(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9月10日(10.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/179412 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 5/16 (2006.01) *C09D 7/62* (2018.01)
C09D 183/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/005779

(22) 国際出願日： 2020年2月14日(14.02.2020)

(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 2019-041705 2019年3月7日(07.03.2019) JP

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

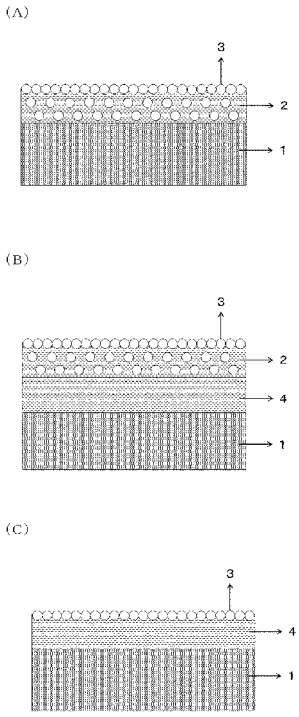
(72) 発明者: 龍田 真佐子 (**TAYSUTA Masako**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 寺本 喜彦 (**TERAMOTO Yoshihiko**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 伊藤勝也(**ITO Katsuya**); 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP). 林 美唯妃(**HAYASHI Miyuki**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(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, 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,

(54) **Title:** LAMINATION FILM

(54) 発明の名称： 積層フィルム



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a lamination film having a coating layer surface that exhibits excellent water and oil repelling ability. [Solution] This lamination film has a coating layer that is layered on a base material film directly or with another layer therebetween, wherein the coating layer is the outermost layer on at least one of the surfaces of the lamination film, and the coating layer contains 30-100 mass%, in terms of solid content, of hydrophobic oxide particles having a primary particle average diameter of 10-300 nm.

(57) 要約：【課題】優れた撥水・撥油性を示すコーティング層表面をもつ積層フィルムを提供すること。 【解決手段】基材フィルム上に直接又は他の層を介してコーティング層が積層された積層フィルムであって、前記コーティング層が積層フィルムの少なくとも一方の面の最外層であり、前記コーティング層が、一次粒子平均径１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下の疎水性酸化物粒子を固形分の含有量として３０質量％以上１００質量％以下含有する積層フィルム。

WO 2020/179412 A1

［続葉有］

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：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 積層フィルム

技術分野

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

背景技術

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

[0003] 従来、撥水性を発現するための撥水処理方法としては、水よりも表面エネルギーが低いフッ素系樹脂やシリコン系樹脂などをフィルム表面に付与する方法や、これらに加えて微細な凹凸をフィルム表面に形成する方法などが知られている。

[0004] 特許文献１には、フィルムの最表面にフッ素系化合物層をウェットコーティングして、撥水性や防汚性を持たせる方法が記載されている。しかしながら、このようなコーティング方法は基材との密着性が乏しく、耐久性が低いという問題があった。こうした問題を解決するために、優れた撥水性および防汚性を示し、表面エネルギーが小さいシリカ層を用いることが検討されている。しかしながら、撥水性と防汚性があるシリカ層を支持体にコーティングしても、シリカ層の表面エネルギーが小さいことによって、支持体との間の密着力が乏しいという問題があった。そこで、特許文献２には、支持体と表面シリカ層の密着性を改善するため、表面エネルギーの大きなシリカ層を、表面シリカ層と支持体との間に設けることにより、支持体と表面シリカ層との密着性を改良する方法が記載されている。しかしながら、この密着性は十分ではなく、表面の撥水性も安定しないという問題点があった。また、特許文献３には、撥水性を発現するため、表面に微細凹凸を形成したフィルム

が記載されているが、製造方法が複雑であるという問題があった。さらに、撥水性かつ撥油性表面を形成することは、防汚性などの応用から注目されてきたが、そのような性質を両立する表面の形成は容易ではなかった。特許文献４には、撥水かつ撥油性を示す表面を持つフィルムが記載されている。しかしながら、平滑性や透明性などのフィルム材料としての特性が不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０００－２８４１０２号公報

特許文献2：特開２００２－１１３８０５号公報

特許文献3：特開２０１８－１０３５３４号公報

特許文献4：特開２００７－１３８０２７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、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、優れた撥水・撥油性を示すコーティング層表面をもつ積層フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

１． 基材フィルム上に直接又は他の層を介してコーティング層が積層された積層フィルムであって、前記コーティング層が積層フィルムの少なくとも一方の面の最外層であり、前記コーティング層が、一次粒子平均径１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下の疎水性酸化物粒子を固形分の含有量として３０質量％以上１００質量％以下含有する積層フィルム。

２． 疎水性酸化物粒子が、疎水性シリカである上記第１に記載の積層フィ

ルム。

３．　コーティング層中の疎水性酸化物粒子の固形分の含有量が、５０～１００質量％である上記第１または第２に記載の積層フィルム。

４．　コーティング層中にシロキサン系無機高分子を含有する上記第１～第３のいずれかに記載の積層フィルム。

５．　コーティング層の表面において測定したジヨードメタンに対する接触角が、６０度以上である上記第１～第４のいずれかに記載の積層フィルム。

６．　ヘイズが２０％以下である請求項１～５のいずれかに記載の積層フィルム。

発明の効果

[0008]　本発明の積層フィルムは、少なくとも基材層とコーティング層を備え、前記コーティング層中に疎水性酸化物粒子を含有することにより、積層フィルムのコーティング層表面における撥水・撥油性が良好なものである。さらに前記疎水性酸化物粒子の大きさが微小であることにより、優れた透明性を有する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）　本発明の積層フィルムの構成例を示した断面模式図である。

[図2]従来の積層フィルムの構成例を示した断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本発明について詳述する。本発明は、優れた防汚性を示す有用な撥水・撥油性を持つ積層フィルムを提供するものである。すなわち、基材フィルム上に直接または他の層を介してコーティング層が積層された積層フィルムであって、前記コーティング層が積層フィルムの少なくとも一方の面の最外層であり、前記コーティング層が、一次粒子平均径１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下の疎水性酸化物粒子を固形分の含有量として３０質量％以上１００質量％以下含有することによって、フィルム最表面において優れた撥水性および撥油性を示し、さらに高い透明性を有する積層フィルムを提供することが

できる。本発明における疎水性酸化物粒子は、そのもの自体にコーティング造膜性があるため、塗布液にバインダー成分を実質的含有させずに、固形分として疎水性酸化物粒子だけを含ませて、コーティングすることもでき、コーティング層が疎水性酸化物粒子のみで形成されている態様を含んでいる。

[0011] 図１（Ａ）～（Ｃ）は、本発明の積層フィルムの構造を示した断面模式図である。符号１は、基材フィルム、符号２は、疎水性酸化物粒子とバインダー成分からなるコーティング層、符号３は、疎水性酸化物粒子、符号４は、疎水性酸化物粒子を含まない任意の樹脂層を各々示している。符号４の任意の樹脂層を構成するバインダー成分は、符号２の疎水性酸化物粒子とバインダー成分からなるコーティング層中のバインダー成分と同一であってもよいし、異なっていてもよい。図１の（Ａ）～（Ｃ）は、その最表面が、実質的に疎水性酸化物粒子で覆われている。実際には、コーティング層最表面の面積の１００％すべてを必ず覆うとまでは言えないが、コーティング層最表面の相当な割合が疎水性酸化物粒子で覆われている。一方、図２は典型的な従来品の断面模式図を示したものであり、コーティング層中に疎水性酸化物粒子が含有されているが、最表面は疎水性酸化物粒子で覆われていない部分が存在する。

[0012] （基材フィルム）

本発明における積層フィルムは、基材フィルムを有する。この基材フィルムの材質は特に限定されないが、可撓性など取り扱い性の観点から樹脂フィルムであることが好ましい。樹脂フィルムを構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーなどのポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン６、ナイロン６，６、ナイロン６、１０、ナイロン１２などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリウ

レタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系炭化水素系ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリドなどのフッ素系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが挙げられる。また、前記のような樹脂の構成ユニットの一部を他の構成ユニットに置き換えた共重合物であってもよい。これらのうち、透明性と寸法安定性の観点から、ポリエステル樹脂やアクリレート樹脂からなるフィルムであることが好ましい。ポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられる。これらのうち、物性とコストのバランスという観点から、ポリエチレンテレフタレートを用いることが好ましい。

[0013] 基材フィルムは、単層であっても良く、二種以上の層が積層されていても良い。二種以上の層が積層される場合には、同種または異種のフィルムを積層することができる。また、基材フィルムに樹脂組成物を積層させてもよい。さらに、本発明の効果を奏する範囲内であれば、必要に応じて基材フィルム中に各種の添加剤を含有させることができる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐光剤、ゲル化防止剤、有機湿潤剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などが挙げられる。基材フィルムが二種以上の層から構成される場合には、各層の機能に応じて添加物を含有させることもできる。基材フィルムの滑り性や巻き性などのハンドリング性を向上させるために、基材フィルム中に不活性粒子を含有させても良い。

[0014] 本発明において、基材フィルムの厚さは特に限定されないが、５μｍ以上３００μｍ以下であることが好ましい。１０μｍ以上２８０μｍ以下であることがより好ましく、１２μｍ以上２６０μｍ以下であることがさらに好ま

しい。１２μｍ以上であるとコーティング層の積層時に塗工しやすく、２６０μｍ以下であるとコスト的に有利である。

[0015] 基材フィルムの表面は未処理の状態で用いても良いが、コーティング層との密着性を向上させるため、表面処理を施したものであっても良い。具体的には、アンカーコーティング層（易接着層）を設けたり、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理などの表面処理を行ったものを用いることができる。

[0016]（疎水性酸化物粒子）

本発明における積層フィルムのコーティング層は、疎水性酸化物粒子を含有する。この疎水性酸化物粒子は、疎水性を有するものであれば特に限定されず、例えば、親水性酸化物粒子を表面処理によって疎水化したものであっても良い。すなわち、親水性酸化物粒子に対してシランカップリング剤などの任意の試薬で表面処理を行い、その表面を疎水化したものを用いることができる。

[0017] 酸化物の種類は特に限定されない。例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、アルミナ、チタニアなどの少なくとも１種類の酸化物を用いることができる。これらは、任意の化合物を経由して合成したものであっても良く、公知または市販のものを使用しても良い。これらの酸化物のうち、とくにシリカの粒子を好適に用いることができる。

[0018] シリカ粒子の疎水化方法は、シリコンオイル、シランカップリング剤およびシラザンなど公知の各種試薬による表面処理が好適に用いられる。特に、優れた撥水・撥油性を示すという観点から、表面に１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチル基、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロデシル基、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロヘキシル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基などに代表されるフッ素系官能基、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、オクチル基などに代表されるアルキル基や、アルケニル基、アルキニル基、ビニル基、シクロヘキシル基、スチリル基、フェニル基、トリメチルシリル基などを導入することがより好ましい。

この中でも、より優れた撥水・撥油性を示すことから、トリメチルシリル基を導入した疎水性シリカがさらに好ましい。

[0019] 本発明における疎水性酸化物粒子の大きさは、一次粒子平均径が１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下であり、好ましくは１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、より好ましくは１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。一次粒子平均径を上記の範囲とすることにより、基材フィルムにコーティング層を積層した場合であっても、積層フィルムとしての透明性を損なうことがない。なお、本発明において、一次粒子平均径の大きさは、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡などを用いた顕微鏡による形態観察の結果、決定することができる。具体的には、これらの顕微鏡観察において任意に選んだ２０個分の粒子の直径の平均を一次粒子平均径とする。不定形の粒子の一次粒子平均径は円相当径として計算することができる。円相当径は、観察された粒子の面積をπで除し、平方根を算出し２倍した値である。

[0020] （酸化物粒子の合成方法）

本発明において、「疎水性酸化物粒子」と記載しているのは、通常は「疎水性金属酸化物粒子」と記載することもできると思われる。しかし、例えば、下記のシリカについては、「金属酸化物」に含まれるかどうかについて解釈が種々あるため、単に「酸化物」とだけ記載している。本発明における酸化物粒子は、湿式法、乾式法など公知の方法で合成されたものを用いることができる。これらのうち、ゾル－ゲル法は、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナなどの酸化物粒子の製造方法の一つとして知られる。この製造方法では、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、水を含有する有機溶媒中で、金属アルコキシドの加水分解反応および重縮合によって酸化物粒子が得られる。ゾル－ゲル法は、球状かつ粒径が比較的揃った微細な酸化物粒子が得られることから好ましい。例えば、ゾル－ゲル法によるシリカ粒子の合成は、非特許文献１や非特許文献２に記載されている精密に制御された方法で合成することができる。これら文献の方法では金属アルコキシドを水を含有する有機溶剤に滴下する長時間を要するプロセスが必要なく、金属アルコキシド

と水を一度に混合するため、より簡易なプロセス、実験装置で酸化物粒子を合成することができる。

[0021] （非特許文献１）

Ｃｏｎｔｒｏｌｌｅｄ Ｇｒｏｗｔｈ ｏｆ Ｍｏｎｏｄｉｓｐｅｒｓｅ Ｓｉｌｉｃａ Ｓｐｈｅｒｅｓ ｉｎ ｔｈｅ Ｍｉｃｒｏｎ Ｓｉｚｅ Ｒａｎｇｅ．（１９６８）Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃｏｌｌｏｉｄ ａｎｄ Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ，２６，６２－６９．

[0022] （非特許文献２）

Ｉｎｆｌｕｅｎｃｅ ｏｆ ｔｈｅ ｉｎｉｔｉａｌ ｃｈｅｍｉｃａｌ ｃｏｎｄｉｔｉｏｎｓ ｏｎ ｔｈｅ ｒａｔｉｏｎａｌ ｄｅｓｉｇｎ ｏｆ ｓｉｌｉｃａ ｐａｒｔｉｃｌｅｓ．（２０１８）Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｓｏｌ－Ｇｅｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，８８，４３０－４４１．

[0023] 酸化物粒子の合成に使用する金属アルコキシドは、ゾル－ゲル法の反応による酸化物粒子の製造に用いられる化合物であれば、特に制限されず、製造する酸化物粒子の種類に応じて、適宜選択して用いることができる。具体的には、ケイ素のアルコキシドとして、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどを挙げることができる。上記のうち、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランは、工業的に容易に入手でき、かつ取り扱い性が容易であることから好ましい。

[0024] （触媒）

酸化物粒子の合成に使用する触媒は、ゾル－ゲル法に使用される公知の触媒を使用することができ、酸性触媒、塩基性触媒のいずれを用いても良い。これらのうち、粒子径の揃った球状の粒子を得ることが容易であるという観点から、塩基性触媒を用いることが好ましい。ただし、ゾル－ゲル法におい

ては、まず酸性触媒存在下で予備的に加水分解を行った後に粒子成長を実施することもあるが、本発明においては、この予備的な加水分解時に酸性触媒を用いる可能性を排除するものではなく、粒子成長時に塩基性触媒を用いる方法であれば良い。本発明において用いられる塩基性触媒としては、例えば、アミン化合物、水酸化アルカリ金属などを挙げることができる。特に、目的とする酸化物粒子を構成する金属元素以外の金属を含有する不純物量が少なく、高純度の酸化物粒子が得られるという観点から、アミン化合物を用いることが好ましい。このようなアミン化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどを挙げることができる。これらのうち、揮発性が高く、合成後に除去しやすいという観点から、アンモニアを使用することがより好ましい。なお、上記の塩基性触媒は、単独で使用しても良く、二種類以上を使用しても良い。上記の塩基性触媒は、工業的に入手可能なものを市販されている形態のまま使用しても良く、例えばアンモニア水などのように、水や有機溶媒で希釈されているものを用いても良い。特に、反応の進行速度を制御しやすいことから、塩基性触媒を水に希釈して、必要に応じて濃度調整した水溶液を用いることがより好ましい。塩基性触媒として水溶液を使用する場合の濃度は、工業的に入手が容易であること、濃度調整が容易であるなどの観点から、１～３０質量％の範囲とすることが好ましい。塩基性触媒の使用割合は、金属アルコキシドの加水分解および重縮合反応の反応速度などを考慮して適宜選択することができる。

[0025] （溶媒）

本発明において、上記金属アルコキシドの加水分解および重縮合反応に使用される溶媒としては、ゾル－ゲル法で用いられる任意の極性溶媒を用いることができ、水または水を任意の割合で溶解することができる有機溶媒であれば良い。水以外の有機溶媒を二種類以上混合して使用しても良く、この場合には混合後の有機溶媒が上記の要件を満たせば良い。水以外の極性溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、

ブタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド類などを挙げることができる。アルコールは、ゾル－ゲル法の反応において副生するものであるので、上記の有機溶媒のうち、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類を使用することが、反応後の分散液中への不純物が入る可能性を抑制できる観点から、より好ましい。

[0026] ゾル－ゲル法では水の添加が必要であるが、水は前述のように塩基性触媒を水溶液として添加する場合や、水を溶媒の一部もしくは全部として使用する場合は、これらを反応に必要な水の一部または全部として使用することも可能である。水の使用割合は、製造する酸化物粒子の粒径に応じて適宜選択すれば良い。

[0027] （反応条件）

金属アルコキシドと塩基性触媒の混合時間は、短すぎると粒径分布幅が広くなる傾向にあり、長すぎると安定した粒子成長ができない傾向にある。反応温度は、ゾル－ゲル法の反応が速やかに進行する温度であれば特に限定されず、目的とする酸化物粒子の粒径に応じて適宜選択することができる。一般的に、反応温度が低いほど得られる酸化物粒子の粒径が大きくなる傾向がある。また、ゾル－ゲル法の反応を確実に進行させるために、金属アルコキシドおよび塩基性触媒の滴下が終了した後、熟成工程を経ても良い。ここでの熟成工程とは、次の表面修飾処理剤の添加まで、しばらく時間を置くことを意味する。この場合、熟成温度としては反応温度と同程度の温度とすることが好ましい。また、所望の粒径の酸化物粒子を得るために、熟成後にさらに金属アルコキシドおよび塩基性触媒を添加して酸化物粒子の粒径を成長させるなどの手法を用いることもできる。

[0028] （表面処理工程）

本発明においては、前述の方法で得られた酸化物粒子の分散液に、シリコンオイル、シランカップリング剤およびシラザンよりなる群から選ばれる少

なくとも１種類以上の表面処理剤を添加することにより、前記酸化物粒子の表面処理を行う。シリコンオイルとしては、通常、酸化物粒子の表面処理に用いられる公知のシリコンオイルを特に制限なく使用することが可能である。具体的には、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、カルビノール変性シリコンオイル、メタクリル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、フッ素系シリコンオイルなどを、適宜選択して使用すれば良い。

[0029] シランカップリング剤の具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロイルオキシトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、４－スチリルトリメトキシシラン、トリメトキシ（３，３，３，－トリフルオロプロピル）シラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

[0030] シラザンとしては、通常、表面処理に用いられる公知のシラザンを、特に制限なく使用することができる。シラザンの具体例としては、反応性の良さや取り扱い性の良さなどの観点から、１，１，１，３，３，３－ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）の使用が好ましい。例えば、ＨＭＤＳを用いた疎

水性シリカの合成方法としては、非特許文献３に記載されている精密に制御された方法に従って合成することができる。

[0031] （非特許文献３）

Ｓｕｒｆａｃｅ ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ ｔｒｉｍｅｔｈｙｌｓｉｌｙｌ ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌｉｚａｔｉｏｎ ｏｆ Ｓｔｏｂｅｒ ｓｉｌｉｃａ ｓｏｌｓ．（２００３） Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｎｏｎ－Ｃｒｙｓｔａｌｌｉｎｅ Ｓｏｌｉｄｓ，３１６，３４９－３６３．

[0032] 前述の表面処理剤は、１種類のみ使用しても良く、２種類以上を組み合わせて使用しても良い。これらの表面処理剤のうち、得られる表面処理後の酸化物粒子の流動性が良いことから、シランカップリング剤およびシラザンよりなる群から選択される少なくとも１種類を使用することが好ましく、シラザンを使用することがより好ましい。

[0033] 表面処理剤の添加方法は特に制限されない。表面処理剤が常温、常圧で低粘度の液体である場合は、これを分散液中に滴下しても良く、分散液に噴霧しても良いが、操作が簡便であるという観点から滴下することが好ましい。表面処理剤が高粘度液体または固体である場合には、適当な有機溶媒で希釈した上で、低粘度の液体の場合と同様にして添加することができる。表面処理剤が気体である場合には、分散液中に微細な泡状となるように吹き込むことにより添加することができる。表面処理を行う際の処理温度および処理時間は、使用する表面処理剤の反応性などを考慮して適宜選択すれば良い。

[0034] 本発明においては、疎水性酸化物粒子表面における撥水・撥油性を有する官能基による修飾率の指標として、Ｘ線光電子分光装置（ＥＳＣＡ）による測定結果を利用することができる。具体的には、１０ｎｍ程度の深さ領域について原子組成比率を求め、撥水・撥油性を有する官能基を構成する特定の原子、例えば炭素原子の比率について比較することができる。本発明において、優れた撥水・撥油性を示すという観点から、例えば、トリメチルシリル基を導入した疎水性シリカの場合には、炭素原子の比率は９ａｔ％以上であ

ることが好ましい。更に好ましくは１２ａｔ％以上である。炭素原子の比率は大きいことが好ましいが通常５０ａｔ％以下であり、３０ａｔ％以下でも構わない。

[0035]（コーティング層中の成分）

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

[0036] バインダー成分は、疎水性酸化物粒子をよく結着させることができる成分であれば特に限定されない。例えば、ポリシロキサン（オルガノポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンなどを含む）に代表されるシロキサン系無機高分子や、ポリチタノキサン、ポリアルミノキサン、ポリジルコノキサン、ポリシラザン、パーヒドロポリシラザン、アルコキシシラン、アルキルアルコキシシランなどを用いることができ、好ましくは、ポリシロキサン、ポリシラザン、パーヒドロポリシラザン、アルコキシシラン、アルキルアルコキシシランである。これらのうち、本発明における疎水性酸化物粒子をよく結着させるという観点から、ポリシロキサンであることがより好ましい。市販品としては、シロキサン系無機高分子のコルコート社製コルコート（登録商標）ＰＸが好適に使用できる。本発明におけるバインダー成分は、ゾル－ゲル法を用いた熱硬化反応によって無機高分子が形成される方法を採用することが好ましい。このような無機高分子は、その前駆体である金属アルコキシドを出発原料として、その溶液を加水分解、重縮合させてゾルとした後、空気中の水分などにより重縮合させてゲル化させる。前述の金属アルコキシドは水と均一に混合する一種類の溶媒または二種類以上の混合溶媒で希釈して用いることができ、このゾル溶液を基材に塗布し、常温または加温して溶媒を揮発させることにより硬化反応が進行して被膜を形成する。本発明におけるポリシロキサンは、金属アルコキシドを出発原料とした反応物であっても良く、付加反応などにより変性させたものであっても良い。

[0037] コーティング層中の疎水性酸化物粒子は、積層フィルムの撥水・撥油性を発現することができる任意の割合で使用することができるが、固形分としてコーティング層の３０～１００質量％とすることが好ましい。さらに好ましくは５０～１００質量％である。疎水性酸化物粒子を前記の割合で使用することにより、積層フィルムにおいて優れた撥水・撥油性を発現することができる。

[0038]（コーティング液）

本発明においては、基材フィルム上に直接又は他の層を介してコーティング層を積層することにより、積層フィルムを得る。このコーティング層を形成するためのコーティング液は、前述の方法で作製した疎水性酸化物粒子の分散液をそのまま用いることもできるが、バインダー成分など、前記のコーティング層を形成する各種成分や、適当な溶媒を単独または複数種類含んでいても良い。

[0039] 本発明における疎水性酸化物粒子は、バインダー成分を使用せずに分散液をそのまま使用することもできる。通常、シリカゾルは単独では造膜性を有さないため、シリカゾル分散液をコーティング用途で使用する場合には、バインダー樹脂などと併用して使用する必要がある。しかしながら、微細な単分散粒子は適度な凝集力で表面を形成することができ、本発明における疎水性酸化物粒子は単独で用いても造膜性を有するため、コーティング液として疎水性酸化物粒子の分散液をそのまま使用することができる。

[0040]（積層フィルムの製造工程）

本発明の積層フィルムの製造において、コーティングの方法は特に制限されない。例えば、ロールコーティング、グラビアコーティング、バーコート、ドクターブレードコート、スピンコート、スプレーコート、刷毛塗工などの公知の方法に従って作製することができる。これらの方法でコーティングを行う際に使用する溶媒は特に限定されず、例えば、水、アルコール類、ケトン類、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、酢酸ブチル、グリコール類などの有機溶媒を適宜選択して使用することができる。これらの溶

媒は単独で用いても良く、複数を混合して用いても良い。溶媒に対する疎水性酸化物粒子の分散量は、均一な分散液が得られる任意の割合で選択することができる。コーティング後に乾燥する方法は、自然乾燥または加熱乾燥のいずれであっても良いが、工業的な製造という観点からは、加熱乾燥がより好ましい。乾燥温度は、基材フィルムやコーティング層の含有成分に影響を与えない範囲であれば特に限定されないが、通常は２００°Ｃ以下が好ましく、５０°Ｃ以上１６０°Ｃ以下がより好ましい。乾燥方法は特に限定されず、ホットプレートや熱風オーブン等、フィルムを乾燥させる公知の方法を用いることができる。乾燥時間については、乾燥温度等の他の条件により適宜選択されるが、基材フィルムやコーティング層の含有成分に影響を与えない範囲であれば良い。

[0041]（撥水・撥油性）

本発明による積層フィルムの撥水・撥油性は公知の方法で評価することができる。具体的には、撥水性は水を用いた接触角測定により評価することができ、また撥油性はジヨードメタンを用いた接触角測定により評価することができる。本発明における好ましい水の接触角の範囲は９０度以上、より好ましくは１２０度以上である。水の接触角が９０度以上であると優れた撥水性を示すことから好ましく、１２０度以上であると、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）に代表される従来のフッ素系樹脂シートと同等以上の撥水性を示すことからより好ましい。また、本発明における好ましいジヨードメタンの接触角の範囲は６０度以上、より好ましくは９０度以上である。ジヨードメタンの接触角が６０度以上であると、油汚れ等を抑制することができる撥油性を付与できる観点から好ましく、９０度以上であると、従来のフッ素系樹脂シートと同等以上の撥油性を示すことからより好ましい。水の接触角、ジヨードメタンの接触角はともに大きいほどよいと言え、上限は特に設けない。通常、最も好ましい状態は、液滴がコーティング層上に付着せず、接触角を明瞭に示すことができないほどに接触角が大きい状態であると言える。

[0042]（透明性）

本発明の積層フィルムは透明性が高いほうが好ましく、フィルムヘイズは２０％以下であることが好ましい。より好ましくは１５％以下であり、さらに好ましくは１０％以下である。フィルムヘイズが２０％以下であると、透明性や内容物の審美性が必要とされる用途にも展開できることから好ましい。

実施例

[0043] 以下に、実施例および比較例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

[0044]（接触角測定）

作製したフィルムについて、溶剤に対する接触角を測定した。接触角測定には、協和界面科学株式会社製の全自動接触角計ＤＭ－７０１を用いた。測定溶剤には純水とジヨードメタンを用いた。水の接触角（ＷＣＡと省略）は水滴を１．８μＬ滴下し、６０秒後に測定した。ジヨードメタンの接触角（ＤＣＡと省略）はジヨードメタンの液滴を０．９μＬ滴下し、３０秒後に測定した。

[0045]（ヘイズ測定）

フィルムのヘイズは、日本電色工業株式会社製のＮＤＨ－５０００を用いて測定した。

[0046]（一次粒子平均径の測定）

疎水性酸化物粒子の一次粒子平均径は、走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡による観察して測定した。これらの顕微鏡観察において任意に選んだ２０個分の粒子の直径の平均を一次粒子平均径とした。不定形の粒子の一次粒子平均径は円相当径として計算することができる。円相当径は、観察された粒子の面積をπで除し、平方根を算出し２倍した値である。

[0047]（疎水性シリカナノ粒子のＥＳＣＡ測定）

疎水性シリカナノ粒子分散液を清浄なアルミホイル上に滴下、乾燥させ、

アルミホイル上に疎水性シリカナノ粒子薄膜を形成させた。この時、極力表面汚染が生じないよう速やかに乾燥させ、直ちにサンプリングして表面組成分析に供した。

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

・測定条件

励起Ｘ線 ： モノクロ化ＡｌＫα線

Ｘ線出力:　１２ｋＶ、６ｍＡ

光電子脱出角度 ： ９０度

スポットサイズ ：　４００μｍΦ

パスエネルギー ：　５０ｅＶ

ステップ ：　０．１ｅＶ

[0048]（実施例１）

〔疎水性シリカ粒子分散液〕

一次平均粒子径３５ｎｍの単分散シリカ粒子を１，１，１，３，３，３－ヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）を用いて表面処理することにより、トリメチルシリル基を導入し、表面を修飾して、均一に分散した疎水性シリカ粒子分散液を得た。以下、このシリカをシリカＡと称する。シリカＡの一次粒子平均径は５０ｎｍであった。

[0049]〔コーティングフィルムの作製〕

このシリカＡ分散液をコルコート（登録商標）ＰＸ（コルコート社製）と混合してコート液を作製した。混合比は、コルコート（登録商標）ＰＸ：シリカ＝１：２（固形分の質量比）となるように作製した。このコート液を、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴと省略）製のフィルムである東洋紡エステル（登録商標）フィルム（品番：Ｅ５１００、厚み：７５μｍ）のコロナ処理面に、バーコーター＃６を用いてバーコート方式で塗布した後、１３

０℃で１分間乾燥させることにより、コーティングフィルムを得た。

[0050] （実施例２）

実施例１において、コーティング液のシリカとコルコート（登録商標）ＰＸの混合比をコルコート（登録商標）ＰＸ：シリカ＝１：６４となるように作製した以外は、実施例１と同様にしてコーティングフィルムを得た。

[0051] （比較例１）

比較例１として、コーティングをしていないＰＥＴフィルムＥ５１００を用いた。接触角測定にはコロナ処理面を用いた。

[0052] （比較例２）

ＰＥＴフィルムＥ５１００のコロナ処理面に、コルコート（登録商標）ＰＸをバーコーター＃６を用いてバーコート方式で塗布した後、１３０℃で１分間乾燥させることにより、コーティングフィルムを得た。

[0053] （比較例３）

疎水性シリカとして、表面にトリメチルシリル基を有する、市販のＡＥＲＯＳＩＬ（登録商標）Ｒ８１２Ｓ（エボニック社製、一次粒子平均径７ｎｍ）を用いた。以下、このシリカをシリカＢと称する。シリカＢを、固形分濃度が６質量％となるようにエタノール中に撹拌・分散させ、分散液を得た。このシリカＢ分散液を用いた以外は、実施例１と同様にコーティング液を作製し、コーティングフィルムを得た。

[0054] 実施例および比較例で得られたフィルムの測定結果を表１に示す。

[0055]

[表1]

	シリカ粒子	バインダー成分:シリカ粒子（固形分の質量割合）	接触角（度）		ヘイズ（%）
			水	ジヨードメタン	
実施例1	A	1:2	99.1	68.8	6.5
実施例2	A	1:64	液滴が付着しないほどに接触角が大きい		7.3
比較例1	―	コーティング層なし	52.3	25.0	6.8
比較例2	―	シリカ粒子なし	32.4	42.6	6.3
比較例3	B	1:2	126.9	51.4	22.3

[0056] 表１に示すように、実施例１～２では、水の接触角、ジヨードメタンの接触角のいずれも、基材のみの場合の比較例１や、コルコート（登録商標）ＰＸのみ塗布した場合の比較例２に比べて大きく、撥水・撥油性に優れていることが分かった。特に、シリカの比率が大きい実施例２では、接触角測定において液滴がフィルム表面に付着せず、非常に撥水・撥油性が優れていることが分かった。さらに、実施例１～２は、比較例１～２と比べてヘイズの値が極端に増大しておらず、透明性にも優れていることが分かった。

[0057] 比較例３においては、水の接触角は優れるが、ジヨードメタンの接触角が低く、撥水・撥油性を両立できるものではなかった。また、ヘイズの値が非常に大きく、コーティングにより透明性が損なわれることが分かった。

[0058] また、シリカＡおよびシリカＢのみの表面をＥＳＣＡで分析した結果を表２に示す。

[0059] [表2]

	Si	C	O	Al
シリカA	29.8	15.6	54.6	＜0.1
シリカB	33.0	8.4	58.6	＜0.1

（単位：ａｔ％）

[0060] シリカＡ、シリカＢはともにトリメチルシリル基で表面を修飾した疎水性

シリカ粒子である。表２に示すように、シリカＡはシリカＢと比較してトリメチルシリル基の指標となる炭素比率が大きい値となっている。従って、シリカＡのほうがシリカＢに比べて粒子表面におけるトリメチルシリル基量が多くなっており、表１に示すように、シリカＡを用いた方が、より優れた撥水・撥油性を示す結果となっていることが推定される。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明により、優れた撥水・撥油性を有し、防汚性を示す透明な積層フィルムを提供することができる。本発明による積層フィルムは、包装、被覆、離型フィルムなどの用途への応用が期待できるため、有用である。

符号の説明

[0062] １ ： 基材フィルム

２ ： 疎水性酸化物粒子とバインダー成分からなるコーティング層

３ ： 疎水性酸化物粒子

４ ： 疎水性酸化物粒子を含まない任意の樹脂層

請求の範囲

[請求項1] 基材フィルム上に直接又は他の層を介してコーティング層が積層された積層フィルムであって、前記コーティング層が積層フィルムの少なくとも一方の面の最外層であり、前記コーティング層が、一次粒子平均径１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下の疎水性酸化物粒子を固形分の含有量として３０質量％以上１００質量％以下含有する積層フィルム。

[請求項2] 疎水性酸化物粒子が、疎水性シリカである請求項１に記載の積層フィルム。

[請求項3] コーティング層中の疎水性酸化物粒子の固形分の含有量が、５０～１００質量％である請求項１または２に記載の積層フィルム。

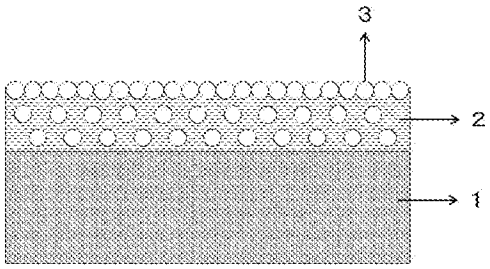
[請求項4] コーティング層中にシロキサン系無機高分子を含有する請求項１～３のいずれかに記載の積層フィルム。

[請求項5] コーティング層の表面において測定したジヨードメタンに対する接触角が、６０度以上である請求項１～４のいずれかに記載の積層フィルム。

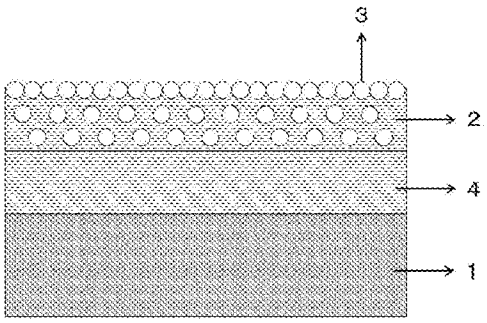
[請求項6] ヘイズが２０％以下である請求項１～５のいずれかに記載の積層フィルム。

[図1]

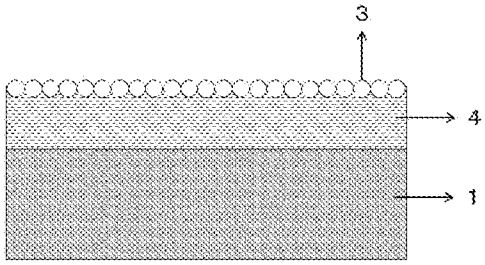
(A)



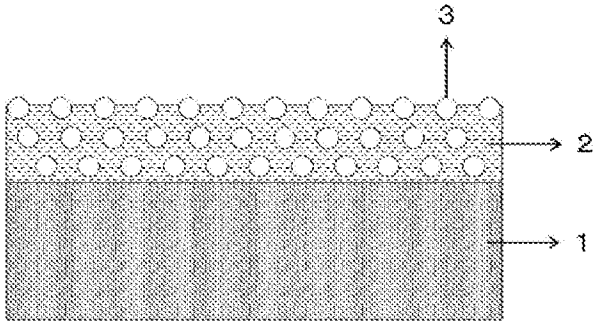
(B)



(C)



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/005779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B 5/16(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i
FI: B32B5/16; C09D183/04; C09D7/62
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)
B32B5/16; B32B27/00-27/42; C09D183/04; C09D7/61-7/62; B05D7/24

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 A	JP 2001-013303 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 19.01.2001 (2001-01-19) claims 1, 3, 7, paragraph [0013], examples	1, 2, 6 3-5
X A	WO 2017/159654 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 21.09.2017 (2017-09-21) claims 1, 6, 7, paragraph [0024], examples	1-3, 5 4, 6
X	JP 2004-204131 A (KAO CORP.) 22.07.2004 (2004-07-22) claim 1, paragraphs [0002], [0056], examples	1-6
X A	JP 2009-161579 A (CARMATE MFG. CO., LTD.) 23.07.2009 (2009-07-23) claims 1-3, paragraphs [0013], [0036], examples	1-3, 5, 6 4
X A	WO 2017/159854 A1 (MITSUBISHI MATERIALS ELECTRONIC CHEMICALS CO., LTD.) 21.09.2017 (2017-09-21) claim 1, paragraphs [0002], [0166], examples	1-3, 5, 6 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 April 2020 (21.04.2020)	12 May 2020 (12.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/005779

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 2013-123660 A (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) 24.06.2013 (2013-06-24) claims, examples	1-6
A	JP 2017-019276 A (TOYO ALUMINIUM EKCO PRODUCTS CO., LTD.) 26.01.2017 (2017-01-26) claims, examples	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/005779

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2001-013303 A	19 Jan. 2001	(Family: none)	
WO 2017/159654 A1	21 Sep. 2017	CN 108883596 A TW 201800224 A	
JP 2004-204131 A	22 Jul. 2004	(Family: none)	
JP 2009-161579 A	23 Jul. 2009	(Family: none)	
WO 2017/159854 A1	21 Sep. 2017	JP 2017-171701 A	
JP 2013-123660 A	24 Jun. 2013	(Family: none)	
JP 2017-019276 A	26 Jan. 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/005779

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 5/16(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i
FI: B32B5/16; C09D183/04; C09D7/62

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））

B32B5/16; B32B27/00-27/42; C09D183/04; C09D7/61-7/62; B05D7/24

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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 2001-013303 A (大日本印刷株式会社) 19.01.2001 (2001-01-19) 請求項1,3,7、[0013]、実施例	1,2,6
A		3-5
X	WO 2017/159654 A1 (デンカ株式会社) 21.09.2017 (2017-09-21) 請求項1,6,7、[0024]、実施例	1-3,5
A		4,6
X	JP 2004-204131 A (花王株式会社) 22.07.2004 (2004-07-22) 請求項1、[0002]、[0056]、実施例	1-6
X	JP 2009-161579 A (株式会社カーメイト) 23.07.2009 (2009-07-23) 請求項1-3、[0013]、[0036]、実施例	1-3,5,6
A		4
X	WO 2017/159854 A1 (三菱マテリアル電子化成株式会社) 21.09.2017 (2017-09-21) 請求項1、[0002]、[0166]、実施例	1-3,5,6
A		4

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21.04.2020	12.05.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
岩田　行剛 4S 2931
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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	JP 2013-123660 A（日華化学株式会社）24.06.2013（2013－06－24） 特許請求の範囲、実施例	1-6
A	JP 2017-019276 A（東洋アルミエコープロダクツ株式会社）26.01.2017（2017－01－26） 特許請求の範囲、実施例	1-6

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/JP2020/005779

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-013303 A	19.01.2001	（ファミリーなし）	
WO 2017/159654 A1	21.09.2017	CN 108883596 A	
		TW 201800224 A	
JP 2004-204131 A	22.07.2004	（ファミリーなし）	
JP 2009-161579 A	23.07.2009	（ファミリーなし）	
WO 2017/159854 A1	21.09.2017	JP 2017-171701 A	
JP 2013-123660 A	24.06.2013	（ファミリーなし）	
JP 2017-019276 A	26.01.2017	（ファミリーなし）	