

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-190289

(P2011-190289A)

(43) 公開日 平成23年9月29日(2011.9.29)

(51) Int.Cl.

C09J 7/00 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01)

F 1

C09J 7/00
C09J 11/04
C09J 133/04

テーマコード(参考)

4 J 00 4
4 J 04 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願2010-54859 (P2010-54859)

(22) 出願日

平成22年3月11日 (2010.3.11)

(71) 出願人 000003964

日東电工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(74) 代理人 100105924

弁理士 森下 賢樹

(72) 発明者 小川 拓磨

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
电工株式会社内

(72) 発明者 横 裕行

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
电工株式会社内

(72) 発明者 井口 伸児

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
电工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着テープ

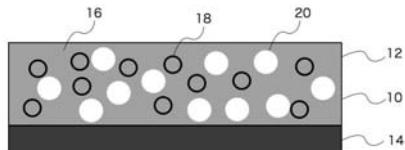
(57) 【要約】

【課題】粘着テープ中のピンホールの大きさおよび個数を抑制する。

【解決手段】

粘着性組成物16と気泡20と中空無機微粒子18とを含有する粘着剤としての粘着層12を備え、中空無機微粒子18は少なくともナトリウムと珪素とを含み、中空無機微粒子18に含まれるナトリウムと珪素との質量比(Na/Si)が0.5以下である。これにより、粘着層中に所定の大きさ以上の気泡が存在する結果、基材と積層されていない状態の粘着層に一方の面から光を当てた場合に、他方の面における光の透過量が所定の閾値を超える構造である、粘着テープ10中のピンホールの大きさおよび個数を抑制する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

粘着性組成物と気泡と中空無機微粒子とを含有する粘着層を備え、
前記中空無機微粒子は少なくともナトリウムと珪素とを含み、
前記中空無機微粒子に含まれるナトリウムと珪素との質量比 (Na / Si) が 0.5 以下であることを特徴とする粘着テープ。

【請求項 2】

前記中空無機微粒子は硼珪酸ガラスを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の粘着テープ。

【請求項 3】

前記粘着性組成物がアクリル系ポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の粘着テープ。

【請求項 4】

粘着性組成物と気泡と中空無機微粒子とを含有する粘着層を備え、
前記粘着層に対し、一方の面から光を当てた場合に、他方の面まで光が透過するピンホール領域が存在する場合に、
直径が 1.5 mm 以上のピンホール領域の個数が、テープの長手方向を長辺とする 100 cm × 1 cm の領域あたり 0.004 個以下であることを特徴とする粘着テープ。

【請求項 5】

直径が 0.8 mm 以上 1.5 mm 未満のピンホール領域の個数が、テープの長手方向を長辺とする 100 cm × 1 cm の領域あたり 0.1 個以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の粘着テープ。

【請求項 6】

直径が 1.5 mm 以上のピンホール領域の個数が、テープの長手方向を長辺とする 100 cm × 1 cm の領域あたり 0.001 個以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の粘着テープ。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、粘着テープに関する。

【背景技術】**【0002】**

凝集強さ、加工性、耐反発性などが必要とされる曲面や凹凸面に対して接着を行う場合、感圧性の接着剤層（粘着層）と基材とを有する感圧性の接着（粘着）テープが用いられることが多い。

【0003】

感圧性の粘着層と基材とを有する粘着テープの粘着層には、初期接着力や粗面への接着性を向上させたり、粘着剤の使用量を低減させたりしてコストダウンを図るために、微細な気泡が含有されることがある。たとえば、粘着層に気泡を分散させる方法が知られている（特許文献 1）。

【0004】

また、感圧性の粘着層と基材とを有する粘着テープの粘着層には、粘着テープの軽量化、白色度の向上、寸法安定性の向上、およびソリの改善などを図るために、中空無機微粒子が含有されることがある。たとえば、ガラスのミクロバブルが粘着層に分散した感圧性粘着テープが知られている（特許文献 2）。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開平 6-234961 号公報

【特許文献 2】特公昭 57-17030 号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、粘着層に微細な気泡および中空無機微粒子を含んだ従来の粘着テープでは、粘着層に独立して存在しているはずの微細な気泡が凝集（合一）する結果、大きな気泡が形成されてしまうことがあった。微細な気泡の凝集によって粘着層中に発生した気泡が、例えば直径数 $100\mu\text{m}$ 以上の大気泡である場合、成形された粘着テープの粘着層にピンホールが発生し、粘着性や遮光性の低下などの品質不良、および外観不良などを招くという問題があった。ピンホールとは、粘着層中に所定の大きさ以上の気泡が存在する結果、基材と積層されていない状態の粘着層に一方の面から光を当てた場合に、他方の面における光の透過量が所定の閾値を超える構造をいうものとする。ピンホールの大きさの閾値に関しては後述する。なお、粘着テープの粘着層で気泡が貫通孔を形成した構造も、ピンホールに含まれるものとする。

10

【0007】

本発明はこうした課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、粘着テープ中の、ピンホールの大きさおよび個数を抑制する技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明のある態様は、粘着テープである。当該粘着テープは、粘着性組成物と気泡と中空無機微粒子とを含有する粘着層を備え、中空無機微粒子は少なくともナトリウムと珪素とを含み、中空無機微粒子に含まれるナトリウムと珪素との質量比（Na / Si）が0.5以下である。これにより、ピンホールの大きさおよび個数を効果的に抑制することができる。

20

【0009】

また、中空無機微粒子は、硼珪酸ガラスを含んでいてもよい。これにより、ピンホールの大きさおよび個数をさらに効果的に抑制することができる。

【0010】

また、粘着性組成物は、アクリル系ポリマーを含んでいてもよい。これにより、低温での初期接着性に優れた粘着テープとすることができます。

30

【0011】

また、本発明の別の態様の粘着テープは、粘着性組成物と気泡と中空無機微粒子とを含有する粘着層を備え、粘着層に対し、一方の面から光を当てた場合に、他方の面まで光が透過するピンホール領域が存在する場合に、直径が 1.5mm 以上のピンホール領域の個数が、テープの長手方向を長辺とする $100\text{cm} \times 1\text{cm}$ の領域あたり0.004個以下である。これにより、外観特性に優れた粘着テープとすることができます。

【0012】

また、直径が 0.8mm 以上 1.5mm 未満のピンホール領域の個数は、テープの長手方向を長辺とする $100\text{cm} \times 1\text{cm}$ の領域あたり0.1個以下であってもよい。これにより、さらに外観特性に優れた粘着テープとすることができます。

40

【0013】

また、直径が 1.5mm 以上のピンホール領域の個数が、テープの長手方向を長辺とする $100\text{cm} \times 1\text{cm}$ の領域あたり0.001個以下であってもよい。これにより、さらに外観特性に優れた粘着テープとすることができます。

【発明の効果】**【0014】**

本発明によれば、粘着テープ中の、ピンホールの大きさおよび個数を抑制することができます。

【図面の簡単な説明】**【0015】**

【図1】本実施の形態に係る粘着テープの部分断面図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面や表を参照しながら、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【0017】

[粘着テープ]

本実施の形態に係る粘着テープ（感圧性接着部材）は、粘着剤や基材の主たる組成物に、柔軟で耐久性に優れた材料が用いられることで、温度変化に伴う被着体の歪みや変形に追従し、強い接着力と高耐久性、高耐熱性を発揮することができる。なお、本実施の形態に係る粘着テープは、その形状が特に限定されるものではなく、テープのように細長い形状以外にも、シート形状であってもよい。以下では、片面のみが感圧接着面となっているテープ状の粘着テープについて説明する。

【0018】

図1は、本実施の形態に係る粘着テープ10の一部断面図である。図1に示すように、粘着テープ10は、粘着剤としての粘着層12と、粘着層12を支持する支持層としての基材14とを備える。粘着層12は、粘着性組成物16と、粘着性組成物16に含有されている中空無機微粒子18と、粘着性組成物16の内部に形成されている気泡20とを有する。粘着性組成物16には、ベースポリマーのほか、顔料、界面活性剤、重合開始剤、および架橋剤などの他の添加物が含まれる。

【0019】

なお、本実施の形態に係る粘着テープ10は、図1に示すような片面のみが感圧接着面（粘着面）となっている形態だけでなく、両面が感圧接着面となっている形態であってもよい。その際、感圧接着面を構成する粘着層は、両面とも同じ種類であってもよいし異なる種類であってもよい。このような粘着テープ10は、一枚のセパレータ（はく離ライナー）のみにより感圧接着面が保護されたシングルセパレータタイプであってもよく、二枚のセパレータにより両面の感圧接着面が保護された構成を有するダブルセパレータタイプであってもよい。

【0020】

また、粘着テープ10は、基材14がない粘着層12のみの構造であってもよい。この場合は、接着面を表裏二枚のセパレータにより保護するとよい。

【0021】

また、基材14は、粘着層12に含まれる粘着性組成物16と同様の組成物からなっていてもよく、中空無機微粒子18や気泡20が適宜含まれていてもよい。また、粘着テープ10は、ロール状に巻回された形態で形成されていてもよい。なお、粘着テープ10をロール状に巻回された形態にする場合、例えば、粘着層12を、セパレータや基材14の背面側に形成されたはく離処理層により保護した状態でロール状に巻回することにより作製ができる。

【0022】

なお、粘着テープ10は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の層（例えば、中間層、下塗り層など）を有していてもよい。

【0023】

[粘着層]

（ベースポリマー）

粘着層12に含まれる粘着性組成物16は、ベースポリマーを含んでいる。ベースポリマーは、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。ベースポリマーとしては、低温での初期接着性に優れるため、公知のアクリル系感圧性粘着剤におけるベースポリマーを好適に用いることができる。アクリル系感圧性粘着剤では、通常、ベースポリマーとして、アクリル系ポリマー〔特に、（メタ）アクリル酸エステルを単量体主成分とするアクリル系ポリマー〕を含有している。アクリル系ポリマーにおいて、（メタ）アクリル酸エステルは、1種のみが用いられていてもよく、2種以上が組み合わせられて用いら

10

20

30

40

50

れてもよい。このような(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを好適に用いることができる。アクリル系ポリマーにおける(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 s -ブチル、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシルなどの(メタ)アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステル[好ましくは(メタ)アクリル酸 C_{2-14} アルキルエステル、さらに好ましくは(メタ)アクリル酸 C_{2-10} アルキルエステル]などが挙げられる。

10

【0024】

また、(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の脂環式炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルや、フェニル(メタ)アクリレート等の芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。

20

【0025】

なお、(メタ)アクリル酸エステルは、アクリル系ポリマーの単量体主成分として用いられているので、(メタ)アクリル酸エステル[特に、(メタ)アクリル酸アルキルエステル]の割合は、例えば、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対しても60重量%以上(好ましくは80重量%以上)であることが好ましい。これにより、粘着剤として用いるために別途粘着処理を施す必要がなくなるため、比較的簡便な方法で粘着剤を製造することができる、生産効率が向上する。

30

【0026】

アクリル系ポリマーでは、モノマー成分として、極性基含有単量体や多官能性単量体などの各種の共重合性単量体が用いられていてよい。モノマー成分として、共重合性単量体を用いることにより、例えば、被着体への接着力を向上させたり、粘着剤(感圧性接着剤)の凝集力を高めたりすることができる。共重合性単量体は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0027】

前述の極性基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのカルボキシル基含有単量体又はその無水物(無水マレイン酸など)；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルなどの水酸基含有単量体；アクリルアミド、メタアクリルアミド、 N , N -ジメチル(メタ)アクリルアミド、 N -メチロール(メタ)アクリルアミド、 N -メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、 N -ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有単量体；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸 t -ブチルアミノエチルなどのアミノ基含有単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジルなどのグリシジル基含有単量体；アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどのシアノ基含有単量体； N -ビニル-2-ピロリドン、(メタ)アクリロイルモルホリンの他、 N -ビニルピリジン、 N -ビニルペリドン、 N -ビニルピリミジン、 N -ビニルピペラジン、 N -ビニルピラジン、 N -ビニルピロール、 N -ビニルイミダゾール、 N -ビニルオキサゾール等の複

40

50

素環含有ビニル系单量体などが挙げられる。極性基含有单量体としては、アクリル酸等のカルボキシル基含有单量体又はその無水物が好適である。

【0028】

極性基含有单量体の使用量としては、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して30重量%以下(例えば、1~30重量%)であり、好ましくは3~20重量%である。極性基含有单量体の使用量が、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して30重量%を超えると、例えば、アクリル系感圧性粘着剤の凝集力が高くなりすぎ、感圧接着性が低下するおそれがある。なお、極性基含有单量体の使用量が少なすぎると(例えば、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して1重量%未満であると)、例えば、アクリル系感圧性粘着剤の凝集力が低下し、高いせん断力が得られなくなる。アクリル系感圧性粘着剤の凝集力を調整するために、多官能性单量体を用いることも可能である。

10

【0029】

前述の多官能性单量体としては、例えば、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ブチルジ(メタ)アクリレート、ヘキシルジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

20

【0030】

多官能性单量体の使用量としては、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して2重量%以下(例えば、0.01~2重量%)であり、好ましくは0.02~1重量%である。多官能性单量体の使用量が、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して2重量%を超えると、例えば、アクリル系感圧性粘着剤の凝集力が高くなりすぎ、感圧接着性が低下するおそれがある。なお、多官能性单量体の使用量が少なすぎると(例えば、アクリル系ポリマーを調製するためのモノマー成分全量に対して0.01重量%未満であると)、例えば、アクリル系感圧性粘着剤の凝集力が低下するおそれがある。

30

【0031】

また、極性基含有单量体や多官能性单量体以外の共重合性单量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；エチレン、ブタジエン、イソブレン、イソブチレンなどのオレフィン又はジエン類；ビニルアルキルエーテルなどのビニルエーテル類；塩化ビニル；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；ビニルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸基含有单量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどのリン酸基含有モノマー；シクロヘキシルマレイミド、イソプロビルマレイミドなどのイミド基含有单量体；2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基含有单量体；フッ素原子含有(メタ)アクリレート；ケイ素原子含有(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

40

【0032】

(重合開始剤)

上述のアクリル系ポリマーは、公知又は慣用の重合方法により調整することができる。重合方法としては、例えば、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法、光重合法などが挙げられる。本実施の形態に係る粘着層12の製造では、作業性や安定した気泡構造を得る観点から、ベースポリマーとしてのアクリル系ポリマーの調製に際して、熱重合開始剤や光重合開始剤(光開始剤)などの重合開始剤を用いた熱や活性エネルギー線による硬化反応

50

を利用することができる。すなわち、本実施の形態に係る粘着性組成物16には、熱重合開始剤や光重合開始剤などの重合開始剤が含まれている。

【0033】

このように、粘着性組成物16に重合開始剤（熱重合開始剤や光重合開始剤など）が含まれていると、粘着性組成物16は熱や活性エネルギー線により硬化が可能となる。そのため、中空無機微粒子18が混合された状態で粘着性組成物16が硬化されるため、中空無機微粒子18が安定して含有された粘着層12を容易に形成することができる。

【0034】

このような重合開始剤としては、重合時間を短くすることができる利点などから、光重合開始剤を好適に用いることができる。すなわち、活性エネルギー線を用いた重合を利用して、中空無機微粒子18や気泡20を安定して内包する粘着層12を形成することができる。なお、重合開始剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0035】

このような光重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、-ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤などを用いることができる。

【0036】

具体的には、ベンゾインエーテル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、アニソールメチルエーテルなどが挙げられる。アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノンなどが挙げられる。-ケトール系光重合開始剤としては、例えば、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-[4-(2-ヒドロキシエチル)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤としては、例えば、2-ナフタレンスルホニルクロライドなどが挙げられる。光活性オキシム系光重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-1,1-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)-オキシムなどが挙げられる。

20

【0037】

また、ベンゾイン系光重合開始剤には、例えば、ベンゾインなどが含まれる。ベンジル系光重合開始剤には、例えば、ベンジルなどが含まれる。ベンゾフェノン系光重合開始剤には、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ポリビニルベンゾフェノン、-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどが含まれる。ケタール系光重合開始剤には、例えば、ベンジルジメチルケタールなどが含まれる。チオキサントン系光重合開始剤には、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントンなどが含まれる。

30

【0038】

光重合開始剤の使用量としては、光重合によってアクリル系ポリマーを形成することができる限り特に限定されないが、例えば、粘着性組成物16中のベースポリマーを形成するための全モノマー成分〔特に、(メタ)アクリル酸エステルを単量体主成分とするアクリル系ポリマーを形成するための全モノマー成分〕100重量部に対して0.01~5重量部(好ましくは0.03~3重量部)の範囲から選択することができる。

40

【0039】

50

光重合開始剤の活性化に際しては、活性エネルギー線を粘着性組成物16に照射することが重要である。このような活性エネルギー線としては、例えば、¹⁰線、¹¹線、¹²線、中性子線、電子線などの電離性放射線や、紫外線などが挙げられ、特に、紫外線が好適である。また、活性エネルギー線の照射エネルギー¹³や、その照射時間などは、特に限定されるものではなく、光重合開始剤を活性化させて、モノマー成分の反応を生じさせることができればよい。このように、活性エネルギー線の作用により重合されることで、迅速で均一な重合が可能となり、生産効率が向上する。

【0040】

なお、熱重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤[例えば、²⁰2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、²¹2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、²²2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、²³4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、アゾビスイソバレロニトリル、²⁴2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、²⁵2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、²⁶2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、²⁷2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなど]、過酸化物系重合開始剤(例えば、ジベンゾイルペルオキシド、²⁸tert-ブチルペルマレートなど)、レドックス系重合開始剤などが挙げられる。熱重合開始剤の使用量としては、特に限定されるものではなく、従来、熱重合開始剤として利用可能な範囲であればよい。

【0041】

上述のように、熱重合開始剤を用いることにより、粘着層12が各種重合によって中空無機微粒子18を分散した状態で安定して硬化されるため、粘着層12の凝集力や耐熱性が向上する。²⁹

【0042】

(中空無機微粒子)

粘着性組成物16の構成成分の一つとして、中空無機微粒子18を用いることにより、粘着層12のせん断接着力を高めることができ、加工性を向上させることもできる。

【0043】

粘着性組成物16に中空無機微粒子18を含有させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、粘着層12を構成する粘着性組成物16を形成後に、粘着性組成物16に中空無機微粒子18を配合・混合する方法が挙げられる。また、他の方法としては、アクリル系ポリマーを形成する、アクリル系モノマー混合物又はそれらの一部が重合した部分重合物に、中空無機微粒子18を配合・混合する方法などが挙げられる。これらの方法のうち、作業性の観点から、アクリル系ポリマーを形成する、アクリル系モノマー混合物又はそれらの一部が重合した部分重合物に、中空無機微粒子18を配合・混合する方法が好ましい。³⁰

【0044】

本実施の形態に係る粘着層12に含まれる中空無機微粒子18としては、例えば、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化窒素などの炭化物粒子；窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物粒子；アルミナ、ジルコニアなどの酸化物に代表されるセラミック粒子；炭化カルシウム、水酸化アルミニウム、ガラス、シリカ、疎水性シリカなどの無機微粒子などを挙げることができる。本発明に用いる中空無機微粒子18は、中空の無機系微小球状体であることが好ましい。中空の無機系微小球状体としては、たとえば、中空ガラスバルーン(ガラスピーブ)、中空アルミナバルーン等の金属化合物性の中空バルーン、および中空セラミックバルーン等の磁器製中空バルーンなどが挙げられる。中空無機微粒子18としては、中空ガラスバルーン(ガラスピーブ)が好適である。

【0045】

中空無機微粒子18には、少なくともナトリウムと珪素とが含まれる。中空ガラスバルーンを中空無機微粒子18として用いる場合、中空ガラスバルーンを構成する成分として、例えば、ポロシリケート系ガラス、ホウケイ酸系ガラス、シリカバルーンのようなケイ

10

20

30

40

50

酸ガラスなどの人工ガラスを使用することができる。また、中空ガラスバルーンを構成する成分として、天然珪素であるシラスバルーンを使用することもできる。シラスバルーンの原料は、軽石凝灰礫岩からなる降下軽石などの火山噴火物であり、通常、組成物中には、 SiO_2 、 Al_2O_3 （アルミナシリケート）の他、 FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O などの化合物が含まれる。中空ガラスバルーンを構成する成分としては、気泡20の凝集を効果的に抑制できるため、好適には硼珪酸ガラスを使用することができる。

【0046】

中空無機微粒子18に含まれるナトリウムと珪素の質量比（ Na/Si 比）は、0.1以上0.5以下であり、より好適には0.1以上0.3以下であり、さらに好適には0.1以上0.2以下である。硼珪酸ガラスを主成分とする中空ガラスバルーンを用い、 Na/Si 比を0.5以下とした場合、硼珪酸ナトリウムガラスを主原料とする中空ガラスバルーンを中空無機微粒子18として用いた粘着テープに比べて、大きいピンホール（大ピンホール：基準は後述する。）の形成が大幅に抑制される。また、 Na/Si 比を0.3以下とすることによって、大ピンホールの形成がさらに大幅に抑制される。また、 Na/Si 比を0.2以下とすることにより、小ピンホール（基準は後述する。）以上の大きさのピンホールがほとんど存在しない、非常に優れた外観特性を有する粘着テープ10を形成することができる。

【0047】

このように、中空無機微粒子18の主原料は、硼珪酸ガラスであることが特に好ましい。主原料をナトリウム原子の含有率が低い硼珪酸ガラスとすることにより、中空無機微粒子18の Na/Si 比を低い値とすることが可能となり、これによって気泡20の凝集を抑制できる。その結果、中程度の大きさのピンホール（中ピンホール）や小さいピンホール（小ピンホール）を含むピンホールの総数を大幅に減らすことが可能となるとともに、特に大ピンホールや中ピンホールの形成を抑制することができる。

【0048】

なお、詳しくは後述するが、大ピンホール、中ピンホール、および小ピンホールとは、光の透過量に基づいてピンホールを3段階に分類した場合に、それぞれ最も光の透過が大きいピンホール、光の透過が中程度のピンホール、光の透過が最も少ないピンホールをいう。

【0049】

また、中空無機微粒子18の表面は、同様にピンホールの形成を抑制できるのであれば、各種の表面処理（例えば、シリコーン系化合物やフッ素系化合物等による低表面張力化処理など）が施されていてもよい。

【0050】

従来のように、たとえば硼珪酸ナトリウムガラスを主原料とする中空ガラスバルーンを粘着層中に中空無機微粒子18として用いた場合、気泡20の凝集を抑制することができず、非常に多くのピンホールが発生していた。また、その場合、発生するピンホールの数が多いことに加えて、大ピンホールや中ピンホールが多く形成されていた。一方、粘着層12中に気泡20の凝集を抑制する性質を有する中空無機微粒子18（たとえば硼珪酸ガラスを主原料とするもの）を用いることにより、ピンホールの形成を抑制することができる。これにより、発生するピンホールの数を大幅に減少させることができる。また、気泡20の凝集が抑制されることにより、大ピンホールや中ピンホールの形成を抑制し、ピンホールの大きさを均一化することができる。また、ピンホールの形成が抑制されることにより、ピンホールの分布を均一化することもできる。これにより、製造されたシート状の粘着テープを切って商品に加工をした場合、どの部分を用いても、均一な粘着テープとすることが可能となる。

【0051】

中空無機微粒子18の平均粒径（長さ平均径）は、特に限定されるものではないが、粘着層12に求められる所望の物性に応じて選択すればよい。中空無機微粒子18の平均粒

10

20

30

40

50

径は、例えば $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。これにより、粘着層 12 のせん断強度や保持力などの特性を損なうことなく、粘着層 12 の単位重量あたりの中空無機微粒子 18 の表面積を大きくすることができる。中空無機微粒子 18 の粒径の分布は、均質であってもよく、様々な粒径のものが混在していてもよい。

【0052】

中空無機微粒子 18 は、その比重は特に限定されるものではないが、粘着層 12 に求められる所望の物性に応じて選択すればよい。例えば、中空無機微粒子 18 の比重は、 $0.1 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲であればよく、好ましくは、 $0.15 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲であるとよい。これにより、粘着層 12 のせん断強度や保持力などの特性を損なうことなく、粘着層 12 の単位重量あたりの中空無機微粒子 18 の表面積を大きくすることができる。

10

【0053】

中空無機微粒子 18 の比重が 0.1 g/cm^3 より大きい場合、より好ましくは、 0.15 g/cm^3 より大きい場合、アクリル系モノマー混合物又はそれらの一部が重合した部分重合物に中空無機微粒子 18 を配合して混合する際に、中空無機微粒子 18 の浮き上がりを抑えることができる。そのため、粘着層 12 において中空無機微粒子 18 が均一に分散される。また、中空無機微粒子 18 の比重が上述の範囲以上であることで、ガラス強度がある程度確保され、中空無機微粒子 18 自体の割れが抑制される。

20

【0054】

一方、中空無機微粒子 18 の比重が 0.8 g/cm^3 より小さい場合、より好ましくは、 0.5 g/cm^3 より小さい場合、紫外線の透過率がある程度以上確保されるため、紫外線反応の効率の低下が抑制される。また、より安価な材料を用いることが可能なため、製造コストを抑えることができる。また、中空無機微粒子 18 が分散されている粘着層 12 の重量の増加を抑えることができるため、製造時や使用時の作業性が向上し、粘着層 12 が使用される機器の軽量化にも寄与する。

20

【0055】

中空無機微粒子 18 の使用量は、特に限定されないが、例えば、粘着層 12 の全体積に対して $5 \sim 50$ 容積%、好ましくは $10 \sim 50$ 容積%、さらに好ましくは $15 \sim 40$ 容積% である。中空無機微粒子 18 の使用量が、粘着層 12 の全体積に対して 5 容積% 未満であると、中空無機微粒子 18 を添加した効果が低くなる傾向がある。一方、中空無機微粒子 18 の使用量が、粘着層 12 の全体積に対して 50 容積% より多いと、粘着層 12 による接着力が低下する場合がある。

30

【0056】

中空無機微粒子 18 の使用量としては、粘着性組成物 16 のベースポリマーであるアクリル系ポリマーを形成する全モノマー成分 100 重量部に対して、1 重量部以上、好ましくは、5 重量部以上であるとよい。粘着性組成物 16 に対して中空無機微粒子 18 を前述の範囲以上の割合で分散させることで、含有されている中空無機微粒子 18 の表面積の総和を増大させることができるとともに、気泡 20 を微分散しやすくなる。

40

【0057】

一方、中空無機微粒子 18 の使用量としては、アクリル系ポリマーを形成する全モノマー成分 100 重量部に対して、15 重量部以下、好ましくは、13 重量部以下、より好ましくは、10 重量部以下であるとよい。粘着性組成物 16 に対して中空無機微粒子 18 を前述の範囲以下の割合で分散させることで、粘着層 12 を粘着テープ 10 に用いた際に、粘着層 12 と被着体との間に生じる凹凸が減少し、接着面積の減少による接着力の低下が抑制される。

【0058】

中空無機微粒子 18 として用いられる中空ガラスバルーンとしては、商品名「Spherecel 110P8」(ポッターズ・パロティーニ株式会社製、平均粒子径 $12 \mu\text{m}$ 、嵩比重 0.49)、「Spherecel 60P18」(ポッターズ・パロティーニ

50

株式会社製、平均粒子径 18 μm、嵩比重 0.32)、「Spherical 34P30」、(ポッターズ・バロティーニ株式会社製、平均粒子径 35 μm、嵩比重 0.22)「Spherical 25P45」(ポッターズ・バロティーニ株式会社製、平均粒子径 45 μm、嵩比重 0.14)などが挙げられる。

【0059】

なお、中空無機微粒子 18 は 2 種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0060】

(気泡)

粘着層 12 の構成成分の一つとして、気泡 20 を用いることにより、例えば、初期粘着力や粗面への接着性を向上させたり、粘着層 12 に弾性を持たせたりすることができる。また、粘着性組成物 16 の使用量を低減させ、コストダウンを図ることもできる。

10

【0061】

粘着テープ 10 を形成するための粘着性組成物 16 に混合可能な気泡 20 の量は、気泡 20 の凝集が起こったり、粘着層 12 の接着特性等を損なったりしない範囲であれば、適宜選択可能である。気泡 20 の量は、粘着性組成物 16 の全体積に対して通常 5 ~ 50 体積% (好ましくは 10 ~ 40 容積%、更に好ましくは 12 ~ 30 容積%) である。粘着層 12 は、気泡 20 の混合量が 5 容積%以上の場合、前述の特性をより確実に発揮させることができる。また、含有される気泡 20 の量を粘着層 12 の全体積に対して 50 容積%以下とすることで、粘着層 12 を表裏に貫通する気泡 20 の存在が低減され、接着特性や外観特性の悪化が抑制される。

20

【0062】

また、粘着性組成物 16 中に混合される気泡 20 は、1 つ 1 つが独立した気泡であることが望ましいが、大きすぎる気泡とならない限り、独立した気泡と複数が連続した気泡とが混在していてもよい。

【0063】

また、粘着性組成物 16 中に混合される気泡 20 は、通常、略球形状であるが、略球形状以外の形状であってもよい。平均気泡径 (気泡 20 の直径) は、特に限定されないが、所定の大きさ以上のピンホールを形成し過ぎないこと、および、大ピンホールを形成しないことが必要である。気泡 20 の直径の平均は、例えば、1 ~ 1000 μm であり、好ましくは 10 ~ 500 μm であり、さらに好ましくは 30 ~ 300 μm である。粘着層 12 の厚さを厚くすれば、それに応じて気泡 20 の直径が大きくなってもよい。ピンホールの大きさについては後述する。

30

【0064】

なお、気泡 20 中に含まれる気体成分 (気泡 20 を形成するガス成分; 「気泡形成ガス」と称する場合がある) としては、特に限定されるものではないが、窒素、二酸化炭素、アルゴンなどの不活性ガスの他、空気などの各種気体成分が用いられる。気泡形成ガスとしては、気泡形成ガスを粘着性組成物 16 と混合した後に、重合反応等の反応を行う場合は、その反応を阻害しないものが好ましい。気泡形成ガスとしては、反応を阻害しないことや、コスト的な観点などから、窒素が好適である。

40

【0065】

気泡 20 の凝集を防ぎ、気泡 20 を分散させて粘着性組成物 16 中に存在させるために、反応前の最後の成分として粘着性組成物 16 中に気泡 20 を配合し、混合させることが好ましい。

【0066】

(界面活性剤)

粘着層 12 や粘着層 12 を構成する粘着性組成物 16 は、それらを含む粘着テープ 10 の用途に応じて適宜種々の添加剤が含まれていてもよい。例えば、中空無機微粒子 18 とベースポリマーとの間の密着性や摩擦抵抗の低減、気泡 20 の混合性や安定性の観点から、本実施の形態に係る粘着層 12 や粘着性組成物 16 には、界面活性剤が適宜添加される。

50

【0067】

このような界面活性剤としては、例えば、イオン性界面活性剤、炭化水素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などが挙げられる。中でも、フッ素系界面活性剤が好ましく、特に分子中にオキシC₂～₃アルキレン基およびフッ素化炭化水素基を有するフッ素系界面活性剤が好ましい。また、フッ素系界面活性剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、商品名「サーフロンS-393」(AGCセイケミカル株式会社製)が好適である。

【0068】

フッ素系界面活性剤の使用量(固形分)としては、特に限定されるものではないが、例えば、粘着性組成物16中のベースポリマーを形成するための全モノマー成分[特に、(メタ)アクリル酸エステルを単量体主成分とするアクリル系ポリマーを形成するための全モノマー成分]100重量部に対して0.01～2重量部(好ましくは0.03～1.5重量部、さらに好ましくは0.05～1重量部)の範囲から選択することができる。フッ素系界面活性剤の使用量が気泡20を含有する粘着性組成物16中のベースポリマー100重量部に対して0.01重量部未満であると、気泡20の混合性が低下して十分な量の気泡20を粘着性組成物16に混合することが困難になる傾向がある。一方、フッ素系界面活性剤の使用量が気泡20を含有するベースポリマー100重量部に対して2重量部を超えると、粘着層12の接着特性が低下する傾向がある。

【0069】

本実施の形態では、粘着層12に気泡20を安定的に混合して存在させるために、気泡20は、粘着性組成物16に配合する最後の成分として配合して混合させることができ。特に、気泡20を混合する前の粘着性組成物16の粘度としては、混合された気泡20を安定的に保持することが可能な粘度であれば特に限定されるものではないが、例えば、粘度計としてB.H.粘度計を用いて、ローター：No.5ローター、回転数：10 rpm、測定温度：30の条件で測定された粘度としては、5～50 Pa·s(好ましくは10～40 Pa·s)であることが望ましい。気泡20が混合される粘着性組成物16の粘度(B.H.粘度計、No.5ローター、10 rpm、30)が、5 Pa·s未満であると、粘度が低すぎて、混合した気泡20がすぐに凝集して系外に抜けてしまう場合があり、一方、50 Pa·sを超えてると、気泡20を含有する粘着層12の形成が困難となる。

【0070】

なお、気泡20を混合する前のアクリル系モノマー混合物の粘度は、例えば、アクリルゴム、増粘性添加剤などの各種ポリマー成分等を配合する方法、ベースポリマーを形成するためのモノマー成分[例えば、アクリル系ポリマーを形成させるための(メタ)アクリル酸エステルなどのモノマー成分など]を一部重合させる方法などにより、調整することができる。

【0071】

具体的には、例えば、ベースポリマーを形成するためのモノマー成分[例えば、アクリル系ポリマーを形成させるための(メタ)アクリル酸エステルなどのモノマー成分など]と、重合開始剤(例えば、光重合開始剤など)とを混合してモノマー混合物を調製し、モノマー混合物に対して重合開始剤の種類に応じた重合反応を行って、一部のモノマー成分のみが重合した組成物(シロップ、プレポリマーともいう)を調製する。その後、シロップに、フッ素系界面活性剤や中空無機微粒子18と、必要に応じて各種添加剤とを配合して、気泡20を安定的に含有することが可能な適度な粘度を有する粘着性組成物16の前駆体を調製することができる。そして、この粘着性組成物16の前駆体に気泡を導入して混合させることにより、気泡20が均一に分散された粘着層12が得られる。

【0072】

気泡20を混合する方法としては、特に限定されるものではないが、公知の気泡混合方法を利用することができる。例えば、装置の例としては、ミクロブレンダー(イズミフー

10

20

30

40

50

ドマシナリ社製)などが挙げられる。この装置におけるステータ上の歯と、ローター上の歯との間に気泡20を含有する粘着性組成物16を導入し、ローターを高速回転させながら、気泡20を形成させるためのガス成分(気泡形成ガス)を、貫通孔を通して粘着性組成物16の前駆体中に導入する。これにより、気泡20が細かく分散され混合された粘着性組成物16が得られる。

【0073】

なお、気泡20の凝集を抑制又は防止するためには、気泡20の混合から気泡20を含有する粘着層12の形成までの工程を、一連の工程として連続的に行なうことが好ましい。すなわち、粘着層12は、前述のようにして気泡20を混合させて気泡20を含有する粘着性組成物16を調製した後、続いて、その気泡20を含有する粘着性組成物16を用いて、公知の形成方法を利用して得られる。具体的には、例えば、気泡20が混合されている粘着性組成物16を所定の面上に塗布し、必要に応じて乾燥や硬化等を行うことにより、気泡20を含有する粘着層12が形成される。なお、気泡20を含有する粘着層12の形成に際しては、前述のように、熱線や活性エネルギー線の照射により硬化させる方法が好ましい。

10

【0074】

前述の気泡20を含有する粘着性組成物16は、気泡20の凝集が起こり難く、十分な量の気泡20を安定的に含有しているので、粘着性組成物16を構成するベースポリマーや添加剤などを適宜選択することにより、粘着テープ10における粘着層12を形成するための材料として好適に利用することができる。また、前述の気泡20を含有する粘着性組成物16は、粘着性組成物16を構成するベースポリマーや添加剤などを適宜選択することにより、基材14(特に、粘着テープ10に用いられる気泡20を含有する基材)を形成するための材料としても好適に利用することができる。

20

【0075】

中空無機微粒子18を粘着性組成物16に用いると、気泡20の凝集を抑制することができるため、同じく気泡20の凝集を抑制する目的でも加えられる界面活性剤の使用量を少なくすることもできる。

【0076】

(他の添加剤)

本実施の形態に係る粘着層12には、ベースポリマー、重合開始剤、中空無機微粒子18、気泡20、および界面活性剤等の他に、粘着層12の用途に応じて、適宜な添加剤が含まれていてもよい。例えば、粘着層12が粘着テープ10に用いられる場合、粘着テープ10の種類に応じて、架橋剤(例えば、ポリイソシアネート系架橋剤、シリコーン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アルキルエーテル化メラミン系架橋剤など)、粘着付与剤(例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂、などから構成される常温で固体、半固体又は液状のもの)、可塑剤、前述の中空無機微粒子18以外の充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、着色剤(顔料や染料など)などの適宜な添加剤が粘着層12に含まれていてもよい。

30

【0077】

例えば、光重合開始剤を用いて粘着層12を形成する場合、粘着層12を着色するために、光重合を阻害しない程度の顔料(着色顔料)を使用することができる。粘着層12の着色として、黒色が望まれる場合には、例えば、カーボンブラックを用いることができる。カーボンブラックの使用量としては、着色度合いや、光重合反応を阻害しない観点から、例えば、粘着性組成物16中のベースポリマーを形成するための全モノマー[特に(メタ)アクリル酸エステルを単量体主成分とするアクリル系ポリマーを形成するための全モノマー成分]100重量部に対して0.15重量部以下(例えば、0.001~0.15重量部)、好ましくは0.01~0.1重量部の範囲から選択することが望ましい。

40

【0078】

なお、上述の粘着層12は、単層、積層のいずれの形態を有していてもよい。粘着層12の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、200~5000μmであり、好

50

ましくは300～4000μmである。また、粘着層12の厚さは、さらに好ましくは400～2000μmである。粘着層12の厚さが200μmよりも小さいと、クッション性が低下して、曲面や凹凸面に対する接着性が低下する傾向がある。一方、粘着層12の厚さが5000μmよりも大きいと、均一な厚さの層が得られにくくなる傾向がある。

【0079】

(気泡非含有粘着層)

気泡を含有する粘着層12(気泡含有粘着層)および/または気泡を含有する基材14を有する粘着テープ10において、気泡を含有しない粘着層(気泡非含有粘着層)をさらに有する場合(例えば、気泡含有粘着層を有する粘着テープ10が基材14を備える両面粘着テープであり、基材14の一方の面に気泡含有粘着層が形成され、かつ基材14の他方の面に気泡非含有粘着層が形成されている場合)、気泡非含有粘着層は、公知の粘着剤(例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、フッ素系粘着剤、エポキシ系粘着剤など)を用いて、公知の粘着層12の形成方法を利用して形成することができる。また、気泡非含有粘着層の厚さは、特に限定されず、目的や使用方法などに応じて適宜選択することができる。

10

【0080】

[基材]

本実施の形態に係る粘着テープ10に用いられる基材14は、特に限定されるものではないが、例えば、紙などの紙系基材；布、不織布、ネットなどの繊維系基材(その原料としては、特に限定されるものではないが、例えば、マニラ麻、レーヨン、ポリエステル、パルプ繊維などを適宜選択することができる)；金属箔、金属板などの金属系基材；プラスチックのフィルムやシートなどのプラスチック系基材；ゴムシートなどのゴム系基材；発泡シートなどの発泡体や、これらの積層体(特に、プラスチック系基材と他の基材との積層体や、プラスチックフィルム(又はシート)同士の積層体など)等の適宜な薄葉体を用いることができる。

20

【0081】

プラスチックのフィルムやシートにおける素材としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)等の-オレフィンをモノマー成分とするオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)等のポリエステル系樹脂；ポリ塩化ビニル(PVC)；酢酸ビニル系樹脂；ポリフェニレンスルフィド(PPS)；ポリアミド(ナイロン)、全芳香族ポリアミド(アラミド)等のアミド系樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)などが挙げられる。これらの素材は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

30

【0082】

なお、基材14として、プラスチック系基材が用いられている場合は、延伸処理等により伸び率などの変形性を制御していてもよい。また、基材14としては、粘着層12が活性エネルギー線による硬化により形成される場合は、活性エネルギー線の透過を阻害しないものを使用することが好ましい。

40

【0083】

基材14の表面は、粘着層12との密着性を高めるため、慣用の表面処理、例えば、コロナ処理、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的方法による酸化処理等が施されていてもよく、下塗り剤やはく離剤等によるコーティング処理等が施されていてもよい。

【0084】

基材14の厚さは、強度や柔軟性、使用目的などに応じて適宜に選択すればよく、例えば、一般的には1000μm以下(例えば、1～1000μm)、好ましくは1～500μm、さらに好ましくは3～300μm程度であるが、これらに限定されるものではない

50

。なお、基材14は単層、積層いずれの形態を有していてもよい。

【0085】

なお、基材14に感圧性粘着剤を含ませる場合には、公知の感圧性粘着剤（例えば、アクリル系感圧性粘着剤、ゴム系感圧性粘着剤、ビニルアルキルエーテル系感圧性粘着剤、シリコーン系感圧性粘着剤、ポリエステル系感圧性粘着剤、ポリアミド系感圧性粘着剤、ウレタン系感圧性粘着剤、フッ素系感圧性粘着剤、エポキシ系感圧性粘着剤など）を用いて、公知の形成方法を利用して基材14を形成することができる。また、感圧性粘着剤の厚さは、特に限定されるものではなく、目的や使用方法などに応じて適宜選択することができる。

【0086】

[セパレータ]

本実施の形態では、粘着層12や粘着テープ10の接着面（粘着面）を保護するために、セパレータ（はく離ライナー）が用いられていてもよい。なお、セパレータは必ずしも設けられていてもよい。セパレータは、セパレータにより保護されている接着面を利用する際に（すなわち、セパレータにより保護されている粘着層12に被着体を貼着する際に）剥がされる。

【0087】

このようなセパレータとしては、慣用のはく離紙などを使用できる。具体的には、セパレータとしては、例えば、はく離処理剤によるはく離処理層を少なくとも一方の表面に有する基材の他、フッ素系ポリマー（例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、クロロフルオロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体等）を主成分とする低接着性基材や、無極性ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂など）を主成分とする低接着性基材などを用いることができる。なお、セパレータは、粘着層12を支持するための基材14として用いることも可能である。

【0088】

セパレータとしては、例えば、はく離ライナー用基材の少なくとも一方の面にはく離処理層が形成されているセパレータを好適に用いることができる。このようなはく離ライナー用基材としては、ポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム等）、オレフィン系樹脂フィルム（ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等）、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム（ナイロンフィルム）、レーヨンフィルムなどのプラスチック系基材フィルム（合成樹脂フィルム）や、紙類（上質紙、和紙、クラフト紙、グラシン紙、合成紙、トップコート紙など）の他、これらを、ラミネートや共押し出しなどにより、複層化したもの（2～3層の複合体）等が挙げられる。

【0089】

一方、はく離処理層を構成するはく離処理剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、シリコーン系はく離処理剤、フッ素系はく離処理剤、長鎖アルキル系はく離処理剤などを用いることができる。はく離処理剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。なお、セパレータの厚さや、形成方法などは特に限定されない。

【0090】

[アクリル系粘着テープ]

本実施の形態に係る粘着テープ10の粘着性組成物16や基材14にアクリル系ポリマーが含有されている場合、低温（例えば、-20～5程度の温度）での初期接着性に優れる。また、粘着層12や基材14に気泡20が含有されている場合、応力緩和性が向上することにより、高い耐反発性が発揮される。また、曲面や凹凸面および被着体の屈曲に対して追従しやすくなるため、接着に十分な面積を確保することができる。また、応力分散性に優れるため、高いせん断力が得られる。特に、本実施の形態に係る粘着テープ10は、中空無機微粒子18を適度に含んだ粘着層12を有しているので、優れた常温接着力

10

20

30

40

50

やせん断接着力を有する。

【0091】

また、アクリル系の粘着テープ10は、塗膜（例えば、耐酸性雨塗膜、自動車用塗膜など）、塗料板、樹脂板、鋼板等の金属板、塗装板（例えば、前述の樹脂板、鋼板等の金属板などの表面に前述の耐酸性雨塗膜、自動車用塗膜などの塗膜を設けたもの）などの接着が困難な被着体に対する初期接着性優れている。特に、自動車のボディーなどの自動車塗装板に対する初期接着性に優れている。

【0092】

被着体である塗膜としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエステル・メラミン系、アルキド・メラミン系、アクリル・メラミン系、アクリル・ウレタン系、アクリル・多酸硬化剤系などの各種塗膜が挙げられる。

【0093】

また、本実施の形態に係るアクリル系の粘着テープ10が用いられる、接着の困難な被着体の形状については、特に限定されるものではない。例えば、接着の困難な被着体は、平面状、三次元の曲面状などの形状を有する被着体であってもよいし、又は、平面状、三次元の曲面状などの形状を有する成形品に塗装処理を施したものであってもよい。

【0094】

このようなアクリル系の粘着テープ10は、例えば、自動車塗装板に貼り付けて、塗膜を保護したり、装飾を付与したりする方法で用いられる。また、アクリル系の粘着テープ10を介して、自動車塗装板に物品を接合・固定するために用いることも可能である。前述の物品としては、例えば、自動車の外装部品（特にウェザーストリップなどの柔軟なゴム製中空部材など）、ボディーの保護用部品や装飾部品が挙げられる。

【0095】

[製造方法の概略]

本実施の形態に係る粘着性組成物16は、所定の面状に塗布され、紫外線を照射して光重合させることにより硬化され、粘着層12を形成する。粘着層12は、それ自体が感圧接着性を有し、粘着化された感圧性粘着剤層となる。粘着性組成物16は被着体上に直接塗布されてもよく、又はいったんはく離紙上に塗布され硬化されてもよい。はく離紙上に形成された粘着層12を被着体に転写することもできる。なお、光重合の際の紫外線照射量は200～3000mJ/cm²程度である。このとき、粘着層12の厚さは、中空無機微粒子18の粒径以上であれば任意であるが、400～2000μm程度が好ましい。

【0096】

粘着性組成物16を基材14などに塗布する際は、作業を円滑に行うために増粘することが好ましい。増粘は、例えば、アクリルゴム、増粘性添加剤などの各種ポリマー成分を配合する方法、ベースポリマーを形成するためのモノマー成分[例えば、アクリル系ポリマーを形成させるための（メタ）アクリル酸エステルなどのモノマー成分など]を一部重合させる方法などにより、調整することができる。

【0097】

[ピンホール]

ピンホールとは、粘着層12中に所定の大きさ以上の気泡20が存在する結果、基材14と積層されていない状態の粘着層12に一方の面から光を当てた場合に、他方の面における光の透過量が所定の閾値を超える構造をいうものとする。所定の閾値に関しては後述する。なお、粘着テープ10の粘着層12で気泡20が貫通孔を形成した構造も、ピンホールに含まれるものとする。ピンホールは、気泡20の直径が大きいほど光を透過しやすく、その光の透過性に基づいて、小ピンホール、中ピンホール、および大ピンホールの3つに分類される。

【0098】

ピンホールの測定においては、まずUV重合後の粘着層12の一方の面からハロゲンランプ（JCR15V150W5H/5）を用いて光を当て、他方の面において光の透過を撮影する。次に、撮影された画像上で、光の透過が観察された領域をピンホールとし、そ

10

20

30

40

50

の領域の画素データに基づき、VISION POINT VP-L1000（芳賀電機株式会社製）を用いてピンホールの面積を算出する。次に、光の透過面積を真円に換算した場合の、真円の直径を算出し、この直径をピンホール（略球状であると仮定する）の直径とする。つまり、複数の気泡が凝集したいびつな形状の気泡により形成されたピンホールであっても、真円であると仮定して評価を行う。

【0099】

粘着層12の厚さが0.4~2.0mmの場合、直径が0.25mm以上の領域をピンホール領域とする。この場合、小ピンホールは、ピンホールの直径が0.25mm以上で0.8mm未満のピンホールとして規定される。また、中ピンホールは、ピンホールの直径が0.8mm以上で1.5mm未満のピンホールとして規定される。また、大ピンホールは、ピンホールの直径が1.5mm以上のピンホールとして規定される。

10

【0100】

この場合、直径が1.5mm以上の大ピンホールの個数は、長手方向を長辺とする100cm×1cmの領域あたり0.004個以下であるが、好ましくは0.002個以下であり、より好ましくは0.001個以下である。なお、ここでいう個数は、ピンホールの長手方向の密度を規定したものであるため、粘着テープ10の形状が、たとえばこれより短かったり細かったりした場合には、それに応じて個数も変わる。この点は、以下の中ピンホール、小ピンホールについても同様である。

【0101】

このように、直径が1.5mm以上の大ピンホールの個数を、長手方向を長辺とする100cm×1cmの領域あたり0.004個以下とすることにより、大ピンホールが非常に少ない、良好な外観特性を有する粘着テープ10を形成することが可能となる。また、大ピンホールの数を、0.002個以下とすることにより、大ピンホールが極めて少ない、良好な外観特性を有する粘着テープ10を形成することが可能となる。また、大ピンホールの数を、0.001個以下とすることにより、大ピンホールが実質的に存在しない、極めて良好な外観特性を有する粘着テープ10を形成することが可能となる。

20

【0102】

また、直径が0.8mm以上1.5mm未満の中ピンホールの個数は、長手方向を長辺とする100cm×1cmの領域あたり0.1個以下であるが、好ましくは0.05個以下であり、より好ましくは0.03個以下である。

30

【0103】

このように、直径が0.8mm以上1.5mm未満の中ピンホールの個数を、長手方向を長辺とする100cm×1cmの領域あたり0.1個以下とすることにより、中ピンホールが非常に少ない、良好な外観特性を有する粘着テープ10を形成することが可能となる。また、中ピンホールの数を、0.05個以下とすることにより、中ピンホールが極めて少ない、良好な外観特性を有する粘着テープ10を形成することが可能となる。また、中ピンホールの数を、0.03個以下とすることにより、中ピンホールが実質的に存在しない、極めて良好な外観特性を有する粘着テープ10を形成することが可能となる。

【0104】

また、直径が0.25mm以上0.8mm未満の小ピンホールの個数は、長手方向を長辺とする100cm×1cmの領域あたり1個以下であるが、好ましくは0.3個以下であり、より好ましくは0.1個以下である。

40

【0105】

このように、直径が0.25mm以上0.8mm未満の小ピンホールの個数を、長手方向を長辺とする100cm×1cmの領域あたり1個以下とすることにより、粘着テープ10の粘着性や遮光性、および外観特性を大幅に向上させることが可能となる。また、小ピンホールの数を、0.3個以下とすることにより、粘着テープ10の粘着性や遮光性、および外観特性を飛躍的に向上させることが可能となる。また、小ピンホールの数を、0.1個以下とすることにより、粘着性や遮光性、および外観特性が極めて優れた粘着テープ10を形成することが可能となる。

50

【0106】

なお、粘着層12の厚さが0.4mm未満の粘着テープ10では、大ピンホール、中ピンホール、および小ピンホールの大きさの閾値はより小さくてもよい、粘着層12の厚さが2.0mmより大きい粘着テープ10では、小ピンホール、中ピンホール、および大ピンホールの大きさの閾値は、より大きくてもよい。たとえば、粘着層12の厚さが0.2mm以上0.4mm未満の粘着テープ10では、直径が0.1mm以上で0.5mm未満のピンホールを小ピンホール、直径が0.5mm以上で1.0mm未満のピンホールを中ピンホール、直径が1.0mm以上のピンホールを大ピンホールとして規定してもよい。また、たとえば、粘着層12の厚さが2.0mmより大きく4.0mm以下の粘着テープ10では、直径が0.5mm以上で1.0mm未満のピンホールを小ピンホール、直径が1.0mm以上で2.0mm未満のピンホールを中ピンホール、直径が2.0mm以上のピンホールを大ピンホールとして規定してもよい。10

【0107】

また、粘着テープ10によれば、気泡20の凝集が抑制できるため、従来よりも多くの気泡20を粘着性組成物16中に含有させることが可能になる。これにより、粘着テープ10の軽量化およびコストダウンを図ることもできる。

【実施例】

【0108】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。20

【0109】

(実施例1)

モノマー成分として、2-エチルヘキシリアルアクリレート90重量部およびアクリル酸10重量部が混合されたモノマー混合物、光重合開始剤として、商品名「イルガキュア-651」(チバ・スペシャリティー・ケミカル社製)0.05重量部、商品名「イルガキュア-184」(チバ・スペシャリティー・ケミカル社製)0.05重量部を配合した後、粘度(BH粘度計No.5ローターにより、10rpm、測定温度30°の条件下で測定)が約15Pa·sになるまで紫外線を照射して、一部が重合した組成物(プレポリマー)を作製した。このプレポリマー100重量部に対し、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートを0.08重量部添加した。さらに、中空ガラスバルーンとして、商品名「Spherecel 25P45」(ポッターズ・バロティー二株式会社製)を、プレポリマーに対して9.0重量部添加した。さらに、界面活性剤として、商品名「サーフロンS-393」(セイケミカル株式会社製;側鎖にポリオキシエチレン基およびフッ素化炭化水素基を有するアクリル系共重合体、MW=8300)1重量部を添加して、粘着剤前駆体を作製した。なお、粘着剤前駆体における中空ガラスバルーンの体積は、粘着剤前駆体の全体積に対して約1.5容積%となっている。ミクロブレンダー(イズミフードマシナリ社製)を用いて、粘着剤前駆体中に窒素を導入し、気泡を混合した。気泡の混合量は吐出してきた液全体積に対して、約20容積%となるように導入し、気泡を含有する粘着性組成物を得た。30

【0110】

得られた粘着性組成物をウェットラミロールコーラーへ導き、片面に剥離処理が施されているポリエチレンテレフタレート製基材の剥離処理面の間に、粘着性組成物を、乾燥および硬化後の粘着層12の厚さが0.8mmとなるように塗布した。つまりポリエチレンテレフタレート製基材の間に粘着性組成物を挟み込んだ。ついで照度約5mW/cm²の紫外線を両面から3分間照射し、粘着性組成物を硬化させて、粘着性組成物による粘着剤を有する粘着シートを作製した。40

【0111】

得られた粘着シートの大きさを計測したところ、幅が1200mm、長さが500mであった。計測直後に粘着シートをロール状に巻き、これを所定の大きさに切断して粘着テープを得た。50

【0112】

(比較例1)

中空ガラスバルーンとして、商品名「Q-C E L 5020」（ポッターズ・バロティーニ株式会社製）を、プレポリマーに対して5.5重量部添加した以外は、実施例1と同様の方法で粘着テープを作製した。得られた粘着シートの大きさは、実施例1と同一であった。

【0113】

実施例1、比較例1で得た粘着テープについて、以下の測定を行った。測定結果を表1および表2に示す。

【0114】

(ピンホール数の測定)

まず、実施例1および比較例1の粘着テープとも、長さ方向にテープを3等分した領域（上流領域・中流領域・下流領域）を定義した。つまり、巾が1200mmで長さが500mのロールを、巾が1200mmで長さが500/3mの3つの領域に分け、それぞれウェットラミロールコーラーから出てきた順に、上流領域、中流領域、および下流領域と定義した。これら上流領域、中流領域、および下流領域に関し、上述のピンホール数の測定方法により、大ピンホール、中ピンホール、および小ピンホールの数をそれぞれ測定した。

【0115】

上述のように、実施例1および比較例1の粘着テープの粘着層12の厚さは、0.8mmである。この場合、小ピンホールは直径が0.25mm以上で0.8mm未満のピンホール、中ピンホールは直径が0.8mm以上で1.5mm未満のピンホール、大ピンホールは直径が1.5mm以上のピンホールとしてそれぞれ規定される。

【0116】

表1は、上述のピンホールの数を、長さ100cm×幅1cmの粘着テープあたりのピンホールの個数として定量化した結果を示す。測定に使用した粘着テープは、全長が500m以上であった。このテープを塗工初期（上流領域）、塗工中期（中流領域）、および塗工後期（下流領域）の3期に等分した。各期から、長さ100cm×幅120cmの領域を5か所ランダムに選び、ピンホール数を計測して平均値を算出した。そのピンホール数に基づいて、長さ100cm×幅1cmの粘着テープあたりのピンホールの個数を換算した。各列は、左から順に、実施例1のS p h e r i c e l 25P45および比較例1のQ-C E L 5020を示す。また、各行は、上から順に、上流領域、中流領域、下流領域、およびこれら3つの領域全体における大ピンホール（直径1.5mm以上）、中ピンホール（直径0.8mm以上1.5mm未満）、および小ピンホール（直径0.25mm以上0.8mm未満）の個数を示す。

【0117】

10

20

30

【表1】

| 100cm×1cmの粘着テープ あたりのピンホールの個数 | | 実施例1 S p h e r i c e l 25P45 | 比較例1 Q-C E L 5020 |
|---------------------------------|--------|------------------------------------|-------------------------|
| 上流領域 | 大ピンホール | 0 | 0. 006 |
| | 中ピンホール | 0 | 0. 29 |
| | 小ピンホール | 0. 001 | 3. 98 |
| 中流領域 | 大ピンホール | 0 | 0. 002 |
| | 中ピンホール | 0 | 0. 248 |
| | 小ピンホール | 0. 003 | 1. 922 |
| 下流領域 | 大ピンホール | 0 | 0. 01 |
| | 中ピンホール | 0 | 0. 27 |
| | 小ピンホール | 0. 006 | 1. 73 |
| 合計 | 大ピンホール | 0 | 0. 018 |
| | 中ピンホール | 0 | 0. 808 |
| | 小ピンホール | 0. 010 | 7. 632 |
| 比 (上流／下流) | 大ピンホール | — | 0. 6 |
| | 中ピンホール | — | 1. 07 |
| | 小ピンホール | 0. 182 | 2. 30 |

【0118】

表1に示すように、実施例1のS p h e r i c e l 25P45では、長さ100cm×幅1cmの粘着テープあたりのピンホールの個数は、大ピンホール、中ピンホールとも0個であり、小ピンホールが0.010個であった。また、実施例1の粘着テープでは、上流領域、中流領域、および下流領域のピンホール数の比較から分かるように、塗工長さ方向においてピンホールの分布が均一であった。また、実施例1の粘着テープでは、塗工幅方向においても分布が均一であった。

【0119】

一方、表1に示すように、比較例1のQ-C E L 5020では、長さ100cm×幅1cmの粘着テープあたりのピンホールの個数は、大ピンホールが0.018個であり、中ピンホールが0.808個であり、小ピンホールが7.632個であった。また、比較例1の粘着テープでは、塗工長さ方向においてピンホールの分布が比較的不均一であった。塗工長さ方向においては、下流側（先に製造された側）の方が上流側（後に製造された側）よりも多くのピンホールが検出された。

【0120】

このように、実施例1では、比較例1に比べて、大ピンホール、中ピンホール、小ピンホールのそれぞれ、およびピンホール数の合計が、少なくとも1/100未満と、非常に低い値を示した。また、S p h e r i c e l 25P45を中空ガラスバルーンとして用いた実施例1の粘着テープでは、比較例1の粘着テープと比較して、ピンホールの塗工長さ方向の分布が均一であった。

【0121】

（中空ガラスバルーン中の金属元素の定量）

中空ガラスバルーン中の金属元素の濃度に関して、誘導結合プラズマ質量分析（ICP）

10

20

30

40

50

- M S) 法により、金属元素ごとに定量を行った。

【 0 1 2 2 】

表 2 は、中空ガラスバルーン中の金属元素の定量結果を示す。各列は左から順に、実施例 1 の S p h e r i c e l 2 5 P 4 5 、および比較例 1 の Q - C E L 5 0 2 0 の測定結果を示す。また、各行は試料中に検出された金属元素の量（単位： $\mu\text{g/g}$ = p p m）を示す。最も下の行には、N a / S i 比を示す。

【 0 1 2 3 】

【表 2 】

| 金属元素 (p p m) | 実施例 1 S p h e r i c e l 2 5 P 4 5 | 比較例 1 Q - C E L 5 0 2 0 |
|-----------------|---|-------------------------------|
| B | 1 3, 0 0 0 | 2 3, 0 0 0 |
| N a | 5 0, 0 0 0 | 2 4 0, 0 0 0 |
| S i | 3 2 0, 0 0 0 | 3 0 0, 0 0 0 |
| C a | 3 4, 0 0 0 | 4 3 |
| Z n | 8, 9 0 0 | — |
| その他 | 6, 3 1 6 | 1, 8 0 0 |
| N a / S i 比 | 0. 1 5 6 | 0. 8 0 0 |

【 0 1 2 4 】

表 2 に示すように、中空ガラスバルーン中の S i 元素の濃度は、実施例 1 の S p h e r i c e l 2 5 P 4 5 と比較例 1 の Q - C E L 5 0 2 0 で、約 1.07 倍の違いしかなかった。一方、中空ガラスバルーン中の N a 元素の濃度は、実施例 1 の S p h e r i c e l 2 5 P 4 5 よりも比較例 1 の Q - C E L 5 0 2 0 の方が 4.8 倍高かった。

【 0 1 2 5 】

その結果、表 2 に示すように、硼珪酸ガラスを主原料とする実施例 1 の S p h e r i c e l 2 5 P 4 5 では、N a / S i 比が 0.156 と非常に低い値を示した。一方、硼珪酸ナトリウムガラスを主原料とする比較例 1 の Q - C E L 5 0 2 0 では、中空ガラスバルーン中に含まれるナトリウムと珪素の質量比（N a / S i 比）が、0.800 と高い値を示した。

【 0 1 2 6 】

また、表 2 に示すように、C a の含有濃度は、実施例 1 の S p h e r i c e l 2 5 P 4 5 では 3 4 0 0 0 p p m と、高い値を示した。一方、比較例 1 の Q - C E L 5 0 2 0 では 4 3 p p m と、これらの約 1 / 1 0 0 0 程度低い値を示した。

【 0 1 2 7 】

また、表 2 に示すように、Z n の含有濃度は、実施例 1 の S p h e r i c e l 2 5 P 4 5 では、8 9 0 0 p p m と高い値を示した。一方、比較例 1 の Q - C E L 5 0 2 0 では、Z n が検出されなかった。

【 符号の説明 】

【 0 1 2 8 】

1 0 粘着テープ、1 2 粘着層、1 4 基材、1 6 粘着性組成物、1 8 中空無機微粒子、2 0 気泡

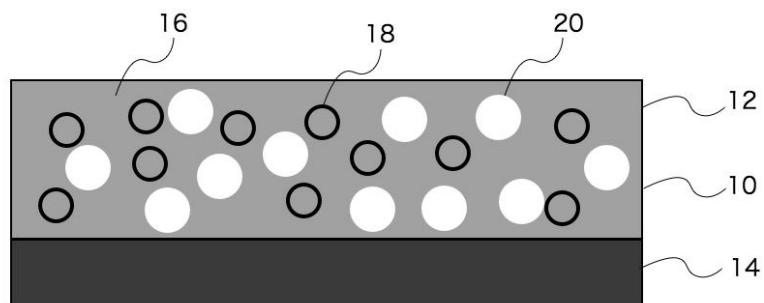
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小阪 徳寿

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(72)発明者 廣瀬 徹哉

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

F ターム(参考) 4J004 AA10 AB01 BA07 CA00 CC02 DB01 DB02 FA08 GA01

4J040 DF021 HA346 JB09 KA05 PA23