(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
2006 年10 月26 日 (26.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/112311 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 7/02 (2006.01) *C09J 201/00* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307711

(22) 国際出願日: 2006 年4 月12 日 (12.04.2006)

(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2005-115334 2005 年4 月13 日 (13.04.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内２－５－２ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲永 誠 (INENAGA, Makoto) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町５番８号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 竹内 三郎, 外(TAKEUCHI, Saburo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門２丁目６番４号 虎ノ門１１森ビル２Ｆ 竹内国際特許事務所内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

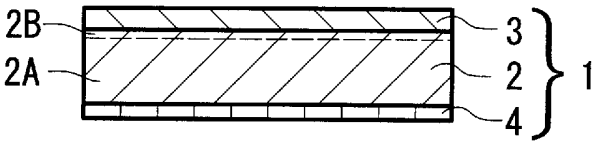
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** DOUBLE SIDED ADHESIVE SHEET AND PANEL LAMINATE

(54) 発明の名称: 両面接着シート及びパネル積層体



(57) **Abstract:** For attaining laminating without bubble retention of heterogeneous materials, such as synthetic resin plates and glass plates, there is provided double sided adhesive sheet (1) produced by forming ultraviolet-crosslinked adhesive layer (3) on one side of sheet (2) having inorganic oxide film layer (2B) and forming heating or moisture- crosslinked adhesive layer (4) on the other side thereof. Glass plate (6) is stuck to the adhesive layer (3) of the sheet, and synthetic resin plate (7) is stuck to the adhesive layer (4) of the sheet, thereby obtaining panel laminate (5).

(57) 要約: 合成樹脂板、ガラス板などの異種材料を気泡残留させることなく貼り合わせることができるようにするため、無機酸化物膜層（２Ｂ）を備えたシート（２）の一面側に紫外線で架橋した接着剤層（３）を形成し、他面側に加熱又は湿気で架橋した接着剤層（４）を形成するようにして両面接着シート（１）を形成し、これを用いて、前記接着剤層（３）にガラス板（６）を貼着し、前記接着剤層（４）に合成樹脂板（７）を貼着してパネル積層体（５）を形成した。

WO 2006/112311 A1

明 細 書

両面接着シート及びパネル積層体

技術分野

[0001] 本発明は、自動車、鉄道車両、船舶、建築、機械装置等の窓、或いは平面型画像装置の表示パネルなどにおいて接着乃至粘着に用いる両面接着シート及びそれを用いたパネル積層体に関する。

背景技術

[0002] ガラス板、合成樹脂板などの異種材料を貼り合わせて、防犯・安全用合わせガラス、ディスプレイ用保護パネル、ディスプレイ用光学フィルターなどが作製されている。

[0003] しかし、異種材料では線膨張係数が異なることから、オートクレーブを用いて高温・高圧条件下で貼り合わせる際、反り・剥離・割れなどの問題が生じていた。

[0004] そこで近年、粘着剤或いは接着剤を用いて異種材料を積層する方法が広まっている。この際、硬い粘着剤或いは接着剤を用いた場合は、強い接着力を満足するが、硬くて耐衝撃性がなく、また、凹凸への馴染みが悪く、気泡が残留して視認性が低下するなどの欠点を有していた。他方、柔軟な粘着剤或いは接着剤を用いた場合は、凹凸に馴染み、耐衝撃性も得ることができるが、端面がベタつき、アウトガスの発生する被着体に貼った際、界面にアウトガスによる気泡ができやすくなるなどの欠点を有していた。(一般的にアウトガスとは、合成樹脂板中に存在する水分が、例えば高温下で使用された場合に合成樹脂板から外へ放出されるガスである。)

[0005] これらの欠点を解消すべく、本発明者らは、粘弾性特性の異なる接着層を積層した中間膜粘着シート(両面接着シート)を開発し、これを用いて合わせガラスを作製した(下記、特許文献1参照)。

[0006] 特許文献1:特開2001－234129号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者は、上記中間膜粘着シートにさらに改良を加え、従来よりもよく凹凸に馴染み、界面の気泡残留を防止できる両面接着シートを開発すると共に、合成樹脂板

、ガラス板などの異種材料を室温で気泡を残留させることなく貼り合わせることができる両面接着シートを提供せんとする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の両面接着シートは、無機酸化物膜層を備えたシートのいずれか一面側に、紫外線で架橋した接着剤層を備え、前記一面側とは反対側の他面側に、加熱又は湿気で硬化(架橋)した接着剤層を備えてなる構成を有することを特徴とするものである。

[0009] 紫外線で架橋した接着剤層は、厚さ100μm～2000μmに形成され、加熱又は湿気で硬化(架橋)した接着剤層は、厚さ10μm～50μmに形成されるのがよい。

なお、本発明における「接着剤」は、感圧接着剤や粘着剤なども包含する意である。

[0010] 前記一面側に形成した接着剤層は、ガラス転移温度(Tg)が－20℃以下で、かつ保持力(JIS Z0237)が2mm～12mmのズレ長さである接着剤から形成し、前記他面側に形成した接着剤層は、ガラス転移温度(Tg)が－20℃以上10℃以下で、かつ保持力(JIS Z0237)が0mm～0．5mmのズレ長さである接着剤から形成するのが好適である。

[0011] 本発明の両面接着シートは、無機酸化物膜層を備えたシートの一面側に、紫外線で架橋した柔らかい接着剤層を備えるため、この接着剤層で線膨張係数差を吸収することができ耐衝撃性を有するものとなる。また、他面側に、湿気又は加熱で硬化(架橋)した硬い接着剤層を備えるため、例えば被着体である合成樹脂板等から発生したアウトガスによる気泡の残留を防止することができる。

[0012] なお、前記特許文献1(特開2001－234129号公報)において、イオン架橋した接着剤から接着剤層を形成していたため、水蒸気バリア層を透過して僅かな水分が浸入しただけで接着力が低下する課題があったが、本発明では高湿環境下でも接着力が低下しにくいものである。

[0013] よって、上記紫外線で架橋した接着剤層はガラス板を貼着するのに適し、上記加熱又は湿気で硬化(架橋)した接着剤層は合成樹脂板を貼着するのに適しているから、上記紫外線で架橋した接着剤層にガラス板を貼着し、上記加熱又は湿気で架橋し

た接着剤層に合成樹脂板を貼着してパネル積層体を形成することができ、例えば防犯・安全用合わせガラスや、ディスプレイ用保護パネル、ディスプレイ用光学フィルターなどを形成することができ、特に液晶表示のパネルを構成するのに適している。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の両面接着シートの一例を模式的に示した断面図である。

[図2]本発明のパネル積層体の一例を模式的に示した断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 次に、実施形態に基づいて本発明を説明する。

但し、以下に説明する実施形態は本発明の実施形態の一例であって、本発明の範囲が以下の実施形態に制限されるものではない。

[0016] なお、一般的に「シート」とは、JISにおける定義上、薄く、その厚さが長さと幅のわりには小さく平らな製品をいい、一般的に「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形で供給されるものをいう(日本工業規格JISK6900)。しかし、シートとフィルムの境界は定かでなく、本発明において文言上両者を区別する必要がないので、本発明においては、「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとし、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとする。

[0017] また、本明細書において、「X～Y」(X, Yは任意の数字)と記載した場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意であり、「好ましくはXより大きく、Yより小さい」の意を包含するものである。

[0018] (両面接着シート1)

本実施形態の両面接着シート1は、図1に示すように、無機酸化物膜層2Bを形成したシート2の一面側に、紫外線で架橋した接着剤層3を形成し、他面側に、加熱又は湿気で硬化(架橋)した接着剤層4を形成した構成を備えたものである。

[0019] (シート2)

無機酸化物膜層2Bを形成したシート2は、シート基材2Aの片面又は両面に無機酸化物膜層2Bを形成して高いガスバリヤー性と水蒸気バリヤー性を有するものであり、被着体、例えば合成樹脂板から発生したアウトガスをこの無機酸化物膜層2Bで

遮断することができる。

[0020] 具体的には、JIS K7126B法(23℃、70%)で測定した酸素透過率(cc/m^2, 24hr)が50以下、特に10以下であり、かつ、JIS K7129A法(40℃、90%)で測定した水蒸気透過率(g/m^2, 24hr)が20以下、特に5以下であるものが好ましい。

[0021] なお、JIS K 7126B法は、差圧法による酸素透過率の測定試験であるから、ASTMで言えばD-1434が規定する方法に相当する。また、JIS K7129A法は、ASTMで言えばF-1249が規定する方法に相当する。

[0022] シート基材2Aとしては、ポリエステル系、(メタ)アクリル系、ポリビニルブチラール(PVB)系、エチレン・ビニル・アセテート(EVA)系、ポリプロピレン(PP)系、ポリカーボネート系、ポリアミド系など、透明性、視認性等を阻害しないものを用いることができる。中でも、剛性、耐熱性を備えた二軸延伸ポリエステル系シートなどが好適である。

[0023] 基材2Aの厚さは、特に限定するものではないが、5μm～500μmであるのが好ましく、中でも下限は20μm以上であるのが特に好ましく、また、上限は200μm以下であるのが特に好ましい。

[0024] 無機酸化物膜層2Bは透明であることが好ましく、例えば、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、インジウム錫酸化物(ITO)、酸化錫(SnO_2)、アンチモン錫酸化物(ATO)のいずれか或いはこれらのうち2種以上の組合せからなる混合物を主材として形成することができる。なかでも、酸化亜鉛(ZnO)を主材として形成すれば赤外線を吸収性を有し、又、インジウム錫酸化物(ITO)を主材として形成すれば導電性と電磁波シールド性とを有するので、特に好ましい。

[0025] 無機酸化物膜層2Bの厚さは、特に限定するものではないが、10nm～500nmであるのが好ましく、中でも下限は20nm以上であるのが特に好ましく、上限は100nm以下であるのが特に好ましい。

[0026] 無機酸化物膜層2Bの形成方法は、特に限定するものではないが、真空蒸着法、物理蒸着(PVD)法、化学蒸着(CVD)法、スパッタリング法、ゾル-ゲル法などで形成することができる。

[0027] 無機酸化物膜層2Bは、基材の片面又は両面に形成することができ、表裏に異なる種々の無機酸化物膜層を形成することもできる。

[0028] (接着剤層3)

紫外線で架橋した接着剤層3は、被着体表面の凹凸に馴染みながら変形し、低温環境下で柔軟性を維持し、高温環境下で流れない特性を持つ層として形成することができる。

[0029] 被着体表面の凹凸に馴染ませ、気泡を残留させることなく貼着するために、接着剤層3の厚さは厚く形成するのが好ましく、具体的には100μm～2000μmであるのが好ましく、中でも下限は300μm以上であるのが特に好ましく、上限は1000μm以下であるのが特に好ましい。

[0030] 低温環境下で柔軟性を維持するために、本層3で用いる接着剤のガラス転移温度(Tg)は、－20℃以下、特に－40℃以下であるのが好ましい。

[0031] なお、本発明でいうガラス転移温度は、動的粘弾性測定法で測定したTanδの極大値を代用したものであり、粘弾性測定装置(例えば、ダイナミックアナライザーRDA II;レオメトリックス社製)を用いて測定し、パラレルプレート25mmφ、歪み2%、周波数1Hzで測定したときのTanδの極大値を示す温度を読み取ったものである。

[0032] 高温環境下で流れないために、本層3で用いる接着剤の保持力は、2mm～12mmであるズレ長さを有しているものが好ましく、中でも下限は4mm以上、上限は8mm以下であるズレ長さを有しているものが特に好ましい。

[0033] 本発明でいう保持力は、せん断方向に荷重を加えて厚さ方向にズレ応力を接着剤に発生させ、荷重により落下する時間又は一定時間内のズレ長さにより表すことができる。例えば、ズレが大きければ保持力は小さく、ズレが小さければ保持力は大きい。

[0034] 本発明では、保持力測定は、JIS Z0237で規定するSUS板を用い、面積20mm×20mmで接着させ、40℃×80%で一晩調湿し、40℃×80%の環境下で500gfの荷重を2時間かけ、ズレ長さ或いは落下した時間を計測することにより行った。

[0035] また、本層3で用いる接着剤は、測定温度20℃、周波数1Hzでの貯蔵弾性率G'(1Hz)が5×10^{3}～5×10^{5} Pa、特に1×10^{4}～1×10^{5} Paであって、且つ、基準温度20℃、周波数10^{-7}Hzでの貯蔵弾性率G'(10^{-7}Hz)が5×10^{1}～5×10^{3} Pa、特に5×10^{2}～5×10^{3}Paであるものが好ましい。

[0036] ここでの粘弾性特性は、例えばレオメトリックス社製の粘弾性測定装置ダイナミック

アナライザーRDAIIを用いて、温度:20～150℃、角振動数:ω＝0．005～500rad／sec、パラレルプレート:25mmφ、歪み量:3%RADIIの条件で、20℃を基準温度として温度－時間換算のマスターカーブを作成し、それぞれ貯蔵弾性率G'を読み取ることにより測定することができる。

[0037] 本層3の接着剤としては、シロップタイプ又はホットメルトタイプのアクリル系接着剤を紫外線で架橋したものなどを用いることができる。紫外線架橋型の接着剤は、熱硬化型接着剤や湿気硬化型接着剤に比べて低温環境下で柔軟性を維持するため、被着体表面の凹凸に馴染みながら変形して凹凸を充填するのに適している。

[0038] 本層3の接着剤の組成としては、紫外線架橋剤と光開始剤を含有すれば、公知の紫外線架橋型接着剤の組成を採用することができる。この際、上記特性を満足するためには、例えば、官能基の数がそれほど多くなく、架橋モノマーの分子量が比較的大きくて架橋点間分子量が比較的大きいものが好ましい。具体的には、例えば2～6、特に2～4の官能基を有する化合物を架橋剤として用い、主剤とする架橋モノマーの分子量が10万～100万、特に10万～50万程度のものを用いるのが好ましい。

[0039] (接着剤層4)

加熱又は湿気により架橋した接着剤層4は、被着体を強固に貼着でき、硬く、保持力の高い層として形成することができ、被着体、例えば合成樹脂板から発生したアウトガスをこの接着剤層4でも遮断し、気泡が残留しないようにすることができる。

[0040] 被着体を強固に貼着するために、接着剤層4の厚さは薄く形成するのが好ましく、具体的には10μm～50μmであるのが好ましく、中でも下限は15μm以上であるのが好ましく、上限は25μm以下とするのが好ましい。

[0041] 本層4に用いる接着剤のガラス転移温度(Tg)は、－20℃～10℃であるのが好ましく、中でも下限は－10℃以上であるのが好ましく、上限は0℃以下であるのが好ましい。

[0042] 本層4に用いる接着剤の保持力は、0．5mm以下であるのが好ましく、0mmであるのが特に好ましい。

[0043] 本層4の接着剤は、180℃の粘弾性が1×10^{5}Pa～1×10^{6}Pa、特に2×10^{5}Pa～5×10^{5}Paである透明樹脂からなる接着剤を用いるのが好ましい。

[0044] この範囲を満たす接着剤であれば、被着体としての合成樹脂板から発生するアウトガスの発泡力に勝る弾性を備えることになり、被着体と本層4との界面での発泡、剥離、浮き、さらには気泡の残留などを抑制することができる。

[0045] 本層4の接着剤としては、加熱により架橋して硬化する接着剤としては、例えばフェノール系接着剤を挙げることができる。

[0046] 他方、湿気により架橋して硬化する接着剤、すなわち空気中の湿気と反応硬化する接着剤としては、例えば比較的高分子量の溶剤系タイプアクリル接着剤をイソシアネート架橋或いはエポキシ架橋させたものなどを挙げることができる。なお、イソシアネート架橋剤は、加熱でも湿気でも硬化(架橋)する。

[0047] 製造工程における両者を比較すると、加熱により架橋(硬化)する接着剤は、接着剤を塗布した後、連続する工程中で加熱硬化するのに適しており、他方、湿気により架橋(硬化)する接着剤は、ある程度硬化させてから別工程におき、空気中の水分などの湿気により架橋(硬化)させるのに適している。

[0048] 前述のようにイオン架橋による接着剤は、水蒸気バリア層を透過して僅かな水分が浸入しただけで接着力が低下するため、イオン架橋による接着剤を避けることが重要である。

[0049] 本層4の接着剤における上記特性を満足するためには、例えば、官能基の数が比較的多く、架橋モノマーの分子量がそれ程大きくなく架橋点間分子量が比較的小さいものを使用するのが好ましい。具体的には、例えば3以上、特に5以上、中でも7以上の官能基を有する化合物を架橋剤として用い、主剤とする架橋モノマーの分子量が50万～200万、特に60万～200万、中でも特に100万～200万程度のものを用いるのが好ましい。但し、加熱或いは湿気により架橋して硬化する接着剤においては、例えば3官能基を有する架橋剤であっても、反応が進むに連れてもっと多官能基を有するようにふるまうため、3官能基を有する架橋剤と言っても、実質的には5官能基或いはそれ以上の多官能基を有する架橋剤と言うことができる。

[0050] (製造方法)

両面接着シート1の製造方法は、特に限定するものではなく、例えば上記接着剤をホットメルトコーターなどを用いて離型フィルムに塗布し、シート2に密着積層する方

法などがある。

[0051] また、シート2の無機酸化物膜層2Bを基材2Aの片面側にのみ形成した場合、どちら側に紫外線で架橋した接着剤層3を形成するようにしてもよい。

[0052] (用途)

本発明の両面接着シート1は、例えば、以下の用途に使用することができる。

1) 防犯性、安全性、防災の要求される住宅建材用窓、車両・鉄道・船舶・航空機用窓、金融機関の窓、ヘルメット風防、ゴーグル、貴金属や美術品のショーケースなどの合わせガラスの粘着性中間膜。

2) 耐衝撃性、視認性が要求される平面型画像装置(プロジェクタースクリーン、液晶表示、プラズマディスプレイ(PDP)表示、EL表示、SED表示等)の表示パネルや保護パネル、タッチパネル、光学フィルタ、太陽電池パネル、センサー、ゲージ、メーター類の充填材用粘着性中間膜。

3) 防音性、吸音性、制振性の要求される防音壁・ハードディスク筐体・精密機器等の緩衝材用粘着性中間膜。

[0053] 両面接着シート1の一つの用途としてのパネル積層体5は、図2に示すように、両面接着シート1の一面側、つまり紫外線で架橋した接着剤層3にガラス板6を貼着し、両面接着シート1の他面側、つまり加熱又は湿気で架橋した接着剤層4に合成樹脂板7を貼着して形成することができ、例えば、液晶表示のパネルとして使用することができる。

[0054] パネル積層体5の製造方法は、特に限定するものではないが、室温で密着一体化させた後、70℃×1MPa×15分でオートクレーブ処理する方法などがある。

実施例

[0055] 以下、実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0056] (実施例1)

無機酸化物膜層を形成したシートとして、厚さ25μmの二軸延伸ポリエステル(PET)シートの片面にアルミナ(Al_2O_3)を蒸着したシート(商品名ファインバリヤーAT;麗光社製)を用いた。

[0057] 一面側に形成する層の接着剤として、以下の紫外線で架橋した接着剤を用いた。

n－ブチルアクリレート78．4重量部、2－エチルヘキシルアクリレート19．6重量部、アクリル酸2．0重量部からなるアクリルモノマーを、酢酸エチル溶剤中で重合開始剤AIBN（ナカライテスク社1級試薬）を用いてランダム共重合させてポリマー溶液を調製し、この溶液から酢酸エチルを脱溶剤して固形のアクリル酸エステル重合体ポリマーを得た。このポリマーは、GPCで測定した重量平均分子量（MW）は2．27×10^6、重量平均分子量／数平均分子量（MW／MN）は3．6であり、B型粘度計による130℃溶融粘度は25万mPa・sであった。

[0058] このポリマーの固形分100重量部に対し、水素引き抜き型光開始剤0．3重量部及び多官能モノマー（商品名ビスコート260;大阪有機化学社製)0．1重量部を添加して溶融撹拌した。

[0059] これを、厚さ50μmのシリコーン離型PET（商品名MRF50；三菱化学ポリエステルフィルム社製）の離型面に厚さ500μmになるようにホットメルトコーターを用いて塗布し、無機酸化物膜層を形成したシートのアルミナ（Al_2O_3）を蒸着していない面側に密着積層させ、両側から高圧水銀ランプを用いて積算光量2000mJ／cm^2の紫外線エネルギー（波長365mm換算）を照射し、紫外線で架橋した。

[0060] 他面側に形成する層の接着剤として、以下の湿気で架橋した接着剤を用いた。

[0061] アクリル系接着剤（商品名SKダイン1882；綜研化学社製）1000重量部に、イソシアネート系硬化剤（商品名L－45；綜研化学社製）1．85重量部及びエポキシ系硬化剤（商品名E－5XM；綜研化学社製）0．5重量部の割合で配合し、接着剤溶液とした。

[0062] これを、厚さ38μmのシリコーン離型PET（商品名MRF38；三菱化学ポリエステルフィルム社製）の離型面に厚さ25μmになるようにコーターを用いて塗布し、無機酸化物膜層を形成したシートのアルミナ（Al_2O_3）を蒸着した面側に密着積層させ、室温（23℃）で7日間放置熟成し、十分に架橋した。

[0063] 上記両面接着シートの一面側の接着剤、つまり紫外線で架橋した接着剤のガラス転移温度は－40℃、保持力のズレ長さは6mmであった。また、上記両面接着シートの他面側の接着剤、つまり湿気で架橋した接着剤のガラス転移温度は－5℃、保持力のズレ長さは0mmであった。

[0064] 上記両面接着シートの一面側、つまり紫外線で架橋した接着剤側のシリコーン離型PETを剥がして、幅200mm×長さ300mm×厚さ4mmのソーダライムガラス板を室温で密着一体化させる一方、他面側、つまり湿気で架橋した接着剤側のシリコーン離型PETを剥がして、幅200mm×長さ300mm×厚さ2mmのポリカーボネート(PC)板(商品名ユーピロンNF2000;三菱エンジニアプラスチック社製)を室温で密着一体化させ、70℃×1MPa×15分でオートクレーブ処理して実施例1のパネル積層体とした。

[0065] (実施例2)

他面側に形成する層の接着剤として、以下の加熱で架橋した接着剤を用いた以外は、実施例1と同様に両面接着シート及びパネル積層体を作製した。

[0066] アクリル系接着剤(総研化学(株)製:商品名「SKダイン2092」)100重量部と、エポキシ系硬化剤(総研化学(株)製:商品名「E－AX」)2．5重量部とを配合した溶液を、厚さ38μmのシリコーン離型PET(三菱化学ポリエステルフィルム社製:商品名「MRF38」)の離型面に厚さ25μmになるようにコーターを用いて塗布し、100℃で3分間加熱硬化させてから、無機酸化物膜層を形成したシートのアルミナ(Al_2O_3)を蒸着した面側に密着積層させた。

[0067] 加熱で架橋した接着剤のガラス転移温度は－15℃、保持力のズレ長さは0mmであった。

[0068] (比較例1)

接着剤層を形成するシートとして、厚さ25μmの二軸延伸ポリエステル(PET)シート(商品名T60－25;東レ社製)を用いた。

[0069] 上記シートの一面側及び他面側に形成する層の接着剤は、実施例1と同様の接着剤を用い、実施例1と同様の方法で積層した。

[0070] 比較例1の一面側の接着剤、つまり紫外線で架橋した接着剤のガラス転移温度は－40℃、保持力のズレ長さは6mmであった。また、他面側の接着剤、つまり湿気で架橋した接着剤のガラス転移温度は－5℃、保持力のズレ長さは0mmであった。

[0071] 上記両面接着シートの一面側、つまり紫外線で架橋した接着剤側に実施例1と同様のソーダライムガラス板を、上記両面接着シートの他面側、つまり湿気で架橋した

接着剤側に実施例1と同様のポリカーボネート(PC)板を室温で密着一体化させ、70℃×1MPa×15分でオートクレーブ処理して比較例1のパネル積層体とした。

[0072] (比較例2)

無機酸化物膜層を形成したシートとして、実施例1と同様のものを用いた。

[0073] 一面側に形成する層の接着剤として、以下の金属イオンで架橋させた接着剤を用いた。

n－ブチルアクリレート78．4重量部、2－エチルヘキシルアクリレート19．6重量部、アクリル酸2．0重量部からなるアクリルモノマーを、酢酸エチル溶剤中で重合開始剤AIBN(ナカライテスク社1級試薬)を用いて適宜条件に調整し、ランダム共重合させてポリマー溶液とし、この溶液から酢酸エチルを脱溶剤して固形のアクリル酸エステル重合体ポリマーを得た。このポリマーは、GPCで測定した重量平均分子量(MW)は$2．27\times10^{6}$、重量平均分子量／数平均分子量(MW／MN)は3．6、B型粘度計による130℃溶融粘度は25万mPa・sであった。

[0074] このポリマーの100重量部に対し、金属化合物としてアセチルアセトン亜鉛塩0．5重量部及びアセチルアセトンアルミ塩0．7重量部を溶融撹拌し、金属イオンで架橋させた。

[0075] これを、厚さ50μmのシリコーン離型PET(商品名MRF50;三菱化学ポリエステルフィルム社製)の離型面に厚さ500μmになるようにホットメルトコーターを用いて塗布し、無機酸化物膜層を形成したシートのアルミナ(Al_2O_3)を蒸着していない面側に密着積層させた。

[0076] 他面側に形成する層の接着剤として、実施例1と同様の接着剤を用い、実施例1と同様の方法で積層した。

[0077] 上記両面接着シートの一面側の接着剤、つまり金属イオンで架橋した接着剤のガラス転移温度は－40℃、保持力は100分で落下した。また、上記両面接着シートの他面側の接着剤、つまり湿気で架橋した粘着材のガラス転移温度は－5℃、保持力のズレ長さは0mmであった。

[0078] 上記粘着性中間膜の一面側、つまり金属イオンで架橋した接着剤側に実施例1と同様のソーダライムガラス板を、上記粘着性中間膜の他面側、つまり湿気で架橋した

接着剤側に実施例1と同様のポリカーボネート(PC)板を室温で密着一体化させ、70℃×1MPa×15分でオートクレーブ処理して比較例2のパネル積層体とした。

[0079] (比較例3)

無機酸化物膜層を形成したシートとして、実施例1と同様のものを用いた。

[0080] 一面側に形成する層の接着剤として、実施例1と同様のものを用い、実施例1と同様の方法で積層した。

[0081] 他面側に形成する層の接着剤として、以下のイソシアネート硬化型接着剤を用いた。

[0082] イソシアネート硬化型接着剤の両面を離型フィルムで挟んだ形態の粘着フィルム厚さ25μm(商品名CS9621;日東電工社製)を用い、片面の離型フィルムを剥がし、無機酸化物膜層を形成したシートのアルミナ(Al_2O_3)を蒸着した面に密着積層させた。

[0083] 上記両面接着シートの一面側の接着剤、つまり紫外線で架橋した接着剤のガラス転移温度は−40℃、保持力のズレ長さは6mmであった。また、上記両面接着シートの他面側の接着剤、つまりイソシアネート硬化型接着剤のガラス転移温度は−5℃、保持力のズレ長さは1mmであった。

[0084] 上記両面接着シートの一面側、つまり金属イオンで架橋した接着剤側に実施例1と同様のソーダライムガラス板を、上記両面接着シートの他面側、つまりイソシアネート硬化型接着剤側に実施例1と同様のポリカーボネート(PC)板を室温で密着一体化させ、70℃×1MPa×15分でオートクレーブ処理して比較例3のパネル積層体とした。

[0085] (比較例4)

無機酸化物膜層を形成したシートとして、実施例1と同様のものを用いた。

[0086] 一面側に形成する層の接着剤として、実施例1と同様のものを用い、実施例1と同様の方法で積層した。

[0087] 他面側に形成する層の接着剤として、以下の紫外線架橋型接着剤を用いた。

[0088] 紫外線架橋型接着剤(アクリル系接着剤)の両面を離型フィルムで挟んだ形態の粘着フィルム厚さ50μm(商品名HJ9150W;日東電工社製)を用い、片面の離型フィ

ルムを剥がし、無機酸化物膜層を形成したシートのアルミナ（Al_2O_3）を蒸着した面側に密着積層させた。

[0089] 上記両面接着シートの一面側の接着剤、つまり紫外線で架橋した接着剤のガラス転移温度は－40℃、保持力のズレ長さは6mmであった。また、上記両面接着シートの他面側の接着剤、つまり紫外線架橋型の接着剤のガラス転移温度は0℃、保持力のズレ長さは0．5mmであった。

[0090] 上記両面接着シートの一面側、つまり紫外線で架橋した接着剤側に実施例1と同様のソーダライムガラス板を、上記両面接着シートの他面側、つまり紫外線架橋型接着剤側に実施例1と同様のポリカーボネート（PC）板を室温で密着一体化させ、70℃×1MPa×15分でオートクレーブ処理して比較例4のパネル積層体とした。

[0091] （比較例5）

実施例1と同様の両面接着シートを用い、その一面側、つまり紫外線で架橋した接着剤側に実施例1と同様のポリカーボネート（PC）板を、他面側、つまり湿気で架橋した接着剤側に実施例1と同様のソーダライムガラス板を室温で密着一体化させ、70℃×1MPa×15分でオートクレーブ処理して比較例5のパネル積層体とした。

[0092] （試験）

実施例1－2及び比較例1－5のパネル積層体に対して以下の試験を行った。

（1）耐熱試験・・・80℃の条件下で2週間放置

（2）湿熱試験・・・60℃、90％の条件下で2週間放置

（3）冷熱試験・・・－20℃～80℃の条件下で2週間放置

[0093] なお、冷熱試験は、－20℃で2時間放置、－20℃から80℃まで1時間かけて昇温、80℃で2時間放置、80℃から－20℃まで1時間かけて降温を1サイクルとして4サイクル／1日で行った。

[0094] （結果）

上記各試験を終えた後の各パネル積層体を目視により外観観察した。

気泡残留、剥離、板ズレ等の不具合が発生しなかったものを○（良）、前記いずれかの不具合が発生したものを×（不良）と判断した。

[0095] その結果を表1に示す。

[0096] [表1]

	ガラス体側接着剤	シート	合成樹脂板側接着剤	耐熱試験	湿熱試験	冷熱試験
実施例1	紫外線で架橋	アルミナ蒸着PET	湿気で架橋	○	○	○
実施例2	紫外線で架橋	アルミナ蒸着PET	加熱で架橋	○	○	○
比較例1	紫外線で架橋	未処理PET	湿気で架橋	×	×	×
比較例2	金属イオンで架橋	アルミナ蒸着PET	湿気で架橋	○	×	×
比較例3	紫外線で架橋	アルミナ蒸着PET	イソシアネート硬化	○	×	×
比較例4	紫外線で架橋	アルミナ蒸着PET	紫外線で架橋	○	×	×
比較例5	湿気で架橋	アルミナ蒸着PET	紫外線で架橋	×	×	×

[0097] 実施例1及び2は、すべての試験で良好な結果を得られた。

[0098] 比較例2、3及び4は、耐熱試験の結果は良好であるものの、湿熱及び冷熱試験では外観不良をおこした。

[0099] 比較例1及び5は、いずれの試験でも外観不良をおこした。

請求の範囲

[1] 無機酸化物膜層を備えたシートのいずれか一面側に、紫外線で架橋した接着剤層を備え、前記一面側とは反対側の他面側に、加熱又は湿気で硬化した接着剤層を備えてなる構成を有する両面接着シート。

[2] 紫外線で架橋した接着剤層は、厚さ100μm～2000μmに形成され、加熱又は湿気で硬化した接着剤層は、厚さ10μm～50μmに形成されることを特徴とする請求項1に記載の両面接着シート。

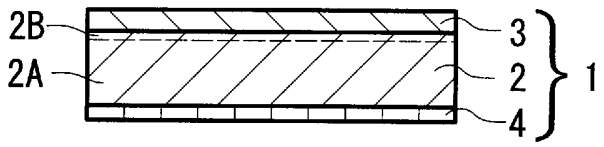
[3] 無機酸化物膜層は、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、インジウム錫酸化物(ITO)、酸化錫(SnO_2)、アンチモン錫酸化物(ATO)のいずれか或いはこれらのうち2種以上の組合わせからなる混合物を主材として形成されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の両面接着シート。

[4] 前記一面側に形成した接着剤層は、ガラス転移温度(Tg)が－20℃以下で、かつ保持力(JIS Z0237)が2mm～12mmのズレ長さである接着剤から形成されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の両面接着シート。

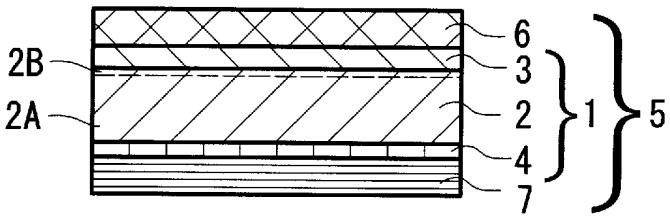
[5] 前記他面側に形成した接着剤層は、ガラス転移温度(Tg)が－20℃以上10℃以下で、かつ保持力(JIS Z0237)が0mm～0．5mmのズレ長さである接着剤から形成されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の両面接着シート。

[6] 請求項1～5のいずれかに記載の紫外線で架橋した接着剤層にガラス板を貼着し、加熱又は湿気で架橋した接着剤層に合成樹脂板を貼着してなる構成を備えたパネル積層体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/307711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J7/02(2006.01), ***B32B9/00***(2006.01), ***C09J201/00***(2006.01)

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)
C09J7/02, B32B9/00, C09J201/00

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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.
X A	JP 11-199836 A (Nitto Denko Corp.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims 1 to 6; Par. Nos. [0012], [0021] to [0024]; examples 1 to 4 & US 6194063 B1 & EP 928027 A2	1-5 6
A	JP 4-220481 A (Fujimori Kogyo Co., Ltd.), 11 August, 1992 (11.08.92), Claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 3-9972 A (Shii Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 January, 1991 (17.01.91), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
28 June, 2006 (28.06.06)	11 July, 2006 (11.07.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/307711

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 2001-332135 A (TDK Corp.), 30 November, 2001 (30.11.01), Par. Nos. [0058] to [0073] (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３０７７１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C09J7/02(2006.01), B32B9/00(2006.01), C09J201/00(2006.01)*

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J7/02, B32B9/00, C09J201/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
X A	JP 11-199836 A（日東電工株式会社）1999.07.27, 請求項1-6,【0012】,【0021】-【0024】,実施例1-4 & US 6194063 B1 & EP 928027 A2	1-5 6
A	JP 4-220481 A（藤森工業株式会社）1992.08.11, 請求項1　（ファミリーなし）	1-6
A	JP 3-9972 A（イーシー化学工業株式会社）1991.01.17, 請求項1-3　（ファミリーなし）	1-6

☑　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	国際調査報告の発送日
２８．０６．２００６	１１．０７．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｖ　２９３５
山本　英一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2001-332135 A（ティーディーケイ株式会社）2001.11.30, 【0058】-【0073】　（ファミリーなし）	1-6