

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4134302号  
(P4134302)

(45) 発行日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl. F I  
**C 0 9 J 4/06 (2006. 01)**  
**C 0 9 J 175/06 (2006. 01)**  
**C 0 9 J 175/08 (2006. 01)**  
**C 0 9 J 133/00 (2006. 01)**  
**C 0 8 F 4/52 (2006. 01)**

C O 9 J 4/06  
 C O 9 J 175/06  
 C O 9 J 175/08  
 C O 9 J 133/00  
 C O 8 F 4/52

請求項の数 6 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平9-509265  
 (86) (22) 出願日 平成8年7月1日 (1996. 7. 1)  
 (65) 公表番号 特表平11-510845  
 (43) 公表日 平成11年9月21日 (1999. 9. 21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1996/011190  
 (87) 国際公開番号 W01997/007151  
 (87) 国際公開日 平成9年2月27日 (1997. 2. 27)  
 審査請求日 平成15年6月27日 (2003. 6. 27)  
 (31) 優先権主張番号 08/514, 190  
 (32) 優先日 平成7年8月11日 (1995. 8. 11)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者  
 スリーエム カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 4 4  
 — 1 0 0 0, セント ポール, スリー  
 エム センター  
 (74) 代理人  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人  
 弁理士 吉田 維夫  
 (74) 代理人  
 弁理士 戸田 利雄  
 (74) 代理人  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノボランポリアミン錯体開始剤系および同剤を用いて製造される重合可能な組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オルガノボランポリアミン錯体およびポリオールを含み、前記ポリオールがポリエーテルポリオールとポリエステルポリオールから成る群から選択される接着剤用重合開始剤組成物。

## 【請求項 2】

前記オルガノボランポリアミン錯体と前記ポリオールの室温で液体の溶液である請求項 1 に記載の接着剤用重合開始剤組成物。

## 【請求項 3】

前記ポリオールはヒドロキシル官能価が 2 ~ 3 である請求項 1 に記載の接着剤用重合開始剤組成物。

## 【請求項 4】

前記ポリエーテルポリオールはポリアルキレンオキシドポリオールである請求項 1 に記載の接着剤用重合開始剤組成物。

## 【請求項 5】

前記ポリオールはポリエチレンオキシドポリオール、ポリプロピレンオキシドポリオール、ポリテトラメチレンオキシドポリオール、これらの物質のエチレンオキシド末端誘導体およびプロピレンオキシド末端誘導体、ポリ- -カプロラクトンポリオール、および前述の物質の配合物から成る群から選択される請求項 1 に記載の接着剤用重合開始剤組成物。

## 【請求項 6】

10

20

オルガノボランポリアミン錯体と、ポリオールと、前記オルガノボランポリアミン錯体のポリアミン成分と反応性であるポリイソシアネートを含む接着剤用重合開始剤組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 発明の背景

##### 技術分野

##### 発明の分野

本発明は一般にオルガノボランポリアミン錯体開始剤系に関し、さらに詳細には、錯体がポリオールに担持される系、およびポリイソシアネートを含む系に関する。本発明はさらに上述の系を用いて製造される重合可能な組成物、特に、硬化するときに独立したポリウレタン/ポリウレアおよびアクリル成分を有する2液型接着剤組成物に関する。この接着剤組成物は、様々な基材、特に低表面エネルギーポリマー類に対して卓越した接着力を有する。

10

##### 関連技術に関する説明

ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレン（たとえば、TEFLON）などの低表面エネルギープラスチック基材を接着するための、効率の良い、効果的な方法が長期にわたって捜し求められてきた。これらの材料を接着することが困難なことは周知である。たとえば、Progress in Rubber and Plastic Technology<sup>1</sup>,第1巻、1ページ（1985）に記載されているD.M.Brewisによる「Adhesion Problems at Polymer Surfaces」を参照されたい。「従来の方法は一般に、（1）基材の表面エネルギーを高めること（基材の表面エネルギーと接着剤の表面エネルギーをより厳密に調和させ、その結果、接着剤によって基材のよりすぐれた湿潤を促進するため）および/または（2）基材表面に移動して弱い境界層を形成することにより悪影響を与える可能性がある基材中の添加物および低分子量ポリマー分画を排除することによって機能する。

20

結果として、従来の方法は多くの場合、火炎処理、コロナ放電、プラズマ処理、オゾンや酸化酸による酸化、スパッターエッチングなど、複雑で且つ高価な基材表面準備を使用する。あるいは、基材表面に高エネルギー材料を塗付することによって、基材表面を下塗してもよい。しかし、下塗の十分な接着力を得るためには、上述の表面準備技術を最初に使用することが必要である。Treatise on Adhesion and Adhesives（J.D.Minford,editor,Marcel Dekker,1991,New York,volume 7,pages 333 to 435）に報告されている通り、上述の技術はすべて周知である。既知の方法は、特定の基材で使用するために個別に設定されることが多い。結果として、既知の方法は一般に低表面エネルギープラスチック基材を接着するのに有用ではない可能性がある。

30

さらに、現在既知の方法は複雑で且つ高価であるため、小売り消費者（たとえば、自宅の修繕、日曜大工など）や少量の作業で使用するのに特に適さない。1つの厄介な問題は、ごみかご、洗濯かご、および玩具など、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリスチレンで製造された多くの安価な日常家庭用品の修理である。

結果として、広く様々な基材、特にポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレンなどの低表面エネルギー材料を、複雑な表面準備、下塗などをせずに、容易に接着することができる簡単で使い易い接着剤の必要性が、相当に且つ長期にわたって感じられてきた。

40

低表面エネルギープラスチックを結合することができる接着剤は確かに有利であるが、その成分を便利な混合比で配合することができれば、このような接着剤の商業上の有用性が増大することになる。これによって、骨の折れる手による加重や異なる成分の混合を必要とせずに、従来の接着剤ディスペンサーを使用して接着剤を手軽に塗付することが可能になる。しかし、便利な混合比は、貯蔵安定性または性能の顕著な低減と引き換えでなければ生まれない。それ故、低表面エネルギープラスチックを接着することができる接着剤が必要なばかりではなく、貯蔵安定性や性能の実質的低減を伴わずに、便利な混合比で容易に接着することができるような接着剤も必要である。

このような接着剤が他の特質を具有することも望ましいと考えられる。たとえば、ある用途では、接着剤は、一般にポリウレタン接着剤関連の特性である強靱なゴム弾性または摩

50

耗抵抗であることが重要であろう。さらに、接着剤と基材とのあいだの界面に移動する可能性がある接着剤中の低分子量成分を排除または減少させることが重要と考えられる。これは、弱い境界層を形成することによって、接着に悪影響を与える可能性がある。さらに、低分子量成分が溶剤抽出可能な場合、結合物品が溶剤に曝されると、接着剤の体積が失われ、接着剤中に気孔が形成されるため、さらに結合の接着強さおよび凝集強さが弱化する可能性がある。また、低分子量成分は水に敏感なため、接着剤/基材界面への移動によって、接着の加水分解安定性が低減する可能性がある。

以下にさらに十分に説明するように、本発明のオルガノボランポリアミン錯体開始剤系および関連組成物（ポリウレタン/ポリウレアカクリル接着剤に重合することができる、ポリイソシアネート、ポリオールおよびアクリルモノマーを含んでもよい）は、これらの要求を満たすばかりではなく、他の多くの利点を提供することが可能である。

10

トリブチルボランやトリエチルボランなどのオルガノボラン類は、ビニルモノマー類の重合を開始し、触媒すると報告されている（たとえば、G.S.Kolesnikov et al., Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1957, p. 653; J. Furakawa et al., Journal of Polymer Science, volume 26, issue 113, p. 234, 1957; and J. Furakawa et al., Journal of Polymer Science, volume 28, issue 116, 1958を参照されたい）。上記の参考文献に記載されているタイプのオルガノボラン化合物は、事実上、空气中で自燃性であることが判明しており、そのため、容易に使用できない。

Chemical Abstracts No. 134385q (volume 80, 1974) "Bonding Polyolefin or Vinyl Polymers" には、メチルメタクリレート 10 部、トリブチルボラン 0.2 部、およびポリ（メチルメタクリレート）10 部を使用してポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリ（酢酸ビニル）のロッドを接着したことが報告されている。

20

E.H. Mottusらに付与された米国特許第 3,275,611 号には、オルガノボラン化合物、過酸素化合物、およびアミンを含有触媒を用いて、オレフィン化合物（たとえば、メタクリレートモノマー類）を重合する方法が開示されている。オルガノボラン化合物およびアミンは、反応混合物に別個に加えてもよく、予備形成錯体として加えてもよい。

1968 年 5 月 15 日に公告された英国特許明細書第 1,113,722 号「Aerobically Polymerisable Compositions」には、遊離基触媒（たとえば、過酸化化物）および一般式  $(R)_3B-Am$  を有し、式中 R はアリール遊離基であり、Am はアミンであるトリアリールボラン化合物によるアクリレートモノマーの重合が開示されている。結果として得られた組成物は、有用な接着剤であると報告されている。

30

Chemical Abstracts No. 88532r (volume 73, 1970) 「Dental Self-curing Resin」および全文には、トリブチルボラートをアンモニアまたはあるアミン類と錯形成することにより空气中で安定にさせることができること、およびイソシアネート、酸塩化物、スルホニルクロリド、および無水酢酸などのアミンアクセプターによってトリブチルボランを再活性化することができることが報告されている。結果として、錯体を使用してメチルメタクリレートとポリ（メチルメタクリレート）の配合物を重合し、歯科用接着剤を提供することができる。

Skoultchi または Skoultchi らに対して発行された一連の特許（米国特許第 5,106,928 号、第 5,143,884 号、第 5,286,821 号、第 5,310,835 号および第 5,376,746 号）には、報告によれば、アクリル接着剤組成物、特にエラストマー配合アクリル接着剤に有用な 2 液型開始剤系が開示されている。2 液系の第 1 液には安定なオルガノボランアミン錯体が含まれており、第 2 液には有機酸やアルデヒドなどの不安定化剤言い換えれば活性化剤が含まれている。

40

報告によれば、この接着剤組成物はスピーカー磁石、金属-金属結合、（自動車）ガラス-金属結合、ガラス-ガラス結合、回路板部品結合、金属、ガラス木などへの選択されたプラスチックの結合、電動モーター磁石など、建築用途および半建築用途に特に有用である。結合することが可能なプラスチックについてはこれ以上記述されていない。

米国特許第 4,043,982 号 (O'Sullivan et al.) には、接着剤として有用であり、且つアクリルまたはシリル過酸化物型重合開始剤（一般に揮発性溶剤に溶解する）、重

50

合可能なアクリレート・イソシアネートモノマーまたはオリゴマー、アリアルアミン重合開始剤を含む組成物が記載されている。重合可能なアクリレート・イソシアネートモノマーは、有機ポリイソシアネートとアルコール部分に水酸基、第一級アミノ基または第二級アミノ基を有する重合可能なアクリレートエステルとの反応生成物である。

米国特許第4,721,751号(Schappert et al.)には、報告によれば接着剤およびシーラントとして有用なポリウレア・ポリウレタンアクリレート分散物が記載されている。ポリオール、活性水素を含まないエチレン的に不飽和な希釈剤、重合可能なエチレン的に不飽和な化合物を含有する活性水素の存在下で、ポリシアネートと多官能価アミンを反応させることによって、材料を作製することができる。

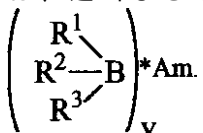
米国特許第4,731,416号(Saubders)には、(1)(b)分子量が少なくとも200のpolyahlの真溶液中の(a), -エチレン的に不飽和なカルボン酸と, -エチレン的に不飽和な酸のヒドロキシアルキルエステルとのコポリマー、(2)有機ポリイソシアネート、および(3)分子量が200未満のpolyahl連鎖延長剤の反応生成物を含むポリウレタン型接着剤が記載されている。

米国特許第5,021,507号(Stanley et al.)には、活性水素を含有しないエチレン的に不飽和なモノマー類から形成された低分子量ポリマーにウレタンプレポリマーを加えることによって得ることができるアクリル改質反応性ウレタンホットメルト接着剤が記載されている。

#### 発明の概要

一般に、本発明は、2液型硬化可能組成物、特にポリウレタン/ポリウレアアクリル接着剤に硬化(重合)する組成物に特に有用な重合開始剤系に関する。おおまかに、本発明の1つの態様では、重合開始剤系はオルガノボランポリアミン錯体およびポリオールを含有する。好ましくは、錯体およびポリオールは、室温で溶液を形成する(さらに好ましくは液状溶液)である。

様々なオルガノボランポリアミン錯体を本発明で使用する事が可能である。下記の構造は、適当なものの代表である：



この構造で、

$R^1$ は炭素原子が1~10個のアルキル基であり、

$R^2$ および $R^3$ は炭素原子を1~10個有するアルキル基およびフェニル含有基から互いに独立に選択され、

Amはアルキルポリアミン、ポリオキシアルキレンポリアミン、およびジ第一級アミン末端物質と第一級アミンと反応性の基を少なくとも2個有する物質との反応生成物から成る群から選択されるポリアミンであって、反応混合物の第一級アミノ基の数は第一級アミンと反応性の基の数より大きく、

vの値は、錯体中の第一級アミン窒素原子とホウ素原子の有効比を提供するように選択され、この有効比はおおまかに、約0.5:1~4:1の比率であるが、1:1の比率がさらに好ましい。

ポリエーテルポリオール類およびポリエステルポリオール類を含め、広く様々なポリオールを使用することが可能である。好ましくは、ポリオールは2~3のヒドロキシル多官能価を有する。これらのポリオールの中で、ポリエチレンオキシドポリオール、ポリプロピレンオキシドポリオール、ポリテトラメチレンオキシドポリオール、上記物質のエチレンオキシド末端誘導体およびプロピレンオキシド末端誘導体、および諸配合物などのポリアルキレンオキシドが特に好ましい。ポリ- $\alpha$ -プロラクトンポリオールは特に好ましいポリエステルポリオールである。

本発明の重合開始剤系はさらにポリイソシアネート(好ましくはジイソシアネート)を含む。ポリイソシアネートは錯体のポリアミンと反応性であり、アクリルモノマーの重合を

10

20

30

40

50

開始するオルガノボランを遊離させることができる。好ましくは、イソシアネート官能価の当量数は、組成物中のアミン官能価の当量数にヒドロキシル官能価の当量数を加えた和に等しい。結果として、かなり有利に、独立しているが共存するアクリルおよびポリウレタン/ポリウレアの線状ポリマー類または網状構造との反応によって、残りのポリイソシアネートの重縮合が起こる。

組成物中の低分子量の移動性ポリイソシアネート-ポリアミン反応生成物の量は、線状ポリマーまたはポリウレタン/ポリウレアの網状構造を形成することによって減少する。さもなければ、このような移動性成分は、接着剤組成物と基材との間の界面に現われ、特にこれらの成分が溶剤抽出性の場合、弱い境界層、より低い加水分解安定性、より低い接着力および凝集強さの喪失を来す。ある用途では、これは望ましくないことがある。

別の態様で、本発明は、オルガノボランポリアミン錯体、ポリオール、ポリイソシアネート、および重合可能なアクリルモノマーを含む重合可能な組成物に関する。重合可能なアクリルモノマーは好ましくは、一官能価アクリレートエステルまたは一官能価メタクリレートエステル（置換誘導体およびこれらの物質の配合物を含む）である。アルキルアクリレートとアルキルメタクリレートの配合物も特に好ましい。

任意に、重合可能な組成物は二反応性化合物、すなわち、遊離基重合可能基（好ましくは（メト）アクリル官能価）とアミン反応基の両者を含有する化合物を含んでもよい。二反応性化合物は接着剤組成物中に直接含めてもよく、たとえば、ヒドロキシル化（メト）アクリレートをポリイソシアネートと反応させることによって、*in situ*で発生させることもできる。

重合可能組成物は、100%固形分、2液型、硬化可能な（室温で）接着剤組成物を提供する際に特に有用である。第1液はオルガノボランポリアミン錯体およびポリオールを（好ましくは溶液として）含む。第2液は重合可能なアクリルモノマー、ポリイソシアネート、および任意に、二反応性化合物を含む。ポリイソシアネートは、アクリルモノマーの重合を開始し、ポリアミンおよびポリオールと反応してポリウレタン/ポリウレアを形成するために、オルガノボランを遊離させるのに十分な量で提供される。接着剤の2液は、2液接着剤ディスペンサーで容易に使用することができるような、便利で商業的に有用な1:10以下の自然数混合比、さらに好ましくは1:4、1:3、1:2または1:1の自然数混合比で、容易に配合することが可能である。硬化したとき、これらの組成物はアクリル系誘導体の線状ポリマーまたは網状構造、重合したアクリル系誘導体から独立しているが重合したアクリル系誘導体と共存するポリウレタン/ポリウレアの線状ポリマーまたは網状構造、および残存するオルガノボランおよび/またはオルガノボラン分解（たとえば、酸化による）副生成物を生じる。二反応性化合物が含まれている場合、二反応性化合物は重合したアクリル系誘導体およびポリウレタン/ポリウレアに結合することができる。

本発明の組成物は、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリテトラフルオロエチレンなどの低表面エネルギー基材に対して卓越した接着力を有する。それ故、別の態様では、本発明は、本発明による硬化接着剤組成物の層によって接着された第1基材および第2基材（好ましくは低表面エネルギー高分子材料）を含む結合した組成物に関する。このような基材に対する接着は、オルガノボランポリアミン錯体の有効量を使用することによって促進される。この有効量は、重合可能な組成物中のアクリル基含有組成物および有機増粘剤の重量を基準にして、おおまかに約0.03~1.5重量%のホウ素、さらに好ましくは約0.08~0.5重量%のホウ素、最も好ましくは0.1~0.3重量%のホウ素である。

オルガノボランポリアミン錯体はポリオールに溶解するため、上述の2液型接着剤を提供することが可能である。錯体が反応する可能性のある成分と錯体とを分離することができる。こうすることによって、接着剤組成物の貯蔵安定性を改善することができる。その結果、本発明は、重合可能なアクリルモノマー、オルガノボランポリアミン錯体、およびオルガノボランを遊離させるためのポリアミンと反応してアクリルモノマーの重合を開始する物質（たとえば、ポリイソシアネート）を含む2液型重合可能接着剤組成物の貯蔵安定

10

20

30

40

50

性を改善する方法にも関する。この方法は、

- (a) オルガノボランポリアミン錯体を提供する工程と、
- (b) オルガノボランポリアミン錯体が溶解できるポリオールを提供する工程と、
- (c) ポリオールとオルガノボランポリアミン錯体の溶液を形成する工程と、
- (d) 第1液はポリアミンと反応する物質および重合可能なアクリルモノマー全部を含み、第2液はポリオールとオルガノボランポリアミン錯体の溶液を含む2液型重合可能接着剤組成物を調製する工程とを含む。

上述の通り、移動性ポリイソシアネート・ポリアミン反応生成物の量は、ポリウレタン/ポリウレアを形成することによって減少する。その結果、本発明は上述のタイプの接着剤組成物中の移動性物質の量を減少させる方法にも関する。この方法は、

- (a) 錯体のポリアミン成分と反応性であるポリイソシアネートを提供する工程と、
- (b) ポリイソシアネートと反応性であるポリオールを提供する工程と、
- (c) ポリイソシアネートをポリアミンと反応させてオルガノボランを遊離させる工程と、

(d) 遊離したオルガノボランでアクリルモノマーの重合を開始し、アクリルモノマーを重合させてアクリル系誘導体の線状ポリマーまたは網状構造を形成する工程と、

(e) ポリアミン、ポリイソシアネートおよびポリオールを反応させて、アクリル系誘導体の線状ポリマーまたは網状構造から独立しているがアクリル系誘導体の線状ポリマーまたは網状構造と共存しているポリウレタン/ポリウレアの線状ポリマーまたは網状構造を形成する工程とを含む。

発明を実行するための最良の形態

#### 好ましい実施態様の詳細な説明

一般に、本発明は硬化可能な2液型組成物、特に、ポリウレタン/ポリウレアアクリル接着剤に硬化(すなわち、重合)するものを提供するのに特に有用な重合開始剤系に関する。おおまかに、本発明の1つの態様で、重合開始剤系はオルガノボランポリアミン錯体およびポリオールを含有する。以下で説明する通り、有利なことに、ポリオールはオルガノボランポリアミン錯体のキャリアーであるとともに、重合開始剤系の他成分と反応性である。さらに詳細には、本発明の重合開始剤系は、オルガノボランポリアミン錯体、ポリオール、およびポリイソシアネートを含み、さらに好ましくは本質的にオルガノボランポリアミン錯体、ポリオール、およびポリイソシアネートから成る。

錯体のオルガノボラン成分は、アクリルモノマーの遊離基重合を開始してアクリル成分を形成する。オルガノボランを早期酸化に対して安定化させるために、オルガノボランをポリアミンと錯体形成させる。オルガノボランは、ポリウレアを形成するようにポリイソシアネートの一部をポリアミンと反応させることによって、錯体から遊離される。非常に有利なことに、アクリル系誘導体から独立しているが共存するポリウレタン/ポリウレア成分を形成するようにポリオールと反応することによって、残りのポリイソシアネートの重合縮合が起こる。すなわち、ポリウレタン/ポリウレアの独立した線状ポリマーまたは網状構造が生じ、発生するハイブリッド「ウレタン-アクリレート」物質(すなわち、主鎖上または末端のいずれかにアクリル官能価を含むウレタン主鎖を有する物質、または主鎖上または末端のいずれかにウレタン官能価またはイソシアネート官能価を含むアクリル主鎖を有する物質)と対立するものとして、アクリル系誘導体の独立した線状ポリマーまたは網状構造が生じる(これは互いに共存する)。

有利なことに、ポリアミンを重合した組成物に組込むと、接着剤/基材界面に現れたり移動したりする低分子量成分のレベルが低減する。接着剤の場合、低分子量成分によって弱い境界層、より低い接着力、およびより高いレベルの抽出可能性分が生じる可能性がある。以下に説明する通り、独立したポリウレタン/ポリウレアおよびアクリル成分は、二反応性化合物(すなわち、アミン反応性官能価と重合可能官能価との両者を有するモノマー)によって結合して、より速やかな強度増大を提供することが可能であり、さらに低分子

10

20

30

40

50

量移動性成分のレベルをさらに低下させることさえも可能である。

本発明のポリウレタン／ポリウレアカクリル接着剤は、広く様々な基材を接着することが可能であるが、これまでは、複雑で且つ高価な表面準備技術を使用して接着してきた低エネルギープラスチック基材（たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンなど）に対して格別優れた接着力を提供する。

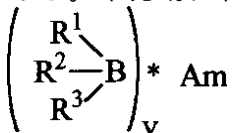
重合したポリウレタン／ポリウレアカクリル組成物は、アクリルモノマーのオルガノボラン開始遊離基重合から、その接着力、特に低表面エネルギープラスチックへの接着力を誘導する。この組成物は、アクリルモノマーの同時オルガノボラン開始重合、および錯体のポリオールキャリアーおよび錯体由来のポリアミンによるポリイソシアネートの重縮合から、その凝集強さを誘導する。最も有利なことに、本発明の組成物は、重合したアクリル系誘導体

10

に由来する優れた接着力と、ポリウレタン／ポリウレアに由来する強靱でゴム弾性の摩耗抵抗性の両者を提供する。  
ポリオール、ポリイソシアネートおよびアクリルモノマーは、個々に、分子量（または重量平均分子量）が約 3,000 未満、さらに好ましくは約 1,000 未満、最も好ましくは約 750 未満の反応性物質である。結果として、本発明は完全に反応性で、100% 固形分の、重合可能接着剤組成物も提供する。さらに、ポリオールキャリアーにより、便利で、商業上有用な、1:10 以下の自然数混合比で、2 液型接着剤用の重合可能モノマーと直接結合することができる貯蔵安定な開始剤系を提供することができる。

本発明に有用なオルガノボランポリアミン錯体は、オルガノボランとポリアミンの錯体である。本発明に有用なオルガノボランポリアミン錯体は、好ましくは次の一般式：

20



を有し、式中  $R^1$  は炭素原子を 1 ~ 10 個有するアルキル基であり、 $R^2$  および  $R^3$  は炭素原子を 1 ~ 10 個有するアルキル基およびフェニル含有基から成る群から互いに無関係に選択される。さらに好ましくは  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はメチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、およびペンチルなど、炭素原子を 1 ~ 5 個有するアルキル基である。「互いに無関係に選択される」は、 $R^2$  および  $R^3$  は同じであってもよく、異なってもよいことを意味する。 $R^1$  は  $R^2$  または  $R^3$  と同じであってもよく、あるいは異なってもよい。好ましくは、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は同じである。 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は各々エチル基である錯体が最も好ましい。

30

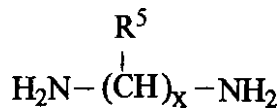
$v$  の値は、錯体中の第一級アミン窒素原子とホウ素の有効比を提供するように選択される。錯体中の第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率はおおまかに約 1 : 1 ~ 4 : 1 である。しかし、好ましくは、この比率は約 1 : 1 ~ 2 : 1 であり、さらに好ましくは約 1 : 1 ~ 1.5 : 1 であり、最も好ましくは約 1 : 1 である。（第一級アミン基と第二級アミン基の両者を含有するポリアミンの場合、第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率は 0.5 : 1 であってもよい。）第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率が 1 : 1 未満の場合、結果的に自燃性につながる物質である遊離のオルガノボランが残る可能性がある。第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率が 2 : 1 を超えると、たとえば、接着系では、有用な接着力を発生させるために使用しなければならない錯体の量が多くなるため、錯体の実用性が低減する。

40

「Am」は、錯体のポリアミン部分を表し、異なるポリアミン類の配合物を含め、2 個以上のアミン基を有する広く様々な物質によって提供することが可能である。さらに好ましくは、ポリアミンは 2 ~ 4 個のアミン基を有するが、アミン基が 2 個のポリアミン類（すなわち、ジアミン類）が最も好ましい。

1 つの実施態様では、ポリアミンは構造  $H_2N-R^4-NH_2$  で表すことができ、式中  $R^4$  はアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基を含む二価有機遊離基である。上述の物質の中で最も好ましいものはアルカンジアミン類であって、枝分れしていても線状であってもよく、一般構造

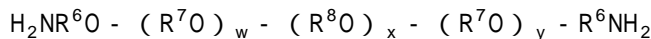
50



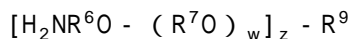
を有し、式中  $x$  は 1 以上の自然数であって、さらに好ましくは約 2 ~ 12 であり、 $\text{R}^5$  は水素かまたはアルキル基であって、好ましくはメチルである。アルカンジアミンの特に好ましい例としては、1,2-エタンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、2-メチル-1,5-ペンタンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、および上記物質の異性体などがある。アルカンジアミン類が好ましいが、トリエチレンテトラアミンやジエチレントリアミンなど、他のアルキルポリアミン類を使用してもよい。

10

ポリアミンは、ポリオキシアルキレンポリアミンにより提供することも可能である。本発明の錯体製造に有用なポリオキシアルキレンポリアミンは、次の構造：



(すなわち、ポリオキシアルキレンジアミン類)、または



から選択され、

$\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は炭素原子を 1 ~ 10 個有するアルキレン基であり、同じであっても異なってもよい。好ましくは、 $\text{R}^6$  はエチル、 $n$ -プロピル、 $iso$ -プロピル、 $n$ -ブチルまたは  $iso$ -ブチルなど、炭素原子を 2 ~ 4 個有するアルキル基である。好ましくは、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  はエチル、 $n$ -プロピルまたは  $iso$ -プロピルなど、炭素原子を 2 個または 3 個有するアルキル基である。 $\text{R}^9$  は、ポリオキシアルキレンポリアミンの調製に使用されるポリオールに残基(すなわち、ヒドロキシル基がはずれたときに残存する有機構造)である。 $\text{R}^9$  は枝分れしていても線状であってもよく、置換されていても未置換であってもよい(が、置換基はオキシアルキル化反応を妨害してはならない)。

20

$w$  の値は 1 であり、さらに好ましくは約 1 ~ 150、最も好ましくは約 1 ~ 20 である。 $w$  が 2、3 または 4 の構造も有用である。 $x$  および  $y$  の値は共に 0 である。 $z$  の値は > 2 であり、さらに好ましくは(それぞれ、ポリオキシアルキレントリアミン類およびポリオキシアルキレンテトラアミンを提供できるように) 3 または 4 である。錯体が室温で液体であれば、その取扱および混合が簡単であるため、 $w$ 、 $x$ 、 $y$  および  $z$  の値は、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ことが好ましい。通常、ポリオキシアルキレンポリアミンそれ自体は液体である。ポリオキシアルキレンの場合、約 5,000 未満の分子量を使用してもよいが、約 1,000 以下の分子量がさらに好ましく、約 250 ~ 1,000 の分子量が最も好ましい。

30

特に好ましいポリオキシアルキレンポリアミン類の例としては、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プロピレンジアミン、トリエチレングリコールプロピレンジアミン、ポリテトラメチレンオキシドジアミン、ポリエチレンオキシド-コ-ポリプロピレンオキシドジアミン、およびポリエチレンオキシド-コ-ポリプロピレンオキシドトリアミンなどがある。

適当な市販のポリオキシアルキレンポリアミン類の例としては、D シリーズ、ED シリーズおよび EDR シリーズのジアミン類(たとえば、D-400、D-2000、D-5000、ED-600、ED-900、ED-2001 および EDR-148)、および T シリーズトリアミン類(たとえば、T-403) など Huntsman Chemical Company の様々な JEFFAMINES ならびに Union Carbide Company の H221 などがある。

40

ポリアミンは、ジ第一級アミン末端物質(すなわち、2 個の末端基が第一級アミンである)と、第一級アミンと反応性の基を少なくとも 2 個含有する 1 種以上の物質との縮合反応生成物を含んでもよい。(本願明細書では、時には「二官能価第一級アミン反応性物質」と呼ぶ)。このような物質は、次の一般構造  $\text{E}-(\text{L}-\text{E})_y-\text{L}-\text{E}$  を有するように実質的に線状であることが好ましく、各  $\text{E}$  はジ第一級アミン末端物質の残基であり、各  $\text{L}$  は二官能価第一級アミン反応性物質の残基である結合基である。(「残基」は、反応後残存してポリア

50



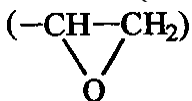
ミン付加物を形成するジ第一級アミン末端物質および二官能価第一級アミン反応性物質の一部を意味する。) )

E基およびL基は互いに無関係に選択される。すなわち、各E基は、各L基と同様、同じであっても異なってもよいが、各E基は同一であり、各L基は同一であることが好ましい。EおよびLは、アクリルモノマーに溶解する錯体を形成するように選択されることが好ましい。ポリアミン中の末端基の大半(50%より多い)は、第一級アミンでなければならない。

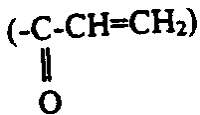
uの値は、ポリアミンと有用な粘度の錯体の両者を提供するように選択される。好ましくは、ポリアミンも錯体も室温で液体であるように選択される(本願明細書で、「室温」は、約20~22の温度を指す。)その結果、uの値はゼロ以上であってもよいが、約0~5の値がさらに好ましく、0または1が最も好ましい。

ジ第一級アミン末端物質はアルキルジ第一級アミン、アリールジ第一級アミン、アルキルアリールジ第一級アミン、(上述のような)ポリオキシアルキレンジアミン、またはそれらの混合物であってもよい。有用なアルキルジ第一級アミンとしては、構造 $\text{NH}_2\text{-R}^{10}\text{-NH}_2$ を有し、式中 $\text{R}^{10}$ は、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、および1,12-ドデカンジアミンなど、炭素原子を約1~12個有する線状アルキル基または分枝アルキル基などがある。他の有用なジ第一級アミン類としては、トリエチレンテトラアミンやジエチレントリアミンなどがある。有用なアリールジ第一級アミン類としては、1,3-フェニレンジアミン類、1,4-フェニレンジアミン類ならびにジアミノナフタレンの様々な異性体などがある。有用なアルキルアリールジ第一級アミンの1例はm-テトラメチルキシレンジアミンである。

二官能価第一級アミン反応性物質は、第一級アミンと反応性の基を少なくとも2個含む。反応基は異なってもよいが、同じであることが好ましい。官能価が2の(すなわち、第一級アミンと反応性の基を2個有する)二官能価第一級アミン反応性物質が好ましい。有用な二官能価第一級アミン反応性物質は一般に式 $\text{Y-R}^{11}\text{-Z}$ で表すことが可能であって、式中、 $\text{R}^{11}$ はアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基またはそれらの組合せなど二価有機遊離基であり、YおよびZは第一級アミンと反応性の基であり、同じであっても異なってもよい。第一級アミンと反応性の有用なY基およびZ基の例としては、カルボン酸(-COOH)、ハロゲン化カルボン酸(-COX、式中Xはハロゲン、たとえば、塩素である)、エステル(-COOR)、アルデヒド(-CHO)、エポキシド



アミンアルコール(-NHCH<sub>2</sub>OH)、およびアクリル系誘導体



などがある。

適当なカルボン酸官能物質は、好ましくはポリアミド類を形成するのに有用なもの、たとえば、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸や構造 $\text{HOOC-R}^{12}\text{-COOH}$ を有し、式中 $\text{R}^{12}$ は炭素原子を約2~21個有する線状アルキル基であるジカルボン酸である。アルキルアリールジカルボン酸と同様、特にアルキルジカルボン酸と併用して、芳香族ジカルボン酸(たとえば、テレフタル酸やイソフタル酸)を使用することができる。

有用なハロゲン化カルボン酸官能物質およびエステル官能物質としては、上述のカルボン酸官能物質を誘導することによって得られるものがある。

適当なアルデヒド官能物質としては、オキシアルデヒドプロパンジアルデヒド、コハク酸アルデヒド、アジブアルデヒド、2-ヒドロキシヘキサジアル、フタルアルデヒド、1,4,ベンゼンジアセトアルデヒド、4,4(エチレンジオキシ)ジベンズアルデヒド、および2,6-ナフタレンジカルボアルデヒドなど、アルキルジアルデヒド、アリールジアルデヒドおよびアルキルアリールジアルデヒドなどがある。最も好ましいものは、グルタルアルデヒ

ドおよびアジブアルデヒドである。

適当なエポキシド官能物質としては、脂肪族エポキシド、脂環式エポキシドおよびグリシジルエーテルジエポキシドなどがある。最も好ましいものは、ビスフェノール A およびビスフェノール B を主成分とするジエポキシド類である。

有用なアクリル官能物質は、好ましくはジアクリレートであって、広く様々なこのような物質は、本発明で首尾よく使用することができる。

オルガノボランポリアミン錯体は、既知の技術を使用して容易に調製することができる。一般に、不活性大気中でゆっくり攪拌しながらポリアミンをオルガノボランと配合する。しばしば発熱が認められるため、混合物の冷却が推奨される。成分の蒸気圧が高い場合、反応温度を約 70 ~ 80 未満に保つことが望ましい。いったん物質を十分に混合したら、錯体を室温まで冷却する。特別な貯蔵条件を必要としないが、錯体は、フタをした容器に入れて、冷暗所で貯蔵することが好ましい。

オルガノボランポリアミン錯体は有効量で使用されるが、この有効量はアクリルモノマー重合を容易に引起こして所望の最終用途に十分な高分子量のアクリルポリマーを得ることができる十分な量である。オルガノボランポリアミン錯体の量が少なすぎると、重合が不十分な可能性があり、接着剤の場合、得られる組成物は接着力が不十分なことがある。一方、オルガノボランポリアミン錯体の量が多すぎると、重合が余りにも急速に進行して、効果的に混合したり得られた組成物を使用したりすることができない可能性がある。

多量の錯体を使用すると多量のボランが発生し、接着剤の場合、接着剤層が弱化する可能性がある。重合の有用な速度は、組成物を基材に塗付する方法によってある程度異なる。それ故、組成物を手動アプリケーションで塗付したり、組成物を手で混合するより、高速自動工業用接着剤アプリケーションを使用することによって、より速い重合速度を提供することが可能である。

上述のパラメータの中で、オルガノボランポリアミン錯体の有効量は、約 0.03 ~ 1.5 重量%のホウ素、さらに好ましくは 0.08 ~ 0.5 重量%のホウ素、最も好ましくは約 0.1 ~ 0.3 重量%のホウ素を好ましく提供する量である。組成物中のホウ素の重量%は、アクリル基含有物質と、存在する場合には有機増粘剤、（たとえば、ポリ（メチルメタクリレート）またはメポリマー）を加えた総重量を基準とし、ポリオールまたはポリイソシアネートを含まない。組成物中のホウ素の重量%は、次式：

$$\frac{(\text{組成物中の錯体の重量}) \times (\text{錯体中のホウ素の重量\%})}{(\text{アクリル基含有物質} + \text{有機増粘剤の総重量})}$$

によって算出することが可能である。

有利なことに、オルガノボランポリアミン錯体は、イソシアネートと反応性のポリオールまたはポリオール類の配合物（たとえば、溶解するか希釈する）によって担持される。ポリオールはポリアミンに対して反応性であったり、ポリアミンと配位結合したり錯体形成したりしてはならない。ポリエーテルポリオール類やポリエステルポリオール類を含め、ポリウレタンの製造に使用される広く様々なポリオールのいずれも本発明に使用することが可能である。Elsevier Applied Science, London, 1992 発行の Polyurethane Elastomers、John Wiley and Sons, New York, 1968 発行、Buist and Gudgeon 編、Advances in Polyurethane Technology, chapter 3、および Hanser Publishers, Munich, 1985 発行、Oertel 編、Polyurethane Handbook など、様々な出版物にこのような物質が記載されている。

有用な物質はおおまかに 1 より大きいヒドロキシ官能価を有するが、官能価は 2 ~ 3 の範囲であることがさらに好ましい。ポリオールは、組成物に含まれるアクリルモノマーに溶解できればならない。「溶解できる」は、室温で明白な相分離の証拠が肉眼で全く見られないことを意味する。同様に、オルガノボランポリアミン錯体はポリオールに溶解できなければならないが、錯体とポリオールの混合物を僅かに加温すると、室温で二者の溶液を形成するのに役立つ。好ましくは、ポリオールは液体である。最も好ましくはオルガノボランポリアミン錯体およびポリオールは液体溶液を形成する。都合のよいことに、かなりの量（たとえば、75 重量%を超える）の錯体をポリオールに溶解することが可能であり

、その結果、商業上有用な混合比で配合することができる２液型接着剤を提供することが容易になる。

好ましくは、ポリオールは、ガラス転移温度が室温より高い、さらに好ましくは３０より高い、ポリウレタン／ポリウレア成分を提供するように選択される。ポリオール中のヒドロキシル基は第二級であっても第三級であってもよいが、ポリウレタン重合速度をさらに有用なレベルに調整できるように、第一級ヒドロキシル基を有するポリオールが好ましい。

本発明で使用するにはポリエーテルポリオール類が特に好ましく、エポキシドと水または多価アルコールのいずれかとの重合生成物を含んでもよい。本発明に有用なポリエーテルポリオールの調製に使用することが可能な例示的なエポキシドとしては、エチレンオキシド、ブチレンオキシドおよびアミレンオキシドなどの短鎖（たとえば、炭素原子が約２～６個の）アルキレンオキシド、*t*-ブチルグリシジルエーテルやフェニルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル、上述の諸エポキシドの２種以上のランダムコポリマーまたはコポリマーなどがある。

本発明で使用するのに適したポリエーテルポリオール類の製造に使用することが可能な多価アルコールの例は、好ましくはヒドロキシル基を２～８個有し、エチレングリコール、１,２-プロパンジオール、１,４-ブタンジオール、１,３-ブタンジオール、１,５-ペンタンジオール、および１,７-ヘプタンジオールなどの短鎖ジオール（たとえば、炭素原子を約２～７個有する）、ビスフェノールＡなどのフェノールから誘導された化合物、およびグリセロール、１,１,１-トリメチロールプロパン、１,１,１-トリメチロールエタン、ヘキサン-１,２,６-トリオール、 $\alpha$ -メチルグリコシド、ペンタエリトリール、ペンタノール類、ヘキサノールおよび様々な糖類（たとえば、グルコース、スクロース、フルクトースおよびマルトース）など、ヒドロキシル基を２個より多く有する物質が含まれる。

下位分類としては、ポリアルキレンポリエーテルポリオール類（本願明細書では、ポリアルキレンオキシドポリオール類と呼ぶこともある）が好ましい。ポリアルキレンポリエーテルポリオールは、前述の短鎖アルキレンオキシド、ならびにテトラヒドロフランなどの他の出発物質およびエピクロロヒドリンなどのエピハロヒドリン類から調製することが可能である。アルキレンオキシドテトラヒドロフランコポリマーを使用してもよい。ポリアルレンオキシドポリオール類の形成に使用することができるスチレンオキシドなどのアリレンオキシドも有用である。最も好ましいポリアルキレンポリエーテルポリオール類はポリプロピレンオキシドポリオール、ポリエチレンオキシドポリオール、およびポリテトラメチレンオキシドポリオール、ならびにそれらのエチレンオキシド末端誘導体およびプロピレンオキシド末端誘導体である。ポリプロピレンオキシドポリオール類が最も好ましい。有用な市販のポリアルキレンポリエーテルポリオール類の例としては、Witco Chemical Co.のREZOLファミリーの物質（たとえば、ET-700）やARCO Chemical Co.のARCOLファミリーの物質（たとえば、PPG425やPPG1000）などがある。

ポリエステルポリオール類も有用であり、１種以上のジオール類を１種以上のジカルボン酸と反応させることによって調製することができる。本発明に有用なポリエステルポリオール類の製造に使用することが可能なジオール類としては、一般構造 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ を有し、 $x$ の整数値は約２～６である飽和ジオール類などがあり、その例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１,４-ブタンジオール、および１,６-ヘキサジオールなどがある。本発明に有用なポリエステルポリオールの製造に使用することが可能なジカルボン酸としては、一般構造 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ を有し、 $y$ の整数値は約４～８である飽和ジカルボン酸であり、その例としてはアジピン酸およびセバシン酸などがある。オルガノボランポリアミン錯体が相変わらず溶解できれば、芳香族ジカルボン酸を使用してもよい。適当な市販のポリエステルポリオール類の例としては、Witco Chemical Co.のFOMREZファミリーの物質（たとえば、1066-187）などがある。

ポリ- $\epsilon$ -カプロラク톤を主成分とするポリエステルポリオール類が特に好ましく、 $\epsilon$ -カプロラク톤の開環重合により得ることができる。Union Carbide Corp.から入手可能なTONEファミリーのポリ- $\epsilon$ -カプロラク톤ポリオール（たとえば、TONE0210、TONE0305

10

20

30

40

50

およびTONE0310)が特に有用である。

上述の通り、本発明の重合開始剤系としてはポリイソシアネート(すなわち、イソシアネート官能価が1より大きい、さらに好ましくはイソシアネート官能価が2~4、最も好ましくはイソシアネート官能価が2である物質)を含む。ポリイソシアネートはオルガノボランポリアミン錯体のポリアミンと反応し、その結果、オルガノボランはポリアミンとの化学的付着から外れ、ポリウレアを形成する。オルガノボランは、アクリルモノマーの遊離基重合開始に利用できる。しかし、都合の良いことに、ポリイソシアネートは、オルガノボランポリアミン錯体を担持するポリオールと反応性であり、重合してポリウレタン/ポリウレアの線状ポリマーまたは網状構造を形成する。結果として、本発明は完全に反応性の、100%固形分の重合可能組成物を提供する。

10

望ましいポリイソシアネートは、使い易く且つ環境条件下で硬化することができる接着剤などの組成物を提供できるように、室温以下で(さらに好ましくは室温で)ポリアミンおよびポリオールとの反応生成物を容易に形成する。本発明に有用なポリイソシアネートは、接着剤組成物に使用されるアクリルモノマーに溶解でき、これは、明白な相分離の証拠が肉眼で全く見られないことを意味する。

本発明に有用なポリイソシアネートとしては、様々な脂肪族ジイソシアネート類、脂環式ジイソシアネート類、芳香族ジイソシアネート類および混合型脂肪族(脂環式)-芳香族ジイソシアネート類などがある。一般に、脂肪族ジイソシアネート類、特に脂肪族ポリアミン類を組込むオルガノボランポリアミン錯体と関連した脂肪族ポリアミン類が好ましい。

20

最も有用なジイソシアネートとしては、エチレンジイソシアネート、エチリレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(その二量体および三量体を含む)、ジクロロヘキサメチレンジイソシアネート、シクロペンチレン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、フルフリリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1,4-ナフチレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネートの高分子バージョン、ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、および1-クロロベンゼン-2,4-ジイソシアネートなどがある。アクリルモノマーに不溶性の極めて結晶質の芳香族物質(たとえば、純4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート)は、使用されない。

30

4,4',4''-トリイソシアナトトリフェニルメタン、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン、および4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートなど、様々なトリイソシアネート類およびテトラシアネート類を使用してもよい。

ヘキサメチレンジイソシアネート(およびその二量体)、イソホルンジイソシアネート、およびm-テトラメチルキシリレンジイソシアネートが好ましい。

40

ポリイソシアネートは有効量、すなわち、錯体からオルガノボランを遊離させることによるアクリルモノマー重合と、目的とする最終用途に十分な分子量のポリウレタン/ポリウレアを形成させることの両者を促進するのに有効な量(であるが、最終的な重合組成物の特性に実質的に悪影響を及ぼさない量)で使用される。使用されるポリイソシアネートの量は一般にポリウレタン/ポリウレアの重縮合に従来使用されていた量と同じ範囲である。

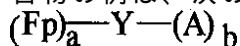
多量のポリイソシアネートを使用するとアクリルモノマー重合が余りにも急速に進行するため、接着剤の場合、結果として得られる物質は、低エネルギー表面に対して不十分な接着力を示す可能性がある。重合組成物の性能特性に悪影響を及ぼす望ましくない副反応や、組成物中の望ましくない高レベルの抽出可能物も、多量のポリイソシアネートを使用す

50

ることによって生じ、さもなければ未反応のまま残る。少量のポリイソシアネートを使用すると、重合速度が遅すぎて、重合しつつあるモノマーは、分子量が十分に増加しない可能性がある。しかし、減量しなければ重合速度が速すぎる場合、ポリイソシアネートを減量することは重合速度を減速するのに役立つと考えられる。

上記のパラメーターの中で、ポリイソシアネートは、イソシアネートの当量数が、重合可能な組成物中のアミン官能価の当量数にヒドロキシル官能価の当量数を加えた和と化学量論的である量で提供される（ポリアミン、ポリオール、ポリイソシアネートまたは組成物中の他のアミン官能物質、ヒドロキシル官能物質またはイソシアネート官能物質によって提供されてもされなくても）。

ポリウレタン／ポリウレアおよびアクリル系誘導体を結合するために、任意に、接着剤組成物は二反応性化合物を含んでもよい。二反応性化合物は好ましくは遊離基重合可能基を少なくとも１個とアミンと反応性の基を少なくとも１個含む。本発明に有用な二反応性化合物の例は、次の一般構造：



で表すことができ、式中「Fp」は遊離基重合可能基であり、「A」はアミン反応基であり、「Y」は多価有機結合基であり、「a」は遊離基重合可能基の数を表し、「b」はアミン反応基の数を表す。

遊離基重合可能基「Fp」は、好ましくはアルケン基を含む。アルケン基は未置換であっても置換されていてもよく、あるいは環状構造の一部であってもよい。置換アルケン類としては、アルキル基置換またはアリール基置換を有するアルケン類などがある。好ましいアルケン類は、アリル基など、末端未置換二重結合を有するものである。さらに好ましいアルケン類はスチリル類である。最も好ましいアルケン類はアクリル基含有物質である。アミン反応基「A」は、好ましくはイソシアネート基を含む。二反応性化合物は遊離基重合可能基を少なくとも１個と、アミン反応基を少なくとも１個含むため、「a」および「b」の各値は少なくとも１である。好ましくは、「a」と「b」の和は６以下であり、好ましくは４以下、最も好ましくは２以下である。多価有機結合基「Y」は、二反応性化合物の調製に使用した試薬によって、広く様々な異なる化学構造を含むことが可能である。好ましくは、二反応性化合物は、ポリイソシアネートと遊離基重合可能基を含有するヒドロキシル化合物の反応生成物を含む。二反応性化合物の形成に有用なポリイソシアネートとしては、オルガノボランポリアミン錯体のポリアミン部分と反応するのに適したものとして上述したものがある。

モルで過剰なポリイソシアネートを活性水素含有化合物（たとえば、ポリオール類、ポリチオール類、およびポリアミン類）と反応させることにより調製された付加物も、二反応性化合物の調製に有用である。有用なポリオールとしては、アルキレングリコール類、アルキレンエーテルグリコール類およびポリヒドロキシアルカン類などがある。有用なポリチオールとしては、1,3-プロパンジチオール、2,2'-ジメルカプトジエチルエーテル、2,2'-ジメルカプトジエチルスルフィド、トリエチレングリコールジメルカプタン、およびトリメチロールエタントリ（3-メルカプトプロピオネート）などがある。有用なポリアミン類としては、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,6-ヘキサレンジアミン、および4,7,10-トリオキサ-1,13-トリデカンジアミンなどがある。

好ましいヒドロキシル化合物としては、ヒドロキシル化（メト）アクリレート類および（メト）アクリルアミド類があり、括弧による表現「（メト）」の使用は、メチル置換が任意であることを示す。ヒドロキシル化（メト）アクリレート類または（メト）アクリルアミド類とラクトン類（たとえば、 $\epsilon$ -カプロラクトン）との付加物も、ヒドロキシ（メト）アクリレートポリエステルを形成するために特に有用である。

最も好ましい二反応性化合物は、上述した好ましいポリイソシアネートとヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシル化（メト）アクリレートとの反応生成物、またはヒドロキシル化（メト）アクリレートと $\epsilon$ -カプロラクトンの付加物を含む。

二反応性化合物は、予備形成物質として接着剤組成物に含まれてもよく、in situ生成し

10

20

30

40

50

てもよい。予備形成物質として提供される場合、ウレタン形成触媒（ジブチル錫ジラウレートなど）、および任意に、遊離基インヒビター（たとえば、ヒドロキノン）の存在下で出発成分（たとえば、ヒドロキシ化（メト）アクリレートおよびジイソシアネート）を反応させる。1例として、出発成分がモノ・ヒドロキシ化（メト）アクリレートおよびジイソシアネートのとき、前者と後者のモル比は、NCOとOHの当量比が2：1になるように、好ましくは0.9～1.1：1、さらに好ましくは1：1である。

あるいは、ウレタン形成触媒の存在下で、たとえば、ヒドロキシ化（メト）アクリレートと共にポリイソシアネートおよびアクリルモノマー（以下でさらに十分に説明する）を含むことによって、二反応性化合物をin situ形成してもよい。この場合、ヒドロキシ化（メト）アクリレートに起因する余分なヒドロキシ官能価を考慮に入れて、ポリイソシアネートの総量を増加しなければならない。それ故、本発明の組成物は、ヒドロキシ化（メト）アクリレートなどの化合物や上述した他の化合物などを含んでもよい。

上述の通り、遊離したオルガノボランはアクリルモノマーの遊離基重合を開始する。「アクリルモノマー」は、1個以上のアクリル部分または置換アクリル部分、化学基または官能価、すなわち、一般構造：

$$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ | \quad | \end{array}$$

$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{R}'$$

を有し、式中Rは水素または有機基であり、R'は有機基である、基を有する重合可能なモノマーを意味する。RおよびR'が有機基である場合、両者は同じであっても異なってもよい。アクリルモノマーの配合物を使用してもよい。重合可能なアクリルモノマーは、一官能価、多官能価、またはその組み合わせであってもよい。

最も有用なモノマーは、一官能価アクリレートエステル、メタクリレートエステル、およびヒドロキシ、アミド、シアノ、クロロ、およびシラン誘導体など、その置換誘導体、ならびに置換および未置換の一官能価アクリレートエステルおよびメタクリレートエステルの配合物である。特に好ましいモノマー類としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、およびその配合物など、低分子量メタクリレートエステルである。

アクリレートエステル類も高分子量メタクリレートエステルも、単独で使用するにはさほど好ましくないが、たとえば、最終的な接着剤組成物の柔軟性または可撓性を高めるために、改質モノマーとして低分子量メタクリレートエステルの支配的量と共に特に有効に使用することができる。このようなアクリレートエステル類および高分子量メタクリレートエステル類の例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-ブトキシアクリルアミド、-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-シアノエチルアクリレート、3-シアノプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルクロロアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、等々がある。

特に好ましいものは、メチルメタクリレートとブチルアクリレートの配合物など、上述の低分子量アルキルメタクリレートエステル類のいずれかとアルキル基の炭素原子が4～10個のアルキルアクリレート類との配合物である。この種の重合可能な組成物は、組成物の総重量を基準にして、おおまかに約2～40重量%のアルキルアクリレートを約2～40重量%と、したがって、アルキルメタクリレートを約60～98%含む。

最終組成物のクリープ抵抗性や温度抵抗性を改良するためなど、改質剤として特に有用な他のクラスの重合可能なモノマーは、一般式：

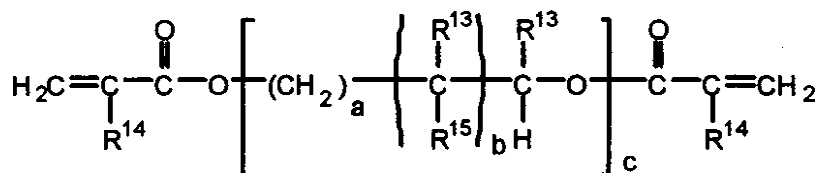
10

20

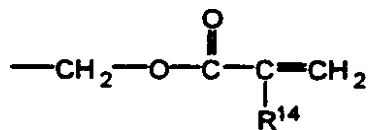
30

40

50

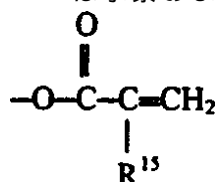


に相当し、 $\text{R}^{13}$ は水素、メチル、エチルおよび



から成る群から選択することが可能であり、

$\text{R}^{14}$ は水素および

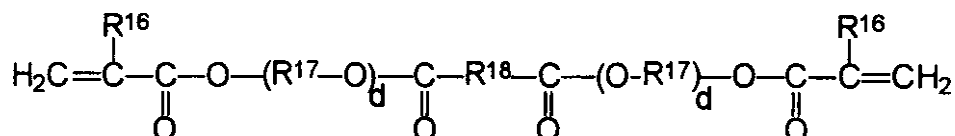


から成る群から選択することが可能である。

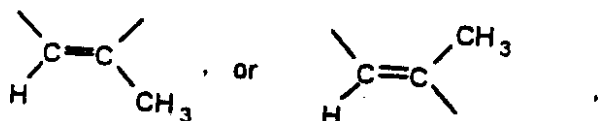
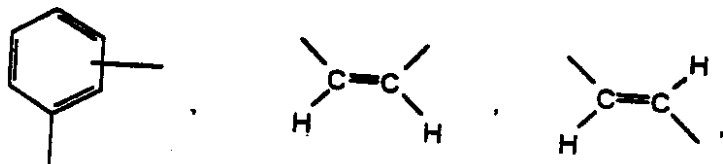
$a$ の値は1以上の整数であり、さらに好ましくは1～約8であり、最も好ましくは1～4である。 $b$ の整数値は1以上であり、さらに好ましくは1～約20である。 $c$ の値は0または1である。

モノマー改質剤として有用な他のアクリルモノマーとしては、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジグリセロールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ならびに他のポリエーテルジアクリレート類およびジメタクリレート類などがある。

特にモノマー改質剤として、本発明に有用な他の重合可能なモノマーは、一般式：



を有し、 $\text{R}^{16}$ は水素、塩素、メチルまたはエチルであってもよく、 $\text{R}^{17}$ は炭素原子が2～6個のアルキレン基であってもよく、 $\text{R}^{18}$ は $e$ が0～8の整数である $(\text{CH}_2)_e$ であるか下記：



の1つであり、フェニル基は、オルト位、メタ位またはパラ位のいずれか1つで置換されている。 $d$ の値は1～4の整数である。

このクラスの一般的なモノマーとしては、ビス(エチレングリコール)アジペートのジメタクリレート、ビス(エチレングリコール)マレアートのジメタクリレート、ビス(エチレングリコール)フタレートのジメタクリレート、ビス(テトラエチレングリコール)のジメタクリレート、ビス(テトラエチレングリコール)セバケートのジメタクリレート、

10

20

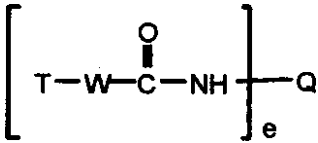
30

40

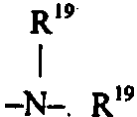
50

ビス(テトラエチレングリコール)マレートのジメタクリレート、ジメタクリレート類に相応するジアクリレート類およびクロロアクリレート類などがある。

イソシアネート-ヒドロキシアクリレート反応生成物またはイソシアネート-アミノアクリレート反応生成物であるモノマーも改質剤として有用である。これらは、アクリレート末端ポリウレタンおよびポリウレイド類またはポリウレア類としての特徴を有する。このようなモノマーは、次の一般式：



を有し、Wは-O-および



から成る群から選択され、 $\text{R}^{19}$ は水素および低級アルキル基(たとえば、炭素原子1~7個)から成る群から選択される。Tは活性水素含有アクリルエステルの有機残基である。有機水素ははずれ、エステルはそのアルキル部分(メチル、エチル、塩素同族体を含む)で水素置換またはアミノ置換されている。eの整数値は1~6である。Qはアルキル、アルキレン、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルキレン、アリール、アラルキル、アルカリル、ポリ(オキシアルキレン)、ポリ(カルボアルコキシアルキレン)、置換および未置換の複素環式基、から成る群から選択される一価有機基または多価有機基である。このクラスの一般的なモノマーには、モノイソシアネートまたはポリイソシアネート、たとえば、トルエンジイソシアネートと、非アクリレート部分にヒドロキシ基またはアミノ基を含有するアクリレートエステル、たとえば、ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物が含まれる。

さらに、この組成物は様々な任意の添加物を含む。特に有用な1つの添加物は、中間(約100,000)分子量ポリメチルメタクリレートなどの増粘剤であり、組成物の総重量を基準にして、約10~40重量%の量で組込むことが可能である。増粘剤を使用して、室温でより容易に塗付できる粘稠シロップ様粘稠度まで、組成物の粘度を上昇させることが可能である。

別の特に有用な添加物はエラストマー物質である。この物質は、この物質を用いて製造された組成物の破壊靱性を改善することができ、たとえば、可撓性高分子基質など、他の物質ほど容易にエネルギーを機械的に吸収しない金属材料などの堅く、降伏強さの強い材料を接着するときに有益である。このような添加物は、組成物の総重量を基準にして、約5~35重量%の量で組込むことが可能である。

ゴムコアやゴム様コアを含む粒子など、あるグラフトコポリマー樹脂または比較的硬質のシェルで囲まれた網状構造(これらの材料はしばしば「コア-シェル」ポリマーと呼ばれる)は、特に有用なエラストマー添加物である。最も好ましいものは、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレングラフトコポリマーである。組成物の破壊靱性を改善するほかにも、コア-シェルポリマーは、より高い拡がり特性および流れ特性を未硬化組成物に与えることができる。これらの増強された特性は、注射器型アプリケーションから分取する際に、組成物が望ましくない「糸」を残す傾向や、垂直面に塗付した後の垂れや垂下の傾向が低減することによって明らかにされる。改良された垂れ-下垂抵抗性を達成するには、約20%より多いコア-シェルポリマー添加物を使用することが好ましい。

別の有用な補助剤はアクリルモノマー架橋剤である。アクリルモノマー架橋剤を使用して接着層の溶剤抵抗性を増強することができるが、本発明のある組成物は、外的に加えられたアクリルモノマー架橋剤の非存在下でも、優れた溶剤抵抗性を有する。有用なアクリルモノマー架橋剤は、一般に組成物の総重量を基準にして約0.2~10重量%の量で使用され、可能なアクリルモノマー改質剤として上述した様々なジアクリレート類ならびに他の物質が含まれる。適当なアクリルモノマー架橋剤の具体例としては、エチレングリコー

10

20

30

40

50



ルジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリルオキシカーボネート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジグリセロールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ならびに他のポリエーテルジアクリレート類およびジメタクリレート類などがある。

たとえば、組成物が重合する速度を調節したりアクリルモノマー重合を完了させたりするために、過酸化物を（アクリレート成分およびメタクリレート成分の総重量を基準にして、一般に約2重量%未満の量で）任意に含んでもよい。

ポリウレタンの形成を促進する触媒（たとえば、ジブチル錫ラウレート、オクタン酸スズ、およびAir Products and Chemicals Co.のDABCOなどのトリエチレンチリアミン）を使用してもよい。触媒的に影響を与える量を使用するが、その量はポリウレタン重合速度を高めるのに十分であるが、接着剤組成物が急速に硬化して通常の室温塗付条件で広がるのが難しくなるほど重合を加速しない量である。ポリウレタン形成触媒の一般的な量はポリオール約2.0重量%未満である。

組成物に含まれてもよい他の添加物は、低分子量連鎖延長剤（たとえば、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジアミンなど）など、ポリウレタン形成と関連のあるものであって、ポリウレタン/ポリウレタ、特にその硬質セグメント成分の性質に影響を与えるために含まれる。錯体のポリアミン成分を適切に選択することによって、ポリウレタンの硬質セグメントを改質することも可能である。それ故、ポリアミンは、オルガノボランを酸化に対して安定化させ、且つポリウレタン硬質セグメントを提供するという二元的な機能を果たす。

たとえば、貯蔵中にアクリルモノマーが分解するのを防止または減少させるために、ヒドロキノンなどのインヒビターを少量使用してもよい。インヒビターは、これを使用して製造された接着剤や他の組成物の重合速度や最終的な特性を実質的に低減しない量、一般的に重合可能なモノマーの重量を基準にして、約100~10,000ppmで加えることが可能である。他の可能な添加物としては、非反応性着色料、フィラー（たとえば、カーボンブラック）などがある。

様々な任意の添加物は、これを使用して製造された組成物の重合工程または所望の特性に著しく悪影響を及ぼさない量で使用される

本発明による重合可能な接着剤組成物は、シーラント、コーティング、射出成形、樹脂を含め、広く様々な方法で使用することが可能である。本発明による重合可能な接着剤組成物は、樹脂トランスファー成形操作などで、ガラス繊維マットや金属繊維マットと共に母材樹脂としても使用することが可能である。さらに、本発明による重合可能な接着剤組成物は、電気部品や印刷回路板などの製造において、カプセル材料や注封材料として使用することが可能である。望ましいことに、本発明による重合可能な接着剤組成物は、ポリマー類、木、セラミックス、コンクリート、および下塗した金属を含め、多種多様の基材を接着することができる。

本発明の重合可能な組成物は、下塗など、複雑な表面準備技術を使用しなければ接着することが歴史的に非常に困難であった低表面エネルギープラスチックや高分子材料を接着するのに特に有用である。低表面エネルギー基材は、表面エネルギーが45mJ/m<sup>2</sup>未満、さらに一般的には40mJ/m<sup>2</sup>未満または35mJ/m<sup>2</sup>未満の材料を意味する。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、および表面エネルギーが20mJ/m<sup>2</sup>未満のポリテトラフルオロエチレン（TEFLON）などのフッ素化ポリマー類もこのような材料の中に含まれる。（表現「表面エネルギー」は、「臨界湿潤張力」と同義に使用する者もいる。）本発明の組成物を使用して有効に接着することが可能な表面エネルギーが幾らか高い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、およびポリ塩化ビニルなどがある。

本発明の重合可能な組成物は、2液型接着剤として容易に使用することができる。アクリルモノマーは、このような物質を処理するときに通常行われるように配合されるが、発泡

10

20

30

40

50

や二酸化炭素放出を引起す可能性がある、ポリイソシアネートと水分との間の望ましくない反応を排除するために、完全に乾燥させなければならない。ポリイソシアネートをオルガノボランポリアミン錯体から分離し、従って、2液型組成物の第1液を提供するために、通常、ポリイソシアネートをこの配合物に含める。任意の二反応性化合物（存在する場合）を接着剤組成物の第1液に加える。オルガノボランポリアミン錯体、ポリオールおよびポリウレタン形成触媒は、組成物の第2液となる。組成物を使用したいすぐ前に、第1液と第2液を配合する。

商業環境および工業環境で最も容易に使用される本発明のもののような2液型接着剤の場合、2液を配合する比率は都合のよい自然数でなければならない。このことにより、従来の市販のディスペンサーで接着剤を塗付することが容易になる。このようなディスペンサーは、米国特許第4,538,920号および第5,082,147号に示されており、Conprotec, Inc. (Salem NH) から「Mixpac」の商品名で市販されている。

一般に、これらのディスペンサーは並んで配置されている1対の管状容器を使用し、各管は接着剤の2液のうちの1液を受け取るためのものである。2液の配合を容易にするために、2個のプランジャー（各管に1個ずつ）を同時に前進させ（たとえば、手で、または手動ラチェット機構によって）、管内の内容物を、静的ミキサーも入っている共通の中空延長混合チャンバに排出させる。配合された接着剤を、混合チャンバから基材上に押出す。一度管が空になったら新しい管と取り替え、塗付工程を継続する。

接着剤の2液を配合する比率は、管の直径によって調節することができる。（一定の直径の管内で受けられるように各プランジャーのサイズを決定し、同じ速度でプランジャーを管内に前進させる。）1つのディスペンサーを、便利な混合比で様々な異なる2液接着剤で使しようとする場合が多い。幾つかの一般的な混合比は、1:1、1:2、1:4および1:10である。

接着剤の2液を半端な混合比（たとえば、3.5:100）で配合する場合、最終的なユーザーは恐らく接着剤の2液を手で計量することになるであろう。それゆえ、商業的有用性および工業的有用性を最高にするために、また現在入手できる分取装置で使い易いように、接着剤の2液は10:1以下、さらに好ましくは1:4、1:3、1:2または1:1など、一般的な自然数混合比で配合できなければならない。

本発明の接着剤組成物は、従来の、市販の2液型接着剤用分取装置で使用するのに非常に適している。接着剤組成物の2液の混合比を商業的に最も重要な自然数値、たとえば、1:10、1:4、1:3、1:2または1:1に変更するために、ポリオールにおけるオルガノボランポリアミン錯体の独特な溶解性を都合よく使用することができる。さらに、オルガノボランポリアミン錯体はポリオールによく溶けるため、錯体を2液型組成物のアクリルモノマー含有剤と区別して貯蔵することが可能である。結果として、組成物の2液は優れた貯蔵安定性を有する（少なくとも数週間）が、商業上有用な混合比で配合することができる。さらに、ポリイソシアネートはポリオールおよびポリアミンと反応して、アクリル系誘導体の線状ポリマーまたは網状構造と独立して、ポリウレタン/ポリウレアの線状ポリマーまたは網状構造を形成する。

アクリルモノマー混合物、錯体の量、接着が形成される温度、ポリウレタン形成触媒の有無、およびポリオール中のヒドロキシル基のタイプによって有用な可使時間が短いことがあるため、一度2液を配合するとその後は、組成物を速やかに使用しなければならない。この重合可能な組成物は、室温で容易に適用して硬化させることができる。一般に、重合可能な組成物を1基材または両基材に塗付し、その基材を加圧して結合させ、余分な組成物を接着剤層から押出す。これには、空気に曝露されて、酸化が始まっていた可能性のある組成物を排除するという利点もある。一般に、組成物を塗付したすぐ後に、好ましくは約10分以内に、結合が行われなければならない。一般的な接着剤層の厚さは約0.1~0.3mmである。結合工程は室温で容易に行うことができ、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、最も好ましくは約25℃未満に保つことが望ましい。

一度塗付すると、アクリルモノマー（アクリル系誘導体の線状ポリマーまたは網状構造を

10

20

30

40

50

形成する)およびポリイソシアネート、ポリオールおよびポリアミン(アクリル系誘導体の線状ポリマーまたは網状構造から独立しているが共存するポリウレタン/ポウレアの線状ポリマーまたは網状構造を形成する)の同時重合により組成物に凝集強さが生じる。接着力はアクリル成分によって提供される。結合は妥当な生強度まで硬化し、約6~7時間以内に、結合した成分の取扱が可能になる。環境条件下で、約24時間で全強度に達し、要望があれば、熱(一般に約80 )による後硬化を使用してもよい。アクリル誘導体とポリウレタン/ポリウレアを互いに架橋させるために二反応性化合物を重合混合物に含め、さらに芳香族ポリイソシアネートを使用することによって、さらに急速な強度増強が促進される。このような状況で、1時間未満で取扱強さを得ることができる。

互いに無関係なポリウレタン/ポリウレア成分とアクリル成分が相溶性である硬化した接着剤を生じるように、アクリルモノマー、錯体のポリアミン部分、ポリオールおよびポリイソシアネートを選択しなければならない。「相溶性」は、室温でアクリル誘導体とポリウレタン/ポリウレアの著しい相分離の証拠が肉眼で全く見られず、結果として生じる接着層は低凝集強さおよび相互に一致しない接着力を特徴とすることを意味する。

以下の非限定的な実施例を参照すると、本発明はさらに完全に理解されるであろう。実施例では、他に記載がなければ、重量はすべて、組成物の総重量(100重量%)を基準にして、重量%で表わすか、gで表してあり、重量(ホウ素を除外する)は小数点以下2位まで報告する。

実施例で使用する様々な商品名および略語は次の通りである。

略語または商品名      説明

BA	n-ブチルアクリレート
BLENDX B467	General Electric Specialty Chemicals, Parkersburg, WV のアクリロニトリル-ブタジエンスチレンターポリマー
cm	センチメートル
DBTDL	ジブチル錫ジラウレート
DESMOPHEN 1150	Bayer のヒマシ油を主成分とするポリエーテル-ポリエステルポリオール
DYTEK A	E.I. duPont de Nemours and Co. から入手可能な 2-メチル-1,5-ジアミノペンタン

10

20

30

FOMREZ 1066-187	Witco Chemical Co.から入手可能なトリメチロールプロパンと 1,6-ヘキサン二酸のポリエステルポリオール反応生成物	
FOMREZ UL-28	Witco Chemical Co.から入手可能なポリウレタン形成触媒	
HA	n-ヘキシルアクリレート	10
HEMA	ヒドロキシエチルメタクリレート	
HMDA	1,6-ヘキサングジアミン	
in.	インチ	
IPDI	イソホロンジイソシアネート	
Lo-PMMA	Aldrich Chemical Company の低分子量ポリ (メチルメタクリレート)	
μm	ミクロン	20
mm	ミリメートル	
MMA	メチルメタクリレート	
PMMA	Aldrich Chemical Company のエチルアクリレートを 5 % 未満含む、分子量 101,000 のポリ (メチルメタクリレート-コ-エチルアクリレート)	
PPG 425	Aldrich Chemical Company から入手可能な概数平均分子量が約 425 のポリプロピレンオキシドポリオール	30
PPG 1000	Aldrich Chemical Company から入手可能な概数平均分子量が約 1000 のポリプロピレンオキシドポリオール	
REZOL ET-700	Witco Chemical Co.から市販されているポリオキシアルキレンポリオール	
TEB	トリエチルボラン	40

THFMA	テトラヒドロフルフリルメタクリレート
TMXDI	テトラメチルキシレンジイソシアネート
TONE 0210	Union Carbide Corp.から入手可能な ポリ-ε-カプロラクタンジオール
TONE 0305	Union Carbide Corp.から入手可能な ポリ-ε-カプロラクトントリオール
TONE 0310	Union Carbide Corp.から入手可能な ポリ-ε-カプロラクトントリオール

#### 産業上の利用可能性

##### オルガノボランポリアミン錯体の合成

全てのガラス製品を洗浄し、1000°Fで焼成するか、ガラス製品が橙色の光を放つまでブンゼンバーナーで焼成した。グローブボックスを組み立て、窒素をみなぎらせた。Servomex Oxygenアナライザーでグローブボックス内の酸素濃度をモニタリングし、100 ppm未満の酸素を含む窒素環境下で合成を行った。

グローブボックスには、均圧滴下ロート、電気秤、適当な栓が付いたフラスコ、スタンド、および氷浴が入っていた。オルガノボランを均圧滴下ロートに秤量し、ポリアミンをフラスコに秤量した。攪拌および冷却を行いながら、オルガノボランをポリアミンに滴下した。穏やかな発熱反応が確認されたため、オルガノボランの添加を中等度にして発熱を調節した。発熱した場合、発熱が静まるまでオルガノボランの添加を減速した。

オルガノボランを全部加えたとき、フラスコを室温に平衡化させると、結晶質塊または液体が生じた。結晶質塊が生じた場合、液体が得られるまで、グローブボックスの外の油浴で55に加熱した。この液体をバイアルに移し、窒素をみなぎらした。他に記載がなければ、第一級窒素原子とホウ素原子の比率1:1で、この錯体をてぎわよく合成した。

##### モノマー混合物の調製

実施例で使用するモノマー混合物に関する、さらに具体的な詳細を、個々の実施例とともに以下に記載する。しかし、一般に、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、増粘剤（たとえば、ポリ（メチルメタクリレート）またはコアシエルポリマー）、および二反応性化合物（含有する場合）をビンに秤量することにより、モノマー混合物を生成させた。モノマーは、まず4の分子篩上で乾燥させた。ビンを密閉し、ローラー/ミキサーに載せ、赤外線灯で加熱して、溶液が得られるまでビンを温めたが、触って熱くない程度までであった。冷却後、ポリイソシアネートを加えた。通常、無色透明の、中等度に粘性の液体が生じた。モノマー比をモノマー混合物の重量%として表に示す。

##### 硬化剤混合物の調製

実施例で使用する硬化剤混合物に関する、さらに具体的な詳細を、個々の実施例とともに以下に記載する。しかし、硬化剤混合物は一般に、錯体を溶解するために必要に応じて穏やかに加熱して、オルガノボランポリアミン錯体をポリオールに溶解することにより、製造される。ポリウレタン形成触媒（含有する場合）も加えた。ポリオールは、まず真空下で100以上に加熱して水分を除去し、その後、4の分子篩上で保存した。

##### 重ね剪断強さ試験方法

製造された接着層の重ね剪断強さを測定するために続いて評価を行った実施例は、以下の通りに試験した。英国式単位 of 寸法が公称寸法であり、メートル式単位への変換は近似値である。

さらに詳細には、使用した試験標本は、公称寸法1 in. x 4 in. x 厚さ1/8 in. (2.5 cm x 10.2 cm x 厚さ0.3 cm) のフィンガーパネルを使用して試験標本を作成したこと以外

10

20

30

40

50

は、ASTMD-1002に記載されているものと類似していた。接着を固定し、オーバーラップ領域を0.5インチ(1.3cm)にするのに役立つように、幅0.5in.(1.3cm)の赤色リトグラフテープを被接着体の一つの端に貼付した。実施例1および2では直径0.006in.(150μm)、他の全ての実施例では直径0.008in.(200μm)のピアノ線の短い切片をスペーサーとして使用して、接着剤層の厚さを調節した。

事前に調製したモノマー混合物を、ポリキャップで密閉することができるバイアル内に秤量することによって接着剤組成物を製造した。事前に調製した硬化剤混合物を加え、木製スティックを使用してモノマー混合物と配合し、バイアルをポリキャップで密閉した。一般に、硬化剤混合物をモノマー混合物に加えると、配合物は僅かに発熱し、場合によっては黄変する。

少量の混合した接着剤を各被接着体に貼付し、各被接着体の端で1in.×0.5in.(2.5cm×1.3cm)の領域が確実に覆われるように広げた。1つの被接着体上の接着剤の中にピアノ線の切片2本を入れ、接着を合せてリトグラフテープで固定した。バインダークリップ2個で結合をさらに固定し、室温で48時間硬化させ、バインダークリップおよびテープを外した。

Precision Punch and Plastic Co.(Minneapolis,MN)から入手可能な、機械グレードのTEFLON、高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンの3種類の被接着体で重ね剪断試験を実施した。各被接着体および各接着剤配合物を使用して、3つの接着剤層を作製した。各接着剤に関して、TEFLONを最初に結合し、次に高密度ポリエチレン、次にポリプロピレンを結合した。

硬化後、Tensile Testing Machine(引張試験機)を使用して破壊するまで結合を試験した。クロスヘッド速度は0.1in./分(2.5mm/分)であり、試験は室温で実施した。重ね剪断強さは、3回の測定値の平均であり、最も近い自然数までpsi(ポンド/in<sup>2</sup>)で報告する。

破壊モードを決定するため、破壊するまで負荷した後、結合を視覚的に検査した。被接着体の破壊が最も好ましいが、接着剤組成物の凝集破壊は、有用な製剤を証明するものである。一連の記号化した略語に基づいて、実施例に破壊モードを報告する。略語は次の通りである：

略 語	破 壊 モード
a	良好なフィレット接着
b	破壊せずに、被接着体の降伏まで伸びた1つ以上の接着
c	混合モード破壊
d	被接着体の破壊
e	接着剤内の凝集破壊
f	接着剤の接着破壊
g	不完全な湿潤、接着の攪練

#### 実施例 1

下表1に記載の処方を使用して、本発明による2種類の接着剤組成物を作製した。他の表の多くの場合と同様、表1では、接着剤組成物関連の情報を、前記略語によって確認される成分および括弧で表示された各成分の相対量と共に、要約した形式で示す。それ故、表1の最初の見出し語は、メチルメタクリレート(MMA)34.80重量%、n-ブチルアクリレート(BA)25.20重量%、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート(TM XD I)10.00重量%、およびポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)30.00重量%含んでいたモノマー混合物の接着剤組成物である。硬化剤混合物はトリエチルボラン\*1,6-ヘキサンジアミ(TEB\*HMDA)錯体17.50重量%、およびDESMOPHEN1150ポリオール82.5重量%を含んでいた。

次に、上述の手順を使用して接着剤組成物の重ね剪断強さおよび破壊モードを試験した。その結果を下表1に示す。結合のほとんどが凝集破壊であったことから、接着はオルガノ

ボラン開始アクリルポリマーによって促進されたことがわかる。実施例 1 の組成物は、柔軟な材料が望ましい用途、たとえば、シーラントに有用である。商業上有用な 10 : 1 の混合比が得られた。より多量のポリウレタン / ポリウレアを提供することによって重ね剪断強さを増強することが可能である。

表 1

接着剤組成物			試験					
モノマー混合物 (比率)	硬化剤混合物 (比率)	モノマー混合物と 硬化剤混合物の比率	TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
			重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード
MMA/BA/ TMXDI/ PMMA (34.80/25.20 /10.00/30.00 )	TEB*HMDA/ DESMOPHE N 1150 (17.50/82.50 )	10:1	98	a, c	102	e	184	e
MMA/BA/ TMXDI/ PMMA (34.80/25.20 /10.00/30.00)	TEB*HMDA/ PPG1000/ PPG425 (17.50/37.00 /45.50)	10:1	98	f	246	a, e	124	a, e

## 実施例 2

上述の手順に従って、下表 2 に記載の処方を有する本発明による一連の接着剤を作製した。表 2 の最後の見出し語は、アクリルモノマーもオルガノボランポリアミン錯体も含有しない比較例である。比率は重量%で示す。上述の通り、接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、破壊モードを分析した。その結果を表 2 に示す。

表 2

接着剤組成物			試験					
			TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
モノマー混合物 (比率)	硬化性混合物 (比率)	モノマー混合物と硬化性混合物の比率	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モード	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モード	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モード
MMA/BA/ TMXDI/ PMMA (36.50/ 26.30/ 7.20/ 30.00)	TEB*HMD A/ TONE 305/ FOMREZ UL-28 (34.30/ 63.80/ 2.00)	10:1	296	a,e	646	a,e	374	a,d,e
MMA/ TMXDI/ PMMA (62.80/ 7.20/ 30.00)	TEB*HMD A/ TONE 0305/ FOMREZ UL-28 (34.30/ 63.80/ 2.00)	10:0.6	164	a,f	740	a,b,e	678	a,d,e
MMA/ TMXDI/ LoPMMA (64.90/ 5.10/ 30.00)	TEB*DYTE K A/ TONE 0305/ FOMREZ UL-28 (31.80/ 66.30/ 2.00)	10:1	256	a,f	570	a,e	490	a,d
MMA/BA/ TMXDI/ Lo PMMA (36.70/ 26.20/ 7.20/30.00)	TEB*DYTE K A/ TONE 0305/ FOMREZ UL-28 (31.80/ 66.30/ 2.00)	10:1	312	a,e	622	a,e	318	a,d,e
MMA/BA/ TMXDI/ PMMA (30.60/ 22.00/ 17.40/ 30.00)	TEB*HMD A/ TONE 0305/ FOMREZ UL-28 (16.10/ 82.00/ 2.00)	4:1	318	a,c,d	642	e	470	d,e

10

20

30

40



接着剤組成物			試験					
			TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
モノマー混合物 (比率)	硬化性混合物 (比率)	モノマー混合物と硬化性混合物の比率	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード
MMA/BA/ TMXDI/ PMMA (20.80/ 14.90/ 34.20/ 30.00)	TEB*HMD A/ TONE 0305/ FOMREZ UL-28 (4.60/ 94.50/ 1.00)	2:1	250	c	784	b,e	566	e
TMXDI (100.00)	TONE 0305/ FOMREZ UL-28 (99.00/ 1.00)	5:7.35	13	f	146	f	0	f

一般に、破壊モードは接着剤の凝集破壊か、被接着体の伸長または破壊であった。しかし、比較例を提供するためにアクリルモノマーおよびオルガノボランポリアミン錯体を除去すると、剪断強さは著しく低下し、破壊モードは、全ての基材で接着破壊になった。表2は、三官能価ポリオールおよびポリウレタン形成触媒の使用を示す。表2は、本発明の接着剤組成物を用いて、商業上有用な混合比10:1、4:1および2:1を実現できることを示し、市販の2液型接着剤用ディスペンサーで容易に分取できることがわかる。

#### 実施例3

上述の手順に従って、下表3に記載の処方を有する本発明による一連の接着剤を作製した。重合したアクリル系誘導体をポリウレタン/ポリウレアに架橋するため、モノマーは、ヒドロキシメタクリレート二反応性化合物を含有していた。イソシアネート基と、ヒドロキシ基とアミン基を合せた量の化学量論が1:1に等しいように各接着剤組成物の成分比(重量%で表示)を調整した。上述の通り、接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、破壊モードを分析した。その結果を表3に示す。

表 3

接着剤組成物			試験					
モノマー混合物 (比率)	硬化性混合物 (比率)	モノマー混合物と 硬化性混合物の比率	TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
			重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード
MMA/BA/ HEMA/IPDI/ PMMA /DBTDL (41.90/30.20/ 0.72/7.14/ 20.00/ 0.006)	TEB*DYTE K A/TONE 0305/DBTD L (37.40/ 62.50/ 0.06)	10:1	252	c	670	b	976	b, d
MMA/BA/HE MA /IPDI/PMMA/ DBTDL (39.10/28.10/ 3.36/ 9.45/20.00/ 0.03)	TEB*DYTE K A/TONE 0305/DBTD L (37.40/ 62.50/ 0.06)	10:1	278	c	318	b, e	1014	b, d
MMA/BA/ HEMA/IPDI/ PMMA/ DBTDL (36.00/25.90/ 6.20/11.80/ 20.00/ 0.07)	TEB*DYTE K A/TONE 0305/DBTD L (37.40/ 62.50/ 0.06)	10:1	230	a, f	206	a, e	308	c, d

表 3 は、接着剤組成物が二反応性化合物を含むときに得られる改良された接着力を示すものである。好ましくは、二反応性化合物は、ヒドロキシル当量とポリイソシアネート当量の比率を基準にして、約 0.5 ~ 50 % の量で使用される。表 3 から、イソホロンジイソシアネートをポリイソシアネートとして使用できること、およびジブチル錫ラウレート

#### 実施例 4

実施例 4 は、ポリ(メチルメタクリレート)ではなく、BLEDEX B467 コアシェルポリマーを増粘剤として使用した、本発明による組成物を示す。モノマー混合物は、MMA/BA/TMXDI/BLEDEX B467 であり、種々の成分の相対重量 % は 52.00/11.30/6.80/30.00 であった。オフホワイトのオパールのような光彩を放つチキソトロップ塊が得られるまで、種々の成分を高剪断条件下、配合機内で混合することによって、モノマー混合物を調製した。硬化剤混合物(硬化剤混合物の調製に記載の通りに調製した)は TEB\*HMDA/TONE0305/FOMREZ UL-28 であり、種々の成分の相対重量 % は 32.40/67.60/0.0010 であった。モノマー混合物と硬化剤混合物を 10 : 1 の比率で配合し、重ね剪断強さ試験標本を作製して上述の通り試験した。その結果を表 4 に示す。

表 4

TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード
340	a, b, e	508	a, e	692	e

#### 実施例 5

下表 5 に記載のモノマー混合物を下表 6 に記載の対応する硬化剤混合物と組合せて、本発明による一連の接着剤組成物を調製した。上述の通りにモノマー混合物および硬化剤混合物を調製したが、熱は使用しなかった。表 5 および表 6 に、種々の成分の相対量を g で示す。上述の通り、接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、破壊モードを分析した。その結果を表 7 に示す。

表 5

モノマー混合物	MMA (g)	BA (g)	HEMA (g)	IPDI (g)	PMMA (g)
M1	5.77	4.15	1.50	2.57	6.00
M2	5.70	4.10	1.58	2.65	6.00
M3	5.50	3.94	1.69	2.89	6.00

HEMAは、0.07重量%のDBTDLを含有していた。

表 6

硬化剤混合物	TEB*DYTEK A 錯体 (g)	N:B 比	TONE 0305 (g)
C1	1.26	1:1	3.74
C2	0.75	2:1	4.25
C3	1.83	2:1	3.17

TONE0305は、0.047重量%のDBTDLを含有していた。N:Bは、錯体中の第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率を指す。

下表 7 に示す通りに、モノマー混合物をその対応する硬化剤と 10 : 1 の重量比で配合して一連の接着剤組成物を作製した。手で秤量して混合するとき、接着剤組成物は余りにも急速に硬化して使用することができなかった。次に、静的ミキサーを具備する 10 : 1 管状注射器型 2 液型接着剤ディスペンサーと共に接着剤組成物を使用した。

幾つかの例外を除き、上述の通りに重ね剪断強さ試験標本を作製した。接着剤組成物が急速に硬化したため、1つの被接着体の端と他の被接着体の端に一筋の接着剤を置き、接着剤を合せて、ワイヤーのスペースのためにそれ以上圧縮できなくなるまで、手で圧縮した。次の順序で結合を行った。TEFLON、ポリエチレン、ポリプロピレン : TEFLON、ポリエチレン、ポリプロピレン : TEFLON、ポリエチレン、ポリプロピレン。9つの結合をすべて行った後、バインダークリップで固定し、室温で 48 時間硬化させてから重ね剪断試験および結合破壊分析を行った。試験結果を下表 7 に示す。

表 7

接着剤組成物		試験					
		TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
モノマー混合物	硬化剤混合物	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード
M1	C1	199	f	656	b	118	a,c,f
M2	C2	79	a,f	667	b	313	a,c,f
M3	C3	120	a,f	586	a,b,c	375	c,f

表 7 から、本発明の接着剤組成物は、2 液型接着剤用管状二注射器型ディスペンサーと共に使用できると同時に、様々な低表面エネルギーポリマー表面に接着を提供できることがわかる。実施例 5 から、本発明の接着剤組成物がいかに急速に強度を築くことができるかわかる。実施例 5 は、急速に硬化して高い重ね剪断強さを示した。

#### 実施例 6

下表 8 に記載のモノマー混合物を下表 9 に記載の対応する硬化剤混合物と組合せて、本発明による一連の接着剤組成物を調製した。上述の通りにモノマー混合物および硬化剤混合

物を調製した。表 8 および表 9 に、種々の成分の相対量を g で示す。

表 8

モノマー 混合物	MMA (g)	BA (g)	THFMA (g)	HA (g)	TMXDI (g)	IPDI (g)	PMMA (g)
M1	10.70	7.67			4.16		7.50
M2	10.90	7.83				3.78	7.50
M3	11.10	8.00			3.39		7.50
M4	11.30	8.13				3.08	7.50
M5	11.30	8.16			3.01		7.50
M6	11.50	8.27				2.73	7.50
M7	8.00	7.24	2.06		5.20		7.50
M8	10.06	5.00		2.24	5.20		7.50
M9	10.06	7.24			5.20		7.50
M10	10.34	7.44				4.72	7.50

表 9

硬化剤 混合物	TONE 0305 (g)	REZOL ET-700 (g)	FOMREZ 1066-187 (g)	TONE 0210 (g)	TONE 0310 (g)	TEB*DYTE K COMPLEX (g)
C1		6.65				0.85
C2		6.64				0.86
C3			6.63			0.87
C4			6.62			0.88
C5				3.31	3.31	0.89
C6				3.31	3.31	0.89
C7	6.69					0.82
C8	6.69					0.82
C9	6.69					0.81
C10	6.67					0.83

硬化剤混合物 C 1 ~ C 8 では、ポリオールは 1 重量 % の DBTDL を含有していた。硬化剤混合物 C 9 ~ C 10 では、ポリオールは 1 重量 % の Fomrez UL-28 を含有していた。各実施例は、第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率が 1 : 1 であった。

下表 10 に示すように、モノマー混合物をその対応する硬化剤混合物と 4 : 1 の重量比で配合して、一連の接着剤組成物を作製した。上述の通り、接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、破壊モードを分析した。その結果を表 10 に示す。

表 10

接着剤組成物		試験					
		TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
モノマー 混合物	硬化剤 混合物	重ね剪 断強さ (psi)	破壊 モード	重ね剪断 強さ (psi)	破壊 モード	重ね剪断 強さ (psi)	破壊 モード
M1	C1	70	c	76	e	96	e
M2	C2	178	c	206	e	506	a, d, e
M3	C3	198	c	530	e	890	b, d
M4	C4	208	a, c	594	a, e	1052	b, d
M5	C5	174	c	358	a, e	358	a, e
M6	C6	198	c	524	e	968	b, d
M7	C7	234	c	518	b, e	972	b, d
M8	C8	212	c	362	a, e	922	b, d
M9	C9	190	c	634	a, b, e	866	a, b, d, e
M10	C10	182	c, f	424	a, e	900	b, d

表 10 から、本発明の接着剤組成物に種々のポリオール類、アクリルモノマー類、ポリイソシアネート類およびポリウレタン形成触媒を使用できることがわかる。硬化剤混合物 C

5 および C 6 は、液体ポリオールと固体ポリオールの配合物を示し、溶液を形成した。ポリオールおよびアクリルモノマーを適切に選択することによって、接着剤の可撓性を調整することができる。モノマー混合物 M 1 と硬化剤混合物 C 1 の配合物は接着力を有していたが、可撓性であり且つゴム弾性であった。他の配合物も接着したが、重ね剪断強さは高かった。

#### 実施例 7

下表 1 1 に記載のモノマー混合物を下表 1 2 に記載の対応する硬化剤混合物と組合せて、本発明による一連の接着剤組成物を調製した。上述の通りにモノマー混合物および硬化剤混合物を調製した。表 1 1 および表 1 2 に、種々の成分の相対量を g で示す。

接着剤組成物中のオルガノボランポリアミン錯体の量は様々であった。1 : 1 の化学量論（すなわち、イソシアネート基と、ヒドロキシル基とアミン基を合せた数の比率）を維持するために、ポリオールとポリイソシアネートのレベルは様々であった。ポリオールは、0 . 0 5 重量 % の DBTDL を含有していた。錯体中の第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率は 1 : 1 であった。

表 11

モノマー 混合物	MMA (g)	BA (g)	TMXDI (g)	PMMA (g)
M1	12.80	9.20	2.10	6.00
M2	12.80	9.20	2.10	6.00
M3	12.80	9.20	2.10	6.00
M4	12.70	9.20	2.10	6.00
M5	12.70	9.20	2.10	6.00
M6	12.70	9.10	2.20	6.00
M7	12.70	9.10	2.20	6.00
M8	12.60	9.10	2.30	6.00

表 12

硬化剤 混合物	TONE (g)	TEB*DYTEK VOMPLEX (g)	A
C1	5.92	0.080	
C2	5.76	0.24	
C3	5.34	0.66	
C4	5.18	0.82	
C5	4.34	1.66	
C6	3.48	2.52	
C7	2.58	3.42	
C8	1.38	4.62	

接着剤組成物中のホウ素含有率を変えると、いかに重ね剪断強さに影響を及ぼすかを示すために、下表 1 3 に示す通り、モノマー混合物とその相当する硬化剤混合物を 1 0 : 1 の重量比で配合して、一連の接着剤組成物を作製した。上述の通り、接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、破壊モードを分析した。その結果を表 1 3 に示す。

表 13

接着剤組成物			試験					
モノマー混合物	硬化剤混合物	ホウ素の重量%	TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
			重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード	重ね剪断強さ (psi)	破壊モード
M1	C1	0.01	2	f	3	f	13	f
M2	C2	0.03	1	f	327	c	30	c
M3	C3	0.08	132	c	378	a,e	484	a,e
M4	C4	0.1	110	c	488	e	668	d
M5	C5	0.2	96	c	290	e	466	a,e
M6	C6	0.3	122	c	464	e	486	d,e
M7	C7	0.4	114	a,c	282	e	386	e
M8	C8	0.5	128	c	208	e	424	e

表 13 から、約 0.03 重量%未満のホウ素レベル（接着剤組成物と増粘剤を加えた、すなわち、アクリルモノマーおよびポリ（メチルメタクリレート）のアクリレート基含有部分の重量%として算出した）で、接着力が低下することがわかる。約 0.03 重量%のホウ素で、ポリエチレンに対する接着力が増強する。約 0.08 重量%を超えるホウ素で、全ての基材に対する接着力が改善する。硬化剤混合物 C8 も、75 重量%を超えるオルガ

#### 実施例 8

下表 14 に記載のモノマー混合物を下表 15 に記載の対応する硬化剤混合物と組合せて、本発明による一連の接着剤組成物を調製した。上述の通りにモノマー混合物および硬化剤混合物を調製した。表 14 および表 15 に、種々の成分の相対量を g で示す。

接着剤組成物中のオルガノボランポリアミン錯体の量は様々であった。1:1 の化学量論（すなわち、イソシアネート基と、ヒドロキシル基とアミン基を合せた数の比率）を維持するために、ポリオールとポリイソシアネートのレベルは様々であった。ポリオールは、1 重量%の DBTDL を含有していた。錯体中の第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率は 1:1 であった。

表 14

モノマー混合物	MMA (g)	BA (g)	TMXDI (g)	PMMA (g)
M1	10.10	7.27	5.12	7.50
M2	10.10	7.27	5.13	7.50
M3	10.10	7.26	5.15	7.50
M4	10.10	7.26	5.16	7.50
M5	10.10	7.24	5.19	7.50
M6	10.00	7.22	5.23	7.50
M7	10.00	7.21	5.27	7.50
M8	10.00	7.19	5.32	7.50

表 15

硬化剤 混合物	TONE 0305 (g)	TEB*DYTEK A COMPLEX (g)
C1	7.46	0.040
C2	7.39	0.11
C3	7.21	0.29
C4	7.13	0.37
C5	6.76	0.74
C6	6.38	1.12
C7	5.98	1.52
C8	5.58	1.92

接着剤組成物中のホウ素含有率を変えると、いかに重ね剪断強さに影響を及ぼすかを示すために、下表 16 に示す通り、モノマー混合物とその相当する硬化剤混合物を 4 : 1 の重量比で配合して、一連の接着剤組成物を作製した。上述の通り、接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、破壊モードを分析した。その結果を表 16 に示す。接着剤組成物は、名目上約 40 % を超えるポリウレタン/ポリウレアを含有していた。

表 16

接着剤組成物			試験					
			TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
モノマ ー 混合物	硬化剤 混合物	ホウ 素 重量 %	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モー ド	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モー ド	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モー ド
M1	C1	0.01	1	f	12	f	11	f
M2	C2	0.03	48	f	120	c	16	e
M3	C3	0.08	270	c	678	a,b,e	842	b,d
M4	C4	0.1	264	a,c,e	664	a,b,e	1024	b
M5	C5	0.2	186	a,c,e	548	a,e	650	d
M6	C6	0.3	190	c,f	378	a,e	378	a,e
M7	C7	0.4	152	c,e	262	e	280	e
M8	C8	0.5	106	c,f	154	e	312	e

表 16 から、約 0.03 重量%未満のホウ素レベル（接着剤組成物と増粘剤を加えたアクリレート基含有部分の重量%として算出した）で、接着力が低下することがわかる。約 0.03 重量%のホウ素で、ポリエチレンに対する接着力が増強する。約 0.08 重量%を超えるホウ素で、全ての基材に対する接着力が改善する。高レベルの錯体で、重ね剪断強さはさほど高くなかったが、接着力は維持されていた。

#### 実施例 9

下表 17 に記載のモノマー混合物を下表 18 に記載の対応する硬化剤混合物と組合せて、本発明による一連の接着剤組成物を調製した。上述の通りにモノマー混合物および硬化剤混合物を調製した。表 17 および表 18 に、種々の成分の相対量を g で示す。

接着剤組成物中のオルガノボランポリアミン錯体の量は様々であった。1 : 1 の化学量論（すなわち、イソシアネート基と、ヒドロキシル基とアミン基を合せた数の比率）を維持するために、ポリオールとポリイソシアネートのレベルは様々であった。ポリオールは、1 重量%の DBTDL を含有していた。錯体中の第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率は 1 : 1 であった。

表 17

モノマー 混合物	MMA (g)	BA (g)	TMXDI (g)	PMMA (g)
M1	7.13	5.13	10.20	7.50
M2	7.13	5.13	10.30	7.50
M3	7.12	5.12	10.30	7.50
M4	7.11	5.12	10.30	7.50
M5	7.10	5.11	10.30	7.50
M6	7.08	5.09	10.30	7.50
M7	7.06	5.08	10.40	7.50
M8	7.04	5.07	10.40	7.50

表 18

硬化剤 混合物	TONE 0305 (g)	TEB*DYTEK A COMPLEX (g)
C1	14.90	0.029
C2	14.90	0.086
C3	14.80	0.23
C4	14.70	0.29
C5	14.40	0.59
C6	14.10	0.89
C7	13.80	1.20
C8	13.50	1.53

接着剤組成物中のホウ素含有率を変えると、いかに重ね剪断強さに影響を及ぼすかを示すために、下表 19 に示す通り、モノマー混合物とその相当する硬化剤混合物を 2 : 1 の重量比で配合して、一連の接着剤組成物を作製した。上述の通り、接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、破壊モードを分析した。その結果を表 19 に示す。

表 19

接着剤組成物			試験					
			TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
モノマー 混合物	硬化剤 混合物	ホウ素 重量 %	重ね剪 断強さ (psi)	破壊 モード	重ね剪 断強さ (psi)	破壊 モード	重ね剪 断強さ (psi)	破壊 モード
M1	C1	0.01	0	f	0	f	0	f
M2	C2	0.03	0	f	21	f	0	f
M3	C3	0.08	146	c, f	688	a, b, e	336	a, c
M4	C4	0.1	159	f	654	a, b, e	349	a, c
M5	C5	0.2	289	a, c	536	b, f	757	a, d
M6	C6	0.3	222	a, c	318	a, e, f	688	e
M7	C7	0.4	239	a, c, e	399	c, e, f	612	c, e,
M8	C8	0.5	270	c	414	c, e, f	770	d, e

表 19 から、約 0.03 重量%未満のホウ素レベル（接着剤組成物と増粘剤を加えたアクリレート基含有部分の重量%として算出した）で、接着力が低下することがわかる。約 0.03 重量%のホウ素で、ポリエチレンに対する接着力が増強する。約 0.08 重量%を超えるホウ素で、全ての基材に対する接着力が改善する。

大部分は、アクリル接着剤はしばしば明確で且つ刺激性の臭いを伴い、そのため、使用することが不愉快になる場合がある。しかし、都合のよいことに、実施例 9 の接着剤組成物は、PMMAを除いて、約 2/3 がポリウレタン / ポリウレアで 1/3 が重合アクリレートであって



、臭いが著しく少なかったが、それでもなお、様々な低表面エネルギーポリマーに対して接着力を提供した。

実施例 9 から、硬化した組成物中のポリウレタン／ポリウレアとアクリル系誘導体の相対量を変化させることによって、接着剤組成物を調整できることもわかる。望ましい相対量は、目的とする用途によって影響を受け、より多量のアクリル系誘導体が有益な用途もあれば、より多量のポリウレタン／ポリウレアが有益な用途もある。しかし、ポリウレタン接着剤は一般に高表面エネルギー基材の結合と関連があるにも拘わらず、ポリウレタン接着剤関連の利点（たとえば、靱性、摩耗抵抗性）を有しながら、なお且つ低表面エネルギーポリマーに接着する組成物を提供することが可能である。このような組成物の場合、ポリウレタン／ポリウレアは 50 % を超える接着剤を含む。しかし、さらに一般的には、本発明の硬化した組成物は約 1 ～ 80 % のポリウレタン／ポリウレア、相応して、約 20 ～ 99 % のアクリル系誘導体を含んでもよく、これらのパーセンテージは、重合可能な組成物中のアクリルモノマーの相対量およびポリイソシアネート、ポリオールおよびポリアミンを合せた量から誘導することが可能である。

#### 実施例 10

実施例 10 には、重合してポリウレタンとなるモノマーも含むように修正した、従来の 2 液型アクリル接着剤の性能に記述する。

#### A 液：

TONE0305 14.70g ( 0 . 05 重量 % の DBTDL を含む )

HYPALON30 28.60g ( E. I. duPont de Nemours and Company のクロロスルホン化ポリエチレン )

メチルメタクリレート 53.74g

クメンヒドロペルオキシド 0.85g

様々な成分を互いに溶解することによって、A 液を作製した。

#### B 液：

BLENDX B467 22.50g

TMXDI 10.00g

メチルメタクリレート 67.50g

VANAX808 ( Vanderbilt Chemical Co. ) 4.50g

銅ナフテネート 0.0045g

成分を金属のジャーに秤量し、BLENDX B467 の凝塊が極微であるか全くない、茶色があった半透明のチキソトロープ流体が得られるまで ( 5 分未満 )、室温、環境条件下、風力高剪断ミキサーで混合することによって、B 液を作製した。

接着剤の 2 液を 1 : 1 の重量比でジャーに秤量し、室温で 72 時間 ( すなわち、週末の間 ) 硬化させたこと以外は上述の通りに重ね剪断試験標本を作製した。上述の通り、接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、破壊モードを分析した。その結果を表 20 に示す。

表 20

TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
重ね剪断 強さ (psi)	破壊 モード	重ね剪断 強さ (psi)	破壊 モード	重ね剪断 強さ (psi)	破壊 モード
5	f	72	f	34	f

接着剤は堅く、比較的強靱な黄褐色物質に硬化して、低い重ね剪断強さおよび接着破壊を示した。実施例 10 から、性能、特に低表面エネルギー高分子基材に対する性能が著しく減損し、この減損は接着剤組成物にオルガノボランポリアミン錯体が含まれないときに起こることがわかる。

#### 実施例 11

実施例では、1 対の 2 液型接着剤 ( 各々「A 液」と「B 液」を含む ) を次のように処方した。

A 1 液 : PMMA 2.50g

BA 2.53g

MMA 3.53g

第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率が 1 : 1 の TEB<sup>+</sup>DYTEK A オルガノボランポリアミン錯体 1.44g

B 1 液 : PMMA 10.00g

TMXDI 1.25g

BA 12.03g

MMA 16.72g

A 2 液 : PMMA 2.50g

MMA 6.06g

第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率が 1 : 1 の TEB<sup>+</sup>DYTEK A オルガノボランポリアミン錯体 1.44g

B 2 液 : PMMA 10.00g

TMXDI 1.25g

BA 14.56g

MMA 14.19g

各接着剤の「A 液」は、アクリルモノマーおよび PMMA を互いに溶解した後、オルガノボランポリアミン錯体を加えることによって調製した。溶液の初期粘度は、錯体を添加後、ほとんど変化しなかった。「B 液」は、様々な成分と一緒に混合することによって調製した。2 液型接着剤組成物重量部当たり 0.002 部のホウ素となるように、各「B 液」を、その対応する「A 液」と 4 : 1 の重量比で配合した。2 液の配合後直ちに、2 種の接着剤組成物の重ね剪断強さを試験し、上述の通りに結合の破壊モードを分析した。その結果を表 2 1 に示す。

表 2 1

接 着 組 成 物		試 験					
		TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
A 液	B 液	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モード	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モード	重ね 剪断 強さ (psi)	破壊 モード
A1	B1	154	c	284	a,e	796	d,e
A2	B2	194	c	376	e	798	d,e

2 種の接着剤組成物を使用して、「A 液」をその対応する「B 液」と配合した直後に結合を生じさせることができた。環境条件下での（互いに混合する前の）2 液の粘度の変化が視覚的に認められた。2 日後、各「B 液」の粘度は目に見えるほど変化しなかった。しかし、各「A」液は 1 日後に極度に粘性になった。2 日後、A 1 液はゴム状になり、A 2 液は硬質の固体になり、低エネルギープラスチック基材への接着力を提供するために存在することが重要であるオルガノボランポリアミン錯体は、僅か 2 日で A 液を硬質またはゴム状にさせたため、アクリルモノマーと貯蔵相溶性ではないことがわかる。

#### 実施例 1 2

実施例 8 の、硬化剤混合物 4 (C 4) と配合したモノマー混合物 4 (M 4)、および硬化剤混合物 5 (C 5) と配合したモノマー混合物 5 (M 5) を含む本発明による 2 種の接着剤組成物を、密閉したバイアルに入れて、環境条件下で約 3 週間貯蔵した。貯蔵期間の終わりに、目に見える接着剤組成物の変化は皆無であった。貯蔵期間の終わりに、上述の手順を使用して、2 種の接着剤組成物の重ね剪断強さを試験した。その結果を、破壊モードの評価とともに下表 2 2 に示す。比較のため、実施例 8 の対応する接着剤組成物の試験結果を括弧内に示す。

Table 22

接 着 組 成 物		試 験					
		TEFLON		ポリエチレン		ポリプロピレン	
モノマー 混合物	硬化剤 混合物	重ね剪 断強さ (psi)	破壊モ ード (a,c,e)	重ね剪 断強さ (psi)	破壊モ ード (a,b,e)	重ね剪 断強さ (psi)	破壊モ ード (d,e)
M4	C4	146 (264)	c (a,c,e)	540 (664)	a,e (a,b,e)	506 (1024)	d,e (b)
M5	C5	194 (186)	c (a,c,e)	418 (548)	a,e (a,e)	560 (650)	d,e (d)

10

3週間貯蔵した後も、重ね剪断強さは依然として非常に良好であり、破壊モードは著し変化しなかった。対照してみると、実施例11の接着剤は、僅か2日後に硬質またはゴム状になった。それ故、本発明の2液型接着剤組成物は商業上有用な混合比で配合することができ、なお且つ優れた貯蔵安定性を有する。

#### 実施例13

強度増強速度を評価するために、2種類の接着剤組成物を調製した。下表23に記載のモノマーを、下表24に記載の対応する硬化剤混合物と組合せた。上述の通りにモノマー混合物および硬化剤混合物を調製した。表23および表24に、種々の成分の相対量をgで示す。ポリオールは、1重量%のDBTDLを含有していた。錯体中の第一級アミン窒素原子とホウ素原子の比率は1:1であった。

20

表 23

モノマー 混合物	MMA (g)	BA (g)	IPDI (g)	HEMA (g)	PMMA (g)
M1	11.97	8.61	1.92	0.00	7.50
M2	11.37	8.18	2.39	0.50	7.50

表 24

硬化剤混合物	TONE 0305 (g)	TEB*DYTEK A COMPLEX (g)
C1	2.38	0.62
C2	2.39	0.61

30

表25に示す通りに、各々10:1の重量比で、モノマー混合物M1を硬化剤混合物と配合し、モノマー混合物M2を硬化剤混合物C2と配合した接着剤組成物を調製した。各接着剤組成物を使用して、ポリエチレン被接着体で15の接着を作り、ポリプロピレン被接着体で15の接着を作った。接着を作った後、上述の手順に従って、様々な時間間隔で重ね剪断強さを試験した。その結果を表25に示す。

表 2 5

時機 (時間)	接着剤組成物			
	M1 + C1		M2 + C2	
	ポリエチレンに対する重ね 剪断強さ (psi)	ポリプロピレンに 対する重ね 剪断強さ (psi)	ポリエチレンに 対する重ね 剪断強さ (psi)	ポリプロ ピレンに 対する重ね 剪断強 さ (psi)
1	4	2	4	7
2	26	16	110	46
3	44	17	80	118
4	70	98	212	418
5	140	170	324	468
7	122	260	618	688
24	714	806	714	1006

10

本発明の接着剤組成物の強度増強速度は、ヒドロキシエチルメタクリレートなどの二反応性化合物が存在することによって都合よく且つ驚くほど加速することができる。

当業者には、本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明の様々な修正および変更が明白になるであろう。本発明は、本願明細書に記載の例示的な実施態様に限定されないことを理解しなければならない。

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 ボキウス, アルフォンサス  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開昭57-108102(JP, A)  
特表平11-512123(JP, A)  
特開平05-098216(JP, A)  
特開平06-093235(JP, A)  
米国特許第5310835(US, A)  
米国特許第3853818(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 5/55  
C08L 71/00 - 71/14  
C08G 18/00 - 18/87  
C09J 1/00 - 201/10  
C08F 4/52  
PLUSPAT(QWEB)