

(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
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/145703 A1

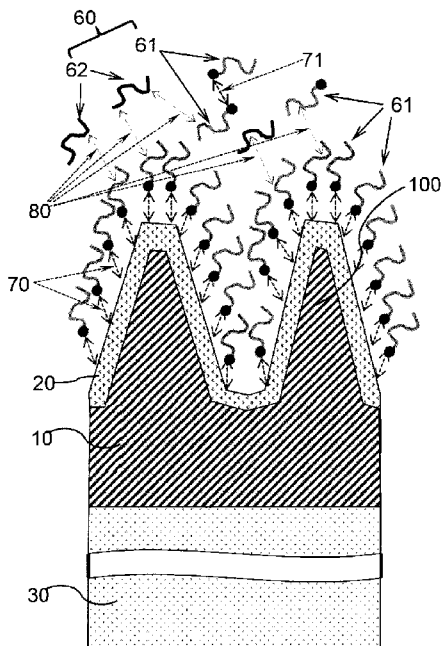
- (51) 国際特許分類:
B32B 7/02 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01)
B32B 3/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059045
- (22) 国際出願日: 2014年3月27日(27.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 渋川 聡哉 (SHIBUKAWA, Toshiya); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 野口 雄司 (NOGUCHI, Yuji); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 甲斐 康朗 (KAI, Yasuaki); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 的場 基憲 (MATOBA, Motonori); 〒1130033 東京都文京区本郷1-30-17 M・Rビル3階 的場国際特許事務所内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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

[続葉有]

(54) Title: ANTI-FOULING SURFACE STRUCTURE AND MOTOR VEHICLE COMPONENT

(54) 発明の名称: 防汚性表面構造体及び自動車部品

[図2]



(57) Abstract: This anti-fouling surface structure is provided with a substrate having a fine uneven structure, and a dirt lubricating liquid that is held on the substrate. The dirt lubricating liquid includes a lubricant agent, and the surface of the substrate is bonded with at least one type of lubricant agent by a hydrogen bond and/or a covalent bond. The hydrogen bond and/or covalent bond are formed by at least one type of functional group selected from the group consisting of a silanol group, an alkoxyisilyl group, a chlorosilyl group, and an acetoxyisilyl group. Either there is a metal oxide layer on the surface of the substrate, or the substrate itself is formed of a metal oxide. This motor vehicle component is provided with such an anti-fouling surface structure.

(57) 要約: 防汚性表面構造は、微細凹凸構造を有する基材と、この基材に保持された汚れ滑液を備えた防汚性表面構造体である。汚れ滑液が汚れ滑剤を含み、基材の表面と上記汚れ滑剤の少なくとも1種が、水素結合及び/又は共有結合によって結合している。水素結合及び/又は共有結合が、シラノール基、アルコキシシリル基、クロロシリル基及びアセトキシシリル基から成る群より選ばれた少なくとも1種の官能基によって形成されている。基材の表面に金属酸化物層を有するか又は基材自体が金属酸化物で形成されている。自動車部品はこのような防汚性表面構造体を備える。

WO 2015/145703 A1

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

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：防汚性表面構造体及び自動車部品

技術分野

[0001] 本発明は、建造物や自動車、食品容器及び医療用具など様々な分野での汚れ付着を防ぎ、建物や自動車等では外観や視認性の向上を長期にわたって実現し得る防汚性表面に関する。

更に詳細には、微細凹凸構造を有する基材に所定の液体を保持させた防汚性表面、及びこの防汚性表面が形成された自動車部品に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、防汚性表面として一般的に利用されているフッ素系材料でコーティングした表面は、表面自由エネルギーが小さく、様々な汚れの付着を防止できる。

しかし、フッ素は分子内での極性が大きいため、汚れの種類によっては却って付着性が強くなるものもあった。また、ピッチやタール、樹液などの高粘性の汚れは付着性が強く、フッ素系材料でコーティングした表面でも固着することが知られている。

[0003] 防汚のもう一つの方策として、表面を超親水性にすることにより、水を流したときに汚れと親水性表面の間に水を浸入させて汚れを剥離するものがある。この方策はカタツムリの殻を模倣したものであり、特許文献1のような先行技術が知られている。

この一方で、非特許文献1には、表面にフッ素液体を保持させることで、様々な汚れを滑落させる技術が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許003830742号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Tak-Sing Wong, Bioinspired se

l f - r e p a i r i n g s l i p p e r y s u r f a c e s w i t h
h p r e s s u r e - s t a b l e o m n i p h o b i c i t y , N A
T U R E 4 7 7 4 4 3 - 4 4 7 (2 0 1 1)

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、特許文献1に記載されているような技術にあつては、超親水性表面ゆえ、水と表面自由エネルギーが近い水垢などの汚れは付着してしまう。

実際に、カタツムリの殻や住宅外壁材では光沢が無いため、少々の水垢や水シミ付着ではほとんど目立たないが、自動車塗装のように光沢が意匠性の主要な構成要素である用途への応用は非常に困難である。

[0007] 一方、非特許文献1に記載されているような技術にあつては、依然として学術的な領域の研究であり、実際の耐久性や透明性などにおいて実用できる分野が限定される。

[0008] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、自動車分野などの過酷な耐久性を要求される分野において、長期間の耐久性と防汚性を両立し得る防汚性表面を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、微細凹凸構造を有する基材と汚れ滑液を併用することなどにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明の防汚性表面構造体は、微細凹凸構造を有する基材と、この基材に保持された汚れ滑液を備えた防汚性表面構造体である。

上記汚れ滑液が汚れ滑剤を含み、

上記基材の表面と上記汚れ滑剤の少なくとも1種が、水素結合及び／又は共有結合によって結合していることを特徴とする。

[0011] また、本発明の自動車部品は、上述の如き防汚性表面構造体を備えること

を特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、微細凹凸構造を有する基材と汚れ滑液を併用することなどとしたため、自動車分野などの過酷な耐久性を要求される分野において、長期間の耐久性と防汚性を両立し得る防汚性表面を提供することができる。

[0013] このように、本発明の防汚性表面構造体においては、汚れ滑液中の汚れ滑剤の少なくとも1種が基材表面に、水素結合力及び／又は共有結合力によって強固に保持される。

これに対し、非特許文献1に記載されているような従来の技術にあつては、水素結合力や共有結合力よりも弱い結合力であるファンデアワールス力によって、フッ素液体が基材表面に保持されているため、本発明の防汚表面構造体よりも潤滑液膜（フッ素液体）の保持性に劣っている。

[0014] また、非特許文献1に記載されているような従来の技術にあつては、あらかじめ基材表面にフッ素化合物層が形成されており、このフッ素化合物層が摩耗によって欠落すると、防汚性能が低下し又は消失するという問題があつた。

これに対し、本発明の防汚表面構造体では、基材表面と水素結合及び／又は共有結合を形成する官能基を有する化合物（汚れ滑剤の少なくとも1種）が、当該結合形式によって基材表面と結合して被覆層を形成し、これが防汚性発現の一因となる。

そして、上記の被覆層及び／又は基材表面が摩耗によって欠落した場合であっても、上記官能基を持つ化合物が、再び基材表面と結合して被覆層を再生して防汚性を発現するため、防汚性能の低下を抑制できる。

[0015] 本発明の防汚表面構造体は、上述のような比較的強固な結合力による被覆層の形成機能とその再生機能を有するものであり、自動車分野などの過酷な耐久性を要求される分野において、長期間の防汚性と耐久性を両立し得る防汚性表面を提供できるものである。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の防汚性表面構造体の一実施形態に係る防汚フィルムを示す部分拡大断面図である。

[図2]図1に示す防汚フィルムにおいて、基材表面と防汚液体が水素結合及び／又は共有結合を形成する様子を示す概略図である。

[図3]本発明の防汚性表面構造体の一実施形態に係る防汚フィルムにおける微細突起の形状例を示す概略図である。

[図4]本発明の防汚性表面構造体の一実施形態に係る防汚フィルムにおける微細突起の形態例を示す概略図である。

[図5]本発明の防汚性表面構造体の一実施形態に係る防汚コーティングの一例を示す部分拡大断面図である。

[図6]図5に示す防汚コーティングにおいて、表面細孔の内壁と汚れ滑液が水素結合及び／又は共有結合を形成する様子を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の防汚性表面構造体につき、防汚フィルム及び防汚コーティングを例とし、併せてこれらを備えた自動車用部品について、図面を用いて詳細に説明する。

なお、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。また、本明細書において、濃度及び含有量等についての「％」は特記しない限り質量百分率を表すものとする。

[0018] [防汚フィルム]

図1は、本発明の防汚性表面構造体の一実施形態に係る防汚フィルム200を示す。

防汚フィルム200は、表面に複数の微細突起100を有する第1の層10と、微細突起100の表面を被覆する金属酸化物から成る第2の層20とを備えている。なお、本実施形態においては、層10と層20で基材が構成されている。

[0019] また、第1の層10における微細突起100が形成された面と反対側の面には、第3の層30が配置されている。さらに、第2の層20で被覆された

微細突起100-100間には、金属酸化物から成る第2の層20と水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持つ化合物を含有する汚れ滑液60が保持されている。

ここで、「化合物」は「汚れ滑剤」を意味し、「汚れ滑剤」は水系、油系、無機物系及び有機物系のいずれに由来する汚れでも滑らせる機能を有する材料を意味し、「汚れ滑液」は汚れ滑剤を含み液体状をなす材料を意味している。

[0020] 図2は、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持つ汚れ滑剤61が、金属酸化物から成る第2の層20との間に、水素結合及び／又は共有結合70を形成し、層20の表面を被覆する様子を示す。

なお、汚れ滑液60は、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持つ汚れ滑剤61を含有するが、上記官能基を持たない汚れ滑剤62を含んでもかまわない。

このように、金属酸化物から成る第2の層20と、汚れ滑液60との間には、水素結合及び／又は共有結合が形成されるために、本発明の防汚性表面構造体は、高い液膜保持性を発現する。

[0021] また、図2は、汚れ滑剤61同士間に水素結合力71も働く様子も示す。さらに、汚れ滑剤61同士間、汚れ滑剤62同士間、及び汚れ滑剤61と汚れ滑剤62との間に、ファンデアワールスカ80が働く様子も示している。

このように、本発明の防汚性表面構造体の高い液膜保持性には、上記水素結合力71及びファンデアワールスカ80も寄与している。

[0022] なお、汚れ滑剤61が持つ官能基としては、シラノール基、アルコキシシリル基、クロロシリル基又はアセトキシシリル基を挙げることができ、複数種の汚れ滑剤を用いることにより、これらの官能基を組み合わせることも可能である。

[0023] また、本発明においては特に限定されるものではないが、本実施形態において、汚れ滑液60を構成する汚れ滑剤61及び汚れ滑剤62は、分子骨格にフルオロエチレン鎖を含む化合物である。

[0024] なお、汚れ滑剤61の官能基を除いた主鎖、及び官能基を持たない汚れ滑剤62の表面自由エネルギーが低い程、優れた防汚性能が発現するので、汚れ滑液60を構成する汚れ滑剤61及び汚れ滑剤62の分子骨格は、望ましくはフルオロエーテル又はフルオロアルキルの誘導体である。

[0025] また、汚れ滑液0を構成する汚れ滑剤61及び汚れ滑剤62の分子骨格については、パーフルオロポリエーテル又はパーフロオロアルキルの誘導体とすることがさらに望ましい。

即ち、汚れ滑剤61の具体例としては、パーフルオロポリエーテル系又はパーフロオロアルキル系のフッ素系オイルに、シラノール基、アルコキシシリル基、クロロシリル基又はアセトキシシリル基のような官能基が付与された誘導体を挙げることができる。

一方、汚れ滑剤62の具体例としては、パーフルオロポリエーテル系又はパーフロオロアルキル系のフッ素系オイル、そのものを例示できる。

[0026] かかるフッ素系のオイルとしては、Dupont社製のKrytox（パーフルオロポリエーテル系）、ダイキン社製のDEMNUM S20（パーフルオロポリエーテル系）などがあり、これらは蒸気圧が低く（ ≤ 0.01 Pa）、揮発性が低いので保持に適している。

[0027] その他には、3M社製のフロリナート（パーフルオロアルキル系）やノベック（パーフルオロポリエーテル系）などがあるが、揮発性が高いため短期的な使用にすることが好ましい。これらのオイルの粘度や蒸気圧を調整するため、側鎖にフッ素以外のハロゲン元素又はフッ素以外のハロゲンを有する官能基を付与することもある。

[0028] これらのオイルの長期的な保持性にはオイルの蒸発減量も関係するが、121℃で22時間加熱した際の蒸発減量が35%未満のものが好ましい。35%を超えると、長期使用において微細突起先端部が露出し、汚れの滑落性や構造の耐久性が低下することがある。

この蒸発減量については、オイルを加熱前後で秤量して評価するが、オイルの蒸気圧がわかれば蒸発減量を予測することも可能である。

[0029] かかるフッ素系オイルの20℃における動粘度としては1~160 mm²/sが良好である。

160 mm²/sを超えると粘性が大きすぎて汚れの転落速度が低下することがある。好ましくは3~100 mm²/s、さらに好ましくは、15~80 mm²/sである。

[0030] 第2の層20を構成する金属酸化物としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム及びガラス等の透明無機材料、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化セリウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、ITO（インジウム-錫酸化物）、チタン酸バリウム及び酸化ハフニウムなどのセラミック材料等を挙げることができる。

[0031] 汚れ滑液60は、基材表面と水素結合及び/又は共有結合が形成可能な官能基を有する汚れ滑剤61のみで構成しても所定の防汚性能が発現するが、汚れ滑液全体に対する汚れ滑剤61の割合が0.1質量%~50質量%である場合には、より厳しい防汚性が要求される場合に適切である。

更に厳しい防汚性が要求される場合は、汚れ滑液60は、液体全体に対する汚れ滑剤61の割合を0.1質量%~10質量%にすることが望ましい。

更に望ましくは、汚れ滑液60は、液体全体に対する汚れ滑剤61の割合を0.1質量%~5質量%とする。

[0032] ここで、その理由を簡単に説明する。

即ち、水素結合及び/又は共有結合が可能な官能基を持つ汚れ滑剤61は、該官能基を持たない汚れ滑剤62に比べると、撥水性が若干劣るため、汚れ滑液60の中の汚れ滑剤61の割合が大きい程、防汚性は低下することになる。

[0033] 図2を用いて、更に詳しく説明すると、汚れ滑剤61は、金属酸化物から成る第2の層20との間に、水素結合及び/又は共有結合70を形成し、層20の表面は汚れ滑剤61で被覆される。この際、層20の表面被覆に寄与しなかった残りの汚れ滑剤61は汚れ滑液60の中を浮遊する。

上述のとおり、官能基を持つ汚れ滑剤61は、官能基を持たない汚れ滑剤

62に比べると、撥水性が若干劣るので、汚れ滑液60の中の汚れ滑剤61の割合が大きくなる程、層20の表面被覆に寄与しなかった汚れ滑剤61が多くなり、防汚性は低下する。

[0034] 例えば、汚れが泥水の場合、汚れ滑液全体に対する汚れ滑剤61の割合が50%よりも大きな場合は、泥水が防汚性表面に止まり、乾燥して表面に残存後も布などで軽く拭き取るだけで除去が可能である。

10～50%の範囲では垂直に設置した防汚性表面構造体上の泥水が容易に滑落除去されるようになり、さらに5～10%の範囲では大半の泥水が小さな傾斜角度で設置した防汚性表面構造体上で滑落除去される。5%以下となると、直径1～2mm程度の微小液滴の泥水まで5°以下の小さな傾斜角の防汚性表面を滑落除去されるようにすることができる。

[0035] 次に、微細突起100の形態について詳述する。

即ち、図1に示すように、この防汚フィルム200では、微細突起100は錐台状に形成されている。微細突起100の形状としては、このような円錐台や角錐台等の錐台状、さらに円錐や角錐等の錐体状が好適に用いられる。

また、微細突起100の形状としては、釣り鐘形や椎の実形等の変形円錐体状、曲面から成る側面を有する変形角錐体状、先端部を丸めた形状、中心線から傾斜した形状など様々な形状を用いることができる。図3に、本発明の防汚フィルムにおける微細突起100が取り得る断面形状の例を示す。

[0036] また、微細突起100の底面の形状としては多角形や略円形状が好適に用いられるが、その他に星形状や楕円形状等、様々な形状を用いることができる。

本発明の防汚性表面構造体の一例である防汚フィルムでは、図4に示すように、微細突起100が所定のピッチで二次元的に配列されている限り、微細突起100の間に凹部101を備えたものであっても差し支えない。

[0037] なお、本明細書において、図4(a)に示すように、各凹部101の底102を通る面B'を仮定した場合、面B'のうち微細突起100の周りを囲

む凹部101の底102で区画される領域を、微細突起100の底面と定める。また、図4(b)に示すように、微細突起100の根元部103が曲面を有するような実施形態においても同様に、微細突起100の根元部103の間の底104を通る面B'を仮定した場合、面B'のうち微細突起100の周りを囲む根元部103の間の底104で区画される領域を、微細突起100の底面と定める。

[0038] ここで、各微細突起100のピッチAは、フィルム自体の構造からすれば本来的には50 μ m以下であることが好ましい。互いに隣接する微細突起100の間のピッチAが50 μ mを超えると、そのフィルムを用いた各種ウィンドウパネルでは撥水機能が有効に発揮されにくくなる。つまり、霧雨の水滴は50 μ m程度なので、水滴が微細突起の間隙に侵入してしまい、防汚フィルムの表面から水滴が移動し難くなる。

[0039] 但し、本実施形態の防汚フィルムでは、微細突起100上に形成される第2の層20の表面が、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持ち、分子骨格にフルオロエチレン鎖を持つ汚れ滑剤61で被覆され、さらに汚れ滑液60を保持させているので、ピッチAが50 μ mを超えた場合でも高い撥水性や防汚性を示す。

なお、本明細書において、各微細突起100のピッチAとは、図1及び図3に示すように、互いに隣接する微細突起100の底面における重心点間の距離をいう。

[0040] なお、防汚フィルム200に反射防止機能を付与する場合、微細突起100のピッチAが380nm以下であることが好ましい。つまり、微細突起100のピッチAは可視光線の波長380~750nm以下であることが好ましい。

ピッチAが380nmを超えると可視光の一部が微細突起100によって拡散や回折するため、光の反射率が大きくなる場合がある。なお、微細突起100のピッチAが150nm以下であることがより好ましい。ピッチAが150nm以下であれば人間の爪の平均的な表面粗さ以下となるため、その

防汚フィルムを用いた各種ウインドウパネルでは爪引っ掻きに対する耐擦傷性が有効に発揮される。

[0041] 以上のようなことを勘案すると、本発明の防汚性表面構造体の一例である防汚フィルムでは、ピッチAは380nm以下が望ましく、好ましくは10nm~200nm、さらに好ましくは50nm~150nmである。

ピッチAが380nmを超えるとフィルムが白濁し、フィルムを貼りつけた部品の視認性や下地の材料の鮮明性が低下することがある。

[0042] また、第1の層10において、微細突起100の高さHはフィルム自体の構造からすれば本来的には100nm以上であることが好ましい。

微細突起100の高さHが100nm未満であると反射防止効果が低下する虞がある。一方、微細突起100の高さが大きすぎると折損しやすくなると共に成形性も低下する可能性があることから、600nm以下とすることが望ましい。

[0043] 但し、本発明の防汚性表面構造体の一例である防汚フィルムでは、上述のように、第2の層20の表面が、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持ち、分子骨格にフルオロエチレン鎖を持つ汚れ滑剤61で被覆され、さらに汚れ滑液60を保持させているので、高さHが100nm未満の場合でも高い防汚性や撥水性を示す。

具体的には、微細突起100の高さHは50~600nmとすることが好ましい。50nm未満では液体60の保持性が低下することがあり、600nmを超えると上述のように耐摩耗性が悪化することがある。

なお、微細突起100の高さとは、微細突起100の底104から突起の先端までの、底面B'に垂直な方向の距離を意味する。また、図4に記号Hで示すように、微細突起100間に凹部101が存在する場合には、凹部101の底（最深部）102から突起の先端までの、底面B'に垂直な方向の距離を意味する。

[0044] 上記防汚フィルム200において、微細突起100が錐体状や錐台状（先細り形状）を成し、380nm以下のピッチAで二次元的に配置されている

場合、表面の微細な凹凸が可視光によって認識できない大きさとなる。そのため、光の干渉による発色がなくなり、透明材料として用いることができる。また、反射防止効果により景色の映り込みを減らすことができるので、車両や船舶、航空機等のウィンドウパネルに好適に用いることができる。更に、微細突起100間の間隙部が細長くなり、水滴衝突による水の浸入が抑制されるので、材料の選択によっては、雨等の水滴が全く付着しないほどの超撥水性を示す。更にまた、微細突起100間には液体60が保持されているので、後述するように優れた防汚性を発揮する。

[0045] 本発明の防汚性表面構造体の一例である防汚フィルムにおける微細突起100の大きさは、上述のようにナノメートルオーダーである。そのため、微細突起100の形状やピッチは、製造上の制約から、完全な幾何学的形状ではなく、ある程度ばらつきが発生してしまう。しかし、たとえ微細突起の形状やピッチにばらつきが発生したとしても、本発明の技術的範囲は何ら限定されるものではない。

[0046] 上述のように、本実施形態の防汚フィルム200は、複数の微細突起100を有する第1の層10と、微細突起100の表面全体を被覆し、金属酸化物から成る第2の層20と、上記第1の層10における微細突起100と反対側の面に配置される第3の層30とを備えている。

そして、第1の層10の弾性率を E_1 、第2の層20の弾性率を E_2 、第3の層30の弾性率を E_3 とすると、 $E_2 > E_1 > E_3$ の関係を満たす。このような構成とすることによって、微細突起100の破壊、すなわち摩耗及び損傷を防止することができる。

[0047] つまり、布拭き取り等の外部入力、第1の層10の表面にほぼ沿ったせん断方向の入力と、表面にほぼ垂直な圧縮方向の入力とに大きく分けられる。このうち、せん断方向の入力に対しては、第2の層20が第1の層10よりも高い弾性率 E_2 を有することで摩耗し難くなり、さらに第1の層10へ伝播するせん断入力を緩和し、分散する。また、第1の層10が第2の層20よりも低い弾性率 E_1 を有することで、微細突起100へのせん断入力を

柔軟に緩和する。

[0048] 一方、圧縮方向の入力に対しては、第1の層10よりも低い弾性率E3を有する第3の層30がこの入力を主に受けて弾性的に変形することで、微細突起100の破壊を抑制する。ここで、第1の層10は、微細突起100の成形時の寸法精度を高める、また微細突起100を爪引っ搔きから保護するという観点から、ある水準の弾性率E1を必要とする。

しかし、第1の層10をより高い弾性率E2を有する第2の層20で被覆しただけの状態では、圧縮方向の入力に対して第1の層10が主に弾性変形を担い、第2の層20はさほど弾性変形しない。この分、第1の層10の弾性変形量が相対的に大きくなるために、耐摩耗性の確保が難しくなる。しかし、第1の層10の微細突起100と反対側の面に、第1の層10よりも低い弾性率E3を有する第3の層30が存在すると、第3の層30が弾性的な変形を担うことで、第1の層10や第2の層20の弾性変形量を抑制できる。

[0049] 以上に説明した本実施形態の防汚フィルムにおいて、第1の層10の厚さT1は、1~30 μ mとすることが好ましい。

第1の層10の厚さが1 μ m以上であれば、圧縮方向の入力により第3の層30が変形した際にも、第1の層10の脆性破壊（割れ）の発生を抑制することができる。また、第1の層10の厚さが30 μ m以下であれば、防汚フィルム200を三次元曲面を有する成形品に適用する際の曲面追従性の確保が容易となる。さらに、第1の層10の材料に活性エネルギー線硬化性樹脂を用いる際の成形性の確保も容易となる。

[0050] また、第2の層20の膜厚T2は、微細突起100の形状を損なわなければ特に限定されないが、5nm未満では表面を均一に処理できず、液膜保持性が低下することがある。

[0051] 第1の層10の構成材料としては、例えば、非架橋アクリル、架橋アクリル、架橋アクリル-ウレタン共重合体、架橋アクリル-エラストマー共重合体、シリコーンエラストマ、ポリエチレン、ポリプロピレン、架橋ポリビニ

ルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、液晶性ポリマー、フッ素樹脂、ポリアレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂、ポリスチレン等のスチレン系エラストマ、ウレタン系エラストマ、シリコーンエラストマ、及び各種ゲル材料等を挙げることができる。

[0052] 図2について上述したように、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持つ汚れ滑剤61が、金属酸化物から成る第2の層20との間に、水素結合及び／又は共有結合70を形成し、層20の表面を被覆する。

[0053] ここで、金属酸化物から成る第2の層20の表面には、撥水性の表面改質を施してもかまわない。即ち、この表面改質によって、水素結合及び／又は共有結合70の形成は妨げられるが、第2の層20の表面に形成された撥水層と汚れ滑液60の間には、ファンデアワールス力にも基づく、毛細管力が働くために、汚れ滑液60は基材表面に保持されるからである。

なお、本発明の防汚性表面構造体においては、第2層の層20を省略し、第1層の層10自体を上述の酸化ケイ素や酸化アルミニウムなどで構成することも可能である。

[0054] 金属酸化物から成る第2の層20に塗布する表面処理材としては、フルオロアルキルシラン、フルオロポリエーテルアルコキシシラン等のフッ素系表面改質剤や、シリコーン系表面改質剤を挙げることができる。

[0055] 図1に示すように、本発明の防汚フィルム200は、第1の層10における微細突起100と反対側の面に第3の層30が接合されている。さらに、第3の層30における第1の層10と反対側の面には用途に合わせて粘着剤を付与することができる。

また、反射防止などの用途に使用する場合には、透明材料の両面に微細突起が付されている必要があるが、透明材料から成る第3の層30の両面に第1の層10及び第2の層20を対称的に設けることで、反射防止効果を得る

ことができる。

[0056] そして、この第3の層30の弾性率 E_3 は、第1の層10の弾性率 E_1 よりも低いものとする必要がある。

このような第3の層30として用いる材料は、汎用樹脂フィルムやエンジニアリングプラスチックフィルムなどを用いることができる。具体的には、(メタ)アクリル；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系；ポリカーボネート系；ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)、フルオレン誘導体などのポリエステル系；塩化ビニル；シリコン；ポリビニルアルコール(PVA)；エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)；セルロース；アミド系などのフィルムを用いることができる。更に透明性が必要な部位に撥水フィルムを用いる場合は、透明な第3の層を選択する。

透明な第3の層の材料としては、(メタ)アクリル；ポリカーボネート；PETなどが好ましく、(メタ)アクリルやPETが更に好ましい。

[0057] 第3の層30は、第1の層10を脆性が発現しない程度の厚さとしたときに、第1の層10の剛性やフィルム強度を補う役割を有する。また、第1の層より弾性率を低く設定することで、圧縮方向の外部入力に対して第3の層が第1の層よりも変形し易くなり、微細突起100に掛かる入力を緩和する効果がある。

[0058] 第3の層30の厚さ T_3 については、三次元曲面に追従するか又は成形できる厚さであれば特に限定されない。しかし、第3の層30の厚さ T_3 は、第1の層10の厚さよりも厚いことが好ましい。これにより、第3の層30が第1の層10よりも変形し易くなり、微細突起100に掛かる圧縮方向の入力を緩和することができる。

この作用に加えて、成形や貼付の施工性を考慮した場合、第3の層30の厚さ T_3 は、20~250 μm 程度であることが好ましく、25~200 μm が更に好ましく、25~70 μm が最も好ましい。第3の層30の厚さ T_3 が20~200 μm の範囲であれば、防汚フィルム200に圧縮方向の荷

重が入力したときの第3の層30の変位量が適度に小さく抑えられる。そのため、摩擦入力時に摩擦子の片当たりがなく、均一に荷重が分散され、微細突起100が摩耗しにくくなる。

[0059] また、第3の層30の弾性率 E_3 は上述の材料種類を考慮すると高くてもせいぜい6GPa程度なので、変位に関しては、第1の層10よりも第3の層30の厚さ変化の方が効果大きい。

さらに、本実施形態の防汚フィルム200のような積層フィルムのハンドリングや圧縮変形時の第3の層の破損を考慮すると、第3の層30の破断伸び率 ϵ_{max} が50%以上であることが好ましい。なお、第3の層30の破断伸び率 ϵ_{max} の上限は特に制限がないが、500%以下とすることができる。

[0060] [防汚フィルムを備えた部品]

本発明の防汚性表面構造体を備えた部品ないし製品（成形品）は、例えば自動車やバイクのメーターパネル及びウインドパネル、携帯電話や電子手帳などのモバイル機器、看板や時計など、最前面で雨などの水や油汚れに曝される可能性がある表示装置に好適に使用される。

表示装置の形式は特に限定されず、例えばアナログメーターのように機械的な表示と照明を組み合わせた方式を挙げることができる。さらに、デジタルメーターやモニターのように、液晶や発光ダイオード（LED）、エレクトロルミネセンス（EL）などのバックライトや発光面を用いた方式、モバイル機器のように反射方式の液晶を用いた方式などを挙げることができる。

[0061] これらの部品は、主に光に曝される場所で用いられるので、光による劣化を防止するために、第1の層や第3の層に紫外線吸収剤や酸化防止剤、ラジカル補足剤などを添加しておくことができる。また、樹脂の劣化による黄変を補うためのブルーイング剤や蛍光発色顔料を用いることもできる。

[0062] なお、本発明の防汚性表面構造体の一例である防汚フィルムは、上記の部品以外にも自動車の塗装面、ガラスウインドウ、カメラレンズ、ドアミラー、ランプ類及びドアノブなどの外装部品に貼るだけで、優れた防汚表面を有

する部品を簡易に提供するものでもある。

例えば、自動車用塗装に適用すれば長期に亘って洗車の必要が無くなると考えられる。また、車載カメラなどに適用すれば雨天や悪路においてもクリアな視界を確保できる。この他にもミラーやラジエーターフィンやエバポレーターなどに使用することができ、種々の利点をもたらすと考えられる。

[0063] 次に、本発明の防汚性表面構造体を備えた防汚コーティング及びこれを備えた自動車用部品について図面を用いて詳細に説明する。

[0064] [防汚コーティング]

図5は、本発明の防汚性表面構造体の一実施形態に係る防汚コーティング300を示す。

なお、説明の便宜上、上述の防汚性フィルムの場合と同様の機能を発揮する部材には同一の符号を付した。

防汚コーティング300は、表面に複数の細孔21を有し、金属酸化物からなる層20を備える。層20の表面粗さRaは400nm以下であり、細孔21の内部に、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持つ汚れ滑剤を含有する汚れ滑液60が保持されている。なお、層20の細孔21は、表面に開口した独立孔でも連通孔でもよい。

なお、図5では、基材40の表面に層20が形成されているが、層20自体が基材であってもかまわない。

[0065] 図6は、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持つ汚れ滑剤61が、金属酸化物から成るコーティング膜20の細孔21の内壁との間に、水素結合及び／又は共有結合70を形成し、細孔21の内壁を被覆する様子を示す。なお、汚れ滑液60は、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持つ汚れ滑剤61を含有するが、上記官能基を持たない汚れ滑剤62を含んでもかまわない。

このように、金属酸化物から成る層20の細孔21の内壁と、汚れ滑液60との間には、水素結合及び／又は共有結合が形成されるために、本実施形態の防汚コーティングは、高い液膜保持性を発現する。

[0066] また、図6には、汚れ滑剤61同士間に水素結合力71も働く様子も示す。また、汚れ滑剤61同士間、汚れ滑剤62同士間、及び汚れ滑剤61と汚れ滑剤62との間に、ファンデアワールスカ80が働く様子も示した。本発明の防汚性表面構造体の高い液膜保持性には、上記水素結合力71及びファンデアワールスカ80も寄与する。

[0067] ここで、汚れ滑剤61が持つ官能基としては、上述のように、シラノール基、アルコキシシリル基、クロロシリル基又はアセトキシシリル基、これらの任意の組み合わせが挙げられる。

また、汚れ滑液60を構成する汚れ滑剤61及び62は、分子骨格にフルオロエチレン鎖を含むことが好ましい。

[0068] 汚れ滑剤61の官能基を除いた主鎖、及び官能基を持たない汚れ滑剤62の表面自由エネルギーが低い程、優れた防汚性能が発現するので、汚れ滑液60を構成する汚れ滑剤61及び62の分子骨格は、望ましくはフルオロエーテル又はフルオロアルキルの誘導体とする。

[0069] 汚れ滑液60を構成する汚れ滑剤61及び62の分子骨格は、更に望ましくは、パーフルオロポリエーテル又は、パーフロオロアルキルの誘導体である。

即ち、汚れ滑剤61は、パーフルオロポリエーテル系又はパーフロオロアルキル系のフッ素オイルに、シラノール基、アルコキシシリル基、クロロシリル基又はアセトキシシリル基のような官能基が付与された誘導体である。

また、汚れ滑剤62は、パーフルオロポリエーテル系やパーフロオロアルキル系のフッ素オイル、そのものである。

[0070] かかるフッ素系のオイルとしては、Dupont社製のkrytox（パーフルオロポリエーテル系）やダイキン社製のDEMNUM S20（パーフルオロポリエーテル系）などが例示でき、これらは蒸気圧が低く（ ≤ 0.01 Pa）、揮発性が低いので保持に適している。その他には、3M社製のフロリナート（パーフルオロアルキル系）やノベック（パーフルオロポリエーテル系）などがあるが、揮発性が高いので短期的な使用にすることが好ま

しい。

これらのオイルの粘度や蒸気圧を調整するため、側鎖にフッ素以外のハロゲン元素又はフッ素以外のハロゲンを有する官能基を有する場合もある。

[0071] これらのオイルの長期的な保持性はオイルの蒸発減量も関係し、 121°C で22時間加熱した際の蒸発減量が35%未満のものが好ましい。35%を超えると、長期使用において上記の細孔や内壁が露出し、汚れの滑落性や構造の耐久性が低下することがある。

この蒸発減量については、オイルを加熱前後で秤量して評価するが、オイルの蒸気圧がわかれば蒸発減量を予測することも可能である。

さらに汚れの滑落性からオイルの 20°C における動粘度としては $1\sim 160\text{mm}^2/\text{s}$ が良い。 $160\text{mm}^2/\text{s}$ を超えると粘性が大きすぎて汚れの滑落速度が低下することがある。好ましくは $3\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ 、さらに好ましくは、 $15\sim 80\text{mm}^2/\text{s}$ である。

[0072] 層20を構成する金属酸化物は、特に限定されないが、好ましくは、高い透明性と耐摩耗性が確保できる酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化インジウムスズ、酸化亜鉛、酸化亜鉛スズ及び酸化マグネシウムなどの無機酸化物、フッ化マグネシウムやガラス等の透明無機材料などがあげられる。

さらに層20を形成する材料としては、耐久性の観点から、上記の中でもナノインデント法による弾性率が 20GPa 以上のものが好ましい。さらに好ましくは、 50GPa 以上のものである。

[0073] 汚れ滑液60は、基材表面と水素結合及び／又は共有結合が形成可能な官能基を有する汚れ滑剤61のみで構成しても所定の防汚性能が発現するが、この汚れ滑液全体に対する汚れ滑剤61の割合が0.1質量%以上で50質量%以下である場合には、より厳しい防汚性が要求される場合に適切である。

更に、厳しい防汚性が要求される場合は、汚れ滑液60は、この液体全体に対する汚れ滑剤61の割合が0.1質量%以上で10質量%以下であるこ

とが望ましい。

更に望ましくは、汚れ滑液60は、この液体全体に対する汚れ滑剤61の割合が0.1質量%以上で5質量%以下である。

[0074] ここで、その理由を簡単に説明する。即ち、水素結合及び／又は共有結合が可能な官能基を持つ汚れ滑剤61は、該官能基を持たない汚れ滑剤62に比べると、撥水性が若干低下するため、汚れ滑液60の中の汚れ滑剤61の割合が大きい程、防汚性は低下することになる。

図6を用いて、更に詳しく説明する。汚れ滑剤61は、金属酸化物から成る層20の細孔21の内壁との間に、水素結合及び／又は共有結合70を形成し、細孔21の内壁は汚れ滑剤61で被覆される。この際、細孔21の内壁の表面被覆に寄与しなかった残りの汚れ滑剤61は液体60の中を浮遊する。上述のとおり、官能基を持つ汚れ滑剤61は、官能基を持たない汚れ滑剤62に比べると、撥水性が若干低下するので、汚れ滑液60の中の汚れ滑剤61の割合が大きくなる程、細孔21の内壁の表面被覆に寄与しなかった汚れ滑剤61が多くなり、防汚性は低下する。

[0075] 図6の層20は、光学特性及び耐摩耗性の観点からはその表面粗さRaが400nm以下である必要があり、好ましくは300nm以下、さらに好ましくは200nm以下である。Raが400nmを超えると、光を散乱しやすくなるため、高い透明性を要求されるような部品に適用しにくくなることと、表面の粗さに摺動物が引っ掛かることにより構造が破壊されやすくなる。

[0076] 層20を形成する方法は特に限定されないが、ゾルゲル法、CVD、蒸着及びマグネトロンスパッタリングなど様々な方法を用いることができる。特にゾルゲル法は相分離剤や反応速度を調節して細孔径を容易に調整できるため好適に用いられる。

[0077] 層20の細孔21の内径D（図5参照）は、光学特性の関係からは特に光散乱が強くなるため400nm以下にする必要があり、正確には可視光の回折が起こらないように $D \leq 400 \text{ nm} / n$ （nは構成材料の屈折率）とする

ことが望ましい。

さらに、細孔21の内径Dの下限值としては、導入する液体の分子より大きいことが好ましく、例えば、Krytoxシリーズ（DuPont社製）のパーフルオロポリエーテル系のオイルの分子長が10～50nm程度であるため、10nm程度が下限値となる。

[0078] [防汚コーティングを備えた部品]

本発明の防汚性表面構造体の一例である防汚コーティングを備えた部品ないし製品（成形品）は、例えば自動車及びバイクのメーターパネルやウインドパネル、携帯電話及び電子手帳などのモバイル機器、看板並びに時計など、最前面で雨などの水や油汚れに曝される可能性がある表示装置に好適に使用される。

この場合、表示装置の形式は特に限定されず、例えばアナログメーターのように機械的な表示と照明を組み合わせた方式を挙げることができる。さらに、デジタルメーターやモニターのように、液晶や発光ダイオード（LED）、エレクトロルミネセンス（EL）などのバックライトや発光面を用いた方式、モバイル機器のように反射方式の液晶を用いた方式などを挙げることができる。この他にもミラーやラジエーターフィンやエバポレーターなどに使用することができ、種々の利点をもたらすと考えられる。

実施例

[0079] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0080] （実施例1～5及び、比較例1）

[微細突起フィルムの作製]

第3の層30としてTAC（アセチルセルロース）を用い、その片面に紫外線硬化モノマー（三菱レイヨン社製：ダイヤビームMP-141）を塗布した。次いで、このモノマーに円錐台形状かつ六方細密配列でピッチ100nmが高さ200nmである微細突起を形成する金型を押し当て、第3の層30側から紫外線照射を行い、モノマーを硬化させた。

その後、金型からフィルムを剥離し、第1層に表1に示す微細突起を有する各例の微細突起フィルムを作製した。

[0081] [微細突起フィルムの表面処理]

得られた微細突起フィルムの表面処理を表1に示すような条件で行い、第2の層20を形成した。具体的には、密着層の酸化ケイ素はシリコンターゲットからシリコンをスパッタしながら酸化させる反応性スパッタにより成膜した。

比較例として、第2の層20の表面にフッ素化合物の層を形成した。フッ素化合物層の形成はパーフルオロポリエーテルアルコキシシランを蒸着により成膜した。

[0082] [汚れ滑液（オイル）含浸]

次に、上記で表面処理した各例の微細突起フィルムを50mm×50mmの大きさに切り出し、サイズが50mm×50mm×2mmのガラス板に貼りつけた。

このガラス板に貼りつけた各例の微細突起フィルム表面に、官能基を持つ汚れ滑剤61と、該官能基を持たない汚れ滑剤62とを、表1に記載の割合で混合した汚れ滑液60を、膜厚が凡そ700nmとなるように塗布して、各例の防汚フィルムを作製した。

なお、汚れ滑剤61としてダイキン社製Optool DSX（商品名）を用い、汚れ滑剤62としてダイキン社製DEMNUM S20（商品名）を用いた。また、汚れ滑液60の膜厚は、ガラス板に貼りつけた各例の微細突起フィルム表面の塗布前後の質量変化から求めた。

[0083] <性能評価>

以上のようにして得られた各例の防汚フィルムを下記の性能評価に供し、得られた結果を表2に示す。なお、透明性の指標であるヘイズ（曇価）を除いて、性能評価はスピナー高速回転（5000rpm×5min）後の試料で行った。

液膜保持性を比較すると、実施例1～5は、比較例1に比べて、優れてい

ることが分かる。

[0084] 20 μ L 程度の大粒水滴滑落性を比較すると、実施例 1～5 は、比較例 1 に比べて、優れていることが分かる。一方、微小水滴滑落性を比較すると実施例 4 及び 5 は良くない。

以上のことから、官能基を持つ汚れ滑剤 61 の添加量が 50 質量%以下である実施例 1～3 は、カメラレンズのような微小水滴が視界を妨げるような厳しい用途を含む、ほぼ全ての用途に使用できる。

また、官能基を持つ汚れ滑剤 61 の添加量が、95 質量%以上である実施例 4 及び 5 の適用対象は、微小水滴が視界を妨げるカメラレンズのような用途以外が適当である。

[0085] [液膜厚保持性]

ガラス板に貼った微細突起フィルムの表面に汚れ滑液 60 を塗布したものを試料とし、スピナー高速回転 (5000 rpm \times 5 min) 前後の汚れ滑液 60 の膜厚変化率を基に、液膜厚保持率を測定した。液膜厚保持率 R が $R \geq 75\%$ のときを \odot 、 $50 < R \leq 75$ のときを \circ 、 $30 < H \leq 50$ のときを Δ 、 $H \leq 30$ のときを \times とした。

[0086] [接触角]

接触角は DSA100 (KrusS 社製) を用い、滴下水滴量 5 μ L で測定し、 $\theta/2$ 近似にて静置接触角を導出した。

[0087] [透明性評価]

ヘイズメーター (村上色彩社製) により、サンプルのヘイズを測定した。ヘイズが $H \leq 1\%$ のときを \odot 、 $1 < H \leq 3$ のときを \circ 、 $3 < H \leq 10$ のときを Δ 、 $H > 10$ のときを \times とした。

[0088] [防汚性評価]

[大粒水滴滑落性]

水 20 μ L を試験片に滴下し、転落角が 10° 以下であれば \odot 、 $10^\circ \sim 15^\circ$ であれば \circ 、 $15^\circ \sim 30^\circ$ を Δ 、 30° を超えるものを \times とした。

[油滴滑落性]

オレイン酸 20 μL を試験片に滴下し、転落角が 10° 以下であれば◎、 $10^\circ \sim 15^\circ$ であれば○、 $15^\circ \sim 30^\circ$ を△、 30° を超えるものを×とした。

〔微小水滴滑落性〕

垂直に置いた試験片に水 1 μL を置き、微小水滴の垂直滑落速度を測定した。滑落速度が 2.5 mm/sec 以上であれば◎、1.5~2.5 mm/sec であれば○、0.3~1.5 mm/sec であれば△、0.3 mm/sec 以下を×とした。

[0089] (実施例 6~10 及び比較例 2)

〔細孔を有するコーティングの作製〕

ガラス上に下記の処方の溶液をスピコート (2000 rpm、20 sec) にてコーティングし、1分以内に雰囲気温度 150°C のオーブンに投入して1時間の仮硬化を実施した。その後、仮硬化後のサンプルを 450°C で1時間焼成し、連通孔を有する多孔質の層 20 を持つガラス板を作製した。

なお、比較例では、上記で作製した多孔質の層 20 の表面にフッ素層を形成した。即ち、上記で作製した多孔質の層 20 を持つガラス板をフロロサーフ (フロロテクノロジー社製、PFPEO、1%) に24時間浸漬し、 150°C で1時間乾燥する操作を4回繰り返し多孔質の層 20 の表面にフッ素の層を形成し、比較例 2 とした。

[0090] [コーティング液の処方]

コーティング液については、まず水 50 mmol とトリエチレングリコール 11 mmol 、イソプロパノール 13 mmol を均一に混合し、32 N 硫酸を 0.2 g 添加した溶液 A を作製した。次いで、テトラエトキシシラン 54 mmol とイソプロパノール 13 mmol を混合し、溶液 B を調整した。これらの溶液 A 及び B を混合して、スターラーで15分攪拌し、ゾル液調整した。このゾル液をエタノールで5倍希釈してコーティング溶液とした。

[0091] [汚れ滑液 (オイル) 含浸]

次に、上記で作製したガラス板に、官能基を持つ汚れ滑剤 61 と、該官能

基を持たない汚れ滑剤62とを、表3に記載の割合で混合した液体60を、膜厚が凡そ700nmとなるように塗布して、各例の防汚コーティングガラスを作製した。

なお、汚れ滑剤61としてダイキン社製Optool DSX（商品名）を用い、汚れ滑剤62としてダイキン社製DEMNUM S20（商品名）を用いた。また、汚れ滑液60の膜厚は、ガラス板に形成した各例のコーティングの塗布前後の質量変化から求めた。各例の防汚コーティングガラスの仕様などを表3に示す。

[0092] <性能評価>

以上のようにして得られた各例の防汚コーティングガラスを下記の性能評価に供し、得られた結果を表4に示す。なお、透明性の指標であるヘイズ（曇価）を除いて、性能評価はスピナー高速回転（5000rpm×5min）後の試料で行った。

液膜保持性を比較すると、実施例6～10は、比較例2に比べて、優れていることが分かる。

[0093] 20μL程度の大粒水滴滑落性を比較すると、実施例6～10は、比較例2に比べて、優れていることが分かる。一方、微小水滴滑落性を比較すると実施例9及び10は良くない。

以上のことから、官能基を持つ汚れ滑剤61の添加量が、50質量%以下である実施例6～8は、カメラレンズのような微小水滴が視界を妨げるような厳しい用途を含む、ほぼ全ての用途に使用できる。

また、官能基を持つ汚れ滑剤61の添加量が、95質量%以上である実施例9及び10の適用先は、微小水滴が視界を妨げるカメラレンズのような用途以外が適当である。

[0094] [液膜厚保持性]

ガラス板表面に汚れ滑液60を塗布したものを試料とし、スピナー高速回転（5000rpm×5min）前後の液体60の膜厚変化率を基に、液膜厚保持率を測定した。液膜厚保持率Rが $R \geq 75\%$ のときを◎、 $50 < R \leq$

75 のときを○、 $30 < H \leq 50$ のときを△、 $H \leq 30$ のときを×とした。

[0095] [接触角]

接触角は DSA 100 (K r u s s 社製) を用い、滴下水滴量 $5 \mu\text{L}$ で測定し、 $\theta / 2$ 近似にて静置接触角を導出した。

[0096] [透明性評価]

ヘイズメーター (村上色彩社製) により、サンプルのヘイズを測定した。ヘイズが $H \leq 1\%$ のときを◎、 $1 < H \leq 3$ のときを○、 $3 < H \leq 10$ のときを△、 $H > 10$ のときを×とした。

[0097] [防汚性評価]

[大粒水滴滑落性]

水 $20 \mu\text{L}$ を試験片に滴下し、転落角が 10° 以下であれば◎、 $10^\circ \sim 15^\circ$ であれば○、 $15^\circ \sim 30^\circ$ を△、 30° を超えるものを×とした。

[油滴滑落性]

オレイン酸 $20 \mu\text{L}$ を試験片に滴下し、転落角が 10° 以下であれば◎、 $10^\circ \sim 15^\circ$ であれば○、 $15^\circ \sim 30^\circ$ を△、 30° を超えるものを×とした。

[微小水滴滑落性]

垂直に置いた試験片に水 $1 \mu\text{L}$ を置き、微小水滴の垂直滑落速度を測定した。滑落速度が $2.5 \text{ mm} / \text{sec}$ 以上であれば◎、 $1.5 \sim 2.5 \text{ mm} / \text{sec}$ であれば○、 $0.3 \sim 1.5 \text{ mm} / \text{sec}$ であれば△、 $0.3 \text{ mm} / \text{sec}$ 以下を×とした。

[0098]

[表1]

	ベースフィルム	微細突起				表面処理				汚れ滑液60の組成		
		形状	ピッチ		配列	層20の材料	層厚		フッ素処理材料	層厚	汚れ滑剤61*1	汚れ滑剤62*2
			nm	高さ			nm	nm				
実施例1	TAC	円錐台	100	160	六方最密	酸化ケイ素	10	0	—	0	5.9	94.1
実施例2	TAC	円錐台	100	160	六方最密	酸化ケイ素	10	0	—	0	10.8	89.2
実施例3	TAC	円錐台	100	160	六方最密	酸化ケイ素	10	0	—	0	50.2	49.8
実施例4	TAC	円錐台	100	160	六方最密	酸化ケイ素	10	0	—	0	95.0	5.0
実施例5	TAC	円錐台	100	160	六方最密	酸化ケイ素	10	0	—	0	100	0
比較例1	TAC	円錐台	100	160	六方最密	酸化ケイ素	10	30	PFPE系	0	0	100

*1: DAIKIN Optool DSX *2: DAIKIN DEMNUM S20

[0099] [表2]

	液膜厚保持率 %	水滴転落角 °		油滴転落角 °		微小水滴 滑落速度 mm/sec		接触角 °		ヘイズ -	液膜保持性	大粒水滴 滑落性	油滴滑 落性	微小 水滴滑 落性	透明性
		20 μL	20 μL	20 μL	20 μL	1 μL	5 μL								
実施例1	60	0	0	0.0	0.0	2.99	117.5	0.5	○	○	○	○	○	◎	◎
実施例2	75	0	0	0.0	0.0	1.59	117	0.5	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例3	80	1.7	2.0	2.0	110	0.33	110	0.5	◎	◎	◎	◎	△	△	◎
実施例4	100	2.6	3.1	107	107	0.10	107	0.5	◎	◎	◎	◎	x	x	◎
実施例5	100	4.5	5.8	105.4	105.4	0.03	105.4	0.5	◎	◎	◎	◎	x	x	◎
比較例1	40	13.2	17.5	121	121	1.05	121	0.5	△	△	○	△	△	△	◎

[0100] [表3]

	多孔膜コーティング			表面処理	汚れ滑液60の組成	
	細孔径/nr	膜厚	表面粗さ	表面処理剤	汚れ滑剤61	汚れ滑剤62
					*1	*2
					wt%	wt%
実施例6	80	200	100	—	5.9	94.1
実施例7	80	200	100	—	10.8	89.2
実施例8	80	200	100	—	50.2	49.8
実施例9	80	200	100	—	95.0	5.0
実施例10	80	200	100	—	100	0
比較例2	80	200	100	フロロサーフ	0	100

*1: DAIKIN Optool DSX *2: DAIKIN DEMNUM S20

[0101]

[表4]

	液膜厚保持率 %	水滴転落角 °		油滴転落角 °		微小水滴滑落速度 mm/sec	接触角 °		ヘイズ -	液膜保持性	大粒水滴滑落性	油滴滑落性	微小水滴滑落性	透明性
		20 μ L	5 μ L	20 μ L	5 μ L									
実施例6	90	0	117.7	0.0	117.7	3.30	0	117.7	0.5	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	93	0	117	0.0	117	2.10	0	117	0.5	◎	◎	◎	○	◎
実施例8	96	1.3	111	1.5	111	1.10	1.3	111	0.5	◎	◎	◎	△	◎
実施例9	100	1.9	106.6	2.4	106.6	0.21	1.9	106.6	0.5	◎	◎	◎	x	◎
実施例10	100	3.5	105.2	4.6	105.2	0.03	3.5	105.2	0.5	◎	◎	◎	x	◎
比較例2	40	11.5	120	15.2	120	1.20	11.5	120	0.5	△	○	△	△	◎

[0102] 以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明を適用することにより自動車の洗車回数を大きく減らすことができ、また、車載カメラやミラー、ウィンドウなどに適用すれば雨天や悪路においてもクリアな視界を確保できる。このように、各種分野における製品の意匠性を長期間維持できるのみならず、長期に亘る視認性も確保できるので、安全性なども向上できる。

符号の説明

- [0104]
- A ピッチ
 - D 細孔径
 - 10 第1の層
 - 20 第2の層
 - 21 細孔
 - 30 第3の層
 - 40 基材
 - 60 汚れ滑液
 - 61 官能基を持つ汚れ滑剤
 - 62 官能基を持たない汚れ滑剤
 - 70、71 水素結合力及び／又は共有結合力
 - 80 ファンデアワールスカ
 - 100 微細突起
 - 200 防汚フィルム
 - 300 防汚コーティング

請求の範囲

- [請求項1] 微細凹凸構造を有する基材と、この基材に保持された汚れ滑液を備えた防汚性表面構造体であって、
上記汚れ滑液が汚れ滑剤を含み、
上記基材の表面と上記汚れ滑剤の少なくとも1種が、水素結合及び／又は共有結合によって結合していることを特徴とする防汚性表面構造体。
- [請求項2] 上記水素結合及び／又は共有結合が、シラノール基、アルコキシシリル基、クロロシリル基及びアセトキシシリル基から成る群より選ばれた少なくとも1種の官能基によって形成されていることを特徴とする請求項1に記載の防汚性表面構造体。
- [請求項3] 上記汚れ滑剤が、その分子骨格にフルオロエチレン鎖を含むことを特徴する請求項1又は2に記載の防汚性表面構造体。
- [請求項4] 上記汚れ滑剤の分子骨格がフルオロエーテル又はフルオロアルキルの誘導体であることを特徴とする請求項3に記載の防汚性表面構造体。
- [請求項5] 上記汚れ滑剤の分子骨格が、パーフルオロポリエーテル又はパーフルオロアルキルの誘導体であることを特徴とする請求項4に記載の防汚性表面構造体。
- [請求項6] 上記基材の表面に金属酸化物層を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の防汚性表面構造体。
- [請求項7] 基材自体が金属酸化物で形成されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の防汚性表面構造体。
- [請求項8] 上記金属酸化物がシリカであることを特徴とする請求項6又は7に記載の防汚性表面構造体。
- [請求項9] 上記汚れ滑液が、上記基材表面と水素結合及び／又は共有結合を形成可能な官能基を有する汚れ滑剤を0.1質量%～50質量%の割合で含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1つの項に記載

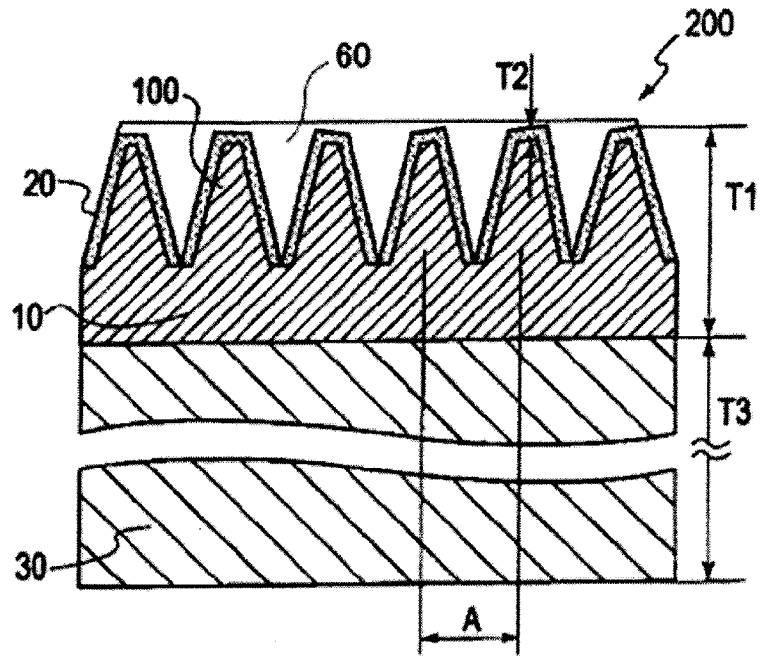
の防汚性表面構造体。

[請求項10] 上記汚れ滑液が、上記基材表面と水素結合及び／又は共有結合を形成可能な官能基を有する汚れ滑剤を0.1質量％～10質量％の割合で含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1つの項に記載の防汚性表面構造体。

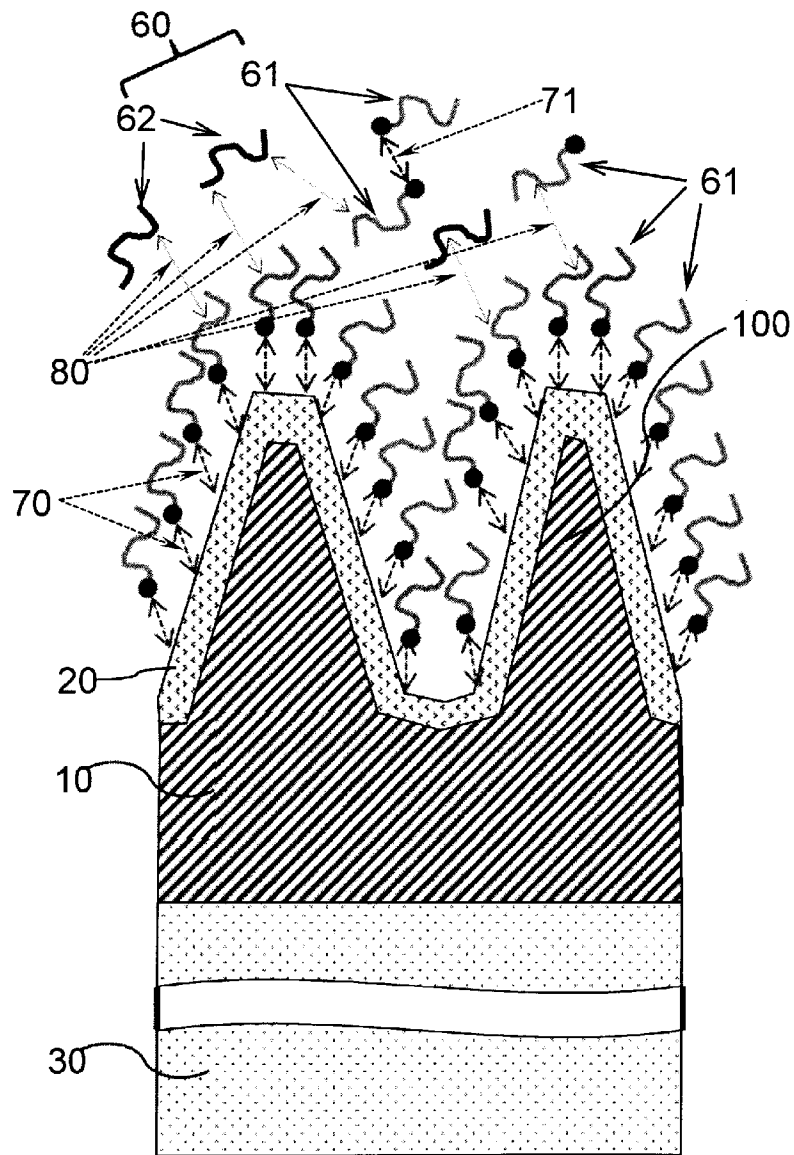
[請求項11] 上記汚れ滑液が、上記基材表面と水素結合及び／又は共有結合を形成可能な官能基を有する汚れ滑剤を0.1質量％～5質量％の割合で含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1つの項に記載の防汚性表面構造体。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1つの項に記載の防汚性表面構造体を備えることを特徴とする自動車部品。

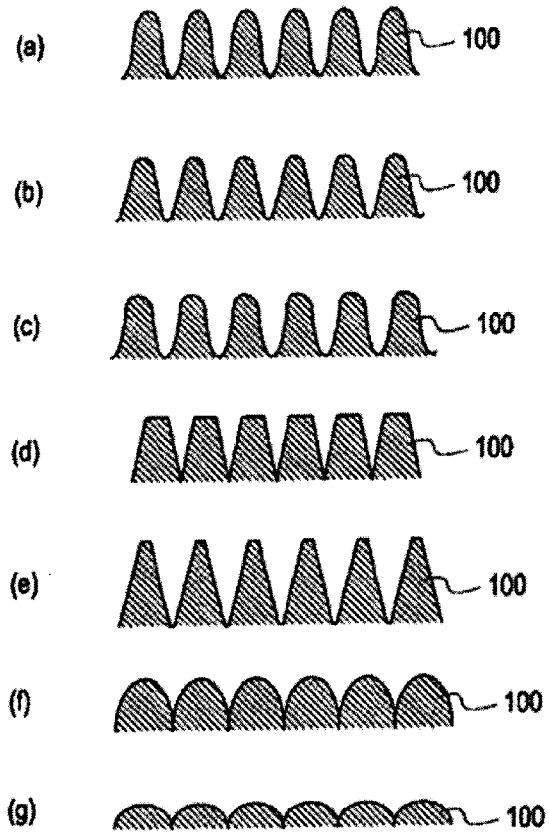
[図1]



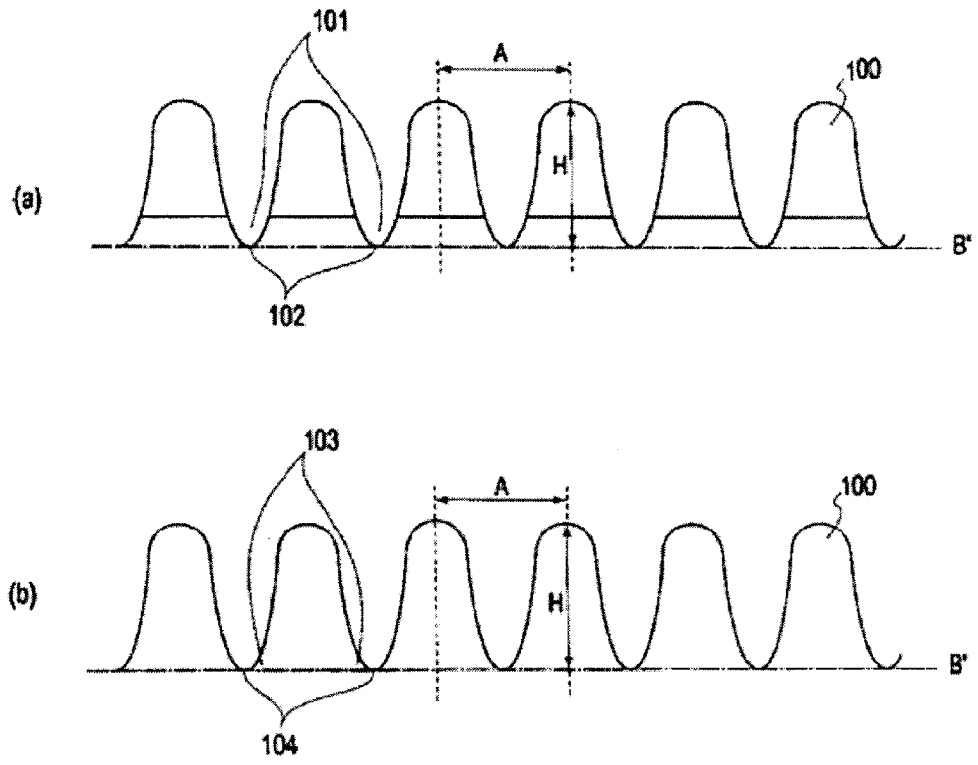
[図2]



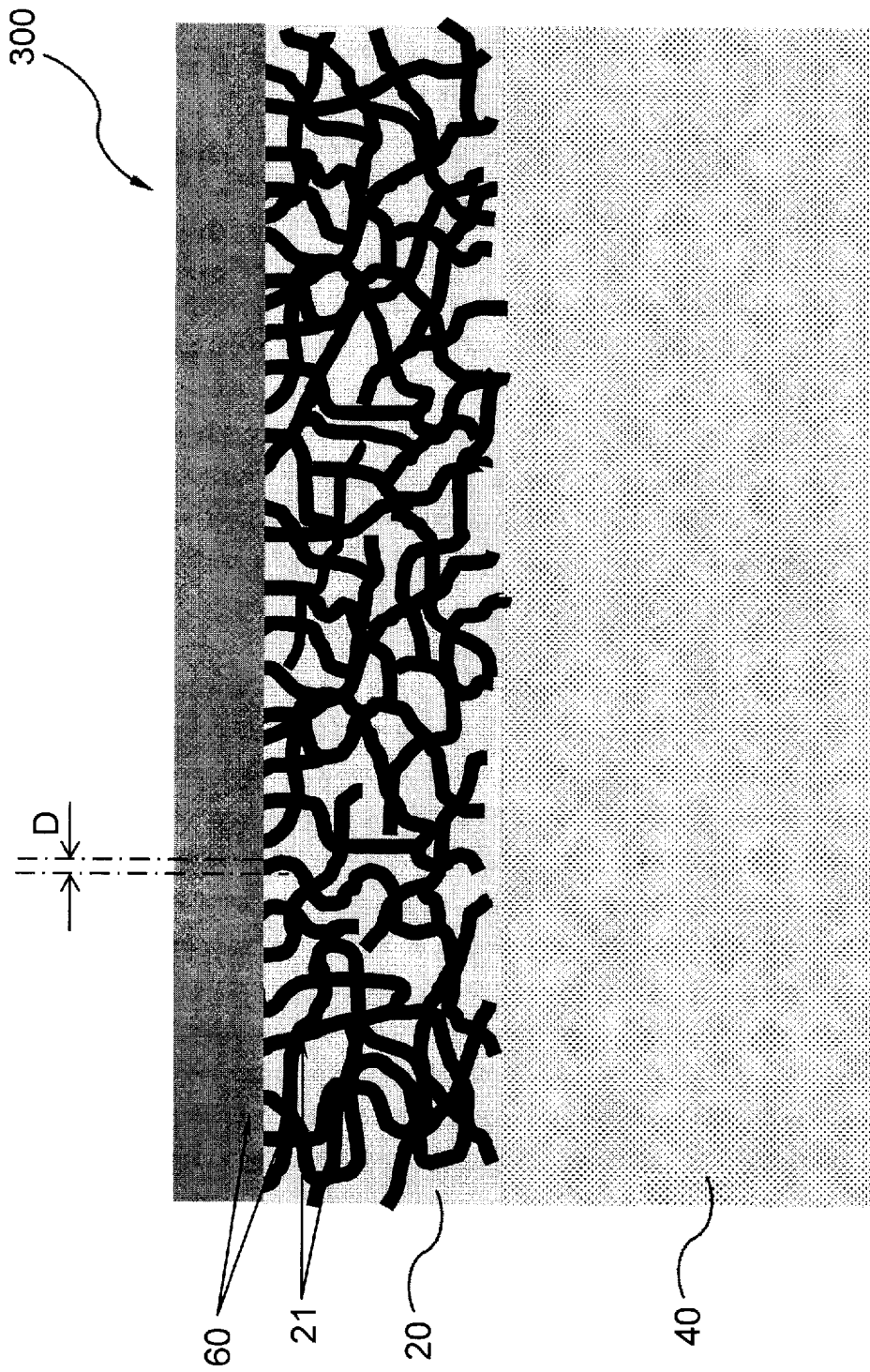
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B7/02(2006.01)i, B32B3/30(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2003-145669 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 May 2003 (20.05.2003), claims 1, 6; paragraphs [0015], [0031], [0037], [0076]; fig. 8 (Family: none)	1-5, 7, 8, 12 6, 9-11
Y	JP 2013-154481 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims 1, 7; paragraphs [0001], [0017], [0026], [0039] to [0042] (Family: none)	6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 May, 2014 (23.05.14)	Date of mailing of the international search report 10 June, 2014 (10.06.14)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-245849 A (Konica Minolta, Inc.), 09 December 2013 (09.12.2013), claims 1 to 3; paragraphs [0013], [0014], [0086] to [0093] (Family: none)	6
Y	WO 2004/067658 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 12 August 2004 (12.08.2004), claim 1; Technical Field; page 5, line 30 to page 6, line 7; page 19, lines 22 to 25 & JP 4179323 B & US 2006/0054053 A1 & US 2010/0113662 A1 & EP 1595926 A1 & TW 254734 B & KR 10-2005-0095874 A & CN 1742064 A	9-11
A	JP 2010-248000 A (Kagawa University), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraph [0125]; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-12
A	JP 61-199945 A (Hiraoka & Co., Ltd.), 04 September 1986 (04.09.1986), claim 1; page 4, upper left column, 2nd line from the bottom to upper right column, line 12 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B7/02(2006.01)i, B32B3/30(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B1/00-43/00, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10										
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 <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案公報</td> <td style="border:none;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国公開実用新案公報</td> <td style="border:none;">1971-2014年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国実用新案登録公報</td> <td style="border:none;">1996-2014年</td> </tr> <tr> <td style="border:none;">日本国登録実用新案公報</td> <td style="border:none;">1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2014年									
日本国実用新案登録公報	1996-2014年									
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 Y	JP 2003-145669 A (松下電器産業株式会社) 2003.05.20, 【請求項1】【請求項6】【0015】【0031】【0037】【0076】【図8】 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 12 6, 9-11								
Y	JP 2013-154481 A (日本写真印刷株式会社) 2013.08.15, 【請求項1】【請求項7】【0001】【0017】【0026】【0039】 - 【0042】 (ファミリーなし)	6								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> * 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 </td> <td style="width:50%; border:none;"> の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 23.05.2014	国際調査報告の発送日 10.06.2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 河原 肇	4 S 3 7 5 4								
電話番号 03-3581-1101 内線 3474										

C (続き) . 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
Y	JP 2013-245849 A (コニカミノルタ株式会社) 2013. 12. 09, 【請求項 1】 - 【請求項 3】 【0013】 【0014】 【0086】 - 【0093】 (ファミリーなし)	6
Y	WO 2004/067658 A1 (ダイキン工業株式会社) 2004. 08. 12, 【請求項 1】、【技術分野】、第 5 頁第 30 行-第 6 頁第 7 行、 第 19 頁第 22-25 行 & JP 4179323 B & US 2006/0054053 A1 & US 2010/0113662 A1 & EP 1595926 A1 & TW 254734 B & KR 10-2005-0095874 A & CN 1742064 A	9-11
A	JP 2010-248000 A (国立大学法人 香川大学) 2010. 11. 04, 【特許請求の範囲】 【0125】 【図 1】 - 【図 8】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 61-199945 A (平岡織染株式会社) 1986. 09. 04, 請求項 1、第 4 頁左上欄下から第 2 行-右上欄第 12 行 (ファミリーなし)	1-12