

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6339671号
(P6339671)

(45) 発行日 平成30年6月6日 (2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月18日 (2018.5.18)

| | | |
|-------------------------|---------------|---|
| (51) Int. Cl. | F I | |
| C O 9 J 4/00 (2006.01) | C O 9 J 4/00 | |
| C O 9 J 11/06 (2006.01) | C O 9 J 11/06 | |
| C O 8 F 2/44 (2006.01) | C O 8 F 2/44 | B |
| C O 8 F 4/12 (2006.01) | C O 8 F 4/12 | |

請求項の数 3 (全 32 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-525375 (P2016-525375) | (73) 特許権者 | 505005049 |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年7月1日 (2014.7.1) | | スリーエム イノベイティブ プロパティ |
| (65) 公表番号 | 特表2016-529353 (P2016-529353A) | | ズ カンパニー |
| (43) 公表日 | 平成28年9月23日 (2016.9.23) | | アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2014/045015 | | -3427, セント ポール, ポスト オ |
| (87) 国際公開番号 | W02015/006094 | | フィス ボックス 33427, スリーエ |
| (87) 国際公開日 | 平成27年1月15日 (2015.1.15) | (74) 代理人 | 100088155 |
| 審査請求日 | 平成29年6月16日 (2017.6.16) | | 弁理士 長谷川 芳樹 |
| (31) 優先権主張番号 | 61/845,768 | (74) 代理人 | 100107456 |
| (32) 優先日 | 平成25年7月12日 (2013.7.12) | | 弁理士 池田 成人 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100128381 |
| | | | 弁理士 清水 義憲 |
| | | (74) 代理人 | 100162352 |
| | | | 弁理士 酒巻 順一郎 |

最終頁に続く

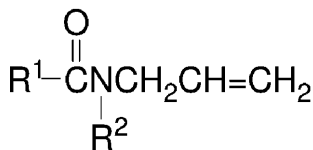
(54) 【発明の名称】 接合組成物及びその成分、並びにその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A 剤組成物及び B 剤組成物を含み、
前記 A 剤組成物が、有機ボラン系錯体、及び、少なくとも 1 つの反応性希釈剤を含み、
前記少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、
i) トリアリルイソシアヌレート、
i i) トリアリルシアヌレート、
i i i) 以下の式

【化 1】



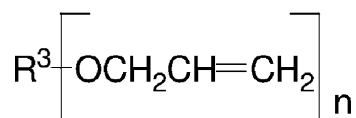
10

[式中、R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、1 ~ 7 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 3 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 2 個のヒドロキシル基によって置換されていてよいアルキル基を示し、又は、R¹ 及び R² は、共に、- (CH₂)₃ -、
- (CH₂)₄ -、若しくは - (CH₂)₅ - を示す。]
で表される少なくとも 1 つの N - アリルアミド、又は、

20

i v) 以下の式

【化 2】



〔式中、 R^3 は、1～24 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 8 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 6 個のヒドロキシル基によって置換されていてよい、 n 価の炭化水素系基を示し、 n は、1、2、3、4、5、又は、6 を示す。〕

10

で表される少なくとも 1 つのアリルエーテル、
のうちの少なくとも 1 つを含み、

前記 B 剤組成物が、少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性モノマー、及び、前記有機ボラン系錯体を錯体解離することができる少なくとも 1 つの化合物を含む、

2 成分系接合組成物。

【請求項 2】

A 剤組成物と、B 剤組成物と、を組み合わせることを備え、

前記 A 剤組成物が、有機ボラン系錯体、及び、少なくとも 1 つの反応性希釈剤を含み、
前記少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、

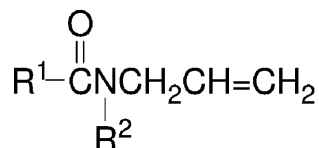
i) トリアリルイソシアヌレート、

ii) トリアリルシアヌレート、

iii) 以下の式

20

【化 3】



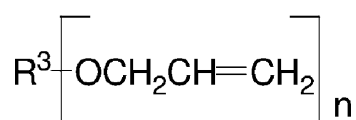
〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1～7 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 3 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 2 個のヒドロキシル基によって置換されていてよいアルキル基を示し、又は、 R^1 及び R^2 は、共に、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、若しくは $-(\text{CH}_2)_5-$ を示す。〕

30

で表される少なくとも 1 つの N - アリルアミド、又は、

i v) 以下の式

【化 4】



40

〔式中、 R^3 は、1～24 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 8 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 6 個のヒドロキシル基によって置換されていてよい、 n 価の炭化水素系基を示し、 n は、1、2、3、4、5、又は、6 を示す。〕

で表される少なくとも 1 つのアリルエーテル、
のうちの少なくとも 1 つを含み、

前記 B 剤組成物が、少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性モノマー、及び、前記有機ボラン系錯体を錯体解離することができる少なくとも 1 つの化合物を含む、

接合組成物の製造方法。

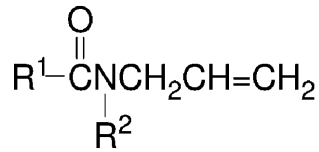
【請求項 3】

50

2成分系接合組成物で使用するためのA剤組成物であって、
有機ボラン系錯体及び少なくとも1つの反応性希釈剤を含み、
前記少なくとも1つの反応性希釈剤が、

- i) トリアリルイソシアヌレート、
- ii) トリアリルシアヌレート、
- iii) 以下の式

【化5】



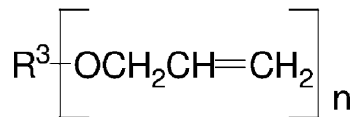
10

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1～7個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大3個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大2個のヒドロキシル基によって置換されていてもよいアルキル基を示し、又は、 R^1 及び R^2 は、共に、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、若しくは $-(\text{CH}_2)_5-$ を示す。]

で表される少なくとも1つのN-アリルアミド、

- iv) 以下の式

【化6】



20

[式中、 R^3 は、1～24個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大8個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大6個のヒドロキシル基によって置換されていてもよい、 n 価の炭化水素系基を示し、 n は、1、2、3、4、5、又は、6を示す。]

で表される少なくとも1つのアリルエーテル、及び

- v) これらの組合せ

からなる群より選択される、A剤組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[技術分野]

本開示は、広くは接合組成物に関し、より具体的には、2成分アクリル接合組成物に関する。

【0002】

[背景技術]

ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリテトラフルオロエチレンなどの表面エネルギーが低い基材を接着的に接合するための様々な方法が開発されてきた。1つのアプローチは、アクリルモノマー、ボラン-アミン錯体、及びアミンをボランから錯体解離し次いでアクリルモノマーの重合を開始する化合物を含むアクリル接合組成物の使用を伴う。

【0003】

その不安定な性質に起因して、かかるアクリル接合組成物は、典型的には使用する直前に混合される2成分系として供給される。2成分は、反応性希釈剤中にアミン-ボラン錯体を含有するA剤組成物(しばしばA剤組成物と呼ばれる)及び重合性モノマー及びポリマーを含有する第2の剤(しばしばB剤と呼ばれる)とから成る。米国特許第6,252,023号(Moren)に報告されているような1,4-ジオキソ-2-ブテン-官能

40

50

性化合物、及び米国特許第5,935,711号(Pociusら)に報告されているようなアジリジン-官能性化合物を含む、接合組成物に添加することができる様々な反応性希釈剤が説明されてきた。PCT特許公開第WO 01/68783号(Moren)に報告されているタイプのビニル芳香族化合物も開示されている。これらの反応性希釈剤はすべて、ボランの存在下での不安定性及び/又は毒性などの短所を有する。

【0004】

A剤組成物の早すぎる硬化を起こさない、又はA剤組成物とB剤とが混合されたときに接着剤の硬化に悪影響を及ぼさない、代替的な反応性希釈剤に対する必要性が依然として存在する。

【0005】

10

[発明の概要]

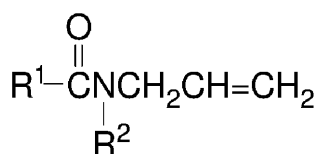
第1の態様では、本開示は、A剤組成物及びB剤組成物を含み、

A剤組成物は、有機ボラン系錯体、及び、少なくとも1つの反応性希釈剤を含み、少なくとも1つの反応性希釈剤が、

- i) トリアリルイソシアヌレート、
- ii) トリアリルシアヌレート、
- iii) 以下の式

【0006】

【化1】



20

[式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1~7個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大3個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大2個のヒドロキシル基によって置換されていてもよいアルキル基を示し、又は、 R^1 及び R^2 は、共に、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、若しくは $-(\text{CH}_2)_5-$ を示す。]

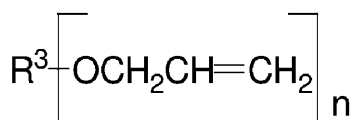
30

で表される少なくとも1つのN-アリルアミド、又は、

- iv) 以下の式

【0007】

【化2】



[式中、

R^3 は、1~24個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大8個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大6個のヒドロキシル基によって置換されていてよい、n価の炭化水素系基を示し、

40

nは、1、2、3、4、5、又は、6を示す]で表される少なくとも1つのアリルエテル、のうちの少なくとも1つを含み、

B剤組成物が、少なくとも1つのフリーラジカル重合性モノマー、及び、有機ボラン系錯体を錯体解離することができる少なくとも1つの化合物を含む、2成分系接合組成物を提供する。

【0008】

別の態様では、本開示は、A剤組成物と、B剤組成物と、を組み合わせることを備え、

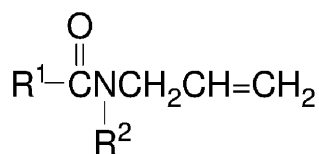
50

A 剤組成物が、有機ボラン系錯体、及び、少なくとも 1 つの反応性希釈剤を含み、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、

- i) トリアリルイソシアヌレート、
- i i) トリアリルシアヌレート、
- i i i) 以下の式

【 0 0 0 9 】

【 化 3 】



10

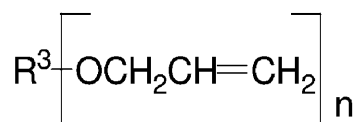
[式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1 ~ 7 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 3 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 2 個のヒドロキシル基によって置換されていてもよいアルキル基を示し、又は、 R^1 及び R^2 は、共に、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、若しくは $-(\text{CH}_2)_5-$ を示す。] で表される少なくとも 1 つの N - アリルアミド、又は、

- i v) 以下の式

【 0 0 1 0 】

【 化 4 】



20

[式中、

R^3 は、1 ~ 2 4 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 8 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 6 個のヒドロキシル基によって置換されていてもよい、 n 価の炭化水素系基を示し、

n が、1、2、3、4、5、又は、6 を示す。] で表される、少なくとも 1 つのアリルエーテル、のうちの少なくとも 1 つを含み、

B 剤組成物が、少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性モノマー、及び、有機ボラン系錯体を錯体解離することができる少なくとも 1 つの化合物を含む、接合組成物の製造方法を提供する。

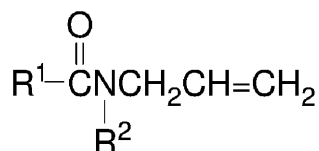
【 0 0 1 1 】

更に別の態様では、本開示は、2 成分系接合組成物で使用するための A 剤組成物であって、有機ボラン系錯体及び少なくとも 1 つの反応性希釈剤を含み、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、

- i) トリアリルイソシアヌレート、
- i i) トリアリルシアヌレート、
- i i i) 以下の式

【 0 0 1 2 】

【 化 5 】



40

50

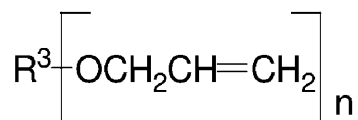
[式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1～7個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大3個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大2個のヒドロキシル基によって置換されていてもよいアルキル基を示し、又は、 R^1 及び R^2 は、共に、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、若しくは $-(CH_2)_5-$ を示す。] で表される少なくとも1つのN-アリルアミド、

i v) 以下の式

【0013】

【化6】



10

[式中、

R^3 は、1～24個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大8個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大6個のヒドロキシル基によって置換されていてもよい、 n 価の炭化水素系基を示し、

n は、1、2、3、4、5、又は、6を示す。] で表される少なくとも1つのアリルエーテル、及び

20

v) これらの組合せ、からなる群より選択される、A剤組成物を提供する。

【0014】

有利にも、本開示による接合組成物及び成分は、容易に入手可能であり、比較的安価であり、かつ安定した2成分系接合組成物（及び2成分系接合組成物で使用するためのA剤組成物）で、硬化の挙動に対して大きな影響なしに使用するのに好適である。

【0015】

本明細書で使用される場合、

「本質的に～を含まない」という用語は、0.5重量パーセント未満含有する（例えば、0.1パーセント未満の～、又は～を含まない）ことを意味する。

30

【0016】

「酸無水物」という用語は、同一の酸素原子に結合された2つのアシル基を有する有機化合物を指す。

【0017】

「炭化水素系」という用語は、炭素原子及び水素原子で構成されていることを意味する。

【0018】

アルキル基に関して「所望により酸素によって中断されている」という句は、アルキル基において隣接する炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよいことを意味する。例えば、 CH_3CH_3 は、 CH_3OCH_3 になり得る。

40

【0019】

アルキル基に関して「所望により酸素によって1～6回中断されている」という句は、1～6個の異なる場所において酸素が挿入されていてもよいことを意味し、単一の場所で複数の酸素原子が挿入されていること（例えば、 $-O-O-$ ）を含まない。

【0020】

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

【0021】

[詳細な説明]

本開示による2成分系接合組成物は、A剤とB剤とを含む。A剤とB剤とは、個別には

50

良好な安定性を有するが、組み合わされると安定性が失われ、硬化が開始される。

【 0 0 2 2 】

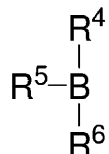
A 剤組成物は、有機ボラン系錯体と、少なくとも 1 つの反応性希釈剤と、を含む。

【 0 0 2 3 】

有機ボラン系錯体は、酸又はその均等物で塩基を錯体解離すると遊離される有機ボランの潜在的形態である。遊離有機ボランは、例えば、アクリル接着剤などの接合組成物として有用であり得るポリマーを形成するために重合性モノマー（複数可）のフリーラジカル重合を開始させることができる反応開始剤である。有機ボランは、以下の式で表され得る。

【 0 0 2 4 】

【化 7】



10

〔式中、 R^4 は、1 ～ 約 10 個の炭素原子を有するアルキル基である。〕 R^5 及び R^6 は、同一であっても又は異なってもよく、またそれぞれ独立に、1 ～ 約 10 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール基から選択される。好ましくは、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、1 ～ 約 5 個の炭素原子を有するアルキル基から独立して選択される。したがって、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立に、すべて異なってもよく、又は 1 つを超える R^4 、 R^5 、及び R^6 が同一であってもよい。好適な有機ボラン反応開始剤の例としては、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリ - n - プロピルボラン、トリイソプロピルボラン、トリ - n - ブチルボラン、トリイソブチルボラン、及びトリ - sec - ブチルボランが挙げられる。

20

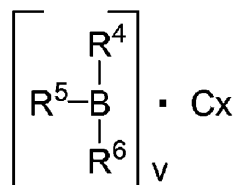
【 0 0 2 5 】

有機ボラン反応開始剤は、塩基性錯化剤（すなわち、有機ボランを用いて錯化する塩基）で錯化されて、安定した有機ボラン系錯体を形成する。有機ボラン系錯体は、以下の式によって表され得る。

30

【 0 0 2 6 】

【化 8】



〔式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、上記の通りであり、また式中、 Cx は、塩基性錯化剤である。〕

40

【 0 0 2 7 】

有用な塩基性錯化剤（ Cx ）としては、例えば、アミン、アミジン、水酸化物、及び / 又はアルコキシドが挙げられる。錯体中でのホウ素原子の錯化剤（ Cx ）に対する割合は、 v によって表され、また好ましくは、錯化剤とホウ素原子との有効な割合を提供するように選択される。錯体中でのホウ素原子の錯化剤に対する割合は、好ましくは、約 1 : 1 ～ 約 1 : 2（例えば、約 1 : 1）である。1 : 1 より大きいホウ素原子の錯化剤に対する割合は、自然発火性である傾向がある物質である遊離有機ボランを残す可能性がある。

【 0 0 2 8 】

有用な塩基性錯化剤としては、例えば、1° 及び / 又は 2° アミン、水酸化物、アルコ

50

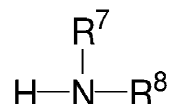
キシド、並びにアミジンが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

アミン錯化剤 (C x) は、異なるアミンのブレンドを含む、第 1 級又は第 2 級アミノ基を有する幅広く様々な物質によって提供され得る。アミン錯化剤は、ポリアミン (すなわち、 2 ~ 4 個のアミン基など、 2 つ以上のアミノ基を有する物質) でもあり得る。ポリアミンは、 1 ° 及び / 又は 2 ° アミノ基を含み得る。一実施形態では、アミン錯化剤は、以下の式で表される 1 級又は 2 級モノアミンであってもよい。

【 0 0 3 0 】

【 化 9 】



10

[式中、 R ⁷ 及び R ⁸ は、それぞれ独立に、水素、及び有機基、好ましくは、 1 ~ 1 0 個の炭素原子を有するアルキル基、中でアミノ基がアリアル構造に直接的に結合していないアルキルアリアル基、及びポリオキシアルキレン基からなる群より選択される。] あるいは、 R ⁷ 及び R ⁸ は、これらが結合している窒素原子とともに結合して 4 ~ 7 員複素環を形成し得る。これらのアミンの特定の例としては、アンモニア、エチルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ベンジルアミン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、及びポリオキシアルキレンモノアミン (例えば、 H u n t s m a n C o r p o r a t i o n (S a l t L a k e C i t y , U t a h) によって J E F F A M I N E の商品名で市販) が挙げられる。具体的な例としては、 J E F F A M I N E M 7 1 5 及び J E F F A M I N E M 2 0 0 5 ポリオキシアルキレンモノアミンが挙げられる。

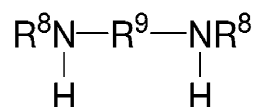
20

【 0 0 3 1 】

別の実施形態では、アミンは、以下の式によって表されるものなどのポリアミンであってもよい。

【 0 0 3 2 】

【 化 1 0 】

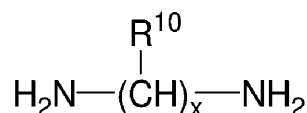


30

[式中、 R ⁸ は、上記で定義される通りであり、また式中、 R ⁹ は、二価の有機基、好ましくは、二価のアルキレン、アリーレン、又はアルキレニルアリーレン基である。] これらの物質の中でも好ましいのは、分枝鎖であっても直鎖であってもよく、かつ、以下の一般構造を有するアルカンジアミンである。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 1 】



40

[式中、 x は、 1 以上の、より好ましくは約 2 ~ 1 2 の整数であり、各 R ^{1 0} は、それぞれ独立に、水素又はアルキル基である。] アルカンジアミンの特に好ましい例としては、 1 , 2 - エタンジアミン、 1 , 3 - プロパンジアミン、 1 , 5 - ペンタンジアミン、 1 , 6 - ヘキサンジアミン、 1 , 1 2 - ドデカンジアミン、 2 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジアミン、及び 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジアミンが挙げられる。アルカンジアミンが好ましい一方で、他のアルカンポリアミン、例えば、トリエチレンテトラアミン又はジエチレントリアミンが使用されてもよい。

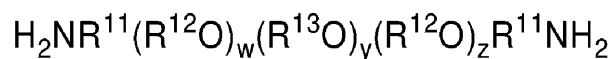
50

【 0 0 3 4 】

有用なポリアミンには、ポリオキシアルキレンポリアミンも挙げられる。好適なポリオキシアルキレンポリアミンは、以下の式で表され得る。

【 0 0 3 5 】

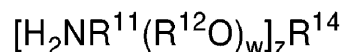
【 化 1 2 】



(すなわち、ポリオキシアルキレンジアミン)、又は

【 0 0 3 6 】

【 化 1 3 】



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、1～10個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、これらは同一であってもよく異なってもよい。]好ましくは、 R^{11} は、2～4個の炭素原子を有する、エチレン、*n*-プロピレン、イソプロピレン、*n*-ブチレン、又はイソブチレンなどのアルキレン基である。好ましくは、 R^{12} 及び R^{13} は、2個又は3個の炭素原子を有する、エチレン、*n*-プロピレン、又はイソプロピレンなどのアルキレン基である。 R^{14} は、*z*個の有機基(例えば、ポリオキシアルキレンポリアミンを調製するために使用されたポリオールに残基)であり、好ましくは、1～18個の炭素原子を有する。 R^{14} は、分枝鎖であっても直鎖であってもよく、置換であっても非置換であってもよい(しかし、置換基は好ましくはオキシアルキル化反応に干渉してはならない)。wの値は、1以上であり、より好ましくは約1～150であり、また最も好ましくは約1～20である。x及びyの値は、両方とも0以上である。zの値は、2超であり、好ましくは、3又は4である(これにより、それぞれポリオキシアルキレントリアミン及びポリオキシアルキレンテトラアミンを提供する)。w、x、y、及びzの値は、取り扱い及び混合が簡便になるので、結果として得られる錯体が室温で液体であるように選択されるのが好ましい(「室温」とは、本明細書では、約20～25の温度を指す)。通常、ポリオキシアルキレンポリアミンは、それ自体液体である。ポリオキシアルキレンポリ

アミンの場合、約5000グラム/モル未満の分子量を用いることができるが、約1000グラム/モル以下の分子量がより好ましく、約140～1000グラム/モルの分子量が最も好ましい。特に好ましいポリオキシアルキレンポリアミンの例としては、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、ポリ(プロピレンオキシド)トリアミン、ジエチレングリコールジプロピルアミン、トリエチレングリコールジプロピルアミン、ポリ(テトラメチレンオキシド)ジアミン、ポリ(エチレンオキシド-コ-プロピレンオキシド)ジアミン、及びポリ(エチレンオキシド-コ-プロピレンオキシド)トリアミンが挙げられる。好適な市販のポリオキシアルキレンポリアミンの例としては、D-、ED-、及びEDR-シリーズのジアミン(例えば、D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、ED-2001、及びEDR-148)、並びにT-シリーズのトリアミン(例えば、T-403)などのHuntsmann CorporationによってJEFFAMINEという商品名で市販されているもの、並びにDixie Chemical Company(Pasadena, Texas)からのDCA-221が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

米国特許第5,616,796号(Pociusら)に報告されるように、ポリアミンは、ジ1級-アミン-末端物質(すなわち、2つの末端基が一級アミノ基である)と、一級アミンと反応性である少なくとも2つの基を含有する1つ以上の物質と、の縮合反応生成物も含み得る。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

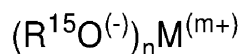
40

50

好適な水酸化物及び／又はアルコキシド錯化剤（C x）は、例えば、米国特許第 6, 4 8 6, 0 9 0 B 1 号（M o r e n）に報告されている。好ましい水酸化物及び／又はアルコキシド錯化剤は、以下の式によって表され得る。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 4 】



〔式中、 R^{15} は、それぞれ独立に、水素又は有機基（例えば、アルキル又はアルキレン基）から選択され、 $M^{(m+)}$ は、 $m+$ の電荷を有する対カチオン（例えば、ナトリウム、カリウム、テトラアルキルアンモニウム、又はこれらの組合せ）を表し、 n は、0 より大きい整数であり、また m は、0 より大きい整数である。〕

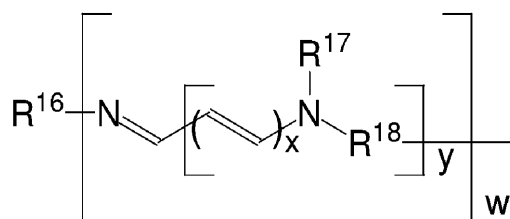
10

【 0 0 4 0 】

好ましいアミジン錯化剤（C x）は、米国特許第 6, 4 1 0, 6 6 7 号（M o r e n）に報告されている。好ましいアミジン錯化剤は、以下の式によって表され得る。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 5 】



20

〔式中、 R^{16} は、水素又は有機基、好ましくは、水素又はアルキル若しくはアルキレン基であり、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、一価の有機基又は環状構造の一部であり、

w 、 x 、及び y は、正の整数である。〕好ましくは、 w は 1 であり、 x は 1、2、又は 3 である。特に好ましいアミジン錯化剤は、N, N, N', N' - テトラメチルグアニジン、1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エン、1, 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] ノン - 5 - エン、2 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾリン、及び 4 - (N, N - ジメチルアミノ) - ピリジンからなる群より選択される。

30

【 0 0 4 2 】

有機ボラン系錯体は、既知の技法を使用して容易に調製され得る。典型的には、錯化剤は、不活性雰囲気（例えば、グローブボックスに窒素を流し込んで、酸素を 1 0 0 p p m 未満とした環境）中でゆっくりとかき混ぜながら有機ボランと組み合わせられる。有機ボランを、均圧滴下漏斗からカップリング剤が予め秤量されているフラスコ内に添加することができる。しばしば発熱が見られ、したがって混合物の冷却が推奨される。発熱を制御するために、有機ボランの添加を加減してもよい。成分が高い蒸気圧を有する場合、反応温度を約 7 0 ~ 8 0 未満に保つのが望ましい。物質が十分混合されると、錯体を室温まで冷却させる。特別な保管条件は必要とされないが、錯体を蓋をした容器に入れて冷暗所で保存するのが好ましい。錯体の結晶の塊を、オイルバスを用いて窒素環境の外で加熱して（例えば、約 5 5 に）錯体を液化し、窒素を流し込むことができる保存用のバイアルに移送するのを容易にすることができる。

40

【 0 0 4 3 】

有機ボラン系錯体は、一般に有効な量で使用され、この量は、アクリルモノマーの重合を容易に生じさせて、望ましい最終用途のために十分高い分子量のアクリルポリマーを得るのに十分な量である。生産された有機ボランの量が低すぎると、重合が不完全になる場合があるか、又は接着剤の場合は、結果として得られる組成物の接着性が劣っている場合がある。一方で、この量が多すぎると、有効な混合及び結果として得られる組成物の使用

50

に対して重合が急速に進み過ぎる場合がある。重合の有用な速度は、典型的には、組成物を基材に塗布する方法に少なくとも部分的に依存する。したがって、より速い重合の速度は、組成物を手による塗布器で塗布する、すなわち組成物を手で混合するのではなく、産業用の高速自動接着剤塗布装置の使用により提供され得る。

【 0 0 4 4 】

これらのパラメーターのうち、有機ボラン系錯体の有効量は、好ましくは、約 0 . 0 0 3 ~ 1 . 5 重量パーセントのホウ素を提供する量、より好ましくは、約 0 . 0 0 8 ~ 0 . 5 重量パーセントのホウ素を提供する量、及びより好ましくは、約 0 . 0 1 ~ 0 . 3 重量パーセントのホウ素を提供する量である。組成物中のホウ素の重量パーセントは、組成物の総重量から充填剤、非反応性希釈剤、及びその他の非反応性物質を除いたものに基づく

10

。したがって、存在する場合は、重合性モノマー、ビニル芳香族化合物、及び有機増粘剤（例えば、ポリ（メチルメタクリレート）又はコアシェルポリマー）は含まれるが、取り除き可能な水素原子又はエチレン性不飽和を有さない成分は含まれない。

【 0 0 4 5 】

有機ボラン系錯体は、希釈剤（少なくとも 1 つの反応性希釈剤及び所望により非反応性希釈剤（複数可）を含む）によって担持される（例えば、この中に溶解される、又はこれによって希釈される）。希釈剤は、錯化剤に対して実質的に非反応性でなくてはならない。

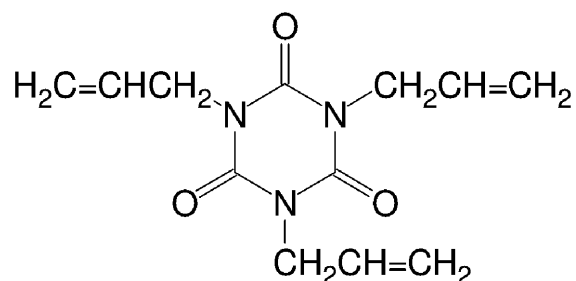
【 0 0 4 6 】

好適な反応性希釈剤としては、

20

【 0 0 4 7 】

【 化 1 6 】

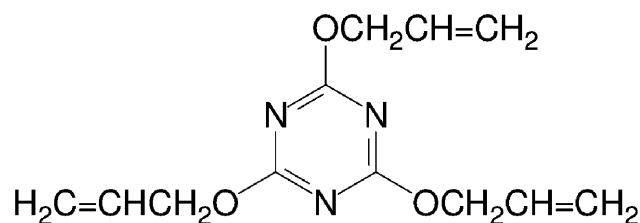


30

（すなわち、トリアリルイソシアヌレート）、及び

【 0 0 4 8 】

【 化 1 7 】



40

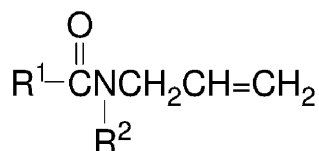
（すなわち、トリアリルシアヌレート）が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

好適な反応性希釈剤としては、以下の式

【 0 0 5 0 】

【化 18】



〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1～7個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大3個の酸素が挿入されていてよく、かつ、最大2個のヒドロキシル基によって置換されていてもよいアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、及びヘプチル）を示し、又は、 R^1 及び R^2 は、共に、 $-(\text{CH}_2)_3-$ （すなわち、N-アリル-2-ピロリドンとしても知られるN-アリルピロリドン）、 $-(\text{CH}_2)_4-$ （すなわち、N-アリルバレロラクタム）、若しくは $-(\text{CH}_2)_5-$ （すなわち、N-アリルカプロラクタム）を示す。〕で表されるN-アリルアミドも挙げられる。好ましくは、 R^2 は、メチル若しくはエチルであり、又は、 R^1 及び R^2 は共に、 $-(\text{CH}_2)_3-$ を示す。

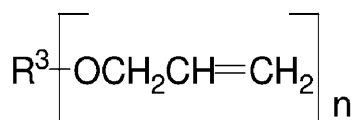
10

【0051】

好適な反応性希釈剤は、以下の式

【0052】

【化 19】



20

〔式中、 R^3 は、1～24個の炭素原子（好ましくは、2～10個の炭素原子、及びより好ましくは、4～8個の炭素原子）を有し、炭素原子間に最大8個の酸素が挿入されていてよく、かつ、最大6個のヒドロキシル基によって置換されていてよい、 n 価の炭化水素系基を示し、 n は、1、2、3、4、5、又は、6を示す。〕で表されるアリルエーテルも含む。好適なアリルエーテル反応性希釈剤の例としては、フェニルアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、及びジエチレングリコールジアリルエーテルが挙げられる。

30

【0053】

好ましくは、反応性希釈剤、又は2つ以上の反応性希釈剤の組合せは、室温で液体であり、また有機ボラン系錯体を溶解又は分散することができるが、これは必須要件でない。反応性希釈剤が液体ではなく、かつ/又は有機ボラン系錯体を溶解しない場合、非反応性希釈剤（すなわち、溶媒）が有利であり得る。一般に、あらゆる非反応性希釈剤の量が、最小限にされるべきである。好ましくは、A剤中の反応性希釈剤は、反応性希釈剤（複数可）及び有機ボラン系錯体の組み合わられた総重量に基づいて、少なくとも30～99重量パーセント、より好ましくは、少なくとも60～95重量パーセント、より好ましくは、80～95重量パーセントである。好ましくは、本開示による組成物（A剤及び/又はB剤）は、いかなる多官能性アジリジンをも本質的に含まない（又は更には全く含まない）。

40

【0054】

一般的に、反応性希釈剤は、アルキルボラン系錯体を錯体解離せず、また錯体のための増量剤として機能する。好ましくは、希釈剤は、一般的に重合性組成物中に含まれるモノマーを可溶化するべきである。好適な反応性希釈剤は、十分な長さの時間にわたって、有機ボラン系錯体をホモ重合してはならず、又は有機ボラン系錯体と反応してはならない。

50

妥当な長さの時間とは、1 か月超、また好ましくは、最高で少なくとも12カ月の安定性であると考えられ得る。

【0055】

B剤は、少なくとも1つのフリーラジカル重合性モノマー、及び有機ボラン系錯体に対する酸性錯体解離剤を含む。

【0056】

好適なフリーラジカル重合性モノマーは、典型的には、エチレン性不飽和化合物である。好ましくは、B剤は、少なくとも1つの(メタ)アクリルモノマー、最も好ましくは、少なくとも1つのメタアクリルモノマーを含む。本明細書で使用される場合、「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル」という用語並びにこれらの複数形は、指定された化合物のアクリレート及び/又はメタアクリレート種を含むことを意味する。例えば、「エチル(メタ)アクリレート」という用語は、エチルアクリレート及び/又はエチルメタアクリレートを含むことを意味する。エステル及び/又はアミドを含むものなどの(メタ)アクリル酸誘導体が特に好ましい。好適な(メタ)アクリル酸誘導体は、例えば、一価アルコールの(メタ)アクリルエステル、特に1~12個の炭素原子を有するアルカノール(メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレートなど)；ヘテロ原子を更に含む一価アルコールの(メタ)アクリルエステル(テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート及び2-エトキシエチル(メタ)アクリレートなど)；多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル(エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、及びポリプロピレングリコールなど)；エトキシ化又はプロポキシ化ジフェニロールプロパン、並びにヒドロキシ末端ポリウレタンである。多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステルは、以下オリゴマー(メタ)アクリレートと称する。

【0057】

酢酸ビニル及びハロゲン化ビニル(例えば、塩化ビニル、フッ化ビニル、及び臭化ビニル)などの重合性モノマーも好適である。しかしながら、一般的にこれらの化合物は、重合性組成物中ではわずかな量でしか使用されない。

【0058】

更なる好適な重合性モノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-(アクリロイル)モルホリン、及びN-(アクリロイル)ピペリジンなどの、(メタ)アクリルアミドが挙げられる。分子中に1つ又は2つのフリーラジカル重合性基を有するモノマーが一般的に好ましい。より高度の不飽和成分の追加的な使用は除外されないが、これらの存在が可使用時間及び/又は物理的性能に悪影響を及ぼす場合があることに留意する必要がある。

【0059】

有機ボラン系錯体を錯体解離することができる好適な酸性化合物としては、例えば、カルボン酸、及び酸無水物が挙げられる。

【0060】

本明細書で使用される場合、「錯体解離剤」という用語は、有機ボラン(すなわち、フリーラジカル反応開始剤)をその錯化剤から解放し、それにより接合組成物の重合性モノマー(複数可)の重合を開始することができる化合物を指す。錯体解離剤は、「活性剤」又は「遊離促進物質」とも称される場合があり、これらの用語は、本明細書では同意語的に使用される。錯体解離剤の選択は、典型的には、使用される特定の有機ボラン系錯体に依存する。

【0061】

有機ボランがアミンを用いて錯化された場合、好適な錯体解離剤は、アミン反応性化合物である。アミン反応性化合物は、アミンと反応することによって有機ボランを遊離し、それによりアミンとの化学的付着から有機ボランを除去する。アミン反応性化合物を提供するために、異なる物質の組合せを含む幅広く様々な物質を使用してよい。周囲条件下で簡単に使用及び硬化することができる接着剤などの組成物を提供するために、室温以下でアミンを用いた反応生成物を容易に形成することができる物質が、望ましいアミン反応性化合物である。有用なアミン反応性化合物の一般的部類としては、酸（例えば、カルボン酸）、無水物、アルデヒド、及び β -ケト化合物が挙げられる。例えば、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、及びメタクリロイルクロリドなどの、イソシアネート、酸クロリド、スルホニルクロリド、及び同様なものも使用されてよい。

10

【0062】

アミン基を塩化 (salting) することによって有機ボランを遊離することができる任意の酸を採用してもよい。有用な酸としては、ルイス酸（例えば、 SnCl_4 又は TiCl_4 ）、及びブレンステッド酸（例えば、カルボン酸、 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、ホスホン酸、ホスフィン酸、又はケイ酸）が挙げられる。有用なカルボン酸としては、一般式 $\text{R}^{19} - \text{CO}_2\text{H}$ を有するものが挙げられ、式中、 R^{19} は、水素、1～8（好ましくは、1～4）個の炭素原子を有するアルキル基、又は6～10（好ましくは、6～8）個の炭素原子を有するアリール基を表す。アルキル基は、直鎖を含んでもよく、又はこれらは分枝鎖であってもよく、またこれらは飽和であっても不飽和であってもよい。アリール基は、アルキル、アルコキシ、又はハロゲン部分などの置換基を含有してもよい。このタイプの例示的な酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸、安息香酸、及び *p*-メトキシ安息香酸が挙げられる。

20

【0063】

有用なカルボン酸としては、一般式 $\text{R}^{20} - \text{CO}_2\text{H}$ を有するものも挙げられ、式中、 R^{20} は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、飽和であっても不飽和であってもよい、9～36個の炭素原子、好ましくは、11～24個の炭素原子、及びより好ましくは、15～24個の炭素原子のアルケニル基である。

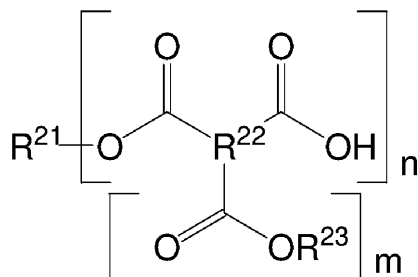
【0064】

アミン反応性化合物として有用な更に他のカルボン酸としては、ジカルボン酸及びカルボン酸エステルが挙げられる。かかる化合物は、以下の式によって表され得る。

30

【0065】

【化20】



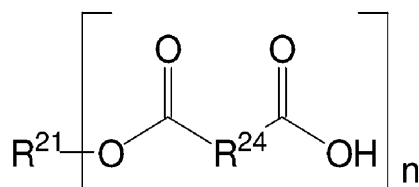
40

〔式中、 R^{21} は、水素、一価の有機基（好ましくは、約18個以下の原子、より好ましくは、約8個以下の原子を有する）、又は多価の有機基（好ましくは、約30個以下の原子、より好ましくは、約10個以下の原子を有する）である。〕 R^{22} は、多価の（すなわち、 $(m+2)$ 価の）有機基（好ましくは、約8個以下の原子、より好ましくは、約4個以下の原子を有する）である。 R^{23} は、水素又は一価の有機基（好ましくは、約18個以下の原子、より好ましくは、約8個以下の原子を有する）である。 m の値は、0、1、又は2、であり、 n の値は、1以上、好ましくは、1～4、より好ましくは、1又は2である。より好ましくは、 m は0であり、得られるカルボン酸は、以下の式によって表される。

50

【 0 0 6 6 】

【 化 2 1 】



[式中、 R^{21} 及び n は、上記に定義した通りである。] R^{24} は、二価の有機基（好ましくは、1～8個の炭素原子、より好ましくは、1～4個の炭素原子を有する）である。

10

【 0 0 6 7 】

$\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ とともに参照される「有機基」は、脂肪族（環式脂肪族を含む）、芳香族、又は酸素含有、窒素含有、若しくはイオウ含有複素環式基であり得る。 R^{21} が水素である場合、 m はゼロであり、また n は1であり、結果として得られる化合物は、ジカルボン酸である。有用なジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、及びテレフタル酸が挙げられる。 R^{21} が脂肪族基であるとき、 n は1であり、また m はゼロであり、結果として得られる化合物はカルボン酸エステルであり、その有用な例としては、1, 2 - ビスマレイン酸エチレン、1, 2 - ビスマレイン酸プロピレン、2, 2' - ビスマレイン酸ジエチレングリコール、2, 2' - ビスマレイン酸ジプロピレングリコール、及びトリスマレイン酸トリメチロールプロパンが挙げられる。

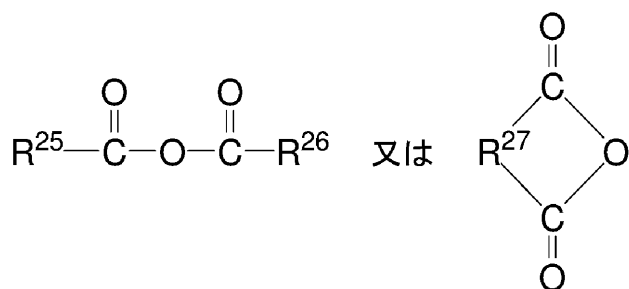
20

【 0 0 6 8 】

少なくとも1つの無水物基を有する物質もアミン反応性化合物として好ましく、かかる物質は、好ましくは、以下の式のうちの1つによって表される。

【 0 0 6 9 】

【 化 2 2 】



30

[式中、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、脂肪族（環式脂肪族を含む）又は芳香族であり得る有機ラジカルである。] 好ましい脂肪族基は、1～17個の炭素原子、より好ましくは、2～9個の炭素原子を含む。好ましい芳香族基は、フェニルを含み、所望により1～4個の炭素原子脂肪族基で置換される。 R^{27} は、無水物基で環状構造を完成させて、例えば、5 - 又は6 - 員環を形成する、二価の有機ラジカルである。 R^{27} は、脂肪族基、環式脂肪族基、又は芳香族基で置換されてもよく、脂肪族基は、好ましくは、1～12個の、より好ましくは、1～4個の炭素原子を含む。 R^{27} はまた、いかなるヘテロ原子も無水物官能基と隣接しないという条件下で、酸素又は窒素などのヘテロ原子を含有してもよい。 R^{27} はまた、そのどちらかが所望により脂肪族基で置換されてもよい、環式脂肪族又は芳香族縮合環構造の一部であってもよい。無水物官能性アミン反応性化合物中のフリーラジカル重合性基の存在は、それがアクリルモノマーで重合するのも可能にし得る。

40

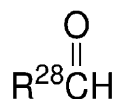
【 0 0 7 0 】

50

アミン反応性化合物として有用な、好適なアルデヒドは、以下の式によって表されるものを含み得る。

【 0 0 7 1 】

【 化 2 3 】



〔式中、 R^{28} は、例えば、1～10個（好ましくは、1～4個）の炭素原子を有するアルキル基、又は6～10個（好ましくは、6～8個）の炭素原子を有するアリール基などの一価の有機ラジカルである（好ましくは、1）。〕この式では、アルキル基は、直鎖であっても分枝鎖であってもよく、またハロゲン、ヒドロキシ、及びアルコキシなどの置換基を含有してもよい。アリール基は、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキル、及びニトロなどの置換基を含有してもよい。1つの好ましい R^{28} 基は、アリールである。このタイプの例示的な化合物には、ベンズアルデヒド；o-、m-、及びp-ニトロベンズアルデヒド；2，4-ジクロロベンズアルデヒド；p-トリルアルデヒド；並びに3-メトキシ-4-ヒドロキシ-ベンズアルデヒドが挙げられる。アセタール及びジアルデヒドなどのブロックされたアルデヒドも使用されてよい。

【 0 0 7 2 】

その他の好適な錯体解離剤には、例えば、米国特許第6，849，569 B2号（Moren）に記載されるような、 α -ケト化合物（例えば、 α -ケトン）を挙げることができる。好ましい α -ケト化合物錯体解離剤は、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、t-ブチルアセトアセテート、2-メタクリロイルオキシエチルアセトアセテート、ジエチレングリコールビス（アセトアセテート）、ポリカプロラクトントリス（アセトアセテート）、ポリプロピレングリコールビス（アセトアセテート）、ポリ（スチレン-コ-アリルアセトアセテート）、N，N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルアセトアセトアミド、アセトアセトアニリド、エチレンビス（アセトアセトアミド）、ポリプロピレングリコールビス（アセトアセトアミド）、アセトアセトアミド、及びアセトアセトニトリルからなる群より選択される。

【 0 0 7 3 】

錯体解離剤は、典型的には有効量（すなわち、反応開始剤をその錯化剤から遊離することによって重合を促進するのに有効であるが、最終的な重合組成物の所望の特性に実質的に悪影響を及ぼすことのない量）で使用される。当業者には認識されるように、錯体解離剤が多すぎると、重合の速すぎる進行を起こす場合があり、接着剤の場合では、結果として得られる物質は、低エネルギー表面に対して不適切な接着性を示し得る。しかしながら、錯体解離剤の使用が少なすぎると、重合速度が遅すぎる場合があり、結果として得られるポリマーが、ある特定の用途では適切な分子量とならない場合がある。さもなければ重合速度が速すぎる場合、錯体解離剤の量の低減は、重合速度を遅くするのに役立ち得る。したがって、これらのパラメーターの中で、錯体解離剤は、典型的には、錯化剤（複数可）中のアミン、アミジン、水酸化物、又はアルコキシド基に対する、錯体解離剤（複数可）中のアミン-、アミジン-、水酸化物-、又はアルコキシド-反応性基の割合が、0.5：1.0～10.0：1.0の範囲となるような量で提供される。より良好な性能のためには、好ましくは、錯化剤（複数可）中のアミン、アミジン、水酸化物、又はアルコキシド基に対する、錯体解離剤（複数可）中のアミン-、アミジン-、水酸化物-、又はアルコキシド-反応性基の割合は、0.5：1.0～4.0：1.0の範囲、好ましくは、約1.0：1.0である。

【 0 0 7 4 】

本開示による2成分系接合組成物のA剤及び/又はB剤は、所望による添加剤を更に含んでもよい。

【 0 0 7 5 】

特に有用な添加剤の1つは、中分子量（すなわち、約40,000グラム/モル）のポリブチルメタクリレートなどの増粘剤であり、これは一般的に、重合性モノマーの総重量に基づいて最高約50重量パーセントの量で組み込まれることができる。より容易に塗布される粘性のあるシロップ状の粘稠度のために、結果として得られる接合組成物の粘度を増大させるよう増粘剤が採用されてよい。

【0076】

別の特に有用な添加剤は、エラストマー材である。これらの物質は、これらで作製された接合組成物の破壊靱性を改善することができ、これは、例えば、硬い、降伏強さが高い物質（例えば、可撓性の高分子基材などのその他の物質のように容易にはエネルギーを機械的に吸収しない金属基材）を接合するとき、有利であり得る。かかる添加剤は、一般的に接合組成物の総重量に基づいて最高約50重量パーセントの量で組み込まれ得る。

10

【0077】

コアシェルポリマーも、接合組成物の延展特性及び流動特性を改良するために添加することができる。これらの強化された特性は、シリンジタイプの塗布器から分与するときの望ましくない「筋」を残すこと、又は垂直表面への塗布後の下がり若しくは崩れが少なくなる接合組成物の傾向によって明らかにされ得る。したがって、下がりや崩れに対する抵抗力の改善を達成するために、接合組成物の総重量に基づいて約20重量パーセントを超えるコアシェルポリマー添加剤の使用が望ましい場合がある。コアシェルポリマーも、これらで作製された接合組成物の破壊靱性を改善することができ、これは、例えば、硬い、降伏強さが高い物質（例えば、可撓性高分子基材などその他の物質のように容易にエネルギーを機械的に吸収しない金属基材）を接合するときに有利であり得る。

20

【0078】

ハイドロキノンモノメチルエーテル及びトリス（N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩などの少量の阻害物質が、例えば、重合性モノマーの保存中の劣化を防止又は低減するために重合性組成物で使用されてもよい。阻害物質は、重合速度又はこれで作製されたポリマーの最終的特性に実質的に影響を与えない量で添加されてよい。したがって、阻害物質は、一般的に重合性組成物中の重合性モノマーの総重量に基づいて約100~10000ppmの量で有用である。

【0079】

その他の可能性のある添加剤としては、非反応性着色剤、充填剤（例えば、カーボンブラック、中空ガラス/セラミックビーズ、シリカ、二酸化チタン、中空ガラス/セラミック球、電氣的及び/又は熱的に伝導性の微粒子、帯電防止性化合物、並びにチョーク）などが挙げられる。様々な任意の添加剤は、任意の量であるが、一般的に重合プロセス又はこれから作製されたポリマーの所望の特性に著しい悪影響を及ぼさない量で採用される。

30

【0080】

硬化促進剤も、所望により（存在する場合、典型的にはB剤に）含まれてよい。例示的な、好適な硬化促進剤は、米国特許第6,734,268 B2号（Moren）に記載される金属塩である。

【0081】

本開示による2成分系接合組成物は、例えば、過去にプライミングなどの複雑な表面準備技法を使用せずに接合するのが大変困難であった低表面エネルギープラスチック又は高分子基材に対する接着的な接合のために特に有用である。低表面エネルギー基材とは、1平方メートル当たり45ミリジュール（ mJ/m^2 ）未満、より典型的には40 mJ/m^2 未満、又は35 mJ/m^2 未満の表面エネルギーを有する物質を意味する。かかる物質には、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、及び表面エネルギーが20 mJ/m^2 未満であるポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化ポリマーが含まれる。「表面エネルギー」という表現は、当該技術分野において「臨界ぬれ張力」と同義的に使用されることが多い。本開示による組成物を用いて有用に接合され得る表面エネルギーがいくらか高いその他のポリマーとしては、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、及びポリ塩化ビニルが挙げられる。

40

50

【 0 0 8 2 】

本開示による 2 成分系接合組成物は、A 剤及び B 剤として提供され、両剤は接合組成物を基材に適用する前に混合される。このようにして、有機ボランの活性化は、A 剤及び B 剤が組み合わられ、次いで基材（複数可）へ適用されて接合を形成する（from）まで遅らせることができる。

【 0 0 8 3 】

本開示に記載されるものなどの 2 成分系接合組成物については、商用及び産業用環境で最も容易に使用されるためには、2 つの剤が組み合わされる割合は、都合のよい整数とするべきである。これにより、従来の市販のディスペンサーを用いた接着剤の適用が容易になる。かかるディスペンサーは、米国特許第 4, 538, 920 号（Drake）及び同第 5, 082, 147 号（Jacobs）に示されており、ConProTec、Inc.（Salem, New Hampshire）から MIXPAC という商品名で入手可能であり、デュアルシリンジタイプアプリケーションと説明されることがある。

【 0 0 8 4 】

典型的には、これらのディスペンサーは、各管が接着剤の 2 剤のうち的一方を受容することが意図されている、隣り合わせに配設された一対の管状の収容部を使用する。各管に対して 1 つずつの 2 つのプランジャは、同時に前進して（例えば、手で、又は手動で作動させるラッチ機構により）、管の内容物を、2 剤のブレンドを促進する静的混合器も収容する場合がある共通の中空の細長い混合チャンバ内に排出する。ブレンドした接合組成物を混合チャンバから基材上に押し出す。管が空になったら、新しい管と交換し、適用プロセスを継続することができる。

【 0 0 8 5 】

接合組成物の 2 剤が組み合わせられる割合は、管の直径によって制御される。各プランジャは、固定された直径の管内に受容されるようにサイズ設定され、プランジャは管内に同一速度で進められる。単一のディスペンサーは、様々な異なる 2 成分系接合組成物用いて使用することが意図されることが多く、プランジャは、接合組成物の 2 剤を都合のよい混合割合で送達するようにサイズ設定される。いくつかの一般的な混合割合は、1 : 1、1 : 2、1 : 4、及び 1 : 10 である。

【 0 0 8 6 】

接合組成物の 2 剤が半端な混合割合（例えば、3 : 5 : 100）で組み合わせられた場合、最終的なユーザーは、おそらく接着剤の 2 剤を手で計量することになる。したがって、最良の商用及び産業利用のため、並びに現在入手可能である分与機器との使用の容易さのために、接合組成物の 2 剤は、例えば、1 : 1、1 : 2、1 : 4、及び 1 : 10 などの一般的な整数の混合割合で組み合わせることができるようになっているべきである。

【 0 0 8 7 】

一旦 2 剤が組み合わせられると、接合組成物は、好ましくは、接合組成物の可使時間以下の時間期間内に使用されなければならない。接合組成物は、一方又は両方の基材に塗布され、次いで基材は圧力を用いてともに結合されて、過剰な組成物を接合ラインから外へ押し出す。これは、空気に曝露され、硬化が進み過ぎている場合がある接合組成物を置換するという利点もある。一般的に、接合は、組成物が基材に塗布されたすぐ後に行われるべきであり、好ましくは、接合組成物の可使時間以下の時間期間内である。典型的な接合ライン厚さは、約 0.1 ~ 0.3 mm であるが、間隙の充填が必要な時には、1.0 mm を超えてもよい。接合プロセスは、室温で容易に実行することができ、重合の程度を改善するためには、温度を約 40 未満、好ましくは、30 未満、及び最も好ましくは、25 未満に保つことが望ましい。周囲条件下で約 24 時間で完全な強度に達する。所望する場合、高温での後硬化も使用されてよい。

【 0 0 8 8 】

本開示の選択された実施形態

第 1 の実施形態では、本開示は、A 剤組成物及び B 剤組成物を含み、

A 剤組成物が、有機ボラン系錯体、及び、少なくとも 1 つの反応性希釈剤を含み、少な

10

20

30

40

50

くとも 1 つの反応性希釈剤が、

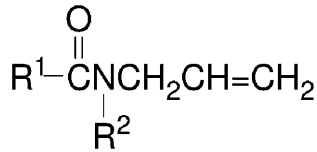
i) トリアリルイソシアヌレート、

ii) トリアリルシアヌレート、

iii) 以下の式

【0089】

【化24】



10

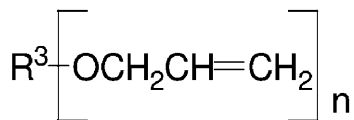
[式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1 ~ 7 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 3 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 2 個のヒドロキシル基によって置換されていてもよいアルキル基を示し、又は、 R^1 及び R^2 は、共に、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、若しくは $-(\text{CH}_2)_5-$ を示す。] で表される少なくとも 1 つの N - アリルアミド、又は、

iv) 以下の式

【0090】

【化25】



20

[式中、

R^3 は、1 ~ 24 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 8 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 6 個のヒドロキシル基によって置換されていてよい、 n 個の炭化水素系基を示し、

30

n が、1、2、3、4、5、又は 6 を示す。] で表される少なくとも 1 つのアリルエーテル、のうちの少なくとも 1 つを含み、

B 剤組成物が、少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性モノマー、及び、有機ボラン系錯体を錯体解離することができる少なくとも 1 つの化合物を含む、2 成分系接合組成物を提供する。

【0091】

第 2 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、トリアリルイソシアヌレートを含む、第 1 の実施形態による 2 成分系接合組成物を提供する。

【0092】

第 3 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、トリアリルシアヌレートを含む、第 1 又は第 2 の実施形態による 2 成分系接合組成物を提供する。

40

【0093】

第 4 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、N - アリルピロリドン、N - アリルバレロラクタム、又は、N - アリルカプロラクタムのうちの少なくとも 1 つを含む、第 1 ~ 第 3 の実施形態のいずれか 1 つによる 2 成分系接合組成物を提供する。

【0094】

第 5 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤がアリルエーテルを含む、第 1 ~ 第 4 の実施形態のいずれか 1 つによる 2 成分系接合組成物を提供する。

【0095】

50

第 6 の実施形態では、本開示は、アリルエーテルが、フェニルアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、又は、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルのうちの少なくとも 1 つを含む、第 5 の実施形態による 2 成分系接合組成物を提供する。

【 0 0 9 6 】

第 7 の実施形態では、本開示は、有機ボラン系錯体を錯体解離することができる少なくとも 1 つの化合物が、カルボン酸又は酸無水物のうちの少なくとも 1 つを含む、第 1 ～ 第 6 の実施形態のいずれか 1 つによる 2 成分系接合組成物を提供する。

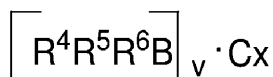
【 0 0 9 7 】

第 8 の実施形態では、本開示は、有機ボラン系錯体が、以下の式によって表される、第 1 ～ 第 7 の実施形態のいずれか 1 つによる 2 成分系接合組成物を提供する。

10

【 0 0 9 8 】

【 化 2 6 】



[式中、

R^4 は、1 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、アリール基又は 1 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

20

Cx は、非環式アミン錯化剤を示し、

v は数であって、 $0 < v \leq 1$ である。]

【 0 0 9 9 】

第 9 の実施形態では、本開示は、 Cx が、少なくとも 1 つの第 1 級又は第 2 級アミノ基を含むポリアミンである、第 8 の実施形態による 2 成分系接合組成物を提供する。

【 0 1 0 0 】

第 10 の実施形態では、本開示は、A 剤組成物と、B 剤組成物と、を組み合わせることを備え、

A 剤組成物が、有機ボラン系錯体、及び、少なくとも 1 つの反応性希釈剤を含み、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、

30

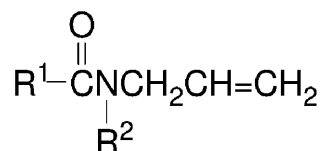
i) トリアリルイソシアヌレート、

ii) トリアリルシアヌレート、

iii) 以下の式

【 0 1 0 1 】

【 化 2 7 】



40

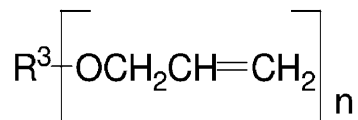
[式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、1 ～ 7 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 3 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 2 個のヒドロキシル基によって置換されていてもよいアルキル基を示し、又は、 R^1 及び R^2 は、共に、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、若しくは $-(CH_2)_5-$ を示す。]

iv) 以下の式

【 0 1 0 2 】

【化 2 8】



[式中、

R^3 は、1 ~ 24 個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大 8 個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大 6 個のヒドロキシル基によって置換されていてもよい、 n 価の炭化水素系基を示し、

n は、1、2、3、4、5、又は、6 を示す。] で表される少なくとも 1 つのアリルエーテル、のうちの少なくとも 1 つを含み、

B 剤組成物が、少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性モノマー、及び、有機ボラン系錯体を錯体解離することができる少なくとも 1 つの化合物を含む、接合組成物の製造方法を提供する。

【0103】

第 11 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、トリアリルイソシアヌレートを含む、第 10 の実施形態による方法を提供する。

【0104】

第 12 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、トリアリルシアヌレートを含む、第 10 の実施形態による方法を提供する。

【0105】

第 13 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤が、N - アリルピロリドン、N - アリルバレロラクタム、又は、N - アリルカプロラクタムのうちの少なくとも 1 つを含む、第 10 ~ 第 12 の実施形態のいずれか 1 つによる方法を提供する。

【0106】

第 14 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤がアリルエーテルを含む、第 10 ~ 第 13 の実施形態のいずれか 1 つによる方法を提供する。

【0107】

第 15 の実施形態では、本開示は、アリルエーテルが、フェニルアリルエーテルと、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、又は、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルのうちの少なくとも 1 つを含む、第 14 の実施形態による方法を提供する。

【0108】

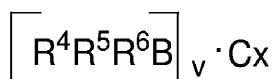
第 16 の実施形態では、本開示は、有機ボラン系錯体を錯体解離することができる少なくとも 1 つの化合物が、カルボン酸又は酸無水物のうちの少なくとも 1 つを含む、第 10 ~ 第 15 の実施形態のいずれか 1 つによる方法を提供する。

【0109】

第 17 の実施形態では、本開示は、以下の式によって表される、第 10 ~ 第 16 の実施形態のいずれか 1 つによる方法を提供する。

【0110】

【化 2 9】



[式中、

R^4 は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、アリール基又は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

C_x は、非環式アミン錯化剤を示し、

10

20

30

40

50

v は数であって、 $0 < v \leq 1$ である。]

【0111】

第18の実施形態では、本開示は、C_xが、少なくとも1つの第1級又は第2級アミノ基を含むポリアミンである、第17の実施形態による方法を提供する。

【0112】

第19の実施形態では、本開示は、2成分系接合組成物で使用するためのA剤組成物であって、有機ボラン系錯体及び少なくとも1つの反応性希釈剤を含み、少なくとも1つの反応性希釈剤が、

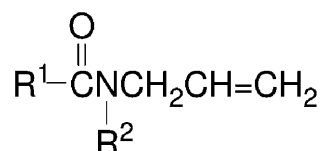
i) トリアリルイソシアヌレート、

ii) トリアリルシアヌレート、

iii) 以下の式

【0113】

【化30】



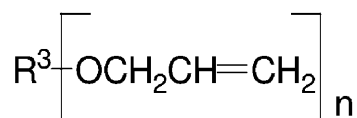
[式中、

R¹ 及び R² は、それぞれ独立に、1～7個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大3個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大2個のヒドロキシル基によって置換されていてもよいアルキル基を示し、又は、R¹ 及び R² は、共に、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、若しくは-(CH₂)₅-を示す。]で表される少なくとも1つのN-アリルアミド、

iv) 以下の式

【0114】

【化31】



[式中、

R³ は、1～24個の炭素原子を有し、炭素原子間に最大8個の酸素原子が挿入されていてよく、かつ、最大6個のヒドロキシル基によって置換されていてもよい、n価の炭化水素系基を示し、

nは、1、2、3、4、5、又は、6を示す。]で表される少なくとも1つのアリルエーテル、及び

v) これらの組合せからなる群より選択される、A剤組成物を提供する。

【0115】

第20の実施形態では、本開示は、少なくとも1つの反応性希釈剤が、トリアリルイソシアヌレートを含む、第19の実施形態によるA剤組成物を提供する。

【0116】

第21の実施形態では、本開示は、少なくとも1つの反応性希釈剤が、トリアリルシアヌレートを含む、第19の実施形態によるA剤組成物を提供する。

【0117】

第22の実施形態では、本開示は、少なくとも1つの反応性希釈剤が、N-アリルピロリドン、N-アリルバレロラクタム、又は、N-アリルカプロラクタムのうちの少なくとも1つを含む、第19～第21の実施形態のいずれか1つによるA剤組成物を提供する。

【 0 1 1 8 】

第 2 3 の実施形態では、本開示は、少なくとも 1 つの反応性希釈剤がアリルエーテルを含む、第 1 9 ~ 第 2 2 の実施形態のいずれか 1 つによる A 剤組成物を提供する。

【 0 1 1 9 】

第 2 4 の実施形態では、本開示は、アリルエーテルが、フェニルアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、又は、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルのうちの少なくとも 1 つを含む、第 2 1 の実施形態による A 剤組成物を提供する。

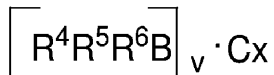
【 0 1 2 0 】

第 2 5 の実施形態では、本開示は、有機ボラン系錯体が、以下の式によって表される、第 1 9 ~ 第 2 4 の実施形態のいずれか 1 つによる A 剤組成物を提供する。

10

【 0 1 2 1 】

【 化 3 2 】



[式中、

R^4 は、1 ~ 1 0 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、アリール基又は 1 ~ 1 0 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

20

Cx は、非環式アミン錯化剤を

v は数であって、 $0 < v \leq 1$ である。]

【 0 1 2 2 】

第 2 6 の実施形態では、本開示は、 Cx が、少なくとも 1 つの第 1 級又は第 2 級アミノ基を含むポリアミンである、第 2 5 の実施形態による A 剤組成物を提供する。

【 0 1 2 3 】

第 2 7 の実施形態では、本開示は、本質的に多官能性アジリジンを含まない、第 1 9 ~ 第 2 6 の実施形態のいずれか 1 つによる A 剤組成物を提供する。

【 0 1 2 4 】

本開示の目的及び有利点は、以下の非限定的な実施例によって更に例示されるが、これらの実施例に記載される具体的な材料及びその量、並びにその他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものとして解釈されるべきではない。

30

【 実施例 】

【 0 1 2 5 】

特に記載のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、百分率、割合等は、重量による。

【 0 1 2 6 】

実施例では、以下の材料が使用された。

【 0 1 2 7 】

【表 1】

表 1

| 略語 | 説明 |
|----------------|---|
| TEB-DAP | BASF SE (Ludwigshafen, Germany) から入手したトリエチルホウ素-1, 3-ジアミノプロパン錯体 |
| APE | Perstorp Specialty Chemicals AB (Skane, Sweden) から入手したアリルペンタエリスリトール |
| THFMA | Sartomer Company (West Chester, Pennsylvania) から SR 203 として入手したテトラヒドロフルフルメタクリレート |
| トリアリルイソシアヌレート | Sartomer Co. から SR 533 として入手したトリアリルイソシアヌレート |
| DP8005 B-Side | 3M Company から入手した SCOTCH-WELD Structural Plastic Adhesive DP8005 |
| TnBB-MOPA | BASF Inorganics Division から入手したトリ-n-ブチルボランメトキシプロピルアミン |
| TEB-DETA | BASF SE (Ludwigshafen, Germany) から入手したトリエチルホウ素-2, 2'-ジアミノジエチルアミン錯体 |
| Veova 10 | Momentive Specialty Chemicals Inc. (Columbus, Ohio) から入手したネオデカン酸ビニル |
| トリアリルシアヌレート | Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin) から入手した 2, 4, 6-トリアリルオキシ-1, 3, 5-トリアジン |
| トリメリット酸トリアリル | Lancaster Synthesis Inc. (Haverhill, Massachusetts) から入手した 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリアリル |
| TMPDE 90 | Perstorp Specialty Chemicals から入手した [2, 2-ビス(アリルオキシメチル)-ブタン-1-オール |
| 酪酸アリル | Aldrich Chemical Co. から入手した酪酸アリル |
| N-アリルアニリン | Aldrich Chemical Co. から入手した N-アリルアニリン |
| アリルフェニルエーテル | Aldrich Chemical Co. から入手したアリルフェニルエーテル |
| N-アリルイミダゾール | Aldrich Chemical Co. から入手した N-アリルイミダゾール |
| アジリジン | DSM Neoresins (Zwolle, The Netherlands) から入手した CX-100 架橋剤多官能性アジリジン、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) |
| イソフタル酸ジアリル | Aldrich Chemical Co. から入手したイソフタル酸ジアリル、 |
| フタル酸ジアリル | Aldrich Chemical Co. から入手したフタル酸ジアリル |
| N-アリル-2-ピロリジノン | Astatech, Inc. (Bristol, Pennsylvania) から入手した N-アリル-2-ピロリジノン |
| ジビニルベンゼン | Alfa Aesar GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Germany) から入手したジビニルベンゼン |
| 2-EHMA | INEOS Americas (BP Chemicals Inc.) (Naperville, Illinois) から入手した 2-エチルヘキシルメタクリレート |
| BLENDEX 262 | GE Specialty Chemicals (Dublin, Ohio) から入手したアクリロニトリル-ブタジエンスチレンコポリマー |
| E-SPHERES | Envirospheres PTY Ltd. (Lindfield NSW, Australia) から入手した E-sphere SL300、セラミックミクロスフィア |
| NK エステル | 新中村化学工業株式会社 (Wakayama, Japan) から入手した NK Ester SA、 β -メタクリロイルオキシエチル水素スクシネート |
| DBI | Aldrich Chemical Co. から入手したイタコン酸ジブチル |
| CuN | Pfaltz & Bauer, Inc. (Waterbury, Connecticut) から入手したナフテン酸第二銅、ミネラルスピリット中、6% 銅 |

10

20

30

40

【0128】

比較実施例 A

0.10 g の無水コハク酸を 10 mL のトリアリルイソシアヌレート中で溶解することによって重合性組成物が調製された。無水コハク酸が溶液になるまで加熱された。この溶液を室温まで冷まし、0.10 mL の TEB-DAP が添加された。1~2 カ月の期間にわたって、組成物がゲル化された。

【0129】

比較実施例 B

0.10 g の無水コハク酸を 10 g の APE に溶解することによって重合性組成物が調

50

製された。無水コハク酸が溶液になるまで加熱された。この溶液を冷まし、1.0 g の T E B - D A P が添加された。T E B - D A P を添加すると、ゲルが形成され、バイアルの底部にたまった。

【 0 1 3 0 】

比較実施例 C

0.10 g の無水コハク酸を 10 mL の T H F M A 中で溶解することによって重合性組成物が調製された。0.10 mL の T E B - D A P を添加すると、発熱が生じ、また試料は 3 時間硬化された。

【 0 1 3 1 】

比較実施例 D

0.10 g の無水コハク酸をバイアル中の 10 mL の T H F M A 中で溶解することによって重合性組成物が調製された。第 2 のバイアルには、14 g のトリアリルイソシアヌレート及び 1.0 g の T E B - D A P が添加された。1.0 mL の第 2 のバイアルのアリコートが、第 1 のバイアルに添加された。発熱が生じ、溶液が 3 時間硬化された。

【 0 1 3 2 】

実施例 1 ~ 10 及び比較実施例 E ~ M

表 2 に報告されるように、2 ドラム (7 mL) のバイアルに、2 g の反応性希釈剤及び 1 g の有機ボラン系錯体 / 反応性希釈剤組成物 (A 剤) を添加した。バイアルを撹拌した。第 2 の 2 ドラム (7 mL) のバイアルに、5.0 mL の 3 M D P 8 0 0 5 (錯体解離剤を含有する B 剤) を添加した。0.5 mL の A 剤のアリコートが、B 剤に添加された。これは、木製のアプリケーションタを用いて混合された。ゲルの程度が 1、4、及び 24 時間後にモニターされた。硬化又はゲルの程度に評点付けを適用した。評点基準は、1 = 硬化せず ~ 10 = 完全硬化であった。結果を (次の) 表 2 に記す。

【 0 1 3 3 】

【表 2】

表 2

| 実施例 | 有機ボラン系錯体 | 反応性希釈剤 | 経時的硬化、時間 | | |
|---------|-----------|----------------|----------|---|----|
| | | | 1 | 4 | 24 |
| 1 | TEB-DAP | トリアリルイソシアヌレート | 8 | 9 | 10 |
| 比較実施例 E | TEB-DAP | アジリジン | 5 | 7 | 10 |
| 2 | TEB-DAP | APE | 7 | 8 | 10 |
| 3 | TEB-DAP | N-アリル-2-ピロリジノン | 5 | 7 | 10 |
| 比較実施例 F | TEB-DAP | N-アリルイミダゾール | 1 | 1 | 1 |
| 比較実施例 G | TEB-DAP | N-アリルアニリン | 2 | 3 | 5 |
| 4 | TEB-DAP | アリルフェニルエーテル | 7 | 8 | 8 |
| 比較実施例 H | TEB-DAP | トリメリット酸トリアリル | 7 | 8 | 10 |
| 比較実施例 I | TEB-DAP | Veova 10 | 7 | 8 | 10 |
| 5 | TEB-DAP | TMPDE 90 | 0 | 9 | 10 |
| 6 | TEB-DAP | トリアリルシアヌレート | 6 | 7 | 10 |
| 比較実施例 J | TEB-DAP | 酪酸アリル | 8 | 8 | 10 |
| 比較実施例 K | TEB-DAP | イソフタル酸ジアリル | 7 | 8 | 10 |
| 比較実施例 L | TEB-DAP | フタル酸ジアリル | 6 | 8 | 10 |
| 7 | TnBB-MOPA | トリアリルイソシアヌレート | 7 | 8 | 9 |
| 8 | TnBB-MOPA | N-アリル-2-ピロリジノン | 7 | 8 | 9 |
| 9 | TEB-DETA | トリアリルイソシアヌレート | 7 | 9 | 10 |
| 10 | TEB-DETA | N-アリル-2-ピロリジノン | 7 | 9 | 10 |
| 比較実施例 M | TEB-DAP | ジビニルベンゼン | 4 | 8 | 10 |

【 0 1 3 4 】

上記のように調製された反応性希釈剤／有機ボラン系錯体混合物を、2：1の割合で核磁気共鳴（NMR）管内に設置し、120°F（49℃）の炉内に設置した。0、3、7、及び14日目に、¹H及び¹¹B NMRスペクトルを得た。アルキルボラン系錯体の不安定性及び／又は希釈剤との反応性を示す、NMRスペクトルでのピークの追加、又はピークの広がりに関して観察を行った。結果は、表3及び表4（下記）に報告され、表中、Y = はい、N = いいえ、NT = 試験せず、である。

【0135】

【表3】

表3

| 実施例 | 有機ボラン系錯体 | 反応性希釈剤 | NMR安定性 | | |
|--------|-----------|----------------|----------------|-----------------|---|
| | | | ¹ H | ¹¹ B | 備考 |
| 1 | TEB-DAP | トリアリルイソシアヌレート | Y | Y | 透明－イエロー；追加的なピークなし |
| 比較実施例E | TEB-DAP | アジリジン | N | Y | 透明； ¹ H、粘度の増大を示す時間とともに広がりが増大 |
| 2 | TEB-DAP | APE | Y | Y | 透明；追加的なピークなし |
| 3 | TEB-DAP | N-アリル-2-ピロリジノン | Y | Y | 透明；追加的なピークなし |
| 比較実施例F | TEB-DAP | 1-アリル-イミダゾール | N | Y | イエロー；複数のボランのピークは、希釈剤による付加物の交換及び形成、又は相分離の結果であり得る |
| 比較実施例G | TEB-DAP | N-アリルアニリン | Y | Y | レッド；追加的なピークなし |
| 4 | TEB-DAP | アリルフェニルエーテル | Y | Y | レッド；追加的なピークなし |
| 比較実施例H | TEB-DAP | トリメリット酸トリアリル | N | Y | イエロー； ¹ H、ピークが、3.5～4.0ppmにおいて変化 |
| 比較実施例I | TEB-DAP | Veova 10 | N | Y | 透明；ホウ素のピークが広がっており、3.0～4.0ppmにおいてピークが伸びている |
| 5 | TEB-DAP | TMPDE 90 | Y | Y | 透明；追加的なピークなし |
| 6 | TEB-DAP | トリアリルシアヌレート | NT | NT | 固体 |
| 比較実施例J | TEB-DAP | 酪酸アリル | N | Y | 透明； ¹ H、時間とともにピークが伸びている、2.5～4.5ppm； ¹¹ B、ピークが広がっている |
| 比較実施例K | TEB-DAP | イソフタル酸ジアリル | N | Y | 透明、沈殿が形成された； ¹ H、ピークが時間とともに伸びている、4.0～4.5ppm、5.7ppm |
| 比較実施例L | TEB-DAP | フタル酸ジアリル | N | Y | 透明、沈殿が形成された； ¹ H、ピークが伸びている、8.6、9.6、及び11.7ppm |
| 7 | TnBB-MOPA | トリアリルイソシアヌレート | Y | Y | 透明；追加的なピークなし |
| 8 | TnBB-MOPA | N-アリル-2-ピロリジノン | Y | Y | レッド－イエロー；追加的なピークなし |
| 9 | TEB-DETA | トリアリルイソシアヌレート | Y | Y | 透明；追加的なピークなし |
| 10 | TEB-DETA | N-アリル-2-ピロリジノン | Y | Y | イエロー；追加的なピークなし |
| 比較実施例M | TEB-DAP | ジビニルベンゼン | N | N | 固体が形成された； ¹ H、ピークが伸びている、ホウ素のピークが伸びている |

【0136】

10

20

30

40

【表 4】

表 4

| 実施例 | 有機ボラン系錯体 | 反応性希釈剤 | 硬化した | 安定していた | 両方 | 化学的分類 |
|--------|-----------|----------------|------|--------|----|---------------|
| 1 | TEB-DAP | トリアリルイソシアヌレート | Y | Y | Y | N-アリルアミド |
| 比較実施例E | TEB-DAP | アジリジン | Y | N | N | ポリアジリジン |
| 2 | TEB-DAP | APE | Y | Y | Y | アリルエーテル |
| 3 | TEB-DAP | N-アリル-2-ピロリジノン | Y | Y | Y | N-アリルアミド |
| 比較実施例F | TEB-DAP | 1-アリル-イミダゾール | N | N | N | N-アリルアミン |
| 比較実施例G | TEB-DAP | N-アリルアニリン | N | Y | N | N-アリルアミン |
| 4 | TEB-DAP | アリルフェニルエーテル | Y | Y | Y | アリルエーテル |
| 比較実施例H | TEB-DAP | トリメリット酸トリアリル | Y | N | N | アリルエステル |
| 比較実施例I | TEB-DAP | VEOVA 10 | Y | N | N | アリルエステル |
| 5 | TEB-DAP | TMPDE 90 | Y | Y | Y | アリルエーテル |
| 6 | TEB-DAP | トリアリルシアヌレート | Y | NT | Y | トリアリルシアヌレート |
| 比較実施例J | TEB-DAP | 酪酸アリル | Y | N | N | アリルエステル |
| 比較実施例K | TEB-DAP | イソフタル酸ジアリル | Y | N | N | アリルエステル |
| 比較実施例L | TEB-DAP | フタル酸ジアリル | Y | N | N | アリルエステル |
| 7 | TnBB-MOPA | トリアリルイソシアヌレート | Y | Y | Y | トリアリルイソシアヌレート |
| 8 | TnBB-MOPA | N-アリル-2-ピロリジノン | Y | Y | Y | アリルアミド |
| 9 | TEB-DETA | トリアリルイソシアヌレート | Y | Y | Y | アリルアミド |
| 10 | TEB-DETA | N-アリル-2-ピロリジノン | Y | Y | Y | アリルアミド |
| 比較実施例M | TEB-DAP | ジビニルベンゼン | Y | N | N | アルケン |

【0137】

表 4 では、錯体解離剤（表 2）の存在下での希釈剤 / アルキルボランの硬化の程度、並びに ^1H 及び ^{11}B NMR（表 3 及び表 4）によるアルキルボランのみの存在下での希釈剤の安定性をまとめている縦列の見出し「硬化」及び「安定」が報告されており、「はい」は、試料が 2 4 時間以内に硬化したこと、及び経時的に安定していたことを（120 ° F（49 ° C）で 1 4 日間）を示し、「いいえ」は、2 つの条件のうちの 1 つが満たされていないことを示す。

【0138】

予想外にも、アリルアミド又はアリルエーテルの同一の部分を含む希釈剤を含有する有機ボラン系錯体 TEB-DAP 及び TEB-DETA は、錯体に対する安定性を実証し、また錯体の増量剤として機能し、錯体解離剤を含有する B 剤の存在下でさえも硬化が観察された。

【0139】

実施例 11

2 成分系組成物が、以下のように調製された。

A 剤は、11.1 g の APE と、77.5 g のトリアリルイソシアヌレートと、6.33 g の TEB-DAP と、5.1 g の TS-720 と、を組み合わせることによって調製された。これを手で混合した後、高せん断ミキサーによって 1100 rpm で数分間混合した。

【0140】

B 剤は、48 g の THFMA と、16 g の 2-EHMA と、0.5 g の無水コハク酸と、21.3 g の BLENDEX 262 と、2 g の E-SPHERES と、7 g の NK エ

ステルと、4.2 gのDBIと、1.0 gのCuNと、を組み合わせることによって調製された。これを手で混合した後、高せん断ミキサーを使用して2500 rpmで数分間混合した。

【0141】

A剤及びB剤は、Sulzer AG (Winterthur, Switzerland) のMIXPAC 10:1カートリッジシステムにパッケージ化された。カートリッジのうちの大きい方のシリンダーがB剤を保持し、小さい方のシリンダーがA剤を保持した。遠心分離によって気泡を除去した。2剤は、どちらも3M Companyから入手した3M EPX PLUS IIアプリケーションータを使用する、3M S/W EPX Mix Nozzle 9164を通した同時押出によって組み合わられた。

10

【0142】

オーバーラップせん断接合強度試験

接着接合のオーバーラップせん断強度は、1インチ×4インチ×0.125インチ厚さ(2.5 cm×10.2 cm×0.3 cm厚さ)の公称寸法のパネルを使用して生成すること除いて、本質的にASTM D1002-10「Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)」に従って測定された。一つの未処理のパネル上に接合組成物を直接的に塗布し、接合組成物に対して第2の未処理の試験パネルを直ちに設置し、これによるオーバーラップ領域は0.5インチ×1インチ(1.3 cm×2.5 cm)であった。バインダークリップを用いて接合を固定し、室温(22)で少なくとも48時間硬化させ、特に記載のない限り、その時点でクリップを取り外した。接合ラインからはみ出した少量の接合組成物は、残ったままにした。

20

【0143】

オーバーラップせん断試験を、異なるタイプのパネル、すなわち、高密度ポリエチレン(HDPE)、及びポリプロピレン(PP)で行ったが、両方ともPlastic International (Eden Prairie, Minnesota)から入手可能であった。各タイプのパネル、及び各接合組成物を用いて3つの接合がなされた。各パネルは、イソプロピルアルコールで洗浄され、乾燥させた。

30

【0144】

加えて、両者ともRyerson Metals (Minneapolis, Minnesota)から入手可能である、AlCAD、Aluminum clad SHT 2024 T3、0.063インチ×1インチ×4インチ(0.16 cm×2.5 cm×10 cm)パネル、及びStainless Tags、Stainless SHT CR 304 2B PL、20GA×1インチ×4インチ(0.005 mm×2.5 cm×10 cm)上でオーバーラップせん断強度を測定した。これらの接合の表面を3M Companyから入手した3M SCOTCH-BRITE SCOUR PADで摩耗させ、続いてイソプロピルアルコールで洗浄した。次いで、この基材を乾燥させた。

【0145】

最低48時間の硬化後、引張試験機を用いて、この接合が破壊するまで、又は基材が降伏するまで試験した。ステンレス鋼及びアルミニウムに対して、クロスヘッドスピードは0.5インチ/分(1.27 cm/分)であった。HDPE及びPPに対しては、クロスヘッドスピードは2.0インチ/分(5.0 cm/分)であった。試験は室温で実施された。最大オーバーラップせん断値はポンド/平方インチ(psi)の単位で記録された。基材の破壊モードは、以下のように注記された。S = 基材降伏、C = 凝集破壊、M = 基材及び凝集破壊の両方、A = 接着破壊。

40

【0146】

試験片は、オーバーラップせん断接合強度、可使時間法、及び強度構築速度試験方法に従って、調製され、試験された。結果を表5(下記)に報告する。

50

【 0 1 4 7 】

【表 5】

表 5

| 基材 | オーバーラップ せん断接合強度、 psi(MPa) | 故障モード | 平均オーバーラップ せん断接合強度、 psi(MPa) |
|--------|--|-------------|-----------------------------------|
| HDPE | 1130(7.8) 1134(7.8) 1136(7.8) | C C S | 1133(7.8) |
| PP | 1162(8.0) 1096(7.6) 1218(8.4) | S S S | 1159(8.0) |
| SS | 1818(12.5) 1810(12.5) 1906(13.1) | M M M | 1845(12.7) |
| AI | 1792(12.4) 2044(14.1) 1816(12.5) | M M M | 1884(13.0) |
| グリーンFP | 2112(14.6) 2570(17.7) 2430(16.8) | C C C | 2371(16.3) |

10

20

【 0 1 4 8 】

可使時間試験

第2の未処理試験パネルを接合組成物に対して直ちに設置したのではなく、接合組成物を載せている第1のパネルを空気中に個々の実施例で特定された時間の間保持したことを除いて、オーバーラップせん断接合強度試験手順(上記)に概要を示した方法に従う。経過時間(すなわち、開放時間)の終了時に、オーバーラップ領域を提供するために、接合組成物に対して第2の未処理パネルが設置され、クリップが取り付けられ、特に記載のない限り、少なくとも48時間の間、室温で接合が硬化された。試験パネルは、HDPEであつた。基材の破壊モードは、以下のように注記された。S = 基材降伏、C = 凝集破壊、M = 基材及び凝集破壊の両方、A = 接着破壊。

30

【 0 1 4 9 】

結果を表6(下記)に報告する。

【 0 1 5 0 】

【表 6】

表 6

| オーバーラップせん断接合強度 | | | |
|----------------|-------------------------------------|-------------|---------------------|
| 開放時間、 分 | HDPE、 psi(MPa) | 故障モード | 平均HDPE、 psi(MPa) |
| 0 | 1130(7.8) 1134(7.8) 1136(7.8) | C C S | 1133(7.8) |
| 1 | 1132(7.8) 1132(7.8) | C C | 1132(7.8) |
| 3 | 1136(7.8) 1136(7.8) | C S | 1136(7.8) |
| 5 | 1132(7.8) 1132(7.8) | C S | 1132(7.8) |
| 7 | 1122(7.7) 1026(7.1) | C C | 1074(7.4) |
| 10 | 898(6.2) 1004(6.9) | M M | 951(6.6) |
| 15 | 700(4.8) 680(4.7) | A A | 690(4.8) |
| 30 | 284(2.0) 184(1.3) | A A | 234(1.6) |

【0151】

強度増加速度試験

接合が48時間未満硬化されたことを除いて、上記のオーバーラップせん断接合強度試験に使用された方法に従う。接合は、実施例で特定された時間の間硬化された。経過時間（すなわち、硬化時間）の終了時に、クリップを取り外し、上記のように接合が試験された。試験パネルは、HDPEであった。基材の破壊モードは、以下のように注記された。S = 基材降伏、C = 凝集破壊、M = 基材及び凝集破壊の両方、A = 接着破壊。

【0152】

結果を表7（下記）に報告する。

【0153】

10

20

30

【表 7】

表 7

| オーバーラップせん断接合強度 | | | |
|----------------|-------------------|-------|---------------------|
| 硬化時間、 時間 | HDPE、 psi(MPa) | 故障モード | 平均HDPE、 psi(MPa) |
| 0.5 | 8(0.1) | C | 11(0.1) |
| | 14(0.1) | C | |
| 1.0 | 38(0.3) | C | 37(0.3) |
| | 36(0.2) | C | |
| 1.5 | 92(0.6) | C | 78(0.5) |
| | 64(0.4) | C | |
| 2.0 | 268(1.8) | C | 214(1.5) |
| | 160(1.1) | C | |
| 2.5 | 252(1.7) | C | 225(1.6) |
| | 198(1.4) | C | |
| 3.0 | 358(2.5) | C | 284(2.0) |
| | 210(1.4) | C | |
| 4.0 | 460(3.2) | C | 417(2.9) |
| | 374(2.6) | C | |
| 6.0 | 682(4.7) | C | 666(4.6) |
| | 650(4.3) | C | |
| 24.0 | 1066(7.3) | C | 1012(7.0) |
| | 958(6.6) | C | |

【0154】

特許証のための上記の出願で引用されたすべての参照、特許、又は特許出願は、その全体が一貫した方法で参照により本明細書に組み込まれる。組み込まれた参照文献の部分と本願の部分との間に不一致又は矛盾がある場合は、先行する記述の情報が優先されるものとする。前述の説明は、特許請求された開示内容を当業者が実施することを可能にするために与えられたものであり、本開示の範囲を限定するものとして解釈されるべきではなく、本開示の範囲は特許請求の範囲及びそのすべての等価物によって定義される。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 カープ, グレゴリー ピー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター
- (72)発明者 クロップ, マイケル エー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 上坊寺 宏枝

- (56)参考文献 特開2012-158767(JP, A)
特表2002-540228(JP, A)
米国特許出願公開第2003/0195318(US, A1)
特開2010-280891(JP, A)
特表2011-515565(JP, A)
特開2005-170890(JP, A)
国際公開第2014/038031(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-5/10、9/00-201/10
C08F 2/44、4/12