(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3月10日(10.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/049900 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/20 (2006.01)　*B32B 27/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/026323

(22) 国際出願日：　2021年7月13日(13.07.2021)

(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 2020-147685　2020年9月2日(02.09.2020)　JP

(71) 出願人：東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者：林　美唯妃 (**HAYASHI Miyuki**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 箭原 雅樹(**YAHARA Masaki**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 山田 浩司(**YAMADA Koji**)；〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (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, 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)）

WO 2022/049900 A1

(54) **Title:** LAMINATED FILM

(54) 発明の名称：　積層フィルム

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a film that exhibits the good physical properties of both water repellency and oil repellency while maintaining adhesion to a resin substrate film. [Solution] Provided is a laminated film having, on a resin substrate film, a coating layer that contains: a binder resin; and fine particles the surfaces of which are hydrophobicized and lipophobicized, wherein the laminated film has a fluorine atom ratio of at least 20 at% in terms of atomic composition ratio, in a region where the depth from the surface of the coating layer of the laminated film is 10 nm, as measured by an X-ray photoelectron spectrometer (ESCA).

(57) 要約：【課題】樹脂基材フィルムとの密着性を保ったまま、撥水性・撥油性のいずれも良好な物性を示すフィルムを提供すること。【解決手段】樹脂基材フィルム上にバインダー樹脂と表面が疎水化・疎油化された微粒子を含有するコーティング層を有する積層フィルムであって、Ｘ線光電子分光装置（ＥＳＣＡ）による測定で、積層フィルムのコーティング層表面から１０ｎｍの深さ領域について原子組成比率を求めた際、フッ素原子の比率が２０ａｔ％以上である積層フィルム。

明　細　書

発明の名称 ： 積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、積層フィルムに関する。更に詳しくは、撥水・撥油性を有するコーティング積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 表面において撥水・撥油性を示す材料は、防汚性が必要とされる分野において工業的に重要である。防汚性を達成するためには、汚染物質と材料表面の相互作用を低下させる必要があり、通常、材料表面の撥水化や撥油化により達成されることが一般的である。

[0003] 従来、空隙を有するシリカ微粒子の使用や、集合体を形成することで空隙を有する微粒子を使用することにより撥水・撥油性に優れたフィルムを作製する方法が知られている（例えば特許文献１～２参照）。しかしながら、一般的に、フィルム表面に撥水・撥油性を付与するためのコーティング方法は基材との接着性が低く、容易にコーティング層が脱落してしまうという問題があり、十分な撥水・撥油性と基材との密着性の両立が困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００６－１０６５０７号公報

特許文献2：特開２００４－２７２１９８号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、樹脂基材フィルムとの密着性を保ったまま、撥水性・撥油性のいずれも良好な物性を示すフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、以下に示す手段により上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわ

ち本発明は、以下の構成からなる。

１．　樹脂基材フィルム上にバインダー樹脂と表面が疎水化・疎油化された微粒子を含有するコーティング層を有する積層フィルムであって、Ｘ線光電子分光装置（ＥＳＣＡ）による測定で、コーティング層表面から１０ｎｍの深さ領域について原子組成比率を求めた際、フッ素原子の比率が２０ａｔ％以上である積層フィルム。

２．　前記樹脂基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリエチレンナフタレートフィルムである上記第１に記載の積層フィルム。

３．　前記表面が疎水化された微粒子の１次粒子平均径が、３０ｎｍ～１μｍである上記第１又は第２に記載の積層フィルム。

４．　前記バインダー樹脂が、酸変性ポリオレフィン樹脂又はポリエステル樹脂である上記第１～第３のいずれかに記載の積層フィルム。

発明の効果

[0007]　本発明の積層フィルムは、コーティング層表面から１０ｎｍの深さ領域について原子組成比率を求めた際、フッ素原子の比率が２０ａｔ％以上であることにより、高い撥水撥油性を示す。

発明を実施するための形態

[0008]　以下、本発明を詳述する。本発明は、コーティング層表面の優れた撥水撥油性と、コーティング層と樹脂基材フィルムとの密着性を有する積層フィルムを提供するものである。

[0009]（樹脂基材フィルム）

本発明における積層フィルムは、樹脂基材フィルムを有する。この樹脂基材フィルムの材質は特に限定されないが、樹脂フィルムは可撓性など取り扱い性の観点から好ましい。樹脂フィルムを構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーなどのポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン６、ナイロン６，６、ナイロン６、１０、ナイロン１

２などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系炭化水素系ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリドなどのフッ素系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが挙げられる。これらのうち、透明性と寸法安定性の観点から、ポリエステル樹脂やアクリレート樹脂からなるフィルムであることが好ましい。ポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられる。これらのうち、物性の観点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく、物性とコストのバランスという観点から、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

[0010] 樹脂基材フィルムは、単層であっても良く、二種以上の層が積層されていても良い。二種以上の層が積層される場合には、同種または異種のフィルムを積層することができる。また、樹脂基材フィルムに樹脂組成物を積層させてもよい。さらに、本発明の効果を奏する範囲内であれば、必要に応じて樹脂基材フィルム中に各種の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、有機湿潤剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などが挙げられる。樹脂基材フィルムが二種以上の層から構成される場合には、各層の機能に応じて添加物を含有させることもできる。樹脂基材フィルムの滑り性や巻き性などのハンドリング性を向上させるために、樹脂基材フィルム中に不活性粒子を含有させても良い。

[0011] 本発明において、樹脂基材フィルムの厚さは特に限定されないが、５μｍ以上３００μｍ以下であることが好ましい。１０μｍ以上２８０μｍ以下であることがより好ましく、１２μｍ以上２６０μｍ以下であることがさらに好ましい。５μｍ以上であるとコーティング層の積層時に塗工しやすく、３００μｍ以下であるとコスト的に有利である。

[0012] 樹脂基材フィルムの表面としては未処理で用いても良いが、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理などの表面処理や、プライマー層のコーティングを行ったものを用いることもできる。

[0013]（表面が疎水化された微粒子）

本発明における積層フィルムは、樹脂基材フィルム上に直接又は他の層を介してコーティング層を有し、前記コーティング層は、表面が疎水化、疎油化された微粒子を含有する。微粒子の種類は特に限定されない。例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの少なくとも１種類を用いることができる。これらは、任意の化合物を経由して合成したものであっても良く、公知または市販のものを使用しても良い。特にシリカ（二酸化ケイ素）微粒子は、後述の表面の疎水化、疎油化が容易であり好ましい。

[0014] 前記微粒子は、表面が疎水化、疎油化されたものであるが、疎水化の方法は特に限定されず、例えば、親水性酸化物微粒子を表面処理によって疎水化したものであっても良い。すなわち、親水性酸化物微粒子に対してシランカップリング剤などの任意の試薬で表面処理を行い、その表面を疎水化したものを用いることができる。

[0015] シリカ微粒子に代表される微粒子の疎水化方法は、シリコンオイル、シランカップリング剤およびシラザンなど公知の各種試薬による表面処理が好適に用いられる。特に、優れた撥水・撥油性を示すという観点から、表面に１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチル基、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロデシル基、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロヘキシル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基などに代表されるフッ素系官能基

、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、オクチル基などに代表されるアルキル基や、アルケニル基、アルキニル基、ビニル基、シクロヘキシル基、スチリル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを導入することがより好ましい。この中でも、より優れた撥水・撥油性（疎油化）を示すことから、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチル基を導入した疎水性、疎油性酸化物微粒子が好ましく、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチル基を導入した疎水性、疎油性シリカが特に好ましい。

[0016] 本発明における微粒子の一次粒子径は５ｎｍ以上２μｍ以下が好ましく、より好ましくは２０ｎｍ以上１．５μｍ以下であり、さらに好ましくは３０ｎｍ以上１μｍ以下である。５ｎｍ以上であるとコーティング層表層での凹凸形成が容易となり後述の接触角を高めやすく好ましい。一方、２μｍ以下であるとコーティング層からの微粒子の脱落が起こりにくくなるため好ましく、また樹脂基材フィルムの透明性を維持することも容易となるため好ましい。なお、本発明において、一次粒子平均径の大きさは、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡などを用いた顕微鏡による形態観察の結果、決定することができる。具体的には、これらの顕微鏡観察において任意に選んだ２０個分の微粒子の直径の平均を一次粒子平均径とする。不定形の微粒子の一次粒子平均径は円相当径として計算することができる。円相当径は、観察された微粒子の面積をπで除し、平方根を算出し２倍した値である。

[0017] 本発明においては、積層フィルムのコーティング層表面における撥水撥油性の指標として、即ち、表面が疎水化、疎油化された微粒子表面における撥水・撥油性を有する官能基による修飾率の指標として、Ｘ線光電子分光装置（ＥＳＣＡ）による測定結果を利用することができる。具体的には、１０ｎｍ程度の深さ領域について原子組成比率を求め、撥水・撥油性を有する官能基を構成する特定の原子、例えばフッ素原子の比率について比較することができる。本発明において、優れた撥水・撥油性を示すという観点から、例えば、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチル基等を導入した疎水性

、疎油性シリカの場合には、フッ素原子の比率は２０ａｔ％以上であることが好ましい。フッ素原子比率が２０ａｔ％以上であることにより、表面張力の低い物質に対しても良好な撥液性が得られる。より好ましくは２５ａｔ％以上である。フッ素原子比率に上限は設けないが、基材との密着性等から５０ａｔ％以下であることが好ましく、４０ａｔ％以下であっても好ましい。

[0018] （バインダー樹脂）

本発明におけるバインダー樹脂は、樹脂基材フィルムとよく接着させることができる成分であれば、特に限定されない。例えば、ポリエステル樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などを用いることが好ましい。さらに、樹脂基材フィルムとの密着性の観点から、第1コーティング層にはポリエステル樹脂や酸変性ポリオレフィン樹脂を用いることが好ましく、撥水撥油性の低下を防ぐ観点から第２コーティング層にはポリエステル樹脂や酸変性ポリオレフィン樹脂、アクリルシリコーン樹脂を用いることが特に好ましい。

[0019] 酸変性ポリオレフィン樹脂としては少なくとも一部がポリオレフィンや不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンであるものが好ましく、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン、不飽和カルボン酸変性ポリエチレンがより好ましく、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンが最も好ましい。

[0020] 不飽和カルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、これらの酸無水物が好ましく、無水マレイン酸、マレイン酸が最も好ましい。これらにより樹脂基材フィルムとの密着性が高いコーティング層が形成できるとすることができる。

[0021] 酸変性オレフィン樹脂の酸価は２ｍｇＫＯＨ／ｇ以上３５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、より好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上３５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、さらに好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２５ｍｇＫＯＨ／ｇである。上記未満であると樹脂基材フィルムとの密着性が低下し、上記以上であると撥水撥油性の低下につながる酸価が下限値より大きいと樹脂や樹脂基材フィルムとの密着性が良く、酸価が上限値より小さいと樹脂自体の撥水撥

油性がコーティング層の撥液性に生かされるため好ましい。

[0022] コーティング層のバインダー樹脂として用いられるポリエスエステル樹脂に特に限定はないが、東洋紡（株）社製、バイロンシリーズのポリエステル樹脂等が好適に用いられる。

[0023] バインダー樹脂は硬化剤を混合し架橋して使用しても良く、使用する硬化剤としてはイソシアネート、エポキシ、メラミン、カルボン酸が好ましく、エポキシ、メラミンがより好ましい。これらにより樹脂基材フィルムの透明性を維持したままシリカ微粒子を含むコーティング層を形成できるとすることができる。

[0024]（コーティング層中の他の成分）

本発明におけるコーティング層には、上記微粒子以外の成分を含んでいても良い。具体的には、バインダー成分、酸化防止剤、硬化剤、耐光剤、ゲル化防止剤、有機湿潤剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などが挙げられ、これらの成分を必要に応じて適宜含有させることができる。

[0025] なお、コーティング層全体の厚みは、コーティング層と樹脂基材フィルムのとの密着性を満足させる観点から５ｎｍ以上であることが好ましく、より好ましくは１０ｎｍ以上、更に好ましくは３０ｎｍ以上、特に好ましくは５０ｎｍ以上である。また、コーティング層全体の厚みは、コーティング層表面の撥水撥油性や経済性等を考慮して、３μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは２μｍ以下、更に好ましくは１．５μｍ以下、特に好ましくは１．２μｍ以下である。

[0026] コーティング液の固形分は０．５質量％以上２０質量％以下が好ましく、より好ましくは１質量％以上１５質量％以下であり、さらに好ましくは3質量％以上１０質量％以下である。上記範囲内であると、微粒子の凹凸がコーティング表層に表出しやすく、塗工性も良好であるという理由で好ましい。

[0027] バインダー樹脂への微粒子の混合比率(バインダー樹脂：微粒子）の範囲は好ましくは９０：１０～５：９５であり、より好ましくは７０：３０～５：９５であり、さらに好ましくは５０：５０～５：９５である。上記範囲内であ

ると、微粒子の凹凸が表面に発現するがバインダーからの脱落は起こりにくい状態を形成できる理由で好ましい。

[0028]（溶剤）

コーティングを行う際に使用する溶剤としては特に限定されず、例えば、水、アルコール類、ケトン類、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、酢酸ブチル、グリコール類などの有機溶媒が好ましく、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサンなどの有機溶媒がより好ましく、トルエンが最も好ましい。これらによりバインダー樹脂の溶解性が高く、均一なコーティング液を作製することができる。

[0029]（表面が疎水化された微粒子の一次粒子径）

走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡などを用いた顕微鏡による形態観察の結果、決定することができる。具体的には、これらの顕微鏡観察において任意に選んだ２０個分の粒子の直径の平均を一次粒子平均径とする。

[0030]（酸価の測定方法）

本発明における酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ-ｒｅｓｉｎ）は、１ｇの酸変性ポリオレフィンを中和するのに必要とするＫＯＨ量のことであり、ＪＩＳ　Ｋ００７０（１９９２）の試験方法に準じて、測定した。具体的には、１００℃に温度調整したキシレン１００ｇに、酸変性ポリオレフィン１ｇを溶解させた後、同温度でフェノールフタレインを指示薬として、０．１ｍｏｌ／Ｌ水酸化カリウムエタノール溶液［商品名「０．１ｍｏｌ／Ｌエタノール性水酸化カリウム溶液」、和光純薬（株）製］で滴定を行った。この際、滴定に要した水酸化カリウム量をｍｇに換算して酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を算出した。

[0031]（撥水・撥油性）

本発明による積層フィルムの撥水・撥油性は公知の方法で評価することができる。具体的には、撥水性は水を用いた接触角測定により評価することができ、また撥油性はジヨードメタン、デカンを用いた接触角測定により評価することができる。本発明における好ましい水に対する接触角の範囲は１０

０度以上より好ましくは１２０度以上である。水に対する接触角は大きければ大きいほど良く、上限は特に制限されないが、現実的には１７０度程度が上限である。水の接触角が１００度以上であると優れた撥水性を示すことから好ましく、１２０度以上であると、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）に代表される従来のフッ素系樹脂シートと同等以上の撥水性を示すことからより好ましい。また、本発明における好ましいジヨードメタンの接触角の範囲は６０度以上、より好ましくは９０度以上である。ジヨードメタンの接触角は大きければ大きいほど良く、上限は特に制限されないが、現実的には１６０度程度が上限である。ジヨードメタンの接触角が６０度以上であると、油汚れ等を抑制することができる撥油性を付与できる観点から好ましく、９０度以上であると、従来のフッ素系樹脂シートと同等以上の撥油性を示すことからより好ましい。本発明における好ましいデカンに対する接触角の範囲は３０度以上より好ましくは４０度以上である。デカンに対する接触角は大きければ大きいほど良く、上限は特に制限されないが、現実的には１５０度程度が上限である。デカンの接触角が４０度以上であると優れた撥油性を示すことから好ましく、４０度を超えると、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）に代表される従来のフッ素系樹脂シートと同等以上の撥水性を示すことからより好ましい。

[0032]（積層フィルムの製造工程）

本発明の積層フィルムの製造において、コーティングの方法は特に制限されない。例えば、ロールコーティング、グラビアコーティング、バーコート、ドクターブレードコート、スピンコート、スプレーコート、刷毛塗工などの公知の方法に従って作製することができる。これらの方法でコーティングを行う際に使用する溶媒は特に限定されず、例えば、水、アルコール類、ケトン類、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、酢酸ブチル、グリコール類などの有機溶媒を適宜選択して使用することができる。これらの溶媒は単独で用いても良く、複数を混合して用いても良い。溶媒に対する表面が疎水化された微粒子の含有量は、均一な分散液が得られる任意の割合で選

択することができる。コーティング後に乾燥する方法は、自然乾燥または加熱乾燥のいずれであっても良いが、工業的な製造という観点からは、加熱乾燥がより好ましい。乾燥温度は、樹脂基材フィルムやコーティング層の含有成分に影響を与えない範囲であれば特に限定されないが、通常は１５０°Ｃ以下が好ましく、５０°Ｃ以上１４０°Ｃ以下がより好ましい。乾燥方法は特に限定されず、ホットプレートや熱風オーブン等、フィルムを乾燥させる公知の方法を用いることができる。乾燥時間については、乾燥温度等の他の条件により適宜選択されるが、樹脂基材フィルムやコーティング層の含有成分に影響を与えない範囲であれば良い。また、コーティング工程は、樹脂基材フィルムの製膜後に別途の工程で行う所謂オフラインコート法であっても良いし、樹脂基材フィルムの製造工程内で未延伸シート又は一軸延伸フィルムに塗布液を塗工し少なくとも一軸方向に延伸する所謂インラインコート法であってもよい。

実施例

[0033] 以下、具体的実施例を挙げて更に本発明を説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。まず、本発明において採用した評価方法を説明する。

[0034] （接触角測定）

作製した積層フィルムのコーティング層表面について、溶剤に対する接触角を測定した。接触角測定には、協和界面科学株式会社製の接触角計ＣＡ－Ｘを用いた。測定溶剤には純水とジヨードメタン、デカンを用いた。水の接触角は水滴を１．８μＬ滴下し、１０秒後に測定した。ジヨードメタンの接触角はジヨードメタンの液滴を０．９μＬ滴下し、デカンの接触角はデカンの液滴を０．５μＬ滴下し１０秒後に測定した。

[0035] （密着性測定）

フィルムとコーティング層の接着性はセロハンテープを用いた目視試験で判定した。幅２４ｍｍのセロハンテープをコーティング面に貼りつけ、指で強く圧着した後、勢いよく剥がした際のコーティング層の剥がれの有無を目

視で確認した。

○：剥がれが見られない

×：剥がれが見られない

[0036]（一次粒子平均径の測定）

表面が疎水化された微粒子の一次粒子平均径は、走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡による観察の結果、決定した。具体的には、これらの顕微鏡観察において任意に選んだ２０個分の微粒子の直径の平均を一次粒子平均径とした。不定形の微粒子の一次粒子平均径は円相当径として計算することができる。円相当径は、観察された微粒子の面積をπで除し、平方根を算出し２倍した値である。

[0037]（表面が疎水化・疎油化された微粒子のＥＳＣＡ測定）

表面が疎水化、疎油化された微粒子分散液を清浄なアルミホイル上に滴下、乾燥させ、アルミホイル上に表面が疎水化された微粒子の薄膜を形成させた。この時、極力表面汚染が生じないよう速やかに乾燥させ、直ちにサンプリングして表面組成分析に供した。

装置にはＫ－Ａｌｐｈａ$^{+}$（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）を用いた。測定条件の詳細は以下に示した。なお、解析の際、バックグラウンドの除去はｓｈｉｒｌｅｙ法にて行った。また、表面組成比は、樹脂基材フィルムのＡｌが検出されない部位３箇所以上の測定結果の平均値とした。

・測定条件

励起Ｘ線 ： モノクロ化ＡｌＫα線

Ｘ線出力:　１２ｋＶ、６ｍＡ

光電子脱出角度 ： ９０度

スポットサイズ ：　４００μｍΦ

パスエネルギー ：　５０ｅＶ

ステップ ：　０．１ｅＶ

[0038]（積層フィルムのコーティング層のＥＳＣＡ測定）

積層フィルムのコーティング層の表面から１０ｎｍの深さ領域について組成分析した。

装置にはＫ－Ａｌｐｈａ+（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）を用いた。測定条件の詳細は以下に示した。なお、解析の際、バックグラウンドの除去はｓｈｉｒｌｅｙ法にて行った。また、表面組成比は、３箇所以上の測定結果の平均値とした。

・測定条件

励起Ｘ線 ： モノクロ化ＡｌＫα線

Ｘ線出力:　１２ｋＶ、６ｍＡ

光電子脱出角度 ： ９０度

スポットサイズ ：　４００μｍΦ

パスエネルギー ：　５０ｅＶ

ステップ ：　０．１ｅＶ

[0039]　以下に、実施例検討時に使用した試薬類を挙げる。

・バイロン（登録商標）ＲＶ２８０（東洋紡製ポリエステル樹脂）

・ＭＳ－００１（三和ケミカル製　メチル化メラミン樹脂）

・パラトルエンスルホン酸一水和物（東京化成工業製）

・ＹＤ１２８　（日鉄ケミカル＆マテリアル製　エポキシ樹脂）

・ＴＥＴＲＡＤ（登録商標）－Ｘ（三菱瓦斯化学製　多官能エポキシ樹脂）

[0040]＜酸変性ポリオレフィンの製造例＞

１Ｌオートクレーブに、ポリプロピレン１００質量部、トルエン１５０質量部及び無水マレイン酸８．５質量部、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド４質量部を加え、１４０℃まで昇温した後、更に１時間撹拌した。反応終了後、反応液を大量のメチルエチルケトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにメチルエチルケトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した。得られた樹脂を減圧乾燥することにより、酸変性ポリオレフィンである無水マレイン酸変性ポリプロピレン（酸価１２．７ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量６０，０００、Ｔｍ８０℃）を得た。

[0041] ＜酸変性ポリオレフィン溶液Ａ－１の製造例＞

反応容器に前記酸変性ポリオレフィンを１０質量部量り取り、そこへトルエンを９０質量部ｇ加え、１時間以上撹拌することで、固形分濃度が１０質量％の酸変性ポリオレフィン溶液Ａ－１を得た。

[0042] ＜酸変性ポリオレフィン溶液Ａ－２の製造例＞

サンプル瓶に酸変性ポリオレフィン溶液Ａ－１を２３質量部、トルエン２７質量部、架橋剤としてＹＤ１２８を０．２質量部、架橋触媒としてＴＥＴＲＡＤ（登録商標）－Ｘを０．０２質量部を加え、室温で５分間撹拌することで、固形分濃度が５質量％の酸変性ポリオレフィン溶液Ａ－２を得た。

[0043] ＜ポリエステル溶液Ｂ－１の製造例＞

サンプル瓶にバイロン（登録商標）ＲＶ２８０（東洋紡製ポリエステル樹脂）２０質量部、トルエン９０質量部、メチルエチルケトン９０質量部を加え、室温で１時間攪拌することでポリエステル溶液Ｂ－１（固形分濃度１０質量％）を作製した。

[0044] ＜ポリエステル溶液Ｂ－２の製造例＞

サンプル瓶にポリエステル溶液Ｂ－１を２３質量部、トルエン２７質量部、架橋剤としてメラミン樹脂ＭＳ－００１を０．２質量部、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸（ＰＴＳ）０．０２質量部を加え、室温で５分間攪拌することで、ポリエステル溶液Ｂ－２（固形分濃度５質量％）を作製した。

[0045] ＜シリカ微粒子分散液Ｄ－１の合成方法＞

反応容器１にテトラエトキシシラン１００質量部及びエタノール４３９質量部を混合した。反応容器２にエタノール１７９質量部、アンモニア水（２５％）１３質量部、脱イオン水２６質量部を混合したのち、反応容器２の内容物を反応容器１へ滴下して移した。この際、急激な反応を防ぐために１０分かけて滴下した。滴下終了後、反応溶液を２０℃下で４８時間放置した。その後、アンモニアと水を蒸留で留去し、シリカ微粒子分散液（平均一次粒子径３５ｎｍ）を作製した。その後、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオ

ロオクチルトリクロロシラン７．５質量部とアンモニア水（２５％）７．５質量部を添加し、６５℃で２日間加熱することで、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチル基で修飾されたシリカ微粒子分散液Ｄ－１を作製した。シリカ微粒子分散液の固形分濃度を確認するために、アルミニウムカップ(１．３グラム)にシリカ微粒子分散液５グラムを測り取り、１５０℃のオーブン中で２４時間以上加熱することで残留溶媒のエタノールと水を除去した。除去後のアルミカップを計量すると１．５５グラムであったため、シリカ微粒子分散液５グラム中の固形分は０．２５グラムと計算でき、シリカ微粒子分散液の固形分濃度は５質量％と確認した。その後、コーティング液を作製する際には、シリカ微粒子分散液のエタノールを除去し除去したエタノールと同量のトルエンを追加し、トルエン分散液として実施した。なお、表面修飾されたシリカ微粒子のＥＳＣＡによる分析の結果は、Ｃが１７．８ａｔ％、Ｆが３１．９ａｔ％であった。

[0046] ＜微粒子分散液Ｄ－２の合成方法＞

反応容器１にテトラエトキシシラン１００質量部及びエタノール４９質量部を混合した。反応容器２にエタノール６０質量部、アンモニア水（２５％）１３質量部、脱イオン水５３６質量部を混合したのち、反応容器２の内容物を反応容器１へ滴下して移した。この際、急激な反応を防ぐために３０分かけて滴下した。滴下終了後、反応溶液を２０℃下で４８時間放置した。その後、アンモニアと水を蒸留で留去し、シリカ微粒子分散液（平均一次粒子径８００ｎｍ）を作製した。その後、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチルトリクロロシラン７．５質量部とアンモニア水（２５％）７．５質量部を添加し、６５℃で２日間加熱することで、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチル基で修飾されたシリカ微粒子分散液Ｄ－２を作製した。シリカ微粒子分散液の固形分濃度を確認するために、アルミニウムカップ(１．３グラム)にシリカ微粒子分散液５グラムを測り取り、１５０℃のオーブン中で２４時間以上加熱することで残留溶媒のエタノールと水を除去した。除去後のアルミカップを計量すると１．５５グラムであったため、シリ

カ微粒子分散液５グラム中の固形分は０．２５グラムと計算でき、シリカ微粒子分散液の固形分濃度は５質量％と確認した。その後、コーティング液を作製する際には、シリカ微粒子分散液のエタノールを除去し除去したエタノールと同量のトルエンを追加し、トルエン分散液として実施した。なお、表面修飾されたシリカ微粒子のＥＳＣＡによる分析の結果は、Ｃが１４．７ａｔ％、Ｆが３０．７ａｔ％であった。

[0047] ＜シリカ微粒子分散液Ｄ－３の合成方法＞

反応容器１にテトラエトキシシラン１００質量部及びエタノール４３９質量部を混合した。反応容器２にエタノール１７９質量部、アンモニア水（２５％）１３質量部、脱イオン水２６質量部を混合したのち、反応容器２の内容物を反応容器１へ滴下して移した。この際、急激な反応を防ぐために１０分かけて滴下した。滴下終了後、反応溶液を２０℃下で４８時間放置した。その後、アンモニアと水を蒸留で留去し、シリカ微粒子分散液（平均一次粒子径３５ｎｍ）を作製した。その後、ヘキサメチルジシラザン１５０質量部を添加し、６５℃で２日間加熱することで、トリメチルシリル基で修飾されたシリカ微粒子分散液Ｄ－３を作製した。シリカ微粒子分散液の固形分濃度を確認するために、アルミニウムカップ(１．３グラム)にシリカ微粒子分散液５グラムを測り取り、１５０℃のオーブン中で２４時間以上加熱することで残留溶媒のエタノールと水を除去した。除去後のアルミカップを計量すると１．５５グラムであったため、シリカ微粒子分散液５グラム中の固形分は０．２５グラムと計算でき、シリカ微粒子分散液の固形分濃度は５質量％と確認した。その後、コーティング液を作製する際には、シリカ微粒子分散液のエタノールを除去し除去したエタノールと同量のトルエンを追加し、トルエン分散液として実施した。なお、トリメチルシリル基で表面修飾されたシリカ微粒子のＥＳＣＡによる分析の結果は、Ｃが８．５ａｔ％、Ｆが０．１ａｔ％未満であった。

[0048] ＜コーティング液Ｅ－１の製造例＞

サンプル瓶に酸変性ポリオレフィン溶液Ａ－１（固形分濃度１０質量％）

４０質量部、シリカ微粒子分散液Ｄ－１（固形分濃度５質量％）４０質量部、トルエン４４質量部、エポキシ硬化剤ＹＤ１２８（固形分濃度１００質量％）０．２質量部、触媒ＴＥＴＲＡＤ－Ｘ（固形分濃度１００質量％）０．０２質量部を加え混合することでコーティング液Ｅ－１（固形分濃度５質量％）を作製した。

[0049] 以下、表１のように各物質を配合すること以外はコーティング液Ｅ－１と同様にして、主に第２コーティング層用のコーティング液Ｅ－２からＥ－９を作製した。表１にコーティング液Ｅ－１～Ｅ－９の組成を示す。

[0050]

[表1]

得られた第2コーティング層用のコーティング液	使用した樹脂溶液	使用したシリカ微粒子分散液	使用した硬化剤	使用した触媒	配合量（質量部）				
					左記樹脂溶液	左記微粒子分散液	溶媒	左記硬化剤	左記触媒
E-1	酸変性ポリオレフィンA-1	D-1	YD128	TETRAD-X	40	40	44	0.2	0.02
E-2	酸変性ポリオレフィンA-1	D-1	YD128	TETRAD-X	14	66	18	0.2	0.02
E-3	ポリエステル溶液B-1	D-1	MS-001	PTS	40	40	44	0.2	0.02
E-4	ポリエステル溶液B-1	D-1	MS-001	PTS	14	66	18	0.2	0.02
E-5	酸変性ポリオレフィンA-1	D-2	YD128	TETRAD-X	40	40	44	0.2	0.02
E-6	酸変性ポリオレフィンA-1	D-2	YD128	TETRAD-X	14	66	18	0.2	0.02
E-7	ポリエステル溶液B-1	D-2	MS-001	PTS	40	40	44	0.2	0.02
E-8	ポリエステル溶液B-1	D-2	MS-001	PTS	14	66	18	0.2	0.02
E-9	酸変性ポリオレフィンA-1	D-3	YD128	TETRAD-X	14	66	18	0.2	0.02

[0051] ＜コーティングフィルムの作製＞

（実施例１）

ポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴフィルムと記載する場合がある）のフィルムである東洋紡エステル（登録商標）フィルム（品番：Ｅ５１

００、厚み：７５μｍ）のコロナ処理面に、バーコーター＃５を用いてポリエステル溶液Ｂ－２を塗工した後、１２０℃で１０分間乾燥させることで第１コーティング層を作製した(第１コーティング層の乾燥後膜厚は0.6μm)。その後、上記コーティング液の製造例で記載した方法で作製したコーティング液Ｅ－１をバーコーター＃５で塗工した後、１１０℃で６０分乾燥させることにより第２コーティング層を作製することで、コーティングフィルムを得た(第２コーティング層の乾燥後膜厚は0.6μm)。

[0052] （実施例２～１２）

以下、第１コーティング層、第２コーティング層のコーティング液を表２のように変更することにより、実施例２～１２のコーティングフィルムを得た。

[0053] （実施例１３）

使用する樹脂基材フィルムをポリエチレンナフタレート製のフィルムであるテオネックス（登録商標）フィルム（品番：Ｑ５１、厚み３８μｍ）に変更した以外は、全く実施例１と同様にして実施例１３のコーティングフィルムを得た。

[0054] （比較例１）

ＰＥＴフィルムＥ５１００のコロナ処理面に酸変性ポリオレフィン溶液Ａ－２をバーコーター＃５を用いて塗布した後、１２０℃で１分間乾燥させることにより、コーティングフィルムを得た。

[0055] （比較例２）

第２コーティング層をコーティング液Ｅ－９に変更した以外は全く実施例１と同様にしてコーティングフィルムを得た。各実施例、比較例の評価結果を表２に整理する。

[0056]

[表2]

	樹脂基材フィルム	第1コーティング層		第2コーティング層			接触角（度）			コーティング層のF元素比率（at%）	基材との密着性
		コーティング液	乾燥後膜厚（μm）	コーティング液	乾燥後膜厚（μm）	微粒子の1次平均粒子径（nm）	水	ジヨードメタン	デカン		
実施例1	PET E5100	B-2	0.6	E-1	0.6	35	135.4	101.7	33.8	27.3	○
実施例2	PET E5100	B-2	0.6	E-2	0.6	35	140.2	105.3	40.5	30.7	○
実施例3	PET E5100	B-2	0.6	E-3	0.6	35	125.3	95.6	33.0	26.5	○
実施例4	PET E5100	B-2	0.6	E-4	0.6	35	136.8	100.9	40.9	30.3	○
実施例5	PET E5100	B-2	0.6	E-5	0.6	800	134.9	99.8	34.2	26.8	○
実施例6	PET E5100	B-2	0.6	E-6	0.6	800	138.7	104.7	38.6	30.1	○
実施例7	PET E5100	B-2	0.6	E-7	0.6	800	124.2	96.9	34.0	25.9	○
実施例8	PET E5100	B-2	0.6	E-8	0.6	800	136.8	101.4	39.8	29.7	○
実施例9	PET E5100	A-2	0.6	E-2	0.6	35	140.8	104.3	39.4	30.9	○
実施例10	PET E5100	A-2	0.6	E-4	0.6	35	135.4	99.7	41.0	31	○
実施例11	PET E5100	A-2	0.6	E-6	0.6	800	136.6	103.4	38.0	30.6	○
実施例12	PET E5100	A-2	0.6	E-8	0.6	800	135.4	103.6	40.1	29.6	○
実施例13	テオネックスQ51	B-2	0.6	E-1	0.6	35	137.8	100.4	34.7	27.0	○
比較例1	PET E5100	なし	—	A-2	0.6	—	99.6	53.7	5未満	0.1未満	○
比較例2	PET E5100	B-2	0.6	E-9	0.6	35	121.3	86.7	5未満	0.1未満	○

産業上の利用可能性

[0057] 本発明により、優れた撥水・撥油性を有し、防汚性を示す積層フィルムを提供することができる。本発明による積層フィルムは、包装、被覆、離型素

材などの用途への応用が可能であり、有用である。

請求の範囲

[請求項1] 樹脂基材フィルム上にバインダー樹脂と表面が疎水化・疎油化された微粒子を含有するコーティング層を有する積層フィルムであって、Ｘ線光電子分光装置（ＥＳＣＡ）による測定で、コーティング層表面から１０ｎｍの深さ領域について原子組成比率を求めた際、フッ素原子の比率が２０ａｔ％以上である積層フィルム。

[請求項2] 前記樹脂基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルム又はポリエチレンナフタレートフィルムである請求項１に記載の積層フィルム。

[請求項3] 前記表面が疎水化された微粒子の１次粒子平均径が、３０ｎｍ～１μｍである請求項１又は２に記載の積層フィルム。

[請求項4] 前記バインダー樹脂が、酸変性ポリオレフィン樹脂又はポリエステル樹脂である請求項１～３のいずれかに記載の積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/026323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B32B27/20(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i
FI: B32B27/20 Z, B32B27/36

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. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

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.
X	JP 2014-156256 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 28 August 2014 (2014-08-28), claims, examples	1-4
A	JP 2015-183168 A (LINTEC CORP.) 22 October 2015 (2015-10-22), claims, examples	1-4
P, A	WO 2020/179412 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 10 September 2020 (2020-09-10), claims, examples	1-4
E, A	WO 2021/145237 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 22 July 2021 (2021-07-22), claims, examples	1-4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
10.09.2021	21.09.2021
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/JP2021/026323

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-156256 A	28.08.2014	(Family: none)	
JP 2015-183168 A	22.10.2015	(Family: none)	
WO 2020/179412 A1	10.09.2020	(Family: none)	
WO 2021/145237 A1	22.07.2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/026323

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i
FI: B32B27/20 Z; B32B27/36

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; B05D1/00-7/26

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	１９７１－２０２１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 2014-156256 A (凸版印刷株式会社) 28.08.2014 (2014-08-28) 特許請求の範囲、実施例	1-4
A	JP 2015-183168 A (リンテック株式会社) 22.10.2015 (2015-10-22) 特許請求の範囲、実施例	1-4
P, A	WO 2020/179412 A1 (東洋紡株式会社) 10.09.2020 (2020-09-10) 請求の範囲、実施例	1-4
E, A	WO 2021/145237 A1 (東洋紡株式会社) 22.07.2021 (2021-07-22) 請求の範囲、実施例	1-4

☐ 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	国際調査報告の発送日
10.09.2021	21.09.2021

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）
岩田　行剛 4S 2931
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/JP2021/026323

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-156256 A	28.08.2014	（ファミリーなし）	
JP 2015-183168 A	22.10.2015	（ファミリーなし）	
WO 2020/179412 A1	10.09.2020	（ファミリーなし）	
WO 2021/145237 A1	22.07.2021	（ファミリーなし）	