

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月16日(16.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/093112 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C08L 101/10* (2006.01)
C08K 5/057 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
C08K 5/315 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083732
- (22) 国際出願日: 2015年12月1日(01.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-252172 2014年12月12日(12.12.2014) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目1番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石▲崎▼ 謙一(ISHIZAKI Kenichi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 安藤 裕史(ANDO Yushi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, 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, 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, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TWO-PART CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 二液型硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a two-part curable composition which has excellent curability and can exert flexibility and bonding durability. [Solution] A two-part curable composition comprising a first preparation containing at least a 2-cyanoacrylate ester and a second preparation containing at least a polymer having a hydrolysable silyl group, wherein each of an elastomer and a curing catalyst for the polymer is contained in a specified amount in the first preparation and/or the second preparation. Preferred examples of the curing catalyst include a compound having a metal element and an organic group capable of binding to the metal element through an oxygen atom or an acid having a pKa value of 4 or less at 25°C. It is preferred that a curing accelerator for the 2-cyanoacrylate ester is additionally contained in the first preparation and/or the second preparation.

(57) 要約: 【課題】優れた硬化性を有し、柔軟性と接着耐久性を発現する二液型硬化性組成物を提供する。
【解決手段】２－シアノアクリル酸エステルを少なくとも含む第一剤と、加水分解性シリル基を有する重合体を少なくとも含む第二剤とを備えてなる二液型硬化性組成物であって、エラストマー及び前記重合体の硬化触媒のそれぞれが、前記第一剤及び第二剤の少なくとも一方に特定量含まれる。好ましい硬化触媒は、金属元素と、該金属元素に酸素を介して結合する有機基とを有する化合物、又は、25℃におけるpKaが4以下の酸である。第一剤及び第二剤の少なくとも一方に、２－シアノアクリル酸エステルの硬化促進剤を更に含有することが好ましい。



WO 2016/093112 A1

明 細 書

発明の名称：二液型硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、二液型硬化性組成物に関する。更に詳しくは、２－シアノアクリル酸エステルを少なくとも含む第一剤と、加水分解性シリル基を有する重合体を少なくとも含む第二剤とを備えてなる二液型硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] ２－シアノアクリル酸エステルを含有する硬化性組成物は、主成分である２－シアノアクリル酸エステルが有する特異なアニオン重合性により、被着体表面に付着する僅かな水分等の微弱なアニオンによって重合を開始し、各種材料を短時間で強固に接合することができる。そのため、所謂、瞬間接着剤として、工業用、医療用、家庭用等の広範な分野において用いられている。しかし、その硬化物は一般に柔軟性がなく、硬く脆いため、柔軟な被着体を接着する場合は、被着体が有する柔軟性を損なうという問題がある。また、当該硬化性組成物は、優れたせん断接着強さを有する反面、はく離接着強さ及び衝撃接着強さが低く、特に異種の被着体間での耐冷熱サイクル性に劣るという問題点を有する。

従来、このような問題点を改良するため、種々の可塑剤、エラストマー及び難溶性のゴム微粒子等を配合する改質方法が提案されている（例えば、特許文献１、２及び３）。

また、接着性を改善するための接着方法や、二液型硬化性組成物も提案されている。例えば、特許文献４には、（Ａ）２－シアノアクリル酸エステルと、（Ｂ）ポリイソシアネート化合物又は加水分解性シリル基を有する有機シリコン化合物を主成分とする常温湿気硬化型接着剤との２種類の接着剤を使用し、２－シアノアクリル酸エステルによる短時間での仮止め機能に加え、一定時間後の充分なはく離接着強さ及び衝撃接着強さを発揮するようにした接着方法が開示されている。更に、特許文献５には、２－シアノアクリル

酸エステルとカチオン重合触媒を含む第一剤と、カチオン硬化性成分を含む第二剤からなる二液型硬化性組成物が開示されている。特許文献6には、2-シアノアクリル酸エステルと過酸化物を含有する第一剤と、ラジカル硬化性モノマーと遷移金属を含有する第二剤からなる二液型硬化性組成物が開示されている。

一方、硬化性組成物の耐水性を改善するため、2-シアノアクリル酸エステルにモノシラン化合物やビスシラン化合物を配合することが知られている（例えば、特許文献7）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平2-34678号公報
特許文献2：特開平6-57214号公報
特許文献3：特開平6-240209号公報
特許文献4：特開昭63-12677号公報
特許文献5：国際公開第2012/035112号
特許文献6：国際公開第2013/111036号
特許文献7：米国特許出願公開第2013/0174981明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかし、上記の特許文献1に記載された改質方法では、柔軟性は付与できるものの、異種被着体間での耐冷熱サイクル性が不十分であること、また硬化物から可塑剤がブリードアウトし、接着強さが経時的に低下するという問題がある。また、上記の特許文献2及び3に開示される接着剤組成物は、接着強さは向上する場合があるものの、硬化物は硬く、柔軟性に劣る問題がある。更に、特許文献4に開示された接着方法は、二液を相互に混合しないように塗布するため、接着剤硬化物全体としては柔軟性が不足するという問題がある。特許文献5及び6に開示された二液型硬化性組成物は、引張り接着

強さやせん断接着強さは改善されているが、はく離接着強さを改善することはできず、また硬化物は依然として硬い。一方、特許文献7に開示された接着剤組成物にはシラン化合物が含まれているが、当該シラン化合物は低分子量体であるため、硬化物の柔軟性は得られない。

[0005] 本発明は、上記従来状況に鑑みてなされたものであり、優れた硬化性を有し、柔軟性と接着耐久性を発現する二液型硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、2-シアノアクリル酸エステルを少なくとも含む第一剤と、加水分解性シリル基を有する重合体を少なくとも含む第二剤とを備えてなる二液型硬化性組成物が、エラストマー及び前記重合体の硬化触媒を、前記第一剤及び第二剤の少なくとも一方に特定量含む場合に、硬化性、柔軟性及び接着耐久性を併せ持つことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明は、その一局面によれば、
下記成分（a）を少なくとも含む第一剤と、下記成分（c）を少なくとも含む第二剤とを備えてなる二液型硬化性組成物であって、下記成分（b）及び下記成分（d）のそれぞれは、前記第一剤及び前記第二剤の少なくとも一方に含まれており、前記第一剤及び前記第二剤に含まれる下記成分（b）の含有量は、第一剤に含まれる成分（b）については下記成分（a）100質量部に対し、及び、第二剤に含まれる成分（b）については下記成分（c）100質量部に対し、5～50質量部であり、前記第一剤及び前記第二剤に含まれる下記成分（d）の合計量は、下記成分（c）100質量部に対し、0.0005～10質量部であることを特徴とする二液型硬化性組成物を提供する。

成分（a）：2-シアノアクリル酸エステル

成分（b）：エラストマー

成分（c）：加水分解性シリル基を有する重合体

成分（d）：前記重合体（c）の硬化触媒

本発明の好ましい態様によれば、上記エラストマーは、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、及び2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体を用いてなる共重合体である。

本発明の別の好ましい態様によれば、上記エラストマーは、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体、及びカルボキシ基含有単量体とを用いてなる共重合体である。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体は、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、クロロプレン、1-ヘキセン、及びシクロペンテンのうちの少なくとも1種であり、上記2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン、及びアクリロニトリルのうちの少なくとも1種である。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記加水分解性シリル基を有する重合体の主鎖骨格は、オキシアルキレン系重合体、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体、及びポリカーボネート系重合体からなる群より選択される少なくとも1種である。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記成分加水分解性シリル基を有する重合体の数平均分子量は、500～50000である。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記硬化触媒は、金属元素と、該金属元素に酸素を介して結合する有機基とを有する化合物、又は、25℃におけるpKaが4以下の酸である。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記硬化触媒の金属元素は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、アルミニウム、及び亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種である。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記硬化触媒の有機基は、アルコキシ基、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、カルボキシ基、及びフェノキシ基からなる群より選択される少なくとも1種である。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記酸は、スルホン酸、リン酸、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、亜リン酸、及び亜リン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種である。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記二液型硬化性組成物は、上記第一剤及び第二剤の少なくとも一方に、2-シアノアクリル酸エステルの硬化促進剤を更に含有する。

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記硬化促進剤は、下記一般式(1)で表されるオニウム塩である。



[式中、 C^+ はオニウムカチオンである。 A^- は下記アニオン群から選ばれる1種のアニオンである。

硫酸水素アニオン、亜硫酸水素アニオン、 $R^1SO_3^-$ で表されるスルホン酸アニオン (R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよい)、

$R^2OSO_3^-$ で表される硫酸エステルアニオン (R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい)、

$(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ で表されるビス(置換スルホニル)イミドアニオン (R^3 及び R^4 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^3 及び R^4 は同一でも異なってもよい)、

$(R^5CO)(R^6CO)N^-$ で表されるイミドアニオン (R^5 及び R^6 はアルキ

ル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^5 及び R^6 は同一でも異なってもよい）、

$(R^7SO_2)(R^8CO)N^-$ で表されるスルホニルイミドアニオン（ R^7 及び R^8 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^7 及び R^8 は同一でも異なってもよい）、

過ハロゲン化ルイス酸アニオン、

テトラフルオロホウ素アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ハロゲンアニオン、硝酸アニオン、

CN^- 、 SCN^- 、 OCN^- 、 $N(CN)_2^-$ 、

$(R^9O)_aPO_{4-a}^{(3-a)-}$ で表されるリン酸アニオン及びリン酸エステルアニオン（ R^9 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 a は0～2の整数であり、 R^9 が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい）、

$R^{10}(R^{11}O)_bPO_{3-b}^{(2-b)-}$ で表されるホスホン酸アニオン及びホスホン酸エステルアニオン（ R^{10} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{11} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 b は0又は1である）、

$R^{12}_2PO_2^-$ で表されるホスフィン酸アニオン（ R^{12} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換さ

れていてもよく、 R^{12} は同一でも異なってもよい）、

$(R^{13}O)_c P O_{3-c}^{(3-c)-}$ で表される亜リン酸及び亜リン酸エステルアニオン（ R^{13} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 c は0～2の整数であり、 R^{13} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい）、

$R^{14} (R^{15}O)_d P O_{2-d}^{(2-d)-}$ で表される亜ホスホン酸アニオン及び亜ホスホン酸エステルアニオン（ R^{14} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{15} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 d は0又は1である）、

$R^{16}_2 P O^-$ で表される亜ホスフィン酸アニオン（ R^{16} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^{16} は同一でも異なってもよい）、

$R^{17} C O_2^-$ で表されるカルボン酸アニオン（ R^{17} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい）、

$C O_3^{2-}$ で表される炭酸アニオン、

$(R^{18}O)_f B O_{3-f}^{(3-f)-}$ で表されるホウ酸及びホウ酸エステルアニオン（ R^{18} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 f は0から2の整数であり、 R^{18} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい）、

$R^{19} (R^{20}O)_g B O_{2-g}^{(2-g)-}$ で表されるボロン酸及びボロン酸エステルアニオン

ン (R^{19} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{20} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 g は0又は1である)、

$R^{21}_2B O^-$ で表されるボリン酸アニオン (R^{21} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^{21} は同一でも異なってもよい)、

$(R^{22}O)_h S i O_{4-h}^{(4-h)-}$ で表されるケイ酸及びケイ酸エステルアニオン (R^{22} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 h は0から3の整数であり、 R^{22} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい)、

$R^{23}_i (R^{24}O)_j S i O_{4-i-j}^{(4-i-j)-}$ で表されるケイ酸及び有機ケイ素化合物のアニオン (R^{23} 及び R^{24} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{23} 及び R^{24} は同一であっても異なってもよい。 i は1から3の整数であり、 j は0から2の整数であり、 $i + j$ は1から3の整数であり、 R^{23} 及び R^{24} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい。)]

本発明の更に別の好ましい態様によれば、上記オニウム塩のアニオン A^- は、硫酸水素アニオン、亜硫酸水素アニオン、 $R^1SO_3^-$ で表されるスルホン酸アニオン (R^1 はアルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、パーフルオロアリール基、アラルキル基、もしくはハロゲンである)、 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ で表されるビス(置換スルホニル)イミドアニオン (R^3 、 R^4 はそれぞれ置換基を有しても良いアルキル基、

シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アラルキル基、もしくはハロゲンであり、 R^3 、 R^4 は同一でも異なってもよい）、及びハロゲンアニオンからなる群より選択される少なくとも1種である。

発明の効果

[0008] 本発明の二液型硬化性組成物は、2-シアノアクリル酸エステルを含有する第一剤と、加水分解性シリル基を有する重合体を含有する第二剤が安定に相容するため、可使時間が長く作業性が良好である。また、当該組成物の硬化性は良好で、得られた硬化物は柔軟性を有する。この硬化性組成物は、接着剤として用いた場合、耐冷熱サイクル性及び耐温水性等の接着耐久性に優れる。

前記第一剤及び第二剤の少なくとも一方に、2-シアノアクリル酸エステルの硬化促進剤を更に含有する場合には、一層優れた硬化性を発現する。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0010] 本発明の二液型硬化性組成物は、2-シアノアクリル酸エステルを少なくとも含む第一剤と、加水分解性シリル基を有する重合体を少なくとも含む第二剤とを備え、エラストマー及び前記重合体の硬化触媒のそれぞれが、前記第一剤及び第二剤の少なくとも一方に含まれるものである。

[0011] 1. 第一剤

二液型硬化性組成物の第一剤には、成分(a)である「2-シアノアクリル酸エステル」が少なくとも含まれる。2-シアノアクリル酸エステルとしては、2-シアノアクリレート系組成物に一般に使用される2-シアノアクリル酸エステルを特に限定されることなく用いることができる。この2-シアノアクリル酸エステルとしては、2-シアノアクリル酸のメチル、エチル、クロロエチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、アリル、プロパギル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、*n*-オク

チル、2-オクチル、n-ノニル、オキソノニル、n-デシル、n-ドデシル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシイソプロピル、メトキシブチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、エトキシイソプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、イソプロポキシエチル、プロポキシプロピル、ブトキシメチル、ブトキシエチル、ブトキシプロピル、ブトキシイソプロピル、ブトキシブチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル及びヘキサフルオロイソプロピル等のエステルが挙げられる。これらの中でも、硬化性に優れる硬化性組成物が得られることから、炭素数1～4のアルキル基を有する2-シアノアクリル酸エステル、特に炭素数1～4のアルキル基を有する2-シアノアクリル酸アルキルエステルが好ましい。これらの2-シアノアクリル酸エステルは1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0012] 本発明の二液型硬化性組成物は、第一剤及び第二剤の少なくとも一方に、成分(b)である「エラストマー」を含む。本発明におけるエラストマーとは、常温(20℃±15℃)付近でゴム状弾性を有するものであり、第一剤に含まれる「2-シアノアクリル酸エステル」及び第二剤に含まれる「加水分解性シリル基を有する重合体」の双方に溶解するものであれば特に限定されない。2-シアノアクリル酸エステルと加水分解性シリル基を有する重合体は、相溶も相容もしないが、エラストマーの存在により、安定に相容することができる。このエラストマーとしては、アクリル酸エステル系共重合体、アクリロニトリル-スチレン系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン系共重合体、スチレン-ブタジエン系共重合体、スチレン-イソプレン系共重合体、エチレン-アクリル酸エステル系共重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、ポリウレタン系共重合体、ポリエステル系共重合体、フッ素系共重合体、ポリイソプレン系共重合体、及びクロロプレン系共重合体等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用してもよい。

[0013] また、これらのエラストマーのうち好ましいものとして、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、及び2-シアノアクリル

ル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体（但し、下記カルボキシ基含有単量体を除く）を用いてなる共重合体が挙げられる。この共重合体は、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体が重合してなる難溶性セグメントと、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体が重合してなる可溶性セグメントとを備える。

[0014] 2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体は特に限定されず、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン、1-ヘキセン、及びシクロペンテン等が挙げられる。これらの単量体は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。難溶性の重合体となり得る単量体としては、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、及びクロロプレンが用いられることが多く、エチレン、プロピレン、イソプレン、及びブタジエンのうち少なくとも1種であることが好ましい。

[0015] また、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体も特に限定されず、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン、及びアクリロニトリル等が挙げられ、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのうち少なくとも1種であることが好ましい。アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシプロピル、アクリル酸エトキシエチル、及びアクリル酸エトキシプロピル等が挙げられる。これらの単量体は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0016] 更に、メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸n-ヘプチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル

ル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシプロピル、メタクリル酸エトキシエチル、及びメタクリル酸エトキシプロピル等が挙げられる。これらの単量体は 1 種のみ用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとを併用してもよい。

[0017] 難溶性の重合体となり得る単量体が重合してなる難溶性セグメントと、可溶性の重合体となり得る単量体が重合してなる可溶性セグメントとの割合は特に限定されず、これらのセグメントの合計を 100 モル%とした場合に、難溶性セグメントが 5～90 モル%、好ましくは 10～80 モル%、可溶性セグメントが 10～95 モル%、好ましくは 20～90 モル%であればよい。この割合は、難溶性セグメントが 30～80 モル%、可溶性セグメントが 20～70 モル%、特に難溶性セグメントが 40～80 モル%、可溶性セグメントが 20～60 モル%、更に難溶性セグメントが 50～75 モル%、可溶性セグメントが 25～50 モル%であることがより好ましい。難溶性セグメントが 5～90 モル%であり、可溶性セグメントが 10～95 モル%であれば、特に難溶性セグメントが 30～80 モル%であり、可溶性セグメントが 20～70 モル%であれば、共重合体を 2-シアノアクリル酸エステルに適度に溶解させることができ、高いせん断接着強さ等と、優れた耐冷熱サイクル性とを併せて有する硬化性組成物とすることができる。

各々のセグメントの割合は、プロトン核磁気共鳴分光法（以下「 $^1\text{H-NMR}$ 」と表記する）測定によるプロトンの積分値により算出することができる。

[0018] 更に、上記のエラストマーのうち特に好ましいものとして、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体、及びカルボキシ基含有単量体を用いてなる共重合体も挙げられる。通常、この共重合体において、カルボキシ基含有単量体は少量含有されていればよい。カルボキシ基含有単量体も特に限定されず、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イ

タコン酸、クロトン酸、及び桂皮酸等が挙げられる。これらの単量体は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。カルボキシ基含有単量体としては、アクリル酸及びメタクリル酸が用いられることが多く、これらはいずれか一方を用いてもよく、併用してもよい。このカルボキシ基含有単量体が重合してなるカルボキシ基含有セグメントは、親水性の高い2-シアノアクリル酸エステルに可溶性のセグメントになる。当該エラストマーがカルボキシ基を有する共重合体であることにより、より優れた接着耐久性を発現する硬化性組成物とすることができる。

[0019] カルボキシ基含有セグメントの割合も特に限定されないが、難溶性セグメント、可溶性セグメント、及びカルボキシ基含有セグメントの合計を100モル%とした場合に、0.1～5モル%、特に0.3～4モル%、更に0.4～3モル%であることが好ましい。また、この含有量は、0.5～2.5モル%、特に0.5～2.3モル%であることがより好ましい。カルボキシ基含有セグメントが0.1～5モル%、特に0.5～2.5モル%であれば、被着体に塗布後、速やかに硬化し、かつ、優れた耐冷熱サイクル性及び耐温水性を有する硬化性組成物とすることができる。

カルボキシ基含有セグメントの割合は、JIS K0070に準じ、電位差滴定法又は指示薬滴定法により測定することができる。

[0020] ここで、共重合体としては、例えば、エチレン／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸ブチル共重合体、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ブタジエン／アクリル酸メチル共重合体、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体、ブタジエン／アクリロニトリル／アクリル酸エステル共重合体、及びブタジエン／スチレン／アクリロニトリル／アクリル酸メチル共重合体等を用いることができる。この共重合体としては、エチレン／アクリル酸メチル共重合体、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸ブチル共重合体が特に好ましい。また、上記の各々の共重合体に用いられる単量体と、アクリル酸及び／又はメタクリル酸等のカルボキシ基含有単量体とを重合させてなる共重合体を

用いることもできる。これらの共重合体は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよく、カルボキシ基含有単量体を用いない共重合体と、カルボキシ基含有単量体を用いた共重合体とを併用してもよい。

[0021] エラストマーの平均分子量も特に限定されないが、数平均分子量 (M_n) が5000～500000、特に15000～150000、更に20000～100000であることが好ましい。数平均分子量が5000～500000であれば、エラストマーが2-シアノアクリル酸エステルに容易に溶解し、特に耐冷熱サイクル試験後の接着強さが高い硬化性組成物とすることができる。また、エラストマーの重量平均分子量 (M_w) は、5000～1000000、特に10000～1000000であることが好ましく、 M_w/M_n は1.0～10.0、特に1.0～8.0であることが好ましい。

[0022] 上記エラストマーは、二液型硬化性組成物の第一剤及び第二剤の少なくとも一方に含まれるが、溶解性の観点から第一剤に含まれることが好ましい。また、エラストマーの含有量は、第一剤に含まれる場合は2-シアノアクリル酸エステル100質量部に対し、5～50質量部であり、好ましくは7～45質量部であり、より好ましくは10～40質量部である。エラストマーが第二剤に含まれる場合は、加水分解性シリル基を有する重合体100質量部に対し、5～50質量部であり、好ましい含有量は前記と同様である。また、エラストマーが第一剤と第二剤の両方に含まれる場合は、合計量が、第一剤に含まれる2-シアノアクリル酸エステル100質量部に対し、5～50質量部であり、好ましい含有量は前記と同様である。エラストマーの含有量が5質量部未満であると、2-シアノアクリル酸エステルと加水分解性シリル基を有する重合体が十分に相容せず、結果として優れた接着性が得られない。一方、エラストマーの含有量が50質量部を超えると、接着速度が低下する場合がある。

[0023] 第一剤には、上記成分の他に、組成物の硬化性を損なわない範囲で2-シアノアクリル酸エステルの安定剤を配合することができる。安定剤としては、[1] 二酸化イオウ及びメタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、p-ト

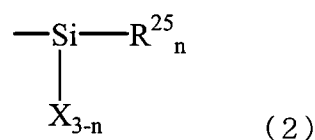
ルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、三弗化ホウ素メタノール及び三弗化ホウ素ジエチルエーテル等の三弗化ホウ素錯体、 HBF_4 、並びにトリアルキルボレート等のアニオン重合禁止剤、〔2〕ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコール、カテコール、ピロガロール、及びヒンダードフェノール等のラジカル重合禁止剤などが挙げられる。これらの安定剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] 2. 第二剤

二液型硬化性組成物の第二剤には、成分(c)である「加水分解性シリル基を有する重合体」が少なくとも含まれる。成分(c)を含有することにより、硬化物に柔軟性を付与することができる。また、耐冷熱サイクル性及び耐温水性等の接着耐久性を向上させることができる。

[0025] 上記成分(c)に含まれる加水分解性シリル基は、珪素と、この珪素に結合した、ヒドロキシ基及び／又は加水分解性官能基とを有し、加水分解によってシロキサン結合を形成するとともに、架橋構造を形成し得る基である。加水分解性シリル基としては、特に限定されないが、下記一般式(2)で表される基が好ましい。

[0026] [化1]



[式中、 R^{25} は、それぞれ、独立に、炭化水素基であり、Xは、それぞれ、独立に、ハロゲン、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、メルカプト基、アルケニルオキシ基及びアミノオキシ基より選ばれる反応性基であり、nは、0、1又は2である。]

[0027] 上記一般式(2)において、 R^{25} は、好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基である。n=2のとき、複数の R^{25} は、互いに同一であっても、異なってもよい。

また、 $n = 0$ 又は 1 のとき、複数の X は、互いに同一であっても、異なってもよい。上記一般式 (2) における X は、好ましくはアルコキシ基である。

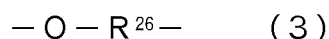
[0028] 上記成分 (c) が、加水分解性シリル基を含むと、加水分解縮合により、 $S_i - O - S_i$ 結合が形成され、優れた強度を有する膜等の硬化物を形成することができる。上記一般式 (2) における X がアルコキシ基であるときの加水分解性シリル基は、アルコキシシリル基であり、例えば、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、メチルビス (2-メトキシエトキシ) シリル基等が挙げられる。これらのうち、硬化速度と柔軟性のバランスから、トリメトキシシリル基及びメチルジメトキシシリル基が特に好ましい。

[0029] 上記成分 (c) の一分子中に含まれる加水分解性シリル基の数の平均値は、 $1 \sim 4$ 個であることが好ましく、 $1.5 \sim 3$ 個であることがより好ましい。加水分解性シリル基の数が $1 \sim 4$ 個の範囲内であれば、組成物の硬化が速く、硬化物は柔軟性及び接着性に優れる。

[0030] また、成分 (c) に含まれる加水分解性シリル基の位置は、特に限定されず、重合体の側鎖及び／又は末端とすることができる。

[0031] 上記成分 (c) の主鎖骨格は、オキシアルキレン系重合体、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体、及びポリカーボネート系重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種の重合体であることが好ましい。これらの中でも、硬化物の柔軟性、及び 2-シアノアクリル酸エステルとの混合安定性の点から、オキシアルキレン系重合体及びビニル系重合体であることがより好ましい。また、この重合体は、直鎖状重合体及び分枝状重合体のいずれでもよい。また、これらを組み合わせて用いてもよい。

[0032] 上記オキシアルキレン系重合体は、下記一般式 (3) で表される繰り返し単位を含むものであれば、特に限定されない。



[式中、 R^{26} は、2 価の炭化水素基である。]

[0033] 上記一般式(3)における R^{26} としては、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。これらのうち、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ が好ましい。なお、上記オキシアルキレン系重合体は、上記繰り返し単位を1種単独で含んでもよいし、2種以上の組み合わせで含んでもよい。

[0034] 上記オキシアルキレン系重合体の製造方法としては、特に限定されるものではないが、 KOH のようなアルカリ触媒による製造方法、遷移金属化合物ーポルフィリン錯体触媒による製造方法、複合金属シアン化物錯体触媒による製造方法、フォスファゼンを用いた製造方法等が挙げられる。これらのうち、複合金属シアン化物錯体触媒による製造方法は、高分子量であり、かつ、分子量分布が狭い重合体を得るのに適しており、この重合体を用いると、硬化性組成物の粘度及び硬化物の破断伸びのバランスが優れるため好ましい。

[0035] また、上記ビニル系重合体は、ラジカル重合性を有するビニル系単量体を重合したものであれば特に限定されない。ビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n -プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 $tert$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 n -ペンチル、(メタ)アクリル酸 n -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 n -ヘプチル、(メタ)アクリル酸 n -オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)

）アクリル酸２－トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロエチル－２－パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロメチル－２－パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸２－パーフルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系単量体；スチレン、ビニルトルエン、 α －メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系単量体；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル単量体；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、複数を共重合させても構わない。なお、上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を表す。

[0036] 加水分解性シリル基を有するビニル系重合体の製造方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、特開昭５９－１２２５４１号、特開昭６０－３１５５６号、特開昭６３－１１２６４２号、特開平６－１７２６３１号の各

公報に開示されている。

[0037] また、加水分解性シリル基を有する重合体として、アルコキシシリル基を有するグラフト共重合体も使用することができる。このような共重合体は、例えば、国際公開第2007/023669号に開示されている。

[0038] 更に、本発明に用いられる加水分解性シリル基を有する重合体には、分子内に極性要素部分が含有されてもよい。ここで、極性要素部分とは、ウレタン結合、チオウレタン結合、尿素結合、チオ尿素結合、置換尿素結合、置換チオ尿素結合、アミド結合、及びスルフィド結合等を指す。このような分子内に極性要素部分が含有される硬化性樹脂の製造方法は、特開2000-169544号公報等に記載されている。

[0039] 上記成分(c)の数平均分子量は、500～50000であることが好ましく、1000～40000であることがより好ましく、3000～35000であることが更に好ましい。前記数平均分子量が500～50000であれば、硬化物の柔軟性が良好で、優れた耐冷熱サイクル性及び耐温水性を発現する硬化性組成物とすることができる。

成分(a)の成分(c)に対する質量比(成分(a):成分(c))は、100:10～100であることが好ましく、100:10～70であることがより好ましく、100:20～50であることが更に好ましい。当該質量比が100:10～100であれば、第一剤と第二剤とが安定に相容し、得られた硬化物は柔軟性を有する。

なお、本発明における平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」と略す)で測定した値である。GPC測定の際には、テトラヒドロフランを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポリスチレン換算値で求めた。

[0040] 本発明の二液型硬化性組成物は、上記第一剤及び第二剤の少なくとも一方に、成分(d)である「加水分解性シリル基を有する重合体の硬化触媒」を含む。該硬化触媒としては、従来から知られているシラノール縮合触媒や、酸触媒を用いることができる。当該硬化触媒として酸触媒を用いる場合は、

前記第一剤及び第二剤の少なくとも一方に配合することができるが、シラノール縮合触媒を用いる場合には、第一剤の安定性の観点から、第二剤に配合する必要がある。これらの中でも、触媒活性、及び第一剤に含まれる 2-シアノアクリル酸エステルへの影響が少ないことから金属系触媒が好ましい。更に、前記成分 (c) との相溶性の点から、金属元素と、該金属元素に酸素を介して結合する有機基とを有する金属系触媒がより好ましい。金属元素としては、典型金属元素及び遷移金属元素のいずれでもよく、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、アルミニウム、及び亜鉛等が挙げられる。これらの中でも、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、及びアルミニウムがより好ましい。また、前記有機基としては、アルコキシ基、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、カルボキシ基、及びフェノキシ基等が挙げられ、これらの中でも、アルコキシ基、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、及びカルボキシ基が好ましい。

[0041] 第二剤に含まれる金属系触媒は、上記金属元素と、該金属元素に酸素を介して結合する有機基とを有する金属系触媒であれば特に限定されない。具体的には、ナフテン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、オクチル酸カリウム、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸カルシウム、オクチル酸バリウム、オクチル酸イットリウム、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトラ-*t*-ブチルチタネート、テトラ-*t*-アミルチタネート、ジ-*t*-アミルジイソプロピルチタネート、テトラオクチルチタネート、テトラステアリルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンエチルアセトアセテート、チタンジイソプロポキシビス (エチルアセトアセテート)、テトライソプロピルジルコネート、テトラ-*n*-ブチルジルコネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス (エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、テトラメトキシハフニウム、テトラエトキシバナジウム、テトライソプロポキシバナジウム、テトラブトキシハフニウム、テトラペントキシハフニウム、バナジルアセチルアセトネート

、バナジウムアセチルアセトネート、クロムアセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、オクチル酸鉄、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、ニッケルアセチルアセトネート、ナフテン酸銅、銅アセチルアセトネート、亜鉛アセチルアセトネートモノハイドレート、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムエチルアセトアセテート、インジウムアセチルアセトネート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノエート、ジブチル錫ジオクテート、ナフテン酸ビスマス、及びビスマスートリス（2-エチルヘキサノエート）等が挙げられる。

[0042] 金属系触媒の合計含有量は、加水分解性シリル基を有する重合体100質量部に対し、0.01～10質量部であることが好ましく、0.02～5質量部であることがより好ましく、0.03～3質量部であることが更により好ましい。金属系触媒の含有量が0.01～10質量部であれば、組成物の硬化性が十分に維持されるとともに、組成物の貯蔵安定性も十分に維持される。

[0043] 加水分解性シリル基を有する重合体の硬化触媒としては、酸触媒も使用することができる。酸触媒としては、25℃におけるpKaが4以下の酸であることが好ましい。前記pKaは、3.0以下であることがより好ましい。pKaが4以下の酸であれば、実用に適した速さで二液型硬化性組成物が硬化する。この酸触媒の具体例としては、スルホン酸、リン酸、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、亜リン酸、及び亜リン酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、硬化性の点から、スルホン酸、リン酸、リン酸モノエステル、及びリン酸ジエステルが好ましい。

[0044] 酸触媒の合計含有量は、加水分解性シリル基を有する重合体100質量部に対し、0.0005～0.5質量部であることが好ましく、0.015～0.3質量部であることがより好ましい。酸触媒の含有量が0.0005～0.5質量部であれば、組成物の硬化性が十分に維持されるとともに、組成物の貯蔵安定性も十分に維持され、また、第一剤の硬化性の低下も防止でき

る。

[0045] また、本発明の二液型硬化性組成物は、第一剤及び第二剤の少なくとも一方に「2-シアノアクリル酸エステルの硬化促進剤」を含むことが好ましい。当該硬化促進剤を含むことにより、二液型硬化性組成物の硬化性を向上させることができる。また、硬化促進剤は、貯蔵安定性の観点から第二剤に含まれることが好ましい。

[0046] 上記硬化促進剤としては、従来から2-シアノアクリレート系組成物の硬化促進剤として知られている化合物を用いることができる。具体的には、オニウム塩、ポリアルキレンオキサイド類、クラウンエーテル類、シラクラウンエーテル類、カリックスアレン類、シクロデキストリン類、及びピロガロール系環状化合物類等が挙げられる。これらの中でも、組成物の硬化性の観点から、オニウム塩、クラウンエーテル類、及びカリックスアレン類が好ましく、オニウム塩が特に好ましい。

[0047] 上記のオニウム塩とは、下記一般式（1）で表されるオニウム塩である。



[式中、 C^+ はオニウムカチオンである。 A^- は下記アニオン群から選ばれる1種のアニオンである。

硫酸水素アニオン、亜硫酸水素アニオン、 $R^1SO_3^-$ で表されるスルホン酸アニオン（ R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよい）、

$R^2OSO_3^-$ で表される硫酸エステルアニオン（ R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい）、

$(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ で表されるビス（置換スルホニル）イミドアニオン（ R^3 及び R^4 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、

又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^3 及び R^4 は同一でも異なってもよい）、

$(R^5CO)(R^6CO)N^-$ で表されるイミドアニオン（ R^5 及び R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^5 及び R^6 は同一でも異なってもよい）、

$(R^7SO_2)(R^8CO)N^-$ で表されるスルホニルイミドアニオン（ R^7 及び R^8 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^7 及び R^8 は同一でも異なってもよい）、

過ハロゲン化ルイス酸アニオン、

テトラフルオロホウ素アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ハロゲンアニオン、硝酸アニオン、

CN^- 、 SCN^- 、 OCN^- 、 $N(CN)_2^-$ 、

$(R^9O)_aPO_{4-a}^{(3-a)-}$ で表されるリン酸アニオン及びリン酸エステルアニオン（ R^9 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 a は0～2の整数であり、 R^9 が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい）、

$R^{10}(R^{11}O)_bPO_{3-b}^{(2-b)-}$ で表されるホスホン酸アニオン及びホスホン酸エステルアニオン（ R^{10} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{11} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 b は0又は1である）、

$R^{12}_2PO_2^-$ で表されるホスフィン酸アニオン (R^{12} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^{12} は同一でも異なってもよい)、

$(R^{13}O)_cPO_{3-c}^{(3-c)-}$ で表される亜リン酸及び亜リン酸エステルアニオン (R^{13} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 c は0～2の整数であり、 R^{13} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい)、

$R^{14}(R^{15}O)_dPO_{2-d}^{(2-d)-}$ で表される亜ホスホン酸アニオン及び亜ホスホン酸エステルアニオン (R^{14} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{15} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 d は0又は1である)、

$R^{16}_2PO^-$ で表される亜ホスフィン酸アニオン (R^{16} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^{16} は同一でも異なってもよい)、

$R^{17}CO_2^-$ で表されるカルボン酸アニオン (R^{17} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい)、

CO_3^{2-} で表される炭酸アニオン、

$(R^{18}O)_fBO_{3-f}^{(3-f)-}$ で表されるホウ酸及びホウ酸エステルアニオン (R^{18} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は

置換基で置換されていてもよく、 f は 0 から 2 の整数であり、 R^{18} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい）、

$R^{19} (R^{20}O)_g B O_{2-g}^{(2-g)-}$ で表されるボロン酸及びボロン酸エステルアニオン（ R^{19} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{20} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 g は 0 又は 1 である。））、

$R^{21}_2 B O^-$ で表されるボリン酸アニオン（ R^{21} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^{21} は同一でも異なってもよい）、

$(R^{22}O)_h S i O_{4-h}^{(4-h)-}$ で表されるケイ酸及びケイ酸エステルアニオン（ R^{22} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 h は 0 から 3 の整数であり、 R^{22} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい）、

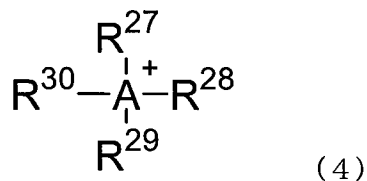
$R^{23}_i (R^{24}O)_j S i O_{4-i-j}^{(4-i-j)-}$ で表されるケイ酸及び有機ケイ素化合物のアニオン（ R^{23} 及び R^{24} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{23} 及び R^{24} は同一であっても異なってもよい。 i は 1 から 3 の整数であり、 j は 0 から 2 の整数であり、 $i + j$ は 1 から 3 の整数であり、 R^{23} 及び R^{24} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい。））

なお、 $R^1 \sim R^{24}$ のアルキル基の炭素数は、1 ～ 15 であることが好ましい。

[0048] 上記オニウム塩のカチオンとしては、例えば、下記一般式（4）で表されるオニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン及び

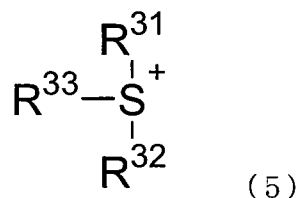
一般式（５）で表されるオニウムカチオンが挙げられる。

[0049] [化2]



[式中、 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基及びアルキニル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく；あるいは、 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ の一部又は全部が、 A で示される元素と一緒にあって、非置換又は置換の３～１０員環（ここで、該環は O 、 S 等のヘテロ原子を含んでいてもよい）を形成し、該環の形成に関与していない $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ は、前記で定義したとおりである；そして A は、窒素又はリンを表す。なお、上記置換のアルキル基の具体例としては、例えば、アルコキシ基及びアルカノイル基が挙げられる。また、 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ の一部が環を形成する場合、通常、 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ のうちの２又は３つが環を形成する。 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ の２つが環を形成する式（４）化合物の具体例としては、ピペリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。]

[0050] [化3]



[式中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基及びアルキニル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく；あるいは、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ の一部又は全部が、硫黄と一緒にあって、非置換又は置換の３～１０員環（ここで、該環は O 、 S 等のヘテロ原子を含んでいて

もよい)を形成し、該環の形成に関与していない $R^{31} \sim R^{33}$ は、前記で定義したとおりである。なお、上記置換のアルキル基の具体例としては、例えば、アルコキシ基及びアルカノイル基が挙げられる。]

[0051] 上記一般式(4)で表されるオニウムカチオンの代表例としては、第四級アンモニウムカチオン、第四級ホスホニウムカチオン等が挙げられる。

[0052] 第四級アンモニウムカチオンの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ- n -ブチルアンモニウム、トリメチルー- n -プロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、 n -ブチルトリメチルアンモニウム、イソブチルトリメチルアンモニウム、 t -ブチルトリメチルアンモニウム、 n -ヘキシルトリメチルアンモニウム、ジメチルジ- n -プロピルアンモニウム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、ジメチルー- n -プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルトリー- n -プロピルアンモニウム、メチルトリイソプロピルアンモニウム、メチルジ- n -プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルー- n -プロピルジイソプロピルアンモニウム、トリエチルー- n -プロピルアンモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、 n -ブチルトリエチルアンモニウム、トリエチルイソブチルアンモニウム、 t -ブチルトリエチルアンモニウム、ジ- n -ブチルジメチルアンモニウム、ジイソブチルジメチルアンモニウム、ジ- t -ブチルジメチルアンモニウム、 n -ブチルエチルジメチルアンモニウム、イソブチルエチルジメチルアンモニウム、 t -ブチルエチルジメチルアンモニウム、 n -ブチルイソブチルジメチルアンモニウム、 n -ブチルー- t -ブチルジメチルアンモニウム、 t -ブチルイソブチルジメチルアンモニウム、ジエチルジ- n -プロピルアンモニウム、ジエチルジイソプロピルアンモニウム、ジエチルー- n -プロピルイソプロピルアンモニウム、エチルトリー- n -プロピルアンモニウム、エチルトリイソプロピルアンモニウム、エチルイソプロピルジ- n -プロピルアンモニウム、エチルジイソプロピルー- n -プロピルアンモニウム、ジエチルメチルー- n -プロ

ピルアンモニウム、エチルジメチルー *n*-プロピルアンモニウム、エチルメチルジ-*n*-プロピルアンモニウム、ジエチルイソプロピルメチルアンモニウム、エチルイソプロピルジメチルアンモニウム、エチルジイソプロピルメチルアンモニウム、エチルメチルー *n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、テトラ-*n*-プロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウム、トリイソプロピルー *n*-プロピルアンモニウム、ジイソプロピルジ-*n*-プロピルアンモニウム、イソプロピルトリ-*n*-プロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、トリメチルペンチルアンモニウム、ヘキシルトリメチルアンモニウム、ヘプチルトリメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルノニルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウム、トリメチルウンデシルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、ジラウリルジメチルアンモニウム、ジメチルジスチリルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジパルミチルアンモニウム、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウム、ヘキシルジメチルオクチルアンモニウム、ドデシル（フェロセニルメチル）ジメチルアンモニウム、*N*-メチルホマロトビニウム等のテトラアルキルアンモニウムカチオン；ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルドデシルジメチルアンモニウム等の芳香族アルキル基置換アンモニウムカチオン；トリメチルフェニルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム等の芳香族置換アンモニウムカチオン；ピロリジニウム（例えば、1, 1-ジメチルピロリジニウム、1-エチルー1-メチルピロリジニウム、1, 1-ジエチルピロリジニウム、1, 1-テトラメチレンピロリジニウム、1-ブチルー1-メチルピロリジニウム）、ピペリジニウム（例えば、1, 1-ジメチルピペリジニウム、1-エチルー1-メチルピペリジニウム、1, 1-ジエチルピペリジニウム、1-ブチルー1-メチルピペリジニウム）、モルホリニウム（例えば、1, 1-ジメチルモルホリニウム、1-エチルー1-メチルモルホリニウム、1, 1-ジエチルモルホリニウム）等の脂肪族環状アンモ

ニウムカチオン等が挙げられる。

[0053] また、第四級ホスホニウムカチオンの具体例としては、テトラメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム等のカチオンを挙げることができる。

[0054] イミダゾリウムカチオンの具体例としては、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-n-ブチル-2, 3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 4-トリメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリウム、2-n-ヘプチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウム、3-メチル-1-フェニルイミダゾリウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウム、2, 3-ジメチル-1-フェニルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-フェニルイミダゾリウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ウンデシルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプタデシルイミダゾリウム等のカチオンが挙げられる。

[0055] ピリジニウムカチオンとしては、1-メチルピリジニウム、1-エチルピリジニウム、1-n-プロピルピリジニウム、1-イソプロピルピリジニウム、1-n-ブチルピリジニウム、1-n-ブチル-3-メチルピリジニウム

ム等のカチオンが挙げられる。

- [0056] 上記一般式(5)で表される第三級スルホニウムカチオンの具体例としては、トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、トリプロピルスルホニウム、トリフェニルスルホニウム等のカチオンが挙げられる。
- [0057] 上記オニウムカチオンの中でも、2-シアノアクリル酸エステルへの溶解性に優れること、及び硬化促進能と硬化性組成物の貯蔵安定性のバランスの点から第四級アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン又は第三級スルホニウムカチオンが好ましく、第四級アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンが更に好ましい。
- [0058] 上記記載のオニウム塩のアニオンの中で好ましいものは、硫酸水素アニオン、亜硫酸水素アニオン、 $R^1SO_3^-$ で表されるスルホン酸アニオン(R^1 はアルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、パーフルオロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、もしくはハロゲンである)、 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ で表されるビス(置換スルホニル)イミドアニオン(R^3 及び R^4 はアルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、パーフルオロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、もしくはハロゲンである)、テトラフルオロホウ素アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ハロゲンアニオン、又は硝酸アニオンである。 R^1 、 R^3 及び R^4 のアルキル基の炭素数は1~15が好ましい。
- [0059] 上記 $R^1SO_3^-$ で表されるスルホン酸アニオンの具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、10-カンファースルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、フッ化スルホン酸、塩化スルホン酸、臭化スルホン酸等のアニオンが挙げられる。また、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオンとしては、ト

リフルオロメタンスルホン酸アニオン、パーフルオロオクタンスルホン酸アニオン等が挙げられる。パーフルオロアルキル基の炭素数は、対応するオニウム塩の2-シアノアクリル酸エステルに対する溶解性の点から1~10であり、1~8であることが好ましい。

[0060] また、上記 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ で表されるビス（置換スルホニル）イミドアニオンの具体例としては、ビス（メタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（エタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（プロパンスルホニル）イミドアニオンなどのビス（アルカンスルホニル）イミドアニオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（ヘプタフルオロプロパンスルホニル）イミドアニオン、ビス（ノナフルオロブタンスルホニル）イミドアニオンなどのビス（パーフルオロアルカンスルホニル）イミドアニオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン等が挙げられる。

[0061] これらのアニオンの中でも、金属及びプラスチックに対して優れた硬化速度を発現し、硬化性組成物の貯蔵安定性に優れることから、硫酸水素アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）イミドアニオン、及びビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン、テトラフルオロホウ素アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ハロゲンアニオン、硝酸アニオンが好ましく、硫酸水素アニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸アニオン、ビス（パーフルオロアルカンスルホニル）イミドアニオン、及びビス（フルオロスルホニル）イミドアニオンが更に好ましい。

また、硬化物の外観が問題となる場合は、硫酸水素アニオン、亜硫酸水素アニオン、及び $R^1SO_3^-$ で表されるスルホン酸アニオン（ R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である）。] が好ましい。硬化物の白濁が起こらず、かつ、優れた接着速度を発現するからである。

[0062] 本発明に用いられるオニウム塩は、上記カチオンとアニオンの組合せであれば特に限定されない。オニウム塩の具体例としては、テトラエチルアンモ

ニウム硫酸水素塩、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム硫酸水素塩、メチルトリー-*n*-オクチルアンモニウム硫酸水素塩、アミルトリエチルアンモニウム硫酸水素塩、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム硫酸水素塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-メチル-3-*n*-オクチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1, 3-ジメチル-2-*n*-プロピルイミダゾリウム硫酸水素塩、1, 3-ジメチル-2-*n*-ペンチルイミダゾリウム硫酸水素塩、2-*n*-ヘプチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-エチル-1-メチルピペリジニウム硫酸水素塩、1-ブチル-1-メチルピペリジニウム硫酸水素塩、1-エチル-1-メチルピロリジニウム硫酸水素塩、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム硫酸水素塩、1-メチル-1-プロピルピロリジニウム硫酸水素塩、1-エチルピリジニウム硫酸水素塩、1-エチル-3-メチルピリジニウム硫酸水素塩、1-ブチル-3-メチルピリジニウム硫酸水素塩、1-エチル-4-メチルピリジニウム硫酸水素塩、1-ブチルピリジニウム硫酸水素塩、1-ブチル-4-メチルピリジニウム硫酸水素塩、テトラメチルホスホニウム硫酸水素塩、トリエチルメチルホスホニウム硫酸水素塩、テトラエチルホスホニウム硫酸水素塩、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムメタンスルホネート、メチルトリー-*n*-オクチルアンモニウムメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-エチル-1-メチルピペリジニウムメタンスルホネート、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムメタンスルホネート、1-エチル-1-メチルピロリジニウムメタンスルホネート、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムメタンスルホネ

ート、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムメタンスルホネート、1-エチルピリジニウムメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルピリジニウムメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルピリジニウムメタンスルホネート、テトラエチルホスホニウムメタンスルホネート、テトラエチルホスホニウムメタンスルホネート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム *p*-トルエンスルホネート、メチルトリー-*n*-オクチルアンモニウム *p*-トルエンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム *p*-トルエンスルホネート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム *p*-トルエンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム *p*-トルエンスルホネート、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム *p*-トルエンスルホネート、1-エチル-1-メチルピペリジニウム *p*-トルエンスルホネート、1-ブチル-1-メチルピペリジニウム *p*-トルエンスルホネート、1-エチル-1-メチルピロリジニウム *p*-トルエンスルホネート、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム *p*-トルエンスルホネート、1-メチル-1-プロピルピロリジニウム *p*-トルエンスルホネート、1-エチルピリジニウム *p*-トルエンスルホネート、1-エチル-3-メチルピリジニウム *p*-トルエンスルホネート、1-ブチル-3-メチルピリジニウム *p*-トルエンスルホネート、テトラエチルホスホニウム *p*-トルエンスルホネート、テトラエチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、メチルトリー-*n*-ブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、メチルトリー-*n*-オクチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、アミルトリエチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジルトリブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジデシルジメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジラウリルジメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、ヘキシルジメチルオクチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネ

ート、ドデシル（フェロセニルメチル）ジメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-1-メチルピペリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-1-メチルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-4-メチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-4-メチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、テトラメチルホスホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリエチルメチルホスホニウムトリフルオロメタンスルホネート、テトラエチルホスホニウムトリフルオロメタンスルホネート、テトラエチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、テトラ-n-ブチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、メチルトリー-n-オクチルアンモニウムビス（トリ

フルオロメタンスルホニル) イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-エチル-1-メチルピペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-エチル-1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-エチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-エチル-3-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-ブチル-3-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、トリエチルスルホニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド、テトラエチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、メチルトリ-*n*-ブチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、メチルトリ-*n*-オクチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、アミルトリエチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、ベンジルトリブチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、ジデシルジメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、ジラウリルジメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、ヘキシルジメチルオクチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、ドデシルトリメチルアンモニウムビス(フルオロスルホニル) イミド、ドデシル(フェロセニルメチル) ジメチルアンモニウムビス(フルオ

ロスルホニル) イミド、 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-エチル-1-メチルピペリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-ブチル-1-メチルピペリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-エチル-1-メチルピロリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-メチル-1-プロピルピロリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-エチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-エチル-3-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-ブチル-3-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-エチル-4-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-ブチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 1-ブチル-4-メチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 4-メチル-1-オクチルピリジニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 テトラメチルホスホニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 トリエチルメチルホスホニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 テトラエチルホスホニウムビス (フルオロスルホニル) イミド、 テトラエチルアンモニウムクロリド、 テトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド、 メチルトリ-n-オクチルアンモニウムクロリド、 1-エチル-3-

メチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-1-メチルピペリジニウムクロリド、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムクロリド、1-エチル-1-メチルピロリジニウムクロリド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムクロリド、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムクロリド、1-エチルピリジニウムクロリド、1-エチル-3-メチルピリジニウムクロリド、1-ブチル-3-メチルピリジニウムクロリド、トリエチルスルホニウムクロリド、テトラエチルアンモニウム

ブロミド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド、メチルトリ-*n*-オクチルアンモニウムブロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-1-メチルピペリジニウムブロミド、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムブロミド、1-エチル-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムブロミド、1-エチルピリジニウムブロミド、1-エチル-3-メチルピリジニウムブロミド、1-ブチル-3-メチルピリジニウムブロミド、トリエチルスルホニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸等が挙げられる。

[0063] 上記オニウム塩は、公知の方法により製造することができる。例えば、Hiroyuki OhnoらのJ. Am. Chem. Soc., 2005, 27, 2398-2399、又はPeter WasserscheidらのGreen Chemistry, 2002, 4, 134-138に記載のように、対応するオニウムハライドから製造することができる。

[0064] 上記硬化促進剤のうち、ポリアルキレンオキサイド類とは、ポリアルキレンオキサイド及びその誘導体であって、例えば、特公昭60-37836号公報、特公平1-43790号公報、特開昭63-128088号公報、特開平3-167279号公報、米国特許第4386193号、米国特許第4424327号等で開示されているものが挙げられる。具体的には、(1) ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンオキサイド、(2) ポリエチレングリコールモノアルキルエステル、ポリエチレングリコールジアルキルエステル、ポリプロピレングリコールジアルキルエステル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル等のポリアルキレンオキサイドの誘導体などが挙げられる。また、クラウンエーテル類としては、例えば、特公昭55-2236号公報、特開平3-167279号公報等で開示されているものが挙げられる。具体的には、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、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-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-*tert*-ブチル-18-クラウン-6、1,2-ビニルベンゾ-15-クラウン-5等が挙げられる。シラクラウンエーテル類としては、例えば、特開昭60-168775号公報等で開示されているものが挙げられる。具体的には、ジメチルシラ-11-クラウン-4、ジメチルシラ-14-クラウン-5、ジメチルシラ-17-クラウン-6等が挙げられる。また、カリックスアレン類としては

、例えば、特開昭60-179482号公報、特開昭62-235379号公報、特開昭63-88152号公報等で開示されているものが挙げられる。具体的には、5, 11, 17, 23, 29, 35-ヘキサ-*tert*-butyl-37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサヒドロオキシカリックス〔6〕アレン、37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサヒドロオキシカリックス〔6〕アレン、37, 38, 39, 40, 41, 42-ヘキサ-（2-オキソ-2-エトキシ）-エトキシカリックス〔6〕アレン、25, 26, 27, 28-テトラ-（2-オキソ-2-エトキシ）-エトキシカリックス〔4〕アレン、テトラキス（4-*t*-ブチル-2-メチレンフェノキシ）エチルアセテート等が挙げられる。シクロデキストリン類としては、例えば、特公表平5-505835号公報等で開示されているものが挙げられる。具体的には、 α -、 β -又は γ -シクロデキストリン等が挙げられる。ピロガロール系環状化合物類としては、特開2000-191600号公報等で開示されている化合物が挙げられる。具体的には、3, 4, 5, 10, 11, 12, 17, 18, 19, 24, 25, 26-ドデカエトシカルボメトキシーC-1、C-8、C-15、C-22-テトラメチル〔14〕-メタシクロファン等が挙げられる。これらの硬化促進剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0065] 硬化性組成物における上記硬化促進剤の含有量は、2-シアノアクリル酸エステルを100質量部とした場合に、0.001~15質量部であることが好ましく、0.005~10質量部であることがより好ましく、0.01~5質量部であることが更に好ましい。含有量が0.001~15質量部であれば、硬化促進剤として機能し、硬化性組成物の貯蔵安定性に悪影響を与えることもない。

[0066] 二液型硬化性組成物を構成する第一剤及び第二剤には、上記の各成分に加えて、硬化性及び接着性を損なわない範囲でその他の成分を配合することができる。その他の成分としては、可塑剤、増粘剤、ヒュームドシリカ、粒子、充填剤、着色剤、香料、溶剤、強度向上剤等が挙げられる。

[0067] 可塑剤は本発明の効果が損なわれない範囲であれば含有させることができ、エラストマー成分として特に、難溶性の重合体となり得る単量体を多く用いてなる共重合体、即ち、難溶性セグメントが多い共重合体（難溶性セグメントの割合が65モル%以上の共重合体）を用いる場合に、適量含有させることにより、その溶解性を向上させることができる。この可塑剤としては、例えば、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、セバシン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジペンタデシル、テレフタル酸ジオクチル、イソフタル酸ジイソノニル、トルイル酸デシル、ショウノウ酸ビス(2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキシルシクロヘキシルカルボキシレート、フマル酸ジイソブチル、マレイン酸ジイソブチル、カプロン酸トリグリセライド、安息香酸2-エチルヘキシル、ジプロピレングリコールジベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、2-シアノアクリル酸エステルとの相溶性が良く、かつ可塑化効率が高いという点から、アセチルクエン酸トリブチル、アジピン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、安息香酸2-エチルヘキシル、ジプロピレングリコールジベンゾエートが好ましい。これらの可塑剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、可塑剤の含有量は特に限定されないが、2-シアノアクリル酸エステル及び加水分解性シリル基を有する重合体の合計を100質量部とした場合に、3～50質量部、特に10～45質量部、更に20～40質量部であることが好ましく、この量を使用時に充足するに十分な量の可塑剤が第一剤及び／又は第二剤に予め含有されていればよい。可塑剤の含有量が3～50質量部であれば、特に難溶性セグメントが多い共重合体であるときに、共重合体の2-シアノアクリル酸エステルへの溶解を容易とし、特に耐冷熱サイクル試験後の接着強さの保持率を向上させることができる。

[0068] また、増粘剤としては、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルとアクリル酸エステルとの共重合体、メタクリル酸メチルとその他のメタクリル酸エステルとの共重合体、アクリルゴム、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、セルロースエステル、ポリアルキル-2-シアノアクリル酸エステル及びエチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらの増粘剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。増粘剤の含有量は特に限定されないが、2-シアノアクリル酸エステル及び加水分解性シリル基を有する重合体の合計を100質量部とした場合に、2～50質量部であることが好ましく、3～30質量部であることがより好ましく、この量を使用時に充足するに十分な量の可塑剤が第一剤及び／又は第二剤に予め含有されていればよい。

[0069] 硬化性組成物にはヒュームドシリカを含有させることもできる。このヒュームドシリカは、超微粉（一次粒子径が500nm以下、特に1～200nm）の無水シリカであり、この無水シリカは、例えば、四塩化ケイ素を原料とし、高温の炎中において気相状態での酸化により生成する超微粉（一次粒子径が500nm以下、特に1～200nm）の無水シリカであって、親水性の高い親水性シリカと、疎水性の高い疎水性シリカとがある。このヒュームドシリカとしては、いずれも用いることができるが、2-シアノアクリル酸エステルへの分散性がよいため疎水性シリカが好ましい。また、エラストマー成分として2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体を多く用いてなる共重合体、即ち、可溶性セグメント（カルボキシ基含有セグメントを含む）が多い共重合体を用いる場合は、親水性シリカを組み合わせ用いることが好ましく、難溶性の重合体となり得る単量体を多く用いてなる共重合体、即ち、難溶性セグメントが多い共重合体を用いる場合は、疎水性シリカを組み合わせ用いることが好ましい。ヒュームドシリカの含有量は特に限定されないが、2-シアノアクリル酸エステル及び加水分解性シリル基を有する重合体の合計を100質量部とした場合に、1～30質量部であることが好ましく、2～20質量部であることがより好ましく、

この量を使用時に充足するに十分な量の可塑剤が第一剤及び／又は第二剤に予め含有されていればよい。

[0070] 第一剤及び第二剤は、それぞれ、上記の各成分を用いて公知の方法で製造することができる。得られた第一剤及び第二剤は、使用直前に混合することが好ましい。混合はミキサーによる攪拌の他、別々のカートリッジに収納した第一剤及び第二剤を、混合しながら塗布できる容器を用いることもできる。第一剤の第二剤に対する混合比（第一剤：第二剤）は、質量比で 99 : 1 ~ 1 : 99 の範囲とすることが可能であり、硬化性や硬化物の物性等の要求に合わせて調整することができる。当該混合比は、90 : 10 ~ 30 : 70 であることが好ましく、85 : 15 ~ 50 : 50 であることがより好ましい。混合比が、90 : 10 ~ 30 : 70 の範囲内であれば、硬化物に柔軟性を付与することができ、接着性に優れる硬化性組成物とすることができる。また、本発明の二液型硬化性組成物は、上記混合比で混合するに十分な量の第一剤及び第二剤を備えていることが好ましい。この場合の第一剤の第二剤に対する量比（第一剤：第二剤）は、質量比で 90 : 10 ~ 30 : 70 であることが好ましく、85 : 15 ~ 50 : 50 であることがより好ましい。

実施例

[0071] 本発明を、実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、下記において、部及び％は、特に断らない限り、質量基準である。

[0072] 1. 評価方法

(1) 分子量

装置：アライアンス 2695（ウォーターズ社製）

カラム：TSK gel Super Multipore HZ-H 2本、TSK gel Super HZ-2500 2本連結（東ソー社製）

カラム温度： 40℃

溶離液： テトラヒドロフラン 0.35 ml/min

検出器： RI

G P Cにより測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した。

[0073] (2) 接着速度

J I S K 6 8 6 1「 α -シアノアクリレート系接着剤の試験方法」に準じて、23℃、60%RH環境下で接着速度を測定した。使用した試験片は次のとおりである。

試験片：宇部サイコン社製ABS樹脂、商品名「GSE」

[0074] (3) 耐冷熱サイクル性

アルミニウム板（J I S A 6 0 6 1 Pに規定された材質）とABS樹脂製（ABS樹脂として新神戸電機社製、商品名「ABS-N-WN」を用いた）の試験片とを、実施例1～13及び比較例3の二液型硬化性組成物を用いて接着させ、温度23℃、湿度60%RHで7日間静置して養生させた後、J I S K 6 8 6 1に準じて引張せん断接着強さを測定した（これを初期強度とする）。次いで、冷熱衝撃試験機を用いて、-40℃で1時間保持し、その後、80℃で1時間保持する冷熱サイクルを1サイクルとして10サイクル後の引張せん断接着強さを上記と同様にして測定し（これを試験後強度とする）、下記のようにして保持率を算出した。

$$\text{保持率 (\%)} = (\text{試験後強度} / \text{初期強度}) \times 100$$

[0075] (4) 耐温水性

アルミニウム板（J I S A 6 0 6 1 Pに規定された材質）とABS樹脂製（ABS樹脂として新神戸電機社製、商品名「ABS-N-WN」を用いた）の試験片とを、実施例1～13及び比較例3の二液型硬化性組成物を用いて接着させ、温度23℃、湿度60%RHで7日間静置して養生させた後、J I S K 6 8 6 1に準じて引張せん断接着強さを測定した（これを初期強度とする）。次いで、60℃での温水に1週間浸漬後の引張りせん断接着強さを上記と同様にして測定し（これを試験後強度とする）、下記のようにして保持率を算出した。

$$\text{保持率 (\%)} = (\text{試験後強度} / \text{初期強度}) \times 100$$

[0076] (5) はく離接着強さ

0.1 mm厚のアルミニウム箔（JIS 1N30に規定された材質）を試験片とし、実施例1～13及び比較例3の二液型硬化性組成物を用いて接着させ、温度23℃、湿度60%RHで7日間静置して養生させた後、JISK 6854-3に準じてT形はく離接着強さを測定した。

[0077] (6) 硬化物の柔軟性

1 mm厚の硬化物を作製し、圧子押込超微小硬度計（フィッシャー インストロメンツ社製 商品名「H100CXYp」）により、押し込み荷重200 mN、保持時間10秒の条件下で、ユニバーサル硬さを測定した。

[0078] (7) 可使時間

温度23℃、湿度60%RHにおいて、第一剤と第二剤を1分間混合し、その後混合物がゲル化して使用不能になるまでの時間を計測した。

[0079] 2. オニウム塩の合成

合成例1（メチルトリーノオクチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホンート）

50 mlナス型フラスコにメチルトリーノオクチルアンモニウムクロリド（試薬）4.041 g（10.00 mmol）、陰イオン交換樹脂（オルガノ社製、商品名「アンバーライトIRA900A OH AG」、強塩基型）13.2 g（20 mg当量）、トルエン25 mlを仕込み、室温下で48時間攪拌した。イオン交換樹脂をろ別後、氷冷下でトリフルオロメタンスルホン酸1.501 g（10.00 mmol）を滴下した。氷浴を外し、室温下で更に12時間攪拌を続けた。これをイオン交換水25 mlで3回洗浄し、更に無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、減圧下で濃縮した。得られた残渣をメタノール25 mlに溶解し、不溶物をろ別した。減圧下で溶媒を留去し、淡黄色半固体5.022 g（オニウム塩A）を得た。

[0080] 合成例2（4-メチルー1-オクチルピリジニウムブロミド）

30 mlナス型フラスコに4-メチルピリジン（試薬）9.313 g（0.100 mol）、オクチルブロミド（試薬）19.312 g（0.100

mol)、アセトニトリル10mlを仕込み、80℃で24時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去、乾燥し、4-メチル-1-オクチルピリジニウムブロミド26.311gを無色液体として得た。

[0081] 合成例3 (4-メチル-1-オクチルピリジニウムビス(フルオロスルホニルイミド))

20mlナス型フラスコに合成例2で得た4-メチル-1-オクチルピリジニウムブロミド2.863g(10.00mmol)、イオン交換水5mlを仕込んだ。ここにビス(フルオロスルホニルイミド)カリウム(三菱マテリアル社製)5.313g(10.00mmol)をイオン交換水10mlに溶解した水溶液を加え、室温下で24時間攪拌した。下層を分液し、5mlのイオン交換水で5回洗浄後、減圧下60℃で乾燥し、無色液体2.744g(オニウム塩B)を得た。

[0082] 合成例4 (ベンジルトリブチルアンモニウムビス(フルオロスルホニルイミド))

4-メチル-1-オクチルピリジニウムブロミドをベンジルトリブチルアンモニウムブロミド(試薬)3.564gに代えた以外は合成例3と同様に操作し、無色液体3.151g(オニウム塩C)を得た。

[0083] 3. 二液型硬化性組成物の製造

実施例1

2-シアノアクリル酸エチル100質量部に、二酸化硫黄20ppm、ハイドロキノン1000ppm、及びピロガロール1000ppmを配合した。この液に、表1に記載のエラストマー(エチレン/アクリル酸メチル共重合体、デュポン社製、商品名「Vamac G」)20質量部を溶解させて、第一剤を製造した。また、予めビニルトリメトキシシラン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、商品名「A-171」)1.5部を配合した、加水分解性シリル基を有する重合体50質量部(カネカ株式会社製、商品名「サイリルSAT200」)に、該重合体の硬化触媒としてテトラ-*n*-ブチルチタネート(マツモトファインケミカル社製、商品

名「オルガチックスＴＡ－２１」）０．２５部を配合し、第二剤を製造した。

使用直前に前記第一剤と第二剤を７０：３０の割合で混合し、室温下で１分間攪拌した。この混合液を用いて、各種評価を行った。結果を表２に示す。

[0084] 表１に記載の加水分解性シリル基を有する重合体の硬化触媒（商品名）は下記化合物を意味する。

オルガチックスＴＡ－２１：テトラ－ｎ－ブチルチタネート

オルガチックスＴＣ－７５０：チタンエチルアセトアセテート

オルガチックスＴＡ－６０：ジ－ｔ－アミルジイソプロピルチタネート

オルガチックスＺＣ－１５０：ジルコニウムテトラアセチルアセトネート

オルガチックスＴＡ－１０：テトライソプロピルチタネート

[0085]

[表1]

実施例	第一剤				第二剤			
	2-シアノアクリル酸 エステル	エラストマー		加水分解性シリル基 を有する重合体	加水分解性シリル基 を有する重合体の硬化触媒		2-シアノアクリル酸エステルの 硬化促進剤	
		種類	含有量 (質量部)		種類	含有量 (質量部)		種類
1	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac G	20	サイリル SAT200	オルガチックス TA-21	マツモトファ インケミカル 社製	なし	—
2	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac Ultra LT	20	サイリル SAT200	オルガチックス TC-750	マツモトファ インケミカル 社製	なし	—
3	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac Ultra LT	20	サイリル SAT200	オルガチックス TA-60	マツモトファ インケミカル 社製	メチルトリーノ-オクチル アンモニウムトリフルオロ メタンスルホネート	2.50
4	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac G	20	サイリル SAT200	オルガチックス TA-60	マツモトファ インケミカル 社製	メチルトリーノ-オクチル アンモニウムトリフルオロ メタンスルホネート	1.25
5	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac Ultra LT	20	サイリル SAX580	オルガチックス ZC-150	マツモトファ インケミカル 社製	メチルトリーノ-オクチル アンモニウムトリフルオロ メタンスルホネート	0.05
6	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac Ultra LT	20	サイリル MA440	オルガチックス TC-750	マツモトファ インケミカル 社製	15-クラウン-5	1.00
7	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac G	30	サイリル SAT200 サイリル SAT115	オルガチックス TA-21	マツモトファ インケミカル 社製	18-クラウン-6	0.05
8	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac G	15	サイリル SAT200	オルガチックス TA-21	マツモトファ インケミカル 社製	メチルトリーノ-オクチル アンモニウムビス(トリフルオ ロメタンスルホニル)イミド	1.62
9	2-シアノアクリル酸エチル 70部 2-シアノアクリル酸イソブチル 30部	Vamac Ultra LT	30	サイリル SAT200	オルガチックス TA-10	マツモトファ インケミカル 社製	4-メチル-1-オクチル ピリジニウムビス (フルオロスルホニル)イミド	0.25
10	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac G	20	サイリル SAT200	オルガチックス TA-60	マツモトファ インケミカル 社製	メチルトリーノ-オクチル アンモニウムクロリド	0.01
11	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac Ultra LT	20	サイリル SAT200	オルガチックス TA-60	マツモトファ インケミカル 社製	テトラ- <i>n</i> -ブチル アンモニウム硫酸水素塩	0.05
12	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac G	20	サイリル SAT200	メタンスルホン 酸	キシダ化学 社製試薬	メチルトリーノ-オクチル アンモニウムトリフルオロメ タンスルホネート	2.50
13	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac Ultra LT	20	サイリル SAT200	オルガチク ス TA-21	マツモト ファインケ ミカル社製	ペンジルトリア ンモニウムビス (フルオロスルホニル)イミ ド	0.25

[0086] [表2]

	接着速度 (秒)	耐冷熱サイクル性			耐温水性			はく離 接着強さ (N/cm)	ユニバー サル硬さ (N/mm ²)	混合後の 可使用時間 (分)	
		初期強度 (N/mm ²)	試験後強 度(N/mm ²)	保持率(%)	初期強度 (N/mm ²)	試験後強 度(N/mm ²)	保持率(%)				
実 施 例	1	120	3.3	2.5	76	5.3	3.1	59	3.5	2.3	60
	2	120	2.9	2.4	83	4.9	3.1	64	3.8	1.3	45
	3	45	6.5	6.3	97	12.2	8.5	70	7.5	2.3	20
	4	45	6.8	6.7	99	12.1	8.3	69	6.1	4.7	30
	5	90	4.1	3.3	80	5.8	4.0	69	3.7	3.4	60
	6	30	5.6	5.3	95	9.5	6.3	66	4.7	5.6	30
	7	60	3.8	3.6	96	5.5	3.7	67	4.1	2.8	30
	8	60	4.5	4.2	93	8.6	6.1	70	4.5	2.7	60
	9	90	4.2	3.8	90	8.7	5.2	60	9.9	5.1	60
	10	90	3.8	3.7	98	6.8	4.1	61	4.3	3.7	10
	11	90	6.7	6.2	92	6.4	4	62	4.7	5	20
	12	45	3.9	3.6	92	6.1	4.1	67	4.3	2.8	90
	13	30	5.3	5.3	100	9.3	6.0	65	4.5	4.1	60
	14	45	3.6	3.3	92	6.0	4.2	70	4.1	2.7	90
比 較 例	1	ゲル化									
	2	ゲル化									
	3	>300	1.8	1.2	67	1.9	0.7	37	0.5	0.6	>120

[0087] 実施例2

エラストマーの種類、及び加水分解性シリル基を有する重合体の硬化触媒

の種類を表 1 のように代えた以外は実施例 1 と同様にして二液型硬化性組成物を製造した。

表 3 には、使用したエラストマーの共重合組成及び平均分子量を記載した。表 3 において、「E」はエチレン、「MA」はアクリル酸メチル、「AA」はアクリル酸、「BA」はアクリル酸ブチルを表す。また、表 4 には、使用した加水分解性シリル基を有する重合体の詳細を記載した。

[0088] [表3]

Vamacシリーズ	共重合組成(モル%)				平均分子量($\times 10^4$)	
	E	MA	AA	BA	Mn	Mw
G	70.0	29.2	0.8	0	3.3	26.2
Ultra LT	64.6	14.5	2.0	19.0	8.1	27.5

[0089] [表4]

サイリルシリーズ	主鎖骨格	加水分解性シリル基	数平均分子量
SAT200	ポリプロピレングリコール	メチルジメトキシシリル基	12700
SAT115	ポリプロピレングリコール	メチルジメトキシシリル基	4300
SAX580	ポリプロピレングリコール	トリメトキシシリル基	32400
MA440	ポリプロピレングリコール／ アクリル混合	メチルジメトキシシリル基	10100

[0090] 実施例 3

2-シアノアクリル酸エチル 100 質量部に、二酸化硫黄 20 ppm、ハイドロキノン 1000 ppm、及びピロガロール 1000 ppm を配合した。この液に、表 1 に記載のエラストマー（エチレン／アクリル酸メチル共重合体、デュポン社製、商品名「Vamac Ultra LT」）20 質量部を溶解させて、第一剤を製造した。また、予めビニルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、商品名「A-171」）1.5 部を配合した、加水分解性シリル基を有する重合体 50 質量部（カネカ株式会社製、商品名「サイリル SAT 200」）に、該重合体の硬化触媒として t-アミルチタネート（マツモトファインケミカル社製

、商品名「オルガチックスT A - 6 0」）、及び2-シアノアクリル酸エステルの硬化促進剤として合成例1で得られたオニウム塩Aを、表1に記載の含有量となるように配合して、第二剤を製造した。

使用直前に第一剤と第二剤を70：30の割合で混合し、室温下で1分間攪拌して混合液を得た。

[0091] 実施例4～13

2-シアノアクリル酸エステル、加水分解性シリル基を有する重合体、該重合体の硬化触媒、及び2-シアノアクリル酸エステルの硬化促進剤を、表1のように代えた以外は実施例3と同様にして二液型硬化性組成物を製造した。

[0092] 実施例14

2-シアノアクリル酸エチル100質量部に、二酸化硫黄20ppm、ハイドロキノン1000ppm、及びピロガロール1000ppmを配合した。この液に、エラストマー（エチレン／アクリル酸メチル共重合体、デュポン社製、商品名「Vamac G」）20質量部、及び加水分解性シリル基を有する重合体の硬化触媒としてメタンスルホン酸（キシダ化学社製試薬）0.02質量部を溶解させて、第一剤を製造した。また、予めビニルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製、商品名「A-171」）1.5部を配合した、加水分解性シリル基を有する重合体30質量部（カネカ株式会社製、商品名「サイリルSAT200」）に、2-シアノアクリル酸エステルの硬化触媒としてオニウム塩Aを2.50質量部配合して、第二剤を製造した。

使用直前に前記第一剤と第二剤を70：30の割合で混合し、室温下で1分間攪拌した。得られた混合液を用いて、各種評価を行った。

[0093] 比較例1

表5に示される組成のとおりエラストマーを配合しなかった以外は実施例1と同様に製造を行ったが、第一剤に含まれる2-シアノアクリル酸エステルと、第二剤に含まれる加水分解性シリル基を有する重合体を混合すること

ができず、二相に分離したままであった。また、数分後には発熱して、ゲル化したため、評価することができなかった。

[0094] 比較例 2

表 5 に示される組成のとおり加水分解性シリル基を有する重合体を配合しなかった以外は実施例 1 と同様に製造を行ったが、第一剤に第二剤を添加すると、添加した第二剤周辺が直ちにゲル化し、評価することができなかった。

[0095] 比較例 3

表 5 に示される組成のとおり加水分解性シリル基を有する重合体の硬化触媒を配合しなかった以外は実施例 1 と同様にして二液型硬化性組成物を製造し、評価した。結果を表 2 に示す。

[0096]

[表5]

第一剤				第二剤				
比較例	2-シアノアクリル酸 エステル	エラストマー		加水分解性シリル基を有する 重合体		加水分解性シリル基を有する重合体 の硬化触媒		
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	
1	2-シアノアクリル酸エチル	—	—	サイリル SAT200	50	オルガチックス TA-21	マツモトファ インケミカ ル社製	0.25
2	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac G	20	—	—	オルガチックス TA-21	マツモトファ インケミカ ル社製	0.25
3	2-シアノアクリル酸エチル	Vamac G	20	サイリル SAT200	50	—	—	—

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の二液型硬化性組成物は、硬化性が良好であり、得られた硬化物は柔軟性を有する。また、耐冷熱サイクル性及び耐温水性等の接着耐久性にも優れているため、一般家庭用、工業用などの広範囲な分野に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記成分（a）を少なくとも含む第一剤と、下記成分（c）を少なくとも含む第二剤とを備えてなる二液型硬化性組成物であって、
- 下記成分（b）及び下記成分（d）のそれぞれは、前記第一剤及び前記第二剤の少なくとも一方に含まれており、
- 前記第一剤及び前記第二剤に含まれる下記成分（b）の含有量は、第一剤に含まれる成分（b）については下記成分（a）100質量部に対し、及び、第二剤に含まれる成分（b）については下記成分（c）100質量部に対し、5～50質量部であり、
- 前記第一剤及び前記第二剤に含まれる下記成分（d）の合計量は、下記成分（c）100質量部に対し、0.0005～10質量部であることを特徴とする二液型硬化性組成物。
- 成分（a）：2-シアノアクリル酸エステル
- 成分（b）：エラストマー
- 成分（c）：加水分解性シリル基を有する重合体
- 成分（d）：前記重合体（c）の硬化触媒
- [請求項2] 上記エラストマーが、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、及び2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体を用いてなる共重合体である請求項1に記載の二液型硬化性組成物。
- [請求項3] 上記エラストマーが、2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体、2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得る単量体、及びカルボキシ基含有単量体とを用いてなる共重合体である請求項1に記載の二液型硬化性組成物。
- [請求項4] 上記2-シアノアクリル酸エステルに難溶性の重合体となり得る単量体が、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン、1-ヘキセン、及びシクロペンテンのうちの少なくとも1種であり、上記2-シアノアクリル酸エステルに可溶性の重合体となり得

る単量体が、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルエーテル、スチレン、及びアクリロニトリルのうちの少なくとも1種である請求項2又は3に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項5] 上記加水分解性シリル基を有する重合体の主鎖骨格が、オキシアルキレン系重合体、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体、及びポリカーボネート系重合体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項6] 上記成分加水分解性シリル基を有する重合体の数平均分子量が、500～50000である請求項1～5のいずれか1項に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項7] 上記硬化触媒が、金属元素と、該金属元素に酸素を介して結合する有機基とを有する化合物である請求項1～6のいずれか1項に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項8] 上記硬化触媒の金属元素が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、アルミニウム、及び亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種である請求項7に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項9] 上記硬化触媒の有機基が、アルコキシ基、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、カルボキシ基、及びフェノキシ基からなる群より選択される少なくとも1種である請求項7に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項10] 上記硬化触媒が、25℃におけるpKaが4以下の酸である請求項1～6のいずれか1項に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項11] 上記酸が、スルホン酸、リン酸、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、亜リン酸、及び亜リン酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種である請求項10に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項12] 上記第一剤及び第二剤の少なくとも一方に、上記成分(a)である

2-シアノアクリル酸エステル硬化促進剤を更に含有する請求項1～11のいずれか1項に記載の二液型硬化性組成物。

[請求項13] 上記硬化促進剤が、下記一般式(1)で表されるオニウム塩である請求項12に記載の二液型硬化性組成物。



[式中、 C^+ はオニウムカチオンである。 A^- は下記アニオン群から選ばれる1種のアニオンである。

硫酸水素アニオン、亜硫酸水素アニオン、 $R^1SO_3^-$ で表されるスルホン酸アニオン(R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよい)、

$R^2OSO_3^-$ で表される硫酸エステルアニオン(R^2 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい)、

$(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ で表されるビス(置換スルホニル)イミドアニオン(R^3 及び R^4 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^3 及び R^4 は同一でも異なってもよい)、

$(R^5CO)(R^6CO)N^-$ で表されるイミドアニオン(R^5 及び R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^5 及び R^6 は同一でも異なってもよい)、

$(R^7SO_2)(R^8CO)N^-$ で表されるスルホニルイミドアニオン

(R^7 及び R^8 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基、又はハロゲン原子であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^7 及び R^8 は同一でも異なってもよい)、

過ハロゲン化ルイス酸アニオン、

テトラフルオロホウ素アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ハロゲンアニオン、硝酸アニオン、

CN^- 、 SCN^- 、 OCN^- 、 $N(CN)_2^-$ 、

$(R^9O)_aPO_{4-a}^{(3-a)-}$ で表されるリン酸アニオン及びリン酸エステルアニオン (R^9 はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 a は0～2の整数であり、 R^9 が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい)、

$R^{10}(R^{11}O)_bPO_{3-b}^{(2-b)-}$ で表されるホスホン酸アニオン及びホスホン酸エステルアニオン (R^{10} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{11} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 b は0又は1である)、

$R^{12}_2PO_2^-$ で表されるホスフィン酸アニオン (R^{12} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^{12} は同一でも異なってもよい)、

$(R^{13}O)_cPO_{3-c}^{(3-c)-}$ で表される亜リン酸及び亜リン酸エステルア

ニオン (R^{13} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 c は0～2の整数であり、 R^{13} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい)、

$R^{14} (R^{15}O)_d P O_{2-d}^{(2-d)-}$ で表される亜ホスホン酸アニオン及び亜ホスホン酸エステルアニオン (R^{14} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{15} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 d は0又は1である)、

$R^{16}_2 P O^-$ で表される亜ホスフィン酸アニオン (R^{16} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^{16} は同一でも異なってもよい)、

$R^{17} C O_2^-$ で表されるカルボン酸アニオン (R^{17} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい)、

$C O_3^{2-}$ で表される炭酸アニオン、

$(R^{18}O)_f B O_{3-f}^{(3-f)-}$ で表されるホウ酸及びホウ酸エステルアニオン (R^{18} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 f は0から2の整数であり、 R^{18} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい)

よい)、

$R^{19} (R^{20}O)_g B O_{2-g}^{(2-g)-}$ で表されるボロン酸及びボロン酸エステルアニオン (R^{19} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{20} はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 g は0又は1である)、

$R^{21}_2 B O^-$ で表されるボリン酸アニオン (R^{21} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 R^{21} は同一でも異なってもよい)、

$(R^{22}O)_h S i O_{4-h}^{(4-h)-}$ で表されるケイ酸及びケイ酸エステルアニオン (R^{22} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよく、 h は0から3の整数であり、 R^{22} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい)、

$R^{23}_i (R^{24}O)_j S i O_{4-i-j}^{(4-i-j)-}$ で表されるケイ酸及び有機ケイ素化合物のアニオン (R^{23} 及び R^{24} は水素又はアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基及びアラルキル基からなる群より選ばれた基であり、上記基は置換基で置換されていてもよい。 R^{23} 及び R^{24} は同一であっても異なってもよい。 i は1から3の整数であり、 j は0から2の整数であり、 $i + j$ は1から3の整数であり、 R^{23} 及び R^{24} が複数の場合、それらは同一でも異なってもよい。)]

[請求項14] 上記オニウム塩のアニオン A^- が、硫酸水素アニオン、亜硫酸水素アニオン、 $R^1SO_3^-$ で表されるスルホン酸アニオン（ R^1 はアルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、パーフルオロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、またはハロゲンである）、 $(R^3SO_2)(R^4SO_2)N^-$ で表されるビス（置換スルホニル）イミドアニオン（ R^3 及び R^4 はアルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、ビニル基、アリール基、パーフルオロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、またはハロゲンである）、テトラフルオロホウ素アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ハロゲンアニオン、及び硝酸アニオンでからなる群より選択される少なくとも1種である請求項13に記載の二液型硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08K5/057(2006.01)i, C08K5/315(2006.01)i, C08L101/10(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i

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)

C08F2/00-2/60, C08L1/00-101/14, C09J4/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2015/033738 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims 1 to 11; paragraphs [0018], [0029], [0041], [0079] & TW 201510139 A	1-14
A	JP 2014-515775 A (Henkel Ireland Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims 1 to 18; paragraph [0088] & US 2013/0174981 A1 claims 1 to 17; paragraph [0104] & WO 2012/139965 A1 & EP 2511355 A1	1-14
A	JP 2011-57733 A (Toagosei Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims 1 to 4; paragraph [0025] (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 February 2016 (05.02.16)

Date of mailing of the international search report
16 February 2016 (16.02.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083732

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-350514 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims 1 to 7; paragraphs [0014], [0052] (Family: none)	1-14
A	JP 2001-505235 A (Loctite (Ireland) Ltd.), 17 April 2001 (17.04.2001), claims 1 to 15 & US 6607632 B1 claims 1 to 33 & WO 1998/007802 A1	1-14
A	JP 8-505383 A (Eurotax Ltd.), 11 June 1996 (11.06.1996), claims 1 to 18; page 19, last line to page 20, line 6 & WO 1994/015907 A1 claims 1 to 18; description, page 17 & WO 1994/015590 A1	1-14
A	JP 6-240209 A (Three Bond Co., Ltd.), 30 August 1994 (30.08.1994), claims 1 to 4; paragraph [0018] (Family: none)	1-14
A	JP 3-265676 A (Taoka Chemical Co., Ltd.), 26 November 1991 (26.11.1991), claims 1 to 6; page 3, upper left column to upper right column (Family: none)	1-14
A	JP 60-168775 A (Loctite Corp.), 02 September 1985 (02.09.1985), claims 1 to 10 & EP 142327 A1 claims 1 to 10	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08K5/057(2006.01)i, C08K5/315(2006.01)i, C08L101/10(2006.01)i, C08L101/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F 2/00-2/60, C08L 1/00-101/14, C09J 4/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2015/033738 A1 (東亜合成株式会社) 2015.03.12, 請求項1-11, [0018], [0029], [0041], [0079] & TW 201510139 A	1-14
A	JP 2014-515775 A (ヘンケル アイルランド リミテッド) 2014.07.03, 請求項1-18, [0088] & US 2013/0174981 A1, 請求の範囲1-17, [0104] & WO 2012/139965 A1 & EP 2511355 A1	1-14

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.02.2016

国際調査報告の発送日

16.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 英樹

4 J

3776

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-57733 A (東亜合成株式会社) 2011.03.24, 請求項 1-4, [0025] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2005-350514 A (積水化学工業株式会社) 2005.12.22, 請求項 1-7, [0014], [0052] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-505235 A (ロックタイト (アイルランド) リミテッド) 2001.04.17, 請求項 1-15 & US 6607632 B1, 請求の範囲 1-33 & WO 1998/007802 A1	1-14
A	JP 8-505383 A (ユーロタツクス・リミテッド) 1996.06.11, 請求項 1-18, 第19頁最終行-第20頁第6行 & WO 1994/015907 A1, 請求の範囲 1-18, 明細書第17頁 & WO 1994/015590 A1	1-14
A	JP 6-240209 A (株式会社スリーボンド) 1994.08.30, 請求項 1-4, [0018] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 3-265676 A (田岡化学工業株式会社) 1991.11.26, 特許請求の範囲 1-6, 第3頁左上欄-右上欄 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 60-168775 A (ロックタイト コーポレイション) 1985.09.02, 特許請求の範囲 1-10 & EP 142327 A1, 請求の範囲 1-10	1-14