

(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
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/054591 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 5/18 (2006.01) **G02B 5/02** (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/036457

(22) 国際出願日: 2022年9月29日(29.09.2022)

(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 2021-161976 2021年9月30日(30.09.2021) JP

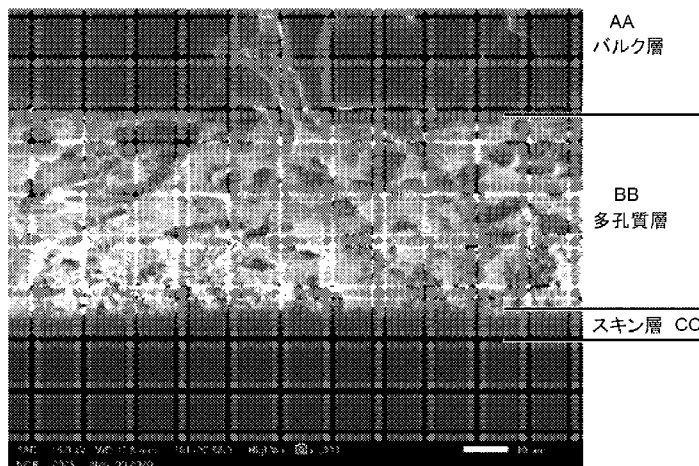
(71) 出願人: 古河電気工業株式会社(**FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: マロシュフェーイ ボトンド (**MAROSFOI Botond**); 1158 ブタペスト, ケーシュマーク ストリート 28/エー, フルカワ エレクトリック インスティテュート オブ テクノロジー リミテッド内 Budapest (HU). ヴァモス チャンゲ(**VAMOS Csenge**); 1158 ブタペスト, ケーシュマーク ストリート 28/エー, フルカワ エレクトリック インスティテュート オブ テクノロジー リミテッド内 Budapest (HU). ラーチ イロナ(**RACZ Ilona**); 1158 ブタペスト, ケーシュマーク ストリート 28/エー, フルカワ エレクトリック インスティテュート オブ テクノロジー リミテッド内 Budapest (HU). 中井 祐賀子(**NAKAI Yukako**); 〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 味村 裕(**MIMURA Yu**);

(54) **Title:** ARTICLE THAT DIFFUSELY REFLECTS ULTRAVIOLET LIGHT, VISIBLE LIGHT, AND/OR INFRARED LIGHT, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品およびその製造方法

[図1]



AA Bulk layer
BB Porous layer
CC Skin layer

(57) **Abstract:** Provided are: an article that diffusely reflects ultraviolet light, visible light, and/or infrared light; and a production method for the article. This article that has a layered structure including at least one skin layer, at least one porous layer, and a bulk layer in the stated order, and that has a diffuse reflectance of higher than 60% with respect to at least one of ultraviolet light, visible light, or infrared light, is obtained by a production method comprising: (a) a step for bringing a molded article made of a thermoplastic polymer into contact with a solvent; and (b) a step for drying and

[続葉有]

WO 2023/054591 A1

〒1008322 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 4
号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: アインゼル・フェリックス＝ライ
ンハルト, 外(EINSEL Felix-Reinhard et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 2
号 新丸の内センタービルディング ゾンデルホ
フ & アインゼル法律特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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))

cooling the molded article brought into contact with the solvent. The solvent is selected from solvents having a boiling point higher than T_c of the thermoplastic polymer. The difference in Hildebrand solubility parameter between the solvent and the thermoplastic polymer is small. The temperature of the solvent when the molded article is brought into contact with the solvent is equal to or higher than $T_c - 50^\circ\text{C}$, and preferably equal to or higher than $T_c - 10^\circ\text{C}$ with respect to T_c of the thermoplastic polymer, but is equal to or lower than the boiling point of the solvent.

(57) 要約: 紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品およびその製造方法を提供する。(a) 熱可塑性ポリマーからなる成形体と溶媒とを接触させる工程と、(b) 前記溶媒と接触させた前記成形体を乾燥させ、かつ冷却する工程とを有する製造する方法において、前記溶媒は、前記熱可塑性ポリマーの T_c より高い沸点を有する溶媒から選択され、前記溶媒と前記熱可塑性ポリマーのヒルデブランドによる溶解度パラメータとの差が小さく、前記溶媒と前記成形体とを接触させる際の前記溶媒の温度は、前記熱可塑性ポリマーの $T_c - 50^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $T_c - 10^\circ\text{C}$ 以上であり、かつ前記溶媒の沸点以下とすることにより、少なくとも1つのスキン層、少なくとも1つの多孔質層およびバルク層から前記の順序で構成された層構造を有しており、少なくとも紫外線、可視光線または赤外線のいずれかの放射線の拡散反射率が60%超である物品が得られる。

明 細 書

発明の名称：

紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線（UV）、可視光線（VIS）および／または赤外線（IR）を拡散反射する物品に関する。

背景技術

[0002] 拡散反射とは、入射した光が鏡面反射の場合のように1つの角度だけで反射されるのではなく、様々な角度で反射される表面反射である。非特許文献1は、多結晶体、多孔質体、微孔質体、粗面など、異なる方向性を持つ複数の表面からの反射によって拡散反射が得られることを開示している。

[0003] 光を拡散反射する拡散反射板には、さまざまな製造方法がある。拡散反射板は、通常、反射面を粗面化することで得られる。

[0004] 可視光の拡散反射は、多くの用途において重要である。電子機器、たとえば計器パネル、ポータブル・コンピュータ・スクリーン、液晶ディスプレイ（LCD）などに使用されている直視型ディスプレイは、補助光（バックライトなど）または環境光に依存しているか否かにかかわらず、画質と画像の強度を最大限に高めるために、拡散反射性の裏面を必要とする。反射率は、バッテリーで駆動される機器のバックライト付き直視型ディスプレイにとっては特に重要であり、反射率の向上は、必要とされる光源の小型化、ひいては電力需要の削減に直結している。

[0005] 紫外線の拡散反射率は、紫外線反応装置、UV滅菌機や紫外光源のような用途において重要である。

[0006] 本願の出願時に判明している先行技術のうち、本発明と関連性の高いものは以下のとおりである。

[0007] 特許文献1は、ポリオレフィン樹脂と充填材、たとえば平均粒径0.05

～1.5 μm の無機充填材5～75重量%とを含有する光反射板を開示している。この光反射板は、15～60%の空隙率を有し、少なくとも単軸方向に配向した白色ポリオレフィンフィルムで形成されたものであり、95%以上の全光線反射率（波長範囲400～700 nm）を有しており、70℃で300時間放置した場合に最大で1.5%の寸法変化を生じ、70℃以上の融解開始温度を有するものであることが記載されている。

[0008] 特許文献2は、ディスプレイや偽造防止のために使用される光学素子を開示している。ここでは、基材の上に設けられたマイクロ構造と前記マイクロ構造上に設けられたナノ構造（階層構造を有する表面）が、光学的効果をもたらす。このような表面の構造化は機械的に、たとえば型押しのような表面パターンニングによって形成される。

[0009] 特許文献3は、基材白色フィルムの少なくとも片面に、球状粒子を含有する被覆層を有する、バックライト用白色反射フィルムを開示している。この球状粒子として、実施例では8～40 μm の範囲の体積平均粒径を有するアクリル樹脂やナイロン樹脂（ポリアミド）からなる粒子が使用されている。

[0010] 特許文献4は、ポリマーと希釈剤とを混合し、熱によってこれらの成分の相分離を誘発して多孔質のポリマーシートを形成し、このシートに力を加えて厚さを変えることで得られる拡散反射材を開示している。このようにして得られた反射材は多孔質であり、その表面は粗いことが記載されている。

[0011] 特許文献5は、バックライト等において使用される拡散反射板と、その製造を開示している。実施例では型押し用の冷却ロールが使用されている。

[0012] 特許文献6は、直径1000 nm未満のナノファイバーを使用して可視光を拡散反射するデバイスを開示している。

[0013] 特許文献7は、反射板の製造方法に関するものであり、たとえば直径0.1～3 μm のビーズをポリマーによって基材上に固定することにより、反射板表面を作成することを開示している。それぞれのビーズの大きさは、隣接するビーズの大きさとは異なるものであることが記載されている。

[0014] 特許文献8は、溶融加工可能なアクリル樹脂組成物を使用することによっ

て、基材を必要とすることなく反射板が製造できることを開示している。

[0015] 特許文献9は、可視光を拡散反射する反射板に関するものであり、不織布の片面に、可視光を拡散反射する材料を含有するバインダー層を設けることを開示している。

[0016] 特許文献10は、液晶ディスプレイ（LCD）で使用される反射板として、溶媒キャスト法により製造されたフィルムを使用することを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：欧州特許出願公開第1637905号明細書

特許文献2：国際公開第2019/140527号

特許文献3：国際公開第2011/105294号

特許文献4：米国特許第6,780,355号明細書

特許文献5：米国特許第6,898,012号明細書

特許文献6：米国特許第9,228,716号明細書

特許文献7：米国特許第5,917,567号明細書

特許文献8：国際公開第2014/018301号

特許文献9：米国特許出願公開第2008/0080055号明細書

特許文献10：欧州特許出願公開第2388641号明細書

非特許文献

[0018] 非特許文献1：A. K. R. Choudhury, Colour and appearance attributes. Principles of Colour and Appearance Measurement, pp. 103-143 (2014)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明は、上記の事情に鑑み、熱可塑性ポリマー材料からなる物品であって、従来技術によれば光を拡散反射させるために必要とされていたものの、材料のリサイクルを困難または不可能にするような異種材料、たとえばガラ

スピースやシリカ等の無機充填材またはナノファイバーを含んでいなくても、また、物品を構成する材料とは異なる異種材料からなる被覆等を有していなくても、紫外線（UV）、可視光線（VIS）および／または赤外線（IR）を拡散反射することができる物品、ならびにそのような物品を製造する方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明の構成は、以下のとおりである

[1] 紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品であって、前記物品は熱可塑性ポリマーからなり、かつ少なくとも1つのスキン層、前記スキン層に接して形成されている少なくとも1つの多孔質層、および前記多孔質層に接して形成されているバルク層から前記の順序で構成された層構造を有しているか、または少なくとも1つの多孔質層、および前記多孔質層に接して形成されているバルク層から前記の順序で構成された層構造を有している物品。

[2] 前記少なくとも1つのスキン層、前記少なくとも1つの多孔質層および前記バルク層は、同一の熱可塑性ポリマーから構成されている、[1]に記載の物品。

[3] 前記バルク層の結晶化度は、25%以上60%以下である、[1]または[2]に記載の製品。

[4] 前記熱可塑性ポリマーは、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリアミド（PA）、ポリアセタール（POM）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリ乳酸（PLA）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）からなる群から選択される結晶性または半結晶性の熱可塑性ポリマーであるか、または前記熱可塑性ポリマー2種類以上の混合物もしくはブレンド、または前記熱可塑性ポリマーと、前記熱可塑性ポリマーとは異なる他の熱可塑性ポリマーとの混合物もしくはブレンドである、[1]から[3]までのいずれか1つに記載の物品。

〔５〕前記結晶性の熱可塑性ポリマーは、ポリプロピレンのホモポリマーである、〔４〕に記載の物品。

〔６〕前記結晶性のポリマーは、ポリプロピレンのブロックコポリマーである、〔４〕に記載の物品。

〔７〕前記結晶性または半結晶性のポリマーは、ポリフッ化ビニリデンである、〔４〕に記載の物品。

〔８〕前記ポリマーは、成核剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、充填剤、帯電防止剤、滑剤、分散剤、強化材、着色剤、拡散反射剤、導電性フィラーおよび熱伝導性フィラーからなる群から選択される１種以上の添加剤が添加されている、〔１〕から〔７〕までのいずれか１つに記載の物品。

〔９〕少なくとも紫外線、可視光線または赤外線いずれかの放射線の拡散反射率が６０％超である、〔１〕から〔８〕までのいずれか１つに記載の物品。

〔１０〕前記少なくとも１つのスキン層の厚さは、５～７００μmである、〔１〕から〔９〕までのいずれか１つに記載の物品。

〔１１〕前記少なくとも１つのスキン層の厚さは、５～５００μmである、〔１０〕に記載の物品。

〔１２〕前記少なくとも１つの多孔質層の厚さは、２０～１０００μmである、〔１〕から〔１１〕までのいずれか１つに記載の物品。

〔１３〕前記少なくとも１つの多孔質層の厚さは、２０～７００μmである、〔１２〕に記載の物品。

〔１４〕平坦なフィルム、シートもしくは板の形状を有しているか、または折曲部を有するフィルム、シートもしくは板の形状を有しているか、または立体的な形状を有している、〔１〕から〔１３〕までのいずれか１つに記載の物品。

〔１５〕〔１〕から〔１４〕までのいずれか１つに記載の紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品を製造する方法であって、

(a) 熱可塑性ポリマーからなる成形体と溶媒とを接触させる工程と、
(b) 前記溶媒と接触させた前記成形体を乾燥させ、かつ冷却する工程とを有し、前記溶媒は、前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度 (T_c) より高い沸点を有する溶媒から選択され、前記溶媒のヒルデブランドによる溶解度パラメータと前記熱可塑性ポリマーのヒルデブランドによる溶解度パラメータとの差は $7.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満であり、前記溶媒と前記成形体とを接触させる際の前記溶媒の温度は、前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度 (T_c) -50°C 以上であり、かつ前記溶媒の沸点以下である、前記物品を製造する方法。

[16] 前記溶媒と前記成形体とを接触させる際の前記溶媒の温度は、前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度 (T_c) -10°C 以上であり、かつ前記溶媒の沸点以下である、[15] に記載の方法。

[17] 前記溶媒と前記成形体とを接触させる時間は、30秒～10分である、[15] または [16] に記載の方法。

[18] 前記溶媒と前記成形体とを接触させる温度は、 $90\sim 160^\circ\text{C}$ である、[15] から [17] までのいずれか1つに記載の方法。

[19] 前記工程 (b) に引き続き、物品の表面に形成されたスキン層を除去する、[15] から [18] までのいずれか1つに記載の方法。

発明の効果

[0021] 本発明による熱可塑性ポリマーからなる物品は、物品を構成する材料とは異なる異種材料を含有することなく、また異種材料からなる被覆等を有することなく、赤外線、好ましくは可視光線と赤外線、さらに好ましくは紫外線と可視光線と赤外線とを高い反射率で、たとえば60%超、好ましくは70%超、さらに好ましくは80%超、特に90%超の反射率で拡散反射することができる。

[0022] また、本発明によれば、熱可塑性ポリマーからなる成形体を、所定の条件で溶媒と接触させ、その後に乾燥させるという簡単な工程を経るのみで、上記の物品を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明による物品表面の層構造の断面を示す図である。

[図2]本発明による物品表面のスキン層（左）と、スキン層を除去した後の多孔質層（右）の電子顕微鏡写真を示す図である。

[図3]本発明による物品がシート状である態様の断面図を示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に、本発明による紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品およびその製造方法について詳細に説明する。

[0025] 本発明による紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品は、結晶性または半結晶性の熱可塑性ポリマーからなる。前記熱可塑性ポリマーとして、たとえばポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリアミド（PA）、ポリアセタール（POM）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリ乳酸（PLA）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を使用することができる。また、本発明によれば、前記熱可塑性ポリマー2種類以上の混合物またはブレンドを使用することもできるし、混合物またはブレンドの主成分（ブレンドの場合、その連続相）が前記熱可塑性ポリマーであれば、前記熱可塑性ポリマーと、前記熱可塑性ポリマーとは異なる他の熱可塑性ポリマーとの混合物またはブレンドを使用することもできる。また、前記ポリマーは、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。拡散反射率の観点から、ブロックコポリマー、たとえばプロピレンと、エチレンとから構成されたポリプロピレンのブロックコポリマーが有利である。特に、紫外線も含む全範囲（UV、VISおよびIR）の拡散反射率という観点からは、海島構造を有するブロックコポリマーまたはポリマーブレンドを用いた場合が有利である。「海島構造」とは、たとえば主成分がポリプロピレンであるブロックコポリマーの場合、ポリプロピレン（ホモPP）が連続する領域（海）の内に、共重合体成分もしくは混合物成分（たとえばポリエチレン）が不連続に（島状で）分散している構造をいう。また、ポリマーブレンドの場合、化学構造が異なる非相容性のポリマー2種類以上を溶融混練す

ることにより、連続する海の領域と、海の領域内に不連続に分散する島の領域とからなる「海島構造」が得られる。たとえば、プロピレンとエチレンとから構成されたブロックコポリマー、またはポリプロピレンとポリエチレンとが混合されたポリマーブレンドなどを挙げることができる。共重合体成分もしくは混合成分の例としては、上記エチレンのほかに、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニルなどのオレフィン化合物や、これらの重合体を組み合わせて使用することができる。本発明により使用することができる熱可塑性ポリマーとして、たとえばT I P P L E N H 6 8 1 F、H 6 4 9 F H、H 1 4 5 F、K 7 9 3、K 5 9 7、K 6 9 1、K 1 9 9、K 3 9 5 A、K 9 4 8等を使用することができる。T I P P L E N K 7 9 3、K 5 9 7、K 6 9 1、K 1 9 9、K 3 9 5 A、K 9 4 8は、プロピレンと、エチレンとから得られるポリプロピレンブロックコポリマーである。直射日光に曝される屋外での使用や、紫外線反射板として長期間にわたる使用が想定される場合には、汎用ポリマーに比べて太陽光線や紫外線に対して耐性があり、脆化もしくは劣化する懸念のないP V D Fを使用することが有利である。

[0026] 本発明による紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品は、少なくとも1つのスキン層、前記スキン層に接して形成されている少なくとも1つの多孔質層、および前記多孔質層に接して形成されているバルク層から前記の順序で構成された層構造を有している。図1は、本発明による物品の断面図の電子顕微鏡写真である。

[0027] 本発明による「スキン層」とは、熱可塑性ポリマーからなる成形体を、本発明による方法によって溶媒と接触させることで物品の表面に形成された層である。本発明による物品は、このスキン層を備えた状態で、紫外線、可視光線および／または赤外線を高い反射率で、好ましくは60%超、さらに好ましくは70%超、特に好ましくは80%超、とりわけ90%超の反射率で拡散反射することができる。

なお、スキン層は、その下に存在する多孔質層から剥離することもできる。スキン層を剥離した場合、本発明による物品は、少なくとも1つの多孔質層、および前記多孔質層に接して形成されているバルク層から前記の順序で構成された層構造を有している。

[0028] 本発明による物品表面における拡散反射率は、パーキンエルマー社製 L A M B D A 1050+ UV/V is/N I R S p e c t r o p h o t o m e t e r (150mm積分球を使用、位置を8°に固定)を用いて測定することができる。反射率は様々な波長で測定される。測定結果は、S p e c t r a l o n 1050キャリブレーションサンプルの反射率を100%として、相対反射率で表すことができる。

[0029] 本発明による「多孔質層」とは、熱可塑性ポリマーからなる成形体を、本発明による方法によって溶媒と接触させることで形成された多孔質の層であり、物品の表面に形成された前記スキン層の下に存在する。多孔質層の空隙（細孔）は、T I P S (T h e r m a l l y I n d u c e d P h a s e S e p a r a t i o n) 技術によるトランス結晶化 (t r a n s c r y s t a l l i z a t i o n) によって、および／または物品を構成する熱可塑性ポリマーの部分的な溶解によって形成されるものである。本発明によれば、物品を構成する熱可塑性ポリマーが上記の「海島構造」を有する共重合体である場合、多孔質層の空隙（細孔）のサイズを小さくすることができ、これにより、本発明による物品において、短波長（UV）側の拡散反射率が高められることが判明した。前記スキン層を除去した後の多孔質層の表面は、球晶状のマイクロ構造とナノ構造とから形成された、階層的な結晶構造を示す。図2は、スキン層の表面およびスキン層を除去した後の多孔質層の表面の電子顕微鏡写真を示している。スキン層を除去した後の多孔質層も、スキン層の表面と同様に、紫外線、可視光線および／または赤外線を、特に有利には、紫外線、可視光線および赤外線の範囲の全ての放射線を、高い反射率で、好ましくは60%超、さらに好ましくは70%超、特に好ましくは80%超、とりわけ90%超の反射率で拡散反射することができる。

[0030] 本発明による「バルク層」とは、溶媒と接触させる前の熱可塑性ポリマーからなる成形体の当初の組成および構造を維持している層である。換言すれば、バルク層とは、本発明による方法によって熱可塑性成形体と溶媒とを接触させることによって影響を受けなかった部分であって、溶媒処理後の物品において、前記多孔質層の下側もしくは内側に存在する熱可塑性ポリマーからなる層である。バルク層の結晶化度は、通常、25～60%であるが、この結晶化度は、バルク層を構成する熱可塑性ポリマーの種類によって好ましい範囲が異なることも考えられる。たとえばポリプロピレン（PP）のブロックコポリマーでは、25～50%、PPのホモポリマーでは、30～50%、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）のホモポリマーでは35～60%である。

[0031] なお、本発明によれば、前記スキン層、前記多孔質層、および前記バルク層は、熱可塑性ポリマーからなる成形体を所定の方法で溶媒によって処理することにより形成されるものであるため、これらの層はいずれも同一の熱可塑性ポリマーから構成されている。従って、前記スキン層と前記多孔質層は、それらの境界を明確に区別でき、スキン層を多孔質層から剥離することもできる一方で、これらの層は、物品を構成している熱可塑性ポリマーとは異なる異種材料を含むものではなく、また、被覆等によって形成されたものでもない。前記多孔質層と前記バルク層についても同様である。スキン層は、本発明による物品を製造した直後に除去することもできるし、物品表面を保護するため等の目的で、物品を使用する直前まで除去しないでおくこともできる。除去後のスキン層も、多孔質層と接触していた側の表面に、多孔質層と同様に、マイクロ構造とナノ構造とから構成される階層的な結晶構造が形成されている。従って、剥離後のスキン層も、紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射するフィルムとして使用することができる。

[0032] 本発明によれば、前記少なくとも1つのスキン層の厚さは、熱可塑性ポリマーや溶媒の種類、熱可塑性ポリマーからなる成形体と溶媒とを接触させる時間や温度といった諸条件によって広い範囲で変動しうる。前記少なくとも

1つのスキン層の厚さは5～700 μ m、好ましくは5～500 μ mである。しかし、スキン層の厚さは前記の範囲の厚さを下回ってもよいし、前記の範囲の厚さを上回ってもよい。

[0033] また、前記少なくとも1つの多孔質層の厚さも前記スキン層の場合と同様に、熱可塑性ポリマーや溶媒の種類、熱可塑性ポリマーからなる成形体と溶媒とを接触させる時間や温度といった諸条件によって広い範囲で変動しうる。前記少なくとも1つの多孔質層の厚さは、20～1000 μ m、好ましくは20～700 μ mである。しかし、多孔質層の厚さは前記の範囲の厚さを下回ってもよいし、前記の範囲の厚さを上回ってもよい。本発明によれば、前記少なくとも1つの多孔質層の厚さに対する前記少なくとも1つのスキン層の厚さは、0.5%～400%であってもよく、好ましくは0.76～325%である。また、本発明によれば、1つの成形体、たとえば1枚のシートにおいて、前記少なくとも1つの多孔質層の厚さに対する前記少なくとも1つのスキン層の厚さが一定であってもよいし、変動してもよい。前記少なくとも1つの多孔質層の厚さに対する前記少なくとも1つのスキン層の厚さが1つの成形体において変動する場合、その変動値は最大で275%程度までであってもよい。

[0034] 本発明によれば、前記物品を構成する熱可塑性ポリマーには、物品のリサイクルという観点から、前記物品を構成する材料とは異なる異種材料が含まれていないことが好ましい。しかし、本発明によれば、前記物品を構成する熱可塑性ポリマーに、プラスチック分野において慣用の添加剤、たとえば成核剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、充填剤、帯電防止剤、滑剤、分散剤、強化材、着色剤、拡散反射剤、導電性フィラーおよび熱伝導性フィラーからなる群から選択される1種以上の添加剤が添加されていてもよい。前記の添加剤は単なる例示にすぎず、これらの添加剤に代えて、またはこれらの添加剤に加えて、その他の添加剤が、熱可塑性ポリマーに添加されていてもよい。たとえば拡散反射剤としてTiO₂フィラーを熱可塑性ポリマーに添加することにより、本発明による物品の拡散反射率をさらに向上す

ることができる。

[0035] 本発明による紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品は任意の形状であってよい。たとえば本発明による前記物品は、平坦なフィルム、シートもしくは板の形状を有しているか、または折曲部を有するフィルム、シートもしくは板の形状を有しているか、または立体的な形状を有していてもよい。一般に厚さが1 mm以上の成形体は板もしくはボードと呼ばれる。JIS（日本工業規格）によれば、フィルムとは、厚さが250 μ m未満の膜状のものをいい、シートとは、厚さが250 μ m以上の薄い板状のものをいう。図3は、本発明による物品がシート状もしくは板状である態様を例示するものである。本発明によれば、図3の（a）に示すように、バルク層の両面にそれぞれ、多孔質層およびスキン層が形成されていてもよいし、図3の（c）に示すように、バルク層の片面のみに多孔質層およびスキン層が形成されていてもよい。また、図3の（a）に示す層構造が得られた後で、片面のスキン層を剥離することによって、図3の（b）に示す構造が得られ、両面のスキン層を剥離することによって、図3の（c）に示すように、その両面で多孔質層が露出した物品とすることも可能である。あるいは、図3の（d）に示す層構造が得られた後で、スキン層を剥離することで、図3の（e）に示す、物品の片面に多孔質層のみを備えた物品とすることもできる。なお、図3の（a）、（b）、（c）に示す構造は、シート状もしくは板状の物品の両面を、以下に記載する本発明による方法によって溶媒と接触させる場合に得られるものであり、図3の（d）、（e）に示す構造は、シート状もしくは板状の物品の片面のみを本発明による方法によって溶媒と接触させる場合に得られるものであるが、これらの態様は例示にすぎず、本発明を限定することを意図するものではない。

[0036] 本発明はさらに、前記紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品を製造する方法を提供する。

[0037] 本発明によれば、前記物品は、少なくとも

（a）熱可塑性ポリマーからなる成形体と溶媒とを接触させる工程と、

(b) 前記溶媒と接触させた前記成形体を乾燥させ、かつ冷却する工程とを有する方法によって製造することができる。

[0038] 前記溶媒として、前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度 (T_c) より高い沸点を有し、かつ前記溶媒のヒルデブランドによる溶解度パラメータ (S P 値) と前記熱可塑性ポリマーのヒルデブランドによる溶解度パラメータとの差が $7.5 \text{ MP a}^{1/2}$ 未満であるという2つの要件を満たす限り、任意の溶媒を使用することができる。前記溶媒の S P 値と前記熱可塑性ポリマーの S P 値との差は、良好な拡散反射率を備えた表面を形成する観点から、好ましくは $7.2 \text{ MP a}^{1/2}$ 未満、より好ましくは $5.25 \text{ MP a}^{1/2}$ 未満、さらに好ましくは $5 \text{ MP a}^{1/2}$ 未満である。このような溶媒として、たとえば n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、ジエチルエーテル、シクロヘキサン、キシレン、デカリン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、メチルエチルケトン、アセトン、ピリジン、ジエチルアミン、イソ酪酸ブチル、n-酪酸ブチル、塩化ブチル、イソブチルエーテル、ギ酸イソブチル、アクリル酸イソデシル、ジアセトンアルコール、メチルエーテル、テトラリン、アセトニトリル、アクリル酸、ベンジルアルコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブチレンカーボネート、ブチロラクトン、クロロアセトニトリル、ジエチレングリコール、ジエチルスルホン、エチルアセトアミド、エチレンジアミン、ギ酸、フェニルヒドラジン、トリレンジイソシアネート、酢酸、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ニトロベンゼン、フェノール、o-クロロフェノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、o-クレゾール、トルエン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、またはこれらの溶媒2種類以上の混合物を使用することができる。前記の溶媒は単なる例示にすぎず、上記の2つの要件を満たすものであれば、これらの溶媒に代えて、またはこれらの溶媒に加えて、その他の溶媒を使用することもできる。

[0039] 溶媒の S P 値は、複数の物質の相互作用を数値によって推定するためのも

のであり、物質の溶解度の目安となるものである。ヒルデブランドによる S P 値は、既存のデータベース情報に基づいて決定することができ、溶液の U V 測定、膨潤度、曇り点、理論計算などから推定することができる（単位： $\text{MPa}^{2/1}$ ）。

[0040] S P 値の差を低減する観点から、前記熱可塑性ポリマーとしてポリプロピレンを使用する場合、好ましい溶媒は、キシレン、デカリン、酢酸ブチルである。前記熱可塑性ポリマーとしてポリエチレンを使用する場合、好ましい溶媒は、デカリンである。また、前記熱可塑性ポリマーとして P V D F を使用する場合、好ましい溶媒は D M S O である。

[0041] 前記工程（a）において、溶媒と、熱可塑性ポリマーから構成された成形体、たとえばフィルム、シートもしくは板の形状を有している成形体とを接触させる際の前記溶媒の温度は、前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度（ T_c ） -50°C 以上、好ましくは前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度（ T_c ） -10°C 以上であり、かつ前記溶媒の沸点以下（熱可塑性ポリマーの $T_c - 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは熱可塑性ポリマーの $T_c - 10^\circ\text{C} <$ 工程（a）における処理の際の溶媒温度 $\leq$ 溶媒の沸点）である限り、液相であっても気相であってもよい。物品表面の拡散反射率および作業効率の観点から、好ましい温度範囲は $90 \sim 160^\circ\text{C}$ 程度、より好ましい温度範囲は $110 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度である。なお、熱可塑性ポリマーから構成された成形体は、その表面全体を溶媒と接触させてもよいし、必要に応じて、その表面の一部のみ、たとえばシート状の成形体の場合には、その片面のみを溶媒と接触させてもよい。

[0042] 前記工程（a）において熱可塑性ポリマーから構成された成形体と溶媒とを接触させる時間は特に限定されない。この接触時間は、使用する熱可塑性ポリマーおよび溶媒の種類、成形体と溶媒とを接触させる際の温度、およびプロセス効率にも依存するが、少なくとも 30 秒が好ましい。良好な拡散反射表面を得ると共に、連続した、剥離可能なスキン層を形成する観点から、この接触時間は通常、30 秒～10 分程度である。

[0043] なお、プロセス効率の観点から、工程（a）に先だって、溶媒と接触させ

るべき成形体を予熱することは好ましい。予熱の温度は特に限定されないが、プロセス効率という観点では、成形体と溶媒とを接触させる温度以下が好ましい。

[0044] 工程（a）に引き続き、工程（b）では、工程（a）において所定の処理温度で溶媒と接触させた成形体から溶媒を除去し、成形体を乾燥させ、かつ冷却する。工程（b）における乾燥の際に、乾燥温度について特に下限値はない。成形体を乾燥させる温度は周囲温度もしくは室温であってもよく、良好なスキン層の形成という観点から、乾燥温度は、成形体を構成している熱可塑性ポリマーの T_c よりも少なくとも 20°C 、好ましくは少なくとも 30°C 低いことが有利である。スキン層の形成を制御する観点から、工程（b）における乾燥は、同一のまたは異なった乾燥手段を使用して、同一のまたは異なった温度で、複数回に分けて行うことが好ましい場合もある。本発明による方法において使用する乾燥手段、乾燥温度は特に限定されないが、プロセス効率の観点から、最後の乾燥ステップに先行する1つまたは複数の乾燥ステップの温度は、最後の乾燥ステップの温度を超えないことが好ましい。

[0045] 本発明による前記紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品を製造する方法は、バッチ式の態様で行ってもよいし、連続式の態様で行ってもよい。いずれの態様で行うかは、成形体の形状や、製造設備等に依存するが、本発明による方法を実施することができる限り、特に制限はない。

[0046] 以下では、本発明による物品について実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例による態様に限定されるものではない。

実施例

[0047] [実施例1]

ポリプロピレンホモポリマー（T I P P L E N H 6 8 1 F、ハンガリー国在M O L石油化学株式会社製、結晶化温度 T_c ： 109°C ）から押出成形によってシートを成形した。押出成形は、共回転二軸押出機（イタリア国チエルノッピオ在T S A社、 $D=32\text{ mm}$ 、 $L/D=40$ ）を使用して実施し

、温度プロファイルは190℃、200℃、200℃、200℃、200℃に設定した。ダイ温度は200℃とした。前記二軸押出機の回転速度は60回転／分（60min⁻¹）とし、供給速度は6kg／時とした。厚さ1mmのスロットダイを使用した。押出成形により得られたシートを、120℃のキシレン（異性体混合物、CAS番号：1330-20-7、工業用グレード、VWR international Ltd. から入手）浴に30秒間浸漬した。その後、シートを乾燥炉中、周囲温度で乾燥させた。

[実施例2]

ポリプロピレンホモポリマー（TIPPLEN H681F、ハンガリー国在MOL石油化学株式会社製、結晶化温度T_c：109℃）から、実施例1と同様に押出成形によって得られたシートを、120℃のキシレン（異性体混合物、CAS番号：1330-20-7、工業用グレード、VWR international Ltd. から入手）浴に60秒間浸漬した。その後、シートを乾燥炉中、周囲温度で乾燥させた。

[実施例3]

実施例2と同様にシートを処理し、乾燥後、シートの表面に形成されていたスキン層を除去した。

[実施例4]

実施例2と同様にシートを処理したが、ただし溶媒の温度は110℃であった。

[実施例5]

ポリプロピレンブロックコポリマー（TIPPLEN K691、ハンガリー国在MOL石油化学株式会社製、プロピレンとエチレンとのブロックコポリマー、結晶化温度T_c：120℃）から、実施例1と同様に押出成形によって得られたシートを、110℃のキシレン（異性体混合物、CAS番号：1330-20-7、工業用グレード、VWR international Ltd. から入手）浴に60秒間浸漬した。その後、シートを乾燥炉中、周囲温度で乾燥させた。

[実施例6]

ポリプロピレンブロックコポリマー（TIPPLEN K793、ハンガリー国在MOL石油化学株式会社製、プロピレンとエチレンとのブロックコポリマー、結晶化温度 T_c ：111℃）から、実施例1と同様に押出成形によって得られたシートを、110℃のキシレン（異性体混合物、CAS番号：1330-20-7、工業用グレード、VWR international Ltd. から入手）浴に60秒間浸漬した。その後、シートを乾燥炉中、周囲温度で乾燥させた。

[実施例7]

ポリプロピレンブロックコポリマー（TIPPLEN K793、ハンガリー国在MOL石油化学株式会社製、プロピレンとエチレンとのブロックコポリマー、結晶化温度 T_c ：111℃）から、実施例1と同様に押出成形によって得られたシートを、120℃のキシレン（異性体混合物、CAS番号：1330-20-7、工業用グレード、VWR international Ltd. から入手）浴に30秒間浸漬した。その後、シートを乾燥炉中、周囲温度で乾燥させた。乾燥後、シートの表面に形成されていたスキン層を除去した。

[実施例8]

ポリフッ化ビニリデンシート（PVDF、Simona 030001921）からを、110℃のDMSO（CAS番号：67-68-5、純度99.0%以上、VWR international Ltd. から入手）浴に180秒間浸漬した。その後、シートを乾燥炉中、周囲温度で乾燥させた。

[比較例1]

ポリプロピレンランダムコポリマー（TIPPLEN R780、ハンガリー国在MOL石油化学株式会社製、プロピレンとエチレンとのランダムコポリマー、結晶化温度 T_c ：97.8℃）から、実施例1と同様に押出成形によって得られたシートを、110℃のキシレン（異性体混合物、CAS番

号：1330-20-7、工業用グレード、VWR international Ltd. から入手）浴に60秒間浸漬した。その後、シートを乾燥炉中、周囲温度で乾燥させた。

[比較例2]

ポリプロピレンブロックコポリマー（TIPPLEN K691、ハンガリー国在MOL石油化学株式会社製、プロピレンとエチレンとのブロックコポリマー、結晶化温度 T_c ：120℃）から、実施例1と同様に押出成形によって得られたシート。溶媒による処理を行わなかったもの。

[比較例3]

ポリプロピレンブロックコポリマー（TIPPLEN K793、ハンガリー国在MOL石油化学株式会社製、プロピレンとエチレンとのブロックコポリマー、結晶化温度 T_c ：111℃）から、実施例1と同様に押出成形によって得られたシート。溶媒による処理を行わなかったもの。

[比較例4]

ポリプロピレンホモポリマー（TIPPLEN H681F、ハンガリー国在MOL石油化学株式会社製、結晶化温度 T_c ：109℃）から、実施例1と同様に押出成形によって得られたシート。溶媒による処理を行わなかったもの。

[0048] [結果]

これらの実施例および比較例において使用した熱可塑性ポリマー、その結晶化温度 T_c 、溶融温度 T_m 、溶媒浴の温度（処理温度）、溶媒浴中での浸漬時間（処理時間）、ならびに紫外線（222nm、273nm）、可視光線（500nm、600nm）、および赤外線（1600nm、2000nm）の拡散反射率を以下の表1にまとめた。拡散反射率の測定方法は以下のとおりである：

本発明による物品表面における拡散反射率は、パーキンエルマー社製LAMBD A 1050+ UV/Vis/NIR Spectrophotometer 150mm積分球を使用、位置を8°に固定）を用いて実施した

。反射率を上記の様々な波長で測定した。測定結果は、Spectralon 1050 キャリブレーションサンプルの反射率を100%として、相対反射率で表した。

[0049] 表1の「評価」では、それぞれの波長の反射率が50%未満のものを「×」、50%以上60%以下のものを「○」、60%を超えるものを「◎」とした。

[0050]

[表1]

	ポリマー		処理条件				評価		反射率(%)							
	結晶化温度Tc	溶融温度Tm	表面処理の有無	スキンの除去	処理温度(°C)	処理時間(秒)	UV	VIS	IR	222nm	273nm	500nm	800nm	1630nm	2030nm	
実施例1	PP ホモポリマー H681F	109	167	あり	なし	120	30	×	◎	○	23	76	90	87	67	50
実施例2	PP ホモポリマー H681F	109	167	あり	なし	120	60	×	◎	○	26	47	95	93	75	59
実施例3	PP ホモポリマー H681F	109	167	あり	あり	120	90	×	◎	◎	27	58	95	93	76	52
実施例4	PP ホモポリマー H681F	109	167	あり	なし	110	90	×	◎	◎	40	70	92	91	77	54
実施例5	PP ブロック コポリマー K691	120	164	あり	なし	110	90	◎	◎	◎	82	91	93	93	79	84
実施例6	PP ブロック コポリマー K793	111	164	あり	なし	110	90	◎	◎	◎	84	91	90	90	76	60
実施例7	PP ブロック コポリマー K793	111	164	あり	あり	120	30	◎	◎	◎	65	86	94	93	81	69
実施例8	PVDF Sinoma 030001921	144	170	あり	なし	110	180	◎	◎	◎	5	91	94	95	85	75
比較例1	PP ランダム コポリマー R780	97.8	142	あり	除去不可	110	60	×	×	×	-	-	-	-	-	-
比較例2	PP ブロック コポリマー K691	120	164	なし	-	-	-	×	×	×	7.3	27	29	27	13	7
比較例3	PP ブロック コポリマー K793	111	164	なし	-	-	-	×	×	×	7.8	27	30	26	11	6
比較例4	PP ホモポリマー H681F	109	167	なし	-	-	-	×	×	×	4	4.5	15	6	4	2

[0051] 表1に示されているように、本発明による実施例1～8では、熱可塑性ポ

リマーからなる成形体を、各ポリマーの結晶化温度 T_c を 50°C 下回る温度より高い温度の溶媒と接触させる処理を行うことにより、溶媒との接触表面に少なくとも1つのスキン層、少なくとも1つの多孔質層およびバルク層から前記の順序で構成された層構造が形成される。実施例1、2、4、5、6および8では、表面に形成されたスキン層を残したまま、拡散反射率を測定した。実施例3および7では、表面に形成されたスキン層を除去した後に、拡散反射率を測定した。いずれの実施例においても、可視光線、赤外線について高い拡散反射率が測定された。また、実施例5～8では、可視光線、赤外線に加えてさらに、紫外線についても高い拡散反射率が測定された。

[0052] これに対して、ポリプロピレンのランダムコポリマーからなるシートを用いた比較例1では、処理表面に剥離可能なスキン層は形成されず、また紫外線、可視光線、赤外線のいずれについても拡散反射率を測定することはできなかった。

[0053] また、比較例2～4は、実施例で使用したポリプロピレンホモポリマーまたはポリプロピレンブロックコポリマーからなるシートであるが、溶媒による表面処理を行わなかったものである。これらの比較例では、紫外線、可視光線、赤外線のいずれについても一定の拡散反射率が測定されたが、30%以下と、本発明による実施例と比較してはるかに低い値であった。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明による物品は、紫外線、可視光線および／または赤外線を高い反射率で拡散反射することから、多くの用途において使用することが可能である。たとえば、計器パネル、ポータブル・コンピュータ・スクリーン、液晶ディスプレイ（LCD）などの電子機器に使用されている直視型ディスプレイにおいて拡散反射フィルムとして、または拡散反射型光電センサにおいて使用することができる。また、本発明による物品は、紫外線の拡散反射率が高いことから、紫外線反応装置や紫外光源、殺菌灯のような紫外線ランプにおいて使用する場合にも、効率の向上を図ることができる。

[0055] さらに、本発明による物品は可視光の拡散反射率が優れていることから、

たとえば拡散型プロジェクタースクリーンに使用することもできる。あるいは可視光および／または赤外線を高い反射率で拡散反射できるという特性から、建築物の外壁や、内装において本発明による物品、たとえばシートやパネルを使用することで、一定の視覚効果や遮熱効果を得ることもできる。

請求の範囲

- [請求項1] 紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品であって、前記物品は熱可塑性ポリマーからなり、かつ少なくとも1つのスキン層、前記スキン層に接して形成されている少なくとも1つの多孔質層、および前記多孔質層に接して形成されているバルク層から前記の順序で構成された層構造を有しているか、または少なくとも1つの多孔質層、および前記多孔質層に接して形成されているバルク層から前記の順序で構成された層構造を有している物品。
- [請求項2] 前記少なくとも1つのスキン層、前記少なくとも1つの多孔質層および前記バルク層は、同一の熱可塑性ポリマーから形成されている、請求項1に記載の物品。
- [請求項3] 前記バルク層の結晶化度は、25%以上60%以下である、請求項1または2に記載の製品。
- [請求項4] 前記熱可塑性ポリマーは、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリアミド（PA）、ポリアセタール（POM）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリ乳酸（PLA）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）からなる群から選択される結晶性または半結晶性の熱可塑性ポリマーであるか、または前記熱可塑性ポリマー2種類以上の混合物もしくはブレンド、または前記熱可塑性ポリマーと、前記熱可塑性ポリマーとは異なる他の熱可塑性ポリマーとの混合物もしくはブレンドである、請求項1から3までのいずれか1項に記載の物品。
- [請求項5] 前記結晶性または半結晶性の熱可塑性ポリマーは、ポリプロピレンのホモポリマーである、請求項4に記載の物品。
- [請求項6] 前記結晶性または半結晶性のポリマーは、ポリプロピレンのブロックコポリマーである、請求項4に記載の物品。
- [請求項7] 前記結晶性または半結晶性のポリマーは、ポリフッ化ビニリデンで

ある、請求項4に記載の物品。

[請求項8] 前記熱可塑性ポリマーには、成核剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、充填剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、分散剤、強化材、着色剤、拡散反射剤、導電性フィラーおよび熱伝導性フィラーからなる群から選択される1種以上の添加剤が添加されている、請求項1から7までのいずれか1項に記載の物品。

[請求項9] 少なくとも紫外線、可視光線または赤外線の内いずれかの放射線の拡散反射率が60%超である、請求項1から8までのいずれか1項に記載の物品。

[請求項10] 前記少なくとも1つのスキン層の厚さは、5～700 μ mである、請求項1から9までのいずれか1項に記載の物品。

[請求項11] 前記少なくとも1つのスキン層の厚さは、5～500 μ mである、請求項10に記載の物品。

[請求項12] 前記少なくとも1つの多孔質層の厚さは、20～1000 μ mである、請求項1から11までのいずれか1項に記載の物品。

[請求項13] 前記少なくとも1つの多孔質層の厚さは、20～700 μ mである、請求項12に記載の物品。

[請求項14] 平坦なフィルム、シートもしくは板の形状を有しているか、または少なくとも1つの折曲部を有するフィルム、シートもしくは板の形状を有しているか、または立体的な形状を有している、請求項1から13までのいずれか1項に記載の物品。

[請求項15] 請求項1から14までのいずれか1項に記載の紫外線、可視光線および／または赤外線を拡散反射する物品を製造する方法であって、
(a) 熱可塑性ポリマーからなる成形体と溶媒とを接触させる工程と、
(b) 前記溶媒と接触させた前記成形体を乾燥させ、かつ冷却する工程とを有し、前記溶媒は、前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度(T_c)よ

り高い沸点を有する溶媒から選択され、前記溶媒のヒルデブランドによる溶解度パラメータと前記熱可塑性ポリマーのヒルデブランドによる溶解度パラメータとの差は $7.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満であり、前記溶媒と前記成形体とを接触させる際の前記溶媒の温度は、前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度 (T_c) -50°C 以上であり、かつ前記溶媒の沸点以下である、前記物品を製造する方法。

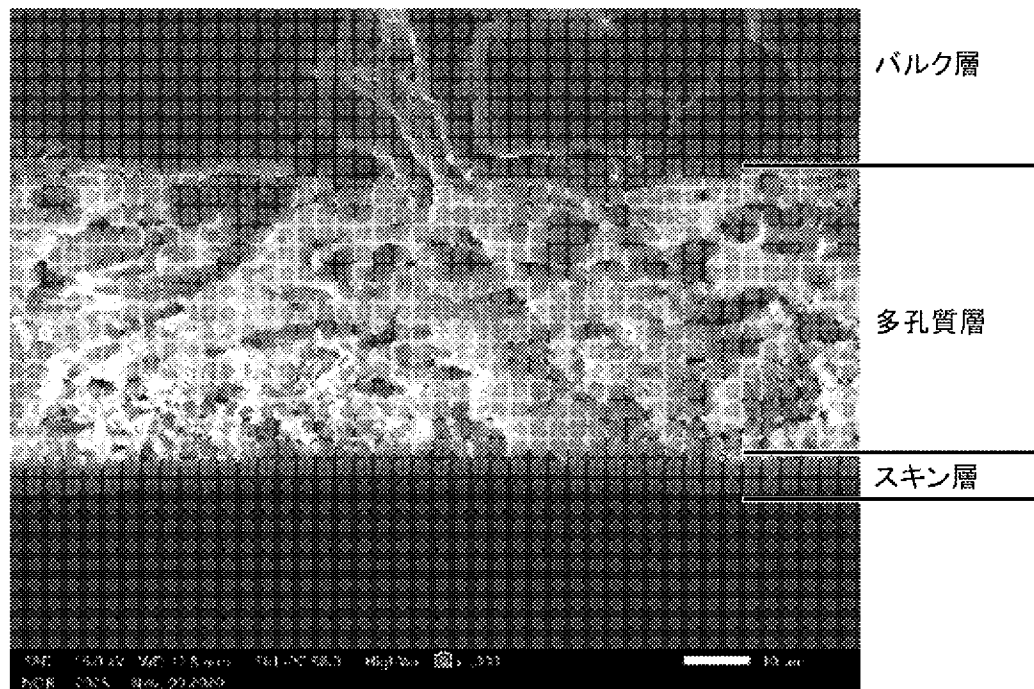
[請求項16] 前記溶媒と前記成形体とを接触させる際の前記溶媒の温度は、前記熱可塑性ポリマーの結晶化温度 (T_c) -10°C 以上であり、かつ前記溶媒の沸点以下である、請求項15に記載の方法。

[請求項17] 前記溶媒と前記成形体とを接触させる時間は、30秒～10分である、請求項15または16に記載の方法。

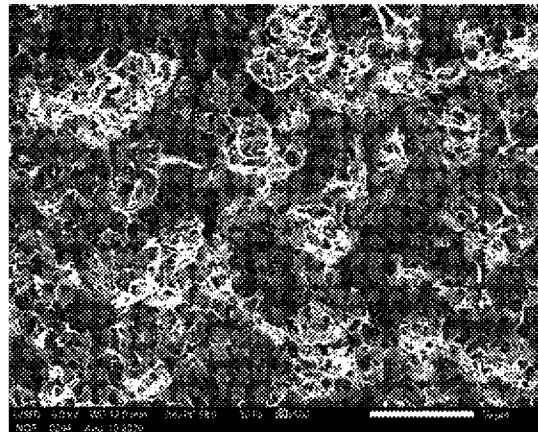
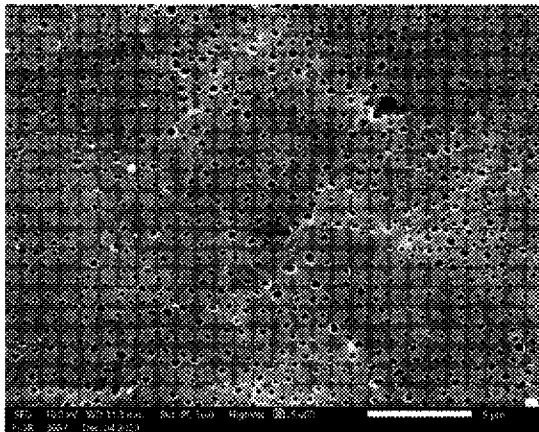
[請求項18] 前記溶媒と前記成形体とを接触させる際の溶媒の温度は、 $90\sim160^\circ\text{C}$ である、請求項15から17までのいずれか1項に記載の方法。

[請求項19] 前記工程 (b) に引き続き、物品の表面に形成されたスキン層を除去する、請求項15から18までのいずれか1項に記載の方法。

[図1]



[図2]



[図3]

(a)	スキン層
	多孔質層
	バルク層
	多孔質層
	スキン層

(b)	スキン層
	多孔質層
	バルク層
	多孔質層

(c)	多孔質層
	バルク層
	多孔質層

(d)	スキン層
	多孔質層
	バルク層

(e)	多孔質層
	バルク層

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 5/18**(2006.01)i; **B32B 7/023**(2019.01)i; **G02B 5/02**(2006.01)i

FI: B32B5/18; B32B7/023; G02B5/02 B

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)

B32B1/00-43/00; C08J7/02; C08J9/26; B29C67/20; G02B5/02

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 47-18432 B1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 27 May 1972 (1972-05-27) claims, column 1, line 21 to column 8, line 8, fig. 1-3	1-6, 8-19
Y		7
X	JP 7-80956 A (NISSHA PRINTING CO., LTD.) 28 March 1995 (1995-03-28) claims, paragraphs [0001], [0012]-[0071], fig. 1-14	1, 2, 4, 9, 12-14
X	JP 2014-202994 A (TEIJIN LTD.) 27 October 2014 (2014-10-27) claims, paragraphs [0007]-[0018], [0076]-[0083], [0101], [0116], [0127]-[0139], fig. 3-7	1, 4, 9-14
X	JP 2013-508780 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 07 March 2013 (2013-03-07) paragraphs [0004], [0021], [0039], [0076]-[0120], fig. 2-4	1, 4, 8, 9, 14
X	JP 2007-518832 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 12 July 2007 (2007-07-12) claims, paragraphs [0016], [0050], [0076]-[0099]	1, 3-6, 8-14



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

14 November 2022

Date of mailing of the international search report

22 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036457**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0077669 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 09 July 2013 (2013-07-09)	1, 2, 4, 7-9, 12-14
Y	claims, paragraphs [0001], [0022]-[0067], fig. 1-6	7
A	WO 2013/137260 A1 (NANOTHETA CO., LTD.) 19 September 2013 (2013-09-19) entire text	1-19
A	JP 46-13582 B1 (NIPPON KAKOH SEISHI KK) 14 May 1971 (1971-05-14) entire text	1-19
A	JP 49-58164 A (VALMET OY) 05 June 1974 (1974-06-05) entire text	1-19
A	JP 49-36837 B1 (ZEON CORP.) 03 October 1974 (1974-10-03) entire text	1-19
A	CN 111933824 A (UNIV. SOUTH CHINA TECH.) 13 November 2020 (2020-11-13) entire text	1-19
A	WO 2011/074418 A1 (DAICEL CORP.) 23 June 2011 (2011-06-23) entire text	1-19
A	US 2008/0310169 A1 (FORHOUSE COR4PORATION) 18 December 2008 (2008-12-18) entire text	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/036457

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	47-18432	B1	27 May 1972	(Family: none)	
JP	7-80956	A	28 March 1995	(Family: none)	
JP	2014-202994	A	27 October 2014	(Family: none)	
JP	2013-508780	A	07 March 2013	US 2012/0200919 A1	
				claims, paragraphs [0004],	
				[0029], [0047], [0084]-[0122],	
				fig. 2-4	
				WO 2011/050236 A2	
				EP 2491440 A2	
				CN 102576101 A	
				KR 10-2012-0099694 A	
JP	2007-518832	A	12 July 2007	US 2004/0265565 A1	
				claims, paragraphs [0024],	
				[0061], [0087]-[0136]	
				WO 2005/005526 A2	
				EP 1639036 A2	
				KR 10-2006-0030487 A	
				BR PI0411963 A	
				MX PA05013638 A	
KR	10-2013-0077669	A	09 July 2013	(Family: none)	
WO	2013/137260	A1	19 September 2013	US 2015/0056399 A1	
				US 2018/0179352 A1	
				EP 2826815 A1	
				CA 2866749 A	
				CN 104321375 A	
				KR 10-2015-0008060 A	
				SG 11201405484U A	
				CN 106432761 A	
				SG 10201610281S A	
JP	46-13582	B1	14 May 1971	(Family: none)	
JP	49-58164	A	05 June 1974	DE 2332480 A	
				FI 47466 B	
JP	49-36837	B1	03 October 1974	(Family: none)	
CN	111933824	A	13 November 2020	(Family: none)	
WO	2011/074418	A1	23 June 2011	US 2013/0020117 A1	
				EP 2514591 A1	
				CN 102666096 A	
				KR 10-2012-0123017 A	
				TW 201129476 A	
US	2008/0310169	A1	18 December 2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 5/18(2006.01)i; B32B 7/023(2019.01)i; G02B 5/02(2006.01)i FI: B32B5/18; B32B7/023; G02B5/02 B										
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）） B32B1/00-43/00; C08J7/02; C08J9/26; B29C67/20; G02B5/02										
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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022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 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 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 請求項の番号								
X	JP 47-18432 B1（三菱レイヨン株式会社）27.05.1972（1972 - 05 - 27） 特許請求の範囲, 第1欄第21行-第8欄第8行, 第1-3図	1-6, 8-19								
Y		7								
X	JP 7-80956 A（日本写真印刷株式会社）28.03.1995（1995 - 03 - 28） 特許請求の範囲, 段落[0001], [0012]-[0071], 図1-14	1, 2, 4, 9, 12-14								
X	JP 2014-202994 A（帝人株式会社）27.10.2014（2014 - 10 - 27） 特許請求の範囲, 段落[0007]-[0018], [0076]-[0083], [0101], [0116], [0127]-[0139], 図3-7	1, 4, 9-14								
X	JP 2013-508780 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 07.03.2013（2013 - 03 - 07） 段落[0004], [0021], [0039], [0076]-[0120], 図2-4	1, 4, 8, 9, 14								
X	JP 2007-518832 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 12.07.2007（2007 - 07 - 12） 特許請求の範囲, 段落[0016], [0050], [0076]-[0099]	1, 3-6, 8-14								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “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 “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 “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 14. 11. 2022		国際調査報告の発送日 22. 11. 2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 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） 松岡 美和 4S 9617 電話番号 03-3581-1101 内線 3474								

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
X	KR 10-2013-0077669 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 09.07.2013 (2013 - 07 - 09)	1, 2, 4, 7-9, 12-14
Y	claims, [0001], [0022]-[0067], 図1-6	7
A	WO 2013/137260 A1 (ナノシート株式会社) 19.09.2013 (2013 - 09 - 19) 全文	1-19
A	JP 46-13582 B1 (日本加工製紙株式会社) 14.05.1971 (1971 - 05 - 14) 全文	1-19
A	JP 49-58164 A (パルメット・オイ) 05.06.1974 (1974 - 06 - 05) 全文	1-19
A	JP 49-36837 B1 (日本ゼオン株式会社) 03.10.1974 (1974 - 10 - 03) 全文	1-19
A	CN 111933824 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 13.11.2020 (2020 - 11 - 13) 全文	1-19
A	WO 2011/074418 A1 (株式会社ダイセル) 23.06.2011 (2011 - 06 - 23) 全文	1-19
A	US 2008/0310169 A1 (FORHOUSE CORPORATION) 18.12.2008 (2008 - 12 - 18) 全文	1-19

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/JP2022/036457

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	47-18432	B1	27.05.1972	(ファミリーなし)	
JP	7-80956	A	28.03.1995	(ファミリーなし)	
JP	2014-202994	A	27.10.2014	(ファミリーなし)	
JP	2013-508780	A	07.03.2013	US 2012/0200919	A1
				claims, [0004],	
				[0029], [0047], [0084]-	
				[0122], FIG. 2-FIG. 4	
				WO 2011/050236	A2
				EP 2491440	A2
				CN 102576101	A
				KR 10-2012-0099694	A
JP	2007-518832	A	12.07.2007	US 2004/0265565	A1
				claims, [0024], [0061],	
				[0087]-[0136]	
				WO 2005/005526	A2
				EP 1639036	A2
				KR 10-2006-0030487	A
				BR PI0411963	A
				MX PA05013638	A
KR	10-2013-0077669	A	09.07.2013	(ファミリーなし)	
WO	2013/137260	A1	19.09.2013	US 2015/0056399	A1
				US 2018/0179352	A1
				EP 2826815	A1
				CA 2866749	A
				CN 104321375	A
				KR 10-2015-0008060	A
				SG 11201405484U	A
				CN 106432761	A
				SG 10201610281S	A
JP	46-13582	B1	14.05.1971	(ファミリーなし)	
JP	49-58164	A	05.06.1974	DE 2332480	A
				FI 47466	B
JP	49-36837	B1	03.10.1974	(ファミリーなし)	
CN	111933824	A	13.11.2020	(ファミリーなし)	
WO	2011/074418	A1	23.06.2011	US 2013/0020117	A1
				EP 2514591	A1
				CN 102666096	A
				KR 10-2012-0123017	A
				TW 201129476	A
US	2008/0310169	A1	18.12.2008	(ファミリーなし)	