

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

**WO 2022/004347 A1**

(51) 国際特許分類:

*C08J 5/18* (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)  
*B32B 27/20* (2006.01) *E04H 15/54* (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/022558

(22) 国際出願日: 2021年6月14日(14.06.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-112390 2020年6月30日(30.06.2020) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 有賀 広志 (ARUGA, Hiroshi); 〒1008405  
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A  
G C株式会社内 Tokyo (JP).

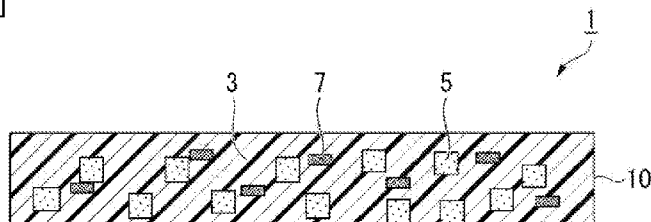
(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所  
(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: FILM

(54) 発明の名称: フィルム

[図1]



(57) Abstract: Provided is a film comprising a fluorine resin, a chromatic color pigment, and a black pigment, wherein visible light transmittance is 5-60%, and haze is at most 30%.

(57) 要約: フッ素樹脂と有彩色顔料と黒色顔料とを含み、可視光線透過率が5～60%であり、ヘイズが30%以下である、フィルム。



WO 2022/004347 A1

## 明 細 書

発明の名称：フィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、フィルムに関する。

### 背景技術

[0002] フッ素樹脂フィルムは、耐候性、耐汚染性等が優れるため、膜構造施設（スポーツ施設（プール、体育館、テニスコート、サッカー場、陸上競技場等）、倉庫、集会場、展示場、園芸施設（園芸ハウス、農業用ハウス等）等）等の膜構造物における膜材（屋根材、外壁材等）として用いられる（例えば、特許文献1参照）。また、スポーツ施設等では、フッ素樹脂フィルムを白や青に着色したカラーフィルムも用いられる（例えば、特許文献2参照）。

[0003] フッ素樹脂フィルムを用いた膜材は、膜構造物用途に採用された当初は、ガラスとの比較においては、軽量であるため、骨材を含めて軽量の建築物が可能であること、及び曲面形状が可能であることが、大きな特徴であった。

また、カラーフィルムを用いた膜材は、建物全体の印象を決定できること、膜材の内側に配置された照明装置（LED照明等）により夜間、幻想的な光を提供できること、カラーフィルムのヘイズは通常50%以上あるため、照明装置の詳細を建物の外からはっきりと見えないようにできること等の利点があった。

[0004] 膜材の設置方法としては、クッション方式とテンション方式がある。クッション方式では、複数枚の膜構造用フィルムを骨材に固定して複層膜とし、それらの間に空気を供給する。テンション方式では、1枚の膜構造用フィルムを骨材に固定する。

近年、設置コストの安さから、テンション方式が増加してきている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3623008号公報

特許文献2：特許第5365195号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来の膜材は、特にテンション方式の場合、見た目上、厚さ10mm程度のガラスに比べ、重厚感に劣る問題がある。

なお、特許文献1～2では、フッ素樹脂フィルムの耐候性向上についての検討がなされているが、フッ素樹脂フィルムに重厚感を付与する検討は全くなされていない。

本発明は、ガラスのような重厚感のある外観を有するフィルムを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の[1]～[15]の構成を有するフィルムを提供する。

[1] フッ素樹脂と有彩色顔料と黒色顔料とを含み、  
可視光線透過率が5～60%であり、  
ヘイズが30%以下である、フィルム。

[2] 前記フッ素樹脂と前記有彩色顔料と前記黒色顔料とを含むフッ素樹脂層を有する、前記[1]のフィルム。

[3] 前記黒色顔料が、カーボンブラック、干渉アルミニウム顔料、酸化鉄、チタンブラック、コバルト・鉄・クロム複合酸化物、銅・クロム・マンガ複合酸化物、鉄・クロム複合酸化物、及びマンガ・ビスマス複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、前記[2]のフィルム。

[4] 前記フッ素樹脂層の単位面積当たりの前記黒色顔料の含有量が、0.003～0.150g/m<sup>2</sup>である、前記[2]又は[3]のフィルム。

[5] 前記フッ素樹脂と前記有彩色顔料とを含むフッ素樹脂層と、前記黒色顔料を含む層とを有する、前記[1]のフィルム。

[6] 前記黒色顔料を含む層の厚さが0.5～50nmである、前記[5]のフィルム。

[7] 前記黒色顔料を含む層が、乾式法で形成された層である、前記[5]

〕又は〔 6 〕のフィルム。

〔 8 〕前記黒色顔料が、金属及び合金からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、前記〔 5 〕～〔 7 〕のいずれかのフィルム。

〔 9 〕前記黒色顔料が、クロム、クロム合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、亜鉛、亜鉛合金、インジウム及びインジウム合金からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、前記〔 5 〕～〔 8 〕のいずれかのフィルム。

〔 10 〕前記黒色顔料を含む層の上に、保護層をさらに有する、前記〔 5 〕～〔 9 〕のいずれかのフィルム。

〔 11 〕前記保護層が、反応性官能基を有するフッ素樹脂から形成された層であるか、又は無機酸化物、無機窒化物、及び無機酸化窒化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の無機材料から形成された層である、前記〔 10 〕のフィルム。

〔 12 〕前記フッ素樹脂層の単位面積当たりの前記有彩色顔料の含有量が  $0.030 \sim 0.80 \text{ g/m}^2$  である、前記〔 2 〕～〔 11 〕のいずれかのフィルム。

〔 13 〕前記有彩色顔料が、青色又は緑色の色調を有する、前記〔 1 〕～〔 12 〕のいずれかのフィルム。

〔 14 〕前記フッ素樹脂が、ビニルフルオリド重合体、ビニリデンフルオリド重合体、ビニリデンフルオリド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン－ビニリデンフルオリド共重合体、テトラフルオロエチレン－プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン－ビニリデンフルオリド－プロピレン共重合体、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）－テトラフルオロエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン重合体、及びエチレン－クロロトリフルオロエチレン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも

1種を含む、前記〔1〕～〔13〕のいずれかのフィルム。

〔15〕膜構造用フィルムである、前記〔1〕～〔14〕のいずれかのフィルム。

## 発明の効果

[0008] 本発明のフィルムは、ガラスのような重厚感のある外観を有する。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1実施形態に係るフィルムを示す模式断面図である。

[図2]第2実施形態に係るフィルムを示す模式断面図である。

[図3]第2実施形態に係るフィルムの変形例を示す模式断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本開示における以下の用語の意味は以下の通りである。

「フィルム」は、単層フィルム、及び複数の層が積層された積層フィルムを包含する。

「無彩色」とは、白、灰色、及び黒のように、明度の次元しか含まない色（彩りがまったく無い色）である。

「有彩色」とは、無彩色以外の全ての色（色みの強い弱いに関わらず彩りが有る色）である。

重合体の「単量体に基づく単位」は、単量体が重合することによって形成された、該単量体に由来する、重合体の構成部分を示す。単位は、重合反応によって直接形成された単位であってもよく、重合反応によって得られた重合体を化学変換することによって該単位の一部の構造が別の構造に変換された単位であってもよい。本開示においては、「単量体に基づく単位」を「単量体単位」とも記す。

「可視光線透過率」は、D I N E N 4 1 0 : 1 9 9 8に準拠して測定される。詳しくは後述する実施例に記載のとおりである。

「ヘイズ」は、J I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0に準拠して測定される。詳しくは後述する実施例に記載のとおりである。

数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値

として含むことを意味する。本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において「層」との語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

図1～3における寸法比は、説明の便宜上示したものであり、異なるものを包含する。図1～3では、便宜的に各成分を矩形で表示しているが、各成分の形状を示すものではない。

[0011] 本開示のフィルムは、フッ素樹脂と有彩色顔料と黒色顔料とを含み、可視光線透過率が5～60%であり、ヘイズが30%以下である。

フィルムの可視光線透過率は、10～40%が好ましい。

フィルムのヘイズは、20%以下が好ましい。ヘイズは低いほど好ましく、下限に特に制限は無いが、例えば2%である。

[0012] フィルムの可視光線透過率が5%以上、ヘイズが30%以下であることで、フィルムが光を透過し、その透過する光の多くが直達光となる。また、フィルムが、可視光線透過率が60%以下となる程度に有彩色顔料と黒色顔料とを含むことで、フィルムを透過する光が彩度の低い光となる。これにより、フィルムの厚さが薄くても、フィルムの外観が、厚さ10mm程度のガラスと同じような重厚感、奥行き感のあるものとなる。

なお、フィルムの可視光線透過率が5%以上であると、フィルムを膜構造用フィルムとして用いたときに、昼間、可視光線透過率が0%の金属屋根やコンクリート壁を用いた場合と同程度の室内の暗さになる等の不具合が抑えられ、フッ素樹脂を使用した膜構造用フィルムの利点が発現されやすい。可視光線透過率が60%以下であったりヘイズが30%以下であったりすると、ガラスのような重厚感が得られやすい。

[0013] 以下、本開示のフィルムを、添付の図面を参照し、実施形態を示して説明する。ただし、本発明のフィルムは以下の実施形態に限定されるものではない。

[0014] 〔第1実施形態〕

図1は、第1実施形態に係るフィルム1の模式断面図である。

フィルム1は、フッ素樹脂3と有彩色顔料5と黒色顔料7とを含むフッ素樹脂層10を有する。フッ素樹脂層10は、フッ素樹脂3と有彩色顔料5と黒色顔料7とを含む組成物（以下、「組成物A」とも記す。）から構成されてもよい。

フィルム1の可視光線透過率は5～60％であり、ヘイズは30％以下である。可視光線透過率及びヘイズの好ましい値は前記したとおりである。

[0015] フィルム1の厚さは、強度に優れる点からは、100 $\mu$ m以上が好ましく、200 $\mu$ m以上が特に好ましい。フィルム1の厚さは、膜構造用フィルムとしてのハンドリングしやすさの観点からは、1,000 $\mu$ m以下が好ましく、500 $\mu$ m以下が特に好ましい。

[0016] フッ素樹脂層10又は組成物Aは、フッ素樹脂3と有彩色顔料5と黒色顔料7とを含む。有彩色顔料5及び黒色顔料7はフッ素樹脂3中に分散している。

フッ素樹脂層10又は組成物Aにおいて、フッ素樹脂3の一部が他の熱可塑性樹脂で置換されていてもよい。

フッ素樹脂層10又は組成物Aは、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、他の成分をさらに含んでいてもよい。

[0017] <フッ素樹脂>

フッ素樹脂3としては、樹脂の分子構造中にフッ素原子を含有する熱可塑性樹脂であれば特に限定されず、公知の各種の含フッ素樹脂が使用可能である。

フッ素樹脂3の総質量に対するフッ素原子の比率（以下、「フッ素原子含有率」とも記す。）は、45質量％以上が好ましく、50質量％以上がより

好ましく、55質量%以上が特に好ましい。フッ素原子含有率が前記下限値以上であれば、フィルムの耐候性、耐汚染性、耐薬品性、及び非粘着性がさらに優れ、特に非粘着性及び耐汚染性が優れる。

[0018] フッ素樹脂3は、10%伸びに対する応力が10MPa以上であることが好ましい。

10%伸びに対する応力の値は、フッ素樹脂からなるフィルムについて、JIS K7127:1999（プラスチック—引張特性の試験方法—第3部：フィルム及びシートの試験条件）に定める方法により求められる。試験片としてダンベル5号形を用い、200mm/分の引張速度で伸ばした際の張力を、元々のフィルムの断面積で除して計算する。

10%伸びに対する応力は、フィルムの厚さには依存せず、フッ素樹脂の組成に大きく依存する。10%伸びに対する応力が10MPa以上であれば、耐積雪性及び耐風圧性にも優れる。

[0019] フッ素樹脂3としては、フルオロオレフィン重合体が好ましい。フルオロオレフィン重合体は、フルオロオレフィンの単独重合体であっても共重合体であってもよい。共重合体としては、フルオロオレフィンの2種以上の共重合体や、フルオロオレフィンの1種以上と、フルオロオレフィンと共重合可能な他の単量体の1種以上との共重合体が挙げられる。他の単量体としては、オレフィン、又はペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）が好ましい。フルオロオレフィン及びオレフィンそれぞれの炭素数は2又は3が好ましい。ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）の炭素数は3～6が好ましい。他の単量体は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

フッ素樹脂3は、耐汚染性や耐薬品性に優れる点から、水酸基、カルボキシ基等の反応性官能基を有しないフッ素樹脂であることが好ましい。

[0020] 好ましいフッ素樹脂3としては、ビニルフルオリド重合体（以下、「PVF」とも記す。）、ビニリデンフルオリド重合体（以下、「PVDF」とも記す。）、ビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド

共重合体（以下、「THV」とも記す。）、テトラフルオロエチレンープロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフルオリドープロピレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「ETFE」とも記す。）、ヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「FEP」とも記す。）、エチレンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「EFEP」とも記す。）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）ーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、「PFA」とも記す。）、クロロトリフルオロエチレン重合体（以下、「PCTFE」とも記す。）及びエチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（以下、「ECTFE」とも記す）が挙げられる。これらのフッ素樹脂は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。フッ素樹脂の全量に対して上記に挙げられたフッ素樹脂の合計含有率は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上が更に好ましく、100質量%が特に好ましい。

上記のなかでも、PFA、FEP、ETFE又はECTFEが好ましく、コスト、機械的強度、スパッタリング成膜性等の点からETFEが特に好ましい。

[0021] ETFEは、エチレン（以下、「E」とも記す。）単位とテトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）単位とを有する共重合体である。

ETFEは、必要に応じて、E及びTFE以外の他の単量体単位をさらに有していてもよい。

[0022] ETFE中のE単位／TFE単位のモル比は、40／60～70／30が好ましく、40／60～60／40がより好ましい。

ETFEを構成する全単位100モル%中、E単位及びTFE単位の合計の含有量は、90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましく、100モル%であってもよい。

[0023] 他の単量体としては、E及びTFEと共重合可能であればよく、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 等の、含フッ素エチレン； $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$

、 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 等の、含フッ素プロピレン； $\text{CH}_2=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 等の、炭素数2～10のフルオロアルキル基を有する含フッ素アルキルエチレン； $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFXO})_m\text{R}^f$ （式中、 $\text{R}^f$ は炭素数1～6のペルフルオロアルキル基を示し、Xはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、mは1～5の整数を示す。）等の、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）；及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ や $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 等の、カルボン酸基又はスルホン酸基に変換可能な基を有するビニルエーテルが挙げられる。

[0024] E T F Eが他の単量体単位を有する場合、E T F Eを構成する全単位100モル%中の他の単量体単位の含有量は、0.3～10モル%が好ましく、1～5モル%がより好ましい。

[0025] フッ素樹脂3の融点は、220℃以上が好ましい。膜構造物においては、膜構造用フィルムの温度が最高温度として80℃程度になることがある。融点が220℃以上であれば、膜構造用フィルムに用いるのに十分な耐熱性が得られる。

フッ素樹脂3の融点は、280℃以下が好ましく、270℃以下が特に好ましい。融点が前記上限値以下であれば、フッ素樹脂層10のヘイズ、ひいてはフィルム1のヘイズを30%以下としやすい傾向がある。

フィルムのヘイズは、フッ素樹脂の組成やフィルムの成形時の冷却速度により決定される結晶性と、フィルムの厚さ、そしてフィルム中に分散される顔料（有彩色顔料、黒色顔料）の粒子径や顔料の濃度により決定される。ヘイズの低いフィルム得るためのフッ素樹脂側からのアプローチとしては、結晶性の低い樹脂を使用して、溶融させたのちに急冷する方法が挙げられる。結晶性の低い樹脂は、透明性が高いが一般的には融点が低い傾向がある。

融点は、示差走査熱量測定（DSC）法で測定した、樹脂の融解ピークの最大値に対応する温度である。

[0026] フッ素樹脂3の含有量は、フッ素樹脂層10の総質量又は組成物Aの総質

量に対し、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。フッ素樹脂3の含有量の上限は、フッ素樹脂層10の総質量又は組成物Aの総質量に対し、例えば99.9998質量%である。

[0027] <有彩色顔料>

有彩色顔料5としては、無彩色以外の色調の各種の顔料を使用でき、例えば有機顔料、無機顔料、光輝性顔料（アルミニウム、ステンレス、パールマイカ等）等の中から適宜選択できる。赤外線吸収顔料、近赤外線反射顔料等も、可視光線域に吸収を持ち、無彩色以外の色調を有していれば、有彩色顔料5として使用できる。

[0028] 無機顔料や有機顔料の具体例としては、アルミ・コバルト複合酸化物（青）、錫・亜鉛・チタン複合酸化物（オレンジ）、酸化鉄（赤）、コバルト・ニッケル・亜鉛・チタン複合酸化物（緑）、コバルト・マグネシウム・チタン複合酸化物（緑）、バナジン酸ビスマス複合酸化物（黄）、ニッケル・アンチモン・クロム複合酸化物（黄）、チタン・アンチモン・ニッケル複合酸化物（黄）、亜鉛・鉄複合酸化物（茶）、コバルト・ニッケル・ケイ素複合酸化物（紫）、コバルト・リチウム・リン複合酸化物（紫）、マンガン酸化物（紫）、銅・鉄・マンガン複合酸化物（深紫）、窒化チタン（深い青）、銅フタロシアニン（青、緑）、コバルトフタロシアニン（青）、及びキナクリドン（赤、紫）が挙げられる。

可視光線域に吸収を持つ有彩色の赤外線吸収顔料や近赤外線反射顔料の具体例としては、六ホウ化ランタン等のホウ素化合物（緑）、タングステン酸セシウム等のタングステン化合物（青）、スズ酸化インジウム（薄青）、及びアンチモン酸化スズ（青）が挙げられる。

有彩色顔料5としては、含有量を増やしたときに比較的ヘイズを上昇させにくい点で、銅フタロシアニン、キナクリドン等の有機顔料が好ましい。

[0029] 有彩色顔料5としては、アルミ・コバルト複合酸化物（青）、コバルト・ニッケル・亜鉛・チタン複合酸化物（緑）、コバルト・マグネシウム・チタン複合酸化物（緑）、銅フタロシアニン（青、緑）、窒化チタン（深い青）

、コバルトフタロシアニン（青）等の、青色又は緑色の色調を有するものが好ましい。有彩色顔料5が青色又は緑色であれば、フィルム1の色調を空や海、森を連想させるものにできる。

有彩色顔料5は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0030] 有彩色顔料5の含有量は、フッ素樹脂層10の厚さによっても異なるが、フッ素樹脂層10の総質量又は組成物Aの総質量に対し、0.0001～0.2質量%が好ましく、0.005～0.1質量%がより好ましく、0.01～0.07質量%が特に好ましい。有彩色顔料5の含有量が前記範囲内であれば、フッ素樹脂層10を後述する好ましい厚さとしたときに、フッ素樹脂層10の単位面積当たりの有彩色顔料5の含有量が後述する好ましい範囲内となりやすい。

[0031] <黒色顔料>

黒色顔料7は、フィルムの透過光の彩度を低く（暗色化）して重厚感を高める。

黒色顔料7としては、カーボンブラック、干渉アルミニウム顔料、酸化鉄、チタンブラック、コバルト・鉄・クロム複合酸化物、銅・クロム・マンガ複合酸化物、鉄・クロム複合酸化物、マンガ・ビスマス複合酸化物等が挙げられる。黒色顔料7は1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。中でも、他の黒色顔料に比べて粒子径が小さく、ヘイズを大きく上昇させることなく可視光線透過率を減ずることができる点で、カーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックとしては、一般的に平均粒子径が3～500nm程度のものが用いられ、例えばアセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック等が挙げられる。中でも、比較的表面積が小さく、フッ素樹脂3への分散性に優れる点で、アセチレンブラックが好ましい。アセチレンブラックとしては、デンカ株式会社製のデンカブラック（登録商標）、Solite社製のAceblack等が挙げられる。

平均粒子径は、レーザー光散乱法により測定される。

[0032] 黒色顔料 7 の含有量は、フッ素樹脂層 10 の総質量又は組成物 A の総質量に対し、0.0001～0.04 質量%が好ましく、0.01～0.03 質量%が特に好ましい。黒色顔料 7 の含有量が前記範囲内であれば、フッ素樹脂層 10 を後述する好ましい厚さとしたときに、フッ素樹脂層 10 の単位面積当たりの黒色顔料 7 の含有量が後述する好ましい範囲内となりやすい。

[0033] <他の熱可塑性樹脂>

他の熱可塑性樹脂としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、及びポリカーボネート樹脂が挙げられる。他の熱可塑性樹脂は 1 種を単独で用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

[0034] 他の熱可塑性樹脂の含有量は、フッ素樹脂 3 と他の熱可塑性樹脂との合計 100 質量%に対し、30 質量%以下が好ましく、10 質量%以下がより好ましく、0 質量%であってもよい。

[0035] <他の成分>

フッ素樹脂層 10 又は組成物 A は、有彩色顔料 5 や黒色顔料 7 をフッ素樹脂 3 に良好に分散させるために、酸化防止剤、金属石鹼、又は疎水化剤を含んでいてもよい。酸化防止剤や金属石鹼を用いると、コンパウンド時の着色を防止できる。疎水化剤を用いると、フィルム中での顔料の凝集を抑制でき、かつ、コンパウンド時の着色を防止できる。酸化防止剤や金属石鹼と疎水化剤とを併用してもよい。

[0036] 酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を使用でき、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられる。特にホスファイト系のリン系酸化防止剤は、有機顔料を使用した場合のコンパウンド時の着色を防止する効果が高く、好ましい。

金属石鹼としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム等が挙げられる。

これらの酸化防止剤や金属石鹼は 1 種を単独で用いてもよく 2 種以上を併

用してもよい。

[0037] 酸化防止剤及び金属石鹼の合計の含有量は、例えば、有彩色顔料 5 及び黒色顔料 7 の合計 100 質量部に対して、0.2～10 質量部程度である。

[0038] 疎水化剤としては、アルキル基を有するシランカップリング剤、シリコーン化合物等が挙げられる。

シランカップリング剤が有するアルキル基としては、例えば炭素数 1～12 のアルキル基が挙げられる。シランカップリング剤としては、例えば、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン；ヘキサメチルジシラザン等のシラザン；ジメチルジクロルシラン等のクロロシラン等が挙げられる。なかでも、シランカップリング剤としては、イソブチルトリメトキシシランが好ましい。

[0039] シリコーン化合物は、有機基を有するオルガノポリシロキサンである。該有機基としては、炭素数 1～4 のアルキル基、及びフェニル基が好ましい。

シリコーン化合物としては、一般にシリコーンオイルと呼ばれるものを使用できる。シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル等のストレートシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、アルキルアラキル変性シリコーンオイル、フッ素化アルキル変性シリコーンオイル等が挙げられる。これらのうち、コストの点ではジメチルシリコーンオイルが好ましく、耐熱性の点ではフェニルメチルシリコーンオイルが好ましい。

シリコーンオイルの 25℃における動粘度は、1,500 mm<sup>2</sup>/秒以下であることが好ましい。動粘度が 1,500 mm<sup>2</sup>/秒以下であれば、有彩色顔料や黒色顔料表面に薄く均一に付着しやすく、フッ素樹脂 3 への有彩色顔料 5 や黒色顔料 7 の分散性がより良好となる。

シリコーン化合物は、市販品を用いることができる。例えばジメチルシリコーンオイルとしては、デュポン・東レ・スペシャルティ・マテリアル株式会社製の SH200（製品名）、信越化学工業株式会社製の KF96（製品

名)、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のTSF451(製品名)等が挙げられる。フェニルメチルシリコンオイルとしては、東レ・ダウコーニング・シリコン社製のSH510(製品名)、SH550(製品名)、SH710(製品名)、信越化学工業株式会社製のKF54(製品名)等が挙げられる。これらのシリコン化合物は、種々の分子量(粘度)を有してよい。

[0040] 疎水化剤の含有量は、例えば、有彩色顔料5及び黒色顔料7の合計100質量部に対して、1.5～10質量部程度である。

[0041] (フッ素樹脂層)

一実施形態では、フッ素樹脂層10は、組成物Aからなる。

フッ素樹脂層10の単位面積当たりの有彩色顔料5の含有量は、0.030～0.80g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.050～0.50g/m<sup>2</sup>が特に好ましい。有彩色顔料5の含有量が前記下限値以上であれば、フィルム1の色調が十分に濃くなり、重厚感が得られやすい。有彩色顔料5の含有量が前記上限値以下であれば、ヘイズが低くなり、重厚感が得られやすい。

[0042] フッ素樹脂層10の単位面積当たりの黒色顔料7の含有量は、0.003～0.150g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.005～0.150g/m<sup>2</sup>がより好ましく、0.010～0.120g/m<sup>2</sup>が更に好ましく、0.040～0.120g/m<sup>2</sup>が特に好ましい。黒色顔料7の含有量が前記下限値以上であれば、十分な暗色感が得られることで重厚感が得られやすい。黒色顔料7の含有量が前記上限値以下であれば、ヘイズが低くなり、重厚感が得られやすく、またフィルムの色調が有彩色となり、意匠性に優れる。

[0043] フッ素樹脂層10の好ましい厚さは、フィルム1の好ましい厚さと同じである。

[0044] (フィルムの製造方法)

フィルム1は、例えば、フッ素樹脂3、有彩色顔料5、黒色顔料7、必要に応じて他の熱可塑性樹脂や他の成分を混練して組成物Aを調製し、得られた組成物Aを公知の成形法にてフィルム状に成形することによって製造でき

る。

[0045] (作用効果)

以上説明したフィルム1は、フッ素樹脂3と有彩色顔料5と黒色顔料7とを含むか、又はフッ素樹脂3と有彩色顔料5と黒色顔料7とを含むフッ素樹脂層10を有し、可視光線透過率が5～60%であり、ヘイズが30%以下であるので、ガラスのような重厚感のある外観を有する。例えば、フィルム1の厚さが1mmに満たないような場合でも、厚さ10mm程度のガラスと同じような厚さと重さがあるように感じられる。

フィルム1は、フッ素樹脂3を含むので、耐候性も良好である。

[0046] 従来、膜構造用フィルムに用いられるようなフッ素樹脂フィルムは、フィルムが厚くなれば、可視光線透過率が低くなり、ヘイズが高く白っぽいフィルムとなり、逆にフィルムが薄くなれば、可視光線透過率が高くなり、ヘイズが低く透明なフィルムとなる傾向がある。

一方、建材用の着色ガラスは一般に、2～20mmという厚さを持ち、可視光線透過率が低い、ヘイズが低く、透明性が高い。また、重さが重い。

フィルム1は、可視光線透過率が低く、ヘイズが低いという、従来のフッ素樹脂フィルムよりも建材ガラスに近い光学特性を有するため、実際の材料の厚さや質量に関係なく、厚さが厚く、重さが重いように感じられると考えられる。

[0047] [第2実施形態]

図2は、第2実施形態に係るフィルム2の模式断面図である。なお、以下において、第1実施形態に対応する構成要素には同一の符号を付してその詳細な説明を省略する。

フィルム2は、フッ素樹脂3と有彩色顔料5とを含むフッ素樹脂層21と、フッ素樹脂層21の上に設けられた黒色顔料を含む層（以下、「黒色顔料層」とも記す。）23とを有する。フッ素樹脂層21は、フッ素樹脂3と有彩色顔料5とを含む組成物（以下、「組成物B」とも記す。）から構成されてもよい。黒色顔料層は、黒色顔料からなってもよく、黒色顔料以外の成分

を含んでもよい。黒色顔料層の全量に対する黒色顔料の含有率は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上が更に好ましく、100質量%（つまり、黒色顔料層が黒色顔料からなること）が特に好ましい。

フィルム2の可視光線透過率は5～60%であり、ヘイズは30%以下である。可視光線透過率及びヘイズの好ましい値は前記したとおりである。

フィルム2の好ましい厚さは、フィルム1の好ましい厚さと同様である。

[0048] フッ素樹脂層21又は組成物Bは、フッ素樹脂3と有彩色顔料5とを含む。有彩色顔料5はフッ素樹脂3中に分散している。

フッ素樹脂層21又は組成物Bは、黒色顔料7をさらに含んでいてもよい。

フッ素樹脂層21又は組成物Bにおいて、フッ素樹脂3の一部が他の熱可塑性樹脂で置換されていてもよい。他の熱可塑性樹脂としては、前記と同様のものが挙げられる。

フッ素樹脂層21又は組成物Bは、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、他の成分をさらに含んでいてもよい。他の成分としては、前記と同様のものが挙げられる。

[0049] フッ素樹脂層21又は組成物Bにおいて、フッ素樹脂3、有彩色顔料5、他の熱可塑性樹脂、他の成分それぞれの好ましい含有量は、組成物Aにおける各成分の好ましい含有量と同様である。

黒色顔料7の含有量は、フッ素樹脂層21の総質量又は組成物Bの総質量に対し、0.03質量%以下が好ましく、0.00質量%が特に好ましい。

[0050] （フッ素樹脂層）

一実施形態では、フッ素樹脂層21は、組成物Bからなる。

フッ素樹脂層21の単位面積当たりの有彩色顔料5の含有量は、0.030～0.80g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.050～0.50g/m<sup>2</sup>が特に好ましい。有彩色顔料5の含有量が前記下限値以上であれば、フィルム2の色調が十分に濃くなり、重厚感が得られやすい。有彩色顔料5の含有量が前記上

限值以下であれば、ヘイズが低くなり、重厚感が得られやすい。

[0051] フッ素樹脂層 21 の厚さは、強度に優れる点からは、100  $\mu\text{m}$  以上が好ましく、200  $\mu\text{m}$  以上が特に好ましい。フッ素樹脂層 21 の厚さは、フィルム 2 の膜構造用フィルムとしてのハンドリングしやすさの観点からは、1,000  $\mu\text{m}$  以下が好ましく、500  $\mu\text{m}$  以下が特に好ましい。

[0052] フッ素樹脂層 21 は、フッ素樹脂層 21 と黒色顔料層 23 との密着性の向上のために、黒色顔料層 23 側の表面に表面処理が施されていてもよい。

表面処理としては、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されず、公知の表面処理方法の中から適宜選択できる。例えば、プラズマ処理、及びコロナ放電処理が挙げられる。これらのうち、フッ素樹脂層 21 の処理面全体に均質に処理できること、フッ素樹脂層 21 表面への負荷が小さく、密着性の長期安定性への影響が小さいこと等から、プラズマ処理が好ましい。

[0053] (黒色顔料層)

黒色顔料層 23 は、第 1 実施形態においてフッ素樹脂層 10 に分散した黒色顔料 7 と同様、フィルムの透過光の彩度を低く（暗色化）して重厚感を高める。

黒色顔料層 23 を構成する黒色顔料としては、金属及び合金からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むことが好ましく、クロム、クロム合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、亜鉛、亜鉛合金、インジウム及びインジウム合金からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むことがより好ましい。黒色顔料は、金属及び合金からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなってもよく、その他の黒色顔料を含んでもよい。黒色顔料の全量に対する金属及び合金からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の合計含有率は、90 質量%以上が好ましく、95 質量%以上がより好ましく、99 質量%以上が更に好ましく、100 質量%が特に好ましい。

金属や合金は、吸収や反射により透過率を低下させ、フィルムを暗くさせる。その波長に対する吸収特性は、黒色顔料の代表であるカーボンブラック

やコバルト・鉄・クロム複合酸化物等の吸収特性とほぼ同じである。よって、黒色顔料とみなすことができる。また、金属や合金は、フッ素樹脂層 2 1 表面と強固に結合し、フッ素樹脂層 2 1 との密着力に優れる。

[0054] 黒色顔料層 2 3 を構成する金属又は合金としては、上記の中でも、フッ素樹脂層 2 1 との密着力に優れる点で、クロム及びクロム合金が特に好ましい。

クロム合金としては、スズクロム合金、チタンクロム合金、ニッケルクロム合金、ジルコニウムクロム合金、ニオブクロム合金及びタンタルクロム合金からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

クロム合金 1 0 0 質量%中のクロム原子の割合は、フッ素樹脂層 2 1 との密着性を考慮すると、2 0 質量%以上が好ましく、3 0 質量%以上が特に好ましい。上限は特に限定されず、黒色顔料層 2 3 の成形速度等を考慮して適宜選択できる。

[0055] 黒色顔料層 2 3 は、単一の層からなるものであってもよく、黒色顔料の種類が異なる複数の層からなるもの（例えばクロム膜とクロム合金膜とからなる積層膜、それぞれ構成するクロム合金が異なる積層膜等）であってもよい。

[0056] 黒色顔料層 2 3 の厚さ（複数の層よりなる場合は合計の膜厚）は、0. 5 ~ 5 0 n m が好ましい。下限値は、1 n m がより好ましく、3 n m が特に好ましい。上限値は、2 5 n m がより好ましく、1 0 n m が特に好ましい。

黒色顔料層 2 3 の厚さが前記下限値以上であれば、フッ素樹脂層 2 1 との密着性を確保しやすく、またフィルムの透過光を暗色化させやすい。特に 3 n m 以上であれば、はっきりと可視光線を反射するようになり、建築ガラスと同じような反射特性を持つフィルムとなり、より重厚感が増す。黒色顔料層 2 3 の厚さが前記上限値以下であれば、フィルム 2 の可撓性、フッ素樹脂層 2 1 との密着性及び可視光線透過率を確保しやすい。

[0057] 黒色顔料層 2 3 は、乾式法により形成された層であることが好ましい。乾式法により形成された層は、湿式法により形成された層に比べて厚さが均一

で、フッ素樹脂層 21 に対する密着性も高く、かつヘイズが低い傾向がある。

乾式法としては、物理蒸着法（以下、「PVD法」とも記す。）、化学蒸着法（以下、「CVD法」とも記す。）等が挙げられる。

[0058] PVD法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。これらの中でも、生産性に優れ、工業的に幅広く使われているとともに、非常に緻密で、フッ素樹脂層 21 との密着性が高い膜が均一な膜厚で得られる点で、スパッタリング法が好ましい。

スパッタリング法としては、直流スパッタリング法、高周波スパッタリング法、及び交流スパッタリング法のいずれでも使用できる。大面積の基体に、大きな成膜速度で、効率よく成膜できる等の生産性に優れる点で、直流スパッタリング法又は交流スパッタリング法が好ましい。

CVD法としては、プラズマCVD法、熱CVD法、触媒CVD法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。これらの中でも、生産性に優れ、工業的に幅広く使われているとともに、非常に緻密で、フッ素樹脂層 21 との密着性が高い膜が均一な膜厚で得られる点で、プラズマCVD法が好ましい。

[0059] 黒色顔料層 23 を形成する場合の具体的な形成条件は、使用する方法及び材料に応じて適宜設定できる。

例えばクロムからなる層は、クロムターゲットを用い、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中でのスパッタリング法により成膜して得られる。

このときの具体的なスパッタリング条件は、装置の種類、ターゲット組成等の諸条件によって変動するので適宜選択すればよい。一般的には  $8 \times 10^{-4}$  Pa まで真空排気後、アルゴンを容器内に導入し、スパッタリングガス圧  $0.1 \sim 1.3$  Pa、電力密度  $0.5 \sim 5$  W/cm<sup>2</sup> で行うのが好ましい。

クロム合金からなる層は、クロムターゲットの代わりに、クロム合金ターゲットを用いる以外は上記と同様にして成膜できる。

[0060] (フィルムの製造方法)

フィルム2は、例えば、フッ素樹脂3、有彩色顔料5、及び必要に応じて他の熱可塑性樹脂や他の成分を混練して組成物Bを調製し、得られた組成物Bを公知の成形法にてフィルム状に成形し、成形したフィルム（フッ素樹脂層21）に、必要に応じて表面処理を施した後、黒色顔料層23を形成することによって製造できる。

[0061] (作用効果)

以上説明したフィルム2は、フッ素樹脂3と有彩色顔料5とを含むフッ素樹脂層21と黒色顔料層23とを有し、可視光線透過率が5～60%であり、ヘイズが30%以下であるので、ガラスのような重厚感のある外観を有する。例えば、フィルム2の厚さが1mmに満たないような場合でも、厚さ10mm程度のガラスと同じような厚さと重さがあるように感じられる。

また、フィルム2はフッ素樹脂3を含むので、耐候性も良好である。

[0062] [他の実施形態]

以上、本開示のフィルムについて、実施形態を示して説明したが、本発明は上記実施形態に限定されない。上記実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

例えば、図3に示すように、第2実施形態におけるフィルム2の黒色顔料層23の上に保護層25が設けられていてもよい。

[0063] 保護層25は、黒色顔料層23を保護する。

黒色顔料層23とフッ素樹脂層21との密着性が高い場合、例えば黒色顔料層23が金属や合金からなる場合は、保護層25が無くても剥離は発生しにくく、例えば基盤目クロスカット後のセロテープ（登録商標）剥離試験等においても、耐候性促進試験後においても剥離は発生しない。黒色顔料層23面を消しゴムで擦るような物理的な摩耗に対しての黒色顔料層23の膜減りや傷つきを抑制する点からは、保護層25を設けることが好ましい。

膜構造用フィルムや農業用グリーンハウスフィルムでは、耐候性を考慮す

ると、フッ素樹脂層 2 1 が黒色顔料層 2 3 よりも外側（太陽側）になるようにフィルム 2 が配置されることが好ましい。この場合、保護層 2 5 が無くても、黒色顔料層 2 3 は屋外の砂、小石、雪、氷等と接触しないので、これらが接触することによる黒色顔料層 2 3 の膜減りは考慮しなくてもよい。しかし、フィルム 2 を設置する前の、フィルム 2 の切断、フィルム 2 同士のヒートシール接合、輸送、設置の過程では、作業台上でフィルム 2 を引きずったり、黒色顔料層 2 3 面を素手で擦ったりすることが考えられる。このときの摩耗による傷の発生を抑える点からは、フッ素樹脂層 2 1 が黒色顔料層 2 3 よりも外側（太陽側）に配置される場合であっても保護層 2 5 を設けてもよい。

黒色顔料層 2 3 の上に保護層 2 5 を有するフィルム 2 A は、取り扱い時に、黒色顔料層 2 3 に摩耗による傷が付きにくく、耐摩耗性に優れる。

[0064] 保護層 2 5 は、反応性官能基を有するフッ素樹脂から形成された層であるか、又は無機酸化物、無機窒化物、及び無機酸化窒化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の無機材料から形成された層であることが好ましい。

[0065] 保護層 2 5 は、乾式法により形成された層でもよく、湿式法により形成された層でもよいが、乾式法により形成された層であることが好ましい。乾式法により形成された層は、湿式法により形成された層に比べて厚さが均一で、黒色顔料層 2 3 に対する密着性に優れる傾向がある。

乾式法としては、前記と同様のものが挙げられる。

湿式法では、保護層を構成する成分又はその前駆体と、液状媒体（水、有機溶剤等）とを含むコーティング液を黒色顔料層 2 3 の上に塗布し、乾燥することにより保護層が形成される。塗布方法としては、グラビアロール等の公知のウェットコート法を適用できる。

[0066] 乾式法により形成された保護層（以下、「乾式保護層」とも記す。）としては、無機酸化物、無機窒化物、及び無機酸化窒化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の無機材料から形成された層が好ましい。乾式保護層の全量に対する無機酸化物、無機窒化物、及び無機酸化窒化物からなる群より選

ばれる少なくとも1種の合計含有率は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上が更に好ましく、100質量%が特に好ましい。

無機酸化物としては、例えば、アルミニウム、ケイ素及びマグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物が挙げられ、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_x$ 、 $0 < x \leq 2$ )、及び酸化アルミニウム ( $\text{AlO}_x$ 、 $0 < x \leq 1.5$ ) が好ましい。

無機窒化物としては、例えば、窒化ケイ素 ( $\text{SiN}_x$ 、 $0 < x \leq 1.3$ )、及び窒化アルミニウム ( $\text{AlN}_x$ 、 $0 < x \leq 1$ ) が挙げられる。

無機酸化窒化物としては、例えば、酸化窒化ケイ素 ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ) が挙げられる。

[0067] 乾式保護層の具体的な形成条件は、使用する方法及び材料に応じて適宜設定できる。

例えば酸化アルミニウムからなる層は、アルミニウムターゲットを用い、酸素含有雰囲気中でのスパッタリング法により成膜して得られる。この際、間欠的な負の直流電圧をターゲットに印加する方法により、成膜時のアーキング (arcing) 発生を効果的に抑制し、投入電力を増大させ、さらに大きな成膜速度を長時間、維持可能である。このときの具体的なスパッタリング条件は、装置の種類、ターゲット組成等の諸条件によって変動するので適宜選択すればよい。一般的には  $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  まで真空排気後、アルゴンと酸素を  $0 : 100 \sim 90 : 10$  の流量比で容器内に導入し、スパッタリングガス圧  $0.1 \sim 1.3 \text{ Pa}$ 、電力密度  $0.5 \sim 5 \text{ W/cm}^2$  で行うのが好ましい。

[0068] 乾式保護層は、単一の層からなるものであってもよく、材質が異なる複数の層からなるものであってもよい。後者の場合、例えば、主成分とする無機材料の種類が異なる複数の層からなるものが挙げられる。

[0069] 乾式保護層の厚さ（複数の層よりなる場合は合計の厚さ）は、耐摩耗性の面から、 $10 \text{ nm}$  以上が好ましい。また、フィルム2の可撓性の維持及び密

着性の確保の観点から、100nm以下が好ましく、50nm以下が特に好ましい。

[0070] 湿式法により形成された保護層（以下、「湿式保護層」とも記す。）としては、無機化合物からなる層（以下、「湿式無機保護層」とも記す。）、有機化合物からなる層（以下、「湿式有機保護層」とも記す。）等が挙げられる。

湿式無機保護層としては、例えば、シリカ層、シリカーベーマイト層、及びベーマイト層が挙げられる。湿式無機保護層の厚さは、例えば、0.1～2μmである。

[0071] 湿式有機保護層としては、反応性官能基を有するフッ素樹脂から形成された層が好ましい。湿式有機保護層の全量に対する反応性官能基を有するフッ素樹脂の含有率は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、99質量%以上が更に好ましく、100質量%が特に好ましい。反応性官能基としては、水酸基、カルボキシ基等が挙げられる。この層においてフッ素樹脂は、反応性官能基同士の反応又は反応性官能基と硬化剤との反応により、架橋されていてもよい。

[0072] 反応性官能基を有するフッ素樹脂としては、フルオロオレフィンの1種以上と、フルオロオレフィンと共重合可能な他の単量体の1種以上との共重合体が好ましい。

反応性官能基を有するフッ素樹脂としては、水酸基又はカルボキシ基を有するフッ素樹脂が好ましく、水酸基を有するフッ素樹脂が特に好ましい。このようなフッ素樹脂の市販品としては、ルミフロン（登録商標）シリーズ（LF200、LF100、LF710等）（AGC株式会社製）、ゼッフル（登録商標）GKシリーズ（GK-500、GK-510、GK-550、GK-570、GK-580等）（ダイキン工業株式会社製）、フルオネート（登録商標）シリーズ（K-700、K-702、K-703、K-704、K-705、K-707等）（DIC株式会社製）、ETERFLONシリーズ（4101、41011、4102、41021、4261A、4

262A、42631、4102A、41041、41111、4261A等) (Eternal Chemical社製) 等が挙げられる。

[0073] 湿式有機保護層は、本発明の効果を損なわない範囲において、他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、硬化触媒、非フッ素系樹脂、ブロッキング防止剤、公知の添加剤等が挙げられる。

湿式有機保護層の厚さは、例えば、0.3～3  $\mu\text{m}$ である。

[0074] 湿式有機保護層は、例えば、反応性官能基を有するフッ素樹脂に、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン（以下、「MEK」とも記す。）等の溶剤を加えて適切な粘度に調整し、必要に応じて硬化剤、ブロッキング防止剤、及び他の成分を加えてコーティング液を調製し、コーティング液を黒色顔料層23の上に塗布し、乾燥することにより形成できる。

硬化剤を用いる場合、その種類と当量比を調整し、硬化膜の柔軟性を最適化する。

[0075] [用途]

本開示のフィルムは、重厚感のある外観を有することから、膜構造用フィルムとして好適であり、中でもテンション方式の膜構造用フィルムとして好適である。

膜構造用フィルムは、膜構造物を構成する膜材として用いられる。膜構造物は、屋根、外壁等の少なくとも一部を膜材で構成した建築物である。膜構造物としては、例えば、スポーツ施設（プール、体育館、テニスコート、サッカー場、アメリカンフットボールの競技場等）、倉庫、集会場、展示場、園芸施設（園芸ハウス、農業用ハウス等）、ショッピングセンター、駐車場、駐輪場、動物園、及び畜舎が挙げられる。

[0076] 本開示のフィルムは、膜構造用フィルムのほか、スクリーン、ヨットの帆布、道路標識、離型フィルム、ラベル、ステッカー等にも使用できる。

スクリーンは、例えば、単体で任意の場所（野外劇場等の屋外、屋内等）に設置したり、膜構造物を構成したりできる。

スクリーンの用途としては、特に限定されないが、例えば建築物等の構造物における用途として、以下の用途が挙げられる。・居住空間のインテリアやコマーシャル（CM）、教育用の画像の表示。・ビル内部から投影する方式による広告の表示。・カーディーラーでの情報や広告等の表示。・ビルの三角小窓や歯目殺しの窓への広告や映画、外装の意匠性の変更、特に、窓上部への表示。・スーパーマーケット、リテイルや公共の建物のガラスドアとして用いて広告表示、情報通知、イベント等の用途。・温室用（グリーンハウス）等での構造材として生育情報等の表示。・壁紙のパターンを変えられるガラスウォールとしての用途。・スタジアム、スタジオ等の背面ボード。・ホテルなどのバスルームのパーテーション。・適当な画像及び光の少なくとも一方を投影又は非投影して、スイッチング可能なプライバシースクリーンとしての用途。特に、会議室、病院、銀行、レストラン、及び公共施設において、光を非投影時に、クリアに向こうが見えるため、プライバシーフィルターを未使用時に警備の際のセキュリティを向上できる。・空港、駅、病院、及び学校における、文字、標識、画像、及び動画の表示。・寺社、仏閣、神社、教会等の宗教施設における、地域や観光の情報の表示。・商業施設における空間演出。・プロジェクションマッピング。・スタジアムにおける、文字、標識、画像、及び動画の表示。・キッチンでの情報や個人向けの画像投影用途。・ホワイトボード。例えば、書き込みや表示が可能な部材として学校やミーティングルームで用いる。また、ユーザーインターフェースと共に用いる。・断熱ガラスのペアガラスに用いて、スーパーやコンビニの冷蔵庫のドア。

[0077] スクリーンのテーブルトップ、ケーシング等における用途として、以下の用途が挙げられる。・レストランのテーブルトップ。・すし屋のカウンター。・机（デスクトップ）、キッチンカウンター。・卓上のパーテーション。・デパート地下のショーケース。・ブティックのショーケース、及び更衣室。・自動販売機。・パチンコ屋のパーテーション。・パチンコ台の前面ガラス。パチンコをしているときは、透明なので普通にそのまま打てる。台が空

いて座っている人がいないときは、前面のガラス前面にお店の宣伝に用いてもよい。

[0078] スクリーンの車両における用途として、以下の用途が挙げられる。

鉄道車両においては、・運転席の背面の窓ガラス（地下運転時の車内照明の映り込み防止）。・鉄道用側窓ガラスへの情報表示。・広告中吊り。・新幹線のパーテーション部分。・リニアモーターカーの窓ガラス。・電車用の窓へスクリーン機能を付与する。特に、日没後等に利用すると視認性が向上し好ましい。

自動車等においては、・フロントガラスのシェード部分への表示。・自動車用フロントガラスの下部への情報表示。・タクシー、リムジン等の車内パーテーションへの情報、及び画像表示バスの車内広告（ドライバーの背面）。・自動車用サンバイザー。・ミニバン、及びスポーツ・ユーティリティ・ビークル（SUV）において、車内パーテーションとしてTVやDVDの画像の表示。・側面のドアを開けたときにドアガラスに『注意！』等が表示される使い方。・リアガラスに搭載し、バックライト、ハイマウントストップランプ（HMSL）、後方への情報表示、及びバス等の行き先表示。・メーター周囲。・ドアガラス用スクリーン。

スクリーンのその他の用途として、防眩ガラス、防眩ミラー、信号機カバーガラス（種々の信号表示の統合）等が挙げられる。

[0079] 日本国特許出願2020-112390号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に援用されて取り込まれる。

## 実施例

[0080] 以下に、上記実施形態の具体例を実施例として説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

例2～8、10、11、13～19は実施例であり、例1、9、12、2

0は比較例である。

以下の各例において用いた測定方法及び評価方法は下記のとおりである。

[0081] 〔評価方法〕

(光学特性)

ヘイズは、濁度計（製品名「NDH-5000」、日本電色工業株式会社製）を用い、JIS K7136:2000に準拠して測定した。

可視光線透過率は、紫外可視分光光度計（製品名「UV-3600PC」、株式会社島津製作所製）を用い、DIN EN 410:1998に準拠して測定した。

黒色顔料層を形成したフィルム、及び黒色顔料層と保護層の両層を形成したフィルムは、これらの層を形成した側とは反対側（ETFE面）から光が入射する方向にて光学特性を測定した。

[0082] (フィルムの厚さ)

フィルムの厚さ ( $\mu\text{m}$ ) は、接触式マイクロメータ（製品名「MDE-50MJ」、株式会社ミットヨ製）により測定した。

[0083] (黒色顔料層及び乾式保護層の厚さ)

黒色顔料層及び乾式保護層の厚さ (nm) は、分光エリプソメトリー装置（製品名「M-2000D1」、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン株式会社製）を用い、WVASE32（ジェー・エー・ウーラム・ジャパン株式会社製）により光学フィッティング (fitting) を行うことにより算出した。

[0084] (湿式保護層の厚さ)

湿式保護層を形成する前後の単位面積あたりの質量差、及び事前に測定した湿式保護層の比重から、湿式保護層の厚さを計算した。

[0085] (重厚感)

1辺が15cm×50cmの長方形のアルミニウム製枠体を2つ用意した。双方の枠体に、両面粘着テープを貼り、その上に厚さ1mmのブチルゴムを固定した。その後、一方の枠体のブチルゴム上に両面粘着テープを張り付

け、その上にフィルムを載せ、更に他方の枠体を、フィルム側にブチルゴムが接するように載せ、4つの角を締めつけた。こうして、フィルムを枠体で挟み込んだ試験体を作製した。

その試験体を屋外に設置し、試験体から2 m離れた位置から観察者が目視で試験体を観察し、試験体のフィルムが厚さ10 mm程度のガラスのように見える場合を「重厚感がある」、見えない場合を「重厚感がない」と判断した。フィルムが積層構造のフィルム（黒色顔料層を形成したフィルム、又は黒色顔料層と保護層の両層を形成したフィルム）である場合は、観察者から見て、観察者から近い面がフッ素樹脂層側の面、遠い面が黒色顔料層又は保護層側の面となるように試験体を設置した。フィルムが単層構造のフィルム（フッ素樹脂層のみからなるフィルム）である場合は、試験体の表面、裏面の区別はない。

観察者は10名とし、「重厚感がある」と判断した人数を数えた。「重厚感がある」と判断した人数が7名以上の場合を「A」（可）とし、6名以下の場合を「C」（不可）とした。

[0086] （密着・摩耗試験）

密着試験及び摩耗試験の2つの試験を実施し、密着試験に合格しないものをC（不可）、密着試験に合格するが、摩耗試験に合格しないものをB（可）、双方の試験に合格するものをA（良）とした。

密着試験は、黒色顔料層のみ、又は黒色顔料層及び保護層の双方を有するフィルムについてのみ実施した。それらの層を有さないフィルム（フッ素樹脂層のみからなるフィルム）については、剥離する層がないため、密着試験は実施せずに合格とした。

[0087] ＜密着試験＞

密着試験は、セロテープ（登録商標）を使用したクロスカット密着試験であり、フィルムの黒色顔料層のみ、又は黒色顔料層及び保護層に、カッターにて1 mm角の100マスを作製し、セロテープ（登録商標）（製品名「CT-18」、ニチバン株式会社製）を用いて密着試験を実施した。100マ

ス中、剥離が1マス以上ある場合を不合格とし、全く剥離がない場合を合格とした。

[0088] <摩耗試験>

摩耗試験は、消しゴムを使用した摩耗試験であり、消しゴムに10Nの荷重をかけ、フィルムの両面をそれぞれ3往復した。その後、フィルムの色の変化を目視で観察し判断した。色が薄くなっているものを不合格、色が変わらないものを合格とした。

[0089] (耐候性試験)

フィルムを促進耐候性試験装置（スガ試験機株式会社製：サンシャイン300）に入れ、5,000時間の曝露を行った。曝露条件は、ブラックパネル温度が63℃とした。シャワーや光が直接当たる面は、全てのサンプル共に、フッ素樹脂を含む面とした。曝露後に可視光線透過率を測定し、曝露前の可視光線透過率に対する上昇率を算出した。可視光線透過率の上昇率が0%に近いほど耐候性に優れる。可視光線透過率の上昇率が5%を超えるものは、可視光線透過率の変化が大きいと判断できる。

[0090] [例1]

ETFE（製品名「Fluon ETFE 55AXP」、AGC株式会社製、融点260℃）に、銅フタロシアニンブルー（製品名「クロモファインブルー」、大日精化工業株式会社製）とフェニルメチルシリコンオイル（製品名「KF54」、信越化学工業株式会社製）を配合して配合物を得た。銅フタロシアニンブルー及びフェニルメチルシリコンオイルそれぞれの配合量は、配合物100質量%中のそれぞれの濃度が0.021質量%、及び0.001質量%となるように設定した。

その後、320℃で設定された工業株式会社テクノベル製2軸押出機（φ15mm、L/D=45）を用いて上記配合物を溶融混練し、ペレットを得た。

次に、直径30mmの単軸押出機（L/D=22、圧縮比3.0のスクリーが装着）に、250mm幅のフィルム成形用Tダイを装着し、320℃

に加熱した。単軸押出機に上記ペレットを投入し、フィルム成形用Ｔダイから押し出された溶融物を、定速引き取り装置を用いて、熱冷媒によりロール温度を１５０℃に保持した金属ロールを通過させることにより、厚さ２５０μmのＥＴＦＥフィルム（フッ素樹脂層）を得た。このＥＴＦＥフィルムを例１のフィルムとした。

得られたフィルムは彩度の高い青色を示した。このフィルム（フッ素樹脂層）の単位面積当たりの銅フタロシアニンブルーの質量は、ＥＴＦＥの比重が１．７５であり、ＥＴＦＥフィルムの厚さが２５０μmであることから、０．０９２ｇ／ｍ<sup>２</sup>と計算された。フィルムの材料の構成等を表１に、フィルムの光学特性及び評価結果を表２に示す。

「φ」はシリンダー口径を示す。「Ｌ／Ｄ」は、スクリー長Ｌ（ｍ）をスクリー径Ｄ（ｍ）で割った値を示す。「圧縮比」は、スクリー材料共有部とスクリー計量部の溝深さの比から計算されるスクリー形状の特性値である。

#### [0091] [例２]

例１で得た厚さ２５０μmのＥＴＦＥフィルムをスパッタ装置（キャノントッキ株式会社製）内に設置し、 $6.7 \times 10^{-4}$  Pa程度まで真空引きした後に、Ａｒガスを５０ｓｃｃｍチャンバー内に導入し、０．３ Paにした。続いて、２００ Wのパワーで直流電圧を印加することによりプラズマを発生させた。クロムをターゲットとし、シャッターを開閉し成膜時間を制御することにより、ＥＴＦＥフィルム上に厚さ８ nmのクロム薄膜（黒色顔料層）を成膜した。得られた積層体を例２のフィルムとした。

得られたフィルムは彩度の低い青黒色を示した。フィルムの材料の構成等を表１に、フィルムの光学特性及び評価結果を表２に示す。

#### [0092] [例３]

水酸基を有するクロロトリフルオロエチレン系フッ素樹脂のワニス（製品名「ＬＦ２００ M E K」、ＡＧＣ株式会社製、溶媒：M E K、固形分：６０質量％）の１２ g、イソシアネート硬化剤（製品名「コロネート２０９６」

、東ソー株式会社製、固形分：90質量％）の0.8gを混合し、さらにトルエン／MEK＝50／50（質量比）の混合溶媒の12gを追加し、3番ザーンカップ粘度が20秒であるコーティング液を得た。

このコーティング液を、例2で得た積層体のクロム薄膜の上に、グラビアロールを用いて塗布し、100℃で20秒乾燥して、ドライでの厚さが1μmの湿式保護層を形成した。得られた積層体を例3のフィルムとした。

得られたフィルムは、湿式保護層側の面はやや赤色の干渉縞が見られたが、ETFE面から見たときの色調は、湿式保護層の形成前後で変化しなかった。フィルムの材料の構成等を表1に、フィルムの光学特性及び評価結果を表2に示す。

[0093] [例4]

クロム薄膜の厚さを4nmに変更した以外は、例2と同様にして積層体を製造し、この積層体を例4のフィルムとした。フィルムの材料の構成等を表1に、フィルムの光学特性及び評価結果を表2に示す。

[0094] [例5]

例4で得た積層体のクロム薄膜の上に、例3と同様にして湿式保護層を形成し、得られた積層体を例5のフィルムとした。フィルムの材料の構成等を表1に、フィルムの光学特性及び評価結果を表2に示す。

[0095] [例6]

ターゲットをクロムからインジウムに変更した以外は例2と同様にして、ETFEフィルム上に厚さ8nmのインジウム薄膜（黒色顔料層）を成膜した。得られた積層体を例6のフィルムとした。

[0096] [例7～11]

ETFE（製品名「Fluon ETFE 55AXP」、AGC株式会社製、融点260℃）に、銅フタロシアニンブルー（製品名「クロモファインブルー」、大日精化工業株式会社製）、フェニルメチルシリコンオイル（製品名「KF54」、信越化学工業株式会社製）、カーボンブラック（製品名「デンカブラック粒状品」、デンカ株式会社製）を配合して配合物を得

た。銅フタロシアニンブルー顔料及びカーボンブラックの配合量は、配合物 100 質量%中のそれぞれの濃度（質量%）が表 1 に示す濃度（質量%）となるように設定した。フェニルメチルシリコンオイルの配合量は、配合物 100 質量%中の濃度が 0.001 質量%となる量とした。

その後、例 1 と同様に、2 軸押出機を用いて上記配合物をペレット化し、単軸押し出し機にてフィルム化した。

例 7、例 8、例 10、例 11 のフィルムはいずれも、彩度の低い青色を示した。例 9 のフィルムは黒色を示した。例 7 では、フィルムの単位面積当たりのカーボンブラックの質量は、ETFE の比重が 1.75 であり、フィルムの厚さが 250  $\mu\text{m}$  であることから、0.017  $\text{g}/\text{m}^2$  と計算された。他のフィルムの単位面積当たりのカーボンブラックの質量は表 1 に示した。フィルムの材料の構成等を表 1 に、フィルムの光学特性及び評価結果を表 2 に示す。

[0097] [例 12]

銅フタロシアニンブルー、及びフェニルメチルシリコンオイルそれぞれの配合量を、配合物 100 質量%中のそれぞれの濃度が 0.24 質量%、及び 0.02 質量%となるように変更した以外は、例 1 と同様にフィルムを得た。

得られたフィルムは、濃い青色を示した。フィルムの材料の構成等を表 1 に、フィルムの光学特性及び評価結果を表 2 に示す。

[0098] [例 13]

ETFE（製品名「Fluon ETFE 55AXP」、AGC 株式会社製、融点 260℃）に、銅フタロシアニングリーン（製品名「クロモファイングリーン」、大日精化工業株式会社製）、フェニルメチルシリコンオイル（製品名「KF54」、信越化学工業株式会社製）、カーボンブラック（製品名「デンカブラック粒状品」、デンカ株式会社製）を配合して配合物を得た。銅フタロシアニングリーン、フェニルメチルシリコンオイル、及びカーボンブラックそれぞれの配合量は、配合物 100 質量%中のそれぞれ

の濃度が0.030質量%、0.001質量%、及び0.0054質量%となるように設定した。

その後、例1と同様にして、2軸押出機を用いて上記配合物をペレット化し、単軸押し出し機にてフィルム化した。

得られたフィルムは、緑黒色を示した。フィルムの材料の構成等を表1に、フィルムの光学特性及び評価結果を表2に示す。

[0099] [例14]

カーボンプラックを配合しなかった以外は例13と同様にして配合物を得た。

その後、例1と同様にして、2軸押出機にてペレット化し、単軸押し出し機にてフィルム化した。得られたETFEフィルムは鮮やかな緑色を示した。

続いて、例2と同様にして、ETFEフィルム上に厚さ8nmのクロム薄膜を成膜し、得られた積層体を例14のフィルムとした。

得られたフィルムは彩度の低い緑黒色を示した。フィルムの材料の構成等を表1に、フィルムの光学特性及び評価結果を表2に示す。

[0100] [例15]

例14と同様にして、ETFEフィルム上に厚さ8nmのクロム薄膜を成膜した。続いて、アルミニウムをターゲットとし、Arガスを50sccm、及びO<sub>2</sub>ガスを3sccmチャンバー内に導入し、DC電圧320Vにて放電させた。シャッターを開閉し成膜時間を制御することで、クロム薄膜の上に厚さ20nmの酸化アルミニウム薄膜（乾式保護層）を成膜した。得られた積層体を例15のフィルムとした。

フィルムの材料の構成等を表1に、フィルムの光学特性及び評価結果を表2に示す。

[0101] [例16]

例14で得た積層体のクロム薄膜の上に、例3と同様にして湿式保護層を形成し、得られた積層体を例16のフィルムとした。

フィルムの材料の構成等を表 1 に、フィルムの光学特性及び評価結果を表 2 に示す。

[0102] [例 1 7]

クロム薄膜の厚さを 4 nm に変更した以外は、例 1 4 と同様にして積層体を製造し、この積層体を例 1 7 のフィルムとした。

得られたフィルムは彩度の低い緑黒色を示した。フィルムの材料の構成等を表 1 に、フィルムの光学特性及び評価結果を表 2 に示す。

[0103] [例 1 8]

例 1 7 と同様にして、E T F E フィルム上に厚さ 4 nm のクロム薄膜を成膜した。続いて、例 1 5 と同様にして、クロム薄膜の上に厚さ 2 0 nm の酸化アルミニウム薄膜（乾式保護層）を成膜した。得られた積層体を例 1 8 のフィルムとした。

フィルムの材料の構成等を表 1 に、フィルムの光学特性及び評価結果を表 2 に示す。

[0104] [例 1 9]

E T F E（製品名「F l u o n E T F E 5 5 A X P」、A G C 株式会社製、融点 2 6 0 °C）に、アルミ・コバルト複合酸化物（製品名「C o B l u e P」、アサヒ化成工業株式会社製）、フェニルメチルシリコンオイル（製品名「K F 5 4」、信越化学工業株式会社製）、カーボンブラック（製品名「デンカブラック粒状品」、デンカ株式会社製）を配合して配合物を得た。アルミ・コバルト複合酸化物、フェニルメチルシリコンオイル、及びカーボンブラックそれぞれの配合量は、配合物 1 0 0 質量%中のそれぞれの濃度が 0. 0 6 0 質量%、0. 0 1 質量%、及び 0. 0 1 質量%となるように設定した。その後、例 1 と同様にして、2 軸押出機を用いて上記配合物をペレット化し、単軸押し出し機にてフィルム化した。

得られたフィルムは、青黒色を示した。フィルムの材料の構成等を表 1 に、フィルムの光学特性及び評価結果を表 2 に示す。

[0105] [例 2 0]

アルミ・コバルト複合酸化物の配合量を、配合物 100 質量%中の濃度が 0.50 質量%となるように変更した以外は、例 19 と同様にしてフィルムを得た。

得られたフィルムは、青黒色を示した。フィルムの材料の構成等を表 1 に、フィルムの光学特性及び評価結果を表 2 に示す。

[0106] [表1]

| 例  | フィルムの構成              |           |                                 |      |           |                                 |                         |       |            |              |                         |
|----|----------------------|-----------|---------------------------------|------|-----------|---------------------------------|-------------------------|-------|------------|--------------|-------------------------|
|    | フッ素樹脂層               |           |                                 |      |           |                                 |                         | 黒色顔料層 |            | 保護層          |                         |
|    | 有彩色顔料                |           |                                 | 黒色顔料 |           |                                 | 厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 材料    | 厚さ<br>(nm) | 材料           | 厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|    | 種類                   | 濃度<br>(%) | 濃度<br>( $\text{g}/\text{m}^2$ ) | 種類   | 濃度<br>(%) | 濃度<br>( $\text{g}/\text{m}^2$ ) |                         |       |            |              |                         |
| 1  | 銅<br>フタロシアニン<br>ブルー  | 0.021     | 0.092                           | -    | -         | -                               | 250                     | -     | -          | -            | -                       |
| 2  |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 8          | -            | -                       |
| 3  |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 8          | フッ素樹脂<br>ワニス | 1                       |
| 4  |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 4          | -            | -                       |
| 5  |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 4          | フッ素樹脂<br>ワニス | 1                       |
| 6  |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | In    | 8          | -            | -                       |
| 7  |                      |           |                                 | CB   | 0.00385   | 0.017                           |                         | -     | -          | -            | -                       |
| 8  |                      |           |                                 | CB   | 0.00960   | 0.042                           |                         | -     | -          | -            | -                       |
| 9  |                      |           |                                 | CB   | 0.05000   | 0.218                           |                         | -     | -          | -            | -                       |
| 10 |                      |           |                                 | CB   | 0.02400   | 0.105                           |                         | -     | -          | -            | -                       |
| 11 |                      |           |                                 | CB   | 0.00115   | 0.005                           |                         | -     | -          | -            | -                       |
| 12 |                      | 0.24      | 1.1                             | -    | -         | -                               |                         | -     | -          | -            | -                       |
| 13 | 銅<br>フタロシアニン<br>グリーン | 0.030     | 0.13                            | CB   | 0.0054    | 0.024                           |                         | -     | -          | -            | -                       |
| 14 |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 8          | -            | -                       |
| 15 |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 8          | 酸化アルミ<br>ニウム | 0.02                    |
| 16 |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 8          | フッ素樹脂<br>ワニス | 1                       |
| 17 |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 4          | -            | -                       |
| 18 |                      |           |                                 | -    | -         | -                               |                         | Cr    | 4          | 酸化アルミ<br>ニウム | 0.02                    |
| 19 | アルミ・コバルト<br>複合酸化物    | 0.06      | 0.26                            | CB   | 0.01      | 0.044                           |                         | -     | -          | -            | -                       |
| 20 |                      | 0.5       | 2.2                             | CB   | 0.01      | 0.044                           |                         | -     | -          | -            | -                       |

[0107]

[表2]

| 例  | フィルム光学特性   |        |    | 評価  |    |         |                         |
|----|------------|--------|----|-----|----|---------|-------------------------|
|    | 可視光線透過率(%) | ヘイズ(%) | 色調 | 重厚感 |    | 密着・摩耗試験 | 耐候性試験<br>可視光線透過率の上昇率(%) |
|    |            |        |    | 人数  | 判定 |         |                         |
| 1  | 57.9       | 12.3   | 青  | 1   | C  | A       | 1.1                     |
| 2  | 12.9       | 13.5   | 青黒 | 10  | A  | B       | 2.0                     |
| 3  | 15.2       | 14.0   | 青黒 | 10  | A  | A       | 2.0                     |
| 4  | 26.0       | 13.1   | 青黒 | 8   | A  | B       | 3.4                     |
| 5  | 29.7       | 13.7   | 青黒 | 8   | A  | A       | 3.2                     |
| 6  | 12.4       | 14.2   | 青黒 | 10  | A  | B       | 7.8                     |
| 7  | 53.5       | 12.6   | 青黒 | 8   | A  | A       | 1.2                     |
| 8  | 43.5       | 15.7   | 青黒 | 8   | A  | A       | 1.2                     |
| 9  | 1.1        | 87.8   | 黒  | 2   | C  | A       | 1.2                     |
| 10 | 6.5        | 24.5   | 青黒 | 8   | A  | A       | 1.0                     |
| 11 | 55.8       | 12.6   | 青黒 | 7   | A  | A       | 1.2                     |
| 12 | 17.4       | 36.5   | 青  | 0   | C  | A       | 1.0                     |
| 13 | 59.1       | 15.5   | 緑黒 | 8   | A  | A       | 1.7                     |
| 14 | 14.9       | 15.0   | 緑黒 | 10  | A  | B       | 1.7                     |
| 15 | 16.5       | 15.6   | 緑黒 | 10  | A  | A       | 1.8                     |
| 16 | 19.5       | 15.6   | 緑黒 | 10  | A  | A       | 2.2                     |
| 17 | 31.0       | 14.2   | 緑黒 | 8   | A  | B       | 2.1                     |
| 18 | 32.1       | 14.1   | 緑黒 | 8   | A  | A       | 1.9                     |
| 19 | 49.1       | 22.8   | 青黒 | 7   | A  | A       | 0.2                     |
| 20 | 38.5       | 70.9   | 青黒 | 1   | C  | A       | 0.2                     |

[0108] 表1中、「濃度(%)」は、フッ素樹脂層100質量%中の有彩色顔料又は黒色顔料の含有量(質量%)を示す。「濃度(g/m<sup>2</sup>)」は、フッ素樹脂層の単位面積当たりの有彩色顔料又は黒色顔料の含有量を示す。

「CB」はカーボンブラックを示す。

[0109] 例2～8、10、11、13～19のフィルムの外観は、重厚感があった。

一方、例１のフィルムは、黒色顔料を含まないため、重厚感がなかった。これは、フィルムの色調が明るい青色であり、暗色ではないためと思われた。

例９のフィルムは、可視光線透過率が５％未満、ヘイズが３０％超であるため、重厚感がなかった。

例１２のフィルムは、黒色顔料を含まず、ヘイズが３０％超であるため、重厚感がなかった。

例２０のフィルムは、ヘイズが３０％超であるため、重厚感がなかった。

例２と３、例４と５、例１４と１５と１６、例１７と例１８、とを比較して、保護層のある例３、５、１５、１６、１８は、密着性を確保しつつ耐摩耗性も優れることを確認した。

### 産業上の利用可能性

[0110] 本開示のフィルムは、ガラスのような重厚感のある外観を有する。そのため、膜構造用フィルムとして有用である。

### 符号の説明

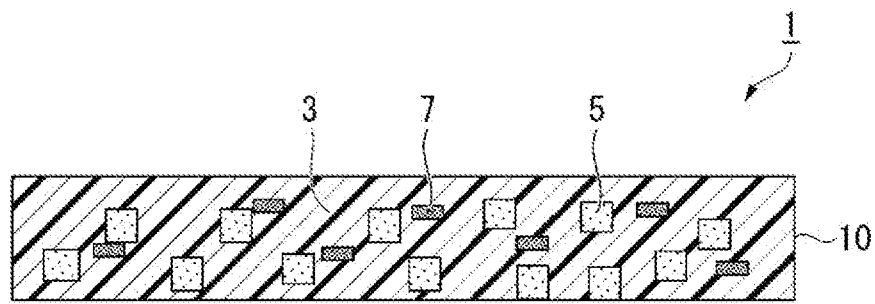
[0111] １…フィルム、２…フィルム、２Ａ…フィルム、３…フッ素樹脂、５…有彩色顔料、７…黒色顔料、１０…フッ素樹脂層、２１…フッ素樹脂層、２３…黒色顔料層、２５…保護層

## 請求の範囲

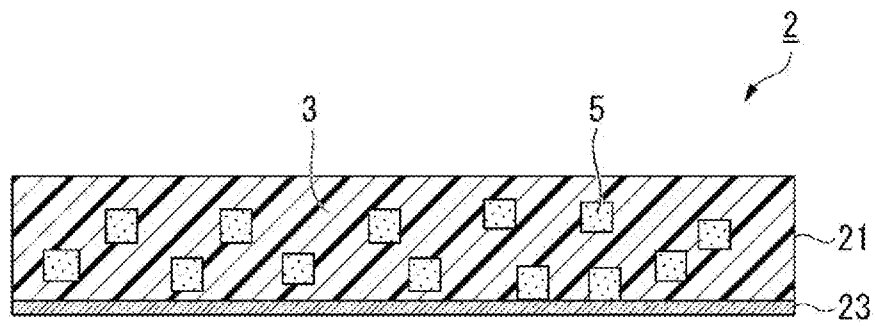
- [請求項1] フッ素樹脂と有彩色顔料と黒色顔料とを含み、  
可視光線透過率が5～60％であり、  
ヘイズが30％以下である、フィルム。
- [請求項2] 前記フッ素樹脂と前記有彩色顔料と前記黒色顔料とを含むフッ素樹脂層を有する、請求項1に記載のフィルム。
- [請求項3] 前記黒色顔料が、カーボンブラック、干渉アルミニウム顔料、酸化鉄、チタンブラック、コバルト・鉄・クロム複合酸化物、銅・クロム・マンガン複合酸化物、鉄・クロム複合酸化物、及びマンガン・ビスマス複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項2に記載のフィルム。
- [請求項4] 前記フッ素樹脂層の単位面積当たりの前記黒色顔料の含有量が、0.003～0.150 g/m<sup>2</sup>である、請求項2又は3に記載のフィルム。
- [請求項5] 前記フッ素樹脂と前記有彩色顔料とを含むフッ素樹脂層と、前記黒色顔料を含む層とを有する、請求項1に記載のフィルム。
- [請求項6] 前記黒色顔料を含む層の厚さが0.5～50 nmである、請求項5に記載のフィルム。
- [請求項7] 前記黒色顔料を含む層が、乾式法で形成された層である、請求項5又は6に記載のフィルム。
- [請求項8] 前記黒色顔料が、金属及び合金からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項5～7のいずれか一項に記載のフィルム。
- [請求項9] 前記黒色顔料が、クロム、クロム合金、ニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、亜鉛、亜鉛合金、インジウム及びインジウム合金からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項5～8のいずれか一項に記載のフィルム。
- [請求項10] 前記黒色顔料を含む層の上に、保護層をさらに有する、請求項5～9のいずれか一項に記載のフィルム。

- [請求項11] 前記保護層が、反応性官能基を有するフッ素樹脂から形成された層であるか、又は無機酸化物、無機窒化物、及び無機酸化窒化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機材料から形成された層である、請求項10に記載のフィルム。
- [請求項12] 前記フッ素樹脂層の単位面積当たりの前記有彩色顔料の含有量が0.030～0.80 g/m<sup>2</sup>である、請求項2～11のいずれか一項に記載のフィルム。
- [請求項13] 前記有彩色顔料が、青色又は緑色の色調を有する、請求項1～12のいずれか一項に記載のフィルム。
- [請求項14] 前記フッ素樹脂が、ビニルフルオリド重合体、ビニリデンフルオリド重合体、ビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフルオリド共重合体、テトラフルオロエチレンープロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフルオリドープロピレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）ーテトラフルオロエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン重合体、及びエチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～13のいずれか一項に記載のフィルム。
- [請求項15] 膜構造用フィルムである、請求項1～14のいずれか一項に記載のフィルム。

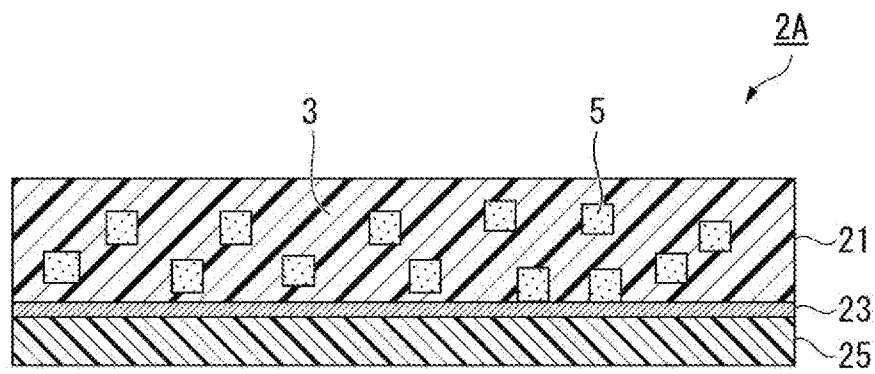
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/022558

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18 (2006.01)i; B32B 27/20 (2006.01)i; B32B 27/30 (2006.01)i; E04H 15/54 (2006.01)n

FI: C08J5/18 CEW; B32B27/20 A; B32B27/30 D; E04H15/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/18; B32B27/20; B32B27/30; E04H15/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                 | Relevant to claim No.  |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Y<br>A    | JP 2015-232629 A (HIRAOKA & CO., LTD.) 24 December 2015 (2015-12-24) claims, paragraphs [0025], [0029], examples                   | 1-4, 12-14<br>5-11, 15 |
| Y<br>A    | WO 2016/199867 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15 December 2016 (2016-12-15) claims, paragraphs [0030], [0031], [0039]-[0049], examples | 1-4, 12-15<br>5-11     |
| Y         | WO 2018/181214 A1 (AGC INC.) 04 October 2018 (2018-10-04) paragraph [0033]                                                         | 1-4, 12-15             |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 August 2021 (19.08.2021)

Date of mailing of the international search report  
31 August 2021 (31.08.2021)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2021/022558

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication<br>Date | Patent Family                                                                                                                   | Publication<br>Date |
|-----------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| JP 2015-232629 A                              | 24 Dec. 2015        | (Family: none)                                                                                                                  |                     |
| WO 2016/199867 A1                             | 15 Dec. 2016        | US 2018/0004078 A1<br>claims, paragraphs<br>[0064]-[0067],<br>[0093]-[0137],<br>examples<br>DE 112016002657 T<br>CN 107709450 A |                     |
| WO 2018/181214 A1                             | 04 Oct. 2018        | US 2020/0009893 A1<br>paragraph [0079]<br>EP 3603968 A1<br>CN 110431011 A                                                       |                     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08J 5/18(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; E04H 15/54(2006.01)n<br>FI: C08J5/18 CEW; B32B27/20 A; B32B27/30 D; E04H15/54                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| B. 調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C08J5/18; B32B27/20; B32B27/30; E04H15/54                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                           |                | 日本国実用新案公報    | 1922-1996年                                                      | 日本国公開実用新案公報                    | 1971-2021年                                      | 日本国実用新案登録公報                            | 1996-2021年                                                          | 日本国登録実用新案公報                                                   | 1994-2021年        |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1922-1996年                                                                                |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1971-2021年                                                                                |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1996-2021年                                                                                |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1994-2021年                                                                                |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                         | 関連する<br>請求項の番号 |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2015-232629 A（平岡織染株式会社）24.12.2015（2015-12-24）<br>特許請求の範囲、[0025]、[0029]、実施例             | 1-4, 12-14     |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                           | 5-11, 15       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2016/199867 A1（旭硝子株式会社）15.12.2016（2016-12-15）<br>請求の範囲、[0030]、[0031]、[0039]-[0049]、実施例 | 1-4, 12-15     |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                           | 5-11           |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | WO 2018/181214 A1（AGC株式会社）04.10.2018（2018-10-04）<br>[0033]                                | 1-4, 12-15     |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table> |                                                                                           |                | * 引用文献のカテゴリー | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 |  | “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 |  |
| * 引用文献のカテゴリー                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                       |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | “&” 同一パテントファミリー文献                                                                         |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                           |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査を完了した日<br><br>19.08.2021                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 国際調査報告の発送日<br><br>31.08.2021                                                              |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>岩田 行剛 4F 2931<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3430                     |                |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/022558

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献             | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-------------------------|-----|
| JP   | 2015-232629 | A  | 24.12.2015 | (ファミリーなし)               |     |
| WO   | 2016/199867 | A1 | 15.12.2016 | US 2018/0004078 A1      |     |
|      |             |    |            | Claims, [0064]-[0067],  |     |
|      |             |    |            | [0093]-[0137], Examples |     |
|      |             |    |            | DE 112016002657 T       |     |
|      |             |    |            | CN 107709450 A          |     |
| WO   | 2018/181214 | A1 | 04.10.2018 | US 2020/0009893 A1      |     |
|      |             |    |            | [0079]                  |     |
|      |             |    |            | EP 3603968 A1           |     |
|      |             |    |            | CN 110431011 A          |     |