

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5068089号
(P5068089)

(45) 発行日 平成24年11月7日 (2012. 11. 7)

(24) 登録日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)

(51) Int. Cl.

F I

C 0 9 J 7/02 (2006. 01)
 C 0 9 J 5/08 (2006. 01)
 C 0 9 J 201/00 (2006. 01)
 C 0 9 J 133/00 (2006. 01)
 B 3 2 B 27/32 (2006. 01)

C 0 9 J 7/02 Z
 C 0 9 J 5/08
 C 0 9 J 201/00
 C 0 9 J 133/00
 B 3 2 B 27/32 E

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2007-53034 (P2007-53034)
 (22) 出願日 平成19年3月2日 (2007. 3. 2)
 (65) 公開番号 特開2008-214474 (P2008-214474A)
 (43) 公開日 平成20年9月18日 (2008. 9. 18)
 審査請求日 平成21年11月16日 (2009. 11. 16)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
 (74) 代理人 100101362
 弁理士 後藤 幸久
 (72) 発明者 野中 亜紀子
 大阪府茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 日東
 電工株式会社内
 (72) 発明者 井口 伸児
 大阪府茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 日東
 電工株式会社内
 (72) 発明者 和田 博
 大阪府茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 日東
 電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離ライナー付き粘着シートおよび剥離ライナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気泡含有粘着剤層の少なくとも片面上に、以下の条件を満たす剥離ライナーが設けられた構造を有することを特徴とする剥離ライナー付き粘着シート。

(1) 中間層の両側に表層を有する少なくとも 3 層構造である。

(2) 中間層がポリオレフィン系樹脂から構成されている。

(3) 表層が低密度ポリエチレン及びポリオレフィン系エラストマーから構成されている。

(4) 表層の層厚みがそれぞれ 1 5 μ m 以下であり、両側の表層の層厚みの合計に対する中間層の層厚みの比 (中間層 / 表層) が 4 ~ 1 9 である。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン系エラストマーが、密度が 9 0 0 (k g / m³) 未満のエチレン - オレフィン共重合体である請求項 1 に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項 3】

前記ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンまたは高密度ポリエチレンである請求項 1 または 2 に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項 4】

前記気泡含有粘着剤層が、アクリル系粘着剤を主成分として形成された請求項 1 ~ 3 のいずれかの項に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項 5】

前記剥離ライナーの厚みが 5 0 ~ 2 0 0 μ m である請求項 1 ~ 4 のいずれかの項に記載

の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項 6】

前記表層が第 1 の表層および第 2 の表層を含み、前記第 1 の表層が前記気泡含有粘着剤と接しており、前記第 2 の表層が前記第 1 の表層とは反対側であり、前記気泡含有粘着剤層の厚みが $200 \sim 1200 \mu\text{m}$ であって、前記第 1 の表層の算術平均粗さ (Ra) が $0.4 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、前記第 2 の表層の算術平均粗さ (Ra) が $0.4 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であり、前記第 1 の表層の算術平均粗さ (Ra) よりも前記第 2 の表層の算術平均粗さ (Ra) が大きい、請求項 1 ～ 5 のいずれかの項に記載の剥離ライナー付き粘着シート。

【請求項 7】

中間層の両側に表層を有する少なくとも 3 層構造の剥離ライナーであって、中間層がポリオレフィン系樹脂からなり、表層が低密度ポリエチレン及び密度が $900 (\text{kg}/\text{m}^3)$ 未満のエチレン - オレフィン共重合体からなり、表層の層厚みがそれぞれ $15 \mu\text{m}$ 以下であり、両側の表層の層厚みの合計に対する中間層の層厚みの比 (中間層 / 表層) が $4 \sim 19$ であることを特徴とする剥離ライナー。

【請求項 8】

表層 / 中間層 / 表層の 3 層構造のみからなり、表層が中間層の表面に直接設けられている、請求項 7 に記載の剥離ライナー。

【請求項 9】

両側の表層厚みの合計に対する中間層の層厚みの比 (中間層 / 表層) が $6 \sim 10$ である、請求項 7 に記載の剥離ライナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、剥離ライナー付き粘着シートに関する。詳しくは、打ち抜き加工性および剥離性に優れた剥離ライナー付き粘着シートに関する。また、該粘着シートに用いられる剥離ライナーに関する。

【背景技術】

【0002】

粘着シート (感圧性接着シート) は、一般的に、粘着剤層 (感圧性接着剤層) の表面上に、剥離機能を有するシート材 (以下、剥離ライナーという) が設けられており、剥離ライナーと粘着剤層との間で剥離させることができる。

【0003】

上記のような剥離ライナーを設けた粘着シートは、例えば、自動車用エンブレム貼着用に用いられている。この場合、粘着シート (両面粘着シート) は、エンブレムの形状に打ち抜き加工された後、一方の粘着面をエンブレムの背面に貼着し、もう一方の粘着面には剥離ライナーが設けられた状態で保存され、剥離ライナーを剥離して使用することが一般的である。かかる用途においては、粘着シート (剥離ライナーを含む) には、保存時に剥離ライナーの「浮き、剥がれ」などが生じない保存安定性が要求されるとともに、良好な打ち抜き加工性、使用時の剥離性が求められる。

【0004】

従来、粘着シートに用いられる剥離ライナーとしては、シリコーン系剥離剤等を塗布・硬化させて形成される剥離ライナーが知られており、近年においては、塗布を必要としない剥離ライナーとして、ポリエチレンやポリプロピレンからなる剥離ライナーが知られている (例えば、特許文献 1 ～ 3 参照)。

【0005】

しかしながら、近年、自動車用エンブレムは、デザイン性が高まってきたことにより、形状が複雑化してきており、これに伴い、これらの慣用の剥離ライナーを用いた粘着シートを用いた場合には、打ち抜き不良などの加工性の問題や、ライナーの剥離時にエンブレムの端部で剥離不良が生じたり、剥離応力が高い場合にはエンブレムの部品が変形するなどの取り扱い性の問題が生じてきている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

上記分野に限らず、他の分野においても、さらに打ち抜き加工性が良好で、剥離性にも優れた剥離ライナーと粘着シートが求められているのが現状である。

【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開 2 0 0 0 - 2 3 9 6 2 4 号公報

【特許文献2】特開 2 0 0 3 - 1 2 7 2 9 9 号公報

【特許文献3】特開 2 0 0 5 - 3 5 0 6 5 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

10

本発明の目的は、上記問題点を解決し、保存時にも剥離ライナーの浮きや剥がれなどがなく保存安定性に優れ、なおかつ打ち抜き加工性、使用時の剥離性にも優れた、剥離ライナーを設けた粘着シートを提供することにある。また、該粘着シートに使用できる剥離ライナーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、気泡含有粘着剤層を有する粘着シート上に、特定の樹脂組成、積層構成、積層厚み比からなる剥離ライナーを設けることによって、保存安定性、打ち抜き加工性および剥離性のすべてを満足しうる剥離ライナー付き粘着シートが得られることを見出し、本発明を完成した。

20

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、気泡含有粘着剤層の少なくとも片面上に、以下の条件を満たす剥離ライナーが設けられた構造を有することを特徴とする剥離ライナー付き粘着シートを提供する。

(1) 中間層の両側に表層を有する少なくとも3層構造である。

(2) 中間層がポリオレフィン系樹脂から構成されている。

(3) 表層が低密度ポリエチレン及びオレフィン系エラストマーから構成されている。

(4) 表層の層厚みがそれぞれ $15 \mu\text{m}$ 以下であり、両側の表層の層厚みの合計に対する中間層の層厚みの比 (中間層 / 表層) が $4 \sim 19$ である。

【 0 0 1 1 】

30

さらに、本発明は、前記オレフィン系エラストマーが、密度が $900 (\text{kg} / \text{m}^3)$ 未満のエチレン - オレフィン共重合体である前記の剥離ライナー付き粘着シートを提供する。

【 0 0 1 2 】

さらに、本発明は、前記ポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンまたは高密度ポリエチレンである前記の剥離ライナー付き粘着シートを提供する。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明は、前記気泡含有粘着剤層が、アクリル系粘着剤を主成分として形成された前記の剥離ライナー付き粘着シートを提供する。

【 0 0 1 4 】

40

さらに、本発明は、前記剥離ライナーの厚みが $50 \sim 200 \mu\text{m}$ である前記の剥離ライナー付き粘着シートを提供する。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明は、前記気泡含有粘着剤層の厚みが $200 \sim 1200 \mu\text{m}$ であって、前記剥離ライナーの気泡含有粘着剤層と接する側の算術平均粗さ (R_a) が $0.4 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、反対側の算術平均粗さ (R_a) が $0.4 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であり、前記剥離ライナーの気泡含有粘着剤層と接する側の算術平均粗さ (R_a) より反対側の算術平均粗さ (R_a) が大きい前記の剥離ライナー付き粘着シートを提供する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、中間層の両側に表層を有する少なくとも3層構造の剥離ライナーであ

50

って、中間層がポリオレフィン系樹脂からなり、表層が低密度ポリエチレン及び密度が $900(\text{kg}/\text{m}^3)$ 未満のエチレン-オレフィン共重合体からなり、表層の層厚みがそれぞれ $15\mu\text{m}$ 以下であり、両側の表層の層厚みの合計に対する中間層の層厚みの比(中間層/表層)が $4\sim 19$ であることを特徴とする剥離ライナーを提供する。好ましくは、前記剥離ライナーは、表層/中間層/表層の3層構造のみからなり、表層が中間層の表面に直接設けられてもよい。さらに好ましくは、前記剥離ライナーにおいて、両側の表層厚みの合計に対する中間層の層厚みの比(中間層/表層)が $6\sim 10$ であってもよい。

【発明の効果】

【0017】

本発明の剥離ライナー付き粘着シートは、剥離ライナーの中間層として、ある程度の柔軟性を有するポリオレフィン系樹脂を用いているため、被着体に貼着して保存する間に被着体に変形しても、剥離ライナーの浮きや剥がれがなく、保存安定性に優れる。また、剥離ライナーの表層に低密度ポリエチレンとオレフィン系エラストマーの混合樹脂を用いることにより、優れた剥離性を発揮することが可能であり、作業性にも優れる。さらに、剥離ライナーの表層厚み、表層と中間層の厚み比を特定の範囲とすることにより、上記の軟らかい表層を用いているにもかかわらず、打ち抜き加工時の変形が生じにくく、加工性も良好である。このため、例えば、自動車用のエンブレム貼付用の両面粘着シートなどとして産業上有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。なお、本発明において、「剥離ライナー」、「粘着シート」は、それぞれテープ状であってもよく、即ち、「剥離テープ材」、「粘着テープ」を含むものとする。

【0019】

本発明の剥離ライナー付き粘着シートは、気泡含有粘着剤層を有する粘着シート(粘着体部分)と剥離ライナーを必須の構成要素として含み、気泡含有粘着剤層の少なくとも片面上に剥離ライナーが、他の層を介さずに設けられた「気泡含有粘着剤層/剥離ライナー」の構造を有している。本発明においては、単に「粘着シート」という場合には、主として、剥離ライナーを含まない粘着体部分をさすものとする。

【0020】

[剥離ライナー]

本発明の剥離ライナーは、中間層の両側に表層を有する、少なくとも3層の層構成を有している。上記表層は中間層の表面に直接設けられていてもよいし、接着層などの他の層を介して積層されていてもよい。

【0021】

(表層)

本発明の剥離ライナーにおける表層は、気泡含有粘着剤層と接する側の表層、それと反対(背面)側の表層のいずれもが、低密度ポリエチレン及びオレフィン系エラストマーを必須の成分として構成されている。低密度ポリエチレン及びオレフィン系エラストマーの合計量は、表層全体に対して、 60 重量%以上が好ましく、より好ましくは 90 重量%以上である。かかるポリマー構成とすることによって剥離性が向上する。

【0022】

本発明における「低密度ポリエチレン(LDPE)」とは、JIS K 6922-2に基づく密度が $900(\text{kg}/\text{m}^3)$ 以上 $930(\text{kg}/\text{m}^3)$ 未満であるポリエチレンをいう。本発明における「低密度ポリエチレン」には、エチレンモノマーを高圧法により重合して得られる、長鎖分岐を有する、いわゆる「低密度ポリエチレン」や「超低密度ポリエチレン」、及び、エチレンと炭素数が $3\sim 8$ の-オレフィンモノマーとを低圧法により重合して得られる「直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)」（短鎖分岐の長さは炭素数 $1\sim 6$ が好ましい）が含まれる。本発明の剥離ライナーの表層に用いられる低密度ポリエチレンとしては、上記の中でも、-オレフィンの共重合により、剥離性などの物性

の制御が容易である観点から、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）が特に好ましい。なお、上記LLDPEにおいて、エチレンと共に用いられるモノマー成分としては、1-ヘキセン、1-オクテンが好適である。

【0023】

また、上記オレフィン系エラストマーとは、 α -オレフィンまたは β -オレフィンを含む共重合体でありエラストマー性を示す化合物であれば特に限定されず、例えば、エチレン- α -オレフィン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリブテン、ポリイソブチレン、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。

【0024】

上記オレフィン系エラストマーの中でも、剥離性、相溶性の観点から、特に好ましくは、エチレン- α -オレフィン共重合体エラストマーである。なお、本発明においては、JIS K 6922-2に基づく密度が900 (kg/m³)未満（例えば、860 (kg/m³)以上900 (kg/m³)未満）であるエチレン- α -オレフィン共重合体は、オレフィン系エラストマーに含まれるものとする。エチレン- α -オレフィン共重合体エラストマーの α -オレフィン成分としては、特に限定されないが、プロピレン、ブテンなどの炭素数3~10程度の α -オレフィンが好ましく、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、およびオクテン-1からなる群から選択された少なくとも1種の α -オレフィン（モノマー）を用いることができる。

【0025】

上記低密度ポリエチレン、オレフィン系エラストマーとしては、市販品を用いることも可能であり、例えば、低密度ポリエチレンとしては、（株）プライムポリマー製「モアテック0628D、0218CN」（LLDPE）などが挙げられる。オレフィン系エラストマーとしては、三井化学（株）製「タフマーP」（エチレン-プロピレン共重合体）などが挙げられる。成膜性の観点から、中でも、「タフマーP P0180、P0280」が好適に用いられる。

【0026】

上記低密度ポリエチレン、オレフィン系エラストマーは、それぞれ、1種のみを用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0027】

本発明の剥離ライナーの表層において、低密度ポリエチレン100重量部に対して、オレフィン系エラストマーの含有量は10~200重量部が好ましく、より好ましくは25~100重量部、さらに好ましくは50~75重量部である。オレフィン系エラストマーを添加することにより剥離力が向上する。一方、添加量が増えるに従って表層が柔軟となるため、加工性が低下したり、ブロッキングが生じやすくなる場合がある。オレフィン系エラストマーの含有量が10重量部未満では剥離性が不十分となる場合があり、200重量部を超えると加工性、耐ブロッキング性が低下する場合がある。

【0028】

本発明の剥離ライナーの表層には、上記低密度ポリエチレン、オレフィン系エラストマーの他にも、着色剤（顔料、染料）、充填剤、滑剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、安定剤などの各種添加剤が、本発明の効果を損なわない範囲内で配合されていてもよい。

【0029】

本発明の剥離ライナーにおいて、両側の表層は、上記を満たす限り、異なるポリマー、異なる配合組成で構成されていてもよいが、剥離ライナーのカールを防止する観点からは、同一ポリマー、同一組成であることが好ましい。

【0030】

（中間層）

本発明の剥離ライナーにおける中間層はポリオレフィン系樹脂を必須の成分として構成されている。ポリオレフィン系樹脂の含有量は、中間層全体に対して、50重量%以上が

10

20

30

40

50

好ましく、より好ましくは80重量%以上である。ポリオレフィン系樹脂はポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂に対して比較的柔軟であるため、該樹脂を剥離ライナーの中間層に用いることによって、剥離ライナーの被着体の変形に対する追従性が向上し、保存時の剥離ライナーの浮き、剥がれが抑制される。中間層にポリエステル系樹脂を用いた剥離ライナーでは、例えば、樹脂製の自動車用エンブレムに貼着した状態で保存される場合などに、エンブレムのわずかな変形に追従できず、剥離ライナーの浮きや剥がれが生じて生産性が低下する場合がある。

【0031】

上記ポリオレフィン系樹脂としては、剥離ライナーの強度を保ち、加工性を向上させる観点から、ポリプロピレン（PP）、高密度ポリエチレン（HDPE）が好ましい。即ち、本発明の剥離ライナーにおける中間層は、ポリプロピレン（PP）及び/又は高密度ポリエチレン（HDPE）を、中間層全体に対して、50重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは80重量%以上である。中でも、例えば、加工時などに対向面側の視認性が要求される用途においては、透明又は半透明の樹脂であることが好ましく、ランダムポリプロピレンであることが好ましい。なお、本発明における「高密度ポリエチレン」とは、JIS K 6922-2に基づく密度が930（kg/m³）以上（好ましくは942～960（kg/m³））であるポリエチレンをいう。

【0032】

上記オレフィン系樹脂としては、市販品を用いることも可能であり、例えば、住友化学（株）製「ノーブレン WF836DG3、FS3611」、日本ポリプロ（株）製「ノバテックPP EG6D」（以上PP）、（株）プライムポリマー製「ハイゼックス 3300F」、東ソー（株）製「ニポロンハード4050」（以上HDPE）などが挙げられる。

【0033】

本発明の剥離ライナーの中間層には、着色による品番などの識別性および取り扱い性向上の観点から、顔料などの着色剤が添加されていてもよい。顔料としては、所望の色の種類などに応じて、公知慣用の有機、無機顔料を用いることが可能である。例えば、カーボンブラック、酸化鉄、酸化チタン、チタンイエロー、コバルトブルー、カドミウムレッド、アゾレーキ系（赤、黄）、フタロシアニン系、キナクリドン系顔料などが挙げられる。

【0034】

本発明の剥離ライナーの中間層には、作業性向上、剥離層の破壊防止の観点から、帯電防止剤が添加されていてもよい。帯電防止剤としては、公知慣用の非イオン系帯電防止剤、アニオン系帯電防止剤、カチオン系帯電防止剤を使用することができる。

【0035】

本発明の剥離ライナーの中間層には、上記樹脂成分、着色剤、帯電防止剤の他にも、充填剤、滑剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、安定剤などの各種添加剤が、本発明の効果を損なわない範囲内で配合されていてもよい。

【0036】

（剥離ライナー）

本発明の剥離ライナーにおいて、表層の層厚みは、それぞれ15μm以下であり、好ましくは10μm以下である。本発明の表層は、オレフィン系エラストマーを含んでいるため、柔軟な層である。このため、表層厚みが厚くなるに従い、剥離ライナー全体の強度、剛性が低下すると共に、切断時に表層が伸びて「切れ」が悪くなる傾向にある、即ち、表層の層厚みが15μmを超えると、打ち抜き加工性が低下して、加工時に「ヒゲ」や「切り残し」などの加工不良が生じやすくなる。層厚みの下限は特に限定されないが、表層が共押出により設けられている場合には、共押出による均一積層の観点から、5μm以上好ましい。表層がコーティングにより設けられている場合には、0.1～5μm程度が好ましい。

【0037】

なお、両側の表層の厚みの比（厚みが大きい方の表層厚み/厚みが薄い方の表層厚み）

10

20

30

40

50

は、3以下が好ましく、より好ましくは2以下である。両側の表層厚みの比が3より大きい場合には、剥離ライナーにカールが生じる場合がある。

【0038】

本発明の剥離ライナーにおいて、中間層の層厚みは、40～190 μm が好ましく、より好ましくは90～170 μm である。中間層は、剥離ライナーの強度を担う役割を有する。中間層の層厚みが、40 μm 未満の場合には、剥離ライナーの強度や剛性が低くなり、打ち抜き加工性や取り扱い性が低下する場合がある。また、200 μm を超えると、剛性が強くなり、曲面を持ったエンブレムなどに追従しにくく、浮きや剥がれが生じる場合がある。

【0039】

本発明の剥離ライナーの厚み（総厚み）は、50～200 μm が好ましく、より好ましくは100～180 μm である。

【0040】

本発明の剥離ライナーにおける、両側の表層の層厚みの合計に対する中間層の層厚みの比（中間層／表層）は4～19であり、好ましくは6～10である。上記範囲を下回る（中間層が薄い）場合には、剥離ライナーの強度、剛性が低くなり、打ち抜き加工性、取り扱い性が低下する。また、上記範囲を上回る（表層が薄い）場合には、特に共押出による均一積層が困難となる。

【0041】

本発明の剥離ライナーのヤング率は、打ち抜き加工性の観点から、150～700MPaが好ましく、より好ましくは200～500MPaである。

【0042】

本発明の剥離ライナーは、熔融製膜法（Tダイ法、インフレーション法）、溶液製膜法などの公知慣用のシート形成手法によって製造することができる。本発明の剥離ライナーの積層方法としても、特に限定されず、共押出法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法など公知慣用の方法を用いることができる。中でも、生産性の観点から、共押出法が好ましい。

【0043】

本発明の剥離ライナーの両表面には、マット加工が施されていることが好ましい。表面にマット加工を施すことにより、粘着面に対する端末剥離性やブロッキング防止性が向上するため好ましい。上記マット加工の方法としては、例えば、パフやサンドペーパーで支持基材表面を研磨する方法、ガラスビーズ、カーボランダム、金属粒子などの粉粒を圧搾空気と共に基材表面に強力に吹き付けて、表面に細かい傷をつけるサンドブラスト処理、エンボスロールによるエンボス加工、薬品処理によるケミカルマットなどの方法が挙げられる。

【0044】

本発明の剥離ライナーにおける、気泡含有粘着剤層と接する側の表面の算術平均粗さ（ R_a ）は、後述する気泡含有粘着剤層の厚みとも関係するが、0.4～5.0 μm 程度が好ましい。特に気泡含有粘着剤層の厚みが200～1200 μm である場合には、 R_a は0.4～2.0 μm が好ましく、より好ましくは0.45～1.2 μm である。

【0045】

上記、剥離ライナーにおける、気泡含有粘着剤層と接する側の表面の算術平均粗さ（ R_a ）は、剥離ライナーの端末剥離性に影響を及ぼす。なお、本発明において「端末剥離性」とは、両面粘着シートの一方向の粘着面上に剥離ライナーが設けられており、もう片方の粘着面側が被着体（例えば、自動車エンブレムなどの樹脂成型品）に貼着されている状態で、剥離ライナーを粘着シートから剥離する際の、端末部分における剥離性をいう。上記端末部分とは、剥離ライナーを剥がしはじめる「きっかけ」の部分のことをいう。また、製品と剥離ライナーが接している部分の幅が急激に広がる部分や被着体が曲がっていることにより剥離方向が急激に変化する部分も含む。該端末剥離性が悪いと、被着体から剥離ライナーを剥離する際に、例えば、いわゆる「きっかけ」部分で剥離しにくく、作業性が

10

20

30

40

50

著しく低下する。また、途中で幅が急激に狭くなる部分を有する部品等の複雑な形状の被着体から剥離ライナーを剥離する際には、剥離中に急に剥離応力が高くなり、被着体に負荷がかかることにより、被着体が破損する場合がある。

【0046】

上記端末剥離性は、粘着剤層と剥離ライナーの剥離界面部分（まさに剥離が進行している境界部分）での、粘着剤層と剥離ライナー表面の接触状態によって大きく影響を受ける。上記の表面粗さが大きい場合、即ち剥離ライナーの表面が粗い場合には、剥離界面の狭い領域に応力が集中し易く、端末剥離性が向上する。

【0047】

一方、剥離ライナー表面が粗すぎる場合には、気泡含有粘着剤層が軟らかいため、粘着剤層と剥離ライナーが接している間（保存期間など）に、粘着剤層が剥離ライナー表面の凹凸の間に浸透して、経時で接触面積が増大、剥離力が変化するため、剥離性の安定性が低下する場合がある。上記浸透性は粘着剤層の厚みが厚い程顕著となる。

【0048】

本発明の剥離ライナーにおける、気泡含有粘着剤層と接する側と反対側の表面（背面）の算術平均粗さ（ R_a ）は、後述する気泡含有粘着剤層の厚みとも関係するが、 $0.4 \sim 5.0 \mu m$ 程度が好ましい。特に気泡含有粘着剤層の厚みが $200 \sim 1200 \mu m$ である場合には、 R_a は $1.0 \sim 5.0 \mu m$ が好ましく、より好ましくは $1.3 \sim 2.0 \mu m$ である。また、上記背面の算術平均粗さ（ R_a ）は、気泡含有粘着剤層と接する側の算術平均粗さ（ R_a ）よりも大きい方が好ましい。

【0049】

背面側の表面粗さが上記範囲よりも小さい場合には、巻き戻し性が低下する場合があり、上記範囲より大きい場合には、気泡含有粘着剤層と接する側の表面粗さの場合同様、剥離力の経時安定性が低下する場合がある。

【0050】

[粘着シート（粘着体部分）]

本発明の剥離ライナー付き粘着シートにおける粘着シートは、気泡含有粘着剤層を少なくとも有する層構成からなる。該粘着シートは用途に応じて、片側の表面のみが粘着面である粘着シートであってもよいし、両側の表面が粘着面である両面粘着シートであってもよい。また、該粘着シートは、基材の片側又は両側に粘着剤層を有する基材有りの粘着シートであってもよいし、粘着剤層（気泡含有粘着剤層）のみからなる基材レスタイプの粘着シートであってもよい。中でも、自動車用エンブレム貼着用途などにおいては、形状追従性や接着信頼性の観点から、気泡含有粘着剤層のみからなる基材レスタイプの両面粘着シートであることが好ましい。

【0051】

（気泡含有粘着剤層）

上記粘着シートにおける気泡含有粘着剤層は、粘着剤（感圧接着剤）及び気泡構造を必須の成分として構成される。上記「気泡構造」としては、ガス成分を有する構造であればよく、ガス成分のみからなり外殻を有しない構造である「気泡」であってもよいし、ガラスのマイクロバブルのようなガス成分が外殻中に封入された構造である「中空微小球状体」であってもよい。なお、以下、上記気泡含有粘着剤層を形成する組成物（例えば、硬化反応前の組成物のこと）を、単に「粘着剤組成物」と称する。

【0052】

上記気泡含有粘着剤層を構成する粘着剤としては、例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコン系粘着剤、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、スチレン-ジエンブロック共重合体系粘着剤、エポキシ系粘着剤などを1種又は2種以上組み合わせて使用できる。また、粘着剤として光硬化型粘着剤（紫外線硬化型粘着剤など）を用いることもできる。

【0053】

本発明では、粘着剤としてはアクリル系粘着剤が特に好ましい。アクリル系粘着剤は、

通常、ベースポリマーとして、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の(メタ)アクリル酸エステルをモノマー主成分とするアクリル系ポリマーを含有している。

【0054】

(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)アクリル酸テトラデシルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステル[好ましくは(メタ)アクリル酸C₂₋₁₄アルキルエステル、さらに好ましくは(メタ)アクリル酸C₂₋₁₀アルキルエステル]などが挙げられる。(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。

10

【0055】

これらの(メタ)アクリル酸エステルは単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。アクリル系ポリマー中の(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、アクリル系粘着剤を調製するためのモノマー成分全量に対して、例えば60重量%以上、好ましくは80重量%以上である。

20

【0056】

前記アクリル系ポリマーでは、モノマー成分として、極性基含有モノマーや多官能性モノマーなどの各種の共重合性モノマーが用いられていてもよい。モノマー成分として共重合性モノマーを用いることにより、接着力を向上させたり、粘着剤の凝集力を高めたりすることができる。共重合性モノマーは単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

30

【0057】

前記極性基含有モノマーとしては、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モノマー又はその無水物(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モノマー；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モノマー；(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モノマー；(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モノマー；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モノマー；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-ビニルピペリドン、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素環含有ビニル系モノマーなどが挙げられる。極性基含有モノマーとしては、アクリル酸等のカルボキシル基含有モノマー又はその無水物が好適である。

40

【0058】

極性基含有モノマーの使用量としては、アクリル系粘着剤(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

50

り、好ましくは3～20重量%である。極性基含有モノマーの使用量が30重量%を超えると、アクリル系粘着剤の凝集力が高くなりすぎ、粘着剤の感圧接着性が低下するおそれがある。なお、極性基含有モノマーの使用量が少なすぎると、アクリル系粘着剤の凝集力が低下し、高い耐せん断力が得られないおそれがある。

【0059】

前記多官能性モノマーとしては、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。

【0060】

多官能性モノマーの使用量としては、アクリル系粘着剤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。多官能性モノマーの使用量が2重量%を超えると、アクリル系粘着剤の凝集力が高くなりすぎ、粘着性が低下するおそれがある。なお、多官能性モノマーの使用量が少なすぎると、アクリル系粘着剤の凝集力が低下する場合がある。

【0061】

また、極性基含有モノマーや多官能性モノマー以外の共重合性モノマーとしては、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、イソプレン、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モノマー；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、イソプロピルマレイミドなどのイミド基含有モノマー；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モノマー；フッ素原子含有(メタ)アクリレート；ケイ素原子含有(メタ)アクリレートなどを使用することもできる。

【0062】

気泡含有粘着剤層における上記粘着剤(例えば、アクリル系ポリマー)の含有量は、粘着剤層全体に対して、50重量%以上が好ましい。

【0063】

上記気泡含有粘着剤層に用いられる気泡は、基本的には独立気泡タイプの気泡であることが望ましいが、独立気泡タイプの気泡と連続気泡タイプの気泡とが混在していてもよい。

【0064】

前記気泡としては、通常、球状(特に真球状)の形状を有しているが、いびつな形状の球状を有していてもよい。気泡の平均気泡径としては、特に制限されず、例えば、1～1000 μm (好ましくは10～500 μm 、さらに好ましくは30～300 μm)の範囲から選択することができる。

【0065】

気泡中に含まれる気体成分(「気泡形成ガス」と称する場合がある)としては、特に制限されず、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を用いることができる。気泡形成ガスとしては、気泡形成ガスが含まれた状態で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を用いる。気泡形成ガスとしては、反応を阻害しないこと、及びコストが安いことなどから、窒素が好適である。

【 0 0 6 6 】

気泡含有粘着剤層中における気泡量は、特に制限されず、使用用途などに応じて適宜選択することができ、例えば、気泡含有粘着剤層の全体積に対して10容積%（体積%）以上（好ましくは11容積%以上、さらに好ましくは12容積%以上）とすることができる。気泡含有粘着剤層中の気泡量の上限としては、特に制限されず、例えば、50容積%（好ましくは40容積%、さらに好ましくは30容積%）とすることができる。

【 0 0 6 7 】

気泡含有粘着剤層において、気泡が形成される形態は特に制限されない。気泡含有粘着剤層としては、予め気泡形成ガスを混合した粘着剤組成物を用いて形成された気泡含有粘着剤層、発泡剤を含有する粘着剤組成物を用いて形成された気泡含有粘着剤層等の何れであってよい。気泡含有粘着剤組成物中の気泡量は、気泡含有粘着剤層中の気泡量に対応した範囲から適宜選択することができる。

10

【 0 0 6 8 】

気泡含有粘着剤層には、気泡を混合する際の助剤として界面活性剤が含まれていてもよい。界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、イオン系界面活性剤などを使用できる。これらのなかでも、気泡混合性が優れ且つ気泡の合一を抑制できる点から、フッ素系界面活性剤が特に好ましい。

【 0 0 6 9 】

フッ素系界面活性剤としては、重量平均分子量が20000以上のフッ素系ポリマーを含有するフッ素系界面活性剤が好ましい。該フッ素系ポリマーの重量平均分子量としては、好ましくは20000～100000（さらに好ましくは22000～80000、特に好ましくは24000～60000）の範囲である。フッ素系ポリマーの重量平均分子量が20000未満であると、気泡の混合性や、混合された気泡の安定性が低下し、混合可能な気泡の量が低下し、また、たとえ混合されても、気泡混合後、気泡含有粘着剤層を形成するまでの間に、気泡の合一が進み易く、その結果、気泡含有粘着剤層中の気泡量が減少したり、気泡含有粘着剤層を貫通するような気泡（孔）が形成されやすくなる。前記フッ素系ポリマーは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

20

【 0 0 7 0 】

このようなフッ素系ポリマーは、モノマー成分としてフッ素原子含有基を有するモノマー（「フッ素系モノマー」と称する場合がある）を少なくとも含有している。フッ素系モノマーは単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

30

【 0 0 7 1 】

具体的には、フッ素系界面活性剤としては、商品名「エフトップEF-352」（株式会社ジェムコ製）、商品名「エフトップEF-801」（株式会社ジェムコ製）、商品名「ユニダインTG-656」（ダイキン工業株式会社製）などを用いることができる。

【 0 0 7 2 】

フッ素系界面活性剤の使用量（固形分）としては、特に制限されないが、例えば、粘着剤組成物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0.01重量部未満であると、気泡の混合性が低下して十分な量の気泡を気泡含有粘着剤組成物中に混合することが困難になりやすく、一方、2重量部を超えると、接着性能が低下しやすい。

40

【 0 0 7 3 】

気泡含有粘着剤層が、発泡剤を含有する粘着剤組成物を用いて形成される場合、該発泡剤としては、特に制限されず、公知の発泡剤から適宜選択することができる。発泡剤としては、例えば、熱膨張性微小球などを用いることができる。

【 0 0 7 4 】

気泡含有粘着剤層に用いられる中空微小球状体としては、中空の無機系微小球状体や中

50

空の有機系微小球状体が挙げられる。具体的には、中空の無機系微小球状体としては、例えば、中空ガラスバルーン等のガラス製の中空バルーン；中空アルミナバルーン等の金属化合物製の中空バルーン；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。また、中空の有機系微小球状体としては、例えば、中空のアクリルバルーン、中空の塩化ビニリデンバルーン等の樹脂製の中空バルーンなどが挙げられる。また、中空微小球状体の表面には、各種表面処理（例えば、シリコ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。

【0075】

中空微小球状体の粒径（平均粒子径）としては、特に制限されないが、例えば、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ （好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ）の範囲から選択できる。

10

【0076】

中空微小球状体の比重としては、特に制限されないが、例えば、 $0.1 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ （好ましくは $0.12 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ ）の範囲から選択することができる。中空微小球状体の比重が 0.1 g/cm^3 よりも小さいと、中空微小球状体を気泡含有粘着剤層を構成する粘着剤に配合して混合する際に、中空微小球状体の浮き上がりが大きくなるため、中空微小球状体を均一に分散させることができ難くなり、一方、 0.8 g/cm^3 よりも大きいと高価になり、製造コストが高くなる。

【0077】

中空微小球状体の使用量としては、特に制限されず、例えば、気泡含有粘着剤層の全体積に対して $10 \sim 50$ 容積％（体積％）、好ましくは $15 \sim 40$ 容積％となるような範囲から選択できる。中空微小球状体の使用量が、気泡含有粘着剤層の全体積に対して 10 容積％未満となるような使用量であると、中空微小球状体を添加した効果が低下しやすく、一方、 50 容積％を超えるような使用量であると、気泡含有粘着剤層の接着力が低下しやすい。

20

【0078】

上記気泡含有粘着剤層の調製に際して、熱や活性エネルギー線による硬化反応を利用する場合には、粘着剤組成物には、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ることが好ましい。気泡が混合された状態で粘着剤組成物を熱やエネルギー線で硬化させることにより、気泡が安定して含有された構造を有する気泡含有粘着剤層を容易に形成することができる。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。重合開始剤は単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0079】

上記光重合開始剤としては、特に制限されず、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、 α -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。

【0080】

光重合開始剤の使用量としては、特に制限されないが、例えば、粘着剤を調製するための全モノマー成分 100 重量部に対して $0.01 \sim 5$ 重量部（好ましくは $0.05 \sim 3$ 重量部）の範囲から選択することができる。

40

【0081】

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剤組成物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、 γ 線、 X 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、照射時間、照射方法などは特に制限されず、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。

【0082】

50

上記熱重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、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、特に制限されず、熱重合開始剤として利用可能な範囲であればよい。

【0083】

気泡含有粘着剤層（又は粘着剤組成物）には、粘着シートの用途に応じて、適宜な添加剤が含まれていてもよい。このような添加剤としては、例えば、架橋剤（例えば、ポリイソシアネート系架橋剤、シリコン系架橋剤、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、油性フェノール樹脂などからなる常温で固体、半固体あるいは液状のもの）、可塑剤、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、着色剤（顔料や染料など）などが挙げられる。

10

【0084】

例えば、光重合開始剤を用いて気泡含有粘着剤層を形成する場合、気泡含有粘着剤層を着色させるために、光重合反応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。気泡含有粘着剤層の着色として、黒色が望まれる場合には、着色顔料として、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、着色度合いや上記光重合反応を阻害しない観点から、例えば、気泡含有粘着剤層を構成する粘着剤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モノマー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0.02～0.1重量部の範囲から選択することが望ましい。

20

【0085】

気泡含有粘着剤層は、単層、積層の何れの形態を有していてもよい。また、気泡含有粘着剤層の厚みとしては、特に制限されないが、0.2～2mmが好ましく、中でも自動車エンブレム用途では、0.2～1.2mmが好ましく、さらに好ましくは0.4～1.2mmである。気泡含有粘着剤層の厚みが0.2mm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し、一方、2mmよりも大きいと、均一な厚みの層が得られにくくなる。

【0086】

なお、気泡含有粘着剤層の発泡倍率（％）としては、例えば、10％以上が好ましく、より好ましくは11％以上、さらに好ましくは12％以上である。なお、該発泡倍率の上限としては、特に制限されず、例えば、50％以下が好ましく、より好ましくは40％以下、さらに好ましくは30％以下である。気泡含有粘着剤層の発泡倍率は下記式で求められる。

30

$$\text{気泡含有粘着剤層の発泡倍率（％）} = (1 - B / A) \times 100$$

（上記式において、Aは気泡が混合されていない粘着剤を硬化させて得られる気泡を含有していない粘着剤層（気泡非含有粘着剤層）の比重であり、Bは気泡が混合されている粘着剤を硬化させて得られる気泡含有粘着剤層の比重である。なお、AおよびBに係る各粘着剤の組成物は、気泡の有無以外の点については、同様の組成を有している。）

【0087】

気泡含有粘着剤層を形成する粘着剤組成物は、上記ベースポリマーを形成するモノマー成分（例えば、アルキル（メタ）アクリレートなど）、必要に応じて、中空微小球状体、重合開始剤、各種添加剤等を公知の手法を用いて混合することにより調製することができる。また、粘度調整などの必要に応じて、モノマー成分を一部重合させてもよい。調整方法の具体例としては、例えば、下記の手順が挙げられる。（i）ベースポリマーを形成するためのモノマー成分（例えば、アルキル（メタ）アクリレートやその他の共重合モノマー）及び重合開始剤（例えば、光重合開始剤）を混合してモノマー混合物を調整し、（ii）該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（例えば、紫外線重合）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）を調製する。次いで、（iii）得られたシロップに、必要に応じて、中空微小球状体、フッ素系界面活性剤

40

50

やその他の添加剤を配合する。さらに、気泡を含有させる場合には、(i v) (i i i) で得られた配合物に、気泡を導入して混合させることにより、粘着剤組成物を得ることができる。なお、粘着剤組成物の調製方法はこれに限定されるものではなく、例えば、前記シロップの調製に際して、フッ素系界面活性剤や中空微小球状体を、モノマー混合中に予め配合するなどの調製方法でもよい。

【 0 0 8 8 】

気泡含有粘着剤層に気泡を含有させる場合には、気泡を安定的に混合して存在させる観点から、例えば上記の調製方法のように、気泡は粘着剤組成物中に最後の成分として配合し混合させることが好ましい。また、気泡を安定して混合させる観点では、気泡を混合する前の配合物（例えば、上記 (i i i) で得られた配合物）の粘度を高くすることが好ましい。気泡を混合する前の配合物の粘度としては、特に限定されないが、例えば、5 ~ 50 Pa・s（BH粘度計、ローター：No. 5ローター、回転数：10 rpm、測定温度：30）が好ましく、より好ましくは10 ~ 40 Pa・sである。粘度が5 Pa・s未満では、粘度が低すぎて混合した気泡がすぐに合一して系外に抜けてしまう場合があり、50 Pa・sを超えると、粘度が高すぎて気泡含有粘着剤層を塗工により形成することが困難となる場合がある。なお、上記粘度は、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。

【 0 0 8 9 】

気泡含有粘着剤組成物の調製方法において、気泡を混合する方法としては特に限定されず、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、中央部に貫通孔を有する円盤上に細かい歯が多数ついたステータと、上記歯のついているステータと対向しており円盤上にステータと同様の細かい歯がついているロータとを備えた装置などが挙げられる。この装置におけるステータ上の歯とロータ上の歯との間に気泡を混合させる配合物を導入し、ロータを高速回転させながら、貫通孔を通して気泡を形成させるためのガス成分（気泡形成ガス）を導入させることにより、気泡形成ガスが細かく分散され混合された樹脂組成物を得ることができる。

【 0 0 9 0 】

なお、気泡の合一を抑制又は防止するためには、気泡の混合から、気泡含有粘着剤層の形成までの行程を一連の工程として連続的に行うことが好ましい。

【 0 0 9 1 】

気泡含有粘着剤層は公知乃至慣用の方法により形成することができる。例えば、前記剥離ライナー上に粘着剤組成物を塗布して粘着剤組成物層を形成させ、該層を、必要に応じて、硬化（例えば、熱による硬化や、活性エネルギー線による硬化）や乾燥させる方法などが挙げられる。中でも、前述のように、活性エネルギー線の照射による硬化が好ましい。また、粘着シートが支持基材を有する場合には、支持基材上に粘着剤組成物を塗布、硬化して粘着剤層を形成した後、剥離ライナーを貼り合わせてもよい。

【 0 0 9 2 】

本発明に用いられる粘着シートが気泡含有粘着剤層以外に支持基材を有する場合、支持基材としては、粘着シートにおいて、公知慣用のものを用いることが可能であり、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；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。このような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。

【００９３】

なお、上記気泡含有粘着シートは市販品を用いることも可能であり、例えば、日東電工（株）製「ハイパージョイント A3008、A4002、A4004、A4006、A4008、A4012」（基材レス両面粘着シート）などを用いることができる。

【００９４】

[剥離ライナー付き粘着シート]

本発明の剥離ライナー付き粘着シートは、たとえば、片側の表面のみに粘着面を有する粘着シートの粘着面上に剥離ライナーが設けられた構造や両面粘着シートの両側に剥離ライナーが設けられた構造であってもよいし、両面粘着シートの片側の表面上に剥離ライナーが設けられた構造であって、ロール状に巻回する（又はシートを重ねる）ことにより、剥離ライナーの他方の表面（背面）が粘着シートのライナーが設けられていない側の粘着面に接するような構造であってもよい。中でも、両面粘着シートの片側のみに剥離ライナーが設けられた構造の場合に、本発明の特徴が最も発揮されるため好ましい。

【００９５】

また、本発明の剥離ライナー付き粘着シートは、シート状、テープ状などの形態を有することができる。また、ロール状に巻回された形態であってもよい。

【００９６】

本発明の剥離ライナー付き粘着シートは、湾曲した状態で保管される場合にも、剥離ライナーの浮きや剥がれが生じず、また、使用時には優れた剥離機能を発揮できる。さらに、打ち抜き加工性が良好で、加工時に切断不良や切り残しなどの問題が生じない。このため、複雑な形状に打ち抜いて用いられる用途などに特に好適に用いられる。具体的には、自動車のエンブレムマークの貼着固定用両面粘着シート（又はテープ）などとして好ましく用いられる。

【００９７】

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

(１) 打ち抜き加工性

(サンプル)

実施例、比較例で得られた剥離ライナー付き粘着シートから、シリコーン処理を施したポリエスチルフィルムを剥離し、カバーライナーとして、片面処理剥離紙（坪量 73 g / m² のクurlバック紙にポリエチレンをラミネートし、さらにシリコーン処理を施した剥離紙）を貼り合わせ、打ち抜き加工に用いた。サンプルサイズは 10 mm × 40 mm である。

(打ち抜き加工)

10 t プレス機を用いて、サンプルの中間点（10 × 20 mm）に直線状のトムソン刃で、以下の条件で打ち抜き加工を施した。

[加工条件]

温湿度	:	23、50 % RH
プレス機	:	10 t プレス
プレス速度	:	40 ショット / 分
刃型	:	トムソン刃（形状：両刃、刃の角度 42 °、全抜き）
下敷き	:	ベークライト板（厚み：2 mm）

(評価基準)

打ち抜き加工製品の状態を観察し、以下の基準で判断した。

加工性良好（ ） : 400 ショットまで切断状態が良好である。

加工性不良（×） : 200 ショット以上、400 ショット未満で「ひげ」や部分的に「切れ残り」が生じる。

加工性が非常に劣る（××） : 200 ショット未満で「ひげ」や部分的に「切れ残

10

20

30

40

50

り」が生じる。

【0098】

(2) 剥離性

実施例、比較例で得られた剥離ライナー付き粘着シートから、25mm幅×150mm長さの短冊状の評価サンプルを作製した。なお、上記サンプルの長さ方向は粘着シートの流れ(MD)方向である。

上記サンプルから、シリコーン処理を施したポリエステルフィルムを剥離し、厚さ50μmのポリエステルフィルム(東レ(株)製、「ルミラー S-10」)に貼り合わせた。次いで、上記ポリエステルフィルム側を剛性を支える板状体(SUS304BA板、50mm×150mm)に貼り合わせて固定した。

万能引張試験機(ミネベア(株)製、「TG-1kNB」)を用いて、180°剥離試験を行った。剥離ライナー側を引っ張り、抵抗を測定し、測定データの前後10%をカットした上での最大値を剥離力とした。

なお、上記測定は、JIS Z0237に準拠して行い、23℃、50%RHの雰囲気下、引張速度(クロスヘッドスピード)300mm/分で行った。また、試験回数は、各試料につき3回(平均値)とした。

上記結果を以下の基準で評価した。

剥離性良好 () : 1.0N/25mm未満

使用可能レベル () : 1.0N/25mm以上、1.5N/25mm未満

剥離性不良 (x) : 1.5N/25mm以上

【0099】

(3) 端末剥離性

実施例、比較例で得られた剥離ライナー付き粘着シートから、25mm幅×300mm長さの短冊状の評価サンプルを作製した。なお、上記サンプルの長さ方向は粘着シートの流れ(MD)方向である。上記サンプルから、シリコーン処理を施したポリエステルフィルムを剥離し、厚さ50μmのポリエステルフィルム(東レ(株)製、「ルミラー S-10」)に貼り合わせた。

上記サンプルの長さ150mmの箇所で幅方向にポリエステルフィルム側から、トリミング刃で、ポリエステルフィルムと気泡含有粘着剤層のみをカット(剥離ライナーを残してハーフカット)した。次いで、上記ポリエステルフィルム側を剛性を支える板状体(SUS304BA板、50mm×150mm)に貼り合わせて固定した。(前半150mm部分の粘着剤層とポリエステルフィルムは除去し、前半部分は剥離ライナーのみにして、後半部分をSUS板に貼り付けた。)

万能引張試験機(ミネベア(株)製、「TG-1kNB」)を用いて、180°剥離試験を行った。剥離ライナー側を引っ張り、抵抗を測定し、測定データの初期(剥がし始め)の最大値を端末剥離力とした。

なお、上記測定は、JIS Z0237に準拠して行い、23℃、50%RHの雰囲気下、引張速度(クロスヘッドスピード)300mm/分で行った。また、試験回数は、各試料につき3回(平均値)とした。

上記結果を以下の基準で評価した。

端末剥離性良好 () : 5.0N/25mm未満

使用可能レベル () : 5.0N/25mm以上、10N/25mm未満

端末剥離性不良 (x) : 10N/25mm以上

【0100】

(4) ヤング率、破断伸度、破断強度

実施例、比較例で得られた剥離ライナーのそれぞれについて、ダンベル3号(測定方向:流れ(MD)方向)に打ち抜き、評価サンプルとした。

万能引張試験機(ミネベア(株)製、「TG-1kNB」)を用いて、原長(測定長)20mm、試料幅5mm、引張速度500mm/分で引張試験を行い、ヤング率、破断伸度、破断強度を測定した。また、試験回数は各試料につき、3回(平均値)とした。

【 0 1 0 1 】

(5) 算術平均粗さ (R a)

算術平均粗さ (R a) は、ケーエルエーテンコール (株) 製、接触式表面粗さ計「 P - 1 5 」を用い、J I S B 0 6 0 1 に準拠して測定した。測定方向は幅 (T D) 方向、試験回数は各試料につき 3 回 (平均値) とした。

【 実施例 】

【 0 1 0 2 】

以下に、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限定されるものではない。なお、下記実施例、比較例および表 1 において、粘着シートと貼り合わされる側の表層を「表層 (粘着シート側)」、それと反対側の表層を「表層 (背面側)」と称する。

【 0 1 0 3 】

実施例 1

(剥離ライナー)

表層 (粘着シート側、背面側) の原料としては、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂 ((株) プライムポリマー製、商品名「モアテック 0 6 2 8 D」、密度 916 kg/m^3) 1 0 0 重量部とエチレン - プロピレン共重合エラストマー (三井化学 (株) 製、商品名「タフマー P 0 2 8 0」、密度 870 kg/m^3) 5 0 重量部の混合原料を用いた。また、中間層の原料としては、ポリプロピレン樹脂 (住友化学 (株) 製、商品名「ノーブレン F S 3 6 1 1」、密度 890 kg/m^3) 1 0 0 重量部を用いた。

3 層共押出 T ダイ成形法により、粘着シート側タッチロールとしてゴム製梨地ロール、背面側タッチロールとして金属製梨地ロールを用いて、表層 (粘着シート側) / 中間層 / 表層 (背面側) (厚み : $8 \mu\text{m} / 134 \mu\text{m} / 8 \mu\text{m}$) の 3 層構成からなる剥離ライナー (厚み : $150 \mu\text{m}$) を作製した。

得られた剥離ライナーの一方の表面 (粘着シート側) の表面粗さ (算術平均粗さ : R a) は $0.82 \mu\text{m}$ 、反対側の表面 (背面側) の表面粗さ (R a) は $1.35 \mu\text{m}$ であった。

(気泡含有粘着シート)

上記剥離ライナーの粘着シート側の表面に、日東電工 (株) 製、商品名「ハイパージョイント A 4 0 0 8」の感圧接着剤層 (気泡含有粘着剤層) を貼り合わせた。

さらに、上記気泡含有粘着剤層の上記剥離ライナーが設けられた面と反対側の表面には、シリコーン処理を施したポリエステルフィルムを貼り合わせ、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【 0 1 0 4 】

実施例 2

表 1 に示したとおり、剥離ライナーの厚み (総厚み) を変更した以外は、実施例 1 と同様にして、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【 0 1 0 5 】

実施例 3、4

表 1 に示したとおり、表層厚み及び表層と中間層の厚み比を変更した以外は、実施例 2 と同様にして、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【 0 1 0 6 】

中間層に用いる樹脂を、ポリプロピレンから高密度ポリエチレン ((株) プライムポリマー製、商品名「ハイゼックス 3 3 0 0 F」) に変更した以外は、実施例 4 と同様にして、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【 0 1 0 7 】

比較例 1

表 1 に示したとおり、表層 (粘着シート側) に用いる樹脂を低密度ポリエチレン樹脂 (日本ポリエチレン (株) 製、商品名「ノバテック L D U F 6 4 1」、密度 927 kg/m^3) のみに変更し、また、中間層および表層 (背面側) に用いる樹脂を高密度ポリエチ

レン樹脂（（株）プライムポリマー製、商品名「ハイゼックス 3300F」、密度 950 kg/m^3 ）と低密度ポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン（株）製、商品名「ノパテックLD LF440HB」、密度 925 kg/m^3 ）の混合樹脂（上記高密度ポリエチレン／低密度ポリエチレンの混合重量比：60／40）に変更し、各層の厚みを変更して、共押出インフレーション成形法にて、剥離ライナーを作製した。さらに、実施例1と同様に、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【0108】

比較例2

表1に示したとおり、表層の配合比、中間層の樹脂の種類、層厚み等を変更した以外は、実施例2と同様に、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

10

【0109】

比較例3

表1に示したとおり、表層樹脂、層厚み等を変更した以外は、実施例2と同様に、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【0110】

比較例4

表1に示したとおり、層厚みを変更し、表層（背面側）のタッチロールとして、金属製鏡面ロールを用いた以外は、実施例2と同様に、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

【0111】

比較例5、6

表1に示したとおり、表層樹脂、層厚み等を変更下以外は、実施例2と同様に、剥離ライナー付き粘着シートを作製した。

20

【0112】

試験結果を表1に示した。表1からわかるとおり、本発明の剥離ライナー付き粘着シート（実施例）は打ち抜き加工性、剥離性に優れていた。

一方、表層にポリオレフィン系エラストマーを添加しなかった剥離ライナー付き粘着シート（比較例1）は強度は比較的高く、打ち抜き加工性には優れるものの、剥離性が劣っていた。また、表層に対して中間層の厚みが薄い剥離ライナー付き粘着シート（比較例2～6）は打ち抜き加工性が劣っていた。

30

【0113】

【表 1】

(表 1)

表層 (粘着シート側)	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5									
	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
中間層	添加	添加	添加	添加	添加	-	添加	添加	添加	添加
表層	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/0	100/75	100/50	100/50	100/50
樹脂	PP	PP	PP	PP	HDPE	HDPE/LDPE2	HDPE	PP	HDPE	HDPE
表層	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	HDPE/LDPE2	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1	LLDPE1
背面側	添加	添加	添加	添加	添加	-	添加	添加	添加	添加
配合比(樹脂/エラストマー)	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/0	100/75	100/50	100/50	100/50
層厚み (μm)	8	7	12	7	7	21	24	24	19	20
剥離	134	116	102	111	110	64	83	87	111	85
ライナー	8	7	12	7	7	64	24	17	12	19
総厚み(μm)	150	130	126	125	124	149	131	123	143	131
厚み比(中間層/表層(合計))	8.4	8.3	4.3	7.9	7.9	0.8	1.7	2.4	3.5	1.8
物性	ヤング率(MPa)	248	220	241	338	246	207	135	204	262
	破断伸度(%)	1276	1232	1212	1761	458	1543	1260	1152	1543
	破断強度(N/cm ²)	3715	3943	4210	4281	1606	4329	4892	3535	3969
算術平均粗さ	粘着層側	0.82	0.88	-	-	0.10	1.39	1.09	1.79	-
Ra(μm)	背面側	1.35	1.46	-	-	0.20	1.49	1.53	0.01	-
粘着剤	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系	アクリル系
気泡構造	気泡	気泡	気泡	気泡	気泡	気泡	気泡	気泡	気泡	気泡
打ち抜き加工性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
剥離性(N/25mm) *1	0.75(0.48)	0.76(0.46)	-	1.00	1.31	1.75	0.84	0.48	0.73(0.38)	-
端末剥離性(N/25mm) *2	1.05(0.64)	1.04(0.63)	-	1.74	1.83	13.13	0.90	0.50	1.00(8.13)	-

* 1: 括弧内は背面層側に同様の粘着層を設けて測定した場合の剥離力である。

* 2: 括弧内は背面層側に同様の粘着層を設けて測定した場合の剥離力である。

* : 算術平均粗さ、評価結果における「-」は、データ未測定である。

表中の略号は以下の通りである。

LLDPE1 : (株)プライムポリマー製、「モアテック 0628D」、密度916(kg/m³)
 LLDPE2 : (株)プライムポリマー製、「モアテック 0218CN」、密度910(kg/m³)
 エラストマー : 三井化学(株)製、「タフマーP P0280」、密度870(kg/m³)
 PP : 住友化学(株)製、「住友ノーブレン FS3611」、密度890(kg/m³)
 HDPE : (株)プライムポリマー製、「ハイゼックス 3300F」、密度950(kg/m³)
 LDPE1 : 日本ポリエチレン(株)製、「ノバテックLD UF641」、密度927(kg/m³)
 LDPE2 : 日本ポリエチレン(株)製、「ノバテックLD LF440HB」、密度925(kg/m³)

フロントページの続き

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 2 7 2 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 7 9 5 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 5 0 6 5 0 (J P , A)
特公昭 5 7 - 0 4 5 7 9 0 (J P , B 1)
実開平 0 5 - 0 2 2 5 3 7 (J P , U)
欧州特許出願公開第 0 1 5 0 8 4 3 9 (E P , A 1)
国際公開第 2 0 0 1 / 0 0 5 5 8 9 (W O , A 1)
特許第 2 5 9 6 9 2 3 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0