

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-527674

(P2017-527674A)

(43) 公表日 平成29年9月21日(2017.9.21)

(51) Int.Cl.

C08F 4/80 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)

F 1

C08F 4/80
C08F 20/10

テーマコード(参考)

4 J 0 1 5
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2017-514669 (P2017-514669)
 (86) (22) 出願日 平成27年9月14日 (2015.9.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月13日 (2017.4.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/049962
 (87) 国際公開番号 WO2016/044151
 (87) 国際公開日 平成28年3月24日 (2016.3.24)
 (31) 優先権主張番号 62/051,076
 (32) 優先日 平成26年9月16日 (2014.9.16)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 62/051,486
 (32) 優先日 平成26年9月17日 (2014.9.17)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セントポール, ポストオ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フリーラジカル重合法及びそれによる物品

(57) 【要約】

硬化性組成物を硬化させる方法であって、硬化性組成物を提供する工程と、少なくともその一部上にプライマーが配置された基材を提供する工程と、を含みプライマーは、硬化性組成物をフリーラジカル硬化させるため、少なくとも1種の固定された多価金属化合物を含み、硬化性組成物をプライマーと接触させることにより、硬化性組成物を少なくとも部分硬化させる工程を含む、方法。硬化性組成物は、少なくとも1種のラジカル重合性化合物及びジカルボニル化合物を含む。その方法は、基材の接着剤結合及び各種物品の作製に使用可能である。

【選択図】図1

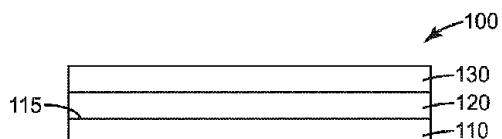


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

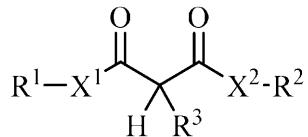
硬化性組成物を硬化させる方法であって、

a)

少なくとも 1 種のフリーラジカル重合性化合物、及び

次式によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩

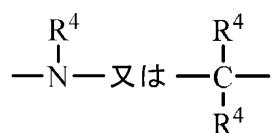
【化 1】



10

[式中、 X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【化 2】



20

(式中、各 R^4 は、独立して、H、又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルを表す。) を表し、

R^1 及び R^2 は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、

R^3 は、水素、又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル基若しくは置換ヒドロカルビル基を表すか、

あるいは、 R^1 、 R^2 、又は R^3 のうちの任意の 2 つが一緒になって、5員環又は 6 員環を形成する。]

を含む前記硬化性組成物を提供することと、

b) 少なくともその一部分上に配置されたプライマー層を有する基材を提供すること、ここで、前記プライマー層は、バインダー材料で固定された前記硬化性組成物をフリーラジカル硬化させるための、少なくとも 1 種の多価金属化合物を含む、と、

c) 前記硬化性組成物を前記プライマー層の少なくとも一部分と接触させることにより、前記硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化させることと、を含む方法。

30

【請求項 2】

前記硬化性組成物は、有機過酸化物を本質的に含まない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記硬化性組成物は、有機過酸化物を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記硬化性組成物は、四級アンモニウムハライドを更に含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 5】

前記 - ジカルボニル化合物は、1, 3 - ディアルキルバルビツール酸又はその誘導体を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種の多価金属化合物は、銅 (II)、鉄 (II)、鉄 (III)、コバルト (II)、コバルト (III)、マンガン (II) 及びマンガン (III) のうち少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種のフリーラジカル重合性化合物は、フリーラジカル重合性の多官能性 (メタ) アクリレートを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 8】

前記プライマー層は有機ポリマーを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記基材は偏光子を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

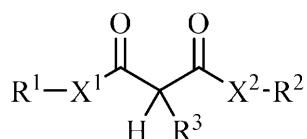
【請求項 10】

少なくともその一部分上に配置されたプライマー層を有する表面を備える第 1 の基材、ここで、前記プライマー層は、硬化性組成物をフリーラジカル硬化させるための、少なくとも 1 種の多価金属化合物を含み、前記少なくとも 1 種の多価金属化合物はバインダー材料で固定されている、と、

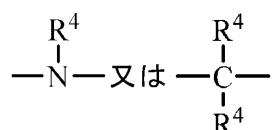
前記少なくとも 1 種の多価金属化合物及び前記硬化性組成物の重合性反応生成物、ここで、前記硬化性組成物は、

a) 少なくとも 1 種のフリーラジカル重合性化合物、及び

b) 次式によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩

【化 3】

[式中、 X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【化 4】

(式中、各 R^4 は、独立して、H、又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルを表す。) を表し、

R^1 及び R^2 は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、

R^3 は、水素、又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル基若しくは置換ヒドロカルビル基を表すか、

あるいは、 R^1 、 R^2 、又は R^3 のうちの任意の 2 つが一緒になって、5員環又は 6 員環を形成する。]

を含む、と、

を備える、物品。

【請求項 11】

前記反応生成物は第 2 の基材と接触しており、前記反応生成物は、前記第 1 の基材と前記第 2 の基材との間に、少なくとも部分的に配置されている、請求項 10 に記載の物品。

【請求項 12】

前記第 2 の基材はガラスを含む、請求項 11 に記載の物品。

【請求項 13】

前記第 1 の基材はガラスを更に含む、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 14】

第 2 の基材は偏光子を含む、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 15】

前記硬化性組成物は、有機過酸化物を本質的に含まない、請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 16】

前記硬化性組成物は、有機過酸化物を更に含む、請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記

10

20

30

40

50

載の物品。

【請求項 17】

前記硬化性組成物は、四級アンモニウムハライドを更に含む、請求項 10 ~ 16 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 18】

前記 - ジカルボニル化合物は、1, 3 - ジアルキルバルビツール酸又はその誘導体を含む、請求項 10 ~ 17 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 19】

前記少なくとも 1 種の多価金属化合物は、銅 (II)、鉄 (II)、鉄 (III)、コバルト (II)、コバルト (III)、マンガン (II) 及びマンガン (III) のうち少なくとも 1 種を含む、請求項 10 ~ 18 のいずれか一項に記載の物品。 10

【請求項 20】

前記少なくとも 1 種のフリーラジカル重合性化合物が、フリーラジカル重合性の多官能性 (メタ) アクリレートを含む、請求項 10 ~ 19 のいずれか一項に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本開示は、広くはフリーラジカル重合及びフリーラジカル重合性硬化性組成物に関する。 20

【0002】

(背景)

多くのビニル化合物は、フリーラジカルによって重合可能である。例としては、アクリレート及びメタクリレート、アクリルアミド及びメタクリルアミド、アリルエーテル、並びにスチレンが挙げられる。

【0003】

過酸化物及び / 又は酸素分子、ハライド塩、及びアセチルアセトネート銅等の銅化合物の存在下で、特定の - ジカルボニル (すなわち、1, 3 - ジカルボニル) 化合物を用いるビニル化合物のフリーラジカル重合が、米国特許第 3, 347, 954 号 (B r e d e r e c k e t a l.) に記載されている。このような組成物は、経時的にビニル化合物をフリーラジカル重合させ、一般的にはより短い時間が好まれる。前記組成物は、自発的反応性があるので、例えば、使用直前に合わせる A 部及び B 部等の二部系として提供するのが一般的なやり方である。 30

【0004】

銅アセチルアセトネートなどの有機銅化合物は、+1 又は +2 の酸化状態で銅を含有する場合があり、典型的には、多くの溶媒系において良好な溶解性を有する。しかしながら、硬化性組成物中にこうした銅化合物を含むことの典型的な問題は、これらが着色し易く、美的及び / 又は機能的理由で無色が望ましい用途においての使用に好適でない場合があることである。

【0005】

アクリルモノマー重合において、酸素による重合反応の阻害が懸念される用途の場合、空気活性反応開始剤系が有用である。2 液型アクリル構造用接着剤及び液体光学透明接着剤 (liquid optically clear adhesive、L O C A) は、酸素による阻害によって粘着性表面が生じると望ましくない具体例である。

【0006】

特に、もし、基材上で硬化させる前の貯蔵寿命が延長するのであれば、例えば、上記したもの等の空気活性フリーラジカル重合系の、新規の硬化方法を有することが望ましい。

【0007】

(概要)

本開示は、硬化性組成物が結合される基材上のプライマー層に、多価金属化合物を固定

10

20

30

40

50

することで、上記課題を克服する。硬化性組成物の構成成分が多価金属化合物と接触するとき、フリーラジカル重合が開始し、このことにより、少なくとも部分的に硬化性組成物が硬化する。典型的には、多価金属化合物はプライマー層に存在し、硬化性組成物中には存在しないが、所望の貯蔵寿命を大幅に短縮しない限り、又は硬化性組成物の美観又は接着性に悪影響を与えない限り、少量の多価金属化合物が含まれていてもよい。

【0008】

第1の態様では、本開示は、硬化性組成物を硬化させる方法を提供し、本方法は、

a)

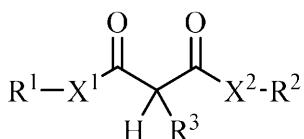
少なくとも1種のフリーラジカル重合性化合物、及び

次式によって表される -ジカルボニル化合物又はその塩

10

【0009】

【化1】

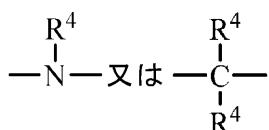


[式中、

X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【化2】

20



(式中、各 R^4 は、独立して、H、又は1~18個の炭素原子を有するアルキルを表す。)を表し、

R^1 及び R^2 は、独立して、1~18個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル又は置換ヒドロカルビル基を表し、

R^3 は、水素、又は1~18個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル若しくは置換ヒドロカルビル基を表すか、

あるいは、 R^1 、 R^2 、又は R^3 のうちの任意の2つが一緒になって、5員又は6員環を形成する。]を含む前記硬化性組成物を提供すること、

b) 少なくともその一部分上に配置されたプライマー層を有する基材を提供すること、ここで前記プライマー層は、バインダー材料で固定された前記硬化性組成物をフリーラジカル硬化させるための、少なくとも1種の多価金属化合物を含む、と、

c) 前記硬化性組成物を前記プライマー層の少なくとも一部分と接触させること、により、前記硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化させることと、を含む方法。

【0010】

40

第2の態様では、本開示は、

少なくともその一部分上に配置されたプライマー層を備える表面を有する第1の基材、ここで、前記プライマー層は、硬化性組成物をフリーラジカル硬化させるための、少なくとも1種の多価金属化合物を含み、前記少なくとも1種の多価金属化合物はバインダー材料に固定されている、と、

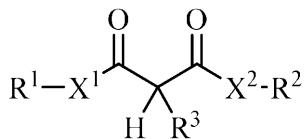
前記少なくとも1種の多価金属化合物及び前記硬化性組成物の重合性反応生成物、ここで、前記硬化性組成物は、

a) 少なくとも1種のフリーラジカル重合性化合物、及び

b) 次式によって表される -ジカルボニル化合物又はその塩

【0011】

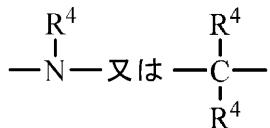
【化3】



[式中、

 X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【化4】



10

20

30

(式中、各 R^4 は、独立して、H、又は1~18個の炭素原子を有するアルキルを表す。)を表し、

R^1 及び R^2 は、独立して、1~18個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル又は置換ヒドロカルビル基を表し、

R^3 は、水素、又は1~18個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル若しくは置換ヒドロカルビル基を表すか、

あるいは、 R^1 、 R^2 、又は R^3 のうちの任意の2つが一緒になって、5員又は6員環を形成する。]

を含む、と、を備える、物品を提供する。

【0012】

有利には、本発明者らは少量の多価金属塩をプライマー層に添加すると、貯蔵寿命が伸びる一方、硬化させる前に銅を硬化性接着剤組成物内に分散させることとほぼ同一レベルで接着結合性能が改善されることを見出した。プライマーコーティングの接着結合性能への影響はごくわずかであり、銅を全く用いないと、結合強度に乏しいほぼ未硬化の接着剤が得られる。銅含有プライマーは、銅含有接着剤の利用が望ましくない又は不適切である材料を結合するための代替策を示す。

【0013】

本明細書で使用する場合、用語「固定された多価金属化合物」は固体組成物(例えば、ポリマーバインダー材料)中に組み込まれ、液体プライマー組成物の一部としては存在しない金属化合物を意味する。

【0014】

本明細書で使用するとき、接頭辞「(メタ)アクリル」は、アクリル及び/又はメタクリルを指す。例えば、(メタ)アクリレートは、アクリレート及び/又はメタクリレートを指す。

【0015】

本明細書で使用するとき、用語「ヒドロカルビル」とは、炭化水素から誘導される1価の基を指す。例としては、メチル、フェニル、及びメチルシクロヘキシルが挙げられる。

【0016】

本明細書で使用するとき、用語「ヒドロカルビレン」とは、炭化水素から誘導される2価の基を指す。例としては、メチレン、フェニレン、及び1,3-プロパン-ジイルが挙げられる。

【0017】

本開示の特徴及び利点は、発明を実施するための形態及び添付の特許請求の範囲を考慮することで、更に深く理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0018】

40

50

【図1】本開示の物品100の概略側面図である。

【0019】

本明細書及び図面中で繰り返し使用される参照符号は、本開示の同じ又は類似の機構又は要素を表すことを意図する。本開示の原理の範囲及び趣旨に含まれる他の多くの変形例及び実施形態が当業者によって考案され得ることを理解されたい。図面は、縮尺どおりに描かれていない場合がある。

【0020】

(詳細な説明)

本開示は、多価金属化合物ベースの開始剤系を用いてフリーラジカル重合性組成物を硬化する方法に関する。一旦、多価金属化合物を硬化性組成物に接触させると、フリーラジカル重合によって硬化が行われる。10

【0021】

硬化性組成物は、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物を含み、これは、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、他のビニル化合物、及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含んでいてよい。有用なフリーラジカル重合性化合物は、1つ以上の(例えば、1つ、2つ、3つ、4つ、又はそれ以上の)フリーラジカル重合性基を有するエチレン性不飽和化合物を含んでいてよい。

【0022】

好適な(メタ)アクリレートの例としては、例えば、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノメタクリレートモノアクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、アルコキシル化シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、アルコキシル化ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビス[1-(2-(メタ)アクリルオキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシ)]-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、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)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、エトキシル化(10)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシル化(20)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(3)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシル化(30)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシル化(4)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシル化(4)ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシル化(6)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(9)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、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)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソプロビル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレン30

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、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)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソプロビル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレン40

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、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)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソプロビル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレン50

グリコール(400)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(3)グリセリルトリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(5.5)グリセリルトリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(6)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エボキシ(メタ)アクリレート、米国特許第4,652,274号(Boettcher et al.)に記載されているような(メタ)アクリレート化モノマーの共重合性混合物、米国特許第4,642,126号(Zadour et al.)に記載されているような、(メタ)アクリレート化オリゴマー、及び米国特許第4,648,843号(Mitra)に開示されているもののような、ポリ(エチレン性不飽和)カルバモイルイソシアヌレート等のモノ-、ジ-及びポリ-(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリルアミドが挙げられる。
10 20

【0023】

好適なフリーラジカル重合性ビニル化合物の例としては、スチレン、ジアリルフタレート、ジビニルスクシネート、ジビニルアジペート、及びジビニルフタレートが挙げられる。他の好適なフリーラジカル重合性化合物としては、例えば、国際公開第00/38619号(Guggenberger et al.)、国際公開第01/92271号(Weinmann et al.)、国際公開第01/07444号(Guggenberger et al.)、国際公開第00/42092号(Guggenberger et al.)に開示されているようなシロキサン官能性(メタ)アクリレート、並びに例えば、米国特許第5,076,844号(Fock et al.)、同第4,356,296号(Griffith et al.)、欧州特許第0373384号(Wagenknecht et al.)、欧州特許第0201031号(Reiners et al.)、及び欧州特許第0201778号(Reiners et al.)に開示されているようなフルオロポリマー官能性(メタ)アクリレートが挙げられる。
30

【0024】

好適なフリーラジカル重合性化合物は、单一分子中にヒドロキシル基及びフリーラジカル活性官能基を含有していてよい。こうした物質の例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチレート(hydroxybutylate)、ポリ(プロピレングリコール)(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ-又はジ-(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ-又はジ-(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ-、ジ-、及びトリ-(メタ)アクリレート、ソルビトールモノ-、ジ-、トリ-、テトラ-、又はペンタ-(メタ)アクリレート、並びに2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(bisGMA)等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。
40

【0025】

好適なフリーラジカル重合性化合物は、例えば、Sartomer Co.(Exton, Pennsylvania)等の広範な商業的供給元から入手可能であり、又は公知の方法によって作製することができる。

【0026】

10

20

30

40

50

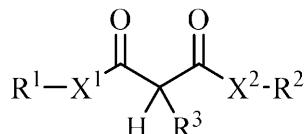
典型的には、硬化性組成物は、所望の硬化又は固化速度、並びに硬化／固化後に所望の全体的特性となるように、十分な量のフリーラジカル重合性化合物（複数含む）を含む。必要に応じて、フリーラジカル重合性化合物の混合物を用いてもよい。

【0027】

硬化性組成物は、以下の式によって表される -ジカルボニル化合物

【0028】

【化5】



10

又はその塩を含む。

【0029】

R^1 及び R^2 は、独立して、1～18個の炭素原子を有するヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し得る。好ましくは、 R^1 及び R^2 は、それぞれ、1～12個の炭素原子、より好ましくは1～8個の炭素原子、更により好ましくは1～4個の炭素原子を有する。例示的な基 R^1 及び R^2 としては、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、及びオクタデシルが挙げられる。一般的に、置換ヒドロカルビル基（一置換であっても多置換であってもよい）における置換基の性質は、フリーラジカル重合に干渉する置換基をあまり使用しないか又は完全に除外すべきであることを除いて、特に重要ではない。例示的な置換ヒドロカルビル基としては、ヒドロキシヒドロカルビル基（例えば、ヒドロキシエチル及びヒドロキシプロピル）、アルコキシヒドロカルビル基（例えば、メトキシエチル及びメトキシエトキシ）、アルカノイルヒドロカルビル基（例えば、アセチルエチル及びベンゾイルエチル）、ハロアルキル基（例えば、クロロエチル及びジクロロプロピル）、及びジアルキルアミノヒドロカルビル基（例えば、ジメチルアミノプロピル及びジエチルアミノエチル）が挙げられる。

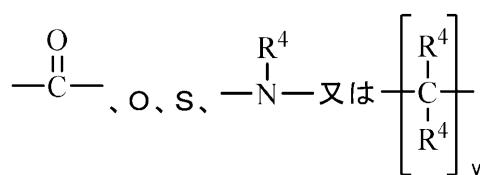
20

【0030】

いくつかの実施形態では、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のうちの任意の2つが一緒になって、5員又は6員環を形成する。こうした実施形態において、例えば、 R^1 、 R^2 及び R^3 の2つが一緒になって、

30

【化6】



及びこれらの組み合わせから選択される2価の基 [式中、各 R^4 は独立してH又は1個～18個の炭素原子を有するアルキル基を表し（好ましくは、アルキル基は、1～12個の炭素原子、より好ましくは、1～8個の炭素原子、そして、より好ましくは、1～4個の炭素原子を有する。）、かつ y は、1、2、又は3である。] を表してよい。例えば、-ジカルボニル化合物は2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン（メルドラム酸）であってよい。例示的な基 R^4 としては、水素、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、及びオクタデシルが挙げられる。 R^1 、 R^2 、及び R^3 のうちの2つが一緒になって形成する2価の基の例としては、アルキレン、アルキレンオキシ、オキシカルボニルオキシ、カルボニルアルキレン、アルキレンカルボニルオキシ、アルキレンオキシカルボニル、アルキレン（アルキル）アミノ、及びジアルキレン（アルキル）アミノが挙げられ

40

50

る。R¹ 及び R² が一緒になって 5 員環を形成する場合、X¹ 又は X² のうちの少なくとも 1 つは、共有結合である。

【0031】

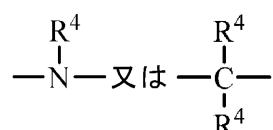
R³ は、水素、又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表してよい。例示的な基 R³ としては、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシリル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フェニル、シクロヘキシリル、メチルシクロヘキシリル、及びオクタデシルが挙げられる。例示的な置換ヒドロカルビル基 R³ は、-CH₂C(=O)OR₄ を含む [式中、R₄ は、先に定義した通りである (例えば、R₄ は、H、メチル、エチル、ドデシル又はオクタデシルであってよい。) 。]

10

【0032】

X¹ 及び X² は、それぞれ独立して、共有結合、O、S、

【化7】



を表す (式中、R⁴ は、上記の通りである。) 。

【0033】

いくつかの実施形態では、-ジカルボニル化合物は、バルビツール酸 (すなわち、R³ = H であり、X¹ 及び X² の両方が

20

【化8】



(式中、R⁴ = H であり、R¹ 及び R² が一緒になってカルボニルになる。) 又はその誘導体 (例えば、1,3-ジアルキルバルビツール酸) を含む。好適なバルビツール酸誘導体の例としては、1,3,5-トリメチルバルビツール酸、1,3,5-トリエチルバルビツール酸、1,3-ジメチル-5-エチルバルビツール酸、1,5-ジメチルバルビツール酸、1-メチル-5-エチルバルビツール酸、1-メチル-5-プロピルバルビツール酸、5-エチルバルビツール酸、5-プロピルバルビツール酸、5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸、及び 1-シクロヘキシリル-5-エチルバルビツール酸が挙げられる。

30

【0034】

-ジカルボニル化合物の有用な塩としては、アルカリ金属 (例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム又はセシウム) 塩、NH₄⁺ 塩及び一級、二級、三級、四級 (すなわち 1°、2°、3°、4°) 有機アンモニウム塩が挙げられ、好ましくは 1 ~ 24 個の炭素原子を有する。実施例としては、テトラブチルアンモニウム、ジベンジルジメチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム及びテトラエチルアンモニウム塩が挙げられる。

40

【0035】

-ジカルボニル化合物は、他の量を用いてもよいが、硬化性組成物中に任意の量で、しかし好ましくは 0.1 ~ 20 重量 %、好ましくは 1 ~ 10 重量 % の量で、存在してよい。

【0036】

硬化性組成物は、任意であるが好ましくは、1種以上の有機過酸化物 (例えば、一官能性又は多官能性カルボン酸ペルオキシエステル) を更に含んでもよく、有機過酸化物は、典型的には、硬化性組成物の硬化時間を減少するように作用する。市販の有機過酸化物と

50

しては、例えば、ペルオキシカルボン酸の *t* - アルキルエステル、モノペルオキシカルボン酸の *t* - アルキルエステル、ジペルオキシジカルボン酸のジ(*t* - アルキル)エステル、ペルオキシカルボン酸のアルキレンジエステル、ジアルキルペルオキシジカーボネート、及びモノペルオキシ炭酸のOO- *t* - アルキルO-アルキルジエステルが挙げられる。例示的な有機過酸化物としては、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、*t* - ブチルペルオキシネオデカノエート、*t* - アミルペルオキシネオデカノエート、マレイン酸 *t* - ブチルモノペルオキシエステル、*t* - ブチルペルオキシベンゾエート、*t* - ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t* - アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、O-イソプロピルO, O- *t* - ブチルモノペルオキシカーボネート、ジシクロヘキシリペルオキシカーボネート、ジミリスチルペルオキシカーボネート、ジセチルペルオキシカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシカーボネート、O, O- *t* - ブチルO-2-エチルヘキシリペルオキシカーボネート、*t* - ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t* - アミルペルオキシベンゾエート、*t* - ブチルペルオキシアセテート、ジ(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシカーボネート、クミルペルオキシネオデカノエート、*t* - アミルペルオキシピバレート、クメンヒドロペルオキシド及び*t* - ブチルペルオキシピバレートが挙げられる。更なる好適な有機過酸化物が、当業者には公知である。

10

【0037】

任意の有機過酸化物は、存在する場合には、その他の量を用いてもよいが、硬化性組成物中に任意の量で、好ましくは0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%の量で存在してよい。いくつかの実施形態では、硬化性組成物は、有機過酸化物をほとんど又は全く含有しなくてもよい。例えば、硬化性組成物は、有機過酸化物を本質的に含まなくてもよい(例えば、1重量%未満、0.1重量%未満、又は更には0.01重量%未満の有機過酸化物しか含有しなくてもよい)。

20

【0038】

硬化性組成物は、任意であるが好ましくは、前記硬化性組成物に少なくとも部分的に可溶性である四級アンモニウムハライドを更に含む。四級アンモニウムハライドは、フリーラジカル重合速度を加速することができる。好適な四級アンモニウムハライドとしては、4つのヒドロカルビル(例えば、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アラルキル、アルカリール、及び/又はアリール)基を有するものが挙げられる。好ましくは、ヒドロカルビル基は、独立して、1~18個の炭素原子、より好ましくは1~12個の炭素原子、より好ましくは1~4個の炭素原子を有するヒドロカルビル基から選択される。好適なヒドロカルビル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、及びオクタデシル、ベンジル、フェニル、トリル、シクロヘキシル、並びにメチルシクロヘキシルが挙げられる。例示的な好適な四級アンモニウム化合物としては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、テトラプロピルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド、エチルトリメチルアンモニウムハライド、ジエチルジメチルアンモニウムハライド、トリメチルブチルアンモニウムハライド、トリオクチルメチルアンモニウムハライド及びベンジルトリブチルアンモニウムハライドが挙げられる。任意のハライド(例えば、F、Cl、Br、I)イオンを四級アンモニウムハライドで用いてよいが、好ましくは、ハライドイオンは、塩化物又は臭化物である。

30

【0039】

四級アンモニウム塩は、存在する場合、その他の量を用いてもよいが、硬化性組成物中に任意の量で、好ましくは、0.01~5重量%、好ましくは0.1~2%の量で存在してよい。

40

【0040】

本開示に係る硬化性組成物は、任意に、例えば、1つ以上の充填剤、抗酸化剤、可塑剤、粘着性付与剤、光開始剤、増粘剤、芳香剤、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、UV安定剤、阻害剤(例えば、フリーラジカル重合性化合物に付随してもよい)、塗布助

50

剤、チキソトロープ剤 (thixatropes)、カップリング剤、強靭化剤、又はこれらの組み合わせ等の添加剤を含んでもよい。充填剤の例としては、シリカ、粘土、及び表面改質粘土が挙げられる。例示的な強靭化剤としては、様々な合成ゴム（例えば、メタクリル酸メチル - ブタジエン - スチレン (MBS) コポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン (ABS) コポリマー、線状ポリウレタン、アクリロニトリル - ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、クロロブレン系ゴム、ブタジエンゴム）、及び天然ゴム等のエラストマー材料が挙げられる。これらの中でも、アクリロニトリル - ブタジエンゴムは、典型的に硬化性組成物に対する溶解性が良好であるので、特に有用である。強靭化剤は、単独で又は組み合わせて使用してよい。

【0041】

10

硬化性組成物はプライマーコーティング中の多価金属化合物と接触し、硬化性組成物の少なくとも部分的な硬化（好ましくは、実質的に完全硬化）を引き起こす。任意に、多価金属化合物と接触させながら硬化性組成物を加熱してもよいが、これは、通常、必ずしも必要ではない。

【0042】

20

硬化性組成物を硬化させるのに有用な多価金属化合物としては、本明細書にて開示される種類の硬化系における使用向けに知られている、これら金属塩、錯体、及び / 又はキレート（好ましくは、硬化性組成物に可溶性である）が挙げられる。例としては、有機アニオン（例えば1個～18個の炭素原子を有する有機酸の共役塩基）の多価金属との、例えば銅 (II)（例えば、銅 (II) アセチルアセトネート、ナフテン酸銅 (II)、銅 (II) アセテート、銅 (II) (メタ) アクリレート、銅 (II) サリチラート及び銅のチオ尿素又はエチレンジアミン四酢酸錯体）、コバルト (II) 及びコバルト (III)（例えば、コバルト (II) オクトエート、コバルト (II) スクシネート、ナフテン酸コバルト (II)、コバルト (II) レジネート及びコバルト (II) リノレート、アセト酢酸エステルコバルト及びコバルト (II) ビス (アセチルアセトネート)、コバルト (III) トリス (アセチルアセトネート) のタイプの、ジカルボン酸セミエステル及びキレート的結合の銅を有する化合物並びに2-アセチルシクロペンタノン及びシクロペンタノン-2-カルボン酸メチルエステルのコバルトキレート）；鉄 (III)（例えば、鉄 (III) (メタ) アクリレート、鉄 (III) アセトアセトネート）、マンガン (II)（例えば、マンガン (II) ビス (アセチルアセトネート)）、マンガン (III)（例えば、マンガン (III) トリス (アセチルアセトネート)）、及びコバルト (III)（例えば、コバルト (III) トリス (アセチルアセトネート)）等との、塩、キレート及び / 又は錯体が挙げられる。更なる実施例としては、銅 (II) 又は銅 (III)、コバルト (II) 及びコバルト (III)、鉄 (II) 及び鉄 (III)、マンガン (II) 及びマンガン (III) の塩化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、硝酸塩及び酢酸塩が挙げられる。硬化性組成物の硬化を促進することができるならば、その他の多価重金属を使用してもよい。

30

【0043】

30

多価金属化合物は、プライマー組成物に、任意の有効量で添加されてもよい。好ましくは、プライマーに添加される多価金属化合物の量は0.0005～0.5重量%、好ましくは、銅及びコバルト化合物については、0.0005～0.05重量%、鉄及びマンガン化合物については0.005～0.5重量%の範囲内である。

40

【0044】

上記実施形態を実施するに際して有用な例示的基材としては、ガラス（例えば、ブレート、シート、窓）又は電子表示ウィンドウ（例えば、LCDディスプレイ又はプラズマディスプレイ）；偏光子；フレキシブル回路；回路基板；配管；プラスチックフィルム、部品又はシート（例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) プラスチック、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート又はポリエステル）；金属（例えば、塗装された又は塗装されていないもの）；セラミック；シリコン及び木材を挙げてもよい。

【0045】

50

一実施形態において、第1の基材表面の少なくとも一部は、多価金属化合物、有機ポリマー又はその前駆体及び任意の液体媒体を含むプライマー組成物でコーティングされる。例えば、プライマー組成物を、その構成要素部分を従来の手段により混合することによって調製してもよい。プライマー組成物を、乾燥及び/又は硬化させると、ポリマーバインダー材料を含有するプライマー層が第1の基材上に形成される。好適な液体媒体の例には、揮発性有機溶媒（例えば軽油、アルコール、ケトン及びエステル）、水及びこれらの組み合わせが挙げられる。例えば、当該技術分野において既知の手法（例えば、ブラッシング、ワイピング及びディップコーティング）等のコーティング方法は、典型的には、プライマー組成物を基材に塗布するのに有効である。

【0046】

10

プライマー組成物としては、少なくとも1種のカップリング剤（すなわち、有機ポリマー前駆体として）及び/又は有機ポリマーを挙げてもよい。

【0047】

有用なカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤及びジルコニウム系カップリング剤が挙げられる。これらのカップリング剤は、典型的には、架橋型組成物を形成する加水分解型（例えば水分硬化性）であり、典型的には有機ポリマーである。

【0048】

好適なシランカップリング剤の例としては、エポキシ官能性シランカップリング剤、（例えば、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン及び(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン等）；メルカプト官能性シランカップリング剤、（例えば、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン及び3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等）；アミン官能性シランカップリング剤（例えば、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)p-フェネチルトリメトキシシラン(henethyltrimethoxysilane)、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等）が挙げられる。シランカップリング剤は、例えば、従来技術によって製造してよく、又は例えば、Gelest, Inc. (Morristown, Pennsylvania), GE Plastics (Pittsfield, Massachusetts) 及び United Chemical Technologies, Inc. (Horsham, Pennsylvania) 等の商業的供給元から購入してよい。

20

30

40

【0049】

第2の種類の有用なカップリング剤は、有機チタネートを含む。使用できるチタネートカップリング剤は、米国特許第4,473,671号(Green)に特定されている。上記したものの具体例としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ラウリル-ミリストチル)チタネート、イソプロピルイソステアロイルジメタクリルチタネート；イソプロピルトリ(ドデシル-ベンゼンスルホニル)チタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジイソオクチルホスフェート)トリ(ジオクチルピロホスファート)チタネート；及びイソプロピルトリアクリロイルチタネートが挙げられる。有機チタネートは、例えば、従来技術によって製造してよく、又はE.I.duPont de Nemours and Co. (Wilmington, Delaware)等の商業的供給元から、例えば、「Tyzor（例えば、TYZOR LA及びTYZOR 131有機チタネート）」の商品名のものを、購入してよい。

【0050】

本発明により使用できる第3のクラスのカップリング剤は、例えば、米国特許番号第4,539,048号(Cohen)に記載されているジルコアルミニート等のジルコニウ

50

ム系カップリング剤を含む。

【0051】

プライマー組成物を乾燥させると、これらのカップリング剤は自己縮合し、ポリマーを形成し得る。

【0052】

代替的に、又は、更に、プライマー組成物は、乾燥させることによりバインダーを形成する、有機ポリマーを含んでいてもよい。好適なポリマーはフィルム形成することが好ましく、例えば、ポリエステル、アクリルポリマー、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニル及びポリウレタンを含んでもよい。

【0053】

プライマー組成物／プライマー層中の各成分の量は限定されず、典型的には、所望の特性に基づいて容易に決められるであろう。液体媒体を蒸発させた後に残るプライマーコーティングは、多価金属化合物及び架橋型又は非架橋型であり得る有機ポリマーを含む。この状態では、多価金属化合物は固定されており、典型的には、悪影響を与えることなく、長期間貯蔵可能である。ある実施形態では、硬化性組成物を第2の基材の表面上にコーティングし、2つの基材を、プライマー層と第2の基材の表面の間に、硬化性組成物を挟むように接合させ、このことにより、図1に示すように、硬化性組成物の硬化及び2つの基材の結合が引き起こされる。他の実施形態では、硬化性組成物を残留プライマー層へと塗布し、次に、任意で第2の基材を硬化性組成物上に配置する。

【0054】

図1を参照すると、物品100は、プライマー層115を有する第1の基材110及び任意の第2の基材130を含む。硬化性組成物及び固定された多価金属化合物物の反応生成物を含む層120は、表面115上に配置される。層120は、第1の基材110と第2の基材130との間に配置されている。

【0055】

本開示の選択された実施形態

第1の実施形態では、本開示は、硬化性組成物の硬化方法を提供し、本方法は、

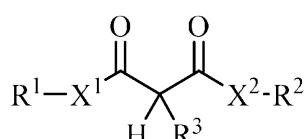
a)

少なくとも1種のフリーラジカル重合性化合物、及び

次式によって表される -ジカルボニル化合物又はその塩

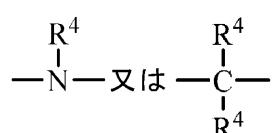
【0056】

【化9】



[式中、X¹及びX²は、独立して、共有結合、O、S、

【化10】



(式中、各R⁴は、独立して、H、又は1～18個の炭素原子を有するアルキルを表す。)を表し、

R¹及びR²は、独立して、1～18個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル又は置換ヒドロカルビル基を表し、

R³は、水素、又は1～18個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル若しくは置換ヒドロカルビル基を表すか、

10

20

30

40

50

あるいは、R¹、R²、又はR³のうちの任意の2つが一緒になって、5員又は6員環を形成する。】を含む前記硬化性組成物を提供することと、

b)少なくともその一部分上に配置されたプライマー層を有する基材を提供すること、ここで前記プライマー層は、バインダー材料で固定された前記硬化性組成物をフリーラジカル硬化させるための、少なくとも1種の多価金属化合物を含む、と、

c)前記硬化性組成物を前記プライマー層の少なくとも一部分と接触させること、により、前記硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化させることと、を含む。

【0057】

第2の実施形態では、本開示は、硬化性組成物が、有機過酸化物を本質的に含まない、第1の実施形態による方法を提供する。

10

【0058】

第3の実施形態では、本開示は、硬化性組成物が有機過酸化物を更に含む、第1の実施形態に記載の方法を提供する。

【0059】

第4の実施形態では、本開示は、硬化性組成物が四級アンモニウムハライドを更に含む、第1～第3の実施形態のうちのいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0060】

第5の実施形態では、本開示は、-ジカルボニル化合物が、1,3-ジアルキルバルビツール酸又はその誘導体を含む、第1～第4の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

20

【0061】

第6の実施形態では、本開示は、少なくとも1種の多価金属化合物が銅(II)、鉄(II)、鉄(III)、コバルト(II)、コバルト(III)、マンガン(II)及びマンガン(III)のうち少なくとも1種を含む、第1～第5の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0062】

第7の実施形態では、本開示は、少なくとも1種のフリーラジカル重合性化合物が、フリーラジカル重合性の多官能性(メタ)アクリレートを含む、第1～第6の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

30

【0063】

第8の実施形態では、本開示は、プライマー層が、有機ポリマーを含む、第1～第7の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0064】

第9の実施形態では、本開示は、基材が偏光子を含む、第1～第8の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0065】

第10の実施形態では、本開示は、

少なくともその一部分上に配置されたプライマー層を備える表面を有する第1の基材、ここで、前記プライマー層は、硬化性組成物をフリーラジカル硬化させるための、少なくとも1種の多価金属化合物を含み、前記少なくとも1種の多価金属化合物はバインダー材料に固定されている、と、

40

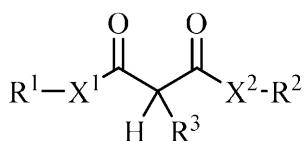
少なくとも1種の多価金属化合物及び硬化性組成物の重合性反応生成物であって、硬化性組成物が、

a)少なくとも1種のフリーラジカル重合性化合物、及び

b)次式によって表される -ジカルボニル化合物又はその塩

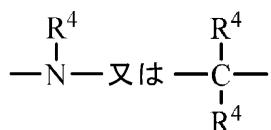
【0066】

【化11】



[式中、 X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【化12】



10

(各 R^4 は、独立して、H、又は1~18個の炭素原子を有するアルキルを表す。)を表し、

R^1 及び R^2 は、独立して、1~18個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル又は置換ヒドロカルビル基を表し、

R^3 は、水素、又は1~18個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル若しくは置換ヒドロカルビル基を表すか、

あるいは、 R^1 、 R^2 、又は R^3 のうちの任意の2つが一緒になって、5員又は6員環を形成する。]

20

を含む、と、備える、物品を提供する。

【0067】

第11の実施形態では、本開示は、反応生成物が第2の基材と接触し、反応生成物が、第1の基材と第2の基材との間に少なくとも部分的に配置されている、第10の実施形態に記載の物品を提供する。

【0068】

第12の実施形態では、本開示は、第2の基材が、ガラスを含む、第11の実施形態に記載の物品を提供する。

【0069】

第13の実施形態では、本開示は、第1の基材が、ガラスを更に含む、第10~第12の実施形態のいずれか1つに記載の物品を提供する。

30

【0070】

第14の実施形態では、本開示は、第2の基材が偏光子を含む、第11~第13の実施形態のいずれか1つに記載の物品を提供する。

【0071】

第15の実施形態では、本開示は、硬化性組成物が有機過酸化物を本質的に含まない、第10~第14の実施形態のうちのいずれか1つに記載の物品を提供する。

【0072】

第16の実施形態では、本開示は、硬化性組成物が有機過酸化物を更に含む、第10~第14の実施形態のいずれか1つに記載の物品を提供する。

40

【0073】

第17の実施形態では、本開示は、硬化性組成物が四級アンモニウムハライドを更に含む、第10~第16の実施形態のいずれか1つに記載の物品を提供する。

【0074】

第18の実施形態では、本開示は、-ジカルボニル化合物が、1,3-ジアルキルバルビツール酸、又はその誘導体を含む、第10~第17の実施形態のいずれか1つに記載の物品を提供する。

【0075】

第19の実施形態では、本開示は、少なくとも1種の多価金属化合物が銅(II)、鉄

50

(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅱ)、コバルト(Ⅲ)、マンガン(Ⅱ)及びマンガン(Ⅲ)のうち少なくとも1種を含む、第10～第18の実施形態のいずれか1つに記載の物品を提供する。

【0076】

第20の実施形態では、本開示は、少なくとも1種のフリーラジカル重合性化合物が、フリーラジカル重合性の多官能性(メタ)アクリレートを含む、第10～第19の実施形態のいずれか1つに記載の物品を提供する。

【0077】

本開示の目的及び利点は、以下の非限定的な実施例によって更に説明されるが、これら実施例に列挙される具体的な材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を過度に制限するものであると解釈すべきではない。10

【実施例】

【0078】

特に断りのない限り、実施例及び本明細書の残りの部分における部、百分率、比等は、全て重量によるものである。

【0079】

下表1に実施例で使用された材料についての略称及び供給元を列記する。

【0080】

【表1】

表1

化合物	説明及び／又は供給元	
HEMA	2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリレートモノマー(Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts)から入手可能)	
THFMA	テトラヒドロフルフルメタクリレート、アクリレートモノマー(Sartomer Co. (Exton, Pennsylvania)から入手可能)	
SR541	エトキシ化ビスフェノール-Aジメタクリレート、二官能性アクリレートモノマー(Sartomer Co. から入手可能)	
SSM44	ウレタンアクリレートオリゴマー(根上工業株式会社(日本、石川)から、アートレジンSSM44として入手可能)	
LA	ラウリルアクリレート、アクリレートモノマー(大阪有機化学工業株式会社(日本、大阪)から入手可能)	10
DMAA	N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミドモノマー(KJケミカルズ株式会社(日本、東京)から、DMAAとして入手可能)	
1-ベンジル-5-フェニルバルビツル酸	(Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)から入手可能)	
DAS	ジメチルアセチルスルホネート(Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts)より入手可能)	
t-ブチル 3, 5, 5-トリメチル-ペルオキシヘキサノエート	(Acros Organics (Antwerp, Belgium)から入手)	
クメンヒドロペルオキシド	(日油株式会社(日本、東京)から、パークミルH-80として入手)	
TPO	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(BASF (Florham Park, New Jersey)から、LUCIRIN TPOとして入手可能)	20
PLAS	BENZOFLEX 9-88可塑剤(Eastman Chemical Co. (Kingsport, Tennessee)から入手)	
HFS	CAB-O-SIL TS-720疎水性処理ヒュームシリカ(Cabot Corp. (Boston, Massachusetts)から入手)	
NH ₄ Cl	ベンジルトリブチルアンモニウムクロロイド(Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)から入手可能)	
メチルトリオクチルアンモニウム クロライド	(Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)から入手可能)	
NBR	BAYMOD N 34, 52アクリロニトリル-ブタジエンゴム(Lanxess (Pittsburgh, Pennsylvania)から入手)	
AMSil	WACKER HDK H18燃焼法非晶質シリカ(Wacker Chemie AG (Munich, Germany))から入手	30
KE311	PINECRYSTAL KE-311水素化ロジンエステル(荒川化学工業株式会社(日本、大阪)から入手)	
DOA	ビス(2-エチルヘキシル)アジペート(Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)から入手可能)	
AOX	トリーノニルフェニルホスフェート(ADEKASTAB 1178として、株式会社 ADEKA(日本、東京)から入手)	
BL-S	ポリビニルブチラール樹脂(S-LEC BL-Sとして、積水化学工業株式会社(日本、大阪)から入手)	
EtOH	エチルアルコール(Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)から入手可能)	
BuOH	n-ブチルアルコール(Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)から入手可能)	40
PRIM94	TAPE PRIMER 94ポリマー含有溶媒系接着剤プライマー(3M Company(St. Paul, Minnesota)から入手)	
AP-115	SILANE GLASS TREATMENT AP115シラン接着剤プライマー(3M Company(St. Paul, Minnesota)から入手)は、3-(トリメキシシリル)プロピルグリシジルエーテルシラン・カップリング剤を含有する。	
CuNaphth	軽油中に77%で含まれるナフテン酸銅(II)(Strem Chemicals, Inc. (Newburyport, Massachusetts)から入手)	

【0081】

組成物A及びBの調製

以下の各組成物は、希釈剤、チキソトロープ剤、開始剤分子及び有機過酸化物で構成されていた。組成物の成分を、BlackTek Inc. (Landrum, South

Carolina) 製の D A C 4 0 0 F V Z S P E E D M I X E R を使用して、カップ内で、2,000 回転 / 分 (r p m) にて 30 秒間及び 2,500 r p m にて 30 秒間混合した。開始剤分子及びチキソトロープ剤が完全に分散したことを確実にするため、カップを確認した。組成物 A 及び B の配合を下表 2 にて報告する。

【 0 0 8 2 】

【 表 2 】

表2

成分	組成、成分の重量%	
	A	B
PLAS	84	84
HFS	2.5	0
AMSil	0	2.5
1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸	11	11
t-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート	2.5	2.5

10

20

30

【 0 0 8 3 】

組成物 C 及び D の調製

組成物 C ~ D のそれぞれは少なくとも 1 種の重合可能なメタクリレートモノマー及びハロゲン化アンモニウム塩を含有していた。バイアル瓶中で、ハロゲン化アンモニウム塩を、メタクリレートモノマー（複数可）中に完全に溶解するまで、振盪させた。表 3（以下）に記載の量を使用して組成物を調製した。

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

表3

成分	組成、成分の重量部	
	C	D
THFMA	93	0
HEMA	4.75	97.75
NH ₄ Cl	0.25	0.25

【 0 0 8 5 】

プライマー組成物 E ~ H の調製

プライマー組成物 E ~ H のそれぞれは、市販の液体プライマー及び任意の銅塩を含有していた。銅塩溶液を液体プライマーに添加し、銅塩が完全に溶解又は分散し、組成物の色が均一になるまで振盪させた。プライマー組成物を、表 4（以下）に列挙する量を使用して調製した。

【 0 0 8 6 】

【 表 4 】

表4

成分	プライマー組成物、成分の重量部			
	E	F	G	H
PRIM94	100	100	0	0
AP-115	0	0	100	100
CuNaphth	0	0.001	0	0.001

40

50

【 0 0 8 7 】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 A ~ F

以下の実施例及び比較例の各々向けに、FISHER のプレーン $25 \times 75 \times 1$. 0 m
m 顕微鏡用スライドをイソプロパノールで拭き、空気中で 30 分間乾燥させた。実施例 1
~ 4 及び比較例 A ~ D 向けに、清浄化した顕微鏡用スライドを特定のプライマー組成物中
に入れてディップコーティングし、空気中で更に 30 分間乾燥させ、乾燥（液体ではない）
コーティングをもたらした。比較例 E 及び F はプライマーコーティングを含まない。

【0088】

以下の実施例及び比較例の各々向けに、組成物 C 又は D (4 ml) と組成物 A (0 . 4
ml) を小型バイアル瓶内で混合した。次に、前述のディップコートしたスライドガラス
に、得られた硬化性組成物を 3 滴置き、ガラスカバースリップで覆った。ガラスカバース
リップを手で押しても、基材上を横に動くことができないときを、各実施例の硬化時間と
した。表 5 (以下) に硬化時間を報告する。

10

【0089】

【表 5】

表5

	プライマー組成物	銅が存在するか	使用されている組成物	硬化時間(分)
実施例1	F	有り	A, C	10
実施例2	H	有り	A, C	13
実施例3	F	有り	A, D	2
実施例4	H	有り	A, D	3
比較例A	E	無し	A, D	30
比較例B	G	無し	A, C	30
比較例C	E	無し	A, D	5
比較例D	G	無し	A, D	5
比較例E	N/A	無し	A, C	30
比較例F	N/A	無し	A, C	5

20

【0090】

30

組成物 I 及び J の調製

1つは可溶性銅塩を含有し、1つは含有しない、2種のアクリル構造用接着剤樹脂を調
製した。組成物 I 及び J の詳細を表 6 に示す。ジャー内にて NBR を THFMA に分散さ
せ、次にジャーを一晩回転させ透明溶液を得ることで、79 . 3 部の THMFA 及び 20
. 7 部の NBR からなる原液を調製した。ハロゲン化物塩（ベンジルトリブチルアンモニ
ウムクロリド）を HEMA へ添加し、溶解するまで振盪することによって、HEMA 中 2
0 重量 % のベンジルトリブチルアンモニウムクロリドからなる原液を調製した。次に、組
成物の構成成分 I 及び J を、BlackTek Inc. (Landrum, South
Carolina) の DAC 600 . 1 VAC - P SPEED MIXER を用い
て 2500 rpm で 4 分間、カップ中で混合した。

40

【0091】

【表6】

表6

成分	組成 成分の重量部	
	I	J
THFMA/NBR原液	76.9	76.9
SR541	10.3	10.3
HEMA/NH ₄ Cl原液(Stock)	8.2	8.2
AMSIIL	4.6	4.6
CuNaphth	0.001	0

10

20

【0092】

表7に示すように、組成物B及び組成物I又はJを、10:1カートリッジ（組成物I又はJ:組成物B）の10部区画に入れ、静的混合ノズルから分与した。得られた硬化性組成物を、ポリカーボネート(PC)、アクリロニトリルブタジエンスチレンプラスチック(ABS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)及びポリカーボネート/アクリロニトリルブタジエンスチレンブレンド(PC/ABS)基材に、重ねせん断用サンプルを結合するのに用いた。以下の実施例及び比較例の各々向けに、重ねせん断用基材をイソプロパノールで拭き、空気中で30分間乾燥させた。実施例5~6及び比較例G~L向けに、清浄化した重ねせん断用サンプルを特定のプライマー組成物中に入れてディップコーティングし、空気中で更に30分間乾燥させ、乾燥（液体ではない）コーティングをもたらした。比較例M及びNはプライマーコーティングを含まない。重ねせん断用サンプルは1.0in×4.0in×0.12in(2.54cm×10.2cm×0.30cm)の矩形試験片で、3~5mil(76~127ミクロン)径のスペーサーピーブを使用し、0.5in(1.27cm)の重なりを有する。硬化の間、バインダクランプを用いて接着線を固定した。試験を、ロードセル上で、2インチ/分(5.08cm/分)で引っ張つて行った。これらの試験の結果を表7(以下)に示す。

【0093】

【表7】

	使用された 組成物	組成物に銅は 含まれるか 含まるか	プライマー 組成物	プライマー に銅は 含まれるか 含まるか	重ねせん断強度、psi(MPa)			
					ポリカーボネート	ABS プラスチック	PMMA	ポリカーボネート/ ABSプラスチック
実施例5	B, J	無し	F	有り	837 (5.77)	753 (5.19)	570 (3.93)	785 (5.41)
実施例6	B, J	無し	H	有り	710 (4.90)	747 (5.15)	559 (3.85)	938 (6.47)
比較例G	B, I	有り	E	無し	902 (6.22)	727 (5.01)	657 (4.53)	920 (6.34)
比較例H	B, I	有り	G	無し	812 (5.60)	976 (6.73)	823 (5.67)	1023 (7.05)
比較例I	B, J	無し	E	無し	171 (1.18)	61 (0.42)	247 (1.70)	126 (0.87)
比較例J	B, J	無し	G	無し	184 (1.27)	92 (0.63)	315 (2.17)	191 (1.32)
比較例K	B, J	有り	F	有り	865 (5.96)	728 (5.02)	656 (4.52)	869 (5.99)
比較例L	B, I	有り	H	有り	815 (5.62)	690 (4.76)	750 (5.17)	870 (6.00)
比較例M	B, J	無し	N/A	N/A	175 (1.21)	70 (0.48)	161 (1.11)	162 (1.12)
比較例N	B, I	有り	N/A	N/A	881 (6.07)	780 (5.38)	685 (4.72)	925 (6.38)

表7

【0094】

硬化性組成物Kの調製

硬化性組成物Kを調製した。配合を表8(以下)に示す。株式会社シンキー(日本、東京)の、自転公転ニキサー、THINKY MIXER AR-250を用いて、組成物

のクメンヒドロペルオキシドを除く全構成成分を、ガラス瓶中で15分間、ミキシングモードで混合した。TPOが完全に分散し、組成物が均一になったことを確実にするため、瓶を確認した。室温まで冷却した後、クメンヒドロペルオキシドを添加し、組成物を追加で2分間、ミキシングモードで混合した。

【0095】

【表8】

表8

成分	硬化性組成物、 成分の重量%
	K
SSM44	62.5
LA	7.3
DMAA	5.2
KE311	10.4
DOA	10.4
DAS	1.0
クメンヒドロペルオキシド	1.0
メチルトリオクチルアンモニウムクロライド	0.3
TPO	1.0
AOX	1.0

10

20

30

40

【0096】

組成物L及びMの調製

構成成分をガラス瓶の中で、THINKY MIXER AR-250を用い、ミキシングモードで、組成物が均一かつ透明になるまで10分間混合することで、プライマー組成物L及びMの各々を調製した。表9(以下)に記載の量を使用して組成物を調製した。

【0097】

【表9】

表9

成分	プライマー組成物、 成分の重量部	
	L	M
EtOH	75.0	75.0
BuOH	3.9	3.9
BL-S	13.2	13.2
SSM44	7.9	7.9
CuNaphth	0.01	0

【0098】

プライマー組成物L及びMの硬化性能を、モデル画像表示構造体(model image display construction)を用いて試験した。偏光子(HLMC2-5610NHCRE、0.125mm厚、株式会社サンリツ(日本、富山)より入手)を、3MのOptical Clear Adhesive 8146-1を用いて、26×76×1.0mmガラス基材(洗浄済マイクロスライドガラスS1111、松浪硝子株式会社(日本、大阪)から入手)へ積層した。プライマー組成物L及びMを、ブラシを用いて第2のガラス基材に塗布し、プライマーを30分間空気中で乾燥させ、乾燥(液体でない)コーティングを得た。乾燥コーティング重量が約0.0005g/cm²となるよう制御した。組成物K(0.4g)を乾燥させたプライマーコーティング上に置き、偏光子ラミネートしたガラ

50

ス基材の、偏光子表面と接触させた。ポリエチレンテレフタレートスペーサ間隙調整材を使用して、下塗りガラス基材と偏光子の間を、0.004インチ(0.1mm)の一定の厚みに保持した。実施例7及び反例(Counter Example)Oの組立及び評価を、接着剤のUV露光を最小化するため、暗い環境で行った。接着剤の状態を、結合の30分及び60分後に観察し、24時間後に組立てたものを破壊して、接着剤の硬化が最終状態を確かめた。これらの試験の結果を表10(以下)に示す。

【0099】

【表10】

表10

	硬化性組成物	プライマー組成物	プライマーに銅は含まれるか	接着剤の状態		
				30分	60分	24時間
実施例7	K	L	有り	液体	弾性固体	固体
比較例O	K	M	無	液体	液体	液体

10

【0100】

特許証のための上記出願において引用された全ての参考文献、特許、又は特許出願は、一貫して全文を参照により本明細書に組み込む。組み込まれた参考文献の一部と本願との間に不一致又は矛盾がある場合、先行する記載における情報が優先するものとする。先行する記載は、請求する開示を当業者が実施することを可能にするものであり、本開示の範囲を限定するものと解釈すべきではなく、本開示の範囲は特許請求の範囲及びその全ての等価物によって定義される。

20

【図1】

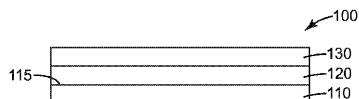


FIG. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/049962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F4/00 C08F4/10 C08F4/26 C08F220/28 C08L33/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/113070 A1 (SCHÜMANN UWE [DE] ET AL) 24 April 2014 (2014-04-24) claims -----	1-20
X	GB 2 261 223 A (G C DENTAL IND CORP [JP]) 12 May 1993 (1993-05-12) claims -----	1-20
X	GB 2 256 875 A (GC KK [JP]) 23 December 1992 (1992-12-23) claims -----	1-20
A	US 2003/215635 A1 (JOHNSTON ALLEN D [US]) 20 November 2003 (2003-11-20) claims ----- -/-	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

12 November 2015

18/11/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, Edgar

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/049962

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/126377 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; KROPP MICHAEL A [US]; THOMPSON ZACHA) 29 August 2013 (2013-08-29) claims -----	1-20
A	US 2011/313078 A1 (VOGT SEBASTIAN [DE] ET AL) 22 December 2011 (2011-12-22) claims -----	1-20
A,P	WO 2014/151650 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 25 September 2014 (2014-09-25) claims -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2015/049962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2014113070 A1	24-04-2014	CN 103619945 A DE 102011077510 A1 DE 112012002482 A5 EP 2721105 A1 JP 2014518290 A KR 20140041737 A US 2014113070 A1 WO 2012171924 A1		05-03-2014 20-12-2012 13-03-2014 23-04-2014 28-07-2014 04-04-2014 24-04-2014 20-12-2012
GB 2261223 A	12-05-1993	DE 4237391 A1 GB 2261223 A US 5290172 A		13-05-1993 12-05-1993 01-03-1994
GB 2256875 A	23-12-1992	BE 1005043 A3 CH 684680 A5 DE 4219700 A1 FR 2677990 A1 GB 2256875 A JP H05919 A JP 3034650 B2 US 5252629 A		30-03-1993 30-11-1994 24-12-1992 24-12-1992 23-12-1992 08-01-1993 17-04-2000 12-10-1993
US 2003215635 A1	20-11-2003	NONE		
WO 2013126377 A1	29-08-2013	CN 104220542 A EP 2817378 A1 JP 2015512977 A KR 20140129193 A US 2015038630 A1 WO 2013126377 A1		17-12-2014 31-12-2014 30-04-2015 06-11-2014 05-02-2015 29-08-2013
US 2011313078 A1	22-12-2011	AU 2011202926 A1 CA 2742537 A1 CN 102327642 A DE 102010024653 A1 EP 2417988 A2 JP 5698075 B2 JP 2012005829 A US 2011313078 A1		19-01-2012 22-12-2011 25-01-2012 22-12-2011 15-02-2012 08-04-2015 12-01-2012 22-12-2011
WO 2014151650 A1	25-09-2014	TW 201500388 A WO 2014151650 A1		01-01-2015 25-09-2014

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 トンプソン , ザッカリ－ 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 田坂 吉彦

東京都品川区北品川6丁目7-29

F ターム(参考) 4J015 DA09 DA23

4J100 AL08P AL08Q BA03Q BC53P CA04 FA08 JA03