

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4373007号
(P4373007)

(45) 発行日 平成21年11月25日(2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月11日(2009.9.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 4/00 (2006.01)

C O 8 F 4/52 (2006.01)

C O 8 F 220/10 (2006.01)

C O 9 D 4/00 (2006.01)

C O 9 J 4/00

C O 8 F 4/52

C O 8 F 220/10

C O 9 D 4/00

請求項の数 2 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2000-553522 (P2000-553522)	(73) 特許権者	590000422
(86) (22) 出願日	平成10年6月12日 (1998.6.12)		スリーエム カンパニー
(65) 公表番号	特表2002-517594 (P2002-517594A)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(43) 公表日	平成14年6月18日 (2002.6.18)		1000, セント ポール, スリーエム
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/012260		センター
(87) 国際公開番号	W01999/064528	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成11年12月16日 (1999.12.16)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成17年5月27日 (2005.5.27)	(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低表面エネルギー基材の接着用に有用な低臭気重合性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の(1)および(2)を含む、低表面エネルギー基材の接着用に有用なキット、
(1)モノマーブレンドを含む、重合性組成物、
前記モノマーブレンドは、前記モノマーブレンドの全重量に対して10～90重量%の
M1、25～70重量%のM2、及び0～65重量%のM3を含み、
M1がテトラヒドロフルフルルメタクリレートであり、
M2が2-エトキシエチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソ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、及びイソボルニルアクリレートからなる群から選択される1つ以上のモノマーであり、
M3がイソブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、及びイソデシルメタクリレートからなる群から選択される1つ以上のモノマーであり、そして、
前記モノマーブレンドが、少なくとも160の平均沸点、及び少なくとも3.25のモノマーの親フッ素性の平均値を有すると共に、重合して-20～80のガラス転移温度を有するポリマーとなることができる、
ここで、前記モノマーの親フッ素性の平均値は、式：
(モノマー成分の全重量に対する所与の個々のモノマーの重量分率×個々のモノマーの親フッ素性)

によって計算され、そして、

前記個々のモノマーの親フッ素性は、22 ～ 25 において、0.5ミリリットルの前記個々のモノマーと、1ミリリットルの表Ⅰに示す各フルオロカーボンとを混合して、2時間放置後に肉眼に見える全体の相分離が生じるかどうかによって、表Ⅰにより測定される、

【表 1】

表Ⅰ

モノマーの 親フッ素性	モノマーが混和性である 最大ペルフルオロ化オクタン： 1H, 1H-ペルフルオロオクチル メタクリレート容量比
9	100:0
8	87.5:12.5
7	75:25
6	62.5:37.5
5	50:50
4	37.5:62.5
3	25:75
2	12.5:87.5
1	0:100
0	すべての比で非混和性

10

20

(2) オルガノボラン開始剤を含む、前記重合性組成物を重合させるための開始剤成分。

【請求項 2】

請求項 1 中の前記開始剤成分と混合された、請求項 1 中の重合性組成物を含む、接着組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

技術分野

本発明は概して、低表面エネルギー基材の接着用に有用な重合性組成物に関する。重合性組成物及びそれから作製された接着組成物、重合性組成物を含むキット、それから作製された被覆された基材、それから作製された接着された物品、及びこのような接着された物品の作製方法もまた開示される。特に、前記の重合性組成物は、特定のエチレン性不飽和モノマーを含むモノマーブレンドを含む。

【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（例えば、デラウェア州、ウィルミントンの E・I・デュポンドゥヌムールの商品名テフロン）などの低表面エネルギープラスチック基材を接着剤により接着するために効率的な、有効な手段が以前から求められている。これらの材料を接着剤により接着するときの困難は周知である（例えば、『Progress in Rubber and Plastic Technology』、Vol. 1、1ページ（1985年）に掲載された D・M・ブレウイス著、「Adhesion Problems at Polymer Surfaces」を参照のこと）。

40

【0003】

従来の接着方法はしばしば、火炎処理、コロナ放電、プラズマ処理、オゾンまたは酸化性酸による酸化、及びスパッタエッチングなど、複雑且つ高価な基材表面作製技術を用いる。あるいは、基材表面は、それを高表面エネルギー材料で被覆することによって下塗りさ

50

れてもよい。しかしながら、下塗剤の十分な付着力を達成するために、上に記載した表面作製技術を最初に用いることが必要であることがある。『Treatise on Adhesion and Adhesives』(J. D. ミンフォード著、マーセルデッカー編、1991年、ニューヨーク、第7巻、333~435ページ)に報告されているように、これらすべての技術は周知である。前記の周知の方法は、特定の基材と共に使用するためにしばしば特化される。結果として、それらは概して、低表面エネルギー基材接着用に有用ではないことがある。

【0004】

更に、現在周知の方法の複雑さ及びコストのため、小売り店の消費者の使用(例えば、家の修理、日曜大工計画などのためには)またはわずかな量の作業によって使用するにはそれらは特に適したものではない。厄介な問題の1つは、低表面エネルギー材料から作製される多くの安価な日常家庭用品の修繕である。このような家庭用品の例はゴミかご、洗濯かご、玩具などである。

【0005】

従って、複雑な表面作製、下塗りなどを必要とせずに、多種多様な基材、特に低表面エネルギー材料、例えば、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を容易に接着することができる簡単な、使いやすい接着剤に対して、以前から少なからぬ需要があった。

【0006】

低表面エネルギー基材を接着することができる接着剤は確かに有利であるが、このような接着剤の商用の実用性は、それらの成分が使いやすい混合比で配合される場合、向上する。これにより、異なった成分の面倒な手作業による秤量及び混合を必要とすることなく、従来の接着剤ディスペンサーを用いて接着剤を容易に適用することが可能になる。しかしながら、使いやすい混合比と引き替えに、貯蔵安定性または性能が著しく低減されてはならない。従って、低表面エネルギー基材を接着することができる接着剤に対してだけでなく、使いやすい混合比で容易にブレンドされ得るこのような接着剤に対する需要もある。

【0007】

このような接着剤が他の特質を有することが望ましいことがある。例えば、重合性アクリル接着剤はしばしば、強い不快な臭気を伴う。性能に影響を及ぼさないが、臭気のためにこれらの接着剤を用いるのを控える人もおり、他の代替物を選択するように促すことがある。更に、特定の状況については、刺激-ポテンシャル(例えば、皮膚と呼吸器の刺激)を減少させた接着剤を利用することが望ましいことがある。概して、低分子量(すなわち、140以下の分子量)アクリレートモノマーは、ユーザに炎症を起こさせる可能性があることが知られている。

【0008】

エチレン性不飽和モノマーの重合は周知である。例えば、リッター(米国特許第4,385,153号)は、(1)63~10,000の分子量を有する重合性のオレフィン性不飽和化合物、(2)酸素の存在下でその重合を開始することができる少なくとも1つの有機ホウ素化合物、及び(3)アニオン重合を抑制及び/または安定させることができる少なくとも1つの化合物、を含有する好気性硬化接着剤の単一成分の混合物を開示する。前記の接着剤は、金属、木質、ガラス、セラミック材料、及びプラスチックの接着、並びに歯科及び外科に有用である。

【0009】

アクリル接着剤組成物を作製するのに有用な二液型開始剤系もまた周知である。例えば、スコウルチ(米国特許第5,286,821号)を参照のこと。スコウルチは、アクリル接着剤組成物の作製に有用な二液型開始剤系を開示している。前記の系は、安定した有機ホウ素(organo boron)アミン錯体及びアルデヒド脱安定剤を含む。前記の接着剤組成物は、スピーカー磁石、金属-金属接着(自動車)、ガラス-金属接着、ガラス-ガラス接着、回路板部品の接着、金属、ガラス、木質、及び駆動電磁石への選択された

10

20

30

40

50

プラスチックなど、構造成、及び半構造成の用途に特に有用であると報告されている。接着され得るそれらのプラスチックは更に記載されてはいない。スコウルチら（米国特許第5,106,928号及び米国特許第5,310,835号）もまた参照のこと。

【0010】

低表面エネルギー基材の接着に有用な重合性組成物は、例えば、ザーロフラ（米国特許第5,539,070号）によってごく最近報告されている。ザーロフラは概して、オルガノボランアミン錯体ベースの重合系で作製された重合性アクリルモノマー組成物を開示する。特に好ましいモノマーは、アルキルアクリレート（例えば、ブチルアクリレート）及びアルキルメタクリレート（例えば、メチルメタクリレート）のブレンドであると記載されている。

10

【0011】

ボシウス（米国特許第5,686,544号）は、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低表面エネルギーポリマーに非常に良好な付着力を有するポリウレタン/ポリ尿素アクリル接着剤を形成することができるオルガノボランポリアミン錯体開始剤系及び重合性組成物を開示する。アクリルモノマーが、前記の反応のために有用であるとしてその明細書中に概して開示されている。しかしながら、最も好ましいモノマーには、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、及びそれらのブレンドなどのより低分子量のメタクリレートエステルなどがあると記載されている。好ましいモノマーは、より低分子量のアルキルメタクリレートエステル（例えば、メチルメタクリレート）及び $C_4 - C_{10}$ アルキルアクリレート（例えば、ブチルアクリレート）のブレンドであるとも記載されている。似た系が、ボシウス（米国特許第5,616,796及び米国特許第5,621,143号）に開示されている。前述の重合性組成物は低表面エネルギー基材の接着に有用である場合があるが、それらの1つの不便な点は、例示された組成物の相対的に高い臭気である。

20

【0012】

重合して低表面エネルギー基材を接着するために用いることができる組成物となることができる新規な組成物を提供することが望ましい。最も好ましくは、従来の組成物と比較して、相対的に低い臭気を有する組成物を提供することが望ましい。

30

【0013】

発明の要旨

好気性開始剤と共に使用するための重合性組成物は、

第1のエチレン性不飽和モノマー、

及び第2のエチレン性不飽和モノマー、を含むモノマーブレンドを含み、前記モノマーブレンドが、少なくとも約160の平均沸点、及び少なくとも3.25のモノマーの親フッ素性の平均値を有すると共に、重合して少なくとも約-20のガラス転移温度を有するポリマーとなることができる。

【0014】

このような組成物は、低表面エネルギー基材を接着するときに用いるために前に例示したモノマーブレンドよりも臭気が高いことが有利である。この組成物の臭気を更に低減させるために、好ましくはモノマーブレンドの平均沸点は少なくとも約190、より好ましくは少なくとも約210である。これは、ユーザにより使いやすい接着剤とすることができる。ユーザの使いやすさを更に向上させるために、エチレン性不飽和モノマーの少なくとも1つ、より好ましくは両方が、（メタ）アクリレートモノマーが用いられるときにメタクリレートモノマーであることが望ましい。

40

【0015】

このような組成物は一般に、低表面エネルギー基材に対して、好ましくは、少なくとも2つの異なった低表面エネルギー基材に対して、より好ましくは、少なくとも3つの異なった低表面エネルギー基材に対して十分な接着を行なうことを可能にする。典型的な低表面

50

エネルギー基材には、ポリプロピレン (P P)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、及び高密度ポリエチレン (H D P E) などがある。最も好ましくは、それらから作製された特定の接着剤は、P T F E を少なくとも約 3 0 0 p s i (4 . 1 4 M P a) の重なり剪断接着強度で十分に接着することができ、H D P E を少なくとも約 7 0 0 p s i (4 . 8 3 M P a) の重なり剪断接着強度で、P P を少なくとも約 8 0 0 p s i (5 . 5 2 M P a) の重なり剪断接着強度で十分に接着することができる。

【 0 0 1 6 】

このような接着性能を向上させるために、モノマーブレンドが少なくとも約 3 . 5 0 のモノマーの親フッ素性の平均値を有することが好ましい。同様に、モノマーブレンドが重合して約 2 0 ~ 約 8 0 のガラス転移温度を有するポリマーとなることができることが好ましい。

10

【 0 0 1 7 】

特定の好ましいモノマー成分に関して、モノマーブレンドが、モノマーブレンドの全重量に対して 1 0 ~ 9 0 重量 % の M 1、2 5 ~ 7 0 重量 % の M 2、0 ~ 6 5 重量 % の M 3 を含み、

M 1 がテトラヒドロフルフリルメタクリレートであり、M 2 が 2 - エトキシエチルメタクリレート、n - ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソ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、及びイソボルニルアクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーであり、M 3 がイソブチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n - ヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、及びイソデシルメタクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーである。

20

【 0 0 1 8 】

更により好ましいモノマー成分に関して、M 2 が 2 - エトキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソ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、及びイソボルニルアクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーであり、M 3 が n - ヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、及びイソデシルメタクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーである。最も好ましくは、M 2 が 2 - エトキシエチルメタクリレート、イソ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、及びイソボルニルアクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーであり、M 3 がイソボルニルメタクリレート及びイソデシルメタクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーである。

30

【 0 0 1 9 】

重合性組成物は、重合性組成物及び重合性組成物を重合させるための開始剤成分を含むキットに有用であり、そこにおいて開始剤成分は好気性開始剤を含む。好気性開始剤 (例えば、オルガノボラン開始剤) は錯化されていないか、または錯化されていてもよい。このようなキットは、低表面エネルギー基材の接着に有用である。適用を容易にするために、キットは更に、複数部分ディスペンサーを含むことができる。

【 0 0 2 0 】

キットの部分が互いに混合されるとき、接着組成物が得られる。組成物を、基材、特に低表面エネルギー基材上に少なくとも部分的に被覆することができる。

40

【 0 0 2 1 】

重合させられると、重合した組成物が得られる。重合した組成物を、例えば、基材上に少なくとも部分的に被覆することができ、または第 1 及び第 2 の基材を互いに付着させるために用いることができる。例えば、少なくとも 1 つの低表面エネルギー基材を接着する方法は、上に記載のキットを提供する工程、

低表面エネルギー基材を提供する工程、

前記重合性組成物を前記開始剤成分と混合して接着組成物を形成する工程、

低表面エネルギー基材の少なくとも一部分を前記接着組成物で被覆する工程、及び前記被

50

覆された低表面エネルギー基材を第2の基材に付着させる工程を含む。

有利には、このような方法において、開始剤成分を、接着組成物の全重量に対してわずかに約0.01重量%のホウ素を提供する量で混合することができる。

【0022】

好ましい実施態様の詳細な説明

概して、この発明は、少なくとも2つエチレン性不飽和モノマーを含むモノマーブレンドを含む重合性組成物に関する。好ましくは、少なくとも2つエチレン性不飽和モノマーの重合は好氣的に開始される。

【0023】

「好気性開始剤」は、空気または酸素の存在下で作用する。したがって、好ましい開始剤系は、オルガノボラン重合開始剤系を混入する。

10

【0024】

有利には、本発明は、相対的に低臭気を有する重合性組成物を提供する。「低臭気」組成物は、少なくともメチルメタクリレートより少ない臭気を有する組成物である。臭気は、例えば、ASTM D4339-95、「接着剤の臭気の測定のための標準試験方法」などの周知の方法を用いて量的に測ることができる。約160以上の平均沸点を有するモノマーブレンドを用いることによって、本請求の範囲の組成物は、低表面エネルギー基材を接着するときに、以前に使用のために例示されていたモノマーブレンドよりも臭気が少ない。

【0025】

20

更に、本発明は、低表面エネルギー基材を接着するのに有用な重合性組成物を提供する。「低表面エネルギー基材」は、表面エネルギーが45mJ未満/m²、より一般的には40mJ未満/m²または35mJ未満/m²である基材である。このような材料には、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリアミドの他、20mJ未満/m²の表面エネルギーを有する、ポリテトラフルオロエチレン（デラウェア州、ウィルミントンのE. I. デュポンドゥヌムール製の商品名テフロン）などのフッ素化ポリマーなどがある。本発明の組成物で有効に接着され得る幾分より高い表面エネルギーの他のポリマーには、ポリカーボネート及びポリメチルメタクリレートなどがある。しかしながら、本発明はそのように限定されず、組成物は、何れの熱可塑性物質、並びに木質、セラミックス、コンクリート、プライマー処理された金属などを接着するために使われてもよい。

30

【0026】

本発明の1つの態様において、重合性組成物は複数部分キットの一部である。このようなキットは、重合性組成物の重合を開始するための少なくとも第1の部分（すなわち、重合性組成物）及び第2の部分（すなわち、開始剤成分）を含む。最も好ましくは、使いやすくするために、前記のキットは2つの部分だけを含む。キットの2つの部分を、1:10以下、より好ましくは1:4、1:3、1:2または1:1の使いやすい、商用に有用な、整数混合比で容易に配合することができ、複数部分ディスペンサーで容易に用いることができる。このようなディスペンサーは、米国特許第4,538,920号及び5,082,147号に示されており、コンプロテックインク（ニューハンプシャー州、セーラム）から商品名MIXPACとして入手可能である。キットの部分は容易に混合され、重合組成物に容易に重合する接着組成物（すなわち、ポリマー、例えば、接着剤）を形成することができる。

40

【0027】

「重合性組成物」は、少なくとも2つの重合性モノマーを含み、錯化開始剤が用いられる場合、少なくとも1つの脱錯化剤（脱錯化剤）を含む。前に記載したように、本発明の重合性組成物は、従来の組成物と比較して相対的に低い臭気を有し、ユーザにとってより使いやすい接着剤をもたらす。

【0028】

「開始剤成分」は一般に、錯化された（例えば、オルガノボランアミン錯体）、または錯

50

化されていない（例えば、オルガノボラン）少なくとも１つの開始剤、及び所望により希釈剤を含む。重合性組成物と混合されるとき、重合性組成物中のモノマーの重合が可能になる。

【００２９】

「接着組成物」は、重合性組成物及び開始剤成分の混合により結果として得られる組成物である。接着組成物は、ポリマー、木質、セラミック、コンクリート、及び金属など、多種多様な基材の接着に有用である。接着組成物は、低表面エネルギー基材の接着に特に有用である。

【００３０】

「重合した組成物」（ポリマーとも称される）は、当業者に識別できる一般に未重合の量を除いて、重合性組成物中のモノマーの実質的にすべてが重合した接着組成物である。本発明による重合組成物を、接着剤、接着材料、シーラント、被膜、及び射出成形樹脂としてなど、いろいろな方法で用いてもよい。それらはまた、樹脂トランスファー成形作業で用いられるような、ガラス、炭素、及び金属繊維マットと組み合わせた母材樹脂として用いられてもよい。それらは更に、電気部品、プリント回路基板の製造におけるなど、カプセル材料及び注封材料として用いられてもよい。

【００３１】

開始剤成分

開始剤成分は、エチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を開始して、例えば接着剤として有用であり得るポリマーを形成する。今日まで、オルガノボラン開始剤成分は好ましいが、何れの適した好気性開始剤成分、またはそれらの組合せを利用してもよい。しかしながら、その有用性及び広範囲にわたる用途のために、前記の開始剤は、オルガノボラン開始剤を有する接着組成物に対して以下により完全に記載される。

【００３２】

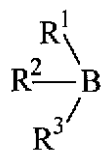
オルガノボラン開始剤の有効量を用いることによって、低表面エネルギー基材への付着力が向上される。オルガノボラン開始剤は錯化されているか、または錯化されていなくてもよい。驚くべきことに、低表面エネルギー基材の接着に一般に用いられる組成物と比較して、接着組成物の全重量に対して、ホウ素のより低い重量％を請求の範囲の組成物と組合せて用いることができる。一般に、オルガノボラン開始剤の有効量は、充填剤、非反応性希釈剤、及び他の非反応性成分を引いた、接着組成物の全重量に対して、わずか約０．０１重量％のホウ素～約１．５重量％のホウ素、より好ましくは約０．０１重量％のホウ素～約０．６０重量％のホウ素、最も好ましくは約０．０２重量％のホウ素～約０．５０重量％のホウ素を提供する量である。

【００３３】

錯化されていない開始剤

いろいろな錯化されていないオルガノボラン開始剤が本発明で用いられてもよく、以下の構造（Ⅰ）：

【化１】



（Ⅰ）

が適している構造の代表例であり、上式中、
Bがホウ素であり、

R^1 が1～約10個の炭素原子、好ましくは1～約5個の炭素原子を有するアルキル基（例えば、エチルまたはブチル）であり、

R^2 及び R^3 が独立して、1～約10個の炭素原子、好ましくは1～約5個の炭素原子を有するアルキル基（例えば、エチルまたはブチル）、及びフェニル含有基から選択される。

【0034】

錯化開始剤

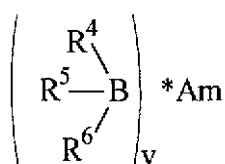
早期酸化に対してオルガノボラン開始剤を安定させるために、オルガノボラン開始剤は錯化剤（complexer）で（例えば、アミン成分で）で錯化されてもよい。このような場合、オルガノボラン開始剤は、錯化剤をそれと反応性の物質（すなわち、脱錯化剤（decomplexer））と反応させることによって錯体から遊離できる。

10

【0035】

「錯体」は、ルイス酸（例えば、オルガノボラン）及びルイス塩基（例えば、アミン）の会合によって形成される強固に配位された塩であると当業者には容易に理解される。このような錯体は、以下の一般的な構造（II）：

【化2】



20

(II)

によって表すことができ、上式中、 R^4 が1～約10個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^5 及び R^6 が独立して、1～約10個の炭素原子を有するアルキル基及びフェニル含有基から選択され、Amがアミンを表す。好ましくは、 R^4 、 R^5 及び R^6 が独立して、1～約5個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。最も好ましくは、 R^4 、 R^5 及び R^6 が同一である。

30

【0036】

vの値は、錯体中の第一または第二アミンの窒素原子のホウ素原子に対する有効な比を提供するように選択される。錯体中の第一または第二アミン窒素原子のホウ素原子に対する比は大体、約0.5：1～4：1、好ましくは約1：1であるのがよい。

【0037】

アミン、Amは、いろいろな構造体、例えば、何れかの第一または第二アミン、第一または第二アミンを含有するポリアミン、またはアンモニアを含んでもよい。しかしながら、最終的な重合したアクリル組成物の耐溶剤性が望ましいとき、Amは好ましくはポリアミンを含む。

【0038】

特定の開始剤には、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-ブチルボランなどがある。特定のアミンには、アンモニア、n-ブチルアミン、エチレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ジエチルアミン、ジエチレントリアミン、及び、-ジアミノポリプロピレンオキシドなどがある。

40

【0039】

オルガノボランアミン錯体を周知の技術を用いて容易に作製することができる。一般に、アミンは、緩慢な撹拌下、不活性雰囲気中でオルガノボランと配合される。発熱がしばしば観察され、このため混合物を冷却することが推奨される。成分が高い蒸気圧力を有する場合、約70～80より低い反応温度を保持することが望ましい。材料が十分に混合

50

されると、錯体は室温（すなわち、約 22 ～ 約 25 ）に冷却させられる。特別な貯蔵条件は必要とされないが、錯体は涼しい暗所のキャップをかぶせた容器内に保持されることが望ましい。有利には、錯体は後に除去される必要がある有機溶剤を用いずに作製することができるが、必要ならば、それらを溶剤中で作製することができる。錯体の作製に用いる溶剤は、好ましくは、アミンを配位しない溶剤、例えば、テトラヒドロフランまたはヘキサンであるのがよい。

【 0 0 4 0 】

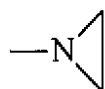
希釈剤

開始剤成分はまた、アジリジン官能材料など、何れかの適した希釈剤、またはその組合せを含有してもよい。例えば、このような希釈剤は、PCT 公開第 WO 98 / 17694 号に記載されている。非常に有利には、用いられるとき、オルガノボランアミン錯体は、開始剤成分中のアジリジン官能材料または 2 つ以上の異なったアジリジン官能材料のブレンドによって保持される（例えば、中に溶解されるか、またはそれによって希釈される）。概して、アジリジン基を有する物質は、錯体に対して反応性でないのがよく、錯体に対して増量剤として作用する。同様に有利には、アジリジン官能材料は概して、開始剤成分の自然燃焼温度を上昇させることができる。

【 0 0 4 1 】

「アジリジン官能材料」は、例えば、メチル、エチルまたはプロピルアジリジン部分を形成するようにその炭素原子が任意に短鎖アルキル基（例えば、1 ～ 約 10 個の炭素原子を有する基、好ましくはメチル、エチルまたはプロピル）によって置換されていてもよい、少なくとも 1 つのアジリジン環または基、

【 化 3 】



を有する有機化合物を指す。

【 0 0 4 2 】

有用な、市販のポリアジリジンの例には、以下の商品名、クロスリンカー C X - 100（マサチューセッツ州、ウィルミントンのゼネカレジンズ製）、X A M A - 2（サウスカロライナ州、レークワイリーの E I T インク製）、X A M A - 7（サウスカロライナ州、レークワイリーの E I T インク製）、及び M A P O（トリス[1 - (2 - メチル)アジリジニル]ホスフィンオキシド（ニューヨーク州、フラッシングのアセトケミカルコーポレーション製）などのポリアジリジンがある。

【 0 0 4 3 】

キットの部分を容易に混合することができるように、アジリジン官能材料は概して、重合性組成物中に含有されたモノマーに可溶性であるのがよい。「可溶性」の意味は、室温（すなわち、約 22 ～ 約 25 ）での全体の相分離の形跡が肉眼に見えないことである。同様に、オルガノボランアミン錯体はまた、アジリジン官能材料に可溶性であるのがよいが、錯体及びアジリジン官能材料の混合物をわずかに昇温することが、室温（すなわち、約 22 ～ 約 25 ）で前記の二者の溶液を形成するのに役立つことがある。したがって、好ましくは、用いられる場合、アジリジン官能材料は、室温またはその付近（すなわち、室温の約 10 以内）の液体であるか、または室温またはその付近でオルガノボランアミン錯体と溶液を形成する。

【 0 0 4 4 】

アジリジン官能材料は有効量で用いられる。概して、これは、接着組成物の全重量に対して約 50 重量% 以下、好ましくは約 25 重量% 以下、より好ましくは約 10 重量% 以下の

量である。しかしながら、非常に有利には、錯体の相当な量（例えば、約 75 重量%以上、最高約 100 重量%まで）がアジリジン官能材料中に溶解されてもよく、それは、商用に有用な混合比で配合され得る複数部分キットの提供を容易にする。

【0045】

重合性組成物

有利には、重合性組成物は、非反応性の、揮発性の有機溶剤を実質的に含まなくてもよい（すなわち、前記の組成物は、重合性組成物の約 15 重量%未満、好ましくは約 5 重量%未満、最も好ましくは 0 重量%の量のこのような溶剤を含有する）。

【0046】

脱錯化剤

錯化された開始剤が用いられる場合、脱錯化剤が重合性組成物中に存在している。スコウルチらによって記載されたより低い分子量のカルボン酸脱錯化剤（米国特許第 5,310,835 号及び 5,106,928 号）、スコウルチによって記載されたアルデヒド（米国特許第 5,286,821 号）、フジサワ、イマイ、及びマシュハラのスルホニル塩化物及び酸塩化物（Reports of the Institute for Medical and Dental Engineering, Vol. 3, 64 ページ（1969 年））、デビニーによって記載されたイソシアネート基を含む二反応性脱錯化剤（bireactive decomplexers）（PCT 公開第 WO97/07171 号）、デビニーによって記載された無水物脱錯化剤（PCT 公開第 WO97/17383 号）、デビニーらによって記載されたカルボン酸脱錯化剤（「Initiator Systems and Adhesive Compositions Made Therewith」と題された、これによって同日に出願された PCT 公開第 号）、及びそれらの混合物など、何れかの適した脱錯化剤、またはその組合せを用いることができる。これらすべての刊行物を、本願明細書に引用したものとする。

【0047】

脱錯化剤は有効量（すなわち、オルガノボランをそのアミン錯体から遊離することによって重合を促進するが、最終的な重合した組成物の特性に本質的に悪影響を及ぼさない有効量）で使用される。当業者に認識できるように、より多量の脱錯化剤により、重合を非常に速く進めることができ、接着剤の場合、得られた材料は低エネルギー表面に対して十分な付着力を示すことがある。しかしながら、十分な脱錯化剤が用いられない場合、重合速度が非常に緩慢であることがあり、ポリマーは、特定の適用のために十分な分子量でないことがある。しかしながら、脱錯化剤の量を低減することは、そうでなければ非常に速い場合、重合速度を遅くするのに役立つことがある。従って、これらのパラメーター中、脱錯化剤は一般に、脱錯化剤中のアミン - 反応性基（例えば、酸基または無水物基）のアミン基に対する比が 0.5 : 1.0 ~ 3.0 : 1.0 の範囲であるような量で提供される。アミン基の数は、アミンがポリアミンであるとき、第一及び第二アミン基を含むことに注意されたい。より良い性能のために、好ましくは脱錯化剤中のアミン - 反応性基のアミン基に対する比は、0.5 : 1.0 ~ 1.0 : 1.0 の範囲である。

【0048】

モノマー

概して、重合性組成物はフリーラジカル重合することができる少なくとも 2 つのエチレン性不飽和モノマーを含有するモノマーブレンドを含む。エチレン性不飽和を含有する多数の化合物を重合性組成物中で用いることができる。好ましくは、組成物は、少なくとも 1 つの（メタ）アクリルモノマー、最も好ましくはメタクリルモノマーを含有する。エステル及び/または酸アミドなどの（メタ）アクリル酸誘導体など、（メタ）アクリル酸誘導体が特に好ましい。例えば、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、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、及びそれらのブレンドなど、一価アルコール、特に、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルカノールの（メタ）アクリル酸エステルが適している。好ましくはモノマーは、以下の表 I I に示すモノマーの群から選択される。

【 0 0 4 9 】

更に、ビニルアセテートの他、ビニルクロリド、ビニルフルオリド、ビニルプロミドなどのビニルハロゲン化物、スチレン、ジビニルベンゼン、クロトン酸エステル及びマレイン酸エステルまたは必要ならば、いわゆる、スチレン化、不飽和ポリエステル樹脂及びそれらのブレンドもまた、ブレンドが請求の範囲の基準を満たす限り、利用されてもよい。

【 0 0 5 0 】

概して、強調点は、1分子中1または2個のオレフィン二重結合を有するモノマーにある。より高級の不飽和成分を付加的に用いてもかまわないが、それらの存在は重合した組成物の脆化につながる可能性があるということを念頭におかなくてはならない。

【 0 0 5 1 】

1つより多いエチレン性不飽和モノマーが利用されるとき、組成物の注文通りの製造可能性（例えば、調合の寛容度）が上がる。このようにして、低表面エネルギー基材の接着に有用な低臭気重合性組成物を提供しつつ、より多数のエチレン性不飽和モノマーの場合によっては用いることができる。すなわち、得られた接着剤の接着性能及び重合性組成物の臭気の変化を、例えば、重合性組成物中の個々のモノマーの比を変えることによってもたらしることができる。ブレンドを利用する更に別の利点は費用対効果である。例えば、それほど高価でないモノマーを、より高価な、通常より低い臭気のモノマーの代わりに「増量剤」としてブレンド中で利用することができる。このようにして、費用及び臭気のためのバランスを取ることができる。

【 0 0 5 2 】

より具体的には、本発明のエチレン性不飽和モノマーブレンドは、(1)親フッ素性と称される特定の平均フルオロカーボン混和性、(2)モノマーブレンドの重合によって形成されたポリマーの特定のガラス転移温度(T_g)、及び(3)特定の平均沸点、を有する。基準(1)及び(2)は、低表面エネルギー基材への十分な接着を可能にする。何れかの特定の理論に囚われることを望まないが、高度に親フッ素性のモノマーブレンドは固体の、低表面エネルギー基材にうまく浸透し、重合の間に中間相領域（すなわち、接着剤及び基材の両方に由来する元素を含む領域）のポリマー鎖からみ合い及び/またはグラフト化をもたらす、それによって低表面エネルギー基材の構造接着を可能にすると考えられる。基準(3)は、低臭気重合性組成物の作製を可能にする。平均の親フッ素性、平均のガラス転移温度、及び平均沸点を、個々のモノマーの親フッ素性、ガラス転移温度、及び沸

【 0 0 5 3 】

基準(1)：請求の範囲のモノマーの親フッ素性の平均値の基準が満たされている限り、モノマーブレンドは請求の範囲の本発明に用いるのに適している。個々のモノマーの親フッ素性は、ペルフルオロ化オクタン（ミネソタ州、セントポールのミネソタマイニングアンドマニュファクチャリングカンパニー製の商品名FLUORINERT FC-75）及び1H, 1H-ペルフルオロオクチルメタクリレート（ペンシルベニア州、ウォリントンのポリサイエンス製のFOMA）のいろいろな比を構成するフルオロカーボンブレンド中のモノマーの混和性によって測定される。モノマーの親フッ素性を、例えば、0.5ミリリットルのモノマー及び1ミリリットルのフルオロカーボンのブレンドを用いて求めることができる。ブレンドを作製し、約2時間、室温（すなわち、約22～約25）に放置しておく。肉眼に見える全体の相分離が室温（すなわち、約22～約25）で生じるかどうかによって「混和性」が確認される。以下の表IIに示したように、代表的なモノマーの親フッ素性の評価が多くのモノマーについて確認されている。

【 0 0 5 4 】

モノマーの親フッ素性の平均値を、次の式：

$$blend = \sum (X_n \cdot n)$$

によってモノマーブレンドについて計算することができ、

10

20

30

40

50

式中、 $T_{g_{blend}}$ はモノマーの親フッ素性の平均値であり、 X_n はモノマー成分の全重量に対して所与の個々のモノマーの重量分率であり、 T_{g_n} はその個々のモノマーの親フッ素性である（以下の表Ⅰ及びⅡを参照のこと）。本発明の有用なモノマーブレンドは、3.25以上のモノマーの親フッ素性の平均値を有する。より好ましくは、本発明のモノマーブレンドは少なくとも約3.50のモノマーの親フッ素性の平均値を有する。

【0055】

基準（2）：モノマーブレンドは、請求の範囲の $T_{g_{blend}}$ の基準が満たされる限り、本発明に用いるのに適している。モノマーブレンドの重合によって形成されたポリマーのガラス転移温度を、次の式：

$$T_{g_{blend}} = \left(\left(X_n / (273 + T_{g_n}) \right) \right)^{-1} - 273$$

10

を用いて計算することができ、式中、 $T_{g_{blend}}$ はモノマーブレンドの重合によって形成されたポリマーのガラス転移温度（摂氏）であり、 X_n は所与の個々のモノマーの重量分率であり、 T_{g_n} はその個々のモノマーの重合によって形成されたホモポリマーのガラス転移温度（摂氏）である。

【0056】

本発明のモノマーブレンドは、平均のガラス転移温度が約-20 ~ 約80、好ましくは約-10 ~ 約80、より好ましくは約0 ~ 約80、最も好ましくは約20 ~ 約80である。

【0057】

基準（3）モノマーブレンドは、請求の範囲の沸点基準が満たされる限り、請求の範囲の本発明に用いるのに適している。モノマーの沸点は低エネルギー表面への付着力に対して本発明の実用性に重要ではないが、より高沸点のモノマーを含む重合性組成物は概して、それほどいやでない臭気を生じ、好ましい。好ましいモノマーブレンドは、平均沸点が約160より高く、より好ましくは190より高く、最も好ましくは210より高い。

20

$$B P_{blend} = \left(X_n \cdot B P_n \right)$$

式中、 $B P_{blend}$ はモノマーブレンドの沸点（摂氏）であり、 X_n は所与の個々のモノマーの重量分率であり、 $B P_n$ は個々のモノマーの沸点（摂氏）である。

【0058】

上に記載した選択基準、商用有用性、毒性、費用に基づいて、有用なモノマーブレンドの例は、次の組合せを含む。1つの組合せにおいて、前記のモノマーは概して、モノマーブレンドの全重量に対して、10 ~ 90重量%のM1、25 ~ 70重量%のM2、及び0 ~ 65重量%のM3から選択されることができ、

30

M1がテトラヒドロフルフルメタクリレートであり、

M2が2-エトキシエチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソ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、及びイソボルニルアクリレートからなる群から選択される1つ以上のモノマーであり、

M3がイソブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、及びイソデシルメタクリレートからなる群から選択される1つ以上のモノマーである。

40

【0059】

アクリレートモノマーの相対的により高い刺激-ポテンシャルのために、好ましくはM2及びM3の少なくとも1つがメタクリレートモノマーである。最も好ましくは、M2及びM3の両方がメタクリレートモノマーである。

【0060】

更により好ましいモノマーの組合せは、平均の沸点が190より高いモノマーブレンドを含む。例えば、このようなブレンドは、モノマーブレンドの全重量に対して10 ~ 90重量%のM1、25 ~ 70重量%のM2、及び0 ~ 65重量%のM3であり、

M1がテトラヒドロフルフルメタクリレートであり、

50

M 2 が 2 - エトキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソ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、及びイソボルニルアクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーであり、M 3 が n - ヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、及びイソデシルメタクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーである。

【 0 0 6 1 】

更により好ましいモノマーの組合せは、その平均沸点が 2 1 0 より高いモノマーブレンドを含む。最も好ましいモノマーブレンドは、モノマーブレンドの全重量に対して 1 0 ~ 9 0 重量%の M 1、2 5 ~ 7 0 重量%の M 2、及び 0 ~ 6 5 重量%の M 3 を含み、

M 1 がテトラヒドロフルフリルメタクリレートであり、

M 2 が 2 - エトキシエチルメタクリレート、イソ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、及びイソボルニルアクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーであり、

M 3 がイソボルニルメタクリレート、及びイソデシルメタクリレートからなる群から選択される 1 つ以上のモノマーである。

【 0 0 6 2 】

添加剤

本発明の接着組成物はまた、更に任意の添加剤を含んでもよい。概して、このような添加剤は、キットの重合性組成物中に存在している。従って、前記の重合性組成物は更に、いろいろな任意の添加剤を含んでもよい。

【 0 0 6 3 】

特に有用な添加剤の 1 つは、重合性組成物の全重量に対して最高約 5 0 重量%までの量で概して混入されてもよい中間 (約 4 0 , 0 0 0) の分子量のポリブチルメタクリレートなどの増粘剤である。増粘剤を用いて、得られた接着組成物の粘度をより容易に適用される粘性のシロップのような稠度に増大させることができる。

【 0 0 6 4 】

別の特に有用な添加剤は、エラストマー材料である。これらの材料はそれを用いて作製された接着組成物の破壊靱性を改善することができ、例えば、剛性の、高降伏強度材料 (例えば、可撓性の高分子基材など、他の材料ほど容易にエネルギーを機械的に吸収しない金属基材) を接着するときには有益であり得る。このような添加剤は概して、重合性組成物の全重量に対して最高約 5 0 重量%までの量で混入されてもよい。

【 0 0 6 5 】

コア - シェルポリマーを前記の重合性組成物に添加し、接着組成物に向上された塗布及び流れ特性を付与することもできる。これらの向上した特性は、接着組成物がシリンジ - タイプの塗布機から分配するときに望ましくない「ストリング」を残すか、または垂直面に適用された後に垂れるかまたは落ち込む傾向の低減によって明らかにされることができる。したがって、重合性組成物の全重量に対して、コア - シェルポリマー添加剤の約 2 0 重量%より多い量を使用することが、改善された垂れ - 落ち込み耐性を達成するのに望ましいことがある。

【 0 0 6 6 】

ヒドロキノンモノメチルエーテルなどの抑制剤の少量を重合性組成物中で用いて、例えば、貯蔵中のモノマーの劣化を低減させることができる。抑制剤は、重合速度またはそれを用いて作製されたポリマーの最終的な特性を本質的に低減させない量で添加されてもよい。したがって、抑制剤は概して、重合性組成物中のモノマーの全重量に対して約 1 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 p p m の量で有用である。

【 0 0 6 7 】

他の可能な添加剤には、非反応性着色剤、充填剤 (例えば、カーボンブラック、空洞ガラス / セラミックスビーズ、シリカ、二酸化チタン、固体ガラス / セラミック球、及びチョーク)、などがある。いろいろな任意の添加剤を何れかの量で、概して、重合プロセス、またはそれを用いて作製されたポリマーの所望の特性に著しく悪影響を及ぼさない量で使

10

20

30

40

50

用してもよい。

【 0 0 6 8 】

接着組成物

キットの部分（すなわち、重合性組成物及び開始剤成分）は、このような材料を扱うときに通常されるようにブレンドされる。接着組成物の使用が必要とされる少し前に、開始剤成分を重合性組成物に添加する。

【 0 0 6 9 】

有用な可使時間は、モノマー、開始剤成分の量、接着が行われる温度、架橋剤の有無、希釈剤が用いられるかどうかに依存して短いことがあるので、キットの部分を配合して接着組成物を形成するとき、組成物はすみやかに用いられるのがよい。好ましくは、重合度を改善するために、約 40 より低い温度、好ましくは 30 より低い温度、最も好ましくは約 25 より低い温度に保持することが望ましい。したがって、接着プロセスを室温（すなわち、約 22 ～ 約 25 ）で行うことができる。

10

【 0 0 7 0 】

接着組成物を、接着される一方または両方の基材に適用し、次に基材を圧力を加えて互いに接合し、過剰な接着組成物を接着線から押し出す。圧力の使用は、空気に暴露された、酸化し始めたかもしれない接着組成物を追い出す利点を有する。概して、接着組成物が基材に適用されたすぐ後に、好ましくは約 10 分以内に接着されるのがよい。代表的な接着線の厚さは、約 0.1 ～ 0.3 ミリメートルである。

【 0 0 7 1 】

接着部は、適度の生強度に硬化して（すなわち、重合して）、すなわち、約 2 ～ 3 時間以内にこのような接着物品の取り扱いを可能にすることができる。全接着強度は概して、周囲条件下で約 24 時間で達せられる。しかしながら、必要ならば、熱による後 - 硬化を使用してもよい。

20

【 0 0 7 2 】

好ましい実施態様の 1 つにおいて、接着組成物を低表面エネルギー基材上に被覆する。別の好ましい実施態様において、接着物品は、本発明による接着組成物の層によって互いに接着された第 1 の基材及び第 2 の基材（好ましくはその少なくとも 1 つが低表面エネルギー高分子材料である）を含む。

【 0 0 7 3 】

本発明は次の非制限的な例に対してより完全に理解される。これらの例は説明に役立つ目的だけのためであり、添付された請求の範囲に制限することを意図するものではない。特に指示しない限り、実施例及び明細書中の他の箇所の全ての部、パーセンテージ、比などは重量に基づいている。

30

【 0 0 7 4 】

実施例

重なり剪断接着強度の試験方法

各々の接着組成物を、処理されていない 2.5 cm × 10 cm × 0.3 cm（1 インチ × 4 インチ × 0.125 インチ）試験パネル（0.2 ミリメートル（8 ミル） - 直径のガラスビードスペーサを接着組成物に加えた）に直接に適用し、重なり合った領域が 1.3 cm × 2.5 cm（0.5 インチ × 1 インチ）であるように、無被覆の第 2 の試験パネルをすぐに、第 1 の試験パネル上の接着組成物に押しつけて置いた。クランプを、前記の重なり合った領域に適用した。試験パネルは、共にミネソタ州、ミネアポリスのキャデラックプラスチック製のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、高密度ポリエチレン（HDPE）またはポリプロピレン（PP）であった。少量の接着組成物が上記の重なり合った領域から押し出され、残ったままにした。

40

【 0 0 7 5 】

接着部を、22 で少なくとも 48 時間硬化させた。次に、クランプを取り除き、重なり接着部を 1.27 cm / 分（0.5 インチ / 分）のクロスヘッド速度で引張試験機で剪断（OLS）を試験した。重なり剪断値をポンド単位で記録し、平方インチ当たりのポンド

50

(p s i) 及びメガパスカル (M P a) に換算した。

【 0 0 7 6 】

好ましくは、十分な接着性能のために、O L S 値は P T F E について少なくとも約 1 5 0 p s i (1 . 0 3 M P a) 、より好ましくは少なくとも約 3 0 0 p s i (4 . 1 4 M P a) であり、H D P E について少なくとも約 5 0 0 p s i (3 . 4 5 M P a) 、より好ましくは少なくとも約 7 0 0 p s i (4 . 8 3 M P a) 、P P について少なくとも約 6 0 0 p s i (4 . 1 4 M P a) 、より好ましくは少なくとも約 8 0 0 p s i (5 . 5 2 M P a) である。同様に、多様な実用性のために、特定の接着剤が低表面エネルギー基材の少なくとも 2 つの異なったタイプを十分に接着することができるのが好ましい。したがって、より好ましくは、特定の接着剤が P T F E 、H D P E 、及び P P のすべてを十分に接着することが可能である。最も好ましくは、特定の接着剤が P T F E を少なくとも約 3 0 0 p s i (4 . 1 4 M P a) の O L S 値に、H D P E を少なくとも約 7 0 0 p s i (4 . 8 3 M P a) の O L S 値に、P P を少なくとも約 8 0 0 p s i (5 . 5 2 M P a) の O L S 値に十分に接着することが可能である。

10

【 0 0 7 7 】

モノマーの親フッ素性

個々のモノマーの親フッ素性を、ペルフルオロ化オクタン (ミネソタ州、セントポールのミネソタマイニングアンドマニュファクチュアリングカンパニー製の商品名 F L U O R I N E R T F C - 7 5 の市販品など) 及び 1 H , 1 H - ペルフルオロオクチルメタクリレート (ペンシルベニア州、ウォーリントンのポリサイエンス製の F O M A) のいろいろな比を構成するフルオロカーボンプレンド中のモノマーの混和性によって測定した。モノマーの親フッ素性を、0 . 5 ミリリットルのモノマー及び 1 ミリリットルのフルオロカーボンのブレンドを用いて確認した。前記のブレンドを作製し、次いで約 2 時間、室温 (すなわち、約 2 2 ~ 約 2 5) に放置しておいた。

20

【 0 0 7 8 】

次に、混和性を各々のブレンドについて確認した。混和性は、肉眼に見える全体の相分離が室温 (すなわち、約 2 2 ~ 約 2 5) で生じるかどうかによって確認される。F L U O R I N E R T F C - 7 5 と混和性のモノマー自体、親フッ素性が 9 とされた。表 I に示すように、F O M A と非混和性のモノマーは、親フッ素性が 0 とされ、中間のフルオロカーボン混和性を有するモノマーは、親フッ素性が中間とされた。

30

【 0 0 7 9 】

【 表 1 】

表 I

モノマーの 親フッ素性	モノマーが混和性である 最大FLUORINERT FC-75 : FOMA容量比
9	100:0
8	87.5:12.5
7	75:25
6	62.5:37.5
5	50:50
4	37.5:62.5
3	25:75
2	12.5:87.5
1	0:100
0	すべての比で非混和性

10

20

【0080】

個々のモノマーの代表的な親フッ素性の評価を、それらのホモポリマーのおよそのガラス転移温度、及び沸点のデータとともに以下の表IIに示す。

【0081】

【表2】

表 11

モノマー	親フッ素性	Tg (°C.)	BP (°C.)
メチルメタクリレート	5	105	100
t-ブチルアクリレート	6	41	120
t-ブチルメタクリレート	6	107	140
n-ブチルアクリレート	5	-54	145
イソブチルメタクリレート	6	73	155
メタクリル酸	5	185	161
n-ブチルメタクリレート	5	20	164
シクロヘキシルアクリレート	3	15	184
2-メトキシエチルメタクリレート	4	16	190
n-ヘキシルアクリレート	4	-45	190
1H, 1H-ペルフルオロオクチル メタクリレート	9	60	200
シクロヘキシルメタクリレート	4	66	210
n-ヘキシルメタクリレート	3	-5	210
イソオクチルアクリレート	4	-99	215
2-エチルヘキシルアクリレート	4	-50	217
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0	55	220
テトラヒドロフルフリルアクリレート	1	-12	220
テトラヒドロフルフリルメタクリレート	3	60	225
ベンジルアクリレート	1	6	228
2-エチルヘキシルメタクリレート	4	-10	229
ベンジルメタクリレート	1	54	230
2-シアノエチルアクリレート	0	4	235
イソボルニルアクリレート	4	94	245
2-(2-エトキシエトキシ) エチルアクリレート	1	-70	250
イソボルニルメタクリレート	3	110	255
2-フェノキシエチルメタクリレート	0	54	270
イソデシルメタクリレート	3	-30	275
ラウリルアクリレート	1	-3	310
ラウリルメタクリレート	1	-55	320
2-フェノキシエチルアクリレート	0	-22	325

【0082】

表 11 から知ることができるように、個々のモノマーの多くが、それらだけでは不十分な組成物及び接着剤を提供する。しかしながら、本発明のブレンドは、多くの他の仕方では使用できないモノマーを請求の範囲の重合性組成物中で用いることを可能にする。前記のモノマーブレンドが請求の範囲の基準を満たす限り、モノマーの何れの組合せをも用いることができる。しかしながら、ブレンド中のモノマーの少なくとも 1 つがメタクリレートモノマーであることが好ましい。より好ましくは、ブレンド中のモノマーの少なくとも 2 つがメタクリレートモノマーである。最も好ましくは、ブレンド中のモノマーのすべてが

メタクリレートモノマーである。

【 0 0 8 3 】

実施例 1

開始剤成分

それぞれのモル比が 2 : 1 のトリエチルボラン - ヘキサメチレンジアミン錯体 (1 . 5 2 グラム) を、トリメチロールプロパントリス (3 - (2 - メチルアジリジノ)) プロピオネート (3 . 4 8 グラム、マサチューセッツ州、ウィルミントンのゼネカレジンズ製の商品名クロスリンカー C X - 1 0 0) 中に溶解した。

【 0 0 8 4 】

重合性組成物

コア - シェル強化剤 (1 0 . 0 0 グラム、ウェストバージニア州、パーカーズバーグの G E スペシャルティ・ケミカルズ製の商品名 B L E N D E X 3 6 0) 及びテトラヒドロフルフリルメタクリレート (2 4 . 9 5 グラム、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチケミカルカンパニー製) を含有するスラリーを、17 時間、6 5 に放置した。得られた、不透明な分散系を冷却し、ペンシルベニア州、リーディングのプレミアミルコーポレーション製の実験室用の分散機 (d i s p e r s a t o r) ののこぎり - 歯のブレードで攻撃的に剪断した。次いで、2 - エチルヘキシルメタクリレート (8 . 3 2 グラム、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチケミカルカンパニー製) 及び 2 - アクリロイルオキシエチルマレエート (6 . 7 3 グラム、ニュージャージー州、サマセットのロームテック (今はハルス) 製) を上記の分散系に添加し、十分に混合した。前記のモノマーブレンドは、親フッ素性の計算値が 3 . 2 5 であり、沸点の計算値が 2 2 6 であり、得られたポリマーのガラス転移温度の計算値が 3 9 であった。

【 0 0 8 5 】

接着剤

前記の重合性組成物及び開始剤成分を、M I X P A C S Y S T E M 5 0 の 1 0 : 1 容量比の双シリンジ塗布機 (キット番号 M P - 0 5 0 - 1 0 - 0 9 ニューハンプシャー州、セーラムのコンプロテック製) 内にパッケージ入し、大きい方のシリンダが重合性組成物を保有し、小さい方のシリンダが開始剤成分を保有した。上記の 2 つの部分、長さ 4 インチ (1 0 c m) 、17 段の静電混合ノズル (部品番号 M X 4 - 0 - 1 7 - 5 、ニューハンプシャー州、セーラムのコンプロテック製) を通して同時押出することによって配合した。接着組成物を、上に記載した重なり剪断接着強度試験方法に従ってテストした。結果を表 I I I に示す。

【 0 0 8 6 】

【 表 3 】

表 I I I

基材	重なり剪断、psi (MPa)
PTFE	353 (2.43)
HDPE	920 (6.34)
PP	1,137 (7.84)

【 0 0 8 7 】

実施例 2 ~ 7

接着剤を実施例 1 と同様に作製し、測定したが、テトラヒドロフルフリルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルメタクリレートブレンドの代わりにいろいろなモノマーブレンドを用いた。結果を表 I V に示す。

【 0 0 8 8 】

【 表 4 】

表 Ⅴ

		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
モノマーの重 量比 (g/g)	2-エチルヘキシル メタクリレート	—	—	—	—	11.64	11.64
	イソオクチルアクリレート	—	8.32	—	—	—	—
	イソボルニルアクリレート	8.32	—	—	—	—	—
	イソブチルメタクリレート	—	—	16.64	10.65	13.31	8.32
	テトラヒドロフルフリル メタクリレート	24.95	24.95	16.64	22.62	8.31	14.97
Φ_{blend}		3.25	3.25	4.50	3.96	4.55	4.05
$T_{g_{blend}}$ (°C.)		68	-2	66	64	36	35
BP_{blend} (°C.)		230	222	190	203	198	220
重なり剪断 PTFE, psi (MPa)		172 (1.19)	216 (1.49)	402 (2.77)	399 (2.75)	420 (2.90)	381 (2.63)
重なり剪断 HDPE, psi (MPa)		789 (5.44)	800 (5.52)	957 (6.60)	752 (5.18)	855 (5.90)	953 (6.57)
重なり剪断 PP, psi (MPa)		871 (6.01)	879 (6.06)	1,159 (7.99)	1,159 (7.99)	949 (6.54)	1,089 (7.51)

【 0 0 8 9 】

実施例 8

開始剤成分

それぞれのモル比が 2 : 1 のトリエチルボラン - ヘキサメチレンジアミン錯体 (6 . 2 4 グラム) を、トリメチロールプロパントリス (3 - (2 - メチルアジリジノ)) プロピオネート (1 1 . 0 8 グラム、マサチューセッツ州、ウィルミントンのゼネカレジンズ製の商品名クロスリンカー C X - 1 0 0) 中に溶解した。

【 0 0 9 0 】

重合性組成物

コア - シェル強化剤 (7 . 7 6 グラム、ウェストバージニア州、パーカーズバーグの G E スペシャルティケミカルズ製の商品名 B L E N D E X 3 6 0)、イソボルニルアクリレート (2 2 . 5 グラム、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチケミカルカンパニー製)、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート (7 . 5 グラム、イリノイ州、シカゴのモートンインターナショナルインク製)、及びメタクリル酸無水物 (2 . 2 4 グラム、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチケミカルカンパニー製) を含有するモノマーブレンドを、実施例 1 と同様に作製した。上記のモノマーブレンドは、親フッ素性の計算値が 3 . 2 5、沸点の計算値が 2 4 6、得られたポリマーのガラス転移温度の計算値が 3 2 であった。

【 0 0 9 1 】

接着剤

前記の接着剤を実施例 1 と同様に作製し、測定した。結果を表 V に示す。

【 0 0 9 2 】

【 表 5 】

表V

基材	重なり剪断, psi (MPa)
PTFE	164 (1.13)
HDPE	845 (5.83)
PP	821 (5.66)

10

【0093】

実施例9～12

接着剤を実施例1と同様に作製し、測定したが、表V Iに記載したように開始剤成分中でトリエチルボラン - ヘキサメチレンジアミン錯体 (TEB - HMDA) のより低い比率を用いた。それぞれの実施例において、モノマーブレンドは、親フッ素性の計算値が3.25、沸点の計算値が226 であり、得られたポリマーのガラス転移温度の計算値は、39 であった。

【0094】

【表6】

20

表V I

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
成分の 重量 (グラム)	TEB- HMDA	1.00	0.52	0.25	0.12
	CX-100	4.00	4.48	4.75	4.88
重なり剪断 PTFE, psi (MPa)		359 (2.48)	362 (2.50)	353 (2.43)	139 (0.96)
重なり剪断 HDPE, psi (MPa)		958 (6.61)	955 (6.58)	950 (6.55)	942 (6.49)
重なり剪断 PP, psi (MPa)		1,117 (7.70)	1,109 (7.65)	1,088 (7.50)	980 (6.76)

30

【0095】

実施例13

40

開始剤成分

トリエチルボラン (1.00グラム、イリノイ州、シカゴのアクゾケミカルインク製) を、窒素雰囲気下でトリメチロールプロパントリス (3 - (2 - メチルアジリジノ)) プロピオネート (4.00グラム、マサチューセッツ州、ウィルミントンのゼネカレジンス製の商品名クロスリンカー CX - 100) 中に溶解した。

【0096】

重合性組成物

Z - ライトW - 1600セラミック球 (2.50グラム、150～350ミクロン、ミネソタ州、セントポールのゼーランインダストリーズインク製) を、コア - シェル強化剤 (10.00グラム、ウェストバージニア州、パーカーズバークのGEスペシャルティ・ケ

50

ミカルズ製の商品名 B L E N D E X 3 6 0)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート (2 6 . 0 8 グラム、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチケミカルカンパニー製)、2 - エチルヘキシルメタクリレート (8 . 7 0 グラム、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチケミカルカンパニー製) 及び 2 - アクリロイルオキシエチルマレエート (5 . 2 2 グラム、ニュージャージー州、サマセットのロームテック (今はハルス) 製) を含有する均一なスラリー中に分散させた。

【 0 0 9 7 】

接着剤

接着剤を実施例 1 と同様に作製し、測定したが、ただし、ガラスビードスペーサを除いた。

10

【 0 0 9 8 】

【表 7】

表 V I I

基材	重なり剪断, psi (MPa)
PTFE	330 (2.28)
HDPE	743 (5.12)
PP	814 (5.61)

20

【 0 0 9 9 】

比較例 C 1 ~ C 7

2 - アクリロイルオキシエチルマレエートを含む接着剤を実施例 1 と同様に作製し、測定したが、請求の範囲の基準を満たさない親フッ素性及び / またはガラス転移温度の計算値を有するいろいろなモノマーブレンドを用いた。本発明の例と比較して、重なり剪断接着強度の低減がこれらの例において明らかである。

【 0 1 0 0 】

【表 8】

30

表 V I I I

		比較例 C1	比較例 C2	比較例 C3	比較例 C4	比較例 C5	比較例 C6	比較例 C7
モノマーの重量 (グラム)	イソボルニル アクリレート	24.95	—	—	—	—	—	—
	テトラヒドロフル フリル メタクリレート	8.32	8.32	—	—	—	11.88	11.88
	イソオクチル アクリレート	—	24.95	—	—	—	—	—
	メチル メタクリレート	—	—	8.32	—	—	—	—
	n-ブチル アクリレート	—	—	24.95	—	—	—	—
	2-フェノキシエ チル メタクリレート	—	—	—	33.27	11.09	—	—
	2-フェノキシエ チルアクリレート	—	—	—	—	11.09	—	—
	テトラヒドロフル フリル アクリレート	—	—	—	—	11.09	—	—
	イソボルニル メタクリレート	—	—	—	—	—	14.26	14.26
	2-エチルヘキシ ルメタクリレート	—	—	—	—	—	7.13	—
	2-エチルヘキシ ルアクリレート	—	—	—	—	—	—	7.13
Φ_{blend}		3.75	3.75	5.00	0.00	0.33	3.21	3.21
T_{gblend} (°C.)		85	-75	-28	54	3	60	37
BP_{blend} (°C.)		240	218	134	270	272	239	236
重なり剪断 PTFE, psi (MPa)		56 (0.39)	103 (0.71)	21 (0.14)	30 (0.21)	134 (0.92)	140 (0.97)	278 (1.92)
重なり剪断 HDPE, psi (MPa)		405 (2.79)	344 (2.37)	309 (2.13)	42 (0.29)	663 (4.57)	364 (2.51)	531 (3.66)
重なり剪断 PP, psi (MPa)		400 (2.76)	157 (1.08)	337 (2.32)	119 (0.82)	718 (4.95)	518 (3.57)	665 (4.59)

【 0 1 0 1 】

比較例 C 8 ~ C 1 2

接着剤を実施例 8 と同様に作製し、測定した。比較例 C 1 ~ C 7 と同様に、上記のいろいろなモノマーブレンドが、請求の範囲の基準を満たさない親フッ素性及び/またはガラス転移温度の計算値を有した。本発明の例と比較して、重なり剪断接着強度の低減がこれらの例において明らかである。

【 0 1 0 2 】

【表 9】

表 I X

		比較例 C8	比較例 C9	比較例 C10	比較例 C11	比較例 C12
モノマーの重量 (グラム)	イソボルニル アクリレート	--	22.5	--	--	--
	イソボルニル メタクリレート	7.5	--	22.5	22.5	--
	2-(2- エトキシエトキシ)- エチルアクリレート	22.5	--	7.5	--	--
	2-シアノエチル アクリレート	--	7.5	--	7.5	--
	t-ブチル メタクリレート	--	--	--	--	12
	イソブチル メタクリレート	--	--	--	--	12
	メチルメタクリレート	--	--	--	--	6
Φ_{blend}		1.50	3.00	2.50	2.25	5.80
T_{gblend} (°C.)		-43	66	41	77	92
BP_{blend} (°C.)		251	243	254	250	148
重なり剪断 PTFE, psi (MPa)		75 (0.52)	58 (0.40)	88 (0.61)	53 (0.37)	274 (1.89)
重なり剪断 HDPE, psi (MPa)		396 (2.73)	845 (5.83)	507 (3.50)	635 (4.38)	496 (3.42)
重なり剪断 PP, psi (MPa)		305 (2.10)	122 (0.84)	181 (1.25)	200 (1.38)	613 (4.23)

【0103】

この発明のいろいろな修正及び変更が本発明の範囲及び精神から外れることなく実施できることは、当業者には明白であろう。この発明は、本願明細書に明らかにされた具体的な実施態様に限定されないことは理解されるはずである。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 モーレン, ディーン エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55109, ノース セント ポール, エイティーンズ アベニュー
イースト 2547

審査官 小石 真弓

(56)参考文献 特表2001-502689(JP, A)
特表平11-504625(JP, A)
特表2000-504353(JP, A)
特開平07-330835(JP, A)
特開平07-278502(JP, A)
特開平07-018037(JP, A)
特開平06-049415(JP, A)
特開平6-93235(JP, A)
特開平8-209083(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10