

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7563100号
(P7563100)

(45)発行日 令和6年10月8日(2024.10.8)

(24)登録日 令和6年9月30日(2024.9.30)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 9 J	4/04 (2006.01)	C 0 9 J	4/04
C 0 9 J	5/00 (2006.01)	C 0 9 J	5/00
C 0 9 J	11/06 (2006.01)	C 0 9 J	11/06
C 0 9 J	11/08 (2006.01)	C 0 9 J	11/08
C 0 8 F	22/32 (2006.01)	C 0 8 F	22/32
請求項の数 20 (全24頁)			
(21)出願番号	特願2020-173325(P2020-173325)	(73)特許権者	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋一丁目14番1号
(22)出願日	令和2年10月14日(2020.10.14)	(74)代理人	110001519 弁理士法人太陽国際特許事務所
(65)公開番号	特開2022-64604(P2022-64604A)	(72)発明者	近藤 圭 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜 合成株式会社内
(43)公開日	令和4年4月26日(2022.4.26)	(72)発明者	一色 絵利香 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜 合成株式会社内
審査請求日	令和5年6月22日(2023.6.22)	(72)発明者	石▲崎▼ 謙一 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜 合成株式会社内
		(72)発明者	岡崎 栄一
		最終頁に続く	

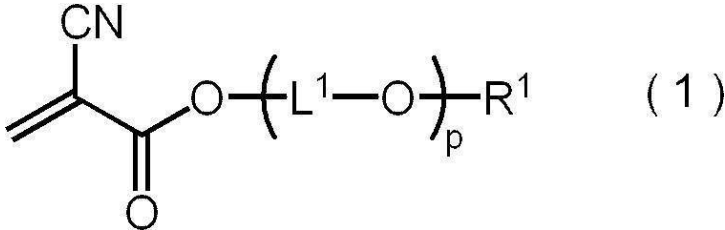
(54)【発明の名称】 仮固定用硬化性組成物、及び、仮固定方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硬化性組成物であって、
下記式（1）で表される2-シアノアクリレート化合物を含み、
前記硬化性組成物の硬化物の23℃における貯蔵弾性率が、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である
仮固定用硬化性組成物。

【化1】



式（1）中、 L^1 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数2～6の直鎖又は分岐アルキレン基を表し、 p は3又は4を表し、 R^1 は置換基を有してもよい、炭素数1～8の直鎖若しくは分岐アルキル基、アリール基、アルケニル基、又は、アルキニル基を表す。

【請求項2】

瞬間粘着剤である、請求項 1 に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 3】

前記仮固定用硬化性組成物の硬化物のガラス転移温度が、 60°C 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 4】

前記仮固定用硬化性組成物の硬化物のプローブタック試験におけるタック値が、 0.1 N/cm^2 以上 100 N/cm^2 以下である、請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 5】

前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の応力-ひずみ曲線における伸び率が、 350% 以上である、請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

10

【請求項 6】

JIS Z 0237 (2009) に準拠して測定されるガラスと易接着性ポリエチレンテレフタレート基材とを前記仮固定用硬化性組成物を硬化させて接着した接着物の 180° 引きはがし粘着力が、 5 N/25 mm 以上 100 N/25 mm 以下である、請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 7】

JIS Z 0237 (2009) に準拠して測定されるアルミニウム基材同士を前記仮固定用硬化性組成物を硬化させて接着した接着物の 180° 引きはがし粘着力が、 5 N/25 mm 以上 50 N/25 mm 以下である、請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

20

【請求項 8】

前記 L^1 がそれぞれ独立に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^2)\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^2)-$ であり、 R^2 が炭素数 1～6 のアルキル基である、請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 9】

前記 R^1 が、炭素数 1～6 の直鎖又は分岐アルキル基である、請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 10】

前記仮固定用硬化性組成物の 25°C における初期粘度が、 $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、 25°C $60\%\text{ RH}$ の環境下において、前記仮固定用硬化性組成物 0.1 g に対し 5 体積% トリエタノールアミンのアセトン溶液 $1\text{ }\mu\text{L}$ 添加した時から前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の貯蔵弾性率が $1.0\times 10^4\text{ Pa}$ 以上 $1.0\times 10^8\text{ Pa}$ 以下の範囲で略一定になるまでの時間が、 60 分以下である、請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

30

【請求項 11】

粘着付与剤、可塑剤、ゴム強化剤、抗酸化剤、及び、ポリマーよりなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を更に含む、請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 12】

半導体ウエハ仮固定用である、請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

40

【請求項 13】

建材仮固定用である、請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 14】

木材仮固定用である、請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 15】

光学部材仮固定用である、請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化

50

性組成物。

【請求項 16】

水晶振動子仮固定用である、請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 17】

皮革仮固定用である、請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 18】

布仮固定用である、請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 19】

紙仮固定用である、請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物。

【請求項 20】

少なくとも 2 つの部材間に請求項 1～請求項 19 のいずれか 1 項に記載の仮固定用硬化性組成物からなる層を形成する工程、

前記少なくとも 2 つの部材間に形成された前記層を硬化させて硬化物とし、前記硬化物により前記少なくとも 2 つの部材同士を仮固定する工程、及び、

前記少なくとも 2 つの部材を剥離する工程を含む

仮固定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、仮固定用硬化性組成物、及び、仮固定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

２－シアノアクリレート化合物を含有する硬化性組成物は、主成分である２－シアノアクリレート化合物が有する特異なアニオン重合性により、被着体表面に付着する僅かな水分等の微弱なアニオンによって重合を開始し、各種材料を短時間で強固に接合することができる。そのため、いわゆる、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。

【0003】

２－シアノアクリレート化合物を含有する硬化性組成物は、その硬化物が硬く、優れたせん断接着強さを有する反面、柔軟性に欠け、剥離強度が低い短所があった。また、硬い接着剤硬化物は感圧に対して変形せず、粘着性や剥離後の再接着性を示さない。そのため、一旦接着した被着体を位置合わせ等のために剥離、再接着することは困難である。

【0004】

従来の２－シアノアクリレート化合物、又は、２－シアノアクリレート化合物を含有する硬化性組成物としては、特許文献 1～5 に記載されたものが挙げられる。

特許文献 1 には、アルコキシアルキル基をエステル鎖として有する２－シアノアクリレート化合物を含む硬化性組成物が、柔軟な硬化物が得られるものとして記載されている。

【0005】

特許文献 2 には、重合性シアノアクリレートモノマーと、エラストマーと、揮発性液体と、を含み、前記シアノアクリレートモノマーが不揮発性部分の 0.1～65 重量%であり、エラストマー相中の前記エラストマーが不揮発性部分の少なくとも 35 重量%であり、前記揮発性液体が全組成物の少なくとも 40 重量%である、形状適合性コーティング組成物が記載されている。

【0006】

特許文献 3 には、エステル基としてハロゲン化アルコキシアルキルオキシカルボニル基を有する新規な２－シアノアクリレート化合物が記載されている。

10

20

30

40

50

【０００７】

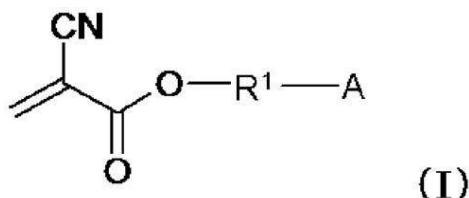
特許文献４には、２－シアノアクリレート及びフタル酸ジブチルからなる柔軟なシアノアクリレート系組成物が記載されている。

【０００８】

特許文献５には、（ａ）化学式（Ⅰ）の化合物から選ばれる少なくとも１つのシアノアクリレートモノマー

【０００９】

【化１】



10

【００１０】

【式中、 R^1 は１～１０個の炭素原子を含む二価の連結基であり、 A は C_5-C_{50} アリール基あるいは C_2-C_{50} ヘテロアリール基を表わす】；および（ｂ）少なくとも１つの（コ）ポリマーを含んでなる硬化性組成物が記載されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【００１１】

【文献】特公昭６１－１３７０２号公報

【文献】特表２０１４－５２８２８０号公報

【文献】特開８－２８３２２５号公報

【文献】特開８－４８９４５号公報

【文献】特表２０１５－５２３４２６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

30

しかしながら、特許文献１に記載された発明では、柔軟性に対する記述はあるが、はく離強度試験や粘着性能の評価は実施してない。

また、特許文献２では刺激臭や白化現象がないこと、硬化物の柔軟性に関しては述べられているが、剥離強度試験や粘着性に関する記述はない。

特許文献３では、硬化物の伸びや耐久性について述べられているが、剥離強度に関する記載はない。

特許文献４では、柔軟性や脆性についての記載があるだけで、粘着性に関する記述はない。

特許文献５に記載の技術では、硬化後の組成物は、粘着性を示さず、剥離強度及び再接着性に関する記載はない。

40

【００１３】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、得られる硬化物の粘着性に優れ、硬化した後において、容易に剥離又は除去することが可能な仮固定用硬化性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

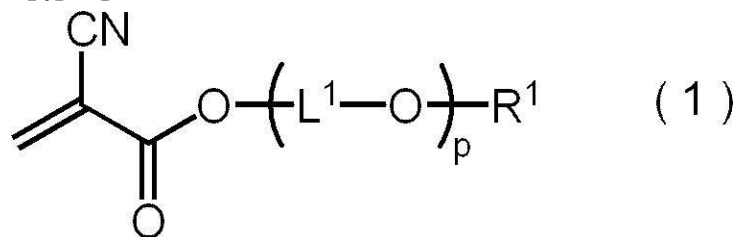
前記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<１> 硬化性組成物であって、下記式（１）で表される２－シアノアクリレート化合物を含み、前記硬化性組成物の硬化物の２３℃における貯蔵弾性率が、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である仮固定用硬化性組成物。

50

【0015】

【化2】



【0016】

式(1)中、 L^1 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数2～6の直鎖又は分岐アルキレン基を表し、 p は2～8の整数を表し、 R^1 は置換基を有してもよい、炭素数1～8の直鎖若しくは分岐アルキル基、アリール基、アルケニル基、又は、アルキニル基を表す。

【0017】

<2> 瞬間粘着剤である、<1>に記載の仮固定用硬化性組成物。

<3> 前記仮固定用硬化性組成物の硬化物のガラス転移温度が、60℃以下である<1>又は<2>に記載の仮固定用硬化性組成物。

<4> 前記仮固定用硬化性組成物の硬化物のプローブタック試験におけるタック値が、 0.1 N/cm^2 以上 100 N/cm^2 以下である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<5> 前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の応力-ひずみ曲線における伸び率が、350%以上である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<6> JIS Z 0237(2009)に準拠して測定されるガラスと易接着性ポリエチレンテレフタレート基材とを前記仮固定用硬化性組成物を硬化させて接着した接着物の180°引きはがし粘着力が、 5 N/25 mm 以上 100 N/25 mm 以下である、<1>～<5>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<7> JIS Z 0237(2009)に準拠して測定されるアルミニウム基材同士を前記仮固定用硬化性組成物を硬化させて接着した接着物の180°引きはがし粘着力が、 5 N/25 mm 以上 50 N/25 mm 以下である、<1>～<6>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<8> 前記 L^1 がそれぞれ独立に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^2)\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^2)-$ であり、 R^2 が炭素数1～6のアルキル基である、<1>～<7>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<9> 前記 p が、2～6の整数である、<1>～<8>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<10> 前記 R^1 が、炭素数1～6の直鎖又は分岐アルキル基である、<1>～<9>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<11> 前記仮固定用硬化性組成物の25℃における初期粘度が、 $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、25℃60%RHの環境下において、前記仮固定用硬化性組成物0.1gに対し5体積%トリエタノールアミンのアセトン溶液 $1 \mu\text{L}$ 添加した時から前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下の範囲で略一定になるまでの時間が、60分以下である、<1>～<10>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<12> 粘着付与剤、可塑剤、ゴム強化剤、抗酸化剤、及び、ポリマーよりなる群から選択される少なくとも1種の化合物を更に含む、<1>～<11>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<13> 半導体ウエハ仮固定用である、<1>～<12>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<14> 建材仮固定用である、<1>～<12>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化

10

20

30

40

50

性組成物。

<15> 木材仮固定用である、<1>～<12>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<16> 光学部材仮固定用である、<1>～<12>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<17> 水晶振動子仮固定用である、<1>～<12>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<18> 皮革仮固定用である、<1>～<12>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

<19> 布仮固定用である、<1>～<12>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物。

10

<20> 紙仮固定用である、<1>～<12>のいずれか1つの仮固定用硬化性組成物。

<21> 少なくとも2つの部材間に<1>～<20>のいずれか1つに記載の仮固定用硬化性組成物からなる層を形成する工程、前記少なくとも2つの部材間に形成された前記層を硬化させて硬化物とし、前記硬化物により前記少なくとも2つの部材同士を仮固定する工程、及び、前記少なくとも2つの部材を剥離する工程を含む仮固定方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、得られる硬化物の粘着性に優れ、硬化した後において、容易に剥離又は除去することが可能な仮固定用硬化性組成物を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例2～4、及び、比較例1の硬化性組成物の硬化物の応力－ひずみ曲線における伸び率を示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

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。

30

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。また、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、「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。

また、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。

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

【0021】

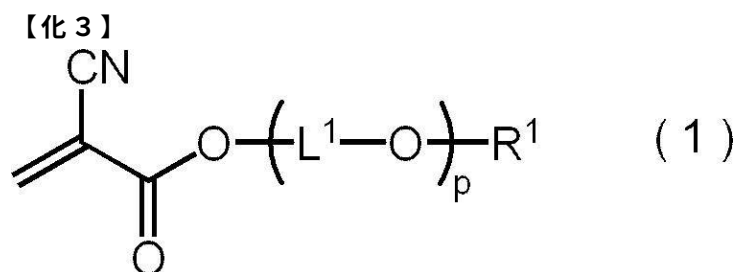
40

(仮固定用硬化性組成物)

本発明の仮固定用硬化性組成物（以下、単に「硬化性組成物」ともいう。）は、下記式(1)で表される2-シアノアクリレート化合物を含み、前記硬化性組成物の硬化物の23℃における貯蔵弾性率が、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である。

【0022】

50



【0023】

式（１）中、 L^1 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数２～６の直鎖又は分岐アルキレン基を表し、 p は２～８の整数を表し、 R^1 は置換基を有してもよい、炭素数１～８の直鎖若しくは分岐アルキル基、アリール基、アルケニル基、又は、アルキニル基を表す。

【0024】

本発明者らが鋭意検討した結果、前記構成をとることにより、得られる硬化物の粘着性に優れ、硬化した後において、容易に剥離又は除去することが可能な仮固定用硬化性組成物を提供できることを見出した。

これによる優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

２個～８個のアルキレンオキシ構造を有する前記式（１）で表される２－シアノアクリレート化合物を含み、かつ、前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の２３℃における貯蔵弾性率を上記範囲内とすることにより、硬化後であっても柔軟性を有し、得られる硬化物の表面における粘着力が適度であり、得られる硬化物の粘着性に優れ、硬化した後において、容易に剥離又は除去することが可能であると推定される。

【0025】

更に、本発明の仮固定用硬化性組成物は、２個～８個のアルキレンオキシ構造を有する前記式（１）で表される２－シアノアクリレート化合物を含み、かつ、前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の２３℃における貯蔵弾性率を上記範囲内とすることにより、粘着力が増加する速度（硬化速度）に優れ、かつ得られる硬化物の粘着性に優れるため、仮固定用瞬間粘着剤として好適に用いることができる。

【0026】

本発明における「仮固定」とは、少なくとも２つの部材を本発明の仮固定用硬化性組成物からなる硬化物により固定し、その後、剥離可能であることといい、実際に少なくとも２つの部材を剥離させてもよいし、剥離させなくともよい。

本発明の仮固定用硬化性組成物により固定（接着）する被接着材としては、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、また、形状も任意の形状であればよく、また、同じ材質であっても、異なる材質のものであってもよい。

本発明の仮固定用硬化性組成物は、例えば、以下のような被接着材（部材）を、同種同士又は異種同士で固定（接着）することができる。

被接着材としては、例えば、半導体ウエハ、チップ等の電子材料、レンズ、プリズム、偏光子、光ファイバ、光導波路等の光学材料、水晶振動子、圧電素子、建材、壁材、材木、木板、ベニヤ板、木工製品、ガラス窓、装飾品、センサ、研磨用定盤等の治具、教材、陶器、磁器、織布、不織布、紙、糸、繊維、インゴット、皮革製品等の各種部材が挙げられる。

また、被接着材の材質としては、特に制限はなく、金属、水晶等の鉱物、ガラス、セラミック、樹脂、低分子の有機化合物、木材、植物、皮革、コンクリート等の種々のものが挙げられる。

【0027】

本発明の仮固定用硬化性組成物は、空気中の水分により容易かつ迅速に硬化し、固定することができ、更に、例えば、機械的外力等により、容易に剥離することができるため、

仮固定及び剥離による被接着材への汚染を抑制することができ、前記被接着材の中でも、半導体ウエハ、光学材料、又は、水晶振動子の仮固定に特に好適に用いることができる。

また、本発明の仮固定用硬化性組成物は、空気中の水分により容易かつ迅速に硬化し、固定することができ、更に、容易に剥離することができるため、固定位置の再調整が容易であり、主に建築現場やDIYを行う家庭等で使用される、建材又は木材の仮固定に特に好適に用いることができる。

【0028】

＜硬化物の23℃における貯蔵弾性率＞

本発明の仮固定用硬化性組成物において、前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の23℃における貯蔵弾性率は、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下であり、得られる硬化物の粘着性の観点から、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であることがより好ましく、 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下であることが特に好ましい。

10

なお、本発明における「仮固定用硬化性組成物の硬化物」は、前述したように粘着性及び柔軟性を有する硬化物であれば、完全に硬化したものである必要はない。

また、本発明の仮固定用硬化性組成物の「硬化」とは、前記式(1)で表される2-シアノアクリレート化合物のアニオン重合が少なくとも一部進行し、初期の組成物よりも粘度が上昇することを意味する。

【0029】

＜硬化物のガラス転移温度＞

20

本発明の仮固定用硬化性組成物において、前記仮固定用硬化性組成物の硬化物のガラス転移温度(T_g)は、得られる硬化物の粘着性の観点から、60℃以下であることが好ましく、35℃以下であることがより好ましく、-20℃以上35℃以下であることが更に好ましく、-10℃以上10℃以下であることが特に好ましい。

【0030】

本発明の仮固定用硬化性組成物の硬化物の貯蔵弾性率及びガラス転移温度(T_g)は、以下の方法により測定するものとする。

仮固定用硬化性組成物を、トリエタノールアミンを塗布した下記動的粘弾性測定装置用の治具間に注入後、動的粘弾性測定装置(アントンパール社製、製品名「MCR301」)を用いて、周波数1Hz、温度25℃、厚み300 μm の条件下、貯蔵弾性率を測定する。なお、貯蔵弾性率の変化がなくなったことを確認したものを硬化物とする。前記硬化物を用い、周波数1Hz、昇温速度2℃/分で-50℃~100℃の範囲でずりによる貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')、損失正接($\tan \delta = E''/E'$)を測定する。

30

なお、本発明において、「貯蔵弾性率の変化がなくなったこと」は、1分あたりの貯蔵弾性率変化率が、25℃における最終的な貯蔵弾性率の1%以下になったこととする。

また、前記硬化性組成物の硬化物のガラス転移温度(T_g)は、損失正接($\tan \delta$)のピーク温度を評価指標とし、求める。貯蔵弾性率は、23℃における値を用いる。

【0031】

＜硬化物のプローブタック試験におけるタック値＞

40

本発明の仮固定用硬化性組成物において、前記仮固定用硬化性組成物の硬化物のプローブタック試験におけるタック値は、得られる硬化物の粘着性の観点から、0.1N/cm²以上100N/cm²以下であることが好ましく、1N/cm²以上100N/cm²以下であることがより好ましく、10N/cm²以上100N/cm²以下であることが更に好ましく、50N/cm²以上100N/cm²以下であることが特に好ましい。

【0032】

本発明の仮固定用硬化性組成物の硬化物のプローブタック試験におけるタック値は、以下の方法により測定するものとする。

抜き枠のある、厚さ38 μm のスペーサー(離型ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東洋紡フィルムソリューション(株)製、製品名「ピューレックスA31」))を、厚さ125 μm の易接着PETフィルム(東レ(株)製、製品名「ルミラー12

50

5 U 3 4」) 上に乗せ、スペーサー枠内に前記仮固定用硬化性組成物を滴下した。その上に、トリエタノールアミンを塗布した、別の離型 P E T フィルムを被せて貼り合わせ、室温 (25℃、以下同様) で 24 時間静置し、完全に硬化させる。硬化後、幅 15 mm、長さ 15 mm に切断し、離型 P E T フィルムを剥離して、試験片とする。この試験片について、A S T M D 2 9 7 9 : 2 0 1 6 (一部準拠)、日本薬局方 6 . 1 2 . (3 . 4 .) : 第十七改正「プローブタック試験法」に準拠し、プローブタック試験機 (テスター産業 (株) 製、製品名「T E - 6 0 0 2」) を用いて測定し、タック値 (単位: N / c m²) を算出する。

【0033】

<硬化物の応力-ひずみ曲線における伸び率>

10

本発明の仮固定用硬化性組成物において、前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の応力-ひずみ曲線における伸び率は、得られる硬化物の粘着性及び柔軟性の観点から、350%以上であることが好ましく、500%以上であることがより好ましく、750%以上であることが更に好ましく、900%以上であることが特に好ましい。また、上限値は、10,000%以下であることが好ましい。

【0034】

本発明の仮固定用硬化性組成物の硬化物の応力-ひずみ曲線における伸び率は、以下の方法により測定するものとする。

仮固定用硬化性組成物 1 g に、トリエタノールアミンを 1 μ L 添加し攪拌した後、離型 P E T フィルム (東洋紡フィルムソリューション (株) 製、製品名「ピューレックス A 3 1」) に置いた、厚さ 1 mm のシリコンゴムの型枠内に流し込む。上に離型フィルムを被せてガラス板で挟み込んで室温で 24 時間静置し、完全に硬化させる。硬化後、型枠及び離型フィルムを取り除いて、幅 5 mm、長さ 50 mm、厚さ 1 mm の硬化物を作製した。引張試験機 ((株) 東洋精機製作所製、製品名「ストログラフ V 2 0 - C」) を用いて、この硬化物の応力-ひずみ曲線を測定し、伸び率を算出する。

20

【0035】

<接着物の 180°引きはがし粘着力>

本発明の仮固定用硬化性組成物の J I S Z 0 2 3 7 (2009) に準拠して測定されるガラスと易接着性ポリエチレンテレフタレート (P E T) 基材とを前記硬化性組成物を硬化させて接着した接着物の 180°引きはがし粘着力は、以下の方法により測定するものとする。

30

本発明の仮固定用硬化性組成物において、J I S Z 0 2 3 7 (2009) に準拠して測定されるガラスと易接着性 P E T 基材とを前記仮固定用硬化性組成物を硬化させて接着した接着物の 180°引きはがし粘着力は、得られる硬化物の粘着性及び柔軟性の観点から、5 N / 25 mm 以上 100 N / 25 mm 以下であることが好ましく、10 N / 25 mm 以上 50 N / 25 mm 以上であることがより好ましく、10 N / 25 mm 以上 35 N / 25 mm 以下であることが更に好ましく、10 N / 25 mm 以上 25 N / 25 mm 以下であることが特に好ましい。

また、本発明の仮固定用硬化性組成物において、J I S Z 0 2 3 7 (2009) に準拠して測定されるアルミニウム基材同士を前記仮固定用硬化性組成物を硬化させて接着した接着物の 180°引きはがし粘着力は、得られる硬化物の粘着性及び柔軟性の観点から、5 N / 25 mm 以上 50 N / 25 mm 以下であることが好ましく、5 N / 25 mm 以上 35 N / 25 mm 以上であることがより好ましく、5 N / 25 mm 以上 25 N / 25 mm 以下であることが特に好ましい。

40

【0036】

本発明における「易接着性」とは、硬化性組成物により接着しやすく、かつ、接着した後には、剥がれが生じにくい性質を意味する。

【0037】

ーガラスと易接着性 P E T 基材との接着物の作製ー

幅 25 mm、長さ 150 mm の抜き枠のある、厚さ 38 μ m のスペーサー (離型 P E T

50

フィルム（東洋紡フィルムソリューション（株）製、製品名「ピューレックスA31」）を厚さ1mmのガラス板（AGCファブリテック（株）製、製品名「FL11AK」）に乗せ、スペーサー枠内のガラス上に、得られた硬化性組成物を滴下する。その上に、トリエタノールアミンを塗布した、厚さ125 μ mの易接着性PETフィルム（東レ（株）製、製品名「ルミラー125U34」）を被せて貼り合わせ、室温で24時間静置し、完全に硬化させる。硬化後、スペーサーを取り除き、厚さ38 μ m、幅25mm、長さ150mmの接着剤層を有する、片面がガラス基材、もう片面が易接着PET基材である試験片を作製する。

【0038】

－アルミニウム基材同士の接着物の作製－

幅90mm、長さ150mmの抜き枠のある、厚さ38 μ mのスペーサー（離型PETフィルム（東洋紡フィルムソリューション（株）製、製品名「ピューレックスA31」）を、厚さ0.1mmのアルミニウム板（JIS A6061Pに規定された材質）に乗せ、スペーサー枠内のアルミニウム板上に、前記接着剤組成物を滴下する。その上に、トリエタノールアミンを塗布した、厚さ1mmのアルミニウム板を被せて貼り合わせ、室温で24時間静置し、完全に硬化させる。硬化後、スペーサーを取り除き、幅25mmに切断し、厚さ38 μ m、幅25mm、長さ150mmの接着剤層を有する、両面がアルミニウム基材である試験片を作製する。

【0039】

－剥離強度測定－

前記条件で作製した試験片について、片側の基材（ガラスと易接着PET基材との接着物の場合は易接着PET基材）の端を、アルミニウム基材同士は50mm/分の速度で、ガラスと易接着性PET基材は100mm/分の速度で、180°の剥離方向へ剥離し、その時の被着体に対する粘着力（抵抗力）（単位：N/25mm）を測定する。

【0040】

<硬化性組成物の粘度>

本発明の仮固定用硬化性組成物の25℃における粘度は、塗布性、及び、得られる硬化物の粘着性の観点から、300Pa・s以下であることが好ましく、100Pa・s以下であることがより好ましく、50Pa・s以下であることが更に好ましく、10Pa・s以上で50Pa・s以下であることが特に好ましい。

本発明の仮固定用硬化性組成物の粘度は、（株）トキメック製E型粘度計を用い、25℃、100rpmの条件下にて測定するものとする。

【0041】

<硬化時間>

本発明の仮固定用硬化性組成物において、25℃60%RHの環境下において、前記仮固定用硬化性組成物0.1gに対し5体積%トリエタノールアミンのアセトン溶液1 μ L添加した時から前記仮固定用硬化性組成物の硬化物の貯蔵弾性率が 1.0×10^4 Pa以上 1.0×10^8 Pa以下の範囲で略一定になるまでの時間は、塗布性、及び、得られる硬化物の粘着性の観点から、60分以下であることが好ましく、30分以下であることがより好ましく、20分以下であることが更に好ましく、10分以下であることが特に好ましい。

なお、前記硬化物の貯蔵弾性率が略一定になるまでとは、1分あたりの貯蔵弾性率変化率が、25℃における最終的な貯蔵弾性率の1%以下になることとする。

また、硬化物の貯蔵弾性率の測定方法は、前述した通りである。

【0042】

<式（1）で表される2-シアノアクリレート化合物>

本発明の仮固定用硬化性組成物は、前記式（1）で表される2-シアノアクリレート化合物を含む。

式（1）における L^1 が有していてもよい置換基としては、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカ

10

20

30

40

50

ルボニル基、アシル基、アシルオキシ基が挙げられる。

式(1)における L^1 はそれぞれ独立に、得られる硬化物の粘着性の観点から、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(R^2)CH_2-$ 又は $-CH_2CH(R^2)-$ であることが好ましく、 $-CH(R^2)CH_2-$ 又は $-CH_2CH(R^2)-$ であることがより好ましい。

前記 R^2 は、炭素数1～6のアルキル基を表し、得られる硬化物の粘着性の観点から、炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

また、式(1)における全ての R^2 は、同じ基であることが好ましい。

また、式(1)における L^1 として具体的には、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、2,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基、2,3-ブチレン基、2,4-ブチレン基、3,4-ブチレン基、1,2-ペンチレン基、1,3-ペンチレン基、1,4-ペンチレン基、2,3-ペンチレン基、2,4-ペンチレン基、2,5-ペンチレン基、3,4-ペンチレン基、3,5-ペンチレン基、4,5-ペンチレン基等が挙げられる。

中でも、得られる硬化物の粘着性の観点から、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、2,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基、2,3-ブチレン基、2,4-ブチレン基又は3,4-ブチレン基であることが好ましく、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、2,3-プロピレン基又は1,2-ブチレン基であることがより好ましく、1,2-プロピレン基又は2,3-プロピレン基であることが特に好ましい。

【0043】

式(1)における R^1 が有していてもよい置換基は、 L^1 が有していてもよい置換基と同様である。

式(1)における R^1 としては、得られる硬化物の粘着性の観点から、炭素数1～8の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～8の直鎖若しくは分岐アルケニル基、又は、炭素数2～8のアルキニル基であることが好ましく、炭素数1～8の直鎖又は分岐アルキル基であることがより好ましく、炭素数1～6の直鎖又は分岐アルキル基であることがより好ましく、炭素数1～4の直鎖又は分岐アルキル基であることが特に好ましい。また、前記アルキル基は、直鎖アルキル基であることが好ましい。

式(1)における R^1 として具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1-オクチル基、2-オクチル基、アリル基、フェニル基、ベンジル基が挙げられる。

中でも、得られる硬化物の粘着性の観点から、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、又は、 n -ヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又は、 n -ブチル基であることがより好ましい。

【0044】

式(1)における p は、得られる硬化物の粘着性の観点から、2～6の整数であることが好ましく、2～4の整数であることがより好ましく、3又は4であることが更に好ましく、3であることが特に好ましい。また、 p は、得られる硬化物の粘着性及び柔軟性の観点から、3以上であることが好ましい。

【0045】

前記式(1)で表される2-シアノアクリレート化合物として、具体的には例えば、2-シアノアクリル酸の2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-プロピルオキシエトキシ)エチル、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、2-(2-ペンチルオキシエトキシ)エチル、2-(2-ヘキシルオキシエトキシ)エチル、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エチル、2-[2-(2-プロピルオキシエトキシ)エトキシ]エチル、2-[2-(2-ブチルオキシエトキシ)エトキシ]エチル、2-[2-(2-ペンチルオキシエトキシ)エトキシ]エチル、2-[2-(2-ヘキシルオキシエトキシ)エトキシ]エチル、1-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)プロピル-2

ーイル、1- (2-メトキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-2-イル、2- (2-メ
 トキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-1-イル、2- (2-メトキシ-1-メチルエ
 トキシ) プロピル-2-イル、1- (2-エトキシ-1-メチルエトキシ) プロピル-2
 -イル、1- (2-エトキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-2-イル、2- (2-エ
 トキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-1-イル、2- (2-エトキシ-1-メチルエ
 トキシ) プロピル-2-イル、1- (2-プロポキシ-1-メチルエトキシ) プロピル-
 2-イル、1- (2-プロポキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-2-イル、2- (2-
 プロポキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-1-イル、2- (2-プロポキシ-1-
 メチルエトキシ) プロピル-2-イル、1- (2-ブトキシ-1-メチルエトキシ) プロ
 ピル-2-イル、1- (2-ブトキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-2-イル、2-
 (2-ブトキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-1-イル、2- (2-ブトキシ-1-
 メチルエトキシ) プロピル-2-イル、1- (2-ヘキシルオキシ-1-メチルエトキシ
) プロピル-2-イル、1- (2-ヘキシルオキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-2
 -イル、2- (2-ヘキシルオキシ-2-メチルエトキシ) プロピル-1-イル、2- (2-
 ヘキシルオキシ-1-メチルエトキシ) プロピル-2-イル、

【0046】

1- [2- (2-メトキシ-1-メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] プロピル-
 2-イル、1- [2- (2-メトキシ-2-メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] プ
 ロピル-2-イル、1- [2- (2-メトキシ-1-メチルエトキシ) -2-メチルエト
 キシ] プロピル-2-イル、1- [2- (2-メトキシ-2-メチルエトキシ) -2-メ
 チルエトキシ] プロピル-2-イル、2- [2- (2-メトキシ-1-メチルエトキシ)
 -1-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-メトキシ-2-メチルエ
 トキシ) -1-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-メトキシ-1-
 メチルエトキシ) -2-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-メトキ
 シ-2-メチルエトキシ) -2-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、1- [2- (2-
 エトキシ-1-メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] プロピル-2-イル、1- [2-
 (2-エトキシ-2-メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] プロピル-2-イル、
 1- [2- (2-エトキシ-1-メチルエトキシ) -2-メチルエトキシ] プロピル-
 2-イル、1- [2- (2-エトキシ-2-メチルエトキシ) -2-メチルエトキシ] プ
 ロピル-2-イル、2- [2- (2-エトキシ-1-メチルエトキシ) -1-メチルエト
 キシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-エトキシ-2-メチルエトキシ) -1-メ
 チルエトキシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-エトキシ-1-メチルエトキシ)
 -2-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-エトキシ-2-メチルエ
 トキシ) -2-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、1- [2- (2-プロポキシ-1-
 メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] プロピル-2-イル、1- [2- (2-プロ
 ポキシ-2-メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] プロピル-2-イル、1- [2-
 (2-プロポキシ-1-メチルエトキシ) -2-メチルエトキシ] プロピル-2-イル、
 1- [2- (2-プロポキシ-2-メチルエトキシ) -2-メチルエトキシ] プロピル-
 2-イル、2- [2- (2-プロポキシ-1-メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ]
 プロピル-1-イル、2- [2- (2-プロポキシ-2-メチルエトキシ) -1-メチル
 エトキシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-プロポキシ-1-メチルエトキシ) -
 2-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-プロポキシ-2-メチルエ
 トキシ) -2-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、

【0047】

1- [2- (2-ブトキシ-1-メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] プロピル-
 2-イル、1- [2- (2-ブトキシ-2-メチルエトキシ) -1-メチルエトキシ] プ
 ロピル-2-イル、1- [2- (2-ブトキシ-1-メチルエトキシ) -2-メチルエト
 キシ] プロピル-2-イル、1- [2- (2-ブトキシ-2-メチルエトキシ) -2-メ
 チルエトキシ] プロピル-2-イル、2- [2- (2-ブトキシ-1-メチルエトキシ)
 -1-メチルエトキシ] プロピル-1-イル、2- [2- (2-ブトキシ-2-メチルエ

10

20

30

40

50

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、カブ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－シアノアクリレート化合物との相溶性がよく、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。

10

【００５２】

ゴム強化剤としては、公知のゴム強化剤を用いることができる、中でも、エチレンアクリル酸エラストマーが好ましく挙げられる。エチレンアクリル酸エラストマーとしては、例えば、Dupont社製VAMACエラストマーを用いることができる。

ゴム強化剤は、硬化性組成物の全質量に対し、１．５質量％～２０質量％であることが好ましく、５質量％～１５質量％であることがより好ましく、８質量％～１０質量％であることが特に好ましい。

【００５３】

抗酸化剤として、公知の抗酸化剤を用いることができ、中でも、ヒンダードフェノール化合物が好ましく挙げられる。

20

【００５４】

ポリマーとしては、ホモポリマー（単独重合体）であっても、コポリマー（共重合体）であってもよいが、コポリマーが好ましく挙げられる。

ポリマーとして具体的には、ポリ（メタ）アクリレート、ポリビニルエーテル、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリクロロブレン、ブタジエンアクリロニトリルポリマー、熱可塑性エラストマー、スチレン－イソブレン、スチレンイソブレン－スチレンブロックコポリマー、エチレン－プロピレン－ジエンポリマー、スチレン－ブタジエンポリマー、ポリ－ α －オレフィン、シリコン、エチレン含有コポリマー、エチレンビニルアセテート、及び、それらの組み合わせよりなる群から選択されるポリマーが挙げられる。中でも、ポリ（メタ）アクリレート、又は、エチレンビニルアセテート共重合体であることが好ましい。

30

【００５５】

安定剤としては、（１）二酸化硫黄及びメタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、三弗化ホウ素メタノール、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 、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。これらの安定剤は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００５６】

硬化促進剤は、２－シアノアクリレート系硬化性組成物のアニオン重合を促進するものであれば、いずれも使用することができる。硬化促進剤としては、例えば、ポリエーテル化合物、カリックスアレン類、チアカリックスアレン類、ピロガロールアレン類、及びオニウム塩等が挙げられる。これらの硬化促進剤は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

40

【００５７】

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、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、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

50

種以上を併用してもよい。

【0058】

硬化性組成物に配合してもよい粒子は、硬化性組成物を使用した際の接着剤層の厚さを調整するためのものである。

前記粒子の平均粒子径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ $200\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ ～ $200\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ ～ $150\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

粒子の材質は、使用する２－シアノアクリレート化合物に不溶であり、重合等の変質を引き起こさないものであれば特に限定されない。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド等の熱可塑性樹脂；不飽和ポリエステル、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン－スチレン共重合体、ジビニルベンゼン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の架橋樹脂；球状シリカ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等の無機化合物；シリコン化合物；有機ポリマー骨格とポリシロキサン骨格を含んでなる有機無機複合粒子等が挙げられる。

また、粒子の含有量は特に限定されないが、２－シアノアクリレート化合物の含有量を100質量部とした場合に、0.1質量部～10質量部であることが好ましく、1質量部～5質量部であることがより好ましく、1質量部～3質量部であることが更に好ましい。前記0.1質量部～10質量部の範囲であると、硬化速度や接着強さに与える影響を少なくすることができる。

本発明における粒子の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置によって測定した体積基準の平均値である。

【0059】

本発明の仮固定用硬化性組成物は、特に制限はなく、種々の用途に用いることができる。

中でも、本発明の仮固定用硬化性組成物は、接着した箇所の仮固定用硬化性組成物又は不要な箇所に付着し硬化した硬化性組成物を、機械的外力、又は、水により簡便に剥離又は除去することが挙げられる。例えば、教材用硬化性組成物として好適に用いることができる。本発明の仮固定用硬化性組成物が硬化した硬化物は、例えば、常温（ 15°C ～ 25°C ）からぬるま湯程度の温度（ 30°C ～ 45°C ）範囲の水に浸漬等することにより、剥離又は除去することが可能であるため、例えば、本発明の仮固定用硬化性組成物が手指などの不要な箇所に付着し硬化しても、水により容易に剥離又は除去することができる。また、常温からぬるま湯程度の温度範囲の水により、剥離又は除去することが可能であるため、工業的用途の仮固定に用いた場合には、剥離に必要な熱量を低減することができ、コストを削減することができる。

ここで、工業的用途の仮固定としては、例えば、半導体ウェハ等の各種電子材料、光学材料等と、研磨用定盤等の各種治具との仮固定等が挙げられる。

また、本発明の仮固定用硬化性組成物により接着する被着材としては、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、また、同じ材質であっても、異なる材質のものであってもよい。また、本発明の硬化性組成物は、固体状の任意の形状のものを接着することができる。

【0060】

<仮固定用硬化性組成物の硬化方法>

本発明の仮固定用硬化性組成物の硬化方法は、２－シアノアクリレ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。また、硬化速度の観点からは、光により硬化させることが好ましい。

本発明の仮固定用硬化性組成物を光により硬化させる場合は、光重合開始剤を配合し、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】

(仮固定方法)

本発明の仮固定用硬化性組成物は、仮固定方法にも好適に用いることができる。

即ち、本発明の仮固定方法は、

少なくとも2つの部材間に本発明の仮固定用硬化性組成物からなる層を形成する工程（以下、「層形成工程」ともいう。）、及び、

前記少なくとも2つの部材間に形成された前記層を硬化させて硬化物とし、前記硬化物により前記少なくとも2つの部材同士を仮固定する工程（以下、「仮固定工程」ともいう。）を含むことが好ましく、

前記少なくとも2つの部材を剥離する工程（以下、「剥離工程」ともいう。）を更に含むことがより好ましい。

また、本発明の仮固定方法は、前記仮接着固定と前記分離工程との間に、仮接着した前記部材を所望の形状に加工する工程（以下、「加工工程」という。）を有していてもよい。

また、本発明の仮固定方法は、本発明の仮固定用硬化性組成物を作製する工程（以下、「硬化性組成物作製工程」ともいう。）を含んでいてもよい。

以下、本発明の仮固定方法が有する各工程について説明する。

【0062】

硬化性組成物作製工程は、2-シアノアクリレート化合物と、水溶性化合物とを混合し、本発明に係る仮固定用硬化性組成物を作製する工程であることが好ましい。

本工程に用いることができる2-シアノアクリレート化合物及び水溶性化合物については前記したとおりである。

本工程において、2-シアノアクリレートと水溶性化合物とを混合、攪拌し、均一液を得ることで、仮固定用硬化性組成物を作製することができる。2-シアノアクリレートと水溶性化合物とを混合する方法は特に限定されないが、室温から60℃以下の温度で、混合液を放置するか、攪拌機等を使って混合することによって作製することができる。

【0063】

層形成工程は、少なくとも2つの部材間に本発明の仮固定用硬化性組成物からなる層を形成する工程である。

層形成工程は、例えば、仮固定する部材の一方又は複数の部材の被着面に仮固定用硬化性組成物を塗布し、該塗布した箇所に他の部材を重ねる工程とすることができる。本形態において、塗布するためには、使用する部材の形状に合わせて、ディスペンサー、コーター、ロール、はけ、へら、スプレー、塗布治具等を用いてもよい。あるいは、予め積層した被接着材を仮固定用硬化性組成物に浸し、被着体の隙間に硬化性組成物を浸み込ませる方法もあげられる。使用する部材としては、仮固定用硬化性組成物及び常温から60℃程度の温度の水で変質しないものであることが好ましく、上述した被接着材を好適に用いることができる。

【0064】

仮固定工程は、前記少なくとも2つの部材間に形成された前記層を硬化させて硬化物とし、前記硬化物により前記少なくとも2つの部材同士を仮固定する工程である。

前記仮固定用硬化性組成物は、僅かな湿気で瞬間的に硬化可能であるため、特別な装置や特殊な条件を設ける必要なく硬化物を得ることができる。硬化反応を促進するために、仮固定する部材に影響がない範囲、例えば40℃から60℃程度に加熱して硬化を行っても良い。

【0065】

剥離工程は、前記少なくとも2つの部材を剥離する工程である。

前記仮固定用硬化性組成物の硬化物は、適度な粘着性を有するため、前記部材同士を十分固定できるだけでなく、例えば、前記部材の少なくとも一方に機械的な外力を加えたり、超音波を照射したり、前記硬化物と水を含む組成物とを接触させたりすることにより、容易に分離することができる。

剥離工程においては、例えば、仮固定された部材に機械的な外力を加える方法、超音波を照射する方法、前記硬化物と水を含む組成物とを接触させる方法、及び、これらを組み

10

20

30

40

50

合わせる方法等が挙げられる。

水を含む組成物に硬化物を接触させる方法としては、前記硬化物を、水を含む組成物に浸漬する、流水に曝す、仮固定された部材に水を含む組成物を噴霧する方法などが挙げられる。処理時間は、水を含む組成物の接触方法や加熱温度にもよるが、例えば、10秒～12時間の範囲であることが好ましく、10秒～30分の範囲であることがより好ましい。また、仮固定された部材と常温から60℃程度の温度の水とが接触する時、仮固定された部材に機械的な外力を加えたり、超音波を照射したりして、分離を促進することも好ましい。

【0066】

加工工程は、前記仮固定工程と前記剥離工程との間に、仮固定した前記少なくとも2つの部材を所望の形状に加工する工程である。加工工程において、所望の形状に切断、研削、研磨、エッチング等の加工を施しても良い。

【実施例】

【0067】

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。また、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。

【0068】

（実施例1～4、及び、比較例1）

表1又は表2に記載の2-シアノアクリレート化合物を硬化性組成物とした。

得られた硬化性組成物を用い、以下の物性値測定、及び、評価を行った。評価結果を表1又は表2に示す。

【0069】

<硬化物のガラス転移温度及び貯蔵弾性率の測定>

硬化性組成物の硬化物のガラス転移温度（ T_g ）及び貯蔵弾性率を以下の方法により測定した。

硬化性組成物を、トリエタノールアミンを塗布した下記動的粘弾性測定装置用の治具間に注入後、動的粘弾性測定装置（アントンパール社製、製品名「MCR301」）を用いて、周波数1Hz、温度25℃、厚み300 μ mの条件下、貯蔵弾性率を測定した。なお、貯蔵弾性率の変化がなくなったことを確認したものを硬化物とした。前記硬化物を用い、周波数1Hz、昇温速度2℃/分で-50℃～100℃の範囲でずりによる貯蔵弾性率（ E' ）、損失弾性率（ E'' ）、損失正接（ $\tan \delta = E''/E'$ ）を測定した。ガラス転移温度（ T_g ）は、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピーク温度を評価指標とし、求めた。貯蔵弾性率は、23℃における値を用いた。

【0070】

<硬化物のプローブタック試験におけるタック値の測定>

抜き枠のある、厚さ38 μ mのスペーサー（離型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡フィルムソリューション（株）製、製品名「ピューレックスA31」）を、厚さ125 μ mの易接着PETフィルム（東レ（株）製、製品名「ルミラー125U34」）上に乗せ、スペーサー枠内に前記接着剤組成物を滴下した。その上に、トリエタノールアミンを塗布した、別の離型PETフィルムを被せて張り合わせ、室温（25℃、以下同様）で24時間静置し、完全に硬化させた。硬化後、幅15mm、長さ15mmに切断し、離型PETフィルムを剥離して、試験片とした。この試験片について、ASTM D2979：2016（一部準拠）、日本薬局方 6.12.（3.4.）：第十七改正「プローブタック試験法」に準拠し、プローブタック試験機（テスター産業（株）製、製品名「TE-6002」）を用いて測定し、タック値（単位：N/cm²）を算出した。

【0071】

<硬化物の応力-ひずみ曲線における伸び率の測定>

硬化性組成物1gに、トリエタノールアミンを1 μ L添加し攪拌した後、離型PETフ

10

20

30

40

50

フィルム（東洋紡フィルムソリューション（株）製、製品名「ピューレックスA31」）に置いた、厚さ1mmのシリコンゴムの型枠内に流し込んだ。上に離型フィルムを被せてガラス板で挟み込んで室温で24時間静置し、完全に硬化させた。硬化後、型枠及び離型フィルムを取り除いて、幅5mm、長さ50mm、厚さ1mmの硬化物を作製した。引張試験機（（株）東洋精機製作所製、製品名「ストログラフV20-C」）を用いて、この硬化物の応力-ひずみ曲線を測定し、伸び率を算出した。

【0072】

＜硬化性組成物の粘度＞

（株）トキメック製E型粘度計を用い、25℃、100rpmの条件下にて測定した。

【0073】

＜接着物の180°剥離強度試験＞

－ガラスと易接着PET基材との接着物の作製－

幅25mm、長さ150mmの抜き枠のある、厚さ38μmのスペーサー（離型PETフィルム（東洋紡フィルムソリューション（株）製、製品名「ピューレックスA31」）を厚さ1mmのガラス板（AGCファブリテック（株）製、製品名「FL11AK」）に乗せ、スペーサー枠内のガラス上に、得られた硬化性組成物を滴下した。その上に、トリエタノールアミンを塗布した、厚さ125μmの易接着PETフィルム（東レ（株）製、製品名「ルミラー125U34」）を被せて貼り合わせ、室温で24時間静置し、完全に硬化させた。硬化後、スペーサーを取り除き、厚さ38μm、幅25mm、長さ150mmの接着剤層を有する、片面がガラス基材、もう片面が易接着PET基材である試験片を作製した。

【0074】

－アルミニウム基材同士の接着物の作製－

幅90mm、長さ150mmの抜き枠のある、厚さ38μmのスペーサー（離型PETフィルム（東洋クロス（株）製、製品名「SP3091」）を、厚さ0.1mmのアルミニウム板（JIS A6061Pに規定された材質）に乗せ、スペーサー枠内のアルミニウム板上に、前記接着剤組成物を滴下した。その上に、トリエタノールアミンを塗布した、厚さ1mmのアルミニウム板を被せて貼り合わせ、室温で24時間静置し、完全に硬化させた。硬化後、スペーサーを取り除き、幅25mmに切断し、厚さ38μm、幅25mm、長さ150mmの接着剤層を有する、両面がアルミニウム基材である試験片を作製した。

【0075】

－剥離強度測定－

前記条件で作製した試験片について、片側の基材（ガラスと易接着PET基材との接着物の場合は易接着PET基材）の端を、アルミニウム基材同士は50mm/分の速度で、ガラスと易接着性PET基材は100mm/分の速度で、180°の剥離方向へ剥離し、その時の被着体に対する粘着力（抵抗力）（単位：N/25mm）を測定した。

【0076】

10

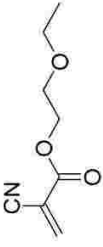
20

30

40

50

【表 1】

	2-シアノアクリレート化合物		タック値 フロードック (N/cm ²)	粘着力 (剥離強度(N/25mm))		応力-ひずみ曲線 における 伸び率 (%)	硬化物の 23°Cにおける 貯蔵弾性 率(Pa)	硬化物の ガラス 転移温度 (°C)
	名称	構造式		ガラス/ 易接着 PET基材	Al/Al			
実施例 1	メトキシプロポキシプロポキシ プロピルシアノアクリレート (異性体混合物)		74.14	17.81	7.76	-	8.09 × 10 ⁴	6
実施例 2	メトキシエトキシエチル エチルシアノアクリレート		57.81	22.65	22.19	>986	2.56 × 10 ⁵	8
実施例 3	メトキシエトキシエチル シアノアクリレート		0.24	41.71	31.92	645	1.08 × 10 ⁷	36
実施例 4	ブトキシエトキシエチル シアノアクリレート		0.14	39.43	20.53	913	1.32 × 10 ⁷	55
比較例 1	エトキシエチル シアノアクリレート		≤0.05	1.84	4.41	320	6.21 × 10 ⁸	68

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	2-シアノアクリレート化合物		初期粘度 (Pa・s)	硬化性組成物0.1gに硬化促進剤 5体積%エタノールアミンのアセトン 溶液1μl添加時から、貯蔵弾性率 が一定になるまでの時間(分)
	名称	構造式		
実施例 1	メトキシプロポキシプロポキシプロピル シアノアクリレート(異性体混合物)		13.59	15
実施例 2	メトキシエトキシエトキシエチル シアノアクリレート		13.53	11
実施例 3	メトキシエトキシエチル シアノアクリレート		8.21	12
実施例 4	ブトキシエトキシエチル シアノアクリレート		9.97	15
比較例 1	エトキシエチルシアノアクリレート		6.73	20

【0078】

なお、表1及び表2の化学構造式において、Meは、メチル基を表し、Buは、n-ブチル基を表し、C₃H₆Oは、-CH(CH₃)CH₂O-及び-CH₂CH(CH₃)O-が混合した基を表す。実施例1で使用した2-シアノアクリレート化合物は、位置及び光学異性体の混合物となる。

また、図1は、実施例2～4、及び、比較例1の硬化性組成物の硬化物の応力-ひずみ曲線における伸び率を示す。

図1の縦軸は、stress（応力、単位：N/mm²）を表し、横軸は、strain（ひずみ＝伸び率、単位：%）を表す。

また、図 1 における略号の詳細は、以下の通りである

M E 3 C A : メトキシエトキシエチルシアノアクリレート (実施例 2)

M E E C A : メトキシエトキシエチルシアノアクリレート (実施例 3)

B E E C A : ブトキシエトキシエチルシアノアクリレート (実施例 4)

E E C A : エトキシエチルシアノアクリレート (比較例 1)

【0079】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 の仮固定用硬化性組成物は、比較例 1 の仮固定用硬化性組成物に比べ、得られる硬化物の粘着性に優れることができた。

また、表 1 及び表 2 に示すように、実施例 1 ~ 4 の仮固定用硬化性組成物は、硬化速度にも優れ、また、得られる硬化物の柔軟性にも優れるものであった。

【0080】

<半導体ウエハの仮固定及び剥離試験>

擦りガラス (青板ガラス、125mm×400mm×2.0mm t、Ra : 5 μm) の中央部に、得られた仮固定用硬化性組成物を 1 滴に滴下し、直後に 125mm×125mm×400mm の Si (シリコン) インゴット (多結晶シリコンインゴット) を重ねて硬化させた。この状態で、23℃60%RH で 24 時間静置した。前記実施例 1 ~ 4 のいずれの例でも、問題なく仮固定された。

その後、前記擦りガラスを固定し、前記 Si インゴットを人の手により動かすことにより、前記 Si インゴットと前記擦りガラスとが剥離した場合は「A」、更に前記 Si インゴットと前記擦りガラスとの仮固定物を 40℃の水に 6 時間浸漬し、前記擦りガラスを固定し、前記 Si インゴットを人の手により動かすことにより、前記 Si インゴットと前記擦りガラスとが剥離した場合は「B」、前記 Si インゴットと前記擦りガラスとが剥離されなかった場合は「C」とした。

評価結果を表 3 に示す。

【0081】

<光学部材の仮固定及び剥離試験>

アルミニウム板上に、得られた仮固定用硬化性組成物を 1 滴に滴下し、直後に 1cm 角のガラスを重ねて硬化させた。この状態で、23℃60%RH で 24 時間静置した。後述するいずれの例でも、問題なく仮固定された。

その後、前記アルミニウム板を固定し、前記ガラスを人の手により動かすことにより、前記アルミニウム板と前記ガラスとが剥離した場合は「A」、更に前記アルミニウム板と前記ガラスとの仮固定物を 23℃の水に 6 時間浸漬し、前記アルミニウム板を固定し、前記ガラスを人の手により動かすことにより、前記アルミニウム板と前記ガラスとが剥離した場合は「B」、前記アルミニウム板と前記ガラスとが剥離されなかった場合は「C」とした。

評価結果を表 3 に示す。

【0082】

<水晶振動子の仮固定及び剥離試験>

縦 5mm×横 40mm×厚さ 0.4mm の水晶板上に、得られた仮固定用硬化性組成物を 1 滴に滴下し、直後に縦 5mm×横 40mm×厚さ 0.4mm の同一寸法の水晶板を重ねて硬化させた。この状態で、23℃60%RH で 24 時間静置した。後述するいずれの例でも、問題なく仮固定された。

その後、前記水晶板の一方を固定し、他方の前記水晶板を人の手により動かすことにより、前記水晶板同士が剥離した場合は「A」、更に前記水晶板同士の仮固定物を 23℃の水に 6 時間浸漬し、前記水晶板の一方を固定し、他方の前記水晶板を人の手により動かすことにより、前記水晶板同士が剥離した場合は「B」、前記水晶板同士が剥離されなかった場合は「C」とした。

評価結果を表 3 に示す。

【0083】

10

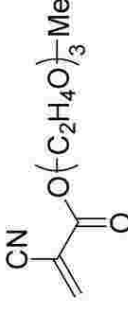
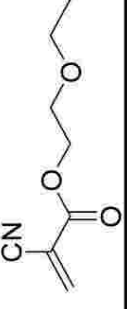
20

30

40

50

【表 3】

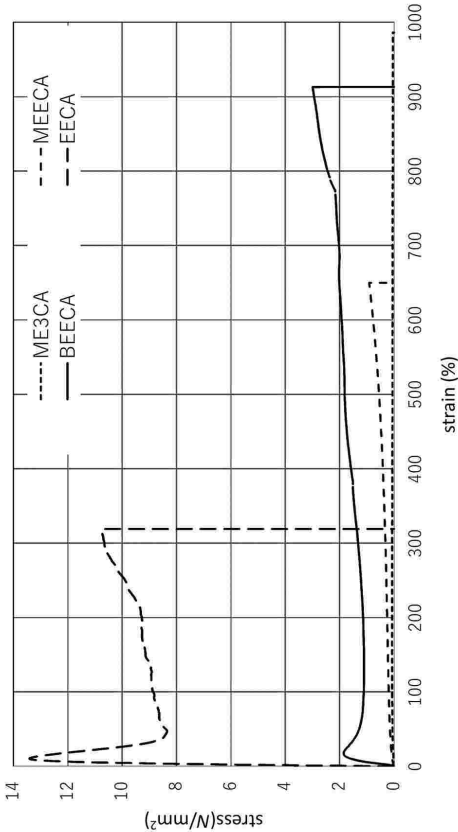
2-シアノアクリレート化合物		固定及び剥離試験			
	名称	構造式	半導体ウエハ	光学部材	水晶振動子
実施例 1	メトキシプロポキシプロポキシ プロピルシアノアクリレート (異性体混合物)		A	A	A
実施例 2	メトキシエトキシエトキシ エチルシアノアクリレート		B	B	B
実施例 3	メトキシエトキシエチル シアノアクリレート		B	B	B
実施例 4	ブトキシエトキシエチル シアノアクリレート		B	B	B
比較例 1	エトキシエチル シアノアクリレート		C	C	C

【産業上の利用可能性】
【0084】

本発明の仮固定用硬化性組成物は、2-シアノアクリレート化合物を含有し、仮固定用の瞬間粘着剤として一般家庭用、教材用、建材用、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することができる。特に、半導体ウエハ、光学材料、水晶振動子、建材、又は、木材の仮固定用に有用である。

また、本発明の仮固定用硬化性組成物は、同種の被接着材間だけでなく、特に異種の被接着材間（例えば、金属と樹脂との間）の接着に好適に使用することができる。

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内

審査官 藤田 雅也

- (56)参考文献 特開2019-137858 (JP, A)
特開昭56-135455 (JP, A)
特開平06-124931 (JP, A)
特開昭60-110774 (JP, A)
特表2012-501361 (JP, A)
特開平5-140573 (JP, A)
特表2019-529579 (JP, A)
特開昭63-60961 (JP, A)
特開2007-294076 (JP, A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
C08C 19/00-19/44
C08F 6/00-246/00
C09J 1/00-5/10
C09J 7/00-7/50
C09J 9/00-201/10
CAplus/REGISTRY (STN)