

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5242841号  
(P5242841)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013.4.12)

(51) Int. Cl.	F 1		
<b>C09K 3/18 (2006.01)</b>	C09K	3/18	102
<b>C09D 7/12 (2006.01)</b>	C09D	7/12	
<b>B65D 65/42 (2006.01)</b>	B65D	65/42	C

請求項の数 12 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2012-227541 (P2012-227541)	(73) 特許権者	390018740
(22) 出願日	平成24年10月13日 (2012.10.13)		日本アエロジル株式会社
審査請求日	平成24年11月18日 (2012.11.18)		東京都新宿区西新宿2丁目3番1号
早期審査対象出願		(73) 特許権者	399054321
			東洋アルミニウム株式会社
			大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号
		(74) 代理人	100105821
			弁理士 藤井 淳
		(72) 発明者	山田 和範
			大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
		(72) 発明者	関口 朋伸
			大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水・撥油性塗膜及びその塗膜を含む物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

撥水性及び撥油性を付与するために材料の表面に形成される塗膜であって、

(1) 前記塗膜は、金属酸化物複合粒子を含有し、

(2) 前記金属酸化物複合粒子は、a) 金属酸化物粒子と、b) その表面に形成されたポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を含む被覆層とを含み、

(3) 前記金属酸化物複合粒子のフッ素含有量(重量%)を金属酸化物粒子の表面積( $m^2/g$ )で除した値が0.025~0.180である、ことを特徴とする撥水・撥油性塗膜。

【請求項2】

前記金属酸化物複合粒子の炭素含有量(重量%)を金属酸化物粒子の表面積( $m^2/g$ )で除した値が0.05~0.400である、請求項1に記載の撥水・撥油性塗膜。

【請求項3】

前記金属酸化物粒子の平均一次粒子径が5~50nmである、請求項1又は2に記載の撥水・撥油性塗膜。

【請求項4】

前記金属酸化物粒子が酸化ケイ素粒子、酸化アルミニウム粒子及び酸化チタン粒子の少なくとも1種である、請求項1~3のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

【請求項5】

前記被覆層がケイ素成分を含有しない、請求項1~4のいずれかに記載の撥水・撥油性塗

膜。

【請求項 6】

塗膜が多孔質である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

【請求項 7】

最外面となる塗膜表面が、金属酸化物複合粒子によって形成された凹凸構造を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

【請求項 8】

塗膜中における金属酸化物複合粒子の含有量が 10 ~ 100 重量%である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

【請求項 9】

塗膜がさらに接着成分を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜を含む包装材料。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜、ヒートシール層及び基材層を順に備えた、請求項 10 に記載の包装材料。

【請求項 12】

ヒートシールされる領域上に存在する撥水・撥油性塗膜の一部又は全部がヒートシール時にヒートシール層に埋め込まれる、請求項 11 に記載の包装材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撥水・撥油性塗膜及びその塗膜を含む物品に関する。

【背景技術】

【0002】

表面に撥水性・撥油性を付与した物品としては、例えば包装材料（容器、包み紙、トレイ、チューブ、袋、パウチ等）のほか、構造物、繊維製品、玩具等の各種の物品が知られている。例えば、包装材料においては、ゼリー菓子、プリン、ヨーグルト、液体洗剤、練り歯磨き、カレールー、シロップ、ワセリン、洗顔クリーム、洗顔ムース等のように、食品、飲料品、医薬品、化粧品、化学品等がある。また、内容物の性状も固体、半固体、液体、粘性体、ゲル状物等のように様々なものがある。これらの内容物が接触する面においては、できるだけ内容物が付着しないように、内容物の種類に応じて撥水性又は撥油性が付与されている。

【0003】

撥水性及び撥油性を付与するための手段としては、例えばフッ素系化合物等をコーティングする方法が使用されている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、予め孔径が 0.2 ~ 0.6 mm の表面開孔 (x) を施した熱可塑性樹脂層 (A)、パーフルオロアルキル基の炭素数が 8 未満の耐油剤を含ませてなる耐油紙 (B) 及び予め孔径が 0.2 ~ 0.6 mm の裏面開孔 (y) を施したヒートシール性熱可塑性樹脂層 (C) の少なくとも 3 層をこの順に積層してなる耐油性包装材料が開示されている。

【0005】

特許文献 2 には、基材表面に形成した下記第 1 層、及び該第 1 層表面に形成した下記第 2 層からなることを特徴とする撥水撥油性基材であって、第 1 層としてシリカ微粒子を含む、硬化性塗料の硬化物の層、第 2 層としてフルオロシリコン化合物と溶剤とを必須成分とする組成物から形成される層、または該組成物の硬化物から形成される層を採用することが提案されている。

【0006】

特許文献 3 には、通気性紙基材の少なくとも片側表面に、先ずイソシアネート系硬化剤

10

20

30

40

50

を使用したウレタン系又は塩化酢酸ビニール系の透明インキをコーティングし、次いでそのウレタン系又は塩化酢酸ビニール系透明インキ層の上にフッ素系撥水撥油剤をコーティングした二層コーティングを特徴とする食品の鮮度保持のための脱酸素剤、エタノール蒸散剤又は吸湿剤の包装用材料が開示されている。

【0007】

このようなフッ素系化合物をコーティングする技術に対し、微粒子と撥油剤を含む分散液をコーティングする方法も提案されている。

【0008】

例えば、特許文献4には、(1)ゾルゲル法により粒径100nm以上の微粒子を製造し、(i)該微粒子を分散した分散液に被コーティング物品を浸漬、引き上げ、乾燥、あるいは(ii)該微粒子を分散した分散液を被コーティング物品にスプレーして乾燥する第一工程、(2)次いで、(i)粒径7~90nmの微粒子と撥油剤としてパーフルオロアルキルシランとを含む分散液に該被コーティング物品を浸漬、引き上げ、乾燥、あるいは(ii)粒径7~90nmの微粒子と撥油剤とを含む分散液を該被コーティング物品にスプレーして乾燥する第二工程、を含むことを特徴とする撥油性コーティング物品の製造方法が開示されている。

10

【0009】

また、特許文献5には、アルコール、アルコキシシラン、パーフルオロアルキルシラン、シリカ微粒子、アルコキシシランの加水分解反応を促進する触媒、及び水を含むコーティング組成物をコーティングして得られるコーティング物品であって、その物品表面における二乗平均粗さ(RMS)値が100nm以上であることを特徴とする撥水・撥油性コーティング物品が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2011-73744

【特許文献2】特開2000-169835

【特許文献3】特開2009-191407

【特許文献4】特開2011-140625

【特許文献5】特開2010-89373

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、これら特許文献に記載の技術においては、ある程度の撥水性又は撥油性が達成されているものの、実用化を進めていく上では十分な撥水性及び撥油性をより確実に実現できる方法を講じる必要がある。

【0012】

従って、本発明の主な目的は、優れた撥水性及び撥油性をより確実に得ることができる塗膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0013】

本発明者は、従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の粒子を含む塗膜を採用することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、下記の撥水性・撥油性塗膜に係る。

1. 撥水性及び撥油性を付与するために材料の表面に形成される塗膜であって、

(1) 前記塗膜は、金属酸化物複合粒子を含有し、

(2) 前記金属酸化物複合粒子は、a) 金属酸化物粒子と、b) その表面に形成されたポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を含む被覆層とを含み、

(3) 前記金属酸化物複合粒子のフッ素含有量(重量%)を金属酸化物粒子の表面積(m

50

$^2 / g$ ) で除した値が  $0.025 \sim 0.180$  である、ことを特徴とする撥水・撥油性塗膜。

2. 前記金属酸化物複合粒子の炭素含有量(重量%)を金属酸化物粒子の表面積( $m^2 / g$ )で除した値が  $0.05 \sim 0.400$  である、前記項1に記載の撥水・撥油性塗膜。

3. 前記金属酸化物粒子の平均一次粒子径が  $5 \sim 50 \text{ nm}$  である、前記項1又は2に記載の撥水・撥油性塗膜。

4. 前記金属酸化物粒子が酸化ケイ素粒子、酸化アルミニウム粒子及び酸化チタン粒子の少なくとも1種である、前記項1～3のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

5. 前記被覆層がケイ素成分を含有しない、前記項1～4のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

6. 塗膜が多孔質である、前記項1～5のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

7. 最外面となる塗膜表面が、金属酸化物複合粒子によって形成された凹凸構造を有する、前記項1～6のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

8. 塗膜中における金属酸化物複合粒子の含有量が  $10 \sim 100$  重量%である、前記項1～7のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

9. 塗膜がさらに接着成分を含む、前記項1～8のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜。

10. 前記項1～9のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜を含む包装材料。

11. 前記項1～9のいずれかに記載の撥水・撥油性塗膜、ヒートシール層及び基材層を順に備えた、前記項10に記載の包装材料。

12. ヒートシールされる領域上に存在する撥水・撥油性塗膜の一部又は全部がヒートシール時にヒートシール層に埋め込まれる、前記項11に記載の包装材料。

#### 【発明の効果】

##### 【0015】

本発明によれば、特定の被覆層を有する金属酸化物複合粒子を使用することによって、優れた撥水性及び撥油性をより確実に得られる塗膜を提供することができる。特に、複数の金属酸化物複合粒子の連なりによって塗膜表面に微細かつ複雑な凹凸構造が形成される場合は、当該凹凸構造と前記被覆層との相乗的な作用によってより優れた撥水性及び撥油性を達成することができる。

##### 【0016】

このような特徴を有する塗膜は、包装材料、食器、調理器具、台所用品、日用品、衣料品、建築用品、構造物、輸送機器等に好適に用いることができる。特に、包装材料として蓋材をはじめ、例えば成形成容器、包み紙、トレー、チューブ、並びに袋、パウチ等の袋体にも好適に用いることができる。包装材料として用いる場合、その内容物としては、水性及び/又は油性の液体を含む内容物を採用することができる。すなわち、流動性を有する内容物を適用することができる。より具体的には、カレー、シチュー、ヨーグルト、ゼリー菓子、プリン、調味料(例えば焼肉のタレ、ドレッシング等)等の食品のほか、例えば液体洗剤、歯磨きペースト、洗顔クリーム、洗顔ムース等の化粧品、医薬品等の各種の内容物を収容するための包装材料として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0017】

【図1】本発明の金属酸化物複合粒子の模式図である。

【図2】本発明の塗膜の模式図である。

【図3】本発明の塗膜を含む包装材料の層構成を示す図である。

【図4】実施例2-4の塗膜表面を観察した結果を示す図である。

#### 【符号の説明】

##### 【0018】

11 金属酸化物複合粒子

12 被覆層

13 金属酸化物粒子(凝集体)

10

20

30

40

50

- 2 1 塗膜
- 2 2 材料
- 2 3 空隙
- 2 4 塗膜表面
- 3 1 包装材料
- 3 2 ヒートシール層
- 3 3 シート状基材
- 3 4 積層体

【発明を実施するための形態】

【0019】

10

本発明の撥水性・撥油性塗膜は、撥水性及び撥油性を付与するために材料（物品）の表面に形成される塗膜であって、

- (1) 前記塗膜は、金属酸化物複合粒子を含有し、
- (2) 前記金属酸化物複合粒子は、a) 金属酸化物粒子と、b) その表面に形成されたポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を含む被覆層とを含み、
- (3) 前記金属酸化物複合粒子のフッ素含有量（重量％）を金属酸化物粒子の表面積（ $m^2/g$ ）で除した値が0.025～0.180である、ことを特徴とする。

【0020】

図1には、金属酸化物複合粒子の模式図を示す。図1に示すように、金属酸化物複合粒子11は、コアとなる金属酸化物粒子13とその表面に形成された被覆層12を含むものである。コアとなる金属酸化物粒子13は、複数の金属酸化物粒子（一次粒子）が三次元的に連なる凝集体構造（凝集体多孔質構造）を形成している。被覆層12はその凝集体構造の内部及び外殻に形成される。図1では、この凝集体構造を模式的に球形に示し、被覆層12を外殻のみに示している。図2には、金属酸化物複合粒子11を含む塗膜21の模式図を示す。塗膜21は、材料22の表面に形成されており、金属酸化物複合粒子11とその粒子間に形成される空隙23とを含んでいる。塗膜21の表面24（最外面）は、複数の金属酸化物複合粒子11による凹凸構造（凹凸表面）を形成していることが望ましい。すなわち、より高い撥水性及び撥油性を得る上で、本発明の塗膜では塗膜表面に前記金属酸化物粒子による凹凸構造を有することが好ましい。

20

【0021】

30

このように、金属酸化物複合粒子11の表面に形成されたポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を含む被覆層12と前記の凹凸表面24とが相互に作用することによって、高い撥水性及び撥油性が発揮される。また、本発明の塗膜は、その中に含まれる金属酸化物複合粒子のいずれもが所定量のポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を含む被覆層12に覆われているので、塗膜面の全面にわたって均質な撥水性及び撥油性を得ることができる。換言すれば、個々の金属酸化物複合粒子は、高い撥水性・撥油性を発現するのに十分な量の被覆層12を有しているので、塗膜の全体にわたってムラなく高い撥水性・撥油性が発揮される結果、均質な撥水性及び撥油性を材料22に付与することができる。

【0022】

40

本発明の塗膜においては、塗膜の最外面に付着しようとする物質（特に水性又は油性の液体）があっても、その撥水性及び撥油性によって当該物質ははじかれる結果、塗膜21に当該物質が付着することを防止することができる。

【0023】

1. 材料

本発明の塗膜を形成する対象（すなわち、撥水性及び撥油性を付与する対象）となる材料は特に限定されない。材質としては、例えば金属、プラスチック、セラミックス、ゴム、繊維質材料（紙、不織布、織物等）、これらの複合材料等のいずれでも良い。また、製品、半製品又はそれらの原材料のいずれであっても良い。

【0024】

50

前記材料（製品等）として、より具体的には包装材料のほか、日用品（メガネ、雨具、靴等）、建材（屋根、壁紙、床材、天井材、タイル、窓ガラス等）、食器、調理器具（鍋、ガスコンロの受け皿、油除けパネル、電磁調理器のトッププレート等）、台所用品、スポーツ用品、衣料品（帽子、靴、手袋、コート等）、構造物（建築物の壁、橋、塔等）、輸送機器（車、バイク、電車、船等のボディ外面）、化粧品、医薬品、玩具、鑑識用具等に幅広く適用することができる。

#### 【0025】

本発明では、特に包装材料が前記材料として好適である。包装材料も、製品（完成品）としての包装体と、その原材料との双方を包含する。製品（完成品）としては、容器の蓋をはじめ、例えば成形容器、包み紙、トレー、チューブ、袋体（パウチ等）等の包装体を挙げることができる。また、包装体の原材料としては、例えば基材及びヒートシール層を含む積層体等を挙げることができる。すなわち、本発明の撥水・撥油性塗膜、ヒートシール層及び基材層を順に備えた包装材料（本発明包装材料）を例示することができる。後記において、本発明包装材料の代表例としての実施の形態を示す。

10

#### 【0026】

##### 2. 塗膜

本発明に係る塗膜は、金属酸化物複合粒子を含む。塗膜中における金属酸化物複合粒子の含有量は、所望の撥水性・撥油性等に応じて適宜設定できるが、通常は10～100重量%とし、特に30～100重量%とすることが好ましい。すなわち、本発明では、金属酸化物複合粒子の含有量を100重量%に近づければそれだけ高い撥水性及び撥油性を得ることができる。

20

#### 【0027】

また、材料に対する塗膜の付与量（乾燥後重量）は限定的ではなく、所望の撥水性・撥油性、金属酸化物複合粒子の含有量等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は0.01～30g/m<sup>2</sup>、特に0.1～30g/m<sup>2</sup>の範囲内で設定することができる。従って、例えば1～30g/m<sup>2</sup>程度の範囲、特に2～8g/m<sup>2</sup>の範囲で好適に設定することもできる。

#### 【0028】

##### 1) 金属酸化物複合粒子とその調製

##### 1-1) 金属酸化物複合粒子

金属酸化物複合粒子は、a) 金属酸化物粒子と、b) その表面に形成されたポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を含む被覆層とを含む。

30

#### 【0029】

前記a)に係る金属酸化物粒子は、金属酸化物複合粒子のコアとなり得るものであれば限定的でなく、例えば酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛等の粒子（粉末）の少なくとも1種を用いることができる。本発明では、特に酸化ケイ素粒子、酸化チタン粒子及び酸化アルミニウム粒子の少なくとも1種が好ましい。これら金属酸化物粒子そのものは公知又は市販のものを使用することもできる。また、金属酸化物粒子の平均一次粒子径は限定的ではないが、通常5～50nmであり、特に7～30nmであることが望ましい。かかる粒子径の範囲内に設定することによって、より優れた撥水性及び撥油性を得ることができる。

40

#### 【0030】

なお、本発明における金属酸化物粒子の一次粒子平均径の測定は、透過型電子顕微鏡又は走査型電子顕微鏡を用いて実施することができる。より具体的には、平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡又は走査型電子顕微鏡で撮影し、その写真上で200個以上の粒子の直径を測定し、その算術平均値を算出することによって求めることができる。

#### 【0031】

前記のようなナノレベルの金属酸化物粒子は公知又は市販のものを使用することができる。酸化ケイ素としては、例えば製品名「AEROSIL 200」（「AEROSIL」は登録商標。以下同じ）、「AEROSIL 130」、「AEROSIL 300」、

50

「AEROSIL 50」、「AEROSIL 200FAD」、「AEROSIL 380」（以上、日本アエロジル（株）製）等が挙げられる。酸化チタンとしては、製品名「AEROXIDE TiO<sub>2</sub> T805」（エポニック デグサ社製）等が挙げられる。酸化アルミニウムとしては、例えば製品名「AEROXIDE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 805」（エポニック デグサ社製）等が挙げられる。

#### 【0032】

前記b)に係る被覆層は、ポリフルオロアルキルメタクリレート樹脂を含む。かかる樹脂を使用することによって、金属酸化物粒子（特に酸化ケイ素粒子）との親和性に優れるがゆえに比較的密着性の高い強固な被覆層を当該粒子表面上に形成できるととともに、高い撥水性・撥油性をも発現させることができる。このような樹脂そのものは公知又は市販のものを使用することができる。市販品としては、例えば製品名「CHEMINOX FAMAC-6」（ユニマテック（Japan）社製）、製品名「Zonyl TH Fluoromonomer コード421480」（SIGMA-ALDRICH（USA）社製）、製品名「SCFC-65530-66-7」（Maya High Purity Chem（CHINA）社製）、製品名「FC07-04~10」（Fluoroy, Inc（USA））、製品名「CBINDEX:58」（Wilshire Chemical Co., Inc（USA）社製）、製品名「アサヒガードAG-E530」、「アサヒガードAG-E060」（いずれも旭硝子株式会社製）、製品名「TEMAC-N」（Top Fluorochem Co., LTD（CHINA）社製）、製品名「Zonyl 7950」（SIGMA-RBI（SWITZ）社製）、製品名「6100840~6100842」（Weibo Chemical Co., Ltd（CHINA）社製）、製品名「CB INDEX:75」（ABC R GmbH & Co. KG（GERMANY）社製）等を挙げることができる。

#### 【0033】

これらの中でも、より優れた撥水性及び撥油性を達成できるという点より、例えばa)ポリフルオロオクチルメタクリレート、b)2-N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、c)2-ヒドロキシエチルメタクリレート及びd)2,2'-エチレンジオキシジエチルジメタクリレートが共重合したコポリマーを上記樹脂として好適に採用することができる。これらも上記のような市販品を用いることができる。

#### 【0034】

本発明においては、金属酸化物複合粒子におけるフッ素含有量（重量%）を金属酸化物粒子の表面積（m<sup>2</sup>/g）で除した値（A値）は0.025~0.180であり、好ましくは0.030~0.175である。さらには、金属酸化物複合粒子における炭素含有量（重量%）を金属酸化物粒子の表面積（m<sup>2</sup>/g）で除した値（B値）は0.05~0.400であり、特に0.06~0.390であることが望ましい。かかる炭素含有量及びフッ素含有量は、本発明において被覆の程度を示す指標となるものであり、その数値が大きいほど被覆量が多いことを示す。本発明では、所定の被覆量（炭素含有量及びフッ素含有量、特にフッ素含有量）に設定することによって、金属酸化物粒子の表面への良好な密着性と、優れた撥水性及び撥油性とを達成することができる。フッ素含有量（重量%）を金属酸化物粒子の表面積（m<sup>2</sup>/g）で除した値が0.025を下回ると所望の撥水性及び撥油性が得られなくなる。また、炭素含有量（重量%）を金属酸化物粒子の表面積（m<sup>2</sup>/g）で除した値が0.05を下回ると所望の撥水性及び撥油性が得られにくくなることがある。一方、フッ素含有量（重量%）を金属酸化物粒子の表面積（m<sup>2</sup>/g）で除した値が0.180を超えると金属酸化物複合粒子の製造そのものが困難となる。また、炭素含有量（重量%）を金属酸化物粒子の表面積（m<sup>2</sup>/g）で除した値が0.400を超えると金属酸化物複合粒子が製造しにくくなることがある。従って、本発明では、優れた撥水性・撥油性を達成するためにA値を所定の範囲内に設定し、さらにはより優れた撥水性・撥油性を実現するためにはB値も所定の範囲内に設定することが望ましい。

#### 【0035】

なお、本発明における金属酸化物複合粒子中の炭素含有量の測定は、（検体）を酸素雰

10

20

30

40

50

雰囲気中、800 以上に加熱して表面疎水基が含有する炭素をCO<sub>2</sub>に転じ、微量炭素分析装置により(検体)の表面に存在する炭素含有量を算出するという方法に従って実施する。また、本発明における金属酸化物複合粒子中のフッ素含有量は、検体を1000の環状炉で焼成し、生成するガスを水蒸気蒸留で回収し、その回収液をイオンクロマトグラフにてフッ素イオンとして検出し、定量する。また、表面積(m<sup>2</sup>/g)(比表面積)は、Mac sorb(マウンテック製)を用いてBET1点法により求めた。吸着ガスは、窒素30体積%・ヘリウム70体積%のガスを用いた。試料の前処理として、100で10分間、吸着ガスの流通を行った。その後、試料が入ったセルを液体窒素で冷却し、吸着完了後室温まで昇温し、脱離した窒素量から試料の表面積を求めた。試料の質量で除して比表面積を求めた。

10

#### 【0036】

##### 1-2) 金属酸化物複合粒子の調製

金属酸化物複合粒子の調製方法は特に限定されず、金属酸化物の粒子(粉末)に対して被覆材としてポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を用い、公知のコーティング方法、造粒方法等に従って被覆層を形成すれば良い。例えば、液状のポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を溶媒に溶解又は分散させた塗工液を金属酸化物の粒子にコーティングする工程(被覆工程)を含む製造方法によって金属酸化物複合粒子を好適に調製することができる。

#### 【0037】

上記製造方法では、ポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂として常温(25 )及び常圧下で液状のものを好適に用いることができる。このようなポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂としては、前記で例示した市販品を使用することもできる。

20

#### 【0038】

塗工液に使用する溶媒は特に制限されず、水のほか、アルコール、トルエン等の有機溶剤を使用することができるが、本発明では水を用いることが好ましい。すなわち、塗工液としてポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂が水に溶解及び/又は分散した塗工液を使用することが好ましい。

#### 【0039】

上記の塗工液中におけるポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂の含有量は特に制限されないが、一般的には10~80重量%、特に15~70重量%、さらには20~60重量%の範囲内に設定することが好ましい。

30

#### 【0040】

金属酸化物の粒子表面に塗工液をコーティングする方法は、公知の方法に従えば良く、例えばスプレー法、浸漬法、攪拌造粒法等のいずれも適用することができる。特に、本発明では、均一性等に優れるという点でスプレー法によるコーティングが特に好ましい。

#### 【0041】

塗工液をコーティングした後、熱処理により溶媒を除去することによって金属酸化物複合粒子を得ることができる。熱処理温度は通常150~250程度、特に180~200とすることが好ましい。熱処理の雰囲気は限定的ではないが、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス(非酸化性)雰囲気が望ましい。また、例えば、必要に応じて、さらに被覆工程及び熱処理工程からなる一連の工程を1回以上実施することができる。これにより被覆量の制御等を好適に行うことが可能となる。

40

#### 【0042】

##### 2) 塗膜中のその他の成分

本発明の塗膜では、上記のような金属酸化物複合粒子のほか、本発明の効果を妨げない範囲内において他の成分が含まれていても良い。例えば、接着剤(ヒートシール剤等)、着色剤、分散剤、沈降防止剤、粘度調整剤、印刷保護剤等を挙げることができる。

#### 【0043】

特に、本発明の塗膜が適用される物品の種類等に応じて、塗膜の物品への密着強度、金属酸化物複合粒子どうしの接着強度等をより高めるために接着剤(接着成分)を含有させ

50

ることが有効である。この場合に使用できる接着剤としては特に限定されず、公知又は市販の接着剤を使用することができる。例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂等の接着剤（特にヒートシール剤）等を挙げることができる。ヒートシール剤として、より具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、アイオノマ - 樹脂、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマ - 、ポリブテンポリマ - 、ポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマ - ル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他の熱接着性樹脂のほか、これらのブレンド樹脂、これらを構成するモノマーの組合せを含む共重合体、変性樹脂等をヒートシール剤として用いることができる。

10

#### 【0044】

ヒートシール剤を使用する場合は、例えば後記「3. 塗膜の形成方法」において、ヒートシール剤の粒子（粉末）を金属酸化物複合粒子とともに分散させた分散液により塗工した後、後記「3. 塗膜の形成方法」における熱処理工程においてヒートシール剤を溶融させることによって材料表面との接着性により優れた塗膜を形成することができる。接着剤を使用する場合の塗膜中の接着剤の含有量は、通常は塗膜中20～80重量%の範囲内となるように適宜設定すれば良い。

20

#### 【0045】

### 3. 塗膜の形成方法

本発明の塗膜の形成方法は特に限定されず、公知の方法等も適用することができる。特に、本発明では、金属酸化物複合粒子を含む分散液を材料表面にコーティングする工程を含む方法によって塗膜を好適に形成することができる。すなわち、湿式でコーティングした後に溶媒を除去することによって撥水・撥油性塗膜を得ることができる。従来技術のフッ素系撥水撥油剤としてパーフルオロアルキルシランを使用する場合、そのアルコキシシラン基の加水分解反応を制御するために触媒添加又は撥水撥油剤のpH調整をする必要があるのに対し、本発明ではそのような工程がなく、比較的簡便に所望の塗膜が形成することができる。しかも、用いる溶媒が水等であれば、環境への負荷も最小限におさえることもできる。

30

#### 【0046】

上記分散液で使用される溶媒は、特に限定されず、例えば水のほか、アルコール（エタノール）、シクロヘキサン、トルエン、アセトン、IPA、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ブチルジグリコール、ペンタメチレングリコール、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ヘキシルアルコール等を挙げることができる。

#### 【0047】

有機溶媒に対する金属酸化物複合粒子の分散量は、例えば材料の種類、撥水性及び撥油性の程度等に応じて通常20～50g/L（リットル）程度の範囲内で適宜決定することができる。

40

#### 【0048】

また、前記「2）塗膜中のその他の成分」で示したように、分散液中には接着剤（特にヒートシール剤）を含有させることもできる。より具体的には、接着成分の粒子を分散液中に分散させることができる。接着成分としては前記「2）塗膜中のその他の成分」で示したものをを使用することができる。その他にも、前記「2）塗膜中のその他の成分」で示した他の成分を分散液中に含有させることも可能である。

#### 【0049】

分散液を材料表面にコーティングする方法は限定的でなく、公知の方法を採用すること

50

ができる。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ティング、コンマコーター、パートコート、刷毛塗り等の公知の方法をいずれも採用することができる。

#### 【0050】

分散液をコーティングする場合の塗布量は限定的ではなく、塗膜が乾燥した後の金属酸化物複合粒子の重量が例えば $0.01 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲内で適宜設定することができる。従って、例えば $50 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ 程度、特に $200 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ となるように調節することも可能である。

#### 【0051】

分散液を材料表面にコーティングした後、乾燥工程を実施すれば良い。乾燥は自然乾燥又は加熱乾燥のいずれであっても良い。加熱乾燥する場合は通常 $200$ 以下、好ましくは $100$ 以下で加熱すれば良い。

#### 【0052】

また、本発明では、分散液を材料表面にコーティングした後、乾燥工程の後又は乾燥工程に代えて熱処理工程を実施することもできる。特に、分散液に接着成分としてヒートシール剤が含まれる場合、材料表面上の塗膜を熱処理することによって、ヒートシール剤を溶融させて塗膜を材料表面に強固に固定することができる。これによって、剥離・脱落がより生じにくい塗膜を形成することが可能となる。熱処理温度は、使用するヒートシール剤の種類等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は $150 \sim 250$ 程度の範囲内とすれば良い。熱処理の雰囲気は限定されないが、通常は大気中又は酸化性雰囲気中とすれば良い。

#### 【0053】

#### 4. 塗膜の性状

本発明の撥水・撥油性塗膜は、金属酸化物複合粒子を含むものであるが、特に塗膜表面が金属酸化物複合粒子による凹凸構造（近似的なフラクタル構造）を有していることが好ましい。より具体的には、複数の金属酸化物複合粒子が連なることによって形成された空隙と粒子本体により形成される表面を有することが望ましい。これにより、金属酸化物複合粒子が所定の被覆層を有すると相まって、より優れた撥水性と撥油性を発揮することが可能となる。すなわち、凹凸構造の表面が前記被覆層により実質的に構成される結果、より優れた撥水性と撥油性を発揮することができる。この場合、凹凸構造の形成に寄与する粒子としては、本発明の効果を妨げない範囲において、金属酸化物複合粒子以外のものが含まれていても良い。なお、塗膜表面の凹凸構造は、走査型電子顕微鏡で観察することができる。後記の実施例2-4を代表例として図4に示す。

#### 【0054】

塗膜の厚みは特に限定されないが、通常 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内で適宜決定すれば良い。特に、包装材料としてヒートシール時にヒートシール層中に塗膜が埋め込まれる構成とする場合は、 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

#### 【0055】

塗膜が有する撥水性は、通常は純水（ $25$ ）の接触角が $140$ 度以上、特に $150$ 度以上であることが好ましい。また、撥油性については、食用油：オリーブ油（ $25$ ）の接触角が $130$ 度以上、特に $140$ 度以上であることが好ましい。さらに、塗膜の落下角（オリーブ油）は限定的ではないが、通常は $5 \sim 20$ °とすることが好ましい。

#### 【0056】

#### <本発明の包装材料に係る実施の形態>

以下において、前記1.の材料としてシート状基材及びヒートシール層を含む積層体を用い、包装材料を作製する場合の実施の形態を示す。図3に示すように、包装材料31は、シート状基材33に接するようにヒートシール層32が積層された積層体34の上に塗膜21が最外層として形成されている。

#### 【0057】

#### a) 積層体の構成

シート状基材33としては、公知の材料を採用することができる。例えば、紙、合成紙、樹脂フィルム、蒸着層付き樹脂フィルム、アルミニウム箔、その他の金属箔等の単体又はこれらの複合材料・積層材料を好適に用いることができる。

【0058】

シート状基材の積層方法、シート状基材とヒートシール層等との積層方法も限定的でなく、例えばドライラミネート法、押し出しラミネート法、ウエットラミネート法、ヒートラミネート法等の公知の方法を採用することができる。

【0059】

シート状基材の厚みは特に制限されるものではないが、公知の包装材料で使用されている範囲を設定することができ、例えば通常1～500μm程度とすることが好ましい。

10

【0060】

ヒートシール層32は、積層体34の最外層（最表面）に配置される。ヒートシール層32としては、公知のヒートシール層を採用することができる。例えば、公知のシーラントフィルムのほか、ラッカータイプ接着剤、イージーピール接着剤、ホットメルト接着剤等の接着剤により形成される層を採用することができる。

【0061】

ヒートシール層の主成分としては限定的でなく、前記で示したヒートシール剤の主成分と同様のものを採用することができる。より具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマ-樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマ-、ポリブテンポリマ-、ポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマ-ル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他の熱接着性樹脂のほか、これらのブレンド樹脂、これらを構成するモノマーの組合せを含む共重合体、変性樹脂等を用いることができる。ヒートシール層の構成として、単層のシーラントフィルムを使用できるほか、共押し出しあるいは押し出しラミネートした2層以上のシーラントフィルムを使用することもできる。

20

30

【0062】

ヒートシール層の厚みは特に限定的ではないが、生産性、コスト等の観点より1～100μm程度とすることが好ましく、3～50μm程度とすることがさらに好ましい。本発明の包装材料では、ヒートシールに際して、ヒートシールされる領域上に存在する塗膜の一部又は全部がヒートシール層中に埋め込まれ、ヒートシール層が最表面となることによりヒートシールを行うことができる。このため、上記厚みの範囲内において、塗膜をヒートシール層にできるだけ多く埋め込むことができる厚みに設定することが望ましい。

【0063】

積層体34では、本発明の効果を妨げない限りにおいて、必要に応じて、シート状基材には、各種の特性（耐水分透過性、耐酸素透過性、遮光性、断熱性、耐衝撃性等）を付与する目的で、公知の包装材料で採用されている各層が任意の位置に積層されていても良い。例えば、印刷層、印刷保護層（いわゆるOP層）、着色層、接着剤層、接着強化層、プライマーコート層、アンカーコート層、防滑剤層、滑剤層、防曇剤層等が挙げられる。

40

【0064】

b) 積層体の表面上への塗膜の形成

本発明の包装材料では、前記積層体のヒートシール層の表面に本発明塗膜を形成することにより、優れた撥水性及び撥油性が発揮される。すなわち、特に、ヒートシール層に隣接して本発明塗膜を形成することが好ましい。

【0065】

積層体の表面に形成する塗膜の付着量（乾燥後重量）は限定的ではないが、一般的には

50

0.01 ~ 30 g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.1 ~ 30 g/m<sup>2</sup>の範囲内で適宜設定することができる。上記範囲内に設定することによって、より優れた撥水性及び撥油性が長期にわたって得ることができる上、塗膜の脱落抑制、コスト等の点でもいっそう有利となる。従って、例えば0.01 ~ 10 g/m<sup>2</sup>の範囲、特に0.2 ~ 1.5 g/m<sup>2</sup>の範囲、さらには0.2 ~ 1 g/m<sup>2</sup>の範囲に設定することもできる。

【0066】

本発明において、塗膜は、多孔質層を形成していることが好ましく、その厚みは0.1 ~ 5 μm程度が好ましく、0.2 ~ 2.5 μm程度がさらに好ましい。このようなポーラスな層状態で付着することにより、当該層に空気を多く含むことができ、より優れた撥水性及び撥油性を発揮することができる。

10

【0067】

また、本発明の包装材料においても、塗膜の表面は、金属酸化物複合粒子が連なって形成された凹凸構造を有していることが望ましい。これにより、より優れた撥水性及び撥油性を達成することができる。

【0068】

塗膜は、ヒートシール層側の全面（シート状基材側と反対側の面の全面）に形成されていても良いし、ヒートシール層がヒートシールされる領域（いわゆる接着しろ）を除いた領域に形成されていても良い。

【0069】

本発明では、ヒートシール層側の全面に付着している場合でも、ヒートシールされる領域上に存在する塗膜の一部又は全部が当該ヒートシール層中に埋没するのでヒートシールが実質的に阻害されることはなく、工業的生産上でもヒートシール層の全面に付着している方が望ましい。

20

【0070】

包装材料31は、例えば次の方法により好適に製造することができる。すなわち、シート状基材及びヒートシール層を含む包装材料を製造する方法であって、

シート状基材及びヒートシール層を含み、かつ、前記ヒートシール層が最外層として配置された積層体におけるヒートシール層の最外面の一部又は全部に、溶媒中に金属酸化物複合粒子を含む分散液を塗布することにより塗膜を形成する工程（塗膜形成工程）を含む、包装材料の製造方法により製造することができる。

30

【0071】

塗膜形成工程では、シート状基材及びヒートシール層を含み、かつ、前記ヒートシール層が最外層として配置された積層体におけるヒートシール層の最外面の一部又は全部に、溶媒中に金属酸化物複合粒子を含む分散液を塗布することにより塗膜を形成する。

【0072】

積層体としては、前記a)で説明したものを使用することができる。従って、シート状基材、ヒートシール層、その他の層は前記と同様のものを採用することができる。

【0073】

分散液としては、溶媒中に少なくとも金属酸化物複合粒子（粉末）を分散させたものを使用する。この場合の金属酸化物複合粒子は、前記「1-1）金属酸化物複合粒子」で述べたものを使用することができる。

40

【0074】

溶媒としては、特に用いる金属酸化物複合粒子を変質させないものであれば限定されず、例えばアルコール（エタノール）、シクロヘキサン、トルエン、アセトン、IPA、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ブチルジグリコール、ペンタメチレングリコール、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ヘキシルアルコール等の有機溶剤の中から適宜選択することができる。溶媒に対する金属酸化物複合粒子の分散量は限定的でなく、例えば10 ~ 200 g/L程度に設定することができる。従って、例えば10 ~ 100 g/Lの範囲内に調節することもできる。

【0075】

50

また、本発明では、分散液には、本発明の効果を妨げない範囲内で、必要に応じて他の添加剤を適宜配合することができる。例えば、分散剤、着色剤、沈降防止剤、粘度調整剤等を配合することができる。また、前記で述べた通り、塗膜の接着力をより高めるために接着剤（特にヒートシール剤）の粉末を上記分散液に分散させることもできる。

#### 【0076】

分散液を塗布する場合の塗布方法としては、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ティング、コンマコーター、パートコート、刷毛塗り等の公知の方法をいずれも採用することができる。例えば、ロールコーティング等を採用する場合は、少なくとも金属酸化物複合粒子を溶媒に分散させてなる分散液を用いてヒートシール層上に塗膜を形成することにより塗布工程を実施することができる。

#### 【0077】

なお、塗膜形成工程の後において、加熱工程に先立って塗膜を乾燥する工程を実施しても良い。乾燥方法は、自然乾燥又は強制（加熱）乾燥のいずれであっても良い。加熱乾燥する場合は、通常は200以下、好ましくは100以下の温度とすれば良い。

#### 【0078】

また、本発明では、分散液を材料表面にコーティングした後、乾燥工程の後又は乾燥工程に代えて熱処理工程を実施することもできる。特に、分散液に接着成分としてヒートシール剤が含まれる場合、材料表面上の塗膜を熱処理することによって、ヒートシール剤を溶融させて塗膜を材料表面に強固に固定することができる。これによって、剥離・脱落がより生じにくい塗膜を形成することが可能となる。熱処理温度は、使用するヒートシール剤の種類等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は150～250程度の範囲内とすれば良い。熱処理の雰囲気は限定されないが、通常は大気中又は酸化性雰囲気中とすれば良い。

#### 【0079】

このようにして得られた包装材料は、そのまま又は加工を施して用いることができる。加工方法は、公知の包装材料の場合と同様の方法を採用することができる。例えば、エンボス加工、ハーフカット加工、ノッチ加工等を施しても差し支えない。本発明の包装材料は、蓋材をはじめ、例えば成形容器、包み紙、トレー、チューブ、並びに袋、パウチ等の袋体にも好適に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0080】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより具体的に説明する。ただし、本発明の範囲は、実施例に限定されない。

#### 【0081】

##### 実施例1-1

##### (1) 金属酸化物複合粒子の調製

平均一次粒子径12nm及びBET比表面積200m<sup>2</sup>/gの気相法シリカ粉末（製品名「AEROSIL 200」日本アエロジル（株）製）100gを反応槽に入れ、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら市販の表面処理剤500gをスプレーし、次いで200で30分間攪拌した後、冷却した。このように表面改質シリカ微粒子（金属酸化物複合微粒子）の粉末を得た。上記の処理剤として、ポリフルオロオクチルメタクリレート、2-N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート及び2,2'-エチレンジオキシジエチルジメタクリレートのコポリマーの水分散液（固形分濃度：20重量%）を処理剤として用いた。得られた表面改質シリカ微粒子（粉末）の炭素含有量及びフッ素含有量を表1に示す。

##### (2) 分散液の調製

前記(1)で得られた表面改質シリカ微粒子30重量部をエタノール200重量部に添加・混合することにより分散液を調製した。

##### (3) 塗膜の形成

積層体としてポリエチレンテレフタレート（厚さ12μm）/ポリウレタン系ドライラ

10

20

30

40

50

ミネート接着剤／アルミニウム箔（ $20\ \mu\text{m}$ ）／ポリウレタン系ドライミネート接着剤／（ポリエチレン／ポリプロピレン）共押し出しフィルムを用い、前記ポリプロピレンの表面にパーコーターを用いて前記（２）で準備した分散液を乾燥後塗布量 $3\ \text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、続いて $180^\circ\text{C}$ のオープン中で $15$ 秒間加熱することにより、実施例 $1-1$ のサンプル（包装材料）を得た。

【 $0082$ 】

実施例 $1-2$

表面処理剤 $500\ \text{g}$ を $300\ \text{g}$ に変更したほかは、実施例 $1-1$ と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。得られた表面改質シリカ微粒子（粉末）の炭素含有量及びフッ素含有量を表 $1$ に示す。

10

【 $0083$ 】

実施例 $1-3$

表面処理剤 $500\ \text{g}$ を $800\ \text{g}$ に変更したほかは、実施例 $1-1$ と同様にしてサンプルを作製した。得られた表面改質シリカ微粒子（粉末）の炭素含有量及びフッ素含有量を表 $1$ に示す。

【 $0084$ 】

実施例 $1-4$

金属酸化物粒子として平均一次粒子径 $30\ \text{nm}$ 及び $\text{BET}$ 比表面積 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ粉末（製品名「 $\text{AEROSIL } 50$ 」日本アエロジル（株）製）を用い、かつ、表面処理剤 $500\ \text{g}$ を $25\ \text{g}$ に変更したほかは、実施例 $1-1$ と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。得られた表面改質シリカ微粒子（粉末）の炭素含有量及びフッ素含有量を表 $1$ に示す。

20

【 $0085$ 】

実施例 $1-5$

金属酸化物粒子として平均一次粒子径 $30\ \text{nm}$ 及び $\text{BET}$ 比表面積 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ粉末（製品名「 $\text{AEROSIL } 50$ 」日本アエロジル（株）製）を用いたほかは、実施例 $1-1$ と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。得られた表面改質シリカ微粒子（粉末）の炭素含有量及びフッ素含有量を表 $1$ に示す。

【 $0086$ 】

実施例 $1-6$

金属酸化物粒子として平均一次粒子径 $7\ \text{nm}$ 及び $\text{BET}$ 比表面積 $300\ \text{m}^2/\text{g}$ の気相法シリカ粉末（製品名「 $\text{AEROSIL } 300$ 」日本アエロジル（株）製）を用い、かつ、表面処理剤 $500\ \text{g}$ を $750\ \text{g}$ に変更したほかは、実施例 $1-1$ と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。得られた表面改質シリカ微粒子（粉末）の炭素含有量及びフッ素含有量を表 $1$ に示す。

30

【 $0087$ 】

比較例 $1-1$

表面処理剤 $500\ \text{g}$ を $20\ \text{g}$ に変更したほかは、実施例 $1-1$ と同様にしてサンプルを作製した。得られた表面改質シリカ微粒子（粉末）の炭素含有量及びフッ素含有量を表 $1$ に示す。

40

【 $0088$ 】

比較例 $1-2$

処理剤としてトリフロロプロピルトリメトキシシラン $100\ \text{g}$ を用いたほかは、実施例 $1-1$ と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。得られた表面改質シリカ微粒子（粉末）の炭素含有量及びフッ素含有量を表 $1$ に示す。

【 $0089$ 】

実施例 $2-1$

実施例 $1-1$ の「（２）分散液の調製」において、表面改質シリカ微粒子 $30$ 重量部と市販のヒートシール剤（ポリプロピレン系ヒートシール剤分散液 $100$ 重量部（固形分は $18$ 重量％、以下同じ））とを有機溶剤（トルエン） $200$ 重量部に添加・混合することに

50

より分散液を調製した。このようにして得られた分散液を使用したほかは、実施例 1 - 1 と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。

【 0 0 9 0 】

実施例 2 - 2

実施例 1 - 2 の「( 2 ) 分散液の調製」において、表面改質シリカ微粒子 3 0 重量部と市販のヒートシール剤（ポリプロピレン系ヒートシール剤分散液 1 0 0 重量部とを有機溶剤（トルエン） 2 0 0 重量部に添加・混合することにより分散液を調製した。このようにして得られた分散液を使用したほかは、実施例 1 - 2 と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。

【 0 0 9 1 】

実施例 2 - 3

実施例 1 - 3 の「( 2 ) 分散液の調製」において、表面改質シリカ微粒子 3 0 重量部と市販のヒートシール剤（ポリプロピレン系ヒートシール剤分散液 1 0 0 重量部とを有機溶剤（トルエン） 2 0 0 重量部に添加・混合することにより分散液を調製した。このようにして得られた分散液を使用したほかは、実施例 1 - 3 と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。

【 0 0 9 2 】

実施例 2 - 4

実施例 1 - 4 の「( 2 ) 分散液の調製」において、表面改質シリカ微粒子 3 0 重量部と市販のヒートシール剤（ポリプロピレン系ヒートシール剤分散液 1 0 0 重量部とを有機溶剤（トルエン） 2 0 0 重量部に添加・混合することにより分散液を調製した。このようにして得られた分散液を使用したほかは、実施例 1 - 4 と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。

【 0 0 9 3 】

実施例 2 - 5

実施例 1 - 5 の「( 2 ) 分散液の調製」において、表面改質シリカ微粒子 3 0 重量部と市販のヒートシール剤（ポリプロピレン系ヒートシール剤分散液 1 0 0 重量部とを有機溶剤（トルエン） 2 0 0 重量部に添加・混合することにより分散液を調製した。このようにして得られた分散液を使用したほかは、実施例 1 - 5 と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。

【 0 0 9 4 】

実施例 2 - 6

実施例 1 - 6 の「( 2 ) 分散液の調製」において、表面改質シリカ微粒子 3 0 重量部と市販のヒートシール剤（ポリプロピレン系ヒートシール剤分散液 1 0 0 重量部とを有機溶剤（トルエン） 2 0 0 重量部に添加・混合することにより分散液を調製した。このようにして得られた分散液を使用したほかは、実施例 1 - 6 と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。

【 0 0 9 5 】

比較例 2 - 1

比較例 1 - 1 の「( 2 ) 分散液の調製」において、表面改質シリカ微粒子 3 0 重量部と市販のヒートシール剤（ポリプロピレン系ヒートシール剤分散液 1 0 0 重量部とを有機溶剤（トルエン） 2 0 0 重量部に添加・混合することにより分散液を調製した。このようにして得られた分散液を使用したほかは、比較例 1 - 1 と同様にしてサンプル（包装材料）を作製した。

【 0 0 9 6 】

比較例 2 - 2

比較例 1 - 2 の「( 2 ) 分散液の調製」において、表面改質シリカ微粒子 3 0 重量部と市販のヒートシール剤（ポリプロピレン系ヒートシール剤分散液 1 0 0 重量部とを有機溶剤（トルエン） 2 0 0 重量部に添加・混合することにより分散液を調製した。このようにして得られた分散液を使用したほかは、比較例 1 - 2 と同様にしてサンプル（包装材料）

10

20

30

40

50

を作製した。

【0097】

試験例1（撥油性）

実施例及び比較例で得られたサンプルについて撥油性（25）を調べた。具体的には各サンプルの撥水・撥油性付与面を試験面とし、オリーブオイルを数滴滴下して、液滴の状態を観察した。なお、前記オリーブオイルとしては、市販品「AJINOMOTO オリーブオイル」（食用オリーブ油）（味の素（株）製）を使用した。評価は、撥油性を發揮していたもの（玉状でころがる）を「○」とし、撥油性が見られないもの（濡れた状態で転がらず）を「×」とした。その結果を表1及び表2に示す。

【0098】

試験例2（接触角）

実施例及び比較例で得られたサンプルについて接触角（25）を測定した。具体的には各サンプルの撥水・撥油性付与面を試験面とし、接触角測定装置（固液界面解析装置「Drop Master 300」協和界面科学株式会社製）を用いて純水及びオリーブオイル（約2～4 $\mu$ l）の接触角を測定した。測定結果は、N数を5回とし、その接触角の平均値を結果に示す。なお、前記オリーブオイルとしては、市販品「AJINOMOTO オリーブオイル」（食用オリーブ油）（味の素（株）製）を使用した。その結果を表1及び表2に示す。

【0099】

試験例3（落下角）

実施例及び比較例で得られたサンプルについて落下角（25）を測定した。具体的には各サンプルの撥水・撥油性付与面を試験面とし、この面を上面として水平な平台にクリップで固定し、オリーブオイルを至近距離から垂らし、水平な平台を傾け、オリーブオイルが流れ始めた時の角度を観察した。なお、前記オリーブオイルとしては、市販品「AJINOMOTO オリーブオイル」（食用オリーブ油）（味の素（株）製）を使用した。その結果を表1及び表2に示す。

【0100】

試験例4（耐摩耗性）

実施例及び比較例で得られたサンプルについて耐久性（耐摩耗性）を調べた。その試験方法はJIS規格『JIS L0849』に基づき実施した。具体的には各サンプルの撥水・撥油性付与面を試験面とし、摩擦試験機（SHOWA JUKI製）にて摩耗試験を実施した後、オリーブオイルにて撥油性を維持しているかどうか確認した。条件としては、摩擦子の先端に、乾燥した布を取り付け、試験面上を2Nの荷重で毎分30回往復の速度で100回往復摩擦を行った。なお、前記オリーブオイルとしては、市販品「AJINOMOTO オリーブオイル」（食用オリーブ油）（味の素（株）製）を使用した。評価は、試験例1と同様の基準で撥油性を維持していた場合を「○」、撥油性を失っていた場合を「×」とした。その結果を表1及び表2に示す。

【0101】

試験例5（ヒートシール性試験）

実施例2-1～2-6及び比較例2-1～2-2で得られたサンプルについてヒートシール性を調べた。具体的には各包装材料試料から蓋材の形状（90mm×90mmの正方形）に切り抜いた蓋材を作製し、その後フランジ付きポリプロピレン製容器（フランジ幅3.5mm、フランジ外径75mm×内径68mm、高さ約68mm、内容積約155cm<sup>3</sup>になるように成形したもの）のフランジ上に前記蓋材をヒートシールすることによって包装体を作製した。ヒートシール条件は、温度200℃及び圧力3kgf/cm<sup>2</sup>にて1.0秒間でベタシールとした。シールした各包装体上の蓋材のタブを開封始点からみて仰角45度の方向に100mm/分の速度で引っ張り、開封初期の最大荷重（N）を測定した。その結果を表2に示す。

【0102】

10

20

30

40

【 表 1 】

実施例／比較例	金属酸化物複合粒子調製 配合比				炭素量		フッ素量		試験データ 結果				
	金属酸化物粒子		処理解 (樹脂 20 wt%水分散液) (ポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂)	炭素量(重量%) を原料シカ 面積で割り付 けた値	炭素量(重量%) を原料シカ 面積で割り付 けた値	(重量%)	ふっ素量(重 量%)を原料シカ の表面積で割り 付けた値	撥油性	接触角°		落下角°	耐摩耗性	
	AEROSIL® m <sup>2</sup> /g	比表面積 m <sup>2</sup> /g							純水	オリブオイル			
実施例1-1	200	200	100g	500g	20.0	0.100	7.6	0.038	○	153.0	145.2	14	×
実施例1-2	200	200	100g	300g	13.8	0.069	6.6	0.033	○	151.0	143.7	16	×
実施例1-3	200	200	100g	800g	24.4	0.122	12.2	0.061	○	153.2	147.4	13	×
実施例1-4	50	50	100g	25g	8.3	0.166	3.0	0.060	○	156.5	146.6	12	×
実施例1-5	50	50	100g	500g	19.3	0.386	8.7	0.174	○	148.4	140.7	13	×
実施例1-6	300	300	100g	750g	19.7	0.066	11.2	0.037	○	149.0	143.7	14	×
比較例1-1	200	200	100g	20g	4.9	0.025	1.3	0.007	×	78.2	22.8	31	×
比較例1-2	200	200	100g	※トリプロロロトリメチン アミン使用 100g	5.5	0.028	4.4	0.022	×	90.4	27.8	29	×

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

【表 2】

実施例／比較例	分散液の調整 配合比				炭素量		フッ素量		試験データ 結果					
	表面改質シリカ微粒子 出発原料	数量	ポリフッ素系 ヒートシール剤 固形分18重量%	希釈溶剤 トルエン	炭素量(重量%) を原料シカの表 面積で割り付け た値	炭素量(重量%) を原料シカの表 面積で割り付け た値	フッ素量(重量%)	フッ素量(重量%)を 原料シカの表面積で 割り付けた値	撥油性	接触角/°		落下角/°	耐摩耗性	ヒートシール性 開封強度/N
										純水	シリコーンオイル			
実施例2-1	AEROSIL 200	30g	100g	200g	20.0	0.100	7.6	0.038	○	147.5	140.1	19	○	15.7
実施例2-2	AEROSIL 200	30g	100g	200g	13.8	0.069	6.6	0.033	○	145.0	139.7	21	○	16.1
実施例2-3	AEROSIL 200	30g	100g	200g	24.4	0.122	12.2	0.061	○	146.2	139.2	17	○	15.7
実施例2-4	AEROSIL 50	30g	100g	200g	8.3	0.166	3.0	0.060	○	148.2	143.0	17	○	15.2
実施例2-5	AEROSIL 50	30g	100g	200g	19.3	0.386	8.7	0.174	○	142.7	138.8	22	○	16
実施例2-6	AEROSIL 300	30g	100g	200g	19.7	0.066	11.2	0.037	○	146.4	138.1	18	○	16.3
比較例2-1	AEROSIL 200	30g	100g	200g	4.9	0.025	1.3	0.007	×	84.4	19.7	34	○	17.8
比較例2-2	AEROSIL 200	30g	100g	200g	5.5	0.028	4.4	0.022	×	90.1	22.8	32	○	17.1

【0104】

これらの結果からも明らかなように、所定の被覆量を有するポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂からなる被覆層により被覆された金属酸化物複合粒子（表面改質シリカ微粒子）を含む実施例の塗膜は、比較例に比して優れた撥水性・撥油性等を発揮できることがわかる。

10

20

30

40

50

## 【要約】

【課題】優れた撥水性及び撥油性をより確実に得ることができる塗膜を提供することにある。

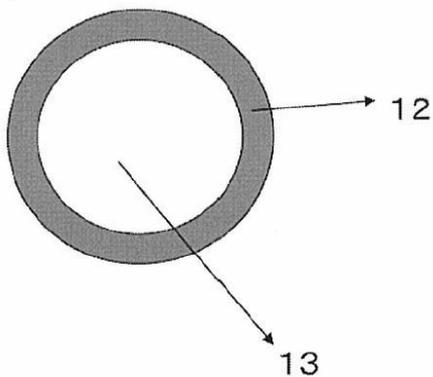
【解決手段】撥水性及び撥油性を付与するために材料の表面に形成される塗膜であって、(1)前記塗膜は、金属酸化物複合粒子を含有し、(2)前記金属酸化物複合粒子は、a)金属酸化物粒子と、b)その表面に形成されたポリフルオロアルキルメタアクリレート樹脂を含む被覆層とを含み、(3)前記金属酸化物複合粒子のフッ素含有量(重量%)を金属酸化物粒子の表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )で除した値が0.025~0.180であることを特徴とする撥水・撥油性塗膜に係る。

【選択図】図2

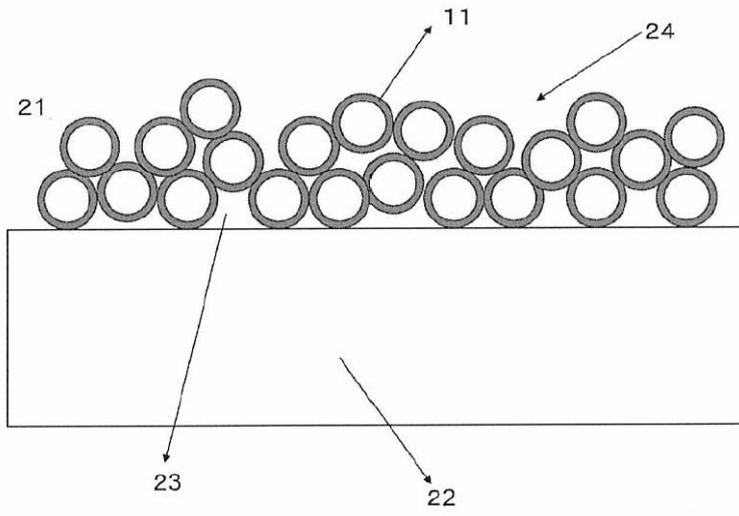
10

## 【図1】

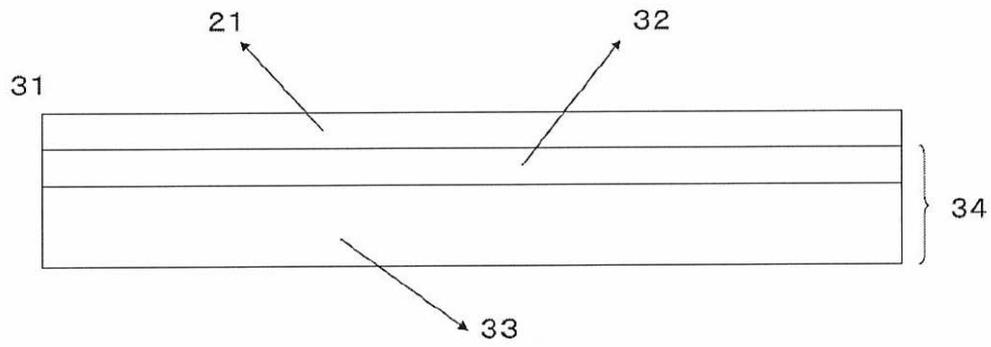
11



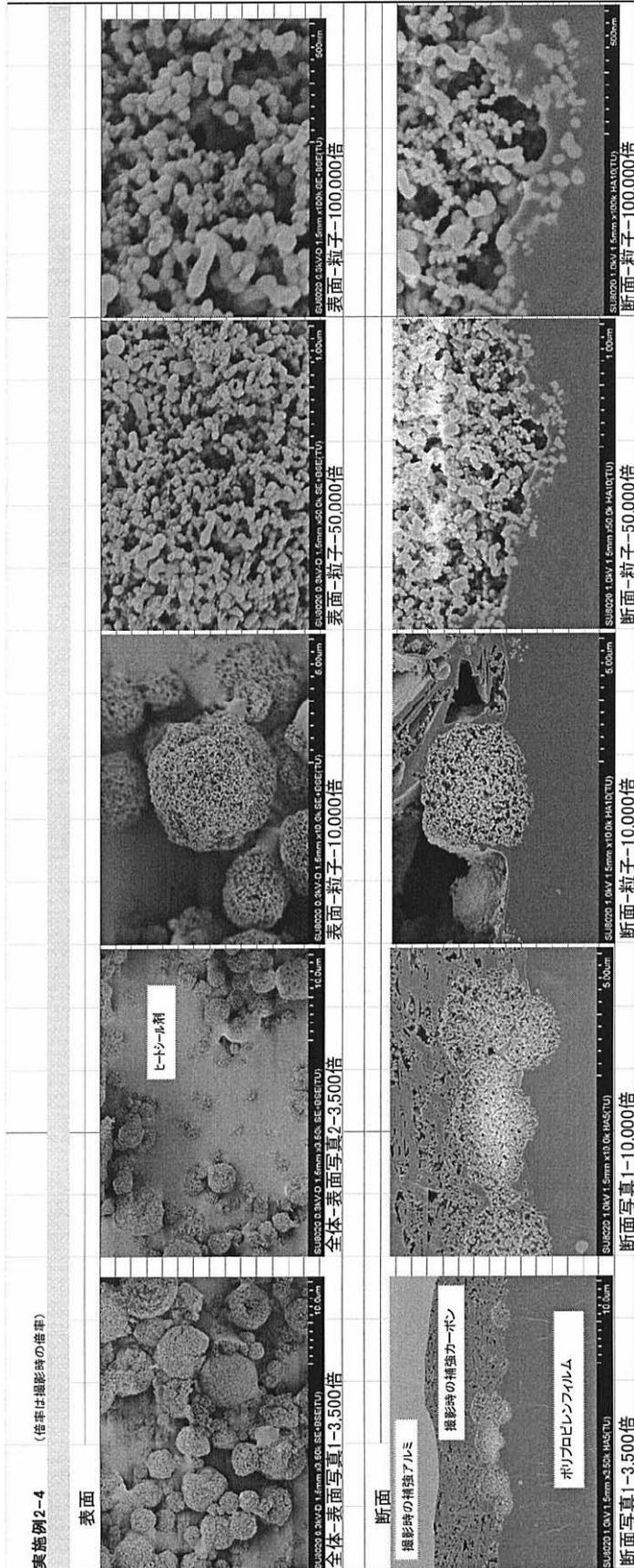
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 西川 浩之  
大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内
- (72)発明者 麻植 啓司  
大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内
- (72)発明者 寺澤 侑哉  
大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目 6 番 8 号 東洋アルミニウム株式会社内
- (72)発明者 鎌田 正彦  
三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社四日市工場内
- (72)発明者 森井 俊夫  
三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社四日市工場内
- (72)発明者 戸崎 雄介  
三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社四日市工場内
- (72)発明者 山下 行也  
三重県四日市市三田町 3 番地 日本アエロジル株式会社四日市工場内

審査官 藤代 亮

- (56)参考文献 特開 2010 - 236622 (JP, A)  
特開 2011 - 073744 (JP, A)  
特開 2000 - 169835 (JP, A)  
特開 2009 - 191407 (JP, A)  
特開 2011 - 140625 (JP, A)  
特開 2010 - 089373 (JP, A)  
包装技術, 2011年, 49巻第6号, 458 - 461頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

・IPC

C09K 3/18  
B65D 65/42  
C09D 7/12

・DB

JSTPlus/JST7580(JDreamII)