

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6694823号
(P6694823)

(45) 発行日 令和2年5月20日(2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月22日(2020.4.22)

(51) Int.Cl.

C08G 75/045 (2016.01)

F 1

C08G 75/045

請求項の数 20 (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願2016-559343 (P2016-559343)
 (86) (22) 出願日 平成27年3月20日 (2015.3.20)
 (65) 公表番号 特表2017-512866 (P2017-512866A)
 (43) 公表日 平成29年5月25日 (2017.5.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2015/021838
 (87) 國際公開番号 WO2015/148319
 (87) 國際公開日 平成27年10月1日 (2015.10.1)
 審査請求日 平成30年3月14日 (2018.3.14)
 (31) 優先権主張番号 61/971,352
 (32) 優先日 平成26年3月27日 (2014.3.27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100110803
 弁理士 赤澤 太朗
 (74) 代理人 100135909
 弁理士 野村 和歌子
 (74) 代理人 100133042
 弁理士 佃 誠玄
 (74) 代理人 100171701
 弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機ホウ素を含む組成物、及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機ホウ素 - 塩基錯体と、前記有機ホウ素 - 塩基錯体から前記有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤と、重合性チオール含有成分と、重合性エチレン性不飽和成分と、を含む、重合性組成物であって、

前記塩基は、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤であり、

前記重合性チオール含有成分が、チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している前記チオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含み、

前記重合性エチレン性不飽和成分が、エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含み、

前記チオール含有化合物及び前記エチレン性不飽和化合物の合計量は、前記組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50重量%を占める、重合性組成物。

【請求項 2】

反応時、-C-S-C-C-結合が形成される、請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項 3】

前記チオール含有化合物及び前記エチレン性不飽和化合物が別々の異なる化合物である、請求項1又は2に記載の重合性組成物。

【請求項 4】

前記有機ホウ素 - 塩基錯体がチオール基を含まない、請求項1～3のいずれか一項に記

10

20

載の重合性組成物。

【請求項 5】

前記有機ホウ素-塩基錯体の有機ホウ素部分が式 B (R¹) (R²) (R³) のものである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

[式中、R¹ は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、
R² 及び R³ は、独立して、
1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基；
3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基；
6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基；又は
1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基もしくは 3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基で置換されたアリール基を表し；
但し、R¹、R²、及び R³ 基は、場合により環の一部分であり得る。]

【請求項 6】

前記有機ホウ素-塩基錯体の塩基部分が、少なくとも 1 個の第一級又は第二級アミン基を含むアミンである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 7】

前記錯体解離剤が、カルボン酸、酸無水物、アルデヒド、イソシアナート、ホスホン酸、又は 1,3-ジカルボニルのうち少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 8】

前記重合性組成物が、多成分系重合性組成物であると共に、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の重合性組成物であって、

前記多成分系重合性組成物が、前記有機ホウ素-塩基錯体を含む部分 A 組成物と、前記錯体解離剤を含む部分 B 組成物と、を含み、

前記部分 A 組成物及び前記部分 B 組成物は別々に保持され、前記多成分系重合性組成物を使用する際に混合して使用される、重合性組成物。

【請求項 9】

前記チオール含有化合物が、前記部分 A 組成物、前記部分 B 組成物、又は前記部分 A 組成物及び前記部分 B 組成物とは異なる別の部分中に存在し、

前記エチレン性不飽和化合物が、前記部分 A 組成物、前記部分 B 組成物、又は前記部分 A 組成物及び前記部分 B 組成物とは異なる別の部分中に存在する、請求項 8 に記載の重合性組成物。

【請求項 10】

前記チオール含有成分が、エポキシドを H₂S で開環反応させることにより生成されるものの、H₂S を炭素-炭素二重結合に付加反応させることにより生成されるもの、ポリスルフィド、一部のメチル基がメルカプトアルキル基で置き換えられているポリジオルガノシロキサン、及び、ポリオールをチオール含有カルボン酸又はその誘導体でエステル化することにより生成されるものから選択される少なくとも 1 種の重合性チオール含有化合物を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 11】

前記エチレン性不飽和化合物が、多官能性ビニルエーテル、ビニルシリコーン、ビニル脂肪族、(メタ)アクリラート、アリルエーテル、アリルエステル、及びアリルアミドから選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 12】

前記チオール含有成分中の前記チオール基の量及び前記エチレン性不飽和成分中の前記エチレン性不飽和基の量が、0.25 : 1.0 ~ 4.0 : 1.0 の範囲のモル比である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の重合性組成物。

【請求項 13】

有機ホウ素-塩基錯体を含む部分 A 組成物であって、前記塩基は、1 種又は 2 種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有

10

20

30

40

50

する化合物から選択される錯化剤である、部分 A 組成物と、

前記有機ホウ素 - 塩基錯体から前記有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む部分 B 組成物と、

を含む、多成分系重合性組成物であって、

前記部分 A 組成物と前記部分 B 組成物は、反応が望まれるまでの間、別々に保持されるものであり、

前記多成分系重合性組成物は、

複数のチオール基を有し、そのチオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している重合性チオール含有化合物を少なくとも 1 種含む、重合性チオール含有成分と、

複数のエチレン性不飽和基を有する重合性エチレン性不飽和化合物を少なくとも 1 種含む、重合性エチレン性不飽和成分と、

を更に含み、

前記重合性チオール含有成分及び前記重合性エチレン性不飽和成分は、前記部分 A 組成物に、前記部分 B 組成物に、又は前記部分 A 組成物及び前記部分 B 組成物とは異なる別の部分に、別々に又は共に保持されており、

前記チオール含有化合物及び前記エチレン性不飽和化合物の合計量は、前記組成物中の全ての重合性材料の少なくとも 50 重量 % を占める、多成分系重合性組成物。

【請求項 1 4】

反応時、-C-S-C-C-結合が形成される、請求項 1 3 に記載の多成分系重合性組成物。

【請求項 1 5】

前記有機ホウ素 - 塩基錯体の有機ホウ素部分が式 B (R¹) (R²) (R³) のものである、請求項 1 3 又は 1 4 に記載の多成分系重合性組成物。

[式中、R¹ は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R² 及び R³ は、独立して、

1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基；

3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基；

6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基；又は

1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基もしくは 3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基で置換されたアリール基を表し；

但し、R¹、R²、及び R³ 基は、場合により環の一部分であり得る。]

【請求項 1 6】

前記有機ホウ素 - 塩基錯体の塩基部分が、少なくとも 1 個の第一級又は第二級アミン基を含むアミンである、請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の多成分系重合性組成物。

【請求項 1 7】

有機ホウ素 - 塩基錯体を含む部分 A 組成物と、前記有機ホウ素 - 塩基錯体から前記有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む部分 B 組成物と、を含む成分を混合することにより調製される組成物であって、

前記塩基が、1 種又は 2 種以上のアミン基、1 種又は 2 種以上のアミジン基、1 種又は 2 種以上のヒドロキシド基、1 種又は 2 種以上のアルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤であり、

前記部分 A 組成物及び / 又は前記部分 B 組成物が、

チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している前記チオール基を複数有する少なくとも 1 種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、

エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも 1 種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分と、を更に含み、

前記チオール含有化合物及び前記エチレン性不飽和化合物の合計量が、前記組成物中の全ての重合性材料の少なくとも 50 重量 % を占める、組成物。

【請求項 1 8】

前記有機ホウ素 - 塩基錯体の有機ホウ素部分が式 B (R¹) (R²) (R³) のもので

10

20

30

40

50

ある、請求項 17 に記載の組成物。

[式中、R¹ は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、及び R² 及び R³ は、独立して、
1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基；
3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基；
6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基；又は
1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基もしくは 3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基で置換されたアリール基を表し；
但し、R¹、R²、及び R³ 基は、場合により環の一部分であり得る。]

【請求項 19】

10

前記有機ホウ素 - 塩基錯体の塩基部分が、少なくとも 1 個の第一級又は第二級アミン基を含むアミンである、請求項 17 又は 18 に記載の組成物。

【請求項 20】

有機ホウ素 - 塩基錯体を含む部分 A 組成物と、前記有機ホウ素 - 塩基錯体から前記有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む部分 B 組成物と、を含む成分を混合することと、

前記部分 A 組成物及び前記部分 B 組成物を反応させてポリマーを形成させることと、を含む、組成物を製造する方法であって、

前記塩基が、1 種又は 2 種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤であり、

前記部分 A 組成物及び / 又は前記部分 B 組成物が、

20

チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している前記チオール基を複数有する少なくとも 1 種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、

エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも 1 種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分と、を更に含み、

前記チオール含有化合物及び前記エチレン性不飽和化合物の合計量は、前記組成物中の全ての重合性材料の少なくとも 50 重量 % を占めるものである、方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【背景】

30

周囲条件又は穏やかな条件下、特に酸素の存在下で、ポリマー、特に架橋ポリマーを速やかに形成し得る材料及び化学物質が必要とされている。

【0002】

【概要】

本開示は、周囲条件又は穏やかな条件下で、特に酸素（例えば、O₂ 又は過酸化物）の存在下で、硬化（すなわち、重合及び / 又は架橋）させて、粘弾性の固形物を含む固形物を形成させることができる、組成物、特に流動可能な重合性組成物を提供する。組成物は、例えば、接着剤、シーリング剤、封入剤、及びポッティング樹脂の形成に使用できる。このような組成物としては、酸素又は過酸化物の存在下で使用して硬化（すなわち、重合及び / 又は架橋）を開始できる有機ホウ素 - 塩基錯体、特にトリアルキルホウ素を含有する錯体が挙げられる。

40

【0003】

第 1 の態様では、本開示は、塩基が、アミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせのうち 1 種以上を有する化合物から選択される錯化剤である有機ホウ素 - 塩基錯体と、有機ホウ素 - 塩基錯体から有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤と、チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している（すなわち、C - S 結合を介し共有結合している）チオール基（すなわち、メルカプト基）を複数有する少なくとも 1 種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも 1 種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分と、を含む重合性組成物を提供し、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化

50

合物の合計量は、組成物中の全ての重合性材料の少なくとも 50 重量%を占める。ある種の実施形態では、反応（すなわち、重合及び/又は架橋を含む硬化）に応じ、-C-S-C-C-結合（例えば、-CH₂-S-CH₂-CH₂-結合又は-CHZ-S-CH₂-CH₂-結合、式中、Zが有機基である）が形成される。

【0004】

第2の態様では、本開示は、塩基がアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせのうち1種以上を有する化合物から選択される錯化剤である、有機ホウ素-塩基錯体を含む、部分A組成物と、有機ホウ素-塩基錯体から有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む、部分B組成物と、を含む重合性組成物を提供する。重合性組成物は、チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合しているチオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分とを更に含み、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計量は、組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50 重量%を占める。ある種の実施形態では、反応時、-C-S-C-C-結合（例えば、-CH₂-S-CH₂-CH₂-結合又は-CHZ-S-CH₂-CH₂-結合、式中、Zが有機基である）が形成される。

10

【0005】

第3の態様では、本開示は、塩基がアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせのうち1種以上を有する化合物から選択される錯化剤である、有機ホウ素-塩基錯体を含む、部分A組成物と、有機ホウ素-塩基錯体から有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む、部分B組成物と、を含む成分を組み合わせることにより生成された組成物を提供する。部分A組成物及び/又は部分B組成物は、チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合しているチオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分とを更に含み、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計量は、組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50 重量%を占める。ある種の実施形態では、-C-S-C-C-結合（例えば、-CH₂-S-CH₂-CH₂-結合又は-CHZ-S-CH₂-CH₂-CH₂-結合、式中、Zが有機基である）が形成される。

20

【0006】

別の態様では、本開示は、塩基がアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせのうち1種以上を有する化合物から選択される錯化剤である、有機ホウ素-塩基錯体を含む、部分A組成物と、有機ホウ素-塩基錯体から有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む、部分B組成物と、を含む成分を組み合わせることと、部分Aと、部分Bとを反応させることと[好ましくは、-C-S-C-C-結合（例えば、-CH₂-S-CH₂-CH₂-結合又は-CHZ-S-CH₂-CH₂-結合、式中、Zは有機基である）を含むポリマーを形成させる]を含む、組成物の製造方法を提供する。部分A組成物及び/又は部分B組成物は、チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合しているチオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分とを更に含み、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計量は、組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50 重量%を占める。

30

【0007】

本明細書で使用するとき、用語「有機基」は、炭化水素基（場合により酸素、窒素、硫黄、リン、ハロゲン及び/又は珪素など炭素及び水素以外の原子を含む）を意味する。いくつかの実施形態では、有機基は珪素を含まない。有機基は、一価、二価、三価、又は任意のその他の所望の価数であり得る。有機基の例としては、脂肪族基、環状基、又は脂肪族及び環状基の組み合わせ（例えば、アルカリル基及びアラルキル基）が挙げられる。用

40

50

語「脂肪族基」は、飽和もしくは不飽和である直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。この用語は、アルキル、アルケニル、及びアルキニル基などの一価基、並びに例えば、より価数の高い対応する基を包含させて使用される。用語「アルキル基」は、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヘプチル、ドデシル、オクタデシル、アミル、2-エチルヘキシルなどを含む、飽和直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。用語「アルケニル基」は、ビニル基などの、炭素-炭素二重結合を1つ以上有する、芳香族以外の、不飽和の、直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。用語「アルキニル基」は、エチニル基などの、1つ以上の炭素-炭素三重結合を有する不飽和の、直鎖又は分枝鎖炭化エチニル基を意味する。用語「環状基」は、脂環式(cycloaliphatic) [すなわち、脂環式(alicyclic)] 基、芳香族基、又は複素環式基(例えば、酸素含有基、窒素含有基、又は硫黄含有基)として分類される閉環状炭化水素基を表す。用語「脂環式基」は、脂肪族基の特性と類似する特性を有する環状炭化水素基を意味する。脂環式基は、シクロアルキル基(すなわち、シクロプロピル、及びシクロブチルなどの環状アルキル基に加え、例えば、価数の高い対応する基)などの一価基を含む。用語「芳香族基」又は「アリール基」は、単核又は多核芳香族炭化水素基を表す。用語「複素環式基」は、環の1つ以上の原子が炭素以外の元素(例えば、窒素、酸素、硫黄等)である閉環状炭化水素を表す。これらの基はいずれも置換されていても非置換であってもよい。置換されている場合、置換基はハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキル、及びニトロなどを含み得る。同じであっても異なってもよい基は、「独立して」何かであると称される。

【0008】

用語「含む」及びこの変形は、特許請求の範囲及び明細書においてこれらの用語が現れる箇所で制限する意味を持たない。かかる用語は、記載の工程もしくは要素、又は工程もしくは要素の群を包含することを意味するが、いかなる他の工程もしくは要素、又は工程もしくは要素の群を排除することを意味しないものと理解されよう。「からなる」とは、語句「からなる」に続くいかなるものも包含され、かつそれらに限定されることを意味する。したがって、用語「からなる」は、列記された要素が必要又は必須であって、その他の要素が存在し得ないことを示す。「から本質的になる」とは、語句に続いて列記された全ての要素を含み、かつ列記された要素に関して本開示で明記された活性又は作用に干渉又は寄与しない他の要素に限定されることを意味する。したがって、用語「から本質的になる」は、列記された要素は必要又は必須であるが、他の要素は任意選択的であって、記載された要素の活性又は作用に実質的に影響を及ぼすか否かに応じて存在しても又はしなくてよいことを意味する。

【0009】

「好ましい」及び「好ましくは」という語は、特定の状況下で、特定の効果をもたらし得る本開示の実施形態のことを指す。しかしながら、同一又は他の環境下において、他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1つ以上の好ましい実施形態の説明は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を除外することを目的としたものではない。

【0010】

本出願において、「a」、「an」及び「the」といった語は、1つの実体のみを指すことを意図したものではなく、その説明のために具体的な例が用いられ得る一般的な部類を含む。「a」、「an」、及び「the」なる語は、「少なくとも1つの」なる語と互換可能に使用される。「少なくとも1つの」なる語句及び「～の少なくとも1つを含む」なる語句の後に一覧が続く場合、その一覧の中の品目のいずれか1つ、及び一覧の中の2つ以上の品目の任意の組み合わせのことを指す。

【0011】

「少なくとも1つの」なる語句及び「～の少なくとも1つを含む」なる語句の後に一覧が続く場合、その一覧の中の品目のいずれか1つ、及び一覧の中の2つ以上の品目の任意の組み合わせのことを指す。

【0012】

10

20

30

40

50

本明細書で使用するとき、用語「又は」は、内容が明確にそれ以外を指図しない限り、一般的に「及び／又は」を含む意味で使用される。

【0013】

用語「及び／又は」は、列挙した要素のうちの1つもしくは全て、又は2つ以上の列挙した要素の任意の組み合わせを意味する。

【0014】

本明細書で用いられている全ての数字は、用語「約」、及び特定の状況では、用語「正確に」によって修飾されるとみなされる。本明細書で使用するとき、測定した量との関連において、用語「約」は、測定を行い、測定の目的及び使用される測定機器の精度に見合う水準の注意を払う当業者によって期待されるような測定量の変化を指す。同様にして、本明細書で使用するとき、測定した量との関連において、用語「約」は、測定を行い、測定の目的及び使用される測定機器の精度に見合う水準の注意を払う当業者によって期待されるような測定量の変化を指す。

10

【0015】

本明細書ではまた、端点による数値範囲の列挙には、範囲並びに端点内に含まれる全ての数が包含される（例えば、1～5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む）。

【0016】

ある基が本明細書で記載した式中に2回以上存在するとき、各基は特に記載しようとしないと、「独立して」選択される。例えば、式中に1つ以上のR基が存在するとき、各R基は独立に選択される。更に、これらの基の中に含まれるサブグループも独立に選択される。

20

【0017】

本明細書で使用するとき、用語「室温」は、19～25の温度を指し、しばしば21の温度を指す。

【0018】

本開示の上記の概要は、開示される実施形態のそれぞれ、又は本開示の全ての実現形態を説明することを目的としたものではない。以下の説明は、例示的実施形態をより詳細に例証する。本出願の全体を通じていくつかの箇所で、例の一覧によって指針が与えられるが、これらの例は様々な組み合わせで使用することができる。いずれの場合も、記載される一覧は、あくまで代表的な群としてのみの役割を果たすものであって、排他的な一覧として解釈するべきではない。

30

【0019】

[例示的実施形態の詳細な説明]

本開示の組成物は、酸素（例えば、O₂又は過酸化物）の存在下で使用して、流動可能な重合性組成物を硬化（重合及び／又は架橋）させて、粘弾性固体を含む固体を形成することができる、有機ホウ素-塩基錯体、特にトリアルキルホウ素を含有する有機ホウ素-塩基錯体を含む。

【0020】

特に、本開示は、有機ホウ素-塩基錯体であって、塩基が、アミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせのうち1種以上を有する化合物から選択される錯化剤である、有機ホウ素-塩基錯体と、有機ホウ素-塩基錯体から有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤と、チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合しているチオール基（すなわち、メルカプト基）を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物と、エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物と、を含む重合性組成物を提供する。例えば、チオール含有化合物及びエチレン性不饱和化合物は、ポリジオルガノシロキサンであってよい。

40

【0021】

硬化反応は、チオール-エン反応、又は炭素-炭素不饱和間のチオール基の付加を伴い、炭素-炭素不饱和のそれぞれの部位に付加する硫黄及び水素は同じチオール基に由来す

50

る必要はなく、水素は、チオール基を含む他の化合物に由来してもよい。有機ホウ素-塩基錯体、特にトリアルキルホウ素-塩基錯体は、重合及び/又は架橋反応の開始に使用される。

【0022】

重合及び/又は架橋反応の開始には、酸素又は過酸化物の存在下で、有機ホウ素、特にトリアルキルホウ素を使用する。錯体解離剤は塩基と反応して、有機ホウ素-塩基錯体から有機ホウ素を遊離させる。酸素の存在下では、トリアルキルホウ素が酸素、続いて分解した分子と反応してフリーラジカル分子種を生じ、それらの分子種のうち一部のものがチオールとエチレン性不飽和基との付加反応を開始する。本発明の化合物は、反応に耐え、ポリマー材料、典型的には、架橋したポリマー材料を生成する。形成されるポリマーは、炭化水素系又はシリコーン系であってよい。ある種の実施形態では、反応時、形成されるポリマーは、-C-S-C-C-結合（例えば、-CH₂-S-CH₂-CH₂-結合又は-CHZ-S-CH₂-CH₂-結合、式中、Zが有機基である）を含む。

【0023】

ある種の実施形態では、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計量は、組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50重量%を占める。ある種の実施形態では、存在するチオール基の量とエチレン性不飽和基の量とのモル比は、0.25:1.0~4.0:1.0、又は0.33:1.0~3.0:1.0又は0.5:1.0~2.0:1.0、又は0.75:1.0~1.33:1.0又は0.80:1.0~1.25:1.0（チオール基：エチレン性不飽和基）の範囲である。ある種の実施形態では、例えば、1,2-ポリブタジエン又は不飽和ポリエステルなどのエチレン性不飽和繰り返し単位を含む高分子量ポリマーの架橋が望ましく、存在するチオール基の量及びエチレン性不飽和基の量は、0.005:1.0~0.20:1.0（チオール基：エチレン性不飽和基）のモル濃度範囲であり得る。

【0024】

本開示の組成物は、典型的には、少なくとも二成分（すなわち、多成分系重合性組成物である）を含み、好ましくは二成分を含む。本開示による少なくとも二成分系組成物は、部分A及び部分Bを含む。部分A及び部分Bはそれぞれ良好な安定性を有するが、この安定性は混ぜ合わせたときに失われ、硬化が開始される。

【0025】

部分A組成物は、有機ホウ素-塩基錯体を含む。部分Bは、有機ホウ素-塩基錯体用の錯体解離剤を含む。重合性組成物（すなわち、部分A組成物及び/又は部分B組成物）は、チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合しているチオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含むチオール含有成分と、エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、エチレン性不飽和成分とを更に含む。すなわち、チオール含有成分は、部分A、部分B、及び/又は、部分A及び部分Bとは異なる別の部分中に存在し、かつエチレン性不飽和成分は、部分A、部分B、及び/又は部分A及び部分Bとは異なる別の部分中に存在する。ある種の実施形態では、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物は別々の異なる化合物である。ある種の実施形態では、1つの化合物が、チオール官能性基とエチレン性不飽和基とを両方有し得る。

【0026】

有機ホウ素-塩基錯体

有機ホウ素-塩基錯体は、有機ホウ素の潜在的形態であり、塩基と反応する酸又はその均等物などの化合物により、塩基が錯体解離されることで遊離する。遊離有機ホウ素は、重合性モノマー（複数可）のフリーラジカル重合を開始させて、例えば、接着剤、シーラント、封入剤、及びポッティング樹脂を形成することができる、反応開始剤である。

【0027】

有機ホウ素-塩基錯体の有機ホウ素部分は次式（式I）：

B (R¹) (R²) (R³)

10

20

30

40

50

(I)

[式中、R¹、R²、及びR³は有機基である(典型的には、有する原子は30個以下、又は20個以下、又は10個以下である)]のものである。式Iのある種の実施形態では、R¹は、1~10個の炭素原子、又は1~6個の炭素原子、又は1~5個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子、又は2~4個の炭素原子、又は3~4個の炭素原子を有するアルキル基を表す。

【0028】

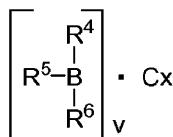
式Iのある種の実施形態では、R²及びR³は、独立して(すなわち、それぞれは同じであっても異なっていてもよい):1~10個の炭素原子(又は1~6個の炭素原子、又は1~5個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子、又は2~4個の炭素原子、又は3~4個の炭素原子)を有するアルキル基;3~10個の炭素原子を有するシクロアルキル基;6~12個の炭素原子を有するアリール基(例えば、フェニル);又は1~10個の炭素原子(又は1~6個の炭素原子、又は1~5個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子、又は2~4個の炭素原子、又は3~4個の炭素原子)を有するアルキル基又は3~10個の炭素原子を有するシクロアルキル基で置換された、6~12個の炭素原子を有するアリール基(例えば、フェニル)を表す。R¹、R²、及びR³基のうちいずれか2つは、場合により環の一部分であり得る(例えば、2つの基が結合して環を形成し得る)。

【0029】

有機ホウ素反応開始剤は、塩基性錯化剤(すなわち、有機ホウ素を用いて錯化する塩基)で錯化されて、安定した有機ホウ素-塩基錯体を形成する。有機ホウ素-塩基錯体は、以下の式(式II)によって表され得る:

【0030】

【化1】



(II)

(式中、Cxは、1種又は2種以上のアミン基、1種又は2種以上のアミジン基、1種又は2種以上のヒドロキシド基、1種又は2種以上のアルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤を表し;vは正の数である)。vの値は、有機ホウ素-塩基錯体に周囲条件下での安定性が付与されるよう選択される。例えば、有機ホウ素-塩基錯体が、約20~22下で密栓容器内で保管される場合、あるいは周囲条件下で保管される場合(すなわち、容器は減圧下又は不活性雰囲気化ではなく周囲空気環境下で密栓される)、錯体は少なくとも2週間にわたって開始剤としての有用性を保持する。何ヶ月にもわたり、最長では1年以上にわたり、この錯体をこれらの条件下で容易に保管可能であることが好ましい。ある種の実施形態では、v値は、典型的には、少なくとも0.1、又は少なくとも0.3、又は少なくとも0.5、又は少なくとも0.8、又は少なくとも0.9であり、しばしば最大で4、又は最大で3、又は最大で2、又は最大で1.5、又は最大で1.2である。いくつかの実施形態では、vは、0.1~4、又は0.5~2の範囲、又は0.8~1.2の範囲、又は0.9~1.1の範囲であり、又は1である。

【0031】

式IIのある種の実施形態では、R⁴は、1~10個の炭素原子、又は1~6個の炭素原子、又は1~5個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子、又は2~4個の炭素原子、又は3~4個の炭素原子を有するアルキル基を表す。

【0032】

式IIのある種の実施形態では、R⁵及びR⁶は、独立して(すなわち、それぞれは同

10

20

30

40

50

じであっても異なっていてもよい) : 1 ~ 10 個の炭素原子(又は1 ~ 6 個の炭素原子、又は1 ~ 5 個の炭素原子、又は1 ~ 4 個の炭素原子、又は2 ~ 4 個の炭素原子、又は3 ~ 4 個の炭素原子)を有するアルキル基; 3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基; 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基(例えば、フェニル); 又は1 ~ 10 個の炭素原子(又は1 ~ 6 個の炭素原子、又は1 ~ 5 個の炭素原子、又は1 ~ 4 個の炭素原子、又は2 ~ 4 個の炭素原子、又は3 ~ 4 個の炭素原子)を有するアルキル基又は3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基で置換された、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基(例えば、フェニル)を表す。 R^4 、 R^5 及び R^6 基のうちいずれか2つは、場合により環の一部分であり得る(例えば、2つの基が結合して環を形成し得る)。

【0033】

10

本明細書において、式I及びII中、アルキル基は、直鎖又は分岐鎖であり得る。

【0034】

ある種の実施形態では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの2つの基により形成される環、又は R^4 、 R^5 及び R^6 のうちの2つの基により形成される環は、式I又は式II中の中のホウ素原子により架橋され得る。

【0035】

20

式IIのある種の実施形態では、 R^4 は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基もしくは6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基を表し、Cxは、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤を表し; vは、0.1 ~ 4、又は0.5 ~ 2の範囲、又は0.8 ~ 1.2の範囲、又は0.9 ~ 1.1の範囲又は1などの正数である。

【0036】

ある種の実施形態では、有機ホウ素-塩基錯体はチオール基を含まない。

【0037】

有機ホウ素-塩基錯体のなかでも、トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリ-n-プロピルホウ素、トリ-イソプロピルホウ素、トリ-n-ブチルホウ素、トリ-イソブチルホウ素、及びトリ-sec-ブチルホウ素が有機ホウ素として好ましい。

【0038】

30

有用な塩基性錯化剤(Cx)としては、例えば、アミン、アミジン、水酸化物、及び/又はアルコキシドが挙げられる。周囲条件下での有機ホウ素-塩基錯体の安定性を確保するため、十分な錯化剤を供給する。錯化剤が不十分だと、発火傾向のある物質である遊離有機ホウ素が残る可能性がある。実際には、周囲条件下での錯体の安定性を確保するため、化合物はしばしば錯化剤としては過剰に提供され、すなわち、組成物中ではある程度の化合物が遊離しており、すなわち錯化していない。重合性組成物の硬化速度及び硬化組成物の機械特性など、周囲条件下での錯体の安定性を確保しながらも、所望の性能を達成するため、過剰量の塩基性錯化剤が選択される。例えば、塩基性錯化剤は、有機ホウ素に対し、最大で100%モル濃度過剰、又は最大で50%モル濃度過剰、又は最大で30%モル濃度過剰であり得る。しばしば、塩基性錯化剤は、有機ホウ素に対し10 ~ 30%モル濃度過剰である。

40

【0039】

有用な塩基性錯化剤としては、例えば、アミン化合物、アミジン化合物、ヒドロキシド、アルコキシド、又はこれらの組み合わせが挙げられる。アミン化合物は、第一級アミン基及び/又は第二級アミン基を有する。アミジン化合物は、アミジン基を有する。ヒドロキシドは、以下に示す式(VIII)などのヒドロキシド基を有する塩である。アルコキシドは、以下に示す式(VIII)などのアルコキシド基を有する塩である。

【0040】

50

アミン錯化剤(Cx)は、異なるアミンのブレンドを含む、1種又は2種以上の第一級又は第二級アミン基を有する様々な物質によって提供され得る。アミン錯化剤は、アミン基を1つ有する化合物であってよく、又はポリアミンであってよい(すなわち、2種又は

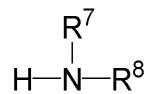
3種以上の一級、二級、又は三級アミン基などの複数のアミン基を有する材料)。好適なポリアミンは、少なくとも1つのアミン基を一級及び/又は二級アミン基として有する。

【0041】

一実施形態では、アミン錯化剤は、次式(式III)で表される一級又は二級モノアミンであってもよい:

【0042】

【化2】



10

(III)

[式中、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素及び有機基、好ましくは、1~10個の炭素原子を有するアルキル基、アルキルシクロアルキル基(すなわち、シクロアルキルで置換されたアルキル又はアルキルで置換されたシクロアルキル)、アミン基がアリール構造に直接的に結合していないアルキルアリール(すなわち、アリールで置換されたアルキル)基、アルキルアリール基、及びポリオキシアルキレン基からなる群より選択される]。有機基は、置換基、特にヒドロキシ又はアルコキシ置換基を含み得る。あるいは、R⁷及びR⁸は、これらが結合している窒素原子とともに結合して四~七員複素環を形成し得る。複素環は、R⁷及びR⁸に結合した窒素原子に加え、酸素、硫黄、又は窒素などの追加のヘテロ原子を含み得る。いくつかの実施形態では、式(III)の錯化剤は第一級アミンである(すなわち、R⁷又はR⁸のいずれかは水素である)。式(III)のアミンの具体例としては、アンモニア、エチルアミン、ブチルアミン、ヘキシリルアミン、オクチルアミン、ベンジルアミン、ピペリジン、ピロリジン、3-メトキシプロピルアミン、及びポリオキシアルキレンモノアミン[例えば、Huntsman社(Salt Lake City、UT)によりJEFFAMINEの商品名で市販]が挙げられる。具体的な例としては、JEFFAMINE M715及びJEFFAMINE M2005ポリオキシアルキレンモノアミンが挙げられる。

20

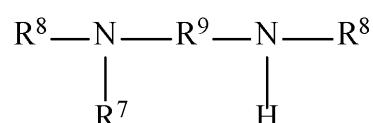
【0043】

30

別の実施形態では、アミンは、次式(式IV):

【0044】

【化3】



(IV)

[式中、R⁷及びR⁸は上記に定義のものであり、R⁹は二価有機基、好ましくは二価アルキレン、シクロアルキレン、アルキレン-アリーレン-アルキレン、又はアルキレン-ヘテロ環状-アルキレン基である]によって表されるものなどのポリアミンであってもよい。アルキレンは、アルカンの二価のラジカルを指し、典型的には1~10個の炭素原子を有する。アリーレンは、芳香族基の二価のラジカルを指し、しばしば6~12個の炭素原子を有する。アリーレン基の例としては、フェニレン及びジフェニレンが挙げられる。二価有機基R⁹としては、場合により、式-NR^a-の基、オキシ基、カルボニル基、又は2つのアルキレン基の間のこれらの組み合わせが挙げられる。R^a基は、典型的には、水素又はアルキル基である。好ましくは、式(IV)の化合物は少なくとも1種の第一級アミン基を有する。これらのポリアミンの例は、ジメチルアミノプロピルアミン及びアミノプロピルモルホリンである。

40

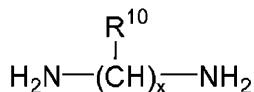
50

【0045】

更に他に好適なポリアミンは、分岐状又は線状であってよく、次式(式V)：

【0046】

【化4】



(V)

10

[式中、Xは、1以上の、より好ましくは2～12の整数であり、各R¹⁰は、それぞれ独立して、水素又はアルキル基である]を有するアルカンジアミンである。アルカンジアミンの例としては、1,2-エタンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、及び3-メチル-1,5-ペンタンジアミンが挙げられる。

【0047】

更に他のアミン錯化剤には、3つ又は4つ以上のアミン基を有する様々なアルカンポリアミン、例えば、トリエチレンテトラアミンもしくはジエチレントリアミンなど、又は複素環基を有する化合物、例えば、4-(ジメチルアミノ)ピリジンなどがある。

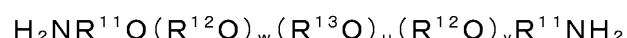
【0048】

20

その他の有用なポリアミンとしては、ポリオキシアルキレンポリアミンも挙げられる。好適なポリオキシアルキレンポリアミンは、例えば、米国特許第5,621,143号(Pocius)に報告されている。好ましいポリオキシアルキレンポリアミンは、次式(式VI及び式VII)：

【0049】

【化5】



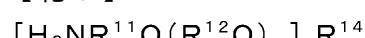
(VI)

30

(すなわち、ポリオキシアルキレンジアミン)；又は

【0050】

【化6】



(VII)

40

[式中、R¹¹、R¹²、及びR¹³は、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基(すなわち、アルキレンはアルカンの二価のラジカルである)を表し、これらは同じであっても異なっていてもよい]により表すことができる。ある種の実施形態では、R¹¹は、2～4個の炭素原子を有する、エチレン、n-プロピレン、イソプロピレン、n-ブチレン、又はイソブチレンなどのアルキレン基である。ある種の実施形態では、R¹²及びR¹³は、2個又は3個の炭素原子を有する、エチレン、n-プロピレン、又はイソプロピレンなどのアルキレン基である。R¹⁴基は、z価の有機基(例えば、ポリオキシアルキレンポリアミンを調製するために使用されたポリオールの残基)であり、好ましくは、1～18個の炭素原子を有する。R¹⁴基は、分岐状又は線状であってよく、置換されても非置換であってもよい(しかし、置換基は好ましくはオキシアルキル化反応に干渉してはならない)。wの値は、典型的には1以上であり、すなわちある種の実施形態では、1～50、又は1～20である。u及びyの値は、典型的には、いずれも0以上である。zの値は、典型的には、2以上であり、又はある種の実施形態では、3もしくは4以上で

50

ある（それぞれ、ポリオキシアルキレントリアミン及びポリオキシアルキレンテトラアミンを提供する）。w、u、y及びzの値は、取扱及び混合が簡単になるので、得られる錯体が室温で液体であるように選択されることが好ましい。

【0051】

通常、ポリオキシアルキレンポリアミンは、それ自体が液体である。ポリオキシアルキレンポリアミンの場合、5000グラム／モル未満の分子量を用いることができるが、1000グラム／モル以下の分子量がより好ましく、140～1000グラム／モルの分子量が最も好ましい。ポリオキシアルキレンポリアミンの例としては、ポリ（エチレンオキシド）ジアミン、ポリ（プロピレンオキシド）ジアミン、ポリ（プロピレンオキシド）トリアミン、ジエチレングリコールジプロピルアミン、トリエチレングリコールジプロピルアミン、ポリ（テトラメチレンオキシド）ジアミン、ポリ（エチレンオキシド-コ-プロピレンオキシド）ジアミン、及びポリ（エチレンオキシド-コ-プロピレンオキシド）トリアミンが挙げられるがこれらに限定されない。好適な市販のポリオキシアルキレンポリアミンの例としては、D-、ED-、及びEDR-シリーズのジアミン（例えば、D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、ED-2001、及びEDR-148）、並びにT-シリーズのトリアミン（例えば、T-403）などHuntsman社により商品名JEFFAMINEで市販されているもの、並びにDixie Chemical社（Pasadena、TX）のDCA-221が挙げられる。

【0052】

米国特許第5,616,796号（Pociusら）に報告されるように、ポリアミンは、ジー級-アミン-末端物質（すなわち、2つの末端基が一級アミン基である）と、一級アミンと反応性である少なくとも2つの基を含有する1つ以上の物質と、の縮合反応生成物も含み得る。

【0053】

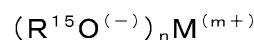
ある種の実施形態では、アミンはアジリジンであってよい。しかし、アジリジンには安定性について課題が存在し得ることから、この化合物は好ましくはない。

【0054】

好適な水酸化物及び／又はアルコキシド錯化剤（Cx）は、例えば、米国特許第6,486,090号（Moren）に報告されている。好ましい水酸化物及び／又はアルコキシド錯化剤は、次式（式VIII）：

【0055】

【化7】



(VIII)

[式中、R^{1～5}は、水素又は有機基（例えば、アルキル基）から独立して選択され；M^(m+)は、電荷m+の対イオンを表し（例えば、ナトリウム、カリウム、テトラアルキルアンモニウム、又はこれらの組み合わせ）；nは、1～6又は1～4又は1～3などゼロ超の整数であり；mは、1～6又は1～4又は1～3などゼロ超の整数である]によって表すことができる。好ましくは、変数nとmは等しい。

【0056】

「アミジン」は、構造中にN=C-N単位を少なくとも1つ有する化合物である。アミジン錯化剤（Cx）例は、米国特許第6,410,667号（Moren）に報告されている。その他のアミジン錯化剤としては、例えば、N,N,N',N'-テトラメチルグアニジン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン；1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン；2-メチルイミダゾール；及び2-メチルイミダゾリンが挙げられる。

【0057】

有機ホウ素-塩基錯体は、例えば、米国特許第5,616,796号（Pocius

10

20

30

40

50

et al.)、同第5,621,143号(Pocius)、同第6,252,023号(Moren)、同第6,410,667号(Moren)、及び同第6,486,090号(Moren)に記載のものなどの公知の手法により容易に調製できる。

【0058】

有機ホウ素-アミン錯体は、BASF及びAkzoNobelなどの供給元から市販されている。TEB-DAP(トリエチルホウ素-1,3-ジアミノプロパン(又は1,3-プロパンジアミン)錯体)、TnBB-MOPA(トリ-n-ブチルホウ素-3-メトキシプロピルアミン)錯体、TEB-DETA(トリエチルホウ素-ジエチレントリアミン)錯体、TnBB-DAP(トリ-n-ブチルホウ素-1,3-ジアミノプロパン錯体)、及びTsBB-DAP(トリ-sec-ブチルホウ素-1,3-ジアミノプロパン)は、全てBASF(Ludwigshafen, Germany)から市販されている。TEB-HMDA(トリエチルホウ素-ヘキサメチレンジアミン(又は1,6-ヘキサンジアミンもしくは1,6-ジアミノヘキサン)錯体)は、AkzoNobel(Amsterdam, The Netherlands)から市販されている。

【0059】

有機ホウ素-塩基錯体は、一般に、有効量で利用され、すなわち反応(すなわち、重合及び/又は架橋による硬化)を容易に生じさせて、所望の最終用途に十分な高分子量を備えたポリマーを得るのに十分な量で利用される。生成される有機ホウ素の量が少なすぎる場合には、反応は不完全なものになる恐れがある。一方で、生成される有機ホウ素の量が多すぎる場合、効率的に混合し得られる組成物を使用するにはあまりに急速に反応が進行してしまう恐れがある。有用な反応速度は、典型的には、組成物を基材に塗布する方法に少なくとも部分的に依存する。したがって、組成物をハンドアプリケーターで塗布したり、又は組成物を手で混合したりするのではなく、産業用の高速自動塗布装置を使用することにより、反応の高速化が達成され得る。

【0060】

これらのパラメーターのうち、有機ホウ素-塩基錯体の有効量は、好ましくは、少なくとも0.003重量%のホウ素を提供する量、又は少なくとも0.008重量%のホウ素を提供する量、又は少なくとも約0.01重量%のホウ素を提供する量である。有機ホウ素-塩基錯体の有効量は、好ましくは、最大で1.5重量%のホウ素を提供する量、又は最大で0.5重量%のホウ素を提供する量、又は最大で約0.3重量%のホウ素を提供する量である。組成物中のホウ素の重量%は、重合性材料の合計重量に基づく。

【0061】

あるいは、有機ホウ素-塩基錯体の有効量は、少なくとも0.1重量%、又は少なくとも0.5重量%である。有機ホウ素-塩基錯体の有効量は、最大で10重量%、又は最大で5重量%、又は最大で3重量%である。組成物中のホウ素の重量%は、重合性材料の合計重量に基づく。

【0062】

錯体解離剤

本明細書で使用するとき、用語「錯体解離剤」は、錯化剤から有機ホウ素を遊離させることにより、組成物の重合性材料の反応(重合及び/又は架橋による硬化)を開始させることのできる化合物を指す。錯体解離剤は、「活性剤」又は「遊離促進物質」とも称される場合があり、これらの用語は、本明細書では同義語として使用される。錯体解離剤の選択は、典型的には、使用される特定の有機ホウ素-塩基錯体に依存する。

【0063】

穏やかな温度下で塩基又は有機ホウ素-塩基錯体と急速に反応する化合物は、特に有効な錯体解離剤である。このような錯体解離剤としては、鉛酸、ルイス酸、カルボン酸、酸無水物、酸塩化物、スルホニルクロリド、ホスホン酸、イソシアナート、アルデヒド、1,3-ジカルボニル化合物、アクリラート、及びエポキシを挙げることができる。

【0064】

ある種の実施形態では、錯体解離剤は、シリカ、二酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシ

10

20

30

40

50

ウム、及びカーボンブラックなどの固体粒子に結合できる。

【0065】

ある種の実施形態では、アミンを用いて有機ホウ素が錯化された場合、好適な錯体解離剤は、アミン反応性化合物である。アミン反応性化合物は、アミンと反応することによって有機ホウ素を遊離し、それによりアミンとの化学的付着から有機ホウ素を除去する。アミン反応性化合物を提供するために、異なる物質の組み合わせを含む幅広く様々な物質を使用してよい。周囲条件下で簡単に使用及び硬化することができる接着剤などの組成物を提供するために、室温以下でアミンを用いた反応生成物を容易に形成することができる物質が、望ましいアミン反応性化合物である。

【0066】

10

一般的な部類の有用なアミン反応性化合物としては、鉛酸（例えば、塩酸、硫酸、リン酸、及び珪酸）、ルイス酸（例えば、 SnCl_4 又は TiCl_4 ）、カルボン酸、酸無水物（すなわち、同じ酸素原子に結合したアシル基を2つ有する有機化合物）、酸塩化物、スルホニルクロリド、ホスホン酸、ホスフィン酸、イソシアート、アルデヒド、1,3-ジカルボニル化合物、アクリラート、及びエポキシが挙げられる。穏やかな温度下でアミンと急速に反応する酸、酸無水物、酸塩化物、スルホニルクロリド、及びイソシアートなどの化合物は特に有効な錯体解離剤である。チオール基は、これらの化合物ともある程度反応することから、反応成分は、二成分系組成物の異なる部分に分けて取り扱う必要がある。

【0067】

20

しばしば、チオール基の濃度は塩基性錯化剤中の第一級又は第二級アミンの濃度よりも高いことから、組成物を適切に硬化させるには錯体解離剤を適切に選択することが望まれる。更に、数多くの鉛酸などの強酸は、反応前後の重合性組成物の成分を分解する恐れがあるのに加え、組成物が接触し得る基材を分解又は腐食させる恐れもある。多くのルイス酸はチオール基に対し非常に反応性が高く、チオール又は水（水分）と反応して、分解又は腐食をもたらし得る強酸を発生させる。これらの点を鑑みると、カルボン酸、酸無水物、アルデヒド、イソシアート、ホスホン酸、及び1,3-ジカルボニル化合物、例えば、バルビツール酸、ジメドン及びそれらの誘導体が、より融通が効き、好ましい錯体解離剤である。

【0068】

30

一般式 $\text{R}^{1,9} - \text{CO}_2\text{H}$ （式中、 $\text{R}^{1,9}$ は水素又は一価の有機基を表す）を有するカルボン酸は有用である。好ましくは、 $\text{R}^{1,9}$ は、1~20（好ましくは、1~8）個の炭素原子を有する脂肪族基、又は6~10（好ましくは、6~8）個の炭素原子を有するアリール基である。脂肪族基は、直鎖を含んでもよく、又はこれらは分枝鎖であってもよく、またこれらは飽和であっても不飽和であってもよい。アリール基は、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン基などの置換基を含有してもよい。このタイプの酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸、ノナン酸、安息香酸、及びp-メトキシ安息香酸が好適である。

【0069】

40

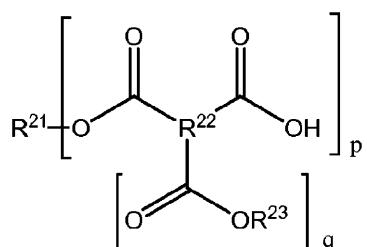
有用なカルボン酸としては、一般式 $\text{R}^{2,0} - \text{CO}_2\text{H}$ [式中、 $\text{R}^{2,0}$ は、炭素原子9~36個、好ましくは炭素原子11~24個、及びより好ましくは炭素原子15~24個の直鎖又は分岐鎖、飽和又は不飽和脂肪族基であり得る]を有するものが挙げられる。

【0070】

アミン反応性化合物として有用な更に他のカルボン酸としては、ジカルボン酸及びカルボン酸エステルが挙げられる。このような化合物は、次式（式IX）：

【0071】

【化8】



(IX)

10

[式中、 R^{21} は、水素、一価の有機基（典型的には、18個以下、又は8個以下の原子を有する）、又は多価有機基（典型的には、30個以下、又は10個以下の原子を有する）である]により表され得る。 R^{22} 基は、多価（すなわち、 $(q+2)$ 価）有機基（典型的には、8個以下、又は4個以下の原子を有する）である。 R^{23} 基は、水素又は一価の有機基（典型的には、18個以下、又は8個以下の原子を有する）である。 q の値は、0、1、又は2、であり、 p の値は、1以上、好ましくは、1~4、より好ましくは、1又は2である。

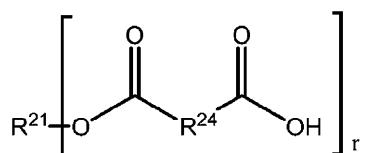
【0072】

いくつかの実施形態では、カルボン酸は、次式（式X）：

20

【0073】

【化9】



(X)

[式中、 R^{21} は上記に定義のものであり、 r は1以上、好ましくは、1~4、より好ましくは1又は2である]により表され得る。 R^{24} 基は、一重結合又は二価有機基（好ましくは、1~40個の炭素原子を有し、より好ましくは、1~10個の炭素原子又は1~6個の炭素原子を有する）である。有機基は、しばしばアルキレン又はアルケン-ジイル（アルケンの二価ラジカル）又はアリーレンである。 R^{21} が水素でありかつ r が1であるとき、得られる式（X）の化合物はジカルボン酸である。いくつかの実施形態では、 R^{21} はアルキルであり、かつ r は1である。他の実施形態では、 R^{21} はアルキレンであり、かつ r は2である。有用なジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びダイマー酸が挙げられる。

30

【0074】

その他の有用な単官能性又は多官能性カルボン酸には、チオエステル基又はアミド基を含むもの、及びチオール-エン反応により反応するもの、例えばチオグリコール酸、3-メルカプトプロパン酸、及び前述の（メタ）アクリル酸がある。

40

【0075】

多官能性チオール及びエチレン性不飽和化合物がポリジオルガノキシロキサンであるとき、信越化学工業株式会社の、シリコーン鎖の一端にカルボン酸基を有するX-22-3710、及び2つの末端の両方にカルボン酸基を有するX-22-162Cなどといった、カルボン酸基を含むポリジオルガノシロキサンも有用である。

【0076】

水又は湿分との反応により容易にカルボン酸を発生させる化合物、すなわち、水により

50

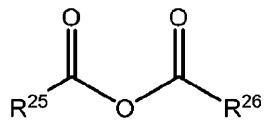
容易に加水分解されてカルボン酸を発生させる、ビニルトリアセトキシシラン及び(メタ)アクリルオキシプロピルトリアセトキシシランなどの化合物も有用である。

【0077】

好ましくは、次式(式XⅠ及び式XⅡ)：

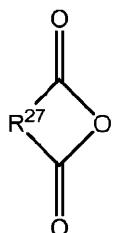
【0078】

【化10】



(XI)

10



(XII)

20

[式中、R²⁵及びR²⁶は、独立して脂肪族、脂環式、又は芳香族であり得る有機基である]のうちの1つにより表される物質などの少なくとも1つの無水物基を有する物質が、錯体解離剤として提供し得るアミン反応性化合物として好ましい。好ましい脂肪族基及び脂環式基としては、1～17個の炭素原子、より好ましくは、2～9個の炭素原子を含む。脂肪族及び脂環式基は、飽和又は不飽和であってよい。好ましい芳香族基は、フェニルを含み、所望により1～4個の炭素原子脂肪族基で置換される。R²⁷基は、無水物基で環状構造を完成させて、例えば、五又は六員環を形成する、二価の有機ラジカルである。R²⁷は、脂肪族、脂環式、芳香族、又はこれらの組み合わせであってよい。脂肪族及び脂環式基は、飽和又は不飽和であってよい。好ましくは、R²⁷は、炭素原子を2～20個、より好ましくは、2～12個有する脂肪族基である。R²⁷基は、酸素又は窒素などのヘテロ原子も、これらのヘテロ原子が無水物官能基に隣接しないのであれば含み得る。R²⁷基は、いずれかが場合により脂肪族基で置換され得る脂環式又は芳香族縮合環構造の一部分であってもよい。R²⁷は、1種又は2種以上のカルボン酸基で置換されてもよく、そのうちの2つが隣接する炭素(すなわち、共有結合した炭素)上にあるとき、環化して別の無水物基を形成する場合もある。

【0079】

式(XⅠ)の好適な無水物には、プロピオン酸無水物、メタクリル酸無水物、ヘキサン酸無水物、デカン酸無水物、ラウリン酸無水物、及び安息香酸無水物がある。式(XⅡ)の好適な無水物には、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、2-オクテン-1-イルコハク酸無水物、2-ドデセン-1-イルコハク酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物(異性体混合物)、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、c i s - 5-ノルボルネン-エンド-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、フタル酸無水物、トリメリト酸無水物、及びピロメリト酸無水物がある。無水物官能性アミン反応化合物中、例えばマレイン酸無水物などに、エチレン性不飽和基が存在する場合、このエチレン性不飽和基は、他のチオール含有成分又はエチレン性不飽和成分と反応し得る。

【0080】

少なくとも1つの無水物基を有する他の有用なアミン反応性化合物には、マレイン酸及びスチレンのコポリマー、マレイン酸無水物及びエチレンのコポリマー、又は-オレフ

30

40

50

イン、並びにマレイン酸無水物及び(メタ)アクリラートのコポリマーなど、マレイン酸無水物のコポリマーがある。同様にして、マレイン酸無水物がポリマーにグラフトして、例えば、コハク酸無水物官能性ポリマーを形成しているポリマー材料が好適である。多官能性チオール及びエチレン性不飽和化合物がポリジオルガノシロキサンである場合、Gelest社のコハク酸無水物末端化ポリジメチルシロキサン、DMS-Z21などといった、無水物を含むポリジオルガノシロキサンも有用である。

【0081】

錯体解離剤として提供されるアミン反応性化合物として有用な好適なアルデヒドとしては、次式(式XIII)：

【0082】

【化11】



(XIII)

[式中、 R^{28} は、例えば、1~10個の炭素原子(いくつかの実施形態では、1~4個の炭素原子)を有するアルキル基、又は6~10個の炭素原子(いくつかの実施形態では、6~8個の炭素原子)を有するアリール基などの一価の有機基である]で表されるものを挙げることができる。この式では、アルキル基は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、またハロゲン、ヒドロキシ、及びアルコキシなどの置換基を含有してもよい。アリール基は、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキル、及びニトロなどの置換基を含有してもよい。1つの好ましい R^{28} 基は、アリールである。この化合物の例としては、ベンズアルデヒド；o-、m-及びp-ニトロベンズアルデヒド；2,4-ジクロロベンズアルデヒド；p-トリルアルデヒド；及び3-メトキシ-4-ヒドロキシ-ベンズアルデヒドが挙げられる。アセタール及びジアルデヒドなどのブロックされたアルデヒドも使用されてよい。

【0083】

その他の好適な錯体解離剤としては、例えば、米国特許第6,849,569号(Moren)に記載のものなどの、1,3-ジカルボニル化合物(例えば、-ケトン)を挙げることができる。錯体解離剤としての1,3-ジカルボニル化合物の例としては、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸tert-ブチル、2-メタクリロイルオキシエチルアセトアセテート、ジエチレングリコールビス(アセトアセテート)、ポリカプロラクトントリス(アセトアセテート)、ポリプロピレングリコールビス(アセトアセテート)、ポリ(スチレン-コ-アリルアセトアセテート)、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルアセトアセトアミド、アセトアセトアミド、エチレンビス(アセトアセトアミド)、ポリプロピレングリコールビス(アセトアセトアミド)、アセトアセトアミド、及びアセトアセトニトリルが挙げられる。好ましい1,3-ジカルボニル化合物には、ジメドン、バルビツール酸及びそれらの誘導体がある(例えば、1,3-ジメチルバルビツール酸、1-フェニル-5-ベンジルバルビツール酸、及び1-エチル-5-シクロヘキシルバルビツール酸)。

【0084】

錯体解離剤として好適なイソシアナートの例としては、多官能性イソシアナート、例えば、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、メチレンジフェニルジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、及びそれらのプレポリマーが挙げられるがこれらに限定されない。更に、2-イソシアナトエチルメタクリラートは、単独で、又は例えば、他の(メタ)アクリラートとのコポリマーで、錯体解離剤として好適である。

【0085】

錯体解離剤として好適なホスホン酸の例としては、ビニルホスホン酸、フェニルホスホ

10

20

30

40

50

ン酸、メチルホスホン酸及びオクタデシルホスホン酸が挙げられる。

【0086】

有機ホウ素 - アミン錯体を脱錯体化させることのできる好ましい化合物としては、例えば、カルボン酸、酸無水物、アルデヒド、イソシアナート、ホスホン酸又は1, 3 - ジカルボニルが挙げられる。

【0087】

有機ホウ素がアミジン、アルコキシド又はヒドロキシドに錯体化されている場合、好適な錯体解離剤は、アミン錯化剤について上記のしたものと同じである。有機ホウ素が、プロトン性であるアルコキシド、ヒドロキシド、又はアミジンに錯体化されている場合、すなわち、窒素原子のうち少なくとも1個が水素で置換されている場合、好ましい錯体解離剤としては、例えば、カルボン酸、酸無水物、イソシアナート、ホスホン酸、又は1, 3 - ジカルボニルが挙げられる。有機ホウ素が、非プロトン性であるアミジンに錯体化されている（すなわち、水素で置換されている窒素原子は存在しない）場合、好ましい錯体解離剤としては、例えば、カルボン酸、酸無水物、ホスホン酸、又は1, 3 - ジカルボニルが挙げられる。

10

【0088】

錯体解離剤は、典型的には有効量で使用される [すなわち、錯化剤から反応開始剤を遊離させることにより、最終組成物に所望される特性に顕著な悪影響は及ぼさずに反応（すなわち、重合及び / 又は架橋による硬化）を促進するのに有効な量]。当業者であれば、錯体解離剤の量が多すぎると、反応の進行が極端に急速になり得るものと認識されるであろう。しかしながら、錯体解離剤の使用が少なすぎると、反応速度が極端に遅くなる恐れがあり、得られるポリマーが、ある特定の用途に適切な分子量にならない場合がある。反応速度が極端に急速である場合に、重合速度を遅くするには、錯体解離剤の量を低減させるのが有用であり得る。したがって、これらのパラメーターの中で、錯体解離剤は、典型的には、錯化剤（複数可）中のアミン、アミジン、水酸化物、又はアルコキシド基に対する、錯体解離剤（複数可）中のアミン反応性基、アミジン反応性基、水酸化物反応性基、又はアルコキシド反応性基のモル濃度比が、0.5 : 1.0 ~ 10.0 : 1.0 の範囲となるような量で提供される。より良好な性能のためには、好ましくは、錯化剤（複数可）中のアミン、アミジン、水酸化物、又はアルコキシド基に対する、錯体解離剤（複数可）中のアミン反応性基、アミジン反応性基、水酸化物反応性基、又はアルコキシド反応性基の割合は、0.5 : 1.0 ~ 4.0 : 1.0 の範囲、好ましくは、約 1.0 : 1.0 である。

20

【0089】

重合性エチレン性不飽和化合物

重合性エチレン性不飽和化合物としては、複数のエチレン性不飽和基を含む化合物（例えば、モノマー、オリゴマー、重合性ポリマー）が好適である。このような化合物は、多くの場合「多官能性」であるとも称される。

【0090】

分子内及び末端エチレン性不飽和基を含む、多くのエチレン性不飽和基が適するものの、不飽和が芳香族部分、例えば、ベンゼン環に関連するものである場合には適さない。アルケニル及びアルキニル基が有用である。1, 3 - ジエン、フマル酸エステル、及びマレイイン酸エステルなどである場合、これらの基は、その他の炭素 - 炭素、炭素 - 酸素、又は炭素 - 窒素不飽和と結合してもしなくてもよい。

30

【0091】

概して、ビニル、アリル、及びエチニル基などの末端エチレン性不飽和基は、より反応性であり、したがって周囲条件下において、比較的速やかな硬化が所望されるときに好ましい（但し、高反応性なノルボルネンと、反応が穏やかなマレイミドも好ましい）。好ましいエチレン性不飽和化合物としては、ビニル、アリル、エチニル、ノルボルネニル及びマレイミドが挙げられる。ビニルとしては、ビニルエーテル、ビニルシリコーン（すなわち、珪素と共有結合したビニル基を有するポリジオルガノシロキサン）、N - ビニルアミ

40

50

ド、ビニル脂肪族（1, 9-デカジエンなど）、ビニル芳香族（ジビニルベンゼンなど）、ビニルエステル、（メタ）アクリラート、及び（メタ）アクリルアミドが挙げられるがこれらに限定されない。アリルとしては、アリルエーテル、アリルエステル、アリルカルバミド酸、アリルアミン、アリルアミド（アリルイミド、アリルイソシアヌラート、及びアリル尿素を含む）、アリルイソシアヌラート、及びアリルトリアジンが挙げられるがこれらに限定されない。

〔 0 0 9 2 〕

多官能性エチレン性不飽和化合物の例としては、ビニルエーテル、ビニルシリコーン、ビニル脂肪族、(メタ)アクリラート、アリルエーテル、アリルエステル、及びアリルアミド(アリルイソシアヌラート)が挙げられる。

10

【 0 0 9 3 】

好適な多官能性アリルエーテルとしては、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリトリトールテトラアリルエーテル（アリルペンタエリトリトールとも呼ばれる）、ジペンタエリトリトールヘキサアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、エチレンギリコールジアリルエーテル、及びジエチレンギリコールジアリルエーテルが挙げられる。

[0 0 9 4]

好適な多官能性アリルアミド（すなわち、N - アリルアミド）としては、N , N' - ジアリルタルトルアミド、1 , 3 - ジアリル尿素、及びトリアリルイソシアヌラートに加え、アリルアミン及びジカルボン酸又はそれらの酸塩化物から合成されたN , N' - ジアリルアミド、並びにジアリルアミン及びカルボン酸又はそれらの酸塩化物から合成されたN , N - ジアリルアミドが挙げられる。好ましい多官能性アリルアミドは、トリアリルイソシアヌラートである。

20

【 0 0 9 5 】

好適なエチレン性不飽和化合物としては、多官能性（メタ）アクリラートモノマーが挙げられる。本明細書で使用されるとき、「（メタ）アクリレート」及び「（メタ）アクリル」という用語並びにこれらの複数形は、指定された化合物のアクリレート及び／又はメタクリレート種を含むことを意味する。例えば、用語「エチル（メタ）アクリレート」は、エチルアクリレート及び／又はエチルメタクリレートを含むことを意味する。好適な（メタ）アクリル酸誘導体には、例えば、多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルがある。

30

〔 0 0 9 6 〕

好適なジ(メタ)アクリラートとしては、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリラート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリラート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリラート、1,6-ヘキサンジオールモノアクリラートモノメタクリラート、エチレングリコールジ(メタ)アクリラート、アルコキシ化脂肪族ジ(メタ)アクリラート、アルコキシ化シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリラート、アルコキシ化ヘキサンジオールジ(メタ)アクリラート、アルコキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリラート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジ(メタ)アクリラート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリラート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリラート、エトキシ化(10)ビスフェノールAジ(メタ)アクリラート、エトキシ化(3)ビスフェノールAジ(メタ)アクリラート、エトキシ化(30)ビスフェノールAジ(メタ)アクリラート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジ(メタ)アクリラート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジ(メタ)アクリラート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリラート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリラート、ポリエチレングリコール(200)ジ(メタ)アクリラート、ポリエチレングリコール(400)ジ(メタ)アクリラート、ポリエチレングリコール(600)ジ(メタ)アクリラート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリラート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)

40

50

) アクリラート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリラート、及びトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリラートが挙げられる。

【0097】

好適なトリ(メタ)アクリラートとしては、グリセロールトリ(メタ)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、エトキシ化トリ(メタ)アクリラート(例えば、エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート、エトキシ化(6)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート、エトキシ化(9)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート、エトキシ化(15)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート、エトキシ化(20)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート)、ペンタエリトリートルトリ(メタ)アクリラート、プロポキシ化トリ(メタ)アクリラート(例えば、プロポキシ化(3)グリセリルトリ(メタ)アクリラート、プロポキシ化(5.5)グリセリルトリ(メタ)アクリラート、プロポキシ化(3)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリラート、プロポキシ化(6)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(メタ)アクリラート、及びトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌラートトリ(メタ)アクリラート[トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌラートとも呼ばれる]が挙げられる。

【0098】

好適な高官能性(メタ)アクリル酸化合物としては、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリラート、ジペンタエリトリトルペンタ(メタ)アクリラート、エトキシ化(4)ペンタエリトリトルテトラ(メタ)アクリラート、ペンタエリトリトルテトラ(メタ)アクリラート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリトリトルヘキサ(メタ)アクリラートが挙げられる。

【0099】

好適な重合性(メタ)アクリル酸オリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリラート、ポリエステル(メタ)アクリラート、ポリブタジエン(水素添加ポリブタジエンなど)(メタ)アクリラート、及びエポキシ二重(メタ)アクリラートが挙げられる。

【0100】

好適な(メタ)アクリラートとしては、多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、及びポリプロピレングリコール；エトキシ化又はプロポキシ化ジフェニロールプロパン、及びヒドロキシ末端化ポリウレタンが挙げられる。

【0101】

好適なエチレン性不飽和化合物としては、多官能性(メタ)アクリルアミドモノマーが挙げられる。本明細書で使用するとき、用語「(メタ)アクリルアミド」及びそれらの複数形態は、記載の化合物アクリルアミド及び/又はメタアクリルアミド分子を含むことを意味する。

【0102】

好適な多官能性(メタ)アクリルアミドとしては、1,4-ビス((メタ)アクリオイル)ピペラジン、ビス(メタ)アクリルアミド(N, N' -メチレンジ(メタ)アクリルアミドとも呼ばれる)、 N, N' -(1,2-ジヒドロキシエチレン)ビス(メタ)アクリルアミド、並びに(メタ)アクリル酸又はその酸塩化物と第一級及び/又は第二級アミンとの反応により形成され得る1,3-ジアミノプロパン、 N, N' -ジメチル-1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、ポリアミドアミン、及びポリオキシアルキレンポリアミンなどの多官能性(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

【0103】

好適な多官能性ビニルエーテルとしては、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニル

10

20

30

40

50

エーテル、ポリ(エチレンギリコール)ジビニルエーテル、及びブタンジオールジビニルエーテルが挙げられる。

【0104】

好適な多官能性ビニルポリジオルガノシロキサン(ビニルシリコーンとも呼ばれる)としては、ビニル末端化ポリジメチルシロキサン、例えば、Gelast社のDMS-V21、DMS-V22、DMS-V31、DMS-V35、及びDMS-V42;ビニル末端化ジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、例えば、Gelast社のPDV-0325、PDV-0331、PDV-0525、PDV-1625、PDV-1631、及びPDV-1635;ポリマー鎖の末端ではなく内部の珪素原子に結合しているビニル基を含有しており、トリメチルシロキシ末端化ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーとも呼ばれるポリジメチルシロキサン、例えば、Gelast社のVDT-131、VDT-153、VDT-431、VDT-731、及びVDT-954;分子内及び分子末端の両方にビニル基を含有しており、ビニル末端化ビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーとも呼ばれるポリジメチルシロキサン、例えば、Gelast社のV DV-0131が挙げられる。

【0105】

好適な多官能性ビニル脂肪族としては、1,2-付加により1,3-ブタジエンがある程度が組み込まれている1,9-デカジエン、及び1,2,4-トリビニルシクロヘキサン、及びポリブタジエンが挙げられる。

【0106】

好適な多官能性アリルエステルとしては、ジアリルスクシナート、ジアリルアジパート、ジアリルイソフタラート、ジアリルフタラート、及びトリメリト酸トリアリルが挙げられる。

【0107】

好適なノルボルネンとしては、2,5-ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、及びジエンモノマーのターポリマー(ジエンモノマーは、2,5-ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、又はジシクロペンタジエンである)、並びに(ビシクロヘプチル)エチル末端化ポリジメチルシロキサン、例えば、Gelast社のDMS-NB25及びDMS-NB32などが挙げられる。

【0108】

好適な多官能性マレイミドとしては、マレイン酸無水物と、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-オキシジアニリン、フェニレンジアミン、及びポリアミドアミンなどの脂肪族又は芳香族第一級アミンとの反応により合成されるビスマレイミドが挙げられる。

【0109】

重合性エチレン性不飽和化合物の各種組み合わせを用いることができる。好ましい組み合わせとしては、混和性混合物が挙げられる。しかし、ビニルシリコーン及び(ビシクロヘプチル)エチル末端化ポリジメチルシロキサンは、本明細書に記載の他の化合物と混和性でない場合がある。更に、エチレン性不飽和化合物がポリジオルガノシロキサンであるとき、典型的には、チオール含有化合物もポリジオルガノシロキサンである。

【0110】

チオール含有化合物

好適な重合性チオール含有化合物は、チオール基の硫黄原子が炭素原子と共有結合(すなわち、C-S結合)している複数のチオール基(-SH基もメルカプト基と呼ばれる)を含む化合物[例えば、モノマー、オリゴマー、重合性ポリマー(すなわち、プレポリマー)]である。このような化合物は、多くの場合「多官能性」チオール又はポリチオールと呼ばれる。

【0111】

10

20

30

40

50

好適なポリチオールの例としては、ポリチオールの脂肪族モノマー（エタンジチオールヘキサメチレンジチオール、デカメチレンジチオール、及びトリレン-2,4-ジチオールなど）、ポリチオールの芳香族モノマー（ベンゼン-1,2-ジチオール、ベンゼン-1,3-ジチオール、ベンゼン-1,4-ジチオールなど）、及びいくつかのポリチオールポリマー、例えば、チオール末端化エチルシクロヘキシリジメルカプタンポリマーなどが挙げられる。

【0112】

その他の有用なポリチオールは、米国特許第6,605,687号（Gross et al.）に開示されており、ジメルカプトジエチルスルフィド、1,6-ヘキサンジチオール、1,8-ジメルカプト-3,6-ジチアオクタン、プロパン-1,2,3-トリチオール、1,2-ビス[（2-メルカプトエチル）チオ]-3-メルカプトプロパン、テトラキス（7-メルカプト-2,5-ジチアヘプチル）メタン、及びトリチオシアヌル酸を含む。

【0113】

本開示に有用な好ましいポリチオールとしては、チオール含有カルボン酸又はそれらの誘導体によるポリオールのエステル化により形成されるポリチオールが挙げられる。チオール含有カルボン酸又はそれらの誘導体によるポリオールのエステル化により形成されるポリチオールの例としては、チオグリコール酸又は3-メルカプトプロピオン酸と、幾種類かのポリオールとをエステル化反応させることでそれぞれ形成されるメルカプトアセタート又はメルカプトプロピオナートが挙げられる。

【0114】

臭気強度が比較的低いことから好ましいポリチオール化合物の例としては、チオグリコール酸（HS-CH₂COOH）、-メルカプトプロピオン酸（HS-CH（CH₃）-COOH）、及び3-メルカプトプロピオン酸とも呼ばれる-メルカプトプロピオン酸（HS-CH₂CH₂COOH）と、グリコール、トリオール、テトラオール、ペンタオール、及びヘキサオールなどのポリヒドロキシ化合物（ポリオール）とのエステルが挙げられるがこれらに限定されない。このようなポリチオールの具体例としては、エチレングリコールビス（チオグリコラート）、エチレングリコールビス（-メルカプトプロピオナート）、トリメチロールプロパントリス（チオグリコラート）、トリメチロールプロパントリス（-メルカプトプロピオナート）及びエトキシ化トリメチロールプロパントリス（-メルカプトプロピオナート）、ペンタエリトリトールテトラキス（チオグリコラート）、ペンタエリトリトールテトラキス（-メルカプトプロピオナート）、並びにトリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌラートトリス（-メルカプトプロピオナート）が挙げられるがこれらに限定されない。

【0115】

好適な材料には、商品名THIOCURE PETMP（ペンタエリトリトールテトラ-3-メルカプトプロピオナート）、TMPMP（トリメチロールプロパントリ（3-メルカプトプロピオナート）、ETTMP（エトキシ化-トリメチロールプロパントリ-3-メルカプトプロピオナート）、例えば、ETTMP 1300及びETTMP 700など、GDMグリコールジ（3-メルカプトプロピオナート）、TMPMA（トリメチロールプロパントリメルカプトアセタート）、TEMPIC（トリス[2-（3-メルカプトプロピオニルオキシ）エチル]）、並びにPPGMP（プロピレングリコール3-メルカプトプロピオナート）でBruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co (KG)より市販のものがある。ポリマーポリチオールの具体的な例は、ポリプロピレン-エーテルグリコール（例えば、PLURACOL P201（W yandotte Chemical Corp.））及び-メルカプトプロピオン酸からエステル化により作製される、ポリプロピレンエーテルグリコールビス（-メルカプトプロピオネート）である。

【0116】

炭素-炭素二重結合の硫化水素（H₂S）（又はその均等物）付加によりその他の有用

10

20

30

40

50

なポリチオールを形成することもできる。[例えば、H₂S (又はその均等物) と反応させたジペンテン及びトリグリセリド]。具体例としては、Chevron Phillips Chemical Co. LLP から商品名 POLYMER CAPTAN 358 (メルカブタン化大豆油)、及び POLYMER CAPTAN 805C (メルカブタン化ヒマシ油) で市販のジペンテンジメルカブタン及びそれらのポリチオールが挙げられる。少なくとも幾つかの用途において、好ましいポリチオール類は POLYMER CAPTAN 358 及び 805C であり、これらのポリチオール類は、その大部分が再生可能資源、すなわち、トリグリセリド、大豆油、及びヒマシ油から生成されており、かつ多くのチオール類と比較して比較的臭気が抑えられていることから好ましい。有用なトリグリセリドは、不飽和部分、すなわち、炭素 - 炭素二重結合を分子当たり平均して少なくとも 2 つ有しており、十分な部位が変換されることで、分子当たり平均して少なくとも 2 つのチオールが得られる。大豆油の場合、これには炭素 - 炭素二重結合のうち約 42% 以上が変換される必要があり、ヒマシ油の場合、これには炭素 - 炭素二重結合のうち約 66% 以上が変換される必要がある。典型的には、高変換率であると好ましく、POLYMER CAPTAN 358 及び 805C では、それぞれ約 60% 超及び 95% 超の変換率を得ることができる。
10

【0117】

その他の有用なポリチオールは、H₂S (又はその均等物) によるエポキシドの開環反応により形成できる。この種類の好ましいポリチオールとしては、Chevron Phillips Chemical Co. LLP の、商品名 POLYMER CAPTAN 407 (メルカブトヒドロキシ大豆油)、及び以前は BASF, Inc. から市販されていた [現在では Gabriel Performance Products (Ash tabula, OH) から市販]、CAPCURE、特に CAPCURE 3-800 [メルカブト末端基を有する、構造 R [O(C₃H₆O)_n - CH₂.CH(OH).CH₂SH]₃ (式中、R は 1 ~ 12 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基を表し、n は 1 ~ 25 の整数である) のポリオキシアルキレントリオール] が挙げられる。
20

【0118】

この種類の他の有用なポリチオールとしては、H₂S (又はその均等物) と、ビスフェノール A エポキシ樹脂、ビスフェノール F エポキシ樹脂、及びノボラックエポキシ樹脂のグリシジルエーテルとの反応から誘導されるものが挙げられる。この種類の好ましいポリチオールは、ビスフェノール A エポキシ樹脂から誘導された、日本エポキシ樹脂 (JER) の商品名 EPOMATE の QX11 である。その他の好ましいポリチオールとしては、JER から商品名 EPOMATE QX10 及び QX20 で市販のものが挙げられる。
30

【0119】

その他の有用なポリチオールには、商品名 THIOKOL LP-2、LP-3、LP-12、LP-31、LP-32、LP-33、LP-977、及び LP-980 で東レ・ファインケミカル株式会社から市販のものなどの、チオール基含有ポリスルフィドがある。
40

【0120】

エチレン性不飽和化合物がポリジオルガノシロキサンであるとき、別の種類のポリチオール、チオール含有シリコーンが好ましい。一部のメチル基がメルカブトアルキル基で置き換えられているポリジメチルシロキサンが好ましい。具体例としては、商品名 SMS-022 及び SMS-042 (Gelest Inc.)、並びに KF-2001 及び KF-2004 (信越化学工業株式会社 (東京、日本)) で市販されており、ポリマー鎖内部の、すなわちポリマー鎖の末端部以外のある程度の珪素原子がメルカブトアルキル基で置換されているものが挙げられる。別の好ましいシリコーンは、両端の珪素原子がメルカブトアルキル基で置換されている、信越化学工業株式会社の X-22-167B である。
50

【0121】

重合性チオール含有化合物は様々に組み合わせて使用できる。好ましい組み合わせとし

ては、混和性混合物が挙げられる。しかしながら、チオール含有シリコーンが、本明細書に掲載される化合物を含有しているその他のチオールと混和性ではない場合があることに留意されたい。

【0122】

チオール含有シリコーン（すなわち、ポリジオルガノシロキサン）は、これらの化合物との混和性に欠くのに加え、価格が高いことから、多くのエチレン性不飽和化合物と組み合わせる（又は混合する）のに適さない場合があり得る。しかしながら、エチレン性不飽和化合物もシリコーン（すなわち、ポリジオルガノシロキサン）である場合、チオール含有ポリジオルガノシロキサンはこれらのエチレン性不飽和ポリジオルガノシロキサンとは混和性であるが、非シリコーンポリチオールは、エチレン性不飽和基を含有するそれらのシリコーンとは混和性を有しないことから、チオール含有ポリジオルガノシロキサンが好みしい。

【0123】

チオール含有化合物の例としては、ポリオールをチオール含有カルボン酸又はそれらの誘導体でエステル化することにより生成されるもの、エポキシドをH₂S（又はその均等物）で開環反応させることにより生成されるもの、H₂S（又はその均等物）、ポリスルフィド、及びポリジオルガノシロキサンを炭素-炭素二重結合に付加反応させることにより生成されるものが挙げられる。具体的には、これらには、エチレングリコール及びトリメチロールプロパンの3-メルカプトプロピオナート（-メルカプトプロピオナートとも呼ばれる）（前者は、現在Bruno Bochに吸収されたEvans Chemicalsのもの、後者はSigma-Aldrichのもの）；POLYMER CAPTAN 805C（メルカプタン化ヒマシ油）；CAPTURE 3-800[メルカプト末端基を有する構造R[O(C₃H₆O)_n-CH₂-CH(OH)-CH₂SH]₃のポリオキシアルキレントリオール（式中、Rは、1~12個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基を表し、nは1~25の整数である）；THIOKOL LP-3ポリスルフィド；GELEST SMS-022及びSMS-042（ある程度のメチル基がメルカプトアルキル基で置き換えられているポリジメチルシロキサン）、が含まれる。

【0124】

ある種の実施形態では、チオール含有化合物の重量%は、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計重量の少なくとも1重量%、又は少なくとも10重量%、又は少なくとも20重量%、又は少なくとも30重量%、又は少なくとも40重量%である。ある種の実施形態では、チオール含有化合物の重量%は、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計重量の最大で99重量%、又は最大で90重量%、又は最大で80重量%、又は最大で70重量%、又は最大で60重量%である。ある種の実施形態では、エチレン性不飽和化合物の重量%は、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計重量の少なくとも1重量%、又は少なくとも10重量%、又は少なくとも20重量%、又は少なくとも30重量%、又は少なくとも40重量%である。ある種の実施形態では、エチレン性不飽和化合物の重量%は、チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計重量の最大で99重量%、又は最大で90重量%、又は最大で80重量%、又は最大で70重量%、又は最大で60重量%である。

【0125】

ある種の実施形態では、チオール含有化合物に由来するチオール基の量、及びエチレン性不飽和化合物に由来するエチレン性不飽和基の量は、0.25:1.0~4.0:1.0、又は0.33:1.0~3.0:1.0、又は0.5:1.0~2.0:1.0、又は0.75:1.0~1.33:1.0、又は0.80:1.0~1.25:1.0（チオール基：エチレン性不飽和基）のモル比である。いくつかの実施形態では、モル比は好みしくは0.5:1.0~2.0:1.0である。ある種の実施形態では、例えば、1,2-ポリブタジエン又は不飽和ポリエステルなどのエチレン性不飽和繰り返し単位を含む高分子量ポリマーの架橋が望ましく、存在するチオール基の量及びエチレン性不飽和基の量は、0.005:1.0~0.20:1.0（チオール基：エチレン性不飽和基）のモ

10

20

30

40

50

ル濃度範囲であり得る。

【0126】

任意の添加物

多成分系組成物は、任意にその他の添加剤を含み得る。これらの任意選択的な添加剤は部分A、部分B、又はその他の任意の部分に存在させることができる。過酸化化合物は、比較的厚みのある被覆、例えば、0.25mm超、又は0.50mm超、又は1.00mm超の被覆厚さを有する被覆を必要とする用途において、硬化時間を短縮するのに特に有用な添加剤であり得る。特に有用な過酸化物は、約90℃以上の温度で10時間の半減寿命を有するペルオキシド、例えば、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、tert-アミルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート、tert-アミルペルオキシアセタート、2,2-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジクミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、及びtert-ブチルクミルペルオキシドなどである。

【0127】

別の特に有用な添加剤には、分子量が中程度のポリブチルメタクリラート（例えば、40,000グラム／モル）などの増粘剤があり、かかる増粘剤は、一般に、重合性モノマーの合計重量に対し最大で50重量%の量で組み込まれ得る。増粘剤を利用して、得られる組成物の粘度を、塗布が容易な粘性のあるシロップ状の粘稠度に増大させることもできる。

【0128】

更に別の特に有用な添加剤には、エラストマー物質がある。これらの物質は、これにより作製された組成物の破壊靭性を改善することができ、これは、例えば、硬く、降伏強さが高い物質（例えば、可撓性の高分子基材などのその他の物質のようにエネルギーを機械的に吸収するのが容易ではない金属基材）を接合するとき、有利であり得る。このような添加剤は、一般的に組成物の総重量に対し最大50重量%の量で組み込まれ得る。

【0129】

コアシェルポリマーも、組成物の延展特性及び流動特性を改良するために添加することができる。シリングタイプの塗布器から分与するときの望ましくない「糸引き」、又は垂直表面への塗布後の垂れもしくは崩れの生じる傾向の低減により、組成物の特性が強化されていることが明示され得る。したがって、垂れや崩れへの耐性の改善を達成するために、組成物の総重量に対し20重量%超のコアシェルポリマー添加剤を使用することが望ましい場合がある。コアシェルポリマーも、これらで作製された組成物の破壊靭性を改善することができ、これは、例えば、硬く、降伏強さが高い物質（例えば、可撓性高分子基材などその他の物質のように容易にはエネルギーを機械的に吸収しない金属基材）を接合するときに有益であり得る。

【0130】

例えば、反応を防止するため又は重合性モノマーの保存中の劣化を低減するため、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-(tert-ブチル-1,2-ジヒドロキシベンゼン、2,6-ジ-(tert-ブチル)-4-メチル-フェノール、ピロ没食子酸、及びトリス(N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミン)アルミニウム塩などの少量の阻害物質を重合性組成物に使用してもよい。阻害物質は、硬化速度又はこれで作製されたポリマーの最終的特性に実質的に影響を与えない量で添加することができる。したがって、阻害物質は、一般的に重合性組成物中の重合性モノマーの合計重量に対し約100～30,000ppmの量で有用である。

【0131】

他の有用であり得る添加剤としては、紫外線吸収剤及び光安定化剤、難燃剤、可塑剤、接着促進剤、非反応性希釈剤、非反応性着色剤、粘着付与剤、及びフィラーなど（例えば

10

20

30

40

50

、カーボンブラック、中空ガラス／セラミックビーズ、シリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、固体ガラス／セラミック球、導電性及び／又は熱伝導性粒子、例えば、金属粒子、グラファイト、アルミナ三水和物（水酸化アルミニウムとも呼ばれる）、アルミナ、窒化ホウ素、及びシリコンカーバイドなど、グラスファイバー／セラミックファイバー、カーボンファイバー、帯電防止化合物、及び白亜）が挙げられる。様々な任意の添加剤は、任意の量で、但し一般的に硬化プロセス又はこれから作製されたポリマーの所望の特性に著しい悪影響を及ぼさない量で採用される。

【0132】

組み合わせ

本開示による多成分系組成物は、少なくとも部分A及び部分Bとして提供され、これらの部分は組成物の使用前（例えば、組成物を基剤に塗布する前）に混合される。この方法では、有機ホウ素の活性化は、部分A及び部分Bが組み合わせられるまで生じない。

10

【0133】

より具体的には、本開示の組成物は、少なくとも二部：有機ホウ素-塩基錯体を含む部分A組成物と、錯体解離剤を含む部分B組成物と、を含む、多成分系重合性組成物である。これらの二部は、反応が望まれるまでの間、別々に保持される。重合性成分は、部分A、部分B、又は部分A及び部分Bとは異なる別の部分に存在させることができる。重合性エチレン性不飽和成分及びチオール含有成分は、部分A、部分B、又は部分A及び部分Bとは異なる別の部分に別々に保持することも、共に保持することもできる。様々な組み合わせが想定される。

20

【0134】

部分Aが有機ホウ素-塩基錯体を含み、部分Bが錯体解離剤を含む二成分系組成物に関しては、次の重合性エチレン性不飽和成分及びチオール含有成分の組み合わせが作製され得る：

- (1) 重合性チオール含有成分及びエチレン性不飽和成分が部分A中にのみ存在する；
- (2) 重合性チオール含有成分及びエチレン性不飽和成分が部分B中にのみ存在する；
- (3) 重合性チオール含有成分の全てが部分A中に存在し、重合性エチレン性不飽和成分の全てが部分B中に存在する；
- (4) 重合性エチレン性不飽和成分の全てが部分A中に存在し、重合性チオール含有成分の全てが部分B中に存在する；
- (5) 部分A及び部分Bのそれぞれが重合性チオール含有成分の一部分と重合性エチレン性不飽和成分の一部分を含む；
- (6) 部分Aが、重合性チオール含有成分の一部分と、全ての重合性エチレン性不飽和成分を含み、部分Bが重合性チオール含有成分の一部分を含む；
- (7) 部分Aが、全ての重合性チオール含有成分と、重合性エチレン性不飽和成分の一部分を含み、部分Bが重合性エチレン性不飽和成分の一部分を含む；
- (8) 部分Aが、重合性チオール含有成分の一部分を含み、部分Bが重合性チオール含有成分の一部分と、全ての重合性エチレン性不飽和成分を含む；並びに
- (9) 部分Aが、重合性エチレン性不飽和成分の一部分を含み、部分Bが重合性エチレン性不飽和成分の一部分と、全ての重合性チオール含有成分を含む。

30

【0135】

ある種の状況では、成分の安定性に関係することから、各種組み合わせを決定する際には、有機ホウ素-塩基錯体又は錯体解離剤と、重合性成分とのなじみを考慮する必要がある。更には、重合性成分（すなわち、多官能性チオール含有化合物及び多官能性エチレン性不飽和化合物）の相溶性を考慮する必要もある。

40

【0136】

経費を考慮したときに、貯蔵寿命が長いことから二成分系組成物が好ましい。

【0137】

二成分系組成物を使用するとき、有機ホウ素-塩基錯体を錯体解離剤から分ける他、その他の成分と組み合わせたときの安定性についても考慮する必要がある。例えば、好まし

50

い安定な組み合わせとしては、有機ホウ素 - 塩基錯体と、ビニルエーテル、ビニル脂肪族、アリルエーテル又はアリルアミドとの組み合わせ；及びポリチオールと、カルボン酸、酸無水物、1，3-ジカルボニル、イソシアナート、アルデヒド又はホスホン酸から選択される錯体解離剤との組み合わせ、が挙げられる。より好ましい組み合わせとしては、有機ホウ素 - 塩基錯体と、ビニルエーテル、ビニル脂肪族、アリルエーテル又はアリルアミドとの組み合わせ；及びポリチオールと、カルボン酸、酸無水物、1，3-ジカルボニル又はホスホン酸から選択される錯体解離剤との組み合わせ、が挙げられる。貯蔵寿命を長くもたせるため、有機ホウ素 - 塩基錯体は、好ましくは、アクリラート、メタクリラート、アクリルアミド、メタクリルアミド又はアリルエステルとは異なる部分に入れられる。

【0138】

10

方法

本開示に記載されるものなどの多成分系組成物を商用及び産業用環境でごく容易に使用するには、様々な部分を組み合わせる割合は、便利な整数とするべきである。これにより、従来の市販のディスペンサーを用いた組成物の適用が容易になる。かかるディスペンサーは、米国特許第4,538,920号(Drake)及び同第5,082,147号(Jacobs)に示されており、ConProTec, Inc. (Salem, New Hampshire)からMIXPACという商品名で入手可能であり、デュアルシリングタイプアプリケータと説明されることがある。

【0139】

20

典型的には、2成分系組成物に関し、これらのディスペンサーは、各管が組成物の2部のうちの一方を供給されることが意図されている、隣り合わせに配設された一対の管状の収容部を使用する。各管に対して1つずつの2つのプランジャは、同時に前進して（例えば、手で、又は手動で作動させるラチェット機構により）、管の内容物を、2部のブレンドを促進する静的混合器も収容する場合がある共通の中空の細長い混合チャンバー内に排出する。ブレンドした組成物を、混合チャンバーから典型的には基材上に押し出す。管が空になったら、新しい管と交換し、適用プロセスを継続することができる。

【0140】

組成物の各剤が組み合わせられる割合は、管の直径によって制御される。各プランジャは、固定された直径の管内に受容されるようにサイズ設定され、プランジャは管内に同一速度で進められる。単一のディスペンサーは、様々な異なる組成物への使用が意図されることが多く、プランジャは、組成物の各剤を都合のよい混合比で送達するようにサイズ設定される。2成分系組成物の場合、ある程度一般的な混合比は1:1、1:2、1:4、及び1:10（体積:体積）である。

30

【0141】

組成物の各成分を、変則的な混合比（例えば、3.5:100）で組み合わせる場合、最終使用者は、組成物の各材を手作業で計量することになる恐れがある。したがって、最も商用及び産業利用のため、並びに現在入手可能である分与機器との使用の容易さのために、組成物の各部、特に2部を、例えば、1:1、1:2、1:4、及び1:0などの一般的な整数の混合割合で組み合わせることができるようすべきである。

【0142】

40

各剤を組み合わせたならば、組成物は、好ましくは、組成物の可使時間以内の時間帯で使用される。各部分、例えば、部分Aと部分Bとを組み合わせると、穏やかな条件下、好ましくは、周囲条件下で反応が生じる。この文脈では、「穏やかな条件」は、0～50、10～50、19～50、又は19～40、又は19～30、又は19～25を含む。周囲条件は室温を含む。必要とされる場合、反応を促進するため熱を加えることもできる。

【0143】

各部分、例えば、部分Aと部分Bとを組み合わせると、反応は1時間以内に生じる。例えば、組成物の硬化時間は、典型的には、周囲条件下で数秒～12時間の範囲とすることができます。必要とされる場合、高温での後硬化も使用されてよい。12時間以内で比較的

50

速やかな反応（重合及び／又は架橋）が生じ得るもの、ある種の実施形態の硬化は速やかではない。このような組成物は、このような速やかな硬化が必要とされない状況では有用である。

【0144】

本開示の実施形態

実施形態1は、有機ホウ素-塩基錯体と、前記有機ホウ素-塩基錯体から前記有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤と、重合性チオール含有成分と、重合性エチレン性不飽和成分と、を含む、重合性組成物であって：

塩基は、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤であり、

前記重合性チオール含有成分が、チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している前記チオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含み、

前記重合性エチレン性不飽和成分が、エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含み、

前記チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計量は、前記組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50重量%を占める、重合性組成物である。

【0145】

実施形態2は、反応時、-C-S-C-C-結合が形成される、実施形態1に記載の重合性組成物である。

【0146】

実施形態3は、前記チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物が別々の異なる化合物である、実施形態1又は2に記載の重合性組成物である。

【0147】

実施形態4は、有機ホウ素-塩基錯体がチオール基を含まない、実施形態1～3のいずれかに記載の重合性組成物である。

【0148】

実施形態5は、有機ホウ素-塩基錯体の有機ホウ素部分が式B(R^1)(R^2)(R^3)のものである実施形態1～4のいずれかに記載の重合性組成物である。

[式中、 R^1 は、1～10個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R^2 及び R^3 は、独立して、

1～10個の炭素原子を有するアルキル基；

3～10個の炭素原子を有するシクロアルキル基；

6～12個の炭素原子を有するアリール基；又は

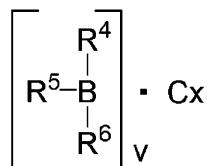
1～10個の炭素原子を有するアルキル基もしくは3～10個の炭素原子を有するシクロアルキル基で置換されたアリール基を表し；

但し、 R^1 、 R^2 、及び R^3 基は、場合により環の一部分であり得る。]

【0149】

実施形態6は、有機ホウ素-塩基錯体が次式IIにより表される実施形態5の重合性組成物である。

【化12】



[式中、

R^4 は、1～10個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R^5 及び R^6 は、独立して、

1～10個の炭素原子を有するアルキル基；

10

20

30

40

50

3～10個の炭素原子を有するシクロアルキル基；
 6～12個の炭素原子を有するアリール基；又は
 1～10個の炭素原子を有するアルキル基もしくは3～10個の炭素原子を有するシクロアルキル基で置換されたアリール基を表し；
 但し、R⁴、R⁵、及びR⁶基は、場合により環の一部分となり得るものであり、
 C_xは、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤を表し；
 vは正の数である。】

【0150】

実施形態7は、R⁴は、1～10個の炭素原子を有するアルキル基を示し、
 R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、1～10個の炭素原子を有するアルキル基もしくは6～12個の炭素原子を有するアリール基を示し；
 C_xは、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤を表し
 vは、0.1～4の範囲である、実施形態6に記載の組成物である。

【0151】

実施形態8は、C_xが、第一級又は第二級アミン基を含むアミンである、実施形態6又は7に記載の重合性組成物である。

【0152】

実施形態9は、C_xが、少なくとも1つの第一級又は第二級アミン基を含むポリアミンである、実施形態6又は7に記載の重合性組成物である。

【0153】

実施形態10は、錯体解離剤が、カルボン酸、酸無水物、アルデヒド、イソシアナート、ホスホン酸又は1,3-ジカルボニルのうち少なくとも1種を含む、実施形態1～9のいずれかに記載の重合性組成物である。

【0154】

実施形態11は、多成分系重合性組成物である、実施形態1～10のいずれかに記載の重合性組成物である。

【0155】

実施形態12は、多成分系重合性組成物が、有機ホウ素-塩基錯体を含む部分A組成物と、錯体解離剤を含む部分B組成物と、を含み、

重合性チオール含有成分が、部分A、部分B、又は部分A及び部分Bとは異なる別の部分中に存在し、

重合性エチレン性不飽和成分が、部分A、部分B、又は部分A及び部分Bとは異なる別の部分中に存在する、実施形態11に記載の重合性組成物である。

【0156】

実施形態13は、部分Bが有機ホウ素-塩基錯体を含まず、部分Aが錯体解離剤を含まない、実施形態12に記載の重合性組成物である。

【0157】

実施形態14は、多成分系重合性組成物が二部組成物である、実施形態12又は13に記載の重合性組成物である。

【0158】

実施形態15は、重合性チオール含有成分及びエチレン性不飽和成分が、部分Aのみに存在する、実施形態14に記載の重合性組成物である。

【0159】

実施形態16は、重合性チオール含有成分及びエチレン性不飽和成分が、部分Bのみに存在する、実施形態14に記載の重合性組成物である。

【0160】

実施形態17は、重合性チオール含有成分の全てが部分A中に存在し、重合性エチレン性不飽和成分の全てが部分B中に存在する、実施形態14に記載の重合性組成物である。

【0161】

実施形態18は、重合性エチレン性不飽和成分の全てが部分A中に存在し、重合性チオール含有成分の全てが部分B中に存在する、実施形態14に記載の重合性組成物である。

【0162】

実施形態19は、部分A及び部分Bのそれぞれが、重合性チオール含有成分の一部分と重合性エチレン性不飽和成分の一部分とを含む、実施形態14に記載の重合性組成物である。

【0163】

実施形態20は、部分Aが、重合性チオール含有成分の一部分と、全ての重合性エチレン性不飽和成分とを含み、部分Bが、重合性チオール含有成分の一部分を含む、実施形態14に記載の重合性組成物である。 10

【0164】

実施形態21は、部分Aが、全ての重合性チオール含有成分と、重合性エチレン性不飽和成分の一部分を含み、部分Bが重合性エチレン性不飽和成分の一部分を含む、実施形態14に記載の重合性組成物である。

【0165】

実施形態22は、部分Aが、重合性チオール含有成分の一部分を含み、部分Bが重合性チオール含有成分の一部分と、全ての重合性エチレン性不飽和成分を含む、実施形態14に記載の重合性組成物である。 20

【0166】

実施形態23は、部分Aが、重合性エチレン性不飽和成分の一部分を含み、部分Bが重合性エチレン性不飽和成分の一部分と、全ての重合性チオール含有成分を含む、実施形態14に記載の重合性組成物である。

【0167】

実施形態24は、チオール含有成分が、エポキシドをH₂S（又はその均等物）で開環反応させることにより生成されるもの、H₂S（又はその均等物）を炭素-炭素二重結合に付加反応させることにより生成されるもの、ポリスルフィド、一部のメチル基がメルカプトアルキル基で置き換えられているポリジオルガノシロキサン、及び、ポリオールをチオール含有カルボン酸又はその誘導体でエステル化することにより生成されるものから選択される少なくとも1種の重合性チオール含有化合物である、実施形態1～23のいずれかに記載の重合性組成物である。 30

【0168】

実施形態25は、前記エチレン性不飽和化合物が、多官能性ビニルエーテル、ビニルシリコーン、ビニル脂肪族（メタ）アクリラート、アリルエーテル、アリルエステル、及びアリルアミドから選択される、実施形態1～24のいずれかに記載の重合性組成物である。

【0169】

実施形態26は、重合性チオール含有成分中のチオール基の量及び重合性エチレン性不飽和成分中のエチレン性不飽和基の量が、0.25：1.0～4.0：1.0の範囲のモル比である、実施形態1～25のいずれかに記載の重合性組成物である。 40

【0170】

実施形態27は、部分Aにおいて、有機ホウ素-塩基錯体が、ビニルエーテル、ビニル脂肪族、アリルエーテル、又はアリルアミドと組み合わせられ、部分Bにおいて、チオール含有化合物が、カルボン酸、酸無水物、1,3-ジカルボニル、イソシアナート、アルデヒド及びホスホン酸から選択された錯体解離剤と組み合わせられる、実施形態12又は18に記載の重合性組成物である。

【0171】

実施形態28は、有機ホウ素-塩基錯体を含む部分A組成物と、前記有機ホウ素-塩基錯体から前記有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む部分B組成物と、を含む、重合性組成物であって、 50

塩基が、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤であり、重合性組成物が、

チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している前記チオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、

エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分と、を更に含み、

チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計量が、組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50重量%を占める、重合性組成物である。

【0172】

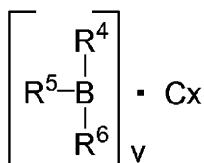
10

実施形態29は、反応時、-C-S-C-C-結合が形成される、請求項28に記載の重合性組成物である。

【0173】

実施形態30は、有機ホウ素-塩基錯体が次式により表される、実施形態28又は29に記載の重合性組成物である。

【化13】



20

[式中、R⁴は、1~10個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、1~10個の炭素原子を有するアルキル基もしくは6~12個の炭素原子を有するアリール基を示し、

Cxは、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤を表し

vは、0.1~4の範囲である。]

【0174】

30

実施形態31は、Cxが、少なくとも1つの第一級又は第二級アミン基を含むアミンである、実施形態30に記載の重合性組成物である。

【0175】

実施形態32は、重合性チオール含有成分中のチオール基の量及び重合性エチレン性不飽和成分中のエチレン性不飽和基の量が、0.25:1.0~4.0:1.0の範囲のモル比である、実施形態28~31のいずれかに記載の重合性組成物である。

【0176】

実施形態33は、有機ホウ素-塩基錯体を含む部分A組成物と、前記有機ホウ素-塩基錯体から前記有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む部分B組成物と、を含む成分を組み合わせることにより調製される組成物であって、

塩基が、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤であり、

部分A組成物及び/又は部分B組成物は、

チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している前記チオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、

エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分と、を更に含み、

チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計量が、組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50重量%を占める。

【0177】

実施形態34は、反応時、-C-S-C-C-結合が形成される、請求項33に記載の

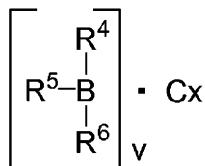
50

重合性組成物である。

【0178】

実施形態35は、有機ホウ素-塩基錯体が次式により表される、実施形態33又は34に記載の組成物である。

【化14】



10

[式中、R⁴は、1~10個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、1~10個の炭素原子を有するアルキル基もしくは6~12個の炭素原子を有するアリール基を示し、

Cxは、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤を表し

vは、0.1~4の範囲である。]

【0179】

実施形態36は、Cxが、少なくとも1つの第一級又は第二級アミン基を含むアミンである、実施形態35に記載の組成物である。

20

【0180】

実施形態37は、重合性チオール含有成分中のチオール基の量及び重合性エチレン性不飽和成分中のエチレン性不飽和基の量が、0.25:1.0~4.0:1.0の範囲のモル比である、実施形態30~33のいずれかに記載の重合性組成物である。

【0181】

実施形態38は、有機ホウ素-塩基錯体を含む部分A組成物と、前記有機ホウ素-塩基錯体から前記有機ホウ素を遊離させる錯体解離剤を含む部分B組成物と、を含む成分を組み合わせることと、

前記部分A及び前記部分Bを反応させてポリマーを形成させることと、を含む、組成物の製造方法であって、

30

塩基が、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤であり、

部分A組成物及び/又は部分B組成物は、

チオール基の硫黄原子が炭素に共有結合している前記チオール基を複数有する少なくとも1種の重合性チオール含有化合物を含む重合性チオール含有成分と、

エチレン性不飽和基を複数有する少なくとも1種の重合性エチレン性不飽和化合物を含む、重合性エチレン性不飽和成分と、を更に含み、

チオール含有化合物及びエチレン性不飽和化合物の合計量が、組成物中の全ての重合性材料の少なくとも50重量%を占めるものである

方法である。

40

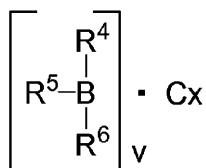
【0182】

実施形態39は、ポリマーが-C-S-C-C-結合を含む、実施形態38に記載の方法である。

【0183】

実施形態40は、有機ホウ素-塩基錯体が次式により表される、実施形態38又は39に記載の方法である。

【化15】



[式中、R⁴は、1～10個の炭素原子を有するアルキル基を示し、]

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、1～10個の炭素原子を有するアルキル基もしくは6～12個の炭素原子を有するアリール基を示し、

Cxは、1種又は2種以上のアミン基、アミジン基、ヒドロキシド基、アルコキシド基、又はこれらの組み合わせを有する化合物から選択される錯化剤を表し

vは、0.1～4の範囲である。]

【0184】

実施形態41は、Cxが、少なくとも1つの第一級又は第二級アミン基を含むアミンである、実施形態40に記載の方法である。

【0185】

実施形態42は、チオール基の量及びエチレン性不飽和基の量が、0.25：1.0～4.0：1.0の範囲のモル比である、実施形態38～41のいずれかに記載の方法である。

【0186】

実施形態43は、室温にて部分A及び部分Bの反応を生じさせる、実施形態38～41のいずれかに記載の方法である。

【0187】

実施形態44は、実施形態1～32のいずれかに記載の重合生成物である。

【0188】

以下の非限定的な実施例によって本開示の目的及び利点を更に例示するが、これら実施例で引用される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に制限するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0189】

特に記載がない限り、実施例及びこれ以降の明細書における部、%、比率などはいずれも重量基準である。

【0190】

試験法

滴定によるビニル末端化ポリジメチルシロキサンのビニル当量の測定

ビニル含有量は、ウィイス法により測定した(Snell and Biffen, Commercial Methods of Analysis, McGraw-Hill, 1944, p. 345を参照のこと)。炭素二重結合を一塩化ヨード(過剰量)と反応させ、次に過剰量の一塩化ヨードをヨウ化カリウムと反応させてヨウ素(I₂)を生成し、これをチオ硫酸ナトリウムで滴定した。一般的な反応順序は次に示すものであるとして考えられる：

【0191】

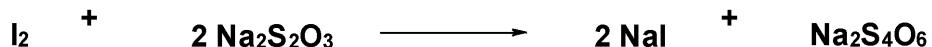
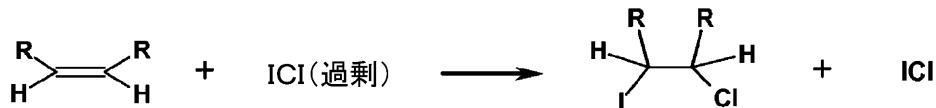
10

20

30

40

【化16】



10

上記反応順序において、ビニル官能性ポリジメチルシロキサンの一方の R は水素を表し、他方の R はポリジメチルシロキサン鎖を表す。ビニル官能性ポリジメチルシロキサンを 125 ミリリットル (mL) のヨウ素フラスコに入れた。サンプルには、超過させないように最大で 1.6 ミリモル (mmol) の不飽和を含有させた。最初に、供給元によるビニル含有量を利用して、適切なサンプル重量を求めた。滴定により、サンプル重量が記載の範囲内に収まらなかった場合（すなわち、不飽和が 1.6 mmol を超過しない場合）、サンプル重量を調整し、滴定を繰り返した。フラスコにクロロホルム (25 mL) を加え、サンプルを溶解させた。このフラスコにピペットでウイスキー溶液 (15 mL、氷酢酸中 0.1 規定 (N) 一塩化ヨード) を添加し、次にこのフラスコにストップを付けた後、激しく旋回させた。サンプルは暗所に 30 分静置し、定期的（約 10 分毎）に旋回させた。30 分の反応時間の終了時、約 1 グラム (g) の固体 KI (粒状) をフラスコ上部の漏斗部分に入れ、ストップをわずかに開放し、約 15 mL の蒸留脱イオン水で KI を洗い込んで 1~2 分旋回させた。次に、フラスコには 50 mL の蒸留脱イオン水を加え、白金 / pH 複合電極を装着した METROHM 751 TITRINO を使用して 0.1 N Na₂S₂O₃ 水溶液でゆっくりと内容物を電位差滴定した。3 つのブランクセットも同じ方法で滴定した（すなわち、ヨウ素フラスコ内にはビニル官能性ポリジメチルシロキサンを入れずに、残りの手順を上記と同様に行った）。

20

【0192】

ビニル当量は次式により計算した：

【0193】

30

【数1】

$$\text{ビニル当量} = \frac{(\text{SW}_{\text{グラム数}}) * (1000) * (2)}{(\text{V}_b - \text{V}_s) * (N)}$$

[式中、V_s は、サンプルの滴定に使用した Na₂S₂O₃ 水溶液の mL 用量であり、V_b は、ブランクの滴定に使用した Na₂S₂O₃ 水溶液の mL 用量であり、N は、Na₂S₂O₃ 滴定剤の規定度、モル数 / L であり、SW_{グラム数} = サンプル重量 (グラム) である]。

【0194】

40

この方法で同じビニル官能性ポリジメチルシロキサンを 2 サンプル滴定し、2 つの滴定値から求められる 2 つのビニル当量を平均して「ビニル当量」を得た。

【0195】

滴定による（メルカプトプロピル）メチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマーのチオール当量の測定

チオール含量の測定には、メルカプタン（チオール）による銀イオンの配位 / 沈殿に基づく方法を用いた。この方法論には、J. H. Karchmer により、S. Siggia, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, Wiley & Sons, 1963, pp. 582~586 において記載のものを利用した。

50

【0196】

(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(0.5ミリ当量(meq)~1.5meq)を滴定フラスコに秤量し、60mLテトラヒドロフランを加え、サンプルを溶解させた。最初に、供給元によるチオール含有量についての情報を利用して、適切なサンプル重量を求めた。滴定により、サンプル重量が記載の範囲内に収まらなかった場合(すなわち、0.5meq~1.5meq)、サンプル重量を調整し、滴定を繰り返した。次に、持ち込みを考慮し脱イオン水(18M)、次に氷酢酸でとも洗いしたメスピベットにより、このフラスコに2mLの氷酢酸を加えた。銀-ガラスpH複合電極(METROHM 6.0430.100 'SILVER TITRODE')を使用し、このフラスコの内容物を約0.005N酢酸銀-テトラヒドロフランで滴定した。3つのブランクセットも同じ方法で滴定した(すなわち、サンプルを入れていない滴定フラスコに60mLテトラヒドロフランと、次に2mL氷酢酸を入れた後、内容物を約0.005N酢酸銀-テトラヒドロフランで滴定した)。ブランクの滴定は、滴定剤0.01mL以内で一致した。

【0197】

チオール当量は次式により計算した:

【0198】

【数2】

$$\text{チオール当量} = \frac{(SW_{\text{グラム数}}) * (1000)}{(V_s - V_b) * N}$$

10

20

[式中、SW_{グラム数} = サンプル重量(グラム)

V_sは、サンプルの滴定に使用した滴定剤用量(mL)であり、

V_bは、ブランクの滴定に使用した滴定剤用量(mL)であり、

Nは、滴定剤の規定度(モル/L)である]。

【0199】

この方法で、同じ(メルカプトプロピル)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーを3サンプル滴定し、3つの滴定値から求められる3つのチオール当量を平均して「チオール当量」を得た。

30

【0200】

NMRスペクトロスコピーによるビニル官能性ポリジメチルシロキサンのビニル当量の測定:

7mL(2dram)のバイアル瓶中で、ビニル官能性ポリジメチルシロキサン(PDMS)ポリマー3滴を、約500マイクロリットル(μL)の重水素化テトラヒドロフラン(d-THF)と混合した。PDMSをd-THFに完全に溶解させて、得られた溶液を、Wilmaad economy gradeの5mmホウケイ酸ガラス製NMR管に移した。Bruker 500MHz AVANCE NMR分光計に、低温に冷却したプロードバンドプローブを装着した。この分光計に、NMR管を挿入したスピナーを空気圧により差し込んだ。d-THFの重水素を利用しロック操作及びシム調整を完了した。パルス幅を15度(15°)とし、1次元(1D)プロトンNMRデータを収集した。測定時間は約4秒とし、繰り返し時間は取らず、32000点の測定(transient)を128回収集した。データは、アポダイゼーション、線形予測、又はゼロフィーリングせずにフーリエ変換(FT)した。

40

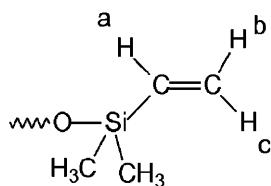
【0201】

残存しているプロトン溶媒の共鳴を無視すると、得られたスペクトルは、ビニル部分に帰属する二重線を3つ示し(¹H NMR(500MHz, THF) ppm 5.77(dd, J = 20.54、4.16Hz, 1H、ビニルa)、5.94(dd, J = 14.79、4.03Hz, 1H, b)、6.15(dd, J = 20.30, 14.92Hz, 1H, c))、すなわち、次の構造と一致した:

50

【0202】

【化17】



0.12 パーツパーミリオン (ppm) での大きな多重線は、P D M S メチルの共鳴に帰属する。データを電気的に積分し、それぞれのビニルプロトンが約 2 ユニットの積分値を有するよう積分スケールを選択した。このスケールの設定後、2 末端のビニル末端基に接続する 2 個の珪素原子に結合している 4 個のメチル基に由来する 12 個のプロトンに帰属する 12 ユニットを減算して、0.12 ppm を中央とする P D M S 共鳴の積分値を補正した。次に、P D M S 共鳴の補正積分値を 6 で除算して、2 末端のビニル末端基に関係するシロキサン繰り返し単位 - (CH₃)₂SiO - を求めた。この値にシロキサン繰り返し単位 (74.15) の分子量を掛け、両方のビニル末端基の分子量、CH₂CHSi(CH₃)₂O - については 85.20、CH₂CHSi(CH₃)₂O - については 101.20 を加算した後、合計重量を 2 で除算して、ビニル当量を求めた。

【0203】

N M R スペクトロスコピーによる (メルカプトプロピル) メチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマーのチオール当量の測定：

7 mL のバイアル瓶中で、(メルカプトプロピル) メチルシロキサン - ジメチルシロキサン 3 滴を、約 500 マイクロリットルの重水素化テトラヒドロフラン (d - T H F) と混合した。P D M S コポリマーを d - T H F に完全に溶解させて、得られた溶液を、Wilmad economy grade の 5 ミリリットル (mm) ホウケイ酸ガラス製 N M R 管に移した。Varian 600 MHz Inova N M R 分光計に、インバースプローブを装着した。この分光計に、N M R 管を挿入したスピナーを空気圧により差し込んだ。d - T H F の重水素を利用しロック操作及びシム調整を完了した。パルス幅を 15° とし、1 次元 (1D) プロトン N M R データを収集した。測定時間は約 3 秒とし、繰り返し時間は取らず、32000 点の測定を 128 回収集した。データは、アポダイゼーション、線形予測、又はゼロフィーリングせずにフーリエ変換 (F T) した。

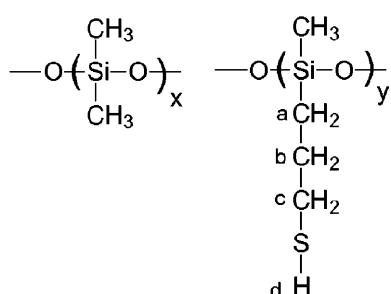
【0204】

残存しているプロトン溶媒の共鳴を無視すると、得られたスペクトルは、3 - メルカプトプロピル部分に帰属する多重線を 7 つ示し (¹ H N M R (600 MHz, T H F)

ppm 2.49 (四重線、2 H、c)、1.67 (多重線、2 H、b)、1.51 (三重線、1 H、d)、0.66 (多重線、2 H、a)) 、すなわち、次の構造と一致した：

【0205】

【化18】



0.10 ppm の大きな多重線はシロキサンコポリマーのメチル共鳴に帰属する。データを電気的に積分し、3 - メルカプトプロピルプロトン共鳴が約 2 ユニットの積分値を有

10

20

30

40

50

し、チオールプロトンが約1ユニットの積分値を有するよう積分スケールを選択した。このスケールの設定後、3-メルカプトプロピル部分に接続する珪素原子に結合しているメチル基に由来する3個のプロトンに帰属する3ユニットを減算して、0.10 ppmを中央とするメチル共鳴の積分値を補正した。次に、メチル共鳴の補正積分値を6で除算してジメチルシロキサン繰り返し単位-(CH₃)₂SiO-の数を求めた。この値にジメチルシロキサン繰り返し単位(74.15)の分子量を掛け、(3-メルカプトプロピル)メチルシロキサン部分(134.27)の分子量を加え、チオール当量を求めた。

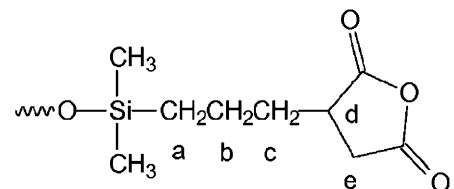
【0206】

NMRスペクトロスコピーによる、Gel est, Inc. DMS-Z21、コハク酸無水物末端化ポリジメチルシロキサンのコハク酸無水物当量の測定：

7mLのバイアル瓶中で、約20mgのGel est DMS-Z21を約500マイクロリットルの重水素化テトラヒドロフラン(d-THF)と混合した。DMS-Z21をd-THFに完全に溶解させて、得られた溶液を、Willmad economy gradeの5mmホウケイ酸製NMR管に移した。VARIAN 600 MHz IN OVA NMR分光計に、インバースプローブを装着した。この分光計に、NMR管を挿入したスピナーを空気圧により差し込んだ。d-THFの重水素を利用しロック操作及びシム調整を完了した。パルス幅を15°とし、1次元(1D)プロトンNMRデータを収集した。測定時間は約3秒とし、繰り返し時間は取らず、32000点の測定を128回収集した。データは、アボダイゼーション、線形予測、又はゼロフィーリングせずにフーリエ変換(FT)した。残存しているプロトン溶媒の共鳴を無視すると、得られた7つのスペクトルのうち2セットはオーバーラップする多重線を示した。1セットは3-(プロパ-2-エン-1-イル)ジヒドロフラン-2,5-ジオンに帰属でき、最も考えられるこ¹⁰とには未反応の材料に帰属でき、他のセットはPDMs上の末端コハク酸無水物部分に帰属でき、0.10 ppmにおける大きな多重線はPDMsメチル共鳴に帰属できる。ポリマー末端基のNMR帰属は次のとおりである：すなわち(¹H NMR(600 MHz, THF) ppm 3.13(多重線、1H, d)、3.02及び2.65(磁気的に非等価な多重線、2H, e)、1.90及び1.64(磁気的に非等価な多重線、2H, c)、1.49(多重線、2H, b)、0.62(多重線、2H, a))：

【0207】

【化19】

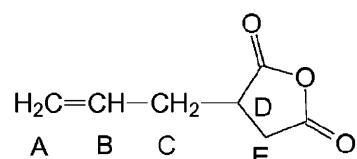


【0208】

3-(プロパ-2-エン-1-イル)ジヒドロフラン-2,5-ジオンに関しては、同様の帰属が示される：すなわち(¹H NMR(600 MHz, THF) ppm 5.79(多重線、1H, B)、5.12(多重線、2H, A)、3.25(多重線、1H, D)、3.00及び2.66(磁気的に非等価な多重線、2H, E)、2.59及び2.40(磁気的に非等価な多重線、2H, C)：

【0209】

【化20】



【0210】

10

20

30

40

50

無水物当量を求めるため、データを電気的に積分し、3.13及び3.25 ppmでのメチルプロトン共鳴を合わせた積分値が1ユニットになるよう積分スケールを選択した。このスケールの設定後、0.10 ppmを中心とするP D M S メチル共鳴の積分値を用い、P D M S メチル共鳴の積分値を6で除算して、シロキサン繰り返し単位 - (C H ₃) ₂ S i O - の数を求めた。この値にシロキサン繰り返し単位 (74.15) の分子量を掛け、3-(プロパ-2-エン-1-イル)ジヒドロフラン-2,5-ジオン (C ₇ H ₈ O ₃ 、140.14) の分子量を加え、無水物当量を求めた。

【 0 2 1 1 】

N M R スペクトロスコピーによる、アルケン又はチオール及び有機ホウ素 - 塩基錯体の混合物の安定性評価 :

10

重量比2:1の、アルケン及び有機ホウ素 - 塩基錯体の混合物、又はチオール及び有機ホウ素 - 塩基錯体の混合物を、標準プラスチック栓で栓をした標準ガラス製N M R 管に入れ、120 ° F (49) の炉に配置した。初日 (混合物の形成直後及び炉への配置直前) 、3日目、7日目、及び14日目に、¹ H 及び¹¹ B N M R 測定値を得た。有機ホウ素 - 塩基錯体の不安定性又はアルケンもしくはチオールとの反応性を示す、N M R スペクトルでのピークの追加、又はピークのブロードニングに関して観察を行った。

【 0 2 1 2 】

重水素化アセトンの外部標準をN M R 管内のサンプルと同レベルまで充填して利用し、分光計をシム調整し、及び参照した。V A R I A N 6 0 0 M H Z U N I T Y I N V O A N M R 分光計に、V a r i a n 又はN a r o l a c N M R プローブを装着した。この分光計に、N M R 管を挿入したスピナーを空気圧により差し込んだ。重水素化溶媒を添加せずに、N M R サンプルをそのまま測定した。パルス幅15°で1次元¹ H スペクトルを収集した。測定時間は約4秒とし、繰り返し時間は取らず、326988点の測定を64回収集した。データは32000点にゼロフィリングし、アポダイゼーション、又は線形予測せずにフーリエ変換 (F T) した。1マイクロ秒パルスで¹¹ B スペクトルを収集した。測定時間は約0.8秒とし、繰り返し時間は5秒とし、40000点の測定を32回収集した。データは65000点にゼロフィリングし、9.5 Hz の指數関数的アポダイゼーションを用い、線形予測せずにフーリエ変換した。

20

【 0 2 1 3 】

プロトンスペクトル中の新しいピークの観察に基づき反応を判断した。2~3 ppmは除外し、脂肪族不飽和炭素主鎖のプロトン共鳴に帰属する領域に新しくブロードピークが観察されたとき、アルケン基が反応したものと判断した。¹¹ B スペクトルでは、トリアルキルホウ素の加水分解に帰属される新しい共鳴が不安定性を示した。アミンによるB (R) ₃ 付加物が -5 ppmで共鳴した。約90 ppmには遊離のB (R) ₃ が共鳴する。一分子が加水分解されたホウ素 (B (R) ₂ O R) は約55 ppmで共鳴し、B (O R) ₂ R は約30 ppmで共鳴する。式中、Rはエチル又はブチル基などのアルキル基を指す。アルケン及び有機ホウ素 - 塩基錯体混合物と、チオール及び有機ホウ素 - 塩基混合物の安定性の定性的評価を行った。

30

【 0 2 1 4 】

調製例及び実施例において使用した材料 :

40

調製例及び実施例において使用した材料を表1に記載する。表1に記載の情報は、別途記載にない限り各供給元から提供されたものである。

【 0 2 1 5 】

【表1-1】

表1: 材料の一覧

製品名又は化合物名又は略記	説明及び／又は供給元
8966A	数平均分子量3600ダルトンのウレタンアクリラート、日本ユビカ株式会社(東京、日本)から市販
N-アリルアリニン	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
酪酸アリル	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
1-アリル-1イミダゾール	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
アリルフェニルエーテル	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
N-アリル-2-ビロジン	Astatech, Inc. (Bristol, PA, USA)から市販
APE	Perstorp Specialty Chemicals AB(Skane, Sweden)から市販のアリルベンタエリトリトール(すなわち、ペンタエリトリトールテトラ-アリルエーテル)
アジリジン	DSM NeoresiNS (Zwolle, The Netherlands)から市販のCX-100クロスリンカー多官能性アジリジン、トリメチロールプロパントリス(2-メチル-1-アジリジンプロピオナート)
BPBA	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販の1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸
tert-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノアート	ACROS Organics(Antwerp, Belgium)から市販のtert-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノアート
CAPCURE 3-800	BASF(Florham Park, NJ, USA)から市販の、分子当たり平均しておよそ3個のチオール基を有し、チオール当量が約277である多官能性チオール
DAM-05	デンカ株式会社(正式名称:電気化学工業株式会社、東京、日本)から市販の平均粒径約5マイクロメートルの球状アルミナ
DAM-45	デンカ株式会社(東京、日本)から市販の平均粒径約45マイクロメートルの球状アルミナ
DAS	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販のこはく酸ジアリル
1, 9-デカジエン	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
DEGDVE	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販のジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル
ジアリルイソフタラート	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
ジアリルフタラート	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
DINA	BASF(Florham Park, NJ, USA)から市販のジイソノニルアジバート
ジビニルベンゼン	Alfa Aesar GmbH & Co. KG(Karlsruhe, Germany)から市販
DMS-V21	Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA)から市販の、100センチストーク(cSt)(100平方ミリメートル毎秒(mm^2/s))の動粘度を有する、-ビニル-ポリジメチルシロキサンとも呼ばれる、ビニル末端化ポリジメチルシロキサン
DMS-V31	Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA)から市販の、1000cSt(1000mm $^2/\text{s}$)の動粘度を有し、-ビニル-ポリジメチルシロキサンとも呼ばれる、ビニル末端化ポリジメチルシロキサン
DMS-V42	Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA)から市販の、20000cSt(20000mm $^2/\text{s}$)の動粘度を有する、-ビニル-ポリジメチルシロキサンとも呼ばれる、ビニル末端化ポリジメチルシロキサン

10

【0216】

【表1-2】

(表1の続き)

製品名又は化合物名又は略記	説明及び／又は供給元
DMS-T25	Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA)から市販の、500cSt(500mm $^2/\text{s}$)の動粘度を有するポリジメチルシロキサン(非官能性)
DMS-T35	Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA)から市販の、5000cSt(5000mm $^2/\text{s}$)の動粘度を有するポリジメチルシロキサン(非官能性)
DMS-Z21	Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA)から市販の、75~100cSt(75~100mm $^2/\text{s}$)の動粘度を有する、-3-(2-こはく酸無水物)プロピル-ポリジメチルシロキサンとも呼ばれるこはく酸無水物末端化ポリジメチルシロキサン
ドデセニル-こはく酸無水物(DDSA)	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
EGBMP	EvaNS Chemetics LP(Teaneck, NJ, USA)から市販の、グリコールジ(3-メルカブロピオン酸(mercaptopropionate))とも呼ばれるエチレングリコールビス(3-メルカブロピオナート)
IPDI	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販のイソホロジイソシアート
LP-3	東レ・ファインケミカル株式会社(千葉、日本)から市販の、THIOKOL LP-3
ノナノ酸	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
ノニルアルデヒド	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販
POLYMERCAPTAN 805C	Chevron-Phillips(The Woodlands, TX, USA)から入手可能な、チオール当量約352のメルカブタン化ヒマシ油(上市前の製品)
PGA	Mallinkrodt Chemical Works(St. Louis, MO, USA)から市販のビロ没食子酸
SMS-022	Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA)から市販の、動粘度が120~180cSt(120~180mm $^2/\text{s}$)であり、2~3モル%(メルカブロピオール)メチルシロキサンを有する(メルカブロピオール)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー
SMS-042	Gelest, Inc. (Morrisville, PA, USA)から市販の、動粘度が120~170cSt(120~170mm $^2/\text{s}$)であり、4~6モル%(メルカブロピオール)メチルシロキサンを有する(メルカブロピオール)メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー
SR350	Sartomer USA, LLC(Exton, PA, USA)から市販のトリメチロールプロパントリメタクリラート
SR533	Sartomer USA, LLC(Exton, PA, USA)から市販のトリアリルイソシアート
TEB-DAP	BASF(Ludwigshafen, Germany)から市販のトリエチルホウ素-1, 3-ジアミノプロパン錯体(遊離1, 3-ジアミノプロパンを4~10重量パーセント(重量%)含有)
TEB-DETA	BASF(Florham Park, NJ, USA)から市販のトリエチルホウ素-ジエチレントリアミン錯体(遊離ジエチレントリアミン含有)
TMPDE	Perstorp Specialty Chemicals AB(Skane, Sweden)から市販の2, 2-ビス(アリルオキシメチル)-2-ブタン-1-オール
TMPTMP	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, USA)から市販のトリメチロールプロパントリス(3-メルカブロピオナート)
TnBB-MOPA	BASF(Florham Park, NJ, USA)から市販のトリ-ブチルホウ素-3-メトキシプロピルアミン錯体(BASFによると、6~9重量%の3-メトキシプロピルアミンを含有:NMRを用いた社内測定によると、遊離3-メトキシプロピルアミンは約12重量%であることが示された)
トリメリト酸トリアリル	Lancaster Synthesis Inc. (Haverhill, MA, USA)から市販の1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリアリル
Veoova10	Momentive Specialty Chemicals Inc. (Columbus, OH, USA)から市販のネオデカン酸ビニル
VPA	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)から市販のビニルホスホン酸

20

30

40

【0217】

調製例1

ビニル末端化及びメルカブト官能化ポリジメチルシロキサンのビニル含有量及びチオ-

50

ル含有量のそれを、試験方法の節に記載のとおり ^1H NMR 及び滴定により求めた。DMS-Z21の無水物含有量は、試験方法の節に記載のとおりに ^1H NMR で求めた。結果を表2に示す。

【0218】

【表2】

表2:官能化ポリジメチルシロキサンのビニル又はチオール当量

材料	官能基当量	
	^1H NMR	滴定
DMS-V21	2324	2256
DMS-V31	8938	8505
DMS-V42	26198	23518
SMS-022	3682	3900
SMS-042	1916	1903
DMS-Z21	440*	---

10

* DMS-Z21中のコハク酸無水物末端化ポリジメチルシロキサンの無水物当量は約465であったが、DMS-Z21は、少量の無水物エンドキャッピング剤、3-(プロパ-2-エン-1-イル)ジヒドロフラン-2,5-ジオンも含有していたため、DMS-Z21の無水物当量は440に低下していた。

20

【0219】

調製例2～20(PE-2～PE-23)

7mLのバイアル瓶に2グラムのアルケンと、1グラムの有機ホウ素-塩基錯体とを加え、攪拌し、それぞれの組成物を調製した。全てのアルケンがエチレン性不飽和基により多官能性であったわけではない。すなわち、いくつかは単官能性であった。単官能性のアルケンは、特定の化学物質の部類に該当する多様な化合物を選択することにより、有機ホウ素-塩基錯体の安定性を評価する目的で含めた。7mLのバイアル瓶に2グラムの多官能性チオールと、1グラムの有機ホウ素-塩基錯体とを加え、攪拌し、2種類の組成物を調製した。各量の組成物を別のNMR管に入れ、120°F(49)の炉に放置した。

30

120°F(49)での処理の初日、3日目、7日目、及び14日目に、試験方法の節に記載のとおりに ^1H 及び ^{11}B NMRスペクトルを得た。アルキルホウ素-塩基錯体の不安定性及び/又は多官能性アルケンとの反応性を示す、組成物の色、NMRスペクトルでのピークの追加、又はピークのブロードニングに関して観察を行った。結果を表3に報告する。表中、「S」は、120°F(49)で14日後に、記載のNMR法(^1H 又は ^{11}B)により組成物が安定性を示すことが確認されたことを意味する;「NS」は、120°F(49)で14日後に、記載のNMR法(^1H 又は ^{11}B)により組成物が安定性を示さないことが確認されたことを意味する;

【0220】

【表3】

表3: 様々な混合物の安定性

試料	有機ホウ素-塩基錯体	アルケン又はチオール	NMR安定性		
			¹ H	¹¹ B	注釈
PE-2	TEB-DAP	SR533	S	S	透明な黄色; 追加のピークなし
PE-3	TEB-DAP	アジリジン (比較用に含めた)	NS	S	透明; 1H、時間経過とともに粘度の増大を示すブロードニングの増大
PE-4	TEB-DAP	APE	S	S	透明; 追加のピークなし
PE-5	TEB-DAP	N-アリル-2-ピロリジノン	S	S	透明(Vclear); 追加のピークなし
PE-6	TEB-DAP	1-アリル-イミダゾール	NS	S	黄色; 複数のホウ素のピークは、希釈剤による付加物の交換及び形成、又は相分離の結果である可能性がある
PE-7	TEB-DAP	N-アリルアニリン	S	S	赤色; 追加のピークなし
PE-8	TEB-DAP	アリルフェニルエーテル	S	S	赤色; 追加のピークなし
PE-9	TEB-DAP	トリメリト酸トリアリル	NS	S	黄色; 1H、ピークが、3.5~4.0ppmにおいて変化
PE-10	TEB-DAP	Veova 10	NS	S	透明; ホウ素のピークがブロードニングしており、3.0~4.0ppmにおいてピークが伸びている
PE-11	TEB-DAP	TMPDE 90	S	S	透明; 追加のピークなし
PE-12	TEB-DAP	酪酸アリル	NS	S	透明; 1H、時間とともにピークが増大、2.5~4.5ppm; 11B、ピークのブロードニングの増大
PE-13	TEB-DAP	ジアリルイソフタラート	NS	S	透明、沈殿を形成; 1H、時間とともにピークが増大、4.0~4.5ppm、5.7ppm;
PE-14	TEB-DAP	ジアリルフタラート	NS	S	透明、沈殿を形成; 1H、ピーク増大、8.6、9.6及び11.7ppm
PE-15	TnBB-MOPA	SR533	S	S	透明; 追加のピークなし
PE-16	TnBB-MOPA	N-アリル-2-ピロリジノン	S	S	赤色-黄色; 追加のピークなし
PE-17	TEB-DETA	SR533	S	S	透明; 追加のピークなし
PE-18	TEB-DETA	N-アリル-2-ピロリジノン	S	S	黄色; 追加のピークなし
PE-19	TEB-DAP	ジビニルベンゼン	NS	NS	固体が形成; 1H、ピーク増大、ホウ素ピーク増大
PE-20	TEB-DAP	1,9-デカジエン	S	S	透明; 1H、追加のピークなし 11B、開始時に約30ppmに小さなピークが存在していたものの、時間経過後に増大せず
PE-21	TEB-DAP	DEGDVE	S	S	透明; 追加のピークなし
PE-22	TEB-DAP	TMPTMP	NS	NS	1H、酸プロトンが出現、エステルプロトンは減少; 11B、約3ppmの小さなピークが時間経過とともに増大
PE-23	TEB-DAP	POLYMERCAPTAN 805C	NS	NS	1H、時間経過とともに全てのピークの広がりが著しく増大; 11B、約10ppmの小さなピークが時間経過とともに増大

【0221】

表3から、トリアルキルホウ素アミン錯体と、アリルエーテル、トリアリルイソシアヌラート (SR533) を含むアリルアミド、ビニルエーテル、及びビニルアルキルとの組成物 (例えば、PE-2、PE-4、PE-5、PE-8、PE-11、PE-15、PE-16、PE-17、PE-18、PE-20、及びPE-21) は、表3中のその他の組成物と比較して概して安定であり、したがって、特に部分Aに好適であることが明らか

10

20

30

40

50

かとなった。

【0222】

調製例24(PE-24)

トリメチロールプロパントリアクリラート組成物、SR351、及びTEB-DAPを調製した。8mLガラス製バイアル瓶にTEB-DAPを0.0384グラム秤量し、次にこのバイアル瓶にSR351を1.7511グラム秤量した。ガラス製バイアル瓶への成分の秤量後、すぐに直径約2.5mmの木製のアプリケータースティックで手混合した。混合時、組成物は即反応を開始し、液面に厚さ約1mmの硬質ポリマー層が形成された。このバイアル瓶に栓をし、室温で保持し(約21)、定期的に観察した。2時間後、当初は硬質ポリマー層下に存在していた液体はゲル化していた。46時間後、組成物全体が硬質ポリマー物質になっていた。

【0223】

調製例25(PE-25)

トリメチロールプロパントリメタクリラート組成物、SR350、及びTEB-DAPを調製した。8mLガラス製バイアル瓶にTEB-DAPを0.0373グラム秤量し、次にこのバイアル瓶にSR350を1.8747グラム秤量した。ガラス製バイアル瓶への成分の秤量後、すぐに直径約2.5mmの木製のアプリケータースティックで手混合した。混合後、このバイアル瓶に栓をし、室温で保持し(約21)、定期的に観察した。21日後、組成物の色は、開始時のごくわずかに淡い黄色を帯びた無色から、より顕著な金色を帯びるようになった。組成物の稠度に顕著な変化は生じず、すなわち低粘性の液体のままであった。44日後、バイアル瓶内にはポリマーゲルが形成されていた。このゲルは組成物のおよそ半量であり、表面に液体層を伴ってバイアル瓶の底部に存在していた。

【0224】

以下の実施例及び比較例に使用するとおり、用語「ポリマーゲル」、「ゲル状固体」、及び「固体」(又は等価な用語)は、硬化した物質を記載するのに使用され、特定の時間後に硬化した物質の性状の定性的な評価であり、概して、ポリマーゲルからゴム状固体(又はゴム)、更には固体になるにつれ剛性が増大する。

【0225】

実施例1

ビニル末端化ポリジメチルシロキサン(PDMS)としてDMS-V31と、メルカブト官能性PDMSとしてSMS-042と、非官能性PDMSとしてDMS-T35と、トリアルキルホウ素-アミンとしてTnBB-MOPAと、錯体解離剤としてDMS-Z21とを含む、二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表4に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

【0226】

【表4】

表4:実施例1の組成

成分	重量(g)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1012
SMS-042	0.6006
DMS-T35	0.3045
部分B	
DMS-Z21	0.1936
DMS-V31	4.0655

10

20

30

40

50

【0227】

次に、室温（約21℃）で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを1.7114グラム、次に部分Aを0.2952グラム加えて、混合物の合計重量に対し約1.5重量%のTnBB-MOPAを含む混合物を得た。この混合物をすぐに直径約2.5mmの木製アプリケータースティックで手搅拌した。混合物は約10秒でゲル化を開始し、約30秒でポリマーゲルに硬化した。

【0228】

比較実施例1

比較実施例1は、非メルカプト官能性PDM斯としてSMS-042を添加したことを除き実施例1と同様とした。実施例1における、部分A中のSMS-042量は、DMS-T35を非官能性PDM斯として置き換えた。部分Bは実施例1と同様とした。部分A及び部分Bの内容物は、表5に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

【0229】

【表5】

表5: 比較実施例1の組成

成分	重量(g)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1020
DMS-T35	0.8963
部分B	
DMS-Z21	0.1936
DMS-V31	4.0655

【0230】

次に、室温（約21℃）で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを1.7018グラム、次に部分Aを0.2922グラム加えて、混合物の合計重量に対し約1.5重量%のTnBB-MOPAを含む混合物を得た。この混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで3~5分搅拌したところ、この混合物の物理特性又は稠度に顕著な変化は生じなかった。この混合物を、時々搅拌しながら1時間15分静置したところ、変化は観察されなかった。混合物は液体のままであった。

【0231】

実施例2

ジビニル化合物として1,9-デカジエンと、多官能性チオール化合物としてPOLYMER CAPTAN 805Cと、トリアルキルホウ素-アミン錯体としてTEB-DAPと、錯体解離剤としてDDSAとを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し混合した。直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bの成分を直接秤量し、木製のアプリケータースティックで混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表6に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

【0232】

10

20

30

40

【表6】

表6:実施例2の組成

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0209
POLYMERCAPTAN 805C	1.9791
部分B	
DDSA	0.0294
1,9-デカジエン	0.5090

10

【0233】

次に、室温（約21℃）で、部分Bを入れた円形のアルミ缶又は平鍋に部分Aを1.4157グラム加え、混合物の合計重量に対し約0.76重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで攪拌したところ、混合物は約1分40秒で非常に堅固なゴム（ゴム状固体）に硬化した。

【0234】

比較実施例2

比較実施例2は、多官能性チオールとしてPOLYMERCAPTAN 805Cを使用せずに、1,9-デカジエンを部分A及び部分Bの両方に存在させたことを除き、実施例2と同様とした。部分A及び部分Bの成分を別々のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表7に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

20

【0235】

【表7】

表7:比較実施例2の組成

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0304
1,9-デカジエン	0.3761
部分B	
DDSA	0.0440
1,9-デカジエン	0.3747

30

【0236】

次に、別のバイアル瓶に、室温で部分Bを0.2829グラムと、次に部分Aを0.2771グラム秤量し、内容物を木製のアプリケータースティックで5分手攪拌した。内容物の稠度に顕著な変化は生じず、すなわち低粘性の液体のままであった。攪拌せずに取り分けたサンプルを48時間かけて時々観察したところ、稠度に顕著な変化は観察されなかった。サンプルは液体のままであった。

40

【0237】

実施例3

チオール-エン反応により硬化可能なシリコーン樹脂と、熱伝導性フィラーと、球状アルミナとを含む二成分系組成物を調製した。プラスチック製混合カップ、カップ1に、表8に記載の成分を入れ、次に遠心ミキサー[F1ack Tek Inc. (Landrum, SC USA)のSPEEDMIXER DAC 150]で、3000回転毎分(rpm)で1分混合した。

50

【0238】

【表8】

表8: 実施例3のカップ1の組成

成分	重量(g)
DMS-V21	4.3357
SMS-022	2.2175
SMS-042	2.2137

【0239】

10

別のプラスチック製混合カップ、カップ2に、表9に記載の成分を入れた後、木製のアプリケータースティックで約1分手混合した。

【0240】

【表9】

表9: 実施例3におけるカップ2の組成

成分	重量(g)
TnBB-MOPA	0.4055
DMS-V21	4.3333

【0241】

20

別のプラスチック製混合カップ、カップ3に、DAM-45を31.5014グラムと、DAM-05を19.5020グラムと、カップ1の内容物を5.9314グラムとを加えた後、遠心ミキサー(SPEED MIXER DAC 150)を用いて、3000 rpmで1分混合した。内容物は室温に放冷した(フィラーと混合することである程度の熱が発生する)。次に、カップ2の内容物3.0660グラムをカップ3に加え、この内容物を木製のアプリケータースティックで約1分手攪拌した後、遠心ミキサーで、1000 rpmで30秒混合した。カップ3中の最終組成物、部分Aを、表10に示す。

【0242】

【表10】

表10: 実施例3におけるカップ3の組成(部分A)

30

成分	重量(g)
DAM-45	31.5014
DAM-05	19.5020
カップ1組成物	5.9314
カップ2組成物	3.0660

【0243】

別のプラスチック製混合カップ、カップ4に、表11に示す成分を入れた後、遠心ミキサーで、3000 rpmで30秒混合した。カップ4の内容物を部分Bとした。

40

【0244】

【表11】

表11: 実施例3におけるカップ4の組成(部分B)

成分	重量(g)
DMS-Z21	1.0472
DMS-T25	1.1414

【0245】

次に、の二成分系接着剤又は樹脂を保持し、分注するのに使用できる、プラスチック製カートリッジ(10:1用量:用量混合比の3M SCOTCH-WELD ADHES

50

IVE DUO-PAK CARTIDGE) の別々の成型チャンバー又は成型ボアに部分 A 及び部分 B を仕込んだ。このカートリッジは、長さは等しいものの、一方のチャンバーが約 3.5 mL 容量を有し、他方のチャンバーが約 3.5 mL 容量を有するよう、直径が異なる 2 つのチャンバー又はボアを有した。部分 A (45.7343 グラム) を大きなチャンバーに入れ、部分 B (1.7882 グラム) を小さなチャンバーに入れた。これによりチャンバーはおよそ同じ高さになるよう充填され、チャンバーはおよそ半分まで充填された。次にチャンバー内にシールを配置した。混合物上に直接シールを配置して余分な空気をチャンバーから排出させた。次にこのカートリッジを手動アプリケーターガン (3M Co. (St. Paul, MN) から商品名「3M EPX PLUS II APPLICATOR」で入手) に装着し、カートリッジの内容物が分注されるカートリッジ先端のプラグを取り外し、代わりに静的混合ノズルを配置した (長さ約 103 mm、3M Co. (St. Paul, MN) から商品名「3M SCOTCH-WELD EPX 10 TO 1 MIXING NOZZLE」で入手)。次に、室温にて、混合ノズルを通しチャンバーの内容物を分注し、最初の数グラムの内容物は廃棄した。混合物の分注開始後すぐにストップウォッチによる計測を開始した。最初の数グラムの廃棄後、20.3577 グラムを直径約 50 mm の円形のアルミ缶又は平鍋に分注した。アルミ缶に 20.3577 グラム分注するにあたり約 15 ~ 20 秒を要した。缶中の混合物表面は、ストップウォッチによる計測開始から 1、2 分以内で硬化し、物質の残部を被覆する皮膜層を形成した。混合物の全厚にわたる硬化には約 4 時間 30 分を要し、高充填されたポリマー性シリコーンゲル (ポリマーゲル) が得られた。缶内の物質の厚さはおよそ 5 mm であった。

【0246】

実施例 4

実施例 3 における二成分系組成物の硬化は有効であったものの、サンプルの厚み全体での速やかな効果が所望され得る。実施例 3 では、混合物表面 (すなわち、物質の空気界面) での硬化は非常に速やかであったのに対し、空気界面ではない表面下の混合物残部の硬化はよりゆっくりであった。これにより、高充填した (約 85 重量% 球状アルミナ) サンプルへの酸素拡散能が、表面下での硬化速度を制限し得ることが示された。これらの高充填したサンプルの厚み全体にわたって硬化速度を増加させることを期待して、二成分系組成物に過酸化物、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアートを加えた。

【0247】

プラスチック製混合カップ、カップ 5 に、表 12 の成分を入れた後、遠心ミキサー (SPeed MIXER DAC 150) で、3000 rpm で 1 分混合した。

【0248】

【表 12】

表 12: 実施例 4 のカップ 5 の組成

成分	重量(g)
DMS-V21	4.3349
SMS-022	2.2205
SMS-042	2.2145

【0249】

別のプラスチック製混合カップ、カップ 6 に、表 13 に記載の成分を入れた後、木製のアプリケータースティックで約 1 分手混合した。

【0250】

10

20

30

40

【表13】

表13:実施例4のカップ6の組成

成分	重量(g)
TnBB-MOPA	0.4068
DMS-V21	4.3386

【0251】

別のプラスチック製混合カップ、カップ7に、DAM-45を31.5019グラムと、DAM-05を19.5025グラムと、カップ5の内容物5.9289グラムとを加えた後、遠心ミキサー(SPEED MIXER DAC 150)を用いて3000 rpmで1分混合した。内容物は室温に放冷した(フィラーと混合することある程度の熱が発生する)。次に、カップ6の内容物3.0736グラムをカップ7に加え、この内容物を木製のアプリケータースティックで約1分手攪拌した後、遠心ミキサーを用いて1000 rpmで30秒混合した。カップ7中の最終組成物、部分Aを、表14に示す。

【0252】

【表14】

表14:実施例4におけるカップ7の組成(部分A)

成分	重量(g)
DAM-45	31.5019
DAM-05	19.5025
カップ5組成物	5.9289
カップ6組成物	3.0736

【0253】

別のプラスチック製混合カップ、カップ8に、表15の成分を入れた後、遠心ミキサーを用いて3000 rpmで30秒混合した。カップ8の内容物を部分Bとした。

【0254】

【表15】

表15:実施例8におけるカップ4の組成(部分B)

成分	重量(g)
DMS-Z21	1.0473
DMS-T25	0.9278
tert-ブチルペルオキシー-3,5,5-トリメチルヘキサノアート	0.2131

【0255】

次に、二成分系接着剤又は樹脂を保持し、分注するのに使用できる、プラスチック製カートリッジ(10:1用量:用量混合比の3M SCOTCH-WELD ADHESIVE DUO-PAK CARTIDGE)の別々のチャンバー又は成型ボアに部分A及び部分Bを仕込んだ。このカートリッジは、長さは等しいが、一方のチャンバーが約3.5mL容量を有し、他方のチャンバーが約3.5mL容量を有するよう、直径が異なる2つのチャンバーを有した。部分A(45.1873グラム)を大きなチャンバーに入れ、部分B(1.9497グラム)を小さなチャンバーに入れた。これによりチャンバー内でおよそ同じ高さになるよう充填され、チャンバーはおよそ半分まで充填された。次にチャンバー内にシールを配置した。混合物上に直接シールを配置して余分な空気をチャンバーから排出させた。次にこのカートリッジを手動アプリケーターガン(3M Co. (St. Paul, MN)から商品名「3M EPX PLUS II APPLICATOR」で入手)に装着し、カートリッジの内容物が分注されるカートリッジ先端のプラグを取り外し、代わりに静的混合ノズルを配置した(長さ約103mm、3M Co. (St. Paul, MN)から商品名「3M EPX PLUS II APPLICATOR」で入手)。

P a u l 、 M N) から商品名「 3 M S C O T C H - W E L D E P X 1 0 T O 1 M I X I N G N O Z Z L E 」で入手)。次に、室温にて、混合ノズルを通し 2 つのチャンバーの内容物を分注し、最初の数グラムの内容物は廃棄した。物質の分注開始後すぐにストップウォッチによる計測を開始した。最初の数グラムの廃棄後、 2 0 . 5 9 9 2 グラムを直径約 5 0 m m の円形のアルミ缶又は平鍋に分注した。アルミ缶に 2 0 . 5 9 9 2 グラム分注するにあたり約 1 5 ~ 2 0 秒を要した。缶中の物質表面は、ストップウォッチによる計測開始から 1 、 2 分以内で硬化し、物質の残部を被覆する皮膜層を形成した。物質の全厚にわたる硬化には約 2 時間 3 0 分を要し、高充填されたポリマー性シリコーンゲルが得られた。缶内の物質の厚さはおよそ 5 m m であった。過酸化物、 t e r t - ブチルペルオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノアートを添加することで、高充填された比較的厚みのあるサンプルの全圧にわたる硬化に必要とされる時間が短縮された。 10

【 0 2 5 6 】

実施例 5

アリルエーテルをして P E と、多官能性チオールとして T M P T M P と、トリアルキルホウ素 - アミン錯体として T E B - D A P と、錯体解離剤として D D S A とを含む二成分系組成物を調製した。部分 A の成分をガラス製バイアル瓶に秤量し混合した。直径約 5 0 m m の円形のアルミ缶又は平鍋に部分 B の成分を直接秤量し、木製のアプリケータースティックで混合した。部分 A 及び部分 B の内容物は、表 1 6 に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分 A 及び部分 B は、室温で液体であった。 20

【 0 2 5 7 】

【 表 1 6 】

表 1 6 : 実施例 5 の組成

成分	重量 (g)
部分 A	
TEB-DAP	0. 0372
APE	1. 4528
部分 B	
DDSA	0. 0490
TMPTMP	1. 4661

【 0 2 5 8 】

次に、室温 (約 2 1) で、部分 B を入れた円形のアルミ缶又は平鍋に部分 A 0 . 9 9 7 3 グラム加え、混合物の合計重量に対し約 0 . 9 9 重量 % の T E B - D A P を含む混合物を得た。混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで攪拌したところ、混合物は約 2 分で固体に硬化した。 30

【 0 2 5 9 】

比較実施例 3

比較実施例 3 は、 T M P T M P を使用しなかったことを除き、実施例 5 と同様とした。部分 A の成分をガラス製バイアル瓶に秤量、混合し、部分 B は、 1 成分として、 D D S A 0 . 0 5 0 1 グラムを直径約 5 0 m m の円形のアルミ缶又は平鍋に秤量した。部分 A 及び部分 B の内容物は、表 1 7 に掲載するとおりのものとした。 40

【 0 2 6 0 】

【表17】

表17: 比較実施例3の組成

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0388
APE	1.4620
部分B	
DDSA	0.0501

10

【0261】

次に、室温（約21℃）で、部分Bを入れた円形のアルミ缶又は平鍋に部分Aを0.9993グラム加え、混合物の合計重量に対し約2.5重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。この混合物を、すぐに木製のアプリケータースティックで5分手攪拌した。混合物の稠度に顕著な変化は生じなかった（すなわち、液体のままであった）。攪拌せずに取り分けたサンプルを48時間かけて時々観察したところ、稠度に顕著な変化は観察されなかった。サンプルは液体のままであった。

【0262】

実施例6

20

アリルエーテルとしてAPEと、多官能性チオールとしてCAPCURE 3-800と、トリアルキルホウ素-アミン錯体としてTEB-DAPと、錯体解離剤としてノナン酸とを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表18に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

【0263】

【表18】

表18: 実施例6の組成

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0377
APE	0.7745
部分B	
ノナン酸	0.0444
CAPCURE 3-800	2.9005

30

【0264】

次に、室温（約21℃）で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを1.9551グラム、次に部分Aを0.5488グラム加えて、混合物の合計重量に対し約1.0重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。この混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで5分攪拌したところ、この混合物の稠度に顕著な変化は生じなかった。攪拌せずにサンプルを取り分け、時々観察した。部分A及び部分Bを混ぜ合わせてから45分後、サンプルは尚も液体のままであった。部分A及び部分Bを混ぜ合わせてから2時間後、サンプル表面の空気との界面に、エラストマー性の皮膜層、すなわちポリマー膜が形成された。木製のアプリケータースティックを使用して皮膜層を壊し、皮膜層下の流体に混ぜ込んだ。6分の手攪拌後、内容物は全体的にゲル化した。攪拌を止めてから22分後、サンプルはゴム状固体に硬化していた。

40

50

【0265】

実施例7

アリルエーテルとしてAPEと、アリルエステルとしてDASと、多官能性チオールとしてCAPCURE 3-800と、トリアルキルホウ素-アミン錯体としてTEB-DAPと、錯体解離剤としてDDSAとを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表19に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

【0266】

【表19】

表19:実施例7の組成

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0374
APE	0.3502
部分B	
DDSA	0.0739
DAS	0.4734
CAPCURE 3-800	2.9304

10

20

30

【0267】

次に、室温(約21)で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを2.3181グラム、次に部分Aを0.2589グラム加えて、混合物の合計重量に対し約0.97重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。この混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで5分攪拌したところ、この混合物の稠度に顕著な変化は生じなかった。攪拌せずにサンプルを取り分け、時々観察した。部分A及び部分Bを混ぜ合わせてから30分後、サンプルは尚も液体のままであった。部分A及び部分Bを混ぜ合わせてから1時間45分後、サンプル表面の空気との界面に、エラストマー性の皮膜層が形成された。木製のアプリケータースティックを使用して皮膜層を壊し、皮膜層下の流体に混ぜ込んだ。1分の手攪拌後、内容物は全体的にゲル化した。攪拌を止めてから19分後、サンプルはゴム状固体に硬化していた。

【0268】

実施例8

APEと、SR533と、TMP TMPと、TEB-DAPと、ノナン酸とを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表20に掲載するとおりのものとした。

【0269】

40

【表20】

表20: 実施例8の組成

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0371
APE	0.1742
SR533	1.2208
部分B	
ノナン酸	0.0652
TMPTMP	2.2557

10

【0270】

次に、室温（約21℃）で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを1.5472グラム、次に部分Aを0.9537グラム加えて、混合物の合計重量に対し約0.99重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで攪拌したところ、混合物は約20秒でゴム状固体に硬化した。硬化後、この物質を攪拌することはできなかった。混合開始から約4分後、物質は硬質固体に変化していた。

20

【0271】

実施例9

8966Aと、EGBMPと、TMPTMPと、TnBB-MOPAと、DDSAと可塑剤としてDINAとを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表21に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

【0272】

【表21】

表21: 実施例9の組成

30

成分	重量(g)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1863
EGBMP	0.1697
TMPTMP	0.0846
DINA	0.9982
部分B	
DDSA	0.1828
8966A	3.1289
DINA	1.5126

40

【0273】

次に、室温（約21℃）で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを1.9317グラム、次に部分Aを0.5698グラム加えて、混合物の合計重量に対し約2.9重量%のTnBB-MOPAを含む混合物を得た。混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで攪拌したところ、混合物は約1分45秒でエラストマーゴムに硬化した。

50

【0274】

実施例10

DEGDVEと、POLYMERCAPTAN 805Cと、TEB-DAPと、DDSAとを含む、二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表22に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

【0275】

【表22】

表22:実施例10の組成

10

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0367
DEGDVE	1.0305
部分B	
DDSA	0.0730
POLYMERCAPTAN 805C	2.6030

20

【0276】

次に、室温(約21℃)で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを1.7827グラム、次に部分Aを0.7042グラム加えて、混合物の合計重量に対し約0.97重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。この混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで5分攪拌したところ、この混合物の稠度に顕著な変化は生じなかった。攪拌せずにサンプルを取り分けたところ、攪拌開始から11分30秒後に、サンプルの粘度は増加していた。攪拌を再開したところ、サンプルは、最初の攪拌開始から約15分30秒後に粘着性のポリマーゲルに変化した。

【0277】

実施例11

30

アリルエーテルとしてPEと、多官能性チオールとしてTMPTMPと、トリアルキルホウ素-アミン錯体としてTEB-DAPと、錯体解離剤としてノニルアルデヒドとを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表23に掲載するとおりのものとした。それぞれの成分と、部分A及び部分Bは、室温で液体であった。

【0278】

【表23】

表23:実施例11の組成

40

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0369
PE	1.3130
部分B	
ノニルアルデヒド	0.0388
TMPTMP	2.3606

【0279】

50

次に、室温（約21℃）で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを1.6034グラム、次に部分Aを0.8930グラム加えて、混合物の合計重量に対し約0.98重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。この混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで5分攪拌したところ、この混合物の稠度はわずかに上昇したものの、液状を保った。攪拌せずにサンプルを取り分け、部分A及び部分Bを組み合わせてから30分後に観察した。サンプル表面の空気との界面に、皮膜層が形成された。木製のアプリケータースティックを使用して皮膜層を壊し、皮膜層下の流体に混ぜ込んだ。手攪拌から3分後、部分AとBとを組み合わせてから33分後に、全ての内容物は柔らかなゴム状の物質にゲル化していた。攪拌を止め、各剤を組み合わせてから45分後に、サンプルは固化していたものの、尚もゴム状の固体であった。

10

【0280】

実施例12

アリルエーテルとしてPEと、多官能性チオールとしてTMPTMPと、トリアルキルホウ素-アミン錯体としてTEB-DAPと、1,3-ジカルボニル錯体解離剤錯体解離剤としてBPBAとを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。室温で固体のBPBAは、TMPTMPに速やかに溶解しなかった。両方のバイアル瓶に栓をし、終夜放置した。翌日、木製のアプリケータースティックで部分Bを定期的に攪拌した後、BPDAの全て又はほとんどをTMPTMPに溶解させた。部分A及び部分Bの内容物は、表24に掲載するとおりのものとした。

20

【0281】

【表24】

表24:実施例12の組成

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0389
APE	1.2985
部分B	
BPBA	0.0818
TMPTMP	2.3347

30

【0282】

次に、室温（約21℃）で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを1.6122グラム、次に部分Aを0.8920グラム加えて、混合物の合計重量に対し約1.0重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで攪拌したところ、混合物は約5~10秒でゴム状固体に硬化した。硬化後、この物質を攪拌することはできなかった。混合開始から約1分後、物質は硬質固体に変化していた。

40

【0283】

実施例13

APEと、SR350と、TMPTMPと、TEB-DAPと、錯体解離剤としてVPAと、フリーラジカル開始剤又は安定剤としてPGAとを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分を8mLガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別の8mLガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表25に掲載するとおりのものとした。

【0284】

【表25】

表25: 実施例13の組成

成分	重量(g)
部分A	
TEB-DAP	0.0379
APE	0.7264
部分B	
VPA	0.0304
SR350	1.1966
TMPTMP	4.7689
PGA	0.0034

【0285】

次に、室温（約21℃）で、25mLのガラス製バイアル瓶に部分Bを1.9963グラム、次に部分Aを0.5123グラム加えて、混合物の合計重量に対し約1.0重量%のTEB-DAPを含む混合物を得た。混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで攪拌したところ、混合物は約3分30秒で固体に硬化した。

【0286】

実施例14

APEと、LP-3と、TnBB-MOPAと、DDSAとを含む二成分系組成物を調製した。部分Aの成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分Bの成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分A及び部分Bの内容物は、表26に掲載するとおりのものとした。

【0287】

【表26】

表26: 実施例14の組成

成分	重量(g)
部分A	
TnBB-MOPA	0.1147
APE	0.4612
部分B	
DDSA	0.1085
LP-3	3.0747

【0288】

次に、室温（約21℃）で、直径約50mmの円形のアルミ缶又は平鍋に部分Bを2.1167グラム、次に部分Aを0.3823グラム加えて、混合物の合計重量に対し約3.0重量%のTnBB-MOPAを含む混合物を得た。この混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで5分攪拌したところ、この混合物の稠度に顕著な変化は生じなかった。攪拌せずにサンプルを取り分け、時々観察した。部分A及び部分Bを混ぜ合わせてから50分後、サンプル表面の空気との界面に、皮膜層が形成された。木製のアプリケータースティックを使用して皮膜層を壊し、皮膜層下の流体に混ぜ込み、内容物を5分混合した後、取り分けた。部分A及び部分Bを混ぜ合わせてから115分後、サンプル表面の空気との界面に、皮膜層が再度形成された。木製のアプリケータースティックを使用して皮膜層を壊し、皮膜層下の流体に混ぜ込み、内容物を5分混合した後、取り分けた。部分A及び部分Bを組み合わせてから155分後、皮膜層は出現しなかった。サンプルを更に5

10

20

30

40

50

分攪拌した後取り分けた。サンプルは更に粘稠度を増した。部分 A と B とを組み合わせてから 230 分後、サンプルはポリマーゲルに変化した。

【0289】

実施例 15

APE と、TMPTMP と、TnBB-MOPA と、IPDI とを含む二成分系組成物を調製した。部分 A の成分をガラス製バイアル瓶に秤量し、混合する一方、部分 B の成分を別のガラス製バイアル瓶に秤量し、混合した。部分 A 及び部分 B の内容物は、表 27 に掲載するとおりのものとした。

【0290】

【表 27】

表 27: 実施例 15 の組成

成分	重量(g)
部分 A	
TnBB-MOPA	0.1137
APE	1.2199
部分 B	
IPDI	0.2238
TMPTMP	2.1960

10

20

【0291】

次に、室温(約 21)で、直径約 50 mm の円形のアルミ缶又は平鍋に部分 B を 1.6192 グラム、次に部分 A を 0.9002 グラム加えて、混合物の合計重量に対し約 3.0 重量% の TnBB-MOPA を含む混合物を得た。混合物をすぐに木製のアプリケータースティックで攪拌したところ、混合物は約 10 秒でゲル化し、約 30 秒で固体に硬化した。

【0292】

特許状への上記の出願の中で引用されている全ての参照、特許、又は特許出願は、全体として一貫した方法で参照することにより本明細書に組み込まれる。これらの組み込まれた参照と本明細書との間に部分的に不一致又は矛盾がある場合、先行する記述の情報が優先するものとする。当業者が請求項の開示を実行することを可能にするために与えられた先行する記述は、本請求項及びそれと等しい全てのものによって定義される本開示の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

30

フロントページの続き

(72)発明者 クロウ， ロバート エス .

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

(72)発明者 カーブ， グレゴリー ピー .

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

(72)発明者 トンプソン， ザカリー ジェイ .

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

(72)発明者 ジヨリー， ガイ ディー .

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

審査官 佐久 敬

(56)参考文献 特表平11-512123 (JP, A)

特表2004-530737 (JP, A)

特表2011-515565 (JP, A)

特開昭55-152737 (JP, A)

特開平10-036509 (JP, A)

米国特許第06939932 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G

C 0 9 J

C 0 8 F