

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6794460号
(P6794460)

(45) 発行日 令和2年12月2日(2020.12.2)

(24) 登録日 令和2年11月13日(2020.11.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 4/04	(2006.01) C09J 4/04
C09J 133/04	(2006.01) C09J 133/04
C09J 11/04	(2006.01) C09J 11/04
C09J 11/06	(2006.01) C09J 11/06
C08F 222/32	(2006.01) C08F 222/32

請求項の数 23 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-541561 (P2018-541561)
(86) (22) 出願日	平成28年11月4日 (2016.11.4)
(65) 公表番号	特表2019-500484 (P2019-500484A)
(43) 公表日	平成31年1月10日 (2019.1.10)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2016/076753
(87) 國際公開番号	W02017/077091
(87) 國際公開日	平成29年5月11日 (2017.5.11)
審査請求日	令和1年11月1日 (2019.11.1)
(31) 優先権主張番号	1519651.2
(32) 優先日	平成27年11月6日 (2015.11.6)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英國 (GB)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	514056229 ヘンケル アイピー アンド ホールディ ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハツツング ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ ルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67
(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(72) 発明者	タリー、レイモンド アイルランド国 ミーズ スレーン モン クニュータウン
(72) 発明者	バーンズ、ロリー アイルランド国 ダブリン州 ダブリン ルーカン ビーチパーク 87

最終頁に続く

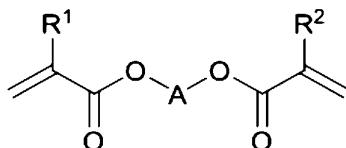
(54) 【発明の名称】シアノアクリレート組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) シアノアクリレート成分、
 (b) (i) エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(ii) エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、または(i) および(ii) の組み合わせを含むゴム強化剤、
 (c) 以下の式で表される少なくとも2つのメタ(アクリレート)官能基を有する成分、

【化1】



(式中、

Aは、C₄～C₃₀脂肪族鎖であり、前記鎖は、1つ以上のアクリレートまたはメタクリレート官能基、および/または1つ以上のC₁～C₁₀アルキル基で任意に置換されてよ

く、R¹およびR²は同一でも異なっていてもよく、それぞれHおよびC₁～C₆アルキルからなる群から任意に選択される。)、および

(d) 無水フタル酸またはその完全または部分的に水素化されたものである無水物成分を含むシアノアクリレート組成物であって、

それぞれが鋼から構成される2つの基材の間で室温で硬化されたとき、40の温度、98%の相対湿度に曝された後、その初期引張強度が75%より大きく、120の温度に3週間曝された後、その初期引張強度が40%より大きく保持されるシアノアクリレート組成物。

【請求項2】

充填剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項3】

充填剤が、カーボンブラック、シリカおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

安定化量の酸性安定剤およびフリーラジカル阻害剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記ゴム強化剤が、1.5重量%～20重量%の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

20

シアノアクリレート成分が、H₂C=C(CN)-COOR(式中、Rは、C₁～C₅アルキル、アルコキシアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アリル及びハロアルキル基から選択される)の構造の範囲内の物質から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記シアノアクリレート成分が、エチル-2-シアノアクリレートを含む、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

カリックスアレーン、オキサカリックスアレーン、シラクラウン、シクロデキストリン、クラウンエーテル、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、エトキシリ化ヒドロキシ化合物、及びこれらの組合せからなる群から選択される促進剤成分を更に含む、請求項1に記載の組成物。

30

【請求項9】

前記カリックスアレーンが、テトラブチルテトラ[2-エトキシ-2-オキソエトキシ]カリックス-4-アレーンである、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

前記クラウンエーテルが、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、ベンゾ-15-クラウン-5-ジベンゾ-24-クラウン-8、ジベンゾ-30-クラウン-10、トリベンゾ-18-クラウン-6、asym-ジベンゾ-22-クラウン-6、ジベンゾ-14-クラウン-4、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、シクロヘキシル-12-クラウン-4、1,2-デカリル-15-クラウン-5、1,2-ナフト-15-クラウン-5、3,4,5-ナフチル-16-クラウン-5、1,2-メチル-ベンゾ-18-クラウン-6、1,2-メチルベンゾ-5、6-メチルベンゾ-18-クラウン-6、1,2-t-ブチル-18-クラウン-6、1,2-ビニルベンゾ-15-クラウン-5、1,2-ビニルベンゾ-18-クラウン-6、1,2-t-ブチル-シクロヘキシル-18-クラウン-6、asym-ジベンゾ-22-クラウン-6、及び1,2-ベンゾ-1,4-ベンゾ-5-オキシジエン-20-クラウン-7、並びにこれらの組合せからなる群内の構成物質から選択される、請求項8に記載の組成物。

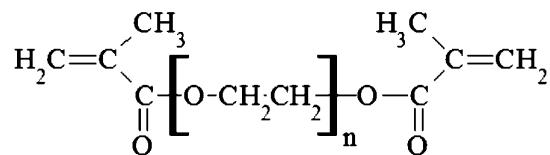
40

【請求項11】

50

ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレートが、以下の構造である、請求項8に記載の組成物。

【化2】



10

(式中、

nは、3より大きい。)

【請求項12】

耐衝撃添加剤、チキソトロピー付与剤、増粘剤、染料、耐熱劣化向上剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される添加剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】

前記耐衝撃性添加剤がクエン酸である、請求項12に記載の組成物。

【請求項14】

組成物の全重量に対して、シアノアクリレートが80重量%～90重量%の量で存在し、ゴム強化剤が、5重量%～15重量%の量で存在し、少なくとも2つのメタ(アクリレート)官能基を有する成分が、0.5重量%～10重量%の量で存在し、無水物成分が、0.1重量%～1重量%の量で存在する、請求項1～13のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項15】

少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分が、ヘキサンジオールジアクリレートである、請求項1～14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項16】

前記無水物成分が無水テトラヒドロフタル酸である、請求項1～15のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項17】

少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分が、ヘキサンジオールジアクリレートであり、無水物成分が無水テトラヒドロフタル酸である、請求項1～16のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項18】

2-スルホ安息香酸無水物、トリエチレングリコールジ(p-トルエンスルホネート)、トリフルオロエチルp-トルエンスルホネート、ジメチルジオキソレン-4-イルメチルp-トルエンスルホネート、p-トルエンスルホン酸無水物、メタンスルホン酸無水物、亜硫酸1,3-プロピレン、ジオキサチオレンジオキサイド、1,8-ナフトスルトン、スルトン1,3-プロパン、スルトン1,4-ブテン、アリルフェニルスルホン、4-フルオロフェニルスルホン、ジベンゾチオフェンスルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、エチルp-トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、亜硫酸エチレンおよびテトラフルオロイソフタロニトリルおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの添加剤をさらに含む、請求項1～17のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項19】

前記添加剤が、1,8-ナフトスルトンおよび亜硫酸エチレンからなる群から選択される、請求項18に記載の組成物。

【請求項20】

前記添加剤が、1,8-ナフトスルトンと亜硫酸エチレンとの混合物である、請求項1

50

8 または 19 に記載の組成物。

【請求項 21】

請求項 1 に記載のシアノアクリレート組成物を硬化することによって形成される硬化組成物。

【請求項 22】

二つの基材を接合する方法であって、

基材の少なくとも一つに、請求項 1 に記載のシアノアクリレート組成物を塗布するステップと、

シアノアクリレート組成物から突き合せた基材間に接着剤結合を形成するのに十分な時間、基材を一体にするステップと、

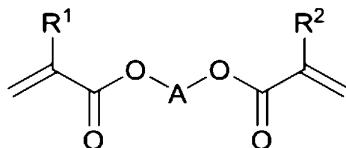
を含む方法。

【請求項 23】

請求項 1 に記載のシアノアクリレート組成物を調製する方法であって、

アリル - 2 - シアノアクリレート成分、(a) エチレン、メチルアクリレート及びカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(b) エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、または (a) および (b) の組み合わせを含むゴム強化剤、以下の式で表される少なくとも 2 つの (メタ) アクリレート官能基を有する成分

【化 3】



(式中、

A は、C₄ ~ C₃₀ 脂肪族鎖であり、前記鎖は、1 つ以上のアクリレートまたはメタクリレート官能基、および / または 1 つ以上のC₁ ~ C₁₀ アルキル基で任意に置換されてよく、R¹ および R² は同一でも異なっていてもよく、それぞれ H および C₁ ~ C₆ アルキルからなる群から任意に選択される。)、および

無水フタル酸またはその完全または部分的に水素化されたものである無水物成分を提供するステップと、

混合によりシアノアクリレート組成物を形成するステップと、
を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化したときに改善された湿度および耐熱性を提供するシアノアクリレート含有組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

<関連技術の簡単な説明>

シアノアクリレート接着剤組成物は周知であり、多種多様な用途をもつ、短時間で硬化する瞬間接着剤として広範に使用される。H. V. Coover, D. W. Dreifuss 及び J. T. O'Connor、「Cyanoacrylate Adhesives」Handbook of Adhesives 中、27、463 ~ 77、I. Skewis 編、Van Nostrand Reinhold、New York、第3版(1990)を参照のこと。G. H. Milliet、「Cyanoacrylate Adhesives」Structural Adhesives: Chemistry and Technology 中、S. R. Hartshorn 編、Plenum Press

10

20

30

40

50

s、New York、249～307ページ(1986)も参照のこと。

【0003】

これまで、特に120、150および180などの高温条件に曝されると、シアノアクリレート組成物の硬化生成物の耐熱性を改善する努力がなされてきた。硬化生成物は本来、熱可塑性であるので、温度が上昇するにつれて軟化する傾向があり、材料のTgを超えると硬化生成物が流れ始める。温度上昇が進むにつれて、劣化が始まり、物性が低下する。その結果、高温条件へ曝されるシアノアクリレートの商業的用途は、困難であり、結果的に限定されている。

【0004】

この状況を改善しようとする試みはこれまで行われてきた。

10

【0005】

耐熱性付与剤は、シアノアクリレート中の使用が知られている。

【0006】

例えば、米国特許第5,328,944号(Attarwala)(無水亜硫酸塩、スルホキシド、サルファイト、スルホネート、メタンスルホネート、p-トルエンスルホネート、スルフィナート、および環状スルフィナートを含む特定の式の硫黄含有化合物の硬化ポリマーの耐熱性を高める有効量を含む改善されたシアノアクリレートモノマー接着剤配合物)；第5,288,794号(Attarwala)(改善されたシアノアクリレートモノマー接着剤配合物であって、その配合物は、それらの芳香環上の少なくとも3つの置換を特徴とし、モノ、ポリまたはヘテロ芳香族化合物の硬化ポリマーの耐熱性を高める有効量を含み、芳香族化合物の例は、2,4-ジニトロフルオロベンゼン、2,4-ジニトロクロロベンゼン、2,4-ジフルオロニトロベンゼン、3,5-ジニトロベンゾニトリル、2-クロロ-3,5-ジニトロベンゾニトリル、4,4'-ジフルオロ-3,3'-ジニトロフェニルスルホン、ペンタフルオロニトロベンゼン；ペンタフルオロベンゾニトリル、-、-2-テトラフルオロ-p-トルニトリルおよびテトラクロロターフタロニトリルである)；および第5,424,343号(Attarwala)(シアノアクリレートモノマーおよび少なくともニトロと同様に強い電子求引性の少なくとも1つの強い電子求引基で置換されたナフトスルトン化合物の硬化ポリマーの耐熱性を高めるための有効量を含む、ポリマーに硬化可能なシアノアクリレートモノマー接着剤配合物)がいくつかの例である。米国特許第5,536,799号および特開平6-145606号公報も参照のこと。

20

【0007】

耐熱性および耐湿性を改善するために、カルボン酸およびその無水物をシアノアクリレート組成物に使用することは知られている。

【0008】

例えば、米国特許第3,832,334号は、無水マレイン酸の添加に関するものであり、速い硬化速度を維持しながら耐熱性(硬化時)が増大したシアノアクリレート接着剤を製造することが報告されている。

【0009】

米国特許第4,196,271号は、トリ-、テトラ-および高級カルボン酸またはその無水物に関し、硬化したシアノアクリレート接着剤の耐熱性を改善するために有用であると報告されている。

40

【0010】

米国特許第4,450,265号は、シアノアクリレート接着剤の耐熱性を改善するための無水フタル酸の使用に関する。より具体的には、'265特許は、大部分が2-シアノアクリル酸の少なくとも1種のエステルを含む重合性成分を含む接着剤組成物に関し、請求されるものであり、組成物はさらに、水分または高温に暴露された状態で組成物から形成された接着剤結合の強度および/または耐久性に、好ましい影響を及ぼすのに効果的な量の無水フタル酸を含む。有効量は、組成物の0.1重量%～5.0重量%、例えば0.3重量%～0.7重量%であると報告されている。'265特許は、無水フタル酸の添

50

加剤を使用しない組成物および無水マレイン酸を使用した組成物（アルミニウムの場合よりもステンレススチールのラップ剪断の場合はあまり顕著ではない）に対する優位性を報告している。

【0011】

米国特許第4,532,293号は、シアノアクリレート接着剤に優れた耐熱性を提供するためのベンゾフェノンテトラカルボン酸またはその無水物の使用に関する。

【0012】

ゴムで強化されたシアノアクリレートが知られている。

【0013】

米国特許第4,440,910号（O'Connor）は、ある種の有機ポリマーをエラストマー、すなわち実際にはゴム状の性質を有する強化添加剤として使用することにより、ゴム強化シアノアクリレート組成物を開発した。したがって、'910特許は、（a）シアノアクリレートエステルと、（b）約0.5重量%～約20重量%のエラストマーポリマーとの実質的に無溶媒の混合物を含む硬化性接着剤を対象とし、特許請求されている。エラストマーポリマーは、低級アルケンモノマーおよび（i）アクリル酸エステル、（ii）メタクリル酸エステルまたは（iii）酢酸ビニルとのエラストマーコポリマーから選択される。より具体的には、'910特許には、シアノアクリレートのための強化添加剤として、アクリルゴム、ポリエステルウレタン、エチレン-酢酸ビニル；フッ素ゴム、イソブレン-アクリロニトリルポリマー、クロロスルフィン化ポリエチレン、ポリ酢酸ビニルのホモポリマーが特に有用であることが判明したと記載される。

10

【0014】

エラストマーポリマーは、'910特許に、アクリル酸のアルキルエステルのホモポリマー、低級アルケンなどの他の重合性モノマーとアクリル酸のアルキルまたはアルコキシエステルとのコポリマー、およびアクリル酸のアルキルまたはアルコキシエステルのコポリマーのいずれかである、と記載されている。アクリルのアルキルおよびアルコキシエステルと共に重合され得る他の不飽和モノマーとしては、ジエン、反応性ハロゲン含有不飽和化合物、およびアクリルアミドなどの他のアクリルモノマーが挙げられる。

20

【0015】

エラストマーポリマーの1つの群は、VAMAC N123およびVAMAC B-124などのVAMACの名称でDuPontによって製造されたメチルアクリレートとエチレンのコポリマーである。VAMAC N123およびVAMAC B-124は、DuPontによってエチレン/アクリルエラストマーのマスターバッチと報告されている。

30

【0016】

Henkel Corporation (Loctite Corporationの後継者)は、'910特許の出願以来、長年に渡って、商品名BLACK MAXのもと、ゴム強化シアノアクリレート接着剤を販売しており、これらは、ゴム強化成分として、VAMAC B-124およびN123などのDuPontの材料を使用している。さらに、ヘンケルは従来、透明で実質的に無色のゴム強化シアノアクリレート接着剤製品、すなわちLOCTITE 4203, 4204および4205を販売しており、これらはゴム強化成分として、デュポンの材料VAMAC Gを使用している。

40

【0017】

米国特許出願公開第2008-0314519号（Attarwala）は、このゴム強化シアノアクリレート接着技術の改良に関し、より具体的にはゴム強化剤が本質的に（a）エチレン、メチルアクリレート及びカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、（b）エチレンとメチルアクリレートのジポリマー、および（a）と（b）の組み合わせを含み、離型剤、酸化防止剤、ステアリン酸および/またはポリエチレングリコールエーテルワックスを実質的に含まない。

【0018】

米国特許第5,536,799号（Takahashi）は、シアノアクリレート中に

50

ジベンタエリスリトールエステルを使用して熱エージングを改善することについて述べている。好ましいエステルとしては、ジベンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD D-330として入手可能）、ジベンタエリスリトールテトラクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD D-320として入手可能）、ジベンタエリスリトールペンタクリレート（日本化薬KAYARAD D-310として入手可能）、ジベンタエリスリトールヘキサクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD DPHAとして入手可能）等が挙げられる。この技術の目的は、可撓性のある基材を接着することであり、基材を接着するためのより柔軟なシアノアクリレート接着剤を用いなければ、シアノアクリレート接着剤が亀裂を生じることになると思われる。記載された基材は、クロロブレンゴム、EPDMおよび他の合成ゴムおよびベークライトである。

10

【0019】

最近、Henkel Adhesive Technologiesのビジネスは、これらの要望に対処するための2つの技術を発明した。一つは、(a) 単官能シアノアクリレート成分（例えば、アリル-2-シアノアクリレート）、および(b) 多官能シアノアクリレート成分（例えば、ビス-シアノアクリレート）を含む、シアノアクリレート接着剤組成物に関する。他のものは、シアノアクリレート成分に加えて、水素化無水フタル酸および場合によりベンゾニトリルを含むシアノアクリレート含有組成物に関する。米国特許出願公開第20140124137号を参照されたい。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

これらの努力にもかかわらず、シアノアクリレート組成物からより頑強な熱および湿度性能を達成することに対する長年の要望があった。従って、その要望に別の解決策を提供することは非常に有利である。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、シアノアクリレート組成物を提供することにより解決し、硬化時に改善された熱および湿度性能を提供し、概略すると、(a) シアノアクリレート成分、(b) (i) エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(ii) エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、または(i) および(ii) の組み合わせを含むゴム強化成分、(c) 少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分、および(d) 無水物成分の組み合わせである。

30

【0022】

本発明はまた、2つの基材を一緒に結合する方法であって、少なくとも1つの基材に上記の組成物を適用し、その後に基材を互いに突き合わせる工程を含む方法に関する。

【0023】

さらに、本発明は、本発明の組成物の反応生成物に関する。

【0024】

また、本発明は、本発明の組成物を調製する方法に関する。

40

【0025】

本発明は、以下の「詳細な説明」と題されたセクションを読むことにより、より完全に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は、グリットブラスト軟鋼(GBMS)、アルミニウム、およびポリカーボネート基材のシアノアクリレート配合物1~7の初期引張強度を示す。

【図2】図2は、100で熱エージングした後のGBMS上のシアノアクリレート配合物1~7の経時的な引張強度性能を示す。

【図3】図3は、100で3、6および12週間熱エージングさせた後の、GBMSに

50

に対するシアノアクリレート配合物1～7の初期引張強度の保持率を示す。

【図4】図4は、120 での熱エージング後のG B M S 上の配合物1～7の経時的な引張強度性能を示す。

【図5】図5は、120 で3、6 および12週間熱エージングさせた後の、G B M S に対するシアノアクリレート配合物1～7の初期引張強度の保持率を示す。

【図6】図6は、40 、98 %の相対湿度で、熱エージングさせた後のG B M S 上のシアノアクリレート配合物1～7の経時的な引張強度性能を示す。

【図7】図7は、40 、98 %の相対湿度で、3、6 および12週間の熱エージング後のG B M S に対するシアノアクリレート配合物1～7の初期引張強度の保持率を示す。

【図8】図8は、G B M S およびステンレス鋼基材上のシアノアクリレート配合物8～14の初期引張強度を示す。 10

【図9】図9は、40 、98 %の相対湿度で、熱エージング後のG B M S およびステンレス鋼に対するシアノアクリレート配合物8～14の初期引張強度の保持率を示す。

【図10】図10は、65 、95 %の相対湿度で、2週間および6週間熱エージング後の、G B M S 上のシアノアクリレート配合物8～14の初期引張強度の保持率を示す。

【0027】

< 詳細な説明 >

上述のように、本発明は、硬化したときに改善された熱及び湿度性能を提供するシアノアクリレート組成物に関する。

【0028】

より具体的には、シアノアクリレート組成物は、

(a) シアノアクリレート成分、
 (b) (i) エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(ii) エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、または(i) および(ii) の組み合わせを含むゴム強化成分、
 (c) 少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分、および
 (d) 無水物成分を含む。

【0029】

シアノアクリレート成分は、多くの置換基から選択されてよい少なくとも一つのシアノアクリレートモノマーを含み、たとえば、 $H_2C = C(CN) - COOR$ (式中、Rは、
 $C_{1～15}$ アルキル、 $C_{2～15}$ アルコキシアルキル、 $C_{3～15}$ シクロアルキル、 $C_{2～15}$ アルケニル、 $C_{6～15}$ アラルキル、 $C_{5～15}$ アリール、 $C_{2～5}$ アリルおよびハロアルキル基から選択される。)で表される。望ましくは、シアノアクリレートモノマーは、メチルシアノアクリレート、エチル-2-シアノアクリレート、プロピルシアノアクリレート、ブチルシアノアクリレート(n -ブチル-2-シアノアクリレートなど)、オクチルシアノアクリレート、アリルシアノアクリレート、-メトキシエチルシアノアクリレートおよびこれらの組み合わせの少なくとも一つから選択される。 30

【0030】

特に望ましいシアノアクリレートモノマーは、エチル-2-シアノアクリレートを含む。 40

【0031】

シアノアクリレート成分は組成物中に約50重量%～約99.98重量%の範囲内の量で含まれるべきであり、全組成物の約70重量%～約85重量%の範囲が望ましい。

【0032】

ゴム強化成分はいくつかの可能性のうちの1つから選択することができる。

【0033】

そのような可能性の1つは、エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物である。

例えば、ゴム強化成分は、VAMAC N123 およびVAMAC B-124などのVamacの商標名でDuPont(商標)から入手可能なエチレンアクリル酸エラストマ 50

一であってもよい。

【0034】

VAMAC N123およびVAMAC B-124は、DuPontによってエチレン／アクリルエラストマーのマスター・バッチと報告されている。デュポンの材料VAMAC Gは、類似のコポリマーであるが、着色剤または安定剤を提供するための充填剤を含まない。VAMAC VCSゴムは、ベースゴムのようであり、それからVAMAC製品ラインの残りのメンバーが配合される。VAMAC VCS (VAMAC MRとしても知られている)は、エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物であり、これは、いったん形成されると、離型剤オクタデシルアミン、複合有機リン酸塩エステルおよび／またはステアリン酸などの加工助剤、および酸化防止剤、例えば置換ジフェニルアミンを実質的に含まない。

10

【0035】

最近になって、デュポンは、商品名VAMAC VMX 1012およびVCD 6200を市場に提供しており、それらはエチレンおよびメチルアクリレートから製造されたゴムである。VAMAC VMX 1012ゴムは、ポリマー主鎖中にカルボン酸をほとんどまたは全く有さないと考えられている。VAMAC VCSゴムと同様に、VAMAC VMX 1012およびVCD 6200ゴムは、上述の離型剤オクタデシルアミン、複合有機リン酸エステルおよび／またはステアリン酸などの加工助剤および置換ジフェニルアミンなどの酸化防止剤を実質的に含まない。これらのVAMACエラストマー・ポリマーはすべて本明細書において有用である。

20

【0036】

1つの変形では、そのように形成された反応生成物は、加工助剤および酸化防止剤を実質的に含まないようにされる。加工助剤は、オクタデシルアミン (Akzo Nobel からARMEEN 18Dの商品名で市販されているとDuPont (商標)から報告されている)、複合有機リン酸エステル (R.T. Vanderbilt Co., Inc からVANFRE VAMの商品名で市販されているとDuPontから報告されている)、ステアリン酸および／またはポリエチレングリコールエーテルワックスなどの離型剤である。酸化防止剤は、置換ジフェニルアミン (Uniroyal ChemicalからNAUGARD 445の商品名で市販されているとDuPontによって報告されている)である。

30

【0037】

あるいは、ゴム強化成分は、エチレンとメチルアクリレートのジポリマーである。この選択肢の1つの変形例では、そのように形成されたジポリマーは、加工助剤および酸化防止剤を実質的に含まないようにされる。もちろん、ゴム強化剤は、前段落の反応生成物と本段落のジポリマーとの組み合わせであってもよく、そのいずれかまたは両方が加工助剤および酸化防止剤を実質的に含まないものであってもよい。

【0038】

ゴム強化成分は、約1.5重量%～約20重量%、例えば約5重量%～約15重量%の濃度で存在しなければならず、約8重量%～約10重量%が特に望ましい。

【0039】

少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を有する成分は、少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を、好ましくは脂肪族鎖の末端に有する脂肪族化合物であるべきであるが、脂肪族鎖に沿ったペンドント(メタ)アクリレート官能基も同様に適切であり、特に分子内に2つ以上の(メタ)アクリレート官能基が存在する場合である。アルカンジ-およびトリ-オールジ-およびトリ-(メタ)アクリレートは、それぞれ、このような化合物のいくつかの例である。より具体的には、ヘキサンジオールジメタクリレートおよびヘキサンジオールジアクリレートが望ましい。さらに、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートも望ましい。

40

【0040】

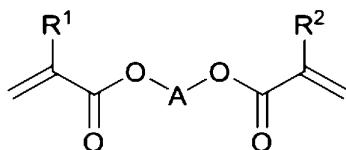
例えば、少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分は、以下の式を有す

50

ることができる。

【0041】

【化1】



10

式中、

Aは、O、NおよびSからなる群から選択されるヘテロ原子を任意に含むことができるC₄～C₃₀脂肪族鎖であり、前記鎖は、1つ以上のアクリレートおよび/またはメタクリレート官能基、および/または1つ以上のC₁～C₁₀アルキル基で任意に置換されてよく、R¹およびR²は同一でも異なっていてもよく、それぞれHおよびC₁～C₆アルキルからなる群から任意に選択される。

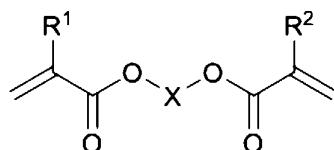
【0042】

好適には、少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を有する成分は、以下の式を有する。

【0043】

【化2】

20



式中、

R¹およびR²は同一かまたは異なり、HまたはMeからなる群から選択され、Xは、O、NおよびSからなる群から選択されるヘテロ原子を任意に含むことができるC₄～C₃₀アルキル鎖であり、かつ前記鎖が1つ以上のアクリレートおよび/またはメタクリレート官能基、および/または1つ以上のC₁～C₁₀アルキル基で任意に置換されていてよい。

30

【0044】

Xは、C₄～C₃₀アルキル鎖であってもよく、例えば、Xは、C₄アルキル鎖、C₅アルキル鎖、C₆アルキル鎖、C₇アルキル鎖、C₈アルキル鎖、C₉アルキル鎖、C₁₀アルキル鎖、C₁₁アルキル鎖、またはC¹²～C¹²アルキル鎖であってもよい。

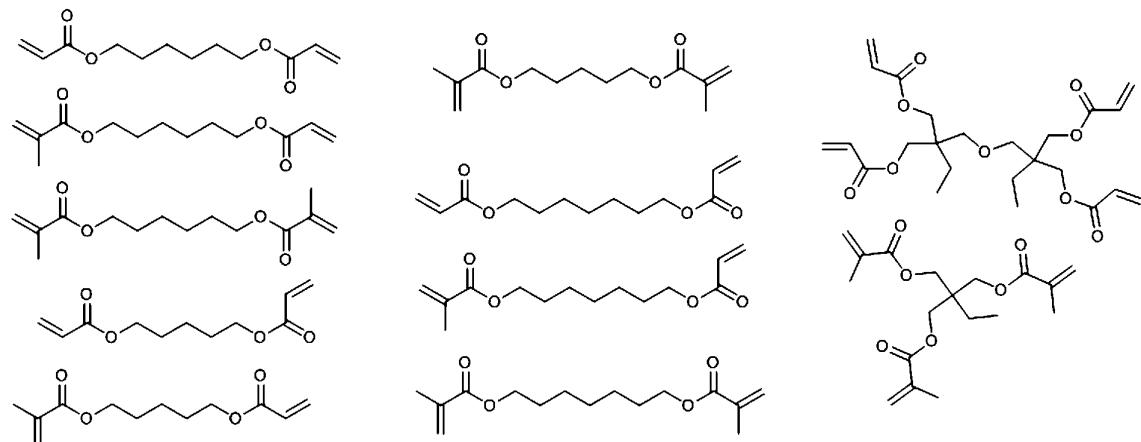
【0045】

少なくとも少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分は以下からなる群から選択されてもよい。：

40

【0046】

【化3】



10

【0047】

少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分は、約0.5重量%～約20重量%、例えば約1重量%～約15重量%の濃度で存在しなければならず、約5重量%～約10重量%特に望ましい。

【0048】

20

無水物成分は、無水フタル酸のような芳香族またはその完全または部分的に水素化されたものでなければならないが、無水フタル酸(またはその完全または部分的に水素化されたもの)の有無にかかわらず他の無水物を使用できる。

【0049】

無水物成分は、約0.05重量%～約5重量%、例えば約0.1重量%～約1重量%の濃度で存在すべきであり、約0.5重量%が特に望ましい。

【0050】

耐熱付与剤を添加してもよい。そのような薬剤の中には、米国特許第5,328,944号(Attarwala)に記載されているある種の硫黄含有化合物、例えばスルホネート、スルフィナート、サルフェートおよびサルファイトが含まれ、その開示は参照により本明細書に明確に組み込まれる。

30

【0051】

例えば、本発明の組成物は、2-スルホ安息香酸無水物、トリエチレングリコールジ(p-トルエンスルホンネート)、トリフルオロエチルp-トルエンスルホネート、ジメチルジオキソレン-4-イルメチルp-トルエンスルホネート、p-トルエンスルホン酸無水物、メタンスルホン酸無水物、亜硫酸1,3-プロピレン、ジオキサチオレンジオキサイド、1,8-ナフトスルトン、スルトン1,3-プロパン、スルトン1,4-ブテン、アリルフェニルスルホン、4-フルオロフェニルスルホン、ジベンゾチオフェンスルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、エチルp-トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホン酸無水物などの耐熱性を付与する添加剤を任意に含んでもよい。

40

【0052】

本発明のシアノアクリレート組成物には、カリックスアレーンおよびオキサカリックスアレーン、シラクラウン、クラウンエーテル、シクロデキストリン、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、エトキシル化された含水化合物およびそれらの組み合わせから選択されるいずれか1つ以上の促進剤が含まれてもよい。

【0053】

カリックスアレーンおよびオキサカリックスアレーンのうち、多くは公知であり、特許文献に報告されている。例えば、米国特許第4,556,700号、第4,622,414号、第4,636,539号、第4,695,615号、第4,718,966号、および第4,855,461号に記載されており、これらの各々の開示は参照により本明細

50

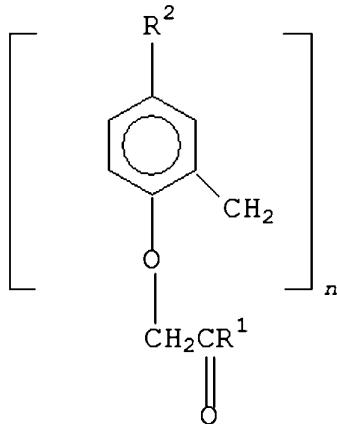
書に明確に組み込まれる。

【0054】

例えば、カリックスアレーンに関しては、以下の構造内のものが有用である。

【0055】

【化4】



10

式中、

R¹ は、アルキル、アルコキシ、置換アルキルまたは置換アルコキシであり； R² は H またはアルキルであり； n は 4, 6 または 8 である。

【0056】

1つの特に望ましいカリックスアレーンはテトラブチルテトラ [2-エトキシ-2-オキソエトキシ] カリックス-4-アレーンである。

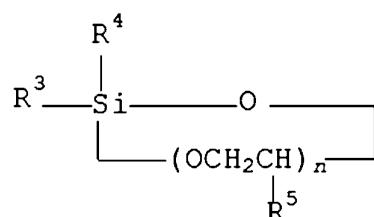
【0057】

多くのクラウンエーテルが知られている。例えば、本明細書において、単独で、または組み合わせて、または他の第1の促進剤と組み合わせて使用できる例として

【0058】

【化5】

30



40

【0059】

15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、ベンゾ-15-クラウン-5-ジベンゾ-24-クラウン-8、ジベンゾ-30-クラウン-10、トリベンゾ-18-クラウン-6、asy-m-ジベンゾ22-クラウン-6、ジベンゾ-14-クラウン-4、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-24-クラウン-8、シクロヘキシル-12-クラウン-4、1,2-デカリル-15-クラウン-5、1,2-ナフト-15-クラウン-5、3,4,5-ナフチル-16-クラウン-5、1,2-メチル-ベンゾ-18-クラウン-6、1,2-メチルベンゾ-5、6-メチレンベンゾ-18-クラウン-6、1,2-t-ブチル-18-クラウン-6、1,2-ビニルベンゾ-15-クラウン-5、1,2-ビニルベンゾ-18-クラウン-6、

50

6、1,2-t-ブチルシクロヘキシル-18-クラウン-6、asym-ジベンゾ-22-クラウン-6および1,2-ベンゾ-1,4-ベンゾ-5-オキシジエン-20-クラウン-7が挙げられる。米国特許第4,837,260号(Satō)を参照し、これにより、その開示が参照によって本明細書に明確に組み込まれる。

【0060】

シラクラウンのうち、この場合も先と同様に多くは知られており、文献に報告されている。例えば、典型的なシラクラウンは、以下の構造の範囲内に表すことができる。

【0061】

R^3 および R^4 はそれ自体がシアノアクリレートモノマーの重合を引き起こさない有機基であり、 R^5 は H または CH_3 であり、n は 1 ~ 4 の整数である。適切な R^3 および R^4 基の例は、R 基、メトキシなどのアルコキシ基、およびフェノキシなどのアリールオキシ基である。 R^3 および R^4 基は、ハロゲンまたは他の置換基を含んでいてもよく、その例はトリフルオロプロピルである。しかしながら、 R^4 および R^5 基として適していない基は、アミノ、置換アミノおよびアルキルアミノなどの塩基性基である。

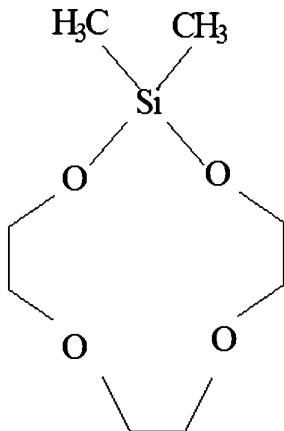
10

【0062】

本発明の組成物に有用なシラクラウン化合物の具体的な例には、

【0063】

【化6】



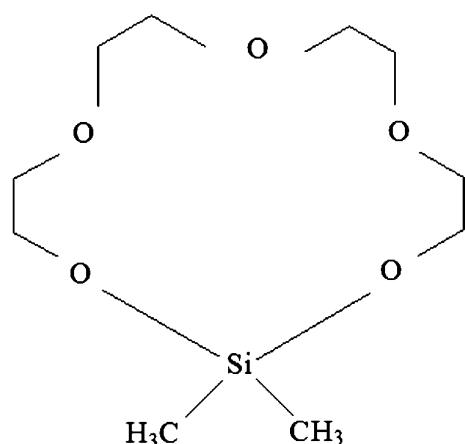
20

30

ジメチルシラ-11-クラウン-4、

【0064】

【化7】



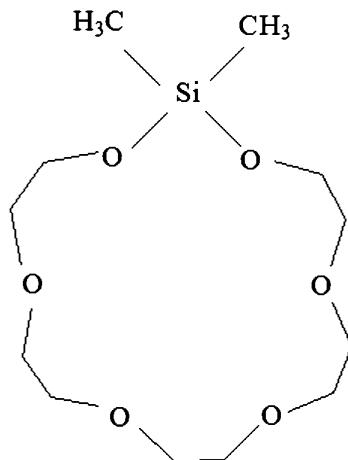
10

ジメチルシラ - 14 - クラウン - 5、

【0065】

【化8】

20



30

およびジメチルシラ - 17 - クラウン - 6 が挙げられる。

【0066】

例えば、米国特許第4,906,317号(Liu)などを参照し、これにより、その開示が参考によって本明細書に明確に組み込まれる。

40

【0067】

本発明に関して多くのシクロデキストリンを使用できる。例えば、その開示がこれにより参考によって本明細書に明確に組み込まれる米国特許第5,312,864号(Wenz)に、少なくとも部分的にシアノアクリレートと溶解可能である、又は - シクロデキストリンの水酸基誘導体として記載され、その権利が主張されるシクロデキストリンは、促進剤成分として適切な選択である。

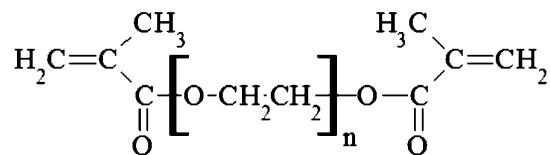
【0068】

例えば、本明細書での使用に適したポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレートには、以下の構造内のものが含まれる。

【0069】

50

【化9】



式中、

10

 n は3より大きく、例えば3~12の範囲内であり、 n は9であることが特に望ましい。より具体的な例として、PEG 200 DMA (n は約4)、PEG 400 DMA (n は約9)、PEG 600 DMA (n は約14)、PEG 800 DMA (n は約19)挙げられるここで、数値(例えば400)は、二つのメタクリレート基を除外した当該分子のグリコール部分の平均分子量を、グラム/モル(すなわち、400 g/mo1)で表記したものである。特に望ましいPEG DMAはPEG 400 DMAである。

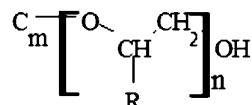
【0070】

そしてエトキシリ化された水素の化合物(または使用され得るエトキシリ化脂肪アルコール)のうち、適切なものは、以下の構造内のものから選択され得る。

20

【0071】

【化10】

式中、 C_m は、直鎖または分枝アルキルまたはアルケニル鎖であることができ、 m は1~30の整数であり、例えば5~20であり、 n は2~30の整数であり、例えば5~15であり、RはHまたはアルキル、例えば C_{1-6} アルキルであってもよい。

30

【0072】

上記構造内の市販の材料の例には、BASF SE、Lugwigshafen、GermanyからのDEHYDOLの商品名で提供されるものが含まれる。

【0073】

使用する場合、上記の構造に含まれる促進剤は、約0.01重量%~約10重量%の範囲内の量で組成物中に含まれるべきであり、約0.1重量%~約0.5重量%の範囲が望ましく、全組成物の約0.4重量%が特に望ましい。

【0074】

40

通常、安定剤パッケージもシアノアクリレート組成物中に含まれる。前記安定剤パッケージは、1種又は複数のフリーラジカル安定剤及びアニオン安定剤を含んでもよく、それぞれの内容及び量は、当業者に周知である。米国特許第5,530,037号及び第6,607,632号を参照すること。これにより、その各開示が参照によって本明細書に組み込まれる。

【0075】

一般的に使用されているフリーラジカル安定剤はハイドロキノンが挙げられ、一般的に使用されるアニオン性安定剤は三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素-エーテラート、三酸化硫黄(およびそれらの加水分解生成物)、二酸化硫黄およびメタンスルホン酸が含まれる。

50

【0076】

改善された耐衝撃性、厚さ（例えば、ポリメチルメタクリレート）、チキソトロピー（例えば、ヒュームドシリカ）、および色などの追加の物理的特性を付与するために、他の添加剤を含めることができる。

【0077】

これらの添加剤は、本発明の組成物において、添加剤の種類に応じて、約0.05重量%～約20重量%、例えば約1重量%～15重量%、望ましくは5重量%～10重量%用いることができる。例えば、クエン酸は、本発明の組成物中に5～500ppm、望ましくは10～100ppmの量で使用することができる。

【0078】

本発明の別の態様では、二つの基材を接合する方法であって、基材の少なくとも一つに上記組成物を塗布するステップと、その後接着剤を固定させるのに十分な時間、基材を一体にするステップと、を含む方法が提供される。多くの応用のため、基材は本発明の組成物により、約150秒未満、基材によっては約30秒程度で固定されるべきである。加えて、組成物は、それらが塗布された基材上のせん断強度、ならびに側面衝撃強度および破壊靭性を改善させるべきである。

【0079】

さらに別の態様では、このような組成物の反応生成物が提供される。

【0080】

さらに別の態様では、上述の組成物を調製する方法が提供される。この方法は、シアノアクリレート成分、無水物成分、ゴム強化成分および少なくとも2つの（メタ）アクリレート官能基を含む成分を提供するステップと

混合してシアノアクリレート組成物を形成することを含む。

【0081】

本発明は、

(a) シアノアクリレート成分、
(b) (i) エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(ii) エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、または(i) および(ii) の組み合わせを含むゴム強化成分、

(c) 少なくとも2つの（メタ）アクリレート官能基を含む成分、および
(d) 無水物成分を含むシアノアクリレート組成物を提供する。本発明の組成物は、鋼基材を結合するのに特に適している。

【0082】

一実施形態では、シアノアクリレート成分は、全組成物の約70重量%～全組成物の約98重量%の量で存在するエチル-2-シアノアクリレートを含み、例えばエチル-2-シアノアクリレートは、全組成物の約85重量%の量で存在することができる。

【0083】

少なくとも2つの（メタ）アクリレート官能基を含む成分は、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートであってもよく、組成物全体の約0.5重量%～約10重量%の量で存在してもよい。例えば、本発明のシアノアクリレート組成物は、約5重量%～約10重量%の1,6-ヘキサンジオールジアクリレートを含むことができる。

【0084】

無水物成分は、無水テトラヒドロフタル酸であってもよく、全組成物の約0.1重量%～約1重量%の量で存在してもよい。

【0085】

組成物は、二酸化硫黄およびメタンスルホン酸などの安定剤をさらに含んでもよい。

【0086】

一実施形態では、シアノアクリレート成分は、エチル-2-シアノアクリレートであり、無水物成分は無水テトラヒドロフタル酸であり、少なくとも2つの（メタ）アクリレート官能基を含む成分は1,6-ヘキサンジオールジアクリレートである。

10

20

30

40

50

【0087】

一実施形態では、シアノアクリレート成分は、約80重量%～約90重量%の量で存在し、ゴム強化剤は、約5重量%～約15重量%の量で存在し、少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分は、約0.5重量%～約10重量%の量で存在し、無水物成分は、全組成物の約0.1重量%～約1重量%の量で存在する。

【0088】

さらなる実施形態では、本発明のシアノアクリレート組成物は、耐熱性を付与する添加剤をさらに含む。例えば、本発明のシアノアクリレート組成物は、亜硫酸エチレンまたはナフタルトンなどの硫黄含有化合物をさらに含んでもよい。

【0089】

耐熱性付与のための添加剤は、例えば、全組成物の約0.05重量%～約5重量%の量で存在してもよく、例えば、かかる添加剤は、全組成物の約1重量%または約2重量%で存在してもよい。

10

【0090】

本発明の組成物は、ナフタルトンを含み得る。本発明の組成物は、亜硫酸エチレンを含むことができる。本発明の組成物は、1つ以上の耐熱性付与添加剤を含むことができる。例えば、組成物は、亜硫酸エチレンおよびナフタルトンを含むことができる。

【0091】

望ましくは、本発明の組成物は、向上した熱性能を示す。有利には、本発明の組成物は、それが鋼から構成される2つの基材の間で室温で硬化された場合、約120の温度に約3週間曝された後にその初期引張強度が約40%より大きく保持される。

20

【0092】

さらに、本発明の組成物は、鋼から構成される2つの基材の間で室温で硬化されたとき、有利には、約40の温度、約98%の相対湿度に約3週間曝された後、その初期引張強度が約70%より大きく保持される。

【0093】

たとえば、本発明の組成物は、鋼から構成される2つの基材の間で室温で硬化されたとき、約40の温度、約98%の相対湿度に約3週間曝された後、その初期引張強度が約75%より大きく保持される。

【0094】

30

本発明は、(a)シアノアクリレート成分、
(b)(i)エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(ii)エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、または(i)および(ii)の組み合わせを含むゴム強化成分、
(c)少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分、および
(d)無水物成分を含むシアノアクリレート組成物であって、
それが鋼から構成される2つの基材の間で室温で硬化されたとき、約40の温度、約98%の相対湿度に曝された後、その初期引張強度が約75%より大きく、約120の温度に約3週間曝された後、その初期引張強度が約40%より大きく保持されるシアノアクリレート組成物を提供する。

40

【0095】

増強された熱および湿潤エージング性能を有するシアノアクリレート組成物を提供することは、接着剤産業において長年の課題である。本発明の組成物は、この要望に対する解決策を提供する。

【0096】

本発明は、2つの基材を一緒に結合する方法を提供し、この方法は、基材の少なくとも1つに、

(a)シアノアクリレート成分、
(b)(i)エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(ii)エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、

50

または(i)および(i i)の組み合わせを含むゴム強化成分、
(c)少なくとも 2 つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分、および
(d)無水物成分を含むシアノアクリレート組成物を適用する工程を含む。

【 0 0 9 7 】

好適には、基材の少なくとも 1 つは鋼鉄で作られる。望ましくは、硬化したときに本発明の組成物によって 2 つの基材の間に形成された結合は、例えば高温、すなわち、室温より大きい温度で 9 8 % の相対湿度のような高湿度条件で曝された後であっても優れた熱エージング性能を示す。

【 0 0 9 8 】

本発明の態様は、以下の実施例によってさらに説明されるであろう。

10

【実施例】

【 0 0 9 9 】

シアノアクリレート接着剤組成物の熱及び湿潤エージングに対するヘキサンジオールジアクリレート(H D D A)及び種々の添加剤の効果を実施した。

【 0 1 0 0 】

湿潤エージングを改善することができるかどうかを調べるために、H D D A を 5 ~ 1 0 % のレベルで添加し、無水テトラヒドロフタル酸(T H P A)を添加した。

【 0 1 0 1 】

表 1 の種々の配合物について、固定時間(f i x t u r e t i m e)試験を行った。ナフトルトンおよび亜硫酸エチレンの添加は、他のすべての配合物が等価またはより速い固定時間を示す一方で、固定時間(表 1 、配合物 2)においてわずかな遅延を引き起こす。

20

【 0 1 0 2 】

【表1】

HDDAを有するCA 組成物 (wt%)							
配合物	1	2	3	4	5	6	7
エチル CA, 安定剤, ゴム強化剤	100	98	97.5	93	90.5	88	90
亜硫酸エチレン	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ナフトスルトン	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
無水テトラヒドロフタル酸	-	-	0.5	-	-	-	0.5
HDDA	-	-	-	5.0	7.5	10.0	7.5
初期 (Cure: 24 HR, RT, MPa)							
GBMS	29.9	27.4	29.2	27.5	24	25.4	24.6
アルミニウム	17	18.1	16.8	16.4	16.8	16.6	16.2
ポリカーボネート	7.4	13.9	11	9.3	7.5	10	8.7
固定 (秒)							
アルミニウム	30-45	45-60	30-45	15-20	10-15	20-30	30-45
100°C (MPa)							
100°C GBMS 3 週間	8.7	11.4	11.1	19.1	17.1	19.0	18.1
保持率 %	29	42	38	69	71	75	74
100°C GBMS 6 週間	8.0	12.1	11.3	14.9	12.3	11.8	19.2
保持率 %	27	44	39	54	51	46	78
100°C GBMS 12 週間	6.7	10.9	11.1	11.2	11.3	11.4	16.2
保持率 %	22	40	38	41	47	45	66
120°C (MPa)							
120°C GBMS 3 週間	5.5	13.2	12.6	12.0	14.1	10.8	10.7
保持率 %	18	48	43	44	59	43	43
120°C GBMS 6 週間	3.5	11.2	11.5	10.6	9.4	8.5	11.3
保持率 %	12	41	39	39	39	33	46
120°C GBMS 12 週間	0.5	6.4	5.5	6.1	3.9	5.8	4.2
保持率 %	2	23	19	22	16	23	17
40°C/98% RH (MPa)							
40°C/98%RH GBMS 3 週間	9.9	9.5	15.9	8	8.1	8.5	18.9
保持率 %	33	35	54	29	34	33	77
40°C/98%RH GBMS 6 週間	10.0	8.3	12.3	8.5	9.4	10.5	18.0
保持率 %	33	30	42	31	39	41	73
40°C/98%RH GBMS 12 週間	10.2	8.5	8.1	7.1	7.6	7.7	14.8
保持率 %	34	31	28	26	32	30	60

【0103】

配合物1は、標準的な柔軟なCA配合物であり、エチル-2-シアノアクリレート、(i)エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(ii)エチレンとメチルアクリレートのジポリマー、ならびに(i)および(ii)の組合せが含まれるゴム強化剤、および安定剤を含む。上記配合物1において使用されるゴム剤は、VAMAC VCS 5500の商品名で提供されるものである。上記処方1で使用される安定剤は、メタンスルホン酸とSO₂との組み合わせである。

【0104】

配合物2～7は、与えられた重量%である配合物1に追加の添加剤を含む。

【0105】

図1は、GBMS、アルミニウム及びポリカーボネート上の種々のCA配合物の初期引張強度を示す。

10

20

30

40

50

【0106】

重ねせん断試験片を用いた接着剤のせん断強度の測定のためのヘンケルSTM700に従って、引張強度を測定した。

【0107】

初期引張強度は、対照試料（配合物1）のものと概ね同様であった。亜硫酸エチレンおよびナフタルトンの添加は、改善されたポリカーボネート結合をもたらし、高レベルのHDDAはGBMSの初期引張強度の小さな低下をもたらした。

【0108】

図2は、100でエージングしたGBMS上の種々のシアノアクリレート配合物の引張強度を示す。

10

【0109】

亜硫酸エチレンおよびナフタルトンを添加する利点は明らかである。添加剤が存在しない場合、対照試料である配合物1は、12週間後にその初期引張強度の約22%を保持するが、亜硫酸エチレンとナフタルトンの組み合わせを含む配合物（配合物2および配合物3）は、12週間後、初期引張強度の約40%を保持する。

【0110】

5%HDDAの添加（配合物4）は、1000時間後に約55%の優れた保持率を示すが、この保持率は12週間後に約40%に低下し、したがって、配合物2および3について得られたものと同様の引張強度保持を達成する。

【0111】

7.5%のHDDA、THPA、亜硫酸エチレンおよびナフタルトンを含む配合物7の引張強度は、100でエージングしたGBMSで測定した場合に特に高かった。

20

【0112】

図3は、3、6または12週間の期間、100での熱エージング後にGBMSで評価した場合の配合物1～7の初期引張強度の保持率を示す。

【0113】

1000時間後（6週間）、配合物7はその元の引張強度の約75%を維持し、2000時間（12週間）後に見事に配合物はその元の引張強度の約65%を維持する。

【0114】

図4は、120でエージングしたGBMS上の種々のシアノアクリレート配合物の引張強度を示す。

30

【0115】

図5は、120で3、6または12週間の熱エージング後にGBMSで評価した場合の配合物1～7の初期引張強度の保持率を示す。

【0116】

配合物2～7の各々は、1000時間後の初期引張強度の約40%を保持し、2000時間後の初期引張強度の約20%を保持した。対照的に、いずれの添加剤も含まない配合物1は、1000時間後に初期引張強度の12%および2000時間後に2%の引張強度しか保持しなかった。

【0117】

有利には、配合物2～7に存在する添加剤は、前記添加剤がない対応するシアノアクリレート配合物と比較して、初期引張強度の保持率を有意に改善する。

40

【0118】

配合物1～7はまた、湿潤エージング後に評価した。各配合物の引張強度は、40、98%の相対湿度で熱エージング後にGBMS基材上で測定した。湿潤状態での熱エージング後の引張強度評価の結果を図6に示す。

【0119】

ともに無水テトラヒドロフタル酸（THPA）を含有する配合物3および7は、500時間後に良好な強度保持を示した。その後、配合物3（THPAのみを含む配合物）の引張強度は、配合物7の引張強度と比較して、著しく低下した。

50

【 0 1 2 0 】

7 . 5 % のヘキサンジオールジアクリレートを含む配合物 5 は、 G B M S 基材上で 4 0 、 9 8 % の相対湿度で 5 0 0 時間の熱エージング後に 3 4 % の初期引張強度を保持した。このレベルの初期引張強度は、 2 0 0 0 時間後に実質的に保持された。

【 0 1 2 1 】

図 7 は、 G B M S 基材上で 4 0 、 9 8 % の相対湿度で、熱エージング後の各配合物 1 ~ 7 について保持された初期引張強度の百分率を示す。

【 0 1 2 2 】

配合物 7 は、 1 0 0 0 時間後で約 7 5 % の初期引張強度保持率を示し、 2 0 0 0 時間後で約 6 0 % の初期引張強度保持率を示した。

10

【 0 1 2 3 】

無水テトラヒドロフタル酸 (T H P A) とヘキサンジオールジアクリレート (H D D A) との組み合わせは、 1 種を含むが両方を含まない配合物 3 または 5 よりも両方を含む配合物 7 が実質的に高いため、シアノアクリレート組成物中に添加剤として含まれる場合、相乗効果を有するようである。

【 0 1 2 4 】

有利には、配合物 7 は、 2 0 0 0 時間後に約 6 0 % の初期引張強度を保持した。このレベルの初期引張強度保持は、 T H P A および H D D A の両方が存在しない配合物のいずれについても同じ持続時間の場合よりもかなり高い。実際、このレベルの保持は、同じ条件下で試験した場合、配合物 1 ~ 6 について得られた値の約 2 倍である。

20

【 0 1 2 5 】

H D D A および T H P A を含むシアノアクリレート配合物で達成された湿潤エージングを調べるためのさらなる研究を続けて行った (表 2 参照) 。

【 0 1 2 6 】

種々のレベルの H D D A の効果を調べるために加えて、 T H P A 、亜硫酸エチレンおよびナフトスルトンのレベルを変えて、多くの配合物を調製した。

【 0 1 2 7 】

【表2】

表2 - CA 組成物 with HDDA (wt%)							
配合物	8	9	10	11	12	13	14
エチル CA, 安定剤およびゴム強化剤	100.0	92.0	91.0	91.0	92.5	90.0	87.5
亜硫酸エチレン	-	-	1.0	-	1.0	1.0	1.0
ナフタルトン	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0
無水テトラヒドロフタル酸	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	-	7.5	7.5	7.5	5.0	7.5	10.0
初期							
GBMS	23.7	25.4	21.4	22.7	22.1	22.8	21.5
ステンレス鋼	13.1	9.9	9.5	10.9	11.0	13.1	11.0
3週間 40°C/98%RH							
GBMS	9.3	19.6	20.6	17.3	19.8	19.2	19.0
保持率 %	39	77	96	76	90	84	88
6週間 40°C/98%RH							
GBMS	9.1	19.3	16.0	19.4	19.6	17.2	19.2
保持率 %	38	76	75	85	89	75	89
ステンレス鋼	2.0	11.2	9.2	9.5	10.6	10.1	11.0
保持率 %	15	113	97	87	96	77	100
12週間 40°C/98%RH							
GBMS	10.2	22.1	16	19.8	15.5	17.1	19.7
保持率 %	43	87	75	87	70	75	92
ステンレス鋼	2.8	9	9.9	9.8	6.5	9.6	11
保持率 %	21	91	104	90	59	73	100
2週間 65°C/9%RH							
GBMS	7.7	20.9	9.3	19.7	12.6	13.4	17.6
保持率 %	32	82	43	87	57	59	82
6週間 65°C/95%RH							
GBMS	7.1	15.8	4.9	18.9	3.5	4.3	6.8
保持率 %	30	62	23	83	16	19	32

【0128】

配合物9～14は、添付の重量%に追加の添加剤を加えた配合物8を含む。

【0129】

GBMSおよびステンレス鋼(SS)上の各配合物の初期引張強度を調べた。

30

【0130】

しかし、表1および表2の対応する配合物の間でわずかな変形が観察されたが、当業者であれば、たとえば、接着剤および使用した試験片の実験室条件、エージングのわずかな変動に起因することを理解するであろう。

【0131】

一般に、各配合物の初期引張強度は、異なる鋼基材については大きく変化しなかった(図8参照)。

【0132】

図9は、40、98%の相対湿度で熱エージング後の配合物8～14のGBMSおよびステンレス鋼に対する初期引張強度の保持率を示す。

40

【0133】

望ましくは、優れた湿潤エージングがGBMSならびにステンレス鋼基材上に観察された。配合物9～14は、40、98%の相対湿度で1000時間後に約40%の初期引張強度を保持する配合物8と比較して、GBMSにおいて、約80%の初期強度を維持した。

【0134】

ステンレス鋼基材の場合、初期引張強度の保持率はさらに良好であり、40、98%の相対湿度で1000時間後の配合物9～14の保持率は、同じ熱および湿度暴露後に約17%の初期引張強度値を保持した対照試料、配合物8と比較して、初期値の75～115%の範囲であった。

50

【0135】

GBMS上の65%、95%の相対湿度での熱エージング後の初期引張強度の保持率を試験した(図10参照)。対照配合物8は、1000時間後に約30%の初期引張強度を保持した。

【0136】

配合物9および11は優れた耐久性を示した。7.5%HDDAおよび0.5%THPAを含む配合物9は、1000時間後に約60%の初期引張強度を保持したが、1%ナフトスルトンをさらに含む配合物11は、1000時間後に約85%の初期引張強度値を保持した。

【0137】

亜硫酸エチレンを含む配合物の初期引張強度の保持は、HDDAおよびTHPAを含むが亜硫酸エチレンを含まない配合物よりも著しく低かった。したがって、亜硫酸エチレンの添加は、65%、95%の相対湿度の熱エージング後にGBMS基材上で試験した場合、湿潤エージング結果に弊害を及ぼす。

【0138】

有利なことに、優れた湿潤エージングが、GBMS上のHDDAおよびTHPAを含むシアノアクリレート配合物について観察された。ナフトスルトンの添加は、湿潤熱エージング後に観察された初期引張強度の保持率をさらに改善した。亜硫酸エチレンの添加は、65%、95%の相対湿度での熱エージングが行われたときに有害であると判明したが、40%、98%の相対湿度での熱エージングが行われた場合はそうではなく、GBMSおよびステンレス鋼基材で観察された初期引張強度は、1000時間後に約80%から約100%を超えた。

【0139】

配合物9は、添加剤としてTHPAおよびHDDAを含み、前記添加剤の結果としての湿潤熱エージング後の初期引張強度保持率は明らかである。対照試料と比較して、配合物9は、40%、98%の相対湿度で3週間にわたり熱エージングさせた後、GBMS基材について観察された初期引張強度の約2倍を保持する。この傾向は、6および12週間の熱エージング後にも観察される。

【0140】

ステンレス鋼基材上の配合物9について観察された初期引張強度の百分率は、より顕著であり、初期強度が実質的に維持され、ステンレス鋼基板で40%、98%の相対湿度で6週間にわたる熱エージング後に引張強度の増加が観察された。

【0141】

従って、(a)シアノアクリレート成分、(b)(i)エチレン、メチルアクリレート及びカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(ii)エチレン及びメチルアクリレートのジポリマー、または(i)および(ii)の組み合わせが含まれるゴム強化成分、(c)HDDAなどの少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分、および(d)THPAなどの無水物成分を含むシアノアクリレート組成物は、鋼から構成された2枚の基材の間で室温で硬化されたとき、40%、98%の相対湿度で熱エージング後の優れた初期引張強度保持を示す。前記組成物は、有利には、約3週間の期間、40%、98%の相対湿度での熱エージング後に約75%を超える初期引張強度保持率を保持する。さらに、前記組成物は、約3週間の期間、約120°の温度に曝された後、約40%超の初期引張強度を保持する。

【0142】

表3は、耐熱性付与添加剤を含む組成物の初期引張強度および熱性能が示す。

【0143】

10

20

30

40

【表3】

表3							
	15	16	17	18	19	20	21
エチル CA	77.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9	76.9
BF ₃ 貯蔵液	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Vamac VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
無水テトラヒドロフタル酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
亜硫酸1,3-プロピレン	-	1.0	-	-	-	-	-
1,8-ナフトスルトン	-	-	1.0	-	-	-	-
スルトン1,3-プロパン	-	-	-	1.0	-	-	-
テトラフルオロイソフタロニトリル	-	-	-	-	1.0	-	-
ペンタフルオロベンゾニトリル	-	-	-	-	-	1.0	-
ペンタフルオロニトロベンゼン	-	-	-	-	-	-	1.0
初期引張 (GBMS) 24時間 室温							
GBMS 1週間室温硬化	18.4	16.9	20.4	15.8	17.9	18.8	17.8
エージング100°C							
3週間	27.2	25.1	24.8	27.5	27.7	25.9	24.3
6週間	26.5	26.8	26.5	28.2	28.5	26.2	22.9
エージング120°C							
3週間	11.7	23.7	22.4	21.7	26.4	24.7	22.0
6週間	5.7	15.0	15.4	10.9	21.9	17.9	11.0

【0144】

配合物16～21について測定された熱的性能は、120で3週間のGBMS基材上の配合物の熱エージング後に特に良好であった。さらに、1.0重量%のテトラフルオロイソフタロニトリルを含む配合物19は、優れた熱的性能を示し、120で約22MPaの6週間の熱エージング後の引張強度を示した。

【0145】

さらなるシアノアクリレート組成物を表4に示す。

【0146】

10

20

30

【表4】

表4					
	22	23	24	25	26
エチル CA	80.0	79.0	59.0	39.0	-
アリル CA	-	-	20.0	40.0	81.1
BF ₃ (30ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Vamac VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
無水テトラヒドロフタル酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
テトラフルオロイソフタロニトリル	-	1.0	1.0	1.0	1.0
初期					
GBMS 1週間室温硬化	21.6	20.2	18.0	17.5	15.8
100°C					
3週間	23.1	25.2	28.5	28.4	23.2
6週間	24.2	27.8	29.6	28.5	23.8
120°C					
3週間	7.6	24.7	23.8	17.2	23.4
6週間	4.4	20.7	15.5	13.8	11.2
150°C					
3週間	-	3.6	6.7	12.1	8.7
6週間	-	5.4	7.9	12.1	9.4
180°C					
3週間	-	3.5	4.8	12.8	11.2
6週間	-	3.1	4.1	8.9	13.3

【0147】

配合物22および23は、室温で1週間硬化させた後にGBMS基材上で測定した場合、最大の初期引張強度を有することが判明した。

【0148】

配合物22の配合物23に対する性能の比較は、本発明の組成物中に耐熱性付与剤テトラフルオロイソフタロニトリルを配合する利点を示す。

【0149】

アリルCAを含む配合物24および25も効果的であり、3および6週間の両方で100での熱エージング後に引張強度の増加が観察された。

【0150】

シアノアクリレート成分としてアリルCAを含む配合物26は、室温で1週間硬化させた後のGBMS基材で約16MPaの初期引張強度を有していた。引張強度は、100での3週間および6週間の加熱エージング後に改善した。さらに、前記配合物の引張強度は、120で3週間の熱エージング後に約23MPaであった。

【0151】

本発明を参照して使用される場合、“含む/含んでいる”および“有する/含んでいる”という語は、記述された特徴、整数、ステップまたは成分が存在することを特定するために使用されるが、1つまたは複数の他の特徴、整数、ステップ、成分またはそれらのグループの存在または追加を排除するものではない。

【0152】

明確にするために別個の実施形態の文脈で説明された本発明の特定の特徴は、単一の実施形態において、組み合わせて提供されてもよいことが理解される。逆に、簡潔のために、単一の実施形態の文脈で説明された本発明の様々な特徴は、別個にまたは任意の適切な

10

20

30

40

50

サブコンビネーションで提供されることもできる。

【図 1】

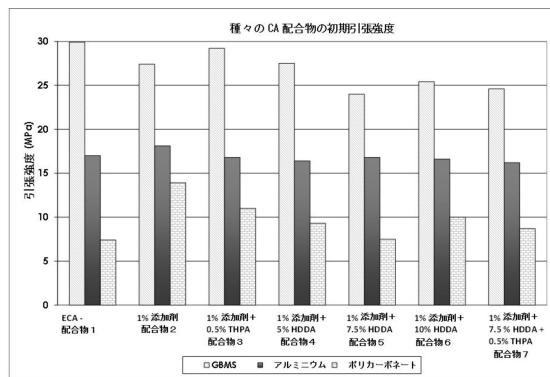


Figure 1

【図 3】

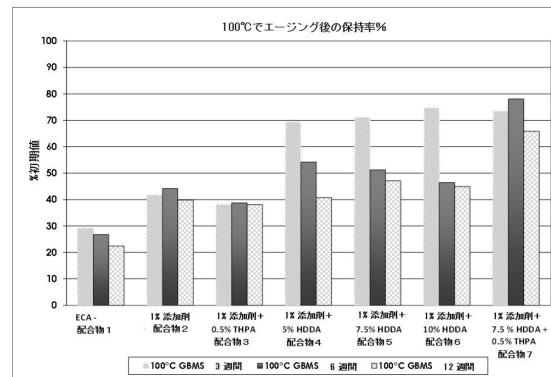


Figure 3

【図 2】

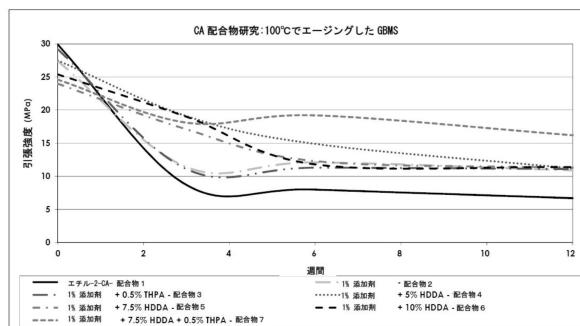


Figure 2

【図 4】

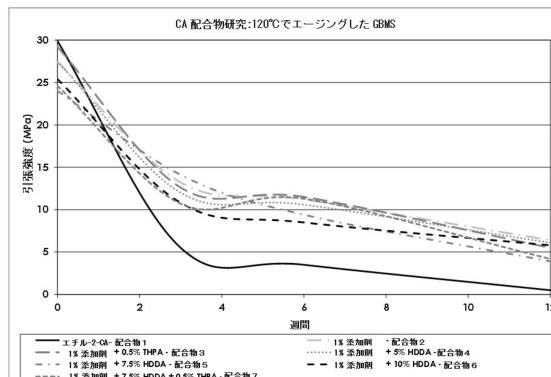


Figure 4

【図5】

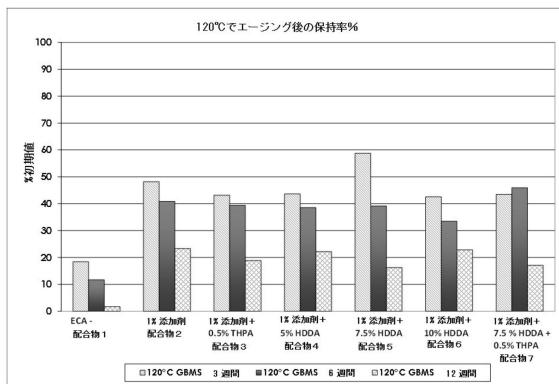


Figure 5

【図7】

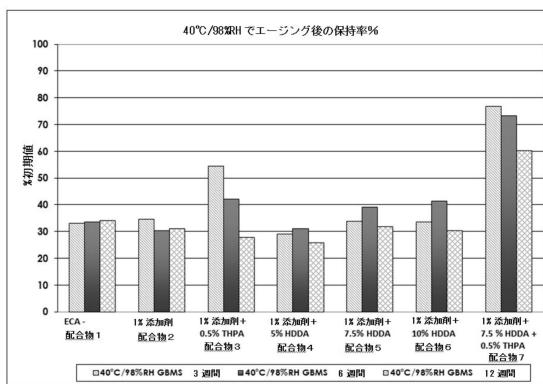


Figure 7

【図6】

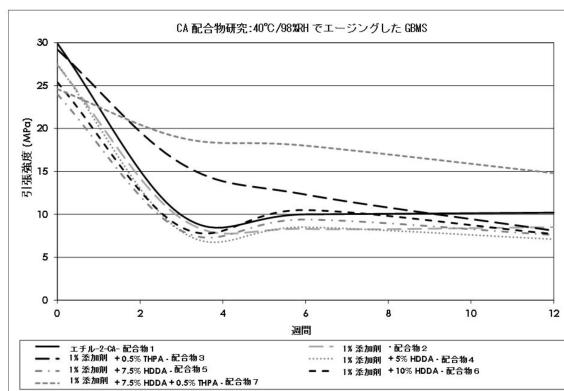
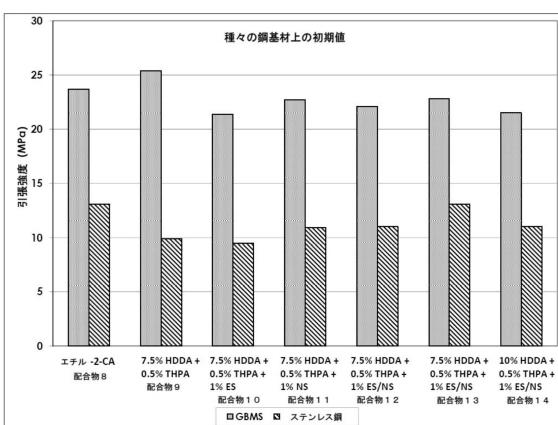
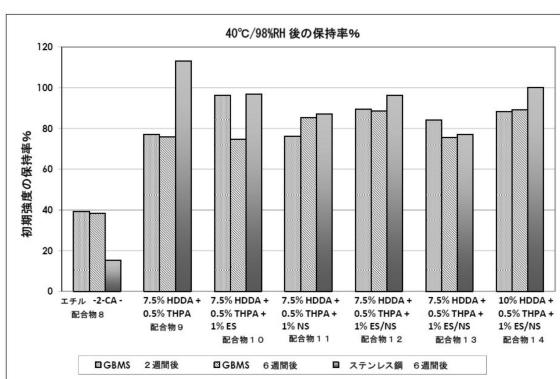


Figure 6

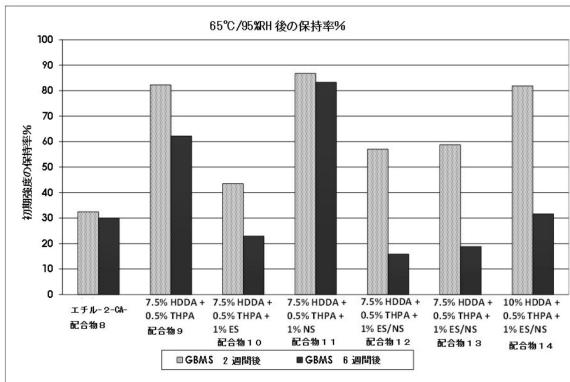
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 2/44 (2006.01) C 0 8 F 2/44 Z
C 0 8 F 255/02 (2006.01) C 0 8 F 255/02

(72)発明者 ロアン、マーク
アイルランド国 ダブリン 15 ブランチャーズタウン クロンシーラ ロード セント モク
タズ アベニュー 13
(72)発明者 ランパート、ロバート
アイルランド国 ダブリン州 ルーカン チャーベリー パーク 55
(72)発明者 オラニエル、セシル
アイルランド国 ダブリン州 スウォーズ ホリウェル ガーデンズ 66

審査官 武重 竜男

(56)参考文献 特表2009-500517 (JP, A)
国際公開第2009/115671 (WO, A1)
米国特許第08287687 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 0 0
C 0 8 F 2 / 0 0 - 3 0 1 / 0 0