

(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2019-501235
(P2019-501235A)

(43) 公表日 平成31年1月17日(2019.1.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 255/02 (2006.01)	C08F 255/02	4J011
C09J 4/04 (2006.01)	C09J 4/04	4J026
C09J 4/02 (2006.01)	C09J 4/02	4J040
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	4J100
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-522581 (P2018-522581)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月4日 (2016.11.4)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年6月29日 (2018.6.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/076751
 (87) 国際公開番号 W02017/077089
 (87) 国際公開日 平成29年5月11日 (2017.5.11)
 (31) 優先権主張番号 1519647.0
 (32) 優先日 平成27年11月6日 (2015.11.6)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 514056229
 ヘンケル アイピー アンド ホールディ
 ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ
 ンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ
 ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (72) 発明者 タリー、レイモンド
 アイルランド国 ミーズ州 スレーン モ
 ンクニュータウン
 (72) 発明者 バーンズ、ロリー
 アイルランド国 ダブリン州 ルーカン
 ビーチパーク 87

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアノアクリレート組成物

(57) 【要約】

アリル - 2 - シアノアクリレートに加えて、ゴム強化成分および少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分を含むシアノアクリレート組成物を提供する。

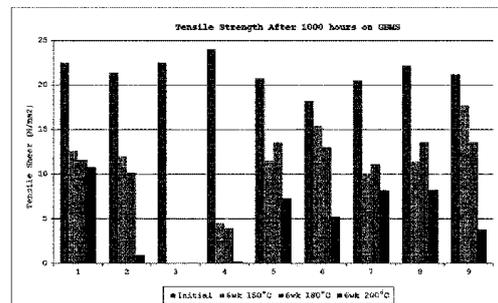


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) アリル - 2 - シアノアクリレート、
 (b) (a) エチレン、メチルアクリレート及びカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(b) エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、または (a) および (b) の組み合わせを含むゴム強化剤、および
 (c) 少なくとも 2 つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分を含むシアノアクリレート組成物。

【請求項 2】

充填剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

充填剤が、カーボンブラック、シリカおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

安定化量の酸性安定剤およびフリーラジカル阻害剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記ゴム強化剤が、約 1 . 5 重量 % ~ 約 2 0 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

$H_2C=C(CN)-COOR$ (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、アリール及びハロアルキル基から選択される) の構造の範囲内の物質から選択されるシアノアクリレート成分を更に含む、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 7】

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 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

カリックスアレーン、オキサカリックスアレーン、シラクラウン、シクロデキストリン、クラウンエーテル、ポリ (エチレングリコール) ジ (メタ) アクリレート、エトキシ化ヒドロキシ化合物、及びこれらの組合せからなる群から選択される促進剤成分を更に含む、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 9】

前記カリックスアレーンが、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 - アレーンである、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記クラウンエーテルが、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、*asym* - 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、*asym* - ジベンゾ - 22 - クラウン - 6、及び 1, 2 - ベンゾ - 1, 4 - ベンゾ - 5 - オキシジェン - 20 - クラウン - 7、並びにこれらの組合せからなる群内の構成物質から選択される、請求項 8 に記載の組成物。

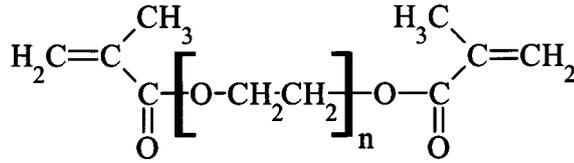
40

【請求項 11】

50

ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレートが、以下の構造である、請求項 8 に記載の組成物。

【化 1】



10

(式中、
n は、3 より大きい。)

【請求項 1 2】

耐衝撃添加剤、チキソトロピー付与剤、増粘剤、染料、耐熱劣化向上剤、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

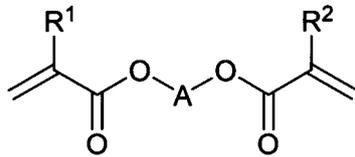
前記耐衝撃性添加剤がクエン酸である、請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

少なくとも 2 つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分が、以下で表される、請求項 1 に記載の組成物。

20

【化 2】



(式中、
A は、O、N および S からなる群から選択されるヘテロ原子を任意に含むことができる C₄ ~ C₃₀ 脂肪族鎖であり、前記鎖は、1 つ以上のアクリレートおよび / またはメタクリレート官能基、および / または 1 つ以上の C₁ ~ C₁₀ アルキル基で任意に置換されてよく、R¹ および R² は同一でも異なってもよく、それぞれ H および C₁ ~ C₆ アルキルからなる群から任意に選択される。)

30

【請求項 1 5】

少なくとも 2 つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分がヘキサジオールジアクリレートである、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 1 6】

2 - スルホ安息香酸無水物、トリエチレングリコールジ(p - トルエンスルホネート)、トリフルオロエチル p - トルエンスルホネート、ジメチルジオキシレン - 4 - イルメチル p - トルエンスルホネート、p - トルエンスルホン酸無水物、メタンスルホン酸無水物、1, 3 - プロピレン亜硫酸塩、ジオキサチオレンジオキサイド、1, 8 - ナフトスルトン、スルトン 1, 3 - プロパン、スルトン 1, 4 - ブテン、アリルフェニルスルホン、4 - フルオロフェニルスルホン、ジベンゾチオフェンスルホン、ビス(4 - フルオロフェニル)スルホン、エチル p - トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、亜硫酸エチレンおよびテトラフルオロイソフタロニトリルおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの添加剤をさらに含む、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 1 7】

前記添加剤が、1, 8 - ナフトスルトンおよび亜硫酸エチレンおよびテトラフルオロイソフタロニトリルからなる群から選択される、請求項 1 6 に記載の組成物。

50

【請求項 18】

前記耐熱性付与剤が、1,8-ナフトスルトンと亜硫酸エチレンとの混合物である、請求項 16 または 17 に記載の組成物。

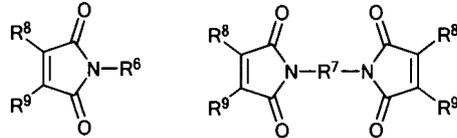
【請求項 19】

マレイミド成分をさらに含む、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 20】

前記マレイミド成分が、以下の構造の 1 つを有する、請求項 19 に記載の組成物。

【化 3】



10

(式中、

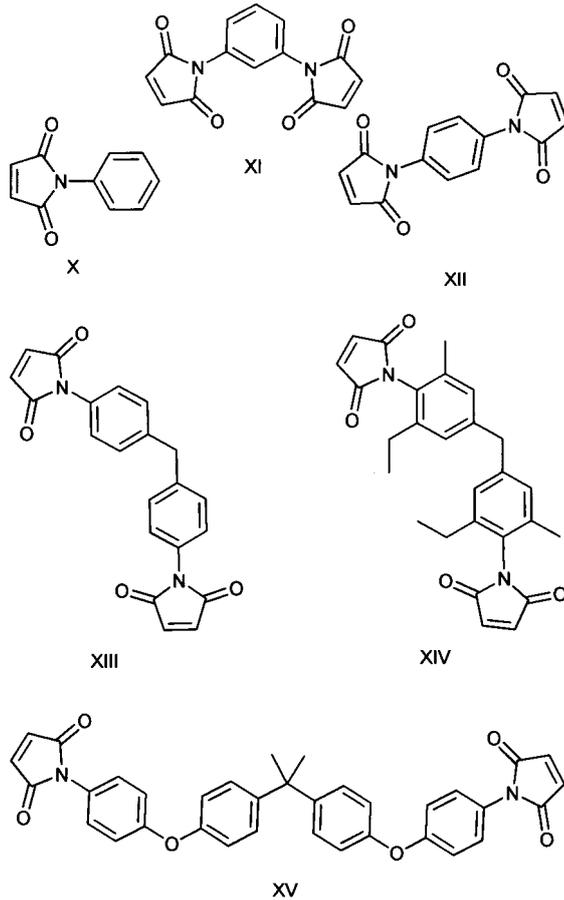
R^6 および R^7 は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{50}$ アルキルおよび $C_4 \sim C_{20}$ アリールから選択されてもよく、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、ニトロ、ヒドロキシル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{20}$ アラルキルおよび $C_7 \sim C_{20}$ アルカリールの 1 つ以上で任意に置換されてよく、 R^8 および R^9 は、独立して、H、 $C_1 \sim C_{50}$ アルキル、および $C_1 \sim C_{50}$ アリールから選択されるか、または一緒になって R^8 および R^9 は、5 ~ 20 個の炭素原子を含む環を形成してもよい。)

20

【請求項 21】

前記マレイミド成分が、以下から成る群から選択される、請求項 20 に記載の組成物。

【化 4】



10

20

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の組成物の反応生成物。

【請求項 2 3】

二つの基材を接合する方法であって、

30

基材の少なくとも一つに、請求項 1 に記載のシアノアクリレート組成物を塗布するステップと、

シアノアクリレート組成物から突き合せた基材間に接着剤結合を形成するのに十分な時間、基材を一体にするステップと、

を含む方法。

【請求項 2 4】

請求項 1 に記載のシアノアクリレート組成物を調製する方法であって、

アリル - 2 - シアノアクリレート成分、(a) エチレン、メチルアクリレート及びカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(b) エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、または (a) および (b) の組み合わせを含むゴム強化剤

40

と、
混合によりシアノアクリレート組成物を形成するステップと、
を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

アリル - 2 - シアノアクリレート、ゴム強化成分、および少なくとも二つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分を含むシアノアクリレート組成物を提供する。

【背景技術】

50

【0002】

< 関連技術の簡単な説明 >

シアノアクリレート接着剤組成物は周知であり、多種多様な用途をもつ、短時間で硬化する瞬間接着剤として広範に使用される。H. V. Coover、D. W. Dreifuss及びJ. T. O'Connor、「Cyanoacrylate Adhesives」Handbook of Adhesives中、27、463~77、I. Skeist編、Van Nostrand Reinhold、New York、第3版(1990)を参照のこと。G. H. Millet、「Cyanoacrylate Adhesives」Structural Adhesives: Chemistry and Technology中、S. R. Hartshorn編、Plenum Press、New York、249~307ページ(1986)も参照のこと。

10

【0003】

米国特許第4,440,910号明細書(O'Connor)は、ある種の有機ポリマーをエラストマー、すなわち実際にはゴム状の性質を有する強化添加剤として使用することにより、ゴム強化シアノアクリレート組成物を開発した。したがって、'910特許は、(a)シアノアクリレートエステルと、(b)約0.5重量%~約20重量%のエラストマーポリマーとの実質的に無溶媒の混合物を含む硬化性接着剤を対象とし、特許請求されている。エラストマーポリマーは、低級アルケンモノマーおよび(i)アクリル酸エステル、(ii)メタクリル酸エステルまたは(iii)酢酸ビニルとのエラストマーコポリマーから選択される。より具体的には、'910特許には、シアノアクリレートのための強化添加剤として、アクリルゴム、ポリエステルウレタン、エチレン-酢酸ビニル;フッ素ゴム、イソプレン-アクリロニトリルポリマー、クロロスルフィン化ポリエチレン、ポリ酢酸ビニルのホモポリマーが特に有用であることが判明したと記載される。

20

【0004】

エラストマーポリマーは、'910特許に、アクリル酸のアルキルエステルのホモポリマー、低級アルケンなどの他の重合性モノマーとアクリル酸のアルキルまたはアルコキシエステルとのコポリマー、およびアクリル酸のアルキルまたはアルコキシエステルのコポリマーのいずれかである、と記載されている。アクリルのアルキルおよびアルコキシエステルと共重合され得る他の不飽和モノマーとしては、ジエン、反応性ハロゲン含有不飽和化合物、およびアクリルアミドなどの他のアクリルモノマーが挙げられる。

30

【0005】

エラストマーポリマーの1つの群は、VAMAC N123およびVAMAC B-124などのVAMACの名称でDuPontによって製造されたメチルアクリレートとエチレンのコポリマーである。VAMAC N123およびVAMAC B-124は、DuPontによってエチレン/アクリルエラストマーのマスターバッチと報告されている。

【0006】

Henkel Corporation (Loctite Corporationの後継者)は、'910特許の出願以来、長年に渡って、商品名BLACK MAXのもと、ゴム強化シアノアクリレート接着剤を販売しており、これらは、ゴム強化成分として、VAMAC B-124およびN123などのDuPontの材料を使用している。さらに、ヘンケルは従来、透明で実質的に無色のゴム強化シアノアクリレート接着剤製品、すなわちLOCTITE 4203, 4204および4205を販売しており、これらはゴム強化成分として、デュポンの材料VAMAC Gを使用している。VAMAC Gは着色剤または安定剤を提供するための充填剤を含まないが、加工助剤を含有する。

40

【0007】

そして、クロロプレンゴム及びEPDMのような合成ゴムおよびベークライトなどの窒素含有又は硫黄含有化合物で構成された基材に適用されるシアノアクリレートの耐湿性及び耐熱性を改善するために、米国特許第5,536,799号は、(a)シアノアクリレートおよび(b)アルコール残基を有しかつ酸残基を有する(この場合、アルコール残基

50

はジペンタエリスリトールの残基であり、酸残基はアクリル酸またはメタクリル酸の残基である)、例えばトリ-またはそれ以上のアクリレートまたはメタクリレートなどの少なくとも1種の二官能性またはそれ以上の官能性エステルを含むシアノアクリレート接着剤組成物を開示している。より具体的には、二官能性またはそれ以上の官能性エステルは、(i)アクリル酸またはメタクリル酸を有するジペンタエリスリトールのエステル、(ii)アクリル酸またはメタクリル酸の変性アルコールのエステル(この場合、変性アルコールはラク톤の添加により変性されたジペンタエリスリトールである)、および(iii)アクリル酸またはメタクリル酸のジペンタエリスリトールのエステルと、アクリル酸またはメタクリル酸の変性アルコールのエステルとの組み合わせでとして報告されている。

10

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

最先端技術にもかかわらず、反応生成物が既知のシアノアクリレート組成物と比較して改善された耐熱劣化性を示すシアノアクリレート組成物を提供することが望ましい。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

<概要>

本明細書では、アリル-2-シアノアクリレート、ゴム強化成分、および少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分を含むシアノアクリレート組成物が提供される。これらのシアノアクリレート組成物は、既知のシアノアクリレート組成物と比較して改善された耐熱劣化性を示す。

20

【0010】

ゴム強化成分は、(a)エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(b)エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、ならびに(a)および(b)の組合せを有する。少なくとも2つの(メタ)アクリレート基で官能化された成分は、シアノアクリレート組成物中の反応に少なくとも2つの(メタ)アクリレート基が利用可能である限り、広範囲の材料から選択することができる。この成分に関するより詳細な説明は、以下で提供される。

【0011】

本発明はまた、2つの基材を一緒に結合する方法であって、少なくとも1つの基材に上記の組成物を適用し、その後基材を互いに接合させることを含む方法に関する。

30

【0012】

さらに、本発明は、本発明の組成物の反応生成物に関する。

【0013】

また、本発明は、本発明の組成物を調製する方法に関する。

【0014】

本発明は、以下の通り、「詳細な説明」と題したセクションを読むことにより、より十分に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

40

【0015】

【図1】図1は、与えられた温度で1000時間の加熱エージング後のGBMSに対する表1の配合物の引張強度性能を示す。

【0016】

【図2】図2は、100 で3、6および12週間の加熱エージング後のGBMSに対する表2の配合物の初期引張強度保持率を示す。

【0017】

【図3】図3は、120 で3、6および12週間の加熱エージング後のGBMSに対する表2の配合物の初期引張強度保持率を示す。

【0018】

50

【図4】図4は、150 で3、6および12週間の加熱エージング後のGBMSに対する表2の配合物の初期引張強度保持率を示す。

【0019】

【図5】図5は、180 で3、6および12週間の加熱エージング後のGBMSに対する表2の配合物の初期引張強度保持率を示す。

【0020】

【図6】図6は、200 で3、6および12週間の加熱エージング後のGBMSに対する表2の配合物の初期引張強度保持率を示す。

【0021】

【図7】図7は、160時間にわたる120での加熱エージング後の、GBMSに対する表3の配合物20および配合物22の引張強度性能を示す。

10

【0022】

【図8】図8は、12週間にわたる100で加熱エージング後のGBMSにおける表4の配合物の引張強度性能を示す。

【0023】

【図9】図9は、120で12週間にわたる加熱エージング後のGBMSにおける表4の配合物の引張強度性能を示す。

【0024】

【図10】図10は、150で12週間にわたる加熱エージング後のGBMSにおける表4の配合物の引張強度性能を示す。

20

【0025】

【図11】図11は、180で12週間にわたる加熱エージング後のGBMSにおける表4の配合物の引張強度性能を示す。

【0026】

【図12】図12は、12週間にわたる200で加熱エージングさせた後のGBMSの表4の配合物の引張強度性能を示す。

【0027】

【図13】図13は、12週間にわたる40、相対湿度98%で加熱エージング後のGBMSにおける表4の配合物の引張強度性能を示す。

【発明を実施するための形態】

30

【0028】

< 詳細な説明 >

上記のように、アリル-2-シアノアクリレート、ゴム強化成分、および少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分を含むシアノアクリレート組成物が本明細書で提供される。

【0029】

ゴム強化成分は、(a)エチレン、メチルアクリレート及びカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(b)エチレンとメチルアクリレートのジポリマー、並びに(a)及び(b)の組み合わせを含む。

【0030】

40

ゴム強化成分の例には、G、B-124、VMX (VMX 1012など)、VCS (VCS 5500または5520など)、およびN123などのVAMACの商品名で販売されている材料が含まれ、それらのすべてはデラウェア州、WilmingtonにあるDuPontから入手可能である。

【0031】

VAMAC N123およびVAMAC B-124は、DuPontによってエチレン/アクリルエラストマーのマスターバッチと報告されている。デュポンの材料VAMAC Gは、類似のコポリマーであるが、着色剤または安定剤を提供するための充填剤を含まない。VAMAC VCSゴムは、ベースゴムのようであり、それからVAMAC製品ラインの残りのメンバーが配合される。VAMAC VCS (VAMAC MRとしても

50

知られている)は、エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物であり、これは、いったん形成されると、離型剤オクタデシルアミン、複合有機リン酸塩エステルおよび/またはステアリン酸などの加工助剤、および酸化防止剤、例えば置換ジフェニルアミンを実質的に含まない。

【0032】

最近になって、デュポンは、商品名VAMAC VMX 1012およびVCD 6200を市場に提供しており、それらはエチレンおよびメチルアクリレートから製造されたゴムである。VAMAC VMX 1012ゴムは、ポリマー主鎖中にカルボン酸をほとんどまたは全く有さないと考えられている。VAMAC VCSゴムと同様に、VAMAC VMX 1012およびVCD 6200ゴムは、上述の離型剤オクタデシルアミン、複合有機リン酸エステルおよび/またはステアリン酸などの加工助剤および置換ジフェニルアミンなどの酸化防止剤を実質的に含まない。これらのVAMACエラストマーポリマーはすべて本明細書において有用である。

10

【0033】

ゴム強化成分は、約1.5重量%~約20重量%、例えば約5重量%~約15重量%の濃度で存在しなければならず、約8重量%~約10重量%が特に望ましい。

【0034】

少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分は、様々な材料から選択することができる。

【0035】

例えば、「ブロックされたヒドロキシル」基は、曝露条件(すなわち、高温条件)下でヒドロキシル基を遊離させることを意図しているため、そのような条件下で切断されやすい様々な結合が形成され得る。エステルは、形成された結合の中で主要なものである。適切な条件下での適切なカルボン酸との反応は、エステル結合を生成する。無水物は、ヒドロキシル基をブロックするために形成され得る結合の別の例である。炭酸塩は、ヒドロキシル官能基をブロックするための結合のさらに別の例である。

20

【0036】

望ましくは、少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分は、ヒドロキシル基が遊離される化合物の部分に(メタ)アクリレート基を有するべきである。例えば、少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分は、少なくとも2つのアルコール官能基が(メタ)アクリレート基によってブロックされる(または保護される)ジオールまたはポリオールであり得る。

30

【0037】

少なくとも2つのヒドロキシル官能基を有する多くの基本的な成分の存在が、それらが添加されたシアノアクリレート組成物の貯蔵寿命安定性に悪影響を与えることが分かっている。ヒドロキシル基をブロックすることにより、観察された貯蔵寿命安定性の問題が緩和された。

【0038】

少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分は、少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を有する成分であってもよい。少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を有する成分は、少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を、好ましくは脂肪族鎖の末端に有する脂肪族化合物であるべきであるが、脂肪族鎖に沿ったペンダント(メタ)アクリレート官能基も同様に適切であり、特に分子内に2つ以上の(メタ)アクリレート官能基が存在する場合である。アルカンジ-およびトリ-オールジ-およびトリ-(メタ)アクリレートは、それぞれ、このような化合物のいくつかの例である。より具体的には、ヘキサジオールジメタクリレートおよびヘキサジオールジアクリレートが望ましい。さらに、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートも望ましい。

40

【0039】

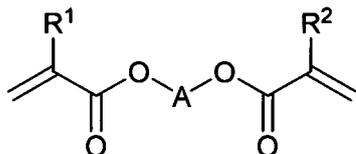
例えば、少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分は、以下の式を有す

50

ることができる。

【0040】

【化1】



式中、

Aは、O、NおよびSからなる群から選択されるヘテロ原子を任意に含むことができるC₄~C₃₀脂肪族鎖であり、前記鎖は、1つ以上のアクリレートおよび/またはメタクリレート官能基、および/または1つ以上のC₁~C₁₀アルキル基で任意に置換されてよく、R¹およびR²は同一でも異なってもよく、それぞれHおよびC₁~C₆アルキルからなる群から任意に選択される。

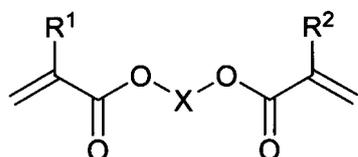
10

【0041】

好適には、少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を有する成分は、以下の式を有する。

【0042】

【化2】



20

式中、

R¹およびR²は同一かまたは異なり、HまたはMeからなる群から選択され、Xは、O、NおよびSからなる群から選択されるヘテロ原子を任意に含むことができるC₄~C₃₀アルキル鎖であり、かつ前記鎖が1つ以上のアクリレートおよび/またはメタクリレート官能基、および/または1つ以上のC₁~C₁₀アルキル基で任意に置換されていてもよい。

30

【0043】

Xは、C₄~C₃₀アルキル鎖であってもよく、例えば、Xは、C₄アルキル鎖、C₅アルキル鎖、C₆アルキル鎖、C₇アルキル鎖、C₈アルキル鎖、C₉アルキル鎖、C₁₀アルキル鎖、C₁₁アルキル鎖、またはC^{1,2}アルキル鎖であってもよい。

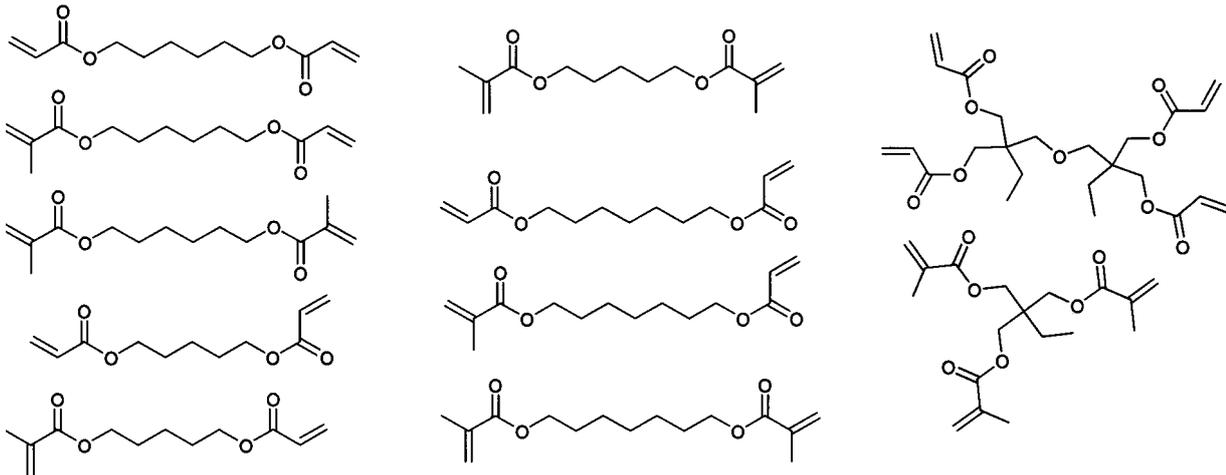
【0044】

少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された化合物の例を以下に示す。:

40

【0045】

【化3】



10

【0046】

成分は、約1.5重量%～約20重量%、例えば約5重量%～約15重量%の濃度で存在すべきで、約8重量%～約10重量%が特に望ましい。

【0047】

アリル-2-シアノアクリレートに加えて、 $H_2C=C(CN)-COOR$ (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、アリール及びハロアルキル基から選択される)で表される、多数の置換基を有するシアノアクリレートモノマーから選択されるシアノアクリレート成分を含むことができる。望ましくは、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(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、-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。特に望ましいのは、エチル-2-シアノアクリレートである。

20

【0048】

追加のシアノアクリレート成分は、全組成物中、約50重量%～約98重量%の範囲内の量で組成物中に含まれるべきであり、約75重量%～約95重量%の範囲が望ましく、約85重量%～約90重量%の範囲が特に望ましい。

30

【0049】

耐熱性付与剤を添加してもよい。そのような薬剤の中には、米国特許第5,328,944号(Attarwala)に記載されているようなある種の硫黄含有化合物、例えばスルホネート、スルフィナート、サルフェートおよびサルファイトが含まれ、その開示は参照により本明細書に明確に組み込まれる。

【0050】

マレイミド成分を添加してもよく、単独で、または他の耐熱性付与剤と組み合わせてもよい。

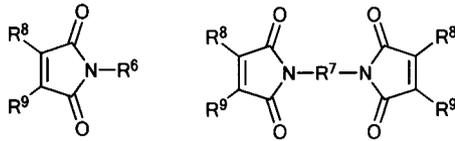
40

【0051】

適切なマレイミドには、以下の構造を有するものが含まれる。

【0052】

【化4】



式中、

R⁶ および R⁷ は、それぞれ独立して、C₁ ~ C₅₀ アルキルおよび C₄ ~ C₂₀ アリー
 ルから選択されてもよく、R⁶ および R⁷ は、それぞれ独立して、ニトロ、ヒドロキシル
 10、ハロゲン、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₃ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₇ ~ C₂₀ アラル
 キルおよび C₇ ~ C₂₀ アルカリールの1つ以上で任意に置換されてよく、R⁸ および R⁹
 は、独立して、H、C₁ ~ C₅₀ アルキル、および C₁ ~ C₅₀ アリールから選択され
 るか、または一緒になって R⁸ および R⁹ は、5 ~ 20 個の炭素原子を含む環を形成する
 。

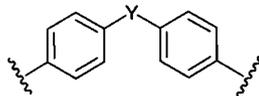
【0053】

例えば、R⁷ は、以下の構造によって表され得る。

【0054】

【化5】

20



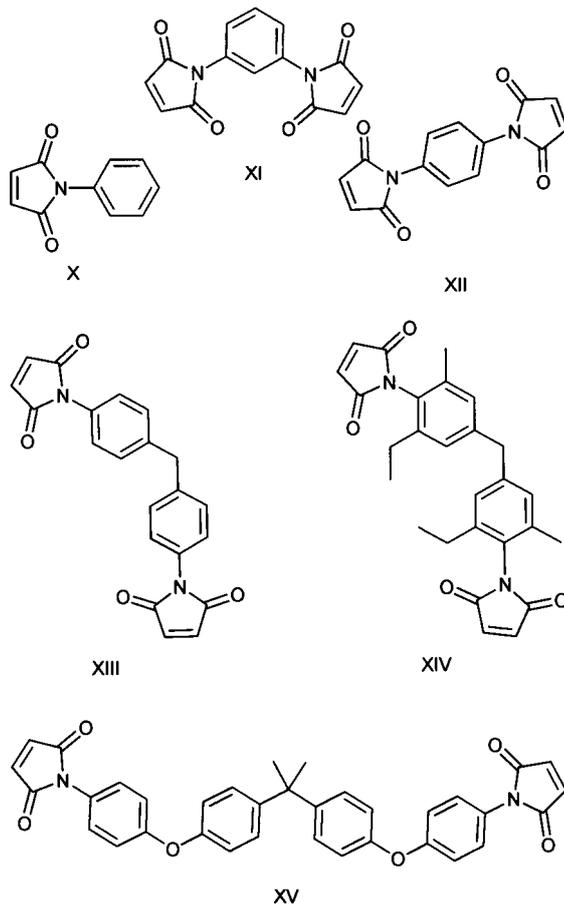
フェニル基は、1つ以上の位置で、約1 ~ 約20個の炭素原子を有する直鎖状、分岐状
 または環状のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシまたはアリール基で置換さ
 れられていてもよく、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトリル、エステル、アミドまたはサルフェ
 ートによる置換を伴うか、または伴わず、Yは、約1 ~ 約20個の炭素原子を有する直鎖
 30状、分岐状または環状のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシまたはアリー
 ル基で置換されていてもよいO、S、カルボニル、スルホンまたは第一または第二メチレン
 基を表すことができ、ハロゲン、ヒドロキシル、ニトリル、エステル、アミドまたはサル
 フェートによる置換を伴うか、または伴わない。

【0055】

望ましいマレイミドには以下が含まれる。

【0056】

【化6】



10

20

【0057】

適切には、マレイミド成分は、1つ以上のN-フェニルマレイミド、N、N'-m-フェニレンビスマレイミド、N、N'-(4,4'-メチレンジフェニレン)ビスマレイミド、ビス-(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、または[2,2'-ビス[4-(4'-マレイミドジフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。

30

【0058】

本発明の組成物は、必要に応じて2-スルホ安息香酸無水物、トリエチレングリコールジ(p-トルエンスルホネート)、トリフルオロエチルp-トルエンスルホネート、ジメチルジオキソレン-4-イルメチルp-トルエンスルホネート、p-トルエンスルホン酸無水物、メタンスルホン酸無水物、1,3-プロピレン亜硫酸塩、ジオキサチオレンジオキサイド、1,8-ナフトスルトン、スルトン1,3-プロパン、スルトン1,4-ブテン、アシルフェニルスルホン、4-フルオロフェニルスルホン、ジベンゾチオフェンスルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、エチルp-トルエンスルホネート、トリフルオロメタンスルホン酸無水物およびテトラフルオロイソフタロニトリルおよびこれらの組み合わせなどの耐熱性を付与する添加剤を含むことができる。

40

【0059】

使用する場合、耐熱付与添加剤を、約0.01重量%~約10重量%の範囲内の量で組成物中に含むことができ、約0.1重量%~約5.0重量%の範囲が望ましく、全組成物の約1.0重量%が特に望ましい。

【0060】

適切には、耐熱付与添加剤は、マレイミド成分およびテトラフルオロイソフタロニトリルを含むことができる。本発明のゴム強化シアノアクリレート組成物中に促進剤も、例え

50

ば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、エトキシ化された水酸基化合物およびそれらの組み合わせなどから選択されるいずれか1つ以上が含まれてもよい。

【0061】

カリックスアレーンおよびオキサカリックスアレーンのうち、多くが知られており、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号に記載されており、これらの各々の開示は参照により本明細書に明確に組み込まれる。

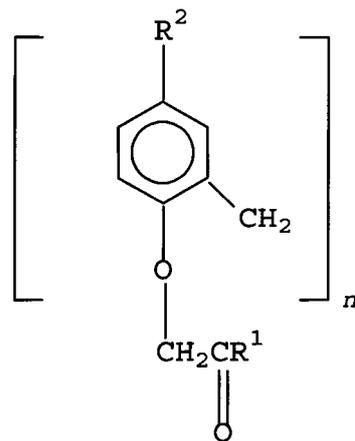
10

【0062】

例えば、カリックスアレーンに関しては、以下の構造内のものが有用である。

【0063】

【化7】



20

式中、

R¹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；R²はHまたはアルキルであり；nは4,6または8である。

30

【0064】

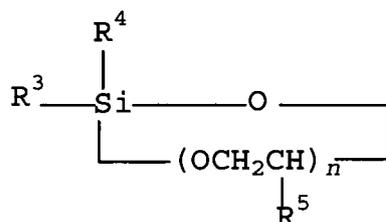
1つの特に望ましいカリックスアレーンはテトラブチルテトラ[2-エトキシ-2-オキソエトキシ]カリックス-4-アレーンである。

【0065】

多くのクラウンエーテルが知られている。例えば、本明細書において、単独で、または組み合わせて、または他の第1の促進剤と組み合わせて使用できる例として

【0066】

【化8】



40

【0067】

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-

50

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、*asym* - 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 - メチレンベンゾ - 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、*asym* - ジベンゾ - 22 - クラウン - 6 および 1,2 - ベンゾ - 1,4 - ベンゾ - 5 - オキシジェン - 20 - クラウン - 7 が挙げられる。米国特許第 4,837,260 号 (Sato) を参照し、これにより、その開示が参照によって本明細書に明確に組み込まれる。

10

【0068】

シラクラウンのうち、この場合も先と同様に多くは知られており、文献に報告されている。例えば、典型的なシラクラウンは、以下の構造の範囲内に表すことができる。

【0069】

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 ~ 4 の整数である。適切な R^3 および R^4 基の例は、 R 基、メトキシなどのアルコキシ基、およびフェノキシなどのアリアルオキシ基である。 R^3 および R^4 基は、ハロゲンまたは他の置換基を含んでもよく、その例はトリフルオロプロピルである。しかしながら、 R^4 および R^5 基として適していない基は、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。

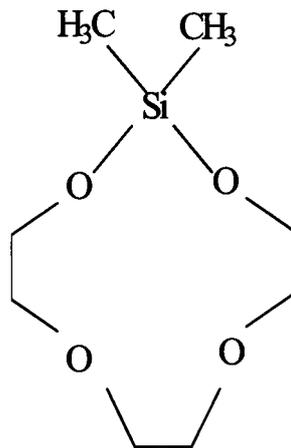
20

【0070】

本発明の組成物に有用なシラクラウン化合物の具体的な例には、

【0071】

【化9】



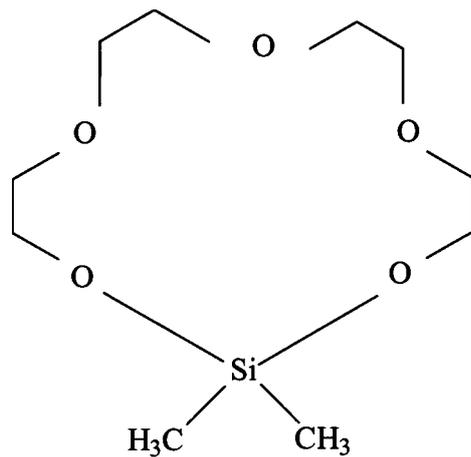
30

ジメチルシラ - 11 - クラウン - 4、

40

【0072】

【化 1 0】

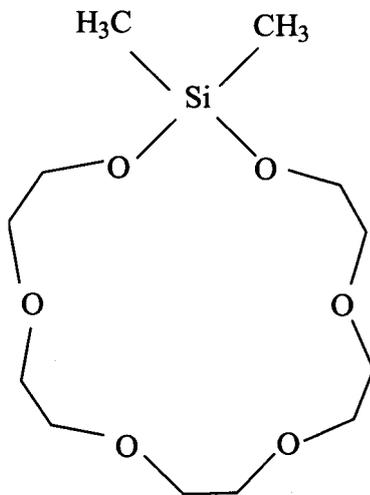


10

ジメチルシラ - 14 - クラウン - 5、

【 0 0 7 3】

【化 1 1】



20

30

およびジメチルシラ - 17 - クラウン - 6 が挙げられる。

【 0 0 7 4】

例えば、米国特許第 4,906,317 号 (L i u) などを参照し、これにより、その開示が参照によって本明細書に明確に組み込まれる。

【 0 0 7 5】

本発明に関して多くのシクロデキストリンを使用できる。例えば、その開示がこれにより参照によって本明細書に明確に組み込まれる米国特許第 5,312,864 号 (W e n z) に、シアノアクリレートに部分的に溶解可能な、又は -シクロデキストリンの水酸基誘導体として記載され、その権利が主張されるシクロデキストリンは、第 1 の促進剤成分として適切な選択である。

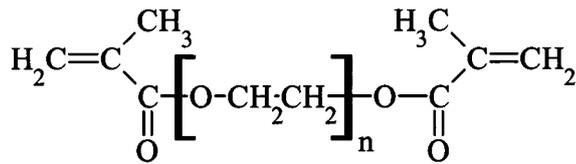
40

【 0 0 7 6】

例えば、本明細書での使用に適したポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレートには、以下の構造内のものが含まれる。

【 0 0 7 7】

【化 1 2】



【 0 0 7 8 】

式中、

n は 3 より大きく、例えば 3 ~ 12 の範囲内であり、n は 9 であることが特に望ましい。

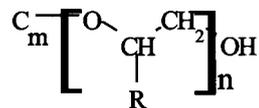
より具体的な例として、PEG 200 DMA (n は約 4)、PEG 400 DMA (n は約 9)、PEG 600 DMA (n は約 14)、PEG 800 DMA (n は約 19) 挙げられるここで、数値 (例えば 400) は、二つのメタクリレート基を除外した当該分子のグリコール部分の平均分子量を、グラム / モル (すなわち、400 g / mol) で表記したものである。特に望ましい PEG DMA は PEG 400 DMA である。

【 0 0 7 9 】

そしてエトキシ化された水素の (hydric) 化合物 (または使用され得るエトキシ化脂肪アルコール) のうち、適切なものは、以下の構造内のものから選択され得る。

【 0 0 8 0 】

【化 1 3】



式中、C_m は、直鎖または分枝アルキルまたはアルケニル鎖であることができ、m は 1 ~ 30 の整数であり、例えば 5 ~ 20 であり、n は 2 ~ 30 の整数であり、例えば 5 ~ 15 であり、R は H またはアルキル、例えば C₁₋₆ アルキルであってもよい。

【 0 0 8 1 】

上記構造内の市販の材料の例には、DEHYDOL 100 などのドイツ、デュッセルドルフにある Henkel KGaA の DEHYDOL という商品名で提供されるものが含まれる。

【 0 0 8 2 】

使用する場合、上記の構造に包含される促進剤は、約 0.01 重量% ~ 約 10 重量% の範囲内の量で組成物中に含まれるべきであり、約 0.1 重量% ~ 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。

【 0 0 8 3 】

通常、安定剤パッケージもシアノアクリレート組成物中に含まれる。前記安定剤パッケージは、1 種又は複数のフリーラジカル安定剤及びアニオン安定剤を含んでもよく、それぞれ内容及び量は、当業者に周知である。米国特許第 5,530,037 号及び第 6,607,632 号を参照すること。これにより、その各開示が参照によって本明細書に組み込まれる。

【 0 0 8 4 】

改善された耐衝撃性、厚さ (例えば、ポリメチルメタクリレート)、チキソトロピー (例えば、ヒュームドシリカ)、および色などの追加の物理的特性を付与するために、他の添加剤を含めることができる。したがって、そのような添加剤は、特定の酸性物質 (クエン酸など)、チキソトロピー剤またはゲル化剤、増粘剤、染料およびそれらの組み合わせから選択することができる。

10

20

30

40

50

【0085】

他の添加剤は、本発明の組成物において、添加剤の種類に応じて、約0.05重量%～約20重量%、例えば約1重量%～15重量%、望ましくは5重量%～10重量%用いることができる。例えば、クエン酸は、本発明の組成物中に5～500ppm、望ましくは10～100ppmの量で使用することができる。

【0086】

本発明の別の態様では、二つの基材を接合する方法であって、基材の少なくとも一つに上記組成物を塗布するステップと、その後接着剤を固定させるのに十分な時間、基材を一体にするステップと、を含む方法が提供される。多くの応用のため、基材は本発明の組成物により、約150秒未満、基材によっては約30秒程度で固定されるべきである。加えて、組成物は、それらが塗布された基材上のせん断強度、ならびに側面衝撃強度および破壊靱性を改善させるべきである。

10

【0087】

さらに別の態様では、このような組成物の反応生成物が提供される。

【0088】

さらに別の態様では、上述の組成物を調製する方法が提供される。この方法は、アリル-2-シアノアクリレート成分、ゴム強化剤、および少なくとも2つの(メタ)アクリレート官能基を含む成分を提供し、混合してシアノアクリレート組成物を形成することを含む。

【0089】

本発明のこれらの態様は、以下の実施例によってさらに説明されるであろう。

20

【実施例】

【0090】

例1

アリル-2-シアノアクリレート成分、ゴム強化剤および少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分を含む多くの試料を、表1に示すように調製した。

【0091】

ゴム強化剤は、(a)エチレン、メチルアクリレートおよびカルボン酸硬化部位を有するモノマーの組み合わせの反応生成物、(b)エチレンおよびメチルアクリレートのジポリマー、ならびに(a)および(b)の組合せが挙げられる。

30

【0092】

対照試料は、少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分を含まない。

【0093】

対照および試験組成物の初期引張強度は、グリットブラスト軟鋼(GBMS)で評価した。結果を表1に示す。

【0094】

ラップせん断試験片を用いた接着剤のせん断強度の測定のために、ヘンケルSTM700に従って引張強度を測定した。

40

【0095】

【表 1】

表 1									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
アリルCA	86.0	43.0	-	45.5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
エチルCA	-	43.0	86.0	45.5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0
酸安定剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Vamac	10.0	10.0	10.0	5.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Sr355	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-
HDDA	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-
PETriA	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-
PETetraA	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-
BisCA	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
初期 (GBMS)									
7日 室温	22.5	21.4	22.5	24.0	20.7	18.2	20.5	22.2	21.2
150°C									
3 週間	11.4	9.3	0.6	4.7	11.5	12.1	10.4	12.3	17.7
6 週間	12.6	12.0	0.0	4.5	11.5	15.4	10.1	11.4	17.7
180°C									
3 週間	10.0	8.7	0.0	3.8	12.5	13.6	11.9	13.8	13.6
6 週間	11.6	10.2	0.0	3.9	13.6	13.0	11.1	13.6	13.6
200°C									
3 週間	10.5	6.0	0.0	1.5	10.3	10.5	10.8	10.2	1.8
6 週間	10.8	0.9	0.0	0.2	7.3	5.2	8.2	8.2	3.8

【0096】

ヘキサジオールジメタクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート (SR 355)、ヘキサジオールビスシアノアクリレート (Bis CA)、ペンタエリスリトールトリアクリレート (PETriA) およびペンタエリスリトールテトラアクリレート (PETetraA) もまた、この研究でスクリーニングされた。アリルおよびエチルCAの効果ならびにゴム強化剤 (Vamac) のレベルも検討した。

【0097】

配合物 1 ~ 3 は、様々な濃度のシアノアクリレートモノマーを有する。100%のアリル-2-シアノアクリレート配合物 (No. 1) は、特にGBMSの200 °Cでの加熱エージング後に、添加剤なしでも全体的に見て、良好な結果を与える。

【0098】

アリルシアノアクリレート/エチルシアノアクリレートの50/50混合物 (No. 2) は、150および180 °CでのGBMSの加熱エージング後に良好な結果を示すが、200 °Cで加熱エージングした場合、得られる引張強度は著しくより低かった。

【0099】

唯一のシアノアクリレート成分としてエチルシアノアクリレートを含む配合物 (No. 3) は、予想通り試験したすべての温度で加熱エージング後の引張強度が低いことが示された。

【0100】

配合物中のゴム強化剤 (Vamac) のレベルもまた重要であることが判明した。配合物 2 および 4 を比較すると、結果は、ゴム強化剤 (Vamac) のより低いレベルを有する配合物は、はるかに低く、典型的には半分のゴム強化剤では、半分の性能である。

【0101】

全体として、ヘキサンジオールジメタクリレートを含む配合物（配合物6）は、検討された種々の添加剤の最良の性能を与え、200 で6週間後のわずかな低下が、唯一のわずかなマイナスである。

【0102】

ヘキサンジオールビスシアノアクリレート（BisCA）を含む配合物（配合物9）は、150 での加熱エージング後に優れた引張強度の結果を再び示した。180 での加熱エージング後に引張強度を測定した場合、同等の結果が得られた。しかし、200 での加熱エージング後に評価した場合、GBMSに対する配合物9の引張強度はかなり低かった。

10

【0103】

GBMS上で200 で3週間加熱エージングさせた後のジトリメチロールプロパンテトラアクリレート（SR355）を含む配合物5について決定された引張強度は約10MPaであった。これは、200 で6週間の加熱エージング後、約7MPaまでわずかに低下した。

【0104】

同様に、配合物6、7および8について決定された引張強度は、200 で3週間の加熱エージング後に10MPaを超えたが、各配合物の引張強度は、さらに3週間の加熱エージング後に低下した（合計6週間）。ヘキサンジオールジアクリレートを含む配合物（配合物6）は、200 で6週間の加熱エージング後に約5MPaの引張強度を示したのに対して、同じエージング条件の後に配合物7および8について決定された引張強度は、各配合物について約8MPaであった。

20

【0105】

続いて、ヘキサンジオールおよびゴム強化剤の種々のレベルの引張強度に対する影響を評価した。

【0106】

配合物10～19を、表2に示すように調製した。

【0107】

各配合物10～19は、3、6または12週間の加熱エージング後、軟鋼（MS）基材上の各配合物の引張強度を測定することによって熱性能について評価した。

30

【0108】

湿潤条件下での配合物10～19の性能も評価した。

【0109】

配合物10は、42重量%のエチルシアノアクリレート、45重量%のアリルシアノアクリレート、3重量%の安定剤および10重量%のゴム強化剤を含む対照配合物である。

【0110】

ヘキサンジオールジアクリレートのレベル、および引張強度性能に対する添加剤を含む効果は、表2の配合物において評価する。

【0111】

軟鋼（MS）、アルミニウム（Al）、ポリカーボネート（PC）およびポリ塩化ビニル（PVC）基材で24時間硬化させた後の初期引張強度を評価した。

40

【0112】

さらに、室温、100、120、150、180 および200 で3、6または12週間エージングさせた後、GBMS基材上の各配合物について引張強度を評価した。

【0113】

【表 2】

表 2										
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
エチル CA	42.00	37.00	37.00	37.00	35.75	34.50	38.25	35.75	34.50	36.00
アリル CA	45.00	40.00	40.00	40.00	38.75	37.50	41.25	38.75	37.50	39.00
安定剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Vamac VSC5500	10.0	10.0	10.0	10.0	12.5	15.0	10.0	10.0	12.5	10.0
HDDA	-	10.0	10.0	-	10.0	10.0	7.5	12.5	12.5	10.0
SR355	-	-	-	10.0	-	-	-	-	-	-
ナフトスルトン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
亜硫酸エチレン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
t-ブチルペルオキシ シベンゾエート	-	-	0.25	-	-	-	-	-	-	-
初期 (室温硬化)										
MS	19.7	15.4	14.8	15.7	13.3	13.9	15.7	13.8	13.3	15.5
AI	14.1	12.2	12.6	12.5	12.2	11.3	12.6	11.5	11.2	12.0
PC	4.4	3.4	3.0	3.7	2.4	1.1	1.8	1.8	2.5	3.3
PVC	5.9	3.8	4.0	4.6	4.4	3.1	4.8	3.5	3.7	4.1
室温エージング										
MS 3 週間	19.9	17.1	17.9	20.2	17.0	16.6	20.8	17.3	17.0	19.0
MS 6 週間	23.2	18.1	14.4	19.7	17.8	17.4	19.6	16.1	16.0	17.4
MS 12 週間	20.1	17.5	14.8	19.5	18.6	16.6	23.4	16.0	15.8	17.4
100°C										
MS 3 週間	20.0	26.2	12.5	24.8	27.1	24.2	25.9	27.4	27.3	27.4
MS 6 週間	17.4	22.1	9.2	22.6	22.2	19.7	24.8	20.9	18.8	21.6
MS 12 週間	15.9	16.5	9.7	16.7	16.4	11.7	20.3	15.0	14.3	20.0
120°C										
MS 3 週間	3.6	5.4	5.9	4.5	6.7	7.4	4.7	6.2	7.8	13.7
MS 6 週間	4.2	7.5	6.5	5.3	9.5	11.5	6.9	6.4	9.7	8.1
MS 12 週間	5.6	11.3	8.6	7.4	11.8	15.1	11.6	11.6	11.8	10.6
150°C										
MS 3 週間	6.8	9.4	6.6	8.4	11.0	11.4	10.7	10.3	10.8	14.2
MS 6 週間	7.4	9.6	5.8	6.8	10.2	9.3	9.7	8.6	11.5	6.8
MS 12 週間	6.0	7.7	3.3	7.1	10.7	9.9	8.3	9.9	11.4	10.7
180°C										
MS 3 週間	5.6	7.5	2.3	8.3	9.2	9.3	7.9	8.9	11.1	12.6
MS 6 週間	5.6	9.2	0.0	8.6	8.2	3.9	6.5	9.7	9.8	11.4
MS 12 週間	5.4	9.9	2.2	2.0	4.7	7.8	2.9	3.3	6.5	6.9
200°C										
MS 3 週間	4.7	6.8	1.9	9.7	7.6	8.2	7.2	8.3	8.1	8.3
MS 6 週間	0.3	7.7	0.0	4.9	4.6	3.8	3.5	2.4	4.0	1.3
MS 12 週間	0.7	1.7	0.0	3.3	0.0	1.7	0.5	0.0	1.5	0.7
40°C/98% RH										
MS 3 週間	8.5	13.1	15.3	14.1	15.1	14.4	14.9	14.2	15.2	15.6
MS 6 週間	8.4	12.3	9.2	8.8	11.5	11.9	11.1	10.5	11.7	8.4
MS 12 週間	7.0	12.1	10.8	13.4	11.8	13.0	12.4	11.3	12.3	7.5

【0114】

100、120、150、180 および 200 での 3、6 または 12 週間の加熱エージング後の MS 基材上の配合物 11 の引張強度は、対照配合物よりも大きかった。

【0115】

10 重量%のヘキサンジオールジアクリレートを含むことに加えて、配合物 12 は、0.25 重量%の tert-ブチルペルオキシシベンゾエートをさらに含む。

【0116】

配合物 12 の初期引張強度は、対照配合物 10 のそれよりも低く、加熱エージング後の配合物 12 の引張強度も、試験した全ての温度について全ての時点で対照よりも劣っていることがわかった。従って、tert-ブチルペルオキシシベンゾエートの添加は、引張強

10

20

30

40

50

度性能に悪影響を及ぼした。

【0117】

10重量%のジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(SR355)を含む配合物13は、対照配合物10と同様の特性を示した。100、120、150および180での加熱エージング後の同等の引張強度が観察されたが、200での加熱エージング後には、優れた引張強度が観察された。また、配合物13は、湿潤エージング試験を評価したときに対照配合物10よりも優れていた。優れた固定時間(fixature time)も配合物13で観察された。したがって、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(SR355)は、アリル-2-シアノアクリレートおよびゴム強化剤を含むシアノアクリレート組成物の熱的性能を高めることが判明した。

10

【0118】

配合物14~18は、種々のレベルのヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)およびゴム強化剤の効果を検討する。より高いレベルのゴム強化剤(例えば、Vamac)は、120で改善された熱特性を与える。

【0119】

HDDAのより低いレベル(配合物16)は、100で優れた熱特性を示すが、180および200で劣るエージングを示す。HDDAなどの少なくとも2つのブロックされたヒドロキシル基で官能化された成分の低レベルは、100での加熱エージング特性を高め、一方、前記成分の高レベルは、アリル-2-シアノアクリレートおよびゴム強化剤を含むシアノアクリレート組成物の、より高い温度(100以上の温度)での熱的性能を向上させる。

20

【0120】

12.5%のHDDAを含む配合物17および18は、初期引張強さが不十分であった。12.5重量%のゴム強化剤(Vamac)および12.5重量%のHDDAを含む配合物18は、150での加熱エージング後に優れた引張強度を示すが、再び初期引張強度が低い。

【0121】

配合物19は、ナフトスルトンおよび亜硫酸エチレンの効果を検討する。100での熱特性および120/150/180での最初の熱特性は優れている。

【0122】

図12~18は、3、6および12週間の加熱エージング後の軟鋼基材上の配合物10~19の引張強度保持率を示す。

30

【0123】

アリルシアノアクリレート配合物の加熱エージング性能に対するナフトスルトンおよび亜硫酸エチレンの両方の効果も調べた(表3参照)。

【0124】

【表 3】

表 3									
	20	21	22	23	24	25	26	27	28
エチル CA	37.00	35.90	34.90	33.90	32.40	29.90	-	32.40	29.90
アリル CA	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	74.90	40.00	40.00
酸安定剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Vamac VSC5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	12.5	12.5
HDDA	10.0	10.0	10.0	10.0	12.5	15.0	10.0	10.0	12.5
テトラヒドロPA	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ナフトスルトン	-	0.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
亜硫酸エチレン	-	0.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
初期 (72hr 室温)									
GBMS	19.0	17.2	16.5	14.7	14.4	12.1	14.0	13.4	12.8
室温エージング GBMS									
GBMS 3 週間	20.1	18.2	16.4	16.6	15.6	13.8	14.0	16.7	14.2
GBMS 6 週間	19.0	18.7	18.0	17.4	16.3	13.3	13.8	15.6	14.6
GBMS 12 週間	21.5	19.9	19.9	17.5	16.2	13.2	14.5	18.3	14.8
100°C									
GBMS 3 週間	26.2	26.6	27.4	27.6	26.5	24.3	22.6	26.8	25.2
GBMS 6 週間	22.0	25.3	27.9	27.1	27.3	23.6	22.6	26.2	23.4
GBMS 12 週間	7.1	19.9	23.0	23.4	22.6	16.8	16.9	21.9	19.0
120°C									
GBMS 3 週間	5.9	11.2	19.1	22.0	15.3	11.7	9.0	21.1	19.0
GBMS 6 週間	7.5	7.0	7.5	7.6	7.8	7.3	8.7	8.9	8.5
GBMS 12 週間	10.2	10.5	10.2	10.7	10.2	12.6	10.2	12.7	14.8
150°C									
GBMS 3 週間	14.1	13.3	13.2	12.7	13.2	13.2	12.0	16.3	15.1
GBMS 6 週間	13.5	15.6	15.2	14.0	14.2	14.4	13.7	15.2	14.7
GBMS 12 週間	16.4	17.2	16.4	17.1	15.8	17.2	15.5	18.6	15.6
180°C									
GBMS 3 週間	18.0	19.5	18.1	16.9	20.0	19.1	15.8	18.8	14.7
GBMS 6 週間	17.3	15.5	17.1	16.9	16.6	19.0	18.7	21.0	19.2
GBMS 12 週間	13.0	13.9	14.3	14.0	14.9	16.7	22.3	16.8	14.5
200°C									
GBMS 3 週間	7.0	8.0	4.3	6.4	10.2	11.3	12.4	6.3	9.7
GBMS 6 週間	0.7	6.0	3.5	6.1	6.7	7.4	11.7	4.7	4.1
GBMS 12 週間	0.0	0.0	0.7	2.6	0.0	0.0	6.1	0.0	0.0
40°C/98% RH									
GBMS 3 週間	14.1	14.8	13.5	13.5	13.0	11.7	13.1	12.1	11.7
GBMS 6 週間	13.2	13.3	13.2	11.3	12.4	11.3	12.2	11.9	11.2
GBMS 12 週間	13.8	12.6	12.0	10.0	12.0	10.9	11.1	11.2	11.1
65°C/95% RH									
GBMS 3 週間	15.7	12.1	9.0	5.9	9.2	9.4	6.2	6.8	8.6
GBMS 6 週間	15.8	7.9	3.6	2.3	4.8	7.5	2.5	3.5	5.8
GBMS 12 週間	9.0	1.7	1.3	0.8	0.5	1.7	2.3	1.2	2.0

10

20

30

40

50

【0125】

対照配合物(20)は、10重量%のゴム強化剤と10重量%のヘキサジオールジアクリレートを含む。配合物21~28は、種々の量の以下の添加剤：無水テトラヒドロフタル酸、亜硫酸エチレンおよびナフトスルトンを含む。各添加剤のレベルは、表3に示すように変化する。表3の配合物中に存在する安定剤のレベルは、全組成物の3重量%である

【0126】

軟鋼基材の初期引張強度値は、シアノアクリレート成分が完全にアリルシアノアクリレートである配合物26を除いて、一般に15~17MPaの範囲にある。より高いレベルのゴム強化剤およびより高いレベルのヘキサジオールジアクリレートを含む配合物27および28は、約12~13MPaの初期引張強度を有していた。促すように、引張強度

は一般に室温で12週間の期間にわたって増加する。

【0127】

100での結果は優れる。本発明の全ての配合物は例外的な強度保持を示し、6週間までの加熱エージング後の全ての場合に引張強度の増加が観察される。12週間の時点で、対照配合物(配合物20)は、引張強度値の大きな低下を示す唯一の配合物である。100での長期エージングに対する添加剤の影響は明らかである。亜硫酸エチレンおよびナフトスルトンは、アリルシアノアクリレート成分を含むシアノアクリレート組成物の加熱エージング性能を著しく改善する。

【0128】

配合物22, 23, 27および28の強度保持率は、120で約3週間までの加熱エージング後に優れている。添加剤が全組成物の1重量%の濃度で存在しないか、またはシアノアクリレート成分としてアリル2-シアノアクリレートのみを含む組成物の場合には、120での加熱エージング後に引張強度特性が低下した。残念なことに、6週間後、試験された各配合物について観察された引張強度は、7~9MPaの間に低下し、12週間後には約10MPaに回復した。ゴム強化剤の添加量がより高い配合物は、12週間後に13~15MPaの引張強度値を有した。

10

【0129】

アリルシアノアクリレート組成物のエージングに関するこれまでの結果は、アリルシアノアクリレートがこの比較的低い温度でアリル基を熱的に架橋することができないという事実のため、120での加熱エージング後の引張強度性能の低下を示した。しかしながら、この現象を排除するためのナフトスルトンおよび亜硫酸エチレンの添加が本明細書において実証されている。

20

【0130】

図7は、120でのGBMSでの配合物20および22の加熱エージング性能を示す。各添加剤ナフトスルトンおよび亜硫酸エチレンを(全組成物の)1重量%含む配合物22の引張強度性能は、前記添加剤が存在しない対照配合物20よりも著しく良好であった。

【0131】

150での加熱エージング後、優れた強度保持が観察された。添加剤ナフトスルトンおよび亜硫酸エチレンの添加は、アリルシアノアクリレート組成物の加熱エージングに伴う低下を排除する。一般に、12週間後に引張強度の増加が観察された。

30

【0132】

配合物26に関連する結合強度は、180では、経時的に増加することがわかる。

【0133】

シアノアクリレートとしてアリルシアノアクリレートのみを含む配合物26であっても、200でのエージングの過酷な条件は、性能の大きな低下に反映され、6週間までは良好な引張強度を示す。

【0134】

すべての配合物は、高湿度条件において良好な引張強度保持を示した。

【0135】

表4は、種々のレベルのアリルシアノアクリレートおよび添加剤成分を含む組成物を提供する。

40

【0136】

【表 4】

表 4				
配合物	29	30	31	32
エチル CA	35.95	-	40.05	39.55
アリル CA	38.95	74.90	40.25	39.75
安定剤	3.0	3.0	0.2	0.2
Vamac VSC5500	10.0	10.0	-	8.0
PMMA	-	-	7.0	-
HDDA	10.0	10.0	-	-
テトラヒドロPA	0.1	0.1	-	-
ナフトスルトン	1.0	1.0	-	-
亜硫酸エチレン	1.0	1.0	-	-
1,6-Bis CA	-	-	12.5	12.5

10

【0137】

表 4 および比較例 1 および 2 の組成物の熱性能を評価した（図 8 参照）。比較例 1 および 2 は、エチル CA に基づく汎用瞬間接着剤配合物である。比較例 1 はエチル CA および PMMA を含むが、比較例 2 はエチル CA および V a m a c を含む。

20

【0138】

図 8 は、100 で 12 週間にわたって加熱エージングした後の、GBMS 基材上の表 4 および比較例 1 および 2 の配合物の引張強度性能を示す。

【0139】

配合物 29 は、所定の温度で 2000 時間加熱エージングさせた後、23 MPa を超える接着強度を有する優れた引張強度性能を示した。

【0140】

120 において、配合物 32 は 1000 時間までの接着強度の優れた保持を示し、その後 2000 時間後には約 8 MPa に低下する。配合物 29 は、500 時間後にも優れた強度保持を示すが、2000 時間後に強度を 10 MPa に戻す前に 1000 時間後に 7 MPa に低下する（図 9 参照）。

30

【0141】

150 および 180 で、配合物 29 および配合物 33 は、両方の温度で配合物 29 について観察される約 100% の強度保持と非常に類似の様式の挙動をする（図 12 および 13 参照）。

【0142】

200 では、シアノアクリレート成分としてアリルシアノアクリレートのみを含む配合物 30 のみが、相当な強度保持を示す（図 12 参照）。

【0143】

40、相対湿度 98% での加熱エージング後の配合物 29 ~ 32 および比較例 1 および 2 の性能を図 13 に示す。

40

【0144】

全体として、少なくとも 2 つのブロックされたヒドロキシル基、例えばヘキサジオールジアクリレートを用いて官能化された成分をアリルシアノアクリレートおよびゴム強化剤を含むシアノアクリレート配合物に添加すると、優れた加熱エージング特性を有する組成物が得られる。この組み合わせは 100 で優れており、150 および 180 で 2000 時間後の引張強度保持率は 100% である。120 では、引張強度が約 10 MPa に回復する前に、500 時間の時点まで良好な引張強度性能が見られ、その後性能の低下が見られる。

50

【 0 1 4 5 】

本発明の組成物に対する耐熱付与剤の効果も調べた。表 5 は、種々のレベルの成分および添加剤を含む組成物を提供する。

【 0 1 4 6 】

【 表 5 】

表 5					
	33	34	35	36	37
エチル CA	80.0	79.0	59.0	39.0	-
アリル CA	-	-	20.0	40.0	81.1
BF ₃ (30ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Vamac VSC 5500	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
HDDA MW 226	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
無水テトラヒドロフタル酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
テトラフルオロイソフタロニトリル	-	1.0	1.0	1.0	1.0
初期					
GBMS 1 週間 室温硬化	21.6	20.2	18.0	17.5	15.8
100°C					
3 週間	23.1	25.2	28.5	28.4	23.2
6 週間	24.2	27.8	29.6	28.5	23.8
120°C					
3 週間	7.6	24.7	23.8	17.2	23.4
6 週間	4.4	20.7	15.5	13.8	11.2
150°C					
3 週間	-	3.6	6.7	12.1	8.7
6 週間	-	5.4	7.9	12.1	9.4
180°C					
3 週間	-	3.5	4.8	12.8	11.2
6 週間	-	3.1	4.1	8.9	13.3

10

20

【 0 1 4 7 】

配合物 3 5 および 3 6 は、種々のレベルのエチル C A およびアリル C A を含む。両配合物は、1.0 重量%のテトラフルオロイソフタロニトリルを含む。前記組成物の初期引張強度および熱的性能は優れていることが判明した。

30

【 0 1 4 8 】

表 6 の配合物の熱的性能も評価した。ここでは、アリルシアノアクリレート配合物中の耐熱性付与剤の利点を試験した。

【 0 1 4 9 】

上記および表 6 にさらに概説したように、無水フタル酸およびテトラフルオロイソフタロニトリルをさらに含む本発明の配合物は、100 ~ 220 の高温で6週間エージングすると優れた熱性能を示した。テトラフルオロイソフタロニトリルおよびヘキサジオールジアクリレートのレベルを変化させる効果を表 6 に示す。マレイミド成分を含む利点も検討され、配合物 4 1 および 4 2 に見られるように、これにより、初期引張強度性能および加熱エージング性能がさらに強化された。

40

【 0 1 5 0 】

【表 6】

表 6					
配合物	38	39	40	41	42
アリル CA	81.1	82.6	80.6	82.1	81.1
BF ₃ (30 ppm)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Vamac Rubber	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
ヘキサンジオールジアクリレート	4.0	4.0	6.0	4.0	4.0
無水フタル酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
テトラフルオロイソフタロニトリル	0.5	1.0	1.0	0.5	0.5
BMI-70	-	-	-	1.0	2.0
初期 GBMS (MPa)					
室温で1週間硬化	15.8	15.9	14.3	21.2	21.9
100°C					
6週間	22.0	21.7	21.7	31.0	30.9
120°C					
3週間	18.9	17.2	18.2	29.8	28.9
6週間	7.9	10.7	11.5	15.7	14.2
150°C					
6週間	7.2	9.6	7.2	9.9	10.2
180°C					
6週間	11.4	13.9	11.8	15.6	15.4
200°C					
6週間	16.4	14.5	14.0	14.8	14.3
220°C					
6週間	11.7	11.2	10.7	12.0	14.0

10

20

【0151】

無水フタル酸、テトラフルオロイソフタロニトリルおよびビスマレイミド添加剤、とくにビス-(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン(KI化学工業株式会社から商品名BMI-70として入手可能)を含む配合物41および42は、100~220の優れた耐熱性を示した。アリルシアノアクリレート配合物の加熱エージング性能は、100~150の範囲で特に改良された。例えば、配合物41は、120で1000時間(6週間)の加熱エージング後に引張強度の74%の保持率を有していた。

30

【0152】

【表 7】

表 7		
	43	44
エチル CA	42.1	-
アリル CA	40.0	82.1
BF ₃ (30 ppm)	1.9	1.9
Vamac Rubber	10.0	10.0
ヘキサンジオールジアクリレート	4.0	4.0
無水フタル酸	0.5	0.5
テトラフルオロイソフタロニトリル	0.5	0.5
BMI-70	1.0	1.0
初期引張 (MPa)		
GBMS 1 週間硬化	19.8	20.2
加熱エージング: 1000 時間 (MPa)		
100°C	31.0	28.2
120°C	25.4	17.2
150°C	12.3	10.7
180°C	12.5	15.4
200°C	11.6	14.3
220°C	0.0	9.3
湿潤エージング: 1000 時間 (MPa)		
40°C/98% RH	25.7	22.0
65°C/95% RH	21.7	17.8

10

20

【0153】

表 7 は、唯一のシアノアクリレート成分としてアリルシアノアクリレートを含む配合物 44 と、アリルシアノアクリレートとエチルシアノアクリレートの両方を含む配合物 43 との性能を比較する。湿潤条件下での性能と同様に、1000 時間の温度範囲であった両方の配合物の引張強度性能を試験する。100 および 120 での加熱エージング配合物 43 が引張強度性能の増加をもたらした一方で、配合物 44 は、120 で 1000 時間エージングさせたときに約 85% の引張強度を保持し、さらに 220 で 1000 時間加熱エージングさせた後の約 45% の初期引張強度を保持した。

30

【0154】

表 7 に示すように、ヘキサンジオールジアクリレート、無水フタル酸、テトラフルオロイソフタロニトリルおよびビス - (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル) メタンの組み合わせは、アリルシアノアクリレート配合物の熱的性能および湿潤エージング性能を一著しく高める。

【0155】

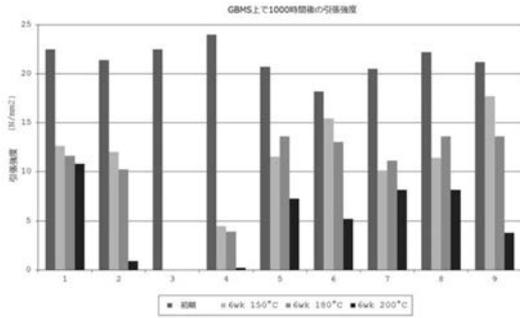
本発明を参照して使用される場合、“含む / 含んでいる” および “有する / 含んでいる” という語は、記述された特徴、整数、ステップまたは成分が存在することを特定するために使用されるが、1 つまたは複数の他の特徴、整数、ステップ、成分またはそれらのグループの存在または追加を排除するものではない。

40

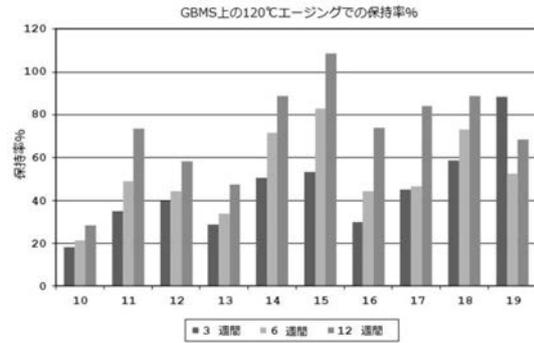
【0156】

明確にするために別個の実施形態の文脈で説明された本発明の特定の特徴は、単一の実施形態において、組み合わせ提供されてもよいことが理解される。逆に、簡潔のために、単一の実施形態の文脈で説明された本発明の様々な特徴は、別個にまたは任意の適切なサブコンビネーションで提供されることもできる。

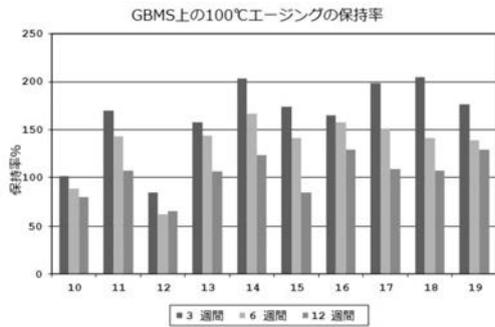
【 図 1 】



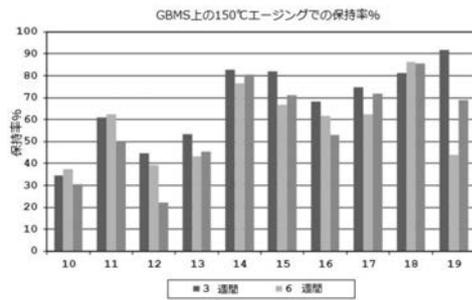
【 図 3 】



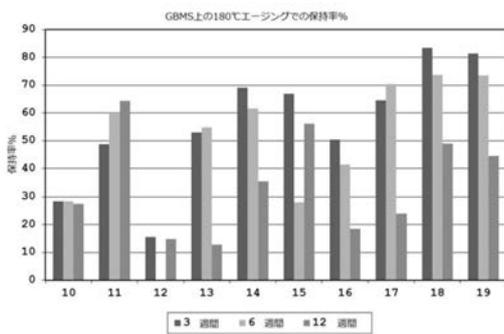
【 図 2 】



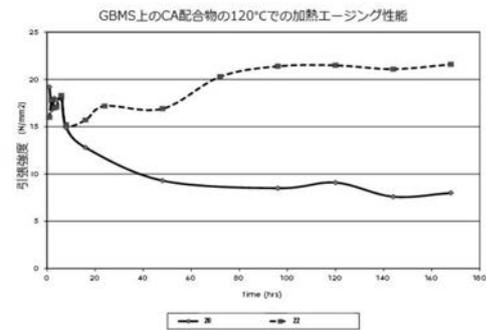
【 図 4 】



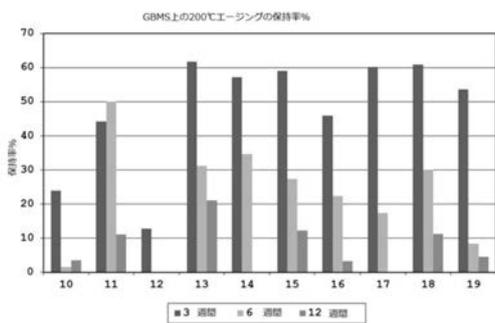
【 図 5 】



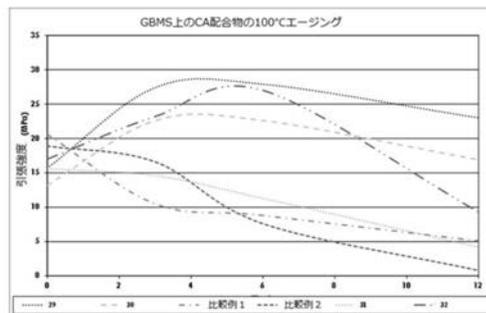
【 図 7 】



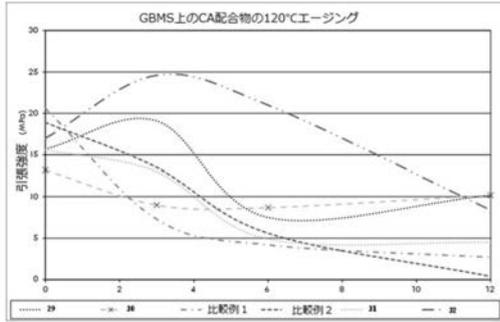
【 図 6 】



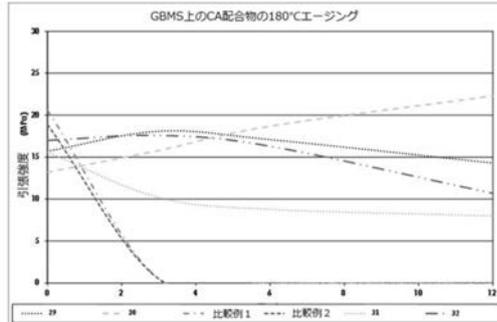
【 図 8 】



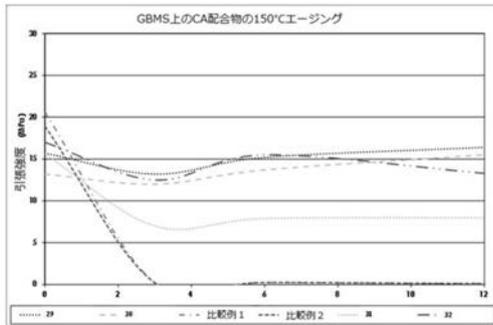
【 図 9 】



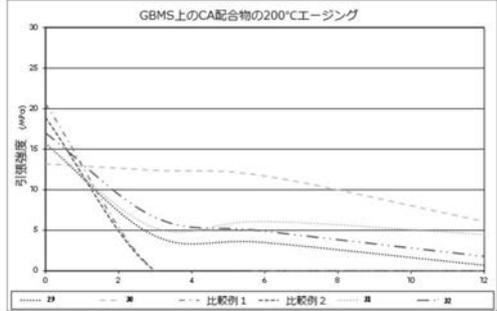
【 図 1 1 】



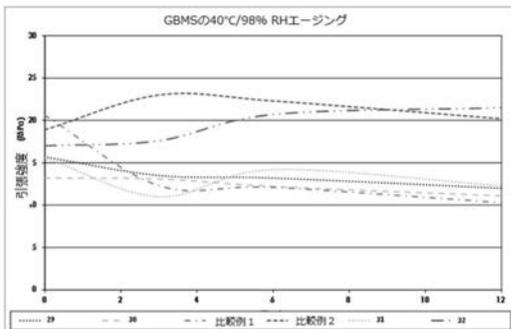
【 図 1 0 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/076751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J4/06 ADD.		
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) C08F 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/008971 A1 (HENKEL CORP [US]; ATTARWALA SHABBIR [US]; WOJCIAK STAN [US]; SUROWIECK) 18 January 2007 (2007-01-18) paragraphs [0001], [0009], [0024], [0026], [0049]; claim 11; example 1 -----	1-24
Y	D.L.Kotzev et AL: "Assessment of the Adhesive Bond Properties of Allyl-2-cyanoacrylate", 1 June 1981 (1981-06-01), XP055331935, Retrieved from the Internet: URL:http://www.afinitica.com/arnews/sites/ default/files/techdocs/allylca_0.pdf [retrieved on 2017-01-03] page 1942, paragraph 1 page 1943, paragraph 1 ----- -/--	1-24
<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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 6 January 2017		Date of mailing of the international search report 12/01/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Plehiens, Mark

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/076751

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 6 294 629 B1 (O'DWYER LIAM P [IE] ET AL) 25 September 2001 (2001-09-25) column 1, line 64 - column 2, line 19; table 1 -----	1-24
A	US 4 440 910 A (O'CONNOR JOHN T [US]) 3 April 1984 (1984-04-03) cited in the application column 2, lines 9-21 examples 1,3; table 2 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/076751

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
WO 2007008971	A1	18-01-2007	AU 2006268160 A1	18-01-2007		
			BR P10613482 A2	31-05-2011		
			CA 2614921 A1	18-01-2007		
			CN 101258211 A	03-09-2008		
			EP 1907496 A1	09-04-2008		
			JP 5296538 B2	25-09-2013		
			JP 2009500517 A	08-01-2009		
			KR 20080035606 A	23-04-2008		
			US 2008314519 A1	25-12-2008		
			US 2015322295 A1	12-11-2015		
			WO 2007008971 A1	18-01-2007		

			US 6294629	B1	25-09-2001	NONE

US 4440910	A	03-04-1984	AU 565343 B2	10-09-1987		
			AU 1158183 A	28-07-1983		
			DE 3372491 D1	20-08-1987		
			EP 0098877 A1	25-01-1984		
			JP H0475268 B2	30-11-1992		
			JP S59500132 A	26-01-1984		
			MX 163156 B	13-09-1991		
			US 4440910 A	03-04-1984		
			WO 8302450 A1	21-07-1983		

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J	11/06	
C 0 8 F 2/44	(2006.01)	C 0 8 F	2/44	C
C 0 8 F 222/32	(2006.01)	C 0 8 F	222/32	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(72) 発明者 ロアン、 マーク
 アイルランド国 ダブリン 15 ブランチャーズタウン クロンシーラ ロード セント モクタズ アベニュー 13

(72) 発明者 ランバート、 ロバート
 アイルランド国 ダブリン州 ルーカン チャーベリー パーク ロード 55

(72) 発明者 オラニエル、 セシル
 アイルランド国 ダブリン州 スウォーズ ホリウエル ガーデنز 6

F ターム(参考) 4J011 PA54 PA64 PB23 QA05 QA13 QA17 QA38
 4J026 AA12 AC07 BA28 BA37 GA07
 4J040 FA081 FA121 KA29 KA42 LA08
 4J100 AL62Q AL63Q AL66Q AL67Q AM05P BA02Q BA03Q CA05 DA51 FA03
 FA18 JA03