

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6577567号
(P6577567)

(45) 発行日 令和1年9月18日 (2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日 (2019.8.30)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 2/44 (2006.01) CO8F 2/44 Z
CO8F 4/40 (2006.01) CO8F 4/40

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2017-503529 (P2017-503529)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成27年6月29日 (2015.6.29)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2017-525800 (P2017-525800A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成29年9月7日 (2017.9.7)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/038291		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02016/014218		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成28年1月28日 (2016.1.28)		ム センター
審査請求日	平成30年6月26日 (2018.6.26)	(74) 代理人	100088155
(31) 優先権主張番号	62/027, 615		弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日	平成26年7月22日 (2014.7.22)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		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

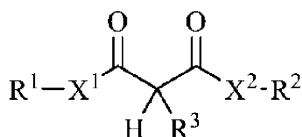
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a)

少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物、
式

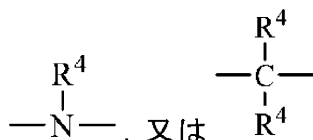
【化 1】



〔式中、

 X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【化 2】



(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。]

によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩、

有機過酸化物、及び、

四級アンモニウムハライドを含む硬化性組成物を提供することと、

b)

前記硬化性組成物を、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも 1 つの金属酸化物と接触させて、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、

を備える方法。

【請求項 2】

前記 - ジカルボニル化合物が、1, 3 - ジアルキルバルピツール酸又は 1 - ベンジル - 5 - フェニルバルピツール酸 を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つ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多官能(メタ)アクリレートを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの金属酸化物が、微粒子として存在する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

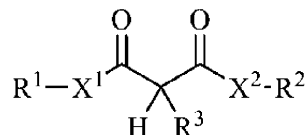
【請求項 5】

表面を有し、前記表面の少なくとも一部が、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属酸化物を含む第 1 の基材を提供することと、

少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性化合物、

式

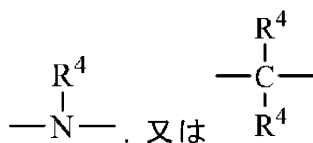
【化 3】



[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 、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。]

によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩、

有機過酸化物、及び、

第四級アンモニウムハライドを含む硬化性組成物を、前記少なくとも1つの金属酸化物と接触させて、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、

を備える、物品の製造方法。

10

【請求項6】

前記硬化性組成物が、前記第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るように、前記硬化性組成物を前記第2の基材と接触させる工程を更に含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記 - ジカルボニル化合物が、1, 3 - ジアルキルバルピツール酸又は 1 - ベンジル - 5 - フェニルバルピツール酸 を含む、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

前記少なくとも1つ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多官能(メタ)アクリレートを含む、請求項5～7のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項9】

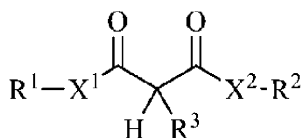
表面を有し、前記表面の少なくとも一部が、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物を含む第1の基材と、

前記少なくとも1つの金属酸化物、

少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物、

式

【化5】

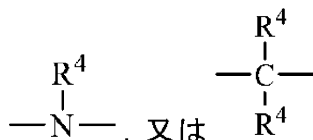


30

[式中、

X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【化6】



40

(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、

50

あるいは、 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。]

によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩、
有機過酸化物、及び、
四級アンモニウムハライドを含む成分の反応生成物と、
を備える、物品。

【請求項10】

前記反応生成物が第2の基材と接触し、前記反応生成物が、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9に記載の物品。

【請求項11】

前記少なくとも1つの金属酸化物が、実質的に光学的に透明である、請求項9に記載の物品。

【請求項12】

前記 - ジカルボニル化合物が、1, 3 - ジアルキルバルピツール酸又は 1 - ベンジル - 5 - フェニルバルピツール酸を含む、請求項9に記載の物品。

【請求項13】

前記少なくとも1つ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多官能(メタ)アクリレートを含む、請求項9～12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。

【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、ハライド塩、及びアセチルアセトン酸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(Bredereckら)に記載されている。このような組成物は、一般的に好ましい短時間で、経時的にビニル化合物をフリーラジカル重合させる。前記組成物は、自発的反応性であるので、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。

【0004】

例えば、ナフテン酸コバルト及びマンガン、並びにアセチルアセトン酸銅等の有機金属化合物は、典型的には、多くの有機系において良好な溶解性を有する。

【0005】

しかしながら、このような有機金属化合物を硬化性組成物に含むことの典型的な問題は、これらが着色しやすく、かつ審美的及び/又は機能的な理由から無色が望ましい用途において使用するのに適していない場合があることである。

【0006】

(概要)

本発明者は、酸素活性化フリーラジカル開始剤系を用いてビニル化合物を重合させる方法であって、硬化を開始させるために金属酸化物ベースの開始剤系を用いる方法を見出した。有用な金属酸化物としては、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される金属酸化物が

10

20

30

40

50

挙げられる。本方法によれば、可溶性有機金属化合物に関連する望ましくない色をほとんど又は全く伴うことなく、重合を達成することができる。更に、前記方法は、1つ以上の基材（その後、硬化性組成物をこれらの間に配置して、前記組成物を硬化させることによって接着される）の表面上に非常に薄い（典型的には、光学的に透明な）層として1つ以上の金属酸化物を蒸着させるやり方で実行することができる。その結果、非常に良好なポットライフを達成することができ、重合を引き起こすために直前の混合工程を必要としない。

【0007】

1つの態様では、本開示は、以下を含む方法を提供する：

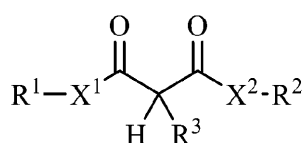
a)

少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物

式

【0008】

【化1】

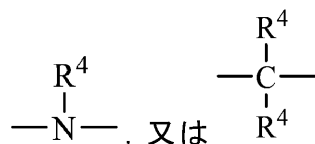


[式中、

X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【0009】

【化2】



（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。]によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩、

有機過酸化物、及び、

四級アンモニウムハライドとを含む硬化性組成物を提供することと、

b) 前記硬化性組成物を、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも1つの金属酸化物と接触させて、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、を備える方法。

【0010】

別の態様では、本開示は、物品を形成する方法であって、以下を含む方法を提供する：

表面を有し、前記表面の少なくとも一部が、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物を含む第1の基材を提供することと、

少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物、

式

【0011】

10

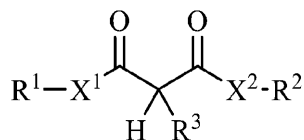
20

30

40

50

【化 3】

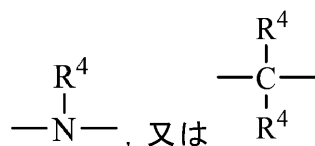


〔式中、

 X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【0012】

【化 4】



10

(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、

20

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。〕によって表される -ジカルボニル化合物又はその塩、

有機過酸化物、及び、

四級アンモニウムハライドとを含む硬化性組成物を、前記少なくとも1つの金属酸化物と接触させて、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、を備える、物品の製造方法。

【0013】

更に別の態様では、本開示は、以下を含む物品を提供する：

表面を有し、前記表面の少なくとも一部が、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物を含む第1の基材と、

30

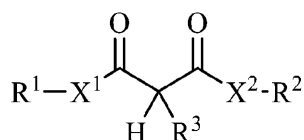
前記少なくとも1つの金属酸化物、

少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物、

式

【0014】

【化 5】



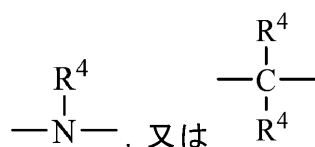
40

〔式中、

 X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【0015】

【化 6】



50

(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。] によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩、

有機過酸化物、及び、

四級アンモニウムハライドとを含む成分の反応生成物と、を備える、物品。

10

【0016】

更に別の態様では、本開示は、以下を含む方法を提供する：

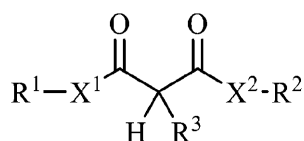
a)

少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性化合物、及び、

式

【0017】

【化 7】



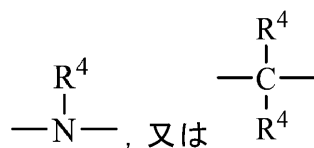
20

[式中、

X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【0018】

【化 8】



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。] によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩を含む硬化性組成物を提供することと、

40

b) 前記硬化性組成物を酸化銀と接触させて、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、を備える方法。

【0019】

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。

【0020】

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。

50

【 0 0 2 1 】

本明細書で使用する時、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。

【 0 0 2 2 】

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】

【 0 0 2 3 】

【図1】本開示の1つの実施形態に係る例示的な物品の概略側面図である。

10

【 0 0 2 4 】

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。

【 0 0 2 5 】

(詳細な説明)

本開示は、金属酸化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。金属酸化物としては、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物が挙げられる。一旦、金属酸化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。

20

【 0 0 2 6 】

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。

【 0 0 2 7 】

好適な(メタ)アクリレートの例としては、モノ、ジ、及びポリ(メタ)アクリレート並びに(メタ)アクリルアミド、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-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサ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(3)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(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

30

40

50

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、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソプロピル(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(3)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(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、ステアシル(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、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、エポキシ(メタ)アクリレート、米国特許第4,652,274号(Boettcherら)に記載されているもの等の(メタ)アクリル化モノマーの共重合性混合物、米国特許第4,642,126号(Zadorら)に記載されているもの等の(メタ)アクリル化オリゴマー、及び米国特許第4,648,843号(Mitra)に開示されているもの等のポリ(エチレン性不飽和)カルバモイルイソシアヌレート等が挙げられる。

【0028】

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ら)、国際公開第01/92271号(Weinmanら)、国際公開第01/07444号(Guggenbergerら)、国際公開第00/42092号(Guggenbergerら)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ら)、同第4,356,296号(Griffithら)、欧州特許第0373384号(Wagenknechtら)、欧州特許第0201031号(Reinersら)、及び欧州特許第0201778号(Reinersら)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。

【0029】

好適なフリーラジカル重合性化合物は、単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よい。このような物質の例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(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)が挙げられる

。

【 0 0 3 0 】

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

【 0 0 3 1 】

典型的には、硬化性組成物は、所望の設定又は固化速度、並びに硬化 (curing) / 固化 (hardening) 後の所望の全体的特性を提供するために、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。

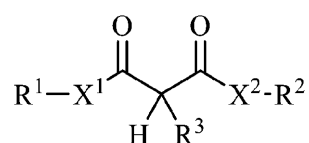
10

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

【 化 9 】



又はその塩を含む。

20

【 0 0 3 4 】

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基又は置換ヒドロカルビル基を表し得る。好ましくは、R¹ 及び R² 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 R¹ 及び R² 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。

30

【 0 0 3 5 】

幾つかの実施形態では、R¹、R²、及び 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。

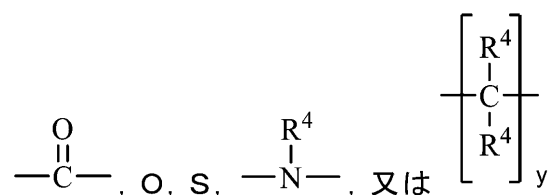
【 0 0 3 6 】

これら実施形態では、R¹、R²、及び R³ のうちの 2 つが一緒になって、例えば、

40

【 0 0 3 7 】

【 化 1 0 】



及びこれらの組み合わせから選択される 2 価の基を表してよい (式中、各 R⁴ は、独立

50

して、H又は1～18個の炭素原子を有するアルキル基（好ましくは、1～12個の炭素原子、より好ましくは1～8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アルキル基）を表し、yは、1、2、又は3である）。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）アミノが挙げられる。 R^1 及び R^2 が一緒になって5員環を形成する場合、 X^1 又は X^2 のうちの少なくとも1つは、共有結合である。

10

【0038】

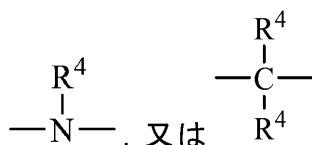
R^3 は、水素、又は1～18個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を表してよい。例示的な基 R^3 としては、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、フェニル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、及びオクタデシルが挙げられる。

【0039】

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、共有結合、O、S、

【0040】

【化11】



20

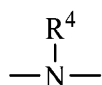
を表す（式中、 R^4 は、上記の通りである）。

【0041】

幾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、 $R^3 = H$ であり、 X^1 及び X^2 の両方が

【0042】

【化12】



30

（式中、 $R^4 = H$ ）であり、 R^1 及び R^2 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-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸が挙げられる。

40

【0043】

任意であるが好ましくは、硬化性組成物は、1つ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、前記有機過酸化物は、典型的には、硬化性組成物の硬化時間を短縮する作用を有する。市販の有機過酸化物としては、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

50

。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、ジシクロヘキシル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-エチルヘキシル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、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。

【0044】

幾つかの実施形態では(例えば、少なくとも1つの金属酸化物が酸化銀である場合)、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ていなくてもよい。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)。

【0045】

任意であるが好ましくは、硬化性組成物は、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、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。少なくとも1つの金属酸化物が酸化銀である場合、硬化性組成物は、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含有していなくてもよいが、これは必須ではない。

【0046】

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、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)、塗布助剤、チキソトロップ剤(thixotropes)、カップリング剤、強靱化剤、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。例示的な強靱化剤としては、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、クロロプレン系ゴム、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。強靱化剤は、単独で又は組み合わせて使用してよい。

【 0 0 4 7 】

硬化性組成物は、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物と接触させて、前記硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化させる。上記金属酸化物は、典型的には、微粉末又は結晶として容易に商業的に入手可能であるか、又は必要に応じて、その形態に粉碎してもよい。任意に、少なくとも1つの金属酸化物と接触させながら硬化性組成物を加熱してもよいが、これは一般的に必ずしも必要ではない。

【 0 0 4 8 】

例示的な有用な酸化物としては、酸化アルミニウム（例えば、粉末として、又はアルミニウム金属若しくは他の基材上のコーティングとして）、酸化ニッケル（例えば、粉末として、又はニッケル金属若しくは他の基材上のコーティングとして（例えば、ニッケルコーティングされたステンレス鋼））、酸化銀（例えば、粉末として、又は銀金属若しくは他の基材上のコーティングとして）、酸化マグネシウム（例えば、粉末として、又はマグネシウム金属若しくは他の基材上のコーティングとして）、酸化鉄及び鉄金属合金の酸化物（例えば、鋼及びステンレス鋼、粉末として、又は鉄若しくは鉄金属合金若しくは他の基材上のコーティングとして）が挙げられる。例示的な基材としては、シリカ、ガラス（例えば、シート、ビーズ、又は泡として）、プラスチックフィルム、及び繊維が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

幾つかの実施形態では、少なくとも1つの金属酸化物は、対応する金属又は合金の表面上に酸化物層として提供される。これは、用途によっては非常に好都合である場合がある。例えば、硬化性組成物を銀電気回路トレース又は銀ワイヤを封入するために使用する場合、酸化銀は銀の表面上に既に存在しており、イメージ化する必要はない。同様に、金属の蒸着技術（例えば、スパッタリング、無電解めっき、又は熱蒸着による）は、当技術分野において周知であり、空中酸素に短時間曝露した後、対応する金属酸化物を層としてその表面上に発現させる。得られる金属及び/又は酸化物フィルムは、典型的には、高度に均一であり、実質的に任意の厚さにすることができる。幾つかの有用な実施形態では、蒸着した金属及び/又は金属酸化物フィルムは、本質的には可視波長において光学的に透明であるが、硬化性組成物を少なくとも部分的に硬化するのに依然として有効である。約1 nm ~ 約70 nmの厚さの蒸着した金属フィルムは、典型的には、透明であるが、他の厚さでも透明であり得る。

【 0 0 5 0 】

したがって、1つの有用な実施形態では、選択した金属を基材の表面に配置し（例えば、蒸着、積層、又は無電解めっきによって）、そこで、空気中で対応する金属酸化物層が自発的に形成されて、表面の少なくとも一部上に金属酸化物の層を有する基材が得られる。無論、基材自体が選択した金属で作製されている場合、金属酸化物は、表面上に既に配置されていることになる。硬化性組成物は、金属酸化物と接触して（にコーティングされて）、少なくとも部分的に硬化させる。必要に応じて、例えば、溶媒ですすぐことによって又は蒸発させることによって、任意の未硬化材料を除去することができる。

【 0 0 5 1 】

別の有用な実施形態では、選択した金属（及びその結合している金属酸化物表面層）は、（例えば、蒸着、積層又は無電解めっきによって）第1の基材の表面に隣接して配置される。図1に示す通り、硬化性組成物を第2の基材の表面上にコーティングし、硬化性組成物をその間に挟むように2枚の基材を接合（すなわち、硬化性組成物を両方の基材と接触させ、その間に配置）して、硬化性組成物を硬化させ、2枚の基材を接着させる。

【 0 0 5 2 】

次に図1を参照すると、複合材物品100は、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物を含む表面115を有する第1の基材110と、任意に第2の基材130とを含む。硬化性組成物と上記少なくとも1つの金属酸化物との反応生成

10

20

30

40

50

物を含む層 1 2 0 が、表面 1 1 5 上に配置されている。層 1 2 0 は、第 1 の基材 1 1 0 と第 2 の基材 1 3 0 との間に配置されている。

【 0 0 5 3 】

上記実施形態の実施において有用な例示的な基材としては、ガラス（例えば、プレート、シート、ウィンドウ、又は電子ディスプレイウィンドウ（例えば、LCDディスプレイ又はプラズマディスプレイ）として）、フレキシブル回路、回路基板、配管、プラスチックフィルム又はシート（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、ポリカーボネート、又はポリエステル）、金属、セラミック、シリコン、及びマグネシウム、鉄金属、アルミニウム、ニッケル、若しくは銀、又はこれらの組み合わせで作製される（又は表面コーティングを有する）基材が挙げられる。

10

【 0 0 5 4 】

本開示の選択された実施形態

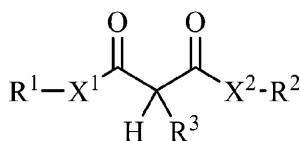
第 1 の実施形態では、本開示は、以下を含む方法を提供する：

a)

少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性化合物、式

【 0 0 5 5 】

【 化 1 3 】



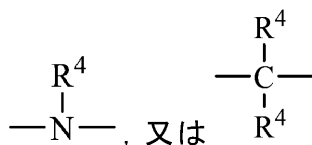
20

[式中、

X¹ 及び X² は、独立して、共有結合、O、S、

【 0 0 5 6 】

【 化 1 4 】



30

（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、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。］によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩、

有機過酸化物、及び、四級アンモニウムハライドとを含む硬化性組成物を提供することと、

b) 前記硬化性組成物を、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも 1 つの金属酸化物と接触させて、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、を備える方法。

40

【 0 0 5 7 】

第 2 の実施形態では、本開示は、前記 - 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 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 0 5 8 】

第 3 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つ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多官能（メタ）アクリレートを含む、第 1 又は第 2 の実施形態に記載の方法を提供する。

50

【 0 0 5 9 】

第 4 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つの金属酸化物が、酸化鉄を含む、第 1 ～ 第 3 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 0 6 0 】

第 5 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つの金属酸化物が、微粒子として存在する、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。

【 0 0 6 1 】

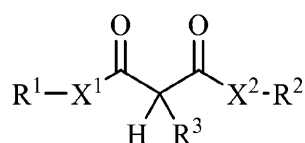
第 6 の実施形態では、本開示は、物品を形成する方法であって、以下を含む方法を提供する：

表面を有し、前記表面の少なくとも一部が、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属酸化物を含む第 1 の基材を提供することと、

少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性化合物、式

【 0 0 6 2 】

【 化 1 5 】

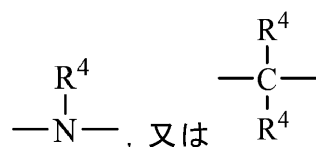


[式中、

X^1 及び X^2 は、独立して、共有結合、O、S、

【 0 0 6 3 】

【 化 1 6 】



(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 、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。] によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩、

有機過酸化物、及び、四級アンモニウムハライドとを含む硬化性組成物を、前記少なくとも 1 つの金属酸化物と接触させて、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、を備える、物品の製造方法。

【 0 0 6 4 】

第 7 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つの金属酸化物が、酸化鉄を含む、第 6 の実施形態に記載の方法を提供する。

【 0 0 6 5 】

第 8 の実施形態では、本開示は、第 6 又は第 7 の実施形態に記載の方法であって、

前記硬化性組成物が前記第 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るように、前記硬化性組成物を前記第 2 の基材と接触させることを更に含む方法を提供する。

【 0 0 6 6 】

第 9 の実施形態では、本開示は、前記第 2 の基材が、ガラスを含む、第 6 ～ 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。

【 0 0 6 7 】

第 10 の実施形態では、本開示は、前記第 1 の基材が、ガラスを更に含む、第 6 ~ 第 9 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 0 6 8 】

第 11 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つの金属酸化物が、プリント回路の少なくとも一部を含む、第 6 ~ 第 10 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。

【 0 0 6 9 】

第 12 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つの金属酸化物が、実質的に光学的に透明である、第 6 ~ 第 11 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。

10

【 0 0 7 0 】

第 13 の実施形態では、本開示は、前記 - 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 6 ~ 第 12 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 0 7 1 】

第 14 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つ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多官能(メタ)アクリレートを含む、第 6 ~ 第 13 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【 0 0 7 2 】

第 15 の実施形態では、本開示は、以下を含む物品を提供する：

20

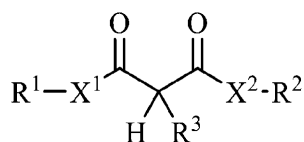
表面を有し、前記表面の少なくとも一部が、酸化マグネシウム、鉄金属酸化物、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化銀、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属酸化物を含む第 1 の基材と、

前記少なくとも 1 つの金属酸化物、

少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性化合物、式

【 0 0 7 3 】

【 化 1 7 】



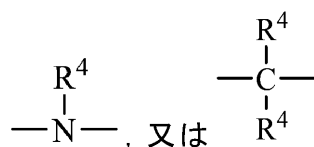
30

[式中、

X¹ 及び X² は、独立して、共有結合、O、S、

【 0 0 7 4 】

【 化 1 8 】



40

(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、あるいは、R¹、R²、及び 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。] によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩、

有機過酸化物、及び、四級アンモニウムハライドとを含む成分の反応生成物と、を備える、物品。

【 0 0 7 5 】

50

第 16 の実施形態では、本開示は、前記反応生成物が第 2 の基材と接触し、前記反応生成物が、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、第 15 の実施形態に記載の物品を提供する。

【0076】

第 17 の実施形態では、本開示は、前記第 2 の基材が、ガラスを含む、第 15 又は第 16 の実施形態に記載の物品を提供する。

【0077】

第 18 の実施形態では、本開示は、前記第 1 の基材が、ガラスを更に含む、第 15 ～ 第 17 の実施形態のいずれか 1 つに記載の方法を提供する。

【0078】

第 19 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つの金属酸化物が、プリント回路の少なくとも一部を含む、第 15 ～ 第 18 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。

【0079】

第 20 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つの金属酸化物が、実質的に光学的に透明である、第 15 ～ 第 19 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。

【0080】

第 21 の実施形態では、本開示は、前記物品が、電子ディスプレイデバイスを含む、第 15 ～ 第 20 の実施形態のいずれか 1 つに記載の物品を提供する。

【0081】

第 22 の実施形態では、本開示は、前記 - 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 15 ～ 第 21 の実施形態のいずれか 1 つに記載の物品を提供する。

【0082】

第 23 の実施形態では、本開示は、前記少なくとも 1 つ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多官能(メタ)アクリレートを含む、第 15 ～ 第 22 の実施形態のいずれか 1 つに記載の物品を提供する。

【0083】

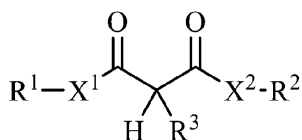
第 24 の実施形態では、本開示は、以下を含む方法を提供する：

a)

少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性化合物及び、式

【0084】

【化 19】

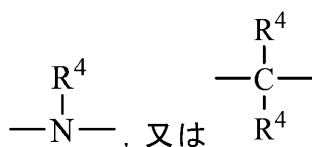


[式中、

X¹ 及び X² は、独立して、共有結合、O、S、

【0085】

【化 20】



(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

10

20

30

40

50

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 、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。]によって表される - ジカルボニル化合物又はその塩を含む硬化性組成物を提供することと、

b) 前記硬化性組成物を酸化銀と接触させて、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、を備える方法。

【0086】

第25の実施形態では、本開示は、前記酸化銀が、微粒子として存在する、第24の実施形態に記載の方法を提供する。

【0087】

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、本開示を不当に限定するであると解釈すべきではない。

【実施例】

【0088】

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。表1(以下)に、実施例で使用した材料を一覧で示す。

【0089】

【表1】

表1

表記 (存在する場合)	説明及び供給元
	1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸(TCI(Shanghai) Development Co. Ltd. (Shanghai, China)から入手可能)。
Amm Cl	ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド
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リルメタクリレート、アクリレートモノマー (Sartomer Co. (Exton, Pennsylvania)から入手可能)。
	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)から入手可能)。
	BENZOFLEX 9-88可塑剤(Eastman Chemical Co. (Kingsport, Tennessee)から入手)。
	CAB-O-SIL TS-720疎水性処理ヒュームドシリカ (Cabot Corp. (Boston, Massachusetts)から入手)。

【0090】

組成物A～Jの調製

ベース樹脂組成物A～Jは、それぞれ、重合性メタクリレートモノマー、アンモニウムハライド塩、及び任意に金属酸化物粒子を含有していた。表2(以下)に記載の量を使用して組成物を調製した。

【0091】

【表 2】

表2

成分	組成 成分の重量部									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
THFMA	93		93		93		93		93	
HEMA	4.75	97.75	4.75	97.75	4.75	97.75	4.75	97.75	4.75	97.75
Amm Cl	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
酸化鉄			2	2						
酸化 アルミニウム					2	2				
酸化 マグネシウム							2	2		
酸化銀									2	2

10

【0092】

組成物 K 及び L の調製

各開始剤組成物は、希釈剤、チキソトロップ剤、開始剤分子、及び任意に有機過酸化物で構成されていた。組成物の成分を、FlackTek Inc. (Landrum, South Carolina) 製の MAX 100 DAC SPEEDMIXER を使用して、カップ内で、2,000 回転/分 (rpm) にて 30 秒間及び 2,500 rpm にて 30 秒間混合した。開始剤分子及びチキソトロップを確実に完全に溶解/分散させるために、カップを検査した。組成物 J 及び K の配合を表 3 (以下) に報告する。

20

【0093】

【表 3】

表3

成分	組成 成分の重量%	
	K	L
BENZOFLEX 9-88	86	84
CAB-O-SIL TS720	2.3	2.5
1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸	11.7	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	0	2.5

30

【0094】

実施例 1 ~ 8 及び比較例 A ~ B

実施例 1 ~ 8 については、指定のベース樹脂組成物 (4 mL) 及び開始剤組成物 (0.4 mL) を小型バイアル瓶内で混合した。開始剤組成物が完全に混合され、成分が溶解又は十分に分散するまで、バイアル瓶を振盪した。比較例 A ~ B については、金属酸化物を省略した。材料が完全に固化し、流動できなくなったとき、樹脂の完全硬化が確立された。

40

【0095】

表 4 (以下) に硬化時間を報告する。

【0096】

【表 4】

表 4

	開始剤組成物	ベース樹脂組成物	金属酸化物	硬化時間 (分)
比較例 A	L	A	無	180
比較例 B	L	B	無	60
実施例 1	L	C	酸化鉄	80
実施例 2	L	D	酸化鉄	120
実施例 3	L	E	酸化アルミニウム	30
実施例 4	L	F	酸化アルミニウム	75
実施例 5	L	G	酸化マグネシウム	30
実施例 6	L	H	酸化マグネシウム	40
実施例 7	L	I	酸化銀	60
実施例 8	L	J	酸化銀	30

10

【0097】

参考例 9、11、13、15、17、19、21 及び 23、実施例 10、12、14、16、18、20、22 及び 24、並びに、比較例 C～D

20

参考例 9、11、13、15、17、19、21 及び 23、並びに、実施例 10、12、14、16、18、20、22 及び 24 については、指定のベース樹脂組成物（4 mL）及び開始剤組成物（0.4 mL）を小型バイアル瓶内で混合した。参考例 9 及び 11 並びに実施例 10 及び 12 については、3 滴の硬化性混合物を、0.063 インチ（0.15 cm）の厚さの矩形ステンレス鋼棒上に配置し、次いで、ガラスカバースリップで被覆した。

【0098】

参考例 13 及び 15 並びに実施例 14 及び 16 については、3 滴の硬化性混合物を、0.063 インチ（0.15 cm）の厚さの矩形アルミニウム棒上に配置し、次いで、ガラスカバースリップで被覆した。

30

【0099】

参考例 17 及び 19 並びに実施例 18 及び 20 については、3 滴の硬化性混合物を、0.063 インチ（0.15 cm）の厚さの矩形マグネシウム棒上に配置し、次いで、ガラスカバースリップで被覆した。

【0100】

参考例 21 及び 23 並びに実施例 22 及び 24 については、3 滴の硬化性混合物を、0.045 インチ（0.11 cm）の厚さの矩形のニッケルコーティングされたステンレス鋼棒上に配置し、次いで、ガラスカバースリップで被覆した。

【0101】

比較例 C 及び D については、3 滴の硬化性混合物を、0.4 インチ（0.1 cm）の厚さの PGO スライドガラス上に配置し、次いで、ガラスカバースリップで被覆した。

40

【0102】

各基材をイソプロパノールで拭き、空気中で 30 分間乾燥させた後、硬化性組成物を添加した。ガラスカバースリップを手で押しても、基材を横切って動くことができないとき、各実施例の硬化時間が確立された。

【0103】

表 5（以下）に硬化時間を報告する。

【0104】

【表 5】

表 5

	金属基材	開始剤組成物	ベース樹脂組成物	硬化時間 (分)
参考例 9	ステンレス鋼	K	A	25
実施例 10	ステンレス鋼	L	A	25
参考例 11	ステンレス鋼	K	B	5
実施例 12	ステンレス鋼	L	B	5
参考例 13	アルミニウム	K	A	35
実施例 14	アルミニウム	L	A	35
参考例 15	アルミニウム	K	B	5
実施例 16	アルミニウム	L	B	5
参考例 17	マグネシウム	K	A	25
実施例 18	マグネシウム	L	A	25
参考例 19	マグネシウム	K	B	15
実施例 20	マグネシウム	L	B	20
参考例 21	ニッケルコーティングされた ステンレス鋼	K	A	30
実施例 22	ニッケルコーティングされた ステンレス鋼	L	A	30
参考例 23	ニッケルコーティングされた ステンレス鋼	K	B	15
実施例 24	ニッケルコーティングされた ステンレス鋼	L	B	25
比較例 C	無	L	A	35
比較例 D	無	L	B	5

10

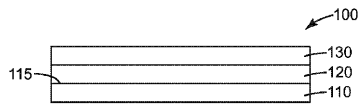
20

【 0 1 0 5 】

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、一貫してその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ためのものであり、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。

30

【図 1】

**FIG. 1**

フロントページの続き

(72)発明者 トンプソン, ザッカリー ジェイ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 中西 聡

(56)参考文献 国際公開第2013/126377(WO, A1)
特開2006-257087(JP, A)
特表2009-538978(JP, A)
特開2010-215694(JP, A)
特開昭63-035508(JP, A)
特開昭49-016786(JP, A)
特表2011-521064(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00 - 2/60
C08F 4/00 - 4/58, 4/72 - 4/82
CAplus/REGISTRY(STN)