



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<sup>5</sup> C08L 101/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 90/10037</p> <p>(43) 国際公開日 1990年9月7日(07.09.1990)</p>																													
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00251 (22) 国際出願日 1990年2月28日(28.02.90)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平1/49545</td> <td>1989年2月28日(28.02.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/74419</td> <td>1989年3月27日(27.03.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/93801</td> <td>1989年4月12日(12.04.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/103646</td> <td>1989年4月24日(24.04.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/109587</td> <td>1989年4月28日(28.04.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/109588</td> <td>1989年4月28日(28.04.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/119483</td> <td>1989年5月12日(12.05.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/130695</td> <td>1989年5月23日(23.05.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/145674</td> <td>1989年6月7日(07.06.89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/153143</td> <td>1989年6月15日(15.06.89)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <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 (KANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP] 〒530 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) 岩原孝尚(IWAHARA, Takahisa)[JP/JP] 〒654 兵庫県神戸市須磨区北落合1丁目1-324-403 Hyogo, (JP)</p>	特願平1/49545	1989年2月28日(28.02.89)	JP	特願平1/74419	1989年3月27日(27.03.89)	JP	特願平1/93801	1989年4月12日(12.04.89)	JP	特願平1/103646	1989年4月24日(24.04.89)	JP	特願平1/109587	1989年4月28日(28.04.89)	JP	特願平1/109588	1989年4月28日(28.04.89)	JP	特願平1/119483	1989年5月12日(12.05.89)	JP	特願平1/130695	1989年5月23日(23.05.89)	JP	特願平1/145674	1989年6月7日(07.06.89)	JP	特願平1/153143	1989年6月15日(15.06.89)	JP	<p>千波 誠(CHIBA, Makoto)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 Hyogo, (JP)</p> <p>高原智子(TAKAHARA, Tomoko)[JP/JP] 〒673-02 兵庫県神戸市西区秋葉台1-6-11 Hyogo, (JP)</p> <p>米沢和弥(YONEZAWA, Kazuya)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区つじが丘5-12-11 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 ツイン21 MIDタワー内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平1/49545	1989年2月28日(28.02.89)	JP																													
特願平1/74419	1989年3月27日(27.03.89)	JP																													
特願平1/93801	1989年4月12日(12.04.89)	JP																													
特願平1/103646	1989年4月24日(24.04.89)	JP																													
特願平1/109587	1989年4月28日(28.04.89)	JP																													
特願平1/109588	1989年4月28日(28.04.89)	JP																													
特願平1/119483	1989年5月12日(12.05.89)	JP																													
特願平1/130695	1989年5月23日(23.05.89)	JP																													
特願平1/145674	1989年6月7日(07.06.89)	JP																													
特願平1/153143	1989年6月15日(15.06.89)	JP																													
<p>(54) Title: ORGANIC POLYMER, PREPARATION THEREOF, AND CURABLE COMPOSITION COMPRISING SAME</p> <p>(54) 発明の名称 有機重合体、その製造方法およびそれを用いた硬化性組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A curable composition is prepared from an organic polymer having at least two hydrosilyl groups in its molecule, another organic polymer having at least one alkenyl group in its molecule, and a hydrosilylation catalyst. This composition is rapidly curable and excellent in depth curability and gives a cured article having excellent mechanical strengths.</p>																															

(57) 要約

分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する有機重合体は、  
分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する有機重合体及びヒ  
ドロシリル化触媒と混合されて組成物を形成し、該組成物は、速硬  
化性であり、深部硬化性に優れ、機械的特性に優れた硬化物を与え  
る。

情報としての用途のみ

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

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバードス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	HU ハンガリー	NO ノルウェー
BJ ベナン	IT イタリア	RO ルーマニア
BR ブラジル	JP 日本	SD スーダン
CA カナダ	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CF 中央アフリカ共和国	KR 大韓民国	SN セネガル
CG コンゴ	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CH スイス	LK スリランカ	TD チャード
CM カメルーン	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DE 西ドイツ	MC モナコ	US 米国
DK デンマーク		

- 1 -

## 明 細 書

有機重合体、その製造方法およびそれを用いた硬化性組成物

## [技術分野]

本発明は、ヒドロシル基を有する有機重合体、その製造方法および該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

## [背景技術]

従来、硬化してゴム状物質を生成する硬化性液状組成物としては、各種のものが開発されている。中でも、深部硬化性に優れた硬化系として、1分子の分子末端もしくは分子鎖中に、平均2個又はそれ以上のビニル基をもつポリオルガノシロキサンを、珪素原子に結合する水素原子を1分子中に2個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンで架橋するものが開発され、その優れた耐候性、耐水性、耐熱性を利用して、シーリング剤、ポッティング剤として使用されている。しかし、この系はコストが高い、接着性が悪い、カビが発生しやすい等の点からその用途に制限を受けている。更に、上

記のポリオルガノシロキサンは、一般に有機系重合体に対する相溶性が悪く、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとアルケニル基を含有する有機重合体とを硬化させようとしても、相分離によりポリオルガノハイドロジェンシロキサンの加水分解及び脱水素縮合反応が助長され、ボイドのために十分な機械特性が得られないという問題があった。

#### [発明の開示]

本発明はかかる実情に鑑み鋭意研究の結果、これらの問題を解決して、速硬化性であり、且つ深部硬化性に優れるとともに十分な機械的特性を有する硬化性液状組成物、該組成物を与えるために適した分子中にヒドロシリル基を有する有機重合体及びその製造方法を提供するものである。

即ち、本発明の第1の要旨は、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する分子量が500～50000である有機重合体に存する。

本発明の第2の要旨は、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体(A)と多価ハイドロジェンシリコン化合物(B)とをヒドロシリル化触媒存在下に反応させ、ヒドロシリル基が反応後も残存するように反応させることを特徴とする分子量が500~50000であるヒドロシリル基含有有機重合体の製造方法に存する。

本発明の第3の要旨は、下記の成分：

(C)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機重合体、

(D)分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体、

(E)ヒドロシリル化触媒

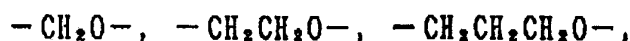
を含んで成る硬化性組成物に存する。

本発明の第1の要旨である分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する分子量が500~50000である有機重合体として

は各種の主鎖骨格を有する重合体を用いることができる。

例えばポリエーテル系重合体、ポリエステル系重合体、炭化水素系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、ポリカーボネート系重合体が挙げられる。

まず、ポリエーテル系重合体としては、例えば



等がその主鎖骨格の構造単位として具体的に挙げられる。

ポリエーテル系重合体としてはこれら構造単位が1種類結合されるだけでなく、2種以上の構造単位が混合された形で結合されていてもよい。具体的な重合体を例示すれば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等が挙げられる。また、ポリエーテル系重合体は、線状でも、枝分かれ状でも良い。

ポリエステル系重合体としては、該重合体を構成する主鎖骨格がたとえば、多塩基酸及び多価アルコールを、直接エステル化法、エステル交換法等の方法により重縮合することによって製造されるものが挙げられる。具体的には以下に挙げるような成分を重縮合すればよいが、これらのものに制限されるものではない。

#### [2価のアルコール]

エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール

#### [3価以上の多価アルコール]

グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール

#### [2価カルボン酸]

フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、

ヘキサヒドロフタル酸、テトラクロルフタル酸、ポリブタジエンジカルボン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シクロペンタンジカルボン酸

[3価以上の多価カルボン酸]

トリメリット酸、ブタントリカルボン酸、ピロメリット酸

更に上記カルボン酸の無水物、アシルハライド等も多価カルボン酸と同様に用いることができる。

またポリエステル系重合体の主鎖骨格は、ラク톤の開環重合によっても製造することができる。ラク톤としては、例えば $\beta$ -プロピオラクトン、ピバロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、メチル- $\delta$ -バレロラクトン、ジメチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、ジメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン等が挙げられる。

ポリエステル系重合体は、線状でも、枝分かれ状でもよい。

炭化水素系重合体を構成する単量体成分としては、炭素数2~1



2のオレフィン及びアセチレン類、共役ジエン類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル化合物類等が挙げられる。単量体成分の具体例としては、エチレン、アセチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ペンチン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ヘキシン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、シクロペンタジエン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 $\beta$ -ピネン、インデン、シクロペンタジエン等が挙げられる。これらの中でプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等が好適である。上に挙げた単量体成分を1種又は2種以上併用して、ラジカル重合法、イオン重合法、配位イオン重合法、ケネディー(Kennedy)らによって提案されているリビングカチオン重合法(いわゆるイニフター法)等により種

々の炭化水素系重合体を得ることができる。またジエン類及びアセチレン類を用いて重合を行った場合には2重結合が主鎖又は側鎖に残存することになるが、これを利用して後でヒドロシル基を導入することもできる。また、該重合体を耐候性の要求される用途に用いる場合には、水素添加したものを用いてもかまわない。

炭化水素系重合体を例示するならば、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレン共重合体、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソプレン、水添ポリイソブレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また炭化水素系重合体は、線状でも、枝分かれ状でも良い。

(メタ)アクリル酸エステル系重合体を構成する単量体成分としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*sec.*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレ

ート、トリデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロ  
ヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、テトラヒドロフル  
フリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒ  
ドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、  
2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレ  
ート、2-フェノキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアク  
リレート、アリルアクリレート、グリシジルアクリレート、ジメチ  
ルアミノエチルアクリレート、アクリル酸、アクリル酸ソーダ、ト  
リメチロールプロパントリアクリレート、1,4-ブタンジオール  
ジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオ  
ペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリア  
クリレート等のアクリル酸及びアクリル酸エステルモノマー、メチ  
ルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、  
イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチ  
ルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシル

メタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタ  
クリレート、プロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、  
イソプロピルメタクリレート、sec.-ブチルメタクリレート、2-  
ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタク  
リレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノ  
エチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロ  
フルフリルメタクリレート、アリルメタクリレート、エチレングリ  
コールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、  
テトラエチレングリコールメタクリレート、1,3-ブチレングリ  
コールメタクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、  
2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリ  
レート、ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩メタクリレート、  
メタクリル酸、メタクリル酸ソーダ等のメタクリル酸及びメタクリ  
ル酸エステルモノマーを挙げることができる。更に該(メタ)アクリ  
ル酸及び(メタ)アクリル酸エステル系モノマーに加えて、アクリル

アミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等のビニルモノマーを共重合体成分として用いることができる。

上記単量体成分を1種又は2種以上併用してラジカル重合法、イオン重合法、デュポン(Du Pont)社より提案されているGTP法(Group Transfer Polymerization)等の方法により、種々の(メタ)アクリル酸エステル系重合体を得ることができる。

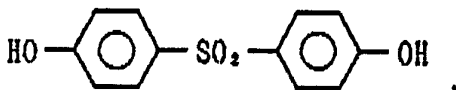
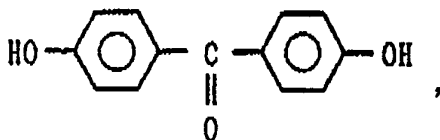
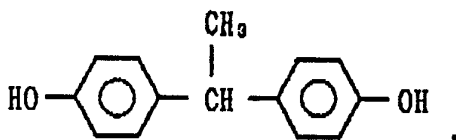
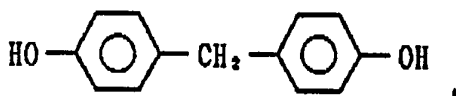
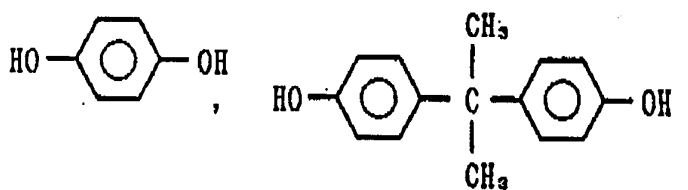
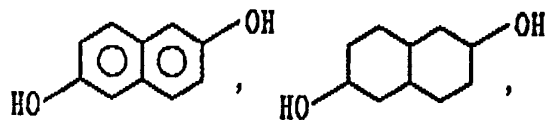
該重合体は線状でも枝分かれ状でもよい。

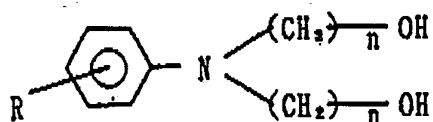
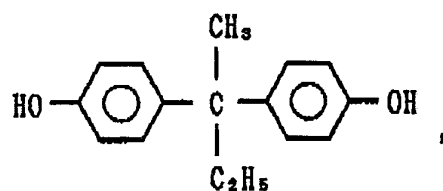
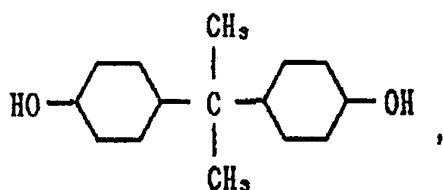
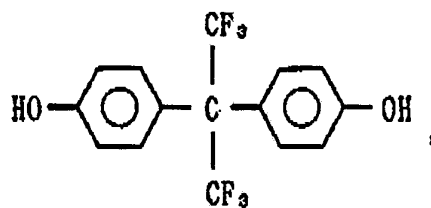
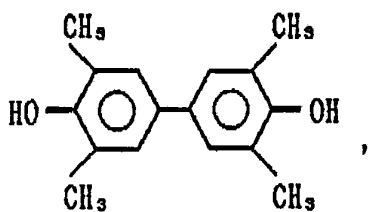
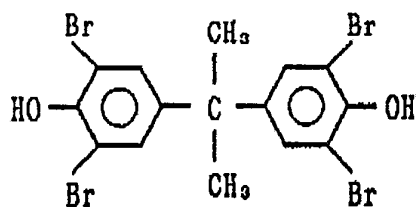
ポリカーボネート系重合体も各種のものを用いることができる。本発明でいうポリカーボネート系重合体とは、1個以上のカーボネート結合を介してジヒドロキシ化合物の分子量を増大させた構造をもつ重合体を意味する。

該ポリカーボネート系重合体は通常行われている重合反応、即ち(1)ジヒドロキシ化合物とホスゲンを反応させる方法、(2)アルキレンカーボネートとジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によ

り合成する方法、(3)ジアルキルカーボネートとジヒドロキシ化合物とのエステル交換により合成する方法などを用いて製造することができる。この際に用いられるジヒドロキシ化合物としては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、2,2'-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、p-キシレンジオール、p-テトラクロロキシレンジオール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、3(4),8(9)-ビス-(ヒドロキシメチル)-トリシクロデカンジメチロール、ビス-ヒドロキシメチルテトラヒドロフラン、ジ(2-ヒドロキシエチル)ジメチルヒダントイン、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、ポ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、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、





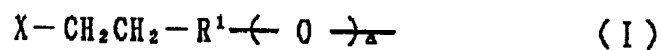
などを挙げる事ができる。これらのジヒドロキシ化合物を用いて



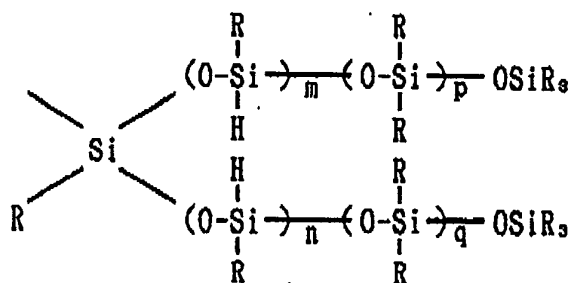
製造されたポリカーボネート系重合体は線状でもよく、また多官能性ヒドロキシ化合物を重合時に併用するなどにより枝分かれ状になってもかまわない。

本発明の重合体に含有されるヒドロシリル基は、分子鎖中にあっても分子末端にあってもよい。本発明のヒドロシリル基含有有機重合体を用いてゴム状硬化物を作製する場合に、ヒドロシリル基が分子末端にある方が硬化物の有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

本発明でいうヒドロシリル基とは、一般にSi-H結合を有するものであれば任意のものでよく特に制限はないが、式：



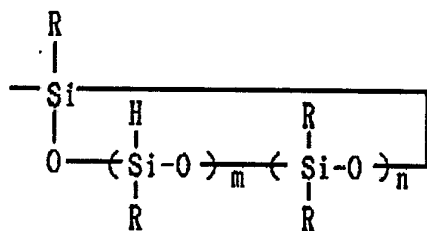
[Xは、



$$(m+n \geq 1, m+n+p+q = 1 \sim 50)$$

(Rは、H、O Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及び炭素数が1～10の有機基より選ばれる基であり、それぞれのRは同じでも異なってもよい。)

あるいは

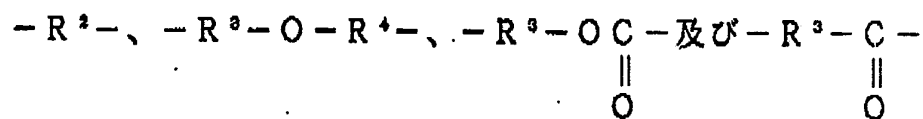


(m ≥ 1, m+n = 2 ~ 50)

(Rは上記と同じ)

で表される少なくとも1個のヒドロシリル基を含有する基。R<sup>1</sup>は、

式

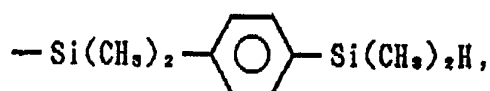


(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1～20の2価の炭化水素基)で

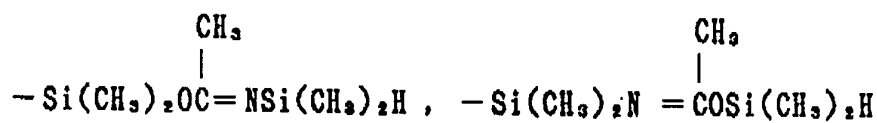
示される2価の有機基から選ばれる基。aは0又は1の整数。]

で示される基が好ましい。

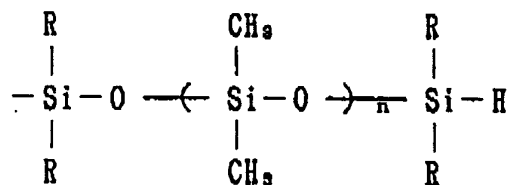
具体的に例示するならば、 $-\text{Si}(\text{H})_n(\text{CH}_3)_{3-n}$ ,  $-\text{Si}(\text{H})_n(\text{C}_2\text{H}_5)_{3-n}$ ,  
 $-\text{Si}(\text{H})_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  ( $n=1\sim 3$ ),  $-\text{SiH}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})$ などのケイ素原  
 子1個だけ含有するヒドロシリル基、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  
 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}_2$ 、



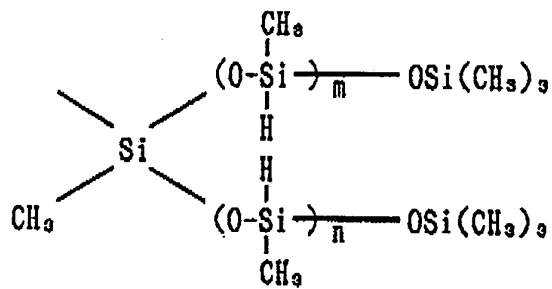
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}]_2$ ,



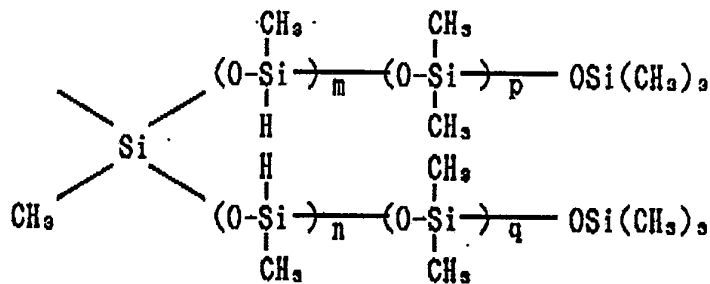
などのケイ素原子を2個以上含むヒドロシリル基、



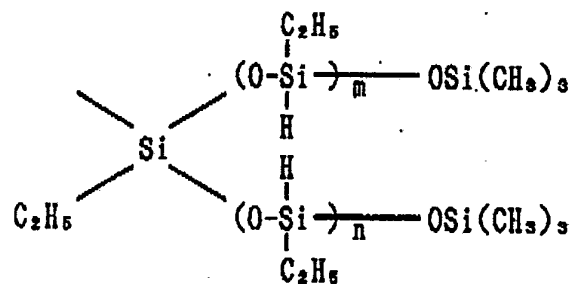
( $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OSi}(\text{CH}_3)_3, n=0\sim 50$ )



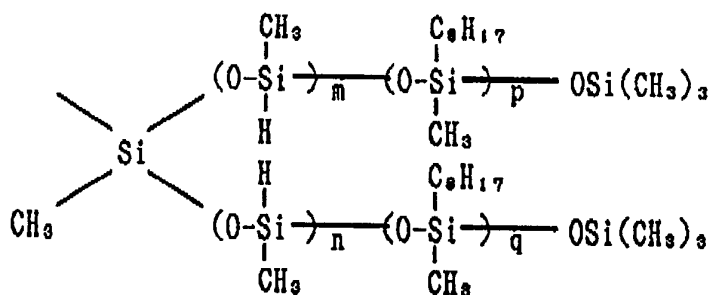
(m+n = 1 ~ 50)



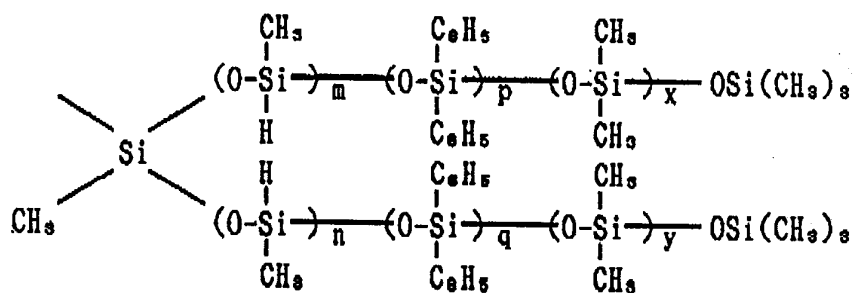
(m+n ≥ 1, m+n+p+q = 2 ~ 50)



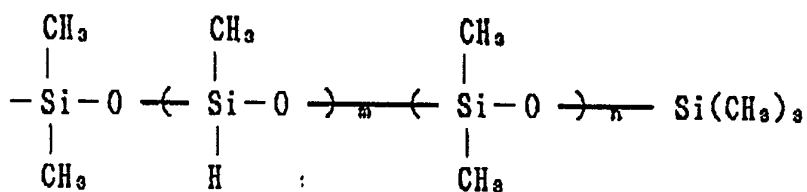
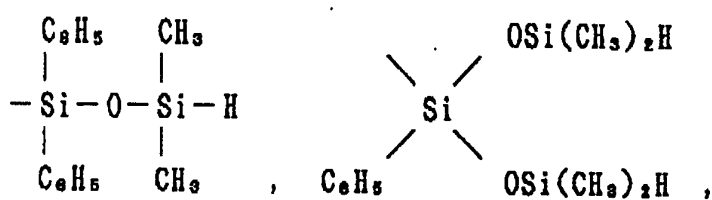
(m+n = 1 ~ 50)



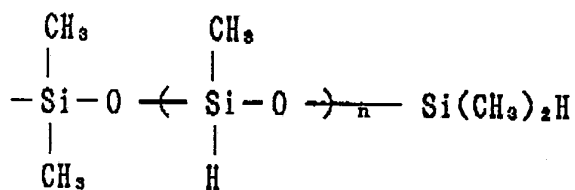
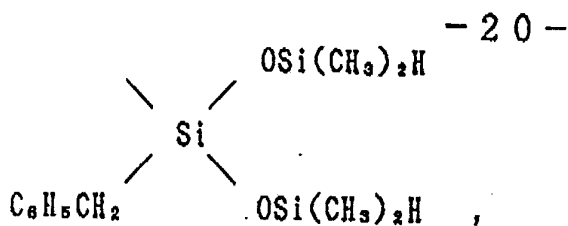
(m+n ≥ 1, m+n+p+q = 2 ~ 50)



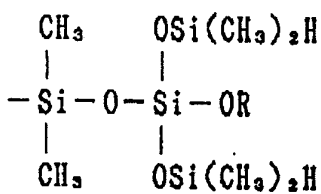
(m+n ≥ 1, m+n+p+q+x+y = 2 ~ 50)



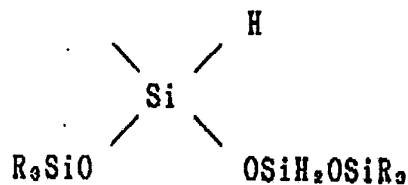
(m+n = 1 ~ 50)



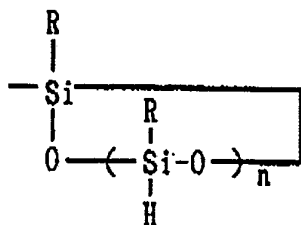
(n = 0 ~ 50)



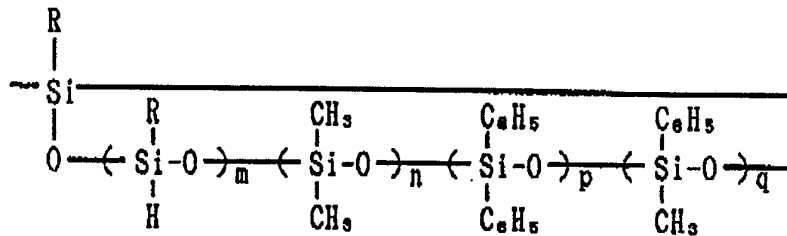
[R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]



(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)



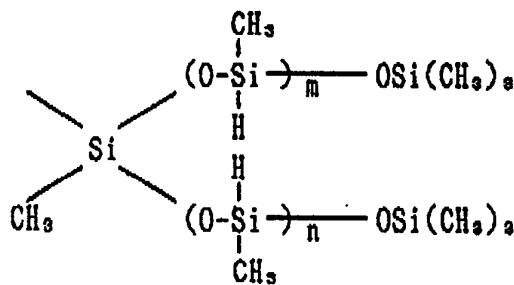
(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n = 1 ~ 20)



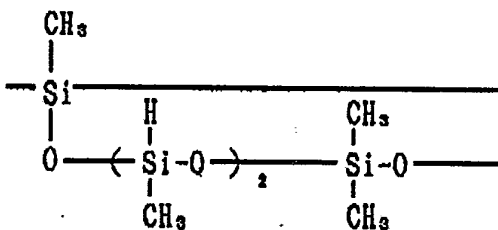
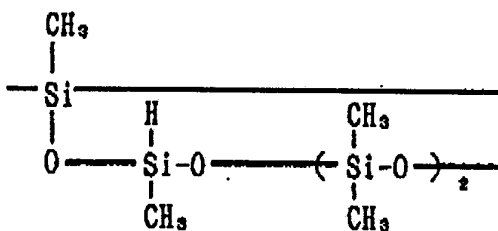
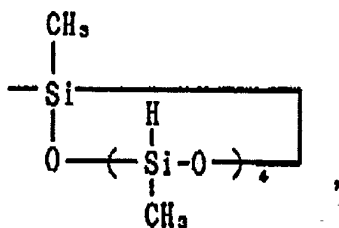
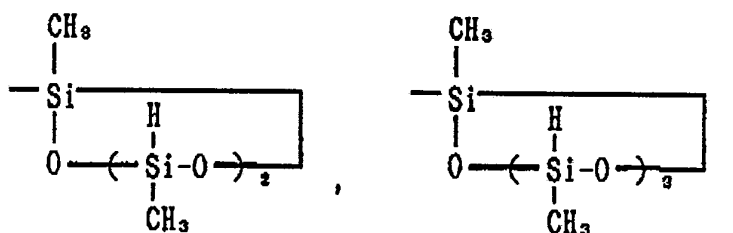
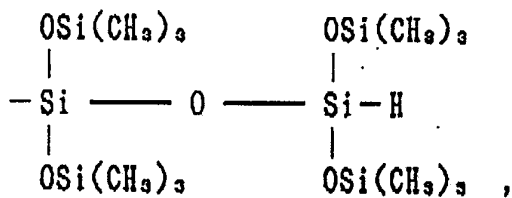
(m ≥ 1, m+n+p+q = 2 ~ 20)

などで示される鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ヒドロジェンシロキサンより誘導されたヒドロシリル基などが挙げられる。

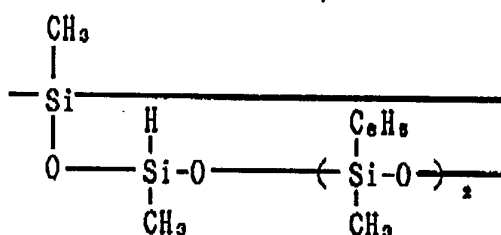
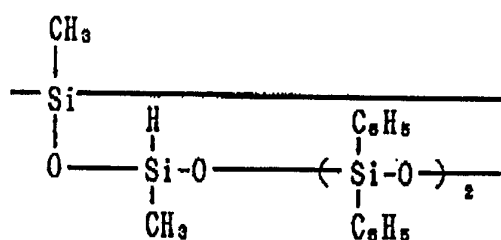
上記の各種のヒドロシリル基のうち、本発明のヒドロシリル基含有の有機重合体の各種有機重合体に対する相溶性を損なう可能性が少ないという点から、ヒドロシリル基を構成する部分の分子量は500以下が望ましく、さらにヒドロシリル基の反応性も考慮すれば、下記のものが好ましい。



(m+n = 2 ~ 4)







また重合体の反応性(ヒドロシリル基の反応性)が大きく他の重合体との相溶性がよいという点から環状ポリシロキサンに基づき、珪素原子に水素が結合している基が特に好ましい。

該ヒドロシリル基の個数については少なくとも1分子中に2個あればよいが、2~15個が好ましく、3~12個が特に好ましい。

本発明のヒドロシリル基含有有機重合体をヒドロシリル化触媒存在下に、アルケニル基を含有する有機重合体と混合してヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また該ヒド

ロシリル基の個数が15より多くなると、該重合体の安定性が悪くなり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ボイドやクラックの原因となる。

ヒドロシリル基含有有機重合体におけるヒドロシリル基の結合様式には、特に制限はない。ケイ素原子が直接有機重合体の主鎖骨格に結合しているもの、あるいは炭素-ケイ素結合の炭素が、要すればウレタン、エステル、エーテル、カーボネート結合を介して、有機重合体の主鎖骨格に結合しているものなどが例示される。

本発明のヒドロシリル基含有の有機重合体の分子量は、取扱やすさ、合成のしやすさ、他ポリマーとの相溶性などを考慮して500~50000が好ましく、500~20000が特に好ましい。

本発明のヒドロシリル基含有の有機重合体の製造方法について特に制限はなく、任意の方法を用いればよい。例えば、(i)分子内にSi-Cl基をもつ有機重合体を $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ などの還元剤で処理して該重合体中のSi-Cl基をSi-H基に還元する方法、

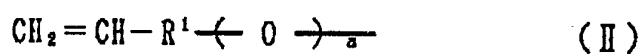
(ii)分子内にある官能基Xをもつ有機重合体と分子内に上記官能基Xと反応する官能基Y及びヒドロシリル基を同時にもつ化合物とを反応させる方法、(iii)アルケニル基を含有する有機重合体に対して少なくとも2個のヒドロシリル基をもつポリヒドロシラン化合物を選択ヒドロシリル化することにより、反応後もヒドロシリル基を重合体の分子鎖中あるいは分子末端に残存させる方法などが考えられる。

本発明の第2の要旨は、上記(iii)のヒドロシリル基含有の有機重合体の製造方法に関する。即ち、本発明は分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体(A)と多価ハイドロジェンシロン化合物(B)とをヒドロシリル化触媒存在下に反応させ、ヒドロシリル基が反応後も残存するように反応して得られることを特徴とするヒドロシリル基含有の有機重合体の製造方法を提供する。

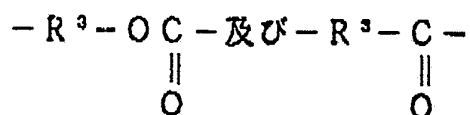
(A)成分で用いられる有機重合体には特に制限はなく、前記した各種のポリエーテル系重合体、ポリエステル系重合体、炭化水素系

重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、ポリカーボネート系重合体が使用できる。

アルケニル基としては特に制限されないが、式(Ⅱ)で示されるアルケニル基が好適である。



[R<sup>1</sup>は式 -R<sup>2</sup>-、-R<sup>3</sup>-O-R<sup>4</sup>-、



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1~20の2価の炭化水素基)で示される2価の有機基から選ばれる基。aは0又は1の整数。]

アルケニル基を有機重合体に導入する方法については、特に制限はない。たとえば(i)水酸基、アルコキシド基、カルボキシル基などの官能基を有する有機重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによりアルケニル基を分子末端、分子主鎖に導入する方法がある。上

記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド等の $C_3-C_{20}$ の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物等やアリルクロロホルメート( $CH_2=CHCH_2OCOC1$ )、アリルプロモホルメート( $CH_2=CHCH_2OCOB\Gamma$ )等の $C_3-C_{20}$ の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテンニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

(ii)ラジカル重合法によって通常製造されるアクリル酸エステル系重合体などの場合にはアリルアクリレート、アリルメタクリレート等の比較的ラジカル重合性の低いアルケニル基をもつモノマーを単量体成分の1つとして用いることにより重合体分子中にアルケニ

ル基を導入することができる。また、ラジカル重合時にアリルメルカプタン等のような比較的ラジカル重合性の低いアルケニル基をもつ連鎖移動剤を使用することにより、該重合体の分子末端にアルケニル基を導入することができる。更に、2-ヒドロキシシロエチルメタクリレート、アクリル酸等の水酸基、カルボキシル基をもつモノマーを単量体成分の1つとして用い、重合を行った後、上記官能基に対して反応性を示す官能基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることにより、重合体分子中にアルケニル基を導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す官能基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、方法(i)で例示した化合物を用いることができる。

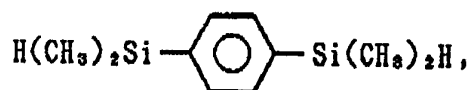
(iii)炭化水素系重合体製造時にジエン及びアセチレン系の単量体成分を使用する場合には重合後も残存する2重結合をアルケニル基としてそのまま使用することができる。

(A)成分である有機重合体のアルケニル基は分子末端にあっても

分子鎖中にあってもよい。本発明のヒドロシリル基含有有機重合体を用いてゴム状硬化物を作製する場合には、アルケニル基は分子末端にある方がヒドロシリル基を分子末端に導入でき、硬化物の有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

アルケニル基の個数については、少なくとも1分子中に1個あればよいが、一般的には2～6個あるのが好ましい。

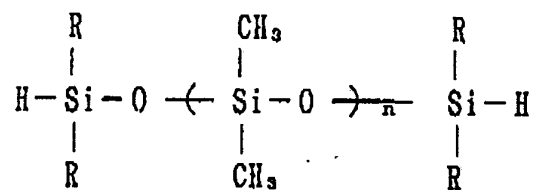
本発明に用いられる多価ヒドロジェンシリコン化合物(B)としては、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiH}_3$ で表されるモノシラン化合物;  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,



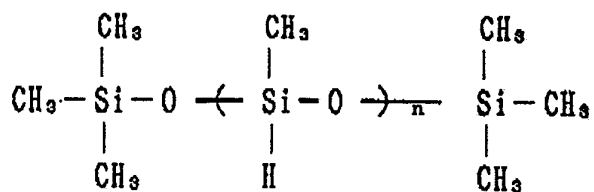
$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,

$[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n\text{N}$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}(\text{CH}_3)=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  等のポリシリコン化合物;

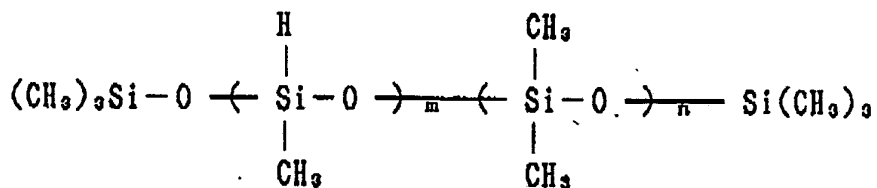
- 30 -



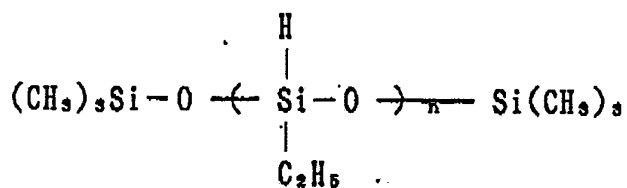
(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (n = 0 ~ 50)



(n = 2 ~ 50)

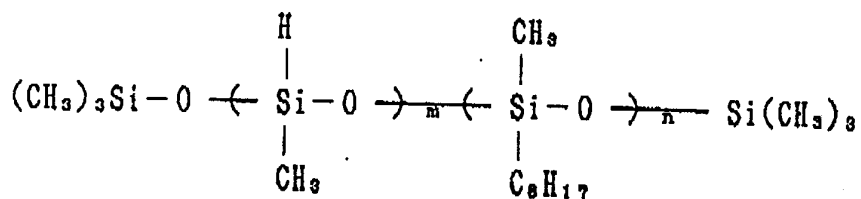


(m ≥ 2, m + n = 2 ~ 50)

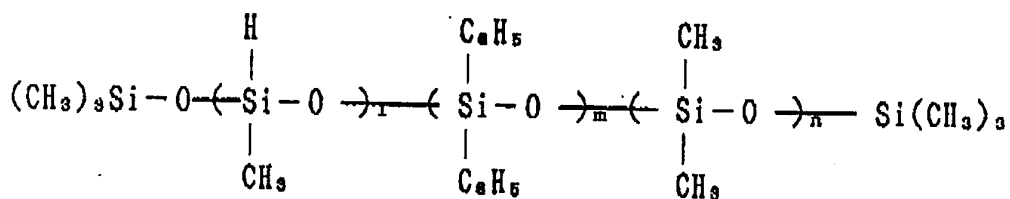


(n = 2 ~ 50)

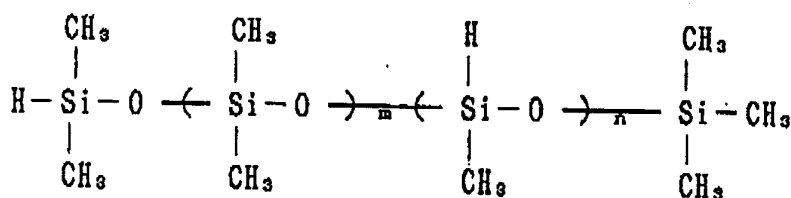
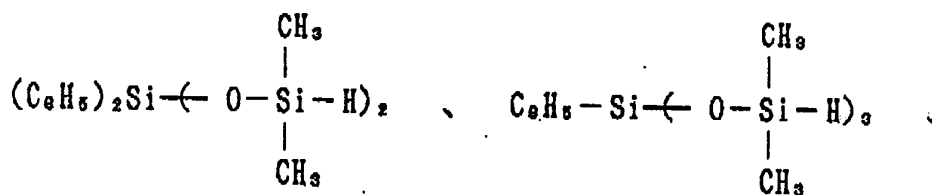




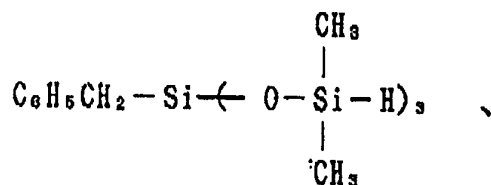
( $m \geq 2$ ,  $m+n=3 \sim 50$ )

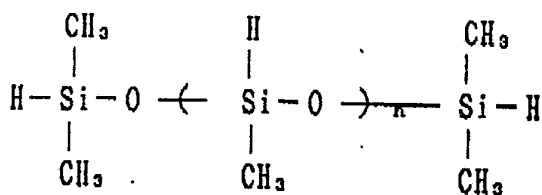


( $l \geq 2$ ,  $l+m+n=3 \sim 50$ )

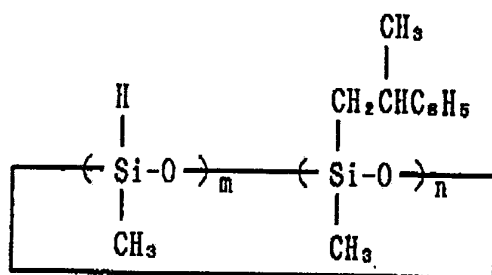


( $n \geq 2$ ,  $m+n=3 \sim 50$ )

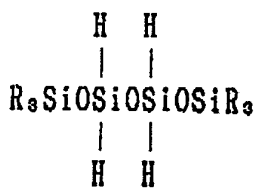
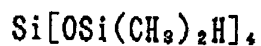
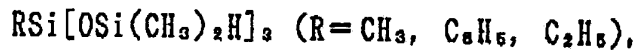




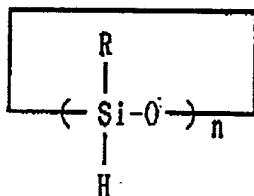
(2 ≤ n ≤ 50)



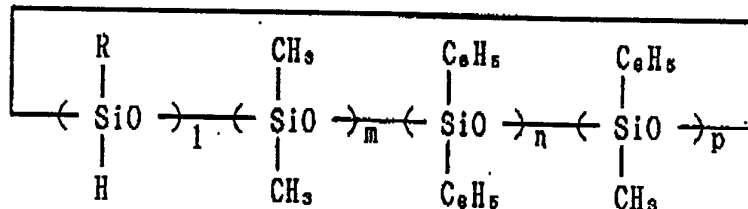
(m + n = 3 ~ 6, m ≥ 2),



(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),

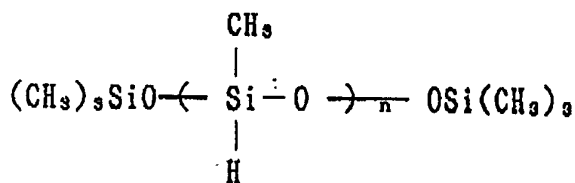


(n = 3 ~ 20) (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),

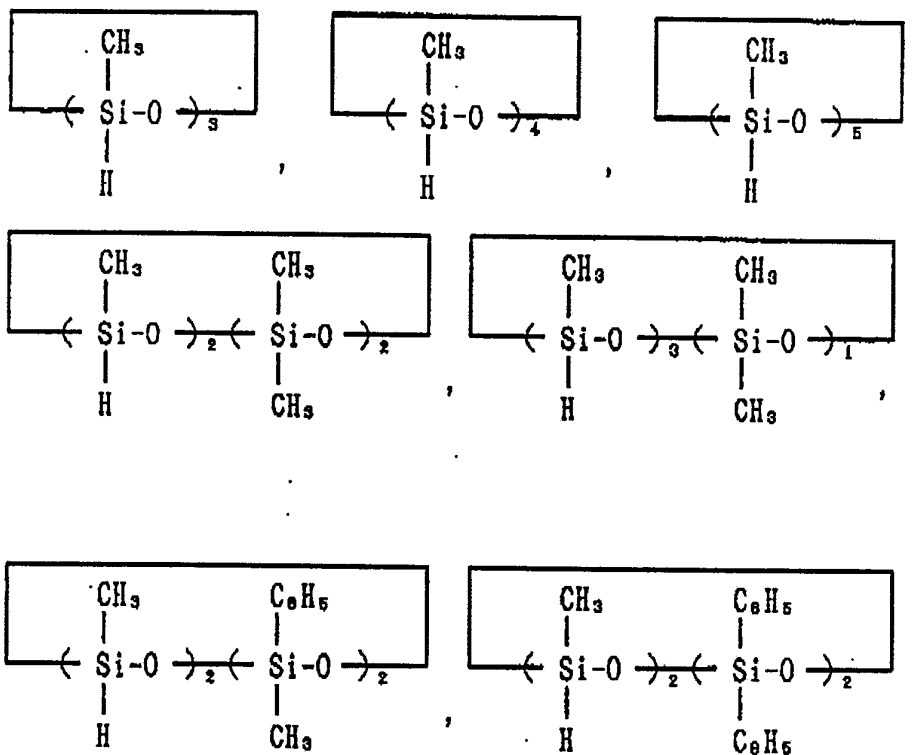
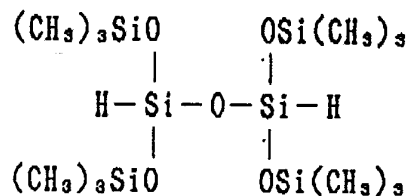


(l ≥ 2, p+1+m+n = 3 ~ 20 R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

等で示される、鎖状、枝分かれ状、環状の各種の多価ヒドロジェンポリシロキサン等が挙げられる。多価ヒドロジェンシリコン化合物(B)の1分子中のヒドロシリル基の個数は3~16個が好ましく、特に4~13個が好ましい。また、(A)成分及び(B)成分から製造される本発明のヒドロシリル基含有有機重合体の相溶性を損なうことが少ないという点から、多価ヒドロジェンシリコン化合物(B)の分子量は500以下が好ましい。更に、(A)成分と(B)成分とのヒドロシリル化反応の際の反応性が高いという点で、



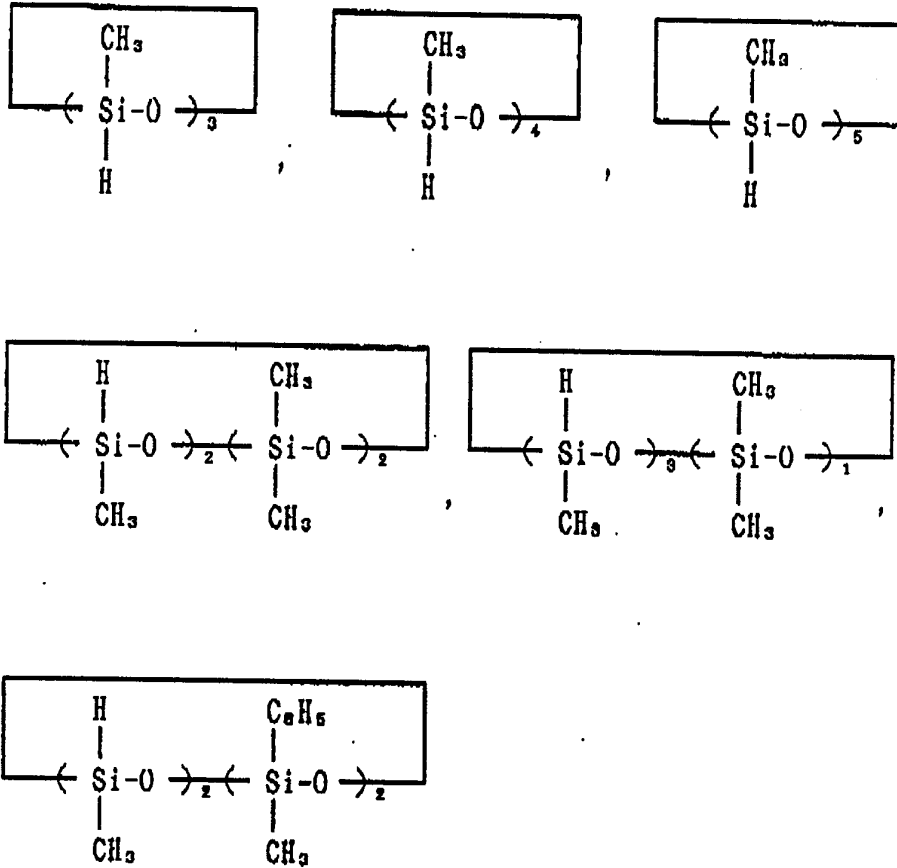
(n = 3 ~ 5)



が好ましい。

更に、アルケニル基を有する有機重合体に対する相溶性が一般に良好で、該有機重合体中に存在するアルケニル基との反応性が高く、またヒドロシリル化反応後に未反応成分を減圧除去し易いという点

で



が特に好ましい。

本発明のヒドロシリル基含有有機重合体は、(A)成分であるアルケニル基含有有機重合体と(B)成分である多価ヒドロジェンシリコン化合物とをヒドロシリル化反応することによって製造されるのであるが、この際に使用される触媒としては、白金の単体、アルミ

ナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、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 (例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$ ) ; 白金-ビニルシロキサン錯体 (例えば、 $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_m$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ ) ; 白金-ホスフィン錯体 (例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ) ; 白金-ホスファイト錯体 (例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ ) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、ジカルボニルジクロロ白金、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。更にモディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  
 $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  
 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる(Phはフェニ  
ル基を表す)。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併  
用してもかまわない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィ  
ン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。触媒量として  
は特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基に対して $10^{-1} \sim$   
 $10^{-6} \text{ mol}$ の範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol}$   
の範囲で用いるのがよい。

ヒドロシリル化反応においては溶剤の使用は特に必要とされない  
が、始発原料などが高粘度のものであって攪拌等の操作に困難をと  
もなう場合には適宜不活性有機溶剤を使用することは差し支えない。  
不活性有機溶剤にはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化  
水素系溶剤、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、エチ  
ルエーテル、ブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケ

トン等のケトン系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤等が例示される。

本発明に使用される(A)、(B)両成分及びヒドロシリル化触媒の添加方法については、3成分を一括して仕込む方法、(B)成分に(A)成分とヒドロシリル化触媒とを添加する方法、(A)成分及びヒドロシリル化触媒に(B)成分を添加する方法、(A)成分を(B)成分及び触媒へ添加する方法、各成分を同時に添加する方法等が考えられるが、特に制限はない。ヒドロシリル基が反応後も残存するように反応させるためには、(B)成分である多価ヒドロジェンシリコン化合物が(A)成分に対し常に過剰に存在することが望ましいと考えられるので、(A)成分であるアルケニル基を含有する有機重合体とヒドロシリル化触媒を混合したものを、(B)成分である多価ヒドロジェンシリコン化合物に添加する方法が好ましい。反応温度は0~200℃、好ましくは50~150℃がよい。反応温度が0℃より低いと触媒活性が充分でなくそのため反応速度が遅くなる。ま



た、200℃より高くなると触媒が失活することが多い。

本発明で行われるヒドロシリル化反応においては、どのようにその反応条件を選択しても、一部の多価ヒドロジェンシリコン化合物のヒドロシリル基の2個以上は(A)成分中のアルケニル基と反応し、分子量増大による粘度上昇等の現象がみられる場合がある。

上記の方法で得られるヒドロシリル基含有有機重合体は、通常、反応後もヒドロシリル化触媒を含むので、一般にその安定性が良好でなく、長期間放置したり、湿分が混入したりすると、Si-H基のSi-OH基への転化が起こり粘度増大やゲル化等の現象が見られる。従って、ヒドロシリル化反応後は重合体より触媒を除去することが望ましい。除去方法としては重合後の反応溶液をシリカ、シリカゲル、アルミナ、イオン交換樹脂等と攪拌処理、カラム処理する方法、又は中性ないし弱酸性の水溶液で水洗する方法等が例示される。

このようにして得られるヒドロシリル基含有有機重合体は、公知

のヒドロシリル基含有ポリシロキサンに比較して、一般に有機重合体に対する相溶性が良く、特に同種の有機重合体に対して相溶性が良い。従って、前述した各種のヒドロシリル化触媒存在下に本発明のヒドロシリル基含有有機重合体とアルケニル基含有有機重合体とを混合し硬化させれば、これらの重合体の相溶性が良好なので発泡などの現象を伴うことなく、均一な硬化物が得られる。硬化条件には特に制限はないが、一般に0~200℃、好ましくは50~150℃で10秒~4時間硬化するのが良い。特に80~150℃での高温では10秒~30分程度の短時間で硬化することもある。更に上記に説明した方法により、例えば1cm以上の厚みのある硬化物を作製しても、均一に硬化した深部硬化性に優れた硬化物を得ることができる。硬化物の性状は用いる有機重合体の主鎖骨格や分子量等に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで作製することができる。

硬化物作製に際しては、ヒドロシリル化触媒、ヒドロシリル基含

有有機重合体及びアルケニル基含有有機重合体の主要成分の他に、必要に応じて種々の溶剤、可塑剤、充填剤、ポットライフ延長剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤、接着付与剤等を適宜選択して使用してもよい。

本発明の第3の要旨は下記の成分：

(C)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機重合体、

(D)分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体、及び

(E)ヒドロシリル化触媒

を含んで成る硬化性組成物に存する。

(C)成分である少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する有機重合体としては、第1の要旨で説明した各種のヒドロシリル基含有ポリエーテル系、ポリエステル系、炭化水素系、(メタ)アクリル酸エステル系又はポリカーボネート系重合体を用いることができる。

該重合体の好ましい分子量、主鎖骨格、ヒドロシリル基の構造・1  
分子当りの個数・主鎖骨格への結合位置は本発明の第1の要旨の説  
明内容と同様である。(C)成分の製造方法については特に制限はな  
いが、本発明の第2の要旨の方法で製造するのが好ましい。

(D)成分である少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重  
合体としては、第2の要旨の(A)成分であるアルケニル基を含有す  
る各種のポリエーテル系、ポリエステル系、炭化水素系、アクリル  
酸エステル系、ポリカーボネート系などの有機重合体を用いること  
ができる。

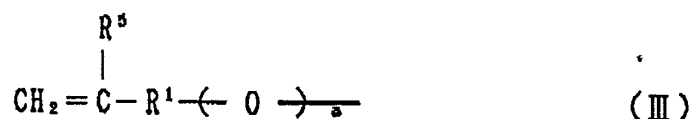
その他にもイソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロ  
ロブレン、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエン、アクリロニ  
トリル、スチレン等との共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンと  
スチレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソブレン、ポ  
リブタジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、  
スチレン等との共重合体を水素添加してえられるポリオレフィン系

重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でビニルモノマーを重合してえられるグラフト重合体、ポリサルファイド系重合体、 $\epsilon$ -アミノカプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の重縮合によるナイロン610、 $\epsilon$ -アミノウンデカン酸の重縮合によるナイロン11、 $\epsilon$ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。

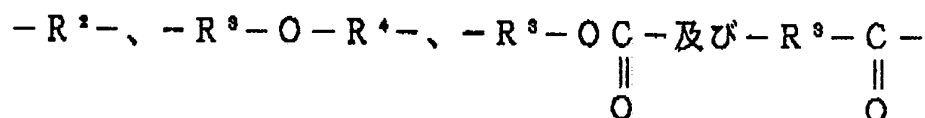
上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、(C)成分のヒドロシリル基含有有機重合体に対する相溶性が良好という点からポリエーテル系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体が好ま

しい。更に(C), (D)両成分がともにポリエーテル系重合体である組合せ、ポリエステル系重合体である組合せ、炭化水素系重合体である組合せ、(メタ)アクリル酸エステル系重合体である組合せが特に好ましい。

アルケニル基としては特に制限されないが、式：



[R<sup>1</sup>は、式



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1~20の2価の炭化水素基)で示される2価の有機基から選ばれる基、R<sup>5</sup>は水素又はメチル基、aは0又は1の整数。]

で示されるアルケニル基が好適である。

アルケニル基を(D)成分の有機重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後にアルケ

ニル基を導入する方法と重合中にアルケニル基を導入する方法に大別することができる。

重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖中あるいは側鎖中に水酸基、アルコキシド基、カルボキシル基等の官能基を有する有機重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによりアルケニル基を末端、主鎖中あるいは側鎖中に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド等のC<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物等やアリルクロロホルメート(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OCOC1)、アリルプロモホルメート(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OCOB<sub>r</sub>)等のC<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリ

ル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えばラジカル重合法で(D)成分の有機重合体を製造する場合に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマー、アリルメルカプタン等のラジカル反応性の低いアルケニル基を有するラジカル連鎖移動剤を用いることにより、重合体の主鎖中又は末端にアルケニル基を導入することができる。

(D)成分の分子量については、硬化物の特性及び(C)成分との相溶性等を考慮して500~50000が好ましく、500~20000が特に好ましい。アルケニル基の個数については、1分子中に平均1~10個存在するのが好ましく、2~5個存在するのが特に



好ましい。また本発明の(C)、(D)及び(E)成分よりゴム状硬化物を作製する場合には、(D)成分のアルケニル基は分子末端にある方が硬化物の有効網目鎖長が長くなるので好ましい。

(C)成分及び(D)成分のヒドロシリル基とアルケニル基との比率はモル比で0.2~5.0が好ましく、更に0.4~2.5が特に好ましい。モル比が0.2より小さくなると、硬化が不十分でベトツキのある強度の小さい硬化物しか得られず、またモル比が5.0より大きくなると硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が多量に残存するので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

本発明の(E)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。

具体的には、本発明の第2の要旨であるヒドロシリル基含有有機重合体の製造の際に用いられるものと同じ触媒を用いることができる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもか

まわらない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(D)成分中のアルケニル基 1 mol に対して  $10^{-1} \sim 10^{-8}$  mol の範囲で用いるのがよい。好ましくは  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  mol の範囲で用いるのがよい。

本発明の(C)、(D)及び(E)成分を混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴うことなく深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に  $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$  で 10 秒  $\sim$  4 時間硬化するのがよい。特に  $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$  での高温では 10 秒  $\sim$  1 時間程度の短時間で硬化することがある。硬化物の性状は用いる(C)及び(D)成分の重合体の主鎖骨格や分子量等に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで作製することができる。

硬化物を作製する際には、(C)、(D)及び(E)の必須 3 成分の他に、その使用目的に応じて溶剤、接着性改良剤、物性調整剤、保存

安定性改良剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤、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、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化剤分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を適宜添加できる。

本発明の組成物を用いれば、機械的特性に優れるとともに、速硬化性であり、かつ深部硬化性にも優れた均一な有機系の硬化物を得ることができる。

#### [実施例]

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

#### 合成例 1

特開昭 53-134095 に開示された方法に従って、末端にアシル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。

平均分子量 3000 であるポリオキシプロピレングリコールと粉末苛性ソーダを 60℃ で攪拌し、プロモクロロメタンを加えて、反

応を行い、分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、  
110℃で末端をアリルエーテル化した。これをケイ酸アルミニウ  
ムにより処理精製して、末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレ  
ンを合成した。

このポリエーテルの平均分子量は7960であり、ヨウ素価から  
末端の92%がオレフィン基であった。E型粘度計による粘度は1  
30ポイズ(40℃)であった。参考までに、得られたアリルエーテ  
ル末端ポリプロピレンオキシドの300MHzのNMRスペクトル  
を第1図~第3図に示す。

## 合成例2

300g(0.1モル)の末端水酸基ポリカプロラクトン(数平均分  
子量3000、水酸基当量1500)、24.0gのピリジン、30  
0mlのTHFを攪拌棒、温度計、滴下ロート、窒素吹き込み管、冷  
却管を付設した丸底フラスコに仕込み、室温下、滴下ロートより3  
2gのクロルギ酸アリルを徐々に滴下した。その後50℃に加熱し

3時間攪拌した。生成した塩を濾過で除いた後150mlのトルエンを添加し、200mlの塩酸水溶液で洗浄、中和、濃縮することによりアリル末端ポリカプロラク톤を得た。得られたオリゴマーのVPO測定から数平均分子量は3200であった。300MHzのNMRのオレフィン部分のスペクトルよりアリル基の導入が確認できた。またヨウ素価滴定によるオレフィンの定量から1分子中に平均20個のアリル型不飽和基が導入されていることを確認した。

### 合成例3

両末端に水酸基を有する水素添加ポリイソブレン(出光石油化学(株)製、商品名エポール)300gにトルエン50mlを加え共沸により脱水した。t-BuOK48gをTHF200mlに溶解したものを注入した。50℃で1時間反応させた後、アリルクロライド47mlを約30分間かけて滴下した。滴下終了後50℃で1時間反応させた。反応終了後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸アルミ30gを加え、30分間室温で攪拌した。濾過精製により約

- 5 2 -

250gのアリル末端水添ポリイソプレンを粘稠な液体として得た。  
300MHz  $^1\text{H}$ -NMR分析により末端の92%にアリル基が導入されていることが確認された。ヨウ素価より求めたオレフィンのモル数は0.1072 mol/100gであった。またE型粘度計による粘度は302ポイズ(23°C)であった。

\*エポールの代表的な物性値(技術資料より)

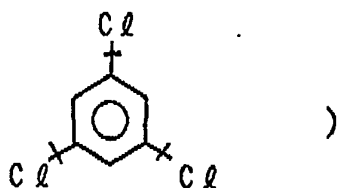
水酸基含有量(meq/g)	0.90
粘度(poise/30°C)	700
平均分子量[VPO測定]	2500

#### 合成例 4

1ℓの耐圧ガラス製オートクレーブに攪拌用羽根、三方コック及び真空ラインを取付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100°Cで1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却後三方コックを用いて窒素で常圧に戻した。

その後、三方コックの一方から窒素を流しながら、注射器を用い

てオートクレーブに水素化カルシウム処理により乾燥させた主溶媒である1,1-ジクロロエタン400mlを導入した。次いで塩化カルシウム処理により乾燥させた添加溶媒であるニトロエタン200mlを導入し、更にTCC (tricumyl chloride:



20ミリモルを溶解させた100mlの1,1-ジクロロエタン溶液を添加した。

次に、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンが70g入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続した後、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合容器内部を攪拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧にした後、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガ

ス採取管から重合容器に導入した。その後三方コックの一方から窒素を流すことにより常圧に戻し、更に攪拌下に1時間冷却を続け、重合容器内を $-60^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。

次に、 $\text{TiCl}_4$  3.2g(100ミリモル)を注射器を用いて三方コックから添加して重合を開始させ、60分経過した時点で予め $0^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却しておいたアリルトリメチルシラン100ミリモルを添加し、その後攪拌下室温まで徐々に昇温させた後、メタノールを添加することにより、反応を完結させた。

その後、反応混合物をナス型フラスコに取出し、未反応のイソブチレン、1,1-ジクロロエタン、ニトロエタン、アリルトリメチルシラン及びメタノールを留去し、残ったポリマーを500mlのn-ヘキサンに溶解後、中性になるまでこの溶液の水洗を繰返した。その後、このn-ヘキサン溶液を200mlまで濃縮し、2lのアセトンにこの濃縮溶液を注ぎ込むことによりポリマーを沈殿分離させた。このようにして得られたポリマーを再び500mlのn-ヘキサン



に溶解させ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、*n*-ヘキサンを減圧留去することにより、アリル基末端イソブチレン系ポリマーを得た。

得られたポリマーの収量より収率を算出すると共に、 $\overline{M}_n$ 及び $\overline{M}_w$ / $\overline{M}_n$ をGPC法により、また末端構造を<sup>1</sup>H-NMR(300MHz)法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定、比較することより求めた。

収率90%(65g)

$$\overline{M}_n = 3800 \quad \overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.20$$

一分子当りのアリル基の数 $\approx$ 3.0

#### 合成例5

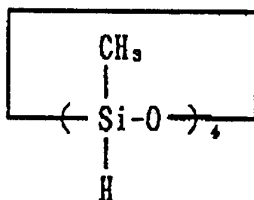
攪拌棒、滴下ロート、温度計、三方コック、冷却管を備えつけた1ℓの4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下でトルエン20mlを仕込んだ。*n*-ブチルアクリレート25.6g、アリルメタクリレート2.52g、*n*-ドデシルメルカプタン0.81g、アゾビス

- 56 -

イソブチロニトリル 1.0 g、トルエン 100 ml よりなるモノマーのトルエン溶液を、トルエン還流下に、滴下ロートより約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間反応させた。該トルエン溶液をケイ酸アルミと処理した後、濾過助剤(珪藻土)を用いて吸引濾過することにより、ほぼ透明な溶液を得た。この溶液をエバポレートし、更に 80 °C で 3 時間減圧乾燥することにより、淡黄色の粘稠な液状オリゴマー約 2.6 g を得た。ヨウ素価滴定による重合体中のアリル基のモル数は 0.154 mol / 100 g、VPO による分子量は 3900 であった。分子量及びヨウ素価滴定によるアリル基のモル数より、重合体 1 分子中に平均して約 6.0 個のアリル基が導入されたことがわかった。

#### 実施例 1

攪拌棒、滴下ロート、温度計、三方コック、冷却管を備え付けた 1 l 4 口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



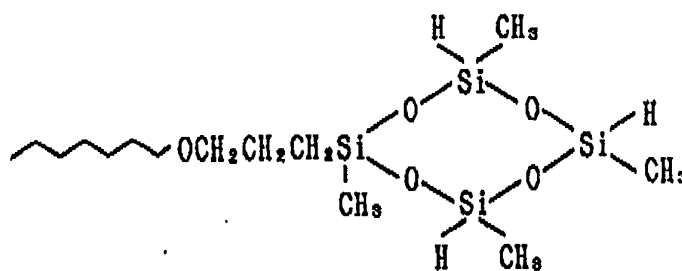
(信越化学(株)製、LS8600)41.7g(0.173 mol)をフラスコ内に仕込んだ。合成例1で合成した分子末端の92%がアリル基であるポリプロピレンオキシド300g(アリル基のモル数0.069 mol)、トルエン230 ml、及び塩化白金酸触媒溶液( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1gをエタノール1 ml、1,2-ジメトキシエタン9 mlに溶解させた溶液)83  $\mu\text{l}$ からなるトルエン溶液を滴下ロートへ仕込んだ。フラスコを70°Cに加熱し、該トルエン溶液を1分間に約2 mlの割合で5時間かけて滴下した。その後反応温度を80°Cに上げ約6時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基をIRスペクトル分析法により定量したところ、1645  $\text{cm}^{-1}$ の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。更に、反応系中のトルエン及び未反応の過剰の環状ポリシロキサンを除去するために減圧脱気

を80°Cで3時間行い、ヒドロシリル基を有するポリプロピレンオキシド約3.15gが、淡黄色、粘稠な液体として得られた。E型粘度計による粘度は310ポイズ(40°C)であった。該ポリプロピレン中のヒドロシリル基はIRスペクトルで $2150\text{ cm}^{-1}$ の強い吸収として確認された。第4図~第7図に300MHzのNMRスペクトルを示した。第1図~第3図で見られたアリル基のピークが消失し、新たに0.17~0.25 ppm付近に $\text{Si}-\text{CH}_3$ に由来する吸収、4.66~4.76 ppm付近に $\text{Si}-\text{H}$ に由来する吸収が現れた(第4図~第7図)。更に0.134 ppmに $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ に由来するトリプレットの吸収が観察され、これはヒドロシリル化によって新しい $\text{Si}-\text{C}$ 結合が生成したことを示している。

$\text{Si}-\text{CH}_3$ と $\text{Si}-\text{CH}_2-$ とを合わせたピークの強度と $\text{Si}-\text{H}$ のピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.31個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。(第5図及び第6図並びに図面の説明参照。)即ち、該重合体は

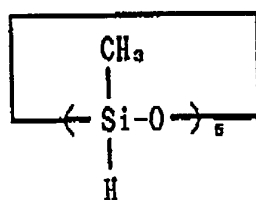
環状ハイドロジェンポリシロキサンにより一部分子量が増大した、

次式の分子末端を有するポリプロピレンオキシドである。



## 実施例 2

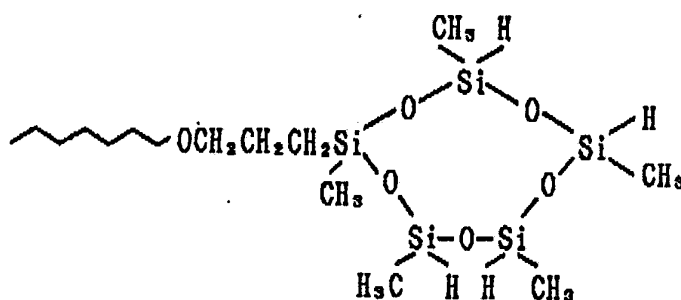
### 環状ポリシロキサン



(信越化学(株)製LS8990)52.1g(0.173mol)を用いた以外は実施例1と全く同様に反応させ、淡黄色の粘稠なヒドロシリル基を有するポリプロピレンオキシド約318gが得られた。E型粘度計による粘度は380(40℃)ポイズであった。NMRスペクトルよれば、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.35個のヒ

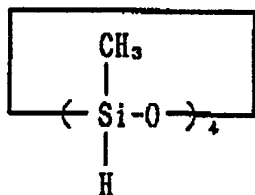
- 60 -

ドシリル基が反応していた。即ち、該重合体は環状ヒドロジェンポリシロキサンにより一部分子量が増大した、次式の分子末端を有するポリプロピレンオキシドである。



### 実施例 3

攪拌棒、滴下ロート、温度計、三方コック、冷却管を備え付けた 300 ml の 4 口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリシロキサン



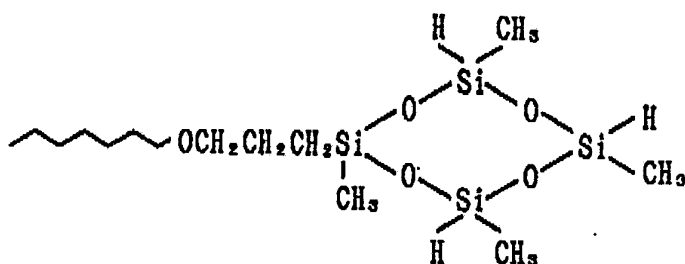
(信越化学(株)製、LS8600) 34.55g (0.1435 mol) をフ

- 61 -

ラスコ内に仕込んだ。合成例 2 で合成した 1 分子中に平均 2.0 個のアリル基を有するポリカプロラクトン 100g (オレフィンのモル数 0.0575 mol)、トルエン 100 ml、及び塩化白金酸触媒溶液 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1g をエタノール 1 ml、1,2-ジメトキシエタン 9 ml に溶解させた溶液) 60  $\mu\text{l}$  からなるトルエン溶液を滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを 70°C に加熱し、該トルエン溶液を約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、80°C で約 5 時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基を IR スペクトル分析法により定量したところ、1645  $\text{cm}^{-1}$  の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。次に反応系中に残存している触媒を除去するために、シリカゲル (和光純薬 (株) 製、ワコーゲル C-200) 10g を室温で加え、2 時間攪拌してフラッシュ・カラムを用いて濾過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、濾液をエバポレートし、更に減圧脱揮を 80°C で 3 時間行い、無色透明の粘稠な液体を得た。該ポリカプロラクトン中のヒドロシリル

- 6 2 -

基はIRスペクトルで $2150\text{ cm}^{-1}$ の強い吸収として確認された。  
 また $300\text{ MHz}$ のNMRスペクトルでSi-HのピークとSi-CH<sub>3</sub>及びSi-CH<sub>2</sub>-とを合わせたピークの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.05個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ヒドロジェンポリシロキサンにより一部分子量が増大した、次式の分子末端を有するポリカプロラクトンである。

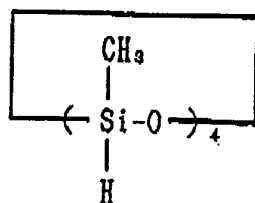


#### 実施例 4

攪拌棒、滴下ロート、温度計、三方コック、冷却管を備え付けた  
 $300\text{ ml}$ の4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポリ  
 シロキサン



- 63 -

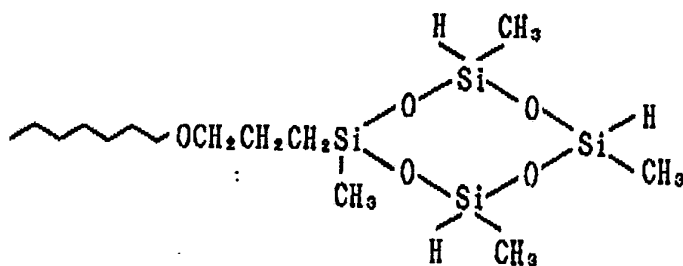


(信越化学(株)製、LS8600)31.5g(0.131 mol)をフラスコ内に仕込んだ。合成例3で合成した、分子末端の92%がアリル基である水添ポリイソブレン50g(オレフィンのモル数0.0536 mol)、トルエン50ml、及び塩化白金酸触媒溶液( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1gをエタノール1ml、1,2-ジメトキシエタン9mlに溶解させた溶液)60μlからなるトルエン溶液を滴下ロートへ仕込んだ。フラスコを70℃に加熱し、該トルエン溶液を約2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で約5時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存アリル基をIRスペクトル分析法により定量したところ、 $1645\text{cm}^{-1}$ の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。次に反応系中に残存している触媒を除去するために、シリカゲル(和光純薬(株)製、ワコーゲルC-200)5gを室温に加え、

- 64 -

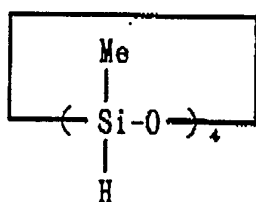
2時間攪拌してフラッシュ・カラムを用いて濾過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、濾液をエバポレートし、更に減圧脱揮を80℃で3時間行い、無色透明の粘稠な液体を得た。E型粘度計による粘度は514ポイズ(23℃)であった。

該水添ポリイソブレン中のヒドロシリル基はIRスペクトルで2150  $cm^{-1}$ の強い吸収として確認された。また300MHzのNMRスペクトルでSi-HのピークとSi-CH<sub>3</sub>及びSi-CH<sub>2</sub>-とを合わせたピークとの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均1.2個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ヒドロジェンポリシロキサンにより一部分子量が増大した、次式の分子末端を有する水添ポリイソブレンである。



## 実施例 5

攪拌棒、滴下ロート、温度計、三方コック、冷却管を備え付けた  
300 mlの4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポ  
リシロキサン



(信越化学(株)製、LS8600)20.0g(0.083 mol)をフラス  
コ内に仕込んだ。合成例4で合成した1分子当り3個のアリル末端  
基を有するポリイソブチレン38g(オレフィンのモル数0.03 mol)  
、トルエン100 mlおよび塩化白金酸触媒溶液(合成例2のものと  
同じ)50 μlからなるトルエン溶液を滴下ロートへ仕込んだ。フラ  
スコを70°Cに加熱し、該トルエン溶液を約3時間かけて滴下した。  
滴下終了後、80°Cで約1時間攪拌した時点で、反応溶液中の残存  
アリル基をIRスペクトル分析法により定量したところ、1638

$\text{cm}^{-1}$ の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。

そこで内容物を300mlのスリ付ナス型フラスコに移し、減圧脱揮を80℃で3時間行ないトルエンや過剰の環状ポリシロキサンを除去し、無色透明な粘稠な液体を得た。

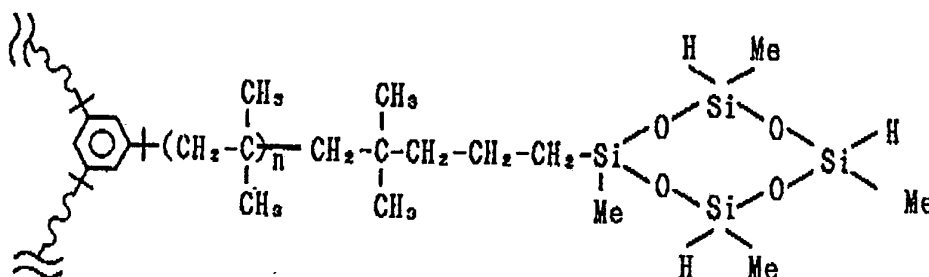
得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 $\overline{M}_n$ 及び $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ をGPC法によりまた末端構造を $^1\text{H-NMR}$ (300MHz)法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定比較することより求めた。

収率96%(43g)

$\overline{M}_n = 3900$   $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.25$

一分子当りのSi基の数  $\approx 2.9$

すなわち該重合体は次式に示す構造を有している

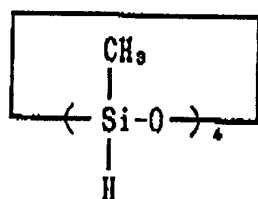


(n=約20)

SiH末端ポリイソブチレンである。

### 実施例6

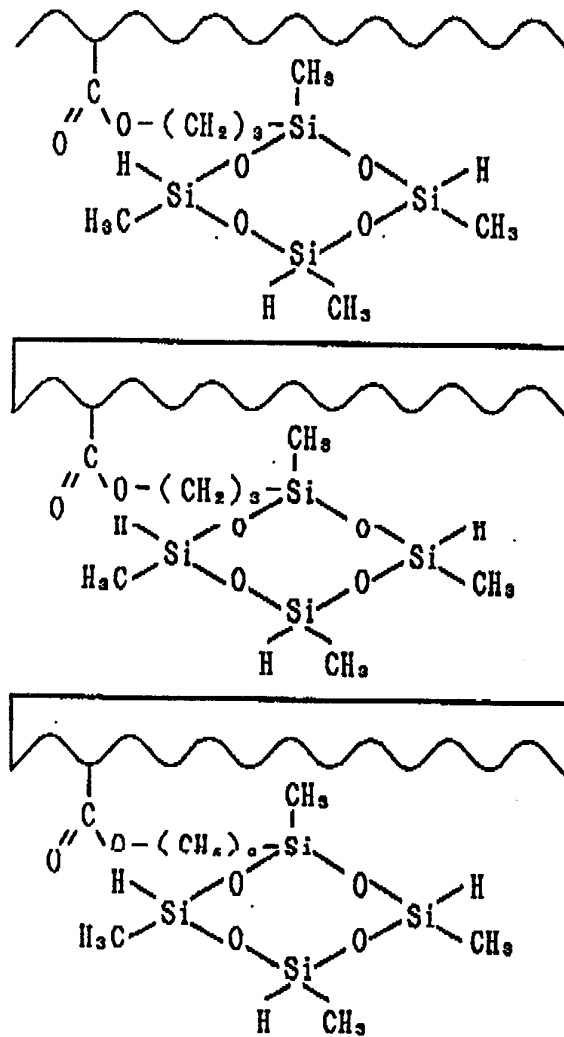
攪拌棒、滴下ロート、温度計、三方コック、冷却管を備え付けた  
200mlの4つ口フラスコを準備した。次に窒素雰囲気下で環状ポ  
リシロキサン



(信越化学(株)製、LS8600)9.26g(38.5mmol)及びトル  
エン20mlをフラスコ内に仕込んだ。合成例5で合成したアリル基  
含有アクリル酸エステル重合体10g、塩化白金酸触媒溶液( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  1gをエタノール1ml、1,2-ジメトキシエタン  
9mlに溶解させた溶液)16 $\mu$ lをトルエン30mlに溶解したトルエ  
ン溶液を滴下ロート内へ仕込んだ。フラスコを70 $^{\circ}$ Cに加熱し、該

トルエン溶液を1分間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、80℃で更に2時間反応させた。この時点で、反応溶液中の残存アシル基をIRスペクトル分析法により定量したところ、1645  $\text{cm}^{-1}$ の炭素-炭素二重結合が消失していることが確認された。次に、反応系中に残存している触媒を除去するためにシリカゲル(和光純薬(株)製ワコーゲルC-200)2gを加え室温で約30分攪拌した後、フラッシュカラムを用いて濾過した。トルエン及び過剰の環状ポリシロキサンを除去するために、濾液をエバポレートし、更に減圧脱気を80℃で3時間行い、無色透明の粘稠な液体を得た。該アクリル酸エステル系重合体中のヒドロシリル基はIRスペクトルで2150  $\text{cm}^{-1}$ の強い吸収として確認された。また300MHzのNMRスペクトルでSi-HのピークとSi-CH<sub>3</sub>及びSi-CH<sub>2</sub>とを合わせたピークとの強度を比較することにより、該環状ポリシロキサン1分子当たり平均約1.1個のヒドロシリル基が反応したことがわかった。即ち、該重合体は環状ハイドロジェンポリシロキサ

ンにより一部分子量が増大した次式のような構造をもつヒドロシリル基含有のアクリル酸エステル系重合体である。



( $\sim$  はポリマーのバックボーンを表す。)

### 実施例 7

合成例 1 で合成したアリルエーテル末端ポリプロピレンオキシド

1.41g、実施例1で得られたヒドロシリル基含有ポリプロピレン  
 オキシドを第1表に示した所定量と塩化白金酸触媒溶液  
 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1gをエタノール10ml、1,2-ジメトキシ  
 エタン90mlに溶解させた溶液)10 $\mu\text{l}$ をよく混合した。該混合  
 物の一部をゲル化試験器(日新科学(株)製)の上に採り、所定温度で  
 スナップ・アップ・タイム(ゴム弾性体になるまでの時間)を測定し  
 た。結果を第1表に示す。

第 1 表

実施例1 のポリマー量 (g)	アリル基と ヒドロシリル基 のモル比*	測 定 温 度		
		80°C	100°C	120°C
0.25	0.50	3' 27"	1' 38"	0' 53"
0.38	0.75	2' 28"	1' 07"	0' 33"
0.63	1.25	2' 06"	0' 58"	0' 31"
0.75	1.50	2' 20"	0' 56"	0' 28"
1.00	2.00	1' 55"	0' 46"	0' 27"

\*アリル基とヒドロシリル基のモル比はNMRスペクトルにおい  
 て、主鎖のメチルプロトン基準として、それぞれの強度比より求



めた(以下、同じ)。

第1表から明らかな如く、100℃以上の高温で、特に速硬化であることがわかった。

#### 実施例 8

実施例1で得られたポリプロピレンオキシドの代わりに、実施例2で得られたヒドロシリル基含有ポリプロピレンオキシド1.75gを使用した以外は、実施例7と全く同様の方法でスナップ・アップ・タイムを測定した。結果を第2表に示したが、100℃以上の高温で特に速硬化であることがわかった。

第 2 表

実施例2 のポリマー量 (g)	アリル基と ヒドロシリル基 のモル比*	測 定 温 度		
		80℃	100℃	120℃
0.25	0.50	5' 19"	1' 13"	0' 38"
0.56	1.00	2' 54"	0' 56"	0' 25"
0.75	1.50	2' 44"	0' 44"	0' 21"
1.00	2.00	1' 56"	0' 37"	0' 17"

#### 実施例 9

合成例1で合成したアリルエーテル末端ポリプロピレンオキシド

36.10g、実施例1で合成したヒドロシリル基含有ポリプロピレンオキシド13.10g(NMRスペクトルよりアリル基とヒドロシリル基のモル比が1になるようにした。)及び実施例1で用いたのと同じ塩化白金酸触媒溶液26 $\mu$ lをよく攪拌混合した。該混合物を遠心分離により脱泡してポリエチレン製の型枠に流し込んだ。室温減圧下で再度脱泡を行った後、100 $^{\circ}$ Cで所定時間硬化させることにより厚さ約3mmの均一なゴム状硬化物を得た。該硬化物のシートからJIS K 6301に準拠した3号ダンベルを打抜き、引張速度200mm/minで引張試験を行った。結果を第3表に示したが、30分から1時間という短時間で安定した引張特性を示すゴム状硬化物が得られた。

第 3 表

硬化 時間 (分)	M <sub>10</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>30</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>50</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>100</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>150</sub> kg/cm <sup>2</sup>	T <sub>B</sub> kg/cm <sup>2</sup>	E <sub>B</sub> %
15	0.3	0.8	1.2	1.9	2.5	4.2	307
30	0.3	0.8	1.1	1.8	2.4	5.0	387
60	0.3	0.8	1.2	1.9	2.4	5.5	420

## 実施例 10

合成例 1 で合成したアリルエーテル末端ポリプロピレンオキシド 42.00g、実施例 2 で合成したヒドロシリル基含有ポリプロピレンオキシド 12.00g (NMR スペクトルよりアリル基とヒドロシリル基のモル比が 1 になるようにした。) 及び実施例 1 で用いたのと同じ塩化白金酸触媒溶液 30  $\mu$ l を用いて実施例 9 と同様にして硬化物を作製し、これを引張試験に供した。結果を第 4 表に示したが、5 ~ 15 分という極めて短時間で安定した引張特性を示すゴム状物が得られた。

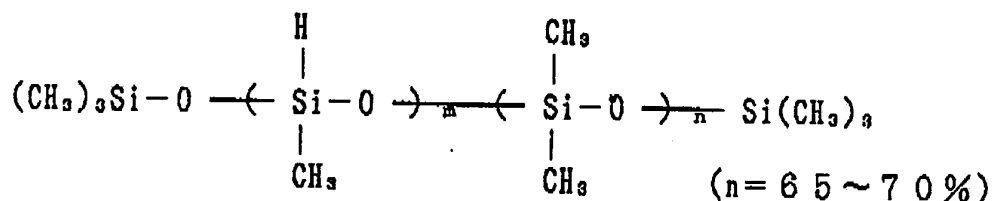
第 4 表

硬化 時間 (分)	M <sub>10</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>30</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>50</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>100</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>150</sub> kg/cm <sup>2</sup>	T <sub>B</sub> kg/cm <sup>2</sup>	E <sub>B</sub> %
5	0.3	0.7	1.1	1.6	2.1	4.0	378
10	0.4	0.9	1.3	2.0	2.5	4.0	302
15	0.3	0.9	1.3	2.0	2.6	3.8	272
30	0.3	0.9	1.3	2.0	2.6	4.2	301
60	0.4	0.9	1.4	2.1	2.6	4.6	329

## 比較例 1

実施例 1 で合成したヒドロシリル基含有ポリプロピレンオキシド

の代わりに、次式



で表されるポリメチルハイドロージメチルシロキサノコポリマー(平均分子量約 2000~2100、チッソ(株)製、PS123)1.54g(アシル基とヒドロシリル基のモル比が1になるようにした。)を用いた以外は実施例 9 と同じ方法で硬化物の作製を試みた。該アシル基含有ポリプロピレンオキシドと該ポリシロキサンは相溶性が悪く、混合時に白濁した。減圧脱泡後も多くの発泡があり、多数の泡が混入した機械特性の悪い硬化物しか得られなかった。

#### 実施例 11

合成例 1 で合成したアシルエーテル末端ポリプロピレンオキシド 0.00g、実施例 1 で得られたヒドロシリル基含有のポリプロピレンオキシド 3.18g(アシル基とヒドロシリル基のモル比が1)及び

実施例 1 で用いたのと同じ塩化白金酸触媒溶液 6  $\mu$ l をよく攪拌混合した。該混合物を遠心分離により脱泡後、縦 6 cm、横 0.8 cm、深さ 1.8 cm の型枠に流し込んだ。室温減圧下で再度脱泡を行った後、100°C で 30 分硬化させることにより、厚さ 1.3 mm のゴム状硬化物を得た。JIS K 6301 5-2 項スプリング式硬さ試験 (A 形) に定める硬度測定方法により硬度を測定したところ、硬化物の表面は 16、裏面も 16 であった。深部硬化性の良好なサンプルが得られた。

#### 実施例 12

合成例 1 で合成したアリルエーテル末端ポリプロピレンオキシド 10.5 g、実施例 2 で得られたヒドロシリル基含有のポリプロピレンオキシド 3.00 g (アリル基とヒドロシリル基のモル比が 1) 及び実施例 1 で用いたのと同じ塩化白金酸触媒溶液 7  $\mu$ l を使用して実施例 11 と同じように、脱泡、硬化させ、厚さ 1.3 mm のゴム状硬化物を得た。該硬化物の表面の硬度は 18、裏面の硬度は 18 であっ

た。

### 実施例 13

合成例 2 で合成したアリルエーテル末端ポリカプロラクトン 1.00g、実施例 3 で得られたヒドロシリル基含有のポリカプロラクトン 0.40g 及び実施例 3 で用いた塩化白金酸触媒溶液を第 5 表に示した所定量をよく混合した。該混合物の一部をゲル化試験器(日新科学(株)製)の上に採り、所定温度でスナップ・アップ・タイム(ゴム弾性体になるまでの時間)を測定した。結果を第 5 表に示したが、該組成物は高温速硬化性であることがわかった。

第 5 表

触媒溶液量 ( $\mu\text{l}$ )	温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	80 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	120 $^{\circ}\text{C}$
0.30	1' 24"	0' 29"	0' 18"
1.49	1' 08"	0' 20"	0' 15"
2.97	0' 53"	0' 18"	0' 14"

### 実施例 14

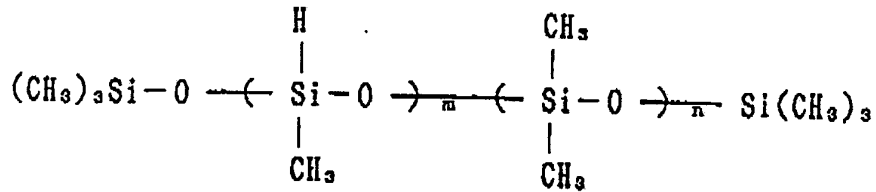
合成例 2 で合成したアリルエーテル末端ポリカプロラクトン 7.

20g、実施例3で得られたヒドロシリル基含有のポリカプロラク  
トン2.88g(NMRスペクトルよりヒドロシリル基とアリル基の  
モル比が1になるようにした。)及び実施例3で用いたのと同じ塩  
化白金酸触媒溶液2.1 $\mu$ lをよく攪拌混合した。該混合物を遠心分  
離により脱泡してポリエチレン製の型枠に流し込んだ。室温減圧下  
で再度脱泡を行った後、100 $^{\circ}$ Cで30分硬化させることにより厚  
さ約3mmの均一なゴム状硬化物を得た。該硬化物のシートからJ I  
S K 6301に準拠した3号ダンベルを打抜き、引張速度200  
mm/minで引張試験を行った。その結果、 $E_B=400\%$ 、 $T_B=4.$   
2kg/cm $^2$ で、30分という短時間でゴム弾性を示す均一な硬化物  
が得られた。

#### 比較例2

実施例3で合成したヒドロシリル基含有ポリカプロラクトンの代  
わりに、次式で表されるポリメチルハイドロージメチルシロキサン  
コポリマー(平均分子量約2000~2100、チッソ(株)製PS

1 2 3)



(n = 65 ~ 70%)

0.965g(ヨウ素価で求めた合成例1のポリマーのオレフィンのモル数と上記ポリシロキサンのヒドロシリル基のモル数と同じになるようにした。)を用いた以外は実施例14と同じ方法で硬化物の作製を試みた。該アリルエーテル末端ポリカプロラクトンと該ヒドロジェンポリシロキサンは相溶性が悪く、混合時に白濁した。減圧脱泡後も多くの発泡があり、多数の泡が混入した硬化物しか得られず引張試験はできなかった。

#### 実施例 15

合成例2で合成したアリルエーテル末端ポリカプロラクトン1.0g、実施例3で得られたヒドロシリル基含有のポリカプロラクトン4.0g(ヒドロシリル基とアリル基のモル比が1)及び実施例3で



- 79 -

用いたのと同じ塩化白金酸触媒溶液 3  $\mu$ l をよく攪拌混合した。該混合物を遠心分離により脱泡後、縦 6 cm、横 0.8 cm、深さ 1.8 cm の型枠に流し込んだ。室温減圧下で再度脱泡を行った後、100°C で 30 分硬化させることにより、厚さ 1.3 mm のゴム状硬化物を得た。JIS K 6301 5-2 項スプリング式硬さ試験(A形)に定める硬度測定方法により硬度を測定(ショア A 硬度)したところ、硬化物の表面は 20、裏面も 18 であった。この結果より、深部硬化性の良好な硬化物が得られることがわかった。

#### 実施例 16

合成例 3 で合成したアリルエーテル末端水添ポリイソブレン 1.00g、実施例 4 で得られたヒドロシリル基含有水添ポリイソブレンを第 6 表に示した所定量と実施例 4 で用いた塩化白金酸触媒溶液 0.5  $\mu$ l をよく混合した。該混合物の一部をゲル化試験器(日新科学(株)製)の上に採り、所定温度でスナップ・アップ・タイム(ゴム弾性体になるまでの時間)を測定した。結果を第 6 表に示す。

第 6 表

実施例 4 の*ポリマ-量 (g)	ヒドロシリル基 とアリル基 のモル比*	測定温度		
		80℃	100℃	120℃
0.087	0.25	14' 00"	4' 46"	1' 36"
0.17	0.50	6' 26"	1' 37"	0' 34"
0.33	1.0	3' 45"	0' 53"	0' 23"
0.50	1.5	2' 49"	0' 49"	0' 23"
0.66	2.0	3' 16"	0' 51"	0' 20"
0.99	3.0	2' 36"	1' 00"	0' 28"
1.65	5.0	5' 04"	1' 47"	0' 41"

\*ヒドロシリル基とアリル基のモル比はNMRスペクトルにおいて、主鎖のプロトンを基準としたそれぞれの相対強度を比較することにより求めた。該組成物は高温速硬化性であることがわかった。

## 実施例 17

合成例 3 で合成したアリルエーテル末端水添ポリイソプレン 45.0g、実施例 4 で合成したヒドロシリル基含有ポリイソプレン 15.0g (NMR スペクトルよりヒドロシリル基とアリル基のモル比が 1 になるようにした。) 及び実施例 4 で用いたのと同じ塩化白金酸触

媒溶液 25  $\mu$ l をよく攪拌混合した。該混合物を遠心分離により脱泡してポリエチレン製の型枠に流し込んだ。室温減圧下で再度脱泡を行った後、100°C で所定時間硬化させることにより厚さ約 3 mm の均一なゴム状硬化物を得た。該硬化物のシートから J I S K 6 3 0 1 に準拠した 3 号ダンベルを打抜き、引張速度 200 mm/min で引張試験を行った。結果を第 7 表に示したが、30 分から 1 時間という短時間で安定した引張特性を示すゴム状硬化物が得られた。

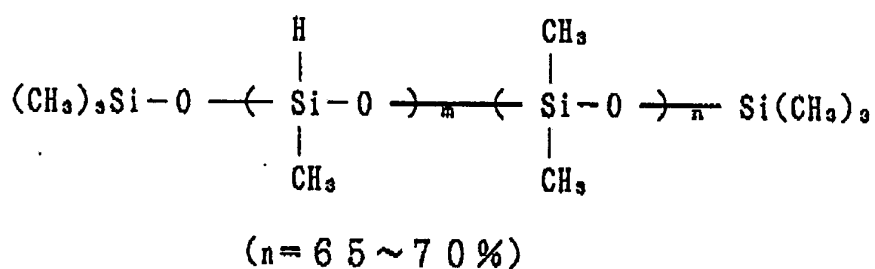
第 7 表

硬化時間 (分)	M <sub>10</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>30</sub> kg/cm <sup>2</sup>	M <sub>50</sub> kg/cm <sup>2</sup>	T <sub>B</sub> kg/cm <sup>2</sup>	E <sub>B</sub> %
10	0.8	1.7	2.6	3.4	80
15	0.6	1.5	2.1	2.9	83
30	1.2	2.7	3.9	5.2	66
45	1.4	3.0	4.5	5.5	60
60	1.2	2.9	4.3	6.0	80
90	1.0	2.8	4.0	5.2	70
120	1.2	3.0	4.1	5.5	75

## 比較例 3

実施例 4 で合成したヒドロシリル基含有水添ポリイソプレンの代

わりに、次式で表されるポリメチルハイドロジメチルシロキサン  
 コポリマー(平均分子量約2000~2010、チッソ(株)製PS  
 123)



3.64g(ヨウ素価で求めた合成例3のポリマーのオレフィンのモ  
 ル数と上記ポリシロキサンのヒドロシル基のモル数が同じになる  
 ようにした。)を用いた以外は実施例17と同じ方法で硬化物の作  
 製を試みた。該アリルエーテル末端水添ポリイソブレンと該ハイド  
 ロジェンポリシロキサンは相溶性が悪く、混合時に白濁した。減圧  
 脱泡後も多くの発泡があり、多数の泡が混入した機械的特性の悪い  
 硬化物しか得られず引張試験はできなかった。

#### 実施例18

合成例3で合成したアリルエーテル末端水添ポリイソブレン9.

10g、実施例4で得られたヒドロシリル基含有の水添ポリイソブレン3.03g(ヒドロシリル基とアリル基のモル比が1)及び実施例4で用いたのと同じ塩化白金酸触媒溶液5 $\mu$ lをよく攪拌混合した。該混合物を遠心分離により脱泡後、縦6cm、横0.8cm、深さ1.8cmの型枠に流し込んだ。室温減圧下で再度脱泡を行った後、100 $^{\circ}$ Cで30分硬化させることにより、厚さ13mmのゴム状硬化物を得た。JIS K 6301 5-2項スプリング式硬さ試験(A形)に定める硬さ測定方法により硬さを測定(ショアA硬さ)したところ、硬化物の表面は36、裏面も38であった。このことから、深部硬化性の良好な硬化物が得られることがわかった。

#### 実施例19

合成例4で合成したアリル末端ポリイソブチレン3g、実施例5で合成したSiH末端ポリイソブチレン1gおよび実施例5で用いた塩化白金酸触媒溶液0.5 $\mu$ lをよく混合した。該混合物の一部を実施例7と同様にゲル化試験器でスナップ・アップ・タイムを測定し

たところ、100℃で50秒であった。また該混合物を厚さ約3mmの型枠に流し込んだ後100℃で5分間オープン中で加熱したところ均一なゴム状硬化物が得られ、この硬化物のシートからJIS K 6301 に準拠した3号ダンベルを打抜き引張速度200mm/minで引張試験を行なった。その結果 $M_{50}$ :3.8 kg/cm<sup>2</sup>,  $T_B$ :5.1 kg/cm<sup>2</sup>,  $E_B$ :70%である事がわかり、数分という短時間で表面にタックのない安定した引張特性を示すゴム状硬化物が得られた。

#### 実施例 20

実施例19で用いたのと同じ組成物を直径約1.5cm、長さ約10cmのポリエチレン製の試験管に流し込み、遠心分離にて脱泡後、100℃で10分間硬化させた。硬化後、ポリエチレン製試験管の底部を切断して切断面を観察すると均一に硬化していることがわかった。

#### 実施例 21

合成例5で合成したアリル基含有アクリル酸エステル重合体30

g、実施例6で合成したヒドロシリル基含有アクリル酸エステル重合体10g、及び実施例6で用いたのと同じ塩化白金酸触媒溶液50 $\mu$ lをよく攪拌混合した。該混合物を遠心分離により脱泡してポリエチレン製の型枠に流し込んだ。室温、減圧下で再度脱泡を行った後100 $^{\circ}$ Cで30分硬化させたところ、透明で均一なゴム状弾性体を得られた。

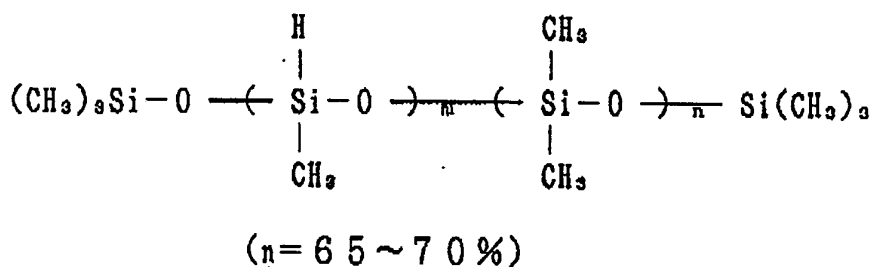
#### 実施例22

実施例21で用いたものと全く同じ組成物を厚さ約18mmの型枠に流し込み、同じように室温、減圧下で脱泡を行った後100 $^{\circ}$ Cで30分硬化させた。約13mmの厚さの均一なゴム状弾性体を得られた。表面の硬度は32(ショアA硬度)、裏面は31(ショアA硬度)であり、内部も均一に硬化していた。

#### 比較例4

実施例6で合成したヒドロシリル基含有アクリル酸エステル系重合体の代わりに次式で表されるポリメチルハイドロージメチルシロ

キサンコポリマー(平均分子量約2000~2100、チッソ(株)  
製PS123)



10.8gを用いた以外は実施例21と同じ方法で硬化物の作製を試みた。該アリル基含有アクリル酸エステル重合体と該ヒドロジェンポリシロキサンは相溶性が悪く、混合時に白濁した。減圧脱泡後も多くの発泡があり、多数の泡が混入した硬化物しか得られず引張試験はできなかった。

[図面の簡単な説明]

第1図乃至第7図はいずれも300MHzのNMRスペクトルチャートで、

第1図は合成例1のアリルエーテル末端ポリプロピレンオキシド、

第2図は合成例1のアリルエーテル末端ポリプロピレンオキシド



のアリル基- $\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 部分の拡大図(拡大倍率は749倍)、

第3図は合成例1のアリルエーテル末端ポリプロピレンオキシドのアリル基- $\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 部分の拡大図(拡大倍率435倍)である。

第4図は実施例1のヒドロシリル基含有ポリプロピレンオキシド、

第5図は実施例1のヒドロシリル基含有ポリプロピレンオキシドの $\text{Si}-\text{CH}_3$ 及び $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 部分の拡大図(拡大倍率は40倍)、

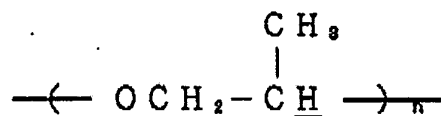
第6図は実施例1のヒドロシリル基含有ポリプロピレンオキシドの $\text{Si}-\text{H}$ 部分の拡大図(拡大倍率は97倍)、

第7図は実施例1のヒドロシリル基含有ポリプロピレンオキシドの5.0~6.2 ppm付近の拡大図である。アリル基が完全に消失し、ヒドロシリル化が起こったことを示している。

(1) 第1図及び第2図より、アリル基のプロトン( $-\text{OCH}_2-\text{C}$

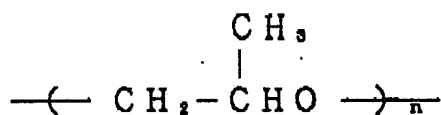
- 88 -

$\underline{\text{H}} = \text{CH}_2$ ) 1個に対して主鎖骨格プロトン



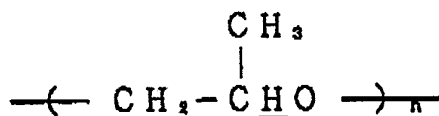
126個が対応することがわかる。

(2) 第4図及び第5図より、 $-\text{Si}-\underline{\text{CH}}_3$ 及び $-\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ のプロトン1個に対して主鎖骨格プロトン



116個が対応することがわかる。

(3) 第4図及び第6図より、 $-\text{Si}-\underline{\text{H}}$  1個に対して主鎖骨格プロトン



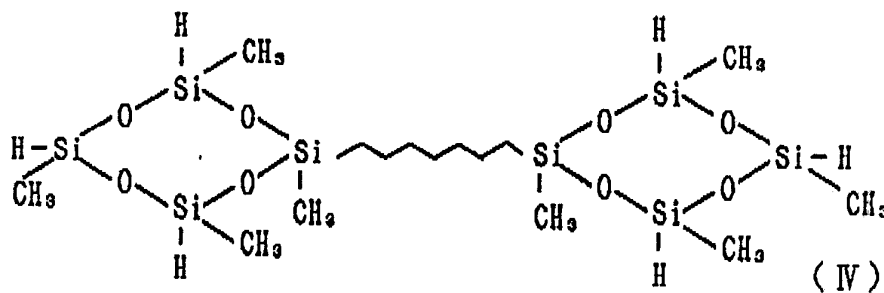
45個が対応することがわかる。

(4) 上記(1)及び(3)の結果より、アシル基とヒドロシリル基のモル比は1.0/2.8である。

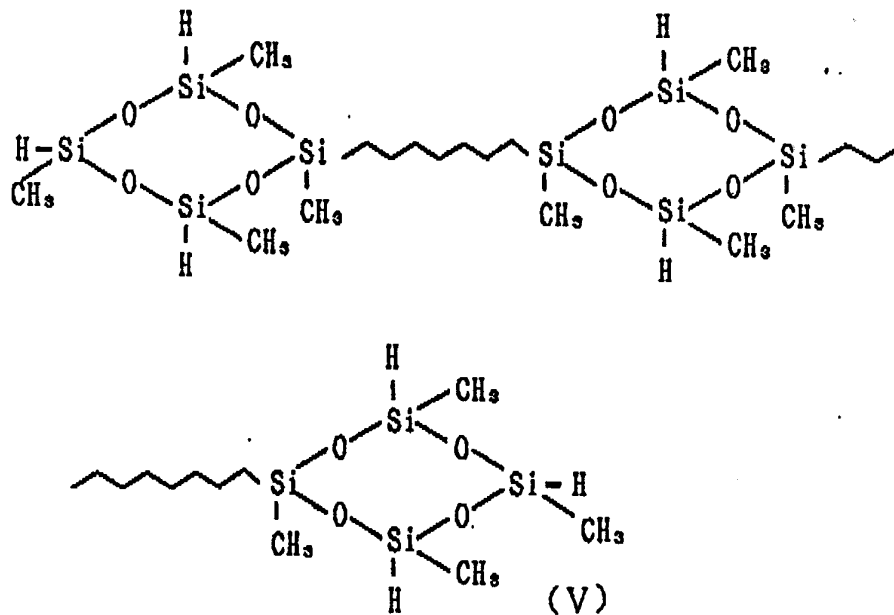
(5) 第5図及び第6図より、 $\text{Si}-\underline{\text{H}}/\text{Si}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2 + \text{Si}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$

= 0.184

該重合体は、ほぼ次の重合体(IV)及び(V)からなる。



及び



- 90 -

(IV)の場合  $\text{Si-H} / (\text{Si-CH}_2\text{-} + \text{Si-CH}_3) = 6 / 28 =$

0.214

(V)の場合  $\text{Si-H} / (\text{Si-CH}_2\text{-} + \text{Si-CH}_3) = 8 / 44 =$

0.182

$$1 + 0.33 \times \frac{0.214 - 0.184}{0.214 - 0.182} = 1 + 0.33 \times \frac{0.030}{0.032} = 1.31$$

従って、実施例1では使用した環状ヒドロジェンポリシロキサ

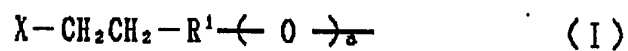
ン1分子中のSi-Hのうち平均1.31個がヒドロシリル化反応に

使われ、残りの2.69個が分子中にSi-H基として存在している

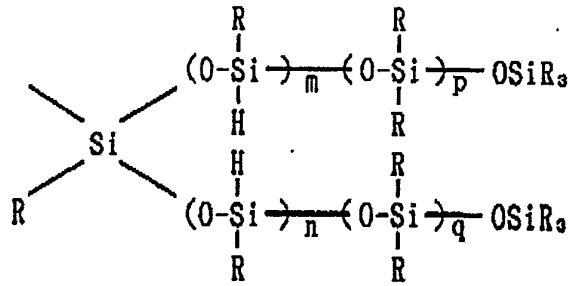
ことがわかる。

## 請求の範囲

1. 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する分子量が500～50000である有機重合体。
2. ポリエーテル系重合体である請求項1記載の有機重合体。
3. ポリエステル系重合体である請求項1記載の有機重合体。
4. 炭化水素系重合体である請求項1記載の有機重合体。
5. (メタ)アクリル酸エステル系重合体である請求項1記載の有機重合体。
6. ポリカーボネート系重合体である請求項1記載の有機重合体。
7. 式：



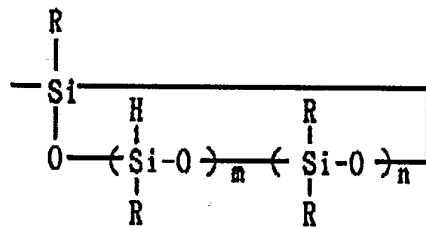
[Xは、



$(m+n \geq 1, m+n+p+q = 1 \sim 50)$

(Rは、H、OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及び炭素数が1～10の有機基より選ばれる基であり、それぞれのRは同じでも異なってもよい。)

あるいは

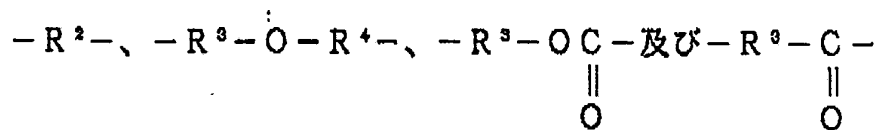


$(m \geq 1, m+n = 2 \sim 50)$

(Rは上記と同じ)

で表される少なくとも1個のヒドロシリル基を含有する基。R<sup>1</sup>は、

式



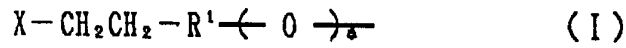
(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1～20の2価の炭化水素基)で

示される2価の有機基から選ばれる基。aは0又は1の整数。]

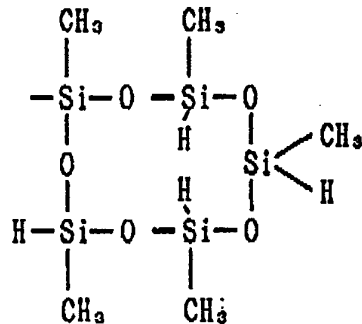
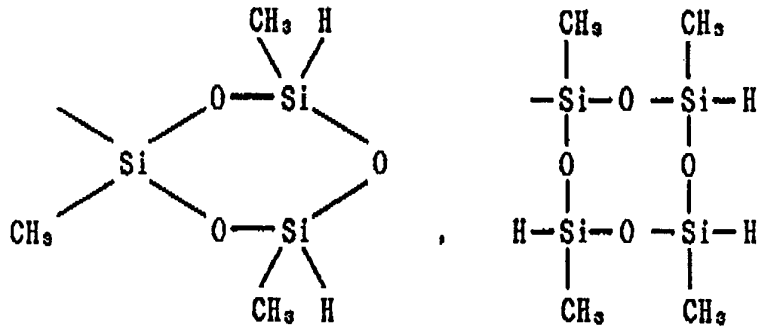
で示されるヒドロシリル基を少なくとも1つ分子鎖中あるいは分子

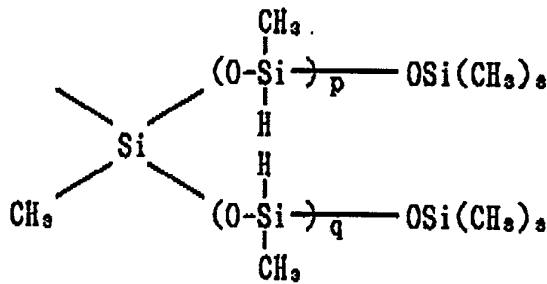
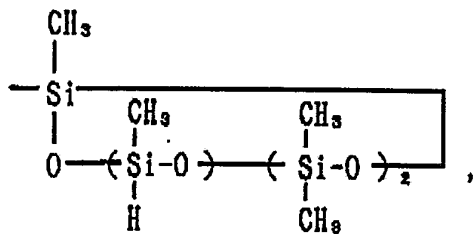
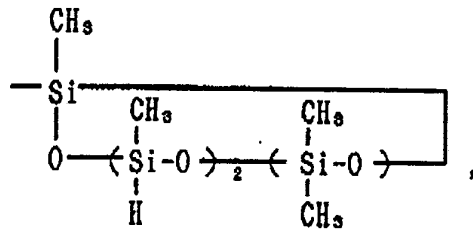
末端に有する請求項1記載の重合体。

8. 式:



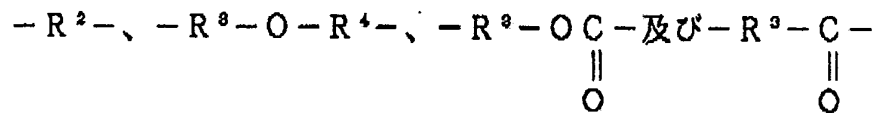
[Xは、





(p, q は 2 ≤ p + q ≤ 4 を満たす 0 又は正の整数) からなる群

より選ばれる基、R<sup>1</sup>は式



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基) で



示される2価の有機基から選ばれる基。aは0又は1の整数。]

で示されるヒドロシリル基を少なくとも1つ分子鎖中あるいは分子末端に有する請求項1記載の重合体。

9. ポリエーテル系重合体がポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の重合体。

10. ポリエステル系重合体が主に脂肪族ポリエステル系重合体である請求項3記載の重合体。

11. 炭化水素系重合体がポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群より選ばれる請求項4記載の重合体。

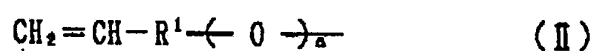
12. (メタ)アクリル酸エステル系重合体がエチルアクリレート、ブチルアクリレート、アリルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アリルメタクリレートから選択される少なくとも1種、又は前記アクリレート及びメタクリレートから

選択される少なくとも1種とこれらと共重合し得るスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルから選択される少なくとも1種とからなる単量体成分を重合して得られる請求項5記載の重合体。

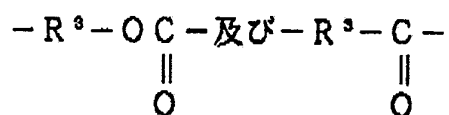
13. 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含有する有機重合体(A)と多価ヒドロジェンシリコン化合物(B)とをヒドロシリル化触媒存在下にヒドロシリル基が反応後も残存するように反応させることを特徴とするヒドロシリル基含有有機重合体の製造方法。

14. 有機重合体(A)のアルケニル基が分子末端に存在する請求項13記載の製造方法。

15. 有機重合体(A)が式:



[R<sup>1</sup>は式、 $-\text{R}^2-$ 、 $-\text{R}^3-\text{O}-\text{R}^4-$ 、



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1~20の2価の炭化水素基)で

示される2価の有機基から選ばれる基。aは0又は1の整数。]

で示されるアルケニル基を少なくとも1個有し、分子量が500～50000である請求項13記載の重合体の製造方法。

16. (A)成分の有機重合体のアルケニル基がアリル基である請求項13記載の重合体の製造方法。

17. (A)成分の有機重合体がポリエーテル系重合体である請求項13記載の重合体の製造方法。

18. ポリエーテル系重合体がポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項17記載の製造方法。

19. (A)成分の有機重合体がポリエステル系重合体である請求項13記載の重合体の製造方法。

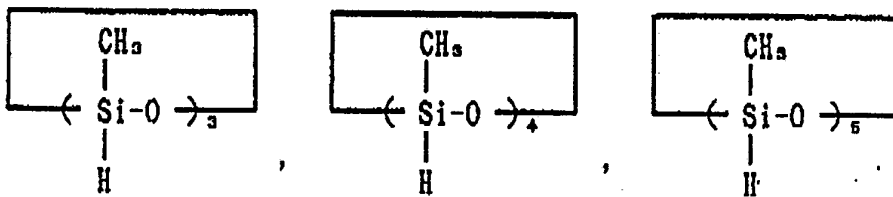
20. (A)成分の有機重合体が炭化水素系重合体である請求項13記載の重合体の製造方法。

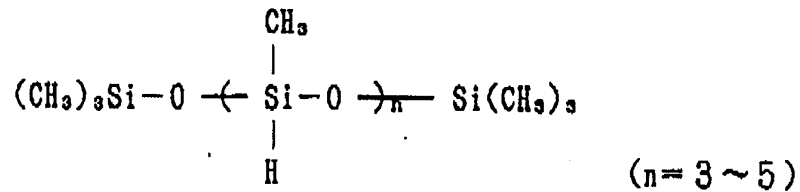
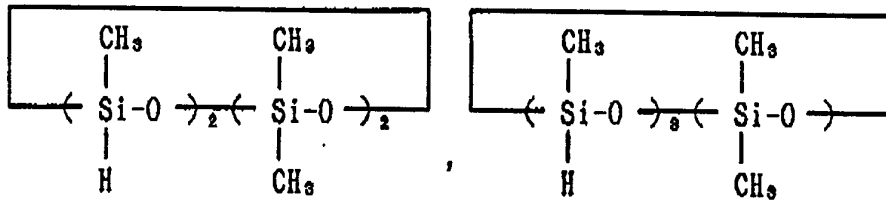
21. (A)成分の有機重合体が(メタ)アクリル酸エステル系重合体である請求項13記載の重合体の製造方法。

22. (B)成分の多価ヒドロジェンシリコン化合物が多価ヒドロジェンポリシロキサンである請求項13記載の重合体の製造方法。

23. (B)成分が1分子中に3個以上のヒドロシル基を有する分子量500以下の多価ヒドロジェンポリシロキサンである請求項13記載の重合体の製造方法。

24. (B)成分の多価ヒドロジェンシリコン化合物が下記化合物から選ばれる請求項13記載の重合体の製造方法。





25. (A)成分と(B)成分とのヒドロシリル化反応において、  
 (A)成分の有機重合体を一部の(B)成分の多価ヒドロジェンシリ  
 コン化合物の2個以上のヒドロシリル基と反応させ分子量を増大さ  
 せる請求項13記載の重合体の製造方法。

26. 下記の成分：

(C)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する有機重合  
 体、

(D)分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する有機重合体、  
 および

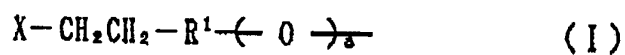
(E)ヒドロシリル化触媒

- 100 -

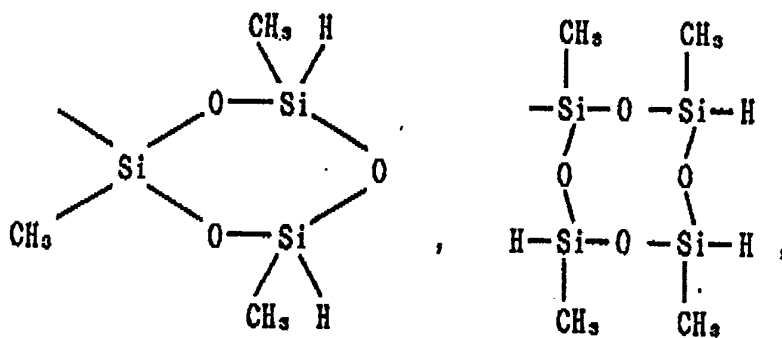
を含んで成る硬化性組成物。

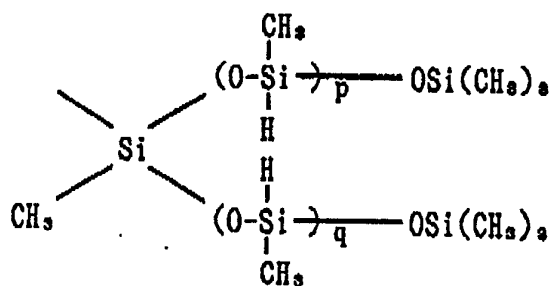
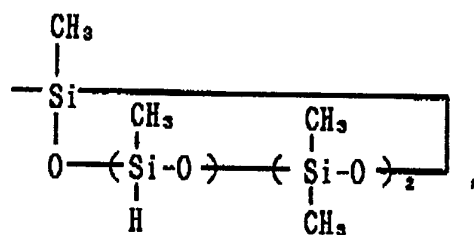
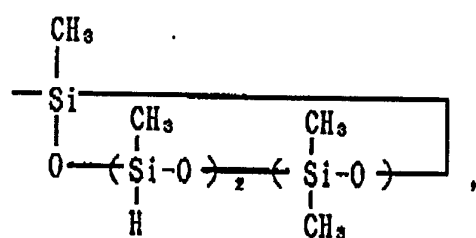
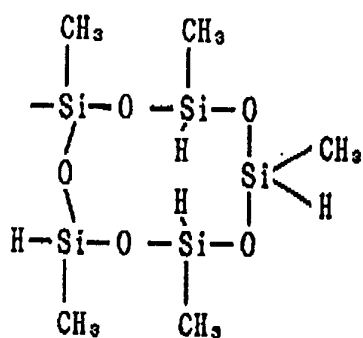
27. (C)成分の分子量が500~50000、(D)成分の分子量が500~50000で、(C)成分中のヒドロシリル基と(D)成分中のアルケニル基との比率がモル比で0.2~5.0である請求項26記載の組成物。

28. (C)成分が式：



[Xは、

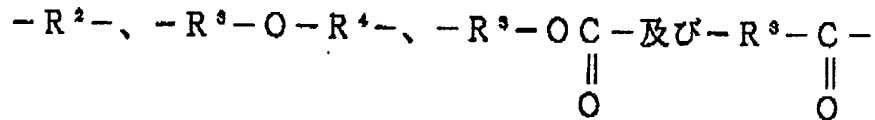




( p, q は  $2 \leq p + q \leq 4$  を満たす 0 又は正の整数)からなる群

- 102 -

より選ばれる基、R<sup>1</sup>は式



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1～20の2価の炭化水素基)で

示される2価の有機基から選ばれる基。aは0又は1。]

で示されるヒドロシリル基を少なくとも1つ分子鎖中または分子末端に有し分子量が500～50000であるヒドロシリル基含有有機重合体である請求項26記載の組成物。

29. (C)成分のヒドロシリル基含有有機重合体がポリエーテル系重合体である請求項26記載の組成物。

30. (C)成分のヒドロシリル基含有有機重合体がポリエステル系重合体である請求項26記載の組成物。

31. (C)成分のヒドロシリル基含有有機重合体が主に脂肪族ポリエステルからなる重合体である請求項30記載の組成物。

32. (C)成分のヒドロシリル基含有有機重合体が炭化水素系



重合体である請求項 26 記載の組成物。

33. (C)成分がポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群より選ばれる請求項 32 記載の組成物。

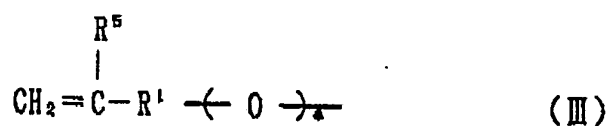
34. (C)成分のヒドロシリル基含有有機重合体が(メタ)アクリル酸エステル系重合体である請求項 26 記載の組成物。

35. (C)成分がエチルアクリレート、ブチルアクリレート、アリルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アリルメタクリレートから選択される少なくとも1種、又は前記アクリレート及びメタクリレートから選択される少なくとも1種とこれらと共重合し得るスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルから選択される少なくとも1種からなる単量体成分を重合して得られる重合体である請求項 34 記載の組成物。

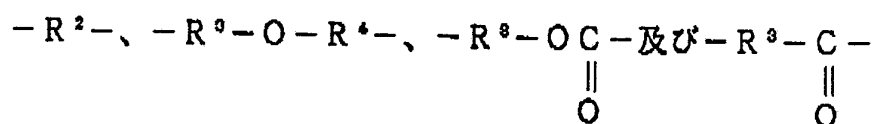
36. (C)成分のヒドロシリル基含有有機重合体がポリカーボネート系重合体である請求項 26 記載の組成物。

37. (C)成分の有機重合体のヒドロシル基が分子末端に存在する請求項26記載の組成物。

38. (D)成分の有機重合体が式：



[R<sup>1</sup>は、式



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1～20の2価の炭化水素基)で示される2価の有機基から選ばれる基。R<sup>5</sup>は水素又はメチル基、aは0又は1の整数。]

で示されるアルケニル基を少なくとも1個有し、分子量が500～50000である請求項26記載の組成物。

39. (D)成分のアルケニル基含有の有機重合体が(C)成分と相溶性が良好である請求項26記載の組成物。

40. (C)および(D)成分がともにポリエーテル系重合体であ

る請求項26記載の組成物。

41. (C)および(D)成分がともに、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項40記載の組成物。

42. (C)および(D)成分がともにポリエステル系重合体である請求項26記載の組成物。

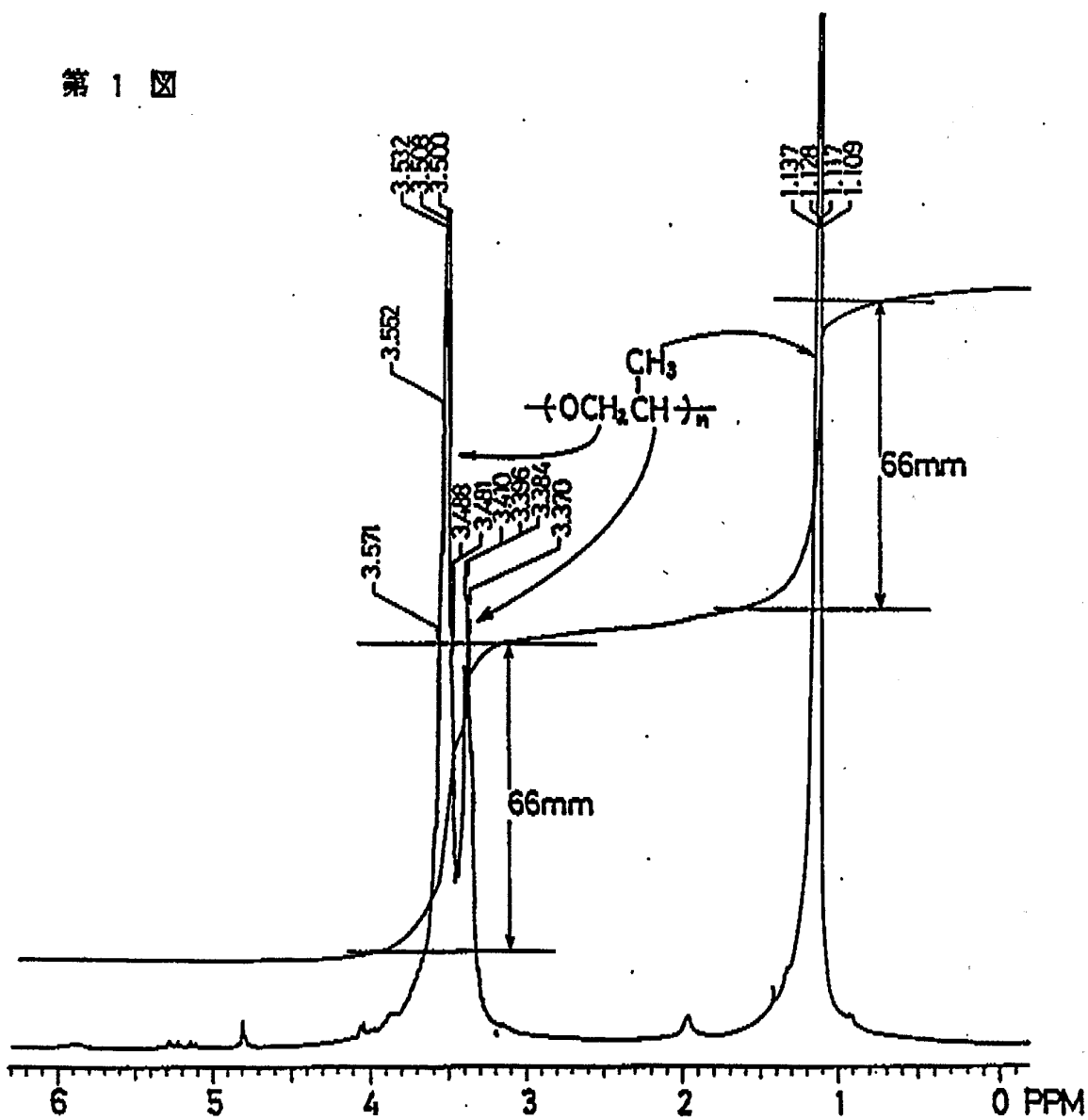
43. (C)および(D)成分がともに炭化水素系重合体である請求項26記載の組成物。

44. (C)および(D)成分がともにポリイソブチレン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン及びそれらの共重合体からなる群より選ばれる請求項43記載の組成物。

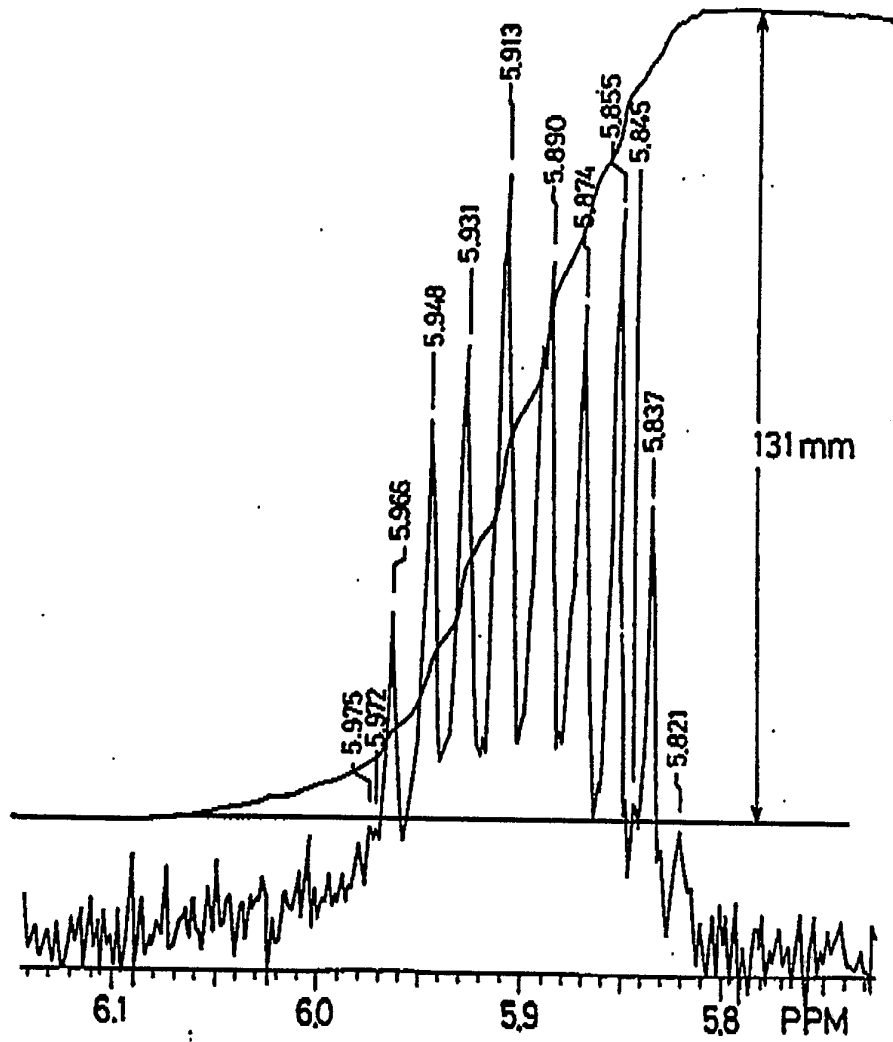
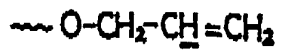
45. (C)および(D)成分がともに(メタ)アクリル酸エステル系重合体である請求項26記載の組成物。

46. (C)および(D)成分がともにポリカーボネート系重合体である請求項26記載の組成物。
47. (D)成分のアルケニル基含有の有機重合体がポリエーテル系重合体である請求項26記載の組成物。
48. (D)成分のアルケニル基含有の有機重合体がポリエステル系重合体である請求項26記載の組成物。
49. (D)成分のアルケニル基含有の有機重合体が炭化水素系重合体である請求項26記載の組成物。
50. (D)成分のアルケニル基含有の有機重合体が(メタ)アクリル酸エステル系重合体である請求項26記載の組成物。
51. (D)成分のアルケニル基含有の有機重合体がポリカーボネート系重合体である請求項26記載の組成物。

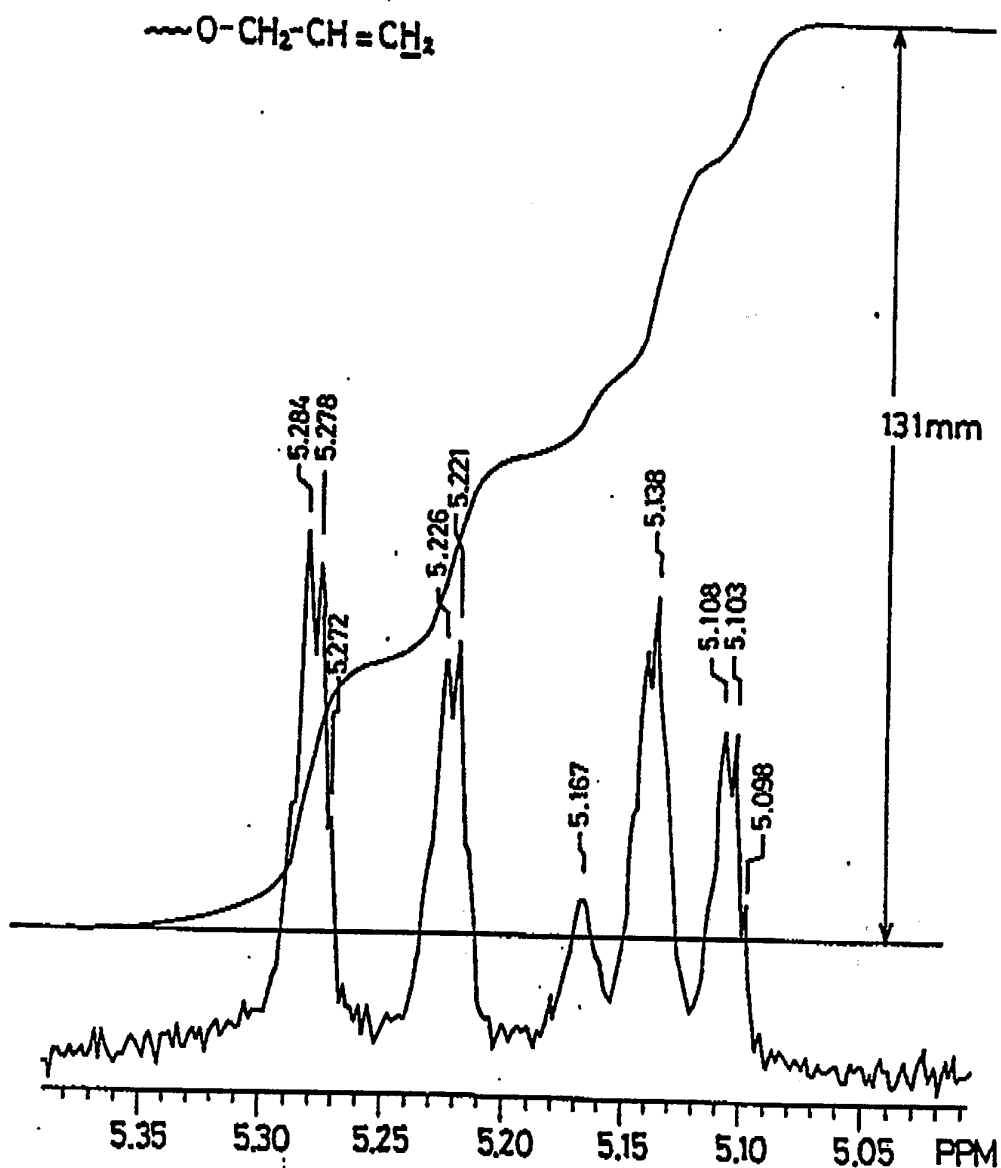
第 1 図



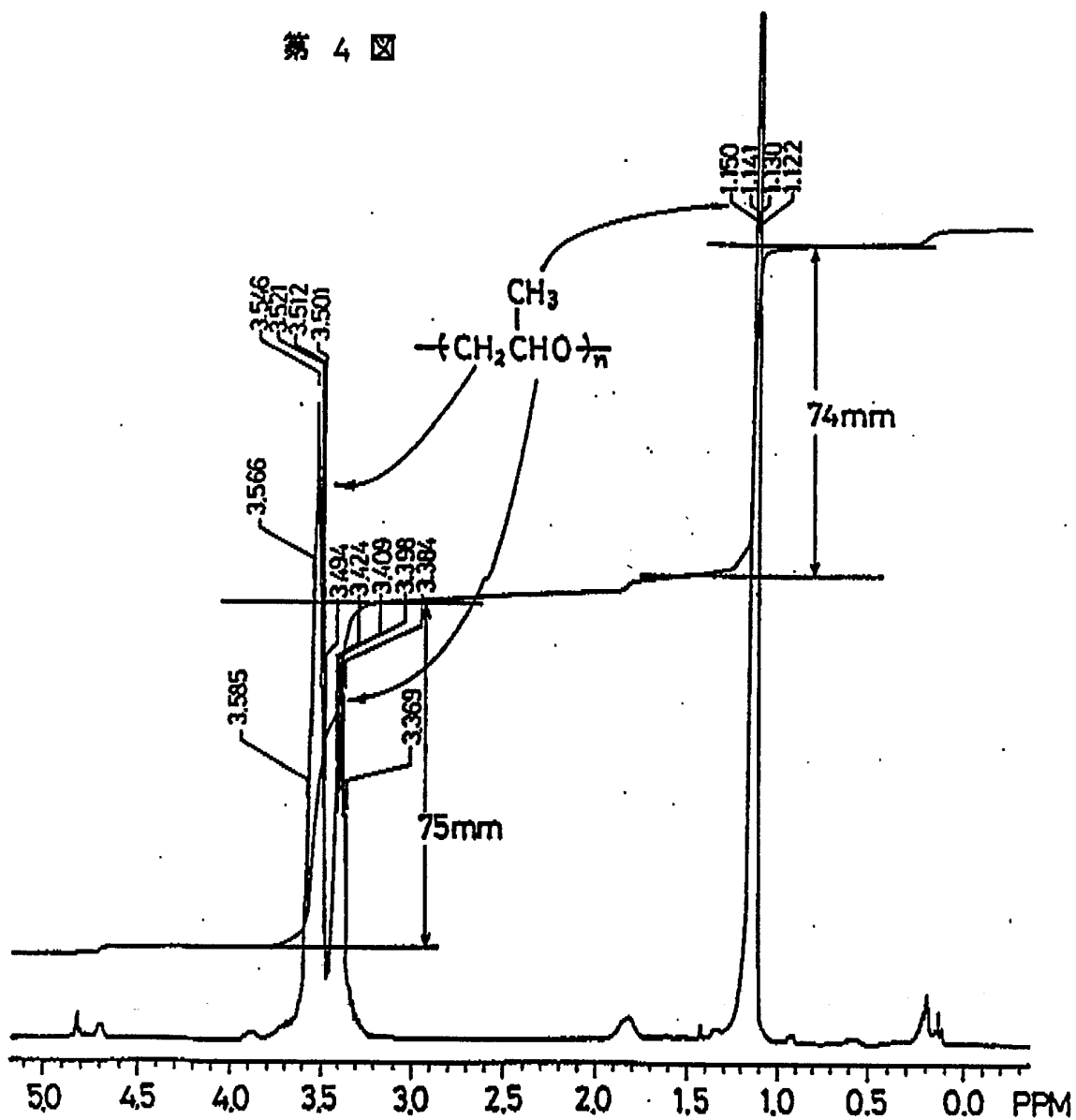
第 2 図



第 3 図

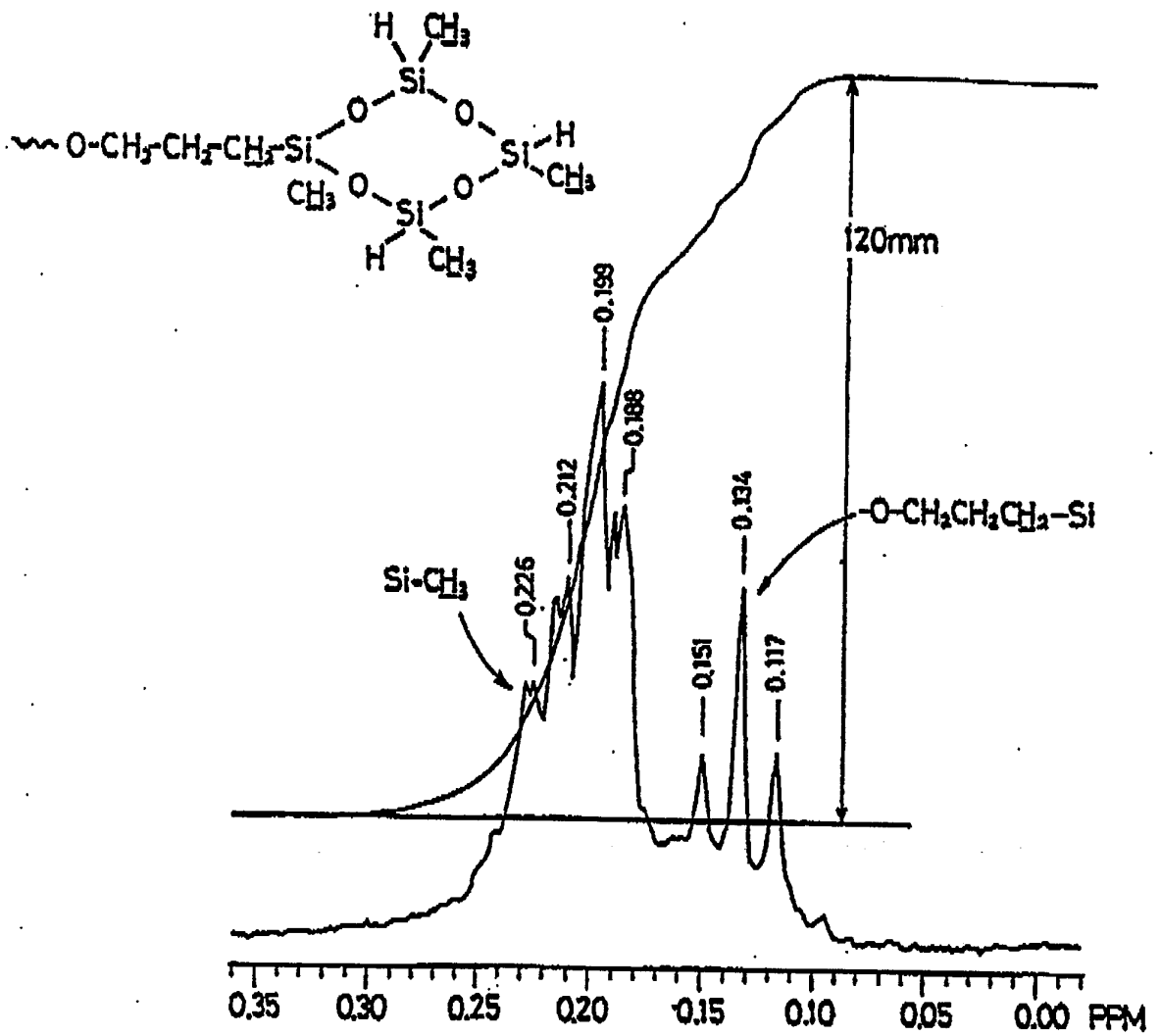


第 4 図

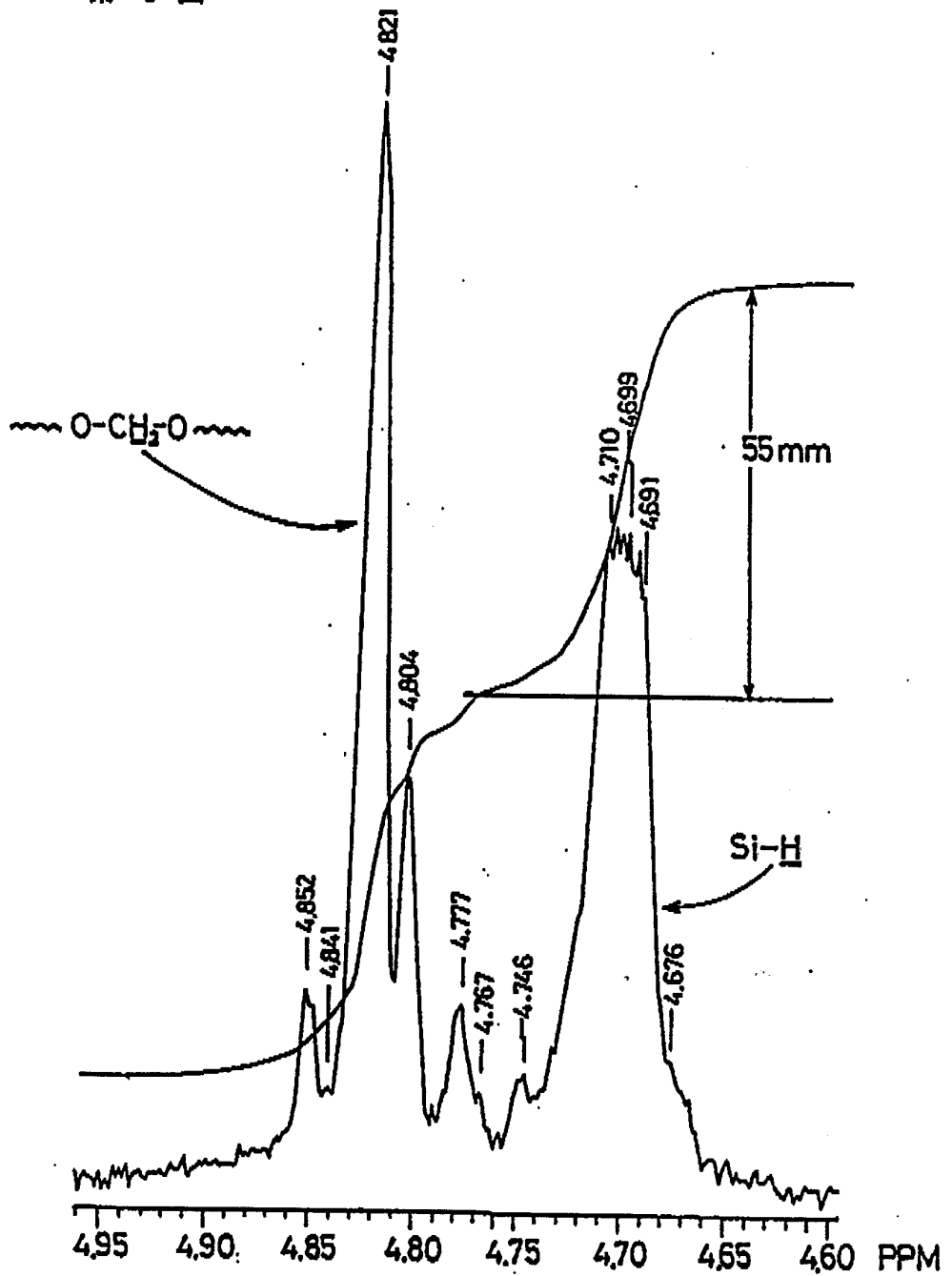




第 5 図

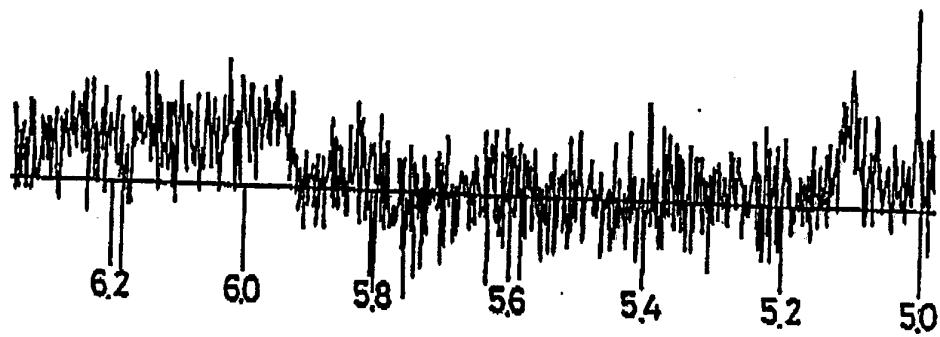


第 6 図



7/7

第 7 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00251

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl <sup>5</sup>	C08L101/10			
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	C08L101/00 - 101/10			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>				
Jitsuyo Shinan Koho	1947 - 1989			
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1973 - 1989			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>				
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
X	JP, A, 55-137129 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 October 1980 (25. 10. 80), (Family: none)	1 - 51		
X	JP, A, 55-135136 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 October 1980 (21. 10. 80), (Family: none)	1 - 51		
X	JP, A, 54-36395 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 March 1979 (17. 03. 79), (Family: none)	1 - 51		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 2px;"> <sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup>                      "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                 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 2px;">                     "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                      "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                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			<sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup> "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 "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
<sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup> "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 "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			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
April 20, 1990 (20. 04. 90)	May 7, 1990 (07. 05. 90)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP90/00251

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
<p style="text-align: center;">Int. Cl.<sup>8</sup> C08L101/10</p>		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C08L101/00-101/10	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
<p>日本国実用新案公報            1947-1989年</p> <p>日本国公開実用新案公報    1973-1989年</p>		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
X	JP, A, 55-137129 (信越化学工業株式会社), 25. 10月. 1980 (25. 10. 80) (ファミリーなし)	1-51
X	JP, A, 55-135136 (信越化学工業株式会社), 21. 10月. 1980 (21. 10. 80) (ファミリーなし)	1-51
X	JP, A, 54-36395 (鐘淵化学工業株式会社), 17. 3月. 1979 (17. 03. 79) (ファミリーなし)	1-51
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
20. 04. 90	07.05.90	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 7 4 4 5
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	伏 見 隆 夫    ®