

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5982593号
(P5982593)

(45) 発行日 平成28年8月31日 (2016. 8. 31)

(24) 登録日 平成28年8月5日 (2016. 8. 5)

(51) Int. Cl.	F 1
C 0 9 J 7/00 (2006. 01)	C 0 9 J 7/00
C 0 9 J 7/02 (2006. 01)	C 0 9 J 7/02 Z
C 0 9 J 201/00 (2006. 01)	C 0 9 J 201/00
C 0 9 J 11/04 (2006. 01)	C 0 9 J 11/04

請求項の数 17 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2015-563015 (P2015-563015)	(73) 特許権者	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号
(86) (22) 出願日	平成27年4月2日 (2015. 4. 2)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/060415	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(87) 国際公開番号	W02015/152349	(72) 発明者	上村 和恵 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
(87) 国際公開日	平成27年10月8日 (2015. 10. 8)	(72) 発明者	加藤 揮一郎 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
審査請求日	平成28年2月18日 (2016. 2. 18)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-76580 (P2014-76580)		
(32) 優先日	平成26年4月2日 (2014. 4. 2)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含み、微粒子以外の成分からなる樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む樹脂層を有し、少なくとも前記基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の前記樹脂層の表面（α）が粘着性を有する粘着シートであって、

前記樹脂層が、基材又は剥離材が設けられた側から、主に樹脂部分（X）を含み、粒子部分（Y）の含有量が15質量%未満であり、且つ樹脂部分（X）を構成する前記樹脂の含有量よりも少ない層（Xβ）、粒子部分（Y）を15質量%以上含む層（Y1）、及び主に樹脂部分（X）を含み、粒子部分（Y）の含有量が15質量%未満であり、且つ樹脂部分（X）を構成する前記樹脂の含有量よりも少ない層（Xα）をこの順で積層した多層構造を有し、

表面（α）上の任意に選択された一辺5mmの正方形で囲まれた領域（P）内に、最大0.5μm以上の高低差を有する凹部が複数存在し、当該領域（P）内に存在する当該複数の凹部の95%以上がそれぞれ互いに異なる形状を有しており、且つ

前記樹脂層の表面（α）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（α）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が10～95%である、粘着シート。

【請求項 2】

表面（α）上に、前記複数の凹部が不規則に存在する、請求項1に記載の粘着シート。

【請求項 3】

前記貼付部分の形状が、不定形である、請求項 1 又は 2 に記載の粘着シート。

【請求項 4】

樹脂部分 (X) に含まれる前記樹脂が、粘着性樹脂を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 5】

樹脂部分 (X) に含まれる前記樹脂が、官能基を有する樹脂を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 6】

前記官能基を有する樹脂が、官能基を有するアクリル系樹脂である、請求項 5 に記載の粘着シート。

10

【請求項 7】

前記官能基がカルボキシ基である、請求項 5 又は 6 に記載の粘着シート。

【請求項 8】

樹脂部分 (X) が、さらに金属キレート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、及びアジリジン系架橋剤から選ばれる 1 種以上を含む、請求項 5 ～ 7 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 9】

樹脂部分 (X) が、金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含む、請求項 5 ～ 8 のいずれか一項に記載の粘着シート。

20

【請求項 10】

前記微粒子が、シリカ粒子、酸化金属粒子、及びスメクタイトから選ばれる 1 種以上である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 11】

前記基材又は剥離材が設けられた側の前記樹脂層の表面 (β) が粘着性を有する、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 12】

前記剥離材上に前記樹脂層を有する、請求項 11 に記載の粘着シート。

【請求項 13】

前記樹脂層を 800℃で30分間加熱した後の質量保持率が3～90質量%である、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の粘着シート。

30

【請求項 14】

層 (X β) が、主成分として樹脂を含み、微粒子の含有量が15質量%未満であり、且つ前記樹脂の含有量よりも少ない組成物 (x β) から形成された層であり、

層 (Y1) が、微粒子を15質量%以上含む組成物 (y) から形成された層であり、

層 (X α) が、主成分として樹脂を含み、微粒子の含有量が15質量%未満であり、且つ前記樹脂の含有量よりも少ない組成物 (x α) から形成された層である、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項 15】

基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含み、微粒子以外の成分からなる樹脂部分 (X) と、微粒子からなる粒子部分 (Y) とを含む樹脂層を有し、少なくとも前記基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の前記樹脂層の表面 (α) が粘着性を有し、

40

表面 (α) 上の任意に選択された一辺 5 mm の正方形で囲まれた領域 (P) 内に、最大 0.5 μ m 以上の高低差を有する凹部が複数存在し、当該領域 (P) 内に存在する当該複数の凹部の 95% 以上がそれぞれ互いに異なる形状を有しており、且つ

前記樹脂層の表面 (α) と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面 (α) における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が 10 ～ 95% である、粘着シートを製造する方法であって、

少なくとも下記工程 (1) 及び (2) を有する、粘着シートの製造方法。

工程 (1) : 主成分として樹脂を含み、微粒子の含有量が15質量%未満であり、且つ前

50

記樹脂の含有量よりも少ない組成物（ x ）からなる塗膜（ x' ）、及び前記微粒子を15質量%以上含む組成物（ y ）からなる塗膜（ y' ）を形成する工程

工程（2）：工程（1）で形成した塗膜（ x' ）及び塗膜（ y' ）を同時に乾燥させる工程

【請求項16】

請求項14に記載の粘着シートを製造する方法であって、少なくとも下記工程（1A）及び（2A）を有する、粘着シートの製造方法。

工程（1A）：基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含み、微粒子の含有量が15質量%未満であり、且つ前記樹脂の含有量よりも少ない組成物（ $x\beta$ ）からなる塗膜（ $x\beta'$ ）、前記微粒子を15質量%以上含む組成物（ y ）からなる塗膜（ y' ）、及び主成分として樹脂を含み、微粒子の含有量が15質量%未満であり、且つ前記樹脂の含有量よりも少ない組成物（ $x\alpha$ ）からなる塗膜（ $x\alpha'$ ）をこの順で積層して形成する工程

10

工程（2A）：工程（1A）で形成した塗膜（ $x\beta'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x\alpha'$ ）を同時に乾燥させる工程

【請求項17】

請求項14に記載の粘着シートを製造する方法であって、少なくとも下記工程（1B）及び（2B）を有する、粘着シートの製造方法。

工程（1B）：基材又は剥離材上に設けられた、主に樹脂部分（X）を含み、粒子部分（Y）の含有量が15質量%未満であり、且つ樹脂部分（X）を構成する前記樹脂の含有量よりも少ない層（ $X\beta$ ）上に、前記微粒子を15質量%以上含む組成物（ y ）からなる塗膜（ y' ）、及び主成分として樹脂を含み、微粒子の含有量が15質量%未満であり、且つ前記樹脂の含有量よりも少ない組成物（ $x\alpha$ ）からなる塗膜（ $x\alpha'$ ）をこの順で積層して形成する工程

20

工程（2B）：工程（1B）で形成した塗膜（ y' ）及び塗膜（ $x\alpha'$ ）を同時に乾燥させる工程

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は粘着シートに関する。

【背景技術】

30

【0002】

一般的な粘着シートは、基材と、該基材上に形成された粘着剤層と、必要に応じて該粘着剤層上に設けられた剥離材から構成されており、使用に際しては、剥離材が設けられている場合には、その剥離材を剥がし、粘着剤層を被着体に当接させて貼付する。

ところで、例えば、識別・装飾用、塗装マスキング用、金属板等の表面保護用等に使用する、貼付面積が大きい粘着シートは、被着体に貼付する際に、粘着剤層と被着体との間に空気溜まりが発生しやすく、その部分が「ふくれ」となって、粘着シートを被着体にきれいに貼付できにくいという問題がある。

【0003】

このような問題を解決するために、例えば、特許文献1には、粘着剤層の表面に、微細なエンボスパターンを有する剥離材を接触させて、粘着剤層の表面に、特定形状の溝を、所定パターンで人工的に配置させてなる粘着シートが開示されている。

40

このような粘着シートを用いることで、被着体との貼付時に発生した「空気溜まり」は、粘着剤層の表面に人工的に形成された溝を介して、外部へ逃すことができるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2001-507732号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1等に記載されたような、特定形状の溝が所定パターンで配置された粘着剤層を有する粘着シートは、溝の幅が狭いと空気が抜けにくく、溝の幅が広いと表面基材が凹んで外観が劣るだけでなく、粘着力が低下するという問題がある。

また、当該粘着シートは、溝が所定パターンで配置されているため、溝が配置された箇所の粘着力は局所的に劣り、当該粘着シートを被着体に貼付した際、当該箇所から剥がれが発生する可能性がある。

一方、当該粘着シートを被着体に貼付後に再剥離する際、当該粘着シートの粘着特性が局所的に異なるため、粘着シートの剥がす方向によっては、被着体に糊残りが生じる恐れがある。例えば、格子状に溝が配置された粘着剤層を有する粘着シートの場合、斜め方向に剥離すると、被着体に糊残りが生じる可能性がある。

10

さらに、当該粘着シートに対して打ち抜き加工を行う場合、溝の配置パターンと打ち抜き加工のパターンとが重なる恐れがある。その場合、切り込み深さにバラつきが生じ、適切に粘着シートに切り込みを形成できない等の問題がある。

【0006】

また、一般的に、粘着シートに設けられた剥離材を剥がしやすくするために、剥離材にのみ切り込みを施し、剥離のきっかけを設ける工程（いわゆる背割れ加工）を行うことがある。当該工程を行う場合、粘着シートから剥離材を一旦剥がして、剥離材に切り込みを施した後、再度剥離材と粘着シートの粘着剤層とをラミネートすることが一般的である。

20

しかし、特許文献1に記載の粘着シートでは、エンボスライナーを剥離材として用いているため、再度剥離材と粘着剤層とをラミネートする際に、剥離材のエンボスパターンに追従しにくいと、エンボス加工が施されていない別の剥離材を用意する必要が生じる。

【0007】

さらに、特許文献1では、粘着剤層に微細構造を形成するために、一度エンボスライナーに粘着剤を塗布し粘着剤層を形成してから、当該粘着剤層と基材とをラミネートする方法（いわゆる転写塗布法）を採用している。しかしながら、上記基材として、ポリオレフィン系基材等の低極性表面を有する基材を用いると、当該方法では、基材と粘着剤層との界面に十分な密着性が得られない。

その上、紙からなる剥離材と異なり、樹脂フィルムからなる剥離材では、粘着剤層に対して、微細なエンボスパターンの形成が難しい。

30

他にも、特許文献1に記載の粘着シートは、耐ブリスター性が劣るため、高温下で使用した場合に、ブリスターが発生しやすい等の問題がある。

【0008】

本発明は、被着体に貼付した際に、生じ得る空気溜まりを容易に除去することができる優れたエア抜け性を有すると共に、耐ブリスター性、及び粘着特性も良好である、粘着シート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】

【0009】

本発明者は、主成分として樹脂を含む樹脂部分と、微粒子からなる粒子部分とを含む樹脂層を有し、当該樹脂層の粘着性を有する表面上の任意に選択された所定の領域内に、最大0.5 μm 以上の高低差を有し、互いに異なる形状を有する複数の凹部が所定の割合で存在し、且つ、当該表面における透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が特定の範囲となる粘着シートが、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0010】

すなわち、本発明は、下記[1]～[19]を提供するものである。

[1] 基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む樹脂部分(X)と、微粒子からなる粒子部分(Y)とを含む樹脂層を有し、少なくとも前記基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の前記樹脂層の表面(α)が粘着性を有する粘着シートであって、

表面(α)上の任意に選択された一辺5mmの正方形で囲まれた領域(P)内に、最大

50

0.5 μm 以上の高低差を有する凹部が複数存在し、当該領域（P）内に存在する当該複数の凹部の95%以上がそれぞれ互いに異なる形状を有しており、且つ

前記樹脂層の表面（ α ）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（ α ）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が10～95%である、粘着シート。

〔2〕表面（ α ）上に、前記複数の凹部が不規則に存在する、上記〔1〕に記載の粘着シート。

〔3〕前記貼付部分の形状が、不定形である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の粘着シート。

〔4〕樹脂部分（X）に含まれる前記樹脂が、粘着性樹脂を含む、上記〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の粘着シート。 10

〔5〕樹脂部分（X）に含まれる前記樹脂が、官能基を有する樹脂を含む、上記〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の粘着シート。

〔6〕前記官能基を有する樹脂が、官能基を有するアクリル系樹脂である、上記〔5〕に記載の粘着シート。

〔7〕前記官能基がカルボキシ基である、上記〔5〕又は〔6〕に記載の粘着シート。

〔8〕樹脂部分（X）が、さらに金属キレート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、及びアジリジン系架橋剤から選ばれる1種以上を含む、上記〔5〕～〔7〕のいずれか一項に記載の粘着シート。

〔9〕樹脂部分（X）が、金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含む、上記〔5〕～〔8〕のいずれか一項に記載の粘着シート。 20

〔10〕前記微粒子が、シリカ粒子、酸化金属粒子、及びスメクタイトから選ばれる1種以上である、上記〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載の粘着シート。

〔11〕前記基材又は剥離材が設けられた側の前記樹脂層の表面（ β ）が粘着性を有する、上記〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の粘着シート。

〔12〕前記剥離材上に前記樹脂層を有する、上記〔11〕に記載の粘着シート。

〔13〕前記樹脂層を800℃で30分間加熱した後の質量保持率が3～90質量%である、上記〔1〕～〔12〕のいずれか一項に記載の粘着シート。

〔14〕前記凹部が、エンボスパターンの転写により形成されたものではない、上記〔1〕～〔13〕のいずれか一項に記載の粘着シート。 30

〔15〕前記樹脂層が、基材又は剥離材が設けられた側から、主に樹脂部分（X）を含む層（X β ）、粒子部分（Y）を15質量%以上含む層（Y1）、及び主に樹脂部分（X）を含む層（X α ）をこの順で積層した多層構造を有する、上記〔1〕～〔14〕のいずれか一項に記載の粘着シート。

〔16〕層（X β ）が、主成分として樹脂を含む組成物（x β ）から形成された層であり、

層（Y1）が、微粒子を15質量%以上含む組成物（y）から形成された層であり、

層（X α ）が、主成分として樹脂を含む組成物（x α ）から形成された層である、上記〔15〕に記載の粘着シート。

〔17〕上記〔1〕～〔16〕のいずれか一項に記載の粘着シートを製造する方法であって、少なくとも下記工程（1）及び（2）を有する、粘着シートの製造方法。 40

工程（1）：主成分として樹脂を含む組成物（x）からなる塗膜（x'）、及び前記微粒子を15質量%以上含む組成物（y）からなる塗膜（y'）を形成する工程

工程（2）：工程（1）で形成した塗膜（x'）及び塗膜（y'）を同時に乾燥させる工程

〔18〕上記〔16〕に記載の粘着シートを製造する方法であって、少なくとも下記工程（1A）及び（2A）を有する、粘着シートの製造方法。

工程（1A）：基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む組成物（x β ）からなる塗膜（x β '）、前記微粒子を15質量%以上含む組成物（y）からなる塗膜（y'）、及び主成分として樹脂を含む組成物（x α ）からなる塗膜（x α '）をこの順で積層して形 50

成する工程

工程（２Ａ）：工程（１Ａ）で形成した塗膜（ $x\beta'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x\alpha'$ ）を同時に乾燥させる工程

〔１９〕上記〔１６〕に記載の粘着シートを製造する方法であって、少なくとも下記工程（１Ｂ）及び（２Ｂ）を有する、粘着シートの製造方法。

工程（１Ｂ）：基材又は剥離材上に設けられた、主に樹脂部分（ X ）を含む層（ $X\beta$ ）上に、前記微粒子を１５質量％以上含む組成物（ y ）からなる塗膜（ y' ）、及び主成分として樹脂を含む組成物（ $x\alpha$ ）からなる塗膜（ $x\alpha'$ ）をこの順で積層して形成する工程
工程（２Ｂ）：工程（１Ｂ）で形成した塗膜（ y' ）及び塗膜（ $x\alpha'$ ）を同時に乾燥させる工程

10

【発明の効果】

【００１１】

本発明の粘着シートは、被着体に貼付した際に、生じ得る空気溜まりを容易に除去することができる優れたエア抜け性を有すると共に、耐ブリストア性、及び粘着特性も良好である。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の粘着シートの構成の一例を示す、該粘着シートの断面模式図である。

【図２】本発明の粘着シートが有する樹脂層の表面（ α ）側の形状の一例を示す、該樹脂層の断面模式図である。

20

【図３】本発明の粘着シートが有する樹脂層の表面（ α ）の一例を示す、表面（ α ）の平面模式図である。

【図４】樹脂層の表面（ α ）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（ α ）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合の測定方法を示す模式図である。

【図５】実施例１で作製した粘着シートを走査型電子顕微鏡で観察した際の画像であって、（ a ）は当該粘着シートの断面画像、（ b ）は当該粘着シートの樹脂層の表面（ α ）の斜視画像である。

【図６】実施例１０で作製した粘着シートを走査型電子顕微鏡で観察した際の画像であって、（ a ）は当該粘着シートの断面画像、（ b ）は当該粘着シートの樹脂層の表面（ α ）の斜視画像である。

30

【図７】比較例１で作製した粘着シートを走査型電子顕微鏡で観察した際の画像であって、（ a ）は当該粘着シートの断面画像、（ b ）は当該粘着シートの樹脂層の表面（ α ）の斜視画像である。

【図８】実施例１で作製した粘着シートの樹脂層の表面（ α ）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付し、透光性被着体側から表面（ α ）を観察した際のデジタル画像を取得し、当該デジタル画像の任意に選択した一辺２ｍｍの正方形で囲まれた領域に対して、画像処理（２値化処理）を施して得た、２値化画像である。

【図９】実施例１０で作製した粘着シートの樹脂層の表面（ α ）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付し、透光性被着体側から表面（ α ）を観察した際のデジタル画像を取得し、当該デジタル画像の任意に選択した一辺２ｍｍの正方形で囲まれた領域に対して、画像処理（２値化処理）を施して得た、２値化画像である。

40

【図１０】比較例１で作製した粘着シートの樹脂層の表面（ α ）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付し、透光性被着体側から表面（ α ）を観察した際のデジタル画像を取得し、当該デジタル画像の任意に選択した一辺２ｍｍの正方形で囲まれた領域に対して、画像処理（２値化処理）を施して得た、２値化画像である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

本発明において、例えば、「主成分として XX 成分を含む YY 」や「主に XX 成分からなる YY 」との記載は、「 YY に含まれる成分のうち、最も含有量が多い成分は XX 成分

50

である」ということを意味している。当該記載における具体的なX X成分の含有量としては、Y Yの全量（100質量%）に対して、通常50質量%以上、好ましくは65～100質量%、より好ましくは75～100質量%、更に好ましくは85～100質量%である。

また、本発明において、例えば、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の双方を示し、他の類似用語も同様である。

さらに、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、「10～60」とすることもできる。

10

【0014】

〔粘着シートの構成〕

まず、本発明の粘着シートの構成について説明する。

本発明の粘着シートは、基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む樹脂層を有するものである。

図1は、本発明の粘着シートの構成の一例を示す、該粘着シートの断面模式図である。

本発明の一態様である粘着シートの具体的な構成として、例えば、図1（a）に示すような、基材11上に、樹脂層12を有する粘着シート1aや、図1（b）に示すような、剥離材14上に、樹脂層12を有する粘着シート1bが挙げられる。

20

【0015】

また、本発明の粘着シートは、少なくとも基材11又は剥離材14が設けられた側とは反対側の樹脂層12の表面（α）12a（以下、単に「表面（α）」ともいう）は粘着性を有する。

そのため、本発明の一態様の粘着シートとしては、取扱性の観点から、図1に示す粘着シート1a又は1bに対して、樹脂層12の表面（α）12a上にさらに剥離材14aを設けた、図1（c）又は（d）に示すような、粘着シート2a、2bのような構成を有することが好ましい。

なお、本発明の一態様の粘着シートにおいて、基材11又は剥離材14が設けられた側の樹脂層12の表面（β）12b（以下、単に「表面（β）」ともいう）も粘着性を有していてもよい。表面（β）も粘着性を有することで、図1（a）及び（c）に示す粘着シート1a、2aであれば、樹脂層12と基材11との密着性が良好となり、図1（b）及び（d）に示す粘着シート1b、2bであれば、両面粘着シートとすることができる。

30

【0016】

本発明の粘着シートが有する樹脂層12は、主成分として樹脂を含む樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む層であり、樹脂層12の表面（α）12a上には、凹部13が存在する。

樹脂層中に粒子部分（Y）が含まれることで、得られる粘着シートを高温下で使用した場合に、ブリスターの発生を効果的に抑制することができる。

また、表面（α）上に存在する凹部13は、本発明の粘着シートの樹脂層の表面（α）を被着体に貼付する際に生じる「空気溜まり」を外部へ逃すための空気排出通路としての役割を担うものである。

40

なお、表面（α）上に存在する凹部13を平面視した場合における当該凹部13の長さは、特に制限はない。つまり、凹部13は、比較的長い溝形状のものや、比較的短い窪み形状のものが含まれる。

【0017】

樹脂層12中の樹脂部分（X）と粒子部分（Y）との分布の構成としては、樹脂部分（X）と粒子部分（Y）とがほぼ均等に分布した構成であってもよく、局所的に主に樹脂部分（X）からなる箇所と、主に粒子部分（Y）からなる箇所と、分けられるような構成であってもよい。

50

また、図1(a)～(d)に示すように、樹脂層12のうち、表面(α)上に凹部13が存在する箇所においては、粒子部分(Y)が占める割合が他に比べて少なくなるような分布であってもよいし、粒子部分(Y)が部分的に存在しなくてもよい。

【0018】

なお、本発明の粘着シートが有する樹脂層の表面(α)上の凹部は、例えば、樹脂層の表面にエンボスパターンが施された剥離材を押し付けて形成する等のエンボスパターンの転写により形成されるような、事前に設計した形状を有する溝とは異なる。

前記凹部は、上記樹脂層の自己形成化によって形成されたものであることが好ましい。

本発明において、「自己形成化」とは、樹脂層の自律的な形成過程において、自然に無秩序な形状を作り出す現象を意味し、より詳しくは、樹脂層の形成材料である組成物から形成された塗膜を乾燥して、樹脂層の自律的な形成過程において、自然に無秩序な形状を作り出す現象を意味する。

つまり、樹脂層の自己形成化によって形成された凹部は、樹脂層の形成材料である組成物からなる塗膜の乾燥工程で形成されたものである。

なお、このように樹脂層の自己形成化によって形成された凹部の形状は、乾燥条件や樹脂層の形成材料である組成物中の成分の種類や含有量を調整することで、ある程度の調整は可能ではあるものの、エンボスパターンの転写により形成される溝とは異なり、「全く同じ形状のものを再現することは事実上できない」といえる。

また、当該凹部は、エンボスパターンが施された剥離材等を用いたエンボスパターンの転写により形成される溝のような、予め決められた位置に形成されるものではない。

【0019】

本発明の粘着シートが有する樹脂層の表面(α)上に凹部が形成される過程は、以下のよう考えられる。

まず、粒子部分(Y)の形成材料となる微粒子を含む組成物からなる塗膜の形成時において、当該塗膜中には、無作為に微粒子が存在している。

ここで、塗膜を乾燥させる工程にて、塗膜内部に収縮応力が発生して、微粒子の存在に起因すると思われる樹脂の結合力が弱くなった部分で、塗膜内で割れが生じる。そして、この割れ部分の周辺の樹脂が、割れにより一時的に生じた空間に流入することで、樹脂層の表面(α)上に凹部が形成されると考えられる。

なお、塗膜の乾燥過程において、塗膜内で割れが生じた際に、当初存在していた微粒子が他の部分に押しのけられるために、凹部が形成された箇所の粒子部分(Y)が占める割合が他に比べて少なくなるのではないかと考えられる。

【0020】

当該凹部は、例えば、微粒子の含有量が多く、樹脂の含有量が少ない組成物からなる塗膜と、主成分として樹脂を含む組成物からなる塗膜とを別々に形成し、この2つの塗膜を同時に乾燥させることで、形成され易い。

樹脂の含有量が異なる2層の塗膜を形成した後、当該2層の塗膜を同時に乾燥させることで、乾燥する際に塗膜内部に収縮応力差が発生し、塗膜の割れを生じ易くなると考えられる。

【0021】

なお、凹部を形成し易くする観点から、以下の事項を適宜考慮の上、調整することが好ましい。これらの事項による要因が複合的に作用して、凹部が形成し易くなるものと考えられる。ちなみに、凹部を形成し易くするための各事項の好適な態様は、後述の該当項目での記載のとおりである。

- ・塗膜の形成材料である組成物に含まれる樹脂の種類、構成モノマー、分子量、含有量。
- ・塗膜の形成材料である組成物に含まれる架橋剤の種類、溶媒の種類。
- ・塗膜の形成材料である組成物の粘度、固形分濃度。
- ・微粒子の形状、種類、質量濃度。
- ・塗膜の形成材料である組成物及び塗膜中の微粒子の分散状態、微粒子の含有量。

- ・形成する塗膜の厚さ。（複層の場合は、各塗膜の厚さ）
- ・形成した塗膜の乾燥温度、乾燥時間。

【0022】

なお、一般的な粘着シートの粘着剤層の形成においては、平坦な表面を有する粘着剤層を形成することを目的とし、上記の事項を適宜設定している場合が多い。

一方、本発明では、粘着シートのエア抜け性の向上に寄与し得る凹部が意図的に形成されるように上記の事項を設定しており、一般的な粘着シートの粘着剤層の設計方法とは、全く異なる。

【0023】

上記の事項は、形成される塗膜中に含まれる微粒子や樹脂の流動性を考慮して、適宜設定されることが好ましい。

10

例えば、微粒子を多く含む組成物からなる塗膜の粘度を適度な範囲に調整することで、塗膜中での微粒子の所定の流動性を維持しつつも、他の塗膜（樹脂を多く含む塗膜）との入り混じりを適度に抑制することができる。このように調整することで、樹脂を多く含む塗膜において、水平方向に割れが生じ、凹部が形成され易くなる傾向にある。

その結果、表面（α）上における、形成される凹部の占める割合を増やすことができると共に、互いに繋がっている凹部の割合も増やし、より優れたエア抜け性を有する粘着シートとすることができる。

【0024】

また、上記の事項の中でも、樹脂を多く含む塗膜に含まれる樹脂が適度な粘弾性を有するように、当該樹脂の種類、構成モノマー、分子量、樹脂の含有量を適宜調整することが好ましい。

20

つまり、塗膜の硬さ（樹脂の粘弾性、塗布液の粘度等の因子で決まる硬さ）を適度に硬くすることで、樹脂部分（X）の収縮応力が強くなり、凹部が形成し易くなる。当該塗膜の硬さが硬いほど収縮応力が強くなり、凹部が発生しやすくなるが、硬すぎると塗布適性が低下する。また、樹脂の弾性を上げ過ぎると、塗膜から形成される樹脂層の粘着力が低下する傾向にある。その点を考慮して、樹脂の粘弾性を適度に調整することが好ましい。

また、微粒子や樹脂等を適切に選択して、微粒子の分散状態を適切化することで、微粒子による樹脂層の厚さの膨れ上がりの程度や、凹部の自己形成力を調節し、結果的に表面（α）上に凹部を形成し易く調整できるものと考えられる。

30

【0025】

さらに、形成した塗膜（もしくは形成材料である組成物）の架橋速度を考慮して、上記の事項を適宜設定することが好ましい。

つまり、塗膜の架橋速度が速すぎる場合には、凹部が形成される前に、塗膜が硬化してしまう恐れがある。また、塗膜の割れの大きさにも影響を及ぼす。

塗膜の架橋速度は、形成材料である組成物中の架橋剤の種類及び溶媒の種類や、塗膜の乾燥時間及び乾燥温度を適宜設定することで調整可能である。

【0026】

なお、本発明の粘着シートが有する樹脂層の表面（α）上に存在する凹部は、所定のパターンを有するものではないことが好ましい。ここで、「所定パターン」とは、一つの凹部の形状に着目した際に、当該凹部が有する一定の繰り返し単位となる形状のことを意味する。

40

【0027】

また、エア抜け性を向上させた粘着シートとする観点から、本発明の粘着シートが有する樹脂層の表面（α）上に存在する凹部が、表出した樹脂層の表面（α）側から目視により視認できることが好ましい。

【0028】

本発明の粘着シートは、図1（a）～（d）に示すように、基材11又は剥離材14が設けられた側とは反対側の樹脂層12の表面（α）上には、凹部13を複数有する。

そして、本発明の粘着シートは、表面（α）上に有する複数の凹部13が、下記要件（

50

I) ~ (III) を満たすものである。

要件 (I) : 表面 (α) 上の任意に選択された一辺 5 mm の正方形で囲まれた領域 (P) 内に、最大 0.5 μm 以上の高低差を有する凹部が複数存在する。

要件 (II) : 表面 (α) 上の任意に選択された一辺 5 mm の正方形で囲まれた領域 (P) 内に存在する、最大 0.5 μm 以上の高低差を有する複数の凹部の 95% 以上がそれぞれ互いに異なる形状を有している。

要件 (III) : 前記樹脂層の表面 (α) と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面 (α) における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が 10 ~ 95% である。

さらに、本発明の一態様の粘着シートが、さらに下記要件 (IV) を満たすものであることが好ましい。

要件 (IV) : 表面 (α) 上に、最大 0.5 μm 以上の高低差を有する複数の凹部が不規則に存在する。

以下、上記要件 (I) ~ (IV) について詳述する。

【0029】

<要件 (I)>

図 2 は、本発明の粘着シートが有する樹脂層の表面 (α) 側の形状の一例を示す、該樹脂層の断面模式図である。

図 2 (a) に示された凹部 13 のように、通常の凹部の形状としては、2 つの山部分 (M_1)、(M_2) と、谷部分 (N) とを有する。本発明において凹部の「高低差」とは、樹脂層 12 の厚さ方向に対して、2 つの山部分 (M_1)、(M_2) のうち最も高い位置 (m) (図 2 (a) では山部分 (M_1) の極大点) と、最も低い位置 (n) (図 2 (a) では谷部分 (N) の極小点) との差 (h) の長さを意味する。

また、図 2 (b) のような場合は、2 つの山部分 (M_{11})、(M_{12}) と、谷部分 (N_1) とを有する凹部 131 と、2 つの山部分 (M_{12})、(M_{13}) と、谷部分 (N_2) とを有する凹部 132 との 2 つの凹部を有していると考えられる。この場合、山部分 (M_{11}) の極大点と谷部分 (N_1) の極小点との差 (h_1) の長さが凹部 131 の高低差を表し、山部分 (M_{13}) の極大点と谷部分 (N_2) の極小点との差 (h_2) の長さが凹部 132 の高低差を表す。

【0030】

なお、本発明において、表面 (α) 上に存在する「凹部」は、最大 0.5 μm 以上の高低差を有する凹みを指す。本発明において定義する「凹部」としては、0.5 μm 以上の高低差を有する箇所が凹部のいずれかの部分で存在していればよく、当該凹部の全領域にわたって当該高低差を有している必要はない。

また、当該要件 (I) を満たす凹部が複数存在しているか否かの判断は、粘着シートの樹脂層の表面 (α) 上の任意に選択された一辺 5 mm の正方形で囲まれた領域 (P) 内を電子顕微鏡で観察することで判断するが、より具体的には、実施例に記載の方法により判断する。

【0031】

当該一つの凹部の高低差の最大値としては、粘着シートのエア抜け性の向上の観点、粘着シートの外観を良好に保つ観点、並びに、粘着シートの形状安定性の観点から、好ましくは 1.0 μm 以上樹脂層の厚さ以下であり、より好ましくは 3.0 μm 以上樹脂層の厚さ以下、更に好ましくは 5.0 μm 以上樹脂層の厚さ以下である。

【0032】

なお、領域 (P) 内に存在する複数の凹部の高低差の値のうちの最大値と樹脂層の厚さとの比 [高低差の最大値 / 樹脂層の厚さ] としては、好ましくは $1/100 \sim 100/100$ 、より好ましくは $5/100 \sim 99/100$ 、更に好ましくは $10/100 \sim 96/100$ 、より更に好ましくは $15/100 \sim 90/100$ である。

【0033】

また、当該凹部の幅の平均値としては、粘着シートのエア抜け性の向上の観点、並びに

10

20

30

40

50

粘着シートの粘着性を良好とする観点から、好ましくは $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 400 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

なお、本発明において、当該凹部の幅とは、2つの山部分の極大点間の距離を意味し、図2(a)に示された凹部13においては、山部分(M_1)と山部分(M_2)との距離 L を指す。また、図2(b)に示された凹部131においては、山部分(M_{11})と山部分(M_{12})との距離 L_1 を指し、凹部132においては、山部分(M_{13})と山部分(M_{12})との距離 L_2 を指す。

また、本発明の粘着シートを平面視した際に（真上から見た際に）、凹部が長辺と短辺を有する場合は、短辺を幅という。

【0034】

当該一個の凹部の高低差の最大値と幅の平均値との比〔高低差の最大値／幅の平均値〕（図2(a)に示された凹部13においては、「 h/L 」を指す）としては、粘着シートのエア抜け性の向上の観点、並びに粘着シートの粘着性を良好とする観点から、好ましくは $1/500 \sim 100/1$ 、より好ましくは $3/400 \sim 70/3$ 、更に好ましくは $1/60 \sim 10/1$ である。

【0035】

<要件(II)>

本発明の粘着シートは、上記要件(II)のとおり、表面(α)上の任意に選択された一辺 5mm の正方形で囲まれた領域(P)内に存在する、最大 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の高低差を有する複数の凹部の95%以上がそれぞれ互いに異なる形状を有している。

図3は、本発明の粘着シートが有する樹脂層の表面(α)の平面模式図の一例を示したものである。図3に示すように、本発明の粘着シートにおいては、樹脂層12の表面(α)12a上に存在する複数の凹部13のうち、それぞれ互いに異なる形状を有する凹部の割合は非常に多い。

要件(II)を満たすか否かという点で、例えば、上記特許文献1に記載されたような、粘着剤層の表面上に、予め設計した形状で決められた所定パターンで配置された溝を有する粘着シートと、本発明の粘着シートとは明確に区別される。

【0036】

従来から知られている、粘着剤層の表面上に、予め設計した形状であり、決められた所定パターンで表面上に配置された溝を有する粘着シートは、溝の形状や溝の配置により、エア抜け性、外観、粘着特性、抜き加工性等から選ばれる1つの特性を向上させようとしても、それ以外の特性が低下してしまう場合が多い。

本発明者らは、例えば、エア抜け性の向上の寄与する溝の形状と、粘着特性の向上に寄与する溝の形状とでは、互いに異なるという点に着目し、当該要件(II)を満たすことの技術的意義を見出した。

つまり、本発明の粘着シートは、樹脂層の表面(α)上の領域(P)内に存在する互いに異なる形状を有する複数の凹部は、エア抜け性、外観、粘着特性、及び抜き加工性等の向上への寄与度もそれぞれ異なる。そのため、各種特性への寄与度が異なる凹部が複数形成されることで、これらの特性をバランス良く向上させた粘着シートとすることができる。

【0037】

なお、本発明の一態様の粘着シートにおいて、樹脂層の表面(α)上の領域(P)内に存在する互いに異なる形状を有する複数の凹部の割合としては、領域(P)内に存在する凹部の総数(100%)に対して、好ましくは98%以上、より好ましくは100%である。

【0038】

本発明において、上記要件(II)を満たしているか否かの判断は、対象となる粘着シートの樹脂層の表面(α)上の任意に選択された一辺 5mm の正方形で囲まれた領域(P)内に存在する、最大 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の高低差を有する複数の凹部の形状をそれぞれ電子顕微鏡（倍率： $30 \sim 100$ 倍）で観察し、当該領域(P)内に存在する当該複数の凹部の

10

20

30

40

50

総数（１００％）に対して、互いに異なる形状を有する凹部の個数が９５％以上（好ましくは９８％以上、より好ましくは１００％）であれば、上記要件（II）を満たす凹部が表面（α）上に存在する樹脂層を有する粘着シートであると判断する。なお、上述の複数の凹部の形状の観察は、上記倍率にて直接電子顕微鏡で観察する方法でもよく、上記倍率にて電子顕微鏡を用いて画像を取得し、当該画像に示された複数の凹部の形状を目視で観察する方法でもよい。また、より具体的には、実施例に記載の方法に基づき判断する。

ここで、「互いに異なる形状を有する凹部の個数が１００％」とは、「領域（P）内で観察された複数の凹部のすべてが互いに異なる形状を有している」ことを意味する。

【００３９】

なお、本明細書において、選択した領域内にて途切れること無く連続して繋がっている凹部は「１個の凹部」として数える。ただし、例えば、選択した領域内に存在する２個の凹部が、当該領域と隣接する他の領域にて結合しており１個の凹部として形成していたとしても、選択した当該領域内では、その２個の凹部は、それぞれ独立したものとして数える。

【００４０】

<要件（III）>

前記要件（III）のとおり、本発明の粘着シートの前記樹脂層の表面（α）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（α）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分（以下、単に「貼付部分」又は「表面（α）における貼付部分」ともいう）の面積割合が１０～９５％である。

ここで、当該貼付部分の面積割合が１０％未満であると、樹脂層の表面（α）と被着体との接着面を十分に確保できず、粘着特性が低下し、剥がれが発生する可能性がある。また、得られる粘着シートの外観も劣る。

一方、当該貼付部分の面積割合が９５％を超えると、粘着シートのエア抜け性が不十分となり、被着体に貼付時に生じ得る空気溜まりを除去し難くなる。

上記観点から、上述の被着体との貼付面積の割合は、好ましくは２０～９３％、より好ましくは３０～９０％、より好ましくは３５～８５％、更に好ましくは４０～７５％、より更に好ましくは４５～７０％である。

【００４１】

なお、要件（III）に記載の「平滑面を有する透光性被着体」は、同要件で規定の表面（α）における貼付部分の面積割合の測定の際に使用される被着体を規定しているに過ぎず、本発明の粘着シートの貼付対象となる被着体を規定しているわけではない。

本発明の粘着シートの貼付対象となる被着体は、平滑面の有無や、透光性の有無は、特に限定されず、例えば、曲面からなる非透光性の被着体であってもよい。

【００４２】

上記要件（III）に記載の「平滑面」とは、JIS B0601：2001で規定する中心線平均粗さ（ Ra_{75} ）が $0.1\mu m$ 以下の面のことを意味する。

上記要件（III）に記載の「透光性」とは、JIS K7105に準拠して測定される全光線透過率が７０％以上の特性を意味する。

要件（III）に記載の透光性被着体の形成材料は、特に制限は無いが、上記規定の平滑面を有する透光性被着体としやすいとの観点から、ガラスが好ましい。

【００４３】

なお、本発明においては、表面（α）上において「任意に選択した一辺が１～１０mmの正方形で囲まれた領域」を１０領域選択し、各領域における貼付部分の面積割合の値を以下の操作（i）～（iii）によって算出し、得られた貼付部分の面積割合の値の平均値を、測定対象の粘着シートの「表面（α）における貼付部分の面積割合」とみなすこともできる。また、より具体的には実施例に記載の方法により算出された貼付部分の面積割合の値の平均値を、測定対象の粘着シートの「表面（α）における貼付部分の面積割合」とみなすこともできる。

【００４４】

操作 (i) : 図 4 (a) に示すように、ガラス等からなる透光性被着体 101 の平滑面 101a 上に、対象となる粘着シートが有する樹脂層 12 の表面 (α) 12a が接するように静置する。そして、当該粘着シートの基材又は剥離材側に対して、2kg ローラ (JIS Z 0237:2000 10.2.4 で規定された圧着装置) にて 5 往復し、樹脂層 12 の表面 (α) 12a と透光性被着体 101 の平滑面 101a との貼付を行う。そして、図 4 (a) に示すような向きに設置した積層体 100 を得る。

操作 (ii) : 操作 (i) で得た積層体 100 の透光性被着体 101 側から、表面 (α) 12a 上の任意に選択した領域内を、デジタル顕微鏡を用いて、図 4 (a) の W 方向から、透光性被着体 101 の平滑面 101a と樹脂層の表面 (α) 12a との界面を撮影して、選択した当該領域のデジタル画像を得る。

操作 (iii) : 得られたデジタル画像を基に、画像解析ソフトを用いて、画像処理 (2 値化処理) を施し、2 値化画像を得る。そして、当該 2 値化画像を基に、選択した当該領域の全面積中の透光性被着体の平滑面と接触している貼付部分の面積 S を求める。そして、計算式「[貼付部分の面積割合 (%)] = $S / \text{選択した当該領域の全面積} \times 100$ 」に基づき、選択した当該領域における透光性被着体との貼付部分の面積割合を算出する。

なお、測定に使用する透光性被着体の種類や、操作 (i) ~ (iii) の具体的な方法は、実施例に記載のとおりである。

【0045】

デジタル顕微鏡としては、例えばキーエンス社製の製品名「デジタルマイクロスコープ VH X-1000」や「デジタルマイクロスコープ VH X-5000」を用いることができる。またデジタル顕微鏡の測定可能な倍率に応じて観察する面積を増やして、面積 1 m^2 あたりの貼付部分の面積割合 (%) を算出してもよい。

【0046】

ここで、貼付部分の形状の一例について説明する。

図 3 に示す樹脂層の表面 (α) 12a 上の任意に選択した一辺 1 mm の正方形 50 で囲まれた領域 (Q) について、図 4 (a) に示すように表面 (α) 12a と透光性被着体 101 の平滑面 101a とを貼付して、透光性被着体 101 側の W 方向から平面視した際の、図 3 の一辺 1 mm の正方形 50 で囲まれた領域 (Q) 内の貼付部分の形状を一例に考える。図 4 (b) は、その選択した領域 (Q) 内の貼付部分の形状の一例を模式的に示した図である。

図 4 (b) に示された、透光性被着体と貼付後における領域 (Q) 内の模式図と、図 3 に示す一辺 1 mm の正方形 50 で囲まれた領域 (Q) 内の模式図とを比べると、図 4 (b) 中の透光性被着体との非貼付部分 121 は、図 3 の領域 (Q) 内の凹部 13 が占める部分よりも小さくなっていることが分かる。これは、表面 (α) は粘着性を有しているが、表面 (α) を透光性被着体に貼付した際に、凹部 13 の比較的高低差が小さい箇所が、透光性被着体の平滑面と接触して貼付されたためである。

つまり、図 4 (b) に示す透光性被着体の平滑面との非貼付部分 121 の形状は、図 3 に示す複数の凹部 13 が占める部分の形状とは、必ずしも一致しない。

なお、図 4 (b) において、透光性被着体の平滑面との非貼付部分 121 は、凹部 13 の構成のうちでも高低差が大きい箇所である。そのため、非貼付部分 121 の割合が多いほど、「空気溜まり」を外部へ逃すエア抜け性の発現効果は高いといえる。

【0047】

また、図 4 (b) において、エア抜け性を向上させた粘着シートとする観点から、前記樹脂層の表面 (α) と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、前記樹脂層の表面 (α) における透光性被着体の平滑面との貼付部分 122 の形状 (以下、単に「貼付部分の形状」ともいう) が、透光性被着体側から目視により視認できることが好ましい。

なお、前記貼付部分の形状が目視により視認できるか否かの判断は、上述の操作 (i) にて得られる、図 4 (a) の積層体 100 を W 方向から目視により観察して、凹部が確認できるか否かによって判断することができる。

10

20

30

40

50

【0048】

さらに、エア抜け性、外観、粘着特性、及び抜き加工性等の特性をバランス良く向上させた粘着シートとする観点から、本発明の一態様の粘着シートにおいて、前記樹脂層の表面（α）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、前記樹脂層の表面（α）における被着体の平滑面との貼付部分の形状が不定形であることが好ましい。

なお、「貼付部分の形状が不定形」とは、図4（b）の貼付部分122の形状のように、貼付部分の形状を平面視した際の貼付部分の形状が、円や直線のみで囲まれた形（三角形、四角形等）等の特定の形を有さず、形に規則性が無く、個々の貼付部分の形状に類似性が見られない形状を意味する。つまり、エンボスパターンを有する剥離材を樹脂層の表面に押し付ける等のエンボスパターンの転写により形成される貼付面の形状は、「不定形」とはいえない。

10

【0049】

なお、前記貼付部分の形状が不定形か否かの判断は、上述の操作（i）によって得た積層体100を、図4（a）のW方向から目視又はデジタル顕微鏡により観察して判断するのが原則である。

ただし、貼付部分の面積割合の算出方法と同様に、表面（α）上において「任意に選択した一辺1～10mmの正方形で囲まれた領域」を10領域選択し、上述の操作（i）及び（ii）によって取得した10種のデジタル画像を基に判断することもできる。つまり、各デジタル画像に示された各領域内の貼付部分の形状を観察し、10領域のデジタル画像のいずれにおいても、貼付部分の形状が不定形と判断されれば、「当該粘着シートの貼付部分の形状が不定形である」とみなすこともできる。

20

【0050】

<要件（IV）>

本発明の一態様の粘着シートは、上記要件（IV）のとおり、樹脂層の表面（α）上に、最大0.5μm以上の高低差を有する複数の凹部が不規則に存在することが好ましい。

本発明において、「複数の凹部が不規則に存在する」とは、複数の凹部の存在する位置が、同じ繰り返しパターンを持たずに、不規則（ランダム）である状態（複数の凹部の形成された位置に周期性を有さない状態）を意味する。つまり、特許文献1に記載された溝、つまり、エンボスパターンを有する剥離材を樹脂層の表面に押し付ける等のエンボスパターンの転写により形成された溝のように、一定の規則性に基づいて「配置」された状態とは異なる。

30

複数の凹部が不規則に存在することで、エア抜けや粘着特性等の各種特性をバランス良く向上させた粘着シートとすることができる。

【0051】

なお、「複数の凹部が不規則に存在する」か否かの判断は、対象となる粘着シートの樹脂層の表面（α）上に存在する複数の凹部の位置を目視又はデジタル顕微鏡や電子顕微鏡（倍率：30～100倍）で観察して判断するのが原則である。

ただし、表面（α）上の任意に選択された一辺1～10mmの正方形で囲まれた領域（好ましくは、一辺5mmの正方形で囲まれた領域（P））を選択し、当該領域内に存在する複数の凹部の位置をデジタル顕微鏡又は電子顕微鏡（倍率：30～100倍）で観察して判断してもよい。つまり、選択した当該領域内に存在する「複数の凹部の位置」に一定の規則性がない場合には、対象となる粘着シートは要件（IV）を満たすものとみなすことができる。

40

また、上述の複数の凹部の形成位置の観察は、上記倍率にて直接電子顕微鏡で観察する方法でもよく、上記倍率にて電子顕微鏡を用いて画像を取得し、当該画像に示された複数の凹部の形成位置を目視で観察する方法でもよい。

【0052】

以下、本発明の粘着シートの各構成について説明する。

〔基材〕

本発明の一態様で用いる基材としては、特に制限はなく、例えば、紙基材、樹脂フィル

50

ム又はシート、紙基材を樹脂でラミネートした基材等が挙げられ、本発明の一態様の粘着シート of の用途に応じて適宜選択することができる。

紙基材を構成する紙としては、例えば、薄葉紙、中質紙、上質紙、含浸紙、コート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙等が挙げられる。

樹脂フィルム又はシートを構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；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、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂；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系樹脂；ポリスチレン；アクリロニトリルーブタジエーンスチレン共重合体；三酢酸セルロース；ポリカーボネート；ポリウレタン、アクリル変性ポリウレタン等のウレタン樹脂；ポリメチルペンテン；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、ポリイミド等のポリイミド系樹脂；ポリアミド系樹脂；アクリル樹脂；フッ素系樹脂等が挙げられる。

10

紙基材を樹脂でラミネートした基材としては、上記の紙基材を、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂でラミネートしたラミネート紙等が挙げられる。

【0053】

これらの基材の中でも、樹脂フィルム又はシートが好ましく、ポリエステル系樹脂からなるフィルム又はシートがより好ましく、ポリエチレンテレフタレート（PET）から構成されるフィルム又はシートが更に好ましい。

20

また、本発明の粘着シートを耐熱性が要求される用途に使用する場合には、ポリエチレンナフタレート及びポリイミド系樹脂から選ばれる樹脂から構成されるフィルム又はシートが好ましく、耐候性が要求される用途に使用する場合には、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、及びフッ素樹脂から選ばれる樹脂から構成されるフィルム又はシートが好ましい。

【0054】

基材の厚さは、本発明の粘着シートの用途に応じて適宜設定されるが、取扱性及び経済性の観点から、好ましくは5～1000 μm 、より好ましくは10～500 μm 、更に好ましくは12～250 μm 、より更に好ましくは15～150 μm である。

なお、基材には、さらに紫外線吸収剤、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、着色剤等の各種添加剤を含有していてもよい。

30

【0055】

また、本発明の一態様で用いる基材は、得られる粘着シートの耐ブリスター性向上の観点から、非通気性基材であることが好ましく、具体的には、上述の樹脂フィルム又はシートの表面上に金属層を有する基材が好ましい。

当該金属層の形成する金属としては、例えば、アルミニウム、スズ、クロム、チタン等の金属光沢を有する金属が挙げられる。

当該金属層の形成方法としては、例えば、上記金属を真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等のPVD法により蒸着する方法、又は、上記金属からなる金属箔を一般的な粘着剤を用いて貼付する方法等が挙げられ、上記金属をPVD法により蒸着する方法が好ましい。

40

【0056】

さらに、基材として樹脂フィルム又はシートを用いる場合、これらの樹脂フィルム又はシート上に積層する樹脂層との密着性を向上させる観点から、樹脂フィルム又はシートの表面に対して、酸化法や凹凸化法等による表面処理、あるいはプライマー処理を施してもよい。

酸化法としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸処理（湿式）、熱風処理、オゾン、及び紫外線照射処理等が挙げられ、凹凸化法としては、例えば、サンドブラスト法、溶剤処理法等が挙げられる。

【0057】

50

〔剥離材〕

本発明の一態様で用いる剥離材としては、両面剥離処理をされた剥離シートや、片面剥離処理された剥離シート等が用いられ、剥離材用の基材上に剥離剤を塗布したもの等が挙げられる。なお、当該剥離処理面は、凹凸形状が形成されておらず、平坦である剥離材（例えば、エンボスパターンが施されていない剥離材）が好ましい。

剥離材用の基材としては、例えば、本発明の一態様の粘着シートが有する基材として用いられる上述の紙基材、樹脂フィルム又はシート、紙基材を樹脂でラミネートした基材等が挙げられる。

剥離剤としては、例えば、シリコン系樹脂、オレフィン系樹脂、イソプレン系樹脂、ブタジエン系樹脂等のゴム系エラストマー、長鎖アルキル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

剥離材の厚さは、特に制限ないが、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは25～170 μm 、更に好ましくは35～80 μm である。

【0058】

〔樹脂層〕

本発明の粘着シートが有する樹脂層は、主成分として樹脂を含む樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む。

また、本発明の粘着シートは、少なくとも基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の当該樹脂層の表面（ α ）が粘着性を有しているが、基材又は剥離材が設けられた側の当該樹脂層の表面（ β ）も粘着性を有していてもよい。

【0059】

樹脂層としては、図1の粘着シート1a等のように、基材又は剥離材側から、主に樹脂部分（X）を含む層（X β ）、粒子部分（Y）を15質量%以上含む層（Y1）、及び主に樹脂部分（X）を含む層（X α ）をこの順で積層した多層構造を形成してなる層の構成が挙げられる。

なお、上記の多層構造体の構成は、層（X β ）と層（Y1）との境界、及び／又は、層（Y1）と層（X α ）との境界が判別できずに、混層した構成であってもよい。

【0060】

層（X β ）及び層（X α ）は、主に樹脂部分（X）を含む層であるが、粒子部分（Y）を含んでいてもよい。ただし、層（X β ）及び層（X α ）中の粒子部分（Y）の含有量は、それぞれ独立に、層（X β ）又は層（X α ）の全質量（100質量%）に対して、15質量%未満であり、且つ樹脂部分（X）を構成する樹脂の含有量よりも少ない。

なお、層（X β ）及び層（X α ）は、樹脂部分（X）及び粒子部分（Y）以外に、更に後述の空隙部分（Z）を有してもよい。

【0061】

層（X β ）及び層（X α ）中の樹脂の含有量としては、それぞれ独立に、層（X β ）又は層（X α ）の全質量（100質量%）に対して、通常50～100質量%、好ましくは65～100質量%、より好ましくは75～100質量%、更に好ましくは85～100質量%、より更に好ましくは90～100質量%である。

なお、本発明において、「層（X β ）及び層（X α ）中の樹脂の含有量」は、当該層（X β ）又は層（X α ）の形成材料である樹脂組成物の全量（100質量%（ただし、希釈溶媒を除く））中の樹脂の含有量とみなすことができる。

【0062】

また、層（X β ）及び層（X α ）中の粒子部分（Y）を構成する微粒子の含有量としては、それぞれ独立に、層（X β ）又は層（X α ）の全質量（100質量%）に対して、15質量%未満であるが、好ましくは0～13質量%、より好ましくは0～10質量%、更に好ましくは0～5質量%、より更に好ましくは0質量%である。

なお、本発明において、「層（X β ）及び層（X α ）中の微粒子の含有量」は、当該層（X β ）又は層（X α ）の形成材料である樹脂組成物の全量（100質量%（ただし、希釈溶媒を除く））中の微粒子の含有量とみなすこともできる。

また、上記層（X β ）及び層（X α ）は、それぞれ、後述の主成分として樹脂を含む組成物（x β ）又は（x α ）から形成された層であることが好ましい。

【0063】

粒子部分（Y）を15質量%以上含む層（Y1）は、粒子部分（Y）のみからなる層であってもよく、粒子部分（Y）と共に樹脂部分（X）を含む層であってもよく、更に後述の空隙部分（Z）を有してもよい。

層（Y1）中の粒子部分（Y）を構成する微粒子の含有量としては、層（Y1）の全質量（100質量%）に対して、15質量%以上であるが、好ましくは20～100質量%、より好ましくは25～90質量%、更に好ましくは30～85質量%、より更に好ましくは35～80質量%である。

10

なお、本発明において、「層（Y1）中の微粒子の含有量」は、当該層（Y1）の形成材料である組成物の全量（100質量%（ただし、希釈溶媒を除く））中の微粒子の含有量とみなすこともできる。

また、層（Y1）中の樹脂の含有量としては、層（Y1）の全質量（100質量%）に対して、通常1～85質量%、好ましくは5～80質量%、より好ましくは10～75質量%、更に好ましくは20～70質量%、より更に好ましくは25～65質量%である。

なお、本発明において、「層（Y1）中の樹脂の含有量」は、当該層（Y1）の形成材料である組成物の全量（100質量%（ただし、希釈溶媒を除く））中の樹脂の含有量とみなすこともできる。

また、上記層（Y1）は、後述の微粒子を15質量%以上含む組成物（y）から形成された層であることが好ましい。

20

【0064】

本発明の一態様の粘着シートが有する樹脂層は、樹脂部分（X）及び粒子部分（Y）以外に、更に空隙部分（Z）を有することが好ましい。樹脂層中に空隙部分（Z）を有することで、粘着シートの耐ブリスター性を向上させることができる。

この空隙部分（Z）は、前記微粒子同士の間が存在する空隙や、前記微粒子が二次粒子である場合、当該二次粒子内に存在する空隙等も含まれる。

なお、当該樹脂層が多層構造を有する場合、樹脂層の形成過程や形成直後において、空隙部分（Z）が存在していたとしても、空隙部分（Z）に樹脂部分（X）が流入して、空隙が消失し、空隙部分（Z）が無い樹脂層となることもある。

30

しかしながら、このように樹脂層中に一時期存在していた空隙部分（Z）が消失した場合であっても、本発明の一態様である粘着シートが有する樹脂層は、表面（ α ）上に凹部を有するため、エア抜け性及び耐ブリスター性に優れたものとなり得る。

【0065】

また、本発明の一態様の粘着シートが有する樹脂層の100℃における剪断貯蔵弾性率は、粘着シートのエア抜け性及び耐ブリスター性の向上の観点から、好ましくは 9.0×10^3 Pa以上、より好ましくは 1.0×10^4 Pa以上、更に好ましくは 2.0×10^4 Pa以上である。

なお、本発明において、樹脂層の100℃における剪断貯蔵弾性率は、粘弾性測定装置（例えば、Rheometrics社製、装置名「DYNAMIC ANALYZER RDA II」）を用いて、周波数1 Hzで測定することにより測定した値を意味する。

40

【0066】

樹脂層の厚さは、好ましくは1～300 μm 、より好ましくは5～150 μm 、更に好ましくは10～75 μm である。

【0067】

本発明の一態様の粘着シートの樹脂層の表面（ α ）における粘着力としては、好ましくは0.5 N/25 mm以上、より好ましくは2.0 N/25 mm以上、より好ましくは3.0 N/25 mm以上、更に好ましくは4.0 N/25 mm以上、より更に好ましくは7.0 N/25 mm以上である。

また、樹脂層の表面（ β ）も粘着性を有する場合、表面（ β ）における粘着力は、上記

50

の範囲に属することが好ましい。

なお、粘着シートの当該粘着力の値は、実施例に記載の方法により測定された値を意味する。

【0068】

＜樹脂部分（X）＞

樹脂層を構成する樹脂部分（X）は、主成分として樹脂を含む。

なお、本発明において、樹脂部分（X）は、樹脂層中に含まれる微粒子以外の成分を含む部分であって、その点で粒子部分（Y）とは区別される。

樹脂部分（X）は、樹脂を主成分とし、樹脂以外にも、架橋剤や汎用添加剤が含まれていてもよい。

10

【0069】

樹脂部分（X）中の樹脂の含有量は、樹脂部分（X）の全量（100質量％）に対して、通常40質量％以上、好ましくは50質量％以上、より好ましくは65質量％以上、より好ましくは75質量％以上、更に好ましくは85質量％以上、より更に好ましくは90質量％以上であり、また、好ましくは100質量％以下、より好ましくは99.9質量％以下である。

なお、本発明において、樹脂部分（X）の形成材料となる樹脂組成物中の樹脂の含有量の値を、上記「樹脂部分（X）中の樹脂の含有量」とみなすこともできる。

【0070】

樹脂部分（X）に含まれる前記樹脂としては、形成される樹脂層の表面（ α ）に粘着性を発現させる観点から、粘着性樹脂を含むことが好ましい。

20

特に、図1（a）の粘着シート1a等のように、樹脂層が、基材又は剥離材が設けられた側から、層（X β ）、層（Y1）、及び層（X α ）をこの順で積層した多層構造を有する場合には、上記観点から、少なくとも層（X α ）は、粘着性樹脂を含むことが好ましい。

【0071】

当該粘着性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ゴム系樹脂、シリコン系樹脂等が挙げられる。

これらの粘着性樹脂の中でも、粘着特性及び耐候性が良好であり、形成される樹脂層の表面（ α ）に、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、アクリル系樹脂を含むことが好ましい。

30

アクリル系樹脂の含有量は、樹脂部分（X）に含まれる前記樹脂の総量（100質量％）に対して、好ましくは25～100質量％、より好ましくは50～100質量％、更に好ましくは70～100質量％、更に好ましくは80～100質量％、より更に好ましくは100質量％である。

【0072】

また、形成される樹脂層の表面（ α ）に、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、樹脂部分（X）が、官能基を有する樹脂を含むことが好ましく、官能基を有するアクリル系樹脂を含むことがより好ましい。

特に、図1（a）の粘着シート1a等のように、樹脂層が、基材又は剥離材が設けられた側から、層（X β ）、層（Y1）、及び層（X α ）をこの順で積層した多層構造を有する場合には、上記観点から、少なくとも層（Y1）は、官能基を有する樹脂を含むことが好ましい。

40

当該官能基は、架橋剤との架橋起点となる基であって、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、シアノ基、ケト基、アルコキシシリル基等が挙げられるが、カルボキシ基が好ましい。

【0073】

なお、樹脂部分（X）が、前記官能基を有する樹脂と共に、さらに架橋剤を含有することが好ましい。特に、樹脂層が上記多層構造を有する場合には、少なくとも層（Y1）は、前記官能基を有する樹脂と共に、架橋剤を含有することが好ましい。

50

当該架橋剤としては、例えば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤等が挙げられる。

【0074】

イソシアネート系架橋剤は、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；並びに、これらの化合物のビウレット体、イソシアヌレート体、及び、低分子活性水素含有化合物（エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油等）との反応物であるアダクト体；等が挙げられる。

10

【0075】

エポキシ系架橋剤としては、例えば、エチレングリコールグリシジルエーテル、1, 3-ビス（N, N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-*m*-キシリレンジアミン、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルアミン等が挙げられる。

【0076】

アジリジン系架橋剤としては、例えば、ジフェニルメタン-4, 4'-ビス（1-アジリジンカーボキサミド）、トリメチロールプロパントリーβ-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリーβ-アジリジニルプロピオネート、トルエン-2, 4-ビス（1-アジリジンカーボキサミド）、トリエチレンメラミン、ビスイソフタロイル-1-（2-メチルアジリジン）、トリス-1-（2-メチルアジリジン）フォスフィン、トリメチロールプロパントリーβ-（2-メチルアジリジン）プロピオネート等が挙げられる。

20

【0077】

金属キレート系架橋剤には、金属原子がアルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、鉄、スズ等であるキレート化合物が挙げられるが、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、アルミニウムキレート系架橋剤が好ましい。

アルミニウムキレート系架橋剤としては、例えば、ジイソプロポキシアルミニウムモノオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムビスオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノオレエートモノエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノラウリルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノステアリルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノイソステアリルアセトアセテート等が挙げられる。

30

【0078】

なお、これらの架橋剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、形成される樹脂層の表面（α）に、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、樹脂部分（X）が、金属キレート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、及びアジリジン系架橋剤から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、金属キレート系架橋剤を含むことがより好ましく、アルミニウムキレート系架橋剤を含むことが更に好ましい。

40

【0079】

架橋剤の含有量は、官能基を有する樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～1.5質量部、より好ましくは0.1～1.0質量部、更に好ましくは0.3～7.0質量部である。

【0080】

また、樹脂層の表面（α）上の複数の凹部の形状維持性を良好とする観点から、樹脂部分（X）が、金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含むことが好ましい。

樹脂部分（X）が金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含む場合、上記観

50

点から、樹脂部分（X）中の金属キレート系架橋剤とエポキシ系架橋剤との含有比〔金属キレート系架橋剤／エポキシ系架橋剤〕としては、質量比で、好ましくは10／90～99.5／0.5、より好ましくは50／50～99.0／1.0、更に好ましくは65／35～98.5／1.5、より更に好ましくは75／25～98.0／2.0である。

【0081】

また、樹脂部分（X）には、汎用添加剤を含有していてもよい。

汎用添加剤としては、例えば、粘着付与剤、酸化防止剤、軟化剤（可塑剤）、防錆剤、顔料、染料、遅延剤、反応促進剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

なお、これらの汎用添加剤は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

これらの汎用添加剤を含有する場合、それぞれの汎用添加剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、好ましくは0.0001～60質量部、より好ましくは0.001～50質量部である。

【0082】

樹脂部分（X）に含まれる前記樹脂は、1種のみでもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の粘着シートが有する樹脂層の樹脂部分（X）の形成材料としては、官能基を有する粘着性樹脂を含む粘着剤であることが好ましく、官能基を有するアクリル系樹脂（A）（以下、単に「アクリル系樹脂（A）」ともいう）を含むアクリル系粘着剤であることがより好ましく、官能基を有するアクリル系樹脂（A）及び架橋剤（B）を含むアクリル系粘着剤であることが更に好ましい。

20

当該アクリル系粘着剤は、溶媒型、エマルジョン型のいずれであってもよい。

以下、樹脂部分（X）を形成材料として好適な、上記のアクリル系粘着剤について説明する。

【0083】

当該アクリル系粘着剤中に含まれるアクリル系樹脂（A）としては、例えば、直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに由来する構成単位を有する重合体、環状構造を有する（メタ）アクリレートに由来する構成単位を有する重合体等が挙げられる。

アクリル系樹脂（A）の質量平均分子量（Mw）としては、好ましくは5万～150万、より好ましくは15万～130万、更に好ましくは25万～110万、より更に好ましくは35万～90万である。

30

【0084】

アクリル系樹脂（A）としては、炭素数1～18のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（a1'）（以下、「モノマー（a1'）」ともいう）に由来する構成単位（a1）、及び官能基含有モノマー（a2'）（以下、「モノマー（a2'）」ともいう）に由来する構成単位（a2）を有するアクリル系共重合体（A1）を含むことが好ましく、アクリル系共重合体（A1）であることがより好ましい。

アクリル系共重合体（A1）の含有量は、アクリル系粘着剤中のアクリル系樹脂（A）の全量（100質量％）に対して、好ましくは50～100質量％、より好ましくは70～100質量％、更に好ましくは80～100質量％、より更に好ましくは90～100質量％である。

40

なお、アクリル系共重合体（A1）の共重合の形態は、特に限定されず、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

【0085】

モノマー（a1'）が有するアルキル基の炭素数としては、粘着特性の向上の観点から、より好ましくは4～12、更に好ましくは4～8、より更に好ましくは4～6である。

モノマー（a1'）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）

50

アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートが好ましく、ブチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

【0086】

構成単位（a1）の含有量は、アクリル系共重合体（A1）の全構成単位（100質量％）に対して、好ましくは50～99.5質量％、より好ましくは60～99質量％、更に好ましくは70～95質量％、より更に好ましくは80～93質量％である。

【0087】

モノマー（a2'）としては、例えば、ヒドロキシ基含有モノマー、カルボキシ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、シアノ基含有モノマー、ケト基含有モノマー、アルコキシシリル基含有モノマー等が挙げられる。

10

これらの中でも、カルボキシ基含有モノマーがより好ましい。

カルボキシ基含有モノマーとしては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、（メタ）アクリル酸が好ましい。

【0088】

構成単位（a2）の含有量は、アクリル系共重合体（A1）の全構成単位（100質量％）に対して、好ましくは0.5～50質量％、より好ましくは1～40質量％、更に好ましくは5～30質量％、より更に好ましくは7～20質量％である。

【0089】

なお、アクリル系共重合体（A1）は、上記モノマー（a1'）及び（a2'）以外のその他のモノマー（a3'）に由来する構成単位（a3）を有していてもよい。

20

その他のモノマー（a3'）としては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イミド（メタ）アクリレート等の環状構造を有する（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。

【0090】

構成単位（a3）の含有量は、アクリル系共重合体（A1）の全構成単位（100質量％）に対して、好ましくは0～30質量％、より好ましくは0～20質量％、更に好ましくは0～10質量％、より更に好ましくは0～5質量％である。

30

なお、上述のモノマー（a1'）～（a3'）は、単独で又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0091】

アクリル系共重合体（A1）成分の合成方法については、特に限定されるものではなく、例えば、原料モノマーを溶媒中に溶解して、重合開始剤、連鎖移動剤等の存在下で溶液重合する方法や、乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤、分散剤等の存在下で、原料モノマーを用いて水系でエマルジョン重合する方法にて製造される。

【0092】

前記アクリル系粘着剤中に含まれる架橋剤（B）としては、上述のものが挙げられるが、粘着特性を良好とする観点、並びに、形成される樹脂層の表面（α）に、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、金属キレート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、及びアジリジン系架橋剤から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、金属キレート系架橋剤を含むことがより好ましく、アルミニウムキレート系架橋剤を含むことが更に好ましい。

40

また、樹脂層の表面（α）上の複数の凹部の形状維持性を良好とする観点から、架橋剤（B）としては、金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含むことが好ましい。

【0093】

架橋剤（B）の含有量は、前記アクリル系粘着剤中のアクリル系樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは0.01～15質量部、より好ましくは0.1～10質量部、更

50

に好ましくは0.3～7.0質量部である。

【0094】

金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を併用する場合、金属キレート系架橋剤とエポキシ系架橋剤との含有比〔金属キレート系架橋剤／エポキシ系架橋剤〕としては、質量比で、好ましくは10／90～99.5／0.5、より好ましくは50／50～99.0／1.0、更に好ましくは65／35～98.5／1.5、より更に好ましくは75／25～98.0／2.0である。

【0095】

本発明の一態様で用いるアクリル系粘着剤には、本発明の効果を損なわない範囲において、汎用添加剤を含有してもよい。汎用添加剤としては、上述のものが挙げられ、また当該汎用添加剤の含有量も、上述のとおりである。

10

【0096】

本発明の一態様で用いるアクリル系粘着剤には、本発明の効果を損なわない範囲において、アクリル系樹脂（A）以外の粘着性樹脂（例えば、ウレタン系樹脂、ゴム系樹脂、シリコン系樹脂等）を含有していてもよい。

アクリル系粘着剤中のアクリル系樹脂（A）の含有量は、アクリル系粘着剤に含まれる粘着性樹脂の総量（100質量％）に対して、好ましくは50～100質量％、より好ましくは70～100質量％、更に好ましくは80～100質量％、より更に好ましくは100質量％である。

【0097】

20

<粒子部分（Y）>

樹脂層を構成する粒子部分（Y）は微粒子からなる。

微粒子の平均粒径としては、粘着シートのエア抜け性及び耐ブリストア性の向上の観点、並びに、形成される樹脂層の表面（α）に、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、好ましくは0.01～100μm、より好ましくは0.05～25μm、更に好ましくは0.1～10μmである。

【0098】

本発明の一態様で用いる微粒子としては、特に制限はなく、シリカ粒子、酸化金属粒子、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスビーズ、スメクタイト等の無機粒子や、アクリルビーズ等の有機粒子等が挙げられる。

30

これらの微粒子の中でも、シリカ粒子、酸化金属粒子、及びスメクタイトから選ばれる1種以上が好ましく、シリカ粒子がより好ましい。

【0099】

本発明の一態様で用いるシリカ粒子は、乾式シリカ及び湿式シリカのいずれであってもよい。

また、本発明の一態様で用いるシリカ粒子は、反応性官能基を有する有機化合物等で表面修飾された有機修飾シリカ、アルミン酸ナトリウムや水酸化ナトリウム等の無機化合物で表面処理された無機修飾シリカ、並びに、これらの有機化合物及び無機化合物で表面処理された有機無機修飾シリカ、シランカップリング剤等の有機無機ハイブリッド材料で表面処理された有機無機修飾シリカ等であってもよい。

40

なお、これらのシリカ粒子は、2種以上からなる混合物であってもよい。

【0100】

シリカ粒子中におけるシリカの質量濃度は、シリカ粒子の全量（100質量％）に対して、好ましくは70～100質量％、より好ましくは85～100質量％、更に好ましくは90～100質量％である。

また、本発明の一態様で用いるシリカ粒子の体積平均二次粒子径は、粘着シートのエア抜け性及び耐ブリストア性の向上の観点、並びに、形成される樹脂層の表面（α）に、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、好ましくは0.5～10μm、より好ましくは1～8μm、更に好ましくは1.5～5μmである。

なお、本発明において、シリカ粒子の体積平均二次粒子径の値は、マルチサイザー・ス

50

リー機等を用いて、コールターカウンター法による粒度分布の測定を行うことにより求めた値である。

【0101】

酸化金属粒子としては、例えば、酸化チタン、アルミナ、ペーマイト、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、及びこれらの複合酸化物から選ばれる酸化金属からなる粒子等が挙げられ、これらの酸化金属からなるゾル粒子も含まれる。

【0102】

スメクタイトとしては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、ノントロナイト、ソーコナイト等が挙げられる。

10

【0103】

本発明の一態様の粘着シートが有する樹脂層を800℃で30分間加熱した後の質量保持率は、好ましくは3～90質量%、より好ましくは5～80質量%、更に好ましくは7～70質量%、より更に好ましくは9～60質量%である。

当該質量保持率は、樹脂層中に含まれる微粒子の含有量（質量%）を示すとみなすことができる。

当該質量保持率が3質量%以上であれば、エア抜け性及び耐ブリスター性に優れた粘着シートとなり得る。また、本発明の粘着シートの製造時において、形成される樹脂層の表面（α）に、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部が形成されやすくなる。一方、当該質量保持率が90質量%以下であれば、樹脂層の膜強度が高く、耐水性や耐薬品性が優れた粘着シートとなり得る。

20

【0104】

〔粘着シートの製造方法〕

次に、本発明の粘着シートの製造方法について説明する。

本発明の粘着シートの製造方法としては、特に制限はないが、生産性の観点、並びに、形成される樹脂層の表面（α）に、上述の要件（I）～（III）を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、少なくとも下記工程（1）及び（2）を有する方法が好ましい。

工程（1）：主成分として樹脂を含む組成物（x）からなる塗膜（x'）、及び前記微粒子を15質量%以上含む組成物（y）からなる塗膜（y'）を形成する工程

30

工程（2）：工程（1）で形成した塗膜（x'）及び塗膜（y'）を同時に乾燥させる工程

【0105】

<工程（1）>

工程（1）は、主成分として樹脂を含む組成物（x）からなる塗膜（x'）、及び前記微粒子を15質量%以上含む組成物（y）からなる塗膜（y'）を形成する工程である。

組成物（x）は、樹脂部分（X）の形成材料であり、上述の樹脂と共に、架橋剤を含有することが好ましく、さらに上述の汎用添加剤を含有してもよい。

また、組成物（y）は、粒子部分（Y）の形成材料であるが、さらに樹脂や架橋剤、上述の汎用添加剤が含まれていてもよい。これらの樹脂等の成分が含まれている組成物（y）は、樹脂部分（X）の形成材料ともなる。

40

【0106】

（組成物（x））

組成物（x）中に含有する樹脂としては、上述の樹脂部分（X）を構成する樹脂が挙げられ、官能基を有する粘着性樹脂が好ましく、上述の官能基を有するアクリル系樹脂（A）がより好ましく、上述のアクリル系共重合体（A1）が好ましい。

組成物（x）中の樹脂の含有量は、組成物（x）の全量（100質量%（ただし、希釈溶媒を除く））に対して、通常40質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上、より好ましくは75質量%以上、更に好ましくは85質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上であり、また、好ましくは100質量%以下、より好

50

ましくは95質量%以下である。

【0107】

また、組成物(x)中に含有する架橋剤としては、上述の樹脂部分(X)中に含有する架橋剤が挙げられるが、組成物(x)が、金属キレート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、及びアジリジン系架橋剤から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、金属キレート系架橋剤を含むことがより好ましい。

さらに、形成される樹脂層の表面(α)上の複数の凹部の形状維持性を良好とする観点から、組成物(x)が、金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含むことが好ましい。

組成物(x)が金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含む場合、組成物(x)中の金属キレート系架橋剤とエポキシ系架橋剤との含有比〔金属キレート系架橋剤／エポキシ系架橋剤〕としては、質量比で、好ましくは10／90～99.5／0.5、より好ましくは50／50～99.0／1.0、更に好ましくは65／35～98.5／1.5、より更に好ましくは75／25～98.0／2.0である。

【0108】

架橋剤の含有量は、組成物(x)中に含有する樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～15質量部、より好ましくは0.1～10質量部、更に好ましくは0.3～7.0質量部である。

【0109】

組成物(x)としては、上述の官能基を有するアクリル系樹脂(A)及び架橋剤(B)を含むアクリル系粘着剤であることが好ましく、上述のアクリル系共重合体(A1)及び架橋剤(B)を含むアクリル系粘着剤であることがより好ましい。

なお、上記アクリル系粘着剤の詳細は、上述のとおりである。

【0110】

組成物(x)中には、上述の微粒子を含有していてもよいが、当該微粒子の含有量は15質量%未満であり、且つ組成物(x)中に含まれる樹脂の含有量よりも少ない。

具体的な微粒子の含有量としては、組成物(x)の全量(100質量%(ただし、希釈溶媒を除く))に対して、15質量%未満であるが、好ましくは0～13質量%、より好ましくは0～10質量%、更に好ましくは0～5質量%、より更に好ましくは0質量%である。

【0111】

(組成物(y))

組成物(y)は、粒子部分(Y)の形成材料であり、少なくとも上述の微粒子を15質量%以上含むが、微粒子の分散性の観点から、微粒子と共に、樹脂を含有することが好ましく、さらに当該樹脂と共に架橋剤を含有することがより好ましい。また、組成物(y)は、汎用添加剤を含んでもよい。

なお、これらの樹脂、架橋剤、及び汎用添加剤は、樹脂部分(X)の形成材料となる。

【0112】

組成物(y)中に含まれる微粒子としては、上述のものが挙げられるが、樹脂層中に空隙部分(Z)を形成し、耐ブリストア性を向上させた粘着シートとする観点から、シリカ粒子、酸化金属粒子、及びスメクタイトから選ばれる1種以上が好ましい。

組成物(y)中の微粒子の含有量は、樹脂層の表面(α)上に、樹脂層の自己形成化によって形成される不定形の凹部を形成しやすくする観点から、組成物(y)の全量(100質量%(ただし、希釈溶媒を除く))に対して、15質量%以上であるが、好ましくは20～100質量%、より好ましくは25～90質量%、更に好ましくは30～85質量%、より更に好ましくは35～80質量%である。

【0113】

組成物(y)中に含まれる樹脂としては、上述の組成物(x)に含まれる樹脂と同じものが挙げられ、組成物(x)と同じ樹脂を含むことが好ましい。なお、これらの樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、組成物（y）中に含まれるより具体的な樹脂としては、官能基を有する樹脂が好ましく、上述の官能基を有するアクリル系樹脂（A）がより好ましく、上述のアクリル系共重合体（A1）が更に好ましい。

【0114】

組成物（y）中の樹脂の含有量は、組成物（y）の全量（100質量%（ただし、希釈溶媒を除く））に対して、通常1～85質量%、好ましくは5～80質量%、より好ましくは10～75質量%、更に好ましくは20～70質量%、より更に好ましくは25～65質量%である。

【0115】

また、組成物（y）中に含有する架橋剤としては、上述の樹脂部分（X）中に含有する架橋剤が挙げられるが、組成物（y）が、金属キレート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、及びアジリジン系架橋剤から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、金属キレート系架橋剤を含むことがより好ましい。さらに、組成物（y）が、金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含むことが好ましい。

なお、組成物（y）が金属キレート系架橋剤及びエポキシ系架橋剤を共に含む場合、組成物（y）中の金属キレート系架橋剤とエポキシ系架橋剤との好適な含有比（質量比）の範囲は、上述の組成物（x）と同じである。

架橋剤の含有量は、組成物（y）中に含有する樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～15質量部、より好ましくは0.1～10質量部、更に好ましくは0.3～7.0質量部である。

【0116】

（塗膜（x'）、（y'）の形成方法）

なお、塗膜を形成する際に、塗膜を形成しやすくするため、組成物（x）及び（y）に、溶媒を配合し、組成物の溶液の形態とすることが好ましい。

このような溶媒としては、水や有機溶媒等が挙げられる。

当該有機溶媒としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、s-ブタノール、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。なお、これらの溶媒は、単独で又は2種以上を併用してもよい。

【0117】

本工程で形成される塗膜（x'）及び（y'）の積層する順序は特に限定されないが、塗膜（y'）上に塗膜（x'）が積層するように形成されることが好ましい。

塗膜（x'）及び（y'）の形成方法としては、塗膜（y'）を形成した後、塗膜（y'）上に、塗膜（x'）を逐次形成する方法でもよく、また、生産性の観点から、塗膜（y'）及び塗膜（x'）を多層コーターで同時塗布し形成する方法でもよい。

逐次形成する際に用いるコーターとしては、例えば、スピンコーター、スプレーコーター、バーコーター、ナイフコーター、ロールコーター、ナイフロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、ダイコーター等が挙げられる。

多層コーターで同時塗布する際に用いるコーターとしては、例えば、カーテンコーター、ダイコーター等が挙げられるが、これらの中でも、操作性の観点から、ダイコーターが好ましい。

【0118】

なお、本工程（1）において、塗膜（x'）及び塗膜（y'）の少なくとも一方の形成後に、工程（2）に移る前に、当該塗膜の硬化反応が進行しない程度のプレ乾燥処理を施してもよい。

本工程（1）における、当該プレ乾燥処理を行う際の乾燥温度としては、通常は、形成した塗膜の硬化が進行しない程度の温度範囲に適宜設定されるが、好ましくは工程（2）での乾燥温度未満である。「工程（2）での乾燥温度未満」との規定が示す具体的な乾燥温度としては、好ましくは10～45℃、より好ましくは10～34℃、更に好ましくは

10

20

30

40

50

15～30℃である。

【0119】

<工程(2)>

工程(2)は、工程(1)で形成した塗膜(x')及び塗膜(y')を同時に乾燥させる工程である。

本工程にて、形成した塗膜(x')及び塗膜(y')を同時に乾燥させることで、樹脂部分(X)と粒子部分(Y)とを含む樹脂層が形成されると共に、当該樹脂層の表面(α)には、複数の凹部が形成される。

【0120】

本工程における乾燥温度としては、形成される樹脂層の表面(α)に、上述の要件(I)～(III)を満たす複数の凹部を形成しやすくする観点から、好ましくは35～200℃、より好ましくは60～180℃、更に好ましくは70～160℃、より更に好ましくは80～140℃である。

当該乾燥温度が35℃以上であれば、エア抜け性が良好な粘着シートを得ることができる。一方、当該乾燥温度が200℃以下であれば、粘着シートが有する基材や剥離材が収縮するといった不具合を抑えることができる。

なお、当該乾燥温度が低いほど、形成される凹部の高低差が大きくなるが、形成される凹部の数が減少する傾向がある。

【0121】

なお、本工程により形成される樹脂層の粒子部分(Y)の周辺において、空隙部分(Z)を形成することができる。

空隙部分(Z)は、上述の組成物(y)中に含有する微粒子として、シリカ粒子、酸化金属粒子、及びス멕タイトから選ばれる1種以上を用いることで、容易に形成することができる。

【0122】

また、図1(a)の粘着シート1a等のように、主に樹脂部分(X)を含む層(Xβ)、粒子部分(Y)を15質量%以上含む層(Y1)、及び主に樹脂部分(X)を含む層(Xα)をこの順で積層した多層構造を形成してなる樹脂層を有する粘着シートを製造する場合には、以下に示す第1及び第2の態様の製造方法が好ましい。

なお、以下の第1及び第2の態様の製造方法の記載において、「主成分として樹脂を含む組成物(xβ)又は(xα)」は、上述の組成物(x)と同じであり、組成物(xβ)又は(xα)中に含まれる各成分の詳細(成分の種類、好適な成分、成分の含有量等)も同じである。また、「微粒子を15質量%以上含む組成物(y)」も、上述のとおりである。

【0123】

〔第1の態様の製造方法〕

第1の態様の製造方法としては、少なくとも下記工程(1A)及び(2A)を有する。
工程(1A)：基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む組成物(xβ)からなる塗膜(xβ')、前記微粒子を15質量%以上含む組成物(y)からなる塗膜(y')、及び主成分として樹脂を含む組成物(xα)からなる塗膜(xα')をこの順で積層して形成する工程

工程(2A)：工程(1A)で形成した塗膜(xβ')、塗膜(y')、及び塗膜(xα')を同時に乾燥させる工程

【0124】

工程(1A)においても、組成物(xβ)、組成物(y)、及び組成物(xα)には、上述の溶媒を配合し、組成物の溶液の形態とした後、塗布することが好ましい。

塗膜(xβ')、塗膜(y')、及び塗膜(xα')の形成方法としては、基材又は剥離材上に、塗膜(xβ')を形成した後、塗膜(xβ')上に塗膜(y')を形成し、さらに塗膜(y')上に塗膜(xα')を形成するというように、上述のコーターを用いて逐次形成する方法でもよく、塗膜(xβ')、塗膜(y')及び塗膜(xα')を、上述

の多層コーターを用いて同時塗布し形成する方法でもよい。

【0125】

なお、本工程（1A）において、塗膜（ $x\beta'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x\alpha'$ ）の1層以上の塗膜を形成後に、工程（2A）に移る前に、当該塗膜の硬化反応が進行しない程度のプレ乾燥処理を施してもよい。

例えば、塗膜（ $x\beta'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x\alpha'$ ）のそれぞれの塗膜の形成後に、その都度上記のプレ乾燥処理を行ってもよく、塗膜（ $x\beta'$ ）及び塗膜（ y' ）の形成後に、まとめて上記のプレ乾燥処理を行った後、塗膜（ $x\alpha'$ ）を形成してもよい。

本工程（1A）における、当該プレ乾燥処理を行う際の乾燥温度としては、通常は、形成した塗膜の硬化が進行しない程度の温度範囲で適宜設定されるが、好ましくは工程（2A）での乾燥温度未満である。「工程（2A）での乾燥温度未満」との規定が示す具体的な乾燥温度としては、好ましくは10～45℃、より好ましくは10～34℃、更に好ましくは15～30℃である。

【0126】

工程（2A）は、工程（1A）で形成した塗膜（ $x\beta'$ ）、塗膜（ y' ）、及び塗膜（ $x\alpha'$ ）を同時に乾燥させる工程であるが、本工程における乾燥温度の好適範囲は、上述の工程（2）と同じである。本工程により、樹脂部分（X）と粒子部分（Y）とを含む樹脂層が形成される。

【0127】

〔第2の態様の製造方法〕

第2の態様の製造方法としては、少なくとも下記工程（1B）及び（2B）を有する。
工程（1B）：基材又は剥離材上に設けられた、主に樹脂部分（X）を含む層（ $X\beta$ ）上に、前記微粒子を15質量%以上含む組成物（ y ）からなる塗膜（ y' ）、及び主成分として樹脂を含む組成物（ $x\alpha$ ）からなる塗膜（ $x\alpha'$ ）をこの順で積層して形成する工程
工程（2B）：工程（1B）で形成した塗膜（ y' ）及び塗膜（ $x\alpha'$ ）を同時に乾燥させる工程

【0128】

工程（1B）において、「主に樹脂部分（X）を含む層（ $X\beta$ ）」は、上述の主成分として樹脂を含む組成物（ $x\beta$ ）からなる塗膜（ $x\beta'$ ）を乾燥させて形成することができる。

層（ $X\beta$ ）が組成物（ $x\beta$ ）から形成されるため、層（ $X\beta$ ）には、樹脂以外にも、架橋剤や汎用添加剤等が含有していてもよい。層（ $X\beta$ ）中の樹脂部分（X）の含有量としては、上述のとおりである。

【0129】

層（ $X\beta$ ）の形成方法としては、基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む組成物（ $x\beta$ ）からなる塗膜（ $x\beta'$ ）を形成し、該塗膜（ $x\beta'$ ）を乾燥させて形成することができる。

このときの乾燥温度としては、特に制限はなく、好ましくは35～200℃、より好ましくは60～180℃、更に好ましくは70～160℃、より更に好ましくは80～140℃である。

【0130】

なお、本態様においては、塗膜（ $x\beta'$ ）上ではなく、乾燥後に得られた層（ $X\beta$ ）上に、塗膜（ y' ）及び塗膜（ $x\alpha'$ ）をこの順で形成する点で、上述の第1の態様とは異なる。

工程（1B）においても、組成物（ y ）及び組成物（ $x\alpha$ ）には、上述の溶媒を配合し、組成物の溶液の形態とした後、塗布することが好ましい。

塗膜（ y' ）及び塗膜（ $x\alpha'$ ）の形成方法としては、層（ $X\beta$ ）上に、塗膜（ y' ）を形成した後、塗膜（ y' ）上に塗膜（ $x\alpha'$ ）を形成するというように、上述のコーターを用いて逐次形成する方法でもよく、塗膜（ y' ）及び塗膜（ $x\alpha'$ ）を、上述の多層コーターを用いて同時塗布し形成する方法でもよい。

【0131】

なお、本工程（1B）において、塗膜（y'）の形成後、もしくは塗膜（y'）及び塗膜（xα'）の形成後に、工程（2B）に移る前に、当該塗膜の硬化反応が進行しない程度のプレ乾燥処理を施してもよい。

本工程（1B）における、当該プレ乾燥処理を行う際の乾燥温度としては、通常は、形成した塗膜の硬化が進行しない程度の温度範囲に適宜設定されるが、好ましくは工程（2B）での乾燥温度未満である。「工程（2B）での乾燥温度未満」との規定が示す具体的な乾燥温度としては、好ましくは10～45℃、より好ましくは10～34℃、更に好ましくは15～30℃である。

【0132】

10

工程（2B）は、工程（1B）で形成した塗膜（y'）及び塗膜（xα'）を同時に乾燥させる工程であるが、本工程における乾燥温度の好適範囲は、上述の工程（2）と同じである。本工程により、樹脂部分（X）と粒子部分（Y）とを含む樹脂層が形成される。

【0133】

〔本発明の別の態様の粘着シート〕

本発明の別の態様の粘着シートとしては、例えば、以下の〔1〕～〔5〕に示す、粘着シート（1）～（5）が挙げられる。この粘着シート（1）～（5）の各構成要件の詳細については、上述のとおりである。

【0134】

〔1〕基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む樹脂層を有し、少なくとも前記基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の前記樹脂層の表面（α）が粘着性を有する粘着シートであって、

20

前記樹脂層の表面（α）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（α）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が10～95%である、粘着シート（1）。

【0135】

〔2〕基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む樹脂層を有し、少なくとも前記基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の前記樹脂層の表面（α）が粘着性を有する粘着シートであって、

表面（α）上の任意に選択された一辺5mmの正方形で囲まれた領域（P）内に、最大0.5μm以上の高低差を有する凹部が複数存在し、且つ

30

前記樹脂層の表面（α）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（α）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が10～95%である、粘着シート（2）。

【0136】

〔3〕基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む樹脂層を有し、少なくとも前記基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の前記樹脂層の表面（α）が粘着性を有する粘着シートであって、

表面（α）上に、複数の凹部が不規則に存在し、

前記樹脂層の表面（α）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（α）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が10～95%である、粘着シート（3）。

40

【0137】

〔4〕基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む樹脂層を有し、少なくとも前記基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の前記樹脂層の表面（α）が粘着性を有する粘着シートであって、

前記樹脂層の表面（α）上に凹部が存在し、

前記樹脂層の表面（α）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（α）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が10～95%であり、

50

前記貼付部分の形状が不定形である、粘着シート（４）。

〔５〕基材又は剥離材上に、主成分として樹脂を含む樹脂部分（X）と、微粒子からなる粒子部分（Y）とを含む樹脂層を有し、少なくとも前記基材又は剥離材が設けられた側とは反対側の前記樹脂層の表面（α）が粘着性を有する粘着シートであって、

前記樹脂層の表面（α）上に凹部が存在し、

前記樹脂層の表面（α）と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付した際に、表面（α）における当該透光性被着体の平滑面との貼付部分の面積割合が１０～９５％であり、

前記凹部が、エンボスパターンの転写により形成されたものではない、粘着シート（５）。

10

【実施例】

【０１３８】

本発明について、以下の実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の製造例及び実施例における物性値は、以下の方法により測定した値である。

【０１３９】

<樹脂の質量平均分子量（Mw）>

ゲル浸透クロマトグラフ装置（東ソー株式会社製、製品名「HLC-8020」）を用いて、下記の条件下で測定し、標準ポリスチレン換算にて測定した値を用いた。

（測定条件）

20

・カラム：「TSK guard column HXL-L」「TSK gel G2500HXL」「TSK gel G2000HXL」「TSK gel G1000HXL」（いずれも東ソー株式会社製）を順次連結したもの

・カラム温度：４０℃

・展開溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：１．０mL/min

【０１４０】

<シリカ粒子の体積平均二次粒子径の測定>

シリカ粒子の体積平均二次粒子径は、マルチサイザー・スリー機（ベックマン・コールター社製）を用いて、コールターカウンター法による粒度分布の測定を行うことにより求めた。

30

【０１４１】

<樹脂層の厚さの測定>

樹脂層の厚さは、走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、製品名「S-4700」）を用いて、対象となる粘着シートの樹脂層の断面を観察し、測定した。

【０１４２】

製造例 x-1～6

（樹脂組成物の溶液（x-1）～（x-6）の調製）

表１に記載の種類及び固形分量のアクリル系樹脂の溶液１００質量部に対して、表１に記載の種類及び配合量の架橋剤及び希釈溶媒を添加し、表１に記載の固形分濃度の樹脂組成物の溶液（x-1）～（x-6）をそれぞれ調製した。

40

【０１４３】

なお、樹脂組成物の溶液（x-1）～（x-6）の調製に使用した表１に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

<アクリル系樹脂の溶液>

・溶液（i）：アクリル系樹脂（x-i）（ブチルアクリレート（BA）及びアクリル酸（AA）に由来する構成単位を有するアクリル系共重合体、BA/AA＝９０／１０（質量％）、Mw：４７万）を含有する固形分濃度３．６質量％のトルエンと酢酸エチルとの混合溶液。

・溶液（ii）：アクリル系樹脂（x-ii）（ブチルアクリレート（BA）、２－エチルヘ

50

キシルアクリレート（2 E H A）、酢酸ビニル（V A c）、及びアクリル酸（A A）に由来する構成単位を有するアクリル系共重合体、B A / 2 E H A / V A c / A A = 4 6 / 3 7 / 1 0 / 7（質量%）、M_w：3 7 万）を含有する固形分濃度 4 3 . 0 質量%のトルエンと酢酸エチルとの混合溶液。

<架橋剤>

・アルミニウムキレート系架橋剤：製品名「M-5 A」、総研化学株式会社製、固形分濃度 = 4 . 9 5 質量%。

・エポキシ系架橋剤：「T E T R A D - C」（製品名、三菱ガス化学株式会社製）をトルエンで希釈し、固形分濃度 5 質量%としたエポキシ系架橋剤の溶液。

・イソシアネート系架橋剤：製品名「コロネート L」、東ソー株式会社製、固形分濃度 = 7 5 質量%。

・アジリジン系架橋剤：製品名「B X X 5 1 3 4」、トーヨーケム株式会社製、固形分濃度 = 5 質量%。

<希釈溶媒>

・I P A：イソプロピルアルコール。

・A c O E t：酢酸エチル。

【0 1 4 4】

【表 1】

製造例 x-1	樹脂組成物の 溶液	アクリル系樹脂の溶液			アルミニウムギレート系樹脂 (M-5A、固形分濃度：4.95wt%)			エポキシ系樹脂 (TETRAD-C、固形分濃度：5wt%)			イソシアネート系樹脂 (コロネート L、固形分濃度：75wt%)			アジリジン系樹脂 (BXX5134、固形分濃度：5wt%)			希釈溶媒 種類	樹脂組成物 の溶液の固 形分濃度 (質量%)
		種類	樹脂の種類	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)		
製造例 x-1	(x-1)	溶液 (i)	アクリル系樹脂 (x-i) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	100	33.6	5	0.25	0.74	-	-	-	-	-	-	-	-	IPA	28
製造例 x-2	(x-2)	溶液 (i)	アクリル系樹脂 (x-i) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	100	33.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IPA	27
製造例 x-3	(x-3)	溶液 (ii)	アクリル系樹脂 (x-i) [BA/2EHA/VAc/AA =48/37/10/7 (wt%), Mw=37万]	100	43.0	4.5	0.22	0.52	0.3	0.015	0.035	-	-	-	-	-	IPA	34.4
製造例 x-4	(x-4)	溶液 (i)	アクリル系樹脂 (x-i) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	100	33.6	-	-	-	0.6	0.030	0.089	-	-	-	-	-	IPA	24
製造例 x-5	(x-5)	溶液 (i)	アクリル系樹脂 (x-i) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	100	33.6	-	-	-	-	-	-	1.5	0.56	1.674	-	-	AcOEt	28
製造例 x-6	(x-6)	溶液 (i)	アクリル系樹脂 (x-i) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	100	33.6	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.050	0.149	AcOEt	28

【0145】

製造例 y-0

(微粒子分散液 (y-0) の調製)

アクリル系樹脂 (x-i) を含む溶液 (i) (ブチルアクリレート (BA) 及びアクリル酸 (AA) に由来する構成単位を有するアクリル系共重合体 (BA/AA=90/10

10

20

30

40

50

(質量%)、 M_w : 47万)を含有する固形分濃度33.6質量%のトルエンと酢酸エチルとの混合溶液)100質量部(固形分:33.6質量部)に対して、微粒子として、シリカ粒子(製品名「ニップシール E-200A」、東ソー・シリカ株式会社製、体積平均二次粒子径:3 μm)を50.4質量部(固形分:50.4質量部)及びトルエンを添加して、微粒子を分散させて、アクリル系樹脂及びシリカ粒子を含む固形分濃度30質量%の微粒子分散液(y-0)を調製した。

【0146】

製造例 y-1 ~ 8

(塗膜(y'))形成用塗布液(y-1)~(y-8)の調製)

表2に記載の配合量の製造例 y-0で調製した微粒子分散液(y-0)に対して、表2に記載の種類及び配合量のアクリル系樹脂の溶液、架橋剤、及び希釈溶媒を添加して、表2に記載の固形分濃度の塗膜(y')形成用塗布液(y-1)~(y-8)をそれぞれを調製した。

10

【0147】

なお、塗膜(y')形成用塗布液(y-1)~(y-8)の調製に使用した表2に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

<アクリル系樹脂の溶液>

・溶液(i):アクリル系樹脂(x-i)(詳細は上記のとおりである)。

<架橋剤>

・アルミニウムキレート系架橋剤:製品名「M-5A」、総研化学株式会社製、固形分濃度=4.95質量%。

20

・エポキシ系架橋剤:「TETRAD-C」(製品名、三菱ガス化学株式会社製)をトルエンで希釈し、固形分濃度5質量%としたエポキシ系架橋剤の溶液。

<希釈溶媒>

・IPA:イソプロピルアルコール。

・IPA/CHN:イソプロピルアルコール(IPA)及びシクロヘキサノン(CHN)からなる混合溶媒(IPA/CHN=60/40(質量比))。

【0148】

【表 2】

表2	塗膜(y') 形成用 塗布液	製造例y-0で調製した 微粒子分散液(y-0) (固形分濃度: 30wt%)			アクリル系樹脂の溶液			アルミニウムキレート系架橋剤 (M-5A、固形分濃度: 4.95wt%)			エポキシ系架橋剤 (TETRAD-C、固形分濃度: 5wt%)			希釈溶媒	塗布液の 固形分濃度 (質量%)	塗布液中の 微粒子濃度 (質量%)
		配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	微粒子 含有量(*) (質量部)	種類	樹脂の種類	配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	アクリル系樹脂 100質量部に 対する固形分量 (質量部)	配合量 (質量部)	固形分 配合量 (質量部)	アクリル系樹脂 100質量部に 対する固形分量 (質量部)				
製造例 y-1	(y-1)	69.7	20.9	12.5	溶液(i)	アクリル系樹脂(x-1) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	30.3	10.2	5.52	0.27	1.47	-	-	IPA	27	40
製造例 y-2	(y-2)	61.6	18.5	11.1	溶液(i)	アクリル系樹脂(x-1) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	38.4	12.9	6.04	0.30	1.47	-	-	IPA	27	35
製造例 y-3	(y-3)	77.6	23.3	14.0	溶液(i)	アクリル系樹脂(x-1) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	22.4	7.5	5.01	0.25	1.47	-	-	IPA	27	45
製造例 y-4	(y-4)	85.4	25.6	15.4	溶液(i)	アクリル系樹脂(x-1) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	14.6	4.9	4.51	0.22	1.47	-	-	IPA	27	50
製造例 y-5	(y-5)	71.0	21.3	12.8	溶液(i)	アクリル系樹脂(x-1) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	29.0	9.7	5.44	0.27	1.47	-	-	IPA/ CHN	26	41
製造例 y-6	(y-6)	69.7	20.9	12.5	溶液(i)	アクリル系樹脂(x-1) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	30.3	10.2	-	-	-	-	-	IPA	27	40
製造例 y-7	(y-7)	71.0	21.3	12.8	溶液(i)	アクリル系樹脂(x-1) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	29.0	9.7	-	-	-	0.86	0.033	IPA	26	41
製造例 y-8	(y-8)	71.0	21.3	12.8	溶液(i)	アクリル系樹脂(x-1) [BA/AA=90/10 (wt%), Mw=47万]	29.0	9.7	2.72	0.13	0.74	0.33	0.017	IPA	26	41

(*)：[固形分配合量]×50.4/(50.4+33.6)から算出した値である。
(**)：[微粒子含有量]/([微粒子分散液(y-0)中の固形分配合量]+[アクリル系樹脂の固形分配合量]+[エポキシ系架橋剤の固形分配合量])×100から算出した値である。

(*)：[固形分配合量] × 50.4 / (50.4 + 33.6) から算出した値である。

(**)：[微粒子含有量] / ([微粒子分散液(y-0)中の固形分配合量] + [アクリル系樹脂の固形分配合量] + [アルミニウムキレート系架橋剤の固形分配合量]) × 100 から算出した値である。

【0149】

実施例 1 ~ 8

(1) 塗膜の形成

片面にアルミ蒸着層を設けたポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (リンテック株式会社製、製品名「FNSケシN50」、厚さ 50 μm) を基材として用いた。

10

20

30

40

50

当該PETフィルムのアルミ蒸着層上に、アプリーケーターを用いて、製造例x-1で調製した樹脂組成物の溶液(x-1)を、塗布後の塗膜の厚さ(非乾燥状態の塗膜の厚さ)が表3に示す厚さとなるように塗布して、塗膜(xβ')を形成した。

次に、形成した塗膜(xβ')上に、アプリーケーターを用いて、表3に示す種類の塗膜(y')形成用塗布液(y-1)~(y-4)のいずれかを、重ね塗りした後の塗膜(xβ')と塗膜(y')との2層合計の厚さ(非乾燥状態の2層合計の厚さ)が表3に示す厚さとなるように塗布して、塗膜(y')を形成した。

そして、形成した塗膜(y')上に、アプリーケーターを用いて、製造例x-1で調製した樹脂組成物の溶液(x-1)を、重ね塗りした後の塗膜(xβ')と塗膜(y')と塗膜(xα')との3層合計の厚さ(非乾燥状態の3層合計の厚さ)が表3に示す厚さとなるように塗布して、塗膜(xα')を形成した。

10

(2) 乾燥処理

その後、3層の塗膜(xβ')、塗膜(y')及び塗膜(xα')を、乾燥温度100℃にて2分間、同時に乾燥させて、樹脂部分(X)と粒子部分(Y)とを含む、表3に示す厚さの樹脂層を有する基材付き粘着シートを作製した。

【0150】

実施例9

片面にアルミ蒸着層を設けたPETフィルム(リンテック株式会社製、製品名「FNSケシN50」、厚さ50μm)を基材として用いた。

当該PETフィルムのアルミ蒸着層上に、ナイフコーターを用いて、製造例x-2で調製した樹脂組成物の溶液(x-2)を、塗布後の塗膜の厚さ(非乾燥状態の塗膜の厚さ)が25μmとなるように塗布して、塗膜(xβ')を形成した。そして、乾燥温度100℃にて2分間、乾燥させて、樹脂部分(X)を含む層(Xβ)を形成した。

20

さらに、形成した層(Xβ)の表面と、剥離フィルム(リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、片面にシリコン系剥離剤層を設けたPETフィルム、厚さ38μm)の剥離剤層の表面とを貼合するようにラミネートし、層(Xβ)を有する積層体を一旦作製した。

次いで、上記の積層体の剥離フィルムを剥離して表出した層(Xβ)の表面上に、製造例y-1で調製した塗膜(y')形成用塗布液(y-1)、及び製造例x-1で調製した樹脂組成物の溶液(x-1)を多層ダイコーター(幅:500mm)で同時に塗布し、層(Xβ)上に、塗膜(y')及び塗膜(xα')をこの順で同時に形成した。なお、多層ダイコーターの設定にて、塗膜(y')の厚さを55μm、塗膜(xα')の厚さを65μmと設定し、各塗膜を形成した。

30

そして、2層の塗膜(y')及び塗膜(xα')を、乾燥温度100℃にて2分間、同時に乾燥させて、樹脂部分(X)と粒子部分(Y)とを含む、表3に示す厚さの樹脂層を有する基材付き粘着シートを作製した。

【0151】

比較例1

実施例1において、塗膜(y')及び塗膜(xα')を形成せず、基材として用いるPETフィルムのアルミ蒸着層上に、ナイフコーターを用いて、製造例x-1で調製した樹脂組成物の溶液(x-1)を乾燥後の膜厚が25μmとなるように塗布して、塗膜(xβ')を形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂部分(X)のみからなる厚さ25μmの樹脂層を有する基材付き粘着シートを作製した。

40

【0152】

比較例2

片面にアルミ蒸着層を設けたPETフィルム(リンテック株式会社製、製品名「FNSケシN50」、厚さ50μm)を基材として用いた。

当該PETフィルムのアルミ蒸着層上に、アプリーケーターを用いて、製造例x-1で調製した樹脂組成物の溶液(x-1)を塗布して塗膜(xβ')を形成した後、100℃で2分間乾燥し、樹脂部分(X)を含む、厚さ5μmの層(Xβ)を形成した。

50

上記とは別に、剥離フィルム（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、片面にシリコン系剥離剤層を設けたPETフィルム、厚さ38 μ m）の剥離剤層上に、アプリケーションを用いて、製造例y-1で調製した塗膜（y'）形成用塗布液（y-1）を塗布して塗膜（y'）を形成した後、100℃で2分間乾燥し、樹脂部分（X）及び粒子部分（Y）を含む、厚さ15 μ mの層（Y1）を形成した。

さらに上記とは別に、上記と同じ種類の剥離フィルムの剥離剤層上に、アプリケーションを用いて、製造例x-1で調製した樹脂組成物の溶液（x-1）を塗布して塗膜（x α '）を形成した後、100℃で2分間乾燥し、樹脂部分（X）を含む、厚さ5 μ mの層（X α ）を形成した。

そして、基材であるPETフィルム上に形成した層（X β ）の表面と、上記のとおり形成した層（Y1）の表出している表面とを貼合するようにラミネートした。さらに、層（Y1）上の剥離フィルムを除去して表出した層（Y1）の表面と、上記のとおり形成した層（X α ）の表出している表面とを貼合するようにラミネートした。

このようにして、基材上に、層（X β ）、層（Y1）、及び層（X α ）をこの順で積層してなり、樹脂部分（X）と粒子部分（Y）とを含む、厚さ25 μ mの樹脂層を有する基材付き粘着シートを作製した。

【0153】

実施例10～16

片面にアルミ蒸着層を設けたPETフィルム（リンテック株式会社製、製品名「FNSケシN50」、厚さ50 μ m）を基材として用いた。

当該PETフィルムのアルミ蒸着層上に、表4に示す流量及び塗布速度で、製造例x-1～6で調製した樹脂組成物の溶液（x-1）～（x-6）のいずれか、並びに、製造例y-1～8で調製した塗膜（y'）形成用塗布液（y-1）～（y-8）のいずれかを用いて、多層ダイコーター（幅：250mm）によって同時に塗布し、基材側から塗膜（x β '）、塗膜（y'）及び塗膜（x α '）の順で同時に形成した。

なお、各塗膜の形成材料として使用した、樹脂組成物の溶液、及び塗膜（y'）形成用塗布液の種類は、表4に記載のとおりである。

そして、3層の塗膜（x β '）、塗膜（y'）及び塗膜（x α '）を、乾燥温度100℃にて2分間、同時に乾燥させて、樹脂部分（X）と粒子部分（Y）とを含む、表4に示す厚さの樹脂層を有する基材付き粘着シートを作製した。

【0154】

実施例17

第1の剥離材である剥離フィルム（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、厚さ38 μ m、PETフィルムの片面にシリコン系剥離剤層を設けたもの）の剥離剤層上に、製造例x-3で調製した樹脂組成物の溶液（x-3）と、製造例y-5で調製した塗膜（y'）形成用塗布液（y-5）と、製造例x-3で調製した樹脂組成物の溶液（x-3）とを、表4に示す流量及び塗布速度で、この順に多層ダイコーター（幅：250mm）を用いて同時に塗布し、剥離フィルム側から塗膜（x β '）、塗膜（y'）及び塗膜（x α '）の順で同時に形成した。

そして、3層の塗膜（x β '）、塗膜（y'）、塗膜（x α '）を、乾燥温度100℃にて2分間、同時に乾燥させて、樹脂部分（X）と粒子部分（Y）とを含む、表4に示す厚さの樹脂層を形成した。そして、形成した樹脂層の表面（ α ）の上に、第2の剥離材である剥離フィルム（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET386040」）の剥離材層の表面とを貼合するようにラミネートし、基材無し粘着シートを作製した。

次いで、この基材無し粘着シートを23℃環境下で1週間静置した後、第1の剥離材を除去し、表出した樹脂層の表面（ β ）と、基材であるアルミ蒸着層を設けたPETフィルム（リンテック株式会社製、製品名「FNSケシN50」、厚さ50 μ m）のアルミ蒸着層の表面とを、貼合するようにラミネートし、基材付き粘着シートを作製した。

【0155】

実施例18

10

20

30

40

50

片面にアルミ蒸着層を設けたPETフィルム（リンテック株式会社製、製品名「FNSケシN50」、厚さ50 μ m）を基材として用いた。

当該PETフィルムのアルミ蒸着層上に、ナイフコーターを用いて、製造例x-1で調製した樹脂組成物の溶液（x-1）を塗布して、塗膜（x β '）を形成した。そして、乾燥温度100 $^{\circ}$ Cにて2分間、乾燥させて、樹脂部分（X）を含む、厚さ8 μ mの層（X β ）を形成した。さらに、形成した層（X β ）の表面と、剥離フィルム（リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、片面にシリコン系剥離剤層を設けたPETフィルム、厚さ38 μ m）の剥離剤層の表面とを貼合するようにラミネートし、層（X β ）を有する積層体を一旦作製した。

次いで、上記の積層体の剥離フィルムを剥離して表出した層（X β ）の表面上に、製造例y-1で調製した塗膜（y'）形成用塗布液（y-1）と、製造例x-1で調製した樹脂組成物の溶液（x-1）とを、表4に示す流量及び塗布速度で、この順に多層ダイコーター（幅：500mm）で同時に塗布し、層（X β ）側から、塗膜（y'）及び塗膜（x α '）の順で同時に積層した。

そして、2層の塗膜（y'）及び（x α '）を、乾燥温度100 $^{\circ}$ Cにて2分間、同時に乾燥させて、樹脂部分（X）と粒子部分（Y）とを含む、表4に示す厚さの樹脂層を有する基材付き粘着シートを作製した。

【0156】

実施例及び比較例で作製した各粘着シートの樹脂層について、下記の測定又は観察を行った。これらの結果を表3及び表4に示す。

【0157】

＜表面（ α ）上の凹部の形状＞

実施例及び比較例で作製した粘着シートの樹脂層の表面（ α ）上の各要件で規定の特定の領域において、下記要件（I）～（II）を満たす凹部が形成されているか否かを、走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、製品名「S-4700」、要件（II）については倍率30倍で観察）を用いて観察した。

表3及び表4中には、各要件を満たした凹部が形成されていると判断する場合は「A」、各要件を満たした凹部の存在が認められないと判断する場合は「F」と記載している。
要件（I）：表面（ α ）上の任意に選択された一辺5mmの正方形で囲まれた領域（P）内に、最大0.5 μ m以上の高低差を有する凹部が複数存在する。
要件（II）：表面（ α ）上の任意に選択された一辺5mmの正方形で囲まれた領域（P）内に存在する、最大0.5 μ m以上の高低差を有する複数の凹部の総数（100%）に対して、互いに異なる形状を有する凹部の個数が95%以上（100%である場合、つまり、領域（P）内のすべての凹部が互いに異なる形状を有しているという場合には、表中に「A+」と記載する）である。

要件（I）の評価の際に、測定した複数の凹部の高低差の値のうち、最も大きい値を「高低差の最大値」として表3及び表4に記載した。

【0158】

＜貼付部分の面積割合＞

「平滑面を有する透光性被着体」としては、無アルカリガラス（製品名「イーグルXG」、コーニング株式会社製）を使用した。

以下の操作（i）～（iii）を経て算出した値を10個求め、これら10個の値の平均値を、対象となる粘着シートの「表面（ α ）における貼付部分の面積割合」とみなした。各実施例及び比較例の測定結果を表3及び表4に示す。

操作（i）：図4（a）に示すように、透光性被着体101の平滑面101a上に、実施例及び比較例で作製した粘着シートが有する樹脂層12の表面（ α ）12aが接するように静置した。そして、当該粘着シートの基材11側に対して、2kgローラ（JIS Z 0237：2000 10.2.4で規定された圧着装置）にて5往復し、樹脂層12の表面（ α ）12aと透光性被着体101の平滑面101aとの貼付を行った。そして、図4（a）に示すような向きに設置した積層体100を得た。

操作(ii)：操作(i)で得た積層体100の透光性被着体101側から、表面(α)12a上の任意に選択した一辺1mmの正方形で囲まれた領域(Q)内を、デジタル顕微鏡(キーエンス社製、製品名「デジタルマイクロスコープVHX-1000」)を用いて、図4(a)のW方向から、透光性被着体101の平滑面101aと樹脂層の表面(α)12aとの界面を撮影して、選択した当該領域(Q)のデジタル画像を得た。なお、当該領域(Q)は、合計10領域選択し、10種のデジタル画像を取得した。

操作(iii)：得られた各デジタル画像について、画像解析ソフト(Media Cybernetics社製、製品名「Image-Pro Plus」)を用いて、画像処理(2値化処理)を施し、2値化画像を得た。そして、当該2値化画像を基に、選択した当該領域(Q)の全面積中の透光性被着体の平滑面と接触している貼付部分の面積Sを求め、計算式「 $[\text{貼付部分の面積割合}(\%)] = S / \text{選択した当該領域}(Q) \text{の全面積} \times 100$ 」に基づき、選択した当該領域(Q)における透光性被着体との貼付部分の面積割合を算出した。

10種のデジタル画像のそれぞれについて同様の操作を行って得られた「貼付部分の面積割合」の値の平均値を表3及び表4に記載した。

【0159】

<貼付部分の形状>

実施例及び比較例で作製した粘着シートについて、上記の貼付部分の面積割合の測定の「操作(i)」で作製した積層体100の透光性被着体101側より、図4(a)のW方向で目視にて、各粘着シートの樹脂層の表面(α)の様子を観察した。以下の基準により、表面(α)における透光性被着体の平滑面との貼付部分の形状の評価を行った。

A：目視にて、表面(α)における透光性被着体の平滑面との貼付部分の形状が視認でき、且つ、当該貼付部分の形状が不定形であると判断できる。

B：目視にて、表面(α)における透光性被着体の平滑面との貼付部分の形状が視認できるが、貼付部分の形状が不定形とはいえない。

C：目視にて、表面(α)における透光性被着体の平滑面との貼付部分の形状が視認できない。

【0160】

<粘着シートの樹脂層の質量保持率>

実施例17以外の実施例及び比較例においては、上述の基材の代わりに、剥離フィルム(リンテック株式会社製、製品名「SP-PET381031」、片面にシリコーン系剥離剤層を設けたPETフィルム、厚さ38μm)の剥離剤層の表面上に、それぞれの実施例及び比較例の方法に従って樹脂層を形成した後、当該剥離フィルムを除去し、樹脂層の単体を得た。

また、実施例17については、途中で作製した基材無し粘着シートの2枚の剥離フィルムを除去し、樹脂層の単体を得た。

そして、加熱前の樹脂層の質量を測定した後、当該樹脂層をマッフル炉(デンケン社製、製品名「KDF-P90」)内に投入し、800℃にて30分間加熱した。そして、加熱後の樹脂層の質量を測定し、下記式により、樹脂層の質量保持率を算出した。

樹脂層の質量保持率(%) = $[\text{加熱後の樹脂層の質量}] / [\text{加熱前の樹脂層の質量}] \times 100$

【0161】

実施例及び比較例で作製した各粘着シートについて、以下の方法に基づき、「エア抜け性」、「耐ブリストア性」、及び「粘着力」を測定又は評価した。これらの結果を表3及び表4に示す。

【0162】

<エア抜け性>

縦50mm×横50mmの大きさとした基材付き粘着シートを、空気溜まりが生じるように、被着体であるメラミン塗装板に貼付した。そして、スキージを用いて圧着した後の空気溜まりの有無を観察し、以下の基準により、各粘着シートのエア抜け性を評価した。

A：空気溜まりが消失しており、エア抜け性に優れる。

F：空気溜まりが残っており、エア抜け性が劣る。

【0163】

<耐ブリスター性>

縦50mm×横50mmの大きさとした基材付き粘着シートを、縦70mm×横150mm×厚さ2mmのポリメチルメタクリレート板（三菱レイヨン株式会社製、製品名「アクリライトL001」）に貼付し、スキージーを用いて圧着し、試験サンプルを作製した。

この試験サンプルを、23℃で12時間静置した後、80℃の熱風乾燥機内に1.5時間静置し、さらに90℃の熱風乾燥機内に1.5時間静置して、加熱促進後のブリスターの発生状態を目視により観察し、以下の基準により、各粘着シートの耐ブリスター性を評価した。

10

A：ブリスターが全く確認されなかった。

B：部分的にブリスターが確認された。

C：全面にブリスターが確認された。

【0164】

<粘着力>

実施例及び比較例で作製した基材付き粘着シートを縦25mm×横300mmの大きさに切断した後、当該粘着シートの樹脂層の表面（α）を、23℃、50%RH（相対湿度）の環境下で、ステンレス板（SUS304、360番研磨）に貼付し、同じ環境下で24時間静置した。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、各粘着シートの粘着力を測定した。

20

【0165】

【表 3】

表3

	塗膜の膜厚(μm)				塗膜(α')	塗膜(γ')			塗膜(β')	塗膜(γ)	樹脂層					粘着シートの評価項目					
	塗膜 (xβ')	塗膜 (xβ'+yγ')	塗膜 (xβ'+yγ+yα')	塗膜の 種類	塗布液 の種類	塗膜(γ')中 の微粒子濃 度 (質量%)	塗膜(γ')中 の微粒子濃 度 (質量%)	塗膜(β')	塗膜(γ)	塗膜(α')	厚み (μm)	表面(α)上の凹部の形状				貼付部分の 面積割合 (%)	貼付部分の 形状	樹脂層の 質量保持率 (質量%)	エア抜け 性	粘着性 新フリスター性	粘着力 (N/25mm)
												要件 (I)	要件 (II)	高低差の 最大値 (μm)							
実施例1	25	75	100		(γ-1)	(γ-1)	40	(α-1)	(α-1)	(α-1)	25.7	A	A+	15.7	59.9	A	16.9	A	A	8.6	
実施例2	12.5	75	100		(γ-1)	(γ-1)	40	(α-1)	(α-1)	(α-1)	25.1	A	A+	17.3	54.3	A	20.0	A	A	12.7	
実施例3	25	50	100		(γ-1)	(γ-1)	40	(α-1)	(α-1)	(α-1)	23.9	A	A+	7.6	61.6	A	9.5	A	A	11.7	
実施例4	25	200	250		(γ-1)	(γ-1)	40	(α-1)	(α-1)	(α-1)	43.1	A	A+	42.4	41.8	A	28.1	A	A	7.8	
実施例5	25	75	100		(γ-2)	(γ-2)	35	(α-1)	(α-1)	(α-1)	23.8	A	A+	6.6	71.7	A	15.0	A	A	9.4	
実施例6	25	75	100		(γ-3)	(γ-3)	45	(α-1)	(α-1)	(α-1)	30.1	A	A+	26.3	55.2	A	20.9	A	A	10.1	
実施例7	25	75	100		(γ-4)	(γ-4)	50	(α-1)	(α-1)	(α-1)	32.3	A	A+	30.8	54.3	A	23.1	A	A	10.8	
実施例8	25	200	250		(γ-2)	(γ-2)	35	(α-1)	(α-1)	(α-1)	41.0	A	A+	3.5	89.8	A	21.3	A	A	12.4	
実施例9	25	80 ^(*)	145 ^(*)		(γ-1)	(γ-1)	40	(α-2)	(α-2)	(α-1)	42.0	A	A+	18.5	47.7	A	15.1	A	A	10.2	
比較例1	25 ^(*)	-	-		(α-1)	-	0	(α-1)	-	-	25.0	F	- ^(*)	0	100.0	C	0.0	F	C	18.0	
比較例2	5 ^(*)	20 ^(*)	25 ^(*)		(α-1)	(γ-1)	40	(α-1)	(γ-1)	(α-1)	25.0	F	- ^(*)	0	100.0	C	17.0	F	A	15.0	

(*2): 乾燥後の塗膜の厚みである。

(*1): 測定値ではなく、多層ダイコーターで設定した塗膜の厚みである。

(*3): 表面(α)上に凹部が形成されていないため、評価外とした。

【表 4】

表4	塗布速度 (m/min)	溶液(塗布液)の流量 (g/min)				塗膜(xβ')	塗膜(y) 塗布液の種類	塗膜(y)中 の微粒子濃度 (質量%)	塗膜(xα')	樹脂層						粘着シートの評価項目			
		塗膜 (xβ')	塗膜 (y')	塗膜 (xα')	溶液の 種類					厚み (μm)	表面(α)上の凹部の形状			貼付部分の 面積割合 (%)	貼付部分の 形状	樹脂層の 質量保持率 (質量%)	エア抜け 性	耐ブリスター性	粘着力 (N/25mm)
											要件 (I)	要件 (II)	高低差の 最大値 (μm)						
実施例10	3.0	27	27	27	(x-1)	(y-1)	40	(x-1)	30.0	A	A+	20.3	36.9	A	A	8.6	A	A	8.8
実施例11	3.0	27	21	27	(x-1)	(y-1)	40	(x-1)	26.7	A	A+	15.0	40.2	A	A	7.1	A	A	10.8
実施例12	3.0	27	9	27	(x-1)	(y-1)	40	(x-1)	23.3	A	A+	10.6	67.7	A	A	5.8	A	A	13.3
実施例13	3.0	27	51	54	(x-3)	(y-5)	41	(x-3)	51.0	A	A+	42.5	59.2	A	A	12.6	A	A	23.5
実施例14	3.0	27	27	27	(x-4)	(y-6)	40	(x-4)	29.6	A	A+	19.5	45.2	A	A	8.4	A	A	10.3
実施例15	3.0	27	27	27	(x-4)	(y-7)	40	(x-4)	29.2	A	A+	19.2	48.0	A	A	8.2	A	A	11.6
実施例16	3.0	27	27	27	(x-5)	(y-8)	40	(x-5)	29.5	A	A+	17.7	40.2	A	A	8.0	A	A	9.8
実施例17	3.0	27	51	54	(x-3)	(y-5)	41	(x-3)	51.0	A	A+	41.0	60.0	A	A	12.6	A	A	24.0
実施例18	5.0	(8μm) ^(*)	133	161	(x-1)	(y-1)	40	(x-1)	42.0	A	A+	18.5	47.7	A	A	15.1	A	A	10.2

(*)乾燥後の塗膜(xβ')の厚みを示す。

(*)：乾燥後の塗膜(xβ')の厚みを示す。

【0167】

表3及び表4により、実施例1～18で作製した粘着シートは、表面(α)上に前記要件(I)～(II)を満たす複数の凹部が存在し、表面(α)における貼付部分の面積割合が上述の範囲に属することが確認され、エア抜け性、耐ブリスター性、及び粘着力のいずれもが良好であった。これらの粘着シートのいずれにおいても、表面(α)上に存在する

10

20

30

40

50

凹部は目視でも確認された。

また、実施例 1～18 で作製した粘着シートのいずれにおいても、表面 (α) 上には複数の凹部が不規則に存在していることが確認された。これは、図 5 及び図 6 から分かる。

また、実施例 1～15 で作製した粘着シートについて、表面 (α) における貼付部分の面積割合の測定のために、図 4 (a) のように、表面 (α) 12a と透光性被着体 100 の平滑面 100a とを貼付した後に、透光性被着体 100 側の W 方向から表面 (α) を目視により観察した。その結果、実施例 1～15 で作製した粘着シートのいずれにおいても、表面 (α) 上の凹部の存在が確認され、また、貼付部分の形状がユニークな形状であることが確認された。

10

【0168】

図 5 及び図 6 は、それぞれ実施例 1 及び 10 で作製した粘着シートを走査型電子顕微鏡で観察した際の画像であって、(a) は当該粘着シートの断面画像、(b) は当該粘着シートの樹脂層の表面 (α) の斜視画像である。なお、図 5 (a) の画像では、当該画像中の右下に記載の 10 目盛り分で 20.0 μm の長さを示し、図 5 (b) の画像では、当該画像中の右下に記載の 10 目盛り分で 1.00 mm の長さを示す。また、図 6 (a) の画像では、当該画像中の右下に記載の 10 目盛り分で 200 μm の長さを示し、図 6 (b) の画像では、当該画像中の右下に記載の 10 目盛り分で 1.00 mm の長さを示す。

図 5 及び図 6 に示された画像から、実施例 1 及び 10 で作製した粘着シートの樹脂層の表面 (α) 上には、複数の凹部が不規則に存在していることが分かる。

20

図 5 及び図 6 の画像には、実施例 1 及び 10 で作製した粘着シートの樹脂層の表面 (α) 上に存在する凹部の形状が示されているが、他の実施例の粘着シートの凹部の断面形状や樹脂層の表面 (α) 側から観察した凹部の形状、貼付面の形状についても、図 5 及び図 6 に示す画像と同様であった。

【0169】

一方、比較例 1 及び 2 で作製した粘着シートが有する樹脂層の表面には、特定の凹部の形成は認められず、エア抜け性が劣る結果となった。また、比較例 1 の粘着シートは、更に耐ブリストア性も劣る結果となった。

図 7 は、比較例 1 で作製した粘着シートを走査型電子顕微鏡で観察した際の画像であって、(a) は当該粘着シートの断面画像、(b) は当該粘着シートの樹脂層の表面 (α) の斜視画像である。なお、図 7 (a) の画像では、当該画像中の右下に記載の 10 目盛り分で 20.0 μm の長さを示し、図 7 (b) の画像では、当該画像中の右下に記載の 10 目盛り分で 1.00 mm の長さを示す。

30

図 7 に示された画像のとおり、比較例 1 で作製した粘着シートの樹脂層の表面 (α) には、凹部の形成が見られなかった。

【0170】

また、図 8、9、10 は、それぞれ実施例 1、実施例 10、比較例 1 で作製した粘着シートの樹脂層の表面 (α) と、平滑面を有する透光性被着体の当該平滑面とを貼付し、透光性被着体側から表面 (α) を観察した際のデジタル画像を取得し、当該デジタル画像の任意に選択した一辺 2 mm の正方形で囲まれた領域に対して、画像処理 (2 値化処理) を施して得た、2 値化画像である。

40

2 値化画像を取得するまでの操作は、「貼付部分の面積割合」の項目の操作 (i) ～ (iii) と同じである。

なお、図 8～10 の画像中の外枠は一辺 2 mm の正方形を示す。また、図 8～図 10 の 2 値化画像において、白の部分が貼付部分を示し、黒の部分が非貼付部分を示している。

比較例 10 の粘着シートにおいては、樹脂層の表面 (α) 上に凹部の形成が見られなかったため、表面 (α) の全面が貼付部分となっているため、図 10 の 2 値化画像のようになっている。

【産業上の利用可能性】

【0171】

50

本発明の一態様の粘着シートは、識別又は装飾用、塗装マスキング用、金属板等の表面保護用等に使用する、貼付面積が大きい粘着シートとして有用である。

【符号の説明】

【0172】

1 a、1 b、2 a、2 b 粘着シート

1 1 基材

1 2 樹脂層

1 2 a 表面 (α)

1 2 b 表面 (β)

(X) 樹脂部分 (X)

(Y) 粒子部分 (Y)

(X β) 主に樹脂部分 (X) を含む層 (X β)

(X α) 主に樹脂部分 (X) を含む層 (X α)

(Y 1) 粒子部分 (Y) を15質量%以上含む層 (Y 1)

1 3、1 3 1、1 3 2 凹部

1 4、1 4 a 剥離材

5 0 1辺1mmの正方形

1 0 0 積層体

1 0 1 透光性被着体

1 0 1 a 平滑面

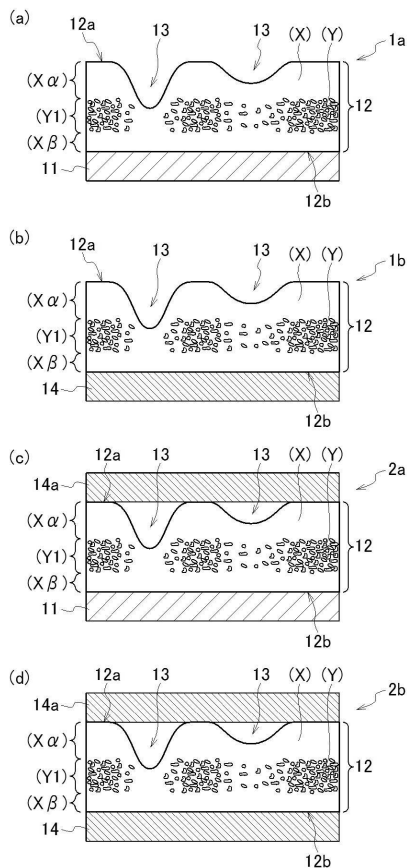
1 2 1 貼付部分

1 2 2 非貼付部分

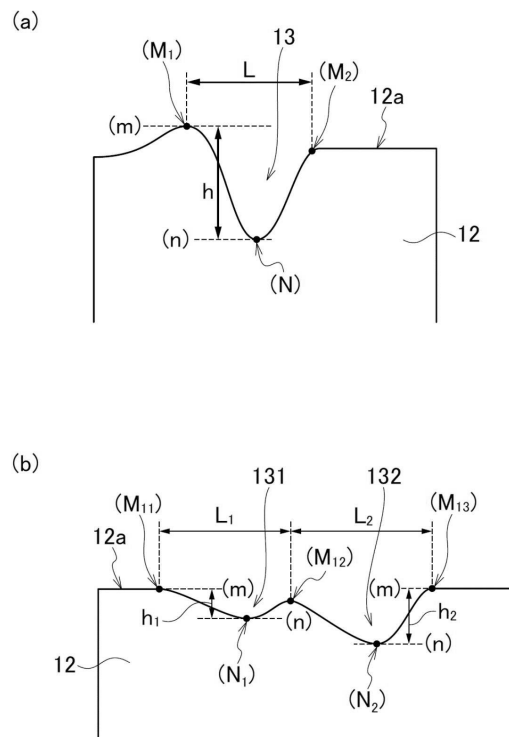
10

20

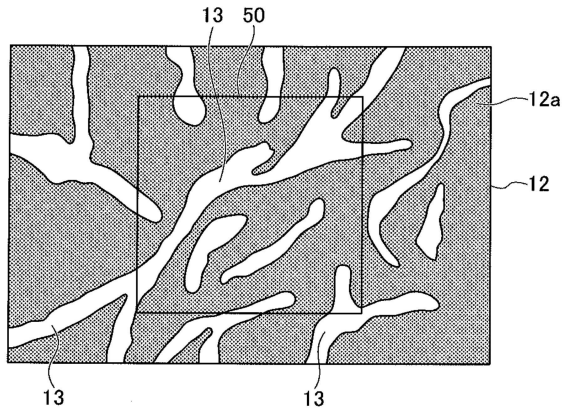
【図1】



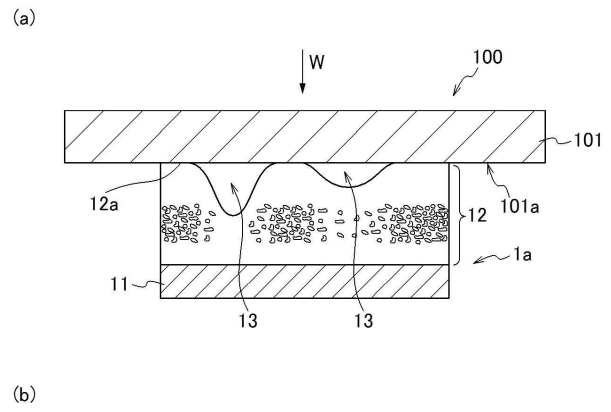
【図2】



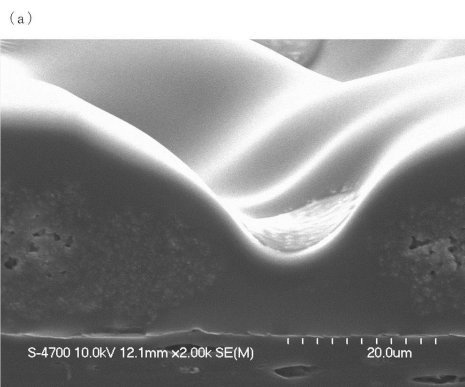
【図 3】



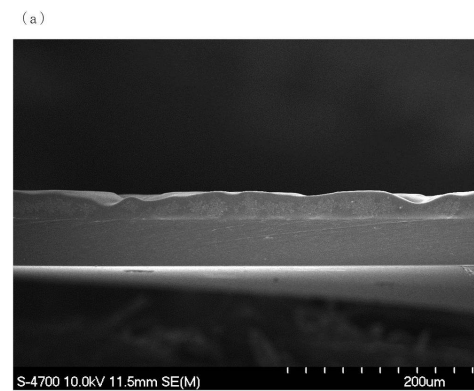
【図 4】



【図 5】

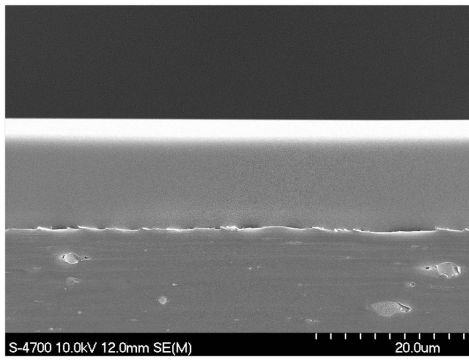


【図 6】

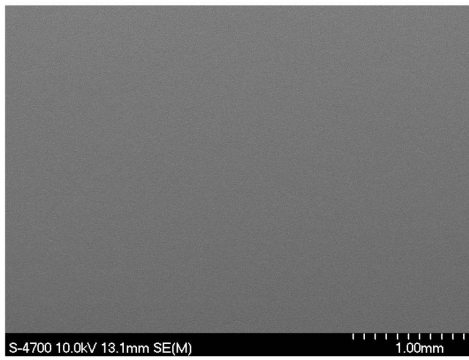


【図 7】

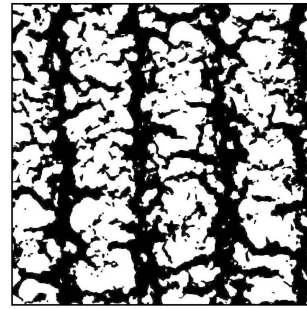
(a)



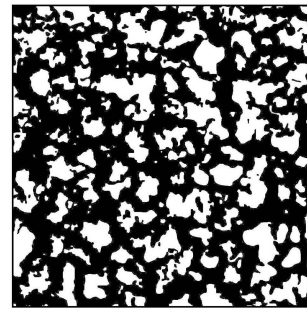
(b)



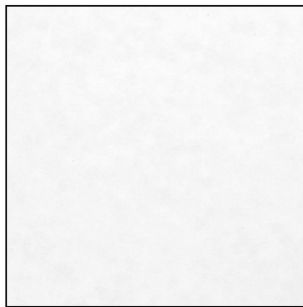
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

- (72)発明者 網野 由美子
東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内
- (72)発明者 齋藤 慈
東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開2012-197332 (JP, A)
特開2008-150431 (JP, A)
特開2002-275433 (JP, A)
特開2004-115766 (JP, A)
国際公開第2015/152353 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00-201/10
B32B 27/00