(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
2023年1月19日(19.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/286240 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/026605

(22) 国際出願日： 2021年7月15日(15.07.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人:三菱電機株式会社(**MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目７番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田 育弘 (**YOSHIDA Yasuhiro**); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目７番３号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 小山 夏実(**KOYAMA Natsumi**); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目７番３号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).

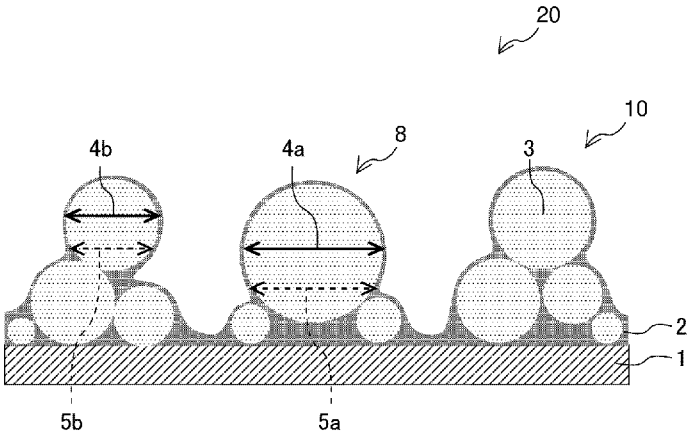
(74) 代理人: 弁理士法人 きさ特許商標事務所 (**KISA PATENT & TRADEMARK FIRM**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目１０番１号 虎ノ門ツインビルディング東棟８階 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) **Title:** COATING FILM AND MEMBER

(54) 発明の名称： 被膜及び部材



(57) **Abstract:** A coating film which is a film having a smooth surface and formed from a water-repellent resin having a contact angle of 70 ° or greater. The coating film includes a plurality of scattered projections formed from the water-repellent resin, each projection having a convex end surface that is a cutout from a spherical surface, the cutout being a continuous area occupying 50% or more of the spherical surface, wherein the spherical surfaces have an average curvature radius of 16 μm or smaller and the average distance between the adjoining projections is up to 30 times the curvature radius.

(57) 要約：被膜は、表面が平滑な接触角７０°以上の特性を有する撥水性樹脂によって形成された膜であり、撥水性樹脂によって形成され、先端が、球面における連続する５０％以上の領域を切り取って成る凸面を有する複数の突起部が点在し、球面の平均曲率半径が１６μｍ以下であり、隣接する突起部の平均間隔が曲率半径の３０倍以下である。

WO 2023/286240 A1

［続葉有］

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 被膜及び部材

技術分野

[0001]　本開示は、撥水性を付与する被膜、及び被膜を備える部材に関する。

背景技術

[0002]　超撥水性とは、ハスの葉の上に付着する水滴で知られるように、水が掛かっても、その水が水滴となって転がり落ちる性質である。近年、防汚及び氷雪の付着の抑制を目的として、超撥水性を有する多くの材料が開発されている。一般的には、微細な凹凸面を有する撥水性物質が、超撥水性を示す材料として用いられている。超撥水性を示す材料は、防汚に関して、泥等の水汚れの付着を防ぐことが可能で、付着した塵埃も水洗で容易に剥離することができる。一方、超撥水性を示す材料は、表面の凹凸より小さい粉塵の付着又は蒸気の吸着等には効果が得られない。超撥水性を示す材料は、水洗で除去しようとしても、付着物に水が接しないため除去は困難である。洗剤又は溶剤を用いると、これらが表面の凹凸を変質させ、超撥水性が失われてしまう。

[0003]　特許文献１には、高分子バインダー層と、高分子バインダー層の表面から突出する複数の多孔質突起とを含む超疎水性コーティングが開示されている。特許文献１は、これにより、水中に浸漬しても高い自己洗浄性を維持しようとするものである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２００９－５２１５５１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　しかしながら、特許文献１に開示された超疎水性コーティングは、超撥水性の発現のために多孔質材料を用いているため、この部分に付着した汚れの

洗浄は困難であり、洗剤又は溶剤によって、超撥水性が消失するという問題が残る。

[0006] 本開示は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、洗浄が簡便な撥水性を付与する被膜及び部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示に係る被膜は、表面が平滑な接触角７０°以上の特性を有する撥水性樹脂によって形成された膜であり、撥水性樹脂によって形成され、先端が、球面における連続する５０％以上の領域を切り取って成る凸面を有する複数の突起部が点在し、球面の平均曲率半径が１６μｍ以下であり、隣接する突起部の平均間隔が曲率半径の３０倍以下である。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、撥水性樹脂の表面が平滑であるため、この部分に付着した汚れの洗浄は簡単である。このように、洗浄が簡便な撥水性を付与する被膜及び部材が得られる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施の形態１に係る被膜を示す図である。

[図2]実施の形態１に係る被膜が超撥水性を発現する状態を示す図である。

[図3]実施の形態１に係る被膜が親水性を発現する状態を示す図である。

[図4]実施の形態１に係る被膜の一形態を示す図である。

[図5]実施の形態１に係る被膜の一形態を示す図である。

[図6]実施の形態２に係る被膜を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の被膜及び部材の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本開示は、以下に説明する実施の形態によって限定されるものではない。また、図１を含め、以下の図面では各構成部材の大きさの関係が実際のものとは異なる場合がある。また、以下の説明において、本開示の理解を容易にするために方向を表す用語を適宜用いるが、これは本開示を

説明するためのものであって、これらの用語は本開示を限定するものではない。方向を表す用語としては、例えば、「上」、「下」、「右」、「左」、「前」又は「後」等が挙げられる。

[0011] 実施の形態１．

図１は、実施の形態１に係る被膜１０を示す図である。図１に示すように、被膜１０は、突起部８が形成された撥水性樹脂２を備えている。そして、基材１と被膜１０とによって、部材２０が構成されている。被膜１０は、基材１の表面に形成され、基材１の対向面には撥水性樹脂２が露出している。図１では、被膜１０が球状粒子３を含有している場合について例示しているが、球状粒子３がなくてもよい。基材１の対向面には、多数の突起部８が形成され、表面の全面が平滑である撥水性樹脂２が露出した構造となっている。ここで、突起部８の先端部分は球状となっている。具体的には、球面における連続する５０％以上の領域を切り取って成る凸面、即ち、球面における半球より広い面積の部分を切り取って成る凸面が、突起部８の基端側に接続された状態となっている。

[0012] （被膜１０）

被膜１０は、球状の撥水性樹脂２の粒子を積層する方法又は撥水性樹脂２と球状粒子３とを含むコーティング液を塗布する方法等で形成される。球状の撥水性樹脂２の粒子を積層する方法では、ほぼ撥水性樹脂２のみで構成される被膜１０となる。撥水性樹脂２と球状粒子３とを含むコーティング液を塗布する方法では、図１に示すように、球状粒子３が骨格を形成し、骨格を撥水性樹脂２が被覆する構成となる。

[0013] 球状の撥水性樹脂２の粒子を積層する方法では、分散液の塗布又は粉体塗装で行われる。粒子同士を分散媒による融着、バインダーによる結合又は熱融着で結合させることによって、被膜１０が形成される。球状の撥水性樹脂２の粒子に、他の物質が含有されていても良いが、表面は平滑な撥水性樹脂２からなる超撥水性の被膜１０が得られる。

[0014] 撥水性樹脂２と球状粒子３とを含むコーティング液を塗布する方法は、コ

ーティング液の塗布乾燥のみで多様な物品を処理可能である。また、撥水性樹脂２又は球状粒子３の選択により、突起部８の形状及び表面撥水性を任意に調整することができる。好ましい被膜１０を形成する球状粒子３と撥水性樹脂２との比率は、体積比で球状粒子３が撥水性樹脂２の５０％以上、５００％以下が好ましく、８０％以上、４００％以下が更に好ましい。球状粒子３が撥水性樹脂２の５０％未満の比率で塗布された場合、球状粒子３が撥水性樹脂２に埋まった構造となり、良好な形状の突起物が形成されない場合が多い。球状粒子３が撥水性樹脂２の５００％を超える場合、明確な突起部８が形成され難く、突起部８の先端部が曲率半径の３０倍より近接したものとなり易いため、好ましくない。

[0015] コーティング液においては、撥水性樹脂２と球状粒子３とを合わせた含有量が５質量％以上、４０質量％以下であることが好ましく、８質量％以上、２５質量％以下であることが更に好ましい。含有量が５質量％未満の濃度では、乾燥前の液膜が流動し易く突起部８を均一に分散して形成することが難しいため、好ましくない。含有量が４０質量％を超える濃度では、塗布後の液の流動性が低く、好ましい被膜１０が形成され難い。コーティング液の溶剤は、撥水性樹脂２を溶解させるものであれば、種々の溶剤を使用することができる。溶剤としては、芳香族系の炭化水素系溶剤、アセトン又はメチルエチルケトン、ＭＩＢＫ等のケトン系、テトラヒドロフラン等のエーテル系、乳酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、Ｎ－メチルピロリドン、ナフテン系、パラフィン系の炭化水素系溶剤、エタノール、２－プロパノール等のアルコール系、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系、各種のフッ素樹脂溶剤等が挙げられる。

[0016] 図４及び図５は、それぞれ実施の形態１に係る被膜１０の一形態を示す図である。塗布方法は、ハケ塗り、ローラ塗布、浸漬塗布、スクリーン印刷又はスプレー塗布等が挙げられる。一定量の塗布後、乾燥することによって被膜１０が形成される。各種の硬化剤を添加し、熱硬化又は紫外線硬化等の処理を加えても良い。塗布量によって被膜１０の厚さ及び形態を調整すること

ができる。図４は塗布量が少ない例であり、図５は塗布量が多い例である。いずれの状態でも、本実施の形態１の被膜１０の特性が得られる。図４に示す薄い被膜１０では、下地の色への影響が小さい透明性の高い被膜１０となる。図５に示す厚い被膜１０では、摩耗等に対する耐久性が高くなるだけでなく、防食性及び耐候性等の下地の保護効果も得られる。

[0017] （撥水性樹脂２）

被膜１０において、超撥水性を実現するための撥水性樹脂２は、平坦面とした場合の水６の接触角が７０°以上であることが好ましく、８０°以上であることが更に好ましい。水６の接触角が７０°未満の場合、超撥水性が得られないか、又は仮に超撥水性が得られたとしても水圧等の僅かな刺激で親水化してしまうため、超撥水性の被膜１０としての実用性が得られない。超撥水性に加え、親水性に変化する特性を付与する場合には、平坦面とした場合の水６の接触角が７０°以上、１１０°以下であることが好ましく、８０°以上、１００°以下であることが更に好ましい。水６の接触角が７０°未満の場合、超撥水性が得られないか、仮に超撥水性が得られたとしても水圧等の僅かな刺激で親水化してしまうため、超撥水性の被膜１０としての実用性が得られない。水６の接触角が１１０°を超える場合には、水６の噴霧又は高圧の水６の圧入によっても親水化することができない。

[0018] 撥水性樹脂２としては、上記の撥水性を満たすものであり、アルキド樹脂、エポキシエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂又はこれらの混合物を使用することができる。フッ素樹脂又はシリコーン樹脂の場合は、単独でも十分に高い接触角となる。その他の撥水性樹脂２で水６の接触角を大きくしたい場合、又は、接触角が９０°を超えるような撥水性としたい場合、撥水性向上のためのフッ素系、炭化水素系又はシリコーン系の添加剤を添加すればよい。また、少量の微粒子を添加する方法も可能である。微粒子の添加によって、撥水性樹脂２の表面に僅かな凹凸が形成され、撥水性を高くすることができる。

[0019] ここで、微粒子は、撥水性樹脂２と均一に混合するものであれば組成にかかわらず利用することができる。例えば、微粒子として、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機微粒子又はＰＴＦＥ等のフッ素樹脂微粒子を利用することができる。また、無機微粒子の場合、表面を撥水化処理したものを用いることによって、少量の添加で効率良く樹脂の撥水性を向上させることができる。

[0020] 微粒子の粒子径は、レーザ回折式粒子径分布測定での重量平均粒子径が１０ｎｍ以上、２００ｎｍ以下であることが好ましく、樹脂成分に対して重量比で５０％以下の添加量が好ましい。この場合、ホモジナイザー等による処理で十分に分散した状態とする。平均粒子径が２００ｎｍを超えるものを用いたり、重量比で５０％を超えたりするような添加量とした場合、撥水性樹脂２の平滑性が低下し、摩擦又は汚染に対する耐久性が低下してしまうため、好ましくない。また、親水性の付与という観点からは、樹脂の撥水性が高くなり過ぎたり、樹脂表面の平滑性が低下し過ぎたりすることによって、水６の噴霧又は高圧の水６で処理しても安定した親水性が得られないという問題が生じる。撥水性樹脂２の表面の平滑性は、目安として光沢度で確認することができる。平面上に塗布した樹脂の光沢度が、入射角６０°の測定で７０以上であることが好ましい。光沢度が７０未満となる樹脂表面では前述の如く、微細な凹凸が多過ぎるため、水６の噴霧又は高圧の水６で処理しても安定した親水性が得られないことが多い。

[0021] 微粒子の添加は、撥水性樹脂２の撥水性を調整する効果だけではなく、超撥水性の被膜１０を形成し易い効果がある。好ましい超撥水性の被膜１０は、少量の撥水性樹脂２が球状粒子３表面を被覆した状態である。少量の微粒子をコーティング液に添加することによって、好ましい超撥水性の被膜１０を得やすいコーティング液とすることができる。コーティング液の塗布後、乾燥する過程において撥水性樹脂２の溶液が球状粒子３の表面を流れつつ乾燥する。しかし、撥水性樹脂２の球状粒子３に対する量が少ない場合には、突起部８の頂点部の球状粒子３を覆う撥水性樹脂２の厚さが薄くなり過ぎる

ことがある。このような場合には、球状粒子３が撥水性樹脂２で覆われない部分が生じたり、撥水性樹脂２が剥離し易かったりして、良好な超撥水性が得られない。コーティング液に微粒子を添加することによって、球状粒子３の表面を流れる撥水性樹脂２の溶液を擬塑性流体とし、球状粒子３表面を十分な厚さの撥水性樹脂２で覆うようにすることができる。

[0022] 微粒子は、撥水性を調整する場合の微粒子と同等のものを利用することができる。流動性の観点からは添加量は多くても良いが、撥水性及び表面平滑性の制約から、重量比で５０％以下に抑える必要がある。コーティング液の流動性が変化するため、好適な濃度も少し変化する。撥水性樹脂２と球状粒子３とを合わせた含有量が１．５質量％以上、３０質量％以下であることが好ましく、３質量％以上、２５質量％以下であることが更に好ましい。撥水性樹脂２と球状粒子３とを合わせた含有量が１．５質量％未満の濃度では、乾燥前の液膜が流動し易く、突起部８を均一に分散して形成することが難しいため、好ましくない。撥水性樹脂２と球状粒子３とを合わせた含有量が３０質量％を超える濃度では、塗布後の液の流動性が低く、好ましい被膜１０が形成され難い。

[0023] （球状粒子３）

被膜１０において、超撥水性を実現するために用いる球状粒子３は、平均粒径０．５μｍ以上、３０μｍ以下であることが好ましく、０．５μｍ以上、１５μｍ以下が更に好ましい。ここで、平均粒径は重量平均粒子径を示す。平均粒径が０．５μｍ未満では、十分な厚さの撥水性樹脂２で被覆すると良好な突起部８の形状とならない。平均粒径が３０μｍを超える粒子を用いた場合には、超撥水性が得られない。超撥水性に加えて親水性を実現するために用いる球状粒子３は、平均粒径１μｍ以上、３０μｍ以下であることが好ましく、１．８μｍ上、１５μｍ以下が更に好ましい。ここで、平均粒径は重量平均粒子径を示す。平均粒径が１μｍ未満では、形成される突起部８の隙間が狭く、奥行きも浅くなるため、安定した親水性が得られ難い。平均粒径が３０μｍを超える粒子を用いた場合には、超撥水性が得られない。

[0024] 球状粒子３は、球状の無機粒子が利用できる。溶融シリカ又は溶融アルミナ等の中実であって多孔質ではない緻密な組成の球状粒子３が好ましい。無機粒子の場合は、膜の強度が高くなるという利点がある。球状粒子３として、球状樹脂粒子も使用可能である。メタクリル樹脂、ポリスチレン、シリコーン、フェノール樹脂等の各種の樹脂を利用することができる。樹脂粒子を用いた場合、膜の柔軟性が高くなり剥離等の欠陥が起こり難く、また、コーティング組成物として球状粒子３が沈降し難く使用し易いという利点がある。球状粒子３として、角及び突起を有するものは、突起部８が良好な球面を形成しないことが多く好ましくない。

[0025] （超撥水性）

図２は、実施の形態１に係る被膜１０が超撥水性を発現する状態を示す図である。図２は、被膜１０を、水６に浸漬したり、流水又は水滴に曝したりした場合に、超撥水性の被膜１０の表面と水６とが接する状態を示している。図２に示すように、水６は突起部８頂点に位置する球状面のみに接しており、突起部８同士の間には浸入しない。接触部が球状の凸面であり、撥水性を有する撥水性樹脂２からなる表面であるため、この状態となる。突起部８に接触していない水６と空気との界面は、水側が凹んだ凹面となる。水６は表面自由エネルギーが低いため、安定な状態となっている。突起部８同士の隙間を水６で満たすためには、水６と空気との界面が空気側からみて凸面となるように水圧を掛ける必要がある。このため、被膜１０が水６と接しても、ごく僅かな接触面積で安定することになる。突起部８の頂点が球状の凸面でなく、角又は平坦面が存在するものであれば、水６は突起部８同士の隙間に浸入し易くなり、超撥水性を示さなくなる。

[0026] 更に、被膜１０は、突起部８の頂点が球状の凸面となっているため、付着した水６が非常に剥離しやすいという特性を有している。これは、球状の凸面に接した水６が剥離する場合、水６と撥水性樹脂２との接触状態が大きく変化することなくスムーズに剥離し、最終的に接触面が頂点部分で小面積となって脱離するためである。突起部８の頂点が球状の凸面でなく、凹凸又は

平坦面が存在するものであれば、水６の剥離はスムーズに進まず水滴又は水膜が残留し易くなる。球状の凸面が、球面における連続する５０％以上の領域を切り取って成る凸面である広い面積を有している場合に、良好な水６の剥離性を実現することができる。球状の凸面が、球面における連続する５０％に満たない面積では、平坦部又は凹面部に接触する水６が多くなり、水６の剥離性が劣って好ましくない。従って、切り取られる球面における連続する領域は、半球面を含むことが好ましい。なお、球状の凸面は、球面における連続する７０％以上の領域を切り取って成る凸面であることが、更に好ましい。

[0027] 突起部８の水平断面積を制御することによって、より明確に超撥水性を得ることができる。ここで、水平とは、基材１の表面に平行する面のことである。突起部８の先端部の水平断面積が極大値を有することが好ましい。図１では、突起部８の先端部での水平断面積の極大部４ａ，４ｂが存在している。突起部８の中間部では、極大部４ａ，４ｂに対応した水平断面積の極小部５ａ，５ｂが存在している。被膜１０の表面に水６が接し、水圧が掛かる場合には、突起部８の隙間に水６が圧入されることになる。先端部の水平断面積が極大部４ａ，４ｂを有する形状、即ち、括れを有する形状とすることによって、水圧が掛かった場合においても、突起部８同士の隙間に水６が入り込み難くすることができる。これにより、良好な水６の剥離性の維持、即ち、超撥水性を実現することができる。

[0028] 一般的な超撥水材料は、微粒子の混合又は多孔質化により、表面に１μｍに満たない微細凹凸を形成することによって１５０°を超える高い水６の接触角を実現している。本実施の形態１の被膜１０は、上記のとおり、従来の微細凹凸による超撥水性とは全く異なる考え方での超撥水性を実現している。微細凹凸による超撥水性の表面は、摩擦等の刺激、微細粉塵、油状物質又は界面活性剤等の付着等によって容易に超撥水性が消失してしまうが、本実施の形態１の被膜１０は、平滑な撥水性樹脂２により形成されているため、このような欠点を有していない。

[0029] 本実施の形態１において、被膜１０における超撥水性は、突起部８の先端部が球状の凸面を有することによって実現される。突起部８の先端部の球面の平均曲率半径が１６μｍ以下であることが好ましく、８μｍ以下が更に好ましい。平均曲率半径が１６μｍを超える場合には、水６流等で簡単に超撥水性が失われてしまい、実用性に劣る。また、隣接する突起部８同士の平均間隔が曲率半径の３０倍以下であることが好ましく、２０倍以下が更に好ましい。突起部８の平均間隔とは、最も近い位置の突起部８の頂点間の距離を平均したものである。平均間隔が曲率半径の３０倍を超える場合、水流等で簡単に超撥水性が失われてしまい、実用性に劣る。

[0030] （親水性）

被膜１０は、微細凹凸を有しない平滑面において超撥水性を実現している。更に被膜１０は、突起部８の形状及び撥水性樹脂２の撥水性を工夫することによって、超撥水性を維持したまま、特定条件下において親水性に変化する特性が付与される。突起部８の隙間への水６の侵入量を制御することによって、超撥水性と親水性との変換、又は、超撥水性と親水性との両立を実現している。被膜１０は、通常の水滴又は流水は入り込むことができず、微細な水滴又は高圧の水６が入り込むことができるように設定されている。突起部８の隙間に水６が入り込まない状態において超撥水性を示し、突起部８の隙間に水６が入り込んだ状態において親水性を示すことになる。

[0031] 図３は、実施の形態１に係る被膜１０が親水性を発現する状態を示す図である。図３に示すように、水６が突起部８の隙間を充填した状態の場合、被膜１０が親水性を示す。突起部８の隙間を適度な大きさにすることによって、大きな水滴は入り込むことができず、微細な水滴又は高圧の水６が入り込むことができる構造となっている。しかし、一旦突起部８の隙間に入り込み、隙間を満たした水６は、撥水性樹脂２の表面の凹面に接して安定化し、抜け出し難い状態となる。突起部８の隙間に固定された水６は、被膜１０に接する水６を引き留める効果を有するため、被膜１０は撥水性樹脂２で構成されているにもかかわらず、安定な濡れ膜となる。

[0032] 突起部８の頂点の部分が球状の凸面を有する形状であるため、突起部８の隙間は被膜１０の上層部分から内部に向かって拡がった形状となっており、単純な窪み又は穴の場合に比べて、隙間に満たされた水６は、安定で抜け出し難い状態となっている。超撥水性の発現の場合と同様に、突起部８の水平断面積を制御することによって、より明確に親水性の効果を得ることができる。ここで、水平とは、基材１の表面に平行する面のことである。突起部８の先端部の水平断面積が極大値を有することが好ましい。

[0033] 図１では、突起部８の先端部での水平断面積の極大部４ａ，４ｂが存在している。突起部８の中間部では、極大部４ａ，４ｂに対応した水平断面積の極小部５ａ，５ｂが存在している。この構造とすることによって、内部で水６が拡がることを満足する形状とすることができる。従って、満たされた水６の抜け出し難さである親水性をより確実に得ることができる。被膜１０は突起部８の隙間においても、表面が平滑な撥水性樹脂２で構成されている。水６が突起部８の隙間から抜け出す際には、空気が代わりに入ってくる必要があるが、水６と撥水性樹脂２との界面は密着しているため、空気の入る経路がない。このため、水６が抜け出し難い。

[0034] 前述の如く、一般的な超撥水性材料は、撥水性の素材表面に１μｍに満たない微細な凹凸を形成することによって、１５０°を超えるような高い水６の接触角を実現している。このような材料で、本実施の形態１の被膜１０のような突起部８を有する構造を有していても、親水性とはならない。超撥水性の表面であるため、突起部８の隙間に水６が押し込まれても、内部に水６が密着せず、水６の表面張力で水６は自然に外部に排出されてしまう。また、超撥水性の表面と水６とは密着せず、界面に形成される空気層が、水６の排出時の空気の通り道になることも排出され易い理由である。本実施の形態１の被膜１０は、平滑な撥水性樹脂２の表面を有しているため、親水性も発現することが可能となっている。

[0035] 本実施の形態１の被膜１０において親水性を発現させるためには、後述の実施例１で示す超撥水性を発現する条件を、更に限定する必要がある。即ち

、突起部８の先端部の球面は平均曲率半径が０．６μｍ以上、１６μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以上、８μｍ以下が更に好ましい。１６μｍを超える場合には、超撥水性の維持が困難で実用性に劣る。平均曲率半径が０．６μｍ未満の場合には、隙間が小さ過ぎ、水６の噴霧又は高圧の水６で処理しても安定した親水性となり難く、好ましくない。

[0036] 隣接する突起部８の平均間隔が曲率半径の４倍以上、３０倍以下が好ましく、６倍以上、２０倍以下が更に好ましい。突起部８の平均間隔とは、最も近い位置の突起部８の頂点間の距離を平均したものである。平均間隔が曲率半径の３０倍を超える場合には、水流等で簡単に超撥水性が失われ実用性に劣る。平均間隔が曲率半径の４倍未満の場合、突起部８の隙間が小さくなり、水６の噴霧又は高圧の水６で処理しても親水性となり難く、好ましくない。

[0037] （洗浄性）

親水性となった状態において、撥水性樹脂２の表面には水６が密着する。撥水性樹脂２の表面に付着した汚れは水６で洗浄することが可能である。水６に溶解しない付着物の場合には、溶剤又は界面活性剤を含んだ水６を用いて洗浄することも可能である。一般的な超撥水性材料は微細な凹凸表面を有しているため、溶剤又は界面活性剤に曝されると、微細構造が破壊されたり、微細凹凸の凹部に入り込んで除去困難となったりして、超撥水性が失われてしまう。本実施の形態１の被膜１０は、平滑な撥水性樹脂２の表面によって構成されるものであるため、一般の超撥水性材料では困難な洗浄が可能である。

[0038] 突起部８の隙間に水６が充填されて濡れ膜となった超撥水性の被膜１０は、水６が乾燥することによって超撥水性が回復する。拭き取り又はエアブローによって隙間部以外の水６を除去すると、短時間で乾燥することができる。特にエアブローを用いる方法は、水６の吹き飛ばしと共に、隙間部の水６の蒸発も促進するため、超撥水性を迅速に回復することができる。濡れ膜を形成する水６が親水性の不純物を含む場合、乾燥によって超撥水性の被膜１

０に残留し、超撥水性を損なうおそれがある。乾燥の際に、隙間部以外の水６を除去することによって不純物の残留を隙間部の内部に留めることができ、超撥水性の劣化を抑制することができる。このように、本実施の形態１の被膜１０は、良好な洗浄性を有する。

[0039] （薬剤の徐放効果）

本実施の形態１の超撥水性の被膜１０が親水性となることによって、含有させた薬剤の徐放が可能になるという効果も得られる。超撥水性の表面は水６を弾くため、微生物の付着を抑制し衛生状態を保持するという目的で利用される。更に、高度な衛生状態を実現するために、抗菌剤又は抗ウイルス剤等の徐放をしようとした場合、超撥水性の表面に対して、水６がほぼ接することがないため、徐放が困難であるという問題がある。一般的な超撥水性材料においては、抗菌剤又は抗ウイルス剤等の他の薬剤を混合することによって、超撥水性自体が劣化するという問題もある。本実施の形態１の被膜１０では、表面に水６を密着させた状態とすることができるため、薬剤の徐放が可能になる。ここで用いる撥水性樹脂２は超撥水性を示すものではないため、親水性又は撥水性の多様な薬剤の混合が可能である。

[0040] 実施の形態２．

図６は、実施の形態２に係る被膜１０を示す図である。本実施の形態２は、結合剤７を備える点で、実施の形態１と相違する。本実施の形態２では、実施の形態１と共通する部分は同一の符号を付して説明を省略し、実施の形態１との相違点を中心に説明する。

[0041] 図６に示すように、球状粒子３は、結合剤７によって球状粒子３同士が固着され、球状粒子３と基材１とが固着されている。即ち、被膜１０は、結合剤７と球状粒子３との表面を撥水性樹脂２が被覆した構造となっている。球状粒子３は、図１で示すように撥水性樹脂２によって結合されていても良いが、撥水性の樹脂は強度を高くすることが難しいため、このような構造では形成された超撥水性の被膜１０の強度の向上には限界がある。球状粒子３を高強度の結合剤７で結合し、その表面を撥水性樹脂２とすることによって、

超撥水性の被膜１０の強度と表面の撥水性とを両立させることが可能となる。

[0042] （結合剤７）

結合剤７としては、球状粒子３及び基材１と密着して強度を有するものであり、コーティング剤として塗布できるものである必要がある。例えば、アルキド樹脂、エポキシエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂は撥水性、親水性にかかわらず利用でき、コーティング剤として扱い易く好ましい。

[0043] ポリカーボネート、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン等の樹脂は、強度や耐熱性が得られ易く好ましい。強度を向上するための架橋剤、密着性を向上するためのカップリング剤等を添加するのも好ましい。フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂等の硬化性の樹脂も利用可能であり、強度を得易く好ましい。

[0044] シリカ又はチタニア等の無機の結合剤７は、膜強度及び耐熱性が高く好ましい。金属アルコキシド又はポリシラザン等を利用することが可能である。特にケイ素又はチタンのアルコキシドを利用したゾルゲル法によるものは、取り扱いが容易で密着性及び強度が得易いため好ましい。結合剤７中に、シリカ、アルミナ、チタニア等の微粒子を混合することによって、クラックを抑制したり、結合剤７の硬化後の形状が好ましくなったりする。

[0045] 本実施の形態２の被膜１０は、球状粒子３と結合剤７とからなる下塗り層の工程と、撥水性樹脂２の被覆の工程とにより形成される。下塗り層の形成は、球状粒子３及び結合剤７を含むコーティング液の塗布によって行われる。結合剤７はコーティング液に溶解していても、微細な液滴又は固体粒子として分散していても良い。下塗り層のコーティング液において、球状粒子３

と結合剤７との比率は、体積比で球状粒子３が結合剤７の８０％以上、６００％以下が好ましく、１００％以上、５００％以下が更に好ましい。

[0046] ここで、結合剤７の体積は乾燥又は加熱により硬化した後の体積である。球状粒子３が結合剤７の８０％未満の比率で塗布された場合、更に撥水性樹脂２が上塗りされた後には、球状粒子３が撥水性樹脂２に埋まった構造となり、良好な形状の突起物が形成されない場合が多く好ましくない。球状粒子３が結合剤７の６００％を超える比率では、十分な被膜１０の強度が得られない。

[0047] 下塗り層のコーティング液では、撥水性樹脂２と結合剤７とを合わせた含有量が３０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることが更に好ましい。ここで、結合剤７の質量は、乾燥及び加熱によって硬化した後の質量である。含有量が３０質量％を超える濃度の場合、塗布後の液の流動性が低く、好ましい被膜１０が形成され難い。下塗り層のコーティングにおいては、結合剤７がコーティング液に溶解しているものであれば、乾燥するのみで球状粒子３間にメニスカスが形成されて結合する良好な形態となる。ただ、固体粒子として含有されたり、微粒子が含まれたりしている場合には、塗布後に加熱することによって結合剤７の緻密化及びメニスカス形成を行う必要がある。

[0048] 撥水性樹脂２の被覆は、撥水性樹脂２を含むコーティング液の塗布によって行われる。ここで用いられる撥水性樹脂２は、実施の形態１の撥水性樹脂２と同等のものを利用することができ、微粒子の添加も可能である。溶剤は、実施の形態１で示したものの中から、結合剤７を溶解したり、劣化させたりしないものを選択して使用される。コーティング液における撥水性樹脂２の濃度は、０．１質量％以上、２０質量％以下が好ましく、０．５質量％以上、１０質量％以下が更に好ましい。濃度が０．１質量％未満の場合には、突起部８の頂点の部分に十分な量の撥水性樹脂２の被膜１０が形成されず、超撥水性が得られなかったり、摩擦等により容易に劣化したりして好ましくない。濃度が２０質量％を超える濃度では、突起部８の隙間が撥水性樹脂２

で埋まり、超撥水性が得られなかったり、水６噴霧又は高圧の水６で親水化できなかったりして好ましくない。

[0049] 本実施の形態２の被膜１０は、結合剤７によって球状粒子３が結合されているため、被膜１０の強度を大きくすることができるだけではなく、撥水性樹脂２の使用量を削減することもできる。撥水性樹脂２として高価な材料を利用する場合のコストを削減できるという利点がある。下塗り層の塗装は、実施の形態１と同様に、ハケ塗り、ローラ塗布、浸漬塗布、スクリーン印刷又はスプレー塗布等を利用することができる。これにより、図４及び図５で例示されるような被膜１０が形成される。この場合、球状粒子３表面が樹脂で覆われている必要はない。撥水性樹脂２の塗布は、低濃度のコーティング液で薄膜を形成するのみであるため、塗布膜厚の変動による塗布ムラの影響が問題になることが少なく、簡便な作業で処理することができる。

[0050] このように、本実施の形態２は、撥水性樹脂２の塗布が容易であるという利点があるため、被膜１０が劣化した場合の補修作業に用いることができる。本実施の形態２の被膜１０は、汚染の抑制又は洗浄効果があるものの、長期的には表面が劣化していくことが考えられる。この場合、撥水性樹脂２を再塗布することによって、性能を回復することができる。また、塗布ムラ等が出難いため、屋外に設置された物品等においても容易に補修作業が可能である。撥水性樹脂２の塗布による被膜１０の補修方法は、実施の形態１の被膜１０においても利用することができる。この場合、撥水性樹脂２の塗布時に、溶剤による被膜１０の劣化が起こらないように、被膜１０の硬化及び補修時の溶剤の選定等を行う必要がある。

[0051] 実施の形態３.

本実施の形態３は、実施の形態１又は２の被膜１０を、加熱機構を有する物品に適用する場合について説明する。この場合、氷雪又は霜の付着抑制効果と加熱による融解効果とを両立することができる。昇温した超撥水性の被膜１０は、降雨又は降雪等によって衝突する水６又は氷雪に対しては高い付着抑制効果を発揮する。一方、被膜１０に水６又は氷雪が接した状態に置か

れると、超撥水性の被膜１０は親水化した状態となり氷雪の融解を効率的に行うことができるようになる。

[0052] 昇温した被膜１０に接した水６は、温度が上昇し、表面張力と粘度が低下する。本実施の形態３の被膜１０は、突起物の隙間に水６が入り込むことによって親水化する機能を有している。水６の噴霧又は高圧の水６が隙間に入り込むが、温度上昇によって表面張力又は粘度が低下した水６は、接するのみで入り込み親水化する。雨又は雪に曝されている状況では、水６の温度が上昇して隙間に入り込むことはないため、超撥水性の高い付着抑制効果が維持される。そして、雪又は氷が接した状態となると超撥水性の被膜１０の表面に、昇温した水６が生成し親水性に変化することになる。

[0053] この効果を得るための超撥水性の被膜１０の温度は、３０℃以上、１００℃以下、より好ましくは６０℃以上、９０℃以下である。温度が３０℃未満であると、親水化が起こらない場合がある。温度が１００℃を超えると、超撥水性とならず親水化し、氷雪の付着抑制効果が得られない。なお、一般の超撥水性の表面においても、氷雪又は霜に対しての付着抑制及び剥離促進の効果が得られると考えられる。ここで、超撥水性の表面は、氷雪又は霜が付着せず剥離しやすいが、剥離後の氷雪又は霜を溶かす機能はなく、ヒータ等で加熱しても密着していないため熱伝達し難く効率よく融解しない。

[0054] 従来、シリコーンと撥水性フッ素樹脂とを含有する表面層が、流水洗浄性が高いものとして知られている。なお、超撥水性の表面は氷雪の付着を抑制できるものの、氷雪が溶解するわけではないため、氷雪の除去が必要になる。この場合、概して、ヒータで表面を加熱し、氷雪を融解させる方法が用いられる。しかし、例えばヒータによる氷雪の融解が行われる場合、超撥水面においては、氷と表面との間に空気層が存在し、これが断熱層となるため、融解の効率が悪いという問題がある。本実施の形態３の被膜１０は、この問題を解決するものである。

実施例

[0055] 以下、実施例を示して実施の形態１～３を具体的に説明するが、実施の形

態１～３は下記の実施例に限定されるものではない。

[0056] 〔実施例１～２及び比較例１～５〕

撥水性樹脂２として、ルミフロンＬＦ８００（ＡＧＣ株式会社製）、球状粒子３は、ＱＳＧ－１７０（信越化学工業株式会社製）、ＦＢ５Ｄ、ＦＢ１５Ｄ、ＦＢ４０Ｒ（デンカ株式会社製）を用いた。撥水性樹脂２と球状粒子３との濃度が２０質量％のミネラルスピリット溶剤のコーティング液を調整して、ガラス板上にスプレー塗布し、約１時間乾燥した。そして、乾燥後の塗膜の光学顕微鏡観察及び接触角測定を行った。その後、蓄圧式の噴霧器によって約１５秒間、水６を噴きかけた後、水６の付着状態を確認した。なお、撥水性樹脂２のみの被膜１０の接触角は８２°であった。

[0057] [表1]

表1

	球状粒子 平均粒径	球状粒子 添加量※	突起部形状	接触角	水噴霧後	備考
比較例1	0.17μm	200質量%	0.5μm 以下の突起	152°	撥水面	突起部過小 球状粒子粒径過小
比較例2	5μm	40質量%	突起部 形成無し	86°	撥水面	突起不形成 球状粒子添加過少
実施例1	5μm	200質量%	良好	151°	濡れ面	
比較例3	5μm	600質量%	独立した 突起部無し	140°	撥水面	突起部不形成 球状粒子添加過多
比較例4	15μm	40質量%	突起 部形成無し	75°	撥水面	突起部不形成 球状粒子添加過少
実施例2	15μm	150質量%	良好	143°	撥水面	
比較例5	40μm	100質量%	突起大	97°	撥水面	突起部過大 球状粒子粒径過大

※撥水性樹脂に対する体積比

[0058] 実施例１及び２においては、突起部８の先端部分の形状が球面における連続する５０％以上の領域を切り取って成る凸面を有している。そして、球面の平均曲率半径が１６μｍ以下であり、隣接する突起部８の平均間隔が曲率半径の３０倍以下であり、被膜１０の表面が平滑な接触角７０°以上の撥水性樹脂２からなる超撥水性の被膜１０である。光学顕微鏡で球状粒子３が積層して突起部８を形成していることが確認できる。いずれも接触角は１４０

°を超え、表１に示していないが転落角も２°以下であり、いずれも良好な超撥水性を示す。水６の噴霧後は濡れ面となり、親水性となることが確認でき、水６を乾燥した後は再び超撥水性となった。霧吹きの代わりに高圧洗浄機の水６を噴きつけても同様に親水性となった。

[0059] 比較例１は、球状粒子３が小さく、突起部８も小さく近接したものとなっている。即ち、球面の平均曲率半径が１６μｍ以下である要件を満たしていない。超撥水性は得られているものの、噴霧器又は高圧洗浄機による水６の噴霧後は、水滴の付着があるが親水性とはならなかった。比較例２及び４は、球状粒子３の添加量が少な過ぎるものである。即ち、突起部８の先端部分の形状が球面における連続する５０％以上の領域を切り取って成る凸面を有するという要件を満たしていない。球状粒子３により膜表面に凸部が形成されるものの、突出が十分でない。このため、超撥水性が得られず、水６の噴霧で親水性にもならない。

[0060] 比較例３は、球状粒子３の添加量が多過ぎるものである。球状粒子３が積層した被膜１０を形成し、独立した突起部８が形成されていない。即ち、突起部８の先端部分の形状が球面における連続する５０％以上の領域を切り取って成る凸面を有するという要件を満たしていない。突起部８が形成されているものの、撥水性樹脂２が十分に球状粒子３を被覆していないため、良好な超撥水性は得られていない。突起部８により形成される隙間がないため、水６の噴霧でも濡れ面にはならない。比較例５は、球状粒子３が大き過ぎるものである。即ち、球面の平均曲率半径が１６μｍ以下の要件を満たしていないため、超撥水性が得られず、水６噴霧で親水性が得られていない。

[0061] 〔実施例３、４及び比較例６～８〕

実施例１と同じ撥水性樹脂２及び球状粒子３を用いて、コーティング液濃度を変化させて、微粒子を添加したものについて、同様の試験を行った。微粒子としては、アエロジル２００（日本アエロジル株式会社）を用いた。微粒子の分散後の平均粒径は８０ｎｍであった。

[0062]

[表2]

表2

	コーティング液濃度 ※	微粒子添加量※※	突起部形状	接触角	水噴霧後	備考
比較例6	2.5質量%	なし	健全	85°	撥水面	液が低濃度
実施例1	20質量%	なし	良好	151°	濡れ面	
比較例7	50質量%	なし	不均一	120°	部分撥水面	液が高濃度
実施例3	2.5質量%	20質量%	良好	148°	濡れ面	
実施例4	20質量%	10質量%	良好	156°	濡れ面	
比較例8	20質量%	50質量%	良好	155°	撥水面	微粒子添加過多

※球状粒子と撥水性樹脂との濃度
※※撥水性樹脂に対する量

[0063] 実施例３及び４は、微粒子を添加した膜である。実施例３は、比較例６と同様の低濃度のコーティング液であるにもかかわらず良好な特性が得られている。実施例４では、良好な超撥水性と親水性とが両立している。

[0064] 比較例６及び７は、実施例１のコーティング液の濃度が異なるものである。スプレー塗布は均一な濡れ面となるように行った。比較例６では、超撥水性が得られず、水６の噴霧で親水性にもならない。コーティング液が薄過ぎ、乾燥までに液の流れが生じ、突起部８が均一に形成されないことが原因である。比較例７は、コーティング液濃度が濃過ぎるものである。被膜１０の表面凹凸が大きくて、明確な突起部８が形成されず、超撥水性及び水６噴霧後の親水性とも不均一に発現する膜となった。比較例８は、微粒子添加量が多過ぎるもので、撥水性樹脂２自体の接触角が１３５°となっており、水６噴霧でも親水化しない。

[0065] 〔実施例５及び比較例９、１０〕

実施例５は、撥水性樹脂２と、球状粒子３として、溶融シリカＦＢ５Ｄ（平均粒径５μｍ、デンカ株式会社製）を用いて、実施例１と同様の濃度でコーティング液を調整して、試験を行った。実施例５の撥水性樹脂２として、

フッ素樹脂（オブリガートＳＳ００５４、ＡＧＣコーテック株式会社）が用いられる。比較例９の撥水性樹脂２として、ウレタンディスパージョン（ＨＵＸ－８４０、株式会社ＡＤＥＫＡ）が用いられる。比較例１０の撥水性樹脂２として、フッ素樹脂コーティング剤（ＮＯＸＢＡＲＲＩＥＲ　ＳＴ－４６２、ユニマティック株式会社）が用いられる。

[0066] [表3]

表3

	撥水性樹脂接触角	突起部形状	接触角	水噴霧後	備考
実施例5	96°	良好	148°	濡れ面	液が低濃度
比較例9	67°	良好	50°	濡れ面	濡れ面撥水性 樹脂接触角過小
比較例10	115°	良好	158°	撥水面	撥水性樹脂 接触角過大

[0067] 実施例５は、実施例１と同様に、撥水性樹脂２が適度な撥水性を有したものであるため、超撥水性と親水性とが両立する結果となっている。比較例９は、撥水性樹脂２の撥水性が不足していたため、超撥水性が得られない。比較例１０では、撥水性樹脂２の撥水性が高過ぎるため、水６噴霧で親水性にならない。

[0068] （洗浄効果）

[0069] 〔実施例６～９及び比較例１１～１４〕

実施例１、５及び比較例３、１０で形成された被膜１０に対し、粉塵及び油で汚染した後、洗浄試験を実施した。粉塵汚染状態は、関東ローム粉体（ＪＩＳ試験用粉体１－１１種）をふりかけ、不織布で軽く拭いて作製した。油汚染状態は、サラダ油を加熱して発生した油煙に曝して作製した。洗浄は、蓄圧式のスプレー装置による水６の噴霧で行った。

[0070]

[表4]

表4

	被膜	粉塵汚染後	水噴霧後	水噴霧後の接触角
実施例6	実施例1	粉塵固着	清浄化	151°（初期値回復）
実施例7	実施例5	粉塵固着	清浄化	147°（初期値回復）
比較例11	比較例3	粉塵固着	粉塵残留	130°（劣化）
比較例12	比較例10	粉塵固着	粉塵残留	110°（劣化）

[0071] 表４に、粉塵汚染とその後の洗浄との結果を示す。いずれの被膜１０も、擦り付けることによって微細な粉塵で汚染された。実施例６及び７では、水６噴霧で粉塵は除去され、除去後に乾燥することによって、初期の超撥水性が回復しており、超撥水性でありながら、高い洗浄性を有していることがわかる。比較例１１及び１２では、水６の噴霧では、粉塵は残留し、乾燥後には初期の超撥水性が失われている。

[0072] [表5]

表5

	被膜	油汚染後	水噴霧後	洗剤水噴霧後	洗浄後接触角
実施例8	実施例1	油付着	変化なし	清浄化	150°（初期値）
実施例9	実施例5	油付着	変化なし	清浄化	147°（初期値）
比較例13	比較例3	油付着	変化なし	部分残留	76°（劣化）
比較例14	比較例10	油付着	油一部剥離	残留	90°（劣化）

[0073] 表５に、油汚染とその後の洗浄との結果を示す。いずれの被膜１０でも目視で油付着が確認できる状態となる。これは、水６の噴霧でも除去は困難である。食器用の洗剤を混合した水６を噴霧した結果、実施例８及び９では油は除去された。更に洗剤を含まない水６で洗浄して乾燥することによって、初期の超撥水性が回復しており、油汚染に対しても高い洗浄性を有していることがわかる。比較例１３及び１４では、洗剤を混合した水６の噴霧でも油

が残留し、水６洗後にも初期の超撥水性は回復しない。

[0074] （融雪効果）

[0075] 〔実施例１０、１１及び比較例１５～１７〕

実施例１、５及び比較例３、１０で形成した被膜１０に対し、融雪効果を評価した。被膜１０は厚さ１ｍｍのアルミニウム板に形成し、ホットプレート上に水平に設置して加温した。かき氷機でフライスした氷１０ｇを、直径３ｃｍの円筒形に成型し、融雪評価用の模擬雪とした。模擬雪を被膜１０に載せ、完全に融解するまでの時間を比較した。

[0076] [表6]

表6

	被膜	40℃	60℃	80℃
実施例10	実施例1	320秒	190秒	150秒
実施例11	実施例5	320秒	190秒	200秒
比較例15	比較例3	320秒	250秒	200秒
比較例16	比較例10	330秒	280秒	210秒
比較例17	なし	280秒	180秒	140秒

[0077] 表６は、融雪時間の比較について示すものである。実施例１０及び１１では、ほぼ同等の値となっており、温度上昇に伴って被膜１０の表面に水６が接するようになった効果が得られている。被膜１０は、低温時には超撥水性で雪の付着を抑制し、昇温させた場合には融雪効果が得られることを示している。６０℃及び８０℃の場合、比較例１５及び１６は、アルミニウム板より融雪時間が長い。比較例１７は、被膜１０のないアルミニウム板である。

[0078] （抗菌効果）

[0079] 〔実施例１２、１３及び比較例１８～２１〕

実施例１及び比較例２、３の組成に、撥水性樹脂２の０．１質量％に相当する抗菌剤を添加した。コーティング液に抗菌剤を混合し、塗布乾燥して被膜１０を形成した。抗菌剤添加量が微量であるため、撥水性及び親水性には

影響はない。抗菌剤は、無機系として銀ナノ粒子、有機系としてジヨードメチルパラトリルスルホンを用いた。抗菌性は、Ｚ２８０１：２０１０で黄色ブドウ球菌に対する効果を評価した。評価には、水６を噴霧したサンプルを用いており、親水化するものは親水化した状態で、親水化しないものは撥水性のままで実施した。

[0080] [表7]

表7

	被膜組成	抗菌剤	抗菌活性値
実施例12	実施例1	銀ナノ粒子	4.5
比較例18	比較例2	銀ナノ粒子	2.3
比較例19	比較例3	銀ナノ粒子	1.9
実施例13	実施例1	有機系	5.8
比較例20	比較例2	有機系	1.9
比較例21	比較例3	有機系	2.5

※有機系:ジヨードメチルパラトリルスルホン

[0081] 実施例１２及び１３では高い抗菌性が得られている。比較例１８～２１においては、抗菌性が得られているものの、実施例１２及び１３に比べて低い。同じ材料組成でありながら、抗菌性に大きな違いが生じる。実施例１２及び１３の被膜１０は、抗菌性が必要な過湿条件等において、親水性に変化するため抗菌剤が効率よく徐放されるためである。

[0082] （結合剤７利用）

[0083] 〔実施例１４～１６及び比較例２２〕

球状粒子３としてＦＢ１５Ｄ（平均粒径１５μｍ、デンカ株式会社製）、結合剤７としてシリケート（Ｎ－１０３Ｘ、コルコート株式会社）を用いたコーティング剤によって下塗り層を形成した。上塗り剤として、ルミフロンＬＦ８００（ＡＧＣ株式会社製）のミネラルスピリット溶液を塗布した。膜強度の評価として、レーヨン不織布で８０ｇ／ｃｍ^{2}の押圧で１０往復摩擦した後の接触角を測定した。

[0084] [表8]

表8

	球状粒子	結合剤	上塗り剤	突起部形状	接触角	水噴霧後	摩耗後接触角
実施例14	1.5質量%	1.5質量%	2質量%	良好	149°	濡れ面	145°
実施例15	3.0質量%	1.5質量%	2質量%	良好	153°	濡れ面	140°
実施例16	0.5質量%	1.5質量%	2質量%	良好	151°	濡れ面	95°
比較例22	3.0質量%	1.5質量%	5質量%	突起形成不良	95°	撥水面	90°

[0085] 実施例１４～１６は、超撥水性と水６噴霧後の親水性とが得られている。実施例１４及び１５は摩耗試験後も高い超撥水性が維持されており、結合剤７により被膜１０の強度が向上していることが分かる。実施例１６は、摩擦で劣化しており結合剤７が少ないことによって十分な膜強度が得られていない。比較例２２は、上塗り剤濃度が濃過ぎて、下塗り層で形成された突起部８が、上塗り剤で埋まってしまい、超撥水性と水６の噴霧後の親水性とが得られていない。

符号の説明

[0086] １ 基材、２ 撥水性樹脂、３ 球状粒子、４ａ，４ｂ 極大部、５ａ，５ｂ 極小部、６ 水、７ 結合剤、８ 突起部、１０ 被膜、２０ 部材。

請求の範囲

[請求項1] 表面が平滑な接触角７０°以上の特性を有する撥水性樹脂によって形成された膜であり、

前記撥水性樹脂によって形成され、先端が、球面における連続する５０％以上の領域を切り取って成る凸面を有する複数の突起部が点在し、

前記球面の平均曲率半径が１６μｍ以下であり、

隣接する前記突起部の平均間隔が曲率半径の３０倍以下である

被膜。

[請求項2] 前記球面の平均曲率半径が０．６μｍ以上であり、

隣接する前記突起部の平均間隔が曲率半径の４倍以上であり、

前記撥水性樹脂は、表面が平滑な接触角１１０°以下である

請求項１記載の被膜。

[請求項3] 前記突起部の水平断面積は、前記球面の一部からなる先端において極大値を有する

請求項１又は２記載の被膜。

[請求項4] 前記突起部は、前記撥水性樹脂の内部に設けられ、平均粒径が１μｍ以上３０μｍ以下の球状粒子によって形成されるものであり、

前記球状粒子の体積比は、前記撥水性樹脂の５０％以上、５００％以下である

請求項１～３のいずれか１項に記載の被膜。

[請求項5] 前記球状粒子及び前記撥水性樹脂の含有量が５質量％以上、４０質量％以下であるコーティング液が塗布された

請求項４記載の被膜。

[請求項6] 前記突起部は、前記撥水性樹脂の内部に設けられ、平均粒径が１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下の微粒子によって形成されるものであり、

前記球状粒子及び前記撥水性樹脂の含有量が１．５質量％以上、３０質量％以下であるコーティング液が塗布された

請求項４記載の被膜。

[請求項7] 前記球状粒子は、結合剤によって固着されており、

前記球状粒子の体積比は、前記結合剤の８０％以上、６００％以下である

請求項４～６のいずれか１項に記載の被膜。

[請求項8] 前記撥水性樹脂は、表面が平滑な接触角８０°以上である

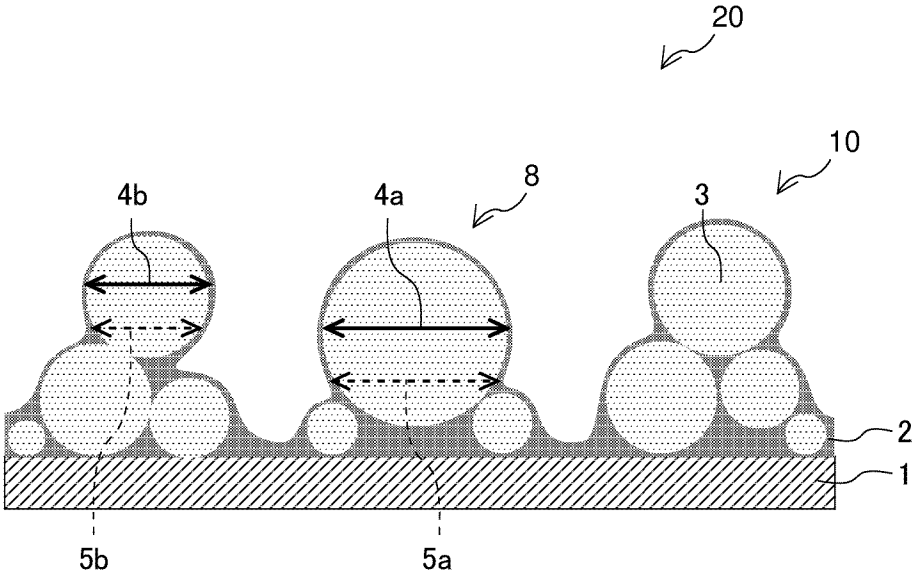
請求項１～７のいずれか１項に記載の被膜。

[請求項9] 基材と、

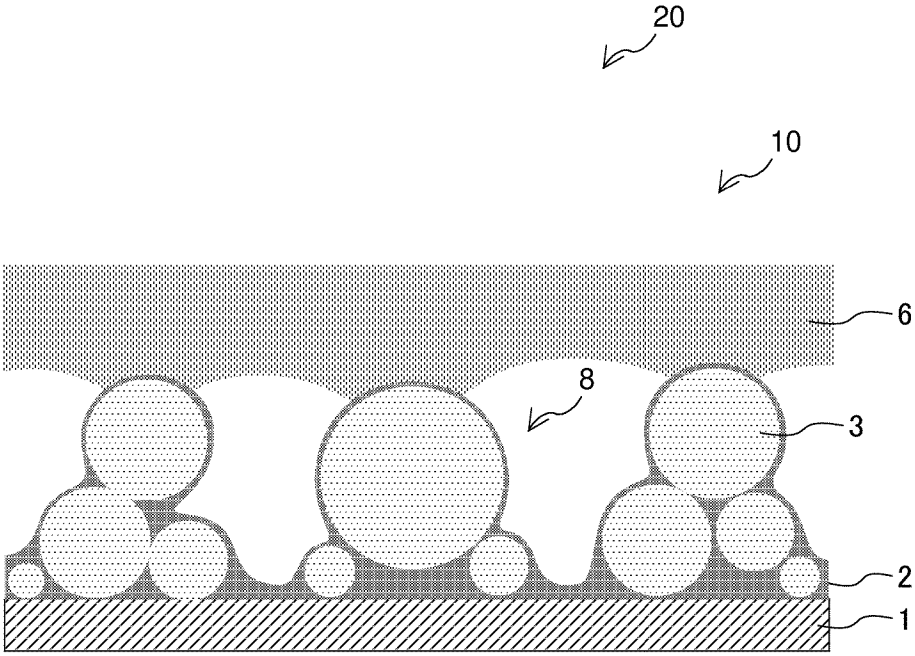
前記基材に設けられ、請求項１～８のいずれか１項に記載の被膜と、

を備える部材。

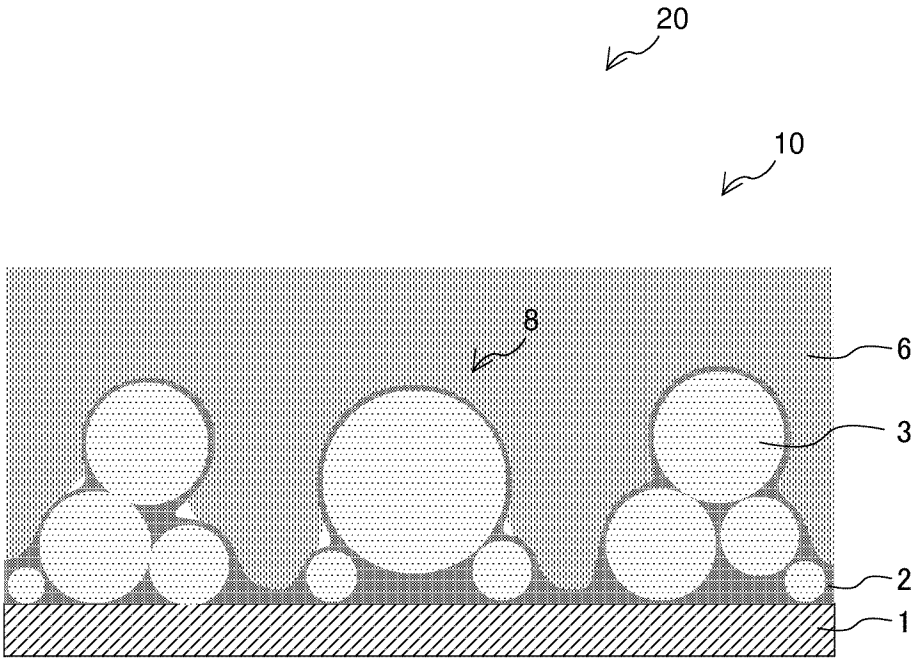
[図1]



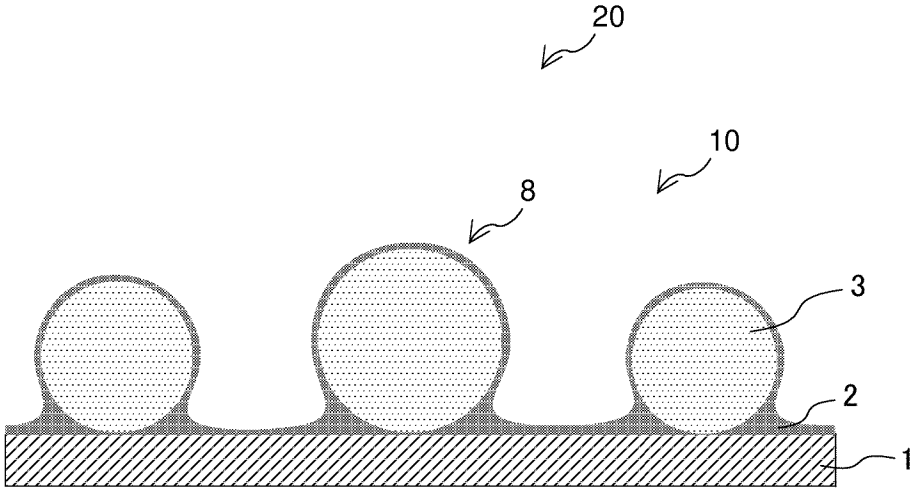
[図2]



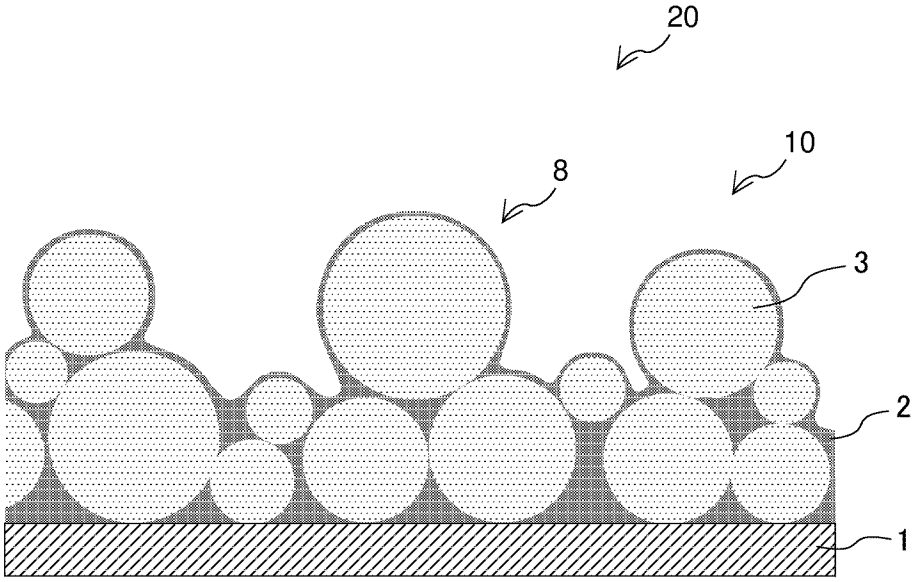
[図3]



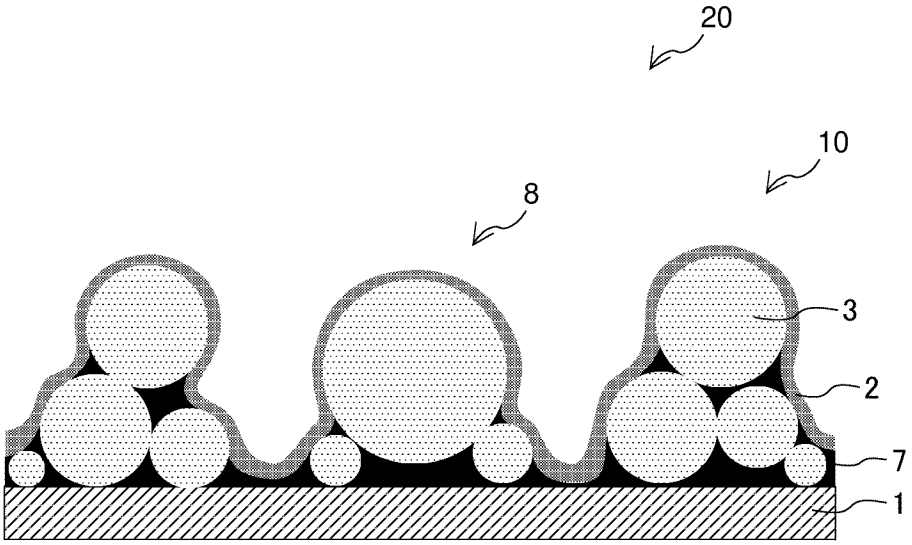
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/026605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 201/00(2006.01)i; ***C09D 7/61***(2018.01)i; ***C09D 7/63***(2018.01)i
FI: C09D201/00; C09D7/61; C09D7/63

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)

C09D201/00; C09D7/61; C09D7/63

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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	WO 2018/150455 A1 (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 23 August 2018 (2018-08-23) claims, paragraphs [0044], [0046], examples 1-5, 7-23	1–9
X	JP 2015-209493 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 24 November 2015 (2015-11-24) claims, examples 1-10, 12	1–9
X	JP 2015-147863 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 20 August 2015 (2015-08-20) claims, paragraph [0027], examples 1-7	1–9
X	JP 7-268245 A (NIPPON PAINT CO LTD) 17 October 1995 (1995-10-17) claims, examples 1-4, comparative examples 1-3	1-5, 7-9
X	JP 10-273617 A (TORAY IND INC) 13 October 1998 (1998-10-13) claims, paragraph [0002], example 1, paragraph [0025]	1-5, 7-9
X	JP 10-140044 A (MITSUBISHI MOTORS CORP) 26 May 1998 (1998-05-26) claims, paragraphs [0009]-[0010], [0014], examples	1-3, 7-9
X	JP 2007-144916 A (ASAHI GLASS CO LTD) 14 June 2007 (2007-06-14) claims, paragraphs [0009], [0020]-[0021], [0025], example 1, paragraph [0059]	1, 3, 8, 9

☑ 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
10 September 2021	**12 October 2021**
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/JP2021/026605

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-513914 A (WAYMO LLC) 03 June 2021 (2021-06-03) claims, examples 1-5	1, 3, 8, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/026605

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/150455 A1	23 August 2018	US 2019/0351450 A1 claims, examples 1-5, 7-23 CN 110248800 A	
JP 2015-209493 A	24 November 2015	(Family: none)	
JP 2015-147863 A	20 August 2015	(Family: none)	
JP 7-268245 A	17 October 1995	(Family: none)	
JP 10-273617 A	13 October 1998	(Family: none)	
JP 10-140044 A	26 May 1998	(Family: none)	
JP 2007-144916 A	14 June 2007	(Family: none)	
JP 2021-513914 A	03 June 2021	US 2019/0262861 A1 claims, examples 1-5 WO 2019/168904 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/026605

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C09D201/00; C09D7/61; C09D7/63

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））

C09D201/00; C09D7/61; C09D7/63

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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	WO 2018/150455 A1（三菱電機株式会社）23.08.2018（2018-08-23） 特許請求の範囲、［００４４］、［００４６］、実施例１～５，７～２３	１－９
X	JP 2015-209493 A（三菱電機株式会社）24.11.2015（2015-11-24） 特許請求の範囲、実施例１～１０，１２	１－９
X	JP 2015-147863 A（三菱電機株式会社）20.08.2015（2015-08-20） 特許請求の範囲、［００２７］、実施例１～７	１－９
X	JP 7-268245 A（日本ペイント株式会社）17.10.1995（1995-10-17） 特許請求の範囲、実施例１～４，比較例１～３	１－５，７－９
X	JP 10-273617 A（東レ株式会社）13.10.1998（1998-10-13） 特許請求の範囲、［０００２］、実施例１、［００２５］	１－５，７－９
X	JP 10-140044 A（三菱自動車工業株式会社）26.05.1998（1998-05-26） 特許請求の範囲、［０００９］～［００１０］、［００１４］、実施例	１－３，７－９
X	JP 2007-144916 A（旭硝子株式会社）14.06.2007（2007-06-14） 特許請求の範囲、［０００９］、［００２０］～［００２１］、［００２５］、実施例１、［００５９］	１，３，８，９

☑ 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
10.09.2021	12.10.2021

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）

上條　のぶよ 4Z 9454

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/026605

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 2021-513914 A (ウェイモ エルエルシー) 03.06.2021 (2021-06-03) 特許請求の範囲、実施例１～５	１，３，８，９

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/JP2021/026605

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/150455 A1	23.08.2018	US 2019/0351450 A1 CLAIMS, EXAMPLES 1-5, 7-23 CN 110248800 A	
JP 2015-209493 A	24.11.2015	（ファミリーなし）	
JP 2015-147863 A	20.08.2015	（ファミリーなし）	
JP 7-268245 A	17.10.1995	（ファミリーなし）	
JP 10-273617 A	13.10.1998	（ファミリーなし）	
JP 10-140044 A	26.05.1998	（ファミリーなし）	
JP 2007-144916 A	14.06.2007	（ファミリーなし）	
JP 2021-513914 A	03.06.2021	US 2019/0262861 A1 CLAIMS, EXAMPLES 1-5 WO 2019/168904 A1	