

(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2004-522847
(P2004-522847A)

(43) 公表日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int.Cl.⁷

C09J 4/00
C09J 4/02
C09J 11/06
C09J 151/00
C09J 175/16

F 1

C09J 4/00
C09J 4/02
C09J 11/06
C09J 151/00
C09J 175/16

テーマコード(参考)

4 J O 4 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-570649 (P2002-570649)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月7日 (2002.3.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月8日 (2003.9.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2002/000865
 (87) 國際公開番号 WO2002/070620
 (87) 國際公開日 平成14年9月12日 (2002.9.12)
 (31) 優先権主張番号 01105349.3
 (32) 優先日 平成13年3月8日 (2001.3.8)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591147579
ジーカ シュバイツ アクチエンゲゼルシ
ヤフト
スイス国, ツェーハー-8048 チュー
リッヒ, チュッフェンビース 16-22
 (74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100089901
弁理士 吉井 一男
 (74) 代理人 100082898
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】製造が容易な(メタ)アクリル接着剤組成物

(57) 【要約】

(i) 好ましくは1種または複数のエステルである、エチレン型不飽和カルボン酸誘導体およびこのような誘導体の混合物から選択される少なくとも1種の反応性モノマー(A)、(ii)エチレン型不飽和基で官能化された、モル重量が1000~9000の範囲である少なくとも1種の液体エラストマー(B)、(iii)モノマー(i)に溶解せずに膨潤するコア-シェルポリマーである少なくとも1種の耐衝撃性改良剤(C)および(iv)少なくとも1種のフリーラジカル開始剤および少なくとも1種の触媒を含み、AとBの全量に対するBの量が15~60重量%であり、所望により前記開始剤または前記触媒が、それぞれ異なる成分またはペースト中に別々に存在する接着剤組成物が記載された。好ましくは、A、BおよびCの全量に対するCの量は5~30重量%である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

接着剤組成物であって、

(i) エチレン型不飽和カルボン酸誘導体およびこのような誘導体の混合物から選択される少なくとも1種の反応性モノマー(A)、

(ii) エチレン型不飽和基で官能化された、モル重量が1000～9000の範囲である少なくとも1種の液体エラストマー(B)、

(iii) モノマー(i)に溶解せずに膨潤するコア・シェルポリマーである少なくとも1種の耐衝撃性改良剤(impact modifier)、(C)および

(iv) 少なくとも1種のフリーラジカル開始剤および少なくとも1種の触媒を含み、AとBの全量に対するBの量が15～60重量%であり、所望により前記開始剤または前記触媒が、それぞれ異なる成分またはペースト中に別々に存在する接着剤組成物。10

【請求項 2】

AとBの全量に対するBの量が、15～40重量%である、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

A、BおよびCの全量に対するCの量が、5～30重量%である、請求項1または2に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

A、BおよびCの全量に対するCの量が、10～25重量%である、請求項1または2に記載の接着剤組成物。20

【請求項 5】

前記の少なくとも1種のエチレン型不飽和カルボン酸誘導体がエステルまたはエステルの混合物である、請求項1～4のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

前記反応性モノマーが(メタ)アクリルモノマーである、請求項1～5のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

前記反応性モノマーが、少なくとも50%のテトラヒドロフルフリルメタクリレートまたはメチルメタクリレートまたはその混合物を含む、請求項1～6のいずれかに記載の接着剤組成物。30

【請求項 8】

前記反応性モノマーAから生じるホモポリマーまたはコポリマーのガラス転移温度が40と140の間である、請求項1～7のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

前記液体エラストマー(B)が、

(メタ)アクリル官能化ブタジエン、イソブレン系ポリマーまたはブロックコポリマー、ポリエチレンポリオールまたはポリプロピレンポリオール、ジイソシアネートおよびヒドロキシ官能化工チレン型不飽和モノマーの合成により得られるPU-(メタ)アクリレートならびに

その混合物からなる群から選択される、請求項1～8のいずれかに記載の接着剤組成物。40

【請求項 10】

二重金属シアニド錯体触媒作用により得られる不飽和度が低くモル重量分布が狭いポリオールを用いる合成により前記PU-(メタ)アクリレートが得られる、請求項9に記載の接着剤組成物。

【請求項 11】

前記液体エラストマーが、(メタ)アクリル末端ブタジエンアクリロニトリルブロックコポリマーである、請求項9または10に記載の接着剤組成物。

【請求項 12】

前記開始剤が有機過酸化物、特に過酸化ベンゾイルであり、前記触媒が、第3アミン、遷50

遷金属の塩および遷移金属の錯体からなる群から選択され、特に前記触媒が、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジエチルトルイジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N-エトキシ化p-トルイジン、N-アルキルモルホリンまたはそれらの混合物からなる群から、あるいはコバルト、ニッケルおよび銅の塩および錯体ならびにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1~11のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項13】

接着改良剤、特に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルリン酸エステル、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、(3-メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシランおよび3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランまたはそれらのトリエトキシシランなどのシラン類、あるいは前記シラン類の混合物および/またはジ(メタ)アクリル酸ジルコニウムなどの接着改良剤を含む、請求項1~12のいずれかに記載の接着剤組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願のクロスレファレンス

本願は、その全体を参考することによりここに取り込む、2001年3月8日出願の欧州特許出願第01 105 349.3号の優先権を主張する。

本発明は、液体エラストマーおよび耐衝撃性改良剤を含む(メタ)アクリル系に基づく、
20 製造が容易な接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

メタクリル接着剤は、多くの接着用途に対して理想的な解決策となるような数多くの有利な特性を兼ね備えている。ポリウレタンまたはエポキシ等の他の化学作用に基づく接着剤に比べて、メタクリル接着剤では、比較的長い風乾時間およびその後の急速な強度増加が可能である。2成分系メタクリル接着剤は、混合後数分以内に取扱強さに達し、通常1時間もたたないうちに最終強度の80%を超える強度に達する。更に、メタクリル接着剤は、金属からABS、ポリエステル等のプラスティックに至るまで広範囲の支持体に、多くの場合前処理なしに、通常優れた接着力を示す。接着系が満たす必要がある主な要件の1つに結合の耐久性がある。多くの用途では、接着剤の柔軟性および耐衝撃性により長期性能が著しく上昇する。メチルメタクリレート、炭酸カルシウム等の不活性フィラー、触媒および過酸化物開始剤で処方された第一世代の2成分系(メタ)アクリル接着剤は脆性挙動を示し、これらの系の柔軟性および耐衝撃性を向上させる努力が過去に多くなってきた。

30

【0003】

柔軟性および耐衝撃性を向上させる前記努力の1つは、(メタ)アクリルモノマー中に溶解させた固体の非反応性エラストマーの添加に至った。このような組成物は、ゴム強化接着剤組成物と呼ばれている。前記エラストマーは室温で固体であり、大きな粒子または細粒として市販された。

40

【0004】

この手法は、米国特許第3,890,407号、米国特許第4,106,971号、米国特許第4,263,419号、米国特許第3,725,504号、米国特許第4,200,480号、米国特許第3,994,764号、欧州特許第0641846号等数件の特許文書に記載された。このような配合物の欠点は、ポリマーの粘度が高いため、極めて長い溶解時間の後でないと、あるいは押出機または混練機等の特殊装置がないと均一に混合できないことである。更にこの種の組成物は、前記非反応性熱可塑性ポリマーが溶解するようにモノマーまたはモノマー混合物を選択しなければならないという制限を欠点として有する。実際的には、メチルメタクリレートが高い溶解性を有する唯一のモノマーであり、したがって最大30%のポリマー含量を有するポリマーインモノマー組成物を与える唯

50

ーのモノマーである。メチルメタクリレート等のこのような低モル質量モノマーには強烈な臭気があり、可燃性が高い。この手法から得られるポリマーインモノマー組成物は、ゴムのような糸を引くコンシステンシーおよび取扱いを困難にする高粘度を有する。混合物の高粘度により、限られた量のフィラーしか使用できず配合物が高価になる。高粘度は、支持体の濡れを制限するので、配合物の接着も制限している。結局、特に低温における耐衝撃性が低い。

【0005】

多相モルフォロジーを有する（コア・シェルポリマーを含む）接着剤も更に知られている。ガラス転移温度が低い分散したゴム相を有する複合材料が優れた耐衝撃性を有することは知られている。多相モルフォロジーはコア・シェルポリマーで得られる。コア・シェルポリマーは、最も外側の剛直な熱可塑性ポリマーにグラフトした架橋アクリル系またはブタジエン系エラストマーコア相ポリマーからなる。このようなコア・シェルポリマーは、PVC等の特定のポリマー系において耐衝撃性改良剤として主に使用された。架橋したコアのため、このようなポリマーはモノマーに溶解せず、膨潤するのみである。このようなコア・シェルポリマーは例えば米国特許第3,985,703号および米国特許第6,985,704号に記載され、コア・シェルポリマーを用いた多相モルフォロジーを有する接着剤組成物は欧州特許第0087304号に記載された。

【0006】

この手法は、これらの組成物が高い耐衝撃性を有するものの、破断点伸びが低いという制限を欠点として有する。

【0007】

他の公知の手法は、モノマーと容易に混合して均一な液体を形成する液体の低モル質量エラストマーの添加である。数多くの特許文書が、系の柔軟性を増すためのこのような手法を記載しており、すなわち米国特許第4,769,419号；米国特許第4,331,765号；および欧州特許第0,561,352号がモノマーと液体ゴムとの混合物を開示している。

【0008】

独国特許第2,610,423号；米国特許第4,439,600号；欧州特許第0,640,672号；独国特許2,319,637号；米国特許第4,223,115号はモノマーとアクリル官能性ポリウレタンとの混合物を開示している。米国特許第4,223,115号では、配合物が、溶解した固体のエラストマー、例えばNBR（ニトリル・ブタジエン・ゴム）、ポリクロロブレンを所望により含んでいる。

【0009】

この手法の限界点は、これら組成物のすべてが、特に低温における耐衝撃性を欠いていることである。

【0010】

固体のエラストマー、コア・シェルポリマーおよびモノマーの組合せも公知である。固体のエラストマー、コア・シェルポリマーおよびモノマーの組合せは、米国特許第4,942,201号および米国特許第5,206,288号に記載された。溶解したエラストマーは接着剤に柔軟性を与え、分散したコア・シェルグラフトコポリマーは低温においても高い耐衝撃性を確実にする。現況技術に見られる前記3成分の比は、

モノマー：固体エラストマー：コア・シェルポリマー = A : B : C

A + B 中の B = 5 % ~ 20 % または 10 % ~ 35 % であり、他の文書では

A + B + C 中の C = 10 % ~ 30 % である。

【0011】

このような組成物は、固体のエラストマーのみよりも耐衝撃性が改善された点を除けば、モノマー中の固体と同様な限界を示す。

【0012】

現況技術のこのような系はすべて、柔軟性および / または耐衝撃性に関して限界のある特性を有し、あるいはそれらは製造が困難である。

10

20

30

40

50

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0013】**

したがって、本発明の目的は、良好な柔軟性および耐衝撃性を有し、更に製造が容易な接着剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0014】**

接着剤組成物が

(i) 好ましくは1種または複数のエステルである、エチレン型不飽和カルボン酸誘導体およびこのような誘導体の混合物から選択される少なくとも1種の反応性モノマー(A) 10

、
(ii) エチレン型不飽和基で官能化された、モル重量が1000~9000の範囲である少なくとも1種の液体エラストマー(B)、

(iii) モノマー(i)に溶解せずに膨潤するコア-シェルポリマーである少なくとも1種の耐衝撃性改良剤(C)および

(iv) 少なくとも1種のフリーラジカル開始剤および少なくとも1種の触媒を含み、AとBの全重量に対するBの量が15~60重量%であり、所望により前記開始剤または前記触媒が、それぞれ異なる成分またはペースト中に別々に存在する場合、非常に良好な柔軟性および耐衝撃性を有する接着剤組成物が得られることが驚くべきことに見いだされた。
。

20

【0015】

Cは、A、BおよびCの全重量に対して、5~30重量%の量で存在することが好ましい。
。

【発明を実施するための最良の形態】**【0016】**

上述のとおり、接着剤組成物が

(i) 好ましくは1種または複数のエステルである、エチレン型不飽和カルボン酸誘導体およびこのような誘導体の混合物から選択される少なくとも1種の反応性モノマー(A) 30

、
(ii) エチレン型不飽和基で官能化された、モル重量が1000~9000の範囲である少なくとも1種の液体エラストマー(B)、

(iii) モノマー(i)に溶解せずに膨潤するコア-シェルポリマーである少なくとも1種の耐衝撃性改良剤(C)および

(iv) 少なくとも1種のフリーラジカル開始剤および少なくとも1種の触媒を含み、AとBの全重量に対するBの量が15~60重量%であり、所望により前記開始剤または前記触媒が、それぞれ異なる成分またはペースト中に別々に存在する場合、非常に良好な柔軟性および耐衝撃性を有する本発明の接着剤組成物が得られる。

30

【0017】

コア-シェルポリマーCは、A、BおよびCの全重量に対して、5~30重量%の量で存在することが好ましい。

40

【0018】

所望により、前記組成物は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルリン酸エステル、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、(3-メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシランおよび3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランまたはそれらのトリエトキシシラン等のシラン類、あるいは前記シラン類の混合物および/またはジ(メタ)アクリル酸ジルコニウム等の接着促進剤を少なくとも1種更に含んでいてもよい。

【0019】

はるかに好ましい実施形態において、本発明の接着剤組成物は、以下の量で成分A、BおよびCを含む：AとBの全重量に対するBの量が15~40重量%およびA、BおよびCの全重量に対するCの量が10~25重量%。

50

【0020】

反応性モノマー(A)は、好ましくはエステルであり、特に遊離のカルボキシレートまたはカルボン酸基等の水素結合形成につながる基を全く持たないエステルである。好ましいエステルは、(メタ)アクリル酸エステル、特に直鎖または分岐鎖または鎖状 C₁ - C₆ - アルキルエステルあるいは複素環または芳香環エステルである。はるかに好ましいエステルは、メチルメタクリレート(MMA)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート(THFMA)、シクロヘキシリメタクリレート(CHMA)および鎖状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(CTFA)、イソポルニルメタクリレート(IBMA)、ベンジルメタクリレート(BMA)、ジシクロペンタジエニルオキシエチルメタクリレート(DCPOEMA)、t-ブチルメタクリレート(tBMA)、イソポルニルアクリレート(IBH)、ジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレート(DHDCPA)である。
10

【0021】

フリーラジカル開始剤の例は、有機過酸化物、特に過酸化ベンゾイルであり、触媒の例は、第3アミンおよび/または遷移金属の塩および/または錯体である。第3アミンの例は、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジエチルトルイジン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N-エトキシ化p-トルイジン、N-アルキルモルホリンまたはそれらの混合物であり、遷移金属の塩および錯体の例は、コバルト、ニッケルおよび/または銅の塩および錯体である。

【0022】

本発明の好ましい接着剤組成物は、反応性モノマーが少なくとも50%(メタ)アクリルモノマーを含み、前記(メタ)アクリルモノマーの少なくとも50%がテトラヒドロフルフリルメタクリレートまたはメチルメタクリレートまたはその混合物である組成物である。はるかに好ましい実施形態において、反応性モノマー(複数可)の少なくとも50%がテトラヒドロフルフリルメタクリレートまたはメチルメタクリレートまたはその混合物である。
20

【0023】

前記反応性モノマーAから生じるホモポリマーまたはコポリマーが、約40～約140のガラス転移温度を有することも好ましい。

【0024】

液体エラストマー(B)に関して、前記エラストマーは、(メタ)アクリル官能化ブタジエン、イソブレン系ポリマーまたはブロックコポリマー、ポリエチレンポリオールまたはポリプロピレンポリオール、ジイソシアネートおよびヒドロキシ官能化工チレン型不飽和モノマーの合成により得られるPU-(メタ)アクリレートならびに
その混合物からなる群から選択されることが好ましい。
30

【0025】

好ましいPU(メタ)アクリレートは、二重金属シアニド錯体触媒作用により得られる不飽和度が低くモル重量分布が狭いポリオール(Accrilm polyol)を用いる合成により得られる。(メタ)アクリル末端ブタジエンアクリロニトリルブロックコポリマーも同様に液体エラストマーとして好ましい。
40

【0026】

耐衝撃性改良剤(C)は、モノマーに溶解せずに膨潤するコア-シェルポリマーである。好適なコア-シェルポリマーは、剛直な熱可塑性シェル相ポリマーにグラフトした架橋アクリル系またはブタジエン系エラストマーコア相ポリマーを含む。

【0027】

本発明の組成物は、好ましくは少なくとも1種の有機または無機フィラーあるいはチキソトロープ剤等の当業者に公知の更なる成分を含んでもよい。前記組成物は、安定剤、添加剤、強化剤、接着促進剤、消泡剤、増粘剤、可塑剤、湿潤剤、ワックス化合物、架橋剤、抑制剤等の更なる物質を含んでもよい。このような追加の物質は当業者によく知られてい
50

る。抑制剤の例としては、例えばハイドロキノン、メチルハイドロキノン、*t*-ブチル-*p*-クレゾールがあり、チキソトロープ剤の例としては例えばエーグルがある。

【0028】

本発明の組成物は、例えば上述の好ましい開始剤／触媒とともに好気的使用のために設計されることが通例であり、それが好ましい。

【0029】

本発明の組成物は、短時間で容易に製造可能である。ペーストのコンシスティンシーを最適化するためには、通常反応性モノマーAの1部のみ、通常約半量で開始し、後の段階で第2部を添加することが有利であることがわかった。

【0030】

通常の手順は以下のとおりである。反応性モノマーAの第1部（粘度が許せば全量）、液体エラストマーBおよび触媒および／または開始剤Dを加熱および攪拌しながら均一の塊が得られるまで混合する（約60で約30分間）。次いで、耐衝撃性改良剤Cの全量を一度に加え、混合物を更に約30分間攪拌する。最後に、反応性モノマーAの第2部を加え、組成物を真空下で更に約30分間攪拌する。

【0031】

触媒または開始剤Dの少なくとも片方が非反応性形態でない限り、最初に例えば加熱により活性化しなくてはいけないので、通常触媒または開始剤Dのいずれかを別の成分にいれて与える。

【0032】

本発明を実施例により更に説明する。しかし、実施例はいかなる方法でも本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0033】

組成物の調製

実施例に使用する成分を以下のとおり識別する。

M M A	メチルメタクリレート	
T H F M A	テトラヒドロフルフリルメタクリレート	
C H M A	シクロヘキシルメタクリレート	
C N 9 6 5	クレイバレー（Cray Valley）社製の分子量5600の脂肪族ポリウレタンアクリレート	30
ハイカー（Hycar）V T B N X 1 3 0 0 X 3 3	B F グッドリッヂ（Goodrich）社製のアクリル官能化ブタジエン-アクリロニトリルブロックコポリマー	
パラロイド（Paraloid）E X L 2 6 0 0	ロームアンドハース（Rohm and Haas）社製のコア-シェルポリマー	
p - トルイジン N , N - ビス（2 - ヒドロキシエチル） - p - トルイジン		
B P O ベースト フタレート可塑剤に過酸化ベンゾイルが40%含まれるペースト		
実施例1～7の接着剤組成物を処方するために使用した成分およびそれらの量を表1に列記する。		

【0034】

組成物を以下のとおり製造する。反応性モノマーAの半量、液体エラストマーBおよび触媒Dを、攪拌機、加熱装置および真空装置を備えた容器に加える。加熱装置のスイッチを入れ、均一な塊が得られるまで混合物を60で約30分間攪拌する。次いで、加熱スイッチを切り、耐衝撃性改良剤Cの全量を一度に加え、混合物を約30分間攪拌する。最後に反応性モノマーAの残量を加え、組成物を真空下で約30分間攪拌する。

【0035】

例えば実施例2の組成物1kgを作製するためには、上述の手順を以下のとおり適用する。アンカースターラーならびに加熱および真空装置を備えた1kgの実験室用溶解器に、265gのテトラヒドロフルフリルメタクリレートを260gのハイカーおよび10gのp - トルイジンとともに加える。加熱スイッチを入れ、均一な塊が得られるまで60で

10

20

40

50

約30分間混合物を攪拌する。次いで、加熱スイッチを切り、200gのパラロイドEX-L 2600を一度に加え、混合物を約30分間攪拌する。最後に、更に265gのテトラヒドロフルフリルメタクリレートを加え、真空下で約30分間攪拌する。

【0036】

4%のBPOペーストを加え、接着剤を硬化させた。

【0037】

硬化させた接着剤で得られた試験結果も表1に列記する。

【0038】

接着剤の試験を以下のとおり行った。

【0039】

10

試験手順

引張り強度および伸び(DIN 53504)

接着剤を硬化させて、約2.5mmの厚さのシートを形成し、それから引張りダンベル型試験片を切り抜いた。室温での測定には毎分200mmの速度で応力-歪試験を実施した。

衝撃強さすなわちシャルピー試験(DIN 53453)

長さ11.8cm、幅12cmおよび高さ9.5cmの接着剤の試験片を用いて接着剤の衝撃強さを試験した。15kgの振り子を使用して記載温度において衝撃強さを測定した。

【0040】

20

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	記号
MMA	57			43	70		70	A
THFMA		53	18			80		
CHMA			41					
EHA	0		7					
CN 965	18			43	7			B
Hycar VTB X 1300 X33		26	20			19		
Paraloid E XL 2600	23	20	14	13	22		29	
p-トルイジン	1	1	1	1	1	1	1	D
B/A+Bの%	24	33	23	50	9	19	0	
引張り強度(MPa)	18	9	15	11	34	15	21	
破断点伸び(%)	135	210	155	219	19	140	28	
-20°Cでの衝撃強さ (mmJ/mm²)	35	40	25	30	25	<1	<5	

30

40

【0041】

実施例1~4は、高い伸びおよび低温に対する耐性を有する接着剤を与える組成物である。実施例5は少なすぎる液体エラストマーを用いてつくられ、良好な低温耐衝撃性を有するが、伸びが低すぎる接着剤が得られる。実施例6では、コア・シェルポリマーを全く含

50

まない配合物が示された。伸びは高いが、低温での前記物質の耐衝撃性は低い。実施例7は、コア・シェルポリマーのみ含み液体エラストマーを全く含まない組成物であり、伸びが低いだけでなく耐衝撃性も低下している。この配合物は液体エラストマーを全く含まないので（少量のエラストマーを含む実施例5と比較して）、ポリマーマトリックスと耐衝撃性改良剤との界面が、マトリックスから耐衝撃性改良剤へエネルギーを移すのに充分なほどコヒーレントではない。

【0042】

本発明の現在好ましい実施形態を示し説明したが、本発明がそれらに限定されず、以下の請求項の範囲内で様々に具体化および実施できることを明確に理解されたい。

【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

(10) International Publication Number
WO 02/070620 A1

(51) International Patent Classification⁷: C09J 4/06. (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, IIR, IU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/IB02/00865

(22) International Filing Date: 7 March 2002 (07.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
01105349.3 8 March 2001 (08.03.2001) EP(71) Applicant (for all designated States except US): **SIKA AG, VORM. KASPAR WINKLER & CO.**, [CH/CH], Tüllikenwies 16-22, CH-8048 Zürich (CH).

(81) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BI, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), European patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BI, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **DE COOMAN, Ria** [BE/CH]; Sonnega, CII-631 Hünikenberg (CH); **MEYER, Werner, R.** [CH/CH]; Binderstrasse 62, CH-8702 Zollikon (CH).

Published:
*with international search report
 before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

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.

**WO 02/070620 A1**

(54) Title: EASY TO MANUFACTURE METI(ACRYLIC) ADHESIVE COMPOSITIONS

(57) **Abstract:** Described are adhesive compositions comprising: (i) at least one reactive monomer (A) selected from ethylenically unsaturated carboxylic acid derivatives and mixtures of such derivatives, said one or more derivatives preferably being one or more esters, (ii) at least one liquid elastomer in a molar weight range of 1000 - 9000 which is functionalized with ethylenically unsaturated groups (B), (iii) at least one impact modifier (C) that is a core shell polymer that does not dissolve but swells in the monomer (i), and (iv) at least one free radical initiator and at least one catalyst, whereby the amount of B referred to the total amount of A+B is 15 to 60 % by weight, and whereby optionally either said initiator, or said catalyst is present separately, in a further component or paste, respectively. Preferably the amount of C referred to the total amount of A+B+C = 5 - 30 % by weight.

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

1

Easy to Manufacture Meth(acrylic) Adhesive Compositions

5 Cross References to Related Applications

This application claims the priority of European patent application no. 01 105 349.3, filed March 8, 2001, the disclosure of which is incorporated herein 10 by reference in its entirety.

Technical Field

The present invention relates to easy to 15 manufacture adhesive compositions based on meth(acrylic) systems comprising a liquid elastomer and an impact modifier.

20 Background Art

Methacrylic adhesives combine a number of advantageous properties that make them the ideal solution for many bonding applications. Compared to adhesives based on other chemistries like polyurethanes or epoxies 25 they allow for a relatively long open time with a subsequent fast build-up of strength. Two component methacrylic adhesives reach handling strength within minutes after mixing, and over 80% of the final strength is usually reached within less than an hour. Furthermore, 30 they usually show an excellent adhesion on a wide range of substrates from metals to plastics, like ABS, polyesters, etc. often without pre-treatment. One major requirement an adhesive system needs to fulfill is the durability of the bond. In many applications the long-term performance is significantly increased by the 35 flexibility and the impact resistance of the adhesive. While the two-component meth(acrylic) adhesives of the

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

2

first generation, formulated with methyl methacrylate, inert fillers e.g. calcium carbonate, catalysts and peroxide initiators show brittle behavior, many efforts have been made in the past to improve flexibility and impact resistance of these systems.

One of said efforts to improve flexibility and impact resistance led to the addition of solid non-reactive elastomers that are dissolved in the meth(acrylic) monomers. Such compositions are called rubber-toughened adhesive compositions. The elastomers are solids at room temperature, and commercially available as large particles or granulates.

This approach is described in several patent documents, such as: US 3,890,407, US 4,106,971, US 4,263,419, US 3,725,504, US 4,200,480, US 3,994,764, EP 0 641 846. The disadvantage of such formulations is that they can only be mixed homogeneously after extremely long dissolving times, or with special equipment like extruders or kneaders due to the high viscosity of the polymer. Moreover, this type of compositions suffers from the limitation that the monomer, or the monomer mixture, must be chosen such that the non-reactive thermoplastic polymer is soluble therein. Practically, methyl methacrylate is the only monomer with high dissolving properties, and thus the only monomer that allows a polymer-in-monomer composition with up to 30% polymer content. Such low molar mass monomers, like methyl methacrylate, have a strong odor and are highly flammable. Polymer-in-monomer compositions resulting from this approach have a rubbery, stringy consistency and a high viscosity that makes their handling difficult. Due to the high viscosity of the mixture, only a limited amount of fillers can be used making the formulation expensive. A high viscosity is also limiting the adhesion of the formulation, as it limits the wetting of the substrate. Finally, the impact resistance, especially at low temperatures, is low.

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

3

Further known are adhesives with multi phase morphology (with core-shell polymers). It is known that composites with a dispersed rubbery phase with a low glass transition temperature have a superior impact resistance. The multi phase morphology can be obtained with core-shell polymers. Core-shell polymers consist of cross-linked acrylic based or butadiene based elastomeric core phase polymers which are grafted onto an outermost rigid thermoplastic polymer. Such core-shell polymers are primarily used as impact modifiers in certain polymer systems like PVC. Because of the cross-linked core such polymers do not dissolve but only swell in the monomers. Such core-shell polymers are e.g. described in US 3,985,703 and US 6,985,704, and adhesive composition with multi phase morphology using core-shell polymers are described in EP 0 087 304.

This approach, however suffers from the limitations that, although these compositions have a high impact-resistance, their elongation at break is low.

Another known approach is the addition of liquid, low- molar mass elastomers that mix easily with the monomers to form homogeneous liquids. A number of patent documents describe such approach to increase the flexibility of the systems, namely US 4,769,419; US 4,331,765; EP 0,561,352 disclosing mixtures of monomer and liquid rubber.

DE 2,610,423; US 4,439,600; EP 0,640,672; DE 2,319,637; US 4,223,115 disclose mixtures of monomer and acrylic functionalised polyurethane. In US 4,223,115 the formulation optionally contains a dissolved solid elastomer, e.g. NBR (nitrile-butadiene-rubber), polychloroprene.

The limitation of this approach is that all these compositions lack impact resistance, especially at low temperatures.

Also already known are combinations of solid elastomers, core-shell polymers and monomers.

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

4

Combinations of solid elastomers and core-shell polymers and monomers are described in US 4,942,201 and US 5,206,288. The dissolved elastomer provides the adhesive with flexibility and the dispersed core-shell graft co-
5 polymer insures a high impact resistance also at low temperatures. The ratios of the three components found in the state of the art are

monomers: solid elastomers: core-shell
polymers = A:B:C
10 B in A+B = 5% - 20% or 10% - 35%, and - in
another document -
C in A+B+C = 10% - 30%.

Such compositions show the same limitations
15 as solids in monomers with the exception that they provide improved impact resistance over solid elastomers alone.

All these systems of the state of the art have limited properties with regard to flexibility and/or
20 impact resistance, or they are difficult to manufacture.

Disclosure of the Invention

25 Hence, it is a general object of the invention to provide an adhesive composition with good flexibility and impact resistance that is furthermore easy to manufacture.

It has now surprisingly been found that
30 adhesive compositions with very good flexibility and impact resistance are obtained if they comprise
(i) at least one reactive monomer (A)
selected from ethylenically unsaturated carboxylic acid derivatives and mixtures of such derivatives, said one or
35 more derivatives preferably being one or more esters,

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

5

- (ii) at least one liquid elastomer in a molar weight range of 1000 - 9000 which is functionalized with ethylenically unsaturated groups (B),
5 (iii) at least one impact modifier (C) that is a core shell polymer that does not dissolve but swells in the monomer (i), and
(iv) at least one free radical initiator and at least one catalyst,
whereby the amount of B based on the total
10 weight of A + B is 15 to 60 % by weight, and
whereby optionally either said initiator, or
said catalyst is present separately, in a further
component or paste, respectively.
Preferably C is present based on the total
15 weight of A+B+C in an amount of 5 to 30 % by weight.

Modes for Carrying Out the Invention

As already mentioned above, the inventive
20 adhesive compositions with very good flexibility and impact resistance are obtained if they comprise
(i) at least one reactive monomer (A)
selected from ethylenically unsaturated carboxylic acid derivatives and mixtures of such derivatives, said one or
25 more derivatives preferably being one or more esters,
(ii) at least one liquid elastomer in a molar weight range of 1000 - 9000 which is functionalized with ethylenically unsaturated groups (B),
(iii) at least one impact modifier (C) that
30 is a core shell polymer that does not dissolve but swells in the monomer(i), and
(iv) at least one free radical initiator and at least one catalyst,
whereby the amount of B based on the total
35 weight of A+B is 15 to 60 % by weight, and

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

6

whereby optionally either said initiator, or said catalyst is present separately, in a further component or paste, respectively.

Preferably the core shell polymer C is 5 present based on the total weight of A+B+C in an amount of 5 to 30 % by weight.

Optionally the composition can further comprise at least one adhesion promotor like (meth)acrylic acids, (meth)acrylic phosphate esters, 10 silanes such as 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, (3-methacryloyloxypropyl)trimethoxysilane and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane or the respective triethoxysilanes, or mixtures of said silanes, and/or Zn di(meth)acrylates.

15 In a much preferred embodiment, the adhesive composition of the present invention comprises the components A, B, and C in the following amounts:

B based on the total weight of A+ B in an amount of 15 - 40 % by weight, and

20 C based on the total weight of A+B+C in an amount of 10 to 25 % by weight.

The reactive monomers (A), preferably are esters, in particular esters that have no groups leading to hydrogen bond formation such as free carboxylate or 25 carboxylic acid groups. Preferred esters are (meth)acrylic esters, in particular linear or branched or cyclic C₁-C₆-alkyl esters or heterocyclic or aromatic esters. Much preferred esters are methylmethacrylate (MMA), tetrahydrofurfurylmethacrylate (THFMA), 30 cyclohexylmethacrylate (CHMA), and cyclic trimethylolpropane formal acrylate (CTFA), isobornylmethacrylate (IBMA), benzylmethacrylate (BMA), dicyclopentadienylmethacrylate (DCPOEMA), t-butylmethacrylate (tBMA), isobornylacrylate (IBH), 35 dihydrodicyclopentadienylacrylat (DHDCPA).

Examples for free radical initiators are organic peroxides, in particular benzoylperoxide, and

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

7

examples for catalysts are tertiary amines and/or salts and/or complexes of transition metals. Examples for tertiary amines are N,N-dimethylaniline, N,N-dimethyl-p-toluidine, N,N-diethylaniline, N,N-diethyltoluidine, N,N-
5 bis(2-hydroxyethyl)-p-toluidine, N-ethoxylated p-toluidine, N-alkylmorpholine or mixtures thereof, and examples for the salts and complexes of transition metals are salts and complexes of cobalt, nickel and/or copper.

Preferred adhesive composition of the present
10 invention are compositions wherein the reactive monomer comprises at least 50 % of (meth)acrylic monomer, and whereby at least 50 % of said (meth)acrylic monomer is tetrahydrofurfuryl methacrylate or methyl methacrylate or mixture thereof. In a much preferred embodiment, at least
15 50 % of the reactive monomer(s) is tetrahydrofurfuryl methacrylate or methyl methacrylate or mixture thereof.

It is also preferred that the homo- or copolymers resulting from said reactive monomers A have a glass transition temperature of from about 40°C to about
20 140°C.

With regard to the liquid elastomer (B), said elastomer is preferably chosen from the group consisting of

~ (meth)acrylic functionalized butadiene,
25 isoprene based polymers or block-copolymers, and
- PU-(meth)acrylate obtainable through the syntheses of a polyethylene polyol or polypropylene polyol, a diisocyanate and a hydroxy functionalized ethylenically unsaturated monomer, and
30 - mixtures thereof.

A preferred PU (meth)acrylate is obtainable through a synthesis using polyols with low unsaturation and narrow molar weight distribution as obtainable through double metal cyanide complex catalysis (Acclaim
35 polyols). As well preferred as liquid elastomers are (meth)acrylic terminated butadiene acrylonitrile block copolymers.

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

8

The impact modifier (C) is a core shell polymer which does not dissolve, but swells in the monomer. Suitable core-shell polymers contain a cross-linked acrylic or butadiene based elastomeric core phase 5 polymer which is grafted onto a rigid thermoplastic shell phase polymer.

The compositions of the present invention can comprise further components well known to the skilled person such as preferably also at least one organic or 10 inorganic filler or thixotropic agent. The compositions can also comprise further substances, such as stabilizers, additives, toughening agents, adhesion promoters, defoaming agents, thickeners, plasticizers, wetting agents, wax compounds, cross-linking agents, 15 inhibitors etc. Such additional substances are known to the skilled person. Examples for inhibitors are e.g. hydrochinone, methylhydroquinone, t-butyl-p-cresol and for thixotropic agents e.g. Aerosil.

The compositions of the present invention 20 usually and preferably are designed for aerobic use, e.g. with the preferred initiators/catalysts described above.

The compositions of the present invention can be easily manufactured in a short time. To optimize the consistency of the paste it has proved to be advantageous 25 to usually start with only part, usually about half of the amount of reactive monomer A and to add the second part at a later stage.

A usual procedure is as follows: A first part (or if viscosity allows it all) of reactive monomer A, 30 the liquid elastomer B and catalyst and/or initiator D are mixed under heating and stirring until a homogenous mass is obtained (at a temperature of about 60°C for about 30 minutes). Then the whole amount of impact modifier C is added at once, and the mixture is stirred 35 for approx. another 30 minutes. Finally, the second part of reactive monomer A is added and the composition is stirred for another about 30 minutes under vacuum.

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

9

Usually either the catalyst or the initiator D are provided in a separate component unless at least one of them is present in a non-reactive form so that it has first to be activated, e.g. by heating.

5 The invention is now further described by means of examples. Said examples, however, shall not limit the scope of the present invention in any way.

10

Examples**Preparation of compositions**

The components used in the examples are identified as:

15

MMA Methyl methacrylate
THFMA Tetrahydrofurfuryl methacrylate
CHMA Cyclohexyl methacrylate
CN 965 aliphatic polyurethane-acrylate
20 with a MW 5600 from Cray Valley
Hycar VTBNX acrylic functionalized butadiene-
1300 X33 acrylo nitrile blockcopolymer from
BFGoodrich

25

Paraloid EXL 2600 core shell polymer from Rohm and Haas

p-Toluidine N,N-bis(2-hydroxyethyl)-p-toluidine

30

BPO Paste a paste of 40 % benzoyl peroxide in
phthalate plasticizer

The components used to formulate the adhesive compositions of Examples 1 to 7 and their amounts are listed in Table 1.

35

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

10

The composition was produced as follows:

- Half the amount of reactive monomer A, the liquid elastomer B and catalyst D are added to a vessel equipped with a stirrer, a heating device and a vacuum device. The heating is turned on, and the mixture is stirred for about 30 minutes at 60°C until a homogenous mass was obtained. Then, the heating is turned off, the whole amount of the impact modifier C is added at once, and the mixture is stirred for approx. 30 minutes.
- Finally, the remaining amount of reactive monomer A is added and the composition stirred for about 30 minutes under vacuum.

For 1 kg of the composition of e.g. Example 2
the above described procedure was applied as follows:

- 265 g of tetrahydrofurfuryl methacrylate are added together with 260 g of Hycar and 10 g of p-toluidine into a 1 kg lab dissolver equipped with an anchor stirrer and a heating and vacuum device. The heating is turned on and the mixture is stirred for about 30 minutes at 60°C until a homogenous mass is obtained. Then the heating is turned off, 200 g of Paraloid EXL 2600 are added at once, and the mixture is stirred for approx. 30 minutes. Finally, another 265 g of tetrahydrofurfuryl methacrylate are added and stirred for about 30 minutes under vacuum.

The adhesives were cured by adding 4 % of the BPO paste.

- The test results obtained for the cured adhesives are also listed in Table 1.

The adhesives were tested as follows:

35

Test procedures:**Tensile strength and Elongation (DIN 53504)**

The adhesive was cured to form a sheet of approximately 2.5 mm thickness from which tensile test dumbbells were cut. The stress-strain tests were performed using a rate of 200 mm per minute for measurements at room temperature.

Impact Test or Charpy Test (DIN 53453)

The impact strength of the adhesive was tested using adhesive bars of 11.8 cm length, 12 cm width and 9.5 cm height. The impact strength was measured at the indicated temperature with a pendulum of 15 kg

15

Table 1

	<i>Ex 1</i>	<i>Ex 2</i>	<i>Ex 3</i>	<i>Ex 4</i>	<i>Ex 5</i>	<i>Ex 6</i>	<i>Ex 7</i>	<i>Designation</i>
MMA	57			43	70		70	A
THFMA		53	18			80		
CHMA			41					
EHA	0		7					
CN 965	18			43	7			B
Hycar VTBNX 1300 X33		26	20			19		
Paraloid EXL 2600	23	20	14	13	22		29	
p-Toluidine	1	1	1	1	1	1	1	D
%B/A+B	24	33	23	50	9	19	0	
TS [Mpa]	18	9	15	11	34	15	21	
EaB [%]	135	210	155	219	19	140	28	
Impact at -20°C [mmJ/mm²]	35	40	25	30	25	<1	<5	

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

12

Examples 1 to 4 are compositions which provide adhesives with a high elongation and resistance to low temperatures. Example 5 is made by using a too low amount of liquid elastomer which results in an adhesive 5 with a good low temperature impact resistance, but with a too low elongation. In example 6, a formulation is represented which does not contain any core-shell polymer. Although the elongation is high, the impact resistance of the material at low temperatures is low. 10 Example 7, which is a composition containing only core shell polymer and no liquid elastomer, has not only a low elongation but also a reduced impact resistance. As this formulation does not contain any liquid elastomer (compared with example 5 which contains a low amount of 15 elastomer), the interface between polymer matrix and the impact modifier is not coherent enough to transfer the energy from the matrix onto the impact modifier.

While there are shown and described presently preferred embodiments of the invention, it is to be distinctly understood that the invention is not limited thereto but may be otherwise variously embodied and practiced within the scope of the following claims.

Claims

1. An adhesive compositions comprising
 - (i) at least one reactive monomer (A)
5 selected from ethylenically unsaturated carboxylic acid derivatives and mixtures of such derivatives,
 - (ii) at least one liquid elastomer in a molar weight range of 1000 - 9000 which is functionalized with ethylenically unsaturated groups (B),
10 (iii) at least one impact modifier (C) that is a core shell polymer that does not dissolve but swells in the monomer (i), and
(iv) at least one free radical initiator and at least one catalyst,
15 whereby the amount of B based on the total mount of A+B is 15 to 60 % by weight, and whereby optionally either said initiator, or said catalyst is present separately, in a further component or paste, respectively.
 - 20 2. The adhesive composition of claim 1 wherein the amount of B based on the total amount of A+B is 15 - 40 % by weight.
 3. The adhesive composition of claim 1 or 2 wherein the amount of C based on the total amount of
25 A+B+C is 5 - 30 % by weight.
 4. The adhesive composition of claim 1 or 2 wherein the amount of C based on the total amount of A+B+C is 10 - 25 % by weight.
 5. The adhesive composition of anyone of the
30 preceding claims, wherein said at least one ethylenically unsaturated carboxylic acid derivative is an ester or a mixture of esters.
 6. The adhesive composition of anyone of the preceding claims, wherein the reactive monomer is a
35 (meth)acrylic monomer.
 7. The adhesive composition of anyone of the preceding claims, wherein the reactive monomer comprises

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

14

at least 50% of tetrahydrofurfuryl methacrylate or methyl methacrylate or mixtures thereof.

8. The adhesive composition of anyone of the preceding claims, wherein the glass transition temperature of the homo- or copolymer resulting from said reactive monomers A is between 40°C and 140°C.

9. The adhesive composition of anyone of the preceding claims, wherein the liquid elastomer (B) is chosen from the group consisting of

10 - (meth)acrylic functionalized butadiene,
isoprene based polymers or block-copolymers, and
- PU-(meth)acrylate obtainable through the
syntheses of a polyethylene polyol or polypropylene
polyol, a diisocyanate and a hydroxy functionalized
15 ethylenically unsaturated monomer, and
- mixtures thereof.

10. The adhesive composition of claim 9,
wherein the PU (meth)acrylate is obtainable through a
synthesis using polyols with low unsaturation and narrow
20 molar weight distribution as obtainable through double
metal cyanide complex catalysis.

11. The adhesive composition of claim 9 or
10, wherein the liquid elastomer is a (meth)acrylic
terminated butadiene acrylonitrile blockcopolymer.

25 12. The adhesive composition of anyone of the
preceding claims wherein the initiators is an organic
peroxide, in particular benzoylperoxide, and the catalyst
is selected from the group consisting of tertiary amines,
and salts of transition metals and complexes of
30 transition metals, in particular the catalyst is selected
from the group consisting of N,N-dimethylaniline, N,N-
dimethyl-p-toluidine, N,N-diethylaniline, N,N-diethyl-
toluidine, N,N-bis(2-hydroxyethyl)-p-toluidine, N-
ethoxylated p-toluidine, N-alkylmorpholine or mixtures
35 thereof, or from the group consisting of salts and
complexes of cobalt, nickel and copper and mixtures
thereof.

WO 02/070620

PCT/IB02/00865

15

13. The adhesive composition of anyone of the preceding claims which contains an adhesion improving agent, in particular an adhesion improving agent selected from the group consisting of (meth)acrylic acids,
5 (meth)acrylic phosphate esters, silanes such as 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, (3-methacryloyloxypropyl)trimethoxysilane and 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane or the respective triethoxysilanes, or mixtures of said silanes, and/or Zn di(meth)acrylates.

10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/IB 02/00865
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J4/06 C09J175/16 C08F290/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 439 600 A (MORAN JR JAMES P) 27 March 1984 (1984-03-27) column 11, line 38-42	1-6, 8-10,12, 13
A	WO 00 77109 A (LORD CORP) 21 December 2000 (2000-12-21) examples	1-9,12, 13
A	EP 1 013 735 A (THREE BOND CO LTD) 28 June 2000 (2000-06-28) claim 1; examples	1-10,13
A	WO 00 73397 A (LORD CORP) 7 December 2000 (2000-12-07) the whole document	1-6,9, 11-13
	-/-	-/-
<input checked="" 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 later prove on prior, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
C 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		
Date of the actual completion of the international search: 8 July 2002		Date of mailing of the international search report: 17/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Hoofdkantoor Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3976		Authorized officer Meulemans, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l. Search Application No. PCT/IB 02/00865
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 710 235 A (ABBEY KIRK JOSEPH ET AL) 20 January 1998 (1998-01-20) column 8, line 51-54; claims 1,2,11	1
A	WO 95 25760 A (DSM NV) 28 September 1995 (1995-09-28) claim 1	1
A	US 5 994 464 A (FUJII TATSUO ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) claim 1	1
A	US 4 942 201 A (BRIGGS PAUL C ET AL) 17 July 1990 (1990-07-17) claim 1	1
A	US 5 206 288 A (BRIGGS PAUL C ET AL) 27 April 1993 (1993-04-27) claim 1	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/IB 02/00865

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4439600	A	27-03-1984	AU 2838484 A CA 1216982 A1 EP 0130680 A2 NO 342212 A ZA 8403797 A	06-12-1984 20-01-1987 09-01-1985 04-12-1984 24-12-1984
WO 0077109	A	21-12-2000	US 20010517701 A1 AU 5327300 A BR 0011465 A EP 1190011 A2 WO 0077109 A2	13-12-2001 02-01-2001 19-03-2002 27-03-2002 21-12-2000
EP 1013735	A	28-06-2000	JP 10237420 A BR 9812422 A DE 69802000 D1 DE 69802000 T2 EP 1013735 A1 US 6232431 B1 CN 1248281 T ES 2162416 T3 WO 9837161 A1	08-09-1998 26-09-2000 15-11-2001 06-06-2002 28-06-2000 15-05-2001 22-03-2000 16-12-2001 27-08-1998
WO 0073397	A	07-12-2000	US 6225408 B1 AU 5037800 A WO 0073397 A1	01-05-2001 18-12-2000 07-12-2000
US 5710235	A	20-01-1998	AU 1129697 A CN 1202908 A DE 69620013 D1 EP 0866809 A1 JP 2000502136 T WO 9721735 A1	03-07-1997 23-12-1998 25-04-2002 30-09-1998 22-02-2000 19-06-1997
WO 9525760	A	28-09-1995	AU 1962995 A WO 9525760 A1 US 6355599 B1 US 6021338 A	09-10-1995 28-09-1995 12-03-2002 01-02-2000
US 5994464	A	30-11-1999	JP 8259899 A CN 1138614 A ,B	08-10-1996 25-12-1996
US 4942201	A	17-07-1990	AU 3904589 A CA 1331495 A1 DE 68913867 D1 EP 0357304 A2 ES 2062016 T3 IE 80687 B1 JP 2167377 A JP 2745425 B2 KR 9304702 B1 US 5206288 A US 5112691 A	01-03-1990 16-08-1994 21-04-1994 07-03-1990 16-12-1994 02-12-1998 27-06-1990 28-04-1998 03-06-1993 27-04-1993 12-05-1992
US 5206288	A	27-04-1993	US 4942201 A AU 636770 B2 AU 7941391 A BR 9102646 A CA 2044861 A1	17-07-1990 06-05-1993 09-01-1992 21-01-1992 06-01-1992

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/IB 02/00865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5206288	A	IE 912336 A1	15-01-1992
		JP 4226579 A	17-08-1992
		AU 3904589 A	01-03-1990
		CA 1331495 A1	16-08-1994
		DE 68913867 D1	21-04-1994
		EP 0357304 A2	07-03-1990
		ES 2062016 T3	16-12-1994
		IE 80687 B1	02-12-1998
		JP 2167377 A	27-06-1990
		JP 2745425 B2	28-04-1998
		KR 9304702 B1	03-06-1993
		US 5112691 A	12-05-1992

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 9 J 201/02 C 0 9 J 201/02

(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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 デ コーマン ,リア
スイス国 ,ツェーハー - 8 0 3 7 チューリッヒ ,ローゼンガルテンシュトラーセ 7 1
(72)発明者 マイアー ,ベルナー アール .
スイス国 ,ツェーハー - 8 7 0 2 ツオリコン ,ビンダーシュトラーセ 6 2
F ターム(参考) 4J040 DL042 FA092 FA131 FA171 FA232 FA292 HB41 HC20 KA14 KA16
LA06