

(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2月9日(09.02.2023)



(10) 国際公開番号

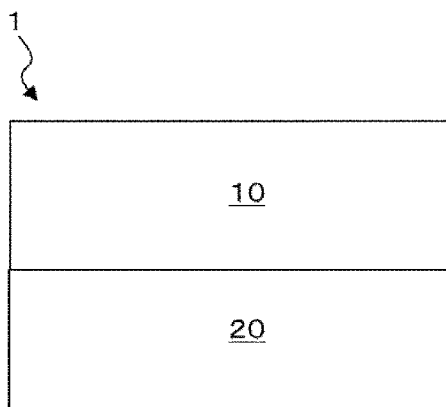
WO 2023/013404 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/028095
- (22) 国際出願日: 2022年7月19日(19.07.2022)
- (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 2021-130097 2021年8月6日(06.08.2021) JP
特願 2022-063103 2022年4月5日(05.04.2022) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安本 憲朗 (**YASUMOTO, Noriaki**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 宮村 康史 (**MIYAMURA, Yasushi**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼野 敬司 (**TAKANO, Keiji**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (**AXIS PATENT INTERNATIONAL**); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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,

(54) **Title:** FILM HAVING METHACRYLIC ACID ESTER-BASED RESIN AS MAIN COMPONENT THEREOF

(54) 発明の名称: メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム

[図1]



(57) **Abstract:** Provided is a resin film which is equipped with both high transparency and excellent blocking resistance. A film which contains cross-linked (meth)acrylic acid ester-based resin particles and has a methacrylic acid ester-based resin as a principal component thereof, wherein: the cross-linked (meth)acrylic acid ester-based resin particles have an average particle diameter equal to 1-10%, inclusive, of the average thickness of the film; the film does not contain a vinylidene fluoride-based resin; the haze of the film is 5% or less when measured on the basis of JIS K7136:2000; and the clarity (CLR) of the film calculated on the basis of said formula is at least 97%. $CLR=100 \times (I_c - I_r) / (I_c + I_r)$; I_c represents the amount of light which travels straight forward relative to the optical axis of parallel light which is perpendicularly incident on the surface of the film, from among the light which passes through said film, and I_r represents the amount of narrow-angle scattered light for which the angle relative to the optical axis of the parallel light is within $\pm 2.5^\circ$.

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))

(57) 要約: 高い透明性と優れた耐ブロッキング性を兼備する樹脂フィルムを提供する。架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有し、メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルムであって、前記架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子は、前記フィルムの平均厚みに対して1%以上10%以下の平均粒子径を有し、前記フィルムはフッ化ビニリデン系樹脂を含有せず、前記フィルムのJ I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0に基づいて測定されるヘーズが5%以下であり、前記フィルムの下記式から算出されるクラリティ(C L R)が97%以上である、前記フィルム。
$$C L R = 100 \times (I_c - I_r) / (I_c + I_r)$$
ここで、 I_c は、前記フィルムを透過した光のうち、前記フィルムの表面に対して垂直に入射した平行光の光軸に対して直進する光の光量、 I_r は平行光の光軸に対する角度が $\pm 2.5^\circ$ 以内である狭角散乱光の光量を表す。

明 細 書

発明の名称：

メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム

技術分野

[0001] 本発明はメタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルムを備えた単層フィルム又は積層フィルムに関する。とりわけ、本発明は金属調加飾フィルムの最表層として適用可能な単層フィルム又は積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、フッ化ビニリデン系樹脂を含有する樹脂フィルムは耐候性及び耐薬品性に優れていることから、自動車の内装若しくは外装、又は、電化製品部材等に用いられる加飾フィルムの最表層（一般に、「保護層」と呼ばれる。）に好適に用いられている。加飾フィルムは、最表層のフィルムに対して、加飾層を貼り合わせる工程を経て製造されるのが一般的である。貼り合わせの手法としては接着剤を用いたラミネート及び熱ラミネートが一般的である。

[0003] 近年、自動車内装を筆頭に意匠の多様化及び複雑化が進んでおり、色及び風合いを損なわないように、加飾フィルムの最表層には高い透明性が求められている。特に、加飾フィルムの中でも、金属調の意匠を付与する目的で樹脂フィルムに金属蒸着を行って作製した金属調加飾フィルムは、高い透明性を持つ最表層が要求される。このため、フッ化ビニリデン系樹脂を含有する樹脂フィルムの透明性を向上させるための技術が開発されてきた。

[0004] 特許文献1（国際公開第2011/142453号）には、高い結晶性、透明性、及び表面平滑性を備えたフィルムを提供するため、フッ化ビニリデン系樹脂（A）及びアクリル系樹脂（B）を含有する、少なくとも一方の面の算術平均粗さが0.1～20nm、示差走査熱量計により測定される結晶融解熱が18～40J/g、及び、ヘーズ値が3.5以下であるフィルムが提案されている。

[0005] 特許文献2（特開2012-187934号公報）には、含フッ素アルキル（メタ）アクリレート成分を含有するフッ素系（メタ）アクリル樹脂を使用することによって、車輦内外装部材用途にも使用でき、透明性、表面硬度、耐薬品性、耐汚染性に優れる、新規なフッ素樹脂フィルムを作製に成功したことが記載されている。そして、当該文献には、フッ素樹脂フィルム層が、アクリル系樹脂（A）からなるフィルム層の少なくとも片面に積層される、フッ素樹脂積層アクリル系樹脂フィルムであって、前記フッ素樹脂フィルム層が、含フッ素アルキル（メタ）アクリレートポリマー成分を含むフッ素系（メタ）アクリル樹脂（B）を含むフッ素樹脂（C）を成形してなるものである、フッ素樹脂積層アクリル系樹脂フィルムが具体的に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2011/142453号

特許文献2：特開2012-187934号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] このように、加飾フィルムの最表層として使用される樹脂フィルムの透明性等を向上する技術が知られている。しかしながら、当該樹脂フィルムはロール状に巻き取られたフィルムロールとして提供されることが多いところ、保管中にフィルム同士が固着（ブロッキング）しやすいという問題があった。フィルムロールから樹脂フィルムを繰り出す際に樹脂フィルム同士が引き剥がされると樹脂フィルムの表面が荒れる。そのため、従来の樹脂フィルムは、優れた外観が求められる加飾フィルム、特に金属調加飾フィルム（例えば、金属鏡面調外観を有する金属調加飾フィルム）への適用を考えると、未だ改善の余地が残されている。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みて創作されたものであり、一実施形態において、

高い透明性と優れた耐ブロッキング性を兼備する樹脂フィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とし、フッ化ビニリデン系樹脂を含有しないフィルムに、所定の大きさの架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を添加することが有効であることを見出し、以下に例示される本発明に至った。

[0010] [1]

架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有し、メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルムであって、

前記架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子は、前記フィルムの平均厚みに対して1%以上10%以下の平均粒子径を有し、

前記フィルムはフッ化ビニリデン系樹脂を含有せず、

前記フィルムのJIS K 7136:2000に基づいて測定されるヘーズが5%以下であり、

前記フィルムの下記式から算出されるクラリティ（CLR）が97%以上である、

前記フィルム。

$$CLR = 100 \times (I_c - I_r) / (I_c + I_r)$$

ここで、 I_c は、前記フィルムを透過した光のうち、前記フィルムの表面に対して垂直に入射した平行光の光軸に対して直進する光の光量、 I_r は平行光の光軸に対する角度が $\pm 2.5^\circ$ 以内である狭角散乱光の光量を表す。

[2]

前記メタクリル酸エステル系樹脂100質量部に対して、前記架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の配合量が0.1質量部以上2質量部以下である、[1]に記載のフィルム。

[3]

[1]又は[2]に記載のフィルムと、

前記フィルムの一方の面に積層されたフッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムと、

を備える積層フィルムであり、JIS K7136:2000に基づいて測定されるヘーズが5%以下であり、クラリティ（CLR）が97%以上であり、JIS Z8741:1997に基づいて測定されるフッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムの外表面側の60°鏡面光沢度が100以上である、積層フィルム。

[4]

前記フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムは、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体及びポリフッ化ビニリデンから選択される1種又は2種（A）、並びに、メタクリル酸エステル系樹脂（B）の合計100質量部に対して、（A）を合計で50質量部以上80質量部以下、（B）を20質量部以上50質量部以下含有する、[3]に記載の積層フィルム。

[5]

[1]若しくは[2]に記載のフィルムが最表層として積層された金属調加飾フィルム、又は、[3]若しくは[4]に記載の積層フィルムがフッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムを外側にして最表層として積層された金属調加飾フィルム。

発明の効果

[0011] 本発明の一実施形態によれば、高い透明性と優れた耐ブロッキング性を兼備する単層フィルム又は積層フィルムが得られる。当該単層フィルム又は積層フィルムは、基材へ貼り付けて使用することができ、例えば加飾フィルム、とりわけ金属調加飾フィルムの最表層として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の第二の実施形態に係るフィルムの積層構造を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について説明する。以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態を例示的に示したものであり、これにより本発明の技術的範囲が狭く解釈されることを意図するものではない。

[0014] (1. 第一の実施形態)

第一の実施形態に係るフィルムは、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有し、メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とする樹脂組成物で構成することができる。

[0015] 本明細書において、メタクリル酸エステル系樹脂とは、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステルのホモポリマー、メタクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルと共重合可能な単量体の共重合体であって、フィルム中で粒径が $0.2\mu\text{m}$ 未満のもの（粒径が特定できないほど微細なもの及びマトリクス相を形成しているものを含む。）をいう。逆に言えば、フィルム中で粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の樹脂粒子は本明細書におけるメタクリル酸エステル系樹脂には含まれない。樹脂粒子の粒径は、フィルムを小型の金属製万力に挟んで固定し、片刃ナイフを用いてフィルムの断面が平滑になるようにカットし、万力にフィルムを挟んだ状態で、共焦点式レーザー顕微鏡（例：株式会社キーエンス製VK-X110）を用いてフィルム断面を拡大倍率2000倍で観察したときに、当該樹脂粒子を取り囲むことのできる最小円の直径を指す。

[0016] メタクリル酸エステルと共重合可能な単量体としては、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、トリスチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；1,3-ブタジエン、イソプレン等のジエン系単量体；マレイン酸、無水マレイン酸、

(メタ) アクリル酸等の不飽和カルボン酸系単量体；ビニルメチルケトン等のエノン系単量体などがあり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、フィルムの強度、柔軟性の観点から、メタクリル酸メチルのホモポリマー、又は、(メタ) アクリル酸ブチルを含有するアクリル系ゴムに対してメタクリル酸メチルを主体としたモノマーを共重合させたアクリル系ゴム変性メタクリル系共重合体が好ましい。

[0017] 共重合体としては、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体（例えばジブロックコポリマー、トリブロックコポリマー、グラジエントコポリマー等のリニアタイプ、アームファースト法又はコアファースト法で重合した星型共重合体など）、重合可能な官能基を持つ高分子化合物であるマクロモノマーを用いた重合により得られる共重合体（マクロモノマー共重合体）、及びこれらの混合物などが挙げられる。なかでも、樹脂の生産性の観点から、グラフト共重合体及びブロック共重合体が好ましい。

[0018] メタクリル酸エステル系樹脂を得るための重合反応としては、ラジカル重合、リビングラジカル重合、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合等の公知の重合反応が挙げられる。また、重合方法としては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の公知の重合方法が挙げられる。重合反応及び重合方法により、得られる樹脂の力学的性質が変化する。

[0019] 第一の実施形態に係るフィルムがメタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするというのは、当該フィルムの構成成分の中でメタクリル酸エステル系樹脂が最も質量割合の多い成分であることを意味する。当該フィルムにおけるメタクリル酸エステル系樹脂の配合量は好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、更により好ましくは90質量%以上であり、更により好ましくは95質量%以上であり、例えば、50～99質量%とすることができる。

[0020] 第一の実施形態に係るフィルムは、メタクリル酸エステル系樹脂に加えて、架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有する。典型的な実施形態では、架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子は、メタクリル酸エス

テル系樹脂のマトリクス中に分散した状態で存在する。架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子は、主成分であるメタクリル酸エステル系樹脂と屈折率が近似しているため、メタクリル酸エステル系樹脂中に分散していても、フィルムの透明性を損ない難いという特徴がある。

[0021] 本明細書において、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子は、当該フィルム中における粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上のものを指す。樹脂粒子の粒径は、フィルムを先述した方法により観察したときに、当該樹脂粒子を取り囲むことのできる最小円の直径を指す。従って、粒子状の架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂であっても、フィルム中で粒径が $0.2\mu\text{m}$ 未満のものは、上述したメタクリル酸エステル系樹脂に関する定義を満たせば、メタクリル酸エステル系樹脂に該当する。

[0022] 当該フィルムにおける、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子は、前記フィルムの平均厚みに対して 1% 以上 10% 以下の平均粒子径を有することが好ましい。架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子が、前記フィルムの平均厚みに対して好ましくは 1% 以上、より好ましくは 2% 以上、更により好ましくは 3% 以上の平均粒子径を有することで、フィルム表面に適度な凹凸を与えて耐ブロッキング性を向上することができる。また、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子が、前記フィルムの平均厚みに対して好ましくは 10% 以下、より好ましくは 9% 以下、更により好ましくは 8% 以下、更により好ましくは 7% 以下、更により好ましくは 6% 以下の平均粒子径を有することで、フィルム表面の凹凸が大きくなり過ぎることなく、フィルムのクラリティ向上を図ることができる。

[0023] 上述したように、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の平均粒子径の好適な範囲は、フィルムの平均厚みとの関係で定めることが望ましい。このため、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の平均粒子径自体はそれほど重要ではないが、通常想定されるフィルムの厚みを考慮すると、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の平均粒子径は、 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ がより好ましい。本明細書において、架橋（メ

タ) アクリル酸エステル系樹脂粒子の平均粒子径は、レーザー回折／散乱法によって測定される粒度分布のD50値(体積基準)のことを指す。

[0024] 第一の実施形態に係るフィルムの平均厚みは、10～100 μm であることが好ましく、15～90 μm であることがより好ましく、20～85 μm であることが更により好ましく、25～80 μm であることが特に好ましい。フィルムの平均厚みが10 μm 以上であると製膜性が向上すると共に、積層フィルムの最表層として使用したときの保護機能を向上させることができ、100 μm 以下とすることにより、透明性の向上及び加工性の向上を実現することができる。第一の実施形態に係るフィルムは、単層で形成してもよいし、複数層で形成してもよいが、合計平均厚みが上述した平均厚みに収まるようにすることが望ましい。フィルムの平均厚みは、フィルム断面を共焦点式レーザー顕微鏡を使用して観察することにより複数箇所の厚みを測定したときの平均値として算出することができる。

[0025] 架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子としては、限定的ではないが、架橋ポリアクリル酸メチル、架橋ポリアクリル酸エチル、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリメタクリル酸エチル、架橋ポリノルマルブチルメタクリレート等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。中でもマトリクスを構成するメタクリル酸エステル系樹脂との屈折率の差が小さいという理由から、架橋ポリメタクリル酸メチルを含有することが好ましい。架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子は、フィルム製造時に熱が加わる場合であっても、架橋構造によって微粒子がマトリクスを構成するメタクリル酸エステル系樹脂と相溶することなく維持されやすい。

[0026] 第一の実施形態に係るフィルムにおける架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子の配合量は、少ない方が透明性を高めることができる一方で、多い方が耐ブロッキング性を高めることができる。そこで、透明性と耐ブロッキング性の両立を図るという観点からは、架橋(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粒子の配合量は、メタクリル酸エステル系樹脂100質量部に対して

、0.1質量部以上2質量部以下であることが好ましく、0.3質量部以上1.5質量部以下であることがより好ましく、0.5質量部以上1質量部以下であることが更により好ましい。

[0027] メタクリル酸エステル系樹脂のガラス転移点（ T_g ）の下限は、70℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。メタクリル酸エステル系樹脂の T_g の上限は、120℃以下が好ましい。

[0028] メタクリル酸エステル系樹脂の T_g は、熱流束示差走査熱量測定（熱流束DSC）にて測定することができる。例えば、ブルカー・エイエックスエス社製、示差走査熱量測定装置DSC3100SAを用い、サンプル質量1.5mg、昇温速度10℃/分で室温から200℃まで加熱したときに得られるDSC曲線（first run）から求めることができる。

[0029] 第一の実施形態に係るフィルムのJIS K7136：2000に基づいて測定されるヘーズは、透明性を高めるという観点から、5%以下であることが好ましく、4%以下であることがより好ましく、例えば1～5%の範囲とすることができる。

[0030] 第一の実施形態に係るフィルムは、一実施形態において、下記式から算出されるクラリティ（CLR）が97%以上であり、好ましくは98%以上であり、より好ましくは99%以上であり、例えば、97～99.5%とすることができる。

$$CLR = 100 \times (I_c - I_r) / (I_c + I_r)$$

ここで、 I_c は、前記フィルムを透過した光のうち、前記フィルムの表面に対して垂直に入射した平行光の光軸に対して直進する光の光量、 I_r は平行光の光軸に対する角度が±2.5°以内である狭角散乱光の光量を表す。測定に当たっては、光源としてCIE-D65光源を使用する。

[0031] クラリティは、ヘーズと類似するパラメータであるが、ヘーズが良好であることは必ずしもクラリティ（CLR）が良好であることを意味しない。ヘーズは、観察者が知覚するフィルムの光学的性質を広角散乱光（前方散乱によって入射光から2.5°以上それた透過光）を用いて評価するパラメータ

である。一方でクラリティは、観察者が知覚するフィルムの光学的性質を狭角散乱光を用いて評価するパラメータである。このため、ヘーズはフィルムの濁り度合を評価しているのに対して、クラリティはフィルムを介して物品を視認したときの物品の輪郭の鮮明度合を評価していると言える。つまり、ヘーズに加えてクラリティも高いということは、フィルムを物品の表面に貼り付けて使用する場合、物品の表面に表された意匠を忠実に視認できることを意味する。例えば、物品が金属調加飾フィルムの基材である場合、フィルム貼付後も基材表面の金属光沢を鮮明に視認することができる。

[0032] 第一の実施形態に係るフィルムの J I S K 7 3 6 1 - 1 : 1 9 9 7 に基づいて測定される全光線透過率は、透明性を高めるという観点から、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更により好ましく、例えば80~95%とすることができる。

[0033] 第一の実施形態に係るフィルムは、メタクリル酸エステル系樹脂及び架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の他に、本発明の目的を損なわない範囲において、紫外線吸収剤、他の樹脂、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、離型剤、着色剤、顔料、発泡剤、難燃剤などを適宜含有することができる。しかしながら、一般的には、第一の実施形態に係るフィルムにおけるメタクリル酸エステル系樹脂及び架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の合計含有量は90質量%以上であり、典型的には95質量%以上であり、より典型的には97質量%以上であり、100質量%とすることもできる。また、透明性、特にクラリティを向上させる観点から、第一の実施形態に係るフィルムはフッ化ビニリデン系樹脂を含有しないことが望ましい。

[0034] 第一の実施形態に係るフィルムは、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。当該樹脂組成物が紫外線吸収剤を含有することで、紫外線が遮断され、耐候性を効果的に高めることができる。紫外線吸収剤としては、限定的ではないが、ハイドロキノン系、トリアジン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾ

フェノン系、シアノアクリレート系、オキザリックアシッド系、ヒンダードアミン系、サリチル酸誘導体等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。中でも紫外線遮断効果の持続性から、トリアジン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、又は、これらの混合物を含有することが好ましい。

[0035] 第一の実施形態に係るフィルム中の紫外線吸収剤の配合量は、メタクリル酸エステル系樹脂100質量部に対して0.1～10質量部であることが好ましい。当該樹脂組成物中の紫外線吸収剤の配合量を、メタクリル酸エステル系樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上とすることにより、好ましくは1質量部以上とすることにより、より好ましくは2質量部以上とすることにより、耐候性の向上効果と共に、紫外線吸収効果が期待でき、また、当該樹脂組成物中の紫外線吸収剤の配合量を、メタクリル酸エステル系樹脂100質量部に対して、10質量部以下とすることにより、好ましくは5質量部以下とすることにより、紫外線吸収剤がフィルム表面にブリードアウトすることを防止し、コスト削減を実現することができる。

[0036] 第一の実施形態に係るフィルムは、例示的には以下の工程を実施することにより製造可能である。

工程1：メタクリル酸エステル系樹脂と、メタクリル酸エステル系樹脂100質量部に対して0.1質量部以上2質量部以下の架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有する樹脂組成物を、200～260℃の温度でTダイから平均厚みが10～100μmのフィルム状に溶融押出成形する工程。

工程2：Tダイの出口から押し出された後、溶融押出成形されたフィルムの少なくとも一方の表面を30～60℃に温度調節された金属ロールの表面に接触させて冷却する工程。

[0037] 上記条件で厚さ30～50μm程度のフィルムを製造する場合、フィルムの搬送速度は3～7m/minとするのが適切である。また、異物除去の観点から、押出機内にスクリーンメッシュを設置する場合は、メッシュの目開

きは架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子が通過できる大きさに調整することが必要である。

[0038] 金属ロール表面の温度調節の方法としては、例えば金属ロールの内部に冷却水等の冷却媒体を流通させる方法が挙げられる。

[0039] 溶融押出成形の方法としては、Ｔダイを用い製膜するＴダイ法、及びインフレーションダイスを用いる方法が挙げられる。冷却時、金属ロールに対向させてゴム製のタッチロールを配し、ダイスの出口から押出される溶融状態の樹脂組成物を、金属ロール（キャストロール）及びタッチロールの間でピンチすることが、フィルムに金属ロールの平滑面を転写する観点からより好ましい。ゴム製のタッチロールの表面温度は、ゴムロールの表面形状が転写されるのを抑制するという観点から、好ましくは０～７０℃、より好ましくは０～３０℃である。

[0040] フィルムの表面粗さを小さくするという観点からは、金属ロールの表面粗さは小さいことが望ましく、更にタッチロールの表面粗さも小さいことが望ましい。フィルムの表面粗さを小さくすることは、フィルムのヘーズ値を小さく、クラリティを高くするのに有利である。金属ロール及びタッチロールの表面粗さがフィルムの表面粗さに反映されるからである。従って、金属ロールの表面における、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１に基づいて測定される算術平均粗さＲ_aは１００ｎｍ以下であることが好ましく、８０ｎｍ以下であることがより好ましく、６０ｎｍ以下であることが更により好ましく、４０ｎｍ以下であることが更により好ましく、２０ｎｍ以下であることが更により好ましく、例えば１０～１００ｎｍとすることができる。タッチロールの表面における、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１に基づいて測定される算術平均粗さＲ_aは１５０ｎｍ以下であることが好ましく、１２０ｎｍ以下であることがより好ましく、例えば１００～１５０ｎｍとすることができる。

[0041] （２．第二の実施形態）

図１には第二の実施形態に係るフィルム１の積層構造を示す模式的な断面図が示されている。フィルム１は、少なくとも表面層１０と、表面層１０に

積層された裏面層 20 をこの順に備えた積層構造を有する。典型的には、表面層 10 と裏面層 20 の間には他の樹脂層が介在することなく、両者は直接接合されている。

[0042] 一実施形態において、表面層は、フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムで構成される。表面層を構成する当該フィルムは、好ましくはフッ化ビニリデン系樹脂及びメタクリル酸エステル系樹脂を含有する。

[0043] 表面層を構成するフィルムにおけるフッ化ビニリデン系樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂の混合比は、両者の合計 100 質量部に対して、フッ化ビニリデン系樹脂：メタクリル酸エステル系樹脂＝50～80 質量部：20～50 質量部であることが好ましく、60～75 質量部：25～40 質量部であることがより好ましい。フッ化ビニリデン系樹脂及びメタクリル酸エステル系樹脂の合計 100 質量部に対して、フッ化ビニリデン系樹脂が 50 質量部以上であると、耐薬品性、耐候性及び耐汚染性等の特性を向上させることができる。また、表面層を構成するフィルムがメタクリル酸エステル系樹脂を少量含有することで、裏面層との接着性及び密着性を向上させることができる。

[0044] 本明細書において、フッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンのホモポリマーの他、フッ化ビニリデン及びフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体の共重合体をいう。フッ化ビニリデンと共重合可能な単量体としては、例えばフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、トリフルオロ塩化エチレン、各種のフッ化アルキルビニルエーテル、更にはスチレン、エチレン、ブタジエン、及びプロピレン等の公知のビニル単量体などがあり、これらを単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びトリフルオロ塩化エチレンから選択される少なくとも 1 種が好ましく、ヘキサフルオロプロピレンがより好ましい。

[0045] 従って、表面層を構成するフィルムは、フッ化ビニリデンとヘキサフルオ

ロプロピレンとの共重合体及びポリフッ化ビニリデン（P V D F ホモポリマー）から選択される１種又は２種（Ａ）、並びに、メタクリル酸エステル系樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、（Ａ）を合計で５０質量部以上８０質量部以下、（Ｂ）を２０質量部以上５０質量部以下含有することが好ましく、（Ａ）を合計で６０質量部以上７５質量部以下、（Ｂ）を２５質量部以上４０質量部以下含有することがより好ましい。

[0046] フッ化ビニリデン系樹脂を得るための重合反応としては、ラジカル重合、アニオン重合等の公知の重合反応が挙げられる。また、重合方法としては、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法が挙げられる。重合反応及び／又は重合方法により、得られる樹脂の力学的性質等が変化する。

[0047] フッ化ビニリデン系樹脂の融点の下限は、１５０℃以上が好ましく、１６０℃以上がより好ましい。フッ化ビニリデン系樹脂の融点の上限は、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）の融点に等しい１７０℃以下が好ましい。

[0048] メタクリル酸エステル系樹脂のガラス転移点（T_g）の下限は、７０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましい。メタクリル酸エステル系樹脂のT_gの上限は、１２０℃以下が好ましい。

[0049] フッ化ビニリデン系樹脂の融点及びメタクリル酸エステル系樹脂のT_gは、熱流束示差走査熱量測定（熱流束DSC）にて測定することができる。例えば、ブルカー・エイエックスエス社製、示差走査熱量測定装置DSC 3100 SAを用い、サンプル質量１．５mg、昇温速度１０℃／分で室温から２００℃まで加熱したときに得られるDSC曲線（first run）から求めることができる。

[0050] 表面層を構成するフィルムは、フッ化ビニリデン系樹脂及びメタクリル酸エステル系樹脂の他に、本発明の目的を損なわない範囲において、他の樹脂、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、離型剤、着色剤、顔料、発泡剤、難燃剤などを適宜含有することができる。しかしながら、一般的には、表面層を構成するフィルム中のフッ化ビニリデン系樹脂及びメタクリル酸エステル系樹脂の合計含有

量は80質量%以上であり、典型的には90質量%以上であり、より典型的には95質量%以上であり、100質量%とすることもできる。

[0051] 好ましい実施形態においては、表面層を構成するフィルム中のフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体及びポリフッ化ビニリデン（P V D F ホモポリマー）から選択される1種又は2種（A）、並びに、メタクリル酸エステル系樹脂（B）の合計含有量は80質量%以上であり、典型的には90質量%以上であり、より典型的には95質量%以上であり、100質量%とすることもできる。

[0052] 表面層を構成するフィルムに紫外線吸収剤を添加してもよいが、コストやブリードアウトの観点からは、添加しないことが好ましい。

[0053] 表面層を構成するフィルムの平均厚みは、1～40 μm であることが好ましく、5～35 μm であることがより好ましく、8～30 μm であることが更により好ましく、10～20 μm が特に好ましい。当該フィルムの平均厚みが1 μm 以上であると製膜性が向上すると共に、最表層として使用したときの保護機能を向上させることができ、40 μm 以下とすることにより、透明性の向上及びコスト削減を実現することができる。表面層を構成するフィルムは、単層で形成してもよいし、複数層で形成してもよいが、合計平均厚みが上述した平均厚みに収まるようにすることが望ましい。フィルムの平均厚みは、フィルム断面を共焦点式レーザー顕微鏡を使用して観察することにより複数箇所の厚みを測定したときの平均値として算出することができる。

[0054] 一方、裏面層を構成するフィルムの実施形態については、組成、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の平均粒子径、平均厚み、ヘーズ、クラリティ、全光線透過率を含め、第一の実施形態に係るフィルムの実施形態と同一の説明が適用されるためその説明を省略する。

[0055] 第二の実施形態に係るフィルムのJ I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0に基づいて測定されるヘーズは、透明性を高めるという観点から、5%以下であることが好ましく、4%以下であることがより好ましく、例えば1～5%の範囲とすることができる。

[0056] 第二の実施形態に係るフィルムは、一実施形態において、第一の実施形態に係るフィルムに関して説明したクラリティ（CLR）が97%以上であり、好ましくは98%以上であり、より好ましくは99%以上であり、例えば、97～99.5%とすることができる。

[0057] 第二の実施形態に係るフィルムのJIS Z 8741：1997に基づいて測定される表面層（フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム）の外表面側の60°鏡面光沢度は、透明性を高めるという観点から、100以上であることが好ましく、110以上であることがより好ましく、120以上であることが更により好ましく、例えば100～130とすることができる。

[0058] 表面層と裏面層とが積層された積層フィルムは、例えば複数の押出成形機を利用して複数の樹脂を熔融状態で接着積層する熔融共押出成形法により製造可能である。熔融共押出成形法には、複数の樹脂をシートの状態にした後に、Tダイ内部の先端で各層を接触接着するマルチマニホールダイ方式と、複数の樹脂を合流装置（フィードブロック）内で接着後にシート状に拡がるフィードブロックダイ方式と、複数の樹脂をシートの状態に成形した後、Tダイ外部の先端で各層を接触させて接着するデュアルスロットダイ方式がある。また丸型ダイを使用するインフレーション成形法でも製造可能である。

[0059] 第二の実施形態に係るフィルムは、例示的には以下の工程を実施することにより製造可能である。

工程1：フッ化ビニリデン系樹脂を含有する第一樹脂組成物、及び、

メタクリル酸エステル系樹脂と、メタクリル酸エステル系樹脂100質量部に対して0.1質量部以上2質量部以下の架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有する第二樹脂組成物とを、

第一樹脂組成物の平均厚みが1～40μmであり、第二樹脂組成物の平均厚みが10～100μmとなるように、200～260℃の温度でTダイからフィルム状に熔融共押出成形する工程。

工程2：Tダイの出口から押し出された後、溶融共押出成形されたフィルムの少なくとも第一樹脂組成物側の表面を30～60℃に温度調節された金属ロールの表面に接触させて冷却する工程。

[0060] 上記条件で厚さ30～50μm程度のフィルムを製造する場合、フィルムの搬送速度は5～9m/minとするのが適切である。また、異物除去の観点から、押出機内にスクリーンメッシュを設置する場合は、メッシュの目開きは架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子が通過できる大きさに調整することが必要である。

[0061] 金属ロール表面の温度調節の方法としては、例えば金属ロールの内部に冷却水等の冷却媒体を流通させる方法が挙げられる。

[0062] 冷却時、金属ロールに対向させてゴム製のタッチロールを配し、Tダイの出口から押出される溶融状態にある第一樹脂組成物及び第二樹脂組成物の積層体を、金属ロール（キャストロール）及びタッチロールの間でピンチすることが、フィルムに金属ロールの平滑面を転写する観点からより好ましい。ゴム製のタッチロールの表面温度は、ゴムロールの表面形状が転写されるのを抑制するという観点から、好ましくは0～70℃、より好ましくは0～30℃である。

[0063] フィルムの表面粗さを小さくするという観点からは、金属ロールの表面粗さは小さいことが望ましく、更にタッチロールの表面粗さも小さいことが望ましい。フィルムの表面粗さを小さくすることは、フィルムのヘーズ値を小さく、クラリティを高くするのに有利である。金属ロール及びタッチロールの表面粗さがフィルムの表面粗さに反映されるからである。従って、金属ロールの表面における、JIS B0601：2001に基づいて測定される算術平均粗さRaは100nm以下であることが好ましく、80nm以下であることがより好ましく、60nm以下であることが更により好ましく、40nm以下であることが更により好ましく、20nm以下であることが更により好ましく、例えば10～100nmとすることができる。タッチロールの表面における、JIS B0601：2001に基づいて測定される算術

平均粗さ R_a は 150 nm 以下であることが好ましく、 120 nm 以下であることがより好ましく、例えば $100\sim150\text{ nm}$ とすることができる。

[0064] (3. 基材と積層されたフィルム)

第一の実施形態及び第二の実施形態に係るフィルムにはそれぞれ、基材を積層してもよい。従って、本発明は一実施形態において、第一の実施形態に係るフィルムの何れか一方の面に基材が積層されたフィルムが提供される。また、本発明は別の一実施形態において第二の実施形態に係るフィルムの表面層及び／又は裏面層に基材が積層されたフィルムが提供される。基材が積層されたフィルムの総厚みの平均値が、 $50\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ であると、自動車内装用部品への接着の作業性やコストの点で好ましい。

[0065] 基材としては、例えば加飾層、保護層、接着層、印刷層、金属蒸着層等の層が挙げられる。基材は1種を単層で使用してもよいし、2種以上を組み合わせさせて積層して使用してもよい。

[0066] 上述したように、第一の実施形態及び第二の実施形態に係るフィルムは、高い透明性を有することができる。従って、当該フィルムを、光沢度の高い基材表面に適用することで、この特性を効果的に活用することができる。従って、好適な一実施形態においては、基材におけるフィルムとの貼合面における、JIS Z 8741:1997に基づいて測定される 60° 鏡面光沢度は、 $100\sim600$ 、典型的には $300\sim550$ であり、JIS Z 8781-4:2013に基づく $L^*a^*b^*$ 色空間における受光角 15° の L^* は、 $0\sim20$ 、典型的には $0\sim5$ である。

[0067] 好ましい実施形態においては、第一の実施形態に係るフィルムが最表層として積層された金属調加飾フィルム、又は、第二の実施形態に係るフィルムが表面層（フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム）を外側にして最表層として積層された金属調加飾フィルムが提供される。

[0068] 金属調加飾フィルムは一実施形態において、第一の実施形態に係るフィルム、アンカー層、金属蒸着層、及び接着層をこの順に備え、第一の実施形態に係るフィルムが最表層を構成する。金属調加飾フィルムは別の一実施形態

において、第二の実施形態に係るフィルム、アンカー層、金属蒸着層、及び接着層をこの順に備え、第二の実施形態に係るフィルムが表面層（フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム）を外側にして最表層を構成する。

[0069] アンカー層は、限定的ではないが、アクリル系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、ポリウレタン系樹脂（ポリオール樹脂を主剤とし、イソシアネート系樹脂を硬化剤として硬化させたものを含む）、アクリルウレタン系樹脂（アクリルポリオール樹脂を主剤とし、イソシアネート系樹脂を硬化剤として硬化させたものを含む）、ポリエステル系樹脂、スチレン-マレイン酸系樹脂、塩素化PP系樹脂等である。これらの中でも、アンカー層は、得られるフィルムの密着性がより優れる点から、アクリル系樹脂を含むことが好ましい。

[0070] 金属蒸着層は、限定的ではないが、例えばインジウム等の金属を含むことができる。その他、金属蒸着層は、各種非金属、金属、金属酸化物及び金属窒化物を含んでもよい。

[0071] 接着層は、各種接着剤、粘着剤、感圧粘着剤（PSA：Pressure Sensitive Adhesive）等を含むことができる。

[0072] 第一の実施形態及び第二の実施形態に係るフィルムに対してそれぞれ、基材を積層する方法としては、例えば、接着剤ラミネート及び熱ラミネートが挙げられる。その他の公知のラミネート方法を採用することもできる。また、第一の実施形態及び第二の実施形態に係るフィルムを用いて加熱成形することができる。加熱成形の方法としては、例えば、フィルムの片面又は両面に基材を貼り合わせた上で、真空成形、圧空成形、真空圧空成形する方法が挙げられる。

[0073] 自動車内装用部品等の物品に対して、加飾フィルム、とりわけ金属調加飾フィルムによる表面被覆を行う手法としては、例えば、フィルムインサート成形、インモールド成形、及び真空ラミネート成形（TOM成形のような真空・圧空成形を含む）が挙げられる。中でもフィルムインサート成形は、加飾フィルムを加熱して予備成形を行なうことから、インモールド成形及び真

空ラミネート成形と比較してより複雑な形状の部品に対しても加飾フィルムが追従し、良好な表面被覆状態を実現できるという利点がある。

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例に基づいて、比較例と対比しつつ詳細に説明する。

[0075] <1. 単層フィルム>

(1-1. 材料)

<メタクリル酸エステル系樹脂>

メタクリル酸エステル系樹脂として、以下の材料を用意した。

・三菱ケミカル株式会社製「ハイペットHBS000」（アクリル酸ブチル（n-BA）とメタクリル酸ブチル（BMA）のゴム成分を含むT_gが97℃のメタクリル酸エステル系樹脂）

<架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子>

架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子として、以下の材料を用意した。

・アイカ工業株式会社製「GM-0105」（架橋メタクリル酸メチル系樹脂粒子）（平均粒子径=2.5 μm）

・綜研化学株式会社製「MX-80H3wT」（架橋メタクリル酸メチル系樹脂粒子）（平均粒子径=0.81 μm）

・綜研化学株式会社製「MR-1HG」（架橋メタクリル酸メチル系樹脂粒子）（平均粒子径=1.2 μm）

・アイカ工業株式会社製「GM-0449S-2」（架橋メタクリル酸メチル系樹脂粒子）（平均粒子径=3.7 μm）

・アイカ工業株式会社製「GM-0806S」（架橋メタクリル酸メチル系樹脂粒子）（平均粒子径=8.2 μm）

なお、上記何れの種類の粒子においても0.2 μm未満の粒径のものは実質的に存在しなかったため、配合する全量がフィルム中で架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を構成するとみなして差し支えない。

平均粒子径は、レーザー回折／散乱法を用いて測定された粒度分布のD₅

0 値（体積基準）のことである。D 5 0 値とは、メジアン径とも呼ぶことがあり、粒子径の小さい側からの積算粒度分布が 5 0 % となる粒子径のことである。測定装置は、例えばマスターサイザー 2 0 0 0 (Malvern Panalytical 社製) が挙げられる。

<紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤として、以下の材料を用意した。

- ・BASF 社製のトリアジン系紫外線吸収剤「Tinuvin（登録商標）1 6 0 0」

[0076] (1-2. フィルム作製)

試験番号に応じて、表 1 に記載の配合処方に従って、 $\phi 30\text{ mm}$ の 2 軸押出機によって混練後、各コンパウンドを得た。得られた各コンパウンドを $\phi 40\text{ mm}$ の T ダイ式単軸押出機を用いて溶融押出成形し、押し出されたフィルム状の樹脂組成物を、搬送速度 4.5 m/min で搬送しながら、冷却水が内部に流通する金属ロール（表面温度：約 40°C ）及びゴム製のタッチロール（表面温度：約 20°C ）で挟んで冷却し、表 1 に記載の平均厚みのフィルムを得た。ここで、金属ロールの表面における、JIS B 0 6 0 1 : 2 0 0 1 に基づいて測定される算術平均粗さ R_a を、接触式の表面粗さ計（株式会社ミットヨ、S J 2 1 0）により測定したところ、 $0.013\text{ }\mu\text{m}$ であった。タッチロールの表面における、JIS B 0 6 0 1 : 2 0 0 1 に基づいて測定される算術平均粗さ R_a を、接触式の表面粗さ計（株式会社ミットヨ、S J 2 1 0）により測定したところ、 $0.116\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0077] <2. 積層フィルム>

(2-1. 材料)

<<表面層（フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム）用>>

<フッ化ビニリデン系樹脂>

フッ化ビニリデン系樹脂 (PVDF) として、以下の材料を用意した。

- ・アルケマ社製「Kynar 1 0 0 0 HD」（融点 168°C の PVDF ホモポリマー）

<メタクリル酸エステル系樹脂>

メタクリル酸エステル系樹脂として、以下の材料を用意した。

- ・住友化学株式会社「スミペックスMGSS」（ T_g 101℃のポリメタクリル酸メチル）

<<裏面層（メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム）用>>

メタクリル酸エステル系樹脂、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子、及び紫外線吸収剤として、単層フィルムと同じ材料を用意した。

[0078] (2-2. フィルム作製)

試験番号に応じて、表2に記載の配合処方に従って、 $\phi 30\text{ mm}$ の2軸押出機によって混練後、表面層用と裏面層用の各コンパウンドを得た。表面層用コンパウンド及び裏面層用コンパウンドを $\phi 40\text{ mm}$ の単軸押出機2台と先端にフィードブロック及びTダイを取り付けたフィードブロック方式のTダイ式多層押出機を使用して熔融共押出成形を行い、押し出されたフィルム状の樹脂組成物を、搬送速度 6.7 m/min で搬送しながら、冷却水が内部に流通する金属ロール（表面温度：約 20°C ）及びゴム製のタッチロール（表面温度：約 40°C ）で挟んで冷却し、表2に記載の平均厚みの積層フィルムを得た。ここで、金属ロールの表面における、JIS B0601:2001に基づいて測定される算術平均粗さ R_a を、接触式の表面粗さ計（株式会社ミットヨ、SJ210）により測定したところ、 $0.013\text{ }\mu\text{m}$ であった。タッチロールの表面における、JIS B0601:2001に基づいて測定される算術平均粗さ R_a を、接触式の表面粗さ計（株式会社ミットヨ、SJ210）により測定したところ、 $0.116\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0079] <3. フィルム物性>

(3-1. フィルム平均厚み)

上記の条件で作製した各フィルム（幅方向の長さ 800 mm ）について、共焦点式レーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製、VK-X100）を使用して、フィルムの断面を倍率2000倍で観察し、フィルムの厚み（積層フィルムの場合は表面層及び裏面層の各厚み）を2点間距離に基づき計測した

。測定は流れ方向（MD）の任意の1箇所についてフィルム幅方向（TD）に50mm間隔で17箇所行ない、その平均値を測定値とした。結果を表1及び表2に示す。

[0080] （3－2．全光線透過率）

上記の条件で作製した各フィルムについて、ヘーズメーターNDH7000（日本電色工業株式会社製）を使用し、25℃におけるJIS K7361－1：1997に基づく全光線透過率を求めた。結果を表1及び表2に示す。

[0081] （3－3．ヘーズ）

上記の条件で作製した各フィルムについて、ヘーズメーターNDH7000（日本電色工業株式会社製）を使用し、25℃におけるJIS K7136：2000に基づくヘーズ値を測定した。結果を表1及び表2に示す。

[0082] （3－4．クラリティ）

上記の条件で作製した各フィルムについて、ヘーズ・透明性測定器（BYK Additives & Instruments社製「Haze-Gardi」）を用いて、上述した測定方法によって、クラリティ（CLR）を測定した。なお、光源としてはCIE-D65光源を使用した。結果を表1及び表2に示す。

[0083] （3－5．60° 鏡面光沢度）

上記の条件で作製した各フィルムについて、JIS Z8741：1997に基づき、フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムの外表面側の60° 鏡面光沢度を測定した。結果を表1及び表2に示す。

[0084] （3－6．耐ブロッキング性）

上記の条件で作製した各フィルムについて、A4版の大きさのサンプルフィルムを10枚切り取った。切り取ったサンプルフィルムを同じ面が上になるように10枚重ね、その上にステンレス板を置き、さらにその上に1kgの重りを置いた。その状態で50℃の温度下で24時間放置した。その後、重りを取り除き、一番上のサンプルフィルムの端縁を片手で持ち、90°の

方向に剥離した。耐ブロッキング性を下記の基準で評価した。結果を表1及び表2に示す。

◎・・・上から2枚目以降のフィルムが持ち上がることなく、片手で滑らかに剥離できる。

○・・・上から2枚目以降のフィルムが持ち上がることなく剥離できるが、剥離音がする。

×・・・上から2枚目以降のフィルムが持ち上がる。

[0085] (3-7. 耐薬品性)

上記の条件で作製した各フィルムを10cm角に切り出し、5gの薬品（日焼け止めクリーム、商品名：ニュートロジーナ Ultra Sheer SPF45）をフィルム的一方の面（フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムを積層している場合は、フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム側の面）に塗り、55℃で4時間静置後に薬品を拭き取って外観確認を行なった。評価は以下の基準で行った。結果を表1及び表2に示す。

◎：外観変化無し。

○：微かに皺が入る。

×：フィルムが白濁、又は大きく変形する。

[0086] <考察>

(1) 単層フィルム

実施例1-1～1-4のフィルムにおいては、フィルムを構成する樹脂の組成及び架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の大きさが共に適切であったことから、高い透明性（低ヘーズ、高クラリティ）と優れた耐ブロッキング性が得られた。

比較例1-1のフィルムは、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有していなかったことから耐ブロッキング性が悪かった。

比較例1-2～1-4のフィルムは、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有していたが、その大きさが不適切であったことから透明性が不十分であった。

[0087] (2) 積層フィルム

実施例 2-1～2-13 のフィルムにおいては、フィルムを構成する樹脂の組成及び架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の大きさが共に適切であったことから、高い透明性と優れた耐ブロッキング性が得られた。また、フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムを積層したことで、耐薬品性が単層フィルムに比べて向上した。

比較例 2-1～2-2 のフィルムは、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有していなかったことから耐ブロッキング性が悪かった。

比較例 2-3～2-4 のフィルムは、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有していたが、含有量が不適切であったことから透明性が不十分であった。

比較例 2-5 のフィルムは、裏面層（メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム）が、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子とは屈折率が有意に異なるフッ化ビニリデン系樹脂を含有していたことで、透明性が不十分であった。

比較例 2-6～2-9 のフィルムは、架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有していたが、その大きさが不適切であったことから透明性が不十分であった。

[0088] [表1-1]

試験番号		実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4
メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	HS5000	HS5000	HS5000	HS5000
	配合量[質量部]	100	100	100	100
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	-	-	-	-
	配合量[質量部]	-	-	-	-
	紫外線吸収剤の種類	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600
	配合量[質量部](外添)	2.1	2.1	2.1	2.1
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の種類	GM-0105	MX-80H2wT	MR-1HQ	GM-0448S-2
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の平均粒子径[μm]	2.5	0.61	1.2	3.7
	配合量[質量部](外添)	1	1	1	1
	平均厚み[μm]	30	40	40	40
	フィルムの平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率	6.0%	2.0%	3.0%	9.3%
フィルム物性	全光線透過率(%)	93	93	93	93
	ハーズ(%)	3.8	3.8	3.3	4.2
	クラリティ(%)	97.1	98.2	98.9	97.1
	60° 鏡面光沢度	-	-	-	-
	耐ブロッキング性	◎	○	◎	◎
	耐薬品性	✓	×	×	×

[0089] [表1-2]

(表1の続き)

試験番号		比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	比較例1-4
メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム	配合成分				
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	HBS000	HBS000	HBS000	HBS000
	配合量[質量部]	100	100	100	100
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	-	-	-	-
	配合量[質量部]	-	-	-	-
	紫外線吸収剤の種類	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600
	配合量[質量部](外添)	2.1	2.1	2.1	2.1
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の種類	-	GM-0105	GM-0448S-2	GM-0806S
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の平均粒子径[μm]	-	2.5	3.7	8.2
	配合量[質量部](外添)	-	1	1	1
フィルム物性	平均厚み[μm]	40	14	27	40
	フィルムの平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率	-	17.9%	13.7%	20.5%
	全光線透過率(%)	93	93	93	93
	ヘーズ(%)	0.8	6.0	6.3	6.7
	クラリティ(%)	99.7	90.1	89.0	88.6
	60° 鏡面光沢度	-	-	-	-
	耐ブロッキング性	×	⊙	⊙	⊙
フィルム物性	耐薬品性	×	×	×	×

[0090] [表2-1]

試験番号		実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	実施例2-4
メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム	配合成分				
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	HBS000	HBS000	HBS000	HBS000
	配合量[質量部]	100	100	100	100
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	-	-	-	-
	配合量[質量部]	-	-	-	-
	紫外線吸収剤の種類	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600
	配合量[質量部](外添)	2.1	2.1	2.1	2.1
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の種類	GM-0105	GM-0105	GM-0105	MX-80H3wT
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の平均粒子径[μm]	2.5	2.5	2.5	0.81
	配合量[質量部](外添)	0.1	0.5	1	0.5
フィルム物性	平均厚み[μm]	27	27	27	27
	フィルムの平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率	9.3%	9.3%	9.3%	3.0%
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	Kynar1000HD	Kynar1000HD	Kynar1000HD	Kynar1000HD
フィルム物性	配合量[質量部]	70	70	70	70
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS
	配合量[質量部]	30	30	30	30
	平均厚み[μm]	13	13	13	13
フィルム物性	全光線透過率(%)	93	93	93	93
	ヘーズ(%)	1.5	2.7	4.8	2.0
	クラリティ(%)	99.2	99.0	97.0	99.6
	60° 鏡面光沢度	128	127	119	129
	耐ブロッキング性	⊙	⊙	⊙	○
	耐薬品性	⊙	⊙	⊙	⊙

[0091]

[表2-2]

(表2の続き)

試験番号		実施例2-5	実施例2-6	実施例2-7	実施例2-8
メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム	配合剤				
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	HBS000	HBS000	HBS000	HBS000
	配合量[質量部]	100	100	100	100
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	-	-	-	-
	配合量[質量部]	-	-	-	-
	紫外線吸収剤の種類	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600
	配合量[質量部](外添)	2.1	2.1	2.1	2.1
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の種類	MX-80H3wT	MX-80H3wT	MR-1HG	MR-1HG
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の平均粒子径[μm]	0.81	0.81	1.2	1.2
フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム	配合剤				
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	Kynar1000HD	Kynar1000HD	Kynar1000HD	Kynar1000HD
	配合量[質量部]	70	70	70	70
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS
	配合量[質量部]	30	30	30	30
	平均厚み[μm]	13	13	13	13
	平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率	3.0%	3.0%	4.4%	4.4%
	平均厚み[μm]	27	27	27	27
	フィルムの平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率	3.0%	3.0%	4.4%	4.4%
フィルム物性	全光線透過率(%)	93	93	93	93
	ヘーズ(%)	3.0	4.2	2.5	3.8
	クラリティ(%)	99.4	99.9	99.2	99.8
	60° 鏡面光沢度	124	120	128	123
	耐ブロッキング性	○	○	○	◎
	耐薬品性	◎	◎	◎	◎

[0092] [表2-3]

(表2の続き)

試験番号		実施例2-9	実施例2-10	実施例2-11	実施例2-12
メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム	配合剤				
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	HBS000	HBS000	HBS000	HBS000
	配合量[質量部]	100	100	100	100
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	-	-	-	-
	配合量[質量部]	-	-	-	-
	紫外線吸収剤の種類	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600
	配合量[質量部](外添)	2.1	2.1	2.1	2.1
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の種類	MR-1HG	GM-0105	GM-0105	GM-0105
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の平均粒子径[μm]	1.2	2.5	2.5	2.5
フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム	配合剤				
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	Kynar1000HD	Kynar1000HD	Kynar1000HD	Kynar1000HD
	配合量[質量部]	70	60	60	80
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS
	配合量[質量部]	30	40	40	20
	平均厚み[μm]	13	13	13	13
	平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率	4.4%	9.3%	9.3%	9.3%
	平均厚み[μm]	27	27	27	27
	フィルムの平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率	4.4%	9.3%	9.3%	9.3%
フィルム物性	全光線透過率(%)	93	93	93	93
	ヘーズ(%)	4.8	2.5	4.8	2.8
	クラリティ(%)	99.3	99.0	97.1	99.8
	60° 鏡面光沢度	119	125	120	125
	耐ブロッキング性	◎	◎	◎	◎
	耐薬品性	◎	○	○	◎

[0093]

[表2-4]

(表2の続き)

試験番号		実施例2-13	比較例2-1	比較例2-2	比較例2-3
メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	HBS000	HBS000	HBS000	HBS000
	配合量[質量部]	100	80	100	100
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	—	K720	—	—
	配合量[質量部]	—	20	—	—
	紫外線吸収剤の種類	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600
	配合量[質量部](外添)	2.1	2.1	2.1	2.1
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の種類	GM-01 05	—	—	GM-01 05
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の平均粒子径[μm]	2.5	—	—	2.5
	配合量[質量部](外添)	1	—	—	3
	平均厚み[μm]	27	27	27	27
フィルムの平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率		9.3%	—	—	9.3%
フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	Kynar1 000HD	Kynar1 000HD	Kynar1 000HD	Kynar1 000HD
	配合量[質量部]	80	70	70	70
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS
	配合量[質量部]	20	30	30	30
	平均厚み[μm]	13	13	13	13
フィルム物性	全光線透過率(%)	93	93	93	93
	ヘーズ(%)	5.0	1.8	1.4	11.4
	クラリティ(%)	97.0	99.4	99.7	91.8
	60° 鏡面光沢度	119	124	115	96
	耐ブロッキング性	◎	×	×	◎
	耐薬品性	◎	◎	◎	◎

[0094] [表2-5]

(表2の続き)

試験番号		比較例2-4	比較例2-5	比較例2-6	比較例2-7
メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルム	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	HBS000	HBS000	HBS000	HBS000
	配合量[質量部]	100	80	100	100
	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	—	K720	—	—
	配合量[質量部]	—	20	—	—
	紫外線吸収剤の種類	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600
	配合量[質量部](外添)	2.1	2.1	2.1	2.1
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の種類	GM-0449S-2	GM-01 05	GM-0449S-2	GM-0449S-2
	架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の平均粒子径[μm]	3.7	2.5	3.7	3.7
	配合量[質量部](外添)	3	1	0.5	1
	平均厚み[μm]	27	27	27	27
フィルムの平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率		13.7%	9.3%	13.7%	13.7%
フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルム	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	Kynar1 000HD	Kynar1 000HD	Kynar1 000HD	Kynar1 000HD
	配合量[質量部]	70	70	70	70
	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS
	配合量[質量部]	30	30	30	30
	平均厚み[μm]	13	13	13	13
フィルム物性	全光線透過率(%)	92	93	93	93
	ヘーズ(%)	12.9	5.8	2.6	4.4
	クラリティ(%)	78.2	95.5	96.6	93.4
	60° 鏡面光沢度	94	119	128	113
	耐ブロッキング性	◎	◎	◎	◎
	耐薬品性	◎	◎	◎	◎

[0095]

[表2-6]

(表2の続き)

試験番号			比較例2-8	比較例2-9
メタクリル酸 エステル系樹脂 を主成分とする フィルム	配合処方	メタクリル酸エステル系樹脂の種類	HBS000	HBS000
		配合量[質量部]	100	100
		フッ化ビニリデン系樹脂の種類	—	—
		配合量[質量部]	—	—
		紫外線吸収剤の種類	Tinuvin 1600	Tinuvin 1600
		配合量[質量部](外添)	2.1	2.1
		架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の種類	GM-0806S	GM-0806S
		架橋(メタ)アクリル酸エステル系粒子の平均粒子径[μm]	8.2	8.2
		配合量[質量部](外添)	0.5	1
		平均厚み[μm]	27	27
	フィルムの平均厚みに対する架橋粒子の平均粒子径の比率		30.4%	30.4%
フッ化ビニリデン 系樹脂を含有し ているフィルム	配合処方	フッ化ビニリデン系樹脂の種類	Kynar1 000HD	Kynar1 000HD
		配合量[質量部]	70	70
		メタクリル酸エステル系樹脂の種類	スミベックスMGSS	スミベックスMGSS
		配合量[質量部]	30	30
	平均厚み[μm]		13	13
フィルム 物性	全光線透過率(%)		93	93
	ヘーズ(%)		3.7	6.5
	クラリティ(%)		91.4	82.7
	60° 鏡面光沢度		116	114
	耐ブロッキング性		◎	◎
	耐薬品性		◎	◎

符号の説明

[0096] 1 フィルム

10 表面層

20 裏面層

請求の範囲

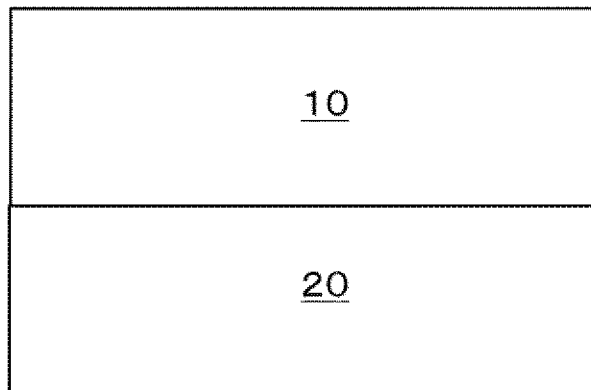
- [請求項1] 架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子を含有し、メタクリル酸エステル系樹脂を主成分とするフィルムであって、
- 前記架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子は、前記フィルムの平均厚みに対して1%以上10%以下の平均粒子径を有し、
- 前記フィルムはフッ化ビニリデン系樹脂を含有せず、
- 前記フィルムのJIS K 7136:2000に基づいて測定されるヘーズが5%以下であり、
- 前記フィルムの下記式から算出されるクラリティ（CLR）が97%以上である、
- 前記フィルム。
- $$CLR = 100 \times (I_c - I_r) / (I_c + I_r)$$
- ここで、 I_c は、前記フィルムを透過した光のうち、前記フィルムの表面に対して垂直に入射した平行光の光軸に対して直進する光の光量、 I_r は平行光の光軸に対する角度が $\pm 2.5^\circ$ 以内である狭角散乱光の光量を表す。
- [請求項2] 前記メタクリル酸エステル系樹脂100質量部に対して、前記架橋（メタ）アクリル酸エステル系樹脂粒子の配合量が0.1質量部以上2質量部以下である、請求項1に記載のフィルム。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のフィルムと、
- 前記フィルムの一方向の面に積層されたフッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムと、
- を備える積層フィルムであり、JIS K 7136:2000に基づいて測定されるヘーズが5%以下であり、クラリティ（CLR）が97%以上であり、JIS Z 8741:1997に基づいて測定されるフッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムの外表面側の60°鏡面光沢度が100以上である、積層フィルム。
- [請求項4] 前記フッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムは、フッ化ビ

ニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体及びポリフッ化ビニリデンから選択される１種又は２種（Ａ）、並びに、メタクリル酸エステル系樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、（Ａ）を合計で５０質量部以上８０質量部以下、（Ｂ）を２０質量部以上５０質量部以下含有する、請求項３に記載の積層フィルム。

[請求項５] 請求項１若しくは２に記載のフィルムが最表層として積層された金属調加飾フィルム、又は、請求項３若しくは４に記載の積層フィルムがフッ化ビニリデン系樹脂を含有しているフィルムを外側にして最表層として積層された金属調加飾フィルム。

[図1]

1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08J 5/18**(2006.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **B32B 27/30**(2006.01)i

FI: C08J5/18 CEY; B32B27/00 E; B32B27/30 A; B32B27/30 D

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)

C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; B32B1/00-43/00

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 2010-275434 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 09 December 2010 (2010-12-09) claims, paragraphs [0060], [0098], [0099]	1-2
Y		3-5
Y	JP 2002-019051 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 22 January 2002 (2002-01-22) claims, paragraphs [0009], [0014]	3-5
Y	JP 2016-044300 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 04 April 2016 (2016-04-04) claims, paragraphs [0024], [0025], examples	3-5
Y	WO 2015/137309 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 17 September 2015 (2015-09-17) paragraphs [0112], [0113], [0119]-[0125]	5



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

09 September 2022

Date of mailing of the international search report

20 September 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/028095

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2010-275434	A	09 December 2010	(Family: none)	
JP	2002-019051	A	22 January 2002	(Family: none)	
JP	2016-044300	A	04 April 2016	(Family: none)	
WO	2015/137309	A1	17 September 2015	US 2017/0022334 A1 paragraphs [0130], [0131], [0139]-[0146] EP 3135725 A1 KR 10-2016-0125447 A CN 106103584 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/18(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i FI: C08J5/18 CEY; B32B27/00 E; B32B27/30 A; B32B27/30 D										
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）） C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; B32B1/00-43/00										
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 2010-275434 A (株式会社日本触媒) 09.12.2010 (2010 - 12 - 09) 特許請求の範囲, [0060] [0098]-[0099]	1-2								
Y		3-5								
Y	JP 2002-019051 A (呉羽化学工業株式会社) 22.01.2002 (2002 - 01 - 22) 特許請求の範囲, [0009], [0014]	3-5								
Y	JP 2016-044300 A (三菱レイヨン株式会社) 04.04.2016 (2016 - 04 - 04) 特許請求の範囲, [0024]-[0025], 実施例	3-5								
Y	WO 2015/137309 A1 (三菱レイヨン株式会社) 17.09.2015 (2015 - 09 - 17) [0112]-[0113], [0119]-[0125]	5								
☐ 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 09.09.2022		国際調査報告の発送日 20.09.2022								
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） 深谷 陽子 4F 4516 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/JP2022/028095

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-275434	A	09.12.2010	(ファミリーなし)	
JP	2002-019051	A	22.01.2002	(ファミリーなし)	
JP	2016-044300	A	04.04.2016	(ファミリーなし)	
WO	2015/137309	A1	17.09.2015	US 2017/0022334 A1	
				[0130]-[0131], [0139]-[0146]	
				EP 3135725 A1	
				KR 10-2016-0125447 A	
				CN 106103584 A	