

(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
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号

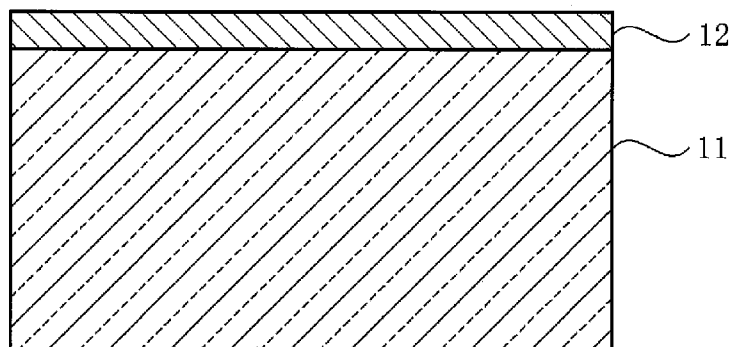
WO 2018/163929 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 163/00 (2006.01) *C09D 7/61* (2018.01)
C03C 17/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007484
- (22) 国際出願日: 2018年2月28日(28.02.2018)
- (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 2017-043546 2017年3月8日(08.03.2017) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 日向野 怜子 (HIGANO Satoko); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 山▲崎▼ 和彦 (YAMASAKI Kazuhiko); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: LOW-REFRACTIVE-INDEX FILM-FORMING LIQUID COMPOSITION AND METHOD OF FORMING LOW-REFRACTIVE-INDEX FILM USING SAME

(54) 発明の名称: 低屈折率膜形成用液組成物及びこれを用いた低屈折率膜の形成方法

10



(57) Abstract: The low-refractive-index film-forming liquid composition according to the present invention contains (A) an epoxy resin comprising a naphthalene skeleton within the molecular structure thereof, (B) a silica sol of spherical colloidal silica particles and bead-shaped colloidal silica particles dispersed in a liquid medium, and (C) an organic solvent; when the solids of the dried and cured epoxy resin is considered to be 100% by mass, the silica sol has a SiO₂ content of 100–3000% by mass.

(57) 要約: 本発明の低屈折率膜形成用液組成物は、(A) 分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂と、(B) 球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したシリカゾルと、(C) 有機溶媒と、を含み、前記エポキシ樹脂の乾燥硬化後の固形分を100質量%とすると、前記シリカゾルに含有されるSiO₂分を100～3000質量%含む。

[続葉有]

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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

低屈折率膜形成用液組成物及びこれを用いた低屈折率膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂と、シリカゾルと、有機溶媒と、を含む低屈折率膜形成用液組成物及びこれを用いた低屈折率膜の形成方法に関する。更に詳しくは、透明基体表面に形成した膜の厚さが $1\mu\text{m}$ を超える場合にも、形成した膜にクラックがなく、膜硬度が高く、屈折率が 1.4 以下の反射防止膜に利用可能な低屈折率膜を形成するための液組成物及びこれを用いた低屈折率膜の形成方法に関するものである。

本願は、2017年3月8日に、日本に出願された特願2017-043546号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、シリカゾルを含む低屈折率膜形成用液組成物として、 $5\sim 30\text{nm}$ の粒子径を有するシリカゾル(a)と、アルコキシシランの加水分解物、金属アルコキシドの加水分解物及び金属塩からなる群より選ばれた少なくとも1種の成分(b)と、からなり、且つ(a)の SiO_2 100重量部に対して、(b)を金属酸化物に換算して10～50重量部の割合で有機溶媒に含有した塗布液が開示されている(例えば、特許文献1参照。)。この塗布液に含まれるシリカゾルは、 SiO_2 として5～50重量%濃度の固形分を含有する。

この塗布液によれば、機械的強度に優れ、基材との密着力が高い低屈折率反射防止膜が得られるとされている。

[0003] 一方、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を含む組成物として、ナフタレン骨格、ジシクロペンタジエン骨格から選ばれる少なくとも1種を有するエポキシ樹脂を縮合環式構造として含むエポキシ樹脂(以下、特殊なエポキシ樹脂という。)と、コロイド分散型ナノシリカ微粒子と、を含む繊維強化

複合材料用エポキシ樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献2参照）。このエポキシ樹脂組成物に含まれるコロイド分散型ナノシリカ微粒子は、表面電荷などの作用により、エポキシ樹脂などの液中でナノシリカ微粒子が凝集することなく分散したシリカ微粒子である旨が記載されている。また、コロイド分散型ナノシリカ微粒子の好ましい配合量は、エポキシ樹脂成分100質量部に対して、2～40質量部であって、2質量部以上であれば、エポキシ樹脂組成物の弾性率を高めることができる一方、コロイド分散型ナノシリカ微粒子の配合量を多くすると、エポキシ樹脂中での良好な分散状態を維持することが難しくなる旨が記載されている。更に、コロイド分散型ナノシリカ微粒子の配合量をエポキシ樹脂成分100質量部に対して40質量部以下にすることにより、シリカ微粒子のエポキシ樹脂に対する分散性を維持することができる旨が記載されている。このエポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として、高い弾性率と高い耐熱性および高い靱性を示し、かつ、繊維強化複合材料として高い引張り強度および炭素繊維との高い接着性を示すとされている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平8－122501号公報（請求項1、段落[0006]）
特許文献2：特開2010－202727号公報（請求項1、請求項5、段落[0019]、段落[0021]、段落[0040]）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 特許文献1に示される低屈折率膜形成用液組成物としての塗布液を透明基体表面に塗布し、硬化して厚さ1 μ mを超える低屈折率膜を形成した場合、塗布液に含まれているアルコキシシランの加水分解物、金属アルコキシドの加水分解物及び金属塩からなる群より選ばれた少なくとも1種の成分が膜形成過程で収縮するため、その収縮応力により膜にクラックを生じる不具合が

あった。

[0006] 一方、特許文献2に示されるエポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂としての機能を有し、このエポキシ樹脂組成物に強化繊維を含浸させ、加熱により硬化させることにより繊維強化複合材料を得るために用いられる。特許文献2に示されるエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂として機能させるために、エポキシ樹脂成分100質量部に対して2～40質量部という少ない割合でコロイド分散型ナノシリカ微粒子を分散させている。シリカ微粒子の配合量を多くすると、エポキシ樹脂中での良好な分散状態を維持できなくなることが特許文献2には記載されている。本発明の低屈折率膜形成用液組成物もナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を含み、かつシリカ粒子を含むけれども、エポキシ樹脂よりもシリカゾルを多く含むシリカゾルリッチで構成される。このため、特許文献2に示されるエポキシ樹脂組成物のように、エポキシ樹脂とシリカ粒子の配合割合にした場合には、繊維強化複合材料を形成するには好適であっても、膜にクラックがなく、膜硬度が高く、屈折率が1.4以下の反射防止膜に利用可能な低屈折率膜を形成するための液組成物を実現することができない課題があった。

[0007] 本発明の目的は、透明基体表面に形成した膜の厚さが1 μ mを超える場合にも、形成した膜にクラックがなく、膜硬度が高く、屈折率が1.4以下の反射防止膜に利用可能な低屈折率膜を形成するための液組成物及びこれを用いた低屈折率膜の形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第1の観点は、(A)分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂と、(B)球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したシリカゾルと、(C)有機溶媒と、を含み、前記エポキシ樹脂の乾燥硬化後の固形分を100質量%とするとき、前記シリカゾルに含有されるSiO₂分を100～3000質量%含む低屈折率膜形成用液組成物である。

[0009] 本発明の第2の観点は、第1の観点の低屈折率膜形成用液組成物を透明基体表面に塗布して低屈折率膜を形成する方法である。

[0010] 本発明の第3の観点は、第2の観点の方法で形成された低屈折率膜を基体表面に備えた低屈折率膜付き透明基体を製造する方法である。

発明の効果

[0011] 本発明の第1の観点の低屈折率膜形成用液組成物は、エポキシ樹脂よりもシリカゾルが多く含まれるシリカゾルリッチで構成される上、このシリカゾルでは球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散している。そのため、この液組成物を透明基体に塗布して硬化することにより低屈折率膜を形成したときに、透明基体の表面に微小な空孔を含む凹凸が形成され、屈折率が1.4以下の低屈折率膜を形成することができる。また、分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂はシリカゾルとの混合性が良い。即ち、このエポキシ樹脂をシリカゾルと混合させても、エポキシ樹脂自体は溶解し、シリカゾルの分散安定性は崩れることがないため、シリカ粒子が凝集することがない。そのため、形成した膜の厚さが1 μm を超える場合にも、形成した膜にクラックがなく、膜硬度と透明性の高い反射防止膜に利用可能な低屈折率膜を形成することができる。

[0012] 本発明の第2の観点の低屈折率膜を形成する方法では、上記低屈折率膜形成用液組成物で低屈折率膜を形成する。そのため、形成された低屈折率膜は、屈折率が1.4以下と低く、膜の厚さが1 μm を超える場合にも、形成した膜にクラックがなく、膜硬度と透明性が高い。

[0013] 本発明の第3の観点の低屈折率膜付き透明基体を製造する方法では、1 μm を超える膜厚を有し、クラックレスで、膜硬度と透明性が高く、屈折率が1.4以下と低い低屈折率膜が密着した透明基体を得られる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物を用いて透明なガラス基板表面に低屈折率膜を形成した低屈折率膜付きガラスの断面図である。

[図2]本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物を用いて透明な樹脂フィルム表

面に低屈折率膜を形成した低屈折率膜付き樹脂フィルムの断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 次に本発明を実施するための形態を説明する。

[0016] 〔（Ａ）分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂〕

前述した特許文献２では、エポキシ樹脂組成物が繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として示されているが、本実施形態のエポキシ樹脂は特許文献２のエポキシ樹脂とは異なる。本実施形態の（Ａ）分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、本実施形態の液組成物の成分（以下、「バインダ成分」という。）であり、低屈折率膜を下地基体に結着させ、低屈折率膜の骨格成分となる。本実施形態の（Ａ）分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、１分子内に少なくとも１個以上のナフタレン環を含んだ骨格を有するエポキシ樹脂であり、ナフトール系、ナフタレンジオール系等が挙げられる。ナフタレン型エポキシ樹脂としては、１，３－ジグリシジルエーテルナフタレン、１，４－ジグリシジルエーテルナフタレン、１，５－ジグリシジルエーテルナフタレン、１，６－ジグリシジルエーテルナフタレン、２，６－ジグリシジルエーテルナフタレン、２，７－ジグリシジルエーテルナフタレン、１，３－ジグリシジルエステルナフタレン、１，４－ジグリシジルエステルナフタレン、１，５－ジグリシジルエステルナフタレン、１，６－ジグリシジルエステルナフタレン、２，６－ジグリシジルエステルナフタレン、２，７－ジグリシジルエステルナフタレン、１，３－テトラグリシジルアミンナフタレン、１，４－テトラグリシジルアミンナフタレン、１，５－テトラグリシジルアミンナフタレン、１，６－テトラグリシジルアミンナフタレン、１，８－テトラグリシジルアミンナフタレン、２，６－テトラグリシジルアミンナフタレン、２，７－テトラグリシジルアミンナフタレン等が例示される。分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂としては、上記したナフタレン型エポキシ樹脂を含むものであればよく、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。特に、液状（２５℃において液状）の２官能ナフタレン型エポキシ樹脂が低粘度である点から

好ましい。液状の上記エポキシ樹脂と固形のエポキシ樹脂を併用してもよい。分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を用いることで、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えてもクラックがなく、膜硬度の高い低屈折率膜を形成するための液組成物とすることができる。より好ましいナフタレン型エポキシ樹脂としては、1, 4-ジグリシジルエーテルナフタレン、1, 6-ジグリシジルエーテルナフタレン、1, 4-ジグリシジルエステルナフタレン、1, 8-テトラグリシジルアミンナフタレンが挙げられる。

[0017] [(B) シリカゾル]

本実施形態の(B)シリカゾルは、球状コロイダルシリカ粒子と数珠状コロイダルシリカ粒子とが液体媒体中に分散したゾルである。一般に、シリカゾルに含まれるシリカ粒子としては、数珠状の他に、球状、針状又は板状のもの等が広く知られているが、本実施形態では、球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子の双方が分散したシリカゾルを用いる。球状コロイダルシリカ粒子だけを用いると、塗膜の屈折率が十分に下がらず、数珠状コロイダルシリカ粒子だけを用いると、膜の硬度が低い塗膜となるため、双方が分散したシリカゾルを用いる。

[0018] 球状コロイダルシリカ粒子は、平均粒径 $2\sim 80\text{ nm}$ が好ましい。 2 nm 以下であると単一分散状態で存在し難く、凝集した形態をとり易くなり、 80 nm 以上であると塗膜の表面の凹凸が大きくなり、膜のヘイズが増大し易くなる。一方、上記数珠状コロイダルシリカ粒子は、平均粒子径が $5\sim 50\text{ nm}$ の複数の球状コロイダルシリカ粒子が、金属酸化物含有シリカによって接合されたものである。ここで、数珠状コロイダルシリカ粒子を構成する複数の球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径を上記範囲に設定しているのは、平均粒子径が下限値未満では形成後の膜の屈折率が十分に低下しにくくなり、一方、上限値を越えると膜表面の凹凸により膜のヘイズが増大し易くなるからである。このうち、上記数珠状コロイダルシリカ粒子を構成する複数の球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径は $5\sim 30\text{ nm}$ の範囲であることが更に好ましい。なお、上記球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径とは、

TEM観察により得られた粒子形状を200点計測した粒子径を平均して求められる粒子径をいう。また、球状コロイダルシリカ粒子を接合する金属酸化物含有シリカとしては、例えば非晶質のシリカ、又は、非晶質のアルミナ等が例示される。

[0019] 本実施形態のシリカゾルは、その SiO_2 濃度が5～40質量%であるものが好ましい。シリカゾルの SiO_2 濃度が5質量%未満であると、形成後の膜の屈折率が十分に低下しない場合があり、一方、40質量%を超えると、シリカゾル中の SiO_2 が凝集し易く液が不安定となる場合がある。シリカゾルの SiO_2 濃度が10～30質量%であるものがより好ましい。

[0020] 本実施形態の球状コロイダルシリカ粒子は、シリカゾルを乾燥硬化したときの成分（以下、「シリカゾルの固形分」という。）で0.5～30質量%含まれることが好ましく、数珠状コロイダルシリカ粒子はシリカゾルの固形分で70～99.5質量%含まれることが好ましい。その理由は高い膜の屈折率と高い膜硬度を得るためである。数珠状コロイダルシリカ粒子を多く含む程、膜の屈折率は低下する。シリカゾル中に2種類のコロイダルシリカ粒子を含むことで、膜の屈折率を簡便に調整することができる。一方、数珠状コロイダルシリカ粒子のみでは膜硬度の弱い塗膜となるため、球状コロイダルシリカ粒子を含むことが好ましい。

[0021] 本実施形態のシリカゾル中の球状コロイダルシリカ粒子は、ケイ酸ソーダをイオン交換し、活性ケイ酸を調製後、これを加熱下において、 NaOH でpH調整した種粒子含有水溶液中に添加し、粒子成長させる水ガラス法にて作製することができる。本実施形態では、例えば、特開昭61-158810号公報に記載されているシリカゾル等を使用することもできる。特開昭61-158810号公報では、まず、濃度が0.5～7質量%であるアルカリ珪酸塩の水溶液を、強酸型陽イオン交換樹脂と接触させて脱アルカリして珪酸液を調製する。この珪酸液に酸を加え、pH2.5以下温度0～98℃で珪酸液を酸処理し、酸性珪酸コロイド液を得る。得られた酸性珪酸コロイド液中の不純物を除去してオリゴ珪酸溶液を調製する。このオリゴ珪酸溶液

の一部にアンモニア又はアミンを加え、 $\text{pH } 7 \sim 10$ で $60 \sim 98^\circ\text{C}$ の温度で加熱してヒールゾルを調製する。このヒールゾルにオリゴ珪酸溶液の残部を、徐々に滴下してコロイド粒子を成長させて、シリカゾルを得る。

[0022] また、球状コロイダルシリカ粒子は、アルコキシド法、特に、いわゆる *Stoeber* 法と呼ばれる、ケイ酸アルキル（テトラアルコキシシラン）を塩基性触媒の存在下で加水分解すると同時に縮合・粒子成長を行いながらシリカ粒子を製造する方法で作製できる。本実施形態では、例えば、特開昭63-291807号公報に記載されている高純度球状シリカ等を使用することもできる。特開昭63-291807号公報では、酸若しくはアルカリ触媒の存在下で、珪酸エステルと水とを反応させてシリカゲルを生成させ、生成したシリカゲルを分離した後、乾燥及び焼成して合成シリカを製造する。この時、珪酸エステル、水及び触媒の混合溶液中に、水に相溶性のない有機溶剤と非イオン界面活性剤とを存在させ、油中水滴型エマルジョンを形成しながらシリカゲルを生成させる。

[0023] 本実施形態のシリカゾル中の数珠状のコロイダルシリカ粒子は、具体的には、複数の球状シリカ粒子が、金属酸化物含有シリカ等の接合部によって接合されたものであることが好ましい。数珠状のコロイダルシリカ粒子は、先に作製した球状のコロイダルシリカ粒子を含有する酸性ゾルを用い、更に水ガラス法による球状シリカ粒子を製造する過程を経ることで、球状シリカ粒子を金属酸化物含有のシリカ等によって接合することにより得られる。このような数珠状コロイダルシリカ粒子が分散したシリカゾルとしては、例えば、特許第4328935号に記載されているシリカゾル等を使用することができる。特許第4328935号のシリカゾルは、 SiO_2 濃度50重量%以下の濃度を有し、安定なゾルである。シリカゾルの液状媒体中に分散しているコロイダルシリカ粒子の形状は、動的光散乱法による測定粒子径 D_1 として $50 \sim 500 \text{ nm}$ の大きさを有する。電子顕微鏡によって観察すると、この粒子は、球状コロイダルシリカ粒子と、この球状コロイダルシリカ粒子を接合するシリカと、からなり、球状コロイダルシリカ粒子が一平面内のみにつ

ながった形状を有する。そして、数珠状コロイダルシリカ粒子は、つながり度合として球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径（窒素ガス吸着法によって測定された比表面積 $S \text{ m}^2/\text{g}$ から $D_2 = 2720/S$ の式により得られる平均粒子径） D_2 と上記 D_1 の比 D_1/D_2 値が3以上である数珠状である。なお、球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子の上述した製造方法は一例であって、本発明は上述した方法に限らず、様々な方法で球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子を製造することができる。

[0024] 〔液体媒体〕

本実施形態のシリカゾルの液体媒体、即ちシリカゾルの分散媒としては、次に述べる有機溶媒と同一の媒体が好ましいが、これに限るものではない。液体媒体が有機溶媒である場合、シリカゾルはオルガノシリカゾルとなり、そのコロイダルシリカ粒子表面に存在するシラノール基によって活性であり、媒体の除去につれて終局的に不可逆的にシリカゲルに変わる。オルガノシリカゾルの液体媒体である有機溶媒としては、このコロイダルシリカ粒子の活性を阻害しないような次に述べる有機溶媒が挙げられる。

[0025] 〔（C）有機溶媒〕

前述したように、シリカゾルは液体溶媒を含む。本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物にこの液体溶媒の他に有機溶媒を含ませるのは、低屈折率膜の透明性、膜厚、下地基材との密着性を調整するためである。このため、有機溶媒はシリカゾルの液体溶媒及びそれ以外の溶媒から広く選択される。本実施形態の（C）有機溶媒としては、アルコール、ケトン、グリコールエーテル、又はグリコールエーテルアセテートを使用するのが好ましい。有機溶媒として、最終的に得られる低屈折率膜形成用液組成物の塗布性を向上させるために、アルコール、グリコールエーテル又はグリコールエーテルアセテートを使用するのが特に好ましい。

[0026] 上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール（IPA）等が例示される。また、ケトンとしては、ア

セトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）等が例示される。また、グリコールエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル等が例示される。また、グリコールエーテルアセテートとしては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が例示される。このうち、膜形成時に良好な塗布性が得られることから、エタノール、IPA、MEK、MIBK、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

[0027] また、上記有機溶媒の含有量は、目標とする膜の厚さによって異なる。上記有機溶媒の含有量は、低屈折率膜形成用液組成物100質量部に対して0.5～90質量部含むことが好ましい。下限値以下では、低屈折率膜形成用液組成物の透明基体への塗布性に劣り、かつ均一な低屈折率膜が得られにくい場合がある。一方、上限値を越えると、膜厚が薄くなり反射防止機能が発現しにくい場合がある。このうち、有機溶媒の割合は1～80質量部が特に好ましい。

[0028] 〔低屈折率膜形成用液組成物の調製方法〕

本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物は、（Ａ）分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂と、（Ｂ）球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したシリカゾルと、を混合して混合液を調製し、この混合液に（Ｃ）有機溶媒を混合して低屈折率膜形成用組成物を調製する。ここで、エポキシ樹脂の乾燥硬化後の固形分（以下、「エポキシ樹脂の固形分」又は「バインダ固形分」という。）を１００質量％とすると、シリカゾルに含有されるＳｉＯ₂分を１００～３０００質量％、好ましくは３００～２０００質量％、より好ましくは５００～２０００質量％、さらに好ましくは１０００～１７００質量％含むように、（Ａ）のエポキシ樹脂と、（Ｂ）のシリカゾルと、を混合する。シリカゾルに含有されるＳｉＯ₂分が１００質量％未満であると、形成後の膜の屈折率が十分に低下しない場合があり、一方、３０００質量％を超えると、成分が不足し、これにより膜硬度が低下する。なお、ＳｉＯ₂分を規定する方法としては、（Ａ）のエポキシ樹脂と、（Ｂ）のシリカゾルとを混合する前に、あらかじめ（Ｂ）のシリカゾルを６５０℃で３０分焼成した後の固形分量（ＳｉＯ₂分）を求めておき、（Ａ）のエポキシ樹脂と、（Ｂ）のシリカゾルとを混合する際に、（Ｂ）のシリカゾルに含まれるＳｉＯ₂分を基に、ＳｉＯ₂分が所定の範囲となるよう（Ａ）のエポキシ樹脂と、（Ｂ）のシリカゾルとを混合する。

[0029] 〔低屈折率膜の形成方法〕

このように調製された低屈折率膜形成用液組成物を透明基体表面に塗布して低屈折率膜を形成する。透明基体としては、透明なガラス基板、透明な樹脂基板、透明な樹脂フィルム等が挙げられる。ガラス基板のガラスとしては、クリアガラス、高透過ガラス、ソーダライムガラス、グリーンガラス等の高い可視光透過率を有するガラスが挙げられる。樹脂基板又は樹脂フィルムの樹脂としては、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂やポリフェニレンカーボネート等の芳香族ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等の芳香族ポリエステル系樹脂等の樹脂が挙げられる。

。

[0030] 上記透明基体表面に上記低屈折率膜形成用液組成物を塗布し、所定の温度で乾燥した後、加熱処理することで、透明基体表面に、膜厚が0.1～2.0 μm 、好ましくは0.6～1.2 μm のクラックのない低屈折率膜を形成することができる。即ち、1 μm を超える膜厚でもクラックのない低屈折率膜を形成することができる。低屈折率膜形成用液組成物の塗布方法としては、スピコート法、ダイコート法又はスプレー法等が例示される。低屈折率膜形成用液組成物を乾燥させる際の温度は40～300℃であってもよく、時間は5～120分間であってもよいが、これに限定されることはない。透明基体が透明なガラス基板である場合には、加熱処理を酸化雰囲気下、50～300℃の温度で5～60分間保持することにより行う。この温度と保持時間は要求される膜硬度に応じて決められる。以上により、図1に示すように、透明なガラス基板11表面に低屈折率膜12が形成された低屈折率膜付きガラス10が形成される。また、基材が透明な樹脂フィルムである場合には、加熱処理を酸化雰囲気下、40～120℃の温度で5～120分間保持することにより行う。この温度と保持時間は要求される膜硬度と、下地フィルムの耐熱性に応じて決められる。以上により、図2に示すように、透明な樹脂フィルム21表面に低屈折率膜22が形成された低屈折率膜付き樹脂フィルム20が形成される。低屈折率膜12又は22の膜厚が0.1 μm 未満では、十分な透明基体の反射を抑制できない不具合があり、2.0 μm を超えると、膜内部に応力が集中しクラックが発生し易くなる不具合がある。

実施例

[0031] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0032] [7種類の樹脂]

本発明の実施例1～8及び比較例2～6に用いられる7種類の樹脂を、表1に示す。表1には、分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂として、J1：EXA-4700（DIC社製）、J2：HP-4700（DIC社製）、J3：HP-4710（DIC社製）、J4：HP-6000

(D I C社製)、J 5 : H P - 4 0 3 2 S S (D I C社製)を示し、ナフタレン骨格を有しないエポキシ樹脂として、J 6 : E P I C L O N 8 5 0 (D I C社製)を示し、エポキシ樹脂でない樹脂として、アクリル樹脂のJ 7 : アクリディック A - 9 5 8 5 (D I C社製)を示す。

[0033] [表1]

種類	樹脂の内容	
J 1	ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 1	E X A - 4 7 0 0
J 2	ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 2	H P - 4 7 0 0
J 3	ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 3	H P - 4 7 1 0
J 4	ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 4	H P - 6 0 0 0
J 5	ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 5	H P - 4 0 3 2 S S
J 6	ナフタレン骨格を有しないエポキシ樹脂	E P I C L O N 8 5 0
J 7	アクリル樹脂	アクリディック A - 9 5 8 5

[0034] <実施例 1>

バインダ成分である分子骨格中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂としてのJ 1 : E X A - 4 7 0 0 (D I C社製)を、球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子をプロピレングリコールモノメチルエーテル(以下、P G M Eという。)の液体媒体中に分散したシリカゾルに混合した。このときのバインダ成分とシリカゾルとの混合割合は、バインダ成分であるエポキシ樹脂の乾燥硬化後の成分、即ちバインダ固形分を100質量%とするときに、シリカゾルに含有されるS i O₂分を2000質量%を含む比率で混合した。この比率を(シリカゾル中のS i O₂分/バインダ固形分)として、以下の表2に示す。実施例1では20/1である。この混合液を塗布に適した粘度とするため、有機溶媒としてP G M Eを加えて、低屈折率膜形成用液組成物を調製した。この粘度調整のためのP G M Eは、低屈折率膜

形成用液組成物 100 質量%に対して 10 質量%の割合になるように添加した。

[0035] <実施例 2～8、比較例 1～6>

実施例 2～8、比較例 2～6 のバインダ成分である樹脂として、表 1 に示す種類の樹脂の中から、以下の表 2 に示すように選定した。一方、比較例 1 のバインダ成分は、ケイ素アルコキシドの加水分解物を選定した。このケイ素アルコキシドの加水分解物は、ケイ素アルコキシドとしてテトラメトキシシランを用い、テトラメトキシシラン 1 質量部に対して、水 1.2 質量部、ギ酸を 0.02 質量部、有機溶媒としてイソプロピルアルコール (IPA) を 2.0 質量部添加して、55℃で 1 時間攪拌することにより得られた。

[0036] 実施例 2～8、比較例 1～3 及び比較例 5、6 では、球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子が PGME の液体媒体中に分散したシリカゾルを用いた。一方、比較例 4 では、球状コロイダルシリカ粒子が PGME の液体媒体中に分散したシリカゾルを用いた。また、実施例 2～8、比較例 2～6 では、シリカゾル中の SiO_2 分/バインダ固形分の比率が表 2 に示す比率になるように、樹脂のバインダ成分とシリカゾルとを混合した。比較例 5 では、特許文献 2 の請求項 5 に記載された比率の範囲中で、シリカ粒子が最多となる比率で配合した。具体的には、エポキシ樹脂 100 質量部とシリカ粒子 40 質量部と特殊なエポキシ樹脂 5 質量部となるように配合した。この配合比率では、(シリカゾル中の SiO_2 分/バインダ固形分) が 40/105 となり、表 2 では 8/21 で示している。比較例 1 では、シリカゾル中の SiO_2 分/バインダ固形分の比率が表 2 に示す比率になるように、またケイ素アルコキシドの加水分解物の乾燥硬化後の固形分の比率が表 2 に示す比率になるように、ケイ素アルコキシドの加水分解物のバインダ成分とシリカゾルとを混合した。

[0037] 更に、実施例 2～8、比較例 1～6 では、シリカゾルの液体溶媒及びバインダ成分とシリカゾルとを混合する有機溶媒を表 2 に示す溶媒を選定した。具体的には、実施例 2～3、5、6 及び比較例 1～6 では上記溶媒として、

P G M E を用いた。実施例 4、8 では上記溶媒として、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート (P G M E A) を用いた。また実施例 7 では上記溶媒として、メチルエチルケトン (M E K) を用いた。低屈折率膜形成用液組成物の粘度調整のための有機溶媒は、実施例 1 と同じ割合で添加した。

[0038] [表2]

	低屈折率膜形成用液組成物					評 価				
	バインダ成分		シリカ 粒子の 形態	シリカ ¹ 中 のSiO ₂ 分 の割合	有機 溶媒	膜厚 (μ m)	可視光 透過率	屈折率	膜のク ラック の有無	膜硬度
	種類	ナフテン骨格 の有無								
実施例 1	J 1	有り	球状+数珠状	20/1	PGME	0.9	可	1.31	無し	2H
実施例 2	J 2	有り	球状+数珠状	15/1	PGME	0.7	良	1.23	無し	2H
実施例 3	J 3	有り	球状+数珠状	9/1	PGME	1.5	良	1.29	無し	3H
実施例 4	J 4	有り	球状+数珠状	3/1	PGMEA	1.2	良	1.25	無し	2H
実施例 5	J 5	有り	球状+数珠状	1/1	PGME	2.0	良	1.35	無し	2H
実施例 6	J 1	有り	球状+数珠状	30/1	PGME	0.6	良	1.21	無し	H
実施例 7	J 2	有り	球状+数珠状	17/1	MEK	0.8	良	1.24	無し	2H
実施例 8	J 2	有り	球状+数珠状	9/1	PGMEA	1.0	良	1.36	無し	2H
比較例 1	ケイ素アルコ キッド 加水分解物	無し	球状+数珠状	20/1	PGME	0.7	良	1.21	有り	F
比較例 2	J 6	無し	球状+数珠状	9/1	PGME	1.5	可	1.43	無し	B
比較例 3	J 7	無し	球状+数珠状	9/1	PGME	1.5	可	1.47	無し	HB
比較例 4	J 1	有り	球状のみ	9/1	PGME	1.5	可	1.45	無し	H
比較例 5	J 1	有り	球状+数珠状	8/21	PGME	1.5	可	1.55	無し	H
比較例 6	J 1	有り	球状+数珠状	9/10	PGME	1.5	可	1.53	無し	H

[0039] <比較試験及び評価>

実施例 1～8 及び比較例 1～6 で得られた低屈折率膜形成用液組成物を 50 mm×50 mm の厚さ 0.7 mm の透明なソーダライムガラス基板表面に 1000 rpm の回転速度で 60 秒間それぞれスピンコートし、130℃で 20 分間乾燥した後、200℃で 5 分間焼成して、14 種類の評価用の低屈折率膜付きガラスを得た。ガラス基板表面に形成された 14 種類の低屈折率

膜について、膜厚と、可視光線透過率と、屈折率と、膜のクラックの有無と、膜硬度とを、以下に示す方法でそれぞれ評価した。これらの結果を表2に示す。

[0040] (1) 膜厚

膜厚は、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製SU-8000）による断面観察により測定した。

[0041] (2) 可視光線の透過率

分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製U-4100）を用い、規格（JIS R 3216-1998）に従い、波長450nmの可視光線透過率を測定した。可視光透過率の評価は、低屈折率膜付きガラスの波長450nmにおける透過率が93%以上のときを「良」とし、90%以上93%未満のときを「可」とし、90%未満を「不良」とした。

[0042] (3) 屈折率

分光エリプソメトリー装置（J. A. Woollam Japan社製M-2000）を用いて測定し、解析した光学定数における633nmの値を屈折率とした。

[0043] (4) 膜のクラックの有無

膜のクラックの有無は、目視及び実体顕微鏡（倍率50倍）を用いて1cm×1cmの範囲を観察することによって確認した。目視及び実体顕微鏡の双方にてクラックが全く無いときを「良」とし、目視にてクラックが確認できないものの、実体顕微鏡にて10μm以下のクラックが3本以下であるときを「可」とし、目視・実体顕微鏡の双方にてクラックが確認できるときを「不良」とした。

[0044] (5) 膜硬度

JIS-S6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K5400が規定する鉛筆硬度評価法に従い、750gのおもりを用いて各硬度の鉛筆で所定の表面を3回繰り返し引っ掻き、傷が1本できるまでの硬度を測定した。数字が高いほど、高硬度を示す。H以上を膜硬度が優れていて、H未満

(F、HB、B)を膜硬度が劣っていると評価した。

[0045] 表2から明らかなように、比較例1では、バインダ成分としてケイ素アルコキシドの加水分解物を用いたため、低屈折率膜の屈折率は1.21と低かった。また、その膜厚が0.7 μm であってもクラックが発生しかつ膜硬度は「F」で劣っていた。

[0046] 比較例2では、バインダ成分としてナフタレン骨格を有しないエポキシ樹脂を用いたため、低屈折率膜の膜厚が1.5 μm でもクラックが発生しなかったが、その屈折率は1.43と高くかつ膜硬度は「B」で劣っていた。

[0047] 比較例3では、バインダ成分としてアクリル樹脂を用いたため、低屈折率膜の膜厚が1.5 μm でもクラックが発生しなかったが、その屈折率は1.47と高くかつ膜硬度は「HB」で劣っていた。

[0048] 比較例4では、バインダ成分としてナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を用いたが、シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子が球状コロイダルシリカ粒子のみで数珠状コロイダルシリカ粒子を含まないため、低屈折率膜の膜厚が1.5 μm でもクラックが発生せず、膜硬度は「H」と優れていたが、その屈折率は1.45と高かった。

[0049] 比較例5では、バインダ成分としてナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を用い、シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子として球状コロイダルシリカ粒子と数珠状コロイダルシリカ粒子とを含んでいたが、シリカゾルに含有される SiO_2 分が800質量%に対してバインダ固形分が2100質量%（シリカゾル中の SiO_2 分／バインダ固形分＝8／21）の比率になるように、シリカゾルとバインダ成分であるナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂とを混合したため、低屈折率膜の膜厚が1.5 μm でもクラックが発生せず、膜硬度は「H」と優れていたが、その屈折率は1.55と高かった。

[0050] 比較例6では、バインダ成分としてナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を用い、シリカゾル中のコロイダルシリカ粒子として球状コロイダルシリカ粒子と数珠状コロイダルシリカ粒子とを含んでいたが、シリカゾルに含有される SiO_2 分が90質量%に対してバインダ固形分が1000質量%（シリ

カゾル中の SiO_2 分／バイнда固形分＝ $9/10$ ）の比率になるように、シリカゾルとバイнда成分であるナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を混合したため、低屈折率膜の膜厚が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ でもクラックが発生せず、膜硬度は「H」と優れていたが、その屈折率は 1.53 と高かった。

[0051] これに対して、実施例1～8では、バイнда成分として分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を用い、球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したシリカゾルを用い、エポキシ樹脂の固形分を 100 質量%とすると、シリカゾルに含有される SiO_2 分を $100\sim3000$ 質量%（シリカゾル中の SiO_2 分／バイнда固形分＝ $1/1\sim30/1$ ）の比率で含む低屈折率膜形成用液組成物を塗布して低屈折率膜を形成したため、膜厚が $0.6\sim2.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で膜にクラックは発生せず、膜の屈折率は $1.21\sim1.36$ と低く、膜硬度はすべてH以上であって優れていた。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明では、低屈折率膜形成用液組成物をガラス、フィルムなどの透明基体に塗布して低屈折率膜を形成することにより低屈折率膜付きガラス又はフィルムを得ることができる。低屈折率膜は、ディスプレイパネル、太陽電池、光学レンズ、ミラー、メガネ等に利用される。

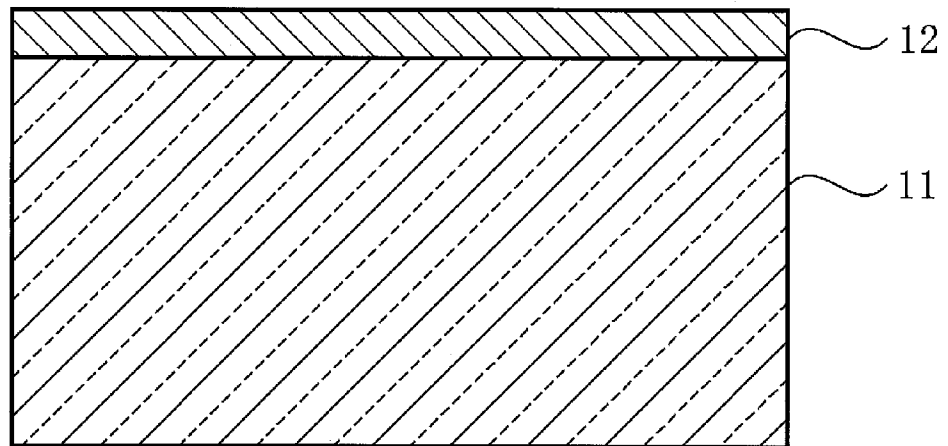
符号の説明

- [0053]
- | | |
|----|---------------|
| 10 | 低屈折率膜付きガラス |
| 11 | 透明なガラス基板 |
| 12 | 低屈折率膜 |
| 20 | 低屈折率膜付き樹脂フィルム |
| 21 | 透明な樹脂フィルム |
| 22 | 低屈折率膜 |

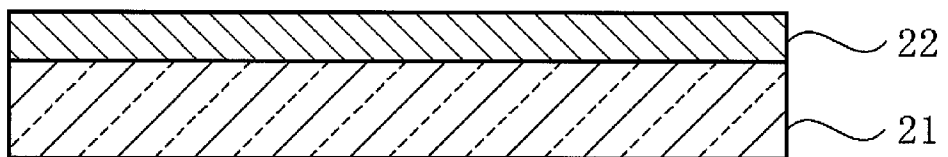
請求の範囲

- [請求項1] (A) 分子構造中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂と、
 (B) 球状コロイダルシリカ粒子及び数珠状コロイダルシリカ粒子
 が液体媒体中に分散したシリカゾルと、
 (C) 有機溶媒と、を含み、
 前記エポキシ樹脂の乾燥硬化後の固形分を100質量%とするとき
 、前記シリカゾルに含有されるSiO₂分を100～3000質量%
 含む低屈折率膜形成用液組成物。
- [請求項2] 請求項1記載の低屈折率膜形成用液組成物を透明基体表面に塗布し
 て低屈折率膜を形成する方法。
- [請求項3] 請求項2記載の方法で形成された低屈折率膜を基体表面に備えた低
 屈折率膜付き透明基体を製造する方法。

[図1]

10

[図2]

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D163/00 (2006.01) i, C03C17/28 (2006.01) i, C09D7/61 (2018.01) 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. C09D163/00, C03C17/28, C09D7/61

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/117592 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 28 July 2016 & CN 107207907 A & KR 10-2017-0107441 A & TW 201700615 A	1-3
A	WO 2015/122395 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 20 August 2015 & KR 10-2016-0103040 A & TW 201546550 A	1-3
A	JP 2013-253145 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 19 December 2013 & US 2013/0327252 A1 & KR 10-2013-0137086 A & CN 103468032 A & TW 201402703 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
--	---

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14.05.2018	Date of mailing of the international search report 22.05.2018
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/JP2018/007484

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 2002-88223 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 27 March 2002 & US 2002/0058145 A1	1-3
A	JP 2015-38197 A (AJINOMOTO CO., INC.) 26 February 2015 & CN 104292749 & KR 10-2015-0010624 A & TW 201518390 A	1-3
A	WO 2016/080503 A1 (SOMAR CORPORATION) 26 May 2016 & TW 201619301 A	1-3
A	JP 2014-5338 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 16 January 2014 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D163/00(2006.01)i, C03C17/28(2006.01)i, C09D7/61(2018.01)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. C09D163/00, C03C17/28, C09D7/61

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	WO 2016/117592 A1（三菱マテリアル株式会社）2016.07.28, & CN 107207907 A & KR 10-2017-0107441 A & TW 201700615 A	1-3
A	WO 2015/122395 A1（富士フイルム株式会社）2015.08.20, & KR 10-2016-0103040 A & TW 201546550 A	1-3
A	JP 2013-253145 A（三菱マテリアル株式会社）2013.12.19, & US 2013/0327252 A1 & KR 10-2013-0137086 A & CN 103468032 A & TW 201402703 A	1-3

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

14.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

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）

上條 のぶよ

4Z

9454

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 2002-88223 A (信越化学工業株式会社) 2002. 03. 27, & US 2002/0058145 A1	1 - 3
A	JP 2015-38197 A (味の素株式会社) 2015. 02. 26, & CN 104292749 A & KR 10-2015-0010624 A & TW 201518390 A	1 - 3
A	WO 2016/080503 A1 (ソマール株式会社) 2016. 05. 26, & TW 201619301 A	1 - 3
A	JP 2014-5338 A (D I C株式会社) 2014. 01. 16, (ファミリーなし)	1 - 3