

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95124376

※申請日期：95年07月04日

※IPC分類：C09J 70/00, 4/02, 11/06, 133/12, 125/06, 11/04

## 一、發明名稱：

(中) 硬化性組成物及使用其之構件暫固定方法

(英)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 電氣化學工業股份有限公司

(英) DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 川端世輝

(英) 1. KAWABATA, SEIKI

地址：(中) 日本國東京都中央區日本橋室町二丁目一番一號

(英) 1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 大島和宏

(英) OSHIMA, KAZUHIRO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 金井朋之

(英) KANAI, TOMOYUKI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/07/04 ; 2005-194752  有主張優先權2. 日本 ; 2005/08/02 ; 2005-224101  有主張優先權3. 日本 ; 2005/08/22 ; 2005-239987  有主張優先權

4. 日本

; 2005/09/27 ; 2005-278984 有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：硬化性組成物及使用其之構件暫固定方法

本發明係提供光構件加工時的暫固定方法，及其合適的硬化性組成物。

其為含有(A)：多官能(甲基)丙烯酸酯、(B)：單官能(甲基)丙烯酸酯、(C)：光聚合引發劑、(D)：極性溶劑的硬化性組成物。更且，硬化性組成物亦可含有(G)：溫度應答性聚合物、及(H)：粒狀物質。又，暫固定方法其特徵為使用前述硬化性組成物將構件予以接黏暫固定，加工，並將該經加工的構件浸漬於 30~90℃ 之溫水中，且將前述硬化性組成物的硬化體取出。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於將各種構件加工時的暫固定方法，及其合適的硬化性組成物和接黏劑。更詳言之，係關於將光學用構件加工時於常溫下等令該構件予以假固定之方法、此方法中合適的硬化性接黏劑、及構件之剝離為簡便的硬化性組成物。

### 【先前技術】

光學透鏡、稜鏡、陣列、矽晶圓、半導體裝配構件等之暫固定用接黏劑，已使用兩面膠和熱熔系接黏劑，以此些接黏劑接合或層合的構件於切削加工成指定之形狀後，除去接黏劑，進行製造加工構件。例如，半導體裝配構件中，以兩面膠帶將此些構件固定至基材後，對所欲的構件進行切削加工，再對兩面膠帶照射紫外線進行由構件剝離。又，於熱熔系接黏劑之情形中，將構件接合後，經由加熱令接黏劑滲透間隙後，對所欲的構件進行切削加工，並於有機溶劑中進行接黏劑的剝離。

但是，於兩面膠帶之情形中，難出現厚度精確度，且因接黏強度弱，故於構件加工時易於被加工物發生翻轉（翻轉性差），若未加工 100℃ 以上之熱則無法剝離，又，經由紫外線照射進行剝離之情形中，具有被黏體缺乏穿透性且無法剝離之問題。

於熱熔系接黏劑之情形中，若於接黏時未加以 100℃

## (2)

以上之熱則無法貼合，且可使用的構件有所限制。又，剝離時必須使用有機溶劑，除了鹼性溶劑和鹵素有機溶劑的洗淨處理步驟煩雜以外，於作業環境上亦成爲問題。

爲了解決此類缺點，乃提案含有水溶性乙烯基單體等之水溶性化合物之暫固定用的光硬化型或加熱型接黏劑。但是，此些接黏劑組成物，於水中的剝離性雖被解決，但相對地具有構件固定時之接黏強度低，切削加工後之構件缺乏尺寸精確度的課題。又，亦提案經由特定之高親水性（甲基）丙烯酸酯的使用而提高接黏性，並且經由泡脹和一部分溶解而提高剝離性的暫固定用接黏劑。但是，於切削加工時，因以大量水令構件與刮刀和金剛石切刀等之切削治具間所發生的摩擦熱冷卻，故上述高親水性的組成物，於切削時硬化體泡脹且變數，結果無法達成更高的尺寸精確度。又，因一部分溶解的硬化體於剝離的構件中以糊狀殘留，故於外觀上成爲問題。

加上，於光硬化型接黏劑之情形中，作爲加工對象之構件材質被限定於紫外線等之光線穿透之材料，具有陶瓷材料、著色系塑料材料等光線不穿透之材料爲不適用的問題。更且，環氧樹脂等之加熱硬化型接黏劑多必須以加熱裝置，故硬化時間變長，更且具有省力化、省能量化及作業時間縮短之課題（參照專利文獻 1、2、3）。

專利文獻 1：特開平 6-116534 號公報

專利文獻 2：特開平 11-71553 號公報

專利文獻 3：特開 2001-226641 號公報

(3)

## 【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

爲了提高切削加工時之構件的尺寸精確度，乃期望斥水性且高接黏強度，且於水中的剝離性優良，又，於剝離後構件亦無糊狀殘留之環境性和作業性均優良的光硬化型接黏劑。

本發明者等人爲了解決此些先前技術的問題點而進行各種檢討，結果組合使用特定之斥水性（甲基）丙烯酸酯單體，並且得到以下之（a）～（d）之發現，並且基於此，達成上述課題並且達到完成本發明。

（a）經由對特定的溫度應答性聚合物，將極性溶劑所泡脹之水凝膠以不損害接黏性之程度添加，則可取得高接黏強度且於溫水中的剝離性良好的硬化性組成物。

（b）經由添加有機過氧化物，該有機過氧化物的分解促進劑、及極性有機溶劑，則可取得於常溫下可硬化且具有高接黏強度，並且於溫水中具有剝離性的硬化性組成物。

（c）經由配合特定之極性有機溶劑和特定之粒狀物質，則可取得高接黏強度且於溫水中的剝離性良好的硬化性組成物。

（d）經由將特定之醇類以不損害接黏性之程度添加，則可取得高接黏強度且於溫水中的剝離性良好的硬化性組成物。

(4)

(解決課題之手段)

本發明為具有以下為其特徵之要旨。

1. 一種硬化性組成物，其特徵為含有 (A)：多官能 (甲基) 丙烯酸酯、(B)：單官能 (甲基) 丙烯酸酯、(C)：光聚合引發劑、及 (D)：極性溶劑。
2. 一種硬化性組成物，其特徵為含有 (A)：多官能 (甲基) 丙烯酸酯、(B)：單官能 (甲基) 丙烯酸酯、(D)：極性溶劑、(E)：有機過氧化物、及 (F)：該有機過氧化物之分解促進劑。
3. 如上述 1 或 2 記載之硬化性組成物，其中 (A) 及 (B) 均為斥水性。
4. 如上述 1~3 中任一項記載之硬化性組成物，其中 (D) 為由水、甲醇、乙醇、異丙醇、及正丁醇所組成群中選出一種以上。
5. 如上述 1~4 中任一項記載之硬化性組成物，其為進一步含有 (G)：溫度應答性聚合物。
6. 如上述 5 記載之硬化性組成物，其中 (G) 為由 N-烷基 (甲基) 丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體、及含有乙烯基之胺基酸所組成群中選出一種以上之聚合體、及 / 或由 N-烷基 (甲基) 丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體、及含有乙烯基之胺基酸所組成群中選出一種以上之單體與乙烯基單體所構成的共聚物。
7. 如上述 5 記載之硬化性組成物，其中 (G) 為由

(5)

N-烷基（甲基）丙烯醯胺衍生物、和具有羧酸基之乙烯基單體、和可與前兩者共聚之乙烯基單體所構成的共聚物。

8. 如上述 6 或 7 記載之硬化性組成物，其中 N-烷基（甲基）丙烯醯胺衍生物為 N-異丙基丙烯醯胺。

9. 如上述 5 記載之硬化性組成物，其中（G）為由 N-異丙基丙烯醯胺與雙丙酮丙烯醯胺與丙烯酸所構成的共聚物、及/或 N-異丙基丙烯醯胺與丙酮丙烯醯胺與丙烯酸所構成的共聚物。

10. 如上述 1~9 任一項記載之硬化性組成物，其為進一步含有（H）：粒狀物質，且，（H）為不溶解於前述（A）~（G）中。

11. 如上述 10 記載之硬化性組成物，其中（H）為球狀。

12. 如上述 10 或 11 記載之硬化性組成物，其中（H）為由交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子、交聯聚苯乙烯粒子、及球狀二氧化矽粒子所構成群中選出一種以上。

13. 如上述 1、3 或 4 任一項記載之硬化性組成物，其為含有（A）1~50 質量份、（B）5~95 質量份、（C）0.1~20 質量份、（D）0.1~10 質量份。

14. 如上述 2~4 任一項記載之硬化性組成物，其為含有（A）1~50 質量份、（B）5~95 質量份、（D）0.1~10 質量份、（E）0.5~10 質量份、（F）0.1~10 質量份。

15. 如上述 2~4 任一項或 14 記載之硬化性組成物，其為由含有（A）、（B）、及（E）之第一液，與含有（

(6)

A)、(B)、及(F)之第二液所構成，於第一液或第二液之任一者或兩者中含有(D)。

16. 如上述 5~9 任一項記載之硬化性組成物，其中(A)與(B)之合計為 100 質量份，含有(C) 0.1~20 質量份，(D) 0.1~20 質量份、(G) 0.001~10 質量份。

17. 如上述 10~12 任一項記載之硬化性組成物，其為進一步含有(H) 0.5~10 質量份。

18. 一種如上述 5~9 或 16 任一項記載之硬化性組成物的製造方法，其特徵為取得(G)與(D)之混合物，其後，於前述混合物中，將(A)與(B)與(C)合併且同時混合。

19. 一種接黏劑，其特徵為由如上述 1~17 任一項記載之硬化性組成物所構成。

20. 一種構造體，其特徵為使用如上述 1~17 任一項記載之硬化性組成物，予以暫固定而成。

21. 一種構件之暫固定方法，其特徵為使用如上述 14 或 15 記載之硬化性組成物將構件暫固定的溫度為  $-10^{\circ}\text{C}$  ~  $40^{\circ}\text{C}$ 。

22. 一種構件之暫固定方法，其特徵為使用如 1~17 任一項記載之硬化性組成物，將構件暫固定，並將該暫固定之構件加工後，將該已加工的構件浸漬於  $30\sim 90^{\circ}\text{C}$  之溫水，並且取出前述硬化性組成物的硬化體。

23. 如上述 22 記載之構件之暫固定方法，其為在將構件假固定時使用基材，且將前述硬化體取出時，前述硬

(7)

化體為殘留於基材。

24. 如上述 23 記載之構件之暫固定方法，其中基材相對於硬化性組成物之面的表面粗度 (RMax) 為  $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，且，構件相對於硬化性組成物之面的表面粗度 (RMax) 為大於  $10\mu\text{m}$  以上。

(發明之效果)

本發明之硬化性組成物因為其組成，故具有常溫硬化性或光硬化性。例如，經由可見光或紫外線而硬化。因此，比先前的熱熔接黏劑，於省力化、省能量化、縮短作業之方面取得顯著效果。又，其硬化體不會受到加工時所用之切削水等之影響且可表現高接黏強度，故於構件加工時難發生不齊，容易取得尺寸精確度方面優良的構件。

所得之硬化體特別接觸至  $30\sim 90^\circ\text{C}$  之溫水則接黏強度降低，且構件間或構件與冶具的接合力降低，故容易回收構件。因此，比先前的接黏劑，取得不必要使用昂貴、且發火性強、或發生對人體有害氣體之有機溶劑的特別效果。

更且，於特定之較佳組成範圍的硬化性組成物中，硬化體為與  $30\sim 90^\circ\text{C}$  之溫水接觸泡脹，且以薄膜狀由構件中回收，故作業性優良。

又，本發明之構件的暫固定方法為如前述，因為使用接觸至  $30\sim 90^\circ\text{C}$  溫水則接黏強度降低的硬化性組成物，故僅接觸溫水則可輕易回收構件。其結果，比先前的接黏劑

(8)

，取得不必要使用昂貴、且發火性強、或發生對人體有害氣體之有機溶劑的特別效果。

更且，於本發明之較佳實施態樣中，前述硬化性組成物之硬化體為由構件確定剝離，其結果構件的加工效率極高。

另外，溫水的溫度無限定其上限的技術性意義，但由易作業方面而言較佳為 30~90℃。

#### 【實施方式】

本發明所使用之 (A)：多官能 (甲基) 丙烯酸酯可使用於低聚物 / 聚合物之終端或側鏈具有 2 個以上 (甲基) 丙烯醯化之多官能 (甲基) 丙烯酸酯低聚物 / 聚合物和具有 2 個以上 (甲基) 丙烯醯基之單體。例如，多官能 (甲基) 丙烯酸酯低聚物 / 聚合物可列舉 1,2-聚丁二烯終端胺基甲酸乙酯 (甲基) 丙烯酸酯 (例如，日本曹達公司製 TE-2000、TEA-1000)、前述氫添加物 (例如，日本曹達公司製 TEAI-1000)、1,4-聚丁二烯終端胺基甲酸乙酯 (甲基) 丙烯酸酯 (例如，大阪有機化學公司製 BAC-45)、聚異丙烯終端 (甲基) 丙烯酸酯、聚酯系胺基甲酸乙酯 (甲基) 丙烯酸酯、聚醚系胺基甲酸乙酯 (甲基) 丙烯酸酯、聚酯 (甲基) 丙烯酸酯、雙 A 型環氧 (甲基) 丙烯酸酯 (例如，大阪有機化學公司製 Biscoat#540、昭和高分子公司製 Biscoat VR-77) 等。

二官能 (甲基) 丙烯酸酯單體可列舉 1,3-丁二醇二 (

(9)

甲基) 丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基) 丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基) 丙烯酸酯、1,9-任二醇二(甲基) 丙烯酸酯、戊二醇二(甲基) 丙烯酸酯、二環戊二基二(甲基) 丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基-丙二醇(甲基) 丙烯酸酯、新戊二醇改質三羥甲基丙烷二(甲基) 丙烯酸酯、硬脂酸改質季戊四醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基) 丙烯酸酯、2,2-雙(4-(甲基) 丙烯醯氧二乙氧苯基) 丙烷、2,2-雙(4-(甲基) 丙烯醯氧丙氧苯基) 丙烷、2,2-雙(4-(甲基) 丙烯醯氧四乙氧苯基) 丙烷等。

三官能(甲基) 丙烯酸酯單體可列舉三羥甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯、三[(甲基) 丙烯醯氧乙基]異氰脲酸酯等。

四官能以上之(甲基) 丙烯酸酯單體可列舉二羥甲基丙烷四(甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四(甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基) 丙烯酸酯等。

(A) 為斥水性之物質為更佳。其係因在水溶性之情形中，切削加工時組成物之硬化體恐因泡脹引起位置不齊且加工精確度差，故為不佳。即使為親水性，若其硬化性組成物之硬化體不會因水而大為泡脹或者一部分溶解，則即使使用亦無妨。

(A) 之添加量為(A)與(B)之合計100質量份中，為1~50質量份為佳。特別以5~30質量份為佳。若為1質量份以上，則硬化性組成物之硬化體浸漬於溫水時，由

(10)

被黏物剝離該硬化體的性質（以下，單稱為「剝離性」）被充分助長，可確保硬化性組成物之硬化體以薄膜狀剝離。又，若為 50 質量份以下，則亦不會擔心初期的接黏性降低。

（B）：單官能（甲基）丙烯酸酯單體可列舉（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸異辛酯、（甲基）丙烯酸異癸酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸硬脂酯、（甲基）丙烯酸苯酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸二環戊酯、（甲基）丙烯酸二環戊烯酯、（甲基）丙烯酸二環戊烯氧乙酯、（甲基）丙烯酸異冰片酯、甲氧基化（甲基）丙烯酸環癸三烯酯、（甲基）丙烯酸 2-羥乙酯、（甲基）丙烯酸 2-羥丙酯、（甲基）丙烯酸 3-羥丙酯、（甲基）丙烯酸 4-羥丁酯、（甲基）丙烯酸四氫糠酯、（甲基）丙烯酸 2-羥基-3-苯氧丙酯、（甲基）丙烯酸縮水甘油酯、己內酯改質（甲基）丙烯酸四氫糠酯、（甲基）丙烯酸 3-氯-2-羥丙酯、（甲基）丙烯酸 N,N-二甲胺乙酯、（甲基）丙烯酸 N,N-二乙胺乙酯、（甲基）丙烯酸第三丁胺乙酯、（甲基）丙烯酸乙氧羰甲酯、苯酚環氧乙烷改質丙烯酸酯、苯酚（環氧乙烷 2 莫耳改質）丙烯酸酯、苯酚（環氧乙烷 4 莫耳改質）丙烯酸酯、對枯基苯酚環氧乙烷改質丙烯酸酯、壬基苯酚環氧乙烷改質丙烯酸酯、壬基苯酚（環氧乙烷 4 莫耳改質）丙烯酸酯、壬基苯酚（環氧乙烷 8

(11)

莫耳改質) 丙烯酸酯、壬基苯酚 (環氧丙烷 2.5 莫耳改質) 丙烯酸酯、2-乙基己基卡必醇丙烯酸酯、環氧乙烷改質苯二甲酸 (甲基) 丙烯酸酯、環氧乙烷改質琥珀酸 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、 $\omega$ -羧基-聚己內酯單 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸苯二甲酸單羥乙酯、(甲基) 丙烯酸二聚物、 $\beta$ -(甲基) 丙烯醯氧乙基氫琥珀酸酯、正-(甲基) 丙烯醯氧烷基六氫酞醯亞胺等。

(B) 為與上述 (A) 同樣為斥水性物質為更佳。其係因在水溶性之情形中，切削加工時硬化性組成物之硬化體恐因泡脹引起位置不齊且加工精確度差，故為不佳。又，即使為親水性，若其硬化性組成物之硬化體不會因水而泡脹或者一部分溶解，則即使使用亦無妨。

(B) 之添加量為 (A) 與 (B) 之合計 100 質量份中，為 5~95 質量份為佳。特別以 10~80 質量份為佳。若為 5 質量份以上，則不會擔心初期的接黏性降低，若為 95 質量份以下，則可確保剝離性，且硬化性組成物之硬化體為以薄膜狀剝離。

又，令前述 (A) 及 (B) 之配合組成物中，含有 (甲基) 丙烯醯氧乙基酸性磷酸酯、2-(甲基) 丙烯醯氧乙基酸性磷酸二丁酯、2-(甲基) 丙烯醯氧乙基磷酸二辛酯、2-(甲基) 丙烯醯氧乙基磷酸二苯酯、(甲基) 丙烯醯氧乙基聚乙二醇酸性磷酸酯等之具有乙烯基或 (甲基) 丙烯基的磷酸酯，則可更加提高對應金屬面的密黏性。

(C)：光聚合引發劑為用以經由可見光線和紫外線之活性光線而增感且促進硬化性組成物之光硬化而配合的物質，可使用公知的各種光聚合引發劑。

具體而言，可列舉二苯酮或其衍生物；苝基或其衍生物；蒽醌(Antraquinone)或其衍生物；苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚、苯偶姻異丁醚、苝基二甲基縮醛等之苯偶姻衍生物；二乙氧基乙醯苯、4-第三丁基三氯乙醯苯等之乙醯苯衍生物；2-二甲胺乙基苯甲酸酯、對-二甲胺乙基苯甲酸酯、二硫二苯、噻吨酮或其衍生物；樟腦醌、7,7-二甲基-2,3-二氧基雙環[2.2.1]庚烷-1-羧酸、7,7-二甲基-2,3-二氧基雙環[2.2.1]庚烷-1-羧基-2-溴基乙酯、7,7-二甲基-2,3-二氧基雙環[2.2.1]庚烷-1-羧酸-2-甲酯、7,7-二甲基-2,3-二氧基雙環[2.2.1]庚烷-1-羧醯氯等之樟腦醌衍生物；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮、2-苝基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁酮-1-等之 $\alpha$ -胺烷酮衍生物；苯甲醯二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基氧化膦、苯甲醯二乙氧基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯二甲氧苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯二乙氧苯基氧化膦等醯基氧化膦衍生物等。光聚合引發劑可為一種或組合使用二種以上。

(C)之添加量相對於(A)與(B)之合計100質量份，為0.1~20質量份為佳。更佳為3~20質量份。若為0.1質量份以上，則可確實取得促進硬化之效果，20質量份以下則可取得充分的硬化速度。更佳之形態為令(C)

(13)

以 3 質量份以上添加，則可不依賴光照射量而硬化，更且硬化性組成物之硬化體的交聯度變高，於不會引起切削加工時之位置不齊等方面和提高剝離性方面為更佳。

更且，硬化之引發劑可使用 (E)：有機過氧化物、及 (F)：該有機过氧化物的分解促進劑。

(E)：有機過氧化物可列舉例如氫過氧化物類為氫過氧化第三丁基、氫過氧化枯烯、氫過氧化二異丙基苯、氫過氧化對靜烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫過氧化物及 1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物等。酮過氧化物類可列舉甲基乙基酮過氧化物、環己酮過氧化物、3,3,5-三甲基環己酮過氧化物、甲基環己酮過氧化物、甲基乙醯醋酸酯過氧化物及乙醯丙酮過氧化物等。二醯基氧化物類可列舉乙醯過氧化物、異丁基過氧化物、辛醯基過氧化物、癸醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、3,3,5-三甲基己醯過氧化物、琥珀酸過氧化物、苯甲醯過氧化物、2,4-二氯甲醯過氧化物、間-甲苯醯過氧化物等。此些有機過氧化物可使用一種或二種以上。

(E)之添加量為相對於(A)與(B)之合計 100 質量份，為 0.5~10 質量份為佳。更佳為 1~8 質量份。若為 0.5 質量份以上，則可確實取得硬化性，若為 10 質量份以下則不會令接黏性降低且不會令保存安定性顯著降低，且皮膚刺激性低故為佳。

(F)：有機過氧化物之分解促進劑，於使用氫過氧化物類和酮過氧化物類之情形中，可使用有機酸金屬鹽、

(14)

有機金屬嵌合物，例如，環烷酸鈷、環烷酸銅、環烷酸錳、辛烯酸鈷、辛烯酸銅、辛烯酸錳、乙醯丙酮銅、乙醯丙酮鈦、乙醯丙酮錳、乙醯丙酮鉻、乙醯丙酮鐵、乙醯丙酮鈾、乙醯丙酮鈷等。

又，其他之有機過氧化物的分解促進劑可使用硫脲衍生物類的二乙基硫脲、二丁基硫脲、仲乙基硫脲、四甲基硫脲、氫硫基苯并咪唑；苯甲醯硫脲等。

更且，於使用過氧化苯甲醯般之二醯基過氧化物類之有機過氧化物的情形中，有機過氧化物的分解促進劑為胺類，例如，可使用 N,N-二甲基-對-甲苯胺、N,N-二乙基-N-甲苯胺、N,N-二(2-羥乙基)-對-甲苯胺、N,N-二異丙-對-甲苯胺、三乙胺、三丙胺、乙基二乙醇胺、N,N-二甲基苯胺、乙二胺、三乙醇胺、醛-胺縮合反應物等。

此些有機過氧化物的分解促進劑可使用一種或二種以上。

(F) 之使用量為相對於(A)與(B)之合計 100 質量份，為 0.1~10 質量份為佳。更佳為 0.5~8 質量份。若為 0.1 質量份以上，則可確實取得硬化性，若為 10 質量份以下則不會令接黏性降低且不會令保存安定性顯著降低，故為佳。

本發明所用之(D)：極性溶劑為沸點較佳為 50~130℃，特佳為 60~120℃。沸點為選擇前述範圍內之極性溶劑時，可更加確實表現硬化後之硬化體與溫水接觸且接黏強度降低的現象，故為佳。又，此類極性溶劑可列舉例如水

(15)

、醇、酮、酯等。若根據發明者的檢討結果，其中較佳選擇水、醇。

醇可列舉甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-乙基丁醇等。其中，沸點較佳為 120℃ 以下之甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇為佳。特別，以甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇為更佳。

(D) 之添加量為相對於 (A) 與 (B) 之合計 100 質量份，較佳為 0.5~20 質量份，更佳為 3~20 質量份。若為 0.5 質量份以上，則可確保剝離性，若為 20 質量份以下，則亦不會擔心令初期的接黏性降低，且硬化性組成物之硬化體為以薄膜狀剝離。

又，若添加如下述 (G)：添加溫度應答性聚合物之分散泡脹的 (D)，則就剝離性之觀點為具有效果。

於本發明中，(G)：溫度應答性聚合物為由一種單體所構成的均質物及/或由二種以上之單體所構成的共聚物。令此 (G)：溫度應答性聚合物於 (D)：極性溶劑中分散泡脹作成混合物，並將此混合物與 (A) 與 (B) 共同使用。如此，可確實表現硬化後之硬化體與溫水接觸且輕易泡脹並且令接黏強度降低的現象。

(G) 的溫度應答性聚合物為表示於某一定溫度以上收縮，排出水，且於此溫度以下具有吸水性質，即，對於水具有下限臨界共溶溫度（由水溶性變化成水不溶性的溫度）的聚合物。此聚合物為利用其性質，被實用化作為尿

(16)

布用吸水劑和土壤改質劑、藥物傳送系統的藥釋放基材、細胞培養片。

(G) 具體而言可列舉甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素、羥丙基纖維素、聚(甲基)丙烯酸、聚乙烯聚醋酸乙烯酯部分鹼化物、聚環氧乙烷、聚乙烯基甲醚、聚(N-烷基(甲基)丙烯醯胺)、聚(N-乙基吡咯烷酮)、聚(乙基嘔啉)、聚(羥丙基丙烯酸酯)等之溫度應答性聚合物及/或其以多官能性乙烯基單體等之交聯劑予以三次元交聯的共聚物。

其中，以(a) N-烷基(甲基)丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體及含有乙烯基之胺基酸所構成群中選出一種以上之聚合物、及/或、(b) N-烷基(甲基)丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體及含有乙烯基之胺基酸所構成群中選出一種以上之單體與乙烯基單體所構成的共聚物為佳。此處，乙烯基單體為表示可與 N-烷基(甲基)丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體、含有乙烯基之胺基酸等共聚的乙烯基單體。

N-烷基(甲基)丙烯醯胺衍生物可列舉 N-正丙基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、N-正乙基丙烯醯胺等。含氮環狀單體可列舉 N-丙烯醯吡咯二烯、N-丙烯醯哌、N-丙烯醯嗎啉、1,4-二甲基哌啶等。又，含有乙烯基之胺基酸亦包含含有乙烯基之胺基酯衍生物，可列舉 N-丙烯醯-L-吡咯啉、N-丙烯醯基-L-吡咯啉甲酯、N-甲基丙烯醯基-L-白胺酸甲酯、N-甲基丙烯醯基-L-異白胺酸甲酯

(17)

、N-甲基丙烯醯基-L-麩胺酸甲酯、N-甲基丙烯醯基-L-纈胺酸甲酯等。

又，可共聚之乙烯基單體可列舉（甲基）丙烯醯胺、雙丙酮丙烯醯胺、（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯腈、苯乙烯、醋酸乙烯酯等之乙烯基單體；N,N-亞甲基雙（甲基）丙烯醯胺、乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、甘油三（甲基）丙烯酸酯等之交聯性單體；丙烯酸、甲基丙烯酸等之單羧酸；順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸等之二羧酸等之乙烯基單體等。

（G）於上述，N-烷基（甲基）丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體及含有乙烯基之胺基酸所構成群中選出一種以上之聚合物、及/或、N-烷基（甲基）丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體、及含有乙烯基之胺基酸所構成群中選出一種以上之單體與乙烯基單體所構成之共聚物中，亦以N-異丙基丙烯醯胺所構成之聚合物及/或乙烯基單體所構成之共聚物就溫度應答性之觀點為佳。

更且，N-烷基（甲基）丙烯醯胺衍生物與具有羧基之乙烯基單體、可與其共聚之乙烯基單體的共聚物為更佳。

其中，以N-異丙基丙烯醯胺與雙丙酮丙烯醯胺與丙烯酸所構成之共聚物，或，N-異丙基丙烯醯胺與丙烯醯胺與丙烯酸所構成之共聚物為再佳。

取得溫度應答性聚合物的方法，為將表現前述溫度應答性之單體予以聚合時與交聯性單體共聚的方法，或者聚

(18)

合後，對於所得之溫度應答性單體，照射電子射線等進行交聯之方法等。但是，本發明所使用者並非限定於此些方法。

(G)之添加量為相對於(A)與(B)之合計量100質量份，較佳為0.001~10質量份，特佳為0.01~1質量份。若為0.001質量份以上，則可確保剝離性，若為10質量份以下，則亦不會擔心令初期的接黏性降低，且硬化性組成物之硬化體為以薄膜狀剝離。

(G)之添加方法為於(D)中室溫以下預先分配泡脹，並將此分散泡脹物添加至含有(A)和(B)和(C)之組成物的方法為佳。具體而言，(G):(D)的配合比以質量基準1:0.1~1:1000般於室溫以下調整取得混合物，並於此混合物中添加含有(A)和(B)和(C)之組成物的方法為佳。

又，本發明所用之(H):粒狀物質為不溶解於前述(A)~(G)之物質。將(H)與(A)~(G)共同使用時，硬化體可保持一定之厚度，且加工精確度提高。更且，可確實表現與溫水接觸輕易泡脹且接黏性強度降低的現象。

(H)的材質為一般使用之有機粒子、無機粒子任一者均無妨。具體而言，有機粒子可列舉聚乙烯粒子、聚丙烯粒子、交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子、交聯聚苯乙烯粒子等。無機粒子可列舉玻璃、二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦等之陶瓷粒子。

(19)

由提高加工精確度，即控制接黏劑之膜厚的觀點而言，(H)為球狀為佳，特別以粒狀物質之長短徑比為0.8~1範圍之球狀物質為佳。具體而言，有機粒子可列舉甲基丙烯酸甲酯單體、苯乙烯單體與交聯性單體之以公知的乳化合合法以單分散粒子型式取得的交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子、交聯聚苯乙烯粒子。又，無機粒子可列舉球狀二氧化矽。此些粒子因變形少，且粒徑偏差所造成之硬化後組成物的膜厚為均勻，故為佳。其中，再由粒子之沈降等之貯藏安定性和硬化性組成物之反應性的觀點而言，以交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子、交聯聚苯乙烯粒子為更佳。

硬化性組成物之硬化體的膜厚為根據構件之種類、形狀、大小等而適當選擇，故(H)以平均粒徑為1~300 $\mu\text{m}$ 為佳，且特別以10~200 $\mu\text{m}$ 為佳。若為1 $\mu\text{m}$ 以上則可確保剝離性，若為300 $\mu\text{m}$ 以下，則加工精確度降低。又，關於前述粒徑之分佈期望為狹窄的。

(H)的添加量為相對於(A)與(B)之合計100質量份，為0.1~20質量份為佳，特別以0.1~10質量份為佳。若為0.1質量份以上則硬化體的膜厚為大約一定，若為20質量份以下，則亦不會擔心令初期的接黏性降低。

另外，本發明之硬化性組成物為了提高其貯藏安定性，可使用少量的抑聚劑。例如抑聚劑可列舉甲基氫醌、氫醌、2,2-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、兒茶酚、氫醌單甲醚、單第三丁基氫醌、2,5-二第三丁基氫醌、對-苯醌、2,5-二苯基-對-苯醌、2,5-二第三丁基-對-苯醌、苦

(20)

味酸、檸檬酸、吩咩、第三丁基兒茶酚、2-丁基-4-羥基茴香醚、2,6-二第三丁基-對-甲酚等。

此些抑聚劑之使用量為相對於(A)與(B)之合計100質量份，為0.001~3質量份為佳，且以0.01~2質量份為更佳。為0.001質量份以上則可確保貯藏安定性，為3質量份以下則可取得良好的接黏性，且亦不會變成未硬化。

於本發明之硬化性組成物中，在不損害本發明目的之範圍下，亦可使用一般所使用之丙烯酸系橡膠、胺基甲酸酯系橡膠、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯橡膠等之各種彈性體、無機充填劑、溶劑、增量材料、增強材料、可塑劑、增黏劑、染料、顏料、難燃劑、矽烷偶合劑、界面活性劑等之添加劑。

更且，硬化之引發劑於使用(E)及(F)之情形，通常，將(A)~(F)攪拌混合使用。此時之硬化性組成物可以一液型和二液型型式供使用。一液型為將(A)、(B)、(F)及(D)預先混合，於使用時添加(E)之方法，和將(A)、(B)、(E)及(D)預先混合，於使用時混合(F)之方法等。

於使用二液型型式之情形中，將混合(A)、(B)之物質分成二液，於一液中添加(E)，於另一液中添加(F)、(D)為於兩液或任一者中添加，且於實際使用時，混合二液之方法等。

又，本發明之暫固定方法為使用與30~90℃之溫水接

(21)

觸令接黏強度降低之硬化性組成物，將構件接黏，令硬化性組成物硬化，且暫固定。其後，將該暫固定之構件加工，並將該加工之構件浸漬於溫水且取出已硬化的接黏劑。如此，可不使用有機溶劑，將光學用構件等之各式各樣構材予以高精確度加工。

更且，若根據本發明之較佳的實施態樣，將硬化性組成物之硬化體取出時，硬化體為與 30~90℃ 之溫水接觸泡脹，且由構件以薄膜狀回收，取得作業性優良的效果。

於本發明之暫固定方法中，若使用本發明之硬化性組成物所構成的接黏劑，則可確實取得前述發明之效果。

於本發明中，使用適度加熱之溫水、具體而言 30~90℃ 之溫水時，水中的剝離性可在短時間中達成，由生產性方面而言為佳。關於溫水的溫度為 30~90℃，較佳為 40~90℃。若使用此溫度範圍之溫水，則接黏劑之硬化體為於短時間泡脹，並且令硬化性組成物硬化時所產生的殘留歪斜應力被解放。因此，接黏強度降低，加上 (D) 的蒸氣壓作用為構件與硬化性組成物之硬化體的剝離力，將被黏體以薄膜狀取出接黏劑硬化體，故為佳。另外，關於硬化體與溫水的接觸方法，於溫水中浸漬接合體之方法因簡便故被推薦。

於本發明中，暫固定時所用之構件材質並無特別限制，於使用作為紫外線硬化型接黏劑之情形中，以紫外線可穿透之材料所構成的構件為佳。此類材質可列舉例如水晶構件、玻璃構件、塑膠構件。因此，本發明之暫固定方法

(22)

可適用於水晶振動子、玻璃透鏡、塑膠透鏡及光碟的加工。

更且，構件亦可使用封合用環氧樹脂等所代表的二氧化矽、氧化鋁、碳酸鈣、顏料等無機充填劑所充填的增強塑膠、使用其之基板材料、玻璃增強塑膠（FRP）、陶瓷、不銹鋼、鋁、鎂素體等之金屬、矽等之不透明材料。

使用本發明之硬化性組成物之構件的暫固定，亦可如下進行。

例如，使用作為光硬化性之接黏劑時，於固定的一者構件或支撐基板的接黏面塗佈適量的接黏劑，接著重疊另一構件之方法，或者層合數個預先暫固定的構件，令接黏劑滲透至間隙並且塗佈之方法等將接黏劑塗佈後，以可見光或紫外線照射該構件，令光硬化性接黏劑硬化且令構件彼此間暫固定。

更且，使用作為一液型之接黏劑時，於固定的一者構件或支撐基板的接黏面塗佈適量的接黏劑，接著重疊另一構件之方法，或者層合數個預先暫固定的構件，令接黏劑滲透至間隙並且塗佈之方法等將接黏劑塗佈後，將構件彼此間暫固定。

又，使用作為二液型之接黏劑時，於固定的一者構件或支撐基板的接黏面塗佈含有（E）的組成物，接著於另一構件塗佈含有（F）的組成物並將兩者貼合予以暫固定之方法等。

將暫固定的構件其後施以切斷成所欲形狀、研削、研

(23)

磨、開孔等之加工，並將該構件浸漬於水或較佳為溫水中，則可將接黏劑的硬化體由構件剝離。

於本發明中，將構件予以接黏暫固定時使用基材，於取出前述硬化體時令前述硬化體殘留於基材為佳。於此情形中，基材為選擇比接黏劑所加工之構件的接黏強度提供更高接黏強度之材質者，或者即使為相同材質亦為表面性狀不同，且結果可達成前述狀況者。

於本發明中，可達成前述狀況之具體的實施態樣為基材對於硬化性組成物之面的表面粗度（ $R_{Max}$ ）為 $10\mu m\sim 50\mu m$ 為佳，且特佳為 $15\sim 45\mu m$ 。並且，構件對於硬化性組成物之面的表面粗度（ $R_{Max}$ ）更佳為 $10\mu m$ 以上，特佳為大至 $15\sim 50\mu m$ 即可。

基材和加工構件對於硬化性組成物之面的表面粗度若為 $10\mu m$ 以上，則硬化性組成物硬化後可取得充分的接黏強度，若為 $50\mu m$ 以下則硬化體接觸溫水時，可在實用的時間內將硬化體剝離。

更且，基材對於硬化性組成物之面的表面粗度（ $R_{Max}$ ）為比構件對於硬化性組成物之面的表面粗度（ $R_{Max}$ ）更大 $10\mu m$ 以上，則可在硬化體接觸溫水時，由構件側確實剝離，且硬化體為暫時性保持於基材側，更且經過時間時可確實由基材上將硬化性組成物的硬化體剝離。其結果，回收構件時不需要除去硬化體的步驟，關於加工時所用之基材於其再使用時亦可取得省略洗淨手續的效果。

(24)

以下列舉實施例及比較例進一步詳細說明本發明，但本發明不被解釋為限定於此些實施例。

示出主要使用材料和其簡寫。

(使用材料)

GR-600：平均粒徑 25 $\mu$ m 交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子

(根上工業公司製 Atopearl GR-600)

GM-1005-10：平均粒徑 10 $\mu$ m 交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子 (Gantsu 化成公司製 Gantsu Pearl GM-1005-10)

GM-5047：平均粒徑 10 $\mu$ m 交聯聚甲基丙烯酸丁酯粒子 Gantsu 化成公司製 Gantsu Pearl GM-1005-10)

SGP-150C：平均粒徑 55 $\mu$ m 交聯聚苯乙烯粒子 (綜研化學公司製 Chemsnow SGP-150C)

SGP-140C：平均粒徑 42 $\mu$ m 交聯聚苯乙烯粒子 (綜研化學公司製 Chemsnow SGP-140C)

SGP-100C：平均粒徑 25 $\mu$ m 交聯聚苯乙烯粒子 (綜研化學公司製 Chemsnow SGP-100C)

2100JPD：平均粒徑 147 $\mu$ m 聚乙烯粒子 (三井化學公司製 Hi-Zex 2100 JPD)

PE-130：平均粒徑 12.5 $\mu$ m 聚乙烯粒子 (Clariant Japan 公司製 CAERIDUST PE-130)

PE-6071：平均粒徑 20 $\mu$ m 聚丙烯粒子 (Clariant Japan 公司製 CAERIDUST PP-6071)

LS-L100：平均粒徑 10 $\mu$ m 球狀二氧化矽粒子 (

(25)

Tokuyama 公司製 LS-L100)

2-HEMA：甲基丙烯酸 2-羥乙酯

IBX：甲基丙烯酸異冰片酯（共榮公司化學公司製 Light Ester IBX）

BZ：甲基丙烯酸苄酯（共榮公司化學公司製 Light Ester BZ）

MTEGMA：甲氧基四乙二醇酯單甲基丙烯酸酯（新中村化學公司製 NK Ester M-90G）

NPA：新戊二醇二丙烯酸酯（共榮公司化學公司製（Light Aurylate NP-A）

TMPTA：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（日本化藥公司製（KAYARAD TMPTA）

TPO：2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基氧化磷（BASF 公司製 Lucilin TPO）

I-907：2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮（Ciba Specialty Chemicals 公司製 IRGACURE 907）

QM：甲基丙烯酸二環戊烯氧乙酯（Rohm & Haas 公司製 QM-657）

（實施例 1-1）

將作為（A）：多官能（甲基）丙烯酸酯的日本曹達公司製 TE-2000（1,2-聚丁二烯終端胺基甲酸乙酯甲基丙烯酸酯，以下簡稱為「TE-2000」）20 質量份、二丙烯酸二環戊酯（日本化藥公司製 KAYARAD R-684，以下簡稱

(26)

爲「R-684」) 15 質量份、作爲 (B) : 單官能 (甲基) 丙烯酸酯的 2- (1,2-環己羧基鹽亞胺) 乙基丙烯酸酯 (東亞合成公司製 Aronix M-140, 以下簡稱爲「M-140」) 40 質量份、苯酚環氧乙烷 2 莫耳改質丙烯酸酯 (東亞合成公司製 Aronix M-101A, 以下簡稱爲「M-101A」) 25 質量份合計 100 質量份, 作爲 (C) : 光聚合引發劑之苜基二甲基縮酮 (以下簡稱爲「BDK」) 10 質量份、作爲 (D) : 極性溶劑之異丙醇 (以下簡稱爲「IPA」) 2 質量份、作爲 (H) : 粒狀物質之平均粒徑  $50\mu\text{m}$  的交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子 (根上工業公司製 Atoparl GR-200, 以下簡稱爲「GR-200」) 0.2 質量份、作爲抑聚劑之 2,2-亞甲基-雙 (4-甲基-6-第三丁基苯酚) (以下簡稱爲「MDP」) 0.1 質量份混合製作硬化性組成物。又, 以下列所示之評價方法求出所使用之 (H) 的長短徑比。結果示於表 1-1。使用所得之硬化性組成物, 以下列所示之評價方法進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 1-2。

(評價方法)

作爲表示長短徑比: (H) 之球形度的指標, 將掃描型電子顯微鏡 (日本電子公司製「JSM-T200」) 放大 2 萬倍的粒子像裝入影像解析裝置 (日本 Arionix 公司製), 求出任意選出之 100 個粒子的長徑與短徑之比的平均。

拉伸剪切接黏強度: 根據 JIS K 6850 測定。具體而言, 使用 Pyrex (耐熱玻璃、註冊商標, 以下, 相同) 玻璃

(27)

板 ( 25mm×25mm×厚度 0.2mm ) 作為被黏材，並以接黏部位為直徑 8mm，以製作的硬化性組成物，貼合 2 枚 Pyrex 玻璃板。其後，以使用無電極放電燈的硬化裝置 ( Fusion 公司製 )，以 365nm 波長之積算光量 2000mJ/cm<sup>2</sup> 之條件令其硬化，製作拉伸剪切接黏強度試驗片。所製作之試驗片使用萬能試驗機，於溫度 23℃，濕度 50% 之環境下，以拉伸速度 10mm/min 測定拉伸剪切接黏強度。

剝離試驗：除了於上述 Pyrex 玻璃板上塗佈硬化性組成物，且於作為支撐體的藍板玻璃板 ( 150mm×150mm×厚度 1.7mm ) 貼合以外，以上述同樣之條件令製作的硬化性組成物硬化，製作剝離試驗體。將所得之試驗體浸漬於溫水 ( 80℃ )，測定 Pyrex 玻璃板剝離的時間，且亦觀察剝離狀態。

[表 1-1]

表 1-1

(H)成分	長短徑比
GR-200	0.90
GR-600	0.92
GM-1005-10	0.89
GM-5047	0.88
SGP-150C	0.90
SGP-140C	0.93
SGP-100C	0.94
2100JPD	0.82
PE-130	0.80
PP-6071	0.81
LS-L100	0.96

[表 1-2]  
表 1-2

實施例 No.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11
(A)(質量份)											
TE-2000	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
R-684	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(B)(質量份)											
M-140	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
M-101A	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(C)(質量份)											
BDK	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(D)(質量份)											
IPA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(H)(質量份)											
GR-200	0.2	1	5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
GR-600											
GM-1005-10											
GM-5047											
SGP-150C							0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
SGP-140C											
SGP-100C											
2100JPD											
PE-130											
抑聚劑(質量份)											
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接黏強度(Mpa)	12.3	11.1	10.2	9.8	13.1	10.8	10.6	12.5	13.7	9.4	10.2
80°C溫水剝離時間(分)	30	25	22	60	80	76	45	54	69	15	85
剝離狀態*)	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀

\*) 薄膜狀：硬化體為由玻璃表面無糊狀殘留且以薄膜狀剝離

(30)

(實施例 1-2~1-16)

除了以表 1-2、1-3 所示之組成使用表 1-2、1-3 所示種類之原材料以外，同實施例 1-1 處理製作硬化性組成物。關於所得之硬化性組成物的硬化體，同實施例 1-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 1-2、表 1-3。

[表 1-3]

表 1-3

實施例 No.	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16
(A)(質量份)					
TE-2000	20	20	20	20	20
R-684	15	15	15	15	15
(B)(質量份)					
M-140	40	40	40	40	40
M-101A	25	25	25	25	25
(C)(質量份)					
BDK	10	10	10	10	10
(D)(質量份)					
IPA	2	2	2	2	2
(H)(質量份)					
PP-6071	0.2				
LS-L100		0.1	0.5	1	5
抑聚劑(質量份)					
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接黏強度(MPa)	11.3	10.1	11.2	10.8	11.1
80°C 溫水剝離時間(分)	32	60	83	72	66
剝離狀態*)	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀

\*) 薄膜狀：硬化體為由玻璃表面無糊狀殘留且以薄膜狀。

(31)

(比較例 1-1~1-5)

除了以表 1-4 所示之組成使用表 1-4 所示種類之原材料以外，同實施例 1-1 處理製作硬化性組成物。關於所得之硬化性組成物的硬化體，同實施例 1-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 1-4。

[表 1-4]

表 1-4

比較例 No.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
(A)(質量份)					
TE2000					
R-684					
(B)(質量份)					
BZ	40				
IBX	60				30
其他成分(質量份)					
2-HEMA					70
MTEGMA		100		70	
丙烯酸嗎啶			100	30	
(C)(質量份)					
BDK	5	1.5	1.5		
TPO				2.0	2.0
(D)(質量份)					
IPA	2				
抑聚劑(質量份)					
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接黏強度(MPa)	17.5	2.0	2.0	8.4	12.3
80°C 溫水剝離時間(分)	未剝離	30	30	60	未剝離
剝離狀態**)		糊狀殘留	糊狀殘留	糊狀殘留	

\*\* ) 糊狀殘留 : 玻璃雖剝離，但硬化體為殘留於玻璃表面。

(32)

## (實施例 1-17)

將實施例 1-1 之硬化性組成物塗佈至 200mm 正方的聚對苯二甲酸乙二酯（以下，簡稱為 PET）薄膜，並貼合 150mm×150mm×2mm 的 Pyrex 玻璃板，以分銅對玻璃板加以一定荷重令加壓為  $32\text{kg}/\text{cm}^2$  般 10 分鐘後，同實施例 1-1 令其接黏硬化。其後，將 PET 薄膜剝離，於 150mm 正方的玻璃板上硬化之硬化性組成物的 16 分割之任意 16 處的膜厚，以微量計予以測定。其結果示於圖 1-1。其結果，可知取得大約一定的膜厚。

## (實施例 1-18)

使用實施例 1-1 之硬化性組成物，並以 150mm×150mm×2mm 之 Pyrex 玻璃板與實施例 1-1 所用之藍板玻璃板作為假玻璃板，並同實施例 1-1 令其接黏硬化。僅將此接黏試驗體的 Pyrex 玻璃板部分使用切粒裝置切斷成 10mm 正方。切斷中未發生 Pyrex 玻璃板脫落，顯示良好的加工性。將僅切斷 Pyrex 玻璃板部分的接黏試驗體浸漬於 80℃ 之溫水時，於 60 分鐘全部剝離。又，將此剝離的切斷試驗片任意取出 10 個，使用光學顯微鏡觀察此切斷試驗片的裏面（以硬化性組成物暫固定之面）的各片，測定玻璃板缺乏處的最大寬度，並求出其平均值和標準偏差。其結果示於表 1-5。

(33)

[表 1-5]

表 1-5

切斷試驗片 No.	切斷試驗片 10 個之裏面片之缺乏處的最大寬度(μm)											平均	標準偏差
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
實施例 1-18	54	44	45	41	52	56	39	45	47	46	46.9	5.2	
比較例 1-6	44	51	70	52	47	42	49	50	59	51	51.5	7.6	
比較例 1-7	80	93	75	103	84	92	76	99	109	118	92.9	13.7	

(比較例 1-6)

將熱熔型接黏劑（日化精工公司製 Adofix A）於 90℃ 中加熱溶解，令 150mm×150mm×2mm 之 Pyrex 玻璃板與實施例 1-1 所用之藍板玻璃板。僅將此接黏試驗體的 Pyrex 玻璃板部分使用切粒裝置切斷成 10mm 正方。切斷中未發生 Pyrex 玻璃板脫落，顯示良好的加工性。將此試驗片浸漬於 N-甲基吡啶溶液 1 日，回收切斷試驗片，同實施例 1-18 剝離之切斷試驗片任意取出 10 個，並使用光學顯微鏡觀察此切斷試驗片的裏面（以熱熔型接黏劑暫固定之面）的各片，測定玻璃板缺乏處的最大寬度，並求出其平均值和標準偏差。其結果示於表 1-5。

(比較例 1-7)

使用 UV 硬化型 PET 黏著膠帶接黏 150mm×150mm×2mm 的 Pyrex 玻璃板。僅將此接黏試驗體的 Pyrex 玻璃板部分使用切粒裝置切斷成 10mm 正方。對此試驗片之黏著

(34)

膠帶部分照射紫外線令黏著力降低，並回收此切斷試驗片。將此切斷試驗片同實施例 1-18 剝離之切斷試驗片任意取出 10 個，並使用光學顯微鏡觀察此切斷試驗片的裏面（以黏著膠帶暫固定之面）的各片，測定玻璃板缺乏處的最大寬度，並求出其平均值和標準偏差。其結果示於表 1-5。

（實施例 2-1）

將作為（A）：多官能（甲基）丙烯酸酯的日本曹達公司製 TE-2000（1,2-聚丁二烯終端胺基甲酸乙酯甲基丙烯酸酯，以下簡稱為「TE-2000」）20 質量份、二丙烯酸二環戊酯（日本化藥公司製 KAYARAD R-684，以下簡稱為「R-684」）15 質量份、作為（B）：單官能（甲基）丙烯酸酯的 2-（1,2-環己羧基醯亞胺）乙基丙烯酸酯（東亞合成公司製 Aronix M-140，以下簡稱為「M-140」）40 質量份、苯酚環氧乙烷 2 莫耳改質丙烯酸酯（東亞合成公司製 Aronix M-101A，以下簡稱為「M-101A」）25 質量份合計 100 質量份，作為（E）：有機過氧化物之氫過氧化枯烯（日本油脂公司製 Percumil H-80，以下簡稱為「CHP」）1.25 質量份，作為（D）：極性溶劑之異丙醇（以下簡稱為「IPA」）2 質量份，作為（H）：粒狀物質之平均粒徑 50 $\mu$ m 的交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子（根上工業公司製 Atoparl GR-200，以下簡稱為「GR-200」）0.2 質量份，作為抑聚劑之 2,2-亞甲基-雙（4-甲基-6-第三丁

(35)

基苯酚) (以下簡稱為「MDP」) 0.15 質量份混合製作組成物。

於所得之組成物中添加作為 (F) : 有機過氧化物之分解促進劑的辛烯酸鈷 (神東 Fine 公司製 Auctolife Co12, 以下簡稱為「Oct-Co」) 1.25 質量份, 製作硬化性組成物。使用所得之硬化性組成物, 以下列所示之評價方法進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 2-1。

(評價方法)

硬化時間: 取得硬化性組成物後, 於溫度 23°C 之條件下, 測定變成無流動性, 且成為硬化體為止的時間。

拉伸剪切接黏強度: 根據 JIS K 6850 測定。具體而言, 使用鐵試驗片 (SPCC, 100×25×1.6mm) 作為被接黏材, 並以接黏部位為橫 25mm×寬 12.5mm, 以製作的硬化性組成物, 令 2 枚鐵試驗片接黏。其後, 於溫度 23°C 之條件下熱化 1 日, 製作拉伸剪切接黏強度試驗片。所製作之試驗片使用萬能試驗機, 以拉伸速度 10mm/min 測定拉伸剪切接黏強度。又, 使用 Pyrex 玻璃板 (25mm×25mm×厚度 2.0mm) 作為被接黏材, 並以接黏部位為直徑 8mm, 以製作的硬化性組成物, 將 2 枚 Pyrex 玻璃板貼合。其後, 於溫度 23°C 之條件下熱化 1 日, 製作拉伸剪切接黏強度試驗片。同鐵試驗片測定拉伸剪切接黏強度。

剝離試驗: 除了於上述 Pyrex 玻璃板上塗佈硬化性組

(36)

成物，且於作為支撐體的藍板玻璃板（ $150\text{mm}\times 150\text{mm}\times$ 厚度  $1.7\text{mm}$ ）貼合以外，以上述同樣之條件令製作的硬化性組成物硬化，製作剝離試驗體。將所得之試驗體浸漬於溫水（ $80^{\circ}\text{C}$ ），測定 Pyrex 玻璃板剝離的時間，且亦觀察剝離狀態。

(37)

[表 2-1]

表 2-1

實施例 No.	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
(A)(質量份)							
TE-2000	20	20	20	20	20	20	35
R-684	15	15	15			5	15
NPA				15			
TMPT-M					15		
(B)(質量份)							
M-140	40	40	40	40	40	40	20
M-101A	25	25	25	25	25		
BZ						35	
QM							30
(E)(質量份)							
CHP	1.25	1.5	2.5	1.25	1.25	1.25	1.25
(F)(質量份)							
Oct-Co	1.25	2	2	1.25	1.25	1.25	1.25
(D)(質量份)							
IPA	2	2	2	2	2	2	2
(H)(質量份)							
GR-200	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抑聚劑(質量份)							
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬化時間(分)	65	40	12	53	49	70	62
接黏強度(Mpa)							
SPCC/SPCC	7.8	6.5	5.5	5.3	4.9	10.5	9.8
玻璃/玻璃	12.3	10.1	7.2	9.3	8.5	14.7	13.3
80°C 溫水剝離時間(分)	30	25	15	20	18	76	45
剝離狀態*)	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀

\*) 薄膜狀：硬化體為由玻璃表面無糊狀殘留且以薄膜狀剝離。

(38)

( 實施例 2-2~2-7 )

除了以表 2-1 所示之組成使用表 2-1 所示種類之原材料以外，同實施例 2-1 處理製作硬化性組成物。關於所得之硬化性組成物，同實施例 2-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 2-1。

( 比較例 2-1~2-5 )

除了以表 2-2 所示之組成使用表 2-2 所示種類之原材料以外，同實施例 2-1 處理製作硬化性組成物。關於所得之硬化性組成物，同實施例 2-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 2-2。

(39)

[表 2-2]

表 2-2

比較例 No.	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
(A)(質量份) TE2000 R-684					
(B)(質量份) BZ IBX	40 60				30
其他成分(質量份) 2-HEMA MTEGMA 丙烯酸醯嗎啶		100	100	70 30	70
(H)(質量份) CHP	1.25	1.5	1.5	1.5	1.5
(F)(質量份) Oct-Co	1.25	1.5	1.5	1.5	1.5
(D)(質量份) IPA					
抑聚劑(質量份) MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬化時間(分)	90	240	65	125	190
接黏強度(Mpa) SPCC/SPCC 玻璃/玻璃	12.8 14.3	3.8 4.7	3.5 2.2	3.3 7.3	4.9 8.5
80°C 溫水剝離時間(分)	未剝離	30	30	60	未剝離
剝離狀態**)		糊狀殘留	糊狀殘留	糊狀殘留	

\*\* ) 糊狀殘留：玻璃雖剝離，但硬化體為殘留於玻璃表面

(40)

(實施例 2-8)

除了使用實施例 2-1 所製作之硬化性組成物，且硬化之環境氣體溫度以  $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C}$  改變以外，同實施例 2-1 進行硬化時間、拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 2-3。其結果為於溫度無差異且硬化，並且亦顯示相同的剝離性。

[表 2-3]

表 2-3

硬化環境氣體溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	-10	0	10	40
硬化時間 (分)	270	150	95	25
接黏強度 (MPa)				
SPCC/SPCC	10.8	9.8	10.5	9.3
玻璃/玻璃	10.1	9.7	11.2	7.3
$80^{\circ}\text{C}$ 剝離時間 (分)	42	35	32	25

(實施例 2-9)

使用實施例 2-1 製作之硬化性組成物，並以  $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 2\text{mm}$  之 Pyrex 玻璃板與實施例 2-1 所用之藍板玻璃板作為假玻璃板，並同實施例 2-1 令其接黏硬化。僅將此接黏試驗體的 Pyrex 玻璃板部分使用切粒裝置切斷成  $10\text{mm}$  正方。切斷中未發生 Pyrex 玻璃板脫落，顯示良好的加工性。將僅切斷 Pyrex 玻璃板部分的接黏試驗體浸漬於  $80^{\circ}\text{C}$  之溫水時，於 60 分鐘全部剝離。又，將此剝離的

(41)

切斷試驗片任意取出 10 個，使用光學顯微鏡觀察此切斷試驗片的裏面（以硬化性組成物暫固定之面）的各片，測定玻璃板缺乏處的最大寬度，並求出其平均值和標準偏差。其結果示於表 2-4。

[表 2-4]

表 2-4

切斷試驗片 No.	切斷試驗片 10 個之裏面片之缺乏處的最大寬度(μm)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均	標準偏差
實施例 2-9	55	46	45	41	50	56	39	47	47	48	47.4	5.4

(實施例 3-1)

(感溫吸排水性聚合物分散泡脹物的調製)

將作為 (G) : 溫度應答性聚合物之 Thermogel R-60 (興人公司製, N-異丙基丙烯醯胺/丙烯酸共聚物, 以下簡稱為「R-60」) 1 質量份, 於作為 (D) : 極性溶劑之異丙醇 (以下簡稱為「IPA」) 50 質量份中一邊於 23℃ 攪拌一邊溶解混合 24 小時, 取得 (G) 之濃度 0.5% (克/克) 的分散泡脹物 (1)。

(硬化性組成物之調製)

將作為 (A) : 多官能 (甲基) 丙烯酸酯的日本曹達公司製 TE-2000 (1,2-聚丁二烯終端胺基甲酸乙酯甲基丙烯酸酯, 以下簡稱為「TE-2000」) 20 質量份、二丙烯酸二環戊酯 (日本化藥公司製 KAYARAD R-684, 以下簡稱

(42)

爲「R-684」) 15 質量份、作爲 (B) : 單官能 (甲基) 丙烯酸酯的 2-(1,2-環己羧基醯亞胺) 乙基丙烯酸酯 (東亞合成公司製 TO-1429, 以下簡稱爲「TO-1429」) 40 質量份、苯酚環氧乙烷 2 莫耳改質丙烯酸酯 (東亞合成公司製 Aronix M-101A, 以下簡稱爲「M-101A」) 25 質量份合計 100 質量份, 作爲 (C) : 光聚合引發劑之苜基二甲基縮酮 (以下簡稱爲「BDK」) 10 質量份, 作爲抑聚劑之 2,2-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚) (以下簡稱爲「MDP」) 0.1 質量份, 上述分散泡脹物 (1) 之 2 質量份 ((G) 爲 0.04 質量份、(D) 爲 1.94 質量份) 混合製作硬化性組成物。使用所得之硬化性組成物, 以下列所示之評價方法進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 3-1。

(評價方法)

拉伸剪切接黏強度：以實施例 1-1 記載之方法同樣實施評價。

剝離試驗：以實施例 1-1 記載之方法同樣實施評價。

(43)

[表 3-1]  
表 3-1

實施例 No.	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	308	3-9	3-10	3-11
(A)(質量份)											
TE-2000	20	20	20	20	35	20	35	20	20	20	20
R-684	15	15	15	15	15	5	15	15	15	15	15
(B)(質量份)											
TO-1429	40	40	40	40	20	40	40	40	40	40	40
M-101A	25	25	25	25	30			25	25	25	25
QM											
BZ						35	10				
IBX											
(C)(質量份)											
BDK	10	10	10	10	10	10	10	5	1.5		
TPO										2	
I-907											6
分散泡脹物(1)	2	4	6	10	6	6	6	2	2	2	2
抑聚劑(質量份)											
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接黏強度(MPa)	10.6	10.2	10.0	9.8	14.0	17.6	13.6	13.3	11.7	12.4	10.2
80°C溫水剝離時間(分)	30	13	5	2	44	65	55	44	79	48	32
剝離狀態*)	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀

\*)薄膜狀：硬化體為由玻璃表面無糊狀殘留且以薄膜狀剝離

(44)

(實施例 3-2~3-11)

除了使用實施例 3-1 製作之分散泡脹物 (1)，且以表 3-1 所示之組成使用表 3-1 所示種類之原材料以外，同實施例 3-1 處理製作硬化性組成物。關於所得之硬化性組成物，同實施例 3-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 3-1。

(比較例 3-1)

除了以表 3-2 所示之組成使用表 3-2 所示種類之原材料以外，同實施例 3-1 處理製作硬化性組成物。關於所得之硬化性組成物，同實施例 3-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 3-2。

(45)

[表 3-2]

表 3-1

比較例 No.	3-1
(B)(質量份)	
BZ	40
IBX	60
其他成分(質量份)	
2-HEMA	
MTEGMA	
丙烯酸嗎啶	
(C)(質量份)	
BDK	5
TPO	
抑聚劑(質量份)	
MDP	0.1
接黏強度(MPa)	10.5
80℃ 溫水剝離時間(分)	未剝離
剝離狀態**)	

\*\* )糊狀殘留：玻璃雖剝離，但硬化體為殘留於玻璃表面

( 實施例 3-12、3-13 )

使用實施例 3-1 及 3-4 之硬化性組成物，同實施例 3-1 製作剝離試驗體，且溫水之溫度變化成 40℃、50℃、60℃、70℃ 進行剝離試驗。其結果示於表 3-3。其結果於任

(46)

一 溫度均具有剝離性。

[表 3-3]

表 3-3

	硬化性組成物 No.	溫水溫度(°C)	40	50	60	70
實施例 3-12	實施例 3-1	剝離時間(分)	326	221	107	54
實施例 3-13	實施例 3-4	剝離時間(分)	141	87	47	20

( 實施例 3-14 )

使用實施例 3-1 製作之硬化性組成物，並以 150mm×150mm×2mm 之 Pyrex 玻璃板與實施例 3-1 所用之藍板玻璃板作為假玻璃板，並同實施例 3-1 令其接黏硬化。僅將此接黏試驗體的 Pyrex 玻璃板部分使用切粒裝置切斷成 10mm 正方。切斷中未發生 Pyrex 玻璃板脫落，顯示良好的加工性。將僅切斷 Pyrex 玻璃板部分的接黏試驗體浸漬於 80°C 之溫水時，於 60 分鐘全部剝離。又，將此剝離的切斷試驗片任意取出 10 個，使用光學顯微鏡觀察此切斷試驗片的裏面（以硬化性組成物暫固定之面）的各片，測定玻璃板缺乏處的最大寬度，並求出其平均值和標準偏差。其結果示於表 3-4。

[表 3-4]

表 3-4

切斷試驗片 No.	切斷試驗片 10 個之裏面片之缺乏處的最大寬度(μm)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均	標準偏差
實施例 3-14	54	44	45	41	52	56	39	45	47	46	46.9	5.2

(47)

## (實施例 4-1)

將作為 (A) : 多官能 (甲基) 丙烯酸酯的日本曹達公司製 TE-2000 (1,2-聚丁二烯終端胺基甲酸乙酯甲基丙烯酸酯, 以下簡稱為「TE-2000」) 20 質量份、二丙烯酸二環戊酯 (日本化藥公司製 KAYARAD R-684, 以下簡稱為「R-684」) 15 質量份、作為 (B) : 單官能 (甲基) 丙烯酸酯的 2- (1,2-環己羧基醯亞胺) 乙基丙烯酸酯 (東亞合成公司製 TO-1429, 以下簡稱為「TO-1429」) 40 質量份、苯酚環氧乙烷 2 莫耳改質丙烯酸酯 (東亞合成公司製 Aronix M-101A, 以下簡稱為「M-101A」) 25 質量份合計 100 質量份, 作為 (C) : 光聚合引發劑之苜基二甲基縮酮 (以下簡稱為「BDK」) 10 質量份, 作為 (D) : 極性溶劑之異丙醇 (以下簡稱為「IPA」) 2 質量份、作為抑聚劑之 2,2-亞甲基-雙 (4-甲基-6-第三丁基苯酚) (以下簡稱為「MDP」) 0.1 質量份混合製作硬化性組成物。使用所得之硬化性組成物, 以下列所示之評價方法進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 4-1。

## (評價方法)

拉伸剪切接黏強度 : 以實施例 1-1 記載之方法同樣實施評價。

剝離試驗 : 以實施例 1-1 記載之方法同樣實施評價。

(48)

另外，關於 Pyrex 玻璃板及藍板玻璃板的接黏劑塗佈面，預先進行噴砂處理，令表面粗度 (RMax) 為  $1\mu\text{m}$ 。又，表面粗度 (RMax) 為以觸針式表面粗度測定器，根據 JIS B 0651 之表面粗度測定法測定。

[表 4-1]  
表 4-1

實施例 No.	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	4-11
(A)(質量份)											
TE-2000	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
R-684	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(B)(質量份)											
TO-1429	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
M-101A	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(D)(質量份)											
IPA(沸點 82°C )	2				0.5	4	6	2	2	2	2
乙醇(沸點 78°C )		2									
甲醇(沸點 65°C )			2								
正丁醇 (沸點 83~118°C )				2							
(C)(質量份)											
BDK	10	10	10	10	10	10	10	5	1.5		
TOP										2	
I-907											2
抑聚劑(質量份)											
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接黏強度(MPa)	11.6	11.2	12.0	9.8	14.0	10.6	9.6	13.3	11.7	12.4	10.2
80°C 溫水剝離時間(分)	20	25	22	32	44	16	10	44	79	48	75
剝離狀態*)	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀

\*) 薄膜狀: 硬化體爲由玻璃表面無糊狀殘留且以薄膜狀剝離

(50)

(實施例 4-2~4-21)

除了以表 4-1、表 4-2 所示之組成使用表 4-1、表 4-2 所示種類之原材料以外，同實施例 4-1 處理製作硬化性組成物。關於所得之硬化性組成物，同實施例 4-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 4-1、表 4-2。

[表 4-2]  
表 4-2

實施例 No.	4-12	4-13	4-14	4-15	4-16	4-17	4-18	4-19	4-20	4-21
(A)(質量份)										
TE-2000	20	20	20	20	10	10	0	0	20	35
R-684	15	15	15	5	25	5	25	5	15	35
(B)(質量份)										
TO-1429	40	40	40	40	40	40	40	40	40	15
QM	25									
M-101A									25	15
BZ		25		35	25	45	35	55		
IBX			25							
(D)(質量份)										
IPA(沸點 82°C )	2	2	2	2	2	2	2	2	12	2
(C)(質量份)										
BDK	5	5	5	5	5	5	5	5	10	10
抑聚劑(質量份)										
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接黏強度(MPa)	13.9	10.8	9.8	16.3	10.7	21.2	12.8	9.5	3.7	2.8
80°C 溫水剝離時間(分)	20	152	283	22	26	81	140	290	5	12
剝離狀態*)	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	薄膜狀	

\*) 薄膜狀：硬化體為由玻璃表面無糊狀殘留且以薄膜狀剝離

(52)

(比較例 4-1~4-2)

除了以表 4-3 所示之組成使用表 4-3 所示種類之原材料以外，同實施例 4-1 處理製作硬化性組成物。關於所得之硬化性組成物，同實施例 4-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 4-3。

[表 4-3]

表 4-3

比較例 No.	4-1	4-2
(A)(質量份)		
TE-2000	20	
R-684	15	
(B)(質量份)		
TO-1429	40	
M-101A	25	
BZ		40
IBX		60
(D)(質量份)		
IPA		2
其他成分(質量份)		
2-HEMA		
MTEGMA		
丙烯醯嗎啉		
(C)(質量份)		
BDK	10	5
TPO		
抑聚劑(質量份)		
MDP	0.1	0.1
接黏強度(MPa)	11.9	10.5
80°C 溫水剝離時間(分)	未剝離	未剝離
剝離狀態**)		

\*\* )糊狀殘留：玻璃雖剝離，但硬化體為殘留於玻璃表面

(53)

(實施例 4-22~4-28)

除了改變前述噴砂處理條件之壓力並且將 Pyrex 玻璃板及藍板玻璃板之接黏劑塗佈面的表面粗度改變為  $15\mu\text{m}$  ~  $50\mu\text{m}$  以外，關於實施例 4-1~4-4 之硬化性組成物，同實施例 4-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 4-4。

[表 4-4]

表 4-4

實施例 No.	4-22	4-23	4-24	4-25	4-26	4-27	4-28
(A)(質量份)							
TE-2000	20	20	20	20	20	20	20
R-684	15	15	15	15	15	15	15
(B)(質量份)							
TO-1429	40	40	40	40	40	40	40
M-101A	25	25	25	25	25	25	25
(D)(質量份)							
IPA(沸點 $82^{\circ}\text{C}$ )	2				2	2	2
乙醇(沸點 $78^{\circ}\text{C}$ )		2					
甲醇(沸點 $65^{\circ}\text{C}$ )			2				
正丁醇 (沸點 $83\sim 118^{\circ}\text{C}$ )				2			
(C)(質量份)							
BDK	10	10	10	10	10	10	10
TPO							
I-907							
抑聚劑(質量份)							
MDP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
基片表面粗度( $\mu\text{m}$ )	15	15	15	15	30	40	50
接黏強度(MPa)	11.4	11.8	11.9	12.1	11.7	11.7	11.9
$80^{\circ}\text{C}$ 溫水剝離時間(分)	24	21	23	22	24	21	20
剝離狀態*)	Subst	Subst	Subst	Subst	Subst	Subst	Subst

\*) Subst: 硬化體為殘留於基片玻璃

(54)

(實施例 4-29、比較例 4-3)

分別使用實施例 4-1 及比較例 1-5 之組成物，經由使用無電極放電燈的硬化裝置（Fusion 公司製），將 365nm 波長的積算光量改變成 500、1000、2000、4000mJ/cm<sup>2</sup> 令硬化性組成物硬化，製作剝離試驗體、拉伸剪切接黏強度試驗片。另外，同實施例 4-1 進行拉伸剪切接黏強度的測定及剝離試驗。其結果示於表 4-5。

[表 4-5]

表 4-5

	組成物 No.	積算光量(mJ/cm <sup>2</sup> )	500	1000	2000	4000
實施例 4-29	實施例 4-1	接黏強度(MPa)	10.2	10.5	11.6	10.3
		剝離時間(分)	16	15	20	10
實施例 4-3	比較例 1-5	接黏強度(MPa)	0	0	12.3	9.8
		剝離時間(分)	-	-	未剝離	未剝離

(實施例 4-30、4-31)

使用實施例 4-1 及 4-7 之硬化性組成物，同實施例 4-1 製作剝離試驗體，並將溫水的溫度變更成 40℃、50℃、60、70℃ 進行剝離試驗。其結果示於表 4-6。其結果，於任一溫度均具有剝離性。

(55)

[表 4-6]

表 4-6

	硬化性組成物 No.	溫水溫度(°C)	40	50	60	70
實施例 4-30	實施例 4-1	剝離時間(分)	353	267	185	84
實施例 4-31	實施例 4-7	剝離時間(分)	192	143	99	70

(實施例 4-32)

使用實施例 4-1 製作之硬化性組成物，並以 150mm x 150mm x 2mm 之 Pyrex 玻璃板與實施例 4-1 所用之藍板玻璃板作為假玻璃板，並同實施例 4-1 令其接黏硬化。僅將此接黏試驗體的 Pyrex 玻璃板部分使用切粒裝置切斷成 10mm 正方。切斷中未發生 Pyrex 玻璃板脫落，顯示良好的加工性。將僅切斷 Pyrex 玻璃板部分的接黏試驗體浸漬於 80°C 之溫水時，於 60 分鐘全部剝離。又，將此剝離的切斷試驗片任意取出 10 個，使用光學顯微鏡觀察此切斷試驗片的裏面（以硬化性組成物暫固定之面）的各片，測定玻璃板缺乏處的最大寬度，並求出其平均值和標準偏差。其結果示表 4-7。

[表 4-7]

表 4-7

切斷試驗片 No.	切斷試驗片 10 個之裏面片之缺乏處的最大寬度(μm)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均	標準偏差
實施例 4-32	54	44	45	41	52	56	39	45	47	46	46.9	5.2

(56)

(實施例 4-33、比較例 4-4、4-5)

使用實施例 4-1 及比較例 1-4、1-5 之硬化性組成物，經由使用無電極放電燈的硬化裝置（Fusion 公司製），將 365nm 之波長的積算光量為 4000mJ/cm<sup>2</sup>，令組成物硬化成 30mm×10mm×1mm 的形狀。測定此硬化體之初期重量後，於 25℃ 之水中浸漬 24 小時，測定硬化體的重量。各硬化性組成物之泡脹度以泡脹度（%）=（浸漬後硬化體重量 - 初期硬化體重量）/初期硬化體重量×100 算出之結果示於表 4-8。其結果，比使用比較例之親水性（甲基）丙烯酸酯的硬化性組成物，實施例 4-1 之硬化性組成物即使浸漬於 25℃ 之水中亦為泡脹度低，故加工時難受到切削水等之影響。

[表 4-8]

表 4-8

	組成物 No.	泡脹度 (%)
實施例 4-33	實施例 4-1	0.8
比較例 4-4	比較例 1-4	100
比較例 4-5	比較例 1-5	因溶解故不能測定

[產產上之可利用性]

本發明之硬化性組成物，因為其組成故具有常溫硬化性、光硬化性，且經由可見光或紫外線亦硬化。此硬化體不會受到切削水等所影響，且可表現高接黏強度，故於構件加工時難發生不齊，可取得容易得到尺寸精確度面優良

(57)

之構件的效果。更且，接觸至溫水則令接黏性強度降低，且構件間或構件與治具之接合力降低，故具有可輕易回收構件的特徵。即，於產業上極有用作為光學透鏡、稜鏡、陣列、矽晶圓、半導體裝配構件等之暫固定用接黏劑。

又，本發明之構件的暫固定方法，因使用具有前述特徵之硬化性組成物，故不必使用先前技術所必要的有機溶劑，且可由構件中以薄膜狀回收，故作業性優良。

另外，於 2005 年 7 月 4 日申請之日本專利申請 2005-194752 號、2005 年 8 月 2 日申請案之日本專利申請 2005-224101 號、2005 年 8 月 22 日申請之日本專利申請 2005-239987 號及 2005 年 9 月 27 日申請之日本專利申請 2005-278984 號之說明書、申請專利範圍、圖面及摘要之全部內容於此處引用，並且以本發明之說明書的揭示型式，併入。

#### 【圖式簡單說明】

[圖 1-1]示出實施例 1-17 之組成物之膜厚分佈的測定結果。

民國 101 年 10 月 12 日修正

## 十、申請專利範圍

1. 一種使用構件之暫固定方法之硬化性組成物，其特徵為含有（A）：多官能（甲基）丙烯酸酯、（B）：單官能（甲基）丙烯酸酯、（C）：光聚合引發劑、（D）：極性溶劑、及（H）：粒狀物質，且使用該硬化性組成物，將構件暫固定，並將該暫固定之構件加工後，將該已加工的構件浸漬於 30~90℃ 之溫水，並且取出前述硬化性組成物的硬化體。

2. 一種使用構件之暫固定方法之硬化性組成物，其特徵為含有（A）：多官能（甲基）丙烯酸酯、（B）：單官能（甲基）丙烯酸酯、（D）：極性溶劑、（E）：有機過氧化物、及（F）：該有機過氧化物之分解促進劑，且使用該硬化性組成物，將構件暫固定，並將該暫固定之構件加工後，將該已加工的構件浸漬於 30~90℃ 之溫水，並且取出前述硬化性組成物的硬化體。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性組成物，其中（A）及（B）均為斥水性。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性組成物，其中（D）為由水、甲醇、乙醇、異丙醇、及正丁醇所組成群中選出一種以上。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性組成物，其為進一步含有（G）：溫度應答性聚合物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之硬化性組成物，其中 ( G ) 為 ( a ) 由 N-烷基 ( 甲基 ) 丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體、及含有乙烯基之胺基酸所組成群中選出一種以上之聚合體、及 / 或 ( b ) 由 N-烷基 ( 甲基 ) 丙烯醯胺衍生物、含氮環狀單體、及含有乙烯基之胺基酸所組成群中選出一種以上者與乙烯基單體所構成的共聚物。

7. 如申請專利範圍第 5 項之硬化性組成物，其中 ( G ) 為由 N-烷基 ( 甲基 ) 丙烯醯胺衍生物、和具有羧酸基之乙烯基單體、和可與前兩者共聚之乙烯基單體所構成的共聚物。

8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之硬化性組成物，其中 N-烷基 ( 甲基 ) 丙烯醯胺衍生物為 N-異丙基丙烯醯胺。

9. 如申請專利範圍第 5 項之硬化性組成物，其中 ( G ) 為由 N-異丙基丙烯醯胺與雙丙酮丙烯醯胺與丙烯酸所構成的共聚物、及 / 或 N-異丙基丙烯醯胺與丙烯醯胺與丙烯酸所構成的共聚物。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性組成物，其為進一步含有 ( H ) : 粒狀物質，且，( H ) 為不溶解於前述 ( A ) ~ ( G ) 中之粒狀物質。

11. 如申請專利範圍第 10 項之硬化性組成物，其中 ( H ) 為球狀。

12. 如申請專利範圍第 10 項之硬化性組成物，其中 ( H ) 為由交聯聚甲基丙烯酸甲酯粒子、交聯聚苯乙烯粒子、及球狀二氧化矽粒子所組成群中選出一種以上。

13. 如申請專利範圍第 1 項之硬化性組成物，其為含有 (A) 1~50 質量份、(B) 5~95 質量份、(C) 0.1~20 質量份、(D) 0.1~10 質量份。

14. 如申請專利範圍第 2 項之硬化性組成物，其為含有 (A) 1~50 質量份、(B) 5~95 質量份、(D) 0.1~10 質量份、(E) 0.5~10 質量份、(F) 0.1~10 質量份。

15. 如申請專利範圍第 2 項之硬化性組成物，其為由含有 (A)、(B)、及 (E) 之第一液，與含有 (A)、(B)、及 (F) 之第二液所構成，於第一液或第二液之任一者或兩者中含有 (D)。

16. 如申請專利範圍第 5 項之硬化性組成物，其中 (A) 與 (B) 之合計為 100 質量份，含有 (C) 0.1~20 質量份、(D) 0.1~20 質量份、(G) 0.001~10 質量份。

17. 如申請專利範圍第 10 項之硬化性組成物，其為進一步含有 (H) 0.5~10 質量份。

18. 一種如申請專利範圍第 5~9 項、或第 16 項中任一項之硬化性組成物的製造方法，其特徵為取得 (G) 與 (D) 之混合物，其後，於前述混合物中，將 (A) 與 (B) 與 (C) 合併且同時混合。

19. 一種接黏劑，其特徵為由如申請專利範圍第 1~17 項中任一項之硬化性組成物所構成。

20. 一種構造體，其特徵為使用如申請專利範圍第 1~17 項中任一項之硬化性組成物，予以暫固定而成。

21. 一種構件之暫固定方法，其特徵為使用如申請專

利範圍第 14 或 15 項之硬化性組成物將構件暫固定時的溫度為  $-10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

22. 如申請專利範圍第 21 項之構件之暫固定方法，其為在將構件假固定時使用基材，且將前述硬化體取出時，前述硬化體為殘留於基材。

23. 如申請專利範圍第 22 項之構件之暫固定方法，其中基材相對於硬化性組成物之面的表面粗度 ( $R_{\text{Max}}$ ) 為  $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ，且，構件相對於硬化性組成物之面的表面粗度 ( $R_{\text{Max}}$ ) 為大於  $10\mu\text{m}$  以上。

圖 1-1

硬化之組成物的膜厚(單位:  $\mu\text{m}$ )

68	68	70	71
74	66	72	68
72	74	71	69
68	70	71	69