

(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
2010年8月19日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/092990 A1

- (51) 国際特許分類:
A01G 9/14 (2006.01) A01G 13/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051984
- (22) 国際出願日: 2010年2月10日(10.02.2010)
- (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 2009-030955 2009年2月13日(13.02.2009) JP
特願 2009-030956 2009年2月13日(13.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中尾 卓也 (NAKAO, Takuya) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 朱美 (KATO, Akemi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 啓介 (ABE, Keisuke) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 米田 貴重 (YONEDA,

Takashi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).

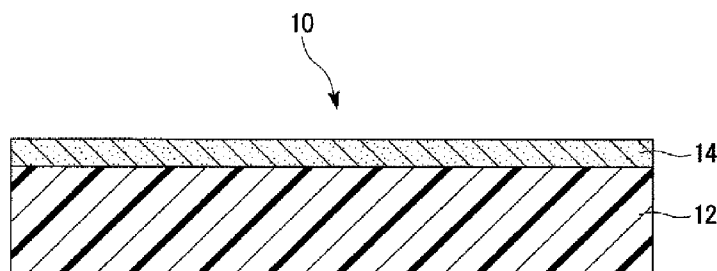
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

- (54) Title: AGRICULTURAL FILM
- (54) 発明の名称: 農業用フィルム

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an agricultural film that is highly transparent and on which a coating film is formed with superior mar-resistance (adhesion), hydrophilicity (anti-fogging, anti-drop, and anti-fouling properties), and hydrophilic durability. An agricultural film (10) comprises a base material film (12) and a porous, hydrophilic coating film (14), which is formed on the base material film (12). The aforementioned hydrophilic coating film (14) contains boehmite particles, silica particles, and a binder, wherein (a) the atomic ratio of Al and Si (Al/Si) is 0.2-5.0, (b) the average grain size of the silica particles is 5-50 nm, and (c) the crystallite diameter of the boehmite particles, calculated from the diffraction peak of the (120) plane, is 20-50 nm. The aforementioned hydrophilic coating film (14) is formed by applying a composition containing boehmite particles, silica particles, a binder, and water to the surface of the base material film, and then drying the composition.

(57) 要約: 高い透明性を有し、耐擦傷性 (密着性)、親水性 (防曇性、流滴性、防汚性) および親水持続性に優れた塗膜が形成された農業用フィルムを提供する。基材フィルム12と、基材フィルム12上に形成された多孔質の親水性塗膜14とを有する農業用フィルム10。前記親水性塗膜14は、ペーマイト粒子、シリカ粒子およびバインダを含み、(a) AlとSiとの原子比 (Al/Si) が0.2~5.0であり、(b) シリカ粒子の平均粒子径が5~50nmであり、(c) ペーマイト粒子の(120)面の回折ピークより算出した結晶粒子径が20~50nmである。前記親水性塗膜14は、ペーマイト粒子、シリカ粒子、バインダおよび水を含む組成物を、基材フィルムの表面に塗布、乾燥して形成される。

WO 2010/092990 A1

WO 2010/092990 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：農業用フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、親水性塗膜を有する農業用フィルムに関する。

背景技術

[0002] 透明な屋根材や透明な側壁材から構成され、内部で植物栽培が行なわれる施設（例えば、温室など）として、屋根や側壁が透明合成樹脂フィルムで構成された施設がある。本発明では、このような植物栽培施設を農業用ハウスといい、屋根や側壁に使用される透明合成樹脂フィルムを農業用フィルムという。

農業用ハウスに展張された農業用フィルムにおいては、植物栽培時に、その表面に結露や曇りを生じると、太陽光線の透過率が低下し、植物の成長に悪影響を与えることがある。よって、防曇性、流滴性（水滴が均一に濡れ拡がり水膜を形成する性質。）、防汚性等の向上を目的に、農業用フィルムの表面に親水性を付与することが行われている。

[0003] 表面に親水性が付与された農業用フィルムとしては、下記のもので知られている。

（１）平均粒子径の異なるシリカゾルならびにアルミナゾル、界面活性剤、および液状分散媒を含む防曇剤組成物を基材フィルムの表面に塗布、乾燥して塗膜を形成したもの（特許文献１の実施例４～６）。

（２）コロイド状アルミナ、コロイド状シリカ、アニオン性界面活性剤を特定の割合で含む塗布液を基材フィルムの表面に塗布、乾燥して塗膜を形成したもの（特許文献２の実施例１～７）。

（３）水系媒体、コロイダルアルミナ、コロイダルシリカ、水溶性樹脂を特定の割合で含む塗布防曇剤を基材フィルムの表面に塗布、乾燥して塗膜を形成したもの（特許文献３の実施例１～１４）。

（４）分散媒中における凝集粒子の、アスペクト比の平均が３～２０であ

り、長軸方向の平均粒子径が100～500 nmであり、かつ短軸方向の平均粒子径が2～100 nmであるアルミナ粒子と、分散媒中における凝集粒子の平均粒子径が150 nm以下であるシリカアルミナ複合粒子と、水とを含む無機塗料組成物を基材フィルムの表面に塗布、乾燥して塗膜を形成したもの（特許文献4）。

[0004] しかし、（1）、（2）の農業用フィルムにおいては、アルミナ粒子およびシリカ粒子が界面活性剤により基材フィルムの表面に単に付着しているだけであり、塗膜と基材フィルムとの密着性が不十分である。そのため、塗膜の耐擦傷性が不十分である。また、塗膜の耐水性が低いため、親水性を長期間維持できない。

（3）の農業用フィルムにおいては、塗膜が水溶性樹脂（バインダ）を含むため、（1）、（2）の農業用フィルムに比べれば、密着性は向上しているが、それでもなお塗膜と基材フィルムとの密着性が不十分である。そのため、塗膜の耐擦傷性が不十分である。また、塗膜の耐水性が低いため、親水性を長期間維持できない。

（4）の農業用フィルムにおいては、（1）～（3）の農業用フィルムに比べ、塗膜と基材フィルムとの密着性が高く、塗膜の耐擦傷性が良好である。また、促進耐候試験において親水性を長期間維持できる。しかし、実際の屋外曝露試験においては、親水性がある時期に急に低下する。よって、親水性の持続性（以下、親水持続性と記す。）のさらなる向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭60－69181号公報

特許文献2：特開平7－53747号公報

特許文献3：特開2003－49003号公報

特許文献4：特開2007－63477号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、高い透明性を有し、耐擦傷性（密着性）、親水性（防曇性、流滴性、防汚性）および親水持続性に優れた塗膜が形成された農業用フィルムを提供する。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の農業用フィルムは、基材フィルムと、該基材フィルム上に形成された、ベーマイト粒子、シリカ粒子およびバインダを含む、下記（a）～（c）を満たす、多孔質の親水性塗膜とを有することを特徴とする。

（a）AlとSiとの原子比（Al/Si）が、0.2～5.0である。

（b）前記シリカ粒子の平均粒子径が、5～50nmである。

（c）前記ベーマイト粒子の（120）面の回折ピークより算出した結晶子径が、20～50nmである。

- [0008] 前記バインダは、ノニオン性の水溶性有機バインダであることが好ましい。

前記ノニオン性の水溶性有機バインダは、水溶性ポリビニルアルコール類であることが好ましい。

前記基材フィルムは、フッ素樹脂フィルムであることが好ましい。

前記フッ素樹脂フィルムがテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体フィルムであることが好ましい。

前記親水性塗膜の厚さは、100～700nmであることが好ましい。

本発明の農業用フィルムの前記親水性塗膜における細孔直径1～60nmの全細孔容積は、1.0～20.0 [$\times 10^{-4}$ cc/g]であることが好ましい。

前記親水性塗膜中のバインダの割合は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計100質量部に対して、0.5～15質量部であることが好ましい。

前記親水性塗膜のヘーズが、5%以下であることが好ましい。

本発明の農業用フィルムの製造方法は、ベーマイト粒子、シリカ粒子、バインダおよび水を含む組成物を、基材フィルムの表面に塗布、乾燥して親水

性塗膜を形成する方法である。

前記製造方法における基材フィルムはフッ素樹脂フィルムであることが好ましく、そのフッ素樹脂フィルムの親水性塗膜が形成される面にあらかじめ濡れ性を向上させる表面処理を施すことが好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、高い透明性を有し、耐擦傷性（密着性）、親水性（防曇性、流滴性、防汚性）および親水持続性に優れた塗膜が形成された農業用フィルムを提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の農業用フィルムの一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] <農業用フィルム>

図1は、本発明の農業用フィルムの一例を示す断面図である。農業用フィルム10は、基材フィルム12と、基材フィルム12の片面に形成された親水性塗膜14とを有する。

[0012] （基材フィルム）

基材フィルムの材料としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂等の透明合成樹脂材料が挙げられ、耐久性、耐候性、耐薬品性、親水性塗膜との密着性等の点から、フッ素樹脂からなる基材が好ましい。フッ素樹脂は、表面が負に帯電しやすいことから、正に帯電しているペーライト粒子との密着性が高くなる。

[0013] フッ素樹脂は、フルオロオレフィンの単独重合体もしくはフルオロオレフィンの2種以上の共重合体、または1種以上のフルオロオレフィンと1種以上のその他のモノマーとの共重合体である。

[0014] フルオロオレフィンとは、重合性不飽和結合とフッ素原子とを有するモノマーであり、他に水素原子、塩素原子、酸素原子等を有していてもよい。フルオロオレフィンとしては、たとえば、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニ

ル、フッ化ビニリデン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンが好ましい。パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）が特に好ましい。

[0015] その他のモノマーとしては、非フッ素系モノマーが好ましく、エチレン、プロピレン、ブテン、ノルボルネン等のオレフィン類；シクロヘキシルメチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等のアルケニルエーテル類；酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ピバリン酸アリル、バーサチック酸アリル等のアルケニルエステル類が好ましい。

[0016] 前記モノマーを重合したフッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン／エチレン共重合体、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン系共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／エチレン系共重合体が好ましい。テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体においては、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体が好ましい。これらのうち、加工性および使用されるフィルム物性の点から、テトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体が特に好ましい。

[0017] 基材フィルムには、親水性塗膜が形成される面にあらかじめ表面処理が施してもよい。表面処理を施すことによって、基材フィルムの濡れ性がよくなるため、親水性塗膜の基材への密着性や親水性塗膜の均一性を向上できる。

表面処理としては、放電処理（プラズマ処理、コロナ放電処理等。）、UV処理、オゾン処理、酸、アルカリ等を用いた化学的処理、研磨材を用いた物理的処理等が挙げられる。

[0018] （親水性塗膜）

親水性塗膜は、ベーマイト粒子、シリカ粒子およびバインダを含む、多孔質の膜である。

シリカ粒子を含む多孔質の膜が、親水性を発現することは従来から知られている。しかし、シリカ粒子が親水性や多孔性にどのように影響しているか、また、塗膜の多孔性を定量的に評価し、親水性（流動性等。）とどのように関連付けられるのかについての検討は、これまで行われていない。そこで、親水性塗膜の多孔性を、親水性塗膜の組成、親水性塗膜を構成する粒子の形状やサイズ、親水性塗膜の細孔特性から定量化し、親水性（流動性等。）およびその持続性との相関を明らかにすることによって、下記（a）～（c）をすべて満たす親水性塗膜が、本発明の効果を発揮できることを見出した。

[0019] （a）AlとSiとの原子比（Al/Si）が、0.2～5.0である。

（b）シリカ粒子の平均粒子径が、5～50nmである。

（c）ベーマイト粒子の（120）面の回折ピークより算出した結晶子径が、20～50nmである。

[0020] （a）について：

親水性塗膜がAlを含む、すなわち正に帯電しているベーマイト粒子を含むことにより、基材フィルム、特に表面の電荷が負に帯電しやすいフッ素樹脂フィルムに対する密着性が向上する。よって、Al/Siが0.2以上であれば、親水性塗膜と基材フィルムとの密着性が向上する。また、Al/Siが5.0以下であれば、親水性塗膜の膜強度の低下が抑えられ、親水性塗膜の透明性も向上する。Al/Siは、0.4～2.1がより好ましく、0.6～1.4が最も好ましい。

Al/Siは、蛍光X線解析により定量できる。

[0021] (b) について：

シリカ粒子とベーマイト粒子とは異なる電荷に帯電しており、親水性塗膜形成用塗料組成物中で凝集しやすい。シリカ粒子の平均粒子径およびベーマイト粒子の前記結晶子径を前記範囲とすることによって、凝集を適度にコントロールすることができ、結果として親水性（流滴性等。）を発現する大きい細孔容積を有する多孔質の塗膜、そして透明な塗膜を形成できる。シリカ粒子の平均粒子径が5～50 nmであれば、高い親水性（流滴性等。）および透明性を両立できる。シリカ粒子の平均粒子径は、5～30 nmが好ましく、さらに8～15 nmがより好ましい。

シリカ粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）像の中から無作為に抽出された20個のシリカ粒子の長軸および短軸の長さを測定し、これらを平均したものである。ベーマイト粒子は後述のように板状等の形状を有する粒子であり、シリカ粒子は後述のように球状等の粒子であるため、TEM像において形状およびサイズが異なるベーマイト粒子とシリカ粒子とは明確に区別される。

[0022] (シリカ粒子)

シリカ粒子の形状としては、球状、球状粒子が連結した鎖状が挙げられ、球状が好ましい。

シリカ粒子は、市販されているものであってもよく、公知の製造方法により得られるものであってもよい。

[0023] (c) について：

耐擦傷性および親水性が良好な塗膜としては、平均粒子径が10～30 nmのシリカ粒子およびノニオン性の水溶性有機バイндаを含む塗膜が知られている。しかし、該塗膜は耐水性が低いため、親水持続性がない。ベーマイト粒子をさらに含ませることによって耐水性が改善されることが分かったが、従来のベーマイト粒子は粒径が小さいため、耐擦傷性が低下してしまう。そこで、前記結晶子径が20 nm以上のベーマイト粒子を含ませることにより、耐擦傷性を低下させることなく、耐水性が良好となることが分かった。

ベーマイト粒子が親水性塗膜中で配向して、耐擦傷性、耐水性が良くなっているものと考えられる。ただし、ベーマイト粒子の前記結晶子径が大きすぎると、親水性塗膜形成用塗料組成物の安定性が低くなり、また、親水性塗膜のヘーズも高くなる。

ベーマイト粒子の（１２０）面の回折ピークより算出した結晶子径が２０～５０ｎｍであれば、高い親水性（流動性等。）および透明性を両立でき、かつ耐擦傷性および親水持続性も発現する。

ベーマイト粒子の（１２０）面の回折ピークより算出した結晶子径は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）解析により算出できる。ベーマイト粒子の結晶子径は、３０～４０ｎｍが好ましい。

[0024] ベーマイト粒子の形状としては、板状、針状、繊維状、羽毛状等が挙げられ、板状が好ましい。親水性塗膜中に板状のベーマイト粒子を含むことにより、結晶配向性が得られるため、親水性塗膜の基材に対する密着性がさらに高くなり、耐擦傷性が長期間持続し、また、親水性塗膜が可撓性のある基材（フィルム等。）に十分に追随できる。

[0025] ベーマイト粒子は、市販されているものであってもよく、公知の製造方法により得られたものであってもよい。ベーマイト粒子の製造方法としては、アルミン酸アルカリ金属塩と、酸性アルミニウム塩（塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等。）と、場合によっては酸性溶液とを混合して得られる水和ゲルを熟成した後、酸を添加して解こうする方法；酸性アルミニウム塩をイオン交換して得られる水和ゲルを熟成した後、解こうする方法；アルミニウムアルコキシドを加水分解した後、解こうする方法等が挙げられる。

[0026] 親水性塗膜の厚さは、１００～７００ｎｍが好ましく、２５０～４５０ｎｍがより好ましい。親水性塗膜の厚さが１００ｎｍ以上であれば、親水性および親水持続性の低下を抑制できる。親水性塗膜の厚さが７００ｎｍ以下であれば、親水性塗膜にクラックが入りにくく、干渉縞が発生しにくく、傷が入った場合にはその傷が目立ちにくい。

[0027] 農業用フィルムの親水性塗膜の細孔直径 1 ~ 60 nm の全細孔容積は、1.0 ~ 20.0 [$\times 10^{-4}$ cc/g] が好ましく、2.0 ~ 10.0 [$\times 10^{-4}$ cc/g] がより好ましい。全細孔容積が 1.0 [$\times 10^{-4}$ cc/g] 以上であれば、親水性塗膜の多孔性が高くなり、十分に水を吸着でき、親水性（流滴性等。）を十分に発現できる。また、経時的に親水性塗膜の一部が減少しても親水性（流滴性等。）を維持でき、結果として親水持続性が良好となる。全細孔容積が 20.0 [$\times 10^{-4}$ cc/g] 以下であれば、耐擦傷性の低下が抑えられ、また、ヘーズ値が大きくなりにくい。

[0028] 全細孔容積は、窒素吸着細孔測定により測定できる。従来、粉末の細孔容積を測定する例は多く見られたが、本発明においては、親水性塗膜の細孔容積が親水性（流滴性等。）に大きく影響するため、親水性塗膜を掻き取って粉末にしてしまうと、本来の親水性塗膜の細孔容積を測定できないという問題がある。そこで、本発明においては、基材フィルム上の親水性塗膜をそのまま基材フィルムごと測定するという手法を新規に確立した。

基材フィルム込みで窒素吸着細孔測定を実施すると、基材フィルムの窒素吸着が大きい場合は、基材フィルムへの吸着量が大きくなり、本来の親水性塗膜の細孔容積を正しく測定できない場合もある。しかし、基材フィルムがフッ素樹脂フィルムの場合は、基材フィルムの窒素吸着量は非常に小さく、親水性塗膜の吸着量に比して無視できる程度のものとなるため、基材フィルムごと測定することで親水性塗膜の細孔容積を評価できる。他の合成樹脂からなるフィルムの場合も、窒素吸着が少ないフィルムの場合は、フッ素樹脂フィルムと同様に測定できる。

[0029] 親水性塗膜には透明性が要求される。親水性塗膜の透明性は、ヘーズ値で評価できる。親水性塗膜のヘーズ値は、5.0 % 以下が好ましく、3.0 % 以下がより好ましい。ヘーズ値が 5.0 % 以下であれば、農業用フィルムとしては、親水性塗膜が十分な透明性を有しているといえる。

親水性塗膜のヘーズ値は、農業用フィルムのヘーズ値から基材フィルムのヘーズ値を引くことにより算出できる。

[0030] 親水性塗膜の親水性は、水に対する接触角で評価できる。親水性塗膜の水に対する接触角は 40° 以下が好ましく、 20° 以下がより好ましく、 10° 以下がさらに好ましい。接触角が 40° 以下であれば、親水性塗膜の親水性が充分となり、流適性が発現されやすい。親水性塗膜の表面に汚れが付着した場合、水に対する接触角が上昇して、流滴しなくなることが多い。本発明における親水性塗膜は、徐々に表面が流出、更新されるため、流適性を長期間維持できる。

[0031] (バインダ)

親水性塗膜がバインダを含むことにより、親水性塗膜の造膜性および耐擦傷性が向上する。

バインダとしては、有機バインダまたは無機バインダ（金属酸化物等。）が挙げられ、有機バインダが好ましい。また、バインダは親水性のバインダであることが好ましい。疎水性のバインダを使用すると、親水性塗膜の水に対する接触角が上昇し、親水性が低下する場合がある。また、親水性塗膜は水性の塗料組成物から形成されることが好ましいことより、バインダとしては、特に水溶性の親水性バインダが好ましい。水溶性の親水性バインダとしては、ノニオン性の水溶性有機バインダがより好ましい。イオン性水溶性有機バインダに比較してノニオン性の水溶性有機バインダは、無機粒子の凝集が少なく、液の貯蔵安定性が高い。ノニオン性の水溶性有機バインダとしては、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、水溶性セルロース誘導体等が挙げられる。

なお、本発明において変性ポリビニルアルコールとは、ポリビニルアルコールの水酸基の一部を他の基に変換したものをいう。例えば、カルボン酸（酢酸を除く）などで水酸基をエステル化したもの、アルデヒド類で水酸基をホルマール化したもの、水酸基をアルキルエーテル化したもの、などが挙げられる。変性ポリビニルアルコールとしては、水酸基の一部に反応性を有する基を導入した変性物が好ましい。例えば、実施例に使用した変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセファイマーZ100）は、水酸基の一部にア

セトアセチル基を導入した変性ポリビニルアルコールである。

さらに、バインダとしては、下記の理由から、ポリビニルアルコールと変性ポリビニルアルコール（以下、これらをまとめて水溶性ポリビニルアルコール類と記す。）が好ましい。ケン化度や分子量、変性化など、異なる種類の水溶性ポリビニルアルコール類を複数組み合わせるバインダとして使用することができる。

[0032] 親水性塗膜が水溶性ポリビニルアルコール類を含むと、親水性塗膜の細孔特性が良好となり、高い親水性（流滴性等。）と透明性とを両立でき、また、耐擦傷性も付与でき、さらに、親水性塗膜の均一形成性にも優れる。また、水溶性バインダとしてポリエチレングリコールを用いた場合と比較しても、基材との密着性が向上し、耐擦傷性も良好になる傾向があることより、水溶性ポリビニルアルコール類を用いることで、少量の添加で耐擦傷性を改良できる。

[0033] 親水性塗膜が水溶性ポリビニルアルコール類を含むかどうかは、 $^1\text{H-NMR}$ 解析により確認できる。測定用サンプル液は、基材フィルムから親水性塗膜を掻き取って回収した粉末サンプルを、水で5質量%に希釈し、超音波分散装置にて30分間分散処理して分散液を得て、該液を遠心沈降し、上澄み分と沈殿物とに分け、上澄み液を濃縮することにより調製できる。

[0034] 無機バインダとしては、金属酸化物の前駆体が挙げられ、シリカまたはアルミナの前駆体が好ましい。シリカまたはアルミナの前駆体は、公知の製造方法により得られる。

シリカ前駆体としては、ケイ酸アルコキシド（ケイ酸エチル等。）を加水分解する方法により得られたもの；アルカリ金属ケイ酸塩を酸で分解した後、電解透析する方法により得られたもの；アルカリ金属ケイ酸塩を解こうする方法により得られたもの；アルカリ金属ケイ酸塩をイオン交換樹脂により透析する方法により得られたもの等が挙げられる。

アルミナ前駆体としては、アルミニウムアルコキシドを加水分解する方法により得られたもの；水溶性アルミニウム塩、アルミニウムキレート化合物

等が挙げられる。

[0035] 親水性塗膜中のバインダの割合は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計 100 質量部に対して、0.5～15 質量部が好ましく、3～10 質量部がより好ましい。バインダが 15 質量部以下であれば、親水性塗膜の細孔がバインダで埋まりにくく、大きい細孔容積を発現できる。バインダが 0.5 質量部以上であれば、耐擦傷性の向上効果が発現しやすい。

[0036] (他の成分)

親水性塗膜は、適宜必要に応じてベーマイト粒子およびシリカ粒子以外の金属酸化物粒子、界面活性剤、消泡剤、架橋剤、耐水硬化剤、着色用染料、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤を含んでいてもよい。固形分となる他の成分の合計量は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計 100 質量部に対して、50 質量部以下が好ましく、30 質量部以下がより好ましい。固形分となる他の成分の合計量が多くなりすぎると、必須成分により発揮される特性が低下するおそれが生じる。

[0037] 親水性塗膜は、ベーマイト粒子およびシリカ粒子以外の金属酸化物粒子を適宜必要に応じて含んでいてもよい。たとえば、酸化セリウム粒子を含む場合、紫外線カット性能を付与できる。酸化チタン粒子を含む場合、紫外線カット性能や光触媒性能を付与できる。インジウムドープ酸化スズ (ITO) 粒子、アンチモンドープ酸化スズ (ATO) 粒子、または酸化スズ粒子を含む場合、導電性や赤外線カット性能を付与できる。ベーマイト粒子以外のアルミナ粒子を含む場合、親水性塗膜の親水性（流滴性等。）、膜強度をさらに向上できる。

[0038] 金属酸化物粒子の平均粒子径は、1～500 nm が好ましく、1～200 nm がより好ましい。金属酸化物粒子の平均粒子径が 1 nm 以上であれば、金属酸化物粒子が有する特性が発現しやすい。金属酸化物粒子の平均粒子径が 500 nm 以下であれば、親水性塗膜の透明性の低下が抑えられる。

金属酸化物粒子の割合は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計 100 質量部に対して、30 質量部以下が好ましい。金属酸化物粒子を使用して上記特

性を発揮させるためには、その量は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計 100 質量部に対して 1 質量部以上とすることが好ましい。

[0039] 親水性塗膜を形成するための塗料組成物（以下、単に塗料組成物という。）が界面活性剤を含む場合、塗料組成物の塗布性が向上し、均質で外観良好な親水性塗膜を形成でき、また、親水性塗膜の親水性も向上する。塗料組成物に界面活性剤を配合することにより、結果的に親水性塗膜中に界面活性剤が含まれることになる。

界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が挙げられる。該界面活性剤は、アルキル基部分の水素原子がフッ素原子に置換された界面活性剤（すなわち、フッ素系界面活性剤）であってもよい。界面活性剤としては、親水性塗膜形成用塗料組成物中におけるベーマイト粒子およびシリカ粒子の分散安定性が良好になる点から、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0040] ノニオン性界面活性剤としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ （ただし、Rは水素原子または有機基である。）、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 、および $-\text{COOY}$ （ただし、Yは水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子またはアンモニウム基である。）からなる群から選ばれる 1 種以上の構造単位を有する化合物が好ましい。該化合物としては、アルキルポリオキシエチレンエーテル、アルキルポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビトールエステル、アルキルポリオキシエチレンアミン、アルキルポリオキシエチレンアミド、ポリエーテル変性のシリコーン系界面活性剤が挙げられる。

親水性塗膜形成用塗料組成物における界面活性剤の割合は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計 100 質量部に対して、15 質量部以下が好ましく、10 質量部以下がより好ましい。界面活性剤が 15 質量部以下であれば、親水性塗膜の耐擦傷性の低下が抑えられる。界面活性剤を使用して上記特性を発揮させるためには、その量は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計 100

質量部に対して1質量部以上とすることが好ましい。

[0041] バインダの架橋剤としては、無機アルミニウム化合物、無機ホウ素化合物、無機ジルコニウム化合物、無機チタン化合物などの無機化合物、グリオキザール、ヒドラジド化合物、イソシアネート化合物などの有機化合物などが挙げられる。架橋剤を使用してバインダを架橋させることにより、親水性塗膜の擦傷性の低下を抑制し、流滴持続性を向上させることができる。親水性塗膜形成用塗料組成物における架橋剤の割合は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。架橋剤が10質量部以下であれば、塗布液の安定性が得られ、親水性塗膜のヘイズ上昇が抑えられる。架橋剤を使用して上記特性を発揮させるためには、その量はベーマイト粒子とシリカ粒子の合計100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましい。

耐水硬化剤として、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、酢酸ビニル樹脂の水性エマルジョン、水性ディスパージョンなどが挙げられる。

[0042] (親水性塗膜の形成方法)

親水性塗膜は、ベーマイト粒子、シリカ粒子、バインダおよび水を含む親水性塗膜形成用の塗料組成物を、基材フィルムの表面に塗布、乾燥して形成される。

塗布方法としては、たとえば、はけ塗り、ローラ塗布、手塗り、回転塗布、浸漬塗布、各種印刷方式による塗布、バーコート、カーテンフロー、ダイコート、フローコート、スプレーコート等が挙げられ、大面積に均一に塗布できる点から、グラビアコータによる塗布が好ましい。

親水性塗膜の膜強度を高める目的で、加熱、または紫外線、電子線等の照射を行ってもよい。加熱温度は、基材フィルムの耐熱性を加味して決定すればよく、たとえば、フッ素樹脂フィルムの場合は、40～100℃が好ましい。

[0043] (親水性塗膜を形成するための塗料組成物)

親水性塗膜形成用塗料組成物は、ベーマイト粒子を含むベーマイトゾルとシリカ粒子を含むシリカゾルとバインダとを混合することにより調製できる。親水性塗膜形成用塗料組成物を調製する際には、適宜必要に応じて、水、有機溶剤（エタノール、メタノール等。）を加えてもよい。

[0044] ベーマイトゾルは、水、水と水溶性有機溶媒の混合媒体、その他の水性媒体中にベーマイト粒子が分散しているものである。水溶性有機溶媒としてはエタノール、メタノール、イソプロパノール等の水溶性アルコールが好ましい。ベーマイトゾルの固形分濃度は、0.1～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。

ベーマイトゾルは、分散媒体中でベーマイト粒子を安定化させるために、無機酸または有機酸に由来する陰イオン（塩素イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等。）を含むことが好ましい。陰イオン濃度は、A1の100質量部に対して、35質量部以下が好ましい。陰イオン濃度が35質量部以下であれば、親水性塗膜の耐水性や親水性の低下が抑えられる。ベーマイトゾル中の陰イオン濃度が高い場合には、イオン交換樹脂、電気透析、限外濾過等によって陰イオン濃度を低減することが好ましい。

ベーマイトゾルのpHは、4～6.8が好ましい。これにより、耐水性和透明性に優れた塗膜が得られるので好ましい。pHが4以上であれば、陰イオンが多くなりすぎることなく、親水性塗膜の耐水性が良好となる。pHが6.8以下であれば、ベーマイト粒子が凝集しにくく、親水性塗膜の透明性、基材との密着性、耐擦傷性の低下が抑えられる。

[0045] シリカゾルの固形分濃度は、5～40質量%が好ましく、10～35質量%がより好ましい。シリカゾルのpHは、9～10.5が安定性の面で好ましい。pHが7以下のシリカゾルを使用することもでき、また、pHが9～10.5のシリカゾルをベーマイトゾルと混合する前にpHが7以下に調整して使用することもできる。

前記のように、本発明の親水性塗膜形成用塗料組成物のpHは2.5～7

が好ましい。pHが9～10.5のシリカゾルを使用しても、pHの低いベーマイトゾルと混合することにより、親水性塗膜形成用塗料組成物のpHを2.5～7とすることができる。また、必要により、ベーマイトゾル等と混合後、組成物のpHを2.5～7に調整してもよい。組成物のpHの調整は硝酸などの無機酸の添加で行なうことが好ましい。

さらに、親水性塗膜形成用塗料組成物は、ベーマイト粒子、シリカ粒子、バインダおよび水を含み、必要に応じて有機溶剤、界面活性剤、ベーマイト粒子およびシリカ粒子以外の金属酸化物粒子、添加剤等を含んでいてもよい。

[0046] 親水性塗膜形成用塗料組成物の固形分濃度は、0.1～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。固形分濃度が0.1質量%以上であれば、親水性塗膜形成用塗料組成物を基材の表面に塗布した際、ムラが発生しにくくなり、また、親水性等の性能が発揮されやすい。固形分濃度が20質量%以下であれば、塗布する際の作業性が良好となり、また、親水性塗膜の透明性が低下しにくく、さらに、親水性塗膜形成用塗料組成物の保存安定性も良好となる。該固形分濃度は、1～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

親水性塗膜形成用塗料組成物のpHは、2.5～7が好ましく、pH3.5～7がより好ましく、pH4～6がさらに好ましい。pHが2.5以上であれば、ベーマイト粒子の溶解が抑えられる。pHが7以下であれば、シリカ粒子とベーマイト粒子の分散安定性が良好となる。

[0047] シリカ粒子の割合は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計量に対して、20～80質量%であり、40～60質量%が好ましい。シリカ粒子が20質量%以上であれば、親水性塗膜の膜強度の低下が抑えられる。シリカ粒子が80質量%以下であれば、親水性塗膜の基材との密着性や親水性が良好となる。

[0048] バインダの割合は、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計100質量部に対して、0.5～15質量部であり、1～5質量部が好ましい。バインダが1

5質量部以下であれば、親水性塗膜の細孔がバインダで埋まりにくく、大きい細孔容積を発現できる。バインダが0.5質量部以上であれば、耐擦傷性の向上効果が発現しやすい。

[0049] 水は、親水性塗膜形成用塗料組成物において、ベーマイト粒子およびシリカ粒子を分散させる分散媒としての役割を果たす。

水の割合は、親水性塗膜形成用塗料組成物の全固形分100質量部に対して、500～100000質量部が好ましく、600～10000質量部がより好ましく、1000～3000質量部がさらに好ましい。水が500質量部以上であれば、親水性塗膜形成用塗料組成物の濃度が高すぎず、保存安定性が良好となる。水が100000質量部以下であれば、親水性塗膜形成用塗料組成物の濃度が低すぎず、十分な厚さの親水性塗膜を形成できる。

[0050] 親水性塗膜形成用塗料組成物は、ベーマイト粒子およびシリカ粒子の分散安定性を阻害しない範囲で、有機溶剤を含んでいてもよい。有機溶剤としては、水溶性の有機溶剤が好ましく、その量は水に対する溶解度以下の量を使用することが好ましい。また、有機溶剤の沸点は120℃以下が好ましく、特に100℃以下が好ましい。

有機溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコール等の水溶性のアルコールが挙げられる。

[0051] 親水性塗膜形成用塗料組成物を基材に塗布した際の消泡性を得るためには、水溶性有機溶剤を含有させることが好ましく、その水溶性有機溶剤としては水と任意の割合で混合する水溶性のアルコールが好ましい。この場合、アルコールの量は、水とアルコールの合計量に対してアルコールの割合を、10～70質量%とすることが好ましい。アルコールが10質量%以上であれば、消泡効果が得られ、アルコールが70質量%以下であれば、親水性塗膜形成用塗料組成物の安定性が良好となる。この水溶性のアルコールとしては、安定性の点から、メタノール、エタノール、イソプロパノールが好ましい。アルコールは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

水とアルコールの合計量に対するアルコールの割合は、30～60質量%がより好ましい。

[0052] (他の膜)

本発明の農業用フィルムにおいて、親水性塗膜を基材フィルムの一方向の表面のみに形成した場合、他方の面には防汚性膜、帯電防止膜、断熱性膜、紫外線カット性膜等を設けてもよい。

[0053] 以上説明した本発明の農業用フィルムにあつては、基材フィルム上に形成された親水性塗膜が、ベーマイト粒子、シリカ粒子およびバインダを含む、前記(a)～(c)を満たす、多孔質の親水性塗膜であるため、親水性塗膜が、高い透明性を有し、耐擦傷性(密着性)、親水性(防曇性、流滴性、防汚性)および親水持続性に優れたものとなる。

実施例

[0054] 以下に、実施例を示す。

例1～3、8～10、12、13、15～17は実施例であり、例4～7、11、14、18～20は比較例である。

農業用フィルムの基材としては、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体フィルム(旭硝子社製、商品名:アフレックス、厚さ:100 μ m)の片面にコロナ放電処理を施したものを使用した(以下、ETFEフィルムという)。親水性塗膜はETFEフィルムのコロナ放電処理した面(コロナ放電処理後の表面濡れ指数:42)に形成した。

[0055] [Al/Si]

農業用フィルムからサンプルを切り出し、該サンプルについて、基材フィルムごと親水性塗膜の蛍光X線解析を行い、SiおよびAlの付着量(μ g/cm²)を算出し、ついでAl/Si(原子比)を算出した。

(蛍光X線装置) リガク社製、型式:RIX3000。

(測定方法) 薄膜FP法。

(付着量の算出方法) ノンスタンダード定量。

(励起条件) ターゲット:Rh、管電圧(KV):50、管電流(mA)

: 50。

(光学系条件) 分光結晶: PET、検出器: PC。

(PHA条件) 100~300。

(スキャン条件) スキャン方法: ステップスキャン、ステップ: 0.05
0deg、測定時間: 0.40sec。

(Alのピーク) 144.610deg。

(Siのピーク) 109.040deg。

[0056] [シリカ粒子の平均粒子径]

基材フィルムから親水性塗膜を掻き取って回収した粉末サンプルを、水で5質量%に希釈し、超音波分散装置にて30分間分散処理して分散液を得た。該分散液を水で希釈して固形分濃度が約0.1質量%の希釈液とした後、該希釈液をコロジオン膜上に滴下し、乾燥させて観察用膜を形成した。該観察用膜をTEM観察し、TEM像の中から無作為に抽出された20個のシリカ粒子の長軸および単軸の長さを測定し、これらを平均してシリカ粒子の平均粒子径を求めた。

(TEM) 日本電子社製、型式: JEM-1230。

[0057] [ベーマイト粒子の結晶子径]

基材フィルムから親水性塗膜を掻き取って回収した粉末サンプルについて、XRD解析を2回行い、ベーマイト粒子の(120)面の回折ピークより結晶子径を算出した。

(XRD装置) リガク社製、型式: TTR-III。

(測定条件) X線出力: 50kV-300mA、光学系: 平行ビーム、スキャンスピード: 2°/min、回転: あり(100RPM)、サンプリング間隔: 0.02°/step。

(解析条件) ソフト: JADE7、校正標準: Si粉末(NIST SRM 640c)、解析ピーク: ベーマイト(120)面、フィッティング関数: Pearson-VII、べき指数: 1.5、ベースライン: 4次多項式。

[0058] [親水性塗膜の厚さ]

農業用フィルムを剃刀にて切断し、切断面について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察し、3箇所の親水性塗膜の厚さを測定し、これらを平均した。

（SEM）日立製作所社製、型式：S-4300。

（測定条件）加速電圧：5 kV、導電コート：Pt。

[0059] 〔全細孔容積〕

農業用フィルムをカッターで約8 mm×30 mmのサイズに切断し、その切断片をガラス製サンプルセルに約2.5 g封入した。ついで、窒素吸着細孔測定によって細孔直径1～60 nmの範囲の全細孔容積を測定した。

（装置）カンタクローム社製、型式：オートソープMP-1。

（測定条件）窒素吸着法、窒素相対圧：0.0001～0.990。

（解析方法）NLDFT法。

[0060] 〔外観〕

農業用フィルムの親水性塗膜の外観を目視で評価し、異物欠点、反り、クラック、ムラのいずれもないものを○（良好）、いずれかの欠点があるものを×（不良）とした。

[0061] 〔ヘーズ値〕

農業用フィルムおよび基材フィルムのヘーズ値を、JIS K7105に則り、ヘーズコンピューター（スガ試験機社製、型式：HGM-3DP）を用いて測定し、農業用フィルムのヘーズ値から基材フィルムのヘーズ値を引くことにより親水性塗膜のヘーズ値を算出した。

ヘーズ値が5%以下のものを合格、5%を超えるものを不合格とした。

[0062] 〔透過率〕

農業用フィルムの全光線透過率を、JIS K7105（1981年）に則り、ヘーズメーター（スガ試験機社製、型式：HGM-2K、SMカラーコンピューターモデルSM-5）を用いて測定した。

[0063] 〔接触角〕

農業用フィルムの親水性塗膜の水に対する接触角を、接触角計（協和界面

科学社製、型式：CA-X150）を用いて任意の異なる5つの箇所で測定し、これらを平均した。接触角は親水性の指標となる。

[0064] 〔低温流滴性〕

農業用フィルムから縦14cm×横8cmのサンプルを切り出した。温度一定の環境試験室内に設置した恒温水槽の上に、アクリル樹脂製屋根型フレームを水平面に対して15度の傾斜をつけて設置し、該フレームにサンプルを、親水性塗膜を下にしてセットした。環境試験室を10℃とし、恒温水槽を20℃とした。親水性塗膜の表面の水滴の様子を観察し、下記の基準で判定した。◎、○、△を合格とし、×、××を不合格とした。

◎（優）：評価開始1時間後に塗膜表面が均一に濡れている。

○（良）：評価開始2時間後に塗膜表面が均一に濡れている。

△（可）：評価開始3時間後に塗膜表面が均一に濡れている。

×（不可）：評価開始3時間後に塗膜表面に部分的に水滴付着部がある。

××（悪）：評価開始3時間後に塗膜表面に全体的に水滴が付着し白く曇っている。

[0065] 〔流滴持続性〕

低温流滴性の評価と同様な環境試験室内にサンプルをセットし、環境試験室を20℃とし、恒温水槽を80℃として、3ヶ月間放置した。3ヶ月経過後、サンプルを取り外した。ついで、該サンプルについて、低温流滴性の評価を行い、親水性塗膜の表面の水滴の様子を観察し、低温流滴性の評価と同じ基準で判定した。

[0066] 農業用ハウスにおいては、外気温が低い冬期、早朝、夕方に農業用フィルムが曇りやすくなるため、農業用フィルムには曇りの抑制が求められる。曇りの抑制については、「低温流滴性」が指標となる。また、農業用フィルムには長期曝露後にも流滴性が発現することが求められ、これについては、「流滴持続性」が指標となる。

[0067] 〔耐擦傷性〕

農業用フィルムのサンプルを平面摩擦試験機（コーティングテスター工業

社製、型式：TESTER SANGYO AB-301 COLOR FASTNESS RUBBING TESTER) にセットし、ベンコット（旭化成工業社製、商品名：BEMCOT M-1）を摩耗材として取り付け、荷重：200 g、接触面積：15 mm×20 mm、摩耗回数：1 往復の条件で親水性塗膜の擦傷試験を行い、試験前後における A I 付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) を蛍光 X 線装置 (RIGAKU 社製、型式：RIX3000) で測定して、試験後 A I 付着量 / 初期 A I 付着量 $\times 100$ (%) により評価した。A I 付着量が初期に対して 70 % 以上であるものを合格とした。

[0068] 〔例 1〕

イオン交換水の 792 g に 1 N 硝酸の 8 g を加え、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL 11N7-80）の 200 g を加え、30 分攪拌を続けた後、室温で 1 日静置した。固形分濃度：20 質量%、pH：5.0 のベーマイト分散液を得た。

[0069] ベーマイト分散液の 100 g に、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックス OS、固形分濃度：20 質量%、pH：3.0）の 81.8 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックス AP-1）の 315.4 g、ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA105、ケン化度：98~99 mol %、重合度：500）の 5 質量% 水溶液の 29.1 g、イオン交換水の 104.5 g を攪拌しながら加え、5 分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55 質量部、シリカ：45 質量部、ポリビニルアルコール：4 質量部となる、固形分濃度：6 質量%、pH：4.1 の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

[0070] 上記塗料組成物の 2 mL を、サイズ A4 の ETFE フィルムの表面に、バーコータで塗布した後、80 °C で 5 分間乾燥し、厚さ：0.35 μm の親水性塗膜を形成し、農業用フィルムを得た。

該農業用フィルムについて、前記評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0071] 〔例 2〕

ベーマイトとして、サソール社製の商品名：DISPAL 11N7-80

の代わりに、サソール社製の商品名：DISPAL 10 F 4を用い、ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA 105）の代わりに、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、商品名：ゴーセファイマーZ 100）を用いた以外は、例1と同様にしてpH 4.5の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。さらに、該塗料組成物を用いて例1と同様にして農業用フィルムを得た。

該農業用フィルムについて、前記評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0072] 〔例3〕

例1と同様にしてベーマイト分散液を得た。

ベーマイト分散液の100 gに、シリカゾル（日産化学社製、商品名：オルガノシリカゾルIPA-ST、固形分濃度：30質量%）の66.7 g、ポリエチレングリコール（PEG 2000、分子量：2000）の10質量%水溶液の56 g、界面活性剤（サンノブコ社製、商品名：SNウェットL）の0.8 g、イオン交換水の280 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1）の270 gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：50質量部、シリカ：50質量部、PEG 2000：14質量部、界面活性剤：2質量部となる、固形分濃度：6質量%、pH：5.5の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。さらに、該塗料組成物を用いて、例1と同様にして農業用フィルムを得た。

該農業用フィルムについて、前記評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0073] 〔例4〕比較例

ベーマイトとして、サソール社製の商品名：DISPAL 11 N 7-80の代わりに、サソール社製の商品名：DISPAL 18 N 4-80を用いた以外は、例1と同様にして親水性塗膜形成用塗料組成物を製造し、さらに、該塗料組成物を用いて例1と同様にして農業用フィルムを得た。

該農業用フィルムについて、前記評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0074] 〔例5〕比較例

ベーマイト分散液の量を163.6 gに変更し、シリカゾルの量を18.

2 gに変更した以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。

該農業用フィルムについて、前記評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0075] 〔例6〕比較例

ベーマイト分散液の量を18.2 gに変更し、シリカゾルの量を163.6 gに変更した以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。

該農業用フィルムについて、前記評価を行った。評価結果を表1に示す。

〔例7〕（比較例）

イオン交換水の800 gに、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL18N4-80）の200 gを加え、30分攪拌を続けた後、室温で1日静置した。固形分濃度：20質量%、pH：3.6のベーマイト分散液を得た。

[0076] ベーマイト分散液の19.0 gに、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックスS、固形分濃度：30質量%、pH：10）の10.3 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1）の50.0 g、1N硝酸1.5 g、ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA105、ケン化度：98~99mol%、重合度：500）の7質量%水溶液の6.0 g、イオン交換水の18.9 gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55質量部、シリカ：45質量部、ポリビニルアルコール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH5.0の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

[0077] 該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。
該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0078] 〔例8〕

イオン交換水の800 gに、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL14N4-80）の200 gを加え、30分攪拌を続けた後、室温で1日静置した。固形分濃度：20質量%、pH：4.0のベーマイト分散液を得た。

[0079] ベーマイト分散液の19.0 gに、シリカゾル（日産化学社製、商品名：

スノーテックスS、固形分濃度：30質量%、pH：10)の10.3g、工業用エタノール(日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1)の50.0g、1N硝酸1.5g、ポリビニルアルコール(クラレ社製、商品名：PVA105、ケン化度：98~99mol%、重合度：500)の7質量%水溶液の6.0g、イオン交換水の19.0gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55質量部、シリカ：45質量部、ポリビニルアルコール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH5.1の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0080] [例9]

イオン交換水の800gに、攪拌しながらベーマイト(サソール社製、商品名：DISPAL11N7-80)の200gを加え、30分攪拌を続けた後、室温で1日静置した。固形分濃度：20質量%、pH：5.3のベーマイト分散液を得た。

[0081] ベーマイト分散液の19.0gに、シリカゾル(日産化学社製、商品名：スノーテックスS、固形分濃度：30質量%、pH：10)の10.3g、工業用エタノール(日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1)の50.0g、1N硝酸1.5g、変性ポリビニルアルコール(日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマーZ100)の7質量%水溶液の4.0g、オキシ塩化ジルコニウム八水和物10%水溶液の1.0gイオン交換水の19.0g、界面活性剤(サンノプロ社製、商品名：SNウェットL)の10質量%水溶液の1.0gを攪拌しながら加え5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55質量部、シリカ：45質量部、ポリビニルアルコール：4質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH5.8の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0082] [例 10]

イオン交換水の 800 g に、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL10F4）の 200 g を加え、30 分攪拌を続けた後、室温で 1 日静置した。固形分濃度：20 質量%、pH：4.0 のベーマイト分散液を得た。

[0083] ベーマイト分散液の 19.0 g に、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックス S、固形分濃度：30 質量%、pH：10）の 10.3 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックス A P-1）の 50.0 g、1 N 硝酸 1.5 g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマー Z 100）の 7 質量%水溶液の 6.0 g、イオン交換水の 19.0 g を攪拌しながら加え、5 分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55 質量部、シリカ：45 質量部、ポリビニルアルコール：6 質量部となる、固形分濃度：7 質量%、pH 5.2 の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例 1 と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表 1 に示す。

[0084] [例 11]（比較例）

イオン交換水の 800 g に、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL60）の 200 g を加え、30 分攪拌を続けた後、室温で 1 日静置した。固形分濃度：20 質量%、pH：7.0 のベーマイト分散液を得た。

[0085] ベーマイト分散液の 19.0 g に、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックス S、固形分濃度：30 質量%、pH：10）の 10.3 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックス A P-1）の 50.0 g、1 N 硝酸 1.5 g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマー Z 100）の 7 質量%水溶液の 6.0 g、イオン交換水の 19.0 g を攪拌しながら加え、5 分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55 質量部、シリカ：45 質量部、ポリビニルアルコ

ール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH6.8の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。
該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0086] [例12]

イオン交換水の800gに、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL11N7-80）の200gを加え、30分攪拌を続けた後、室温で1日静置した。固形分濃度：20質量%、pH：5.3のベーマイト分散液を得た。

[0087] ベーマイト分散液の19.0gに、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックスXS、固形分濃度：20質量%、pH：10）の15.5g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1）の50.0g、1N硝酸1.2g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマーZ100）の7質量%水溶液の6.0g、イオン交換水の13.8gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55質量部、シリカ：45質量部、ポリビニルアルコール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH5.5の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。
該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0088] [例13]

イオン交換水の800gに、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL11N7-80）の200gを加え、30分攪拌を続けた後、室温で1日静置した。固形分濃度：20質量%、pH：5.3のベーマイト分散液を得た。

[0089] ベーマイト分散液の19.0gに、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックス20L、固形分濃度：20質量%、pH：10）の15.5g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスA

P-1) の50 g、1 N硝酸1.2 g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマーZ100）の7質量%水溶液の6.0 g、イオン交換水の13.8 gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55質量部、シリカ：45質量部、ポリビニルアルコール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH4.9の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0090] 〔例14〕（比較例）

イオン交換水の800 gに、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL11N7-80）の200 gを加え、30分攪拌を続けた後、室温で1日静置した。固形分濃度：20質量%、pH：5.3のベーマイト分散液を得た。

[0091] ベーマイト分散液の19.0 gに、シリカゾル（触媒化成工業製、商品名：カタロイドSI80P、固形分濃度：40質量%、pH：10）の7.7 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1）の50.0 g、1 N硝酸1.5 g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマーZ100）の7質量%水溶液の6.0 g、イオン交換水の21.6 gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：55質量部、シリカ：45質量部、ポリビニルアルコール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH4.7の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0092] 〔例15〕

イオン交換水の800 gに、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL11N7-80）の200 gを加え、30分攪拌を続けた後、室温で1日静置した。固形分濃度：20質量%、pH：5.3のベ-

マイト分散液を得た。

- [0093] ベーマイト分散液の15.5 gに、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックスS、固形分濃度：30質量%、pH：10）の12.6 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1）の50.0 g、1 N硝酸1.8 g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマーZ100）の7質量%水溶液の6.0 g、イオン交換水の12.6 gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：45質量部、シリカ：55質量部、ポリビニルアルコール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH 4.9の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

- [0094] [例16]

イオン交換水の800 gに、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL11N7-80）の200 gを加え、30分攪拌を続けた後、室温で1日静置した。固形分濃度：20質量%、pH：5.3のベーマイト分散液を得た。

- [0095] ベーマイト分散液の27.6 gに、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックスS、固形分濃度：30質量%、pH：10）の4.6 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1）の50.0 g、1 N硝酸0.6 g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマーZ100）の7質量%水溶液の6.0 g、イオン交換水の17.0 gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。固形分比でベーマイト：80質量部、シリカ：20質量部、ポリビニルアルコール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH 5.0の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0096] 〔例 17〕

イオン交換水の 800 g に、攪拌しながらベーマイト（サソール社製、商品名：DISPAL 11N7-80）の 200 g を加え、30 分攪拌を続けた後、室温で 1 日静置した。固形分濃度：20 質量%、pH：5.3 のベーマイト分散液を得た。

[0097] ベーマイト分散液の 6.9 g に、シリカゾル（日産化学社製、商品名：スノーテックス S、固形分濃度：30 質量%、pH：10）の 18.4 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックス AP-1）の 50.0 g、1 N 硝酸 2.6 g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマー Z100）の 7 質量%水溶液の 6.0 g、イオン交換水の 21.6 g を攪拌しながら加え、5 分間攪拌した。固形分比でベーマイト：20 質量部、シリカ：80 質量部、ポリビニルアルコール：6 質量部となる、固形分濃度：7 質量%、pH 4.7 の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例 1 と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表 1 に示す。

[0098] 〔例 18〕（比較例）

例 11 の親水性塗料から変性ポリビニルアルコールを除いた組成の塗料組成物を製造し、該塗料組成物を用いた以外は、例 1 と同様にして農業用フィルムを得た。該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表 1 に示す。

[0099] 〔例 19〕（比較例）

シリカゾル（日産化学社製、商品名スノーテックス OS、固形分濃度：20 質量%、pH：3）の 35.0 g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックス AP-1）の 50.0 g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマー Z100）の 7 質量%水溶液の 6.0 g、イオン交換水の 15.0 g を攪拌しながら加え、5 分間攪拌した。シリカ：100 質量部、ポリビニルアルコール：6 質量部

となる、固形分濃度：7質量%、pH 3.3の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。
該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0100] [例20] (比較例)

例3のベーマイト分散液35.0g、工業用エタノール（日本アルコール販売社製、商品名：ソルミックスAP-1）の50.0g、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学工業製、商品名：ゴーセファイマーZ100）の7質量%水溶液の6.0g、イオン交換水の15.0gを攪拌しながら加え、5分間攪拌した。ベーマイト：100質量部、ポリビニルアルコール：6質量部となる、固形分濃度：7質量%、pH 5.0の親水性塗膜形成用塗料組成物を得た。

該塗料組成物を用いた以外は、例1と同様にして農業用フィルムを得た。
該農業用フィルムについて、前記評価を行い、その評価結果を表1に示す。

[0101]

[表1]

	Al/Si	シリカ平均 粒子径 (nm)	ハーマイト 結晶子径 (nm)	厚さ(nm)	全細孔容 積(10- 4cc/g)	外観	ハース値(%)	透過率(%)	接触角 (°)	低温流動	流動持続	耐擦傷性 (%)
例1	1.1	12	32	350	8	○	1.5	95	15	◎	○	92
例2	1.1	12	40	350	4.9	○	3	94	15	○	○	95
例3	0.8	12	32	280	2.6	○	2.5	94	15	◎	○	75
例4(比較例)	1.1	12	15	350	0.5	○	3	93	20	×	-	50
例5(比較例)	8.1	12	32	350	9	○	8	95	15	○	△	30
例6(比較例)	0.1	12	32	350	10	○	1	95	15	○	×	90
例7(比較例)	1.1	12	15	350	5	○	1	94	27	△	△	61
例8	1.1	12	23	350	5.2	○	1.1	94	26	○	○	93
例9	1.1	12	32	350	8.3	○	1.5	94	7	◎	◎	94
例10	1.1	12	40	350	4.9	○	3	94	9	◎	○	92
例11(比較例)	1.1	12	61	350	3.5	○	60	93	10	○	△	90
例12	1.1	5	32	350	4.7	○	1.3	94	7	◎	△	95
例13	1.1	45	32	350	4.1	○	4.7	94	8	○	○	80
例14(比較例)	1.1	80	32	350	3.7	○	8	94	15	○	△	75
例15	0.7	12	32	600	9	○	2.5	94	12	◎	◎	82
例16	3.6	12	32	350	4	○	5	93	15	○	○	70
例17	0.2	12	32	350	3.2	○	1	94	12	○	△	90
例18(比較例)	0.2	12	32	100	1.5	○	0.8	94	8	◎	×	74
例19(比較例)	-	12	-	350	4	○	0.9	94	20	○	×	90
例20(比較例)	-	-	32	350	3.5	○	1	93	25	○	×	55

産業上の利用可能性

[0102] 本発明の親水性塗膜を形成した農業用フィルムにより、高い流滴持続性を提供でき、長期に渡り農業用フィルムを使用できる。

なお、2009年2月13日に出願された日本特許出願2009-030955号および同日出願の日本特許出願2009-030956号の、明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0103] 10 農業用フィルム
 12 基材フィルム
 14 親水性塗膜

請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムと、
 該基材フィルム上に形成された、ベーマイト粒子、シリカ粒子およびバインダを含む、下記（a）～（c）を満たす、多孔質の親水性塗膜と
 を有する、農業用フィルム。
 （a）AlとSiとの原子比（Al／Si）が、0.2～5.0である。
 （b）前記シリカ粒子の平均粒子径が、5～50nmである。
 （c）前記ベーマイト粒子の（120）面の回折ピークより算出した結晶子径が、20～50nmである。
- [請求項2] 前記バインダが、ノニオン性の水溶性有機バインダである、請求項1に記載の農業用フィルム。
- [請求項3] 前記ノニオン性の水溶性有機バインダが、水溶性ポリビニルアルコール類である、請求項2に記載の農業用フィルム。
- [請求項4] 前記基材フィルムが、フッ素樹脂フィルムである、請求項1～3のいずれかに記載の農業用フィルム。
- [請求項5] 前記フッ素樹脂フィルムがテトラフルオロエチレン／エチレン系共重合体フィルムである、請求項4に記載の農業用フィルム。
- [請求項6] 前記親水性塗膜の厚さが、100～700nmである、請求項1～5のいずれかに記載の農業用フィルム。
- [請求項7] 前記親水性塗膜における細孔直径1～60nmの全細孔容積が、1.0～20.0[×10⁻⁴cc/g]である、請求項1～6のいずれかに記載の農業用フィルム。
- [請求項8] 前記親水性塗膜中のバインダの割合が、ベーマイト粒子とシリカ粒子の合計100質量部に対して、0.5～15質量部である、請求項1～7のいずれかに記載の農業用フィルム。
- [請求項9] 前記親水性塗膜のヘーズが、5%以下である、請求項1～8のいずれかに記載の農業用フィルム。

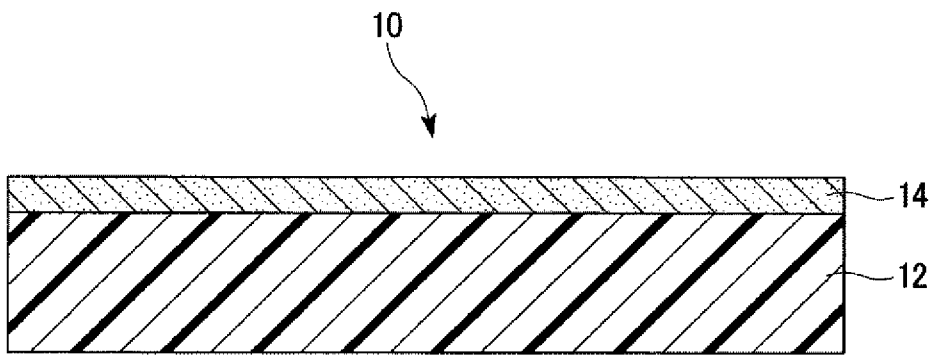
れかに記載の農業用フィルム。

[請求項10] ベーマイト粒子、シリカ粒子、バインダおよび水を含む組成物を、
基材フィルムの表面に塗布、乾燥して親水性塗膜を形成する、請求項
1～9のいずれかに記載の農業用フィルムの製造方法。

[請求項11] 前記基材フィルムが、フッ素樹脂フィルムである、請求項10に記
載の農業用フィルムの製造方法。

[請求項12] 前記フッ素樹脂フィルムの親水性塗膜が形成される面にあらかじめ
濡れ性を向上させる表面処理を施す、請求項11に記載の農業用フィ
ルムの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01G9/14(2006.01) i, A01G13/02(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)

A01G9/14, A01G13/02, C09D1/00-9/04, C09D101/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2007-99884 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), paragraphs [0053], [0061] to [0064], [0070], [0073], [0090]; paragraph [0095], table 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2007-63477 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), entire text & EP 1760120 A2 & DE 602006005566 D	1-12

☐ 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
15 April, 2010 (15.04.10)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2010 (27.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. A01G9/14(2006.01)i, A01G13/02(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 (I P C))

Int.Cl. A01G9/14, A01G13/02, C09D1/00-9/04, C09D101/00-201/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2007-99884 A (旭硝子株式会社) 2007.04.19, 【0053】、【0061】～【0064】、【0070】、【0073】、【0090】、【0095】表1 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2007-63477 A (旭硝子株式会社) 2007.03.15, 全文 & EP 1760120 A2 & DE 602006005566 D	1 - 1 2

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

1 5 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

松本 隆彦

2 B

2 9 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 7