

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7696827号  
(P7696827)

(45)発行日 令和7年6月23日(2025.6.23)

(24)登録日 令和7年6月13日(2025.6.13)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 4/72 (2006.01)

C 0 8 F 4/72

請求項の数 27 (全77頁)

|                   |                               |          |                                   |
|-------------------|-------------------------------|----------|-----------------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2021-538816(P2021-538816)   | (73)特許権者 | 517299870                         |
| (86)(22)出願日       | 令和2年1月2日(2020.1.2)            |          | ポリント コンボジット ユーエスエイ                |
| (65)公表番号          | 特表2022-516293(P2022-516293 A) |          | インコーポレイテッド                        |
| (43)公表日           | 令和4年2月25日(2022.2.25)          |          | アメリカ合衆国 イリノイ州 6 0 1 1 0           |
| (86)国際出願番号        | PCT/US2020/012090             |          | カーペンターズヴィル イースト コテージ アヴェニュー 1 0 0 |
| (87)国際公開番号        | WO2020/142632                 | (74)代理人  | 100094569                         |
| (87)国際公開日         | 令和2年7月9日(2020.7.9)            |          | 弁理士 田中 伸一郎                        |
| 審査請求日             | 令和4年12月15日(2022.12.15)        | (74)代理人  | 100103610                         |
| (31)優先権主張番号       | 62/787,648                    |          | 弁理士 ▲吉▼田 和彦                       |
| (32)優先日           | 平成31年1月2日(2019.1.2)           | (74)代理人  | 100109070                         |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 米国(US)                        |          | 弁理士 須田 洋之                         |
|                   |                               | (74)代理人  | 100119013                         |
|                   |                               |          | 弁理士 山崎 一夫                         |
|                   |                               | (74)代理人  | 100123777                         |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ラジカル重合性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記：

- a)ラジカル重合性成分；
- b)マンガン含有塩又は有機錯体；
- c)任意的な三級アミン又はホスフィン；
- d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；
- e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；
- f)1,3-ジオキソ化合物；及び
- g)任意的な、前記マンガン含有塩又は有機錯体以外の遷移金属塩

10

を含む重合性組成物であって、  
前記重合性組成物は、コバルト、銅、及び過酸化剤開始剤の1種以上を実質的に含まず、  
かつ

前記重合性組成物は、下記：

- (1)(i)三級アミン、及び(ii)窒素含有芳香族ヘテロ環の組み合わせ；又は
- (2)ポリヒドロキシカルボン酸

の少なくとも1種を含み、

前記重合性組成物は、25日にわたって約20%未満のゲル化時間ドリフトを有する、  
前記重合性組成物。

【請求項 2】

20

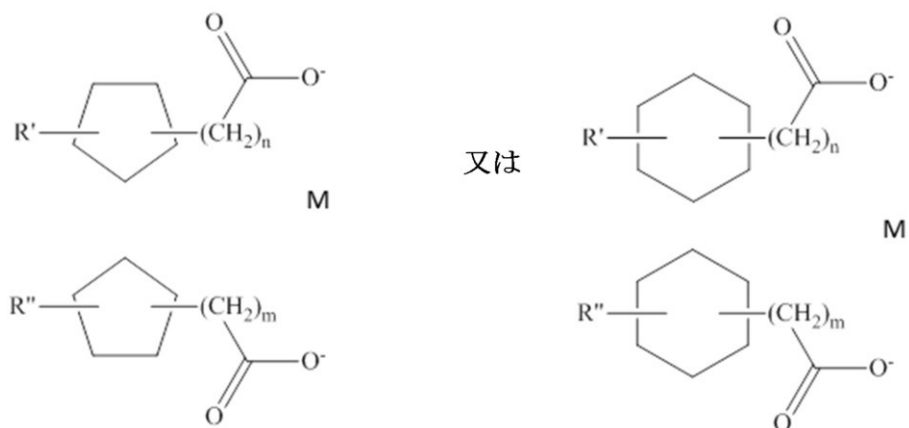
前記マンガン含有塩又は錯体が、下記式の塩及び錯体：

i) 式  $(M)(RCOO^-)^2$

(式中、Mは、マンガンであり、各Rは、独立にH、置換若しくは非置換直鎖アルキル、置換若しくは非置換分岐アルキル、置換若しくは非置換直鎖アルケニル、置換若しくは非置換分岐アルケニル、置換若しくは非置換直鎖アルキニル、置換若しくは非置換分岐アルキニル、置換若しくは非置換アリール、又は置換若しくは非置換アルキルアリールから選択される)の塩から選択される塩；

ii) 下記式

【化 1】



10

20

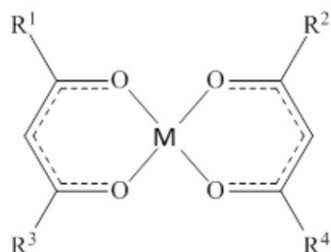
(式中、Mは、マンガンであり、m及びnは、独立に0以上であり、R'及びR''は、独立にH、置換若しくは非置換直鎖アルキル、置換若しくは非置換分岐アルキル、置換若しくは非置換直鎖アルケニル、置換若しくは非置換分岐アルケニル、置換若しくは非置換直鎖アルキニル、置換若しくは非置換分岐アルキニル、置換若しくは非置換アリール、及び置換若しくは非置換アルキルアリールから選択される)

の錯体から選択されるナフテナート錯体；

30

iii) 下記式：

【化 2】



40

(式中、Mは、マンガンであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、H、置換若しくは非置換直鎖アルキル、置換若しくは非置換分岐アルキル、置換若しくは非置換直鎖アルケニル、置換若しくは非置換分岐アルケニル、置換若しくは非置換直鎖アルキニル、置換若しくは非置換分岐アルキニル、置換若しくは非置換アリール、及び置換若しくは非置換アルキルアリールから選択される)

の錯体から選択されるアセチルアセトナート錯体

並びにその混合物から選択される、

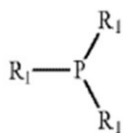
請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項 3】

50

前記マンガン含有塩又は錯体が、下記式P-I、P-II、P-III又はP-IV：

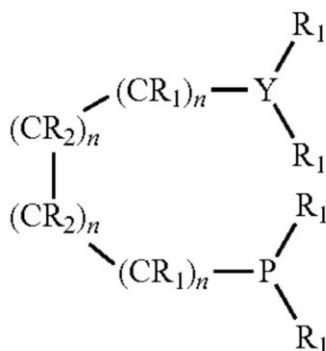
【化 3】



式P-I

(式中、 $R_1$ は、いずれの場合も独立に、H、ヒドロキシル、C1-C6含有分岐又は環式脂肪族；C1-C4アルコキシ；アリール、例えば、C6-C20単環式又は多環式アリール、例えばフェニル、トルオイル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族；ヘテロアルキル、例えば、C6-C20単環式又は多環式ヘテロアリール、例えばチエニル、フリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、インドリル、キノリル及びイソキノリルである)；

【化 4】



式P-II

(式中、 $R_1$ は、いずれの場合も独立に、H、ヒドロキシル、C1-C6含有分岐又は環式脂肪族、C1-C4アルコキシ；アリール、例えば、C6-C20単環式又は多環式アリール、例えばフェニル、トルオイル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族；ヘテロアルキル、例えば、C6-C20単環式又は多環式ヘテロアリール、例えばチエニル、フリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、インドリル、キノリル及びイソキノリルであり； $R_2$ は、いずれの場合も独立に、H、C1-C14含有直鎖、分岐又は環式脂肪族、アルキル芳香族、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族又はアルコキシ基含有アリール芳香族であり、かつ $R_1$ 基、 $R_2$ 基又は $R_1$ 及び $R_2$ 基の間の脂環又は芳香環によって相互に連結され； $n$ は0～4であり； $Y$ は、N又はPのどちらかである)；

10

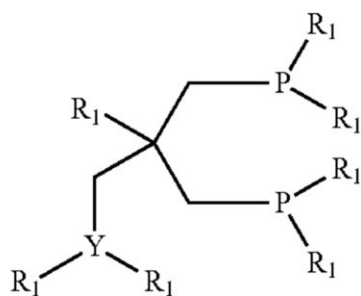
20

30

40

50

## 【化 5】



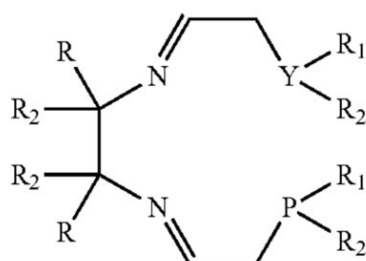
式 P-III

10

(式中、 $R_1$ は、いずれの場合も独立に、H、ヒドロキシル、C1-C6含有分岐又は環式脂肪族、C1-C4アルコキシ；アリール、例えば、C6-C20単環式又は多環式アリール、例えばフェニル、トルオイル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族；ヘテロアルキル、例えば、C6-C20単環式又は多環式ヘテロアリール、例えばチエニル、フリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、インドリル、キノリル及びイソキノリルであり；Yは、N又はPである)；

## 【化 6】

20



式 P-IV

30

(式中、Rは、いずれの場合も独立に、H、C1-C14含有直鎖、分岐又は環式脂肪族、アルキル芳香族、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族又はアルコキシ基含有アリール芳香族であり； $R_1$ は、いずれの場合も独立に、H、ヒドロキシル、C1-C6含有分岐又は環式脂肪族、C1-C4アルコキシ；アリール、例えば、C6-C20単環式又は多環式アリール、例えばフェニル、トルオイル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族；ヘテロアルキル、例えば、C6-C20単環式又は多環式ヘテロアリール、例えばチエニル、フリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、インドリル、キノリル及びイソキノリルであり； $R_2$ は、いずれの場合も独立に、H、C1-C14含有直鎖、分岐又は環式脂肪族、アルキル芳香族、ハロゲン含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族又はアルコキシ基含有アリール芳香族であり、脂環又は芳香環によって相互に連結され；Yは、N又はPのどちらかである)の構造を有するオルガノホスフィンを含むオルガノホスフィン金属錯体、及びその混合物から選択される、請求項1に記載の重合性組成物。

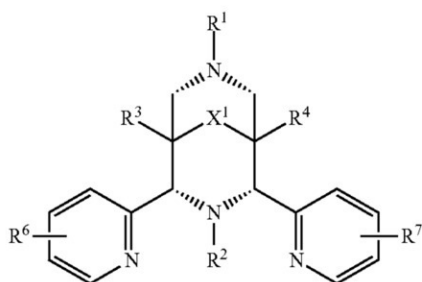
40

## 【請求項 4】

前記マンガ含有塩又は錯体が、下記式 N-I、N-II、N-III、N-IV、N-V、N-VI、又は N-VII：

50

## 【化 7】



式N-I

10

(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、独立に、 $C_{1-24}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール、ヘテロアリール、ヘテロアリール $C_{1-6}$ アルキル、及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ から成る群より選択され、ここで、ヘテロアリールは、ピリジル、ピラジニル、ピラゾリル、ピロリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、トリアゾリル及びチアゾリルから成る群より選択され； $R^3$ 及び $R^4$ は、独立に、 $-\text{H}$ 、 $C_{1-8}$ アルキル、 $C_{1-8}$ アルキル- $\text{O}-C_{1-8}$ アルキル、 $C_{1-8}$ アルキル- $\text{O}-C_{6-10}$ アリール、 $C_{6-10}$ アリール、 $C_{1-8}$ -ヒドロキシアルキル、及び $-(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ から成る群より選択され；

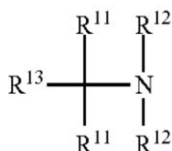
$R^5$ は、 $-\text{H}$ 又は $C_{1-4}$ アルキルから選択され、 $m$ は、 $0 \sim 4$ から選択される整数であり；

$R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に、 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $C_{1-4}$ アルコキシ、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{H}$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-C_{1-4}$ アルキル、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-C_{1-4}$ アルキル、及び $C_{1-4}$ アルキルから成る群より選択され；

20

$X^1$ は、 $-\text{C}(\text{O})-$ 又は $-\text{C}(\text{R}^8)_2]_n$ から選択され、ここで、 $n$ は、 $0 \sim 3$ から選択される整数であり、各 $R^8$ は、独立に、 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $C_{1-4}$ アルコキシ及び $C_{1-4}$ アルキルから成る群より選択される)；

## 【化 8】



式N-II

30

(式中、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれ独立に、式 $-\text{R}^{14}-\text{R}^{15}$ の基であり；

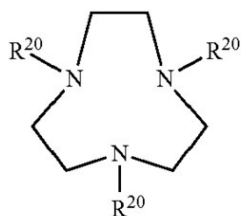
$R^{13}$ は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}^{14}-\text{R}^{15}$ 、並びに $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール及び $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-6}$ アルキルから成る群より選択される任意に置換されていてもよい基から成る群より選択され；

各 $R^{14}$ は、独立に、単一の共有結合又は $C_{1-6}$ アルキレン、 $C_{2-6}$ アルケニレン、 $C_{1-6}$ アルキレンオキシ、アミノ $C_{1-6}$ アルキレン、 $C_{2-6}$ アルキレンエーテル、カルボン酸エステル及びカルボン酸アミドから成る群より選択される任意に置換されていてもよい基から選択され；及び

40

各 $R^{15}$ は、独立に、任意にN置換されていてもよいアミノアルキル基又はピリジル、ピラジニル、ピラゾリル、ピロリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、トリアゾリル及びチアゾリルから成る群より選択される任意に置換されていてもよいヘテロアリール基から選択される)；

## 【化 9】



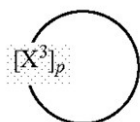
## 式 N - I I I

(式中、各 $R^{20}$ は、独立に、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{3-8}$ シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、 $C_{6-10}$ アリール及び $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-6}$ アルキルから成る群より選択され、-OH、 $C_{1-6}$ アルコキシ、フェノキシ、カルボキシラート、カルボキサミド、カルボン酸エステル、スルホナート、アミン、 $C_{1-6}$ アルキルアミン及び $N^+(R^{21})_3$ から成る群より選択される置換基で任意に置換されていてもよく；

各 $R^{21}$ は、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール- $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{1-6}$ アルキルオキシ、 $C_{2-6}$ アルケニルオキシ、アミノ $C_{1-6}$ アルキル、アミノ $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{1-6}$ アルキルエーテル、 $C_{2-6}$ アルケニルエーテル、及び $-CX^2-R^{22}$ から選択され；

各 $X^2$ は、独立に、-H又は $C_{1-3}$ アルキルから選択され、ここで、各 $R^{22}$ は、独立に、ピリジル、ピラジニル、ピラゾリル、ピロリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、トリアゾリル及びチアゾリルから成る群より選択される任意に置換されていてもよいヘテロアリール基から選択され；かつ $R^{21}$ の少なくとも1つは $-CX^2-R^{22}$ である)；

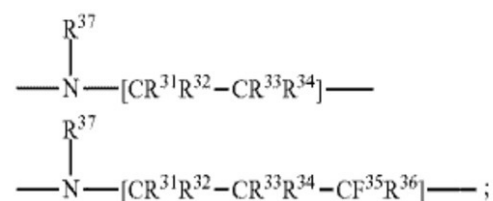
## 【化 10】



## 式 N - I V

(式中、 $p$ は4であり、各 $X^3$ は、下記式

## 【化 11】



各 $R^{37}$ は、独立に、-H、 $C_{1-6}$ アルキル、 $-CH_2CH_2OH$ 、ピリジン-2-イルメチル及び $-CH_2C(O)OH$ から成る群より選択され；かつ $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 及び $R^{36}$ は、それぞれ独立に、 $-C_{1-4}$ アルキル及び $C_{1-4}$ -ヒドロキシアリルから選択され；、から独立に選択される)；

10

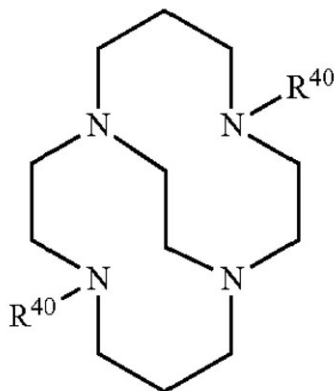
20

30

40

50

## 【化 1 2】

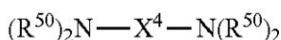


10

## 式 N - V

(式中、各  $R^{40}$  は、独立に、 $-H$  又は  $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{1-6}$  アルキル、 $C_{6-10}$  アリール、 $C_{2-6}$  アルケニル若しくは  $C_{2-6}$ -アルキニルから成る群より選択される任意に置換されていてもよい基から選択され；かつ大多環の全ての窒素原子は遷移金属と配位結合している)；

## 【化 1 3】



20

## 式 N - V I

(式中、 $X^4$  は、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(OH)HCH_2-$  から選択され；各  $R^{50}$  は、独立に、 $-H$ 、 $C_{1-6}$  アルキル、 $C_{3-8}$  シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、 $C_{6-10}$  アリール及び  $C_{6-10}$  アリール- $C_{1-6}$  アルキルから成る群より選択され、 $-OH$ 、 $C_{1-6}$  アルコキシ、フェノキシ、カルボキシラート、カルボキサミド、カルボン酸エステル、スルホナート、アニリン、 $C_{1-6}$  アルキルアミン及び  $-N^+(R^{51})_3$  から選択される置換基で任意に置換されていてもよく；

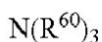
各  $R^{51}$  は、 $-H$ 、 $C_{1-6}$  アルキル、 $C_{2-6}$  アルケニル、 $C_{6-10}$  アリール、 $C_{1-6}$  アルキル、 $C_{6-10}$  アリール、 $C_{2-6}$  アルケニル、 $C_{1-6}$  アルキルオキシ、 $C_{2-6}$  アルケニルオキシ、アミノ  $C_{1-6}$  アルキル、アミノ  $C_{2-6}$  アルケニル、 $C_{1-6}$  アルキルエーテル、 $C_{2-6}$  アルケニルエーテル、及び  $-C(X^5)_2-R^{52}$  から選択され；

30

各  $X^5$  は、独立に  $-H$  又は  $C_{1-3}$  アルキルから選択され、各  $R^{52}$  は、独立に、ピリジル、ピラジニル、ピラゾリル、ピロリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、トリアゾリル及びチアゾリルから成る群より選択される任意に置換されていてもよいヘテロアリール基から選択され；かつ

$R^{50}$  の少なくとも2つは  $-C(X^5)_2-R^{52}$  である)；

## 【化 1 4】



40

## 式 N - V I I

(式中、各  $R^{60}$  は、独立に、 $-H$ 、 $C_{1-6}$  アルキル、 $C_{6-10}$  アリール、 $C_{1-6}$  アルキル- $C_{6-10}$  アリール及び  $C_{2-6}$  アルケニルから成る群より選択される)；

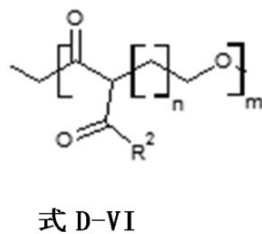
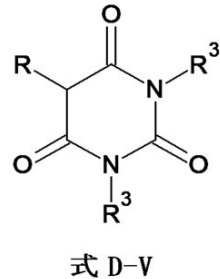
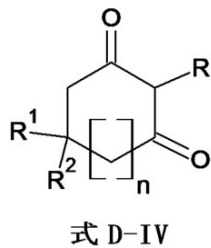
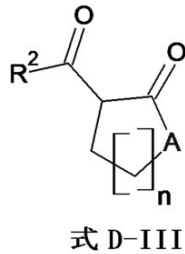
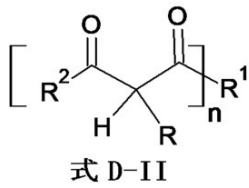
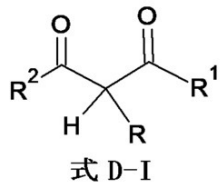
の窒素供与配位子を含む錯体から選択される、請求項1に記載の重合性組成物。

## 【請求項 5】

前記1,3-ジオキソ化合物が、下記式D-I ~ D-VI：

50

## 【化 15】



(式中、AはO又はSであり；

nは、1～6の整数であり、mは、2～20の反復単位であり；

Rは、H、置換若しくは非置換直鎖又は分岐C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルであり；

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、独立にH、置換若しくは非置換直鎖又は分岐C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ポリマー鎖の一部、OR<sup>3</sup>、又はNR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、それぞれ個々にC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール、アルキルアリール又はアリールアルキル基を表すことがあり、それぞれ任意に1個以上のヘテロ原子及び／又は置換基を含有することがあり；或いはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>の間、及び／又はR<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>の間

10

20

30

40

50

、及び／又は $R^1$ と $R^4$ の間に環が存在することがあり；或いは $R^3$ 及び／又は $R^4$ がポリマー鎖の一部であることがあるか又はポリマー鎖に付着していることがあるか又は重合性基を含有することがある）

の化合物及びその混合物から選択される、請求項1に記載の重合性組成物。

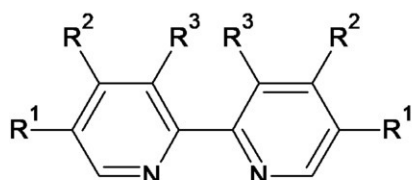
【請求項6】

N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-トルイジン、N,N-ジエチルトルイジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシ-エチル)-p-トルイジン、エトキシ化p-トルイジン、N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、及びその混合物から成る群より選択される三級アミンを含む、請求項1に記載の重合性組成物。

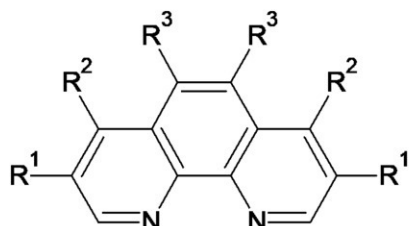
【請求項7】

下記式H-I、H-II、又はH-III：

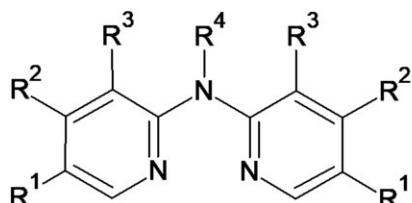
【化16】



式H-I



式H-II



式H-III

（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ が、それぞれ独立に、H、ハロゲン、直鎖又は分岐 $C_1$ - $C_{20}$ アルキル、 $C_6$ - $C_{20}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ポリマー鎖の一部、 $OR^4$ 、 $NR^4R^4$ から選択され； $R^4$ は、H、直鎖又は分岐 $C_1$ - $C_{20}$ アルキル、 $C_6$ - $C_{20}$ アリール、アルキルアリール、又はアリールアルキルである）

の化合物及びその混合物から成る群より選択される窒素含有ヘテロ環式アミンを含む、請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項8】

酒石酸、アスコルビン酸、又はその混合物から選択されるポリヒドロキシカルボン酸を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

前記マンガン含有塩又は有機錯体が、オクト酸マンガン及びナフテン酸マンガンから選択され、前記ヘテロ環が2,2'-ビピリジンであり、前記三級アミンがN,N-ジメチル-p-トルイジンであり、前記1,3-ジオキソ化合物が $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトンである、請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項10】

ラジカル重合性成分を硬化させるための硬化系であって、下記：

10

20

30

40

50

- b)マンガン含有塩又は有機錯体；
- c)任意的な三級アミン又はホスフィン；
- d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；
- e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；
- f)1,3-ジオキソ化合物

を含み；

前記硬化系は、コバルト、銅、及び過酸化物開始剤の1種以上を実質的に含まず、かつ前記硬化系は、下記：

- (1)(i)三級アミン、及び(ii)窒素含有芳香族ヘテロ環の組み合わせ；又は
- (2)ポリヒドロキシカルボン酸

10

の少なくとも1種を含む、前記硬化系。

【請求項 1 1】

前記硬化系が、本質的に、マンガン含有塩又は有機錯体、三級アミン、窒素含有芳香族ヘテロ環及び1,3-ジオキソ化合物から成る、請求項10に記載の硬化系。

【請求項 1 2】

前記硬化系が、本質的に、マンガン含有塩又は有機錯体、ポリヒドロキシカルボン酸、及び1,3-ジオキソ化合物から成る、請求項10に記載の硬化系。

【請求項 1 3】

重合性組成物の硬化方法であって、下記：

- a)ラジカル重合性成分；
- b)マンガン含有塩又は有機錯体；
- c)任意的な三級アミン又はホスフィン；
- d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；
- e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；
- f)1,3-ジオキソ化合物

20

を含む混合物を形成することを含み；

前記重合性組成物は、コバルト、銅及び過酸化物開始剤の1種以上を実質的に含まず、かつ前記重合性組成物は、下記：

- (1)(i)三級アミン、及び(ii)窒素含有芳香族ヘテロ環の組み合わせ；又は
- (2)ポリヒドロキシカルボン酸の少なくとも1種を含む、前記方法。

30

【請求項 1 4】

下記：

- a)ラジカル重合性成分；
  - b)マンガン含有塩又は有機錯体；
  - c)任意的な三級アミン又はホスフィン；
  - d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；
  - e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；
- を含む重合性組成物であって

下記：

- (1)(i)三級アミン、及び(ii)窒素含有芳香族ヘテロ環の組み合わせ；又は
- (2)ポリヒドロキシカルボン酸

40

の少なくとも1種を含む重合性組成物を調製すること；

前記重合性組成物を少なくとも30日間にわたって貯蔵すること；

その後前記重合性組成物を1,3-ジオキソ化合物と混ぜ合わせることを

をさらに含む、請求項13に記載の方法。

【請求項 1 5】

下記：

- a)ラジカル重合性成分；
- c)任意的な三級アミン又はホスフィン；
- d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；

50

e) 任意的なポリヒドロキシカルボン酸；

f) 1,3-ジオキソ化合物

を含む重合性組成物であって

下記：

(1)(i) 三級アミン、及び(ii) 窒素含有芳香族ヘテロ環の組み合わせ；又は

(2) ポリヒドロキシカルボン酸

の少なくとも1種を含む重合性組成物を調製すること；

前記重合性組成物を少なくとも30日間貯蔵すること；

その後前記重合性組成物をマンガ含有若塩又は有機錯体と混ぜ合わせることを

をさらに含む、請求項13に記載の方法。

10

【請求項16】

前記重合性組成物を、シートモールディングコンパウンド(SMC)樹脂、鋳造用樹脂、接着剤、引き抜き成形樹脂、耐食性樹脂、難燃性樹脂、低又はゼロスチレン含量樹脂、フィラメントワインディング樹脂、ハンドレイアップ樹脂、樹脂トランスファー成形、プリプレグ、ゲルコート又はコーティング樹脂として適用する、請求項13に記載の方法。

【請求項17】

前記ラジカル重合性成分が、ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ビニルハイブリッド樹脂、及びその組み合わせから成る群より選択される、請求項13に記載の方法。

【請求項18】

前記ラジカル重合性成分、前記マンガ含有塩又は有機錯体、前記三級アミン、及び前記窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物を混ぜ合わせ、少なくとも30日間貯蔵した後に前記1,3-ジオキソ化合物と混合物を形成する、請求項13に記載の方法。

20

【請求項19】

前記ラジカル重合性成分、前記マンガ含有塩又は有機錯体及び前記ポリヒドロキシカルボン酸を混ぜ合わせ、少なくとも30日間貯蔵した後に前記1,3-ジオキソ化合物と混合物を形成する、請求項13に記載の方法。

【請求項20】

前記ラジカル重合性成分及び前記1,3-ジオキソ化合物、前記三級アミン、並びに前記窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物を混ぜ合わせ、少なくとも30日間貯蔵した後に前記マンガ含有塩又は有機錯体と混合物を形成する、請求項13に記載の方法。

30

【請求項21】

前記ラジカル重合性成分及び前記1,3-ジオキソ化合物、並びに前記ポリヒドロキシカルボン酸を混ぜ合わせ、少なくとも30日間貯蔵した後に前記マンガ含有塩又は有機錯体と混合物を形成する、請求項13に記載の方法。

【請求項22】

前記重合性組成物が硬化する前又は硬化している間に、前記混合物をコーティング、層、又は鋳造品として適用することをさらに含む、請求項13に記載の方法。

【請求項23】

請求項1に記載の重合性組成物を含む樹脂組成物であって、シートモールディングコンパウンド(SMC)樹脂、樹脂トランスファー成形(RTM)、鋳造用樹脂、接着剤樹脂、引き抜き成形樹脂、耐食性樹脂、難燃性樹脂、低又はゼロスチレン含量樹脂、プリプレグ、ゲルコート、又はコーティング樹脂用である、前記樹脂組成物。

40

【請求項24】

前記重合性組成物が、950kJ/kg未満の重合熱を有する、請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項25】

前記重合性組成物が、300 未満のピーク発熱を有する、請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項26】

50

前記重合性組成物が、5分～60分のピーク発熱までの時間を有する、請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項27】

前記重合性組成物が、10秒～60分のゲル化時間を有する、請求項1に記載の重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、参照することによりここに援用する2019年1月2日に出願された米国仮出願第62/787,648号の出願日及び優先権の利益を主張する。

10

【0002】

発明の分野

本開示は、ラジカル重合性組成物を重合するための組成物及び方法に関し、組成物は、実質的に過酸化物開始剤及び/又は他の望ましくない成分を含まない。本重合性組成物及び方法は、マンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体及び1,3-ジオキソ化合物を1種以上の他の成分と共に利用する。

【背景技術】

【0003】

背景

20

鋳造又は開放及び密閉型適用分野に用いられる熱硬化性樹脂は、典型的にフリーラジカル重合プロセスによって硬化される。該熱硬化性樹脂の例としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂及びウレタン(メタ)アクリラートが挙げられる。これらの樹脂の骨格は、典型的にエチレン性不飽和基、例えばフマラート又は(メタ)アクリラートを含むし、液体共重合性モノマー、例えばスチレン、ビニルトルエン又は種々のメタクリル酸エステルに溶解する。これらの樹脂は、一般に標準状態で液体であるが、促進剤の存在下で有機過酸化物開始剤等のフリーラジカル源で処理されると、急速に硬質の熱硬化性架橋ネットワークを形成する。該プロセスは、例えば、鋳造品、モーター、コーティング、接着剤及び繊維強化品の製造に使用される。

プラスチック及び複合材産業は、有機過酸化物を最も頻繁に使用する。有機過酸化物及び有機過酸化物含有混合物は、触媒、加硫剤、硬化剤又は開始剤として使用される。有機過酸化物及び有機過酸化物含有混合物は、これらの用語によって言及されることが多い。実際の呼称は、材料の業界及び適用分野によって決まることになる。

30

【0004】

有機過酸化物は、固体(通常は微粉)、液体又はペーストとして利用可能である。例えば水、無臭ミネラルスピリット、いくつかのフタル酸エステル又は他の感度を低くする(phlegmatizing)薬剤のようないくつかの材料は有機過酸化物と反応せず、有機過酸化物を希釈するために使用されることが多い。希釈混合物又は製剤は、熱ショック又は物理的衝撃にさらされたときに無希釈有機過酸化物より燃えにくい。希釈は、製造、取扱い、及び使用に対して不安定な過酸化物をより安全にする。

40

有機過酸化物に関連する主な危険は、火事及び爆発の可能性である。有機過酸化物は、毒性又は腐食性でもあり得る。有機過酸化物を有用にも危険にもするのは、「ペルオキシ」基の二重酸素(-O-O-)である。ペルオキシ基は化学的に不安定である。有機過酸化物は、簡単に熱分解する可能性があり、温度が上昇するにつれて増大する速度で熱を発し、暴走反応として知られるものにつながる。多くの有機過酸化物は、分解すると可燃性蒸気を発する。これらの蒸気は容易に引火する恐れがある。ほとんどの無希釈有機過酸化物は容易に引火して、非常に急速かつ激しく燃える可能性がある。これは、有機過酸化物は同化合物中に燃料(炭素)と酸素の両方を併せ持つからである。これらの反応性の危険は、プロセス産業における火事及び爆発の主因の1として報告されきた。

【0005】

50

有機過酸化物は自己加速分解温度(SADT)を有する。SADTは、特定の有機過酸化物製剤がその商業包装状態で自己加速分解を起こす(爆発につながる化学プロセスを始める)ことになる温度を表す。SADT値は、各有機過酸化物製剤及びその包装のサイズと形状によって異なるであろう。危険なほどに反応性である有機過酸化物があり；それらは、ほんのわずかな熱、摩擦、機械的衝撃或いは不適合物質、例えばアミン若しくは金属塩又はそれらの有機錯体による汚染にさらされると非常に急速又は爆発的に分解する恐れがある。

有機過酸化物は強力な酸化剤でもあり得る。ほとんどの有機過酸化物で汚染された可燃性物質は極めて簡単に引火して非常に激しく燃える(すなわち、爆燃する)恐れがある。これは、燃焼速度が非常に速いことを意味する：それは1m/秒から数百メートル/秒まで幅があり得る。また圧力が上昇するにつれて燃焼速度は増大し、燃焼(又は反応)ゾーンが、空気又はガス状媒質を通して超高速で移動する可能性がある。

10

#### 【 0 0 0 6 】

常温硬化熱硬化性樹脂用の商業的に入手可能な系は、開始剤(過酸化物)と併用される加速剤及び/又は促進剤を含む。これらは、アルキル有機酸の1種以上の化合物と共に、例えば、リチウム、カルシウム、銅、バナジウム、ジルコニウム、チタン、ニッケル、鉄、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、マンガン、バリウム及びコバルトの中から選択される金属の塩を含む。金属イオン及びその塩の選択は、いくつかのパラメーター、例えば周囲温度での活性、あり得る着色効果、毒性、及び熱硬化性生成物中での安定性、価格等によって決まる。金属イオンの活性は、配位基の種類によっても左右されることを考慮すべきである。周囲温度でのそれらの良い性能のため、コバルト含有加速剤は、最も広く使用されている共促進剤である。しかしながら、コバルトの欠点は、コバルトカルボキシレートは高毒性が疑われることである(発癌性)。従って、熱硬化性樹脂業界には、結果として生じる生成物の性能を損なわずに適切な硬化をもたらすことができる促進剤に対する需要の高まりがある。

20

最近、種々の加速剤と共にフリーラジカル重合によってゲル化及び硬化され得る熱硬化系が非常に注目されている。さらに特に、コバルトカルボキシレートは高毒性(発癌性)が疑われるので如何なるコバルト塩もない加速剤が注目されている。

#### 【 0 0 0 7 】

貯蔵期間中の樹脂系の有用寿命、つまりその「貯蔵寿命」にとって望ましく一定のままにするための重要なパラメーターの中に、樹脂系のゲル化及び硬化時間がある。貯蔵中のポリエステル樹脂系のゲル化及びその後の硬化の反応時間の変動は、「ゲル化時間ドリフト」として特徴づけることができる。これらの変動は、典型的に貯蔵期間後のゲル化時間と樹脂系の製剤直後のゲル化時間との間の差として測定される。通常は、長期間貯蔵中のポリエステル系は、より長いゲル化又は硬化時間をもたらす。しかしながら、長い貯蔵期間後に、製造したてのバッチの最初の硬化時間より短いゲル化時間を示し得るポリエステル系がある。典型的な市販のポリエステル系は、マイナス50パーセントからプラス200～300パーセントの範囲のゲル化時間ドリフトを有することが多い。このような変動は、ゲル化時間の予測性が必要である成形又はコーティング適用プロセス中に頻繁に問題を引き起こす。

30

ポリエステル樹脂系のゲル化時間ドリフトは、原因となるいくつかの相互に関連する要因、すなわち、樹脂製剤の物理的パラメーター、樹脂系の化学組成、プロモーションパッケージ、汚染物質の存在、並びに輸送、取扱い及び貯蔵条件があり得るので、複雑な問題を提起する。ゲル化時間ドリフトの問題は、特に、ゲル化速度を加速するための化学促進剤を含有し得るより高い反応性の樹脂系について又は鑄造作業で必要とされ得る反応温度を下げることにに関して深刻である。促進されたポリエステル系は、ゲル化時間ドリフトの大きな変動を示す可能性があるのみならず、異なる貯蔵及び取扱い条件のため、ポリエステル製剤の単一バッチ内のサンプル間で、ゲル化時間ドリフトが広範に変動し得ることが分かった。

40

#### 【 0 0 0 8 】

スチレン排出量の低減は、スチレ含有物質、例えば不飽和ポリエステル、ビニルエステ

50

ル及び他の熱硬化性樹脂を用いる開放型プロセスの重要な問題のままである。最大適用分野の1つは開放型プロセス、特にハンドレイアップ、スプレイアップ、非強化鋳造、ゲルコート及びフィラメントワインディングである。新たな環境問題は、環境への有機化合物の排出に関してより良い制御を要求する。これは、熱硬化性樹脂と接触する労働者への危険の可能性を少なくできる技術を開発するための手段を見出す有望な産業である。同時に、市場は、新製品は商品化時の最小限のコスト増加を有し、かつ樹脂の反応性を損なわないよう求める。考慮するための重要因子は、全ての材料が混合物中の全ての成分と良い適合性を有するべきでもあり、粘度は、注ぐか又は噴霧することが損なわれないように許容できる範囲内に留まるべきであることである。さらに、維持するためにはガラス又はフィラーの湿潤も必要であり、物理的性質は、現在使用されている標準物質と同様又はそれより良好であるべきである。

10

#### 【0009】

スチレンを減らして不飽和ポリエステル又はビニルエステルの硬化プロセス中のモノマーの排出量を最小限にするための可能な手段としていくつかの方法が提案されている。1つの一般的な方法は、硬化中により少ない排出をもたらす別の反応性希釈剤にスチレンを置き換えることである。この手法は、より遅い反応性、不完全な硬化及びより高いコストを有する系をもたらす可能性がある。スチレン又は反応性希釈剤の量の低減は、排出量を減らすための試みとして利用されてきた。しかしながら、この手法は、より高い粘度をもたらし、樹脂のハンドレイアップ、ローリング又は噴霧をより困難にする。

別の手法は、低分子量ポリマーの調製を伴う。低分子量のポリマーは、より低い粘度をもたらすためにより少ないスチレン又は他の反応性希釈剤を必要とする。より低分子量の熱硬化系に付随する問題は、結果として生じる最終生成物の物理的性質が非常に損なわれることである。概して、これらの生成物は、より高分子量ポリマーの生成物に比べて劣った性能を有する。

20

#### 【0010】

スチレン排出量の低減に用いられる別の一般的な手法は、熱硬化性樹脂にワックスを添加することである。ワックスは、硬化中の希釈剤蒸気の排出を制限し、生成物の表面のいずれの酸素阻害をも減らすためにも寄与するが、この手法が遭遇する問題は層間結合不良である。

酸素阻害は、空気中に存在する酸素に起因するビニル含有熱硬化性樹脂の硬化プロセス中の既知の欠点である。生成物の表面上のモノマーの重合は、粘着性又は油性残渣の形成につながる空気との接触のため顕著に制限される。これは、不純物が表面に付着して見えてくるか又は表面の裏側に残された半液体残渣のため、取扱いながら生成物が不快な粘着性になり得るので、適切な品質を有する物質を作り出すために問題となる。ワックスはおそらく、表面の粘着性を最小限又は排除するために複合材業界で最も一般的に利用されている手法であった。ワックスは、熱硬化性樹脂に部分的に溶解するか又は分散され、硬化しながら、それらは表面へ移動する混合物に不適合性になり、ひいては空気中の酸素との接触から保護する。ワックスを使用するといくつかの欠点がある。例えば、ジシクロペンタジエン(DCPD)を含有するポリエステル樹脂を使用すると、ポリマーの炭化水素の性質がパラフィンワックスとより適合するようにする。その結果、ワックスは適切に表面に移動せず、ひいては結果として生じる物質は粘着性のままである。ワックスは、混合物に組み込まれて微細分散系として留まらなければならないので、熱硬化性樹脂の化学組成に非常に左右される。他方で、上述したように、ガラス強化複合材の表面上のワックスは、層間接着が損なわれる可能性がある。接着の問題は、厚い複合材が次の層の中で調製されるときに頻繁に遭遇する。

30

40

#### 【0011】

酸素阻害に加えて、表面品質不良及び複合材の一般的性能に寄与し得る他の問題は、熱硬化性樹脂の硬化不良又は不十分な架橋である。ビニル含有熱硬化性樹脂の硬化挙動は、適切な加工処理を確立して、複合製品の満足のいく品質及び現地性能を確保するために重要である。

50

ビニル含有熱硬化性樹脂の硬化挙動は、ポリマー中のビニル成分と、ビニル含有希釈剤の、開始剤及び共促進剤の分解によって誘導された分子との共重合を伴う複雑な機構を特徴とする。共重合中に熱が発生する。重合熱としても知られる反応熱は、一定圧力で起こる反応混合物の温度変化である。それは、反応中に放出、又は生成されるエネルギーの量を計算するために有用な測定の熱力学単位である。反応によって生じた熱が除去される熱を超えると始まる高発熱は分解生成物をもたらす得るので、樹脂及び/又はモノマー混合物の硬化中にリスクを評価しなければならない。過剰の熱は、反応産物の温度を上昇させ、反応速度を増大させる。これが今度は熱生成速度を加速する。近似的経験則(rule of thumb)は、反応速度、ひいては熱発生速度は、温度が10℃上昇する毎に2倍になる。温度が上昇するにつれて、熱が周囲環境によって除去される速度は、熱が指数関数的に生じる速度ではなく直線的に増加するので、熱暴走が起こり得る。熱の制御が失われるとすぐに、温度が急速に上昇し、是正の時間がほとんどない。製作中に用いられる型は、温度及び急速なガス発生 of 10 の激増に起因する変形の危険があり得る。上昇した温度は、派生的なより有害な副生物又は分解を惹起する可能性がある。プロセスからの可燃物の放出がそれらの引火点に達する可能性があり、作業場に火事又は爆発をもたらす恐れがある。高温ガス及び毒性物質が作業場を汚染するか又は現場から離れて広がり得る有毒な雲が発生する可能性がある。プラントオペレーターへの傷害、死さえの深刻なリスクの恐れがあり、一般市民及び地域環境に害を及ぼす可能性がある。

10

#### 【0012】

硬化反応が行われる規模は、過剰な熱が発生する可能性に大きな影響を及ぼし得る。発生熱は反応混合物の体積とともに増加するが、一方で除去される熱は、熱伝達に利用可能な型の表面積に左右される。質量と表面積の比が大きくなるにつれて、冷却が不十分になり得る。このことが、実験から生産へのプロセスのスケールアップに重要な意味を持つ。

20

典型的評価は、プロセスを定義すること及びプラントにおける条件を操作すること；潜在的な危険要因を同定し；危険要因から起こるリスクを評価し、既存の予防策が十分であるか又はもっと行なうべきかを判断すること；適切な安全対策を選択及び特定すること；並びに選択した安全対策を実施及び維持することの1つ以上を必要とするであろう。プロセス設計が明らかになるので、正常プロセスからの予測できる逸脱、例えば機器不良又はオペレーターのミスを考慮すべきである。

#### 【0013】

30

複合材料の調製中の重要なパラメーターは、硬化系の反応性成分の架橋中に、それらが適切な重合熱を発生させる必要があることである。完成品の最終的な機械的特性は混合物の適切な架橋によって決まることになるので、適正な重合熱の発生は非常に重要である。樹脂混合物は完全には硬化又は架橋できず、未硬化材料が生成物中に留まることがあり、最終的な物理的性質に影響を与えるので、小さい重合熱しか発生させない系は問題となるであろう。場合によっては、残留モノマーが複合材の中に留まり、製品外に拡散し、環境を汚染することになる。

ビニル含有熱硬化性樹脂製の複合材料は、典型的に低温、適度な高温又は室温で過酸化物開始剤をコバルト塩のみと又は三級アミンと共に併用して硬化される。上述したように、これらの系の欠点は、過酸化物が熱に敏感であり、コバルトが毒性かつ発癌性薬剤であることである。促進剤としてのコバルトを樹脂混合物から排除するためにいくつかの手法が例えばUS10,000,602；US9,068,045；US8,039,559；WO2008/003497に提示されている。しかしながら、それらの手法はいずれも過酸化物をコバルト塩と併用することを特徴とする問題を解決しない。

40

#### 【0014】

如何なる過酸化物又はコバルト塩もなしで硬化される重合性ビニル熱硬化性樹脂に関する報告はほとんど公表されていない。Kneafsey及びBarnesの米国特許6,552,140は、メタクリル酸モノマー、コバルト塩、弱酸及び1,3-ジオキソ化合物を含有する接着剤の調製に有用な空気活性化可能重合性組成物を開示している。この組成物は、フリーラジカルを発生させて重合性組成物を架橋するために空気を必要とし、毒性を有する可能性のある金

50

属塩を使用する。調製された混合物のゲル化時間ドリフト、重合熱又は硬化度について何も言及されていない。

【0015】

Pfeilの米国特許出願公開2016/0152754A1は、ラジカル重合性化合物、 $\alpha$ -ハロカルボン酸エステル、銅(I)塩及び窒素含有配位子を含む樹脂成分を有する組成物について記載している。報告された典型的ゲル化時間は45秒～1.5時間であり、172 までの重合発熱が報告されている。組成物は、毒性ハロゲン化中間体を必要とする。組成物の如何なるゲル化時間ドリフトの可能性についても言及されていない。

Pfeilの米国特許出願公開2016/0168286A1は、銅塩及び窒素含有配位子を含むラジカル重合性組成物について記載している。特許請求の範囲によれば、モノマー混合物の架橋には3～5%の濃度の銅塩及び配位子が必要である。多くの量が必要なので混合物を暗くする。ゲル化時間ドリフト及び重合熱については何も言及されていない。Pfeilは、過酸化物のない硬化剤1,3-ジカルボニル化合物と、ラジカル硬化性化合物に基づいて樹脂組成物を架橋するために加速剤として用いるマンガン化合物とを含有する組成物の彼の特許出願DE102011078785A1にもこの特許の中で言及している。彼は、この系は、特に充填塊(plugging mass)に用いるために硬化塊によって性能を低下させることになる特定条件、及び信頼性のある超高値を必要とする条件下では完全には十分に硬化されない傾向があると述べている。

PfeilのUS2016/0168286A1は、1ページの段落[0011]に、DE102011078785A1の彼の組成物は、硬化剤1,3-ジカルボニル化合物と、加速剤として用いるマンガン化合物との間の比を、バインダーが完全に硬化することができ、かつ硬化塊の所要特性が達成できるようにそれらのそれぞれについて維持しなければならないという欠点を有すると述べている。Pfeil自身の結論に基づいて、'785の彼の組成物は、再現性のある特性を得るための信頼性のある手法を提示しないと思われる。当該組成物が安定した又は最小限のゲル化時間ドリフトを有することはほとんど期待されないだろう。さらに、重合熱又は結果として生じる硬化系について不粘着特性を得ることに関しては何も言及されていない。

【0016】

P. Garraらは、Macromolecules, 2018, 51, 6395-6404に、表題“Peroxide-free and amine-free redox free radical polymerization: Metal acetylacetonates/stable carbonyl compounds for highly efficient synthesis of composites”で論文を公表した。6399ページの表1は、種々のアセチルアセトナートと組み合わせてマンガン及び銅塩を用いた実験を示している。長い硬化時間及び低い発熱が報告されている。ゲル化時間ドリフト安定性及び調製された複合材料について得られた特性の再現性に関する追加情報は提供されていない。従って、この論文は、Pfeilが報告した組成物の欠点を解決しないと思われる。

従って、過酸化物を必要とせず、コバルト含有塩がなく、安定した又は最小限のゲル化時間ドリフトを有し、不粘着表面を有する製品を導くことができる適切な重合熱を発生させることができ、所要の物理的性質をもたらすための良好な硬化、かつ必要に応じて、減少した量の揮発性有機化合物を放出する組成物を提供することが望ましいだろう。

【発明の概要】

【0017】

発明の概要

上記問題を考慮して、記載された課題の1つ以上に取り組む必要がある。詳細には、室温又は温和な高温で架橋を起こすことができ、無粘着表面及び優れた物理的性質を与えるようにゲル化時間ドリフトを減らすか又は最小限にし、高反応性を有する組成物を得ることが有利であろう。これは、例えば、シートモールディングコンパウンド(SMC)樹脂、鋳物用樹脂、接着剤、引き抜き成形樹脂、耐食性樹脂、難燃性樹脂、低又はゼロスチレン含量樹脂、フィラメントワインディング、ハンドレイアップ、樹脂トランスファー成形、プリプレグ、ゲルコート及びコーティング樹脂のようないくつかの適用分野に特に有利であろう。

10

20

30

40

50

本発明は、後述するように、ラジカル重合性成分、マンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体、1,3-ジオキソ化合物、及び1種以上の他の成分を含む重合性組成物を提供する。重合性組成物は硬化性であってよく及び/又は熱硬化性組成物は上記適用分野に利用可能である。

本組成物及び方法は、特定の一般に用いられる開始剤又は触媒を回避する点で注目し、先行組成物とは異なる。いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、有機過酸化物等の過酸化物を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、コバルト含有塩又は錯体を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、銅含有塩又は錯体を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、1,3-ジオキソ化合物以外の開始剤を実質的に含まない。

10

いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、示差走査熱量測定法を用いて測定して、100~950KJ/Kgの重合熱を有する。いくつかの実施形態では、重合熱は、好ましくは150~850KJ/Kg、さらに好ましくは150~750KJ/Kgである。発生熱の量は、反応性成分並びに重合性組成物の一部であり得る種々の添加剤の組成によって決まることになる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

専門用語の定義

本願で用いる専門用語は、特定の実施形態を説明するためだけのものであり、限定する意図でない。定義した用語の技術的及び科学的意味に加えて、定義した用語は、本教示の技術分野で一般的に理解及び許容されたとおりである。

20

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用する場合、用語「a」、「an」及び「the」は、文脈上明白に他の意味に解すべき場合を除き、単数と複数の両指示対象を包含する。従って、例えば、「a component」には、一成分及び複数成分が含まれる。

本明細書及び添付の特許請求の範囲で、それらの通常の意味に加えて用いる場合、用語「実質的な」又は「実質的に」は、許容される限界又は程度の範囲内まで意味する。例えば、「ある成分を実質的に含まない」は、組成物が有意量の当該成分を含まないと当業者が考えることを意味する。

本明細書及び添付の特許請求の範囲で、それらの通常の意味に加えて用いる場合、用語「およそ」は、当業者にとって許容される限界又は量の範囲内までを意味する。例えば、「およそ同一」は、比較して同一であると当業者が考えることを意味する。

30

例えば、限定するものではないが、炭素原子の数、時間、温度及び日数等のような測定可能値を指すときに本願で用いる用語「約」は、指定量の $\pm 20\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$ 、 $\pm 1\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 、又は $\pm 0.1\%$ でさえの変動を包含する意図である。

【0019】

添付図面に示すように、相対的用語、例えば「上」、「下」、「上部」、「下部」「上方」及び「下方」を用いて、種々の要素の相互の関係について述べることもある。これらの相対的用語は、記載した幾何学的配置に加えてコーティング及び/又は物品の異なる幾何学的配置を包含する意図である。例えば、物品を裏返しにしたら、別の要素の「上」と記載した要素は、今や当該要素の「下」になる。同様に、物品を90°回転させたら、別の要素の「上」又は「下」と記載した要素は、今や他の要素に「隣接」し；この「隣接」は、他の要素に接しているか、又は要素間に1つ以上の層、材料、構造等を有することを意味する。

40

【0020】

本願で用いる専門用語は、特定の実施形態を説明するためだけであり、本発明の限定を意図しない。本願で使用する場合、単数形「a」、「an」、及び「the」は、文脈上明白に他の意味に解すべき場合を除き、複数形をも含める意図である。さらに、本明細書で使用するとき、用語「含む(comprises)」及び/又は「含むこと(comprising)」は、所定の特徴、整数、工程、操作、要素、及び/又は成分の存在を特定するが、1つ以上の他の特徴、整数、工程、操作、要素、成分、及び/又はこれらの群の存在若しくは追加を除外しないという共通認識がある。本願で使用する場合、用語「及び/又は」には、関連リストア

50

アイテムの1つ以上のありとあらゆる組み合わせが含まれる。本願で使用する場合、用語「加速剤」又は「促進剤」には、ありとあらゆる組み合わせが含まれ、金属錯体、金属塩、アミン又は四級アンモニウム塩を指すことがある。本願で使用する場合、用語「共加速剤」又は「共促進剤」には、ありとあらゆる組み合わせが含まれ、三級アミン及びノ又は四級アンモニウム塩を指すことがある。

【0021】

別段の定義がない限り、本願で使用する全ての用語(技術用語及び科学用語を含む)は、本発明が属する技術分野の当業者が一般的に理解する意味と同じ意味を有する。さらに、一般に用いられる辞書に定義されている用語のような用語は、関連技術の文脈におけるこれらの意味と一致する意味を有すると解釈すべきであり、本願にそのように明示的に定義

10

されていない限り、理想的又は過度に正式に解釈しないという共通認識がある。本願で用いる「ラジカル重合性」成分は、ラジカル重合反応に参加する基を含有する物質を指す。ラジカル重合性基の例は、エチレン性不飽和基、例えばビニル基及び(メタ)アクリラート基である。ラジカル重合性成分は、モノマー、オリゴマー、ポリマー、又は他の成分であり得る。いくつかの実施形態では、ラジカル重合性成分は、ビニル系モノマー、例えば式 $\text{CHR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及び $\text{R}^3$ は、それぞれ水素原子又は有機基を表す)を特徴とする基を含む。

【0022】

単独で又は別の基の一部として本願で用いる「アルキル」は、1、2、3、4、5、6個の炭素原子から約10、15、20又は25個までの炭素原子を含有し得る直鎖又は分岐鎖炭化水素を指す。アルキルの代表例としては、限定するものではないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、3-メチルヘキシル、2,2-ジメチルペンチル、2,3-ジメチルペンチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル等が挙げられる。本願で用いる「低級アルキル」は、アルキルの部分集合であり、好ましいいくつかの実施形態では、約1～約4個の炭素原子を含有する直鎖又は分岐鎖炭化水素基を指す。低級アルキルの代表例としては、限定するものではないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。用語「アルキル」又は「低級アルキル」には、別段の指示がない限り、置換及び非置換の両アルキル又は低級アルキルを含める意図であり、これらの基は、ハロ、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アリールアルキル、ヘテロシクロ、ヘテロシクロアルキル、ヒドロキシル、アルコキシ(それによってポリアルコキシ、例えばポリエチレングリコールを作り出す)、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、ハロアルコキシ、シクロアルコキシ、シクロアルキルアルキルオキシ、アリールオキシ、アリールアルキルオキシ、ヘテロシクロオキシ、ヘテロシクロアルキルオキシ、メルカプト、アルキル-S(O)m、ハロアルキル-S(O)m、アルケニル-S(O)m、アルキニル-S(O)m、シクロアルキル-S(O)m、シクロアルキルアルキル-S(O)m、アリール-S(O)m、アリールアルキル-S(O)m、ヘテロシクロ-S(O)m、ヘテロシクロアルキル-S(O)m、アミノ、カルボキシ、アルキルアミノ、アルケニルアミノ、アルキニルアミノ、ハロアルキルアミノ、シクロアルキルアミノ、シクロアルキルアルキルアミノ、アリールアミノ、アリールアルキルアミノ、ヘテロシクロアミノ、ヘテロシクロアルキルアミノ、二置換アミノ、アシルアミノ、アシルオキシ、エステル、アミド、スルホンアミド、尿素、アルコキシアシルアミノ、アミノアシルオキシ、ニトロ又はシアノで置換されることがあり、m=0、1、2又は3である。

20

30

40

【0023】

単独で又は別の基の一部として本願で用いる「アルケニル」は、1、2、3、4、5、又は6個の炭素原子から約10、15、又は20個までの炭素原子(又は低級アルケニルでは約1～約4個の炭素原子)を含有し、直鎖に1～4個の二重結合を含む、直鎖又は分岐鎖炭化水素を指す。アルケニルの代表例としては、限定するものではないが、ビニル、2-プロペニル、3-ブテニル、2-ブテニル、4-ペンテニル、3-ペンテニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、

50

2,4-ヘプタジエン等が挙げられる。用語「アルケニル」又は「低級アルケニル」には、別段の指示がない限り、置換及び非置換の両アルケニル又は低級アルケニルを含める意図であり、これらの基は、上記アルキル及び低級アルキルに関連して述べた基で置換され得る。

単独で又は別の基の一部として本願で用いる「アルキニル」は、1、2、3、4、5、6個の炭素原子から約10、15、20個までの炭素原子(又は低級アルキニルでは1～4個の炭素原子)を含有することができ、直鎖に1個の三重結合を含む、直鎖又は分岐鎖炭化水素を指す。アルキニルの代表例としては、限定するものではないが、2-プロピニル、3-ブチニル、2-ブチニル、4-ペンチニル、3-ペンチニル等が挙げられる。用語「アルキニル」又は「低級アルキニル」には、別段の指示がない限り、置換及び非置換の両アルキニル又は低級アルキニルを含める意図であり、これらの基は、上記アルキル及び低級アルキルに関連して示したのと同じ基で置換され得る。

10

#### 【0024】

単独で又は別の基の一部として本願で用いる「アリール」は、1つ以上の芳香環を有し得る単環式炭素環系又は二環式炭素環式縮合環系を指す。アリールの代表例としては、アズレニル、インダニル、インデニル、ナフチル、フェニル、テトラヒドロナフチル等が挙げられる。用語「アリール」には、別段の指示がない限り、置換及び非置換の両アリールを含める意図であり、これらの基は、上記アルキル及び低級アルキルに関連して示したのと同じ基で置換され得る。

単独で又は別の基の一部として本願で用いる「アリールアルキル」は、ここで定義したとおりのアルキル基を介して親分子部分に付着している、ここで定義したとおりのアリール基を指す。アリールアルキルの代表例としては、限定するものではないが、ベンジル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、2-ナフタ-2-イルエチル等が挙げられる。

20

#### 【0025】

「反応性希釈剤」は、他のベース樹脂又は樹脂成分を希釈し、それによってそれらの適用分野に必要な粘度を付与し、ベース樹脂又はそれ自体と反応できる官能基を含有し、かつ、重合(硬化)中に、大部分が硬化複合材系の成分になる、液体又は低粘度モノマー及びベース樹脂を意味する。

層は、直接又は間接的に別の表面に付着され得る。ある層の別の層への「間接的」付着は、それらの間に中間層があることを意味する。例えば、第1のクリア層とカラー層との間に第2のクリア層があるとき、第1のクリア層は、カラー層に間接的に付着しているといえる。

30

本願に別段の定めがない限り、用語「粘度」は、Brookfield RVモデル粘度計を用いてセンチポアズ(cps)で測定される25 (77 )でモノマー中のポリマーの粘度を指す。高せん断下の粘度は、コーンプレート型(CAP)粘度計によって10,0001/sのせん断速度で測定される。用語「NVM」は、ASTM D1259に従って測定される揮発性物質(例えば、モノマー)に分散された不揮発性材料を指す。

本開示の全ての百分率、量及び濃度は、別段の指示がない限り質量によるものである。

#### 【0026】

##### 詳細な説明

下記詳細な説明においては、解説の目的で、限定ではなく、本教示の完全な理解を与えるために具体的な詳細を開示する代表的実施形態を示す。既知のシステム、装置、材料、操作方法及び製造方法の説明は、実施形態例の説明を不明瞭にするのを避けるために省略することがある。それにもかかわらず、当業者の理解範囲内にあるシステム、装置、材料及び方法を代表的実施形態に従って使用することができる。

40

本願に記載のように1種以上の他の成分と共にラジカル重合性成分を含む重合性組成物は、その貯蔵寿命又は有用寿命にわたって安定化されたゲル化時間を有することが分かった。いくつかの実施形態では、ラジカル重合性組成物は、マンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体、三級アミン又はホスフィン、及び窒素含有ヘテロ環又はチオール化合物を含む。他の実施形態では、ラジカル重合性組成物は、1,3-ジオキソ化合物、三級アミン又はホスフィン、及び窒素含有ヘテロ環又はチオール化合物を含む。いくつかの実施形態では、

50

ラジカル重合性組成物は、1,3-ジオキソ化合物、及びポリヒドロキシカルボン酸又はチオール化合物を含む。種々の成分は、未処理対応組成物に比べて、重合性組成物の望ましい使用可能な貯蔵寿命のためにゲル化時間ドリフトを低減させ、抑制し、又は最小限にするのに十分な量で重合性組成物に含められる。硬化が望ましいときに、組成物は、1,3-ジオキソ化合物と混合されて、組成物のラジカル重合及び架橋(硬化)を開始する。

【0027】

マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体は、いくつかの異なる方法で添加可能である。例えば、重合性組成物に添加する前に金属を予混合して金属塩又は金属錯体を形成してよい。別の選択肢は、マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体の個々の成分を重合性組成物に添加し、現場で金属塩又は錯体を形成することである。好ましい方法は、行なわれる具体的な硬化プロセスによって決まることになる。別の選択肢の手法は、重合性成分のゲル化時間ドリフトを安定化させるためのポリヒドロキシカルボン酸又はチオール化合物等の1種以上の他の成分と共に、1,3-ジオキソ化合物をラジカル重合性成分と混合した後、マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体を添加する。この混合は、実際にはいずれの従来の混合方法によっても達成し得る。

10

本組成物及び方法の利点は、ゲル化時間ドリフトの抑制のため有効に延長された貯蔵寿命を特徴とするラジカル重合性組成物が提供されることである。従って、ゲル化時間が予測可能であり、樹脂系の製造直後の特性である最初のゲル化時間とわずかしが異ならないことが必要とされる成形又はコーティング適用分野に種々多様の樹脂を利用することができる。本発明の方法に従って処理されたラジカル重合性樹脂系は、未処理対応樹脂系のゲル化時間ドリフトのパーセントほど低い貯蔵後ゲル化時間ドリフトを示す。

20

【0028】

ゲル化時間ドリフトは、最初の時点で重合性組成物の第1の部分のゲル化時間及び1以上のその後の時点で同組成物の第2の部分のゲル化時間を測定することによって評価することができる。この場合、重合条件及び成分はその他の点では同一である。ゲル化時間ドリフトは、最初のゲル化時間とその後のゲル化時間の間の差を見だし、最初のゲル化時間で割ることによって表すことができる。ゲル化時間ドリフトは、差が、最初のゲル化時間と複数のその後のゲル化時間の間の平均差である、平均ゲル化時間ドリフトとして計算することができ、或いは差が、最初のゲル化時間といずれかのその後のゲル化時間の間の最大差である、最大ゲル化時間ドリフトとして計算することができる。組成物のゲル化時間ドリフトは、貯蔵期間中の範囲内に留まるように表すことができる。例えば、本組成物のいくつかの実施形態は、20%未満、或いは15%未満、或いは10%未満のゲル化時間ドリフトを有する。最初のゲル化時間は、一般的に重合性樹脂と他の成分の配合の1又は2日以内に測定される。その後のゲル化時間は、一般的に最初のゲル化時間測定後15日、30日、60日、又は別の日数で測定され、当該日数にわたって重合性組成物の貯蔵安定性の評価を可能にする。

30

【0029】

硬化系を重合性組成物に含めて、熱硬化性樹脂に、約0 to 約40 、或いは約5 ~ 約25 の温度で約60分未満のゲル化時間を与えることができる。いくつかの実施形態では、重合性組成物は、10秒~60分、30秒~60分、或いは2分~60分、或いは2分~25分のゲル化時間を有する。いくつかの実施形態では、重合性組成物は、5分~60分、或いは5分~30分のピーク発熱までの時間を有する。別の態様として、本発明は、熱硬化性樹脂に、約30日から約90日以上までの貯蔵寿命にわたって20%未満のゲル化時間ドリフトを与える。

40

本組成物の種々の実施形態は、下記利点の1つ以上を提供する：マンガン及び鉄含有成分は、本熱硬化系を硬化する能力がある塩及び錯体を形成できる一般的な無毒の空气中で安定な金属である。1,3-ジオキソ化合物は、過酸化物に比べて、熱的に安定であり、空気中の酸素の存在下で分解への感受性を示さない。金属塩及び1,3-ジオキソ化合物は、熱硬化系中又は貯蔵の間に危害を及ぼさない。本組成物は、樹脂系の製造直後の特性である最初のゲル化時間とわずかしが異ならないゲル化時間を有する予測可能な系を提供する。硬

50

化系は、不粘着表面を有する製品を得るための優れた性能を与える。本発明の硬化系は、期待される物理的性質を得るために適した反応(重合)熱を与える。適切なビニル含有熱硬化性モノマーを使用すると、低VOCの組成物を製造することができる。他の態様及び利点は、下記説明及び添付の特許請求の範囲から明白であろう。

以下に本発明についてさらに完全に説明する。しかしながら、本発明は、多くの異なる形態で実施し得るので、ここに記載の実施形態に限定されるものと理解すべきでない。それどころか、本開示が完璧かつ完全になり、当業者に本発明の範囲を完全に伝えることになるように、これらの実施形態を提供する。

#### 【0030】

本発明のいくつかの実施形態に従って、マンガン若しくは鉄含有塩錯体及び1,3-ジオキソ化合物を含む重合性組成物及び硬化系が提供され、これらは、驚いたことに前記課題の1つ以上に解決策を与えることが分かった。いくつかの実施形態では、熱硬化性樹脂の硬化のための本組成物及び方法は、下記成分：

- (a)ラジカル重合性樹脂、
- (b)マンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体、
- (c)任意的な三級アミン又はホスフィン、
- (d)任意的な窒素含有芳香環、又はチオール含有化合物、
- (e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸、
- (f)1,3-ジオキソ化合物、
- (g)任意的な遷移金属又はアルカリ金属

の種々の組み合わせを含み、

ここで、重合性組成物は、コバルト、銅、及び過酸化剤開始剤を実質的に含まず、かつ重合性組成物は、下記：

(1)(i)三級アミン又はホスフィン、及び(ii)窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物の組み合わせ；

(2)ポリヒドロキシカルボン酸；又は

(3)チオール含有化合物

の少なくとも1種を含み、

ここで、重合性組成物は、少なくとも15日間、或いは少なくとも30日間、或いは少なくとも60日間、約20%未満、或いは約15%未満のゲル化時間ドリフトを有する。

#### 【0031】

いくつかの実施形態では、重合組成物及び方法は、ラジカル重合性成分(a)を、マンガン(若しくは鉄)塩又は錯体(b)と組み合わせて、三級アミン又はホスフィン又はチオール含有化合物(c)及び窒素含有ヘテロ環(d)と共に含む。この混合物に次に1,3-ジオキソ化合物(f)を添加して重合を開始し、架橋物質を形成する。

いくつかの実施形態では、重合組成物及び方法は、ラジカル重合性成分(a)を、ポリヒドロキシカルボン酸若しくはチオール化合物、又はその混合物(e)及び1,3-ジオキソ化合物(f)と組み合わせて含む。この重合組成物に次にマンガン(若しくは鉄)塩又は錯体(b)を添加して重合を開始し、架橋ネットワークを形成する。

これとは別に、成分(a)を三級アミン又はホスフィン(c)、窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物(d)、及び1,3-ジオキソ化合物(f)と混合した後、マンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体(b)を添加して、架橋ネットワークを形成することができる。成分(a)及びその組成物の化学的性質に応じて、成分(a)～(g)を使用するための他の組み合わせ及び方法が適切なことがある。ラジカル重合性成分を他の成分と組み合わせるための好ましい方法は、熱硬化性成分、抑制剤、組成物の一部であるいずれもの添加剤、及び最終的な意図した適用分野によって決まるであろう。

#### 【0032】

典型的に、重合性組成物のゲル化時間は、1日後から数週間又は数か月までドリフトする可能性がある。本発明の組成物が、特定の耐用期間にわたって最小限の変動で安定したゲル化時間を維持することも望ましい。本発明の別の態様として、約30日にわたって、或い

10

20

30

40

50

は約60日にわたって、又は約90日以上にわたってゲル化時間に関して低減されたか又は最小限のドリフトを有する重合組成物を提供する。

いくつかの実施形態では、重合性組成物を硬化するために、硬化系がマンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体及び1,3-ジオキソ化合物を1種以上の他の成分と共に含む硬化系を提供する。硬化系は、重合性組成物に全て一度に、又は異なる時間に組み入れてよい。例えば、第1の部分が、30日以上にわたって組成物の一部であってよい。

いくつかの実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体は、米国特許第5,859,267号に従って調製された、銅と、アルキル有機酸、カルボキシラート及びナフテナートの反応からのものであり得る。

#### 【0033】

いくつかの実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体は、下記：

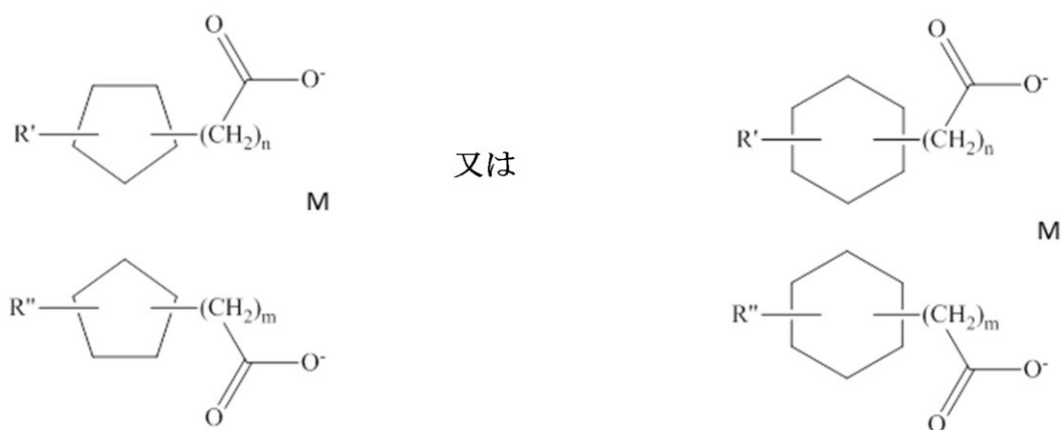


(式中、Mは、マンガン又は鉄のどちらかであり、Rは、H、置換若しくは非置換直鎖アルキル、置換若しくは非置換分岐アルキル、置換若しくは非置換直鎖アルケニル、置換若しくは非置換分岐アルケニル、置換若しくは非置換直鎖アルキニル、置換若しくは非置換分岐アルキニル、置換若しくは非置換アリール、又は置換若しくは非置換アルキルアリールであり得る)である。

別の実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体はナフテナートであり得る。ナフテナートは、約120ダルトンから約700ダルトンを優に超えるまでの分子量の、種々のシクロペンチル及びシクロヘキシルカルボン酸、又は脂環式カルボン酸の混合物であり得る。一般的に、ほとんどのナフテン酸は、約9～約20個の炭素を含む炭素骨格を有する。いくつかの実施形態では、ナフテン酸は、約10～約16個の炭素の炭素骨格を有する。いくつかの実施形態では、ナフテナートは、例えば、下記のものであり得る。

#### 【0034】

##### 【化1】



#### 【0035】

式中、Mは、マンガン又は鉄のどちらかであり、m及びnは、独立に0以上の整数、例えば、0、1、2、3、4、5、6、10、15、20又はそれより大きい整数であり得、R'及びR''は、独立にH、置換若しくは非置換直鎖アルキル、置換若しくは非置換分岐アルキル、置換若しくは非置換直鎖アルケニル、置換若しくは非置換分岐アルケニル、置換若しくは非置換直鎖アルキニル、置換若しくは非置換分岐アルキニル、置換若しくは非置換アリール、又は置換若しくは非置換アルキルアリールであり得る。

これとは別に、いくつかの実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体は、米国特許第4,138,385号に記載のもの、例えば、下記：

10

20

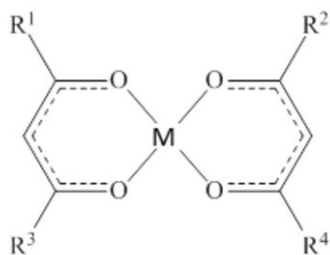
30

40

50

【 0 0 3 6 】

【 化 2 】



10

【 0 0 3 7 】

(式中、Mは、マンガン又は鉄のどちらかであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立にH、置換若しくは非置換直鎖アルキル、置換若しくは非置換分岐アルキル、置換若しくは非置換直鎖アルケニル、置換若しくは非置換分岐アルケニル、置換若しくは非置換直鎖アルキニル、置換若しくは非置換分岐アルキニル、置換若しくは非置換アリール、又は置換若しくは非置換アルキルアリールであり得る)

のようなアセチルアセトナートの錯体として与えてよい。

マンガン若しくは鉄含有錯体には、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、シュウ酸塩、サリチル酸塩等として含まれる塩もあり得る。それらは、単独で、対

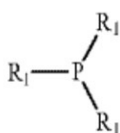
20

いくつかの実施形態では、樹脂に添加されるマンガン若しくは鉄含有錯体は、樹脂の質量に基づいて0.0001～約3.0パーセントの範囲であってよい。例えば、樹脂に添加されるマンガン若しくは鉄含有錯体の量は、樹脂の質量に基づいて0.0005～約1.5質量パーセントの範囲であってよい。樹脂に添加されるマンガン若しくは鉄含有錯体のレベル及び本質的にコバルトを含まない任意に添加される遷移金属塩のレベルは、熱硬化性樹脂の最終的なゲル化時間及び望まれる硬化に基づいて選択可能である。

いくつかの実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体は、オルガノホスフィン金属錯体である。オルガノホスフィン金属錯体は、下記式P-I：

【 0 0 3 8 】

【 化 3 】



30

【 0 0 3 9 】

(式中、R<sub>1</sub>は、いずれの場合も独立に、H、ヒドロキシル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>含有分岐又は環式脂肪族；C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ；アリール、例えば、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>単環式若しくは多環式アリール、例えばフェニル、トルオイル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族；ヘテロアルキル、例えば、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>単環式又は多環式ヘテロアリール、例えばチエニル、フリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、インドリル、キノリル及びイソキノリルである)

40

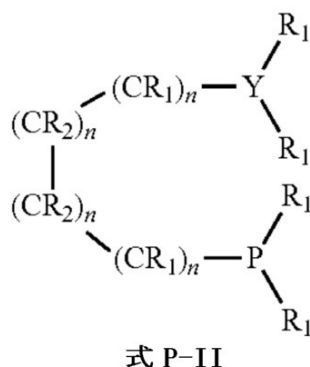
の構造を有するオルガノホスフィンを含み得る。

別の実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体のオルガノホスフィン下記式P-II：

【 0 0 4 0 】

50

## 【化 4】



10

## 【 0 0 4 1】

(式中、 $R^1$ は、いずれの場合も独立に、H、ヒドロキシル、C1-C6含有分岐又は環式脂肪族、C1-C4アルコキシ；アリール、例えば、C6-C20単環式又は多環式アリール、例えばフェニル、トルオイル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族；ヘテロアルキル、例えば、C6-C20単環式又は多環式ヘテロアリール、例えばチエニル、フリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、インドリル、キノリル及びイソキノリルであり； $R^2$ は、いずれの場合も独立に、H、C1-C14含有直鎖、分岐又は環式脂肪族、アルキル芳香族、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族又はアルコキシ基含有アリール芳香族であり、かつ $R^1$ 基、 $R^2$ 基又は $R^1$ 及び $R^2$ 基の間の脂環又は芳香環によって相互に連結され；nは0～4であり；Yは、N又はPのどちらかである）

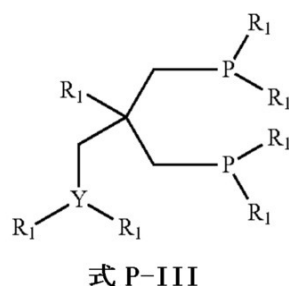
20

の構造を有する。

別の実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体のオルガノホスフィン下記式P-III：

## 【 0 0 4 2】

## 【化 5】



30

## 【 0 0 4 3】

(式中、 $R^1$ は、いずれの場合も独立に、H、ヒドロキシル、C1-C6含有分岐又は環式脂肪族、C1-C4アルコキシ；アリール、例えば、C6-C20単環式又は多環式アリール、例えばフェニル、トルオイル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族；ヘテロアルキル、例えば、C6-C20単環式又は多環式ヘテロアリール、例えばチエニル、フリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、インドリル、キノリル及びイソキノリルであり；Yは、N又はPである）

40

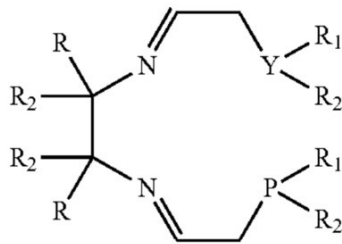
の構造を有する。

別の実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体のオルガノホスフィン下記式P-IV：

## 【 0 0 4 4】

50

## 【化 6】



式 P-IV

10

## 【 0 0 4 5】

( 式中：Rは、いずれの場合も独立に、H、C1-C14含有直鎖、分岐又は環式脂肪族、アルキル芳香族、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族又はアルコキシ基含有アリール芳香族であり；R<sup>1</sup>は、いずれの場合も独立に、H、ヒドロキシル、C1-C6含有分岐又は環式脂肪族、C1-C4アルコキシ；アリール、例えば、C6-C20単環式又は多環式アリール、例えばフェニル、トルオイル、ナフチル、ビフェニル、テルフェニル、ハロゲン含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族；ヘテロアルキル、例えば、C6-C20単環式又は多環式ヘテロアリール、例えばチエニル、フリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、インドリル、キノリル及びイソキノリルであり；R<sup>2</sup>は、いずれの場合も独立に、H、C1-C14含有直鎖、分岐又は環式脂肪族、アルキル芳香族、ハロゲン含有アリール芳香族、シリル含有アリール芳香族、アミノ含有アリール芳香族又はアルコキシ基であり、脂環又は芳香環によって相互に連結され；Yは、N又はPのどちらかである )

20

の構造を有する。

## 【 0 0 4 6】

オルガノホスフィン金属錯体の例としては、限定するものではないが、錯体の中に配位子として下記のものを含むものが挙げられる：(2,4)-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ペンタン、1,4-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ブタン、1,2-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)エタン、ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)メタン、ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ペンタン、1,3-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)プロパン、1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジメチルホスフィノ)ブタン、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジメチルホスフィノ)プロパン、ビス(ジメチルアミノ)メチルホスフィン、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン、ジ-tert-ブチルネオペンチルホスフィン、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルノルボルニルホスフィン、ドリ(dri)プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリス(2-フリル)ホスフィン、トリス(3-メトキシプロピル)ホスフィン、トリス(1-ナフチル)ホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、オルト-フェニレンビス(ジフェニルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(ジメチルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(ジエチルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(エチルフェニルホスフィン)、トリス(ジフェニルホスフィノエチル)ホスフィン、トリス(ジエチルホスフィノエチル)ホスフィン、トリス(ジメチルホスフィノエチル)ホスフィン、トリス(エチルフェニルホスフィノエチル)ホスフィン、(2-メトキシフェニル)メチルフェニルホスフィン、1-ブromo-2-ジフェニルホスフィノベンゼン、ジメチル(フェニル)ホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ciシクロヘキシルフェニルホスフィン、ビス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)フェニルホスフィン、ジ-tert-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)ホスフィン、(4-ジメチルアミノフェニル)ジフェニルホスフィン、ビス(2-(ビス(ジエチルアミド)ホスフィノ)フェニル)エーテル、ビス(2-ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィン、2,6-ビス(ジフェニルホスフィノメ

30

40

50

チル)ピリジン、2,6-ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノメチル]ピリジン、2-(ジフェニルホスフィノ)ピリジン、ビス(2-ジフェニルホスフィノフェニル)エーテル、ジフェニルホスフィノスチレン、エチルジフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル、(2,3)-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、(2,5)-ビス(ジフェニルホスフィノ)ヘキサン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、(1,2)-ビス[(2-メトキシフェニル)フェニルホスフィノ]エタン、2,2'-ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノ]-1,1'-ビナフチル、1,4-ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノ]ブタン、1,2-ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノ]エタン、ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノ]メタン、1,5-ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノ]ペンタン、1,3-ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノ]プロパン、2,2'-ビス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ]-1,1'-ビナフチル、2,2'-ビス(ジ-p-トリルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル、(1,2)-ビス[(2-メトキシフェニル)フェニルホスフィノ]エタン、1,3-ビス[ビス(0-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、1A-ビス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル(phellyl))ホスフィノ]ブタン、1,2-ビス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ]エタン、ビス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ]メタン、1,3-ビス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル(phenyl))ホスフィノ]プロパン、ビス[ビス(3,5-2,5ジトリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ]メタン、1,2-ビス(ジtert-ブチルホスフィノ)ベンゼン、2,2'-ビス(ジ-tertブチルホスフィノ)ピフェニル、1,2-ビス(ジ-tertブチルホスフィノメチル)ベンゼン、1,3-ビス(ジ-tertブチルホスフィノメチル)ベンゼン、1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ベンゼン、2,2'-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル、2,2'-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)ピフェニル、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピフェニル、1,4-ビス(is)(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ(phosphlino))エタン、ビス(2-ジフェニルホスフィノ(phosphlino))エチルエーテル、ビス(2-ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィン、1,6-ビス(ジフェニルホスフィノ(phosphlino))ヘキサン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、ビス(2-ジフェニルホスフィノフェニル)エーテル、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、2,2'-ビス[ビス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィノ]-1,1'-ビナフチル、2,2'-ビス[ビス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ]-1,1'-ビナフチル、2,2'-ビス[ビス(4-メチルフェニル)ホスフィノ]-5,5',6,6',7,7',8,8'-オクタヒドロ-1,1'-ビナフチル、(1R,2R)-ビス[(2-メトキシフェニル)フェニルホスフィノ]エタン、1,1'-ビス[ビス(ジエチルアミノ)ホスフィノ]フェロセン、1,1'-ビス(ジ-tert-ブチルホスフィノ)フェロセン、1,1'-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)フェロセン、2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチル-ペルヒドロ(perhydro-1,3,2-ジアザホスホリン、tert-ブチルイミノ-トリ(ピロリジノ)ホスホラン、ヘキサエチルホスホラストリアミド、ヘキサイソプロピルホスホラストリアミド、トリス(4-モルホリノ)ホスフィン等、及びその組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、樹脂に添加されるオルガノホスフィン金属錯体含有化合物は、樹脂の質量に基づいて0.0001～約3.0パーセントの範囲であり得る。一実施形態では、樹脂に添加されるオルガノホスフィン金属錯体含有化合物の量は、樹脂の質量に基づいて0.001～約1.0質量パーセントの範囲であり得る。別の実施形態では、樹脂に添加されるオルガノホスフィン金属錯体含有化合物の量は、樹脂の質量に基づいて0.001～約0.5質量パーセントの範囲であり得る。樹脂に添加されるオルガノホスフィン金属錯体含有化合物及び本質的にコバルトを含まない任意的な遷移金属塩の量は、熱硬化性樹脂の最終的なゲル化時間及び望まれる硬化によって決まり得る。他の実施形態では、熱硬化性樹脂には、樹脂系を硬化させるための共促進剤として用いられる三級アミン及び任意的な四級アンモニウム塩を含めてもよい。

#### 【0047】

いくつかの実施形態では、ラジカル重合性組成物は、単座、二座、三座、四座、五座又は六座の窒素供与配位子を含むマンガ(Mn)若しくは鉄(Fe)含有錯体から選択される少な

10

20

30

40

50

くとも1種の金属錯体を含む。

いくつかの実施形態では、この少なくとも1種の金属錯体は、二座、三座、四座、五座又は六座の窒素供与配位子のMn若しくはFe錯体である。例えば、鉄イオンはFe(II)及びFe(III)から選択可能であり、マンガンイオンはMn(II)、Mn(III)及びMn(IV)から選択可能である。いくつかの実施形態では、配位子Lは、 $[\text{MnLCl}_2]$ 、 $[\text{FeLCl}_2]$ ； $[\text{FeLCl}]\text{Cl}$ ； $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ ； $[\text{FeL}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{FeLCl}]\text{PF}_6$ 及び $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ の1つ以上の形態で存在する。好ましくは配位子Lは、 $[\text{MnLCl}_2]$ 、 $[\text{FeLCl}_2]$ ； $[\text{FeLCl}]\text{Cl}$ ； $[\text{FeL}]\text{Cl}_2$ 及び $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ の1つ以上の形態で存在する。

【0048】

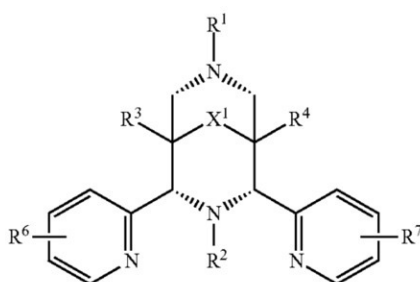
本願で使用する場合、用語「窒素供与配位子」又は「配位子」又は「L」は、配位窒素原子を支持することになる有機構造又は分子である。本発明においては、前記少なくとも1つの窒素供与配位子は、単座、二座、三座、四座、五座及び六座の窒素供与配位子を含む群から選択される。単座、二座、三座、四座、五座及び六座の窒素供与配位子の適切な非限定例については、参照することにより各開示内容全体をここに援用する米国特許第2,526,718号、米国特許第2,565,897号、米国特許第4,311,625号、WO2008/003652及びDE4032546を参照されたい。

いくつかの実施形態では、本組成物は、三座、四座、五座若しくは六座の窒素供与配位子、N-ヘテロ環式化合物又はN-ヘテロ芳香族化合物の鉄若しくはマンガン含有錯体である少なくとも1種の促進剤を含む。

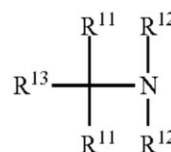
いくつかの実施形態では、前記少なくとも1つの窒素供与配位子は、下記式N-I、N-II、N-III、N-IV、N-V、N-VI、N-VIIの配位子を含む群、及び/又はN-ヘテロ環式化合物若しくはN-ヘテロ芳香族化合物を含む配位子から選択される。

【0049】

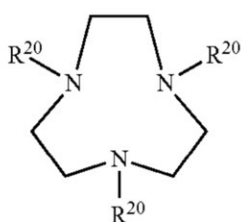
【化7】



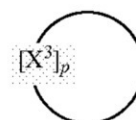
式 N-I



式 N-II



式 N-III



式 N-IV

【0050】

10

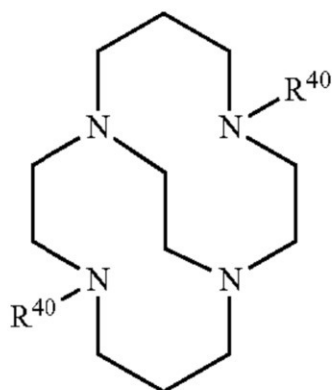
20

30

40

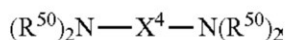
50

【化 8】

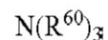


式 N-V

10



式 N-VI



式 N-VII

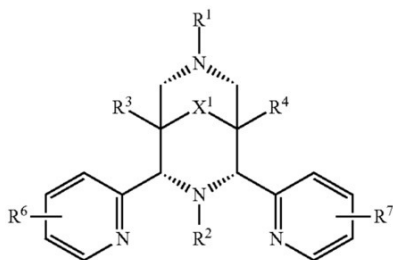
20

【 0 0 5 1】

いくつかの実施形態では、マンガン若しくは鉄含有錯体は、一般的にビスピドン分類に属し、好ましくはマンガン金属錯体の形態である下記式N-I

【 0 0 5 2】

【化 9】



式 N-I

30

【 0 0 5 3】

の配位子を有する。

40

式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、独立に、 $C_{1-24}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール、ヘテロアリール、ヘテロアリール $C_{1-6}$ アルキル、及び $-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ から成る群より選択され、ここで、ヘテロアリールは、ピリジル、ピラジニル、ピラゾリル、ピロリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、トリアゾリル及びチアゾリルから成る群より選択され； $R^3$ 及び $R^4$ は、独立に、 $-H$ 、 $C_{1-8}$ アルキル、 $C_{1-8}$ アルキル- $O$ - $C_{1-8}$ アルキル、 $C_{1-8}$ アルキル- $O$ - $C_{6-10}$ アリール、 $C_{6-10}$ アリール、 $C_{1-8}$ -ヒドロキシアルキル、及び $-(CH_2)_mC(O)OR^5$ から成る群より選択され；

$R^5$ は、 $-H$ 又は $C_{1-4}$ アルキルから選択され、 $m$ は、 $0 \sim 4$ から選択される整数であり；

$R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $---OH$ 、 $C_{1-4}$ アルコキシ、 $-NH-C(O)-H$ 、 $-NH-C(O)-C_{1-4}$ アルキル、 $-NH_2$ 、 $-NH-C_{1-4}$ アルキル、及び $C_{1-4}$ アルキルから成る群

50

より選択され；

$X^1$ は、 $-C(O)-$ 又は $-[C(R^8)_2]_n$ から選択され、ここで、 $n$ は、0～3から選択される整数であり、各 $R^8$ は、独立に、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $C_{1-4}$ アルコキシ及び $C_{1-4}$ アルキルから成る群より選択される。

【0054】

いくつかの実施形態では、 $R^3$ 及び $R^4$ は、 $-C(O)O-CH_3$ 、 $-C(O)-O-CH_2-CH_3$ 、 $-C(O)-O-CH_2-C_6H_5$ 及び $CH_2OH$ から選択される。いくつかの実施形態では、遷移金属に配位する能力があるヘテロ原子は、任意に $C_{1-4}$ アルキルで置換されていてもよいピリジン-2-イルメチルである。いくつかの実施形態では、 $X^1$ は $C=O$ であり、及び/又は $R^1$ 及び $R^2$ は $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、ベンジル、 $C_4H_9$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、及び $C_{18}H_{37}$ 、 $CH_2$ -ピリジル、又はピリジン-2-イルである。ビスピドンの例示分類は、 $R^1$ 又は $R^2$ の少なくとも1つが、ピリジン-2-イルメチル又はベンジル、好ましくはピリジン-2-イルメチルであるものである。いくつかの実施形態では、 $R^1$ はピリジン-2-イルメチルであり、 $R^2$ はメチルである。

10

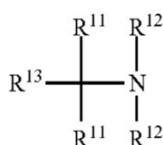
好ましいビスピドンは、ジメチル2,4-ジ-(2-ピリジル)-3-メチル-7-(ピリジン-2-イルメチル)-3,7-ジアザ-ピシクロ[3.3.1]ノナン-9-オン-1,5-ジカルボキシレート( $N_2py_{30-Cl}$ )及びそのマンガン錯体である。 $FeN_2py_{30-Cl}$ は、WO02/48301に記載どおりに調製可能である。他の好ましいビスピドンは、3位にメチル基を有する代わりに、より長いアルキル鎖、すなわちイソブチル、(n-ヘキシル) $C_6$ 、(n-オクチル) $C_8$ 、(n-ドデシル) $C_{12}$ 、(n-テトラデシル) $C_{14}$ 、(n-オクタデシル) $C_{18}$ を有するものであり、これらは同様に調製された。好ましい四配ビスピドンは、WO00/60045にも記載され、好ましい五座ビスピドンは、WO02/48301及びWO031104379に記載されており、それぞれ参照することにより開示内容全体がここに組み込まれる。

20

いくつかの実施形態では、金属錯体は、「 $N_4py$ 型配位子」と呼ばれることもあり、好ましくはマンガン金属錯体の形態である、下記式N-II

【0055】

【化10】



30

式 N-II

【0056】

(式中、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれ独立に、式- $R^{14}$ - $R^{15}$ の基であり； $R^{13}$ は、 $-H$ 、 $-R^{14}$ - $R^{15}$ 、並びに $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール及び $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-6}$ アルキルから成る群より選択される任意に置換されていてもよい基から成る群より選択され；

各 $R^{14}$ は、独立に、単一の共有結合又は $C_{1-6}$ アルキレン、 $C_{2-6}$ アルケニレン、 $C_{1-6}$ アルキレンオキシ、アミノ $C_{1-6}$ アルキレン、 $C_{2-6}$ アルキレンエーテル、カルボン酸エステル及び及びカルボン酸アミドから成る群より選択される任意に置換されていてもよい基から選択され；及び

40

各 $R^{15}$ は、独立に、任意にN置換されていてもよいアミノアルキル基又はピリジル、ピラジニル、ピラゾリル、ピロリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、トリアゾリル及びチアゾリルから成る群より選択される任意に置換されていてもよいヘテロアリール基から選択される)

の配位子を有する。

【0057】

いくつかの実施形態では、 $R^{11}$ はピリジン-2-イルを表すか又は $R^{12}$ はピリジン(pyridin)-2-イル-メチルを表す。好ましくは $R^{12}$ 又は $R^{11}$ は、2-アミノ-エチル、2-(N-エチル)ア

50

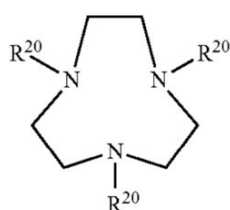
ミノ-エチル若しくは2-(N-メチル)アミノ-エチル又は2-(N,N-ジ(メチル)アミノ-エチルを表す。置換されている場合、 $R^{15}$ は、3-メチルピリジン-2-イルを表し得る。 $R^{13}$ は、水素、ベンジル又はメチルを表し得る。

いくつかの実施形態では、好ましい配位子は、W095/34628に記載されるN4Py(すなわちN,N-ビス(ピリジン-2-イル-メチル)-ビス(ピリジン-2-イル)メチルアミン)及びEP0909809に記載されるMeN4py(すなわちN,N-ビス(ピリジン-2-イル-メチル-1,1-ビス(ピリジン-2-イル)-1-アミノエタンであり、それぞれの文献の内容全体は、参照することによりここに組み込まれる。

いくつかの実施形態では、金属錯体は、TACN- $N_x$ と呼ばれることもある下記式N-IIIの配位子を含む。該配位子は、ベーシックな1,4,7-トリアザシクロノナン構造を持つが、金属と錯体を形成して四配、五座又は六座配位子をもたらす1つ以上のペンダント窒素基を有する。

【0058】

【化11】



式 N-III

【0059】

式中、各 $R^{20}$ は、独立に、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{3-8}$ シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、 $C_{6-10}$ アリール及び $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-6}$ アルキルから成る群より選択され、-OH、 $C_{1-6}$ アルコキシ、フェノキシ、カルボキシラート、カルボキサミド、カルボン酸エステル、スルホナート、アミン、 $C_{1-6}$ アルキルアミン及び $N^+(R^{21})_3$ から成る群より選択される置換基で任意に置換されていてもよく；

各 $R^{21}$ は、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール- $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{1-6}$ アルキルオキシ、 $C_{2-6}$ アルケニルオキシ、アミノ $C_{1-6}$ アルキル、アミノ $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{1-6}$ アルキルエーテル、 $C_{2-6}$ アルケニルエーテル、及び $-CX^2-R^{22}$ から選択され；

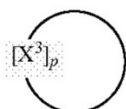
各 $X^2$ は、独立に、-H又は $C_{1-3}$ アルキルから選択され、ここで、各 $R^{22}$ は、独立に、ピリジル、ピラジニル、ピラゾリル、ピロリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、トリアゾリル及びチアゾリルから成る群より選択される任意に置換されていてもよいヘテロアリール基から選択され；かつ $R^{21}$ の少なくとも1つは $-CX^2-R^{22}$ である。

いくつかの実施形態では、 $R^{22}$ は、任意に置換されていてもよいピリジン-2-イル、イミダゾール-4-イル、ピラゾール-1-イル、キノリン-2-イル基から選択される。例えば、 $R^{22}$ は、ピリジン-2-イル又はキノリン-2-イルであり得る。いくつかの実施形態では、ベーシックな1,4,7-トリアザシクロノナン構造は、遷移金属と錯体を形成する2つのペンダント窒素基(TACN- $N_2$ )を有する。

いくつかの実施形態では、金属錯体は、サイクラム及び架橋配位子と呼ばれることもあり、好ましくはマンガン金属錯体の形態である、下記式N-IVの配位子を含む。

【0060】

【化12】



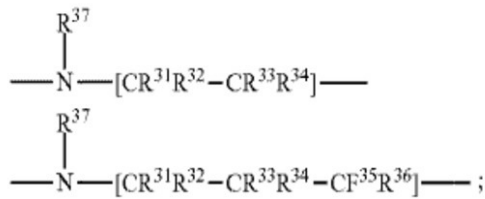
式 N-IV

## 【 0 0 6 1 】

式中、各 $X^3$ は、下記式

## 【 0 0 6 2 】

## 【 化 1 3 】



10

## 【 0 0 6 3 】

( 式中、 $p$ は4であり；各 $R^{37}$ は、独立に、 $-H$ 、 $C_{1-6}$ アルキル、 $--CH_2CH_2OH$ 、ピリジン-2-イルメチル及び $-CH_2C(O)OH$ から成る群より選択され；かつ $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 及び $R^{36}$ は、それぞれ独立に、 $-C_{1-4}$ アルキル及び $C_{1-4}$ -ヒドロキシアルキルから選択される )

から独立に選択される。

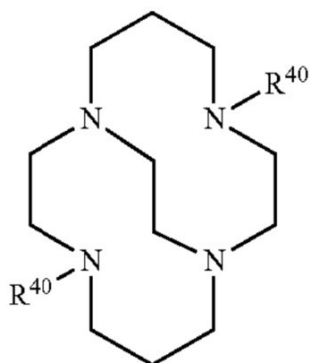
いくつかの実施形態では、サイクラム配位子は、1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン(サイクラム)、1,4,8,11-テトラメチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン(Me4サイクラム)、1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン(サイクラム)、1,4,7,10-テトラメチル-1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン(Me4サイクラム)、及び1,4,7,10-テトラキス(ピリジン-2-イルメチル)-1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン(Py4サイクラム(cyclan))から選択される。Py4サイクラムにとっては鉄錯体が好ましい。

20

好ましい架橋配位子は、好ましくは下記式N-Vの配位子である。

## 【 0 0 6 4 】

## 【 化 1 4 】



式 N-V

30

## 【 0 0 6 5 】

式中、各 $R^{40}$ は、独立に、 $-H$ 又は $C_{1-20}$ アルキル、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール、 $C_{2-6}$ アルケニル若しくは $C_{2-6}$ -アルキニルから成る群より選択される任意に置換されていてもよい基から選択され；かつ大多環の全ての窒素原子は遷移金属と配位結合している。いくつかの実施形態では、 $R^{40}$ がメチルであり、参照することによりその全体をここに援用するWO98/39098に記載どおりに合成し得る、錯体 $[Mn(B\text{サイクラム})Cl_2]$ の配位子5,12-ジメチル-1,5,8,12-テトラアザ-ビシクロ[6.6.2]ヘキサデカンである。他の適切な架橋配位子は、参照することによりその全体をここに援用するWO98/39098にも記載されている。

40

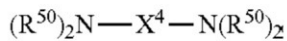
いくつかの実施形態では、金属錯体は、「トリスピセン型」と呼ばれることもある下記式N-VIの配位子を含む。「トリスピセン」は、好ましくはマンガン金属錯体の形態である。

。

50

【 0 0 6 6 】

【 化 1 5 】



## 式 N-VI

【 0 0 6 7 】

式中、 $X^4$ は、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(OH)HCH_2-$ から選択され；

各 $R^{50}$ は、独立に、 $-H$ 、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{3-8}$ シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、 $C_{6-10}$ アリール及び $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-6}$ アルキルから成る群より選択され、 $-OH$ 、 $C_{1-6}$ アルコキシ、フェノキシ、カルボキシラート、カルボキサミド、カルボン酸エステル、スルホナート、アニリン、 $C_{1-6}$ アルキルアミン及び $-N^+(R^{51})_3$ から選択される置換基で任意に置換されていてもよく；

ここで、各 $R^{51}$ は、 $-H$ 、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{6-10}$ アリール、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール、 $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{1-6}$ アルキルオキシ、 $C_{2-6}$ アルケニルオキシ、アミノ $C_{1-6}$ アルキル、アミノ $C_{2-6}$ アルケニル、 $C_{1-6}$ アルキルエーテル、 $C_{2-6}$ アルケニルエーテル、及び $-C(X^5)_2-R^{52}$ から選択され；

各 $X^5$ は、独立に $-H$ 又は $C_{1-3}$ アルキルから選択され、各 $R^{52}$ は、独立に、ピリジル、ピラジニル、ピラゾリル、ピロイイル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピリミジニル、トリアゾリル及びチアゾリルから成る群より選択される任意に置換されていてもよいヘテロアリール基から選択され；かつ

$R^{50}$ の少なくとも2つは $-C(X^5)_2-R^{52}$ である。ヘテロ原子供与基は、好ましくは $-C_{0-4}$ アルキルで任意に置換されていてもよいピリジニルである。他の好ましいヘテロ原子供与基は、イミダゾール-2-イル、1-メチル-イミダゾール-2-イル、4-メチル-イミダゾール-2-イル、イミダゾール-4-イル、2-メチル-イミダゾール-4-イル、1-メチル-イミダゾール-4-イル、ベンゾイミダゾール-2-イル及び1-メチル-ベンゾイミダゾール-2-イルである。好ましくは $R^{50}$ の3つが $-C(X^5)_2-R^{52}$ である。

【 0 0 6 8 】

下記ものは好ましいトリスピセンである：N-メチルトリス(ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-オクチル-トリス(ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-オクタデシル-トリス(ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-メチル-N,N',N'-トリス(3-メチル-ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-エチル-N,N',N'-トリス(3-メチル-ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-メチル-N,N',N'-トリス(5-メチル-ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-エチル-N,N',N'-トリス(5-メチル-ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-ベンジル-N,N',N'-トリス(3-メチル-ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-ベンジル-N,N',N'-トリス(5-メチル-ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-ブチル-N,N',N'-トリス(ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-オクチル-N,N',N'-トリス(ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-ドデシル-N,N',N'-トリス(ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-オクタデシル-N,N',N'-トリス(ピリジン-2-イルメチル)エチレン-1,2-ジアミン；N-メチル-N,N',N'-トリス(イミダゾール-2-イルメチル)-エチレンジアミン；N-エチル-N,N',N'-トリス(イミダゾール-2-イルメチル)エチレンジアミン；N,N'-ジメチル-N,N'-ビス(イミダゾール-2-イルメチル)-エチレンジアミン；N-(1-プロパン-2-オール)-N,N',N'-トリス(イミダゾール-2-イルメチル)-エチレンジアミン；N-(1-プロパン-2-オール)-N,N',N'-トリス(1-メチル-イミダゾール-2-イルメチル)エチレンジアミン；N,N'-ジエチル-N,N',N"-トリス(5-メチルイミダゾール-4-イルメチル)-ジエチレントリアミン；N-(3-プロパン-1-オール)-N,N',N'-トリス(1-メチル-イミダゾール-2-イルメチル)エチレンジアミン；N-ヘキシル-N,N',N'-トリス(イミダゾール-2-イルメチル)-エチレンジアミン；N-メチル-N,N',N'-トリス(ベンゾイミダゾール-2-イルメチル)-エチレンジアミン；

10

20

30

40

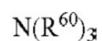
50

及びN-(3-プロパン-1-オール)メチル-N,N',N'-トリス(ベンゾイミダゾール-2-イルメチル)エチレンジアニリン。他の適切なトリスピセンは、WO02/077145に記載されている。

マンガ含有錯体及び鉄含有錯体に適した他の窒素供与配位子は、下記式N-VIIの配位子である。

【0069】

【化16】



式 N-VII

10

【0070】

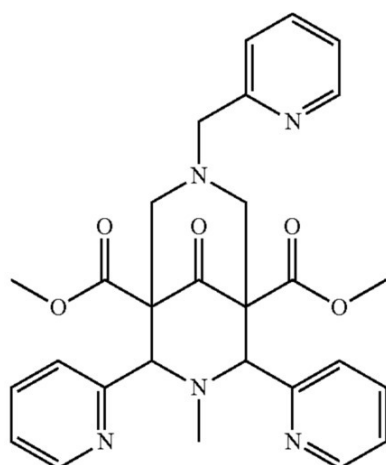
式中、各 $R^{60}$ は、独立に、-H、 $C_{1-6}$ アルキル、 $C_{6-10}$ アリール、 $C_{1-6}$ アルキル- $C_{6-10}$ アリール及び $C_{2-6}$ アルケニルから成る群より選択される。

いくつかの実施形態では、ビスピドン及びTACN- $N_x$ 配位子を使用する。

好ましい窒素供与配位子の非限定例は、下記式N-Ia、N-XIb、N-XIII、N-XIV、N-XVの化合物から成る群より選択される。

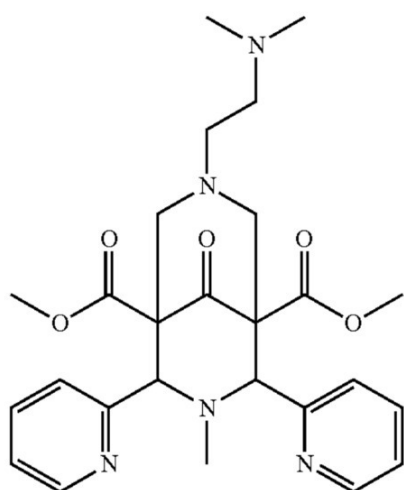
【0071】

【化17】



式 N-Ia

20



式 N-Ib

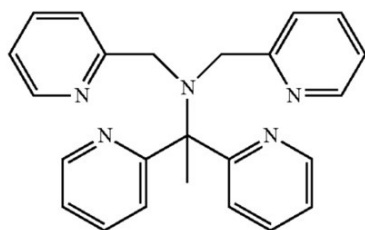
30

40

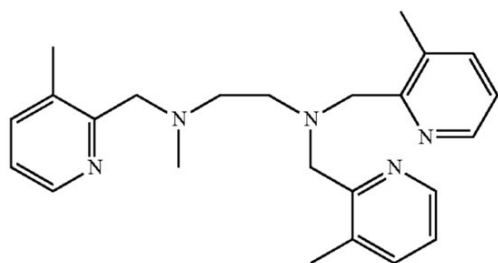
【0072】

50

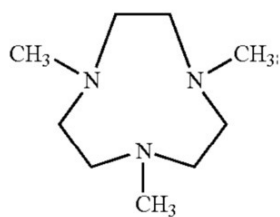
【化 1 8】



式 N-XIII



式 N-XIV



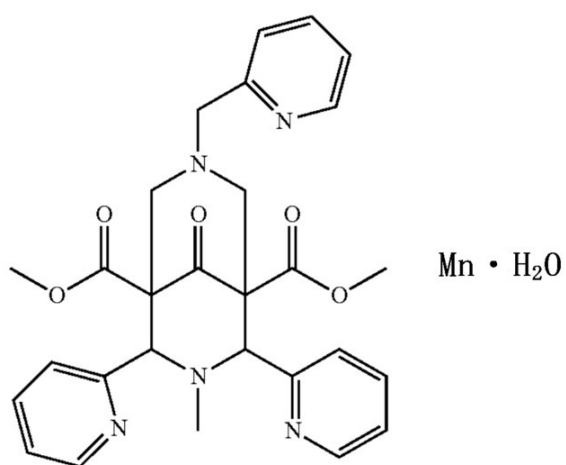
式 N-XV

【 0 0 7 3】

いくつかの実施形態では、金属錯体は下記式N-XXのものである。

【 0 0 7 4】

【化 1 9】



式 N-XX

【 0 0 7 5】

いくつかの実施形態では、金属錯体は下記式N-XXIのものである。

【 0 0 7 6】

10

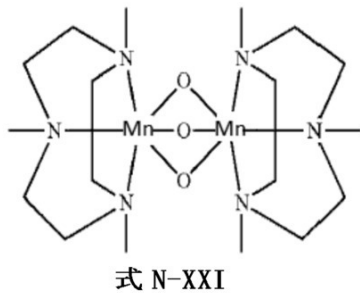
20

30

40

50

## 【化 2 0】



10

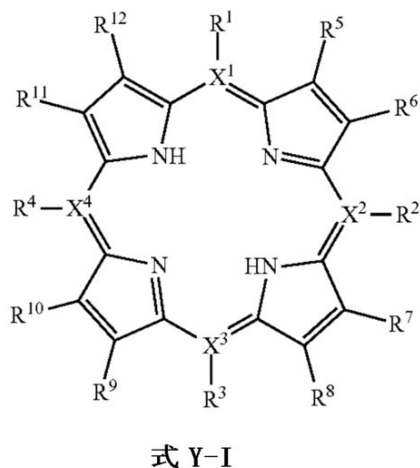
## 【 0 0 7 7】

式N-XXIの錯体は、ドライコート(Drycoat)の活性成分である。

いくつかの実施形態では、マンガン又は鉄含有錯体の配位子は、ポルフィリン配位子から選択される。ポルフィリンは、環状構造に配置された4つの窒素ヘテロ環を含有する化合物である。例えば、いくつかの実施形態では、興味あるポルフィリン配位子は、下記式Y-Iの構造を有する。

## 【 0 0 7 8】

## 【化 2 1】



20

30

## 【 0 0 7 9】

式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ は、独立にC及びNから選択され；

$R^1 \sim R^{12}$ は、独立に、水素、ハロ、 $C_1$ - $C_{24}$ アルキル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルケニル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルキニル、 $C_5$ - $C_{20}$ アリール、 $C_6$ - $C_{24}$ アルカリール、 $C_6$ - $C_{24}$ アラルキル、ヒドロキシル、 $C_1$ - $C_{24}$ アルコキシ、 $C_2$ - $C_{24}$ アルケニルオキシ、 $C_2$ - $C_{24}$ アルキニルオキシ、 $C_5$ - $C_{20}$ アリールオキシ、アシルオキシ、アシル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルコキシカルボニル(earbonyl)、 $C_6$ - $C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルキルカルボニル、 $C_6$ - $C_{20}$ アリールカルボニル、ハロカルボニル、ホルミル、チオホルミル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルキルカルボナト、 $C_6$ - $C_{20}$ アリールカルボナト、カルボキシ、カルボキシラト、カルバモイル(earbamoyl)、チオカルバモイル、カルバマト、カルバミド、シアノ、イソシアノ、シアナト、イソシアナト、イソチオシアナト、アミノ、 $C_2$ - $C_{24}$ アルキルアミド、 $C_6$ - $C_{20}$ アリールアミド、イミノ、アルキルイミノ、アリールイミノ、ニトロ、ニトロソ、スルフヒドリル、 $C_1$ - $C_{24}$ アルキルスルファニル、 $C_5$ - $C_{20}$ アリールスルファニル、スルホ、スルフィノ、スルホニル、ホスフィノ、ホスホノ、及びO-ホスホノから選択され、但し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、又は $X^4$ がNであるときには、対応するR基(それぞれ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、又は $R^4$ )は存在しない。いずれの該基も非置換であるか又は置換されていてよく、必要に応じて(すなわち、基の化学的性質が該置換又はヘテロ原子を許容する場合)1個以上のヘテロ原子を含んでよい。さらに、 $R^1 \sim R^{12}$ から選択されるいずれの2つの隣接基もまとまって環を形成してよく、該環は、必要に応じて脂肪

40

50

族、芳香族、ヘテロ原子含有環であってよく、及び／又は置換されていてもよい。

【0080】

例えば、いくつかの実施形態では、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ がNであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は存在しない。いくつかの実施形態では、 $R^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ がCであり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ が存在する。いくつかの実施形態では、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ の1つ以上がCであり、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ の1つ以上がNである。

例えば、 $R^1 \sim R^{12}$ は、独立に水素；ハロ、例えばF、Cl、Br、及びI等；置換若しくは非置換 $C_1$ - $C_{24}$ アルキル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルケニル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルキニル、 $C_5$ - $C_{20}$ アリール、 $C_6$ - $C_{24}$ アルカリール、及び $C_6$ - $C_{24}$ アラルキル；置換若しくは非置換ヘテロ原子含有 $C^1$ - $C^{24}$ アルキル、 $C^2$ - $C^{24}$ アルケニル、 $C^2$ - $C^{24}$ アルキニル、 $C_5$ - $C_{20}$ アリール、 $C_6$ - $C_{24}$ アルカリール、及び $C_6$ - $C_{24}$ アラルキル；ヒドロキシル；置換若しくは非置換 $C_1$ - $C_{24}$ アルコキシ、 $C_2$ - $C_{24}$ アルケニルオキシ、 $C_2$ - $C_{24}$ アルキニルオキシ、 $C_5$ - $C_{20}$ アリールオキシ、及びアシルオキシ；アシル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルコキシカルボニル、 $C_6$ - $C_{20}$ アリールオキシカルボニル、 $C_2$ - $C_{24}$ アルキルカルボニル、 $C_6$ - $C_{20}$ アリールカルボニル、ハロカルボニル、ホルミル、及びチオホルミル； $C_2$ - $C_{24}$ アルキルカルボナト及び $C_6$ - $C_{20}$ アリールカルボナト；カルボキシ及びカルボキシラト( $C_2$ - $C_{24}$ アルキルカルボキシラト及び $C_6$ - $C_{20}$ アリールカルボキシラトを含む)；カルバモイル(モノ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキル)置換カルバモイル、ジ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキル)置換カルバモイル、一置換アリールカルバモイル、及び混合アルキル／アリール置換カルバモイルを含む)及びチオカルバモイル；カルバマト(モノ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキル)置換カルバマト、ジ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキル)置換カルバマト、一置換アリールカルバマト、及び混合アルキル／アリール置換カルバマトを含む)；カルバミド、シアノ、イソシアノ、シアナト、イソシアナト、及びイソチオシアナト；アミノ(モノ及びジ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキル)置換アミノ、モノ及びジ( $C_5$ - $C_{20}$ アリール)置換アミノ、及び混合アルキル／アリール置換アミノを含む)；アルキルアミド及び $C_6$ - $C_{20}$ アリールアミド；イミノ、アルキルイミノ、及びアリールイミノ；ニトロ；ニトロソ；スルフヒドリル( $C_1$ - $C_{24}$ アルキルスルファニル、及び $C_5$ - $C_{20}$ アリールスルファニルを含む)；スルホ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキルスルホナト、及び $C_5$ - $C_{20}$ アリールスルホナトを含む)；スルフィノ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキルスルフィニル、及びスルフィニルを含む)；アリールスルフィニル)；スルホニル( $C_1$ - $C_{24}$ アルキルスルホニル、及び $C_5$ - $C_{20}$ アリールスルホニルを含む)；ホスフィノ(モノ、ジ、及びトリ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキル)置換ホスフィナト、モノ、ジ、及びトリ( $C_5$ - $C_{20}$ アリール)置換ホスフィナト、混合アルキル／アリール置換ホスフィナト、及びホスフィンオキシドを含む)；及びホスホノ(モノ及びジ( $C_1$ - $C_{24}$ アルキル)置換ホスホナト、モノ及びジ( $C_5$ - $C_{20}$ アリール)置換ホスホナト、混合アルキル／アリール置換ホスホナト、及びO-ホスホナトを含む)から選択される。

【0081】

$R^1 \sim R^{12}$ は、エノール、ケトン、エステル、アルデヒド、酸無水物、アシルハライド、エーテル、エポキシド、ホスホニクス(phosphonics)、リン酸塩、ホスピナイト(phosphinite)、リン酸エステル、イミド、アジド、アゾ、硝酸塩、ニトリル、カルビミド(carbimide)、アジリジン、ヒドロキシルアミン(hydroxylamine)、ケトキシム、アルドキシム、硝酸エステル、エナミン、アゾール、イミダゾール、ピロール、インドール、プリン、ピリミジン、ペペリジン、ピリダジン、ピリジル及び誘導体、直鎖、環式及び芳香族、オキシハライド、スルフィド、チオエーテル、チオエステル、スルホナート、スルフィニル、チオシアナート、ジスルフィド、スルホン、チオアミド、スルホキシド、イソチオシアナート、スルホンアミド、スルホニルハライド、チオウレアート、及びチオリン酸エステルから選択されることもある。

いくつかの実施形態では、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一である。例えば、いくつかの実施形態では、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一であり、水素、置換若しくは非置換アルキル、置換若しくは非置換ヘテロ原子含有 $C_1$ - $C_{24}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_5$ - $C_{20}$ アリール、及び置換若しくは非置換 $C_5$ - $C_{20}$ ヘテロアリールから選択される。例えば、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は同一であって、水素、フェニル、及びメトキシフェニルから選択される。

いくつかの実施形態では、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、及び $R^{12}$ は同一である

10

20

30

40

50

。例えば、いくつかの実施形態では、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、及び $R^{12}$ は同一であって、水素である。

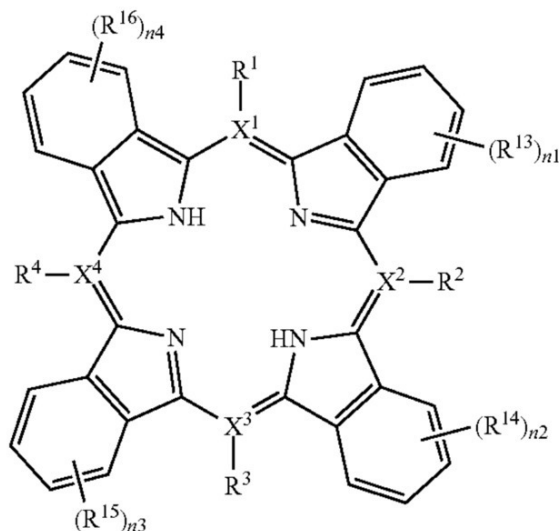
いくつかの実施形態では、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ が同一であって、第1の基であり、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、及び $R^{12}$ が同一であって、第2の基であり、第1の基は異なる基である。

いくつかの実施形態では、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ は同一である。他の実施形態では、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び $X^4$ は同一でない。いくつかの実施形態では、興味ある配位子は、下記式Y-IIの構造を有する。

【0082】

【化22】

10



式 Y-II

20

【0083】

式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は、上式Y-Iの定義どおりであり； $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、及び $n4$ は、独立に整数0、1、2、3、及び4から選択され； $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、上式(1)の $R^1 \sim R^{12}$ について定義したとおりの基から選択される。例えば、いくつかの実施形態では、 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、及び $n4$ はそれぞれ0である。

30

いくつかの実施形態では、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ から選択される置換基の対がまとまってさらなる環を形成することがあり、該環は、脂肪族、芳香族、ヘテロ原子含有環であってよく、及び/又は置換されていてもよい。

例えば、いくつかの実施形態では、シッカチーフ(siccative)の配位子は、フタロシアニン、テトラベンゾポルフィリン、テトラアザポルフィリン、又はポルフィリンである。

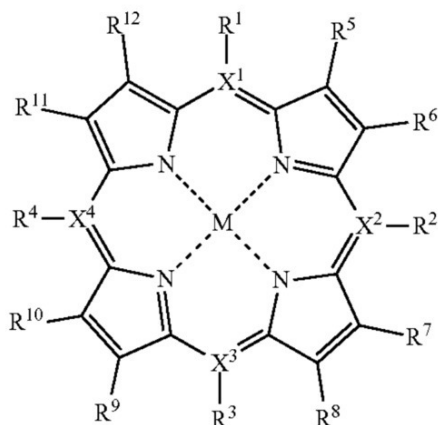
従って、いくつかの実施形態では、本組成物は、下記式Y-Ia又はY-IIaの構造を有する1種以上の加速剤を含む。

【0084】

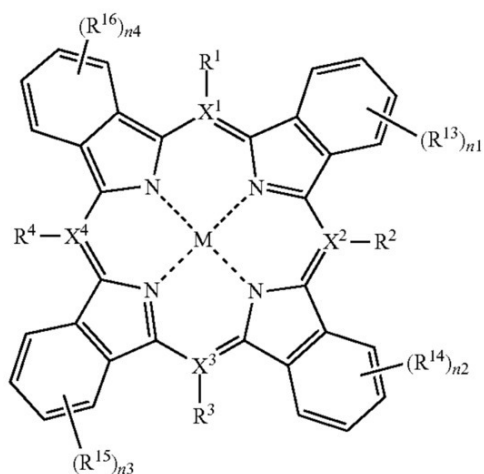
40

50

## 【化 2 3】



式 Y-Ia



式 Y-IIa

## 【 0 0 8 5】

式中、Mは、Fe、及びMnから選択され； $n1 \sim n4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、及び $R^1 \sim R^{16}$ は、式Y-I及び式Y-IIについて上述したとおりである。本明細書の式に示される破線及び二重結合は、特定の方角で描かれているが、該結合の明確な位置又は固定位置を意味するつもりでないことを認めるであろう。換言すれば、本明細書に記載の式の共鳴構造は、本発明の範囲内であるよう意図される。

興味ある配位子には、テトラアリールポルフィリン、ジアリールポルフィリン、テトラアルキルポルフィリン、ジアルキルポルフィリン、及び混合アリール/アルキルポルフィリン、並びにアルケニル置換基、アルキニル置換基、ヘテロ原子含有置換基(例えば、ヘテロアリール等)、官能化置換基(例えば、カルボキシル基で置換されたアルキル等)を含有するポルフィリン等が含まれる。興味ある具体的配位子としては、限定するものではないが、フタロシアニン；テトラベンゾポルフィリン；テトラアザポルフィリン；テトラトリルポルフィリン；ポルフィリン；ポルフィラジン；5,10,15,20-テトラキスフェニルポルフィリン；5,10,15,20-テトラキス(4'-メトキシフェニル)ポルフィリン；5-アザプロトポルフィリンジメチルエステル；ビス-ポルフィリン；コプロポルフィリンIII；コプロポルフィリンIIIテトラメチルエステル；ジュウテロポルフィリン；ジュウテロポルフィリンIXジメチルエステル；ジホルミルジュウテロポルフィリンIXジメチルエステル、ドデカフェニルポルフィリン；ヘマトポルフィリン；ヘマトポルフィリンIX；ヘマトポルフィリンモノマー；ヘマトポルフィリンダイマー；ヘマトポルフィリン誘導体；ヘマトポルフィリンIXジメチルエステル；ヘマトポルフィリンIXジメチルエステル；メソポルフィリンジメチルエステル；メソポルフィリンIXジメチルエステル；モノホルミル-モノピニル-ジュウテロポ

ルフィリンIXジメチルエステル；モノヒドロキシエチルビニルジユウテロポルフィリン；5,10,15,20-テトラ(o-ヒドロキシフェニル)ポルフィリン；5,10,15,20-テトラ(m-ヒドロキシフェニル)ポルフィリン；5,10,15,20-テトラキス-(m-ヒドロキシフェニル)ポルフィリン；5,10,15,20-テトラ(p-ヒドロキシフェニル)ポルフィリン；5,10,15,20-テトラキス-(3-メトキシフェニル)ポルフィリン；5,10,15,20-テトラキス-(3,4-ジメトキシフェニル)ポルフィリン；5,10,15,20-テトラキス(3sジメトキシフェニル)ポルフィリン；5,10,15,20-テトラキス-(3,4,5-トリメトキシフェニル)ポルフィリン；2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン；フォトフリン；ポルフィリンc；プロトポルフィリン；プロトポルフィリンIX；プロトポルフィリンジメチルエステル；プロトポルフィリンIXジメチルエステル；プロトポルフィリンプロピルアミノエチルホルムアミドヨージド；プロトポルフィリン、N-ジメチルアミノプロピルホルムアミド(fonnamide)；プロトポルフィリンプロピルアミノプロピルホルムアミドヨージド；プロトポルフィリンブチルホルムアミド；プロトポルフィリンN,N-ジメチルアミノホルムアミド；プロトポルフィリンホルムアミド；サフィリン(sapphyrin)13,12,13,22-テトラエチル-2,7,18,23-テトラメチルサフィリン-8,17-ジプロパノール；サフィリン2,3,12,13,22-テトラエチル-2,7,15,23-テトラメチルサフィリン-8-モノグリコシド；サフィリン3；メソ-テトラ-(4-N-カルボキシフェニル)-ポルフィン；テトラ-(3-メトキシフェニル)-ポルフィン；テトラ-(3-メトキシ-2,4-ジフルオロフェニル)-ポルフィン；5,10,15,20-テトラキス(4-N-メチルピリジル)ポルフィン；メソテトラ-(4-N-メチルピリジル)ポルフィンテトラクロリド；メソ-テトラ(4-N-メチルピリジル)ポルフィン；メソ-テトラ-(3-N-メチルピリジル)-ポルフィン；メソ-テトラ-(2-N-メチルピリジル)ポルフィン；テトラ(4-N,N,N-トリメチルアニフィニウム(anifinium))ポルフィン；メソテトラ-(4-N,N,N-トリメチルアミノ-フェニル)ポルフィンテトラクロリド；テトラナフタロポルフィリン；5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン；テトラフェニルポルフィリン；メソ-テトラ-(4-N-スルホナトフェニル)-ポルフィン；テトラフェニルポルフィンテトラスルホナート；メソ-テトラ-(4-スルホナトフェニル)ポルフィン；テトラ-(4-スルホナトフェニル)ポルフィン；テトラフェニルポルフィリンスルホナート；メソテトラ-(4-スルホナトフェニル)ポルフィン；テトラキス-(4-スルホナトフェニル)ポルフィリン；メソ-テトラ(4-スルホナトフェニル)ポルフィン；メソ-(4-スルホナトフェニル)ポルフィン；メソ-テトラ-(4-スルホナトフェニル)ポルフィン；テトラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィリン；メソ-テトラ-(4-N-トリメチルアニリニウム)-ポルフィン；ウロポルフィリン；ウロポルフィリンI；ウロポルフィリンIX；及びウロポルフィリンIIIが挙げられる。いくつかの実施形態では、天然由来のポルフィリン、例えばヘム又はクロロフィルに見られるポルフィリン配位子が適している。さらなる具体的配位子及びそれらの調製方法は、関連文献、例えば、参照することによってその内容をここに援用する、Kadish et al., Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, and Materials (World Scientific, 2010)で見つけることができる。

本組成物及び方法は1,3-ジオキソ化合物を含む。1,3-ジオキソ化合物はラジカル重合性成分の重合開始剤として機能すると考えられる。1,3-ジオキソ化合物は、下記式D-I～D-VIを有する化合物から選択可能である。

【0086】

10

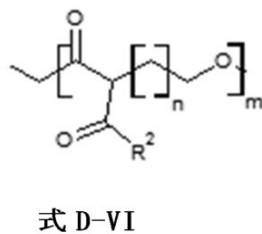
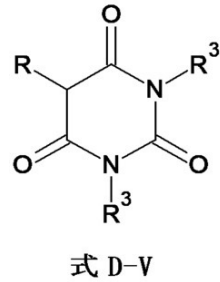
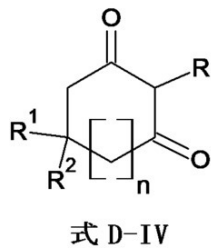
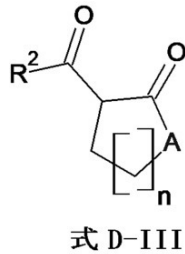
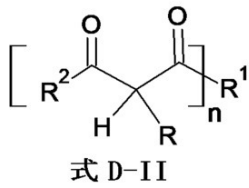
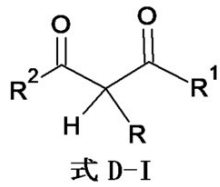
20

30

40

50

## 【化 2 4】



## 【 0 0 8 7】

式中、AはO又はSであり、nは、1～6の整数であり、mは、2～20の反復単位であり、Rは、H、直鎖又は分岐C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール、アルキルアリール、アリールアルキルであり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、H、直鎖又は分岐C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ポリマー鎖の一部、OR<sup>3</sup>、NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、及びR<sup>4</sup>は、それぞれ個々にC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール、アルキルアリール又はアリールアルキル基を表してよく、それぞれ任意に1つ以上のヘテロ原子及び／又は置換基を含有してよく；或いはR<sup>1</sup>及び／又はR<sup>2</sup>の間、及び／又はR<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>の間、及び／又はR<sup>1</sup>とR<sup>4</sup>の間に環が存在してよく；或いはR<sup>3</sup>及び／又はR<sup>4</sup>がポリマー鎖の一部

であるか又はポリマー鎖に付着しているか又は重合性基を含有してよい。好ましくは、 $R^1$ 及び/ $R^2$ は $C_1$ - $C_{20}$ アルキル及び/ $R^2$ は $C_1$ - $C_{20}$ アリールである。さらに好ましくは、 $R^1$ 及び/ $R^2$ はメチル基である。いくつかの実施形態では、1,3-ジオキソ化合物がアセチルアセトナートである。1,3-ジオキソ化合物は、ポリマー又は重合性モノマー若しくはオリゴマーであり得る。いくつかの実施形態では、1,3-ジオキソ化合物の量は、重合性組成物の総質量に基づいて計算される質量で0.05～5%である。1,3-ジオキソ化合物の量は、ラジカル重合性樹脂100部当たり0.1～2部である。

【0088】

いくつかの実施形態では、1,3-ジオキソ化合物は、式D-IIの化合物から選択される。いくつかの実施形態では、1,3-ジオキソ化合物は、任意にモノ若しくはポリエトキシ化及びプロポキシ化ジオール、トリオール、及びポリオールを有することがあるアセトアセター

ト、例えばエチレングリコールモノアセトアセタート、エチレングリコールジアセトアセタート、1,2-プロパンジオールモノアセトアセタート、1,2-プロパンジオールジアセトアセタート、1,3-プロパンジオールモノアセトアセタート、1,3-プロパンジオールジアセトアセタート、1,4-ブタンジオールモノアセトアセタート、1,4-ブタンジオールジアセトアセタート、1,6-ヘキサジオールモノアセトアセタート、1,6-ヘキサジオールジアセトアセタート、ネオペンチルグリコールモノアセトアセタート、ネオペンチルグリコールジアセトアセタート、トリメチロールプロパンモノアセトアセタート、トリメチロールプロパンジアセトアセタート、又はトリメチロールプロパントリアセトアセタート、グリセリンモノアセトアセタート、グリセリンジアセトアセタート、グリセリントリアセトアセター

ト、ペンタエリスリトールジアセトアセタート、ペンタエリスリトールモノアセトエリスリトール、ペンタエリスリトールピアセトアセタート、ペンタエリスリトールトリアセトアセタート、ペンタエリスリトールテトラアセトアセタート、ジペンタエリスリトールモノアセトアセタート、ジペンタエリスリトールジアセトアセタート、ジペンタエリスリトールトリアセトアセタート、ジペンタエリスリトールテトラアセトアセタート、ジペンタエリスリトールペンタアセトアセタート、又はジペンタエリスリトールヘキサアセトアセタート等から選択される。

【0089】

いくつかの実施形態では、1,3-ジオキソ化合物には、単官能性又は多官能性化合物が含まれることがある。例としては、限定するものではないが、メチルアセトアセタート、エチルアセトアセタート、*t*-ブチルアセトアセタート、2-エチルヘキシルアセトアセタート、ラウリルアセトアセタート、アセトアセトアニリド、ペンタンジオン、アセチルアセトン、2-(アセト-アセトキシ)エチルメタクリラート、ベンジルアセトアセタート、 $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、2-アセチルシクロペンタノン、2-アセチルカプロラクトン、シクロヘキサジメタノールジアセトアセタート、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、エトキシ化若しくはプロポキシ化ビスフェノールAのジアセトアセタート、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン、グリセリントリアセトアセタート、ポリカプロラントントリアセトアセタート、2-アセチル-ポリブチロラクトン、2-アセチル-ポリカプロラクトン等が挙げられる。1,3-ジオキソ化合物は、単独で又は2種以上の混合物として使用可能である。1,3-ジオキソ化合物は、系の所望の反応性、混合物の適合性、硬化後の色、物理的性質、及び原材料のコストに基づいて選択することができる。

【0090】

いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、加速剤及びゲル化時間ドリフト安定剤として使用可能な1種以上の様々な三級アミンを含む。例えば、三級アミンは、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリン、*N,N*-ジメチル-トルイジン、*N,N*-ジエチルトルイジン、*N,N*-ビス(2-ヒドロキシ-エチル)-*p*-トルイジン、エトキシ化*p*-トルイジン、*N,N*-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-*p*-トルイジン等、及びこれらの混合物から選択可能である。トルイジン誘導体は、特に好ましい活性化剤と考えられ、さらに特に*N,N*-ジアルキルトルイジン及びアルコキシ化*p*-トルイジンが好ましい。三級アミンは、単独で又は2種以上の混合物として使用可能である。

10

20

30

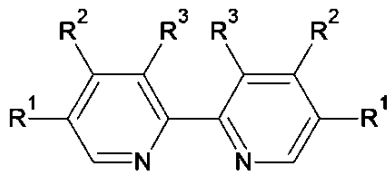
40

50

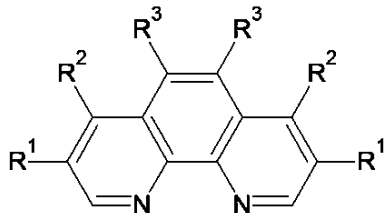
いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、加速剤及びゲル化時間ドリフト安定剤として使用可能な1種以上の様々なヘテロ環式アミンを含む。例えば、ヘテロ環式アミンは、下記式H-I、H-II、又はH-IIIの化合物から選択可能である。

【0091】

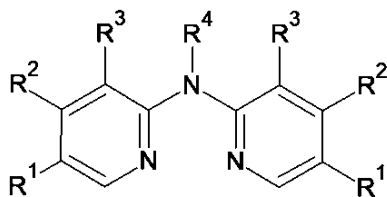
【化25】



式 H-I



式 H-II



式 H-III

【0092】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は、H、ハロゲン、直鎖又は分岐 $C_1$ - $C_{20}$ アルキル、 $C_6$ - $C_{20}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、ポリマー鎖の一部、 $OR^4$ 、 $NR^4$ であり； $R^4$ は、H、直鎖又は分岐 $C_1$ - $C_{20}$ アルキル、 $C_6$ - $C_{20}$ アリール、アルキルアリール、アリールアルキルである。例としては、2,2'-ビピリジン(bypyridine)及び1,10-フェナントロリンがある。ヘテロ環式アミンは、重合性成分の質量に基づいて計算されるラジカル重合性成分100部当たり0.0005～1.0部の量、例えば、重合性成分100部当たり0.001～2.0部の量で重合性組成物に含めてよい。

いくつかの実施形態では、ゲル化時間ドリフトを制御するためにも用いられる添加剤としてポリヒドロキシカルボン酸、例えば酒石酸又はアスコルビン酸(ビタミンC)が含まれる。ゲル化時間ドリフトを制御するための酸中間体は、重合性組成物の総質量に基づいて計算される重合性成分100部当たり0.0005～2.0部の量、或いは重合性成分100部当たり0.001～0.5部の量で添加してよい。

【0093】

いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、1種以上のチオール(メルカプタン)化合物を含む。本開示は、理論によって拘束されるものではないが、本組成物及び方法ではチオール化合物が加速剤及び/又はゲル化時間ドリフト安定剤として機能すると考えられる。チオール化合物は単官能性又は二官能性であり得る。チオール化合物の非限定例として下記：メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、エタンチオール、プロピルメルカプタン、ブタンチオール、ペンタンチオール、1-ヘキサチオール、オクタンチオール、1-ヘプタンチオール、1-ノナチオール、アリルメルカプタン、フルフリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、デカンチオール、1-ウンデカンチオール、n-ドデシルメルカプタン、1-ヘキサデカンチオール、n-オクタデシルメルカプタン、d-リモネンジメルカプタン、メチル-3-メルカプトプロピオナート、2-メルカプトエチルパルミタート、ジブチルメルカプトス

クシナート、第一鉄メルカプトベンゾチアゾラート、シクロヘキサントチオール、チオフェノール、トリルメルカプタン、フェネチルメルカプタン、プロモベンジル(bemzyl)メルカプタン、及び第二銅メルカプトベンゾチアゾラートが挙げられる。適切なポリチオール化合物の中には、2～8、好ましくは2～4個のヒドロキシル基及び約75までの当量を有し、ヒドロキシル基のいくつか又は全てがメルカプトアセタート及び/又はメルカプトプロピオナートでエステル化されている低分子量ポリオールのメルカプト酢酸エステル及びメルカプトプロピオン酸エステルがある。該低分子量ポリオールの例としては、例えば、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、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサントジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、スクロース等がある。他の適切なポリチオール化合物としては、アルキレンジチオール、例えば1,2-エタンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサントジチオール等、トリチオール、例えば1,2,3-トリメルカプトプロパン、1,2,3-トリ(メルカプトメチル)プロパン、1,2,3-トリ(メルカプトエチル)エタン、(2,3-ジ((2-メルカプトエチル)チオ)-1-プロパンチオール等が挙げられる。さらに別の有用なポリチオール化合物は、少なくとも2つのメルカプト置換基を脂肪酸鎖に有するメルカプト置換脂肪酸等である。多官能性チオールの他の例は、例えば米国特許9,290,462に記載され；その開示内容は、参照によってそれらの全体がここに組み込まれる。上記のものの混合物を使用してもよい。

#### 【0094】

1,3-ジ-o-トリル-2-チオ尿素、1,3-ジ-p-トリル-2-チオ尿素、1,3-ジ-tert-ブチル-2-チオ尿素、1,3-ジアリル-2-チオ尿素、1,3-ジベンジル-2-チオ尿素、1-(3-ピリジル)-2-チオ尿素、1-ブチル-2-チオ尿素、1-ブチル-3-フェニル-2-チオ尿素、アセチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、チオ尿素、N-エチルチオ尿素、N,N'-ジブチルチオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素、N,N'-ジメチルチオ尿素、N,N'-ジフェニルチオ尿素、N,N'-ジフェニルチオ尿素、N-フェニルチオ尿素等のチオ尿素を本組成物及び方法に組み入れてもよい。チオ尿素的例は、米国特許第3,338,876号；第3,970,505号；第4,569,976号；第7,173,074号；第7,498,367号に記載され；これらの開示内容は、参照によってそれらの全体がここに組み込まれる。上記のものの混合物を使用してもよい。

#### 【0095】

いくつかの実施形態では、複合材料の調製中の重要なパラメーターは、熱硬化系内の反応性成分の架橋中に、適切な重合熱が発生すべきことである。従って、いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、架橋中に950KJ/Kg未満、或いは925KJ/Kg未満、或いは900KJ/Kg未満、或いは875KJ/Kg未満、或いは850KJ/Kg、或いは825KJ/Kg未満、或いは800KJ/Kg未満、或いは775KJ/Kg未満、或いは750KJ/Kg未満、或いは700KJ/Kg未満、或いは650KJ/Kg未満、或いは600KJ/Kg未満の重合熱を有する。いくつかの実施形態では、重合熱は、100KJ/Kg超、或いは125KJ/Kg超、或いは150KJ/Kg超、或いは175KJ/Kg超、或いは200KJ/Kg超である。前述の最大及び最小のいずれを組み合わせても範囲を形成できることを明示的に企図する。適正な重合熱の発生は、本開示に基づいて選択可能であり、完成品の最終的な機械的特性は混合物の妥当な架橋によって決まることになるので非常に重要である。重合熱は、混合物中のビニル含有化合物及び他の成分の実際量に応じて変動するであろう。

いくつかの実施形態では、熱硬化系内の反応性成分の架橋中に、ピーク発熱を所望レベル未満に保たなければならない。従って、いくつかの実施形態では、本組成物及び方法は、300 未満、或いは280 未満、或いは260 未満、或いは250 未満のピーク発熱を有する。いくつかの実施形態では、ピーク発熱までの時間は、5分～60分、或いは5分～30分である。いくつかの実施形態では、ゲル化時間は、2分～60分、或いは2分～25分である。

#### 【0096】

任意に、本組成物及び方法は、マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体以外に1種以上の遷移金属塩又は錯体を含み、リチウム、カルシウム、バナジウム、ジルコニウム、チタン、ニッケル、ナトリウム、銅、カリウム、マグネシウム、及びバリウム等の金属を含めてよい。遷移金属塩は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、シュウ酸塩、サリチル酸塩、アルキル有機酸、他のカルボン酸塩、ナフテン酸塩等として与えてよい。それらは、単独で、対で、又は上記金属の1、2種若しくは混合物と共に組み入れてよい。遷移金属錯体は、上記配位子を有し得る。

いくつかの実施形態では、本発明に従って反応性官能基を含有するポリマー、コポリマー又はオリゴマーは混合物を形成し、他の熱硬化性樹脂と、又は熱可塑性若しくはそれらの混合物の存在下で架橋反応を起こして複合材料を形成することができる。本発明の目的では、ビニル官能基を含有する不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、及びウレタンを利用するのが好ましい。不飽和ポリエステル樹脂は、定法により形成可能である。典型的に、樹脂は、技術上周知の条件下での多官能性有機酸又は酸無水物と多価アルコールの間の反応から形成される。利用可能な多官能性有機酸又は酸無水物は、多くの既知化合物のいずれかである。適切な多官能性酸又はその無水物としては、限定するものではないが、マレイン酸と無水物、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸と無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸無水物、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、アルケニルコハク酸、例えばn-ドデセニルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、及びこれらの無水物が挙げられる。上記のいずれかの低級アルキルエステルを利用してもよい。上記のいずれかの混合物は、これによって意図される制限なく適している。

#### 【0097】

さらに、3つ以上のカルボン酸基を有する多塩基酸又はその無水物を利用してよい。該化合物には、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,3,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-カルボキシメチルプロパン、テトラ(カルボキシメチル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、クエン酸、及びこれらの混合物がある。

不飽和ポリエステル樹脂の形成に使用し得る適切な多価アルコールとしては、限定するものではないが、エチレングリコール、ジ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、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-ペンタンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサノール、ビスフェノールのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールのプロピレンオキシド付加物、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサテトロール(hexatetrol)、1,4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、スクロース、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチル-プロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、及び1,3,5-トリヒドロキシエチルベンゼンが挙げられる。上記アルコールのいずれもの混合物を使用してよい。

#### 【0098】

本組成物及び方法に用いるDCPD樹脂は、当業者に既知である。これらの樹脂は、典型的にDCPDポリエステル樹脂及び誘導体であり、種々の受け入れられている手順に従って作製可能である。例として、これらの樹脂は、DCPD、エチレン性不飽和ジカルボン酸、及びそれぞれカルボン酸基と反応する反応性水素原子を含む2つの基を有する化合物を反応させることによって作製可能である。本発明の目的では、DCPD、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、オルトフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、水、及びグリコール、例えば、限定するものではないが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレ

10

20

30

40

50

ングリコール、及びポリテトラメチレングリコール等から作製されたDCPD樹脂が特に好ましい。DCPD樹脂は、ペンタジエンと無水マレイン酸の反応から現場で調製され得るか又はポリエステル調製中にその無水物形態で添加され得るナジ酸エステルセグメントを含んでもよい。DCPD不飽和ポリエステル樹脂の調製に関する例は、米国特許第3,883,612号及び第3,986,922号に見られる。

#### 【0099】

DCPD樹脂は、本発明の樹脂組成物を積層する際に種々の量で使用可能である。好ましくは、積層樹脂組成物は、約10～約80質量パーセント、さらに好ましくは約20～約40質量パーセントのDCPD樹脂を含む。好ましくは、DCPD樹脂は、約450～約1500、さらに好ましくは約500～約1000の範囲の数平均分子量を有する。さらに、DCPD樹脂は、好ましくは200～800cpsの適用粘度で35パーセント未満のエチレン性不飽和モノマー含量を有する。

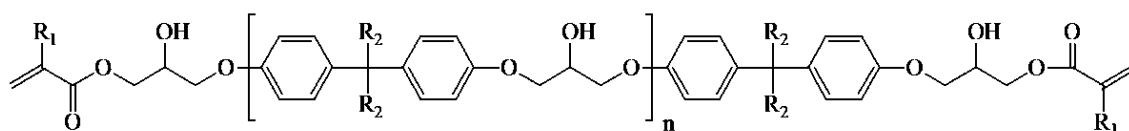
本組成物及び方法に利用するビニルエステル樹脂は、不飽和モノカルボン酸又は無水物とエポキシ樹脂の反応生成物を含む。例となる酸及び無水物には、(メタ)アクリル酸又は無水物、 $\alpha$ -フェニルアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸又はフマル酸のモノメチル及びモノエチルエステル、ビニル酢酸、ソルビン酸、ケイ皮酸等が、これらの混合物と共に含まれる。利用可能なエポキシ樹脂は知られており、多官能性ハロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンと、フェノール又は多価フェノールの実質的にいずれの反応生成物も含まれる。適切なフェノール又は多価フェノールとしては、例えば、レゾルシノール、テトラフェノールエタン、及び種々のビスフェノール、例えばビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2'-ジヒドロキシジフェニルオキシド等が挙げられる。ノボラックエポキシ樹脂を使用してもよい。上記のいずれもの混合物を使用してもよい。さらに、ビニルエステル樹脂は、エステル及び酸無水物とビニルエステル骨格のヒドロキシル基との反応から形成されるペンダントカルボキシル基を有してもよい。

#### 【0100】

樹脂中の他の成分には、当業者に既知のエポキシアクリレートオリゴマーが含まれることがある。例として、用語「エポキシアクリレートオリゴマー」は、本発明の目的では、アクリル酸及びノ又はメタクリル酸とエポキシ樹脂の反応生成物と定義し得る。エポキシアクリレートの作製に関するプロセスの例は、参照することによりその開示内容全体をここに援用する米国特許第3,179,623号に見られる。利用可能なエポキシ樹脂は知られており、多官能性ハロヒドリン、例えば、限定するものではないが、エピクロロヒドリンと、フェノール又は多価フェノールの実質的にいずれの反応生成物も含まれる。フェノール又は多価フェノールの例としては、限定するものではないが、レゾルシノール、テトラフェノールエタン、及び種々のビスフェノール、例えばビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2'-ジヒドロキシジフェニルオキシド、フェノール又はクレゾールホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。上記のいずれもの混合物を使用することができる。エポキシアクリレートの形成に利用する好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールA、ビスフェノールFから誘導されるものであり、特に、好ましくは約300～約800の範囲の分子量を有するエピクロロヒドリンとのそれらの液体縮合物が好ましい。下記式E-Iのエポキシアクリレートを利用するのが好ましい。

#### 【0101】

#### 【化26】



式E-I

#### 【0102】

10

20

30

40

50

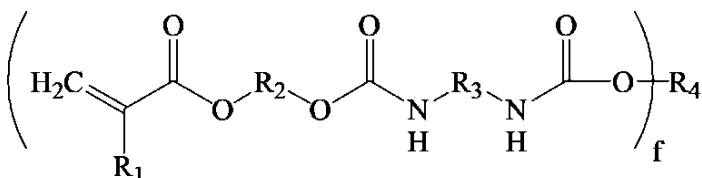
式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、H又は $CH_3$ であり、 $n$ は、1～3、さらに好ましくは1～2に及ぶ。

使用可能なエポキシアクリレートオリゴマーの他の例には、比較的低粘度のエポキシアクリレートがある。例として、これらの物質は、エピクロロヒドリンと脂肪族ジオール又はポリオールジグリシジルエーテルとの反応によって得ることができる。

成形用組成物の調製のための本組成物にはポリアクリレートも有用である。下記式A-Iのウレタンポリ(アクリレート)を混合物の一部として使用してよい。

【0103】

【化27】



式 A-I

10

【0104】

式中、 $R_1$ は、水素又はメチルであり； $R_2$ は、2～5個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐二価アルキレン又はオキシアリレン基であり； $R_3$ は、置換若しくは非置換ジイソシアナートの反応後に残存する二価基であり； $R_4$ は、異なる原子に結合したヒドロキシル基を含有した有機多価アルコールの無ヒドロキシル残基であり； $f$ は、2～4の平均値を有する。これらの化合物は、典型的にポリオールの反応生成物であり、この反応では、ヒドロキシル基が、ヒドロキシル基1個当たり1当量用いてジイソシアナートと最初に反応し、フリーのイソシアナート基がアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアリルエステルと反応する。

20

ウレタンポリ(アクリレート)の調製に適した多価アルコールは、典型的に少なくとも2個の炭素原子を含有し、2～4個(2及び4を含む)のヒドロキシル基を含有し得る。例えば米国特許第3,169,945号に記載のもののような多価アルコールのポリカプロラクトンエステルをベースとするポリオールが含まれる。米国特許第3,929,929号及び第4,182,830号に記載のもの等の不飽和ポリオールを使用してもよい。

ウレタンポリ(アクリレート)の調製に適したジイソシアナートは技術上周知であり、芳香族、脂肪族、及び脂環式ジイソシアナートが含まれる。該イソシアナートを少量のグリコールで伸ばしてそれらの融点を下げ、液体イソシアナートを形成することができる。ポリオールとジイソシアナートから形成されたポリイソシアナートとの最後の反応に適したヒドロキシアリルエステルは、ヒドロキシルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシアリルメタクリレート及びヒドロキシプロピルメタクリレートにより例示される。しかしながら、ここではイソシアナート反応性基を含有するいずれのアクリル酸エステル若しくはアミド又はメタクリル酸エステル若しくはアミドをも使用し得る。

30

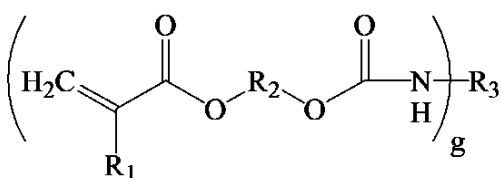
上記のようなウレタンポリ(アクリレート)は、例えば、米国特許第3,700,643号；第4,131,602号；第4,213,837号；第3,772,404号及び第4,777,209号に記載されている。

いくつかの実施形態では、本組成物は、下記式C-Iのウレタンポリ(アクリレート)を含む。

40

【0105】

【化28】



式 C-I

50

## 【 0 1 0 6 】

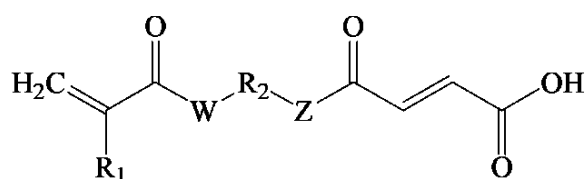
式中、 $R_1$ は、水素又はメチルであり； $R_2$ は、2～約6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキレン又はオキシアルキレン基であり； $R_3$ は、置換若しくは非置換ポリイソシアナートの反応後に残存する多価残基であり； $g$ は、約2～4の平均値を有する。これらの化合物は、典型的にポリイソシアナートと、イソシアナート基毎のヒドロキシアルキルエステルとの反応生成物である。

ウレタンポリ(アクリラート)の調製に適したポリイソシアナートは技術上周知であり、芳香族、脂肪族及び脂環式ポリイソシアナートが含まれる。一部のジイソシアナートは、少量のグリコールで伸ばしてそれらの融点を下げ、液体イソシアナートを形成することができる。上記のようなウレタンポリ(アクリラート)は、例えば米国特許第3,297,745号及び英国特許第1,159,552号に記載されている。

いくつかの実施形態では、本組成物は、下記式C-IIによって特徴づけられる半エステル又は半アミドを含む。

## 【 0 1 0 7 】

## 【 化 2 9 】



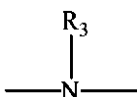
式 C-II

## 【 0 1 0 8 】

式中、 $R_1$ は、水素又はメチルであり、 $R_2$ は、2～約20個の炭素原子を含有する脂肪族又は芳香族基であり、任意に、-O-又は下記基

## 【 0 1 0 9 】

## 【 化 3 0 】



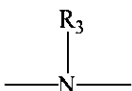
## 【 0 1 1 0 】

を含有してよく、

W及びZは、独立に-O-又は下記基

## 【 0 1 1 1 】

## 【 化 3 1 】



## 【 0 1 1 2 】

であり、

$R_3$ は、水素又は低級アルキルである。該化合物は、典型的にアクリル酸若しくはメタクリル酸のヒドロキシル、アミノ、若しくはアルキルアミノ含有エステル又はアミド誘導体と、無水マレイン酸、マレイン酸、又はフマル酸の反応によって形成される半エステル又は半アミド生成物である。これらは、例えば米国特許第3,150,118号及び第3,367,992号に記載されている。

いくつかの実施形態では、本組成物は、下記式C-IIIによって特徴づけられる不飽和イソシアヌラートを含む。

## 【 0 1 1 3 】

10

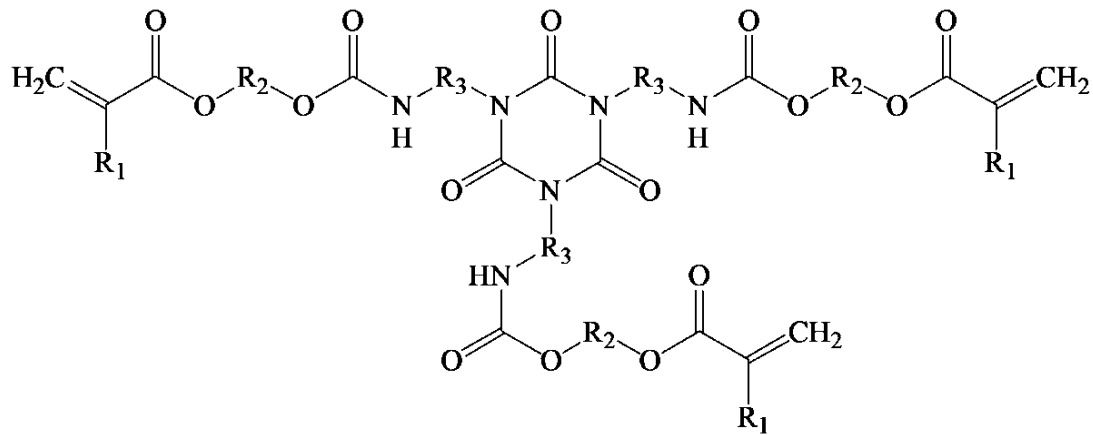
20

30

40

50

## 【化 3 2】



式 C-III

## 【 0 1 1 4】

式中、 $R_1$ は、水素又はメチルであり、 $R_2$ は、2～6個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐アルキレン又はオキシアリレン基であり、 $R_3$ は、置換若しくは非置換ジイソシアナートの反応後に残存する二価基である。該生成物は、典型的にアクリル酸若しくはメタクリル酸の1当量のヒドロキシアリルエステルと反応するジイソシアナートの反応後に、残

存するフリーのイソシアナートの三量化反応によって生成される。  
イソシアナートの形成中に、ジイソシアナートが2つのイソシアナート環の形成に参加し、それによってイソシアナート環が、用いたジイソシアナートによって連結され得る架橋構造を形成できるという共通認識がある。ポリイソシアナートを用いて、この種の架橋形成を増やすこともできるであろう。

ウレタンポリ(アクリラート)の調製に適したジイソシアナートは、技術上周知であり、芳香族、脂肪族、及び脂環式ジイソシアナートが含まれる。該イソシアナートを少量のグリコールで伸ばしてそれらの融点を下げ、液体イソシアナートを形成し得る。

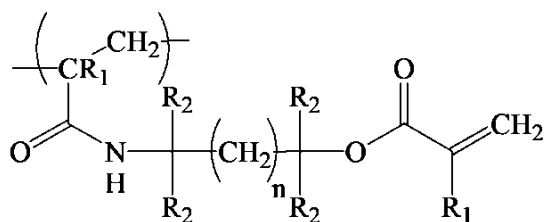
ポリオールとジイソシアナートから形成されたポリイソシアナートとの最後の反応に適したヒドロキシアリルエステルは、ヒドロキシラクチラート、ヒドロキシプロピルアクリラート、ヒドロキシエチルメタクリラート、及びヒドロキシプロピルメタクリラートによって例示される。しかしながら、イソシアナート反応性基を含有するいずれのアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステル又はアクリル酸アミド若しくはアクリル酸アミドもここでは使用可能である。1つのヒドロキシル基を含有する他のアルコールを使用してもよい。モノアルコールは、モノマー又はポリマーであってよい。

該不飽和イソシアナートは、例えば、米国特許第4,195,146号に記載されている。

いくつかの実施形態では、本組成物は、下記式C-IVによって特徴づけられるポリ(アミド-エステル)を含む。

## 【 0 1 1 5】

## 【化 3 3】



式 C-IV

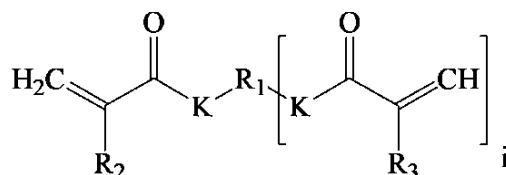
## 【 0 1 1 6】

式中、 $R_1$ は、独立に水素又はメチルであり、 $R_2$ は、独立に水素又は低級アルキルであり、 $h$ は、0又は1である。これらの化合物は、典型的に、複数のペンダントオキサゾリン又は5,6-ジヒドロ-4H-1,3-オキサジン基を有するビニル付加プレポリマーとアクリル酸又はメタクリル酸との反応生成物である。該ポリ(アミド-エステル)は、例えば、英国特許第1,490,308号に記載されている。

いくつかの実施形態では、本組成物は、下記式C-Vによって特徴づけられるポリ(アクリルアミド)又はポリ(アクリラート-アクリルアミド)を含む。

【0117】

【化34】



式 C-V

10

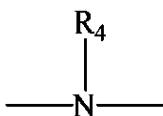
【0118】

式中、 $R_1$ は、異なる炭素原子に結合した一級若しくは二級アミノ基、又はアミノアルコールの場合、異なる炭素原子に結合したアミン及びアルコール基を含有した有機多価アミン又は多価アミノアルコールの多価残基であり； $R_2$ 及び $R_3$ は、独立に水素又はメチルであり； $K$ は、独立に-O-又は下記基

20

【0119】

【化35】



【0120】

であり、

式中、 $R_4$ は、水素又は低級アルキルであり； $i$ は、1～3である。

30

ポリ(アクリルアミド)の調製に適した多価アミンは、少なくとも2個の炭素原子を含有し、2～4(2及び4を含む)つのアミン又はアルコール基を含有してよく、但し、少なくとも1つの基は、一級若しくは二級アミンである。これらには、アルカンアミノアルコール及び芳香族含有アミノアルコールが含まれる。有機残基にエーテル、アミノ、アミド、及びエステル基を含有する多価アミノアルコールも含まれる。

上記化合物の例は、例えば、日本国公報第JP80030502号、第JP80030503号、及び第JP800330504号並びに米国特許第3,470,079号及び英国特許第905,186号に記載されている。

【0121】

当業者には、上述した熱硬化性有機材料は、本発明の実施に使用可能なものの代表例にすぎないという共通認識がある。

40

本組成物に使用してもよい飽和ポリエステル、ポリエーテル、及びポリウレタンには、例えば、米国特許第4,871,811号、第3,427,346号及び第4,760,111号に記載のものが含まれる。飽和ポリエステル樹脂及びポリウレタンは、ハンドレイアップ、スブレイアップ、シートモルディングコンパウンディング、ホットメルト接着剤及び感圧接着剤適用分野に特に有用である。適切な飽和ポリエステル樹脂としては、限定するものではないが、結晶性及び非晶性樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、いずれの適切な技術によっても形成可能である。例えば、飽和ポリエステル樹脂は、芳香族若しくは脂肪族ジカルボン酸又はポリカルボン酸及び脂肪族若しくは脂環式ジオール又はポリオール又はそのプレポリマーの重縮合によって形成され得る。任意に、ポリオールを過剰に添加してヒドロキシル

50

末端基を得るか又はジカルボキシル酸モノマーを過剰に添加してカルボン酸末端基を得ることができる。適切なポリウレタン樹脂は、米国特許第4,760,111号に記載のもののようなジオール又はポリオールとジイソシアナートの反応によって形成可能である。ジオールを過剰に添加して、ポリウレタンの鎖末端にヒドロキシル末端基を得る。飽和ポリエステル及びポリウレタンは、他の種々の成分、例えば、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸エチルコポリマー等を含含有してもよい。

#### 【0122】

成形中の収縮を減らす熱可塑性ポリマー材料を本組成物に含めることもできる。これらの熱可塑性材料を用いて、表面滑らかさが改善された成形品を作り出すことができる。硬化時の収縮を抑制するために本発明の不飽和ポリエステル組成物に熱可塑性樹脂が添加される。熱可塑性樹脂は、液体状態で供給され、1分子にいくつかの重合性二重結合を有する55～70質量パーセントの重合性樹脂に30～45質量パーセントの熱可塑性樹脂が溶解するように調製される。熱可塑性樹脂の例としては、スチレン系ポリマー、ポリエチレン、ポリビニル酢酸系ポリマー、ポリ塩化ビニルポリマー、ポリエチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート又はコポリマー、ABSコポリマー、水素化ABS、ポリカプロラクトン、ポリウレタン、ブタジエンスチレンコポリマー、及び飽和ポリエステル樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂のさらなる例は、下記：塩化ビニルと酢酸ビニル；酢酸ビニルとアクリル酸又はメタクリル酸；スチレンとアクリロニトリル；スチレンアクリル酸とアクリル酸アリル又はメタクリル酸アリル；メタクリル酸メチルとアクリル酸のアルキルエステル；メタクリル酸メチルとスチレン；メタクリル酸メチルとアクリルアミドのコポリマーである。いくつかの実施形態では、5～50質量パーセントの液体熱可塑性樹脂；好ましくは10～30質量パーセントの液体熱可塑性樹脂を混合する。

#### 【0123】

低収縮剤(low profile agent)(LPA)は、主に熱可塑性ポリマー材料で構成されている。LPAを本組成物に含めてよい。これらの熱可塑性中間体は、ほとんど全てのタイプの熱硬化性樹脂系との適合性の残存するいくつかの問題を呈する。ポリマー材料間の不適合性は、樹脂間の不十分な均質性に起因する加工処理の困難さをもたらす。樹脂混合物の相分離が原因で引き起こされる問題としては、地汚れ(scumming)、色の均一性不良、低い表面平滑性及び低光沢がある。従って、それらの調製後に分離することのない均質系を得るために樹脂混合物の安定化に対して助けになるであろう成分を組み入れることが重要である。このために、種々多様の安定剤を本発明に使用することができ、米国特許第3,836,600号及び第3,947,422号に記載のもののようにポリスチレン-ポリエチレンオキシドから得られるブロックコポリマーが挙げられる。ブロックコポリマー安定剤は、米国特許第3,947,422号に記載のように、スチレン及びポリエチレンオキシド含有無水マレイン酸の半エステルから作られる。コード番号W-972でBYK Chemieから入手可能な、ヘキサンジオール、アジピン酸及びポリエチレンオキシドから調製された飽和ポリエステルも有用な安定剤である。他のタイプの安定剤としては、日本国特開平03-174424に記載のように酢酸ビニルブロックコポリマー及び飽和ポリエステルから調製される付加型ポリマーも挙げられる。

#### 【0124】

脂肪酸は、ポリエステルの調製に無制限に使用してよく、本組成物に使用可能である。既知プロセスに従って調製された予備重合脂肪酸又はそれらの脂肪酸エステルが一般的に使用される。高級脂肪酸又は高級脂肪酸エステルの重合によって調製される多塩基重合脂肪酸は、改良された特性と共に良好な接着性、可撓性、耐水性及び耐熱性を提供できるので好ましい。脂肪酸は、飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸のいずれであってもよく、炭素数は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル及びシクロヘキシルエステル等のような8～30、好ましくは12～24、さらに好ましくは16～20であってよい。

好ましい重合脂肪酸としては、不飽和高級脂肪酸、例えば、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸(resinoleic acid)、エレアコステアリン酸(eleacostearic acid)等の重合生成物が挙げられる。トール油脂肪酸、牛脂脂肪酸等の重合生成物を使用することもでき

10

20

30

40

50

る。水素化重合脂肪エステル又は油を使用することもできる。重合脂肪酸中の二塩基カルボン酸(本明細書では以降「ダイマー酸」と呼ぶ)及び三塩基以上のカルボン酸の割合は制限されず、期待される最終的な特性に応じて比率を適宜選択してよい。トリマー酸又はより高級なカルボン酸を使用してもよい。

#### 【0125】

脂肪酸エステルの重合は特に制限されない。通常は上記重合脂肪酸のアルキルエステルを重合脂肪酸エステルとして使用する。前記アルキルエステル、例えばメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、アミルエステル、ヘキシルエステル等及びより高級なアルキルエステル、例えばオクチルエステル、デシルエステル、ドデシルエステル、ペンタデシルエステル、オクタデシルエステル等を使用できるけれども、中でもより低級なアルキルエステルが好ましく、メチルエステル、エチルエステル及びブチルエステルがさらに好ましい。

10

これらの重合脂肪酸及び重合脂肪酸エステルは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用可能である。総多塩基カルボン酸中の重合脂肪酸及び重合脂肪酸エステルの合計の比率は特に制限されず、樹脂組成物の3~40質量%の範囲の様々な割合で使用してよい。

#### 【0126】

同様に本組成物に含めてよい化合物は、種々多様のエポキシ化合物である。典型的に、エポキシ化合物は、ポリエポキシドとも呼ばれるエポキシ樹脂である。ここで有用なポリエポキシドは、ホモポリマー若しくはコポリマーに重合されるモノマー(すなわちビスフェノールAのジグリシジルエーテル)、先端的な高分子量樹脂、又は不飽和モノエポキシド(すなわち、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等)であり得る。最も望ましくは、エポキシ化合物は、平均的に、少なくとも1つのペンダント又は末端1,2-エポキシ基(すなわち、分子毎にビスナルエポキシ基)を含む。

20

有用なポリエポキシドの例としては、多価アルコール及び多価フェノールの両方のポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアミン、ポリグリシジルアミド、ポリグリシジレイミド、ポリグリシジルヒダントイン、ポリグリシジルチオエーテル、ポリグリシジル脂肪酸、又は乾性油、エポキシ化ポリオレフィン、エポキシ化ジ不飽和酸エステル、エポキシ化不飽和ポリエステル、及びこれらの混合物が挙げられる。多価フェノールから調製される多数のエポキシドには、例えば、米国特許第4,431,782号に開示されているものが含まれる。ポリエポキシドは、一価、二価及び三価フェノールから調製可能であり、ノボラック樹脂を含むことがある。ポリエポキシドは、エポキシ化シクロオレフィン；並びにアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル及びアリルグリシジルエーテルのポリマー及びコポリマーであるポリマーポリエポキシドを含むことがある。適切なポリエポキシドは、米国特許第3,804,735号；第3,893,829号；第3,948,698号；第4,014,771号及び第4,119,609号；並びにLee and Naville, Handbook of Epoxy Resins, Chapter 2, McGraw Hill, New York (1967)に開示されている。

30

#### 【0127】

本発明は、種々のポリエポキシドに適用可能であり、一般的に好ましいポリエポキシドは、エポキシド1つ当たり150~2,000の質量を有する多価アルコール又は多価フェノールのグリシジルポリエーテルである。これらのポリエポキシドは、通常は少なくとも2モルのエピハロヒドリン又はグリセロールジハロヒドリンを1モルの多価アルコール又は多価フェノール、及び十分な量の苛性アルカリと反応させて、ハロヒドリンのハロゲンと結合させることによって作製される。生成物は、1つより多くのエポキシドの存在、すなわち、1より大きい1,2-エポキシ当量の特徴とする。

40

組成物は、反応性希釈剤としてモノエポキシド、例えばブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、又はクレシルグリシジルエーテルを含んでもよい。該反応性希釈剤は、一般的にポリエポキシド製剤に添加されてその作業粘度を低減させ、かつ製剤により良い湿潤を与える。

#### 【0128】

ビニルエステル、ウレタン、不飽和及び飽和樹脂と共に希釈剤としてビニルモノマーを

50

含めてもよい。適切なモノマーとしては、例えば、スチレン及びスチレン誘導体、例えば  $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、エチルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、ビニルベンジルクロリド、フルオロスチレン、及びアルコキシスチレン(例えば、パラメトキシスチレン)等のモノマーが挙げられる。使用可能な他のモノマーとしては、2-ビニルピリジン、6-ビニルピリジン、2-ビニルピロール、2-ビニルピロール、5-ビニルピロール、2-ビニルオキサゾール、5-ビニルオキサゾール、2-ビニルチアゾール、5-ビニルチアゾール、2-ビニルイミダゾール、5-ビニルイミダゾール、3-ビニルピラゾール、5-ビニルピラゾール、3-ビニルピリダジン、6-ビニルピリダジン、3-ビニルイソキソゾール、3-ビニルイソチアゾール、2-ビニルピリミジン、4-ビニルピリミジン、6-ビニルピリミジン、い  
10  
ずれものビニルピラジンが挙げられる。他のビニルモノマーの分類として、限定するものではないが、(メタ)アクリラート、ビニル芳香族モノマー、ビニルハライド及びカルボン酸ビニルエステルも含まれる。使用可能な他のモノマーとしては、例えば、ジアリルフタラート、ヘキシルアクリラート、オクチルアクリラート、オクチルメタクリラート、ジアリルイタコナート、ジアリルマレアート、ヒドロキシエチルアクリラート、ヒドロキシエチルメタクリラート、ヒドロキシプロピルアクリラート及びヒドロキシプロピルメタクリラートが挙げられる。上記のものの混合物を利用してもよい。

【0129】

本明細書及び特許請求の範囲で使用する場合、「(メタ)アクリラート」及び類似用語は、メタクリラートとアクリラートの両方を指す。いずれの適切な単官能性又は多官能性ア  
20  
クリラートをも樹脂組成物に使用してよく、例えば、メチル(メタ)アクリラート、エチル(メタ)アクリラート、プロピル(メタ)アクリラート、ヘキシル(メタ)アクリラート、オクチル(メタ)アクリラート、シクロヘキサノール(メタ)アクリラート、フェノキシエチル(メタ)アクリラート、エチレングリコールジメタクリラート、ブタンジオールジメタクリラート、ヘキサジオールジメタクリラート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリラート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート、トリメチロールプロパントリアクリラート、トリメチロールメタンテトラメタクリラート、ペンタエリスリトールテトラメタクリラート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリラート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリラート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリラート、エトキシ化多  
30  
価フェノールジアクリラート及びジメタクリラート(フェノールのOH基1個当たり1~30個のエチレンオキシド単位含有)、プロポキシ化多価フェノールジアクリラート及びジメタクリラート(フェノールのOH基1個当たり1~30個のプロピレンオキシド基含有)がある。いくつかの有用な二価及び多価フェノールの例としては、カテコール；レゾルシノール；ヒドロキノン；4,4'-ビフェノール；4,4'-イソプロピリデンビス(o-クレゾール)；4,4'-イソプロピリデンビス(2-フェニルフェノール)；アルキリデンジフェノール、例えばビスフェノールA；ピロガロール；フロログルシドール；ナフタレンジオール；フェノールノホルムアルデヒド樹脂；レゾルシノールノホルムアルデヒド樹脂；及びフェノールノレゾルシノールノホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。上記ジアクリラート及びポリアクリラートの混合物を利用してもよい。他の例としては、限定するものではないが、オキシラ  
40  
ニル(メタ)アクリラート、例えば2,3-エポキシブチル(メタ)アクリラート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリラート、10,11-エポキシウンデシル(メタ)アクリラート、2,3-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリラート、グリシジル(メタ)アクリラート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリラート、例えば3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリラート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリラート、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリラート、1,10-デカンジオール(メタ)アクリラート、アミノアルキル(メタ)アクリラート、例えばN-(3-ジメチルアミノペンチル(メタ)アクリラート、3-ジブチルアミノヘキサデシル(メタ)アクリラート；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のニトリル及び他の窒素含有(メタ)アクリラート、例えばN-((メタ)アクリロイルオキシエチル)ジイソブチルケチミン、N-((メタ)アクリロイルエトキシエチル)ジヘキサデシルケチミン、(メタ)アクリロイルアミドアセトニトリル、2-(メタ)アクリルオキシエチルメチルシアナミド、シアノエチル(メタ)アクリ  
50

ラート、アリール(メタ)アクリラート、例えばベンジル(メタ)アクリラート又はフェニル(メタ)アクリラート(いずれの場合もアクリル残基は、非置換であるか又は4回まで置換され得る)；カルボニル含有(メタ)アクリラート、例えば2-カルボキシエチル(メタ)アクリラート、カルボキシメチル(メタ)アクリラート、オキサゾリジニルエチル(メタ)アクリラート、N-((メタ)アクリロイルオキシ)ホルムアミド、アセトニル(メタ)アクリラート、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-(メタ)アクリロイル-2-ピロリジノン、N-(2-(メタ)アクリロイルオキシオキシエチル)-2-ピロリジノン、N-(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-2-ピロリジノン、N-(2-(メタ)イルアクリロイルオキシペンタデセニル)-2-ピロリジノン、N-(3-(メタ)アクリロイルオキシヘプタデセニル)-2-ピロリジノン；エーテルアルコールの(メタ)アクリラート、例えばテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリラート、ビニルオキシエトキシエチル(メタ)アクリラート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリラート、1-ブトキシプロピル(メタ)アクリラート、1-メチル-(2-ビニルオキシ)エチル(メタ)アクリラート、シクロヘキシルオキシメチル(メタ)アクリラート、メトキシメトキシエチル(メタ)アクリラート、ベンジルオキシメチル(メタ)アクリラート、フルフリル(メタ)アクリラート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリラート、2-エトキシエトキシメチル(メタ)アクリラート、2-エトキシエチル(メタ)アクリラート、アリルオキシメチル(メタ)アクリラート、1-エトキシブチル(メタ)アクリラート、エトキシメチル(メタ)アクリラート；ハロゲン化アルコールの(メタ)アクリラート、例えば2,3-ジブromoプロピル(メタ)アクリラート、4-ブromoフェニル(メタ)アクリラート1,3-ジクロロ-2-プロピル(メタ)アクリラート、2-ブromoエチル(メタ)アクリラート、2-ヨードエチル(メタ)アクリラート、クロロメチル(メタ)アクリラート；リン、ホウ素、及び/又はケイ素含有(メタ)アクリラート、例えば2-(ジメチルホスファート)プロピル(メタ)アクリラート、2-(エチルホスフィット)プロピル(メタ)アクリラート、ジメチルホスフィノエチル(メタ)アクリラート、ジメチルホスフィノメチル(メタ)アクリラート、ジメチルホスホノエチル(メタ)アクリラート、ジメチル(メタ)アクリロイルホスホナート、ジブromoプロピル(メタ)アクリロイルホスファート、2-(ジブチルホスホノ)エチルメタクリラート、2,3-ブテレン(メタ)アクリロイルエチルボラート、メチルジエトキシ(メタ)アクリロイルエトキシシラン、ジエチルホスファート(phospahto)エチル(メタ)アクリラート；硫黄含有(メタ)アクリラート、例えばエチルスルフィニルエチル(メタ)アクリラート、4-チオシアナトブチル(メタ)アクリラート、エチルスルホニルエチル(メタ)アクリラート、チオシアナトメチル(メタ)アクリラート、メチルスルホニルメチル(メタ)アクリラート、ビス((メタ)アクリロイルオキシエチル)スルフィドが挙げられる。

#### 【0130】

ビニルエステル、不飽和ポリエステル、飽和ポリエステル、及びポリウレタンと共に使用するビニルモノマー及び多官能性アクリラートは、好ましくは中に溶解され得る成分の質量に基づいて約10～50、さらに好ましくは約20～40質量パーセントの各種量で使用してよい。

添加剤としては、予想されるフリーラジカルの形成によって開始される可能性のあるいずれの架橋連鎖反応をも停止又は遅延させるために樹脂混合物に添加される抑制剤が挙げられる。フリーラジカルは、熱及び光による分子間の相互作用等のいくつかの異なる機構を介して炭素-炭素二重結合のところに形成され得るので、フリーラジカル形成の可能性は非常に高い。これが起これば、樹脂の貯蔵中に樹脂が架橋するかなり大きな可能性がある。従って、系中の適量の抑制剤は、安定性問題を最小限にするのに有用である。適切な抑制剤としては、限定するものではないが、ヒドロキノン(HQ)、トル-ヒドロキノン(THQ)、ビスフェノールA(BPA)、ナフトキノン(NQ)、p-ベンゾキノン(p-BQ)、ブチル化ヒドロキソトルエン(BHT)、ヒドロキノンモノメチルエーテル(HQMME)、モノ三級ブチルヒドロキノン(MTBHQ)、ジ三級ブチルヒドロキノン(DTBHQ)、三級ブチルカテコール(TBC)、及び他の置換及び非置換フェノール並びに上記のものの混合物が挙げられる。本発明ではニトロキシド開始剤を抑制剤として使用することもできる。

#### 【0131】

他の重合抑制剤としては、安定ヒンダードニトロキシル化合物、例えばN,N-ジ-tert-ブ

チルニトロキシド；N,N-ジ-tert-アミルニトロキシド；N-tert-ブチル-2-メチル-1-フェニル-プロピルニトロキシド；N-tert-ブチル-1-ジエチルホスホノ-2,2-ジメチルプロピルニトロキシド；2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-ジメチルアミノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-エタノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；2,2,5,5-テトラメチルピロリジニルオキシ；3-アミノ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジニルオキシ；2,2,4,4-テトラメチル-1-オキサ-3-アザシクロペンチル(pcntyl)-3-オキシ；2,2,4,4-テトラメチル-1-オキサ-3-ピロリニル-1-オキシ-3-カルボン酸；2,2,3,3,5,5,6,6-オクタメチル-1,4-ジアザシクロヘキシル-1,4-ジオキシ；4-ブromo-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-クロロ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-ヨード-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-フルオロ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-シアノ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-カルボキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-カルボメトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ；4-カルボエトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-シアノ-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ；4-カルボエトキシ-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-ヒドロキシ-4-(1-ヒドロキシプロピル)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジニルオキシ；4-メチル(mcthyl)-2,2,6,6-テトラメチル(nlcthyl)-1,2,5,6-テトラヒドロピリジニルオキシ等が挙げられる。さらなる有用な安定ヒンダードニトロキシル抑制剤は、それらの全体をここに援用する特許公報WO01/40404A1、WO01/40149A2、WO01/42313A1、米国特許4,141,883、US6,200,460、US5,728,872に記載されている。

10

20

本発明のいくつか実施形態によれば、様々な量の抑制剤を利用してよい。好ましくは、抑制剤は、反応物の質量に基づいて、約0.001～約0.5質量パーセント、さらに好ましくは約0.04～約0.1質量パーセントに及ぶ。

#### 【0132】

適切な非繊維性フィラーは、本質的に最終製品のコストを削減する手段であると同時に重合硬化化合物の物理的性質のいくつかを下げることで多い不活性な粒状添加剤である。本発明で使用するフィラーとしては、種々の形態及び起源の炭酸カルシウム、種々の形態及び起源のシリカ、ケイ酸塩、種々の形態及び起源の二酸化ケイ素、種々の形態及び起源の粘土、長石、カオリン、亜麻、ジルコニア、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、種々の形態の木材、ガラス(粉碎、プレートレット、球体、マイクロバルーン)、プラスチック(粉碎、プレートレット、球体、マイクロバルーン)、再生ポリマー複合材粒子、種々の形態の金属、金属酸化物又は水酸化物(貯蔵寿命又は粘度を変えるものを除く)、金属水素化物又は金属水和物、炭素粒子又は顆粒、アルミナ、アルミナ粉末、アラミド、青銅、カーボンブラック、カーボンファイバー、セルロース、 $\alpha$ -セルロース、石炭(粉末)、綿、繊維状ガラス、グラファイト、ジュート、モリブデン、ナイロン、オーロン、レーヨン、非晶質シリカ、サイザル繊維、フルオロカーボン及び木粉が挙げられる。

30

当技術分野で既知の技術に従って繊維性材料を樹脂に組み入れてもよい。繊維の添加は、基材を形成する重合硬化組成物を強化するか又は堅くするための手段を与える。よく使用するタイプは、無機結晶又はポリマー、例えばガラス繊維、石英繊維、シリカ繊維、繊維性セラミック、例えば、アルミナ-シリカ(耐火セラミック繊維)；ホウ素繊維、炭化ケイ素、炭化ケイ素ウイスキー又はモノフィラメント、金属酸化物繊維、例えばアルミナ-ホウ素-シリカ、アルミナ-クロミア-シリカ、ジルコニア-シリカ等である。有機ポリマー繊維、例えば、炭素繊維、繊維性グラファイト、アセタート、アクリル樹脂(アクリロニトリルを含めて)、脂肪族ポリアミド(例えばナイロン)、芳香族ポリアミド、オレフィン(例えば、ポリプロピレン、ポリエステル、超高分子量ポリエチレン)、ポリウレタン(例えば、Spandex)、 $\alpha$ -セルロース、セルロース、再生セルロース(例えば、レーヨン)、ジュート、サイザル、ビニルクロリド、ビニリデン、亜麻、及び熱可塑性繊維；金属繊維、例えば、

40

50

アルミニウム、ホウ素、青銅、クロム、ニッケル、ステンレススチール、チタン又はそれらの合金；及び「ウイスキー」、単一、無機結晶。好ましくは、樹脂組成物に基づいて0～80質量%の量、さらに好ましくは20～60質量%の量でフィラーを加える。

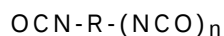
### 【0133】

当業者に既知の多くの公表文献及び特許に記載されているもののような難燃性化合物を本発明に含めてもよい。難燃性組成物の調製には、例えば、臭素化難燃性化合物が有用である。好ましい臭素化難燃性化合物としては、例えば、1,3,5-トリス(2,4,6-トリブロモフェノキシ)トリアジン、臭素化ポリスチレン、臭素化シクロデカン、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、アルキル若しくはアリール又は混合芳香族-脂肪族リン酸エステル、例えばトリフェニル、トリクレシルホスファート、ジフェニル-(2-エチルヘキシル)ホスファート、トリス(2-クロロイソ(sio)プロピル)ホスファート、トリチルホスファート、トリ-n-ブチルホスファート、トリ-イソブチルホスファート、ジ-n-ブチルホスファート、トリス(アリルフェニルホスファート)、トリス(2-メトキシ-4-アリルホスファート)、トリス(2-プロピルフェニル)ホスファート、トリ(4-ビニルフェニル)ホスファート、ビスフェノール-A等のビスフェノール、レゾルシノール若しくはヒドロキノンのビス(ジフェニルリン酸エステル)、レゾルシノールビス(2,6-ジキシレニルホスファート)、ビス(ジフェニルホスホルアミド)、ホスホナート、例えばジメチル(dimethy)メチルホスホナート、ジメチルプロピルホスホナート、ホスファイト、例えばジメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、メラミンポリホスファート、メラミンシアヌラート、金属ホスファイト、無機金属ホスファイト、赤リン、アンモニウムポリホスファート等及びこれらの混合物が挙げられる。

### 【0134】

バルクモルディングコンパウンディング(Bulk Molding Compounding)、シアー(Sheer)モルディングコンパウンディングのために組成物を使用する場合、任意に増粘剤が、モルディングコンパウンドの質量に基づいて、該化学的増粘剤の質量で0.05～10パーセントの範囲、好ましくは0.2～5パーセントの範囲で添加される。増粘剤は、コンパウンディング混合物の粘度の増加を促進するために添加される。例としては、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>、MgO又はMg(OH)<sub>2</sub>が挙げられる。モルディングコンパウンド技術分野の当業者が考えるいずれの適切な化学的増粘剤をも使用してよい。増粘剤は、本発明のポリマーに存在するカルボキシル基と配位するか又は上述のものからそれと共に添加される他のいずれかのポリマーに配位する。

含めてもよい他の増粘剤はイソシアナートである。これらの物質は、本発明のポリマー又は上述のものからそれと共に添加される他のポリマーに存在し得るヒドロキシル基と反応する。本発明で利用するポリイソシアナートは、1分子当たり2個以上のイソシアナート基を有し、かつ300未満のイソシアナート当量を有する芳香族、脂肪族及び脂環式ポリイソシアナートである。好ましくはイソシアナートは、本質的にエチレン性不飽和を含まず、かつ不飽和ポリエステルと反応する能力がある他の置換基を持たない。上記反応に用いられる多官能性イソシアナートは当業者に周知である。本発明の目的では、ジイソシアナートには、例えば、W. SiefkenによってJustus Liebigs Annalen der Chemie, 562, ページ75～136, (1949)に記載されているタイプの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族(araliphatic)、芳香族及びヘテロ環式ジイソシアナート、例えば、下記式に対応するものが含まれる。



式中、nは、1～3に等しく、Rは、約4～25個の炭素原子、好ましくは4～15個の炭素原子を有し、かつイソシアナート基と反応できるいずれの基をも含まない二官能性脂肪族、脂環式、芳香族、又は芳香脂肪族基を表す。例となるジイソシアナートとしては、限定するものではないが、トルエンジイソシアナート；1,4-テトラメチレンジイソシアナート；1,4-ヘキサメチレンジイソシアナート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート；1,12-ドデカレンジイソシアナート；シクロブタン-1,3-ジイソシアナート；シクロヘキサン-1,3-ジイソシアナート；シクロヘキサン-1,4-ジイソシアナート；1-イソシアナト-3,3,5-トリメ

チル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン；2,4-ヘキサヒドロトリレンジイソシアナート；2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアナート；2,6-ヘキサヒドロ-1,3-フェニレンジイソシアナート；2,6-ヘキサヒドロ-1,4-フェニレンジイソシアナート；ペルヒドロ-2,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート；ペルヒドロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート；1,3-フェニレンジイソシアナート；1,4-フェニレンジイソシアナート；2,4-トリレンジイソシアナート；2,6-トルエンジイソシアナート；ビフェニルメタン-2,4'-ジイソシアナート；ビフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート；ナフタレン-1,5-ジイソシアナート；1,3-キシレンジイソシアナート；1,4-キシレンジイソシアナート；4,4'-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアナート)；4,4'-イソプロピル-ビス-(シクロヘキシルイソシアナート)；1,4-シクロヘキシルジイソシアナート；3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアナート(IPDI)；1-メチオキシ(methoxy)-2,4-フェニレンジイソシアナート；1-クロロフェニル(pyhenyl)-2,4-ジイソシアナート；p-(1-イソシアナトエチル)-フェニルイソシアナート；m-(3-イソシアナトブチル)-フェニルイソシアナート；及び4-(2-イソシアナート-シクロヘキシル-メチル)-フェニルイソシアナートが挙げられる。上記のいずれもの混合物を利用してよい。妥当であると判断された場合は、アミノ官能基等の他の官能基を含有するジイソシアナートを利用してよい。

#### 【0135】

本成形組成物の好ましい多官能性イソシアナート添加剤は、60～3000の分子量のジオール又はトリオール1当量と過剰の多官能性イソシアナートの間の1工程付加反応によって調製される二官能性添加剤から成り得る。多官能性イソシアナートの過剰量は、混合物全体の0.01～50質量パーセントの量、最も好ましくは混合物の1～30質量パーセントの量のジオール又はトリオールとの反応後に、混合物中で未反応多官能性イソシアナートが自由なままにしておくのに十分な量で添加される。ジオール又はトリオールを多官能性イソシアナートと関与させる反応においては、触媒を利用するのが好ましい。このために当業者に既知の多くの触媒を使用してよい。適切な触媒は、参照することによりその開示内容をここに援用する米国特許第5,925,409号及び第4,857,579号に記載されている。分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基及び35～1,100mgKOH/gのヒドロキシル価を有する多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、200～3000の分子量を有するポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール、200～3000の分子量を有するポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

#### 【0136】

本組成物及び方法は、カルボジイミド、好ましくは約1～約1000個の反復単位を含有するカルボジイミド中間体を用いてよい。ポリカルボジイミドを利用するのが好ましい。添加量によっては、活性水素を有する樹脂又は成分と反応させるためにカルボジイミドを使用する。例えば、不飽和ポリエステル樹脂の酸価を小さくするか又は樹脂の粘度を高めてゲル様物質を形成するため。例となるカルボジイミドは、参照することによりその開示内容全体をここに援用するNavaらの米国特許第5,115,072号に記載されている。

一般に、カルボジイミドは、好ましくはポリカルボジイミドであり、これには脂肪族、脂環式、又は芳香族ポリカルボジイミドが含まれる。ポリカルボジイミドは、当業者に既知の多くの反応スキームによって調製可能である。例えば、ポリカルボジイミドは、イソシアナート含有中間体及びジイソシアナートを適切な反応条件下で反応させることによって合成可能である。イソシアナート含有中間体は、典型的に活性水素含有モノマーである成分とジイソシアナートの間の反応によって形成し得る。ポリカルボジイミドを形成するためのイソシアナートの重合によって調製されたポリカルボジイミドも含められ、これらは引き続き活性水素含有成分と反応する。

いくつかの実施形態では、カルボジイミド中間体は、下記式から成る群より選択される式によって表される。

#### 【0137】

10

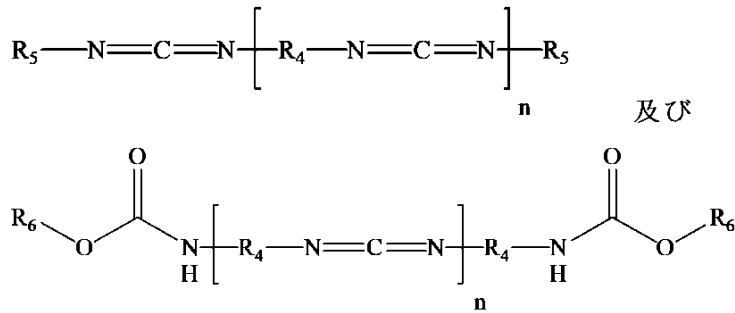
20

30

40

50

## 【化 3 6】



10

## 【0138】

式中、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、独立に、アルキル、アリール、及び少なくとも1つのラジカルを含有する化合物から成る群より選択され；R<sub>6</sub>は、1～1000個の反復単位を有するモノマー単位又はポリマー単位であってよく；nは、0～100の範囲である。

カルボジイミドは、好ましくは反応物の質量に基づいて約0.10～約50質量%、さらに好ましくは約1～約20質量パーセントの範囲の割合で用いられる。

用語「添加剤」は、ポリマーの特性を改変するために用いられるいずれの製品をも意味するものと理解されている。例えば、ブレンドの調製においては、強化剤の使用は、結果として生じる硬化物質の機械的特性を高め、UV安定剤の添加は、UV照射による劣化を防止する。

20

添加剤には、R. Gachter and Mullerによって、“Plastic additives”, Hanser Publishers, 1990の1～104ページに記載されているもののようなフェノール型酸化防止剤がある。マンニヒ型酸化防止剤、特に本願の目的に適したフェノール及びナフトールには、ヒンダード芳香族アルコール、例えばヒンダードフェノール及びナフトール、例えば、参照することによりその開示内容全体をここに援用する米国特許第4,324,717号に記載のものが含まれる。

当業者に既知のさらなる添加剤を本発明の樹脂組成物に利用してよく、例えば、パラフィン、潤滑剤、流動剤、脱泡剤、流動剤、湿潤剤、UV安定剤、放射線硬化開始剤(すなわち、UV硬化開始剤)及び収縮低減添加剤が挙げられる。種々の割合のこれらの添加剤を樹脂組成物に使用することができる。

30

本発明の成形組成物に内部離型剤(internal release agent)を添加するのが好ましい。脂肪族金属塩、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム又はステアリン酸アルミニウムを内部離型剤として使用することができる。添加される内部離型剤の量は、0.5～5.0質量パーセントの範囲、好ましくは0.4～4.0質量パーセントの範囲内である。従って、型から取り出す時に成形品に如何なる亀裂の発生もなく安定した離型を行なうことができる。

## 【0139】

ラジカル重合によって調製されたアクリル樹脂を混合物に使用し得る。アクリル樹脂は、好ましくは約1～100mgのKOH/g、さらに好ましくは約5～50mgのKOH/g、最も好ましくは約10～30mgのKOH/gの範囲の酸価を有する。アクリル樹脂は、好ましくは5～300、さらに好ましくは約25～200、最も好ましくは50～150の範囲のヒドロキシル価を有する。アクリル樹脂は、ポリスチレン標準物質に対するGPCにより決定される約1000～約100,000、さらに好ましくは約2000～約50,000の好ましい数平均分子量を有する。アクリル樹脂は、好ましくは約1.5～約30、さらに好ましくは約2～15の多分散性を有する。示差走査熱量測定法によって測定されるアクリル樹脂のT<sub>g</sub>は、好ましくは約-30～約150、さらに好ましくは約-10～約80である。

40

使用するスチレンアクリル樹脂は、カルボキシル、ヒドロキシル、シロキシ、又はスルホン酸基を含有する約0.5～30質量パーセント(最も好ましくは約1～15質量パーセント)の官能性メルカプタン(mercaptam)、及び約70～約99.5質量パーセント(最も好ましくは

50

85～99質量パーセント)のエチレン性不飽和モノマーから形成するのが好ましい。例となるスチレン/アクリル樹脂は、Boutevin et al., Eur. Polym. J., 30; No. 5, pp. 615-619、及びRimmer et al., Polymer, 37; No. 18, pp. 4135-4139に記載されている。米国特許第3,050,511号及び第3,836,600号に記載されているアルケニル芳香族炭化水素とアルキレンオキシドのブロックコポリマーも含まれる。

#### 【0140】

種々のヒドロキシル及びカルボキシル末端ゴムを強化剤として使用してもよい。該材料の例は、参照することによりその開示内容全体をここに援用する米国特許第4,100,229号；及びJ.P. Kennedy, J. Macromol. Sci. Chem. A21, pp. 929(1984)に提示されている。該ゴムとしては、例えば、カルボニル末端及びヒドロキシルポリジエンがある。例となるカルボニル末端ポリジエンは、BF Goodrich of Cleveland, OHから商品名Hycar™で市販されている。例となるヒドロキシル末端ポリジエンは、Malvern, PAのAtochem, Inc.、及びHouston, TXのShell Chemicalから市販されている。

10

いくつかのポリシロキサンを強化剤として使用してよい。適切なポリシロキサンの例としては、ポリ(アルキルシロキサン)、(例えば、ポリ(ジメチルシロキサン))があり、シラノール、カルボキシル、及びヒドロキシル基を含む化合物が含まれる。ポリシロキサンの例は、Chiang and Shu, J. Appl. Pol. Sci. 361, pp. 889-1907, (1988)に記載されている。

種々のヒドロキシル及びカルボキシル末端ポリエステルは、Zhang and Wang, Macromol. Chem. Phys. 195, 2401-2407(1994)；In 't Velt et al, J. Polym. Sci. Part A, 35, 219-216(1997)；Youqing et al, Polym. Bull. 37, 21-28(1996)に記載されているように、ラクトン(例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン)から調製される。

20

#### 【0141】

“Telechelic Polymers: Synthesis and Applications”, Editor: Eric J. Goethals, CRC Press, Inc. 1989に記載されているもののような種々のテレケリックポリマー(Telechelic Polymer)も本発明に含まれる。

アルコール、フェノール(アルキルフェノールを含めて)、及びカルボン酸から得られる種々のポリエトキシ化及びポリプロポキシ化ヒドロキシル末端ポリエーテルを強化剤として使用することができる。これらの物質を形成する際に使用し得るアルコールとしては、限定するものではないが、トリデシルアルコール、ラウリルアルコール、及びその混合物が挙げられる。商業的に適切なポリエトキシ化及びポリプロポキシ化オレイルアルコールは、商品名Rhodasurf(商標)でRhone-Poulenc of Cranbury, NJによって、Emery Industries of Cincinnati, OhioによるTrycol(商標)と共に販売されている。使用可能なフェノール及びアルキルフェノールの例としては、限定するものではないが、オクチルフェノール、ノニルフェノール、トリステチルフェノール、及びその混合物が挙げられる。商業的に適切なトリステチルフェノールとして、限定するものではないが、Rhone-PoulencによるIgepal(商標)、並びにRohm and Haas of Philadelphia, PAによるTriton(商標)がある。

30

#### 【0142】

不飽和樹脂は、貯蔵タンク、車体パネル、ボート建造物、タブシャワー、人工大理石、固体表面、ポリマーコンクリート、パイプ及びパイプライン再構築用インナーライナーを含めた成形品の形成に特によく適している。他の適用分野としては、ゲルコート及びコーティングがある。不飽和樹脂は、単独で又は他の適切な材料と併せて使用してよい。樹脂を他の材料(例えば、繊維強化材及びフィラー)と共に使用するとき、典型的に、それらを用いて、例えば、引き抜き成形、シートモールドイングコンパウンディング(SMC)、スプレイアップ、ハンドレイアップ、樹脂トランスファー成形、真空射出成形、樹脂トランスファー成形及び真空補助樹脂トランスファー成形等のいずれかの既知プロセスによって、貯蔵タンク、車体パネル、ボート建造物、タブシャワー等の強化製品を形成する。

40

#### 【0143】

本発明の組成物によっていくつかの利点を与えられる。生成物は、エステル又はウレタ

50

ン結合を含有するいずれの典型的な熱硬化性樹脂より多い量の炭素-炭素結合を有するので、それらは熱安定性及び加水分解安定性に対して感受性が低い。これらのエステル結合を単純だが最も安定性のある炭素-炭素 $\sigma$ 結合に置き換えると、加水分解に対しても熱に対してもより安定であるのみならず、化学的耐性もある不飽和熱硬化性樹脂をもたらす。熱硬化性樹脂に関する極めて重要な問題は、それらの線収縮がほとんどの一般的な樹脂について5パーセントに達し得ることである。さらに、本発明の樹脂は、イソシアナート又は酸無水物と反応し得るヒドロキシル基及び他のエポキシ含有物質と反応し得る酸基を有する。酸基を用いて、マグネシウム、亜鉛又はカルシウム酸化物等の金属塩と配位させることもできる。これらの反応は、とりわけ、SMC適用分野、引き抜き成形、接着剤、及び開放型用生成物の調製に重要である。本発明の樹脂は、単独で又は他の熱硬化性若しくは熱可塑性樹脂と組み合わせて低収縮率を有する。これらの利点を説明するための例を以下に示す。

10

#### 【0144】

他のエチレン性不飽和モノマー又はポリマーと重合を起こすことができる反応性官能基を含有するポリマー、コポリマー又はオリゴマーは、主モノマーとしてのスチレンモノマーを種々のエチレン性不飽和モノマーと組み合わせて使用することによって調製される。本発明の目的では、ニトロキシド媒介ラジカル重合によって本発明に有用な低分子量ポリマー、コポリマー及びオリゴマーを調製することが好ましい。ポリマー中間体及び/又はオリゴマー中間体は、骨格中の反復単位として組み込まれるエチレン性不飽和型モノマーから形成される。エチレン性不飽和型モノマーは、溶媒として機能して重合を行ない、かつ反応性モノマーとして機能してポリマー及び/又はオリゴマー樹脂生成物を形成する。モノマーの少なくとも1種は、さらに他の部分と反応できる反応性官能基を含有する。モノマーに含まれる反応性官能基としては、限定するものではないが、ヒドロキシル、エポキシ、フェノール、チオール、アミノ、及び他の活性水素含有モノマーがある。好ましい官能基は、エポキシ、ヒドロキシル、カルボキシル、アミノ及びフェノールである。

20

#### 【0145】

官能基を含有するポリスチレン中間体は、エチレン性不飽和部分を含有する他のモノマーとさらに反応することができる。例えば、骨格に沿ってエポキシ基を含むポリスチレン中間体は、アクリル酸又はメタクリル酸等のモノマーとさらに反応することができる。別の例として、2-イソシアナトエチルメタクリレート等のイソシアナートアクリレートとさらに反応できるヒドロキシル官能基を含有するポリスチレン中間体の調製を挙げることができる。1当量のヒドロキシエチルメタクリレートと反応したジイソシアナートを用いてもよい。別の例として、エポキシ官能性を含むアクリレート又はメタクリレートとさらに反応できる酸基官能性を含有するポリスチレン中間体の調製を挙げることができる。

30

本発明の目的では、官能基を含有する両ポリスチレン中間体、好ましくは反応性基を含有するものを用いて硬化性組成物を調製することができる。さらに、ポリマー中間体及び/又はオリゴマー中間体を種々のポリマーと併用して、混合物中の材料の構造及び性質に応じて広範囲の特性を有する混合物を形成することができる。

本発明のいくつかの実施形態では、基材又は強化材料に硬化可能な熱硬化性組成物を適用することによって、例えば基材又は強化材料に含浸させるか又はコーティングし、硬化可能組成物を硬化させることによって複合品を形成することができる。これらの材料から達成される特性は、モールディング、積層、インフュージョン、引き抜き成形、カプセル封入、コーティング、接着剤、プリプレグ、電気部品及び電子部品を挙げることができる。種々の適用分野に使用可能な複合材系を提供することができる。

40

#### 【実施例】

#### 【0146】

実施例

専門用語：

Mn-Hydro-Cure(登録商標)III - 9.0%マンガン

AcBL -  $\alpha$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン

50

|                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| EtAcAc - エチルアセチルアセトナート                                                                                                                                                                                                 |    |
| MAcAc - メチルアセチルアセトナート                                                                                                                                                                                                  |    |
| TAcAc - Tert-ブチルアセチルアセトナート                                                                                                                                                                                             |    |
| DDD - 2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン                                                                                                                                                                                       |    |
| NQ - 1,4-ナフトキノン                                                                                                                                                                                                        |    |
| PBQ - パラ-ベンゾキノン                                                                                                                                                                                                        |    |
| THQ - トルヒドロキノン                                                                                                                                                                                                         |    |
| Ethanox 4703 - 2,6-ジ-tert-ブチル- $\alpha$ -ジメチル-アミノ-p-クレゾール                                                                                                                                                              |    |
| Potassium - オクト酸カリウム(potassium octoate)                                                                                                                                                                                |    |
| DMPT - N,N-ジメチル-p-トルイジン                                                                                                                                                                                                | 10 |
| BiPy - 2,2'-ビピリジン                                                                                                                                                                                                      |    |
| DDSH - ドデシルメルカプタン                                                                                                                                                                                                      |    |
| TaAcid - 酒石酸                                                                                                                                                                                                           |    |
| Asc. Acid - アスコルビン酸(ビタミンC)                                                                                                                                                                                             |    |
| Sty - スチレン                                                                                                                                                                                                             |    |
| MMA - メチルメタクリラート                                                                                                                                                                                                       |    |
| PEMA - フェノキシエチルメタクリラート                                                                                                                                                                                                 |    |
| CHMA - シクロヘキシルメタクリラート                                                                                                                                                                                                  |    |
| BuDMA - ブタンジオールジメタクリラート                                                                                                                                                                                                |    |
| HDDA - ヘキサジオールジアクリラート                                                                                                                                                                                                  | 20 |
| NPGDMA - ネオペンチルグリコールジメタクリラート                                                                                                                                                                                           |    |
| TMPTA - トリメチロールトリアクリラート                                                                                                                                                                                                |    |
| Polylite 31612-25 - プロピレングリコール/無水マレイン酸不飽和ポリエステルである。                                                                                                                                                                    |    |
| Polylite HS 35060 - ビスフェノールAジメタクリラート中間体である。                                                                                                                                                                            |    |
| Polylite HS 35065 - イソフタル酸型ジメタクリラート中間体である。                                                                                                                                                                             |    |
| DION 44070-00 - 低分子量エポキシビスフェノールAビニルエステルである。                                                                                                                                                                            |    |
| DION 32774-00 - ノボラックエポキシビニルエステルである。                                                                                                                                                                                   |    |
| DION 9102-70 - ビスフェノールA鎖伸長エポキシビニルエステルである。                                                                                                                                                                              |    |
| GT - ゲル化時間(分)。                                                                                                                                                                                                         | 30 |
| TTP - 最高発熱が達成されるまでの総時間(分)。                                                                                                                                                                                             |    |
| EXO - 硬化プロセス中に達したピーク発熱( )。                                                                                                                                                                                             |    |
| 重合性成分の混合物に組み入れた成分について、下表に示す量は、100部の反応性混合物に基づいて100分の1単位(pph)又は100万分の1単位(ppm)として与えてある。量及び濃度は、本テキスト又は文脈がvol/wtの単位を指示しない限り、wt/wt単位で与えてある。下記例は、本発明を説明するために提供するものであり、本発明の限定と解釈すべきでない。                                        |    |
| 【0147】                                                                                                                                                                                                                 |    |
| サンプル調製：                                                                                                                                                                                                                |    |
| 100グラムの液体熱硬化性樹脂に、後述するように本発明の請求項に係る成分の所定量を添加した。全ての成分を混合し、舌圧子を用いて定期的に樹脂のゲル化についてチェックした。樹脂がゲル化したら、その時間を記録し、熱電対を樹脂に挿入して、硬化反応から生じた発熱を測定した。観察された最高温度と共に発熱を記録した。熱硬化系を硬化させるための種々の方法に関する例を下表に示す。                                 | 40 |
| 重合性組成物の調製及び硬化のためにはいくつかの手法を利用することができる。例えば、ある手法では、ラジカル重合性成分(a)を、マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体(b)と、三級アミン又はホスフィン(c)及び窒素含有ヘテロ環又はチオール化合物(d)と共に混ぜ合わせる。この重合性組成物を所望期間貯蔵し、組成物を熱硬化性樹脂として使用したいときに、重合性組成物を1,3-ジオキソ化合物(f)と混ぜ合わせて重合を開始し、架橋物質を形成する。 | 50 |

第2の手法として、ラジカル重合性成分(a)をポリヒドロキシカルボン酸(例えば酒石酸又はアスコルビン酸)又はチオール化合物(e)、及び1,3-ジオキソ化合物(f)と混ぜ合わせる。この重合性組成物を所望期間貯蔵し、組成物を熱硬化性樹脂として使用したいときに、マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体(b)を重合性組成物と混ぜ合わせて重合を開始し、架橋ネットワークを形成する。他の可能な手法としては、限定するものではないが、(a)を(c)、(d)及び(f)と混ぜ合わせた後に(b)を添加して架橋ネットワークを形成することが挙げられる。(a)及びその組成物の化学的性質によっては、成分(a)～(g)の他の組み合わせが適切なことがある。いくつかの実施形態では、重合性組成物の成分を組み合わせる手法は、熱硬化性成分、抑制剤、組成物の一部であるいずれもの添加剤、及び最終的な意図した適用分野に基づいて選択されるとになる。

10

#### 【0148】

重合性組成物から生成された硬化物質の機械的特性(例えば歪み温度(HDT)及び物理的性質)を評価するため、上記手法を用いてクリアな鋳造物を調製してから室温で一晩硬化を行なった後、次の日に180 °F(82.2 °C)で2時間及び250 °F(121.1 °C)で2時間、後硬化を行なった。Instron装置を用いて室温で機械的特性を分析し、ASTM規格D-638に従って樹脂の引張強度を測定し；ASTM規格D-79に従って曲げ強度を測定し；ASTM規格D-2583に従ってパーコル(barcol)硬度を決定し；ASTM規格D-638に従って伸び率を測定し；ASTM規格D-648に従って熱歪みを測定し；ASTM 2583-01試験方法に従ってパーコル(Barcol)硬度を決定した。結果を下表に要約する。

TA Instruments Q2000システムでDSC(示差走査熱量測定法)を利用して重合熱を決定した。重合の完全発熱が観察されるまで、等温度保持モードで25 °Cにて約10mgの触媒したサンプルを用いて機器を起動した。重合熱に起因して発生した硬化熱を、直線又はシグモイド水平ベースラインのどちらかを用いて積分した。重合熱の結果は、Kj/Kgで与えてある。

20

表1は、種々の量のBiPy、DMPT、Mn及びAcBLを添加したHDDA/PEMAの50/50wt.%混合物の硬化挙動を示す。

#### 【0149】

【表1】

|              | 表1<br>サンプル |        |        |        |        |        |
|--------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|              | 1          | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
| HDDA/PEMA, g | 100        | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| BiPy, ppm    | 100        | 300    | 200    | 100    | 100    | 100    |
| DMPT, ppm    | 200        | 200    | 200    | 200    | 200    | 200    |
| Mn, ppb      | 0.5        | 0.75   | 0.75   | 0.7    | 0.75   | 0.75   |
| AcBL, ppb    | 1.5        | 1.5    | 1.5    | 1.2    | 1.2    | 1.5    |
|              |            |        |        |        |        |        |
| ゲル化時間, 分     | 27.00      | 6.50   | 7.00   | 18.00  | 16.00  | 10.50  |
| TTP, 分       | 58.40      | 20.50  | 18.75  | 31.50  | 28.50  | 21.75  |
| EX0, °C      | 171.50     | 196.90 | 205.80 | 193.00 | 195.50 | 195.70 |

30

40

#### 【0150】

表2は、種々の量のBiPy、DMPT、Mn及びAcBLを添加したHDDA/PEMAの50/50wt.%混合物のゲル化時間ドリフト安定性を示す。

#### 【0151】

50

【表 2】

|            | サンプル, Wt% |       |      |
|------------|-----------|-------|------|
|            | 1         | 2     | 3    |
| 混合物, g     | 100       | 100   | 100  |
| BiPy, ppm  | --        | --    | 0.01 |
| DMPT, ppm  | --        | --    | 0.02 |
| Mn, ppb    | 0.75      | --    | 0.75 |
| AcBL, ppb  | --        | 1.5   | --   |
| AcBL*, ppb | 1.5       | --    | 1.5  |
| Mn*, ppb   | --        | 0.75  | --   |
| 日          | ゲル化時間, 分  |       |      |
| 1          | 11.20     | 31.50 | 5.80 |
| 3          | 6.50      | 28.00 | 5.20 |
| 10         | 6.75      | 25.50 | 5.50 |
| 17         | 7.00      | 20.80 | 4.90 |
| 25         | 8.00      | 22.50 | 5.50 |

10

20

AcBL\*又はMn\*—混合物を硬化させるために添加

## 【0152】

表3は、HDDA/MMAの50/50混合物のゲル化時間ドリフト性能を示す。(メタ)アクリラート混合物を1.0%のAcBL及び500ppmの酒石酸で促進させた。様々な日数の間のゲル化時間を試験するため、サンプルを0.75%のマンガン塩で触媒した。RTG及びTTPは分で与えてある。Exo(ピーク発熱)は で与えてある。

30

## 【0153】

【表 3】

| HDDA/MMA @ 50/50 混合物 |      |       |        |
|----------------------|------|-------|--------|
| 日                    | RTG  | TTP   | Exo    |
| 1                    | 8.25 | 20.25 | 273.9  |
| 2                    | 8.5  | 19.9  | 270.6  |
| 4                    | 8.6  | 20.6  | 270.5  |
| 12                   | 8.25 | 19.24 | 272.69 |

40

## 【0154】

表4は、HDDA/MMAの50/50混合物のゲル化時間ドリフト性能を示す。(メタ)アクリラート混合物を1.0%のAcBL及び250ppmのアスコルビン酸(ビタミンC)で促進させた。様々な日数の間のゲル化時間を試験するため、サンプルを0.75%のマンガン塩で触媒した。RTG及びTTPは分で与えてある。Exo(ピーク発熱)は で与えてある。

## 【0155】

50

【表 4】

| HDDA/MMA @ 50/50 混合物 |     |       |        |
|----------------------|-----|-------|--------|
| □                    | RTG | TTP   | Exo    |
| 1                    | 7.2 | 29.48 | 184.31 |
| 2                    | 7.8 | 26.46 | 167.96 |
| 12                   | 8.1 | 26.92 | 171.07 |

10

【 0 1 5 6 】

表5は、BiPy、DMPT、Mn及びAcBLとEtAcAcの混合物を添加したHDDA/PEMAの硬化挙動を示す。サンプルを最初にMNと共にBiPy/DMPTで促進させた。ゲル化時間を測定するため、AcBL及びEtAcAcを添加した。

【 0 1 5 7 】

【表 5】

表5

|              | サンプル |        |        |        |
|--------------|------|--------|--------|--------|
|              | 1    | 2      | 3      | 4      |
| HDDA/PEMA, g | 100  | 100    | 100    | 100    |
| BiPy, ppm    | 1000 | 1000   | 1000   | 1000   |
| DMPT, ppm    | 2000 | 2000   | 2000   | 2000   |
| Mn, ppb      | 0.75 | 0.75   | 0.75   | 0.75   |
| AcBL, ppb    | 0.5  | 0.25   | 0.1    | 0.1    |
| EtAcAc, ppb  | 0.5  | 0.5    | 0.5    | --     |
|              |      |        |        |        |
| ゲル化時間, 分     | <1.0 | 2.80   | 9.50   | 24.50  |
| TTP, 分       | --   | 7.50   | 19.70  | 40.80  |
| EX0, °C      | --   | 297.30 | 272.20 | 234.00 |

20

30

【 0 1 5 8 】

表6は、メルカプタン(チオール)化合物の存在下及び非存在下での様々な(メタ)アクリラートの硬化挙動を示す。これらの例では、(メタ)アクリレートモノマーをまずアセチルアセトナート中間体及びメルカプタン化合物と混合してから、マンガン含有塩を添加して重合を開始した。観察できるように、チオール化合物は、重合発熱を損なわずにゲル化時間を短縮すること又は薄膜上に不粘着表面を得ることに対して役立つ。

40

【 0 1 5 9 】

50

【表 6】

|           | サンプル   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|           | 1      | 1a     | 2      | 3      | 3a     | 4      | 4a     | 5      | 5a     | 6      | 6a     |
| HDDA, g   | 100    | 100    | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     |
| PEMA, g   | --     | --     | 50     | 50     | 50     | --     | --     | --     | --     | --     | --     |
| TMPTA, g  | --     | --     | --     | --     | --     | 50     | 50     | --     | --     | --     | --     |
| MMA, g    | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | 50     | 50     | --     | --     |
| CHMA, g   | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | --     | 50     | 50     |
|           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| AcBL, pph | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
| DDSH, ppm | 200    | --     | 200    | 500    | --     | 200    | --     | 200    | --     | 200    | --     |
| Mn, pph   | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
|           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| GT, 分     | 3.00   | 7.50   | 22.00  | 15.00  | 32.00  | 3.00   | 12.50  | 10.00  | 21.00  | 5.50   | 9.50   |
| TTP, 分    | 6.80   | 10.75  | 31.00  | 23.25  | 53.00  | 7.00   | 14.80  | 20.80  | 29.50  | 10.80  | 15.00  |
| EXO, °C   | 275.80 | 288.80 | 167.40 | 164.30 | 286.00 | 288.20 | 289.50 | 141.80 | 263.50 | 200.00 | 223.30 |

10

【 0 1 6 0 】

表7は、BDDMA、HDDA又はMMAと混合し、かつBiPy、DMPT、Mn及びAcBLを添加した32774-00の硬化挙動を示す。表は、サンプル1及び6についてはジュール/グラムで重合熱をも示す。

20

【 0 1 6 1 】

【表 7】

|             | サンプル   |        |        |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|             | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
| 32774-00, g | 100    | 80     | 80     | 92     | 92     | 92     |
| HDDA, g     | --     | 20     | --     | --     | --     | --     |
| MMA, g      | --     | --     | 20     | --     | --     | --     |
| BDDMA, g    | --     | --     | --     | 8      | 8      | 8      |
| BiPy, ppm   | 200    | 100    | 50     | 100    | 100    | 100    |
| DMPT, ppm   | 200    | 200    | 200    | 200    | 200    | 200    |
| Mn, pph     | 0.75   | 0.75   | 0.75   | 0.3    | 0.5    | 0.3    |
| AcBL, pph   | 1.5    | 1.5    | 1.5    | 1.0    | 1.5    | 2.0    |
|             |        |        |        |        |        |        |
| ゲル化時間, 分    | 2.80   | 2.50   | 2.50   | 20.00  | 3.50   | 8.50   |
| TTP, 分      | 9.00   | 8.00   | 7.45   | 28.00  | 9.00   | 16.00  |
| EXO, °C     | 160.00 | 185.30 | 187.90 | 163.00 | 164.20 | 162.70 |
| 重合熱, Kj/Kg  | 329.0  | --     | --     | --     | --     | 168.80 |

30

40

【 0 1 6 2 】

表8は、MMAと混合し、かつBiPy、DMPT、Mn及びAcBLを添加した31612-25の硬化挙動を示す。

【 0 1 6 3 】

50

【表 8】

|             | 表8     |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
|             | サンプル   |        |        |        |
|             | 1      | 2      | 3      | 4      |
| 31612-25, g | 90     | 90     | 100    | 100    |
| BDDMA, g    | —      | 10     | —      | —      |
| MMA, g      | 10     | —      | —      | —      |
| BiPy, ppm   | 500    | 1000   | 1000   | 500    |
| DMPT, ppm   | 600    | 1000   | 1000   | 1000   |
| Mn, ppb     | 1.0    | 1.5    | 1.5    | 1.0    |
| AcBL, ppb   | 2.0    | 2.0    | 2.0    | 2.0    |
|             |        |        |        |        |
| ゲル化時間, 分    | 30.75  | 6.50   | 8.50   | 22.00  |
| TTP, 分      | 59.50  | 22.40  | 25.80  | 59.75  |
| EX0, °C     | 208.70 | 221.50 | 216.00 | 195.20 |

10

20

【 0 1 6 4 】

物理的性質：

表9は、ビニルエステルDION 9300-00及びDION 9102-70の鋳造物についての物理的性質を示す。2種の樹脂をコバルト塩(Co)及びMn塩で硬化させた。コバルトで硬化された樹脂は、コバルト、ジメチルアニリンで促進され、ラジカル開始剤としてメチルエチルケトンペルオキシドを用いて20分の室温ゲル化時間をもたらした。マンガンで硬化された樹脂は、Mn塩、BiPy、DMPTで促進され、ラジカル開始剤としてAcBLを用いて20分の室温ゲル化時間をもたらした。

【 0 1 6 5 】

30

【表 9】

|                | 表 9          |        |              |        |
|----------------|--------------|--------|--------------|--------|
|                | サンプル         |        |              |        |
|                | DION 9300-00 |        | DION 9102-70 |        |
|                | Co           | Mn     | Co           | Mn     |
| バーコル硬度         | 40           | 37     | 35           | 36     |
| HDT, °C        | 110          | 106.3  | 104          | 105    |
| 曲げ強度, Psi.     | 21,900       | 22,000 | 23,000       | 22,520 |
| 曲げモジュラス, Kpsi. | 520          | 542    | 500          | 527    |
| 引張強度, Psi.     | 10,900       | 13,000 | 11,600       | 12,600 |
| 引張モジュラス, Kpsi. | 510          | 500    | 460          | 478    |
| 破断点伸び, %       | 5.2          | 4.9    | 5.2          | 6.2    |

40

【 0 1 6 6 】

表10は、31612-25、32774-00及びHDDA/PEMAの鋳造物の物理的性質を示す。樹脂は、Mn塩、BiPy、DMPTで促進され、ラジカル開始剤としてAcBLを用いて20分の室

50

温ゲル化時間をもたらした。

【 0 1 6 7 】

【表 1 0 】

表10

|                | サンプル     |          |           |
|----------------|----------|----------|-----------|
|                | 31612-25 | 32774-00 | HDDA/PEMA |
| バーコル硬度         | 38       | 11       | 8         |
| HDT, °C        | 129      | 51       | 41        |
| 曲げ強度, Psi.     | 12,300   | 5,600    | 5,630     |
| 曲げモジュラス, Kpsi. | 433      | 161      | 180       |
| 引張強度, Psi.     | 5,470    | 2,780    | 3,215     |
| 引張モジュラス, Kpsi. | 430      | 126      | 160       |
| 破断点伸び, %       | 1.6      | 3.5      | 3.4       |

10

【 0 1 6 8 】

表10Bは、様々な量のパラ-ベンゾキノン(PBQ)を用いたBuDMAの硬化挙動を示す。

20

【 0 1 6 9 】

【表 1 1 】

表10B

|          | サンプル   |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
| BuDMA, % | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| PBQ, ppm | 0      | 250    | 500    | 750    | 1000   |
| AcBL, %  | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| Mn, %    | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| GT, 分    | 1.75   | 2.50   | 3.18   | 3.72   | 4.50   |
| TTP, 分   | 6.02   | 7.22   | 7.98   | 7.85   | 9.85   |
| EX0, °C  | 207.10 | 206.88 | 205.79 | 202.21 | 203.95 |

30

【 0 1 7 0 】

表11は、様々な量の1,4-ナフトキノン(NQ)のBuDMAの硬化挙動を示す。

【 0 1 7 1 】

40

50

【表 1 2】

|          | 表11    |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          | サンプル   |        |        |        |        |
|          | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
| BuDMA, % | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| NQ, ppm  | 0      | 250    | 500    | 750    | 1000   |
| AcBL, %  | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| Mn, %    | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| GT, 分    | 1.75   | 1.93   | 1.77   | 1.67   | 1.58   |
| TTP, 分   | 6.02   | 6.17   | 5.07   | 5.88   | 6.05   |
| EX0, °C  | 207.10 | 199.30 | 192.77 | 192.46 | 193.39 |

10

【 0 1 7 2】

表12は、様々な量のEthanox 4703(2,6-ジ-tert-ブチル-α-ジメチル-アミノ-p-クレゾール)を用いたBuDMAの硬化挙動を示す。

【 0 1 7 3】

【表 1 3】

|                   | 表12    |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                   | サンプル   |        |        |        |        |
|                   | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
| BuDMA, %          | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| Ethanox 4703, ppm | 0      | 250    | 500    | 750    | 1000   |
| AcBL, %           | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| Mn, %             | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| GT, 分             | 1.75   | 3.67   | 8.03   | 13.03  | 33.58  |
| TTP, 分            | 6.02   | 8.25   | 13.53  | 21.15  | 63.07  |
| EX0, °C           | 207.10 | 204.84 | 201.04 | 186.41 | 111.39 |

20

30

【 0 1 7 4】

表13は、様々な量のEthanox 4703を用いたHDDAの硬化挙動を示す。

【 0 1 7 5】

40

50

## 【表 1 4】

表13

|                   | サンプル   |        |        |       |        |
|-------------------|--------|--------|--------|-------|--------|
|                   | 1      | 2      | 3      | 4     | 5      |
| HDDA, %           | 100    | 100    | 100    | 100   | 100    |
| Ethanox 4703, ppm | 0      | 250    | 500    | 750   | 1000   |
| AcBL, %           | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00  | 1.00   |
| Mn, %             | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00  | 1.00   |
| GT, 分             | 1.92   | 5.12   | 15.17  | 40.17 | 122.75 |
| TTP, 分            | 4.88   | 8.62   | 28.33  | 60.67 | 134.78 |
| EX0, °C           | 308.52 | 303.59 | 243.65 | 83.80 | 34.44  |

10

## 【 0 1 7 6】

表14は、様々な量のTHQを用いたHDDA/BuDMAの硬化挙動を示す。

## 【 0 1 7 7】

## 【表 1 5】

20

表14

|          | サンプル   |        |       |
|----------|--------|--------|-------|
|          | 1      | 2      | 3     |
| HDDA, %  | 25     | 25     | 25    |
| BuDMA, % | 75     | 75     | 75    |
| THQ, ppm | 255    | 305    | 350   |
| AcBL, %  | 1.00   | 1.00   | 1.00  |
| Mn, %    | 1.00   | 1.00   | 1.00  |
| GT, 分    | 13.67  | 24.67  | 52.67 |
| TTP, 分   | 19.92  | 33.18  | 84.44 |
| EX0, °C  | 247.36 | 238.58 | 37.49 |

30

## 【 0 1 7 8】

表15は、様々な量のPBQを用いたHDDA/BuDMAの硬化挙動を示す。

## 【 0 1 7 9】

40

50

## 【表 1 6】

表15

|           | サンプル   |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
|           | 1      | 2      | 3      | 4      |
| HDDA, %   | 25     | 0      | －      | －      |
| BuDMA, %  | 75     | 0      | －      | －      |
| AcBL, %   | 1      | 0      |        |        |
| PBQ (ppm) | 0      | 25     | 50     | 75     |
| Mn, %     | 1.00   | 1.00   | 1.00   | 1.00   |
| GT, 分     | 12.08  | 16.33  | 13.47  | 15.67  |
| TTP, 分    | 17.23  | 22.05  | 19.33  | 22.33  |
| EX0, °C   | 246.69 | 243.17 | 247.10 | 244.50 |

10

## 【 0 1 8 0】

表16は、様々な量の酒石酸を用いたHDDA/BuDMAの硬化挙動を示す。

20

## 【 0 1 8 1】

## 【表 1 7】

表16

|          | サンプル   |        |        |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
| HDDA, %  | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     |
| BuDMA, % | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     |
| 酒石酸, ppm | 0      | 100    | 200    | 530    | 750    | 1000   | 1000   |
| Mn, %    | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 0.50   | 1.00   |
| AcBL, %  | 1.50   | 1.50   | 1.50   | 1.50   | 1.50   | 1.50   | 1.50   |
| GT, 分    | 2.07   | 3.25   | 3.83   | 8.50   | 15.42  | 32.50  | 11.23  |
| TTP, 分   | 6.27   | 7.32   | 8.18   | 13.05  | 19.93  | 38.92  | 15.78  |
| EX0, °C  | 273.80 | 271.02 | 273.36 | 268.31 | 268.79 | 261.30 | 268.54 |

30

## 【 0 1 8 2】

表17は、様々な量のPBQ、DMPT及び四級アンモニウム塩(アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド)を用いた35060-00/HDDAの硬化挙動を示す。

## 【 0 1 8 3】

40

【表 1 8】

表17

|             | サンプル |     |      |       |       |       |
|-------------|------|-----|------|-------|-------|-------|
|             | 1    | 2   | 3    | 4     | 5     | 6     |
| 35060-00, % | 70   | 70  | 70   | 70    | 70    | 70    |
| HDDA, %     | 30   | 30  | 30   | 30    | 30    | 30    |
| PBQ, ppm    | 100  | —   | —    | —     | —     | —     |
| DMPT, ppm   | —    | —   | —    | —     | —     | 1000  |
| 四級塩, ppm    | 200  | 500 | 1000 | 1500  | 1600  | 1600  |
| Mn, %       | 1.0  | 1.0 | 1.5  | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
| AcBL, %     | 1.0  | 1.0 | 1.0  | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
| GT, 分       | > 60 | 28  | 12.5 | 9     | 9     | 8.75  |
| TTP, 分      | —    | 39  | 17.5 | 13.5  | 13    | 13    |
| EX0, °C     | —    | 125 | 134  | 132.8 | 139.7 | 131.7 |

10

【 0 1 8 4】

表18は、様々な量の酒石酸、オクト酸カリウム、エチルアセチルアセトナート及びアセチルブチロラクトンを用いた35060-00/HDDAの硬化挙動を示す。

20

【 0 1 8 5】

【表 1 9】

表18

|                | サンプル  |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
|                | 1     | 2     | 3     | 4     |
| 35060-00, %    | 70    | 70    | 70    | 70    |
| HDDA, %        | 30    | 30    | 30    | 30    |
| 酒石酸, ppm       | 200   | 200   | 200   | 200   |
| Potassium, ppm | —     | —     | 0.5   | 0.3   |
| Mn - %         | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
| EAcAc - %      | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 0.5   |
| AcBL - %       | —     | 0.3   | 0.2   | 1     |
| GT, 分          | >>120 | 29.5  | 4     | 6.5   |
| TTP, 分         | —     | 35.5  | 9.75  | 13.5  |
| EX0, °C        | —     | 114.1 | 111.8 | 109.7 |

30

40

【 0 1 8 6】

表19は、様々な量の酒石酸、オクト酸カリウム、メチルアセチルアセトナート及びアセチルブチロラクトンを用いた35065-00/BuDMAの硬化挙動を示す。

【 0 1 8 7】

50

【表 2 0】

|                | 表19<br>サンプル |       |       |
|----------------|-------------|-------|-------|
|                | 1           | 2     | 3     |
| 35065-00, %    | 65          | 65    | 65    |
| BuDMA, %       | 35          | 35    | 35    |
| 酒石酸, ppm       | 200         | 200   | 200   |
| Potassium, ppm | --          | --    | 0.5   |
| Mn - %         | 1.0         | 1.0   | 1.0   |
| MAcAc - %      | 1.0         | 1.0   | 1.0   |
| AcBL - %       | --          | 0.3   | 0.2   |
| GT, 分          | >>120       | 10.0  | 2.5   |
| TTP, 分         | --          | 16.5  | 6.5   |
| EX0, °C        | --          | 162.7 | 160.5 |

10

【 0 1 8 8】

表20は、様々な量の酒石酸、オクト酸カリウム、tert-ブチルアセチルアセトナート及びアセチルブチロラクトンを用いた35065-00/BuDMAの硬化挙動を示す。

20

【 0 1 8 9】

【表 2 1】

|                 | 表20<br>サンプル |       |       |       |       |
|-----------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
|                 | 1           | 2     | 3     | 4     | 5     |
| 35065-00, %     | 65          |       |       |       |       |
| BuDMA, %        | 35          |       |       |       |       |
| 酒石酸, ppm        | 200         | 200   | 200   | 200   | 200   |
| Pottassium, ppm | --          | --    | --    | --    | 0.5   |
| Mn, %           | 1.00        | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.00  |
| TAcAc - %       | 1.00        | 1.50  | 2.00  | 1.00  | 1.00  |
| AcBL, %         | --          | --    | --    | 0.30  | 0.20  |
| GT, 分           | >>210       | >>210 | >>210 | 9.5   | 3.0   |
| TTP, 分          | --          | --    | --    | 15.0  | 8.0   |
| EX0, °C         | --          | --    | --    | 161.2 | 160.9 |

30

40

【 0 1 9 0】

表21は、様々な量の酒石酸、オクト酸カリウム、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン(DDD)及びアセチルブチロラクトンを用いた35060-00/HDDAの硬化挙動を示す。

【 0 1 9 1】

50

## 【表 2 2】

表21

|                | サンプル  |       |      |
|----------------|-------|-------|------|
|                | 1     | 2     | 3    |
| 35060-00, %    | 70    | 70    | 70   |
| HDDA, %        | 30    | 30    | 30   |
| 酒石酸, ppm       | 100   | 100   | 100  |
| Potassium, ppm | --    | --    | 0.5  |
| Mn - %         | 1.0   | 1.0   | 1.0  |
| DDD - %        | 1.0   | 1.0   | 1.0  |
| AcBL - %       | --    | 0.3   | 0.3  |
| GT, 分          | >>120 | 17.0  | 6.5  |
| TTP, 分         | --    | 25.9  | 22.0 |
| EX0, °C        | --    | 100.8 | 42.3 |

10

20

## 【 0 1 9 2】

表22は、樹脂44070とBuDMA及びHDDAのブレンドの機械的特性及び重合熱を示す。

## 【 0 1 9 3】

## 【表 2 3】

表22

|               | 44070/BuDMA | 44070/HDDA |
|---------------|-------------|------------|
| 液体の特性         | 40/60 Wt%   | 40/60 Wt%  |
| 粘度, cps       | 400         | 362.5      |
| 機械的特性         |             |            |
| 曲げ強度, Psi     | 9,709       | 10,235     |
| 曲げモジュラス, Kpsi | 400         | 330        |
| 引張強度, Psi     | 3,277       | 4,634      |
| 引張モジュラス, Kpsi | 247         | 284        |
| 伸び率, %        | 1.6         | 2.2        |
| HDT, °C       | 202         | 59         |
| バーコル硬度        | 30 - 35     | 28 - 30    |
| 重合熱           | 305         | 426        |

30

40

## 【 0 1 9 4】

表23は、樹脂44070とHDDA及びNPGDMAのブレンドの機械的特性及び重合熱を示す。

## 【 0 1 9 5】

50

【表 2 4】

表23

|               | 44070/HDDA | 44070/NPGDMA |
|---------------|------------|--------------|
| 液体の特性         | 60/40 Wt%  | 50/50 Wt%    |
| 粘度, cps       | 400        | 362.5        |
| 機械的特性         |            |              |
| 曲げ強度, Psi     | 7,043      | 7,020        |
| 曲げモジュラス, Kpsi | 190        | 200          |
| 引張強度, Psi     | 3,710      | 2,769        |
| 引張モジュラス, Kpsi | 168        | 205          |
| 伸び率, %        | 3.2        | 1.6          |
| バーコル硬度        | 28 - 30    | 20 - 25      |
| 重合熱           | 285        | 190          |

10

## 【0196】

20

本開示を考慮すると、本教示に沿って、本組成物及び方法を実施できることが分かる。さらに、種々の成分、材料、構造及びパラメーターは、説明及び例として含まれるだけであり、如何なる限定的意味で含まれるものではない。本開示を考慮すると、本教示を他の応用に組み入れることができ、添付の特許請求の範囲内に留まりながら、これらの応用を実施するための成分、材料、構造及び機器を決定することができる。

## 【0197】

## 例示実施形態

下記例示実施形態は、本発明を説明するために提供するものであり、本発明の限定と解釈すべきでない。

実施形態1A。下記：a)ラジカル重合性成分；b)マンガン含有若しくは鉄含有塩又は錯体；c)任意的な三級アミン又はホスフィン；d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；f)1,3-ジオキソ化合物；及びg)任意的な、マンガ若しくは鉄含有塩又は錯体以外の遷移金属塩を含む重合性組成物であって、重合性組成物は、コバルト、銅、及び過酸化物開始剤の1種以上(好ましくは、全て)を実質的に含まず、かつ重合性組成物は、下記：(1)(i)三級アミン又はホスフィン、及び(ii)窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物の組み合わせ；(2)ポリヒドロキシカルボン酸；又は(3)チオール含有化合物の少なくとも1種を含み；ここで、重合性組成物は、30日にわたって、或いは60日にわたって約20%未満、或いは約15%未満のゲル化時間ドリフトを有する、重合性組成物。

30

実施形態1B。下記：a)ラジカル重合性成分；b)マンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体；c)三級アミン又はホスフィン；d)窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；f)1,3-ジオキソ化合物；及びg)任意的な、マンガ若しくは鉄含有塩又は有機錯体以外の遷移金属塩を含む重合性組成物であって、重合性組成物は、コバルト、銅及び過酸化物開始剤の1種以上を実質的に含まない、重合性組成物。

40

実施形態1C。下記：a)ラジカル重合性成分；b)マンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体；e)ポリヒドロキシカルボン酸；f)1,3-ジオキソ化合物；及びg)任意的な、マンガ若しくは鉄含有塩又は有機錯体以外の遷移金属塩を含む重合性組成物であって、重合性組成物は、コバルト、銅及び過酸化物開始剤の1種以上を実質的に含まない、重合性組成物。

実施形態1D。下記：a)ラジカル重合性成分；b)マンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体；d)チオール含有化合物；f)1,3-ジオキソ化合物；及びg)任意的な、マンガ若しく

50

は鉄含有塩又は有機錯体以外の遷移金属塩を含む重合性組成物であって、重合性組成物は、コバルト、銅及び過酸化物開始剤の1種以上を実質的に含まない、重合性組成物。

実施形態1E。下記：a)ラジカル重合性成分；b)マンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体；c)任意的な三級アミン又はホスフィン；d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸を含む重合性組成物であって、重合性組成物は、1,3-ジオキソ化合物と組み合わせると特徴的なゲル化時間を有し、かつ重合性組成物は、30日にわたって、或いは60日にわたって、約20%未満、或いは約15%未満のゲル化時間ドリフトを有する、重合性組成物。

実施形態1F。下記：a)ラジカル重合性成分；c)任意的な三級アミン又はホスフィン；d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；f)1,3-ジオキソ化合物を含む重合性組成物であって、重合性組成物は、マンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体と組み合わせると特徴的なゲル化時間を有し、かつ重合性組成物は、30日にわたって、或いは60日にわたって、約20%未満、或いは約15%未満のゲル化時間ドリフトを有する、重合性組成物。

【0198】

実施形態2。マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体が、下記式の塩及び錯体並びにその混合物；上記式(M)(RCOO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>の塩から選択される塩；上記ナフテナート錯体；又は上記アセチルアセトナート錯体から選択される、実施形態1A～1Fのいずれかの重合性組成物。

実施形態3。マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体が、上記式P-I、P-II、P-III又はP-IVの構造を有するオルガノホスフィンを含むオルガノホスフィン金属錯体、及びその混合物から選択される、実施形態1A～1Fのいずれかの重合性組成物。

実施形態4。マンガン若しくは鉄含有塩又は錯体が、上記式N-I、N-II、N-III、N-IV、N-V、N-VI、又はN-VIIの窒素供与配位子を含む錯体から選択される、実施形態1A～1Fのいずれか1つの重合性組成物。

実施形態5。1,3-ジオキソ化合物が、上記式D-I～D-Vの化合物及びその混合物から選択される、実施形態1A～1Fのいずれかの重合性組成物。

実施形態6。N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-トルイジン、N,N-ジエチルトルイジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシ-エチル)-p-トルイジン、エトキシ化p-トルイジン、N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、及びその混合物から成る群より選択される三級アミンを含む、実施形態1A～1Fのいずれかの重合性組成物。

実施形態7。上記式H-I、H-II、又はH-IIIの化合物及びその混合物から成る群より選択される窒素含有ヘテロ環式アミンを含む、実施形態1A～1Fのいずれかの重合性組成物。

実施形態8。酒石酸、アスコルビン酸、又はその混合物から選択されるポリヒドロキシカルボン酸を含む、実施形態1A～1Fのいずれか1つの重合性組成物。

実施形態9。マンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体がオクト酸マンガン及びナフテン酸マンガンから選択され、ヘテロ環が2,2'-ビピリジンであり、三級アミンがN,N-ジメチル-p-トルイジンであり、1,3-ジオキソ化合物がα-アセチル-γ-ブチロラクトンである、実施形態1A～1Fのいずれかの重合性組成物。

【0199】

実施形態10。ラジカル重合性成分を硬化させるための硬化系であって、b)マンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体；c)任意的な三級アミン又はホスフィン；d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；f)1,3-ジオキソ化合物を含み、硬化系は、コバルト、銅、及び過酸化物開始剤の1種以上を実質的に含まず、かつ下記：(i)三級アミン又はホスフィン、及び(ii)窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物の組み合わせ；(2)ポリヒドロキシカルボン酸；又は(3)チオール含有化合物の少なくとも1種を含む、硬化系。

実施形態11。硬化系が、本質的にマンガン含有塩又は有機錯体、三級アミン、及び窒素ヘテロ環から成る、実施形態10の硬化系。いくつかの実施形態では、硬化系は、抑制剤も含む。

実施形態12。硬化系が、本質的にマンガン含有塩又は有機錯体、ポリヒドロキシカルボ

10

20

30

40

50

ン酸、及び1,3-ジオキソ化合物から成る、実施形態10又は11の硬化系。いくつかの実施形態では、硬化系は、抑制剤をも含む。

実施形態13。硬化系が、本質的にマンガン含有塩又は有機錯体、1,3-ジオキソ化合物、及びチオール含有化合物から成る、実施形態10～12のいずれかの硬化系。いくつかの実施形態では、硬化系は、抑制剤をも含む。

【0200】

実施形態14。重合性組成物の硬化方法であって、

下記：a)ラジカル重合性成分；b)マンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体；c)任意的な三級アミン又はホスフィン；d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；f)1,3-ジオキソ化合物の混合物を形成することを含み；かつ重合性組成物が、コバルト、銅及び過酸化物開始剤の1種以上を実質的に含まず、重合性組成物が、下記：(1)(i)三級アミン又はホスフィン、及び(ii)窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物の組み合わせ；(2)ポリヒドロキシカルボン酸；又は(3)チオール含有化合物の少なくとも1種を含む、方法。

10

実施形態15。下記：a)ラジカル重合性成分；b)マンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体；c)任意的な三級アミン又はホスフィン；d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；及びe)任意的なポリヒドロキシカルボン酸を含む重合性組成物を調製することをさらに含む、実施形態14の方法。この方法は、重合性組成物を少なくとも30日間、或いは少なくとも60日間にわたって貯蔵すること；及びその後重合性組成物を1,3-ジオキソ化合物と混ぜ合わせることをさらに含む。

20

実施形態16。下記：a)ラジカル重合性成分；c)任意的な三級アミン又はホスフィン；d)任意的な窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物；e)任意的なポリヒドロキシカルボン酸；及びf)1,3-ジオキソ化合物を含む重合性組成物を調製することをさらに含む、実施形態14の方法。この方法は、重合性組成物を少なくとも30日間、或いは少なくとも60日間貯蔵すること；及びその後重合性組成物をマンガン含有若しくは鉄含有塩又は有機錯体と混ぜ合わせることをさらに含む。

【0201】

実施形態17。ラジカル重合性成分が、ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、ビニルハイブリッド樹脂、及びその組み合わせから成る群より選択される、実施形態14～16のいずれかの方法。

30

実施形態18。ラジカル重合性成分、マンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体、三級アミン又はホスフィン、及び窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物を混ぜ合わせ、少なくとも30日間貯蔵した後に1,3-ジオキソ化合物と混合物を形成する、実施形態15のいずれかの方法。

実施形態19。ラジカル重合性成分、マンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体及びポリヒドロキシル(polyhydroxyl)カルボン酸又はチオール化合物を混ぜ合わせ、少なくとも30日間貯蔵した後に1,3-ジオキソ化合物と混合物を形成する、実施形態14の方法。

実施形態20。ラジカル重合性成分及び1,3-ジオキソ化合物、三級アミン又はホスフィン、並びに窒素含有芳香族ヘテロ環又はチオール含有化合物を混ぜ合わせ、少なくとも30日間貯蔵した後にマンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体と混合物を形成する、実施形態14の方法。

40

実施形態21。ラジカル重合性成分及び1,3-ジオキソ化合物、並びにポリヒドロキシルカルボン酸又はチオール化合物を混ぜ合わせ、少なくとも30日間貯蔵した後にマンガン若しくは鉄含有塩又は有機錯体と混合物を形成する、実施形態14の方法。

実施形態22。重合性組成物が硬化する前又は硬化している間に、混合物をコーティング、層、又は鋳造物として適用することをさらに含む、実施形態14～21のいずれかの方法。

実施形態23。重合性組成物をシートモールディングコンパウンド(SMC)樹脂、鋳造用樹脂、接着剤、引き抜き成形樹脂、耐食性樹脂、難燃性樹脂、低又はゼロスチレン含量樹脂、フィラメントワインディング樹脂、ハンドレイアップ樹脂、樹脂トランスファー成形樹脂、プリプレグ、ゲルコート又はコーティング樹脂として適用する、実施形態14～21の

50

いずれかの方法。

【 0 2 0 2 】

実施形態24。実施形態1A～1Fのいずれかの重合性組成物を含む樹脂であって、樹脂が、シートモールディングコンパウンド(SMC)樹脂、樹脂トランスファー成形(RTM)樹脂、鋳造用樹脂、接着剤樹脂、引き抜き成形樹脂、耐食性樹脂、難燃性樹脂、低又はゼロスチレ含量樹脂、プリプレグ、ゲルコート、又はコーティング樹脂である、樹脂。

実施形態25。重合性組成物が、950kJ/kg未満の重合熱を有する、前述の実施形態のいずれかの重合性組成物。

実施形態26。重合性組成物が、300 未満のピーク発熱を有する、前述の実施形態のいずれかの重合性組成物。

10

実施形態27。重合性組成物が、5分～60分のピーク発熱までの時間を有する、前述の実施形態のいずれかの重合性組成物。

実施形態28。重合性組成物が10秒～60分のゲル化時間を有する、前述の実施形態のいずれかの重合性組成物。

【 0 2 0 3 】

本明細書で参照した全ての特許及び公表文献は、参照によって明示的に援用される。本明細書で開示したように、多くの範囲の値を提供している。当該範囲の上限と下限の間の、下限の単位の10分の1までの各中間値(intervening value)をも、文脈上明白に他の意味に解すべき場合を除き、具体的に開示しているという共通認識がある。

20

30

40

50

フロントページの続き

弁理士 市川 さつき  
(74)代理人 100111796  
弁理士 服部 博信  
(74)代理人 100156982  
弁理士 秋澤 慈  
(72)発明者 ナヴァ ヒルデベルト  
アメリカ合衆国 イリノイ州 60110 カーペンターズヴィル イースト コテージ アヴェニュー  
100  
(72)発明者 スクロバキ ジェームス アンソニー  
アメリカ合衆国 イリノイ州 60110 カーペンターズヴィル イースト コテージ アヴェニュー  
100  
(72)発明者 フリーマン サミュエル ティー  
アメリカ合衆国 イリノイ州 60110 カーペンターズヴィル イースト コテージ アヴェニュー  
100  
審査官 尾立 信広  
(56)参考文献 独国特許出願公開第102011078785 (DE, A1)  
特表2016-525172 (JP, A)  
米国特許出願公開第2010/0069548 (US, A1)  
米国特許出願公開第2010/0029859 (US, A1)  
特表2013-531715 (JP, A)  
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08F 4/00 - 4/58  
C08F 4/72 - 4/82