

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6628726号  
(P6628726)

(45) 発行日 令和2年1月15日 (2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月13日 (2019.12.13)

(51) Int. Cl.	F I
C09C 3/08 (2006.01)	C09C 3/08
C09C 1/28 (2006.01)	C09C 1/28
C09C 1/40 (2006.01)	C09C 1/40
C09C 1/00 (2006.01)	C09C 1/00
C09C 1/30 (2006.01)	C09C 1/30

請求項の数 8 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-543585 (P2016-543585)  
 (86) (22) 出願日 平成26年12月19日 (2014.12.19)  
 (65) 公表番号 特表2017-511390 (P2017-511390A)  
 (43) 公表日 平成29年4月20日 (2017.4.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/071683  
 (87) 国際公開番号 W02015/102966  
 (87) 国際公開日 平成27年7月9日 (2015.7.9)  
 審査請求日 平成29年12月19日 (2017.12.19)  
 (31) 優先権主張番号 61/921,644  
 (32) 優先日 平成25年12月30日 (2013.12.30)  
 (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

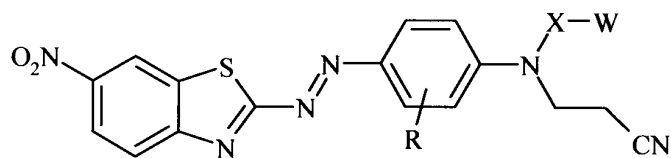
(54) 【発明の名称】 染料、これから製造されたフィラー、該フィラーを含む組成物、及びこのような組成物の硬化度を決定する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

処理したフィラーであり、  
 その表面の少なくとも一部分の上に式：

【化 1】



10

の化合物を有する無機フィラーを含み（式中、  
 R は水素又はアルキルであり、  
 X はアルキレン、アリーラルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリーラルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも1つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

W はカルボン酸基、又は  $-Si(Y)_x(Z^1)_{3-x}$  であり、

20

Yはアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、  
各Z<sup>1</sup>は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシル  
オキシ、ポリアルキレンオキシ、前記無機フィラーの前記表面に共有結合した-O-、又は  
別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した-O-であり、アルコキシ及びアシル  
オキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル  
、又はハロアルキルによって置換され、

xは0又は1である）、

前記化合物が共有結合、イオン結合、又は水素結合のうちの少なくとも1つの形態で前  
記無機フィラーに結合しており、前記無機フィラーは、珪質フィラー、アルミナ、酸化ス  
ズ、酸化アンチモン、シリカ、ジルコニア、チタニア、ガラス、セラミックス、雲母、珪  
灰石、滑石、粘土、メタホウ酸ナトリウム、金属繊維、苦灰石、炭酸カルシウム又はこれ  
らの組み合わせである、処理したフィラー。

10

#### 【請求項2】

前記無機フィラーが珪質フィラー、炭酸カルシウム、又はメタホウ酸ナトリウムである  
、請求項1に記載の処理したフィラー。

#### 【請求項3】

Wが-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>であって、式中、xが0であり、各Z<sup>1</sup>が独立して  
ヒドロキシル、アルコキシ、前記無機フィラーの前記表面に共有結合した-O-、又は別  
のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した-O-である、請求項1に記載の処理した  
フィラー。

20

#### 【請求項4】

硬化性ポリマー樹脂と、請求項1～3のいずれか一項に記載の処理したフィラーと、を  
含む、組成物。

#### 【請求項5】

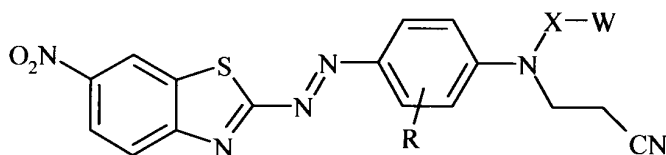
前記硬化性ポリマー樹脂が、不飽和ポリエステル樹脂である、請求項4に記載の組成物  
。

#### 【請求項6】

処理したフィラーを製造する方法であって、式：

#### 【化2】

30



によって表される化合物で無機フィラーを処理する工程を含み（式中、

Rは水素又はアルキルであり、

Xはアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン  
、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミ  
ン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート  
、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも1つが介在し、アルキレン  
は任意にアリーレンが介在し、

40

Wはカルボン酸基、又は-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>であり、

Yはアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

各Z<sup>1</sup>は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシル  
オキシ、ポリアルキレンオキシ、前記無機フィラーの前記表面に共有結合した-O-、又は  
別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した-O-であり、アルコキシ及びアシル  
オキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル

50

、又はハロアルキルによって置換され、  
 $x$  は 0 又は 1 である）、

前記無機フィラーは、珪質フィラー、アルミナ、酸化スズ、酸化アンチモン、シリカ、ジルコニア、チタニア、ガラス、セラミックス、雲母、珪灰石、滑石、粘土、メタホウ酸ナトリウム、金属繊維、苦灰石、炭酸カルシウム又はこれらの組み合わせである、方法。

【請求項 7】

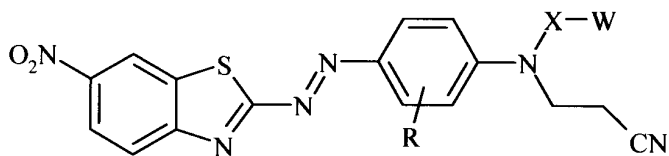
$W$  が  $-Si(Y)_x(Z^1)_{3-x}$  であって、式中、 $x$  が 0 であり、各  $Z^1$  がアルコキシであって、前記無機フィラーが珪質フィラーである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

式：

【化 3】

10



(式中、

$R$  は、水素又はアルキルであり、

20

$X$  はアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも 1 つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

$W$  はカルボン酸基、又は  $-Si(Y)_x(Z)_3-x$  であり、

$Y$  はアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

$Z$  はハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した  $-O-$  であって、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、

30

$x$  は 0 又は 1 である) によって表される化合物である、化合物。

【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、2013 年 12 月 30 日に出願された米国特許仮出願第 61/921,644 号の優先権を主張するものであり、その全容が参照により本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

40

硬化剤又は触媒組成物に染料を含めることは、例えば、硬化性樹脂を配置及び硬化させる前に硬化剤又は触媒を前記樹脂と混合しなければならない場合、有用であり得る。染料は、例えば、硬化剤又は触媒が硬化性樹脂と均一に混合されたことを示すために有用であり得る。硬化性樹脂の硬化中にラジカルを生成するためにペルオキシドが用いられたときに色が消失するペルオキシド及び染料製剤も知られている。例えば、特開昭 59-120612 号(1984 年 7 月 21 日公開)及び米国特許出願公開第 2006/020215 号(Chen ら)を参照されたい。硬化系における硬化の程度を決定する多くの方法が存在するが、ほとんどの方法は、サンプルを採取し、次いで、多数の技術(例えば、分光法、クロマトグラフィー、及びレオロジー測定)のうちのいずれかをを用いてそのサンプルを分析することを必要とする。これら方法は、機器を必要とし、また、これら方法の多く

50

は製造プロセスが行われている間に実施することができないので、プロセスを中断する必要がある場合がある。更に、分析方法の多くは、結果を解釈することができる熟練したユーザを必要とする。硬化時に色が消失する染料及び触媒又は硬化剤を含む製剤は、硬化の視覚的指標を提供し、これは、機器も詳細な解釈も必要としない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本開示は、フィラー粒子上に結合し得る染料化合物を提供する。次いで、このフィラーは、例えば、フリーラジカル開始付加重合によって硬化する組成物に組み込まれ得る。染料化合物をフィラーに結合することにより、染料化合物がブルームしたり硬化系から浸出したりする可能性がなくなる。一部の化合物では、染料の構造を改変することにより染料の特性を大きく変化させることができるが、本発明者らは、本明細書に開示する化合物について、硬化性組成物の硬化時に無色になる染料の能力を破壊することなく、染料化合物の改変及びそれをフィラーに結合することを実施できることを見出した。

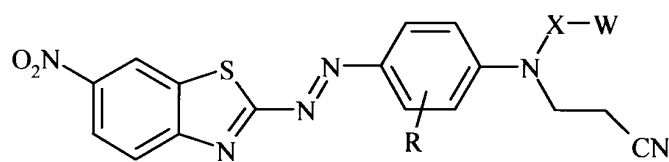
【課題を解決するための手段】

【0004】

一態様において、本開示は、処理したフィラーを提供する。この処理したフィラーは、その表面の少なくとも一部分の上に式：

【0005】

【化1】



の化合物を有するフィラーである。

【0006】

この化合物は、共有結合、イオン結合、又は水素結合のうちの少なくとも1つの形態でフィラーに結合する。この化合物中、Rは水素又はアルキルであり、Xはアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも1つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、Wはヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、 $-NHR^1$ 、エポキシ、又は $-Si(Y)_x(Z^1)_3-x$ であり、 $R^1$ は水素、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、Yはアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、各 $Z^1$ は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、フィラーの表面に共有結合した $-O-$ 、又は(例えば、化合物の別の分子上にある)別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した $-O-$ であり、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、xは0又は1である。幾つかの実施形態では、フィラーは、珪質フィラーである。これら実施形態の一部では、Wは $-Si(Y)_x(Z^1)_3-x$ であり、少なくとも1つの $Z^1$ は、フィラーの表面にある別のケイ素原子に結合してこの表面とのシロキサン結合を形成している $-O$ である。

【0007】

別の態様では、本開示は、硬化性ポリマー樹脂及び前述の実施形態のいずれかによる処理したフィラーを含む組成物を提供する。

【0008】

10

20

30

40

50

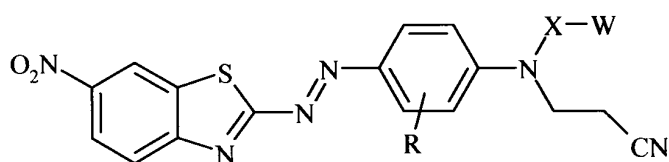
別の態様では、本開示は、硬化性ポリマー樹脂の硬化度を決定する方法を提供する。この方法は、硬化性ポリマー樹脂と、フリーラジカル開始剤と、400ナノメートル～700ナノメートルの波長に第1の吸光度を有する組成物を提供するのに十分な量の処理したフィラーとを含有する組成物を提供すること、及びこの組成物を硬化させて硬化組成物を提供することを含み、この硬化組成物は、第1の吸光度とは異なる波長に第2の吸光度を有する。

【0009】

別の態様では、本開示は、処理したフィラーを製造する方法を提供する。この方法は、式：

【0010】

【化2】



によって表される化合物でフィラーを処理することを含む。

【0011】

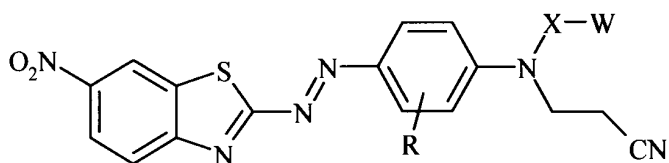
この式中、Rは水素又はアルキルであり、Xはアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも1つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、Wはヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、 $-NHR^1$ 、エポキシ、又は $-Si(Y)_x(Z^1)_3-x$ であり、 $R^1$ は水素、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、Yはアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、 $Z^1$ はハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、フィラーの表面に共有結合した-O、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した-O-であり、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、xは0又は1である。

【0012】

別の態様では、本開示は、式：

【0013】

【化3】



によって表される化合物を提供する。

【0014】

この式中、Rは水素又はアルキルであり、Xはアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のう

ちの少なくとも1つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、Wはヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、 $-NHR^1$ 、エポキシ、又は $-Si(Y)_x(Z)_3-x$ であり、 $R^1$ は水素、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、Yはアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、Zはハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した-Oであり、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、xは0又は1であり、但し、Xがエチレンのときは、Wはヒドロキシル以外である。

【0015】

本願では、「a」、「an」、及び「the」などの用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般部類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つの」と互換的に使用される。

【0016】

リストの前の語句「のうちの少なくとも1つを含む」は、リストの中の項目のいずれか1つ、及びリストの中の2つ以上の項目の任意の組み合わせを含むことを指す。リストの前の語句「少なくとも1つの」は、リストの中の項目のいずれか1つ、又はリストの中の2つ以上の項目の任意の組み合わせ指す。

【0017】

用語「硬化」及び「硬化性」とは、通常架橋分子又は基を介して、ポリマー鎖が共有化学結合で互いに結合して網状ポリマーを形成することを指す。したがって、本開示では、用語「硬化」及び「架橋」は、互換的に用いることができる。硬化又は架橋ポリマーは、一般に、不溶性であることを特徴とするが、適当な溶媒の存在下では膨潤性であることもある。

【0018】

「ポリマー又はポリマーの」という用語は、ポリマー、コポリマー（例えば、2種以上の異なるモノマーを用いて形成されたポリマー）、ポリマーを形成することができるオリゴマー又はモノマー、及びこれらの組み合わせに加えて、ブレンドすることができるポリマー、オリゴマー、モノマー又はコポリマーを含むと理解される。

【0019】

「アルキル基」及び接頭辞「アルキ(alk-)」は、直鎖基及び分枝鎖基の両方並びに環状基を含む。幾つかの実施形態では、特に指定しない限り、アルキル基は、30個以下の炭素（幾つかの実施形態では、20、15、12、10、8、7、6又は5個以下の炭素）を有する。環状基は、単環式であっても多環式であってもよく、幾つかの実施形態では、3～10個の環炭素原子を有する。

【0020】

「アルキレン」は、上に定義した「アルキル」基の多価（例えば、二価又は三価）形態である。

【0021】

「アリールアルキレン」とは、アリール基が結合している「アルキレン」部分を指す。

【0022】

「アルキルアリーレン」は、アルキル基が結合している「アリーレン」部分を指す。

【0023】

本明細書で使用する時、用語「アリール」は、例えば、1環、2環、又は3環を有し、任意に少なくとも1つのヘテロ原子（例えば、O、S、又はN）を環内に有し、4個までの炭素原子を有する1つ以上のアルキル基（例えば、メチル又はエチル）、4個までの炭素原子を有するアルコキシ基、ハロ基（即ち、フルオロ、クロロ、ブロモ、若しくはヨード）、ヒドロキシ基、又はニトロ基などの、5個までの置換基により任意に置換されている、炭素環式芳香族環又は環系を包含する。アリール基の例としては、フェニル、ナフ

10

20

30

40

50

チル、ピフェニル、フルオレニルに加えて、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、インドリル、イソインドリル、トリアゾリル、ピロリル、テトラゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、オキサゾリル、及びチアゾリルが挙げられる。

【0024】

「置換スチレン」としては、アルキル、アルケニル、アルコキシ、及びハロゲン置換スチレンが挙げられる。

【0025】

用語「粒径」は、例えば、ガラスバブルズの直径及び高さと同じであると見なされる。

【0026】

全ての数値範囲は、特に断らない限り、これらの範囲の端点と、端点間の非整数値とを含む（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む）。

10

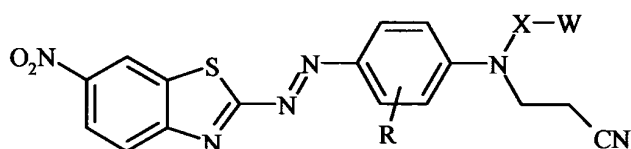
【発明を実施するための形態】

【0027】

幾つかの実施形態では、染料は、以下の式によって表される：

【0028】

【化4】



20

I.

【0029】

式I中、Rは、水素又はアルキルである。幾つかの実施形態では、Rは、水素、又は1～4個の炭素原子を有するアルキル（例えば、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、又はsec-ブチル）である。幾つかの実施形態では、Rは、水素である。

30

【0030】

式I中、Xはアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル（即ち、-O-）、チオエーテル（即ち、-S-）、アミン（即ち、-NR<sup>1</sup>-）、アミド（即ち、-N(R<sup>1</sup>)-C(O)-又は-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-）、エステル（即ち、-O-C(O)-又は-C(O)-O-）、チオエステル（即ち、-S-C(O)-又は-C(O)-S-）、カーボネート（即ち、-O-C(O)-O-）、チオカーボネート（即ち、-S-C(O)-O-又は-O-C(O)-S-）、カルバメート（即ち、-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-O-又は-O-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-）、チオカルバメート（即ち、-N(R<sup>1</sup>)-C(O)-S-又は-S-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-）、尿素（即ち、-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-）、又はチオ尿素（即ち、-(R<sup>1</sup>)N-C(S)-N(R<sup>1</sup>)-）のうちの少なくとも1つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在する。R<sup>1</sup>を含むこれら基ではいずれも、R<sup>1</sup>は、水素、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルである。幾つかの実施形態では、R<sup>1</sup>は、水素、又は例えば1～4個の炭素原子を有するアルキル（例えば、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、又はsec-ブチル）である。幾つかの実施形態では、R<sup>1</sup>は、メチル又は水素である。語句「少なくとも1つの官能基が介在する」とは、官能基の両側にアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレン基の部分を含むことを指す。エーテルが介在するアルキレンの例は、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-である。同様に、アリーレンが介在するアルキレンは、アリーレンの両側にア

40

50

ルキレンの部分を有する（例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ）。上で定義したRの任意の実施形態も含め、幾つかの実施形態では、Xは、任意に少なくとも1つのエーテル、エステル、カーボネート、カルバメート、又はアリーレンが介在するアルキレンである。幾つかの実施形態では、Xは、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ が介在する、及び任意には $-\text{O}-$ が介在するアルキレンである。これらの実施形態では、Xは、例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ であってもよい。幾つかの実施形態では、Xは、 $-\text{O}-$ 及びアリーレンが介在するアルキレンである。

#### 【0031】

式I中、Wはヒドロキシル（例えば、 $-\text{OH}$ ）、スルホン酸基（例えば、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ）、ホスホン酸基（例えば、 $-\text{PO}_3\text{M}$ ）、カルボン酸基（ $-\text{CO}_2\text{M}$ ）、アミノ（ $-\text{NHR}^1$ ）、エポキシ、又はシラン（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z})_{3-x}$ ）若しくは（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z}^1)_{3-x}$ ）である。 $-\text{NHR}^1$ 中、 $\text{R}^1$ は、上記の任意の定義を有し得る。フィラーの表面上にない化合物、処理したフィラー、及び処理したフィラーを製造する方法の実施形態も含め、幾つかの実施形態では、Wは、スルホン酸基（即ち、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ）、ホスホン酸基（即ち、 $-\text{PO}_3\text{M}$ ）、カルボン酸基（ $-\text{CO}_2\text{M}$ ）、エポキシ、又はシラン（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z})_{3-x}$ ）若しくは（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z}^1)_{3-x}$ ）である。幾つかの実施形態では、Wは、スルホン酸基（即ち、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ）、ホスホン酸基（即ち、 $-\text{PO}_3\text{M}$ ）、カルボン酸基（ $-\text{CO}_2\text{M}$ ）、又はシラン（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z})_{3-x}$ ）若しくは（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z}^1)_{3-x}$ ）である。幾つかの実施形態では、Wはカルボキシ（ $-\text{CO}_2\text{M}$ ）、又はシラン（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z})_{3-x}$ ）若しくは（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z}^1)_{3-x}$ ）である。幾つかの実施形態では、Wはシランである。フィラーの表面上にない化合物、処理したフィラー、及び処理したフィラーを製造する方法の実施形態も含め、式Iの化合物の幾つかの実施形態では、Xがエチレンのとき、Wはヒドロキシル以外である。

#### 【0032】

Wが酸性基（例えば、カルボン酸、スルホン酸、又はホスホン酸）である任意の実施形態では、Mは、水素、遊離アニオン、又は対カチオンである。有用な対カチオンの例としては、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウム、カリウム、及びリチウム）、アルカリ土類金属イオン（例えば、カルシウム及びマグネシウム）、アンモニウム、及びアルキルアンモニウム（例えば、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、及びテトラアルキルアンモニウムであり、アルキルは任意にヒドロキシル、フッ化物、又はアリールによって置換される）が挙げられる。Wが酸性基である式Iの化合物は、Mが水素である酸として、又はMが対カチオンである塩として調製され得る。酸性基上の遊離アニオンは、例えば、以下に詳述する通り、式Iの化合物がフィラーの表面とのイオン相互作用を有する場合に可能である。

#### 【0033】

Wがシラン（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z})_{3-x}$ ）又は（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z}^1)_{3-x}$ ）である任意の実施形態では、Yは非加水分解性基である。Yは、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、及びアルキルアリーレニルからなる群から選択される。X及びRが上記と同様に定義される任意の実施形態も含め、幾つかの実施形態では、Yはアルキル又はアリールアルキレニルである。これら実施形態の一部では、Yはアルキル（例えば、メチル又はエチル）である。

#### 【0034】

Wがシラン（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z})_{3-x}$ ）又は（ $-\text{Si}(\text{Y})_x(\text{Z}^1)_{3-x}$ ）である任意の実施形態では、各Z又は $\text{Z}^1$ は、独立してハロゲン化物（即ち、フッ化物、塩化物、臭化物、又はヨウ素）、ヒドロキシル（即ち、 $-\text{OH}$ ）、アルコキシ（例えば、 $-\text{O}-$ アルキル）、アリールオキシ（例えば、 $-\text{O}-$ アリール）、アシルオキシ（例えば、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ アルキル）、又はポリアルキレンオキシ（例えば、 $-\text{[EO]}_h-\text{[R}'\text{O}]_i-\text{[EO]}_h-\text{R}''$ ）又は $-\text{[R}'\text{O}]_i-\text{[EO]}_h-\text{[R}'\text{O}]_i-\text{R}''$ であり、EOは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を表し、各 $\text{R}'\text{O}$ は独立して $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、

10

20

30

40

50



-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)O-、又は-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-（幾つかの実施形態では、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-又は-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-）を表し、各hは独立して1~150（幾つかの実施形態では、7~約150、14~約125、5~15、又は9~13）の数であり、各iは独立して0~55（幾つかの実施形態では、約21~約54、15~25、9~約25、又は19~23）の数であり、R''は、水素、又は最大4個の炭素原子を有するアルキルである）であり得る。アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリアルオキシは任意にハロゲン、アルキル（例えば、最大4個の炭素原子を有する）、又はハロアルキルによって置換される。幾つかの実施形態では、アルコキシ及びアシルオキシは、最大6個（又は最大4個）の炭素原子を有する。幾つかの実施形態では、アリアルオキシは、6~12個（又は6~10個）の炭素原子を有する。上で定義したX、R、及びYの任意の実施形態も含め、幾つかの実施形態では、各Z又はZ<sup>1</sup>は、独立して、ハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリアルオキシ、及びアシルオキシからなる群から選択される。幾つかの実施形態では、各Z又はZ<sup>1</sup>は、独立して、ハロゲン化物（例えば、塩化物）、及び最大10個の炭素原子を有するアルコキシからなる群から選択される。これら実施形態の一部では、各Z又はZ<sup>1</sup>は独立して1~6個（例えば、1~4個）の炭素原子を有するアルコキシである。これら実施形態の一部では、各Z又はZ<sup>1</sup>は独立してメトキシ又はエトキシである。上で定義したX、R、及びYの任意の実施形態も含め、幾つかの実施形態では、各Z又はZ<sup>1</sup>は独立してメトキシ、アセトキシ、フェノキシ、ブromo、又はクロロである。これら実施形態の一部では、各Z又はZ<sup>1</sup>は独立してメトキシ、アセトキシ、又はクロロである。

#### 【0035】

処理したフィラー、又は本開示に係る処理したフィラーを製造する方法の幾つかの実施形態では、Z<sup>1</sup>はまた、フィラーの表面に共有結合した-O-又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した-O-であり得る。例えば、水を含む反応媒質内で、反応性シランの加水分解性Z<sup>1</sup>基（例えば、アルコキシ、アシルオキシ、ポリ（アルキレンオキシ）、又はハロ）の加水分解は、典型的にはシラノール基を生成し、このシラノール基は縮合反応に関与してシロキサンを形成し、このシロキサンは式Iの化合物からのダイマー、トリマー、又はより高量のオリゴマーとなり得る。幾つかの実施形態では、全ての加水分解可能な基が加水分解され得る。これら実施形態の一部では（例えば、フィラーを欠いている場合）、各Zは、独立して、ヒドロキシル、及び別の式Iの化合物上にあるSiに共有結合した（即ち、2つの式Iの分子の間にシロキサン結合（Si-O-Si）を形成している）-O-からなる群から選択される。シラノール基は、典型的には、本明細書で開示される無機フィラー粒子の表面にあるシラノール基又は他の金属水酸化物基との結合相互作用に関与する。この結合相互作用は、共有結合を介しても（例えば、縮合反応を介しても）、水素結合を介しても、これらの組み合わせを介してもよい。ガラス面へのシラノール基の水素結合が通常は先に起こり、次いで隣接するシラン分子のシラノール基間の縮合反応によってガラス面上にポリシロキサン単分子層が形成され得ることが、Polymer Interface and Adhesion, Souheng Wu, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982, p. 416に報告されている。水素結合したシラノール及び縮合されたポリシロキサンはまた、更に上の層にも形成され、それらの粒子の周囲にあるシランが水素結合又は共有結合し得る。この現象はまた、表面にヒドロキシル基を担持する他の材料（即ち、ガラス以外）とでも起こる。したがって、幾つかの実施形態、とりわけ、処理したフィラー、又は処理したフィラーを製造する方法の幾つかの実施形態では、各Z又はZ<sup>1</sup>は、独立して、ヒドロキシル、アルコキシ、フィラーの表面に共有結合した-O-、及び別の式Iの化合物上にあるSiに共有結合した（即ち、2つの式Iの分子の間にシロキサン結合（Si-O-Si）を形成している）-O-からなる群から選択される。

#### 【0036】

Wがシラン（-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>）又は（-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>）で

10

20

30

40

50

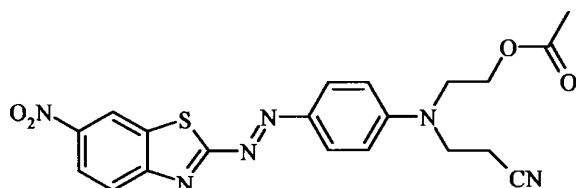
ある任意の実施形態では、 $x$  は 0 又は 1 である。典型的には、 $x$  は 0 である。

【0037】

式 I の化合物は、例えば、式 X によって表されるエステルで出発して調製することができる：

【0038】

【化 5】



X

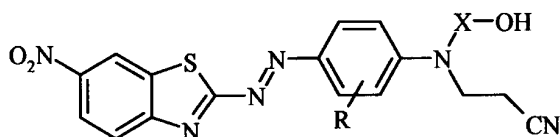
これは、例えば、Winchem Industrial Co. Ltd, China 及び China Langchem Inc., China から「DISPERSE RED 177」として市販されている。この化合物は、公知の鹼化条件下で加水分解されて、下の式 XI に示されている化合物を一例とする、ヒドロキシル化合物を提供することができる。あるいは、式 I の化合物は、Chen, L. et al. Dyes and Pigments, 2007, vol. 73, pages 338 to 343 に記載の方法に従って濃硫酸中で亜硝酸ナトリウムからその場で調製したニトロシル硫酸溶液で市販の 2 - アミノ - 6 - ニトロベンゾチアゾールを処理することによって調製することができる。この反応は、室温未満に冷却した後、ジクロロ酢酸と氷酢酸との混合物又はリン酸と酢酸との混合物中で便利に実施することができる。結果として生じるジアゾニウム硫酸塩は、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシエチル) アニンと結合し得る。周知の方法によって調製され得る他の N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ヒドロキシアルキル) - アニンもまた、カップリング反応において有用であり得る。

【0039】

結果として生じる式 XI :

【0040】

【化 6】



XI

の化合物は、様々な周知の合成方法を使用して式 I による化合物に転化され得る。例えば、式 XI の化合物は、イソシアナトアルキルシランで処理されて、 $X$  が  $-O-C(O)-NR^1-$  が介在するアルキレンであり、 $W$  が  $-Si(Y)_x(Z)_3-x$  である式 I の化合物を提供することができる。このような反応は、触媒又はプロモーターが存在しない状態で実施されることもできるが、スズ化合物（例えば、ジラウリン酸ジブチル錫）の存在下にて室温で実施され得る。イソシアナトアルキレンエステルもまた、 $X$  が  $-O-C(O)-NR^1-$  が介在したアルキレンであり、 $W$  がカルボン酸基である式 I の化合物を提供するのに有用である。これらのイソシアナトアルキレンエステルの一部のものは市販されている（例えば、エチル 3 - イソシアナトプロピオネート）。他のものは従来の方法によって調製され得る。従来の方法を使用したこのエステルの加水分解は、 $W$  がカルボン酸

10

20

30

40

50

基である化合物を提供することができる。

#### 【0041】

式X Iの化合物はまた、光延反応条件下でカルボン酸及びフェノールと反応することができる。典型的には、光延カップリングは、好適な溶媒中で、トリフェニルホスフィン及びジイソプロピルアゾジカルボキシレート又はジエチルアゾジカルボキシレートの存在下で実施される。この反応は、室温以下で行うことができるので都合がよい。これらの条件下において、式X Iの化合物は、例えば、5 - スルホペンタン酸 (sulfopentanoic acid)、スルホ酢酸、又はこれらのスルホン酸基の塩又はエステルと反応させられて、Xは - O - C (O) - が介在するアルキレンであり、Wがスルホン酸基である化合物を提供することができる。スルホン酸のエステルが使用される場合、反応混合物からの水の排除は有益であり得、生成物のスルホン酸エステルは、このカップリング反応の後に従来の方法を使用して加水分解されることができる。光延カップリング反応はまた、フェノールと行うこともできる。例えば、式X Iの化合物は、メチル3 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート又はメチル4 - ヒドロキシフェニル酢酸で処理され、続いてこのエステルが加水分解されて、Xは - O - 及びアリーレンが介在するアルキレンであり、Wがカルボン酸基である式Iの化合物を提供することができる。ヒドロキノンとの式X Iの化合物の反応もまた、有用であり得る。式X Iの化合物とヒドロキノンとの反応生成物の統計的混合物の精製後、Xが - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - であり、WがOHである式Iの化合物は、基礎条件下にてエピクロロヒドリンで処理されて、Xが - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - OCH<sub>2</sub> - であり、Wがエポキシ基である化合物を提供することができる。

#### 【0042】

式X Iの化合物内のヒドロキシル基はまた、標準的な官能基操作を使用してアミン又はチオールに転化されることができる。結果として生じるアミン又はメルカプタンは、上記のようなイソシアナトアルキルシラン、ハロアルキルシラン、又はアクリレート官能性アルキルシランと反応させられて、式Iの化合物内で、アルキレンがチオエーテル (即ち、- S -)、アミン (即ち、- NR<sup>1</sup> -)、尿素 (即ち、- (R<sup>1</sup>) N - C (O) - N (R<sup>1</sup>) -)、及び/又はエステル (- C (O) - O -) が介在し、Wが (- Si (Y)<sub>x</sub> (Z)<sub>3-x</sub>) であるX基を提供することができる。結果として生じるアミン又はメルカプタンはまた、不飽和カルボン酸、ホスホン酸、及びスルホン酸と反応させられて、Wがスルホン酸基、ホスホン酸基、又はカルボン酸基であり、Xはアミン又はチオエーテルが介在するアルキレンである化合物を提供することができる。

#### 【0043】

X Iの化合物内のヒドロキシル基はまた、良好な離脱基 (例えば、メシラート又はトシラート) に転化され、アミノ官能性シラン、アミノ官能性酸、又はそれらの塩若しくはエステルで処理され得る。例えば、式X Iの化合物のメシラートは、2 - アミノエチルスルホン酸、アミノメチルホスホン酸、2 - アミノエチルホスホン酸、3 - アミノプロピルホスホン酸、又は任意のこれらの酸の塩 (例えば、ナトリウム塩) 若しくはエステルと反応させられ、Xは - N (H) - が介在するアルキレンであり、Wがスルホン酸基、ホスホン酸基、又はこれらのエステルである化合物を提供することができる。式X Iの化合物のメシラート又はトシラートは、ジアミンと反応して、Wがアミノ基である式X Iの化合物を提供することができる。例えば、アルキレンジアミンを式X Iの化合物のメシラートと反応させることができ、結果として生じた混合物を精製して、Xは - N (R<sup>1</sup>) - が介在するアルキレンであり、Wが - NHR<sup>1</sup> である化合物を提供することができる。あるいは、ジアミンが式X Iの化合物のメシラートと反応させられる前に1つのアミノ基を保護することができ、結果として生じた生成物は、保護を解除して、Wが - N (R<sup>1</sup>) - である化合物を提供することができる。亜リン酸エステルはまた、活性化ヒドロキシル基を置換し、エステル基の加水分解後に、Xがアルキレンであり、Wがホスホン酸基である式Iの化合物を提供するのに有用な求核剤であり得る。

#### 【0044】

式Iの化合物は、例えば、フィラー、一般には無機フィラーの処理に有用である。フィ

ラーは、マイクロフィラー、ナノフィラー、マクロフィラー、又は繊維性フィラーであり得る。フィラーは、例えば、アルミナ、酸化スズ、酸化アンチモン、シリカ、ジルコニア、チタニア、これらの任意の混合酸化物、ガラス、セラミックス、雲母、珪灰石、滑石、粘土などの鉱物、及びこれらのフィラーの任意の組み合わせから製造され得る。用語「セラミック」は、ガラス、結晶性セラミック、ガラスセラミック、及びこれらの組み合わせを指す。アルミナ、酸化スズ、酸化アンチモン、シリカ、ジルコニア、チタニア、これらの任意の混合酸化物、及び鉱物は、1マイクロメートル超、100ナノメートル(nm)~1マイクロメートル、及び100nm未満の平均粒径を有する粒子など、任意の所望の粒径を有し得る。本開示に係る処理したフィラーでは、式Iの化合物は、共有結合的に、イオンの、又は強い物理吸着を介してフィラーに結合し得る。

10

#### 【0045】

幾つかの実施形態では、式Iの化合物は、例えば、珪質フィラーを処理するのに有用である。これらの実施形態では、典型的には、式I中のWはシラン( $-Si(Y)_x(Z)_{3-x}$ )又は( $-Si(Y)_x(Z^1)_{3-x}$ )であり、Y、Z、 $Z^1$ 、及びxは、前述の任意のそれらの実施形態で定義されているものである。珪質フィラーは、1マイクロメートル超、100nm~1マイクロメートル、及び100nm未満の平均粒径を有する粒子など、任意の所望の粒径を有するシリカであり得る。

#### 【0046】

シリカは、例えば、ナノシリカ及び非晶質ヒュームドシリカを含んでよい。幾つかの実施形態では、珪質フィラーは、1nm超及び100nm以下の粒径を有するシリカナノ粒子を含む。シリカナノ粒子は、5nm~75nm又は10nm~30nm又は20nmの粒径を有し得る。式Iの化合物での処理に適した市販のナノシリカの例としては、Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.) から商品名「NALCO COLLOIDAL SILICAS」として市販されているものが挙げられる。例えば、シリカとしては、NALCO製品1040、1042、1050、1060、2327及び2329が挙げられる。好適なヒュームドシリカとしては、例えば、Degussa AG, (Hanau, Germany) から商品名「AEROSIL」、例えば、シリーズOX-50、-130、-150、及び-200として市販されている製品、並びにCabot Corp. (Tuscola, Ill.) から商品名「CAB-O-SPERSE 2095」、「CAB-O-SPERSE A105」、及び「CAB-O-SIL M5」として市販されている製品が挙げられる。

20

30

#### 【0047】

幾つかの実施形態では、珪質フィラーは、中空の球体(例えば、微小球)及び回転楕円体など、中空のガラス素子を含む。中空のガラス素子として使用するのに適した市販の材料の例としては、3M Company, Saint Paul, Minnesota から等級K1、K15、K20、K25、K37、K46、S15、S22、S32、S35、S38、S38HS、S38XHS、S42HS、S42XHS、S60、S60HS、iM30K、iM16K、XLD3000、XLD6000、及びG-65の「3M GLASS BUBBLES」として、並びに任意のHGSシリーズの「3M GLASS BUBBLES」として市販されているガラスバブルズ、Potter's Industries, Carlstadt, N.J. から商品名「Q-CELL HOLLOW SPHERES」(例えば、等級30、6014、6019、6028、6036、6042、6048、5019、5023、及び5028)として市販されているガラスバブルズ、並びにSilbrico Corp., Hodgkins, Ill. から商品名「SIL-CELL」(例えば、等級SIL 35/34、SIL-32、SIL-42、及びSIL-43)として市販されている中空のガラス粒子が挙げられる。中空のガラス球体もまた、本開示に係る処理したフィラーとして有用であり、例えば、Cospheric LLC, Santa Barbara, California から「SODA LIME SOLID GLASS MICROSPHERES」、「BOROSILICATE SOLID GLASS MICROSPHERES」、「BARIUM T

40

50

ITANATE GLASS SPHERES」、及び「E GLASS SPHERE S」として販売されている中実のガラス球体がある。

【0048】

幾つかの実施形態では、珪質フィラーは、アルミナシリケートなどのセラミックスから製造された中空のセラミック素子を含む。幾つかの実施形態では、別個の中空のセラミック素子は、石炭火力発電所から収集した粉体燃料の灰（即ち、セノスフェア）から抽出されたアルミノシリケートの微小球である。有用なセノスフェアとしては、Sphere One, Inc., Chattanooga, TNによって商品名「EXTENDOSPHERES HOLLOW SPHERES」（例えば、等級SG、MG、CG、TG、HA、SLG、SL-150、300/600、350、及びFM-1）として販売されているものが挙げられる。他の有用な中空のセラミック回転楕円体としては、Valentine Chemicals (Lockport, Louisiana)によってZE EOSPHERES CERAMIC MICROSPHERES（等級N-200、N-200PC、N-400、N-600、N-800、N1000、及びN1200）として販売されている、厚い壁を有するシリカ-アルミナセラミック中空球が挙げられる。中実のセラミック球体もまた、本開示に係る処理したフィラーとして有用であり、例えば、3M Companyから商品名「3M CERAMIC MICROSPHERES」（例えば、等級W-610及びW-410）として販売されているセラミック微小球がある。

10

【0049】

20

中空のガラス又はセラミック素子は、様々な有用な粒径のうちの1つを有し得るが、典型的には10ミリメートル（mm）未満、より典型的には1mm未満の最大寸法を有する。幾つかの実施形態では、中空のガラス素子は、0.1マイクロメートル～1mm、1マイクロメートル～500マイクロメートル、1マイクロメートル～300マイクロメートル、又は更には1マイクロメートル～100マイクロメートルの範囲の最大寸法を有する。中空のガラス素子の平均粒径は、例えば、5～250マイクロメートル（幾つかの実施形態では10～110マイクロメートル、10～70マイクロメートル、又は更には20～50マイクロメートル）の範囲であってもよい。

【0050】

幾つかの実施形態では、珪質フィラーは、例えば、石英、ガラス、ホウケイ酸塩、又はセラミックスを所望の粒径の範囲に（例えば、0.8マイクロメートル～2マイクロメートルの範囲で）研削又は破碎することにより、調製されたマクロフィラーである。珪質フィラーはまた、ガラス繊維又はセラミック繊維でもよい。このような繊維は、例えば、2マイクロメートル～50マイクロメートル、幾つかの実施形態では5マイクロメートル～25マイクロメートルの範囲内の直径、及び少なくとも約500マイクロメートルの長さを有し得る。幾つかの実施形態では、不確定な長さを有し得る、本質的に連続的なマットからの繊維が有用である。幾つかの実施形態では、繊維は、1/16インチ（1.6mm）～1.5インチ（38.1mm）長の範囲内の長さを有する。幾つかの実施形態では、繊維は、1/16インチ（1.6mm）～約0.5インチ（12.7mm）の範囲内の長さを有する。他の実施形態では、繊維は、1インチ（25.4mm）～1.5インチ（38.1mm）の範囲内の長さを有する。

30

40

【0051】

典型的には、ほぼ単分子層の染料がフィラー粒子の表面に結合するように、珪質フィラーをWがシランである式Iの化合物で処理することが有用である。例えば、珪質フィラーがガラスバブルズを含む実施形態では、概して、ガラスバブルズ上のヒドロキシル基ごとに式Iの化合物の等価物が1つ使用されるべきである。このストイキオメトリーを使用して、ガラスバブルズの表面に複数層のシロキサンができるのを回避することができ、この複数層のシロキサンができると、以下で更に説明されるフリーラジカル反応において染料の一部への到達が困難になり得る。

【0052】

50

幾つかの実施形態では、式 I の化合物は、例えば、ジルコニアを処理するのに有用である。これら実施形態の一部では、式 I の化合物で処理した無機フィラーは、ジルコニアナノ粒子を含む。ジルコニアナノ粒子は、5 nm ~ 50 nm、5 nm ~ 15 nm、又は約 10 nm の粒径を有し得る。式 I の化合物での処理に適したジルコニアは、例えば、Nalco Chemical Co. から商品名「NALCO OOS8」として市販されている。幾つかの実施形態では、式 I の化合物での無機フィラー処理は、ジルコニア中空セラミック微小球を含む。

#### 【0053】

幾つかの実施形態では、式 I の化合物は、例えば、チタニア、酸化アンチモン、アルミナ、酸化スズ、及び / 又は混合金属酸化物フィラーの処理に有用である。このようなフィラーは、上記のような様々な有用な粒径を有し得る。幾つかの実施形態では、チタニア、酸化アンチモン、アルミナ、酸化スズ、及び / 又は混合金属酸化物フィラーは、5 nm ~ 50 nm、5 nm ~ 15 nm、又は約 10 nm の粒径又は関連粒径を有するナノ粒子を含む。式 I の化合物での処理に適した混合金属酸化物は、例えば、Catalysts & Chemical Industries Corp., (Kawasaki, Japan) から製品名「OPTOLAKE 3」として市販されている。

#### 【0054】

無機フィラーは、様々な方法を使用して式 I の化合物で処理され得る。式 I の処理剤の種類及び方法は、1 つには、フィラー表面の化学的性質によって決定される。上記のように、W がシランである式 I の化合物は、珪質フィラーの処理に有用である。W がシラン又は酸性基（例えば、カルボン酸、スルホン酸、又はホスホン酸）である式 I の化合物は、例えば、ジルコニア並びに雲母、珪灰石、滑石、及び粘土などの鉱物の処理に有用であり得る。必要な式 I の化合物の量は、粒径、粒子タイプ、及び特定の式 I の化合物など、幾つかの要因に左右される。概して、式 I の化合物はほぼ単分子層として粒子の表面に結合することが有用である。必要とされる結合手順又は反応条件もまた、使用する特定の式 I の化合物によって左右される。W がカルボン酸である場合、高温又は延長時間は必要ないこともある。

#### 【0055】

珪質フィラー（例えば、中空のガラス又はセラミック素子）、ジルコニア、又は雲母、珪灰石、滑石、粘土などの鉱物を W がシランである式 I の化合物で処理する場合、有用な方法としては、典型的には、水を含む媒質内で式 I の化合物を珪質フィラーと化合させることが挙げられる。式 I の化合物内の Z 基の加水分解は、典型的にはシラノール基を生成し、このシラノール基は、シロキサンを形成する縮合反応に関与する、及び / 又は珪質フィラー上のシラノール基との結合相互作用に関与する。加水分解は、例えば、水の存在下で、所望により酸又は塩基の存在下で生じ得る。加水分解に必要な水は、典型的には式 I の化合物及び珪質フィラーを含有する組成物に添加されるが、場合によっては、この水は、フィラーの表面に吸着されてもよく、フィラーが曝露される雰囲気中存在してもよい（例えば、少なくとも 10 %、20 %、30 %、40 %、又は更に少なくとも 50 % の相対湿度を有する雰囲気）。縮合反応の速度は、典型的には温度、pH、及び式 I の化合物の濃度に左右される。幾つかの実施形態では、高温の酸性又は塩基性条件下でおよそ 1 ~ 24 時間かけて、W がシランである式 I の化合物 (a compound or formula I) でフィラーを表面処理することが有用である。W がシランである式 I の化合物でのジルコニアの表面改質は、酸性条件下で好適な期間にわたって加熱し、その後分散体がアンモニア水（又は他の塩基）と化合されることにより実施され得る。この方法は、ジルコニア表面からの酸対イオンの除去、並びにシランとの反応を可能にする。その後、粒子は、液相から分離されてもよい。

#### 【0056】

コロイド状分散体中の粒子（例えば、ナノ粒子）の表面改質は、様々な方法で達成することができる。例えば、無機分散体を式 I の化合物と、任意には共溶媒（例えば、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、N ,

10

20

30

40

50

N - ジメチルアセトアミド、及びN - メチル - 2 - ピロリジノン) 中で、混合することが有用であり得る。共溶媒は、式 I の化合物並びに処理した粒子の溶解度を向上させることができる。次いで、無機ゾルと式 I の化合物とを含む混合物を、室温又は高温で混合を行うか又は行わずに反応させる。都合よくは、混合物は約 85 で約 24 時間反応させられて、表面改質されたゾルとなることができる。金属酸化物が式 I の化合物で処理される場合、金属酸化物の表面処理は、粒子表面への酸性分子 (例えば、W がスルホン酸基、リン酸基、又はカルボン酸基である化合物) の吸着を含むことができ、この吸着は、例えば、室温で起こり得る。

【0057】

幾つかの実施形態では、無機フィラーは、2工程のプロセスを使用して式 I の化合物で処理されることができ、このプロセスでは、最初に無機フィラーが表面処理剤で処理され、次いで結果として生じた官能化フィラーが式 I の化合物で処理される。例えば、前述の任意の方法を使用して、前述の任意の実施形態に記載されているような珪質フィラー又はジルコニアが、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルトリエトキシシラン、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルメチルジメトキシシラン、3 - (アクリロイルオキシプロピル) メチルジメトキシシラン、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルジメチルエトキシシラン、3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルジメチルエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸、メタクリル酸、又は - カルボキシエチルアクリレートで処理され得る。次いで、結果として生じたアクリレート、メタクリレート、又はエポキシ官能性フィラーが、従来の方法を使用して、W がヒドロキシル又はアミノ基である式 I の化合物で処理されることができ、

【0058】

本開示に係る処理したフィラーは、例えば、硬化性ポリマー樹脂を含む組成物内で有用であり得る。硬化性ポリマー樹脂は、フリーラジカル重合による硬化性を有する。好適な硬化性ポリマー樹脂の例としては、アクリル、エポキシ、ウレタン、シリコーン、ビニルエステル、ポリエステル、エン - チオール組成物、及びこれらの組み合わせが挙げられる。当業者であれば理解する通り、ビニルエステルは、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸でエステル化することによって生成される樹脂である。

【0059】

エン - チオール組成物は、チオール - エン組成物とも称され、ポリチオールと、2つ以上の炭素 - 炭素二重結合、炭素 - 炭素三重結合、又はこれらの組み合わせを含む少なくとも1つの不飽和化合物とを含むそれらの組成物である。好適な不飽和化合物としては、ジエン、ジイン、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、エン - イン、及びこれらの任意の三官能性相当物が挙げられる。これらの基の任意の組み合わせもまた、有用であり得る。ポリチオールは、少なくとも2つのメルカプタン基 (例えば、2、3、又は4個のメルカプタン基) を有する化合物である。ポリチオールには、モノマー化合物及びオリゴマー化合物が含まれる。モノマーのポリチオールは、少なくとも2つのメルカプタン基を有する、アルキレン、アリーレン、アルキルアリーレン、アリールアルキレン、又はアルキレンアリールアルキレンであり得、任意のアルキレン、アルキルアリーレン、アリールアルキレン、又はアルキレンアリールアルキレンが、任意に1つ以上のエーテル (即ち、- O -)、チオエーテル (即ち、- S -)、又はアミン (即ち、- NR<sup>1</sup> -) 基が介在し、任意にアルコキシ又はヒドロキシルによって置換される。有用なオリゴマー又はポリマーのポリチオールは、例えば、ジチオールをジエン、ジイン、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、エン - イン、若しくはこれらの組み合わせとフリーラジカル条件下で反応させることにより、ジチオールをジエポキシドと反応させることにより、又はそのような方法の組み合わせにより製造されたポリチオエーテルであり得る。例については、米国特許第4,366,307号 (Singhら)、同第4,609,762号 (Morrisら)、同第5,225,472号 (Cameronら)、同第5,912,319号 (Zookら)、同第5,959,071号 (DeMossら)、同第6,172,179号 (Zoo

10

20

30

40

50

から)、及び同第6,509,418号(Zookら)に記載のポリチオエーテルを参照されたい。有用なオリゴマー又はポリマーのポリチオールはまた、ビス-(2-クロロエチル)ホルマールとの多硫化ナトリウムの縮合によって調製された多硫化物であり得る。例については、米国特許第2,466,963号(Patrickら)、同第2,789,958号(Fettesら)、同第4,165,425号(Bertozzi)、及び同第5,610,243号(Viettira)を参照されたい。エン-チオール組成物は、例えば、フリーラジカル開始剤の存在下で、フリーラジカル開始重合によって硬化する。

#### 【0060】

硬化性ポリマー樹脂は、特定の用途については、必要に応じて1つ以上の非反応性ポリマー材料を含んでよい。硬化性ポリマー樹脂と本開示に係るフィラーとを含む組成物は、以下に詳述する通り、フリーラジカル開始剤と化合されて、組成物を硬化し得る。本開示に係る処理したフィラーは、組成物の総重量を基準として、少なくとも1、5、10、20、30、40、又は50重量パーセント~最大約75重量パーセントの量で硬化性ポリマー樹脂を含む組成物に含まれ得る。2種類以上の処理したフィラーからなる混合物が、硬化性ポリマー樹脂と共に使用され得る。

#### 【0061】

本開示に係る処理したフィラーの多くの実施形態では、従来の混合方法を使用してフィラーが硬化性ポリマー樹脂に混入され得る。処理したフィラーがコロイド状分散体(例えば、ナノ粒子)から調製される場合、処理したフィラーを硬化性ポリマー樹脂に組み込むための様々な方法が有用であり得る。例えば、溶媒交換手順は有用であり得る。溶媒交換方法では、硬化性ポリマー樹脂が表面改質されたゾルに添加され、続いて水及び共溶媒(使用する場合)が蒸発によって除去され、それにより、硬化性ポリマー樹脂中に粒子を分散させたままの状態にすることができる。蒸発工程は、例えば、蒸留、回転蒸発、又はオープン乾燥により、達成可能である。別の例では、表面改質された粒子を水不混和性溶媒中に抽出し、その後、溶媒交換を行ってもよい。別の方法は、改質された粒子を乾燥させて粉末にし、続いてこの粒子を内部に分散させる硬化性ポリマー樹脂を添加することを含む。乾燥は、様々な好適な方法を使用して実施され得る(例えば、オープン乾燥又は噴霧乾燥)。

#### 【0062】

硬化性ポリマー樹脂を含む本開示に係る組成物の1つの用途は、損傷した車両及び他の設備(例えば、自動車、トラック、船舶、風車の羽根、航空機、レクリエーション用自動車、浴槽、貯蔵容器、及びパイプラインなど)の修理において有用な硬化性ボディ修理材料である。硬化性ボディ修理材料は、互いに混合されて硬化性ボディ修理材料を形成する2種の反応性成分(例えば、硬化性ポリマー樹脂及び触媒又は開始剤)を含んでよい。反応性成分の体積比は、例えば、エポキシ又はウレタン化合物の場合は1:1又はそれ以上(ここでのそれ以上とは、例えば、2:1、3:1などである)の範囲であり得、開始剤として過酸化触媒を含む不飽和ポリエステルの場合は20:1若しくはそれ以上、25:1若しくはそれ以上、又は30:1若しくはそれ以上であり得る。硬化性ボディ修理材料は、一般的な修理表面(例えば、アルミニウム、亜鉛めっき鋼、Eコート、プライマー、及び塗料など)に対する硬化性ボディ材料の接着を強化するための添加剤を含んでよい。接着促進添加剤は、例えば、無水物官能基、シラン官能基、又はアミン官能基を有してよく、また、ベース樹脂に共有結合で組み込まれてもよく、組み込まれなくてもよい。

#### 【0063】

幾つかの実施形態では、硬化性ポリマー樹脂は、不飽和ポリエステル樹脂である。不飽和ポリエステル樹脂は、一般的に不飽和ジカルボン酸(例えば、マレイン酸又はフマル酸)とジヒドロキシ化合物(例えば、グリコール)又はジアミンとの重縮合反応によって形成されるポリエステルを含む。飽和ジカルボン酸又は等価物(例えば、無水フタル酸)が含まれてもよい。幾つかの実施形態では、硬化性ポリマー樹脂は、更に、スチレンモノマー、置換スチレンモノマー(例えば、*p*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、又はジ

10

20

30

40

50



ビニルベンゼン)、アクリレートモノマー、メタクリレートモノマー、又は不飽和ポリエステル樹脂と共重合し得る任意の化合物のうちの少なくとも1つを含む。例示的な硬化性不飽和ポリエステル系組成物は、米国特許第6,063,864号(Mathurら)、同第5,456,947号(Parishら)、同第4,980,414号(Naton)、同第5,028,456号(Naton)、及び同第5,373,036号(Parishら)に記載されている。他の例示的な硬化性不飽和ポリエステル系組成物は、国際公開第95/19379号(Ruggeberg)に記載されている。

#### 【0064】

ボディフィラー組成物は、本開示に係る処理したフィラーに加えて他のフィラーを含み得る。幾つかの実施形態では、本開示に係る組成物は、ポリマービーズ、中空ポリマー素子、メタホウ酸ナトリウム、ポリマー繊維、炭素若しくは金属繊維、苦灰石、又は炭酸カルシウムの中の少なくとも1つを更に含む。幾つかの実施形態では、本開示に係る組成物はまた、処理されていない前述のフィラー(例えば、アルミナ、酸化スズ、酸化アンチモン、シリカ、ジルコニア、チタニア、これらの任意の混合酸化物、鉱物(例えば、雲母、珪灰石、滑石、及び粘土)、ガラス、セラミックス、及びこれらの組み合わせ)のいずれか1つを含む。幾つかの実施形態では、硬化性ポリマー樹脂を含む組成物中のフィラーが、本開示に係る処理したフィラーに限定されることが有用であり得る。これは、例えば、以下に詳述するような、組成物中の色の変化を可視化するのに有用であり得る。

#### 【0065】

硬化性ポリマー樹脂と本明細書で開示される処理したフィラーとを含む本開示に係る組成物は、フリーラジカル開始剤を更に含む得る。任意のフリーラジカル開始剤が有用であり得る。幾つかの実施形態では、フリーラジカル開始剤は、有機ペルオキシドである。有用な有機ペルオキシドの例としては、ヒドロペルオキシド(例えば、クメン、tert-ブチル又はtert-アミルヒドロペルオキシド)、ジアルキルペルオキシド(例えば、ジ-tert-ブチル、ジクミルペルオキシド、又はシクロヘキシルペルオキシド)、ペルオキシエステル(例えば、tert-ブチルペルベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、tert-ブチルモノペルオキシマレアート、又はジ-tert-ブチルペルオキシフタレート)、ペルオキシカルボナート(例えば、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルカルボナート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、又はジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボナート)、ケトンペルオキシド(例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、及びシクロヘキサノンペルオキシド)、及びジアシルペルオキシド(例えば、ベンゾイルペルオキシド、又はラウリルペルオキシド)が挙げられる。有機ペルオキシドは、例えば、有機ペルオキシドの使用に望ましい温度、及び硬化させるのが望ましい硬化性ポリマー樹脂との適合性に基づいて選択してよい。2つ以上の有機ペルオキシドの組み合わせもまた、有用であり得る。

#### 【0066】

フリーラジカル開始剤は、光開始剤であってもよい。有用な光開始剤の例としては、ベンゾインエーテル(例えば、ベンゾインメチルエーテル又はベンゾインブチルエーテル)、アセトフェノン誘導体(例えば、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン又は2,2-ジエトキシアセトフェノン)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、並びにアシルホスフィンオキシド誘導体及びアシルホスホナート誘導体(例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ジフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド、イソプロポキシフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド、又はジメチルピバロイルホスホナート)が挙げられる。多くの光開始剤は、例えば、BASF(Florham Park, N.J.)から商品名「IRGACURE」として入手可能である。光開始剤は、例えば、硬化のための望ましい波長、及び硬化させるのが望ましい硬化性ポリマー樹脂との適合性に

基づいて選択してよい。

【0067】

便宜上、硬化性ポリマー樹脂と本明細書で開示される処理したフィラーとを含む本開示に係る組成物は、フリーラジカル開始剤及び希釈剤を含む配合物と化合され得る。希釈剤は、可塑剤、ミネラルスピリット、水、又はN-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、若しくは酢酸エチルなどの溶媒であり得る。希釈剤と、過酸化ベンゾイル、ケトンペルオキシド（例えば、メチルエチルケトンペルオキシド）、ヒドロペルオキシド（例えば、クメンヒドロペルオキシド）、ペルオキシエステル（例えば、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノアート）、及びジペルオキシケタールなどの過酸化物とを含む幾つかのペーストは、市販されている。

10

【0068】

自動車を修理するために、例えば、技術者は、典型的に、2つの反応性成分を混合し、次いで、スキージを用いて、表面の輪郭におおよそ一致するように修理用化合物を車両の表面に広げる。硬化性ポリマー樹脂は、硬化剤又は開始剤と反応するので、それは、固化して、損傷を受ける前の車の輪郭に一致するような形状になり得る状態になる。この固化プロセス中、ボディフィラーは、典型的に、軟質のゲル化材料の状態から、研磨物品（例えば、紙やすり）を用いて成形するのが比較的容易である中程度に硬質の材料の状態、そして硬質材料の状態に移行する。幾つかの実施形態では、ボディフィラーは、ペルオキシドと混合されて室温における架橋を促進する充填不飽和ポリエステル樹脂である。

【0069】

20

ボディフィラーを用いてへこみを修理するプロセスは、課題を提示し得る。ボディフィラーは、典型的に、比較的狭い時間窓で取り扱う必要がある。臨界量の硬化に達する前にボディフィラーを早く研磨し過ぎると、紙やすりが目詰まりし、それによりその効果が低下し、ボディフィラーの表面が粗くなり、ときに、ボディフィラーが車両の表面から剥がれ落ちる。この状況が生じた場合、典型的に、ボディフィラーの別の層を上置き、適切に成形できるように、ボディフィラーを（通常、研磨によって）部分的に除去しなければならない。成形前に長く待ち過ぎると、材料を成形するのが困難であり得る点までボディフィラーが硬化するので、ボディフィラーは、へこみを修理するのに必要な時間を長くすることがある。大部分のボディフィラー系は、現在、比較的短時間（例えば、4分～12分間）で良好な成形状態に硬化するように配合されている。成形が比較的容易である状態にボディフィラーが移行する期間を特定することは、修理プロセスのその部分の速度を上げるために重要である。

30

【0070】

硬化性組成物における硬化の程度を認識することによって改善され得る他のプロセスとしては、医療用接着剤及び歯科用組成物又は接着剤の硬化が挙げられる。これら用途の一部では、硬化性組成物は、光開始剤を含む。幾つかの実施形態では、これら組成物は、オリゴマーウレタンアクリレート若しくはメタクリレート、又は他の官能性オリゴマーと組み合わせ、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、又はメタクリルアミドモノマーを含む。

【0071】

40

幾つかの実施形態では、エン-チオール硬化性組成物と本明細書で開示される処理したフィラーとを含む本開示に係る組成物は、封止剤、例えば、航空燃料に耐性のある封止剤として有用であり得る。航空燃料に耐性のある封止剤は、航空機産業で多目的に広く使用されている。これらの用途の中で主要なものは、インテグラル燃料タンク及びキャビティを封止すること、客室を封止して高高度における与圧を維持すること、及び航空機の外表面を空気力学的に滑らかにすることである。これら用途の一部では、硬化性組成物は、光開始剤を含む。

【0072】

光硬化する組成物では、本開示に係る組成物は、硬化光に曝露されたときを示すことができるという利点ももたらす。これらの場合では、色が消えたり弱まったりすることは、

50

組成物が硬化光に曝露されたことを示し得る。本開示の組成物における色の変化は、フリーラジカルが生成されたことを示し、これにより、これら組成物と光退色を受けるものとを区別することができる。この特徴は、製造ラインが停止したときに有益であり得、例えば、その結果、操作者が、曝露された組成物と曝露されていない組成物とを容易に判別することができる。

#### 【0073】

幾つかの実施形態では、本開示に係る組成物は、本明細書で開示される処理したフィラーと、1つ以上のモノマー（例えば、スチレン、置換スチレン、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、又はメタクリルアミドモノマー）を含む。これら実施形態の一部では、組成物は、フリーラジカル開始剤を更に含む。

#### 【0074】

本開示に係る式 I の化合物で処理したフィラーは、上記用途において硬化を示すのに有用であり得る。式 I の化合物は、フリーラジカルの存在下で色を変化させるので、系におけるフリーラジカルの濃度の相関によって硬化を直接示すことができる。式 I の化合物で処理したフィラーは、以下の実施例に示す通り、最初は色のついた状態を有し、最後は色の薄い又は無色の状態を有する。自動車の修理又は歯科用途などの多くの用途では、最後は無色又はほぼ無色の状態が非常に望ましい。自動車の修理では、硬化状態で特定の色を保持する硬化指示薬は、塗装に関して問題になることがある。更に、式 I の化合物は、フィラーに結合するので、都合のよいことに、時間経過で硬化系から移行することはない。

#### 【0075】

したがって、本開示はまた、上記硬化性ポリマー樹脂のいずれかを含む硬化性ポリマー樹脂の硬化度を決定する方法を提供する。この方法は、硬化性ポリマー樹脂と、フリーラジカル開始剤と、400ナノメートル～700ナノメートルの波長に第1の吸光度を有する組成物を提供するのに十分な量の本開示に係る処理したフィラーとを含む組成物を提供することを含む。波長は、例えば、450ナノメートル～650ナノメートル、典型的には500ナノメートル～550ナノメートルの範囲であり得る。組成物を硬化させることにより、第1の吸光度とは異なる波長に第2の吸光度を有する硬化組成物が得られる。幾つかの実施形態では、選択された波長における吸光度は、少なくとも20、25、30、35、40、45、又は50パーセント以上減少する。初期及び最終吸光度は、例えば、UV/VIS分光計又は比色計を用いて測定することができる。400ナノメートル～700ナノメートルの波長に吸光度を有する組成物は、典型的に、ヒトの眼によって特定の色として知覚される。幾つかの実施形態では、組成物の色は、硬化組成物ではもはや見えない。これら実施形態では、第2の吸光度と第1の吸光度との差は、視覚的に測定される。幾つかの実施形態では、この組成物を提供することは、処理したフィラーを含む硬化性ポリマー樹脂を、フリーラジカル開始剤を含む硬化剤と混合することを含む。フリーラジカル開始剤は、上記のもののいずれかであってよく、また、硬化剤は、上記希釈剤のいずれかを含んでよい。都合のよいことに、処理したフィラーの可視色が組成物に均一に分散するまで混合を実施してもよい。

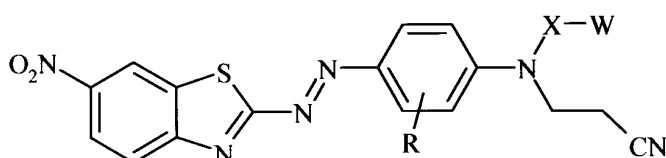
#### 【0076】

本開示の一部実施形態

第1の実施形態では、本開示は、式：

#### 【0077】

#### 【化7】



によって表される化合物を提供し、式中、

R は水素又はアルキルであり、

X はアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも 1 つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

W はヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、 $-NHR^1$ 、エポキシ、又は  $-Si(Y)_x(Z)_{3-x}$  であり、

$R^1$  は水素、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

Y はアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

各 Z は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した -O であって、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、

x は 0 又は 1 であり、

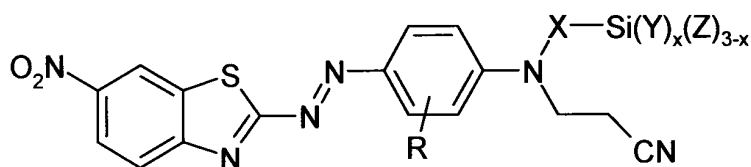
但し、X がエチレンのときは、W はヒドロキシル以外である。

【0078】

第 2 の実施形態では、本開示は、式：

【0079】

【化 8】



によって表される、第 1 の実施形態に記載の化合物を提供し、式中、

R は水素又はアルキルであり、

X はアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも 1 つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

Y はアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

各 Z は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した -O であり、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、

x は 0 又は 1 である。

【0080】

第 3 の実施形態では、本開示は、R が水素である、第 1 又は第 2 の実施形態に記載の化合物を提供する。

【0081】

第 4 の実施形態では、本開示は、W が  $-Si(Y)_x(Z)_{3-x}$  である、第 1 の実施形態に記載の化合物を提供する。

【0082】

第 5 の実施形態では、本開示は、x が 0 であり、Z がアルコキシである、第 1 ~ 第 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の化合物を提供する。

## 【 0 0 8 3 】

第 6 の実施形態では、本開示は、X が任意に少なくとも 1 つのエーテル、エステル、カーボネート、カルバメート、又はアリーレンが介在するアルキレンである、第 1 ~ 第 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の化合物を提供する。

## 【 0 0 8 4 】

第 7 の実施形態では、本開示は、X が - O - C ( O ) - N H - が介在し、任意に - O - も介在するアルキレンである、第 1 ~ 第 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の化合物を提供する。

## 【 0 0 8 5 】

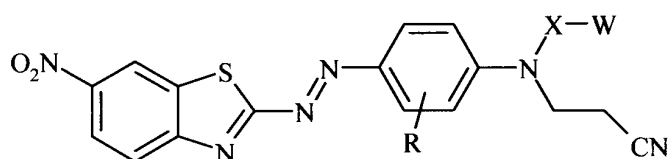
第 8 の実施形態では、本開示は、共有結合、イオン結合、又は水素結合のうちの少なくとも 1 つの形態でフィラーに結合する、第 1 ~ 第 7 の実施形態のいずれか 1 つに記載の化合物を含む処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 8 6 】

第 9 の実施形態では、本開示は、  
表面の少なくとも一部分の上に式：

## 【 0 0 8 7 】

## 【 化 9 】



の化合物を有するフィラーを含む処理したフィラーを提供し、式中、

R は水素又はアルキルであり、

X はアルキレン、アリーラルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリーラルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも 1 つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

W はヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、- N H R<sup>1</sup>、エポキシ、又は - S i ( Y )<sub>x</sub> ( Z<sup>1</sup> )<sub>3-x</sub> であり、

R<sup>1</sup> は水素、アルキル、アリール、アリーラルキレン、又はアルキルアリーレンであり、

Y はアルキル、アリール、アリーラルキレン、又はアルキルアリーレンであり、  
各 Z<sup>1</sup> は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリーロキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、

フィラーの表面に共有結合した - O - 、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した - O - であって、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、  
アリーロキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、

x は 0 又は 1 であり、

この化合物は、共有結合、イオン結合、又は水素結合のうちの少なくとも 1 つの形態でフィラーに結合する。

## 【 0 0 8 8 】

第 10 の実施形態では、本開示は、W が - S i ( Y )<sub>x</sub> ( Z<sup>1</sup> )<sub>3-x</sub> である、第 9 の実施形態に記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 8 9 】

第 11 の実施形態では、本開示は、各 Z<sup>1</sup> が独立してヒドロキシル、アルコキシ、フィラーの表面に共有結合した - O - 、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した - O である、第 10 の実施形態に記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 9 0 】

第 1 2 の実施形態では、本開示は、 $x$  が 0 である、第 1 0 又は第 1 1 の実施形態に記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 9 1 】

第 1 3 の実施形態では、本開示は、 $X$  が任意に少なくとも 1 つのエーテル、エステル、カーボネート、カルバメート、又はアリーレンが介在するアルキレンである、第 9 ~ 第 1 2 の実施形態のいずれか 1 つに記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 9 2 】

第 1 4 の実施形態では、本開示は、 $R$  が水素である、第 9 ~ 第 1 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載の処理したフィラーを提供する。

10

## 【 0 0 9 3 】

第 1 5 の実施形態では、本開示は、 $X$  が任意に少なくとも 1 つのエーテル、エステル、カーボネート、又はカルバメートが介在するアルキレンである、第 9 ~ 第 1 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 9 4 】

第 1 6 の実施形態では、本開示は、 $X$  が  $-O-C(O)-NH-$  が介在し、任意に  $-O-$  も介在するアルキレンである、第 9 ~ 第 1 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 9 5 】

第 1 7 の実施形態では、本開示は、フィラーがアルミナ、酸化スズ、酸化アンチモン、シリカ、ジルコニア、チタニア、これらの任意の混合酸化物、ガラス、又はセラミックスのうちの少なくとも 1 つを含む、第 8 ~ 第 1 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の処理したフィラーを提供する。

20

## 【 0 0 9 6 】

第 1 8 の実施形態では、本開示は、フィラーが雲母、珪灰石、滑石、又は粘土のうちの少なくとも 1 つを含む、第 8 ~ 第 1 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 9 7 】

第 1 9 の実施形態では、本開示は、フィラーが珪質フィラー、炭酸カルシウム、又はメタホウ酸ナトリウムである、第 8 ~ 第 1 8 の実施形態のいずれか 1 つに記載の処理したフィラーを提供する。

30

## 【 0 0 9 8 】

第 2 0 の実施形態では、本開示は、 $Z$  が、フィラーの表面にある別のケイ素原子に結合してこの表面とのシロキサン結合を形成している  $-O-$  である、第 1 9 の実施形態に記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 0 9 9 】

第 2 1 の実施形態では、本開示は、珪質フィラーが中空のガラス素子を含む、第 1 9 又は第 2 0 の実施形態に記載の処理したフィラーを提供する。

## 【 0 1 0 0 】

第 2 2 の実施形態では、本開示は、硬化性組成物と第 8 ~ 第 2 1 の実施形態のいずれか 1 つに記載の処理したフィラーとを含む組成物を提供する。

40

## 【 0 1 0 1 】

第 2 3 の実施形態では、本開示は、硬化性組成物が不飽和ポリエステル樹脂を含む、第 2 2 の実施形態に記載の組成物を提供する。

## 【 0 1 0 2 】

第 2 4 の実施形態では、本開示は、硬化性組成物がビニルエステル樹脂を含む、第 2 2 の実施形態に記載の組成物を提供する。

## 【 0 1 0 3 】

第 2 5 の実施形態では、本開示は、スチレンモノマー、置換スチレンモノマー、アクリレートモノマー、又はメタクリレートモノマーのうちの少なくとも 1 つを更に含む、第 2

50

2 ~ 第 2 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を提供する。

【 0 1 0 4 】

第 2 6 の実施形態では、本開示は、フリーラジカル開始剤を更に含む、第 2 2 ~ 第 2 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を提供する。

【 0 1 0 5 】

第 2 7 の実施形態では、本開示は、フリーラジカル開始剤が有機ペルオキシドである、第 2 6 の実施形態に記載の組成物を提供する。

【 0 1 0 6 】

第 2 8 の実施形態では、本開示は、フリーラジカル開始剤が光開始剤である、第 2 6 の実施形態に記載の組成物を提供する。

10

【 0 1 0 7 】

第 2 9 の実施形態では、本開示は、硬化性組成物の硬化度を決定する方法であって、処理したフィラーが、400 ナノメートル ~ 700 ナノメートルの波長に第 1 の吸光度を有する組成物を提供するのに十分な量で存在する、第 2 2 ~ 第 2 8 の実施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を提供する工程と、

この組成物を硬化させて第 1 の吸光度とは異なる波長に第 2 の吸光度を有する硬化組成物を提供する工程と、を含む、方法を提供する。

【 0 1 0 8 】

第 3 0 の実施形態では、本開示は、組成物を提供することが、硬化性組成物を処理したフィラーと混合することを含む、第 2 9 の実施形態に記載の方法を提供する。

20

【 0 1 0 9 】

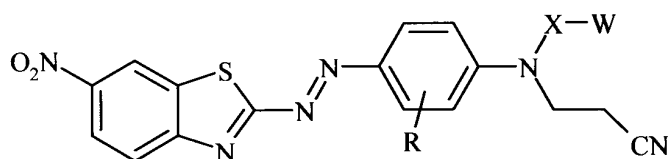
第 3 1 の実施形態では、本開示は、前記組成物が均一に着色されるまで混合を実施する、第 3 0 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 1 1 0 】

第 3 2 の実施形態では、本開示は、処理したフィラーを製造する方法であって、フィラーを式：

【 0 1 1 1 】

【 化 1 0 】



30

によって表される化合物で処理する工程を含む方法を提供し、式中、

R は水素又はアルキルであり、

X はアルキレン、アリーラルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリーラルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも 1 つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

40

W はヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸、 $-NH R^1$ 、エポキシ、又は $-Si(Y)_x(Z^1)_3-x$ であり、

$R^1$  は水素、アルキル、アリール、アリーラルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

Y はアルキル、アリール、アリーラルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、各  $Z^1$  は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、

別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した  $-O-$ 、又はフィラーの表面に共有結合した  $-O-$  であり、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、

50

アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、  
x は 0 又は 1 である。

【 0 1 1 2 】

第 3 3 の実施形態では、本開示は、R が水素である、第 3 2 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 1 1 3 】

第 3 4 の実施形態では、本開示は、X が任意に少なくとも 1 つのエーテル、エステル、カーボネート、カルバメート、又はアリーレンが介在するアルキレンである、第 3 2 又は第 3 3 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 1 1 4 】

第 3 5 の実施形態では、本開示は、X が - O - C ( O ) - N H - が介在し、任意に - O - も介在するアルキレンである、第 3 2 ~ 第 3 4 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 1 5 】

第 3 6 の実施形態では、本開示は、化合物が共有結合、イオン結合、又は水素結合のうちの少なくとも 1 つの形態でフィラーに結合する、第 3 2 ~ 第 3 5 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 1 6 】

第 3 7 の実施形態では、本開示は、フィラーがアルミナ、酸化スズ、酸化アンチモン、シリカ、ジルコニア、チタニア、これらの任意の混合酸化物、ガラス、又はセラミックスのうちの少なくとも 1 つを含む、第 3 2 ~ 第 3 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の化合物を含む方法を提供する。

【 0 1 1 7 】

第 3 8 の実施形態では、本開示は、フィラーが雲母、珪灰石、滑石、又は粘土のうちの少なくとも 1 つを含む、第 3 2 ~ 第 3 6 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 1 8 】

第 3 9 の実施形態では、本開示は、フィラーが珪質フィラー、炭酸カルシウム、又はメタホウ酸ナトリウムである、第 3 2 ~ 第 3 8 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 1 1 9 】

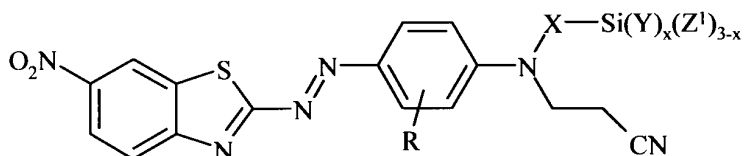
第 4 0 の実施形態では、本開示は、珪質フィラーが中空のガラス素子を含む、第 3 9 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 1 2 0 】

第 4 1 の実施形態では、本開示は、化合物が式：

【 0 1 2 1 】

【 化 1 1 】



によって表される、第 3 9 又は第 4 0 の実施形態に記載の方法を提供し、式中、  
R は水素又はアルキルであり、

X はアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも 1 つが介在し、アルキレン (alkylene) は任意にアリーレンが介在し、



Yはアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、  
Z<sup>1</sup>はハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した-O-、又はフィラーの表面に共有結合した-O-であり、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、

xは0又は1である。

【0122】

第42の実施形態では、本開示は、xが0であり、Z<sup>1</sup>がアルコキシである、第41の実施形態に記載の方法を提供する。

10

【0123】

第43の実施形態では、本開示は、硬化性組成物がエン-チオール組成物である、第22の実施形態に記載の組成物を提供する。

【0124】

本開示をより十分に理解できるように、以下の実施例を記載する。これら実施例は、単に例示を目的とするものであり、いかなる方法でも本開示を限定すると解釈してはならないことを理解すべきである。

【実施例】

【0125】

特に記載のない限り、全ての試薬は、Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri, EMD Millipore Chemicals, Billerica, Massachusetts, Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts, J.T. Baker, Phillipsburg, New Jersey, BDH Merck Ltd., Poole, Dorset, UK、及びCambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, Massachusettsなどの精密化学製品供給メーカーから入手されたものであるか、精密化学製品供給メーカーから入手可能なものであるか、あるいは周知の方法によって合成され得るものである。特に報告のない限り、全ての比は、重量パーセント基準である。

20

【0126】

実施例の記載には以下の略称が使用されている。は摂氏度を指し、cmはセンチメートルを指し、d<sub>6</sub>-DMSOは重水素化ジメチルスルホキシドを指し、mLはミリリットルを指し、mmはミリメートルを指し、mmolはミリモルを指し、μLはマイクロリットルを指し、μmolはマイクロモルを指し、NMRは核磁気共鳴を指し、Paはパスカルを指す。

30

【0127】

2-(4-(N-シアノエチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ)フェニルアゾフェニルアゾ)-6-ニトロベンゾチアゾールの合成：

250 mLフラスコ内の5：1（体積）のジクロロ酢酸：酢酸溶液66 mLに2-アミノ-6-ニトロベンゾチアゾール5.00グラム（25.6 mmol）を添加し、50  
まで15分間加熱することにより溶解させた。この溶液を0 まで冷却し、10分間にわたって攪拌し続けながら、0 に保たれた濃硫酸13 mL中の亜硝酸ナトリウム1.94  
グラム（28.1 mmol）の溶液を収容している250 mLフラスコにゆっくりと添加した。更に30分間攪拌した後、この溶液を、同様に0 に保たれた酢酸13 mL中のN  
-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリン4.20グラム（22.1 mmol）の混合物を収容している250 mLフラスコにゆっくりと添加し、1時間攪拌した。次いで、反応混合物のpHが約7になるまで炭酸ナトリウム飽和水溶液を添加することによって、反応混合物を中和した。得られた沈殿を真空濾過によって単離した。沈殿を塩化メチレン200 mLに溶解させ、次いで、無水硫酸ナトリウムの床に通すこと  
によって乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレータで濃縮した。3×23 cmのシリカ

40

50

ゲルカラムにロードし、次いで、溶媒比が体積基準で10 : 90から30 : 70に徐々に変化させられたアセトン：塩化メチレン溶液で溶出することによって、得られた固体を更に精製した。結果として得られた、純粋化合物を含有している留分を化合し、減圧下にて濃縮し、0.3水銀柱mm(40.0Pa)の真空下にて約21で乾燥させて紫色の固体4.30グラムを回収し、その後、NMR分光法によって2-(4-(N-シアノエチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ)フェニルアゾ)-6-ニトロベンゾチアゾールであることを確認した [ $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $d_6$ -DMSO) 9.07 (dd,  $J$  = 0.4, 2.4 Hz, 1H)、8.32 (dd,  $J$  = 2.4, 8.9 Hz, 1H)、8.17 (dd,  $J$  = 0.4, 8.9 Hz, 1H)、7.91 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 2H)、7.11 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 2H)、4.99 (t,  $J$  = 5.1 Hz, 1H)、3.95 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 2H)、3.73 ~ 3.65 (m, 4H)、2.91 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 2H)]。

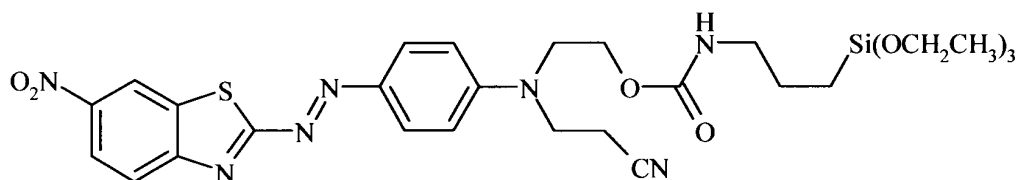
10

【0128】

[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-カルバミン酸2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]アミノ}-エチルエステルの合成：

【0129】

【化12】



20

【0130】

3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート140  $\mu\text{L}$  (567  $\mu\text{mol}$ )を、ジメチルスルホキシド10 mL中の2-(4-(N-シアノエチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ)-フェニルアゾ)-6-ニトロベンゾチアゾール0.2012 g (508  $\mu\text{mol}$ )の溶液を収容している25 mLフラスコに添加した。この反応混合物を75まで加熱し、この温度の窒素雰囲気下で72時間攪拌し、その後、反応生成物1 mLを使用して、実施例1に記載の方法でグラスバブルズを処理した。

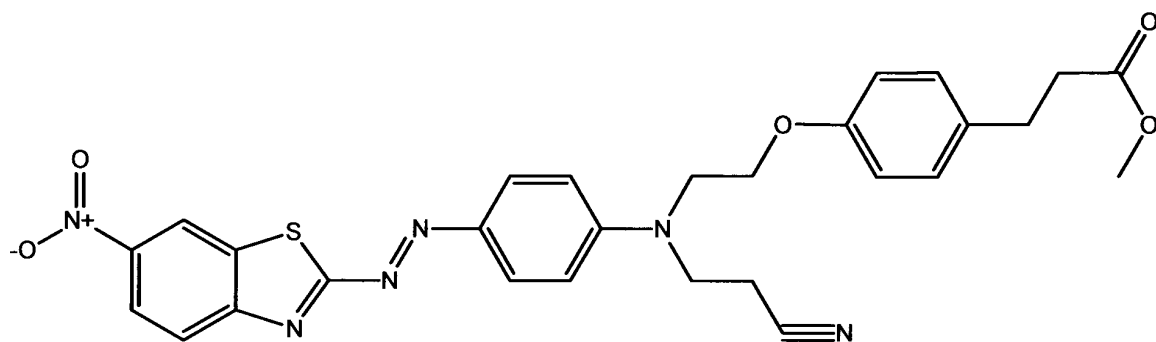
30

【0131】

3-[4-(2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]-アミノ}-エトキシ)-フェニル]-プロピオン酸メチルエステルの合成：

【0132】

## 【化 13】



10

## 【0133】

3 - { 2 - ヒドロキシエチル } - [ 4 - ( 6 - ニトロ - ベンゾチアゾール - 2 - イルアゾ ) - フェニル ] - アミノ } - プロピオニトリル 0.151 g ( 381  $\mu\text{mol}$  )、メチル 3 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - プロピオネート 64.4 mg ( 357  $\mu\text{mol}$  )、及びトリフェニルホスフィン 0.117 g ( 446  $\mu\text{mol}$  ) を、約 21 の 50 mL フラスコ内のテトラヒドロフラン ( THF ) 10 mL 中で溶解した。フラスコを氷 / 水浴に入れることにより、この溶液を 0 まで冷却した。フラスコは、THF 5 mL 中ジイソプロピルアゾジカルボキシレート ( DIAD ) 110  $\mu\text{L}$  ( 559  $\mu\text{mol}$  ) の溶液を収容している滴下漏斗を備えていた。温度を約 0 に保ちながら、窒素雰囲気下で 2 時間にわたり、DIAD / THF 溶液を、攪拌された反応混合物に滴下添加した。添加が完了してから、反応混合物は約 21 まで温度が上昇した。次いで、反応混合物を約 21 の窒素雰囲気下で 20 時間攪拌した。反応混合物をロータリーエバポレータで濃縮した。得られた物質を水 ( 約 50 mL ) と塩化メチレン (  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ) ( 約 50 mL ) との間で分配した。次いで、有機層を除去し、水層を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( 各回約 50 mL ) で更に 2 回抽出した。次いで、有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムの床に通すことによって乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレータで濃縮した。4 x 32 cm のシリカゲルカラムにロードし、次いで、約 10 : 90 ( 体積 ) 酢酸エチル : 塩化メチレン溶液で溶出することによって、得られた固体を更に精製した。結果として得られた、純粋化合物を含有している留分を化合し、減圧下にて濃縮し、次いで 0.3 水銀柱 mm ( 40.0 Pa ) の真空下にて約 21 で乾燥させて固体 73.7 mg を回収し、その後、NMR 分光法によって 3 - [ 4 - ( 2 - { ( 2 - シアノエチル ) - [ 4 - ( 6 - ニトロ - ベンゾチアゾール - 2 - イルアゾ ) - フェニル ] - アミノ } - エトキシ ) - フェニル ] - プロピオン酸メチルエステルであることを確認した [  $^1\text{H}$  NMR ( 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$  ) 8.72 ( d,  $J$  = 2.4 Hz, 1 H ), 8.29 ( dd,  $J$  = 2.4, 8.8 Hz, 1 H ), 8.12 ( d,  $J$  = 8.8 Hz, 1 H ), 8.00 ( m, 2 H ), 7.11 ( m, 2 H ), 6.82 ( m, 2 H ), 6.79 ( m, 2 H ), 4.20 ( t,  $J$  = 5.0 Hz, 2 H ), 4.00 ( t,  $J$  = 5.0 Hz, 2 H ), 3.99 ( t,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H ), 3.63 ( s, 3 H ), 2.87 ( t,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H ), 2.81 ( t,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H ), 2.57 ( t,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H ) ]。

20

30

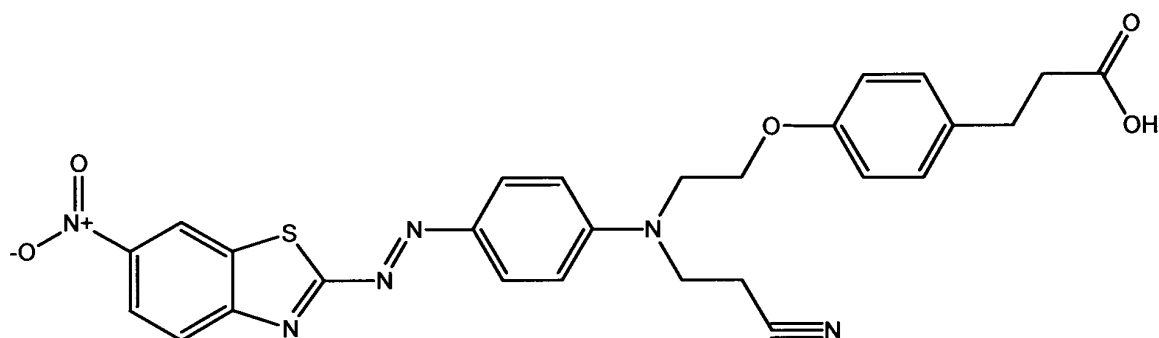
40

## 【0134】

3 - [ 4 - ( 2 - { ( 2 - シアノエチル ) - [ 4 - ( 6 - ニトロ - ベンゾチアゾール - 2 - イルアゾ ) - フェニル ] - アミノ } - エトキシ ) - フェニル ] - プロピオン酸の合成 :

## 【0135】

## 【化 14】



10

## 【0136】

脱イオン水 20 mL 中に LiOH 71.9 mg を溶解することにより、水溶液中の水酸化リチウム (LiOH) 3.6 mg/mL を調製した。20 mL バイアル瓶内で、3-[4-(2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロ-ベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]-アミノ}-エトキシ)-フェニル]-プロピオン酸メチルエステル 56.7 mg (102 μmol) を THF 4 mL 中に約 21 で溶解した。メチルエステル染料 / THF 溶液を収容しているバイアル瓶に LiOH 水溶液 1.09 mL を添加した。このバイアル瓶に蓋をし、その内容物を機械的振盪器、モデル「WRIST ACTION SHAKER MODEL 75」(Burrell Scientific (Pittsburgh, Pennsylvania) 製) にて約 21 で 3 時間混合した。反応混合物をロータリーエバポレータで濃縮した。得られた物質を 0.1 N 塩化水素 (HCl) 水 (約 25 mL) と CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (約 25 mL) との間で分配した。次いで、有機層を除去し、水層を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (各回約 25 mL) で更に 2 回抽出した。次いで、有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムの床に通すことによって乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレータで濃縮した。結果として得られた固体を 0.3 水銀柱 mm (40.0 Pa) の真空下にて約 21 で乾燥させて固体 48.7 mg を回収し、その後、NMR 分光法によって 3-[4-(2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロ-ベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]-アミノ}-エトキシ)-フェニル]-プロピオン酸であることを確認した [<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, d-6 アセトン) 8.95 (d, J = 2.5 Hz, 1H)、8.35 (dd, J = 2.5, 8.8 Hz, 1H)、8.17 (d, J = 8.8 Hz, 1H)、7.98 (m, 2H)、7.21 (m, 2H)、7.17 (m, 2H)、6.88 (m, 2H)、4.32 (t, J = 5.4 Hz, 2H)、4.16 (t, J = 5.4 Hz, 2H)、4.15 (t, J = 7.1 Hz, 2H)、3.00 (t, J = 7.1 Hz, 2H)、2.82 (t, J = 7.6 Hz, 2H)、2.54 (t, J = 7.6 Hz, 2H)]。

20

30

## 【0137】

## (実施例 1)

3M Company (St. Paul, Minnesota) から商品名「GLASS BUBBLES S15」として入手した、ガラスバブルズ 0.9759 グラムを、脱イオン水 20 mL を収容している 100 mL 丸底フラスコに添加し、懸濁液を 21 で 10 分間攪拌した。次いで、ガラスバブルズを真空濾過によって単離し、脱イオン水 10 mL で洗浄し、続いてエタノール 50 mL で洗浄した。[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-カルバミン酸 2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]アミノ}エチルエステル 1 mL を 20 mL ガラスバイアル瓶に添加し、続けて 95 体積% エタノール水溶液 5 mL を添加し、機械的振盪器、モデル「WRIST ACTION SHAKER MODEL 75」(Burrell Scientific (Pittsburgh, Pennsylvania) 製) に

40

50

て21で5分間混合した。バイアル瓶を振盪器から取り出し、洗浄されたグラスバブルズを添加し、バイアル瓶を振盪器に戻して2時間処理した。次いで、得られた染色グラスバブルズを真空濾過によって単離し、エタノール50mLで洗浄し、続いて溶離剤が本質的に無色になるまで十分な量のアセトンで洗浄した。得られたピンク色のグラスバブルズを21で18時間空気乾燥させた。染色グラスバブルズ0.30グラムを、商品名「3M PREMIUM BODY FILLER, PART No. 50597」として3M Companyから入手したボディフィラーキットのカートリッジから分注した白色自動車用ボディフィラー10.0グラムに均一に混合した。得られたボディフィラーは、ピンク色であった。次いで、商品名「BENOX B-50」としてSyrGIS Performance Initiators, Inc. (Helena, Arkansas)から入手した白色50%過酸化ベンゾイル固化剤ペースト0.21グラムを、パレット上にて21で45秒間、ピンク色のボディフィラーと均一に混合した。12分間後、ピンク色が残っていない固化した白色ボディフィラーが得られた。

10

【0138】

(実施例2)

3-[4-(2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロ-ベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]-アミノ}-エトキシ)-フェニル]-プロピオン酸8.2mgをアセトン4.0mL中で溶解することにより、アセトン中の3-[4-(2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロ-ベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]-アミノ}-エトキシ)-フェニル]-プロピオン酸の2.1mg/mL溶液を調製した。商品名「SOCAL 31」としてSolvay Chemicals, Inc. (Brussels, Belgium)から入手した、コーティングされていない超微細な炭酸カルシウム0.3020グラムを、アセトン中の3-[4-(2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロ-ベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]-アミノ}-エトキシ)-フェニル]-プロピオン酸の2.1mg/mL溶液300μLをアセトン1.7mLに添加することにより調製された溶液を収容している20mLバイアル瓶に添加した。バイアル瓶に蓋をし、その内容物を機械的振盪器、モデル「WRIST ACTION SHAKER MODEL 75」(Burrell Scientific (Pittsburgh, Pennsylvania)製)にて約21で2時間混合した。得られた染色炭酸カルシウムを真空濾過によって単離し、溶離剤が本質的に無色になるまで十分な量のアセトンで洗浄した。得られたピンク色がかった紫色の炭酸カルシウム粉末を0.3水銀柱mm(40.0Pa)の真空下にて約70で2時間乾燥させた。染色炭酸カルシウム粉末39.6mgを、商品名「3M PREMIUM BODY FILLER, PART No. 50597」として3M Companyから入手したボディフィラーキットのカートリッジから分注した白色自動車用ボディフィラー5.15グラムに均一に混合した。得られたボディフィラーは、ピンク色であった。次いで、商品名「BENOX B-50」としてSyrGIS Performance Initiators, Inc. (Helena, Arkansas)から入手した白色50%過酸化ベンゾイル固化剤ペースト0.120グラムを、パレット上にて21で60秒間、ピンク色のボディフィラーと均一に混合した。12分間後、ピンク色が残っていない固化した白色ボディフィラーが得られた。

20

30

40

【0139】

(実施例3)

3-[4-(2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロ-ベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]-アミノ}-エトキシ)-フェニル]-プロピオン酸8.2mgをアセトン4.0mL中で溶解することにより、アセトン中の3-[4-(2-{(2-シアノエチル)-[4-(6-ニトロ-ベンゾチアゾール-2-イルアゾ)-フェニル]-アミノ}-エトキシ)-フェニル]-プロピオン酸の2.1mg/mL溶液を調製した。Sigma-Aldrich, Company (St. Louis, MO)から入手した粒状のメタホウ酸ナトリウム水和物0.2997グラムを、アセトン中の3-[4

50

- ( 2 - { ( 2 - シアノエチル ) - [ 4 - ( 6 - ニトロ - ベンゾチアゾール - 2 - イルアゾ ) - フェニル ] - アミノ } - エトキシ ) - フェニル ] - プロピオン酸の 2 . 1 mg / mL 溶液 6 0 0 μ L をアセトン 1 . 4 mL に添加することにより調製された溶液を収容している 2 0 mL バイアル瓶に添加した。バイアル瓶に蓋をし、その内容物を機械的振盪器、モデル「WRIST ACTION SHAKER MODEL 75」( Burrell Scientific ( Pittsburgh , Pennsylvania ) 製 ) にて約 2 1 で 2 時間混合した。得られた染色メタハウ酸ナトリウムを真空濾過によって単離し、溶離剤が本質的に無色になるまで十分な量のアセトンで洗浄した。得られたピンク色がかった紫色のメタハウ酸ナトリウム顆粒を 0 . 3 水銀柱 mm ( 4 0 . 0 Pa ) の真空下にて約 7 0 で 2 時間乾燥させた。乳鉢及び乳棒を使用して染色メタハウ酸ナトリウム顆粒を微細な粉末に破碎した。染色メタハウ酸ナトリウム粉末 2 1 . 7 mg を、商品名「3 M PREMIUM BODY FILLER , PART No . 5 0 5 9 7」として 3 M Company から入手したボディフィラーキットのカートリッジから分注した白色自動車用ボディフィラー 5 . 0 1 グラムに均一に混合した。得られたボディフィラーは、ピンク色であった。次いで、商品名「BENOX B - 5 0」として Syrgis Performance Initiators , Inc . ( Helena , Arkansas ) から入手した白色 5 0 % 過酸化ベンゾイル固化剤ペースト 0 . 1 2 5 グラムを、パレット上にて 2 1 で 6 0 秒間、ピンク色のボディフィラーと均一に混合した。1 2 分間後、ピンク色が残っていない固化した白色ボディフィラーが得られた。

【 0 1 4 0 】

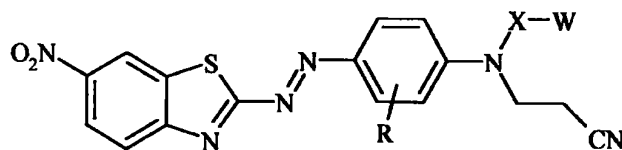
本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当業者によって本開示の様々な修正及び変更を行うことができ、また本発明は、本明細書に記載される例示的な実施形態に不当に限定されるものではない点を理解するべきである。以下、本発明の実施形態の例を列記する。

〔 1 〕

処理したフィラーであり、

その表面の少なくとも一部分の上に式：

【 化 1 5 】



( 式中、

R は水素又はアルキルであり、

X はアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも 1 つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

W はヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、 $-NHR^1$ 、エポキシ、又は  $-Si(Y)_x(Z^1)_{3-x}$  であり、

$R^1$  は水素、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

Y はアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

各  $Z^1$  は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、前記フィラーの前記表面に共有結合した  $-O-$ 、又は別

のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した - O - であり、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、

x は 0 又は 1 である) の化合物を有するフィラーを含み、

前記化合物が共有結合、イオン結合、又は水素結合のうちの少なくとも 1 つの形態で前記フィラーに結合する、処理したフィラー。

[ 2 ]

前記フィラーが珪質フィラー、炭酸カルシウム、又はメタホウ酸ナトリウムである、項目 1 に記載の処理したフィラー。

[ 3 ]

W がカルボン酸又は  $-Si(Y)_x(Z^1)_3-x$  であって、式中、x が 0 であり、各  $Z^1$  が独立してヒドロキシル、アルコキシ、前記フィラーの前記表面に共有結合した - O -、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した - O である、項目 1 に記載の処理したフィラー。

[ 4 ]

X が、任意に少なくとも 1 つのエーテル、エステル、カーボネート、カルバメート、又はアリーレンが介在するアルキレンである、項目 1 に記載の化合物。

[ 5 ]

硬化性ポリマー樹脂と、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の処理したフィラーと、を含む、組成物。

[ 6 ]

フリーラジカル開始剤を更に含む、項目 5 に記載の組成物。

[ 7 ]

前記フリーラジカル開始剤が、有機ペルオキシドである、項目 6 に記載の組成物。

[ 8 ]

前記硬化性ポリマー樹脂が、不飽和ポリエステル樹脂である、項目 5 に記載の組成物。

[ 9 ]

前記組成物が、スチレンモノマー、置換スチレンモノマー、アクリレートモノマー、又はメタクリレートモノマーのうちの少なくとも 1 つを更に含む、項目 5 に記載の組成物又は方法。

[ 10 ]

硬化性ポリマー樹脂の硬化度を決定する方法であって、

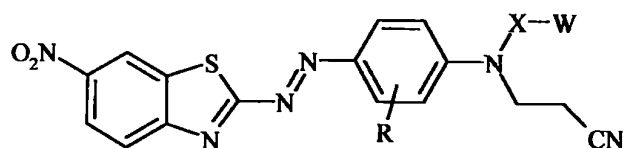
硬化性ポリマー樹脂と、フリーラジカル開始剤と、400 ナノメートル ~ 700 ナノメートルの範囲の波長で第 1 の吸光度を有する組成物を提供するのに十分な量の項目 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の処理したフィラーと、を含む組成物を提供する工程と、

前記組成物を硬化させて硬化組成物を提供する工程であって、前記硬化組成物が前記第 1 の吸光度とは異なる波長で第 2 の吸光度を有する、工程と、を含む、方法。

[ 11 ]

処理したフィラーを製造する方法であって、式：

【化 16】



( 式中、

R は水素又はアルキルであり、

Xはアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも1つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

Wはヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、 $-NHR^1$ 、エポキシ、又は $-Si(Y)_x(Z^1)_3-x$ であり、

$R^1$ は水素、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

Yはアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、  
各 $Z^1$ は独立してハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、前記フィラーの前記表面に共有結合した $-O-$ 、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した $-O-$ であり、アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、

xは0又は1である)によって表される化合物でフィラーを処理する工程を含む、方法。

〔12〕

Wがカルボン酸又は $-Si(Y)_x(Z^1)_3-x$ であって、式中、xが0であり、各 $Z^1$ がアルコキシである、項目11に記載の方法。

〔13〕

Xが、任意に少なくとも1つのエーテル、エステル、カーボネート、カルバメート、又はアリーレンが介在するアルキレンである、項目11又は12に記載の方法。

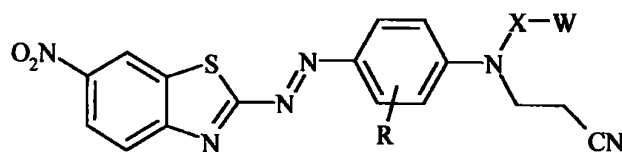
〔14〕

前記フィラーが珪質フィラー、炭酸カルシウム、又はメタホウ酸ナトリウムである、項目11又は12に記載の方法。

〔15〕

式：

【化17】



(式中、

Rは、水素又はアルキルであり、

Xはアルキレン、アリールアルキレン、又はアルキルアリーレンであって、アルキレン、アリールアルキレン、及びアルキルアリーレンは任意にエーテル、チオエーテル、アミン、アミド、エステル、チオエステル、カーボネート、チオカーボネート、カルバメート、チオカルバメート、尿素、又はチオ尿素のうちの少なくとも1つが介在し、アルキレンは任意にアリーレンが介在し、

Wはヒドロキシル、スルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、 $-NHR^1$ 、エポキシ、又は $-Si(Y)_x(Z)_3-x$ であり、

$R^1$ は水素、アルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

Yはアルキル、アリール、アリールアルキレニル、又はアルキルアリーレニルであり、

Zはハロゲン化物、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、ポリ



アルキレンオキシ、又は別のケイ素原子に結合してシロキサンを形成した - O であって、  
アルコキシ及びアシルオキシは任意にハロゲンによって置換され、アリールオキシは任意  
にハロゲン、アルキル、又はハロアルキルによって置換され、  
x は 0 又は 1 である ) によって表される化合物であり、  
X がエチレンのときは、W はヒドロキシル以外である、化合物。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 C	1/36	(2006.01)	C 0 9 C 1/36
C 0 9 C	1/02	(2006.01)	C 0 9 C 1/02
C 0 8 L	101/00	(2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 8 K	9/04	(2006.01)	C 0 8 K 9/04
C 0 7 D	277/82	(2006.01)	C 0 7 D 277/82 C S P
C 0 9 B	29/09	(2006.01)	C 0 9 B 29/09 C

- (72)発明者 マーク エフ・シュルツ  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 マイケル エス・ウェンドランド  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
 ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特公昭46-001351(JP, B1)  
 特開昭56-091081(JP, A)  
 米国特許出願公開第2006/0202158(US, A1)  
 特開昭56-043358(JP, A)  
 中国特許出願公開第1865356(CN, A)  
 特開昭44-020269(JP, A)  
 特開昭44-013389(JP, A)  
 特開平08-108625(JP, A)  
 特開昭59-027958(JP, A)  
 特開昭58-152055(JP, A)  
 特開2008-144103(JP, A)  
 特開昭59-120612(JP, A)  
 特表2009-515031(JP, A)  
 特表2016-519176(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 C 3 / 0 8  
 C 0 7 D 2 7 7 / 8 2  
 C 0 9 C 1 / 0 0  
 C 0 9 C 1 / 0 2  
 C 0 9 C 1 / 2 8  
 C 0 9 C 1 / 3 0  
 C 0 9 C 1 / 3 6  
 C 0 9 C 1 / 4 0  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )