

(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12月24日(24.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/255383 A1

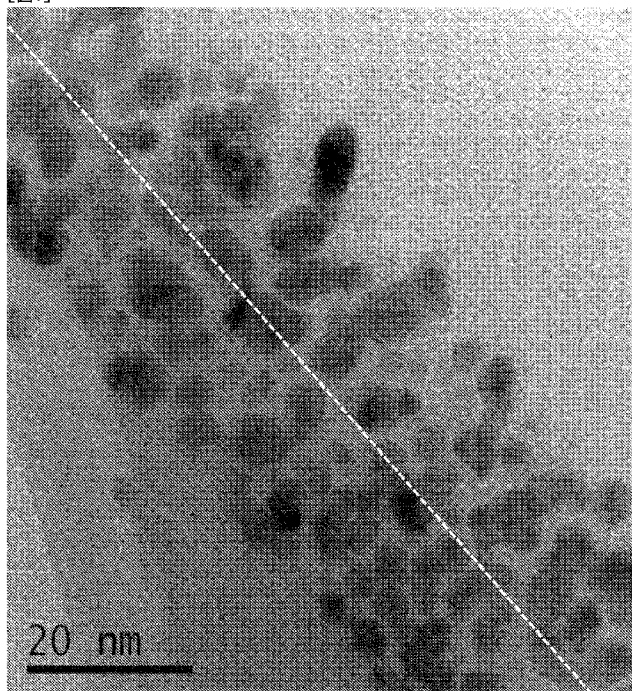
- (51) 国際特許分類:
C23C 18/44 (2006.01) *C23C 18/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024748
- (22) 国際出願日: 2019年6月21日(21.06.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森原 潤美 (MORIHARA, Masumi);
〒8250005 福岡県田川市大字糺2320番地 日立化成オートモーティブプロダクツ株式会社内 Fukuoka (JP). 岩永 将博 (IWANAGA, Masahiro); 〒8250005 福岡県田川市大字糺2320番地 日立化成オートモーティブプロダ

クツ株式会社内 Fukuoka (JP). 白▲浜▼ 俊紀 (SHIRAHAMA, Toshiki); 〒8250005 福岡県田川市大字糺2320番地 日立化成オートモーティブプロダクツ株式会社内 Fukuoka (JP). 藤野 浩明 (FUJINO, Hiroaki); 〒8250005 福岡県田川市大字糺2320番地 日立化成オートモーティブプロダクツ株式会社内 Fukuoka (JP). 塩川 博文 (SHIOKAWA, Hirofumi); 〒8250005 福岡県田川市大字糺2320番地 日立化成オートモーティブプロダクツ株式会社内 Fukuoka (JP). 渡邊 健太郎 (WATANABE, Kentarou); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 塙 晋吾 (HANAWA, Shingo); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 津田 義博 (TSUDA, Yoshihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: DECORATIVE ARTICLE

(54) 発明の名称: 装飾品

[図1]



(57) Abstract: This decorative article has a base material and a silver particle layer including silver particles provided on the base material, the surface resistivity of the silver particle layer being $10^7 \Omega/\text{sq}$ or greater.

(57) 要約: 装飾品は、基材と、前記基材上に設けられた銀粒子を含む銀粒子層と、を有し、前記銀粒子層の表面抵抗率が、 $10^7 \Omega/\square$ 以上とされたものである。

[続葉有]



WO 2020/255383 A1



(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所
(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東
京都新宿区新宿4丁目3番17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,
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, 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,
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：装飾品

技術分野

[0001] 本開示は、装飾品に関する。

背景技術

[0002] 近年の自動車では、安全装置の進歩が目覚ましく、例えば、自動衝突回避システムの装備が一般的になってきている。

自動衝突回避システムは、車載カメラの画像データ及びミリ波レーダーによる対象物との相対距離情報を用いて自動的にブレーキをかけるものである。

自動衝突回避システムを構成するミリ波レーダーの送受信機は、自動車の前方中央に配置することが望ましい。自動車の前方中央には、一般に自動車のエンブレムが配置されている。そこで、自動車のエンブレムの後側にミリ波レーダーの送受信機を配置することが望ましい。

自動車のエンブレム等は、特開2003-019765号公報等に記載のように、樹脂製の基材上に銀メッキ等の金属調塗装塗膜を設けて形成される場合が多い。

また、特開2010-100006公報には、インジウム等からなる海島構造を有する金属膜を樹脂部品の表面に形成する工程を有する車両用のミリ波レーダー装置のカバー成形方法が開示されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、基材上に銀メッキ等を施した装飾品はミリ波レーダーを透過させることができない場合がある。

一方、インジウムが島状に点在する海島構造を呈する金属層はミリ波レーダーを透過させることが可能である。しかし、インジウムはレアメタル（希少金属）の一種であり、高価である、供給が安定しない等の問題を有し、量

産には向かない。

そのため、ミリ波レーダーを透過させることが可能な金属層を有する装飾品の開発が求められている。

[0004] 本開示は上記従来の事情に鑑みてなされたものであり、本開示の一形態はミリ波レーダーの透過性に優れる装飾品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 基材と、前記基材上に設けられた銀粒子を含む銀粒子層と、を有し、

前記銀粒子層の表面抵抗率が、 $10^7 \Omega/\square$ 以上である装飾品。

<2> 前記基材と前記銀粒子との間に、スズが存在する<1>に記載の装飾品。

<3> 前記銀粒子層に占める前記銀粒子の割合が、70%以下である<1>又は<2>に記載の装飾品。

<4> 前記銀粒子が、析出銀粒子を含む<1>~<3>のいずれか1項に記載の装飾品。

発明の効果

[0006] 本開示の一形態によれば、ミリ波レーダーの透過性に優れる装飾品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例1で得られた銀粒子層の形成された基材の断面の電子顕微鏡写真の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示を制限するもの

ではない。

[0009] 本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、各成分には、該当する物質が複数種含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において、各成分に該当する粒子には、複数種の粒子が含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において「(メタ)アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方を意味する。

本開示において、各層の厚みは、ミクロトーム等を用いて測定対象から試験片を作製し、電子顕微鏡により任意の5箇所の厚みを測定して得られた算術平均値をいう。

[0010] <装飾品>

本開示の装飾品は、基材と、前記基材上に設けられた銀粒子を含む銀粒子層と、を有し、前記銀粒子層の表面抵抗率が、 $10^7 \Omega/\square$ 以上とされたものである。

本開示の装飾品は、ミリ波レーダーの透過性に優れる。その理由は明確ではないが、以下のように推察される。

本開示の装飾品では、基材上に銀粒子を含む銀粒子層が設けられるところ、銀粒子層の表面抵抗率が $10^7 \Omega/\square$ 以上であると、銀粒子層を構成する銀粒子と銀粒子との間には、適度な空隙が形成された状態となりやすい。銀粒子と銀粒子との間に形成された空隙をミリ波レーダーが通過することで、ミリ波レーダーの透過性を確保可能となる。そのため、本開示の装飾品はミリ波レーダーの透過性に優れると推察される。

[0011] 以下、本開示の装飾品を構成する各部材について説明する。本開示の装飾品は基材と銀粒子層とを有し、必要に応じてその他の層を有してもよい。

[0012] ー基材ー

本開示の装飾品は、基材を有する。

基材の材質は特に限定されず、ガラス等の無機材料、樹脂等の有機材料などを用いることができる。樹脂としては、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0013] 熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ABS樹脂（アクリロニトリル（Acrylonitrile）ーブタジエン（Butadiene）ースチレン（Styrene）共重合樹脂）、ポリエステル、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

[0014] 熱硬化性樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂等が挙げられる。

[0015] 装飾品をエンブレム等の自動車部品に用いる場合には、基材の材質としては、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ABS樹脂等を用いることが好ましい。ポリプロピレンは、樹脂の中でも比重が軽く、加工しやすく、引張強度、衝撃強度及び圧縮強度が高く、耐候性及び耐熱性にも優れている。ABS樹脂は、プラスチック素材の中でも比較的表面処理を施しやすく、よって

基材の成形後に塗装等を施しやすい樹脂であり、耐薬品性及び剛性に優れ、耐衝撃性、耐熱性及び耐寒性にも長けている。ポリカーボネートは、プラスチック素材の中でも耐衝撃性が高く、耐候性及び耐熱性にも優れ、透明性にも長けている。また、ポリカーボネートは、加工もしやすく、プラスチック素材の中でも比較的軽く、丈夫な素材である。

[0016] 基材の厚みは、装飾品の用途に応じて適宜設計できる。基材の形状も特に制限されない。

[0017] ー銀粒子層ー

本開示の装飾品は、銀粒子を含む銀粒子層を有する。

銀粒子層は、銀鏡反応により形成されたものであってもよい。また、銀粒子層に含まれる銀粒子は、銀鏡反応により析出した銀粒子（析出銀粒子）を含んでもよい。さらに、銀粒子層は、銀粒子が島状に点在する海島構造を呈していてもよい。

銀鏡反応による銀粒子層の形成は、水溶性銀塩水溶液並びに還元剤及び強アルカリ成分を含む還元剤水溶液の2液を、基材表面上又は後述するアンダーコート層表面上（以下、基材表面及び後述するアンダーコート層表面を、合わせて「銀鏡反応処理面」と称する場合がある。）で混合されるように塗布する。これにより酸化還元反応が生じて銀粒子が生じ、銀粒子層が形成される。

[0018] 銀粒子層の形成に用いられる水溶性銀塩水溶液は、硝酸銀等の水溶性銀塩と、アンモニアと、アミノアルコール化合物、アミノ酸及びアミノ酸塩からなる群より選択される少なくとも1種のアミン化合物と、を水中に溶解して得られる。

アミン化合物の具体例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアミノアルコール化合物、グリシン、アラニン、グリシナトリウム等のアミノ酸又はその塩などが挙げられる。

[0019] 水溶性銀塩水溶液に含まれる硝酸銀等の水溶性銀塩の含有率、アンモニア

の含有率及びアミン化合物の含有率は特に限定されるものではない。

[0020] 水溶性銀塩水溶液は、必要に応じて分散剤を含有してもよい。分散剤としては、DISPERBYK-102、DISPERBYK-190、DISPERBYK-2012等（ビックケミー・ジャパン株式会社）、クエン酸などが挙げられる。これらの中でも、DISPERBYK-102、DISPERBYK-190、DISPERBYK-2012等が好ましい。

水溶性銀塩水溶液に必要なに応じて含まれる分散剤の含有率は、0.05質量%～20質量%であることが好ましく、1質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～5質量%であることがさらに好ましい。

[0021] 銀粒子層の形成に用いられる還元剤水溶液は、還元剤と強アルカリ成分とを水中に溶解して得られる。

還元剤の具体例としては、硫酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン、ヒドラジン水和物等のヒドラジン化合物、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩化合物、チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩化合物、ヒドロキノンなどが挙げられる。

強アルカリ成分の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

還元剤水溶液は、必要に応じて上述のアミン化合物を含有してもよい。

還元剤水溶液は、必要に応じてホルミル基を含む化合物を含有してもよい。ホルミル基を含む化合物の具体例としては、グルコース、グリオキサール等が挙げられる。

還元剤水溶液に含まれる還元剤の含有率及び強アルカリ成分の含有率並びに必要なに応じて含有されるアミン化合物の含有率及びホルミル基を含む化合物の含有率は特に限定されるものではない。

[0022] 還元剤水溶液は、必要に応じて分散剤を含有してもよい。還元剤水溶液に使用可能な分散剤は、水溶性銀塩水溶液の場合と同様である。

還元剤水溶液に必要なに応じて含まれる分散剤の含有率は、0.05質量%～20質量%であることが好ましく、1質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～5質量%であることがさらに好ましい。

[0023] 水溶性銀塩水溶液及び還元剤水溶液の2液を、銀鏡反応処理面上で混合されるように塗布する方法としては、2種の水溶液を予め混合し、この混合液をスプレーガン等を用いて銀鏡反応処理面に吹き付ける方法、スプレーガンのヘッド内で2種の水溶液を混合して直ちに吐出する構造を有する同芯スプレーガンを用いて吹き付ける方法、2種の水溶液を2つのスプレーノズルを持つ2頭スプレーガンから各々吐出させ吹き付ける方法、2種の水溶液を2つの別々のスプレーガンを用いて、同時に吹き付ける方法等がある。これらは状況に応じて任意に選ぶことができる。

[0024] 銀鏡反応により銀粒子層を形成する場合、水溶性銀塩水溶液及び還元剤水溶液の2液を塗布する前に、銀鏡反応処理面に対して表面活性化処理が行われてもよい。表面活性化処理は、無機スズ化合物を含有する表面活性化処理液を銀鏡反応処理面に付与して第一スズイオンを銀鏡反応処理面に付着させるものである。その後、表面活性化処理した銀鏡反応処理面に、銀鏡反応により銀粒子層を形成させることができる。

[0025] 無機スズ化合物を含有する表面活性化処理液で銀鏡反応処理面を処理する方法としては、基材を表面活性化処理液中に浸漬する方法、銀粒子層を形成させる銀鏡反応処理面の表面に表面活性化処理液を塗布する方法等が挙げられる。表面活性化処理液の塗布方法としては、基材の形状を選ばないスプレー塗布が好適である。表面活性化処理後、銀鏡反応処理面に余分に付着した表面活性化処理液を脱イオン水又は精製蒸留水で洗浄することが好ましい。

[0026] 表面活性化処理液は、塩化スズ（ⅠⅠ）、酸化スズ（ⅠⅠ）、硫酸スズ（ⅠⅠ）等の無機スズ化合物と、必要に応じて塩化水素、過酸化水素、多価アルコール等とを水中に溶解して得られる。表面活性化処理液に含有されるこれら成分の含有率は特に限定されない。

[0027] 表面活性化処理液により銀鏡反応処理面を処理した後、銀鏡反応により銀粒子層を形成する前に、硝酸銀等の水溶性銀塩を含有する処理液を用いて銀イオンによる活性化処理を行ってもよい。この活性化処理で用いる処理液中

の水溶性銀塩の含有率は特に限定されない。

この処理液を、表面活性化処理液で処理された銀鏡反応処理面に接触させる。これら活性化処理には、基材の形状を選ばないスプレー塗布が好適である。

[0028] 銀鏡反応により銀粒子層を形成した後、脱イオン水、蒸留水等を用いて銀粒子層の表面を水洗し、その表面上に残留する銀鏡反応後の溶液等を取り除いてもよい。

さらに、銀粒子層中の銀と、塩化物イオン、硫化物イオン等の残留イオンとの反応活性を低下させるため、水酸化カリウム等の強アルカリ成分と亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩とを含む水溶液である不活性化処理液で銀粒子層を処理してもよい。不活性化処理には、基材の形状を選ばないスプレー塗布が好適である。

不活性化処理液で銀粒子層を処理した後、脱イオン水、蒸留水等を用いて銀粒子層の表面を水洗し、その表面上に残留する不活性化処理液の残渣を取り除いてもよい。

[0029] 不活性化処理液に含まれる強アルカリ成分の含有率及び亜硫酸塩の含有率は、特に限定されない。

[0030] 銀粒子層の厚みは特に制限されず、30nm～200nm程度であることが好ましい。

[0031] 銀粒子層の厚み方向の断面を観察したときに、銀粒子層に占める銀粒子の割合は、70%以下であることが好ましく、60%～65%であることがより好ましい。銀粒子層に占める銀粒子の割合が70%以下であると、ミリ波レーダーの透過性がより向上する傾向にある。

[0032] 銀粒子層に占める銀粒子の割合とは、以下のようにして測定された値をいう。

装飾品における銀粒子層の厚み方向の断面について、30万倍の倍率で透過型電子顕微鏡写真を撮影する。得られた電子顕微鏡写真に対して、銀粒子層の厚み方向の中央を通る中央線を決定する。次いで、中央線と銀粒子とが

重複する部分の長さを求める。中央線と銀粒子とが重複する部分の長さを中央線全体の長さで除した値の百分率を、銀粒子層に占める銀粒子の割合と定義する。

[0033] 銀粒子層の表面抵抗率は、 $10^7 \Omega/\square$ 以上であり、 $5 \times 10^7 \Omega/\square$ 以上であることが好ましい。銀粒子層の表面抵抗率の上限は、特に限定されるものではない。

銀粒子層の表面抵抗率は、JIS K 6911 : 2006に準じて測定された値をいう。

[0034] 銀粒子層に含まれる銀粒子と基材との間には、スズが存在していてもよい。銀粒子と基材との間にスズが存在することで、基材と銀粒子との密着性が向上する傾向にある。

銀粒子と基材との間に存在するスズは、上述の表面活性化処理により銀鏡反応処理面上に供給されたものである。

[0035] アンダーコート層

基材と銀粒子層との密着性を向上させる観点、及び、基材に平滑面を形成する観点から、基材と銀粒子層との間に、アンダーコート層が設けられてもよい。

[0036] アンダーコート層の形成には、フッ素樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、メラミン樹脂塗料、シリコーン樹脂塗料、アクリルシリコーン樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料等を用いてもよく、アクリルシリコーン樹脂塗料又はアクリルウレタン樹脂塗料を用いることが好ましい。アクリルシリコーン樹脂塗料は、基材に対する付着性に優れ、光沢保持性及び保色性が高く、耐薬品性、耐油性及び耐水性にも優れている。アクリルウレタン樹脂塗料は、塗膜が柔らかく、密着性に優れ、耐久性、耐候性及び耐薬品性にも優れている。これらの樹脂塗料は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0037] アンダーコート層の厚みは特に制限されず、平滑面を確保する観点からは、 $5 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

[0038] アンダーコート層と基材との密着性を高めるために、アンダーコート層と基材との間にプライマー層を設けてもよい。

[0039] トップコート層ー

銀粒子層の保護を目的として、銀粒子層上にトップコート層が設けられてもよい。

トップコート層は、装飾品の最外面に設けられる層であり、トップコート層によって銀粒子層が保護されやすくなる。

トップコート層としては、銀粒子層を隠蔽しない透明性を有することが好ましく、無色クリア（無色透明）であっても、着色されたカラークリア（有色透明）であってもよい。

[0040] トップコート層の形成には、樹脂塗料を用いることができ、熱硬化性樹脂を用いてもよい。熱硬化性樹脂としては、フッ素樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、メラミン樹脂塗料、シリコーン樹脂塗料、アクリルシリコーン樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料等が挙げられ、アクリルシリコーン樹脂塗料又はアクリルウレタン樹脂塗料を用いることが好ましい。アクリルシリコーン樹脂塗料は、基材に対する付着性、光沢保持性、保色性、耐薬品性、耐油性及び耐水性に優れている。アクリルウレタン樹脂塗料は、塗膜が柔らかく、密着性に優れ、耐久性、耐候性及び耐薬品性にも優れている。これらの樹脂塗料は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] トップコート層の厚みは特に限定されず、 $20\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。トップコート層の厚みが $20\mu\text{m}$ 以上であると、銀粒子層を充分保護できる傾向にあり、 $40\mu\text{m}$ 以下であると、経時変化によるクラック、剥がれ、密着不良等が発生しにくい傾向にある。

[0042] 本開示の装飾品はミリ波レーダーの透過性に優れるため、本開示の装飾品を自動車のエンブレムに適用した場合に、自動車のエンブレムの後側に配置されたミリ波レーダーの送受信機の性能に影響を与えにくい。

実施例

[0043] 以下、本開示の実施例を説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0044] <実施例 1>

(アンダーコート層の形成)

縦：70 mm、横：150 mm、厚み：3 mmの平面状ポリカーボネート基材を準備し、IPA（イソプロピルアルコール）を含ませたウエスで基材の表面を脱脂及び洗浄し、油膜、汚れ及び塵埃を除去し、その後、基材を乾燥した。

また、大橋化学工業株式会社製のMSPS用アンダーコートクリアDと、MSPS用アンダーコートシンナーNo. 15と、MSPS用アンダーコート添加剤Lと、MSPS用アンダーコート硬化剤Nとを25：35：0.5：4（質量部基準）で配合し、これを攪拌し、アンダーコート層用組成物を調製した。

調製したアンダーコート層用組成物を基材にスプレーガンで吹き付け、80℃に設定した乾燥炉内にて1時間乾燥し、平均厚み15 μmのアンダーコート層を形成した。

[0045] (銀粒子層の形成)

アンダーコート層が形成された基材を純水でスプレー洗浄した後、三菱製紙株式会社製のMSPS-Sa1A（商品名）をスプレー塗布し、純水による十分なスプレー洗浄の後、三菱製紙株式会社製のMSPS-Sa2A（商品名）を塗布して、銀鏡析出の活性化処理を施した。そして、2頭スプレーガンにて、BYK-102の2.0質量%（ビッケミー・ジャパン株式会社）を添加した三菱製紙株式会社製のMSPS-Ag（商品名）とMSPS-Do（商品名）の2液を塗布し、銀鏡反応による銀粒子層を形成した。その後、純水でスプレー洗浄を行い、三菱製紙株式会社製のMSPS-R1Aを塗布し、さらに純水によるスプレー洗浄を行った。そして、銀粒子層表面の水分を除去するため、圧縮空気（エアブロー）を吹き付けた後、45℃に設定した乾燥炉内で30分間乾燥した。

[0046] 銀粒子層の形成された基材の断面を、カッターを用いて切り出し、切り出した断面をステンレスカッターでトリミングし、その後、ウルトラミクロトームにより、ダイヤモンドナイフを用いて超薄断面切片を作製した。その切片を、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、J E M-2100）を用いて撮影した。得られた電子顕微鏡写真の一例を図1に示す。図1中の点線は、銀粒子層の厚み方向の中央を通る中央線である。撮影条件は、倍率30万倍、及びビーム強度200kVとした。得られた電子顕微鏡写真に基づいて銀粒子層に占める銀粒子の割合を求めたところ、62.8%であった。なお、電子顕微鏡写真における相対的に明度の低い部分が銀粒子を示す。図1から、銀粒子が島状に分布して海島構造が形成されていることがわかる。

さらに、銀粒子層の表面抵抗率を低抵抗率計（商品名：ロレスタEP、ダイヤインスツルメンツ社）を用いて四探針法によって測定したところ、 $6.8 \times 10^{-7} \Omega/\square$ であった。

[0047] （トップコート層の形成）

大橋化学工業株式会社製のMSPS用トップコートクリヤーMと、MSPS用トップコートシンナーP-7と、MSPS用トップコート硬化剤Wと、MSPS用色剤ブラックとを、20:20:5:0.4（質量部基準）で配合し、攪拌して、トップコート層用組成物を調製した。

[0048] 銀粒子層を乾燥した後、自然冷却して、装飾品の温度が室温（25℃）になったことを確認した後、調製したトップコート層用組成物をスプレーガンで吹き付け、80℃に設定した乾燥炉内にて45分乾燥し、平均厚み25 μ mのトップコート層を形成し、実施例1の装飾品を得た。

[0049] [評価]

ーミリ波透過減衰量の測定ー

得られた装飾品について、下記方法によりミリ波（76.575GHz）を装飾品に透過させた際の減衰量を測定したところ、透過減衰量は0.89dBであった。

透過減衰量は、JIS R1679:2007（電波吸収体のミリ波帯に

おける電波吸収特性測定方法)で規定される、送信アンテナと受信アンテナの間に試料を置いて電磁波を試料へ垂直に照射する自由空間法で求められた透過波(透過係数)から算出した。

ここで、透過減衰量は、透過係数を用いて次式より算出できる。

透過減衰量 = $20 \log_{10}(\text{透過係数})$

[0050] <比較例 1>

銀鏡反応を生じさせる際にMSPS-AgにBYK-102を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 の装飾品を得た。

得られた装飾品を、実施例 1 と同様に評価したところ、減衰量は49.35 dBであった。

なお、比較例 1 において、銀鏡反応により形成された層では、銀粒子が密集した状態となっていた。

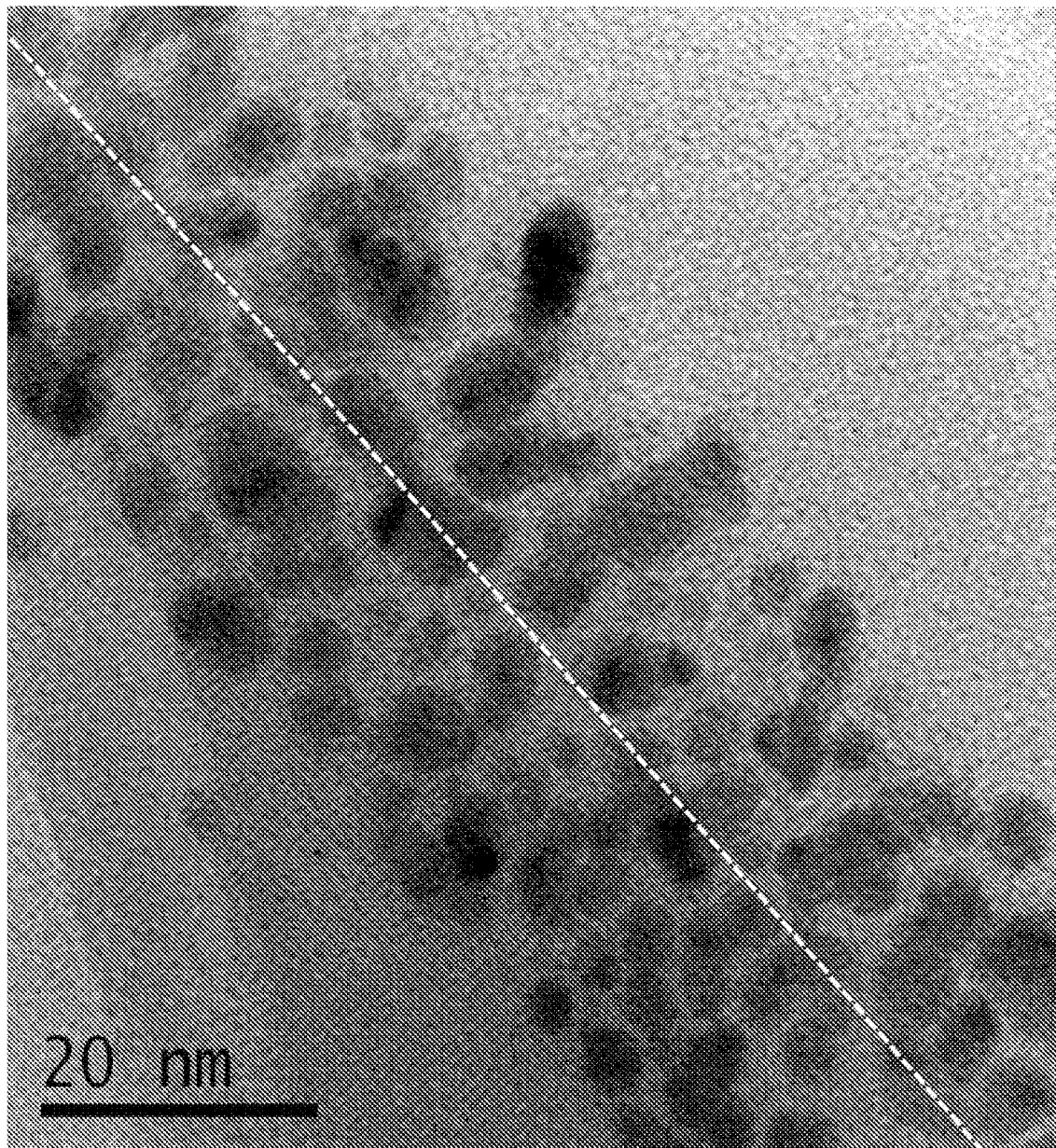
さらに、銀鏡反応により形成された層の表面抵抗率を実施例 1 と同様にして測定したところ、 $4.0 \times 10^{-1} \Omega/\square$ であった。

[0051] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に援用されて取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、前記基材上に設けられた銀粒子を含む銀粒子層と、を有し、
- 前記銀粒子層の表面抵抗率が、 $10^7 \Omega/\square$ 以上である装飾品。
- [請求項2] 前記基材と前記銀粒子との間に、スズが存在する請求項1に記載の装飾品。
- [請求項3] 前記銀粒子層に占める前記銀粒子の割合が、70%以下である請求項1又は請求項2に記載の装飾品。
- [請求項4] 前記銀粒子が、析出銀粒子を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の装飾品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C18/44 (2006.01) i, C23C18/16 (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. C23C18/44, C23C18/16

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.
Y	WO 2018/179579 A1 (TOYOTA GOSEI CO., LTD.) 04 October 2018, paragraphs [0017], [0029]-[0049], claims (Family: none)	1-4
Y	JP 2017-88923 A (UEHARA NAMEPLATE INDUSTRY CO., LTD.) 25 May 2017, paragraphs [0002]-[0003], [0035] (Family: none)	1-4
A	JP 2018-69462 A (NITTO DENKO CORP.) 10 May 2018, claims & WO 2018/079547 A1 & TW 201827214 A	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

19 July 2019 (19.07.2019)

Date of mailing of the international search report

30 July 2019 (30.07.2019)

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/JP2019/024748

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 2000-117907 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 25 April 2000, claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C18/44(2006.01)i, C23C18/16(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. C23C18/44, C23C18/16

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
Y	WO 2018/179579 A1（豊田合成株式会社）2018.10.04, [0017],[0029]-[0049], 請求の範囲（ファミリーなし）	1-4
Y	JP 2017-88923 A（上原ネームプレート工業株式会社）2017.05.25, [0002]-[0003],[0035]（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2018-69462 A（日東電工株式会社）2018.05.10, 特許請求の範囲 & WO 2018/079547 A1 & TW 201827214 A	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

19.07.2019

国際調査報告の発送日

30.07.2019

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）

國方 康伸

4E

9442

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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 2000-117907 A (住友化学工業株式会社) 2000. 04. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4