

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6177126号
(P6177126)

(45) 発行日 平成29年8月9日(2017.8.9)

(24) 登録日 平成29年7月21日(2017.7.21)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 20/06 (2006.01)	C08F 20/06
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00 A
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30 A
C08F 20/58 (2006.01)	C08F 20/58
C08F 28/02 (2006.01)	C08F 28/02

請求項の数 9 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-511234 (P2013-511234)
(86) (22) 出願日	平成23年5月13日(2011.5.13)
(65) 公表番号	特表2013-533329 (P2013-533329A)
(43) 公表日	平成25年8月22日(2013.8.22)
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/036370
(87) 国際公開番号	W02011/146326
(87) 国際公開日	平成23年11月24日(2011.11.24)
審査請求日	平成26年4月18日(2014.4.18)
審判番号	不服2015-15802 (P2015-15802/J1)
審判請求日	平成27年8月26日(2015.8.26)
(31) 優先権主張番号	61/345,624
(32) 優先日	平成22年5月18日(2010.5.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162640 弁理士 柳 康樹
(74) 代理人	100139000 弁理士 城戸 博兒

最終頁に続く

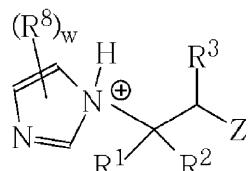
(54) 【発明の名称】重合性イオン液体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性アニオンと、次式のカチオンと、を含む重合性イオン液体であって、

【化 1】



10

式中、

Z はケトン、エステル、アミド、ニトリル、又はアズラクトン官能基を含み、

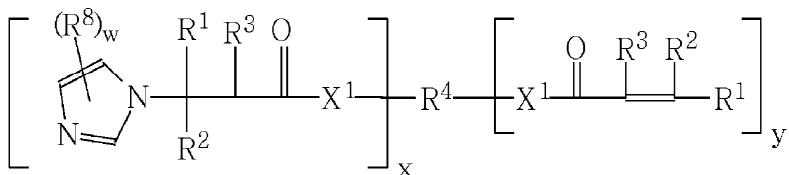
R¹ は H 又は C₁ ~ C₂~₅ アルキル基であり、R² は H 又は -CO-X¹-R⁵、式中、R⁵ は H 又は C₁ ~ C₂~₅ アルキル基であり、X¹ は -O- 又は -NR⁶-、式中、R⁶ は H 又は C₁ ~ C₆ アルキルであり、R³ は H 又は CH₃ であり、R⁸ は (ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、w は 0、1、2 又は 3 であり、ただし、Z がニトリル又はアズラクトン官能基を含む場合、R¹ 及び R² は H である、
重合性イオン液体。

20

【請求項 2】

前記カチオンが次式で表される、請求項 1 に記載の重合性イオン液体であって、

【化 2】



10

式中、

R¹ は H 又は C₁ ~ C_{2~5} アルキル基であり、

R² は H 又は -CO-X¹-R⁵、式中、R⁵ は H 又は C₁ ~ C_{2~5} アルキル基であり、X¹ は -O- 又は -NR⁶-、式中、R⁶ は H 又は C₁ ~ C₆ アルキルであり、

R³ は H 又は CH₃ であり、

R⁴ はアルキレン、シクロアルキレン又はこれらの組み合わせであり、任意にヒドロキシル基で置換してもよく、

R⁸ は(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、w は 0、1、2 又は 3 であり、

且つ

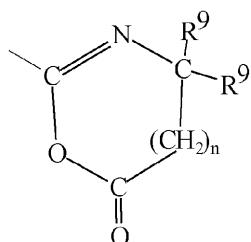
X¹ が -O- 又は -NR⁶- であり、式中、R⁶ が H 又は C₁ ~ C₆ アルキルであり、x は 1 ~ 6、

y は 0 ~ 5 である、重合性イオン液体。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の重合性イオン液体であって、Z が、

【化 3】



20

30

であり、式中、

R⁹ はそれぞれ独立して H、1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル基であり、n は 0 又は 1 である、

Z が、-C(O)-X¹-R^{1~0}、式中、R^{1~0} はヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビルが任意にヒドロキシル基で置換され、X¹ は -O- 若しくは -NR⁶-、式中、R⁶ は H 若しくは C₁ ~ C₆ アルキルである、又は

Z が、-C(O)-R^{1~0}、式中、R^{1~0} はヒドロカルビル基であり、前記ヒドロカルビルが任意にヒドロキシル基で置換される、重合性イオン液体。

【請求項 4】

重合性アニオンが、エチレン性不飽和重合性基と、カルボン酸基(-COOH)、スルホン酸基(-SO₃H)、硫酸基(-SO₄H)、ホスホン酸基(-PO₃H₂)、リン酸基(-OP₂H)から選択される酸性基又はこれらの塩とを含有する、請求項 1 に記載の重合性イオン液体。

【請求項 5】

a) 酸官能性(メタ)アクリレートコポリマーと、

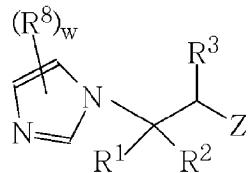
b) 次式の化合物と、

を含む硬化性組成物であって、

40

50

【化4】



式中、

Zはケトン、エステル、アミド、ニトリル、又はアズラクトン官能基を含み、

10

R¹はH又はC₁～C₂₅アルキル基であり、

R²はH又は-CO-X¹-R⁵、式中、R⁵はH又はC₁～C₂₅アルキル基で、X¹は-O-又は-NR⁶-、式中、R⁶はH又はC₁～C₆アルキルであり、

R³はH又はCH₃であり、

R⁸は(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、wは0、1、2又は3であり、

ただし、Zがニトリル又はアズラクトン官能基を含む場合、R¹及びR²はHである、硬化性組成物。

【請求項6】

請求項5に記載の硬化性組成物であって、前記酸官能性(メタ)アクリレートコポリマーが重合されたモノマー単位を含み、前記モノマー単位が、総モノマー100重量部を基準として、

20

i. 85～99.5重量部の単官能性(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、

ii. 0.5～15重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

iii. 0～10重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーであって、酸官能性モノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマー以外のものと、

iv. 0～5部のビニルモノマーであって、酸官能性モノマー、(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び極性モノマー以外のものと、

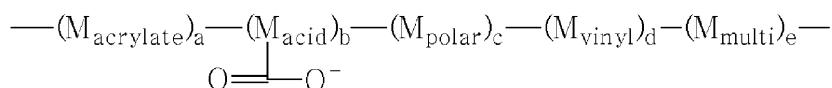
v. 0～5部の多官能性(メタ)アクリレートモノマーと、を含む、硬化性組成物。

【請求項7】

請求項5に記載の硬化性組成物であって、前記酸官能性(メタ)アクリレートコポリマーが次式で表され、

30

【化5】



式中、

M_{acrylate}は重合された多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、a個の重合されたモノマー単位を有し、前記モノマー単位は非第三級アルコールの単官能性(メタ)アクリル酸エステルから誘導され、

40

M_{acid}は重合されたモノマー単位を表し、b個の重合されたモノマー単位を有し、前記モノマー単位は酸官能性モノマーから誘導され、

M_{polar}は重合された極性モノマー単位を表し、c個の重合されたモノマー単位を有し、酸官能性モノマー及び(メタ)アクリル酸エステルモノマー以外の極性モノマーから誘導され、

M_{vinyl}は重合されたビニル単位を表し、d個の重合されたモノマー単位を表し、前記ビニル単位は前記M_{acid}における酸官能性モノマー以外の酸官能性モノマーであつて(メタ)アクリル酸エステルモノマー及び極性モノマー以外のものから誘導され、

M_{multi}は重合された多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、e個の重合されたモノマー単位を有し、

50

式中、a 及び b は少なくとも 1 であり、c、d 及び e はゼロ又はゼロ以外であり得る、硬化性組成物。

【請求項 8】

基材と、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物の硬化コーティングと、を含む、コーティング付き物品。

【請求項 9】

前記硬化コーティングの伝導率が、 $< 5 \times 10^{-13}$ オーム / 平方である、請求項 8 に記載のコーティング付き物品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は 2010 年 5 月 18 日出願の米国仮特許出願第 61/345624 号の利益を主張するものであり、その開示の全内容を参照により本明細書に援用する。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、新規な重合性イオン液体組成物、及びその用途に関する。

【背景技術】

20

【0003】

イオン液体 (IL) は、カチオン及びアニオンの調和が乏しい塩類である。イオン構成成分のうち結晶格子の少なくとも 1 つは有機であり、イオンのうちの 1 つは電荷が非極在化している。これにより、安定な結晶格子の形成が妨げられるため、このような材料は大抵は室温で、定義によれば少なくとも 100 未満で液体として存在する材料となる。例えば、典型的なイオン塩である塩化ナトリウムは、約 800 の融点を有し、一方、イオン液体 N-メチルイミダゾリウムクロリドは約 75 の融点を有する。

【0004】

イオン液体は、典型的には、置換アンモニウム又は、無機アニオンと共に役している置換イミダゾリウムといった、窒素含有複素環などの有機カチオンを含む。しかしながら、カチオン及びアニオンが有機である種もまた記載されてきた。イオン液体は少なくとも 1 つの重合性基を含む場合、重合性イオン液体 (「PIL」) である。

30

【0005】

近年多くの調査及び開発作業がなされてきたイオン液体の特徴としては、液体範囲が広範であること、溶解力が高い、つまりイオン液体は有機及び無機材料の両方に対して優れた溶剤であること等、いくつかの点が挙げられる。加えて、イオン液体は極性、熱安定性、屈折率及びイオン伝導度にも優れている。また、不燃性であり蒸気圧はごくわずかである。イオン液体は反応媒体として、ディールス - アルダー付加環化反応及びアルキル化反応等、多くの有機反応を加速することが証明してきた。

【0006】

重合性官能性、室温における有機液体塩特性、屈折率及びイオン伝導度が高い、蒸気圧がごくわずかであるといった特徴を兼ね備えていることから、新規な高価値機能材料への組み込みも実現し得る。揮発性の低さ、高い溶解特性、リサイクルの可能性のため、イオン液体は環境的に安全な、即ち「グリーン」溶剤として台頭し、従来の有機溶剤 (揮発性有機化合物、VOC) に取って代わるようになった。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

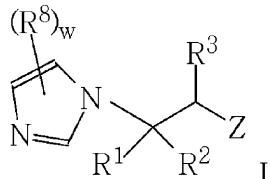
【0007】

本開示は、様々な接着及びコーティング用途に有用な重合性イオン液体組成物を提供する。本組成物は、酸官能性モノマー又は酸官能性コポリマー (若しくはその共役塩基)、及び式 I のイミダゾール化合物 (若しくはその共役酸) を含む。本組成物はモノマーの酸

50

基とイミダゾール化合物間の酸塩基相互作用によっても、またイオン液体モノマーのフリーラジカル重合によっても形成される。

【化1】



10

式中、

Z はケトン、エステル、アミド、ニトリル、又はアズラクトン官能基を含み、

R¹ は H 又は C₁ ~ C_{2~5} アルキル基であり、

R² は H、C₁ ~ C_{2~5} アルキル基又は -CO-X¹-R⁵ であり、式中、R⁵ は H 又は C₁ ~ C_{2~5} アルキル基である。X¹ は -O- 又は -NR⁶- であり、式中、R⁶ は H 又は C₁ ~ C₆ アルキルであり、

R³ は H 又は CH₃、好ましくは H である。

R⁸ は 2 位、4 位又は 5 位で置換され得る(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、w は 0、1、2 又は 3 である。

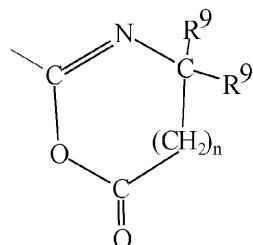
ただし、Z がニトリル又はアズラクトン官能基を含む場合、R¹ 及び R² は H である。

20

【0008】

式1の実施形態においてZはアズラクトン官能基であり、次式で表される。

【化2】



30

式中、

R⁹ はそれぞれ独立して H であり、アルキル基が 1 ~ 14 個の炭素原子を有し、n は 0 又は 1 である。

【0009】

他の実施形態においてZはエステル、アミド又はケトン官能基を含み、Zは式 -C(O)- (X¹)_a-R^{1~0} で表され、式中、R^{1~0} は(ヘテロ)ヒドロカルビル基である。前記(ヘテロ)ヒドロカルビルは任意に 1 つ以上のヒドロキシ基で置換され、X¹ は -O- 又は -NR⁶- であり、式中、R⁶ は H 又は C₁ ~ C₆ アルキルであり、a は 0 又は 1 である。好ましくは R^{1~0} はヒドロカルビル基であり、より好ましくは R^{1~0} は炭素原子数 1 ~ 25 のアルキル基である。R^{1~0} は任意にヒドロキシル基で置換される。

40

【0010】

一実施形態において組成物は重合性イオン液体であり、重合性アニオンと、式 I のイミダゾール化合物の共役酸に対応したカチオンとを含む。この種の重合性組成物は、更に反応開始剤を含んでいてもよく、窒素に対する空気の硬化発熱比率が少なくとも 0.70 であり得る。多官能性重合性イオン液体の窒素に対する空気の硬化発熱比率が十分に高いとき、重合性イオン液体は、窒素の存在下において硬化させる等、酸素の不在下で硬化させる必要はなく、空气中で硬化することができる。

【0011】

別の実施形態において、本開示は酸官能性コポリマー及び式 I の化合物を含む架橋性

50

組成物を提供する。この種の組成物はシロップポリマー組成物を含んでいてもよい。このシロップポリマー組成物は、溶質酸官能性コポリマーと、溶剤酸官能性モノマー及び式Iのイミダゾール化合物とを含有し、イミダゾール基と酸官能性コポリマーの酸基との酸塩基相互作用を生ずるものである。

【0012】

本明細書で使用する場合、

「アクリロイル」は一般的な意味で用いられ、アクリル酸の誘導体だけなくアミン誘導体及びアルコール誘導体もそれぞれ意味する。

「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の両方を包含する。即ち、エステル及びアミドの両方を含む。

「ポリ(メタ)アクリロイル」は、2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有し、マイケル受容体として機能し得る化合物を意味する。

「硬化可能」は、コーティング可能な材料が、冷却(ホットメルトを固体化する)、加熱(溶剤中の材料を乾燥させ固体化する)、化学架橋、放射線架橋などの手段によって固体物(実質的に非流状の材料)に変換し得る。

「アルキル」は、直鎖、分枝鎖、及び環状アルキル基を含み、非置換及び置換アルキル基の両方を含む。別段の指定がない限り、アルキル基は、典型的には、1~20個の炭素原子を含有する。本明細書で使用される「アルキル」の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソブチル、t-ブチル、イソプロピル、n-オクチル、n-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル及びノルボルニル、並びにこれらに類するものが挙げられるが、これらに限定されない。別段の注記がない限り、アルキル基は、一価又は多価であり得る。

「ヘテロアルキル」は、未置換及び置換アルキル基の両方と共に、S、O及びNから独立して選択される1個以上のヘテロ原子を有する直鎖、分枝鎖及び環状アルキル基の両方を含む。別段の指定がない限り、ヘテロアルキル基は、典型的には、1~20個の炭素原子を含有する。「ヘテロアルキル」は、以下に記載の「1個以上のS、N、O、P又はSi原子を含有するヒドロカルビル」の部分集合である。本明細書で使用するとき、「ヘテロアルキル」の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、3,6-ジオキサヘプチル、3-(トリメチルシリル)-プロピル、4-ジメチルアミノブチル及びこれらに類するものが挙げられるが、これらに限定されない。別段の注記がない限り、ヘテロアルキル基は、一価又は多価であり得る。

「アリール」は、6~18個の環原子を含有する芳香族であり、任意の縮合環を含有してもよく、これは、飽和であっても、不飽和であっても、芳香族であってもよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ビフェニル、フェナンスリル、及びアントラシルが挙げられる。ヘテロアリールは、窒素、酸素、又は硫黄等の1~3個のヘテロ原子を含有するアリールであり、縮合環を含有してもよい。ヘテロアリール基のいくつかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンズチアゾリルである。特に指定しない限り、アリール及びヘテロアリール基は、一価であっても多価であってもよい。

「(ヘテロ)ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル又はアミノ基等の1つ以上のカテナリー酸素ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは任意にエステル、アミド、尿素、ウレタン、及びカーボネート官能基などの1つ以上のカテナリー(鎖状)官能基を含有してもよい。特に指定しない限り、非ポリマー(ヘテロ)ヒドロカルビル基は、典型的に、1~60個の炭素原子を含有する。このようなヘテロヒドロカルビルのいくつかの例には、本明細書で使用するとき、上記「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載したものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、4-ジフェニルアミノブチル、2-(2'-フェノキシエトキシ)エチル、3,6-ジオキサヘプチル、3,6-ジオキサヘキシル-6-フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

30

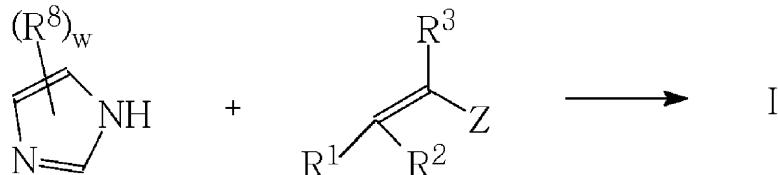
40

50

【0013】

式Iのイミダゾール化合物は、イミダゾール化合物及びマイケル受容体化合物（例えば、電子欠損二重結合、並びに、-不飽和エステル、アミド、ケトン、ニトリル及びアズラクトンを含む電子求引性官能基を有する化合物）のマイケル付加生成物である。この種の化合物は、図式Iに記述されているように調製できる。

【化3】



10

式中、

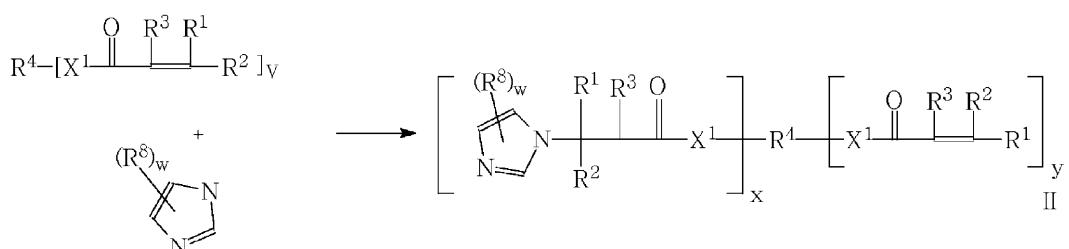
Zはケトン、エステル、アミド、ニトリル、又はアズラクトン官能基を含み、

R¹はH又はC₁~C₂~C₅アルキル基であり、R²はH又は-CO-X¹-R⁵、式中、R⁵はH又はC₁~C₂~C₅アルキル基で、X¹は-O-又は-NR⁶-、式中、R⁶はH又はC₁~C₆アルキルであり、R³はH又はCH₃であり、R⁸はアルキル及びアリールなどの（ヘテロ）ヒドロカルビル基、好ましくはアルキル基であり、wは0、1、2又は3である。

【0014】

一部の実施形態においては、図式IIに図示されているポリ（メタ）アクリロイル化合物に対してイミダゾール化合物をマイケル付加反応させることによって調製し得る。

【化4】



30

式中、

R¹はH又はC₁~C₂~C₅アルキル基である。R²はH又は-CO-X¹-R⁵であり、式中、R⁵はH又はC₁~C₂~C₅アルキル基である。X¹は-O-又は-NR⁶-であり、ここでR⁶はH又はC₁~C₆アルキルであり、R³はH又はCH₃である。R⁴は、エステル、アミド、ウレタン及び他の官能基を包含するカテナリー（鎖状）官能基を更に含み得る（ヘテロ）ヒドロカルビル連結基であり、好ましくはアルキレン、シクロアルキレン又はこれらの組み合わせを包含するヒドロカルビル基であり、任意に1つ以上の水酸基で置換される。R⁸は（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、wは0、1、2又は3である。X¹は-O-又は-NR⁶-であり、式中、R⁶はH又はC₁~C₆アルキルであり、xは1~6、好ましくは1~4である。

yは0~2であり、

vはx+yである。

【0015】

図式IIに示すように、式IIの化合物は2つ以上のイミダゾール基を有していてもよ

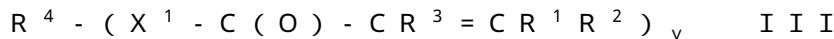
40

50

く、酸塩基相互作用を介して酸官能性コポリマーの架橋を可能にする。更に、(メタ)アクリロイル基を有する式IIの化合物も提供し得る。後でこの化合物をフリーラジカルによって重合して組成物を架橋してもよい。更に説明するように、式IIの化合物を含む組成物は、他のモノマー又は酸官能性コポリマーと結合し得る。

【0016】

上に示したように式IIの化合物は、ポリアクリロイル化合物にイミダゾール化合物をマイケル付加して調製できる。有用なポリアクリロイル化合物としては、次の一般式に記載のものが挙げられる。



式中、 X^1 はそれぞれアルキレン、-O- 又は- NR^6 - から選択され、式中、 R^6 は 10 それぞれ独立してH、又は炭素原子数が1~6のアルキル基を表す。

R^4 は、エステル、アミド、ウレタン及び他の官能基を包含するカテナリー(鎖状)官能基を更に含み得る(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、好ましくはアルキレン、シクロアルキレン又はこれらの組み合わせを包含するヒドロカルビル基であり、任意に1つ以上の水酸基で置換される。

v は1より大きく、好ましくは2以上であり、一般的には2~6である。

【0017】

一実施形態において R^4 は、原子価が少なくとも2である多価の有機基であってもよい。多価の基 R^4 の実施例としては、ブチレン、エチレン、プロピレン、4-オキサヘプタレン、ヘキシレン、及び1,4-ビス(メチル)シクロヘキシレンが挙げられる。全ての異性体又はアルキレン基は、1,2-1,3- 及び1,4-ブチレン異性体のようなものであると想定される。アルキレンは、例えば2-ヒドロキシ-1,3-プロピレンのように水酸基で更に置換してもよい。

【0018】

有用なポリアクリルとしては、例えば、(a)ジアクリル(エチレングリコールジアクリート、1,3-ブチレングリコールジアクリート、1,4-ブタンジオールジアクリート、1,6-ヘキサンジオールジアクリート、シクロヘキサンジメタノールジアクリート、アルコキシリ化ヘキサンジオールジアクリート、ネオペンチルグリコールジアクリート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸ジアクリート、シクロヘキサンジメタノールジアクリート、ジエチレングリコールジアクリート、ジプロピレングリコールジアクリート、ビスフェノールAジアクリート、エトキシリ化ビスフェノールAジアクリート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジアクリート、ネオペンチルグリコールジアクリート、ポリエチレングリコールジアクリート、プロポキシリ化ネオペンチルグリコールジアクリート、テトラエチレングリコールジアクリート、トリシクロデカンジメタノールジアクリート、トリエチレングリコールジアクリート、トリプロピレングリコールジアクリート等の化合物を含む)と、(b)トリアクリル(グリセロールトリアクリート、エトキシリ化トリアクリート(例えば、エトキシリ化トリメチロールプロパントリアクリート)、ペンタエリスリトールトリアクリート、プロポキシリ化トリアクリート(例えば、プロポキシリ化グリセリルトリアクリート、プロポキシリ化トリメチロールプロパントリアクリート)、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌラートトリアクリート等の化合物を含む)と、(c)官能価が大きいアクリル含有化合物(ジトリメチルオールプロパンテトラアクリート、ジペンタエリトリトールペンタアクリート、エトキシリ化ペンタエリトリトールテトラアクリート、ペンタエリトリトールテトラアクリート、カプロラクトン変性ジペンタエリトリトールヘキサアクリート等の化合物を含む)と、(d)オリゴマーアクリル化合物(例えば、ウレタンアクリート、ポリエステルアクリート、エポキシアクリート等の化合物を含む)と、前述のポリアクリルアミド類縁体、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるアクリレートモノマーが挙げられる。

【0019】

10

20

30

40

50

このような化合物は、例えば、ペンシルバニア州エクストン (Exton) のサートマー社 (Sartomer Company)、ジョージア州スマーナ (Smyrna) の UCB Chemicals Corporation)、及びウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のアルドリッヂ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Company) のような供給業者から入手可能である。追加的な有用なアクリレート材料としては、ヒダントイン部分含有ポリアクリレート類、例えば米国特許第 4,262,072 号 (ウェンドリング (Wendling) ら) に記載のものが挙げられる。

【0020】

その他の有用なポリアクリル化合物としては、例えば、フリーラジカル重合性アクリレートオリゴマー、及びペンドント (メタ) アクリル基を有し (メタ) アクリル基の少なくとも 2 つがアクリル基であるポリマーが挙げられる。マイケル型の付加に関しては、アクリル基とメタクリル基との間に微分反応度が存在する。マイケル型の付加反応は典型的にはアクリル基との間で容易に起きるが、メタクリル基の場合には起きたとしても極めて困難になり得る。そのため、ポリアクリル成分は典型的には、少なくとも 2 つのアクリル基を (例えば、アクリロキシ又はアクリルアミド官能性の一部として) 有する。ただし、ポリ (メタ) アクリル化合物は更に (メタ) アクリル基を (例えば、メタクリラート又はメタクリルアミド官能性の一部として) 有してもよい。好都合にも、マイケル付加がアクリル基を介して起きるがメタクリル基は未反応のまま残るような、組成物を調製することもできる。そのような未反応のメタクリル基は、後でフリーラジカル重合させてもよい。

【0021】

上述の有用なポリアクリル化合物に関しては、それらに対応するアミド又はチオエステルもまた有用であることを理解されたい。多官能性エチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸エステルであることが好ましい。アクリル化合物の二官能エチレン性不飽和エステル、アクリル化合物の三官能性エチレン性不飽和エステル、アクリル化合物の四官能性エチレン性不飽和エステル及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるのがより好ましい。これらのうちでは、二官能性及び三官能性エチレン性不飽和のアクリル酸のエステルがより好ましい。

【0022】

その他の有用なアクリレートオリゴマーとしては、アクリル化工ポキシ、例えば、エボキシ官能性物質のジアクリルエステル (例えば、ビスフェノール A エボキシ官能性物質のジアクリルエステル) 及びアクリル化ウレタンが挙げられる。有用なアクリル化工ポキシとしては、例えば、ユー・シー・ビー・ケミカルズ・コーポレーション (UCB Chemicals Corporation) から商品名「エベクリル (EBECRYL) 3500」、「エベクリル (EBECRYL) 3600」、「エベクリル (EBECRYL) 3700」及び「エベクリル (EBECRYL) 3720」で提供されているアクリル化工ポキシが挙げられる。有用なアクリル化ウレタンとしては、例えば、ユー・シー・ビー・ケミカルズ・コーポレーション (UCB Chemicals Corporation) から商品名「エベクリル (EBECRYL) 270」、「エベクリル (EBECRYL) 1290」、「エベクリル (EBECRYL) 8301」及び「エベクリル (EBECRYL) 8804」で提供されているアクリル化ウレタンが挙げられる。

【0023】

多官能性エチレン性不飽和モノマーは、アクリル酸エステルであることが好ましい。アクリル化合物の二官能エチレン性不飽和エステル、アクリル化合物の三官能性エチレン性不飽和エステル、アクリル化合物の四官能性エチレン性不飽和エステル及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるのがより好ましい。これらのうちでは、二官能性及び三官能性エチレン性不飽和のアクリル酸エステルがより好ましい。

【0024】

好適な多官能性エチレン性不飽和のアクリル酸のエステルは、次式で記述できる。

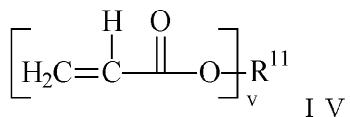
10

20

30

40

【化5】



R^{11} はアルキレン、シクロアルキレン又はこれらの組み合わせであり、任意にヒドロキシル基で置換される。 R^{10} は一般的に、ポリオールの残基であり、

v は1より大きく、好ましくは2以上であり、一般的には2~6である。

【0025】

好適な多官能エチレン性不飽和のアクリル酸のエステルの例は、多価アルコールのポリアクリル酸又はポリメタクリル酸エステルであって、例えば以下のようなものが挙げられる：脂肪族ジオール例えばエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1-エトキシ-2,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,6-シクロヘキサンジメタノールなどのジアクリル酸及びジメチルアクリル酸エステル；脂肪族トリオール例えばグリセリン、1,2,3-プロパントリメタノール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,3,6-ヘキサントリオール、及び1,5,10-デカントリオールのトリアクリル酸エステル；トрист（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリアクリル酸エステル；脂肪族トリオール、例えば1,2,3,4-ブタンテトロール、1,1,2,2-テトラメチロールエタン、1,1,3,3-テトラメチロールプロパン、及びペンタエリスリトールテトラアクリレートのテトラアクリル酸エステル；脂肪族ペントール例えばアドニトールのペンタアクリル酸及びペンタメタクリル酸エステル；ヘキサノール例えばソルビトール及びジペンタエリスリトールのヘキサアクリル酸エステル；芳香族ジオール、例えばレソルシノール、ピロカテコール、ビスフェノールA、及びビス（2-ヒドロキシエチル）フタレートのジアクリル酸エステル；芳香族トリオール、例えばピロガロール、フロログルシノール、及び2-フェニル-2,2-メチロールエタノールのトリアクリル酸エステル；並びにジヒドロキシエチルヒダントインのヘキサアクリル酸エステル；及びこれらの混合物。

【0026】

式IIの化合物は、反応性モノマーとして機能するため、硬化性組成物を基材に塗布した際、又は（例えば歯科用）物品、例えば歯科用クラウン等に形成された際に、この硬化性組成物内で実質的に重合されない。したがって、硬化性組成物は、（例えば、多官能性）重合性イオン液体のエチレン性不飽和基の重合を介した硬化時に、硬化する。このような硬化は、一般的に、永続型の結合を生じる。例えば、硬化性組成物が接着剤である場合、結合させた基材は、概して基材を損傷させずに分離することができない。

【0027】

一部の望ましい実施形態において、式II及びIVの化合物は、反応性希釈剤として作用するのに十分に粘度が低い。このような実施形態では、組成物は、有利なことに、溶媒、特に有機溶媒を実質的に不含であってもよい。これは、結果として、硬化に先立っての組成物の乾燥を低減する又は省くことから、製造時間並びにエネルギーに関して効率性を向上することができる。これはまた、組成物の揮発性有機成分（VOC）の放出を低減することができる。

【0028】

Zがアズラクトン官能基である式Iの化合物は、図式IIIに図示されているアズラクトン化合物に対してイミダゾール化合物をマイケル付加反応させることによって調製し得る。

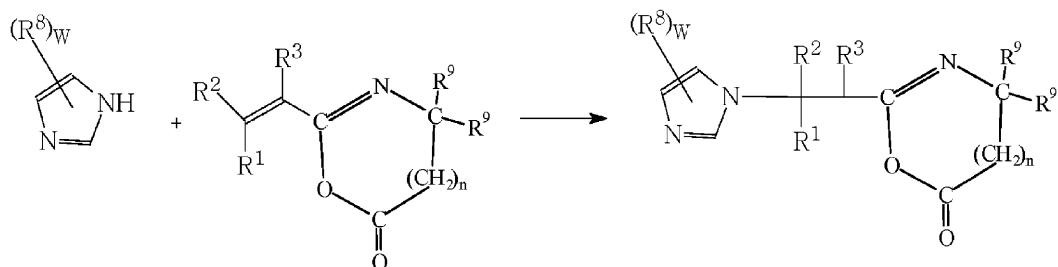
10

20

30

40

【化6】



10

式中、

R¹ 及び R² は H であり、R³ は H 又は C₁H₃ であり、R⁸ はアルキル及びアリールを含む(ヘテロ)ヒドロカルビル基、好ましくはアルキル基であり、w は 0、1、2 又は 3 であり、R⁹ はそれぞれ独立して H であり、アルキル基が 1 ~ 14 個の炭素原子を有し、n は 0 又は 1 である。

【0029】

重合性イオン液体のアニオン性モノマーは、エチレン性不飽和重合性基及び酸基を有する。酸官能基はそれ自体例えればカルボン酸などの酸でもよく、又は一部がその共役塩基でもよい。これらの酸官能性モノマーは、イミダゾール化合物の存在下で共役塩基を形成する。

20

【0030】

有用な酸官能性モノマーとしては、限定するものではないが、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

30

【0031】

酸官能性モノマーは一般に、入手が容易なためエチレン性不飽和カルボン酸、即ち(メタ)アクリル酸から選択される。更に強い酸が望ましい場合、酸性モノマーとして、エチレン性不飽和スルホン酸及びエチレン性不飽和ホスホン酸が挙げられる。酸官能性モノマーは、所望の最終用途及び最終組成物の物性に応じて、イミダゾール基のモル当量に対して 5 モル当量又はそれ以上の量で使用し得る。一部の実施形態においては、酸基対イミダゾール基のモル比が略等モルの ± 20 % である。

【0032】

重合性イオン液体は、実施例に記載されている試験方法に従ってフォト DSC によって測定することができる場合、窒素に対する空気の硬化発熱比率が高いものが好ましい。窒素に対する空気の硬化発熱比率は、典型的に、少なくとも 0.70 である。好ましい実施形態において窒素に対する空気の硬化発熱比率は典型的に少なくとも 0.80 であり、好ましくは 0.90 である。重合性イオン液体の窒素に対する空気の硬化比率が十分に高い実施形態については、重合性イオン液体は、有利なことに、酸素がない状態で要求される硬化に比べ、むしろ空气中(即ち、酸素が豊富な環境)で実質的に完全に硬化することができる。

40

【0033】

一部の実施形態において完全に硬化(即ち、固化)された重合性イオン液体は、25 で固形物である。別の実施形態においては特に低 T_g の任意モノマーを用いた場合、完全に硬化された重合性イオン液体が 25 で液体になり得る。一部の実施形態において固化

50

された組成物は、未硬化重合性イオン液体を実質的に含まない、即ち抽出物は < 10 % である。有意な未硬化イオン液体が存在する場合、それは典型的には「湿った」外観を呈する表面残留物として生じる。表面阻害を最小限にすることで、より完全な硬化が提供されるだけでなく、硬化が進んでいない酸素阻害された表面層の形成が最小限になる。表面層の形成が最小限になることで、抽出物低減の利益が提供され、並びに、エタノールなどの溶媒と共に、あるいはこのような溶媒を用いずに吸収性拭き取り材料を使用することによつて未硬化の「濡れた」モノマー層を除去する必要も減らすという利益が提供される。硬化の程度は、当該技術分野で既知の様々な方法により、決定することができる。1つの一般的な方法は、溶媒抽出により未硬化材料の量を決定することである。好ましい実施形態では、未硬化の抽出可能な重合性イオン液体の量は、硬化済み組成物の 10 重量 % 未満、より好ましくは 5 重量 % 未満、並びに最も好ましくは 1 重量 % 未満である。

【 0 0 3 4 】

重合性イオン液体は他の従来の（例えば（メタ）アクリレート）エチレン性不飽和モノマー（1つ又は複数）、オリゴマー（1つ又は複数）、又はポリマー（1つ又は複数）をも含み得る。「任意モノマー」とは、重合性イオン液体でないエチレン性不飽和モノマーを意味し、本明細書中により詳細に説明されているように、有極性及び無極性のモノマー及びオリゴマーを包含する。従来のモノマーは重合性であり多くは 25 にて液体であるが、典型的には非イオン性でありカチオン及びアニオンを欠く。

【 0 0 3 5 】

従来の（メタ）アクリレートモノマーは、典型的には、0.50 以下、0.40 以下、0.35 以下、0.20 以下又は 0.25 以下あるいはそれより低い窒素に対する空気の硬化発熱比率を有する。例えば、窒素に対する空気の硬化発熱量比率は、トリエチレンジリコールジメタクリレート（T E G M A）の場合は約 0.36 であるのに対し、ヒドロキシエチルメタクリレート（H E M A）の場合は 0.25 未満であることが確認されている。従来の（メタ）アクリレートモノマー及び特にメタクリレートモノマーの光硬化は典型的には空気中に存在する酸素により阻害されるが、（例えば、多官能性）重合性イオン液体を含有させることで、混合物の窒素に対する空気の硬化発熱を十分に上昇させることができ、その結果、有利なことに、混合物を空気中で実質的に完全に硬化させることができる。組成物が空気中で硬化することになり、多官能性重合性イオン液体が、窒素に対する空気の硬化発熱比率がより低い「任意」重合性（メタ）アクリレートモノマーと組み合わされる実施形態については、本明細書に記載の（例えば、多官能性）重合性イオン液体の酸素に対する空気の硬化発熱比率は少なくとも 0.85、好ましくは少なくとも 0.90、より好ましくは少なくとも 0.95 である。

【 0 0 3 6 】

窒素に対する空気の硬化発熱比率が高い重合性イオン液体（1つ又は複数）の総濃度は、典型的には未充填組成物（無機充填剤以外の総重合性無機組成物）の少なくとも 30 重量 %、好ましくは少なくとも 40 重量 % である。この実施形態では、他のエチレン性不飽和（例えば、（メタ）アクリレート）モノマー、オリゴマー及びポリマーは、典型的には少なくとも 10 重量 %、20 重量 %、30 重量 %、40 重量 %、50 重量 % 又は 65 重量 % である。

【 0 0 3 7 】

多くの実施形態においては、混合物の酸素に対する空気の硬化比率が少なくとも 0.75、好ましくは少なくとも 0.80、0.85、0.90 又はそれ以上であるならば、他のエチレン性不飽和（例えば、（メタ）アクリレート）モノマー（1つ又は複数）、オリゴマー（1つ又は複数）の濃度を最大化することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

重合性イオン液体組成物は、「任意」モノマーとして（メタ）アクリレートエステルモノマーを更に含んでいてもよい。酸官能性（メタ）アクリレート接着剤コポリマーの調製に有用な（メタ）アクリレートエステルモノマーは、非三級アルコールの単量体（メタ）アクリルエステルであり、そのアルコールは 1 ~ 14 個の炭素原子、好ましくは平均で 4

10

20

30

40

50

~ 12 個の炭素原子を含有する。

【0039】

(メタ) アクリレートエステルモノマーとして用いるのに好適なモノマーの例としては、非第三級アルコール、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペントノール、2-ペントノール、3-ペントノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペントノール、3-メチル-1-ペントノール、2-エチル-1-ブタノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロール、及びこれらに類するものと、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかとのエステルが挙げられる。いくつかの実施形態において、2つ又はそれ以上の異なる(メタ)アクリレートエステルモノマーの組み合わせが好ましいが、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、ブチルアルコール又はイソオクチルアルコール、又はこれらの組み合わせと(メタ)アクリル酸とのエステルである。いくつかの実施形態では、好ましい(メタ)アクリレートエステルモノマーは、2-オクタノール、シトロネロール、ジヒドロシトロネロールなどの再生可能な資源に由来するアルコールを伴う(メタ)アクリル酸のエステルである。

【0040】

いくつかの実施形態においては、(メタ)アクリル酸エステルモノマーが高T_gモノマーを含み、少なくとも25、好ましくは少なくとも50のT_gを有するのが望ましい。好ましい高T_gモノマーには、本発明に有用な好適なモノマーの例が含まれ、それにはt-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、N-オクチルアクリルアミド、及びプロピルメタクリレート、又は組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

(メタ)アクリレートエステルモノマーは、ポリマーを調製するのに使用される100部の総「任意」モノマー含量を基準として85~99.5重量部の量で存在する。好ましくは、(メタ)アクリレートエステルモノマーは、100部の総モノマー含量を基準として90~95重量部の量で存在する。高T_gモノマーが含まれるとき、コポリマーは、30重量部までの、好ましくは20重量部までの、85~99.5重量部の(メタ)アクリレートエステルモノマー成分を含み得る。

【0042】

重合性イオン液体は、任意の「他のモノマー」として極性モノマーを更に含んでいてもよい。コポリマーの調製に有用な極性モノマーは、油溶性及び水溶性の両方の性質をある程度有し、エマルジョン重合中の水相と油相との間に、極性モノマーの分配をもたらす。本明細書で使用するとき、用語「極性モノマー」は、酸官能性モノマーを含まない。

【0043】

好適な極性モノマー類の代表的な例としては、2-ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；アクリルアミド；モノ-又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド；t-ブチルアクリルアミド；ジメチルアミノエチルアクリルアミド；N-オクチルアクリルアミド；2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート類を含むポリ(アルコキシアルキル)(メタ)アクリレート類；ビニルメチルエーテルを含むアルキルビニルエーテル類；及びこれらの混合物

10

20

30

40

50

が挙げられるがこれらに限定されない。好ましい極性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びN-ビニルピロリドンからなる群から選択されるものが挙げられる。極性モノマーは、「任意」モノマー100重量部を基準として0~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の量で存在し得る。

【0044】

重合性イオン液体は「任意」モノマーとしてビニルモノマーを更に含んでいてもよく、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル及びビニルプロピオネート)、スチレン、置換スチレン(例えば、-メチルスチレン)、ビニルハロゲン化物及びこれらの混合物を含む。本明細書で使用するとき、ビニルモノマーは、酸官能性モノマー、アクリレートエステルモノマー、極性モノマーを含まない。そのようなビニルモノマーは一般に、「任意」モノマー100重量部を基準として0~5重量部、好ましくは1~5重量部で使用される。

【0045】

重合性イオン液体は「任意」モノマーの成分として、重合性モノマーの配合物に組み込まれた多官能性ポリアクリロイル(メタ)モノマーを更に含んでいてもよい。多官能性アクリレートは特に、エマルジョン重合又はUV重合に有用である。有用な多官能性(メタ)アクリレートの例には、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、及びテトラ(メタ)アクリレート、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリブタジエンジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート、及びプロポキシル化グリセリントリ(メタ)アクリレート並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。多官能性(メタ)アクリレートの量及び同一性は、特定の用途に応じて調整される。

【0046】

典型的には、多官能性(メタ)アクリレートは、接着剤組成物の総乾燥重量を基準として5部未満の量で存在する。より具体的には、架橋剤は、接着剤組成物の「任意」モノマー100部を基準として0.01~50部、好ましくは0.05~20部、最も好ましくは0.05~1部の量で存在し得る。

【0047】

そのような実施形態において「任意」モノマー成分は、以下のものを含んでいてよい。

- i. 85~99.5重量部の(メタ)アクリル酸エステルモノマーと、
- ii. 0.5~15重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、
- iii. 0~10重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、
- iv. 0~5部のビニルモノマーと、

◦ v. 総モノマー100重量部を基準として0~50部の多官能性(メタ)アクリレートと、を含有する。

【0048】

コポリマーの調整後、(メタ)アクリル酸エステルモノマー単位の一部分を加水分解してもよい。

【0049】

一部の実施形態において組成物は充填剤を含有していてよい。このような組成物は、組成物の総重量に基づいて少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも45重量%、最も好ましくは50重量%の充填剤を含み得る。一部の実施形態では、充填剤の総量は、最大で90重量%、好ましくは最大で80重量%、並びにより好ましくは最大で75重量%の充填剤である。

【0050】

かなりの量の充填剤を含むこのような組成物では、1種以上の重合性イオン液体は、組成物の総重量に基づいて典型的には少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%の総量で存在する。多官能性重合性イオン液体の濃度は、一般的に、約60重量%以下である。一部の実施形態では、多官能性重合性イオン液体の総量は、最大で40重量%、好ましくは最大で30重量%、並びにより好ましくは最大で25重量%である。

【0051】

充填剤は当該技術上周知のように様々な材料のうちの1種以上から選択でき、例えば、有機及び無機充填剤が含まれる。無機充填剤粒子としては、シリカ、サブミクロンのシリカ、ジルコニア、サブミクロンのジルコニア、及び米国特許第4,503,169号(R and k 1 e v)に記載されている種類の非ガラス質微小粒子が挙げられる。

【0052】

充填剤成分としては、ナノサイズのシリカ粒子、ナノサイズの金属酸化物粒子、及びこれらの組み合わせが挙げられる。ナノ充填剤はまた、米国特許第7,090,721号(Craigら)、同第7,090,722号(Buddら)、同第7,156,911号(Kangasら)及び同第7,649,029号(Kolbら)に記載されている。

10

【0053】

充填剤は、本質的に、粒子状又は纖維状のいずれかであり得る。粒子状充填剤は、一般に、20:1以下、より一般的には10:1以下である長さ対幅の比率、即ち縦横比を有するものとして定義され得る。纖維は、20:1より大きい、より一般的には100:1より大きい縦横比を有するものとして定義され得る。球形から楕円形、又はフレーク若しくはディスクのようなより平面的なものの範囲で、粒子の形状は多様であり得る。巨視的特性は、充填剤粒子の形状、具体的には形状の均一性に大きく依存し得る。

【0054】

一部の実施形態では、組成物は、好ましくは約0.100マイクロメートル(即ち、ミクロン)未満、並びにより好ましくは0.075ミクロン未満の平均一次粒径を有するナノスケール粒子状充填剤(即ち、ナノ粒子を含む充填剤)を含む。本明細書で使用するとき、用語「一次粒径」は、非会合型の単一粒子のサイズを指す。平均一次粒径は、硬化した組成物の細長い試料を切断し、300,000倍で透過電子顕微鏡を使用して約50~100個の粒子の粒径を測定し、平均を計算することにより、決定することができる。充填剤は、単峰性又は複峰性(例えば、二峰性)の粒径分布を有することができる。ナノスケール粒子状物質は、典型的には、少なくとも約2ナノメートル(nm)、並びに好ましくは少なくとも約7nmの平均一次粒径を有する。好ましくは、ナノスケール粒子状物質は、約50nm以下、より好ましくは約20nm以下のサイズの平均一次粒径を有する。このような充填剤の平均表面積は、好ましくは約20平方メートル毎グラム(m²/g)、より好ましくは少なくとも約50m²/g、並びに最も好ましくは少なくとも約100m²/gである。

20

【0055】

一部の実施形態では、表面改質剤の組み合わせが有用な可能性があり、剤の少なくとも1つは、硬化性樹脂と共に重合可能な官能基を有する。硬化性樹脂と一般に反応しない他の表面改質剤が、分散性又はレオロジー特性を強化するために含まれ得る。この種類のシランの例としては、例えば、アリールポリエーテル、アルキル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアリール、又はアミノアルキル官能性シランが挙げられる。

【0056】

場合により、組成物は、溶媒(例えば、アルコール(例えば、プロパノール、エタノール)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン)、エステル(例えば、酢酸エチル)、他の非水性溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン))、及び水を含有してもよい。

40

【0057】

所望により、組成物は、添加剤、例えば、インジケーター、色素、顔料、阻害剤、促進剤、粘度調整剤、湿潤剤、緩衝剤、ラジカル及びカチオン性安定剤(例えば、BHT)、並びに、当業者には明白である他の類似成分を含有することができる。

【0058】

重合性混合物は、イオンの重合性液体及び「任意」モノマーを含有し、従来のフリーラジカル重合方法、例えば、溶解、照射、バルク、分散、乳化、及び懸濁方法等のいずれかによって重合できる。光学的用途では、溶液、UV及びバルクプロセスが好ましい。結果

50

として得られる(コ)ポリマーは、ランダム又はブロック(コ)ポリマーであり得る。

【0059】

本発明に使用される(メタ)アクリレート接着剤コポリマーの調製に有用な反応開始剤は、熱に曝露するとモノマー混合物の(共)重合を開始するフリーラジカルを生成する反応開始剤である。水溶性反応開始剤は、乳化重合により(メタ)アクリレートポリマーを調製するのに好ましい。好適な水溶性反応開始剤としては、限定するものではないが、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、及びこれらの混合物；上記過硫酸塩と、メタ重亜硫酸ナトリウム及び重亜硫酸ナトリウムからなる群から選択されるもののような還元剤との反応生成物のような酸化還元反応開始剤；並びに4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)及びその可溶性塩(例えば、ナトリウム、カリウム)からなる群から選択されるものが挙げられる。好ましい水溶性反応開始剤は、過硫酸カリウムである。好適な油溶性反応開始剤としては、限定するものではないが、いずれもE.I.du Pont de Nemours Co.から入手可能なVAZO(商標)64(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))及びVAZO(商標)52(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル))のようなアゾ化合物、過酸化ベンゾイル及び過酸化ラウロイルなどの過酸化物、並びにこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。好ましい油溶性熱反応開始剤は、(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))である。使用する場合、反応開始剤は、モノマー構成成分の100重量部を基準にして、約0.05重量部～約1重量部、好ましくは約0.1重量部～約0.5重量部で、感圧接着剤中に含まれてよい。

【0060】

あるいは、混合物は溶媒重合、分散重合、及び無溶媒バルク重合の従来の技術が挙げられるが、これらに限定されない技術により重合することができる。モノマー混合物は、前述のように、コモノマーを重合させるのに有効な種類及び量の重合開始剤、特に熱反応開始剤又は光反応開始剤を含んでよい。

【0061】

典型的な溶液重合法は、モノマー、好適な溶媒、及び任意の連鎖移動剤を反応槽に加え、フリーラジカル反応開始剤を添加し、窒素でバージし、反応槽をバッチサイズ及び温度に応じて反応が完了するまで、典型的には約1時間～約20時間、高温で、典型的には約40～100の範囲に維持することによって実施される。溶媒の例は、メタノール、テトラヒドロフラン、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、トルエン、キシレン、及びエチレングリコールアルキルエーテルである。それらの溶媒は、単独で又はそれらの混合物として使用することができる。

【0062】

典型的な光重合法では、モノマー混合物に、光重合開始剤(即ち、光反応開始剤)の存在下で紫外(UV)線を照射してよい。光反応開始剤は、Ciba Speciality Chemical Corp.(Tarrytown, NY)から商品名IRGACURE(商標)及びDAROCUR(商標)で提供されているものが好ましく、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(IRGACURE(商標)184)、2,2'-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(IRGACURE 651)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(IRGACURE(商標)819)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(IRGACURE(商標)2959)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン(IRGACURE(商標)369)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン(IRGACURE(商標)907)、及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(DAROCUR(商標)1173)が挙げられる。特に好ましい光反応開始剤は、IRGACURE(商標)819、651、184、及び2959である。

【0063】

10

20

30

40

50

米国特許第4,619,979号及び同第4,843,134号(*Kotnourら*)に記載されている連続フリーラジカル重合法のような無溶媒重合法; 米国特許第5,637,646号(*Ellis*)に記載されているバッチ反応器を使用する本質的に断熱の重合法; 並びに米国特許第5,804,610号(*ハーマー(Hamer)* ら)に記載されている、パッケージ化されたプレ接着剤組成物を重合するために記載された方法を使用して、ポリマーを調製することもできる。

【0064】

重合性イオン液体を「任意」モノマーに添加して重合させる代わりに、上述した酸官能性モノマー及び「任意」モノマーを含んでなる別個に用意された既存の酸官能性コポリマーに、式I又はIIのイミダゾール化合物を添加してもよい。式I及びIIのイミダゾール化合物のアミノ基は、酸官能性(メタ)アクリレートコポリマーのペンドント酸官能基と相互作用して、イオン結合、即ちイミダゾリウム基を形成すると考えられている。イミダゾール化合物が2つ以上のイミダゾール基を有する実施形態においては、ポリマー鎖の間に複数のイオン結合を形成することによってポリマー組成物を架橋できる。(メタ)アクリロイル基を有し式IIで表される化合物を含む組成物においては、フリーラジカル重合によってもポリマーを架橋できる。

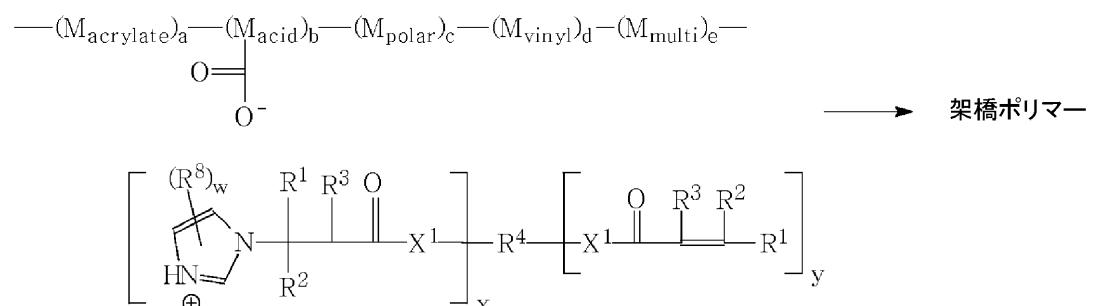
【0065】

共重合性混合物は、場合により、得られるポリマーの分子量を制御するための連鎖移動剤を更に含んでよい。有用な連鎖移動剤の例としては、限定するものではないが、四臭化炭素、アルコール、メルカプタン及びこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。存在する場合、好ましい連鎖移動剤は、イソオクチルチオグリコレート及び四臭化炭素である。重合性混合物は、使用する場合、合計モノマー100重量部の混合物を基準として、約0.5重量部までの、典型的には約0.01重量部~約0.5重量部の、好ましくは約0.05重量部~約0.2重量部の連鎖移動剤を更に含んでよい。

【0066】

イミダゾール化合物が式IIのペンドント(メタ)アクリレート重合性基を更に含む実施形態においては、後でペンドント(メタ)アクリレート基をフリーラジカル重合してコポリマーを架橋できる。

【化7】



式中、

M_{acrylate}は重合された(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、このモノマー単位は、「a」重合されたモノマー単位を有する非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルから誘導される。

M_{acid}は重合されたモノマー単位を表し、このモノマー単位は、「b」重合されたモノマー単位を有する酸官能性モノマーから誘導される。この酸官能性モノマーは、酸が存在していてもよいが、共役塩基として示される。

M_{polar}は重合された極性モノマー単位を表し、このモノマー単位は、「c」重合されたモノマー単位を有する。

M_{vinyl}は重合されたビニル単位を表し、このビニル単位は、「d」重合されたモノマー単位を有する酸官能性モノマーから誘導される。

$M_{m u l t_i}$ は、重合された多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、このモノマー単位は、「e」重合されたモノマー単位を有する。

式中、a 及び b は少なくとも 1 であり、c、d 及び e はゼロ又はゼロ以外であり得る。

R^1 は H 又は $C_1 \sim C_{2,5}$ アルキル基であり、

R^2 は H 又は $-CO-X^1-R^5$ であり、式中、 R^5 は H 又は $C_1 \sim C_{2,5}$ アルキル基であり、 X^1 は $-O-$ 又は $-NR^6-$ であり、式中、 R^6 は H 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

R^3 は H 又は CH_3 である。

R^4 は、エステル、アミド、ウレタン及び他の官能基を包含する 1 つ以上のカテナリー(鎖状)官能基を更に含み得る(ヘテロ)ヒドロカルビル連結基であり、好ましくはアルキレン、シクロアルキレン又はこれらの組み合わせを包含するヒドロカルビル基であり、任意に 1 つ以上の水酸基で置換される。
10

R^8 はアルキル及びアリールなどの(ヘテロ)ヒドロカルビル基、好ましくはアルキル基であり、w は 0、1、2 又は 3 である。

X^1 は $-O-$ 又は $-NR^6-$ であり、式中、 R^6 は H 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

x は 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4 であり、

y は 0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 2 である。

【0067】

下付き添字 a ~ e の値が重合性組成物中の「任意」モノマーの量、例えば、(メタ)アクリル酸エステルモノマー 85 ~ 99.5 重量部及び酸官能性モノマー 0.5 ~ 1.5 重量部に対応していることが理解されるであろう。その他のモノマーは前述の量で存在し得る。
20

【0068】

重合性イオン液体を「他のモノマー」(例えば(メタ)アクリレート)エチレン性不飽和モノマーと化合させた硬化性配合物は、その他の様々な用途、特に(例えば光)硬化性コーティングに使用できる。コーティングされた物品は、本明細書に記載の組成物を基材に塗布し、組成物を硬化させることにより、調製することができる。

【0069】

硬化性組成物は様々な基材に塗布できる。好適な基材材料としては、ガラス又はセラミックスなどの無機基材、紙、木材などの天然及び合成有機基材、並びに、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート(例えば、ポリメチルメタクリレート若しくは「PMMA」)、ポリオレフィン(例えば、ポリプロピレン若しくは「PP」)、ポリウレタン、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート若しくは「PET」)、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、セルロースジアセテート、セルローストリニアセテート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、エポキシ及びこれらに類するものなどの熱硬化性又は熱可塑性ポリマーが挙げられる。基材の厚さも、通常、意図された用途次第である。大部分の用途に関しては、約 0.5 mm 未満の基材の厚さが好ましく、そしてより好ましくは約 0.02 ~ 約 0.2 mm である。基材と硬化性コーティング組成物との間での接着を改善するために、例えば化学処置、空気又は窒素コロナなどのコロナ処置、プラズマ、火炎又は化学放射線などによって基材を処理することができる。所望される場合には、中間相接着を向上させるために、追加の結合層又は(例えば、重合性イオン液体系)下塗剤を基材に適用することができる。
30

【0070】

硬化性コーティング組成物は、様々な従来のコーティング方法を用いて適用することができる。好適なコーティング法としては、例えば、スピンコーティング法、ナイフコーティング法、ダイコーティング法、ワイヤーコーティング法、フラッドコーティング法、パージング法、スプレー法、ロールコーティング法、ディッピング法、ブラシ法、泡塗布法などが挙げられる。コーティングは、典型的には強制通気炉を用いて乾燥させる。乾燥させたコーティングを、エネルギー源を用いて、少なくとも部分的に、そして典型的には完全に硬化させる。
40

【0071】

本開示の重合性イオン液体組成物は、式I又はIIのイミダゾール化合物と重合性アニオン性モノマーとを含有してなる、プレ接着剤硬化性シロップコポリマー組成物を提供する。このプレ接着剤硬化性シロップコポリマー組成物は、重合されたときに感圧性接着剤組成物を生じる。この接着剤は、重合されたイオン液体組成物を最大100重量%まで含有し得る。プレ接着組成物は、前述した「任意」モノマーを更に含有していてもよい。

【0072】

本開示は別の態様として、式I及びIIのイミダゾール化合物及び酸官能性(メタ)アクリレート溶質コポリマーを含有してなる接着組成物を提供する。一部の実施形態において本組成物は、コモノマーの酸基とイミダゾール化合物の窒素原子との間の酸塩基相互作用によっても架橋する。

10

【0073】

本出願において「プレ接着剤」とは、酸官能性(メタ)アクリレート溶質コポリマー及びアミノアルキル(メタ)アクリロイル溶剤モノマーを含有し、架橋によって感圧接着剤を形成し得るシロップ組成物を意味する。「シロップポリマー」は、1種以上の溶媒モノマーに溶質ポリマーが含まれている溶液を指し、溶液は22において500~10,000cpsの粘度を有する。

【0074】

本開示の感圧接着剤、例えば、架橋組成物は、粘着力、剥離接着力、剪断保持力の所望の調和を提供し、更にダルキスト基準に準拠しており、即ち、適用温度(典型的には室温)での接着剤の弾性率は、1Hzの周波数で 3×10^6 dynes/cm未満である。

20

【0075】

重合性イオン液体組成物は、硬化性歯科用組成物を提供する。当該技術上周知のように、硬化性歯科用組成物は歯等の経口表面を取り扱う用途に使用できる。一部の実施形態において組成物は、歯科用組成物の適用後に硬化することによって固化できる。例えば、歯科用硬化性組成物が歯科用詰め物として修復のために使用される場合、この方法は一般的に、硬化性組成物を経口表面(例えば空洞)に適用する工程と、組成物を硬化する工程と、を含んで構成される。歯科用接着剤は、歯科用組成物を歯に適用した後で硬化することによっても固化できる。経口表面を取り扱う方法は、歯科用物品を提供する工程と、経口(例えば歯)表面に歯科用物品を接着する工程と、を含み得る。歯科用物品は、本明細書に記載の重合性イオン液体を含有する硬化組成物を含んで構成し得る。あるいは歯科用物品は、従来の(重合性イオン液体を含まない)歯科用物品で、且つ従来の(重合性イオン液体を含まない)下塗剤で接着されたものでもよい。接着剤は重合性イオン液体を含有し、下塗剤は重合性イオン液体及び従来の(重合性イオン液体を含まない)接着剤を含有するか、又は下塗剤と接着剤の両方にそれぞれ重合性イオン液体が含有されている。

30

【0076】

他の実施形態において組成物は、適用前に歯科用物品に固化(例えば、重合)し得る。例えば、クラウン等の歯科用物品は、本明細書に記載の硬化性歯科用組成物から予備成形し得る。歯科用複合材(例えば、クラウン)物品は、成形型に接触させながら硬化性組成物を流延し、組成物を硬化させることにより、本明細書に記載の硬化性組成物から製造することができる。あるいは、歯科用複合材(例えばクラウン)物品は、まず組成物を硬化し、ミルブランドを形成した後、組成物を機械にかけて所望の物品に成型することによって製造できる。

40

【0077】

歯面を取り扱う別 の方法としては、硬化可能な(部分的に固化された)自己担持型の可鍛性構造の形態を備え第1の半仕上げ形状を有する、本明細書に記載の歯科用組成物を提供する工程と、硬化性歯科用組成物を被検者の口の歯面に配置する工程と、硬化性歯科用組成物の形状をカスタマイズする工程と、硬化性歯科用の組成物を固化する工程と、を含む。本願明細書に参照により引用されている米国特許第7,674,850号(カリム(Karim)ら)に記載されているように、カスタマイゼーションは患者の口内、又は患者の

50

口外のモデルで発生し得る。

【0078】

重合性イオン液体組成物は、静電防止コーティングの調製にも使用できる。幾つかの利点としては、本明細書に記載される静電気防止コーティングが、(1)様々な光学フィルムに良好に接着する、(2)得られる光学デバイスに優れた静電気防止性を付与する、(3)例えば、ディスプレイデバイスを製造するなど、光学デバイスとして用いるときに取扱及び操作に耐えるための耐久性を有し得る、並びに(4)無色透明であるので、そのまま用いても、又は色選択、ヘイズ、若しくは他の所望の効果をもたらすために更なる剤を追加したときでも、様々な光管理目的によく適したものとなる、等が挙げられる。有用な帯電防止コーティングは、 $< 5 \times 10^{-13}$ オーム / 平方の伝導率を有する式1のモノイミダゾール化合物は、静電防止コーティングの調製に極めて有用である。 10

【0079】

一般的に、有意量の溶媒、モノマー及び反応性希釈剤を含有する硬化性系は、未硬化状態から硬化状態に変換すると、密度が有意に上昇し、容量の正味収縮を引き起こし得る。周知のように、歯科用途で必要とされるような精密な成形作業では、収縮によって位置決めが予測不可能なものとなり得る。また、収縮によってこの種の物品の残留応力を生じ、後で応力亀裂を招く可能性もある。

【0080】

一部の実施形態において本開示の組成物は、収縮及び応力亀裂を最小限に抑える。本発明に係る低収縮率の組成物は、成形用途、又は精密な成形及び/若しくは位置決めを必要とする任意の用途に特に有効である。一部の実施形態において本開示は、収縮率が10%未満、及び好ましくは8%未満の組成物を提供する。組成物は粘度が低く、精密成形工程を含む成形工程に適している。 20

【0081】

材料

使用される試薬は特に断りのない限り、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee) のシグマ - アルドリッヂ社 (Sigma-Aldrich Chemical Company) から入手されたものである。

【0082】

試験方法

試験方法 1 A : ホモポリマーフィルムの動的スキャニング熱量分析

各モノマーを0.1重量%の光開始剤 I - 819 (商標) (チバスペシャルティケミカルズ株式会社 (Ciba) 製) と混合した。開けた気密アルミニウム DSC 鍋 (ティーエイインスツルメント (TA Instruments) T091209) の底部に、各サンプルを約10mgずつ入れた。次いで、ガラス蓋及び蒸気口付き鍋を密閉チャンバに置き、チャンバを窒素で10分間バージした。バージの後、10分間チャンバを紫外線ランプ (365 nm、5 mW / cm² 以下) 下に直接置き、各 DSC 鍋内のサンプルをそれぞれ完全に硬化した。重合されたサンプルを標準示差走査熱量計 (DSC、ティーエイインスツルメント (TA Instruments)) のサンプルポストの1つ上に個別に置き、向かい側のポスト上には空の参考鍋を置いた。温度を55まで上昇させて10分間保持した後、-95 ~ 55の間を3/分で2回循環させた。結晶化温度 (Tc) 及びガラス転移温度 (Tg) などの推移は、熱流対温度のスキャニング特性でそれぞれのピークとして識別された。典型的には、結晶化及び溶解転移が、サンプルを加熱及び冷却するにつれ、ポジティブ及びネガティブな熱流ピークとして示され、それぞれ潜熱が発生し又は吸収された。反対に、概してガラス転移は、転移の変更後に、サンプルの熱容量として、プロファイルの傾きが加熱に応じてシフトすることにより表される。ガラス転移温度は、熱流プロファイルのシフトに関連する曲線の変曲点にて記録されている。 40

【0083】

試験方法 1 B : ポリマーサンプルの動的機械分析

Q800シリーズのダイナミックメカニカルアナライザ (DMA、デラウェア州ニュー

10

20

30

40

50

キャッスルのティーエイインスツルメント社 (TA instruments) 製) を使用して、高 T_g 材料のガラス転移温度 (T_g) を分析した。低速ダイヤモンドソーを使用して、各硬化された矩形サンプルブラークから 25.4 mm × 4 mm × 0.5 mm のストリップを切断した。DMA 機器の薄膜引張クランプにサンプルを置き、温度を 25 から 200 まで遡増させながら 1 Hz の一定周波数で振動させて 0.1 マイクロメートル変位させた。各材料のガラス転移温度は、これらの試験から生成されたタンデルタ対温度プロットのピークから定量された。

【0084】

試験方法 2 : ホモポリマーフィルムの動的機械分析

各サンプルの熱力学的特性を温度の関数として特徴付けるため、AR2000 平行型ブレートレオメーター (TA Instruments) を用い、試験方法 1 で調製されたホモポリマーのそれについての動的機械分析 (DMA) を実施した。0.1 重量 % の光開始剤 (I-819 (商標)) と予混合した各サンプルモノマーを 2 g ずつ取り、この溶液を剥離ライナーとガラス基板との間に挟持された厚さ 2 mm のシリコーンスペーサキャビティを含むクランプ付き成形型に移して、サンプルを生成した。型の一端のみが空気に触れるよう型を垂直位置に配置し、次にそれぞれのガラス面を UV 照射 (365 nm, 約 5 mW/cm²) することで 10 分間硬化させた。硬化後、ガラスプレート及びシリコーンスペーサーを取り外し、剥離ライナー間のホモポリマーフィルムを剥がした。

【0085】

各サンプルについて、およそ 0.5 g の材料をレオメーターの直径 8 mm の平行プレートの間の中央に配置し、サンプルの縁が頂部プレート及び底部プレートの縁に均一に広がるまで圧縮した。平行プレート及びレオメーターのシャフト周囲のたき口戸を閉め、温度を 135 に上げて 5 分間保持した。次に温度を 3 / 分で 135 から -80 へと遡減させながら、平行プレートを周波数 1 Hz にて 0.4 % の一定のひずみ率で振動させた。温度スイープに対する貯蔵弾性率 (G') を温度の関数として記録した。

【0086】

試験方法 3 A : 窒素に対する空気の硬化発熱比率 (紫外線重合) の測定

各モノマーを 0.1 重量 % の光開始剤 I-819 (ドイツの BASF 社製) と混合した。気密アルミニウム DSC 鍋 (ティーエイインスツルメント (TA instruments) T091209) を開けて、各サンプルを約 15 mg ずつ入れた。次いで、鍋を示差フォトカロリメーター (DPC 2920、TA インストルメント) のいずれか 1 つのポスト上に置き、参照ポスト上には空の DSC 鍋を置いた。オーバーヘッド UV ランプから来る放射線が個々の DSC 鍋に直接接触するように、DSC ポストの上にマスクを重ねた。次いで、マスク上に石英ガラスパネルを置いてチャンバを取り囲み、窒素又は酸素で 1000 cm³/分の速度でバージした。チャンバの扉を閉じ、10 分間バージさせてから、厳密に 10 分間 UV ランプ (14 mW/cm²) のスイッチをオンにした。

【0087】

まず UV ランプベースラインで生成された熱を減じ、その後、各サンプル光重合の熱流れプロファイルを積算して、各サンプルから放出される総熱量を得た。放出された総熱量を、初めに DSC 鍋に入れたモノマーの重量で除算して正規化した。次いで、各モノマーサンプルの単位グラムにつき放出される空気対窒素の熱重合比率を計算した。

【0088】

試験方法 3 B : 窒素に対する空気の硬化発熱比率 (可視光線重合) の測定

光 DSC は、TA instrument (New Castle, DE) の DSC モジュール 2920 を用いた。光源は、Oriel PN 59480 425 nm ロングパス光フィルターを取り付けた水銀 / アルゴンランプであった。光の強度は 3 mW/cm² であり、モデル XRL、340 A 検出器を装備した International Light 光測定機モデル IL 1400 を用いて測定した。光硬化性サンプルは、光反応開始剤パッケージとして 0.5 % のカンファーキノン、1.0 % のエチル 4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゾエート、及び 1.0 % のジフェニルヨウ素ヘキサフルオロホスフェ

10

20

30

40

50

ートを含有していた。10mgの硬化したサンプルをレファレンスとして用いた。

【0089】

試料ホルダーとしてHermetic Pan(アルミニウム試料鍋)を用い、試験のために約10mgの試料を精確に計量した。試料を37にて5分にわたって平衡化し、次に、光開口部を開けて試料を照射した。照射中、サンプルの温度を37に維持した。総照射時間は30分であった。30分後、開口部を閉じ、サンプルを更に5分間37で維持した。データを単位重量当たりの熱出力(mW/g)で収集した。TAサーマルソリューションユニバーサルアナリシス(TA Thermal Solutions Universal Analysis)ソフトウェアを用いてデータを分析した。

【0090】

モノマーをいったん窒素下で分析してから、続いて同一のサンプルを空気下で分析した。曝露時の硬化サンプルからの熱発生がDSCに記録され、曲線下面積を積分して総エネルギー(ジュール/グラム)が得られた。試料が空气中で硬化した際に生じた熱を、試料が窒素中で硬化した際に生じた熱で除算して、硬化比率を得た。高い比率ほど、酸素阻害が少ないことを示す。

【0091】

試験方法4：引き剥がし接着力の強度

引き剥がし接着力は、特定の角度及び除去速度で測定される、試験パネルからコーティングされた可撓性シート材料を取り除くのに必要な力である。本発明の実施例において、力はコーティングしたシートの幅当たりのニュートン(Newtons/dm)として表される。各試験用に、接着剤をコーティングした幅12.7mm且つ長さ約10~12cmのシート材料を裁断し、コーティングした接着剤から剥離層を剥がして取り外した。次に接着剤ストリップをステンレス鋼製試験パネルのきれいな面に適用した。重いゴムローラーを用いてストリップを適用した。取り外した角度が180°になるよう、コーティングストリップの自由端を折り返した。自由端を接着試験スケールの水平アームに取り付けた。次に、制御速度(30.5cm/分)でスケールから離れるよう動くよう機械化された装置のプラットフォームにステンレス鋼製プレートを固定した。接着剤を基材に適用した直後に、付着を形成させる誘導時間を作らずに剥離試験を開始した。試験時には、剥離時の最大力及び最小力の両方の平均値として、オンス単位で目盛りを読み取った。剥離試験は各サンプルについて3回実施し、平均することで剥離接着値を生成した。ステンレス鋼製のきれいなガラスのいずれかの試験パネルで上記手順を用い、サンプルごとの引き剥し粘着力も測定した。

【0092】

試験方法5A：接着剤の剪断強度

接着材料の剪断強度は、サンプルの内部強度又は粘着度に直接関連し、一般的に、サンプルが付着している標準平面から接着剤ストリップを剥離するのに必要とされる力の量によって定量化される。具体的には、試験パネルに対して平行に一定荷重又は静荷重を用い応力を加えることで、ステンレス鋼製試験パネルから、接着剤をコーティングした裏材の画定された領域を引き剥がすのに必要とされる時間の観点から、剪断強度を測定した。

【0093】

およそ0.05mm厚で接着剤をコーティングした、接着剤コーティングPET材料を用い、剪断試験を実施した。各ストリップの12.7mm×12.7mm部分がパネルと強固に接触し、且つ各ストリップの一端が自由端になるよう、裁断した接着剤ストリップをきれいなステンレス鋼製パネルに適用した。接着剤ストリップを取り付けたパネルを、伸ばした自由端とパネルが180°の角度を形成するようラックに取り付け、次に1kg荷重を適用することで自由端に張力をかけた。各テープ実施例が試験パネルから剥がれる経過時間(分)を剪断強度として記録した。各接着剤サンプルについて、2種類の剪断試験を実施し、剪断強度を平均した。

【0094】

試験方法5B：接着剤の剪断強度

10

20

30

40

50

この剪断試験は、切斷された接着剤ストリップの寸法が 25.4 mm × 25.4 mm であることを除けば、試験方法 5 A と同じである。

【0095】

試験方法 6：ポリマーフィルムの帯電防止特性

平均静電気減衰は、以下の方法を用いて決定した。試験材料のシートを 12 cm × 15 cm のサンプルに切斷し、約 50 % の相対湿度 (RH) で少なくとも 12 時間コンディショニングした。材料を 22 ~ 25 の範囲の温度で試験した。静電荷散逸時間は、ETS モデル 406D 静電気減衰試験装置 (Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, PA. 製造) を用いて、連邦試験方法標準規格 10113 の方法 4046 「Antistatic Properties of Materials」¹⁰ として以前知られていた MIL-STD-3010 の方法 4046 に従って測定した。この装置は、高圧 (5000 ボルト) を用いることによって平坦な試験材料の表面上で初期静電荷を誘導し (平均誘導静電荷)、電場計測器は、表面電圧の減衰時間を 5000 ボルト (又はどの誘導静電荷でも) から初期誘導電荷の 10 % まで観測できるようにすることができる。これが静電荷拡散時間である。静電荷散逸時間が短いほど、試験材料の静電気防止特性が優れている。本発明における静電荷散逸時間の全ての報告値は、少なくとも 3 回の別個の測定の平均 (平均静電気減衰率) である。> 60 秒と報告される値は、試験されたサンプルが、表面伝導によって除去することができない初期静電荷を有し、静電気防止性ではないことを示す。試験されたサンプルが約 3000 ボルト以上の電荷を受容しなかった場合、十分に静電気防止性に帯電しているとはみなされなかった。²⁰

【0096】

試験方法 7：引張機械的特性分析

シンテック (Sintech) 荷重フレームを用い、自己締め付けグリップ間のギャップを 6.3.5 mm にして、25.4 mm / 分の試験速度でドッグボーンサンプルの引張特性を試験し、各サンプルを伸長して破断した。サンプルごとに 4 つの複製を準備し、平均を定量した。グリップ間の距離をグリップ分離距離の原長で除算した長さが伸長した時点における長さの変化を基準に、伸長を定量した。ピーク荷重は、ドッグボーンに適用されて材料の不合格に帰結した最高の張力として記録された。最後に、ヤング係数を小さい (0 ~ 2 % の) 歪み値で取られた応力歪曲線の勾配として定量した。³⁰

【0097】

試験方法 8：体積収縮率の測定

Accupyc II 1340 ピクノメーター (ジョージア州ノークロス (Norcross) のマイクロメリティックス社 (Micromeritics) 製) を使用して、硬化性組成物及び硬化後の材料の密度を測定した。各サンプルについて 10 回の測定が実施され、平均密度が定量された。硬化性組成物の体積収縮率は、硬化後の密度変化に基づいて計算された。

体積収縮率 (%) = 100 × (硬化後の材料の密度 - 硬化前の硬化性材料の密度) ÷ 硬化前の硬化性材料の密度。

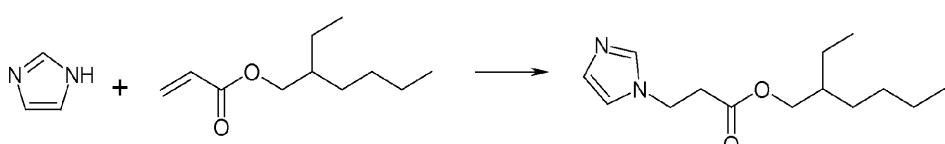
【0098】

準備的実施例 1 ~ 22：イミダゾールマイケル付加体

準備的実施例 1

2-エチルヘキシルアクリレート (3-イミダゾール-1-イル-プロピオン酸 2-エチルヘキシルエステル) のイミダゾール-マイケル付加体の準備では、以下の手順を用いた。

【化 8】



【0099】

10

20

30

40

50

80z (236mL) のガラスジャーに 2-エチルヘキシリレート (2-EHA、92.2g、0.50モル、アルドリッチ社 (Aldrich) 製) 及びイミダゾール (34.0g、0.50モル、アルファエイサー社 (AlfaAesar) 製) を入れた。イミダゾールが溶解するまでジャーをヒートガンで短時間加熱し、その後、ジャーを70°の炉に18時間入れた。反応生成物のアリコートのNMR分析は、開始アクリレートが残留していないことと反応が完了したことを示した。反応生成物は粘度の低い薄黄色の油であった。NMR分析により生成物の構造が確認された。

【0100】

同じ一般手順によって、表1に示すイミダゾール-マイケル付加体が調製された。準備的実施例16及び17において生成物の構造は、用いたイミダゾールのモル当量を基準とする典型的な平均構造である。

【0101】

【表1-1】

表1. 準備的実施例	開始アクリレート	イミダゾール-マイケル付加体
2	アクリル酸イソオクチル(IAA、3M Company)	
3a	ブチラクリレート	
3b	ブチラクリレート	
3c*	ブチラクリレート	
4	メチラクリレート	
5	アクリル酸イソボルニル	
6	2-ヒドロキシエチルアクリレート	
7	4-ヒドロキシブチラクリレート	

【0102】

10

20

30

40

【表1-2】

(表1の続き) 準備的実施例	開始アクリレート	イミダゾール-マイケル付加体
8 テトラデシルアクリレート(コネチカット州 ストラットフォード(Stratford)のハンプフォード リサーチ社(Hampford Research)製)		
9 3-(アクリロイルオキシ)- 2-ヒドロキシブロピルメタクリレート		
10 (2-アクリルオキシ)エチルメタクリレート**		
11a トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカゾンジメタノール ジアクリレート		
11b トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカゾンジメタノール ジアクリレート		
11c トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカゾンジメタノール ジアクリレート		
12 (ポリブタジエンジアクリレート (サートマ社(Sartomer)製CN-307、 mw ~2,700)		
13 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート		

【0103】

10

20

30

【表 1 - 3】

(表1の続き) 準備的実施例		開始アクリレート イミダゾール-マイケル付加体
14	エトキシ化ビスフェノールAアクリレート (サートマー社(Sartomer)製SR601)	
15	ブタンジオールジアクリレート (サートマー社(Sartomer)製SR213)	
16	トリメチロールプロパントリアクリレート	
17	トリメチロールプロパントリアクリレート	
18	トリメチロールプロパントリアクリレート	
19	メジチルオキシド	

【0104】

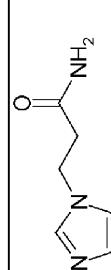
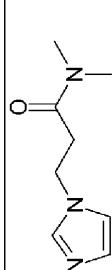
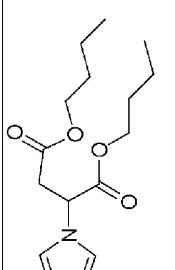
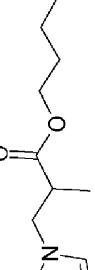
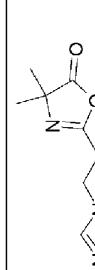
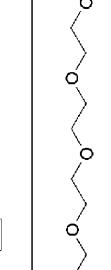
10

20

30

40

【表1-4】

準備的実施例	開始アクリレート	イミダゾール-マイケル付加体
20	アクリルアミド	
21	N,N-ジメチルアクリルアミド	
22	マレイン酸ジブチル	
23	アクリロニトリル	
24***	ブチルメタクリレート	
25	ビニルジメチルアズラクトン(3M Corporation)	
26	テトラ(エチレンジコール)ジアクリレート	

(表1の続き)

【0105】

* 生成物は3-(4-メチル-イミダゾール-1-イル)プロピオン酸ブチルエステルと3-(5-メチル-イミダゾール-1-イル)プロピオン酸ブチルエステルとの混合物

** Klee, J. E., Neidhart, F., Flammersheim, H. J., and Mulhaupt, R., Macromol. Chem. Phys. 2

10

20

30

40

50

00, 517~523 (1999) に従って調製された。

* * * イミダゾールとブチルメタクリレートを100にて無溶媒で5日間反応させた。

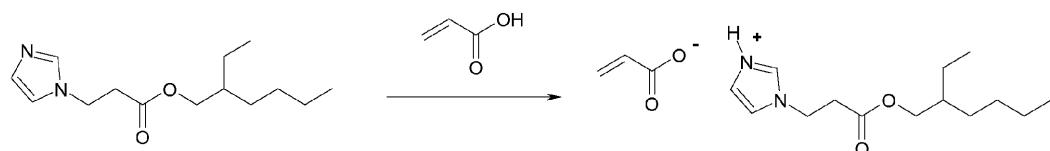
【実施例】

【0106】

実施例1~26: 重合性イオン液体 (PIL)

等モル量の重合性酸官能性モノマー (アクリル酸 (AA)、メタクリル酸 (MA)、メタクリルオキシデシルホスファート (米国特許第7,452,924に従って調製されたMDP)、メタクリルオキシエチルフタル酸塩 (MP)、メタクリルオキシエチルコハク酸塩 (MS)、アクリルアミドプロパンスルホン酸 (AMPS)、又はメタクリル酸2-スルホエチル (SEM、ペンシルバニア州ウォーリントン (Warrington) のポリサイエンス社 (Polysciences, Inc.)) を、適切なイミダゾール-アクリレートマイケル付加体を用いた準備的実施例に添加して、イミダゾール-アクリレートマイケル付加体の重合性イオン液体モノマーを調製した。

【化9】



10

20

【0107】

3-イミダゾール-1-イル-プロピオン酸2-エチルヘキシリエステル (126.2 g、0.50モル、準備的実施例1)を入れた80z (236mL)のガラスジャーに、アクリル酸 (36.0 g、0.50モル)を加え、そのジャーをローラーミル上に3時間静置して混合した。生成物は透明液体であった。

【0108】

表2は、調製されたモノマー及びそれらのポリマー特性を、試験方法1A、2、3A及び3Bに従って示したものである。C1~4は、モノマー (アクリル酸イソオクチル (IOA)、アクリル酸2-エチルヘキシリ (2-EHA)、ブチルアクリレート (BA)及びトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)) の比較例である。

30

【0109】

【表2】

表2：アクリレート及びイミダゾールーアクリレートのモノマー及びポリマーの特性

実施例	準備的 実施例	使用 された酸	ポリマー T _c (°C)	ポリマー T _g (°C)	ポリマー貯蔵弾性率 @25°C(MPa)	硬化発熱量比率 試験方法3A	硬化発熱量比率 試験方法3B
C1	—	—		-68	19, 480	0. 78	
C2	—	—		-69	18, 820	0. 74	
C3				-49	54, 780		
C4	—	—				0. 98	
1	1	AA		-37	6, 910	0. 99	
2	2	AA		-36	34, 770	0. 99	
3a	3a	AA		-36	6, 760		
3b	3b	AA					
3c	3c	AA					
4	4	AA		-14		0. 97	
5	5	AA		3		1. 04	
6	6	AA		-27		0. 94	
7	7	AA		-32		1. 00	
8	8	AA	14			0. 96	
9	9	AA					
10	10	AA					
10b	10	MA					0. 87
10c	10	MDP					
10d	10	Mp					
10e	10	MS					
10f	10	アンペア					
10g	10	SEM					0. 92
11a	11a	AA					
11b	11b	AA					
11c	11c	AA					
12	12	AA					
13a	13	AA					
13b	13	MA					0. 82
13c	13	MS					0. 89
14	14	MA					0. 84
15	15	MA					0. 86
16*	16	AA		30		0. 99	
17*	17	AA		28		0. 96	
18a*	18	AA		3		1. 04	
18b	18	MA					0. 96
19	19	AA					
20	20	AA					
21	21	AA					
22	22	AA					
23	23	AA					
24	24	AA					
25	25	AA					
26	26	AA					

10

20

30

40

* 光重合及び分析に先立ってモノマー混合物の粘度を減らすため、PILモノマーを20重量%の2-エトキシエチルアクリル酸塩と混合した。

【0110】

接着剤を配合したフィルムに関する、実施例27～30の剥離接着力特性

下記の手順を用いて、アクリレート系の比較配合物(C5～C8)をそれぞれ混合した。28.5gのモノマー、0.02gのIrgacure(商標)819(BASF社製)、及び1.5gのアクリル酸を透明なガラスバイアルに入れて十分に混合した。次いで、ガラスバイアルを窒素で5分間バージし、溶解酸素を除去した後、室温にて約3000cPのコーティング可能粘度になるまで紫外線(365nm、5mW/cm²未満)の前に配置したところ、およそ10%のアクリルが変換された。

50

【0111】

次いで、各「濃縮」サンプルに粘着付与剤 Foral (商標) 85E (テネシー州キングスポート (Kingsport) のイーストマンケミカル社 (Eastman Chemical Co.)) を 0 又は 20pph (樹脂に対する百分率) で配合した。更に Irgacure-651 (BASF 製)、及び光架橋剤 XL-330 (2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)-トリアジン、3M) をそれぞれ 0.09pph 及び 0.08pph で添加した。実施例として 5g の「濃縮」モノマーを、1g の Foral (商標) 85E 粘着付与剤 (20pph)、0.0045g (0.09pph) の Irgacure (商標) 651 及び 0.004g (0.08pph) の XL-330 (商標) と共にアンバーバイアル瓶に添加した。次に、固体材料が完全に溶解するまでアンバーバイアル瓶を暗所で回転させた。上記の接着剤配合物を、下塗りされた PET フィルムにコーティング厚 0.05mm でコーティングし、シリコーン処理した剥離ライナーで覆った。次に、およそ 600mJ/cm² の UV を照射することで、この構成体を硬化させた。 10

【0112】

下記の手順を用いて、PIL 系の配合物を生成した。10g の準備的実施例 2、3.5g の Irgacure (商標) 651 のアクリル酸、0.016g の光架橋剤 XL-330 (商標)、及び任意の 2.7g (20pph) の Foral (商標) 85E の粘着付与剤をよく混合した。各 PIL ベースの配合物は概して粘度が十分高かったので、上述した別個の「濃縮」工程は不要であった。配合物をアンバージャーに入れて完全に溶解するまで混合し、その後、下塗りされた PET フィルムにコーティング厚 0.05mm でコーティングし、シリコーン処理した剥離ライナーで覆った。次に、およそ 600mJ/cm² の UV を照射することで、この接着剤を硬化させた。 20

【0113】

複数の基材に対して剥離及び剪断試験を実施し、フィルムの接着パフォーマンスを試験した後、試験方法 4 及び 5A に概説されている手順を実施した。各 PSA サンプルの不合格 (F) は、接着破壊 (af)、凝集破壊 (cs)、又は部分的な凝集破壊 (pchs) として分類される。

【0114】

【表3】

実施例	モノマーの実施例	フォーラル85E 粘着付与剤 (pph)	ステンレス鋼上で 180の剥離 (N/dm)	ガラス上で 180の剥離 (N/dm)	ステンレス鋼上で の 剪断力 (分)
C5	10A	0	29af	24af	450
C6	10A	20	116cs	110cs	NT
C7	2-EHA	0	28af	27af	NT
C8	2-EHA	20	132cs	136cs	NT
27	2	0	22af	7af	0
28	2	20	66cs	66cs	NT
29	1	0	24af	5af	NT
30	1	20	66cs	65cs	NT

表3. 比較配合物及びPIL配合物の接着特性

* NTはフィルムが試験されなかったことを示す。

【0115】

接着剤を配合したフィルムに関する、実施例31～32の剥離接着力特性

PILを主成分とする接着剤配合物は、ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)を架橋剤として使用して調製された。準備的実施例1の6.00gの材料の混合物、2.12gのアクリル酸、0.016gのIrgacure(商標)651及びHDDA(表4)を完全に溶解するまでアンバージャーでよく混合し、その後、下塗りされたPETフィルムに0.08mmの塗布厚でコーティングし、ケイ素樹脂処理剥離ライナーで覆った

10

20

30

40

50

。次に、およそ 600 mJ / cm² の UV を照射することで、この接着剤を硬化させた。剥離及び剪断試験を実施してフィルムの接着パフォーマンスを試験した後、試験方法 4 及び 5 A に概説されている手順を実施した。

【 0 1 1 6 】

【表 4】

表 4. P I L 配合物の接着特性

実施例	HDDA (g)	ステンレス鋼上での180° の剥離 (N/dm)	ステンレス鋼上での剪断力 (分)
31	0.008	9af	132pcs
32	0.016	11af	1610af

10

【 0 1 1 7 】

実施例 33 ~ 40、予備成形された IOA / AA 接着剤へのビス - イミダゾールの付加体

接着剤は、まずエラストマーポリマーを封入したプラスチック製パウチを生成することによって調製された。216 g のアクリル酸イソオクチル (IOA)、24 g のアクリル酸、0.036 g のイソオクチルチオグリコール酸塩 (IOTG)、及び 0.168 g の Irgacure (商標) 651 をアンバーボトルで混合し、次いで、この調合物 26 g を透明なポリ酸酢ビニルパウチに注入し、気泡が除去されるようにヒートシールした。パウチを 17 の常温ウォーターバスに浸漬し、各側部に紫外線光 (365 nm、4 mW / cm²) を 8 分間照射して、混合物を重合させた。

20

【 0 1 1 8 】

接着パウチ 26 g を高温配合機 Brabender (商標) (ニュージャージー州ハッケンサック) に添加し、150 にて 100 rpm で 5 分間混合させた。いったんポリマーが均一に融解された外観を呈したら、準備的実施例イミダゾール化合物をゆっくり添加し、10 分間 150 にて 100 rpm で混合した。混合チャンバは次に 100 まで冷却され、混合パドルの回転を反転させてポリマー材を排出し収集する。

【 0 1 1 9 】

冷却後、約 1 g の配合材料を、下塗りされた PET ライナー (三菱) とケイ素樹脂処理剥離ライナー (Silica Nature) との間に配置した。この構成体を 80 の温度で、Carver (インディアナ州ワバッシュ) 加熱プレスのプレート間に配置した。その後、接着層が厚さ約 0.05 mm になるまで構成体を圧縮した。試験方法 5 B で概説される手順に従い、調整された接着フィルムの剪断接着試験を実施した。

30

【 0 1 2 0 】

【表5】

表5. 比較配合物及びPIL配合物の接着特性

実施例	エラストマーポリマー (g)	準備的 実施例	準備的実施例 (g)	ステンレス鋼上での剪断力 (分)
C9	26	なし	0	2, 500
33	26	13	0. 13	2, 830
34	26	13	0. 26	3, 260
35	26	11a	0. 13	3, 600
36	26	11a	0. 26	5, 000
37	26	11b	0. 26	2, 500
38	26	11c	0. 26	2, 900
39	26	12	0. 83	2, 990
40	26	12	1. 66	4, 620

【0121】

実施例41～44. PILフィルムの帯電防止特性

最初にポリマー製のプラスチック封入パウチを準備し、PILフィルムを作製した。表6に示すように、アクリル酸イソオクチル (IOA)、アクリル酸 (AA)、準備的実施例イミダゾール化合物、0.004 g のイソオクチルチオグリコール酸塩 (IOTG)、及び0.02 g のIrgacure (商標) 651をアンバーボトルで混合し、次いで、この調合物26 g を透明なポリ酸酢ビニルパウチに注入し、気泡が除去されるようにヒー

トシールした。パウチを17の常温ウォーターバスに浸漬し、各側部に紫外線光(365 nm、4 mW/cm²)を8分間照射して、調合物を重合させた。下表6に記載のPILモノマーの分量を変えながら、ポリマーのパウチを作製した。比較例10においてIOA対AAの重量比率は、98/2である。付加的な準備的実施例2を含めた以降の配合物に、PILの生成に必要な分量より多くのアクリル酸を添加することによって、モノマー調合物全体の約2%に、イミダゾール基を有する塩でないアクリル酸の化合物が含まれるようにした。

【0122】

各パウチから約1gのポリマーを除去し、PETライナー(三菱)とケイ素樹脂処理剥離ライナー(Silica Nature)との間に配置した。この構成体をプレートの温度80で、カーバー(Carver)の加熱プレス(インディアナ州ワバッシュ)のプレート間に配置した。その後、接着層が厚さ約0.15~0.2mm且つ直径およそ15cmになるまで構成体を圧縮した。試験方法6(表6)に従って、各ポリマーフィルムの静的腐食を試験した。

【0123】

【表6】

表6. 帯電防止フィルム用の接着組成物に関する特性評価

実施例	IOA (g)	AA (g)	準備的実施例2 (g)	フィルム厚さ (mm)	外観	静電気減衰時間 (秒)	表面抵抗 (U/平方)
C10	29.4	0.6	0.0	0.16	明澄	>100	>10E+14
41	29.4	1.2	3.6	0.18	曇り有	>100	>10E+14
42	20.9	2.5	6.6	0.16	曇り有	0.28	3.4E+13
43	12.8	4.3	12.9	0.16	明澄	0.02	1.2E+13
44	6.3	5.7	18.0	0.16	明澄	0.01	5.0E+12

【0124】

実施例44～46

表7に従って、準備的実施例イミダゾール及び重量1.44gのアクリル酸を混合カップに入れた。そのカップを3サイクル2分間3000rpmでスピードミックスした。0.042gのDaroocur(商標)1173(BASF社製)を混合カップに入れ、そのカップを3000rpmで2分間スピードミックスしたところ、透明な溶液が得られた。

10

20

30

40

50

【0125】

#14ワイヤー巻メイヤーロッドを用いたP E T フィルム（商品名：M e l i n e x 618、デュポン（Dupont）社から入手可能）に各調合物をコーティングし、平均厚さを約30ミクロンにしてから、30フィート/分（0.15m/s）の速度で58mJ/cm²のハイパワー100%UVを提供するフュージョンUV Hバルブを装備した6インチ（15.2cm）UV硬化プロセッサ（フュージョンUVシステムズ社（Fusion UV Systems Inc）製）上で、窒素環境にて毎分30フィート（0.15m/s）の単経路で紫外線硬化した。試験方法6（表7）に従って、フィルムの静的腐食耐久時間を試験した。

【0126】

【表7】

10

表7. 帯電防止コーティング

実施例	準備的実施例	準備的実施例(g)	静電気減衰時間(秒)
44	2	5.047	0.01
45	9	5.646	>100
46	13	3.62	0.02

【0127】

実施例47～49、高T_gのP I L 材料

20

準備的実施例イミダゾール16～18をそれぞれ、ジエチレングリコールジアクリレート（D E G D A）、アクリル酸（A A）、0.2重量%の光開始剤エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸塩（T P O L、B A S F 社製）に、この順で混合した（表8）。各調合物をよく調合した後、寸法25.4mm×25.4mm×4mmのガラス鋳型、又は寸法112mm（長さ）×7mm（頸部）×2mm（深度）のドッグボーン形状のスチール製成形型のどちらかにサンプルを注入した。各成形型を透明ライナーで覆い、次いで、出力波長380mm、50mW/cm²の高輝度L E D アレイ下に10分間置き、各サンプルを硬化した。

【0128】

エトキシル化度がそれぞれ異なるエトキシル化トリメチルオイルプロパントリアクリレート（S R 454、S R 499、S R 502、サートマー社（Sartomer）製）をD E G D Aと混合したものを用い、全体的なアクリレート官能基濃縮率が実施例47～49と比較してほぼ同じになるようにアクリレート系の比較例（C 11～13）を調製した。各溶液に0.2重量%のT P O L 光開始剤を加えた。比較例を上記と同じ手順及び成形型を用いて硬化し、試験方法1B、7及び8（表9）を用いて分析した。

30

【0129】

【表 8】

表 8. 高 Tg 材料の配合物

実施例	準備的実施例 :		AA (g)	DEGDA (g)	TPOL (g)	アクリル酸の濃度 (mol/g)
	モノマー	モノマー(g)				
47	16	10	1. 97	2	0. 021	0. 0072
48*	17	10	3. 33	6	0. 029	0. 0065
49	18	10	4. 32	8	0. 033	0. 0060
C11	SR454	10		1	0. 017	0. 0072
C12	SR499	10		4	0. 021	0. 0065
C13	SR502	10		5	0. 023	0. 0060

* 実施例 48 モノマー溶液を 100 ppm の Prostab 5415 (チバスペシャルティケミカルズ株式会社 (Ciba Specialty Chemicals) 製) で阻害した。

【0130】

10

20

30

40

【表9】

表9. 生成された高T_g材料の物性

実施例	T _g (c)	ヤング率 (MPa)	伸び (%)	ピーカ荷重 (N)	体積収縮 (%)
47	144	20,400	2.6	1,180	9.3
C11	116	8,200	3.2	470	11.0
48	103	15,400	3.5	930	8.4
C12	80	6,100	4.7	350	10.7
49	82	16,900	4.2	980	8.8
C13	58	3,500	7.5	233	10.4

【0131】

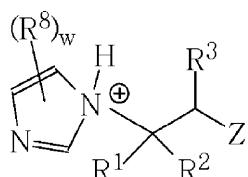
下記の実施形態を更に提供する。

【0132】

代表的な実施形態：

1. 重合性アニオンと、次式のカチオンとを含む重合性イオン液体であって、

【化10】



式中、

Zはケトン、エステル、アミド、ニトリル、又はアズラクトン官能基を含み、

R¹はH又はC₁~C₂~C₅アルキル基であり、

R²はH又は-CO-X¹-R⁵、式中、R⁵はH又はC₁~C₂~C₅アルキル基で、X

¹は-O-又は-NR⁶-、式中、R⁶はH又はC₁~C₆アルキルであり、

10

20

30

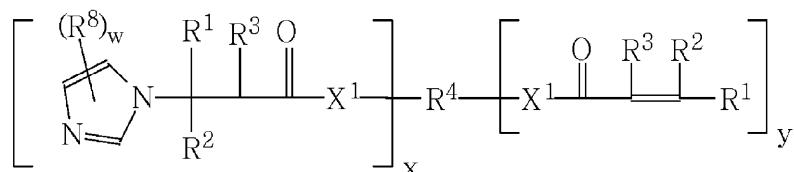
40

50

R^3 は H 又は CH_3 であり、
 R^8 は (ヘテロ) ヒドロカルビル基であり、 w は 0、1、2 又は 3 であり、
 ただし、 Z がニトリル又はアズラクトン官能基を含む場合、 R^1 及び R^2 は H である、
 重合性イオン液体。

【0133】

2. 次式のカチオンを含む実施形態 1 に記載の重合性イオン液体であって、
 【化11】



10

式中、

R^1 は H 又は $C_1 \sim C_{2,5}$ アルキル基であり、
 R^2 は H 又は $-CO-X^1-R^5$ 、式中、 R^5 は H 又は $C_1 \sim C_{2,5}$ アルキル基で、 X^1 は $-O-$ 又は $-NR^6-$ 、式中、 R^6 は H 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、
 R^3 は H 又は CH_3 であり、

R^4 はアルキレン、シクロアルキレン又はこれらの組み合わせであり、任意にヒドロキシル基で置換してもよく、

R^8 は (ヘテロ) ヒドロカルビル基であり、 w は 0、1、2 又は 3 であり、
 且つ

X^1 が $-O-$ 又は $-NR^6-$ であり、式中、 R^6 が H 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、
 x は 1 ~ 6、

y は 0 ~ 5 である、重合性イオン液体。

【0134】

3. R^4 が、2 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキレンである、実施形態 2 に記載の重合性イオン液体。

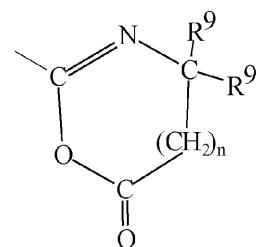
【0135】

4. R^4 が、ヒドロキシル置換アルキレンである、実施形態 2 に記載の重合性イオン液体。

【0136】

5. 実施形態 1 ~ 4 のいずれかに記載の重合性イオン液体であって、 Z が

【化12】



40

であり、

式中、 R^9 はそれぞれ独立して H、1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル基であり、
 n は 0 又は 1 である、重合性イオン液体。

【0137】

6. 実施形態 1 に記載の重合性イオン液体であって、 Z が

$-C(O)-X^1-R^{1,0}$ 、式中、 $R^{1,0}$ はヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビルが任意にヒドロキシル基で置換され、 X^1 は $-O-$ 又は $-NR^6-$ であり、式中、 R^6 は H 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである、重合性イオン液体。

【0138】

50

7. 実施形態 1 に記載の重合性イオン液体であって、 Z が
 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{10}$ であり、式中、 R^{10} はヒドロカルビル基であり、該ヒドロカルビルが任意にヒドロキシリ基で置換される、重合性イオン液体。

【0139】

8. 重合性アニオンが、エチレン性不飽和重合性基と、カルボン酸基 ($-\text{COOH}$)、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、硫酸基 ($-\text{SO}_4\text{H}$)、ホスホン酸基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$)、リン酸基 ($-\text{OP}_2\text{H}$) から選択される酸性基又はこれらの塩とを含有する、実施形態 1 ~ 7 に記載の重合性イオン液体。

【0140】

9. R^4 が、原子価 \times のヒドロカルビル基である、実施形態 2 に記載の重合性イオン液体。 10

【0141】

10. 前記アニオンが、(メタ)アクリレートである、実施形態 1 ~ 9 のいずれかに記載の重合性イオン液体。

【0142】

11. 酸官能性エチレン性不飽和モノマーを更に含有する、実施形態 1 ~ 10 のいずれかに記載の重合性イオン液体。

【0143】

12. 非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーを更に含有する、実施形態 1 ~ 11 のいずれかに記載の重合性イオン液体。 20

【0144】

13. 多官能性(メタ)アクリレートモノマーを更に含有する、実施形態 1 ~ 12 のいずれかに記載の重合性イオン液体。

【0145】

14. 重合性混合物を含有する実施形態 1 ~ 13 のいずれかに記載の重合性イオン液体であって、該重合性混合物が、総モノマー 100 重量部を基準として、

i. 85 ~ 99.5 重量部の非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルと、

ii. 0.5 ~ 15 重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

iii. 0 ~ 10 重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、

iv. 0 ~ 5 部のビニルモノマーと、

v. 0 ~ 50 部の多官能性(メタ)アクリレートと、を含有する、重合性イオン液体。 30

。

【0146】

15. 窒素に対する空気の硬化発熱比が、少なくとも 0.70 である、実施形態 1 ~ 14 のいずれかに記載の重合性イオン液体。

【0147】

16. イミダゾール基に対する酸官能性エチレン性不飽和モノマーの酸基のモル比が、略等モルの ± 20 % である、実施形態 11 又は 14 に記載の重合性イオン液体。

【0148】

17. 重合性イオン液体が、充填剤を更に含有する、実施形態 1 ~ 16 のいずれかに記載の重合性イオン液体。 40

【0149】

18. 充填剤が、無機ナノ粒子を含有する、実施形態 17 に記載の重合性イオン液体。

【0150】

19. 前記カチオンが、(ポリ)アクリロイル化合物へのイミダゾールのマイケル付加によって調整される、実施形態 1 ~ 18 のいずれかに記載の重合性イオン液体。

【0151】

20. 物品を製造する方法であって、

実施形態 1 ~ 19 のいずれかに記載の硬化性組成物を提供する工程と、

硬化性組成物を成形型と接触させて流延する工程と、 50

組成物を硬化する工程と、を含む物品の製造方法。

【0152】

21. 硬化性組成物をコーティングする方法であって、
実施形態1～19のいずれかに記載の硬化性組成物を提供する工程と、
組成物を基材に塗布する工程と、
組成物を硬化する工程と、を含む、硬化性組成物のコーティング方法。

【0153】

22. 基材と、実施形態1～19のいずれかに記載の任意の硬化性組成物の硬化コーティングとを含む、コーティング付き物品。

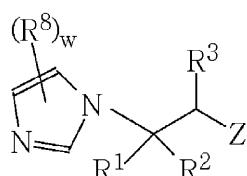
【0154】

23. 硬化コーティングの伝導率が $< 5 \times 10^{-13}$ オーム／平方である、実施形態22に記載のコーティング付き物品。

【0155】

24. 硬化性組成物であって、
a) 酸官能（メタ）アクリレートコポリマーと、
b) 次式の化合物と、を含み、

【化13】



10

20

式中、

Zはケトン、エステル、アミド、ニトリル、又はアズラクトン官能基を含み、

R¹はH又はC₁～C₂～C₅アルキル基であり、

R²はH又は-CO-X¹-R⁵、式中、R⁵はH又はC₁～C₂～C₅アルキル基で、X¹は-O-又は-NR⁶-であり、式中、R⁶はH又はC₁～C₆アルキルであり、
R³はH又はCH₃であり、

R⁸はヒドロカルビル基であり、wは0、1、2又は3であり、

30

ただし、Zがニトリル又はアズラクトン官能基を含む場合、R¹及びR²はHである、
硬化性組成物。

【0156】

25. 実施形態24に記載の硬化性組成物であって、酸官能性（メタ）アクリレートコポリマーが、重合されたモノマー単位を含み、該モノマー単位が、総モノマー100重量部を基準として、

i. 85～99.5重量部の（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、

ii. 0.5～15重量部の酸官能性エチレン性不飽和モノマーと、

iii. 0～10重量部の非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーと、

iv. 0～5部のビニルモノマーと、

40

v. 0～5部の多官能性（メタ）アクリレートモノマーと、を含有する、硬化性組成物。

【0157】

26. 前記非酸官能性エチレン性不飽和極性モノマーが、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、ポリ（アルコキシアルキル）（メタ）アクリレート、ポリ（ビニルメチルエーテル）及びこれらの混合物から選択される、実施形態24又は25に記載の硬化性組成物。

【0158】

50

27. 前記コポリマーが0.5~5重量部のアクリル酸と1~5重量部の非酸官能性エチレン性不飽和モノマーとを含む、実施形態24~26に記載の硬化性組成物。

【0159】

28. 前記酸官能性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸、及びこれらの混合物から選択される、実施形態24~27に記載の硬化性組成物。

【0160】

29. ビニルエステル、スチレン、置換スチレン、ビニルハロゲン化物、プロピオン酸ビニル、及びこれらの混合物から選択される1~5重量部のビニルモノマーを含む、実施形態24~28に記載の硬化性組成物。 10

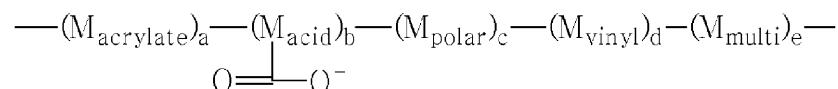
【0161】

30. 前記非第三級アルコールの前記(メタ)アクリル酸エステルの非第三級アルコールが、2-オクタノール又はジヒドロシトロネロールから選択される、実施形態24~29に記載の硬化性組成物。

【0162】

31. 実施形態24~30に記載の硬化性組成物であって、前記酸官能性(メタ)アクリレートコポリマーが次式で表され、

【化14】



式中、

$\text{M}_{\text{acrylate}}$ は重合された多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、a個の重合されたモノマー単位を有し、このモノマー単位は非第三級アルコールの(メタ)アクリル酸エステルから誘導され、

M_{acid} は重合されたモノマー単位を表し、b個の重合されたモノマー単位を有し、このモノマー単位は酸官能性モノマーから誘導され、

M_{polar} は重合された極性モノマー単位を表し、c個の重合されたモノマー単位を有し、

M_{vinyl} は重合されたビニル単位を表し、d個の重合されたモノマー単位を有し、このビニル単位は酸官能性モノマーから誘導され、

M_{multi} は重合された多官能性(メタ)アクリレートモノマー単位を表し、e個の重合されたモノマー単位を有し、

a及びbは少なくとも1であり、c、d及びeはゼロ又はゼロ以外であり得る、硬化性組成物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 F 212/14 (2006.01)	C 0 8 F 212/14
C 0 9 J 4/02 (2006.01)	C 0 9 J 4/02
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06

(74)代理人 100152191

弁理士 池田 正人

(72)発明者 レワンダウスキー, ケビン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 クラッパー, ジェイソン ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 オックスマン, ジョエル ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 クレプスキー, ラリー アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ズー, ペイワン

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ワン, イズホン

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

合議体

審判長 加藤 友也

審判官 上坊寺 宏枝

審判官 守安 智

(56)参考文献 特開2009-173925(JP, A)

特開2006-282418(JP, A)

特表2009-536230(JP, A)

特開平9-278885(JP, A)

特開2009-269974(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 33/00- 35/08

C08F 20/00- 22/40

C08F120/00-122/40

C08F220/00-222/40