

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/67

G04B 37/22



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98103926.X

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1135247C

[22] 申请日 1998.1.7 [21] 申请号 98103926.X

[30] 优先权

[32] 1997.1.8 [33] JP [31] 1574/1997

[32] 1997.10.3 [33] JP [31] 271783/1997

[71] 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 佐佐木茂实 齐藤勉

审查员 丁惠玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

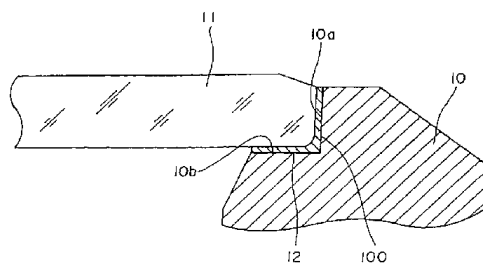
代理人 程天正 叶恺东

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 12 页

[54] 发明名称 粘接固定物、电子装置及钟表

[57] 摘要

利用耐水性高的粘接剂来实现防水性好、粘接剂层随时间的推移其特性变化小、耐久性高的粘接固定结构。本发明的粘接固定物是用粘接剂层 12 将手表外壳部件即壳体 10 和玻璃盖 11 粘接固定了的粘接固定物。构成粘接剂层 12 的粘接剂包括：主链有聚四氢呋喃、该主链的两端或侧链具有重量组成为 100 的甲基丙烯酰基或丙烯酰基的预聚合树脂；重量组成为 50 ~ 300 的从含有异冰片基丙烯酸或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物的丙烯酸类单体或甲基丙烯酸类单体中选择的至少一种；以及硅烷偶合剂。



ISSN 1008-4274

1. 一种粘接固定物，它是用粘接剂将第一构件和第二构件粘接后固定了的粘接固定物，其特征在于：
- 5 上述粘接剂是一种由以下成分构成的固化性粘接剂：
- a) 重量组成份为 100 的预聚合树脂，其主链有聚四氢呋喃、该主链的两端和侧链为甲基丙烯酰基或丙烯酰基，
- b) 重量组成份为 50 - 300 的、从含有异冰片基丙烯酸酯或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物的丙烯酸类单体或甲基丙烯酸类单体中选择的至少
- 10 一种，
- c) 硅烷耦合剂。
2. 根据权利要求 1 所述的粘接固定物，其特征在于：
- 在上述粘接剂中，上述丙烯酸类单体或甲基丙烯酸类单体含有重量百分比为 28 - 80% 的异冰片基丙烯酸酯或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物。
- 15 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的粘接固定物，其特征在于：
- 上述粘接剂含有 0.5 - 20 重量组成份的上述硅烷耦合剂。
4. 根据权利要求 1 所述的粘接固定物，其特征在于：
- 上述粘接剂含有 1 - 20 重量组成份的聚合引发剂。
5. 根据权利要求 1 所述的粘接固定物，其特征在于：
- 20 上述粘接剂是光固化性粘接剂。
6. 根据权利要求 1 所述的粘接固定物，其特征在于：
- 上述粘接剂在未固化时在 25℃ 时的粘度为 450 - 6500 厘泊。
7. 根据权利要求 1 所述的粘接固定物，其特征在于：
- 由上述粘接剂形成的粘接剂层的平均厚度为 2 - 600 μm 。
- 25 8. 根据权利要求 1 所述的粘接固定物，其特征在于：
- 上述第一构件和上述第二构件两者中至少一者是玻璃材料。
9. 根据权利要求 1 所述的粘接固定物，其特征在于：
- 上述第一构件和上述第二构件分别是同一种或不同种的玻璃材料。
10. 根据权利要求 1 所述的粘接固定物，其特征在于：

上述第一构件和上述第二构件是组成或物性分别不同的玻璃材料。

11. 根据权利要求8所述的粘接固定物, 其特征在于:

在上述第一构件和上述第二构件之间有显示层。

12. 根据权利要求1所述的粘接固定物, 其特征在于:

5 上述第二构件的硬度比上述第一构件的硬度高, 在上述第一构件上形成凹部。

13. 一种电子机器, 其特征在于:

将权利要求1至12中的任意一项所述的粘接固定物的粘接结构用于电子装置部件之间的粘接结构。

10 14. 一种钟表, 其特征在于:

将权利要求1至12中的任意一项所述的粘接固定物的粘接结构用于钟表外壳部件之间的粘接结构。

粘接固定物、电子装置及钟表

5 本发明涉及粘接固定物及具有该粘接固定物的电子装置及钟表，特别是涉及适用于要求防水性（防潮性）、耐水性（耐潮性）、耐久性或耐冲击性的粘接部位的技术。

以往，作为具有防水性的钟表的一般结构，可以举出这样的结构，例如将合成树脂制的垫圈（密封件）配合压入钟表外壳本体（壳体）和透明玻璃盖（透明窗）的配合部分，进行两个构件之间的固定，同时确保防水性。

可是，在使用合成树脂制的垫圈的方法中，为了获得充分的密封性，需要使垫圈达到一定的厚度，同时安装垫圈的钟表外壳本体和透明玻璃盖必须具有规定的刚性。因此，不得不增大钟表厚度方面及平面方面的尺寸，致使钟表的薄型化、小型化受到制约。还需要准备与每一种钟表对应的形状的垫圈，因此进行部件管理和组装工序时，要进行复杂的工作。

为了解决这样的问题，提出了不使用垫圈，而用粘接剂将构件之间直接粘接固定的技术。在特公平 7-98674 号公报中公开了一种使用防水性和耐久性好的粘接剂将钟表外壳本体和透明玻璃盖粘接固定的结构。这样，通过将构件之间进行粘接固定的结构，能谋求钟表的薄型化及小型化。

20 可是，在上述现有的备有使用粘接剂进行粘接固定的结构的钟表中，该粘接剂的性质方面的耐水性不充分，姑且不论在只要求与水滴的附着对应的程度的低防水性的情况，但在应用于必须在 5 个气压以上的压力下发挥防水性的钟表的情况下，肯定存在粘接剂层溶解于水、不能确保防水结构的充分耐久性的问题。

25 特别是在上述公报中记载的粘接剂的情况下，与此前的粘接剂相比，虽然其劣化程度小，但将其长时间浸渍在热水中时，依然会劣化，因此在进行与水接触的机会多的海水浴、洗澡、钓鱼、与水接触的工作等时不能使用。

另外，现有的紫外线固化性粘接剂或其它环氧类粘接剂在粘接结束后还要经过一定的时间进行固化，存在耐冲击性低的问题。如果粘接剂层的硬度高、而耐冲击性低时，例如在进行室外运动时使用的情况下，考虑到冲击力加在钟表上，造成粘接剂层发生裂纹等，致使丧失防水性能，产生构件之间的剥离、脱离。因此，在防水钟表的情况下，耐冲击性低是致命的缺点。

因此, 本发明就是要解决上述问题, 其目的在于通过利用耐水性(耐潮性)好、弹性随时间的推移变化小的新的粘接剂进行粘接, 提供一种防水性(防潮性)好、耐久性高的粘接固定物(粘接固定结构体)及具有它的电子装置及钟表。

5 利用粘接固定物达到上述目的, 该粘接固定物是用粘接剂将第一构件和第二构件粘接后固定了的粘接固定物, 上述粘接剂是一种由以下成分构成的固化性粘接剂: a) 主链有聚四氢呋喃、该主链的两端或侧链备有重量组成份为 100 的甲基丙烯酰基或丙烯酰基的预聚合树脂, b) 重量组成份为 50~300 的从含有异冰片基丙烯酸酯或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物的丙烯酸类单体或甲基丙烯酸类单体中选择的至少一种, c) 硅烷偶合剂。

10 如果这样构成, 则能获得耐水性好、粘接后的硬度提高、弹性随时间的推移变化小的粘接剂层, 因此能实现防水效果高、耐久性好的粘接固定结构。

另外, 在上述粘接剂中, 上述丙烯酸类单体或间甲基丙烯酸类单体最好含有重量百分比为 28~80% 的异冰片基丙烯酸酯或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物。

15 利用该结构, 能实现备有耐热性、粘接性、耐水性、柔软性更好的粘接剂层的粘接固定物。

另外, 上述粘接剂最好含有重量百分比为 0.5~20% 的上述硅烷偶合剂。

利用该结构, 能谋求特别是对玻璃、金属的粘接力的提高。

20 另外, 上述粘接剂最好含有重量百分比为 1~20% 的聚合引发剂。

利用该结构, 能良好地进行粘接剂的固化。

另外, 上述粘接剂最好是光固化性粘接剂。

利用该结构, 能容易地进行第一构件和第二构件两者中至少一者是由玻璃之类的光透射性材料构成的构件的粘接。

25 另外, 上述粘接剂在未固化时在 25℃ 时的粘度最好为 450~6500cps。

利用该结构, 能获得良好的粘接操作性, 还能提高粘接剂层的均匀性。

另外, 由上述粘接剂形成的粘接剂层的平均厚度最好为 2~600 μm。

利用该结构, 能确保更好的粘接性和良好的粘接操作性。

另外, 上述第一构件和上述第二构件两者中至少一者最好是玻璃材料。

30 另外, 上述第一构件和上述第二构件最好分别是同一种或不同种的玻璃材料。

另外, 上述第一构件和上述第二构件最好是组成或物性分别不同的玻璃

材料。

上述粘接剂由于特别适合于玻璃的粘接，能发挥良好的效果，利用这些结构能提高有效性。

另外，在上述第一构件和上述第二构件之间最好有显示层。

5 利用该结构，能通过玻璃识别显示层，同时能防止显示层的脱落。

另外，上述第二构件的硬度最好比上述第一构件的硬度高，在上述第一构件上最好形成凹部。

利用该结构，能确保第二构件一侧所必要的硬度，且在其相反一侧容易形成凹部。

10 以上这种粘接固定物的粘接结构能用于各种电子装置的部件之间的粘接结构。

作为电子装置，可以举出例如：电子钟表（手表）、便携式电话机、袖珍电话机、台式电子计算机、个人计算机、文字处理机、打印机、复印机、电子玩具、各种测量仪表、液晶显示元件（LCD）等。

15 另外，以上这种粘接固定物的粘接结构能用于钟表外壳部件（钟表侧部件）之间的粘接结构。

例如，能适用于钟表外壳和玻璃盖的粘接，或将两种以上的玻璃粘接起来构成玻璃盖的情况，例如将蓝宝石玻璃和硬度比它低的无机玻璃粘接起来的情况。

20 作为本发明的粘接固定物，除了上述的电子装置及钟表以外，还能举出有粘接部分的各种物品。例如能适用于玩具（特别是在水中用的玩具）、水中用的眼镜、水槽、窗玻璃等的粘接。

图 1 是表示本发明的第一实施方案的结构的放大剖面图。

图 2 是表示本发明的第二实施方案的结构的放大剖面图。

25 图 3 是表示本发明的第三实施方案的结构的放大剖面图。

图 4 是表示本发明的第四实施方案的结构的放大剖面图。

图 5 是表示本发明的第五实施方案的结构的放大剖面图。

图 6 是表示本发明的第六实施方案的结构的放大剖面图。

图 7 是表示本发明的第七实施方案的结构的放大剖面图。

30 图 8 是表示本发明的第八实施方案的结构的放大剖面图。

图 9 是表示本发明的第九实施方案的结构的放大剖面图。

图 10 是表示本发明的第十实施方案的结构的放大剖面图。

图 11 是表示本发明的第十一实施方案的结构的放大剖面图。

图 12 是表示本发明的第十二实施方案的结构的放大剖面图。

图 13 是表示本发明的第十三实施方案的结构的放大剖面图。

图 14 是表示本发明的第十四实施方案的结构的放大剖面图。

5 图 15 是表示本发明的第十五实施方案的结构的放大剖面图。

图 16 是表示作用于重叠玻璃盖上的压缩应力的斜视图。

图 17 是表示将本发明的实施例与现有例对浸渍在热水中时粘接强度随时间变化进行比较的曲线图。

10 图 18 是表示将本发明的实施例与现有例对用紫外线照射时粘接强度随时间变化进行比较的曲线图。

其次，参照附图说明本发明的实施方案。

图 1 是表示本发明的第一实施方案的粘接部分的结构的放大剖面图。本实施方案表示适用于构成手表的外壳本体的壳体 10 和玻璃盖 11 之间的粘接固定结构的例。

15 在该外壳本体内部装有安装着表盘、表针的钟表机械体（机构），插入表把、按钮等外部操作部件，装上后盖，构成钟表。

在壳体 10 的上部内侧形成环状的承座 100，玻璃盖 11 的周面及底面的一部分接触在该承座 100 的承受面 10a、10b 上。

20 玻璃盖 11 由例如硼硅酸玻璃、钠玻璃、蓝宝石玻璃、尖晶石玻璃等无机玻璃、或合成树脂、其它透明材料等构成。

构成壳体 10 的材料没有特别的限制，可以举出例如：钛、不锈钢、黄铜、锌白铜等铜合金、铝、或对它们进行过电镀等表面处理的材料、金、银、铂等贵金属等各种金属、或碳化物、氮化物、氧化物、硼化物等超硬合金、各种陶瓷、各种树脂材料等。

25 由固化性树脂、特别是通过紫外线之类的光照射而固化的光固化性树脂构成的粘接剂固化而成的粘接剂层 12 介于承受面 10a、10b 和玻璃盖 11 之间，将两者粘接起来。

该固化性粘接剂（以下简称“粘接剂”）由下述的必要成分构成：

30 a) 主链有聚四氢呋喃、该主链的两端或侧链备有重量组成份为 100 的甲基丙烯酸酯基或丙烯酰基的预聚合树脂（以下简称“a”成分），

b) 重量组成份为 50~300 的、从含有异冰片基丙烯酸酯或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物的丙烯酸类单体或甲基丙烯酸类单体中选择的至少

一种可聚合的丙烯酸类单体及/或甲基丙烯酸类单体(以下简称“b”成分),
c) 硅烷偶合剂(以下简称“c”成分)。

另外还含有

d) 聚合引发剂(以下简称“d”成分)。

5 使用 a 成分的目的主要在于获得好的粘接力, 同时提高粘接剂的耐水性、
固化性、耐冲击性及低温特性。

聚四氢呋喃用下式表示

化学式: $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$

10 作为在四氢呋喃的主链的两端或侧链导入甲基丙烯酰基或丙烯酰基的方
法, 有例如使(甲基)丙烯酸进行酯化反应而键合的方法, 或者通过二异氰
酸酯键合成有一个羟基的(甲基)丙烯酰基单体的方法等。

作为主链可以考虑聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丁二烯等, 但这些都不
好。即, 如果将聚环氧乙烷作为主链, 则耐水性差。在聚环氧丙烷用紫外线
固化的情况下, 其表面难以固化, 另外, 耐水性比聚环氧乙烷还差。将聚丁
15 二烯作为主链时, 虽然能提高耐水性, 但表面固化性和低温特性不好, 在化
学结构内有双键, 固化随着时间的推移进行, 缺乏长期可靠性。

与这些不同, 聚四氢呋喃有 4 个亚甲基, 所以耐水性、表面固化性、低
温特性好。

20 作为该 a 成分, 可以举出聚四亚甲基二丙烯酸酯、聚四亚甲基氨基甲酸
二丙烯酸酯等, 但并不特别限定于这些。

使用 b 成分主要是为了使 a 成分的粘度适当。作为 b 成分中的丙烯酸类
单体或甲基丙烯酸类单体的例, 可以举出 2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟
基丙基(甲基)丙烯酸酯、四氢呋喃(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)
25 丙烯酸酯、二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯等, 可以将其中的一种或两种以上
混合起来使用。

将 a 成分的重量组成份作为 100, 则该 b 成分的含量以 50~300 重量组成
份为宜。如果重量组成份小于 50, 则未固化状态下的粘接剂的粘度变高, 粘
接操作性下降。另外, 如果重量组成份超过 300, 则未固化状态下的粘接剂
的粘度变低, 涂敷时容易流动, 操作性仍然不好, 同时固化后的粘接剂的挠
30 性(弹性)表现出有下降的倾向, 耐冲击性下降。如果注重该未固化粘接剂
的粘度、固化后的挠性、耐冲击性等方面, 则 b 成分的含量以 70~250 重量组
成份为好。

b 成分中最好使异冰片基丙烯酸酯或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物的含量为重量百分比为 28~80%。如果异冰片基丙烯酸酯或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物的含量低于重量百分比 28%，则与上述范围的情况相比，其耐热性、粘接性、耐水性下降，如果超过重量百分比为 80%，则表现出有丧失挠性的倾向，耐冲击性下降。如果注重该挠性及耐冲击性方面，则异冰片基丙烯酸酯或异冰片基甲基丙烯酸酯的单质或混合物的含量最好为重量百分比为 30~65%。

c 成分用来提高特别是对玻璃和金属的粘接力，提高与长期的耐水性有关的可靠性。作为 c 成分的例，可以举出 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -乙烯基三甲氧基硅烷、N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等，但并不特别限定于这些。

c 成分的含量不特别限定，但如将 a 成分的重量组成份作为 100，则 c 成分的重量组成份以 0.5~20 为好，1~15 的重量组成份更好。在低于 0.5 重量组成份时，不能充分地提高对玻璃的粘接力，不能提高对水的长期可靠性。另外，如果重量组成份超过 20，则初期的粘接力下降。

d 成分是通过照射紫外线之类的光，能容易地进行聚合固化用的。作为 d 成分的例，可以举出例如二乙氧基乙酰苯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶姻、苯偶姻(甲基)乙基醚、二苯甲酮等，但并不特别限定于这些。

d 成分的含量不特别限定，但将 a 成分的重量组成份作为 100，则 d 成分的重量组成份以 1~20 为好，2~15 的重量组成份更好。在低于 1 重量组成份时，固化速度慢，不实用。另外，如果重量组成份超过 20，则粘接力往往下降。

另外，除了上述 a 成分、b 成分、c 成分、d 成分以外，出于各种目的，可以将任意的添加剂加进粘接剂中。例如为了提高粘接剂的稳定性，可以添加游离基阻聚剂。作为该游离基阻聚剂的例，可以举出对苯二酚、对苯二酚甲基醚、叔丁基邻苯二酚、苯醌等。

另外，为了使不能用光照射的部分也固化，可以添加例如有机过氧化物和氧化还原催化剂作为厌氧性固化剂。通过添加这些物质，能附加厌氧固化特性。如果采用该方法，则能进行非透明构件之间的粘接。

作为有机过氧化物的例可以举出二酰基过氧化物、酮过氧化物、氢过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化酯类等。作为氧化还原催化剂的例可以举出

叔胺类、硫脲类、金属有机盐、还原性有机化合物等。

另外，特别是在后文所述的用于玻璃之间的粘接的情况下，粘接剂最好实际上是透明的。

这样的粘接剂未固化时的粘度不特别限定，但以 450~6500cps (25 ℃) 为好，最好为 800~3500cps (25 ℃)。如果该粘度过高，则粘接剂的涂敷操作等的操作性不好，另外，不能均匀地涂敷。另外，如果该粘度过低，则涂敷时容易流动，其操作性不好，另外，随着粘接剂的成分的不同，固化后的粘接剂的挠性（弹性）下降，耐冲击性下降。

粘接剂层 12 的厚度不特别限定，可根据粘接构件之间的形态、条件等适当地设定，但平均以 2~600 μ m 为好，最好为 4~250 μ m。如果粘接剂层 12 的厚度过薄，则在受冲击时的缓冲效果变低，耐冲击性下降。另外，如果过厚，则在粘接时多余的粘接剂被挤出，操作性下降。另外，不言而喻，粘接剂层 12 即使有上述范围以外的情况也可以。

另外，与上述的粘接剂的成分、特性、层的厚度有关的条件不限定于图 1 所示的粘接固定物，以下所述的各实施方案、实施例及其它也适合于本发明。

图 2 是表示为了提高装饰性而将手表的背面一侧作为骨架的第二实施方案。该手表将玻璃盖 16 粘接固定在与壳体 10 进行螺纹配合的后盖框 15 上，能看到内部。

这时也与第一实施方案一样，后盖框 15 和玻璃盖 16 通过在第一实施方案中说明过的由本发明的粘接剂（以下称“上述的粘接剂”）形成的粘接剂层 17 被粘接固定于在后盖框 15 上形成的环状的承受座 150 内。

另外，在壳体 10 和后盖框 15 之间装有橡胶制的密封件 13，能使壳体 10 和后盖框 15 之间具有防水功能。

在该第二实施方案中，在经常出汗的手表的背面一侧有粘接层 17，需要有良好的耐水性，而粘接剂层 17 的粘接剂能发挥上述良好的效果。

图 3 表示本发明的第三实施方案的结构。在环状的一般的玻璃片缘框 18 的内侧上部形成承受座 180，上述的粘接剂被涂敷在该承受座 180 的内表面 18a、18b 上，形成粘接剂层 19。玻璃盖 11 的外侧边缘部分通过粘接剂层 19 相对于内侧表面 18a、18b 而被粘接固定在玻璃框 18 的承受座 180 上。

另外，在该实施方案中，在玻璃框 18 和壳体 20 之间、以及在壳体 20 和插在壳体 20 上的轴孔 20a 内的插入表把用的导管 21 之间，同样可以用上述的粘接剂（未图示）进行粘接。但是，这里用的粘接剂最好是具有热固性或

厌氧固化性的粘接剂。

图 4 表示本发明的第四实施方案的结构。在该实施方案中，在壳体 22 上不形成承受座，而是通过由上述的粘接剂形成的粘接剂层 23 将玻璃盖 11 的下表面的外侧部分粘接在壳体 22 的上表面部分 22a 上。

5 如上述第一实施方案中所述，如果采用本发明的粘接剂，即使不设承受座，也能进行耐水性高的牢固的粘接，因此在确保良好的防水性、耐久性方面，与现有的结构相比较，能极其简单地构成，能谋求提高手表外壳部件的加工的容易性，同时能达到手表的薄型化。这时，玻璃盖 11 和壳体 22 的粘接幅度增大，因此能提高耐剥离性。

10 图 5 表示本发明的第五实施方案的结构。在该实施方案中，通过玻璃片缘框 24 将玻璃盖 11 安装在壳体 25 上，但在玻璃片缘框 24 不形成承受座这一点与上述第三实施方案不同。

在本实施方案中，与上述第四实施方案一样，玻璃盖 11 的下表面的外侧边缘部分通过由上述的粘接剂形成的粘接剂层 26 粘接固定在玻璃片缘框 24 15 的上表面部分 24a 上。

另外，还可以利用具有热固性或厌氧固化性的上述粘接剂，将玻璃片缘框 24 的下表面部分 24b 和壳体 25 的上表面部分 25a 粘接固定起来。

20 图 6 表示本发明的第六实施方案的结构。在该实施方案中，将热固性或厌氧固化性赋予后盖 28 的承受座 280 的内表面 28a、28b，利用由上述的粘接剂形成的粘接剂层 29 将壳体 27 和后盖 28 之间粘接固定起来。

另外，安装在壳体 27 上的玻璃片缘框 30 和玻璃盖 11 之间也和上述第三实施方案一样，利用由上述的粘接剂形成的粘接剂层 31 粘接固定于在玻璃片缘框 30 上形成的承受座 300 内。

25 另外，玻璃片缘框 30 和壳体 27 之间也利用具有热固性或厌氧固化性的上述的粘接剂粘接固定起来。

30 图 7 表示本发明的第七实施方案的结构。在该实施方案中，通过由上述的粘接剂形成的粘接剂层 43，将第一玻璃片（第一构件）41 和第二玻璃片（第二构件）42 粘接起来作为重叠玻璃 40。该重叠玻璃 40 的用途不特别限定，但在本实施方案中，表示是与上述同样的手表玻璃盖，以下对其进行具有代表性的说明。

第一玻璃片 41 和第二玻璃片 42 可以是种类相同的或种类不同的玻璃。这里，所谓种类不同的玻璃，是指两玻璃片的成分（包括晶体结构）、物性、

形状、尺寸（例如厚度、外径）、制造方法、加工方法、表面处理的有无等条件中至少有一种条件不同而言。其中，所谓物性是指物理特性（例如密度、比重、各种机械强度、硬度、弹性、脆性（韧性）、冲击值、热膨胀系数等）、化学特性（例如熔点、软化点、耐药性、疏水性等）、光学特性（例如颜色（透射光谱）、折射率、光的透射率、反射率、偏振方向等）、电磁特性（例如电导率、介电系数、导磁率等）特性中的至少一种。

由于使第一玻璃片 41 和第二玻璃片 42 种类不同，所以具有能利用一体化的一片重叠玻璃 40 兼有两种玻璃片的特性的优点。以下举出具体例进行说明。

10 作为第一玻璃片 41，使用例如钠玻璃、硼硅酸玻璃等，作为第二玻璃片 42，使用例如蓝宝石玻璃。这时，第二玻璃片 42 的材料特性是硬度高，不易受伤（耐擦伤性好），所以能起到作为保护玻璃的作用。另一方面，第一玻璃片 41 的硬度虽然比第二玻璃片 42 的低，但其相反一面却具有容易加工、且价格便宜的优点。该第一玻璃片 41 通过与较薄的第二玻璃片 42 相结合，
15 能确保玻璃盖（重叠玻璃 40）整体的刚性、强度。

采用这样的结构，与利用蓝宝石玻璃构成整体玻璃盖的情况相比，能减少价格贵的蓝宝石玻璃的用量，能降低成本，同时玻璃盖的内面 44 一侧在进行例如切削、磨削、研磨加工、蚀刻、形成凹凸、槽加工、粗糙面加工等各种加工、或形成电镀层等薄膜、以及其它各种表面处理等情况下，其可加工性、操作性都好。

在这样的重叠型玻璃盖中，由于用上述的粘接剂形成粘接剂层 43，因此即使暴露在大气或水分中，也能发挥其优异的耐水性（耐潮性）、耐冲击性、防水性（防潮性），而且能长时期地保持其效果。因此，能完全适用于防水表、特别是潜水表这样的要求高防水性及耐冲击性的手表。

25 特别是在第一玻璃片 41 和第二玻璃片 42 是不同种类的玻璃的情况下，例如两者的热膨胀系数不同，在两者之间会产生应力，但构成粘接剂层 43 的粘接剂具有很高粘接强度及优良的耐水性能，而且能长期维持规定的挠性，所以，能耐受上述应力，或者吸收、缓和上述应力，能防止产生剥离等缺陷。正是由于这一点，才适合于不同材料的粘接。

30 图 8 表示本发明的第八实施方案的结构。在该实施方案中，通过由上述粘接剂形成的粘接剂层 43 将第一玻璃片 41a 和第二玻璃片 42 粘接起来作为手表用玻璃盖即重叠玻璃 40。这时，第一玻璃片 41a 和第二玻璃片 42 是不

同种类的玻璃，这些构成材料可以采用例如与上述第七实施方案中说明过的材料相同的材料。

在该第八实施方案中，第一玻璃片 41a 的内面一侧形状不是平坦的，而是具有大致呈圆柱状的内凹部 45 的箱形形状。

5 图 9 表示本发明的第九实施方案的结构。该实施方案是通过由上述粘接剂形成的粘接剂层 43 将第一玻璃片 41b 和第二玻璃片 42 粘接起来作为手表用玻璃盖的重叠玻璃 40。这时，第一玻璃片 41b 和第二玻璃片 42 是不同种类的玻璃，这些构成材料可以采用例如与上述第七实施方案中说明过的相同的材料。

10 在该第九实施方案中，在第一玻璃片 41b 的内面一侧形成削薄了的凹部 46。这时，与上述的凹部 45 不同，凹部 46 的深度局部地不同。即，凹部 46 的外周部分 462 与凹部 46 的中心部分 461 相比，其深度向外周方向逐渐减小而呈锥形。在该锥形的外周部 462 上由于光的折射而产生棱镜的作用。因此，本实施方案的玻璃盖具有较高的装饰性。

15 图 10 表示本发明的第十实施方案的结构。该实施方案是通过由上述粘接剂形成的粘接剂层 43 将第一玻璃片 41c 和第二玻璃片 42 粘接起来作为手表用玻璃盖即重叠玻璃 40。这时，第一玻璃片 41c 和第二玻璃片 42 是不同种类的玻璃，这些构成材料可以采用例如与上述第七实施方案中说明过的相同的材料。

20 在该第十实施方案中，在第一玻璃片 41c 的内面一侧的规定位置通过例如加压成形加工形成凹部 47，在该部分形成日历显示放大用的透镜 48。

在第八~第十实施方案的重叠型玻璃盖中，第二玻璃片 42 最好用蓝宝石玻璃这种耐擦伤性好的玻璃材料构成，第一玻璃片 41a、41b、41c 最好用成形性或加工性好的玻璃材料构成。因此具有以下优点。

25 即，在用蓝宝石玻璃构成整个玻璃盖的情况下，由于该材料的硬度高，所以通过磨削加工等形成凹部 45、46、47 较困难，另外其加工精度或表面加工精度低，从而导致加工的时间增加而造成成本升高。特别是蓝宝石玻璃的软化点高，所以不能进行加压成形，对凹部 45~47 进行整体成形有困难。与此相反，采用上述重叠型玻璃盖时，可以进行加压成形，另外对磨削等加
30 工容易的第一玻璃片 41a、41b、41c 形成凹部 45、46、47 也容易，所以能形成形状复杂的或精细的凹部，另外，其加工精度、表面加工精度也高。

另外，在制造这样的重叠型玻璃盖时，第一玻璃片 41a、41b、41c 和

第二玻璃片 42 的粘接,以及在第一玻璃片 41a、41b 或 41c 上形成凹部 45、46 或 47, 都可以预先进行。

图 11 表示本发明的第十一实施方案的结构。该实施方案是通过由上述粘接剂形成的粘接剂层 43 将第一玻璃片 41d 和第二玻璃片 42 粘接起来作为手表用玻璃盖即重叠玻璃 40。这时, 第一玻璃片 41d 和第二玻璃片 42 是不同种类的玻璃, 这些构成材料可以采用例如与上述第七实施方案中说明过的相同的材料。

在该第十一实施方案中, 在第一玻璃片 41d 和第二玻璃片 42 之间设有显示层(或装饰构件层)50、51。即, 在第一玻璃片 41d 的粘接面(与粘接剂层 43 接触的面) 411 上和第二玻璃片 42 的粘接面(与粘接剂层 43 接触的面) 421 上分别形成显示层 50、51。

作为显示层 50、51, 可以用例如涂敷、印刷、复制、蒸镀、溅射、离子镀、CVD 等方法形成例如文字、数字、符号、图样等规定的显示图形。

另外, 作为显示层 50、51, 还可以采用例如贝壳、纸、布等耐水性、耐药性、耐磨损性、耐擦伤性不好的装饰材料。通过插入这些材料, 能提高装饰性, 成为品质好的装饰玻璃。

另外, 也可以只形成显示层 50、51 两者中的任意一者。

在现有的由单一玻璃构成的玻璃盖中, 用印刷、涂敷等方法在其外表面上形成显示层时, 往往发生由于其变质或剥离而发生显示消失的问题, 但在本实施方案中, 显示层 50、51 位于第一玻璃片 41d 和第二玻璃片 42 之间, 而不露在玻璃盖的外表面上, 所以解决了这样的问题。

形成这样的显示层 50、51, 除了能长时期地显示规定的信息外, 由于玻璃盖在视觉上具有立体感, 所以还具有增加高级感、设计的自由度大的优点。

另外, 如图 11 所示, 在第一玻璃片 41d 的下表面 413 上还能形成同样的显示层 52。因此能在玻璃盖的厚度方向的不同位置显示规定的显示, 更能进行立体显示。

图 12 表示本发明的第十二实施方案的结构。该实施方案是在第一玻璃片 41e 的粘接面 411 上形成沟、坑等凹部 415, 将显示层 50 设在该凹部 415 内, 除此之外与第十一实施方案相同。

如果采用该实施方案, 则能抑制粘接时在装饰材料层周边发生气泡, 能提高粘接的操作性。另外, 由于显示层 50 在粘接剂层 43 内突出, 所以能使

粘接剂层 43 的厚度均匀，其结果是防止由于厚度的不均匀产生的由硬化时内部应力造成的剥离的效果高。

另外，虽然图中未示出，但也可以在第二玻璃片 42 的粘接面 421 一侧形成与凹部 415 同样的凹部，并将显示层设在其内部。

5 另外，在本发明中还可以在例如与显示层 50 或 51 同样的位置，设置除了显示以外的任意的目的用的中间层。

图 13 表示本发明的第十三实施方案的结构。该实施方案是通过由上述粘接剂形成的粘接剂层 43 将第一玻璃片 41f 和第二玻璃片 42f 粘接起来作为手表用玻璃盖即重叠玻璃 40。这时，第一玻璃片 41f 和第二玻璃片 42f 是不同种类的玻璃，这些构成材料可以采用例如与上述第七实施方案中说明过的相同的材料。

在该第十三实施方案中，第一玻璃片 41f 的外径比第二玻璃片 42f 的外径大，利用该外径差，在第二玻璃片 42f 的外周部形成台阶 49。

在用单一的玻璃、特别是蓝宝石玻璃等硬的玻璃形成这种形状的玻璃盖的情况下，台阶 49 的加工是困难的，另外，即使可以加工台阶 49，也不能平滑地研磨该台阶的构成面。与此相反，采用本实施方案的这种重叠玻璃 40 时，由于分别制造第一玻璃片 41f 和第二玻璃片 42f，加工成所希望的形状后，将它们粘接起来，所以能容易地获得图 13 所示的形状复杂的玻璃盖，特别是能平滑地研磨台阶 49 的台阶构成面 491、492 等，能提高台阶 49 或其它部位的加工精度、尺寸精度。

图 14 表示本发明的第十四实施方案的结构。该实施方案是通过由上述粘接剂形成的粘接剂层 43 将第一玻璃片 41 和第二玻璃片 42 粘接起来，同时通过由上述粘接剂形成的粘接剂层 56 将第一玻璃片 41 和第三玻璃片 55 粘接起来，作为手表用玻璃盖即重叠玻璃 40。这时，第三玻璃片 55 可以是与第一玻璃片 41 或第二玻璃片 42 两者中的任意一者的种类相同的玻璃，也可以是与第一玻璃片 41 及第二玻璃片 42 两者的种类都不相同的玻璃。

另外，玻璃盖（重叠玻璃）也可以重叠 4 层以上的玻璃片。

另外，本发明也可以将上述第一实施方案~第十四实施方案中的任意两种以上的结构组合起来。

30 作为本发明的粘接固定物、特别是重叠玻璃除了上述手表用玻璃盖以外的用途，可以举出例如液晶显示器（TFT 液晶显示单元等）、CRT、窗或门玻璃、汽车用玻璃、眼镜片、其它各种透镜、观赏鱼用水槽玻璃、食具类、

便携式电话、个人计算机等的显示窗用的玻璃罩、方位计及其它测量仪表的显示窗口用的玻璃罩等。

另外，本发明不限于上述玻璃材料之间的粘接，可以将通过粘接剂粘接起来的第一构件和第二构件的材料组合起来进行任意材料的粘接。即使在这种情况下，进行不同材料之间的粘接时，不言而喻，也能获得与上述同样的效果。

其次，说明本发明的具体实施例。

在本实施例中，作为 a 成分，使用了以下 3 种中的任意一种。

i) 按照 1 摩尔的分子量为 3000 的聚 1, 4 - 丁二醇和 2 摩尔的丙烯酸的比例进行混合，通过酯化反应制造的聚四亚甲基二丙烯酸酯。

ii) 按照 0.6 摩尔的分子量为 2000 的聚 1, 4 - 丁二醇和 1 摩尔的亚苄基二异氰酸酯的比例混合后进行反应，然后，添加 0.8 摩尔的 2 - 羟乙基丙烯酸酯进行反应制成的聚四亚甲基尿烷基二丙烯酸酯（在后文所述的表 1 中带 (x) 者）

iii) 按照 0.85 摩尔的分子量为 2000 的聚 1, 4 - 丁二醇和 1 摩尔的亚苄基二异氰酸酯的比例混合后进行反应，然后，添加 0.3 摩尔的 2 - 羟乙基丙烯酸酯进行反应制成的聚四亚甲基尿烷基二丙烯酸酯（在后文所述的表 1 中带 (y) 者）

这里，聚 1, 4 - 丁二醇和丙烯酸的比率、聚 1, 4 - 丁二醇和亚苄基二异氰酸酯的比率可以适当地变更。如果变更该比率，则能改变固化前的粘度和固化后的硬度。

另一方面，作为比较例的与上述成分对应的成分，使用了以下 2 种中的任意一种。

iv) 按照 1 摩尔的分子量为 3000 的聚丁二烯二醇和 2 摩尔的丙烯酸的比例进行混合，通过酯化反应制造的聚丁二烯丙烯酸酯，

v) 按照 0.6 摩尔的分子量为 2000 的聚丙二醇和 1 摩尔的亚苄基二异氰酸酯的比例混合后进行反应，然后，添加 0.8 摩尔的 2 - 羟乙基丙烯酸酯进行反应制成的聚丙烯尿烷基二丙烯酸酯；

作为 b 成分使用了将异冰片基甲基丙烯酸酯、异冰片基丙烯酸酯、二环戊烯基丙烯酸酯、2 - 羟乙基甲基丙烯酸酯、2 - 羟乙基丙烯酸酯或四氢呋喃基丙烯酸酯适当地混合，示于下述的表 1 中的组合。

根据需要，作为 c 成分使用了 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或

γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。

作为 d 成分使用了 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮或苯偶姻乙醚。

配制了由上述成分组成的 6 种实施例的粘接剂 (No.1~6) 及 3 种比较例的粘接剂 (No.7~9), 评价了它们的特性。这 9 种粘接剂的组成示于表 1。

5

表 1

粘接剂成分/粘接剂 No.		实施例						比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
a 成分	聚四亚甲基二丙烯酸酯	100	100			100				
	聚四亚甲基尿烷基二丙烯酸酯(x)			100	100			100		
	聚四亚甲基尿烷基二丙烯酸酯(y)						100			
a 成分	聚丁二烯二丙烯酸酯								100	
	聚丙烯基尿烷基二丙烯酸酯									100
b 成分	异冰片基甲基丙烯酸酯	40		80		10	80		40	
	异冰片基丙烯酸酯		40		80	10	80			80
	二环戊烯基丙烯酸酯							80		
	2-羟乙基甲基丙烯酸酯	40		60		20		60	40	60
	2-羟乙基丙烯酸酯		40		60	10	60			
	四氢呋喃基丙烯酸酯	40	40	60	60	20	20	60	40	60
c 成分	γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	2	2	3		1	15		3	
	γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷				3					
d 成分	2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮	4	4	6		2	15	4	4	6
	苯偶姻乙醚				6					

(表中的数字是重量组成份)

粘接剂 No.1~7 都含有本发明的 a 成分, 粘接剂 No.8 及 9 不含有 a 成分。另外, 粘接剂 No.7 不含有异冰片基甲基丙烯酸酯及异冰片基丙烯酸酯。

10 粘接剂 No.1~6 的 b 成分中都含有异冰片基甲基丙烯酸酯及/或异冰片基丙烯酸酯, 它们在 b 成分中的比率都被调制处于 28~80 重量组成份的范围内。

粘接剂 No.1~9 的特性及粘接试验的结果示于表 2。

表 2

试验项目\粘接剂 No.		实施例						比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
粘度	(cps) at 25 °C	1000	900	1400	1350	2900	1000	1300	2500	850
硬度	D at 25 °C	60	55	50	45	45	70	50	60	45
固化试验	紫外线照射量 200mJ/cm ²	○	○	○	○	○	○	○	×	×
手表外壳	初期粘接强度(kg)	80	75	70	80	68	88	82	78	68
粘接强度	50 °C, 温水 100hr	62	56	52	63	50	72	28	55	25
	热循环 10c/s-30~60 °C	85	78	72	63	69	62	75	30	40
手表	50 °C 温水 100hr	○	○	○	○	○	○	×	○	×
水浸试验	50 °C · 100hr · 10atm	○	○	○	○	○	○	×	×	×
耐冲击性	从1米高落到青冈栎木板上	○	○	○	○	○	○	○	×	○

表 2 中的粘度是用布氏旋转粘度计在 25 °C 时测定的粘接剂在固化前的粘
5 度。

硬度是 JIS B 7727 中所示的肖氏 D 硬度，是在 25 °C 时测定的固化后
的硬度。

固化试验是用照射量为 2000mJ/cm² 的紫外线照射进行的，确认了照射后
的表面固化性。○号表示完全不粘了，×号表示还有些发粘。

10 用上述粘接剂将手表壳体和玻璃盖粘接后，测定了以下各种情况下的粘
接强度：初始强度；在 50 °C 的热水中浸渍 100 小时后的强度；以及在 - 30
°C 的温度下放置 1 小时，再在 60 °C 的温度下放置 1 小时，如此反复进行 10
次循环后的强度。

15 用上述粘接剂将手表壳体和玻璃盖粘接后，如下进行了水浸入试验：将
该手表在 50 °C 的热水中浸渍 100 小时；在施加了 10 个大气压的状态下在 50
°C 的热水中浸渍 100 小时，确认了有无水浸入。○号表示水完全未浸入，△
号表示水微量浸入，×号表示水浸入了。

20 耐冲击性试验：将同样的手表从 1 米高处落到青冈栎木板上，然后在常
温下的水中且加了 10 个大气压的状态下浸渍 40 分钟，确认了有无由于粘接
剂的剥离或龟裂引起的水的浸入。○号表示完全没有由于粘接剂的剥离或龟

裂引起的水的浸入，△号表示由于粘接剂的剥离或龟裂，有微量的水浸入，×号表示由于粘接剂的剥离或龟裂而浸入了水。

如表2所示，粘接剂 No.8、9 的表面固化性都不好，而且热循环后的粘接力下降，另外，不能耐受10个大气压的防水试验。

5 与此相反，粘接剂 No.1~7 的表面固化性都很好，热循环后的粘接力几乎不下降。但是，在粘接剂 No.1~6 中，热水试验后的粘接力稍有下降，另外，在防水试验中也未发生故障，与此相反，粘接剂 No.7 在热水试验后粘接力显著下降，防水试验的结果也不好。

其次，将上述粘接剂 No.1~4 分别涂敷在具有图1所示结构的表壳中的壳体10和玻璃盖11的粘接部位，用高压水银灯的紫外线照射装置照射波长为350nm、光量为8000mJ/cm²的紫外线以进行固化，将玻璃盖11粘接固定在壳体10上。粘接剂层的平均厚度为50 μm。

15 将这样获得的实施例1~4（分别对应于粘接剂 No.1~4）与使用了特公平7-98674号公报中作为实施例1记载的粘接剂的同样的表壳（以下简称“现有例”）进行比较，进行了防水试验。将其结果示于表3。

另外，现有例作为生活防水用的手表中采用的粘接固定结构，完全没有故障。现有例中使用的粘接剂的大致成分为：将没有聚四氢呋喃的尿烷基甲基丙烯酸酯的重量组成份作为100，2-羟丙基丙烯酸酯的重量组成份为30、异冰片基甲基丙烯酸酯的重量组成份为30、松香酯的重量组成份为30、丙烯酸的重量组成份为5、苯偶姻的重量组成份为0.5。该粘接剂作为通常的紫外线固化型树脂粘接剂具有较高的防水性和耐久性，但比本发明的粘接剂的耐水性低，其温度特性、特别是耐热性方面有难点。

以下说明表3中的试验项目及其试验结果。

表 3

试验项目		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	现有例
静加压防水性		15atm OK	15atm OK	15atm OK	15atm OK	5atm OK
长期防水性		1000hr OK	1000hr OK	1000hr OK	1000hr OK	1000hr OK
冲击防水性		乙烯塑料瓦 OK	乙烯塑料瓦 OK	乙烯塑料瓦 OK	乙烯塑料瓦 OK	青冈栎木板 OK
耐热防水性		90 ℃ OK	90 ℃ OK	90 ℃ OK	90 ℃ OK	90 ℃ OK
手表玻璃 盖粘接 强度耐久性	24 小时	80 %	80 %	80 %	80 %	65 %
	50 小时	80 %	80 %	80 %	70 %	50 %
	100 小时	80 %	80 %	80 %	70 %	40 %
耐候性		500hr OK	500hr OK	500hr OK	500hr OK	200hr OK
热冲击防水性		85 ℃ 240C	85 ℃ 240C	85 ℃ 240C	85 ℃ 240C	60 ℃ 20C
耐候性+冲击防水性		○	○	○	○	×

所谓静加压防水性是在水中对手表壳体加压，保持 20 分钟后将手表壳体全体加热到 45 ℃，使玻璃盖上带着含有 20 ℃ 的水的湿润，确认了玻璃盖内表面上是否发生了由于水的冷凝产生的雾（露水）。

5 在不发生雾的情况下，进一步提高水中的压力，反复进行了确认。表 3 中记载的压力表示不发生雾的最高压力值。

水中的压力最初为 3 个气压，以后每次增加 2 个气压，采用这样的方法进行防水性的确认。

10 在实施例 1~4 中，都能达到 15 个气压而无故障，如果超过该压力，则后盖变形，所以没有进行超过 15 个气压的确认。在现有例的情况下，在 5 个气压以内没有故障，但超过该压力时发生了雾。

所谓长期防水性是将手表壳体浸渍在常温的水中，每隔 50 小时取出一次，利用与上述相同的冷凝法求出直至发生了雾为止的浸渍时间。

15 在实施例 1~4 中，在 1000 小时以内都未发生雾。试验在 1000 小时中止。在现有例的情况下，超过 100 小时便发生雾。

所谓冲击防水性是将手表壳体从 1.2 米的高处落到青冈栎木板上，然后在水中加了 10 个大气压并确认了防水性的结果。另外，在落到青冈栎木板上后而无碍于防水性的情况下，再从 1.2 米的高处落到乙烯塑料瓦（ビニタイル）上，反复进行 50 次，然后同样确认了在水中 10 个大气压的防水性。

20 在实施例 1~4 中，落到青冈栎木板上后及落到乙烯塑料瓦上后在防水性

上都未出现故障。与此相反，在现有例的情况下，虽然落到青冈栎木板上后没有问题，但落到乙烯塑料瓦上后出现了雾。

所谓耐热防水性是将手表壳体放入加热了的干燥机中持续 1 小时，然后确认了 10 个大气压的防水性的结果。干燥机的温度最初为 40 ℃，在确认了防水性的情况下，每次将温度升高 10 ℃，反复确认了防水性。

在实施例 1~4 中，在 90 ℃之前防水性没有问题。与此相反，在现有例的情况下，虽然 80 ℃之前具有防水性，但 90 ℃时出现了雾。

所谓热冲击防水性是将手表壳体每隔 1 小时交替地收容在具有温度差的两个槽内，如此进行了 20 个循环的试验后确认了 10 个大气压的防水性的结果。低温槽被固定在 -20 ℃，高温槽的温度按照 40 ℃、60 ℃、85 ℃几个阶段上升。

在实施例 1~4 中，高温槽即使达到了 85 ℃也具有防水性，再在相同的温度下延长到 240 个循环，确认了防水性，其防水性完全没有问题。与此相反，在现有例的情况下，虽然高温槽在 60 ℃的情况下具有防水性，但在 85 ℃时出现了雾。

所谓耐候性是用紫外线碳丝耐晒试验器将紫外线照射在粘接部分上，然后确认了 10 个大气压的防水性的结果。紫外线的照射时间从最初的 100 小时开始，以后每次增加 100 小时，最后达到 500 小时。

在实施例 1~4 中，照射了 500 小时后防水性也没有问题。与此相反，在现有例的情况下，虽然直至照射 200 小时能确保防水性，但照射 300 小时后出现了雾。

所谓耐候性+冲击防水性是将冲击防水性的确认和耐候性的确认组合起来的一种确认，在与上述耐候性的确认相同的条件下照射 200 小时后，再将手表壳体从 1.2 米的高处落到青冈栎木板上，进行 10 次这样的落下，进行了 10 个大气压的防水性确认的结果。○号表示水完全未浸入，×号表示水浸入

了。

在实施例 1~4 中，都能确保防水性，但在现有例的情况下出现了雾。

所谓手表玻璃盖的粘接强度耐久性，是作为耐久性的促使劣化试验，对初始的粘接力和将手表壳体浸渍在 40 ℃的热水中后的粘接力进行比较，求出由浸渍时间决定的粘接力的劣化率。

在实施例 1~4 中，浸渍 100 小时后获得了 70~80%左右的值，与此相反，在现有例的情况下，对应于浸渍时间，粘接强度急剧下降，浸渍 100 小时后

下降到了40%左右。

其次，研究了粘接剂的组成成分的配合比例产生的影响。首先，检查了粘接剂中的 b 成分的配合量与粘接剂涂敷的操作性、粘接剂固化后的挠性之间的关系。

5 ① 将聚四亚甲基二丙烯酸酯（a 成分）的重量组成份作为 100，将含有重量组成份为 50 的异冰片基甲基丙烯酸酯的 2-羟乙基甲基丙烯酸酯（b 成分）按照下述表 4 中示出的配合量进行配合，并分别添加重量组成份为 2 的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷（c 成分）、重量组成份为 4 的 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮（d 成分），对粘接剂进行了调整。

10 测定各种粘接剂（未固化状态）在 25℃ 时的粘度，评价粘接剂涂敷的操作性，同时用各种粘接剂来粘手表壳体和玻璃盖，进行紫外线照射，检查了使粘接剂固化后的粘接剂层（平均厚度为 50 μm ）的耐冲击性（挠性）。将其结果示于表 4。

表 4

b 成分的配合量 (重量组成份)	操作性		耐冲击性 (挠性)	备考
	粘度(cps)	操作性		
30	23000±500	×	○	比较例
40	12000±300	×	○	比较例
50	4100±200	△	○	实施例
70	2150±200	○	○	实施例
100	1250±100	○	○	实施例
150	960±100	○	○	实施例
200	730±100	○	○	实施例
250	660±100	○	○	实施例
300	530±50	△	△	实施例
350	420±20	×	×	比较例
400	330±20	×	×	比较例

粘度的测定方法及耐冲击性的评价方法与表 2 中的方法相同。另外，操作性是综合地评价进行粘接剂的涂敷时涂敷操作的容易性、粘接剂的延伸性、涂敷的均匀性等，分 3 个等级进行了评价。○号表示良好，△表示稍好，×号表示不好。

② 除了将①中的 a 成分变成聚四亚甲基尿烷基二丙烯酸酯以外，与上述①同样地调整粘接剂，进行了同样的试验。将其结果示于表 5。

表 5

b 成分的配合量 (重量组成份)	操作性		耐冲击性 (挠性)	备考
	粘度(cps)	操作性		
30	51000±500	×	○	比较例
40	24000±500	×	○	比较例
50	5300±200	△	○	实施例
70	2900±200	○	○	实施例
100	2150±100	○	○	实施例
150	1630±100	○	○	实施例
200	1400±100	○	○	实施例
250	1120±100	○	○	实施例
300	750±50	○	△	实施例
350	400±30	△	×	比较例

如上述表 4 及表 5 所示, 在 b 成分相对于 a 成分的重量组成份小于 50 的情况下, 未固化的粘接剂的粘度大 (超过 6500cps), 在狭窄地方的一定范围内用分布器等涂敷极其困难, 另外, 不管用何种方法进行涂敷, 都会产生涂敷不匀 (均匀性差), 不能使粘接层的厚度一定。

另外, 如果 b 成分的配合量超过 300 重量组成份, 则未固化的粘接剂的粘度过低 (小于 450cps), 粘接剂容易流动, 使其停留在规定的区域内有困难。再者, 如果 b 成分的配合量超过 300 重量组成份, 则固化后的粘接剂的挠性低, 在受到冲击的情况下, 粘接剂层内产生龟裂, 粘接面发生剥离。其结果是防水性下降。

根据该试验结果, 确认了 a 成分和 b 成分的配合比例应如下: 将 a 成分的重量组成份作为 100, b 成分的重量组成份以 50~300 为好, 最好为 70~250 重量组成份。

其次, 检查了 b 成分的 (甲基) 丙烯酸类单体 (在本实施例中为 2-羟乙基甲基丙烯酸酯) 中含有的异冰片基 (甲基) 丙烯酸酯的比例与粘接性、防水性、耐冲击性的关系。

除了使异冰片基丙烯酸酯对 b 成分的配合量如表 6 所示那样变化以外, 调整了 14 种 b 成分。将聚四亚甲基尿烷基二丙烯酸酯 (a 成分) 的重量组成

份作为 100，将上述各 b 成分的重量组成份每次添加 100，同时将 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（c 成分）添加 3 重量组成份，将苯偶姻乙醚（d 成分）添加 6 重量组成份，调整了粘接剂。

5 用各种粘接剂来粘接手表壳体和玻璃盖，进行紫外线照射，使粘接剂固化（粘接剂层的平均厚度为 $50 \mu\text{m}$ ），然后，检查了手表玻璃盖的粘接强度、手表浸水试验及耐冲击性（挠性）。将其结果示于表 6。

另外，手表玻璃盖的粘接强度、手表浸水试验及耐冲击性的测定及评价方法与上述表 2 中的方法相同。

表 6

异冰片基丙烯酸酯配合量 (重量%)	手表玻璃盖粘接 强度(kgf/cm ²)	手表水浸试验	耐冲击性
	50℃·温水 100hr	50℃·100hr·10atm	从 1m 高落到 青冈栎木板上
25	36	△	○
28	40	○	○
30	42	○	○
35	58	○	○
40	64	○	○
45	66	○	○
50	60	○	○
55	61	○	○
60	59	○	○
65	59	○	○
70	53	○	△
75	50	○	△
80	48	○	△
85	40	△	×

10

如表 6 所示，可知如果 b 成分中含有的异冰片基丙烯酸酯的量为重量百分比为 28~80%，则特别是粘接强度高，耐水性、耐冲击性好。

其次，进行了检查重叠玻璃的粘接强度的试验。

5 准备了由蓝宝石玻璃构成的圆形玻璃片（厚 0.4mm，直径 29mm，维卡硬度 $H_v=2300$ ）作为上片 61，以及由钠玻璃构成的圆形玻璃片（厚 1.2mm，直径 29mm，维卡硬度 $H_v=600$ ）作为下片 62。另一方面，准备了上述表 1 中的 No.1、2、3、4（实施例）及上述表 3 中的现有例的粘接剂，分别用这些粘接剂将上述两玻璃片粘接起来，然后照射紫外线，使粘接剂固化，获得了图 15 及图 16 所示的手表用重叠玻璃盖 60。另外，粘接剂层 63 的平均厚度为 $15\ \mu\text{m}$ 。

10 如图 15 所示，通过圆环状的塑料密封圈 64 将各重叠玻璃盖 60 嵌合在壳体 10 的承受座 100 上。这时，如图 16 的箭头所示，由弹性的塑料密封圈 64 压接在下片 62 的外周面上，所以下片 62 的外周面上受到朝向下片 62 的中心部的压缩应力，下片 62 的中心部由于压曲而向上突出，发生变形。

15 另一方面，这样的压缩应力不作用在上片 61 上。因此，在上片 61 和下片 62 之间、即在粘接剂层 63 的内部、以及在粘接剂层 63 和上片 61 或下片 62 的界面上产生应力。这时，如果粘接剂层 63 的粘接强度弱，则特别是在重叠玻璃盖 60 的外周附近，在粘接剂层 63 中很容易产生层内剥离或界面剥离。

另外，即使未达到这样的剥离，但在图 16 所示的压缩应力作用的状态下，例如在高温、高湿的环境或伴随温度急剧变化的环境中长时间地处于使粘接力下降的条件下，也会产生剥离。

20 在该试验中，如图 15 所示，通过塑料密封圈 64 将上述 7 种重叠玻璃盖 60 嵌合在壳体 10 的承受座 100 上，在下述的环境中，用 20 倍的显微镜确认了在粘接剂层 63 中是否产生剥离。

首先，将各手表壳体浸渍在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的热水中持续 24 小时或 100 小时后，确认了粘接剂层的剥离状况。

25 其次，将各手表壳体置于 $40\ ^\circ\text{C}$ 、90%的 RH 环境下，持续 24 小时、50 小时、100 小时及 500 小时后，确认了粘接剂层的剥离状况。

其次，将各手表壳体置于 $-20\ ^\circ\text{C}$ 下 2 小时、 $60\ ^\circ\text{C}$ 下 2 小时，反复进行 3 次、10 次及 30 次这样的循环，然后，确认了粘接剂层的剥离状况。

将以上结果示于表 7。表 7 中，用 O 号表示完全没有粘接剂层的剥离情况，用 X 号表示产生了粘接剂层的剥离情况。

表 7

确认内容		实施例				现有例
试验项目\粘接剂 No.		1	2	3	4	
60 ℃ 的 热水浸渍	24 小时	○	○	○	○	×
	100 小时	○	○	○	○	×
40 ℃ × 90 % RH 环境下	24 小时	○	○	○	○	○
	50 小时	○	○	○	○	×
	100 小时	○	○	○	○	×
	500 小时	○	○	○	○	×
-20~+60 ℃ 的热循环	3 循环	○	○	○	○	○
	10 循环	○	○	○	○	×
	30 循环	○	○	○	○	×

如表 7 所示，确认了使用了 No.1、2、3、4 的粘接剂的本发明的实施例都有很大的粘接强度，即使在极其恶劣的环境下，也能长时间地维持不剥离的良好的粘接状态。

5 与此相反，使用了现有例的粘接剂的手表，粘接强度低，缺乏耐久性。

其次，除了使用了由硼硅酸玻璃构成的圆形玻璃片（厚 0.8mm，直径 29mm，维卡硬度 Hv=700）作为上片 61 以外，制造了与上述相同的重叠玻璃盖 60，进行同样的实验。将其结果示于表 8。

表 8

确认内容		实施例				现有例
试验项目\粘接剂 No.		1	2	3	4	
60 ℃ 的 热水浸渍	24 小时	○	○	○	○	×
	100 小时	○	○	○	○	×
40 ℃ × 90 % RH 环境下	24 小时	○	○	○	○	○
	50 小时	○	○	○	○	×
	100 小时	○	○	○	○	×
	500 小时	○	○	○	○	×
-20~+60 ℃ 的热循环	3 循环	○	○	○	○	○
	10 循环	○	○	○	○	×
	30 循环	○	○	○	○	×

如表 8 所示，确认了使用了 No.1、2、3、4 的粘接剂的本发明的实施例都有很大的粘接强度，即使在极其恶劣的环境下，也能长时间地维持不剥离的良好的粘接状态。

与此相反，使用了现有例的粘接剂的手表，粘接强度低，缺乏耐久性。

5 图 17 示出了表示下述各种情况下的玻璃粘接强度的耐久性的曲线，即将作为通常的紫外线固化性树脂粘接剂而使用スリ-ボンド公司制的商品名为 TV3013B 的粘接剂将玻璃盖粘接在手表壳体上的情况作为 A，将上述表 3 中的现有例作为 B，将使用表 1 中的粘接剂 No.1~4 将玻璃盖粘接在手表壳体上时的平均值作为 C。该曲线表示将手表壳体浸渍在 40℃ 的热水中时伴随浸渍
10 时间的推移玻璃粘接强度的变化。

可知，与使用通常的粘接剂的 A 相比，现有例 B 虽然能抑制粘接强度的下降，但本实施例 C 与现有例 B 相比，其初期的玻璃粘接强度高，而且即使浸渍热水其粘接强度也几乎不下降，耐久性特别好。可以认为这主要是因为本实施例 C 中使用的粘接剂具有高耐水性的结果。

15 图 18 表示将紫外线再照射到上述本实施例 C 和上述现有例 B 上时玻璃粘接强度相对于照射时间的变化的曲线。一般来说，固化性粘接剂在制造过程中几乎被完全聚合固化，但如果以后通过曝露在光的照射下进一步聚合而提高硬度的话，则粘接剂层会变脆，耐冲击性下降。

20 可知在现有例 B 的情况下，粘接剂的硬度慢慢变高，粘接力提高。其结果，在经过了 200 小时左右的紫外线照射的时刻（图 18 中用箭头表示的时刻），如果从 1 米高处落到青冈栎木板上，则在粘接剂层中出现了裂缝。

与此相反，在实施例 C 的情况下，粘接剂的硬度几乎都不变化，粘接剂层保持着柔软性（挠性）。因此，虽然进行了与上述同样的耐冲击试验，但粘接剂层中未产生龟裂或剥离等缺陷。因此，在本发明中可以确认在实际的
25 使用环境下，极少发生粘接剂的变质、劣化、特性变化，能长时间地维持良好的防水性。

如上所述，在本发明中，对于长时间地浸渍于水中及在高压水中浸渍具有很高的防水性，而且硬度变化小，能实现耐候性高的粘接固定结构。特别是在应用于防水手表的情况下，在高压下也具有很高的防水性，即使长时间
30 地浸渍在热水中也没有问题，耐冲击性也不会下降，所以能获得可靠性极高的手表。

另外，上述各实施方案都能适用于手表的部件之间的粘接固定，但不限

于手表，能用于必须防水的各种粘接部分，这是清楚的，另外，即使是不需要防水性的粘接部位，其粘接强度也高，另外，由于耐久性、耐冲击性、耐热性等良好，所以能应用于广泛的领域。

5 如上所述，如果采用本发明，则由于耐水性、耐候性好，粘接后能形成硬度上升或挠性下降少的粘接剂层，所以能实现防水效果高、耐久性好的粘接固定结构。

另外，在粘接剂中通过使异冰片基（甲基）丙烯酸酯、硅烷偶合剂等各成分的配合比例处于更适当的范围，能实现具有耐热性、粘接性、耐水性、柔软性更好的粘接剂层的粘接固定结构。

10 另外，在应用于玻璃材料的粘接、特别是同一种或不同种玻璃材料之间的结合的情况下，能实现采用单一的玻璃材料不能达到的效果，例如能提高在复杂的形状、微细的结构的内部夹着显示层或其它中间层的装饰效果等。

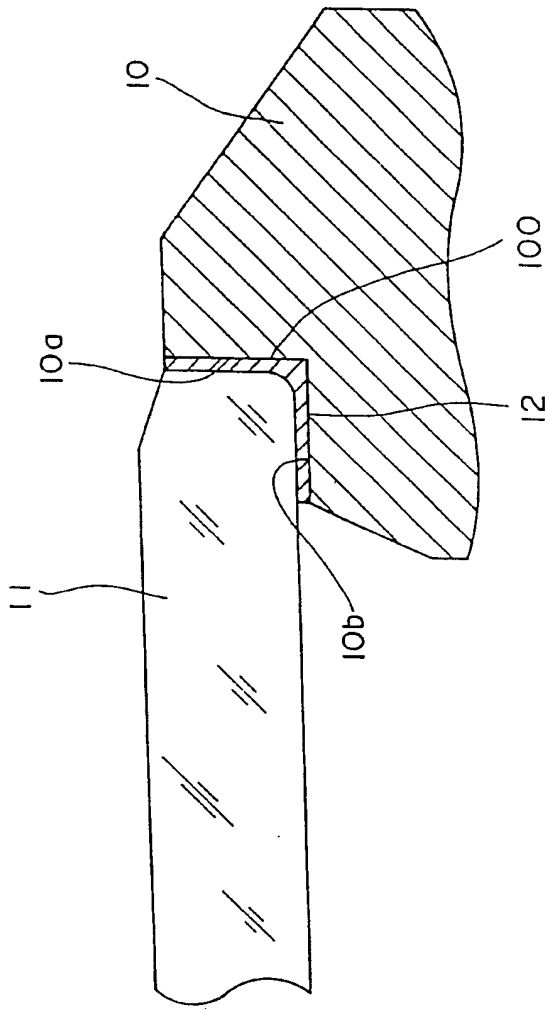


图 1

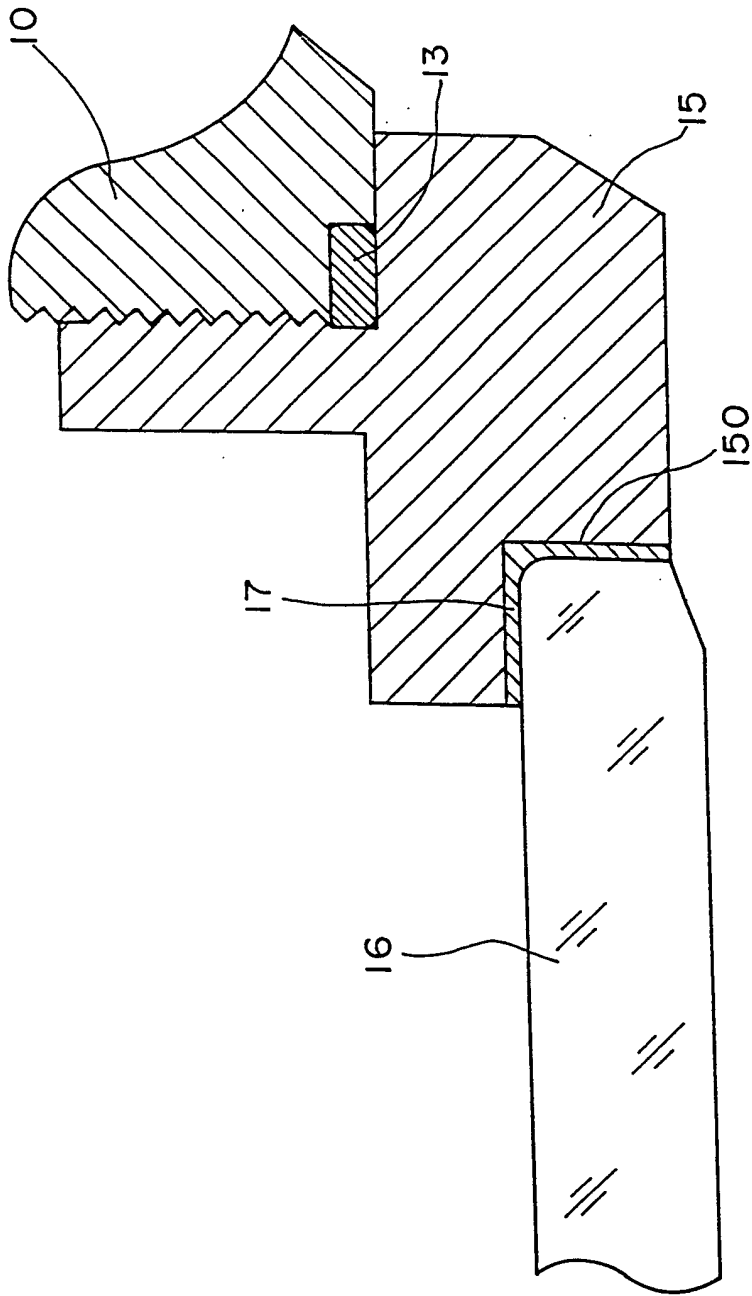


图 2

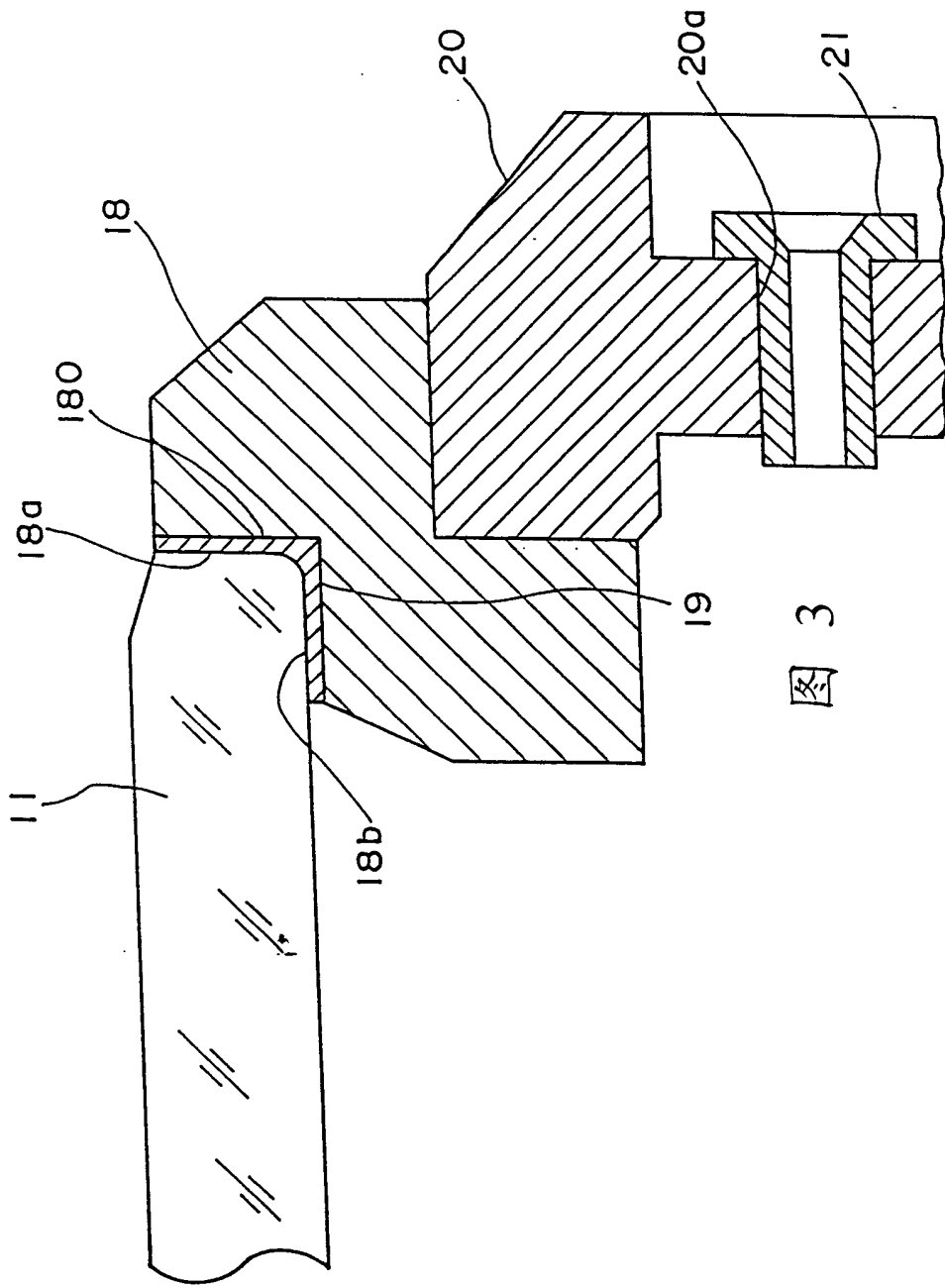


图 3

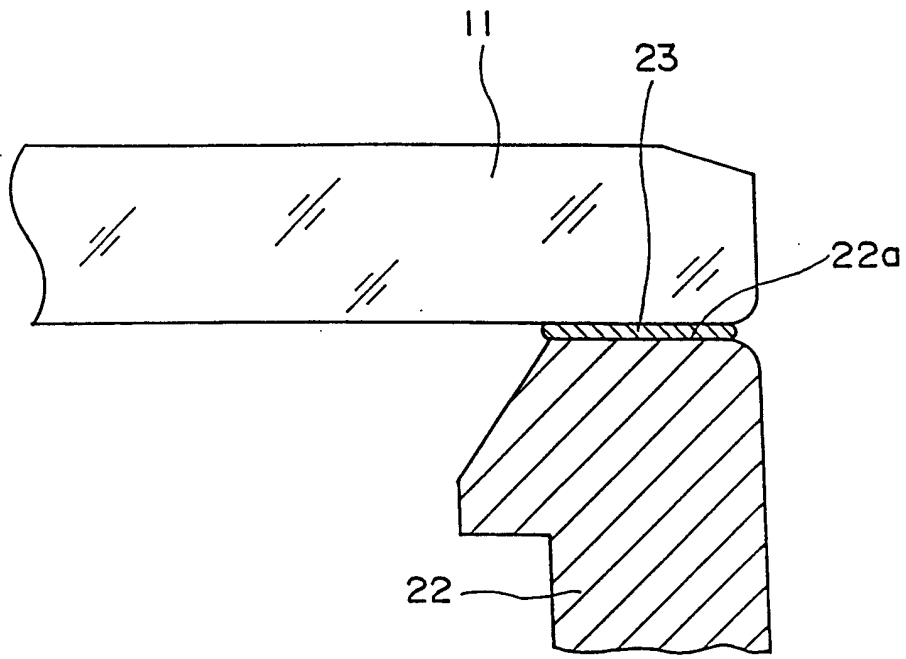


图 4

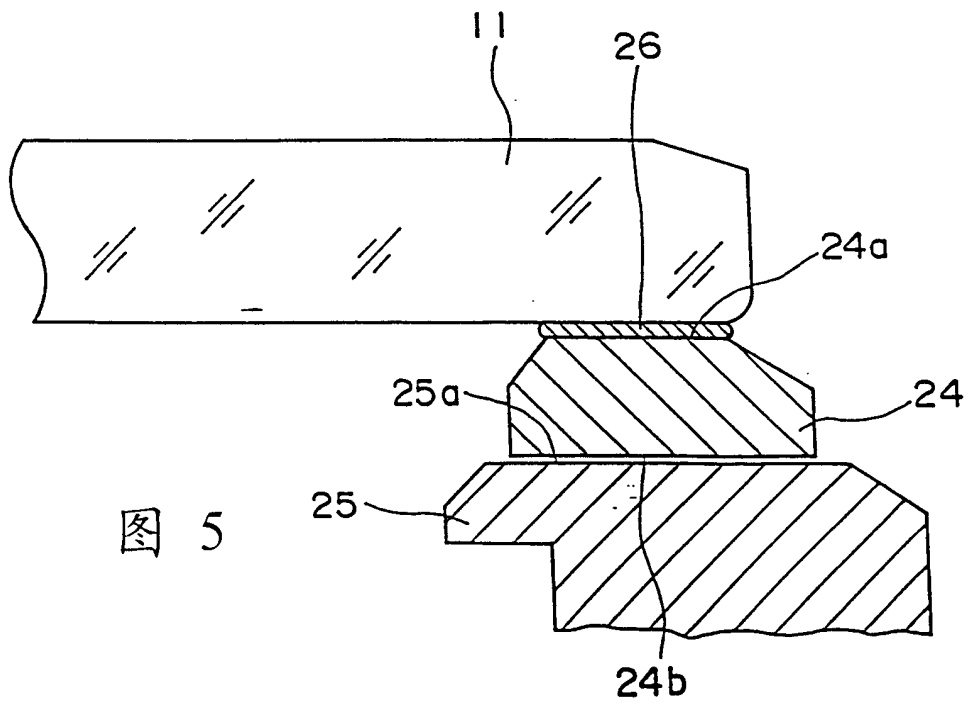
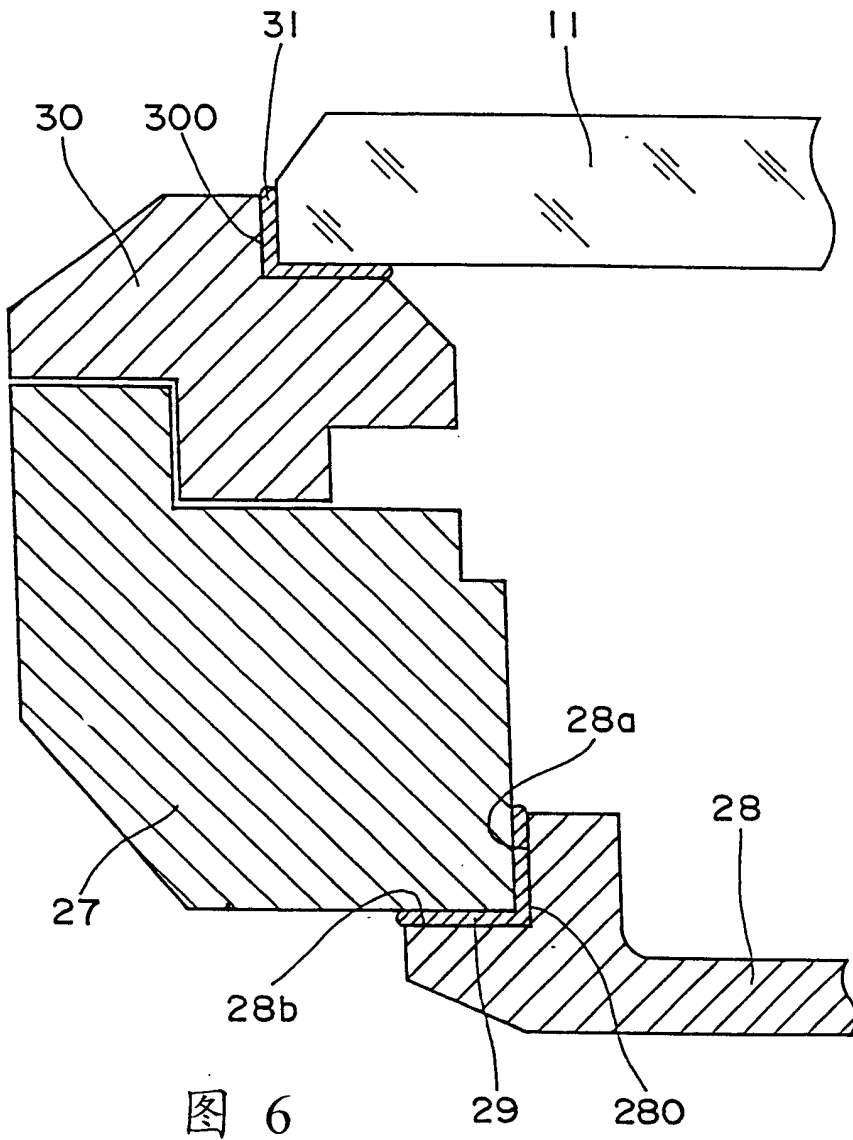


图 5



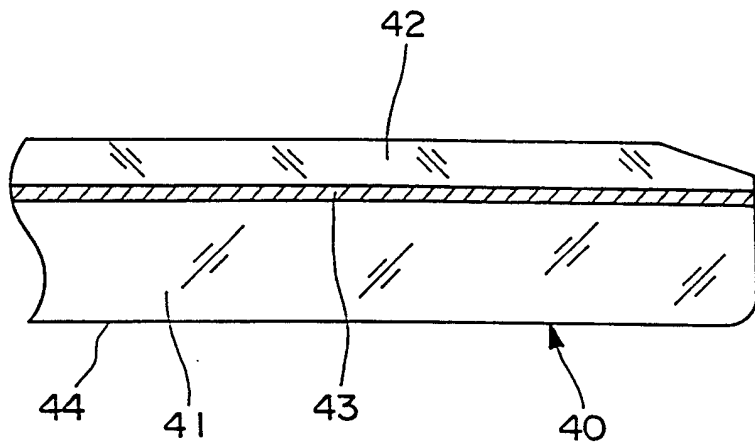


图 7

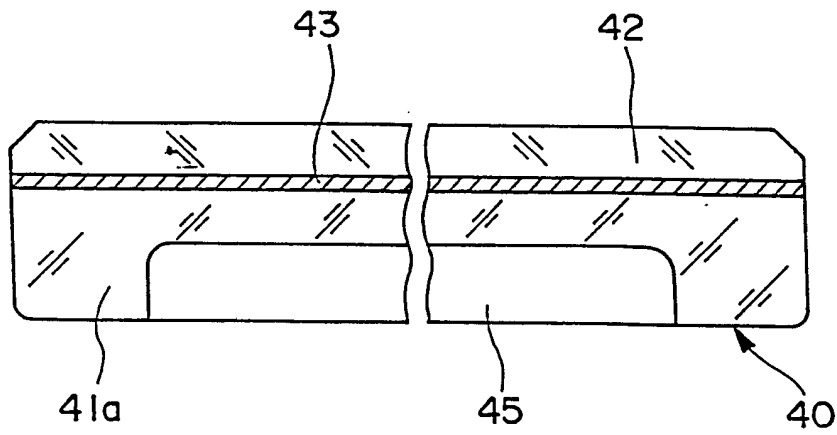


图 8

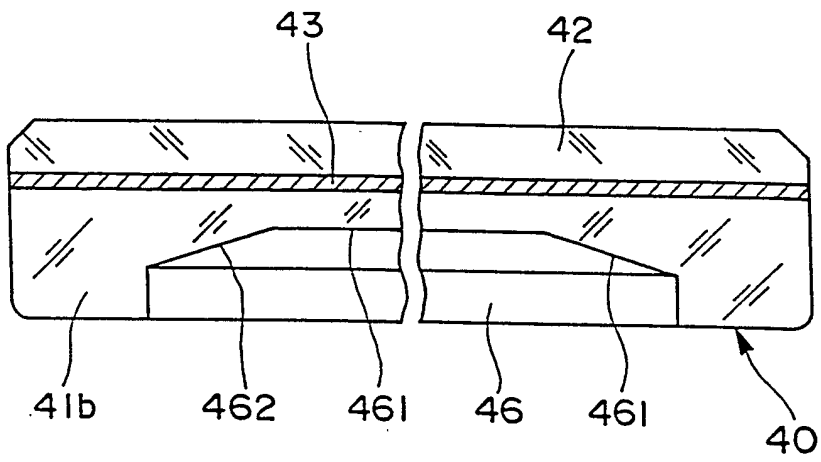


图 9

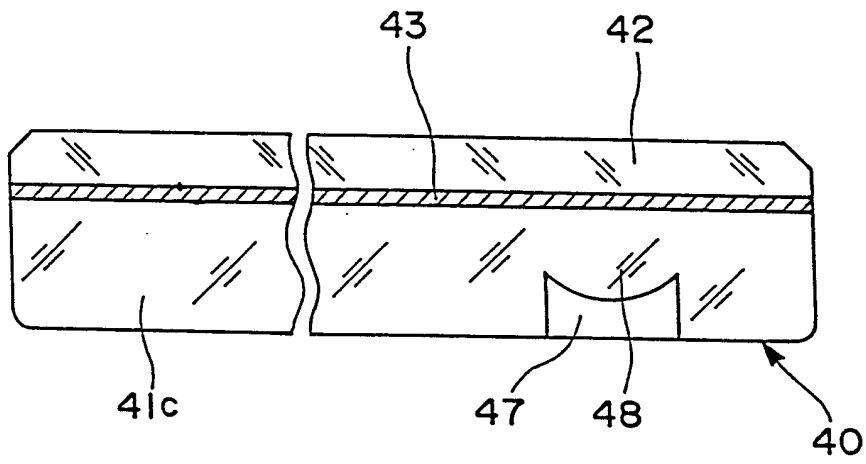


图 10

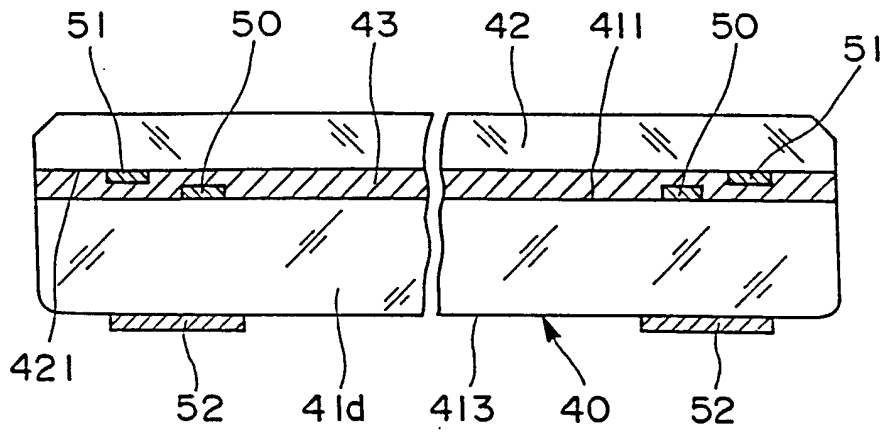


图 11

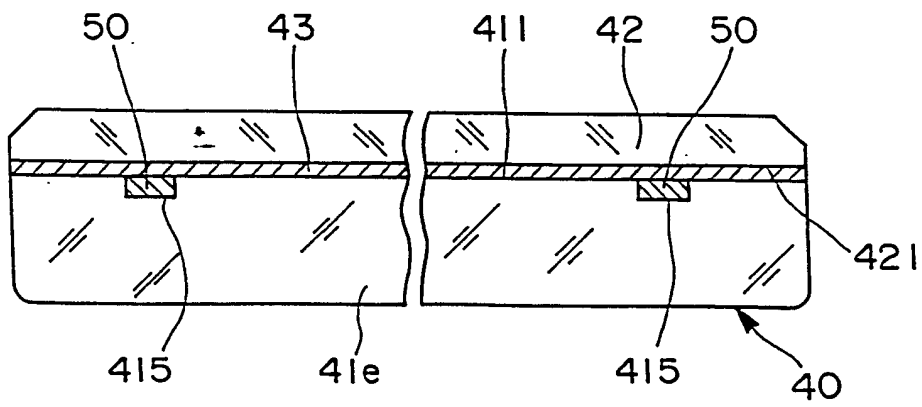


图 12

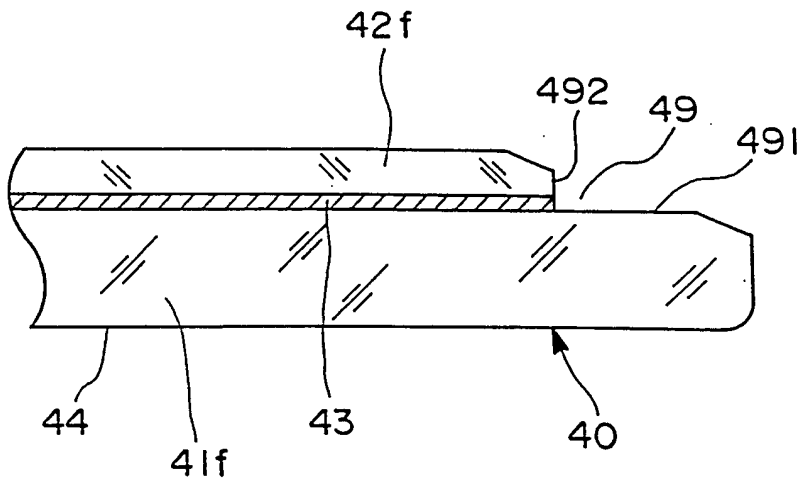


图 13

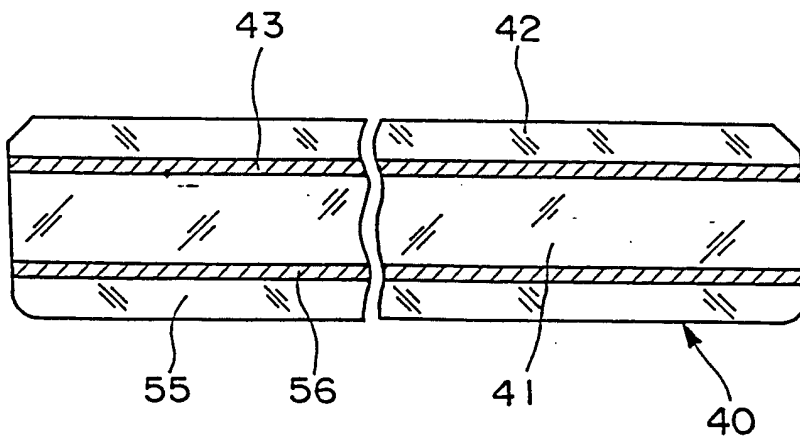


图 14

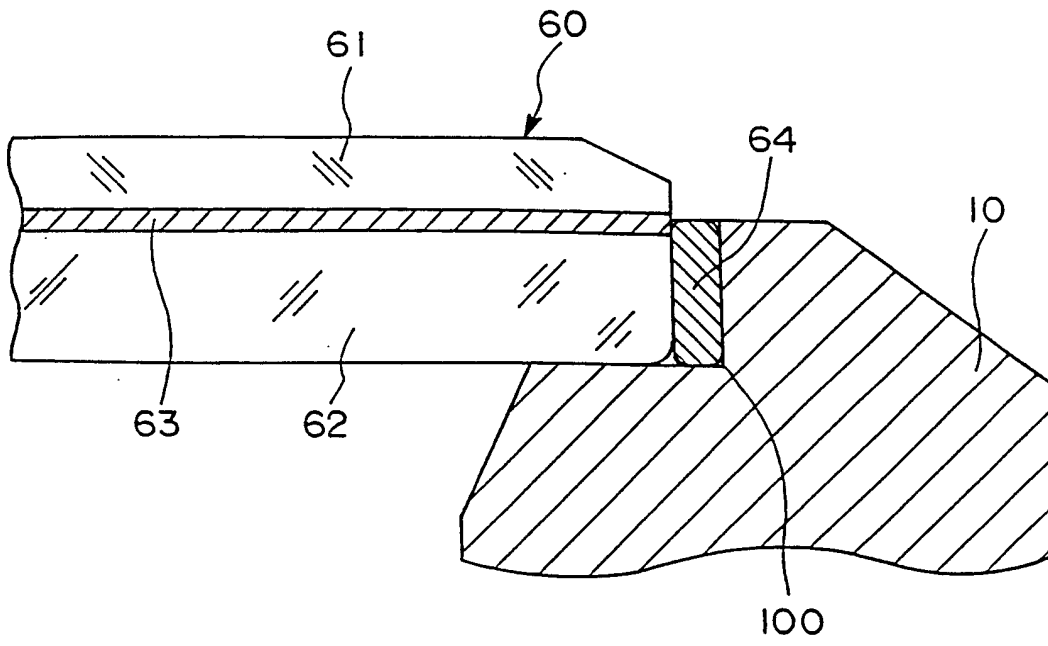


图 15

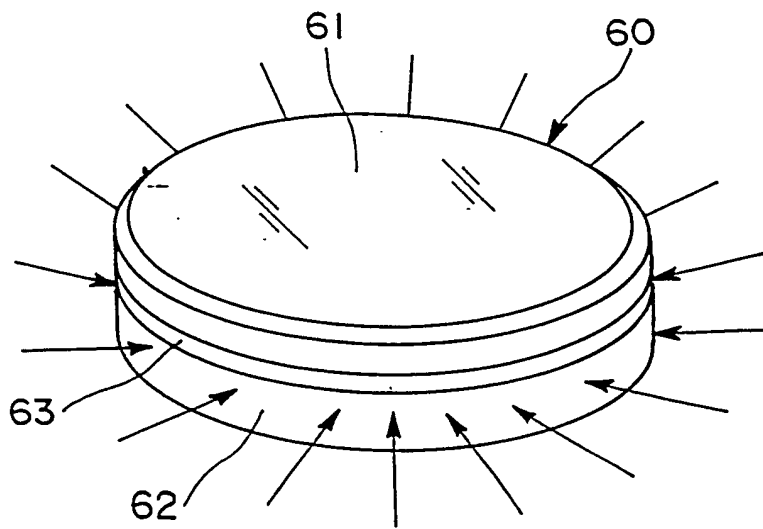
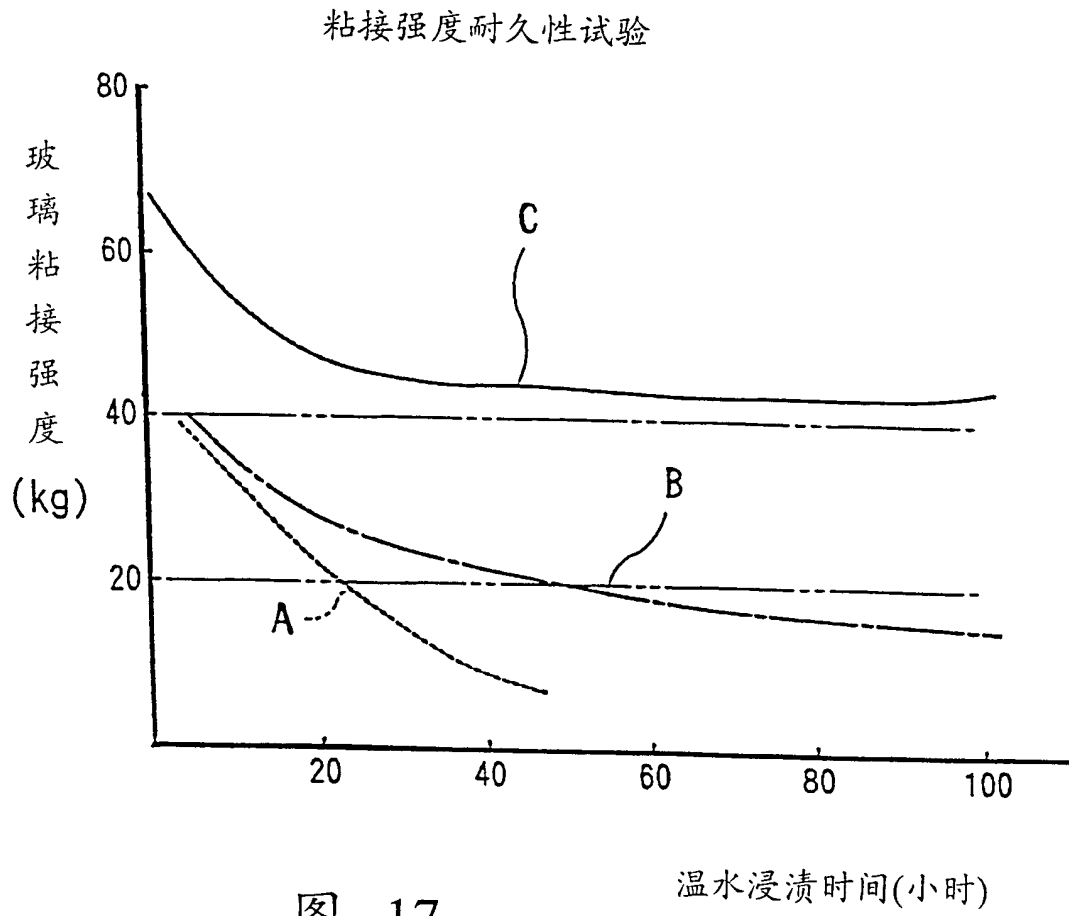


图 16



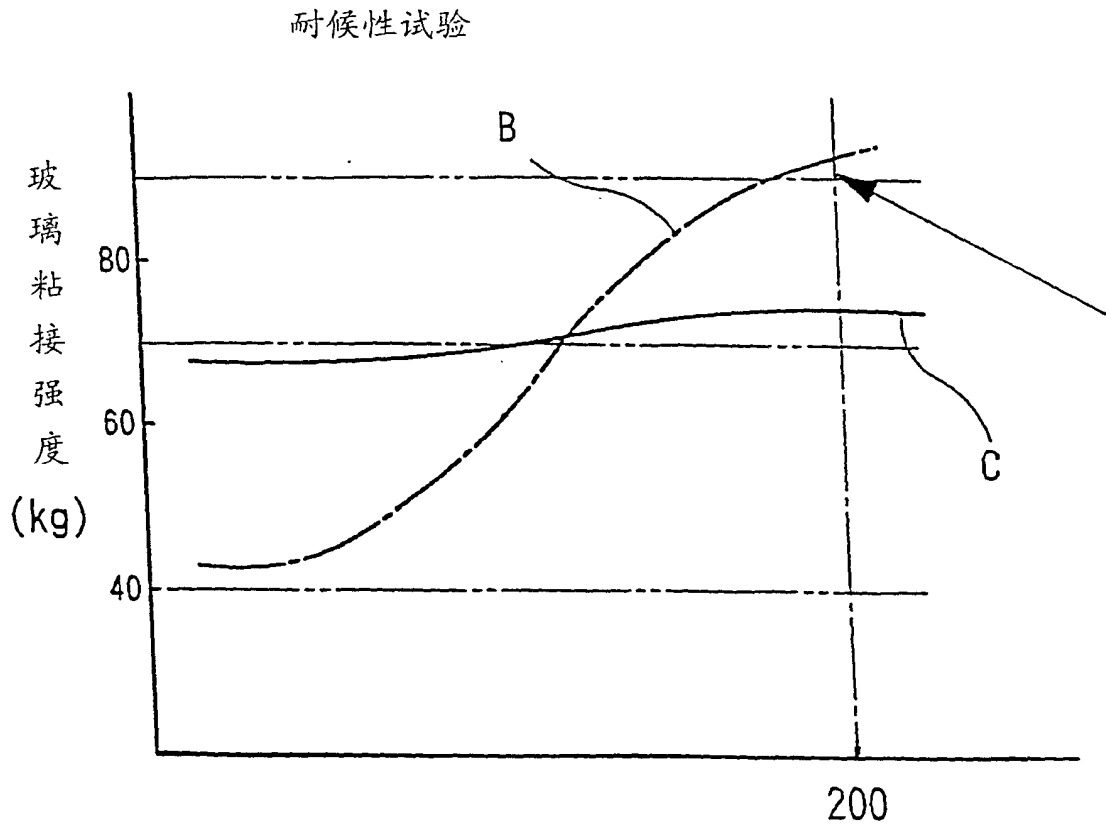


图 18

紫外线照射时间(小时)