.5g)の珪酸アルミ[協和化学社製:キョーワード700PEL(商品名)]とをトルエンに混合し、100℃で攪拌した。4時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製した。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で24800、分子量分布1.14であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析により重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.46個であった。

##### 末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

200 ml 耐圧反応管に、上記で得た末端にアルケニル基を有する重合体 2.1 g、メチルジメトキシシラン 0.94 ml (7.6 mmol) オルトギ酸メチル 0.13 ml (1.3 mmol)、及び、白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)  $2 \times 10^{-4}$  mmol を仕込み、100°C で4時間反応させ、架橋性シリル基末端重合体を得た。得られた重合体の粘度は100 Pa·s であり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で25400、分子量分布1.16であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析により重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.48個であった。

#### 実施例 7

合成例6で得た架橋性シリル基含有重合体100重量部に、水1重量部及びジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50°Cで2日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は94%であった。

ゴム状硬化物シートから2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(200 mm/min)。破断強度は0.40 MPa、破断伸びは323%であった。

#### 比較合成例 1

##### 水酸基含有ジスルフィドを用いた末端に水酸基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の合成

特開平5-262808号公報の実施例1に従い、100 mLのフラスコに2-ヒドロキシエチルジスルフィド(30.8 g、0.2 mol)を加えた。フラスコを100°Cに加熱し、アクリル酸-n-ブチル(12.8 g、0.1 mol)とAIBN(0.328 g、0.002 mol)の混合物を30分かけて滴下した。混合物を更に1時間、100°Cにて攪拌した。トルエン(20 mL)を加え、混合物を分液ロートに静置し、下層を分離した。上層を水で3回洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した後、減圧下、揮発分を留去することにより、末端に水酸

基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た（12.2g、95%）。この重合体の粘度は49 Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）により4200、分子量分布は4.16であった。水酸基含有ジスルフィドを用いた末端に架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

上記で合成した末端に水酸基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（4.52g、OH=1.85mmol）をトルエン存在下50℃で共沸脱水を行なった。ここへオクチル酸スズ（4.52mg）及びトルエン（6mL）を加え、50℃でメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート（0.421g、2.22mmol）を滴下した。滴下終了後、70℃に反応温度を上げ4時間反応を継続した。<sup>1</sup>H-NMRで水酸基の結合したメチレン基のシグナル（3.8ppm）が消失したことにより、未反応の水酸基はないものと判断した。揮発分を減圧により留去し、末端に架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た。この重合体の粘度は53 Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）により4700、分子量分布は3.71であった。

#### 比較例 1

比較合成例1の末端に架橋性シリル基を有する重合体100重量部に対し、ジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を混合し、型枠に流し込んで、減圧乾燥器を用いて室温で脱泡した。50℃で20時間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は82%であった。抽出分を濃縮して<sup>1</sup>H-NMRを測定したが、その中には架橋性シリル基は存在していなかった。

ゴム状硬化物シートから2（1/3）号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った（200mm/min）ところ、破断強度は0.21MPa、破断伸びは93%であった。

#### 比較合成例 2

### 架橋性シリル基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

トルエン400g、アクリル酸ブチル385g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル15g及びアゾビスイソブチロニトリル6gを1Lフラスコ中で窒素バブリングしながら105℃で7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）が得られた。この重合体の粘度は74Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）により8500、分子量分布は2.47であった。また、<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりの水酸基の平均個数は1.40個であった。

#### 比較例2

比較合成例2の架橋性シリル基を有する重合体100重量部に、水1重量部及びジブチル錫ジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧乾燥器を用いて室温で脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させることにより、均一なゴム状硬化物シートが得られた。トルエン抽出により求めたゲル分率は78%であった。

ゴム状硬化物シートから2（1/3）号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフを用いて引っ張り試験を行った（200mm/min）。破断強度は0.14MPa、破断伸びは69%であった。

#### 比較合成例3

### 架橋性シリル基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

トルエン210g、アクリル酸ブチル293g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル7.2g及びアゾビスイソバレロニトリル1.8gを1Lフラスコ中で窒素バブリングしながら105℃で7時間重合した。トルエンを留去することにより架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）が得られた。この重合体の粘度は110Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定（移

動相クロロホルム、ポリスチレン換算)により9600、分子量分布は2.86であった。

実施例2を除く実施例1～7並びに比較例1～2及び比較合成例3の結果を以下の表1に示した。

表1

ポリマー	実施例 1 合成例 1	実施例 2 合成例 2	実施例 3 合成例 3	実施例 4 合成例 4	実施例 5 合成例 5	実施例 6 合成例 6	実施例 7 合成例 7	比較例 1 比較合成例 1	比較例 2 比較合成例 2	比較例 3 比較合成例 3
粘度 (Pa · S)	22	—	—	44	—	—	100	53	74	110
M <sub>n</sub>	4900	5900	6000	11900	13900	25400		4700	8500	9600
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.60	1.37	1.44	1.12	1.25	1.16		3.71	2.47	2.86
F <sub>n</sub>	2.39	2.24	1.59	1.46	1.58	1.48		1.42	1.40	—
ゲル分率 (%)	93	88	93	98	85	94		82	78	—
破断時強度 (MPa)	0.31	0.32	0.26	0.35	0.34	0.40		0.21	0.14	—
破断時伸び (%)	35	34	75	77	86	323		93	69	—

F<sub>n</sub> : 一分子当たりの平均の架橋性シリル基の数



本発明における架橋性シリル基を有するビニル系重合体は、分子量分布が狭いので比較合成例の重合体とほぼ同じ分子量でも粘度は非常に低くなり、取扱い性に優れる（例えば、合成例1の粘度は比較合成例1の半分以下。合成例4と比較合成例3も同様）。また、ほぼ同じ粘度では、より高分子量の重合体が合成可能なため、強度及び伸びのバランスが優れた硬化物が得られる（例えば合成例6）。更に、リビングラジカル重合法により架橋性シリル基を有するビニル系重合体を合成しているため、一分子当たりの架橋性シリル基の量がほぼ同じであっても、架橋性シリル基を含有しない重合体の量が少なくなり、ゲル分率の高い硬化物を得ることができる（実施例5と比較例1）。

#### 実施例8 硬化物の耐熱性

実施例5で得た硬化物シートの一部を150℃のオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面状態に異常はなかった。

#### 比較合成例4 末端に架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサン（シリコーン）の合成

200mlフラスコに、分子量17200の末端ビニルポリジメチルシロキサン [アヅマックス社製、DMS-V25 (商品名) : 不飽和基当量0.11eq/kg) 97g、メチルジメトキシシラン2.3g (21.4mmol)、白金ビス (ジビニルテトラメチルジシロキサン)  $10^{-3}$ mmolを加え、70℃で6時間反応させた。得られた架橋性シリル基末端ポリジメチルシロキサンの数平均分子量はGPC測定 (移動相クロロホルム、ポリスチレン換算) で11900、分子量分布は2.52であった。<sup>1</sup>HNMR (300MHz) で不飽和基由来のピークは消失し、ポリマー主鎖由来のケイ素原子に結合したメチルプロトンとメトキシシリル基のプロトンの強度比から求めた、ポリジメチルシロキサンポリマー1分子当たりの架橋性シリル基の個数は2であった。粘度は6ポイズであった。

#### 比較例3 硬化物の耐熱性

比較合成例4の架橋性シリル基を有する重合体100重量部に、水1重量部及

びジブチルスズジメトキサイド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させた。得られた硬化物シートの一部を150℃のオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面に異常はなかった。

#### 比較合成例5

##### 末端にアシル基を有するポリイソブチレンの合成

窒素置換した2Lの耐圧ガラス製重合容器に、モレキュラーシーブスで乾燥させたエチルシクロヘキサン205ml、トルエン819ml及びp-ジクミルクロライド2.89g(12.5mmol)を加えた。イソブチレンモノマー332ml(3.91mol)を重合容器に導入し、次に2-メチルピリジン0.454g(4.88mmol)と四塩化チタン6.69ml(61.0mmol)を加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン6.86g(60.0mmol)を加えて、ポリマー末端へのアシル基の導入反応を行った。反応時間120分後に反応溶液を水で洗浄した後、溶剤を留去することにより、末端にアシル基を有するポリイソブチレンを得た。

##### 末端に架橋性シリル基を有するポリイソブチレンの合成

上記で得られた末端にアシル基を有する重合体200gを約75℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5[eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 $5 \times 10^{-5}$ [eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約20時間で $1640\text{ cm}^{-1}$ のオレフィン吸収が消失した。

得られたポリイソブチレン重合体の粘度は $360\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であり、数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で4800、分子量分布1.52であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 分析により重合体1分子あたりの架橋性シリル基の個数は1.66個であった。

#### 比較例4 硬化物の耐熱性

比較合成例5の架橋性シリル基を有する重合体100重量部に、水1重量部及

びジブチル錫ジメトキシド1重量部を混合攪拌し、厚さ2mmの型枠に流し込んだ。減圧脱泡し、50℃で10日間加熱硬化させた。得られた硬化物シートの一部を150℃のオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。表面は溶解しており、一部液状物が流れ出していた。

実施例8及び比較例3、4の結果を表2に示した。

表2

	実施例8	比較例3	比較例4
重合体	ポリ(アクリル酸 n-ブチル)	ポリジメチル シロキサン	ポリイソブチ レン
硬化物の耐熱性評価	異常なし	異常なし	表面溶解

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体の硬化物は、シリコン系重合体と同レベルの耐熱性を有し、ポリイソブチレン系よりも耐熱性に優れているので、耐熱性の要求される用途に用いることができる。

#### 実施例9 促進耐候性

実施例5で得た硬化物シートの一部をサンシャイン・ウエザオ・メーターを用いて促進耐候性試験を行い、表面状態の観察をおこなった。1000時間経過後も表面の溶解や変色は起こっていなかった。

#### 比較例5及び6 促進耐候性

実施例5で得た硬化物シートの代わりに、比較例5では比較合成例4で得たシリコン系重合体を、比較例6では比較合成例5で得たポリイソブチレン系重合体を用いて実施例9と同様に促進耐候性試験をおこなった。比較例5では、10

00時間経過後も表面の溶解や変色は起こっていなかった。一方、比較例6では500時間経過後に表面の溶解が始まっていた。

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体組成物は、シリコン系重合体組成物と同レベルの耐候性を有しており、ポリイソブレン系よりもはるかに優れているので耐候性の要求される用途に用いることができる。

#### 実施例10 一液深部硬化性

合成例5で得た架橋性シリル基含有重合体100重量部をトルエンで共沸脱水した。窒素雰囲気下でメチルトリメトキシシラン1重量部及びジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を順次添加し、サンプル瓶に密栓保存することにより一液配合物を作製した。恒温恒湿室(23℃、60%RH)で1週間保存後、サンプルチューブに払い出した。払い出し24時間後に硬化部分を取り出し、その深さ方向の厚みを測定した結果、3mmであった。

#### 比較例7及び8 一液深部硬化性

合成例5で得た重合体の代わりに、比較例7では比較合成例4で得たシリコン系重合体を、比較例8では比較合成例5で得たポリイソブチレン系重合体を用いて実施例9と同様に深部硬化性を測定した。比較例7の深部硬化性は3mmであった。比較例8では、表面に薄皮が張っただけで内部は硬化していなかった。

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体の組成物は、シリコン系組成物と同レベルの一液深部硬化性を有しており、ポリイソブレン系組成物よりもはるかに優れているため、一液型のシーリング材組成物として用いることができる。

#### 実施例11 接着性

合成例5で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)100重量部に、膠質炭酸カルシウム120重量部、ジオクチルフタレート50重量部、アミノ基を有する架橋性シリル基含有化合物A-1120(商品名:日本ユニカー社製)2重量部及びジブチルスズジアセチルアセトナート1重量部を加え

てよく混合し、ガラス基材上にビード状に施工した。室温で7日放置後、界面に切り込みを入れて引き剥がすことにより、接着性を評価した。破壊状況は配合硬化物の凝集破壊であった。

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体の組成物は、十分な接着性を有しており、接着性のある硬化性組成物として充分用いることができる。

### 実施例 1 2 塗装性

合成例 5 で得た架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）100重量部に、酸化チタン10重量部、膠質炭酸カルシウム100重量部、重質炭酸カルシウム40重量部、及び、オクチル酸スズ3重量部とラウリルアミン0.75重量部との反応物を加えてよく混合し、シートを作製した。シート作製の翌日に、10%の水で希釈したアクリルエマルジョン塗料（水性トップ、日本ペイント社製）を塗布した。問題なく塗布できた。

### 比較例 9 塗装性

実施例 1 2 において合成例 5 で得た架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の代わりに比較合成例 4 で得た架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサンを用いて同様の実験をおこなった。塗料を塗ってもすぐにはじいてしまった。

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を用いた組成物は、シリコーン系重合体を用いた組成物と異なり、十分な塗装性を有していた。従って、本発明の組成物は、塗装可能なシーリング材等の硬化性組成物として用いることが可能である。

### 実施例 1 3 汚染性

合成例 5 で得た架橋性シリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）100重量部に、酸化チタン10重量部、膠質炭酸カルシウム100重量部、重質炭酸カルシウム40重量部、及び、オクチル酸スズ3重量部とラウリルアミン0.75重量部との反応物を加えてよく混合し、プライマー（No. 40、横浜ゴム

社製)を塗布した御影石の目地に充填し、屋外に暴露した。8カ月を経過しても目地周りはきれいであった。

#### 比較例 10 汚染性

実施例 13 において合成例 4 で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)の代わりに比較合成例 4 で得た架橋性シリル基を有するポリジメチルシロキサンを用いて同様の実験をおこなった。8ヶ月経過すると目地の周辺が薄黒く汚れていた。

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を用いた組成物は、シリコーン系重合体を用いた組成物と異なり、御影石の汚染がなかった。従って、汚染のないシーリング材等の硬化性組成物として用いることが可能である。

#### 実施例 14 粘着剤

合成例 4 と同様の処方で得た架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル) 100 重量部に、特殊ロジンエステル[スーパーエステルA-100 (商品名)、荒川化学社製]の40%トルエン溶液175重量部(ロジンエステルとして70重量部)、及び、スズ触媒[#918 (商品名)、三共有機社製]2重量部を混合し、PETフィルム上に100 $\mu$ mのコーターを用いて塗布した。室温で1日放置後、50 $^{\circ}$ Cで1日加熱した。JIS Z 0237に従って、180度引き剥がし粘着力測定用の試験体を作製し、試験をおこなった結果、4.5N/25mmであった。

この結果から、本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は、粘着剤として使用可能であることが分かる。

#### 合成例 8 架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体の合成

200mlフラスコに、臭化第一銅1.4g(9.8mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン1.2g(6.7mmol)、アセトニトリル20mL、酢酸ブチル80mL、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル4.4g(12.2

mmol)、アクリル酸ブチル25.0g(195mmol)、メタクリル酸メチル68.4g(684mmol)、及び、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル5.7g(24.4mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下の70℃で7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより、架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)で12500、分子量分布1.55であった。得られた共重合体の65%トルエン溶液の粘度は10Pa·sであった。

#### 実施例15

合成例8で得た共重合体の固形分100重量部に対してスズ系の硬化触媒[#918(商品名)、三共有機社製]1重量部を加えて、150μmのコーターで鋼板及びテフロンシート上に塗膜を作製した。鋼板上に作製した塗膜を室温放置2日後に測定した60°鏡面反射率は96であった。テフロンシート上に作製した塗膜を室温1日50℃3日養生した。金網に入れた塗膜片をトルエンに1日浸漬後、80℃で4時間減圧乾燥させて求めたゲル分は86%であった。

#### 比較合成例6 架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体の合成

トルエン800g、アクリル酸ブチル208g、メタクリル酸メチル552g、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル40g、及び、アゾビスイソブチロニトリル24gを2Lフラスコ中で窒素バブリングしながら105℃で7時間重合した。得られた架橋性シリル基を有するアクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸共重合体の数平均分子量はGPC測定(移動相クロロホルム、ポリスチレン換算)より7400、分子量分布は1.87であった。得られた共重合体の69%トルエン溶液の粘度は10Pa·sであった。

#### 比較例11

実施例15と同様に比較合成例6で得た共重合体の固形分100重量部に対してスズ系の硬化触媒〔#918（商品名）、三共有機社製〕1重量部を加えて、150 $\mu$ mのコーターで鋼板及び及びテフロンシート上に塗膜を作製した。鋼板上に作製した塗膜を室温放置2日後に測定した60°鏡面反射率は96であった。テフロンシート上に作製した塗膜を室温1日50℃3日養生した。金網に入れた塗膜片をトルエンに1日浸漬後、80℃で4時間減圧乾燥させて求めたゲル分は71%であった。

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体は分子量分布が狭いため、高分子量体でも粘度の上昇が小さく、ハイソリッド化が可能であるとともに、ゲル分の高い高光沢の塗料を得ることができる。

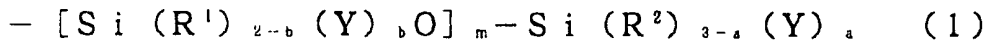
#### 産業上の利用可能性

本発明の組成物は、耐候性及び耐熱性に優れ、粘度が低いために取り扱い性が良好で、かつ一成分化が可能で塗装性にも優れたシーリング材組成物、並びに、耐候性及び耐熱性に優れ、粘度が低いためにハイソリッド化が可能で環境負担の小さい塗料用組成物及び粘着剤用組成物として用いることができる。



## 請求の範囲

1. 一般式(1)で示される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を主成分とする接着性硬化性組成物。



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 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 $(R')$ 。  $SiO-(R')$ 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、 $R^1$ または $R^2$ 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を表し、 $b$ は0、1、または2を表す。 $m$ 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。

2. ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体である請求の範囲1記載の接着性硬化性組成物。

3. ビニル系重合体の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が1.8未満である請求の範囲1又は2記載の接着性硬化性組成物。

4. ビニル系重合体の製造法がリビングラジカル重合法であることを特徴とする請求の範囲1~3のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

5. ビニル系重合体の製造法が原子移動ラジカル重合法であることを特徴とする請求の範囲1~4のうちいずれか1項に記載の接着性硬化性組成物。

6. 一般式(1)で示される架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有

する請求の範囲 1～5 のうちいずれか 1 項に記載の接着性硬化性組成物。

7. 一般式 (1) で示される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が以下の工程：

(1) 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によりハロゲンを末端に有するビニル系重合体を製造し、

(2) アルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造し、

(3) 一般式 (1) で示す架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させる；により得られる重合体である、請求の範囲 1～6 のうちいずれか 1 項に記載の接着性硬化性組成物。

8. 一般式 (1) で示される架橋性シリル基を有するビニル系重合体が以下の工程：

(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り、ビニル系重合体を製造し、

(2) 続いて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し、末端アルケニル基に一般式 (1) で示す架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させて架橋性シリル基含有置換基に変換する；により得られる重合体である、請求の範囲 1～6 のうちいずれか 1 項に記載の接着性硬化性組成物。

9. 接着促進剤を含有する請求の範囲 1～8 のうちいずれか 1 項に記載の接着性硬化性組成物。

10. 接着性硬化性組成物がシーリング材組成物である、請求の範囲 1～9 のうちいずれか 1 項に記載の組成物。

- 1 1. 湿分を吸収することにより架橋硬化できるように一液型に梱包された請求の範囲10記載のシーリング材組成物。
- 1 2. 接着性硬化性組成物が粘着剤組成物である、請求の範囲1～9のうちいずれか1項に記載の組成物。
- 1 3. 粘着付与樹脂を含む請求の範囲12記載の粘着剤組成物。
- 1 4. 接着性硬化性組成物が塗料用組成物である、請求の範囲1～9のうちいずれか1項に記載の組成物。
- 1 5. 接着性硬化性組成物が粉体塗料用組成物である、請求の範囲1～9のうちいずれか1項に記載の組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03348

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C08L57/06, C09D5/03, 157/06, C09J157/06, C09K3/10, C08F8/42

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<sup>6</sup> C08L1/00-101/14, C09J101/00-201/10, C09D5/03, 101/00-201/10, C09K3/10, C08F8/00-8/50

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-211616, A (Dow Corning Asia Ltd.), 20 August, 1996 (20. 08. 96), Claims (Family: none)	1-15
A	JP, 6-340819, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December, 1994 (13. 12. 94), Claims (Family: none)	1-15
A	JP, 6-322351, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22. 11. 94), Claims (Family: none)	1-15

 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 November, 1998 (17. 11. 98)Date of mailing of the international search report  
24 November, 1998 (24. 11. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03348

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl<sup>6</sup> C08L57/06, C09D5/03, 157/06, C09J157/06, C09K3/10, C08F8/42

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<sup>6</sup> C08L1/00-101/14, C09J101/00-201/10, C09D5/03, 101/00-201/10, C09K3/10, C08F8/00-8/50

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)

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
A	JP, 8-211616, A (ダウ コーニング アジア株式会社) 20. 8月. 1996 (20. 08. 96), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-15
A	JP, 6-340819, A (旭硝子株式会社) 13. 12月. 1994 (13. 12. 94), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-15
A	JP, 6-322351, A (積水化学工業株式会社) 22. 11月. 1994 (22. 11. 94), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-15

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、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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. 11. 98  
 国際調査報告の発送日 24.11.98

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)  
 杉原 進

4 J | 7 1 0 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3457