

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/181517 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/40 (2018.01) *C09J 7/30* (2018.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 183/08* (2006.01)
C09J 7/22 (2018.01) *C09J 201/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012847
- (22) 国際出願日: 2018年3月28日(28.03.2018)
- (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 2017-066674 2017年3月30日(30.03.2017) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町23-23 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中山 秀一 (NAKAYAMA Hidekazu); 〒1730001 東京都板橋区本町23-23 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 上村 和恵 (UEMURA Kazue); 〒1730001 東京都板橋区本町23-23 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁 (OHISHI Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田2丁目5番3号 児谷ビル1階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: ADHESIVE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATED BODY

(54) 発明の名称: 接着シート、及び積層体の製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to: an adhesive sheet obtained by directly laminating a resin layer including a resin (S), a molecular adhesive layer, and a protective film in the stated order, said molecular adhesive layer having at least one reactive group ($Z\alpha$) selected from the group consisting of amino groups, azide groups, mercapto groups, isocyanate groups, ureido groups, and epoxy groups, and at least one reactive group ($Z\beta$) selected from the group consisting of silanol groups and groups that generate a silanol group due to a hydrolysis reaction, wherein the resin (S) has a reactive substructure ($Z\gamma$) that can form a chemical bond with the reactive group ($Z\alpha$) of the molecular adhesive layer, and the Young's modulus at 23 °C of the protective film is at least 1×10^7 ; and a method for producing a laminated body in which the adhesive sheet is used. The present invention provides: an adhesive sheet having a resin layer, a molecular adhesive layer, and a protective film, said adhesive sheet having exceptional adhesiveness to an adherend; and a method for producing a laminated body in which the adhesive sheet is used.

(57) 要約: 本発明は、樹脂(S)を含む樹脂層、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基($Z\alpha$)と、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基($Z\beta$)とを有する分子接着剤を含む分子接着剤層、及び、保護フィルム、がこの順に直接積層されてなる接着シートであって、前記樹脂(S)は、前記分子接着剤の反応性基($Z\alpha$)と化学結合を形成し得る反応性部分構造($Z\gamma$)を有し、前記保護フィルムの23℃におけるヤング率は、 1×10^7 Pa以上である接着シート、及び、この接着シートを用いる積層体の製造方法である。本発明によれば、樹脂層、分子接着剤層、及び保護フィルムを有し、被着体との接着性に優れる接着シート、及びこの接着シートを用いる積層体の製造方法が提供される。

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 接着シート、及び積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂層、分子接着剤層（分子接着剤を用いて形成された層をいう。以下同じ）、及び保護フィルムを有し、被着体との接着性に優れる接着シート、及びこの接着シートを用いる積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 2種以上の反応性基を有する化合物は、それぞれの反応性基の特性を利用して、2種以上の化学結合を形成し得ることから、分子接着剤として有用である。

分子接着剤を用いた例としては、特許文献1には、2つの基板の間に、エントロピー弾性分子接着層を形成してなる積層体であって、該エントロピー弾性分子接着層が、エントロピー弾性体層及び分子接着剤層からなることを特徴とするものが記載されている。

このような積層体を製造する際の分子接着剤の使用方法としては、2つの層を接着する直前に、一方の層の表面に分子接着剤を塗布して分子接着剤層を形成した後、分子接着剤層ともう一つの層を重ねて接着させるという方法や、基材上に分子接着剤層を形成した接着シートを得た後、得られた接着シートを被着体に貼着するという方法が考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO2009/154083号（US2011/0104505 A1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 接着シートにおいては、通常、長期保管や移送のために、接着剤層上に保護フィルム（剥離フィルム）を設けることが行われる。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、分子接着剤層上に保護フィルムを設けた接着シートにおいては、分子接着剤が本来有する接着力が十分に発現しない場合があることが分かった。

[0005] 本発明は、この問題を解決すべくなされたものであり、樹脂層、分子接着剤層、及び保護フィルムを有し、被着体との接着性に優れる接着シート、及びこの接着シートを用いる積層体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題を解決すべく、樹脂層、分子接着剤層、及び保護フィルムを有する接着シートについて鋭意検討した。その結果、

(i) 分子接着剤層の接着力の低下は、分子接着剤層と保護フィルムとの接触によって生じる化学結合が原因であること、及び、

(ii) ヤング率が高い保護フィルムを用いることで、分子接着剤層の接着力の低下を抑制し得ること、

を見出し、これらの知見を基に、本発明を完成するに至った。

[0007] かくして本発明によれば、下記〔1〕～〔10〕の接着シート、及び〔11〕～〔13〕の積層体の製造方法が提供される。

[0008] 〔1〕樹脂(S)を含む樹脂層、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基($Z\alpha$)と、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基($Z\beta$)とを有する分子接着剤を含む分子接着剤層、及び、保護フィルム、がこの順に直接積層されてなる接着シートであって、前記樹脂(S)は、前記分子接着剤の反応性基($Z\alpha$)と化学結合を形成し得る反応性部分構造($Z\gamma$)を有し、前記保護フィルムの23℃におけるヤング率は、 1×10^7 Pa以上である接着シート。

〔2〕前記分子接着剤層は、前記分子接着剤が有する反応性基($Z\alpha$)と前記樹脂(S)が有する反応性部分構造($Z\gamma$)との化学結合により、前記分子接着剤が、前記樹脂層に化学的に固定されてなるものであることを特徴と

する〔１〕に記載の接着シート。

〔３〕前記分子接着剤が有する反応性基（ $Z\alpha$ ）が、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも１種であって、前記樹脂（Ｓ）が有する反応性部分構造（ $Z\gamma$ ）が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも１種である、〔１〕又は〔２〕に記載の接着シート。

〔４〕前記分子接着剤が有する反応性基（ $Z\alpha$ ）が、アジド基であって、前記樹脂（Ｓ）が有する反応性部分構造（ $Z\gamma$ ）が、炭素－炭素単結合、炭素－炭素二重結合、及び炭素－水素単結合からなる群から選ばれる少なくとも１種である、〔１〕又は〔２〕に記載の接着シート。

〔５〕前記分子接着剤が、下記式（１）で示される化合物である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の接着シート。

[0009] [化1]



[0010] （ R^1 は、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる反応性基（ $Z\alpha$ ）、又は、これらの反応性基を１以上有する１価の基（ただし、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基を除く。）を表し、 A は２価の有機基を表し、 X は、ヒドロキシ基、炭素数１～１０のアルコキシ基又はハロゲン原子を表し、 Y は、炭素数１～２０の炭化水素基を表す。 a は、１～３の整数を表す。）

〔６〕前記分子接着剤層の厚さが、２００ｎｍ以下である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の接着シート。

〔７〕前記保護フィルムの、分子接着剤層と接する側の面の表面粗さ（ R_a ）が、０．１～２．０ μ mである、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の接着シート。

〔８〕前記保護フィルムが、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選ばれる反応性基（ $Z\beta$ ）を１種も有さないことを特徴とする〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の接着シート。

〔９〕前記保護フィルムが炭化水素系樹脂製のフィルムである、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の接着シート。

〔１０〕前記炭化水素系樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（４－メチルー１ペンテン）、炭素数４～１０の脂環構造を有するポリシクロオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも１種である、〔９〕に記載の接着シート。

〔１１〕前記樹脂（Ｓ）は、２３℃におけるヤング率が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Paであることを特徴とする〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の接着シート。

〔１２〕前記樹脂層の片側のみに、分子接着剤層を有するものである、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の接着シート。

〔１３〕前記樹脂層の両側に、分子接着剤層を有するものである、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の接着シート。

〔１４〕さらに支持体を有する、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の接着シート。

〔１５〕前記樹脂層上に前記分子接着剤層を形成し、次いで、形成された分子接着剤層上に前記保護フィルムを重ねる工程を有する接着シートの製造方法により得られる、〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の接着シート。

〔１６〕前記〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載の接着シートを構成する保護フィルムを剥離し、露出した分子接着剤層を被着体に圧着することを特徴とする、樹脂層／分子接着剤層／被着体の層構造を有する積層体の製造方法。

〔１７〕圧着する際の温度 T_p （℃）が、下記式（１）を満たすものである、〔１６〕に記載の積層体の製造方法。

[数1]

$$T_g \leq T_p \leq T_s + H \quad (I)$$

[0012] (T_g は樹脂層のガラス転移温度(°C)を表し、 T_s は樹脂層の軟化点(°C)を表す。Hは40である。)

[18] 樹脂層、又は被着体の少なくとも一方の、圧着する際の温度 T_p (°C)におけるヤング率が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9$ Paである、[16]又は[17]に記載の積層体の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、樹脂層、分子接着剤層、及び保護フィルムを有し、被着体との接着性に優れる接着シート、及びこの接着シートを用いる積層体の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を、1) 接着シート、及び、2) 積層体の製造方法、に項分けて詳細に説明する。

[0015] 1) 接着シート

本発明の接着シートは、樹脂(S)を含む樹脂層、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基($Z\alpha$)と、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基($Z\beta$)とを有する分子接着剤を含む分子接着剤層、及び、保護フィルム、がこの順に直接積層されてなるものである。

前記樹脂(S)は、前記分子接着剤の反応性基($Z\alpha$)と化学結合を形成し得る反応性部分構造($Z\gamma$)を有する。

前記保護フィルムの23°Cにおけるヤング率は、 1×10^7 Pa以上である。

本発明において、「分子接着剤を含む分子接着剤層」の「分子接着剤を含む」とは、「分子接着剤及び／又は分子接着剤由来の化合物(例えば、反応

を経て、反応性基の構造が変化した化合物)を含む」を意味するものである。

また、「樹脂 (S) は、前記分子接着剤の反応性基 ($Z\alpha$) と化学結合を形成し得る反応性部分構造 ($Z\gamma$) を有する」とは、樹脂層上に分子接着剤層が形成される前の状態を表したものである。分子接着剤層が形成された後の樹脂層においては、樹脂 (S) は、反応性部分構造 ($Z\gamma$) 及び／又は反応性部分構造 ($Z\gamma$) 由来の構造を有する。

[0016] 〔樹脂層〕

本発明の接着シートを構成する樹脂層は、樹脂 (S) を含有する層である。

本発明の接着シートにおいて、樹脂層は、分子接着剤を固定する役割を担う。

なお、本明細書において、まだ他の層が積層されていない状態（樹脂フィルム等の原材料の状態）であっても、接着シートの製造方法等を説明する中で、それを「樹脂層」と表すことがある。

[0017] 樹脂 (S) は、前記分子接着剤の反応性基 ($Z\alpha$) と化学結合を形成し得る反応性部分構造 ($Z\gamma$) を有する。

樹脂 (S) が反応性部分構造 ($Z\gamma$) を有することで、分子接着剤層を効率よく形成することができる。

[0018] 樹脂 (S) が有する反応性部分構造 ($Z\gamma$) としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、アミノ基、炭素－炭素単結合、炭素－炭素二重結合、炭素－水素単結合等が挙げられる。これらは、分子接着剤中の反応性基 ($Z\alpha$) に合わせて適宜選択することができる。

例えば、前記分子接着剤が有する反応性基 ($Z\alpha$) が、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種である場合、反応性部分構造 ($Z\gamma$) としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

また、前記分子接着剤が有する反応性基 ($Z\alpha$) が、アジド基である場合、反応性部分構造 ($Z\gamma$) としては、炭素-炭素単結合、炭素-炭素二重結合、及び炭素-水素単結合からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

[0019] 樹脂 (S) としては、分子接着剤を固定する樹脂層を形成し得るものであれば特に限定されない。樹脂 (S) としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂；ポリスチレン；アクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリエーテルスルホン；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルイミド；ポリイミド；ポリアミド；アクリル樹脂；シクロオレフィン樹脂；フッ素樹脂；ウレタン樹脂；等が挙げられる。

樹脂 (S) は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0020] これらの中でも、樹脂 (S) は、23℃におけるヤング率が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Pa のものが好ましい。このような樹脂 (S) を用いることで、接着性により優れる接着シートが得られ易くなる。

[0021] 樹脂 (S) が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、アミノ基等の官能基を反応性部分構造 ($Z\gamma$) として有する樹脂 (S') である場合、樹脂 (S') 中のこれらの反応性部分構造 (Zr') は、公知の方法により形成することができる。

例えば、重合反応を行う際に、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、アミノ基等の官能基を有する単量体を使用したり、重合反応を行って得られた重合体に、無水マレイン酸変性等の変性処理を施したりすることにより、反応性部分構造 ($Z\gamma'$) を形成することができる。

[0022] また、樹脂（S'）の前駆体である樹脂を含有する層（s1）に対して、表面処理を施すことにより、その層（s1）の表面に樹脂（S'）を生成させてもよい。

表面処理としては、ヒドロキシ基やカルボキシ基を生じさせるものであれば、特に限定されない。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、オゾン処理、エキシマ紫外線処理、酸処理、及び塩基処理等が挙げられる。

これらの表面処理は、公知の方法に従って行うことができる。

[0023] 樹脂層は、樹脂（S）以外の成分を含有していてもよい。樹脂（S）以外の成分としては、分子接着剤層との密着性を阻害しない成分および含有量であれば適切なものを使用しても良い。そのようなものとして紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、着色剤等が挙げられる。

[0024] 樹脂層中の樹脂（S）の含有量は、樹脂層全体を基準として、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、50質量%以上100質量%以下であることが更に好ましい。

[0025] 樹脂層の厚さは、特に限定されない。樹脂層の厚さは、通常、2～4000 μm であり、5～1000 μm が好ましく、10～600 μm がより好ましく、15～400 μm が更に好ましい。

[0026] 樹脂層の形成方法は特に限定されない。

樹脂層に含まれる樹脂（S）が、炭素－炭素単結合、炭素－炭素二重結合、炭素－水素単結合を反応性部分構造（Z γ ）として有する樹脂（S''）である場合、通常、市販の樹脂フィルムをそのまま樹脂層として用いることができる。

また、樹脂（S''）を適当な有機溶媒で希釈して塗布液を調製し、これを、支持体、工程シート、剥離シート等の表面に塗布し、得られた塗膜に対して乾燥処理や硬化処理を施すことにより、樹脂層を形成することもできる。

[0027] 樹脂層に含まれる樹脂（S）が、上記の樹脂（S'）である場合、例えば、以下の（a）～（d）のいずれかの方法により、樹脂層を形成することができる。

（a）樹脂（S'）の前駆体である樹脂を含有する層（s 1）として市販の樹脂フィルムや樹脂シートを用い、層（s 1）に前述の表面処理を施すことにより、樹脂（S'）を含む樹脂層を形成する。

（b）樹脂（S'）の前駆体である樹脂を適当な有機溶媒で希釈して塗布液を調製し、これを、支持体、工程シート、剥離シート等の表面に塗布し、得られた塗膜に対して乾燥処理や硬化処理を施すことにより、層（s 1）を形成する。次いで、この層（s 1）に前述の表面処理を施すことにより、樹脂（S'）を含む樹脂層を形成する。

（c）樹脂（S'）を含む市販の樹脂フィルムや樹脂シートをそのまま樹脂層として用いる。

（d）樹脂（S'）を適当な有機溶媒で希釈して塗布液を調製し、これを、支持体、工程シート、剥離シート等の表面に塗布し、得られた塗膜に対して乾燥処理や硬化処理を施すことにより、樹脂層を形成する。

[0028] 〔分子接着剤層〕

本発明の接着シートを構成する分子接着剤層は、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基（Z α ）と、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基（Z β ）とを有する分子接着剤を含むものである。

[0029] 分子接着剤中の反応性基（Z α ）は、樹脂層中の樹脂（S）の反応性部分構造（Z γ ）と化学結合を形成し得るものである。

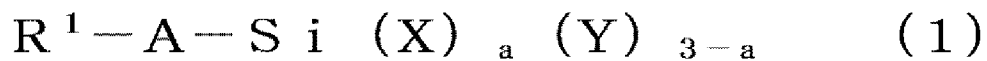
本発明の接着シートにおいては、この化学結合により、分子接着剤は樹脂層表面に化学的に固定されると考えられる。このときの化学結合としては、共有結合、水素結合、イオン結合、分子間力等が挙げられるが、共有結合が好ましい。

[0030] 加水分解反応によりシラノール基を生成させる基としては、 $\text{Si}-\text{X}^1$ で表される部分構造を有する基が挙げられる。 X^1 としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；が挙げられる。

[0031] 分子接着剤中の反応性基（ $Z\beta$ ）は、主に、本発明の接着シートを被着体に接着する際に、被着体との間で化学結合を形成する際に利用される。したがって、本発明の接着シートは、これらの基との反応性が高い基を表面に有する被着体に対して好ましく用いられる。

[0032] 分子接着剤としては、下記式（1）で示される化合物が挙げられる。

[0033] [化2]

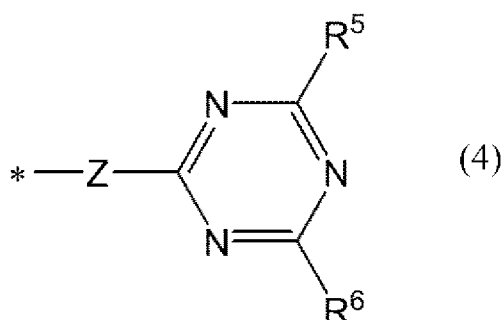
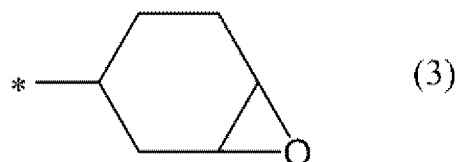
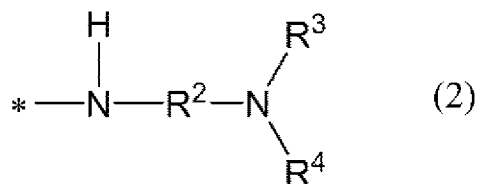


[0034] (R^1 は、反応性基（ $Z\alpha$ ）、又は、反応性基（ $Z\alpha$ ）を1以上有する1価の基（ただし、反応性基（ $Z\alpha$ ）そのものを除く。）を表し、Aは2価の有機基を表し、Xは、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基又はハロゲン原子を表し、Yは、炭素数1～20の炭化水素基を表す。aは、1～3の整数を表す。）

[0035] R^1 の反応性基（ $Z\alpha$ ）を1以上有する1価の基としては、例えば、下記式（2）～（4）で表される基が挙げられる。

[0036]

[化3]



[0037] 式(2)～(4)中、*は、Aとの結合手を表す。

R²は、炭素数1～10の2価の炭化水素基、好ましくは炭素数2～6の2価の炭化水素基を表す。R²の2価の炭化水素基としては、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基等のアリーレン基；が挙げられる。

[0038] R³、R⁴は、それぞれ独立に、炭素数1～20の炭化水素基、好ましくは炭素数1～10の炭化水素基を表す。

R³、R⁴の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基、ブチニル基等のアルキニル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチ

ル基等のアリール基；等が挙げられる。

[0039] Zは、単結合、又は、 $-N(R^7)-$ 、で表される2価の基を表す。R⁷は、水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。R⁷の炭化水素基としては、R³、R⁴の炭化水素基として示したものと同様のものが挙げられる。

R⁵、R⁶は、それぞれ独立に、反応性基(Z α)又は前記式(2)で示される基を表す。

[0040] Aの2価の有機基としては、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニレン基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニレン基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリーレン基；等が挙げられる。

[0041] Aの炭素数1～20のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

Aの炭素数2～20のアルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基等が挙げられる。

Aの炭素数2～20のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基等が挙げられる。

Aの炭素数6～20のアリーレン基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、2,6-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基等が挙げられる。

[0042] 前記アルキレン基、アルケニレン基、及びアルキニレン基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；等が挙げられる。

[0043] 前記アリーレン基の置換基としては、シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基

等のアルキルチオ基；等が挙げられる。

これらの置換基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基及びアリーレン基等の基において任意の位置に結合してよく、同一若しくは相異なって複数個が結合していてもよい。

[0044] Xの炭素数1～10のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

Xのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

Yの炭素数1～20の炭化水素基としては、R³、R⁴の炭化水素基として示したものと同様のものが挙げられる。

[0045] R¹がアミノ基である分子接着剤としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(フェニルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、トリメチル[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド、トリメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド等が挙げられる。

[0046] R¹がアジド基である分子接着剤としては、(11-アジドウンデシル)トリメトキシシラン、(11-アジドウンデシル)トリエトキシシラン等が挙げられる。

[0047] R¹がメルカプト基である分子接着剤としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン等が挙げられる。

[0048] R¹がイソシアネート基である分子接着剤としては、3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネート、3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート等が挙げられる。

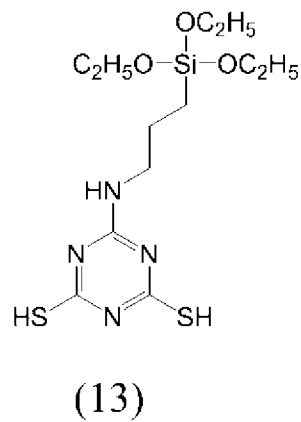
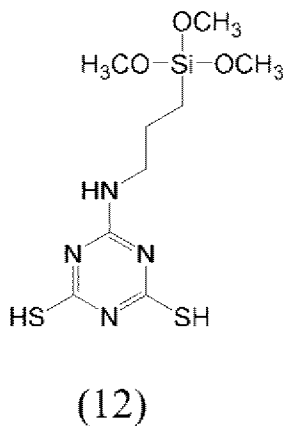
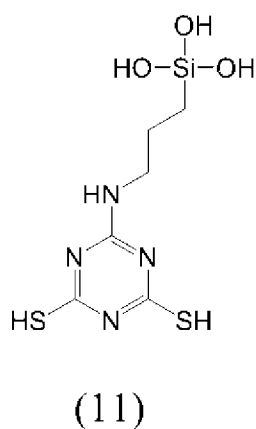
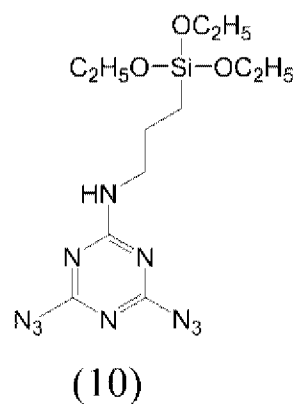
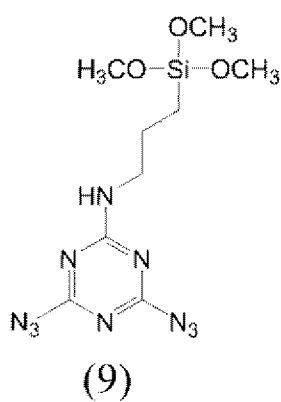
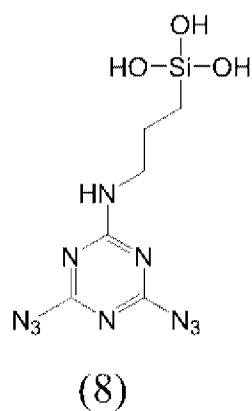
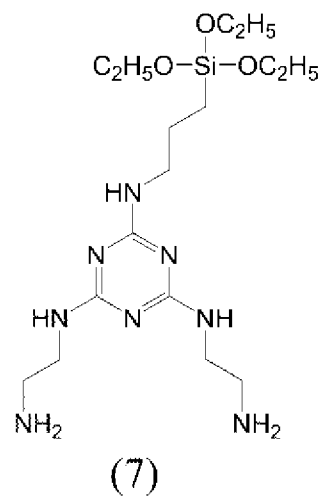
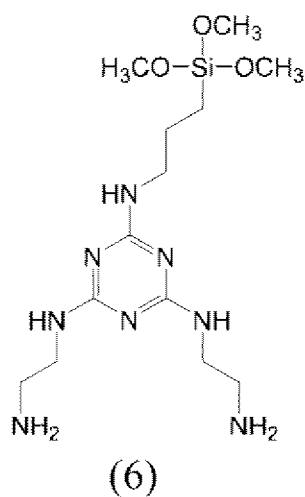
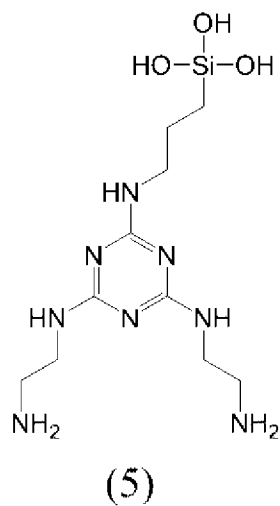
[0049] R¹がウレイド基である分子接着剤としては、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0050] R¹がエポキシ基である分子接着剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0051] R¹が反応性基 (Z α) を1以上有する1価の基である分子接着剤としては、例えば、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、下記式(5)～(13)で示される化合物が挙げられる。

[0052]

[化4]



[0053] これらの化合物の中で、式(1)で示される化合物としては、 R^1 が式(4)で示される基である化合物が好ましく、式(5)～(13)で示される化合物がより好ましく、式(5)～(10)で示される化合物がさらに好まし

い。

これらの化合物においては、 R^1 にトリアジン環を有する。トリアジン環を有する分子接着剤は、樹脂層上により効率よく固定される傾向がある。

[0054] これらの分子接着剤は、シランカップリング剤として公知の化合物を用いることができる。また、 R^1 が式(4)で示される基である化合物は、WO 2012/046651号、WO 2012/043631号、WO 2013/186941号等に記載の方法に従って合成することができる。

[0055] 用いる分子接着剤は、その反応性基($Z\alpha$)と、樹脂(S)の反応性部分構造($Z\gamma$)との組み合わせを考慮して、適宜選択することができる。

例えば、反応性基($Z\alpha$)が、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種である場合、反応性部分構造($Z\gamma$)としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

なかでも反応性基($Z\alpha$)と反応性部分構造($Z\gamma$)の好ましい組み合わせ〔反応性基($Z\alpha$)/反応性部分構造($Z\gamma$)〕としては、(アミノ基/ヒドロキシ基)、(アミノ基/カルボキシ基)、(イソシアネート基/ヒドロキシ基)、(イソシアネート基/カルボキシ基)、(ヒドロキシ基/カルボキシ基)等が挙げられる。

[0056] また、分子接着剤が、反応性基($Z\alpha$)としてアジド基を有するものである場合、後述するように光が照射されることによりアジド基が活性化される。この場合、反応中間体であるナイトレンは炭素-炭素単結合、炭素-炭素二重結合、炭素-水素単結合と反応し得るため、アジド基を有する分子接着剤を用いる場合、樹脂(S)の種類は特に限定されない。

[0057] 分子接着剤層の形成方法は特に限定されない。例えば、分子接着剤を含有する分子接着剤溶液を調製し、この溶液を用いて公知の方法により、樹脂層上に分子接着剤層を形成することができる。

[0058] 分子接着剤溶液を調製する際に用いる溶媒は特に限定されない。溶媒とし

ては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；塩化メチレン等の含ハロゲン化合物系溶媒；ブタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ブチルエーテル等のエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン等の芳香族化合物系溶媒；N，N－ジメチルホルムアミド、メチルピロリドン等のアミド系溶媒；水；等が挙げられる。

これらは1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0059] 分子接着剤溶液中の分子接着剤の濃度は、特に限定されない。その濃度は、好ましくは0.005～1.000mol/L、より好ましくは0.050～0.500mol/Lである。分子接着剤の濃度を0.005mol/L以上とすることで、分子接着剤を被塗布体に効率的に形成することができる。また1.000mol/L以下とすることで分子接着剤溶液の意図しない反応を抑制することができ、溶液の安定性に優れる。

[0060] 分子接着剤層の形成方法としては、浸漬法、塗布法、噴霧法等が挙げられるが、これらの中でも、生産性の観点から塗布法が好ましい。塗布方法としては、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ディップコート法、カーテンコート法、ダイコート法、グラビアコート法等が挙げられるが、バーコート法、ディップコート法、グラビアコート法が好ましい。

[0061] 塗布方法を選択した場合は、自然乾燥や乾燥機構への投入による乾燥処理が必要となるが、乾燥機構への投入による乾燥処理を行うことが生産性の向上の観点から好ましい。当該乾燥機構としては、例えば、エアーオーブンといったバッチ式の乾燥機構、並びにヒートロール、ホットエアスルー機構（開放式の乾燥炉内を被乾燥体が移動、通過しながら、送風を受けつつ加熱・乾燥される設備等）といった連続式の乾燥機構等が挙げられる。

なお、これら乾燥機構の一部としても用いることができる装置、例えば、高周波加熱、オイルヒーター等の熱媒循環式ヒーター、及び遠赤外線式ヒーター等のヒーター自体も乾燥機構として用いることができる。これらの中でも生産性の向上の観点からホットエアースルー機構が好ましい。

当該乾燥機構で調整される乾燥温度は、通常、 $20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $65 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。乾燥時間は、通常、1秒から120分、好ましくは5秒から10分、より好ましくは10秒から5分、特に好ましくは20秒から3分である。

[0062] 分子接着剤層においては、分子接着剤の反応性基 ($Z\alpha$) と樹脂 (S) の反応性部分構造 ($Z\gamma$) との化学結合により、分子接着剤が樹脂層に固定されていると考えられる。

したがって、分子接着剤層を形成する際は、通常、分子接着剤を樹脂層に固定する処理（以下、固定処理ということがある。）が行われる。固定処理は、分子接着剤の反応性基 ($Z\alpha$) の特性に応じて適宜選択することができる。通常は、分子接着剤を樹脂層上に塗布することにより化学結合が生成し、加熱することにより化学結合の生成が促進するため、加熱処理を行うことが生産性の向上の観点から好ましい。加熱温度は、通常、 $40 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。加熱時間は、通常、1秒から120分、好ましくは1～60分、より好ましくは1～30分である。

加熱方法としては、特に限定されず上述の乾燥機構と同様の機構及び装置を用いることができる。

[0063] アジド基のように、反応性基 ($Z\alpha$) が光反応性を有する場合、固定処理としては光照射処理が行われる。照射する光としては、通常、紫外線が用いられる。この場合は、乾燥処理の後に固定処理を行うことが、($Z\alpha$) と ($Z\gamma$) との反応性を向上させる観点から好ましい。

紫外線の照射は、水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線LED、無

電極ランプ等の光源を使用した紫外線照射装置を用いて行うことができる。

[0064] 分子接着剤層の形成時において、塗布と乾燥処理と固定処理とを複数回繰り返して行ってもよい。

[0065] 分子接着剤層は、後述する各性能を損なわない程度の量で、分子接着剤以外の成分を含有するものであってもよい。分子接着剤以外の成分としては、触媒等が挙げられる。

[0066] 分子接着剤層中の分子接着剤の含有量は、接着に関与しない成分が含まれると、接着力が低下することから分子接着剤層全体を基準として、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、90質量%以上100質量%以下であることがさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

[0067] 分子接着剤層の厚さは、200nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましく、100nm以下がさらに好ましく、50nm以下が特に好ましい。また分子接着剤層の厚さは、1nm以上が好ましい。

[0068] [保護フィルム]

本発明の接着シートを構成する保護フィルムは、分子接着剤層上に設けられるものである。保護フィルムは、本発明の接着シートの製造後、使用されるまでの間、分子接着剤層を保護する役割を有する。

[0069] 保護フィルムの23℃におけるヤング率は、 1×10^7 Pa以上であり、 $5 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10}$ Paが好ましく、 $5 \times 10^8 \sim 5 \times 10^9$ Paがより好ましい。

ヤング率の値が小さ過ぎる保護フィルムを用いた場合、接着シートを保管している間に分子接着剤層の接着力が低下するおそれがある。

すなわち、ヤング率の値が小さ過ぎる保護フィルムでは、保護フィルムと分子接着剤層が密着する傾向があるため、分子接着剤の反応性基（Zβ）が、保護フィルムを構成する化合物と反応し、分子接着剤層の接着力が低下することが考えられる。

また、ヤング率の値が小さい保護フィルム中には低分子化合物が多く含ま

れる場合があるが、この低分子化合物がブリードアウトすることにより、分子接着剤層に悪影響を与えることも考えられる。

一方、上記のヤング率が $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以上の保護フィルムではこれらの現象が起き難いため、長期保管が可能な接着シートを得ることができる。

[0070] 保護フィルムの、分子接着剤層と接する側の面の表面粗さ (R_a) は、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。

保護フィルムの表面が適度に粗いことで、保護フィルムと分子接着剤層の接近を妨げることができるため、分子接着剤層の接着力の低下を抑制することができる。

[0071] 保護フィルムとしては特に制限はなく、例えば公知の樹脂フィルムを使用することができる。

なかでも、分子接着剤層の接着力の低下をより抑制することができることから、分子接着剤の反応性基 ($Z\beta$) と反応し得る基を有さない樹脂フィルムが好ましく、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選ばれる反応性基 ($Z\beta$) を 1 種も有さない樹脂フィルムがより好ましい。

[0072] このような樹脂フィルムとして、炭化水素系樹脂製のフィルムが挙げられる。

炭化水素系樹脂製のフィルムを構成する炭化水素系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)等のポリオレフィン；炭素数 4～10 の脂環構造を有するポリシクロオレフィン；等が挙げられる。

炭素数 4～10 の脂環構造としては、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、ノルボルネン環構造等が挙げられる。

[0073] 保護フィルムの厚さは特に限定されない。保護フィルムの厚さは、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 45 \mu\text{m}$ である。

[0074] [接着シート]

本発明の接着シートは、前記樹脂層、前記分子接着剤層、及び、前記保護フィルム、がこの順に直接積層されてなるものである。

本発明の接着シートは、前記樹脂層の片側のみに、分子接着剤層を有するものであってもよいし、前記樹脂層の両側に、分子接着剤層を有するものであってもよい。

[0075] 本発明の接着シートは、樹脂層、分子接着剤層、保護フィルム以外の層を有するものであってもよい。

樹脂層、分子接着剤層、保護フィルム以外の層としては、支持体が挙げられる。

すなわち、樹脂層がある程度の厚さを有する場合は、樹脂層は支持体としての機能も有するが、樹脂層が薄すぎる場合は、別途支持体を設けることが好ましい。

[0076] 支持体としては、上質紙、アート紙、コート紙、クラフト紙、グラシン紙等の紙基材；これらの紙基材にポリエチレン等の熱可塑性樹脂をラミネートして得られるラミネート基材；ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニルフィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体フィルム、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム等の樹脂製基材；金属箔；等が挙げられる。

[0077] 本発明の接着シートとしては、例えば、下記の層構造を有するものが挙げられる。

樹脂層／分子接着剤層／保護フィルム

支持体／樹脂層／分子接着剤層／保護フィルム

支持体／分子接着剤層／樹脂層／分子接着剤層／保護フィルム

分子接着剤層／樹脂層／支持体／樹脂層／分子接着剤層／保護フィルム

[0078] 本発明の接着シートの製造方法は特に限定されない。なかでも、上記方法に従って、樹脂層上に分子接着剤層を形成し、次いで、形成された分子接着剤層上に保護フィルムを重ねることにより製造することが好ましい。

[0079] 2. 積層体の製造方法

本発明の積層体の製造方法は、本発明の接着シートを構成する保護フィルムを剥離し、露出した分子接着剤層を被着体に圧着することを特徴とする、樹脂層／分子接着剤層／被着体の層構造を有する積層体の製造方法である。

[0080] 分子接着剤層と被着体との間の接着は、通常、分子接着剤中の反応性基（ $Z\beta$ ）が、被着体を構成する化合物中の官能基と反応し、化学結合が形成することにより行われる。

したがって、通常、被着体としては、反応性基（ $Z\beta$ ）との反応性を有する基をその表面に有するものが用いられる。

そのような被着体としては、ガラス、無機酸化物、シリコン樹脂等が挙げられる。

また、表面にこれらの成分を含有しないものであっても、表面処理を施して、反応性基（ $Z\beta$ ）との反応性を有する基を含む層を表面に設けることにより、被着体として用いることができる。

[0081] 本発明の積層体の製造方法においては、分子接着剤層と被着体とを十分に密着させることが好ましい。分子接着剤層を被着体に圧着する際の温度 T_p （℃）は特に限定されないが、下記式（I）を満たすことが好ましい。

[0082] [数2]

$$T_g \leq T_p \leq T_s + H \quad (I)$$

[0083] T_g は、樹脂層のガラス転移温度（℃）を表し、 T_s は、樹脂層の軟化点（℃）を表す。Hは40である。

[0084] 上記式（I）において、Hの値は、好ましくは30、より好ましくは20

、さらに好ましくは0である。

[0085] 圧着する際の圧力は、通常、0.1～3.0 MPa、好ましくは0.5～1.5 MPaである。

また、樹脂層、又は被着体の少なくとも一方の、圧着する際の温度 T_p (°C)におけるヤング率は、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9$ Pa、より好ましくは $1 \times 10^7 \sim 9 \times 10^8$ Pa、より好ましくは $1 \times 10^8 \sim 8 \times 10^8$ Paである。

[0086] これらの要件を満たす条件下で分子接着剤層を被着体に圧着することで、分子接着剤層と被着体とを十分に密着させることができる。

実施例

[0087] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例になんら限定されるものではない。

各例中の部及び％は、特に断りのない限り、質量基準である。

[0088] [製造例1]

無延伸ポリエチレンテレフタレートシート（帝人株式会社製、厚さ280 μ m）に対して、コロナ処理機（信光電気計測株式会社製、製品名「コロナ・スキャナー ASA-4」、出力電圧；9 kV（表面電圧）、発振周波数：20 kHz）にてコロナ照射を行い、樹脂層（1）を得た。

[0089] [製造例2]

無延伸ポリエチレンテレフタレートシート（帝人株式会社製、厚さ280 μ m）の代わりに、無延伸ポリプロピレンシート（日立化成株式会社製、厚さ300 μ m）を使用したこと以外は、製造例1と同様にして、樹脂層（2）を得た。

[0090] [製造例3]

WO 2012/046651号に記載の方法に従って、6-（3-トリエトキシシリルプロピル）アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジアジド（前記式（10）で示される化合物）を含有する分子接着剤溶液（1）（溶媒：エタノール、濃度0.1 g/L）を得た。

[0091] [製造例4]

WO 2013/186941号に記載の方法に従って、6-(3-トリヒドロキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジ(2-アミノエチルアミン) (前記式(5)で示される化合物)を含有する分子接着剤溶液(2) (溶媒:水、濃度0.1g/L)を得た。

[0092] [製造例5]

ポリイソブチレン系樹脂(BASF社製、製品名「Oppanol B80」、質量平均分子量60万)をTダイ法により押出し、剥離フィルム(リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381130」、厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにシリコン系剥離剤を積層したもの)の剥離面上に積層して積層体を得た。その後剥離フィルムを除去して、炭化水素系ゴムシートを得た。

[0093] 各実施例及び比較例において、各層の形成材料として以下の製品等を使用した。

<樹脂層>

樹脂層(1): 製造例1で得た表面処理済み樹脂フィルム

樹脂層(2): 製造例2で得た表面処理済み樹脂フィルム

[0094] <分子接着剤溶液>

分子接着剤溶液(1): 製造例3で調製した溶液

分子接着剤溶液(2): 製造例4で調製した溶液

分子接着剤溶液(3): 3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランの溶液(溶媒:エタノール、濃度0.5g/L)

[0095] <保護フィルム>

保護フィルム(1): ポリオレフィン系フィルム(三井化学東セロ株式会社製、製品名「オピュラン」、厚さ25 μ m)

保護フィルム(2): 二軸延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ50 μ m)

保護フィルム(3): 剥離フィルム(リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381130」、厚さ38 μ mのポリエチレンテレフタレートフィ

ルムにシリコン系剥離剤を積層したもの)

保護フィルム(4): 低分子量ポリエチレンフィルム(タマポリ株式会社製、製品名「A-1」、厚さ60 μ m)

保護フィルム(5): 製造例5で製造した炭化水素系ゴムシート

保護フィルム(6): 低密度ポリプロピレンと変性ポリオレフィンの積層フィルム(株式会社サンエー化研製、製品名「PAC-3-50THK」)

[0096] [実施例1]

樹脂層(1)に、分子接着剤溶液(1)をディッピング法にて5秒間浸漬塗布し、得られた塗膜を100℃で30秒乾燥させた。

次いで、紫外線照射装置(ヘレウス株式会社製、製品名「ライトハンマー 10 MARK II」、光源: 水銀ランプ)を用いて、この塗膜に紫外線を照射することにより固定処理を行い、樹脂層(1)と分子接着剤層からなる積層体を得た。

なお、紫外線照射条件は、照度84 mW/cm²、光量29 mJ/cm²とし、当該照度及び光量は照度・光量計(EIT社製、製品名「UV Power Puck II」)を用いてUVCの領域の照度および光量を測定した。

次いで、得られた積層体の分子接着剤層上に、保護フィルム(1)を重ね、接着シートを得た。

[0097] [実施例2~3、5、7、比較例1~2]

樹脂層、分子接着剤溶液、保護フィルムとして、第1表に記載のものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして接着シートを得た。

[0098] [実施例4]

樹脂層(2)に、分子接着剤溶液(2)をディッピング法にて5秒間浸漬塗布し、得られた塗膜を100℃で30秒加熱し、乾燥処理及び固定処理を行い、樹脂層(2)と分子接着剤層からなる積層体を得た。

次いで、得られた積層体の分子接着剤層上に、保護フィルム(1)を重ね、接着シートを得た。

[0099] [実施例6]

樹脂層、分子接着剤溶液、保護フィルムとして、第1表に記載のものを使用したこと以外は、実施例4と同様にして接着シートを得た。

[0100] [実施例8]

樹脂層、分子接着剤溶液、保護フィルムとして、第2表に記載のものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして接着シートを得た。保護フィルムを積層する際は、変性ポリオレフィン側を接着層に接触するようにして接着シートを得た。

[0101] [ヤング率]

実施例及び比較例で用いた保護フィルムの23℃におけるヤング率を、動的粘弾性測定装置（ティー・エイ・インスツルメンツ社製、製品名「DMA Q800」）を用いて測定した。

[0102] [残留接着強度評価]

実施例及び比較例で作製した接着シートに、0.5MPaの圧力を面方向にかけて3日間静置した。次いで、接着シートを縦25mm×横300mmの大きさに切断した後、その保護フィルムを取り除き、露出した分子接着剤層をガラスと接触させ、このものを120℃、0.85MPaで10分間プレスし、残留接着強度測定用のサンプルを作製した。

このサンプルを23℃、50%RH（相対湿度）の環境下24時間静置後、JIS Z0237：2000に基づき、180°引き剥がし法により、引っ張り速度300mm／分にて、各接着シートの接着力を測定した。

保護フィルムを設けることなく、分子接着剤層を形成した後そのままガラスと接触させプレスして得られたサンプルの接着力を100とした時の、実施例及び比較例の接着力を残留接着強度として算出した。結果を第1表、第2表に示す。

[0103]

[表1]

第1表

	樹脂層	分子接着剤溶液	保護フィルム		残留接着率 (%)
			種類	ヤング率 (Pa)	
実施例 1	樹脂層 (1)	分子接着剤溶液 (1)	保護フィルム (1)	1.4×10^5	97.5
実施例 2	樹脂層 (2)	分子接着剤溶液 (1)	保護フィルム (1)	1.4×10^5	90.6
実施例 3	樹脂層 (2)	分子接着剤溶液 (1)	保護フィルム (2)	3.3×10^5	96.7
実施例 4	樹脂層 (2)	分子接着剤溶液 (2)	保護フィルム (1)	1.4×10^5	93.3
実施例 5	樹脂層 (2)	分子接着剤溶液 (3)	保護フィルム (1)	1.4×10^5	85.5
実施例 6	樹脂層 (2)	分子接着剤溶液 (2)	保護フィルム (3)	4.7×10^5	36.1
実施例 7	樹脂層 (2)	分子接着剤溶液 (1)	保護フィルム (4)	2.7×10^5	70.4
比較例 1	樹脂層 (1)	分子接着剤溶液 (1)	保護フィルム (5)	7.0×10^5	9.8
比較例 2	樹脂層 (2)	分子接着剤溶液 (1)	保護フィルム (5)	7.0×10^5	9.3

[0104] [表2]

第2表

	樹脂層	分子接着剤溶液	保護フィルム		残留接着率 (%)
			種類	ヤング率 (Pa)	
実施例 8	樹脂層 (2)	分子接着剤溶液 (1)	保護フィルム (6)	3.2×10^8	93.2

[0105] 第1表、第2表から、以下のことが分かる。

実施例1～8で得られた接着シートにおいては、製造から24時間経過後においても十分な接着力を有している。なかでも、ヤング率が高い保護フィルムを用いた実施例1～5、8では、当初の接着力がほぼ維持されている。

ただし、実施例6では、他の実施例に比べると接着力は低下している。これは、シリコーン系剥離剤と分子接着剤の一部が反応していることが原因であると考えられる。

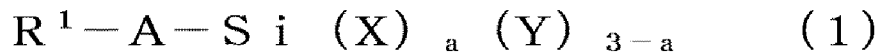
一方、ヤング率が小さい保護フィルムを用いた比較例1、2では接着力が大きく低下している。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂（S）を含む樹脂層、
アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基（ $Z\alpha$ ）と、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基（ $Z\beta$ ）とを有する分子接着剤を含む分子接着剤層、及び、
保護フィルム、がこの順に直接積層されてなる接着シートであって、
前記樹脂（S）は、前記分子接着剤の反応性基（ $Z\alpha$ ）と化学結合を形成し得る反応性部分構造（ $Z\gamma$ ）を有し、
前記保護フィルムの23℃におけるヤング率は、 $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 以上である接着シート。
- [請求項2] 前記分子接着剤層は、前記分子接着剤が有する反応性基（ $Z\alpha$ ）と前記樹脂（S）が有する反応性部分構造（ $Z\gamma$ ）との化学結合により、前記分子接着剤が、前記樹脂層に化学的に固定されてなるものであることを特徴とする請求項1に記載の接着シート。
- [請求項3] 前記分子接着剤が有する反応性基（ $Z\alpha$ ）が、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、
前記樹脂（S）が有する反応性部分構造（ $Z\gamma$ ）が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の接着シート。
- [請求項4] 前記分子接着剤が有する反応性基（ $Z\alpha$ ）が、アジド基であって、
前記樹脂（S）が有する反応性部分構造（ $Z\gamma$ ）が、炭素－炭素単結合、炭素－炭素二重結合、及び炭素－水素単結合からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の接着シート。
- [請求項5] 前記分子接着剤が、下記式（1）で示される化合物である、請求項

1～4のいずれかに記載の接着シート。

[化1]



(R^1 は、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選ばれる反応性基 ($Z\alpha$)、又は、これらの反応性基を1以上有する1価の基(ただし、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基を除く。)を表し、 A は2価の有機基を表し、 X は、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基又はハロゲン原子を表し、 Y は、炭素数1～20の炭化水素基を表す。 a は、1～3の整数を表す。)

[請求項6] 前記分子接着剤層の厚さが、200nm以下である、請求項1～5のいずれかに記載の接着シート。

[請求項7] 前記保護フィルムの、分子接着剤層と接する側の面の表面粗さ (R_a) が、0.1～2.0 μm である、請求項1～6のいずれかに記載の接着シート。

[請求項8] 前記保護フィルムが、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選ばれる反応性基 ($Z\beta$) を1種も有さないことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の接着シート。

[請求項9] 前記保護フィルムが炭化水素系樹脂製のフィルムである、請求項1～8のいずれかに記載の接着シート。

[請求項10] 前記炭化水素系樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、炭素数4～10の脂環構造を有するポリシクロオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項9に記載の接着シート。

[請求項11] 前記樹脂 (S) は、23℃におけるヤング率が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ Paであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載

の接着シート。

[請求項12] 前記樹脂層の片側のみに、分子接着剤層を有するものである、請求項1～11のいずれかに記載の接着シート。

[請求項13] 前記樹脂層の両側に、分子接着剤層を有するものである、請求項1～11のいずれかに記載の接着シート。

[請求項14] さらに支持体を有する、請求項1～13のいずれかに記載の接着シート。

[請求項15] 前記樹脂層上に前記分子接着剤層を形成し、次いで、形成された分子接着剤層上に前記保護フィルムを重ねる工程を有する接着シートの製造方法により得られる、請求項1～14のいずれかに記載の接着シート。

[請求項16] 請求項1～15のいずれかに記載の接着シートを構成する保護フィルムを剥離し、露出した分子接着剤層を被着体に圧着することを特徴とする、樹脂層／分子接着剤層／被着体の層構造を有する積層体の製造方法。

[請求項17] 圧着する際の温度 T_p (°C) が、下記式 (I) を満たすものである、請求項16に記載の積層体の製造方法。

[数1]

$$T_g \leq T_p \leq T_s + H \quad (I)$$

(T_g は、樹脂層のガラス転移温度 (°C) を表し、 T_s は、樹脂層の軟化点 (°C) を表す。Hは40である。)

[請求項18] 樹脂層、又は被着体の少なくとも一方の、圧着する際の温度 T_p (°C) におけるヤング率が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9$ Paである、請求項16又は17に記載の積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J7/40 (2018.01) i, B32B27/00 (2006.01) i, C09J7/22 (2018.01) i,
C09J7/30 (2018.01) i, C09J183/08 (2006.01) i, C09J201/00 (2006.01) i

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)

Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B1/00-43/00, C09D5/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2008-248236 A (LINTEC CORP.) 16 October 2008, claims, examples & US 2008/0249271 A1 & KR 10-2008-0080942 A	1-18
A	WO 2013/157567 A1 (LINTEC CORP.) 24 October 2013, claims, examples & TW 201402741 A	1-18
A	JP 2016-117243 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 30 June 2016, paragraph [0194] (Family: none)	1-18

☐ 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

"I" 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
12 June 2018 (12.06.2018)

Date of mailing of the international search report
26 June 2018 (26.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J7/40(2018.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/22(2018.01)i, C09J7/30(2018.01)i, C09J183/08(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i

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. C09J1/00-201/10, B32B1/00-43/00, C09D5/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2008-248236 A（リンテック株式会社）2008.10.16, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0249271 A1 & KR 10-2008-0080942 A	1-18
A	WO 2013/157567 A1（リンテック株式会社）2013.10.24, 請求の範囲、 実施例 & TW 201402741 A	1-18
A	JP 2016-117243 A（日本ゼオン株式会社）2016.06.30, 段落[0194] （ファミリーなし）	1-18

❏ 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

12.06.2018

国際調査報告の発送日

26.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

吉岡 沙織

4Z

3646

電話番号 03-3581-1101 内線 3480