



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I700348 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：106100247

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 05 日

(51)Int. Cl. : C09J153/00 (2006.01)

C08F293/00 (2006.01)

C09J5/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/01/07 日本

特願 2016-001777

(71)申請人：國立研究開發法人產業技術綜合研究所(日本) NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：秋山陽久 AKIYAMA, HARUHISA (JP)；木原秀元 KIHARA, HIDEYUKI (JP)；山
下愛至 YAMASHITA, AISHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 103819584A

JP 2013-249355A

JP 5561728B2

WO 2013/168712A1

審查人員：謝岡典

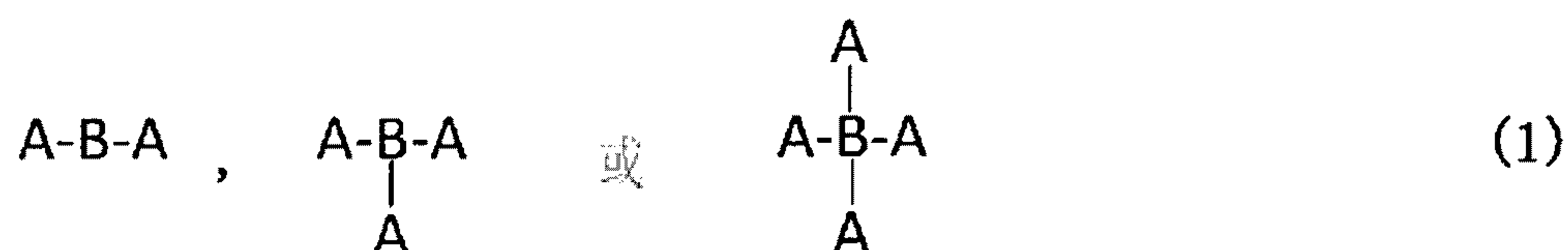
申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 29 頁

(54)名稱

光可逆接著劑

(57)摘要

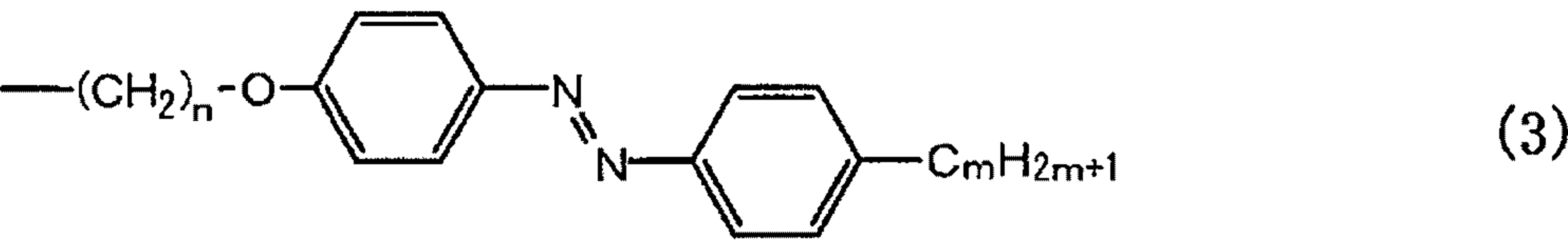
關於先前之光響應性化合物，於利用光使之液化時其對於紫外線光之感度不足，而液化耗費時間。又，先前之光響應性化合物存在若使接著層變厚，則光無法穿透至背面之缺點，因此脫附未充分地進行。本發明之課題在於提供一種改善先前之光響應性化合物之上述缺點，利用光照射之流化之感度較高，且能夠容易地脫附之光響應性接著劑。本發明係一種光響應性黏接著劑，其係以下述之通式(1)所表示之重量平均分子量 3000 ~ 800000 之高分子化合物為主成分，[化 1]



(通式(1)中，A 係分子量 1000 ~ 100000 之下述之式(2)所表示之單體之聚合物嵌段，B 係分子量 1000 ~ 400000 且若僅為 B 則於波長 350 ~ 600 nm 區域中無光吸收之玻璃轉移點及熔點為 20℃ 以下之於室溫下為液狀或可塑性變形的高分子嵌段；[化 2]

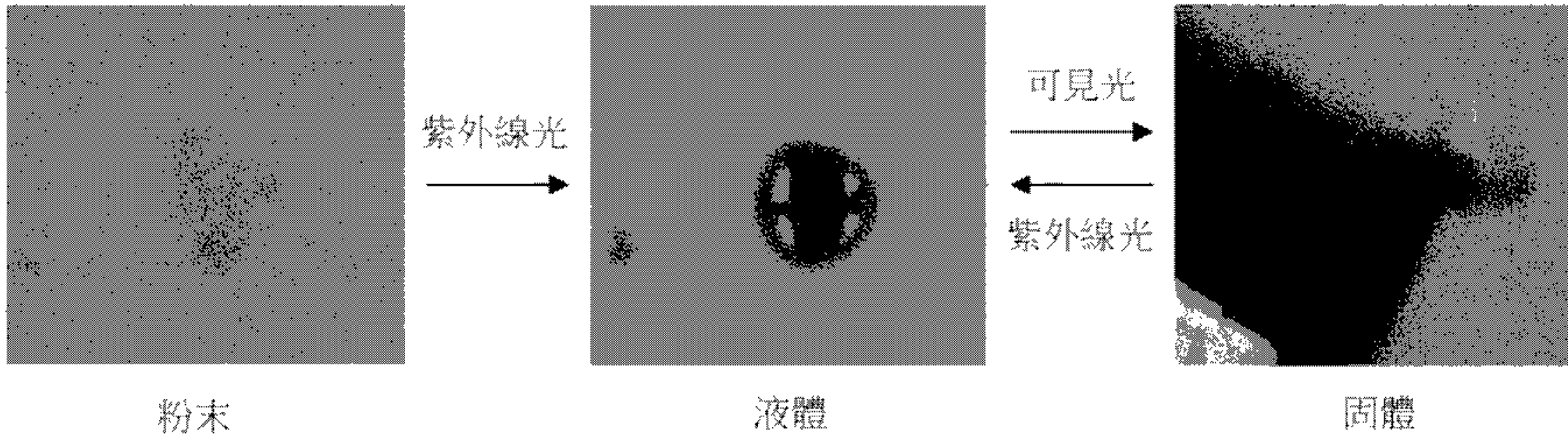


此處，R₁ 係下述之式(3) [化 3]



所表示之具有偶氮苯結構之基，n 為 2 ～ 18，m 為 0 ～ 16 之整數，R₂ 為氫或甲基)。

指定代表圖：





申請日： 106年1月5日

I700348

【發明摘要】

IPC分類：

C09J 153/00 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

【中文發明名稱】

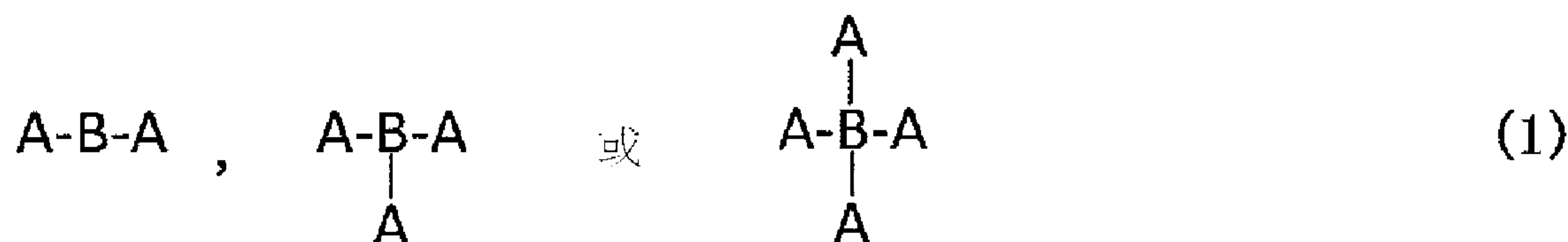
光可逆接著劑

【中文】

關於先前之光響應性化合物，於利用光使之液化時其對於紫外線光之感度不足，而液化耗費時間。又，先前之光響應性化合物存在若使接著層變厚，則光無法穿透至背面之缺點，因此脫附未充分地進行。本發明之課題在於提供一種改善先前之光響應性化合物之上述缺點，利用光照射之流化之感度較高，且能夠容易地脫附之光響應性接著劑。

本發明係一種光響應性黏接著劑，其係以下述之通式(1)所表示之重量平均分子量3000～800000之高分子化合物為主成分，

[化1]



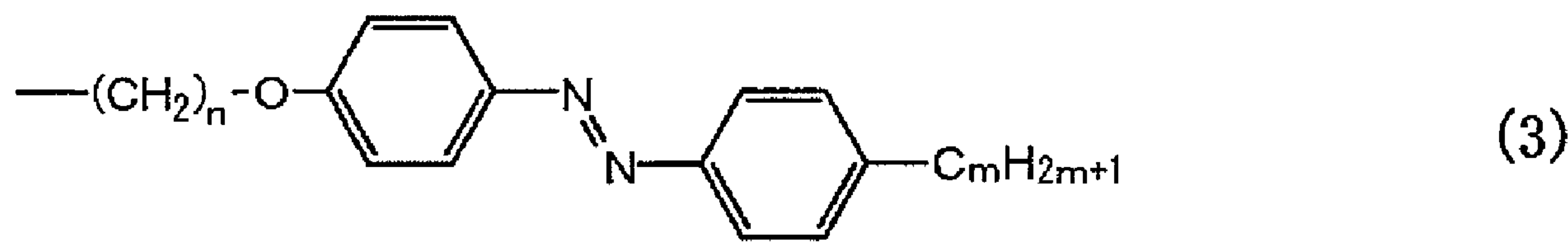
(通式(1)中，A係分子量1000～100000之下述之式(2)所表示之單體之聚合物嵌段，B係分子量1000～400000且若僅為B則於波長350～600 nm區域中無光吸收之玻璃轉移點及熔點為20℃以下之於室溫下為液狀或可塑性變形的高分子嵌段；

[化2]



此處， R_1 係下述之式(3)

[化3]



所表示之具有偶氮苯結構之基， n 為2～18， m 為0～16之整數， R_2 為
氫或甲基)。

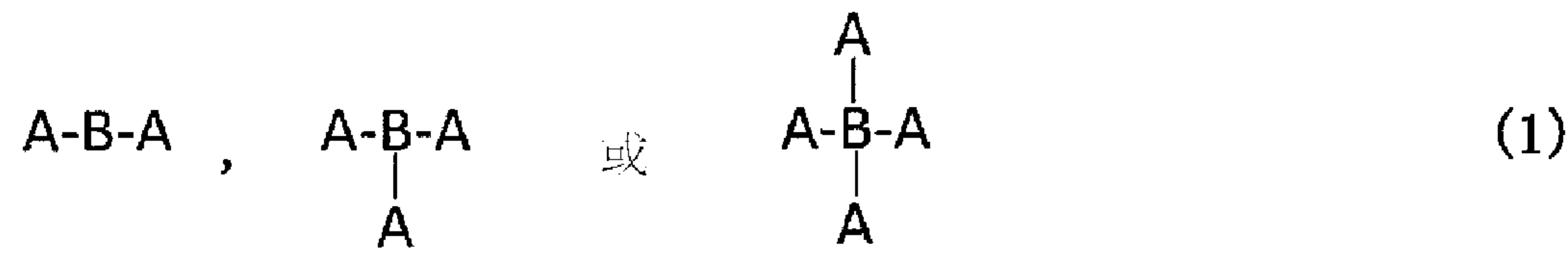
【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

光可逆接著劑

【技術領域】

本發明係關於一種響應速度與成膜性得到提高之可利用光可逆地反覆進行接著脫附之光響應性接著劑。

【先前技術】

作為藉由光照射使材料可逆地進行流化-非流化之方法，已知有對具有糖醇骨架之液晶性偶氮苯化合物(參照專利文獻1)照射紫外線與可見光線之方法(專利文獻2、非專利文獻1、2)。其原因在於：偶氮苯結構具有光響應性，而會藉由光進行相變。圖1係表示利用該方法之化合物之流化-非流化之情況的照片。如圖1所示，藉由對固體粉末狀之上述偶氮苯化合物(左邊之照片)照射紫外線，該化合物液狀化並成為球狀之液滴(中央之照片)，藉由對該液狀物照射可見光，而如照片所示般成為即使用勺子舀起亦保持球狀形狀之固形物(右邊之照片)，藉由對其再次照射紫外線，而會恢復為球狀之液滴(中央之照片)。

作為此種化合物之流化-非流化方法之用途，提出有可藉由光之照射而可逆地進行接著脫附之接著劑。若為通常之接著劑，則於進行過一次接著後，難以不賦予熱或機械性衝擊而進行剝離，又，亦難以於脫附後循環利用於再接著等。藉由使用可利用光可逆地反覆進行接著脫附之材料，而可解決該等問題。除此以外，亦已知具有於支鏈具有偶氮苯結構之高分子形態的偶氮苯化合物一面保持與專利文獻1等所記載之低分子偶氮苯化合物同樣的藉由光照射而可逆地進行流化-非流化之性質，一面於接著時之

接著力進一步變大(參照專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利5360794號公報，「糖醇酯或醚、膽固醇液晶添加劑、液晶組合物及顯示元件」2013/09/13

[專利文獻2]日本專利5561728號公報，「利用光使化合物流化、非流化之方法」2014/06/20

[專利文獻3]國際公開2013/168712說明書，「光響應性接著劑」

[非專利文獻]

[非專利文獻1]Advanced. Materials, 24, 2353 - 2356 (2012)

[非專利文獻2]ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 7933 - 7941 (2014)

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，該等先前之光響應性化合物於利用光進行液化時對於紫外線光之感度不足，而液化耗費時間。又，先前之光響應性化合物存在若使接著層變厚，則光無法穿透至背面之缺點，因此脫附未充分地進行。本發明之課題在於提供一種改善先前之光響應性化合物之上述缺點，利用光照射之流化之感度較高，且能夠容易地脫附之光響應性接著劑。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決上述問題而反覆進行努力研究，結果發現，藉由將表現出光相變之部位即包含具有光響應性基之高分子液晶性化合物的部位、與為透光性且無光響應性之玻璃轉移點及熔點為室溫以下之柔軟之高分子部位分開，合成包含各自之嵌段共聚高分子並使用，而可獲得可

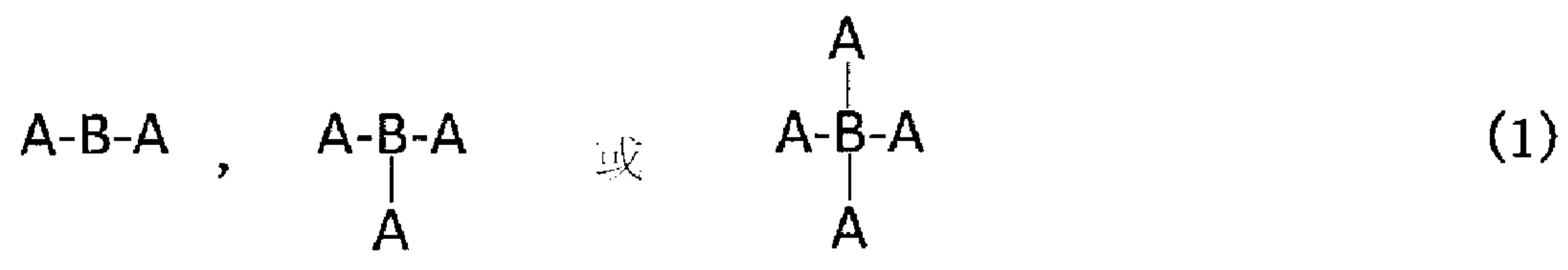
藉由光照射較先前更快地液化並脫附，且可逆地向基材再接著之光響應性接著劑(較佳為光響應性黏接著劑)，從而完成本發明。

又，藉由於該嵌段共聚高分子中使用無光響應性之玻璃轉移點及熔點為室溫以下之柔軟之高分子，而可向所形成之接著劑層賦予如橡膠般之彈性，因此可製成可緩和應力集中，而易於剝離之接著劑。

本發明係基於該等見解而完成者，根據本發明，提供以下之發明。

[1]一種光響應性黏接著劑，其係以下述之通式(1)所表示之重量平均分子量3000～800000之高分子化合物為主成分，

[化1]



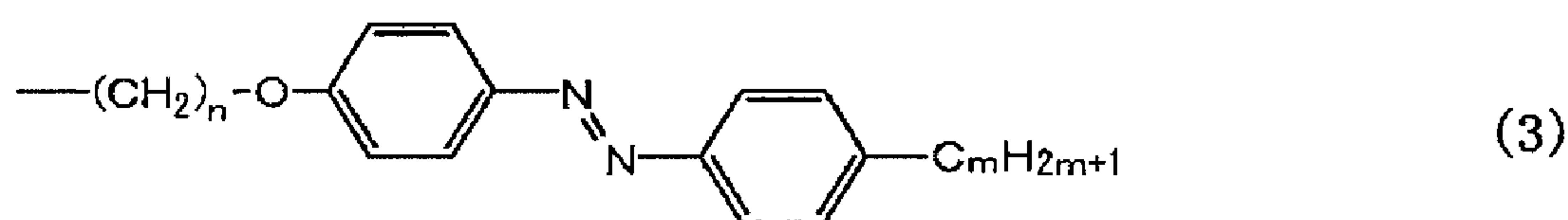
(通式(1)中，A係分子量1000～100000之下述之式(2)所表示之單體之聚合物嵌段，B係分子量1000～400000且若僅為B則於波長350～600nm區域中無光吸收之玻璃轉移點及熔點為20℃以下之於室溫下為液狀或可塑性變形的高分子嵌段；

[化2]



此處，R₁為下述之式(3)

[化3]



所表示之具有偶氮苯結構之基， n 為 $2 \sim 18$ ， m 為 $0 \sim 16$ 之整數， R_2 為氫或甲基)。

[2]如[1]記載之光響應性黏接著劑，其可藉由照射光進行流化而進行脫附。

[3]如[2]記載之光響應性黏接著劑，其特徵在於：藉由使用波長 $350 \sim 390 \text{ nm}$ 之紫外線光並將其曝光量設為 $0.05 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 進行照射而進行流化，從而進行脫附。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之光響應性黏接著劑，其可藉由照射與流化所使用之光不同波長之光進行非流化而進行接著。

[5]如[4]所記載之光響應性黏接著劑，其特徵在於：使用波長 $420 \sim 600 \text{ nm}$ 之光進行非流化。

[6]如[1]至[5]中任一項所記載之光響應性黏接著劑，其可藉由照射不同波長之光，使之可逆地進行流化、非流化而實現反覆之接著脫附。

本說明書包含成為本申請案之優先權之基礎之日本專利申請編號2016-001777號的揭示內容。

[發明之效果]

根據本發明，可藉由光照射而進行接著與脫附之光響應性黏接著劑可提高使接著後之黏接著劑脫附時之對於光的響應感度。

【圖式簡單說明】

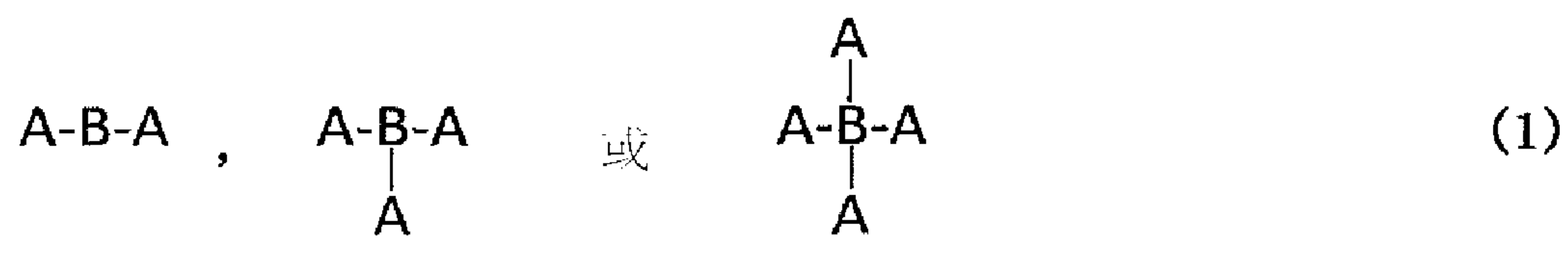
圖1係表示具有糖醇骨架之液晶性偶氮苯化合物視光照射進行液化及固化之情況的照片。

圖2係表示使用藉由光照射進行液化固化之材料之接著強度試驗之情況的圖。

【實施方式】

本發明之光響應性黏接著劑係以下述之通式(1)所表示之重量平均分子量3000～800000之包含偶氮苯的高分子化合物為主成分者，且係藉由利用光照射使之流化、非流化而能夠可逆地進行被接著體之接著及脫附者。

[化4]



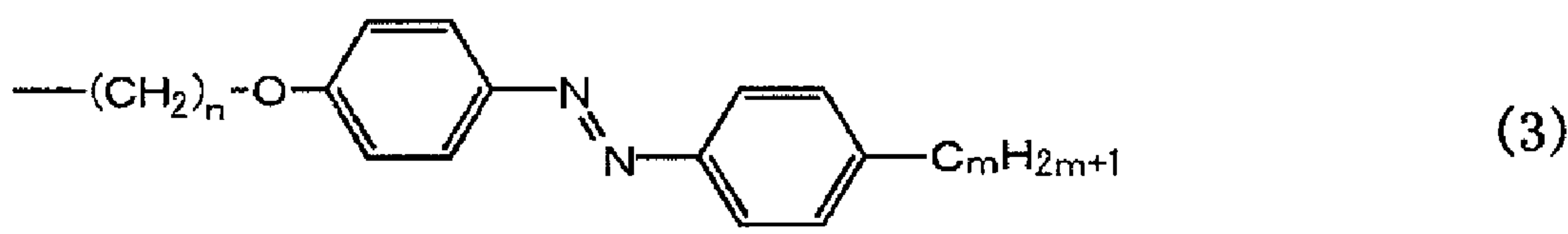
(通式(1)中，A係分子量1000～100000之下述之式(2)所表示之單體之聚合嵌段，B係分子量1000～400000且若僅為B則於波長350～600 nm區域中無光吸收之玻璃轉移點及熔點為20℃以下之於室溫下為液狀或可塑性變形的高分子嵌段。

[化5]



此處，R₁為下述之式(3)

[化6]



所表示之具有偶氮苯結構之基， n 為 $2\sim 18$ ， m 為 $0\sim 16$ 之整數， R_2 為氫或甲基)。

本發明之光響應性接著劑(較佳為光響應性黏接著劑)於常溫下為固體，於接著時為無流動性之狀態，但會因特定波長之光之照射而進行流化從而喪失接著力，又，藉由對已流化之接著劑照射其他波長之光而恢復接著力。

此時，本發明之接著劑其設為主成分之通式(1)之高分子化合物具有：藉由光照射而表現出相變之包含光響應性基之高分子液晶性嵌段A；與為透光性且無光響應性之嵌段B，藉此與先前之光控制接著劑不同，光變得易於經由透光性之嵌段B入射至接著劑層之深處，而光響應反應加快。又，本發明之光響應性接著劑由於透光性之嵌段B為柔軟之單元，故而作為整體韌性優異，而易於膜化。

本發明之光響應性接著劑(較佳為光響應性黏接著劑)係可藉由照射不同波長之光而可逆地控制其流動性者，構成設為主成分之通式(1)之高分子化合物之嵌段A的單元於支鏈具有可光致異構化之偶氮苯結構，即便於已喪失流動性之狀態下亦處於可光致異構化之狀態，藉由於已喪失流動性之狀態下之光致異構化反應，而會因分子結構之大幅變化而軟化從而轉變為有流動性之狀態，又，藉由改變波長再次進行光照射，或僅僅進行放置，而會引起逆反應從而再次喪失流動性。本發明之光響應性接著劑可反覆進行此種操作。

本發明之具有光響應性基之高分子化合物由於在室溫附近之溫度下於通常之光下為固體，故而於用作接著劑之情形時，係照射紫外線光使其液化，將其夾入接著層後，照射可見光使之固化而進行接著，除此以外，

亦可藉由加熱使其融化而夾入接著層，之後將其冷卻並固化而進行接著。另外，還可預先加工為片狀或帶狀，由2個接著物夾住後，利用上述之方法進行液化，之後使之固化而進行接著；或者使本發明之具有光響應性基之高分子化合物溶解於溶劑中等，塗佈於接著物之單面後進行乾燥，之後使之液化固化而進行接著。

於藉由加熱使接著劑液化之情形時，必須加熱至接著劑之視化學結構而不同之各熔點、玻璃轉移點或軟化點以上之溫度(至少80℃)。

又，於使被接著體與硬化前之接著劑進行密接時，較理想為如上述般接著劑為液體，但即便為會發生塑性變形之橡膠體，亦能夠同樣地實現接著。即，亦可在設為如下狀態(即黏著狀態)後，使被接著體密接，使接著劑硬化而進行接著，上述黏著狀態係即便未軟化至流化，亦可藉由施加微小之應力使之流化而進行密接。此時之按壓壓力並無限制，但只要為用手指按壓之程度(0.01-1.00 MPa)即可。

關於先前之可利用光可逆地進行接著、脫附之接著劑(專利文獻2、非專利文獻1)，於接著劑層之厚度為數微米且照射20-40 mW/cm²之強度之紫外線光之情形時，液化實際耗費3分鐘。

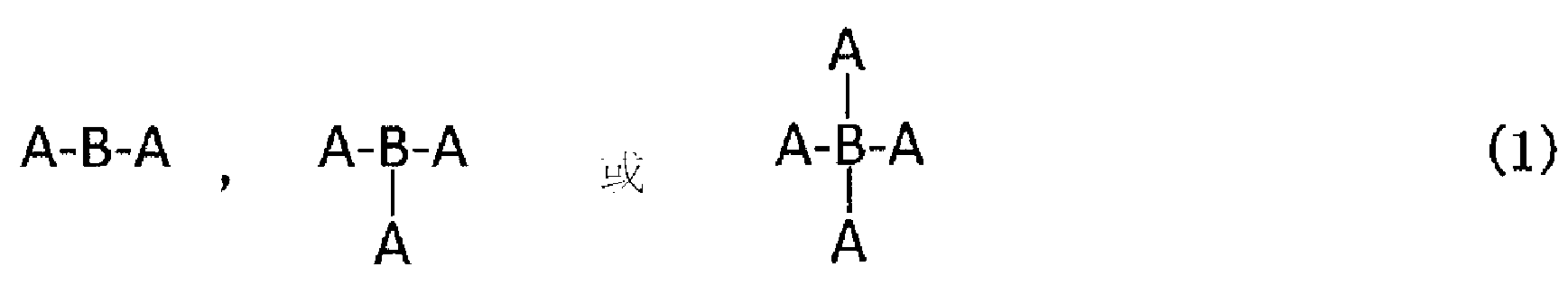
其原因在於：由於接著劑層之偶氮色素濃度較高，故而光未入射至接著劑層之深處，從而利用光照射之流化反應僅自表面開始進行。

利用不進行光吸收之相對柔軟之單元稀釋色素，藉此可期待消除先前之光響應性接著劑之該缺點，使光入射至接著劑層之深處，於維持光可逆性之情況下提高光響應感度。

但是，若僅添加無色之無光反應性之添加劑，則會引起相分離，而於接著時變得容易剝離。

因此，於本發明中，係設為將無色之柔軟部位、與會引起光相變而導致狀態變化之單元分開，將各自進行化學性結合而成之以下之3～5嵌段共聚物結構。

[化7]



其結果為，上述式(1)之高分子化合物由於在室溫下顯示固體之光相變單元A因位於兩末端而作為分子間交聯點發揮作用，故而作為包含橡膠之特性之接著劑發揮功能。又，藉由紫外線光照射，僅該部分會發生光相變反應，僅藉此整體就會液化，因此即便使膜厚變厚，亦可以高感度進行光響應。

但是，高分子之黏性係取決於分子量，因此於將上述高分子化合物用作接著劑之情形時，其平均分子量亦存在較佳值，以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量計較佳為3000～800000。

本發明之光響應性接著劑(較佳為光響應性黏接著劑)藉由選擇適於接著劑之主成分即通式(1)之高分子化合物之波長之光並進行照射，而可實現可逆之光液化固化。於通式(1)之高分子化合物中，構成嵌段A之單元之存在於支鏈之偶氮苯結構會視所照射之光而進行光致異構化。於偶氮苯結構為反式體時，流動性會消失，於偶氮苯結構為順式體時，流動性被賦予。

因此，為了本發明之接著劑之液化，必須自偶氮苯之反式結構異構化為順式結構，但為了提高該異構化率，必須照射無順式體之吸收之波長

之光。若為反式體之主要吸收區域即300~400 nm之波長之紫外線光之波長區域的光，則可藉由光照射實現本發明之接著劑之脫附。但是，為了更有效率地使本發明之接著劑脫附，可利用350~390 nm附近之紫外線光、更佳為365 nm附近之紫外線使反式體向順式體異構化。另一方面，為了利用本發明之接著劑進行接著，而藉由照射420~600 nm之光、更佳為500 nm附近之可見光，而使本發明之接著劑自順式組態異構化至反式組態。

照射至上述光響應性接著劑之光之最佳波長係視偶氮苯結構之周圍之分子結構而不同。此次，若為實施例中所使用之材料，則較佳為360~380 nm。若為該材料，則藉由使用偶氮苯之反式體之吸收較弱之500 nm附近之光，可迅速恢復為反式結構。

作為供藉由本發明之光響應性接著劑進行接著之被接著體，無需為無色，但必須選擇上述波長範圍之紫外線光與可見光之一部分會自至少一側透過至接著面者。例如為玻璃或PET(polyethylene terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)、聚碳酸酯、聚苯乙烯板等。另一側亦可無透光性。例如為鋁、鐵、著色玻璃、陶器等。

於使被接著體與硬化前之接著劑進行密接時，較理想為接著劑為液體，但即便如上述般為會塑性變形之橡膠體，亦可藉由施加微小之應力使之流化而進行黏著，之後使之硬化而進行接著。此時之按壓壓力並無限制，只要為用手指按壓之程度(0.01~1.00 MPa)即可。

本發明之接著劑之主成分即通式(1)之高分子化合物之光反應性之嵌段A具有高分子結構，該高分子結構包含於支鏈具有偶氮苯結構之單體。偶氮苯為反式體結構時之該高分子結構之作為均聚物之玻璃轉移點及熔點

為室溫(25℃)以上，較佳為40℃以上。

本發明之接著劑之主成分即通式(1)之高分子化合物之透明且柔軟性之嵌段B必須於室溫(25℃)下為液體或為可塑性變形之橡膠狀態。因此，較佳為玻璃轉移點及熔點為10℃以下。由於嵌段B之作用在於降低接著劑之色素濃度，故而當然不會依存於聚合物之結構，只要為無色且無光吸收之液狀或可塑性變形之橡膠狀高分子，則無限制。此處所謂無色，意指不會阻礙色素之光反應，因此意指於350～600 nm之波長範圍內無吸收、或基本上無吸收。

但是，若考慮聚合物合成上之難易度，則嵌段B實際上限定於為數不多之幾個結構。

作為嵌段共聚物之合成法，已知有陰離子聚合、陽離子聚合、活性自由基聚合。其中，作為簡便之合成方法，可列舉：ATRP(Atom Transfer Radical Polymerization，原子轉移自由基聚合)法或RAFT(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization，可逆加成-斷裂鏈轉移聚合)法等活性自由基法。若依據該等合成法，則單體會成為乙烯系。

尤其是關於丙烯酸系單體聚合物，已知有大量於室溫下為液狀者。例如，包含以下之化學式(4)所表示之單體之高分子屬於此。除丙烯酸系以外，亦已知有苯乙烯系聚合物且T_g較低者，例如化學式(5)所表示者。

[化8]



(式中， R_3 係 $-C_1H_{21+1}$ 、 $-C_1H_{21}-Si(OSi(CH_3)_3)_3$ 、或 $-C_1H_{21}OH$ ， R_4 為氫或甲基， l 於 R_4 為氫之情形時為 $1\sim 18$ ，於 R_4 為甲基之情形時表示 $4\sim 18$ 之整數)。

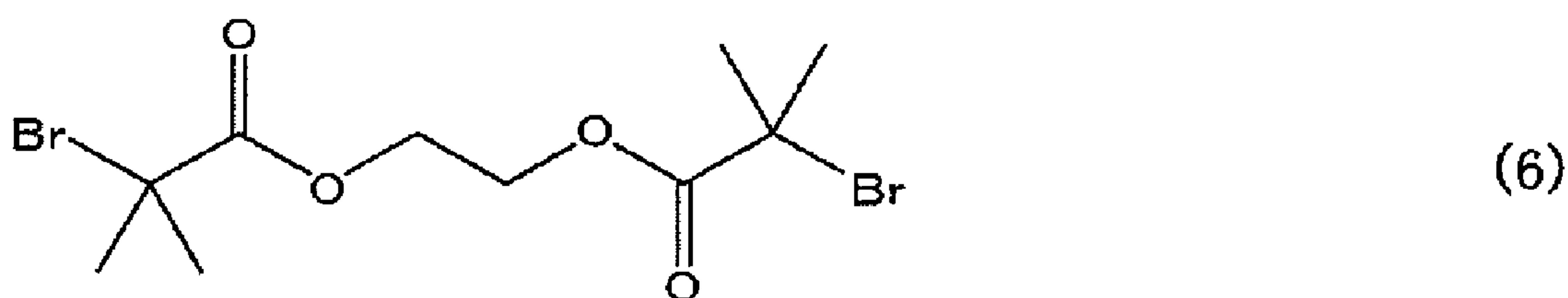
[化9]



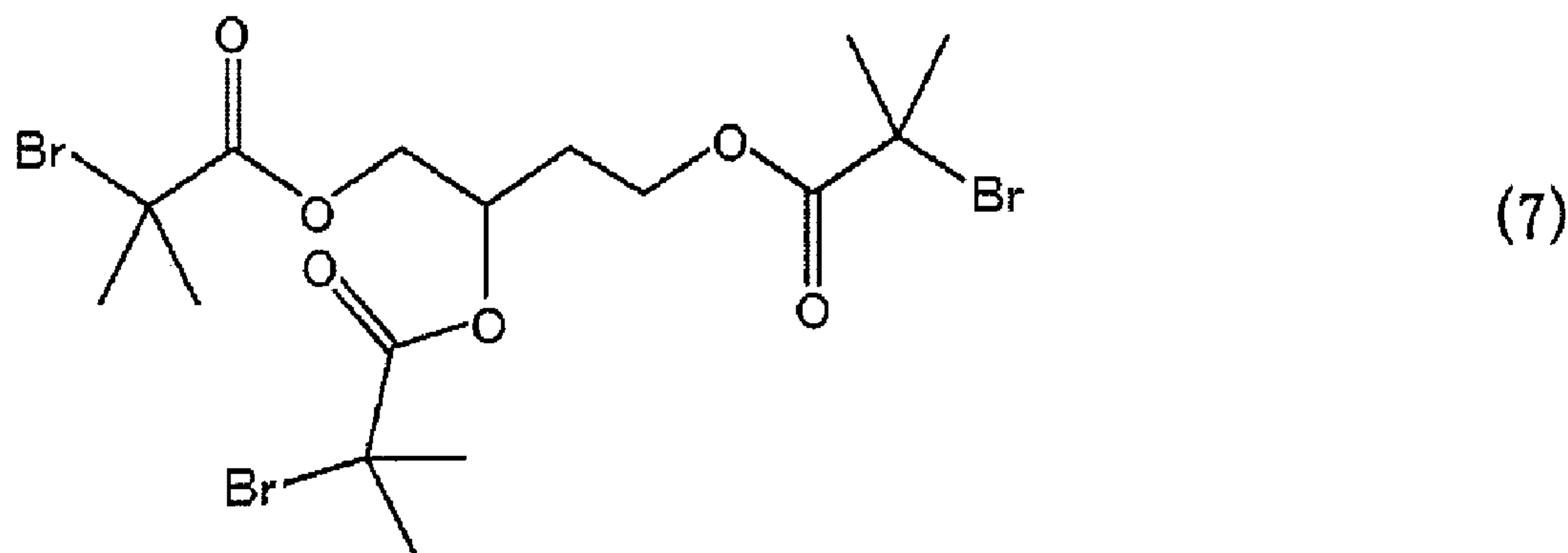
(式中， m 表示 $4\sim 18$ 之整數)。

實際之嵌段結構之合成可藉由以下等方法進行：以ATRP(原子轉移自由基聚合法)法(Matyjaszewski, K., *Macromolecules* 2012, 45, 4015 - 4039；其他多數省略)為例，以作為起始劑之下述之2官能(化學式(6))、3官能(化學式(7))、4官能(化學式(8))之化合物為起始物質，使化學式(4)之單體於銅觸媒下進行聚合。

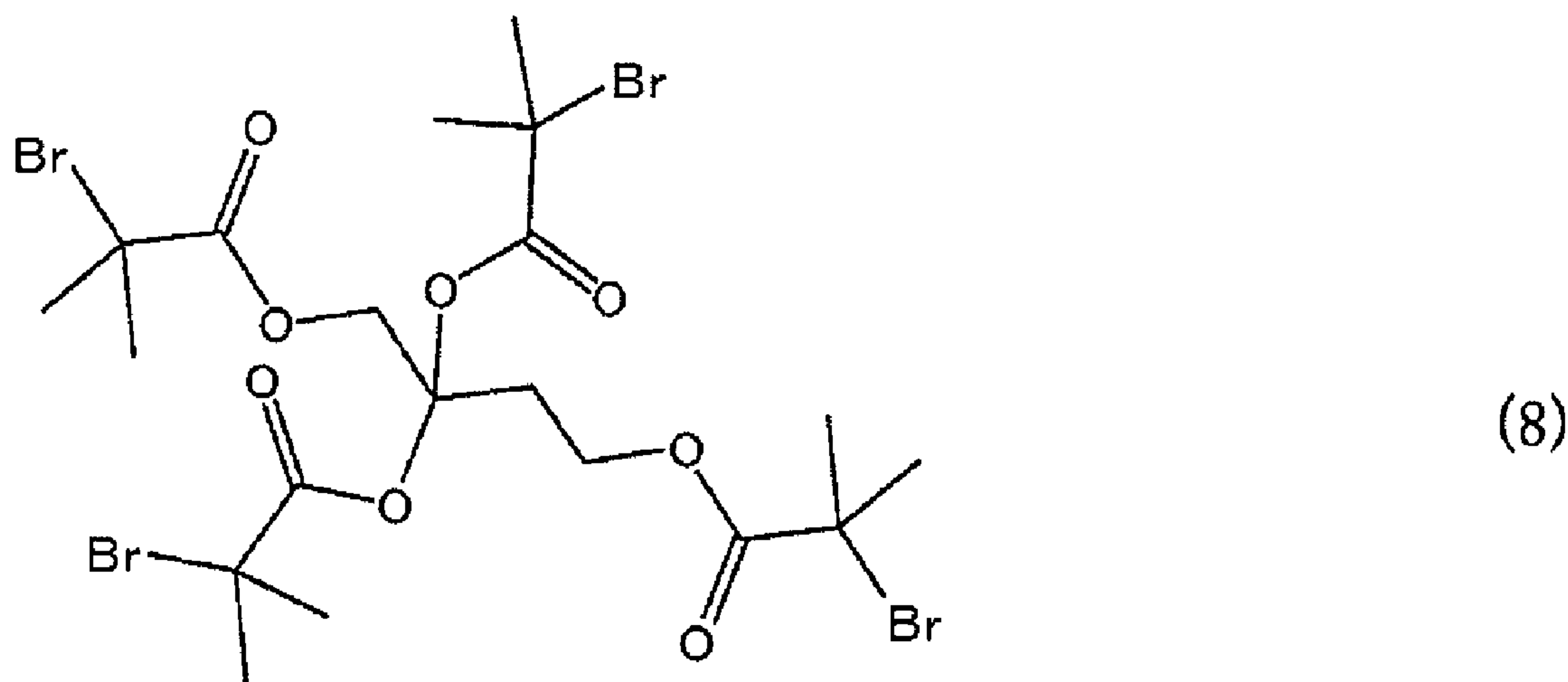
[化10]



[化11]

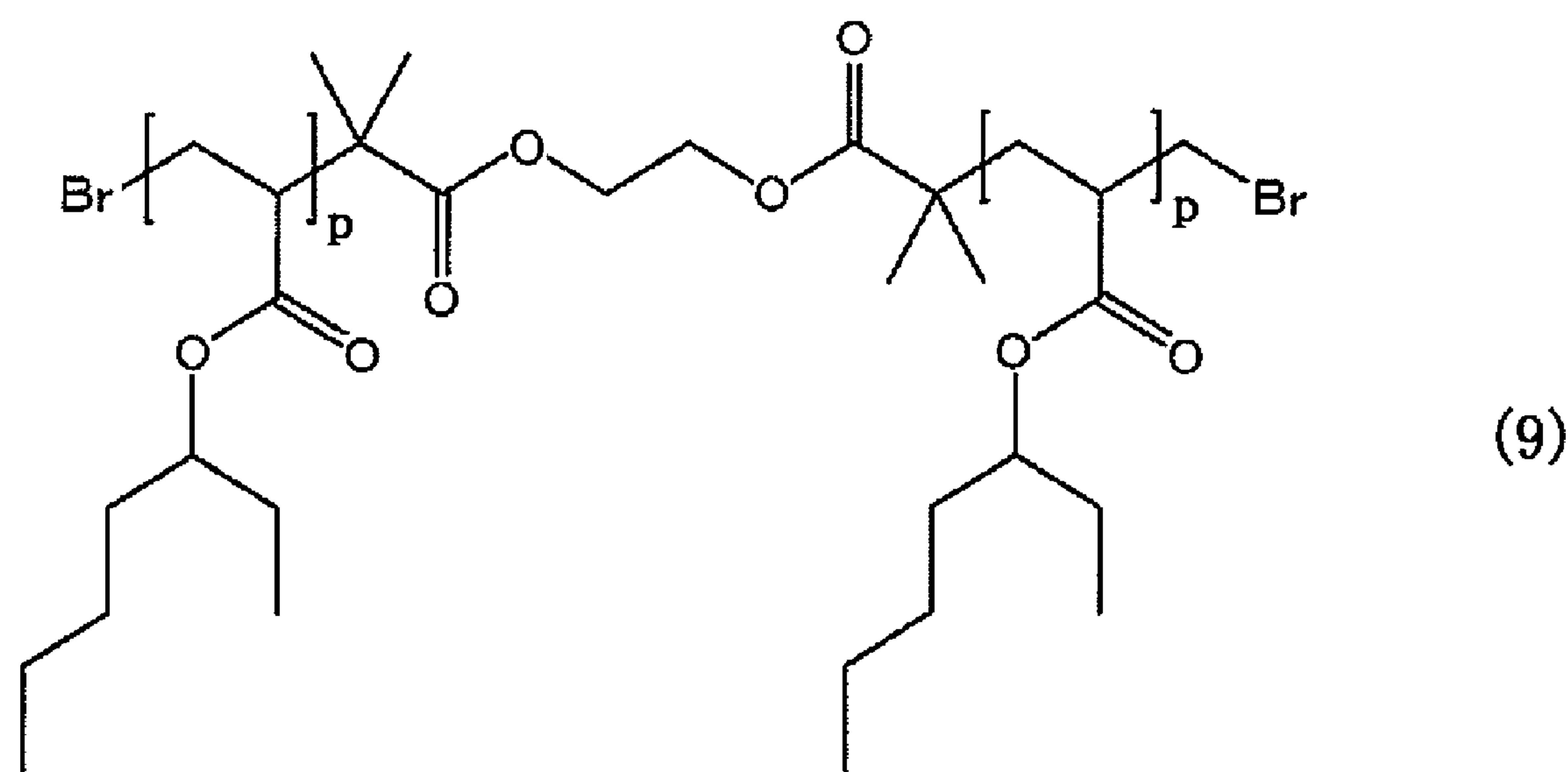


[化12]

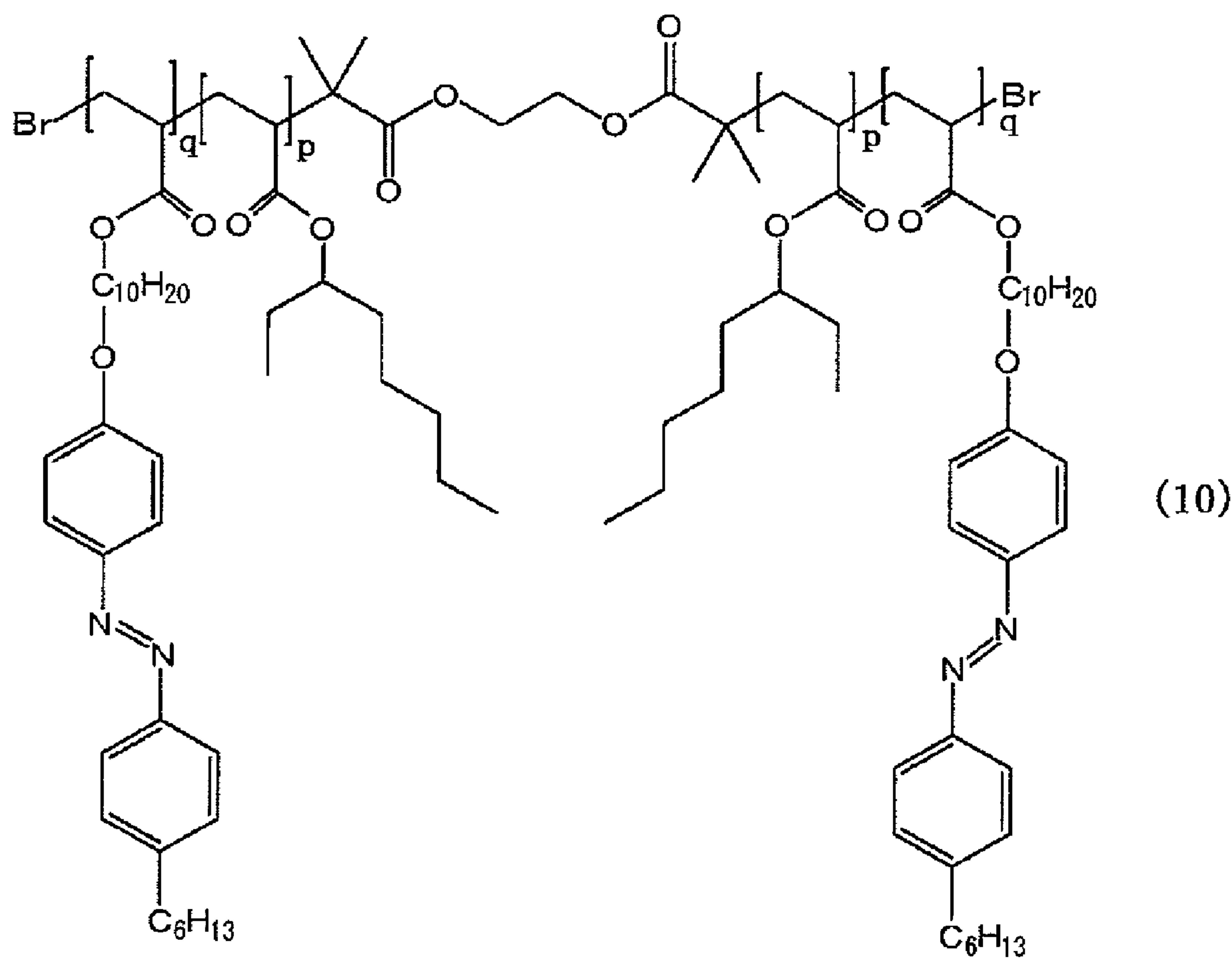


其次，將藉由上述聚合所獲得之高分子(式(9)：2官能式起始劑與丙烯酸-2-乙基己酯(2-ethylhexyl acrylate)之聚合例)進行單離，使之作為高分子起始劑，再次於銅觸媒下進行式(2)所記載之含偶氮苯單體之聚合。或者亦可於在第一階段已將單體基本上全部消耗之階段中不進行單離而直接追加(2)之單體，並繼續進行聚合。藉由該等操作，可獲得設為目標之嵌段共聚物(式(10)：丙烯酸10-[4-(4-己基苯基偶氮)苯氧基]癸酯之聚合例)。

[化13]



[化14]



又，本發明亦包含藉由使用上述之光響應性接著劑(較佳為光響應性黏接著劑)並照射不同波長之光，而進行利用可逆之流化、非流化之脫附、接著之方法。於本發明之脫附、接著方法中，較佳為照射光進行流化，尤其是使用波長350～390 nm之紫外線光並將其曝光量設為0.05～10 J/cm²進行照射而進行流化，藉此進行脫附。又，於本發明之脫附、接著方法中，較佳為照射與流化所使用之光不同波長之光進行非流化，尤其是使用波長420～600 nm之光進行非流化，藉此進行接著。於本發明之脫附、接著方法中，可藉由照射不同波長之光可逆地進行流化、非流化而實現反覆之接著脫附。

[實施例]

以下，表示實施例，對本發明更詳細地進行說明，但本發明並不限定於以下之實施例。

再者，實施例中所使用之縮寫係如下所示。

EBBiB：二溴代異丁酸乙二醇酯(Ethylene bis(2-bromoisobutyrate))
(式(6)之化合物)

4SPA：(3-丙烯醯氧基丙基)三(三甲基矽烷氧基)矽烷((3-Acryloxypropyl)tris(trimethylsiloxy)silane)(式(4)， $R_3 = -C_3H_6-Si(OSi(CH_3)_3)_3$ 、 $R_4 = H$ 之化合物)

6Az10Ac：丙烯酸10-[4-(4-己基苯基偶氮)苯氧基]癸酯(10-(4-(4-hexylphenylazo)phenoxy)decyl acrylate)(式(2)中， R_1 之式(3)中之 $m = 6$ 、 $n = 10$ 、 $R_2 = H$ 之化合物)

Bpy6：4,4'-二壬基-2,2'-聯吡啶(4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridyl)(以下所示之式(11)之化合物)

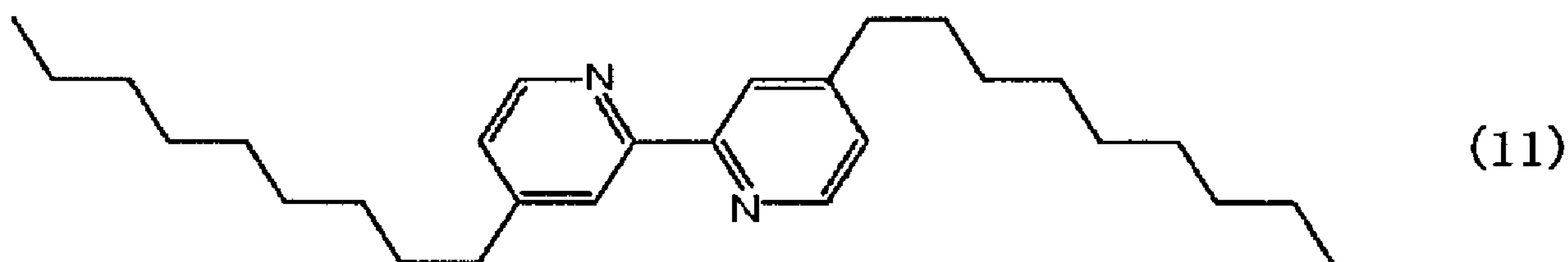
ConvNMR：根據NMR估算出之單體轉化率

MwNMR：根據Conv.NMR計算出之聚合物之分子量

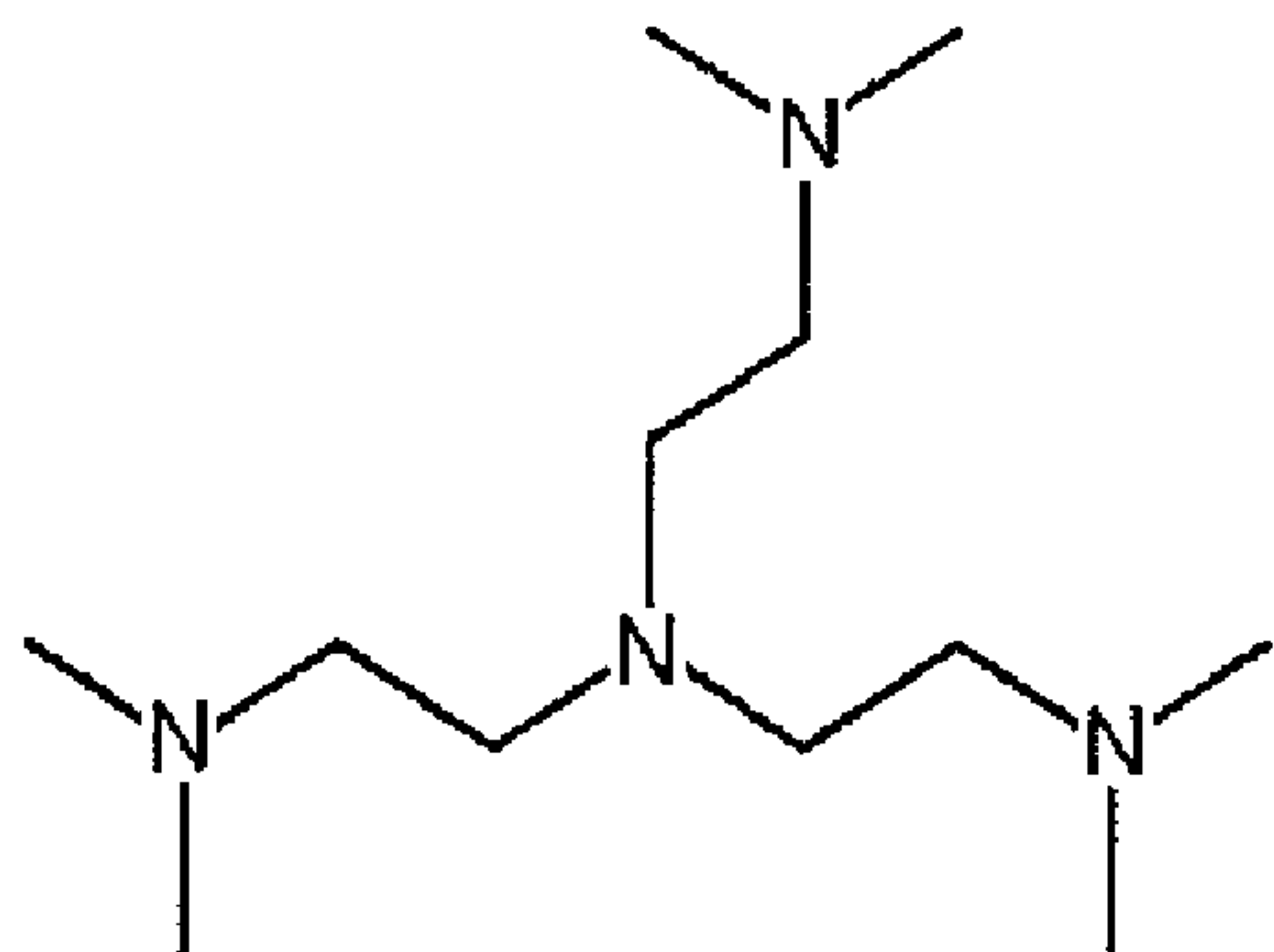
EHA：丙烯酸-2-乙基己酯(2-ethylhexyl acrylate)(式(4)， $R_3 = -3-C_8H_{17}$ (即， $1 = 2$)、 $R_4 = H$ 之化合物)

Me6TREN：三[2-(二甲胺基)乙基]胺(tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine)(以下所示之式(12)之化合物)

[化15]



[化16]



(12)

(實施例1) ABA型三嵌段聚合物 [poly(6Az10Ac)-b-poly(4SPA)-b-poly(6Az10Ac)] 之合成

(1a) Poly(4SPA)-1 之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入 25 mg (0.069 mmol) 之 EBBiB、9.6 mg (0.069 mmol) 之 CuBr、54.6 mg (0.138 mmol) 之 bpy9、4.2 mg (0.069 mmol) 之 Cu。於已設為氮氣氛圍之無菌袋中，向其中加入 0.67 ml 之四氫呋喃 (THF, tetrahydrofuran)，進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，之後加入 0.62 ml (1.38 mmol) 之 4SPA，進行密封，於 55°C 之油浴下一面攪拌 6 小時一面加熱。之後於冷庫中冷卻 15 分鐘，加入 CuBr₂ 並簡單地混合後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱。將其於甲醇中進行再沈澱，進行離心分離而進行精製。產量為 413 mg，ConvNMR = 93%，MwNMR = 7588 g mol⁻¹。

(1b) [poly(6Az10Ac)-b-poly(4SPA)-b-poly(6Az10Ac)]-1 之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入 250 mg (0.033 mmol) 之 Poly(4SPA)-1、19 mg (0.13 mmol) 之 CuBr、108 mg (0.26 mmol) 之 bpy9、16.8 mg (0.26 mmol) 之 Cu、305 mg (0.66 mmol) 之 6Az10Ac。於已設為氮氣 (Ar) 氛圍之無菌袋中，向其中加入 0.66 ml 之 THF，一面利用熱水進行加熱一面進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，進行密封，於 55°C 之油浴中一

面攪拌24小時一面加熱。反應後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱後，利用氧化矽管柱(silica column)進行精製。產量為250 mg，ConvNMR = 68%，MwNMR = 13880 gmol⁻¹。

(2a)Poly(4SPA)-2之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入18 mg(0.05 mmol)之EBBiB、7.2 mg(0.05 mmol)之CuBr、41 mg(0.10 mmol)之bpy9、3.2 mg(0.05 mmol)之Cu。於已設為氮氣氛圍之無菌袋中，向其中加入0.3 ml之THF，進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，之後加入0.28 ml(0.61 mmol)之4SPA，進行密封，於55℃之油浴中一面攪拌6小時一面加熱。之後於冰庫中冷卻15分鐘，加入CuBr₂並簡單地混合後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱。將其於甲醇中進行再沈澱，進行離心分離而進行精製。產量為64 mg，ConvNMR = 100%，MwNMR = 4896 gmol⁻¹。

(2b)[poly(6Az10Ac)-b-poly(4SPA)-b-poly(6Az10Ac)]-2之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入64 mg(0.013 mmol)之Poly(4SPA)-2、7.5 mg(0.052 mmol)之CuBr、43 mg(0.10 mmol)之bpy9、6.7 mg(0.10 mmol)之Cu、121 mg(0.26 mmol)之6Az10Ac。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.26 ml之THF，一面利用熱水進行加熱一面進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，進行密封，於55℃之油浴中一面攪拌24小時一面加熱。反應後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱後，利用氧化矽管柱進行精製。產量為32 mg，ConvNMR = 60%，MwNMR = 10448 gmol⁻¹。

(3a)Poly(4SPA)-3之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入6.3 mg(0.017 mmol)之EBBiB、2.4

mg(0.017 mmol)之CuBr、14 mg(0.034 mmol)之bpy9、1.1 mg(0.017 mmol)之Cu。於已設為氮氣氛圍之無菌袋中，向其中加入0.3 ml之THF，進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，之後加入0.28 ml(0.61 mmol)之4SPA，進行密封，於55°C之油浴中一面攪拌6小時一面加熱。之後於冰庫中冷卻15分鐘，加入CuBr₂並簡單地混合後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱。將其於甲醇中進行再沈澱，進行離心分離而進行精製。產量為111 mg，ConvNMR = 100%，MwNMR = 14280 g mol⁻¹。

(3b)[poly(6Az10Ac)-b-poly(4SPA)-b-poly(6Az10Ac)]-3之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入111 mg(0.0078 mmol)之Poly(4SPA)-3、7.5 mg(0.031 mmol)之CuBr、25 mg(0.062 mmol)之bpy9、4.0 mg(0.062 mmol)之Cu、72 mg(0.15 mmol)之6Az10Ac。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.15 ml之THF，一面利用熱水進行加溫一面進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，進行密封，於55°C之油浴中一面攪拌24小時一面加熱。反應後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱後，利用氧化矽管柱進行精製。產量為43 mg，ConvNMR = 86%，MwNMR = 22237 g mol⁻¹。

(4a)Poly(4SPA)-4之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入4.9 mg(0.013 mmol)之EBBiB、1.9 mg(0.013 mmol)之CuBr、11 mg(0.026 mmol)之bpy9、0.83 mg(0.013 mmol)之Cu。於已設為氮氣氛圍之無菌袋中，向其中加入0.3 ml之THF，進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，之後加入0.28 ml(0.61 mmol)之4SPA，進行密封，於55°C之油浴中一面攪拌6小時一面加熱。之後於冰庫中冷卻15分鐘，加入CuBr₂並簡單地混合後，使之通過中性氧化鋁粉之管

柱。將其於甲醇中進行再沈澱，進行離心分離而進行精製。產量為154 mg，ConvNMR = 100%，MwNMR = 18360 gmol⁻¹。

(4b)[poly(6Az10Ac)-b-poly(4SPA)-b-poly(6Az10Ac)]-4之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入154 mg(0.0084 mmol)之Poly(4SPA)-4、4.8 mg(0.034 mmol)之CuBr、27 mg(0.068 mmol)之bpy9、4.3 mg(0.068 mmol)之Cu、77 mg(0.17 mmol)之6Az10Ac。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.17 ml之THF，一面利用熱水進行加溫一面進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，進行密封，於55℃之油浴中一面攪拌24小時一面加熱。反應後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱後，利用氧化矽管柱進行精製。產量為37 mg，ConvNMR = 56%，MwNMR = 23541 gmol⁻¹。

(實施例2)ABA型三嵌段聚合物[poly(6Az10Ac)-b-poly(EHA)-b-poly(6Az10Ac)]之合成

(1a)Poly(EHA)-1之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入11.6 mg(0.032 mmol)之EBBiB、4.6 mg(0.032 mmol)之CuBr、26.1 mg(0.064 mmol)之bpy9、2.0 mg(0.032 mmol)之Cu。於已設為氮氣氛圍之無菌袋中，向其中加入0.67 ml之THF，進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，之後加入0.30 ml(1.44 mmol)之EHA，進行密封，於55℃之油浴中一面攪拌8小時一面加熱。之後於冰庫中冷卻15分鐘，加入CuBr₂並簡單地混合後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱。將其於甲醇中進行再沈澱，進行離心分離而進行精製。產量為162 mg，ConvNMR = 71%，MwNMR = 5878 gmol⁻¹。

(1b)[poly(6Az10Ac)-b-poly(EHA)-b-poly(6Az10Ac)]-1之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入162 mg(0.028 mmol)之poly(EHA)-1、15.8 mg(0.11 mmol)之CuBr、89.8 mg(0.22 mmol)之bpy9、14.0 mg(0.22 mmol)之Cu、255 mg(0.55 mmol)之6Az10Ac。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.55 ml之THF，一面利用熱水進行加溫一面進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，進行密封，於55℃之油浴中一面攪拌24小時一面加熱。反應後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱後，利用氧化矽管柱進行精製。產量為60 mg，ConvNMR = 68%，MwNMR = 12170 gmol⁻¹。

(2a)Poly(EHA)-2之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入5.8 mg(0.016 mmol)之EBBiB、2.2 mg(0.0099 mmol)之CuBr₂、2.7 ul(0.0099 mmol)之Me6TREN、16.9 mg(0.20 mmol)之抗壞血酸。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.29 ml之甲苯，進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，之後加入0.30 ml(0.14 mmol)之EHA，進行密封，於55℃之油浴中一面攪拌4小時一面加熱。之後於冰庫中冷卻15分鐘後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱。將其於甲醇中進行再沈澱，進行離心分離而進行精製。產量為131 mg，ConvNMR = 94%，MwNMR = 15566 gmol⁻¹。

(2b)[poly(6Az10Ac)-b-poly(EHA)-b-poly(6Az10Ac)]-2之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入131 mg(0.0084 mmol)之Poly(EHA)-2、1.87 mg(0.0084 mmol)之CuBr₂、2.4 ul(0.0084 mmol)之Me6TREN、14.8 mg(0.084 mmol)之抗壞血酸、136 mg(0.29 mmol)之6Az10Ac。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.20 ml之甲苯，一面利用熱水進行加溫一面進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，進行

密封，於55℃之油浴中一面攪拌24小時一面加熱。反應後，使之通過中性氧化鋁粉之管柱後，於甲醇：丙酮＝1：2之混合溶劑中進行再沈澱，藉由離心分離進行精製。產量為100 mg，ConvNMR＝47%，MwNMR＝23166 gmol⁻¹。

(實施例3)Poly[(6Az10Ac)-b-(4SPA)-b-(6Az10Ac)]-1之利用紫外線照射之液化試驗(1)

取極微量之Poly[(6Az10Ac)-b-(4SPA)-b-(6Az10Ac)]-1至載玻片基板(松波白色切邊No.1)上，使用LED光源(Hamamatsu Photonics LC-L1V3)，於室溫(約25℃)下照射中心波長365 nm(半值寬13 nm)之紫外線。照射0.5分鐘(3 J/cm²)後，粉末變為飴糖狀之黏性液體。該情況相當於先前之糖醇酯材料(專利文獻2)之液化之2倍速度。

(實施例4)Poly[(6Az10Ac)-b-(4SPA)-b-(6Az10Ac)]-1之利用紫外線照射之液化試驗(2)

取約1 mg之未照射光之Poly[(6Az10Ac)-b-(4SPA)-b-(6Az10Ac)]-1，一面加熱，一面將之以融解之狀態夾入2片玻璃基板間，並擴大至面積15 mm×15 mm。將其進行冷卻，藉此玻璃基板得到接著。使用LED光源(Hamamatsu Photonics LC-L1V3)，於室溫(約25℃)下向其照射中心波長365 nm之紫外線0.5分鐘(3 J/cm²)，液化後，可用手指將2片玻璃錯開。

(實施例5)Poly[(6Az10Ac)-b-(4SPA)-b-(6Az10Ac)]-1之利用可見光照射之接著試驗

使用LED光源(Luxeon cyan 5w LXHL-LE5C)，向夾有藉由紫外線光照射而液化之樣品之2片上述玻璃基板照射中心波長510 nm之可見光3分鐘(6 J/cm²)，結果接著面依舊透明，但即便欲用手指將2片基板錯開亦未

能成功。將該2片玻璃基板分別向反方向拉拽，結果未剝離。

(實施例6)關於本發明之其他三嵌段聚合物之液化及接著試驗

關於實施例1及2中所獲得之 Poly[(6Az10Ac)-b-(4SPA)-b-(6Az10Ac)]-1 以外之三嵌段聚合物 [poly(6Az10Ac)-b-poly(4SPA)-b-poly(6Az10Ac)]-2 ~ 4、[poly(6Az10Ac)-b-poly(EHA)-b-poly(6Az10Ac)]-1 ~ 2，亦獲得與實施例3 ~ 5相同之結果。

(比較例1)AB型二嵌段聚合物：EBiB-PEHA-b-P6Az10Ac-Br之合成

(a)EBiB-PEHA-Br之聚合

於耐壓管中放入攪拌子，並加入 4.0 μ l(0.027 mmol)之 Ethyl 2-bromoisobutyrate(EBiB)、1.8 mg(0.0081 mmol)之 CuBr₂、2.2 μ l(0.0081 mmol)之 Me6TREN、29 mg(0.16 mmol)之抗壞血酸。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.48 ml之甲苯，進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，之後加入0.50 ml(2.4 mmol)之EHA，進行密封，於55℃之油浴中一面攪拌5小時一面加熱。之後於冰庫中冷卻15分鐘，使之通過中性氧化鋁粉之管柱。將其於甲醇中進行再沈澱，進行離心分離而進行精製。產量為200 mg，ConvNMR=96%，MwNMR=15897 g mol⁻¹。

(b)二嵌段聚合物Poly[(6Az10Ac)-b-(EHA)]之聚合

於耐壓管中放入攪拌子，並加入 200 mg(0.013 mmol)之 EBiB-PEHA-Br、2.8 mg(0.013 mmol)之 CuBr₂、3.5 μ l(0.013 mmol)之 Me6TREN、22 mg(0.13 mmol)之抗壞血酸、0.12 g(2.5 mmol)之 6Az10Ac。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.17 ml之甲苯，一面利用熱水進行加溫一面進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，進行密封，於55℃之油浴中一面攪拌24小時一面加熱。反應後，進行再沈澱

(甲醇：丙酮＝1：2)、離心分離而進行精製。產量為130 mg，ConvNMR＝61%，MwNMR＝21541 g mol⁻¹。

(比較例2)無規共聚物：Poly(EHA-co-6Az10Ac)之合成

於耐壓管中放入攪拌子，並加入6.6 mg(0.040 mmol)之偶氮二異丁腈、185 mg(0.40 mmol)之6Az10Ac。於已設為氬氣(Ar)氛圍之無菌袋中，向其中加入0.50 ml之甲苯，進行攪拌直至整體成為均勻之溶液，之後加入0.33 ml(1.6 mmol)之EHA，進行密封，於80℃之油浴中一面攪拌1小時一面加熱。將其於甲醇中進行再沈澱，進行離心分離，而獲得液狀之高分子180 mg。ConvNMR(EHA)＝52%，ConvNMR(6Az10Ac)＝60%，MwGPC＝53790 g mol⁻¹，MWD＝2.22。

(實施例7)本發明之三嵌段聚合物及比較例1之二嵌段聚合物之熔融接著、利用紫外線光照射之液化、及利用可見光照射之接著試驗

以留有1.5 cm空隙之方式將2片1.5 cm×5 cm×3 mm之玻璃基板重疊，使所合成之高分子(將近10 mg)熔融並將之夾入上述2片玻璃基板間，針對恢復至室溫而接著之試樣、對其照射365 nm之紫外線光(Hamamatsu Photonics LC-L1V3)2～3分鐘而獲得之試樣、及對其進而照射510 nm之可見光(Luxeon cyan 5w LXHL-LE5C)10～15分鐘而獲得之試樣，以樣品數5根進行拉伸試驗，求出拉伸剪切接著強度，將5根之平均值設為接著強度(圖2)。將彙總之結果示於表1。

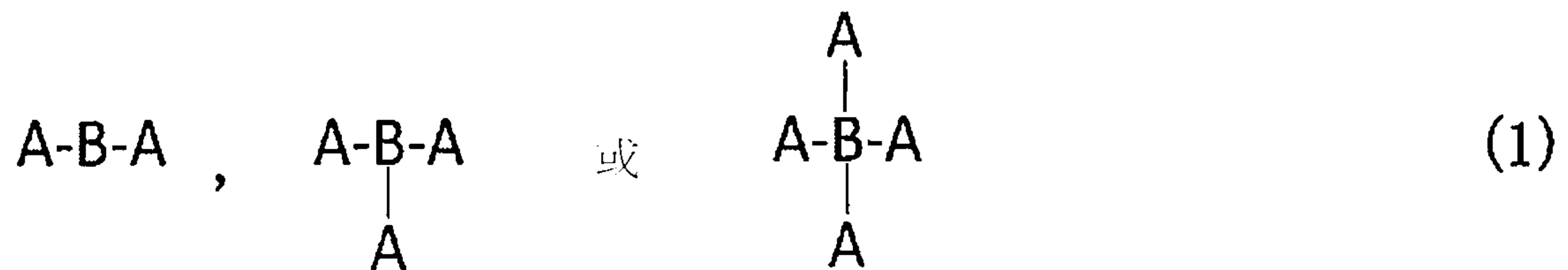
[表1]

聚合物(polymer)	接著強度/MPa		
	熔融接著	紫外線光照射	可見光照射
Poly[(6Az10Ac)-b-(4SPA)-b-(6Az10Ac)]-1	0.29±0.07	0.02	0.48±0.06
[poly(6Az10Ac)-b-poly(EHA)-b-poly(6Az10Ac)]-1	0.06±0.03	0.00	0.31±0.09
[poly(6Az10Ac)-b-poly(EHA)-b-poly(6Az10Ac)]-2	0.10±0.04	0.00	0.22±0.02
[poly(6Az10Ac)-b-poly(EHA)]	0.01±0.01	0.01	0.05±0.03

本說明書中所引用之所有刊物、專利及專利申請係直接藉由引用而編入本說明書中。

【第1項】

[化1]

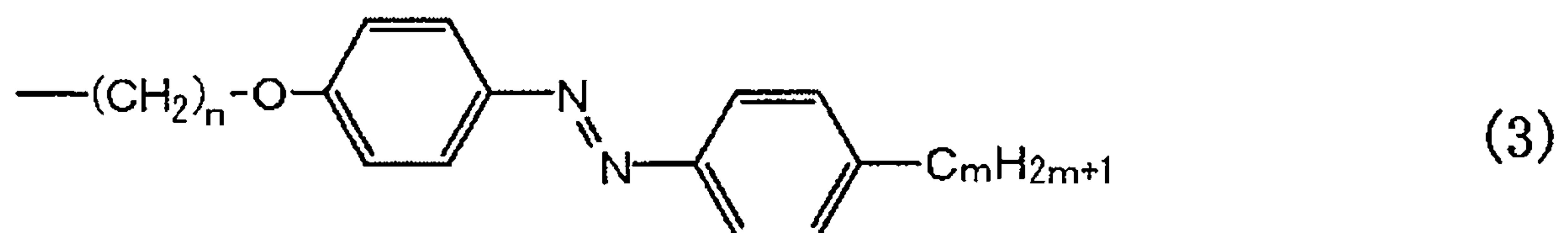


[化2]



此處， R_1 係下述之式(3)

[化3]



所表示之具有偶氮苯結構之基， n 為 $2 \sim 18$ ， m 為 $0 \sim 16$ 之整數， R_2 為

氫或甲基)。

【第2項】

如請求項1之光響應性黏接著劑，其可藉由照射光進行流化而進行脫附。

【第3項】

如請求項2之光響應性黏接著劑，其藉由使用波長350～390 nm之紫外線光並將其曝光量設為0.05～10 J/cm²進行照射而進行流化，從而進行脫附。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之光響應性黏接著劑，其可藉由照射與流化所使用之光不同波長之光進行非流化而進行接著。

【第5項】

如請求項4之光響應性黏接著劑，其使用波長420～600 nm之光進行非流化。

【第6項】

如請求項1至3中任一項之光響應性黏接著劑，其可藉由照射不同波長之光，使之可逆地進行流化、非流化而實現反覆之接著脫附。

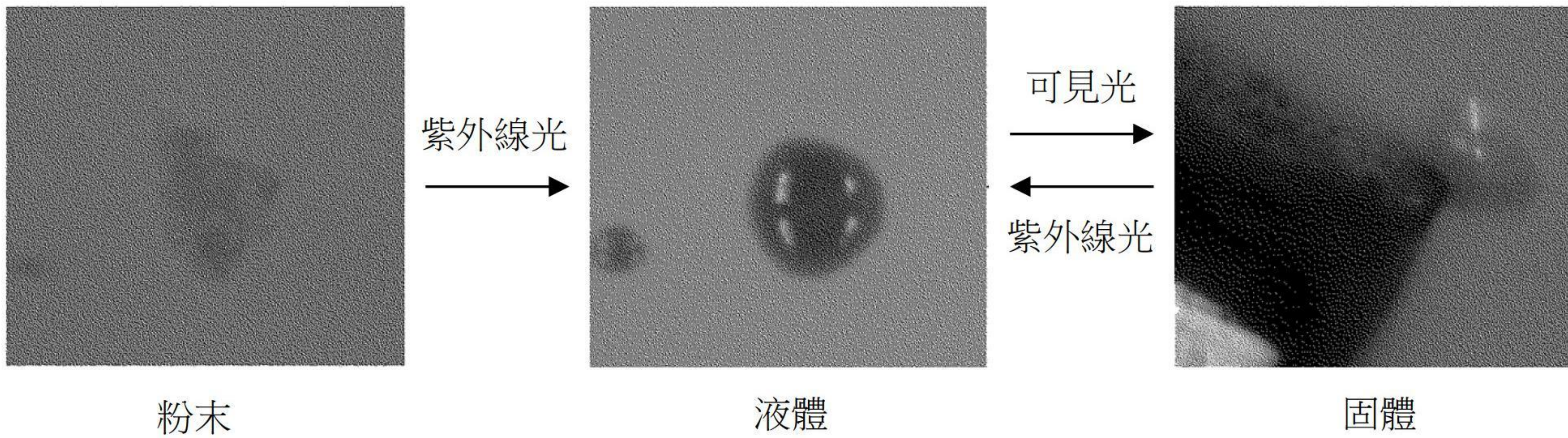
【第7項】

如請求項4之光響應性黏接著劑，其可藉由照射不同波長之光，使之可逆地進行流化、非流化而實現反覆之接著脫附。

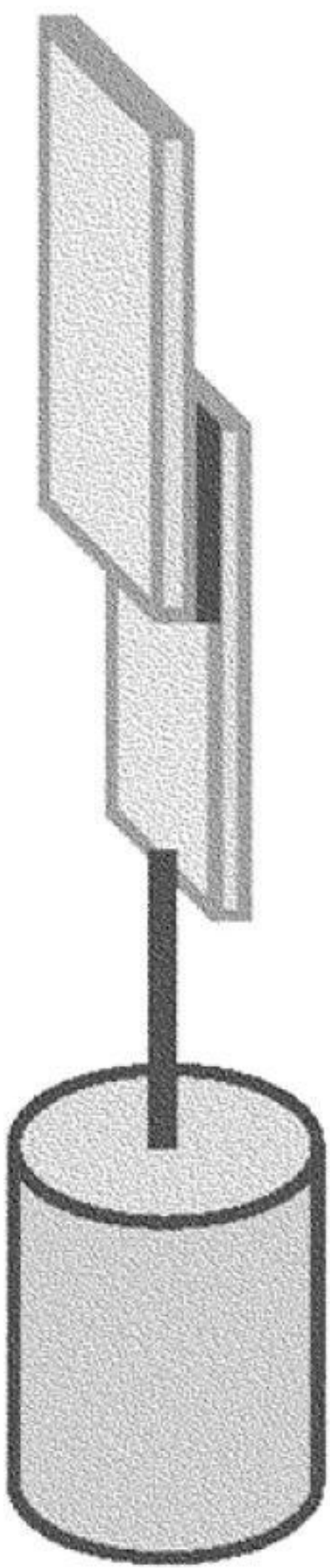
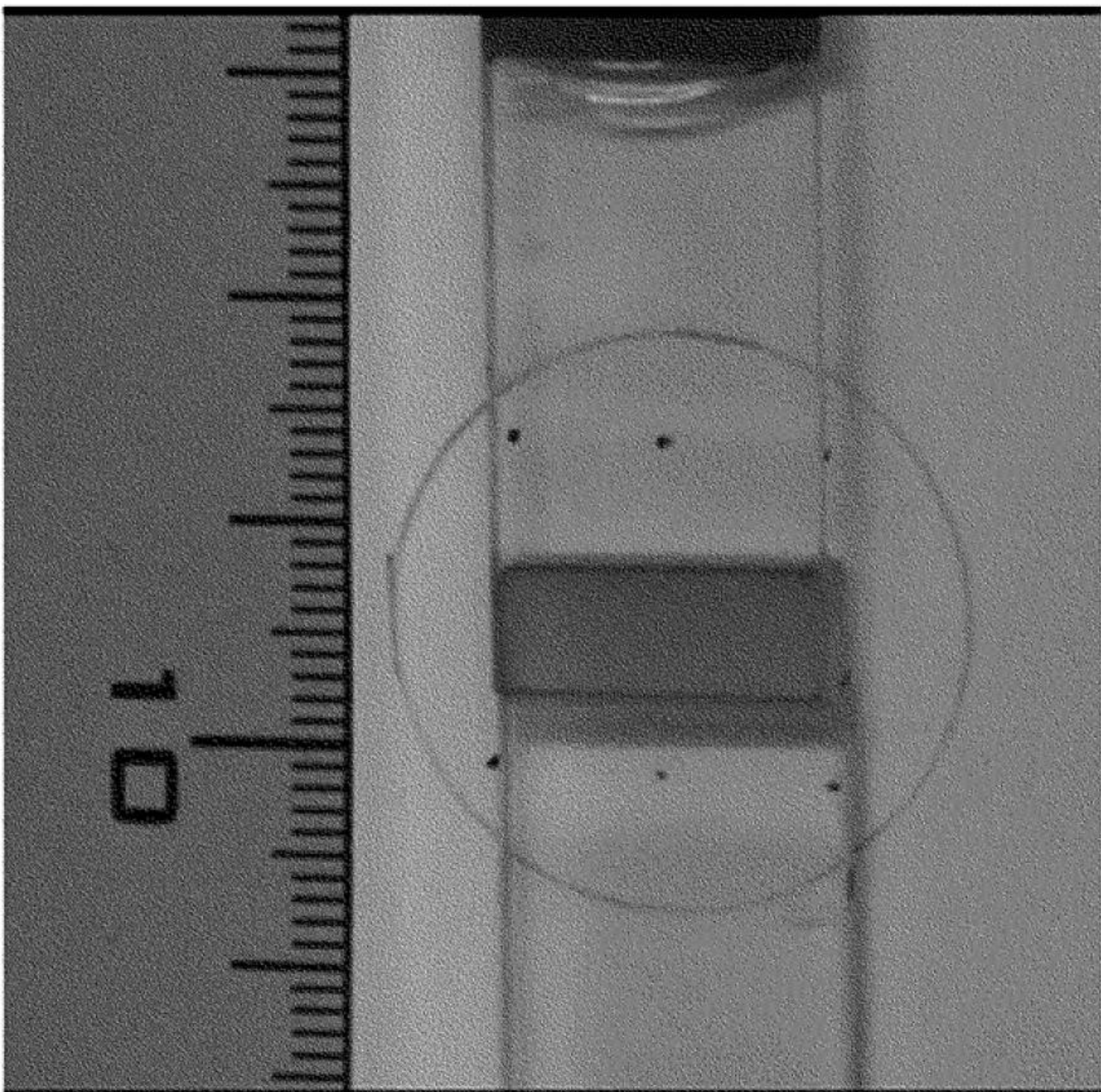
【第8項】

如請求項5之光響應性黏接著劑，其可藉由照射不同波長之光，使之可逆地進行流化、非流化而實現反覆之接著脫附。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】