(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
2024年10月10日(10.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/210093 A1

(51) 国際特許分類:
*C08L 71/02* (2006.01) *C08L 33/18* (2006.01)
*B32B 27/30* (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
*C08G 65/336* (2006.01) *C09J 4/04* (2006.01)
*C08K 5/5415* (2006.01) *C09J 171/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/013458

(22) 国際出願日： 2024年4月1日(01.04.2024)

(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 2023-061834 2023年4月6日(06.04.2023) JP
特願 2023-207556 2023年12月8日(08.12.2023) JP

(71) 出願人: ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: リュウ 旭卉 (**LIU Xuhui**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 砂山 佳孝 (**SUNAYAMA Yoshitaka**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 高 (**ITO Takashi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人志賀国際特許事務所 (**SHIGA INTERNATIONAL PATENT OFFICE**); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:** CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND LAMINATE

(54) 発明の名称： 硬化性組成物、硬化物、及び積層体

(57) **Abstract:** A curable composition including a 2-cyanoacrylate ester and an oxyalkylene polymer that has a reactive silicon group, wherein the oxyalkylene polymer has two or more terminal groups per molecule, the two or more terminal groups may be different from each other, the terminal groups include a reactive silicon group represented by formula (1), and the terminal groups having a reactive silicon group include a bivalent organic group including a group represented by formula (i). Formula (1): $-SiR_aX_{3-a}$, formula (i): -C(=O)NH-

(57) 要約： ２－シアノアクリル酸エステル、及び反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を含む硬化性組成物であって、前記オキシアルキレン重合体は、末端基を１分子中に２個以上有し、２個以上の末端基はそれぞれ異なっていてもよく、前記末端基は、下記式（１）で表される反応性ケイ素基を含み、前記反応性ケイ素基を有する末端基は、下記式（ｉ）で表される基を含む二価有機基を含む、硬化性組成物。 $-SiR_aX_{3-a}$ 式（１） －Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－ 式（ｉ）

WO 2024/210093 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 硬化性組成物、硬化物、及び積層体

## 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化物、及び積層体に関する。

本願は、２０２３年４月６日に、日本に出願された特願２０２３－０６１８３４号、及び２０２３年１２月８日に、日本に出願された特願２０２３－２０７５５６号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 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、この硬化性組成物は、その硬化物が硬く脆いため、優れた剪断接着強さを有する反面、剥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。また、柔軟な被着体を接着する場合は、被着体が有する伸びを損なうという問題もある。

[0003] 従来、このような問題点を改良するため、反応性ケイ素基を有する重合体を含む硬化性組成物とすることで、伸びや接着耐久性を改善した硬化性組成物が知られている（特許文献１）。

特許文献１には、２－シアノアクリル酸エステルと、反応性ケイ素基を有する重合体と、エラストマーと、酸触媒とを特定の含有量で含む接着剤組成物が記載されており、その硬化物は耐冷熱サイクル試験前後の伸びと強度が良好であることが示されている。特許文献１の比較例には、２－シアノアクリル酸エステルと反応性ケイ素基を有する重合体とは相溶性が悪く、エラストマーを用いないとゲル化したことが示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１５／０３３７３８号

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１の実施例では、２－シアノアクリル酸エステルの１００質量部に対してエラストマーの２０質量部以上を予め相溶させた後に、反応性ケイ素基を有する重合体を加えて硬化性組成物を調製している。本発明者等の知見によれば、２－シアノアクリル酸エステルとエラストマーとは短時間の撹拌では相溶し難い。このため、２－シアノアクリル酸エステルと反応性ケイ素基を有する重合体とが相溶した硬化性組成物の製造に要する時間が長く、製造効率が悪いという問題があった。一方で、製造効率を上げるためにエラストマーを使用せず、２－シアノアクリル酸エステルと反応性ケイ素基を有する重合体を含む硬化性組成物の場合、硬化性組成物の混合工程でゲル化するという問題があった。

本発明は、硬化性組成物の混合工程でゲル化せず、かつ硬化させた硬化物の初期の剪断強度と冷熱サイクル試験後における剪断強度ともに良好な硬化性組成物の提供を目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の手段を提供するものである。

［１］ ２－シアノアクリル酸エステル、及び反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を含む硬化性組成物であって、

前記オキシアルキレン重合体は、末端基を１分子中に２個以上有し、２個以上の末端基はそれぞれ異なっていてもよく、

前記末端基は、下記式（１）で表される反応性ケイ素基を含み、

前記反応性ケイ素基を有する末端基は、下記式（ｉ）で表される基を含む二価有機基を含む、

硬化性組成物。

$-SiR_aX_{3-a}$　式（１）

－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－　式（ｉ）

［式（１）中、Ｒは、それぞれ独立に、炭素数１～２０の１価の有機基であって、加水分解性基以外の有機基を示し、Ｘは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子又は加水分解性基を示す。ａは０～２の整数である。ａが２の場合、Ｒは、互いに同一でも異なっていてもよく、ａが０又は１の場合、Ｘは、互いに同一でも異なっていてもよい。］

［２］　前記オキシアルキレン重合体の数平均分子量が２，０００～３００，０００であり、５，０００～３００，０００が好ましく、１０，０００～１００，０００がより好ましく、１０，０００～５０，０００がさらに好ましく、１０，０００～３０，０００が特に好ましい、［１］に記載の硬化性組成物。

［３］　前記オキシアルキレン重合体は、前記反応性ケイ素基を１分子あたり平均で０．６個～５０．０個有することが好ましく、１．０～１０．０個有することがより好ましく、１．２～４．０個有することがさらに好ましく、１．５個～３．０個有することが特に好ましい、［１］又は［２］に記載の硬化性組成物。

［４］　前記硬化性組成物は、前記２－シアノアクリル酸エステルの１００質量部に対してエラストマーを２０質量部以下含むことが好ましく、０質量部超５質量部以下であることがより好ましく、０質量部超３質量部以下であることがさらに好ましい、［１］～［３］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［５］　前記オキシアルキレン重合体は、前記式（ｉ）で表される基を１分子あたり平均で０．６～５０．０個有することが好ましく、１．０～１０．０個有することがより好ましく、１．２～４．０個有することがさらに好ましい、［１］～［４］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［６］　前記オキシアルキレン重合体は、少なくとも２つの水酸基を有する前駆重合体と反応性ケイ素基を有するシリル化剤とを反応させて得られるも

のであり、

前記オキシアルキレン重合体は、下記式（Ａ）で表される構造を有する、［１］～［５］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

$R^{10}-[L^{10}-(Q^{10})_m-Si^{10}]_n$ ・・・式（Ａ）

式中、$R^{10}$は前記前駆重合体に由来する有機基であり；$L^{10}$は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－であり；$Q^{10}$は炭素数１～５のアルキレン基であり；$Si^{10}$は式（１）で表される反応性ケイ素基であり；ｍは０～６の数であり；ｎは２以上の数であり；式（Ａ）中、ｎは、２個以上５０個以下が好ましく；$Si^{10}$は式（１）中、Ｒは炭素数１～４のアルキル基であり、Ｘは炭素数１～４のアルコキシ基であり、ａは０又は１が好ましい。

［７］　前記硬化性組成物の総質量に対する２－シアノアクリル酸エステルの割合は、４０～９０質量％が好ましく、４５～８５質量％がより好ましく、５０～８０質量％がさらに好ましい、［１］～［６］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［８］　前記硬化性組成物の総質量に対する前記オキシアルキレン重合体の割合は、１～５０質量％が好ましく、２～４５質量％がより好ましく、４～４０質量％がさらに好ましい、［１］～［７］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［９］　前記オキシアルキレン重合体の割合は、２－シアノアクリル酸エステルを１００質量部とした場合に、５～２００質量部であることが好ましく、３０～１００質量部であることがより好ましく、４５～５５質量部であることがさらに好ましい、［１］～［８］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［１０］　前記重合体が、少なくとも２つの水酸基を有する前駆重合体と反応性ケイ素基を有するシリル化剤とを反応させて得られるものであり、

前記前駆重合体が、エポキシ基を有する環状エーテル化合物と、少なくとも２つの水酸基を有する化合物とを開環付加重合させることにより得られる重合体であることが好ましく；エチレンオキシド又はプロピレンオキシドと

、２価の多価アルコール、３価の多価アルコール、４価の多価アルコール、５価の多価アルコール、６価の多価アルコール、７価以上の多価アルコール、又は官能基数が５０個以下のポリグリセリンとを開環付加重合させることにより得られる重合体であることがより好ましく；エチレンオキシド又はプロピレンオキシドと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、分子量２００～３，０００のポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、分子量２００～３，０００のポリオキシプロピレントリオール、１，２，３，４－ブタンテトラオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、リボース、アラビノース、キシロース及びリキソース、トリグリセリン、アラビトール、キシリトール、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、アロース、グロース、イドース、タロース及びクエルシトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ガラクチトール、マンニトール、アリトール、イジトール、タリトール及びイノシトール、スクロース、アミロース、セルロース、でんぷん、寒天、ペクチン、キサンタンガム、カラギナン、メチルセルロース、メチルエステル化ペクチン、又は官能基数が４個以上５０個以下のポリグリセリンとを開環付加重合させることにより得られる重合体であることがさらに好ましい、［１］～［９］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［１１］　接着剤用である［１］～［１０］のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

［１２］　［１］～［１０］のいずれか一項に記載の硬化性組成物の硬化物。

［１３］　［１２］に記載の硬化物と基材とを備える積層体。

［１４］　前記基材がＡＢＳ、又はアルミニウムである、［１３］に記載の積層体。

［１５］　［１］～［１０］のいずれか一項に記載の硬化性組成物の製造方法。

［１６］　［１］～［１０］のいずれか一項に記載の硬化性組成物の、瞬間接着剤を製造するための使用。

## 発明の効果

[0007]　本発明の硬化性組成物は、硬化性組成物の混合工程でゲル化せず、硬化させた硬化物の初期の剪断強度と冷熱サイクル試験後における剪断強度ともに良好な硬化物を得ることができる。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]積層体の一例を示した断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0009]　本明細書及び特許請求の範囲における以下の用語の定義は以下のとおりである。

「～」で表される数値範囲は、～の前後の数値を下限値及び上限値とする数値範囲を意味する。

「不飽和基」とは、不飽和性の二重結合を含む１価の基を意味する。特に断らない限り、ビニル基、アリル基、及びイソプロペニル基からなる群から選ばれる少なくとも１種の基である。

「反応性ケイ素基」とは式（１）で表される基であり、他の反応性ケイ素基と脱水縮合反応してシロキサン結合（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ）を形成することにより重合体Ａの分子内又は分子間に架橋構造を形成する反応性基を意味する。

「加水分解性基」とは、水及び酸触媒の存在下、加水分解してヒドロキシ基に変換される基を意味する。

「オキシアルキレン重合体」とは、環状エーテルに基づく単位から形成されるポリオキシアルキレン鎖を有する重合体を意味する。

ポリオキシアルキレン鎖を含む主鎖と前記主鎖に結合する末端基を有するオキシアルキレン重合体において、「末端基」は、前記ポリオキシアルキレ

ン鎖中の酸素原子のうち、前記オキシアルキレン重合体の分子末端に最も近い酸素原子を含む原子団を意味する。

「活性水素含有基」とは、炭素原子に結合する水酸基、カルボキシ基、アミノ基、スルファニル基、及び第一級アミンから１個の水素原子を除去した１価の官能基及びからなる群より選ばれる少なくとも１種の基である。

「活性水素」とは、前記活性水素含有基に基づく水素原子、及び水の水酸基に基づく水素原子である。

「開始剤」は、上記活性水素を２つ以上有する化合物である。

[0010] 重合体の数平均分子量（以下、「Ｍｎ」と記す。）及び重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」と記す。）は、ＧＰＣ測定によって得られるポリスチレン換算分子量である。分子量分布は、ＭｗとＭｎより算出した値であり、Ｍｎに対するＭｗの比率（以下、「Ｍｗ／Ｍｎ」と記す。）である。

重合体の「水酸基価換算分子量」とは、開始剤、又は前駆重合体の水酸基価をＪＩＳ　Ｋ　１５５７（２００７）に基づいて算出し、「５６，１００／（水酸基価）×（開始剤の活性水素の数、又は、前駆重合体の末端基の数）」として算出した値である。

「シリル化率」は、オキシアルキレン重合体の末端基の数の合計に対する前記反応性ケイ素基の数の割合である。

本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、末端基数等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは１０～９０、より好ましくは３０～６０」という記載から、「好ましい下限値（１０）」と「より好ましい上限値（６０）」とを組み合わせて、「１０～６０」とすることもできる。

[0011] 本実施形態の硬化性組成物は、２－シアノアクリル酸エステル、及び反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を含む硬化性組成物である。前記オキシアルキレン重合体は、末端基を１分子中に２個以上有する。前記末端基は、下記式（１）で表される反応性ケイ素基、不飽和基、又は水酸基のいずれかを有する基であり、少なくとも１つの前記末端基は前記反応性ケ

イ素基を有し、前記反応性ケイ素基を有する末端基は、下記式（ｉ）で表される基を含む二価有機基を含む。

$-SiR_aX_{3-a}$　式（１）

－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－　式（ｉ）

［式（１）中、Ｒは、炭素数１～２０の１価の有機基であって、加水分解性基以外の有機基を示し、Ｘは水酸基、ハロゲン原子又は加水分解性基を示す。ａは０～２の整数である。ａが２の場合、Ｒは、互いに同一でも異なっていてもよく、ａが０又は１の場合、Ｘは、互いに同一でも異なっていてもよい。］

[0012] ＜２－シアノアクリル酸エステル＞

２－シアノアクリル酸エステルとしては、硬化性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。２－シアノアクリル酸エステルの総炭素数は、５～２０が好ましく、５～１６がより好ましく、６～１０がさらに好ましい。２－シアノアクリル酸エステルとしては、例えば、$CN-C(=CH_2)C(=O)O-R^1$が挙げられ、$R^1$は直鎖又は分岐鎖の炭素数１～１６のアルキル基であることが好ましく、直鎖又は分岐鎖の炭素数１～１２のアルキル基であることがより好ましく、直鎖又は分岐鎖の炭素数２～６のアルキル基であることがさらに好ましい。具体的には、$R^1$はメチル基、エチル基、クロロエチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、アリル基、プロパルギル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、テトラヒドロフルフリル基、ヘプチル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－オクチル基、２－オクチル基、ｎ－ノニル基、オキソノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシイソプロピル基、メトキシブチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシイソプロピル基、プロポキシメチル基、プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、ブトキシメチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシイソプロピル基、ブトキシブチ

ル基、２，２，２－トリフルオロエチル基及びヘキサフルオロイソプロピル基が挙げられる。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、$R^1$は炭素数１～４のアルキル基が好ましい。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。

[0013] ＜反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体 （「重合体Ａ」ともいう）＞

重合体Ａは、ポリオキシアルキレン鎖を有し、１分子中に２個以上の末端基を有し、前記式（１）で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体である。前記末端基は、前記反応性ケイ素基、不飽和基、又は水酸基を有し、少なくとも１つの前記末端基は前記反応性ケイ素基を有する。前記反応性ケイ素基を有する末端基は、下記式（ｉ）で表される基を含む二価有機基を含む。前記反応性ケイ素基は、前記式（ｉ）で表される基を１個含む二価有機基（以下「有機基Ａ」ともいう。）を介して、前記ポリオキシアルキレン鎖に結合していることが好ましい。硬化性組成物は、２種類以上の重合体Ａを含んでもよい。

[0014] 反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基、ハロゲン原子又は加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成して架橋し得る。シロキサン結合を形成する反応は、硬化触媒によって促進される。重合体Ａにおける反応性ケイ素基は、下記式（１）で表される。

$$-SiR_aX_{3-a} \quad \text{式（１）}$$

[0015] 前記式（１）において、Ｒは炭素数１～２０の１価の有機基を示す。Ｒは加水分解性基を含まない。

Ｒは、炭素数１～２０の炭化水素基、ハロゲン化アルキル基及びトリオルガノシロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0016] Ｒは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、α－クロロアルキル基及びトリオルガノシロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。炭素数１～４の直鎖又は分岐のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、α－クロロメチル基、トリメチルシロキ

シ基、トリエチルシロキシ基及びトリフェニルシロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましい。反応性ケイ素基を有する重合体の硬化性と硬化性組成物の安定性が良い点からメチル基又はエチル基が好ましい。硬化物の硬化速度が速い点からα－クロロメチル基が好ましい。容易に入手できる点からメチル基が特に好ましい。

[0017] 前記式（１）において、Ｘは水酸基、ハロゲン原子、又は加水分解性基を示す。

加水分解性基としては、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、スルファニル基及びアルケニルオキシ基が例示できる。加水分解性基の炭素数は１～６が好ましく、１～４がより好ましく、１～３がさらに好ましい。

加水分解性が穏やかで取扱いやすい点からアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基又はイソプロポキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましい。アルコキシ基がメトキシ基又はエトキシ基であると、シロキサン結合を速やかに形成し硬化物中に架橋構造を形成しやすく、硬化物の物性値が良好となりやすい。

[0018] 前記式（１）において、ａは０～２の整数である。ａが２の場合、Ｒは互いに同一でも異なってもよい。ａが０又は１の場合、Ｘは互いに同一でも異なってもよい。硬化性が良好となるため、ａは０又は１が好ましい。

[0019] 前記式（１）で表される反応性ケイ素基としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基が例示できる。活性が高く良好な硬化性が得られる点から、メチルジメトキシシリル基又はトリメトキシシリル基が好ましい。

[0020] 重合体Ａは、前記式（１）で表される反応性ケイ素基を有するため、重合体Ａと酸触媒を含有する硬化性組成物は、空気中の水分等により速やかに硬化することが可能となる。

[0021] 重合体Ａの主鎖は、１種類以上の環状エーテルの重合により形成されたポリオキシアルキレン鎖を有する。

環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド；テトラヒドロフラン等のアルキレンオキシド以外の環状エーテルが例示できる。なかでも、エチレンオキシド、プロピレンオキシドが好ましく、プロピレンオキシドがより好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖は２種以上のオキシアルキレン基を有する共重合鎖であってもよい。共重合鎖はブロック共重合鎖であってもよく、ランダム共重合鎖であってもよい。

[0022] 重合体Ａのポリオキシアルキレン鎖としては、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシエチレン鎖、ポリ（オキシ－２－エチルエチレン）鎖、ポリ（オキシ－１、２－ジメチルエチレン）鎖、ポリ（オキシテトラメチレン）鎖、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）鎖、ポリ（オキシプロピレン・オキシ－２－エチルエチレン）鎖が例示できる。ポリオキシプロピレン鎖及びポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）鎖が好ましく、ポリオキシプロピレン鎖がより好ましい。

なお、例えば、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）鎖等の表記は、オキシエチレン基とオキシプロピレン基を有する共重合鎖等、２種以上のオキシアルキレン基を有する共重合鎖を意味する。

[0023] 重合体Ａは、下記式（Ａ）で表される構造を有することが好ましい。

$R^{10}-[L^{10}-(Q^{10})_m-Si^{10}]_n$ ・・・式（Ａ）

式中、$R^{10}$は前駆重合体に由来する有機基であり；$L^{10}$は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－であり；$Q^{10}$は炭素数１～５のアルキレン基であり；$Si^{10}$は式（１）で表される反応性ケイ素基であり；ｍは０～６の数であり；ｎは２以上の数である。

[0024] 式（Ａ）中、ｎは、２個以上５０個以下が好ましく、２個以上３０個以下がより好ましく、２個以上１０個以下がさらに好ましく、２個以上６個以下が特に好ましく、２個以上３個以下が最も好ましい。

[0025] 重合体Ａは、末端基を２個以上有する。硬化性組成物の硬化物における初

期及び冷熱サイクル試験の剪断強度と伸びがより良好となる観点から、重合体Ａの末端基の数は、２～５０個が好ましく、２～１０個がより好ましく、２～４個がさらに好ましく、２個又は３個が特に好ましい。

重合体Ａの末端基は、前記式（１）で表される反応性ケイ素基、不飽和基、又は水酸基を有する。それぞれの末端基は互いに同じであっても、異なってもよい。

重合体Ａに存在する反応性ケイ素基、不飽和基、及び水酸基の合計は、１つの末端基あたり平均で１．０～１．４個が好ましく、１．０～１．３個がより好ましく、１．０～１．２個有するものがさら好ましい。

[0026] 硬化物の強度及び硬化性が良好となるため、重合体Ａは、１つの末端基あたり反応性ケイ素基を平均で０．３個以上有することが好ましく、０．３～２．０個有することが好ましく、０．３～１．３個有することがより好ましく、０．４～１．０個有することがさらに好ましい。

重合体Ａに存在する前記反応性ケイ素基の数は、１分子あたりの平均で０．６～５０．０個が好ましく、１．０～１０．０個がより好ましく、１．２～４．０個がさらに好ましく、１．５個～３．０個が特に好ましい。

[0027] 重合体Ａは、少なくとも１つの末端基は前記式（１）で表される反応性ケイ素基を有し、前記反応性ケイ素基を有する末端基は、下記式（ｉ）で表される基（以下、「基（ｉ）」ともいう。）を含む二価有機基を含む。重合体Ａは、ポリオキシアルキレン鎖に、基（ｉ）を１個含む有機基Ａを介して結合した、前記式（１）で表される反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体であることが好ましい。有機基Ａは、反応性ケイ素基を有さないオキシアルキレン重合体（前駆重合体）に、上記反応性ケイ素基を導入するために用いた後述の化合物１に由来する有機基である。

－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－　　式（ｉ）

基（ｉ）は、化合物１に含まれるイソシアネート基に由来する２価基である。化合物１に含まれるイソシアネート基が１個であると、有機基Ａに含まれる基（ｉ）は１個となる。

基（ｉ）は、ポリオキシアルキレン鎖とウレタン結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－、－Ｏ－はポリオキシアルキレン鎖の末端の酸素原子を表す。）を形成していることが好ましい。すなわち、重合体Ａにおいて、ポリオキシアルキレン鎖と上記反応性ケイ素基との間にウレタン結合が１個存在することが好ましい。重合体Ａは、基（ｉ）を有することで、硬化性組成物の混合工程でゲル化しにくくなる。

前記化合物１に含まれるイソシアネート基及び反応性ケイ素基がそれぞれ１個である場合、重合体Ａの１分子あたりの反応性ケイ素基の数と、１分子あたりの基（ｉ）の数とは同じになる。

重合体Ａに存在する前記基（ｉ）の数は１分子あたりの平均で０．６～５０．０個が好ましく、１．０～１０．０個がより好ましく、１．２～４．０個がさらに好ましい。

有機基Ａにおいて、基（ｉ）と反応性ケイ素基との間に２価の有機基$Q^1$が介在することが好ましい。$Q^1$は２価の炭化水素基が好ましく、炭素数１～２０アルキレン基がより好ましい。有機基$Q^1$の好ましい態様は、後述の式（２）において説明する。

[0028] 重合体ＡのＭｎは、２，０００～３００，０００が好ましく、５，０００～１００，０００がより好ましく、１０，０００～５０，０００がさらに好ましく、１０，０００～３０，０００が特に好ましい。前記範囲内であると、硬化物の伸び物性及び初期の剪断強度及び冷熱サイクル試験における剪断強度が良好となりやすい。

[0029] 重合体Ａの分子量分布は、１．８０以下が好ましい。良好な伸び物性が得られやすいため、分子量分布は小さいほうが好ましく、１．００～１．５０がより好ましく、１．００～１．４０がさらに好ましく、１．０５～１．２０が特に好ましい。

[0030] 重合体Ａのシリル化率は、２５～１００モル％が好ましく、３０～１００モル％がより好ましく、５０～１００モル％がさらに好ましく、８０～１００モル％が特に好ましい。　硬化性組成物が、２種類以上の重合体Ａを含む

場合、重合体Ａ全体における平均のシリル化率が前記の範囲内であればよい。

[0031] 重合体Ａは、前駆重合体の末端基の活性水素に前記反応性ケイ素基を導入して得られる。前駆重合体は、活性水素含有基を有する開始剤の活性水素に、開環重合触媒の存在下で、環状エーテルを開環付加重合させたオキシアルキレン重合体である。

開始剤の活性水素の数と、前駆重合体の末端基の数と、重合体Ａの末端基の数は同じである。

前駆重合体としては、水酸基を有する開始剤に環状エーテルを開環付加重合させた、末端基が水酸基である重合体が好ましい。

[0032] 前駆重合体の水酸基価換算分子量は、２，０００～３００，０００が好ましく、５，０００～２００，０００がより好ましく、１０，０００～１００，０００がさらに好ましく、１０，０００～７０，０００が特に好ましい。前記範囲内であると、硬化物の伸び物性及び初期の剪断強度及び冷熱サイクル試験における剪断強度が良好となりやすい。

重合体Ａは、前駆重合体の末端基の活性水素に前記反応性ケイ素基を導入して得られるため、重合体Ａと前駆重合体の水酸基価換算分子量は、ほぼ同じとなる。

[0033] 開始剤における活性水素含有基の数は、２個以上であることが好ましい。上限値として５０個以下が好ましく、２０個以下がより好ましく、１０個以下がさらに好ましい。開始剤における活性水素含有基は、水酸基が好ましい。

活性水素含有基を２個以上５０個以下有する開始剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、分子量２００～３，０００のポリオキシプロピレングリコール等の２価の多価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン

、分子量２００～３，０００のポリオキシプロピレントリオール等の３価の多価アルコール；１，２，３，４－ブタンテトラオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、リボース、アラビノース、キシロース及びリキソース等の４価の多価アルコール；トリグリセリン、アラビトール、キシリトール、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、アロース、グロース、イドース、タロース及びクエルシトール等の５価の多価アルコール；ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ガラクチトール、マンニトール、アリトール、イジトール、タリトール及びイノシトール等の６価の多価アルコール；二糖類（スクロース等）、多糖類（アミロース、セルロース、でんぷん、寒天、ペクチン、キサンタンガム、カラギナン等）、疎水化した多糖類（メチルセルロース、メチルエステル化ペクチン等）等の７価以上の多価アルコール；活性水素含有基数が５０個以下のポリグリセリンが例示できる。なかでも、プロピレングリコール、グリセリンが硬化物の伸びが良好になりやすい観点から好ましい。

[0034] 開始剤に環状エーテルを開環付加重合させる際の、開環重合触媒としては、従来公知の触媒を用いることができ、例えば、ＫＯＨのようなアルカリ触媒、有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物－ポルフィリン錯体触媒、複合金属シアン化物錯体触媒及びホスファゼン化合物からなる触媒が挙げられる。

重合体Ａの分子量分布を狭くすることができ、粘度の低い硬化性組成物が得られやすい点から複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。複合金属シアン化物錯体触媒は、従来公知の化合物を用いることができ、複合金属シアン化物錯体を用いた重合体の製造方法も公知の方法を採用できる。例えば、国際公開第２００３／０６２３０１号、国際公開第２００４／０６７６３３号、特開２００４－２６９７７６号公報、特開２００５－１５７８６号公報、国際公開第２０１３／０６５８０２号及び特開２０１５－０１０１６２号公報に開示される化合物及び製造方法を用いることができる。

重合体Ａの前駆重合体としては、全末端基が水酸基である前駆重合体が好

ましい。

[0035] ＜重合体Ａの製造方法＞

重合体Ａの製造方法として、下記の方法（ａ）と方法（ｂ）による製造方法が挙げられる。

方法（ａ）：前駆重合体の水酸基に前記水酸基と反応しうる官能基と上記式（１）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤を反応させて、水酸基を上記式（１）で表される反応性ケイ素基を有する基に変換する方法。

方法（ｂ）：前駆重合体の水酸基を、イソシアネート基を有する基に変換し、次いでイソシアネート基と反応し得る官能基と上記式（１）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤を反応させて、水酸基を上記式１で表される反応性ケイ素基を有する基に変換する方法。

[0036] 前述の方法（ａ）における前駆重合体と反応させる化合物１は下記式（２）で表される。

$$O=C=N-Q^{1}-SiR_{a}X_{3-a}$$ 式（２）

式（２）において、Ｒ、Ｘ、ａは、その好ましい態様も含めて式（１）におけるＲ、Ｘ、ａと同じである。

$Q^{1}$は炭素数１～２０の２価の有機基である。$Q^{1}$は２価の炭化水素基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。$Q^{1}$の炭素数は１～１８が好ましく、１～１２がより好ましく、１～８がさらに好ましい。

[0037] 化合物１としては、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、イソシアネートメチルトリエトキシシラン、イソシアネートメチルメチルジメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランが例示できる。

硬化性組成物の硬化物における初期及び冷熱サイクル試験の剪断強度がより優れる点で、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、３－イソシアネートプロピル

メチルジエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0038] 前駆重合体の活性水素と化合物１のイソシアネート基とが反応することにより、前駆重合体に反応性ケイ素基が導入される。

前駆重合体の活性水素含有基が水酸基である場合、ポリオキシアルキレン鎖（－（$R^2O$）$_n$－、$R^2$はアルキレン基を表し、ｎはオキシアルキレン基のモル数を表す。）にウレタン結合及び有機基（－$Q^1$－）を介して反応性ケイ素基が結合した重合体Ａが得られる。すなわち、－（$R^2O$）$_n$－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－$Q^1$－ＳｉＲ$_a$Ｘ$_{3-a}$で表される、連結構造が形成された反応性ケイ素基がポリオキシアルキレン鎖に導入される。

[0039] 前述の方法（ａ）における前駆重合体と化合物１の反応は、公知の方法で実施できる。前駆重合体の活性水素含有基が水酸基である場合、前駆重合体と化合物１の反応（ウレタン化反応）において公知のウレタン化触媒を用いてもよい。例えば、ウレタン化触媒としては、有機スズ化合物、ビスマス化合物、金属有機アルコキシド、スズ以外の金属を含む錯体、有機アミン、有機配位子を有する複合金属シアン化物錯体触媒が挙げられる。ウレタン化触媒としては、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチル錫ビスイソオクチルチオグリコール、オクチル酸ビスマスが好ましい。

[0040] 前駆重合体の活性水素の総数に対する、化合物１のイソシアネート基の総数のモル比は、得ようとする重合体Ａの１分子あたりの反応性ケイ素基の数に応じて設定することが好ましい。少なくとも、得られる重合体Ａの１つの末端基あたり平均で反応性ケイ素基が０．５個以上となるように化合物１を反応させる。

例えば、前駆重合体の活性水素含有基が水酸基である場合、前駆重合体の水酸基の総数に対する、化合物１のイソシアネート基（ＮＣＯ）の総数のモル比を表すＮＣＯ／ＯＨは、０．５～１．２が好ましく、０．６～１．１がより好ましく、０．８～１．０がさらに好ましい。前記範囲の下限値以上で

あると硬化物の強度が優れ、上限値以下であると硬化物の伸びが優れる。

[0041] 前述の方法（ｂ）では、前駆重合体の水酸基にポリイソシアネート化合物を反応させて、水酸基を、前駆重合体との結合末端側にウレタン結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－）を有する、イソシアネート基を含有する１価の有機基（以下、「イソシアネート含有基」ともいう。）に変換し、次いで、前記イソシアネート含有基にイソシアネート基と反応し得る官能基と上記式（１）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤を反応させて、ウレタン結合（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－）を１個以上有し、かつ、イソシアネート基と反応したシリル化剤残基を有する１価の有機基（以下、「ウレタン結合及び反応性ケイ素基含有基」ともいう。）である末端基とする。

以下、上記ポリイソシアネート化合物を下式（３）で表されるジイソシアネート化合物とし、イソシアネート基と反応し得る官能基と上記式（１）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤を下式（４）で表される化合物として、方法（ｂ）を説明するが、これに限定されるものではない。

[0042] ＯＣＮ－$R^3$－ＮＣＯ 式（３）

上記式（３）中の$R^3$は２価の有機基を示す。

[0043] Ｗ－$R^4$－ＳｉＲ$_a$Ｘ$_{3-a}$ 式（４）

上記式（４）中のＷは１価のイソシアネート基と反応し得る官能基（活性水素を１個以上を有する基）、$R^4$は２価の有機基、－ＳｉＲ$_a$Ｘ$_{3-a}$は前記式（１）と同じである。

[0044] 前駆重合体の水酸基に上記式（３）で表されるポリイソシアネート化合物を反応させた場合、上記イソシアネート含有基は、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－$R^3$－ＮＣＯで表される基となる。上記イソシアネート含有基と上記式（４）で表されるシリル化剤を反応させた場合、上記ウレタン結合及び反応性ケイ素基含有基は、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－$R^3$－ＮＨＣ（＝Ｏ）－Ｗ’－$R^4$－ＳｉＲ$_a$Ｘ$_{3-a}$（ただし、Ｗ’はＷから活性水素１個を除いて得られる２価の基である。）で表される基となる。例えば、Ｗが水酸基である場合、上記ウレタン結合及び反応性ケイ素基含有基は、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－$R^3$－ＮＨ

Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ$^{4}$－ＳｉＲ$_{a}$Ｘ$_{3-a}$で表される基である。この場合、上記ウレタン結合及び反応性ケイ素基含有基は２個のウレタン結合を有する。

Ｒ$^{3}$としては炭素数２～２０の２価の有機基が好ましく、アルキレン基、シクロアルキレン基、ビシクロアルキレン基、単環もしくは多環の２価の芳香族炭化水素基、アルキル基を置換基として有するシクロアルカン中の２個の水素原子を除いて得られる２価の基、アルキル基を置換基として有する芳香族炭化水素中の２個の水素原子を除いて得られる２価の基、アルキレン基を介して結合された、アルキル基を置換基として有していてもよい２以上のシクロアルカン中の２個の水素原子を除いて得られる２価の基、アルキレン基を介して結合された、アルキル基を置換基として有していてもよい２以上の芳香族炭化水素中の２個の水素原子を除いて得られる２価の基等が挙げられる。

上記式（３）で表されるジイソシアネート化合物及びそれ以外のポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、無黄変性芳香族ポリイソシアネート（芳香族環を構成する炭素原子に直接結合したイソシアネート基を有しない化合物をいう。）、脂肪族ポリイソシアネート及び脂環族ポリイソシアネート、並びに、上記ポリイソシアネートから得られるウレタン変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体、カルボジイミド変性体、及びイソシアヌレート変性体が挙げられる。

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、及び２，６－トリレンジイソシアネートが挙げられる。

無黄変性芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチル－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチル－ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）が挙げられる。

ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を２個有するものが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネートが好ましく、硬化物の引張強度が得られやすいため、トリレンジイソシアネートがより好ましい。ポリイソシアネート化合物は１種を用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0045] 式（４）で表されるイソシアネート基と反応し得る官能基と－ＳｉＸ$_a$Ｒ$_{3-a}$を有するシリル化剤における$R^4$としては、炭素数１～２０の２価の有機基が好ましく、炭素数６～１０の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いて得られる基、炭素数１～４のアルキル基で置換された炭素数６～１０の芳香族炭化水素から水素原子を２個除いて得られる基、炭素数３～１０の環状炭化水素から水素原子を２個除いて得られる基、炭素数１～１２の直鎖の炭化水素から水素原子を２個除いて得られる基がより好ましく、炭素数１～８の直鎖の炭化水素から水素原子を２個除いて得られる基がさらに好ましく、炭素数１～６の直鎖の炭化水素から水素原子を２個除いて得られる基が特に好ましい。

Ｗとしては水酸基、カルボキシ基、スルファニル基、アミノ基、１つの水素原子が炭素数１～６のアルキル基で置換されたアミノ基から選ばれる、活性水素を１又は２個有する基が好ましく、水酸基、スルファニル基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基及びブチルアミノ基が好ましく、水酸基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基及びブチルアミノ基がより好ましい。

[0046] ＜硬化性組成物＞

硬化性組成物は、２－シアノアクリル酸エステルと重合体Ａとその他の必

要な成分とを混合して得られる。

硬化性組成物を硬化して硬化物とした場合、２－シアノアクリル酸エステル由来の構成単位を含む重合体と、重合体Ａとが海島構造を形成する。硬化物において、重合体Ａは、重合体Ａの分子内及び分子間でシロキサン結合（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ結合）を介して架橋している。

硬化性組成物の総質量に対する２－シアノアクリル酸エステルの割合は、４０～９０質量％が好ましく、４５～８５質量％がより好ましく、５０～８０質量％がさらに好ましい。前記範囲内であると、硬化性組成物による硬化物は、硬化性と初期の剪断強度に優れる。

硬化性組成物の総質量に対する重合体Ａの割合は、１～５０質量％が好ましく、２～４５質量％がより好ましく、４～４０質量％がさらに好ましく、１０～３５質量％が特に好ましい。前記範囲内であると、硬化性組成物による硬化物は、初期の剪断強度と冷熱サイクル試験後の剪断強度に優れる。

硬化性組成物の総質量に対する、２－シアノアクリル酸エステルと重合体Ａの合計の含有量は、５０～１００質量％が好ましく、６５～９９質量％がより好ましく、８０～９９質量％がさらに好ましい。前記範囲内であると、硬化性組成物による硬化物は、硬化性と初期の剪断強度に優れる。

重合体Ａの割合は、２－シアノアクリル酸エステルを１００質量部とした場合に、５～２００質量部であることが好ましく、３０～１００質量部であることがより好ましく、４５～５５質量部であることがさらに好ましい。前記範囲内であると、硬化性組成物による硬化物は、硬化性が良好である。

[0047] ＜その他の成分＞

２－シアノアクリル酸エステル及び重合体Ａ以外のその他の成分として、従来、２－シアノアクリル酸エステルを含有する硬化性組成物に配合して用いられているものが挙げられる。具体的には、エラストマー、酸触媒、シランカップリング剤、アニオン重合促進剤、ラジカル重合禁止剤、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、強度向上剤を、目的等に応じて、硬化性組成物の硬化性及び接着強さ等を損なわない範

囲で適量配合できる。

[0048] ＜エラストマー＞

エラストマーとは、常温（２０℃±１５℃）付近でゴム弾性を有するものであり、固体であることが好ましい。硬化性組成物がエラストマーを含有する場合、上記エラストマーは、２－シアノアクリル酸エステル及び重合体Ａ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重合体Ａは、前記エラストマーの存在により、安定に相容できる。このエラストマーとしては、アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－スチレン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、スチレン－イソプレン共重合体、エチレン－アクリル酸エステル共重合体、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン共重合体、ポリエステル共重合体、フッ素共重合体、ポリイソプレン共重合体、クロロプレン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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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、高い剪断接着強さ等と、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「１Ｈ－ＮＭＲ」と表記する）測定によるプロトンの積分値により算出できる。

[0054] 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できる。

[0055] 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できる。

カルボキシ基含有セグメントの割合は、ＪＩＳ　Ｋ００７０（１９９２）に準じ、電位差滴定法又は指示薬滴定法により測定できる。

[0056] 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。

エラストマーとして市販品を用いることができる。例えば、デュポン株式会社製品名「Ｖａｍａｃ」シリーズが挙げられる。具体例として、Ｖａｍａｃ　Ｇ（エチレン７０モル％、アクリル酸メチル２９．２モル％、アクリル酸０．８モル％の共重合体、Ｍｎ＝３３，０００、Ｍｗ＝２６２,０００）、Ｖａｍａｃ　Ｕｌｔｒａ　ＬＴ（エチレン６４．６モル％、アクリル酸メチル１４．５モル％、アクリル酸２．０モル％、アクリル酸ブチル１９．０モル％の共重合体、Ｍｎ＝８１，０００、Ｍｗ＝２７５,０００）が挙げられる。

[0057] エラストマーの数平均分子量も特に限定されないが、数平均分子量（Ｍｎ）が５，０００～５００，０００、特に１５，０００～１５０，０００、更

に２０，０００～１００，０００であることが好ましい。エラストマーの数平均分子量が上記範囲内であれば、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できる。また、エラストマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、５，０００～１，０００，０００、特に１０，０００～１，０００，０００であることが好ましく、Ｍｗ／Ｍｎは１．００～１０．０、特に１．００～８．０であることが好ましい。

[0058] 硬化性組成物は、硬化性組成物の製造しやすさの観点から、エラストマーを含有しない、又は含有する場合は２－シアノアクリル酸エステルの１００質量部に対して２０質量部以下であることが好ましい。硬化性組成物がエラストマーを含有する場合、エラストマーの含有量は、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質量部超５質量部以下であることがより好ましく、０質量部超３質量部以下であることがさらに好ましい。そして、エラストマーを含まないことが特に好ましい。エラストマー成分の含有量が上記範囲内であれば、２－シアノアクリル酸エステルと重合体Ａを相溶する時間が大幅に短縮でき、製造工程の短縮が実現するとともに、優れた接着機能を有する硬化性組成物とできる。

また、重合体Ａの１００質量部に対するエラストマーの含有量は、０質量部超１０質量部以下であることがより好ましく、０質量部超５質量部以下であることがさらに好ましい。そして、エラストマーを含まないことが特に好ましい。重合体Ａの１００質量部に対するエラストマー成分の含有量が上記範囲内であれば、２－シアノアクリル酸エステルと重合体Ａを相溶する時間が大幅に短縮でき、製造工程の短縮が実現するとともに、優れた接着機能を有する硬化性組成物とできる。

[0059] ＜酸触媒＞

硬化性組成物は、酸触媒を含んでもよい。酸触媒は、重合体Ａの硬化触媒である。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、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、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、メタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、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。また、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は、２－シアノアクリル酸エステルの重合禁止剤としても働く。

[0060] 硬化性組成物が酸触媒を含有する場合、酸触媒の含有量は、重合体Ａを１００質量部とした場合に、０．００１～１．０質量部であることが好ましく、０．００２～０．８質量部であることがより好ましく、０．００３～０．６質量部であることがさらに好ましい。酸触媒の含有量が上記範囲内であれば、良好な硬化性が得られ、かつ、硬化性組成物の貯蔵安定性に優れる。

硬化性組成物が酸触媒を含有する場合、酸触媒の含有量は、重合体Ａの有する反応性ケイ素の総数１００モルとした場合に、０．０５～１００モルであることが好ましく、０．１～８５モルであることがより好ましく、０．２～６５モルであることがさらに好ましい。

[0061] ＜シランカップリング剤＞

硬化性組成物は、接着性、貯蔵安定性を向上させたり、重合体Ａの加水分解を抑制するための脱水効果を得る目的として、シランカップリング剤（目的に応じて「貯蔵安定剤」、「脱水剤」ともいう。）を含有してもよい。シランカップリング剤としては、公知のシランカップリング剤を広く使用できる。例えば、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のアクリルシラン類、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン類、γ－ウレイドプロピ

ルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は単独で又は２種以上組み合わせて使用してもよい。これらのシランカップリング剤の中でも、ビニルトリメトキシシランが貯蔵安定性の点で好ましい。シランカップリング剤の使用量としては、重合体Ａ１００質量部に対し、０．１～２０質量部が好ましく、２～１０質量部の割合で使用するのがより好ましい。シランカップリング剤が上記範囲内であれば、高い接着性、十分な貯蔵安定性及び脱水効果が得られるため好ましい。

脱水剤の使用量としては、重合体Ａ１００質量部に対し、０．１～２０質量部が好ましく、３～７質量部の割合で使用するのがより好ましい。シランカップリング剤が上記範囲内であれば、高い接着性、十分な貯蔵安定性及び脱水効果が得られるため好ましい。

[0062] ＜アニオン重合促進剤＞

アニオン重合促進剤としては、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。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、特公平１－４３７９０号、特開昭６３－１２８０８８号、特開平３－１６７２７９号、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。クラウンエーテル類としては、例えば、特公昭５５－２２

３６号、特開平３－１６７２７９号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。カリックスアレン類としては、例えば、特開昭６０－１７９４８２号、特開昭６２－２３５３７９号、特開昭６３－８８１５２号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、公表平５－５０５８３５号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－ドデカエトキシカルボメトキシ－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。これらのアニオン重合促進剤は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0063] ＜重合禁止剤＞

また、重合禁止剤としては、（１）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、カテコール及びピロガロール等のラジカル重合禁止剤などが挙げられる。これらの重合禁止剤は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

硬化性組成物が重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量は、２－シアノアクリル酸エステルを１００質量部とした場合に、０．００５～１．０質量部であることが好ましく、０．００５～０．８質量部であることがより好ましく、０．００５～０．５質量部であることがさらに好ましい。重合禁止剤の含有量が上記範囲内であれば、良好な硬化性が得られ、かつ、硬化性組成物の貯蔵安定性に優れる。

[0064] ＜可塑剤＞

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る。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、可塑剤を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。可塑剤としては、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い。可塑剤の含有量が上記範囲内であれば、特にエラストマー成分が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の接着強さの保持率を向上させることができる。

[0065] ＜増粘剤＞

更に、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。

[0066] ＜ヒュームドシリカ＞

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）の無水シリカである。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。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て用いることが好ましい。一方、エラストマー成分として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て用いることが好ましい。

[0067] 親水性シリカとしては市販の各種の製品を用いることができ、例えば、アエロジル５０、１３０、２００、３００及び３８０（以上、商品名であり、日本アエロジル社製である）等が挙げられる。これらの親水性シリカの比表面積は、それぞれ５０±１５ｍ$^2$／ｇ、１３０±２５ｍ$^2$／ｇ、２００±２５ｍ$^2$／ｇ、３００±３０ｍ$^2$／ｇ、３８０±３０ｍ$^2$／ｇである。また、市販の親水性シリカとしては、レオロシールＱＳ－１０、ＱＳ－２０、ＱＳ－３０及びＱＳ－４０（以上、商品名であり、トクヤマ社製である）等を用いることができる。これらの親水性シリカの比表面積は、それぞれ１４０±２０ｍ$^2$／ｇ、２２０±２０ｍ$^2$／ｇ、３００±３０ｍ$^2$／ｇ、３８０±３０ｍ$^2$／ｇである。この他、ＣＡＢＯＴ社製等の市販の親水性シリカを用いることもできる。親水性シリカの比表面積は、２０～６００ｍ$^2$／ｇであることが好ましい。

[0068] 更に、疎水性シリカとしては、親水性シリカと、親水性シリカの表面に存在する水酸基と反応し、疎水基を形成し得る化合物、又は親水性シリカの表面に吸着され、表面に疎水性の層を形成し得る化合物と、を溶媒の存在下又は不存在下に接触させ、好ましくは加熱し、親水性シリカの表面を処理する

ことにより生成する製品を用いることができる。

[0069] 親水性シリカを表面処理して疎水化するのに用いる化合物としては、ｎ－オクチルトリアルコキシシラン等の疎水基を有するアルキル、アリール、アラルキル系の各種のシランカップリング剤、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシリル化剤、ポリジメチルシロキサン等のシリコーンオイル、ステアリルアルコール等の高級アルコール、及びステアリン酸等の高級脂肪酸などが挙げられる。疎水性シリカとしては、いずれの化合物を用いて疎水化された製品を用いてもよい。

[0070] 市販の疎水性シリカとしては、例えば、シリコーンオイルで表面処理され、疎水化されたアエロジルＲＹ２００、Ｒ２０２、ジメチルシリル化剤で表面処理され、疎水化されたアエロジルＲ９７４、Ｒ９７２、Ｒ９７６、ｎ－オクチルトリメトキシシランで表面処理され、疎水化されたアエロジルＲ８０５、トリメチルシリル化剤で表面処理され、疎水化されたアエロジルＲ８１１、Ｒ８１２（以上、商品名であり、日本アエロジル社製である）及びメチルトリクロロシランで表面処理され、疎水化されたレオロシールＭＴ－１０（商品名であり、トクヤマ社である）等が挙げられる。これらの疎水性シリカの比表面積は、それぞれ１００±２０$m^2$／ｇ、１００±２０$m^2$／ｇ、１７０±２０$m^2$／ｇ、１１０±２０$m^2$／ｇ、２５０±２５$m^2$／ｇ、１５０±２０$m^2$／ｇ、１５０±２０$m^2$／ｇ、２６０±２０$m^2$／ｇ、１２０±１０$m^2$／ｇである。疎水性シリカの比表面積は、２０～４００$m^2$／ｇであることが好ましい。

[0071] 硬化性組成物がヒュームドシリカを含有する場合、硬化性組成物におけるヒュームドシリカの好ましい含有量は、２－シアノアクリル酸エステルを１００質量部とした場合に、１～３０質量部である。このヒュームドシリカの更に好ましい含有量は、２－シアノアクリル酸エステルの種類、エラストマーの製造に用いた単量体の種類及び割合、並びにヒュームドシリカの種類等にもよるが、１～２５質量部であり、特に好ましい含有量は２～２０質量部である。ヒュームドシリカの含有量が上記範囲内であれば、硬化性組成物の

硬化性や接着強さ等を損なわず、作業性も良好な硬化性組成物とできる。

[0072] ＜硬化物＞

硬化物は、硬化性組成物を硬化させたものである。硬化物は、前記硬化性組成物が空気中の湿気により硬化することで製造できる。本実施形態の硬化物は、初期の剪断強度が強く、かつ冷熱サイクル試験における剪断強度及び伸びが良好である。

具体的には、後述する引張剪断試験において、硬化初期の剪断強度の指標となる最大点応力（Ｔｍａｘ）が１．４［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上を達成できる。

また、後述する冷熱サイクル試験において、Ｔｍａｘが１．３［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上、かつ最大応力時の伸び（Ｅｍａｘ）が０．４［ｍｍ］以上を達成できる。

後述する引張剪断試験で測定される最大点応力（Ｔｍａｘ）は、１．４［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上が好ましく、２．０［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上がより好ましく、２．５［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上がさらに好ましい。

後述する冷熱サイクル試験で測定されるＴｍａｘは、１．３［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上が好ましく、１．５［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上がより好ましく、２．０［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上がさらに好ましい。

後述する冷熱サイクル試験で測定される最大応力時の伸び（Ｅｍａｘ）は、０．４［ｍｍ］以上が好ましく、０．６［ｍｍ］以上がより好ましく、１．０［ｍｍ］以上がさらに好ましい。

[0073] 硬化性組成物は、接着剤用途として好ましい。その中でも、所謂、瞬間接着剤として一般家庭用、医療分野等の他、各種産業界などの広範な製品、技術分野において利用できる。特に、耐冷熱サイクル性及び硬化物の初期の剪断強度が高い等の接着耐久性が要求される用途において有用である。

[0074] ＜積層体＞

積層体は、硬化性組成物を硬化して得られる硬化物と基材とを備えている。

図１は、本発明の積層体の一例を示す断面図である。本発明の積層体１は

、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物２と基材３とを備えている。

前記積層体は、少なくとも１つの基材と上記硬化物が、基材表面の一部又は全部で接触してなるものである。基材としては、ＡＢＳ（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体）、アルミニウム、ＰＶＣ、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアセタール、アクリル、木材、鉄などが挙げられ、ＡＢＳ、又はアルミニウムが好ましい。基材としては、板状のものが好ましい。

例えば、基材上に前記硬化性組成物を滴下又は塗布すると、空気中の水分等と反応して速やかに硬化し、硬化物（接着剤層）と基材とが接着した積層体が得られる。２つの基材で前記硬化性組成物を挟んだ状態で硬化させると、２つの基材が硬化物（接着剤層）を介して一体化した積層体が得られる。

## 実施例

[0075] 以下に本発明を、実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されない。

[0076] ＜測定方法＞

［水酸基価］

ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価は、ＪＩＳ　Ｋ　１５５７（２００７）に準拠して、アセチル化試薬を用いた方法によって算出した。

[0077] ［オキシアルキレン重合体のＭｎ、Ｍｗ、Ｍｗ／Ｍｎ］

オキシアルキレン重合体の数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）は、ＧＰＣ測定によって得られるポリスチレン換算分子量である。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ＭｗとＭｎより算出した値である。

[0078] （ＧＰＣの測定条件）

使用機種：ＨＬＣ－８４２０ＧＰＣ（東ソー社製）

使用カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒｍｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｍ（東ソー社製）

カラム温度：４０℃

検出器：ＲＩ

溶媒：テトロヒドロフラン

流速：０．３５ｍｌ／分

試料濃度：０．５質量％

試料注入量：２０μｌ

検量線作成用標準サンプル：ポリスチレン「ＥａｓｉＣａｌ（登録商標）ＰＳ－２」、アジレント・テクノロジー株式会社製

[0079] ［シリル化率］

前駆重合体の末端基に塩化アリルを用いて不飽和基を導入し、シリル化剤を前記不飽和基と反応させて反応性ケイ素基を導入する方法において、前記末端基に導入された不飽和基に対する、シリル化剤の反応性ケイ素基の仕込み当量をシリル化率（モル％）とした。

前駆重合体の末端基に塩化アリルを用いて導入された不飽和基とシリル化剤の反応において、副反応によりシリル化剤と反応しない不飽和基はおよそ１０モル％である。したがって前記不飽和基の９０モル％未満をシリル化剤と反応させる場合には、前記仕込み当量とシリル化率とは等しくなる。

前駆重合体の水酸基とイソシアネートシラン化合物をウレタン化反応させる方法においては、前駆重合体の水酸基に対する、イソシアネートシラン化合物のイソシアネート基の仕込み当量をシリル化率（モル％）とした。

[0080] ［１分子当たりの反応性ケイ素基数］

１分子当たりの反応性ケイ素基の数は、末端基数×シリル化率から算出した。

[0081] ［硬化性組成物の混合工程でのゲル化の有無、重合体を含む混合物と２－シアノアクリル酸エステルが相溶するまでの時間］

重合体を含む混合物（重合体混合物）と２－シアノアクリル酸エステルが相溶するまでの時間は以下の方法で測定した。

硬化性組成物がエラストマーを含まない場合は、バイオ瓶に、重合体混合物と、重合禁止剤を事前混合した２－シアノアクリル酸エステルを投入し、

マグネットスターラーにて室温で攪拌した。攪拌開始後、５分間毎に目視で観察し、ゲル状物及び相分離のいずれもない状態を相溶状態と判断した。また、ゲル状物が認められた場合、ゲル化したと判断し、硬化性組成物の混合工程でのゲル化有無として、ゲル化しない場合を「〇」、ゲル化した場合を「×」として記録した。攪拌開始から相溶状態と判断するまでの時間を測定結果として記録した。

硬化性組成物がエラストマーを含む場合は、バイオ瓶に、重合禁止剤を事前混合した２－シアノアクリル酸エステルと、エラストマーを投入し、マグネットスターラーにて室温で攪拌した。攪拌開始後、１時間毎に目視で観察し、エラストマーが完全に溶けて、混合物が透明液状になった後、重合体混合物を投入してさらに攪拌する、５分間毎に目視で観察し、ゲル状物及び相分離のいずれもない状態を相溶状態と判断した。また、ゲル状物が認められた場合、ゲル化したと判断し、硬化性組成物の混合工程でのゲル化有無として、ゲル化しない場合を「〇」、ゲル化した場合を「×」として記録した。エラストマー投入し撹拌開始から相溶状態と判断するまでの時間を測定結果として記録した。

いずれの場合も、攪拌条件は、小池精密機器製作所製、製品名「ＫＰＩマイティスターラー」を用い、スピートコントロール「５」を選択し、回転数約７００ｒｐｍとした。

[0082] ［引張剪断試験］

表面をイソプロピルアルコールで拭いて乾燥させた、長さ１００ｍｍ×幅２５ｍｍ×厚さ３ｍｍのＡＢＳ試験片（エンジニアリングテストサービス社製）と長さ１００ｍｍ×幅２５ｍｍ×厚さ３ｍｍのアルミニウム板（Ａ６０６１、エンジニアリングテストサービス社製）を、ＪＩＳ　Ｋ　６８６１（１９９５）に準拠して、試験片を合わせた時に硬化性組成物がオーバーフローするのに十分な量の硬化性組成物を試験片の上に滴下して試験片を重ね合わせ、０．５ｋｇｆの力で圧着し、試験体を作成した。作成した試験体について、温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気中で７日間養生して硬化させ積

層体を得た。

各積層体について、テンシロン試験機（温度２３℃、引張速度１０ｍｍ／分、メーカー名：株式会社エー・アンド・デイ、商品名：ＴＥＮＳＩＬＯＮ　ＲＴＧ－１３１０）にて、ＪＩＳ　Ｋ　６８５２：１９９４に準拠して、引張剪断試験を行った。このときの引張り剪断応力の最大値として最大点応力（Ｔｍａｘ）［Ｎ／ｍｍ$^2$］、及び最大応力時の伸び（Ｅｍａｘ）［ｍｍ］を測定した。

引張剪断試験において、Ｔｍａｘが１．４［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上であると、初期の剪断強度が良好である。また、Ｅｍａｘが０．６［ｍｍ］以上であると、伸びが良好である。

[0083] ［冷熱サイクル試験］

上述の引張剪断試験と同じ方法で試験体を作成し、温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気中で７日間養生した後、さらに、ＪＩＳ　Ｋ　６８６１（１９９５）に準拠して、試験片を－１０℃で２時間冷却後に４０℃で２時間加熱するテストを３サイクル実施した後、引張剪断試験を行った。

冷熱サイクル試験において、Ｔｍａｘが１．３［Ｎ／ｍｍ$^2$］以上であると、剪断強度が良好である。また、Ｅｍａｘが０．４［ｍｍ］以上であると、伸びが良好である。

[0084] ［強度維持率］

強度維持率は以下の計算式により算出した値であり、冷熱サイクル前後での引張剪断試験の最大応力（Ｔｍａｘ）の変化率を表す。

強度維持率(％)＝１００×冷熱サイクル後最大点応力（Ｔｍａｘ）／引張剪断試験最大点応力（Ｔｍａｘ）。

[0085] ＜重合体の合成例＞

（合成例１：重合体Ａ－１）

プロピレングリコールにアルカリ金属触媒の存在下でプロピレンオキシドを重合した水酸基価換算分子量７００のポリエーテルジオールを開始剤とし，配位子がｔ－ブチルアルコールの亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体（以

下、「ＴＢＡ－ＤＭＣ触媒」という。）を触媒として使用してプロピレンオキシドを重合し、オキシプロピレン重合体（前駆重合体１）を得た。前駆重合体１の水酸基価換算分子量は１２，０００であった。

次いで、前駆重合体１の水酸基に対して０．９７モル当量の３－イソシアネートプロピルトリメトキシシランを投入し、触媒としてジオクチル錫ビスイソオクチルチオグリコール（ネオスタンＵ－８６０：日東化成社製品名）を投入した。８０℃に昇温し、８０℃に保持しながら攪拌した。フーリエ変換赤外分光光度計にて分析し、ヒドロキシ基とイソシアネート基の反応の終結を確認できるまで反応させて、トリメトキシシリル基が末端基に導入された、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－構造を含むオキシアルキレン重合体Ａ－１を得た。貯蔵安定剤として３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－８０３：信越化学工業社製品名）をオキシアルキレン重合体Ａ－１の１００質量部に対して０．０３質量部添加し、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－１００３：信越化学工業社製品名）をオキシアルキレン重合体Ａ－１の１００質量部に対して１質量部添加した。

得られた重合体Ａ－１の末端基数、反応性ケイ素基構造、水酸基価換算分子量、Ｍｎ、Ｍｗ／Ｍｎ、シリル化率、１分子当たりの反応性ケイ素基の数を表１に示す。以下の合成例で得られた重合体についても同様に表１に示す。以下の合成例についても同様である。

[0086]（合成例２：重合体Ａ－２）

グリセリンにアルカリ金属触媒の存在下でプロピレンオキシドを重合した水酸基価換算分子量１０００のポリエーテルトリオールを開始剤とし、ＴＢＡ－ＤＭＣを触媒として使用してプロピレンオキシドを重合し、オキシプロピレン重合体（前駆重合体２）を得た。前駆重合体２の水酸基価換算分子量は２４，０００であった。

それ以降の工程は合成例１と同様にして、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－構造を含むオキシアルキレン重合体Ａ－２を得た。貯蔵安定剤として３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－８０３：信越化学工業社製品名）をオ

キシアルキレン重合体Ａ－２の１００質量部に対して０．０３質量部と脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－１００３：信越化学工業社製品名）をオキシアルキレン重合体Ａ－２の１００質量部に対して１質量部添加した。

[0087]（合成例３：重合体Ａ－３）

合成例１と同様にしてオキシプロピレン重合体（前駆重合体１）を得た。

次いで、前駆重合体１の水酸基に対して０．８５モル当量の３－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを投入し、触媒としてジオクチル錫ビスイソオクチルチオグリコール（ネオスタンＵ－８６０：日東化成社製品名）を投入した。８０℃に昇温し、８０℃に保持しながら攪拌した。フーリエ変換赤外分光光度計にて分析し、ヒドロキシ基とイソシアネート基の反応の終結を確認できるまで反応させて、ジメトキシシリル基が末端基に導入された、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－構造を含むオキシアルキレン重合体Ａ－３を得た。貯蔵安定剤として３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－８０３：信越化学工業社製品名）をオキシアルキレン重合体Ａ－３の１００質量部に対して０．０３質量部添加し、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－１００３：信越化学工業社製品名）をオキシアルキレン重合体Ａ－３の１００質量部に対して１質量部添加した。

[0088]（合成例４：重合体Ｂ－１）

合成例１と同様にしてオキシプロピレン重合体（前駆重合体１）を得た。

次いで、前駆重合体１の水酸基に対して１．０５モル当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加して前駆重合体をアルコラート化した。次に、加熱減圧によりメタノールを留去し、さらに前駆重合体１の水酸基量に対して過剰量の塩化アリルを添加して末端基をアリル基に変換した。次に、塩化白金酸六水和物の存在下、前駆重合体の変換されたアリル基に対して０．８５モル当量のメチルジメトキシシランを添加し、７０℃にて５時間反応させ、メチルジメトキシシリル基が末端基に導入された、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－構造を含まないオキシプロピレン重合体（重合体Ｂ－１）を得た。脱水剤

としてビニルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－１００３：信越化学工業社製品名）をオキシアルキレン重合体Ｂ－１の１００質量部に対して１質量部添加した。

[0089]（合成例５：重合体Ｂ－２）

合成例２と同様にしてオキシプロピレン重合体（前駆重合体２）を得た。

それ以降の工程は合成例４と同様にして、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－構造を含まないオキシプロピレン重合体（重合体Ｂ－２）を得た。脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－１００３：信越化学工業社製品名）をオキシアルキレン重合体Ｂ－２の１００質量部に対して１質量部添加した。

[0090]

[表1]

| | 末端基数[個] | 反応性ケイ素基構造 | −C(=O)NH−構造 | 水酸基価換算分子量 | Mn | Mw/Mn | シリル化率[モル%] | 1分子当たりの反応性ケイ素基数[個] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 重合体A-1 | 2 | トリメトキシシリル基 | 有り | 12,000 | 18,000 | 1.08 | 97 | 1.9 |
| 重合体A-2 | 3 | トリメトキシシリル基 | 有り | 24,000 | 32,000 | 1.16 | 97 | 2.9 |
| 重合体A-3 | 2 | メチルジメトキシシリル基 | 有り | 12,000 | 18,000 | 1.08 | 85 | 1.7 |
| 重合体B-1 | 2 | メチルジメトキシシリル基 | 無し | 12,000 | 18,000 | 1.10 | 85 | 1.7 |
| 重合体B-2 | 3 | メチルジメトキシシリル基 | 無し | 24,000 | 30,000 | 1.17 | 85 | 2.6 |

[0091] [その他の成分]

上記合成例で製造した各重合体を含む組成物及び各種添加剤を用いて、硬

化性組成物を調製した。

使用した添加剤を以下に示す。

（主剤）

２－シアノアクリル酸エチル、純正化学社製

（ラジカル重合禁止剤）

ハイドロキノン、富士フイルム和光純薬社製

（エラストマー）

Ｖａｍａｃ　Ｇ（製品名）：エチレン／アクリル酸メチル共重合体、デュポン社製

（脱水剤）

ＫＢＭ－１００３（製品名）：ビニルトリメトキシシラン、信越化学社製

（酸触媒）

メタンスルホン酸、東京化成工業社製

[0092] ［硬化性組成物の調製］

以下に示す実施例のうち、例１～５が実施例、例６～８が比較例である。

（例１、２、３、６、７）

表２に示す配合となるように、混合物Ａ－１～Ａ－３、Ｂ－１及びＢ－２を調製した。窒素雰囲気下のグローブボックス内で、表３で示す配合のとおり、２－シアノアクリル酸エチルを１００質量部に、ハイドロキノンを０．５質量部、メタンスルホン酸を０．０１質量部、脱水剤であるＫＢＭ－１００３を２質量部添加して、常温で１０分撹拌して重合体と２－シアノアクリル酸エチルを完全に相溶させたのち、上記調製した混合物５０質量部を添加して混合することにより、硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物を測定対象とし、上記の方法で引張剪断試験及び冷熱サイクル試験を実施した。その結果を表３に示す。例６と例７の硬化性組成物は、硬化性組成物の混合工程でゲル化したため、硬化物を得ることができず、引張剪断試験及び冷熱サイクル試験を実施できなかった。

[0093] （例４）

表２に示す配合となるように、混合物Ａ－１を調製した。窒素雰囲気下のグローブボックス内で、表３で示す配合のとおり、２－シアノアクリル酸エチルを１００質量部、ハイドロキノンを０．５質量部、メタンスルホン酸を０．０１質量部、脱水剤であるＫＢＭ－１００３を２質量部、エラストマーであるＶａｍａｃ　Ｇを５質量部添加して、常温で１時間攪拌してエラストマーと２－シアノアクリル酸エチルを完全に相溶させたのち、上記調製した混合物５０質量部を添加して混合することにより、硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物を測定対象とし、上記の方法で引張剪断試験及び冷熱サイクル試験を実施した。その結果を表３に示す。

[0094] （例５）

表２に示す配合となるように、混合物Ａ－１を調製した。窒素雰囲気下のグローブボックス内で、表３で示す配合のとおり、２－シアノアクリル酸エチルを１００質量部、ハイドロキノンを０．５質量部、メタンスルホン酸を０．０１質量部、脱水剤であるＫＢＭ－１００３を２質量部、エラストマーであるＶａｍａｃ　Ｇを２０質量部添加して、常温で１２時間攪拌してエラストマーと２－シアノアクリル酸エチルを完全に相溶させたのち、上記調製した混合物５０質量部を添加して混合することにより、硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物を測定対象とし、上記の方法で引張剪断試験及び冷熱サイクル試験を実施した。その結果を表３に示す。

[0095] （例８）

窒素雰囲気下のグローブボックス内で、表３で示す配合のとおり、２－シアノアクリル酸エチルを１００質量部に、ハイドロキノンを０．５質量部、メタンスルホン酸を０．０１質量部、脱水剤であるＫＢＭ－１００３を２質量部添加して、常温で１０分攪拌して、硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物を測定対象とし、上記の方法で引張剪断試験及び冷熱サイクル試験を実施した。その結果を表３に示す。

[0096]

[表2]

| 組成[質量部] | | 混合物A-1 | 混合物A-2 | 混合物A-3 | 混合物B-1 | 混合物B-2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 重合体 | 重合体A-1 | 48.97 | - | - | - | - |
| | 重合体A-2 | - | 48.97 | - | - | - |
| | 重合体A-3 | - | - | 48.97 | - | - |
| | 重合体B-1 | - | - | - | 49 | - |
| | 重合体B-2 | - | - | - | - | 49 |
| 貯蔵安定剤 | KBM-803 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | - | - |
| 脱水剤 | KBM-1003 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

[0097]

[表3]

| | 組成[質量部] | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 | 例8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 主剤 | 2-シアノアクリル酸エチル | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 重合禁止剤 | ハイドロキノン | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 硬化触媒 | メタンスルホン酸 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 脱水剤 | KBM-1003 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| エラストマー | Vamac G | – | – | – | 5 | 20 | – | – | – |
| 混合物 | 混合物A-1 | 50 | – | – | 50 | 50 | – | – | – |
| | 混合物A-2 | – | 50 | – | – | – | – | – | – |
| | 混合物A-3 | – | – | 50 | – | – | – | – | – |
| | 混合物B-1 | – | – | – | – | – | 50 | – | – |
| | 混合物B-2 | – | – | – | – | – | – | 50 | – |
| 硬化性組成物の混合工程でのゲル化有無（○…ゲル化しない、×…ゲル化する） | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| 重合体を含む混合物と2-シアノアクリル酸エチルが相溶するまでの時間 | | 10分 | 10分 | 10分 | 1時間 | 12時間 | – | – | – |
| 物性 | 引張剪断試験 Tmax (N/mm²) | 1.46 | 1.91 | 未測定 | 2.13 | 2.90 | 未測定 | 未測定 | 4.87 |
| | 引張剪断試験 Emax (mm) | 0.64 | 0.94 | | 0.83 | 1.15 | | | 2.19 |
| | 冷熱サイクル試験 Tmax (N/mm²) | 1.31 | 1.73 | | 2.04 | 2.92 | | | 0.62 |
| | 冷熱サイクル試験 Emax (mm) | 0.46 | 0.75 | | 0.78 | 1.30 | | | 0.5 |
| | 冷熱サイクル試験 強度維持率 (%) | 90 | 91 | | 96 | 100 | | | 13 |

[0098] [評価結果]

表３で示すように、例１～５で得られた－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－構造を有する

重合体Ａ－１～Ａ－３のいずれかを含む硬化性組成物は、例６、例７で得られた－Ｃ（＝Ｏ）ＮＨ－構造を有しない重合体Ｂ－１又はＢ－２を含む硬化性組成物が硬化性組成物の混合工程でゲル化したのに対して、硬化性組成物の混合工程でゲル化しなかった。

さらに、例１、２、４、５で得られた硬化物は、反応性ケイ素基を有する重合体を含まない例８の硬化性組成物から得られた硬化物と比較して、初期の剪断強度及び冷熱サイクル試験後における剪断強度ともに良好であった。

## 産業上の利用可能性

[0099] 本発明の硬化性組成物は、硬化性組成物の混合工程でゲル化せず、硬化させた硬化物の初期の剪断強度と冷熱サイクル試験後における剪断強度ともに良好な硬化物を得ることができる。

## 符号の説明

[0100] １ 積層体

２ 硬化性組成物の硬化物

３ 基材

# 請求の範囲

[請求項1] ２－シアノアクリル酸エステル、及び反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を含む硬化性組成物であって、

前記オキシアルキレン重合体は、末端基を１分子中に２個以上有し、２個以上の末端基はそれぞれ異なっていてもよく、

前記末端基は、下記式（１）で表される反応性ケイ素基を含み、

前記反応性ケイ素基を有する末端基は、下記式（ｉ）で表される基を含む二価有機基を含む、

硬化性組成物。

$-SiR_aX_{3-a}$ 式（１）

$-C(=O)NH-$ 式（ｉ）

［式（１）中、Ｒは、それぞれ独立に、炭素数１～２０の１価の有機基であって、加水分解性基以外の有機基を示し、Ｘは、それぞれ独立に、水酸基、ハロゲン原子又は加水分解性基を示す。ａは０～２の整数である。ａが２の場合、Ｒは、互いに同一でも異なっていてもよく、ａが０又は１の場合、Ｘは、互いに同一でも異なっていてもよい。］

[請求項2] 前記オキシアルキレン重合体の数平均分子量が２，０００～３００，０００である、請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記オキシアルキレン重合体は、前記反応性ケイ素基を１分子あたり平均で０．６個～５０．０個有する、請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記硬化性組成物は、前記２－シアノアクリル酸エステルの１００質量部に対してエラストマーを２０質量部以下含む、請求項１に硬化性組成物。

[請求項5] 接着剤用である請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の硬化性組成物の硬化物。

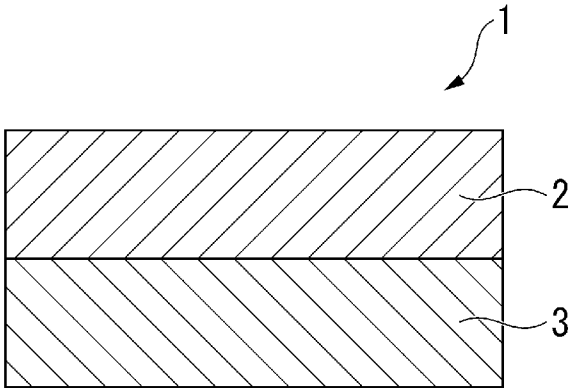
[請求項7] 請求項６に記載の硬化物と基材とを備える積層体。

[請求項8] 前記基材がＡＢＳ、又はアルミニウムである、請求項７に記載の積層体。

[請求項9] 請求項１～５のいずれか一項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項10] 請求項１～５のいずれか一項に記載の硬化性組成物の、瞬間接着剤を製造するための使用。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2024/013458**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C08L 71/02***(2006.01)i; ***B32B 27/30***(2006.01)i; ***C08G 65/336***(2006.01)i; ***C08K 5/5415***(2006.01)i; ***C08L 33/18***(2006.01)i; ***C08L 71/00***(2006.01)i; ***C09J 4/04***(2006.01)i; ***C09J 171/02***(2006.01)i
FI: C08L71/02; B32B27/30 A; C08G65/336; C08K5/5415; C08L33/18; C08L71/00 Z; C09J4/04; C09J171/02

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)

C08L71/02; B32B27/30; C08G65/336; C08K5/5415; C08L33/18; C08L71/00; C09J4/04; C09J171/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2017/006799 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 12 January 2017 (2017-01-12) claims, examples | 1-10 |
| A | WO 2015/033738 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 12 March 2015 (2015-03-12) claims, examples | 1-10 |
| A | JP 2022-020522 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 01 February 2022 (2022-02-01) claims, examples | 1-10 |
| A | JP 58-032677 A (MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK) 25 February 1983 (1983-02-25) claims, examples | 1-10 |
| A | JP 2005-162850 A (KOATSU GAS KOGYO CO., LTD.) 23 June 2005 (2005-06-23) claims, examples | 1-10 |

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **03 June 2024** | **11 June 2024** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2024/013458**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| WO 2017/006799 A1 | 12 January 2017 | TW 201702331 A | |
| WO 2015/033738 A1 | 12 March 2015 | US 2016/0200951 A1<br>claims, examples<br>EP 3042939 A1<br>CN 105579537 A<br>KR 10-2016-0048817 A | |
| JP 2022-020522 A | 01 February 2022 | (Family: none) | |
| JP 58-032677 A | 25 February 1983 | (Family: none) | |
| JP 2005-162850 A | 23 June 2005 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/013458

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 71/02(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i; C08K 5/5415(2006.01)i; C08L 33/18(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i; C09J 4/04(2006.01)i; C09J 171/02(2006.01)i
FI: C08L71/02; B32B27/30 A; C08G65/336; C08K5/5415; C08L33/18; C08L71/00 Z; C09J4/04; C09J171/02

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））

C08L71/02; B32B27/30; C08G65/336; C08K5/5415; C08L33/18; C08L71/00; C09J4/04; C09J171/02

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 | １９７１－２０２４年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２４年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２４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）

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 |
|---|---|---|
| A | WO 2017/006799 A1 (東亞合成株式会社) 12.01.2017 (2017-01-12)<br>請求の範囲，実施例 | 1-10 |
| A | WO 2015/033738 A1 (東亞合成株式会社) 12.03.2015 (2015-03-12)<br>請求の範囲，実施例 | 1-10 |
| A | JP 2022-020522 A (東亞合成株式会社) 01.02.2022 (2022-02-01)<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-10 |
| A | JP 58-032677 A (松本製薬工業株式会社) 25.02.1983 (1983-02-25)<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-10 |
| A | JP 2005-162850 A (高圧ガス工業株式会社) 23.06.2005 (2005-06-23)<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-10 |

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 03.06.2024 | 11.06.2024 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
大塚　龍平 4W 2567

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/013458

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| WO 2017/006799 A1 | 12.01.2017 | TW 201702331 A | |
| WO 2015/033738 A1 | 12.03.2015 | US 2016/0200951 A1<br>Claims, Examples<br>EP 3042939 A1<br>CN 105579537 A<br>KR 10-2016-0048817 A | |
| JP 2022-020522 A | 01.02.2022 | （ファミリーなし） | |
| JP 58-032677 A | 25.02.1983 | （ファミリーなし） | |
| JP 2005-162850 A | 23.06.2005 | （ファミリーなし） | |