

(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
2020年4月2日(02.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/066463 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/20 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)

S N T (SNT.CO.,LTD) [JP/JP]; 〒1007009 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034289

(22) 国際出願日: 2019年8月30日(30.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

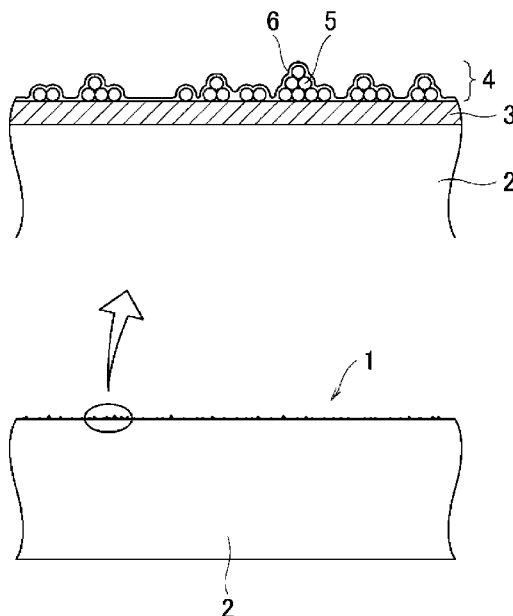
(30) 優先権データ:
特願 2018-182147 2018年9月27日(27.09.2018) JP

(71) 出願人: 大和製罐株式会社 (DAIWA CAN COMPANY) [JP/JP]; 〒1007009 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP). 株式会社

(72) 発明者: 松川 義彦 (MATUKAWA Yoshiko); 〒2525183 神奈川県相模原市緑区西橋本5丁目5番1号 大和製罐株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP). 金森 進一郎 (KANAMORI Shinichirou); 〒2525183 神奈川県相模原市緑区西橋本5丁目5番1号 大和製罐株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP). 橋本 香奈 (HASHIMOTO Kana); 〒2525183 神奈川県相模原市緑区西橋本5丁目5番1号 大和製罐株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP). 白鳥 世明 (SHIRATORI Seimei); 〒2120032 神奈川県川崎市幸区新川崎7番1号 慶應義塾大学K2タウンキャンパスO棟103 株式会社S

(54) Title: LIQUID REPELLENT FILM OR SHEET, AND PACKAGING MATERIAL USING SAME

(54) 発明の名称: 撥液性フィルムまたはシート、およびそれを用いた包装材



(57) Abstract: The present invention provides: a liquid repellent film or sheet, which exhibits excellent liquid repellency; and a packaging material which uses this liquid repellent film or sheet. This liquid repellent film or sheet is provided with: a base material layer (2); an adhesive layer (3) which is formed on at least one surface of the base material layer (2), while containing a thermoplastic resin; and a liquid repellent layer (4) which is formed on the surface of the adhesive layer (3), while containing hydrophilic particles (5) and a resin (6) that has a liquid repellent moiety.

N T 内 Kanagawa (JP). 藤本 幸司(FUJIMOTO Koji); 〒2120032 神奈川県川崎市幸区新川崎 7 番 1 号 慶應義塾大学 K 2 タウンキャンパス O 棟 1 0 3 株式会社 S N T 内 Kanagawa (JP). 堀田 芳生(HOTTA Yoshio); 〒2120032 神奈川県川崎市幸区新川崎 7 番 1 号 慶應義塾大学 K 2 タウンキャンパス O 棟 1 0 3 株式会社 S N T 内 Kanagawa (JP). 城戸 淳(KIDO Atsushi); 〒5340027 大阪府大阪市都島区中野町 3 丁目 1 番 2 2 号 桜宮化学株式会社内 Osaka (JP). 小林 充伸(KOBAYASHI Mitsunobu); 〒5340027 大阪府大阪市都島区中野町 3 丁目 1 番 2 2 号 桜宮化学株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岩橋 祐司(IWAHASHI Yuji); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜二丁目 5 番地 1 5 Kanagawa (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, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、優れた撥液性を発揮する撥液性フィルムまたはシート、およびそれを用いた包装材であって、撥液性フィルムまたはシートは、基材層 (2) と、熱可塑性樹脂を含んで基材層 (2) の少なくとも一方の面に形成される接着層 (3) と、撥液性部位を有する樹脂 (6) および親水性粒子 (5) を含んで接着層 (3) の表面に形成される撥液層 (4) と、を備える。

明 細 書

発明の名称：

撥液性フィルムまたはシート、およびそれを用いた包装材

関連出願

[0001] 本出願は、2018年9月27日付け出願の日本国特許出願2018-182147号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

技術分野

[0002] 本発明は、撥液性を発揮するフィルムまたはシート、およびそれを用いた包装材に関し、包装容器の蓋用、パウチ用、ケーキ包装用などに適するものに関する。

背景技術

[0003] 食品、医薬品、化粧品、日用品などの生活品包装材用フィルムやシートには様々な機能が求められているが、特に、高い粘性を持った液体や半固体、ゲル状物質等の内容物が付着しにくく、接触部分に内容物が残留しにくいものが強く求められている。付着防止機能が劣っている包装材用フィルムやシートを使用すると、例えば、内容物がケーキなどのクリーム、ヨーグルト、プリン、ゼリー、シロップ、団子のタレといった食品であれば、包装材用フィルムやシートに付着・残留したまま廃棄されてしまい、食品ロスの問題やプラスチックリサイクルの促進を阻害する問題が生じる。また、内容物を取り出す際に、包装用フィルムやシートに付着した内容物で、手、服または周辺にあるものを汚してしまうという問題もある。さらに、内容物が残留した包装材用フィルムやシートを放置すると、腐敗や異臭が発生したり、虫などが集まったり、様々な悪影響を招いてしまう。包装材用フィルムやシートに付着する内容物の量を少しでも減少させることができる技術は、非常に重要である。

[0004] 例えば特許文献1には、ポリオレフィン系樹脂シートに凸形状を加工し、その上に撥液性コーティングを施すことによって、付着防止機能を有する包

装材用フィルムやシートが得られることが記載されている。そして、水やサラダ油、ハンドソープなどの接触角や転落角が一定の基準をクリアするという説明がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016/039379号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1の発明には、シートに凸形状をつける際に高価な設備を使用するため、製造コストが高くなること、またシートに凸形状をつけるためにシートが加工性の良いオレフィン系の樹脂に限定されること、また凸形状をつけるためには最低でも50 μ mの厚さが必要であり、薄いシートを使う用途には使用できないこと、基材のシートに20 μ m以上の比較的大きな凸形状を加工するため、光が散乱しやすく、透明性が劣ることなど、様々な問題がある。

[0007] 本発明の目的は、優れた撥液性を発揮する撥液性フィルムまたはシート、およびそれを用いた包装材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様に係る撥液性フィルムまたはシートは、
基材層と、
熱可塑性樹脂を含み、前記基材層の少なくとも一方の面に形成される接着層と、
撥液性部位を有する樹脂、および親水性粒子を含み、前記接着層の表面に形成される撥液層と、を備えている。

[0009] この撥液性フィルムまたはシートによれば、基材層の面上に、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物からなる接着層が設けられ、その接着層の表面に、撥液性部位を有する樹脂と親水性粒子とを含有する撥液層が設けられている。

から、撥液層による撥液性が維持される。特に、接着層の表面には、多数の親水性粒子によって細かな凹凸構造が形成されており、フッ素系共重合体樹脂などの撥液性部位を有する樹脂によってその凹凸構造が覆われているので、撥液層が優れた撥液性を発揮することができる。

[0010] なお、本書において、撥液性とは、撥水性と撥油性の両方を発揮する特性を指す。

[0011] 一方、接着層は、親水性シリカ粒子を含有していてもよい。この場合、接着層の親水性シリカ粒子の表面に撥液層の親水性粒子が凹凸構造を形成することで、全体として大きな凹凸構造となり、撥液性を高める。

[0012] また、接着層の親水性シリカ粒子の最小粒径は、撥液層の親水性粒子の最大粒径より大きくてもよい。この場合、接着層の上の撥液層に含まれる親水性粒子が、接着層の親水性シリカ粒子より小さいことで、両者が形成する凹凸構造が、全体として起伏の激しい凹凸構造となり、より撥液性を高めるという効果がある。なお、接着層の親水性シリカ粒子が、多孔質性の粒子であってもよい。

[0013] 撥液層において、撥液性部位を有する樹脂は、撥液性部位および親水性部位の共重合体であってもよい。また、その共重合体は、ブロック共重合体であってもよい。これらの構成の場合、特に、O/W型エマルションの付着防止に適する撥液性フィルムまたはシートを提供することができる。親水性粒子を覆っている共重合体樹脂の親水性部位がエマルションの連続相の水を引き寄せるので、エマルション中のミセルが撥液層に接触して壊れてしまうことを防止しやすい。また、共重合体樹脂の撥液性部位が存在するので、引き寄せられた水で撥液層が濡れることも防止しやすい。加えて、撥液性フィルムまたはシートをO/W型エマルションから剥がす際や、撥液性フィルムまたはシートからO/W型エマルションを取り除く際には、共重合体樹脂の撥液性部位によって、O/W型エマルションの付着が防止されるので、O/W型エマルションが撥液性フィルムまたはシートに残留しにくくなる。特に、撥液性フィルムまたはシートが長時間、O/W型エマルションと接触した状

態が続いた後でも、O/W型エマルションの付着防止機能を発揮することができる。

[0014] なお、一実施例の撥液性フィルムを用いてケーキクリームの付着試験を実施した際、ケーキクリームに接触していた表面に、結露が生じたことが確認された。

[0015] 撥液層において、親水性粒子は、シリカ微粒子であってもよい。この場合、他の親水性粒子よりも撥液性に優れた撥液性フィルムまたはシートを提供することができる。

[0016] また、親水性粒子の平均一次粒子径は、7～40 nmであってもよい。この場合、親水性粒子が適度な凝集状態となり、その凝集体中にある空隙に撥液性部位を有する樹脂が保存されるので、撥液性がより向上する。

[0017] 撥液層中の親水性粒子と撥液性部位を有する樹脂の含有量の比率は、30：70質量％～70：30質量％であってもよい。この場合、親水性粒子の割合が30質量％未満だと撥液層の微細な凸形状が少なくなるため撥液性が不十分になってしまい、70質量％を超えると撥液層の撥液性部位を有する樹脂が親水性粒子を被覆しきれず一部が最表面に出ることで、撥液性が劣る及び親水性粒子が剥れ落ちる可能性が高くなってしまう。

[0018] また、撥液層の表面にオレイン酸が接触した時の接触角は、130度以上であってもよい。この場合、実用的な撥液性が得られる。

[0019] 本発明の他の一態様に係る包装材は、上記の撥液性フィルムまたはシートを用いて得られる。また、本発明の他の一態様に係る包装容器は、上記の撥液性フィルムまたはシートを蓋材として用いる。上記の撥液性フィルムまたはシートは、パウチ用フィルムまたはシートであってもよい。また、上記の撥液性フィルムまたはシートは、ケーキ包装用フィルムまたはシートであってもよい。

発明の効果

[0020] 以上のように本発明によれば、優れた撥液性を発揮する撥液性フィルムまたはシート、およびそれを用いた包装材を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]第一実施形態に係る撥液性フィルムの概略断面図である。
- [図2]第二実施形態に係る撥液性フィルムの概略断面図である。
- [図3] (A), (B) はそれぞれ上記の撥液性フィルムに用いるフッ素系共重合体樹脂の構造図の一例である。
- [図4]上記の撥液性フィルムの撥液層の表面を模式的に示した図である。
- [図5]実施例1のサンプルの1000倍および20000倍の電子顕微鏡写真である。
- [図6]実施例2のサンプルの1000倍および20000倍の電子顕微鏡写真である。
- [図7]実施例4のサンプルの3500倍、10000倍および50000倍の電子顕微鏡写真である。
- [図8]実施例5のサンプルの別の電子顕微鏡写真である。
- [図9] (A) は実施例5のサンプルの電子顕微鏡写真であり、(B) ~ (D) はそれぞれF元素, Si元素およびC元素の分布を示す画像である。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下、図面を参照して、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

図1は、第一実施形態に係る撥液性フィルムの概略断面図である。図1に示すように、撥液性フィルム1は、基材層2と、この基材層2の一方の面に形成される接着層3と、この接着層3の表面に形成される撥液層4と、を備えている。

- [0023] 基材層2は、基材を構成し、支持体となる物であれば特に制限はなく、例えば樹脂を含むフィルム、紙、または金属箔からなる層を少なくとも1層以上有する。樹脂を含むフィルムとしては、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ナイロン系樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体及びアクリル系樹脂から少なくとも1種選択される樹脂フィルムが用いられる。基材層2が多層である場合、その積層方法は特に限定されず、ドラ

イラミネート法やウエットラミネート法、ヒートラミネート法などを用いることができる。また、基材層2に無機・金属蒸着処理などが施されていてもよい。基材層2には印刷が施されていてもよく、その印刷方式も特に限定されるものではなく、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷など公知のものを用いることができる。

[0024] 基材層2の厚さは特に限定されるものではないが、フィルムとして1～200 μm 、シートとして200～10000 μm 程度が一般的に使用される。

[0025] 接着層3は、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物からなり、熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリアセタール、ポリメチルメタクリレート、メタクリルスチレン共重合体、酢酸セルロース、ポリウレタン、ポリカーボネートなどが用いられる。

[0026] 接着層3の厚さは、特に限定されないが、0.5～1.5 μm が好適である。

[0027] 接着層3は、熱可塑性樹脂を溶媒に溶かし又は分散させた接着層塗液を、基材層2に塗布し乾燥して形成される。溶媒としては使用する熱可塑性樹脂を溶解し又は分散させるものであればよく、特に限定されないが、*n*-ヘキサンやシクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）などのケトン類、アルコール類などがある。

[0028] 撥液層4は撥液性を有する層であり、接着層3の表面を覆うように形成されている。撥液層4は親水性粒子5と撥液性部位を有する樹脂6を含有する撥液層塗液を、接着層3の表面に塗布し乾燥して形成される。親水性粒子5としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム（アルミナ）などの親水性酸化物微粒子があるが、その中でも特に親水性シリカ微粒子が好適であ

る。

[0029] 親水性粒子5と撥液性部位を有する樹脂6の割合は、30：70質量%～70：30質量%であることが好ましい。親水性粒子5の割合が30質量%未満だと撥液層4の微細な凸形状が少ないため撥液性に劣る。一方、70質量%を超えるような量では、撥液層4の撥液性部位を有する樹脂6が全ての親水性粒子5を被覆することができず親水性粒子5が最表面に出ることで、撥液性が劣る及び親水性粒子5が剥れ落ちる可能性が高くなる。

[0030] 親水性粒子5の粒径であるが、平均一次粒子径が7～40nmであることが好ましい。平均一次粒子径を上記範囲とすることにより、親水性粒子5が適度な凝集状態となり、その凝集体中にある空隙に撥液性部位を有する樹脂6を保存することができるため、優れた撥液性を得ることができる。

[0031] 撥液層4の厚さは特に限定されないが、0.1～1.5μmであってもよい。また、撥液性は、オレイン酸と接触した時の接触角が130度以上であることが好ましい。130度未満だと実用的な撥液性が得られない。

[0032] 撥液層4は、親水性粒子5と撥液性部位を有する樹脂6を溶剤に溶かしまたは分散させた撥液層塗液を、接着層3の上に塗布し乾燥して形成される。溶媒としては、使用する親水性粒子5と撥液性部位を有する樹脂6を溶解し又は分散させるものであればよく、特に限定されないが、水、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、n-ブチルアルコールなどのアルコール類などがある。

[0033] 本実施形態の撥液性フィルム1によれば、基材層2の面上に、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物からなる接着層3が設けられ、その接着層3の表面に、親水性粒子5と撥液性部位を有する樹脂6を含有する撥液層4が設けられているから、撥液層4による撥液性が維持される。特に、接着層3の表面には、多数の親水性粒子5によって細かな凹凸構造が形成されており、撥液性部位を有する樹脂6によってその凹凸構造が覆われているので、撥液層4が優れた撥液性を発揮することができる。

[0034] また、従来のオレフィン基材に予め凸形状の加工を施し、その上に撥液性

塗料を塗布する方式に対して、本実施形態の基材層 2 に接着層 3 を設けその上に撥液層塗料を塗布する方式では、基材層 2 に凸加工するために高価な設備も必要なく、またその工程もいらないのでコスト削減になる。従来の撥液性フィルムでは、基材に凸形状をつけるために、加工性の良いオレフィン樹脂に基材が限られるのに対し、本実施形態の撥液性フィルム 1 では、基材加工がないため、様々な樹脂の種類の基材層 2 を使用することが可能である。また、従来の撥液性フィルムでは、最低でも $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の起伏が基材にないと凸形状の撥液効果は発揮しないが、本実施形態の撥液性フィルム 1 では、基材層 2 に凸形状を設けないので、全体のフィルム厚を薄くすることが可能である。

[0035] さらに、従来の撥液性フィルムでは、基材を加工して $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凸形状を設けるために、光の散乱に起因する透明性の劣化が生じてしまうのに対し、本実施形態の撥液性フィルム 1 では、大きな凸形状は存在しないため、高い透明性が保たれる。また、撥液層 4 中の空隙が非常に少ないことも、撥液性フィルム 1 の高い透明性の要因になっている。

[0036] 以上により本実施形態の撥液性フィルム 1 は、基材層 2 に凸形状を施さなくても、良好な撥液性能を維持したまま、透明性の改善とコスト低減を可能にすることができる。

[0037] なお、本実施形態の撥液性フィルム 1 は、生活品包装材用フィルムまたはシートに適している。例えば、食品や化粧品、洗剤やシャンプー、リンスなどが入っているパウチ用の包装材として、または、例えば、ヨーグルトやプリン、ゼリーなどの食品容器の蓋材用の包装材として、本実施形態の撥液性フィルム 1 を利用できる。また、クリームを使用したケーキ用の包装材として、団子等の粘性のあるタレがかかっている食品用の包装材としても、本実施形態の撥液性フィルム 1 を利用できる。

[0038] 図 2 は、第二実施形態に係る撥液性フィルムの概略断面図である。図 2 に示すように、撥液性フィルム 1 は、基材層 2 と、この基材層 2 の一方の面に形成される接着層 13 と、この接着層 13 の表面に形成される撥液層 4 と

、を備えている。

[0039] 接着層 13 は、第一実施形態と同様の熱可塑性樹脂 8 を含む樹脂組成物であるが、さらに、親水性シリカ粒子（親水性シリカビーズとも呼ぶ。）7 を含んでいる。親水性シリカ粒子 7 には、結晶性シリカ、非晶性シリカ（乾式シリカ、湿式シリカ、シリカゲル等）があるが特に限定されず公知のものを適宜使用できる。親水性シリカ粒子の形状は特に限定されず、多面体や凹凸形など様々な形状を選択できる。また、多孔質性の親水性シリカ粒子を用いてもよい。

[0040] 接着層 13 は、親水性シリカ粒子 7 および熱可塑性樹脂 8 を溶媒に溶かしまたは分散させた接着層塗液を、基材層 2 に塗布し乾燥して形成される。

[0041] 接着層 13 の厚さは、特に限定されないが、含有する親水性シリカ粒子 7 の粒径と比べ、幾らか小さくなる。親水性シリカ粒子 7 が全て熱可塑性樹脂 8 に埋まっているのではなく、親水性シリカ粒子 7 の一部が熱可塑性樹脂 8 から出ている状態になっている。

[0042] 接着層 13 の親水性シリカ粒子 7 と撥液層 4 の親水性粒子 5 の各粒径については、親水性シリカ粒子 7 の最小粒径が、親水性粒子 5 の最大粒径よりも大きいことが好ましい。親水性シリカ粒子 7 の最小粒径は、親水性粒子 5 の最大粒径の例えば 50 倍以上、好ましくは 150 倍以上である。接着層 13 の上の撥液層 4 に含まれる親水性粒子 5 が、接着層 13 の親水性シリカ粒子 7 より小さいことで、親水性シリカ粒子 7 の表面に親水性粒子 5 が凹凸構造を形成することで、全体として起伏の激しい凹凸構造となり、より撥液性を高めるという効果がある。

[0043] 第一実施形態の撥液性フィルム 1 では、基材層 2 に凸形状を加工しないことによるデメリットとして、撥液層 4 の微小な凸形状だけの場合、撥液性がやや不足する。そこで、本実施形態の撥液性フィルム 11 では、従来の疎水性酸化物微粒子に代えて、親水性粒子 5 を使用することで撥液性の改善を図るとともに、さらに、接着層 13 に親水性シリカ粒子 7 を入れて、撥液層 4 の微小な凸形状を有する大きな凹凸構造を形成して、撥液性能をさらに向上

させた。その結果、従来の基材に大きな凸形状を施した場合と同等の撥液性能を維持することができる。

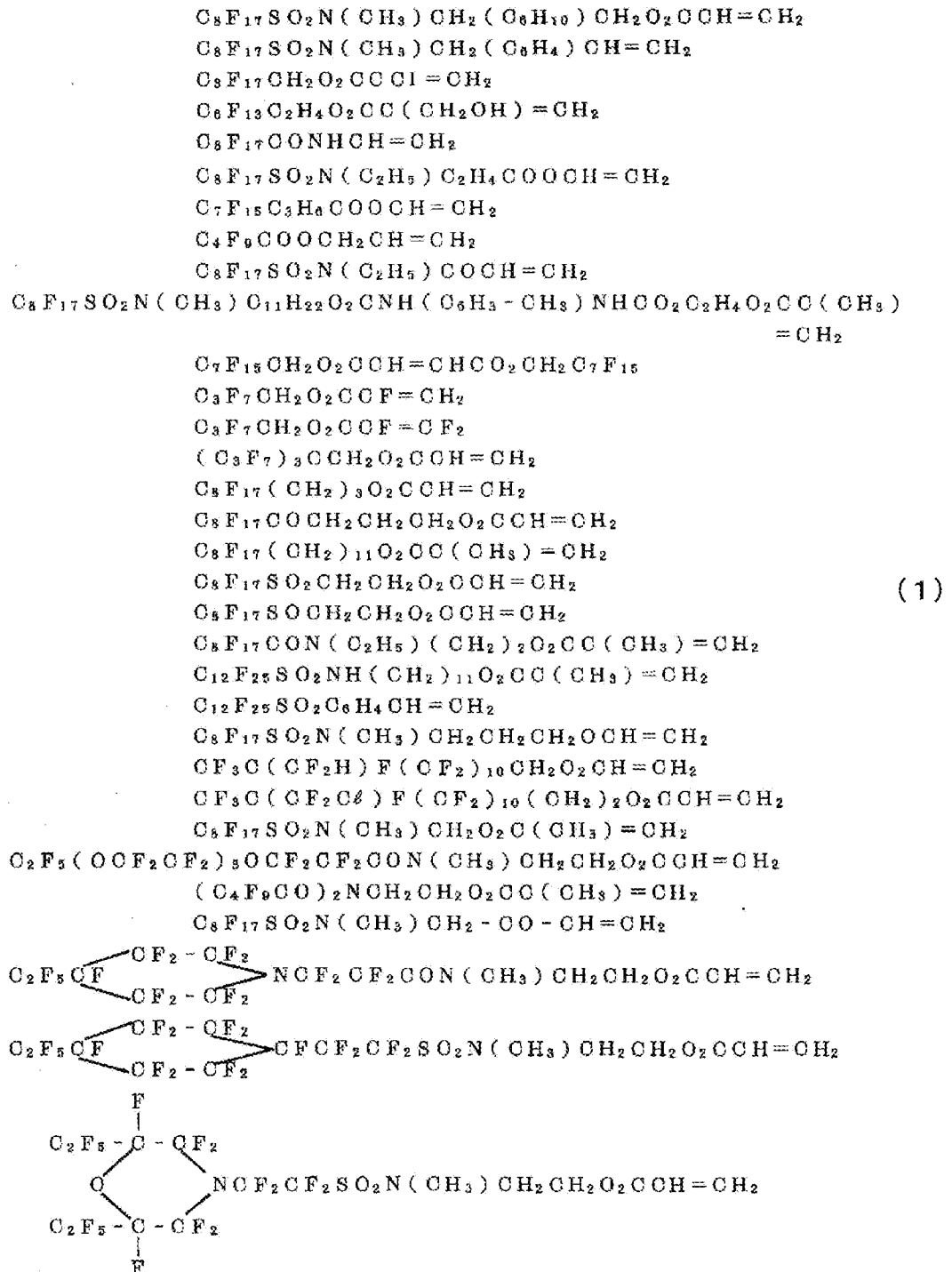
[0044] 第二実施形態の撥液性フィルム 11 において、撥液層 4 の撥液性部位を有する樹脂 6 は、撥液性部位および親水性部位の共重合体とすることができる。この構成の場合、コーヒーフレッシュなどの O/W 型エマルションの付着防止に適する撥液性フィルムが好適に得られる。

[0045] 図 3 に、撥液層 4 の撥液性部位および親水性部位の共重合体樹脂の構造を示す。図 3 (A) は、撥液性部位を含む重合体 61 と、親水性部位を含む重合体 62 とのブロック共重合体の概略構造である。撥液性部位としては、フッ素樹脂からなる撥液性部位（パーフルオロアルキル基、ポリフロオロアルキル基、パーフルオロポリエーテル基など）が好適であるが、フッ素以外の撥液性部位を用いてもよい。また、親水性部位としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、オキシエチレン基などを用いることができる。このようなブロック共重合体が、親水性粒子を覆っていると、空気雰囲気下では、その表面自由エネルギーの関係から撥液性部位を含む共重合体 61 が表面配向する。また、親水性部位を含む共重合体 62 は、シラノール基などの表面親水性を有する親水性粒子（シリカ微粒子など）との親和性が高く、ブロック共重合体と親水性粒子との結合に役立つ。特に、図 3 (B) のような、撥液性部位（61）－親水性部位（62）－撥液性部位（61）型のトリブロック共重合体を採用することが好ましい。

[0046] ここで、本実施形態の撥液性フィルム 11 に採用可能な撥液性部位および親水性部位の共重合体樹脂を構成する撥液性部位のうち、フッ素樹脂を含むものの例を次式（式 1）に挙げる。

[0047]

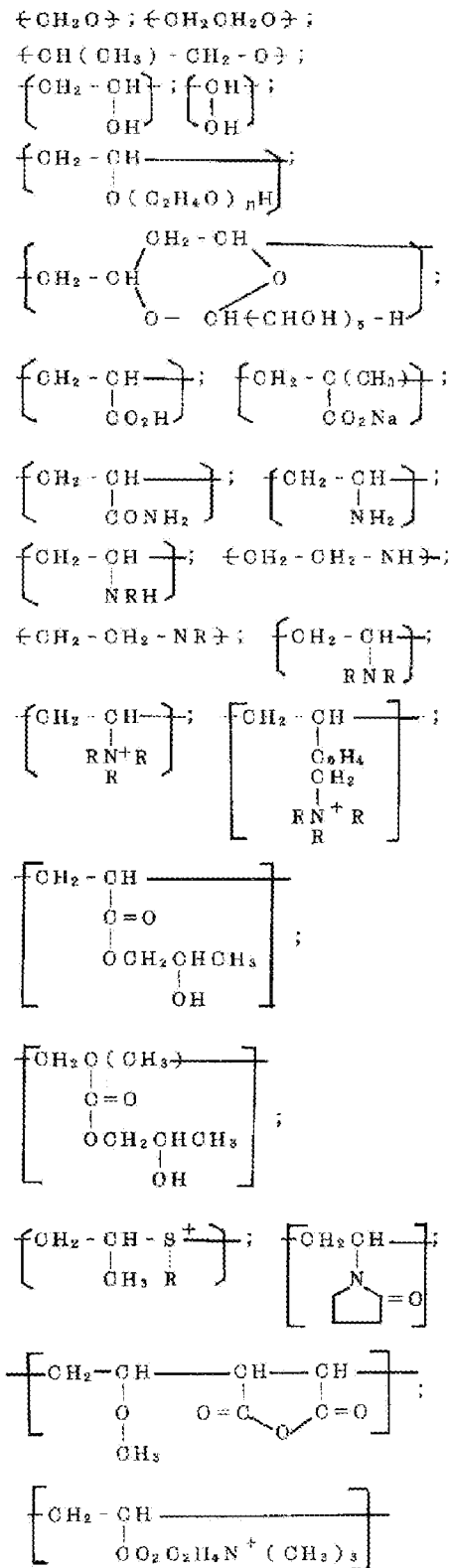
[数1]



[0048] また、本実施形態の撥液性フィルム11に採用可能な撥液性部位および親水性部位の共重合体樹脂を構成する親水性部位の例を次式（式2）に挙げる。

[0049]

[数2]



(2)

ここで、式中のRは水素または望ましくは6個より多くないアルキル基を示す。nは整数である。

[0050] 図4を用いて、本実施形態の撥液性フィルム11のコーヒーフレッシュに対する付着防止性を説明する。図4は、撥液性フィルム11の撥液層の表面を模式的に示したものである。撥液層4の撥液性部位の重合体61が外側に配向し、親水性部位の重合体62が親水性粒子5（または親水性シリカ粒子7）側に配向していると予想される。そして、親水性部位がコーヒーフレッシュの連続相である水（または水蒸気）を引き寄せるので、コーヒーフレッシュ中のミセルが撥液層に接触して壊れてしまうことを防止しやすい。また、共重合体樹脂6に撥液性部位の重合体61が存在するので、引き寄せられた水で撥液層4が濡れることも防止しやすい。加えて、撥液性フィルム11からコーヒーフレッシュを取り除く際には、共重合体樹脂6の撥液性部位の重合体61の存在により、コーヒーフレッシュの付着が防止され、コーヒーフレッシュが撥液性フィルム11に残留しにくくなるものと考えられる。特に、撥液性フィルム11が長時間、コーヒーフレッシュと接触した状態が続いた後でも、コーヒーフレッシュの付着防止機能が発揮される。

[0051] 仮に、本実施形態の撥液性フィルム11の共重合体樹脂6が撥液性部位だけからなるものである場合、撥液性部位に対する親和性が水よりもミセルの方が高く、ミセルが撥液層に接触する可能性が高まる。そうするとミセルが壊れてしまい、コーヒーフレッシュの付着防止性が低下すると考えられる。これに対して、撥液層4の共重合体樹脂6として、撥液性部位および親水性部位の共重合体、特に、撥液性部位を含有する重合体61と親水性部位を含有する重合体62とのブロック共重合体を用いれば、その親水性部位が、コーヒーフレッシュなどのO/W型エマルションの連続相である水を引き寄せて、ミセルが撥液層に接触する可能性を低くする効果が生じ、結果として、O/W型エマルションに対する付着防止性に優れた撥液性フィルムが得られる。

[0052] あるいは、撥液性部位および親水性部位のブロック共重合体に見られる「Flip-Flop現象」によって、コーヒーフレッシュと接触した場合に、親水性部位の重合体がコーヒーフレッシュ側に配向することによって、そ

の親水性部位がコーヒーフレッシュの連続相である水を引き寄せているとも、考えられる。

[0053] いずれにしても、撥液層の共重合体樹脂 6 として、撥液性部位および親水性部位の共重合体を用いた結果、O/W型エマルションに対する付着防止性に優れた撥液性フィルムが得られたのである。

[0054] その他、第二実施形態の撥液性フィルム 11 によれば、説明を省くが、第一実施形態の撥液性フィルム 1 について説明した効果と同様の効果が得られる。

実施例

[0055] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0056] <実施例 1>

基材としてポリエチレンテレフタレート（PET，厚さ $12\ \mu\text{m}$ ）を使用した。この基材には予めフィルム表面に易接着コートが施されており、それを接着層とした。撥液層は、親水性粒子に平均一次粒子径が $12\ \text{nm}$ の市販品の親水性フュームドシリカ微粒子を使用し、撥液性部位および親水性部位の共重合体樹脂にフッ素系共重合体樹脂を使用し、溶媒を表 1 の通りに配合した。表 1 の撥液層塗液 A（1）を基材上に厚さ $0.7\ \text{g}/\text{m}^2$ で塗布し、 100°C で約 2 秒間乾燥しサンプルを作製した。

[0057] [表1]

	撥液層塗液 A（1）		
	親水性シリカ微粒子 粒径 $12\ \text{nm}$	フッ素系共重合体樹脂	溶媒
塗料（質量%）	5	5	90

[0058] <実施例 2>

基材にポリエチレンテレフタレート（厚さ $50\ \mu\text{m}$ ）を使用した。接着層塗液 B（1）を、表 2 の配合に従って作製した。ここで、粒径 $3\ \mu\text{m}$ の親水性シリカビーズは市販品を用いた。接着層の塗布量は $1.3\ \text{g}/\text{m}^2$ とした。

[0059] 撥液層を含むそれ以外については、実施例 1 と同様として、接着層の表面

に撥液層が形成されたサンプルを作製した。

[0060] [表2]

	接着層塗液B(1)		
	親水性シリカビーズ 粒径 3 μm	熱可塑性樹脂 (ポリエステル系)	溶媒
塗料(質量%)	8.6	14.3	77.1

[0061] <実施例3>

基材にポリプロピレン(PP, 厚さ60 μm)を使用した。接着層塗液B(2)を、表3の配合に従って作製した。接着層の塗布量は1.2 g/ m^2 とした。

撥液層を含むそれ以外については、実施例1と同様として、接着層の表面に撥液層が形成されたサンプルを作製した。

[0062] [表3]

	接着層塗液B(2)		
	親水性シリカビーズ 粒径 3 μm	熱可塑性樹脂 (塩素化ポリオレフィン系)	溶媒
塗料(質量%)	6	10	84

[0063] <実施例4>

基材にポリプロピレン(厚さ20 μm)を使用した。実施例3と同じ接着層塗液B(2)を用いて、0.8 g/ m^2 の塗布量で接着層を形成した。また、実施例1の撥液層塗液A(1)と同等品の撥液層塗液を用いて、接着層の表面に厚さ0.8 g/ m^2 で塗布し、実施例1と同様にサンプルを作製した。

[0064] <実施例5>

基材にポリプロピレン(厚さ40 μm)を使用した。実施例3と同じ接着層塗液B(2)を用いて、1.1 g/ m^2 の塗布量で接着層を形成した。また、実施例1の撥液層塗液A(1)と同等品の撥液層塗液を用いて、接着層の表面に厚さ0.6 g/ m^2 で塗布し、実施例1と同様にサンプルを作製した。

[0065] <比較例1>

撥液層の親水性粒子を市販品の疎水性シリカ微粒子(平均一次粒子径12 nm)に変えた以外は、実施例1と同様としてサンプルを作製した。撥液層

塗液 A (2) は、表 4 の配合に従った。ただし、撥液層塗液 A (2) の塗布量は 0.4 g/m^2 とした。

[0066] [表4]

	撥液層塗液 A (2)		
	疎水性シリカ微粒子 粒径 12 nm	フッ素系共重合体樹脂	溶媒
塗料 (質量%)	5	5	90

[0067] <比較例 2>

基材にポリプロピレン (厚さ $500 \mu\text{m}$) を使用し、基材に高さ $89 \mu\text{m}$ の凸形状をつけた。その上に撥液層塗液 A (3) を表 5 の配合で作製した。撥液層塗液 A (3) を基材上に厚さ 0.7 g/m^2 で塗布し、 100°C で約 2 秒間乾燥しサンプルを作製した。

[0068] [表5]

	撥液層塗液 A (3)		
	疎水性シリカ微粒子 粒径 7 nm	フッ素系共重合体樹脂	溶媒
塗料 (質量%)	4.1	2.1	93.8

[0069] <評価方法>

実施例 1～3 および比較例 1, 2 のサンプルを下記の方法で試験し、評価した。

(1) 水の接触角：撥液性フィルムの上に純水 $10 \mu\text{L}$ を載せて、接触角計 C A - D T (協和界面科学社製) を用いて測定した。

(2) 油の接触角：撥液性フィルムの上にオレイン酸 $10 \mu\text{L}$ を載せて、接触角計 C A - D T (協和界面科学社製) を用いて測定した。

(3) 透明性：撥液性フィルムの曇り度 (ヘイズ) を、ヘイズ試験機「NDH-5000」(日本電色工業社製) で測定した。また、撥液性フィルムに使用されている基材のみの曇り度 (ヘイズ) を同様に測定した。

[0070] また、実施例 1, 2, 4 および 5 のサンプルの表面について以下の項目を実施した。

(4) 電子顕微鏡観察

[0071] 実施例5については更に以下の項目を実施した。

(5) エネルギー分散型X線分析 (EDX) による元素分析

[0072] さらに、実施例1～3, 5および比較例1, 2のサンプルについて下記の測定をした。

[0073] (6) コーヒーフレッシュの付着量：

市販品のコーヒーフレッシュ (φ30mmカップ) の容器の蓋を剥がして、予め重量を測定したサンプルを載せ、反転してコーヒーフレッシュをサンプルに接触させた状態で静置した。1分後に反転させてサンプルを剥がし、そのサンプルの重量を測定した。コーヒーフレッシュとの接触前後のサンプル重量差をコーヒーフレッシュの付着量とした。使用したコーヒーフレッシュの物性について、22℃下での表面張力値が35～38mN/mであり、粘度が10～50mPa・sである。ここで、表面張力計CBVP-Z (協和界面科学社製) を用いて表面張力値を計測した。また、B型粘度計6L/R (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) を用いて粘度を計測した。

[0074] [表6]

	水の接触角 (度) 【】内は基材のみ	油の接触角 (度)	透明性 ヘイズ (%)	
			撥液性フィルム	基材のみ
実施例1	154 【67】	133	13.3	5.8
実施例2	153 【63】	135	29.9	4.0
実施例3	156 【57】	137	31.7	2.4
比較例1	135 【67】	97	13.2	5.8
比較例2	157 【—】	140	74.5	—

[0075] 表6のとおり、実施例1の撥液性フィルムはヘイズ値13.3%とほぼ透明であり、水の接触角は154度、および、油の接触角は133度と十分な撥液性を確保している。

[0076] 実施例2の撥液性フィルムは、水の接触角が153度、および、油の接触角が135度と、接着層に親水性シリカビーズを入れたことによる撥液性の向上を確保している。ヘイズ値は29.9%とやや悪くなっているものの、必要な透明性も確保している。

[0077] 実施例3の撥液性フィルムは、基材をポリプロピレンに変えたが実施例2

とほぼ同様な撥液性と透明性を確保している。

[0078] 一方、比較例 1 のフィルムは、撥液層に親水性シリカ微粒子ではなく疎水性シリカ微粒子を入れたため、水の接触角が 135 度、油の接触角が 97 度と撥液性が大幅に悪くなり、撥液用途として使用できない。

[0079] 比較例 2 の撥液性フィルムは、水の接触角が 157 度、油の接触角が 140 度と良好であるが、ヘイズ値が 74.5 % と透明性が悪くなり、透明性が必要な用途では使用できない。

[0080] 図 5 の実施例 1 の電子顕微鏡写真（1000 倍）から、表面が平滑であることがわかる。また、同図の拡大電子顕微鏡写真（20000 倍）からは、多数の親水性シリカ微粒子によって細かい凹凸構造が形成されていることがわかる。

[0081] 図 6 の実施例 2 の電子顕微鏡写真（1000 倍）では、接着層に親水性シリカビーズがあるため、表面に親水性シリカビーズによる大きな凸構造が見られる。また、同図の親水性シリカビーズ部分の拡大電子顕微鏡写真（20000 倍）では、親水性シリカビーズの表面にも、多数の親水性シリカ微粒子による細かい凹凸構造が見られる。このように実施例 2 では、大きな凸構造の上に更に小さな凹凸構造が確認でき、全体として起伏の激しい微細凹凸構造が形成されていることがわかる。

[0082] 図 7 は、実施例 4 のサンプルの高倍率の電子顕微鏡写真である。基材表面に散在する粒径 3 μm の親水性シリカビーズの表面が半球状に露出するように、接着層が形成されている。そして、そのシリカビーズの表面を粒径 12 nm の親水性シリカ微粒子が部分的に覆って、微細な凹凸構造を形成している。シリカビーズの表面の一部は、親水性シリカ微粒子で覆われていない。

[0083] 図 8 は、実施例 5 のサンプルの表面を斜め上から観察した電子顕微鏡写真である。親水性シリカビーズの形状を立体的に見ることができる。親水性シリカビーズは、下方部にシリカ微粒子の凝集が多く、頂部ほどシリカ微粒子の凝集は少ない。親水性シリカビーズの約 30 % を埋没させることで親水性シリカビーズの密着性が維持される。本発明では、ビーズの粒子径が比較的

小さいことから、光の散乱が生じにくく、高い透過率が得られる。

[0084] 図9に、実施例5のサンプルの電子顕微鏡写真と各元素の分布画像を示す。図9(A)の電子顕微鏡写真の白枠内(親水性シリカビーズの部分)について、F元素、Si元素およびC元素の分布画像(EDX)を図9(B)～(D)に示す。分布画像では、明るい部分に対象元素が多く分布している。

[0085] 図9(A)の電子顕微鏡写真によれば、親水性シリカ微粒子がシリカビーズの表面を部分的に覆っていて、シリカビーズの表面の一部は微粒子で覆われていないことが分かる。一方、図9(B)のF元素の分布画像によれば、微粒子が付着していない箇所からもフッ素元素が観測された。本発明の撥液性フィルムの特徴として、親水性シリカビーズの表面においてシリカ微粒子が付着されていないところにもフッ素系樹脂の分布が多いことが挙げられる。このようなフッ素系樹脂の分布が、優れた撥液性の理由であると考えられる。

[0086] また、図9(D)のC元素の分布画像によれば、シリカビーズの周囲にC元素の分布が多いことが分かる。C元素はバインダーである熱可塑性樹脂を表すものと言え、シリカビーズが熱可塑性樹脂によって強く固定されていると言える。

[0087] 表7は、各サンプルにおけるコーヒーフレッシュの付着量を示す。特に、実施例2、3および5のサンプルについては、比較例2と同レベルの非常に優れたO/W型エマルジョンに対する付着防止性が得られることがわかる。また、実施例1のサンプルについては、比較例2よりは劣るが、比較例1と同レベル以上の付着防止性が得られることがわかる。

[0088] [表7]

	コーヒーフレッシュ付着量 (g)			
	1	2	3	平均
実施例1	0.0489	0.0445	0.0446	0.0460
実施例2	0.0013	0.0001	0.0015	0.0010
実施例3	0.0031	-0.0005	0.0016	0.0014
実施例5	0.0009	0.0007	0.0005	0.0007
比較例1	0.0530	0.0545	0.0736	0.0604
比較例2	0.0004	0.0007	0.0001	0.0004

[0089] なお、実施例5のサンプルに対するコーヒーフレッシュ10 μ Lの接触角の測定値を表8に示す。接着層および撥液層のいずれも塗布しない実施例5の基材のみのポリプロピレンフィルムと比較したところ、基材のみの場合の測定値との違いが明確となり、コーヒーフレッシュに対する良好な撥液性が得られることがわかる。

[0090] [表8]

	コーヒーフレッシュ
	接触角（度）
実施例5	142
実施例5の基材のみ	48

[0091] <クリーム付着試験>

次に、各サンプルを下記の方法で試験し、評価した。

[0092] (A) クリーム付着試験：市販品のショートケーキ凍結品を室温で解凍し、実施例1～3の各サンプル（大きさ55mm×70mm）をケーキ円周部に貼り付けて、72時間冷蔵保管し、付着量を測定した。ケーキ円周部への貼り付け前後のサンプルの重量を測定し、その差分を付着量とした。測定結果を表9に示す。

[0093] (B) クリーム付着試験：アクリル板にクリーム3gを載せて、実施例4，5の各サンプル（大きさ60mm×60mm）で蓋をし、10分後の付着量を測定した。測定結果を表10に示す。

[0094] いずれのクリーム付着試験においても、未処理の基材のみとの比較により、サンプルへのクリームの付着が低減できたことがわかった。特に、接着層にシリカビーズを含めた実施例2～5のサンプルへの付着量は大幅に低減されることがわかった。

[0095]

[表9]

	クリーム付着試験 A
	ケーキクリーム (g/枚)
実施例 1	0.0093
実施例 2	0.0027
実施例 3	0.0045
基材のみ	0.4022

[0096] [表10]

	クリーム付着試験 B
	動物性クリーム (g/枚)
実施例 4	0.044
実施例 5	0.103
基材のみ	0.687

符号の説明

[0097] 1, 11・・・撥液性フィルム

2・・・基材層

3, 13・・・接着層

4・・・撥液層

5・・・親水性粒子

6・・・撥液性部位を有する樹脂

7・・・親水性シリカ粒子

8・・・熱可塑性樹脂

61・・・撥液性部位の重合体

62・・・親水性部位の重合体

請求の範囲

- [請求項1] 基材層と、
熱可塑性樹脂を含み、前記基材層の少なくとも一方の面に形成される接着層と、
撥液性部位を有する樹脂、および親水性粒子を含み、前記接着層の表面に形成される撥液層と、
を備える撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項2] 前記接着層が親水性シリカ粒子を含有する、請求項1に記載の撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項3] 前記接着層の前記親水性シリカ粒子の最小粒径が前記撥液層の親水性粒子の最大粒径より大きい、請求項2に記載の撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項4] 前記撥液性部位を有する樹脂が撥液性部位および親水性部位の共重合体である、請求項1から3のいずれかに記載の撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項5] 前記共重合体がブロック共重合体である、請求項4に記載の撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項6] O/W型エマルションの付着防止に適する、請求項5に記載の撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項7] 前記親水性粒子がシリカ微粒子である、請求項1から6のいずれかに記載の撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項8] 前記親水性粒子の平均一次粒子径が7～40nmである、請求項1から7のいずれかに記載の撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項9] 前記撥液層中の前記親水性粒子と前記撥液性部位を有する樹脂の含有量の比率が30：70質量％～70：30質量％である、請求項1から8のいずれかに記載の撥液性フィルムまたはシート。
- [請求項10] 前記撥液層の表面にオレイン酸が接触した時の接触角が130度以上である、請求項1から9のいずれかに記載の撥液性フィルムまたは

シート。

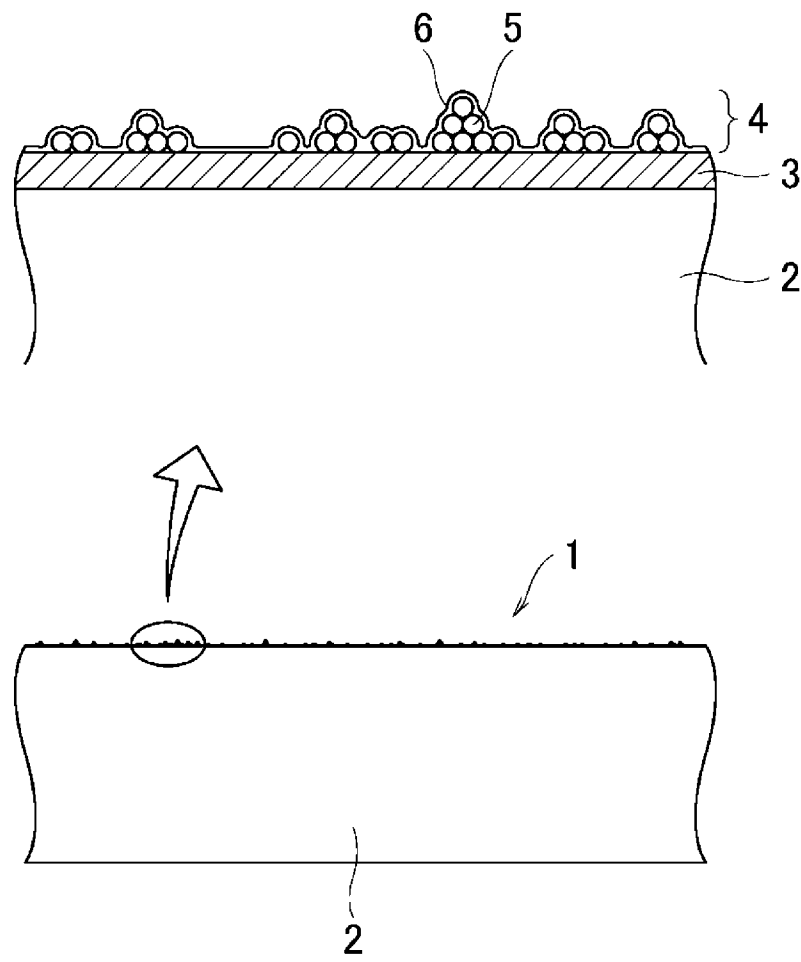
[請求項11] 請求項1から10のいずれかに記載の撥液性フィルムまたはシートを用いて得られる包装材。

[請求項12] 請求項1から10のいずれかに記載の撥液性フィルムまたはシートを蓋材として用いる包装容器。

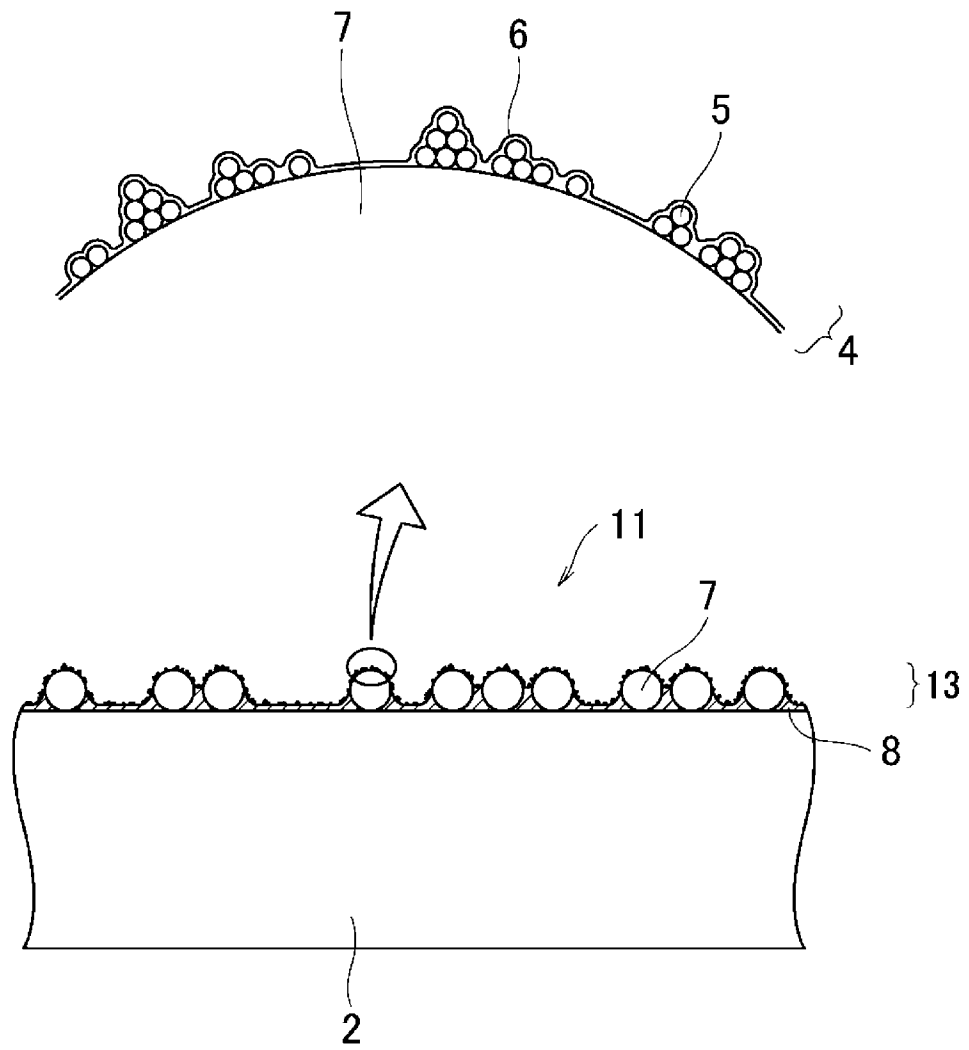
[請求項13] 前記撥液性フィルムまたはシートがパウチ用フィルムまたはシートである、請求項1から10のいずれかに記載の撥液性フィルムまたはシート。

[請求項14] 前記撥液性フィルムまたはシートがケーキ包装用フィルムまたはシートである、請求項1から10のいずれかに記載の撥液性フィルムまたはシート。

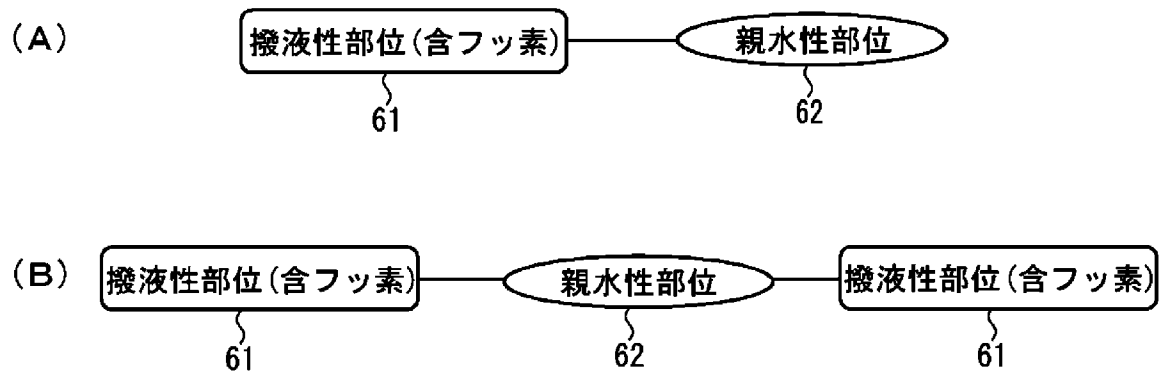
[図1]



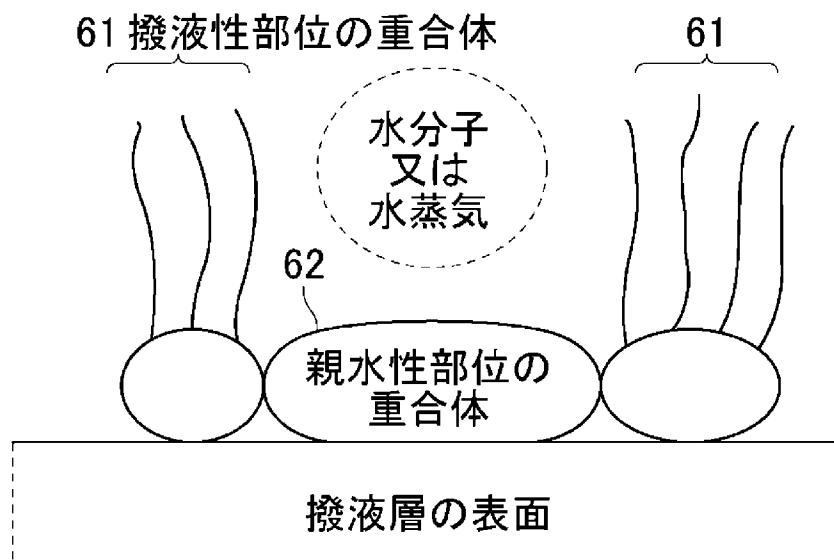
[図2]



[図3]

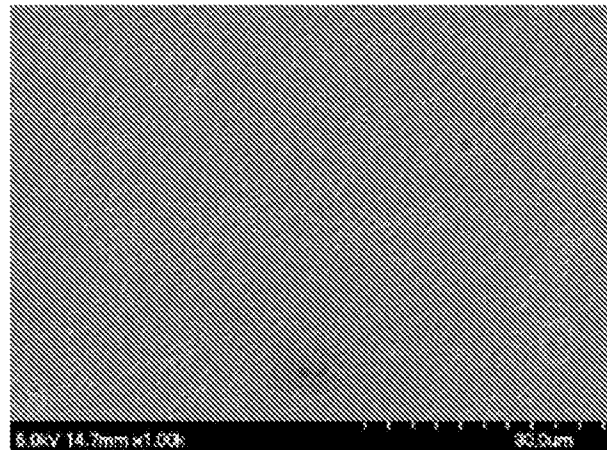


[図4]

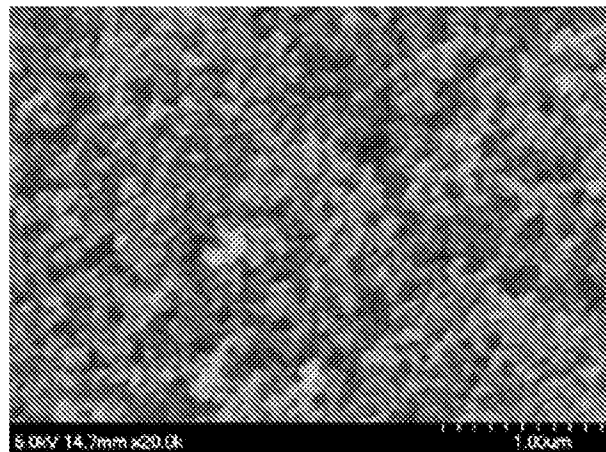


[図5]

実施例 1 の S E M 像



(1,000倍)

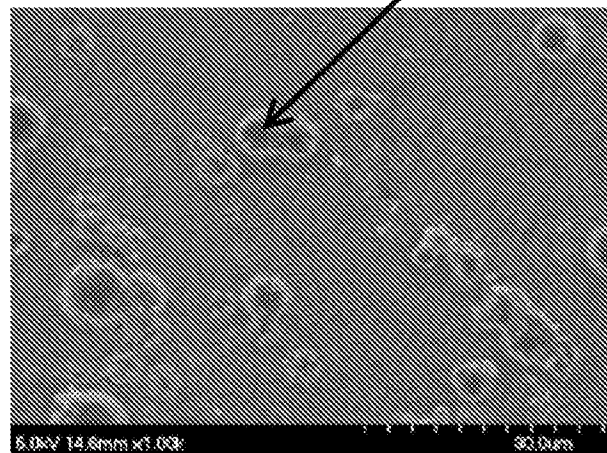


(20,000倍)

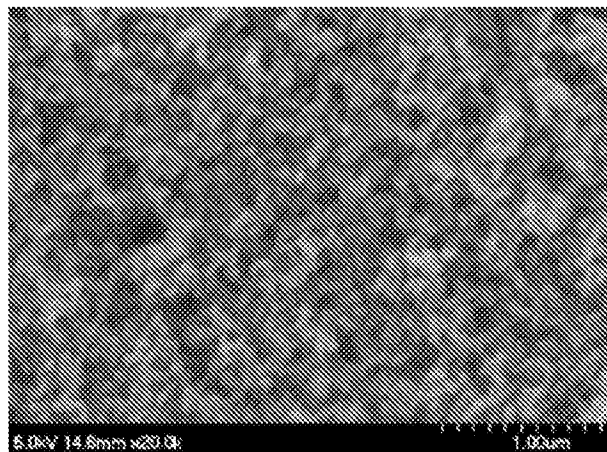
[図6]

実施例2のSEM像

親水性シリカビーズ



(1,000倍)

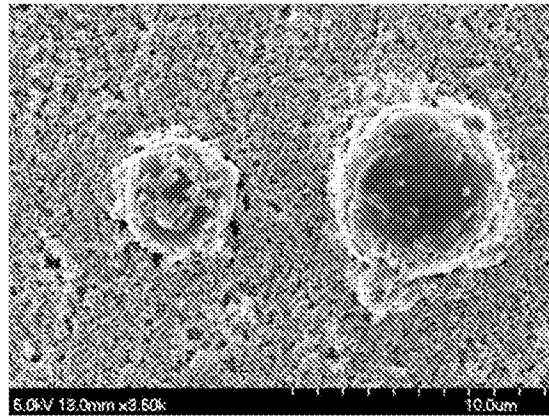


(20,000倍)

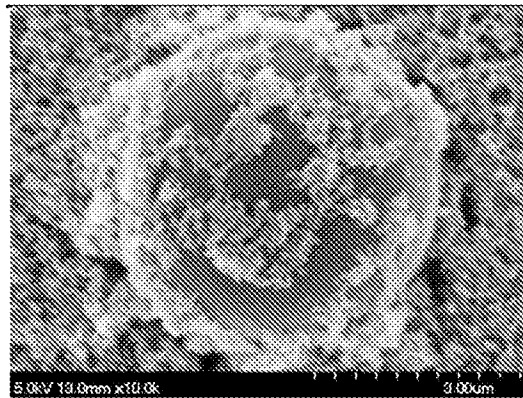
(親水性シリカビーズ部分を拡大)

[図7]

実施例4のSEM像

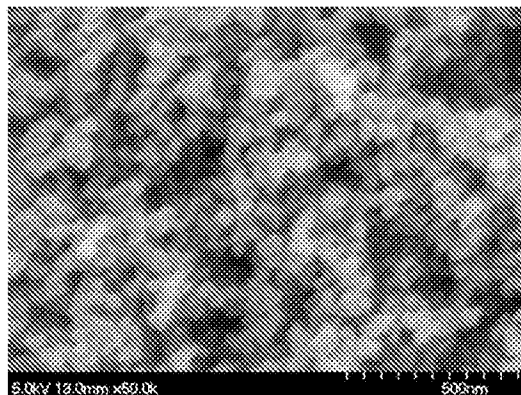


(3,500倍)



(10,000倍)

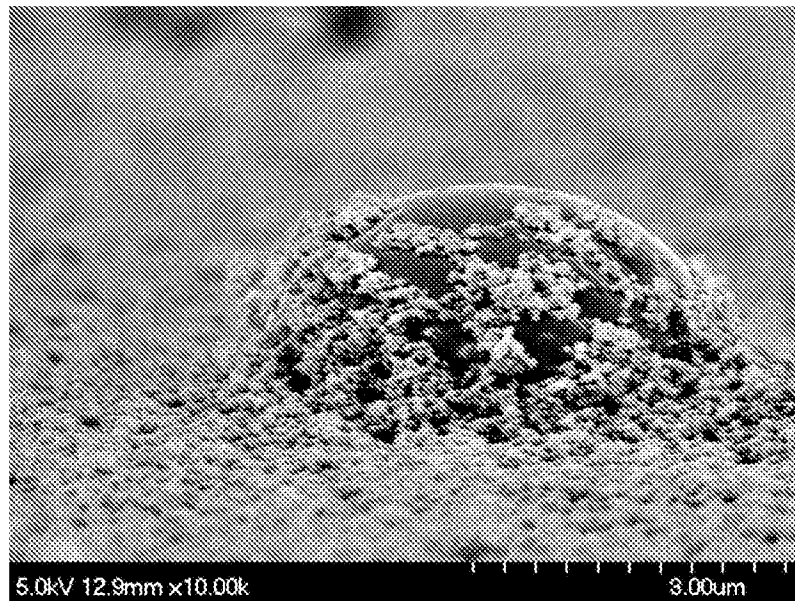
(親水性シリカビーズ部分を拡大)



(50,000倍)

[図8]

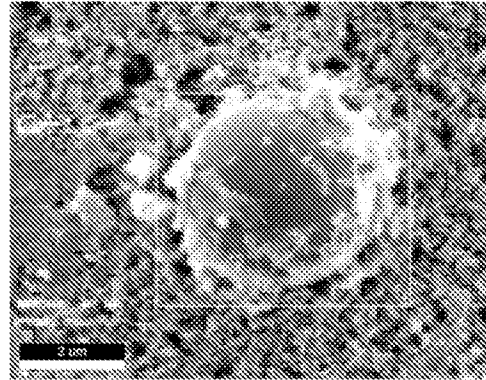
実施例5のSEM像



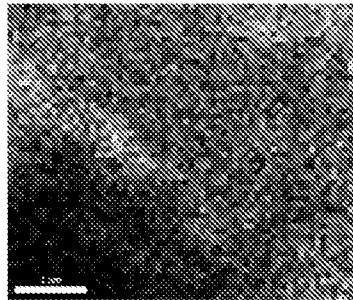
(10,000倍)

[図9]

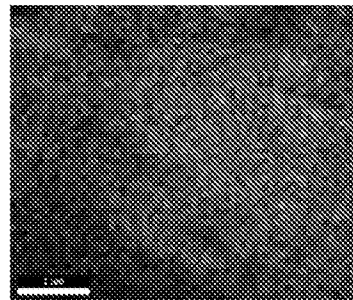
実施例 5



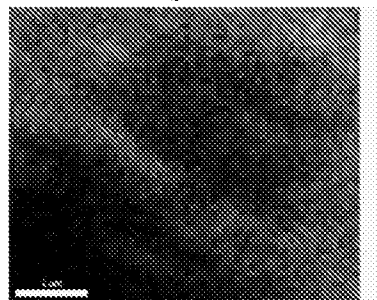
(A) SEM像



(B) F元素の分布



(C) Si元素の分布



(D) C元素の分布

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/20 (2006.01) i, B65D65/40 (2006.01) i

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)

Int.Cl. B32B, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C09K3/00, C09K3/18-3/32

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 2017-114106 A (DEXERIALS CORPORATION) 29 June 2017, claims, paragraphs [0011]-[0012], [0016],	1, 4, 7, 9, 11-14
A	[0020]-[0034], [0044]-[0050], [0053]-[0054], example 1, paragraph [0191] & WO 2017/104612 A1 & TW 201731690 A	2-3, 5-6, 8, 10
A	JP 2011-140625 A (SNT) 21 July 2011 (Family: none)	1-14



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
16 December 2019 (16.12.2019)

Date of mailing of the international search report
24 December 2019 (24.12.2019)

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

International application No.

PCT/JP2019/034289

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-171100 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 30 June 2005 (Family: none)	1-14
A	JP 2008-039377 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 21 February 2008 (Family: none)	1-14
A	JP 2001-088247 A (TOTO KIKI KABUSHIKI KAISHA) 03 April 2001 & WO 1997/045502 A1 & EP 903389 A1 & EP 2128214 A1 & AU 2977797 A & CA 2256895 A & KR 10-2000-0016116 A & CN 1226918 A	1-14
A	JP 2016-166308 A (JAPAN AVIATION ELECTRONICS INDUSTRY LTD.) 15 September 2016 (Family: none)	1-14
A	JP 2017-160312 A (DAIWA CAN COMPANY) 14 September 2017 (Family: none)	1-14
A	JP 2011-093315 A (TOYO ALUMINIUM KK) 12 May 2011 & US 2012/0118886 A1 & US 2015/0017334 A1 & WO 2010/093002 A1 & EP 2397319 A1 & EP 2666627 A1 & EP 2857190 A1 & TW 201036817 A & KR 10-2011-0120889 A & CN 102317067 A & AU 2010214393 A & RU 2011137528 A & HK 1164225 A	1-14
A	JP 2014-001294 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 09 January 2014, paragraph [0027] (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034289

<Regarding the subject of the search>

Claim 1 includes any liquid-repellent film or sheet which comprises a base material layer, an adhesive layer including thermoplastic resin and formed on at least one surface of the base material layer, and a liquid-repellent layer including resin having a liquid-repellent portion and hydrophilic particles, and formed on the surface of the adhesive layer. Claim 1 is an invention in which whether or not to perform a process for providing a protruding shape to the base material layer is not specified, and thus includes an invention of a liquid-repellent film or sheet using a base material layer that has a protruding shape.

On the basis of the disclosures of descriptions indicating that, when a base material layer being processed to have a protruding shape is used, there are problems in that the transparency is degraded, the film cannot be made thin, and an expensive manufacturing facility is required (paragraphs [0005], [0008], [0029], [0066], etc.), the liquid-repellent film or sheet disclosed within the meaning of PCT Article 5 is merely the liquid-repellent film or sheet described in the description as using a base material layer not being processed to have a protruding shape, and lacks support within the meaning of PCT Article 6.

This is applied to claims 2-14 directly or indirectly referring to claim 1.

Therefore, the search for claims 1-14 was only carried out with respect to the scope which is supported by and described in the description and for which a meaningful search can be carried out, i.e., with respect to an invention pertaining to the liquid-repellent film or sheet using a base material layer not being processed to have a protruding shape, which is specifically described in the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/20(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i

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））

Int.Cl. B32B, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C09K3/00, C09K3/18-3/32

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2017-114106 A（デクセリアルズ株式会社）2017.06.29, 特許請求の範囲, [0011]-[0012], [0016], [0020]-[0034], [0044]-[0050], [0053]-[0054], 実施例1, [0191]	1, 4, 7, 9, 11-14
A	& WO 2017/104612 A1 & TW 201731690 A	2-3, 5-6, 8, 10
A	JP 2011-140625 A（株式会社SNT）2011.07.21 （ファミリーなし）	1-14

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矛盾するものではなく、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

16.12.2019

国際調査報告の発送日

24.12.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高崎 久子

4S

9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 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
A	JP 2005-171100 A (ダイキン工業株式会社) 2005. 06. 30 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-039377 A (セントラル硝子株式会社) 2008. 02. 21 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-088247 A (東陶機器株式会社) 2001. 04. 03 & WO 1997/045502 A1 & EP 903389 A1 & EP 2128214 A1 & AU 2977797 A & CA 2256895 A & KR 10-2000-0016116 A & CN 1226918 A	1-14
A	JP 2016-166308 A (日本航空電子工業株式会社) 2016. 09. 15 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2017-160312 A (大和製罐株式会社) 2017. 09. 14 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-093315 A (東洋アルミニウム株式会社) 2011. 05. 12 & US 2012/0118886 A1 & US 2015/0017334 A1 & WO 2010/093002 A1 & EP 2397319 A1 & EP 2666627 A1 & EP 2857190 A1 & TW 201036817 A & KR 10-2011-0120889 A & CN 102317067 A & AU 2010214393 A & RU 2011137528 A & HK 1164225 A	1-14
A	JP 2014-001294 A (日立化成株式会社) 2014. 01. 09, [0027] (ファミリーなし)	1-14

＜調査の対象について＞

請求項1は、基材層と、熱可塑性樹脂を含み、前記基材層の少なくとも一方の面に形成される接着層と、撥液性部位を有する樹脂、および親水性粒子を含み、前記接着層の表面に形成される撥液層と、を備える、あらゆる撥液性フィルムまたはシートを包含するものである。請求項1は、基材層に凸形状を付与する加工の有無について特定の無い発明であるから、凸形状を有する基材層を用いた撥液性フィルムまたはシートの発明を包含している。

しかし、凸形状が加工された基材層を用いると、透明性が劣化する、フィルム厚を薄くできない、高価な製造設備が必要となるなどの問題が生じる旨の明細書の記載（[0005]，[0008]，[0029]，[0066]など）からみて、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された、基材層として凸形状が加工されていないものを用いる撥液性フィルムまたはシートの発明のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

請求項1を直接または間接的に引用する請求項2－14についても同様である。

このため、請求項1－14に関する調査は、有意義な調査を行うことができる、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている、基材層として凸形状が加工されていないものを用いる撥液性フィルムまたはシートの発明についてのみ行った。