

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-522827

(P2004-522827A)

(43) 公表日 平成16年7月29日(2004.7.29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 220/42</b>	C08F 220/42	4J011
<b>C08F 2/44</b>	C08F 2/44	4J038
<b>C09D 4/04</b>	C09D 4/04	4J040
<b>C09D 7/12</b>	C09D 7/12	4J100
<b>C09J 4/04</b>	C09J 4/04	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 70 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-555178 (P2002-555178)	(71) 出願人	501194879
(86) (22) 出願日	平成13年12月19日 (2001.12.19)		ロックタイト (アール アンド ディー)
(85) 翻訳文提出日	平成15年7月7日 (2003.7.7)		) リミテッド
(86) 国際出願番号	PCT/IE2001/000156		LOCTITE (R & D) LIM
(87) 国際公開番号	W02002/053666		ITED
(87) 国際公開日	平成14年7月11日 (2002.7.11)		アイルランド国 24 ダブリン ホワイ
(31) 優先権主張番号	01650001.9		ツタウン トラット ビジネス パーク
(32) 優先日	平成13年1月8日 (2001.1.8)		(番地なし)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100088328
			弁理士 金田 暢之
		(74) 代理人	100106297
			弁理士 伊藤 克博
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 柔軟なポリマー材料に硬化可能なシアノアクリレート組成物

## (57) 【要約】

(i) エチルシアノアクリレートまたはメトキシエチルシアノアクリレートから選択される、少なくとも1種の低級シアノアクリレートモノマー成分、(i i) 低級シアノアクリレートモノマーおよび高級シアノアクリレートモノマーの組合せの全質量に対して12質量%より多量の、少なくとも1種の高級シアノアクリレートモノマー成分、ならびに(i i i) 可塑剤、を含むシアノアクリレート組成物。高級シアノアクリレートモノマーおよび可塑剤は特定のものから選択される。組成物は、望ましくは透明でもある、柔軟なポリマー材料を与えると期待される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(i) エチルシアノアクリレートまたはメトキシシアノアクリレートから選択される、少なくとも1種の低級シアノアクリレートモノマー成分；

(ii) n - プロピル - シアノアクリレート、イソ - プロピルシアノアクリレート、n - ブチル - シアノアクリレート、sec - ブチル - シアノアクリレート、イソ - ブチル - シアノアクリレート、tert - ブチル - シアノアクリレート、n - ペンチル - シアノアクリレート、1 - メチル - ブチル - シアノアクリレート、1 - エチル - プロピル - シアノアクリレート、ネオペンチル - シアノアクリレート、n - ヘキシル - シアノアクリレート、1 - メチルペンチル - シアノアクリレート、n - ヘプチル - シアノアクリレート、n - オクタール - シアノアクリレート、n - ノニル - シアノアクリレート、n - デシル - シアノアクリレート、n - ウンデシル - シアノアクリレート、n - ドデシル - シアノアクリレート、シクロヘキシル - シアノアクリレート、ベンジル - シアノアクリレート、フェニル - シアノアクリレート、テトラヒドロフルフリル - シアノアクリレート、アリル - シアノアクリレート、プロパルギル - シアノアクリレート、2 - ブテニル - シアノアクリレート、フェネチル - シアノアクリレート、クロロプロピル - シアノアクリレート、エトキシエチル - シアノアクリレート、エトキシプロピル - シアノアクリレート、エトキシイソプロピル - シアノアクリレート、プロポキシエチル - シアノアクリレート、イソプロポキシエチル - シアノアクリレート、ブトキシエチル - シアノアクリレート、メトキシプロピル - シアノアクリレート、メトキシイソプロピル - シアノアクリレート、メトキシブチル - シアノアクリレート、プロポキシメチル - シアノアクリレート、プロポキシエチル - シアノアクリレート、プロポキシプロピル - シアノアクリレート、ブトキシメチル - シアノアクリレート、ブトキシエチル - シアノアクリレート、ブトキシプロピル - シアノアクリレート、ブトキシイソプロピル - シアノアクリレート、ブトキシブチル - シアノアクリレート、イソ - ノニル - シアノアクリレート、イソ - デシル - シアノアクリレート、シクロヘキシルメチル - シアノアクリレート、ナフチル - シアノアクリレート、2 - (2' - メトキシ) - エトキシエチル - シアノアクリレート、2 - (2' - エトキシ) - エトキシエチル - シアノアクリレート、2 - (2' - プロピルオキシ) - エトキシエチル - シアノアクリレート、2 - (2' - ブチルオキシ) - エトキシエチル - シアノアクリレート、2 - (2' - ペンチルオキシ) - エトキシエチル - シアノアクリレート、2 - (2' - ヘキシルオキシ) - エトキシエチル - シアノアクリレート、2 - (2' - メトキシ) - プロピルオキシプロピル - シアノアクリレート、2 - (2' - エトキシ) - プロピルオキシプロピル - シアノアクリレート、2 - (2' - プロピルオキシ) - プロピルオキシプロピル - シアノアクリレート、2 - (2' - ペンチルオキシ) - プロピルオキシプロピル - シアノアクリレート、2 - (2' - ヘキシルオキシ) - プロピルオキシプロピル - シアノアクリレート、2 - (2' - メトキシ) - ブチルオキシブチル - シアノアクリレート、2 - (2' - エトキシ) - ブチルオキシブチル - シアノアクリレート、2 - (3' - メトキシ) - プロピルオキシエチル - シアノアクリレート、2 - (3' - メトキシ) - ブチルオキシエチル - シアノアクリレート、2 - (3' - メトキシ) - プロピルオキシプロピル - シアノアクリレート、2 - (3' - メトキシ) - ブチルオキシプロピル - シアノアクリレート、2 - (2' - メトキシ) - エトキシプロピル - シアノアクリレート、2 - (2' - メトキシ) - エトキシブチル - シアノアクリレートからなる群から選択され、低級シアノアクリレートモノマーと高級シアノアクリレートモノマーの組合せの合計質量に対して12質量%より多量の、少なくとも1種の高級シアノアクリレートモノマー成分；

(iii) 少なくとも1種のエステル基含有可塑剤を含み、成分(i)と成分(ii)の混合物中に相溶する、少なくとも1種の可塑剤成分；

を含み、可塑剤成分はテトラ安息香酸ペンタエリスリトールを単一の可塑剤として含むものではないという条件で、可塑剤成分が組成物の約15から約40質量%の間の範囲内の量で組成物中に存在し、また可塑剤成分が約1から約6未満の範囲のAp/Po比をもつ

10

20

30

40

50

、シアノアクリレート組成物。

【請求項 2】

(i) 請求項 1 で定められる、少なくとも 1 種の低級シアノアクリレートモノマー成分；  
(ii) 請求項 1 で定められる、少なくとも 1 種の高級シアノアクリレートモノマー成分；および

(iii) 少なくとも 1 種のエステル基含有可塑剤を含み、成分 (i) と成分 (ii) の混合物中に相溶する、少なくとも 1 種の可塑剤成分；

を含み、可塑剤成分が組成物の約 15 から約 40 質量% の間の範囲内の量で組成物中に存在し、また可塑剤成分が約 1.25 から約 6 未満の範囲にある Ap / Po 比をもち、かつ / または可塑剤成分がトリメリト酸トリメチルを含む、シアノアクリレート組成物。

10

【請求項 3】

可塑剤の Ap / Po 比が約 1.25 から約 5 の範囲にある請求項 1 または請求項 2 に記載の組成物。

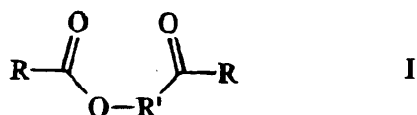
【請求項 4】

可塑剤成分が組成物の約 20 から約 30 質量% の量で存在する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

可塑剤が、少なくとも 1 種の式 I のアルキレングリコールジエステル：

【化 1】



20

[ 各 R は独立にフェニルまたはヒドロキシフェニルであり；

R' = - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - O ]<sub>m</sub> - ；

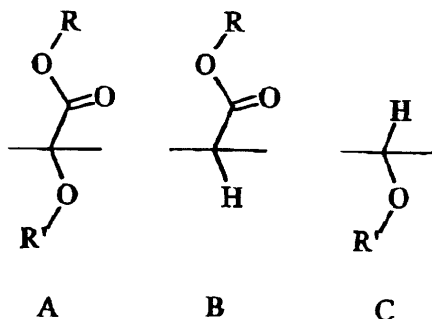
n は 1 から 4 の整数であり；また

m は 1 または 2 である ]

あるいは、可塑剤の構造式として、2つの残りの空いた原子価は - H または - CH<sub>3</sub> のいずれかで飽和されている 1 つまたは複数の下記の構造部分 A または B または C を含み、少なくとも 1 個の下記の構造部分 A を含む、少なくとも 1 種のヒドロキシカルボン酸エステル：

30

【化 2】



40

[ R は - CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、- プロピル、- イソ - プロピル、- ブチル、- イソ - ブチル、- sec - ブチルまたは - tert - ブチルであり；また

R' は - C(O)H、- C(O)CH<sub>3</sub>、または - C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> であり；

分子中に 1 個より多くの R 基がある場合、各 R は - CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、- プロピル、- イソ - プロピル、- ブチル、- イソ - ブチル、- sec - ブチル、または - tert - ブチルから独立に選択され；また、

1 個より多くの R' がある場合、各 R' は - C(O)H、- C(O)CH<sub>3</sub>、または - C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> はから独立に選択される ]

50

を含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

可塑剤が、イソクエン酸、酒石酸、りんご酸、乳酸、グリセリン酸またはグリコール酸の 1 種または複数のエステルである前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

可塑剤成分が、次のもの：トリメリト酸トリメチル、ジ安息香酸ジエチレングリコール、マロン酸ジエチル、O - アセチルクエン酸トリエチル、フタル酸ベンジルブチル、ジ安息香酸ジプロピレングリコール、アジピン酸ジエチル、O - アセチルクエン酸トリブチル、セバシン酸ジメチル、およびこれらの組合せ：の少なくとも 1 つを含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項 8】

可塑剤成分が、O - アセチルクエン酸トリブチル、O - アセチルクエン酸トリエチル、ジ安息香酸ジプロピレングリコール、ジ安息香酸ジエチレングリコールおよびこれらの組合せの少なくとも 1 つから選択される前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

可塑剤成分が、O - アセチルクエン酸トリブチルと O - アセチルクエン酸トリエチルの組合せを含む前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

高級シアノアクリレートモノマーが、低級シアノアクリレートモノマー成分および高級シアノアクリレートモノマーを合わせた質量に対して、約 15 質量%以上の量で存在する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 11】

高級シアノアクリレート成分が、低級シアノアクリレート成分および高級シアノアクリレート成分を合わせた質量に対して、約 15 から約 75 質量%の範囲内の量で存在する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

高級シアノアクリレートモノマー成分の量が、低級シアノアクリレートモノマー成分および高級シアノアクリレート成分を合わせた質量に対して、約 17 から約 70 質量%の範囲内である前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

高級シアノアクリレートモノマー成分の量が、低級シアノアクリレートモノマー成分および高級シアノアクリレート成分を合わせた質量に対して、約 17 から約 65 質量%の範囲内である前記請求項のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 14】

高級シアノアクリレートモノマー成分の量が、低級シアノアクリレートモノマー成分および高級シアノアクリレート成分を合わせた質量に対して、約 17 から約 45 質量%の範囲内である前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 15】

高級シアノアクリレート成分が、n - プロピル - シアノアクリレート、イソ - プロピルシアノアクリレート、n - ブチル - シアノアクリレート、sec - ブチル - シアノアクリレート、イソ - ブチル - シアノアクリレート、tert - ブチル - シアノアクリレート、n - ペンチル - シアノアクリレート、1 - メチル - ブチル - シアノアクリレート、1 - エチル - プロピル - シアノアクリレート、ネオペンチル - シアノアクリレート、n - ヘキシル - シアノアクリレート、1 - メチルペンチル - シアノアクリレート、n - ヘプチル - シアノアクリレート、n - オクチル - シアノアクリレート、n - ノニル - シアノアクリレート、n - デシル - シアノアクリレート、n - ウンデシル - シアノアクリレート、n - ドデシル - シアノアクリレート、シクロヘキシル - シアノアクリレート、ベンジル - シアノアクリレート、フェニル - シアノアクリレート、テトラヒドロフルフリル - シアノアクリレート、アリル - シアノアクリレート、プロパルギル - シアノアクリレート、2 - ブテニル - シアノアクリレート、フェネチル - シアノアクリレート、クロロプロピル - シアノアクリ

40

50

レート、エトキシエチル - シアノアクリレート、エトキシプロピル - シアノアクリレート、エトキシイソプロピル - シアノアクリレート、プロポキシエチル - シアノアクリレート、イソプロポキシエチル - シアノアクリレート、ブトキシエチル - シアノアクリレート、メトキシプロピル - シアノアクリレート、メトキシイソプロピル - シアノアクリレート、メトキシブチル - シアノアクリレート、プロポキシメチル - シアノアクリレート、プロポキシエチル - シアノアクリレート、プロポキシプロピル - シアノアクリレート、ブトキシメチル - シアノアクリレート、ブトキシエチル - シアノアクリレート、ブトキシプロピル - シアノアクリレート、ブトキシイソプロピル - シアノアクリレート、およびブトキシブチル - シアノアクリレートならびにこれらの組合せから選択される前記請求項のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項 16】

高級シアノアクリレート成分が、イソプロピルシアノアクリレート、n - ブチルシアノアクリレート、sec - ブチルシアノアクリレート、n - プロピルシアノアクリレート、イソブチルシアノアクリレート、および n - ヘキシルシアノアクリレート、ならびにこれらの組合せの少なくとも 1 つから選択される前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 17】

低級アルキルシアノアクリレート成分が、組成物の全質量に対して、約 20 から約 70 質量 % の量で存在する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 18】

前記請求項のいずれかに記載の組成物の硬化により形成される反応生成物。

20

【請求項 19】

低級シアノアクリレート成分、高級シアノアクリレート成分および可塑剤成分を、組成物が硬化しない条件下に混合する工程を含む、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 20】

請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の組成物の、基材を貼り合わせて接着するための使用。

【請求項 21】

請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の組成物の、物品を被覆するための使用。

【請求項 22】

請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の組成物を、基材の表面の少なくとも一部分に塗布すること、および組成物を硬化させるのに相応しい条件下で基材同士を合わせることで、第 2 の基材をそれに接着すること、により形成される組立品。

30

【請求項 23】

請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の組成物を、物品表面の少なくとも一部分に塗布して被覆を形成すること、および組成物を硬化させるのに相応しい条件に組成物を曝すこと、により形成される被覆物品。

【請求項 24】

物品の全表面が被覆される請求項 23 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

(発明の技術分野)

本発明は一般にシアノアクリレート (CA) 組成物、特に接着剤組成物として有用な組成物の分野に関する。本発明は特に、硬化して柔軟なポリマー材料となるシアノアクリレート組成物、例えば硬化して基材間に柔軟な接着を形成し、あるいは間隙、亀裂などをシールするのに使用されうる組成物を提供することに関する。

【0002】

(発明の背景技術)

シアノアクリレートは知られてから久しい。特に瞬間接着剤としてのそれらの使用は、特

50

定の最終用途向けのシアノアクリレート組成物を確定するために行なわれた大量の研究に詳細に記録されている。CAの使用は、機械、電気、医療、自動車、消費者製品産業の分野、および多くの他の分野にわたって広がっている。これらの分野で極めて多数の用途が知られており、ここでは詳細に記載されない。

#### 【0003】

シアノアクリレート配合物に関して認められる1つの現象は、それらが硬化して比較的脆いポリマー材料を生成する傾向があるということである。これは、ポリマー材料にある程度の柔軟性が求められる特定の用途では、望ましくない特性である。このような用途には、材料の柔軟性に適した、接着部分のある程度の柔軟性が求められる、柔軟な材料の接着が含まれる。このような柔軟な材料には、織物用材料、柔軟性プラスチック、エラストマー材料、フィルム、およびゴムなどの他の柔軟な材料が含まれる。また、ポリマー材料がその最終用途において刻々と変わる力を受ける可能性がある用途でも、ポリマー材料が柔軟であることが望ましい。例えば、ポリマー材料が2つの基材を接着した場合、その基材は不動の状態のままではなく、例えば、基材が運動物体の一部分をなすか、あるいは他の運動物体から1つまたは複数の連続的もしくは偶発的な力を受ける静止物体の一部分である場合、外力を受けるであろう。任意の望みの形状、あるいは、被覆 (coating)、フィルムや層などの成形といった任意の望みの用途、に合った柔軟なポリマー材料を形成するために、シアノアクリレート組成物を使用することができるのが望ましい。

10

#### 【0004】

それに応じて、硬化して柔軟なポリマー材料となるシアノアクリレート配合物を提供するために多くの努力が払われてきた。重合後のシアノアクリレート接着剤の脆さを克服する手法の1つは、組成物を可塑化することである。文献では、内部および外部可塑化の区別がなされている。シアノアクリレートポリマーの内部可塑化は、モノマー混合物の使用により得られるものとして記載されている。シアノアクリレートモノマー混合物を使用すると、モノマー混合物が硬化したとき、ポリマー材料がより柔軟になると考えられる。事実、「構造接着剤 - 化学と技術 (Structural Adhesives - Chemistry and Technology)」（Plenum Press, New York (1996)）という標題の G. H. Milet による総説は、この内部および外部可塑化という用語法を採用し、エラストマーあるいはプラスチック接着用の混合モノマー接着剤を販売する特定の製造業者を記載している。第2の手法は、シアノアクリレート組成物に「外部可塑剤」と呼ばれるものを組み入れることである。外部可塑化は、重合後の材料に望ましい柔軟性を付与する成分を、シアノアクリレート組成物に組み入れることにより達成される。外部可塑剤の存在により、より遅い硬化速度、より小さい接着強度ならびに硬化後の材料で頻繁に起こる不透明性などの、他の望ましい特性に対する有害な影響が生じるので、柔軟性は一般に妥協物として実現されることが記載されている。

20

30

#### 【0005】

多くの外部可塑剤は、初期にだけ効果を示すので、組成物を最初に重合したとき、生成したポリマー材料は比較的柔軟である。しかし、多くの可塑剤では、そのポリマー材料（多くは接着剤）のエージングによって、可塑剤を組み入れることにより材料に初期には付与されていた柔軟性が時間の経過と共に失われるということが、明らかになっている。したがって、知られている可塑剤の多くでは、ポリマー材料は、比較的短期間、例えば数週間であ脆くなり、初期の望ましい柔軟性は失われる。さらに、内部可塑化を利用しても同じ欠点が生じうるということが認められている。

40

#### 【0006】

重合後の材料の柔軟性の欠如を克服するための別の手法は、高分子量のシアノアクリレートモノマーを開発することである。これらのポリマーは、重合してより大きな内部柔軟性を示すポリマーを生成すると考えられる。しかし、このようなモノマーは製造に比較的費用がかかり、大規模な用途として一般に広く受け入れられることはない。

#### 【0007】

50

米国特許第 2,776,232 号 (Shearer および Coover) は、少なくとも 2 種の異なる -シアノアクリレートモノマー混合物から調製されたポリマー材料の脆さという認められた課題を克服することに関する。シアノアクリレートモノマー混合組成物は、望ましいモノマーを個別にそのポリマーから解重合すること、あるいは混合されたポリマーを解重合して混合モノマーを得ること、により生成されると記載されている。この '232 特許には、(複数の)モノマーの入手を容易にするように、リン酸トリクレジルなどの可塑剤を含ませて、低融点で容易に解重合されるポリマーを生成させることが記載されている。可塑剤の他の使用法は記載されていない。この '232 では、組成物中のポリマー混合物により、重合後に、-CA のホモポリマーの接着剤よりもかなり柔軟である接着剤になると見なされている。ポリマー接着剤あるいはポリマー自体の柔軟性が増加するという主張を支持する如何なるデータも与えられていない。'232 特許で提案された組成物により、重合後のシアノアクリレート材料に付随する脆さの課題が十分に解決されて、望ましい特性を示す組成物を確実に作ることができるとは考えられない。特に、達成された如何なる柔軟化も経時的に維持されないであろうと考えられる。

10

## 【0008】

米国特許第 2,784,215 号 (Joyner) は、-シアノアクリル酸のアルコキシアルキルあるいはチオアルコキシアルキルのエステルを含む組成物に関する。'215 特許により提案されるモノマーは、メチル -シアノアクリレートなどのアルキル -シアノアクリレートと相溶して、アルキル -シアノアクリレート接着剤により示されるものに優れるので望ましく、また '215 特許の主題であるモノマーにより示されるこれらの特性ほど良くはない、主張されている優れたエージング性および柔軟性をもつ高強度の接着剤を生成する組成物を与えるということもまた示唆されている。

20

## 【0009】

米国特許第 4,364,876 号 (Kimura 他) は、当時新規であった 2 - シアノアクリレートモノマーを対象とする。'876 特許はまた、より汎用的な 2 - シアノアクリレートモノマーを供給するモノマーの使用にも関する。'876 特許は一般に、柔軟な硬化生成物になりうる可塑剤の添加に関する。この柔軟な硬化生成物は、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、トリメリット酸トリオクチル、アジピン酸ジオクチル、グルタル酸ジオクチルを 2 - シアノアクリレートの質量に対して 0 ~ 50 質量% の量で添加することにより得られると記載されている。

30

## 【0010】

米国特許第 2,784,127 号 (Joyner および Coover) はシアノアクリレートモノマーからのポリマーに見られる脆さを克服するという課題を対象とする。'127 特許は、エージング後のあってはならない接着不良の課題の検討を特に対象とする。この特許は、-シアノアクリレートエステルモノマーからなる接着剤組成物に関し、-シアノアクリレートエステルモノマーの混合物の使用の可能性に関する。この特許は、定められた種類のエステル可塑剤を、1 ~ 20 質量%、特に約 1 ~ 5 質量% の量で使用することに関する。

## 【0011】

Milliet は内部および外部可塑化を引き合いに出すが、'127 特許では内部および外部可塑化の間に違いがない。ポリマー材料を柔軟にするために、シアノアクリレートモノマー成分に加えて、少量のブチルシアノアクリレートを含めることが、実施例 3、4 および 8 で用いられている。実施例 5 ~ 7 および 9 ~ 11 は、外部可塑剤と共にシアノアクリレートモノマーを使用することを対象としている。'127 特許には、より柔軟な接着剤が実現されるという論旨を支持する、如何なる定量的データも与えられていない。'127 特許は、重合時に、また実際に少なくとも数週間のエージング期間の後に、望ましいものとして、'127 特許の冒頭に記載されたタイプの柔軟性を示すポリマー材料を生成するシアノアクリレート組成物を、確実に配合する方法を教示しているとは考えられない。

40

50

## 【0012】

米国特許第3,699,127号(O'Sullivan他)は、有機エーテル、特に各アリアル基の芳香族環がエーテル酸素に直接結合しているアリアルもしくはジアリアルエーテルである新規可塑剤を対象とする。可塑剤は、接着剤組成物の0.2質量%と15質量%の間の範囲で有用であるとして挙げられている。望ましい範囲は0.5質量%と約10質量%の間である。この'127特許では、約15質量%を超える可塑剤の存在は硬化した接着剤の強度に悪影響を与えると述べられている。

## 【0013】

英国特許第1529105号に、可塑剤組成物に関するさらなる記述を見出すことができる。'105英国特許は、シアノアクリレートに付随する迅速な接着性と抑えられ制御された接着強度とを併せ持ち、必要に応じて容易に脱接着できる性能を伴う接着剤配合物を提供するという課題を対象とする。'105英国特許で提案されている組成物は、少なくとも1種の -シアノアクリレート酸の重合性エステル、組成物の20質量%から60質量%のエステルと相溶する可塑剤および組成物の0.015質量%から0.15質量%のエステルに溶けるカルボン酸が含まれる接着剤組成物である。 -シアノアクリレートエステルモノマーの混合物に言及はされているが、1種のエステルを使用するのが好ましいと結論されている。可塑剤の好ましい範囲は30質量%から40質量%である。

10

## 【0014】

米国特許第3,961,966号(Brinkmann他)は、3から20個の炭素原子を含み、4から7員のラクトン環をもつ、単環式もしくは2環式ラクトンである可塑剤を含むシアノアクリレート組成物に関する。

20

## 【0015】

米国特許第4,444,933号(Columbus他)に、皮膚に対する接着性が抑えられたものとして記載される、さらなるシアノアクリレート系接着剤組成物が記載されている。この組成物は、2-シアノアクリレートエステル、塩化ビニル/酢酸ビニルのコポリマー、および必要に応じて可塑剤を含む。類似の開示が、英国特許第2268503B号に見られ、やはり皮膚に対する接着性が抑えられたシアノアクリレート接着剤組成物に関する。この組成物は、2-シアノアクリレート、脂肪族アルコールとさまざまな脂肪族カルボン酸エステルの少なくとも1種であるアニオン重合促進剤を含む。

## 【0016】

米国特許第5,716,607号(Byram他)は、電離放射線処理中の遅発性放射線誘発皮膚障害の抑制方法を開示する。この'607特許は、放射線に曝される皮膚表面上に生体適合性ポリマー層を提供することに関する。n-ブチルシアノアクリレートが、好ましく、また用いられ例示された唯一のモノマー材料であるが、シアノアクリレートはポリマー層を形成するための好ましいモノマーである。生体適合性可塑剤の添加もまた開示されている。

30

## 【0017】

国際公開99/18950号は、無傷のもしくは傷ついた皮膚上への局所的な適用のためのものであり、また硬化して十分な柔軟性を示すので、皮膚に接着されている間重合後の材料が一体性を保てる、混合アルキルシアノアクリレート組成物を開示する。この文書は一般に、可塑剤を含有させずに望ましい柔軟性を付与することの望ましさを記載し、代わりに、重合したときに望ましい柔軟性をもつポリマー材料を生成するCAエステルの混合物を提供することを目的とする。特に、この文書は、可塑剤の必要なしに哺乳類の皮膚の上に柔軟なCAポリマーを形成するように、十分な量のC<sub>10</sub>~C<sub>12</sub>のアルキルシアノアクリレートエステルを、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキルシアノアクリレートエステルに添加することに関する。この文書には可塑剤の添加を避ける望ましさが記載されているが、いくつかの生体適合性可塑剤が参照されている。例示されているのは、n-ブチルおよびn-デシルシアノアクリレートを含む組成物である。比較配合として、可塑剤(フタル酸ジオクチル)がn-ブチルシアノアクリレートと共に組成物で使用されている。国際公開99/18950号に参照されているのは、米国特許第5,480,935号(Greff他)であり

40

50



、これには、少なくとも1種のC<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>のアルキルシアノアクリレート、生体適合性可塑剤ならびに重合禁止剤としてSO<sub>2</sub>を含む、皮膚に適用されるシアノアクリレート組成物が記載されている。生体適合性可塑剤の例が示されている。

【0018】

モノマー混合物を重合して得られるポリマー材料を「内部的に」柔軟にするために2種以上のシアノアクリレートエステルを用いる可能性に関する広範で多くの開示、ならびに抵抗性ポリマー材料を適切に柔軟にしうる「外部可塑剤」を提供しようとする試みがなされてきたが、望ましい結果をより系統的により確実に実現する接着剤組成物を確定すると思われる如何なる具体的な提案も教示あるいは示唆されてこなかった。したがって、硬化して、望ましい柔軟性を示すポリマー材料となるシアノアクリレート系接着剤組成物を提供

10

【0019】

前記の文献で大きく取り上げられていないさらなる望ましい結果は、重合後に透明な材料である。多くの最終ユーザは、透明で（光を通して）無色のシアノアクリレート組成物を好み、また得られるポリマー材料も透明で（光を通して）無色であることを認めることも好む。これは、透明な材料同士が接着される場合、特に望ましい。それはまた、余分な接着剤、例えば、基材間の隙間から押し出された接着剤あるいは表面に塗られた接着剤、が見えるべきでない場合にも望ましい。

【0020】

前記の望ましい特性を考慮すると、またシアノアクリレート接着剤の欠点のいくつかを検討しようとする様々な今までの試みを考慮すると、硬化して、初期にもエージング後にも望ましい柔軟性のあるポリマー材料となり、他の望ましい特性をそれほど悪化させることなく、また硬化前後に無色であるシアノアクリレート組成物を提供することは望ましいであろう。

20

【0021】

（発明の概要）

本発明は、

（i）エチルシアノアクリレートまたはメトキシエチルシアノアクリレートから選択される少なくとも1種の低級シアノアクリレートモノマー成分；

（ii）n-プロピル-シアノアクリレート、イソ-プロピルシアノアクリレート、n-ブチル-シアノアクリレート、sec-ブチル-シアノアクリレート、イソ-ブチル-シアノアクリレート、tert-ブチル-シアノアクリレート、n-ペンチル-シアノアクリレート、1-メチル-ブチル-シアノアクリレート（イソ-ペンチル-シアノアクリレートとも呼ばれる）、1-エチル-プロピル-シアノアクリレート、ネオペンチル-シアノアクリレート、n-ヘキシル-シアノアクリレート、1-メチルペンチル-シアノアクリレート（イソ-ヘキシル-シアノアクリレートとも呼ばれる）、n-ヘプチル-シアノアクリレート、n-オクチル-シアノアクリレート、n-ノニル-シアノアクリレート、n-デシル-シアノアクリレート、n-ウンデシル-シアノアクリレート、n-ドデシル-シアノアクリレート、シクロヘキシル-シアノアクリレート、ベンジル-シアノアクリレート、フェニル-シアノアクリレート、テトラヒドロフルフリル-シアノアクリレート、アリル-シアノアクリレート、プロパルギル-シアノアクリレート、2-ブテニル-シアノアクリレート、フェネチル-シアノアクリレート、クロロプロピル-シアノアクリレート、エトキシエチル-シアノアクリレート、エトキシプロピル-シアノアクリレート、エトキシイソプロピル-シアノアクリレート、プロポキシエチル-シアノアクリレート、イソプロポキシエチル-シアノアクリレート、ブトキシエチル-シアノアクリレート、メトキシプロピル-シアノアクリレート、メトキシイソプロピル-シアノアクリレート、メトキシブチル-シアノアクリレート、プロポキシメチル-シアノアクリレート、プロポキシエチル-シアノアクリレート、プロポキシプロピル-シアノアクリレート、ブトキシメチル-シアノアクリレート、ブトキシエチル-シアノアクリレート、ブトキシプロピル-シアノアクリレート、ブトキシイソプロピル-シアノアクリレート、ブトキシブチル-シ

30

40

50

アノアクリレート、イソ-ノニル-シアノアクリレート、イソ-デシル-シアノアクリレート、シクロヘキシルメチル-シアノアクリレート、ナフチル-シアノアクリレート、2-(2'-メトキシ)-エトキシエチル-シアノアクリレート、2-(2'-エトキシ)-エトキシエチル-シアノアクリレート、2-(2'-プロピルオキシ)-エトキシエチル-シアノアクリレート、2-(2'-ブチルオキシ)-エトキシエチル-シアノアクリレート、2-(2'-ペンチルオキシ)-エトキシエチル-シアノアクリレート、2-(2'-ヘキシルオキシ)-エトキシエチル-シアノアクリレート、2-(2'-メトキシ)-プロピルオキシプロピル-シアノアクリレート、2-(2'-エトキシ)-プロピルオキシプロピル-シアノアクリレート、2-(2'-プロピルオキシ)-プロピルオキシプロピル-シアノアクリレート、2-(2'-ペンチルオキシ)-プロピルオキシプロピル-シアノアクリレート、2-(2'-ヘキシルオキシ)-プロピルオキシプロピル-シアノアクリレート、2-(2'-メトキシ)-ブチルオキシブチル-シアノアクリレート、2-(2'-エトキシ)-ブチルオキシブチル-シアノアクリレート、2-(2'-ブチルオキシ)-ブチルオキシブチル-シアノアクリレート、2-(3'-メトキシ)-プロピルオキシエチル-シアノアクリレート、2-(3'-メトキシ)-ブチルオキシエチル-シアノアクリレート、2-(3'-メトキシ)-プロピルオキシプロピル-シアノアクリレート、2-(2'-メトキシ)-エトキシプロピル-シアノアクリレート、2-(2'-メトキシ)-エトキシブチル-シアノアクリレートからなる群から選択され、低級シアノアクリレートモノマーと高級シアノアクリレートモノマーの合計質量に対して12質量%より多量の、少なくとも1種の高級シアノアクリレートモノマー成分；

(iii) 少なくとも1種のエステル基含有可塑剤を含み、成分(i)と成分(ii)の混合物中に相溶する、少なくとも1種の可塑剤成分；

を含み、可塑剤成分が、テトラ安息香酸ペンタエリスリトールが単一の可塑剤として含むものではないという条件で、組成物の約15から約40質量%の間の範囲内の量で組成物中に存在し、また約1から6未満の範囲にあるAp/Po比をもつ、シアノアクリレート組成物を提供する。

#### 【0022】

より詳細には、本発明の組成物は、可塑剤成分が約1.25から約6未満のAp/Po比をもち、トリメリト酸トリメチルも含むということ以外は、上で詳細に記載された通りであることが望ましい。

#### 【0023】

驚くべきことに、本発明者等により、シアノアクリレート組成物に含ませる特定の成分を注意して選択することと共に、ある特定の定められたパラメーター内で成分の量を注意して選択することにより、他の望ましい基準にも合致する、硬化後に柔軟に接着される製品をより系統的に確実に実現しうるということが見出された。下に記載される実験データにより、重合後の材料の特性を望ましいものとするために、組成物の成分および成分の量を注意深く選択する必要性が確認される。

#### 【0024】

本発明の組成物は、すでに言及された望ましい特性を示し、さらに均一性(homogeneity)を示す。

#### 【0025】

本発明の組成物に含ませるためのエステル基含有可塑剤を記述するために用いられる場合、Ap/Po比は本発明の目的のために次のようにして計算される：脂肪族のCH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>およびCH基（これらはカルボニル基の一部ではない）の全数を、エステル基の総数で割る。この特性比は、Institute of Materials, ロンドンで発行されたAlan S. Wilson「可塑剤-原理と応用(Plasticisers - Principles and Practice)」585巻(1995-セクション1.7を参照)にて考察された特性比を改作したものである。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

可塑剤分子の Ap / Po 比が約 1 から 6 未満の範囲にある可塑剤を含む組成物で良好な結果が得られたが、可塑剤の Ap / Po 比が約 1.25 から約 5、例えば約 2 から約 5、より特定すると約 2 から約 4 の範囲にある本発明の組成物は、例えば接着強度および貯蔵寿命などの、硬化後の組成物の他の望ましい特性に悪影響を及ぼすことなく、特に望ましい柔軟性を与えるということが見出された。有用な可塑剤が見出されうるより限定された範囲は、Ap / Po 比が約 2 から約 4 の場合である。1 種より多い可塑剤が用いられる場合、本発明は可塑剤の 1 種だけが望ましい Ap / Po 比をもつことを要求するが、それらがそれぞれ独立に望ましい Ap / Po 比をもつことが望ましい。

【0027】

組成物中の可塑剤成分の量は重要なものとして決定された。組成物の 12 質量%までの量では、特性は望ましいものとならない。非常に多量の可塑剤成分は硬化速度および接着強度に悪影響を及ぼすので、組成物の約 40 質量%より少ない量で用いられた場合、硬化後の組成物に望ましい柔軟性をもたせることができると思われる。可塑剤成分が組成物の約 20 から約 30 質量%の量で存在する場合、良好な結果が認められた。

10

【0028】

当分野の技術者は、本発明の組成物にどの可塑剤成分が用いられるべきか知るであろう。Ap / Po 比の計算には可塑剤の構造式だけが必要であり、如何なる実験もなしに、その比を求めることができる。

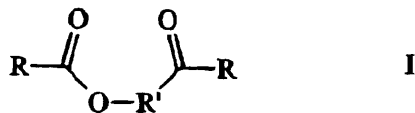
【0029】

可塑剤は、アルキレングリコールジエステルあるいはヒドロキシカルボン酸エステルの少なくとも 1 種から適切に選択される。式 I の (オリゴ) アルキレングリコールジエステルは有用である：

20

【0030】

【化 1】



【0031】

式中、  
各 R は独立にフェニルまたはヒドロキシフェニルであり；  
R' = - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - O ]<sub>m</sub> - ；  
n は 1 から 4 の整数であり；また  
m は 1 または 2 である。

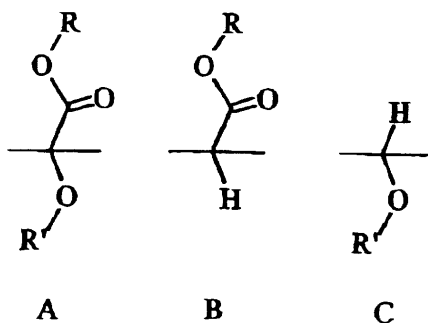
30

【0032】

有用なヒドロキシカルボン酸エステルには、可塑剤の構造式が、1 つまたは複数の下の構造部分または「B」または「C」を、但し少なくとも 1 つの構造部分「A」を含むものが含まれる。残りの 2 つの空いた (分子の両側の) 原子価は - H または - CH<sub>3</sub> のいずれかで飽和されている。

【0033】

【化 2】



40

50

## 【0034】

式中、

R は -CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-プロピル、-イソ-プロピル、-ブチル、-イソ-ブチル、-sec-ブチル、-tert-ブチルであり；また

R' は -C(O)H、-C(O)CH<sub>3</sub>、-C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>である。

分子中に1個より多くのR基がある場合、Rは上記の構造部分から独立に選択される、すなわち、各R基は同一である必要はない。同じことは、1個より多いR'がある場合のR'についても正しい。

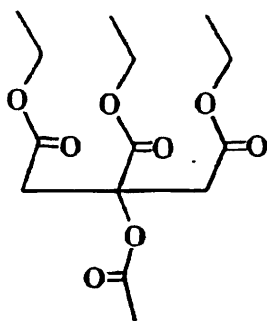
## 【0035】

ヒドロキシカルボン酸エステルの例はクエン酸エステルである。

10

## 【0036】

## 【化3】



**B A B**

20

## 【0037】

分子はこのように、「H-B-A-B-H」（H=水素末端）に相当するであろう。

## 【0038】

他の例は次の種のエステルである：

イソクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グリセリン酸およびグリコール酸。

## 【0039】

可塑剤成分に組み入れるのに適切な可塑剤には、以下の、トリメリット酸トリメチル、ジ安息香酸ジエチレングリコール、マロン酸ジエチル、O-アセチルクエン酸トリエチル、フタル酸ベンジルブチル、ジ安息香酸ジプロピレングリコール、アジピン酸ジエチル、O-アセチルクエン酸トリブチル、セバシン酸ジメチル、およびこれらの組合せが含まれる。

30

## 【0040】

特に良好な特性を示したポリマー材料に寄与した可塑剤には、O-アセチルクエン酸トリブチル（TBAC）、O-アセチルクエン酸トリエチル（TEAC）、ジ安息香酸ジプロピレングリコール（DPGDB）およびジ安息香酸ジエチレングリコール（DEGBD）が含まれる。

## 【0041】

本発明の配合の、2種以上の例示された成分の組合せを用いてもよい。可塑剤成分の場合には、本発明で有用であると認められたものの範囲内での、2種以上の可塑剤の組合せを用いることができるということが見出された。特に可塑剤の次の組合せを用いることができる：O-アセチルクエン酸トリブチルおよびO-アセチルクエン酸トリエチル。

40

## 【0042】

組成物内の特定濃度の高級シアノアクリレートモノマー成分（あるいは、「コモノマー」）では、時間が経つと硬化生成物が望ましい柔軟性をもたないことが見出された。コモノマーを低級シアノアクリレートモノマー成分の高級同族体（higher homologue）と見なすことができる。組成物中のコモノマーの量は、低級シアノアクリレートモノマー（「モノマー」）とコモノマーを合わせた質量に対して約15質量%以上であることが望ましい。同様に、多量のコモノマーは望ましくなく、本発明で用いられるコモノ

50

マーだけを含む組成物は必ずしも最良の結果を示さない。したがって、コモノマーの量は、モノマーとコモノマーを合わせた質量に対して約 15 から約 75 質量%の範囲内であることが望ましい。望ましい結果は、コモノマーの量が、モノマーとコモノマーを合わせた質量に対して約 17 から約 70 質量%、例えば約 17 から約 50 %の範囲内で得られる。モノマーとコモノマーを合わせた質量に対して約 17 から約 45 質量%の量で用いても良い。

【0043】

適切なコモノマーは以下のものからなる群から選択される：

n - プロピル - シアノアクリレート、イソ - プロピルシアノアクリレート、n - ブチル - シアノアクリレート、sec - ブチル - シアノアクリレート、イソ - ブチル - シアノアクリレート、tert - ブチル - シアノアクリレート、n - ペンチル - シアノアクリレート、1 - メチル - ブチル - シアノアクリレート (イソ - ペンチル - シアノアクリレートとも呼ばれる)、1 - エチル - プロピル - シアノアクリレート、ネオペンチル - シアノアクリレート、n - ヘキシル - シアノアクリレート、1 - メチルペンチル - シアノアクリレート (イソ - ヘキシル - シアノアクリレートとも呼ばれる)、n - ヘプチル - シアノアクリレート、n - オクチル - シアノアクリレート、n - ノニル - シアノアクリレート、n - デシル - シアノアクリレート、n - ウンデシル - シアノアクリレート、n - ドデシル - シアノアクリレート、シクロヘキシル - シアノアクリレート、ベンジル - シアノアクリレート、フェニル - シアノアクリレート、テトラヒドロフルフリル - シアノアクリレート、アリル - シアノアクリレート、プロパルギル - シアノアクリレート、2 - ブテニル - シアノアクリレート、フェネチル - シアノアクリレート、クロロプロピル - シアノアクリレート、エトキシエチル - シアノアクリレート、エトキシプロピル - シアノアクリレート、エトキシイソプロピル - シアノアクリレート、プロポキシエチル - シアノアクリレート、イソプロポキシエチル - シアノアクリレート、ブトキシエチル - シアノアクリレート、メトキシプロピル - シアノアクリレート、メトキシイソプロピル - シアノアクリレート、メトキシブチル - シアノアクリレート、プロポキシメチル - シアノアクリレート、プロポキシエチル - シアノアクリレート、プロポキシプロピル - シアノアクリレート、ブトキシメチル - シアノアクリレート、ブトキシエチル - シアノアクリレート、ブトキシプロピル - シアノアクリレート、ブトキシイソプロピル - シアノアクリレート、およびブトキシブチル - シアノアクリレート。上のコモノマーは便宜上まとめて列挙されたが、当分野の技術者は、指定された最終用途をもつ如何なる特定の組成物に対しても、使用するのに望ましいものを選択することができる。

【0044】

適切なコモノマーは、イソプロピルシアノアクリレート、n - ブチルシアノアクリレート、sec - ブチルシアノアクリレート、n - プロピルシアノアクリレート、イソブチルシアノアクリレート、および n - ヘキシルシアノアクリレートであると確認された。

【0045】

特にエチルシアノアクリレートを含む、調製された本発明の組成物は、有用な特性を示した。

【0046】

本発明の範囲内での CA の望ましい組合せは、コモノマーとして n - ブチルシアノアクリレートを含み、エチルシアノアクリレートモノマーとして含む。本発明の一実施形態では、モノマーまたはコモノマーのこの後者の組合せに、可塑剤としての O - アセチルクエン酸トリエチルまたはジ安息香酸ジエチレングリコールの少なくとも 1 種を組み合わせて、特に可塑剤成分が組成物の 20 から 30 質量%の範囲にある場合、望ましい組成物となる。

【0047】

通常、低級アルキル CA は、全組成物の約 20 から約 70 質量%の量で組成物中に存在するであろう。

【0048】

10

20

30

40

50

本発明の組成物に添加しうる他の成分には、増粘剤（ポリマー）、強化剤（例えば、ゴム状材料、コア-シェル型ポリマー）、接着増強剤、染料、顔料、蛍光マーカ、並びに、クラウンエーテル、カリックスアレーン、シクロデキストリン誘導体、ポリエーテルおよびこれらの誘導体のような取り付け時間短縮剤（*fix t u r e t i m e a c c e l e r a t o r s*）、ならびにチキソトロピー化剤、例えばシリカが含まれる。

【0049】

重要な追加成分には、組成物の約1から15質量%の量のポリメチルメタクリレート（P M M A）あるいはポリ酢酸ビニルなどの増粘剤が含まれる。下の実施例で用いられるロックタイト（*L o c t i t e*）製品424、406、416、および*S i c o m e t 50*は全て、組成物の約4質量%から約10質量%の間のP M M Aを含む。

10

【0050】

本発明はまた、本発明による組成物の硬化により形成される反応生成物にも関する。低級シアノアクリレート成分、高級シアノアクリレート成分および可塑剤成分を、組成物を硬化させない条件下に混合する工程を含む、本発明による組成物の製造方法もまた提供される。

【0051】

基材を貼り合わせて接着するために、あるいは物品を被覆するために、本発明の組成物を用いることができる。基材上の表面の少なくとも一部分に組成物を塗布し、組成物を硬化させるのに相応しい条件下で基材同士を合わせることで、第2の基材をそれに接着することにより、本発明の組成物を組立体の形成に用いることができる。本発明の組成物を物品表面の少なくとも一部分に塗布して被覆を形成し、組成物を硬化させるのに相応しい条件下に組成物を曝すことにより形成される被覆物品もまた提供される。望ましくは、物品の全表面が被覆される。例えば、物品は、全体が組成物により形成された保護被覆内に存在することもできる。

20

【0052】

本発明の一定の特徴は、明確にするために別の実施形態中で説明するが、1つの実施形態中に組合せて備わっていてもよいということが理解される。逆に、簡潔さのために、1つの実施形態に関連させて記載される本発明の様々な特徴を、別個にあるいは適切な小さな組合せ（*s u b c o m b i n a t i o n*）として備えることもできる。

30

【0053】

本発明に関連して本明細書で用いられる場合、用語「含む（*c o m p r i s e*）/含んでいる（*c o m p r i s i n g*）」および用語「有する（*h a v i n g*）/含んでいる（*i n c l u d i n g*）」は、述べられている特徴、整数、工程あるいは成分の存在を明記するために使用されているが、1つまたは複数の他の特徴、整数、工程、成分あるいはこれらのグループの存在または追加を排除しない。

【0054】

（実施例）

以下の実施例において次の省略形が用いられる。

【0055】

省略形

40

（接着剤配合物）（*L o c t i t e ( I r e l a n d ) L t d*が市販）

406 シアノアクリレート接着剤 *L o c t i t e 406*

（エチルシアノアクリレート含有）

416 シアノアクリレート接着剤 *L o c t i t e 416*

（エチルシアノアクリレート含有）

424 シアノアクリレート接着剤 *L o c t i t e 424*

（エチルシアノアクリレート含有）

*S I C 50* シアノアクリレート接着剤 *S i c o m e t 50*

（エチルシアノアクリレート含有）

9006 シアノアクリレート接着剤 *S i c o m e t 9006*

50

(メトキシエチルシアノアクリレート含有)

(モノマー)

E t C A エチルシアノアクリレート  
i B u C A イソブチルシアノアクリレート  
i P r C A イソプロピルシアノアクリレート  
M e C A メチルシアノアクリレート  
n B u C A n - ブチルシアノアクリレート  
n H x C A n - ヘキシルシアノアクリレート  
n P r C A n - プロピルシアノアクリレート  
s B u C A s e c - ブチルシアノアクリレート

(可塑剤)		Ap/Po比	
BzBuPh t	フタル酸ベンジルブチル	2. 5	
DBuAdp	アジピン酸ジブチル	6	
DBuSbc	セバシン酸ジブチル	8	
DCpyAdp	アジピン酸ジカプリル	10	
DCpyPh t	フタル酸ジカプリル	8	
DEGDB	ジ安息香酸ジエチレングリコール	2	10
DEtAdp	アジピン酸ジエチル	4	
DEtGlt	グルタル酸ジエチル	3. 5	
DEtMlo	マロン酸ジエチル	2. 5	
DEtPml	ピメリン酸ジエチル	4. 5	
DiNoPh t	フタル酸ジイソノニル	9	
DMeAdp	アジピン酸ジメチル	3	
DMeGlt	グルタル酸ジメチル	2. 5	20
DMeSbc	セバシン酸ジメチル	5	
DOcPh t	フタル酸ジオクチル	8	
DPGDB	ジ安息香酸ジプロピレングリコール	3	
DPhE	ジフェニルエーテル	(不定-非エステル可塑剤)	
EtCpr	カプロン酸エチル	7	
GTOL	トリオレイン酸グリセロール	18	
iPrMyr	ミリスチン酸イソプロピル	16	30
MeLau	ラウリン酸メチル	12	
MeSt	ステアリン酸メチル	18	
PETA	テトラアクリル酸ペンタエリスリトール	1	
PEryTBnz	テトラ安息香酸ペンタエリスリトール	1	
PNPGA	ポリ (ネオペンチルグリコールアジペート)	4	
TBAC	〇-アセチルクエン酸トリブチル	3. 75	
TCpyTrm	トリメリト酸トリカプリル	8	40
TEAC	〇-アセチルクエン酸トリエチル	2. 25	
THxTrm	トリメリト酸トリヘキシル	6	
TiPrPhP	リン酸トリス (イソプロピルフェニル)	9	
TMeTrm	トリメリト酸トリメチル	1	
TOcTrm	トリメリト酸トリオクチル	8	

(その他)

50



- C A シアノアクリレート
- C o M コモノマー
- c o n c . 濃度
- d 日
- G B M S 脱脂されグリットブラストされた軟鋼
- P C ポリカーボネート
- P V C ポリ塩化ビニル
- S F 基材破壊
- t わずかな濁り
- t t かなりの濁り
- t t t 極度の濁り；不透明（白色に見える）
- w 週
- v i s c . 粘度
- ( 実験手順 )

硬化 C A 試料の調製を次のようにして実施した：

ポリエチレン（ P E ）ピーカー（直径約 4 0 m m ）中で、約 3 . 5 g の接着剤配合物、モノマーあるいはモノマー組成物に、3 滴の C A 活性化剤溶液（ n - ヘプタン中の 0 . 5 % の 2 , 2 ' - ジピリジルジスルフィド）を加えた。後の表に示された量の可塑剤成分を加えた。可塑剤成分を加える場合、シアノアクリレート活性化剤溶液を添加する前に、それをモノマーと混合した。5 秒後、混合物が硬化するまで試料を放置した。その後、 P E ピー

10

20

【 0 0 5 6 】

（重合後の材料の柔軟性の定量的判定）

下に示す特定の実施例で指定された期間（ 1 日または 1 0 週間）の後、試料をはさみで幅約 1 m m の細片に切る。

【 0 0 5 7 】

（柔軟性の判定（目視による検査）：）

観察	評価
硬化材料は、はさみで細片に切るとき粉々になる	0
硬化材料を細片に切ることはできるが、亀裂がひどく、部分的に粉々になる	1
硬化材料を細片に切ることはできるが、亀裂があり、曲げると壊れる	2
亀裂の発生なしに硬化接着剤を細片に切ることはできるが、急激に曲げると亀裂が発生する	3
亀裂の発生なしに硬化接着剤を細片に切ることができ、亀裂の発生なしに細片を何回も前後に曲げることができる	4

本発明の組成物は、「 3 」あるいは「 4 」の評価、好ましくは「 4 」の評価を獲得するであろう。

30

【 0 0 5 8 】

（（重合後の材料の）濁り度の試験方法）

硬化材料のディスクを（目視検査により）以下の通り判定する：

目視試験／外観：	評価
— 濁り／ヘーズが認められず透明である	記載せず
— 濁り／ヘーズが認められるが、まだ透明である	「 t 」
— 濁り／ヘーズ、透明でない	「 t t 」
— 極端な濁り；真白に見える	「 t t t 」

40

本発明の組成物は、「 t 」、「 t t 」または「 t t t 」の評価にならないことが望ましい

50

。この評価は、下の表の柔軟性試験の欄の括弧内に与えられている。濁りが認められない場合、評価は表には記載されていない。濁り度試験は、柔軟性試験と同じ期間、すなわち1日または10週間後に実施された。柔軟性試験が実施されなかった試料は、濁り度試験も実施されなかった。

## 【0059】

( (重合後の材料の) 引張り剪断強度の試験方法 )

この試験方法は次の規格に基づいている :

A S T M D 1 0 0 2 : 接着剤の引張り荷重による剪断強度特性 ( 金属 - 金属 )

A S T M D 3 1 6 3 : 接着剤で接着された硬質プラスチックの重ね剪断継ぎ手の引張り荷重による剪断強度特性

10

I S O 4 5 8 7 接着剤 - 高強度接着剤の引張り重ね剪断強度の測定

D I N E N 1 4 6 5 接着剤 - 剛体 - 剛体接着組立体の引張り重ね剪断強度の測定 ( 配合物の貯蔵寿命の試験方法 )

1 . 配合物が10週間後に液体のままかどうかを調べる。液体でなければさらなる試験は不要。

## 【0060】

2 . 配合物が液体のままである場合、次いで液体の粘度を次のようにして調べる :

粘度測定 ( 円錐 - 円盤系 ; 20 ) 。試料の粘度を比較するために、( 20 g の P E ボトル中に ) 8 2 ° で3日間保管した後の粘度を初期粘度で割る。対照試料あるいは他の試料の粘度比と、特定の試料のこの粘度比を比較することができる。この粘度比の採用により、それらの初期粘度によらず、異なる試料の安定性 ( 粘度増加 ) を比較できる。

20

## 【0061】

( 実験データ )

下の表に記載された結果を得るために必要なだけ実験手順 ( 前記 ) を繰り返した。

## 【0062】

## 【表1】

表1 : シアノアクリレートモノマーおよび標準グレードの接着剤  
( 単独 - 可塑剤またはモノマーの添加無し )

試料 No.	CA接着剤	柔軟性 1d後	( 切断試験 ) 10w後
C1	424	0-1	0
C2	SIC50	1	0-1
C3	406	0	0
C4	416	0	0
C5	MeCA	0	0
C6	EtCA	0	0
C7	iPrCA	0	0
C8	nBuCA	0-1	0

30

## 【0063】

## 【表2】

40

表 2 : 可塑剤成分が添加されたシアノアクリレートモノマーおよびシアノアクリレート接着剤 (濃度は組成物の全質量に対する質量比に基づく)

試料 No.	ベース接着剤	可塑剤		柔軟性 1d後 (濁り度評価)	柔軟性 10w後 (濁り度評価)	可塑剤の Ap/Po比
		物質名	Conc. [%]			
1	EtCA	DCpyAdp	25	1(ttt)		10
2	EtCA	MeLau	25	0(ttt)		12
3	EtCA	THxTrm	25	1(tt)	0-1(tt)	6
4	EtCA	TCpyTrm	25	1(tt)	0-1(tt)	8
5	EtCA	iPrMyr	25	0(ttt)		16
6	EtCA	GTol	25	0(ttt)		18
7	EtCA	TiPrPhP	25	1-2(t)	0-1(t)	9
8	EtCA	DCpyPht	25	1(tt)		8
9	EtCA	DiNoPht	25	0-1(tt)		9
10	EtCA	DBuSbc	25	0(ttt)		8
11	EtCA	MeSt	25	0(ttt)		18
12	424	DMeGlt	30	4	4	2.5
13	424	DMeAdp	30	4	4	3
14	424	DEtGlt	30	4(t)	4(t)	3.5
15	424	DMeSbc	30	2(tt)	1(tt)	5
16	424	DEtAdp	10	0	0	4
17	424	DEtAdp	25	1-2	1	4
18	424	DEtAdp	30	3-4	3-4(t)	4
19	424	DEtMlo	10	0-1	0	2.5
20	424	DEtMlo	25	4	0	2.5
21	424	DEtPml	30	4(tt)	3-4(tt)	4.5
22	424	DBuAdp	30	0-1(tt)	0(tt)	6
23	424	EtCpr	30	0(tt)	0(tt)	7
24	424	DEGDB	10	0	0	2
25	424	DEGDB	25	4	0-1	2
26	424	DPGDB	25	1(t)	0(t)	3
27	424	PEryTBnz	30	0(tt)	0(tt)	1
28	424	BzBuPht	30	3-4(t)	2	2.5
29	424	DOcPht	10	0(tt)	0(tt)	8
30	424	DOcPht	25	0(tt)	0(tt)	8
31	424	TMeTrm	10	0	0	1
32	424	TMeTrm	25	1-2	0	1
33	424	TOcTrm	30	2(tt)	0(tt)	8
34	424	TEAC	20	1	0	2.25
35	424	TEAC	25	1-2	1	2.25
36	424	TEAC	30	1-2	1	2.25
37	424	TBAC	20	0-1(ttt)	0-1(ttt)	3.75
38	Sic50	TEAC	18	3	1	2.25
39	Sic50	TEAC	20	3-4	2	2.25
40	Sic50	TEAC	25	4	2	2.25
41	406	TEAC	20	3-4	0-1	2.25
42	406	TBAC	20	2(ttt)	1(ttt)	3.75
43	416	TEAC	25	1-2	1	2.25
44	iPrCA	TEAC	18	4	0-1	2.25
45	iPrCA	TEAC	20	3	1	2.25
46	iPrCA	TBAC	20	2-3	0	3.75

10

20

30

40

【表 3】

表 3 : シアノアクリレート/モノマー/可塑剤の混合物がある可塑剤成分

試料 No.	CA接着剤			可塑剤		柔軟性		Ap/Po比
	ベース モノマー	モノマー	$\Sigma$ モノマー 中のCoM%	物質名	Conc. [%]	1d 後	10w 後	
47	Sic50	iPrCA	25	TEAC	20	3-4	3	2.25
48	Sic50	iPrCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
49	Sic50	iPrCA	50	TEAC	20	4	4	2.25
50	406	iPrCA	50	TEAC	20	3-4	3-4	2.25
51	406	iPrCA	25	TEAC	20	4	4	2.25
52	406	iPrCA	50	TBAC	20	3-4	3-4	3.75
53	406	iPrCA	25	TBAC	20	3	3	3.75
54	416	nBuCA	25	TEAC	25	3-4	4	2.25
55	416	nBuCA	33	TEAC	25	3-4	3-4	2.25
56	416	nBuCA	50	TEAC	25	4	4	2.25
57	424	iPrCA	25	TEAC	30	4	4	2.25
58	424	nPrCA	25	TEAC	20	4	4	2.25
59	424	nPrCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
60	424	nPrCA	25	TEAC	30	4	4	2.25
61	424	nBuCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
62	424	nBuCA	33	TEAC	25	4	4	2.25
63	424	nBuCA	25	TEAC	30	4	4	2.25
64	424	nBuCA	50	TEAC	25	4	4	2.25
65	424	nBuCA	25	TBAC	25	3-4	3-4	3.75
66	424	nBuCA	33	TBAC	25	4	4	3.75
67	424	sBuCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
68	424	sBuCA	25	TBAC	25	3-4	4	3.75
69	424	iBuCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
70	424	iBuCA	25	TBAC	25	4	4	3.75
71	424	nHxCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
72	424	nHxCA	25	TBAC	25	4	4	3.75
73	424	nBuCA	25	DEGDB	10	0-1	0	2
74	424	nBuCA	10	DEGDB	25	4	3	2
75	424	nBuCA	25	DEGDB	25	4	3-4	2
76	424	nBuCA	33	DBGDB	25	4	4	2
77	424	nBuCA	60	DEGDB	25	4	4	2
78	-	nBuCA	100	DEGDB	25	4	4	2
79	424	nBuCA	10	DPGDB	25	3	3	3
80	424	nBuCA	25	DPGDB	25	4	4	3
81	424	nBuCA	33	DPGDB	25	4	4	3
82	424	nBuCA	60	DPGDB	25	4	4	3
83	-	nBuCA	100	DPGDB	25	4	4	3
84	424	nBuCA	25	DEtAdp	10	1-2	0	2
85	424	nBuCA	25	DEtAdp	25	4	3-4	2
86	424	nBuCA	25	DEtMlo	10	3	1	2.5
87	424	nBuCA	25	DEtMlo	25	4	3-4	2.5
88	424	nBuCA	33	EtCpr	25	3-4	2-3	7
89	424	nBuCA	25	D0cPht	10	0-1	0-1	8
90	424	nBuCA	25	D0cPht	25	1	0	8
91	424	nBuCA	33	D0cPht	25	2-3(ttt)	2(ttt)	8

10

20

30

40

【 0 0 6 5 】

【表 4】

表 3 のつづき

92	424	nBuCA	25	TMeTrm	10	1	0	1
93	424	nBuCA	25	TMeTrm	25	3-4	3-4	1
94	424	nBuCA	33	TMeTrm	25	4	4	1
95	424	nBuCA	33	PEryTBnz	25	0	0	1
96	424	nBuCA	33	DMeSbc	25	4	4	5
97	424	iPrCA	10	DMeSbc	30	3(tt)	3(tt)	5
98	424	iPrCA	20	DMeSbc	30	3(tt)	3(tt)	5
99	424	iPrCA	50	DMeSbc	30	4	4	5
100	-	iPrCA	100	DMeSbc	30	4	4	5
101	424	iPrCA	10	DBuAdp	30	0(ttt)	0(ttt)	6
102	424	iPrCA	20	DBuAdp	30	0(ttt)	0(ttt)	6
103	424	iPrCA	50	DBuAdp	30	0(ttt)	0(ttt)	6
104	-	iPrCA	100	DBuAdp	30	0-1(t)	0(tt)	6
105	424	iPrCA	10	EtCpr	30	1(tt)	0(ttt)	6
106	424	iPrCA	20	EtCpr	30	0(ttt)	0(ttt)	7
107	424	iPrCA	50	EtCpr	30	2(tt)	1(ttt)	7
108	-	iPrCA	100	EtCpr	30	3-4	2	7
109	424	iPrCA	10	PEryTBnz	30	0(ttt)	0(ttt)	1
110	424	iPrCA	20	PEryTBnz	30	1(tt)	0(tt)	1
111	424	iPrCA	50	PEryTBnz	30	0(tt)	0(tt)	1
112	-	iPrCA	100	PEryTBnz	30	0(tt)	0(tt)	1
113	424	iPrCA	10	TOcTrm	30	2(tt)	2(tt)	8
114	424	iPrCA	20	TOcTrm	30	2(tt)	0(tt)	8
115	424	iPrCA	50	TOcTrm	30	2(tt)	1(tt)	8
116	-	iPrCA	100	TOcTrm	30	2-3(tt)	1(tt)	8
117	424	iPrCA	10	BzBuPht	30	3-4(t)	2	2.5
118	424	iPrCA	20	BzBuPht	30	4	4	2.5
201	9006					0	0	
202	9006			DEGDB	25	4	4	2
203	9006			TEAC	25	4	4	2.25
204	9006	BuCA	30	DEGDB	25	4	4	2
205	9006	BuCA	30	TEAC	25	4	4	2.25
206	MeCA					0	0	
207	MeCA			DEGDB	25	0(t)	0(t)	2
208	MeCA			TEAC	25	0(tt)	0(tt)	2.25
209	MeCA	BuCA	40	DEGB	25	2	1	2
210	MeCA	BuCA	40	TEAC	25	3	1	2.25
211	MeCA			PNPGA	25	3(ttt)	1(ttt)	4
212	MeCA	BuCA	40	PNPGA	25	3	0	4
213	EtCA	9006	25	DEGDB	25	3-4	3	2
214	EtCA	9006	25	TEAC	25	4	2	2.25
215	EtCA	9006	25	BzBuPht	25	4	2	2.5
216	MeCA			TMeTrm	25	0	0	1
217	MeCA			PETA	25	0(tt)	0(tt)	1
218	MeCA			DPhE	25	0(tt)	0(tt)	不定
219	MeCA	BuCA	40	TMeTrm	25	3	0	1
220	MeCA	BuCA	40	PETA	25	4	0	1
221	MeCA	BuCA	40	DPhE	25	4	0	不定

10

20

30

40

【 0 0 6 6 】

【 表 5 】

表4：シアノアクリレート／モノマー／可塑剤成分含有混合物

No.	CA接着剤			可塑剤成分		柔軟性	
	ベースモノマー	モノマー	$\Sigma$ モノマー中のCoM%	可塑剤の組合せ	Conc. [%]	1d後	10w後
119	424			TEAC;TBAC	10;10	1	0-1
120	424			TEAC;TBAC	13;13	1	1
121	424			TEAC;TBAC	15;15	1(tt)	1(tt)
122	Sic50			TEAC;TBAC	10;10	2-3	1
123	Sic50			TEAC;TBAC	15;15	4	1
124	406			TEAC;TBAC	10;10	3-4	1
125	-	iPrCA	100	TEAC;TBAC	10;10	2-3	0
126	Sic50	iPrCA	50	TEAC;TBAC	10;10	4	4
127	Sic50	iPrCA	50	TEAC;TBAC	15;15	4	4
128	406	iPrCA	50	TEAC;TBAC	6;6	1-2	0-1
129	406	iPrCA	50	TEAC;TBAC	10;10	4	3-4
130	406	iPrCA	25	TEAC;TBAC	6;6	1-2	1
131	406	iPrCA	25	TEAC;TBAC	10;10	3-4	3-4
132	424	nBuCA	25	TEAC;TBAC	13;13	4	4
133	424	nBuCA	25	TEAC;TBAC	15;15	4	4

TEACのAp/Po比は2.25。TBACのAp/Po比は3.75。

【0067】

【表6】

表5：シアノアクリレート／モノマー／可塑剤成分含有混合物の引張り剪断強度

No.	CA接着剤			可塑剤成分		引張り剪断強度 [N/mm]			
	ベースモノマー	モノマー	$\Sigma$ モノマー中のCoM%	可塑剤	Conc. [%]	Perspex	PC	PVC	GBMS
C1	424	-	-	-	-	SF	7.5	SF	16.1
54	416	nBuCA	25	TEAC	25			SF	
56	416	nBuCA	50	TEAC	25	SF	6.1	SF	15.8
58	424	nPrCA	25	TEAC	20			SF	
61	424	nBuCA	25	TEAC	25		7.6	SF	14.5
63	424	nBuCA	25	TEAC	30		7	SF	

【0068】

【表7】

表6：可塑剤の極性パラメーター

可塑剤	Ap/Po	CA/CoM配合物での可塑化効果	以下の番号の実施例間の比較に基づく	
			表2	表3
PEryTBnz	1	-	27	95;109-112
TMeTrm	1	+	31;32	93;94
DEGDB	2	+	24;25	73-78
DEtMlo	2.5	+	19;20	86;87
TEAC	2.25	+	34-36;38-41;43-45	47-51;54-64;67;69;71
BzBuPht	2.5	+	28	117;118
DPGDB	3	+	25;26	79-83
DEtAdp	4	+	16-18	84;85
TBAC	3.75	+	37;42;46	52;53;65;66;68;70;72
DMeSbc	5	+	15	97-100
DBuAdp	6	-	22	101-104
EtCpr	7	-	23	88;105-108
DOcPht	8	-	29;30	89-91
TOcTrm	8	-	33	113-116

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

【 表 8 】

表 7 : 貯蔵安定性「貯蔵寿命」のデータ

No.	Vics.初期 [mPas]	Visc. 3d後,82°C [mPas]	比 (Visc <sub>3d, 82°C</sub> /Vics <sub>初期</sub> )	EPDM発泡ゴム への取り付け 時間(秒)
C1 (対照)	114	270	2.37	6
48	35.4	107	3.0	8
54	625	1320	2.11	8
59	42.5	98.3	2.31	7
61	44.4	124	2.79	22
62	38.1	80.3	2.1	
63	39.9	156	3.91	26
75	740	1380	1.86	21
80	684	1210	1.77	15

10

【 0 0 7 0 】

(結果の考察)

表 1 は、商品としてのシアノアクリレート接着剤配合物またはモノマー単体で得られた結果を記載する。これらの組成物は本発明の範囲内ではない。表 1 から分かるように、全ての硬化材料は、柔軟性試験を実施すると、0 あるいは 0 ~ 1 の悪い評価であった。柔軟性の評価は手順の最初の工程で求められたので、さらなる試験工程を実施する必要はなかった。表 1 は切断試験、すなわち前記の柔軟性の試験における最初の工程に関する。

20

【 0 0 7 1 】

表 1 は、単独で用いられたシアノアクリル酸エステルならびに商品としての接着剤に付随する脆さがどのようなものか例示する。(以下の表で製品照会記号により参照される全ての接着剤は、アイルランド、ダブリンのタラー(Tallaght)にある Loc t i t e (I r e l a n d) L i m i t e d から、その製品照会記号で入手できる。)モノマーおよび接着剤配合物の全ては、硬化して脆い材料を生成することが見出された。

【 0 0 7 2 】

表 2 は、それぞれに示された量の指定された可塑剤成分が前記のように添加された C A モノマーおよび商品としてのシアノアクリレート接着剤配合物を示す。表 2 に含まれる実施例のほとんどで、添加された可塑剤成分は、可塑化されていない表 1 の組成物に比べて、大きく柔軟性を向上させることはない。これは、例えば次の実施例から知ることができる：1 ~ 1 1 ; 1 5 ~ 1 7 ; 1 9 ; 2 2 ~ 2 4 ; 2 6 ; 2 7 ; 2 9 ~ 3 7 ; 4 2 ; 4 3。表 2 の特定の実施例は表 1 の対照組成物に比べて初期に(1日後)ある程度のより大きな柔軟性を示すが、これは非常に長くは続かないことが多く、一定期間(10週間)の後に脆くなることを見出されることが多い：例えば、実施例 2 0 ; 2 5 ; 2 8 ; 3 8 ; 4 1 ; 4 4 ~ 4 6。長続きする柔軟化(10週間後)は、極めてわずかな場合にだけ見出される：実施例 1 2 ~ 1 4 ; 1 8 ; 2 1。望ましい柔軟性を示す組成のいくつかは、望ましい透明性を示さず、前記の濁り度試験で、( t )、( t t ) または ( t t t ) と評価されている。

30

40

【 0 0 7 3 】

表 3 : 特定の C A / 可塑剤成分混合物は、低級シアノアクリレートベースモノマーに加えて、ある量の高級同族体 C A モノマー(コモノマー)が含まれる場合(表中「コモノマー」あるいは「C o M」と表されている)、柔軟なままであることを見出された。表 3 を注意深く考察すれば、柔軟性が長続きする配合物を調製するための基準を選択することができる。特に、表 3 から、適切なコモノマーには次のものが含まれることを認めることができる：n - プロピルシアノアクリレート、n - ブチルシアノアクリレート、n - ヘキシルシアノアクリレート、イソ - プロピルシアノアクリレート、イソ - ブチルシアノアクリレ

50

ートおよび *sec*-ブチルシアノアクリレート。表3では、10～100%（配合物中のCAモノマー分率を表す）のモノマー濃度が用いられた。（表3の組成物の全てが本発明の範囲内にあるわけではないことに注意すべきである。）濃度10%は、最適な柔軟性を維持するには小さすぎるようである（少なくとも幾分か脆くなることを見出されることがある）；実施例117を参照。

#### 【0074】

表3の続きは、モノマーがメトキシメチルシアノアクリレートである場合（9006製品におけるように）、モノマー単独では硬化して脆いポリマーとなるが、可塑剤成分の添加により、認められる如何なる濁りもなしに、劇的に柔軟性が向上することを示している。組成物にモノマーと可塑剤成分の両方が存在しても非常に望ましい配合物を与える（No. 204～205を参照）。表3の続きの部分はまた、MeCAはベースモノマーとして使用するのに適さないことを示している。前記のMeCA；MeCAおよび可塑剤；MeCAと、可塑剤およびモノマーの両方；を含むどの配合物（206～212または216から221）も望ましい柔軟性を示していない。9006をモノマーとするEtCAも望ましい特性を示さなかった。

10

#### 【0075】

表4：比較的高濃度のモノマーでも、必ずしも最適な柔軟性が得られるわけではなく、例えば本発明の組成物に含ませるのに適切なモノマーであると認められた成分が100%の場合でもそうである。表4の実施例122；125および126の比較は、モノマーブレンド物を含む組成物だけが柔軟性を示すことを例示している。接着剤/可塑剤成分あるいはモノマー/可塑剤成分の混合物は最適な結果を示していない。前記の考察から、モノマーの最適な濃度は一般に、全モノマーの約12%と約75%の間、好ましくは約15%と約50%の間であろうと結論できる。

20

#### 【0076】

可塑剤成分：極性パラメーターが特定の範囲内の可塑剤だけが、可塑剤成分として用いられた場合、硬化接着剤を確実に柔軟にすることが見出された。表6は、表2および3の間での配合物を比較した、いくつかの可塑剤のAp/Po比を示す。TEACとTBACのAp/Po比は、2.25と3.75である。表6から、1と6未満の間、特に2～5の間の比をもつ可塑剤が、本発明の組成物に用いられた場合に、柔軟なポリマー材料が得られることが明らかである（「+」および「-」の記号は、表3における柔軟な配合物の例を表す）。DBuAdp、EtCpr、DocPhit、TOTrmなどの、Ap/Po比が6より大きい可塑剤は望ましい効果を示すようには見えない。

30

#### 【0077】

実施例（表3）73；84；86；92；（表4）128；130は、組成物の12質量%までの可塑剤成分の濃度では、十分でないことを示している。可塑剤成分の適切な量は、配合物の約15から約40質量%、適切には約20から約30質量%であると確定された。

#### 【0078】

本発明の組成物の可塑剤成分として、1種より多い可塑剤を用いることもできる。表4には、2種の可塑剤が用いられた本発明の組成物の実施例が列挙されている。実施例119～124は、用いられた接着剤配合物に対する対照としての役目を果たす。実施例125は、用いられたモノマーに対する対照としての役目を果たす。

40

#### 【0079】

本発明による組成物は透明であり、特に表3および4から分かるように、硬化して透明なポリマー材料となる。硬化試料には濁り、白化あるいはヘーズは全く認められなかった。さらに、本組成物は無色である。このことは、本発明のもののような組成物を購入する多くの買い手が、液体の状態でも硬化した接着剤でも、透明で無色の接着剤を期待することから、重要な考察である。

#### 【0080】

表5は、前記の方法に従って測定された、本発明の範囲内の特定の例示的配合物の引張り

50



剪断値を示す。商品としてのCA配合物（C1と名づけられている）の引張り剪断値が、比較のために対照として表に含まれている。表5のデータは、本発明の配合物のポリマーは対照配合物のポリマーと同等の引張り剪断強度をもつことを示している。

【0081】

表7は、上に列挙されたいくつかの配合物に対する安定性/貯蔵寿命のデータを与える（全ての配合物は、10週間後でも液体のままであり、見た目に粘度変化がないことが見出された）。加速エージング試験 - すなわち高温での保管が、室温での長期保管の代替として実施された。ファントホッフの法則により、82 °Cでの3日は、室温での約730日に相当するであろうと考えられ（ファントホッフの法則は、10 °Cの温度増加により反応速度はほぼ3倍に増加することを述べている。接着剤のエージングはこの法則に従い、また室温と82 °Cの間の温度差は約60 °Cであるから、その計算は3日 × (3<sup>6</sup>) = 729日となる）、試料の貯蔵寿命は室温では少なくとも2年であろうと結論できる。

10

【0082】

さらに、本発明の組成物の（前記の方法により求められた）貯蔵寿命は、通常の標準的なCA接着剤の貯蔵寿命と同等に良好であることが見出された。表7は、高温での保管結果を示す。粘度の増加は少なく、そのまま用いた対照と同等である（詳細な説明は表7を参照）。2年を超える貯蔵寿命を想定できる。本発明による試料の取り付け時間も、表7に記録されている。全ての試料は数十秒以内に硬化し、瞬間接着剤としてそれらが有用であることを示している。

【0083】

本発明の全範囲は特許請求の範囲により定められる。

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
11 July 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/053666 A1**

- (51) International Patent Classification: **C09J 4/00**
- (21) International Application Number: PCT/IE01/00156
- (22) International Filing Date:  
19 December 2001 (19.12.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
01650001.9 8 January 2001 (08.01.2001) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): **LOC-TITE (R & D) LIMITED** [IE/IE]; Tallaght Business Park, Whiteshown, Dublin 24 (IE).
- (72) Inventor; and  
(75) Inventor/Applicant (for US only): **MISIAK, Haans, Roland** [DE/IE]; 22 Cypress Avenue, Brookwood, Schalarstown Road, Dublin 13 (IE).
- (74) Agents: **LANE, Cathal, Michael** et al.; Tomkins & Co., 5 Dartmouth Road, Dublin 6 (IE).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GH, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, NI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**  
— with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 02/053666 A1

(54) Title: CYANOACRYLATE COMPOSITIONS CURABLE TO FLEXIBLE POLYMERIC MATERIALS

(57) Abstract: A cyanoacrylate composition comprising (i) at least one lower cyanoacrylate monomer component selected from ethyl cyanoacrylate or methoxy ethylcyanoacrylate; (ii) at least one higher cyanoacrylate monomer component in an amount greater than 12 % by weight based on the total weight of the combination of the lower cyanoacrylate monomer and the higher cyanoacrylate monomer and (iii) a plasticiser. The higher cyanoacrylate monomer and the plasticiser are chosen from certain ones. The compositions are to give flexible polymeric materials which are desirably also transparent.

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

Cyanoacrylate Compositions Curable To Flexible Polymeric MaterialsField of the Invention

5 This invention relates generally to the field of cyanoacrylate (CA) compositions, in particular those useful as adhesives compositions. The present invention is particularly concerned with providing cyanoacrylate compositions which cure to give flexible polymeric materials, for example compositions which when cured form a flexible bond between substrates or which can be used to seal gaps, cracks etc.

10

Background to the Invention

Cyanoacrylates have been known for a long time. Their use particularly as instant adhesives has been well documented with a huge amount of research directed towards identifying cyanoacrylate compositions for specific end use applications. The use of CAs extends across the fields of mechanical, electrical, medical, automotive, consumer industries and many other fields. A very great number of applications in these fields are well known and are not described in detail here.

20 One observed phenomenon with cyanoacrylate formulations is that they tend to cure to form relatively brittle polymeric materials. This is an undesirable property for certain applications where a degree of flexibility in the polymeric material is desired. Such applications include bonding flexible materials where a degree of flexibility in the bond to match the flexibility of the material is desired. Such flexible materials include textile materials, flexible plastics, elastomeric materials, films, and other flexible materials such as rubber. It is also desirable to have a flexible polymeric material in applications where the polymeric material may be subjected to varying forces in its end-use application. For example if the polymeric material has bonded together two substrates, the substrates may not remain in an undisturbed condition but may be subject to external forces, for example where the substrates form part of a moving object, or part of a stationary object which is subjected to one or more continuous or occasional forces from

25

30

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

other moving objects. It is desirable that cyanoacrylate compositions could be used to form flexible polymeric materials of any desired shape or for any desired use such as in coating, producing films, layers etc.

5 Accordingly much effort has been directed to providing cyanoacrylate formulations which cure to form a flexible polymeric material. One of the approaches to overcoming the brittleness of polymerised cyanoacrylate adhesives has been to plasticise the composition. In the literature a distinction has been made between internal and external plasticisation. Internal plasticisation in a cyanoacrylate polymer has been described as  
10 being obtainable by the use of monomer mixtures. The use of mixtures of cyanoacrylate monomers is thought to result in a more flexible polymeric material when the monomer mixture is cured. Indeed one review by G.H. Millet entitled "Structural Adhesives - Chemistry and Technology", Plenum Press, New York (1996) adopts this internal and external plasticisation terminology and reports certain manufacturers selling mixed  
15 monomer adhesives for elastomer or plastic bonding. A second approach has been to incorporate what are termed as "external plasticisers" in cyanoacrylate compositions. External plasticisation is achieved by incorporating in the cyanoacrylate composition a component which imparts the desired flexibility to the polymerised material. The flexibility is generally described as being achieved as a compromise as deleterious  
20 effects to other desirable properties such as slower cure speeds, lower bond strength and often opacity of cured material may result due to the presence of external plasticiser.

Many external plasticisers show only an initial effect so that when the composition is first polymerised the polymeric material formed is relatively flexible. With many  
25 plasticisers however ageing of the polymeric material (often a bond) reveals that the flexibility initially imparted to the material by incorporation of the plasticiser is lost as time passes. Accordingly with many of the known plasticisers the polymeric material becomes brittle over a relatively short period, for example a number of weeks, and the initial desired flexibility is lost. Furthermore it has been noted that using internal  
30 plasticisation may suffer from the same drawback.

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

An alternative approach to overcoming the flexibility deficiency in the polymerised material has been to develop high molecular weight cyanoacrylate monomers. These polymers are thought to polymerise to form polymers which exhibit greater internal flexibility. Such monomers however are relatively expensive to manufacture and have not generally received wide-spread acceptance for large scale applications.

US Patent No. 2,776,232 (Shearer and Coover) refers to overcoming the identified problem of brittleness in polymeric materials prepared from cyanoacrylate monomer mixtures of at least two different  $\alpha$ -cyanoacrylates. The mixed cyanoacrylate monomer compositions are described as being formed by individually de-polymerising the desired monomer from its polymer or de-polymerising a mixed polymer to give a mixed monomer. The '232 patent describes including a plasticiser such as tricresyl phosphate to give a low melting and readily depolymerised polymer so as to allow ease of obtention of the monomer(s). Other uses of plasticiser are not mentioned. The '232 regards that the mixture of the polymers in the composition result in adhesive bonds which are considerably more flexible after polymerization than are the bonds of homopolymers of  $\alpha$ -CAs. No data is supplied to support the assertion of increased flexibility in the polymeric bond or the polymer itself. It is not believed that the compositions proposed in the '232 patent sufficiently solve the brittleness problem associated with the polymerised cyanoacrylate material to allow compositions exhibiting desired properties to be made reliably. In particular it is thought that any flexibilisation achieved will not be maintained over time.

US Patent No. 2,784,215 (Joyner) refers to compositions including alkoxy alkyl or thioalkoxyalkyl esters of  $\alpha$ -cyanoacrylic acid. The monomers proposed by the '215 patent are also suggested as being miscible with alkyl  $\alpha$ -cyanoacrylates such as methyl  $\alpha$ -cyanoacrylate to give compositions which form high strength bonds with alleged excellent ageing properties and flexibility characteristics which are desired as being better than those demonstrated by the alkyl  $\alpha$ -cyanoacrylate bonds and not as good as those properties exhibited by the monomers which are the subject of the '215 patent.

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

US Patent No. 4,364,876 (Kimura et al) is directed to, what was at the time, a novel 2-cyanoacrylate monomer. The '876 patent also refers to the use of the monomers provided with more conventional 2-cyanoacrylate monomers. The '876 patent refers generally to the addition of a plasticiser which may result in a flexible cured product.

5 This flexible cured product is described as being obtainable by adding dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, trioctyl trimellitate, dioctyl adipate, dioctyl glutarate in an amount of 0 - 50% by weight based on the weight of the 2-cyanoacrylate.

US Patent No. 2,784,127 (Joyner and Coover) is directed to the problem of overcoming  
10 brittleness found in the polymer of cyanoacrylate monomers. The '127 patent is particularly directed to addressing the problem of objectionable bond failure after ageing. The patent refers to adhesive compositions composed of monomeric  $\alpha$ -cyanoacrylate esters and refers to the possibility of mixtures of the monomeric  $\alpha$ -cyanoacrylate esters being used. The patent refers to using ester plasticisers of defined  
15 types in an amount from 1-20% by weight and in particular from about 1 - 5% by weight.

While Millet refers to internal and external plasticisation, the '127 patent makes no distinction between internal and external plasticisation. The provision of a small amount  
20 of butyl cyanoacetate to flexibilise the polymeric material is employed in Examples 3, 4 and 8 in addition to the cyanoacrylate monomer component. Examples 5 - 7 and 9 - 11 are directed to the use of a monomeric cyanoacrylate together with an external plasticiser. The '127 patent does not supply any quantitative data to support the contention that a more flexible bond is achieved. It is not believed that the '127 patent  
25 teaches how to reliably formulate a cyanoacrylate composition which yields a polymeric material which demonstrates the type of flexibility described in the opening passage of the '127 patent as being desirable when polymerised, and indeed after a period of ageing of at least a few weeks.

30 US Patent No. 3,699,127 (O'Sullivan et al) is directed to novel plasticisers which are organic ethers, in particular aryl or diaryl ethers, where the aromatic ring of each aryl

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

group is directly bonded to the ethereal oxygen. The plasticisers are referred to as useful in a range of between 0.2% and 15% by weight of the adhesive composition. The desired range is between 0.5% and about 10% by weight. The '127 patent states that above about 15% by weight the presence of the plasticisers can affect adversely the strength of the cured bond.

Further description of plasticisers compositions can be found in UK Patent No. 1 529 105. The UK '105 patent is directed to the problem of providing an adhesive formulation which combines the rapid bonding associated with cyanoacrylate with reduced and controlled bond strength along with the ability to be readily debonded when desired. The composition proposed in the UK '105 patent is an adhesive composition having at least one polymerisable ester of an  $\alpha$ -cyanoacrylate acid, from 20% to 60% by weight of the composition of a plasticiser which is miscible with the ester and from 0.015% to 0.15% by weight of the composition of a carboxylic acid which is soluble in the ester. While mention of mixtures of monomeric  $\alpha$ -cyanoacrylate esters is made, it is concluded that preferably a single ester is used. The preferred range for the plasticiser is 30% to 40% by weight.

US Patent No. 3,961,966 (Brinkmann et al) relates to cyanoacrylate compositions comprising plasticisers which are monocyclic or bicyclic lactones having from 3 to 20 carbon atoms and having from 4 to 7 members in the lactone ring.

A further cyanoacrylate-based adhesive composition which is described as having reduced adhesion to the skin is described in US Patent No. 4,444,933 (Columbus et al). The composition contains a 2-cyanoacrylate ester, a vinyl chloride/vinyl acetate copolymer and optionally plasticiser. A similar disclosure appears in UK Patent No. 2 268 503 B which again relates to cyanoacrylate adhesive compositions having reduced adhesion to the skin. The composition includes a 2-cyanoacrylate, an anionic polymerization accelerator which is least one of an aliphatic alcohol and various aliphatic carboxylic acid esters.

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

US Patent No. 5,716,607 (Byram et al) discloses a method for inhibition of late radiation induced skin damage during treatment with ionising radiation. The '607 patent is concerned with the provision of a biocompatible polymeric layer over the surface of the skin to be exposed to the radiation. Cyanoacrylates are preferred monomers for formation of the polymeric layer with n-butyl cyanoacrylate being the preferred and only exemplified monomeric material employed. Addition of a biocompatible plasticiser is also disclosed.

WO 99/18950 discloses mixed alkyl cyanoacrylate compositions which are for topical application onto intact or broken skin and which exhibit sufficient flexibility on curing to allow the integrity of the polymerised material to remain while bonded to the skin. The document describes in general the desirability of non-inclusion of plasticisers to impart the desired flexibility, and aims instead to provide a mixture of CA esters which when polymerised form a polymeric material with the desired flexibility characteristics. In particular the document refers to the addition of a sufficient amount of a C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> alkyl cyanoacrylate ester to a C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl cyanoacrylate ester so as to form a flexible CA polymer on mammalian skin without the need for a plasticiser. While the document describes the desirability to avoid the addition of plasticisers a number of biocompatible plasticisers are referenced. Exemplified are compositions containing n-butyl and n-decyl cyanoacrylate. Plasticiser (dioctylphthalate) is used in a composition together with n-butyl cyanoacrylate as a comparative formulation. Referenced in WO 99/18950 is US Patent No. 5,480,935 (Greff et al) which describes cyanoacrylate compositions comprising at least one C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alkyl cyanoacrylate, a biocompatible plasticiser and SO<sub>2</sub> as a polymerisation inhibitor for application to the skin. Examples of biocompatible plasticiser are given.

While many broad disclosures relating to the potential use of two or more cyanoacrylate esters to "internally" flexibilise the resultant polymeric material when the monomer mixture is polymerised and attempts have been made to provide "external plasticisers" which can suitably flexibilise the resultant polymeric material, no specific proposal has been taught or suggested which would identify adhesive compositions which more



WO 02/053666

PCT/EE01/00156

regularly and more reliably achieve the desired result. Accordingly it is desirable to provide an adhesive composition based on a cyanoacrylate which may be cured to a polymeric material which demonstrates a desired flexibility.

- 5 A further desirable result not addressed to any great extent in those documents discussed above is a clear polymerised material. Many end users have a preference for a cyanoacrylate composition which is clear (transparent) and colourless and also prefer to find that the resultant polymeric material is clear (transparent) and colourless also. This is particularly desirable if transparent materials are to be bonded. It is also desirable
- 10 where excess adhesive for example adhesive squeezed from a gap between substrates or applied on surfaces should not be visible.

In view of the desired properties discussed above, and in view of the previous various attempts to address some of the deficiencies of cyanoacrylate adhesives, it would be

15 desirable to provide cyanoacrylate compositions which cure to a polymeric material of desired flexibility both initially and on ageing, which do not have significant deterioration of other desired properties and which are colourless pre- and post-cure.

#### Summary of the Invention

20

The present invention provides a cyanoacrylate composition comprising:

- (i) at least one lower cyanoacrylate monomer component selected from ethyl cyanoacrylate or methoxy ethylcyanoacrylate;
- 25 (ii) at least one higher cyanoacrylate monomer component in an amount greater than 12% by weight based on the total weight of the lower cyanoacrylate monomer and the higher cyanoacrylate monomer and which is selected from the group consisting of
- 30 n-propyl-cyanoacrylate, iso-propyl cyanoacrylate, n-butyl- cyanoacrylate, sec-butyl- cyanoacrylate, iso-butyl-cyanoacrylate, tert-butyl-cyanoacrylate, n-pentyl-cyanoacrylate, 1-methyl-butyl- cyanoacrylate (also referred to as iso-pentyl-

WO 02/05366

PCT/IE01/00156

- cyanoacrylate), 1-ethyl-propyl- cyanoacrylate, neopentyl- cyanoacrylate, n-hexyl- cyanoacrylate, 1-methyl pentyl- cyanoacrylate (also referred to as isohexyl- cyanoacrylate), n-heptyl- cyanoacrylate, n-octyl- cyanoacrylate, n-nonyl- cyanoacrylate, n-decyl- cyanoacrylate, n-undecyl- cyanoacrylate, n-dodecyl- cyanoacrylate, cyclohexyl- cyanoacrylate, benzyl- cyanoacrylate, phenyl- cyanoacrylate, tetrahydrofurfuryl- cyanoacrylate, allyl cyanoacrylate, propargyl- cyanoacrylate, 2-butenyl- cyanoacrylate, phenethyl- cyanoacrylate, chloropropyl- cyanoacrylate, ethoxyethyl- cyanoacrylate, ethoxypropyl- cyanoacrylate, ethoxy isopropyl- cyanoacrylate, propoxyethyl- cyanoacrylate, isopropoxyethyl- cyanoacrylate, butoxyethyl- cyanoacrylate, methoxypropyl- cyanoacrylate, methoxy isopropyl- cyanoacrylate, methoxy butyl- cyanoacrylate, propoxymethyl- cyanoacrylate, propoxy ethyl- cyanoacrylate, propoxy propyl- cyanoacrylate, butoxymethyl- cyanoacrylate, butoxyethyl- cyanoacrylate, butoxypropyl- cyanoacrylate, butoxyisopropyl- cyanoacrylate, butoxy butyl- cyanoacrylate, iso-nonyl- cyanoacrylate, iso-decyl- cyanoacrylate, cyclohexyl methyl- cyanoacrylate, naphthyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-ethoxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-propyloxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-butyloxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-pentyloxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-hexyloxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-ethoxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-propyloxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-pentyloxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-hexyloxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-butyloxy butyl- cyanoacrylate, 2-(2'-ethoxy)-butyloxy butyl- cyanoacrylate, 2-(2'-butyloxy)-butyloxy butyl- cyanoacrylate, 2-(3'-methoxy)-propyloxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(3'-methoxy)-butyloxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(3'-methoxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(3'-methoxy)-butyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-ethoxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-ethoxy butyl- cyanoacrylate;
- 30 (iii) at least one plasticiser component comprising at least one ester group containing plasticiser, the plasticiser component being miscible in a mixture of component (i) and

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

component (ii) and being present in the composition in an amount within the range of between about 15 to about 40% by weight of the composition, and having an Ap/Po ratio in the range of about 1 to less than about 6 provided that pentaerythritoltetrabenzoate is not the sole plasticiser.

5

More particularly it is desirable that the composition of the invention is as detailed above except that the plasticiser component has an Ap/Po ratio of from about 1.25 to less than about 6 including also trimethyl trimellithate.

10 It has been surprisingly discovered by the present inventor that a careful selection of particular components for inclusion in the cyanoacrylate composition together with careful selection of the amounts of the components within certain defined parameters can result in a more regularly and reliably achievable flexible cured adhesive product which meet also the other desired criteria. The experimental data given below confirms  
15 the necessity to carefully select the components of the composition and the amounts of the components in order to achieve the desired characteristics in the polymerised material.

The compositions of the present invention demonstrate the desired properties referred to  
20 above and in addition show homogeneity.

When used to describe the ester group containing plasticisers for inclusion in compositions of the present invention the Ap/Po ratio is calculated for the purposes of the present invention as follows:

25 the total number of aliphatic CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> and CH groups (which are not part of a carbonyl group) divided by the total number of ester groups. This property ratio is an adaptation of a property ratio discussed by Alan S. Wilson, "Plasticisers -Principles and Practice", Book 585 by the Institute of Materials, London (1995 - see Section 1.7).

30 While good results are achieved with compositions containing plasticiser with an Ap/Po ratio of the plasticiser molecule in the range of about 1 to less than 6, it has been found

WO 02/053666

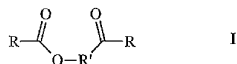
PCT/IE01/00156

that compositions of the invention where the Ap/Po ratio of the plasticiser is in the range of about 1.25 to about 5 such as from about 2 to about 5 more particularly from about 2 to about 4 give particularly desirable flexibility characteristics, while not deleteriously affecting other desirable properties of the cured composition such as for example bond strength and shelf life. A more restricted range where useful plasticiser may be found is where the Ap/Po ratio is from about 2 to about 4. Where more than one plasticiser is utilised it is desirable that they each independently have the desired Ap/Po ratio though the present invention requires that only one of the plasticisers has the desired Ap/Po ratio.

The amount of the plasticiser component in the composition has been determined as critical. Amounts up to 12 % by weight of the composition do not result in the desired properties. Very high amounts of plasticiser component deleteriously affect cure speeds and bond strength so that it appears that the desired flexibility can be achieved in the cured compositions if amounts less than about 40% by weight of the composition are utilised. Good results have been observed where the plasticiser component is present in amounts from about 20 to about 30% by weight of the composition.

The skilled person will know which plasticiser components are to be employed in the compositions of the present invention. The Ap/Po ratio can be determined without any experimentation as only the structural formula of the plasticiser is required for the calculation of the ratio.

The plasticiser is suitably selected from at least one of alkylene glycol diesters or hydroxy carboxylic acid esters. (Oligo) alkylene glycol diesters of Formula I are useful:

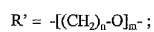


wherein:

each R is independently phenyl or hydroxyphenyl;

WO 02/053666

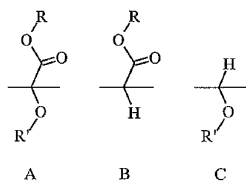
PCT/EE01/00156



n is an integer from 1 to 4; and

m is 1 or 2.

- 5 Useful hydroxy carboxylic acid esters include those wherein the structural formula of the plasticiser contains one or more moieties of "B" or "C" below, but at least one moiety "A". The two remaining free valences (at both ends of the molecule) are saturated either with -H or -CH<sub>3</sub>.



10

wherein:

R is -CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -propyl, -iso-propyl, -butyl, -iso-butyl, -sec.-butyl, -tert.-butyl;  
and

R' is -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, -C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

- 15 In the case of more than one R group in a molecule, R is independently selected from those moieties above i.e. each R group does not have to be the same. The same is true also for R' where there is more than one R'.

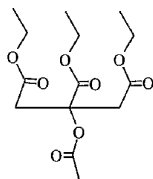
20

25

WO 02/05366

PCT/IE01/00156

Examples of a hydroxy carboxylic acid esters is a citrate ester:



B A B

Thus the molecule would correspond to "H-B-A-B-H" (H = hydrogen terminus).

5

Other examples are esters of the following species:

isocitric acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glyceric acid and glycolic acid.

Suitable plasticisers for incorporation in the plasticiser component include the following

10 trimethyl trimellitate, diethylene glycol dibenzoate, diethyl malonate, triethyl-O-acetyl citrate, benzylbutyl phthalate, dipropylene glycol dibenzoate, diethyl adipate, tributyl-O-acetyl citrate, dimethyl sebacate, and combinations thereof.

Plasticisers which have contributed to polymeric materials demonstrating particularly

15 good properties include tributyl-O-acetyl citrate (TBAC), triethyl-O-acetyl citrate (TEAC), dipropylene glycol dibenzoate (DPGDB) and diethylene glycol dibenzoate (DEGBD).

Combinations of two or more of the exemplary components of the formulations of the

20 present invention may be utilised. In the case of the plasticiser component it has been found that combinations of two or more plasticisers within those identified as being useful in the present invention may be used. In particular the following combination of plasticisers may be used : tributyl-O-acetyl citrate and triethyl-O-acetyl citrate.

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

It has been found that certain concentrations of the higher cyanoacrylate monomer component (or, the "co-monomer") within the composition does not achieve the desired flexibility in the cured product over time. The co-monomer may be considered to be a higher homologue of the lower cyanoacrylate monomer component. It is desired that the amount of the co-monomer in the composition is greater than or equal to about 15% by weight based on the combined weight of the lower cyanoacrylate monomer (the "monomer") and the co-monomer. Similarly high amounts of the co-monomer are undesired and compositions containing only the co-monomer used in the present invention do not necessarily show optimal results. Accordingly it is desired that the amount of co-monomer is within the range of from about 15 to about 75% by weight based on the combined weight of the monomer and the co-monomer. Desirable results are achieved with amounts of co-monomer within the range from about 17 to about 70% by weight based on the combined weight of the monomer and the co-monomer such as from about 17 to about 50%. An amount of from about 17 to about 45% by weight based on the combined weight of the monomer and the co-monomer may be used.

Suitably the co-monomer is selected from the group consisting of:  
n-propyl-cyanoacrylate, iso-propyl cyanoacrylate, n-butyl- cyanoacrylate, sec.-butyl-  
cyanoacrylate, iso-butyl-cyanoacrylate, tert-butyl-cyanoacrylate, n-pentyl-  
cyanoacrylate, 1-methyl-butyl- cyanoacrylate (also referred to as iso-pentyl-  
cyanoacrylate), 1-ethyl-propyl- cyanoacrylate, neopentyl- cyanoacrylate, n-hexyl-  
cyanoacrylate, 1-methyl pentyl- cyanoacrylate (also referred to as iso-hexyl-  
cyanoacrylate), n-heptyl- cyanoacrylate, n-octyl- cyanoacrylate, n-nonyl- cyanoacrylate,  
n-decyl- cyanoacrylate, n-undecyl- cyanoacrylate, n-dodecyl- cyanoacrylate,  
cyclohexyl- cyanoacrylate, benzyl- cyanoacrylate, phenyl- cyanoacrylate,  
tetrahydrofurfuryl-cyanoacrylate, allyl cyanoacrylate, propargyl- cyanoacrylate, 2-  
butenyl- cyanoacrylate, phenethyl- cyanoacrylate, chloropropyl- cyanoacrylate,  
ethoxyethyl- cyanoacrylate, ethoxypropyl- cyanoacrylate, ethoxy isopropyl-  
cyanoacrylate, propoxyethyl- cyanoacrylate, isopropoxyethyl- cyanoacrylate,  
butoxyethyl- cyanoacrylate, methoxypropyl- cyanoacrylate, methoxy isopropyl-  
cyanoacrylate, methoxy butyl- cyanoacrylate, propoxymethyl- cyanoacrylate, propoxy

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

ethyl- cyanoacrylate, propoxy propyl- cyanoacrylate, butoxymethyl- cyanoacrylate, butoxyethyl- cyanoacrylate, butoxypropyl- cyanoacrylate, butoxyisopropyl- cyanoacrylate, and butoxy butyl- cyanoacrylate. While the above co-monomers have been listed as a group for convenience the skilled artisan can select desirable ones for use in any particular composition with a selected end use.

Suitable co-monomers have been identified as isopropyl cyanoacrylate, n-butyl cyanoacrylate, sec-butyl cyanoacrylate, n-propyl cyanoacrylate, isobutyl cyanoacrylate, and n-hexyl cyanoacrylate.

Compositions of the present invention prepared and which contain particularly ethyl cyanoacrylate have demonstrated useful properties.

Desired combinations of CA's within the present invention include ethyl cyanoacrylate as monomer with n-butyl cyanoacrylate as co-monomer. In one embodiment of the invention this latter combination of monomer or co-monomer together with at least one of triethyl-O-acetyl citrate or diethyleneglycol dibenzoate as plasticiser, yield compositions which are desired, particularly where the plasticiser component is in the range of 20 to 30% by weight of the composition.

Typically the lower alkyl CA will be present in the composition in amounts from about 20 to about 70% by weight of the total composition.

Other components which may be added to the compositions of the present invention include thickening agents (polymers), tougheners (e.g. rubber-like materials, core-shell polymers) adhesion promoters, dyes, pigments, fluorescence markers, fixture time accelerators like crown-ethers, calixarenes, cyclodextrine-derivatives, polyethers and derivatives thereof as well as thixotropic agents e.g. silica.

Important additional components include thickeners such as polymethylmethacrylate (PMMA) or polyvinyl acetate in amounts from about 1 to 15% by weight of the



WO 02/053666

PCT/IE01/00156

composition. Loctite Products 424, 406, 416, and Sicomet 50 used in the Examples below all contain between about 4% and about 10% by weight of the composition of PMMA.

5 The invention also relates to a reaction product formed by curing of a composition according to the present invention. Also provided is a method of production of a composition according to the present invention comprising the step of admixing the lower cyanoacrylate component, the higher cyanoacrylate component and the plasticiser component under conditions which do not cure the composition.

10

The compositions of the invention may be used to bond substrates together, or to coat an article. The components of the invention may be used to form an assembly by applying the composition to at least a portion of the surface on a substrate and bonding a second substrate thereto by mating the substrates under conditions appropriate to cure the composition. Also provided is a coated article formed by applying a composition of the present invention to at least a portion of a surface of the article to form a coating and exposing the composition to conditions appropriate to cure the composition. Desirably the entire surface of the article is coated. The article could for example be wholly within a protective coating formed by the composition.

15

It is appreciated that certain features of the invention, which are, for clarity, described in the context of separate embodiments, may also be provided in combination in a single embodiment. Conversely, various features of the invention which are, for brevity, described in the context of a single embodiment, may also be provided separately or in any suitable subcombination.

20

The words "comprises/comprising" and the words "having/including" when used herein with reference to the present invention are used to specify the presence of stated features, integers, steps or components but does not preclude the presence or addition of one or more other features, integers, steps, components or groups thereof.

25

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

Examples

The following abbreviations are used in the Examples below:

Abbreviations

<u>Adhesive Formulations</u> (available from Loctite (Ireland) Ltd)	406	Cyanoacrylate adhesive <i>Loctite 406</i> (containing ethylcyanoacrylate)
	416	Cyanoacrylate adhesive <i>Loctite 416</i> (containing ethylcyanoacrylate)
	424	Cyanoacrylate adhesive <i>Loctite 424</i> (containing ethylcyanoacrylate)
	SIC50	Cyanoacrylate adhesive <i>Sicomet 50</i> (containing ethylcyanoacrylate)
	9006	Cyanoacrylate adhesive <i>Sicomet 9006</i> (containing methoxy ethyl cyanoacrylate)

Monomers:

EiCA	ethylcyanoacrylate
iBuCA	isobutylcyanoacrylate
iPrCA	isopropylcyanoacrylate
MeCA	methylcyanoacrylate
nBuCA	n-butylcyanoacrylate
nHxCA	n-hexylcyanoacrylate
nPrCA	n-propylcyanoacrylate
sBuCA	sec-butylcyanoacrylate

5

<u>Elasticisers:</u>			Ap/Po-Ratio
BzBuPht	Benzylbutyl phthalate		2.5
DBuAdp	Dibutyl adipate		6

WO 02/05366

PCT/EP01/00156

DBuSbc	Dibutyl sebacate	8
DCpyAdp	Dicapryl adipate	10
DCpyPht	Dicapryl phthalate	8
DEGDB	Diethyleneglycol dibenzoate	2
DEtAdp	Diethyl adipate	4
DEtGlt	Diethyl glutarate	3.5
DEtMlo	Diethyl malonate	2.5
DEtPnl	Diethyl pimelate	4.5
DiNoPht	Diisononyl phthalate	9
DMeAdp	Dimethyl adipate	3
DMeGlt	Dimethyl glutarate	2.5
DMeSbc	Dimethyl sebacate	5
DOcPht	Dioctyl phthalate	8
DPGDB	Dipropylene glycol dibenzoate	3
DPhE	Diphenyl ether	(not defined - non ester plasticiser)
EiCpr	Ethyl caproate	7
GTOl	Glyceroltrioleate	18
iPrMyr	Isopropyl myristate	16
MeLau	Methyl laurate	12
MeSt	Methyl stearate	18
PETA	Pentaerythritol tetraacrylate	1
PEryTBnz	Pentaerythritoltetrabenzoate	1
PNPGA	Poly (neopentyl glycol adipate)	4
TBAC	Tributyl-O-acetyl citrate	3.75
TCpyTm	Tricapryl trimellithate	8
TEAC	Triethyl-O-acetyl citrate	2.25
THxTm	Trihexyl trimellithate	6
TiPrPhP	Tris(isopropyl phenyl) phosphate	9
TMeTm	Trimethyl trimellithate	1

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

TOcTrm	Triocetyl trimellithate	8
<u>Miscellaneous:</u>		
CA	Cyanoacrylate	
CoM	co-monomer	
conc.	concentration	
d	day(s)	
GBMS	degreased, grit-blasted mild steel	
PC	polycarbonate	
PVC	polyvinylchloride	
SF	substrate failure	
t	slightly turbid	
tt	significantly turbid	
ttt	extremely turbid; opaque (appears white)	
w	week(s)	
visc.	viscosity	

Experimental Procedure

The preparation of cured-CA-specimens was carried out as follows: To about 3.5 g of an adhesive formulation, monomer or monomer composition was added 3 drops of a CA-activator solution (0.5 % 2,2'-dipyridyldisulfide in n-heptane) in a polyethylene (PE) beaker (diameter about 40 mm). A plasticiser component was added in the amounts indicated in the Tables which follow. Where a plasticiser component was added, it was mixed with the monomer, prior to the addition of the cyanoacrylate activator solution.

After 5 seconds the sample is left undisturbed until curing of mixture. Thereafter the cured material can be removed from the PE beaker. This results in a relatively thin disc of the cured composition. Typically the thickness of the cured material is about 2.5 mm to about 3 mm.

15

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

Quantitative determination of Flexibility of Polymerised Material

- After the period of time specified in the particular Example below (1 day or 10 weeks)
- 5 the specimen is cut into strips of approximately 1 mm in width by means of a pair of scissors.

Determination of flexibility (visual inspection):

Observation	Rating
Cured material splinters off while strip is cut with a pair of scissors	0
Cured material can be cut into a strip but has severe cracks, parts splinter off	1
Cured material can be cut into a strip but shows cracks and breaks if bent	2
Cured adhesive can be cut into strip, without any cracks appearing, but strip cracks if bent vigorously	3
Cured adhesive can be cut into strip without any cracks appearing, strip can be bent to and fro many times without any cracks appearing.	4

10

Compositions of the invention should achieve a '3' or a '4' rating preferably a '4' rating.

Test Method for Turbidity (of Polymerised Material)

15

Disc of cured material is judged (by visual inspection) as follows:

Visual test/appearance:	Rating
- Does not appear turbid/hazy and is transparent →	None
- Appears turbid/hazy but still transparent →	"t"
20 - turbid/hazy, not transparent →	"tt"
- extremely turbid; appears intensely white →	"ttt"

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

It is desirable that compositions of the invention do not result in a rating of "t", "tt" or "ttt". The ratings are assigned in parenthesis in the Tables below in the flexibility test columns. Where no turbidity was observed no rating is listed in the Tables. The  
5 turbidity test was carried out after the same periods as the flexibility test i.e. 1 day or 10 weeks. For those Examples where no flexibility test was carried out no turbidity test was carried out either.

Test Method for Tensile Shear Strength (of polymerised material)

10

This test method is based on the following standards:

ASTM D1002: Strength Properties of Adhesives in Shear by Tension Loading (Metal-to-Metal).

15 ASTM D3163: Strength Properties of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading.

ISO 4587 Adhesives - Determination of Tensile Lap-Shear Strength of High Strength Adhesive Bonds.

DIN EN 1465 Adhesives - Determination of Tensile lap-Shear Strength of Rigid-to-rigid bonded Assemblies.

20

Test Method for Shelf Life of Formulation

1. Check if formulation is still liquid after 10 weeks. If not no further testing required.

2. If the formulation is still liquid the viscosity of the liquid is then checked as follows:

25 Measurement of viscosity (cone & plate system; at 20°C). For comparison of samples' viscosities the viscosity after 3 days storage at 82° (in 20 g PE bottle) is divided by the initial viscosity. This viscosity ratio of a certain sample can be compared with the viscosity ratio of the control sample or other samples. The generation of this viscosity ratio enables one to compare different samples' stability (viscosity increase)  
30 independently of their initial viscosities.

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

Experimental Data

The experimental procedures (above) were repeated as necessary to achieve the results set out in the Tables below:

5

Table 1: Cyanoacrylate-monomers & standard grade adhesives (alone - no added plasticiser or co-monomer):

Sample No.	CA-Adhesive	Flexibility (Cutting test)	
		after 1 d	after 10 w
C1	424	0-1	0
C2	STC50	1	0-1
C3	406	0	0
C4	416	0	0
C5	MeCA	0	0
C6	EtCA	0	0
C7	iPrCA	0	0
C8	nBuCA	0-1	0

Table 2: Cyanoacrylate monomers & cyanoacrylate adhesives with added plasticiser component: (Concentration based on weight by weight of the total weight of the composition).

10

Sample No.	Adhesive-Base	Plasticiser		Flexibility after 1 d (turbidity rating)	Flexibility after 10 w (turbidity rating)	Ap/Po Ratio of plasticiser
		Identity	Conc. [%]			
1	EtCA	DCpyAdp	25	1 (tt)		10
2	EtCA	MeLau	25	0 (tt)		12
3	EtCA	THxTrm	25	1 (tt)	0-1 (tt)	6
4	EtCA	TCpyTrm	25	1 (tt)	0-1 (tt)	8
5	EtCA	iPrMyr	25	0 (tt)		16
6	EtCA	GTOI	25	0 (tt)		18

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

7	EtCA	TiPrPhP	25	1-2 (t)	0-1 (t)	9
8	EtCA	DCpyPht	25	1 (tt)		8
9	EtCA	DiNoPht	25	0-1 (tt)		9
10	EtCA	DBuSbc	25	0 (ttt)		8
11	EtCA	MeSt	25	0 (ttt)		18
12	424	DMeGlt	30	4	4	2.5
13	424	DMeAdp	30	4	4	3
14	424	DEtGlt	30	4 (t)	4 (t)	3.5
15	424	DMeSbc	30	2 (tt)	1(tt)	5
16	424	DEtAdp	10	0	0	4
17	424	DEtAdp	25	1-2	1	4
18	424	DEtAdp	30	3-4	3-4(t)	4
19	424	DEtMlo	10	0-1	0	2.5
20	424	DEtMlo	25	4	0	2.5
21	424	DEtPml	30	4 (tt)	3-4 (tt)	4.5
22	424	DBuAdp	30	0-1 (tt)	0 (tt)	6
23	424	EtCpr	30	0 (tt)	0 (tt)	7
24	424	DEGDB	10	0	0	2
25	424	DEGDB	25	4	0-1	2
26	424	DPGDB	25	1 (t)	0 (t)	3
27	424	PEryTBnz	30	0 (tt)	0 (tt)	1
28	424	BzBuPht	30	3 - 4 (t)	2	2.5
29	424	DOcPht	10	0 (tt)	0 (tt)	8
30	424	DOcPht	25	0 (tt)	0 (tt)	8
31	424	TMeTrm	10	0	0	1
32	424	TMeTrm	25	1-2	0	1
33	424	TOcTrm	30	2 (tt)	0 (tt)	8
34	424	TEAC	20	1	0	2.25
35	424	TEAC	25	1-2	1	2.25
36	424	TEAC	30	1-2	1	2.25



WO 02/053666

PCT/IE01/00156

37	424	TBAC	20	0-1 (tt)	0-1 (tt)	3.75
38	Sic50	TEAC	18	3	1	2.25
39	Sic50	TEAC	20	3-4	2	2.25
40	Sic50	TEAC	25	4	2	2.25
41	406	TEAC	20	3-4	0-1	2.25
42	406	TBAC	20	2 (tt)	1 (tt)	3.75
43	416	TEAC	25	1-2	1	2.25
44	iPrCA	TEAC	18	4	0-1	2.25
45	iPrCA	TEAC	20	3	1	2.25
46	iPrCA	TBAC	20	2-3	0	3.75

Table 3; Cyanoacrylate/Co-monomer/Plasticiser component with mixtures of plasticisers:

Sample No.	CA - Adhesive			Plasticiser		Flexibility		Ap/Po Ratio
	Monom. -base	Co-Monom.	% CoM of $\Sigma_{\text{Monomer}}$	Substance	Conc. [%]	after 1 d	after 10 w	
47	Sic50	iPrCA	25	TEAC	20	3-4	3	2.25
48	Sic50	iPrCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
49	Sic50	iPrCA	50	TEAC	20	4	4	2.25
50	406	iPrCA	50	TEAC	20	3-4	3-4	2.25
51	406	iPrCA	25	TEAC	20	4	4	2.25
52	406	iPrCA	50	TBAC	20	3-4	3-4	3.75
53	406	iPrCA	25	TBAC	20	3	3	3.75
54	416	nBuCA	25	TEAC	25	3-4	4	2.25
55	416	nBuCA	33	TEAC	25	3-4	3-4	2.25
56	416	nBuCA	50	TEAC	25	4	4	2.25
57	424	iPrCA	25	TEAC	30	4	4	2.25
58	424	nPrCA	25	TEAC	20	4	4	2.25

WO 02/053666

PCT/JP01/00156

59	424	nPrCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
60	424	nPrCA	25	TEAC	30	4	4	2.25
61	424	nBuCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
62	424	nBuCA	33	TEAC	25	4	4	2.25
63	424	nBuCA	25	TEAC	30	4	4	2.25
64	424	nBuCA	50	TEAC	25	4	4	2.25
65	424	nBuCA	25	TBAC	25	3-4	3-4	3.75
66	424	nBuCA	33	TBAC	25	4	4	3.75
67	424	sBuCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
68	424	sBuCA	25	TBAC	25	3-4	4	3.75
69	424	iBuCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
70	424	iBuCA	25	TBAC	25	4	4	3.75
71	424	nHxCA	25	TEAC	25	4	4	2.25
72	424	nHxCA	25	TBAC	25	4	4	3.75
73	424	nBuCA	25	DEGDB	10	0-1	0	2
74	424	nBuCA	10	DEGDB	25	4	3	2
75	424	nBuCA	25	DEGDB	25	4	3-4	2
76	424	nBuCA	33	DEGDB	25	4	4	2
77	424	nBuCA	60	DEGDB	25	4	4	2
78	-	nBuCA	100	DEGDB	25	4	4	2
79	424	nBuCA	10	DPGDB	25	3	3	3
80	424	nBuCA	25	DPGDB	25	4	4	3
81	424	nBuCA	33	DPGDB	25	4	4	3
82	424	nBuCA	60	DPGDB	25	4	4	3
83	-	nBuCA	100	DPGDB	25	4	4	3
84	424	nBuCA	25	DEtAdp	10	1-2	0	2
85	424	nBuCA	25	DEtAdp	25	4	3-4	2
86	424	nBuCA	25	DEtMlo	10	3	1	2.5
87	424	nBuCA	25	DEtMlo	25	4	3-4	2.5
88	424	nBuCA	33	EtCpr	25	3-4	2-3	7

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

89	424	nBuCA	25	DOcPht	10	0-1	0-1	8
90	424	nBuCA	25	DOcPht	25	1	0	8
91	424	nBuCA	33	DOcPht	25	2-3 (ttt)	2 (ttt)	8
92	424	nBuCA	25	TMeTm	10	1	0	1
93	424	nBuCA	25	TMeTm	25	3-4	3-4	1
94	424	nBuCA	33	TMeTm	25	4	4	1
95	424	nBuCA	33	PEryTBnz	25	0	0	1
96	424	nBuCA	33	DMeSbc	25	4	4	5
97	424	iPrCA	10	DMeSbc	30	3 (tt)	3 (tt)	5
98	424	iPrCA	20	DMeSbc	30	3 (tt)	3 (tt)	5
99	424	iPrCA	50	DMeSbc	30	4	4	5
100	-	iPrCA	100	DMeSbc	30	4	4	5
101	424	iPrCA	10	DBuAdp	30	0 (ttt)	0(ttt)	6
102	424	iPrCA	20	DBuAdp	30	0 (ttt)	0 (ttt)	6
103	424	iPrCA	50	DBuAdp	30	0 (ttt)	0 (ttt)	6
104	-	iPrCA	100	DBuAdp	30	0-1 (t)	0 (t)	6
105	424	iPrCA	10	EtCpr	30	1 (tt)	0 (tt)	6
106	424	iPrCA	20	EtCpr	30	0 (ttt)	0 (ttt)	7
107	424	iPrCA	50	EtCpr	30	2 (tt)	1 (tt)	7
108	-	iPrCA	100	EtCpr	30	3-4	2	7
109	424	iPrCA	10	PEryTBnz	30	0 (ttt)	0 (ttt)	1
110	424	iPrCA	20	PEryTBnz	30	1 (tt)	0 (tt)	1
111	424	iPrCA	50	PEryTBnz	30	0 (ttt)	0 (tt)	1
112	-	iPrCA	100	PEryTBnz	30	0 (tt)	0 (tt)	1
113	424	iPrCA	10	TOcTm	30	2 (tt)	2 (tt)	8
114	424	iPrCA	20	TOcTm	30	2 (tt)	0 (tt)	8
115	424	iPrCA	50	TOcTm	30	2 (tt)	1 (tt)	8
116	-	iPrCA	100	TOcTm	30	2-3 (tt)	1 (tt)	8

WO 02/053666

PCT/JP01/00156

117	424	iPrCA	10	BzBuPht	30	3 - 4 (t)	2	2.5
118	424	iPrCA	20	BzBuPht	30	4	4	2.5
201	9006					0	0	
202	9006			DEGDB	25	4	4	2
203	9006			TEAC	25	4	4	2.25
204	9006	BuCA	30	DEGDB	25	4	4	2
205	9006	BuCA	30	TEAC	25	4	4	2.25
206	MeCA					0	0	
207	MeCA			DEGDB	25	0(t)	0(t)	2
208	MeCA			TEAC	25	0(tt)	0(tt)	2.25
209	MeCA	BuCA	40	DEGB	25	2	1	2
210	MeCA	BuCA	40	TEAC	25	3	1	2.25
211	MeCA			PNPGA	25	3(ttt)	1(ttt)	4
212	MeCA	BuCA	40	PNPGA	25	3	0	4
213	EtCA	9006	25	DEGDB	25	3-4	3	2
214	EtCA	9006	25	TEAC	25	4	2	2.25
215	EtCA	9006	25	BzBuPht	25	4	2	2.5
216	MeCA			TMeTm	25	0	0	1
217	MeCA			PETA	25	0(tt)	0(tt)	1
218	MeCA			DPhE	25	0(tt)	0(tt)	not defined
219	MeCA	BuCA	40	TMeTm	25	3	0	1
220	MeCA	BuCA	40	PETA	25	4	0	1
221	MeCA	BuCA	40	DPhE	25	4	0	not defined

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

Table 4; Cyanoacrylate/Co-monomer/plasticiser component containing mixtures:

No.	CA - Adhesive			Plasticiser Component		Flexibility	
	Monom.- base	Co- Monom.	% CoM of $\Sigma_{\text{Monomer}}$	Plasticiser Combination	Conc. [%]	after 1 d	after 10 w
119	424			TEAC; TBAC	10; 10	1	0-1
120	424			TEAC; TBAC	13; 13	1	1
121	424			TEAC; TBAC	15; 15	1 (tt)	1 (tt)
122	Sic50			TEAC; TBAC	10; 10	2-3	1
123	Sic50			TEAC; TBAC	15; 15	4	1
124	406			TEAC; TBAC	10; 10	3-4	1
125	-	iPrCA	100	TEAC; TBAC	10; 10	2-3	0
126	Sic50	iPrCA	50	TEAC; TBAC	10; 10	4	4
127	Sic50	iPrCA	50	TEAC; TBAC	15; 15	4	4
128	406	iPrCA	50	TEAC; TBAC	6; 6	1-2	0-1
129	406	iPrCA	50	TEAC; TBAC	10; 10	4	3-4
130	406	iPrCA	25	TEAC; TBAC	6; 6	1-2	1
131	406	iPrCA	25	TEAC; TBAC	10; 10	3-4	3-4
132	424	nBuCA	25	TEAC; TBAC	13; 13	4	4
133	424	nBuCA	25	TEAC; TBAC	15; 15	4	4

AP/Po ratio of TEAC is 2.25. Ap/Po ratio of TBAC is 3.75.

Table 5; Tensile shear strengths of cyanoacrylate/co-monomer/plasticiser component containing mixtures:

No.	CA - Adhesive			Plasticiser Component		Tensile Shear Strengths [N/mm]			
	Monom.- base	Co- Monom.	% CoM of $\Sigma_{\text{Monomer}}$	Plasticiser	Conc. [%]	Perspex	PC	PVC	GBMS
C1	424	-	-	-	-	SF	7.5	SF	16.1

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

54	416	nBuCA	25	TEAC	25			SF	
56	416	nBuCA	50	TEAC	25	SF	6.1	SF	15.8
58	424	nPrCA	25	TEAC	20			SF	
61	424	nBuCA	25	TEAC	25		7.6	SF	14.5
63	424	nBuCA	25	TEAC	30		7	SF	

Table 6; Polarity parameters of plasticisers:

Plasticiser	Ap/Po	Plasticising Effect in CA/Co M Formulations	Based on Comparison between examples in:	
			Table 2	Table 3
PEryTBnz	1	-	27	95;109-112
TMeTrm	1	+	31;32	93;94
DEGDB	2	+	24;25	73-78
DETMlo	2.5	+	19;20	86;87
TEAC	2.25	+	34-36;38-41; 43-45	47-51;54-64; 67;69;71
BzBuPht	2.5	+	28	117;118
DPGDB	3	+	25;26	79-83
DEtAdp	4	+	16-18	84;85
TBAC	3.75	+	37;42;46	52;53;65;66; 68;70;72
DMeSbc	5	+	15	97-100
DBuAdp	6	-	22	101-104
EtCpr	7	-	23	88;105-108
DOcPht	8	-	29;30	89-91
TOcTrm	8	-	33	113-116

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

Table 7; Storage Stability "Shelf-Life" data.

No.	Visc. Initial [mPas]	Visc. After 3d,82 <sup>0</sup> C [mPas]	Ratio ( $\text{visc}_{3d,82\text{C}}^0 / \text{visc}_{\text{initial}}$ )	Fixture time on EPDM-foam rubber (in seconds)
C1 (control)	114	270	2.37	6
48	35.4	107	3.0	8
54	625	1320	2.11	8
59	42.5	98.3	2.31	7
61	44.4	124	2.79	22
62	38.1	80.3	2.1	
63	39.9	156	3.91	26
75	740	1380	1.86	21
80	684	1210	1.77	15

Discussion of Results

5

Table 1 sets out the results determined for proprietary cyanoacrylate adhesive formulations or pure monomer. These compositions are not within the scope of the present invention. As can be seen from Table 1 all of the cured materials performed poorly achieving a rating of 0 or 0-1 when the flexibility test is performed. As a flexibility rating was determined by the first step in the procedure it was not necessary to carry out the further testing steps. Table 1 refers to the "cutting test" i.e. the first test in the test for flexibility described above.

10

Table 1 demonstrates the type of brittleness associated with cyanoacrylic acid esters taken alone as well as with proprietary adhesives (All adhesives referred to by a product reference in the following Tables are available under that product reference from Loctite (Ireland) Limited in Tallaght, Dublin, Ireland). All of the monomers and the adhesive formulations were found to form a brittle material on curing.

15

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

Table 2 shows CA-monomer and proprietary cyanoacrylate adhesive formulations to each of which has had added as described above an indicated amount of an identified plasticiser component. In most of the Examples contained within Table 5  
2 the added plasticiser component does not enhance flexibility significantly as compared to the non-plasticised compositions of Table 1. This can be seen for example from Examples: 1 – 11; 15 – 17; 19; 22 – 24; 26; 27; 29 – 37; 42; 43. While certain Examples of Table 2 show a degree of greater flexibility initially (after 1 day) as compared to the control compositions of Table 1, this often does not last very long, embrittlement is often found after a certain period of time (10  
10 weeks): e.g. Examples 20; 25; 28; 38; 41; 44 - 46. Lasting flexibilisation (after 10 weeks) is found in only very few cases: Examples 12 – 14; 18; 21. Some of the compositions showing desired flexibility do not demonstrate the desired transparency being rated (t), (tt) or (ttt) under the turbidity test above.

15 Table 3: It was found that certain CA/plasticiser component mixtures remain flexible if in addition to a lower cyanoacrylate monomer base an amount of a higher homologue CA-monomer (a co-monomer) is included (referred to in the Tables as "Co-Monomer" or "CoM"). Careful consideration of Table 3 allows for the selection of criteria for  
20 preparing formulations with lasting flexibility. In particular it can be identified from Table 3 that suitable co-monomers include: n-propylcyanoacrylate, n-butylcyanoacrylate, n-hexylcyanoacrylate, iso-propylcyanoacrylate, iso-butylcyanoacrylate and sec-butylcyanoacrylate. In Table 3 co-monomer concentrations of 10 – 100 % (referring to the CA-co-monomer fraction in the formulation) have been  
25 utilised. (It should be noted that not all of the compositions of Table 3 are within the scope of the present invention). Concentrations  $\leq$  10 % appear to be too low in order to maintain optimal flexibilisation (embrittlement at least in part, can be found); see Example 117.

30 The continuation of Table 3 demonstrates that where the monomer is methoxy methyl cyanoacrylate (as in the 9006 product) the monomer by itself cures to a brittle polymer



WO 02/053666

PCT/EE01/00156

- whilst added plasticiser component dramatically increases flexibility without any observed turbidity. Presence of both co-monomer and plasticiser component in the composition also provides highly desirable formulations (see no.s 204-205). The continuation part of Table 3 also demonstrates that MeCA is not suited for use as the monomer base. None of the formulations (206-212 or 216 to 221) which include MeCA above; MeCA and plasticiser; MeCA and both plasticiser and co-monomer; exhibit desired flexibility. EtCA formulations with 9006 as co-monomer did not exhibit desired properties either.
- 10 Table 4: A relatively high concentration of co-monomer does not necessarily result in optimal flexibility either for example in the case of 100 % of a component identified as a suitable co-monomer for inclusion in compositions in the present invention. A comparison of Examples 122; 125 and 126 of Table 4 demonstrates that only the compositions containing a monomer blend show flexibility. Mixtures of
- 15 adhesive/plasticiser component or co-monomer/plasticiser component do not show optimal results. It can be concluded from a consideration of the foregoing that the suitable concentration of co-monomer would generally be between about 12 and about 75 %, preferably between about 15 and about 50 % of total monomer.
- 20 Plasticiser component: It was found that only plasticisers within a certain range of polarity parameters render the cured adhesive reliably flexible when used as plasticiser component. Table 6 shows the Ap/Po-ratios of some plasticisers with comparison of formulations between Tables 2 and 3. The Ap/Po ratio of TEAC; TBAC is 2.25;3.75. Table 6 reveals that plasticisers with ratios between 1 and less than 6, especially
- 25 between 2 – 5 when used within compositions of the present invention result in a flexibilised polymeric material (the ‘+’ and ‘-’ symbols refer to examples of flexible formulations in Table 3.). Plasticisers with an AP/Po ratio of 6 or greater such as DBuAdp, EtCpr, DOcPht, TOTrm do not appear to demonstrate the desired effect.
- 30 Examples (Table 3) 73; 84; 86; 92; (Table 4) 128; 130 demonstrate that concentrations of plasticiser component of up to 12 % by weight of the composition are not sufficient.

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

Suitable amounts of the plasticiser component have been identified as from about 15 to about 40 %, suitably about 20 to about 30 % by weight of the formulation.

5 More than one plasticiser can be employed in the plasticiser component of compositions of the present invention. Table 4 lists Examples of compositions of the present invention in which two plasticisers have been employed. Examples 119-124 serve as controls against the adhesive formulation employed. Example 125 serves as a control against the co-monomer employed.

10 Compositions according to the present invention are transparent and cure to form a transparent polymeric material as can be seen in particular from Tables 3 and 4. No turbidity, whitening or haze of cured samples was observed. Furthermore the compositions are colourless. This is an important consideration as many customers who purchase compositions such as those of the present invention expect clear colourless  
15 adhesives in the liquid state as well as in the hardened adhesive.

Table 5 shows tensile shear values of certain Exemplary formulations within the scope of the present invention which were measured according to the method set out above. A tensile shear value of a proprietary CA- formulation (labelled C1) is included in the  
20 Table as a control for comparative purposes. The data in Table 5 shows that polymers of formulations of the present invention have comparable tensile shear strengths to polymers of the control formulation.

Table 7 gives stability/shelf life data for some formulations listed above (all  
25 formulations were found to be still liquid after 10 weeks with no visible change in viscosities). An accelerated ageing test - i.e. storage at elevated temperature was carried out in order to mimic long term storage at room temperature. It is thought that 3 days at 82°C would correspond to ca 730 days at room temperature following the Van't Hoff Law (The Van't Hoff Law states that each increase of 10°C in temperature results in  
30 approximately a three fold increase in the reaction rate. Since the ageing of the adhesive follows the law and the temperature difference between room temperature and 82 °C is

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

ca 60 °C the calculation is 3 days x (3<sup>6</sup>) = 729 days) it can be concluded that the shelf lives of the samples would be at least 2 years at room temperature.

Furthermore the shelf lives of the compositions of the present invention (as determined  
5 by the method described above) were found to be as good as shelf lives of typical  
standard CA-adhesives. Table 7 shows the results of storage at elevated T. The increase  
of viscosity is low and comparable to the unmodified control (detailed explanation see  
Table 7). A shelf life of > 2 years can be assumed. The fixture times of samples  
according to this invention are also recorded in Table 7. All samples cure within  
10 seconds, demonstrating their usefulness as instant adhesives.

The full scope of the invention is defined by the claims.

WO 02/05366

PCT/IE01/00156

Claims

1. A cyanoacrylate composition comprising:

- 5 (f) at least one lower cyanoacrylate monomer component selected from ethyl cyanoacrylate or methoxycyanoacrylate;
- (fi) at least one higher cyanoacrylate monomer component in an amount greater than 12% by weight based on the total weight of the combination of the lower cyanoacrylate monomer and the higher cyanoacrylate monomer, and selected from the group
- 10 consisting of:
- n-propyl-cyanoacrylate, iso-propyl cyanoacrylate, n-butyl- cyanoacrylate, sec.-butyl- cyanoacrylate, iso-butyl-cyanoacrylate, tert-butyl-cyanoacrylate, n-pentyl-cyanoacrylate, 1-methyl-butyl- cyanoacrylate, 1-ethyl-propyl- cyanoacrylate, neopentyl- cyanoacrylate, n-hexyl- cyanoacrylate, 1-methyl pentyl-
- 15 cyanoacrylate, n-heptyl- cyanoacrylate, n-octyl- cyanoacrylate, n-nonyl-cyanoacrylate, n-decyl- cyanoacrylate, n-undecyl- cyanoacrylate, n-dodecyl-cyanoacrylate, cyclohexyl- cyanoacrylate, benzyl- cyanoacrylate, phenyl-cyanoacrylate, tetrahydrofurfuryl-cyanoacrylate, allyl cyanoacrylate, propargyl-cyanoacrylate, 2-butenyl- cyanoacrylate, phenethyl- cyanoacrylate,
- 20 chloropropyl- cyanoacrylate, ethoxyethyl- cyanoacrylate, ethoxypropyl-cyanoacrylate, ethoxy isopropyl- cyanoacrylate, propoxyethyl- cyanoacrylate, isopropoxyethyl- cyanoacrylate, butoxyethyl- cyanoacrylate, methoxypropyl-cyanoacrylate, methoxy isopropyl- cyanoacrylate, methoxy butyl- cyanoacrylate, propoxymethyl- cyanoacrylate, propoxy ethyl- cyanoacrylate, propoxy propyl-
- 25 cyanoacrylate, butoxymethyl- cyanoacrylate, butoxyethyl- cyanoacrylate, butoxypropyl- cyanoacrylate, butoxyisopropyl- cyanoacrylate, butoxy butyl-cyanoacrylate, iso-nonyl-cyanoacrylate, iso-decyl- cyanoacrylate, cyclohexyl methyl- cyanoacrylate, naphthyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-ethoxy ethyl-cyanoacrylate, 2-(2'-ethoxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-propyloxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-butyloxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-
- 30 pentyloxy)-ethoxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(2'-hexyloxy)-ethoxy ethyl-

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-ethoxy)-  
propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-propyloxy)-propyloxy propyl-  
cyanoacrylate, 2-(2'-pentyloxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-  
5 hexyloxy)-propyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-butyloxy butyl-  
cyanoacrylate, 2-(2'-ethoxy)-butyloxy butyl- cyanoacrylate, 2-(2'-butyloxy)-  
butyloxy butyl- cyanoacrylate, 2-(3'-methoxy)-propyloxy ethyl- cyanoacrylate,  
2-(3'-methoxy)-butyloxy ethyl- cyanoacrylate, 2-(3'-methoxy)-propyloxy propyl-  
cyanoacrylate, 2-(3'-methoxy)-butyloxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-  
ethoxy propyl- cyanoacrylate, 2-(2'-methoxy)-ethoxy butyl- cyanoacrylate;

10

(iii) at least one plasticiser component comprising at least one ester group containing  
plasticiser, the plasticiser component being miscible in a mixture of component (i) and  
component (ii);

the plasticiser component being present in the composition in an amount between about  
15 15 to about 40% by weight of the composition, and the plasticiser component having an  
Ap/Po ratio in the range of about 1 to less than about 6, provided the plasticiser  
component does not include pentaerythritoltetrabenzoate as the sole plasticiser.

2. A cyanoacrylate composition comprising:

20 (i) at least one lower cyanoacrylate monomer component as defined in claim 1;

(ii) at least one higher cyanoacrylate monomer component as defined in claim 1; and

(iii) at least one plasticiser component comprising at least one ester group containing  
plasticiser, the plasticiser component being miscible in a mixture of component (i) and  
component (ii);

25 the plasticiser component being present in the composition in an amount between about  
15 to about 40% by weight of the composition, and the plasticiser having an Ap/Po ratio  
in the range of about 1.25 to less than about 6 and/or the plasticiser component  
comprising trimethyl trimellithate.

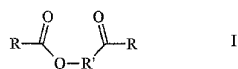
30 3. A composition according to claim 1 or claim 2 wherein the Ap/Po ratio of the  
plasticiser is in the range of about 1.25 to about 5.

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

4. A composition according to any preceding claim wherein the plasticiser component is present in amounts from about 20 to about 30% by weight of the composition.

5. A composition according to any preceding claim wherein the plasticiser comprises at least one alkylene glycol diester of Formula I:



wherein:

each R is independently phenyl or hydroxyphenyl;

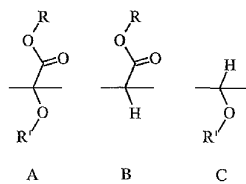
10  $\text{R}' = -[(\text{CH}_2)_n-\text{O}]_m-$ ;

n is an integer from 1 to 4; and

m is 1 or 2;

or at least one hydroxy carboxylic acid ester wherein the structural formula of the plasticiser contains one or more moieties A or B or C below provided that it contains at

15 least one moiety A and wherein the two remaining free valences are saturated either with -H or -CH<sub>3</sub> :



wherein:

20 R is -CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -propyl, -iso-propyl, -butyl, -iso-butyl, -sec.-butyl, or -tert.-butyl; and

R' is -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, or -C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;

WO 02/053666

PCT/IE01/00156

provided that in the case of more than one R group in a molecule, each R is independently selected from -CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -propyl, -iso-propyl, -butyl, -iso-butyl, -sec-butyl, or -tert.-butyl; and

provided that where there is more than one R' each R' is independently selected from  
5 C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, or -C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

6. A composition according to any preceding claim wherein the plasticisers is an ester of one or more of isocitric acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glyceric acid or glycolic acid.

10

7. A composition according to any preceding claim wherein the plasticiser component comprises at least one of the following: trimethyl trimellitate, diethylene glycol dibenzoate, diethyl malonate, triethyl-O-acetyl citrate, benzylbutyl phthalate, dipropylene glycol dibenzoate, diethyl adipate, tributyl-O-acetyl citrate, dimethyl  
15 sebacate, and combinations thereof.

8. A composition according to any preceding claim wherein the plasticiser component is selected from at least one of: tributyl-O-acetyl citrate, triethyl-O-acetyl citrate, dipropylene glycol dibenzoate, diethylene glycol dibenzoate and combinations thereof.

20

9. A composition according to any preceding claim, wherein the plasticiser component comprises a combination of tributyl-O-acetyl citrate and triethyl-O-acetyl citrate.

10. A composition according to any preceding claim wherein the higher cyanoacrylate monomer is present in an amount greater than or equal to about 15% by weight based on the combined weight of the lower cyanoacrylate monomer component and the higher  
25 cyanoacrylate monomer.

11. A composition according to any preceding claim wherein the higher cyanoacrylate component is present in an amount within the range from about 15 to about 75% by  
30

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

weight based on the combined weight of the lower cyanoacrylate component and the higher cyanoacrylate component.

12. A composition according to any preceding claim wherein the amount of higher  
5 cyanoacrylate monomer component is within the range from about 17 to about 70% by weight based on the combined weight of the lower cyanoacrylate monomer component and the higher cyanoacrylate component.

13. A composition according to any preceding claim wherein the amount of higher  
10 cyanoacrylate monomer component is within the range from about 17 to about 65% by weight based on the combined weight of the lower cyanoacrylate monomer component and the higher cyanoacrylate component.

14. A composition according to any preceding claim wherein the amount of higher  
15 cyanoacrylate monomer component is within the range from about 17 to about 45% by weight based on the combined weight of the lower cyanoacrylate monomer component and the higher cyanoacrylate component.

15. A composition according to any preceding claim wherein the higher cyanoacrylate  
20 component is selected from n-propyl-cyanoacrylate, iso-propyl cyanoacrylate, n-butyl-cyanoacrylate, sec.-butyl- cyanoacrylate, iso-butyl-cyanoacrylate, tert-butyl-cyanoacrylate, n-pentyl-cyanoacrylate, 1-methyl-butyl- cyanoacrylate, 1-ethyl-propyl-cyanoacrylate, neopentyl- cyanoacrylate, n-hexyl- cyanoacrylate, 1-methyl pentyl-cyanoacrylate, n-heptyl- cyanoacrylate, n-octyl- cyanoacrylate, n-nonyl- cyanoacrylate,  
25 n-decyl- cyanoacrylate, n-undecyl- cyanoacrylate, n-dodecyl- cyanoacrylate, cyclohexyl- cyanoacrylate, benzyl- cyanoacrylate, phenyl- cyanoacrylate, tetrahydrofurfuryl-cyanoacrylate, allyl cyanoacrylate, propargyl- cyanoacrylate, 2-butenyl- cyanoacrylate, phenethyl- cyanoacrylate, chloropropyl- cyanoacrylate, ethoxyethyl- cyanoacrylate, ethoxypropyl- cyanoacrylate, ethoxy isopropyl-  
30 cyanoacrylate, propoxyethyl- cyanoacrylate, isopropoxyethyl- cyanoacrylate, butoxyethyl- cyanoacrylate, methoxypropyl- cyanoacrylate, methoxy isopropyl-



WO 02/053666

PCT/EE01/00156

cyanoacrylate, methoxy butyl- cyanoacrylate, propoxymethyl- cyanoacrylate, propoxy ethyl- cyanoacrylate, propoxy propyl- cyanoacrylate, butoxymethyl- cyanoacrylate, butoxyethyl- cyanoacrylate, butoxypropyl- cyanoacrylate, butoxyisopropyl- cyanoacrylate, and butoxy butyl- cyanoacrylate and combinations thereof.

5

16. A composition according to any preceding claim wherein the higher cyanoacrylate component is selected from at least one of isopropyl cyanoacrylate, n-butyl cyanoacrylate, sec-butyl cyanoacrylate, n-propyl cyanoacrylate, isobutyl cyanoacrylate, and n-hexyl cyanoacrylate, and combinations thereof.

10

17. A composition according to any preceding claim wherein the lower alkyl cyanoacrylate component is present in amounts from about 20 to about 70% by weight based on the total weight of the composition.

15

18. A reaction product formed by curing of a composition according to any preceding claim.

19.

A method of production of a composition according to any one of claims 1 to 17 comprising the step of admixing the lower cyanoacrylate component, the higher cyanoacrylate component and the plasticiser component under conditions which do not cure the composition.

20

20. Use of a composition according to any one of claims 1 to 17 to bond substrates together.

25

21. Use of a composition according to any one of claims 1 to 17 to coat an article.

22.

An assembly formed by applying a composition according to any one of claims 1 to 17 to at least a portion of a surface of a substrate and bonding a second substrate thereto by mating the substrates under conditions appropriate to cure the composition.

30

WO 02/053666

PCT/EE01/00156

23. A coated article formed by applying a composition according to any one of claims 1 to 17 to at least a portion of a surface of the article to form a coating and exposing the composition to conditions appropriate to cure the composition.

5 24. An article according to claim 23 wherein the entire surface of the article is coated.

10

40

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In International Application No PCT/IE 01/00156
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J4/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 07802 A (LAMBERT ROBERT JOSEPH ;LOCTITE IRELAND LTD (IE); MCDONNELL PATRICK) 26 February 1998 (1998-02-26) examples ---	1,19-24
A	US 4 364 876 A (KIMURA KAORU ET AL) 21 December 1982 (1982-12-21) cited in the application claims ---	1-24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 427 (C-1235), 10 August 1994 (1994-08-10) & JP 06 128389 A (KINUGAWA RUBBER IND CO LTD;OTHERS: 02), 10 May 1994 (1994-05-10) abstract --- -/--	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<sup>a</sup> Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search: 19 April 2002		Date of mailing of the international search report: 29/04/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 940-2000, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 940-5016		Authorized officer Pollino, M

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/IE 01/00156
C:(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 998 472 A (BERGER THOMAS JAY ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) the whole document ---	1-24
A	US 2 776 232 A (SHEARER AND COOVER) 1 January 1957 (1957-01-01) cited in the application the whole document ---	1-24
A	GB 1 196 049 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 24 June 1970 (1970-06-24) example 2 ---	1-24
A	US 2 784 127 A (EASTMAN KODAK) 5 March 1957 (1957-03-05) cited in the application the whole document ---	1-24
A	EP 0 690 112 A (TAOKA CHEMICAL CO LTD) 3 January 1996 (1996-01-03) the whole document ---	1-24
A	US 2 784 215 A (KODAK CO) 5 March 1957 (1957-03-05) cited in the application the whole document -----	1-24

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/IE 01/00156	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 9807802	A	26-02-1998	AU 740789 B2	15-11-2001	
			AU 3861797 A	06-03-1998	
			BR 9711198 A	17-08-1999	
			EP 0918832 A1	02-06-1999	
			WO 9807802 A1	26-02-1998	
			JP 2001505235 T	17-04-2001	
US 4364876	A	21-12-1982	JP 1349617 C	28-11-1986	
			JP 56135455 A	22-10-1981	
			JP 61013702 B	15-04-1986	
			CA 1161062 A1	24-01-1984	
			DE 3111974 A1	18-02-1982	
			FR 2479208 A1	02-10-1981	
			GB 2073183 A ,B	14-10-1981	
			IE 51033 B1	17-09-1986	
			MX 157722 A	13-12-1988	
JP 06128389	A	10-05-1994	JP 3263152 B2	04-03-2002	
US 5998472	A	07-12-1999	US 5753699 A	19-05-1998	
			AU 9693098 A	03-05-1999	
			CA 2304457 A1	22-04-1999	
			EP 1021180 A1	26-07-2000	
			JP 2001522782 T	20-11-2001	
			WO 9918950 A1	22-04-1999	
			AU 4911297 A	03-08-1998	
			EP 0855191 A2	29-07-1998	
			SG 70040 A1	25-01-2000	
			WO 9830091 A1	16-07-1998	
US 2776232	A	01-01-1957	NONE		
GB 1196049	A	24-06-1970	DE 1617972 A1	22-04-1971	
			FR 7323 M	06-10-1969	
US 2784127	A	05-03-1957	NONE		
EP 0690112	A	03-01-1996	JP 8012946 A	16-01-1996	
			EP 0690112 A1	03-01-1996	
US 2784215	A	05-03-1957	NONE		

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
C 0 9 J 11/06 C 0 9 J 11/06

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,P T,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72)発明者 ミスィアク、 ハンス、 ローランド

アイルランド国 1 3 ダブリン スカラーズタウン ロード ブルックウッド サイプレス ア  
ヴェニュー 2 2

Fターム(参考) 4J011 AA05 PA30 PB23 PC02

4J038 FA111 FA112 GA10 JA55 KA10

4J040 FA131 FA132 KA31

4J100 AL69Q AM05P AM05Q AT08Q BA04Q BA05Q BA06Q BA40Q BB01Q BC04Q

BC43Q BC49Q BC53Q CA04 DA48 DA62 JA03