

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7548723号  
(P7548723)

(45)発行日 令和6年9月10日(2024.9.10)

(24)登録日 令和6年9月2日(2024.9.2)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 9 J	7/38 (2018.01)	C 0 9 J	7/38
C 0 9 J	7/24 (2018.01)	C 0 9 J	7/24
C 0 9 J	7/25 (2018.01)	C 0 9 J	7/25
C 0 9 J	133/00 (2006.01)	C 0 9 J	133/00
C 0 9 J	11/08 (2006.01)	C 0 9 J	11/08
請求項の数 10 (全33頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-86697(P2020-86697)	(73)特許権者	505005049
(22)出願日	令和2年5月18日(2020.5.18)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65)公開番号	特開2021-109954(P2021-109954		ズ カンパニー
	A)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3
(43)公開日	令和3年8月2日(2021.8.2)		3 - 3 4 2 7 , セント ポール, ポスト
審査請求日	令和5年5月9日(2023.5.9)		オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリー
(31)優先権主張番号	特願2020-4386(P2020-4386)		エム センター
(32)優先日	令和2年1月15日(2020.1.15)	(74)代理人	100099759
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 青木 篤
		(74)代理人	100123582
			弁理士 三橋 真二
		(74)代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊
		(74)代理人	
			胡田 尚則
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘着シート及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

8 0 μ m 以上 5 0 0 μ m 以下の厚みを有する剛性樹脂フィルムと、  
前記剛性樹脂フィルムの一側の面上又はその上方に配置された第 1 感圧接着層と  
を含む粘着シートであって、  
前記第 1 感圧接着層が、  
前記剛性樹脂フィルムの近位に位置し、体積平均粒径 1 1 0 μ m 以上の弾性樹脂微小球  
と粘着性バインダーとを含む感圧接着基層と、  
前記剛性樹脂フィルムの遠位に位置しかつ前記感圧接着基層の上に配置された、粘着性  
バインダーを含み弾性樹脂微小球を含まない感圧接着被覆層と  
を含み、  
前記第 1 感圧接着層が前記弾性樹脂微小球の存在に起因した凹凸表面を有し、  
前記第 1 感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差が 5 0 μ m 未満であり、  
前記剛性樹脂フィルムの降伏弾性率と厚みとの積が、 $0.9 \times 10^{-4} \text{ N / m}$  以上  $5 \times 10^{-4}$   
 $\text{ N / m}$  以下であり、  
前記粘着シートが、  
前記剛性樹脂フィルムの他方の面に配置された第 2 感圧接着層と、  
前記第 2 感圧接着層を介して前記剛性樹脂フィルムに接着された透明樹脂フィルムと、  
前記透明樹脂フィルムの表面に印刷された、前記透明樹脂フィルムと前記第 2 感圧接着層  
との間に位置するグラフィック画像と

をさらに含み、

前記透明樹脂フィルムの前記グラフィック画像が印刷された面とは反対側の面の表面光沢度が60度で5以下であるか、あるいは、前記粘着シートが前記透明樹脂フィルムの前記グラフィック画像が印刷された面とは反対側の面に積層されたマット層をさらに有し、前記マット層の表面光沢度が60度で5以下である、粘着シート。

【請求項2】

前記第1感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差が10μm以上である、請求項1に記載の粘着シート。

【請求項3】

前記感圧接着基層の粘着性バインダーが水系アクリル系粘着剤である、請求項1又は2のいずれかに記載の粘着シート。

10

【請求項4】

前記感圧接着被覆層の粘着性バインダーが溶剤系アクリル系粘着剤である、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】

前記第1感圧接着層の単位面積あたりの質量が60g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である、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】

前記弾性樹脂微小球の25における圧縮弾性率が1kPa以上100kPa以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の粘着シート。

20

【請求項7】

前記剛性樹脂フィルムの厚みが前記弾性樹脂微小球の体積平均粒径の0.2倍以上である、請求項1～6のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項8】

前記第1感圧接着層が、前記弾性樹脂微小球のクラスターを含む島状構造を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項9】

前記第2感圧接着層が白色顔料を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の粘着シート。

【請求項10】

30

80μm以上500μm以下の厚みを有する剛性樹脂フィルムを用意することと、  
体積平均粒径110μm以上の弾性樹脂微小球と粘着性バインダーとを含む感圧接着基層組成物を用意することと、

前記剛性樹脂フィルムの一側の面上、又は前記剛性樹脂フィルムの上に任意に配置された他の層の上に前記感圧接着基層組成物を塗布して、感圧接着基層を形成することと、

粘着性バインダーを含み弾性樹脂微小球を含まない感圧接着被覆層組成物を用意することと、

前記感圧接着基層の上に前記感圧接着被覆層組成物を塗布して、感圧接着被覆層を形成することと

を含む、請求項1に記載の粘着シートの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は粘着シート及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

粘着シートは様々な用途に使用されており、例えばグラフィック画像を有する粘着性のグラフィックシートは、外装及び内装の装飾、又は広告目的で使用されている。凹凸形状を有する基材表面に適用される一般的な粘着シートは、良好な接着を達成するために基材表面の形状に対して追従することができる柔軟性を有している。

50

## 【 0 0 0 3 】

特許文献 1 (特開平 6 - 2 8 7 5 2 5 号公報) は、「フィルム基材の表面に、粘着剤を塗布して成る装飾用粘着フィルムにおいて、該フィルムの硬さが J I S K 5 4 0 0 に準拠する鉛筆引っかき試験において H から 3 B の範囲であり、該粘着剤が、弾性率が  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  の粘着性微小球を含有したことを特徴とする粘着フィルム」を記載している。

## 【 0 0 0 4 】

特許文献 2 (特開平 9 - 1 5 7 6 0 6 号公報) は、「I) 支持体と、II) 上記支持体上に形成され、粘着性の粘着性微小球と粘着性ポリマーとを含んでなる粘着層とを有してなる粘着シートにおいて、a) 上記粘着層は、上記粘着性微小球が少なくとも 2 個集まって形成されたクラスターと上記粘着性ポリマーとを含有する凸状粘着部を有し、b) その粘着シートを  $1 \text{ kg/cm}$  の圧力で平坦なガラス板表面に貼り付けて測定した場合、粘着層と板表面との面積接触率が 20 ~ 90 % である、粘着シート」を記載している。

10

## 【 0 0 0 5 】

特許文献 3 (特開平 8 - 1 1 3 7 6 8 号公報) は、「フィルム基材の表面に粘着剤を塗布して成る装飾用粘着フィルムにおいて、当該粘着剤が微小球を有し、その微小球の弾性率が  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$  であり、且つ粒径が  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  (体積平均直径として) であることを特徴とする粘着フィルム」を記載している。

## 【 0 0 0 6 】

一方で、モルタル、コンクリート、サイディングボード、スタッコ、エンボス加工を施した壁紙などの粗面に接着した後も平滑な外観を呈する粘着シートに対する要求がある。また、粘着シートは、金属板、樹脂フィルムなどの平滑面に対しても十分な接着力を有することが望ましい。例えば、そのような粘着シートをグラフィックシートとして用いると、グラフィック画像の品質を維持しつつ様々な表面にグラフィックシートを設置することができる。

20

## 【 0 0 0 7 】

特許文献 4 (特開 2 0 1 8 - 1 7 8 0 8 0 号公報) は、「 $80 \mu\text{m}$  以上  $500 \mu\text{m}$  以下の厚みを有する剛性樹脂フィルムと、前記剛性樹脂フィルムの一側の面上又はその上方に配置された第 1 感圧接着層であって、体積平均粒径  $110 \mu\text{m}$  以上の弾性樹脂微小球と粘着性バインダーとを含む第 1 感圧接着層とを含み、前記第 1 感圧接着層が前記微小球の存在に起因した凹凸表面を有する、粘着シート」を記載している。

30

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 8 】

【 文献 】特開平 6 - 2 8 7 5 2 5 号公報

【 文献 】特開平 9 - 1 5 7 6 0 6 号公報

【 文献 】特開平 8 - 1 1 3 7 6 8 号公報

【 文献 】特開 2 0 1 8 - 1 7 8 0 8 0 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

40

## 【 0 0 0 9 】

引用文献 4 の粘着シートは、粒径の比較的大きい弾性樹脂微小球に起因した凹凸表面を有する第 1 感圧接着層と、剛性樹脂フィルム層とを組み合わせることにより、粗面に接着したときでも平滑な外観を呈することができる。そのような弾性樹脂微小球を含む感圧接着層は、粗面と剛性樹脂フィルム層との間のクッション層として機能して、粗面に接着した後の粘着シートの外観の平滑性を改善する。感圧接着層と粗面の接触部分では、主に弾性樹脂微小球の変形が接着に寄与している。しかし、弾性樹脂微小球は、接着初期において一旦変形した後、徐々にその形状を回復するため、粘着シートの接着力が経時で低下する傾向があった。

## 【 0 0 1 0 】

50

本開示は、平滑面及び粗面のいずれにも長期間にわたって安定的に高い接着力で接着することができ、かつ適用する表面に拘らず接着後に平滑な外観を呈する粘着シートを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本開示の一実施態様によれば、 $80\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する剛性樹脂フィルムと、前記剛性樹脂フィルム的一方の面上又はその上方に配置された第1感圧接着層とを含む粘着シートであって、前記第1感圧接着層が、前記剛性樹脂フィルムの近位に位置し、体積平均粒径 $110\mu\text{m}$ 以上の弾性樹脂微小球と粘着性バインダーとを含む感圧接着基層と、前記剛性樹脂フィルムの遠位に位置しかつ前記感圧接着基層の上に配置された、粘着性バインダーを含み弾性樹脂微小球を含まない感圧接着被覆層とを含み、前記第1感圧接着層が前記弾性樹脂微小球の存在に起因した凹凸表面を有し、前記第1感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差が $50\mu\text{m}$ 未満である、粘着シートが提供される。

10

【0012】

本開示の別の実施態様によれば、 $80\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する剛性樹脂フィルムを用意することと、体積平均粒径 $110\mu\text{m}$ 以上の弾性樹脂微小球と粘着性バインダーとを含む感圧接着基層組成物を用意することと、前記剛性樹脂フィルム的一方の面上、又は前記剛性樹脂フィルムの上に任意に配置された他の層の上に前記感圧接着基層組成物を塗布して、感圧接着基層を形成することと、粘着性バインダーを含み弾性樹脂微小球を含まない感圧接着被覆層組成物を用意することと、前記感圧接着基層の上に前記感圧接着被覆層組成物を塗布して、感圧接着被覆層を形成することを含む、上記粘着シートの製造方法が提供される。

20

【発明の効果】

【0013】

本開示の粘着シートは、粒径の比較的大きい弾性樹脂微小球に起因した凹凸表面を有する第1感圧接着層と、剛性樹脂フィルム層とを組み合わせることにより、平滑面及び粗面のいずれに対しても十分な接着力を示し、かつ適用する表面に拘らず接着後に平滑な外観を呈することができる。さらに、第1感圧接着層を構成する感圧接着被覆層が被着体表面上で濡れ広がることにより、一旦変形した弾性樹脂微小球がその形状を回復したときでも粘着シートの接着力の低下を軽減することができ、これにより長期間にわたって安定的に高い接着力を示すことができる。

30

【0014】

なお、上述の記載は、本発明の全ての実施態様及び本発明に関する全ての利点を開示したものとはみなしてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1A】本開示の一実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図1B】本開示の一実施態様の粘着シートの概略斜視図である。

【図2】本開示の一実施態様の粘着シートを、平滑面を有する基材に適用したときの概略断面図である。

40

【図3】本開示の別の実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図4】本開示のさらに別の実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図5】本開示のさらに別の実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図6】本開示のさらに別の実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図7】本開示のさらに別の実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図8】透明樹脂フィルムの表面がマット加工された一実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図9】透明樹脂フィルムにマット層が積層された一実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図10】透明樹脂フィルムの表面がマット加工された別の実施態様の粘着シートの概略

50

断面図である。

【図 1 1】透明樹脂フィルムにマット層が積層された別の実施態様の粘着シートの概略断面図である。

【図 1 2】例 1 1 の粘着シート（右下）及び比較例 2 の粘着シート（左上）のマスキング試験を示す写真である。

【図 1 3】例 1 1 の粘着シートを複数のタイルが目地を挟んで設置された表面に貼り付けたときの外観を示す写真である。

【図 1 4】比較例 3 の粘着シートを複数のタイルが目地を挟んで設置された表面に貼り付けたときの外観を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の代表的な実施態様を例示する目的でより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されない。

【0017】

本開示において「（メタ）アクリル」とはアクリル又はメタクリルを意味し、「（メタ）アクリレート」とはアクリレート又はメタクリレートを意味する。

【0018】

本開示において「感圧接着」とは、使用温度範囲で、例えば 0 以上、50 以下の範囲で恒久的に粘着性であり、軽い圧力で様々な表面に接着し、相変化（液体から固体へ）を呈さない材料又は組成物の特性を意味する。

【0019】

本開示において「粘着（性）」とは、常温で短時間わずかな圧力を加えただけで接着性を示す材料の性質を意味しており、「感圧接着」と相互に交換可能に使用される。

【0020】

一実施態様の粘着シートは、80  $\mu\text{m}$  以上 500  $\mu\text{m}$  以下の厚みを有する剛性樹脂フィルムと、剛性樹脂フィルム的一方の面上又はその上方に配置された第 1 感圧接着層とを含む。第 1 感圧接着層は、剛性樹脂フィルムの近位に位置し、体積平均粒径 110  $\mu\text{m}$  以上の弾性樹脂微小球と粘着性バインダーとを含む感圧接着基層と、剛性樹脂フィルムの遠位に位置しかつ感圧接着基層の上に配置された、粘着性バインダーを含み弾性樹脂微小球を含まない感圧接着被覆層とを含む。第 1 感圧接着層は弾性樹脂微小球の存在に起因した凹凸表面を有し、第 1 感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差は 50  $\mu\text{m}$  未満である。第 1 感圧接着層の凹凸表面を被着体表面に接触させ、必要に応じて加圧することで、粘着シートが被着体に接着される。

【0021】

いくつかの実施態様では、第 1 感圧接着層の凹凸表面の間隙は空気抜け性に好適な形状及び深さを有しており、粘着シートを平滑面に容易に設置することができる。

【0022】

図 1 A 及び図 1 B に、本開示の一実施態様による粘着シート 10 の概略断面図及び概略斜視図をそれぞれ示す。粘着シート 10 は、剛性樹脂フィルム 12 と、剛性樹脂フィルム 12 の一方の面（図 1 A では下面）の上に配置された第 1 感圧接着層 14 とを含む。第 1 感圧接着層 14 は、弾性樹脂微小球 142 及び粘着性バインダー 144 を含む感圧接着基層 140 と、その上に配置された感圧接着被覆層 148 とを含む。

【0023】

剛性樹脂フィルムは、第 1 感圧接着層の支持体として機能し、かつ、粘着シートの適用時に微小球の変形により生じた応力に抵抗して粘着シートの変形を防止し、その結果、粘着シートの外観を平滑に保つことに寄与する。被着体が凹凸表面を有する場合は、剛性樹脂フィルムは接着時に粘着シートが凹凸表面に過度に追従することを抑制し、凹凸表面の突起が粘着シートを貫通することを防止できる。粘着シートを垂直面に適用した場合、剛性樹脂フィルムは粘着シートの変形を抑制して、自重による剥離を防止することができる。

【0024】

10

20

30

40

50

剛性樹脂フィルムの厚みは約 80  $\mu\text{m}$  以上、約 500  $\mu\text{m}$  以下である。いくつかの実施態様では、剛性樹脂フィルムの厚みは約 100  $\mu\text{m}$  以上又は約 150  $\mu\text{m}$  以上、約 400  $\mu\text{m}$  以下又は約 300  $\mu\text{m}$  以下である。剛性樹脂フィルムの厚みを上記範囲とすることで、フィルム自身の有する剛性と組み合わせられて、接着時に粘着シートの外観の平滑性を維持することができる。剛性樹脂フィルムの厚みが面内で異なる場合、本開示において剛性樹脂フィルムの厚みとは剛性樹脂フィルムの最小厚みを指す。

#### 【0025】

いくつかの実施態様では、剛性樹脂フィルムの降伏弾性率は、約 10 MPa 以上、約 15 MPa 以上、又は約 20 MPa 以上、約 300 MPa 以下、約 250 MPa 以下又は約 200 MPa 以下である。剛性樹脂フィルムの降伏弾性率を上記範囲とすることで、フィルム 10  
の厚みと組み合わせられて、接着時に粘着シートの外観の平滑性を維持することができる。降伏弾性率は、剛性樹脂フィルムを幅 15 mm、長さ 100 mm の長方形に切断して試験片を作製し、JIS K 7127 に準拠して試験片の伸び特性を、引張試験機を用いて 20 、掴み間隔 50 mm、引張速度 300 mm / 分の条件で測定したときの、降伏点における弾性率と定義される。

#### 【0026】

いくつかの実施態様では、剛性樹脂フィルムの降伏弾性率と厚みの積は、約  $0.9 \times 10^4 \text{ N/m}$  以上、約  $1.0 \times 10^4 \text{ N/m}$  以上、又は約  $1.5 \times 10^4 \text{ N/m}$  以上、約  $5 \times 10^4 \text{ N/m}$  以下、約  $4 \times 10^4 \text{ N/m}$  以下、又は約  $3 \times 10^4 \text{ N/m}$  以下である。降伏弾性率と厚みの積は、剛性樹脂フィルムの曲げ剛性に比例する。剛性樹脂フィルムの降伏弾性率と厚みの積を上記範囲とすることで、剛性樹脂フィルムが接着時に粘着シートの外観 20  
の平滑性を維持するのに十分な曲げ剛性を有することができる。

#### 【0027】

いくつかの実施態様では、剛性樹脂フィルムの 2% 引張強度は、約 40 N / 25 mm 以上、約 45 N / 25 mm 以上、又は約 50 N / 25 mm 以上である。剛性樹脂フィルムの 2% 引張強度を上記範囲とすることで、接着時に粘着シートの外観の平滑性を維持することができ、粘着シートの破断又は破壊及びそれに伴う糊残りを生じさせずに粘着シートを除去することができる。2% 引張強度は、剛性樹脂フィルムを幅 25 mm、長さ 100 mm の長方形に切断して試験片を作製し、引張試験機を用いて 20 、掴み間隔 50 mm、引張速度 300 mm / 分の条件で測定したときの、2% 伸びにおける引張強度と定義される。 30

#### 【0028】

剛性樹脂フィルムの材料は特に限定されないが、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂などが挙げられる。高い降伏弾性率と強度を有し、耐候性に優れ、比較的安価であることから、剛性樹脂フィルムとしてポリエステルフィルムを用いることが有利である。

#### 【0029】

剛性樹脂フィルムに、装飾等を目的としたエンボス処理、プライマー処理、コロナ処理、プラズマ処理などの表面処理などが施されていてもよい。表面処理を行うことで第 1 感 40  
圧接着層及び / 又は第 2 感圧接着層と剛性樹脂フィルムの密着性を高めることができる。表面処理により剛性樹脂フィルム表面の濡れ性を制御して、後述するように、微小球のクラスター形成を促進することもできる。

#### 【0030】

剛性樹脂フィルムは延伸フィルムであってもよく非延伸フィルムであってもよい。剛性樹脂フィルムは延伸フィルム、特に 2 軸延伸フィルムであることが、フィルムの剛性及び引張強度を有利に高めることができる。

#### 【0031】

剛性樹脂フィルムはその他の任意成分、例えばフィラー、着色剤、紫外線吸収剤、酸化

10

20

30

40

50

防止剤などを含んでもよい。

【0032】

第1感圧接着層は剛性樹脂フィルムの上に直接配置されてもよく、剛性樹脂フィルムの上方に配置、すなわち剛性樹脂フィルム上の他の層、例えば印刷層、金属蒸着層などの装飾層、金属層、追加の樹脂フィルム層などの上に配置されてもよい。

【0033】

第1感圧接着層は、剛性樹脂フィルムの近位に位置する感圧接着基層と、剛性樹脂フィルムの遠位に位置しかつ感圧接着基層の上に配置された感圧接着被覆層とを含む。

【0034】

感圧接着基層は、体積平均粒径  $110\text{ }\mu\text{m}$  以上の弾性樹脂微小球（以下、単に「微小球」ともいう。）と粘着性バインダーとを含む。本開示において「弾性樹脂微小球」とは、樹脂で形成された球状の材料であって、通常は微小球全体としてゴム弾性を示すものとして定義される。微小球の存在に起因して、第1感圧接着層は、その接着面（被着体表面と対向する面）に凹凸表面を有する。粘着シートの接着時に微小球は変形して、例えば粘着シートの厚み方向に潰れて、第1感圧接着層の被着体表面との接触面積が増大し、粘着シートが被着体表面に接着する。微小球の体積平均粒径は比較的大きいため、厚い感圧接着層が接着力に優れることに類似して、被着体との接触面積が比較的小さくても、微小球の有する弾性を利用して高い接着力を得ることができる。微小球及び／又は後述する微小球のクラスターにより形成される凹凸表面は、比較的大きな高低差を有していることから粗面との接触面積も大きくすることができ、それにより接着力を高めることができる。

【0035】

一実施態様では微小球は粘着性である。粘着性の微小球を用いることで接着力をより高めることができる。

【0036】

微小球の体積平均直径は  $110\text{ }\mu\text{m}$  以上である。いくつかの実施態様では、微小球の体積平均直径は、約  $125\text{ }\mu\text{m}$  以上又は約  $130\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、約  $500\text{ }\mu\text{m}$  以下又は約  $300\text{ }\mu\text{m}$  以下である。体積平均直径が上記範囲の微小球を含む感圧接着基層は、被着体表面に対して良好に追従して高い接着力を示す第1感圧接着層を形成することができる。微小球の体積平均粒径は、レーザー回折粒度分析装置、例えば Beckman Coulter LS230 を用いて測定される。

【0037】

微小球の圧縮弾性率は、25 において、約  $1\text{ kPa}$  以上、約  $100\text{ kPa}$  以下であることが望ましい。微小球の圧縮弾性率を上記範囲とすることで、粗面への接着に有利なように、微小球又は微小球のクラスターを変形させることができる。微小球の圧縮弾性率は、微小球を所定の形状、例えばシリンダー状に成形した試料を作製し、粘弾性測定装置、例えばレオメトリックス社製 RSA II 粘弾性スペクトロメーターを用いて、周波数  $1\text{ rad/s}$ 、圧縮歪みモード、測定温度範囲  $-80\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度  $5.0\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  で測定したときの25 での測定値である。

【0038】

微小球は、アクリル系樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル系樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、又は天然ゴムを含むことができる。アクリル系樹脂は高い耐候性を有しており、粘着性の制御が容易であることから有利に使用される。

【0039】

微小球は、架橋樹脂を含んでもよく、非架橋樹脂を含んでもよい。一実施態様では、微小球は架橋樹脂を含む。架橋樹脂を含む微小球は形状保持性及び耐久性に優れていることから、粘着シートの接着及び脱着を繰り返すことができる。

【0040】

微小球は、中実粒子、1つ若しくは複数の空隙を内部に有する中空粒子、又はこれらの混合物を含むことができる。一実施態様では微小球は中実粒子である。

【0041】

微小球は、例えば懸濁重合、乳化重合、シード重合などの公知の重合方法により製造することができる。例えば、アクリル系樹脂を含む微小球は、以下の手順で懸濁重合により製造することができる。脱イオン水、モノマー混合物、ラジカル重合開始剤、任意の添加剤を機械式攪拌機付き反応装置に入れ、反応装置内を窒素ガスなどの不活性ガスでパージし、攪拌しながら所定温度に加熱してアクリル系モノマーの重合反応を行う。攪拌速度は通常10～700rpmであり、反応温度は通常30～120℃であり、反応時間は通常数時間から数十時間である。

10

【0042】

モノマー混合物は、一般にアルキルアクリレート（例えば、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート等）と、エチレン性不飽和結合を有するカルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等）とを含む。アルキルアクリレート及びエチレン性不飽和結合を有するカルボン酸はそれぞれ1種であってもよく、2種以上を組み合わせてもよい。エチレン性不飽和結合を有するカルボン酸は、アルキル（メタ）アクリレート100質量部に対して、一般に約1質量部以上、約10質量部以下の量で使用される。1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼンなどの多官能性モノマーを架橋剤として混合物に添加して、アクリル系樹脂を架橋してもよい。架橋剤の使用量は、モノマー混合物100質量部に対して、一般に約0.01質量部以上、又は約0.02質量部以上、約0.5質量部以下、又は約0.1質量部以下の量で使用される。アクリル系樹脂を含む微小球の製造方法は、例えば米国特許4,994,322号明細書に開示されている。重合して得られた微小球は、濾過により分離してもよく、反応終了後の微小球を含む水性分散液の状態で使用してもよい。

20

【0043】

微小球に含まれる樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は一般に室温より低く、例えば約-90℃以上、約-70℃以上、又は約-50℃以上、約0℃以下、約-10℃以下又は約-20℃以下である。ガラス転移温度は、モノマー混合物に含まれるモノマーの種類及び配合比により調節することができる。

30

【0044】

粘着性バインダーは、厚みに起因する接着性を感圧接着基層に付与し、粘着シートからの微小球の脱落を抑制する。図1A及び図1Bでは、微小球142又は後程詳述する微小球142のクラスター146はバインダー144中に分散し、バインダー144を介して粘着シート10に固定されている。

【0045】

粘着性バインダーとしてアクリル系樹脂、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリエステル、ゴム系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等の公知の樹脂を使用することができる。粘着性バインダーは、水系樹脂であってもよく、溶剤系樹脂であってもよい。水系樹脂とは、樹脂の合成又は重合が、必要に応じて乳化剤などを使用し、水中で行われたものである。溶剤系樹脂とは、樹脂の合成又は重合が、有機溶剤中で行われたものである。粘着性バインダーは粘着付与剤を含んでもよく、架橋されていてもよい。一実施態様ではバインダーはアクリル系粘着剤である。バインダーがアクリル系粘着剤であり、微小球がアクリル系樹脂を含む場合、バインダーと微小球の化学親和性が高いため、微小球の脱落をより確実に防止することができる。感圧接着基層の粘着性バインダーは、弾性樹脂微小球が一般に水系エマルジョン又は分散液の形態で得られることから、弾性樹脂微小球を含むエマルジョン又は分散液と有利に混和する水系アクリル系粘着剤であることが好ましい。

40

【0046】

一実施態様では、微小球は粘着性バインダー100質量部に対して約5質量部以上、約

50

10 質量部以上、又は約15質量部以上、約200質量部以下、約180質量部以下、又は約160質量部以下の量で、感圧接着基層に含まれる。微小球の含有量を上記範囲とすることで、粗面に対しても良好な接着性を示す凹凸表面を第1感圧接着層上に形成することができる。

【0047】

一実施態様では、感圧接着基層における粘着性バインダーと微小球の質量比は、40：60以上、90：10以下である。粘着性バインダーと微小球の質量比を上記範囲とすることで、粗面に対しても良好な接着性を示す凹凸表面を第1感圧接着層上に形成することができる。

【0048】

感圧接着基層は、その他の任意成分、例えばフィラー、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを含んでもよい。これらの任意成分は粘着性バインダー中に溶解又は分散させることができる。一実施態様では感圧接着基層は酸化チタンなどの白色顔料を含む。この実施態様では被着体表面を隠蔽することができる。

【0049】

一実施態様では、感圧接着基層は、複数の微小球が凝集して形成された、微小球のクラスターを含む島状構造を有する。本開示において「微小球のクラスター」とは2個以上の微小球が凝集した塊であり、第1感圧接着層に不規則な形状及び不規則な配置の凸部を形成する、微小球の集合体である。クラスターは、粘着シートの平面方向に配列した複数の微小球を含んでもよく、粘着シートの厚み方向に積み重なった複数の微小球を含んでもよく、これらの組み合わせを含んでもよい。クラスターにより形成される島状構造には粘着性バインダーが含まれてもよい。島状構造の周囲には、クラスターを含まず粘着性バインダーのみを含む、比較的平坦な海部分が存在する。図1A及び図1Bでは複数の微小球142が凝集して形成されたクラスター146を感圧接着被覆層148が被覆しており、これらのクラスター（図1Aでは3つ）により粘着性の凸部として機能する島状構造が描かれている。

【0050】

粘着シートの被着体への貼り付け操作中にクラスター内の微小球が圧力で変形することで、粘着性の凸部は被着体表面に接着するのに適した形状に変形する。変形の程度は、感圧接着基層の厚み及び塗布重さ、微小球の圧縮弾性率、微小球及び粘着性バインダーの配合比などにより制御することができる。

【0051】

一実施態様では、クラスターは微小球を2個以上、約5個以上、又は約10個以上、約200個以下、約150個以下又は約100個以下含む。クラスターに含まれる微小球の個数が上記範囲であることにより、被着体表面に対する追従性を高めつつ、粘着性の面内ばらつきを抑制することができる。クラスター全数のうち、上記個数の微小球を含むクラスターの数が80%以上であることが望ましい。感圧接着基層における微小球のクラスターの形成、その形状、サイズなどは、光学顕微鏡の反射光を用いて、通常10～1000倍の倍率にて確認することができる。

【0052】

感圧接着被覆層は、粘着性バインダーを含み弾性樹脂微小球を含まない。感圧接着被覆層は、被着体表面に濡れることにより、第1感圧接着層の接着力の長期安定性の向上に寄与する。

【0053】

粘着性バインダーとしてアクリル系樹脂、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリエステル、ゴム系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等の公知の樹脂を使用することができる。粘着性バインダーは、水系樹脂であってもよく、溶剤系樹脂であってもよい。粘着性バインダーは粘着付与剤を含んでもよく、架橋されていてもよい。

【0054】

感圧接着被覆層の粘着性バインダーは、感圧接着基層の粘着性バインダーと同じであっ

10

20

30

40

50

てもよく、異なっているてもよい。一実施態様では、感圧接着被覆層の粘着性バインダーは、感圧接着基層の粘着性バインダーと異なる。

【0055】

感圧接着被覆層の粘着性バインダーは、溶剤系アクリル系粘着剤であることが、被着体表面の汚染防止の観点から好ましい。特に、感圧接着基層の粘着性バインダーが水系アクリル系粘着剤などの水系樹脂である場合、溶剤系アクリル系粘着剤を感圧接着被覆層の粘着性バインダーとして用いることにより、感圧接着被覆層が感圧接着基層の少なくとも一部を外部から遮蔽するバリア層として機能して、感圧接着基層に含まれる乳化剤などが被着体表面に移行することを抑制し、これにより被着体表面の汚染を低減することができる。このことは、同じ又は異なる粘着シートを被着体に繰り返し貼り剥がしする用途において、被着体表面の原状復帰を容易にすることができる点で有利である。

10

【0056】

感圧接着被覆層は、その他の任意成分、例えばフィラー、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを含んでもよい。これらの任意成分は粘着性バインダー中に溶解又は分散させることができる。一実施態様では感圧接着被覆層は酸化チタンなどの白色顔料を含む。この実施態様では被着体表面を隠蔽することができる。

【0057】

いかなる理論に拘束される訳ではないが、想定される接着の機構を説明する目的で、図2に、本開示の一実施態様の粘着シート10を、平滑面を有する基材200に適用したときの概略断面図を示す。微小球142は弾性を有するため基材200に適用したときに変形し、第1感圧接着層14の基材200との接触面積が増大する。さらに、感圧接着被覆層148が基材200の表面上で徐々に濡れ広がることで、第1感圧接着層14の基材200との接触面積はさらに増大する。このことにより、一旦変形した微小球142がその形状を回復したときでも、粘着シート10の接着力の低下を軽減することができ、これにより長期間にわたって安定的に高い接着力を得ることができる。

20

【0058】

粘着シートは、例えば必要に応じて表面処理を行った剛性樹脂フィルム又は剛性樹脂フィルム上のその他の層の表面に、微小球及び粘着性バインダー、並びに任意成分である溶媒、その他の添加剤などを含む感圧接着基層組成物を塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥することにより感圧接着基層を形成した後、感圧接着基層の上に、粘着性バインダー及び任意成分である溶媒、その他の添加剤などを含む弾性樹脂微小球を含まない感圧接着被覆層組成物を塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥することにより形成することができる。感圧接着基層組成物及び感圧接着被覆層組成物の調製は、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等の混合装置を用いて成分を混合することにより行うことができる。感圧接着基層組成物及び感圧接着被覆層組成物の塗布は、例えばナイフコーター、グラビコーター、ロールコーター、ダイコーター、パーコーター等により行うことができる。塗布後の溶媒の乾燥は、例えば温度60 ~ 120 で数十秒 ~ 10分間行うことができる。

30

【0059】

感圧接着基層組成物の溶媒として水、有機溶媒又はこれらの混合物である水系溶媒を用いることができる。クラスター形成には水又は水系溶媒を用いることが有利である。水系溶媒として、例えば3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルエステルと水との混合物が挙げられる。

40

【0060】

感圧接着被覆層組成物の溶媒として、有機溶媒、水、又はこれらの混合物である水系溶媒を用いることができる。感圧接着基層中に形成されたクラスターの解離又は脱落を効果的に防止する観点からは、溶媒として非水系溶媒を用いることが有利である。非水系溶媒として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン、及び酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステルが挙げられる。

50

## 【 0 0 6 1 】

感圧接着基層組成物及び感圧接着被覆層組成物の添加剤として、本発明の効果を損なわない範囲において公知のものが使用でき、例えば粘度調製剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料等が挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

感圧接着基層組成物の粘度、及び／又は感圧接着基層組成物が塗布される表面の濡れ性を調整することで、微小球のクラスターの形成を促進し、クラスターの形状、配置及び大きさを制御することができる。微小球は溶媒と粘着性バインダーを含む組成物中に分散しており、溶媒乾燥時に微小球が溶媒に溶解した粘着性バインダー成分に引きずられて移動し、凝集してクラスターが形成される。

10

## 【 0 0 6 3 】

感圧接着基層組成物の粘度を約  $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上、又は約  $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上、約  $6000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下、又は約  $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下とすることが、クラスター形成の促進に有利である。

## 【 0 0 6 4 】

感圧接着基層組成物が塗布される表面の濡れ性は、コロナ放電処理、プラズマ処理、プライマー処理、酸又はアルカリ処理等の表面処理により、あるいは剛性樹脂フィルムに含まれる添加剤の種類及び量により、組成物の塗布ムラを抑制しつつクラスターが形成されるように制御することができる。

## 【 0 0 6 5 】

感圧接着基層の単位面積あたりの質量は、約  $15 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、約  $20 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、又は約  $25 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、約  $180 \text{ g} / \text{m}^2$  以下、約  $150 \text{ g} / \text{m}^2$  以下、又は約  $120 \text{ g} / \text{m}^2$  以下とすることができる。感圧接着基層の単位面積あたりの質量を上記範囲とすることで、感圧接着基層の厚みに起因する接着力を第1感圧接着層に付与することができる。

20

## 【 0 0 6 6 】

感圧接着被覆層組成物の粘度は、特に限定されないが、例えば約  $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上、又は約  $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上、約  $6000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下、又は約  $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下とすることができる。

## 【 0 0 6 7 】

感圧接着被覆層の単位面積あたりの質量は、約  $10 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、約  $15 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、又は約  $20 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、約  $150 \text{ g} / \text{m}^2$  以下、約  $120 \text{ g} / \text{m}^2$  以下、又は約  $100 \text{ g} / \text{m}^2$  以下とすることができる。感圧接着被覆層の単位面積あたりの質量を上記範囲とすることで、接着力の経時安定性を高め、かつ再配置性に優れた第1感圧接着層を形成することができる。

30

## 【 0 0 6 8 】

第1感圧接着層の単位面積あたりの質量、すなわち感圧接着基層と感圧接着被覆層の合計の単位面積あたりの質量は、約  $60 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、約  $70 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、又は約  $80 \text{ g} / \text{m}^2$  以上、約  $200 \text{ g} / \text{m}^2$  以下、約  $180 \text{ g} / \text{m}^2$  以下、又は約  $160 \text{ g} / \text{m}^2$  以下とすることができる。第1感圧接着層の単位面積あたりの質量を上記範囲とすることで、高い接着力を有しつつ再配置性に優れた第1感圧接着層を形成することができる。

40

## 【 0 0 6 9 】

一実施態様では、感圧接着基層の粘着性バインダーと感圧接着被覆層の粘着性バインダーとは同じである。この実施態様では、感圧接着基層と感圧接着被覆層との層間接着を高めることができる。

## 【 0 0 7 0 】

第1感圧接着層の表面を剥離ライナーにより保護してもよい。第1感圧接着層の接着力に応じて、剥離ライナーの表面に剥離処理を施してもよく、非処理の剥離ライナーを使用することもできる。例えば、剥離ライナーとして厚み  $80 \sim 200 \mu\text{m}$  の非処理ポリエチレンフィルムを使用することができる。

## 【 0 0 7 1 】

50

第1感圧接着層の厚みは、第1感圧接着層表面にフィルムを貼り付けて微小球が変形した状態で測定した場合に、一般に約65 $\mu\text{m}$ 以上、約70 $\mu\text{m}$ 以上、又は約75 $\mu\text{m}$ 以上、約220 $\mu\text{m}$ 以下、約200 $\mu\text{m}$ 以下、又は約180 $\mu\text{m}$ 以下である。第1感圧接着層の厚みを上記範囲とすることで、被着体表面への接着力を高めることができる。

【0072】

第1感圧接着層は凹凸表面を有し面内の厚みは不均一であるため、第1感圧接着層は最大厚みと最小厚みを有する。第1感圧接着層の最小厚みは一般に微小球が存在しない粘性バインダー領域の厚みである。第1感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差は、第1感圧接着層の凹凸表面のトポグラフィ（表面の形状又は特徴）を示す指標の一つであり、特に粗面に対する接着性に関係する。第1感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差は、約50 $\mu\text{m}$ 未満である。いくつかの実施態様では、第1感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差は、約45 $\mu\text{m}$ 以下、又は約40 $\mu\text{m}$ 以下、約10 $\mu\text{m}$ 以上、約15 $\mu\text{m}$ 以上、又は約20 $\mu\text{m}$ 以上である。第1感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差を上記範囲とすることで、例えば高さ1～2mmの突起を有する粗面に対しても粘着シートを接着することができ、かつ感圧接着被覆層の濡れによる接着力の安定化効果を有効に得ることができる。

10

【0073】

第1感圧接着層の凹凸表面の60度光沢度は、第1感圧接着層の凹凸表面のトポグラフィを示すもう一つの指標であり、特に粗面に対する接着性に関係する。いくつかの実施態様では、第1感圧接着層の60度光沢度は、約3以上、約4以上、又は約5以上、約60以下、約55以下、又は約50以下である。第1感圧接着層の60度光沢度を上記範囲とすることで、例えば高さ1～2mmの突起を有する粗面に対しても高い接着力で粘着シートを接着することができる。60度光沢度は、JIS Z 8741に準拠して測定した値と定義される。

20

【0074】

いくつかの実施態様では、剛性樹脂フィルムの厚みは微小球の体積平均粒径の約0.2倍以上、約0.25倍以上、又は約0.3倍以上、約7倍以下、約6.5倍以下、又は約6倍以下である。上記条件を満たすように剛性樹脂フィルムの厚みを選択することで、粘着シートの適用時に微小球の変形により生じた応力に対して、粘着シートの変形を十分に防止して、粘着シートの外観をより平滑に保つことができる。

【0075】

粘着シートは公知の方法で被着体表面に適用することができる。適用時に粘着シートをローラーなどで被着体表面に対して押し付けてもよく、手で擦ってもよい。粘着シートは適用時に一旦変形することがあるが、経時で形状を復元して平滑な表面を提供することができる。一実施態様では、粘着シートはモルタル、コンクリートなどの粗面に適用され、適用された後に平滑な外観を呈する。

30

【0076】

粘着シートの接着力は被着体表面によって様々であるが、180度剥離力で表したときに、例えば約0.5N/25mm以上、又は約1N/25mm以上、約50N/25mm以下、又は約25N/25mm以下である。粘着シートは剛性樹脂フィルムを有することから曲げ方向に変形しにくく、粘着シートの剥離を開始するのに必要な力が剥離開始位置に集中しない。そのため、180度剥離力が小さい場合であっても、粘着シートを被着体表面に保持することができる。180度剥離力は、粘着シートを幅25mm、長さ150mmの長方形に切断して試験片を作製し、JIS Z 0237 8.2.3に準拠して被着体表面の上に20で貼り付けた後、20で24時間放置し、引張試験機を用いて20、300mm/分の剥離速度で180度剥離を行ったときの接着力として定義される。

40

【0077】

粘着シートと被着体を貼りあわせた構造における剪断力は被着体表面によって様々であるが、例えば約0.05MPa以上、又は約0.10MPa以上、約1.5MPa以下、又は約1.0MPa以下である。粘着シートは特に粗面に対して適用したときに高い剪断

50

力を示すことができる。いかなる理論に拘束される訳ではないが、これは第1感圧接着層の凹凸表面と粗面の凹凸とが噛み合うためであると考えられる。高い剪断力は粘着シートを垂直面に適用するときに粘着シートの自重によるずれを防止するのに有利である。剪断力は、粘着シートを幅25mm、長さ60mmの長方形に切断して試験片を作製し、接触領域が25mm×12mmとなるように、試験片を幅25mm、長さ60mm、厚み1mmのアルミニウムパネルの上に20でローラーを用いて貼り付けた後、20で24時間放置し、引張試験機を用いて20、引張速度50mm/分で測定したときの接着力として定義される。

【0078】

一実施態様の粘着シートは再配置性を有する。微小球の存在に起因した凹凸表面を有する第1感圧接着層は、粘着シートに再配置性を付与することができる。

10

【0079】

粘着シートは、任意の構成要素、例えば剛性樹脂フィルムの一方向の面上若しくは他方の面上、又はそれらの上方に設けられた表面保護層、印刷層、金属蒸着層などの装飾層、これらの層を接着する接着層、追加の樹脂フィルム層などをさらに有してもよい。

【0080】

一実施態様では、粘着シートは透明樹脂フィルムを含み、透明樹脂フィルムはその表面に印刷されたグラフィック画像を有する。

【0081】

剛性樹脂フィルムは、他方の面に第2感圧接着層を有してもよい。第2感圧接着層により剛性樹脂フィルムと、透明樹脂フィルム又は他の層例えば金属層とを接着することができる。グラフィック画像は透明樹脂フィルムと第2感圧接着層の間に位置してもよい。このことによりグラフィック画像を透明樹脂フィルムで保護することができる。

20

【0082】

図3に、本開示の別の実施態様による粘着シート10の概略断面図を示す。粘着シート10は、剛性樹脂フィルム12の他方の面(図3では上面)の上に配置された第2感圧接着層24と、透明樹脂フィルム22とを含む。透明樹脂フィルム22の表面(図3では下面)には、グラフィック画像26が印刷されている。グラフィック画像26は透明樹脂フィルム22と第2感圧接着層24の間に位置している。

【0083】

透明樹脂フィルムの材料は特に限定されないが、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂などが挙げられる。耐候性及び透明性に優れていることから、透明樹脂フィルムとしてアクリル系樹脂フィルムを用いることが有利である。

30

【0084】

透明樹脂フィルムの厚みは様々であってよく、例えば約25μm以上又は約40μm以上、約500μm以下又は約300μm以下とすることができる。

【0085】

透明樹脂フィルムに、装飾等を目的としたマット処理、エンボス処理、プライマー処理、コロナ処理、プラズマ処理などの表面処理などが施されていてもよい。透明樹脂フィルムはその表面にレセプター層を有してもよく、レセプターフィルムであってもよい。レセプター層を有する又はレセプターフィルムである透明樹脂フィルムを用いることで、インクジェット印刷などを用いてグラフィック画像を透明樹脂フィルム上に直接形成することができる。透明樹脂フィルムはその他の任意成分、例えばフィラー、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを含んでもよい。透明樹脂フィルムは表面保護層を有してもよい。表面保護層は透明であることが好ましい。

40

【0086】

透明樹脂フィルムは無色であってもよく、着色されていてもよい。いくつかの実施態様

50

では、透明樹脂フィルムの全光線透過率は、波長範囲 400 ~ 700 nm において、約 85 % 以上、又は約 90 % 以上である。本開示における全光線透過率は J I S K 7361 - 1 : 1997 ( I S O 13468 - 1 : 1996 ) に準拠して決定することができる。  
【0087】

グラフィック画像は、インクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、静電印刷などを用いて透明樹脂フィルムに印刷されたものであってよい。

【0088】

第2感圧接着層は、アクリル系樹脂、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリエステル、ゴム系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等の公知の樹脂を含有する感圧接着剤組成物を用いて形成することができる。第2感圧接着層は粘着付与剤を含んでもよく、架橋されていてもよい。一実施態様では第2感圧接着層は酸化チタンなどの白色顔料を含む。この実施態様では被着体表面を隠蔽することができる。

10

【0089】

第2感圧接着層の厚みは様々であってよく、例えば約 10  $\mu$ m 以上、約 20  $\mu$ m 以上又は約 30  $\mu$ m 以上、約 200  $\mu$ m 以下又は約 100  $\mu$ m 以下とすることができる。

【0090】

このようなグラフィック画像を有する粘着シートは、例えば以下の手順で製造することができる。剛性樹脂フィルム及び第1感圧接着層を有する粘着シートを用意する。次に、必要に応じて剛性樹脂フィルムの表面又は剛性樹脂フィルム上のその他の層の表面を表面処理し、これらの表面に感圧接着層組成物を塗布し、乾燥することにより第2感圧接着層を形成する。透明樹脂フィルムの方の表面にインクジェット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷などを用いてグラフィック画像を印刷する。透明樹脂フィルムのグラフィック画像印刷面と第2感圧接着層が対向するように、透明樹脂フィルムと粘着シートを積層する。必要に応じて透明樹脂フィルムの非印刷面にバックングを配置してもよく、第1感圧接着層の上に剥離ライナーを配置してもよい。必要に応じて第2感圧接着層と透明樹脂フィルムとの密着性を高めるため、透明樹脂フィルムの表面にコロナ処理、プライマー処理などを施してもよい。

20

【0091】

グラフィック画像を有する粘着シートは以下の手順で製造することもできる。剛性樹脂フィルムの表面上に第2感圧接着層を形成し、第2感圧接着層上に剥離ライナーを貼り合わせる。次に、剛性樹脂フィルムの反対面に第1感圧接着層を形成し、第1感圧接着層の上に剥離ライナーを貼り合わせる。第2感圧接着層上の剥離ライナーを除去した後、グラフィック画像が印刷された透明樹脂フィルムを第2感圧接着層上に積層する。

30

【0092】

透明樹脂フィルムが剛性樹脂フィルムであってもよい。図4に、本開示のさらに別の実施態様による粘着シート10の概略断面図を示す。粘着シート10は、透明樹脂フィルム22でもある剛性樹脂フィルム12と、剛性樹脂フィルム12上に印刷されたグラフィック画像26と、接着層34と、追加の樹脂フィルム層32と、第1感圧接着層14とを含む。接着層34は第2感圧接着層と同様のものであってよく、酸化チタンなどの白色顔料を含んでもよい。追加の樹脂フィルム層として、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂などのフィルムが挙げられ、その厚みは様々であってよく、例えば約 25  $\mu$ m 以上又は約 40  $\mu$ m 以上、約 500  $\mu$ m 以下又は約 300  $\mu$ m 以下とすることができる。透明樹脂フィルムと追加の樹脂フィルムの合計厚みが 80  $\mu$ m 以上 500  $\mu$ m 以下であることで、これらのフィルムが協働して剛性樹脂フィルムとして機能してもよい。

40

【0093】

剛性樹脂フィルムはその表面にレセプター層を有してもよく、レセプターフィルムであってもよい。一実施態様ではレセプター層又はレセプターフィルムはアクリル系樹脂を含

50

む。レセプター層を有する又はレセプターフィルムである剛性樹脂フィルムを用いることで、インクジェット印刷などを用いてグラフィック画像を剛性樹脂フィルム上に直接形成することができる。レセプター層は接着層を介して剛性樹脂フィルムに積層されていてもよい。

#### 【0094】

図5に、本開示のさらに別の実施態様による粘着シート10の概略断面図を示す。粘着シート10は、透明樹脂フィルム22と、透明接着層36と、グラフィック画像26と、グラフィック画像26を受容するレセプター層38と、剛性樹脂フィルム12と、第1感圧接着層14とを含む。透明接着層36は透明であることを条件として第2感圧接着層と同様のものであってよい。

10

#### 【0095】

図6に、本開示のさらに別の実施態様による粘着シート10の概略断面図を示す。粘着シート10は、透明樹脂フィルム22と、透明接着層36と、グラフィック画像26と、グラフィック画像26を受容するレセプター層38と、接着層34と、剛性樹脂フィルム12と、第1感圧接着層14とを含む。接着層34は第2感圧接着層と同様のものであってよく、酸化チタンなどの白色顔料を含んでもよい。透明接着層36は透明であることを条件として第2感圧接着層と同様のものであってよい。レセプター層38は透明なアクリル系樹脂フィルムであってよい。

#### 【0096】

粘着シートは金属層をさらに含んでもよい。金属層を用いることにより、粘着シートに低燃焼性、難燃性又は不燃性（以下、合わせて「不燃性」という。）を付与することができる。いかなる理論に拘束される訳ではないが、金属層は、それ自体が高い不燃性を有しており、粘着シートの構成要素の少なくとも一部を火災、熱、酸素などから保護又は遮蔽できることから、粘着シートを全体として不燃性にする可以考虑。

20

#### 【0097】

金属層は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、スチール、スチール合金、銅、銅合金、チタン、チタン合金、又はこれらの2種以上の組み合わせを含んでもよい。金属層は複数の金属層の積層体であってもよい。一実施態様では金属層は金属箔又は金属シートの形態で使用される。入手しやすく不燃性にも優れていることから、金属層はアルミニウム又はスチールを含むことが望ましく、安価で実用的な不燃性が得られることから、金属層はアルミニウムを含むことがより望ましい。

30

#### 【0098】

いくつかの実施態様では、金属層の厚みは、約8 $\mu\text{m}$ 以上、約10 $\mu\text{m}$ 以上又は約15 $\mu\text{m}$ 以上、約200 $\mu\text{m}$ 以下、約150 $\mu\text{m}$ 以下又は約100 $\mu\text{m}$ 以下とすることができる。金属層の厚みを約8 $\mu\text{m}$ 以上とすることで良好な不燃性を得ることができる。金属層の厚みを約200 $\mu\text{m}$ 以下とすることで粘着シートの製造コストの不要な増大を避けることができる。

#### 【0099】

金属層がアルミニウムを含む場合、金属層の厚みは、約12 $\mu\text{m}$ 以上、約15 $\mu\text{m}$ 以上又は約25 $\mu\text{m}$ 以上とすることができ、約30 $\mu\text{m}$ 以上、約40 $\mu\text{m}$ 以上又は約50 $\mu\text{m}$ 以上とすることでより優れた不燃性を得ることができる。

40

#### 【0100】

一実施態様では、金属層は剛性樹脂フィルムの他方の面上又はその上方に、すなわち、剛性樹脂フィルムの第1感圧接着層が配置された面とは反対側の面に直接接触して又は他の層を介して配置される。この実施態様では、粘着シートを基材に適用したときに剛性樹脂フィルムは金属層と基材の間に位置する。そのため、粘着シートの構成要素のうち厚みが比較的大きく燃焼しやすい剛性樹脂フィルムを、金属層の存在により、効果的に火災、熱、酸素などから保護又は遮蔽して、粘着シートに高い不燃性を付与することができる。

#### 【0101】

図7に、本開示のさらに別の実施態様による粘着シート10の概略断面図を示す。粘着

50

シート10は、剛性樹脂フィルム12の一方の面（図7では下面）の上に配置された第1感圧接着層14と、剛性樹脂フィルム12の他方の面（図7では上面）の上方に配置された金属層42とを含む。金属層42は第2感圧接着層24を介して剛性樹脂フィルム12に接着されている。粘着シート10は、剛性樹脂フィルム12の他方の面の上方に透明樹脂フィルム22をさらに含み、透明樹脂フィルム22の表面（図7では下面）には、グラフィック画像26が印刷されている。透明樹脂フィルム22は接着層34を介して金属層42に接着され、グラフィック画像26は透明樹脂フィルム22と接着層34の間に位置している。粘着シート10を基材に適用すると、剛性樹脂フィルム12は金属層42と基材の間に位置して、粘着シート10の最表面（図7では透明樹脂フィルム22の上面）が最初に暴露される火災、熱、酸素などから金属層42によって保護又は遮蔽され、厚みが比較的大きく燃焼しやすい剛性樹脂フィルム12への延焼を防止又は抑制することができる。接着層34は第2感圧接着層24と同様のものであってよく、酸化チタンなどの白色顔料を含んでもよい。

10

#### 【0102】

一実施態様では、金属層と装飾層の間に配置される接着層（図7では金属層42とグラフィック画像26の間に配置される接着層34）は酸化チタンなどの白色顔料を含む。この実施態様では金属層の色調を隠蔽して装飾層の意匠性を維持する又は向上させることができる。

#### 【0103】

いくつかの実施態様において、金属層を含む粘着シートの総発熱量は、20分間の合計で例えば約10MJ/m<sup>2</sup>以下、好ましくは約8MJ/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは約6MJ/m<sup>2</sup>以下である。本開示における総発熱量は、ISO 5660-1に準拠してコーンカロリメータ法を用いて測定することができる。防火材料規格値によれば、粘着シートは、その総発熱量が、5分間の合計で8MJ/m<sup>2</sup>以下であれば難燃材料、10分間の合計で8MJ/m<sup>2</sup>以下であれば準不燃材料、20分間の合計で8MJ/m<sup>2</sup>以下であれば不燃材料にそれぞれ分類される。

20

#### 【0104】

不燃性を有する粘着シートの厚みをより薄くすることでその不燃性をより高めることができる。いくつかの実施態様では、不燃性を有する粘着シートの厚みを約500μm以下、約300μm以下、又は約150μm以下とすることができる。

30

#### 【0105】

粘着シートを構成する層は不燃性添加剤を含有してもよい。不燃性添加剤として、臭素化合物、リン化合物、塩素化合物、アンチモン化合物、金属水酸化物、窒素化合物などが挙げられる。臭素化合物として、ペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル（DBDPE、DBDPO）、テトラブロモビスフェノールA（TBBPA）、ヘキサブロモシクロデカン（HBCD）、ヘキサブロモベンゼンなどを使用することができる。リン化合物として、トリフェニルホスフェートなどの芳香族のリン酸エステル、赤リン、ハロゲンを含むリン酸エステルなどを使用することができる。塩素化合物として、塩素化パラフィンなどを使用することができる。アンチモン化合物として、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどを使用することができる。金属水酸化物として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどを使用することができる。窒素化合物として、メラミンシアヌレートなどを使用することができる。不燃性添加剤の配合量は、粘着シートに所望される特性、例えば接着性、意匠性、透明性などを損なわない範囲で適宜決定することができる。

40

#### 【0106】

一実施態様では、剛性樹脂フィルムの一方向の面（第1感圧接着層が配置された側の面）とは反対側の面の表面光沢度が60度で5以下である。表面光沢度は4以下、又は2以下であることが好ましい。本開示において、60度光沢度は、JIS Z 8741:1997に準拠して測定される。レンガ、タイル又はモルタルパネルと目地の境界では、深さ方向に大きな段差、例えば数mm程度の段差が生じることが多い。また、複数のレンガ、タ

50

イル又はモルタルパネルの表面が、完全に同一平面上に位置するようにこれらを設置することは難しい。このように局所的に大きな段差を有する、又は同一平面上にない複数の物品表面を有する被着体表面に粘着シートを適用する場合、第1感圧接着層が段差を完全に吸収できずにそのような段差に粘着シートが追従してしまう、あるいは個々のレンガ、タイル又はモルタルパネルの表面に粘着シートが追従して粘着シートに比較的大きなうねりが生じてしまうことがある。その結果、粘着シート全体の平滑性が失われて、様々な角度から粘着シートを観察したときに局所的に異なる外観を呈する箇所が発生してしまう。剛性樹脂フィルムの上記面の表面光沢度を60度で5以下とすることにより、粘着シート全体の平滑性が失われることに起因する光の反射を抑えて、様々な角度から観察したときの粘着シートの外観を均質なものとすることができる。

10

#### 【0107】

別の実施態様では、透明樹脂フィルムのグラフィック画像が印刷された面とは反対側の面の表面光沢度が60度で5以下である。表面光沢度は4以下、又は2以下であることが好ましい。この実施態様においても、局所的に大きな段差を有する、又は同一平面上にない複数の物品表面を有する被着体表面に粘着シートを適用したときに、粘着シート全体の平滑性が失われることに起因する光の反射を抑えて、様々な角度から観察したときのグラフィック画像の質感を維持することができる。

#### 【0108】

剛性樹脂フィルム又は透明樹脂フィルムの表面光沢度を60度で5以下とする方法として、特に限定されないが、これらのフィルムの表面をマット加工すること、又はこれらのフィルムに上記表面光沢度を有するマット層を積層することが挙げられる。

20

#### 【0109】

フィルム表面のマット加工として、例えば、剛性樹脂フィルム又は透明樹脂フィルムの原料又は前駆体を含む樹脂組成物を用意すること、樹脂組成物をバーコート、ドクターコート、ナイフコート、キャストコートなどにより離型性を有するマット層の上に塗布すること、樹脂組成物を乾燥及び必要に応じて硬化又は架橋することにより、剛性樹脂フィルム又は透明樹脂フィルムを形成すること、及び剛性樹脂フィルム又は透明樹脂フィルムをマット層から剥離することにより、離型性を有するマット層の表面形状がこれらのフィルムの表面に転写された、すなわち表面がマット加工されたフィルムを得ることを含む方法が挙げられる。上記方法によれば、剛性樹脂フィルム又は透明樹脂フィルムに、マット性付与を目的としてフィラーを混合する必要はなく、フィラーを含有するマット層を別途設ける必要もないことから、フィラーの存在に起因する場合がある光学特性、耐久性、加工性などの低下が生じない。

30

#### 【0110】

離型性を有するマット層は、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、アルキド樹脂、ホルムアルデヒド-尿素樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などのバインダーと、シリカ粒子などのフィラーとを含む樹脂組成物をバーコート、ドクターコート、ナイフコート、キャストコートなどにより支持体、例えばポリエステルフィルムの上に塗布し、乾燥及び必要に応じて硬化又は架橋することにより形成することができる。一実施態様では、フィラーの体積平均粒径は、メジアン径 $D_{v50}$ として、約100nm以上、約500nm以上、又は約1 $\mu$ m以上、約18 $\mu$ m以下、約15 $\mu$ m以下、又は約10 $\mu$ m以下である。本開示において、フィラーの体積平均粒径は、動的光散乱法(DLS)によって測定された値である。一実施態様では、フィラーの含有量は、バインダー100質量部を基準として、約8質量部以上、約10質量部以上、又は約12質量部以上、約30質量部以下、約25質量部以下、又は約20質量部以下である。

40

#### 【0111】

図8に透明樹脂フィルム22の表面がマット加工50を有する粘着シート10の概略断面図を示す。

#### 【0112】

フィルムに積層されるマット層は、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、アルキド樹脂、ホ

50

ルムアルデヒド - 尿素樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などのバインダーと、シリカ粒子などのフィラーとを含む樹脂組成物をバーコート、ドクターコート、ナイフコート、キャストコートなどによりフィルムに直接、又はフィルムに積層される支持体例えばポリエステルフィルムの上に塗布し、乾燥及び必要に応じて硬化又は架橋することにより形成することができる。一実施態様では、フィラーの体積平均粒径は、メジアン径  $D_{v50}$  として、約  $100\text{ nm}$  以上、約  $500\text{ nm}$  以上、又は約  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上、約  $18\text{ }\mu\text{m}$  以下、約  $15\text{ }\mu\text{m}$  以下、又は約  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下である。一実施態様では、フィラーの含有量は、バインダー  $100$  質量部を基準として、約  $8$  質量部以上、約  $10$  質量部以上、又は約  $12$  質量部以上、約  $30$  質量部以下、約  $25$  質量部以下、又は約  $20$  質量部以下である。支持体の上にマット層が形成される実施態様では、支持体のマット層が形成された面とは反対側の面に、直接又は接着剤を介して剛性樹脂フィルム又は透明樹脂フィルムを積層することができる。

10

#### 【0113】

図9に透明樹脂フィルム22にマット層52が積層された粘着シート10の概略断面図を示す。

#### 【0114】

剛性樹脂フィルム的一方の面とは反対側の面の表面光沢度、又は透明樹脂フィルムのグラフィック画像が印刷された面とは反対側の面の表面光沢度が  $60$  度で  $5$  以下である実施態様において、第1感圧接着層は感圧接着基層のみであり、感圧接着被覆層を含まなくてもよい。すなわち、これらの実施態様において、第1感圧接着層は、体積平均粒径  $110\text{ }\mu\text{m}$  以上の弾性樹脂微小球と粘着性バインダーとを含む。これらの実施態様においても、局所的に大きな段差を有する、又は同一平面上にない複数の物品表面を有する被着体表面に粘着シートを適用したときに、粘着シート全体の平滑性が失われることに起因する光の反射を抑えて、様々な角度から観察したときのグラフィック画像の質感を維持することができる。

20

#### 【0115】

第1感圧接着層が感圧接着基層のみである実施態様の第1感圧接着層については、以下の点を除き、感圧接着基層及び第1感圧接着層に関する上記説明が適用される。粘着シートの構造及び特性、並びに粘着シートの第1感圧接着層以外の構成要素、例えば剛性樹脂フィルム、透明樹脂フィルム、グラフィック画像、第2感圧接着層、レセプター層、金属層、及びその他の任意の構成要素については上記説明が適用される。

30

#### 【0116】

第1感圧接着層の単位面積あたりの質量は、約  $15\text{ g/m}^2$  以上、約  $20\text{ g/m}^2$  以上、又は約  $25\text{ g/m}^2$  以上、約  $300\text{ g/m}^2$  以下、約  $250\text{ g/m}^2$  以下、又は約  $200\text{ g/m}^2$  以下とすることができる。第1感圧接着層の単位面積あたりの質量を上記範囲とすることで、高い接着力を有しつつ再配置性に優れた第1感圧接着層を形成することができる。

#### 【0117】

第1感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差は、約  $50\text{ }\mu\text{m}$  以上、約  $70\text{ }\mu\text{m}$  以上、又は約  $90\text{ }\mu\text{m}$  以上、約  $400\text{ }\mu\text{m}$  以下、約  $350\text{ }\mu\text{m}$  以下、又は約  $300\text{ }\mu\text{m}$  以下とすることができる。第1感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差を上記範囲とすることで、例えば高さ  $1\sim 2\text{ mm}$  の突起を有する粗面に対しても粘着シートを接着することができる。

40

#### 【0118】

第1感圧接着層が感圧接着基層のみである実施態様について、図10に透明樹脂フィルム22の表面がマット加工50を有する粘着シート10の概略断面図、及び図11に透明樹脂フィルム22にマット層52が積層された粘着シート10の概略断面図をそれぞれ示す。図10及び図11では、第1感圧接着層14は弾性樹脂微小球142及び粘着性バインダー144を含み、弾性樹脂微小球142又はクラスター146の表面は粘着性バインダー144により被覆されたものとして示されている。一実施態様では、微小球142の被着体表面と対向する領域の少なくとも一部が粘着性バインダー144で被覆されている

50

ことが、バインダーの有する高い接着力を利用できる点で有利である。

【 0 1 1 9 】

粘着シートは様々な用途及び表面に使用することができる。一例として、建築物などの壁面、床面、天井面などに貼り付けて使用されるグラフィックシートが挙げられる。特に、粘着シートが、モルタル、コンクリート、壁紙等で表面が覆われ、凹凸の程度が大きく、凹凸の形状及び寸法が不規則な表面と平滑な表面のいずれにも適用される場合に有用である。

【 0 1 2 0 】

粘着シートは、照明看板用のグラフィックシートとしても好適に使用することができる。照明看板に使用される粘着シートは、粘着シートの背面に位置する照明からの光の少なくとも一部を透過する領域を含む。ガラス、プラスチックなどで作られた照明看板のパネルの上に粘着シートを取り付けることで、照明の消灯時及び点灯時に観察できる装飾を照明看板に付与することができる。粘着シートが再配置性を有する場合は、不要になった粘着シートを照明看板から容易に除去し、必要に応じて新たな粘着シートを照明看板に貼り付けることができる。

10

【 0 1 2 1 】

いくつかの実施態様では、粘着シートの全光線透過率は、粘着シート全面で平均して約 5 % 以上、約 7 % 以上、又は約 1 0 % 以上、約 9 0 % 以下、約 6 0 % 以下、又は約 3 0 % 以下とすることができる。

【 実施例 】

20

【 0 1 2 2 】

以下の実施例において、本開示の具体的な実施態様を例示するが、本発明はこれに限定されるものではない。部及びパーセントは全て、特に明記しない限り質量による。

【 0 1 2 3 】

粘着シートの作製に使用した材料を表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

30

40

50

表 1

材料	組成又は説明 <sup>1)</sup>	製造元	T g (°C)	重量平均 分子量	溶剤 <sup>1)</sup>	固形分 (%)
弾性樹脂微小球 LSA1	2EHA-AA-1, 4BDA=94: 6:0.025 体積平均粒径(Dv)137μm	—	—	—	水	35
粘着剤A1	SKダインE-313、水系アクリル系 接着剤	綜研化学株式会社 (日本国東京都豊島区)	—	—	水	55
粘着剤A2	BA-2EHA-AA=62:32:6	—	-57	290,000	EtOAc	60
分散剤D1	MMA-BMA-DMAEMA=60: 34:6,	—	63	68,000	EtOAc	40
白色顔料P1	Ti-Pure (登録商標) R960、 TiO <sub>2</sub>	The Chemours Company (アメリカ 合衆国デラウェア州ウィル ミントン)				
架橋剤CL1	エポキシ系架橋剤E-A X	綜研化学株式会社 (日本国東京都豊島区)	—	—	トルエン	5
ポリエステル フィルム PET1	コスモシャイン (登録商標) A4300、 188μm厚配向ポリエステルフィルム	東洋紡株式会社 (日本国大阪府大阪市)	—	—	—	—

1) 略号は以下のとおり。

MMA：メチルメタクリレート  
BMA：n-ブチルメタクリレート  
DMAEMA：ジメチルアミノエチルメタクリレート  
BA：n-ブチルアクリレート  
AA：アクリル酸  
2EHA：2-エチルヘキシルアクリレート  
1, 4BDA：1, 4-ブタンジオールジアクリレート  
EtOAc：酢酸エチル

【表 1 - 2】

材料	組成又は説明 <sup>1)</sup>	製造元	T <sub>g</sub> (°C)	重量平均 分子量	溶剤 <sup>1)</sup>	固形分 (%)
ポリマー P L 1	MMA-BMA-DMAEMA=60 : 34 : 6	—	66	70,000	EtOAc	40
ポリマー P L 2	BA-2EHA-VAc-AA=44 : 44 : 7 : 5	—	-51	550,000	EtOAc ノトルエン	40
樹脂 R 1	テスラック (登録商標) 2055-6 6、ポリエステルポリオール樹脂	日立化成株式会社 (日本国東京都千代田区)	—	—	キシレン	66
樹脂 R 2	メラン (登録商標) ML-11-HI (65)、アミノ樹脂	日立化成株式会社 (日本国東京都千代田区)	—	—	キシレン	65
ファイラー F 1	Acemat (登録商標) OK-4 12、シリカ粒子、体積平均粒径 6 μm	Evonik (ドイツ国ノルトラインヴェ ストファーレン州エッセン)	—	—	—	100
ファイラー F 2	ケミスノー (登録商標) MH-20N 、アクリル粒子、体積平均粒径 20 μm	綜研化学株式会社 (日本国東京都豊島区)	—	—	—	100
ポリエステル フィルム PET 2	コスモシャイン (登録商標) A430 0、50 μm 厚配向ポリエステルフイ ルム	東洋紡株式会社 (日本国大阪府大阪市)	—	—	—	—

(表 1 の続き)

1) 略号は以下のとおり。  
MMA : メチルメタクリレート  
BMA : n-ブチルメタクリレート  
DMAEMA : ジメチルアミノエチルメタクリレート  
BA : n-ブチルアクリレート  
2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート  
VAc : 酢酸ビニル  
AA : アクリル酸  
EtOAc : 酢酸エチル

【 0 1 2 6 】

< 弾性樹脂微小球 1 の調製 - L S A 1 >

弾性樹脂微小球 1 ( L S A 1 ) を以下の手順で調製した。1 リットルのバッフル板付きガラスフラスコに 1 . 5 g のポリビニルアルコール (ケン化度約 88 mol %、粘度約 44 mPa・s、pH 約 6) 及び 279 g の脱イオン水を加えて、IR 攪拌機を用いて 45 に昇温して攪拌機で混合した。ポリビニルアルコールの粒子が完全に水に溶解した後、141 g の 2 - エチルヘキシルアクリレート、9 g のアクリル酸、及び 0 . 0375 g の 1 , 4 - ブタンジオールジアクリレートをジャーに入れたプレミックスをフラスコに流し入れ、攪拌速度 350 rpm で 45 mm サイズのインペラブレードを用いて攪拌し、室

10

20

30

40

50

10

< 例 1 >

20

30

40

< 例 2 >

< 例 3 >

50

にして例 3 の粘着シートを作製した。

【 0 1 3 2 】

< 例 4 >

第 1 感圧接着層の単位面積あたりの質量を  $82 \text{ g/m}^2$  に変更した以外は例 2 と同様にして例 4 の粘着シートを作製した。

【 0 1 3 3 】

< 例 5 >

粘着剤 A 2 と分散剤 D 1 を混合して感圧接着被覆層組成物を調製した。A 2 と D 1 の質量比は固形分比で 100 : 5 であった。感圧接着被覆層組成物の固形分は約 52 % であった。感圧接着被覆層組成物と架橋剤 C L 1 を混合した。A 2 と C L 1 の質量比は固形分比で 100 : 0.18 であった。得られた感圧接着被覆層組成物を用いて、第 1 感圧接着層の単位面積あたりの質量を  $99 \text{ g/m}^2$  に変更した以外は例 1 と同様にして例 5 の粘着シートを作製した。

10

【 0 1 3 4 】

< 例 6 >

第 1 感圧接着層の単位面積あたりの質量を  $105 \text{ g/m}^2$  に変更した以外は例 5 と同様にして例 6 の粘着シートを作製した。

【 0 1 3 5 】

< 例 7 >

第 1 感圧接着層の単位面積あたりの質量を  $98 \text{ g/m}^2$  に変更した以外は例 5 と同様にして例 7 の粘着シートを作製した。

20

【 0 1 3 6 】

< 比較例 1 >

感圧接着被覆層を形成しなかった以外は例 1 と同様にして比較例 1 の粘着シートを作製した。

【 0 1 3 7 】

第 1 感圧接着層、剛性樹脂フィルム及び粘着シートを以下の手順で試験して評価した。

【 0 1 3 8 】

< 厚み >

サンプルの第 1 感圧接着層面を厚み  $50 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルムと貼り合わせて試験片とした。テスター産業株式会社製厚さ測定機 T H - 104 で試験片全体の厚みを測定し、第 1 感圧接着層以外の厚みを差し引いて第 1 感圧接着層の厚みとした。厚みの測定は 3 点で行い、平均値をもって代表値とした。

30

【 0 1 3 9 】

< 最大厚み - 最小厚み >

サンプルを約  $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  に切断し、ライナーを剥がして第 1 感圧接着層面を露出させた。L a s e r t e c 社製 O P T E L I C S H Y B R I D 顕微鏡で第 1 感圧接着層面を観測し、第 1 感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差を測定した。観測倍率は 20 倍であった。

【 0 1 4 0 】

40

< 接着力 >

試験片を幅  $25 \text{ mm}$ 、長さ  $150 \text{ mm}$  の長方形に切断して試験片を作製した。試験片をメラミン塗装パネル（株式会社パルテック（日本国神奈川県平塚市））、モルタルパネル（株式会社パルテック（日本国神奈川県平塚市））、及びセラミックタイル（株式会社 L I X I L（日本国東京都江東区））の上に 20 で貼り付けた。貼り付け方法は J I S Z 0237 8.2.3 に準拠した。試験片を 20 で 24 時間放置した。引張試験機（テンシロン万能試験機、型番：R T C - 1210A、株式会社エー・アンド・デイ（日本国東京都豊島区））を用いて 20、 $300 \text{ mm/分}$  の剥離速度で  $180^\circ$  剥離を行ったときの接着力を測定した。

【 0 1 4 1 】

50

< 空気抜け性 >

粘着シートを約 1 5 0 m m 角に切断して試験片を作製した。試験片をメラミン塗装パネル（株式会社バルテック（日本国神奈川県平塚市））の上に 2 3 で 2 k g のローラーを用いて貼り付けた。基材と試験片の界面に気泡が観察されない場合に空気抜け性を「良好」とした。基材と試験片の界面に気泡が観察された場合に空気抜け性を「不良」とした。

【 0 1 4 2 】

【表 2】

表 2	弾性樹脂 微小球	体積 平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	配合量 (質量部)	第 1 感圧接着層				接着力(N/25 mm)			空気 抜け性
				感圧接着 被覆層	単位面積あたり の質量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	厚み ( $\mu\text{m}$ )	最大厚みー 最小厚み ( $\mu\text{m}$ )	塗装板	モルタル	タイル	
例 1	LSA1	137	50	あり	129	104	37	4	10	8	良好
例 2	LSA1	137	50	あり	88	83	45	7	14	6	良好
例 3	LSA1	137	50	あり	104	98	37	9	15	11	良好
例 4	LSA1	137	50	あり	82	85	44	7	11	7	良好
例 5	LSA1	137	50	あり	99	91	46	11	18	10	良好
例 6	LSA1	137	50	あり	105	92	40	14	18	12	良好
例 7	LSA1	137	50	あり	98	88	39	9	18	7	良好
比較例 1	LSA1	137	50	なし	53	76	103	2	7	1	良好

【 0 1 4 3 】

< 例 8 >

1 . B S P C ( B a c k S i d e P r i n t a b l e C l e a r ) ユニットの作製

10

20

30

40

50

樹脂 R 1 及び樹脂 R 2 を含むプレサイズ溶液を調製した。R 1 と R 2 の比は固形分で 1 0 0 : 3 5 であった。プレサイズ溶液とフィラー F 1 を混合した。樹脂合計 ( R 1 及び R 2 ) と F 1 の比は固形分で 1 0 0 : 1 8 であった。プレサイズ溶液をポリエステルフィルム P E T 2 の上にナイフコーターで塗布した。塗布層を 9 5 で 3 分間、1 5 5 で 3 分間乾燥して、P E T 2 の上に積層された厚み約 5  $\mu$  m のプレサイズ層を得た。

【 0 1 4 4 】

フッ素樹脂及びアクリル樹脂を含む保護クリア溶液を調製した。保護クリア溶液をプレサイズ層の上にグラビアコーターで塗布した。塗布層を 1 5 5 で 2 分間乾燥して、厚み約 3  $\mu$  m の保護クリア層を得た。

【 0 1 4 5 】

ポリマー P L 1、ポリマー P L 2 及び架橋剤 C L 1 を含むアクリルポリマー溶液を調製した。P 1 と P 2 と C L 1 の比は固形分で 1 0 0 : 5 0 : 1 . 5 であった。アクリルポリマー溶液を保護クリア層の上にナイフコーターで塗布した。塗布層を 9 5 で 3 分間、1 5 5 で 2 分間乾燥して、厚み 7 6  $\mu$  m の B S P C ( 透明樹脂フィルム ) をインク受容層として有する B S P C ユニットの得た。

【 0 1 4 6 】

## 2 . 両面接着ユニットの作製

例 1 で使用した白色感圧接着剤溶液をポリエステルフィルム P E T 1 上にナイフコーターで塗布した。塗布層を 9 5 で 5 分間乾燥して、厚み 3 0  $\mu$  m の白色感圧接着層を得た。白色感圧接着層を 3 8  $\mu$  m 厚シリコーン処理ポリエステライナーのシリコーン処理面と貼り合わせた。

【 0 1 4 7 】

弾性樹脂微小球 L S A 1 と粘着剤 A 1 を混合して感圧接着層組成物を調製した。L S A 1 と A 1 の質量比は固形分比で 5 0 : 1 0 0 ( 3 3 : 6 7 ) であった。感圧接着層組成物の固形分は約 4 6 % であった。感圧接着層組成物と架橋剤 C L 1 を混合した。A 1 と C L 1 の質量比は固形分比で 1 0 0 : 0 . 0 9 であった。混合物を P E T 1 の白色感圧接着層の反対面にナイフコーターで塗布した。塗布された感圧接着層を 9 5 で 5 分間乾燥した。乾燥後の感圧接着層の厚みは 2 0 0  $\mu$  m であり、感圧接着層の表面は凹凸形状を有していた。感圧接着層の単位面積あたりの質量は 1 6 1 g / m<sup>2</sup> であった。感圧接着層の凹凸表面を剥離ライナー ( 無処理ポリエチレンフィルム、厚み 1 0 0  $\mu$  m ) と貼り合わせた。

【 0 1 4 8 】

## 3 . 粘着シートの作製

B S P C ユニットの露出面と両面接着ユニットの白色感圧接着層を貼り合わせ、P E T 2 を剥離して、例 8 の粘着シートを得た。例 8 の粘着シートは、プレサイズ層のマット表面が保護クリア層に転写されて形成された低光沢表面を有していた。

【 0 1 4 9 】

< 例 9 >

B S P C の厚みを 2 3  $\mu$  m に変更した以外は、例 8 と同様の手順で例 9 の粘着シートを得た。

【 0 1 5 0 】

< 例 1 0 >

B S P C ユニットの構造を変更した以外は、例 8 と同様の手順で例 1 0 の粘着シートを作製した。具体的には、例 8 の手順に従いプレサイズ層を P E T 2 の上に形成した。例 8 と同じアクリルポリマー溶液を調製した。アクリルポリマー溶液を、P E T 2 のプレサイズ層の形成面とは反対側の面にナイフコーターで塗布した。塗布層を 9 5 で 3 分間、1 5 5 で 2 分間乾燥して、厚み 5 0  $\mu$  m の B S P C をインク受容層として有する B S P C ユニットの得た。得られた B S P C ユニットを用いて、例 8 と同様の手順で例 1 0 の粘着シートを得た。

【 0 1 5 1 】

< 例 1 1 >

10

20

30

40

50

印刷画像層を有する以外は、例 8 と同様の手順で例 1 1 の粘着シートを作製した。具体的には、J V 5 プリンター及び S S 2 1 インク（株式会社ミマキエンジニアリング、日本国長野県東御市）を用いて印刷画像を B S P C の露出面に印刷した。B S P C ユニットの印刷画像層と両面接着ユニットの白色感圧接着層を貼り合わせ、P E T 2 を剥離して、例 1 1 の粘着シートを得た。インク濃度は C 6 7、M 6 7、Y 6 7 及び K 1 0 0 であった。

【 0 1 5 2 】

< 例 1 2 >

例 1 で使用した厚み 5 0  $\mu$  m の透明アクリルフィルムを例 1 1 で使用した B S P C ユニットに変更し、B S P C ユニットの印刷画像層と白色感圧接着層を貼り合わせた以外は、例 1 と同様の手順で例 1 2 の粘着シートを作製した。

【 0 1 5 3 】

< 例 1 3 >

B S P C ユニットの印刷画像層を設けないこと以外は、例 1 2 と同様の手順で例 1 3 の粘着シートを作製した。

【 0 1 5 4 】

< 比較例 2 >

フィラー F 1 をフィラー F 2 に変更し、樹脂合計（R 1 及び R 2 ）と F 2 の比を固形分で 1 0 0 : 5 0 とし、B S P C の厚みを 1 4 2  $\mu$  m に変更した以外は、例 1 0 と同様の手順で比較例 2 の粘着シートを作製した。

【 0 1 5 5 】

< 比較例 3 >

樹脂合計（R 1 及び R 2 ）と F 1 の比を固形分で 1 0 0 : 6 とし、B S P C の厚みを 5 3  $\mu$  m に変更した以外は、例 1 1 と同様の手順で比較例 2 の粘着シートを作製した。

【 0 1 5 6 】

粘着シートを以下の手順で試験して評価した。

【 0 1 5 7 】

< 6 0 度光沢度 >

粘着シート表面の 6 0 度光沢度を携帯用光沢計 G M X - 2 0 3（株式会社村上色彩研究所、日本国東京都中央区）で測定した。光沢度の測定は 3 点で行い、平均値をもって代表値とした。

【 0 1 5 8 】

< アンチグレア >

粘着シートを約 5 0 m m 角に切り出して試験片とした。試験片をスタッコ印刷パネルの上に設置した。表面粗さはピーク - ボトムで約 1 m m であった。試験片の表面のグレアが目視で認識されなかった場合を「A」と評価した。試験片の表面のグレアが目視で認識された場合を「B」と評価した。

【 0 1 5 9 】

< マスキング >

3 M（登録商標）スコッチカル（登録商標）フィルム S C 5 0 1（黒色）を漢字の「春秋」に打ち抜いた。漢字に打ち抜かれたフィルムをアルミニウム板の上に貼り付けた。粘着シートを漢字に打ち抜かれたフィルムの上に貼り付けた。漢字が目視で認識されなかった場合を「A」と評価した。漢字が目視で認識された場合を「B」と評価した。図 1 2 は、例 1 1 の粘着シート（右下）及び比較例 2 の粘着シート（左上）のマスキング試験を示す写真である。

【 0 1 6 0 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3	B S P C 厚み (μm)	フィラー			フィラー 含有 マット層	マット深さ又は マット層厚み (μm)	60度 表面 光沢度	アンチ グレア	マスキング
		種類	質量部 (樹脂100 質量部基準)	体積平均 粒径 (μm)					
	例 8	F 1	18	6	なし	3	4	A	A
	例 9	F 1	18	6	なし	3	4	A	A
	例 10	F 1	18	6	あり	5	4	A	A
	例 11	F 1	18	6	なし	3	2	A	A
	例 12	F 1	18	6	なし	3	2	A	A
	例 13	F 1	18	6	なし	3	4	A	A
	比較例 2	F 2	50	20	あり	42	8	B	B
	比較例 3	F 1	6	6	なし	3	16	B	B

【 0 1 6 1 】

図 1 3 は、例 1 1 の粘着シートを複数のタイルが目地を挟んで設置された表面に貼り付けたときの外観を示す写真であり、図 1 4 は、比較例 3 の粘着シートを複数のタイルが目地を挟んで設置された表面に貼り付けたときの外観を示す写真である。本発明の実施態様の一部を以下記載する。

〔 態 様 1 〕

80 μm 以上 500 μm 以下の厚みを有する剛性樹脂フィルムと、  
前記剛性樹脂フィルムの一側の面上又はその上方に配置された第 1 感圧接着層と  
を含む粘着シートであって、

10

20

30

40

50

前記第 1 感圧接着層が、

前記剛性樹脂フィルムの近位に位置し、体積平均粒径  $110\text{ }\mu\text{m}$  以上の弾性樹脂微小球と粘着性バインダーとを含む感圧接着基層と、

前記剛性樹脂フィルムの遠位に位置しかつ前記感圧接着基層の上に配置された、粘着性バインダーを含み弾性樹脂微小球を含まない感圧接着被覆層とを含み、

前記第 1 感圧接着層が前記弾性樹脂微小球の存在に起因した凹凸表面を有し、

前記第 1 感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差が  $50\text{ }\mu\text{m}$  未満である、粘着シート。

〔態様 2〕

前記第 1 感圧接着層の最大厚みと最小厚みの差が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上である、態様 1 に記載の粘着シート。

〔態様 3〕

前記感圧接着基層の粘着性バインダーが水系アクリル系粘着剤である、態様 1 又は 2 のいずれかに記載の粘着シート。

〔態様 4〕

前記感圧接着被覆層の粘着性バインダーが溶剤系アクリル系粘着剤である、態様 1 ~ 3 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 5〕

前記第 1 感圧接着層の単位面積あたりの質量が  $60\text{ g/m}^2$  以上  $200\text{ g/m}^2$  以下である、態様 1 ~ 4 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 6〕

前記弾性樹脂微小球の 25 における圧縮弾性率が  $1\text{ kPa}$  以上  $100\text{ kPa}$  以下である、態様 1 ~ 5 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 7〕

前記剛性樹脂フィルムが  $10\text{ MPa}$  以上  $300\text{ MPa}$  以下の降伏弾性率を有する、態様 1 ~ 6 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 8〕

前記剛性樹脂フィルムの降伏弾性率と厚みとの積が、 $0.9 \times 10^{-4}\text{ N/m}$  以上  $5 \times 10^{-4}\text{ N/m}$  以下である、態様 1 ~ 7 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 9〕

前記剛性樹脂フィルムの 2 % 引張強度が  $40\text{ N/2.5 mm}$  以上である、態様 1 ~ 8 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 10〕

前記剛性樹脂フィルムがポリエステルフィルムである、態様 1 ~ 9 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 11〕

前記剛性樹脂フィルムの厚みが前記弾性樹脂微小球の体積平均粒径の 0.2 倍以上である、態様 1 ~ 10 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 12〕

前記第 1 感圧接着層が、前記弾性樹脂微小球のクラスターを含む島状構造を有する、態様 1 ~ 11 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 13〕

前記剛性樹脂フィルムの前記一方の面とは反対側の面の表面光沢度が 60 度で 5 以下である、態様 1 ~ 12 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 14〕

前記剛性樹脂フィルムの前記一方の面とは反対側の面に積層されたマット層をさらに有し、前記マット層の表面光沢度が 60 度で 5 以下である、態様 1 ~ 12 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 15〕

前記剛性樹脂フィルムの他方の面に配置された第 2 感圧接着層と、

10

20

30

40

50

前記第 2 感圧接着層を介して前記剛性樹脂フィルムに接着された透明樹脂フィルムと、  
前記透明樹脂フィルムの表面に印刷された、前記透明樹脂フィルムと前記第 2 感圧接着層  
との間に位置するグラフィック画像と  
をさらに含む、態様 1 ~ 1 2 のいずれか一態様に記載の粘着シート。

〔態様 1 6 〕

前記第 2 感圧接着層が白色顔料を含む、態様 1 5 に記載の粘着シート。

〔態様 1 7 〕

前記透明樹脂フィルムの前記グラフィック画像が印刷された面とは反対側の面の表面光沢  
度が 6 0 度で 5 以下である、態様 1 5 又は 1 6 のいずれかに記載の粘着シート。

〔態様 1 8 〕

前記透明樹脂フィルムの前記グラフィック画像が印刷された面とは反対側の面に積層され  
たマット層をさらに有し、前記マット層の表面光沢度が 6 0 度で 5 以下である、態様 1 5  
又は 1 6 のいずれかに記載の粘着シート。

〔態様 1 9 〕

8 0  $\mu\text{m}$  以上 5 0 0  $\mu\text{m}$  以下の厚みを有する剛性樹脂フィルムを用意することと、  
体積平均粒径 1 1 0  $\mu\text{m}$  以上の弾性樹脂微小球と粘着性バインダーとを含む感圧接着基層  
組成物を用意することと、

前記剛性樹脂フィルムの一側の面上、又は前記剛性樹脂フィルムの上に任意に配置された  
他の層の上に前記感圧接着基層組成物を塗布して、感圧接着基層を形成することと、  
粘着性バインダーを含み弾性樹脂微小球を含まない感圧接着被覆層組成物を用意すること  
と、

前記感圧接着基層の上に前記感圧接着被覆層組成物を塗布して、感圧接着被覆層を形成す  
ることと

を含む、態様 1 に記載の粘着シートの製造方法。

【符号の説明】

【 0 1 6 2 〕

- 1 0 粘着シート
- 1 2 剛性樹脂フィルム
- 1 4 第 1 感圧接着層
- 1 4 0 感圧接着基層
- 1 4 2 弾性樹脂微小球
- 1 4 4 粘着性バインダー
- 1 4 6 クラスタ
- 1 4 8 感圧接着被覆層
- 2 2 透明樹脂フィルム
- 2 4 第 2 感圧接着層
- 2 6 グラフィック画像
- 3 2 追加の樹脂フィルム層
- 3 4 接着層
- 3 6 透明接着層
- 3 8 レセプター層
- 4 2 金属層
- 5 0 マット加工
- 5 2 マット層
- 2 0 0 基材

10

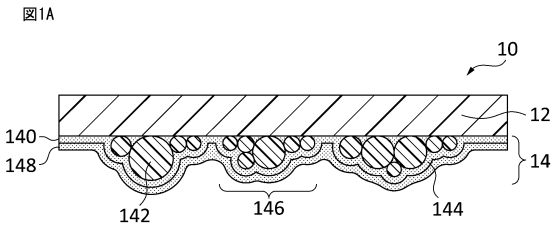
20

30

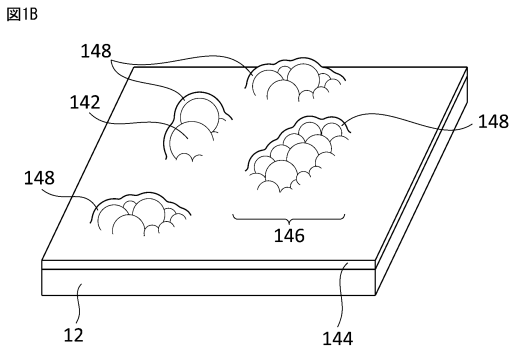
40

50

【図面】  
【図 1 A】

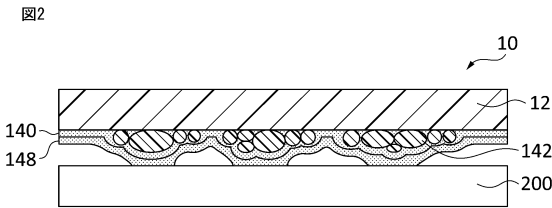


【図 1 B】

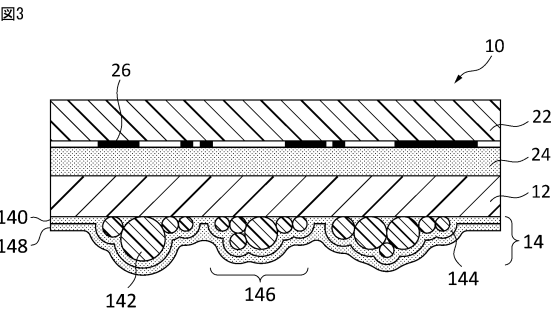


10

【図 2】

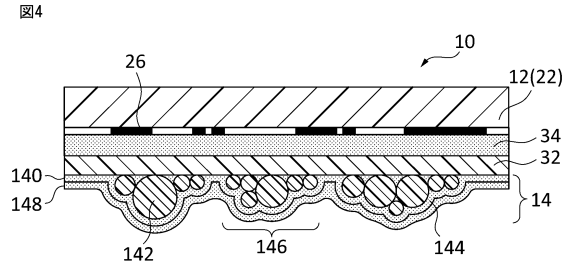


【図 3】

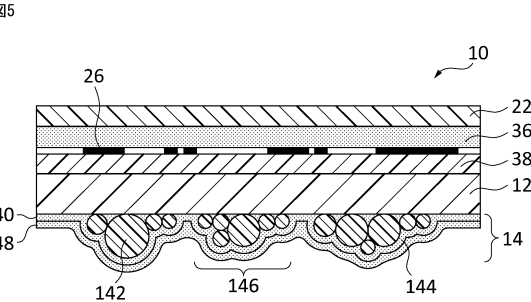


20

【図 4】



【図 5】



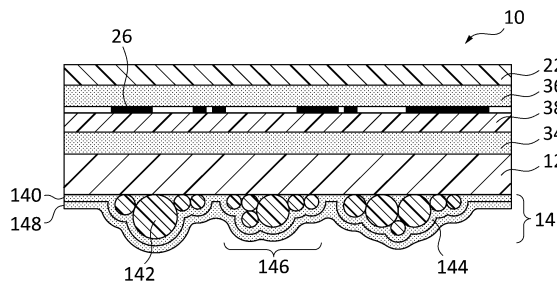
30

40

50

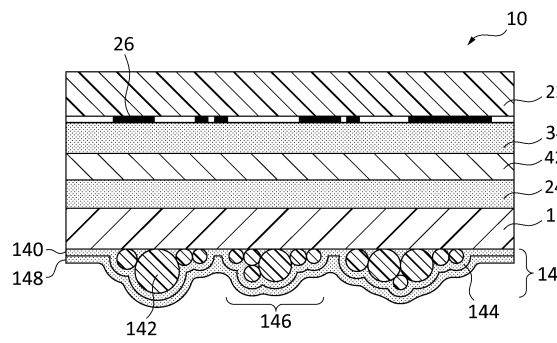
【図 6】

図6



【図 7】

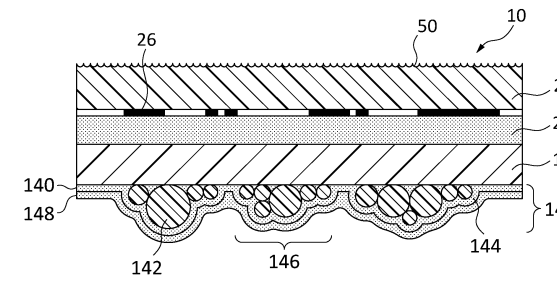
図7



10

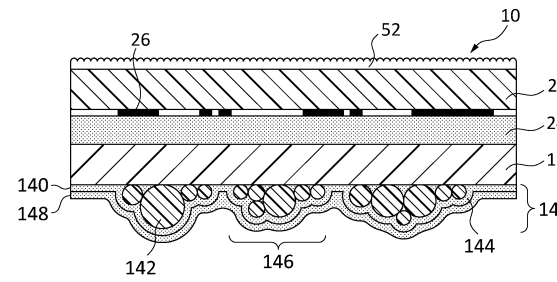
【図 8】

図8



【図 9】

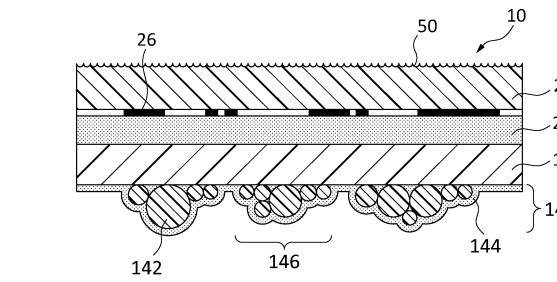
図9



20

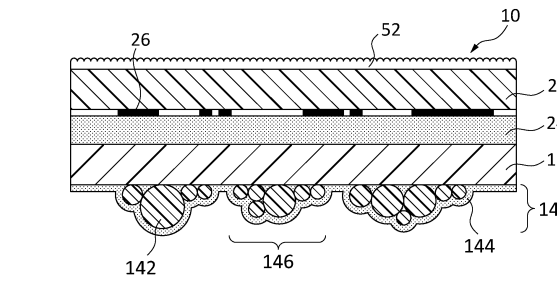
【図 1 0】

図10



【図 1 1】

図11



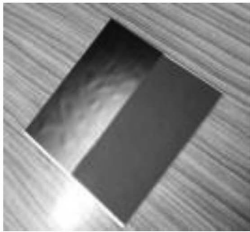
30

40

50

【 図 1 2 】

図12



【 図 1 3 】

図13



10

【 図 1 4 】

図14



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	
C 0 9 J 201/00 (2006.01)	C 0 9 J 201/00	
B 3 2 B 3/30 (2006.01)	B 3 2 B 3/30	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	M

- (74)代理人 100202418  
弁理士 河原 肇
- (72)発明者 阿部 秀俊  
山形県東根市大字若木 5 5 0 0 番地 スリーエム ジャパン プロダクツ株式会社内
- (72)発明者 加藤 圭祐  
山形県東根市大字若木 5 5 0 0 番地 スリーエム ジャパン プロダクツ株式会社内

審査官 川嶋 宏毅

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 3 0 5 9 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 8 - 1 7 8 0 8 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 8 - 0 1 2 2 1 5 ( J P , A )

- (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