



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102190969 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201110062308. 5

WO 2009144889 A1, 2009. 12. 03, 说明书.

(22) 申请日 2011. 03. 11

EP 1964900 A1, 2008. 09. 03, 说明书.

CN 101547790 A, 2009. 09. 30, 说明书.

(30) 优先权数据

2010-054859 2010. 03. 11 JP

审查员 周磊

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 小川拓磨 椿裕行 井口伸儿

小阪德寿 广濑彻哉

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

(51) Int. Cl.

C09J 7/00 (2006. 01)

C09J 7/02 (2006. 01)

C09J 133/00 (2006. 01)

C09J 11/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2006022189 A, 2006. 01. 26, 说明书.

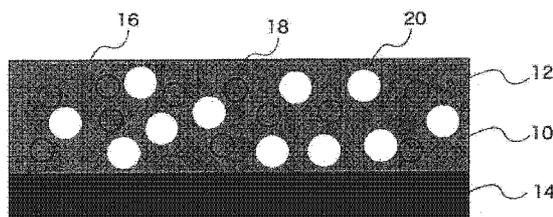
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

粘合带

(57) 摘要

本发明涉及粘合带。一种粘合带,其具有作为含有粘合性组合物、气泡和中空无机微粒的粘合剂的粘合层,中空无机微粒至少含有钠和硅,且中空无机微粒中所含的钠与硅的质量比 (Na/Si) 为 0. 5 以下。由此,可以抑制粘合带中的针孔的大小和个数,所述针孔为在粘合层中存在规定大小以上的气泡,结果在从一个面对未与基材层叠的状态的粘合层照射光的情况下,在另一个面的光透射量超过规定的阈值的结构。



1. 一种粘合带,其特征在于,
具有含有粘合性组合物、气泡和中空无机微粒的粘合层,
所述中空无机微粒至少含有钠和硅,
所述中空无机微粒中所含的钠和硅的质量比 (Na/Si) 为 0.1 以上且 0.3 以下。
2. 如权利要求 1 所述的粘合带,其特征在于,
所述中空无机微粒含有硼硅酸玻璃。
3. 如权利要求 1 所述的粘合带,其特征在于,
所述粘合性组合物含有丙烯酸类聚合物。
4. 如权利要求 2 所述的粘合带,其特征在于,
所述粘合性组合物含有丙烯酸类聚合物。
5. 一种粘合带,其特征在于,
具有含有粘合性组合物、气泡和中空无机微粒的粘合层,
所述中空无机微粒至少含有钠和硅,
所述中空无机微粒中所含的钠和硅的质量比 (Na/Si) 为 0.1 以上且 0.3 以下,
在存在从一个面对所述粘合层照射时光透射到另一个面的针孔区域的情况下,直径为 1.5mm 以上的针孔区域的个数在以粘合带的长度方向为长边的 100cm×1cm 区域中为 0.004 个以下。
6. 如权利要求 5 所述的粘合带,其特征在于,
直径 0.8mm 以上且小于 1.5mm 的针孔区域的个数,在以粘合带的长度方向为长边的 100cm×1cm 的区域中为 0.1 个以下。
7. 如权利要求 5 所述的粘合带,其特征在于,
直径为 1.5mm 以上的针孔区域的个数,在以粘合带的长度方向为长边的 100cm×1cm 的区域中为 0.001 个以下。
8. 如权利要求 6 所述的粘合带,其特征在于,
直径为 1.5mm 以上的针孔区域的个数,在以粘合带的长度方向为长边的 100cm×1cm 的区域中为 0.001 个以下。

粘合带

技术领域

[0001] 本发明涉及粘合带。

背景技术

[0002] 在对要求凝聚强度、加工性、耐回弹性等的曲面或凹凸面进行胶粘的情况下,大多使用具有压敏胶粘剂层(粘合层)和基材的压敏胶粘(粘合)带。

[0003] 为了提高初期胶粘力或对粗糙面的胶粘性或者减少粘合剂的使用量以降低成本,具有压敏粘合层和基材的粘合带的粘合层中,有时含有微小的气泡。例如,已知在粘合层中分散气泡的方法(专利文献1)。

[0004] 另外,为了实现粘合带的轻量化、提高白度、提高尺寸稳定性以及改善翘曲等,具有压敏粘合层和基材的粘合带的粘合层中,有时含有中空无机微粒。例如,已知在粘合层中分散有玻璃微球的压敏粘合带(专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平6-234961号公报

[0008] 专利文献2:日本特公昭57-17030号公报

[0009] 但是,在粘合层中含有细小的气泡和中空无机微粒的现有粘合带中,有时在粘合层中应该独立存在的微小气泡发生聚集(合并),结果形成大的气泡。由于微小气泡的聚集而在粘合层中产生的气泡,例如为直径几百 μm 以上的大气泡的情况下,在成形后的粘合带的粘合层中产生针孔(ピンホール),从而存在下列问题:粘合性或遮光性下降等品质不良、以及外观不良等。针孔是指,在粘合层中存在规定大小以上的气泡,结果从一个面对未与基材层叠的状态的粘合层照射光时,另一个面的光透射量超过规定的阈值的结构。关于针孔的大小的阈值如后所述。另外,粘合带的粘合层中气泡形成贯通孔的结构也包含在针孔中。

发明内容

[0010] 本发明鉴于这样的问题而做出,其目的在于提供抑制粘合带中的针孔的大小和个数的技术。

[0011] 本发明的某一方式为粘合带。该粘合带具有含有粘合性组合物、气泡和中空无机微粒的粘合层,中空无机微粒至少含有钠和硅,中空无机微粒中所含的钠和硅的质量比(Na/Si)为0.5以下。由此,可以有效地抑制针孔的大小和个数。

[0012] 另外,中空无机微粒可以含有硼硅酸玻璃。由此,可以更有效地抑制针孔的大小和个数。

[0013] 另外,粘合性组合物可以含有丙烯酸类聚合物。由此,可以得到低温下的初期胶粘性优良的粘合带。

[0014] 另外,本发明的另一方式的粘合带具有含有粘合性组合物、气泡和中空无机微粒

的粘合层,并且在粘合层中存在从一个面照射光时光透射到另一个面的针孔区域的情况下,直径为 1.5mm 以上的针孔区域的个数在以粘合带的长度方向为长边的 100cm×1cm 区域中为 0.004 个以下。由此,可以得到外观特性优良的粘合带。

[0015] 另外,直径 0.8mm 以上且小于 1.5mm 的针孔区域的个数,在以粘合带的长度方向为长边的 100cm×1cm 区域中可以为 0.1 个以下。由此,可以得到外观特性更加优良的粘合带。

[0016] 另外,直径为 1.5mm 以上的针孔区域的个数,在以粘合带的长度方向为长边的 100cm×1cm 区域中可以为 0.001 个以下。由此,可以得到外观特性更加优良的粘合带。

附图说明

[0017] 图 1 是本实施方式的粘合带的局部剖视图。

具体实施方式

[0018] 以下将参考优选实施方式说明本发明。这些实施方式用于例示本发明,不用来限制本发明的范围。

[0019] 以下,参考附图和表,对用于实施本发明的方式进行详细说明。

[0020] [粘合带]

[0021] 本实施方式的粘合带(压敏胶粘构件),在粘合剂和基材的主要组合物中使用柔软且耐久性优良的材料,因此可以追随温度变化所伴随的被粘物的应变或变形,从而发挥强胶粘力和高耐久性、高耐热性。另外,本实施方式的粘合带,其形状没有特别限制,除了带状这样的细长形状以外,也可以是片状。以下,对仅单面成为压敏胶粘面的带状粘合带进行说明。

[0022] 图 1 是本实施方式的粘合带 10 的局部剖视图。如图 1 所示,粘合带 10 具有作为粘合剂的粘合层 12 和作为支撑粘合层 12 的支撑层的基材 14。粘合层 12 具有粘合性组合物 16、包含在粘合性组合物 16 中的中空无机微粒 18 和在粘合性组合物 16 的内部形成的气泡 20。粘合性组合物 16 中,除了基础聚合物以外,还含有颜料、表面活性剂、聚合引发剂和交联剂等其它添加物。

[0023] 另外,本实施方式的粘合带 10,不仅可以为图 1 所示的仅单面成为压敏胶粘面(粘合面)的形态,也可以是两面成为压敏胶粘面的形态。此时,构成压敏胶粘面的粘合层中,两面可以为相同种类,也可以为不同种类。这样的粘合带 10,可以是仅由一片隔片(剥离衬垫)保护压敏胶粘面的单隔片型,也可以是具有由两片隔片保护双面的压敏胶粘面的结构的双隔片型。

[0024] 另外,粘合带 10 可以是没有基材 14、仅有粘合层 12 的结构。此时,胶粘面可以由表面和背面的二片隔片保护。

[0025] 另外,基材 14 可以由与粘合层 12 中所含的粘合性组合物 16 同样的组合物形成,也可以适当含有中空无机微粒 18 或气泡 20。另外,粘合带 10 可以以卷绕为卷筒状的形态形成。另外,在使粘合带成为卷绕为卷筒状的形态的情况下,例如,可以通过以在隔片或基材 14 的背面一侧形成的剥离处理层保护的条件下将粘合层 12 卷绕为卷筒状来制作。

[0026] 另外,在不损害本发明效果的范围内,粘合带 10 也可以具有其它层(例如,中间层、底涂层等)。

[0027] [粘合层]

[0028] (基础聚合物)

[0029] 粘合层 12 中所含的粘合性组合物 16 含有基础聚合物。基础聚合物可以单独使用或者两种以上组合使用。作为基础聚合物,可以优选使用公知的丙烯酸类压敏粘合剂中的基础聚合物,因为低温下的初期胶粘性优良。丙烯酸类压敏粘合剂中,通常含有丙烯酸类聚合物 [特别是以 (甲基) 丙烯酸酯作为单体主成分的丙烯酸类聚合物] 作为基础聚合物。丙烯酸类聚合物中,可以仅使用一种 (甲基) 丙烯酸酯,也可以将其两种以上组合使用。作为这样的 (甲基) 丙烯酸酯,可以优选使用 (甲基) 丙烯酸烷基酯。作为丙烯酸类聚合物中的 (甲基) 丙烯酸烷基酯,可以列举例如 : (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸仲丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸戊酯、(甲基) 丙烯酸异戊酯、(甲基) 丙烯酸己酯、(甲基) 丙烯酸庚酯、(甲基) 丙烯酸辛酯、(甲基) 丙烯酸 -2- 乙基己酯、(甲基) 丙烯酸异辛酯、(甲基) 丙烯酸壬酯、(甲基) 丙烯酸异壬酯、(甲基) 丙烯酸癸酯、(甲基) 丙烯酸异癸酯、(甲基) 丙烯酸十一烷酯、(甲基) 丙烯酸十二烷酯、(甲基) 丙烯酸十三烷酯、(甲基) 丙烯酸十四烷酯、(甲基) 丙烯酸十五烷酯、(甲基) 丙烯酸十六烷酯、(甲基) 丙烯酸十七烷酯、(甲基) 丙烯酸十八烷酯、(甲基) 丙烯酸十九烷酯、(甲基) 丙烯酸二十烷酯等 (甲基) 丙烯酸 C₁₋₂₀ 烷基酯 [优选 (甲基) 丙烯酸 C₂₋₁₄ 烷基酯、更优选 (甲基) 丙烯酸 C₂₋₁₀ 烷基酯] 等。

[0030] 另外,作为 (甲基) 丙烯酸烷基酯以外的 (甲基) 丙烯酸酯,可以列举例如 : (甲基) 丙烯酸环戊酯、(甲基) 丙烯酸环己酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯等具有脂环烃基的 (甲基) 丙烯酸酯、或 (甲基) 丙烯酸苯酯等具有芳烃基的 (甲基) 丙烯酸酯等。

[0031] 另外, (甲基) 丙烯酸酯作为丙烯酸类聚合物的单体主成分而使用,因此, (甲基) 丙烯酸酯 [特别是 (甲基) 丙烯酸烷基酯] 的比例优选为例如相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分总量为 60 重量%以上 (优选 80 重量%以上)。由此,无需为了作为粘合剂使用实施另外的粘合处理,因此可以通过比较简便的方法制造粘合剂,提高生产效率。

[0032] 丙烯酸类聚合物中,也可以使用含极性基团单体或多官能单体等各种可共聚单体作为单体成分。通过使用可共聚单体作为单体成分,例如,可以提高对被粘物的胶粘力,或者可以提高粘合剂 (压敏胶粘剂) 的凝聚力。可共聚单体可以单独使用或者两种以上组合使用。

[0033] 作为所述含极性基团单体,可以列举例如 : (甲基) 丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、异巴豆酸等含羧基单体或其酸酐 (马来酸酐等); (甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸羟丙酯、(甲基) 丙烯酸羟丁酯等 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯等含羟基单体 ; 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N- 二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 羟甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 甲氧基甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N- 丁氧基甲基 (甲基) 丙烯酰胺等含酰胺基单体 ; (甲基) 丙烯酸氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸叔丁基氨基乙酯等含氨基单体 ; (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸甲基缩水甘油酯等含缩水甘油基单体 ; 丙烯腈或甲基丙烯腈等含氰基单体 ; N- 乙基 -2- 吡咯烷酮、(甲基) 丙烯酰吗啉、以及 N- 乙基吡啶、N- 乙基哌啶酮、N- 乙基哌啶、N- 乙基咪唑、N- 乙基咪唑啉、N- 乙基咪唑啉酮、N- 乙基咪唑啉、N- 乙基咪唑啉酮、N- 乙基咪唑啉、N- 乙基咪唑啉酮、N- 乙基咪唑啉、N- 乙基咪唑啉酮、N- 乙基咪唑啉、N- 乙基咪唑啉酮等含杂环乙烯基类单体等。作为含极性基团单体,优选丙烯

酸等含羧基单体或其酸酐。

[0034] 作为含极性基团单体的使用量,相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分总量为 30 重量%以下(例如,1~30 重量%),优选 3~20 重量%。含极性基团单体的使用量相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分总量超过 30 重量%时,例如,有可能丙烯酸类压敏粘合剂的凝聚力变得过高,压敏胶粘性下降。另外,含极性基团单体的使用量过少时(例如,相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分总量低于 1 重量%时),例如,丙烯酸类压敏粘合剂的凝聚力下降,得不到高剪切力。为了调节丙烯酸类压敏粘合剂的凝聚力,也可以使用多官能单体。

[0035] 作为所述多官能单体,可以列举例如:己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、二乙烯基苯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0036] 作为多官能单体的使用量,相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分总量为 2 重量%以下(例如,0.01~2 重量%),优选 0.02~1 重量%。多官能单体的使用量相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分总量超过 2 重量%时,例如,有可能丙烯酸类压敏粘合剂的凝聚力变得过高,压敏胶粘性下降。另外,多官能单体的使用量过少时(例如,相对于用于制备丙烯酸类聚合物的单体成分总量低于 0.01 重量%时),例如,有可能丙烯酸类压敏粘合剂的凝聚力下降。

[0037] 另外,作为含极性基团单体或多官能单体以外的可共聚单体,可以列举例如:乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯类;苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族乙烯基化合物;乙烯、丁二烯、异戊二烯、异丁烯等烯烃或二烯类;乙烯基烷基醚等乙烯基醚类;氯乙烯;(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯类单体;乙烯基磺酸钠等含磺酸基单体;丙烯酰磷酸-2-羟基乙酯等含磷酸基单体;环己基马来酰亚胺、异丙基马来酰亚胺等含酰亚胺基单体;2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯等含异氰酸酯基单体;含氟原子的(甲基)丙烯酸酯;含硅原子的(甲基)丙烯酸酯等。

[0038] (聚合引发剂)

[0039] 上述丙烯酸类聚合物,可以通过公知或惯用的聚合方法来制备。作为聚合方法,可以列举例如:溶液聚合法、乳液聚合法、本体聚合法、光聚合法等。在本实施方式的粘合层 12 的制造中,从作业性或得到稳定的气泡结构的观点考虑,在制备作为基础聚合物的丙烯酸类聚合物时,优选利用使用热聚合引发剂或光聚合引发剂(光引发剂)等聚合引发剂的、利用热或活性能量射线的固化反应。即,本实施方式的粘合性组合物 16 中,含有热聚合引发剂或光聚合引发剂等聚合引发剂。

[0040] 这样,粘合剂组合物 16 中含有聚合引发剂(热聚合引发剂或光聚合引发剂等)时,粘合性组合物 16 可以通过热或活性能量射线固化。因此,粘合性组合物 16 在混合有中空无机微粒 18 的状态下固化,因此可以容易地形成稳定地含有中空无机微粒 18 的粘合层 12。

[0041] 作为这样的聚合引发剂,从可以缩短聚合时间的优点等考虑,可以优选使用光聚

合引发剂。即,优选利用使用活性能量射线的聚合,来形成稳定地内含中空无机微粒 18、气泡 20 的粘合层 12。另外,聚合引发剂可以单独使用或者两种以上组合使用。

[0042] 作为这样的光聚合引发剂,没有特别限制,可以使用例如:苯偶姻醚类光聚合引发剂、苯乙酮类光聚合引发剂、 α -酮醇类光聚合引发剂、芳香族磺酰氯类光聚合引发剂、光活性脞类光聚合引发剂、苯偶姻类光聚合引发剂、联苯酰类光聚合引发剂、二苯甲酮类光聚合引发剂、缩酮类光聚合引发剂、噻吨酮类光聚合引发剂等。

[0043] 具体地,作为苯偶姻醚类光聚合引发剂,可以列举例如:苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、茴香醚甲醚等。作为苯乙酮类光聚合引发剂,可以列举例如:2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、4-苯氧基二氯苯乙酮、4-叔丁基-二氯苯乙酮。作为 α -酮醇类光聚合引发剂,可以列举例如:2-甲基-2-羟基苯丙酮、1-[4-(2-羟基乙基)苯基]-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮等。作为芳香族磺酰氯类光聚合引发剂,可以列举例如:2-萘磺酰氯等。作为光活性脞类光聚合引发剂,可以列举例如:1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)脞等。

[0044] 另外,苯偶姻类光聚合引发剂中,包含例如苯偶姻等。联苯酰类光聚合引发剂中,包含例如联苯酰等。二苯甲酮类光聚合引发剂中,包含例如:二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、聚乙烯基二苯甲酮、 α -羟基环己基苯基酮等。缩酮类光聚合引发剂中,包含例如联苯酰二甲基缩酮等。噻吨酮类光聚合引发剂中,包含例如噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、十二烷基噻吨酮等。

[0045] 作为光聚合引发剂的使用量,只要通过光聚合可以形成丙烯酸类聚合物即可,没有特别限制,例如,相对于用于形成粘合性组合物 16 中的基础聚合物的全部单体成分[特别是用于形成以(甲基)丙烯酸酯作为单体主成分的丙烯酸类聚合物的全部单体成分]100 重量份,可以从 0.01 ~ 5 重量份(优选 0.03 ~ 3 重量份)的范围内进行选择。

[0046] 光聚合引发剂的活化时,对粘合性组合物 16 照射活性能量射线是很重要的。作为这样的活性能量射线,可以列举例如: α 射线、 β 射线、 γ 射线、中子射线、电子射线等电离辐射线、或紫外线等,紫外线特别优选。另外,活性能量射线的照射能量、或其照射时间等没有特别限制,只要能够使光聚合引发剂活化而使单体成分进行反应即可。这样,通过活性能量射线的作用进行聚合,可以进行迅速且均匀的聚合,提高生产效率。

[0047] 另外,作为热聚合引发剂,可以列举例如:偶氮类聚合引发剂[例如,2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、偶氮二异戊腈、2,2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮二(2-甲基丙脞)二硫酸盐、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁基脞)二盐酸盐等]、过氧化物类聚合引发剂[例如,过氧化二苯甲酰、过氧化马来酸叔丁酯等]、氧化还原类聚合引发剂等。热聚合引发剂的使用量没有特别限制,只要是现有作为热聚合引发剂可以利用的范围即可。

[0048] 如上所述,通过使用热聚合引发剂,粘合层 12 通过各种聚合而在分散有中空无机微粒 18 的状态下稳定地固化,因此粘合层 12 的凝聚力、耐热性提高。

[0049] (中空无机微粒)

[0050] 通过使用中空无机微粒 18 作为粘合性组合物 16 的构成成分之一,可以提高粘合层 12 的剪切胶粘力,也可以提高加工性。

[0051] 作为使粘合性组合物 16 中含有中空无机微粒 18 的方法,没有特别限制,可以列举例如:在形成构成粘合层 12 的粘合性组合物 16 后,在粘合性组合物 16 中配合并混合中空无机微粒 18 的方法。另外,作为其它方法,可以列举在用于形成丙烯酸类聚合物的、丙烯酸类单体混合物或它们的部分聚合后的部分聚合物中配合并混合中空无机微粒 18 的方法等。这些方法中,从作业性的观点考虑,优选在用于形成丙烯酸类聚合物的、丙烯酸类单体混合物或它们的部分聚合后的部分聚合物中配合并混合中空无机微粒 18 的方法。

[0052] 作为在本实施方式的粘合层 12 中所含的中空无机微粒 18,可以列举例如:碳化硅、碳化硼、碳化氮等碳化物粒子;氮化铝、氮化硅、氮化硼等氮化物粒子;氧化铝、氧化锆等氧化物所代表的陶瓷粒子;碳化钙、氢氧化铝、玻璃、二氧化硅、疏水性二氧化硅等无机微粒等。本发明所使用中空无机微粒 18 优选为中空无机类微小球状体。作为中空的无机类微小球状体,可以列举例如:中空玻璃微球(玻璃珠)、中空氧化铝微球等金属化合物型的中空微球;以及中空陶瓷微球等瓷制中空微球等。作为中空无机微粒 18,中空玻璃微球(玻璃珠)是优选的。

[0053] 中空无机微粒 18 中,至少含有钠和硅。使用中空玻璃微球作为中空无机微粒 18 时,作为构成中空玻璃微球的成分,可以使用例如:硼硅酸盐型玻璃(ボロシリケート系ガラス)、硼硅酸型玻璃(ホウケイ酸系ガラス)、二氧化硅微球这样的硅酸盐玻璃等人造玻璃。另外,作为构成中空玻璃微球的成分,也可以使用作为天然硅的白砂微球(シラスバルーン)。白砂微球的原料为由浮石凝灰质砾岩(軽石凝灰礫岩)构成的降落浮石等火山喷发物,通常,组合物中除了含有 SiO_2 、 Al_2O_3 (水合硅酸铝)以外,还含有 FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等化合物。作为构成中空玻璃微球的成分,可以优选使用硼硅酸玻璃,因为可以有效地抑制气泡 20 的聚集。

[0054] 中空无机微粒 18 中所含的钠与硅的质量比(Na/Si 比)为 0.1 以上且 0.5 以下,更优选 0.1 以上且 0.3 以下,进一步优选 0.1 以上且 0.2 以下。使用以硼硅酸玻璃为主成分的中空玻璃微球、并且将 Na/Si 比设为 0.5 以下时,与使用硼硅酸钠玻璃为主成分的中空玻璃微球作为中空无机微粒 18 的粘合带相比,可以显著地抑制大针孔(大针孔:标准如后所述)的形成。另外,通过将 Na/Si 比设为 0.3 以下,可以进一步显著地抑制大针孔的形成。另外,通过将 Na/Si 比设为 0.2 以下,可以形成几乎不存在小针孔(标准如后所述)以上的大小的针孔、具有非常优良的外观特性的粘合带 10。

[0055] 因此,中空无机微粒 18 的主原料,特别优选为硼硅酸玻璃。通过使用钠原子的含有率低的硼硅酸玻璃作为主原料,可以使中空无机微粒 18 的 Na/Si 比为低值,由此可以抑制气泡 20 的聚集。结果,可以显著减少包括中等程度大小的针孔(中针孔)和小的针孔(小针孔)在内的针孔的总数,并且特别是可以抑制大针孔和中针孔的形成。

[0056] 另外,如后所详述,大针孔、中针孔和小针孔,在基于光的透射量将针孔分为三个等级的情况下,分别是指光透射最大的针孔、光透射中等程度的针孔和光透射最少的针孔。

[0057] 另外,中空无机微粒 18 的表面,如果同样地可以抑制针孔的形成,则可以实施各种表面处理(例如,基于聚硅氧烷类化合物或含氟化合物等的低表面张力化处理等)。

[0058] 象以往那样在粘合层中使用例如以硼硅酸钠玻璃为主原料的中空玻璃微球作为

中空无机微粒 18 的情况下,不能抑制气泡 20 的聚集,从而产生非常多的针孔。另外,此时,不仅产生的针孔的数量多,而且形成很多大针孔或中针孔。另一方面,通过在粘合层 12 中使用具有抑制气泡 20 的聚集的性质的中空无机微粒 18(例如,以硼硅酸玻璃为主原料的中空无机微粒),可以抑制针孔的形成。由此,可以显著减少针孔的产生数。另外,气泡 20 的聚集被抑制,由此可以抑制大针孔、中针孔的形成,使针孔的大小均匀化。另外,针孔的形成被抑制,由此可以使针孔的分布均匀化。由此,在将制成的片状粘合带切割并加工为商品的情况下,无论使用哪一部分都可以得到均匀的粘合带。

[0059] 中空无机微粒 18 的平均粒径(长度平均直径)没有特别限制,可以根据粘合层 12 所要求的期望物性进行选择。中空无机微粒 18 的平均粒径例如为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$, 优选 $5 \sim 200 \mu\text{m}$, 进一步优选 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。由此,可以在不损害粘合层 12 的剪切强度、保持力等特性的情况下增大每单位重量的粘合层 12 中的中空无机微粒 18 的表面积。中空无机微粒 18 的粒径分布,既可以为均质,也可以是各种粒径混合存在。

[0060] 中空无机微粒 18 的比重没有特别限制,可以根据粘合层 12 所要求的期望物性进行选择。例如,中空无机微粒 18 的比重可以为 $0.1 \sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围,优选 $0.15 \sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围。由此,可以在不损害粘合层 12 的剪切强度、保持力等特性的情况下增大单位重量的粘合层 12 中的中空无机微粒 18 的表面积。

[0061] 中空无机微粒 18 的比重大于 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 时,更优选大于 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 时,在丙烯酸类单体混合物或它们的部分聚合后的部分聚合物中配合并混合中空无机微粒 18 时,可以抑制中空无机微粒 18 的上浮。因此,中空无机微粒 18 可以均匀地分散到粘合层 12 中。另外,通过中空无机微粒 18 的比重为上述范围以上,可以某种程度地确保玻璃强度,抑制中空无机微粒 18 自身的破裂。

[0062] 另一方面,中空无机微粒 18 的比重小于 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 时,更优选小于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 时,可以确保某种程度以上的紫外线透射率,因此可以抑制紫外线反应的效率下降。另外,可以使用更便宜的材料,因此可以抑制制造成本。另外,分散有中空无机微粒 18 的粘合层 12 的重量增加受到抑制,因此有助于制造时或使用时的作业性提高,也有助于使用粘合带 12 的设备的轻量化。

[0063] 中空无机微粒 18 的使用量没有特别限制,例如,相对于粘合层 12 的总体积为 $5 \sim 50$ 体积%、优选 $10 \sim 50$ 体积%、进一步优选 $15 \sim 40$ 体积%。中空无机微粒 18 的使用量相对于粘合层 12 的总体积低于 5 体积%时,中空无机微粒 18 的添加效果倾向于变低。另一方面,中空无机微粒 18 的使用量相对于粘合层 12 的总体积超过 50 体积%时,有时粘合层 12 的胶粘力下降。

[0064] 作为中空无机微粒 18 的使用量,相对于用于形成作为粘合性组合物 16 的基础聚合物的丙烯酸类聚合物的全部单体成分 100 重量份可以为 1 重量份以上,优选 5 重量份以上。通过以所述的范围以上的比例在粘合性组合物 16 中分散中空无机微粒 18,可以增大所含有的中空无机微粒 18 的总表面积,并且可以使气泡 20 易于微细分散。

[0065] 另一方面,作为中空无机微粒 18 的使用量,相对于用于形成丙烯酸类聚合物的全部单体成分 100 重量份可以为 15 重量份以下,优选 13 重量份以下,更优选 10 重量份以下。通过以所述范围以下的比例在粘合性组合物 16 中分散中空无机微粒 18,在将粘合层 12 用于粘合带 10 时,可以减少粘合层 12 与被粘物之间产生的凹凸,抑制胶粘面积的减少导致的

胶粘力下降。

[0066] 作为中空无机微粒 18 使用的中空玻璃微球,可以列举:商品名“Spherichel 110P8”(ポツターズ・バロテイーニ株式会社制,平均粒径 $12\mu\text{m}$ 、松比重 0.49)、“Spherichel 60P18”(ポツターズ・バロテイーニ株式会社制,平均粒径 $18\mu\text{m}$ 、松比重 0.32)、“Spherichel 34P30”(ポツターズ・バロテイーニ株式会社制,平均粒径 $35\mu\text{m}$ 、松比重 0.22)、“Spherichel25P45”(ポツターズ・バロテイーニ株式会社制,平均粒径 $45\mu\text{m}$ 、松比重 0.14) 等。

[0067] 另外,中空无机微粒 18 可以将两种以上组合使用。

[0068] (气泡)

[0069] 通过使用气泡 20 作为粘合层 12 的构成成分之一,例如,可以提高初期粘合力或对粗糙面的胶粘性,或者可以使粘合层 12 具有弹性。另外,也可以减少粘合性组合物 16 的使用量,降低成本。

[0070] 在用于形成粘合带 10 的粘合性组合物 16 中可以混合的气泡 20 的量,只要是不引起气泡 20 的聚集、或者不损害粘合层 12 的胶粘特性等的范围即可,可以适当选择。气泡 20 的量,相对于粘合性组合物 16 的总体积通常为 5 ~ 50 体积% (优选 10 ~ 40 体积%、更优选 12 ~ 30 体积%)。粘合层 12 中气泡 20 的混合量为 5 体积%以上时,可以更可靠地发挥所述的特性。另外,通过相对于粘合层 12 的总体积将所含的气泡 20 的量设为 50 体积%以下,可以减少完全贯穿粘合层 12 的气泡 20 的存在,抑制胶粘特性或外观特性的劣化。

[0071] 另外,粘合性组合物 16 中混合的气泡 20,优选为一个一个独立的气泡,不过,只要不成为过大的气泡,也可以是独立的气泡与多个连续的气泡混合存在。

[0072] 另外,粘合性组合物 16 中混合的气泡 20,通常为近似球形,也可以为近似球形以外的形状。平均气泡径(气泡 20 的直径)没有特别限制,但是需要不过分形成规定大小以上的针孔并且不形成大针孔。气泡 20 的平均直径,例如,为 $1\sim 1000\mu\text{m}$,优选 $10\sim 500\mu\text{m}$,进一步优选 $30\sim 300\mu\text{m}$ 。另外,如果增大粘合层 12 的厚度,则相应地可以增大气泡 20 的直径。针孔的大小如后所述。

[0073] 另外,气泡 20 中所含的气体成分(用于形成气泡 20 的气体成分;有时称为“气泡形成气体”)没有特别限制,可以使用氮气、二氧化碳、氩气等惰性气体以及空气等各种气体成分。作为气泡形成气体,优选使用在与粘合性组合物 16 混合后进行聚合反应等反应时不阻碍该反应的气体。作为气泡形成气体,从不阻碍反应、成本等观点考虑,优选氮气。

[0074] 为了防止气泡 20 的聚集、使气泡 20 分散而存在于粘合性组合物 16 中,优选将气泡 20 作为反应前的最后成分配合并混合到粘合性组合物 16 中。

[0075] (表面活性剂)

[0076] 粘合层 12 或构成粘合层 12 的粘合性组合物 16 中,根据含有它们的粘合带 10 的用途可以适当地含有各种添加剂。例如,从中空无机微粒 18 与基础聚合物间的密合性或摩擦阻力减少、气泡 20 的混合性或稳定性的观点考虑,本实施方式的粘合层 12 或粘合性组合物 16 中可以适当地添加表面活性剂。

[0077] 作为这样的表面活性剂,可以列举例如,离子型表面活性剂、烃类表面活性剂、聚硅氧烷类表面活性剂、含氟表面活性剂等。其中,优选含氟表面活性剂,特别优选分子中具有氧 C_{2-3} 亚烷基及氟代烃基的含氟表面活性剂。另外,含氟表面活性剂可以仅使用一

种也可以两种以上组合使用。作为这样的含氟表面活性剂,优选例如商品名“サーフロン S-393”(AGC セイケミカル株式会社制)。

[0078] 作为含氟表面活性剂的使用量(固体成分),没有特别限制,例如,相对于用于形成粘合性组合物 16 中的基础聚合物的全部单体成分[特别是用于形成以(甲基)丙烯酸酯作为单体主成分的丙烯酸类聚合物的全部单体成分]100 重量份可以从 0.01 ~ 2 重量份(优选 0.03 ~ 1.5 重量份、进一步优选 0.05 ~ 1 重量份)的范围内进行选择。含氟表面活性剂的使用量相对于含有气泡 20 的粘合性组合物 16 中的基础聚合物 100 重量份低于 0.01 重量份时,气泡 20 的混合性下降,具有难以在粘合性组合物 16 中混合充分量的气泡 20 的倾向。另一方面,含氟表面活性剂的使用量相对于含有气泡 20 的基础聚合物 100 重量份超过 2 重量份时,具有粘合层 12 的胶粘特性下降的倾向。

[0079] 本实施方式中,为了使气泡 20 稳定地混合并存在于粘合层 12 中,优选气泡 20 作为在粘合性组合物 16 中配合的最后成分进行配合并混合。特别是,作为混合气泡 20 前的粘合性组合物 16 的粘度,只要是可以将混合的气泡 20 稳定保持的粘度即可,没有特别限制,例如,使用 BH 型粘度计作为粘度计,在转子:5 号转子、转速:10rpm、测定温度:30℃的条件下测定的粘度,期望为 5 ~ 50Pa·s(优选 10 ~ 40Pa·s)。将要混合气泡 20 的粘合性组合物 16 的粘度(BH 粘度计、5 号转子、10rpm、30℃)小于 5Pa·s 时,粘度过低,因此有时混合的气泡立即聚集而逸出到体系之外,另一方面,超过 50Pa·s 时,难以形成含有气泡 20 的粘合层 12。

[0080] 另外,混合气泡 20 前的丙烯酸类单体混合物的粘度,例如,可以通过配合丙烯酸类橡胶、增稠性添加剂等各种聚合物成分等的方法、使用于形成基础聚合物的单体成分[例如,用于形成丙烯酸类聚合物的(甲基)丙烯酸酯等单体成分等]部分聚合的方法等来调节。

[0081] 具体而言,例如:将用于形成基础聚合物的单体成分[例如,用于形成丙烯酸类聚合物的(甲基)丙烯酸酯等单体成分等]和聚合引发剂(例如,光聚合引发剂等)混合以制备单体混合物,然后根据聚合引发剂的种类对单体混合物进行聚合反应,从而制备仅部分单体成分聚合的组合物(也称为浆料、预聚物)。之后,在该浆料中配合含氟表面活性剂或中空无机微粒 18 以及根据需要的各种添加剂,从而可以制备可以稳定地含有气泡 20 的具有适度粘度的粘合性组合物 16 的前体。而且,通过将气泡导入该粘合性组合物 16 的前体中并混合,可以得到气泡 20 均匀分散的粘合层 12。

[0082] 混合气泡 20 的方法没有特别限制,可以利用公知的气泡混合方法。例如,作为装置例,可以列举微型搅拌器(ミクロブレンダー)(イズミフードマシナリ公司制)等。通过将含有气泡 20 粘合性组合物 16 导入到该装置的定子上的齿与转子上的齿之间并使转子高速旋转,同时通过贯通孔将用于形成气泡 20 的气体成分(气泡形成气体)导入到粘合性组合物 16 的前体中。由此可以得到气泡 20 微细分散、混合的粘合性组合物 16。

[0083] 另外,为了抑制或防止气泡 20 的聚集,优选在气泡 20 的混合后连续地进行直到形成含有气泡 20 的粘合层 12 的一系列工序。即,粘合层 12 可以通过在如前所述混合气泡 20 而制备含有气泡 20 的粘合性组合物 16 后,接着使用该含有气泡 20 的粘合性组合物 16 通过公知的形成方法来得到。具体而言,例如,将混合有气泡 20 的粘合性组合物 16 涂布到规定的面上,根据需要进行干燥或固化,由此可以形成含有气泡 20 的粘合层 12。另外,在形成

含有气泡 20 的粘合层 12 时,如前所述,优选通过热射线或活性能量射线的照射使其固化的方法。

[0084] 所述的含有气泡 20 的粘合性组合物 16,难以产生气泡的聚集,并且稳定地含有充分量的气泡 20,因此通过适当选择构成粘合性组合物 16 的基础聚合物和添加剂等,可以优选作为用于形成粘合带 10 的粘合层 12 的材料使用。另外,所述的含有气泡 20 的粘合性组合物 16,通过适当选择构成粘合性组合物 16 的基础聚合物和添加剂等,也可以优选作为用于形成基材 14(特别是用于粘合带 10 的含有气泡 20 的基材)的材料使用。

[0085] 将中空无机微粒 18 用于粘合性组合物 16 中时,由于能够抑制气泡 20 的聚集,也可以减少同样以抑制气泡 20 的聚集为目的而添加的表面活性剂的使用量。

[0086] (其它添加剂)

[0087] 本实施方式的粘合层 12 中,除了基础聚合物、聚合引发剂、中空无机微粒 18、气泡 20 和表面活性剂以外,根据粘合层 12 的用途,可以含有适当的添加剂。例如,粘合层 12 用于粘合带 10 时,根据粘合带 10 的种类,粘合层 12 中可以含有交联剂(例如,多异氰酸酯类交联剂、聚硅氧烷类交联剂、环氧类交联剂、烷基醚化三聚氰胺类交联剂等)、增粘剂(例如,包含松香衍生物树脂、聚萘烯树脂、石油树脂、油溶性酚醛树脂等、常温下为固体、半固体或液体的增粘剂)、增塑剂、所述的中空无机微粒 18 以外的填充剂、抗老化剂、抗氧化剂、着色剂(颜料或染料等)等适当的添加剂。

[0088] 例如,使用光聚合引发剂形成粘合层 12 时,为了使粘合层 12 着色,可以使用不阻碍光聚合的程度的颜料(着色颜料)。作为粘合层 12 的着色,在希望为黑色的情况下,例如,可以使用炭黑。作为炭黑的使用量,从着色程度或不阻碍光聚合反应的观点考虑,例如,相对于用于形成粘合性组合物 16 中的基础聚合物的全部单体[特别是用于形成以(甲基)丙烯酸酯为单体主成分的丙烯酸类聚合物的全部单体成分]100 重量份,期望从 0.15 重量份以下(例如,0.001~0.15 重量份)、优选 0.01~0.1 重量份的范围进行选择。

[0089] 另外,上述的粘合层 12 可以具有单层、层叠的任意一种形态。粘合层 12 的厚度,没有特别限制,例如,为 200 μm ~5000 μm 、优选 300 μm ~4000 μm 。另外,粘合层 12 的厚度进一步优选 400 μm ~2000 μm 。粘合层 12 的厚度小于 200 μm 时,缓冲性下降,具有对曲面或凹凸面的胶粘性下降的倾向,另一方面,粘合层 12 的厚度大于 5000 μm 时,具有难以得到均匀厚度的层的倾向。

[0090] (不含气泡的粘合层)

[0091] 在具有含有气泡的粘合层 12(含气泡粘合层)和/或含有气泡的基材 14 的粘合带 10 中进一步具有不含气泡的粘合层(不含气泡的粘合层)的情况(例如,具有含气泡粘合层的粘合带 10 为具有基材 14 的双面粘合带,基材 14 的一个面上形成有含气泡粘合层,并且基材 14 的另一个面上形成有不含气泡的粘合层的情况)下,不含气泡的粘合层可以使用公知的粘合剂(例如,丙烯酸类粘合剂、橡胶类粘合剂、乙烯基烷基醚类粘合剂、聚硅氧烷类粘合剂、聚酯类粘合剂、聚酰胺类粘合剂、氨基甲酸酯类粘合剂、含氟粘合剂、环氧类粘合剂等),利用公知的粘合层 12 的形成方法来形成。另外,不含气泡的粘合层的厚度,没有特别限制,可以根据目的或使用方法适当选择。

[0092] [基材]

[0093] 本实施方式的粘合带 10 中使用的基材 14,没有特别限制,可以使用例如:纸等纸

类基材；布、无纺布、网布等纤维类基材（作为其原料，没有特别限制，例如，可以从马尼拉麻、人造丝、聚酯、纸浆纤维（パルプ纖維）等中适当选择）；金属箔、金属板等金属类基材；塑料薄膜或片等塑料类基材；橡胶片等橡胶类基材；发泡片等发泡体、或它们的层叠体（例如，塑料类基材与其它基材的层叠体或者塑料薄膜（或片）相互间的层叠体等）等适当的薄纸状物。

[0094] 作为塑料薄膜或片的材料，可以列举例如：聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）等以 α -烯烃为单体成分的烯烃类树脂；聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）等聚酯类树脂；聚氯乙烯（PVC）；乙酸乙烯酯类树脂；聚苯硫醚树脂（PPS）；聚酰胺（尼龙）、全芳族聚酰胺（アラミド）等酰胺类树脂；聚酰亚胺类树脂；聚醚醚酮（PEEK）等。这些材料可以单独使用或者两种以上组合使用。

[0095] 另外，使用塑料类基材作为基材 14 时，可以通过拉伸处理等控制伸长率等变形性。另外，在通过基于活性能量射线的固化来形成粘合层 12 的情况下，优选使用不阻碍活性能量射线透过的基材作为基材 14。

[0096] 为了提高与粘合层 12 的密合性，基材 14 的表面可以实施惯用的表面处理，例如，电晕处理、铬酸处理、臭氧暴露、火焰暴露、高压电击暴露、电离辐射线处理等通过化学或物理方法的氧化处理等，也可以实施利用底涂剂或剥离剂等的涂布处理等。

[0097] 基材 14 的厚度可根据强度或柔软性、使用目的等适当选择，例如，一般为约 1000 μm 以下（例如，约 1 μm ~ 约 1000 μm ），优选约 1 μm ~ 约 500 μm ，更优选约 3 μm ~ 约 300 μm ，但是不限于此。另外，基材可以具有单层形态，也可以具有层叠的形态。

[0098] 另外，基材 14 中含有压敏粘合剂的情况下，可以使用公知的压敏粘合剂（例如，丙烯酸类压敏粘合剂、橡胶类压敏粘合剂、乙烯基烷基醚类压敏粘合剂、聚硅氧烷类压敏粘合剂、聚酯类压敏粘合剂、聚酰胺类压敏粘合剂、氨基甲酸酯类压敏粘合剂、含氟压敏粘合剂、环氧类压敏粘合剂等），利用公知的形成方法来形成基材 14。另外，压敏粘合剂的厚度没有特别限制，可以根据目的或使用方法等适当选择。

[0099] [隔片]

[0100] 本实施方式中，为了保护粘合层 12 或粘合带 10 的胶粘面（粘合面），可以使用隔片（剥离衬垫）。另外，也可以不必设置隔片。另外，隔片在利用由隔片保护的胶粘面时（即，将被粘物粘贴到由隔片保护的粘合层 12 时）剥离。

[0101] 作为这样的隔片，可以使用惯用的剥离纸等。具体而言，作为隔片，例如，可以使用在至少一个表面上具有基于剥离处理剂的剥离处理层的基材、以及以含氟聚合物（例如，聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、氯氟乙烯-偏二氟乙烯共聚物等）作为主成分的低胶粘性基材、或以无极性聚合物（例如，聚乙烯、聚丙烯等烯烃类树脂）作为主成分的低胶粘性基材等。另外，隔片也可以作为用于支撑粘合层 12 的基材 14 使用。

[0102] 作为隔片，例如，可以优选使用在剥离衬垫用基材的至少一个面上形成有剥离处理层的隔片。作为这样的剥离衬垫用基材，可以列举：聚酯薄膜（聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜等）、烯烃类树脂薄膜（聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等）、聚氯乙烯薄膜、聚酰亚胺薄膜、聚酰胺薄膜（尼龙薄膜）、人造丝薄膜等塑料类基材薄膜（合成树脂薄膜）、纸类（无木浆纸（上

質紙)、日本紙、牛皮紙、玻璃紙、合成紙、面塗紙等)、以及通過將這些材料進行層壓或共擠出等進行多層化而得到的材料(2~3層的複合體)等。

[0103] 另一方面,作為構成剝離處理層的剝離處理劑,沒有特別限制,可以使用例如:聚硅氧烷類剝離處理劑、含氟剝離處理劑、長鏈烷基類剝離處理劑等。剝離處理劑可以單獨使用或者兩種以上組合使用。另外,隔片的厚度、形成方法等沒有特別限制。

[0104] [丙烯酸類粘合帶]

[0105] 在本實施方式的粘合帶 10 的粘合性組合物 16 或基材 14 中含有丙烯酸類聚合物的情況下,低溫(例如,約 -20°C ~約 5°C 的溫度)下的初期膠粘性優良。另外,在粘合層 12 或基材 14 中含有氣泡 20 的情況下,可以提高應力緩和性,由此可以發揮高耐回彈性。另外,容易追隨曲面或凹凸面及被粘物的折曲,可以確保充分膠粘的面積。另外,應力分散性優良,因此可以得到高剪切力。特別是本實施方式的粘合帶 10,由於具有適度地含有中空無機微粒 18 的粘合層 12,因此具有優良的常溫膠粘力或剪切膠粘力。

[0106] 另外,丙烯酸類粘合帶 10,對塗膜(例如,耐酸雨塗膜、汽車用塗膜等)、塗料板、樹脂板、鋼板等金屬板、塗裝板(例如,在所述樹脂板、鋼板等金屬板等的表面設置有所述耐酸雨塗膜、汽車用塗膜等塗膜的塗裝板)等難膠粘的被粘物具有優良的初期膠粘性。特別是,對汽車車體等汽車塗裝板的初期膠粘性優良。

[0107] 作為被粘物的塗膜,沒有特別限制,可以列舉例如:聚酯-三聚氰胺類、醇酸-三聚氰胺類、丙烯酸-三聚氰胺類、丙烯酸-氨基甲酸酯類、丙烯酸-多元酸固化劑類等各種塗膜。

[0108] 另外,關於使用本實施方式的丙烯酸類粘合帶 10 的、難以膠粘的被粘物的形狀,沒有特別限制。例如,難以膠粘的被粘物可以是具有平面狀、三維曲面狀等形狀的被粘物,或者可以是在具有平面狀、三維曲面狀等形狀的成形品上進行塗裝處理後得到的被粘物。

[0109] 這樣的丙烯酸類粘合帶 10,例如,可以通過粘貼到汽車塗裝板上保護塗膜或者提供裝飾的方法使用。另外,也可以通過丙烯酸類粘合帶 10 用於將物品接合、固定到汽車塗裝板上。作為所述物品,可以列舉例如:汽車的外部部件(特別是密封條(ウエザーストリップ))等柔軟的橡膠制中空構件等)、車體的保护用部件或裝飾部件。

[0110] [製造方法的簡述]

[0111] 本實施方式的粘合性組合物 16,通過塗布為規定的面狀,並照射紫外線進行光聚合而固化,從而形成粘合層 12。粘合層 12 自身具有壓敏膠粘性,成為粘合化的壓敏粘合劑層。粘合劑組合物 16 可以直接塗布到被粘物上,或者先塗布到剝離紙上然後進行固化。也可以將在剝離紙上形成的粘合層 12 轉印到被粘物上。另外,光聚合時的紫外線照射量為約 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ~約 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。此時,粘合層 12 的厚度只要為中空無機微粒 18 的粒徑以上則可以是任意的,優先約 $400\mu\text{m}$ ~約 $2000\mu\text{m}$ 。

[0112] 將粘合性組合物 16 塗布到基材 14 等上時,為了順暢地進行作業,優先進行增稠。增稠例如可以通過配合丙烯酸類橡膠、增稠性添加劑等各種聚合物成分的方法、使用於形成基礎聚合物的单体成分[例如,用於形成丙烯酸類聚合物的(甲基)丙烯酸酯等单体成分等]部分聚合的方法等來調節。

[0113] [針孔]

[0114] 針孔是指,在粘合層 12 中存在規定大小以上的氣泡 20,結果,從一個面對未與基

材 14 层叠的状态的粘合层 12 照射光时,另一个面的光透射量超过规定的阈值的结构。关于规定的阈值如后所述。另外,粘合带 10 的粘合层 12 中气泡 20 形成贯通孔的结构,也包含在针孔中。关于针孔,气泡 20 的直径越大越容易透光,基于其透光性,分为小针孔、中针孔和大针孔三类。

[0115] 在针孔的测定中,首先从 UV 聚合后的粘合层 12 的一个面使用卤素灯(JCR15V150W5H/5)照射光,并对另一个面透过的光进行照相。然后,将摄取的图像上观察到光透射的区域设为针孔,基于该区域的像素数据,使用 VISION POINT VP-L1000(芳贺电机株式会社)计算针孔的面积。然后,计算将光的透射面积换算为正圆时的正圆的直径,将该直径作为针孔(假定为近似球形)的直径。即,即使是由多个气泡聚集成的椭圆形状的气泡形成的针孔,也假定为正圆进行评价。

[0116] 在粘合层 12 的厚度为 0.4~2.0mm 的情况下,将直径为 0.25mm 以上的区域作为针孔区域。此时,小针孔规定为针孔直径为 0.25mm 以上且小于 0.8mm 的针孔。另外,中针孔规定为针孔直径为 0.8mm 以上且小于 1.5mm 的针孔。另外,大针孔规定为针孔直径为 1.5mm 以上的针孔。

[0117] 此时,直径为 1.5mm 以上的大针孔的个数,在以长度方向为长边的 100cm×1cm 的区域中为 0.004 个以下,优选 0.002 个以下,更优选 0.001 个以下。另外,在此所说的个数,由于是规定了针孔的在长度方向上的密度而得到的个数,因此在粘合带 10 的形状例如比其更短或更细的情况下,相应地个数也进行变化。这一点对于以下的中针孔、小针孔也同样。

[0118] 通过象这样将直径为 1.5mm 以上的大针孔的个数设为在以长度方向为长边的 100cm×1cm 区域中为 0.004 个以下,可以形成大针孔非常少、具有良好外观特性的粘合带 10。另外,通过将大针孔的数量设为 0.002 个以下,可以形成大针孔极少、具有良好外观特性的粘合带 10。另外,通过将大针孔的数量设为 0.001 个以下,可以形成大针孔实质上不存在的、具有极好外观特性的粘合带 10。

[0119] 另外,直径为 0.8mm 以上且小于 1.5mm 的中针孔的个数,在以长度方向为长边的 100cm×1cm 的区域中为 0.1 个以下,优选 0.05 个以下,更优选 0.03 个以下。

[0120] 通过象这样将直径为 0.8mm 以上且小于 1.5mm 的中针孔的个数设为在以长度方向为长边的 100cm×1cm 的区域中为 0.1 个以下,可以形成中针孔非常少、具有良好外观特性的粘合带 10。另外,通过将中针孔的数量设为 0.05 个以下,可以形成中针孔极少、具有良好外观特性的粘合带 10。另外,通过将中针孔的数量设为 0.03 个以下,可以形成中针孔实质上不存在的、具有极好外观特性的粘合带 10。

[0121] 另外,直径为 0.25mm 以上且小于 0.8mm 的小针孔的个数,在以长度方向为长边的 100cm×1cm 的区域中为 1 个以下,优选 0.3 个以下,更优选 0.1 个以下。

[0122] 通过象这样将直径为 0.25mm 以上且小于 0.8mm 的小针孔的个数设为在以长度方向为长边的 100cm×1cm 的区域中为 1 个以下,可以显著提高粘合带 10 的粘合性、遮光性、以及外观特性。另外,通过将小针孔的数量设为 0.3 个以下,可以急剧提高粘合带 10 的粘合性、遮光性、以及外观特性。另外,通过将小针孔的数量设为 0.1 个以下,可以形成粘合性、遮光性以及外观特性极其优良的粘合带 10。

[0123] 另外,粘合层 12 的厚度小于 0.4mm 的粘合带 10 中,大针孔、中针孔和小针孔的大

小的阈值可以更小,粘合层 12 的厚度超过 2.0mm 的粘合带 10 中,小针孔、中针孔和大针孔的大小的阈值可以更大。例如,粘合层 12 的厚度为 0.2mm 以上且小于 0.4mm 的粘合带 10 中,小针孔可以规定为直径为 0.1mm 以上且小于 0.5mm 的针孔,中针孔可以规定为直径为 0.5mm 以上且小于 1.0mm 的针孔,大针孔可以规定为直径为 1.0mm 以上的针孔。另外,例如,粘合层 12 的厚度大于 2.0mm 且为 4.0mm 以下的粘合带 10 中,小针孔可以规定为直径为 0.5mm 以上且小于 1.0mm 的针孔,中针孔可以规定为直径为 1.0mm 以上且小于 2.0mm 的针孔,大针孔可以规定为直径为 2.0mm 以上的针孔。

[0124] 另外,通过粘合带 10,可以抑制气泡 20 的聚集,因此可以使粘合性组合物 16 中含有比以往更多的气泡 20。由此,可以实现粘合带 10 的轻量化和成本降低。

[0125] 实施例

[0126] 以下,基于实施例对本发明进行详细说明,但是,本发明无论如何不限于这些实施例。

[0127] (实施例 1)

[0128] 在作为单体成分的丙烯酸-2-乙基己酯 90 重量份和丙烯酸 10 重量份混合成的单体混合物中,配合商品名“Irgacure 651”(汽巴精化公司制造)0.05 重量份和商品名“Irgacure 184”(汽巴精化公司制造)0.05 重量份作为光聚合引发剂,然后照射紫外线直到粘度(通过 BH 型粘度计、5 号转子,在 10rpm、测定温度 30℃的条件下测定)为约 15Pa·s,制作部分聚合的组合物(预聚物)。在该预聚物 100 重量份中,添加 0.08 重量份 1,6-己二醇二丙烯酸酯,再在预聚物中添加 9 重量份的商品名“Spherice1 25P45”(ポツターズ・バロテイナーニ株式会社制)作为中空玻璃微球。另外,添加 1 重量份的商品名“サーフロン S-393”(セイケミカル株式会社制;侧链具有聚氧亚乙基和氟代烃基的丙烯酸类共聚物, MW = 8300)作为表面活性剂,制成粘合剂前体。另外,粘合剂前体中的中空玻璃微球的体积,相对于粘合剂前体的总体积为约 1.5 体积%。使用微型混合器(イズミフードマシナリ公司制),将氮气导入到粘合剂前体中以混合气泡。以气泡的混合量相对于排出的液体总体积为约 20 体积%的方式进行导入,得到含有气泡的粘合性组合物。

[0129] 将所得到的粘合性组合物导入到湿式层压辊式涂布机中,在单面经剥离处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯制基材的剥离处理面之间以干燥和固化后的粘合层 12 的厚度为 0.8mm 的方式涂布粘合性组合物。即,将粘合性组合物夹持在聚对苯二甲酸乙二醇酯制基材之间。然后,从两面照射 3 分钟照度约 5mW/cm² 的紫外线,使粘合性组合物固化,从而制成具有基于粘合性组合物的粘合剂的粘合片。

[0130] 测定所得粘合片的大小,为宽 1200mm、长 500m。测定后立即将粘合片卷绕为卷筒状,将其切割为规定的大小,得到粘合带。

[0131] (比较例 1)

[0132] 相对于预聚物添加 5.5 重量份的商品名“Q-CEL 5020”(ポツターズ・バロテイナーニ株式会社制)作为中空玻璃微球,除此以外,通过与实施例 1 同样的方法制作粘合带。所得粘合片的大小与实施例 1 相同。

[0133] 对实施例 1、比较例 1 中得到的粘合带,进行以下的测定。测定结果如表 1 和表 2 所示。

[0134] (针孔数的测定)

[0135] 首先,对于实施例 1 和比较例 1 的粘合带,均定义沿长度方向将带进行三等分的区域(上游区域、中游区域、下游区域)。即,将宽度 1200mm、长度 500m 的卷筒分为宽度 1200mm、长度 500m/3 的三个区域,分别按照从湿式层压辊式涂布机流出的顺序定义为上游区域、中游区域和下游区域。关于这些上游区域、中游区域和下游区域,通过上述的针孔数的测定方法,分别测定大针孔、中针孔和小针孔的数量。

[0136] 如上所述,实施例 1 和比较例 1 的粘合带的粘合层 12 的厚度为 0.8mm。此时,小针孔规定为直径 0.25mm 以上且小于 0.8mm 的针孔,中针孔规定为直径 0.8mm 以上且小于 1.5mm 的针孔,大针孔规定为直径 1.5mm 以上的针孔。

[0137] 表 1 列出了将上述的针孔数作为在长度 100cm× 宽度 1cm 的粘合带中的针孔个数进行定量化的结果。测定中使用的粘合带,全长为 500m 以上。将该带等分为涂布初期(上游区域)、涂布中期(中游区域)和涂布后期(下游区域)这三期。从各期随机选取 5 个长 100cm× 宽 120cm 的区域,测定针孔数并计算平均值。基于其针孔数,换算出长度 100cm× 宽度 1cm 的粘合带中的针孔个数。各列从左开始依次表示实施例 1 的 Spherichel 25P45 和比较例 1 的 Q-CEL 5020。另外,各行从上开始依次表示上游区域、中游区域、下游区域、以及这三个区域全体中的大针孔(直径 1.5mm 以上)、中针孔(直径 0.8mm 以上且小于 1.5mm)和小针孔(直径 0.25mm 以上且小于 0.8mm)的个数。

[0138] 表 1

100cm×1cm的粘合带中的针孔个数		实施例1 Spherichel 25P45	比较例1 Q-CEL 5020
上游区域	大针孔	0	0.006
	中针孔	0	0.29
	小针孔	0.001	3.98
中游区域	大针孔	0	0.002
	中针孔	0	0.248
	小针孔	0.003	1.922
下游区域	大针孔	0	0.01
	中针孔	0	0.27
	小针孔	0.006	1.73
总计	大针孔	0	0.018
	中针孔	0	0.808
	小针孔	0.010	7.632
比 (上游 / 下游)	大针孔	—	0.6
	中针孔	—	1.07
	小针孔	0.182	2.30

[0139] 如表 1 所示,关于实施例 1 的 Spherichel 25P45,在长度 100cm× 宽度 1cm 的粘合带中的针孔个数为:大针孔、中针孔均为 0 个,小针孔为 0.010 个。另外,实施例 1 的粘合带中,从上游区域、中游区域和下游区域的针孔数的比较可以看出,在涂布长度方向上针孔的分布是均匀的。另外,实施例 1 的粘合带中,在涂布宽度方向上的分布也是均匀的。

[0140] 另一方面,如表 1 所示,关于比较例 1 的 Q-CEL 5020,在长度 100cm× 宽度 1cm 的粘合带中的针孔个数为:大针孔为 0.018 个,中针孔为 0.808 个,小针孔为 7.632 个。另外,比较例 1 的粘合带中,在涂布长度方向上针孔的分布比较不均匀。在涂布长度方向上,下游侧(先制造的一侧)比上游侧(后制造的一侧)检测到更多的针孔。

[0141] 可见,实施例 1 与比较例 1 相比,大针孔、中针孔、小针孔各自、以及针孔数的总计,显示至少低于 1/100 的非常低的值。另外,使用 Spherichel 25P45 作为中空玻璃微球的实施例 1 的粘合带与比较例 1 的粘合带相比,针孔在涂布长度方向的分布是均匀的。

[0142] (中空玻璃微球中的金属元素的定量)

[0143] 关于中空玻璃微球中的金属元素的浓度,通过电感耦合等离子体质谱分析(ICP-MS)法对各金属元素进行定量。

[0144] 表 2 列出中空玻璃微球中的金属元素的定量结果。各列从左开始依次表示实施例 1 的 Spherichel 25P45 和比较例 1 的 Q-CEL 5020 的测定结果。另外,各行表示试样中检测

到的金属元素的量（单位： $\mu\text{g/g} = \text{ppm}$ ）。最下行表示 Na/Si 比。

[0146] 表 2

金属元素(ppm)	实施例 1 Spherichel 25P45	比较例 1 Q-CEL 5020
B	13,000	23,000
Na	50,000	240,000
Si	320,000	300,000
Ca	34,000	43
Zn	8,900	—
其它	6,316	1,800
Na/Si 比	0.156	0.800

[0147] 如表 2 所示,关于中空玻璃微球中的 Si 元素浓度,在实施例 1 的 Spherichel 25P45 与比较例 1 的 Q-CEL 5020 中,仅为约 1.07 倍的不同。另一方面,关于中空玻璃微球中的 Na 元素的浓度,比较例 1 的 Q-CEL5020 是实施例 1 的 Spherichel 25P45 的 4.8 倍之高。

[0148] 结果,如表 2 所示,以硼硅酸玻璃为主原料的实施例 1 的 Spherichel25P45 显示出 0.156 这一非常低的 Na/Si 比。另一方面,以硼硅酸钠为主原料的比较例 1 的 Q-CEL 5020 中,中空玻璃微球中所含的钠与硅的质量比 (Na/Si 比) 显示 0.800 这一高值。

[0149] 另外,如表 2 所示,Ca 的含量浓度在实施例 1 的 Spherichel 25P45 中显示 34000ppm 的高值。另一方面,比较例 1 的 Q-CEL 5020 中显示 43ppm,显示为实施例 1 的约 1/1000 的低值。

[0150] 另外,如表 2 所示,Zn 的含量浓度在实施例 1 的 Spherichel 25P45 中显示 8900ppm 的高值。另一方面,比较例 1 的 Q-CEL 5020 中未检测到 Zn。

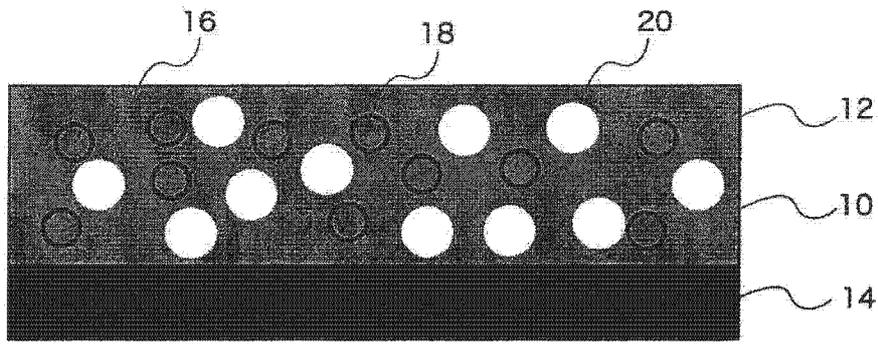


图 1