

(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  
2021年3月18日(18.03.2021)



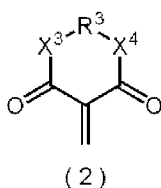
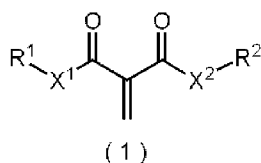
(10) 国際公開番号

WO 2021/049588 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 22/14 (2006.01) C09J 5/06 (2006.01)  
C09J 4/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/034363
- (22) 国際出願日: 2020年9月10日(10.09.2020)
- (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 2019-164834 2019年9月10日(10.09.2019) 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1丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 河合 道弘 (KAAL, Michihiro); 〒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). 大村 健人 (OOMURA, Kento); 〒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). 岡部 玄 (OKABE, Gen); 〒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).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, TWO-COMPONENT CURABLE COMPOSITION SET, AND METHOD FOR PRODUCING ADHESIVE

(54) 発明の名称: 硬化型組成物、2液硬化型組成物セット、及び、接着物の製造方法



(57) Abstract: Provided is a curable composition containing a methylene malonate compound and a Lewis acidic compound. As the methylene malonate compound, a compound represented by formula (1) or formula (2) is preferable. In formula (1) and formula (2), X<sup>1</sup> to X<sup>4</sup> each independently represent O, NR, or C(R)<sub>2</sub>, and R's each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently represent an alkyl group or an aryl group, and R<sup>3</sup> represents an alkylene group, an arylene group, or a group obtained by using two or more groups thereof in combination.

(57) 要約: メチレンマロネート化合物と、ルイス酸性化合物とを含む、硬化型組成物。前記メチレンマロネート化合物としては、式(1)又は式(2)で表される化合物が好ましい。式(1)及び式(2)中、X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、O、NR、又は、C(R)<sub>2</sub>を表し、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アリアル基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、アリアル基を表し、R<sup>3</sup>は、アルキレン基、アリーレン基、又は、これらを2以上組み合わせた基を表す。



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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

硬化型組成物、2液硬化型組成物セット、及び、接着物の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、硬化型組成物、2液硬化型組成物セット、及び、接着物の製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 硬化型組成物は、接着剤、コーティング剤、封止剤、及び賦形剤等の用途に広く用いられている。硬化型組成物を用いた重合反応は、重合時に発生する活性種により、ラジカル重合、カチオン重合、及び、アニオン重合の3種類に分類される。

[0003] アニオン重合性モノマーとしては、2-エチルシアノアクリレート等のシアノアクリレート化合物及びジエチルメチレンマロネート等のメチレンマロネート化合物等が知られている。

[0004] シアノアクリレート化合物は、水のような弱塩基により速やかに重合することが知られている。

一方、非特許文献1においては、ジアルキルメチレンマロネート化合物は、シアノアクリレート化合物と異なり、水のような弱塩基ではアニオン重合性を示さないことが予見されており、本発明者らの検討でも、メチレンマロネート化合物は、水のような弱塩基ではアニオン重合性を示さないものであった。

[0005] 非特許文献2においては、2-エチルシアノアクリレートホモポリマーとジエチルメチレンマロネートホモポリマーの熱重量分析結果が示されている。2-エチルシアノアクリレートホモポリマーは200℃未満の温度で分解による重量減少が見られるが、ジエチルメチレンマロネートホモポリマーは250℃においてもほとんど重量減少が見られず、耐熱性に優れることが報告されている。従って、メチレンマロネート化合物の硬化性を改善すること

ができれば、耐熱性に優れる材料として、種々の用途に応用できることが期待される。

特許文献1及び2においては、1, 1-ジアロコキシカルボニルエチレン(メチレンマロネート)類の硬化方法が示されている。

特許文献3においては、2-シアノアクリレート類の表面硬化性、クリアランス硬化性向上のためにルイス酸性金属塩を添加する手法が示されている。

## 先行技術文献

### 非特許文献

- [0006] 非特許文献1: J. Am. Chem. Soc., vol. 117, pp3605-3610, 1995  
非特許文献2: Polymer, vol. 39, No. 1, pp173-181, 1998.

### 特許文献

- [0007] 特許文献1: 特表2015-519416号公報  
特許文献2: 特表2015-512460号公報  
特許文献3: 特開2000-290601号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明が解決しようとする課題は、空気中の水分により硬化可能であり、硬化速度が速い硬化型組成物、又は、前記硬化型組成物を用いた接着物の製造方法を提供することである。

本発明が解決しようとする他の課題は、空気中の水分により硬化可能であり、硬化速度が速い2液硬化型組成物セット、又は、前記2液硬化型組成物セットを用いた接着物の製造方法を提供することである。

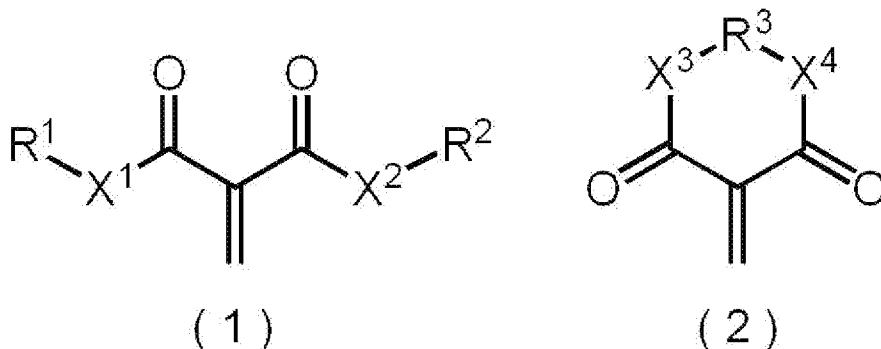
### 課題を解決するための手段

- [0009] 前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> メチレンマロネート化合物と、ルイス酸性化合物とを含む、硬化型組成物。

<2> 前記メチレンマロネート化合物が、下記式(1)又は式(2)で表される化合物である<1>に記載の硬化型組成物。

[0010] [化1]



[0011] 式(1)及び式(2)中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に、O、NR、又は、 $C(R)_2$ を表し、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^3$ は、アルキレン基、アリーレン基、又は、これらを2以上組み合わせさせた基を表す。

[0012] <3> 前記ルイス酸性化合物が、金属カチオンを有するルイス酸性化合物を含む、<1>又は<2>に記載の硬化型組成物。

<4> 前記ルイス酸性化合物が、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Yb^{3+}$ 、及び、 $Ti^{4+}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属カチオンを有するルイス酸性化合物を含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の硬化型組成物。

<5> 前記ルイス酸性化合物が、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、tert-ブトキシドアニオン、アセチルアセトナートアニオン、塩化物イオン、及び、臭化物イオンよりなる群から選択される少なくとも1種の対アニオンを有するルイス酸性化合物を含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載の硬化型組成物。

<6> 前記ルイス酸性化合物の含有量が、前記メチレンマロネート化合物

の含有量100質量部に対し、0.001質量部～1.0質量部である、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の硬化型組成物。

＜7＞ 前記X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>がそれぞれ独立に、O、又は、NRである、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の硬化型組成物。

＜8＞ 前記X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>が、Oである、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の硬化型組成物。

＜9＞ 前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がそれぞれ独立に、アルキル基である、＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載の硬化型組成物。

＜10＞ 前記R<sup>3</sup>が、アルキレン基である、＜1＞～＜9＞のいずれか1つに記載の硬化型組成物。

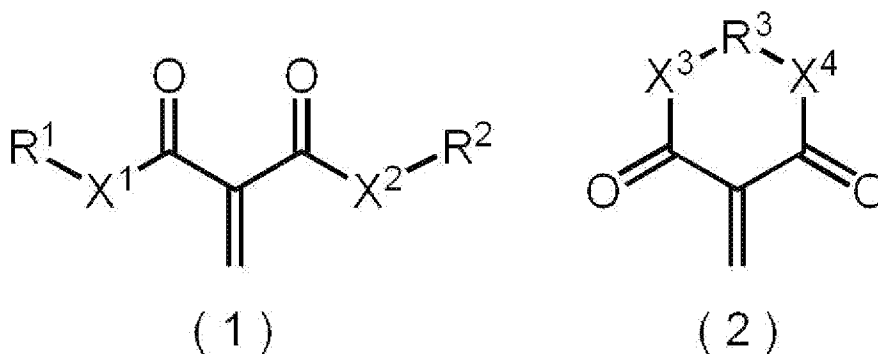
＜11＞ 前記式（1）で表される化合物を含む、＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の硬化型組成物。

＜12＞ ＜1＞～＜11＞のいずれか1つに記載の硬化型組成物を第1の被接着物の表面に付与する工程、及び、前記硬化性組成物が付与された前記第1の被接着物の表面と、第2の被接着物の表面とを接着する工程を含む接着物の製造方法。

＜13＞ メチレンマロネート化合物を含む組成物Aと、ルイス酸性化合物を含む組成物Bとを含む2液型硬化型組成物セット。

＜14＞ 前記メチレンマロネート化合物が、下記式（1）又は式（2）で表される化合物である＜13＞に記載の2液型硬化型組成物セット。

[0013] [化2]



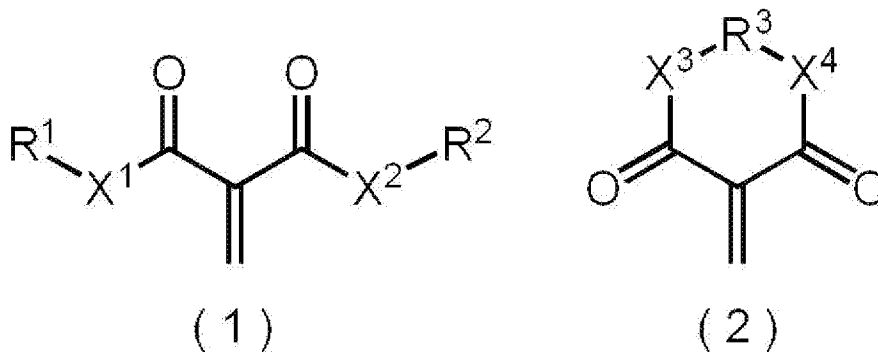
[0014] 式（1）及び式（2）中、X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、O、NR、又は、

C(R)<sub>2</sub>を表し、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アリアル基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、アリアル基を表し、R<sup>3</sup>は、アルキレン基、アリーレン基、又は、これらを2以上組み合わせた基を表す。

[0015] <15> ルイス酸性化合物を含む組成物Bを第1の被接着物の表面に付与する工程、メチレンマロネート化合物を含む組成物Aを前記第1の被接着物の表面又は第2の被接着物の表面に付与する工程、及び、前記組成物Bを付与した前記第1の被接着物の表面と、前記組成物Aを付与した前記第2の被接着物の表面とを接着するか、又は、前記組成物A及び組成物Bを付与した前記第1の被接着物の表面と、第2の被接着物の表面とを接着する工程を含む接着物の製造方法。

<16> 前記メチレンマロネート化合物が、下記式(1)又は式(2)で表される化合物である<15>に記載の接着物の製造方法。

[0016] [化3]



[0017] 式(1)及び式(2)中、X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、O、NR、又は、C(R)<sub>2</sub>を表し、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アリアル基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、アリアル基を表し、R<sup>3</sup>は、アルキレン基、アリーレン基、又は、これらを2以上組み合わせた基を表す。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、空気中の水分により硬化可能であり、硬化速度が速い硬化型組成物、又は、前記硬化型組成物を用いた接着物の製造方法を提供する

ことができる。

又、本発明によれば、空気中の水分により硬化可能であり、硬化速度が速い2液硬化型組成物セット、及び、前記2液硬化型組成物セットを用いた接着物の製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。又、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本発明において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

本発明において、「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本発明において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

又、本発明において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

又、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」はアクリロイル及びメタクリロイルの双方、又は、いずれかを表し、「(メタ)アクリロキシ」はアクリロキシ及びメタクリロキシの双方、又は、いずれかを表す。

更に、本明細書における化合物の一部において、炭化水素鎖を炭素(C)



及び水素（H）の記号を省略した簡略構造式で記載する場合もある。

本発明において「付与」とは、被接着物の表面に、硬化型組成物の少なくとも一部が接触する様に操作すること、又は、組成物A若しくは／及び組成物Bの少なくとも一部が接触する様に操作することを意味する。

具体的には、塗工、穴埋め及びその他の手段を使用して、被接着物の表面の一部又は全部を、硬化型組成物で覆うこと、又は、組成物A若しくは／及び組成物Bで覆うことが例示できる。

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

[0020] （硬化型組成物）

本発明の硬化型組成物は、メチレンマロネート化合物と、ルイス酸性化合物とを含む。

[0021] 例えば、従来のメチレンマロネート化合物を含む硬化型組成物は、重合開始剤により硬化するか、又は、特許文献1又は特許文献2に記載された発明のように、硬化直前に塩基性化合物を混合する方法しか、知られていなかった。

本発明者らは、鋭意検討した結果、メチレンマロネート化合物と、ルイス酸性化合物とを含む硬化型組成物とすることにより、重合開始剤や塩基性化合物を使用しなくとも、空気中の水分によりアニオン重合して硬化可能であり、硬化速度が速いことを本発明者らは見出した。

詳細な反応機構は不明であるが、ルイス酸性化合物が、メチレンマロネート化合物における1つ又は2つのカルボニル基の酸素原子に配位することにより、メチレンマロネート化合物のアニオン重合活性を向上させ、空気中の水分によってもアニオン重合可能になったと推定している。

特に、メチレンマロネート化合物を空気中の水分によりアニオン重合することは、何ら知られておらず、今回、初めて見出した。

又、本発明の硬化型組成物を硬化してなる硬化物は、メチレンマロネート化合物を含むため、耐熱性にも優れる。

[0022] 以下、本発明について詳細に説明する。

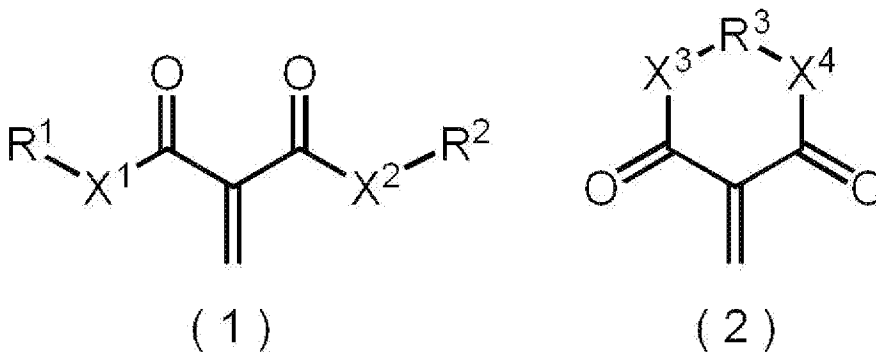
## [0023] &lt;メチレンマロネート化合物&gt;

本発明の硬化型組成物は、メチレンマロネート化合物を含む。

メチレンマロネート化合物は、下記式（１）又は式（２）でも示されているように、 $-CO-C(=CH_2)-CO-$ 構造を有する化合物である。

中でも、メチレンマロネート化合物としては、反応速度、及び、保存安定性の観点から、下記式（１）又は式（２）で表される化合物が好ましく、下記式（１）で表されるメチレンマロネート化合物が好ましい。

## [0024] [化4]



[0025] 式（１）及び式（２）中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に、 $O$ 、 $NR$ 、又は、 $C(R)_2$ を表し、 $R$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^3$ は、アルキレン基、アリーレン基、又は、これらを２以上組み合わせた基を表す。

[0026] 式（１）及び式（２）における $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に、耐熱性、反応速度、及び、保存安定性の観点から、 $O$ 、又は、 $NR$ であることが好ましく、 $O$ 、又は、 $NH$ であることがより好ましく、 $O$ であることが特に好ましい。

式（１）における $X^1$ 及び $X^2$ は、耐熱性、反応速度、及び、保存安定性の観点から、同じ基であることが好ましい。

又、式（２）における $X^3$ 及び $X^4$ は、耐熱性、反応速度、及び、保存安定性の観点から、同じ基であることが好ましい。

式（１）及び式（２）における $R$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数（

「炭素原子数」ともいう。) 1~20のアルキル基、又は、炭素数6~20のアリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、又は、フェニル基であることがより好ましく、水素原子、又は、炭素数1~6のアルキル基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

すなわち、NRは、NHであることが特に好ましく、C(R)<sub>2</sub>は、CH<sub>2</sub>であることが特に好ましい。

式(1)におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、耐熱性、反応速度、及び、保存安定性の観点から、炭素数1~20のアルキル基、又は、炭素数6~20のアリール基であることが好ましく、炭素数1~20のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1~10のアルキル基であることが更に好ましく、炭素数1~3のアルキル基であることが特に好ましく、メチル基又はエチル基であることが最も好ましい。

又、式(1)におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、耐熱性、反応速度、及び、保存安定性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

又、式(1)におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、耐熱性、反応速度、及び、保存安定性の観点から、アルキル基であることが好ましい。

更に、式(1)におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、耐熱性、反応速度、及び、保存安定性の観点から、同じ基であることが好ましい。

式(2)におけるR<sup>3</sup>は、反応速度の観点から、炭素数1~20のアルキレン基、又は、炭素数6~20のアリーレン基、又は、1以上のアルキレン基と1以上のアリーレン基とを組み合わせた炭素数7~20の基であることが好ましく、炭素数1~20のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数1~10のアルキレン基であることが更に好ましく、メチレン基、エチレン基、又は、ジメチルメチレン基であることが特に好ましい。

又、式(2)におけるR<sup>3</sup>は、反応速度の観点から、アルキレン基であることが好ましい。

[0027] 式(1)及び式(2)における各基のアルキル基又はアルキレン基は、直

鎖であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよく、又、置換基を有していてもよい。

前記アルキル基又はアルキレン基が有していてもよい置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基等が挙げられる。

式（１）及び式（２）における各基のアリール基又はアリーレン基は、置換基を有していてもよい。

前記アリール基又はアリーレン基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基等が挙げられる。

[0028] 前記式（１）で表されるメチレンマロネート化合物の好ましい具体例としては、例えば、２－メチレンマロン酸ジメチル、２－メチレンマロン酸ジエチル、２－メチレンマロン酸ジブチル、２－メチレンマロン酸１－メチルー３－ヘキシル、２－メチレンマロン酸ジシクロヘキシル等の２－メチレンマロン酸ジアルキルが好ましく挙げられる。

中でも、２－メチレンマロン酸ジエチルが特に好ましく挙げられる。

[0029] 前記式（２）で表されるメチレンマロネート化合物の好ましい具体例としては、例えば、５－メチレン－１，３－ジオキサン－４，６－ジオン、２，２－ジメチルー５－メチレン－１，３－ジオキサン－４，６－ジオン等の５－メチレン－１，３－ジオキサン－４，６－ジオン化合物等が好ましく挙げられる。

[0030] 本発明の硬化型組成物は、前記式（１）で表されるメチレンマロネート化合物を１種単独で含んでいても、２種以上を含んでいても、前記式（２）で表されるメチレンマロネート化合物を１種単独で含んでいても、２種以上を含んでいてもよく、又、前記式（１）で表されるメチレンマロネート化合物と前記式（２）で表されるメチレンマロネート化合物とをそれぞれ１種以上含んでいてもよい。

本発明の硬化型組成物におけるメチレンマロネート化合物の含有量は、硬

化型組成物の全固形分に対し、10質量%~99.999質量%であることが好ましく、30質量%~99.99質量%であることがより好ましく、50質量%~99.95質量%であることが更に好ましく、90質量%~99.95質量%であることが特に好ましい。

なお、本明細書において「全固形分」とは、組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。又、「固形分」とは、上述のように、溶剤を除いた成分であり、例えば、25℃において固体であっても、液体であってもよい。

[0031] <ルイス酸性化合物>

本発明の硬化型組成物は、ルイス酸性化合物を含む。

本発明に用いられるルイス酸性化合物は、メチレンマロネート化合物に配位等作用可能なルイス酸性化合物であることが好ましい。

前記ルイス酸性化合物としては、硬化速度、及び、保存安定性の観点から、金属カチオンを有するルイス酸性化合物を含むことが好ましく、1価~4価の金属カチオンを有するルイス酸性化合物を含むことがより好ましく、1価~3価の金属カチオンを有するルイス酸性化合物を含むことが特に好ましい。

前記金属カチオンとしては、硬化速度、及び、保存安定性の観点から、3族~12族の金属カチオンが好ましく、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{2+}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属カチオンであることが更に好ましく、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、及び、 $\text{Ti}^{4+}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属カチオンであることが特に好ましく、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、及び、 $\text{Ag}^+$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属カチオンであることが最も好ましい。

[0032] 前記ルイス酸性化合物は、硬化速度、及び、保存安定性の観点から、金属カチオンと対アニオンとの塩であることが好ましい。

又、前記ルイス酸性化合物は、硬化速度、及び、保存安定性の観点から、スルホン酸イオン、次亜塩素酸イオン、アルコキシドアニオン、1, 3-ジケトナートアニオン、及び、ハロゲン化物イオンよりなる群から選択される少なくとも1種の対アニオンを有するルイス酸性化合物を含むことが好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、トシル酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、次亜塩素酸アニオン、tert-ブトキシドアニオン、アセチルアセトナートアニオン、塩化物イオン、及び、臭化物イオンよりなる群から選択される少なくとも1種の対アニオンを有するルイス酸性化合物を含むことがより好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、tert-ブトキシドアニオン、塩化物イオン、アセチルアセトナートアニオン、及び、臭化物イオンよりなる群から選択される少なくとも1種の対アニオンを有するルイス酸性化合物を含むことが更に好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸アニオンを有するルイス酸性化合物を含むことが特に好ましい。

[0033] 前記ルイス酸性化合物として具体的には、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛(II)、トリフルオロメタンスルホン酸銀(I)、トリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム(III)、チタン(IV)ブトキシド、チタン(IV)tert-ブトキシド、塩化銅(II)、臭化銅(II)、塩化亜鉛(II)、臭化亜鉛(II)等が好ましく挙げられる。

中でも、硬化速度、及び、保存安定性の観点から、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛(II)、トリフルオロメタンスルホン酸銀(I)、又は、トリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム(III)がより好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛(II)、又は、トリフルオロメタンスルホン酸銀(I)が特に好ましい。

[0034] 本発明の硬化型組成物は、ルイス酸性化合物を1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

本発明の硬化型組成物におけるルイス酸性化合物の含有量は、メチレンマ

ロネート化合物の含有量100質量部に対し、0.001質量部～1.0質量部であることが好ましく、0.001質量部～0.5質量部であることがより好ましく、0.001質量部～0.1質量部であることが特に好ましい。

[0035] <重合禁止剤>

本発明の硬化型組成物は、保存安定性の観点から、重合禁止剤を含むことが好ましく、ラジカル重合禁止剤を含むことがより好ましい。

前記重合禁止剤は、保存安定性の観点から、フェノール系ラジカル重合禁止剤を含むことが好ましい。前記フェノール系ラジカル重合禁止剤としては、ヒドロキノン、メキノール、ブチルヒドロキシアニソール、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン、メチルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、2,6-ジメチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、4-tert-ブチルカテコール、tert-ブチルヒドロキノン、6-tert-ブチル-4-キシレノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール及び1,2,4-トリヒドロキシベンゼンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ヒドロキノン構造を有するラジカル重合禁止剤である、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、2,6-ジメチルヒドロキノン及び2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキノンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが特に好ましい。

[0036] 又、前記重合禁止剤としては、五酸化ニリン、SO<sub>2</sub>、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、プロパンサルトン、BF<sub>3</sub>錯体等のアニオン重合禁止剤が好ましく挙げられる。

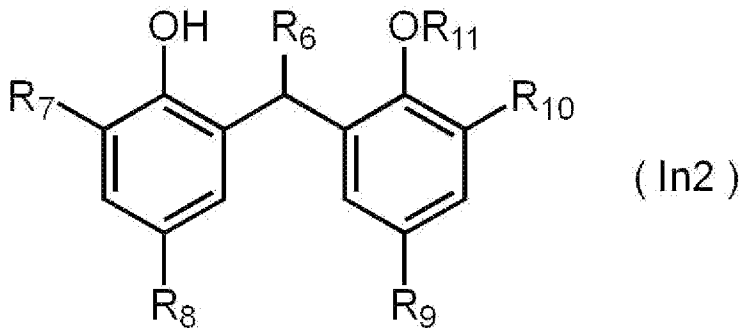
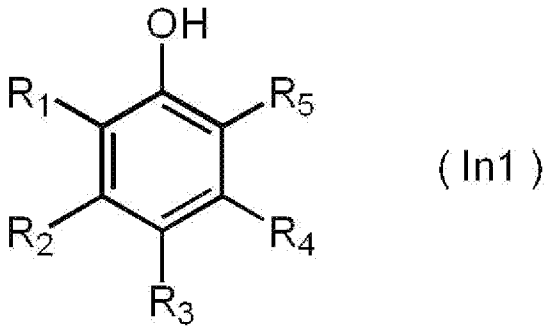
又、前記重合禁止剤としては、保存安定性の観点から、ヒドロキノン構造を有するラジカル重合禁止剤とアニオン重合禁止剤とを併用することも好ましい。

[0037] 前記重合禁止剤は、保存安定性の観点から、フェノール性ヒドロキシ基を有する重合禁止剤を含むことが好ましく、下記式(1n1)で表される化

物であることがより好ましく、下記式 (In2) で表される化合物であることが特に好ましい。

又、前記重合禁止剤としては、保存安定性の観点から、ハイドロキノン構造を有するラジカル重合禁止剤とアニオン重合禁止剤とフェノール性ヒドロキシ基を有する重合禁止剤とを併用することが特に好ましい。

[0038] [化5]



[0039] 式 (In1) 及び式 (In2) 中、 $R_1 \sim R_5$  はそれぞれ独立に、水素原子、又は、ヒドロキシ基 (但し、フェノール性ヒドロキシ基を除く) 以外の、互いに結合して環を形成してもよい置換基を表し、 $R_6$  は水素原子、又は、アルキル基を表し、 $R_7 \sim R_{10}$  はそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基を表し、 $R_{11}$  は水素原子、又は、(メタ) アクリロイル基を表す。

[0040] 式 (In1) において、保存安定性の観点から、 $R_1 \sim R_5$  の少なくとも 1 つは前記置換基であることが好ましく、 $R_1$  及び  $R_5$  は少なくとも前記置換基であることがより好ましく、 $R_1$ 、 $R_3$  及び  $R_5$  は少なくとも前記置換基であることが特に好ましい。

式 (In1) における  $R_1$  及び  $R_5$  はそれぞれ独立に、保存安定性の観点か



ら、直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基、フェノール性ヒドロキシ基を有する構造を有するアルキル基、又は、(メタ)アクリロキシフェニル構造を有するアルキル基であることが好ましく、 $R_1$ は直鎖若しくは分岐アルキル基であり、かつ $R_5$ はフェノール性ヒドロキシ基を有する構造を有するアルキル基、又は、(メタ)アクリロキシフェニル構造を有するアルキル基であることがより好ましく、 $R_1$ は直鎖若しくは分岐アルキル基であり、かつ $R_5$ は(メタ)アクリロキシフェニル構造を有するアルキル基であることが特に好ましい。

式(1n1)における $R_3$ は、保存安定性の観点から、水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基であることが好ましく、直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基、又は、アルコキシ基であることがより好ましく、直鎖若しくは分岐アルキル基、又は、アルコキシ基であることが更に好ましい。

前記 $R_1$ 、 $R_3$ 及び $R_5$ におけるアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~6のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1~6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数1~6のシクロアルキル基、*t*-ブチル基、又は、2-メチル-2-ブチル基であることが更に好ましく、メチル基、*t*-ブチル基、又は、2-メチル-2-ブチル基であることが特に好ましい。

前記アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよく、又、置換基を有していてもよい。

置換基としては、重合禁止能の失われない基であればよく、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基等が挙げられる。又、前記置換基が、更に前記置換基及びアルキル基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の基により置換されていてもよい。

式(1n1)において、 $R_2$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0041] 式(1n2)における $R_6$ は、保存安定性の観点から、水素原子、又は、炭

素数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、水素原子、又は、メチル基であることがより好ましい。

式 (1 n 2) における  $R_7$  及び  $R_{10}$  は、保存安定性の観点から、第 3 級アルキル基であることが好ましく、炭素数 4～8 の第 3 級アルキル基であることがより好ましく、*t*-ブチル基、又は、2-メチル-2-ブチル基であることが特に好ましい。

式 (1 n 2) における  $R_8$  及び  $R_9$  は、保存安定性の観点から、炭素数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、メチル基、*t*-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、又は、ブトキシ基であることがより好ましい。

式 (1 n 2) における  $R_{11}$  は、保存安定性の観点から、水素原子、又は、(メタ)アクリロイル基であることが好ましい。

[0042] 中でも、保存安定性の観点から、前記フェノール性ヒドロキシ基を有する重合禁止剤は、2, 2'-メチレンビス(6-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチル-フェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)モノアクリレート、2, 2'-エチレンビス(4, 6-ジ-*tert*-アミルフェノール)モノアクリレート及び2, 2'-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール)よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

[0043] 本発明の硬化型組成物は、前記重合禁止剤を1種単独で含んでも、2種以上を含んでもよい。

本発明の硬化型組成物における前記重合禁止剤の含有量は、保存安定性の観点から、メチレンマロネート化合物の含有量100質量部に対し、0.01質量部～20質量部であることが好ましく、0.05質量部～10質量部であることがより好ましく、0.1質量部～5質量部であることが特に好ましい。

[0044] <他の成分>

本発明の硬化型組成物には、その用途に応じて、更に他の成分を含んでもよい。例えば、メチレンマロネート化合物以外の他のアニオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、光重合開始剤、溶媒、アニオン重合促進剤、可塑剤、増粘剤、増感剤、密着性付与剤（シランカップリング剤等）等を含有することができる。

更に、その他の添加剤としては、例えば、充填剤、顔料、染料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、分散助剤、表面改質剤、可塑促進剤、タレ防止剤、硬化促進剤、粘弾性調整剤、抗菌剤、蛍光増白剤、酸化防止剤等が挙げられる。これらのうち、1種又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0045] 他のアニオン重合性化合物としては、本発明の効果を発揮できる範囲であれば特に限定はない。例えば、2-エチルシアノアクリレート等のシアノアクリレート、エポキシ系化合物（例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等の2以上のグリシジル基を有する化合物等）等が挙げられる。

ラジカル重合性化合物としては、本発明の効果を発揮できる範囲であれば特に限定はない。例えば、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリルアミド化合物等が挙げられる。

[0046] 本発明の硬化型組成物は、硬化を補助又は促進するため、重合開始剤を含有してもよく、ラジカル重合性化合物を含む場合、ラジカル重合開始剤を更に含むことが好ましく、光ラジカル発生剤を更に含有することがより好ましい。

前記光ラジカル発生剤としては、ラジカル重合性化合物を光重合させる際に使用される公知の光ラジカル発生剤が使用できる。

光ラジカル発生剤としては、アシルゲルマン系化合物、アシルホスフィンオキサイド系化合物、ヒドロキシ基、窒素原子及びチオエーテル結合を有しないアセトフェノン系化合物、ヒドロキシ基、窒素原子及びチオエーテル結合を有しないベンゾイン系化合物等が挙げられる。

中でも、光ラジカル発生剤としては、光硬化性、接着速度、及び、保存安

定性の観点から、アシルゲルマン系化合物が好ましい。

アシルゲルマン化合物としては、モノアシルゲルマン系化合物、ビスアシルゲルマン系化合物が好ましく挙げられ、ビスアシルゲルマン系化合物がより好ましく挙げられる。

アシルゲルマン系化合物としては、例えば、Ivocerin (Ivoclar Vivadent社製) が好ましく挙げられる。

アシルホスフィンオキサイド系化合物としては、モノアシルホスフィンオキサイド系化合物、ビスアシルホスフィンオキサイド系化合物が好ましく挙げられ、ビスアシルホスフィンオキサイド系化合物がより好ましく挙げられる。

[0047] 本発明の硬化型組成物は、光ラジカル発生剤を1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

本発明の硬化型組成物における重合開始剤の含有量は、光硬化性、及び、保存安定性の観点から、硬化型組成物の全固形分に対し、0.01質量%～5質量%であることが好ましく、0.05質量%～2質量%であることがより好ましく、0.05質量%～1質量%であることが特に好ましい。

[0048] 溶媒としては、本発明の効果が発揮できるものであれば特に限定はない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルのエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらのうち、1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

硬化型組成物中に溶媒を含む場合、溶媒の含有量は、メチレンマロネート化合物の含有量100質量部に対し、1質量部～1,000質量部であるこ

とが好ましく、1質量部～500質量部であることがより好ましく、1質量部～300質量部であることが特に好ましい。

[0049] 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号明細書、米国特許第4424327号明細書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55-2236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

ンゾー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。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－*tert*-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、 $\alpha$ -、 $\beta$ -又は $\gamma$ -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。

[0050] 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。

この可塑剤としては、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。又、可塑剤の含有量は特に限定されないが、メチレンマロネート化合物の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは3質量部~50質量部、より好ましくは10質量部~45質量部、更に好ましくは20質量部~40質量部である。可塑剤の含有量が3質量部~50質量部であれば、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。

[0051] 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。

[0052] 本発明の硬化型組成物には、充填剤等として、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(好ましくは一次粒子径が500nm以下、特に好ましくは1nm~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

の酸化に起因して生成する超微粉（好ましくは一次粒子径が500nm以下、特に好ましくは1nm～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、メチレンマロネート化合物への分散性がよいという点から、疎水性シリカが好ましい。

[0053] 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（株）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 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $130 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である。又、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 $140 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $220 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 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。

[0054] 更に、疎水性シリカとしては、親水性シリカの表面に存在するヒドロキシ基と反応し、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を、親水性シリカと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で生成する製品を用いることができる。

[0055] 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。



[0056] 市販の疎水性シリカとしては、例えば、シリコンオイルで表面処理され、疎水化されたアエロジルR Y 2 0 0、R 2 0 2、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R 9 7 4、R 9 7 2、R 9 7 6、*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R 8 0 5、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R 8 1 1、R 8 1 2（以上、商品名であり、日本アエロジル（株）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-1 0（商品名であり、（株）トクヤマである）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 $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $170 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $110 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $250 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $150 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $150 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $260 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $120 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0057] 本発明の硬化型組成物におけるヒュームドシリカの好ましい含有量は、メチレンマロネート化合物の含有量100質量部とした場合に、1質量部～30質量部である。このヒュームドシリカの好ましい含有量は、メチレンマロネート化合物の種類、及び、ヒュームドシリカの種類等にもよるが、1質量部～25質量部であり、特に好ましい含有量は2質量部～20質量部である。上記範囲であると、作業性も良好な接着剤組成物とすることができる。

[0058] <硬化型組成物の製造方法>

本発明の硬化型組成物の製造方法は、特に制限はなく、前記各成分を混合し製造すればよいが、湿気及び酸素のない又は少ない（例えば、0.01体積%以下）雰囲気下で混合することが好ましく、不活性ガス雰囲気下で混合することがより好ましい。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。

又、本発明の硬化型組成物の製造方法は、遮光下で行われることが好ましい。

前記混合方法としては、特に制限はなく、公知の混合方法を用いることができる。

## [0059] &lt;硬化型組成物の保管方法&gt;

本発明の硬化型組成物の保管方法は、公知の保管方法により保管されればよいが、例えば、湿気及び酸素のない又は少ない（例えば、0.01体積%以下）雰囲気下で保管するか、又は、密閉容器に保管することが好ましく、不活性ガス雰囲気下で保管するか、又は、密閉容器に保管することがより好ましい。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。

又、本発明の硬化型組成物は、遮光下で保管されることが好ましい。

## [0060] &lt;硬化型組成物の硬化方法&gt;

本発明の硬化型組成物の硬化方法は、メチレンマロネート化合物による重合硬化が可能であれば、特に制限はなく、湿気等の水分により硬化させても、光により硬化させてもよいが、湿気等の水分により硬化させることが好ましい。

本発明の硬化型組成物を光により硬化させる場合は、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ、LED（発光ダイオード）ランプ、太陽光等を利用して、紫外線や可視光線を照射することにより硬化させることができる。

## [0061] &lt;用途&gt;

本発明の硬化型組成物は、公知の硬化型組成物の用途に使用することができる。

例えば、いわゆる、瞬間接着剤として好適に用いることができる。

本発明の硬化型組成物は、湿気硬化性を有し、かつ保存安定性に優れるため、一般用、工業用及び医療用など広範囲の分野において利用することができる。

例えば、接着剤、コーティング剤（保護コート剤等）、印刷インキ（インクジェットインキ等）、フォトレジスト、封止剤等が挙げられ、これらに限定されない。

具体的には、例えば、電子部品の封止、つり竿におけるリールシートや糸

通しガイド等の取付け、コイル等の線材の固定、磁気ヘッドの台座への固定、歯の治療に使用されている充填剤、人工爪の接着や装飾等のような、同種又は異種の物品間の接着や固定、又は、コーティングに好適に用いることができる。

[0062] <硬化型組成物を用いた接着物の製造方法>

本発明の硬化型組成物は、下記に示す本発明の接着物の製造方法の第1の実施態様に好ましく使用することができる。

本発明の接着物の製造方法の第1の実施態様は、本発明の硬化型組成物を第1の被接着物の表面に付与する工程（以下、「硬化型組成物付与工程」ともいう。）、前記硬化型組成物が付与された前記第1の被接着物の表面と、第2の被接着物の表面とを接着し接着物を得る工程（以下、「第1の接着工程」ともいう。）を含む。

[0063] 又、硬化型組成物付与工程においては、1方の被接着物の表面（第1の被接着物の表面）のみに本発明の硬化型組成物を付与してもよいし、又、1方の被接着物の表面（第1の被接着物の表面）、及び、他方の被接着物の表面（第2の被接着物の表面）の両方に本発明の硬化型組成物を付与してもよい。

更に、前記第1の被接着物の表面と前記第2の被接着物の表面とは、それぞれ異なる被接着物の一部の面であっても、1つの被接着物における接着可能な2箇所の間であってもよい。

前記第1の被接着物の表面及び前記第2の被接着物の表面の形状は、特に制限はなく、平面、凹凸面、不定形状の間等の任意の形状であればよい。

[0064] 被接着物の材質としては、例えば、プラスチック、ゴム、木材、金属、無機材料、紙等が挙げられる。

プラスチックの具体例として、例えば、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース及びジアセチルセルロース等のセルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ノルボルネン等の環状オレフィンモノマ

ーとする環状ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

ゴムの具体例としては、例えば、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。

木材の具体例としては、例えば、自然の木材及び合成木材等が挙げられる。

金属の具体例としては、例えば、鋼板、アルミ、クロム等の金属、酸化亜鉛（ZnO）、酸化インジウムスズ（ITO）等の金属酸化物等が挙げられる。

無機材料の具体例としては、例えば、ガラス、モルタル、コンクリート、石材等が挙げられる。

紙の具体例としては、例えば、上質紙、コート紙、アート紙、模造紙、薄紙、厚紙等の紙、各種合成紙等が挙げられる。

[0065] 又、硬化型組成物付与工程において、前記した硬化型組成物を被接着物の表面に付与する方法としては、特に制限はない。

付与の方法としては、例えば、はけ、へら、綿棒、ローラー、及びスプレー等の付与具を使用する方法、並びにバーコーター、アプリケーションター、ドクターブレード、ディップコーター、ロールコーター、スピンコーター、フローコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リバーズロールコーター、ダイコーター、リップコーター、スプレーコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター及びディスペンサー等の塗工機で塗工する方法が挙げられる。

[0066] その後、第1の接着工程において、第1の被接着物の表面と第2の被接着物の表面とを貼合せ、本発明の硬化型組成物を硬化させることにより、接着し接着物を得る。

[0067] 又、前記第1の接着工程においては、室温（例えば、10℃～35℃）にても硬化可能であるが、硬化を促進させるため、前記第1の被接着物の表面、前記第2の被接着物の表面、及び／又は、被接着物を加熱してもよい。加

熱温度としては、被接着物に影響がない範囲、例えば35℃から100℃程度に加熱して硬化を行ってもよい。

更に、前記第1の接着工程においては、必要に応じて、接着が完了するまで、前記第1の被接着物の表面と前記第2の被接着物の表面とが重なる方向に、それぞれ圧力をかけてもよい。

[0068] (2液硬化型組成物セット)

本発明の2液型硬化型組成物セットは、メチレンマロネート化合物を含む組成物Aと、ルイス酸性化合物を含む組成物Bとを含む。

例えば、前記組成物Aと前記組成物Bとを被接着物の表面に付与、好ましくは、接着する一方の被接着物の表面に前記組成物A及び前記組成物Bを付与、又は、接着する一方の被接着物の表面に前記組成物Aを付与し、他方の被接着物の表面に前記組成物Bを付与し、必要に応じて、溶媒を除去し、2つの被接着物の表面を重ね合わせて硬化接着させることができる。

[0069] 本発明の2液型硬化型組成物セットにおける前記組成物Aの前記メチレンマロネート化合物の好ましい態様、及び、前記組成物Bの前記ルイス酸性化合物の好ましい態様は、後述する以外は、前述した本発明の硬化型組成物における前記メチレンマロネート化合物の好ましい態様、及び、前記ルイス酸性化合物の好ましい態様と同様である。

又、本発明の2液型硬化型組成物セットにおける前記組成物A、及び、前記組成物Bはそれぞれ独立に、前記重合禁止剤、及び／又は、前記他の成分を含んでいてもよい。

本発明の2液型硬化型組成物セットにおける前記重合禁止剤、及び、前記他の成分の好ましい態様は、前述した本発明の硬化型組成物における前記重合禁止剤、及び、前記他の成分の好ましい態様と同様である。

[0070] 前記組成物Aにおけるメチレンマロネート化合物の含有量は、組成物Aの全固形分に対し、10質量%～100質量%であることが好ましく、30質量%～100質量%であることがより好ましく、50質量%～100質量%であることが更に好ましく、90質量%～100質量%であることが特に好

ましい。

[0071] 前記組成物Bにおける前記ルイス酸性化合物の含有量は、組成物Bの全固形分に対し、1質量%~100質量%であることが好ましく、10質量%~100質量%であることがより好ましく、50質量%~100質量%であることが特に好ましい。

前記組成物Bは、溶媒を含むことが好ましい。溶媒としては、本発明の硬化型組成物において前述したものが好適に挙げられる。

前記組成物Bにおける溶媒の含有量は、組成物Bの全質量に対し、10質量%~99.99質量%であることが好ましく、50質量%~99.9質量%であることがより好ましく、80質量%~99質量%であることが特に好ましい。

[0072] 又、本発明の2液型硬化型組成物セットは、前記組成物A及び前記組成物B以外の組成物や物品を含んでいてもよい。

前記組成物A及び前記組成物B以外の組成物としては、特に制限はないが、例えば、前記組成物A及び/又は前記組成物Bを付与する被接着物の表面の洗浄液、前記組成物A及び前記組成物Bの硬化物の除去液等が挙げられる。

又、前記物品としては、特に制限はないが、例えば、前記組成物A又は前記組成物Bを付与するはけ、へら、綿棒、ローラー、スプレー等の付与具、余分な前記組成物A及び前記組成物Bを除去する紙、布等の除去具等が挙げられる。

[0073] <2液硬化型組成物セットを使用した接着物の製造方法>

本発明の2液硬化型組成物セットを使用した接着物の製造方法である本発明の接着物の製造方法の第2の実施態様は、ルイス酸性化合物を含む組成物Bを第1の被接着物の表面に付与する工程、メチレンマロネート化合物を含む組成物Aを前記第1の被接着物の表面又は第2の被接着物の表面に付与する工程、及び、

前記組成物Bを付与した前記第1の被接着物の表面と、前記組成物Aを付

与した前記第2の被接着物の表面とを接着するか、又は、前記組成物A及び組成物Bを付与した前記第1の被接着物の表面と、第2の被接着物の表面とを接着する工程を含む。

[0074] 本発明の接着物の製造方法における前記組成物A及び前記組成物Bの好ましい態様は、前述した本発明の2液型硬化型組成物セットにおける前記組成物A及び前記組成物Bの好ましい態様と同様である。

[0075] <組成物B付与工程、及び、組成物A付与工程>

本発明の接着物の製造方法は、ルイス酸性化合物を含む組成物Bを第1の被接着物の表面に付与する工程（「組成物B付与工程」ともいう。）、及び、メチレンマロネート化合物を含む組成物Aを前記第1の被接着物の表面又は第2の被接着物の表面に付与する工程（「組成物A付与工程」ともいう。）を含む。

前記組成物B付与工程、及び、前記組成物A付与工程は、どちらを先に行っても、同時に行ってもよい。

又、本発明の接着物の製造方法においては、1方の被接着物の表面（第1の被接着物の表面）に前記組成物A及び前記組成物Bの両方を付与し、他方の被接着物の表面（第2の被接着物の表面）には、前記組成物A及び／又は前記組成物Bを付与してもよいし、又、1方の被接着物の表面（第1の被接着物の表面）に前記組成物Aに付与し、他方の被接着物の表面（第2の被接着物の表面）に前記組成物Bを付与してもよい。

更に、前記第1の被接着物の表面と前記第2の被接着物の表面とは、それぞれ異なる被接着物の一部の面であっても、1つの被接着物における接着可能な2箇所面の面であってもよい。

前記第1の被接着物の表面及び前記第2の被接着物の表面の形状は、特に制限はなく、平面、凹凸面、不定形状の面等の任意の形状であればよい。

[0076] 前記組成物A付与工程における前記組成物Aの付与量は、特に制限はなく、接着可能な量であればよく、所望に応じて、適宜選択することができる。

又、前記組成物Aの付与後、必要に応じて、溶媒を風乾、加熱乾燥等によ

り除去してもよい。

[0077] 前記組成物B付与工程における前記組成物Bの付与量は、特に制限はなく、接着可能な量であればよいが、前記組成物Bに含まれるルイス酸性化合物の付与量が、前記組成物A付与工程における前記組成物Aによるメチレンマロネート化合物の付与量100質量部に対し、0.001質量部～1.0質量部であることが好ましく、0.001質量部～0.5質量部であることがより好ましく、0.001質量部～0.1質量部であることが特に好ましい。

又、前記組成物Bの付与後、必要に応じて、溶媒を風乾、加熱乾燥等により除去してもよい。

[0078] 前記組成物B付与工程、及び、前記組成物A付与工程に用いられる付与方法は、特に制限はなく、前記硬化型組成物付与工程と同様の方法により前記組成物B又は前記組成物Aを前記第1の被接着物の表面若しくは前記第2の被接着物の表面に付与することができる。

[0079] <接着工程>

本発明の接着物の製造方法は、前記組成物Bを付与した前記第1の被接着物の表面と、前記組成物Aを付与した前記第2の被接着物の表面とを接着するか、又は、前記組成物A及び組成物Bを付与した前記第1の被接着物の表面と、第2の被接着物の表面とを接着する工程（「第2の接着工程」ともいう。）を含む。

前記第2の接着工程においては、前記第1の被接着物の表面と前記第2の被接着物の表面とを重ね合わせ接着すればよい。

前記第2の接着工程においては、前記組成物Bに含まれるルイス酸性化合物が、前記組成物Aに含まれる前記メチレンマロネート化合物に作用して、空気中の水分等により、前記メチレンマロネート化合物が硬化し、前記第1の被接着物の表面と前記第2の被接着物の表面とを接着する。

前記第1の被接着物の表面と前記第2の被接着物の表面とを重ね合わせる際、必要に応じて、前記第1の被接着物の表面及び／又は前記第2の被接着



物の表面を動かして、前記組成物 A 及び前記組成物 B の混合を促進させてもよい。

又、前記第 2 の接着工程においては、室温（例えば、10℃～35℃）にても硬化可能であるが、硬化を促進させるため、前記第 1 の被接着物の表面、前記第 2 の被接着物の表面、及び／又は、被接着物を加熱してもよい。加熱温度としては、被接着物に影響がない範囲、例えば 35℃から 100℃程度に加熱して硬化を行ってもよい。

更に、前記第 2 の接着工程においては、必要に応じて、接着が完了するまで、前記第 1 の被接着物の表面と前記第 2 の被接着物の表面とが重なる方向に、それぞれ圧力をかけてもよい。

[0080] 本発明の硬化型組成物、本発明の 2 液型硬化型組成物セット、又は、本発明の接着物の製造方法により接着する被接着物としては、特に制限はなく、無機化合物であっても、有機化合物であっても、無機-有機複合物であってもよく、又、同じ材質であっても、異なる材質のものであってもよい。又、本発明の硬化型組成物、本発明の 2 液型硬化型組成物セット、又は、本発明の接着物の製造方法は、固体状の任意の形状のものを接着することができる。

被接着物の材質としては、例えば、プラスチック、ゴム、木材、金属、無機材料、紙等が挙げられる。

プラスチックの具体例として、例えば、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース及びジアセチルセルロース等のセルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ノルボルネン等の環状オレフィンモノマーとする環状ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

ゴムの具体例としては、例えば、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。

木材の具体例としては、例えば、自然の木材及び合成木材等が挙げられる。

。

金属の具体例としては、例えば、鋼板、アルミ、クロム等の金属、酸化亜鉛（ZnO）、酸化インジウムスズ（ITO）等の金属酸化物等が挙げられる。

無機材料の具体例としては、例えば、ガラス、モルタル、コンクリート、石材等が挙げられる。

紙の具体例としては、例えば、上質紙、コート紙、アート紙、模造紙、薄紙、厚紙等の紙、各種合成紙等が挙げられる。

### 実施例

[0081] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。又、以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ意味する。

[0082] <メチレンマロン酸ジエチルの調製>

下記文献に従い製造したメチレンマロン酸ジエチル（以下、「DEMME」ともいう）を使用した。純度：99質量%以上（<sup>1</sup>H-NMRより）。

日本化学会誌、1972、No. 3、596頁-598頁

[0083] <組成物B1の調製>

ルイス酸性化合物として、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛(II)を濃度が0.15mmol/Lとなるようにアセトンに加え、完全溶解させ、組成物B1を作製した。

[0084] <組成物B2～B4の調製>

ルイス酸性化合物として、トリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム(III)（組成物B2）、トリフルオロメタンスルホン酸銀(I)（組成物B3）、又は、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)（組成物B4）を濃度が0.15mmol/Lとなるようにアセトンに加え、完全溶解させ、組成物B2～B4をそれぞれ作製した。

[0085] （実施例1）

メチレンマロン酸ジエチル 1 mL に対し、組成物 B 1 を 10  $\mu$ L 混合し、真空乾燥により溶媒を除去し、実施例 1 の硬化型組成物を作製した。

得られた実施例 1 の硬化型組成物 10  $\mu$ L を表 1 に記載の材質の試験片（底面 12.7 cm  $\times$  12.7 cm の角柱）に滴下し、もう 1 つの同じ形状及び同じ材質の試験片を貼り合わせた。貼り合わせ後、接着試験片で 2.586 kg の質量の物体を持ち上げることができるまでの時間をセットタイムとして記録した。評価結果を表 1 に示す。なお、セットタイムが短いほど、硬化速度に優れる。

[0086]（実施例 2 又は 3）

組成物 B 1 の代わりに、組成物 B 2 又は B 3 をそれぞれ使用した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 又は 3 の硬化型組成物をそれぞれ作製し、セットタイムをそれぞれ測定した。評価結果をまとめて表 1 に示す。

[0087]（比較例 1）

組成物 B 1 を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、セットタイムを測定した。しかしながら、1 時間経過後であっても、何ら硬化せず、2.586 kg の質量の物体を持ち上げることができなかった。

[0088] [表1]

試験片の材質	実施例 1	実施例 2	実施例 3
Cu	3 min	10 sec	3 min
Al	—	1 min	—
PMMA	—	1 min	—

[0089] 表 1 における「—」は、測定未実施であることを表し、PMMA はポリメチルメタクリレートを表す。

[0090] 表 1 に示すように、実施例 1 ~ 3 の硬化型組成物は、空気中の水分により硬化可能であり、又、硬化速度に優れる。

## [0091] (実施例4)

組成物B1を試験片(底面12.7cm×12.7cmの角柱)の被接着面に10 $\mu$ L塗布し、もう1つの試験片の被接着面にメチレンマロン酸ジエチル1mLを滴下後、両面を貼り合わせ硬化させた。貼り合わせ後、接着試験片で2.586kgの重量を持ち上げることができるまでの時間をセットタイムとして記録した。評価結果を表2に示す。

## [0092] (実施例5～7)

組成物B1の代わりに、組成物B2～B4をそれぞれ使用した以外は、実施例4と同様にして、実施例5～7の硬化型組成物をそれぞれ作製し、セットタイムをそれぞれ測定した。評価結果をまとめて表2に示す。

## [0093] (比較例2)

組成物B1を使用しなかった以外は、実施例4と同様にして、セットタイムを測定した。しかしながら、1時間経過後であっても、何ら硬化せず、2.586kgの質量の物体を持ち上げることができなかった。

## [0094] [表2]

試験片の材質	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
Cu	3 min	30 sec	2 min	10 sec
Al	5 min	1 min	—	—
PMMA	3 min	1.5 min	—	5 sec

[0095] 表2における「—」は、測定未実施であることを表し、PMMAはポリメチルメタクリレートを表す。

[0096] 表2に示すように、実施例4～7の2液硬化型組成物セットを使用した接着物の製造方法は、空気中の水分により硬化可能であり、又、硬化速度に優れる。

## [0097] (実施例8～11、並びに、比較例3及び4)

<組成物B5の調製>

表3に記載のルイス酸性化合物をアセトンに加え、完全溶解させ、実施例8～11、並びに、比較例3及び4の組成物B5をそれぞれ作製した。なお、ルイス酸性化合物がトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛(II)である場合は、濃度が0.15mmol/Lとなるように調製し、それ以外の場合は0.75mmol/Lとなるように調製した。

[0098] <硬化型組成物の調製及び評価>

表3に記載のメチレンマロネート化合物1mLに対し、組成物B5を、硬化型組成物において表3に記載のルイス酸性化合物の濃度(質量%)となるように混合し、真空乾燥により溶媒を除去し、実施例8～11、並びに、比較例3及び4の硬化型組成物をそれぞれ作製した。

得られた各硬化型組成物10μLを表3に記載の材質の試験片(底面12.7cm×12.7cmの角柱)に滴下し、もう1つの同じ形状及び同じ材質の試験片を貼り合わせた。貼り合わせ後、接着試験片で2.586kgの質量の物体を持ち上げることができるまでの時間をセットタイムとして記録した。評価結果を表3に示す。なお、セットタイムが短いほど、硬化速度に優れる。

[0099] [表3]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例3	比較例4
メチレンマロネート化合物		DEMM	DEMM	DEMM	DtBMM	DEMM	DEMM
ルイス酸性化合物	種類	Zn(OTf) <sub>2</sub>	Zn(acac) <sub>2</sub>	Fe(OTf) <sub>2</sub>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	Zn(OTf) <sub>2</sub>
	濃度(質量%)	0.5	0.05	0.05	0.05	2	0.0005
試験片の材質	Cu	1 min	2 min	2 min	5 min	不溶	>30 min
	Al	3 min	5 min	3 min	10 min		>30 min
	PMMA	2 min	3 min	3 min	5 min		>30 min

[0100] なお、表3におけるルイス酸性化合物の濃度は、硬化型組成物の全質量に対する濃度(質量%)を表す。

また、比較例3では、真空乾燥後に不溶物が析出し、試験不可であった。

比較例 4 では、ルイス酸性化合物の添加効果が見られなかった。

[0101] 表 3 に記載の略称は、以下の通りである。

D E M M : メチレンマロン酸ジエチル

D t B M M : メチレンマロン酸ジ- t -ブチル

Z n ( O T f ) <sub>2</sub> : トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛(II)

Z n ( a c a c ) <sub>2</sub> : 亜鉛(II)アセチルアセトナート

F e ( O T f ) <sub>2</sub> : トリフルオロメタンスルホン酸鉄(II)

[0102] 表 3 に示すように、実施例 8 ~ 1 1 の硬化型組成物は、空気中の水分により硬化可能であり、又、硬化速度に優れる。

[0103] (実施例 1 2 ~ 1 6、及び、比較例 5)

<組成物 B 6 の調製>

表 4 に記載のルイス酸性化合物をアセトンに加え、完全溶解させ、実施例 1 2 ~ 1 6、及び、比較例 5 の組成物 B 6 をそれぞれ作製した。なお、ルイス酸性化合物がトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛(II)である場合は、濃度が 0. 1 5 m m o l / L となるように調製し、それ以外の場合は 0. 7 5 m m o l / L となるように調製した。

[0104] <2 液硬化型組成物セットの評価>

組成物 B 6 を試験片 (底面 1 2. 7 c m × 1 2. 7 c m の角柱) の被接着面に、使用するメチレンマロネート化合物及びルイス酸性化合物の全質量 (アセトンを除くものとする。) に対するルイス酸性化合物の濃度が表 4 に記載の濃度 (質量%) となる量を塗布し、もう 1 つの試験片の被接着面に表 4 に記載のメチレンマロネート化合物 1 m L を滴下後、両面を貼り合わせ硬化させた。貼り合わせ後、接着試験片で 2. 5 8 6 k g の重量を持ち上げることが出来るまでの時間をセットタイムとして記録した。評価結果を表 4 に示す。

[0105]

[表4]

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例5
メチレンマロネート化合物		DEMM	DEMM	DEMM	DEMM	DtBMM	DEMM
ルイス酸性化合物	種類	Zn(OTf) <sub>2</sub>	Zn(acac) <sub>2</sub>	Ti(OBu) <sub>4</sub>	Fe(OTf) <sub>2</sub>	Zn(OTf) <sub>2</sub>	Zn(OTf) <sub>2</sub>
	濃度(質量%)	0.5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.0005
試験片の材質	Cu	1 min	30 sec	30 sec	1.5 min	5 min	>30 min
	Al	2 min	1 min	1 min	2 min	10 min	>30 min
	PMMA	2 min	1 min	1 min	2 min	10 min	>30 min

[0106] なお、表4におけるルイス酸性化合物の濃度は、使用するメチレンマロネート化合物及びルイス酸性化合物の全質量（アセトンを除くものとする。）に対するルイス酸性化合物の濃度を表す。

また、比較例5では、ルイス酸性化合物の添加効果が見られなかった。

[0107] 表4に記載の上述した以外の略称は、以下の通りである。

Ti(OBu)<sub>4</sub>：テトラブトキシチタン(IV)

[0108] 表4に示すように、実施例12～16の硬化型組成物は、空気中の水分により硬化可能であり、又、硬化速度に優れる。

[0109] 2019年9月10日に出願された日本国特許出願第2019-164834号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

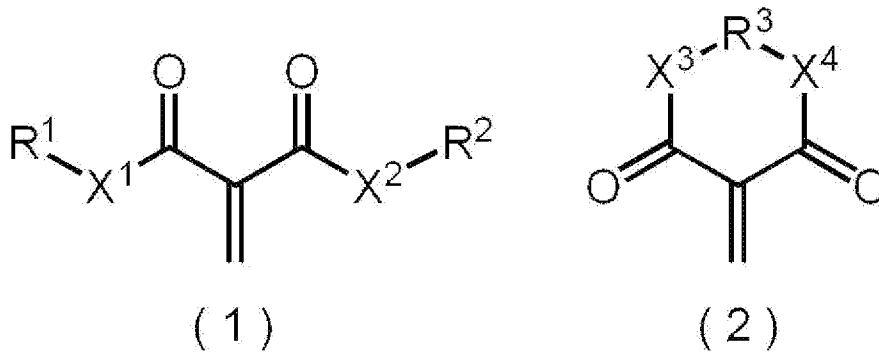
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

[請求項1] メチレンマロネート化合物と、  
ルイス酸性化合物とを含む、  
硬化型組成物。

[請求項2] 前記メチレンマロネート化合物が、下記式(1)又は式(2)で表される化合物である請求項1に記載の硬化型組成物。

[化1]



式(1)及び式(2)中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に、O、NR、又は、 $C(R)_2$ を表し、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^3$ は、アルキレン基、アリーレン基、又は、これらを2以上組み合わせた基を表す。

[請求項3] 前記ルイス酸性化合物が、金属カチオンを有するルイス酸性化合物を含む、請求項1又は請求項2に記載の硬化型組成物。

[請求項4] 前記ルイス酸性化合物が、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Yb^{3+}$ 、及び、 $Ti^{4+}$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属カチオンを有するルイス酸性化合物を含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の硬化型組成物。

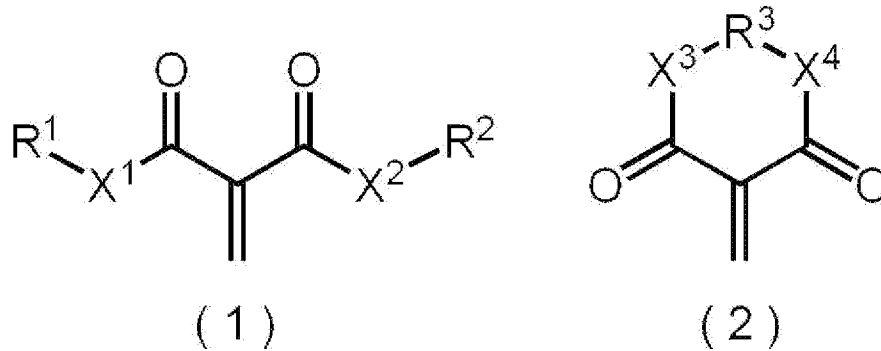
[請求項5] 前記ルイス酸性化合物が、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、tert-ブトキシドアニオン、アセチルアセトナートアニオン、塩化物イオン、及び、臭化物イオンよりなる群から選択される少なくとも1種の対アニオンを有するルイス酸性化合物を含む、請求項1～



請求項4のいずれか1項に記載の硬化型組成物。

- [請求項6] 前記ルイス酸性化合物の含有量が、前記メチレンマロネート化合物の含有量100質量部に対し、0.001質量部～1.0質量部である、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項7] 前記 $X^1$ ～ $X^4$ がそれぞれ独立に、O、又は、NRである、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項8] 前記 $X^1$ ～ $X^4$ が、Oである、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項9] 前記 $R^1$ 及び $R^2$ がそれぞれ独立に、アルキル基である、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項10] 前記 $R^3$ が、アルキレン基である、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項11] 前記式(1)で表される化合物を含む、請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項12] 請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の硬化型組成物を第1の被接着物の表面に付与する工程、及び、  
前記硬化性組成物が付与された前記第1の被接着物の表面と、第2の被接着物の表面とを接着する工程を含む  
接着物の製造方法。
- [請求項13] メチレンマロネート化合物を含む組成物Aと、  
ルイス酸性化合物を含む組成物Bとを含む  
2液型硬化型組成物セット。
- [請求項14] 前記メチレンマロネート化合物が、下記式(1)又は式(2)で表される化合物である請求項13に記載の2液型硬化型組成物セット。

[化2]



式(1)及び式(2)中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に、O、NR、又は、 $C(R)_2$ を表し、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $R^3$ は、アルキレン基、アリーレン基、又は、これらを2以上組み合わせた基を表す。

[請求項15]      ルイス酸性化合物を含む組成物Bを第1の被接着物の表面に付与する工程、

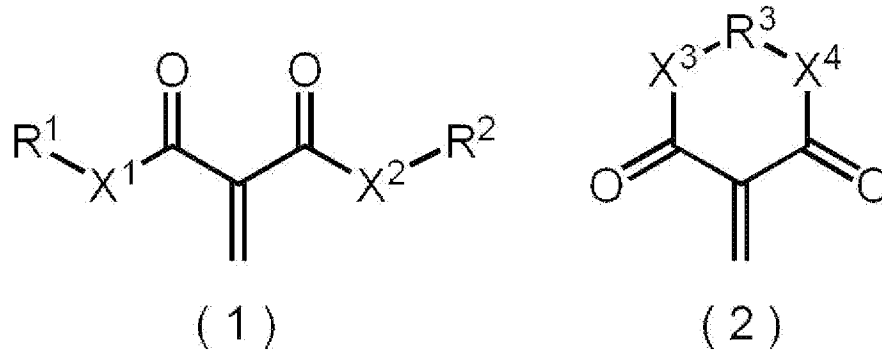
メチレンマロネート化合物を含む組成物Aを前記第1の被接着物の表面又は第2の被接着物の表面に付与する工程、及び、

前記組成物Bを付与した前記第1の被接着物の表面と、前記組成物Aを付与した前記第2の被接着物の表面とを接着するか、又は、前記組成物A及び組成物Bを付与した前記第1の被接着物の表面と、第2の被接着物の表面とを接着する工程を含む

接着物の製造方法。

[請求項16]      前記メチレンマロネート化合物が、下記式(1)又は式(2)で表される化合物である請求項15に記載の接着物の製造方法。

[化3]



式(1)及び式(2)中、X<sup>1</sup>~X<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、O、NR、又は、C(R)<sub>2</sub>を表し、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、アリール基を表し、R<sup>3</sup>は、アルキレン基、アリーレン基、又は、これらを2以上組み合わせた基を表す。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/034363

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C08F 22/14(2006.01)i; C09J 4/00(2006.01)i; C09J 5/00(2006.01)i; C09J 5/06(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i  
 FI: C08F22/14; C09J4/00; C09J11 /06; C09J5/00; C09J5/06  
 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)  
 C08F22/00-22/40; C09J

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 CAplus/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 P, A	US 2020/0190335 A1 (SIRRUS, INC.) 18 June 2020 (2020-06-18) claims, paragraphs [0044]-[0048], [0058], examples	1-5, 7-16 6
X A	WO 2018/022810 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 01 February 2018 (2018-02-01) claims, paragraphs [0008], [0029], examples	1, 2, 7-16 3-6
X A	JP 52-131529 A (TAKEDA PHARMACEUTICAL COMPANY LIMITED) 04 November 1977 (1977-11-04) claims, page 1, right column, line 20 to page 2, upper left column, line 3, page 2, upper left column, line 18 to upper right column, line 2, examples 4, 5	1-11 12-16
A	WO 2018/212330 A1 (NAMICS CORP.) 22 November 2018 (2018-11-22) claims	1-16
A	JP 2014-503474 A (BIOFORMIX INC.) 13 February 2014 (2014-02-13) claims	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20 November 2020 (20.11.2020)	Date of mailing of the international search report 01 December 2020 (01.12.2020)
--	---

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**  
Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/034363

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2020/0190335 A1	18 Jun. 2020	(Family: none)	
WO 2018/022810 A1	01 Feb. 2018	JP 2019-529593 A claims, paragraphs [0008], [0029], examples CN 109804025 A	
JP 52-131529 A	04 Nov. 1977	(Family: none)	
WO 2018/212330 A1	22 Nov. 2018	EP 3626751 A1 claims CN 110650980 A	
JP 2014-503474 A	13 Feb. 2014	KR 10-2020-0010345 A US 2013/0281580 A1 claims WO 2012/054616 A2 CN 103502198 A KR 10-2014-0020236 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 22/14(2006.01)i; C09J 4/00(2006.01)i; C09J 5/00(2006.01)i; C09J 5/06(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i FI: C08F22/14; C09J4/00; C09J11/06; C09J5/00; C09J5/06		
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）） C08F22/00-22/40; C09J 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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/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  P, A	US 2020/0190335 A1 (SIRRUS, INC.) 18.06.2020 (2020-06-18) 特許請求の範囲, [0044]-[0048], [0058], 実施例	1-5, 7-16  6
X  A	WO 2018/022810 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 01.02.2018 (2018-02-01) 請求の範囲, [0008], [0029], 実施例	1, 2, 7-16  3-6
X  A	JP 52-131529 A (武田薬品工業株式会社) 04.11.1977 (1977-11-04) 特許請求の範囲, 第1頁右欄第20行-第2頁左上欄第3行, 第2頁左上欄第18行-右上 欄第2行, 実施例4,5	1-11  12-16
A	WO 2018/212330 A1 (ナミックス株式会社) 22.11.2018 (2018-11-22) 請求の範囲	1-16
A	JP 2014-503474 A (バイオフォーミックス・インコーポレイテツド) 13.02.2014 (2014-02-13) 特許請求の範囲	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	
20.11.2020	01.12.2020	
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）  佐藤 のぞみ 4J 4513  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/JP2020/034363

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2020/0190335 A1	18.06.2020	(ファミリーなし)	
WO 2018/022810 A1	01.02.2018	JP 2019-529593 A 特許請求の範囲, [0008], [0029], 実施例 CN 109804025 A	
JP 52-131529 A	04.11.1977	(ファミリーなし)	
WO 2018/212330 A1	22.11.2018	EP 3626751 A1 特許請求の範囲 CN 110650980 A KR 10-2020-0010345 A	
JP 2014-503474 A	13.02.2014	US 2013/0281580 A1 特許請求の範囲 WO 2012/054616 A2 CN 103502198 A KR 10-2014-0020236 A	