

(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2008-518073

(P2008-518073A)

(43) 公表日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 5/00 (2006.01)	C09J 5/00	4J040
C09J 4/04 (2006.01)	C09J 4/04	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2007-538604 (P2007-538604)	(71) 出願人	501194879 ロックタイト (アール アンド ディー) ) リミテッド LOCTITE (R & D) LIM ITED アイルランド国 24 ダブリン ホワイ ツタウン トラット ビジネス パーク (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成17年9月27日 (2005. 9. 27)	(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(85) 翻訳文提出日	平成19年6月29日 (2007. 6. 29)	(74) 代理人	100129610 弁理士 小野 暁子
(86) 国際出願番号	PCT/IE2005/000108		
(87) 国際公開番号	W02006/048851		
(87) 国際公開日	平成18年5月11日 (2006. 5. 11)		
(31) 優先権主張番号	60/623, 906		
(32) 優先日	平成16年11月1日 (2004. 11. 1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	11/119, 703		
(32) 優先日	平成17年5月3日 (2005. 5. 3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性シアノアクリレート組成物

(57) 【要約】

本発明は、追加のカルボン酸を含まない同等のシアノアクリレート組成物とほぼ同低度にある固定時間を確立し、維持することに関して相対的な表面上の鈍感さを示すと同時に、改良された耐衝撃性および接着強度の少なくとも1つを示すシアノアクリレートを含む組成物に関する。この組成物はシアノアクリレート成分に加えてある種のカルボン酸を含んでいる。

## 【特許請求の範囲】

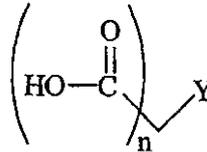
## 【請求項 1】

シアノアクリレート含有組成物を用いて一緒に接着した少なくとも2つの基体を含むアセンブリの耐衝撃性または接着強度の少なくとも1つを改良する方法であって、

少なくとも2つの基体を準備する工程；

シアノアクリレート成分のほかに、促進剤成分および次の構造：

## 【化 1】



10

(式中、Yは、直接結合、メチレン単位、エチレン単位、プロピレン単位、エテニレン単位、またはプロペニレン単位であるか、または芳香族環構造の一部を形成し、ここでヒドロキシ官能基を有しても有していなくてもよく、nは1～4である)

の範囲内のものから選択されるカルボン酸を含むシアノアクリレート含有組成物を準備する工程；

前記の基体の少なくとも1つにシアノアクリレート組成物を塗布する工程；および前記基体を合わせ、シアノアクリレート組成物を硬化させるのに十分な時間、それ

20

らを所定の位置に維持する工程を含む方法。

## 【請求項 2】

固定速度が、カルボン酸を含まないシアノアクリレート組成物に比較して維持されている請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記酸が、クエン酸およびこの一水塩、ピルビン酸、吉草酸、トリメリト酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、アコニット酸、トリカルバリル酸、ヘミメリト酸、トリメシン酸、ピロメリト酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、2 - ケト酪酸、グルタル酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物、1, 2, 3 - プロペントリカルボン酸、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、1, 2, 3 - ベンゼントリカルボン酸水和物およびこれらの組み合わせの1つまたは複数からなる群から選択される請求項1に記載の方法。

30

## 【請求項 4】

前記酸が、全組成物に基づいて5 ppmから5000 ppmまでの範囲内の量で使用される請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記シアノアクリレート成分が、構造： $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{COOR}$  (式中、Rは、 $\text{C}_{1-15}$ アルキル、アルコキシアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アリルおよびハロアルキル基から選択される)の範囲内の物質から選択される請求項1に記載の方法。

40

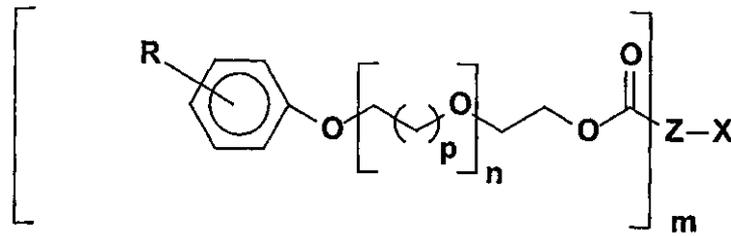
## 【請求項 6】

前記シアノアクリレート成分が、エチル - 2 - シアノアクリレートを含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記促進剤成分が、カリックスアレーン類、オキサカリックスアレーン類、シラクラウン類、シクロデキストリン類、クラウンエーテル類、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート類、エトキシル化水素化合物類、次の化学構造：

## 【化 2】



〔式中、Rは、水素、アルキル、アルキルオキシ、アルキルチオエーテル、ハロアルキル、カルボン酸およびこのエステル、スルフィン酸、スルホン酸および亜硫酸ならびにこのエステル、ホスフィン酸、ホスホン酸および亜リン酸ならびにこれらのエステルであり、Xは、脂肪族または芳香族炭化水素結合（酸素または硫黄によって置換されていてもよい）、Zは単結合または二重結合であり、nは、1～12であり、mは、1～4であり、pは、1～3である〕

によって表される促進剤およびこれらの組み合わせからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

## 【請求項8】

前記促進剤成分は、全組成物に基づいて約0.01重量%から約5重量%までの範囲内の量で使用される請求項1に記載の方法。

## 【請求項9】

フリーラジカル安定剤、アニオン性安定剤、可塑剤、チキソトロピー性付与剤、増粘剤、染料、強化剤、熱劣化減少剤およびそれらの組み合わせからなる群から選択される添加剤をさらに含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項10】

基体の少なくとも1つに請求項1に記載のシアノアクリレート含有組成物を塗布する工程および接着剤を固定させるために十分な時間基体を一緒に合わせる工程を含む2つの基体を一緒に接着する方法。

## 【請求項11】

前記基体の少なくとも1つが、金属で構成されている請求項10に記載の方法。

## 【請求項12】

固定速度が、酸を含むシアノアクリレートと比較して維持されている請求項1に記載の方法。

## 【請求項13】

シアノアクリレート成分、

促進剤成分および

2つ以上の酸基を有する酸

を含むシアノアクリレート組成物であって、硬化された場合、酸なしの同等のシアノアクリレート組成物と比較して、シアノアクリレート組成物を用いて接着した一对の鉄鋼ラップシエアが、1mの距離から地面に落下された場合の耐衝撃性において、少なくとも3.5倍の改良を示し、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエンコポリマーおよびチーク材において、固定速度を維持し、アルミニウム上での接着強度において、37.5%の上昇を示し、グリットブラストされた軟鋼において、接着強度を維持しているシアノアクリレート組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カルボン酸が添加されない同等のシアノアクリレート組成物とほぼ同程度の固定時間を確立し、維持することに関して、相対的な表面不感受性を示しながら、改良された耐衝撃性および接着強度の少なくとも1つを示すシアノアクリレート含有組成物に関

10

20

30

40

50

する。この組成物は、シアノアクリレート成分に加えてある種のカルボン酸を含んでいる。

【背景技術】

【0002】

シアノアクリレート接着剤組成物はよく知られており、様々な用途を有する急速硬化瞬間接着剤として広く使用されている。H. V. Coover、D. W. Dreifus、およびJ. T. O' Connor、「Cyanacrylate Adhesives」、Handbook of Adhesives、27、463~77、I. Skeist編、Van Nostrand Reinhold、New York、第3版(1990)を参照されたい。また、G. H. Millet、「Cyanacrylate Adhesives」、Structural Adhesives: Chemistry and Technology、S. R. Hartshorn編、Plenum Press、New York、249~307頁(1986)も参照されたい。

10

【0003】

それにもかかわらず、1つの基体を他の基体に急速に固定することができ、同時にその接着強度が時間経過とともに発揮させることが重要であるある種の用途について、そのような接着剤組成物の固定時間をさらに改善するために種々の技法が起用されてきた。さらに、ある種の材料から構成される基体は、その接着剤および基体が置かれる用途にかかわらず、接着が困難であることがこれまでに示されている。

【0004】

これらの問題を解決するために、Henkel Corporation [当時はLoctite Corporation、少なくとも一部は、Henkel Loctite (Ireland) Ltd. (当時は関連会社Loctite (Ireland) Ltd.)を通して]は、カリックスアレーンおよびオキサリックスアレーン化合物に基づく技術を開発した。一般に、そのような物質をシアノアクリレートに添加することにより、合わせて接着される基体の促進された固定が可能になる。米国特許第4,556,700号、第4,622,414号、第4,636,539号、第4,695,615号、第4,718,966号、および第4,855,461号を参照されたい。

20

【0005】

カリックスアレーン化合物に加えて、また、Henkel Corporationは、固定化を促進するために、シアノアクリレート接着剤組成物にシラクラウン化合物を添加することに基づく技術を開発した。例えば、米国特許第4,906,317号(Liu)は、例えば木材などの不活性化基体上で実質的に固定および硬化時間を短縮するための添加剤としてシラクラウン化合物を含むシアノアクリレート接着剤組成物を対象としている。シラクラウン化合物は、好ましくは、前記組成物の約0.1~5重量%の量で使用される。

30

【0006】

Henkel KGaAは、固定を促進するために、シアノアクリレート組成物にシクロデキストリンを添加することに基づく技術を開発した。米国特許第5,312,864号(Wenz)には、少なくとも部分的にシアノアクリレートに可溶性である -、 -、または -シクロデキストリンのヒドロキシル基誘導体を添加することによる、シアノアクリレート接着剤組成物の硬化特性の促進が記載されている。

40

【0007】

例えば米国特許第4,837,260号(Sato)などの他のアプローチも研究されており、この特許では、シアノアクリレート接着剤組成物におけるクラウンエーテルの使用が報告されている。

【0008】

さらに最近では、Loctite (R&D) Ltd. が、シアノアクリレート接着剤組成物の硬化を促進するための他の方法を研究した。米国特許第6,294,629号(O'Dwyer)では、カリックスアレーン類およびオキサリックスアレーン類、シラク

50

ラウン類、シクロデキストリン類、クラウンエーテル類、およびそれらの組み合わせから選択された第1の促進剤成分、ならびにポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート類、エトキシ化水素化合物(ethoxylated hydric compounds)、およびそれらの組み合わせから選択された第2の促進剤成分を含むシアノアクリレート接着剤組成物が提供されている。

【0009】

さらにHenkel Corporationは、米国特許第6,475,331号(O'Connor)に記載されているように、シアノアクリレート成分、ならびに本質的に(i)カリックスアレン、オキサカリックスアレン、またはそれらの組み合わせ、および(ii)少なくとも1種のクラウンエーテルからなる促進剤成分をベースとするシアノアクリレート接着剤組成物であり、その組成物が、2つの基体(基体の少なくとも1つが、スチール、エポキシガラス、またはバルサ材から選択された材料から構成される)を接着するのに20秒未満の固定速度を示すシアノアクリレート接着剤組成物を開発した。

10

【0010】

可塑剤としてカルボン酸のある種のエステルを使用して、シアノアクリレート組成物をユーザーの皮膚により接着しにくくすると報告されていることが知られている。英国特許第2268503号(Toa Gosei)および米国特許出願第2001/0004655号(Takahashi)を参照されたい。

【0011】

米国特許第4,450,265号(Harris)は、水分および/または熱に対する耐性を改良する目的のために、シアノアクリレート中でのフタル酸無水物の使用を言及している。

20

【0012】

ドイツ特許第2429070号は、形成された接着剤結合に対して改良された耐熱性を与えるためにアルキルおよびアリルシアノアクリレート組成物中への添加剤としてイタコン酸無水物の使用を開示している。

【0013】

米国特許第3,832,334号は、形成された接着剤結合に対して改良された耐熱性を与えるためにアルキルシアノアクリレート組成物中への添加剤としてマレイン酸無水物およびこれらの誘導体の使用を開示している。

30

【0014】

日本国特許第78110635号(特開昭53-110635)は、形成された接着剤結合に対して改良された耐熱性を与えるためにアルキルシアノアクリレート組成物中への添加剤として、不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルおよびヒドロキシハロアルキルエステルの使用を開示している。

【0015】

しかしながら、酸(前のパラグラフにおける前記のカルボン酸エステルではない)の使用は、一般的にシアノアクリレートの硬化(または固定)速度を遅らせることが知られており、それゆえにこのような組成物におけるこれらの使用は、早すぎる重合に対して安定化の目的のみのために非常に少量に通常限定される。

40

【0016】

それにもかかわらず、日本国特許第7780336号(特開昭52-80336)は、形成された接着剤結合に対して改良された耐衝撃性を与えるためにエチルシアノアクリレート組成物中への添加剤としてジカルボン酸およびこれらの無水物の使用を開示している。

【0017】

また、日本国特許第7778993号は、形成された接着剤結合に対して改良された耐衝撃性を与えるためにエチルシアノアクリレート組成物中への添加剤として芳香族ポリカルボン酸およびこれらの無水物の使用を開示している。

50

## 【 0 0 1 8 】

日本国特許第 7 7 8 0 3 3 6 号および日本国特許第 7 7 7 8 9 9 3 号の存在にもかかわらず、いずれも、比較され得るシアノアクリレート組成物において、改良された耐衝撃性および/または接着強度を示すと同時に、観察される固定速度のレベルを保持しているとは思われない。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 9 】

したがって、前記の技術の現状にもかかわらず、基体へのシアノアクリレートの固定速度を悪化させることなく、シアノアクリレート組成物で達成される耐衝撃性および/または接着強度を改良する別の技術を提供すること、および硬化された時に改良された耐衝撃性を有するシアノアクリレート組成物を提供することが望まれている。

10

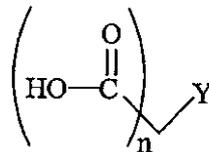
## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 2 0 】

本発明は、シアノアクリレート成分のほかに、次の構造：

## 【 0 0 2 1 】

## 【 化 1 】



20

(式中、Yは、直接結合、メチレン単位、エチレン単位、プロピレン単位、エテニレン単位、またはプロペニレン単位であるか、または芳香族環構造の一部を形成し、ここでヒドロキシ官能基を有しても有していなくてもよく、nは1~4である)の範囲内のものから選択されるカルボン酸を含むシアノアクリレート系組成物を対象にする。

## 【 0 0 2 2 】

さらに、詳しくは、本発明は、硬化されたシアノアクリレート組成物の次の物理的特性：耐衝撃性または接着強度の少なくとも1つを改良する方法を提供する。この方法は、

30

少なくとも2つの基体を準備する工程；

シアノアクリレート成分のほかに、促進剤成分および前のパラグラフにおいて記載されたカルボン酸を含むシアノアクリレート含有組成物を準備する工程；

前記の基体の少なくとも1つにシアノアクリレート組成物を塗布する工程；および

前記基体を合わせて、シアノアクリレート組成物を硬化させるのに十分な時間、それらを所定の位置に維持する工程、を含む。

## 【 0 0 2 3 】

前記カルボン酸は、クエン酸およびこの一水塩、ピルビン酸、吉草酸、トリメリト酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、アコニット酸、トリカルバリル酸、ヘミメリト酸、トリメシン酸、ピロメリト酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、2 - ケト酪酸、グルタル酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物、1, 2, 3 - プロペントリカルボン酸、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、1, 2, 3 - ベンゼントリカルボン酸水和物およびこれらの組み合わせの1つまたは複数から選択することができる。

40

## 【 0 0 2 4 】

シアノアクリレート組成物中にこれらのカルボン酸の1つまたは複数を含ませることにより、多種多様な基材にわたり、酸を加えていない同等のシアノアクリレート組成物において観察される固定速度を保持すると同時に、これらの硬化生成物における改良された耐衝撃性および/または接着強度の少なくとも1つが与えられ、広範囲に取り扱われ、不幸

50

にも落下を被りやすい消費者製品市場において、組み立てられた末端ユーザー製品にとって特に魅力的である。

【0025】

また、本明細書に記載された本発明の発見によって、本発明の組成物は、貯蔵寿命および他の望ましい特性を犠牲にすることなく、基体に不応性の方法において特に有用である。

【0026】

また、本発明は、本発明の組成物を使用して2つの基体を接着する方法を対象にする。この方法は、基体の少なくとも1つに前記の組成物を塗布すること、および次いでこの基体を一緒に合わせることを含む。

10

【0027】

また、本発明は、本発明の組成物の製造方法を対象にする。

【0028】

本発明は、次の「発明の詳細な説明」の標題が付けられたセクションを読むことによって、より完全に理解されるはずである。

【発明を実施するための最良の形態】

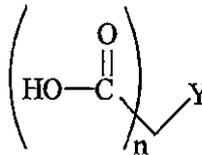
【0029】

前記のように、本発明は、シアノアクリレート成分のほかに、次の構造：

【0030】

【化2】

20



(ここで、Yは、直接結合、メチレン単位、エチレン単位、プロピレン単位、エテニレン単位、またはプロペニレン単位であるか、または芳香族環構造の一部を形成し、ここでヒドロキシ官能基を有しても有していなくてもよく、nは1~4である)

の範囲内のものから選択されるカルボン酸を含むシアノアクリレート系組成物を対象にする。

30

【0031】

さらに、詳しくは、本発明は、硬化されたシアノアクリレート組成物の次の物理的特性：耐衝撃性または接着強度の少なくとも1つを改良する方法を提供する。この方法は、シアノアクリレート成分のほかに、促進剤成分および前記のパラグラフにおいて記載されたカルボン酸を含むシアノアクリレート系組成物を準備する工程を含む。

【0032】

前記カルボン酸は、クエン酸およびこの一水塩、ピルビン酸、吉草酸、トリメリト酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、アコニット酸、トリカルバリル酸、ヘミメリト酸、トリメシン酸、ピロメリト酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、2-ケト酪酸、グルタル酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、1,2,3-プロペントリカルボン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸水和物およびこれらの組み合わせの1つまたは複数から選択することができる。

40

【0033】

選択されるカルボン酸は、室温において選択されるシアノアクリレート中へのかなりの溶解性を有すべきであり、それだけで5ppmから5000ppmまでの量で使用することができる。

【0034】

次の表は、酸基の数およびそれぞれのpKa(解離定数)を示す。

50

【 0 0 3 5 】

【表 1】

酸	酸基の数	CAS No.	pKa			
			1	2	3	4
1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸	4	1703-58-8	3.25	4.51	5.02	6.54
1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸	4	89-05-4	1.87	2.71	4.97	5.80
クエン酸	3	77-92-9	2.93	4.23	5.09	16.13
クエン酸一水和物	3	5949-29-1	2.93	4.23	5.09	16.13
1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸	3	528-44-9	2.84	3.83	5.20	--
1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物	3	552-30-7	3.33	--	--	--
1, 2, 3-プロペントリカルボン酸	3	4023-65-8	2.97	4.34	4.99	--
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸	3	99-14-9	4.31	4.82	5.21	--
1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸水和物	3	36362-97-7	2.52	4.00	6.12	--
ピルビン酸	2	127-17-3	2.65	--	--	--

10

【 0 0 3 6 】

前記シアノアクリレート成分は、例えば  $H_2C=C(CN)-COOR$  (式中、Rは、 $C_{1-15}$  アルキル、アルコキシアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アリルおよびハロアルキル基から選択) によって表されるものなどの、多くの置換基と共に選択することのできるシアノアクリレートモノマーを含む。望ましくは、前記シアノアクリレートモノマーは、メチルシアノアクリレート、エチル-2-シアノアクリレート、プロピルシアノアクリレート、ブチルシアノアクリレート(例えばn-ブチル-2-シアノアクリレートなど)、オクチルシアノアクリレート、アリルシアノアクリレート、-メトキシエチルシアノアクリレート、およびそれらの組み合わせから選択される。特に望ましいものは、エチル-2-シアノアクリレートである。

20

【 0 0 3 7 】

前記シアノアクリレート成分は、約50重量%から約99.98重量%の範囲内の量で組成物に含まれるべきであり、約90重量%から約99重量%の範囲が望ましく、全組成物の約95重量%が特に望ましい。

30

【 0 0 3 8 】

1種または複数の促進剤を組成物に含ませることもできる。そのような促進剤は、カリックスアレーンおよびオキサカリックスアレーン、シラクラウン、クラウンエーテル、シクロデキストリン、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、エトキシル化水素化合物、およびそれらの組み合わせから選択することができる。

【 0 0 3 9 】

カリックスアレーンおよびオキサカリックスアレーンとして、多くのものが知られており、特許文献に報告されている。例えば、米国特許第4,556,700号、第4,622,414号、第4,636,539号、第4,695,615号、第4,718,966号、および第4,855,461号(これらは、参照によりそれぞれの開示が明確に本明細書に組み込まれる)を参照されたい。

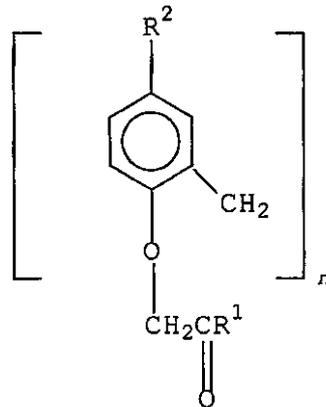
40

【 0 0 4 0 】

例えば、カリックスアレーンに関しては、構造 V :

【 0 0 4 1 】

## 【化 3】



10

(式中、 $R^1$  は、アルキル、アルコキシ、置換アルキル、または置換アルコキシであり、 $R^2$  は、H またはアルキルであり、 $n$  は、4、6、または 8 である) の範囲内のものが、ここでは有用である。

## 【0042】

特に 1 つの望ましいカリックスアレーンは、テトラブチルテトラ [ 2 - エトキシ - 2 - オキシエトキシ ] カリックス - 4 - アレーン ( 「 T B T E O C A 」 ) である。

## 【0043】

多くのクラウンエーテルが知られている。例えば単独または組み合わせで、あるいは他の第 1 の促進剤との組み合わせで、ここで使用され得る例は、15 - クラウン - 5、18 - クラウン - 6、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6、ベンゾ - 15 - クラウン - 5 - ジベンゾ - 24 - クラウン - 8、ジベンゾ - 30 - クラウン - 10、トリベンゾ - 18 - クラウン - 6、非対称ジベンゾ - 22 - クラウン - 6、ジベンゾ - 14 - クラウン - 4、ジシクロヘキシル - 18 - クラウン - 6、ジシクロヘキシル - 24 - クラウン - 8、シクロヘキシル - 12 - クラウン - 4、1, 2 - デカリル - 15 - クラウン - 5、1, 2 - ナフト - 15 - クラウン - 5、3, 4, 5 - ナフチル - 16 - クラウン - 5、1, 2 - メチル - ベンゾ - 18 - クラウン - 6、1, 2 - メチルベンゾ - 5、6 - メチルベンゾ - 18 - クラウン - 6、1, 2 - t - ブチル - 18 - クラウン - 6、1, 2 - ビニルベンゾ - 15 - クラウン - 5、1, 2 - ビニルベンゾ - 18 - クラウン - 6、1, 2 - t - ブチル - シクロヘキシル - 18 - クラウン - 6、非対称ジベンゾ - 22 - クラウン - 6 および 1, 2 - ベンゾ - 1, 4 - ベンゾ - 5 - 酸素 - 20 - クラウン - 7 を含む。米国特許第 4, 837, 260 号 ( S a t o ) ( この開示は、参照により明確に本明細書に組み込まれる ) を参照されたい。

20

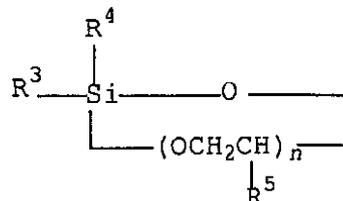
30

## 【0044】

また、シラクラウンの中でも、多くのものが知られており、文献に報告されている。例えば、典型的なシラクラウンは、次の構造 ( V I ) :

## 【0045】

## 【化 4】



(式中、 $R^3$  および  $R^4$  は、それ自体がシアノアクリレートモノマーの重合を引き起こさない有機基であり、 $R^5$  は、H、または  $CH_3$  であり、 $n$  は、1 から 4 の整数である) の範囲内で表すことができる。好適な  $R^3$  および  $R^4$  基の例は、R 基、例えばメトキシなどのアルコキシ基および例えばフェノキシなどのアリアルコキシ基である。 $R^3$  および R

40

50

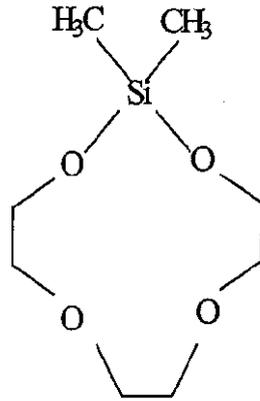
<sup>4</sup> 基は、ハロゲンまたは他の置換基を含有することができ、例はトリフルオロプロピルである。しかしながら、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> 基として適していない基は、例えばアミノ、置換アミノ、およびアルキルアミノなどの塩基性基である。

【0046】

本発明の組成物に有用なシラクラウン化合物の特定の例は、ジメチルシラ - 11 - クラウン - 4 (VII)

【0047】

【化5】



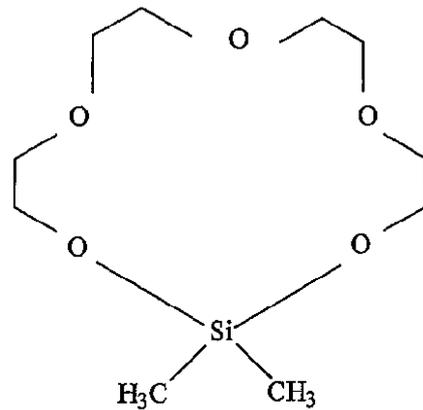
10

20

; ジメチルシラ - 14 - クラウン - 5 (VIII)

【0048】

【化6】

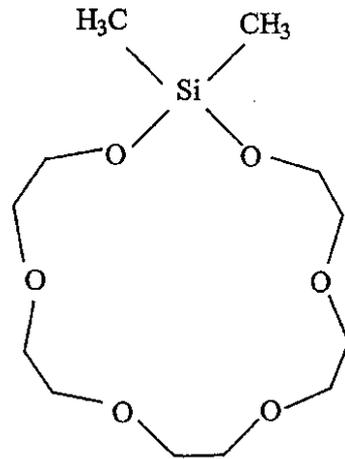


30

; およびジメチルシラ - 17 - クラウン - 6 (IX)

【0049】

## 【化 7】



10

を含む。例えば米国特許第 4, 906, 317 号 (Liu) (この開示は、参照によって明確に本明細書に組み込まれる) を参照されたい。

## 【0050】

本発明に関連して、多くのシクロデキストリンを用いることができる。例えば米国特許第 5, 312, 864 号 (Wenz) (この開示は、参照により明確に本明細書に組み込まれる) に、少なくとも部分的にシアノアクリレートに可溶性である -、 -、または - シクロデキストリンのヒドロキシル基誘導体として開示および請求されているものは、第 1 の促進剤成分としてここで使用に好適な選択である。

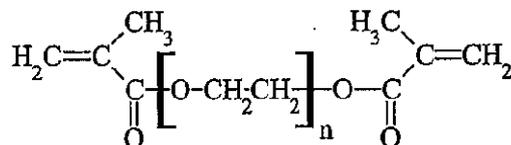
20

## 【0051】

例えば、本発明に好適に使用されるポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレートは、次の構造 X :

## 【0052】

## 【化 8】



30

(式中、 $n$  は、3 より大きく、例えば 3 から 12 の範囲内であり、特に望ましくは、 $n$  は 9 である)

の範囲内のものを含む。より詳細な例は、PEG 200 DMA (ここで、 $n$  は約 4 である)、PEG 400 DMA (ここで、 $n$  は約 9 である)、PEG 600 DMA (ここで、 $n$  は約 14 である)、および PEG 800 DMA (ここで、 $n$  は約 19 である) が挙げられ、この数 (例えば 400) は、2 つのメタクリレート基を除く分子のグリコール部分の平均分子量を、グラム / モル (すなわち、400 g / モル) として表したものである。特に望ましい PEG DMA は、PEG 400 DMA である。

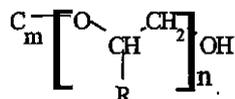
40

## 【0053】

エトキシ化水素化合物 (または、エトキシ化脂肪アルコールが採用されるかもしれない) の中で、好適なものは、構造 XI :

## 【0054】

## 【化 9】



(式中、 $C_m$  は、直鎖または分岐鎖アルキルまたはアルケニル鎖であることができ、 $m$  は、1 から 30、例えば 5 から 20 の整数であり、 $n$  は、2 から 30、例えば 5 から 15 な

50

どの整数であり、Rは、H、または、C<sub>1</sub> ~ 6 アルキルなどのアルキルであることができる)の範囲内にあるものから選択することができる。

【0055】

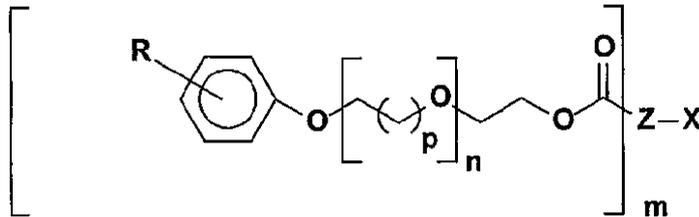
商業的に入手可能な構造X Iの材料の例には、Cognis Deutschland GmbH & Co. KG、Düsseldorf、GermanyからDEHYDOLの商品名で販売されているもの、例えばDEHYDOL 100などが含まれる。

【0056】

さらに、構造X I I :

【0057】

【化10】



10

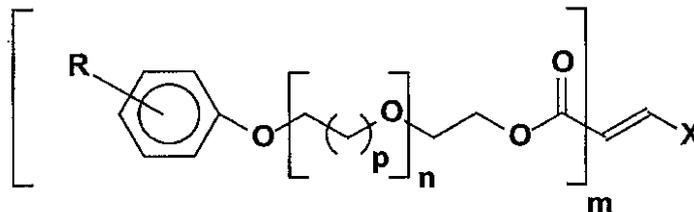
[式中、Rは、水素、アルキル、アルキルオキシ、アルキルチオエーテル、ハロアルキル、カルボン酸およびこのエステル、スルフィン酸、スルホン酸および亜硫酸ならびにエステル、ホスフィン酸、ホスホン酸および亜リン酸ならびにこれらのエステルであり、Xは、脂肪族または芳香族炭化水素結合(酸素または硫黄によって置換されていてもよく、単結合または二重結合である)であり、nは、1~12であり、mは、1~4であり、pは、1~3である]

20

の範囲内に含まれる促進剤、例えばX I I I :

【0058】

【化11】



30

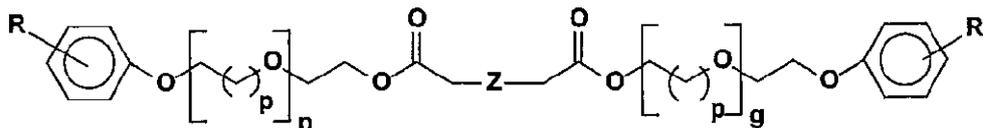
などもまた使用され得る。

【0059】

例えば、これらの構造によって包含される特に望ましい化学物質群は、X I V :

【0060】

【化12】



40

(式中、R、Z、nおよびpは、前に定義されたとおりであり、R'は、Rと同じであり、gは、nと同じである)

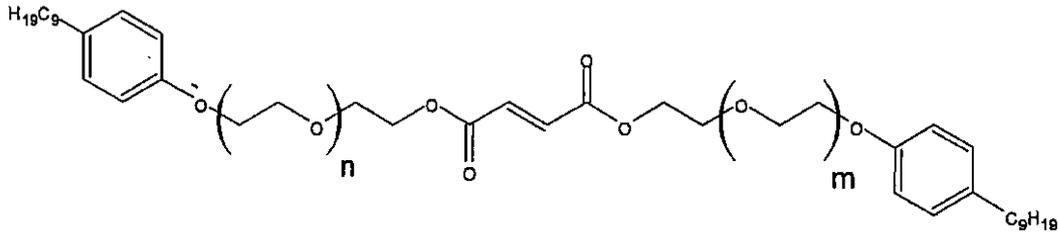
である。

【0061】

促進剤成分としてこの群の範囲内の特に望ましい化学物質は、X V :

【0062】

## 【化 1 3】



(式中、 $n$ および $m$ の合計は、12より大きいか、または12に等しい)である。

10

## 【0063】

促進剤は、約0.01重量%から約10重量%の範囲内の量で組成物に含まれるべきであり、約0.1重量%から約0.5重量%の範囲が望ましく、全組成物の約0.4重量%が特に望ましい。

## 【0064】

追加の物理的特性、例えば改良された貯蔵安定性、可撓性、チキソトロピー性、増大された粘度、色、改良された堅牢性および強化された耐熱劣化性を付与するために、本発明の組成物に追加の添加剤を含ませることができる。したがって、そのような添加剤は、フリーラジカル安定剤、アニオン性安定剤、ゲル化剤、増粘剤 [例えばポリメチルメタクリレート(「PMMA」)など]、チキソトロピー性付与剤(例えばヒュームドシリカなど)、染料、強化剤、耐熱性添加剤、可塑剤およびそれらの組み合わせから選択することができる。

20

## 【0065】

本発明の別の態様において、2つの基体を一緒に接着する方法が提供される。この方法は、基体の少なくとも1つに上記シアノアクリレート組成物を塗布する工程、その後、接着剤を固定させるのに十分な時間、基体を一緒に合わせる工程を含む。多くの応用に関して、基体は30秒未満で固定されるべきであり、基体に応じて1~3秒程度の短い時間であるべきである。

## 【0066】

本発明の他の態様において、本発明の組成物を用いて、2つの基体を一緒に接着する方法が提供される。この方法は、基体の少なくとも1つに前記組成物を塗布する工程、および前記組成物を固定させるのに十分な時間、基体を一緒に合わせる工程を含む。

30

## 【0067】

また、本発明の組成物は、2液型で使用することができ、カルボン酸が1方または両方の基体の表面に、例えばアセトンまたはイソプロピルアルコールなどの高揮発性有機溶媒中の溶液または分散体として塗布され、次いでシアノアクリレートが、その上に塗布され、そしてこれらの基体が合わされる。

## 【0068】

本発明のこれらの態様は、次の実施例によってさらに示される。

40

## 【実施例】

## 【0069】

種々の基体上での固定速度、接着強度、保存寿命および耐衝撃性を評価するために、これらの実施例において重量%(特にppmと示されていない限り)に基づく様々な処方を調製した。成分の実質的な均質性が確保されるのに十分な時間、任意の順序で成分を混合することによって、試料を調製した。もちろん使用される成分の種類および量にもよるが、通常、約30分で十分である。

## 【0070】

<実施例1>

4つの異なる処方を調製するために、表1に列挙された酸を、0.1%の濃度でエチル

50

シアノアクリレートに加えた。対照として酸が加えられていない別の処方も含まれていた。

【0071】

軟鋼またはアルミニウムのいずれかから組み立てられるラップシエア試験片を接着するために前記処方を使用し、前記試験片を三通りに接着した。試験片は、100×25mmの大きさを有しており、使用の前に、清浄化/脱脂した。25mm×25mmのオーバーラップ領域がある交差形状化アセンブリを形成するためにそれらのセンターでラップシエアを重ね合わせた。オーバーラップの全領域を濡らすために接着剤の最小量を使用して、ラップシエアの1つの一方の面に、前記処方をそれぞれ塗布した。ラップシエアをしっかりと留めて、放置して46時間および168時間室温で硬化させた。

10

【0072】

このようにして形成された接着ラップシエアアセンブリの耐衝撃性について、この接着ラップシエアアセンブリを、これらのエッジではなくラップシエアの1つの平らな部分が、コンクリートと最初の衝突がなされるように、1m高いところからコンクリート表面に落下させることによって測定した。接着の破損によって破壊の発生が観察されるまで接着したラップシエアアセンブリを繰り返して落下させた。このようにして、接着したアセンブリを落下させ、接着が生き残った回数を、耐衝撃性の尺度として記録した。

【0073】

【表2】

表1

試料No.	酸の種類	耐衝撃性 (落下回数)			
		軟鋼		アルミニウム	
		48時間硬化	168時間硬化	48時間硬化	168時間硬化
1	ピルビン酸	13	13	50+	50+
2	1,2,4-ベンゼン トリカルボン酸 無水物	12	17	14	12
3	1,2,3-プロパン トリカルボン酸	12	9	50	21
4	1,2,4-ベンゼン トリカルボン酸	16	17	17	70+
5	対照	1	1	1	1

20

30

【0074】

理解され得るように、対照（追加された酸なし）で接着したラップシエアアセンブリは、ラップシエアが組み立てられる材料形態に関係なくわずか1回の落下後にその接着ラインで破壊したのに対し、列挙された酸を用いて調製した4つの処方のいずれかで接着したラップシエアアセンブリは、このラップシエアが軟鋼からまたはアルミニウムから組み立てられていても、あるいはデータが、硬化の2日後または7日後に集められたものであっても、明らかな改良を示した。

【0075】

<実施例2>

ポリメチルメタクリレート（「PMMA」）粉末を使用して、エチルシアノアクリレートに100mPa sの粘度に増粘させた。0.5%の濃度でカリックスアレーン促進剤を加えた。次いで表2に列挙された酸を500ppmおよび1000ppmの濃度で加えた。次いで、生成した処方を、実施例1に概説されたように耐衝撃性のための試験される接着軟鋼アセンブリを組み立てるために使用した。ここでの試験前の硬化時間は、24時間であった。

40

【0076】

【表 3】

表 2

試料 No.	酸の種類	耐衝撃性 (落下回数)			
		酸 500 ppm		酸 1000 ppm	
		軟鋼	アルミニウム	軟鋼	アルミニウム
6	ピルビン酸	14	8	13	57
7	1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸	20	30+	9	75+
8	1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物	16	2	12	17
9	1, 2, 3-プロパントリカルボン酸	17	3	12	5
10	1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸	34	1	27	7
11	1, 2, 3-プロペントリカルボン酸	15	14	7	64+
12	対照	1	1	1	1

10

## 【0077】

理解され得るように、対照（追加された酸なし）で接着したラップシエアアセンブリは、ラップシエアが組み立てられる材料形態に関係なくわずか1回の落下後にその接着ラインで破壊したのに対し、列挙された酸を用いて調製した6つの処方（いずれかで接着したラップシエアアセンブリは、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸の場合（アルミニウムのラップシエアにおいて500 ppmレベルで何らの利益も観察されなかった）を除いて、このラップシエアが軟鋼からでもまたはアルミニウムからでも組み立てられていても、酸が500 ppmでも1000 ppmでも、明らかな改良を示した。

20

## 【0078】

## &lt; 実施例 3 &gt;

(A) 非増粘のエチルシアノアクリレートに10、50、100、250および1000 ppmの濃度でピルビン酸を加え、また(B) PMMA粉末を使用して100 MPaの粘度に増粘し、カリックスアレーン促進剤を0.5%のレベルで含むエチルシアノアクリレートにピルビン酸を加えることによって接着剤処方を調製した。カリックスアレーン促進剤を0.5%のレベルで含む増粘されたエチルシアノアクリレート中に1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸を50および100 ppmの濃度で使用するによって、同様の処方を調製した。これらの処方は、表3に要約されている。添加された酸を含まない2つの対照の処方（試料No. 13および19）が、それぞれの場合に含まれていた。次いで、得られた処方を、軟鋼から接着したラップシエアアセンブリを組み立てるために使用し、このアセンブリを実施例1に概説したように耐衝撃性に関して（三通りで）評価した。ここでの試験前の硬化時間は、24時間であった。この結果は、表3に示される。

30

## 【0079】

【表 4】

表 3

試料 No.	接着剤処方	耐衝撃性 (落下回数)			
		ラン 1	ラン 2	ラン 3	平均
13	対照 (非増粘)	1	1	0	1
14	+ピルビン酸 10 ppm (非増粘)	1	1	0	1
15	+ピルビン酸 50 ppm (非増粘)	1	1	0	1
16	+ピルビン酸 100 ppm (非増粘)	4	4	2	3
17	+ピルビン酸 250 ppm (非増粘)	15	12	10	12
18	+ピルビン酸 1000 ppm (非増粘)	18	15	8	14
19	対照 (増粘+カリックスアレーン)	1	1	0	1
20	+ピルビン酸 10 ppm (増粘+カリックスアレーン)	12	8	7	9
21	+ピルビン酸 100 ppm (増粘+カリックスアレーン)	11	9	7	9
22	+ピルビン酸 250 ppm (増粘+カリックスアレーン)	22	16	14	17
23	+1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸 50 ppm (増粘+カリックスアレーン)	18	17	13	16
24	+1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸 100 ppm (増粘+カリックスアレーン)	34	16	16	22
25	+ピルビン酸 50 ppm と 1, 2, 4-ベンゼン トリカルボン酸 50 ppm との混合物 (増粘+ カリックスアレーン)	17	16	16	16

10

【0080】

20

&lt; 実施例 4 &gt;

2つの追加の処方を調製し、次のように試験した。

【0081】

処方 A : 絶え間なく攪拌しながら、65 で 30 分間加熱することによって、エチルシアノアクリレート中に PMMA (6%) を溶解させ、粘度 100 mPa s を有する増粘された処方を得た。カリックスアレーン促進剤を 0.4% のレベルで加えた。

【0082】

処方 B : 絶え間なく攪拌しながら、65 で 30 分間加熱することによって、エチルシアノアクリレート中に PMMA (6%) を溶解させ、粘度 100 mPa s を有する増粘された処方を得た。2つの促進剤：カリックスアレーン (0.2%) およびポリエチレングリコール 400 ジメチルアクリレート (0.4%) を加えた。また、可塑剤としてグリセロールトリアセテート (12 重量%) も加えた。

30

【0083】

処方 A および B の両方にクエン酸を 10、25、50 および 100 ppm の濃度で加えた。次いで、得られた処方を軟鋼およびアルミニウムのそれぞれから接着ラップシエアアセンブリを組み立てるために使用し、このアセンブリを実施例 1 において前に概説したように耐衝撃性について三通りで試験した。ここでの試験前の硬化時間は、72 時間であった。結果は、表 4 に示される。

【0084】

【表 5】

表 4

試料 No.	接着剤処方	耐衝撃性 (落下回数)							
		軟鋼				アルミニウム			
		ラン1	ラン2	ラン3	平均	ラン1	ラン2	ラン3	平均
26	対照処方A	1	1	1	1	1	1	1	1
27	+クエン酸10ppm	10	13	15	13	4	5	7	5
28	+クエン酸25ppm	8	11	13	11	20	35	50+	35+
29	+クエン酸50ppm	10	10	15	12	50+	50+	50+	50+
30	+クエン酸100ppm	14	15	22	17	50+	50+	50+	50+
31	対照処方B	1	1	1	1	1	1	1	1
32	+クエン酸10ppm	2	2	6	3	10	3	4	6
33	+クエン酸25ppm	3	3	4	3	19	25	26	23
34	+クエン酸50ppm	5	14	17	12	50+	50+	50+	50+
35	+クエン酸100ppm	10	10	15	12	50+	50+	50+	50+

10

## 【0085】

理解され得るように、試料26または31(対照処方)で接着したラップシエアアセンブリは、わずか1回の落下後にその接着ラインで破壊したのに対し、列挙された酸を用いて調製した8つの処方(試料No. 27~30および32~35)のいずれかで接着したラップシエアアセンブリは、このラップシエアが軟鋼から組み立てられていようと、アルミニウムから組み立てられていようと関係なく、明らかな改良を示した。

20

## 【0086】

評価された範囲において、これらの試料においてクエン酸の濃度が増加することにより、耐衝撃性において増加することを示した。

## 【0087】

また、グリットブラストされた軟鋼ラップシエア試片アセンブリおよび脱脂されたアルミニウムラップシエア試片アセンブリ上での引張せん断接着強度について、これらの試料を評価した。全てのラップシエア試片は、100×25mmの大きさを有し、オーバーラップ接着領域は、25×12.5mm<sup>2</sup>であった。前記の処方をラップシエアの1つの面に塗布し、他のラップシエアと合わせ、直ぐに接合を完遂することによって前記のアセンブリを調製した。次いで、アセンブリを室温で48時間保管して硬化させた。次いで、インストロン(Instron)引張試験機を使用してクロスヘッド速度2mm/分で室温において引張せん断接着強度を測定した。

30

## 【0088】

【表 6】

表 5

試料 No.	接着剤処方	接着強度 (N/mm <sup>2</sup> )							
		グリットブラストされた軟鋼				アルミニウム			
		ラン1	ラン2	ラン3	平均	ラン1	ラン2	ラン3	平均
26	対照処方A	20.85	21.0	20.85	20.9	1.96	3.94	3.84	3.24
27	+クエン酸10ppm	21.69	21.56	21.59	21.6	2.45	6.03	6.16	4.88
28	+クエン酸25ppm	23.3	21.62	22.9	22.6	15.13	11.74	13.22	13.26
29	+クエン酸50ppm	24.91	25.65	24.76	25.1	16.97	18.17	21.0	18.71
30	+クエン酸100ppm	24.79	24.29	24.38	24.5	16.64	15.17	15.15	15.66
31	対照処方B	15.16	16.41	16.56	16.1	3.49	4.68	4.12	4.09
32	+クエン酸10ppm	17.37	16.93	17.86	17.4	4.85	5.14	4.86	4.95
33	+クエン酸25ppm	20.38	19.33	20.13	20.0	11.75	11.67	14.2	12.56
34	+クエン酸50ppm	20.13	23.0	23.04	22.0	14.98	16.76	16.15	15.96
35	+クエン酸100ppm	20.67	21.17	22.58	21.5	18.8	17.96	16.95	17.9

40

## 【0089】

理解され得るように、試料26または31(対照処方)で接着したラップシエアアセンブリは、列挙された酸を用いて調製した8つの処方(試料No. 27~30および32~

50

35)のいずれと比較しても、このラップシエアアセンブリのどちらにおいても、より低い接着強度を示した。

【0090】

耐衝撃性測定のあるものは、明白な改良の傾向を示さなかったが、接着強度の評価は、対照処方に比して本発明の組成物についてはるかにより矛盾のない集合の改良されたデータを示している。

【0091】

さらに、硬化促進剤の含有が、対照処方に関して接着強度を減少させることが見られるが、酸の含有は、促進剤なしで観察されたレベルまで接着強度を増加させている。

【0092】

<実施例5>

エチルシアノアクリレートから6つの処方(試料No.36~41)を調製し、これらのそれぞれの中に30~100ppmの範囲の濃度でクエン酸を溶解させた。粘度が50~150mPasの範囲になるようにPMA増粘剤を加えた。クエン酸なしの対照処方もまた調製した(試料No.42)。

【0093】

先の実施例に記載されたそれぞれの試料について、室温で24時間の硬化後に、鉄鋼およびアルミニウムのラップシエア試片についての耐衝撃性およびアルミニウムラップシエア試片について接着強度を測定した。

【0094】

それぞれの場合において、ABSプラスチックラップシエア試片上での固定時間を測定し、625mm<sup>2</sup>の接着領域が3kgの質量を支持するための硬化時間(秒)として測定した。同様の方法で写真複写紙上での固定時間を測定した。固定時間における改良は、通常は接着を達成するために必要な時間量における減少によって測定するが、接着位置合わせ(再位置合わせ)および復位可能性(repositionability)が望まれる場合などの特定の場合においては、実際に時間におけるわずかな増加が有益であると考えられる。

【0095】

潜在的な保存寿命の尺度を決定するために、それぞれの試料20gをポリエチレン瓶に入れ、その瓶を密封し、次いで82の温度で熟成させた。この瓶を毎日調べて、前記処方が流動性のままである(ゲル化なし)日数を記録した。商業的に受け入れられる結果は、通常5および10日の間である。

【0096】

これらの評価の結果は、表6に明らかにされている。

【0097】

10

20

30

## 【表 7】

表 6

物理的特性	試料No.						
	36	37	38	39	40	41	42
耐衝撃性—鉄鋼 (落下回数)	11	11	12	9	12	15	1
耐衝撃性—アルミニウム (落下回数)	20+	20+	20+	20+	20+	20+	1
接着強度—アルミニウム (N/mm <sup>2</sup> )	14.1	13.7	14.0	9.8	11.7	14.7	2.8
固定時間—ABS(秒)	3-5	3-5	3-5	1-3	3-5	3-5	1-3
固定時間—コピー紙 (秒)	1-3	1-3	1-3	1-3	1-3	3-5	1-3
80℃での保存寿命 (日)	21+	21+	21+	24+	24+	24+	24+
クエン酸レベル (ppm)	97.6	99.0	77.3	30.0	66.2	97.7	0.00

10

## 【0098】

&lt; 実施例 6 &gt;

表 7 において以下に列挙された酸のそれぞれについて、全て 0.02% の濃度で用い、カリックスアレーン促進剤を 0.4% の濃度で用いて、エチルシアノアクリレートに基づく試料 43 ~ 50 を調製した。加えられる酸なしの対照処方も含まれていた (試料 No. 51)。

20

## 【0099】

## 【表 8】

表 7

試料No.	酸の種類
43	1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸
44	1, 2, 4, 5-ベンゼン テトラカルボン酸
45	クエン酸一水和物
46	1, 2, 4-ベンゼン トリカルボン酸
47	1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物
48	1, 2, 3-プロペントリカルボン酸
49	1, 2, 3-プロパン トリカルボン酸
50	1, 2, 3-ベンゼン トリカルボン酸水和物
51	--

30

## 【0100】

これらの試料を使用して、例えば耐衝撃性 (落下試験)、接着強度および固定時間などの物理的特性を評価する試験片の接着アセンブリを調製した。耐衝撃性は、前の実施例に記載したように室温で 24 時間硬化した後に軟鋼およびアルミニウム試片上で試験した。接着強度 (室温で 24 時間硬化後) は、グリットブラストされた軟鋼 (「GBMS」) のラップシエア試片および脱脂されたアルミニウムのラップシエア試片上で評価した。固定時間は、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (「ABS」) プラスチック試片およびチーク材試片上で試験した。固定時間は、625 mm<sup>2</sup> の領域の接着が 3 kg の質量を支持するための硬化時間 (秒) として定義した。

40

## 【0101】

前記したように、試料 20 g を含む、密封されたポリエチレン瓶中で、それぞれ 82 の温度で 72 時間経過させて、各試料の促進された保存寿命を測定した。時間経過の前後

50

で試料の粘度を測定し、粘度変化のパーセントを算出した。0%～100%の範囲内のパーセントの変化は、満足しうるものと考えられ、室温で少なくとも1年間の保存寿命に相当すると思われる。

【0102】

【表9】

表8

試料No.	耐衝撃性 (落下回数)		接着強度 (N/mm <sup>2</sup> )		固定時間 (秒)		粘度増加、 82℃
	アルミニウム	鉄鋼	アルミニウム	GBMS	ABS	チーク	
43	1	8	4.0	18.6	3-5	10-12	77%
44	33	10	10.0	20.0	3-5	10-12	ゲル化
45	78+	9	15.6	20.6	3-5	12-15	39%
46	100+	8	18.0	23.0	3-5	20-25	30%
47	1	8	6.4	22.0	1-3	10-12	44%
48	53	9	18.2	23.0	5-7	10-12	33%
49	2	8	12.0	20.4	3-5	10-12	35%
50	21	7	12.3	20.4	3-5	12-15	40%
51	0	2	2.5	17.8	1-3	10-12	25%

10

【0103】

したがって、表8のデータからわかるように、酸なしの同等のシアノアクリレート組成物と比較した場合、シアノアクリレート成分、促進剤成分および2つ以上の酸基を有する酸を含むシアノアクリレート組成物は、硬化された時に、1mの距離から地面に落下した1対の接着スチールラップシエアの場合の耐衝撃性において少なくとも3.5倍の改良を実証し、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンのコポリマーおよびチーク材上でこれらの固定速度を保持し、アルミニウム上での接着強度において37.5%の増加を実証し、グリットブラストされた軟鋼上で接着強度を維持している。

20

【0104】

<実施例7>

次の成分：PMMA(6%)、ヒュームドシリカ(5%)、グリセロールトリアセテート(10%)および促進剤、カリックスアレーン(0.2%)および化合物XV(0.4%)からエチルシアノアクリレートゲル処方(処方E、試料No.52)を調製した。この処方から、クエン酸を50および200ppmの間の範囲の濃度で加えることによって、試料No.53～55を調製した。

30

【0105】

また、ヒュームドシリカを省略することを除いては、処方Eの成分から処方F(試料No.56)を調製した。クエン酸を50ppmのレベルでこの処方に加えて、試料No.57を作製した。

【0106】

これらの試料を使用して接着アセンブリを形成し、24時間硬化させた。次いで、各試料の耐衝撃性を評価し、その結果を次の表11に報告する。接着アセンブリは、実施例1に概説したように調製し、試験した。

40

【0107】

【表 10】

表 9

試料No.	接着剤処方	耐衝撃性 (落下回数)							
		軟鋼				アルミニウム			
		ラン1	ラン2	ラン3	平均	ラン1	ラン2	ラン3	平均
52	処方E	1	1	2	1.3	0	0	0	0
53	+クエン酸 50ppm	1	1	2	1.3	10	15	19	14.7
54	+クエン酸 100ppm	1	2	4	2.3	29	33	36	32.7
55	+クエン酸 200ppm	2	3	4	3	18	22	24	21.3
56	処方F	0	0	0	0	0	0	0	0
57	+クエン酸 50ppm	7	8	9	8	27	31	36	31.3

10

## 【0108】

処方Eにおける酸の濃度が増加するにつれて（試料No. 53～55から）、軟鋼上での耐衝撃性は増大することが観察された。

## 【0109】

処方Fにおける追加された酸（試料No. 57から）により、軟鋼ラップシエアについての耐衝撃性における増加およびアルミニウムラップシエアについてのかなりの増加が観察された。ヒュームドシリカなしの処方Fは、ヒュームドシリカを有する処方Eと比較できるように機能する；しかしながら、クエン酸をそれぞれに加え、試料No. 57および53をそれぞれ形成する場合、試料No. 57は、耐衝撃性の点で試料No. 53より優れていることがわかる。

20

## 【0110】

<実施例8>

この実施例においては、7つの異なる疎水性ヒュームドシリカ試料をエチルシアノアクリレート中で評価した。この異なるシリカ試料は、様々な基体上でのそのようなシリカ試料を含むシアノアクリレート組成物に関する耐衝撃性データと共に次の表10に列挙されている。

30

## 【0111】

次の成分：エチルシアノアクリレート、PMMA（6%）、促進剤、カリックスアレーン（0.2%）および化合物XV（0.4%）、クエン酸（100ppm）およびシリカ試料AからG（6%）の1つから、試料No. 58～64を調製した。

## 【0112】

次の表10は、言及されているように4つの異なる金属基体から組み立てられたラップシエアのこれらの試料の耐衝撃性を示している。実施例1に概説した方法により接着ラップシエアを調製し、試験した。各結果は、3つのアセンブリの落下回数の平均である。

## 【0113】

40

【表 1 1】

表 1 0

試料 No.	シリカ 試料	シリカ上の 表面被覆	SSA ( $m^2/g$ )	耐衝撃性 (落下回数)			
				アルミニウム	軟鋼	真鍮	ステンレス スチール
58	A	PDMS	100	50+	10.7	9.7	50+
59	B	PDMS	115	50+	7.7	7.3	50+
60	C	PDMS	120	50+	6.5	9.3	22
61	D	PDMS	170	50+	3.75	6	20.7
62	E	PDMS	250	50+	3	5	20.3
63	F	DMDCS	110	19.3	4.7	5.7	17.3
64	G	DMDCS	125	13	4.3	3.3	14.7

SSA=比表面積  
 PDMS=ポリジメチルシロキサン  
 DMDCS=ジメチルジクロロシラン

## 【0114】

これらの結果は、この処方において使用されたヒュームドシリカの性質が、実現される耐衝撃性に影響を与えることができることを実証している。比表面積が増加するにつれて（表面被覆タイプにおいて）、耐衝撃性における減少（破壊なしで達成される落下回数の点で）が観察された。

## 【0115】

理論によって拘束されないで、これは、表面に露出しているSiOH基の数の増加をもたらす表面積における増加によるものと説明することができる。酸の添加剤、この場合、クエン酸は、これらのSiOH基と相互作用し、したがって金属表面での減少された効果しか与えない。アルミニウム表面は、評価したその他の金属の表面よりもさらに活性であるので、この効果は、試料AからEの場合における試験パラメータの範囲内であまり顕著ではない。

## 【0116】

また、相互作用 - 耐衝撃性に影響し得る - は、シリカ表面被覆と酸種の間でも起こり得る。これは、PDMSおよびDMDCS表面処理を比較した場合の耐衝撃性（やはり、達成された落下回数の点で）における相違を説明する助けになり得る。しかしながら、耐衝撃性の減少をもたらす表面積の増加の同じ傾向は、試験された両方の表面処理の範囲内で観察された。

## 【0117】

理解されるように、達成された落下回数は、ヒュームドシリカの表面積が増加するにつれて減少した。表10におけるシリカAからEまでは、全て同じ方法で表面処理されており、金属の全ての範囲にわたってこの傾向を示している。シリカFおよびGは、お互い同じ方法で（しかし、試料AからEと異なるように）表面処理されており、再びこの傾向を示している。

## 【0118】

<実施例9>

この実施例においては、次の成分：PMMA（6%）、ヒュームドシリカ（6%）および促進剤、カリックスアレン（0.2%）およびPEG400DMA（0.4%）から、エチルシアノアクリレート処方を調製した。この処方は、表11における試料No. 65として特定されている。

## 【0119】

この処方に、列挙した様々の酸の150ppmまたは700ppmを加え、試料No. 66~75を調製した。また、次の表11は、実施例1において概説した方法によって、

10

20

30

40

50

軟鋼ラップシエアアセンブリを接着するために使用し、試験した場合のこれらの処方の耐衝撃性を報告する。

【0120】

【表12】

表11

試料 No.	接着剤処方	軟鋼上での耐衝撃性 (落下回数)							
		24時間硬化				72時間硬化			
		ラン1	ラン2	ラン3	平均	ラン1	ラン2	ラン3	平均
65	対照処方	1	1	3	1.7	0	0	1	0.3
66	+クエン酸 150ppm	1	2	3	2	2	3	3	2.7
67	+クエン酸 700ppm	0	1	1	0.7	1	4	7	4
68	+ピルビン酸 150ppm	2	3	3	2.7	1	2	3	2
69	+ピルビン酸 700ppm	1	1	2	1.3	4	4	6	4.7
70	+1, 2, 4-ベンゼン トリカルボン酸150 ppm	2	2	4	3.7	2	2	5	3
71	+1, 2, 4-ベンゼン トリカルボン酸700ppm	3	3	4	3.3	5	5	6	5.3
72	+パラバン酸 150ppm	0	1	1	0.7	0	0	1	0.3
73	+パラバン酸 700ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
74	+トランスアコニット 酸150ppm	0	1	2	1	1	1	1	1
75	+トランスアコニット 酸700ppm	0	0	0	0	2	2	2	2

10

20

【0121】

酸のほとんど(パラバン酸、試料No. 72および73を除いて)は、耐衝撃性において対照処方(試料No. 65)を超えて改良を示した。

30

【0122】

前記アセンブリを、24時間の代わりに72時間硬化させた場合、例えば試料No. 67、69および71などのいくつかの場合において、耐衝撃性が改良されるのが観察された。

【図面の簡単な説明】

【0123】

【図1】耐衝撃性について対照(サンプルNo. 51)と比較されたサンプルNo. 45および46の比較チャートを示す図である。

【図2】アルミニウムおよび軟鋼の基体での接着強度について対照(サンプルNo. 51)と比較されたサンプルNo. 45および46の比較チャートを示す図である。

40

【手続補正書】

【提出日】平成19年7月5日(2007.7.5)

【手続補正1】

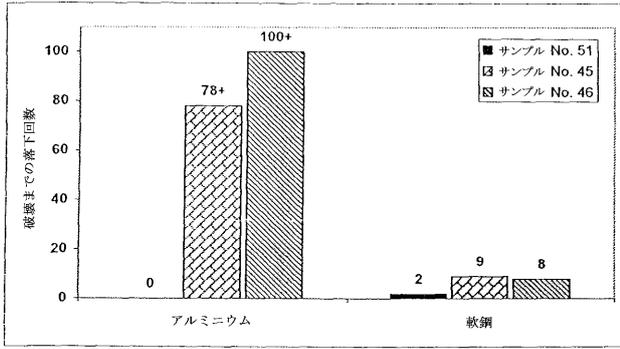
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

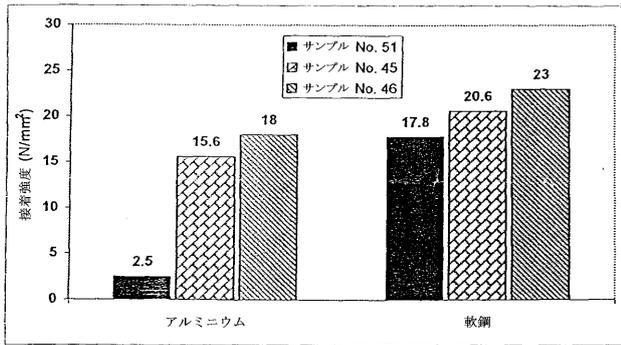
【補正方法】追加

【補正の内容】

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IE2005/000108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 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) 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, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14 September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 053924 A (TOAGOSEI CO LTD), 22 February 2000 (2000-02-22) abstract	1-12
X	US 4 950 701 A (OKAMURA ET AL) 21 August 1990 (1990-08-21) claims	1-12
X	US 4 196 271 A (KIMURA, KAORU ET AL) 1 April 1980 (1980-04-01) claims & JP 52 078933 A 2 July 1977 (1977-07-02) cited in the application	1-13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may 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  9 February 2006		Date of mailing of the international search report  16/02/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Andriollo, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IE2005/000108
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 007 (C-144), 12 January 1983 (1983-01-12) & JP 57 164175 A (NIPPON GOSEI GOMU KK), 8 October 1982 (1982-10-08) abstract -----	1-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 202 (C-503), 10 June 1988 (1988-06-10) & JP 63 003072 A (TOAGOSEI CHEM IND CO LTD), 8 January 1988 (1988-01-08) abstract -----	1-13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/IE2005/000108

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000053924 A	22-02-2000	JP 3601357 B2	15-12-2004
US 4950701 A	21-08-1990	NONE	
US 4196271 A	01-04-1980	NONE	
JP 52078933 A	02-07-1977	JP 953959 C JP 53037263 B	31-05-1979 07-10-1978
JP 57164175 A	08-10-1982	NONE	
JP 63003072 A	08-01-1988	JP 2008893 C JP 7030292 B	11-01-1996 05-04-1995

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 マクドネル、 パトリック エフ.

アイルランド共和国 カウンティ ダブリン テレヌア パークモア ドライブ 3 1

(72)発明者 ケリー、 ルース エイ.

アイルランド共和国 1 5 ダブリン クローニー ハンスフィールド 4 3

(72)発明者 ランバート、 ロバート ジェイ.

アイルランド共和国 カウンティ ダブリン ルカン チェリー パーク ロード 5 5

(72)発明者 ティーアネイ、 ファーガル ダブリュー.

アイルランド共和国 カウンティ キルデアー セルブリッジ キャッスルタウン ザ ウォールド ガーデンス 6 7

Fターム(参考) 4J040 BA142 DF052 EE012 EK122 FA121 FA132 HA306 HB14 HB16 HB22  
HB30 HD30 JA01 JB05 KA17 KA25 KA31 LA06 MA02 MA10  
PA30