

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6868988号
(P6868988)

(45) 発行日 令和3年5月12日(2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月15日(2021.4.15)

(51) Int. Cl.		F I
C08F 290/06	(2006.01)	C O 8 F 290/06
C09J 4/02	(2006.01)	C O 9 J 4/02
C09J 11/06	(2006.01)	C O 9 J 11/06
C09J 11/04	(2006.01)	C O 9 J 11/04
C08F 2/50	(2006.01)	C O 8 F 2/50

請求項の数 26 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2016-180229 (P2016-180229)
 (22) 出願日 平成28年9月15日(2016.9.15)
 (65) 公開番号 特開2017-125178 (P2017-125178A)
 (43) 公開日 平成29年7月20日(2017.7.20)
 審査請求日 令和1年9月12日(2019.9.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-1890 (P2016-1890)
 (32) 優先日 平成28年1月7日(2016.1.7)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003296
 デンカ株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 (72) 発明者 栗村 啓之
 群馬県渋川市中村1135番地 デンカ株
 式会社 渋川工場
 (72) 発明者 石田 泰則
 群馬県渋川市中村1135番地 デンカ株
 式会社 渋川工場
 (72) 発明者 南雲 貴之
 群馬県渋川市中村1135番地 デンカ株
 式会社 渋川工場

審査官 工藤 友紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物及びそれを用いた部材の仮固定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) (1-1) イミド(メタ)アクリレート及び/又は環状トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、(1-2) ウレタン(メタ)アクリレート、(1-3) (1-2) 以外の多官能(メタ)アクリレート、(1-4) アルキル(メタ)アクリレートを含有する(メタ)アクリレート100質量部、

(2) ラジカル重合開始剤0.1~20質量部、

(3) マイクロカプセル内に、外殻の有機材料により、ブタン及び/又はイソブタンが封入された熱膨張性のマイクロカプセルである有機系熱膨張性粒子1~40質量部、

(4) 粒状物質(前記(3)有機系膨脹粒子を除く。)0.1~5質量部

を含有する組成物であり、

(1) (メタ)アクリレート100質量部中、(1-4) アルキル(メタ)アクリレートを3~20質量部含有する組成物。

【請求項2】

(1) (メタ)アクリレート100質量部中、(1-1) 30~75質量部、(1-2) 10~50質量部、(1-3) 3~20質量部、(1-4) 3~20質量部を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】

更に、(1) (メタ)アクリレートが、(1-5) (1-1) 及び(1-4) 以外の単官能(メタ)アクリレートを含有する請求項1記載の組成物。

【請求項 4】

(1) (メタ)アクリレート 100 質量部中、(1-1) 30~75 質量部、(1-2) 10~50 質量部、(1-3) 3~20 質量部、(1-4) 3~20 質量部、(1-5) 1~15 質量部を含有する請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】

(3) 有機系熱膨張性粒子において、3 倍以上に体積膨張することが可能となる温度が 80 ~ 120 である請求項 1~4 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 6】

(3) 有機系熱膨張性粒子において、3 倍以上に体積膨張することが可能となる温度が 85 ~ 95 である請求項 1~5 のいずれか 1 項記載の組成物。

10

【請求項 7】

更に、(4) 粒状物質の平均粒径が 15 ~ 80 μm である請求項 1~6 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 8】

(1-4) アルキル(メタ)アクリレートがラウリル(メタ)アクリレートである請求項 1~7 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 9】

(2) ラジカル重合開始剤が(2-1) 光ラジカル重合開始剤を含有する請求項 1~8 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 10】

20

(2) ラジカル重合開始剤が(2-2) 熱ラジカル重合開始剤である請求項 1~8 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 11】

(2) ラジカル重合開始剤が(2-1) 光ラジカル重合開始剤及び(2-2) 熱ラジカル重合開始剤を含有する請求項 1~8 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 12】

更に、(5) 還元剤を含有する請求項 10 又は 11 記載の組成物。

【請求項 13】

請求項 12 記載の組成物を二剤に分け、第一剤に(2-2) 熱ラジカル重合開始剤を含有し、第二剤に(5) 還元剤を含有する二剤型の組成物。

30

【請求項 14】

第一剤及び/又は第二剤に(2-1) 光ラジカル重合開始剤を含有する請求項 13 記載の組成物。

【請求項 15】

組成物の硬化体において、23 における引張り貯蔵弾性率が 40 ~ 4500 MPa であり、90 における引張り貯蔵弾性率が 0.5 ~ 10 MPa である請求項 1~14 のいずれか 1 項記載の組成物。

【請求項 16】

請求項 1~15 のいずれか 1 項記載の組成物を含有する接着剤組成物。

【請求項 17】

40

用途が石英接着用、セラミックス接着用、シリコン接着用及びガラス接着用からなる群の 1 種以上の被着体接着用である請求項 16 記載の接着剤組成物。

【請求項 18】

用途が 200 μm 以下の厚みを有する被着体接着用である請求項 16 記載の接着剤組成物。

【請求項 19】

用途が仮固定用である請求項 16 記載の仮固定用接着剤組成物。

【請求項 20】

請求項 19 記載の仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を加工し、加工された接着体を水に浸漬することに

50

より、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外す部材の仮固定方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 9 記載の仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を加工し、加工された接着体を 8 0 ~ 3 0 0 に加熱することにより、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外す部材の仮固定方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 9 記載の仮固定用接着剤組成物を用いて、被加工部材を 2 ~ 1 0 0 枚仮固定し、加工した後に接着体を水に浸漬することにより、接着体を取り外す部材の製造方法。

【請求項 2 3】

請求項 1 9 記載の仮固定用接着剤組成物を介して部材を接合する接合体。

10

【請求項 2 4】

部材が石英、セラミックス、シリコン及びガラスからなる群のうちの 1 種以上である請求項 2 3 記載の接合体。

【請求項 2 5】

部材が 2 0 0 μm 以下の厚みを有する請求項 2 3 又は 2 4 記載の接合体。

【請求項 2 6】

加工後の部材の面積が 6 0 cm^2 以上である請求項 2 3 ~ 2 5 のいずれか 1 項記載の接合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0 0 0 1】

本発明は、色々な部材を加工するのに使用する組成物に関する。本発明は、色々な部材を加工するに際しての仮固定・剥離方法であり、又それに好適な仮固定用の(メタ)アクリル系樹脂仮固定用接着剤組成物に関する。特に大面積の部材や精密加工が困難な 2 0 0 μm 以下の厚みの部材を加工するのに際して当該部材を仮固定する方法及び剥離方法と、当該用途に好適な仮固定用接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

石英、セラミックス、ガラス、光学レンズ、プリズム、アレイ、シリコンウエハ、半導体実装部品等の仮固定用接着剤としては、両面テープやホットメルト系接着剤が使用されている。これらの接着剤にて接合又は積層した部材を、所定の形状に切削加工後、接着剤を除去し、加工部材を製造することが行われている。例えば、半導体実装部品では、これらの部品を両面テープにて基材に固定した後、所望の部品に切削加工を行い、更に両面テープに紫外線を照射することで部品からの剥離を行っている。ホットメルト系接着剤の場合には、部材を接合後、加熱により間隙に接着剤を浸透させた後、所望の部品に切削加工を行い、加熱して部品の剥離を行なうが、部材には必ず接着剤が残存するため、残存している当該接着剤は有機溶剤を使用して洗浄する必要がある。

30

【0 0 0 3】

しかしながら、両面テープの場合には、寸法精度を出すのが困難であったり、接着性が小さいため部品加工時にチッピング性が劣ったり、1 0 0 以上の熱をかけないと剥離できなかつたりする、といった課題があった。又、紫外線照射により剥離させる場合には、被着体の透過性が乏しいと剥離できないという課題があった。

40

【0 0 0 4】

ホットメルト系接着剤の場合には、剥離後、洗浄時に有機溶剤を使用する必要があり、地球環境保護の観点から問題があり、更にはその洗浄処理工程が煩雑であるため、作業的にも課題となっていた。

【0 0 0 5】

これらの欠点を解決するために、特許文献 1 では、樹脂硬化体のガラス転移温度をコントロールしかつ樹脂組成物に溶解しない粒状物質を適量添加することを特徴とする光硬化性の接着剤組成物及びそれを用いた仮固定方法が提案されている。しかしながら、大面積の

50

接着体でも剥離でき、使用できる部材に制限がない本発明の組成物について記載はない。

【0006】

特許文献2では、特定のエチレン性二重結合を有する単官能モノマーと、特定の分子内に重合可能な二重結合を有せず、かつ水溶性若しくは吸水による膨潤性を有する高分子物質からなる仮固定用接着剤組成物を用いて小物品を仮固定し、次いで水に浸漬して取り外す仮固定方法が提案されている。しかしながら、これらの接着剤を使用した仮固定方法では、取り外す際の接着剤の溶解速度や膨潤速度が遅いため、大面積の部材では作業時間が長くなってしまふという課題があった。

【0007】

更に特許文献3には、接着剤中に有機系熱膨張性粒子を特定の割合で添加することによって接着後、加熱処理により接着性が著しく低下して容易に自己剥離できる熱剥離型接着剤が報告されている。しかしながら、これらの接着剤では接着性が強すぎるため大面積の部材では加熱処理しても剥離できず実用化できないという課題があった。

10

【0008】

特許文献4には、(a)ヒドロキシル基、カルボキシル基及びエポキシ基を含まず、芳香族環を有するモノ(メタ)アクリレート、及び(b)ヒドロキシル基、カルボキシル基及びエポキシ基を含まず、脂環構造を有するモノ(メタ)アクリレートの少なくとも一方を含有する接着剤中に有機系熱膨張性粒子を特定の割合で添加することによって接着後、加熱処理により接着性が著しく低下して容易に自己剥離できる熱剥離型接着剤が報告されている。しかしながら、これらの接着剤では加工温度での弾性率が低く、寸法精度が低く、又、接着時に接着剤の膜厚を制御するための粒状物質が添加されていないため、膜厚が有機系熱膨張性粒子の粒径に依存してしまい、加工時の寸法精度が低く、チップング性に劣り、実用化できないという課題があった。

20

【0009】

特許文献5及び特許文献6には、(a)有機過酸化物と、前記有機過酸化物と反応し、モノマーの重合を促進させる(b)硬化促進剤と、(c)単官能(メタ)アクリレートと、(d)多官能(メタ)アクリレートとからなる硬化性組成物であって、前記(a)有機過酸化物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする硬化性組成物が報告されている。しかしながら、これらの接着剤は、含有されているマイクロカプセルが外力等により圧縮され破壊されて、有機過酸化物を含有する内包液を放出させることで、マイクロカプセルに内包される成分以外の硬化性組成物のベースと反応し、硬化を進行させるため、加熱処理しても剥離できず、加工に使用する仮固定用接着剤としては適さない。

30

【0010】

特許文献7には、透光性硬質基板積層体を製造し加工後に剥離するための光硬化性固着材が報告されている。しかしながら、例示されている光硬化性固着材の固着材2は、保管時に有機系熱膨張性粒子に内包されている可燃性ガスのイソブタンガスが漏洩することから、保管時に安全性を確保する必要がある。その他に例示されている固着材1、固着材3、固着材4は有機系熱膨張性粒子が添加されていない。有機系熱膨張性粒子を添加することにより、大面積の部材を剥離しやすいことについて記載はない。

40

【0011】

特許文献8には、透光性硬質基板積層体を製造し加工後に剥離するための有機系熱膨張性粒子を含有する光硬化性かつ常温硬化性の二剤型の接着剤組成物が報告されている。しかしながら、特許文献8は加工温度での弾性率に関する記載はない。特許文献8は、精密加工が困難な200µm以下の厚みの部材に適用することについて記載はない。特許文献8は、保管時に接着剤中に含まれる有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩抑制について記載が無い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】国際公開第2008/018252号パンフレット

50

- 【特許文献2】特許第2973991号公報
- 【特許文献3】特許第3629021号公報
- 【特許文献4】特許第4886369号公報
- 【特許文献5】特開2008-174707号公報
- 【特許文献6】国際公開第2009/150727号パンフレット
- 【特許文献7】国際公開第2013/084953号パンフレット
- 【特許文献8】国際公開第2013/039226号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

これら従来技術の課題を解決するために、例えば、大面積の部材や精密加工が困難な200 μ m以下の厚みの部材でも適用可能であり、更に剥離後の部材に糊残りが無いといった作業性にも、環境性、保管時の安全性にも優れた仮固定用接着剤組成物が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0014】

即ち、本発明は、(1)(1-1)イミド(メタ)アクリレート及び/又は環状トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレート、(1-2)ウレタン(メタ)アクリレート、(1-3)(1-2)以外の多官能(メタ)アクリレート、(1-4)アルキル(メタ)アクリレートを含有する(メタ)アクリレート100質量部、

(2)ラジカル重合開始剤0.1~20質量部、

(3)マイクロカプセル内に、外殻の有機材料により、ブタン及び/又はイソブタンが封入された熱膨張性のマイクロカプセルである有機系熱膨張性粒子1~40質量部、

(4)粒状物質(前記(3)有機系膨脹粒子を除く。)0.1~5質量部

を含有する組成物であり、

(1)(メタ)アクリレート100質量部中、(1-4)アルキル(メタ)アクリレートを3~20質量部含有する組成物であり、(1)(メタ)アクリレート100質量部中、(1-1)30~75質量部、(1-2)10~50質量部、(1-3)3~20質量部、(1-4)3~20質量部を含有する該組成物であり、更に、(1)(メタ)アクリレートが、(1-5)(1-1)及び(1-4)以外の単官能(メタ)アクリレートを含有する該組成物であり、(1)(メタ)アクリレート100質量部中、(1-1)30~7

5質量部、(1-2)10~50質量部、(1-3)3~20質量部、(1-4)3~20質量部、(1-5)1~15質量部を含有する該組成物であり、(3)有機系熱膨張性粒子において、3倍以上に体積膨張することが可能となる温度が80~120である該組成物であり、(3)有機系熱膨張性粒子において、3倍以上に体積膨張することが可能となる温度が85~95である該組成物であり、更に、(4)粒状物質の平均粒径が15~80 μ mである該組成物であり、(1-4)アルキル(メタ)アクリレートがラウリル(メタ)アクリレートである該組成物であり、(2)ラジカル重合開始剤が(2-1)光ラジカル重合開始剤を含有する該組成物であり、(2)ラジカル重合開始剤が(2-2)熱ラジカル重合開始剤である該組成物であり、(2)ラジカル重合開始剤が(2-1)光ラジカル重合開始剤及び(2-2)熱ラジカル重合開始剤を含有する該組成物であり、更に、(5)還元剤を含有する該組成物であり、該組成物を二剤に分け、第一剤に(2-2)熱ラジカル重合開始剤を含有し、第二剤に(5)還元剤を含有する二剤型の組成物であり、第一剤及び/又は第二剤に(2-1)光ラジカル重合開始剤を含有する該組成物であり、組成物の硬化体において、23における引張り貯蔵弾性率が40~4500MPaであり、90における引張り貯蔵弾性率が0.5~10MPaである該組成物であり、該組成物を含有する接着剤組成物であり、用途が石英接着用、セラミックス接着用、シリコン接着用及びガラス接着用からなる群の1種以上の被着体接着用である該接着剤組成物であり、用途が200 μ m以下の厚みを有する被着体接着用である該接着剤組成物であり、用途が仮固定用である該仮固定用接着剤組成物であり、該仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を

10

20

30

40

50

加工し、加工された接着体を水に浸漬することにより、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外す部材の仮固定方法であり、該仮固定用接着剤組成物を用いて、部材を仮固定し、前記仮固定用接着剤組成物を硬化し、該仮固定された部材を加工し、加工された接着体を80～300に加熱することにより、前記仮固定用接着剤組成物の硬化体を取り外す部材の仮固定方法であり、該仮固定用接着剤組成物を用いて、被加工部材を2～100枚仮固定し、加工した後に接着体を水に浸漬することにより、接着体を取り外す部材の製造方法であり、該仮固定用接着剤組成物を介して部材を接合する接合体であり、部材が石英、セラミックス、シリコン及びガラスからなる群のうちの1種以上である該接合体であり、部材が200 μm 以下の厚みを有する該接合体であり、加工後の部材の面積が60 cm^2 以上である該接合体である。

10

【発明の効果】**【0015】**

本発明は、例えば、作業性や環境性に優れる。本発明は、例えば、大面積な部材や精密加工が困難な200 μm 以下の厚みの部材であっても、仮固定用接着剤組成物の硬化体が被着体より剥離する性質（以下、単に「剥離性」という）に優れ、更に剥離後の糊残りがなく、寸法精度及びチップング性が良く、加工後の部材を得ることができる。本発明は、例えば、保管時に、接着剤中に含まれる有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩が少なく安全性が高い。

【発明を実施するための形態】**【0016】**

20

以下本発明を説明する。単官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイル基を1個有する（メタ）アクリレートをいう。多官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイル基を2個以上有する（メタ）アクリレートをいう。

【0017】

本発明の組成物は、硬化性樹脂組成物として使用できる。本発明の硬化性樹脂組成物は仮固定用接着剤組成物として使用できる。（1）100質量部とは、（1-1）、（1-2）、（1-3）、（1-4）、必要に応じて含有する（1-5）の合計100質量部をいう。二剤型の仮固定用接着剤組成物の場合、（1）100質量部とは、第一剤と第二剤を合計した（1）100質量部をいう。

【0018】

30

（1）重合性ビニル誘導体は、（1-1）イミド（メタ）アクリレート及び/又は環状トリメチロールプロパンホルマー（メタ）アクリレート、（1-2）ウレタン（メタ）アクリレート、（1-3）（1-2）以外の多官能（メタ）アクリレート、（1-4）アルキル（メタ）アクリレートを含有する。更に、（1）重合性ビニル誘導体は、（1-5）（1-1）及び（1-4）以外の単官能（メタ）アクリレートを含有しても良い。

【0019】

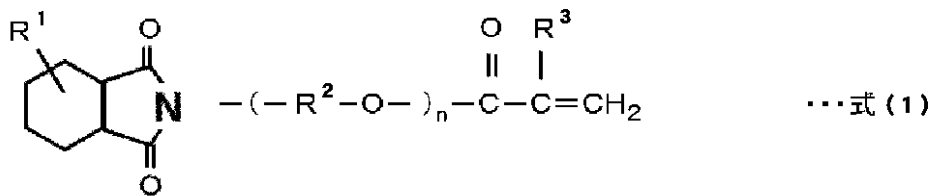
（1-1）イミド（メタ）アクリレート及び/又は環状トリメチロールプロパンホルマー（メタ）アクリレートは単官能（メタ）アクリレートである。

イミド（メタ）アクリレートの中では、式（1）のイミド（メタ）アクリレートが好ましい。

40

【0020】

【化1】



(R¹は水素又はアルキル基である。R²はアルキレン基であり、アルキレン基中の水素は水酸基で置換しても良い。R³は水素又はメチル基である。nは任意の正数である。)

10

【0021】

R¹は水素が好ましい。R²は炭素数2～4のアルキレン基が好ましく、炭素数2～3のアルキレン基がより好ましい。nは1～6が好ましく、1～3がより好ましい。式(1)の中では、2-(1,2-シクロヘキサジカルボキシイミド)エチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0022】

イミド(メタ)アクリレート及び/又は環状トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレートの使用量は、加工時の寸法精度、チップング性、剥離性、安全性の点で、(1)100質量部中、30～75質量部が好ましく、40～70質量部がより好ましく、45～65質量部が最も好ましい。この範囲にすることにより、23における引っ張り弾性率が40～4500MPaとなり、加工時の寸法精度やチップング性に優れ、かつ、90における引っ張り貯蔵弾性率が0.5～10MPaとなり、剥離時に有機系熱膨張性粒子が膨張し、剥離性に優れる。更に保管時に接着剤中に含まれる有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩も抑制できる。

20

【0023】

(1-2)ウレタン(メタ)アクリレートとは、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートをいう。ウレタン(メタ)アクリレートとしては、分子の末端又は側鎖に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。ウレタン(メタ)アクリレートとしては、ポリオール化合物(以後、Xで表す)と有機ポリイソシアネート化合物(以後、Yで表す)とヒドロキシ(メタ)アクリレート(以後、Zで表す)とを反応させることにより得られる、ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。ウレタン(メタ)アクリレートの製法は、例えば、特開平7-25957号公報、特開2002-173515号公報、特開平7-292048号公報、特開2000-351819号公報等に記載されている。

30

【0024】

ポリオール化合物としては、多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。

40

【0025】

多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ブチルエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、水素化ビスフェノールA、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリブタジエンポリオール

50

、水素化ポリブタジエンポリオール等が挙げられる。ポリブタジエンポリオールとは、2個以上の水酸基を有するポリブタジエンをいい、例えば、両末端に水酸基を有するポリブタジエンをいう。水素化ポリブタジエンポリオールとは、2個以上の水酸基を有する水素化ポリブタジエンをいい、例えば、両末端に水酸基を有する水素化ポリブタジエンをいう。多価アルコールの中では、エチレングリコール及び/又は1,4-ブタンジオールが好ましい。

【0026】

ポリエーテルポリオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールの中では、ポリアルキレングリコールが好ましい。

10

【0027】

ポリエステルポリオールとしては、多価アルコール又はポリエーテルポリオールと、多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオールが挙げられる。ポリエステルポリオールの製造に使用する、多価アルコール又はポリエーテルポリオールとしては、前述の化合物が挙げられる。多塩基酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等が挙げられる。多塩基酸の中では、アジピン酸が好ましい。

20

【0028】

有機ポリイソシアネート化合物(Y)としては、格別に限定される必要はないが、例えば、芳香族系、脂肪族系、環式脂肪族系、脂環式系等のポリイソシアネートが使用でき、中でもトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート(H-MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(クルードMDI)、変性ジフェニルメタンジイソシアネート(変性MDI)、水添化キシリレンジイソシアネート(H-XDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMMDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(m-TMXDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H6XDI)等のポリイソシアネート或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物、これらポリイソシアネートとポリオールの反応生成物等が好適に用いられる。これらの中では、トリレンジイソシアネート(TDI)、水添化キシリレンジイソシアネート(H-XDI)及びイソホロンジイソシアネート(IPDI)からなる群の1種以上が好ましく、イソホロンジイソシアネートがより好ましい。

30

【0029】

ヒドロキシ(メタ)アクリレート(Z)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、4-ブチルヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが好ましい。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの中では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートからなる群の1種以上が好ましく、2-ヒドロキシエチル

40

50

(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0030】

ウレタン(メタ)アクリレートの中では、低粘度であり、作業性が良好な点で、ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレート及び/又はポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレートが好ましく、ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレートがより好ましい。ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリオール化合物がポリエステルポリオール化合物である。ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレートは、ポリオール化合物がポリエーテルポリオール化合物である。

【0031】

ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレートは、分子の末端又は側鎖に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、かつ、分子内にポリエステル構造を有する。ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレートとは、ポリエステルポリオール化合物(以後、Xで表す)と有機ポリイソシアネート化合物(以後、Yで表す)とヒドロキシ(メタ)アクリレート(以後、Zで表す)とを反応させることにより得られる、ウレタン(メタ)アクリレートをいう。

10

【0032】

ポリエステルポリオール化合物(X)としては、多価アルコール又はポリエーテルポリオールと、多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオールが挙げられる。ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレートの製造に使用する、多価アルコール又はポリエーテルポリオールの中では、多価アルコールが好ましい。多価アルコールの中では、エチレングリ

20

【0033】

ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、日本合成社製「UV-3000B」等が挙げられる。

【0034】

ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレートは、分子の末端又は側鎖に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、かつ、分子内にポリエーテル構造を有する。ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレートとは、ポリエーテルポリオール化合物(以後、Xで表す)と有機ポリイソシアネート化合物(以後、Yで表す)とヒドロキシ(メタ)アクリレート(以後、Zで表す)とを反応させることにより得られる、ウレタン(メタ)アクリレートをいう。

30

【0035】

ポリエーテルポリオール化合物(X)としては、前述のポリエーテルポリオール等が挙げられる。ポリエーテルポリオールの中では、ポリアルキレングリコールが好ましい。ポリアルキレングリコールの中では、ポリプロピレングリコールが好ましい。

【0036】

ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、日本合成社製「UV-3700B」、根上工業社製「UN-6200」、根上工業社製「UN-6202」等が挙げられる。

40

【0037】

(1-2)ウレタン(メタ)アクリレートの分子量は、効果が大きい点で、1000~50000が好ましく、5000~45000がより好ましく、15000~40000が最も好ましい。重量平均分子量は、溶剤としてテトラヒドロフランを用い、GPCシステム(東ソー社製SC-8010)等を使用し、下記条件で、市販の標準ポリスチレンで検量線を作成して求める。

【0038】

流速：1.0ml/min

設定温度：40

カラム構成：東ソー社製「TSK guard column MP(xL)」6.0mm

50

ID × 4.0 cm 1本、及び東ソー社製「TSK - GEL MULTIPORE HXL - M」 7.8 mm ID × 30.0 cm (理論段数 16,000 段) 2本、計 3本 (全体として理論段数 32,000 段)

サンプル注入量: 100 μl (試料液濃度 1 mg/ml)

送液圧力: 39 kg/cm²

検出器: RI 検出器

【0039】

(1-2) ウレタン(メタ)アクリレートの使用量は、作業性及び剥離性の点で、(1) 100 質量部中、10~50 質量部が好ましく、15~45 質量部がより好ましく、20~40 質量部が最も好ましい。10 質量部未満だと効果が小さい場合があり、50 質量部を超えると高粘度となり、接着剤組成物として使用する際の作業性に劣り、90 における引張り貯蔵弾性率が 10 MPa を超え、剥離時に有機系熱膨張性粒子の膨張が妨げられ、剥離性に劣る場合がある。

10

【0040】

(1-3) 多官能(メタ)アクリレートとは、分子内に 2 個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物をいい、(1-2) 以外の多官能(メタ)アクリレートをいう。(1-3) 多官能(メタ)アクリレートとしては、2 官能(メタ)アクリレートモノマー、3 官能(メタ)アクリレートモノマー、4 官能以上の(メタ)アクリレートモノマー等が挙げられる。多官能(メタ)アクリレートの中では、2 官能(メタ)アクリレートモノマーが好ましい。

20

【0041】

2 官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリストールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシテトラエトキシフェニル)プロパン、ジメチロール-トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変成ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、効果が大きい点で、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートからなる群の 1 種以上が好ましく、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートがより好ましい。

30

【0042】

3 官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート等が挙げられる。

40

【0043】

4 官能以上の(メタ)アクリレートモノマーとしては、ジメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0044】

(1-3) の使用量は、剥離性の点で、(1) 100 質量部中、3~20 質量部が好ましく、4~18 質量部がより好ましく、5~15 質量部が最も好ましい。3 質量部未満だと効果が小さい場合があり、20 質量部を超えると 90 における引張り貯蔵弾性率が 10 MPa を超え、剥離時に有機系熱膨張性粒子の膨張が妨げられ、剥離性に劣る場合がある

50

。

【0045】

(1-4)アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、下記式(2)で表される単官能(メタ)アクリレートを好適に用いることができる。アルキル(メタ)アクリレートの使用により、保管時に接着剤中に含まれる有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩を抑制できる。



【0046】

ここで、式(2)中の R^4 は水素原子又はメチル基である。 R^5 はアルキル基である。 R^5 は炭素原子数1~22の鎖状アルキル基(以下、このような炭素原子数の範囲を「C1-22」と表すことがある。)が好ましい。加工時の寸法精度、チップング性、剥離性、保管時に接着剤中に含まれる有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩抑制の点で、 R^4 は水素原子が好ましく、 R^5 はC8-12の鎖状アルキル基が好ましい。 R^5 がC8-12の鎖状アルキル基であれば、有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩も抑制することができる。

【0047】

アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。 R^5 がC8-12の鎖状アルキル基であるアルキル(メタ)アクリレートとしては、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのアルキル(メタ)アクリレートは、1種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中では、ラウリル(メタ)アクリレート及び/又はオクチル(メタ)アクリレートが好ましく、ラウリル(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0048】

(1-4)アルキル(メタ)アクリレートの使用量は、加工時の寸法精度、チップング性、剥離性、保管時に接着剤中に含まれる有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩抑制の点で、(1)100質量部中、3~20質量部が好ましく、4~18質量部がより好ましく、5~15質量部が最も好ましい。3質量部未満だと可燃性ガスの漏洩抑制の効果が小さい場合があり、20質量部を超えると加工時の寸法精度、チップング性の効果が小さい場合がある。

【0049】

(1)重合性ビニル誘導体は、更に(1-5)(1-1)及び(1-4)以外の単官能(メタ)アクリレートを含有しても良い。

(1-5)(1-1)及び(1-4)以外の単官能(メタ)アクリレートの中では、フェノール(エチレンオキサイド2モル変性)(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレン

10

20

30

40

50

グルコール(メタ)アクリレート及びメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートからなる群の1種以上が好ましい。

(1-5)の使用量は、寸法精度、チップング性、剥離性の点で、(1)100質量部中、1~15質量部が好ましく、3~10質量部がより好ましく、5~8質量部が最も好ましい。(1-5)の使用量がこの範囲にあると、23における引張り貯蔵弾性率が40~4500MPaとなり、加工時の寸法精度及びチップング性に優れ、90における引張り貯蔵弾性率が0.5~10MPaとなり、剥離性に優れる。

(1)重合性ビニル誘導体が、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)を含有する場合、(1)重合性ビニル誘導体100質量部中、(1-1)30~75質量部、(1-2)10~50質量部、(1-3)3~20質量部、(1-4)3~20質量部を含有することが好ましく、(1-1)40~70質量部、(1-2)15~45質量部、(1-3)4~18質量部、(1-4)4~18質量部を含有することがより好ましく、(1-1)45~65質量部、(1-2)20~40質量部、(1-3)5~15質量部、(1-4)5~15質量部を含有することが最も好ましい。

10

(1)重合性ビニル誘導体が、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)を含有する場合、(1)重合性ビニル誘導体100質量部中、(1-1)30~75質量部、(1-2)10~50質量部、(1-3)3~20質量部、(1-4)3~20質量部、(1-5)1~15質量部を含有することが好ましく、(1-1)40~70質量部、(1-2)15~45質量部、(1-3)4~18質量部、(1-4)4~18質量部、(1-5)3~10質量部を含有することがより好ましく、(1-1)45~65質量部、(1-2)20~40質量部、(1-3)5~15質量部、(1-4)5~15質量部、(1-5)5~8質量部を含有することが最も好ましい。

20

【0050】

(2)ラジカル重合開始剤としては、(2-1)光ラジカル重合開始剤及び/又は(2-2)熱ラジカル重合開始剤が好ましく、(2-1)光ラジカル重合開始剤及び(2-2)熱ラジカル重合開始剤を併用することが好ましい。

(2)ラジカル重合開始剤の使用量は、(1)100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましい。

【0051】

(2-1)光ラジカル重合開始剤は、可視光線や紫外線の活性光線により増感させて組成物の光硬化を促進するために使用するものである。

30

【0052】

光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンジル及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン誘導体、ジエトキシアセトフェノン、4-t-ブチルトリクロロアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジフェニルジスルフィド、チオキサントン及びその誘導体、カンファーキノン、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシ-2-プロモエチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシ-2-メチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸クロライド等のカンファーキノン誘導体、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン等の-アミノアルキルフェノン誘導体、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジエトキシホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジメトキシフェニ

40

50

ルホスフィンオキサイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジエトキシフェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド誘導体、オキシ - フェニル - アセチックアシッド 2 - [2 - オキソ - 2 - フェニル - アセトキシ - エトキシ] - エチルエステル及びオキシ - フェニル - アセチックアシッド 2 - [2 - ヒドロキシ - エトキシ] - エチルエステル等が挙げられる。光ラジカル重合開始剤は1種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中では、効果が大きい点で、ベンゾイン誘導体が好ましい。ベンゾイン誘導体の中では、効果が大きい点で、ベンジルジメチルケタールが好ましい。

【0053】

(2 - 1) 光ラジカル重合開始剤の使用量は、(1) 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部が好ましく、1 ~ 10 質量部がより好ましい。この範囲であれば、硬化促進の効果が確実に得られる。

10

【0054】

本発明は、(2 - 2) 熱ラジカル重合開始剤を使用しても良い。

【0055】

(2 - 2) 熱ラジカル重合開始剤としては、有機又は無機の過酸化物が好ましく、有機過酸化物がより好ましい。有機過酸化物としては、t - ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、ヘキシルパーオキシビバレート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシビバレート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ターシャリーブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサネート等のアルキルパーオキシエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4 - ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3 - メチル - 3 - メトキシブチル)パーオキシジカーボネート及びジアリルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート類、ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ - (t - ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、ジキュミルパーオキサイド、t - ブチルキュミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、クメンハイドロパーオキサイド、テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類等が挙げられる。これらの中では、アルキルパーオキシエステル類及び/又はハイドロパーオキサイド類が好ましく、ハイドロパーオキサイド類がより好ましい。ハイドロパーオキサイド類の中では、クメンハイドロパーオキサイドが最も好ましい。

20

30

【0056】

(2 - 2) 熱ラジカル重合開始剤の使用量は、(1) 100 質量部に対して、0.1 ~ 5 質量部が好ましく、1 ~ 3 質量部がより好ましい。0.1 質量部以上であれば、硬化性が確実に得られるし、5 質量部以下であれば十分な貯蔵安定性が得られ、皮膚刺激性が低くなる。

40

【0057】

(3) 有機系熱膨張性粒子としては、ブタン及び/又はイソブタンを内包する有機系熱膨張性粒子が好ましい。

【0058】

(3) 有機系熱膨張性粒子としては、マイクロカプセル内に、外殻の有機材料(ポリマー)により、ブタン及び/又はイソブタンが封入された熱膨張性のマイクロカプセル等が挙げられる。(3) 有機系熱膨張性粒子としては、内殻のブタン及び/又はイソブタンを、外殻で包み込んだ熱膨張性マイクロカプセルが好ましい。(3) 有機系熱膨張性粒子は、外殻の有機材料が加熱により軟化すると共に、内殻のブタン及び/又はイソブタンが膨張する粒子である。外殻の有機材料としては、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂の中

50

では、塩化ビニリデン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸メチルからなる群の1種以上のモノマーの重合体又は共重合体が好ましく、塩化ビニリデンを含む重合体又は共重合体がより好ましい。塩化ビニリデンを使用する場合、マトリクス組成物と相溶しにくいいため、内殻のブタン及びノ又はイソブタンが保管中に外殻から漏洩しにくく、安全性に優れる。

【0059】

(3) 有機系熱膨張性粒子の加熱膨張性に特に制限は無いが、剥離性と保管時に接着剤中に含まれる有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩抑制の点で、3倍以上に体積膨張することが可能となる温度は80 ~ 120 が好ましく、85 ~ 100 の範囲にあることがより好ましく、85 ~ 95 の範囲にあると尚更一層好ましい。3倍以上に体積膨張が可能な温度が80 未満の場合、可燃性ガスの漏洩抑制の点に劣るおそれがあり、3倍以上に体積膨張が可能となる温度が120 以上の有機系熱膨張性粒子は剥離性に劣るおそれがある。

10

【0060】

加熱膨張性は、エチレン酢ビ系エマルジョンと有機系熱膨張性粒子を固形分比2:1で混合し乾燥時100 μm厚となるよう試験紙上にコーティングし、80、85、90、95、100、105、110、115、120 になるように調整したオープン中で加熱発泡試験を行い、1分後に3倍以上に膨張した温度を、3倍以上に体積膨張が可能な温度とする。

【0061】

(3) 有機系熱膨張性粒子の平均粒径は、2 ~ 50 μmが好ましく、5 ~ 30 μmが好ましく、8 ~ 20 μmが最も好ましい。2 μm以上であれば、組成物の剥離性に優れるし、100 μm以下であれば、剥離前の組成物の接着性が低下しない。

20

【0062】

(3) 有機系熱膨張性粒子の使用量は、剥離促進と接着性の点で、(1)100質量部に対して、1 ~ 40質量部が好ましく、5 ~ 30質量部がより好ましく、8 ~ 20質量部が最も好ましい。1質量部以上であれば、剥離促進の効果が確実に得られるし、40質量部以下で十分な接着性を得ることができる。

【0063】

(4) 粒状物質としては、平均粒径15 ~ 80 μmの粒状物質が好ましい。平均粒径15 ~ 80 μmの粒状物質としては、レーザー法により測定された平均粒径15 ~ 80 μmの粒状物質が好ましい。平均粒径15 ~ 80 μmの粒状物質(以下粒状物質ということもある)を使用することにより、硬化体が一定の厚みを保持することが容易となり、厚みが200 μm以下の部材であっても、寸法精度及びチッピング性が向上したまま加工でき、更に硬化体の厚みを制御することにより、安定した剥離性を得ることができる。寸法精度及びチッピング性の点で、平均粒径は15 ~ 40 μmがより好ましい。

30

【0064】

(4) 粒状物質としては、有機粒子、無機粒子いずれでもかまわない。粒状物質は、前述する(3)有機系熱膨張性粒子を除くものをいう。有機粒子としては、ポリエチレン粒子、ポリプロピレン粒子、架橋ポリ(メタ)アクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子、架橋ポリ(メタ)アクリル酸メチルポリスチレン共重合体粒子等が挙げられる。無機粒子としては、ガラス、シリカ、アルミナ、チタン等といった、セラミックス粒子等が挙げられる。

40

【0065】

(4) 粒状物質としては、加工精度の向上、つまり組成物の膜厚の制御の点で、球状が好ましい。有機粒子の中では、粒子の変形が少なく、粒径のバラツキによる硬化体の膜厚のバラツキが少ない点で、架橋ポリ(メタ)アクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子及び架橋ポリ(メタ)アクリル酸メチルポリスチレン共重合体粒子からなる群の1種以上が好ましい。架橋ポリ(メタ)アクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子及び架橋ポリ(メタ)アクリル酸メチルポリスチレン共重合体粒子は、例えば、(メタ)アクリル酸

50

メチルモノマーやスチレンモノマーと、架橋性モノマーとを、公知の乳化重合法により重合することにより、単分散粒子として得られる。無機粒子としては、粒子の変形が少なく、粒径のバラツキによる硬化体の膜厚のバラツキが少ない点で、球状シリカが好ましい。これらの中では、粒子の沈降等に因る貯蔵安定性や組成物の反応性の点で、有機粒子が好ましい。

【0066】

本発明における粒径は、例えば、島津製作所製「レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2200」により測定することができる。

【0067】

(4) 粒状物質の使用量は、加工時の寸法精度、チップング性、剥離性の点で、(1) 100質量部に対して、0.1~5質量部が好ましく、0.2~0.8質量部がより好ましい。

10

【0068】

本発明は(2-2)熱ラジカル重合開始剤を使用する場合、(5)還元剤を併用することが好ましい。

【0069】

(5)還元剤は、(2-2)熱ラジカル重合開始剤と反応し、ラジカルを発生するものが好ましい。

【0070】

還元剤としては、ナフテン酸銅、バナジウムアセチルアセトネート、オクチル酸コバルト、酢酸銅等の遷移金属塩、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン等の3級アミン、チオ尿素、エチレンチオ尿素、アセチルチオ尿素等の有機チオ尿素等が挙げられる。これらの中では、遷移金属塩が好ましい。遷移金属塩の中では、バナジウムアセチルアセトネート、ナフテン酸銅、オクチル酸コバルトからなる群の1種以上が好ましく、バナジウムアセチルアセトネート及び/又はオクチル酸コバルトがより好ましい。

20

【0071】

(5)還元剤の使用量は、(1)100質量部に対して、0.05~5質量部が好ましく、0.1~3質量部がより好ましい。0.1質量部以上であれば、硬化性が確実に得られるし、5質量部以下であれば、十分な貯蔵安定性が得られる。

30

【0072】

本発明は、貯蔵安定性向上のために、(6)重合禁止剤を使用しても良い。重合禁止剤としては、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、カテコール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノターシャリーブチルヒドロキノン、2,5-ジターシャリーブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、2,5-ジターシャリーブチル-p-ベンゾキノン、ピクリン酸、クエン酸、フェノチアジン、ターシャリーブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール及び2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール等が挙げられる。これらの中では、効果が大きい点で、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)及び/又はクエン酸が好ましい。

40

【0073】

重合禁止剤の使用量は、(1)100質量部に対して、0.001~3質量部が好ましく、0.05~2質量部がより好ましく、0.1~0.3質量部が最も好ましい。0.001質量部以上であれば貯蔵安定性が確保されるし、3質量部以下であれば良好な接着性が得られ、未硬化になることもない。

【0074】

本発明の組成物の粘度は25において、B型粘度計で測定した粘度が、保存安定性の点で、500~50000mPa・sであることが好ましく、1500~30000mPa・sであることがより好ましく、2000~15000mPa・sであることが最も好ま

50

しく、2500～15000 mPa・sであることが尚更好ましい。この範囲であれば、保管中に組成物中の有機系熱膨張性粒子が分離することはなく、使用不能となることはない。

【0075】

本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、一般に使用されているアクリルゴム、ウレタンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム等の各種エラストマー、極性有機溶媒等の溶剤、増量材、補強材、可塑剤、増粘剤、染料、顔料、難燃剤、シランカップリング剤及び界面活性剤等の添加剤を使用してもよい。

【0076】

本発明は仮固定用接着剤組成物として使用できる。

10

【0077】

本発明の仮固定用接着剤組成物が(2-2)熱ラジカル重合開始剤と(5)還元剤を含有する場合、第一剤に少なくとも(2-2)熱ラジカル重合開始剤を含有し、第二剤に少なくとも(5)還元剤を含有する二剤型の仮固定用接着剤組成物として使用することが好ましい。二剤型については、本発明の仮固定用接着剤組成物の必須成分全てを貯蔵中は混合せず、仮固定用接着剤組成物を第一剤及び第二剤に分けて貯蔵することが好ましい。この場合、両剤を同時に又は別々に部材に塗布して接触、硬化することにより、二剤型の仮固定用接着剤組成物として使用できる。二剤型として使用する場合、(2-1)光ラジカル重合開始剤、(3)有機系熱膨張性粒子、(4)粒状物質は、第一剤及び第二剤のいずれか一方又は両方に含有して良い。二剤型の仮固定用接着剤組成物は、二剤の混合のみによって組成物を硬化させることができる。

20

【0078】

二剤型の仮固定用接着剤組成物の使用方法是以下の通りである。二剤型の仮固定用接着剤組成物の使用方法としては、固定する一方の部材の接着面に仮固定用接着剤組成物を適量塗布し、続いてもう一方の部材を重ね合わせるという方法や、予め仮固定する部材を多数積層しておき、仮固定用接着剤組成物を隙間に浸透させて塗布させる方法等により仮固定用接着剤組成物を塗布し、仮固定用接着剤組成物を硬化させ、部材同士を仮固定する方法等が挙げられる。

【0079】

二剤型の仮固定用接着剤組成物は、二剤の正確な計量を必要とせず、不完全な計量や混合、時には二剤の接触だけでも、常温で硬化する。本発明の仮固定用接着剤組成物は、作業性に優れる。

30

【0080】

両剤を同時に又は別々に部材に塗布して接触、硬化させ、部材同士を仮固定する際は、二剤を混合して部材に塗布した後、例えば、常温で0.5～500時間静置することにより部材同士を接着することが好ましい。0.5時間以上であれば仮固定用接着剤組成物が硬化し、十分な接着性が得られるし、500時間以下であれば十分な接着性が得られる。部材同士を仮固定する際の静置時間は、4～300時間がより好ましく、24～200時間が更に好ましく、50～100時間が最も好ましい。常温とは、例えば、10～40をいう。

40

【0081】

又、二剤型の仮固定用接着剤組成物において、(2-1)光ラジカル重合開始剤が、第一剤及び第二剤のいずれか一方又は両方に含有している場合、二剤を混合して部材同士を貼り合わせた後、部材の一部若しくは全部に1～60秒間、可視光線や紫外線を照射し、容易に接着することができる。本工程では、完全に硬化させる必要が無いため、波長365nmにおいて1～500mJ/cm²の光エネルギー量で十分である。本工程後に(2-2)熱ラジカル重合開始剤と(5)還元剤が反応し、完全に硬化し、十分な接着性を得ることができる。

【0082】

本発明の仮固定用接着剤組成物を使用した仮固定方法としては、上述した二剤の混合によ

50

る仮固定方法を用いた後、水に接着体を浸漬することにより、仮固定用接着剤組成物の硬化体が軟化し、それにより容易に有機系熱膨張性粒子が膨張し、部材と仮固定用接着剤組成物との界面に水が侵入し、硬化体をより容易に剥離できる。水の温度は高温である方が、有機系熱膨張性粒子の膨張が大きくなるため、水が侵入しやすくなり、容易に硬化体を剥離することができる。硬化体を取り外す際の水の温度は、剥離性の点で、40 を超えることが好ましく、60 以上がより好ましく、80 ~ 100 が最も好ましく、90 ~ 100 が一層好ましい。浸漬時間は、1 ~ 240分が好ましく、2 ~ 200分がより好ましく、5 ~ 180分が最も好ましい。

【0083】

本発明の仮固定用接着剤組成物を使用した仮固定方法としては、上述した二剤の混合による仮固定方法を用いた後、80 ~ 300 に接着体を加熱することにより、仮固定用接着剤組成物の硬化体が軟化し、それにより容易に有機系熱膨張性粒子が膨張し、部材と仮固定用接着剤組成物の硬化体との界面に空隙が生じ、硬化体をより容易に剥離できる。加熱温度は高温である方が、有機系熱膨張性粒子の膨張が大きいため、容易に硬化体を剥離することができる。硬化体を取り外す際の加熱温度は、剥離性の点で、100 ~ 260 がより好ましく、130 ~ 200 が最も好ましい。加熱時間は、1 ~ 240分が好ましく、10 ~ 120分がより好ましく、15 ~ 60分が最も好ましい。

【0084】

積層は、例えば、一方の貼り合わせ面又は両方の貼り合わせ面に仮固定用接着剤組成物が塗布された各部材を貼り合わせた後に、両部材に挟まれて広がっている仮固定用接着剤組成物を硬化させるために、常温で静置することによって実施することができる。これを所望の回数だけ繰り返すことにより、所望の枚数の部材が積層された積層体を作製することができる。常温における静置は、部材を1枚積層する度に実施してもよく、複数枚を積層した後にまとめて実施してもよい。積層枚数は、作業性の点で、2 ~ 100枚が好ましく、3 ~ 50枚がより好ましく、4 ~ 20枚が最も好ましい。

【0085】

(2-1) 光ラジカル重合開始剤を使用した場合は可視光線又は紫外線を照射して、組成物を硬化させる。部材同士を接着する方法としては、仮固定用接着剤組成物に可視光線又は紫外線の少なくとも一方を照射して接着性を高める接着方法等が挙げられる。このような可視光線又は紫外線を照射するためのエネルギー照射源としては、重水素ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、キセノン - 水銀混成ランプ、ハロゲンランプ、エキシマランプ、インジウムランプ、タリウムランプ、LEDランプ、無電極放電ランプ等のエネルギー照射源が挙げられる。

【0086】

(2-1) 光ラジカル重合開始剤を含有する仮固定用接着剤組成物（一剤型の仮固定用接着剤組成物）の使用方法は以下の通りである。

【0087】

可視光線又は紫外線を照射して、仮固定用接着剤組成物を硬化させ、部材を仮固定する際は、波長365nmにおいて10 ~ 15000 mJ / cm²の光エネルギー量を仮固定用接着剤組成物に照射し部材同士を接着することが好ましい。10 mJ / cm²以上であれば仮固定用接着剤組成物が十分に硬化し、15000 mJ / cm²以下であれば硬化歪みがなく、接着性が向上する。部材同士を仮固定する際の光エネルギー量は、接着性の点で、1000 ~ 10000 mJ / cm²がより好ましく、2000 ~ 4000 mJ / cm²が最も好ましい。

【0088】

本発明の仮固定用接着剤組成物を使用した仮固定方法としては、上述した光エネルギーによる仮固定方法を用いた後、水に接着体を浸漬することにより、仮固定用接着剤組成物の硬化体が軟化し、それにより容易に有機系熱膨張性粒子が膨張し、部材と仮固定用接着剤組成物硬化体との界面に水が侵入し、硬化体をより容易に剥離できる。水の温度は高温である方が、有機系熱膨張性粒子の膨張が大きいため、水が侵入しやすくなり、容易に硬化

10

20

30

40

50

体を剥離することができる。硬化体を取り外す際の水の温度は、剥離性の点で、40 を超えることが好ましく、60 以上がより好ましく、80 ~ 100 が最も好ましく、90 ~ 100 が一層好ましい。浸漬時間は、1 ~ 240分が好ましく、2 ~ 200分がより好ましく、5 ~ 180分が最も好ましい。

【0089】

本発明の仮固定用接着剤組成物を使用した仮固定方法としては、上述した光エネルギーによる仮固定方法を用いた後、80 ~ 300 に接着体を加熱することにより、仮固定用接着剤組成物の硬化体が軟化し、それにより容易に有機系熱膨張性粒子が膨張し、硬化体と仮固定用接着剤組成物との界面に空隙が生じ、硬化体をより容易に剥離することができる。加熱温度は高温である方が、有機系熱膨張性粒子の膨張が大きい点で、容易に硬化体を剥離することができる。硬化体を取り外す際の加熱温度は、剥離性の点で、100 ~ 260 がより好ましく、130 ~ 200 が最も好ましい。加熱時間は、1 ~ 240分が好ましく、10 ~ 120分がより好ましく、15 ~ 60分が最も好ましい。

10

【0090】

積層は、例えば、一方の貼り合わせ面又は両方の貼り合わせ面に仮固定用接着剤組成物が塗布された各部材を貼り合わせた後に、両部材に挟まれて広がっている仮固定用接着剤組成物を硬化させるために、光を照射することによって実施することができる。これを所望の回数だけ繰り返すことにより、所望の枚数の部材が積層された積層体を作製することができる。光照射は、部材を1枚積層する度に実施してもよく、仮固定用接着剤組成物へ光が到達する限りにおいて、複数枚を積層した後にまとめて実施してもよい。積層枚数は、作業性の点で、2 ~ 100枚が好ましく、3 ~ 50枚がより一層好ましく、4 ~ 20枚が最も好ましい。

20

【0091】

本発明において、仮固定する際に用いられる部材の材質に特に制限はないが、石英、セラミックス、シリコン、水晶、ガラス、プラスチック等が挙げられる。これらの中では、石英、セラミックス、シリコン及びガラスからなる群の1種以上が好ましい。

【0092】

部材の厚みは3000 μm 以下が好ましく、2000 μm 以下がより好ましく、500 μm 以下が最も好ましく、200 μm 以下が一層好ましい。部材の厚みは50 μm 以上が好ましく、100 μm 以上がより好ましい。

30

【0093】

このような部材は、割れやすくチップングが起きやすいといった課題があった。このような部材であっても、本発明の仮固定方法により加工及び剥離が可能である。精密加工が困難である厚みが200 μm 以下の部材であったり、加工後の部材の接着面積が60 cm^2 以上の剥離が難しい部材であったりしても、本発明の仮固定方法により加工及び剥離が可能である。

【0094】

仮固定された部材は、所望の形状にするために、切断、研削、研磨、孔開け等の加工を施した後、該部材を水、好ましくは温水に浸漬したり、加熱したりすることにより、仮固定用接着剤組成物の硬化体を部材から剥離することができる。

40

【0095】

本発明は、23 における引張り貯蔵弾性率が40 ~ 4500 MPaであり、90 における引張り貯蔵弾性率が0.5 ~ 10 MPaである。引張り貯蔵弾性率は、マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率である。引張り貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定により測定される。

【0096】

マトリクス組成物とは、(3)有機系熱膨張性粒子を含まない組成物をいう。マトリクス組成物は、(1)、(2)を含有する組成物である。マトリクス組成物の(1)が(1-5)を含有する場合、(1-5)を含有する。マトリクス組成物が(4) ~ (6)を含有する場合、(4) ~ (6)を含有する。

50

【0097】

23 における引張り貯蔵弾性率が40～4500MPaであれば、加工時の寸法精度及びチップング性に優れ、90 における引張り貯蔵弾性率が0.5～10MPaの範囲内であれば、仮固定用接着剤組成物の硬化体を部材から剥離する際、有機系熱膨張性粒子が膨張し剥離性に優れる。加工時の寸法精度及びチップング性の点で、23 における引張り貯蔵弾性率は300～3500MPaがより好ましく、剥離性の点で、90 における引張り貯蔵弾性率は0.5～10MPaが好ましく、1～7MPaがより好ましい。90 における引張り貯蔵弾性率が0.5MPa未満だと、剥離時に有機系熱膨張性粒子の膨張にマトリクスが追従できず、有機系熱膨張性粒子のみが膨張し、組成物から得られる硬化体が膨張しないため、剥離性に劣る場合がある。90 における該硬化体の引張り貯蔵弾性率が10MPaを超えると剥離時に有機系熱膨張性粒子の膨張が妨げられ剥離性に劣る場合がある。

10

【0098】

本発明のマトリクス組成物から得られる硬化体のガラス転移温度の測定方法は特に制限はないが、DSCや動的粘弾性スペクトル等の公知の方法で測定される。好ましい方法は動的粘弾性スペクトルによる方法である。

【実施例】

【0099】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

20

【0100】

(実施例1～8、比較例1～4)

以下の方法により評価した。

【0101】

(接着剤組成物の作製)

表1の使用材料を用いた。表2～3の組成で各使用材料を混合して、第一剤と第二剤からなる接着剤組成物(二剤を二液ということもある)を調製した。得られた接着剤組成物を使用して、以下に示す評価方法にてB型粘度、マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23) (2液硬化)、マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90) (2液硬化)、接着強さ(2液硬化)、D硬度(2液硬化)、固着時間(5mW/cm²)、保管時のイソブタンガス濃度、接着・剥離試験(A)、接着・剥離試験(B)、接着・剥離試験(C)、積層接着・加工・剥離試験(A)の測定を行った。結果を表4～5に示す。表2～3の組成物名には、表1に示す略号を用いた。

30

【0102】

(評価方法)

【0103】

積算光量及び照度：積算光量及び照度は紫外線積算照度計(アイグラフィックス社製：EYE UVMETER UVPF-A1(365nm受光器使用))により測定した。

【0104】

B型粘度：B型粘度計を用い、25 、回転数10rpmの条件下によって測定した粘度をいう。

40

2液硬化による接着剤硬化体のD硬度(表の「D硬度(2液硬化)」)：第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物を、5mm厚のシリコンシートを型枠とし、PETフィルムに挟み込んだ。接着剤組成物を、23 で24時間養生し、厚さ5mmの接着剤組成物の硬化体を作製した。作製した硬化体をカッターにて直径30mmの円柱状に切断し、ショアD硬度測定用硬化体とした。得られた硬化体を、D型ショア硬度計を用いてASTM D-2240により値を測定した。

【0105】

2液硬化による引張せん断接着強さ(表の「接着強さ(2液硬化)」)：JIS K 6850に従い測定した。具体的には被着体とした耐熱ガラス(商品名「耐熱パイレックス

50

(登録商標)ガラス」、長さ25mm×幅25mm×厚さ2.0mm)を用いて、接着部位を直径8mmの円形として、第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物にて、2枚の耐熱ガラスを貼り合わせ、23で24時間養生して硬化させた後に、引張せん断接着強さ試験片を作製した。作製した試験片は、万能試験機を使用して、温度23、湿度50%の環境下、引張速度10mm/minで引張せん断接着強さを測定した。

【0106】

2液硬化によるマトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23)(表の「マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23)(2液硬化)」)及びマトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90)(表の「マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90)(2液硬化)」):表2~3の組成のうち、(1)、(2)、(4)、(6)の各使用材料を混合して、第一剤のマトリクス組成物を調整し、表2~3の組成のうち、(1)、(2)、(4)、(5)、(6)の各使用材料を混合して第二剤のマトリクス組成物を調製し、第一剤のマトリクス組成物と第二剤のマトリクス組成物を等量混合したマトリクス組成物の混合物を、1mm厚のシリコンシートを型枠とし、PETフィルムに挟み込んだ。第二剤が(2)、(4)を含有しない場合、第二剤のマトリクス組成物には(2)、(4)を使用しなかった。該混合物を、23で24時間養生し、厚さ5mmの組成物の硬化体を作製した。作製した硬化体をカッターにて長さ50mm×幅5mmに切断し、ガラス転移温度測定用硬化体とした。得られた硬化体をセイコー電子産業社製、動的粘弾性測定装置「DMS210」により、窒素雰囲気中にて前記硬化体に1Hzの引張方向の応力及び歪みを加え、昇温速度毎分2の割合で昇温しながら引張り貯蔵弾性率を測定し、該引張り貯蔵弾性率の23及び90における測定値をそれぞれ2液硬化によるマトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23)及びマトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90)とした。

【0107】

固着時間(表の「固着時間(5mW/cm²)」):スライドガラス2枚を使用して、一方のガラスに第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物を数滴添加し、もう一方のガラスと重ねた。続いて365nmの波長の照度5mW/cm²の紫外線を照射させながらガラスを手で動かし、照射を開始してからガラスが動かなくなるまでの時間を測定し、固着時間とした。

【0108】

保管時のイソブタンガス濃度:30mlの容積を持つヘッドスペースバイアルに、第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物10gを封入した。その後ヘッドスペースバイアルを窒素置換し、密閉し、10の条件下で1ヶ月間保管した。1ヶ月後にヘッドスペースガスクロマトグラフFID(HS/GC-FID)を使用し、下記条件で、イソブタンガス濃度を測定した。

分析カラム:GS-Alumina(30mm×0.53mm)

カラム温度:150

注入口温度:180

FID温度:180

注入量:0.1~0.2ml

【0109】

(接着・剥離試験(A))

部材である硝子A(長さ150mm×幅150mm×厚さ2mm)上に、第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物を7g塗布し、硝子B(長さ150mm×幅150mm×厚さ200μm)を貼り合わせ、23で24時間養生して硬化させ、完全に接着していることを確認した後、得られた試験体を、温水(95)に浸漬し、硝子同士が剥離する時間を測定し、又、剥離後のフィルムの状態も確認した。剥離時間は、温水に浸漬してから、部材が剥離するまでの時間をいう。

【0110】

(接着・剥離試験(B))

部材である硝子A(長さ150mm×幅150mm×厚さ2mm)上に、第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物を7g塗布し、硝子B(長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μ m)を貼り合わせ、23で24時間養生して硬化させ、硝子同士を接着した。その後、得られた試験体を、ホットプレート上にて160に加熱し、硝子同士が剥離する時間を測定し、又、剥離後のフィルムの状態も確認した。剥離時間は、160に加熱したホットプレート上に試験体を載置してから、部材が剥離するまでの時間をいう。

【0111】

(接着・剥離試験(C))

部材である硝子A(長さ150mm×幅150mm×厚さ2mm)上に、第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物を7g塗布し、硝子B(長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μ m)を貼り合わせ、23で24時間養生して硬化させ、完全に接着していることを確認した後、得られた試験体を、温水(90)に浸漬し、硝子同士が剥離する時間を測定し、又、剥離後のフィルムの状態も確認した。剥離時間は、温水に浸漬してから、部材が剥離するまでの時間をいう。

【0112】

(積層接着・加工・剥離試験(A))

【0113】

1. ガラス積層体の作製

部材であるガラス(長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μ m)上に、接着剤組成物を介してガラス(長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μ m)を12枚貼り合わせ、ガラスの積層体を作製した。

二剤型の接着剤組成物では、第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物を介して作製した積層体を、23で24時間養生し硬化した。光ラジカル重合開始剤を含有する接着剤組成物(一剤型の接着剤組成物)では、ブラックライトを使用し、365nmの波長の積算光量2000mJ/cm²の条件にてガラス上面から光を照射、硬化させた。尚、光照射は、ガラスを1枚積層する度に実施し、11回繰り返すことによりガラスの積層体を作製した。

【0114】

2. ガラス積層体の切断加工

次に、ガラスの積層体をスライサー(薄切り機)によって所定の切断線に沿って厚み方向に切断し、分割されたガラスの積層体を作製した。このとき、ガラスは、横40mm×縦40mm×厚み2.4mmに分割された。

【0115】

3. 得られたガラス積層体を温水(95)に浸漬し、ガラス同士が剥離する時間を測定し、又、剥離後のフィルムの状態も確認した。剥離時間(12枚全ての剥離に要した時間)は、温水に浸漬してから、12枚全てのガラスが剥離するまでに要した時間とした。

【0116】

(実施例9~10、比較例5)

以下の方法により評価した。

【0117】

(接着剤組成物の作製)

表1の使用材料を用いた。表6の組成で各使用材料を混合して、一剤の接着剤組成物(一剤を一液ということもある)を調製した。得られた接着剤組成物を使用して、以下に示す評価方法にてB型粘度、マトリクス組成物から得られる引張り貯蔵弾性率(23)(UV照射)、マトリクス組成物から得られる引張り貯蔵弾性率(90)(UV照射)、接着強さ(UV照射)、D硬度(UV照射)、固着時間(5mW/cm²)、接着・剥離試験(D)、接着・剥離試験(E)、接着・剥離試験(F)、積層接着・加工・剥離試験(B)を行った。結果を表7に示す。表6の組成物名には、表1に示す略号を用いた。

【0118】

10

20

30

40

50

(評価方法)

UV照射による接着剤硬化体のD硬度(表の「D硬度(UV照射)」):接着剤組成物を、ブラックライトを使用し、365nmの波長の積算光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件にて光を上面から照射、硬化させた後、更に下面から365nmの波長の積算光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件にて光を下面から照射、硬化させ、厚さ1mmの硬化体を5枚作製した。作製した硬化体をカッターにて直径30mmの円柱状に切断し、該厚み1mmの硬化体を5枚重ねてショアD硬度測定用硬化体とした。得られた硬化体を、D型ショア硬度計を用いてASTM D-2240により値を測定した。

【0119】

UV照射による引張せん断接着強さ(表の「接着強さ(UV照射)」):JIS K 6850に従い測定した。被着体とした耐熱ガラス(商品名「耐熱パイレックス(登録商標)ガラス」、長さ25mm×幅25mm×厚さ2.0mm)を用いて、接着部位を直径8mmの円形として、接着剤組成物を使用して、2枚の耐熱ガラスを貼り合わせ、ブラックライトを使用し、365nmの波長の積算光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件にて光を上面から照射、硬化させ、引張せん断接着強さ試験片を作製した。作製した試験片は、万能試験機を使用して、温度23、湿度50%の環境下、引張速度10mm/minで引張せん断接着強さを測定した。

【0120】

UV照射によるマトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23)(表の「マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23)(UV照射)」)及びマトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90)(表の「マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90)(UV照射)」):表6の組成のうち、(1)、(2)、(4)、(6)の各使用材料を混合してマトリクス組成物から得られる硬化体を調製し、該組成物を、1mm厚のシリコンシートを型枠とし、PETフィルムに挟み込んだ。該組成物を、ブラックライトを使用し、365nmの波長の積算光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件にて光を上面から照射、硬化させた後、更に下面から365nmの波長の積算光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件にて光を下面から照射、硬化させ、厚さ1mmの接着剤組成物の硬化体を作製した。作製した硬化体をカッターにて長さ50mm×幅5mmに切断し、ガラス転移温度測定用硬化体とした。得られた硬化体をセイコー電子産業社製、動的粘弾性測定装置「DMS210」により、窒素雰囲気中にて前記硬化体に1Hzの引張方向の応力及び歪みを加え、昇温速度毎分2の割合で昇温しながら引張り貯蔵弾性率を測定し、該引張り貯蔵弾性率の23及び90における測定値をそれぞれUV硬化によるマトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23)及びマトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90)とした。

【0121】

固着時間(表の「固着時間($5\text{mW}/\text{cm}^2$)」):スライドガラス2枚を使用して、一方のガラスに接着剤組成物を数滴添加し、もう一方のガラスと重ねた。続いて365nmの波長の照度 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射させながらガラスを手で動かし、照射を開始してからガラスが動かなくなるまでの時間を測定し、固着時間とした。

【0122】

(接着・剥離試験(D))

部材である硝子A(長さ150mm×幅150mm×厚さ2mm)上に、接着剤組成物を7g塗布し、硝子B(長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μm)を貼り合わせ、ブラックライトを使用し、365nmの波長の積算光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件にて硝子B上面から光を照射、硬化させ、硝子同士を接着した。その後、得られた試験体を、温水(95)に浸漬し、硝子同士が剥離する時間を測定し、又、剥離後のフィルムの状態も確認した。剥離時間は、温水に浸漬してから、部材が剥離するまでの時間をいう。

【0123】

(接着・剥離試験(E))

部材である硝子A（長さ150mm×幅150mm×厚さ2mm）上に、接着剤組成物を7g塗布し、硝子B（長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μ m）を貼り合わせ、ブラックライトを使用し、365nmの波長の積算光量2000mJ/cm²の条件にて硝子B上面から光を照射、硬化させ、硝子同士を接着した。その後、得られた試験体を、温水（90 $^{\circ}$ C）に浸漬し、硝子同士が剥離する時間を測定し、又、剥離後のフィルムの状態も確認した。剥離時間は、温水に浸漬してから、部材が剥離するまでの時間をいう。

【0124】

（接着・剥離試験（F））

部材である硝子A（長さ150mm×幅150mm×厚さ2mm）上に、接着剤組成物を7g塗布し、硝子B（長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μ m）を貼り合わせ、ブラックライトを使用し、365nmの波長の積算光量2000mJ/cm²の条件にて硝子B上面から光を照射、硬化させ、硝子同士を接着した。その後、得られた試験体を、ホットプレート上にて160 $^{\circ}$ Cに加熱し、硝子同士が剥離する時間を測定し、又、剥離後のフィルムの状態も確認した。剥離時間は、160 $^{\circ}$ Cに加熱したホットプレート上に試験体を載置してから、部材が剥離するまでの時間をいう。

10

【0125】

（積層接着・加工・剥離試験（B））

【0126】

1．ガラス積層体の作製

部材であるガラス（長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μ m）上に、接着剤組成物を介してガラス（長さ150mm×幅150mm×厚さ200 μ m）を12枚貼り合わせ、ガラスの積層体を作製した。

20

二剤型の接着剤組成物では、第一剤と第二剤を等量混合した接着剤組成物を介して作製した積層体を、23 $^{\circ}$ Cで24時間養生し硬化した。光ラジカル重合開始剤を含有する接着剤組成物（一剤型の接着剤組成物）では、ブラックライトを使用し、365nmの波長の積算光量2000mJ/cm²の条件にてガラス上面から光を照射、硬化させた。尚、光照射は、ガラスを1枚積層する度に実施し、11回繰り返すことによりガラスの積層体を作製した。

【0127】

2．ガラス積層体の切断加工

次に、ガラスの積層体をスライサーによって所定の切断線に沿って厚み方向に切断し、分割されたガラスの積層体を作製した。このとき、ガラス積層体は、横75mm×縦75mm×厚み2.4mmに分割された。

30

【0128】

3．得られたガラス積層体を160 $^{\circ}$ Cに加熱されたオープンの中で30分暴露し、ガラス同士が剥離する時間を測定し、又、剥離後のフィルムの状態も確認した。剥離時間（12枚全ての剥離に要した時間）は、160 $^{\circ}$ Cに加熱したオープンの中に試験体を載置してから、12枚全てのガラスが剥離するまでに要した時間とした。

【0129】

表1～7より本発明は優れた効果を有することが判った。比較例1～5は、いずれかの成分が本発明の範囲外であり、本発明の効果を示さなかった。

40

【0130】

【表1】

UV-3000B	重量平均分子量が15000であるポリエステル系ウレタンアクリート。ポリオール化合物は、エチレングリコールとアジピン酸との縮合物であるポリエステルポリオール、1,4-ブタンジオールと、アジピン酸との縮合物であるポリエステルポリオールの両方を有する。有機ポリイソシアネート化合物はイソホロンジイソシアネート。ヒドロキシ(メタ)アクリレートは2-ヒドロキシエチルアクリレート。	
UN-6202	重量平均分子量が13000であるポリエーテル系ウレタンアクリート。ポリオール化合物は、ポリプロピレングリコール。有機ポリイソシアネート化合物はイソホロンジイソシアネート。ヒドロキシ(メタ)アクリレートは2-ヒドロキシエチルアクリレート。	
UV-3700B	重量平均分子量が38000であるポリエーテル系ウレタンアクリート。ポリオール化合物は、ポリプロピレングリコール。有機ポリイソシアネート化合物はイソホロンジイソシアネート。ヒドロキシ(メタ)アクリレートは2-ヒドロキシエチルアクリレート。	
APG-400	ポリプロピレングリコールジアクリレート(分子量:536)	新中村化学工業株式会社
R-684	ジシクロペンタニルジアクリレート	日本化薬株式会社
APG-200	トリプロピレングリコールジアクリレート	新中村化学工業株式会社
M-101A	フェノールエチレンオキシド2モル変性アクリレート	東亜合成株式会社
M-140	2-(1,2-シクロヘキサンジカルボキシイミド)エチルアクリレート	東亜合成株式会社
CTFA	環状トリメチロールプロパンホルマーアクリレート	大阪有機化学工業株式会社
M-5700	2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート	東亜合成株式会社
LA	ラウリルアクリレート	共栄社化学
NOAA	n-オクチルアクリレート	大阪有機化学工業
パークミルH	クメンハイドロパーオキシド	日本油脂株式会社
Oct-co	オクチル酸コバルト	神東塗料株式会社
VoAcAc	バナジリアセチルアセトネート	新興化学工業社製
I-379	2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン	BASFジャパン株式会社
BDK	ベンジルジメチルケタール	BASFジャパン株式会社
In-D	2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)	住友化学工業株式会社
CIT	クエン酸	ファイザー株式会社
F-36D	イソブタンを内包し、アクリル酸メチルとメタクリル酸メチルとアクリロニトリルの共重合体からなる熱可塑性樹脂で包み込んだ熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径13 μ m。3倍以上に体積膨張することが可能となる温度は100 $^{\circ}$ C。	松本油脂製薬株式会社
F-35D	イソブタンを内包し、アクリル酸メチルとメタクリル酸メチルとアクリロニトリルの共重合体からなる熱可塑性樹脂で包み込んだ熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径13 μ m。3倍以上に体積膨張することが可能となる温度は90 $^{\circ}$ C。	松本油脂製薬株式会社
461-40	イソブタンを内包し、塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体(塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体の含有割合はモル比で4:6)からなる熱可塑性樹脂で包み込んだ熱膨張性マイクロカプセル、平均粒径13 μ m。3倍以上に体積膨張することが可能となる温度は105 $^{\circ}$ C。	日本ファイライト株式会社
SSX-127	架橋ポリメタクリル酸メチル粒子 平均粒径27 μ m	積水化成株式会社
GS-220	架橋ポリスチレン粒子 平均粒径20 μ m	積水化学株式会社
GS-100S	架橋ポリスチレン粒子 平均粒径100 μ m	積水化学株式会社

10

20

【0131】

【表 2】

実験例No.	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8	
	第1剤	第2剤	第1剤	第2剤	第1剤	第2剤	第1剤	第2剤	第1剤	第2剤	第1剤	第2剤	第1剤	第2剤	第1剤	第2剤
(1-1)成分(質量部)	M-140	65	65													
	CTFA															
(1-2)成分(質量部)	UV-3000B															
	UN-6202															
(1-3)成分(質量部)	UV-3700B	20	20	20	20	10	10	40	40							
	R-684					15	15			10	10			15	15	
(1-4)成分(質量部)	APG-200	10	10	5	5			10	10							
	APG-400															
(1-5)成分(質量部)	LA	5	5	10	10	20	20	5	5							
	NOAA									3	3	5	5	5	5	
(2)成分(質量部)	M-101A					5	5			2	2					
	BDK							5	5	5	5	5	5	5	5	0.3
(3)成分(質量部)	パーケミルH	3.2	3.2	3.2	3.2	3	3	3.2	3.2	4	4	1	1	4	4	
	F-36D	10	10	10	10			30	30	15	15			10	10	
(4)成分(質量部)	F-35D	-	-	10	10	-	-	-	-	20	20			-	-	10
	461-40					5	5					10	10			
(5)成分(質量部)	SSX-127	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3					0.3	0.3	0.3	0.3	
	GS-220							0.6	0.6	0.2	0.2					3.2
(6)重合禁止剤(質量部)	Oct-co															
	VoAcAc															
(6)重合禁止剤(質量部)	Ir-D	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	GIT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

10

20

30

40

50

【 0 1 3 2 】

【 表 3 】

実験例No.		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
		第1剤	第2剤	第1剤	第2剤	第1剤	第1剤	第1剤	第1剤
(1-1)成分(質量部)	M-140	80	80	90	90	70	70	55	55
	CTFA	10	10			5	5	5	5
(1-2)成分(質量部)	UV-3000B					10	10	10	10
	UN-6202								
	UV-3700B	10	10	10	10				
(1-3)成分(質量部)	R-884								
	APG-200					5	5	5	5
	APG-400	10	10						
(1-4)成分(質量部)	LA	5	5			1	1	25	25
	NOAA	5	5						
(1-5)成分(質量部)	M-101A					9	9		
(2)成分(質量部)	(2-1)成分(質量部) BDK	5	5		5	5		5	
	(2-2)成分(質量部) パーキシルH	1		3		2		2	
(3)成分(質量部)	F-36D			10	10	10	10	10	10
	F-35D	-	-	-	-	-	-	-	-
	461-40	10	10						
(4)成分(質量部)	SSX-127			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	GS-220								
(5)成分(質量部)	Oct-co				1		2		2
	VoAcAc		0.2						
(6)重合禁止剤(質量部)	In-D	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	CIT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

10

20

【 0 1 3 3 】

【表 4】

実験例No.	実験例1										実験例2			実験例3			実験例4			実験例5			実験例6			実験例7			実験例8				
	(mPa・s)										400			630			990			60			90			590			4100			400	
マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23℃)(2液硬化)	1.6										1.6			5.6			4			0.8			3			9.5			1.6				
	7										9			7.8			6			6.1			8.1			11			6.6				
	32										40			45			30			29			45			75			33				
	6										6			10			6			10			5			6			6				
	0										0			0			0			0			0			0			0				
接着・剥離試験(A)	95℃温水剥離時間(分)										2			3			15			1			2			2			30			1	
	フィルム状										フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状				
接着・剥離試験(B)	160℃加熱剥離時間(分)										3			13			40			2			2			3			40			3	
	フィルム状										フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状				
接着・剥離試験(C)	90℃温水剥離時間(分)										20			35			180			15			20			剥離できず			150			1	
	フィルム状										フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状			フィルム状				
積層接着・加工・剥離試験(A)	12枚全ての剥離に要した時間(分)										5			10			60			3			10			70			3				
	剥離状態										糊残り無し			糊残り無し			糊残り無し			糊残り無し			糊残り無し			糊残り無し			糊残り無し				

10

20

30

40

50

【 0 1 3 4 】

【 表 5 】

実験例No.		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		
B型粘度		(mPa・s)	2000	3100	930	1100	500	650	300	250
マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23℃)(2液硬化)		(MPa)	9100		1330		3400		10	
マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90℃)(2液硬化)		(MPa)	15		0.2		3.9		0.1	
接着強さ(2液硬化)		(MPa)	7.6		10		9		10	
D硬度(2液硬化)		(シヨアD)	68		64		63		10	
固着時間(5mW/cm ²)		(秒)	4		4		5		5	
保管時のイソブタンガス濃度		(ppm)	10	15	42	40	38	42	0	0
接着・剥離試験(A)	95℃温水剥離時間(分)	剥離できず	90		70		1			
	剥離状態	剥離できないため試験せず	フィルム状		フィルム状		フィルムが裂断。裂断したものが部材に残存			
接着・剥離試験(B)	180℃加熱剥離時間(分)	剥離できず	70		65		1			
	剥離状態	剥離できないため試験せず	フィルム状		フィルム状		フィルム状			
接着・剥離試験(C)	90℃温水剥離時間(分)	剥離できず	剥離できず		剥離できず		10			
	剥離状態	剥離できないため試験せず	剥離できないため試験せず		剥離できないため試験せず		フィルムが裂断。裂断したものが部材に残存。			
積層接着・加工・剥離試験(A)	12枚全ての剥離に要した時間(分)	剥離できず	180		150		5			
	剥離状態	剥離できないため試験せず	糊残り無し		糊残り無し		フィルムが裂断。裂断したものが部材に残存			

10

20

【 0 1 3 5 】

【 表 6 】

実験例No.		実施例9	実施例10	比較例5
		1液	1液	1液
(1-1)成分(質量部)	M-140	65	65	
(1-2)成分(質量部)	UV-3000B		-	20
	UV-3700B	20	20	
(1-3)成分(質量部)	R-684		-	25
	APG-200	10	10	
(1-4)成分(質量部)	LA	5	5	20
	M-5700		-	35
(2)成分(質量部)	BDK	10	10	4
(3)成分(質量部)	F-36D	10	0.3	
	F-35D		-	
(4)成分(質量部)	SSX-127	0.3	-	
	GS-100S		10	0.3
(6)重合禁止剤(質量部)	In-D	0.1	0.1	0.1

30

40

【 0 1 3 6 】

【表 7】

実験例No.		実施例9	実施例10	比較例5
B型粘度	(mPa·s)	3300	3300	840
マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(23°C)(UV照射)	(MPa)	1500	1500	1300
マトリクス組成物から得られる硬化体の引張り貯蔵弾性率(90°C)(UV照射)	(MPa)	6.1	6.2	15
接着強さ(UV照射)	(MPa)	12	12	12
D硬度(UV照射)	(シヨアD)	50	51	58
固着時間(5mW/cm ²)	(秒)	2	2	3
保管時のイソブタンガス濃度	(ppm)	0	0	0
接着・剥離試験(D)	95°C温水剥離時間(分)	10	1	100
	剥離状態	フィルム状	フィルム状	フィルム状
接着・剥離試験(E)	90°C温水剥離時間(分)	80	1	剥離できず
	剥離状態	フィルム状	フィルム状	剥離できないため試験せず
接着・剥離試験(F)	160°C加熱剥離時間(分)	12	9	剥離できず
	剥離状態	フィルム状	フィルム状	剥離できないため試験せず
積層接着・加工・剥離試験(B)	12枚全ての剥離に要した時間(分)	15	15	3時間浸漬にて12枚全ては剥離できず(6枚は剥離)

10

20

【0137】

比較例1は成分(4)を含まないため、部材が剥離しなかった。比較例2~3は成分(1-4)が少ないため、剥離時間が長く、保管時にイソブタンガスの漏洩が多かった。比較例4は成分(1-4)が多いため、接着剤組成物の硬化体が部材に残り、剥離状態が良くなかった。剥離試験において、糊残りしたり、接着剤組成物の硬化体が部材に残ったりした場合、部材の回収が困難で、作業性が良くなかった。比較例5は成分(1-1)を含まないため、部材が剥離しない場合があった。

30

【産業上の利用可能性】

【0138】

本発明は、保管時に、接着剤組成物中に含まれる有機系熱膨張性粒子からの可燃性ガスの漏洩が少ないため、安全性が高い。

【0139】

本発明は、接着体が温水と接触することにより、接着性が低下し、部材間又は部材と治具との間の接合力が低下するので、容易に部材の回収ができる。

【0140】

本発明は、接着体を加熱することにより、接着性が低下し、部材間又は部材と治具との間の接合力が低下するので、容易に部材の回収ができる。

40

【0141】

本発明の部材の仮固定方法は、厚みが薄く加工が難しい部材も加工が可能であり、剥離後も部材に糊残りがなく、部材から硬化体を容易に回収できるので、作業性に優れる。従来の技術では厚みが薄く加工が難しい部材や大面積の部材を仮固定し、精度良くチップング無く加工することは難しく加工後、糊残り無く容易に剥離することは困難であった。本発明は、例えば、加工に関係する23における引張り貯蔵弾性率と剥離に関係する90における引張り貯蔵弾性率を制御することによって、加工が難しい部材や大面積の部材であっても、工程を増やすことなく十分な接着性が得られ、加工時にずれが生じず、寸法精度及びチップング性が向上し、優れた部材が容易に得られる。

本発明は、粒状物質の平均粒径を小さくすることにより、接着剤厚みを薄くでき、加工時

50

の寸法精度を向上でき、チップング性に優れる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-105216(JP,A)
特開2017-179125(JP,A)
特開2016-204661(JP,A)
特開2000-351947(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16
C08F290/00 - 290/14
CAplus/REGISTRY(STN)