

①日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭52—97913

⑤Int. Cl.².
C 07 C 121/413

識別記号

⑥日本分類
16 B 687

庁内整理番号
7248—43

④公開 昭和52年(1977)8月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④α-シアノアクリル酸エステルの貯蔵方法

名古屋市港区船見町1-1 東亜
合成化学工業株式会社研究所内

①特 願 昭51—12780

⑦発 明 者 木村馨

②出 願 昭51(1976)2月10日

名古屋市港区船見町1-1 東亜
合成化学工業株式会社研究所内

⑧発 明 者 坂部和幸

①出 願 人 東亜合成化学工業株式会社

名古屋市港区船見町1-1 東亜
合成化学工業株式会社研究所内
同 茂木晃

東京都港区西新橋1の14の1

明 細 書

1. 発明の名称

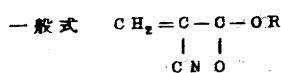
α-シアノアクリル酸エステルの貯蔵方法

2. 特許請求の範囲

1. α-シアノアクリル酸エステルをポリオレフィン製容器に充填し、更にこれを実質的に不活性ガスの雰囲気下で貯蔵することを特徴とするα-シアノアクリル酸エステルの貯蔵方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン製容器、例えばポリエチレン製容器等に充填したα-シアノアクリル酸の各種エステルの貯蔵方法に関するものであり、長期間、接着速度、及び接着強度等の低下を防止する方法に関するものである。



(但し、Rは炭素数1~16のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、炭素数2~16のアルコキシアルキル基、ハロアルキル基、

炭素数2~16のアルケニル基、アラルキル基等である)

で示されるα-シアノアクリル酸の各種エステル(以下α-シアノアクリレートという)と、安定剤及び増粘剤等からなる組成の接着剤は、一液性、無溶媒型で、時に触媒を加えなくても、大気中の微量の水分によつて速やかにアニオン重合し、高温に加熱したり、或は高い圧力を加えたりしなくても、又、何らかの重合触媒を使用しなくても単に薄い膜状とすることによつて、室温において数秒乃至数分程度の短時間で重合し、これを接着剤として用いる時は、極めて高い接着力が得られることが知られている。

この特性を利用して、α-シアノアクリレートはゴム、プラスチック、金属、繊維、皮革など有機、無機のほとんどすべての物体の接着に使用され、電気器具部品、精密機械、家庭用品、更には外科手術における血管や皮膚の結合にも応用されている。

その他にも、単なる接着剤としてではなく、

虫歯予防において歯の小孔、又は割目の充填剤などとして利用されている。

このように α -シアノアクリレート接着剤は各方面で賞用されているが、本接着剤は、アニオン重合性が強く、最も弱いアニオン供与体である外気中等の水分によつても重合するばかりでなく、外部からの光、熱によつて発生するラジカルによつても重合し易く、このため接着速度及び接着強度等が低下する。従つてこれを防止するため酸性ガス等の安定剤を添加した上、接着剤に対して不活性な樹脂であるポリオレフィンで造られた肉厚の密閉容器に入れ、かつ暗所に貯蔵する方法がとられている。

α -シアノアクリレートは、非常に不安定で重合し易いので、この安定化を図るために幾多の安定剤の探索が行なわれてきた。 α -シアノアクリレートは、上記のように非常に重合し易い性質の他に、貯蔵中に接着速度が徐々に低下し、ついには接着しなくなる現象もある。

この原因については、解明されていないが、

して不活性な材質からなる密閉容器に入れた上、更に乾燥剤入容器に格納する(特公昭49-5728号公報)ことも知られている。

又 α -シアノアクリレートを製造する際に、水を200 ppm以下にする方法(特開昭48-630号公報)もある。

しかし、本接着剤の安定性向上に対して上記のような対策がなされても半年から1年で接着速度及び接着強度が低下する場合が多い。

α -シアノアクリレート接着剤の保存状態を見ると、常に大気(空気)に触れており、これが安定性をそこなり原因であると考えられる。そこで本発明者等は、この点について検討したところ、酸素は高密度ポリエチレンにおいて、20℃、0%RHで400~440 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ 、30℃、0%RHで7.20 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ であることから、高密度ポリエチレンとはいえ、容器内に酸素が容易に侵入し、したがつて、大気に接触していることにより、大気中の微量の水分の侵入の他に、常に酸

接着速度や接着力の低下した α -シアノアクリレートを試験してみると、それらの性質が未だ充分にある接着剤に比べて、かなり酸性物質が存在していることが認められる。

この酸性物質の生成の一つの原因として水分が寄与しており、 α -シアノアクリレート中に存在する水が α -シアノアクリレートの加水分解の原因となり、その結果、酸を形成するのである。

又、 α -シアノアクリレート接着剤の保存容器として通常使用されている高密度ポリエチレンのフィルム(厚さ0.03mm)の透湿度は25℃、相対湿度90%の雰囲気中においては、2.2g/m²・24hrであるので、ポリエチレン容器のまま大気中で保存すれば容易に水分が容器内に侵入し、その結果、加水分解が起きることは充分考えられるところである。

α -シアノアクリレートへの水分の混入を防止し、接着効果を低下させずに長期間保存する方法として、ポリエチレン等のごとき接着剤対

素に接触しているために、例えば酸化反応が起き、酸性物質が生成して α -シアノアクリレートの安定性が害されるということを見出した。

一般に、アクリルモノマーの安定化を保つには、酸素が重合防止剤となり得るために常に空気と接触させることが良いということは常識である。しかし、同じアクリルモノマーの一つである α -シアノアクリレートにおいては、接着剤としての機能の安定化を保つには、逆に空気に触れさせないようにすれば良いことが本発明者等により初めて明らかにされた。

かくして本発明者等は、本接着剤を保存又は貯蔵する雰囲気により、空気を除去することを考えつき、実質的に不活性ガスである例えば窒素等の雰囲気中で貯蔵したところ、空気雰囲気下で貯蔵した時よりも著しく、 α -シアノアクリレートの安定性が良好なる結果を得た。

従来、本接着剤の安定性向上に対しては、専ら光、熱に対して優れた安定性を示す安定剤の選択や、又水分に対しては、製造時に減らした

り、乾燥剤入の容器に格納したりすることによつて知られてきたが、本発明者等は、上記の如き知見に基き、本接着剤をポリオレフィン製容器に充填し、更に實質的に不活性ガスの雰囲気下で貯蔵することにより、従来の技術的常識をはるかに超えた極めて長期間にわたり、優れた接着効果を保ち、その安定性を維持することができたのである。

本発明で使用される不活性ガスとは、窒素、炭酸ガス及び元素の周期律表の0族に示されるヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、アルゴン、ラドン等で實質的に水分及び酸素を含有しないガスである。但し、経済的及び実用的な面からすれば、窒素、ヘリウム、アルゴン等の使用が適當である。又、これら二成分以上の混合物でもよい。

これらの不活性ガスは、多少水分等を含んでいても、効果はあるが、乾燥していた方が更に良いことは言うまでもない。

雰囲気を作り方としては、ガス流通管付ボツ

れる。

次に実施例及び比較例を掲げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

内容積 2cc (肉厚 0.3 ~ 0.4 mm) のポリエチレン製容器に安定剤として 80_2 、及びヒドロキノン等を加えた α -シアノエチルアクリレートを充填し、これを密閉したガラス製のガス流通管付ボツクスの中に入れ、不活性ガスの窒素、ヘリウム、アルゴンガスを常時ボツクス内を流通させて空気の無い状態にし、又ボツクス内を室温で相対湿度 90% にして、室内散光下で貯蔵試験を行なつた。この貯蔵した接着剤を用い、塩化ビニル製テストピースにてセットタイムを求めた。その結果を第 1 表に示す。

尚、上記の貯蔵試験で使用する 2 ϕ 容器は特にラベル等をつけない状態のものである。

又、ボツクス内の湿気は、ボツクス内に水を張り、室温、相対湿度 90% の雰囲気を作

クスが良く、そのボツクスの形は、任意の形状でよく、 α -シアノアクリレート入容器を保存するだけの大きさであれば良い。又、材質は密閉可能で、しかも大気と完全に遮断でき得るもので、例えばガラス、プラスチック、金属等が良く、その材質が遮光性のものであれば更に良い。ボツクスの構造は、ポンベ等より導入される不活性ガスが流通し、ボツクス内が完全に置換でき得るもので、ボツクス内を流通したガスは、大気中へパージすれば良い。

不活性ガスは常時ボツクス内を流通されていても、不活性ガスで完全に置換された後、遮断した状態でも良い。 α -シアノアクリレート系接着剤を不活性ガス下で貯蔵する際、貯蔵するボツクス内が常温で多湿の状態、しかも、透光性のボツクス内で貯蔵する場合でも、空気雰囲気下で貯蔵するよりも長期間安定である。

しかし、乾燥した不活性ガス雰囲気、しかも低温、低湿の雰囲気を保つた貯蔵ボツクスで更に暗所で保存をすれば、安定性は極めて向上さ

つた。

上記でいうセットタイムとは、テストピースの断面に一定量を塗布し、次いでもう一枚の同じ材質のテストピースを合わせて接着し、5 kg/cm² の荷重をかけてもはがれない時間である。又、ゲル化とは、サンプルの粘度がわずかにアップした状態をいう。(参照： α -シアノアクリレート系接着剤試験方法 JAI-4)

第 1 表

貯蔵条件	不活性ガス	α -シアノアクリル酸エステル のエステル基	初期	3カ月	6カ月	ゲル化の有無	
			セット タイム	セット タイム	セット タイム		
実施例 比較例	不活性ガス 気流中	窒素	エチルエステル	5秒	10秒	30秒	無
	室温	ヘリウム	エチルエステル	5	10	30	無
	90%RH 室内散光下	アルゴン	エチルエステル	5	10	30	無
比較例	上に同じ	空気	エチルエステル	5	30	5分 以上	無

この結果が示す通り、貯蔵試験においても、明らかに不活性ガス雰囲気中で保存する方が、空気雰囲気中で保存するよりもはるかに長期

間接着効果を有する。

又、不活性ガスの種類に関係なく、効果のあることがわかる。このような結果は常温で通常の湿度の貯蔵条件でも同様であつた。

実施例 2

実施例 1 と同様に容器に充填した α -シアノメチル、エチル及びイソブチルアクリレート接着剤を実施例 1 と同様の保存ボックスの中に入れ、乾燥した窒素ガスの流通させ、窒素ガスでボックス内を完全に置換した後、シールし、室内の暗所に放置し、数カ月おきにサンプリングし接着強度を求めた。又比較例として同様に乾燥した空気雰囲気下で試験を行ない、比較をした。その結果を第 2 表に示す。ゴム、塩化ビニル樹脂、鉄製のテストピースを用いた。

又、接着強度の測定法は、テストピースの断面に一定量を塗布し、次いでもう一枚の同じ材質のテストピースと密着するように合わせて接着し、接着させてから 24 時間後、シ

とがわかる。

実施例 3

ポリエチレン製及びポリプロピレン製の 20g 用容器に実施例 1 と同様な α -~~シアノ~~^{エチル}シアノアクリレート接着剤を充填し、これを小型保存ボックスの中に入れ、ボックス内を乾燥窒素ガスで完全に置換した後、50℃に保つた恒温容内に入れて、貯蔵試験を行ない、接着テストピースのゴムのセットタイムが 30 秒になるまでの日数を求めた。

又、比較試験として、サンプルを不活性ガス雰囲気中の保存ボックスに入れずに貯蔵試験を行ない比較をした。この結果を第 3 表に示す。

ヨッパ-式引張試験機を使用して引張強度を測定した。

第 2 表

接着テストピース	α -シアノアクリル酸エステル のエステル基	初期	6カ月後	12カ月後	18カ月後	24カ月後	30カ月後
		強度 (kg/cm ²)	強度 (kg/cm ²)	強度 (kg/cm ²)	強度 (kg/cm ²)	強度 (kg/cm ²)	強度 (kg/cm ²)
実施例 ゴム管	エチルエステル	*	*	*	*	*	10
	イソブチルエステル	*	*	*	*	*	8
塩化ビニル樹脂等	エチルエステル	380	370	385	380	375	210
	メチルエステル	385	380	375	380	385	190
比較例 鉄製	エチルエステル	210	195	220	205	210	105
	メチルエステル	405	400	390	410	395	210
比較例 塩ビ	エチルエステル	375	385	370	190	90	
	メチルエステル	380	370	395	205	85	

上記の第 2 表において、*印は母材破壊 (38 kg/cm² 以上) を示す。この結果より接着テストピースの種類及びエステル基の種類に関係なく、不活性ガス雰囲気中で保存する方が、空気雰囲気中で保存するよりも極めて長期間強い接着強度を保ち、本発明の効果のあるこ

第 3 表

条件	容器の種類	ゴムのセットタイムが 30 秒になるまでの日数
実施例 50℃ N ₂ 雰囲気	1) ポリエチレン	85 日
	2) ポリプロピレン	83 日
比較例 50℃ Ar 雰囲気	1) ポリエチレン	50 日

この結果より、高温での貯蔵試験においても不活性ガス雰囲気中の方が、空気雰囲気中よりもはるかに秀れた接着効果を有する。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社

手続補正書

昭和51年〇月〇日

特許庁長官 片山石郎殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第 12780 号

2. 発明の名称

α-シアノアクリル酸エステルの貯蔵方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居所 東京都港区西新橋1の14の1

名称(303) 東亞合成化学工業株式会社

代表取締役 小森 隆

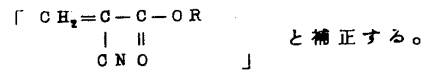
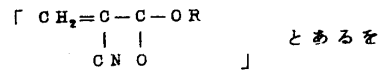


4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第1頁下から4行目に



(2) 明細書第3頁上から6行目に

「…水分によつても重合…」とあるを
 「…水分によつて重合…」と補正する。

(3) 明細書第5頁上から10行目に

「α-シアノアクリレート接着剤」とあるを
 「α-シアノアクリレート系接着剤」と補正する。

(4) 明細書第6頁上から13行目に

「…雰囲気により」とあるを
 「…雰囲気より」と補正する。

(5) 明細書第13頁上から8行目に

「…恒温容内…」とあるを
 「…恒温槽内…」と補正する。