

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 5 月 24 日(24.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/067232 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 5/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C03B 33/07 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01) *C03C 27/10* (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01) *C03C 27/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076678
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 18 日(18.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-258180 2010 年 11 月 18 日(18.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 栗村 啓之(KURIMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場 電子材料研究部内 Gunma (JP). 宮崎隼人(MIYAZAKI, Hayato) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場 電子材料部内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3 丁目 1 3 番 1 1 号 油脂工業会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR DETACHING LIGHT-TRANSMITTING RIGID SUBSTRATE LAMINATE AND METHOD FOR MANUFACTURING PLATE SHAPED PRODUCT USING SAME

(54) 発明の名称: 透光性硬質基板積層体の剥離方法及びこれを使用した板状製品の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for detaching a light-transmitting rigid substrate laminate without adhesive deposits. This method for detaching a light-transmitting rigid substrate laminate comprises: a step (1) for preparing a light-transmitting rigid substrate laminate in which two or more light-transmitting rigid substrates are attached to each other by a photocurable adhesive; and a step (2) for forming a plurality of separate light-transmitting rigid substrates by heating the light-transmitting rigid substrate laminate and detaching the light-transmitting rigid substrates from each other. The detaching method includes, in the step (2), making a first contact of the laminate with water 40 - 90°C higher than the glass transition temperature of a cured body of the photocurable adhesive, and next, making a second contact with water 5 - 25°C higher than the glass transition temperature.

(57) 要約: 透光性硬質基板積層体を糊残りなく剥離する方法を提供する。2 枚以上の透光性硬質基板同士が光硬化性固着剤で貼り合わせられた透光性硬質基板積層体を準備する工程 1 と、透光性硬質基板積層体を加熱することで貼り合わせられていた透光性硬質基板同士を剥離し、複数の分離された透光性硬質基板を形成する工程 2 とを含む透光性硬質基板積層体の剥離方法であり、工程 2 においては光硬化性固着剤の硬化体のガラス転移温度よりも 40 ~ 90 °C 高い水に前記積層体を第一接触させ、次いで、ガラス転移温度よりも 5 ~ 25 °C 高い水に第二接触させることを含む剥離方法。

WO 2012/067232 A1

明 細 書

発明の名称：

透光性硬質基板積層体の剥離方法及びこれを使用した板状製品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は透光性硬質基板積層体の剥離方法に関する。また、本発明は透光性硬質基板積層体の剥離方法を使用した板状製品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] テレビ、ノートパソコン、カーナビゲーション、電卓、携帯電話、電子手帳、及びPDA（Personal Digital Assistant）といった各種電子機器の表示装置には、液晶ディスプレイ（LCD）、有機ELディスプレイ（OLED）、電界発光ディスプレイ（ELD）、電界放出ディスプレイ（FED）、及びプラズマディスプレイ（PDP）等の表示素子を使用されている。そして、表示素子を保護するため、表示素子と対向させて保護用の板ガラス製品を設置するのが一般である。

[0003] この板ガラス製品は板ガラスを各表示装置に適した大きさ及び形状に加工したものであるが、市場で要求される価格レベルに対応するために、大量の板ガラス製品を高い生産効率で加工することが求められる。

[0004] そこで、特開2009-256125号公報（特許文献1）では、板ガラス製品の生産効率を高める方法が提案されている。具体的には「多数の素材板ガラス（1）を積み重ねるとともに、各素材板ガラス（1）を、各素材板ガラス（1）間に介在させた剥離可能な固着材（2）により一体的に固着してなる素材ガラスブロック（A）を形成し、該素材ガラスブロック（A）を面方向に分割して小面積の分割ガラスブロック（B）を形成し、該分割ガラスブロック（B）の少なくとも外周を加工して平面視製品形状となる製品ガラスブロック（C）を形成し、該製品ガラスブロック（C）を端面加工した後、該製品ガラスブロック（C）を個別に分離したことを特徴とする板ガラスの加工方法」を提案している（請求項1）。これにより、「多数の素材板

ガラスを積み重ねた状態で、分割、外形加工、及び端面加工を行なうようにしたので、少ない工程で多数の板ガラス製品を得ることができ、生産性に富む」（段落０００７）ことが記載されている。

[0005] また、特許文献１には、「各素材板ガラス（１）間に介在させる固着材（２）は、紫外線を照射させると硬化し、かつ昇温させると硬化状態が軟化する光硬化性の液状固着材とする」ことが記載されている（請求項４）。これにより、「上下の素材板ガラス間に光硬化性の液状固着剤を介在させて上下方向に加圧すると、該液状固着剤が上下の素材板ガラス間で全面に亘って均等厚で膜状に広がり、この状態で赤外線照射すると、前記膜状に広がった液状固着剤が硬化して上下の各板ガラスを一体的に固着することになる。このため、多数の素材板ガラスを迅速かつ高精度に積み重ねで一体的に固着することができる。また、最終加工（端面加工）した後に、製品ガラスブロックを湯等に收容して昇温すると、各板ガラス間で硬化した固着剤が軟化し、フィルム状となって分離することになる。このため、環境汚染を発生させることなく固着剤の回収及び処理が容易となる。」（段落０００７）ことが記載されている。具体的には、「温水で８０度～９０度に昇温すると硬化状態が軟化して対象物から剥離する」（段落００１０）ことが記載されている。

[0006] 一方、特開２０１０－９５６２７号公報（特許文献２）には、（Ａ）多官能（メタ）アクリレート、（Ｂ）単官能（メタ）アクリレート、（Ｃ）光重合開始剤を含有し、硬化体のガラス転移温度が－５０℃～４０℃である光硬化性の仮固定用接着性組成物を使用して仮固定した部材を剥離するときの温水の温度として、９０℃以下が好ましく、３０℃～９０℃がより好ましく、４０～９０℃が最も好ましいことが記載されている（段落００４２）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００９－２５６１２５号公報

特許文献２：特開２０１０－９５６２７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献 1 に記載された板ガラスの加工方法によれば、所定の形状の板ガラス製品を高い生産効率で製造することが可能となる。しかしながら、特許文献 1 に記載の剥離方法では分離後のガラス製品の表面に接着剤の一部が残存するいわゆる糊残りが生じるケースがあり、これが生産効率を低下させる要因となっていた。特許文献 2 は、透光性硬質基板積層体を糊残りなく剥離することについて記載はない。
- [0009] そこで、本発明はガラスブロックなどの透光性硬質基板積層体を糊残りなく剥離する方法を提供することを課題とする。また、本発明は当該剥離方法を使用した板状製品の製造方法を提供することを別の課題とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明では上記課題を解決するために以下の解決手段を提供する。
- 本発明は一側面において、2 枚以上の透光性硬質基板同士が光硬化性固着剤で貼り合わせられた透光性硬質基板積層体を準備する工程 1 と、透光性硬質基板積層体を加熱することで貼り合わせられていた透光性硬質基板同士を剥離し、複数の分離された透光性硬質基板を形成する工程 2 とを含む透光性硬質基板積層体の剥離方法であり、工程 2 においては光硬化性固着剤の硬化体のガラス転移温度よりも 40～90℃高い水に前記積層体を第一接触させ、次いで、ガラス転移温度よりも 5～25℃高い水に第二接触させることを含む剥離方法である。
- [0011] 本発明に係る透光性硬質基板積層体の剥離方法は一実施形態において、第一接触の時間が 1～120 分であり、第二接触の時間が 1 分以上である。
- [0012] 本発明に係る透光性硬質基板積層体の剥離方法は別の一実施形態において、光硬化性固着剤の硬化体のガラス転移温度が 0～40℃である。
- [0013] 本発明に係る透光性硬質基板積層体の剥離方法は更に別の一実施形態において、第一接触終了時から第二接触開始までの移行時間が 0.1～120 秒である。
- [0014] 本発明に係る透光性硬質基板積層体の剥離方法は別の一実施形態において

、工程 1 の後、工程 2 における水への接触前に透光性硬質基板積層体に対して固着剤を硬化するために光照射する。

[0015] 本発明に係る透光性硬質基板積層体の剥離方法は更に別の一実施形態において、透光性硬質基板が板ガラスである。

[0016] 本発明に係る透光性硬質基板積層体の剥離方法は更に別の一実施形態において、前記固着剤が（A）多官能（メタ）アクリレート、（B）単官能（メタ）アクリレート、及び（C）光重合開始剤を含有する。

[0017] 本発明は別の一側面において、本発明に係る透光性硬質基板積層体の剥離方法を使用した板状製品の製造方法である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、透光性硬質基板積層体を糊残りなく剥離する。このため、板状製品の生産効率の向上に貢献することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0020] <工程 1. 透光性硬質基板積層体の準備>

透光性硬質基板積層体を構成する透光性硬質基板としては、特に制限はないが、板ガラス（強化板ガラス、素材板ガラス、透明導電膜付きガラス基板、電極や回路が形成されたガラス基板等）、サファイア基板、石英基板、プラスチック基板、フッ化マグネシウム基板などが挙げられる。一枚の透光性硬質基板の大きさに特に制限はないが、典型的には 1 0 0 0 0 ～ 2 5 0 0 0 0 m m²程度の面積を有し、0. 1 ～ 2 m m程度の厚みを有する。積層される一枚ごとの透光性硬質基板は同じサイズであるのが一般的である。透光性硬質基板積層体は 2 枚以上の透光性硬質基板が積層されており、生産効率の観点から好ましくは 5 枚以上、より好ましくは 1 0 ～ 3 0 枚程度の透光性硬質基板が光硬化性固着剤を介して積層される。

[0021] 限定的ではないが、各透光性硬質基板の表面には板状製品の機能の一つを奏するための所定の印刷パターンやめっきパターンを付すことができる。印刷パターンの例としては携帯電話の表示画面のデザイン、めっきパターンの

例としてはAlやAlNdなどの金属配線パターン、クロムめっきパターンが施されているロータリーエンコーダーが挙げられる。

[0022] 光硬化性固着剤は紫外線等の光を照射することで硬化し、高温に加熱すると軟化する性質を有している。照射光としては紫外線が一般的であるが、これに限られるものではなく、使用する固着剤の特性に応じて適宜変更すればよい。例えばマイクロ波、赤外線、可視光、紫外線、X線、 γ 線、電子線等を照射することができる。このように、本発明において、光とは可視光のみならず、幅広い波長領域を包含する電磁波（エネルギー線）を指す。

[0023] 透光性硬質基板の積層は例えば、一方又は両方の貼り合わせ面に光硬化性固着剤が塗布された各透光性硬質基板同士を貼り合わせた後に、両透光性硬質基板に挟まれて広がっている固着剤を硬化するための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、所望の枚数の透光性硬質基板が積層された透光性硬質基板積層体を作製することができる。

[0024] 光硬化性固着剤としては、公知の任意のものが使用でき特に制限はないが、例えば特開平10-95627号公報に記載のような（A）多官能（メタ）アクリレート、（B）単官能（メタ）アクリレート、及び（C）光重合開始剤を含有する接着性組成物が好適である。

[0025] （A）多官能（メタ）アクリレートとしては、オリゴマー／ポリマー末端又は側鎖に2個以上（メタ）アクロイル化された多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーや、2個以上の（メタ）アクロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートモノマーを使用することができる。例えば、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーとしては、1，2-ポリブタジエン末端ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、日本曹達社製「TE-2000」、「TEA-1000」）、その水素添加物（例えば、日本曹達社製「TEAI-1000」）、1，4-ポリブタジエン末端ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、大阪有機化学社製「BAC-45」）、ポリイソブレン末端（メタ）アクリレート、ポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレ

ート（例えば、日本合成化学社製「UV-2000B」、「UV-3000B」、「UV-7000B」、根上工業社製「KHP-11」、「KHP-17」）、ポリエーテル系ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、日本合成化学社製「UV-3700B」、「UV-6100B」）、又はビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。

[0026] これらの中では、効果が大きい点で、ポリエステル系ウレタン（メタ）アクリート及び／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、ポリエステル系ウレタン（メタ）アクリートがより好ましい。

[0027] ここで、ウレタン（メタ）アクリレートとは、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）アクリレートをいう。

[0028] ポリオール化合物（X）としては、エチレングリコール、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、1，4-ブタンジオール、ポリブチレングリコール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、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、シクロヘキサンジメタノール、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、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコールや、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、該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、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、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール、カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオール、水素化ポリイソプレンポリオール等のポリジエン系ポリオール、ポリジメチルシロキサンポリオール等のシリコンポリオール等が挙げられる。これらの中では、ポリエーテルポリオール及び／又はポリエステルポリオールがより好ましい。

[0029] 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（TMXDI）、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、水添化キシリレンジイソシアネート（H-XDI）及び／又はイソホロンジイソシアネート（IPDI）が好ましい。

[0030] 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、2-ヒドロキシエチル

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）アクリロイルオキシエチル-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-アクリロイルオキシプロピル（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、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、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うちの1種以上が好ましい。

[0031] 多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーの重量平均分子量は、7000～60000が好ましく、13000～40000がより好ましい。実施例においては、重量平均分子量は、下記の条件にて、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）を使用し、市販の標準ポリスチレンで検量線を作成して求めた。

流速：1.0 ml/min

設定温度：40℃

カラム構成：東ソー社製「TSK guard column MP (XL)」6.0 mm ID×4.0 cm 1本、および東ソー社製「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

[0032] 2官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、1,3-ブチレンジグリコールジ（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-ヘキサレンジオールジ（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、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールジ（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リトールジ（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、又は2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシテトラエトキシフェニル）プロパン等が挙げられる。これらの中では、効果が大きい点で、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート及び／又はジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレートが好ましく、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0033] 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）アクリロイキシエチル〕イソシアヌレート等が挙げられる。

[0034] 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テトラ（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、又はジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0035] 多官能（メタ）アクリレートの中では、効果が大きい点で、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマー、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からなる群のうちの1種以上を含有することが好ましく、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーと、2官能（メタ）アクリレートモノマー及び／又は3官能（メタ）アクリレートモノマーを併用することがより好ましく、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーと2官能（メタ）アクリレートモノマーを併用することが最も好ましい。

多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーと、2官能（メタ）ア

クリレートモノマー及び／又は3官能（メタ）アクリレートモノマーを併用する場合の含有割合は、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマーと2官能（メタ）アクリレートモノマーと3官能（メタ）アクリレートモノマーの合計100質量部中、質量比で、多官能（メタ）アクリレートオリゴマー／ポリマー：2官能（メタ）アクリレートモノマー及び／又は3官能（メタ）アクリレートモノマー＝10～90：90～10が好ましく、25～75：75～25がより好ましく、40～65：60～35が最も好ましい。

[0036] (A) 多官能（メタ）アクリレートは、疎水性のものが好ましい。疎水性の多官能（メタ）アクリレートとは、水酸基を有さない（メタ）アクリレートをいう。水溶性の場合には、切削加工時に組成物の硬化体が膨潤することにより位置ずれを起こし、加工精度が劣る恐れがあるため好ましくない。親水性であっても、その組成物の硬化体が水により大きく膨潤又は一部溶解することがなければ、使用しても差し支えない。

[0037] (B) 単官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、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、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（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、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン（メタ）アクリレート、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、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロ

フルフリル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、エトキシカルボニルメチル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、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、フェノール（エチレンオキサイド4モル変性）（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（エチレンオキサイド4モル変性）（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（エチレンオキサイド8モル変性）（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（プロピレンオキサイド2.5モル変性）（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性フタル酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸（メタ）アクリレート、トリフロロエチル（メタ）アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー、 β -（メタ）アクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、n-（メタ）アクリロイルオキシアルキルヘキサヒドロフタルイミド、2-（1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド）エチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0038] 単官能（メタ）アクリレートの中では、効果が大きい点で、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、2-（1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド）エチル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートからなる群のうちの1種以上が好ましい。フェノールエチレンオキサイド2モル変性（メタ）アクリレートと、2-（1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド）エチル（メタ）ア

クリレート及び／又は2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートとを併用することがより好ましい。

[0039] フェノールエチレンオキサイド2モル変性（メタ）アクリレートと、2-（1，2-シクロヘキサカルボキシイミド）エチル（メタ）アクリレート及び／又は2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートとを併用する場合の含有割合は、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、2-（1，2-シクロヘキサカルボキシイミド）エチル（メタ）アクリレート及び2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートの合計100質量部中、質量比で、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：2-（1，2-シクロヘキサカルボキシイミド）エチル（メタ）アクリレート及び／又は2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート＝5～80：95～20が好ましく、15～60：85～40がより好ましく、20～40：80～60が最も好ましい。

[0040] （B）単官能（メタ）アクリレートは、（A）同様に疎水性のものがより好ましい。疎水性の多官能（メタ）アクリレートとは、水酸基を有さない（メタ）アクリレートをいう。水溶性の場合には、切削加工時に組成物の硬化体が膨潤することにより位置ずれを起こし、加工精度が劣る恐れがあるため好ましくない。親水性であっても、その組成物の硬化体が水によって膨潤又は一部溶解することがなければ、使用しても差し支えない。

[0041] （A）多官能（メタ）アクリレートと（B）単官能（メタ）アクリレートの配合比としては、（A）：（B）＝5：95～95：5（質量部）であることが好ましい。（A）多官能（メタ）アクリレートが5質量部以上であれば初期の接着性が低下する恐れもなく、95質量部以下であれば、剥離性が確保できる。硬化した固着剤は温水に浸漬することでフィルム状に剥離する。（B）単官能（メタ）アクリレートの含有量は、（A）及び（B）の合計量100質量部中、40～80質量部がさらに好ましい。

[0042] （C）光重合開始剤は、可視光線や紫外線の活性光線により増感させて樹

脂組成物の光硬化を促進するために配合するものであり、公知の各種光重合開始剤が使用可能である。具体的にはベンゾフェノン又はその誘導体；ベンジル又はその誘導体；アントラキノン又はその誘導体；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-tert-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；チオキサントン又はその誘導体；カンファークイノン；7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシー-2-ブromoエチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボキシー-2-メチルエステル、7,7-ジメチル-2,3-ジオキソビシクロ[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クイノン誘導体；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)-ブタノン-1等の α -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サイド、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サイド、ベンゾイルジエトキシホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジメトキシフェニ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／又は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。光重合開始剤は1種又は2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、効果が大きい点で、ベンジルジメチルケタール、オキシフェニルアセチックアシッド

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〕-エチルエステルからなる群のうちの1種又は2種以上が好ましい。

[0043] (C) 光重合開始剤の含有量は、(A) 及び (B) の合計100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。0.1質量部以上であれば、硬化促進の効果が確実に得られるし、20質量部以下で十分な硬化速度を得ることができる。(C) 成分を1質量部以上添加することは、光照射量に依存なく硬化可能となり、さらに組成物の硬化体の架橋度が高くなり、切削加工時に位置ずれ等を起こさなくなる点や剥離性が向上する点で、さらに好ましい。

[0044] 成分(A)、(B) 及び (C) の合計質量は、剥離性の観点から光硬化性固着剤の90質量%以上を占めることが好ましく、典型的には95質量%以上を占めることができ、98質量%以上を占めることもできる。

[0045] 光硬化性固着剤は、固着剤の成分(A)、(B) 及び (C) に溶解しない粒状物質(D) を含有するのが好ましい。これにより、硬化後の固着剤が一定の厚みを保持できるため、加工精度が向上する。さらに、固着剤の硬化体と粒状物質(D) の線膨張係数が異なることから、固着剤を用いて透光性硬質基板を貼り合わせた後に剥離する際の剥離性が向上する。

[0046] 粒状物質(D) の材質としては、一般的に使用される有機粒子、又は無機粒子いずれでもかまわない。具体的には、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、架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、架橋ポリスチレン粒子などが挙げられる。無機粒子としてはガラス、シリカ、アルミナ、チタンなどセラミック粒子が挙げられる。

[0047] 粒状物質(D) は、加工精度の向上、つまり光硬化性固着剤の膜厚の制御の観点から球状であることが好ましい。粒状物質(D) の平均粒径(D50) は20~200 μm の範囲にあることが好ましい。前記粒状物質の平均粒径(D50) が20 μm 以上であると剥離性に優れ、200 μm 以下である

と仮固定した部材の加工時にずれを生じ難く、寸法精度面で優れる。剥離性と寸法精度の観点からより好ましい平均粒径（D50）は35～150 μm であり、更に好ましくは50～120 μm である。平均粒径（D50）は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定される。

粒状物質（D）の使用量は、接着性、加工精度、剥離性の観点から、（A）及び（B）の合計量100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましく、0.05～10質量部がより好ましく、0.1～6質量部が最も好ましい。0.01質量部以上であれば硬化後の組成物の膜厚がほぼ一定であり、20質量部以下であれば、初期の接着性が低下する恐れもない。

[0048] 光硬化性固着剤には、貯蔵安定性向上のため重合禁止剤（E）を添加することができる。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。

[0049] 重合禁止剤（E）の使用量は、（A）及び（B）の合計量100質量部に対して、0.001～3質量部が好ましく、0.01～2質量部がより好ましい。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。

[0050] 光硬化性固着剤には、更に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、無機フィラー、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、極性有機溶媒及び界面活性剤等の添加剤を添加してもよい。

[0051] 固着剤を光硬化した後の硬化体のガラス転移温度は0℃～40℃であるこ

とが好ましい。剥離性と寸法精度の観点から、 $5^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $10^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。硬化体のガラス転移温度がこの範囲内にあることにより、透光性硬質基板積層体を剥離するために水に浸漬した時に、固着剤の硬化体自体が大きく熱膨張し、その結果、接着面積が減少し、接着強度が低下する。そのため、固着剤の硬化体は透光性硬質基板積層体からフィルム状に容易に剥離する。固着剤の硬化体のガラス転移温度が 0°C 以上であれば仮固定した部材の加工時にずれを生じにくく、寸法精度が優れる。 40°C 以下であれば剥離性が向上する。

[0052] 硬化体のガラス転移温度は例えば以下の方法によって調整することができる。ガラス転移温度を高くするためには、(A)多官能(メタ)アクリレートの含有量を増やす、(C)光重合開始剤の含有量を少なくする、官能基数の多い(A)多官能(メタ)アクリレートを選択する、硬化体のガラス転移温度が高い(A)多官能(メタ)アクリレートや(B)単官能(メタ)アクリレートを選択するといった方法がある。逆にガラス転移温度を低くするためには、(A)多官能(メタ)アクリレートの含有量を減らす、官能基数の少ない(A)多官能(メタ)アクリレートを選択する、(C)光重合開始剤の含有量を増やす、硬化体のガラス転移温度が低い(A)多官能(メタ)アクリレートや(B)単官能(メタ)アクリレートを選択するといった方法がある。本発明においては、ガラス転移温度はDMA法(動的粘弾性測定法)によって測定した値を指すこととする。

[0053] <工程2. 透光性硬質基板積層体の剥離>

透光性硬質基板積層体は必要に応じて形状加工を実施し、その後、剥離して各透光性硬質基板に分離する。分離された透光性硬質基板をそのまま板状製品として出荷できるように剥離前に必要な形状加工を完全に終わらせておくこともできるし、分離後に更に形状加工を加えて板状製品とすることもできる。本発明では、透光性硬質基板積層体を剥離する際に温度の異なる水に2段階接触させることを特徴としており、具体的には、まず光硬化性固着剤の硬化体のガラス転移温度よりも $40\sim 90^{\circ}\text{C}$ 高い水に前記積層体を第一接

触させ、次いで、ガラス転移温度よりも5～25℃高い水に第二接触させる。接触させる方法には特に制限はないが、固着剤がフィルム状に軟化して各透光性硬質基板に上手く分離するため、水に浸漬する方法が好ましい。なお、水温が100℃に達すると沸騰して不便なので、第一接触及び第二接触で使用する水温は100℃未満とするのが好ましい。

[0054] 本発明において、「水」の純度は重要ではなく、工業用水や水道水で十分である。もちろん蒸留水や脱イオン水などの純水を使用してもよい。また、薬剤を添加した水を使用することもできる。薬剤としては、界面活性剤などが挙げられ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤のいずれを使用することもできる。界面活性剤を添加することにより、剥離性が向上するという効果が得られる。

[0055] 理論によって本発明が限定されることを意図するものではないが、本発明の剥離メカニズムというのは以下による。

[0056] 第一段階で光硬化性固着剤の硬化体のガラス転移温度よりも40～90℃高い水に前記積層体を接触させることで、短時間で固着剤の硬化体が熱膨張するとともに、固着剤が硬化した際に生じる内部応力が解放される。このときに、透光性硬質基板と固着剤の界面にうねり状又は三次元的の変形が生じ、接着面積の減少が達成されて接着強度が低下し、積層体の各貼り合わせ面に亀裂が入り自然に固着剤を透光性硬質基板から分離し始める。第一段階での温度が高すぎると透光性硬質基板を劣化させることがあり、第一段階での温度が低すぎると各貼り合わせ面に十分な亀裂が入らないため好ましくない。第一段階での好ましい水温はガラス転移温度よりも45～87℃高い温度であり、より好ましい水温はガラス転移温度よりも50～85℃高い温度である。

また、第一段階における積層体の水への接触時間は短すぎると固着剤の分離が不十分となる一方で、長すぎると透光性硬質基板を劣化させることから、1～120分が好ましく、2～80分がより好ましく、5～65分が更により好ましい。

[0057] 第一段階では固着剤が透光性硬質基板から完全には分離してはならず、一般には何れか片方の透光性硬質基板には依然として固着剤が接着した状態となっている。第一段階の温度条件を維持したまま、外力を加えて固着剤の剥離を進展させることも可能ではあるが、糊残りの原因となると共に、人手による作業環境としては過酷であることが多く、作業性は悪い。

そこで、第一段階に引き続いて、第二段階でガラス転移温度よりも5～25℃高い水に分離した各透光性硬質基板を接触させ、この温度環境下で固着剤の剥離作業を実施すると、糊残りなく固着剤を透光性硬質基板から容易に完全に剥離することが可能になる。また、第二接触の水温は第一接触の水温に比べて低く、作業環境としても有利である。光硬化性固着剤の硬化体と各透光性硬質基板の分離方法としては、第二接触に使用する水中に浸漬させながら行うことが望ましい。作業中に一時的に水中から引き上げることは許容される。第二段階での水温が高すぎると光硬化性固着剤の硬化体と各透光性硬質基板の分離における糊残りや作業性の点で好ましくなく、第二段階での水温が低すぎると光硬化性固着剤硬化体フィルムが硬くなり、フィルムとガラスが分離し難く、透光性硬質基板が破損するために好ましくない。第二段階での好ましい水温はガラス転移温度よりも7～23℃高い温度であり、より好ましい水温はガラス転移温度よりも10～20℃高い温度である。

また、第二段階における積層体の水への接触時間は短すぎると作業性の点で好ましくない一方で、長い分には特に弊害はない。従って、第二段階における積層体の水への接触時間は1分以上の任意の時間とすることができ、例えば1週間や1ヶ月とすることも可能である。但し、生産効率の観点からは、1～120分が好ましく、2～100分がより好ましく、3～30分が更により好ましい。

[0058] 第一接触から第二接触までの移行時間、すなわち積層体に対する水の第一接触を停止してから第二接触を開始するまでの時間が長すぎると各透光性硬質基板に付着した光硬化性固着剤の硬化体と各透光性硬質基板を分離することができなくなるため好ましくない。よって、第一接触から第二接触までの

移行時間は0.1～120秒とすることが好ましく、0.5～60秒とすることがより好ましく、1～20秒とすることが尚更一層好ましい。

[0059] 形状加工としては特に制限はないが以下に例示する。

まず、透光性硬質基板積層体を厚み方向に分割し、所望の数の分割された透光性硬質基板積層体を形成する形状加工がある。分割方法は特に制限はないが、円板カッター（ダイヤモンドディスク、超硬合金ディスク）、固定砥粒式又は遊離砥粒式ワイヤソー、レーザービーム、エッチング（例：フッ酸や硫酸等を用いた化学エッチングや電解エッチング）、ウォータージェット及び赤熱帯（ニクロム線）をそれぞれ単独で又は組み合わせて使用して、同サイズの直方体形状に分割する方法が挙げられる。エッチングは分割後の切断面の表面処理に用いることもできる。

[0060] また、分割された透光性硬質基板積層体それぞれに対して行う形状加工がある。この工程では、分割された透光性硬質基板積層体毎に目的とする板状製品の形状に一体的に加工を行うことができるため、板状製品の生産速度を格段に高められるという利点がある。ここでの形状加工は公知の任意の手段によって行えばよいが、例えば回転砥石による研削、超音波振動ドリルによる孔開け、回転ブラシによる端面加工、エッチングによる孔開け、エッチングによる端面加工、エッチングによる外形加工、バーナーを用いた火炎加工等が挙げられる。加工方法はそれぞれ単独で又は組み合わせて使用することができる。エッチングは形状加工後の表面処理に用いることもできる。

[0061] 工程2では、水への接触前に、内部応力を復活させることを目的として、透光性硬質基板積層体に対して固着剤を硬化するために光照射してもよい。これにより、例えば搬送や保管時に高温に曝されるなどして低下した剥離性が回復する。このとき、光照射量が弱すぎると内部応力が復活せず、剥離性が回復しない一方で、光照射量が強すぎると透光性硬質基板を劣化させる可能性があることから、照射する光の照射量を $2000 \sim 12000 \text{ mJ/cm}^2$ とすることが好ましく、 $2500 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ とすることがより好ましく、 $3000 \sim 9000 \text{ mJ/cm}^2$ とすることが更により好ましい。

。

実施例

[0062] 本発明及びその利点をより良く理解するために以下の実施例を提供するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0063] <例 1>

1. 光硬化性固着剤の作製

以下の (A) ~ (D) の成分を混合して光硬化性固着剤を作製した。

(A) 多官能 (メタ) アクリレートとして、日本合成社製「UV-3000B」(ウレタンアクリレート以下「UV-3000B」と略す、重量平均分子量 18000、ポリオール化合物はポリエステルポリオール、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) 20 質量部、ジシクロペンタニルジアクリレート (日本化薬社製「KAYARAD R-684」、以下「R-684」と略す) 15 質量部、

(B) 単官能 (メタ) アクリレートとして、2- (1, 2-シクロヘキサカルボキシイミド) エチルアクリレート (東亜合成社製「アロニックス M-140」、以下「M-140」と略す) 50 質量部、フェノールエチレンオキサイド 2 モル変性アクリレート (東亜合成社製「アロニックス M-101A」) 15 質量部、

(C) 光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール (BASF 社製「IRGACURE 651」)、以下「BDK」と略す) 10 質量部、

(D) 粒状物質として平均粒径 100 μm の球状架橋ポリスチレン粒子 (ガンツ化成社製「GS-100S」) 1 質量部、

(E) 重合禁止剤として 2, 2-メチレンービス (4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール) (住友化学社製「スミライザー MDP-S」、以下「MDP」と略す) 0.1 質量部

[0064] 2. 板ガラス積層体の作製

透光性硬質基板として板ガラス (横 530 mm × 縦 420 mm × 厚み 0.

7 mm) を 2 枚用意し、上記光硬化性固着剤を介して貼り合わせ、板ガラスの積層体を作製した。具体的には、1 枚目の板ガラス上に上記光硬化性固着剤を 40 g 塗布した後、1 枚目の板ガラスの上に 2 枚目の板ガラスを貼り合わせて 2 枚目の板ガラスの表面側から UV 照射し、上記光硬化性固着剤を硬化させた。UV 照射量は $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ (365 nm の受光器による積算照度計による測定) とし、UV 照射時間は 20 秒とした。この手順を繰り返すことで、12 枚の板ガラスからなる板ガラス積層体を作製した。その後、板ガラス積層体を円板カッターによって厚み方向に切断し、横 100 mm × 縦 50 mm × 厚み 8 mm の分割された板ガラス積層体を多数得た。

[0065] 3. 板ガラス積層体の剥離性評価

このようにして得られた分割された各板ガラス積層体を表 1 に示す温度及び時間条件で温水に浸漬し、剥離性の評価を行った。第一接触から第二接触までの移行時間は 10 秒とした。剥離性は剥離後の各板ガラスの表面の糊残りを調べることにより行い、各積層体を構成する 12 枚のガラスについて、糊残りが全く見られなかった場合を○、糊残りが 1～2 枚の板ガラス表面に観察された場合を△、糊残りが 3 枚以上観察された場合を×とした。結果を表 1 に示す。

[0066] 4. ガラス転移温度の測定

固着剤を、1 mm 厚のシリコンシートを型枠として PET フィルムに挟み込み、無電極放電ランプを使用したフュージョン社製硬化装置により、365 nm の波長の積算光量 $2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の条件にて上面から硬化させた後、さらに下から 365 nm の波長の積算光量 $2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の条件にて硬化させ、厚さ 1 mm の固着剤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 50 mm × 幅 5 mm 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「DMS 210」により、窒素雰囲気中にて前記硬化体に 1 Hz 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 $\tan \delta$ を測定し、該 $\tan \delta$ のピークトップの温度をガラス転移温度とした。

その結果、ガラス転移温度は26℃であった。

[0067] [表1]

No.	第一接触		第二接触		剥離性	備考
	温度 (℃)	時間 (分)	温度 (℃)	時間 (分)		
1-1	90	10	40	10	○	実施例
1-2	95	2	45	5	○	実施例
1-3	95	5	48	2	○	実施例
1-4	80	20	35	120	○	実施例
1-5	80	20	32	100	△	実施例
1-6	80	20	38	30	○	実施例
1-7	80	65	50	1	○	実施例
1-8	75	80	20	10	×	比較例
1-9	70	120	10	10	—	比較例、第2接触の温度が低すぎて固着剤の硬化体フィルムが硬くなり、フィルムとガラスが分離しにくく、フィルムを無理に剥がすとガラスが割れた。
1-10	60	150	—	—	—	比較例、第1接触の温度が低かったため、剥離しなかった。
1-11	90	10	40	10080 (1週間)	○	実施例
1-12	90	10	55	10	×	比較例

[0068] 5. 再UV照射試験

先と同様の方法によって、分割された板ガラス積層体を作製した後、25℃で4週間保持した。この積層体は第一段階を90℃×10分、第二段階を40℃×15分とする温水浸漬による剥離試験で剥離しなかったが、UV照射量：3000mJ/cm²（365nmの受光器による積算照度計による測定、UV照射時間94秒）でUV照射を再度行った後に再度同一の剥離試験を行った場合には、糊残りなく剥離した。

[0069] <例2>

以下の成分を有する光硬化性固着剤を使用した他は例1と同様に、分割された板ガラス積層体の作製、板ガラス積層体の温度管理後の外観及び剥離性評価、更にはガラス転移温度の測定を実施した。結果を表2に示す。この固

着剤の硬化体のガラス転移温度は16℃であった。

[0070] 例2の光硬化性固着剤の組成：

(A) 多官能(メタ)アクリレートとして、日本合成社製「UV-3000B」(ウレタンアクリレート、以下「UV-3000B」と略す)20質量部、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(共栄社化学社製「ライトアクリレート 1,6-HX-A」、以下「1,6-HX-A」と略す)10質量部、

(B) 単官能(メタ)アクリレートとして、2-(1,2-シクロヘキサカルボキシイミド)エチルアクリレート(東亜合成社製「アロニックスM-140」、以下「M-140」と略す)40質量部、フェノールエチレンオキサイド2モル変性アクリレート(東亜合成社製「アロニックスM-101A」)30質量部、

(C) 光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(BASF社製「IRGACURE 651」、以下「BDK」と略す)10質量部、

(D) 粒状物質として平均粒径100 μ mの球状架橋ポリスチレン粒子(ガンツ化成社製「GS-100S」)1質量部、

(E) 重合禁止剤として2,2-メチレンービス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)(住友化学社製「スミライザーMDP-S」、以下「MDP」と略す)0.1質量部

[0071]

[表2]

No.	第一接触		第二接触		剥離性	備考
	温度 (°C)	時間 (分)	温度 (°C)	時間 (分)		
2-1	90	10	5	120	—	比較例、第2接触の温度が低すぎて固着剤の硬化体フィルムが硬くなり、フィルムとガラスが分離しにくく、フィルムを無理に剥がすとガラスが割れた
2-2	90	10	10	30	×	比較例
2-3	90	2	22	100	△	実施例
2-4	95	1	23	120	○	実施例
2-5	90	5	33	3	○	実施例
2-6	80	30	40	30	△	実施例
2-7	70	60	25	10	○	実施例
2-8	60	120	28	5	○	実施例
2-9	65	100	35	2	○	実施例
2-10	50	150	—	—	—	比較例、第1接触の温度が低かったため、剥離しなかった。
2-11	90	10	45	10	×	比較例

[0072] <例3>

以下の成分を有する光硬化性固着剤を使用した他は例1と同様に、分割された板ガラス積層体の作製、板ガラス積層体の温度管理後の外観及び剥離性評価、更にはガラス転移温度の測定を実施した。結果を表3に示す。この固着剤の硬化体のガラス転移温度は34℃であった。

[0073] 例3の光硬化性固着剤の組成：

(A) 多官能(メタ)アクリレートとして、日本合成社製「UV-3000B」(ウレタンアクリレート、以下「UV-3000B」と略す)10質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(共栄社化学社製「ライトアクリレート TMP-A」、以下「TMP-A」と略す)20質量部、

(B) 単官能(メタ)アクリレートとして、2-(1,2-シクロヘキサカルボキシイミド)エチルアクリレート(東亜合成社製「アロニックスM-140」、以下「M-140」と略す)40質量部、フェノールエチレンオキ

サイド２モル変性アクリレート（東亜合成社製「アロニックスＭ－１０１Ａ」）３０質量部、

（Ｃ）光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール（ＢＡＳＦ社製「ＩＲＧＡＣＵＲＥ６５１」、以下「ＢＤＫ」と略す）５質量部、

（Ｄ）粒状物質として平均粒径１００μｍの球状架橋ポリスチレン粒子（ガンツ化成社製「ＧＳ－１００Ｓ」）１質量部、

（Ｅ）重合禁止剤として２，２－メチレンビス（４－メチル－６－ターシャリブチルフェノール）（住友化学社製「スミライザーＭＤＰ－Ｓ」、以下「ＭＤＰ」と略す）０．１質量部

[0074] [表3]

No.	第一接触		第二接触		剥離性	備考
	温度 (°C)	時間 (分)	温度 (°C)	時間 (分)		
3-1	85	5	50	2	○	実施例
3-2	90	2	45	1	○	実施例
3-3	95	1	42	3	○	実施例
3-4	80	80	55	120	○	実施例
3-5	75	120	40	100	△	実施例
3-6	95	60	45	30	○	実施例
3-7	95	30	35	10	×	比較例
3-8	70	150	—	—	—	比較例、第１接触の温度が低かったため、剥離しなかった。
3-9	95	30	20	20	—	比較例、第２接触の温度が低すぎて固着剤の硬化体フィルムが硬くなり、フィルムとガラスが分離しにくく、フィルムを無理に剥がすとガラスが割れた。
3-10	95	30	30	30	×	比較例
3-11	85	5	65	2	×	比較例

[0075] <例４>

以下の成分を有する光硬化性固着剤を使用した他は例１と同様に、分割された板ガラス積層体の作製、板ガラス積層体の温度管理後の外観及び剥離性評価、更にはガラス転移温度の測定を実施した。結果を表４に示す。この固

着剤の硬化体のガラス転移温度は29℃であった。

[0076] 例4の光硬化性固着剤の組成：

(A) 多官能(メタ)アクリレートとして、日本合成社製「UV-3000B」(ウレタンアクリレート以下「UV-3000B」と略す、重量平均分子量18000)20質量部、ジシクロペンタニルジアクリレート(日本化薬社製「KAYARADR-684」、以下「R-684」と略す)25質量部、

(B) 単官能(メタ)アクリレートとして、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート(東亜合成社製「アロニックスM-5700」、以下「M-5700」と略す)35質量部、フェノールエチレンオキサイド2モル変性アクリレート(東亜合成社製「アロニックスM-101A」)20質量部、

(C) 光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(BASF社製「IRGACURE651」)、以下「BDK」と略す)10質量部、

(D) 粒状物質として平均粒径100 μ mの球状架橋ポリスチレン粒子(ガンツ化成社製「GS-100S」)1質量部、

(E) 重合禁止剤として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)(住友化学社製「スミライザーMDP-S」、以下「MDP」と略す)0.1質量部

[表4]

No.	第一接触		第二接触		剥離性	備考
	温度 (°C)	時間 (分)	温度 (°C)	時間 (分)		
4-1	90	15	40	10	○	実施例
4-2	95	3	45	5	○	実施例
4-3	95	6	48	3	○	実施例
4-4	80	25	39	100	○	実施例
4-5	80	25	34	100	△	実施例
4-6	80	25	40	20	○	実施例
4-7	75	50	49	1	○	実施例
4-8	75	100	25	10	×	比較例
4-9	70	150	10	10	—	比較例、第2接触の温度が低すぎて固着剤の硬化体フィルムが硬くなり、フィルムとガラスが分離しにくく、フィルムを無理に剥がすとガラスが割れた。
4-10	60	180	—	—	—	比較例、第1接触の温度が低かったため、剥離しなかった。
4-11	90	15	35	20160 (2週間)	○	実施例
4-12	90	15	65	10	×	比較例

請求の範囲

- [請求項1] 2枚以上の透光性硬質基板同士が光硬化性固着剤で貼り合わせられた透光性硬質基板積層体を準備する工程1と、透光性硬質基板積層体を加熱することで貼り合わせられていた透光性硬質基板同士を剥離し、複数の分離された透光性硬質基板を形成する工程2とを含む透光性硬質基板積層体の剥離方法であり、工程2においては光硬化性固着剤の硬化体のガラス転移温度よりも40～90℃高い水に前記積層体を第一接触させ、次いで、ガラス転移温度よりも5～25℃高い水に第二接触させることを含む剥離方法。
- [請求項2] 第一接触の時間が1～120分であり、第二接触の時間が1分以上である請求項1に記載の透光性硬質基板積層体の剥離方法。
- [請求項3] 光硬化性固着剤の硬化体のガラス転移温度が0～40℃である請求項1又は2に記載の透光性硬質基板積層体の剥離方法。
- [請求項4] 第一接触終了時から第二接触開始までの移行時間が0.1～120秒である請求項1～3の何れか一項に記載の透光性硬質基板積層体の剥離方法。
- [請求項5] 工程1の後、工程2における水への接触前に透光性硬質基板積層体に対して固着剤を硬化するために光照射する請求項1～4の何れか一項に記載の透光性硬質基板積層体の剥離方法。
- [請求項6] 透光性硬質基板が板ガラスである請求項1～5の何れか一項に記載の透光性硬質基板積層体の剥離方法。
- [請求項7] 前記固着剤が（A）多官能（メタ）アクリレート、（B）単官能（メタ）アクリレート、及び（C）光重合開始剤を含有する請求項1～6の何れか一項に記載の透光性硬質基板積層体の剥離方法。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか一項に記載の透光性硬質基板積層体の剥離方法を使用した板状製品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J5/00(2006.01)i, C03B33/07(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, G02F1/13
(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04
(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, C03C27/10(2006.01)n, C03C27/12(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J5/00, C03B33/07, C09J201/00, G02F1/13, G02F1/1333, H01L51/50,
H05B33/04, H05B33/10, C03C27/10, C03C27/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-138169 A (Sunrise MSI Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims; paragraphs [0001], [0011] to [0012] (Family: none)	1-8
A	JP 2002-309186 A (Yamagata 3M Ltd.), 23 October 2002 (23.10.2002), claims 5 to 6; comparative example 2; table 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2009-199069 A (Nitto Denko Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), example 3 & US 2010/0304134 A1 & EP 2241911 A1 & WO 2009/093577 A1 & CN 101896841 A & KR 10-2010-0138888 A	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 February, 2012 (08.02.12)

Date of mailing of the international search report
21 February, 2012 (21.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-242792 A (Nitto Denko Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), claim 13 & US 2011/0008552 A1 & EP 2258783 A1 & WO 2009/113616 A1 & CN 101952385 A & KR 10-2010-0126480 A	1-8
A	JP 2002-201457 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 July 2002 (19.07.2002), claim 11 (Family: none)	1-8
A	JP 63-199784 A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 18 August 1988 (18.08.1988), claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J5/00(2006.01)i, C03B33/07(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G02F1/1333(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, C03C27/10(2006.01)n, C03C27/12(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J5/00, C03B33/07, C09J201/00, G02F1/13, G02F1/1333, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/10, C03C27/10, C03C27/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-138169 A (サンライズ・エム・エス・アイ株式会社) 2009.06.25, 特許請求の範囲, 段落【0001】、【0011】～【0012】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-309186 A (山形スリーエム株式会社) 2002.10.23, 請求項 5-6, 比較例 2, 表 1 (ファミリーなし)	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 拓哉

4 V

4 4 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-199069 A (日東電工株式会社) 2009.09.03, 実施例 3 & US 2010/0304134 A1 & EP 2241911 A1 & WO 2009/093577 A1 & CN 101896841 A & KR 10-2010-0138888 A	1-8
A	JP 2009-242792 A (日東電工株式会社) 2009.10.22, 請求項 13 & US 2011/0008552 A1 & EP 2258783 A1 & WO 2009/113616 A1 & CN 101952385 A & KR 10-2010-0126480 A	1-8
A	JP 2002-201457 A (住友化学工業株式会社) 2002.07.19, 請求項 11 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 63-199784 A (日本カーバイド工業株式会社) 1988.08.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8