

(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2005-507969

(P2005-507969A)

(43) 公表日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08F 4/52

C09D 123/00

F I

C08F 4/52

C09D 123/00

テーマコード (参考)

4J015

4J038

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 87 頁)

(21) 出願番号	特願2003-540273 (P2003-540273)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッドランド, ワシントン ストリート, 1790 ビルディング
(86) (22) 出願日	平成14年10月29日 (2002.10.29)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月28日 (2004.4.28)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/034715	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02003/038006	(74) 代理人	100089901 弁理士 吉井 一男
(87) 国際公開日	平成15年5月8日 (2003.5.8)		
(31) 優先権主張番号	10/012, 629		
(32) 優先日	平成13年10月30日 (2001.10.30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ボラン・アミン錯体重合開始剤および重合性組成物

## (57) 【要約】

本発明は、1部において有機ボランアミン錯体を、および第2部においてアミン窒素原子対ホウ素原子の比率が4.0:1より大きい有機ボラン錯体を脱錯化できるイソシアネートを含む、フリーラジカルに晒された場合に硬化する1以上の重合性モノマーの硬化を開始するために有用な二部型組成物である。別の態様において、本発明は、部分1、a)有機ボランアミン錯体；および部分2、b)フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、c)錯体が解離することを引き起こし、それによってボランを開放してオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの重合を開始させる化合物の有効量であって、錯体の解離を引き起こす該化合物が重合の開始が必要とされるまで錯体から離して保持される；およびd)該材料を部分1、部分2のいずれかまたは両部中に置くことができる、基板への接着性が維持されるように重合反応熱を管理する材料を含む二部型重合性組成物である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フリーラジカルに晒された場合に硬化する 1 以上の重合性モノマーの硬化を開始するために有用な二部型 (two-part) 組成物であって、該組成物は第 1 部において有機ボランアミン錯体を、および第 2 部においてアミン窒素原子対ホウ素原子の当量比が 4 . 0 : 1 より大きい有機ボラン錯体を脱錯化 (decomplexing) できるイソシアネートを含む二部型組成物。

## 【請求項 2】

有機ボランがトリアルキルボランまたはアルキルシクロアルキルボランを含み、アミンが第 1 級アミン；第 2 級アミン；第 1 級または第 2 級アミンまたは両方を有するポリアミン；アンモニア；ポリオキシアルキレン・アミン；反応生成物が末端アミン基を有する、ジアミンおよびアミンと反応する部分を有する 2 官能性化合物の反応生成物；アリール・アミン；ヘテロ環式アミン；アミジン構造成分を有する化合物；ヘテロ環化合物が、また、ヘテロ環中に 1 以上の追加の第 2 または第 3 窒素原子、酸素原子、硫黄原子、または二重結合を含有することが可能であるヘテロ環式環中に少なくとも一つの第 2 窒素を有する脂肪族ヘテロ環；アミン部分を含有する 1 以上の置換基を脂環式環に結合した脂環式化合物；共役イミンまたはそれらの混合物を含む、請求項 1 に記載の二部型組成物。

10

## 【請求項 3】

a) アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が 4 . 0 : 1 より大きい有機ボランアミン錯体；および

20

b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、を含む重合性組成物。

## 【請求項 4】

部分 1、a) アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が 4 . 0 : 1 より大きい有機ボランアミン錯体；および

部分 2、b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、および c) 錯体が解離することを引き起こし、ボランを開放してオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの重合を開始させるイソシアネートの有効量、

30

を含む二部型重合性組成物であって、錯体の解離を引き起こす化合物は、重合の開始が必要とされるまで、錯体から離して保持される。

## 【請求項 5】

1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーが重合を行うような条件下で、請求項 4 に記載の重合性組成物の成分を接触させることを含む重合の方法。

## 【請求項 6】

更に、アミンおよびイソシアネートが更に反応することが可能であるような条件下で、組成物を高温に加熱する段階を含む請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

a . 重合が開始されるような条件下で請求項 4 に記載の組成物の成分を一緒に接触させ；  
b . 接着剤組成物を 2 以上の基板と接触させ；  
c . それらが互いに接触する 2 以上の基板の間に接着剤組成物が置かれるように 2 以上の基板を位置付け；および  
d . 接着剤が 2 以上の基板を一緒に結合するように硬化することを可能とすること、を含む 2 以上の基板を一緒に結合する方法。

40

## 【請求項 8】

更に、接着剤組成物をアミンおよびイソシアネートが更に反応するような温度に加熱することを含む請求項 7 に記載の 2 以上の基板を結合する方法。

## 【請求項 9】

請求項 4 に記載の組成物を低界面エネルギーポリマーの少なくとも表面の第 1 部と接触さ

50

せ、錯体の解離を引き起こしそれによって形成されるポリマーが低界面エネルギーポリマーの表面上にあるようにモノマー、オリゴマー、ポリマーまたはそれらの混合物の重合を開始することにより、低界面エネルギーポリマーの表面を変性する方法。

【請求項 10】

部分 1、a) アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が 4.0 : 1 より大きい有機ボラン・アミン錯体；および

部分 2、b) フリーラジカル重合による重合および皮膜を加熱して皮膜の硬化を開始することが可能であるオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、

を含む組成物を接触させることを含む基板組成物を被覆する方法。

10

【請求項 11】

請求項 4 に記載の組成物の成分を接触させ；接触した組成物を基板の 1 以上の表面と接触させ；および皮膜組成物が硬化することを可能とすることを含む基板を被覆する方法。

【請求項 12】

請求項 4 に記載の組成物を含む皮膜組成物。

【請求項 13】

請求項 4 に記載の組成物を基板の間に分配し、各基板に結合した少なくとも二つの基板を含む積層板。

【請求項 14】

部分 1、a) 有機ボランアミン錯体；および

20

部分 2、b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、

c) 錯体が解離することを引き起こし、それによってボランを開放してオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの重合を開始させる化合物の有効量であって、錯体の解離を引き起こす該化合物は重合の開始が必要とされるまで錯体から離して保持される；および

d) 該材料を部分 1、部分 2 のいずれかまたは両部中に置くことができる、基板への接着性が維持されるように重合反応熱を管理する材料、

を含む二部型重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、フリーラジカル法により化合物の重合を開始するために有用な有機ボラン・アミン錯体を含む組成物に関する。別の態様において、本発明はフリーラジカル重合可能な部分および本発明の有機ボラン・アミン錯体開始剤を含む化合物を含む重合性組成物に関する。本発明のなお別の態様において、本発明はフリーラジカル重合可能な部分を含む化合物を重合させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化合物が重合に供されたり、または接着剤が用いられる多くの実践的な状況において、要求時に硬化することができる重合性組成物および接着剤組成物を有することは望ましい。要求時に硬化するとは、必要な時に重合を開始することができることを意味する。要求時硬化組成物に伴う重大な問題点は、組成物の安定性である。多くのこうした組成物は、室温で、またはその付近で硬化を始めるか、または、部分的に室温で硬化し、取扱い困難を引き起こす粘度増加および重合性組成物または接着性組成物の機能低下をもたらす。

40

【0003】

ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレン等の低界面エネルギーオレフィン、おもちゃ、自動車部品および家具用途等の種々の使用における多様な魅力的な特性を有する。これらのプラスチック材料の低界面エネルギーのため、これらの材料に結合する接着剤組成物を見出すことは極めて困難である。これらのプラスチック用に用

50

いられる市販の接着剤は、接着剤が表面に結合する前に時間のかかる広範な表面前処理を必要とする。こうした前処理には、コロナ処理およびフレイム処理が含まれる。表面の広範な前処理のための要求事項は、自動車部品、おもちゃ、および家具の設計者に対して重大な制限をもたらす。必要とされる物は、広範なまたは高価な前処理の必要がなく、低界面エネルギー基板に結合すると共に、低界面エネルギー基板を他の基板に結合できる接着剤組成物である。

【0004】

モッタス (Mottus) らの米国特許第 3, 275, 611 号には、有機ボラン化合物、過酸素化合物およびアミンを含む触媒によりオレフィン化合物を重合させるための方法が開示されている。有機ボラン化合物およびアミンは個別にまたは予備形成錯体として反応混合物に添加することが可能であること、および錯体が好ましいことが開示されている。錯体中のアミンの存在は空気中の有機ボランの発火性を低下させる。開示されているアミン錯化剤には、ピリジン、アニリン、トルイジン、ジメチルベンジルアミン、およびニコチンが挙げられる。モッタスに開示されている錯体の多くは、すべてのアミン対ホウ素原子比で自然性である。加えて、アミン錯体の多くは、低界面エネルギー基板に塗布される場合、有意な接着特性を示さない。

10

【0005】

スコウルチ (Skoultchi) に発行された一連の特許 (米国特許第 5, 106, 928 号、第 5, 143, 884 号、第 5, 286, 821 号、第 5, 310, 835 号および第 5, 376, 746 号) には、アクリル接着剤組成物において有用な二部型開始剤系が開示されている。二部型系の第 1 部は安定な有機ボラン・アミン錯体を含み、第 2 部は有機酸またはアルデヒド等の不安定剤または活性剤を含む。錯体の有機ボラン化合物は、 $C_{1-10}$  アルキル基またはフェニル基から選択することができる三つの配位子を有する。開示されている有用なアミンには、オクチルアミン、1, 6 - ジアミノヘキサン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジエレントリアミン、ジプロピレンジアミン、1, 3 - プロピレン・ジアミン、および 1, 2 - プロピレン・ジアミンが挙げられる。接着剤組成物は、スピーカー磁石、金属対金属結合、自動車ガラス対金属結合、ガラス対ガラス結合、回路基板部品結合、精選されたプラスチックの金属への結合、ガラス対木材等の構造用および半構造用接着剤用途において、および電気自動車磁石用に有用であると開示されている。

20

【0006】

ザロフ (Zharov) らは、一連の米国特許 (米国特許第 5, 539, 070 号; 米国特許第 5, 690, 780 号; および米国特許第 5, 691, 065 号) において、有機ボラン・アミン錯体が硬化を開始するために用いられる接着剤として特に有用である重合性アクリル組成物を開示している。用いられる有機ボランは、 $C_{1-10}$  アルキル基およびフェニル基から選択されるボラン原子に結合される三つの配位子を有する。アミンは、アルカノールアミン、第 1 のアミン基が第 1 級または第 2 級アミンであり得て、第 2 のアミン基が第 1 級アミンかまたは芳香族置換アルキルアミンである直鎖アルキルジアミンである。これらの錯体は、低界面エネルギー基板に結合する接着剤の重合を開始するために最適であることが開示されている。

30

【0007】

ポシウス (Pocius) は、一連の特許 (米国特許第 5, 616, 796 号; 米国特許第 5, 621, 143 号; 米国特許第 5, 681, 910 号; 米国特許第 5, 686, 544 号; 米国特許第 5, 718, 977 号; および米国特許第 5, 795, 657 号) において、ポリオキシアルキレン・ポリアミンおよび 2 第 1 級アミンおよび第 1 級アミンと反応する少なくとも二つの基を有する化合物の反応生成物であるポリアミン等の多様なアミンを有するアミン有機ボラン錯体を開示している。ポシウスの米国特許第 5, 686, 544 号は、有機ボラン・ポリアミン錯体、ポリオールおよびイソシアネート脱錯化剤を含む組成物を開示している。錯体中の第 1 級アミン対ホウ素比は 4 : 1 ~ 1 : 1 の間にあり、最も好ましくは 1 : 1 であることが開示されている。

40

【0008】

50

ザロフ、スコウルチおよびポシウス特許において開示されている錯体の多くは、室温またはその付近の温度で、オレフィン不飽和を含有する組成物中で安定でなく、従って、錯体は、室温またはその付近の温度で、経時的に解離し重合を誘発する。室温またはその付近の温度でのこの不安定性は、望まれる前での重合をもたらすことができるし、望ましい使用に適していない組成物をもたらすことができる。更に、組成物は、一般に、一方の側が樹脂側であり、他の側が硬化剤である二部型組成物である。一つの側（硬化剤）は有機ボラン錯体を含有し、他は脱錯化剤を含有する。たいていの場合、二部型の体積比は有意に異なる、すなわち、4 : 1 より大きく、多くの場合 10 : 1 より大きい。問題は、二部型組成物を分配するように設計された最も商業的な装置が 4 : 1 以下の比を用いることである。これらの組成物をこうした装置の中で作動させるために、樹脂または非反応性成分が適する体積比を得るために一つの側または他の側に添加される。問題は、樹脂が錯体を含有する側に添加される場合、混合物が不安定であり、室温で硬化を始め、組成物を無用なものにしてしまうことがあり得るであろうことである。過剰な不活性材料が硬化剤側に添加される場合、不活性成分は可塑剤として作用するかまたは弱い連続相を創造し、重合化組成物の特性にマイナスの影響を与えることができる。

10

20

30

40

50

**【0009】**

重合後、先行技術の組成物の多くは、室温またはその付近の温度で、優れた安定性、強度および接着性を示すが、しかし、高温では、有意な高い温度での強度および接着性の損失を受ける。これは、これらの接着剤を用いて結合された基板を用いることができる環境を限定する。

**【0010】**

従って、要求時硬化ポリマー系を形成するために、または要求時に硬化する接着剤系において用いることができる、自然性でなく取扱い上安全であるフリーラジカル重合用の開始剤系のための必要性がある。更に必要とされるものは、低界面エネルギー基板に結合することができる接着剤系、およびこうした結合を容易にする開始剤系である。こうした必要性に加えて、錯体は熱的に安定であることが必要である、すなわち、室温またはその付近の温度で解離せず、それによって望まれる前に重合を開始しない。更に、必要とされるものは、室温またはその付近の温度で熱的に安定であり、使用者が欲する時に重合を行うポリマー組成物および接着剤系である。4 : 1 以下の混合比で既存の商業装置において用いることができるさらなる組成物が必要とされる。高温での安定性、強度および接着性を有する組成物が望まれる。

**【発明の開示】****【課題を解決するための手段】****【0011】**

本発明は、第1部において有機ボラン・アミン錯体を、および第2部においてアミン窒素原子対ホウ素原子の比率が 4 . 0 : 1 . 0 より大きい有機ボラン錯体を脱錯化できるイソシアネートを含むフリーラジカルに晒された場合に硬化する、1以上の重合性モノマーの硬化を開始するために有用な二部型組成物である。

**【0012】**

別の態様において、本発明は、  
部分1、a) アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が 4 . 0 : 1 より大きい有機ボラン・アミン錯体；および  
部分2、b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、  
を含む二部型重合性組成物である。好ましい態様において、第2部（部分2）は、更に、部分1の錯体が解離することを引き起こし、ボランを開放してオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの重合を開始させるイソシアネートの有効量を含む。この態様において、脱錯化剤および錯体は早すぎる反応を防止するために別の部に保持される。

**【0013】**

本発明は、また、1以上のモノマー、オリゴマー、またはポリマーが重合を行うような条件下で重合性組成物の成分を接触させることを含む重合の方法である。一つの態様において、接触は室温またはその付近の温度で起こる。別の態様において、本方法は、更に、アミンおよびイソシアネートが更に反応することが可能であるような条件下の高温に重合化組成物を加熱する段階を含む。これは、重合化組成物の温度耐性を改善することができる。

**【0014】**

なお別の態様において、本発明は、重合が開始され；重合性組成物を2以上の基板と接触させ；重合性組成物が2以上の基板の間に置かれるように2以上の基板を位置付けし；および重合性組成物が重合し2以上の基板と一緒に結合することを可能とするような条件下で重合性組成物の成分と一緒に接触させることを含む、2以上の基板と一緒に結合する方法である。

10

**【0015】**

なお別の態様において、本発明は、

- a) アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が4.0:1より大きい有機ボラン・アミン錯体；および
  - b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、
- を含む組成物を基板の1以上の表面と接触させ、皮膜を加熱して皮膜の硬化を開始することを含む基板組成物を被覆する方法である。

20

**【0016】**

別の態様において、本発明は、皮膜組成物が

- a) アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が4.0:1より大きい有機ボラン・アミン錯体；および
  - b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー；および
  - c) 脱錯化剤、
- を含む、基板を被覆する方法である。

**【0017】**

なお別の態様において、本発明は、

- a) アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が4.0:1より大きい有機ボラン・アミン錯体；および
  - b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、
- を含む組成物を基板の間に分配し、それぞれの基板に結合させた二つの基板を含む積層板である。

30

**【0018】**

こうした積層板における組成物は、更に、脱錯化剤を含むことが可能である。

**【0019】**

なお別の態様において、本発明は、

- 部分1、a) 有機ボラン・アミン錯体；および
  - 部分2、b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、
  - c) 錯体が解離することを引き起こし、それによってボランが開放されて、オレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの重合を開始させる化合物の有効量であって、錯体の解離を引き起こす該化合物は重合開始を必要とするまで錯体から離されて保持される；および
  - d) 該材料を部分1、部分2のいずれかまたは両方の部分中に置くことができる、基板への接着性が維持されるように重合反応熱を管理する材料、
- を含む二部型重合性組成物である。

40

50

## 【0020】

本発明の錯体は取扱い上安全であり、すなわち、自然性でなく、室温またはその付近の温度で安定しており、従って、錯体が解離することを引き起こす開始剤がないと室温またはその付近の温度で重合を開始しない。本発明の高分子組成物は、室温またはその付近の温度で安定しており、錯体を錯体の解離を引き起こす化合物と接触させるか、または代りに高分子組成物を錯体の熱解離温度を超えて加熱することにより、要求時に硬化することができる。更に、本発明の重合性組成物は、プライマーまたは表面処理の必要性なしで、低界面エネルギー基板への良好な結合を形成することができる。これらの重合性組成物は、接着剤、塗料として用いることができるし、基板と一緒に積層するために用いることができる。本発明の錯体および重合性組成物は、二部型の体積比が4.0 : 1以下で商業用装置において調合されるように配合することが可能である。重合化組成物は高温での優れた皮膜引張強度および接着剤強度を示し、従って、高温での優れた安定性を示す。

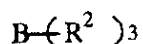
10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

錯体中に用いられる有機ボランは、トリアルキルボランまたはアルキルシクロアルキルボランである。好ましくは、こうしたボランは式1に相当する：

## 【化1】



式1

20

式中、Bはホウ素を表し； $R^2$ は各存在で個別に $C_{1-10}$ アルキル、 $C_{3-10}$ アルキル基であるか、または2以上の $R^2$ は組み合わせさせて脂環式環を形成することが可能である。好ましくは、 $R^2$ は $C_{1-4}$ アルキル、なお更に好ましくは $C_{2-4}$ アルキル、および最も好ましくは $C_{3-4}$ アルキル基である。好ましい有機ボランには、トリ-エチルボラン、トリ-イソプロピルボランおよびトリ-n-ブチルボランが挙げられる。

## 【0022】

熱的に安定な重合性組成物を調製するために、室温またはその付近の温度で解離しない熱的に安定な錯体が必要とされる。こうした錯体の調製に対する鍵は、アミンの選択である。有機ボラン・アミン錯体中の所定アミン使用の必要性は、結合エネルギーとして知られるルイス酸系錯体と、単離ルイス酸（有機ボラン）および塩基（アミン）のエネルギーの合計間のエネルギー差から計算することができる。結合エネルギーがより高く（更にマイナスに）なるほど、錯体は一層安定になる。

30

結合エネルギー = - (錯体エネルギー - (ルイス酸のエネルギー + ルイス塩基のエネルギー))

## 【0023】

こうした結合エネルギーは、最初からハートリー・フォック法等の理論的方法および3-21G基底系を用いて計算することができる。これらの計算法は、シリコン・グラフィックス (Silicon Graphics) 社ワークステーションを有するスパルタン (SPARTAN) およびガウシアン (GAUSSIAN) 98プログラム等の市販ソフトウェアおよびハードウェアを用いて、商業的に使用できる。モル当り10キロカロリー以上のアミン有機ボラン結合エネルギーを有するアミンが好ましく、モル当り15キロカロリー以上の結合エネルギーを有するアミンが更に好ましく、

40

なお更に好ましいものはモル当り20キロカロリー以上の結合エネルギーを有するアミンである。本発明の組成物の重合が脱錯化剤の使用により開始される態様において、アミンの有機ボランに対する結合エネルギーは、好ましくは50 kcal / モル以下、最も好ましくは30 kcal / モル以下である。本発明の組成物の重合が熱の使用により開始される態様において、アミンの結合エネルギーは、好ましくは100 kcal / モル以下、更

50

に好ましくは80 kcal / モル以下、最も好ましくは50 kcal / モル以下である。

【0024】

有機ボラン化合物を錯化するために用いられるアミンは、有機ボランを錯化すると共に、脱錯化剤に晒される時に脱錯化することができるあらゆるアミンまたはアミン混合物であることができる。好ましいアミンには、ザロフ米国特許第5,539,070号の5欄41~53行、スコウルチ米国特許第5,106,928号の2欄29~58行、およびボシウス米国特許第5,686,544号の7欄29行~10欄行に開示されている第1級または第2級アミン基、またはアンモニア；エタノールアミン、第2級ジアルキル・ジアミンまたはポリオキシアルキレンポリアミン；およびデビニー（Deviny）米国特許第5,883,208号の7欄30行~8欄56行に開示されているジアミンと、アミンと反応する2以上の基を有する化合物とのアミン末端反応生成物が挙げられる。デビニーに記載されている反応生成物に関して、好ましい2第1級アミンには、アルキル・2第1級アミン、アリール・2第1級アミン、アルキアリール・2第1級アミンおよびポリオキシアルキレン・ジアミンが挙げられ；およびアミンと反応する化合物には、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸ハロゲン化物、アルデヒド、エポキシド、アルコールおよびアクリル酸塩基の2以上の基を含有する化合物が挙げられる。好ましいアミンには、n-オクチルアミン、1,6-ジアミノヘキサン（1,6-ヘキサン・ジアミン）、ジエチルアミン、ジブチル・アミン、ジエチレン・トリアミン、ジプロピレン・ジアミン、1,3-プロピレン・ジアミン（1,3-プロパン・ジアミン）、1,2-プロピレン・ジアミン、1,2-エタン・ジアミン、1,5-ペンタン・ジアミン、1,12-ドデカンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタン・ジアミン、3-メチル-1,5-ペンタン・ジアミン、トリエチレン・テトラアミン、ジエチレン・トリアミンが挙げられる。好ましいポリオキシアルキレン・ポリアミンには、ポリエチレンオキシド・ジアミン、ポリプロピレンオキシド・ジアミン、トリエチレン・グリコール・プロピレンジアミン、ポリテトラメチレンオキシド・ジアミンおよびポリエチレンオキシドコポリプロピレンオキシド・ジアミンが挙げられる。

10

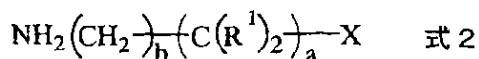
20

【0025】

一つの好ましい態様において、アミンは、第1級アミンと水素結合受容基の間に少なくとも2個の炭素原子、好ましくは少なくとも3個ある、第1級アミンおよび1以上の水素結合受容基を有する化合物を含む。好ましくは、アルキレン部分は第1級アミンと水素受容基の間に置かれる。水素結合受容基は、本明細書において、ボラン錯化性アミンの水素との分子間または分子内相互作用のいずれかを通して、ボランと錯化するアミン基の窒素の電子密度を増大させる官能基を意味する。好ましい水素結合受容基には、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、エーテル、ハロゲン、ポリエーテル、チオフェンおよびポリアミンが挙げられる。好ましい態様において、アミンは式2に相当する：

30

【化2】



40

式中：

R<sup>1</sup>は各存在で個別に水素、C<sub>1-10</sub>アルキル、C<sub>3-10</sub>アルキル基であるか、または2以上のR<sup>1</sup>は1以上の環式環を有することが可能である環式環構造を形成することが可能であり；Xは水素結合受容部であり；aは1~10の整数であり；およびbは各存在で個別に0~1の整数であり、aおよびbの合計は2~10である。好ましくは、R<sup>1</sup>は水素、メチル基であるか、または2以上のR<sup>1</sup>は組み合わせさせて5または6員環式環を形成する。好ましい態様において、Xは、水素受容部分がアミンである場合それは第3級または第2級アミンであることを前提にしての水素受容部分である。更に好ましくは、Xは各存在

50



で個別に  $-N(R^8)_c$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-SR^{10}$  またはハロゲンである。  $R^8$  は各存在で個別に  $C_{1-10}$  アルキル、  $C_{3-10}$  シクロアルキル、  $-(C(R^1)_2)_d$  - W 基であるか、または二つの  $R^8$  は組み合わせさせて 1 以上の環式環を有する構造を形成することが可能である。  $R^{10}$  は各存在で個別に  $C_{1-10}$  アルキル、  $C_{3-10}$  シクロアルキル、または  $-(C(R^1)_2)_d$  - W 基である。 E は各存在で個別に 0、1、または 2 であり、最も好ましくは、e は 2 である。更に好ましくは、X は  $-N(R^8)_2$  または  $-OR^{10}$  である。好ましくは、 $R^8$  および  $R^{10}$  は  $C_{1-4}$  アルキルまたは  $-(C(R^1)_2)_d$  - W、更に好ましくは  $C_{1-4}$  アルキル、最も好ましくはメチル基である。W は各存在で個別に水素または  $C_{1-10}$  アルキル基または X、更に好ましくは水素または  $C_{1-4}$  アルキル基である。好ましくは、a は 1 以上更に好ましくは 2 以上である。好ましくは、a は 6 以下、最も好ましくは 4 以下である。好ましくは、b は 1 である。好ましくは、a および b の合計は整数 2 以上、最も好ましくは 3 以上である。好ましくは、a および b の合計は 6 以下、最も好ましくは 4 以下である。好ましくは、d は各存在で個別に 1 ~ 4、更に好ましくは 2 ~ 4、最も好ましくは 2 ~ 3 の整数である。式 2 に相当する好ましいアミンには、ジメチルアミノプロピル・アミン、メトキシプロピル・アミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノブチルアミン、メトキシブチル・アミン、メトキシエチル・アミン、エトキシプロピルアミン、プロポキシプロピルアミン、アミン末端ポリアルキレン・エーテル(トリメチロールプロパン・トリス(ポリ(プロピレングリコール)、アミン末端)エーテル等)、およびアミノプロピルプロパンジアミンが挙げられる。

10

20

30

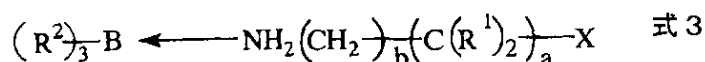
40

50

【0026】

一つの態様において、好ましいアミン錯体は式 3 に相当する：

【化 3】

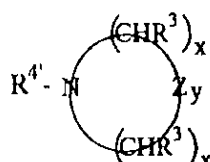


式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、X、a および b は上に定義された通りである。

【0027】

別の態様において、アミンはヘテロ環中に少なくとも一つの窒素を有する脂肪族ヘテロ環である。ヘテロ環化合物は、また 1 以上の窒素、酸素、硫黄または二重結合を含有することが可能である。加えて、ヘテロ環は、少なくとも一つの環が環中に窒素を有する多環を含むことが可能である。好ましくは、脂肪族ヘテロ環式アミンは式 4 に相当する：

【化 4】



式 4

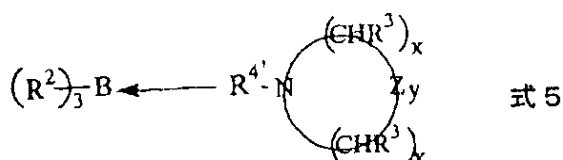
式中：

$R^3$  は各存在で個別に水素、 $C_{1-10}$  アルキル  $C_{3-10}$  シクロアルキル基であるか、または隣接原子と二重結合を形成する。 $R^4$  は各存在で個別に水素、 $C_{1-10}$  アルキル基であるか、または  $R^3$ 、Z または Z 上の置換基と環式環を形成する。Z は各存在で個別に硫黄、酸素または  $-NR^4$  である。 $R^4$  は各存在で個別に水素、 $C_{1-10}$  アルキル、または  $C_{6-10}$  アリールまたは  $C_{7-10}$  アルカリール基である。X は、すべての存在の x の合計が 2 ~ 10 であるべきとの前提の上で、各存在で個別に 1 ~ 10 の整数である。Y は各存在で個別

に0または1である。2以上の $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^{4'}$ は組み合わせさせて環式環を形成し、それによって多環式化合物を形成することが可能である。好ましくは、 $R^3$ は各存在で個別に水素、メチル基であるか、または隣接原子と二重結合を形成する。好ましくは、 $Z$ は $N R^4$ である。好ましくは、 $R^4$ は水素または $C_{1-4}$ アルキル基、更に好ましくは水素またはメチル基である。好ましくは、 $R^{4'}$ は水素または $C_{1-4}$ アルキル基、更に好ましくは水素またはメチル基、最も好ましくは水素である。好ましくは、 $x$ は1~5であり、すべての存在の $x$ の合計が3~5である。式4に相当する好ましい化合物には、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、ピペラジン、1,3,3-トリメチル6-アザビシクロ[3,2,1]オクタン、チアゾリジン、ホモピペラジン、アジリジン、1-アミノ-4-メチルピペラジン、3-ピロリンおよびアミノプロピル・モルホリンが挙げられる。脂肪族ヘテロ環式アミンを含有する錯体は、好ましくは、式5に相当する：

10

【化5】



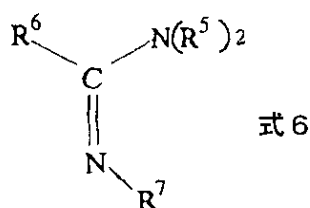
20

式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{4'}$ 、 $Z$ 、 $x$ および $y$ は上に定義された通りである。

【0028】

なお別の態様において、有機ボランと錯体化されるアミンはアミジンである。アミジンが有機ボランとの上述の十分な結合エネルギーを有するアミジン構造を有するあらゆる化合物は用いることが可能である。好ましいアミジン化合物は式6に相当する：

【化6】



30

式中：

$R^5$ は各存在で個別に水素、 $C_{1-10}$ アルキル、または $C_{3-10}$ シクロアルキル基である。  
 $R^6$ は各存在で個別に水素、 $C_{1-10}$ アルキル、 $C_{3-10}$ シクロアルキル基または $N(R^5)_2$ である。2以上の $R^5$ 、 $R^6$ 、および $R^7$ はあらゆる組合せで組み合わせさせて1以上の環を有することが可能である環構造を形成することが可能である。

40

好ましくは、 $R^5$ は各存在で個別に水素、 $C_{1-4}$ アルキルまたは $C_{5-6}$ シクロアルキル基である。好ましくは、 $R^6$ は各存在で個別に水素、 $C_{1-4}$ アルキルまたは $C_{5-6}$ シクロアルキル基または $N(R^5)_2$ である。更に好ましくは、 $R^6$ は各存在で個別に $C_{1-4}$ アルキルまたは $C_{5-6}$ シクロアルキル基または $N(R^5)_2$ である。好ましくは、 $R^7$ は各存在で個別に水素、 $C_{1-10}$ アルキル、 $C_{3-10}$ シクロアルキル基または環構造の一部である。最も好ましくは、 $R^7$ は水素、メチル基または環式環の一部である。2以上の $R^5$ 、 $R^6$ 、および $R^7$ が組み合わせさせて環構造を形成する態様において、環構造は、好ましくは、単一または二重環構造である。好ましいアミジンには、1,1,3,3-テトラメチルグアニ

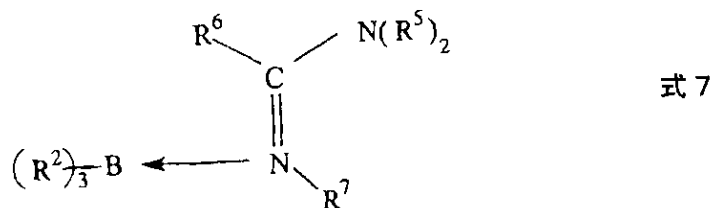
50

ジン、1,8-ジアゾピシクロ[5,4]ウンデ-7セン；テトラヒドロピリミジンおよび2-メチル-2-イミダゾリンが挙げられる。

【0029】

有機ボラン・アミジン錯体は、好ましくは、式7に相当する：

【化7】



10

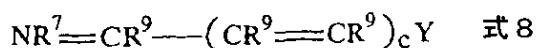
式中、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は前に定義された通りである。

【0030】

なお別の態様において、有機ボランと錯体化されるアミンは共役イミンである。イミンが有機ボランとの上に記載される十分な結合エネルギーを有する共役イミン構造を有するあらゆる化合物は、用いることが可能である。共役イミンは、直鎖または分岐鎖イミンまたは環式イミンであることができる。好ましいイミン化合物は式8に相当する：

20

【化8】



式中、Yは各存在で独立に水素、 $N(R^4)_2$ 、 $OR^4$ 、 $C(O)OR^4$ 、ハロゲン、 $R^7$ または $R^9$ と環式環を形成するアルキレン基である。 $R^9$ は各存在で独立に水素、Y、 $C_{1-10}$ アルキル、 $C_{3-10}$ シクロアルキル、 $C(R^9)_2$ 、 $(CR^9=CR^9)_c$ 、Yであるか、または2以上の $R^9$ は、Y中の電子リッチ基がイミン窒素の二重結合に関して共役化される場合、組み合わせさせて環構造を形成することができ；cは1~10の整数である。好ましくは、 $R^9$ は水素またはメチル基である。

30

Yは、好ましくは、 $N(R^4)_2$ 、 $SR^4$ 、 $OR^4$ 、または $R^9$ と環式環を形成するアルキレン基である。Yは、更に好ましくは、 $N(R^4)_2$ または $R^9$ と環式環を形成するアルキレン基である。好ましくは、cは1~5の整数、最も好ましくは1である。本発明において、有用な好ましい共役イミンには、4-ジメチルアミノピリジン；2,3-ビス(ジメチルアミノ)シクロプロペンイミン；3-(ジメチルアミノ)アクロレインイミンおよび3-(ジメチルアミノ)メタクロレインイミンが挙げられる。

【0031】

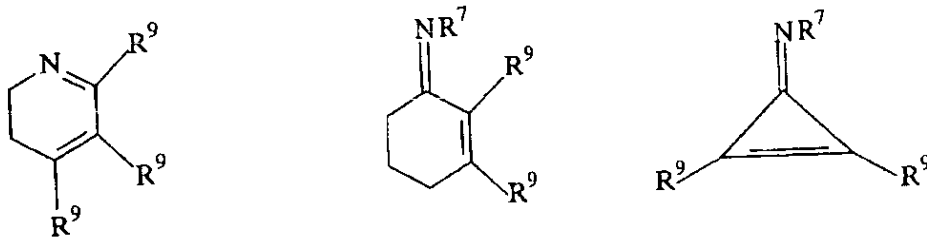
好ましい環式イミンには、以下の構造に相当するものが挙げられる：

【化9】

40



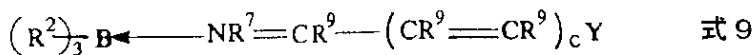
10



20

共役イミンとの錯体は、好ましくは、式 9 に相当する：

【化 1 0】

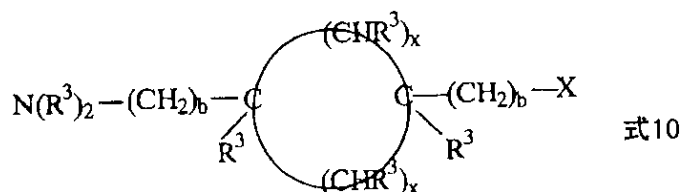


式中、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、c および Y は上に定義された通りである。

【0032】

別の態様において、アミンはアミン部分を含有する置換基を脂環式環に結合した脂環式化合物であることができる。アミン含有脂環式化合物は、1 以上の窒素、酸素、硫黄原子または二重結合を含有する第 2 置換基を有することが可能である。脂環式環は一つまたは二つの二重結合を含有することができる。脂環式化合物は単一または多環構造であることが可能である。好ましくは、第 1 置換基上のアミンは第 1 級または第 2 級である。好ましくは、脂環式環は 5 または 6 員環である。好ましくは、第 2 置換基上の官能基はアミン、エーテル、チオエーテルまたはハロゲンである。好ましい態様において、1 以上のアミン含有置換基を有する脂環式化合物は式 10 に相当する：

【化 1 1】



40

式中、R<sup>3</sup>、X、b および x は上に記載された通りである。アミン置換脂環式化合物に含まれるものには、イソフロロジアミンおよびビス(アミノエチル)シクロヘキサンがある

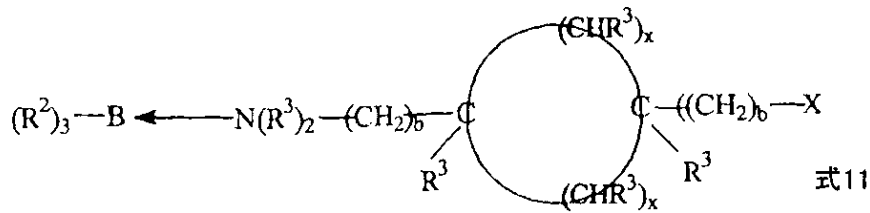
50

。

## 【0033】

アミン置換脂環式化合物を用いる錯体は式11に相当する。

## 【化12】



10

式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $X$ 、 $b$ および $x$ は上に定義された通りである。

## 【0034】

錯体中のアミン化合物（複数を含む）対ボラン化合物の当量比は、比較的重要である。過剰のアミンは、本明細書において記載される樹脂側と重合性組成物の硬化剤側の体積のバランスをとることを可能とするために好ましい。アミン含量が増えれば増えるほど、有機ボラン・アミン錯体は一層安定する。また、アミンは脱錯化剤と反応して熱的に安定な尿素、ポリ尿素またはポリ尿素/ウレタンを生成する。好ましくは、アミン化合物対有機ボラン化合物の当量比は4.0 : 1.0以上である。更に好ましくは、アミン化合物対有機ボラン化合物の当量比は、4.0 : 1.0より大きく、なお更に好ましくは5.0 : 1.0以上、最も好ましくは6.0 : 1以上である。アミン量の上限は、実用性、アミンとイソシアネート脱錯化剤の反応により発生する熱の量、および上述のように存在する脱錯化剤の量に基づく。更に好ましくは、アミン化合物対有機ボラン化合物の当量比は20.0 : 1.0以下、最も好ましくは16.0 : 1.0以下である。

20

## 【0035】

本発明の重合組成物中に用いることが可能である重合性化合物には、フリーラジカル重合により重合することができるオレフィン不飽和を含有する、あらゆるモノマー、オリゴマー、ポリマーまたはそれらの混合物が挙げられる。こうした化合物は当業者には周知である。モッタス（Mottus）米国特許第3,275,611号には、欄2、46行～欄4、16行にこうした化合物の記載が提供されている。オレフィン不飽和を含有する好ましい部類の化合物には、アクリル酸塩およびメタクリル酸塩から誘導されるモノマー、オリゴマー、ポリマーおよびそれらの混合物；オレフィン不飽和炭化水素、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、1-オクテン、1-ドデセン、1-ヘプタデセン、1-エイコセン；スチレン、ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、ビニルナフチレン、アルファメチルスチレン等のビニル化合物；ハロゲン化ビニルおよびビニリデン；アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル；酢酸ビニルおよびプロピオン酸ビニル；ビニルオキシエタノール；トリメチル酢酸ビニル；ビニルヘキサネート；ラウリン酸ビニル；クロロ酢酸ビニル；ステアリン酸ビニル；メチルビニルケトン；ビニルイソブチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ブタジエン、2-クロロブタジエンおよびイソプレン等の共役二重結合を有するもの等の複数のエチレン性結合を有する化合物が挙げられる。好ましいアクリル酸塩およびメタクリル酸塩の例は、スコウルチ米国特許第5,286,821号、欄3の50行～欄6の12行、およびボシウス米国特許第5,681,910号欄9の28行～欄12の25行に開示されている。更に好ましいオレフィン化合物は、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシ、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸エチル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリルアミド、n

30

40

50

- メチルアクリルアミド、および他の類似のアクリル酸含有モノマーを含む。また、有用なものには、いくつかの供給会社から市販されており、ヒドロキシアクリレート等のイソシアネート反応性アクリル酸塩モノマー、オリゴマーまたはポリマーを、イソシアネート官能性プレポリマーと反応させることにより調製されるアクリレート付きポリウレタン・プレポリマーの部類が挙げられる。

**【0036】**

組成物が接着剤として用いられる態様において、好ましくは、アクリル酸塩および/またはメタクリル酸塩系化合物が用いられる。最も好ましいアクリル酸塩および/またはメタクリル酸塩化合物には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、およびメタクリル酸シクロヘキシルメチルが挙げられる。

10

**【0037】**

好ましくは、本発明の重合化組成物は、高温耐性を示すポリマーを形成することができる。高温耐性とは、ポリマーが高温で認められるほどに軟化せず、劣化しないことを意味する。好ましくは、ポリマーはそれらの期待される最大使用温度を10 超える温度に耐えることができる。好ましくは、こうした使用温度は60 以上、更に好ましくは90 以上である。高温耐性を有するポリマーを調製する好ましいモノマーには、メタクリル酸メチル(MMA)、およびメタクリル酸イソボルニルがある。好ましい高温ポリマーには、sPMA (シンジオタクチック・ポリメタクリル酸メチル)、PMA (ポリメタクリル酸メチル)、ポリメタクリル酸イソボルニル、ポリアクリルアミドおよび架橋(メタ)アクリルポリマーが挙げられる。

20

**【0038】**

本発明の組成物は、更に、有機ボランを遊離し、重合を開始するために錯体化アミンと反応するイソシアネート含有化合物(脱錯化剤)の有効量を含む。アミン反応性化合物はアミンと反応することにより有機ボランを遊離し、それによって有機ボランをアミンとの化学結合から取り外す。望ましい脱錯化剤は、簡単に用いられ、室温下で硬化することができる組成物を提供するために、室温またはそれ未満で、更に好ましくは室温、すなわち、20~22 で容易に反応生成物を形成することができるようなイソシアネートである。好ましくは、存在するイソシアネート含有化合物の量は、組成物中に存在する有機ボラン・アミン錯体が脱錯化を引き起こすために十分な量である。好ましくは、存在するアミン全部と反応するに十分なイソシアネート含有化合物が存在する。過剰アミンは形成されたポリマーを可塑化し、その結果形成されたポリマーの特性を弱めることができる。好ましくは、過剰のイソシアネートは、有機ボラン・アミン錯体中の活性水素(一般的に、第1級および第2級アミンおよびヒドロキシ基)の遊離全体量を基準にして存在する。好ましくは、イソシアネート当量対アミン当量比は、本明細書において用いられるように1.0 : 1.0 以上、更に好ましくは1.1 : 1.0 以上、最も好ましくは1.25 : 1 以上であり、これは存在するあらゆる遊離アミン、および錯体化アミンを指す。イソシアネート含有化合物は、組成物中に存在するアミンと反応して尿素、ポリ尿素またはポリウレタン/尿素相を形成する。過剰のイソシアネート含有化合物が用いられる場合、得られる製品中には遊離アミンはほとんどまたは全く存在しない。遊離アミンの存在を排除することによりアミンの可塑化効果は防止される。更に、存在する尿素またはポリ尿素は得られる製品の熱耐性を改善する。好ましくは、得られる重合化製品中に存在する尿素またはポリ尿素的量は5重量%以上、更に好ましくは10%以上、最も好ましくは15%以上である。好ましくは、得られる重合化製品中に存在するポリ尿素的量は、50%以下、更に好ましくは45%以下、最も好ましくは40%以下である。尿素%は最終製品中の尿素/ウレタン相の重量%を意味する。これは、一般に、イソシアネートおよびアミン(および存在するあらゆる他のイソシアネート反応性化合物)の重量を加え、この合計値を成分の全体重量で割ることにより決定することができる。

30

40

**【0039】**

一つの態様において、本発明のポリマーまたは接着剤配合物は、更に、1を越える、好ま

50

しくは2以上のイソシアネートと反応する部分を有する1以上の化合物を含有することが可能である。一般に、アミンに加えて、活性水素原子を含有する部分はイソシアネート基と反応し、こうした部分にはヒドロキシル、カルボン酸塩、およびチオール部分が挙げられる。アミンの次に、更に好ましい活性水素部分はヒドロキシル部である。好ましいヒドロキシル含有化合物にはポリオールおよびアミノールがある。イソシアネートと反応するために有用なあらゆるポリオールは、用いることが可能である。好ましくは、第1級および第2級アミンは、イソシアネート含有化合物と反応するために存在する最適の化合物である。好ましくは、イソシアネート含有化合物は、有機ボラン・アミン錯体を脱錯化するあらゆるイソシアネート化合物である。好ましくは、イソシアネートは化合物当り名目上2以上のイソシアネート部分を有するポリイソシアネートである。有用なイソシアネート化合物は、デビニー米国特許第5,872,197号、欄4の57行~欄5の65行に開示されている。更に好ましいイソシアネート含有化合物には、メチレン・ジフェニル・ジイソシアネート、イソフォロン・ジイソシアネート、ヘキサメチレン・ジイソシアネート、トルエン・ジイソシアネート、異性体またはビス・イソシアネートメチル・シクロヘキサンおよびテトラメチルキシリル・ジイソシアネートの高分子版が挙げられる。

10

**【0040】**

好ましくは、重合性組成物または接着剤中の重合性化合物の量は、全体組成物の重量に対して20重量%以上、更に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは40重量%以上である。好ましくは、重合性化合物の量は、95重量%以下、好ましくは90重量%以下、最も好ましくは85重量%以下である。組成物中に用いられる錯体の量は、一旦錯体が解離すれば重合を開始するために十分なあらゆる量であることができる。有機ボランのより高い濃度で、重合速度は、一般に、より高くなる。好ましくは、存在する有機ボラン錯体の量は、全体組成物の重量に対して0.02重量%以上、更に好ましくは0.05重量%以上のホウ素量を提供するために十分な量である。好ましくは、存在する有機ボラン錯体の量は組成物全体量に対して1重量%以下、好ましくは0.7重量%以下、最も好ましくは0.4重量%以下のホウ素量を提供するために十分な量である。

20

**【0041】**

好ましくは、存在するイソシアネートの量は、錯体化および遊離型両方の存在するアミンの当量に対して80当量%以上、更に好ましくは100当量%以上、最も好ましくは110当量%以上である。

30

**【0042】**

有機ボラン・アミン錯体は公知の技術を用いて容易に調製することが可能である。一般に、アミンは攪拌により不活性雰囲気中で有機ボランと混合される。多くの場合発熱が観察され、従って、混合物の冷却が薦められる。成分が高い蒸気圧を有する場合、反応温度を70~80未満に保持することは望ましい。一旦材料が良好に混合されると、錯体は室温に冷却することが可能とされる。次に、溶媒は除去される。錯体が冷たく暗い場所で不活性雰囲気下キャップ付き槽中に保持されることは好ましいが、特別の保存条件は全く必要とされない。有利には、本発明の錯体は、それらがそう望まれる場合に溶媒中に調製することができるであろうが、後に除去しなければならないであろう有機溶媒なしで調製することができる。錯体の調製において用いられる溶媒は、好ましくは、アミンと配位結合しないものであるべきで、好ましい溶媒には、例えば、テトラヒドロフランまたはジエチルエーテル、またはヘキサンまたはヘプタン等の低分子量アルカンがある。

40

**【0043】**

本発明において有用な錯体は空気安定である。「空気安定」とは、錯体が室温(20~22)、および他の周囲条件下(すなわち、真空下でなく、不活性雰囲気中でない)でキャップ付き槽中に保存される場合、錯体は、錯体は何ヶ月にもわたりこれらの条件下で容易に保存することは可能であるが、少なくとも2週間にわたり重合開始剤として有用なまま残ることを意味する。

**【0044】**

「空気安定」とは、また、錯体が自然性でないことを意味する(錯体の数滴を周囲条件下

50

で紙タオル上に置く場合、紙タオルは発火しないし、黒く焦げないし、または煙を出さない)。錯体の空気安定性は、錯体が結晶材料である場合に強化される。しかし、本発明の錯体は、それらが液体である場合でさえ、少なくとも6ヶ月間にわたり空気安定である。液錯体は結晶錯体の場合よりも取扱いおよび混合がより簡単である。

**【0045】**

本発明の重合性組成物は二部型組成物である。一つの態様において、組成物は、1部が本発明の錯体を含み、他部が脱錯化剤(開始剤)を含む二部型組成物である。重合は組成物の二部型を接触させることにより開始される。重合は室温で、またはそれ未満でさえ開始することができる。開始または重合を加速するため、および存在するイソシアネート化合物の活性水素含有化合物との反応に役立つために、重合性組成物に熱をかけることが可能である。二部型組成物を用いるための主理由は、互いの存在下で不安定であり得る組成物の成分を離しておくことである。

10

**【0046】**

組成物の硬化を達成するために熱が用いられる態様において、組成物は、組成物中に用いられる錯体が分解して、次にフリーラジカル重合を開始する有機ボランを放出する温度以上の温度に組成物を加熱する熱源に晒される。一般に、組成物は、モノマーが自然な重合を行う温度より低い温度に加熱される。錯体が解離を行う温度は、錯体の結合エネルギーに関係する。錯体のより高い結合エネルギーでは、重合を開始するためにより高い温度が必要とされる。

**【0047】**

錯体の結合エネルギーが高い場合、重合は熱的に開始することが可能である。組成物が重合を開始するために加熱される温度は、錯体の結合エネルギーにより決定される。一般に、錯体を脱錯化することにより重合を開始するために用いられる温度は、30以上、好ましくは50以上である。好ましくは、熱開始重合が開始される温度は、120以下、更に好ましくは100以下である。熱源が組成物の成分またはその機能にマイナスの影響を与えない場合、組成物を必要温度まで加熱するあらゆる熱源を用いることができる。このように、組成物は、組成物が熱に晒される前または後のいずれかで基板と接触することが可能である。組成物が基板と接触する前に加熱される場合、組成物は、組成物がもはや基板に接着することができない点まで重合してしまう前に基板と接触することが好ましい。熱開始反応において、重合を抑制することなくラジカル形成に好ましい条件を造るために適切な酸素が存在するように酸素含量を制御することは、必要である場合がある。

20

30

**【0048】**

硬化を促進するために(開始剤に加えて)熱が用いられる場合、かけられる熱は直ぐにまたは遅れて(すなわち、室温での一部の硬化時間後に適用される)適用することができる。遅延加熱または硬化後加熱が用いられる場合、重合化組成物は、期待最大使用温度と同じかまたはそれよりわずかに高い温度にさらすことが可能である。好ましくは、十分な強度が室温で硬化化合物において達成された後、あらゆる遅延加熱が適用される。硬化を加速するために硬化性化合物に直ぐに熱をかける場合、次に、この熱は、好ましくは、有機ボラン・アミン錯体の解離温度未満かほぼ等しいものである。

**【0049】**

本発明の二部型重合性組成物または接着剤組成物は、独自に、二部型接着剤用の従来型の市販されている調合装置による使用に適合する。一旦二部型が混合されてしまうと、有用なポット・ライフ(開放時間)がモノマー混合、錯体の量、および結合が行われようとする温度に応じて短いことがあり得るので、組成物は速やかに用いることが好ましい。接着剤組成物は一つまたは両方の基板に塗布され、次に、基板は、好ましくは過剰の組成物を接合部外にはずすことを強いる圧力により一緒に接合される。一般に、接合は、組成物が塗布された後早めに、好ましくは10分以内になされることが好ましい。一般的な接合部の厚さは、0.005インチ(0.13mm)~0.03インチ(0.76mm)である。本発明の組成物が接着剤およびギャップ充填剤の両方として機能することができるので、ギャップ充填が必要とされる場合、接合部はより厚くすることができる。接合法は室温

40

50



で簡単に行うことができると共に、接合の程度を改善するために、温度を40 未満、好ましくは30 未満、最も好ましくは25 未満に保持することは望ましい。

**【0050】**

接合部は妥当な圧粉体強度まで硬化して、0.5～3時間内で接合成分の取扱いを可能とする。十分な強度は周囲条件下で24時間内に達成される。熱による後硬化は必要ならば用いることが可能である。オレフィン化合物の重合が開始されてから後、本発明の組成物は、ポリイソシアネートがイソシアネート反応性化合物と追加的に反応することを引き起こすための条件にさらすことが可能である。好ましくは、この反応は、ポリイソシアネートがイソシアネート反応性化合物と反応する温度に組成物をさらすことにより開始される。別の態様において、組成物はイソシアネートのイソシアネート反応性化合物との反应用的触媒を含有することが可能である。こうした触媒は技術上周知である。後硬化用の温度は、好ましくは25 以上、更に好ましくは30 以上、最も好ましくは35 以上である。

10

**【0051】**

組成物は、更に、多様な任意の添加剤を含むことが可能である。一つの特に有用な添加剤は、組成物全体重量に対して10～60重量%の量で組み込むことが可能である中～高(10,000～1,000,000)分子量ポリメタクリル酸メチル等の増粘剤である。増粘剤は組成物の粘度を増大させて組成物の塗布を容易にするために用いることが可能である。

**【0052】**

別の特に有用な添加剤にはエラストマー材料がある。本材料は、例えば、可撓性高分子基板等の他材料と同じように簡単には機械的にエネルギーを吸収しない金属基板等の堅く結合した高降伏強度材料の場合に有利であり得る、それと共に作製される組成物の破壊靱性を改善することが可能である。こうした添加剤は、組成物全体重量に対して5%～35重量%の量で組み込むことができる。有用なエラストマー重合調整剤には、ハイパロン(HYPALON)30(デラウェア州、ウイリントン)のE.I.デュポン(E.I. Dupont de Nemours & Co.)から市販されている)等の塩素化またはクロロスルホン化ポリエチレン、およびスチレンおよび共役ジエンのブロックコポリマー(デキシコ・ポリマーズ(Dexco Polymers)から商品名ベクター(VECTOR)で、ファイアストーン(Firestone)から商品名ステレオン(STEREON)で市販されている)が挙げられる。また、有用でなお更に好ましいものには、比較的堅い殻に包まれたゴムまたはゴム様芯または網状組織を含む粒子等のある種のグラフト共重合体樹脂があり、これらの材料は多くの場合「コア-シェル」ポリマーと呼ばれる。最も好ましいものには、ローム・アンド・ハース(Rohm and Haas)から市販されているアクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体がある。組成物の破壊靱性を改善することに加えて、「コア-シェル」ポリマーは、また、非硬化組成物に対する強化された広がりおよび流動特性を与えることができる。これらの強化特性は、組成物が注射器型の塗布器から分配される際に望ましくない「ひも」、または垂直面に塗布された後の垂れまたは落ち込みを残す傾向が低下することにより明示することが可能である。「コア-シェル」ポリマー添加剤の20%を超える使用は、改善された垂れ-落ち込み耐性を達成するために望ましい。一般に、用いられるポリマーを強靱化する量は、調製されたポリマーまたは接着剤に所期の強靱性を与えるその量である。

20

30

40

**【0053】**

好ましい態様において、本発明の組成物は熱管理材料を含有する。重合の間熱を分散する機能を有するあらゆる材料は、用いることが可能である。有用な熱管理材料の例には、反応の間に発生する熱を吸収する結果として反応の間に蒸発する揮発性液体、発生熱を吸収することにより放熱板として機能する材料、および反応条件下で吸熱反応を経て反応する材料が挙げられる。放熱板として有用な材料には高熱容量を有する材料がある。高熱容量を有する材料の例には、セラミック粒子、ガラス玉、フルオロポリマー粉末、および中空球体が挙げられる。有用な液体材料には、塩素化アルカン、ジアルキル・エーテル、アルカン、塩化メチレンおよび低沸点石油エーテルが挙げられる。更に好ましい溶媒には、塩

50

化メチレン、ジエチル・エーテル、ペンタンおよびヘキサンが挙げられる。用いられる熱管理材料の量は、標的反応温度および熱管理材料の熱容量に依存する。当業者は、容易に熱管理材料の必要量を決定することができる。反応熱は、また、混合速度を落とし、それによってより緩い熱発生を可能することにより影響を受けることができる。好ましくは、その機能時間帯にわたり接着剤の平均温度は、70 以下、好ましくは60 以下、最も好ましくは50 以下の目標値に管理される。熱管理材料は配合物の樹脂側または硬化剤側のいずれかの上に置くことができる。熱管理材料の選択および熱管理材料の量は、重合の間に分散されることが必要とされる熱の量によって決められる。反応の間に発生する熱が長すぎる時間帯にわたり高くなりすぎる場合、基板に対する重合化組成物の接着性はマイナスの影響を受けることが可能である。有機ボラン・アミン錯体の脱錯化誘発熱の量を限定することは望ましい。錯体があまりにも急速に脱錯化する場合、接着性はマイナスの影響を受ける。熱管理材料が用いられる一つの態様において、窒素原子対ホウ素原子比はあらゆる実行可能な比率であることができる。更に、熱管理材料が用いられる場合、あらゆる公知の有機ボラン・アミン錯体および解離剤は用いることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0054】

別の有用な補助剤は架橋剤である。本発明のある種の組成物は外部からの追加架橋剤がなくともさえ良好な溶媒耐性を有するが、接着剤結合またはポリマー組成物の溶媒耐性を強化するために架橋剤を用いることができる。架橋剤は、使用温度および硬化ポリマーまたは接着剤の溶媒耐性を増大させることができる。一般的に組成物の全体重量に対して0.2 ~ 10重量%の量で用いられるが、有用な架橋剤には、可能なアクリル変性モノマーとして上述の種々のジアクリレート、およびアクリレートおよびイソシアネート官能基両方を有する化合物ならびに他の材料が挙げられる。適する架橋剤の特定例には、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジエチレングリコール・ビスメタクリルオキシ・カーボネート、ポリエチレングリコール・ジアクリレート、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジアクリル酸ジグリセロール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ペンタエリスリトール・トリアクリレート、トリメチロールプロパン・トリス(2-メチル-1-)アジリジンプロピオネート、トリメチロールプロパン・トリメタクリレート、アクリレート付きポリウレタン含有プレポリマー、ポリエーテル・ジアクリレートおよびジメタクリル酸塩が挙げられる。

#### 【0055】

過酸化物は、例えば、組成物が重合する速度を調整するかまたは重合を完遂させるために、場合により含むことが可能である(一般に、組成物の全体重量に対して2重量%以下の量で)。

#### 【0056】

少量のヒンダード・フェノール(すなわち、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール)等の抑制剤は、例えば、保存中のオレフィンモノマーの分解を防止するかまたは低減させるために用いることが可能である。抑制剤は、実質的に重合速度、またはそれと共に作製される接着剤または他の組成物の究極の特性を低下させない量、一般に重合性モノマーの重量に対して10~10,000ppmで添加することが可能である。

#### 【0057】

組成物は、また、イソシアネート反応性化合物とイソシアネート含有化合物との反應用の公知の触媒を含有することが可能である。こうした触媒は技術上周知であり、チャイオ(Chai o)米国特許第5,623,044号欄6の1行~12行に開示されている。

#### 【0058】

本発明の組成物は、商業的に許容可能な二つの成分の体積比を達成できるように、組成物の二部型の体積をバランスさせるために反応性または非反応性希釈剤を含有することが可能である。好ましくは、希釈剤は反応性希釈剤である。それらがポリイソシアネートと反応してポリ尿素および/またはポリウレタン相を形成するので、好ましい反応性希釈剤はイソシアネート反応性化合物である。この部類の添加物の代表は、低当量アルコール、ア

ミン、アミノール、ポリアミン、ポリオールまたはそれらの混合物であろう。これらの反応性添加物はイソシアネート（脱錯化剤）と反応するので、従って、イソシアネートの量はこれらの添加剤に対応するために増大されなければならない。ポリ尿素／ポリウレタン相は最終製品の特性を改善することができる。一般に、この相は形成される高分子接着剤のガラス転移温度を増大させることができる。最終硬化組成物の特性は、ポリイソシアネートおよびイソシアネート反応性化合物の選択により調整することができる。

【0059】

他の可能な添加剤には、非反応性着色剤、充填剤、溶媒等が挙げられる。溶媒は有機ボロン・アミン錯体の熱解離温度未満の沸点を有するように選択されるのが好ましい。過剰の非反応性希釈剤の使用は、引張強度、耐熱性および伸び等の重合化組成物のある種の特性にマイナスの影響を与えることができる。

10

【0060】

種々の任意の添加物は、重合工程またはそれらと共に作製される組成物の望ましい特性に有意に悪い影響を与えない量において用いられる。

【0061】

本発明による重合性組成物は、ポリマー表面を変性するための封止剤、塗料、プライマー、および射出成形樹脂用を含む多様なやり方において、用いることが可能である。それらは、また、樹脂移送成形操作におけるような、ガラスおよび金属繊維マットと併せたマトリクス樹脂として用いることが可能である。それらは、更に、電気部品およびプリント基板の製造におけるような、カプセル材料および埋め込み用樹脂として用いることが可能である。全く望ましいことに、それらは、ポリマー、木材、セラミック、コンクリート、ガラスおよび下塗りされた金属を含む多様な無数の基板を接合することができる重合性接着剤組成物を提供する。別の望ましい関連用途は、ポリエチレン、ポリプロピレン、テレフタル酸ポリエチレンおよびポリテトラフルオロエチレン、およびそれらのコポリマー等の低界面エネルギー基板に対する塗料の接着性を促進することにおけるそれらの使用である。この態様において、組成物は、基板表面への最終皮膜の接着性を強化するように表面を変性するために基板表面上に被覆するか、または皮膜それ自体に添加することが可能である。

20

【0062】

本発明の組成物は、塗料用途において用いることができる。こうした用途において、組成物は、更に、溶媒等の担体を含む。塗料は、更に、塗料を着色するための顔料、抑制剤およびUV安定剤等の当業者に周知の塗料用の添加剤を含有することが可能である。組成物は、また、粉体塗料として塗布することが可能であり、当業者に周知の粉体塗料用の添加剤を含有することが可能である。

30

【0063】

本発明の組成物は、また、高分子成形部品、押出しフィルムまたは輪郭化物体の表面を変性するために用いることができる。本発明の組成物は、また、非変性プラスチック基板上にポリマー鎖を表面グラフト化することによりポリマー粒子の機能を変更するために用いることができる。

【0064】

本発明の重合性組成物は、歴史的に複雑な表面調製技術、下塗り、等を用いることなしで接合することが極めて難しかった低界面エネルギープラスチックまたは高分子基板を接着的に接合するために特に有用である。低界面エネルギー基板とは、 $45 \text{ mJ/m}^2$ 以下、更に好ましくは $40 \text{ mJ/m}^2$ 以下、最も好ましくは $35 \text{ mJ/m}^2$ 以下の界面エネルギーを有する材料を意味する。こうした材料に含まれるものには、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリアミド、シンジオタクチック・ポリスチレン、オレフィン含有ブロックコポリマー、および $20 \text{ mJ/m}^2$ 未満の界面エネルギーを有するポリテトラフルオロエチレン（テフロン（TEFLON））等のフッ素化ポリマーが挙げられる。（「界面エネルギー」という表現は多くの場合他で言う「臨界湿潤張力」と同意語として用いられる。）本発明の組成物と有効に接合することが可能であるいくぶ

40

50

ん高い界面エネルギーの他のポリマーには、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、およびポリ塩化ビニルが挙げられる。

【0065】

本発明の重合性組成物は、二部型接着剤として簡単に用いることができる。重合性組成物の成分は、こうした材料を扱う仕事をする時に通常なされるであろうように混合される。脱錯化剤は、通常、有機ボラン・アミン錯体からそれを分離するようにこの混合物中に含まれ、こうして二部型組成物の1部を提供する。重合開始剤系の有機ボラン・アミン錯体は、組成物の第2部を提供し、組成物を用いようと望むちょっと前に第1部に添加される。錯体は第1部に直接添加することが可能であるか、または、それは、第1部に添加する直前に、反応性希釈剤またはモノマー、すなわち、メタクリル酸メチルまたはMMA/P  
MMA粘性溶液等の適切な担体中か、または溶媒等の非反応性希釈剤に前溶解することが可能である。

10

【0066】

モノマー、オリゴマーまたはポリマーの早すぎる重合を抑制するために、錯体をモノマー、オリゴマーまたはポリマーから離して保存することは望ましい場合がある。本発明の錯体は、モノマーの存在下、脱錯化剤がない時に安定性を大きく増大させた、従って、組成物の重合性成分と一緒に保存することができる。

【0067】

商業的および工業的環境下で最も簡単に用いられようとする本発明のもの等の二部型接着剤に対して、二部型が混合される体積比は使いやすい整数であることが好ましい。これは従来型の市販されている分配機による接着剤の塗布を容易にする。こうした分配機は、米国特許第4,538,920号および第5,082,147号に示されており、コンプロテック(Conprotec, Inc)(ニュージャージー州セーレム)から商品名ミックスパック(MIXPAC)で市販されている。一般に、これらの分配機は、二部型の接着剤の内一つを受け取るように意図されている各管が平行に配置された1対の管型容器を用いる。各管に一つ、二つのプランジャーは同時に進められて(例えば、手動でまたは手動歯止め機構により)、管の内容物を、二部型の混合を容易にするための静電混合機も含有することが可能である通常の中空で長い混合室中に排出する。混合された接着剤は混合室から基板上に押出される。一旦管が空になると、それらは新しい管と取り替えられ、塗布工程は続けることができる。

20

30

【0068】

接着剤の二部型が混合される比率は、管の径により制御される。(各プランジャーは一定の径の管内に入るような寸法にされ、プランジャーは同一速度で管内を進む。)単一の分配機は、多くの場合、多様な各種二部型接着剤での使用を意図して、プランジャーは使いやすい混合比で接着剤の二部型を配送するように寸法取りされる。いくつかの通常混合比は1:1、2:1、4:1および10:1であるが、しかし、好ましくは10:1未満である。

【0069】

アミン有機ボラン錯体を含有する本発明の接着剤または重合性組成物の部分は、好ましくは、室温以上で熱安定性を示す。本明細書において用いられる熱安定性は、アミン有機ボラン錯体が解離せず、組成物中に存在するオレフィン性不飽和化合物の重合を開始しないことを意味する。熱安定性は、組成物の粘度が増大し始める温度を測定することにより評価することができる。好ましくは、組成物の粘度が増大する温度は40より大きく、更に好ましくは60より大きく、最も好ましくは80より大きい。粘度の増加は、アミンボラン錯体が解離し、重合が開始されたことを示す。組成物が接着剤として用いられる態様において、接着剤は、以下の試験手順により、好ましくは100 psi (689 kPa)以上、更に好ましくは250 psi (1724 kPa)以上、更に好ましくは400 psi (2758 kPa)以上のラップ剪断強度を示す。

40

【0070】

接着剤成分を混合し、一つまたは両方の基板(1 in x 4 in x 1/8 in (25.4 m

50

m x 1 0 1 . 6 mm x 3 . 2 mm ) ポリプロピレン切り取り試片) に塗布する。接着剤ビード厚さは、径が 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 3 0 インチ ( 0 . 1 3 mm ~ 0 . 7 6 mm ) 間のガラス玉数重量%の添加により制御することが可能である。切り取り試片は結合されて、ラップ剪断試験態様における 0 . 5 平方インチ ( 1 6 1 mm<sup>2</sup> ) ~ 1 . 0 平方インチ ( 6 4 5 mm<sup>2</sup> ) の基板重複体を提供する。一定の力を提供し、硬化の間接着剤中の空気泡の排除を容易にするために、試料を金属大型クリップにより所定の位置に保持する。接合された試料は、通常、試料オープンに合わせた引張試験装置 ( インストロン ( Instron ) ) 中に積み重ねる前に、少なくとも 2 4 時間にわたり硬化させた。試料は、室温および 1 1 0 試験条件に対してそれぞれ毎分 0 . 0 5 ( 0 . 1 3 mm ) および 0 . 5 ( 1 2 . 7 mm ) インチのクロスヘッド速度で評価される。破壊に対する最大負荷 ( ポンド ) は記録され、最大応力 ( p s i ) はこの負荷を重なり面積 ( 平方インチ ) で割ることにより計算される。

10

#### 【 0 0 7 1 】

好ましくは、本発明の混合二部型組成物は、ドリッピングなしの塗布を可能とする適した粘度を有する。好ましくは、二つの個々の成分の粘度は、同位の等級からなるのが好ましい。好ましくは、混合組成物は、1 0 0 ( 0 . 1 Pa . s ) センチポアズ以上、更に好ましくは 1 , 0 0 0 ( 1 . 0 Pa . s ) センチポアズ以上、最も好ましくは 5 , 0 0 0 ( 5 . 0 Pa . s ) センチポアズ以上の粘度を有する。好ましくは、接着性組成物は、1 5 0 , 0 0 0 ( 1 5 0 Pa . s ) センチポアズ以下、更に好ましくは 1 0 0 , 0 0 0 ( 1 0 0 Pa . s ) センチポアズ以下、最も好ましくは 5 0 , 0 0 0 ( 5 0 Pa . s ) センチポアズ以下の粘度を有する。

20

#### 【 0 0 7 2 】

プラスチック基板中の添加剤一式は本発明の組成物のこうした基板への接着性に影響を与えることが可能である。ある種の添加剤は本発明の組成物の活性成分に対して不適合であることが見出されてきた。当業者は、基板に関する簡単な接着性試験を行うことにより、接着性に影響を与える添加剤を容易に決定することができる。接着性にマイナスの影響を与える通常の添加剤には、チバ・スペシャルティ・ケミカル ( Ciba Specialty Chemical Corporation ) から市販されている抑制剤、イルガノックス ( Irganox ) 1 0 7 6 、およびヨウ化カリウムがある。接着性に有意な影響を与えない一般的な添加剤には、チバ・スペシャルティ・ケミカルから市販されているイルガホス ( Irgaphos ) 1 6 8 抑制剤、チヌビン ( Tinuvin ) 3 2 8 抑制剤、チヌビン 7 7 0 抑制剤、イルガノックス ( Irganox ) 1 0 1 0 抑制剤、およびステアリン酸カルシウムが挙げられる。

30

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 7 3 】

特定の態様

以下の実施例は説明目的用のみに含まれ、クレームの範囲を限定しようとは意図されていない。特記のない限りすべての部および百分率は重量による。

#### 【 0 0 7 4 】

接着剤組成物の調製

2 成分 ( 部 ) 接着剤を以下に記載するように生成した。一つの成分 ( 硬化剤 ) は、「反応性希釈剤」または「非反応性希釈剤」と混合した有機ボラン・アミン錯体を含んだ。「反応性希釈剤」は、樹脂の一部の成分、アクリル ( 重合の間 ) 、開始剤のいずれか、または両方と反応する材料または化合物を意味した。ガラス球または低沸点溶媒等の非反応性希釈剤は、樹脂成分との反応性はなかった。低沸点溶媒は、有機ボラン・アミン錯体の解離温度、すなわち、錯体が分離する温度未満の温度で沸騰するものとして定義された。希釈剤の量は、粘度制御および / または体積測定関連事項 ( 硬化剤成分対樹脂成分の所定の体積比を達成するための ) により設定された。他の成分 ( 樹脂 ) は、硬化剤と混合される場合、アミンと反応することにより、有機ボラン・アミン錯体を脱錯化する開始剤、例えば、アクリル酸または更に好ましくはイソフォロン・ジイソシアネート等のイソシアネートを有するアクリル樹脂であった。アクリル樹脂は、下に注意書きのない限りメタクリル酸

40

50

メチル (MMA) およびポリメタクリル酸メチル (PMMA、350,000 amu 分子量) の混合物であった。MMA および PMMA を一夜にわたり攪拌または回転させて、PMMA を MMA 中に混合した。樹脂は、% IPDI (特記のない限りイソフォロンジイソシアネート) カラムにより示される脱錯化剤 (イソシアネート) の添加量を有する 80 / 20 重量% MMA および PMMA である。得られるアクリル樹脂プラス開始剤は、好ましくは 1000 ~ 50,000 センチポアズ (cP) (1.0 Pa.S ~ 50 Pa.S) の粘度を有する。上記手順は、二部型接着剤の硬化剤側には全く重合性化学種が添加されない、好ましい態様の配合物を提供する。この配合物は極めて長い貯蔵寿命 (50 で > 5 週間) を与える。

【0075】

接着剤は空气中、バッグ中、または加圧ガンを通して望ましい比率に混合することが可能である。接着剤を 1 / 2 インチ (12.7 mm) 重なり部を有する 1 インチ (25.4 mm) 幅のテストストリップに塗布し、前述の接着剤強度の試験を行う。ポリプロピレンを低温試験用に使い、シンジオタクチック・ポリスチレン (SPS) / ナイロン混合物または e - 被覆金属板を高温試験用に用いる。高温試験を上述のインストロン試験機を用いて行った。テストストリップを、試験開始前少なくとも 5 分間にわたりインストロン・テスターのオープン中で所期の温度に平衡させた。

【0076】

アミン有機ボラン錯体を含有する本発明の重合性組成物を、本明細書において記載されるように調製し、試験した。

【0077】

以下の略語が表中に用いられる。

Am は、一般に、ボランと錯体化すると指定されるアミンを指す。

PBMA はポリメタクリル酸ブチルである。

H は硬化剤である。

R は樹脂である。

MOPA はメトキシ・プロピルアミンである。

MeCl<sub>2</sub> は塩化メチレンである。

ダイテック (Dytek) ・ A はデュポンにより販売されている 2 - メチル - 1, 5 - ジアミノペンタンである。

HMDI はヘキサメチレン・ジイソシアネートである。

TDI は 2, 4 - トルエン・ジイソシアネートである。

P - 94 は PAPI\* - 94、NCO<sub>2</sub> . 4 平均当量 / モルを有する高分子 MDI である。

P - 27 は PAPI\* - 27、NCO<sub>2</sub> . 7 平均当量 / モルを有する高分子 MDI である。

UnRd は非反応性希釈剤である。

DMAPA はジメチルアミノプロピルアミンである。

TBB はトリ - n - ブチルボランである。

PMMA はポリメタクリル酸メチルである。

IPDA はシスまたはトランスイソフォロン・ジアミンである。

VS5500 は 3M (3M Corporation) の中空ガラス球製品を指す。

キャボシル (Cabosil) はコロイド状シリカ粒子へのキャボット (Cabot Corporation) の商品名である。

AP・Si はアミノプロピル・シラン化シリカゲルである。

N2PPO300 (または N2 - 300) は O - (2 - アミノプロピル - O' - (2 - メトキシエチル) ポリプロピレングリコール) (300 当量) である。IPDI はイソフォロン・ジイソシアネートである。

ポリキャップ (Polycap) 300 は 300 分子量ポリカプロラクトン・トリオールである。

。

10

20

30

40

50

N 2 P P O 1 1 5 は 1 1 5 a m u ( 原子質量単位 ) 当量のポリ ( プロピレングリコール )  
ビス ( 2 - アミノ - プロピルエーテル ) である。

N 2 P P O 4 5 0 は 4 5 0 a m u 当量のポリ ( プロピレングリコール ) ビス ( 2 - アミノ  
- プロピルエーテル ) である。

N 2 P P O 1 0 0 0 は 1 0 0 0 a m u 当量のポリ ( プロピレングリコール ) ビス ( 2 - ア  
ミノプロピルエーテル ) である。

D E A はジエタノールアミンである。

E 4 0 0 は分子量 4 0 0 を有するエチレンオキシド系ジオールである。

T - 9 は、エア・プロダクツ ( Air Products Corporation ) から市販されているウレタン  
重合用のオクタン酸第 1 スズ・スズ触媒である。

N 2 - C 9 はジアミノ・ノナンである。

R D は反応性希釈剤である。

\* P A P I はダウ・ケミカル ( Dow Chemical Company ) の登録商標である。

#### 【 0 0 7 8 】

実施例 1 ~ 7 1 において、硬化剤を、反応性希釈剤 ( R D )、アミン ( A m ) プラス有機  
ボラン・アミン錯体としての有機ボラン ( T B B )、および V S 5 5 0 0 ガラス球を下記  
の重量比で混合することにより調製し、一般に、これら成分の合計 5 グラムを用いた。実  
施例 7 2 ~ 9 1 において、硬化剤を、有機ボラン・アミン錯体、反応性希釈剤、非反応性  
希釈剤、アミンおよび V S 5 5 0 0 を以下に規定する重量で混合することにより作製した  
。実施例 8 7 ~ 9 1 において、硬化剤を、V S 5 5 0 0 ガラス球、有機ボラン ( T B B )  
、非反応性希釈剤 ( U n R D )、反応性希釈剤 ( R D ) およびアミン ( A m ) を以下に規  
定する重量で混合することにより調製した。これらの実施例において用いられるすべての  
配合物は、硬化剤対樹脂混合比が表 3 に規定される実施例 7 2 ~ 8 6 および 2 5 : 1 であ  
る C - 2 を除いて、4 : 1 の樹脂対硬化剤体積混合比を有した。接着剤を、上述のように  
、ポリプロピレン基板または e - 被覆金属または他の高温基板に塗布した。また、重量 %  
としての硬化剤中の有機ボランの量 ( T B B / H % )、アミン窒素原子対ボラン原子比 ( N / B 比 )、アミン窒素  
プラスあらゆる他の活性水素当量対イソシアネート反応性基比 ( N / N C O 比 )、接着剤全体重量によって正規化されたすべてのアミン  
プラスイソシアネートの重量により定義される尿素重量 % の値を表にする。ラップ剪断を、上述の引張試験  
装置を用いて測定した。表中、ラップ剪断結果に関して、> は基板破壊が接着剤破壊の前  
に起こることを意味する。

#### 【 0 0 7 9 】

実施例 1 ~ 5 3

実施例 1 ~ 5 3 において、すべての硬化剤は配合されて 5 . 0 g に作製された。実施例 1  
~ 4 において、7 5 , 0 0 0 a m u 分子量を有するポリメタクリル酸メチル・ポリメタク  
リル酸ブチルコポリマーのポリマー希釈剤 2 0 重量 % を反応性希釈剤中に混合した。実施  
例 1 ~ 1 9 および 2 2 ~ 5 3 のすべてにおいて、T B B / H % 比は 1 0 であった ( 硬化剤  
の 1 0 重量 % は T B B である )。実施例 2 0 および 2 1 において、用いられる有機ボラン  
はトリエチルボランであった。存在するトリエチルボランの量は 0 . 2 7 g であり、T E  
B / H % 比は 5 . 4 であった。実施例 3 7 および 4 1 において、イソシアネートは H M D  
I であった。実施例 3 8 において、イソシアネートはトルエン・ジイソシアネートであっ  
た。実施例 3 9 および 4 2 において、イソシアネートは登録商標記号標示 P A P I 9 4 で  
ダウ・ケミカルから市販されている高分子 M D I であった。実施例 4 0 および 4 3 におい  
て、用いられるイソシアネートは、登録商標記号標示 P A P I 2 7 でダウ・ケミカルから  
市販されている高分子 M D I であった。実施例 4 4 ~ 4 7 において、反応性希釈剤を丸括  
弧中の値により一覧成分の重量比として与える。実施例 4 8、4 9、および 5 1 において  
、反応性希釈剤として用いられるアミンは、1 : 1 重量比で液体アミン中に溶解した固形  
のアミンキャップ付きポリプロピレン・オキシド ( 1 0 0 0 m w ) である。実施例 5 0 に  
おいて、反応性希釈剤中における固形 N 2 - P P O 対液体ダイテック・A の体積量は、そ  
れぞれ 7 5 % 対 2 5 % であった。実施例 5 2 および 5 3 において、反応性希釈剤は、一覧

10

20

30

40

50

されるアミンおよびジアミノ・ノナンの1：1重量比での混合物である。反応性希釈剤中のVS5500の量が比として特に与えられない実施例において（実施例25、29、49、および51）、ガラスの量は硬化剤全体重量の40重量%である。表1中の樹脂の密度は1である。

【0080】

表1は各種部類のアミン、およびアルコールおよび非反応性希釈剤とのアミン混合物の有効性を示す。また、表1に示されるものは脱錯化剤としての種々のイソシアネートを用いる実施例である。本明細書において示される一般的な部類には、ポリマー増粘化アミン、高機能アミンおよびアミノール、オリゴマー性ジアミン、固形および液体アミンの混合物、およびアミンおよびアルコールおよびジオールの混合物が挙げられる。アミンには、モノアミン、ジアミン、分岐鎖ジアミン、脂環式アミン、アルカノール・アミン、第1級および高次アミンを有するジアミン、およびポリエーテル・アミンを含む構造変異体が挙げられる。表1中の結果は、プラスチック基板への優れた接着性が記載される組成物により達成されることを示す。

10

【0081】

【表1】



表 1

例	反応性希釈剤 (RD)	RD WL	Am	Am WL	N/B	% IPDI	密度 H	N/CO	% Urea	RT ラップ (psi)	RT ラップ (kPa)	RT ラップ 125 C (e-コート) (kPa)	125 C ラップ (kPa)
1	DMAPA	3.85	IPDA	0.65	13.8	25	0.9	0.76	34.1	168	(1158)		
2	MOPA	3.85	IPDA	0.65	15.4	25	0.92	0.86	34.3	226	(1538)		
3	IPDA	3.85	IPDA	0.65	16.0	25	0.98	0.95	34.8	>390	(>2689)		
4	ヘキシルアミン	3.85	IPDA	0.65	13.9	25	0.85	0.72	33.7	224	(1544)		
5	IPDA	3.85	IPDA	0.65	19.2	30	0.92	0.90	41.2	333	(2296)		
6	75/25 IPDA/VSS500	3.85	IPDA	0.65	15.1	25	0.74	0.68	32.1	>581	(>4005)		
7	75/25 IPDA/VSS500	3.85	IPDA	0.65	15.1	20	0.74	0.85	27.9	249	(1717)		
8	75/25 IPDA/VSS500 +Cabosil (17g)	3.85	IPDA	0.65	15.1	25	0.74	0.68	32.1	276	(1902)		
9	IPDA/AP Si (6.7/33)	3.85	IPDA	0.65	13.8	25	1.12	0.94	33.5	127	(876)		
10	MOPA/MeCl2 (50/50)	3.85	IPDA	0.65	10.7	20	0.98	0.80	33.8	>488	(>3364)		
11	75/25 MOPA/VSS500	3.85	IPDA	0.65	14.6	25	0.71	0.63	31.9	322	(2220)		
12	MOPA/Cabosil (0.75g)	4.16	MOPA	0.34	15.1	25	0.95	0.87	34.6	122	(841)		
13	75/25 MOPA/AP Si-VSS500	3.85	IPDA	0.65	14.6	25	0.71	0.63	31.9	338	(2330)		
14	モルホリン /AP Si (67/33)	3.85	IPDA	0.65	13.5	25	1.04	0.86	33.0	248	(1710)		
15	DMAPA	3.85	IPDA	0.65	16.5	30	0.84	0.70	40.4	156	(1076)		
16	ヘキシルアミン	3.85	IPDA	0.65	16.6	30	0.8	0.68	40.0	164	(1131)		
17	Dytek A/MeCl2 (51:50)	3.85	IPDA	0.65	14.9	25	0.96	0.87	37.6	>622	(>4289)		
18	Dytek A/MeCl2/VSS500 (25/25/50)	4.05	Dytek A	0.45	9.2	15	0.53	0.49	23.8	220	(1517)		
19	(50/50) Dytek A/VSS 5500	4.16	MOPA	0.34	14.4	25	0.58	0.51	28.0	250	(1724)		
20	(55/45) Dytek A/VSS 5500	4.41	Dytek A	0.32	31.9	25	0.58	0.61	28.2	>302	(>2082)		
21	(55/45) Dytek A/VSS 5500	4.41	Dytek A	0.32	31.9	15	0.58	1.02	19.5	>637	(>4392)		
22	N2PPO 300	3.85	IPDA	0.65	7.5	15	1.02	0.77	30.2	293	(2020)		
23	N2PPO 300	2.19	N2-300	2.31	5.5	10	1	0.83	26.0	>473	(>3261)	>665 (>4585)	
24	N2PPO 300/VSS500 (50/50)	2.19	N2-300	2.31	4.1	5	0.75	0.95	18.4	>595	(>4102)	>223 (>1538)	
25	IPDA/MOPA (50/50)/VSS500	3.85	IPDA	0.65	10.8	15	0.6	0.66	24.8	>428	(>2951)		
26	N2PPO 300/MOPA (50/50)	3.85	IPDA	0.65	13.0	20	0.95	0.94	33.4	418	(2882)		
27	Polycap 300/MOPA (50/50)	4.16	MOPA	0.34	17.5	30	0.95	0.84	41.5	170	(1172)		
28	Polycap 300/IPDA (75/25)	3.85	IPDA	0.65	17.4	30	1	1.03	42.0	166	(1145)		
29	N2PPO 300/IPDA (50/50)/VSS500	3.85	IPDA	0.65	8.1	10	0.6	0.74	20.4	>617	(>4254)		

10

20

30

40

【表 2】

表 1 (続き)

例	反応性希釈剤 (RD)	RD WL	Am	Am Wt.	N/B	% IPDI	密度 H	N/CO	% Urea	RT ラップ (psi)	Ru ラップ (MPa)	125 C 125 C ラップ (e-コート) (MPa)
30	N2-メタン	3.85	IPDA	0.65	19.3	30	0.92	0.90	41.2	318	(2193)	
31	N2PPO 115	3.85	IPDA	0.65	15.0	25	0.95	0.87	37.5	295	(2034)	
32	N2PPO 450	3.85	IPDA	0.65	5.9	10	1.04	0.94	26.5	190	(1310)	
33	ジェチルアミン (DEA)	3.85	IPDA	0.65	16.1	50	1.06	1.38	58.4	255	(1758)	
34	75/25 DEA/VSS500	3.85	IPDA	0.65	32.8	40	0.8	1.00	45.1	240	(1655)	
35	メチルベンジルアミン (MBA)	3.85	IPDA	0.65	14.4	25	0.95	0.83	37.5	164	(1131)	
36	エタノールアミン/VSS500 50/50	3.85	IPDA	0.65	14.3	25	0.6	0.94	33.5	>603	(>4158)	
37	60/40 IPDA/75K PMMA	3.85	IPDA	0.65	12.7	HMDI, 15	1.05	1.03	24.2	240	(1655)	
38	60/40 IPDA/75K PMMA	3.85	IPDA	0.65	12.7	TDI, 20	1.05	0.80	28.2	304	(2096)	
39	50/50 IPDA/VSS500	3.85	IPDA	0.65	11.0	P-94, 15	0.6	0.84	29.5	>416	(>2868)	
40	60/40 IPDA/75K PMMA	3.85	IPDA	0.65	12.7	P27, 25	1.07	0.87	32.2	163	(1124)	
41	80/20 IPDA/75K PMMA	3.85	IPDA	0.65	16.0	HMDI, 20	0.98	0.91	30.7	321	(2213)	
42	80/20 MOPA/75K PMMA	4.16	MOPA	0.34	15.0	P-94, 30	0.89	0.85	37.9	190	(1310)	
43	80/20 MOPA/75K PMMA	4.16	MOPA	0.34	15.0	P27, 25	0.89	0.85	33.8	169	(1165)	
44	Gly/IPDA/PMMA (1/4.2/2.5)	3.85	IPDA	0.65	17.2	11.6	1.05	0.7	38	102	(703)	
45	DEA/IPDA/VSS50 (1/1/2)	3.85	IPDA	0.65	14.5	10.2	0.6	1.04	30	>668	(>4606)	
46	Gly/MOPA/PMMA (1/4.2/2.8)	4.16	MOPA	0.34	16.5	12.7	1.05	0.65	38	169	(1165)	
47	DEA/MOPA/PMMA (1/38/2.5)	4.16	MOPA	0.34	16.1	12.6	1.05	0.77	38	171	(1179)	
48	N2-PPO (1000)/DMAPA	3.85	IPDA	0.65	10.4	15	0.94	0.94	29.3	94	(648)	
49	N2-PPO/DMAPA/VSS500	3.85	IPDA	0.65	6.6	10	0.6	0.60	20.4	>584	(>4027)	
50	N2-PPO 1000/Dytek A	3.85	IPDA	0.65	9.9	15	1.01	1.01	30.1	211	(1455)	
51	N2-PPO (1000)/Dytek A/VSS500	3.85	IPDA	0.65	9.2	10	0.6	0.84	20.4	>478	(>3296)	
52	N2-C9/DMAPA	3.85	IPDA	0.65	18.5	30	0.87	0.82	40.7	221	(1524)	
53	N2-C9/IPDA	3.85	IPDA	0.65	19.9	30	0.91	0.92	41.1	248	(1710)	

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

実施例 5 4 ~ 7 1

硬化剤の配合物中の有機ボラン T B B (トリブチルボラン) 触媒の量を変え、N / B 比を変えることにより、実施例 5 4 ~ 7 3 を行った。これらの実施例において、有機ボランアミンモル比は、トリエチルボラン・ダイテック A アミン錯体に対しては 1 : 0 . 5 モル比、他の錯体に対しては 1 : 1 . 4 である。実施例 5 4 ~ 7 7 および C 1 のすべてにおいて、反応性希釈剤は 4 0 重量% の V S 5 5 0 0 を含んだ。実施例 5 7、6 2 および 6 8 ~ 7 1 において用いられる有機ボランはトリエチルボラン ( T E B ) であった。

【 0 0 8 3 】

【表 3】

表 2

例	TBB wt	反応性希釈剤 (RD)	RD wt	Amine (Am)	Am wt	% TBB/H	N/B	%IPDI	N/MCO	% 尿素	RT ラップ (psi)	RT ラップ (kPa)	125 C ラップ (psi) e- コート	125 C ラップ (kPa)
54	0.26	IPDA	4.40	IPDA	0.34	1.0	22.5	14	0.77	22.2	209	(1441)	800	(5516)
55	0.52	IPDA	3.80	IPDA	0.68	2.1	10.2	12.5	0.78	20.6	39	(269)	650	(4482)
56	0.778	IPDA	3.20	IPDA	1.02	3.1	6.1	11	0.79	18.9	>613	(>4226)	1900	(13100)
57	0.42	IPDA	3.56	IPDA	1.02	1.7	13.1	13	0.78	21.4	>654	(>4509)	1350	(9308)
58	1.035	IPDA	2.61	IPDA	1.36	4.1	4.1	10	0.77	17.7	388	(2675)	1400	(9653)
59	0.26	MOPA	4.56	MOPA	0.18	1.0	21.5	13	0.79	21.3	284	(1938)	400	(2758)
60	0.52	MOPA	4.12	MOPA	0.36	2.1	9.7	11.5	0.81	19.5	>488	(>3664)	350	(2413)
61	0.778	MOPA	3.69	MOPA	0.53	3.1	5.8	10.5	0.79	18.2	>810	(>5584)	1000	(6894)
62	0.42	MOPA	4.05	MOPA	0.53	1.7	12.6	12	0.80	20.3	>886	(>6108)	630	(4344)
63	1.035	MOPA	3.26	MOPA	0.71	4.1	3.9	9	0.82	16.5	>531	(>3661)	250	(3103)
64	0.26	Dytek A	4.51	Dytek A	0.23	1.0	33.0	20	0.79	27.4	202	(1393)	450	(3103)
65	0.52	Dytek A	4.02	Dytek A	0.46	2.1	15.0	17.5	0.81	24.8	234	(1613)	600	(4136)
66	0.778	Dytek A	3.53	Dytek A	0.69	3.1	9.0	16	0.80	23.1	391	(2696)	600	(4137)
67	1.035	Dytek A	3.04	Dytek A	0.92	4.1	6.0	14	0.81	20.9	350	(2413)	440	(3034)
68	0.14	Dytek A	4.78	Dytek A	0.08	0.6	34.5	20	0.82	27.6	31	(214)	550	(3792)
69	0.28	Dytek A	4.55	Dytek A	0.17	1.1	30.5	19.5	0.80	26.9	303	(2089)	400	(2758)
70	0.418	Dytek A	4.33	Dytek A	0.25	1.7	19.4	18.5	0.80	25.8	>551	(>3799)	575	(>3964)
71	0.558	Dytek A	4.11	Dytek A	0.33	2.2	13.7	17.5	0.80	24.7	>543	(>3744)	650	(4482)
C-1'	0.778	IPDA	3.20	IPDA	1.02	4.69	6.1	7 <sup>2</sup>	.80	0	Soft	--	30	(207)
C-2'	0.88	0	0	MOPA	0.59	3.85	1.36	4 <sup>2</sup>	--	0	>578	(>3885)	280	(1930)

10

20

30

40

実施例

1. 比較例
2. アクリル酸脱錯化剤

【0084】

本発明のすべての接着剤は、室温および高温で良好な強度を与えた。本発明の高 N / B 比を有するが、しかし開始剤としてイソシアネートの代わりに AA (アクリル酸) を用いる比較例 (C - 1) は、すべての温度で不良な接着剤を生成した。低 N / B 比、25 : 1 混合

50

比、およびアクリル酸開始剤を用いる第2比較例(C-2)は、良好な室温接着剤を、しかし本発明の対象物に比べて高温で不良な接着剤を生成した。第2比較例において、1.36モルのMOPAを1モルのTBBに添加することにより、錯体を作製した。その錯体4重量%を、4重量%のアクリル酸を添加した80部のMMAおよび20部のPMA(350kMw)からなる樹脂に添加した。この混合物をそれぞれRTまたは125で試験するためにポリプロピレンまたはe-被覆金属基板に塗布した。接着剤を放置して試験前3日間にわたり硬化させた。

【0085】

実施例72~86

いくつかの接着剤配合物を上述のように調製した。実施例72~77において、反応性希釈剤およびアミンは両方ともイソフロロン・ジアミンであった。実施例78~82において、反応性希釈剤およびアミンは両方ともMOPAであり、非反応性希釈剤は塩化メチレンであった。実施例83~86において、アミンおよび反応性希釈剤はダイテック・Aであった。ラップ剪断試験をナイロン6およびシンジオタクチック・ポリスチレン(SPS)の混合物から作製されたプラークを用いて125および150で行った。実施例72~77において150、78~82において125でのラップ剪断試験のために、プラークはナイロン6中に30%SPSを含んだ。125で試験した実施例72~77および83~86は、ナイロン6中に15%SPSを含有するプラークを用いた。

10

【0086】

実施例72~86は各種のアミン系硬化剤、および高温ラップ剪断変形に及ぼすN/B比変動の効果を説明する。一連のそれぞれの組において一定なものは、接着剤中の有機ボランの量(硬化剤中では一定でない)、充填剤(VS5500)量/硬化剤中の液体g、およびN/NC O比である。これらの実施例において独特なものは、一連の中の2において変動した(varied in 2)混合比(R/H、樹脂/硬化剤)である。樹脂は前述の通りであった。図1はN/B比を増大させると関数として増大するラップ剪断強度を示す。低N/B比接着剤は、また、熱管理補助として溶媒および/またはVS5500ガラス球の使用ため良好な強度を有する。

20

【0087】

【表4】

表 3

例	TBB wt	VSS500 WL	UnRD wt %	RD wt %	Am wt.	%TBB in H <sub>2</sub> R/H <sub>2</sub>	N/B	%IPDI	N/NCO	% 尿素	125 Cラップ Psi (kPa)	150 Cラップ Psi (kPa)
72	1.08	7.41		9.48	0.55	5.82	19.89	15.00	0.87	21.12	546 (3765)	
73	1.04	5.56		6.76	0.53	7.46	15.06	11.00	0.87	16.07	1190 (8204)	
74	1.00	3.77		4.15	0.51	10.56	10.02	7.00	0.87	10.66	1084 (7474)	483 (3330)
75	0.96	2.13		1.74	0.49	18.02	18.80	3.30	0.88	5.25	966 (6660)	
76	0.94	1.36		0.61	0.48	27.76	29.50	1.60	0.89	2.60		350 (2413)
77	0.93	0.93		0.00	0.48	40.04	43.00	0.70	0.86	1.14	817 (5633)	381 (2627)
78	1.14	10.00	2.00	11.25	0.61	4.55	4.00	17.50	0.85	23.49	338 (2330)	
79	1.14	10.00	5.00	8.25	0.61	4.55	4.00	13.00	0.85	17.49	267 (1841)	
80	1.14	10.00	8.00	5.25	0.61	4.55	4.00	8.60	0.85	11.57	248 (1710)	
81	1.14	10.00	11.00	2.25	0.61	4.55	4.00	4.20	0.85	5.65	233 (1606)	
82	1.14	10.00	13.25	0.00	0.61	4.55	4.00	0.90	0.85	1.21	172 (1186)	
83	2.06	5.71		5.79	0.72	14.40	7.00	14.50	0.86	18.39	882 (6081)	
84	1.95	3.39		2.45	0.68	23.04	11.80	7.00	0.86	9.34	843 (5812)	
85	1.90	2.29		0.86	0.67	33.30	17.50	3.40	0.86	4.66	745 (5137)	
86	1.88	1.70		0.00	0.66	44.10	23.50	1.50	0.86	2.09	712 (4909)	

10

20

30

40

50

3. 体積比

【 0 0 8 8 】

実施例 8 7 ~ 9 1

非反応性希釈剤がメタクリル酸メチルであり、反応性希釈剤がイソフロロン・ジアミンであり、硬化剤側が 6.0 グラムの V S 5 5 0 0 ガラス玉配合物（実施例 9 1 は硬化剤中に 4.5 グラムおよび V S 5 5 0 0 樹脂中に 1.5 グラムを用いる）、アミン重量が 1.2 g であり、樹脂対硬化剤体積比が 4.0 : 1.0 であり、およびアミン当量対イソシアネート当量比が 0.8 である、前述の MMA - PMMA 樹脂側および表 4 中に記載される硬

化剤側を用いて、接着剤配合物を調製した。図 2 は変動 N / B 比での一連の接着剤の硬化速度を示す。線は、接着剤が所定の強度、50 p s i に対して硬化する時間（グリーン・タイム）をグラフ的に観察するための、時間データに対する 3 次適合である。これらの接着剤に対して、グリーン・タイムは N / B 比 1 . 1、3、4、6 . 1、9 . 9 に対してそれぞれ 39、38、25 . 6、26 . 3、27 . 7 分である。なお低い N / B 比に対するグリーン・タイムは、脱錯化剤、アクリル樹脂成分、および熱管理成分の選択ため良好である。

【 0 0 8 9 】

【表 5】

10

表 4

例	TBB wt	UnRD wt.	RD wt.	%TBB in H	N/B	%IPDI	% Urea	グリーンタイム (分)
87	2.3	5.5	0.0	15.6	1.1	2.0	2.8	39
88	2.3	3.4	2.1	15.6	3.0	5.4	7.6	38
89	2.3	2.3	3.2	15.6	4.0	7.3	10.2	25.6
90	2.3	0.0	5.5	15.6	6.1	11.0	15.4	26.3
91	2.4	0.0	9.9	13.3	9.9	18.0	24.7	27.7

20

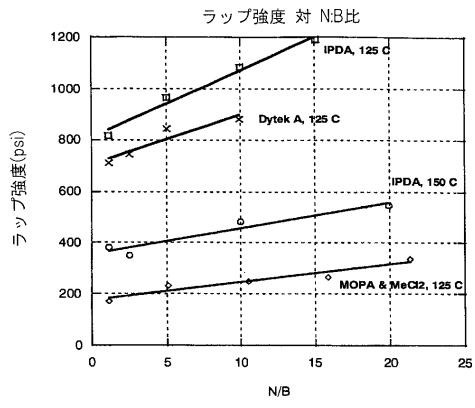
【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 0 】

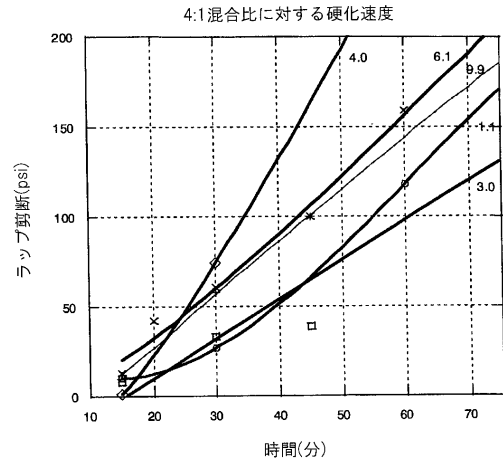
【図 1】アミン対ホウ素原子比の関数としての接着剤のラップ剪断強度を示す。

【図 2】種々のアミン窒素対ホウ素原子比での接着剤の硬化速度を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
8 May 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/038006 A1

- (51) International Patent Classification: C09J 175/02, 175/04, 133/10, C08F 4/52 (74) Agent: SIMS, Norman, L., The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/34715 (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KI, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 29 October 2002 (29.10.2002) (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (25) Filing Language: English (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): WEBB, Steven, P. [US/US]; 2014 West Sagnet Road, Midland, MI 48640 (US); SONNENSCHN, Mark, F. [US/US]; 6019 Stonehaven Court, Midland, MI 48640 (US).
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 10/012,629 30 October 2001 (30.10.2001) US
- (63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application: US 10/012,629 (CIP) Filed on 30 October 2001 (30.10.2001)
- (71) Applicant (for all designated States except US): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. [US/US]; Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674 (US).
- Published: — with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ORGANOBORANE AMINE COMPLEX POLYMERIZATION INITIATORS AND POLYMERIZABLE COMPOSITIONS

(57) Abstract: The invention is a two part composition useful for initiating cure of one or more polymerizable monomers which cure when exposed to free radicals comprising in one part an organoborane amine complex and in a second part an isocyanate which is capable of decomplexing the organoborane complex wherein the ratio of amine nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1.0. In another embodiment the invention is a two part polymerizable composition comprising part 1, a) an organoborane amine complex; and part 2, b) one or more of monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which is capable of polymerization by free radical polymerization c) an effective amount of a compound which causes the complex to disassociate thereby freeing the borane to initiate polymerization of the one or more monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation wherein the compound which causes disassociation of the complex is kept separate from the complex until initiation of polymerization is desired; and d) a material which manages the heat of the polymerization reaction such that adhesion to the substrate is maintained, which material can be located in either part 1, part 2 or both parts.

WO 03/038006 A1



ORGANOBORANE AMINE COMPLEX POLYMERIZATION INITIATORS AND  
POLYMERIZABLE COMPOSITIONS

This invention relates to compositions which contain organoborane amine complexes useful for initiating polymerization of compounds by free radical means. In another embodiment, this invention relates to polymerizable compositions comprising compounds containing moieties capable of free radical polymerization and organoborane amine complex initiators of the invention. In yet another embodiment the invention relates to a method of polymerizing compounds containing moieties capable of free radical polymerization.

In many practical situations in which compounds are subjected to polymerization or where adhesives are used, it is desirable to have polymerizable compositions and adhesive compositions which can cure on demand. Cure on demand means that the polymerization can be initiated when desired. A significant problem with cure on demand compositions is the stability of the compositions. Many such compositions will begin curing at, or near, ambient temperature or will partially cure at ambient temperature resulting in an increased viscosity causing difficulties in handling and reduced functionality of the polymerizable composition or adhesive composition.

Low surface energy olefins such as polyethylene, polypropylene and polytetrafluoroethylene have a variety of attractive properties in a variety of uses, such as for toys, automobile parts and furniture applications. Because of the low surface energy of these plastic materials, it is very difficult to find adhesive compositions which bond to these materials. The commercially available adhesives which are used for these plastics require time consuming or extensive pretreatment of the surface before the adhesive will bond to the surface. Such pretreatments include corona treatment and flame treatment. The requirement for extensive pretreatment of the surface results in significant limitations to the designers of automobile components, toys and furniture. What are needed are adhesive compositions which are capable of

WO 03/038006

PCT/US02/34715

bonding to low surface energy substrates, and bonding low surface energy substrates to other substrates, without the need for extensive or costly pretreatment.

Mottus et al., US Patent 3,275,611 discloses a process for polymerizing olefinic compounds with a catalyst comprising an organoborane compound, a peroxygen compound and an amine. It is disclosed that the organoborane compound and amine may be added to the reaction mixture separately or as a preformed complex, and that the complex is preferred. The presence of the amine in the complex reduces the pyrophoricity of the organoborane in air. Among the amine complexing agents disclosed are pyridine, aniline, toluidine, dimethylbenzylamine, and nicotine. Many of the complexes disclosed in Mottus are pyrophoric at all amine to boron atom ratios. In addition, many of the amine complexes do not display significant adhesive properties when applied to low surface energy substrates.

A series of patents issued to Skoultchi (US Patent Nos. 5,106,928, 5,143,884, 5,286,821, 5,310,835 and 5,376,746) disclose a two-part initiator system that is useful in acrylic adhesive compositions. The first part of the two-part system includes a stable organoborane amine complex and the second part includes a destabilizer or activator such as an organic acid or an aldehyde. The organoborane compound of the complex has three ligands which can be selected from C<sub>1-10</sub> alkyl groups or phenyl groups. Useful amines disclosed include octylamine, 1,6-diaminohexane, diethylamine, dibutylamine, diethylenetriamine, dipropylenediamine, 1,3-propylene diamine, and 1,2-propylene diamine. The adhesive compositions are disclosed to be useful in structural and semi-structural adhesive applications, such as speaker magnets, metal to metal bonding, automotive glass to metal bonding, glass to glass bonding, circuit board component bonding, bonding select plastics to metal, glass to wood, etc. and for electric motor magnets.

Zharov et al. discloses in a series of US Patents (US 5,539,070; US 5,690,780; and US 5,691,065) polymerizable acrylic compositions which are particularly useful as adhesives wherein organoborane amine complexes are used to

initiate cure. The organoboranes used have three ligands attached to the borane atom which are selected from C<sub>1-10</sub> alkyl groups and phenyl. The amine is an alkanol amine, a linear alkyl diamine where the first amine group can be a primary or secondary amine and the second amine is a primary amine or an aromatic substituted alkyl amine. It is disclosed that these complexes are good for initiating polymerization of an adhesive which bonds to low surface energy substrates.

Pocius in a series of patents (US 5,616,796; US 5,621,143; US 5,681,910; US 5,686,544; US 5,718,977; and US 5,795,657) disclose amine organoborane complexes with a variety of amines such as polyoxyalkylene polyamines and polyamines which are the reaction product of diprimary amines and compound having at least two groups which react with a primary amine. Pocius US 5,686,544 discloses a composition comprising an organoborane polyamine complex, polyol and an isocyanate decomplexing agent. It is disclosed that the primary amine to boron ratio in the complex is between 4:1 and 1:1 and most preferred at 1:1.

Many of the complexes disclosed in the Zharov, Skoultchi and Pocius Patents are not stable in compositions containing olefinic unsaturation at, or near, ambient temperatures and thus the complexes disassociate and induce polymerization at, or near, ambient temperature with time. This instability at, or near, ambient temperature can result in polymerization before desired and can result in compositions which are unsuitable for the desired use. Further, the compositions generally are two part compositions in which one side is a resin side and the other side is a hardener. One side (hardener) contains the organoborane complex and the other contains the decomplexing agent. In most cases the volume ratio of the two parts is significantly different, that is greater, than 4:1, often greater than 10:1. The problem is that most commercial equipment designed to dispense two part compositions utilizes ratios of 4:1 or less. In order to get these compositions to work in such equipment resin or nonreactive ingredients are added to one side or the other to get a suitable volumetric ratio. The problem is that if resin is added to the side containing the complex the mixture is unstable and could begin to cure at ambient

WO 03/038006

PCT/US02/34715

temperatures and render the composition useless. If excessive inert materials are added to the hardener side the inert ingredient can act as a plasticizer or create a weak continuous phase and negatively impact the properties of the polymerized composition.

After polymerization many of the compositions of the prior art demonstrate excellent stability, strength and adhesion at or near ambient temperatures, but at elevated temperatures undergo loss of strength and adhesion at significantly elevated temperatures. This limits the environments where substrates bonded using these adhesives can be used.

Therefore, there is a need for initiator systems for free radical polymerization which are safe to handle, not pyrophoric, which can be used to form cure on demand polymer systems or can be used in adhesive systems which cure on demand. What is further needed are adhesive systems which are capable of bonding to low surface energy substrates, and initiator systems which facilitate such bonding. In addition to such needs, the complexes need to be thermally stable, that is do not disassociate at, or near, ambient temperatures and thereby initiate polymerization before desired. What are further needed are polymer compositions and adhesive systems which are thermally stable at, or near, ambient temperatures and which will undergo polymerization when the user desires. Further compositions that can be used in existing commercial equipment at mix ratios of 4:1 or less are needed. Compositions that have stability, strength and adhesion at elevated temperatures are desired.

The invention is a two part composition useful for initiating cure of one or more polymerizable monomers which cure when exposed to free radicals comprising in one part an organoborane amine complex and in a second part an isocyanate which is capable of decomplexing the organoborane complex wherein the ratio of amine nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1.0.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

In another embodiment the invention is a two part polymerizable composition comprising

part 1, a) an organoborane amine complex wherein the ratio of amine nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1; and

part 2, b) one or more of monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which is capable of polymerization by free radical polymerization. In a preferred embodiment the second part (part 2) further comprises an effective amount of an isocyanate which causes the complex of part 1 to disassociate, freeing the borane to initiate polymerization of the one or more monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation. In this embodiment the decomplexing agent and the complex are kept in separate parts to prevent premature reaction.

The invention is also a method of polymerization comprising contacting the components of the polymerizable composition under conditions such that the one or more monomers, oligomers, or polymers undergo polymerization. In one embodiment, the contacting occurs at, or near, ambient temperature. In another embodiment, the method further comprises the step of heating the polymerized composition to an elevated temperature under conditions such that the amine and isocyanate may further react. This can improve the temperature resistance of the polymerized composition.

In yet another embodiment the invention is a method of bonding two or more substrates together which comprises contacting the components of the polymerizable composition together under conditions such that polymerization is initiated; contacting the polymerizable composition with the two or more substrates; positioning the two or more substrates such that the polymerizable composition is located between the two or more substrates; and allowing the polymerizable composition to polymerize and to bond the two or more substrates together.

In yet another embodiment the invention is a method of coating a substrate composition which comprises contacting a composition comprising

WO 03/038006

PCT/US02/34715

- a) an organoborane amine complex wherein the ratio of amine nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1 and
- b) one or more monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which are capable of polymerization by free radical polymerization

with one or more surfaces of a substrate and heating the coating to initiate cure of the coating.

In another embodiment the invention is a method of coating a substrate wherein the coating composition comprises

- a) an organoborane amine complex wherein the ratio of amine nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1 and
- b) one or more monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which are capable of polymerization by free radical polymerization; and
- c) a decomplexing agent.

In another embodiment the invention is a laminate comprising two substrates having disposed between the substrates and bound to each substrate a composition comprising

- a) an organoborane amine complex wherein the ratio of amine nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1 and
- b) one or more monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which are capable of polymerization by free radical polymerization.

The composition in such laminate may further comprise a decomplexing agent.

In yet another embodiment the invention is a two part polymerizable composition comprising

- part 1, a) an organoborane amine complex; and

WO 03/038006

PCT/US02/34715

part 2, b) one or more of monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which is capable of polymerization by free radical polymerization

c) an effective amount of a compound which causes the complex to disassociate thereby freeing the borane to initiate polymerization of the one or more monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation wherein the compound which causes disassociation of the complex is kept separate from the complex until initiation of polymerization is desired; and

d) a material which manages the heat of the polymerization reaction such that adhesion to the substrate is maintained, which material can be located in either part 1, part 2 or both parts.

The complexes of the invention are safe to handle, that is, not pyrophoric, are stable at, or near, ambient temperature and therefore will not initiate polymerization at, or near, ambient temperature in the absence of an initiator that causes the complex to disassociate. The polymeric compositions of the invention are stable at, or near, ambient temperature and can be cured upon demand by contacting the complex with the compounds which cause disassociation of the complex, or alternatively by heating the polymeric compositions above the thermal disassociation temperature of the complex. Furthermore, the polymerizable compositions of the invention can form good bonds to low surface energy substrates without the need for primers or surface treatment. These polymerizable compositions can be used as adhesives, coatings and can be used to laminate substrates together. The complexes and polymerizable compositions of the invention may be formulated to be dispensed in commercial equipment at volume ratios of the two parts of 4:1 or less. The polymerized compositions demonstrate excellent cohesive and adhesive strength at elevated temperatures and thus demonstrate excellent stability at high temperatures.

Figure 1 illustrates the lap shear strengths of adhesives as a function of amine to boron atom ratio.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

Figure 2 illustrates the cure rate of adhesives at various amine nitrogen to boron atomic ratios.

Detailed Description Of The Invention

The organoborane used in the complex is a trialkyl borane or an alkyl cycloalkyl borane. Preferably such borane corresponds to Formula 1:



wherein B represents Boron; and  $R^2$  is separately in each occurrence a  $C_{1-10}$  alkyl,  $C_{3-10}$  cycloalkyl, or two or more of  $R^2$  may combine to form a cycloaliphatic ring. Preferably  $R^2$  is  $C_{1-4}$  alkyl, even more preferably  $C_{2-4}$  alkyl, and most preferably  $C_{3,4}$  alkyl. Among preferred organoboranes are tri-ethyl borane, tri-isopropyl borane and tri-n-butylborane.

To prepare thermally stable polymerizable compositions, thermally stable complexes which do not disassociate, at or near, ambient temperature are needed. The key to preparation of such complexes, is the selection of the amine. The desirability of the use of a given amine in an organoborane amine complex can be calculated from the energy difference between the Lewis acid-base complex and the sum of energies of the isolated Lewis acid (organoborane) and base (amine) known as binding energy. The higher (more negative) the binding energy the more stable the complex.

$$\text{Binding Energy} = \\ \text{-(Complex Energy - (Energy of Lewis Acid + Energy of Lewis base))}$$

Such binding energies can be calculated using theoretical *ab initio* methods such as the Hartree Fock method and the 3-21G basis set. These computational methods are available commercially employing commercial software



WO 03/038006

PCT/US02/34715

and hardware such as SPARTAN and GAUSSIAN 98 programs with a Silicon Graphics workstation. Amines having amineorganoborane binding energies of ten kilocalories per mol or greater are preferred, amines having a binding energy of 15 kilocalories per mol or greater are more preferred and even more preferred are amines with a binding 20 kilocalories per mol or greater. In the embodiment where polymerization of the compositions of the invention is initiated by use of a decomplexing agent the binding energy of the amine to the organoborane is preferably 50 kcal/mole or less and most preferably 30 kcal/mole or less. In the embodiment where polymerization of the compositions of the invention is initiated by use of heat the binding energy of the amine is preferably 100 kcal/mole or less, more preferably 80 kcal/mole or less and most preferably 50 kcal/mole or less.

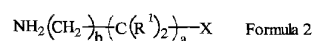
The amines used to complex the organoborane compound can be any amines or mixture of amines which complex the organoborane and which can be decomplexed when exposed to a decomplexing agent. Preferred amines include the primary or secondary amines or polyamines containing primary or secondary amine groups, or ammonia as disclosed in Zharov US 5,539,070 at column 5 lines 41 to 53, Skoultchi US 5,106,928 at column 2 line 29 to 58, and Pocius US 5,686,544 column 7, line 29 to Column 10 line; ethanolamine, secondary dialkyl diamines or polyoxyalkylenepolyamines; and amine terminated reaction products of diamines and compounds having two or more groups reactive with amines as disclosed in Deviny US 5,883,208 at column 7 line 30 to column 8 line 56.. With respect to the reaction products described in Deviny the preferred diprimary amines include alkyl diprimary amines, aryl diprimary amines, alkyaryl diprimary amines and polyoxyalkylene diamines; and compounds reactive with amines include compounds which contain two or more groups of carboxylic acids, carboxylic acid esters, carboxylic acid halides, aldehydes, epoxides, alcohols and acrylate groups. Preferred amines include n-octylamine, 1,6-diaminohexane (1,6-hexane diamine), diethylamine, dibutyl amine, diethylene triamine, dipropylene diamine, 1,3-propylene diamine (1,3-propane diamine), 1,2-propylene diamine, 1, 2-ethane diamine, 1,5-pentane diamine, 1,12-dodecanediamine, 2-methyl-1,5-pentane diamine, 3-methyl-1,5-pentane diamine,

WO 03/038006

PCT/US02/34715

triethylene tetraamine, diethylene triamine. Preferred polyoxyalkylene polyamines include polyethyleneoxide diamines, polypropyleneoxide diamines, triethylene glycol propylene diamine, polytetramethyleneoxide diamine and polyethyleneoxidecopolypropyleneoxide diamines.

In one preferred embodiment, the amine comprises a compound having a primary amine and one or more hydrogen bond accepting groups, wherein there are at least two carbon atoms, preferably at least three, between the primary amine and hydrogen bond accepting groups. Preferably, an alkylene moiety is located between the primary amine and the hydrogen accepting group. Hydrogen bond accepting group means herein a functional group that through either inter- or intramolecular interaction with a hydrogen of the borane-complexing amine increases the electron density of the nitrogen of the amine group complexing with the borane. Preferred hydrogen bond accepting groups include primary amines, secondary amines, tertiary amines, ethers, halogen, polyethers, thioethers and polyamines. In a preferred embodiment, the amine corresponds to Formula 2:



wherein:

R<sup>1</sup> is separately in each occurrence hydrogen, a C<sub>1-10</sub> alkyl, C<sub>3-10</sub> cycloalkyl or two or more of R<sup>1</sup> can form a cyclic ring structure which may have one or more cyclic rings; X is hydrogen bond accepting moiety; a is an integer of 1 to 10; and b is separately in each occurrence an integer of 0 to 1, and the sum of a and b is from 2 to 10.

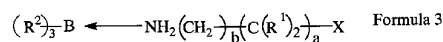
Preferably R<sup>1</sup> is hydrogen, methyl or two or more of R<sup>1</sup> combine to form a 5 or 6 membered cyclic ring. In a preferred embodiment X is a hydrogen accepting moiety with the proviso that when the hydrogen accepting moiety is an amine it is a tertiary or a secondary amine. More preferably X is separately in each occurrence -N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, -OR<sup>10</sup>, -SR<sup>10</sup> or a halogen. R<sup>8</sup> is separately in each occurrence C<sub>1-10</sub> alkyl, C<sub>3-10</sub> cycloalkyl, -(C(R<sup>1</sup>))<sub>2</sub>-W or two of R<sup>8</sup> may combine to form a structure having one or more cyclic rings. R<sup>10</sup> is separately in each occurrence, C<sub>1-10</sub> alkyl, C<sub>3-10</sub> cycloalkyl, or

WO 03/038006

PCT/US02/34715

$-(C(R^1))_d-W$ . E is separately in each occurrence 0, 1, or 2; and most preferably e is 2. More preferably X is  $-N(R^8)_2$  or  $-OR^{10}$ . Preferably,  $R^8$  and  $R^{10}$  are  $C_{1-4}$  alkyl or  $-(C(R^1))_d-W$ , more preferably  $C_{1-4}$  alkyl and most preferably methyl. W is separately in each occurrence hydrogen or  $C_{1-10}$  alkyl or X and more preferably hydrogen or  $C_{1-4}$  alkyl. Preferably, a is 1 or greater and more preferably 2 or greater. Preferably a is 6 or less, and most preferably 4 or less. Preferably, b is 1. Preferably, the sum of a and b is an integer 2 or greater and most preferably 3 or greater. Preferably the sum of a and b are 6 or less and more preferably 4 or less. Preferably d is separately in each occurrence an integer of 1 to 4, more preferably 2 to 4, and most preferably 2 to 3. Among preferred amines corresponding to Formula 2 are dimethylaminopropyl amine, methoxypropyl amine, dimethylaminoethylamine, dimethylaminobutylamine, methoxybutyl amine, methoxyethyl amine, ethoxypropylamine, propoxypropylamine, amine terminated polyalkylene ethers (such as trimethylolpropane tris(poly(propylene glycol), amine terminated)ether), and aminopropylpropanediamine.

In one embodiment the preferred amine complex corresponds to Formula 3:



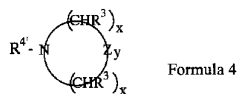
wherein  $R^1$ ,  $R^2$ , X, a and b are as defined hereinbefore.

In another embodiment the amine is an aliphatic heterocycle having at least one nitrogen in the heterocycle. The heterocyclic compound may also contain one or more of nitrogen, oxygen, sulfur or double bonds. In addition, the heterocycle may comprise multiple rings wherein at least one of the rings has a nitrogen in the

WO 03/038006

PCT/US02/34715

ring. Preferably the aliphatic heterocyclic amine corresponds to Formula 4:



wherein:

$R^3$  is separately in each occurrence hydrogen, a  $C_{1-10}$  alkyl  $C_{3-10}$  cycloalkyl or forms a double bond with an adjacent atom.  $R^4$  is separately in each occurrence hydrogen,  $C_{1-10}$  alkyl or forms a cyclic ring with an  $R^3$ , Z or a substituent on Z. Z is separately in each occurrence sulfur, oxygen or  $-NR^4$ .  $R^4$  is separately in each occurrence hydrogen,  $C_{1-10}$  alkyl, or  $C_{6-10}$  aryl or  $C_{7-10}$  alkaryl. X is separately in each occurrence an integer of 1 to 10, with the proviso that the total of all occurrences of x should be from 2 to 10. Y is separately in each occurrence 0 or 1. Two or more of  $R^3$ ,  $R^4$ , and  $R^4$  may combine to form cyclic rings thereby forming a multicyclic compound. Preferably,  $R^3$  is separately in each occurrence hydrogen, methyl or forms a double bond with an adjacent atom. Preferably Z is  $NR^4$ . Preferably,  $R^4$  is hydrogen or  $C_{1-4}$  alkyl, and more preferably hydrogen or methyl. Preferably,  $R^4$  is hydrogen or  $C_{1-4}$  alkyl, more preferably hydrogen or methyl and most preferably hydrogen. Preferably x is from 1 to 5 and the total of all the occurrences of x is 3 to 5. Preferred compounds corresponding to Formula 4 include morpholine, piperidine, pyrrolidine, piperazine, 1,3,3 trimethyl 6-azabicyclo[3,2,1] octane, thiazolidine, homopiperazine, aziridine, 1-amino-4-methylpiperazine, 3-pyrroline and aminopropyl morpholine. Complexes containing aliphatic heterocyclic amines preferably correspond to Formula 5:

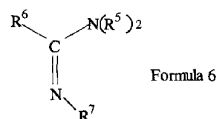
WO 03/038006

PCT/US02/34715



wherein  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $Z$ ,  $x$  and  $y$  are as defined hereinbefore.

In yet another embodiment, the amine which is complexed with the organoborane is an amidine. Any compound with amidine structure wherein the amidine has sufficient binding energy as described hereinbefore with the organoborane, may be used. Preferable amidine compounds correspond to Formula 6:



wherein:

$R^5$  separately in each occurrence hydrogen, a  $C_{1-10}$  alkyl, or  $C_{3-10}$  cycloalkyl.  $R^6$  is separately in each occurrence hydrogen, a  $C_{1-10}$  alkyl,  $C_{3-10}$  cycloalkyl or  $N(R^5)_2$ . Two or more of  $R^5$ ,  $R^6$ , and  $R^7$  may combine in any combination to form a ring structure, which may have one or more rings. Preferably  $R^5$  is separately in each occurrence hydrogen,  $C_{1-4}$  alkyl or  $C_{5-6}$  cycloalkyl. Preferably  $R^6$  is separately in each occurrence hydrogen,  $C_{1-4}$  alkyl or  $C_{5-6}$  cycloalkyl or  $N(R^5)_2$ . More preferably  $R^6$  is separately in each occurrence  $C_{1-4}$  alkyl or  $C_{5-6}$  cycloalkyl or  $N(R^5)_2$ . Preferably  $R^7$  is separately in each occurrence hydrogen,  $C_{1-10}$  alkyl,  $C_{3-10}$  cycloalkyl or part of a ring structure. Most preferably  $R^7$  is hydrogen, methyl or part of a cyclic ring. In the embodiment where two or more of  $R^5$ ,  $R^6$  and  $R^7$  combine to form a ring structure, the ring structure is preferably a single or a double ring structure. Among preferred amidines

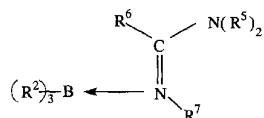
WO 03/038006

PCT/US02/34715

are 1,1,3,3-tetramethylguanidine, 1,8 diazobicyclo[5,4]undec-7ene; tetrahydropyrimidine and 2-methyl-2-imidazoline.

The organoborane amidine complexes preferably correspond to

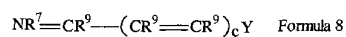
Formula 7:



Formula 7

wherein  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^6$  and  $R^7$  are as defined earlier.

In yet another embodiment, the amine which is complexed with the organoborane is a conjugated imine. Any compound with a conjugated imine structure, wherein the imine has sufficient binding energy as described hereinbefore with the organoborane, may be used. The conjugated imine can be a straight or branched chain imine or a cyclic imine. Preferable imine compounds correspond to Formula 8:



wherein Y is independently in each occurrence hydrogen,  $N(R^4)_2$ ,  $OR^4$ ,  $C(O)OR^4$ , halogen, an alkylene group which forms a cyclic ring with  $R^7$  or  $R^9$ .  $R^9$  is independently in each occurrence hydrogen, Y,  $C_{1-10}$  alkyl,  $C_{3-10}$  cycloalkyl-,  $(C(R^9))_2-(CR^9=CR^9)_c-Y$  or two or more of  $R^9$  can combine to form a ring structure provided the electron rich group in Y is conjugated with respect to the double bond of the imine nitrogen; and c is an integer of from 1 to 10. Preferably,  $R^9$  is hydrogen or methyl.

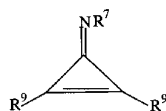
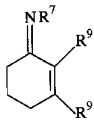
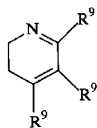
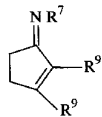
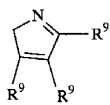
Y is preferably  $N(R^4)_2$ ,  $SR^4$ ,  $OR^4$ , or an alkylene group which forms a cyclic ring with  $R^9$ . Y is more preferably  $N(R^4)_2$  or an alkylene group which forms a cyclic ring with  $R^9$ . Preferably, c is an integer of from 1 to 5, and most preferably 1. Among

WO 03/038006

PCT/US02/34715

preferred conjugated imines useful in this invention are 4-dimethylaminopyridine; 2,3-bis(dimethylamino) cyclopropeneimine; 3-(dimethylamino)acroleinimine and 3-(dimethylamino)methacroleinimine.

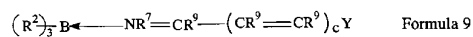
Among preferred cyclic imines are those corresponding to the following structures



WO 03/038006

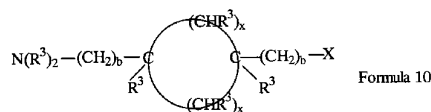
PCT/US02/34715

The complexes with the conjugated imines preferably correspond to Formula 9:



wherein  $R^2$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $c$  and  $Y$  are as defined hereinbefore.

In another embodiment the amine can be an alicyclic compound having bound to the alicyclic ring a substituent containing an amine moiety. The amine containing alicyclic compound may have a second substituent which contains one or more nitrogen, oxygen, sulfur atoms or a double bond. The alicyclic ring can contain one or two double bonds. The alicyclic compound may be a single or multiple ring structure. Preferably the amine on the first substituent is primary or secondary. Preferably the alicyclic ring is a 5 or 6 membered ring. Preferably functional groups on the second substituent are amines, ethers, thioethers or halogens. In a preferred embodiment the alicyclic compound with one or more amines containing substituent corresponds to Formula 10



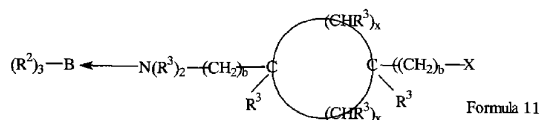
wherein  $R^3$ ,  $X$ ,  $b$  and  $x$  are as described hereinbefore. Included in amine substituted alicyclic compounds is isophorone diamine and isomers of bis(aminoethyl) cyclohexane.

Complexes using amine substituted alicyclic compounds correspond to Formula 11



WO 03/038006

PCT/US02/34715



wherein  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $X$ ,  $b$  and  $x$  are as defined hereinbefore.

The equivalent ratio of amine compound(s) to borane compound in the complex is relatively important. An excess of amine is preferred to allow balancing of the volume of the resin side and the hardener side of the polymerizable compositions described herein. Further increasing the amine content further stabilizes the organoborane amine complex. Also the amine reacts with the decomplexing agent to produce a thermally stable urea polyurea or polyurea/urethane. Preferably the equivalent ratio of amine compound to organoborane compound is 4.0:1.0 or greater. More preferably the equivalents ratio of amine compound to organoborane compound is greater than 4.0:1.0, even more preferably 5.0:1.0 or greater and most preferably 6.0:1 or greater. The upper limit on the amount of amine is based on practicality, the amount of heat generated by the reaction of the amine and the isocyanate decomplexing agent, and on the amount of the decomplexing agent present as discussed hereinafter. More preferably the equivalent ratio of amine compound to organoborane compound is 20.0:1.0 or less and most preferably 16.0:1.0 or less.

Polymerizable compounds which may be used in the polymerization compositions of the invention include any monomers, oligomers, polymers or mixtures thereof which contain olefinic unsaturation which can polymerize by free radical polymerization. Such compounds are well known to those skilled in the art. Mottus, US Patent Number 3,275,611, provides a description of such compounds at column 2, line 46 to column 4, line 16. Among preferred classes of compounds

WO 03/038006

PCT/US02/34715

containing olefinic unsaturation are monomers, oligomers, polymers and mixtures thereof derived from the acrylates and methacrylates; olefinically unsaturated hydrocarbons, for example ethylene, propylene, butylene, isobutylene, 1-octene, 1-dodecene, 1-heptadecene, 1-eicosene; vinyl compounds such as styrene, vinyl pyridine, 5-methyl-2-vinylpyridine, vinyl naphthylene, alpha methylstyrene; vinyl and vinylidene halides; acrylonitrile and methacrylonitrile; vinyl acetate and vinyl propionate; vinyl oxyethanol; vinyl trimethylacetate; vinyl hexonate; vinyl laurate; vinyl chloroacetate; vinyl stearate; methyl vinyl ketone; vinyl isobutyl ether; vinyl ethyl ether; compounds that have a plurality of ethylenic bonds such as those having conjugated double bonds such as butadiene, 2-chlorobutadiene and isoprene.

Examples of preferable acrylates and methacrylates are disclosed in Skoultchi, US Patent Number 5,286,821 at column 3, lines 50 to column 6, line 12, and Pocius, US Patent Number 5,681,910 at column 9, line 28 to column 12, line 25. More preferred olefinic compounds comprise methyl acrylate, methylmethacrylate, butylmethacrylate, tert-butylmethacrylate, 2-ethylhexylacrylate, 2-ethylhexylmethacrylate, ethylacrylate, isobornylmethacrylate, isobornylacrylate, hydroxyethylmethacrylate, glycidylmethacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, acrylamide, n-methylacrylamide, and other similar acrylate containing monomers. Also useful are the class of acrylate tipped polyurethane prepolymers available commercially from several sources, and prepared by reacting an isocyanate reactive acrylate monomer, oligomer or polymer, such as a hydroxy acrylate, with an isocyanate functional prepolymer.

In the embodiment where the composition is used as an adhesive, acrylate and/or methacrylate based compounds are preferably used. The most preferred acrylate and methacrylate compounds include methylmethacrylate, butylmethacrylate, 2-ethylhexylmethacrylate, isobornylmethacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, and cyclohexylmethylmethacrylate.

Preferably the polymerized composition of the invention is capable of forming a polymer that exhibits high temperature resistance. High temperature

WO 03/038006

PCT/US02/34715

resistance means the polymer does not appreciably soften or undergo degradation at elevated temperatures. Preferably the polymer is capable of withstanding temperatures of 10°C in excess of their expected maximum use temperature. Preferably such use temperature is 60°C or greater and more preferably 90°C or greater. Preferred monomers which prepare polymers with high temperature resistance are methyl methacrylate (MMA), and isobornyl methacrylate. Preferred high temperature polymers are sPMMA (syndiotactic polymethylmethacrylate), PMMA (polymethylmethacrylate), polyisobornyl methacrylate, polyacrylamide and crosslinked (meth)acrylic polymers.

The compositions of the invention further comprises an effective amount of an isocyanate containing compound (a decomplexing agent) that is reactive with the complexed amine so as to liberate the organoborane and to initiate polymerization. The amine reactive compound liberates organoborane by reacting with the amine, thereby removing the organoborane from chemical attachment with the amine. Desirable decomplexing agents are those isocyanates which can readily form reaction products with amines at, or below, and more preferably at room temperature, that is, 20°C to 22°C, so as to provide a composition that can be easily used and cured under ambient conditions. Preferably the amount of isocyanate containing compound present is sufficient to cause the organoborane amine complexes present in the composition to decomplex. Preferably there is sufficient isocyanate containing compound present to react with all of the amine present. Excess amine can plasticize the polymer formed and thus compromise the properties of the polymers formed. Preferably an excess of isocyanate is present as compared to the free total amount of active hydrogens (typically, primary and secondary amine and hydroxy groups) in the organoborane amine complex. Preferably the ratio of isocyanate equivalents to amine equivalents is 1.0:1.0 or greater, more preferably 1.1:1.0 or greater and most preferably 1.25:1 or greater as used here, this refers to any free amine and to complexed amine present. The isocyanate containing compounds react with the amine present in the composition to form a urea, polyurea or polyurethane/urea phase. When an excess of isocyanate containing compound is

WO 03/038006

PCT/US02/34715

used, little or no free amine is present in the resulting product. By eliminating the presence of free amine the plasticizing impact of the amine is prevented. Further the urea or polyurea present improves the heat resistance of the resulting product. Preferably the amount of urea or polyurea present in the resulting polymerized product is 5 percent by weight or greater, more preferably 10 percent or greater, and most preferably 15 percent or greater. Preferably the amount of polyurea present in the resulting polymerized product is 50 percent or less, more preferably 45 percent or less and most preferably 40 percent or less. Percent urea means the percent by weight of the urea/urethane phase in the final product. This can be generally determined by adding the weight of the isocyanate and amine (and any other isocyanate reactive compounds present) and dividing this sum by the total weight of the ingredients.

In one embodiment the polymer or adhesive formulation of the invention may further contain one or more compounds which have more than one, preferably two or more, moieties reactive with isocyanates. Generally, in addition to amines, moieties which contain active hydrogen atoms are reactive with isocyanate groups, such moieties include hydroxyl, carboxylate, and thiol moieties. After amines, the more preferred active hydrogen moieties are hydroxyl moieties. The preferred hydroxyl containing compounds are polyols and aminols. Any polyol useful for reacting with isocyanates may be used. Preferably, primary and secondary amines are the only compounds that are present to react with the isocyanate containing compounds. Preferably the isocyanate containing compound is any isocyanate compound that decomplexes the organoborane amine complex. Preferably the isocyanate is a polyisocyanate having nominally 2 or greater isocyanate moieties per compound. Isocyanate compounds useful are disclosed in Deviny US 5,872,197, Column 4 line 57 to column 5 line 65. Among more preferred isocyanate containing compounds are polymeric versions of methylene diphenyl diisocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate, isomers or bis isocyanatomethyl cyclohexane and tetramethylxlyl diisocyanate.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

Preferably the amount of polymerizable compounds in the polymerizable compositions or adhesive is 20 percent by weight or greater based on the weight of the total composition, more preferably 30 percent by weight or greater and most preferably 40 percent by weight or greater. Preferably the amount of polymerizable compounds is 95 percent by weight or less, preferably 90 percent by weight or less and most preferably 85 percent by weight or less. The amount of complex used in the composition can be any amount sufficient to initiate polymerization once the complex has disassociated. At higher concentration of organoborane, the speed of polymerization is generally higher. Preferably the amount of organoborane complex present is sufficient to provide the amount of boron of 0.02 percent by weight or greater based on the weight of the total composition and more preferably 0.05 percent by weight or greater. Preferably the amount of organoborane complex present is sufficient to provide the amount of boron of 1 percent by weight or less based on the total weight of composition, preferably 0.7 percent by weight or less and most preferably 0.4 percent by weight or less.

Preferably the amount of isocyanate present is 80 equivalents percent or greater based on the equivalents of amine present, both complexed and free, more preferably 100 equivalents percent or greater and most preferably 110 equivalents percent or greater.

The organoborane amine complex may be readily prepared using known techniques. Typically, the amine is combined with the organoborane in an inert atmosphere with stirring. An exotherm is often observed and cooling of the mixture is, therefore, recommended. If the ingredients have a high vapor pressure, it is desirable to keep the reaction temperature below 70°C to 80°C. Once the materials are well mixed the complex is permitted to cool to room temperature. The solvent is then removed. No special storage conditions are required although it is preferred that the complex be kept in a capped vessel under an inert atmosphere, in a cool, dark location. Advantageously, the complexes of the invention can be prepared in the

WO 03/038006

PCT/US02/34715

absence of organic solvents that would later have to be removed, although they could be prepared in solvent, if so desired. Solvents used in the preparation of the complexes should, preferably, be ones that do not coordinate the amine, preferable solvents are, for example, tetrahydrofuran or diethylether, or low molecular weight alkanes such as hexane or heptane.

The complexes useful in the invention are air stable. By "air stable" it is meant that when the complexes are stored in a capped vessel at room temperature (20°C to 22°C) and under otherwise ambient conditions (that is, not under a vacuum and not in an inert atmosphere), the complexes remain useful as polymerization initiators for at least two weeks, although the complexes may be readily stored under these conditions for many months.

By "air stable" it is also meant that the complexes are not pyrophoric. (When a few drops of the complex are placed on a paper towel under ambient conditions, the paper towel does not ignite, char or smoke.) The air stability of the complex is enhanced when the complex is a crystalline material. However, the complexes of the invention are air stable for at least six months even when they are liquids. Liquid complexes are easier to handle and mix than are crystalline complexes.

The polymerizable compositions of the invention are two-part compositions. In one embodiment the compositions are two-part compositions in which one-part contains the complexes of the invention and the other part contains the decomplexing agent (initiator). Polymerization is initiated by contacting the two-parts of the composition. Polymerization can be initiated at, or even below, ambient temperatures. Heat may be applied to the polymerizable composition to speed up initiation or polymerization and to aid in the reaction of the isocyanate compound present with the active hydrogen containing compounds. The primary reason to use a two-part composition is to keep apart components of the composition which may be unstable in the presence of one another.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

In the embodiment where heat is used to effect the cure of the composition, the composition is exposed to a heat source which heats the composition to a temperature at or above the temperature at which the complex used in the composition decomposes to release the organoborane which then initiates free radical polymerization. Generally the composition is heated to a temperature which is less than the temperature at which the monomer undergoes spontaneous polymerization. The temperature at which the complex undergoes disassociation is related to the binding energy of the complex. At higher binding energies of the complex higher temperatures are required to initiate polymerization.

Where the binding energy of the complex is high, polymerization may be initiated thermally. The temperature at which the composition is heated to initiate polymerization is dictated by the binding energy of the complex. Generally the temperature used to initiate the polymerization by decomplexing the complex is 30°C or greater and preferably 50°C or greater. Preferably the temperature at which thermally initiated polymerization is initiated is 120°C or less and more preferably 100°C or less. Any heat source which heats the composition to the desired temperature can be used, provided the heat source does not negatively impact the components of the composition or its function. In this manner the composition may be contacted with the substrates either before or after the composition is exposed to heat. If the composition is heated prior to contact with the substrates, the composition should be contacted with the substrates before the composition has polymerized to the point at which the composition is no longer able to adhere to the substrates. It may be necessary in the thermally initiated reaction to control the oxygen content such that there is adequate oxygen to create favorable conditions for radical formation but not so much as to inhibit the polymerization.

If heat is used (in addition to an initiator) to enhance cure, the applied heat can be applied immediately or delayed (that is applied after some time of cure at room temperature). If a delayed heating or post-cure heating is used, the polymerized composition may be exposed to temperatures as high as, or slightly

WO 03/038006

PCT/US02/34715

higher than, the expected maximum use temperature. Preferably, any delayed heating is applied after sufficient strength has been achieved in the cured compound at room temperature. If heat is applied immediately to the curing compound to accelerate the cure, then this heat is preferably less than or approximately equal to the dissociation temperature of the organoborane amine complex.

The two-part polymerizable compositions or adhesive compositions of the invention are uniquely suited for use with conventional, commercially available dispensing equipment for two-part adhesives. Once the two-parts have been combined, the composition should be used quickly, as the useful pot life (open time) may be short depending upon the monomer mix, the amount of complex, and the temperature at which the bonding is to be performed. The adhesive composition is applied to one or both substrates and then the substrates are joined together, preferably with pressure to force excess composition out of the bond line. In general, the bonds should be made shortly after the composition has been applied, preferably within 10 minutes. The typical bond line thickness is 0.005 inches (0.13 mm) to 0.03 inches (0.76 mm). The bond line can be thicker if gap filling is needed as the composition of the invention can function as both an adhesive and a gap filler. The bonding process can easily be carried out at room temperature and to improve the degree of bonding it is desirable to keep the temperature below 40°C, preferably below 30°C, and most preferably below 25°C.

The bonds will cure to a reasonable green strength to permit handling of the bonded components within 0.5 to 3 hours. Full strength will be reached in 24 hours under ambient conditions. Post-curing with heat may be used if desired. After polymerization of the olefinic compound has been initiated, the composition of the invention may be exposed to conditions to cause the polyisocyanate to react additionally with the isocyanate reactive compound. Preferably this reaction is initiated by exposing the composition to temperatures at which the polyisocyanate reacts with the isocyanate reactive compounds. In another embodiment the composition may contain a catalyst for the reaction of an isocyanate with an



isocyanate reactive compound. Such catalysts are well known in the art. Temperatures for post curing are preferably 25°C or greater and more preferably 30°C or greater and most preferably 35°C or greater.

The compositions may further comprise a variety of optional additives. One particularly useful additive is a thickener such as medium to high (10,000 to 1,000,000) molecular weight polymethyl methacrylate which may be incorporated in an amount of 10 to 60 weight percent, based on the total weight of the composition. Thickeners may be employed to increase the viscosity of the composition to facilitate application of the composition.

Another particularly useful additive is an elastomeric material. The materials may improve the fracture toughness of compositions made therewith which can be beneficial when, for example, bonding stiff, high yield strength materials such as metal substrates that do not mechanically absorb energy as easily as other materials, such as flexible polymeric substrates. Such additives can be incorporated in an amount of 5 percent to 35 percent by weight, based on the total weight of the composition. Useful elastomeric modifiers include chlorinated or chlorosulphonated polyethylenes such as HYPALON 30 (commercially available from E. I. Dupont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware) and block copolymers of styrene and conjugated dienes (commercially available from Dexco Polymers under the Trademark VECTOR, and Firestone under the Trademark STERION). Also useful, and even more preferred, are certain graft copolymer resins such as particles that comprise rubber or rubber-like cores or networks that are surrounded by relatively hard shells, these materials often being referred to as "core-shell" polymers. Most preferred are the acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymers available from Rohm and Haas. In addition to improving the fracture toughness of the composition, core-shell polymers can also impart enhanced spreading and flow properties to the uncured composition. These enhanced properties may be manifested by a reduced tendency for the composition to leave an undesirable "string" upon dispensing from a syringe-type applicator, or sag or slump after having been applied to a vertical

WO 03/038006

PCT/US02/34715

surface. Use of more than 20 percent of a core-shell polymer additive is desirable for achieving improved sag-slump resistance. Generally the amount of toughening polymer used is that amount which gives the desired toughness to the polymer or the adhesive prepared.

In a preferred embodiment the compositions of the invention contain a heat management material. Any material which functions to dissipate heat during polymerization, may be used. Examples of useful heat management materials include volatile liquids which evaporate during the reaction as a result of absorbing heat generated during the reaction, materials which function as heat sinks by absorbing generated heat and materials which react via an endothermic reaction under conditions of the reaction. Materials useful as heat sinks are materials with high heat capacities. Examples of materials with high heat capacities include ceramic particles, glass beads, fluoropolymer powders, and hollow spheres. Useful liquid materials include, chlorinated alkanes, dialkyl ethers, alkanes, methylene chloride and low boiling petroleum ethers. More preferred solvents include methylene chloride, diethyl ether, pentane and hexane. The amount of heat management material used is dependent on the target reaction temperature and the heat capacity of the heat management material. One skilled in the art can readily determine the necessary amount of the heat management material. The heat of reaction can also be impacted by slowing down the rate of mixing thereby allowing for slower heat generation. Preferably the average temperature of the adhesive over its' working time is managed to a target of 70°C or less, preferably 60°C or less and most preferably 50°C or less. The heat management material can be placed on either the resin side of the formulation or on the hardener side. The selection of the heat management material and the amount of the heat management material are driven by the amount of heat that needs to be dissipated during the polymerization. If the heat generated during the reaction is too high for too long of a period of time, the adhesion of the polymerized composition to a substrate may be negatively impacted. It is desirable to limit the amount of heat induced decomplexation of the organoborane amine complex. If the complex decomplexes too rapidly adhesion is

WO 03/038006

PCT/US02/34715

negatively impacted. In one embodiment where heat management materials are used, the ratio of the nitrogen atoms to the boron atoms can be any workable ratio. Further where the heat management materials are used any of the known organoborane amine complexes and dissociation agents can be used.

Another useful adjuvant is a cross-linking agent. Cross-linking agents can be used to enhance the solvent resistance of the adhesive bond or polymer composition, although certain compositions of the invention have good solvent resistance even in the absence of externally added cross-linking agents. The crosslinking agent can increase the use temperature and the solvent resistance of the cured polymer or adhesive. Typically employed in an amount of 0.2 to 10 weight percent based on the total weight of the compositions, useful cross-linkers include the various diacrylates, referred to above as possible acrylic modifying monomers, and compounds with both acrylate and isocyanate functionality as well as other materials. Particular examples of suitable cross-linking agents include ethylene glycol dimethacrylate, ethylene glycol diacrylate, triethyleneglycol dimethacrylate, diethylene glycol bismethacryloxy carbonate, polyethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, diglycerol diacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, pentaerythritol triacrylate, trimethylolpropane tris(2-methyl-1-aziridinepropionate, trimethylolpropane trimethacrylate, acrylate tipped polyurethane containing prepolymers, polyether diacrylates and dimethacrylates.

Peroxides may be optionally included (typically in an amount of 2 percent by weight or less, based on the total weight of the composition), for example, to adjust the speed at which the compositions polymerize or to complete the polymerization.

Small amounts of inhibitors such as hindered phenols (that is 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, may be used, for example, to prevent or reduce degradation of the olefinic monomers during storage. Inhibitors may be added in an amount that does not materially reduce the rate of polymerization or the ultimate

WO 03/038006

PCT/US02/34715

properties of an adhesive or other composition made therewith, typically 10 to 10,000 ppm based on the weight of the polymerizable monomers.

The composition may also contain known catalyst for the reaction of an isocyanate reactive compound with an isocyanate containing compound. Such catalysts are well known in the art and are disclosed at Chaio US 5,623,044 at column 6 line 1 to line 12.

The composition of the invention may contain a reactive or nonreactive diluent to balance the volume of the two parts of the composition so as to achieve a commercially acceptable volumetric ratio of the two components. Preferably the diluent is a reactive diluent. Preferred reactive diluents are isocyanate reactive compounds because they react with the polyisocyanate to form a polyurea and/or a polyurethane phase. Representatives of this class of additive would be low equivalent weight alcohols, amines, aminols, polyamines, polyols or mixtures thereof. These reactive additives react with the isocyanate (decomplexing agent) and thus the amount of isocyanate must be increased to accommodate these additives. The polyurea/polyurethane phase can improve the properties of the final product. Generally this phase can increase the glass transition temperature of the polymeric adhesive formed. The properties of the final cured composition can be adjusted by selection of the polyisocyanate and the isocyanate reactive compound.

Other possible additives include non-reactive colorants, fillers, solvents etc. Solvents should be selected to have boiling points below the thermal dissociation temperature of the organoborane amine complex. The use of an excess of a nonreactive diluent can negatively impact certain properties of the polymerized composition such as tensile strength, thermal resistance and elongation.

The various optional additives are employed in an amount that does not significantly adversely affect the polymerization process or the desired properties of compositions made therewith.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

Polymerizable compositions according to the invention may be used in wide variety of ways, including as sealants, coatings, primers, to modify the surface of polymers, and injection molding resins. They may also be used as matrix resins in conjunction with glass and metal fiber mats such as in resin transfer molding operations. They may further be used as encapsulants and potting compounds such as in the manufacture of electrical components, and printed circuit boards. Quite desirably, they provide polymerizable adhesive compositions that can bond a diverse myriad of substrates, including polymers, wood, ceramics, concrete, glass and primed metals. Another desirable related application is their use in promoting adhesion of paints to low surface energy substrates such as polyethylene, polypropylene, polyethyleneterephthalate and polytetrafluoroethylene, and their co-polymers. In this embodiment the composition may be coated onto the surface of the substrate to modify the surface to enhance the adhesion of the final coating to the surface of the substrate or added to the coating itself.

The compositions of the invention can be used in coating applications. In such applications the composition may further comprise a carrier such as a solvent. The coating may further contain additives well known to those skilled in the art for use coatings such as pigments to color the coating, inhibitors and UV stabilizers. The compositions may also be applied as powder coatings and may contain the additives well known to those skilled in the art for use in powder coatings.

The compositions of the invention can also be used to modify the surface of a polymeric molded part, extruded film or contoured object. Compositions of the invention can also be used to change the functionality of a polymer particle by surface grafting of polymer chains on to the unmodified plastic substrate.

Polymerizable compositions of the invention are especially useful for adhesively bonding low surface energy plastic or polymeric substrates that historically have been very difficult to bond without using complicated surface preparation techniques, priming, etc. By low surface energy substrates is meant

WO 03/038006

PCT/US02/34715

materials that have a surface energy of 45 mJ/m<sup>2</sup> or less, more preferably 40 mJ/m<sup>2</sup> or less and most preferably 35 mJ/m<sup>2</sup> or less. Included among such materials are polyethylene, polypropylene, acrylonitrile-butadiene-styrene, polyamides, syndiotactic polystyrene, olefin containing block co-polymers, and fluorinated polymers such as polytetrafluoroethylene (TEFLON) which has a surface energy of less than 20 mJ/m<sup>2</sup>. (The expression "surface energy" is often used synonymously with "critical wetting tension" by others.) Other polymers of somewhat higher surface energy that may be usefully bonded with the compositions of the invention include polycarbonate, polymethylmethacrylate, and polyvinylchloride.

The polymerizable compositions of the invention can be easily used as a two-part adhesive. The components of the polymerizable compositions are blended as would normally be done when working with such materials. The decomplexing agent is usually included in this blend so as to separate it from the organoborane amine complex, thus providing one-part of the two-part composition. The organoborane amine complex of the polymerization initiator system provides the second part of the composition and is added to the first part shortly before it is desired to use the composition. The complex may be added to the first part directly or it may be pre-dissolved in an appropriate carrier such as a reactive diluent or monomer, that is, methyl methacrylate or a MMA/PMMA viscous solution or to a non-reactive diluent, such as a solvent, just prior to addition to the first part.

It may be desirable to store the complexes apart from the monomers, oligomers or polymers to inhibit premature polymerization of the monomers, oligomers or polymers. The complexes of this invention have greatly enhanced stability when in the presence of monomers and in the absence of a decomplexing agent, and thus can be stored with the polymerizable components of the composition.

For a two-part adhesive such as those of the invention to be most easily used in commercial and industrial environments, the volume ratio at which the two-parts are combined should be a convenient whole number. This facilitates application of the adhesive with conventional, commercially available dispensers.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

Such dispensers are shown in US Patent Nos. 4,538,920 and 5,082,147 and are available from Conprotec, Inc. (Salem New Jersey) under the trade name MIXPAC. Typically, these dispensers use a pair of tubular receptacles arranged side-by-side with each tube being intended to receive one of the two-parts of the adhesive. Two plungers, one for each tube, are simultaneously advanced (e.g., manually or by a hand-actuated ratcheting mechanism) to evacuate the contents of the tubes into a common, hollow, elongated mixing chamber that may also contain a static mixer to facilitate blending of the two-parts. The blended adhesive is extruded from the mixing chamber onto a substrate. Once the tubes have been emptied, they can be replaced with fresh tubes and the application process continued.

The ratio at which the two-parts of the adhesive are combined is controlled by the diameter of the tubes. (Each plunger is sized to be received within a tube of fixed diameter, and the plungers are advanced into the tubes at the same speed.) A single dispenser is often intended for use with a variety of different two-part adhesives and the plungers are sized to deliver the two-parts of the adhesive at a convenient mix ratio. Some common mix ratios are 1:1, 2:1, 4:1 and 10:1, but preferably less than 10:1.

The part of the adhesive or polymerizable compositions of the invention which contain the amineorganoborane complex preferably displays thermal stability at, or above, room temperature. Thermal stability as used herein means the amine organoborane complex does not disassociate and initiate polymerization of the olefinic unsaturated compounds present in the composition. Thermal stability can be measured by determining the temperature at which the viscosity of the composition begins to increase. Preferably the temperature at which the viscosity of the composition increases is greater than 40°C, more preferably greater than 60°C and most preferably greater than 80°C. The increase in viscosity indicates that the amine borane complex is disassociating and polymerization has been initiated. In the embodiment wherein the composition is used as an adhesive, the adhesive preferably demonstrates a lap shear strength of 100 psi. (689 kPa) or greater, more preferably

WO 03/038006

PCT/US02/34715

250 psi (1724 kPa) or greater and more preferably 400 psi (2758 kPa) or greater according to the following test procedure.

The adhesive components are mixed and applied to one or both substrates (1 in x 4 in x 1/8 in (25.4 mm x 101.6 mm x 3.2 mm) polypropylene coupons). Adhesive bead thickness may be controlled by the addition of a few weight percent of glass beads between 0.005 to 0.030 inches in diameter (0.13 mm to 0.76 mm). The coupons are mated to provide 0.5 inch squared (161 mm<sup>2</sup>) to 1.0 inch squared (645 mm<sup>2</sup>) substrate overlap in a lap-shear testing configuration. The samples are held in place with metal binder clips to provide constant force and facilitate the elimination of air bubbles in the adhesive during cure. The bonded samples were usually cured for at least 24 hours before being mounted in a tensile testing apparatus (Instron) fitted with a sample oven. The samples are evaluated at crosshead speeds of 0.05 (0.13 mm) and 0.5 (12.7 mm) inches per minute for room temperature and 110°C testing conditions, respectively. Maximum load (pounds) to break are recorded and maximum stress (psi) is calculated by dividing this load by the overlap area (inches squared).

Preferably the mixed 2 part compositions of the invention have a suitable viscosity to allow application without dripping. Preferably, the viscosities of the two individual components should be of the same order of magnitude. Preferably the mixed compositions have the viscosity of 100 (.1 Pa.s) centipoise or greater, more preferably 1,000 (1.0 Pa.s) centipoise or greater and most preferably 5,000 (5.0 Pa.s) centipoise or greater. Preferably the adhesive compositions have a viscosity of 150,000 (150 Pa.s) centipoise or less, more preferably 100,000 (100Pa.s) centipoise or less and most preferably 50,000 (50 Pa.s) centipoise or less.

The additive package in a plastic substrate may impact the adhesion of a composition of the invention to such substrate. Certain additives have been found to be incompatible with the active components of the compositions of this invention. One skilled in the art can readily determine those additives which impact the adhesion by performing simple adhesion studies on the substrate. Common additives



WO 03/038006

PCT/US02/34715

which negatively impact adhesion are Irganox 1076, inhibitor available from Ciba Specialty Chemical Corporation and potassium iodide. Common additives which do not significantly impact the adhesion include Irgaphos 168 inhibitor, Tinuvin 328 inhibitor, Tinuvin 770 inhibitor, Irganox 1010 inhibitor, available from Ciba Specialty Chemical Corporation, and Calcium stearate.

#### Specific Embodiments

The following examples are included for illustrative purposes only and are not intended to limit the scope of the claims. Unless otherwise stated all parts and percentages are by weight.

#### Preparation of Adhesive Compositions

Two component (part) adhesives were produced as described below. One component (hardener) included the organoborane amine complex mixed with "reactive diluents" or "non-reactive diluents". "Reactive diluent" meant a material or compound which is reactive with some component of the resin, either the acrylic (during polymerization), the initiator, or both. Non-reactive diluents were not reactive with the resin components, such as glass spheres or low boiling solvents. Low boiling solvent was defined as one which boiled at a temperature below the disassociation temperature of the organoborane amine complex, that is, the temperature at which the complex decoupled. The amount of diluent was established by viscosity control and/or volumetric concerns (to achieve a given volume ratio of hardener component to resin component). The other component (resin) was the acrylic resin with an initiator, for example, acrylic acid or more preferred an isocyanate, such as, isophorone diisocyanate, that decomplexes the organoborane amine complex, by reacting with the amine, when mixed with the hardener. The acrylic resin was a mixture of methylmethacrylate (MMA) and polymethylmethacrylate (PMMA, 350,000 amu mol weight) except as noted hereinafter. The MMA and PMMA were stirred or rotated overnight to mix the PMMA into the MMA. The resin is 80/20 weight percent MMA and PMMA, with

WO 03/038006

PCT/US02/34715

an added amount of decomplexing agent (isocyanate), as shown by the percent IPDI (Isophorone diisocyanate, unless otherwise stated) column. The resulting acrylic resin plus initiator preferably have a viscosity of 1000 to 50,000 centipoise (cP) (1.0 Pa.S to 50 Pa.S). The above procedure provided the preferred mode of formulation, where no polymerizable species was added to the hardener side of the 2 part adhesive. This formulation gave very long shelf life (>5 weeks at 50°C).

The adhesive may be mixed in the desired ratio in air, in a bag, or through a pressurized gun. The adhesive was applied to test strips 1 inch (25.4 mm) wide with a ½ inch (12.7 mm) overlap and is tested for adhesive strength as described previously. Polypropylene was used for low temperature tests and syndiotactic polystyrene (SPS)/nylon blends or e-coated metal sheets are used for high temperature testing. High temperature testing was performed on an Instron test machine as described above. The test strip was equilibrated to the desired temperature in the Instron tester's oven for at least 5 minutes before the test is started.

Polymerizable compositions of the invention containing amine organoborane complexes were prepared and tested as described herein.

The following abbreviations are used in the Tables.

Am refers generally to amines as specified which are complexed with the borane.

PBMA is polybutylmethacrylate.

H is Hardener.

R is Resin.

MOPA is methoxy propylamine.

MeCl<sub>2</sub> is methylene chloride.

Dytek A is 2-methyl-1,5-diaminopentane, sold by Dupont Co.

HMDI is hexamethylene diisocyanate.

TDI is 2,4-toluene diisocyanate.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

P-94 is PAPI\*-94 polymeric MDI, with 2.4 average equivalents NCO/mol.

P-27 is PAPI\*-27 Polymeric MDI, with 2.7 average equivalents NCO/mol.

UnRd is an unreactive diluent.

DMAPA is dimethylaminopropylamine.

TBB is tri-n-butyl borane.

PMMA is polymethyl methacrylate.

IPDA is cis or trans isophorone diamine.

VS5500 refers to a hollow glass sphere product of the 3M Corporation.

Cabosil is a trademark of The Cabot Corporation for colloidal silica particles.

AP Si is aminopropyl silanized silica gel.

N2PPO 300 (or N2-300) is O-(2-aminopropyl-O'-(2-methoxyethyl)polypropylene glycol)(300 Eq. Wt.).IPDI is isophorone diisocyanate.

Polycap 300 is 300 molecular weight polycaprolactone triol.

N2PPO 115 is 115 amu (atomic mass unit) equivalent weight poly(propylene glycol)bis(2-amino-propyl ether).

N2PPO 450 is 450 amu equivalent weight poly(propylene glycol)bis(2-amino-propyl ether).

N2PPO 1000 is 1000 amu equivalent weight poly(propylene glycol)bis(2-aminopropyl ether).

DEA is diethanol amine.

E400 is an ethylene oxide based diol having a molecular weight of 400.

T-9 is stannous octanoate tin catalyst for urethane polymerization available from Air Products Corporation.

N2-C9 is diamino nonane.

RD is reactive diluent.

\*PAPI is a Trademark of The Dow Chemical Company.

In Examples 1 to 71 the hardener was prepared by mixing the reactive diluent (RD), the amine (Am) plus organoborane (TBB) as the organoborane amine complex and VS5500 glass spheres in the weight ratios as described below, generally

a total of 5 grams of these components were used. In Examples 72-91 the hardener was made by mixing the organoborane amine complex, the reactive diluent, unreactive diluent, amine and VS5500 in the weights specified below. In Examples 87 to 91 the hardener was prepared by mixing the VS5500 glass spheres, organoborane (TBB), unreactive diluent (UnRD), reactive diluent (RD) and the amine (Am) in the weights specified below. All of the formulations used in these examples had a 4:1 resin:hardener mix ratio, by volume, except Examples 72 to 86 wherein the hardener to resin mix ratios were as specified in Table 3 and C-2 which was 25:1. The adhesive was applied to polypropylene substrates or e-coated metal, or other high temperature substrate, as described hereinabove. Also tabulated are values for the amount of organoborane in the hardener as a weight percent (percent TBB/H), the amine nitrogen atom to boron atom ratio (N/B ratio), the amine nitrogen plus any other active hydrogen equivalents to isocyanate reactive group ratio (N/NCO ratio), the weight percent urea as defined by the weight of all the amine plus isocyanate normalized by the total weight of the adhesive. Lap shears were determined on a tensile testing apparatus as described above. In the tables referring to lap shear results > means substrate failure occurs prior to adhesive failure.

#### Examples 1 to 53

In Examples 1 to 53 all hardeners were formulated to make 5.0 grams. In Examples 1 to 4, 20 percent by weight of a polymer diluent of a polymethylmethacrylate polybutylmethacrylate copolymer having a 75,000 amu molecular weight was blended into the reactive diluent. In all of Examples 1 to 19 and 22-53, the TBB/H percent ratio was 10 (10 percent of the hardener by weight is TBB). In Examples 20 and 21 the organoborane used was triethylborane. The amount of triethylborane present was 0.27 g and the TBB/H percent ratio was 5.4. In Examples 37 and 41 the isocyanate was HMDI. In Example 38 the isocyanate was toluene diisocyanate. In Examples 39 and 42 the isocyanate was a polymeric MDI available from The Dow Chemical Company under the trademark and designation PAPI 94. In Examples 40 and 43 the isocyanate used was a polymeric MDI available from The Dow Chemical Company under the trademark and designation PAPI 27. In

WO 03/038006

PCT/US02/34715

Examples 44-47 the reactive diluent is given as a weight ratio of the components listed by the values in the parentheses. In Examples 48, 49, and 51 the amine used as a reactive diluent is a solid, amine capped polypropylene oxide (1000 mw) dissolved in a liquid amine at a 1:1 weight ratio. In Example 50 the volume amounts of solid N2-PPO to liquid Dytex A in the reactive diluent was 75 percent to 25 percent, respectively. In Examples 52 and 53 the reactive diluents are a mixture of the listed amine and diamino nonane at a 1:1 weight ratio. In the examples where the amount of VS5500 in the reactive diluent is not specifically given as a ratio (Examples 25, 29, 49, and 51), the amount of glass is 40 percent by weight of the total weight of the hardener. The density of the resin in Table 1 is 1.

Table 1 illustrates the effectiveness of different classes of amines and amine blends with alcohols and nonreactive diluents. Also shown in Table 1 are examples using various isocyanates as the decomplexing agent. The general classes shown here are: polymer thickened amines, higher functional amines and aminols, oligomeric diamines, blends of solid and liquid amines, and blends of amines and alcohols and diols. Among the amines are structural variants including monoamines, diamines, branched diamines, aliphatic cyclic amines, alkanolamines, diamines with primary and higher order amines, and polyether amines. The results in Table 1 demonstrate that excellent adhesion to plastic substrates is achieved by the compositions described.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

61011A

TABLE 1

Example	Reactive Diluent (RD)	RD Wt.	Am	Am Wt.	N/B	% IPDI	Density H	N/CO	% Urea	RT Lap (psi)	RT Lap (psi) (125 C)	125 C Lap (psi) (125 C)
1	DMAPA	3.85	IPDA	0.65	13.8	25	0.9	0.76	34.1	168	(1158)	
2	MOPA	3.85	IPDA	0.65	15.4	25	0.92	0.86	34.3	226	(1558)	
3	IPDA	3.85	IPDA	0.65	16.0	25	0.98	0.95	34.8	>500	>2689	
4	Hexylamine	3.85	IPDA	0.65	15.2	25	0.92	0.82	31.2	333	(2298)	
5	IPDA	3.85	IPDA	0.65	15.1	25	0.98	0.90	41.2	>581	>4005	
6	75/25 IPDA/VS500	3.85	IPDA	0.65	15.1	20	0.74	0.68	32.1	249	(1717)	
7	75/25 IPDA/VS500 + Cabosil (1.7g)	3.85	IPDA	0.65	15.1	25	0.74	0.68	32.1	276	(1902)	
8	IPDA/AP SI (6.7/33)	3.85	IPDA	0.65	13.8	25	1.12	0.94	33.5	177	(676)	
9	MOPC/Cabosil (0.75g)	3.85	IPDA	0.65	14.6	25	0.98	0.89	33.8	>188	>3364	
10	75/25 MOPA/VS500	3.85	IPDA	0.65	14.6	25	0.71	0.63	31.9	322	(2220)	
11	MOPA/Cabosil (0.75g)	4.16	MOPA	0.34	15.1	25	0.95	0.87	34.6	122	(841)	
12	MOPA/Cabosil (0.75g)	4.16	MOPA	0.34	15.1	25	0.95	0.87	34.6	122	(841)	
13	75/25 MOPA/AP SI- VS5500	3.85	IPDA	0.65	14.6	25	0.71	0.63	31.9	338	(2330)	
14	Morpholine/AP SI (6.7/33)	3.85	IPDA	0.65	13.5	25	1.04	0.86	33.0	248	(1710)	
15	DMAPA	3.85	IPDA	0.65	16.5	30	0.84	0.70	40.4	156	(1116)	
16	Hexylamine	3.85	IPDA	0.65	16.6	30	0.84	0.70	40.4	156	(1116)	
17	Dytek A/VS500	3.85	IPDA	0.65	14.9	25	0.96	0.87	37.6	>623	>4289	
18	Dytek A/MACI/VS5500	4.05	Dytek A	0.45	9.2	15	0.53	0.49	23.8	220	(1517)	
19	(50/50) Dytek AVS 5500	4.16	MOPA	0.34	14.4	25	0.58	0.51	28.0	250	(1724)	
20	(55/45) Dytek AVS 5500	4.41	Dytek A	0.32	31.9	25	0.58	0.61	28.2	>302	>2082	
21	(55/45) Dytek AVS 5500	4.41	Dytek A	0.32	31.9	15	0.58	0.52	19.3	>377	>2700	
22	IPDA	3.85	IPDA	0.65	17.1	15	1.12	0.92	30.2	233	(2020)	
23	NZPO 300	2.85	NZPO 300	2.31	5.5	10	0.75	0.83	20.0	>473	>3261	
24	NZPO 300/VS500	2.19	NZPO 300	2.31	4.1	5	0.75	0.95	18.4	>595	>4102	>665 (>4585)
25	IPDA/MOPA (50/50)/VS5500	3.85	IPDA	0.65	10.8	15	0.6	0.66	24.8	>428	>2951	
26	NZPO 300/MOPA (50/50)	3.85	IPDA	0.65	13.0	20	0.95	0.94	33.4	418	(2882)	
27	Polyamp 300/MOPA (50/50)	4.16	MOPA	0.34	17.5	30	0.95	0.84	41.3	170	(1172)	
28	Polyamp 300/IPDA (75/25)	3.85	IPDA	0.65	17.4	30	1	1	42.0	>623	>4289	
29	Polyamp 300/IPDA (75/25) (50/50)/VS5500	3.85	IPDA	0.65	8.1	10	0.6	0.74	26.4	>617	>4289	

TABLE 1 (continued)

Example	Reactive Diluent (RD)	RD Wt.	Am Wt.	N/B	% IPDI	Density H	N/CO	% Urea	RT Lap (gsl)	RT Lap (dPa)	125 C (gsl)	125 C Lap (dPa)
30	N2-Mentane	3.85	IPDA	19.3	30	0.92	0.90	41.2	318	(2193)		
31	N2-PPD 115	3.85	IPDA	15.0	25	0.95	0.87	37.5	295	(2036)		
32	N2-PPD 450	3.85	IPDA	5.9	40	1.04	1.38	58.4	255	(1758)		
33	Dichloromethane (DCA)	3.85	IPDA	32.8	40	0.98	1.00	45.1	240	(1653)		
34	N2-PPD 1000/VS500	3.85	IPDA	14.4	25	0.95	0.83	37.5	164	(1131)		
35	Methyl benzyl amine (MBA)	3.85	IPDA	14.4	25	0.95	0.83	37.5	164	(1131)		
36	Ethanolamine/VS5100/50/50	3.85	IPDA	12.7	HMDI, 15	1.05	1.03	24.2	240	(1653)		
37	60/40 IPDA/75K PMMA	3.85	IPDA	12.7	TDI, 20	1.05	0.80	30.2	240	(1653)		
38	60/40 IPDA/75K PMMA	3.85	IPDA	12.7	HMDI, 15	1.05	0.80	30.2	240	(1653)		
39	30/50 IPDA/VS500	3.85	IPDA	12.7	HMDI, 15	1.05	0.80	30.2	240	(1653)		
40	60/40 IPDA/75K PMMA	3.85	IPDA	12.7	P7, 25	1.07	0.87	32.2	163	(1124)		
41	60/40 IPDA/75K PMMA	3.85	IPDA	16.0	HMDI, 20	0.98	0.91	30.7	321	(2213)		
42	80/20 MOP/75K PMMA	4.16	MOPA	15.0	P-94, 30	0.89	0.85	37.9	190	(1310)		
43	80/20 MOP/75K PMMA	4.16	MOPA	15.0	P-94, 30	0.89	0.85	37.9	190	(1310)		
44	Gly/IPDA/PMMA (1/4.2/25)	3.85	IPDA	17.2	11.6	1.05	0.77	38	102	(705)		
45	DEA/IPDA/VS50 (1/1/2)	3.85	IPDA	14.5	10.2	0.6	1.4	30	268	(1865)		
46	Gly/IPDA/PMMA (1/4.2/25)	4.16	MOPA	16.5	12.7	1.05	0.65	38	169	(1165)		
47	DEA/MOP/PMMA (1/3/2/5)	4.16	MOPA	16.1	12.6	1.05	0.77	38	171	(1179)		
48	N2-PPD(1000)/DMAFA	3.85	IPDA	10.4	15	0.94	0.94	29.3	94	(648)		
49	N2-PPD(MAFA)/VS500	3.85	IPDA	6.6	10	0.6	0.60	30.4	211	(1457)		
50	N2-PPD(1000)/DeA	3.85	IPDA	9.2	5	0.6	0.6	30.4	211	(1457)		
51	N2-PPD(1000)/DeA	3.85	IPDA	9.2	10	0.6	0.64	20.4	>478	(>3296)		
52	N2-CV/DMAFA	3.85	IPDA	18.5	30	0.87	0.82	40.7	221	(1524)		
53	N2-CV/IPDA	3.85	IPDA	19.9	30	0.91	0.92	41.1	248	(1710)		

WO 03/038006

PCT/US02/34715

Examples 54 to 71

Examples 54 to 73 were performed with varying amounts of organoborane TBB (tributyl borane) catalyst in the formulation of the hardener, and varying N/B ratios. In these Examples the organoborane amine molar ratio is 1:0.5  
5 molar for the triethylborane Dytek A amine complex and 1:1.4 for the other complexes. In all of Examples 54 to 77 and C1, the reactive diluent included 40 percent by weight of VS5500. The organoborane used in Examples 57, 62 and 68-71 was triethylborane (TEB).



WO 03/038006

PCT/US02/34715

61011A

TABLE 2

Example	TBB wt	Reactive Diluent (RD)	RD wt.	Amine (Am)	Am wt	% TBBM	N/B	% IPDI	N/CO	% Urea	RT Lap (psi)	RT Lap (MPa)	125 C Lap (psi), e-coat	125 C Lap (MPa)
54	0.26	IPDA	4.40	IPDA	0.34	1.0	22.5	14	0.77	22.2	209	(144)	800	(5516)
55	0.52	IPDA	3.80	IPDA	0.68	2.1	10.2	12.5	0.78	20.6	39	(269)	600	(4182)
56	0.778	IPDA	3.20	IPDA	1.02	3.1	6.1	11	0.79	19.2	54	(378)	400	(2784)
57	1.026	IPDA	2.60	IPDA	1.36	4.1	4.1	10	0.79	17.7	84	(589)	200	(1392)
58	1.035	IPDA	2.61	IPDA	1.36	4.1	4.1	10	0.77	17.7	368	(2675)	1300	(9208)
59	0.26	MOFA	4.56	MOFA	0.18	1.0	21.5	13	0.79	21.3	284	(1938)	400	(2788)
60	0.52	MOFA	4.12	MOFA	0.36	2.1	9.7	11.5	0.81	19.5	488	(3364)	350	(2413)
61	0.778	MOFA	3.69	MOFA	0.53	3.1	5.8	10.5	0.79	18.2	830	(5884)	1000	(6994)
62	0.42	MOFA	4.05	MOFA	0.53	1.7	12.6	12	0.80	20.3	250	(174)	500	(3492)
63	1.035	MOFA	4.26	MOFA	0.71	4.1	8.9	10	0.79	17.7	368	(2675)	1300	(9208)
64	0.52	Dyck A	4.52	Dyck A	0.21	1.0	33.0	20	0.79	27.4	202	(1393)	450	(3103)
65	0.52	Dyck A	4.02	Dyck A	0.46	2.1	15.0	17.5	0.81	24.8	234	(1613)	600	(4136)
66	0.778	Dyck A	3.53	Dyck A	0.69	3.1	9.0	16	0.80	23.1	391	(2696)	600	(4137)
67	1.035	Dyck A	3.04	Dyck A	0.92	4.1	6.0	14	0.81	20.9	350	(2413)	400	(2784)
68	0.14	Dyck A	4.78	Dyck A	0.08	0.6	34.5	20	0.82	27.6	31	(214)	500	(3492)
69	0.28	Dyck A	4.35	Dyck A	0.17	1.1	18.5	18.5	0.80	25.8	31	(214)	500	(3492)
70	0.52	Dyck A	4.11	Dyck A	0.21	1.7	19.5	18.5	0.80	25.8	31	(214)	500	(3492)
71	0.52	Dyck A	4.11	Dyck A	0.21	2.2	13.7	17.5	0.80	24.7	31	(214)	500	(3492)
C-1'	0.778	IPDA	3.20	IPDA	1.02	4.69	6.1	7 <sup>2</sup>	0.80	0	504	(3574)	650	(4482)
C-2'	0.88	0	0	MOFA	0.59	3.85	1.36	4 <sup>2</sup>	--	0	578	(3895)	280	(1950)

Examples

1. Comparative Example
2. Acrylic Acid Decomplexing Agent.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

All adhesives of the invention gave good strength at room and high temperature. A comparative example (C-1) with the high N/B ratio of the present invention but using AA (acrylic acid) instead of isocyanate as the initiator produced a poor adhesive at all temperatures. A second comparative example (C-2), using a low N/B ratio, a 25:1 mix ratio, and acrylic acid initiation, produced a good room temperature adhesive, but a poor adhesive at elevated temperature compared to the subject of the present invention. In the second comparative example the complex was made by adding 1.36 moles of MOPA to 1 mole of TBB. 4 weight percent of that complex was added to a resin consisting of 80 parts MMA and 20 parts PMMA (350 k Mw) with 4 weight percent acrylic acid added. The mixture was applied to polypropylene or e-coated metal substrates for testing at RT or 125°C, respectively. The adhesive was allowed to cure over 3 days before testing.

#### Examples 72-86

Several adhesive formulations were prepared as described above. In Examples 72 to 77 the reactive diluent and amine were both isophorone diamine. In Examples 78 to 82 the reactive diluent and amine were both MOPA and the unreactive diluent was methylene chloride. In Examples 83 to 86 the amine and reactive diluent were Dytek A. Lap shear testing was performed on plaques made of a blend of nylon-6 and syndiotactic polystyrene (SPS) at 125 and 150°C. For the lap shear tests in Examples 72 to 77 at 150°C, and 78 to 82 at 125°C, the plaques contained 30 percent SPS in nylon 6. Examples 72 to 77 and 83-86 tested at 125°C used plaques containing 15 percent of SPS in nylon 6.

Examples 72 to 86 illustrate for different amine based hardeners, and the effect of a changing N/B ratio on high temperature lap shears. Constant in the each set of series is the amount of organoborane in the adhesive (not constant in the hardener), amount of filler (VS5500)/g liquid in the hardener, and the N/NCO ratio. Unique in these examples are the mix ratio (R/H, Resin/Hardener), which varied in 2 of the series. The resin was as described previously. Figure 1 shows the increasing lap shear strength as a function of increasing the N/B ratio. Low N/B ratio adhesives

WO 03/038006

PCT/US02/34715

also have good strength due to the use of solvent and/or VS5500 glass spheres as heat management aids.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

61011A

TABLE 3

Example	TBB wt	VSS90 wt	UnRD wt % RD wt	Am wt. %TBB in H <sub>2</sub> REF	NB	%IPDI	NONCO	% Urea	135 C LTP Pst (kPa)	150 C LTP Pst (kPa)
72	1.08	7.1	9.48	0.55	5.82	19.89	15.00	21.12	546 (7165)	
73	1.04	5.56	6.76	0.53	7.46	15.06	11.00	16.07	1190 (8204)	
74	1.00	3.77	4.15	0.51	10.56	10.02	7.00	10.66	1084 (7474)	483 (3330)
75	0.96	2.13	1.74	0.49	18.02	18.80	4.98	0.88	966 (6660)	509 (2413)
76	0.94	1.36	0.61	0.48	27.76	29.50	2.48	0.89	2.60	38 (2627)
77	0.93	0.93	0.00	0.48	40.04	43.00	1.33	0.85	23.49	817 (5633)
78	1.14	10.00	1.25	0.41	4.25	11.33	17.50	0.85	338 (2300)	
79	1.14	10.00	5.00	0.61	4.55	4.00	10.54	0.85	17.49	267 (1841)
80	1.14	10.00	8.00	0.61	4.55	4.00	10.54	0.85	11.57	248 (1710)
81	1.14	10.00	11.00	0.61	4.55	4.00	10.54	0.85	5.65	233 (1606)
82	1.14	10.00	13.25	0.61	4.55	4.00	10.54	0.85	1.21	172 (1186)
83	2.06	5.71	5.79	0.72	14.40	7.00	0.90	0.86	14.50	83.39
84	1.95	5.39	2.43	0.68	14.40	5.31	1.50	0.86	14.50	83.39
85	1.78	5.39	0.68	0.68	17.50	2.51	3.40	0.86	4.66	715 (5137)
86	1.88	1.70	0.00	0.66	44.10	23.50	1.13	1.50	0.86	712 (4909)

3. Volume ratio.

WO 03/038006

PCT/US02/34715

Examples 87-91

Adhesive formulations were prepared using the MMA-PMMA resin side as described before and a hardener side as described in Table 4, wherein the unreactive diluent is methyl methacrylate, the reactive diluent is isophorone diamine, the hardener side

5 contains 6.0 grams of a VS5500 glass bead formulation (Example 91 uses 4.5 grams in the hardener and 1.5 grams in resin of VS5500), the amine weight is 1.2 g, the resin to hardener volume ratio is 4.0:1.0 and the amine equivalent to isocyanate equivalent ratio is 0.8.

Figure 2 shows the cure rate of the series of adhesives at varied N/B ratios. The lines are cubic fits to the time data so as to observe graphically the time at which the adhesives cure

10 to a given strength, 50 psi (Green Time). For these adhesives the Green times are 39, 38, 25.6, 26.3, 27.7 minutes for N/B ratios of 1.1, 3, 4, 6.1, 9.9, respectively. The Green time for even low N/B ratios is good due to the selection of decomplexer, acrylic resin components, and heat management components.

TABLE 4

Example	TBB wt	UnRD wt	RD wt.	%TBB in H	N/B	%IPDI	% Urea	Green Time (min)
87	2.3	5.5	0.0	15.6	1.1	2.0	2.8	39
88	2.3	3.4	2.1	15.6	3.0	5.4	7.6	38
89	2.3	2.3	3.2	15.6	4.0	7.3	10.2	25.6
90	2.3	0.0	5.5	15.6	6.1	11.0	15.4	26.3
91	2.4	0.0	9.9	13.3	9.9	18.0	24.7	27.7

WO 03/038006

PCT/US02/34715

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A two part composition useful for initiating cure of one or more polymerizable monomers which cure when exposed to free radicals, the composition comprising in one part an organoboraneamine complex and in a second part an isocyanate  
5 which is capable of decomplexing the organoborane complex wherein the equivalent ratio of amine nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1.
2. The two part composition according to Claim 1 wherein the organoborane comprises a trialkyl borane or an alkyl cycloalkyl borane and the amine comprises a primary amine; a secondary amine; a polyamine having primary or secondary  
10 amines or both; ammonia; polyoxyalkylene amines; the reaction product of a diamine and a difunctional compound having moieties which react with an amine, wherein the reaction product has terminal amine groups; aryl amines; heterocyclic amines; a compound having an amidine structural component; aliphatic heterocycles having at least one secondary nitrogen in the heterocyclic ring wherein the heterocyclic compound may also contain one or more  
15 additional secondary or tertiary nitrogen atoms, oxygen atoms, sulfur atoms, or double bonds in the heterocycle; alicyclic compounds having bound to the alicyclic ring one or more substituents containing an amine moiety; conjugated imines or a mixture thereof.
3. A polymerizable composition comprising
  - a) an organoboraneamine complex wherein the ratio of amine nitrogen  
20 atoms to boron atoms is greater than 4.0:1; and
  - b) one or more of monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which is capable of polymerization by free radical polymerization.
4. A two part polymerizable composition comprising
  - part 1, a) an organoboraneamine complex wherein the ratio of amine  
25 nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1; and
  - part 2, b) one or more of monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which is capable of polymerization by free radical polymerization, and
  - c) an effective amount of an isocyanate which causes the complex to disassociate, freeing the borane to initiate polymerization of the one or more monomers, oligomers or polymers

WO 03/038006

PCT/US02/34715

having olefinic unsaturation;

wherein the compound which causes disassociation of the complex is kept separate from the complex until initiation of polymerization is desired.

- 5                   5. A method of polymerization comprising contacting the components of the polymerizable composition of Claim 4 under conditions such that the one or more monomers, oligomers, or polymers undergo polymerization.
6. The method Claim 5 which further comprises the step of heating the composition to an elevated temperature under conditions such that the amine and isocyanate may react further.
- 10               7. A method of bonding two or more substrates together which comprises
- a. contacting the components of the composition of Claim 4 together under conditions such that polymerization is initiated;
- b. contacting the adhesive composition with the two or more substrates;
- c. positioning the two or more substrates such that the adhesive
- 15               composition is located between the two or more substrates wherein they are in contact with one another; and
- d. allowing the adhesive to cure so as to bind the two or more substrates together.
8. A method of bonding two or more substrates according to Claim 7 which
- 20               further comprises heating the adhesive composition to a temperature such that the amine and isocyanate react further.
9. A method of modifying the surface of a low surface energy polymer by contacting a composition according to Claim 4 with at least a portion of the surface of the low surface energy polymer and causing the complex to disassociate thereby initiating
- 25               polymerization of the monomer, oligomers, polymers or mixture thereof such that the polymer formed is on the surface of the low surface energy polymer.
10. A method of coating a substrate composition which comprises contacting the composition comprising

WO 03/038006

PCT/US02/34715

part 1, a) an organoborane amine complex wherein the ratio of amine nitrogen atoms to boron atoms is greater than 4.0:1; and

part 2, b) one or more of monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which is capable of polymerization by free radical polymerization and heating the coating to initiate cure of the coating.

11. A method of coating a substrate which comprises contacting the components of the composition of Claim 4; contacting the contacted composition with one or more surfaces of a substrate; and allowing the coating composition to cure.

12. A coating composition which comprises the composition of Claim 4.

13. A laminate comprising at least two substrates having disposed between the substrates and bound to each substrate a composition according to Claim 4.

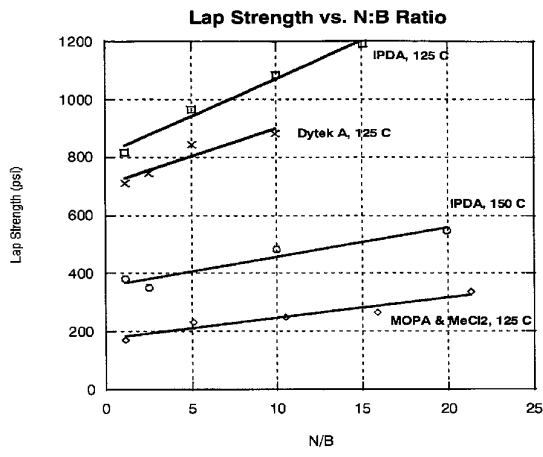
14. A two part polymerizable composition comprising part 1, a) an organoboraneamine complex; and

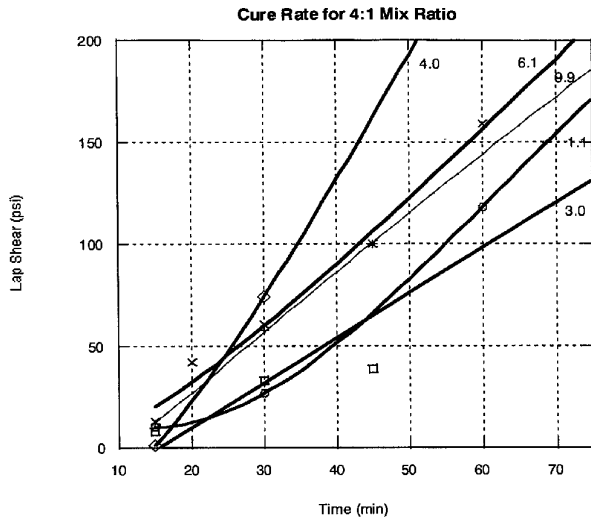
part 2, b) one or more of monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation which is capable of polymerization by free radical polymerization

c) an effective amount of a compound which causes the complex to disassociate thereby freeing the borane to initiate polymerization of the one or more monomers, oligomers or polymers having olefinic unsaturation wherein the compound which causes disassociation of the complex is kept separate from the complex until initiation of polymerization is desired; and

d) a material which manages the heat of the polymerization reaction such that adhesion to the substrate is maintained, which material can be located in either part 1, part 2 or both parts.







## 【手続補正書】

【提出日】平成15年10月15日(2003.10.15)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

フリーラジカルに晒された場合に硬化する1以上の重合性モノマーの硬化を開始するために有用な二部型組成物であって、該組成物は、第1部において有機ボランアミン錯体を、および第2部においてアミン窒素原子対ホウ素原子の当量比が4.0:1より大きい有機ボラン錯体を脱錯化できるイソシアネートを含む二部型組成物。

【請求項2】

有機ボランがトリアルキルボランまたはアルキルシクロアルキルボランを含み、アミンが第1級アミン；第2級アミン；第1級または第2級アミンまたは両方を有するポリアミン；アンモニア；ポリオキシアルキレン・アミン；反応生成物が末端アミン基を有する、ジアミンおよびアミンと反応する部分を有する2官能性化合物の反応生成物；アリール・アミン；ヘテロ環式アミン；アミジン構成成分を有する化合物；ヘテロ環化合物が、また、ヘテロ環中に1以上の追加の第2または第3窒素原子、酸素原子、硫黄原子、または二重結合を含有することが可能であるヘテロ環式環中に少なくとも一つの第2窒素を有する脂肪族ヘテロ環；アミン部分を含有する1以上の置換基を脂環式環に結合した脂環式化合物；共役イミンまたはそれらの混合物を含む、請求項1に記載の二部型組成物。

【請求項3】

部分1、a)アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が4.0:1より大きい有機ボランアミン錯体；および

部分2、b)フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、およびc)錯体が解離することを引き起こし、ボランを開放してオレフィン不飽和を有する1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの重合を開始させるイソシアネートの有効量、

を含む二部型重合性組成物であって、錯体の解離を引き起こす化合物は、重合の開始が必要とされるまで、錯体から離して保持される。

【請求項4】

1以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーが重合を行うような条件下で、請求項3に記載の重合性組成物の成分を接触させることを含む重合の方法。

【請求項5】

更に、アミンおよびイソシアネートが更に反応することが可能であるような条件下で、組成物を高温に加熱する段階を含む請求項4に記載の方法。

【請求項6】

a. 重合が開始されるような条件下で請求項3に記載の組成物の成分を一緒に接触させ；  
b. 接着剤組成物を2以上の基板と接触させ；  
c. それらが互いに接触する2以上の基板の間に接着剤組成物が置かれるように2以上の基板を位置付け；および  
d. 接着剤が2以上の基板を一緒に結合するように硬化することを可能とすること、  
を含む2以上の基板を一緒に結合する方法。

【請求項7】

更に、接着剤組成物をアミンおよびイソシアネートが更に反応するような温度に加熱することを含む請求項6に記載の2以上の基板を結合する方法。

【請求項8】

請求項3に記載の組成物を低界面エネルギーポリマーの少なくとも表面の1部と接触させ

、錯体の解離を引き起こしそれによって形成されるポリマーが低界面エネルギーポリマーの表面上にあるようにモノマー、オリゴマー、ポリマーまたはそれらの混合物の重合を開始することにより、低界面エネルギーポリマーの表面を変性する方法。

【請求項 9】

部分 1、a) アミン窒素原子対ホウ素原子の比率が 4 . 0 : 1 より大きい有機ボラン・アミン錯体；および

部分 2、b) フリーラジカル重合による重合および皮膜を加熱して皮膜の硬化を開始することが可能であるオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、

を含む組成物を接触させることを含む基板組成物を被覆する方法。

【請求項 10】

請求項 3 に記載の組成物の成分を接触させ；接触した組成物を基板の 1 以上の表面と接触させ；および皮膜組成物が硬化することを可能とすることを含む基板を被覆する方法。

【請求項 11】

請求項 3 に記載の組成物を含む皮膜組成物。

【請求項 12】

請求項 3 に記載の組成物を基板の間に分配し、各基板に結合した少なくとも二つの基板を含む積層板。

【請求項 13】

アミン窒素原子対ホウ素原子の当量比が 4 . 0 : 1 より大きい、部分 1、a) 有機ボランアミン錯体；および

部分 2、b) フリーラジカル重合による重合が可能であるオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、

c) 錯体が解離することを引き起こし、それによってボランを開放してオレフィン不飽和を有する 1 以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの重合を開始させる化合物の有効量であって、錯体の解離を引き起こす該化合物は重合の開始が必要とされるまで錯体から離して保持される；および

d) 該材料を部分 1、部分 2 のいずれかまたは両部中に置くことができる、基板への接着性が維持されるように重合反応熱を管理する材料、

を含む二部型重合性組成物。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Internat. Application No. PCT/US 02/34715
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7 C09J175/02 C09J175/04 C09J133/10 C08F4/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J C08F		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 07151 A (MINNESOTA MINING & MFG) 27 February 1997 (1997-02-27) the whole document	1-14
A	US 5 616 796 A (POCIUS ALPHONSUS V ET AL) 1 April 1997 (1997-04-01) the whole document	1-14
Y	WO 99 64528 A (MOREN DEAN M ;MINNESOTA MINING & MFG (US)) 16 December 1999 (1999-12-16) page 18, line 28-30	14
Y	WO 99 64475 A (DEVINY EDWARD J ;MOREN DEAN M (US); MINNESOTA MINING & MFG (US)) 16 December 1999 (1999-12-16) page 17, line 25-28	14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 February 2003		Date of mailing of the international search report 19/02/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Balmer, J-P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No  
PCT/US 02/34715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9707151 A	27-02-1997	US 5686544 A	11-11-1997
		AU 6482296 A	12-03-1997
		BR 9609933 A	08-06-1999
		CA 2229166 A1	27-02-1997
		CN 1192756 A	09-09-1998
		DE 69613378 D1	19-07-2001
		DE 69613378 T2	02-05-2002
		EP 0843695 A1	27-05-1998
		JP 11510845 T	21-09-1999
		WO 9707151 A1	27-02-1997
		US 6093778 A	25-07-2000
		US 5994484 A	30-11-1999
		US 6008308 A	28-12-1999
US 5616796 A	01-04-1997	AU 5183296 A	30-10-1996
		BR 9604934 A	09-06-1998
		CA 2216471 A1	17-10-1996
		CN 1181085 A ,B	06-05-1998
		CN 1259430 A	12-07-2000
		DE 69607952 D1	31-05-2000
		DE 69607952 T2	07-12-2000
		EP 0820458 A1	28-01-1998
		JP 11503729 T	30-03-1999
		WO 9632397 A1	17-10-1996
		US 5684102 A	04-11-1997
US 5795657 A	18-08-1998		
WO 9964528 A	16-12-1999	WO 9964528 A1	16-12-1999
		AU 7838298 A	30-12-1999
		BR 9815905 A	20-02-2001
		EP 1098943 A1	16-05-2001
		JP 2002517594 T	18-06-2002
		US 6383655 B1	07-05-2002
WO 9964475 A	16-12-1999	WO 9964475 A1	16-12-1999
		AU 8070098 A	30-12-1999
		BR 9815904 A	20-02-2001
		EP 1095067 A1	02-05-2001
		JP 2002517570 T	18-06-2002

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI, GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,O M,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

## テフロン

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ウェブ, スティーブン ピー.

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, ウェスト サネット ロード 2014

(72)発明者 ソネンシェイン, マーク エフ.

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, ストーンヘブン コート 6019

Fターム(参考) 4J015 DA04

4J038 CB001