

(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
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/202807 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013131

(22) 国際出願日: 2022年3月22日(22.03.2022)

(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 2021-053793 2021年3月26日(26.03.2021) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 小名 はるか (ONA Haruka); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 江口 憲一 (EGUCHI Kenichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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, 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, IT, JM, 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.

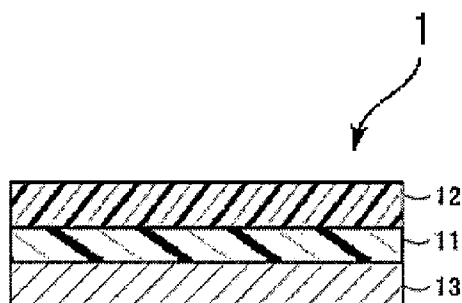
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAYERED BODY AND PRIMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 積層体及びプライマー組成物



(57) Abstract: The present invention pertains to a layered body that includes a silicone layer and a primer layer. The silicone layer contains an oil component and an addition-type silicone resin. The oil component can exude from the silicone layer when the temperature drops to a prescribed value or less. The primer layer contains a base polymer that bonds to the addition-type silicone resin.

(57) 要約: 本発明は、シリコン層、及びプライマー層を有する積層体であって、前記シリコン層は、オイル成分、及び付加型シリコン樹脂を含有し、前記オイル成分は、温度が所定値以下に低下したとき前記シリコン層から滲出することができ、前記プライマー層は、前記付加型シリコン樹脂と結合しているベースポリマーを含有する、積層体に関する。



WO 2022/202807 A1

明 細 書

発明の名称：積層体及びプライマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、積層体に関し、詳しくは、太陽光パネル、航空機、鉄道、自動車、風力発電機、住宅、信号機、看板等の物体表面への雪や氷の付着を防止するために用いられる積層体に関する。また、本発明は、当該積層体中のプライマー層を形成することができるプライマー組成物に関する。

背景技術

[0002] 物体表面への氷の付着（着氷）や降雪による雪片の付着（着雪）は、様々な分野において多くの被害や障害をもたらす原因となっている。例えば、航空機翼への着氷、機関車下部への着雪・凍結、自動車のヘッドライトへの着雪、太陽光パネルや風力発電機のブレードへの着氷、信号機の灯器への着雪・凍結等は、これらの運行、運転、安全性に対する障害となり得る。

また、住宅屋根や看板等への着雪・凍結は、これらの構築物の損傷や落雪による人への被害の原因となり得る。

[0003] 従来、各産業分野において、このような物体表面への着雪や着氷を防止するための対策として、オイルを含有する様々な積層体が開発されている。また、積層体中の各層間の密着性を向上させることが望まれている。

[0004] 積層体中の各層間の密着性を向上させる技術として、例えば、特許文献1では、下塗層を形成する下塗層形成用組成物中のシリコーン重合体の少なくとも一部に、極性基を含む置換基を結合させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2019-173012号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らの検討によると、特許文献1に記載の技術では

、積層体中の各層間の密着性にさらなる向上の余地があることがわかった。

[0007] 本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、各層間の密着性に優れ、かつ優れた着氷及び／又は着雪防止機能を有する積層体を提供することを解決すべき課題としている。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、積層体が有するシリコン層中の樹脂に着目し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は下記<1>~<9>に関するものである。

<1>シリコン層、及びプライマー層を有する積層体であって、

前記シリコン層は、オイル成分、及び付加型シリコン樹脂を含有し、

前記オイル成分は、温度が所定値以下に低下したとき前記シリコン層から滲出することができ、

前記プライマー層は、前記付加型シリコン樹脂と結合しているベースポリマーを含有する、積層体。

<2>前記シリコン層は、硬化触媒を含有する、<1>に記載の積層体。

<3>前記ベースポリマーは、ヒドロシリル基含有硬化剤由来の構造単位を介して前記付加型シリコン樹脂と結合している、<1>又は<2>に記載の積層体。

<4>前記プライマー層を形成するプライマー組成物は、硬化触媒を含有する、<1>~<3>のいずれか1つに記載の積層体。

<5>前記プライマー層を形成するプライマー組成物は、ヒドロシリル基含有硬化剤を含有する、<1>~<4>のいずれか1つに記載の積層体。

<6>前記ベースポリマーのSP値は、 $7.5 \sim 11.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の積層体。

<7>さらに基材を有する、<1>~<6>のいずれか1つに記載の積層体。

<8>SP値が $7.5 \sim 11.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であるベースポリマーを含有し、

ヒドロシリル基含有硬化剤及び硬化触媒からなる群から選択される少なくとも1種を含有する、プライマー組成物。

<9>ヒドロシリル基含有硬化剤と反応できる官能基を有する、<8>に記載のプライマー組成物。

発明の効果

[0010] 本発明の積層体は、各層間の密着性に優れ、かつ優れた着氷及び／又は着雪防止機能を有する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の積層体を含む層構成の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態をさらに詳しく説明するが、本発明は下記実施形態に何ら制限されるものではない。

[0013] [積層体]

本発明の積層体は、シリコーン層、及びプライマー層を有する。

[0014] <シリコーン層>

シリコーン層は、オイル成分、及び付加型シリコーン樹脂を含有する。

[0015] (オイル成分)

オイル成分は、温度が所定値以下に低下したとき前記シリコーン層から滲出することができる。

なお、上記所定値以下とは、例えば、氷点(0℃)以下を意味する。

[0016] オイル成分として、例えば、シリコーンオイル、炭化水素系オイル、フッ素オイル、ポリエーテル系オイル、エステル系オイル、リン化合物系オイル、鉱油系オイル、アルコール等を用いることができる。

[0017] シリコーンオイルとしては、例えば、信越化学工業株式会社製のシリコーンオイル(例えば、KF96Lシリーズ、KF96シリーズ、KF69シリーズ、KF99シリーズ、KF50シリーズ、KF54シリーズ、KF410シリーズ、KF412シリーズ、KF414シリーズ、FLシリーズ、KF-56A、KF-6000、KF-6001、KF-6002、KF-6

003等)、モメンティブ株式会社製のシリコンオイル(例えば、Element 14*PDMSシリーズ、TSF404シリーズ、TSF410シリーズ、TSF4300シリーズ、TSF431シリーズ、TSF433シリーズ、TSF437シリーズ、TSF4420シリーズ、TSF4421シリーズ等)、東レダウコーニング株式会社製のシリコンオイル(例えば、BY16-846シリーズ、SF8416シリーズ、SF8427シリーズ、SF-8428シリーズ、SH200シリーズ、SH203シリーズ、SH230シリーズ、SF8419シリーズ、FS1265シリーズ、SH510シリーズ、SH550シリーズ、SH710シリーズ、FZ-2110シリーズ、FZ-2203シリーズ、BY16-201等)、旭化成ワッカーシリコン社製のシリコンオイル(WACKER(登録商標)SILICONE FLUID AKシリーズ、WACKER(登録商標)SILICONE FLUID APシリーズ、WACKER(登録商標)SILICONE FLUID ARシリーズ、WACKER(登録商標)SILICONE FLUID ASシリーズ、WACKER(登録商標)TNシリーズ、WACKER(登録商標)Lシリーズ、WACKER(登録商標)AFシリーズ等)等を用いることができる。

炭化水素系オイルとしては流動パラフィン等を用いることができる。

[0018] (付加型シリコン樹脂)

シリコン層は、付加型シリコン樹脂を含有する。シリコン層が付加型シリコン樹脂を含有することにより、付加型シリコン樹脂とプライマー層中のベースポリマーが結合し、シリコン層とプライマー層の密着性が向上する。

[0019] 本発明において、付加型シリコン樹脂とは、不飽和基(炭素-炭素二重結合)を有するシリコン樹脂が硬化剤によって硬化することにより得られる、付加反応で重合した樹脂を意味する。

[0020] 不飽和基(炭素-炭素二重結合)を有するシリコン樹脂における不飽和基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル

基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。これらの中でも、シリコーン層とプライマー層の密着性向上の観点から、ビニル基が好ましい。

[0021] 不飽和基（炭素-炭素二重結合）を有するシリコーン樹脂は、例えば主鎖がジオルガノシロキサンの繰返し単位であり、末端がトリオルガノシロキサン構造であるものが例示され、分岐や環状構造を有するものであってもよい。末端や繰返し単位中のケイ素に結合するオルガノ基としては、メチル基、エチル基、フェニル基等が例示される。具体例としては、両末端にビニル基を有するメチルポリシロキサン等が挙げられる。

[0022] 具体的な不飽和基（炭素-炭素二重結合）を有するシリコーン樹脂としては、例えば、信越化学工業株式会社製のKE-1310ST、KE-1935A/KE-1935B、KE-1950A/KE-1950B、KE-103、KE-1316、KE-1600、KE-1606、KE-1204A/KE-1204B等が挙げられる。

[0023] 硬化剤は、ヒドロシリル基（SiH基）を含有することが好ましく、末端及び／又は繰返し構造中において、2個以上のヒドロシリル基を含有することがより好ましい。硬化剤は、例えば主鎖がジオルガノシロキサンの繰返し単位であり、末端がトリオルガノシロキサン構造であるものが例示され、分岐や環状構造を有するものであってもよい。末端や繰返し単位中のケイ素に結合するオルガノ基としては、メチル基、エチル基、オクチル基、フェニル基などが例示され、これらの2個以上が水素に置換された硬化剤が好ましい。具体例としては、ハイドロジェンシリコーン等が挙げられる。

[0024] 具体的な硬化剤としては、例えば、信越化学工業株式会社製のcat-1310s、KF-99、KF-9901、Gelest社製のHMS-151、HMS-301、HMS-501等が挙げられる。

[0025] また、不飽和基（炭素-炭素二重結合）を有するシリコーン樹脂と硬化剤の反応は、硬化触媒の存在下で行われることが好ましい。すなわち、シリコーン層は、硬化触媒を含有することが好ましい。

[0026] 硬化触媒としては、例えば、白金触媒等が挙げられる。

[0027] <プライマー層>

プライマー層は、ベースポリマーを含有し、当該ベースポリマーはシリコーン層中の付加型シリコーン樹脂と結合し、その結果、シリコーン層とプライマー層の密着性が向上する。

[0028] (ベースポリマー)

ベースポリマーのSP値は、 $7.5 \sim 11.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であることが好ましい。ベースポリマーのSP値が上記範囲内であると、シリコーン層中のオイル成分がプライマー層へ移行することを防ぐことができ、プライマー層の膨潤による強度低下を防ぐことができる。

[0029] ベースポリマーのSP値は、オイル成分の移行を防ぐ観点から、 $7.6 \sim 10.9 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ がより好ましく、 $7.8 \sim 10.7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ がさらに好ましく、 $8.0 \sim 10.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ が特に好ましい。

なお、SP値は実施例に記載の方法で測定することができる。

[0030] また、シリコーン層とプライマー層の密着性をより向上させる観点から、付加型シリコーン樹脂の硬化反応に用いる硬化剤はヒドロシリル基含有硬化剤であることが好ましく、プライマー層中のベースポリマーは、当該ヒドロシリル基含有硬化剤由来の構造単位を介して付加型シリコーン樹脂と結合していることが好ましい。

[0031] ベースポリマーとしては、例えば、アクリルゴム、ジエン系ゴムなどの熱硬化性エラストマー、SBS（スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体）、SIS（スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体）、SEPS（スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体）、SBR（スチレンブタジエンゴム）、SEBS（スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体）などのスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリメタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステルとのブロック共重合体（アクリル系熱可塑性エラストマー）、EPDM（エチレンプロピレ

ンジエンゴム)、EPT(エチレンプロピレンゴム)、PE(ポリエチレン)、PP(ポリプロピレン)等が挙げられる。これらの中でも、シリコーン層とプライマー層の密着性向上の観点から、SEBSが好ましい。

[0032] さらに、ベースポリマーは、官能基を有することが好ましい。ベースポリマーが官能基を有することによって、官能基とシリコーン層中の付加型シリコーン樹脂とが結合し、シリコーン層とプライマー層の密着性が向上する。

[0033] 当該官能基としては、例えば、直鎖状、分枝状、又は環状のアルケニル基(イソプロペニル基、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-メチルー1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等)、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、シラノール基、マレイン酸基等が挙げられる。これらの中でも、シリコーン層とプライマー層の密着性向上の観点から、ビニル基、イソプロペニル基が好ましく、イソプロペニル基がより好ましい。

[0034] (プライマー組成物)

プライマー層は、プライマー組成物から形成される。

プライマー組成物は、上述のベースポリマーの他に、上述の硬化触媒を含有することが好ましい。プライマー組成物が硬化触媒を含有すると、プライマー組成物が有する官能基がシリコーン層の官能基と反応しやすくなるので、シリコーン層とプライマー層の密着性が向上する。

[0035] また、プライマー組成物は、上述のベースポリマーの他に、上述のヒドロシリル基含有硬化剤を含有することが好ましい。プライマー組成物がヒドロシリル基含有硬化剤を含有すると、プライマー層がヒドロシリル基含有硬化剤由来の構造単位を介してシリコーン層中の付加型シリコーン樹脂と結合し、シリコーン層とプライマー層の密着性が向上する。

[0036] また、プライマー組成物は、上述のベースポリマーの他に、さらに、シリコーン層中の付加型シリコーン樹脂と結合しないブレンドポリマーを含有することができる。ブレンドポリマーが含まれると、基材とプライマー層の密着性が向上する。

[0037] ブレンドポリマーとしては、例えば、アクリルゴム、ジエン系ゴムなどの熱硬化性エラストマー、SBS（スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体）、SIS（スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体）、SEPS（スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体）、SBR（スチレンブタジエンゴム）、SEBS（スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体）などのスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリメタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステルとのブロック共重合体（アクリル系熱可塑性エラストマー）、EPDM（エチレンプロピレンジエンゴム）、EPT（エチレンプロピレンゴム）、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）等が挙げられる。これらの中でも、基材とプライマー層の密着性向上の観点から、SEBSが好ましい。

[0038] さらに、ブレンドポリマーは、官能基を有することが好ましい。ブレンドポリマーが官能基を有することによって、官能基と基材との相互作用が強まり、基材とプライマー層の密着性が向上する。

[0039] 当該官能基としては、例えば、直鎖状、分枝状、又は環状のアルケニル基（イソプロペニル基、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等）、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、シラノール基、マレイン酸基等が挙げられる。これらの中でも、基材とプライマー層の密着性向上の観点から、マレイン酸基、アミノ基が好ましい。

[0040] <積層体の製造方法>

本発明の積層体は、例えば図1に示すように、基材13の上にプライマー層11を形成し、その上にシリコーン層12を形成することによって得ることができる。

[0041] 具体的には、例えば、プライマー層を形成するプライマー組成物を、ハケ塗り、スプレー塗装、各種コーター塗装などの一般的な方法で基材に塗装する。塗装は、通常1～2回行われる。なお、プライマー層を形成するプライマー組成物は、各成分を、公知の方法によって混合及び／又は攪拌して得る

ことができる。

- [0042] プライマー層の厚みは、特に限定されないが、10～500 μm が好ましく、30～200 μm がより好ましい。
- [0043] なお、基材としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンアクリル樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エラストマー類、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS、AES、AS、アイオノマー等）また、金属板若しくは金属箔（アルミニウム、銅、銀、鉄、ニッケル、スズ、ステンレス等）、コンクリート、セラミックス等を用いることができる。
- [0044] プライマー層を形成するプライマー組成物を、基材に塗装した後は、例えば-10～180℃の環境下で、例えば3分～3時間静置することによってプライマー組成物を硬化又は乾燥させることができる。
- [0045] 次に、プライマー層の上に、シリコーン層を形成するシリコーン組成物を、ハケ塗り、スプレー塗装、各種コーター塗装などの一般的な方法でプライマー層に塗装する。塗装は、通常1～2回行われる。なお、シリコーン層を形成するシリコーン組成物は、各成分を、公知の方法によって混合及び／又は攪拌して得ることができる。
- [0046] シリコーン層の厚みは、特に限定されないが、オイル成分がシリコーン層の表面まで容易に透過することができるように、言い換えれば、シリコーン層に対するオイル透過性を担保するため、500 μm 以下が好ましく、また、強度の点から、50 μm 以上が好ましい。
- [0047] シリコーン層を形成するシリコーン組成物を、プライマー層に塗装した後は、例えば-10～180℃の環境下で、例えば3分～7日静置することによってシリコーン組成物を硬化又は乾燥させ、積層体を得ることができる。
- [0048] なお、プライマー層を形成するプライマー組成物の硬化又は乾燥とシリコーン層を形成するシリコーン組成物の硬化又は乾燥は、同時に行ってもよいし、別々に行ってもよい。
- [0049] また、プライマー層を形成するプライマー組成物及びシリコーン層を形成

するシリコン組成物は、上述の成分の他に、シリカなどの無機フィラーを含有することができる。

シリカとしては、例えば、日本アエロジル株式会社製のシリカ（例えば、AEROSIL 50、130、200、300、R972、R974、R976、RX50、RX200、RX300、RY50、RY300、R7200、R8200、R9200）等を用いることができる。

[0050] シリコン層におけるオイル成分の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上に設定することができる。また、オイル成分の含有量は、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは75質量%以下に設定することができる。

[0051] シリコン層における付加型シリコン樹脂の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上に設定することができる。また、付加型シリコン樹脂の含有量は、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは75質量%以下に設定することができる。

[0052] シリコン層における硬化触媒の含有量は、好ましくは0.00001質量%以上、より好ましくは0.0001質量%以上、さらに好ましくは0.0005質量%以上に設定することができる。また、硬化触媒の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下に設定することができる。

[0053] プライマー層におけるベースポリマーの含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上に設定することができる。また、ベースポリマーの含有量は、好ましくは100質量%以下、より好ましくは99.99質量%以下、さらに好ましくは99.98質量%以下に設定することができる。

[0054] プライマー層における硬化触媒の含有量は、好ましくは0.00001質量%以上、より好ましくは0.0001質量%以上、さらに好ましくは0.

0.005質量%以上に設定することができる。また、硬化触媒の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下に設定することができる。

[0055] プライマー層におけるヒドロシリル基含有硬化剤の含有量は、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.02質量%以上に設定することができる。また、ヒドロシリル基含有硬化剤の含有量は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下に設定することができる。

[0056] プライマー層におけるブレンドポリマーの含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上に設定することができる。また、ブレンドポリマーの含有量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは70質量%以下に設定することができる。

実施例

[0057] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

[0058] <積層体の作製>

[実施例1]

(プライマー層)

プライマー層成分として、ベースポリマー：ハイブラー5127（株式会社クラレ製）、硬化（架橋）剤：ヒドロジェンシロキサンオイル（信越化学工業株式会社製、品番：KF-9901）、硬化触媒（信越化学工業株式会社製、品番：CAT-PL-50T）を用意した。

[0059] ベースポリマーをトルエンに溶解させ、ベースポリマーの含有量が20質量%のトルエン溶液を作製した。当該トルエン溶液（99.2質量%）、ヒドロジェンシロキサンオイル（0.6質量%）、硬化触媒（0.2質量%）を25℃、101kPaの条件下で混合した。得られた混合液をスパチュラで約120rpmの速さで60秒間攪拌し、プライマー組成物を得た。

[0060] プライマー組成物を、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ株式会社製、ルミラー（登録商標）75-S10）にベーカーアプリケーション（ヨシミツ精機株式会社製 YBA型5型）を用いて200 μ m厚で塗装し、25 $^{\circ}$ C環境下において30分乾燥（トルエンを揮発）、させることによってプライマー層を形成した。

[0061] （シリコン層及び積層体）

シリコン層成分として、樹脂成分（常温硬化型）：KE-1310ST（信越化学工業株式会社製、ビニル基を有するシリコン樹脂、シリカ含有）、硬化剤（信越化学工業株式会社製、品番：cat-1310s、ヒドロジェンシリコン、白金触媒含有）、第1オイル成分（相溶オイル）：ジメチルシロキサンオイル（信越化学工業株式会社製、品番：KF-96（50cs））、第2オイル成分（非相溶オイル）：カルピノールオイル（信越化学工業株式会社製、品番：KF-6002）、硬化触媒（信越化学工業株式会社製、品番：CAT-PL-50T）を用意した。

[0062] 樹脂成分（47.4質量%）、第1オイル成分（21.3質量%）、第2オイル成分（26.1質量%）を、25 $^{\circ}$ C、101kPaの条件下で混合した。得られた混合液をスパチュラで約120rpmの速さで60秒間攪拌し、ディスパー（プライミクス株式会社製、ラボ・リユーション）で2000rpmの速さで5分間攪拌した。硬化剤（4.7質量%）および硬化触媒（0.5質量%）を加えて、スパチュラで約120rpmの速さで60秒間攪拌し、シリコン組成物を得た。

[0063] シリコン組成物を、上述のプライマー層上にベーカーアプリケーション（ヨシミツ精機株式会社製 YBA型5型）を用いて500 μ m厚で塗装し、25 $^{\circ}$ C環境下において1週間、硬化させることによって積層体を形成した。

[0064] [実施例2]

（プライマー層）

ヒドロジェンシロキサンオイル、硬化触媒を用いなかったこと以外は、実施例1と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

[0065] (シリコーン層及び積層体)

実施例1で用いた成分の他に、第2オイル成分としてフェニルオイル(モメンティブ社製、品番:TSF-437)を用意し、さらに追加で硬化(架橋)剤としてヒドロジェンシロキサンオイル(信越化学工業株式会社製、品番:KF-9901)を用意した。

[0066] 樹脂成分(46.7質量%)、第1オイル成分(20.6質量%)、第2オイル成分(26.1質量%)、硬化(架橋)剤(1.4質量%)を、25℃、101kPaの条件下で混合した。得られた混合液をスパチュラで約120rpmの速さで60秒間攪拌し、ディスパー(プライミクス株式会社製、ラボ・リユーション)で2000rpmの速さで5分間攪拌した。硬化剤(4.7質量%)および硬化触媒(0.5質量%)を加えて、スパチュラで約120rpmの速さで60秒間攪拌し、シリコーン組成物を得た。

[0067] シリコーン組成物を、上述のプライマー層に、実施例1と同様の操作で塗装及び硬化させることによって積層体を形成した。

[0068] [実施例3]

(プライマー層)

実施例1と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

[0069] (シリコーン層及び積層体)

シリコーン組成物の成分及び含有量を表2に示したものとした以外は、実施例2と同様の操作をし、積層体を形成した。

[0070] [実施例4]

(プライマー層)

実施例1と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

[0071] (シリコーン層及び積層体)

シリコーン層成分として、樹脂成分(加熱硬化型):KE-1935A/KE-1935B(信越化学工業株式会社製)を質量比1:1で混合したシリコーン樹脂(ビニル基を有するシリコーン樹脂、ヒドロジェンシリコーン及び白金触媒含有)、第1オイル成分(相溶オイル):ジメチルシロキサンオ

イル（信越化学工業株式会社製、品番：KF-96（50cs））、第2オイル成分（非相溶オイル）：カルビノールオイル（信越化学工業株式会社製、品番：KF-6002）を用意した。

[0072] 各成分の含有量を表2に示したものとした以外は、実施例1と同様の操作をし、シリコーン組成物を得た。

[0073] シリコーン組成物を、上述のプライマー層上に500 μ m厚で塗装し、150 $^{\circ}$ Cで10分乾燥させることで積層体を形成した。

[0074] [実施例5]

（プライマー層）

プライマー組成物の成分及び含有量を表1に示したものとした以外は、実施例1と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

[0075] （シリコーン層及び積層体）

実施例4と同様の操作をし、シリコーン層及び積層体を形成した。

[0076] [実施例6]

（プライマー層）

プライマー組成物の成分及び含有量を表1に示したものとした以外は、実施例1と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

なお、表1に記載の「クレイトンFG1901GT」はクレイトンポリマー社製の無水マレイン酸変性SEBSである。

[0077] （シリコーン層及び積層体）

実施例1と同様の操作をし、シリコーン層及び積層体を形成した。

[0078] [実施例7]

（プライマー層）

プライマー組成物の成分及び含有量を表1に示したものとした以外は、実施例1と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

なお、表1に記載の「タフテックMP10」は旭化成社製のアミン変性SEBSである。

[0079] （シリコーン層及び積層体）

実施例 1 と同様の操作をし、シリコン層及び積層体を形成した。

[0080] [比較例 1]

(プライマー層)

プライマー層成分として、ベースポリマー：セプトン 8007L (株式会社クラレ製) を用意した。

[0081] ベースポリマーをトルエンに溶解させ、ベースポリマーの含有量が 20 質量%のトルエン溶液を作製した。当該トルエン溶液を 25℃、101 kPa の条件下で混合した。得られた混合液をスパチュラで約 120 rpm の速さで 60 秒間攪拌し、プライマー組成物を得た。

[0082] 実施例 1 と同様の操作をし、プライマー組成物からプライマー層を形成した。

[0083] (シリコン層及び積層体)

シリコン組成物の成分及び含有量を表 2 に示したのものとした以外は、実施例 1 と同様の操作をし、シリコン組成物を得た。

[0084] [比較例 2]

(プライマー層)

比較例 1 と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

[0085] (シリコン層及び積層体)

シリコン組成物の成分及び含有量を表 2 に示したのものとした以外は、実施例 1 と同様の操作をし、シリコン組成物を得た。

[0086] [比較例 3]

(プライマー層)

プライマー組成物の成分及び含有量を表 1 に示したのものとした以外は、比較例 1 と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

[0087] (シリコン層及び積層体)

比較例 1 と同様の操作をし、シリコン層及び積層体を形成した。

[0088] [比較例 4]

(プライマー層)

プライマー組成物の成分及び含有量を表 1 に示したものとした以外は、比較例 1 と同様の操作をし、プライマー層を形成した。

[0089] (シリコン層及び積層体)

比較例 1 と同様の操作をし、シリコン層及び積層体を形成した。

[0090] <膜厚>

上記で得られた積層体の膜厚は全て約 300 μm であった。

[0091] <SP値>

プライマー層のベースポリマーのSP値(溶解度パラメータ)を、論文(R. F. Fedors: Polym. Eng. Sci., 14 [2], 147-154 (1974))に記載の凝集エネルギーEおよびモル分子容Vを用いてFedors法から求めた。

[0092] 具体的には、対象となる物質の分子全体の凝集エネルギー合計値 ΣE を、対象となる物質の分子全体のモル分子容合計値 ΣV で割って、平方根をとった値をSP値とした。対象となる物質の分子全体の凝集エネルギー合計値 ΣE は、上記論文記載の各原子団の凝集エネルギーE(c al/m ol)をモル比で加重平均することによって求めることができる。また、対象となる物質の分子全体のモル分子容合計値 ΣV は、上記論文記載の各原子団のモル分子容V(c m³/m ol)をモル比で加重平均することによって求めることができる。対象となる物質の各構成原子団のモル比率はフーリエ変換核磁気共鳴分光法分析を実施して、調べることができる。

[0093]
$$SP\text{値} = (\text{分子全体の凝集エネルギー}\Sigma E / \text{分子全体のモル分子容}\Sigma V)^{1/2}$$

分子全体の凝集エネルギー ΣE = 各構成原子団の凝集エネルギーEをモル比で加重平均したもの

分子全体のモル分子容 ΣV = 各構成原子団のモル分子容Vをモル比で加重平均したもの

[0094] なお、Fedors法によるSP値の計算例は以下のとおりである。

[0095] [ポリエチレン(構成原子団はCH₂)]

構成原子団CH₂の上記論文記載値は、凝集エネルギーE = 1180 (c al

／mol)、モル分子容 $V = 16.1 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

分子全体の凝集エネルギー $\Sigma E = 1180 \times 1 = 1180 \text{ (cal/mol)}$

分子全体のモル分子容 $\Sigma V = 16.1 \times 1 = 16.1 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

SP値 $= (1180 / 16.1)^{1/2} = 8.56 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

[0096] [ポリプロピレン (構成原子団は CH_2 、 CH 、 CH_3)]

構成原子団 CH_2 の上記論文記載値は、凝集エネルギー $E = 1180 \text{ (cal/mol)}$ 、モル分子容 $V = 16.1 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

構成原子団 CH の上記論文記載値は、凝集エネルギー $E = 820 \text{ (cal/mol)}$ 、モル分子容 $V = -1.0 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

構成原子団 CH_3 の上記論文記載値は、凝集エネルギー $E = 1125 \text{ (cal/mol)}$ 、モル分子容 $V = 33.5 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

分子全体の凝集エネルギー $\Sigma E = 1180 \times (1/3) + 820 \times (1/3) + 1125 \times (1/3) = 1042 \text{ (cal/mol)}$

分子全体のモル分子容 $\Sigma V = 16.1 \times (1/3) - 1.0 \times (1/3) + 33.5 \times (1/3) = 16.2 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

SP値 $= (1042 / 16.2)^{1/2} = 8.02 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

[0097] [エチレンとプロピレンの比が1 : 1のエチレンプロピレンゴム (構成原子団は CH_2 、 CH 、 CH_3)]

構成原子団 CH_2 の上記論文記載値は、凝集エネルギー $E = 1180 \text{ (cal/mol)}$ 、モル分子容 $V = 16.1 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

構成原子団 CH の上記論文記載値は、凝集エネルギー $E = 820 \text{ (cal/mol)}$ 、モル分子容 $V = -1.0 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

構成原子団 CH_3 の上記論文記載値は、凝集エネルギー $E = 1125 \text{ (cal/mol)}$ 、モル分子容 $V = 33.5 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$

分子全体の凝集エネルギー $\Sigma E = 1180 \times (3/5) + 820 \times (1/5) + 1125 \times (1/5) = 1097 \text{ (cal/mol)}$

分子全体のモル分子容 $\Sigma V = 16.1 \times (3/5) - 1.0 \times (1/5) +$

$$33.5 \times (1/5) = 16.2 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$$

$$\text{SP値} = (1042/16.2)^{1/2} = 8.23 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$$

[0098] <評価>

(温度応答ブリード)

得られた積層体をペルチェ素子（株式会社ビップス社製、VPE-35）に乗せた。N₂パージ（2L/min）下で5℃から-15℃まで1℃ずつ冷却していき（保持時間3分）、積層体表面からオイルがブリードしたものを○（良好）、しなかったものを×（不良）とした。オイルのブリードは、マイクロ스코ープにて観察した。

結果を表3に示す。

[0099] (密着性)

密着（付着）性の評価は、JISK-5600-5-6（塗膜の機械的特性 付着性）を参考に実施した。

具体的には、クロスカット試験カッターガイド（商品名「スーパーカッターガイド」、太佑機材株式会社製）、カッター、ポリイミド粘着テープ（NO.360UL、厚み0.06mm×幅50mm、日東電工株式会社製）を準備した。ポリイミド粘着テープにはシリコン粘着剤が使用されており、シリコン層と密着性が高いため選択した。

[0100] 得られた積層体をクロスカット試験カッターガイドを用いて、積層体のみ塗膜に対して垂直にカッターで4mm間隔で6本切込みを入れた。その後、方向を90°変えて先ほどの切込みに直行するように6本切込みを入れた（計25マス）。

[0101] 長さ約75mmにカットした透明付着テープを格子にカットした部分に張り付け、指でしっかりこすりつけ張り付けた。（格子の部分にかかった個所と最低20mmを超える長さで、指でテープを平らになるようにこすった）。テープが塗膜に正しく接触しているかテープを通してみられる塗膜の色で判断した。

[0102] テープを付着してから5分以内にテープを60°に近い角度で端をつかみ

0. 5～1秒で確実に引き離した。密着性評価は、JIS K5600-5-6に従い、0～5分類の6段階で評価を行い、0～1分類を○（良好）、2～5分類を×（不良）とした。

結果を表3に示す。

[0103] [表1]

(質量%)

名称	プライマー層				硬化(架橋)剤	硬化触媒
	主材(ベースポリマー)	ブレンドポリマー	アミン変性 SEBS	Pt触媒		
ハイブラー5127	セプトン8007L	クレイトンFG1901GT	タフテックMP10	KF-9901	CAT-PL-50	
詳細	ビニル基変性 SEBS	変性基なし SEBS	無水マレイン酸変性 SEBS	アミン変性 SEBS	Pt触媒	
実施例 1	99.2	-	-	-	0.6	0.2
実施例 2	100	-	-	-	-	-
実施例 3	99.2	-	-	-	0.6	0.2
実施例 4	99.2	-	-	-	0.6	0.2
実施例 5	99.8	-	-	-	-	0.2
実施例 6	89.2	-	10	-	0.6	0.2
実施例 7	89.2	-	-	10	0.6	0.2
比較例 1	-	100	-	-	-	-
比較例 2	-	100	-	-	-	-
比較例 3	-	99.8	-	-	-	0.2
比較例 4	-	99.2	-	-	0.6	0.2

[0104]

[表2]

シリコーン層

(質量%)

名称	シリコーン樹脂 (付加反応)				第1オイル 成分	第2オイル 成分
	KE1310ST/cat-1310s	KE1935A/B	KF-9901	CAT-PL-50T		
詳細	<ul style="list-style-type: none"> ・ピニルシリコーン ・シリカ ・ハイドロジェンシリコーン ・Pt触媒 	<ul style="list-style-type: none"> ・ピニルシリコーン ・ハイドロジェンシリコーン ・Pt触媒 	<ul style="list-style-type: none"> ・Pt触媒 ・Pt触媒 	<ul style="list-style-type: none"> ・Pt触媒 	<ul style="list-style-type: none"> ・フェニルオイル 	<ul style="list-style-type: none"> ・カルビノールオイル
	室温硬化タイプ	加熱硬化タイプ				
実施例 1	47.4/4.7	—	—	0.5	21.3	—
実施例 2	46.7/4.7	—	1.4	0.5	20.6	26.1
実施例 3	47.4/4.7	—	—	0.5	20.9	26.5
実施例 4	—	55.6	—	—	14.4	—
実施例 5	—	55.6	—	—	14.4	—
実施例 6	47.4/4.7	—	—	0.5	21.3	—
実施例 7	47.4/4.7	—	—	0.5	21.3	—
比較例 1	90.1/9.0	—	—	0.9	—	—
比較例 2	87.7/8.8	—	2.6	0.9	—	—
比較例 3	90.1/9.0	—	—	0.9	—	—
比較例 4	90.1/9.0	—	—	0.9	—	—

表 2

[0105]

[表3]

表 3

	ベース ポリマー SP値 (cal/cm) ²	評価	
		温度応答 ブリード	密着性
実施例 1	9.0	○	○
実施例 2	9.0	○	○
実施例 3	9.0	○	○
実施例 4	9.0	○	○
実施例 5	9.0	○	○
実施例 6	9.0	○	○
実施例 7	9.0	○	○
比較例 1	8.9	×	×
比較例 2	8.9	×	×
比較例 3	8.9	×	×
比較例 4	8.9	×	×

[0106] 表3の結果から、本発明の積層体は、プライマー層とシリコーン層の間の密着性に優れ、かつ優れた着氷及び／又は着雪防止機能を有することが分かった。

[0107] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2021年3月26日出願の日本特許出願（特願2021-053793）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

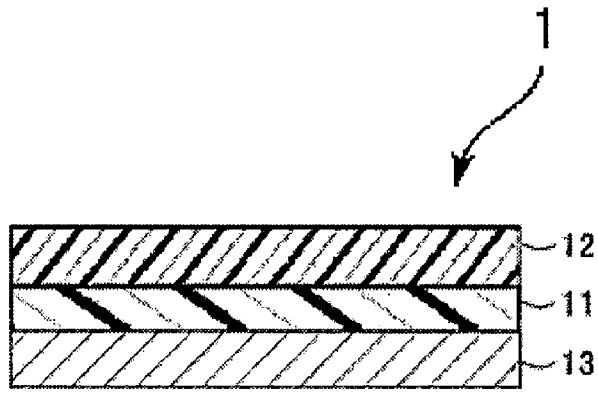
符号の説明

- [0108] 1 積層体
 - 1 1 プライマー層
 - 1 2 シリコーン層
 - 1 3 基材

請求の範囲

- [請求項1] シリコーン層、及びプライマー層を有する積層体であって、
前記シリコーン層は、オイル成分、及び付加型シリコーン樹脂を含有し、
前記オイル成分は、温度が所定値以下に低下したとき前記シリコーン層から滲出することができ、
前記プライマー層は、前記付加型シリコーン樹脂と結合しているベースポリマーを含有する、積層体。
- [請求項2] 前記シリコーン層は、硬化触媒を含有する、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記ベースポリマーは、ヒドロシリル基含有硬化剤由来の構造単位を介して前記付加型シリコーン樹脂と結合している、請求項1又は2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記プライマー層を形成するプライマー組成物は、硬化触媒を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記プライマー層を形成するプライマー組成物は、ヒドロシリル基含有硬化剤を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項6] 前記ベースポリマーのSP値は、 $7.5 \sim 11.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項7] さらに基材を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項8] SP値が $7.5 \sim 11.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であるベースポリマーを含有し、
ヒドロシリル基含有硬化剤及び硬化触媒からなる群から選択される少なくとも1種を含有する、プライマー組成物。
- [請求項9] ヒドロシリル基含有硬化剤と反応できる官能基を有する、請求項8に記載のプライマー組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013131

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 201/00</i> (2006.01)i FI: B32B27/00 101; C09D5/00 D; C09D201/00		
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) B32B1/00 - 43/00, C09D1/00 - 10/00, C09D101/00 - 201/10		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 05-505845 A (COURTAULDS COATINGS (HOLDINGS) LIMITED) 26 August 1993 (1993-08-26) claims, p. 3, lower right column, lines 17-22, p. 4, upper left column, lines 2-10, p. 5, upper left column, lines 8-13, p. 5, lower right column, line 9 to p. 6, upper left column, line 3, examples	1-9
A	JP 05-179159 A (DOW CORNING CORP) 20 July 1993 (1993-07-20) entire text	1-9
A	JP 06-025615 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 01 February 1994 (1994-02-01) entire text	1-9
A	JP 2002-080783 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD) 19 March 2002 (2002-03-19) entire text	1-9
A	JP 2001-323210 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD) 22 November 2001 (2001-11-22) entire text	1-9
A	JP 2012-149240 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 09 August 2012 (2012-08-09) entire text	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 May 2022		Date of mailing of the international search report 31 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013131

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-507667 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 12 March 2015 (2015-03-12) entire text	1-9
A	JP 2018-513881 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD., DOW CORNING (CHINA) HOLDING CO., LTD.) 31 May 2018 (2018-05-31) entire text	1-9
A	JP 2019-511015 A (HP INDIGO B.V.) 18 April 2019 (2019-04-18) entire text	1-9
A	JP 09-176520 A (NIPPON ZEON CO LTD) 08 July 1997 (1997-07-08) entire text	1-9
A	JP 2000-185369 A (MITSUBISHI POLYESTER FILM LLC) 04 July 2000 (2000-07-04) entire text	1-9
A	JP 2011-524268 A (BLUESTAR SILICONES FRANCE) 01 September 2011 (2011-09-01) entire text	1-9
A	JP 56-078960 A (TOSHIBA SILICONE) 29 June 1981 (1981-06-29) entire text	1-9
A	JP 60-178046 A (SUMITOMO BAKELITE KK, FUJI SYSTEMS KK) 12 September 1985 (1985-09-12) entire text	1-9
A	JP 61-016839 A (GOYO PAPER WORKING CO., LTD.) 24 January 1986 (1986-01-24) entire text	1-9
A	JP 10-214801 A (TEIJIN LTD) 11 August 1998 (1998-08-11) entire text	1-9
A	JP 2003-084593 A (TOHO KASEI CO., LTD.) 19 March 2003 (2003-03-19) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/013131

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 05-505845 A	26 August 1993	US 5290601 A claims, column 3, lines 47-54, column 3, line 64 to column 4, line 12, column 6, lines 36-43, column 8, lines 10-39, examples	
JP 05-179159 A	20 July 1993	US 5213617 A whole document EP 598925 A1 whole document	
JP 06-025615 A	01 February 1994	US 5326844 A whole document EP 565327 A1 whole document	
JP 2002-080783 A	19 March 2002	(Family: none)	
JP 2001-323210 A	22 November 2001	US 2001/0031315 A1 whole document EP 1134251 A1 whole document	
JP 2012-149240 A	09 August 2012	WO 2012/091167 A2 whole document	
JP 2015-507667 A	12 March 2015	US 2014/0358104 A1 whole document WO 2013/096530 A1 whole document EP 2794799 A1 whole document	
JP 2018-513881 A	31 May 2018	US 2018/0037013 A1 whole document WO 2016/138660 A1 whole document	
JP 2019-511015 A	18 April 2019	US 2019/0033757 A1 whole document WO 2018/006956 A1 whole document EP 3414629 A1 whole document	
JP 09-176520 A	08 July 1997	(Family: none)	
JP 2000-185369 A	04 July 2000	US 6120868 A whole document EP 1013703 A2 whole document	
JP 2011-524268 A	01 September 2011	US 2011/0212333 A1 whole document WO 2009/156609 A2 whole document EP 2297254 A2 whole document	
JP 56-078960 A	29 June 1981	(Family: none)	
JP 60-178046 A	12 September 1985	US 4834721 A whole document EP 143994 A2 whole document	
JP 61-016839 A	24 January 1986	US 4702874 A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/013131

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		whole document WO 1986/000564 A1	
		whole document EP 190354 A1	
		whole document (Family: none)	
JP 10-214801 A	11 August 1998		
JP 2003-084593 A	19 March 2003	US 2004/0166270 A1	
		whole document WO 2003/003128 A1	
		whole document EP 1411396 A1	
		whole document	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i FI: B32B27/00 101; C09D5/00 D; C09D201/00		
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）） B32B1/00 - 43/00, C09D1/00 - 10/00, 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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 05-505845 A（コートールズ コーティングス（ホールディングス） リミテ ド）26.08.1993（1993 - 08 - 26） 特許請求の範囲、第3頁右下欄第17行-第22行、第4頁左上欄第2行-第1 0行、第5頁左上欄第8行-第13行、第5頁右下欄第9行-第6頁左上欄第3 行、実施例	1-9
A	JP 05-179159 A（ダウ・コーニング・コーポレーション）20.07.1993（1993 - 07 - 20） 全文	1-9
A	JP 06-025615 A（信越化学工業株式会社）01.02.1994（1994 - 02 - 01） 全文	1-9
A	JP 2002-080783 A（鐘淵化学工業株式会社）19.03.2002（2002 - 03 - 19） 全文	1-9
A	JP 2001-323210 A（鐘淵化学工業株式会社）22.11.2001（2001 - 11 - 22） 全文	1-9
A	JP 2012-149240 A（東レ・ダウコーニング株式会社）09.08.2012（2012 - 08 - 09） 全文	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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 “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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	19.05.2022	国際調査報告の発送日 31.05.2022
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） 松浦 裕介 4S 5579 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 2015-507667 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 12.03.2015 (2015 - 03 - 12) 全文	1-9
A	JP 2018-513881 A (東レ・ダウコーニング株式会社, ダウ コーニング (チャイナ) ホールディング カンパニー リミテッド) 31.05.2018 (2018 - 05 - 31) 全文	1-9
A	JP 2019-511015 A (エイチピー・インディゴ・ビー・ブイ) 18.04.2019 (2019 - 04 - 18) 全文	1-9
A	JP 09-176520 A (日本ゼオン株式会社) 08.07.1997 (1997 - 07 - 08) 全文	1-9
A	JP 2000-185369 A (三菱シ ポリエステル フィルム エルエルシー) 04.07.2000 (2000 - 07 - 04) 全文	1-9
A	JP 2011-524268 A (プルースター・シリコンズ・フランス) 01.09.2011 (2011 - 09 - 01) 全文	1-9
A	JP 56-078960 A (東芝シリコン株式会社) 29.06.1981 (1981 - 06 - 29) 全文	1-9
A	JP 60-178046 A (住友ベークライト株式会社, 富士システムズ株式会社) 12.09.1985 (1985 - 09 - 12) 全文	1-9
A	JP 61-016839 A (五洋紙工株式会社) 24.01.1986 (1986 - 01 - 24) 全文	1-9
A	JP 10-214801 A (帝人株式会社) 11.08.1998 (1998 - 08 - 11) 全文	1-9
A	JP 2003-084593 A (東邦化成株式会社) 19.03.2003 (2003 - 03 - 19) 全文	1-9

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/JP2022/013131

引用文献	公表日	特許請求の範囲	公表日	特許請求の範囲	公表日
JP 05-505845 A	26.08.1993	US 5290601 A		特許請求の範囲, 第3欄第47行-第54行, 第3欄第64行-第4欄第12行, 第6欄第36行-第43行, 第8欄第10行-第39行, 実施例	
JP 05-179159 A	20.07.1993	US 5213617 A		Whole Document	
		EP 598925 A1		Whole Document	
JP 06-025615 A	01.02.1994	US 5326844 A		Whole Document	
		EP 565327 A1		Whole Document	
JP 2002-080783 A	19.03.2002			(ファミリーなし)	
JP 2001-323210 A	22.11.2001	US 2001/0031315 A1		Whole Document	
		EP 1134251 A1		Whole Document	
JP 2012-149240 A	09.08.2012	WO 2012/091167 A2		Whole Document	
JP 2015-507667 A	12.03.2015	US 2014/0358104 A1		Whole Document	
		WO 2013/096530 A1		Whole Document	
		EP 2794799 A1		Whole Document	
JP 2018-513881 A	31.05.2018	US 2018/0037013 A1		Whole Document	
		WO 2016/138660 A1		Whole Document	
JP 2019-511015 A	18.04.2019	US 2019/0033757 A1		Whole Document	
		WO 2018/006956 A1		Whole Document	
		EP 3414629 A1		Whole Document	
JP 09-176520 A	08.07.1997			(ファミリーなし)	
JP 2000-185369 A	04.07.2000	US 6120868 A		Whole Document	
		EP 1013703 A2		Whole Document	
JP 2011-524268 A	01.09.2011	US 2011/0212333 A1		Whole Document	
		WO 2009/156609 A2		Whole Document	
		EP 2297254 A2		Whole Document	
JP 56-078960 A	29.06.1981			(ファミリーなし)	
JP 60-178046 A	12.09.1985	US 4834721 A		Whole Document	
		EP 143994 A2		Whole Document	

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/JP2022/013131

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	61-016839	A	24.01.1986	US	4702874	A	
				Whole Document			
				WO	1986/000564	A1	
				Whole Document			
				EP	190354	A1	
				Whole Document			

JP	10-214801	A	11.08.1998	(ファミリーなし)			

JP	2003-084593	A	19.03.2003	US	2004/0166270	A1	
				Whole Document			
				WO	2003/003128	A1	
				Whole Document			
				EP	1411396	A1	
				Whole Document			
