



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106164199 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(21)申请号 201580016310.5

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22)申请日 2015.04.02

11105

(30)优先权数据

2014-076577 2014.04.02 JP

代理人 王利波

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.26

(51)Int.Cl.

C09J 7/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C09J 11/04(2006.01)

PCT/JP2015/060413 2015.04.02

C09J 11/06(2006.01)

C09J 133/00(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/152347 JA 2015.10.08

(71)申请人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 加藤挥一郎 上村和惠

网野由美子 斋藤慈

权利要求书3页 说明书36页 附图6页

(54)发明名称

粘合片

(57)摘要

本发明提供一种粘合片，其在基材或剥离材料上具有树脂层，且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(α)具有粘合性，所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)，所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分，所述粒子部分(Y)由微粒构成，其中，在表面(α)上的给定区域(P)内存在多个具有最大 $0.5 \mu m$ 以上的高低差的凹部，存在于该区域(P)内的该多个凹部的95%以上具有互不相同的形状，并且，在表面(α)上的给定区域(Q)内存在1个以上所述凹部。该粘合片具有能够容易地去除粘贴于被粘附物时所产生的空气残留的优异的除气性，并且耐起泡性及粘合特性也良好。

1. 一种粘合片，其在基材或剥离材料上具有树脂层，且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(α)具有粘合性，所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)，所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分，所述粒子部分(Y)由微粒构成，其中，

在表面(α)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5μm以上的高低差的凹部，存在于该区域(P)内的该多个凹部的95%以上具有互不相同的形状，并且，

在表面(α)上任意选择的边长1mm的正方形所围成的区域(Q)内存在1个以上所述凹部。

2. 根据权利要求1所述的粘合片，其中，所述多个凹部不规则地存在于表面(α)上。

3. 根据权利要求1或2所述的粘合片，其中，所述树脂层的表面(α)上的粘贴面的形状为无定形。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粘合片，其中，存在于表面(α)上的区域(Q)内的1个以上凹部延伸至作为区域(Q)的边界线的边长1mm的正方形的任意的边。

5. 根据权利要求4所述的粘合片，其中，存在于表面(α)上的区域(Q)内的1个以上凹部是连续地延伸至与该区域(Q)相邻的边长1mm的正方形所围成的1个以上其它区域(Q')内的形状。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的粘合片，其中，树脂部分(X)所含的所述树脂包含粘合性树脂。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的粘合片，其中，树脂部分(X)所含的所述树脂包含具有官能团的树脂。

8. 根据权利要求7所述的粘合片，其中，所述具有官能团的树脂是具有官能团的丙烯酸类树脂。

9. 根据权利要求7或8所述的粘合片，其中，所述官能团为羧基。

10. 根据权利要求7~9中任一项所述的粘合片，其中，树脂部分(X)还含有选自金属螯合物类交联剂、环氧类交联剂及氮丙啶类交联剂中的1种以上。

11. 根据权利要求7~9中任一项所述的粘合片，其中，树脂部分(X)同时含有金属螯合物类交联剂及环氧类交联剂。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的粘合片，其中，所述微粒是选自二氧化硅粒子、金属氧化物粒子及蒙皂石中的1种以上。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的粘合片，其中，所述树脂层的设有所述基材或剥离材料一侧的表面(β)具有粘合性。

14. 根据权利要求13所述的粘合片，其中，所述剥离材料上具有所述树脂层。

15. 根据权利要求1~14中任一项所述的粘合片，其中，在800℃下对所述树脂层加热30分钟后的质量保持率为3~90质量%。

16. 根据权利要求1~15中任一项所述的粘合片，其中，所述凹部不是通过压花图案的转印而形成的。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的粘合片，其中，所述树脂层具有多层结构，所述多层结构是从设有基材或剥离材料的一侧起依次叠层主要含有树脂部分(X)的层(XB)、含有15质量%以上的粒子部分(Y)的层(Y1)、以及主要含有树脂部分(X)的层(Xa)而成的。

18. 根据权利要求17所述的粘合片，其中，

层($X\beta$)是由含有树脂作为主成分的组合物($x\beta$)形成的层，

层($Y1$)是由含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成的层，

层($X\alpha$)是由含有树脂作为主成分的组合物($x\alpha$)形成的层。

19. 一种粘合片的制造方法，其是制造权利要求1~16中任一项所述的粘合片的方法，该方法至少具有下述工序(1)及(2)，

工序(1)：形成涂膜(x')及涂膜(y')的工序，所述涂膜(x')由含有树脂作为主成分的组合物(x)形成，所述涂膜(y')由含有15质量%以上的所述微粒的组合物(y)形成，

工序(2)：使工序(1)中形成的涂膜(x')及涂膜(y')同时干燥的工序。

20. 一种粘合片的制造方法，其是制造权利要求18所述的粘合片的方法，该方法至少具有下述工序(1A)及(2A)，

工序(1A)：在基材或剥离材料上依次叠层而形成涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)的工序，所述涂膜($x\beta'$)由含有树脂作为主成分的组合物($x\beta$)形成，所述涂膜(y')由所述含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成，所述涂膜($x\alpha'$)由含有树脂作为主成分的组合物($x\alpha$)形成，

工序(2A)：使工序(1A)中形成的涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)同时干燥的工序。

21. 一种粘合片的制造方法，其是制造权利要求18所述的粘合片的方法，该方法至少具有下述工序(1B)及(2B)，

工序(1B)：在设置于基材或剥离材料上的主要含有树脂部分(X)的层($X\beta$)上依次叠层而形成涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)的工序，所述涂膜(y')由所述含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成，所述涂膜($x\alpha'$)由含有树脂作为主成分的组合物($x\alpha$)形成，

工序(2B)：使工序(1B)中形成的涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)同时干燥的工序。

22. 一种粘合片，其在基材或剥离材料上具有树脂层，且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(α)具有粘合性，所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)，所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分，所述粒子部分(Y)由微粒构成，其中，

在表面(α)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大 $0.5\mu m$ 以上的高低差的凹部。

23. 一种粘合片，其在基材或剥离材料上具有树脂层，且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(α)具有粘合性，所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)，所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分，所述粒子部分(Y)由微粒构成，其中，

在表面(α)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大 $0.5\mu m$ 以上的高低差的凹部，并且，

在表面(α)上任意选择的边长1mm的正方形所围成的区域(Q)内存在1个以上所述凹部。

24. 一种粘合片，其在基材或剥离材料上具有树脂层，且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(α)具有粘合性，所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)，所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分，所述粒子部分(Y)由微粒构成，其中，

在表面(α)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大 $0.5\mu m$ 以上的高低差的凹部，且该多个凹部不规则地存在于表面(α)上。

25. 一种粘合片，其在基材或剥离材料上具有树脂层，且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(α)具有粘合性，所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子

部分(Y)，所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分，所述粒子部分(Y)由微粒构成，其中，

在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5 μ m以上的高低差的凹部，并且，

表面(a)上的粘贴面的形状为无定形。

26. 一种粘合片，其在基材或剥离材料上具有树脂层，且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(a)具有粘合性，所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)，所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分，所述粒子部分(Y)由微粒构成，其中，

在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5 μ m以上的高低差的凹部，并且，

在表面(a)上任意选择的边长1mm的正方形所围成的区域(Q)内存在1个以上所述凹部，存在于区域(Q)内的1个以上凹部延伸至作为区域(Q)的边界线的边长1mm的正方形的任意的边。

粘合片

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合片。

背景技术

[0002] 通常的粘合片由基材、形成于该基材上的粘合剂层、以及根据需要设置于该粘合剂层上的剥离材料构成，在使用时，在设有剥离材料的情况下，将该剥离材料剥离后使粘合剂层与被粘附物接触而粘贴。

[0003] 可是，例如对于识别/装饰用、涂装遮挡用、金属板等的表面保护用等所使用的粘贴面积大的粘合片而言，在粘贴于被粘附物时，在粘合剂层与被粘附物之间容易发生空气残留，该部分形成“鼓泡”，存在难以将粘合片良好地粘贴于被粘附物的问题。

[0004] 为了解决这样的问题，例如，专利文献1中公开了使具有微细压花图案的剥离材料与粘合剂层的表面接触，在粘合剂层的表面以给定的图案人为地配置特定形状的槽而形成的粘合片。

[0005] 通过使用这样的粘合片，与被粘附物粘贴时产生的“空气残留”可以经由人为地形成于粘合剂层表面的槽排出于外部。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特表2001-507732号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 但是，专利文献1等中所记载的具有以给定图案配置有特定形状的槽的粘合剂层的粘合片存在以下问题，槽的宽度窄时难以排出空气，而槽的宽度宽时则不仅表面基材凹陷而使外观变差，粘合力降低。

[0011] 另外，该粘合片以给定图案配置有槽，因此配置了槽的部位的粘合力局部变差，在将该粘合片粘贴于被粘附物时，有可能发生从该部位的剥离。

[0012] 另一方面，在将该粘合片粘贴于被粘附物之后再剥离时，由于该粘合片的粘合特性局部不同，因此根据粘合片的剥离方向，有在被粘附物上产生残胶的隐患。例如，在具有配置成格子状的槽的粘合剂层的粘合片的情况下，斜向剥离时有可能在被粘附物上产生残胶。

[0013] 此外，在对该粘合片进行冲裁加工时，有可能使槽的配置图案与冲裁加工的图案重叠。在该情况下，存在切入深度不均匀，无法粘合片上适当地形成切口等问题。

[0014] 另外，通常为了使设置于粘合片的剥离材料容易剥离，有时进行仅对剥离材料实施切口而设置剥离起点的工序(所谓的背裂加工)。在进行该工序时，通常将剥离材料暂时从粘合片上剥离，对剥离材料实施切口，然后再次对剥离材料和粘合片的粘合剂层进行层压。

[0015] 但是,对于专利文献1所记载的粘合片而言,使用压花衬垫作为剥离材料,因此在再次对剥离材料和粘合剂层进行层压时剥离材料难以跟随压花图案,因此需要准备未实施压花加工的其它剥离材料。

[0016] 此外,在专利文献1中采用了如下方法:为了在粘合剂层形成微细结构,对压花衬垫涂布一遍粘合剂而形成粘合剂层,再对该粘合剂层和基材进行层压的方法(所谓的转印涂布法)。但是,作为上述基材,如果使用聚烯烃类基材等具有低极性表面的基材,则该方法无法在基材与粘合剂层的界面获得足够的密合性。

[0017] 而且,与由纸形成的剥离材料不同,由树脂膜形成的剥离材料难以在粘合剂层形成微细的压花图案。

[0018] 另外,专利文献1中记载的粘合片的耐起泡性差,因此存在在高温下使用时容易产生起泡等问题。

[0019] 本发明的目的在于提供一种粘合片,其具有能够容易地除去在粘贴于被粘附物时生成的残留空气的优异的除气性,而且耐起泡性及粘合特性也良好。

[0020] 解决课题的方法

[0021] 本发明人发现,下述粘合片能够解决上述课题,所述粘合片具有包含树脂部分和粒子部分的树脂层,所述树脂部分含有树脂作为主成分,所述粒子部分由微粒构成,在该树脂层的具有粘合性的表面上任意选择的给定区域内存在多个具有最大 $0.5\mu\text{m}$ 以上的高低差的凹部,同时该多个凹部的给定比例以上具有互不相同的形状,并且,在另外的特定区域内存在1个以上该凹部,从而完成了本发明。

[0022] 即,本发明提供下述[1]~[21]。

[0023] [1]一种粘合片,其在基材或剥离材料上具有树脂层,且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(a)具有粘合性,所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y),所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分,所述粒子部分(Y)由微粒构成,其中,

[0024] 在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大 $0.5\mu\text{m}$ 以上的高低差的凹部,存在于该区域(P)内的该多个凹部的95%以上具有互不相同的形状,并且,

[0025] 在表面(a)上任意选择的边长1mm的正方形所围成的区域(Q)内存在1个以上所述凹部。

[0026] [2]上述[1]所述的粘合片,其中,所述多个凹部不规则地存在于表面(a)上。

[0027] [3]上述[1]或[2]所述的粘合片,其中,所述树脂层的表面(a)上的粘贴面的形状为无定形。

[0028] [4]上述[1]~[3]中任一项所述的粘合片,其中,存在于表面(a)上的区域(Q)内的1个以上凹部延伸至作为区域(Q)的边界线的边长1mm的正方形的任意的边。

[0029] [5]上述[4]所述的粘合片,其中,存在于表面(a)上的区域(Q)内的1个以上凹部是连续地延伸至与该区域(Q)相邻的边长1mm的正方形所围成的1个以上其它区域(Q')内的形状。

[0030] [6]上述[1]~[5]中任一项所述的粘合片,其中,树脂部分(X)所含的所述树脂包含粘合性树脂。

[0031] [7]上述[1]~[6]中任一项所述的粘合片,其中,树脂部分(X)所含的所述树脂包

含具有官能团的树脂。

[0032] [8]上述[7]所述的粘合片,其中,所述具有官能团的树脂是具有官能团的丙烯酸类树脂。

[0033] [9]上述[7]或[8]所述的粘合片,其中,所述官能团为羧基。

[0034] [10]上述[7]~[9]中任一项所述的粘合片,其中,树脂部分(X)还含有选自金属螯合物类交联剂、环氧类交联剂及氮丙啶类交联剂中的1种以上。

[0035] [11]上述[7]~[9]中任一项所述的粘合片,其中,树脂部分(X)同时含有金属螯合物类交联剂及环氧类交联剂。

[0036] [12]上述[1]~[11]中任一项所述的粘合片,其中,所述微粒是选自二氧化硅粒子、金属氧化物粒子及蒙皂石中的1种以上。

[0037] [13]上述[1]~[12]中任一项所述的粘合片,其中,所述树脂层的设有所述基材或剥离材料一侧的表面(β)具有粘合性。

[0038] [14]上述[13]所述的粘合片,其中,所述剥离材料上具有所述树脂层。

[0039] [15]上述[1]~[14]中任一项所述的粘合片,其中,在800℃下对所述树脂层加热30分钟后的质量保持率为3~90质量%。

[0040] [16]上述[1]~[15]中任一项所述的粘合片,其中,所述凹部不是通过压花图案的转印而形成的。

[0041] [17]上述[1]~[16]中任一项所述的粘合片,其中,所述树脂层具有多层结构,所述多层结构是从设有基材或剥离材料的一侧起依次叠层主要含有树脂部分(X)的层(Xβ)、含有15质量%以上的粒子部分(Y)的层(Y1)、以及主要含有树脂部分(X)的层(Xα)而成的。

[0042] [18]上述[17]所述的粘合片,其中,

[0043] 层(Xβ)是由含有树脂作为主成分的组合物(xβ)形成的层,

[0044] 层(Y1)是由含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成的层,

[0045] 层(Xα)是由含有树脂作为主成分的组合物(xα)形成的层。

[0046] [19]一种粘合片的制造方法,其是制造上述[1]~[16]中任一项所述的粘合片的方法,该方法至少具有下述工序(1)及(2),

[0047] 工序(1):形成涂膜(x')及涂膜(y')的工序,所述涂膜(x')由含有树脂作为主成分的组合物(x)形成,所述涂膜(y')由含有15质量%以上的所述微粒的组合物(y)形成,

[0048] 工序(2):使工序(1)中形成的涂膜(x')及涂膜(y')同时干燥的工序。

[0049] [20]一种粘合片的制造方法,其是制造上述[18]所述的粘合片的方法,该方法至少具有下述工序(1A)及(2A),

[0050] 工序(1A):在基材或剥离材料上依次叠层而形成涂膜(xβ')、涂膜(y')及涂膜(xα')的工序,所述涂膜(xβ')由含有树脂作为主成分的组合物(xβ)形成,所述涂膜(y')由所述含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成,所述涂膜(xα')由含有树脂作为主成分的组合物(xα)形成,

[0051] 工序(2A):使工序(1A)中形成的涂膜(xβ')、涂膜(y')及涂膜(xα')同时干燥的工序。

[0052] [21]一种粘合片的制造方法,其是制造上述[18]所述的粘合片的方法,该方法至少具有下述工序(1B)及(2B),

[0053] 工序(1B):在设置于基材或剥离材料上的主要含有树脂部分(X)的层(X β)上依次叠层而形成涂膜(y')及涂膜(x α ')的工序,所述涂膜(y')由所述含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成,所述涂膜(x α ')由含有树脂作为主成分的组合物(x α)形成,

[0054] 工序(2B):使工序(1B)中形成的涂膜(y')及涂膜(x α ')同时干燥的工序。

[0055] 发明的效果

[0056] 本发明的粘合片具有能够容易地去除在粘贴于被粘附物时生成的残留空气的优异除气性,而且耐起泡性及粘合特性也良好。

附图说明

[0057] 图1是示出本发明粘合片的结构的一个例子的该粘合片的剖面示意图。

[0058] 图2是示出本发明的粘合片所具有的树脂层表面(a)侧形状的一个例子的该树脂层的剖面示意图。

[0059] 图3是示出本发明的粘合片所具有的树脂层表面(a)的一个例子的表面(a)的俯视示意图。

[0060] 图4是用扫描电子显微镜观察实施例1中制作的粘合片时的图像,(a)为该粘合片的截面图像,(b)是该粘合片的树脂层表面(a)的立体图像。

[0061] 图5是用扫描电子显微镜观察实施例10中制作的粘合片时的图像,(a)为该粘合片的截面图像,(b)是该粘合片的树脂层表面(a)的立体图像。

[0062] 图6是用扫描电子显微镜观察比较例1中制作的粘合片时的图像,(a)为该粘合片的截面图像,(b)是该粘合片的树脂层表面(a)的立体图像。

[0063] 符号说明

[0064] 1a、1b、2a、2b 粘合片

[0065] 11 基材

[0066] 12 树脂层

[0067] 12a 表面(a)

[0068] 12b 表面(b)

[0069] (X) 树脂部分(X)

[0070] (Y) 粒子部分(Y)

[0071] (X β) 主要含有树脂部分(X)的层(X β)

[0072] (X α) 主要含有树脂部分(X)的层(X α)

[0073] (Y1) 包含15质量%的粒子部分(Y)的层(Y1)

[0074] 13、130、131、132 凹部

[0075] 13a 交叉部位

[0076] 14、14a 剥离材料

[0077] 50、501、502、503、504 边长1mm的正方形

具体实施方式

[0078] 在本发明中,例如,“含有XX成分作为主成分的YY”、“主要由XX成分形成的YY”这样的记载是指“在YY所含有的成分中,含量最多的成分为XX成分”。作为该记载中具体的XX成

分的含量,相对于YY的总量(100质量%)通常为50质量%以上,优选为65~100质量%,更优选为75~100质量%,进一步优选为85~100质量%。

[0079] 另外,在本发明中,例如,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”与“甲基丙烯酸”两者,其它类似用语也相同。

[0080] 此外,对于优选的数值范围(例如,含量等的范围),逐级地记载的下限值和上限值可以各自独立地进行组合。例如,根据“优选为10~90,更优选为30~60”这样的记载,也可以将“优选的下限值(10)”和“更优选的上限值(60)”进行组合而得到“10~60”。

[0081] (粘合片的结构)

[0082] 首先,对本发明的粘合片的结构进行说明。

[0083] 本发明的粘合片在基材或剥离材料上具有树脂层,所述树脂层包含树脂部分(X)和由微粒构成的粒子部分(Y),所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分。

[0084] 图1是示出本发明粘合片的结构的一个例子的该粘合片的剖面示意图。

[0085] 作为本发明一个方式的粘合片的具体结构,可以列举例如:如图1(a)所示那样的在基材11上具有树脂层12的粘合片1a、如图1(b)所示那样的在剥离材料14上具有树脂层12的粘合片1b。

[0086] 另外,对于本发明的粘合片而言,该树脂层12的与设有基材11或剥离材料14的一侧相反侧的表面(a)12a(以下,也简称为“表面(a)”)具有粘合性。

[0087] 因此,从操作性的观点考虑,作为本发明的一个方式的粘合片,优选具有在图1所示的粘合片1a或1b的树脂层12的表面(a)12a上进一步设置了剥离材料14a的图1(c)或(d)所示的粘合片2a、2b那样的结构。

[0088] 需要说明的是,在本发明的一个方式的粘合片中,树脂层12的设有基材11或剥离材料14一侧的表面(β)12b(以下,也简称为“表面(β)”)也可以具有粘合性。通过使表面(β)也具有粘合性,在图1(a)及(c)所示的粘合片1a、2a的情况下,可以使树脂层12与基材11的密合性良好,在图1(b)及(d)所示的粘合片1b、2b的情况下,可以制成双面粘合片。

[0089] 本发明的粘合片所具有的树脂层12是包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)的层,所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分,所述粒子部分(Y)由微粒构成,且在树脂层12的表面(a)12a上存在凹部13。

[0090] 通过在树脂层中含有粒子部分(Y),将所得到的粘合片在高温下使用的情况下,可以有效地抑制起泡的发生。

[0091] 另外,存在于表面(a)上的凹部13起到作为空气排出通路的作用,以用于将本发明的粘合片的树脂层表面(a)粘贴于被粘附物时产生的“残留空气”排出到外部。

[0092] 需要说明的是,俯视存在于表面(a)上的凹部13时该凹部13的长度没有特别限制。即,凹部13包括较长的槽形、较短的凹陷形。

[0093] 作为树脂层12中的树脂部分(X)与粒子部分(Y)的分布结构,可以是树脂部分(X)与粒子部分(Y)基本均匀分布的结构,也可以是分为局部主要由树脂部分(X)形成的部位和主要由粒子部分(Y)形成的部位的结构。

[0094] 另外,如图1(a)~(d)所示,在树脂层12中,可以是在表面(a)上存在凹部13的部位中粒子部分(Y)所占的比例少于其它部位这样的分布,也可以部分地不存在粒子部分(Y)。

[0095] 需要说明的是,本发明的粘合片所具有的树脂层表面(a)上的凹部与具有预先设

计的形状的槽不同,所述具有预先设计的形状的槽是例如在树脂层的表面按压实施了压花图案的剥离材料而形成等、通过压花图案的转印而形成的。

[0096] 上述凹部优选通过上述树脂层的自形成而形成。

[0097] 在本发明中,“自形成”是指在树脂层的自主的形成过程中,自然地形成无秩序的形状的现象,更详细而言,对由作为树脂层的形成材料的组合物形成的涂膜进行干燥,在树脂层的自主的形成过程中,自然地形成无秩序的形状的现象。

[0098] 即,通过树脂层的自形成而形成的凹部是在由作为树脂层的形成材料的组合物形成的涂膜的干燥工序中形成的。

[0099] 需要说明的是,对于这样地通过树脂层的自形成而形成的凹部形状而言,通过对干燥条件、作为树脂层形成材料的组合物中的成分的种类、含量进行调整,能够进行某种程度的调整,但与通过压花图案的转印而形成的槽不同,可以说“实际上无法重现完全相同的形状”。

[0100] 另外,该凹部不是通过使用了实施压花图案的剥离材料等的压花图案转印而形成的槽那样的形成在预先确定的位置的凹部。

[0101] 可认为在本发明的粘合片所具有的树脂层表面(α)上形成凹部的过程如下所述。

[0102] 首先,在形成由组合物形成的涂膜时,该涂膜中无规地存在有微粒,所述组合物含有作为粒子部分(Y)的形成材料的微粒。

[0103] 这里,在使涂膜干燥的工序中,涂膜内部产生收缩应力,在被认为因存在微粒而引起的树脂结合力减弱的部分,在涂膜内发生破裂。然后,该破裂部分周围的树脂流入因破裂而暂时产生的空间,由此可认为在树脂层的表面(α)上形成凹部。

[0104] 需要说明的是,在涂膜的干燥过程中,在涂膜内产生破裂时,最初存在的微粒被排挤到其它部分,因此可认为,形成有凹部的部位的粒子部分(Y)所占的比例少于其它部位。

[0105] 该凹部可以通过以下方式容易地形成,例如,分别形成由微粒的含量多、树脂的含量少的组合物形成的涂膜和由含有树脂为主成分的组合物形成的涂膜,并使这2种涂膜同时干燥。

[0106] 可以认为,通过在形成树脂的含量不同的2层涂膜后同时对该2层涂膜进行干燥,在干燥时于涂膜内部产生收缩应力差,从而容易发生涂膜的破裂。

[0107] 需要说明的是,从容易形成凹部的观点考虑,优选在适当考虑以下事项的基础上进行调整。可以认为,通过这些事项的因素的综合作用,可容易地形成凹部。即,易于形成凹部的各事项的优选形式如后面所述的该项目中的记载所述。

[0108] • 作为涂膜的形成材料的组合物中含有的树脂的种类、构成单体、分子量、含量。

[0109] • 作为涂膜的形成材料的组合物中含有的交联剂的种类、溶剂的种类。

[0110] • 作为涂膜的形成材料的组合物的粘度、固体成分浓度。

[0111] • 微粒的形状、种类、质量浓度。

[0112] • 作为涂膜的形成材料的组合物及涂膜中的微粒的分散状态、微粒的含量。

[0113] • 要形成的涂膜的厚度。(多层的情况下,为各涂膜的厚度)

[0114] • 所形成的涂膜的干燥温度、干燥时间。

[0115] 需要说明的是,在通常的粘合片的粘合剂层的形成中,多以形成具有平坦表面的粘合剂层为目的而对上述事项进行适当设定。

[0116] 另一方面,在本发明中,以有意地形成能够有助于提高粘合片除气性的凹部的方式对上述事项进行设定,与通常的粘合片的粘合剂层的设计方法完全不同。

[0117] 上述事项优选考虑待形成的涂膜中所含有的微粒、树脂的流动性而进行适当设定。

[0118] 例如,通过将由较多含有微粒的组合物形成的涂膜的粘度调整至适度的范围,不仅可以保持涂膜中微粒的给定的流动性,而且能够适度抑制与其它涂膜(含有树脂较多的涂膜)的混杂。通过这样地进行调整,对于含有树脂较多的涂膜而言,具有在水平方向发生破裂而容易形成凹部的倾向。

[0119] 其结果不仅能增加表面(a)上形成的凹部所占的比例,还能增加相互连接的凹部的比例,可以制成具有更优异的除气性的粘合片。

[0120] 另外,在上述事项中,优选对树脂的种类、构成单体、分子量、树脂的含量进行适当调整,使得含有该树脂较多的涂膜所含有的树脂具有适度的粘弹性。

[0121] 即,通过使涂膜的硬度(由树脂的粘弹性、涂布液的粘度等因素决定的硬度)适度地变硬,可以增强树脂部分(X)的收缩应力,从而容易形成凹部。该涂膜的硬度越硬,收缩应力越强,越容易产生凹部,但如果过硬,则涂布适应性降低。另外,树脂的弹性过于提高时,由涂膜形成的树脂层的粘合力存在降低的倾向。考虑到这一点,优选适度地调整树脂的粘弹性。

[0122] 另外可以认为,通过适当地选择微粒、树脂等,并使微粒的分散状态变得合适,可以对由微粒引起的树脂层厚度的膨胀程度、凹部的自形能力进行调节,结果可以调整得易于在表面(a)上形成凹部。

[0123] 进而,优选考虑所形成的涂膜(或者作为形成材料的组合物)的交联速度而对上述事项进行适当设定。

[0124] 即,在涂膜的交联速度过快时,有可能在凹部形成之前涂膜就发生了固化。另外,对涂膜的破裂有很大影响。

[0125] 对于涂膜的交联速度而言,可以通过适当设定作为形成材料的组合物中的交联剂种类及溶剂种类、涂膜的干燥时间及干燥温度来进行调整。

[0126] 需要说明的是,存在于本发明的粘合片所具有的树脂层表面(a)上的凹部优选不具有给定的图案。这里,“给定的图案”是指在着眼于一个凹部的形状时,该凹部所具有的成为一定的重复单元的形状。

[0127] 另外,从制成提高了除气性的粘合片的观点考虑,存在于本发明的粘合片所具有的树脂层的表面(a)上的凹部优选能够从露出的树脂层的表面(a)侧通过肉眼观察来辨认。

[0128] 如图1(a)~(d)所示,本发明的粘合片在树脂层12的与设有基材11或剥离材料14的一侧相反侧的表面(a)上具有多个凹部13。

[0129] 而且,本发明的粘合片的表面(a)上所具有的多个凹部13满足下述要件(I)~(III)。

[0130] 要件(I):在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5μm以上的高低差的凹部。

[0131] 要件(II):存在于表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内的具有最大0.5μm以上的高低差的多个凹部中的95%以上具有互不相同的形状。

[0132] 要件(III):在表面(a)上任意选择的边长1mm的正方形所围成的区域(Q)内存在1个以上具有最大0.5μm以上的高低差的凹部。

[0133] 此外,本发明的一个方式的粘合片优选进一步满足下述要件(IV)及要件(V)中的至少一者,更优选同时满足下述要件(IV)及要件(V)。

[0134] 要件(IV):在表面(a)上不规则地存在具有最大0.5μm以上的高低差的多个凹部。

[0135] 要件(V):树脂层的表面(a)上的粘贴面的形状为无定形。

[0136] 以下,对上述要件(I)~(V)进行详细叙述。

[0137] <要件(I)>

[0138] 图2是示出本发明的粘合片所具有的树脂层表面(a)侧的形状的一个例子的该树脂层的剖面示意图。

[0139] 如图2(a)所示的凹部13那样,作为通常的凹部形状,具有2个山部分(M₁)、(M₂)、以及谷部分(N)。在本发明中,凹部的“高低差”是指沿树脂层12的厚度方向,2个山部分(M₁)、(M₂)中最高的位置(m)(图2(a)中山部分(M₁)的极大点)与最低的位置(n)(图2(a)中谷部分(N)的极小点)之差(h)的长度。

[0140] 另外,如图2(b)的情况可以认为具有凹部131和凹部132这2个凹部,所述凹部131具有2个山部分(M₁₁)、(M₁₂)、以及谷部分(N₁),所述凹部132具有2个山部分(M₁₂)、(M₁₃)、以及谷部分(N₂)。在这种情况下,山部分(M₁₁)的极大点与谷部分(N₁)的极小点之差(h₁)的长度表示凹部131的高低差,山部分(M₁₃)的极大点与谷部分(N₂)的极小点之差(h₂)的长度表示凹部132的高低差。

[0141] 需要说明的是,在本发明中,存在于表面(a)上的“凹部”是指具有最大0.5μm以上的高低差的凹陷。作为本发明中定义的“凹部”,具有0.5μm以上高低差的部位可以存在于凹部的任意部分,不需要在该凹部的全部区域具有该高低差。

[0142] 另外,对是否存在多个满足该要件(I)的凹部的判断通过用电子显微镜对粘合片树脂层的表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内进行观察来判断,更具体而言,通过实施例中记载的方法来判断。

[0143] 从提高粘合片的除气性的观点、良好地保持粘合片的外观的观点、以及粘合片的形状稳定性的观点考虑,作为该一个凹部的高低差的最大值,优选为1.0μm以上且树脂层的厚度以下,更优选为3.0μm以上且树脂层的厚度以下,进一步优选为5.0μm以上且树脂层的厚度以下。

[0144] 需要说明的是,作为区域(P)内存在的多个凹部的高低差的值中的最大值与树脂层的厚度之比(高低差的最大值/树脂层的厚度),优选为1/100~100/100,更优选为5/100~99/100,进一步优选为10/100~96/100,更进一步优选为15/100~90/100。

[0145] 另外,从提高粘合片的除气性的观点及使粘合片的粘合性良好的观点考虑,作为该凹部的宽度的平均值,优选为1~500μm,更优选为3~400μm,进一步优选为5~300μm。

[0146] 需要说明的是,在本发明中,该凹部的宽度是指2个山部分的最大点之间的距离,在图2(a)所示的凹部13中,是指山部分(M₁)与山部分(M₂)的距离L。另外,在图2(b)所示的凹部131中,是指山部分(M₁₁)与山部分(M₁₂)的距离L₁,在凹部132中,是指山部分(M₁₃)与山部分(M₁₂)的距离L₂。

[0147] 另外,在俯视本发明的粘合片时(从正上方观察时),在凹部具有长边和短边的情

况下,将短边称为宽度。

[0148] 从提高粘合片的除气性的观点及使粘合片的粘合性良好的观点考虑,作为该一个凹部的高低差的最大值与宽度的平均值之比(高低差的最大值/宽度的平均值)(在图2(a)所示的凹部13中,指“ h/L ”),优选为 $1/500 \sim 100/1$,更优选为 $3/400 \sim 70/3$,进一步优选为 $1/60 \sim 10/1$ 。

[0149] <要件(II)>

[0150] 对于本发明的粘合片而言,如上述要件(II)所示,存在于表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内的具有最大 $0.5\mu\text{m}$ 以上的高低差的多个凹部中的95%以上具有互不相同的形状。

[0151] 图3示出的是本发明的粘合片所具有的树脂层的表面(a)的俯视示意图的一个例子。如图3所示,在本发明的粘合片中,存在于树脂层12的表面(a)12a上的多个凹部13中,具有互不相同的形状的凹部的比例非常多。

[0152] 在是否满足要件(II)这点上,本发明的粘合片与例如上述专利文献1所记载那样的粘合片是明确相区别的,上述专利文献1所记载的粘合片在粘合剂层的表面上具有由预先设计好的形状决定的通过给定图案配置的槽。

[0153] 对于目前已知的在粘合剂层的表面上具有预先设计好的形状(其通过确定的给定图案配置在表面上)的槽的粘合片而言,即使通过设计槽的形状、槽的配置使得选自除气性、外观、粘合特性、冲裁加工性等中的1个特性得以提高,多数情况下除此以外的特性会降低。

[0154] 本发明人等着眼于例如有助于提高除气性的槽的形状和有助于提高粘合特性的槽的形状互不相同这点,发现了满足该要件(II)的技术意义。

[0155] 即,对于本发明的粘合片而言,存在于树脂层的表面(a)上的区域(P)内的具有互不相同的形状的多个凹部对于除气性、外观、粘合特性、及冲裁加工性等的提高的贡献度也各不相同。因此,通过形成多个对各种特性的贡献度不同的凹部,可以制成使这些特性平衡性良好地得以提高的粘合片。

[0156] 需要说明的是,在本发明的一个方式的粘合片中,作为存在于树脂层的表面(a)上的区域(P)内的具有互不相同的形状的多个凹部的比例,相对于存在于区域(P)内的凹部的总数(100%)优选为98%以上、更优选为100%。

[0157] 在本发明中,是否满足上述要件(II)的判断如下进行:使用电子显微镜(倍率:30~100倍)对作为对象的粘合片的树脂层表面(a)上任意选择的边长为5mm的正方形所围成的区域(P)内存在的具有最大 $0.5\mu\text{m}$ 以上的高低差的多个凹部的形状分别进行观察,如果具有互不相同形状的凹部的个数相对于该区域(P)内存在的该多个凹部的总数(100%)为95%以上(优选为98%以上、更优选为100%),则判断为是具有在表面(a)上存在满足上述要件(II)的凹部的树脂层的粘合片。需要说明的是,上述多个凹部的形状的观察可以是在上述倍率下直接用电子显微镜进行观察的方法,也可以是在上述倍率下使用电子显微镜获得图像,再用肉眼观察该图像所显示的多个凹部的形状的方法。另外,更具体而言,基于实施例中记载的方法进行判断。

[0158] 这里,“具有互不相同形状的凹部的个数为100%”是指“区域(P)内观察到的多个凹部全部具有互不相同的形状”。

[0159] 需要说明的是,在本说明书中,将所选择的区域内不间断连续连接的凹部作为“1个凹部”来计数。其中,例如,即使所选择的区域内存在的2个凹部在与该区域邻接的其它区域中结合而形成为1个凹部,在所选择的该区域内这2个凹部仍作为分别独立的凹部来计数。

[0160] <要件(III)>

[0161] 图3(a)及(b)是示出本发明的一个方式的粘合片所具有的树脂层表面(α)的一个例子的该表面(α)的俯视示意图。如图3(a)所示,本发明的粘合片的树脂层12的表面(α)12a上存在多个凹部13、130。

[0162] 这里,对于本发明的粘合片而言,如上述要件(III)所述,在树脂层12的表面(α)12a上任意选择的边长为1mm的正方形50所围成的区域(Q)内存在1个以上具有最大0.5 μm 以上的高低差的凹部13、130。在图3(a)中,该区域(Q)内存在8个凹部。

[0163] 这样,通过在表面(α)上的区域(Q)内存在1个以上具有最大0.5 μm 以上的高低差的凹部,可以使粘合片的除气性提高。

[0164] 需要说明的是,在本发明中,存在于表面(α)上的区域(Q)内的该凹部的数量为1个以上,从上述观点考虑,优选为2个以上、更优选为3个以上,另一方面,从良好地保持外观及粘合特性的观点考虑,优选为1000个以下、更优选为500个以下。

[0165] 另外,从提高粘合片的除气性的观点考虑,如图3(a)所示,优选本发明的一个方式的粘合片所具有的树脂层12的表面(α)12a上的区域(Q)内存在的凹部13、130中的一个以上延伸至作为区域(Q)的边界线的边长为1mm的正方形50的任意一边。

[0166] 需要说明的是,在图3(a)所示的粘合片的树脂层12的表面(α)12a上,凹部13、130延伸且与作为区域(Q)的边界线的边长为1mm的正方形50的任意一边的交叉部位13a的总数为9个部位。

[0167] 这样的凹部与作为区域(Q)的边界线的边长为1mm的正方形中任意一边的交叉部位的数量优选为1个部位以上,更优选为2个部位以上,进一步优选为3个部位以上。

[0168] 另外,从制成进一步提高了除气性的粘合片的观点考虑,优选本发明的一个方式的粘合片所具有的树脂层表面(α)上的区域(Q)内存在的凹部中的1个以上为连续地延伸至与该区域(Q)邻接的边长为1mm的正方形所围成的1个以上其它区域(Q')内的形状,更优选为连续地延伸至2个以上其它区域(Q')内的形状,进一步优选为连续地延伸至3个以上其它区域(Q')内的形状。

[0169] 例如,在图3(b)中,着眼于树脂层12的表面(α)12a上任意选择的边长为1mm的正方形50所围成的区域(Q)内时,“与该区域(Q)邻接的边长为1mm的正方形所围成的其它区域(Q')”是指由边长为1mm的正方形501所围成的区域(Q'1)、边长为1mm的正方形502所围成的区域(Q'2)、边长为1mm的正方形503所围成的区域(Q'3)、以及边长为1mm的正方形504所围成的区域(Q'4)。

[0170] 进而,着眼于图3(b)所示的树脂层12的表面(α)12a上存在的“凹部130”时,“凹部130”是由边长为1mm的正方形50所围成的区域(Q)内存在的凹部,但具有延伸至与该区域(Q)邻接的边长为1mm的正方形501所围成的区域(Q'1)内、边长为1mm的正方形502所围成的区域(Q'2)内、以及边长为1mm的正方形504所围成的区域(Q'4)内的形状。

[0171] 如图3(b)所示的“凹部130”那样,通过使表面(α)上存在具有不仅在区域(Q)内、而

且延伸至与该区域(Q)邻接的其它区域(Q')的形状的凹部,可制成进一步提高了除气性的粘合片。

[0172] 另外,树脂层的表面(a)上的区域(Q)内存在的凹部优选为不仅连续地延伸至与该区域(Q)邻接的1个以上其它区域(Q'),而且还进一步连续地延伸至与其它区域(Q')邻接的区域(Q)以外的区域(Q")的形状。

[0173] 例如,图3(b)所示的“凹部130”具有不仅连续地延伸至与区域(Q)邻接的区域(Q'4),而且还进一步连续地延伸至与区域(Q'4)邻接的区域(Q'5)的形状。

[0174] <要件(IV)>

[0175] 本发明的一个方式的粘合片优选如上述要件(IV)那样在树脂层的表面(a)上不规则地存在具有最大0.5μm以上的高低差的多个凹部。

[0176] 在本发明中,“不规则地存在多个凹部”是指,多个凹部存在的位置不具有相同的重复图案,处于不规则(无规)的状态(多个凹部的形成位置不具有周期性的状态)。也就是说,与专利文献1中所记载那样的基于一定的规则性而“配置”的槽不同,该专利文献1中所记载的槽是将具有压花图案的剥离材料按压于树脂层的表面等通过压花图案的转印而形成的槽。

[0177] 通过不规则地存在多个凹部,可以制成除气性、粘合特性等各种特性平衡性良好地得以提高的粘合片。

[0178] 需要说明的是,判断是否“不规则地存在多个凹部”的原则在于,用肉眼观察或者用数码显微镜、电子显微镜(倍率:30~100倍)观察作为对象的粘合片的树脂层表面(a)上存在的多个凹部的位置来进行判断。

[0179] 其中,可以选择表面(a)上的任意选择的边长1~10mm的正方形所围成的区域(优选边长5mm的正方形所围成的区域(P)),并利用数码显微镜或电子显微镜(倍率:30~100倍)对该区域内存在的多个凹部的位置进行观察来判断。即,在所选择的该区域内存在的“多个凹部的位置”不具有一定的规律性的情况下,可以视为作为对象的粘合片满足要件(IV)。

[0180] 另外,上述多个凹部的形成位置的观察可以是在上述倍率下直接用数码显微镜或电子显微镜进行观察的方法,也可以是在上述倍率下使用数码显微镜或电子显微镜获得图像,再用肉眼观察该图像所显示的多个凹部的存在位置的方法。

[0181] 在本发明,作为数码显微镜,可以使用例如Keyence公司制造的产品名为“Digital Microscope VHX-1000”、“Digital Microscope VHX-5000”的显微镜。

[0182] <要件(V)>

[0183] 本发明的一个方式的粘合片优选如上述要件(V)那样,树脂层的表面(a)上的粘贴面的形状为无定形。

[0184] 在本发明中,“表面(a)上的粘贴面”是指在树脂层的表面(a)上除了多个凹部所占的范围以外的表面,是与被粘附物粘贴时和该被粘附物贴合的面。

[0185] 在图3(a)所示的俯视示意图中,“粘贴面”是指树脂层的表面(a)12a中除了多个凹部13以外的网状部分。

[0186] 另外,“粘贴面的形状为无定形”是指,粘贴面的形状如图3(a)所示的树脂层的表面(a)12a的网状部分的形状那样,不具有圆、仅由直线所围成的形状(三角形、四边形等)等

特定的形状,是不具有给定的重复图案的形状。即,将具有压花图案的剥离材料按压于树脂层的表面等通过压花图案的转印而形成的粘贴面的形状除外。

[0187] 换言之,对于满足要件(II)、要件(IV)的粘合片而言,可认为树脂层的表面(a)上的粘贴面的形状为无定形。

[0188] 通过使树脂层的表面(a)上的粘贴面的形状为无定形,可以制成除气性、粘合特性等各种特性平衡性良好地得以提高的粘合片。

[0189] 需要说明的是,判断是否“表面(a)上的粘贴面的形状为无定形”的原则在于,用肉眼观察或者用数码显微镜、电子显微镜(倍率:30~100倍)观察作为对象的粘合片的树脂层表面(a)上的粘贴面的形状来进行判断。

[0190] 其中,可以选择表面(a)上的任意选择的边长1~10mm的正方形所围成的区域(优选边长5mm的正方形所围成的区域(P)),并利用数码显微镜或电子显微镜(倍率:30~100倍)对该区域内的粘贴面的形状进行观察来判断。即,在所选择的该区域内的“粘贴面的形状”被判断为无定形的情况下,可以视为作为对象的粘合片满足要件(V)。

[0191] 另外,上述粘贴面的形状的观察可以是在上述倍率下直接用数码显微镜或电子显微镜进行观察的方法,也可以是在上述倍率下使用数码显微镜或电子显微镜获得图像,再用肉眼观察该图像所显示的粘贴面的形状的方法。

[0192] 以下,对本发明的粘合片的各构成进行说明。

[0193] [基材]

[0194] 作为本发明的一个方式中使用的基材,没有特别限制,可以列举例如:纸基材、树脂膜或片、用树脂层压纸基材而得到的基材等,可以根据本发明的一个方式的粘合片的用途而适当选择。

[0195] 作为构成纸基材的纸,可以列举例如:薄页纸、中级纸、全化浆纸、浸渍纸、涂料纸、铜版纸、硫酸纸、玻璃纸等。

[0196] 作为构成树脂膜或片的树脂,可以列举例如:聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物等乙烯基类树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对萘二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂;聚苯乙烯;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;三乙酸纤维素;聚碳酸酯;聚氨酯、丙烯酸改性聚氨酯等聚氨酯树脂;聚甲基戊烯;聚砜;聚醚醚酮;聚醚砜;聚苯硫醚;聚醚酰亚胺、聚酰亚胺等聚酰亚胺类树脂;聚酰胺类树脂;丙烯酸树脂;氟树脂等。

[0197] 作为用树脂层压纸基材而得到的基材,可以列举用聚乙烯等热塑性树脂层压上述纸基材而得到的层压纸等。

[0198] 在这些基材之中,优选树脂膜或片、更优选由聚酯类树脂形成的膜或片、进一步优选由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)构成的膜或片。

[0199] 另外,在将本发明的粘合片用于要求耐热性的用途时,优选由选自聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺类树脂的树脂构成的膜或片;在用于要求耐候性的用途时,优选由选自聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、丙烯酸树脂和氟树脂中的树脂构成的膜或片。

[0200] 基材的厚度可以根据本发明的粘合片的用途而适当设定,从操作性和经济性的观点考虑,优选为5~1000μm,更优选为10~500μm,进一步优选为12~250μm,更进一步优选为15~150μm。

[0201] 需要说明的是，基材中还可以进一步含有紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧剂、防静电剂、滑爽剂、抗粘连剂、着色剂等各种添加剂。

[0202] 另外，从提高得到的粘合片的耐起泡性的观点考虑，本发明的一个方式中使用的基材优选为非透气性基材，具体而言，优选为在上述树脂膜或片的表面上具有金属层的基材。

[0203] 作为形成该金属层的金属，可以列举例如：铝、锡、铬、钛等具有金属光泽的金属。

[0204] 作为该金属层的形成方法，可以例举例如：利用真空蒸镀、溅射、离子镀等PVD法蒸镀上述金属的方法、或者使用通常的粘合剂粘贴由上述金属制成的金属箔的方法等，优选利用PVD法蒸镀上述金属的方法。

[0205] 此外，在使用树脂膜或片作为基材的情况下，从提高与叠层于这些树脂膜或片上的树脂层的密合性的观点考虑，优选对树脂膜或片的表面实施利用氧化法、凹凸化法等的表面处理、或者底涂处理。

[0206] 作为氧化法，可以列举例如：电晕放电处理法、等离子处理法、铬酸处理(湿法)、热风处理、臭氧和紫外线照射处理等，作为凹凸化法，可以列举例如：喷砂法、溶剂处理法等。

[0207] (剥离材料)

[0208] 作为本发明的一个方式中使用的剥离材料，可以使用经过双面剥离处理的剥离片、经过单面剥离处理的剥离片等，可以列举在剥离材料用基材上涂布剥离剂而制成的剥离片等。需要说明的是，优选该剥离处理面为未形成凹凸形状的平坦的剥离材料(例如，未实施压花图案的剥离材料)。

[0209] 作为剥离材料用的基材，可以列举例如：作为本发明的一个方式的粘合片所具有的基材使用的上述纸基材、树脂膜或片、用树脂层压纸基材而得到的基材等。

[0210] 作为剥离剂，可以列举例如：聚硅氧烷类树脂、烯烃类树脂、异戊二烯类树脂、丁二烯类树脂等橡胶类弹性体、长链烷基类树脂、醇酸类树脂、含氟类树脂等。

[0211] 剥离材料的厚度没有特别限制，优选为 $10\sim200\mu\text{m}$ ，更优选为 $25\sim170\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $35\sim80\mu\text{m}$ 。

[0212] (树脂层)

[0213] 本发明的粘合片所具有的树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)，所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分，所述粒子部分(Y)由微粒构成。

[0214] 另外，对于本发明的粘合片而言，至少该树脂层的与设有基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(α)具有粘合性，但该树脂层的设有基材或剥离材料的一侧的表面(β)也可以具有粘合性。

[0215] 作为树脂层，可以举出如图1的粘合片1a等那样的形成有多层结构的层结构，所述多层结构是从基材或剥离材料一侧起依次叠层主要含有树脂部分(X)的层($X\beta$)、含有15质量%以上的粒子部分(Y)的层($Y1$)、以及主要含有树脂部分(X)的层($X\alpha$)而成的。

[0216] 需要说明的是，上述的多层结构体的构成也可以是无法辨别层($X\beta$)与层($Y1$)的边界、和/或层($Y1$)与层($X\alpha$)的边界的混层的结构。

[0217] 层($X\beta$)及层($X\alpha$)是主要含有树脂部分(X)的层，但也可以含有粒子部分(Y)。其中，层($X\beta$)及层($X\alpha$)中粒子部分(Y)的含量各自独立地相对于层($X\beta$)或层($X\alpha$)的总质量(100质量%)为小于15质量%，且少于构成树脂部分(X)的树脂的含量。

[0218] 需要说明的是,对于层(X β)及层(X α)而言,除了树脂部分(X)及粒子部分(Y)以外,还可以具有后面所述的空隙部分(Z)。

[0219] 作为层(X β)及层(X α)中的树脂含量,相对于层(X β)或层(X α)的总质量(100质量%),分别独立地通常为50~100质量%,优选为65~100质量%,更优选为75~100质量%,进一步优选为85~100质量%,更进一步优选为90~100质量%。

[0220] 需要说明的是,在本发明中,“层(X β)及层(X α)中的树脂含量”可以视为作为该层(X β)或层(X α)的形成材料的树脂组合物总量(100质量%(其中不包括稀释溶剂))中的树脂含量。

[0221] 另外,作为层(X β)及层(X α)中构成粒子部分(Y)的微粒含量,相对于层(X β)或层(X α)的总质量(100质量%),分别独立地为小于15质量%,优选为0~13质量%,更优选为0~10质量%,进一步优选为0~5质量%,更进一步优选为0质量%。

[0222] 需要说明的是,在本发明中,“层(X β)及层(X α)中的微粒含量”可以视为作为该层(X β)或层(X α)的形成材料的树脂组合物总量(100质量%(其中不包括稀释溶剂))中的微粒含量。

[0223] 另外,上述层(X β)及层(X α)优选分别是由于后面所述的含有树脂作为主成分的组合物(x β)或(x α)形成的层。

[0224] 含有15质量%的粒子部分(Y)的层(Y1)可以是仅由粒子部分(Y)构成的层,也可以是包含粒子部分(Y)和树脂部分(X)的层,还可以进一步具有后面所述的空隙部分(Z)。

[0225] 作为层(Y1)中构成粒子部分(Y)的微粒含量,相对于层(Y1)的总质量(100质量%)为15质量%以上,优选为20~100质量%,更优选为25~90质量%,进一步优选为30~85质量%,更进一步优选为35~80质量%。

[0226] 需要说明的是,在本发明中,“层(Y1)中的微粒含量”也可以视为作为该层(Y1)的形成材料的组合物总量(100质量%(其中不包括稀释溶剂))中的微粒含量。

[0227] 另外,作为层(Y1)中的树脂含量,相对于层(Y1)的总质量(100质量%)通常为1~85质量%,优选为5~80质量%,更优选为10~75质量%,进一步优选为20~70质量%,更进一步优选为25~65质量%。

[0228] 需要说明的是,在本发明中,“层(Y1)中的树脂含量”也可以视为作为该层(Y1)的形成材料的组合物总量(100质量%(其中不包括稀释溶剂))中的树脂含量。

[0229] 另外,上述层(Y1)优选为由后面所述的含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成的层。

[0230] 本发明的一个方式的粘合片所具有的树脂层优选除了树脂部分(X)及粒子部分(Y)以外,还具有空隙部分(Z)。通过在树脂层中具有空隙部分(Z),可以使粘合片的耐起泡性提高。

[0231] 该空隙部分(Z)包括存在于上述微粒彼此之间的空隙、以及在上述微粒为次级粒子的情况下该次级粒子内存在的空隙等。

[0232] 需要说明的是,在该树脂层具有多层结构的情况下,即使在树脂层的形成过程、刚形成后存在空隙部分(Z),树脂部分(X)有时也会流入空隙部分(Z),使空隙消失,形成无空隙部分(Z)的树脂层。

[0233] 然而,在如上所述使树脂层中暂时存在的空隙部分(Z)消失的情况下,由于本发明

的一个方式的粘合片所具有的树脂层在表面(a)上具有凹部,因此能够得到除气性和耐起泡性优异的粘合片。

[0234] 另外,从提高粘合片的除气性及耐起泡性的观点考虑,本发明的一个方式的粘合片所具有的树脂层在100℃时的剪切储能模量优选为 9.0×10^3 Pa以上,更优选为 1.0×10^4 Pa以上,进一步优选为 2.0×10^4 Pa以上。

[0235] 需要说明的是,在本发明中,树脂层在100℃时的剪切储能模量是指通过使用粘弹性测定装置(例如,Rheometrics公司制造、装置名“DYNAMIC ANALYZER RDA II”)以频率1Hz进行测定而测得的值。

[0236] 树脂层的厚度优选为1~300μm,更优选为5~150μm,进一步优选为10~75μm。

[0237] 作为本发明的一个方式的粘合片的树脂层表面(a)的粘合力,优选为0.5N/25mm以上,更优选为2.0N/25mm以上,进一步优选为3.0N/25mm以上,更进一步优选为4.0N/25mm以上,再进一步优选为7.0N/25mm以上。

[0238] 另外,树脂层的表面(β)也具有粘合性的情况下,优选表面(β)的粘合力在上述范围。

[0239] 需要说明的是,粘合片的该粘合力的值是指按照实施例中记载的方法测得的值。

[0240] <树脂部分(X)>

[0241] 构成树脂层的树脂部分(X)含有树脂作为主成分。

[0242] 需要说明的是,在本发明中,树脂部分(X)是包含树脂层中所含的微粒以外的成分的部分,在这点上与粒子部分(Y)加以区别。

[0243] 树脂部分(X)以树脂为主成分,除了树脂以外,还可以含有交联剂、通用添加剂。

[0244] 对于树脂部分(X)中的树脂含量而言,相对于树脂部分(X)的总量(100质量%),通常为40质量%以上、优选为50质量%以上、更优选为65质量%以上、进一步优选为75质量%以上、更进一步优选为85质量%以上、在进一步优选为90质量%以上,并且优选为100质量%以下、更优选为99.9质量%以下。

[0245] 需要说明的是,在本发明中,也可以将作为树脂部分(X)的形成材料的树脂组合物中的树脂含量的值视为上述“树脂部分(X)中的树脂含量”。

[0246] 作为树脂部分(X)中所含的上述树脂,从使待形成的树脂层的表面(a)表现出粘合性的观点考虑,优选含有粘合性树脂。

[0247] 特别是,如图1(a)的粘合片1a等那样,树脂层具有从设有基材或剥离材料一侧起依次叠层了层(Xβ)、层(Y1)及层(Xα)而成的多层结构的情况下,从上述观点考虑,优选至少层(Xα)含有粘合性树脂。

[0248] 作为该粘合性树脂,可以举出例如:丙烯酸类树脂、聚氨酯类树脂、橡胶类树脂、聚硅氧烷类树脂等。

[0249] 在这些粘合性树脂中,从粘合特性及耐候性良好、容易在待形成的树脂层的表面(a)形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部的观点考虑,优选含有丙烯酸类树脂。

[0250] 相对于树脂部分(X)所含有的上述树脂的总量(100质量%),丙烯酸类树脂的含量优选为25~100质量%,更优选为50~100质量%,进一步优选为70~100质量%,更进一步优选为80~100质量%,再进一步优选为100质量%。

[0251] 另外,从容易在待形成的树脂层的表面(a)形成满足上述要件(I)~(III)的多个

凹部的观点考虑,树脂部分(X)优选包含具有官能团的树脂,更优选包含具有官能团的丙烯酸类树脂。

[0252] 特别是,如图1(a)的粘合片1a等那样,树脂层具有从设有基材或剥离材料一侧起依次叠层了层(X β)、层(Y1)及层(X α)而成的多层结构的情况下,从上述观点考虑,优选至少层(Y1)包含具有官能团的树脂。

[0253] 该官能团是成为与交联剂的交联起点的基团,可以列举例如:羟基、羧基、环氧基、氨基、氰基、酮基、烷氧基甲硅烷基等,优选为羧基。

[0254] 需要说明的是,树脂部分(X)优选在含有上述具有官能团的树脂的同时还进一步含有交联剂。特别是在树脂层具有上述多层结构的情况下,优选至少层(Y1)在含有上述具有官能团的树脂的同时还含有交联剂。

[0255] 作为该交联剂,可以列举例如:异氰酸酯类交联剂、环氧类交联剂、氮丙啶类交联剂、金属螯合物类交联剂等。

[0256] 异氰酸酯类交联剂可以列举例如:甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等脂环族多异氰酸酯;以及这些化合物的缩二脲体、异氰脲酸酯体、以及作为与含活泼氢的低分子化合物(乙二醇、丙二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、蓖麻油等)的反应物的加合物;等等。

[0257] 作为环氧类交联剂,可以列举例如:乙二醇缩水甘油醚、1,3-二(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲胺、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基胺等。

[0258] 作为氮丙啶类交联剂,可以列举例如:二苯基甲烷-4,4'-二(1-氮丙啶甲酰胺)、三羟甲基丙烷三-β-氮丙啶基丙酸酯、四羟甲基甲烷三-β-氮丙啶基丙酸酯、甲苯-2,4-二(1-氮丙啶甲酰胺)、三乙烯三聚氰胺、二间苯二甲酰-1-(2-甲基氮丙啶)、三-1-(2-甲基氮丙啶)膦、三羟甲基丙烷三-β-(2-甲基氮丙啶)丙酸酯等。

[0259] 金属螯合物类交联剂可以列举:金属原子为铝、锆、钛、锌、铁、锡等的螯合物化合物,从容易形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部的观点考虑,优选铝螯合物类交联剂。

[0260] 作为铝螯合物类交联剂,可以列举例如:乙酰乙酸单油烯基铝二异丙酯、乙酰乙酸二油烯基铝单异丙酯、乙酰乙酸乙基铝单异丙基单油烯基酯、乙酰乙酸单月桂基铝二异丙酯、乙酰乙酸单硬脂基铝二异丙酯、乙酰乙酸异硬脂基铝二异丙酯等。

[0261] 需要说明的是,这些交联剂可以单独使用,或组合2种以上使用。

[0262] 这些当中,从容易在待形成的树脂层的表面(α)形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部的观点考虑,优选树脂部分(X)包含选自金属螯合物类交联剂、环氧类交联剂及氮丙啶类交联剂中的1种以上,更优选包含金属螯合物类交联剂,进一步优选包含铝螯合物类交联剂。

[0263] 相对于具有官能团的树脂100质量份,交联剂的含量优选为0.01~15质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.3~7.0质量份。

[0264] 另外,从使树脂层的表面(α)上的多个的凹部的形状保持性良好的观点考虑,优选树脂部分(X)同时含有金属螯合物类交联剂及环氧类交联剂。

[0265] 在树脂部分(X)同时含有金属螯合物类交联剂和环氧类交联剂的情况下,从上述

观点考虑,作为树脂部分(X)中的金属螯合物类交联剂与环氧类交联剂的含量比[金属螯合物类交联剂/环氧类交联剂],以质量比计优选为10/90~99.5/0.5,更优选为50/50~99.0/1.0,进一步优选为65/35~98.5/1.5,更进一步优选为75/25~98.0/2.0。

[0266] 另外,树脂部分(X)中还可以含有通用添加剂。

[0267] 作为通用添加剂,可以列举例如:增粘剂、抗氧剂、软化剂(增塑剂)、防锈剂、颜料、染料、阻滞剂、反应促进剂、紫外线吸收剂等。

[0268] 需要说明的是,这些通用添加剂可以分别单独使用,或组合2种以上使用。

[0269] 在含有这些通用添加剂的情况下,相对于树脂100质量份,各通用添加剂的含量优选为0.0001~60质量份,更优选为0.001~50质量份。

[0270] 树脂部分(X)中含有的上述树脂可以仅为1种,也可以组合2种以上使用。

[0271] 作为本发明的粘合片所具有的树脂层的树脂部分(X)的形成材料,优选包含具有官能团的粘合性树脂的粘合剂,更优选包含具有官能团的丙烯酸类树脂(A)(以下,也简称为“丙烯酸类树脂(A)”)的丙烯酸类粘合剂,进一步优选包含具有官能团的丙烯酸类树脂(A)及交联剂(B)的丙烯酸类粘合剂。

[0272] 该丙烯酸类粘合剂可以是溶剂型、乳液型中的任意形态。

[0273] 以下,对作为形成树脂部分(X)的材料所优选的上述丙烯酸类粘合剂进行说明。

[0274] 作为该丙烯酸类粘合剂中含有的丙烯酸类树脂(A),可以列举例如:具有源自具有直链或支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的聚合物、具有源自具有环状结构的(甲基)丙烯酸酯的结构单元的聚合物等。

[0275] 作为丙烯酸类树脂(A)的重均分子量(M_w),优选为5万~150万,更优选为15万~130万,进一步优选为25万~110万,更进一步优选为35万~90万。

[0276] 作为丙烯酸类树脂(A),优选包含具有结构单元(a1)和结构单元(a2)的丙烯酸类共聚物(A1),所述结构单元(a1)源自具有碳原子数1~18的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯(a1’)(以下,也简称为“单体(a1’”)),所述结构单元(a2)源自含官能团的单体(a2’)(以下,也简称为“单体(a2’”)),更优选为丙烯酸类共聚物(A1)。

[0277] 相对于丙烯酸类粘合剂中丙烯酸类树脂(A)的总量(100质量%),丙烯酸类共聚物(A1)的含量优选为50~100质量%,更优选为70~100质量%,进一步优选为80~100质量%,更进一步优选为90~100质量%。

[0278] 需要说明的是,丙烯酸类共聚物(A1)的共聚方式没有特别限定,可以是嵌段共聚物、无规共聚物、接枝共聚物中的任一种。

[0279] 从提高粘合特性的观点考虑,作为单体(a1’)所具有的烷基的碳原子数,更优选为4~12,进一步优选为4~8,更进一步优选为4~6。

[0280] 作为单体(a1’),可以列举例如:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

[0281] 其中,优选(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,更优选(甲基)丙烯酸丁酯。

[0282] 相对于丙烯酸类共聚物(A1)的全部结构单元(100质量%),结构单元(a1)的含量优选为50~99.5质量%,更优选为60~99质量%,进一步优选为70~95质量%,更进一步优

选为80~93质量%。

[0283] 作为单体(a2')，可以列举例如：含羟基单体、含羧基单体、含环氧基单体、含氨基单体、含氰基单体、含酮基单体、含烷氧基甲硅烷基单体等。

[0284] 其中，更优选含羧基单体。

[0285] 作为含羧基单体，可以列举：(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等，优选(甲基)丙烯酸。

[0286] 相对于丙烯酸类共聚物(A1)的全部结构单元(100质量%)，结构单元(a2)的含量优选为0.5~50质量%，更优选为1~40质量%，进一步优选为5~30质量%，更进一步优选为7~20质量%。

[0287] 需要说明的是，丙烯酸类共聚物(A1)还可以具有源自上述单体(a1')和(a2')以外的其它单体(a3')的结构单元(a3)。

[0288] 作为其它单体(a3')，可以列举例如：(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、亚氨基(甲基)丙烯酸酯等具有环状结构的(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯等。

[0289] 相对于丙烯酸类共聚物(A1)的全部结构单元(100质量%)，结构单元(a3)的含量优选为0~30质量%，更优选为0~20质量%，进一步优选为0~10质量%，更进一步优选为0~5质量%。

[0290] 需要说明的是，上述单体(a1')~(a3')可以单独使用，或组合2种以上使用。

[0291] 对于丙烯酸类共聚物(A1)成分的合成方法，没有特别限定，例如，可以通过将原料单体溶解于溶剂中并在聚合引发剂、链转移剂等的存在下进行溶液聚合的方法、在乳化剂、聚合引发剂、链转移剂、分散剂等的存在下使用原料单体在水体系中进行乳液聚合的方法来制造。

[0292] 作为上述丙烯酸类粘合剂中含有的交联剂(B)，可以列举上述物质，从使粘合特性良好的观点、以及容易在形成的树脂层表面(a)上形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部的观点考虑，优选含有选自金属螯合物类交联剂、环氧类交联剂和氮丙啶类交联剂中的1种以上，更优选含有金属螯合物类交联剂，进一步优选含有铝螯合物类交联剂。

[0293] 另外，从使树脂层表面(a)上的多个凹部的形状保持性良好的观点考虑，作为交联剂(B)，优选同时含有金属螯合物类交联剂和环氧类交联剂。

[0294] 相对于上述丙烯酸类粘合剂中的丙烯酸类树脂(A)100质量份，交联剂(B)的含量优选为0.01~15质量份，更优选为0.1~10质量份，进一步优选为0.3~7.0质量份。

[0295] 在组合使用金属螯合物类交联剂和环氧类交联剂的情况下，作为金属螯合物类交联剂与环氧类交联剂的含量比[金属螯合物类交联剂/环氧类交联剂]，以质量比计优选为10/90~99.5/0.5，更优选为50/50~99.0/1.0，进一步优选为65/35~98.5/1.5，更进一步优选为75/25~98.0/2.0。

[0296] 在不损害本发明效果的范围内，本发明的一个方式中使用的丙烯酸类粘合剂中还可以含有通用添加剂。作为通用添加剂，可以列举上述添加剂，而且该通用添加剂的含量也如上所述。

[0297] 在不损害本发明效果的范围内，本发明的一个方式中使用的丙烯酸类粘合剂中还

可以含有丙烯酸类树脂(A)以外的粘合性树脂(例如,聚氨酯类树脂、橡胶类树脂、聚硅氧烷类树脂等)。

[0298] 相对于丙烯酸类粘合剂中含有的粘合性树脂的总量(100质量%),丙烯酸类粘合剂中的丙烯酸类树脂(A)的含量优选为50~100质量%,更优选为70~100质量%,进一步优选为80~100质量%,更进一步优选为100质量%。

[0299] <粒子部分(Y)>

[0300] 构成树脂层的粒子部分(Y)由微粒构成。

[0301] 从提高粘合片的除气性及耐起泡性的观点、以及容易在形成的树脂层表面(a)上形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部的观点考虑,作为微粒的平均粒径,优选为0.01~100 μm ,更优选为0.05~25 μm ,进一步优选为0.1~10 μm 。

[0302] 作为本发明的一个方式中使用的微粒,没有特别限制,可以列举:二氧化硅粒子、金属氧化物粒子、硫酸钡、碳酸钙、碳酸镁、玻璃珠、蒙皂石(smectite)等无机粒子、丙烯酸有机玻璃珠等有机粒子等。

[0303] 这些微粒当中,优选选自二氧化硅粒子、金属氧化物粒子及蒙皂石中的1种以上,更优选二氧化硅粒子。

[0304] 本发明的一个方式中使用的二氧化硅粒子可以是干法二氧化硅及湿法二氧化硅中的任一种。

[0305] 另外,本发明的一个方式中使用的二氧化硅粒子可以是用具有反应性官能团的有机化合物等进行了表面修饰而得到的有机修饰二氧化硅、用铝酸钠、氢氧化钠等无机化合物进行了表面处理而得到的无机修饰二氧化硅、以及用这些有机化合物和无机化合物进行了表面处理而得到的有机无机修饰二氧化硅、用硅烷偶联剂等有机无机混合材料进行了表面处理而得到的有机无机修饰二氧化硅等。

[0306] 需要说明的是,这些二氧化硅粒子可以是由2种以上形成的混合物。

[0307] 相对于二氧化硅粒子的总量(100质量%),二氧化硅粒子中的二氧化硅的质量浓度优选为70~100质量%,更优选为85~100质量%,进一步优选为90~100质量%。

[0308] 另外,从提高粘合片的除气性及耐起泡性的观点、以及容易在形成的树脂层表面(a)上形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部的观点考虑,本发明的一个方式中使用的二氧化硅粒子的体积平均次级粒径优选为0.5~10 μm ,更优选为1~8 μm ,进一步优选为1.5~5 μm 。

[0309] 需要说明的是,在本发明中,二氧化硅粒子的体积平均次级粒径的值是使用Multisizer 3等、并通过利用库尔特计数法的粒度分布测定而求出的值。

[0310] 作为氧化金属粒子,可以列举例如由选自氧化钛、氧化铝、勃姆石、氧化铬、氧化镍、氧化铜、氧化钛、氧化锆、氧化镧、氧化锌、以及它们的复合氧化物中的氧化金属形成的粒子等,也包括由这些氧化金属形成的溶胶粒子。

[0311] 作为蒙皂石,可以列举例如:蒙脱石(montmorillonite)、贝得石、水辉石、皂石(saponite)、硅镁石(Stevensite)、绿脱石、锌蒙脱石等。

[0312] 将本发明的一个方式的粘合片所具有的树脂层在800°C下加热30分钟后的质量保持率优选为3~90质量%,更优选为5~80质量%,进一步优选为7~70质量%,更进一步优选为9~60质量%。

- [0313] 该质量保持率可以视为表示树脂层中含有的微粒的含量(质量%)的值。
- [0314] 在该质量保持率为3质量%以上时,可以制成除气性和耐起泡性优异的粘合片。而且,在制造本发明的粘合片时,容易在形成的树脂层的表面(a)上形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部。另一方面,在该质量保持率为90质量%以下时,树脂层的膜强度高,能够制成耐水性、耐药品性优异的粘合片。
- [0315] (粘合片的制造方法)
- [0316] 接下来,对本发明的粘合片的制造方法进行说明。
- [0317] 作为本发明的粘合片的制造方法,没有特别限制,从生产性的观点、以及容易在形成的树脂层的表面(a)上形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部的观点考虑,优选至少具有下述工序(1)和(2)的方法。
- [0318] 工序(1):形成涂膜(x')及涂膜(y')的工序,所述涂膜(x')由含有树脂作为主成分的组合物(x)形成,所述涂膜(y')由含有15质量%以上的所述微粒的组合物(y)形成
- [0319] 工序(2):使工序(1)中形成的涂膜(x')及涂膜(y')同时干燥的工序
- [0320] <工序(1)>
- [0321] 工序(1)是形成涂膜(x')及涂膜(y')的工序,所述涂膜(x')由含有树脂作为主成分的组合物(x)形成,所述涂膜(y')由含有15质量%以上的所述微粒的组合物(y)形成。
- [0322] 组合物(x)是树脂部分(X)的形成材料,优选同时含有上述树脂和交联剂,还可以进一步含有上述的通用添加剂。
- [0323] 另外,组合物(y)是粒子部分(Y)的形成材料,可以进一步含有树脂、交联剂、上述的通用添加剂。这些含有树脂等成分的组合物(y)也成为树脂部分(X)的形成材料。
- [0324] (组合物(x))
- [0325] 作为组合物(x)中含有的树脂,可以列举构成上述树脂部分(X)的树脂,优选为具有官能团的粘合性树脂,更优选为上述具有官能团的丙烯酸类树脂(A),优选为上述丙烯酸类共聚物(A1)。
- [0326] 相对于组合物(x)的总量(100质量%(其中不包括稀释溶剂)),组合物(x)中树脂的含量通常为40质量%以上、优选为50质量%以上、更优选为65质量%以上、进一步优选为75质量%以上、更进一步优选为85质量%以上、再进一步优选为90质量%以上,而且,优选为100质量%以下、更优选为95质量%以下。
- [0327] 另外,作为组合物(x)中含有的交联剂,可以列举上述树脂部分(X)中含有的交联剂,优选组合物(x)含有选自金属螯合物类交联剂、环氧类交联剂和氮丙啶类交联剂中的1种以上,更优选含有金属螯合物类交联剂。
- [0328] 进而,从使形成的树脂层的表面(a)上的多个凹部的形状保持性良好的观点考虑,优选组合物(x)同时含有金属螯合物类交联剂和环氧类交联剂。
- [0329] 在组合物(x)同时含有金属螯合物类交联剂和环氧类交联剂的情况下,作为组合物(x)中的金属螯合物类交联剂与环氧类交联剂的含量比[金属螯合物类交联剂/环氧类交联剂],以质量比计,优选为10/90~99.5/0.5,更优选为50/50~99.0/1.0,进一步优选为65/35~98.5/1.5,更进一步优选为75/25~98.0/2.0。
- [0330] 相对于组合物(x)中含有的树脂100质量份,交联剂的含量优选为0.01~15质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.3~7.0质量份。

[0331] 作为组合物(x),优选为上述包含具有官能团的丙烯酸类树脂(A)和交联剂(B)的丙烯酸类粘合剂,更优选为上述包含丙烯酸类共聚物(A1)和交联剂(B)的丙烯酸类粘合剂。

[0332] 需要说明的是,上述丙烯酸类粘合剂的详细情况如上所述。

[0333] 组合物(x)中可以含有上述微粒,但该微粒的含量小于15质量%,且小于组合物(x)中含有的树脂的含量。

[0334] 相对于组合物(x)的总量(100质量%(其中不包括稀释溶剂)),具体的微粒含量小于15质量%,优选为0~13质量%,更优选为0~10质量%,进一步优选为0~5质量%,更进一步优选为0质量%。

[0335] (组合物(y))

[0336] 组合物(y)是粒子部分(Y)的形成材料,至少含有15质量%以上的上述微粒,但从微粒的分散性的观点考虑,优选同时含有微粒和树脂,更优选在含有该树脂的同时进一步含有交联剂。另外,组合物(y)也可以含有通用添加剂。

[0337] 需要说明的是,这些树脂、交联剂和通用添加剂成为树脂部分(X)的形成材料。

[0338] 作为组合物(y)中所含的微粒,可以列举上述的微粒,从在树脂层中形成空隙部分(Z)而制成耐起泡性得到提高的粘合片的观点考虑,优选选自二氧化硅粒子、金属氧化物粒子及蒙皂石中的1种以上。

[0339] 从易于在树脂层的表面(a)上形成利用树脂层的自形成而形成的无定形凹部的观点考虑,相对于组合物(y)的总量(100质量%(其中不包括稀释溶剂)),组合物(y)中的微粒的含量为15质量%以上,优选为20~100质量%,更优选为25~90质量%,进一步优选为30~85质量%,更进一步优选为35~80质量%。

[0340] 作为组合物(y)中所含的树脂,可以列举与上述组合物(x)所含的树脂同样的树脂,优选含有与组合物(x)相同的树脂。需要说明的是,这些树脂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0341] 另外,作为组合物(y)中所含的更具体的树脂,优选具有官能团的树脂,更优选上述具有官能团的丙烯酸类树脂(A),进一步优选上述的丙烯酸类共聚物(A1)。

[0342] 相对于组合物(y)的总量(100质量%(其中不包括稀释溶剂)),组合物(y)中的树脂含量通常为1~85质量%,优选为5~80质量%,更优选为10~75质量%,进一步优选为20~70质量%,更进一步优选为25~65质量%。

[0343] 另外,作为组合物(y)中含有的交联剂,可以列举上述树脂部分(X)中含有的交联剂,优选组合物(y)含有选自金属螯合物类交联剂、环氧类交联剂和氮丙啶类交联剂中的1种以上,更优选含有金属螯合物类交联剂。进而,优选组合物(y)同时含有金属螯合物类交联剂和环氧类交联剂。

[0344] 需要说明的是,在组合物(y)同时含有金属螯合物类交联剂和环氧类交联剂的情况下,组合物(y)中的金属螯合物类交联剂与环氧类交联剂的优选的含量比(质量比)范围与上述组合物(x)相同。

[0345] 相对于组合物(y)中含有的树脂100质量份,交联剂的含量优选为0.01~15质量份,更优选为0.1~10质量份,进一步优选为0.3~7质量份。

[0346] (涂膜(x')、(y')的形成方法)

[0347] 需要说明的是,在形成涂膜时,为了易于形成涂膜,优选向组合物(x)和(y)中配合

溶剂而制成组合物的溶液的形态。

[0348] 作为这样的溶剂,可以列举水、有机溶剂等。

[0349] 作为该有机溶剂,可以列举例如:甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲乙酮、甲基异丁基酮、甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、仲丁醇、乙酰丙酮、环己酮、正己烷、环己烷等。需要说明的是,这些溶剂可以单独使用,或者组合使用2种以上。

[0350] 本工序中形成的涂膜(x')和(y')的叠层顺序没有特别限定,优选以在涂膜(y')上叠层涂膜(x')的方式形成。

[0351] 作为涂膜(x')和(y')的形成方法,可以是在形成涂膜(y')之后在涂膜(y')上依次形成涂膜(x')的方法,另外,从生产性的观点考虑,也可以是用多层涂布机同时涂布涂膜(y')和涂膜(x')而形成的方法。

[0352] 作为依次形成时使用的涂布机,可以列举例如:旋涂机、喷涂机、棒涂机、刮刀涂布机、辊涂机、辊刀涂布机、刮板涂布机、凹印涂布机、帘涂机、模涂机等。

[0353] 作为使用多层涂布机进行同时涂布时所使用的涂布机,可以列举例如:帘涂机、模涂机等,其中,从操作性的观点考虑,优选模涂机。

[0354] 需要说明的是,在本工序(1)中,可以在形成涂膜(x')和涂膜(y')中的至少一者之后且转移至工序(2)之前,进行不使该涂膜进行固化反应的程度的预干燥处理。

[0355] 作为本工序(1)中进行该预干燥处理时的干燥温度,通常可以在形成的涂膜不发生固化的程度的温度范围内适当设定,优选低于工序(2)中的干燥温度。作为“低于工序(2)中的干燥温度”的限定所表示的具体干燥温度,优选为10~45℃,更优选为10~34℃,进一步优选为15~30℃。

[0356] <工序(2)>

[0357] 工序(2)是使工序(1)中形成的涂膜(x')和涂膜(y')同时干燥的工序。

[0358] 在本工序中,通过使形成的涂膜(x')和涂膜(y')同时干燥,可形成包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)的树脂层,同时在该树脂层的表面(a)上形成多个凹部。

[0359] 作为本工序中的干燥温度,从容易在形成的树脂层的表面(a)上形成满足上述要件(I)~(III)的多个凹部的观点考虑,优选为35~200℃,更优选为60~180℃,进一步优选为70~160℃,更进一步优选为80~140℃。

[0360] 在该干燥温度为35℃以上时,能够得到除气性良好的粘合片。另一方面,在该干燥温度为200℃以下时,能够抑制粘合片所具有的基材、剥离材料收缩这样的不良情况。

[0361] 需要说明的是,该干燥温度越低,形成的凹部的高低差越大,但形成的凹部的数量有减少的趋势。

[0362] 需要说明的是,在通过本工序形成的树脂层的粒子部分(Y)的周边,可以形成空隙部分(Z)。

[0363] 通过使用选自二氧化硅粒子、金属氧化物粒子及蒙皂石中的1种以上作为上述组合物(y)中所含有的微粒,可以容易地形成空隙部分(Z)。

[0364] 另外,在制造如图1(a)的粘合片1a等那样的具有形成有多层结构的树脂层的粘合片的情况下,优选以下所示的第1及第2方式的制造方法,所述多层结构是依次叠层主要含有树脂部分(X)的层(Xβ)、含有15质量%以上的粒子部分(Y)的层(Y1)、以及主要含有树脂部分(X)的层(Xα)而成的。

[0365] 需要说明的是,在以下的第1及第2方式的制造方法的记载中,“含有树脂作为主成分的组合物($x\beta$)或($x\alpha$)”与上述组合物(x)相同,组合物($x\beta$)或($x\alpha$)中含有的各成分的详细情况(成分种类、优选成分、成分含量等)也相同。而且,“包含15质量%以上的微粒的组合物(y)”也如上所述。

[0366] (第1方式的制造方法)

[0367] 作为第1方式的制造方法,至少具有下述工序(1A)和(2A)。

[0368] 工序(1A):在基材或剥离材料上依次叠层而形成涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)的工序,所述涂膜($x\beta'$)由含有树脂作为主成分的组合物($x\beta$)形成,所述涂膜(y')由所述含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成,所述涂膜($x\alpha'$)由含有树脂作为主成分的组合物($x\alpha$)形成

[0369] 工序(2A):使工序(1A)中形成的涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)同时干燥的工序

[0370] 在工序(1A)中,优选向组合物($x\beta$)、组合物(y)和组合物($x\alpha$)中配合上述溶剂,在形成组合物的溶液的形态之后进行涂布。

[0371] 作为涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')和涂膜($x\alpha'$)的形成方法,可以是使用上述涂布机以在基材或剥离材料上形成涂膜($x\beta'$)之后,在涂膜($x\beta'$)上形成涂膜(y'),进而在涂膜(y')上形成涂膜($x\alpha'$)的方式进行依次形成的方法,也可以是使用上述多层涂布机同时涂布涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')和涂膜($x\alpha'$)而形成的方法。

[0372] 需要说明的是,在本工序(1A)中,在形成涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')和涂膜($x\alpha'$)中的1层以上涂膜之后且转移至工序(2A)之前,可以实施不使该涂膜进行固化反应的程度的预干燥处理。

[0373] 例如,可以在涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')和涂膜($x\alpha'$)的每个涂膜形成之后分别进行上述预干燥处理,也可以在涂膜($x\beta'$)和涂膜(y')形成之后一起进行上述预干燥处理,然后再形成涂膜($x\alpha'$)。

[0374] 作为本工序(1A)中进行该预干燥处理时的干燥温度,通常可以在形成的涂膜不发生固化的程度的温度范围内适当设定,优选低于工序(2A)中的干燥温度。作为“低于工序(2A)中的干燥温度”的限定所表示的具体干燥温度,优选为10~45°C,更优选为10~34°C,进一步优选为15~30°C。

[0375] 工序(2A)是使工序(1A)中形成的涂膜($x\beta'$)、涂膜(y')和涂膜($x\alpha'$)同时干燥的工序,本工序中的干燥温度的优选范围与上述工序(2)相同。通过本工序,可以形成包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)的树脂层。

[0376] (第2方式的制造方法)

[0377] 作为第2方式的制造方法,至少具有下述工序(1B)和(2B)。

[0378] 工序(1B):在设置于基材或剥离材料上的主要含有树脂部分(X)的层($X\beta$)上依次叠层而形成涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)的工序,所述涂膜(y')由所述含有15质量%以上的微粒的组合物(y)形成,所述涂膜($x\alpha'$)由含有树脂作为主成分的组合物($x\alpha$)形成

[0379] 工序(2B):使工序(1B)中形成的涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)同时干燥的工序

[0380] 在工序(1B)中,“主要含有树脂部分(X)的层($X\beta$)”可以对上述由含有树脂作为主成分的组合物($x\beta$)形成的涂膜($x\beta'$)进行干燥而形成。

[0381] 层(X β)由组合物(x β)形成,因此,除了树脂以外,层(X β)中也可以含有交联剂、通用添加剂等。作为层(X β)中的树脂部分(X)的含量,如上所述。

[0382] 作为层(X β)的形成方法,可以在基材或剥离材料上形成由含有烃类树脂作为主成分的组合物(x β)形成的涂膜(x β'),并使该涂膜(x β')干燥而形成。

[0383] 作为此时的干燥温度,没有特别限制,优选为35~200℃,更优选为60~180℃,进一步优选为70~160℃,更进一步优选为80~140℃。

[0384] 需要说明的是,在本方式中,不是在涂膜(x β')上,而是在干燥后所得到的层(X β)上依次形成涂膜(y')和涂膜(x α'),在这一点上与上述第1方式不同。

[0385] 在工序(1B)中,优选向组合物(y)和组合物(x α)中配合上述溶剂,在制成组合物的溶液的形态之后进行涂布。

[0386] 作为涂膜(y')和涂膜(x α')的形成方法,可以是使用上述涂布机以在层(X β)上形成涂膜(y')之后再在涂膜(y')上形成涂膜(x α')的方式依次形成的方法,也可以是使用上述多层涂布机同时涂布涂膜(y')和涂膜(x α')而形成的方法。

[0387] 需要说明的是,在本工序(1B)中,可以在形成涂膜(y')之后或形成涂膜(y')和涂膜(x α')之后、且转移至工序(2B)之前实施不使该涂膜进行固化反应的程度的预干燥处理。

[0388] 作为本工序(1B)中进行该预干燥处理时的干燥温度,通常可以在形成的涂膜不发生固化的程度的温度范围内适当设定,优选低于工序(2B)中的干燥温度。作为“低于工序(2B)中的干燥温度”的限定所表示的具体干燥温度,优选为10~45℃,更优选为10~34℃,进一步优选为15~30℃。

[0389] 工序(2B)是使工序(1B)中形成的涂膜(y')和涂膜(x α')同时干燥的工序,本工序中的干燥温度的优选范围与上述工序(2)相同。通过本工序,可以形成含有树脂部分(X)和粒子部分(Y)的树脂层。

[0390] (本发明的其它方式的粘合片)

[0391] 作为本发明的其它方式的粘合片,可以列举例如以下的(1)~(5)所示的粘合片(1)~(5)。关于该粘合片(1)~(5)的各构成要件的详细情况,如上述那样。

[0392] (1)粘合片(1),其在基材或剥离材料上具有树脂层,且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(a)具有粘合性,所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y),所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分,所述粒子部分(Y)由微粒构成,其中,

[0393] 在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5μm以上的高低差的凹部。

[0394] (2)粘合片(2),其在基材或剥离材料上具有树脂层,且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(a)具有粘合性,所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y),所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分,所述粒子部分(Y)由微粒构成,其中,

[0395] 在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5μm以上的高低差的凹部,并且,

[0396] 在表面(a)上任意选择的边长1mm的正方形所围成的区域(Q)内存在1个以上所述凹部。

[0397] (3)粘合片(3),其在基材或剥离材料上具有树脂层,且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(a)具有粘合性,所述树脂层包含树脂部分(X)和

粒子部分(Y),所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分,所述粒子部分(Y)由微粒构成,其中,[0398] 在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5μm以上的高低差的凹部,且该多个凹部不规则地存在于表面(a)上。

[0399] (4)粘合片(4),其在基材或剥离材料上具有树脂层,且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(a)具有粘合性,所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y),所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分,所述粒子部分(Y)由微粒构成,其中,

[0400] 在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5μm以上的高低差的凹部,并且,

[0401] 表面(a)上的粘贴面的形状为无定形。

[0402] (5)粘合片(5),其在基材或剥离材料上具有树脂层,且至少所述树脂层的与设有所述基材或剥离材料的一侧相反侧的表面(a)具有粘合性,所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y),所述树脂部分(X)含有树脂作为主成分,所述粒子部分(Y)由微粒构成,其中,

[0403] 在表面(a)上任意选择的边长5mm的正方形所围成的区域(P)内存在多个具有最大0.5μm以上的高低差的凹部,并且,

[0404] 在表面(a)上任意选择的边长1mm的正方形所围成的区域(Q)内存在1个以上所述凹部,存在于区域(Q)内的1个以上凹部延伸至作为区域(Q)的边界线的边长1mm的正方形的任意的边。

[0405] 实施例

[0406] 通过以下的实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于以下的实施例。需要说明的是,以下的制造例和实施例中的物性值是通过以下方法测得的值。

[0407] <树脂的重均分子量(Mw)>

[0408] 使用凝胶渗透色谱装置(东曹株式会社制造,产品名“HLC-8020”),在下述条件下测定并进行标准聚苯乙烯换算而测得的值。

[0409] (测定条件)

[0410] • 色谱柱:将“TSK guard column HXL-L”“TSK gel G2500HXL”“TSK gel G2000HXL”“TSK gel G1000HXL”(均为东曹株式会社制造)依次连接而成的色谱柱

[0411] • 柱温:40℃

[0412] • 洗脱溶剂:四氢呋喃

[0413] • 流速:1.0mL/min

[0414] <二氧化硅粒子的体积平均次级粒径的测定>

[0415] 二氧化硅粒子的体积平均次级粒径是使用Multisizer 3(Beckman Coulter公司制造)通过进行利用库尔特计数法的粒度分布的测定而求出的。

[0416] <树脂层的厚度的测定>

[0417] 树脂层的厚度使用扫描电子显微镜(株式会社日立制作所制造,产品名“S-4700”),观察作为对象的粘合片的树脂层截面来进行测定。

[0418] 制造例x-1~6

[0419] (树脂组合物的溶液(x-1)~(x-6)的制备)

[0420] 向表1记载的种类和固体成分量的丙烯酸类树脂的溶液100质量份中添加表1所记载的种类和配体量的交联剂和稀释溶剂,分别制备了表1所记载的固体成分浓度的树脂组

合物的溶液(x-1)～(x-6)。

[0421] 需要说明的是,树脂组合物的溶液(x-1)～(x-6)的制备所使用的表1记载的各成分的详细情况如下所述。

[0422] <丙烯酸类树脂的溶液>

[0423] • 溶液(i):含有丙烯酸类树脂(x-i)(具有源自丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸(AA)的结构单元的丙烯酸类共聚物,BA/AA=90/10(质量%),Mw:47万)且固体成分浓度为33.6质量%的甲苯和乙酸乙酯的混合溶液。

[0424] • 溶液(ii):含有丙烯酸类树脂(x-ii)(具有源自丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)、乙酸乙烯酯(VAc)和丙烯酸(AA)的结构单元的丙烯酸类共聚物,BA/2EHA/VAc/AA=46/37/10/7(质量%),Mw:37万)且固体成分浓度为43.0质量%的甲苯和乙酸乙酯的混合溶液。

[0425] <交联剂>

[0426] • 铝鳌合物类交联剂:产品名“M-5A”,总研化学株式会社制造,固体成分浓度=4.95质量%。

[0427] • 环氧类交联剂:将“TETRAD-C”(产品名,三菱瓦斯化学株式会社制造)用甲苯稀释,制成固体成分浓度为5质量%的环氧类交联剂溶液。

[0428] • 异氰酸酯类交联剂:产品名“Coronate L”,东曹株式会社制造,固体成分浓度=75质量%。

[0429] • 氮丙啶类交联剂:产品名“BXX5134”,TOYOCHEM公司制造,固体成分浓度=5质量%。

[0430] <稀释溶剂>

[0431] • IPA:异丙醇。

[0432] • AcOEt:乙酸乙酯。

表 1

制备组合 物的索引 号	待测多糖衍生物溶液 (MSA, 固体混合浓度: 4.95 % (TETRAP-C, 固体混合浓度: 5.5 % (CoronateL, 固体混合浓度: 7.5 % (IBXXS134, 固体混合浓度: 7.5 %))	每毫升样品中水解物 (MSA, 固体混合浓度: 4.95 % (TETRAP-C, 固体混合浓度: 5.5 % (CoronateL, 固体混合浓度: 7.5 % (IBXXS134, 固体混合浓度: 7.5 %))		每毫升样品中水解物 (MSA, 固体混合浓度: 4.95 % (TETRAP-C, 固体混合浓度: 5.5 % (CoronateL, 固体混合浓度: 7.5 % (IBXXS134, 固体混合浓度: 7.5 %))		每毫升样品中水解物 (MSA, 固体混合浓度: 4.95 % (TETRAP-C, 固体混合浓度: 5.5 % (CoronateL, 固体混合浓度: 7.5 % (IBXXS134, 固体混合浓度: 7.5 %))	
		固体混合 物的种类 (名称 (质 量 分 数))	固体混合 物的种类 (名称 (质 量 分 数))	固体混合 物的种类 (名称 (质 量 分 数))	固体混合 物的种类 (名称 (质 量 分 数))	固体混合 物的种类 (名称 (质 量 分 数))	固体混合 物的种类 (名称 (质 量 分 数))
制备例1 (x-1)	溶液(i) BAA:Ag:SO ₄ :Na ₂ SiO ₃ M=4751	1.00	33.6	5	0.25	0.74	-
制备例2 (x-2)	溶液(i) BAA:Ag:SO ₄ :Na ₂ SiO ₃ M=4751	1.00	33.6	-	-	-	-
制备例3 (x-3)	溶液(i) BAA:Ag:SO ₄ :Na ₂ SiO ₃ M=4751	1.00	43.0	4.5	0.22	0.52	0.3
制备例4 (x-4)	溶液(i) BAA:Ag:SO ₄ :Na ₂ SiO ₃ M=4751	1.00	33.6	-	0.6	0.030	0.029
制备例5 (x-5)	溶液(i) BAA:Ag:SO ₄ :Na ₂ SiO ₃ M=4751	1.00	33.6	-	-	-	-
制备例6 (x-6)	溶液(i) BAA:Ag:SO ₄ :Na ₂ SiO ₃ M=4751	1.00	33.6	-	-	-	-

[0433]

[0434] 制造例y-0

[0435] (微粒分散液(y-0)的制备)

[0436] 向含有丙烯酸类树脂(x-i)的溶液(i)(含有具有源自丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸(AA)的结构单元的丙烯酸类共聚物(BA/AA=90/10(质量%),Mw:47万)且固体成分浓度为33.6质量%的甲苯和乙酸乙酯的混合溶液)100质量份(固体成分:33.6质量份)中添加作为微粒的二氧化硅粒子(产品名“Nipsil E-200A”,TOSOH SILICA公司制造,体积平均次级粒径:3μm)50.4质量份(固体成分:50.4质量份),并且添加甲苯,使微粒分散,制备了含有丙烯酸类树脂和二氧化硅粒子且固体成分浓度为30质量%的微粒分散液(y-0)。

[0437] 制造例y-1~8

[0438] (涂膜(y')形成用涂布液(y-1)~(y-8)的制备)

[0439] 向表2所记载的配含量的制造例y-0制备的微粒分散液(y-0)中添加表2所记载的种类和配含量的丙烯酸类树脂的溶液、交联剂和稀释溶剂,分别制备了表2记载的固体成分浓度的涂膜(y')形成用涂布液(y-1)~(y-8)。

[0440] 需要说明的是,涂膜(y')形成用涂布液(y-1)~(y-8)的制备所使用的表2所记载的各成分的详细情况如下所述。

[0441] <丙烯酸类树脂的溶液>

[0442] • 溶液(i):丙烯酸类树脂(x-i)(详细情况如上所述)。

[0443] <交联剂>

[0444] • 铝鳌合物系交联剂:产品名“M-5A”,总研化学株式会社制造,固体成分浓度=4.95质量%。

[0445] • 环氧类交联剂:将“TETRAD-C”(产品名,三菱瓦斯化学株式会社制造)用甲苯稀释,制成固体成分浓度为5质量%的环氧类交联剂溶液。

[0446] <稀释溶剂>

[0447] • IPA:异丙醇。

[0448] • IPA/CHN:由异丙醇(IPA)及环己酮(CHN)构成的混合溶剂(IPA/CHN=60/40(质量比))。

说 明 书

表 2

制备序号 及溶剂 组成 (溶剂 中含 有 水 份) (y-1)	制备物A的 组成(质量%) (由表1公 式算得: 30质量%)				制备物B的 组成(质量%) (由表1公 式算得: 30质量%)				制备物C的 组成(质量%) (由表1公 式算得: 30质量%)			
	固体成分 含量(质 量%)	液体成分 含量(质 量%)	固体总含 量(质量%)	液体总含 量(质量%)	固体成分 含量(质 量%)	液体成分 含量(质 量%)	固体总含 量(质量%)	液体总含 量(质量%)	固体成分 含量(质 量%)	液体成分 含量(质 量%)	固体总含 量(质量%)	液体总含 量(质量%)
制备物y-1 (y-1)	69.7	20.9	12.5	37.6	30.3	10.2	5.32	0.27	1.47	-	-	-
制备物y-2 (y-2)	61.6	18.5	11.1	34.6	36.4	12.9	6.04	0.30	1.47	-	-	-
制备物y-3 (y-3)	77.6	23.3	14.0	37.6	32.4	7.5	5.01	0.25	1.47	-	-	-
制备物y-4 (y-4)	85.4	25.6	15.4	37.6	34.6	4.9	4.51	0.22	1.47	-	-	-
制备物y-5 (y-5)	71.0	21.3	12.8	37.6	39.0	9.7	5.44	0.27	1.47	-	-	-
制备物y-6 (y-6)	69.7	20.9	12.5	37.6	30.3	10.2	-	-	-	-	-	-
制备物y-7 (y-7)	71.0	21.3	12.8	37.6	39.0	9.7	-	-	-	-	-	-
制备物y-8 (y-8)	71.0	21.3	12.8	37.6	39.0	9.7	2.72	0.13	0.74	0.33	0.09	IPAK

(*)：由[固体成分配合量]×20、4/(50、4+33、6)计算出的值。

(**)：由[固体成分配合量]/(液体成分配合量)中的固体成分配合量+丙烯酰胺交联剂的固体成分配合量+[丙烯酰胺交联剂的固体成分配合量]+100计算出的值。

[0449]

[0450] 实施例1~8

[0451] (1) 涂膜的形成

[0452] 使用单面设有铝蒸镀层的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(琳得科株式会社制造,产品名“FNS MATT N50”,厚度50 μm)作为基材。

[0453] 使用涂布器在该PET膜的铝蒸镀层上涂布制造例x-1制备的树脂组合物的溶液(x-1),使得涂布后的涂膜厚度(非干燥状态的涂膜厚度)达到表3所示的厚度,形成了涂膜(x β')。

[0454] 接着,使用涂布器在形成的涂膜(x β')上涂布表3所示种类的涂膜(y')形成用涂布液(y-1)~(y-4)中的任一种,使得再次涂布后涂膜(x β')与涂膜(y')的2层总厚度(非干燥状态的2层总厚度)达到表3所示的厚度,形成了涂膜(y')。

[0455] 然后,使用涂布器在形成的涂膜(y')上涂布制造例x-1制备的树脂组合物的溶液(x-1),使得再次涂布后涂膜(x β')、涂膜(y')和涂膜(x α')的3层总厚度(非干燥状态的3层总厚度)达到表3所示的厚度,形成了涂膜(x α')。

[0456] (2) 干燥处理

[0457] 然后,使3层的涂膜(x β')、涂膜(y')和涂膜(x α')在干燥温度100°C下同时干燥2分钟,制作了具有下述树脂层的带有基材的粘合片,所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y),且具有表3所示的厚度。

[0458] 实施例9

[0459] 使用单面设有铝蒸镀层的PET膜(琳得科株式会社制造,产品名“FNS MATT N50”,厚度50 μm)作为基材。

[0460] 使用刮刀涂布机在该PET膜的铝蒸镀层上涂布制造例x-2制备的树脂组合物的溶液(x-2),使得涂布后的涂膜的厚度(非干燥状态的涂膜的厚度)达到25 μm ,形成了涂膜(x β')。然后,在干燥温度100°C下干燥2分钟,形成了含有树脂部分(X)的层(X β)。

[0461] 进而,以将形成的层(X β)的表面与剥离膜(琳得科株式会社制造、产品名“SP-PET381031”,单面设有聚硅氧烷类剥离剂层的PET膜,厚度38 μm)的剥离剂层表面贴合的方式进行层压,制作了具有层(X β)的叠层体。

[0462] 接着,使用多层涂布机(宽度:500mm)在上述叠层体的剥离了剥离膜而露出表面的层(X β)的表面上同时涂布制造例y-1制备的涂膜(y')形成用涂布液(y-1)、以及制造例x-1制备的树脂组合物的溶液(x-1),在层(X β)上依次同时形成了涂膜(y')和涂膜(x α')。需要说明的是,在多层涂布机的设定中,将涂膜(y')的厚度设为55 μm ,将涂膜(x α')的厚度设为65 μm ,从而形成了各涂膜。

[0463] 然后,将2层的涂膜(y')和涂膜(x α')在干燥温度100°C下同时干燥2分钟,制作了具有下述树脂层的带有基材的粘合片,所述树脂层包含树脂部分(X)和粒子部分(Y),且具有表3所示的厚度。

[0464] 比较例1

[0465] 在实施例1中,未形成涂膜(y')和涂膜(x α'),使用刮刀涂布机在用作基材的PET膜的铝蒸镀层上涂布制造例x-1制备的树脂组合物的溶液(x-1),使得干燥后的膜厚为25 μm ,形成涂膜(x β'),除此以外,与实施例1同样地制作了具有仅由树脂部分(X)形成的厚度25 μm 的树脂层的带有基材的粘合片。

[0466] 比较例2

[0467] 使用单面设有铝蒸镀层的PET膜(琳得科株式会社制造,产品名“FNS MATT N50”,

厚度50μm)作为基材。

[0468] 使用涂布器在该PET膜的铝蒸镀层上涂布制造例x-1制备的树脂组合物的溶液(x-1),形成了涂膜(xβ'),然后在100℃下干燥2分钟,形成了包含树脂部分(X)的厚度5μm的层(Xβ)。

[0469] 与上述不同,使用涂布器在剥离膜(琳得科株式会社制造,产品名“SP-PET381031”,单面设有聚硅氧烷类剥离剂层的PET膜,厚度38μm)的剥离剂层上涂布制造例y-1制备的涂膜(y')形成用涂布液(y-1),形成了涂膜(y'),然后在100℃下干燥2分钟,形成了含有树脂部分(X)和粒子部分(Y)的厚度15μm的层(Y1)。

[0470] 另外,与上述不同,使用涂布器在与上述相同种类的剥离膜的剥离剂层上涂布制造例x-1制备的树脂组合物的溶液(x-1),形成了涂膜(xα'),然后在100℃下干燥2分钟,形成了含有树脂部分(X)的厚度5μm的层(Xα)。

[0471] 然后,以将在作为基材的PET膜上形成的层(Xβ)的表面与如上所述形成的层(Y1)的露出的表面贴合的方式进行层压。进一步以将去除了层(Y1)上的剥离膜而露出的层(Y1)的表面与如上所述形成的层(Xα)的露出的表面贴合的方式进行层压。

[0472] 由此,制作了在基材上依次叠层有层(Xβ)、层(Y1)和层(Xα),且具有包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)的厚度25μm的树脂层的带有基材的粘合片。

[0473] 实施例10~16

[0474] 使用单面设有铝蒸镀层的PET膜(琳得科株式会社制造,产品名“FNS MATT N50”,厚度50μm)作为基材。

[0475] 通过多层涂布机(宽度:250mm)、以表4所示的流量和涂布速度在该PET膜的铝蒸镀层上,使用制造例x-1~6制备的树脂组合物的溶液(x-1)~(x-6)中的任一种和制造例y-1~8制备的涂膜(y')形成用涂布液(y-1)~(y-8)中的任一种同时进行涂布,从基材侧起按照涂膜(xβ')、涂膜(y')及涂膜(xα')的顺序同时形成。

[0476] 需要说明的是,作为各涂膜的形成材料而使用的树脂组合物的溶液和涂膜(y')形成用涂布液的种类如表4所记载。

[0477] 然后,将3层的涂膜(xβ')、涂膜(y')和涂膜(xα')在干燥温度100℃下干燥2分钟,并使其同时干燥,制作了具有包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)、并具有表4所示厚度的树脂层的带有基材的粘合片。

[0478] 实施例17

[0479] 使用多层涂布机(宽度:250mm),以表4所示的流量和涂布速度在作为第1剥离材料的剥离膜(琳得科株式会社制造,产品名“SP-PET381031”,厚度38μm,在PET膜的单面设有聚硅氧烷类剥离剂层)的剥离剂层上依次同时涂布制造例x-3制备的树脂组合物的溶液(x-3)、制造例y-5制备的涂膜(y')形成用涂布液(y-5)和制造例x-3制备的树脂组合物的溶液(x-3),从剥离膜侧起按照涂膜(xβ')、涂膜(y')及涂膜(xα')的顺序同时形成。

[0480] 然后,将3层的涂膜(xβ')、涂膜(y')、涂膜(xα')在干燥温度100℃下同时干燥2分钟,形成了包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)的表4所示的厚度的树脂层。然后,以在形成的树脂层的表面(α)上与作为第2剥离材料的剥离膜(琳得科株式会社制造,产品名“SP-PET386040”)的剥离材料层的表面贴合的方式进行层压,制作了无基材粘合片。

[0481] 接着,将该无基材粘合片在23℃环境下静置1周,然后除去第1剥离材料,以露出的

树脂层的表面(β)与作为基材的设有铝蒸镀层的PET膜(琳得科株式会社制造,产品名“FNS MATT N50”,厚度 $50\mu\text{m}$)的铝蒸镀层的表面贴合的方式进行层压,制作了带有基材的粘合片。

[0482] 实施例18

[0483] 使用单面设有铝蒸镀层的PET膜(琳得科株式会社制造,产品名“FNS MATT N50”,厚度 $50\mu\text{m}$)作为基材。

[0484] 使用刮刀涂布机在该PET膜的铝蒸镀层上涂布制造例x-1制备的树脂组合物的溶液(x-1),形成了涂膜($x\beta'$)。然后,在干燥温度 100°C 下干燥2分钟,形成了含有树脂部分(X)的厚度 $8\mu\text{m}$ 的层($X\beta$)。进而,以将形成的层($X\beta$)的表面与剥离膜(琳得科株式会社制造,产品名“SP-PET381031”,单面设有聚硅氧烷类剥离剂层的PET膜,厚度 $38\mu\text{m}$)的剥离剂层的表面贴合的方式进行层压,制作了具有层($X\beta$)的叠层体。

[0485] 接着,使用多层涂布机(幅:500mm),以表4所示的流量和涂布速度在上述剥离了叠层体的剥离膜而露出的层($X\beta$)的表面上依次同时涂布制造例y-1制备的涂膜(y')形成用涂布液(y-1)和制造例x-1制备的树脂组合物的溶液(x-1),从层($X\beta$)侧起按照涂膜(y')及涂膜($x\alpha'$)的顺序同时进行了叠层。

[0486] 然后,将2层的涂膜(y')和($x\alpha'$)在干燥温度 100°C 下同时干燥2分钟,制作了具有包含树脂部分(X)和粒子部分(Y)的表4所示厚度的树脂层的带有基材的粘合片。

[0487] 对实施例和比较例中制作的各粘合片的树脂层进行了下述测定或观察。将这些结果示于表3及表4。

[0488] <表面(α)上的凹部的形状>

[0489] 在实施例和比较例中制作的粘合片的树脂层表面(α)上由各要件所限定的特定区域中,使用扫描电子显微镜(株式会社日立制作所制造,产品名“S-4700”,对于要件(II)用倍率30倍进行观察)对是否形成了满足下述要件(I)~(III)的凹部进行了观察。

[0490] 在表3及表4中,判断为形成了满足各要件的凹部的情况记载为“A”,判断为未确认到存在满足各要件的凹部的情况记载为“F”。

[0491] 要件(I):在表面(α)上任意选择的边长为 5mm 的正方形所围成的区域(P)内,存在多个具有最大 $0.5\mu\text{m}$ 以上的高低差的凹部。

[0492] 要件(II):相对于存在于表面(α)上任意选择的边长为 5mm 的正方形所围成的区域(P)内的多个具有最大 $0.5\mu\text{m}$ 以上的高低差的凹部的总数(100%),具有互不相同的形状的凹部的个数为95%以上(100%的情况、即区域(P)内所有的凹部具有互不相同形状的情况下在表中记载为“A+”。

[0493] 要件(III):在表面(α)上任意选择的边长为 1mm 的正方形所围成的区域(Q)内,存在1个以上具有最大 $0.5\mu\text{m}$ 以上的高低差的凹部。

[0494] 需要说明的是,将评价要件(I)时所测定的多个凹部的高低差的值中的最大值作为“高低差的最大值”记载于表3及表4。

[0495] <粘合片的树脂层的质量保持率>

[0496] 对于实施例17以外的实施例及比较例而言,用剥离膜(琳得科株式会社制造,产品名“SP-PET381031”,单面设有聚硅氧烷类剥离剂层的PET膜,厚度 $38\mu\text{m}$)代替上述基材,并在该剥离膜的剥离剂层的表面上按照各个实施例及比较例的方法形成了树脂层,然后除去该剥离膜,得到了单独的树脂层。

[0497] 另外,对于实施例17而言,将过程中制作的无基材粘合片的2个剥离膜除去,得到了单独的树脂层。

[0498] 然后,对加热前的树脂层的质量进行了测定,然后将该树脂层投入马弗炉(DENKEN公司制造,产品名“KDF-P90”)内,在800℃下加热了30分钟。然后,对加热后的树脂层的质量进行测定,通过下式计算出树脂层的质量保持率。

[0499] 树脂层的质量保持率(%)=[加热后的树脂层的质量]/[加热前的树脂层的质量]×100

[0500] 对于实施例及比较例制作的各粘合片,基于以下方法对“除气性”、“耐起泡性”和“粘合力”进行了测定或评价。将这些结果示于表3及表4。

[0501] <除气性>

[0502] 将纵50mm×横50mm大小的带有基材的粘合片粘贴于作为被粘附物的三聚氰胺涂装板,并使得产生残留空气。然后,在使用刮浆板压粘后观察有无空气残留,按照以下基准评价了各粘合片的除气性。

[0503] A:残留空气消失,除气性优异。

[0504] F:残留空气仍残留,除气性差。

[0505] <耐起泡性>

[0506] 将纵50mm×横50mm大小的带有基材的粘合片粘贴于纵70mm×横150mm×厚2mm的聚甲基丙烯酸甲酯板(三菱丽阳株式会社制造,产品名“ACRYLITE L001”),使用刮浆板进行压粘,制作了试验样品。

[0507] 将该试验样品在23℃下静置12小时,然后在80℃的热风干燥机内静置1.5小时,进一步在90℃的热风干燥机内静置1.5小时,通过肉眼观察加热促进后的起泡发生状态,按照以下基准评价了各粘合片的耐起泡性。

[0508] A:完全没有确认到起泡。

[0509] B:局部确认到起泡。

[0510] C:整个面上确认到起泡。

[0511] <粘合力>

[0512] 将实施例及比较例制作的带有基材的粘合片裁切成纵25mm×横300mm的大小,然后将该粘合片的树脂层的表面(a)在23℃、50%RH(相对湿度)的环境下粘贴于不锈钢板(SUS304,360号研磨),在相同环境下静置24小时。静置后,基于JIS Z0237:2000,通过180°剥离法以拉伸速度300mm/分对各粘合片的粘合力进行了测定。

表3

	涂层的总厚(μm)			涂层(x)			涂层(y*)			涂层(x*)			树脂层			聚合片的评价项目			
	涂层 (NP)	涂层(xP+y) 涂层(xP+y-20)	涂层的 种类和浓 度%	涂层(xP) 涂层种类 (质量%)	涂层的 种类和浓 度%	涂层 (xP)	涂层 (y*)	涂层 (y*)	涂层 (y*)	涂层 (x*)	涂层 (x*)	涂层 (x*)	表面(a)上的凹部的形状 条件(I)	表面(a) 条件(II)	表面 (III)	高低差 的最大 值(μm)	树脂基质的质 量保持率 (质量%)	耐热性	耐腐蚀性
实施例1	25	75	100	{x-1}	{y-1}	40	{x-1}	25.7	A	A+	A	15.7	16.9	A	A	A	A	8.8	
实施例2	12.5	75	100	{x-1}	{y-1}	40	{x-1}	25.1	A	A+	A	17.3	20.0	A	A	A	A	12.7	
实施例3	25	50	100	{x-1}	{y-1}	40	{x-1}	23.9	A	A+	A	7.6	9.5	A	A	A	A	11.7	
实施例4	25	200	250	{x-1}	{y-1}	40	{x-1}	43.1	A	A+	A	42.4	28.1	A	A	A	A	7.8	
实施例5	25	75	100	{x-1}	{y-2}	35	{x-1}	23.8	A	A+	A	8.8	15.0	A	A	A	A	8.4	
实施例6	25	75	100	{x-1}	{y-3}	45	{x-1}	20.1	A	A+	A	26.3	20.9	A	A	A	A	10.1	
实施例7	25	75	100	{x-1}	{y-4}	50	{x-1}	32.3	A	A+	A	30.6	23.1	A	A	A	A	10.8	
实施例8	25	200	250	{x-1}	{y-2}	35	{x-1}	41.0	A	A+	A	3.5	21.3	A	A	A	A	12.4	
实施例9	25	80 ^(*)	145 ^(*)	{x-2}	{y-1}	40	{x-1}	42.0	A	A+	A	18.5	15.1	A	A	A	A	10.2	
比较例1	25 ^(*)	-	-	{x-1}	-	0	-	25.0	F	-	F	0	0.0	F	C	C	C	18.0	
比较例2	5 ^(**)	20 ^(**)	25 ^(**)	{x-1}	{y-1}	40	{x-1}	25.0	F	-	F	0	17.0	F	A	A	A	15.0	

(*)1：不受测定值，是由多层涂布机设定的涂层的厚度。

(**)3：由于基表面(a)上未形成凹部，因此未评价。

(**)2：为干燥后的涂层的厚度。

表4

	溶剂(涂布液)的流量(g/分)			涂层(xP)			涂层(yP)			涂层(zP)			被脂层			粘合片评价项目		
	溶剂浓度(mol/L)	溶剂(xP)		溶剂(yP)		溶剂(zP)	溶剂的种类			溶剂(xP)中 的溶剂种类 (质量%)			表面(a) 上凹部的形状 (I) (II)	零件 条件 (III)	零件 条件 (IV)	零件 条件 (V)	零件 条件 (VI)	零件 条件 (VII)
		溶剂(xP)	溶剂(yP)	溶剂(yP)	溶剂(xP) 的重量差 (质量%)		溶剂(yP) 的重量差 (质量%)											
实施例10	3.0	27	27	27	27	(x-1)	(y-1)	40	(x-1)	30.0	A	A+	A	20.3	8.6	A	A	8.3
实施例11	3.0	27	21	27	(x-1)	(y-1)	(z-1)	40	(x-1)	26.7	A	A+	A	15.0	7.1	A	A	10.8
实施例12	3.0	27	9	27	(x-1)	(y-1)	(z-1)	40	(x-1)	23.3	A	A+	A	10.6	5.8	A	A	13.3
实施例13	3.0	27	51	54	(x-3)	(y-5)	(z-5)	41	(x-3)	31.0	A	A+	A	42.5	12.6	A	A	23.5
实施例14	3.0	27	27	27	(x-4)	(y-6)	(z-6)	40	(x-4)	29.6	A	A+	A	19.5	9.4	A	A	10.3
实施例15	3.0	27	27	27	(x-4)	(y-7)	(z-7)	40	(x-4)	29.2	A	A+	A	19.2	8.2	A	A	11.6
实施例16	3.0	27	27	27	(x-5)	(y-8)	(z-8)	40	(x-6)	29.5	A	A+	A	17.7	8.0	A	A	9.8
实施例17	3.0	27	51	54	(x-3)	(y-5)	(z-5)	41	(x-3)	51.0	A	A+	A	41.0	12.6	A	A	24.0
实施例18	5.0	(8μm) ^{**}	133	161	(x-1)	(y-1)	(z-1)	40	(x-1)	42.0	A	A+	A	16.5	15.1	A	A	10.2

(*4): 表示干燥后的涂层(xP)的厚度。

[0514]

[0515] 根据表3及表4,可以确认实施例1~18制作的粘合片在表面(a)上存在多个满足上述要件(I)~(III)的凹部,其除气性、耐起泡性及粘合力均良好。这些粘合片中的任意一

个,都可通过肉眼观察确认到存在于表面(a)上的凹部。

[0516] 另外,对于实施例1~18制作的粘合片中的任意一个而言,均确认到在表面(a)上不规则地存在多个凹部,且表面(a)上的粘贴面的形状也是无定形的。

[0517] 此外,对于实施例1~18制作的粘合片中的任意一个而言,均确认到具有以下形状:存在于树脂层表面(a)上的区域(Q)内的1个以上凹部延伸至作为该区域(Q)边界线的边长为1mm的正方形的任意一边,而且连续地延伸至由与该区域(Q)邻接的边长为1mm的正方形所围成的其它区域(Q')内。

[0518] 这些事项也可以通过例如图4(b)及图5(b)的树脂层表面(a)的立体图像来确认。

[0519] 图4及图5是用扫描电子显微镜分别观察实施例1及实施例10制作的粘合片时的图像,(a)是该粘合片的截面图像,(b)是该粘合片的树脂层表面(a)的立体图像。需要说明的是,在图4(a)的图像中,该图像中右下所记载的10个刻度表示 $20.0\mu\text{m}$ 的长度,在图4(b)的图像中,该图像中右下所记载的10个刻度表示1.00mm的长度。另外,在图5(a)的图像中,该图像中右下所记载的10个刻度表示 $200\mu\text{m}$ 的长度,在图5(b)的图像中,该图像中右下所记载的10个刻度表示1.00mm的长度。

[0520] 由图4及图5所示的图像可知,实施例1及10制作的粘合片的树脂层表面(a)上不规则地存在多个凹部,并且,表面(a)上的粘贴面的形状是无定形的。

[0521] 图4及图5的图像示出了实施例1及10制作的粘合片的树脂层表面(a)上存在的凹部的形状,其它实施例的粘合片的凹部截面形状、从树脂层的表面(a)侧观察的凹部的形状、粘贴面的形状也与图4及图5所示出的图像相同。

[0522] 另一方面,比较例1及2制作的粘合片所具有的树脂层的表面未确认到特定凹部的形成,导致了除气性差的结果。另外,比较例1的粘合片还导致了耐起泡性差的结果。

[0523] 图6是用扫描电子显微镜观察比较例1制作的粘合片时的图像,(a)是该粘合片的截面图像,(b)是该粘合片的树脂层表面(a)的立体图像。需要说明的是,在图6(a)的图像中,该图像中右下所记载的10个刻度表示 $20.0\mu\text{m}$ 的长度,在图6(b)的图像中,该图像中右下所记载的10个刻度表示1.00mm的长度。

[0524] 如图6所示的图像,比较例1制作的粘合片的树脂层表面(a)未发现凹部的形成。

[0525] 工业实用性

[0526] 本发明的一个方式的粘合片作为用于识别或装饰用途、涂装遮挡用途、金属板等的表面保护用途等的粘贴面积大的粘合片是有用的。

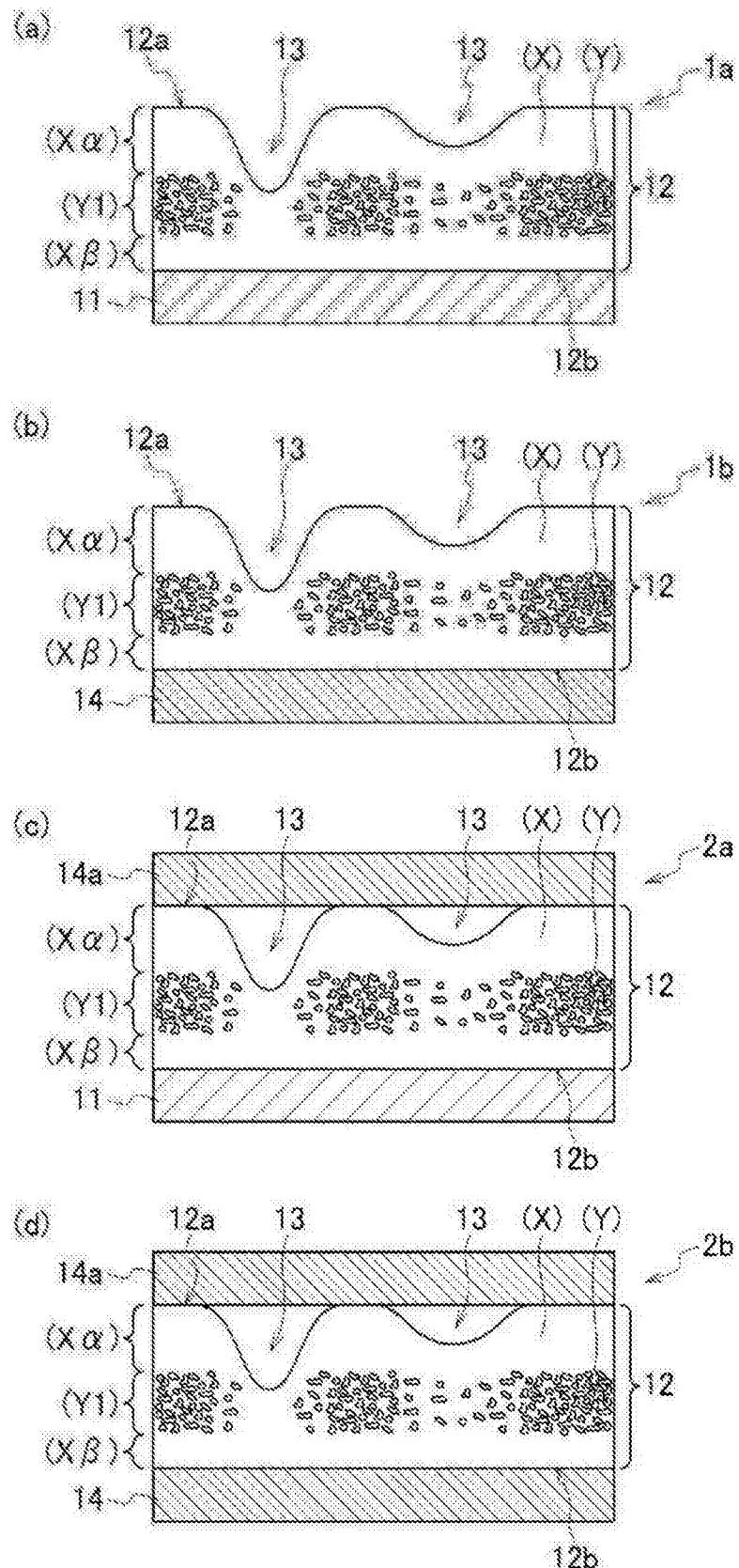
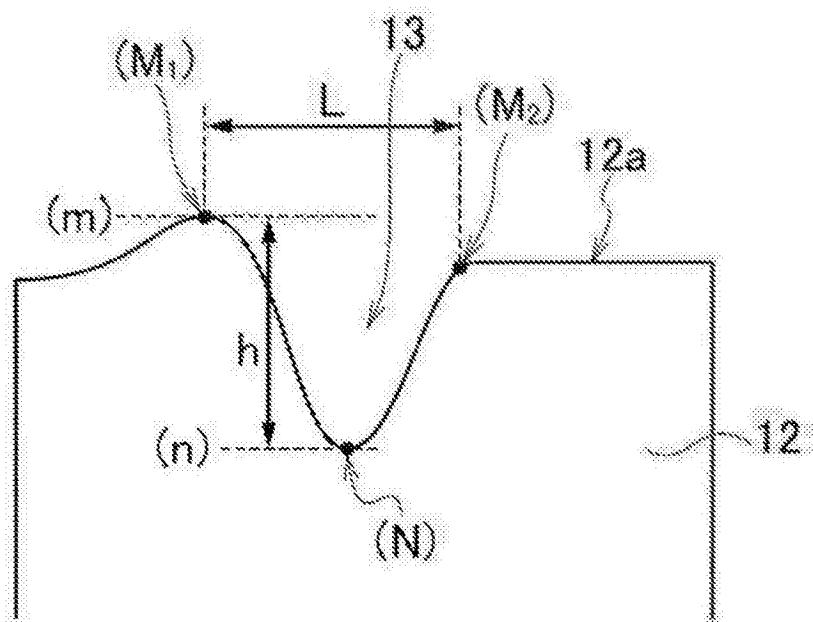


图1

(a)



(b)

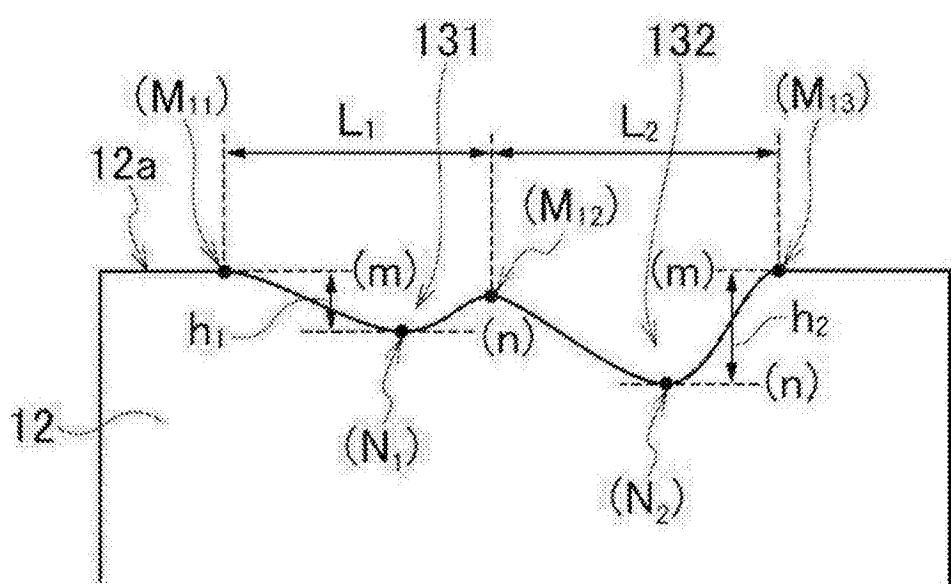


图2

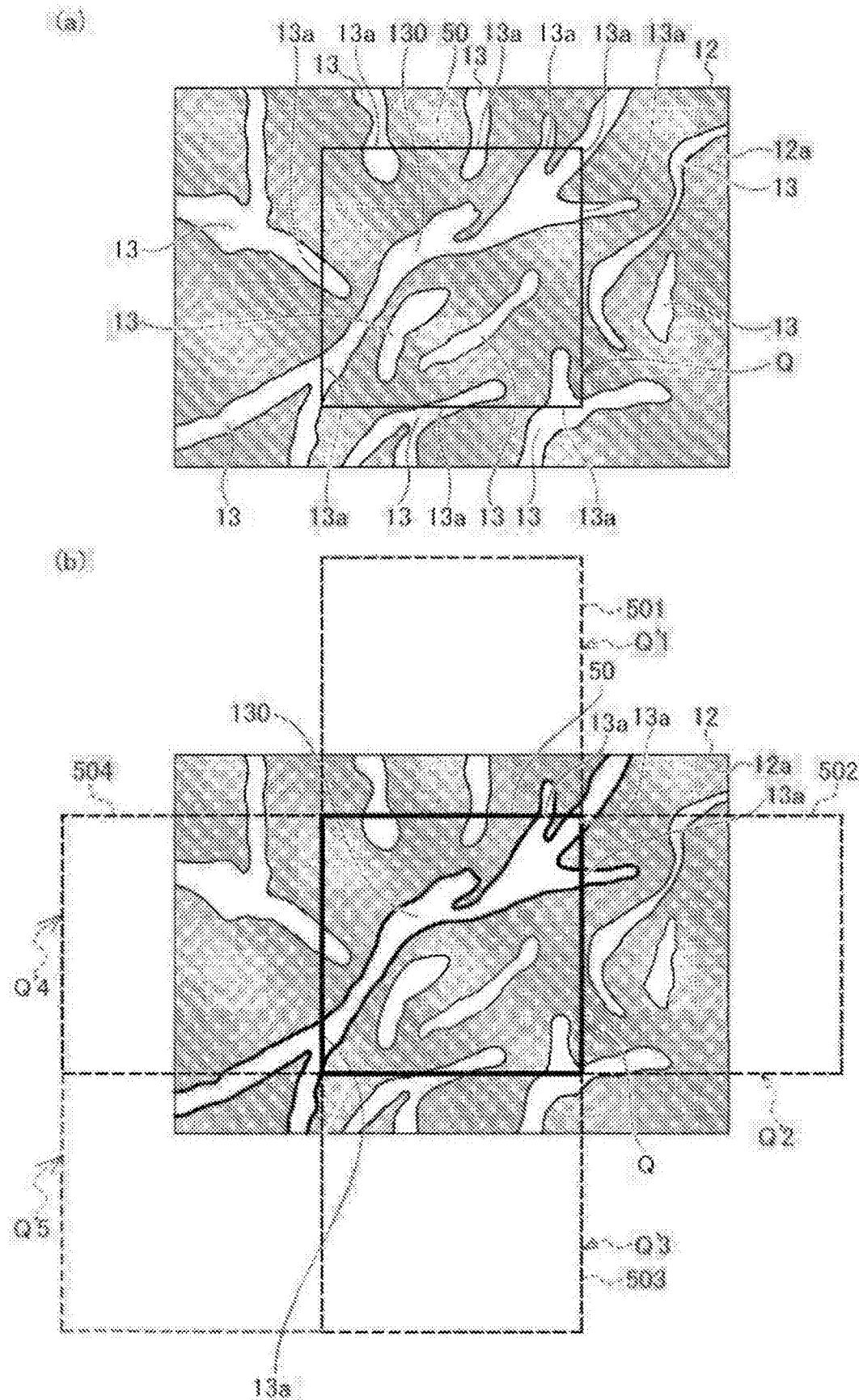


图3

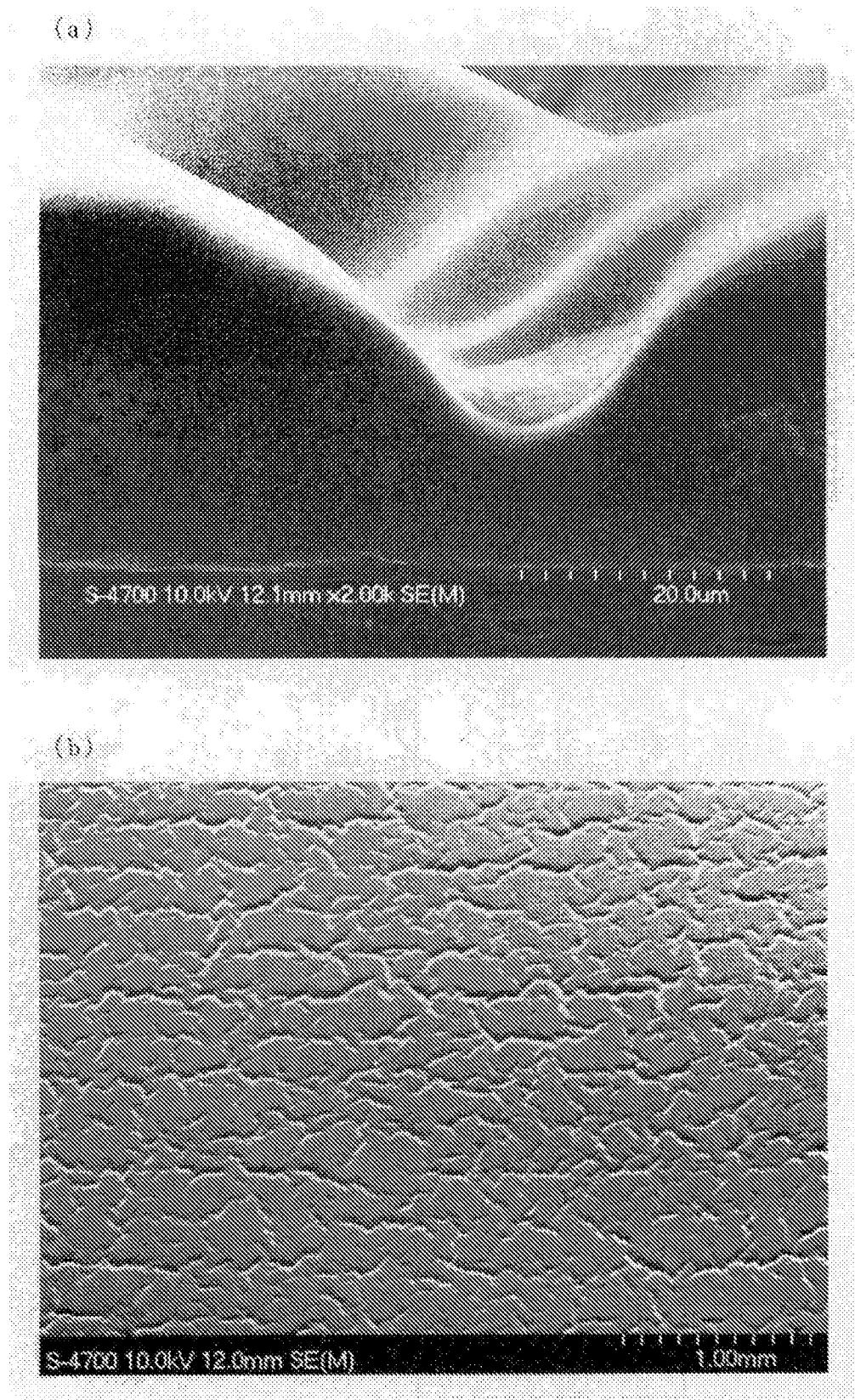


图4

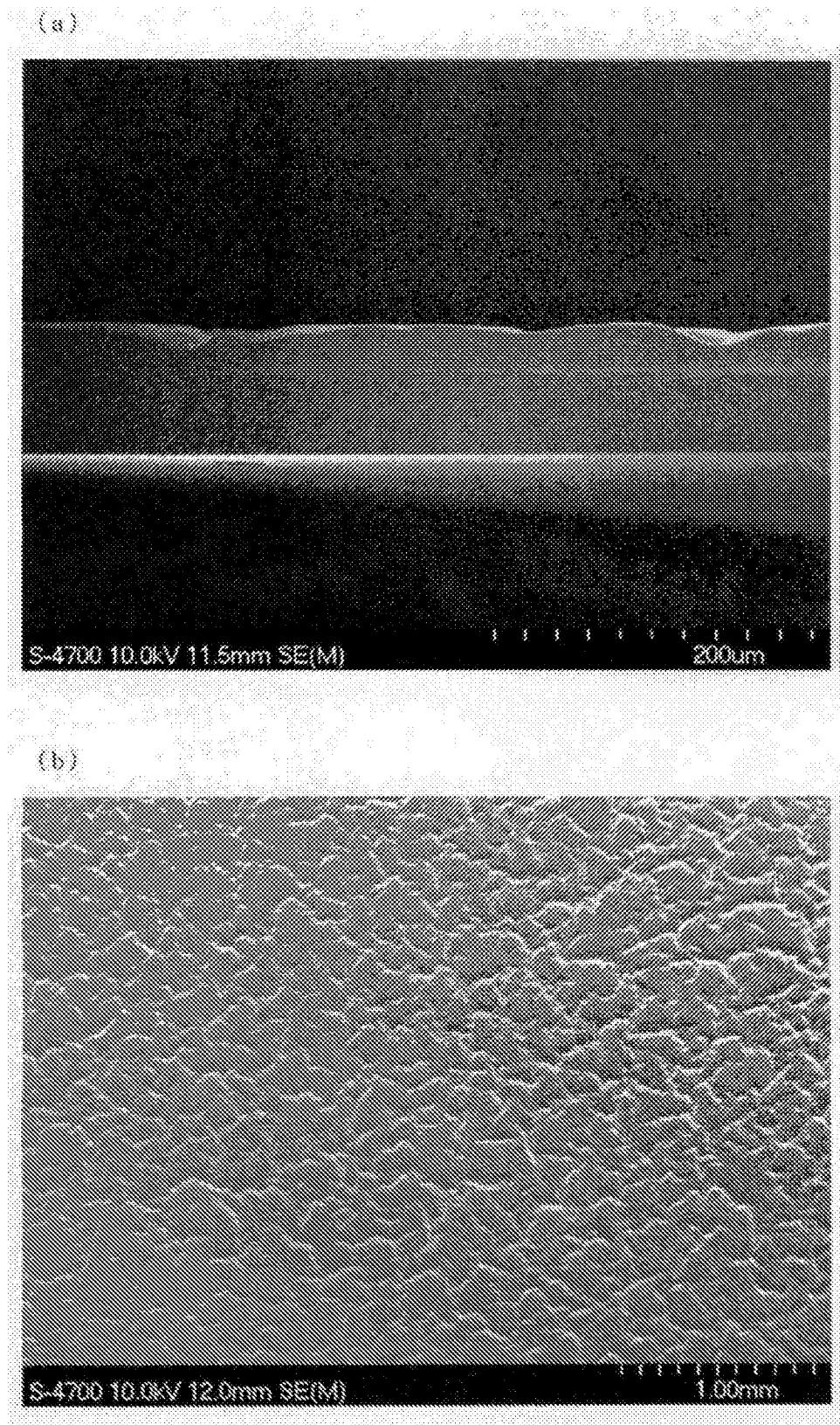


图5

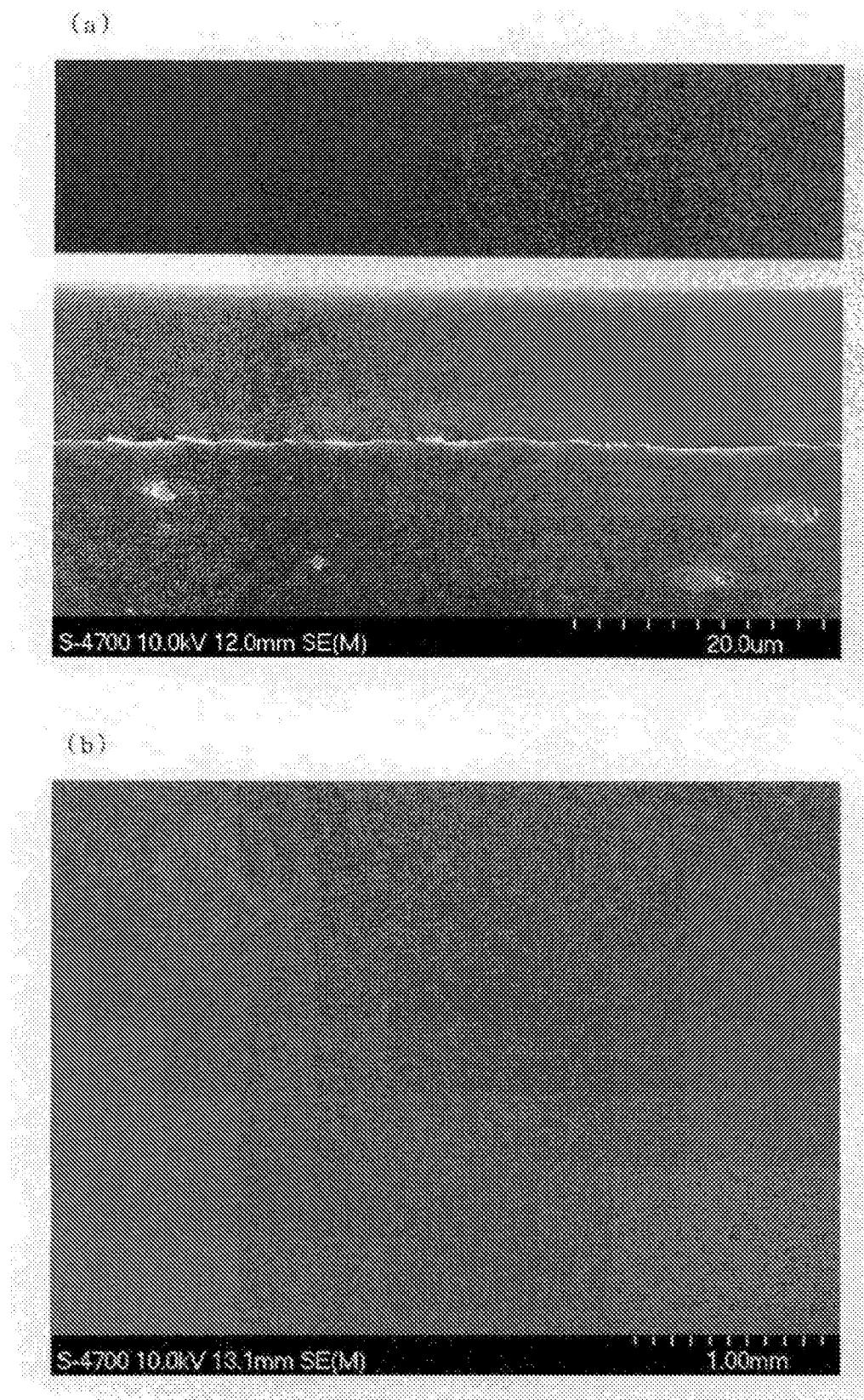


图6