

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5956458号
(P5956458)

(45) 発行日 平成28年7月27日 (2016. 7. 27)

(24) 登録日 平成28年6月24日 (2016. 6. 24)

(51) Int. Cl.

F I

B 0 5 D	5/06	(2006. 01)	B 0 5 D	5/06	1 0 4 G
B 0 5 D	1/02	(2006. 01)	B 0 5 D	1/02	Z
C 0 9 D	5/16	(2006. 01)	C 0 9 D	5/16	
C 0 9 D	7/12	(2006. 01)	C 0 9 D	7/12	
C 0 9 K	3/18	(2006. 01)	C 0 9 K	3/18	1 0 1

請求項の数 16 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2013-544433 (P2013-544433)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月16日 (2011. 12. 16)
 (65) 公表番号 特表2014-506185 (P2014-506185A)
 (43) 公表日 平成26年3月13日 (2014. 3. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/SE2011/051532
 (87) 国際公開番号 W02012/082068
 (87) 国際公開日 平成24年6月21日 (2012. 6. 21)
 審査請求日 平成26年11月4日 (2014. 11. 4)
 (31) 優先権主張番号 1051341-4
 (32) 優先日 平成22年12月17日 (2010. 12. 17)
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)
 (31) 優先権主張番号 61/424, 183
 (32) 優先日 平成22年12月17日 (2010. 12. 17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 513148369
 セルテック アーベー
 スウェーデン国 エスー 1 1 4 2 8 ス
 トックホルム テクニクリンゲン 3 8 エ
 ー
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (74) 代理人 100165157
 弁理士 芝 哲央
 (74) 代理人 100126000
 弁理士 岩池 満

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超疎水性表面の新規な製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 疎水性物質および親水性溶媒を含む組成物であって、前記親水性溶媒が 2 5 の温度および大気圧で液体である、組成物を提供する工程；および

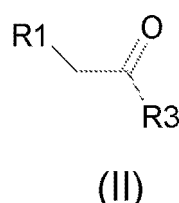
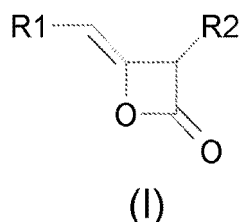
(i i) 超疎水性フィルムの生成のために前記基板の表面上に固体残渣を堆積させるため、前記基板に前記組成物を噴霧する工程；

を含む超疎水性フィルムの製造方法であって、

前記組成物が前記基板に噴霧されるとき、前記基板の温度より前記組成物の温度が 3 0 ~ 1 0 0 高く、

前記疎水性物質が、式 (I) もしくは式 (I I) の化合物または式 (I) の化合物と式 (I I) の化合物との混合物であり；

【化 1】



式中、R 1 と R 2 が、独立に、C 1 2 ~ 2 2 アルキルおよび C 1 2 ~ 2 2 フルオロアル

20

キルから選択され、 R_3 が、 OH 、 NH_2 、 $OC_1 \sim 8$ アルキル、 $OC_1 \sim 8$ フルオロアルキル、 $NHC_1 \sim 8$ アルキル、 $NHC_1 \sim 8$ フルオロアルキルおよび OCH_2CHR_4
 CH_2R_5 から選択され、前記 R_4 および R_5 が、独立に、 $O(CO)C_{13} \sim 23$ アル
 キル、 $O(CO)C_{13} \sim 23$ フルオロアルキルおよび $O(CO)C_{13} \sim 23$ アルケニ
 ルから選択され、ならびに前記親水性溶媒が $HOC_1 \sim 4$ アルキルである、超疎水性フィ
 ルムの製造方法。

【請求項2】

(i) 疎水性物質および親水性溶媒を含む組成物であって、前記親水性溶媒が25の
 温度および大気圧で液体である、組成物を提供する工程；および

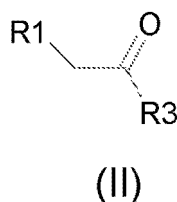
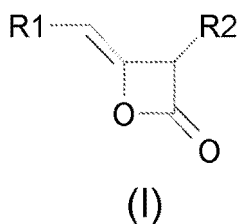
(ii) 表面の生成のために前記基板の表面上に固体残渣を堆積させるため、前記基板
 に前記組成物を噴霧する工程；

を含む超疎水性表面の製造方法であって、

前記組成物が前記基板に噴霧されるとき、前記基板の温度より前記組成物の温度が30
 ～100 高く、

前記疎水性物質が、式(I)もしくは式(II)の化合物または式(I)の化合物と式
 (II)の化合物との混合物であり；

【化1】



式中、 R_1 と R_2 が、独立に、 $C_{12} \sim 22$ アルキルおよび $C_{12} \sim 22$ フルオロアル
 キルから選択され、 R_3 が、 OH 、 NH_2 、 $OC_1 \sim 8$ アルキル、 $OC_1 \sim 8$ フルオロアル
 キル、 $NHC_1 \sim 8$ アルキル、 $NHC_1 \sim 8$ フルオロアルキルおよび OCH_2CHR_4
 CH_2R_5 から選択され、前記 R_4 および R_5 が、独立に、 $O(CO)C_{13} \sim 23$ アル
 キル、 $O(CO)C_{13} \sim 23$ フルオロアルキルおよび $O(CO)C_{13} \sim 23$ アルケニ
 ルから選択され、ならびに前記親水性溶媒が $HOC_1 \sim 4$ アルキルである、超疎水性表面
 の製造方法。

【請求項3】

(i) 疎水性物質および親水性溶媒を含む組成物であって、前記親水性溶媒が25の
 温度および大気圧で液体である、組成物を提供する工程；および

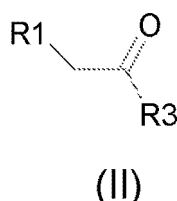
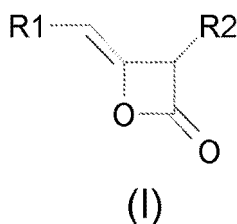
(ii) 材料の生成のために前記基板の表面上に固体残渣を堆積させるため、前記基板
 に前記組成物を噴霧する工程；

を含む超疎水性材料の製造方法であって、

前記組成物が前記基板に噴霧されるとき、前記基板の温度より前記組成物の温度が30
 ～100 高く、

前記疎水性物質が、式(I)もしくは式(II)の化合物または式(I)の化合物と式
 (II)の化合物との混合物であり；

【化1】



式中、 R_1 と R_2 が、独立に、 $C_{12} \sim 22$ アルキルおよび $C_{12} \sim 22$ フルオロアル

キルから選択され、R 3 が、OH、NH₂、OC 1 ~ 8 アルキル、OC 1 ~ 8 フルオロアルキル、NH C 1 ~ 8 アルキル、NH C 1 ~ 8 フルオロアルキルおよび O C H 2 C H R 4 C H 2 R 5 から選択され、前記 R 4 および R 5 が、独立に、O (C O) C 1 3 ~ 2 3 アルキル、O (C O) C 1 3 ~ 2 3 フルオロアルキルおよび O (C O) C 1 3 ~ 2 3 アルケニルから選択され、ならびに前記親水性溶媒が H O C 1 ~ 4 アルキルである、超疎水性材料の製造方法。

【請求項 4】

前記疎水性物質が、ステアリン酸、パルミチン酸またはステアリン酸とパルミチン酸との混合物由来のアルキルケテンダイマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記親水性溶媒が 5 0 ~ 1 5 0 の沸点を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記親水性溶媒が、メタノール、エタノール、i - プロパノール、またはそれらの任意の混合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記組成物が 2 5 以下の温度または少なくとも 1 時間保持されるとき、前記疎水性物質の少なくとも 1 0 % が固体状態で存在し、および

前記組成物が 5 5 以上の温度で少なくとも 1 時間保持されるとき、前記疎水性物質の少なくとも 9 0 % が前記親水性溶媒に溶解されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記親水性溶媒中の前記疎水性物質の溶解度が、2 5 以下の温度で 3 0 m g / m l 未満であり、5 5 以上の温度で 2 0 0 m g / m l 超である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記基板が、紙、木材、セルロース、テキスタイル、金属、セラミック、ガラス、ゴム、石、大理石、プラスチック、シリカ、炭素テープおよび塗料からなる群から選択される基板である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 0】

水の接触角が 1 5 5 ° ~ 1 8 0 ° で、固体残渣の堆積によって、2 0 0 0 倍拡大の S E M イメージで、深い谷と曲線的な山頂の外観を有する山岳景観を観察できる超疎水性フィルム_{の製造において使用するための}、アルキルケテンダイマーおよび H O C 1 ~ 4 アルキルまたは異なる H O C 1 ~ 4 アルキル類の混合物を含む組成物であって、前記組成物中、前記アルキルケテンダイマーの濃度が少なくとも 1 m g / m l である、噴霧するための組成物。

【請求項 1 1】

水の接触角が 1 5 5 ° ~ 1 8 0 ° で、固体残渣の堆積によって、2 0 0 0 倍拡大の S E M イメージで、深い谷と曲線的な山頂の外観を有する山岳景観を観察できる超疎水性表面_{の製造において使用するための}、アルキルケテンダイマーおよび H O C 1 ~ 4 アルキルまたは異なる H O C 1 ~ 4 アルキル類の混合物を含む組成物であって、前記組成物中、前記アルキルケテンダイマーの濃度が少なくとも 1 m g / m l である、噴霧するための組成物。

【請求項 1 2】

水の接触角が 1 5 5 ° ~ 1 8 0 ° で、固体残渣の堆積によって、2 0 0 0 倍拡大の S E M イメージで、深い谷と曲線的な山頂の外観を有する山岳景観を観察できる超疎水性材料_{の製造において使用するための}、アルキルケテンダイマーおよび H O C 1 ~ 4 アルキルまたは異なる H O C 1 ~ 4 アルキル類の混合物を含む組成物であって、前記組成物中、前記アルキルケテンダイマーの濃度が少なくとも 1 m g / m l である、噴霧するための組成物。

【請求項 1 3】

前記アルキルケテンダイマーが式 (1) の化合物である、請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載の、噴霧するための組成物；

10

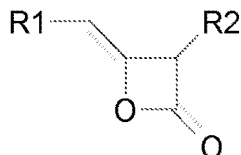
20

30

40

50

【化 2】



(I)

式中、R 1 および R 2 が、独立に、C 1 2 ~ 2 2 アルキルから選択される。

【請求項 1 4】

10

前記超疎水性フィルム₁の製造のための請求項 1 0 に記載の、噴霧するための組成物の使用。

【請求項 1 5】

前記超疎水性表面₁の製造のための請求項 1 1 に記載の、噴霧するための組成物の使用。

【請求項 1 6】

前記超疎水性材料₁の製造のための請求項 1 2 に記載の、噴霧するための組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面に疎水性材料を含む組成物を噴霧することによる超疎水性表面の製造工程に関する。

20

【背景技術】

【0002】

多くの毎日の状況で、特定の技術工程および製作手順で、水に暴露された後でさえ撥水性および/または自己洗浄特性を保持する十分に安定な高い撥水性および/または自己洗浄表面を伴った物を利用するのは非常に重要である。

【0003】

表面の撥水性能は、疎水性およびコロイド状の長さスケール（すなわち、その約 $10^{-8} \sim 10^{-5} \text{ m}$ ）の不均一の度合いに正に関連している。高い撥水性の表面は、微視的なスケールで、水との実際の接触表面が、計画された巨視的な表面よりはるかに大きいとき、結果として生じる。好適な微視的な形状を有する疎水性の表面は、約 $150^\circ \sim 180^\circ$ の純水に対する接触角により示される高い撥水性を有するかもしれない。そのような表面は、一般的に超疎水性表面と示される。それ自身の性質から得られる周知の例は、蓮（*Nelumbo nucifera*）の葉である。超疎水性表面は、概して、「自浄性」（最初に表面に吸着したチリおよびゴミの粒子が、その表面に点在する水滴に移動され、次いで、水滴がその表面から転がり落ちて除去されることを意味する）である。

30

【0004】

多くの努力が、ワックスおよび同様の疎水性材料（例えば、アルキルケテンダイマー（AKD）であって、これらを撥水性の状態、時には、超疎水性にさえする種々の表面で）の利用に注がれている。

40

【0005】

非特許文献 1 は、電気絶縁体の表面を、その表面に AKD のクロロホルム溶液を噴霧することで、超疎水性の状態にする方法を開示している。この方法の欠点は、再現性が低いことおよび毒性の高いクロロホルムが用いられていることである。クロロホルムは、例えば、一般的に発癌性であると考えられており、かつ、負の環境影響を連想させる。

【0006】

さらに、溶媒としてクロロホルムの使用は、用いられる噴霧装置を、接触する部分（例えば、バスケットや他の高分子材料）が、多くの高分子に高い溶解度でありおよび/または膨張する原因となるかもしれないクロロホルムにより容認し難いほどの影響を受けない噴霧装置のようなものにのみ限定する。

50

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 は、疎水性の物質が溶解する加圧流体の膨張による超疎水性表面の調製方法を開示する。当該物質は、膨張後、結晶化 / 堆積し、それにより、粒子が形成かつ堆積し、超疎水性表面を形成する。この方法の欠点は、加圧溶液を保存および取り扱うことができる装置を必要とすることである。さらに、加圧溶媒、典型的には超臨界 CO_2 に疎水性物質の溶解性は比較的低い。従って、比較的大量の加圧溶媒が、比較的小量の疎水性物質の堆積に必要とされる。

【 0 0 0 8 】

従って、超疎水性表面の製造方法の改善が高く望まれている。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 国際公開 2 0 0 9 / 0 0 5 4 6 5 号

【 非特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 非特許文献 1 】 T o r k k e l i ら、M i c r o E l e c t r o M e c h a n i c a l S y s t e m s、2 0 0 1 年、p 4 7 5 - 4 7 8 .

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

20

本発明は、例えば、上記された欠陥の少なくとも 1 以上を、和らげ、緩和し、回避または除去することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明の 1 つの態様によれば、(i) 疎水性物質および親水性溶媒を含む組成物であって、その親水性溶媒が 2 5 の温度および大気圧で液体である、組成物を提供する工程；および (i i) 超疎水性フィルム、表面または材料の生成のために基板の表面上に固体残渣を堆積させるため、基板に上記組成物を噴霧する工程；を含む超疎水性フィルム、表面または材料の製造方法であって、工程 (i i) を実行するとき、基板の温度より組成物の温度が高い、超疎水性フィルム、表面または材料の製造方法が提供される。

30

【 0 0 1 3 】

本発明の別の態様によれば、本発明に係る方法により得られ得る超疎水性フィルム、表面または材料が提供される。

【 0 0 1 4 】

本発明のさらに別の態様によれば、本発明に係る超疎水性フィルム、表面または材料を含む基板が提供される。

【 0 0 1 5 】

本発明のさらに別の態様によれば、アルキルケテンダイマーおよび $\text{HOC}1 \sim 8$ アルキルまたは異なる $\text{HOC}1 \sim 8$ アルキル類の混合物を含む組成物が提供され、ここで、その組成物中のアルキルケテンダイマーの濃度は、超疎水性フィルム、表面または材料の製造で使用するため、少なくとも 1 mg / ml であってよい。

40

【 0 0 1 6 】

本発明のさらに別の態様によれば、超疎水性フィルム、表面または材料の製造のため、本発明に係る組成物の使用が提供される。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明の種々の実施形態の有利な特徴部は、従属請求項と以下の詳細な説明内に定められている。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

本発明がすることができる、これらおよび他の態様、特徴部および利点は、限定を意図

50

しない、以下の本発明の実施形態の記載、添付図面にされている参照から、明らかであり、説明される。

【図1】本発明の一実施形態での深い谷と曲線的な山頂の外観を有する山岳景観を有する堆積された固体残渣をはっきりと示している、以下の本明細書の実施例1に記載されているワットマン紙 1 のろ紙のAKDのエタノール溶液の噴霧により得られる超疎水性表面のSEMイメージ(2000倍拡大)である。

【図2】本発明の一実施形態での深い谷と曲線的な山頂の外観を有する山岳景観とを有する堆積された固体残渣をはっきりと示している、本明細書の実施例1に記載されているワットマン紙 1 のろ紙のAKDの*i*-プロパノール溶液の噴霧により得られる超疎水性表面のSEMイメージ(2000倍拡大)である。

10

【図3】本発明の一実施形態での深い谷と曲線的な山頂の外観を有する山岳景観とを有する堆積された固体残渣をはっきりと示している、本明細書の実施例1に記載されているワットマン紙 1 のろ紙のAKDのメタノール溶液の噴霧により得られる超疎水性表面のSEMイメージ(2000倍拡大)である。

【図4】山岳景観より平面景観により似ていることにより、図1～図3のいずれかと比較して、外観で明らかに異なっている、本明細書の実施例1に記載されているワットマン紙 1 のろ紙のAKDのクロロホルム溶液の噴霧により得られるSEMイメージ(2000倍拡大)である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

20

(定義)

用語「室温」および「常温」は、特段の説明がない限り、16 ～ 25 の温度を意味する。

【0020】

本明細書で使用する場合、「ロールオフ角度」は、与えられた液体および与えられた大きさの液滴のため、水平面に関して、固体平面、水平に調整された表面を傾け、例えば、20 μ lの水を表面に堆積し、滑ることまたは転げることを始める角度を言及する。

【0021】

本明細書で使用する場合、そのみまたは接尾辞もしくは接頭辞として使用される「アルキル」は、1～23の炭素原子または特定数が意図されている特定数の炭素原子を有している分枝状および直鎖状の飽和脂肪族炭化水素基が意図されている。例えば、「C1～6アルキル」は、1、2、3、4、5または6つの炭素原子を有するアルキルを示す。アルキルの具体例は、これらに限定されないが、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチルおよび*t*-ブチルを含む。

30

【0022】

本明細書で使用する場合、そのみまたは接尾辞もしくは接頭辞として使用される「アルケニル」は、2～23の炭素原子および1～4の二重結合(独立に、*Z*または*E*のどちらかであってよい)を有する、分枝状および直鎖状の不飽和オレフィン性炭化水素基の両方を含むことを意図する。例えば、「C2～6アルケニル」は、2、3、4、5または6の炭素原子を有するアルケニルを示す。アルケニルの具体例は、これらに限定されないが、ビニル、アリルおよびオクト-4-エン-2-イルを含む。

40

【0023】

本明細書で使用する場合、そのみまたは接尾辞もしくは接頭辞として使用される「フルオロアルキル」は、アルキル基に対応する任意の炭素に結合する1、2、3またはそれ以上の水素がフルオロにより置換されている基を言及する。

【0024】

(実施形態)

超疎水性フィルム、表面または材料は、2工程(*i*および*ii*)を含む本明細書に提示される方法により調製されてよい。第1工程(*i*)で、疎水性物質および親水性溶媒を含む組成物が提供される。親水性溶媒は、常温かつ常圧(例えば、25 の温度および大気

50

圧)で、液体であってよい。第2工程(ii)で、組成物(例えば、均一溶液)は、超疎水性フィルム、表面または材料の生成のために基板の表面上に固体残渣を堆積させるため、基板に噴霧されてよい。第2工程を実行するとき、基板の温度より組成物の温度は高くてもよい。

【0025】

親水性溶媒(例えば、アルコール(例えば、 $\text{HOC1} \sim 8$ アルキル))中、疎水性物質(例えば、長鎖のアルキル直鎖を含むアルキルケテンダイマー(AKD))の高温溶液は、より低温である種々の基板上に噴霧されたとき、超疎水性表面を提供するという、驚くべきことにわかった。本明細書に開示される方法で製造される超疎水性フィルム、表面または材料は、微視的なスケールで、例えば基板としてのワットマン紙1のろ紙上に、深い谷と曲線的な山頂の外観を有する山岳景観を有する。その外観は、見る者からそっぽを向いた幹側(stem-side)を有する、互いの横または互いの上部に無作為に位置するパサパサの表面を有するカリフラワーの部分に似ていると記載もされている。本発明の先行技術の方法で、疎水性溶媒(例えば、クロロホルム)を使用すると、より平面である外観となっている。さらに、超疎水性(例えば、ロールオフ角度)の直接的な測定は、先行技術のこの方法と比べて、本明細書に開示される方法により製造されるとき、真の超疎水性表面とより一致している。

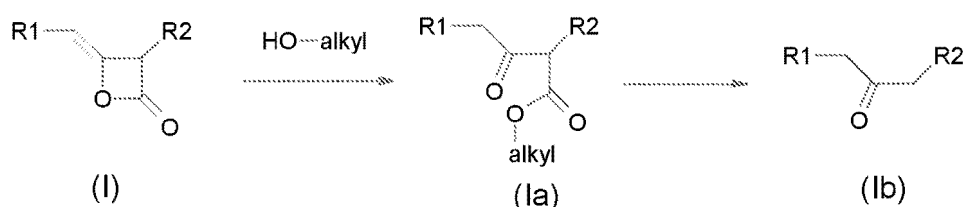
【0026】

任意の理論に結び付けられるわけではないが、本発明者は、温度を低くしたとき、親水性溶媒への疎水性物質の溶解性の大きな違いは、疎水性物質を超疎水性表面の形成に有利な結晶性形状に結晶化する原因となると信じている。

【0027】

任意の理論に結び付けられるわけではないが、本発明者は、さらに、疎水性物質の一部が親水性溶媒と反応して、少量または最終的な超疎水性表面および/または高温の溶液中により多く存在するかもしれない反応生成物を形成するかもしれないと信じている。従って、反応生成物は、本発明の組成物または本発明の超疎水性フィルム、表面または材料中の疎水性物質の全量の0.01~50wt%(例えば、0.1~10wt%、または0.5~5wt%)で存在してよい。この反応生成物は、本発明に係る超疎水性フィルム、表面または材料の形成(例えば、結晶化)に有利であるかもしれない。そのような反応生成物の具体例は、式(I)のアルキルケテンダイマー(AKD)の脂肪族のアルコール(例えば、メタノール、エタノールまたはi-プロパノール)による求核的開環によって形成されてよい、以下に描かれているエステル(la)およびケトン(lb)を含み、式中、R1およびR2は、例えば、直鎖状のC16またはC14アルキルであってよく、続いて、以下に描かれているように加水分解および脱炭酸が起こる。従って、以下に描かれている「アルキル」は、例えば、メチル、エチルまたはi-プロピルであってよい。

【化1】



【0028】

25で固体であってよい本発明の疎水性物質は、水に部分的に不溶性である化合物および化合物の混合物を含む。そのような化合物は、25で、1mg/L未満の水の溶解性(例えば、0.5mg/L未満または0.1mg/L未満)であってよい。

そのような疎水性物質の具体例は、例えば、市販のアルキルケテンダイマー(AKD)または少なくとも18の炭素原子を含む長鎖のカルボン酸もしくはアミド、室温で固体であるトリグリセリドおよび長鎖炭化水素もしくはケトンなどの長鎖脂肪族またはオレフィン炭素鎖を含む、天然および合成ワックス、天然および合成化合物を含む。本発明の疎水性

物質の追加の具体例は、フッ化合物（例えば、１または複数の水素原子（例えば、１～１０の水素原子）がフルオロにより置換されている上記の物質）のいずれかを含む。

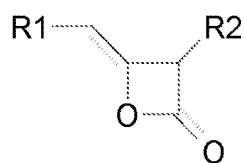
【００２９】

本発明の親水性溶媒は、室温および常圧で液体であってよく、任意の割合で水と完全に混和されているまたは１～８の炭素原子を含む脂肪族のアルコールである化合物および化合物の混合物を含む。

【００３０】

１つの実施形態によれば、疎水性物質は式（Ⅰ）の化合物であってよい。

【化２】



(I)

式（Ⅰ）の化合物のR１およびR２は、独立に、C１２～２２アルキル（例えば、C１４またはC１６のアルキル、およびC１２～２２フルオロアルキル）から選択されてよい。R１と式（Ⅰ）の化合物の４員環に結合している二重結合の立体化学はEまたはZであってよい。

【００３１】

１つの実施形態によれば、疎水性物質は、式（Ⅰ）の化合物の混合物であってよい。そのような混合物で、式（Ⅰ）の化合物の１つのR１およびR２は直鎖C１４アルキルであってよく、ならびに別の１つのR１およびR２は直鎖C１６アルキルであってよい。先の化合物は、当該混合物の３０ｗｔ％～４０ｗｔ％（例えば３５ｗｔ％）、または１１ｗｔ％未満（例えば、１～１０ｗｔ％）を構成してよい。後の化合物は、当該混合物の６０～７０ｗｔ％（例えば、６５ｗｔ％）、または８９ｗｔ％以上（例えば、９０ｗｔ％～９９ｗｔ％）を構成してよい。

【００３２】

１つの実施形態によれば、疎水性物質は、式（Ⅰ）の化合物の混合物であってよい。そのような混合物で、R１は、直鎖C１４アルキルまたは直鎖C１６アルキルであってよく、およびR２は、直鎖C１４アルキルまたは直鎖C１６アルキルであってよい。直鎖C１４アルキル基および直鎖C１６アルキル基の割合は、５：９５～４：６の範囲であってよい。

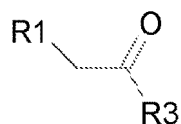
【００３３】

１つの実施形態によれば、疎水性物質は、ステアリン酸またはパルミチン酸由来のAKDであってよく、すなわち、２分子の水の脱離を伴った、ステアリン酸もしくはパルミチン酸の２分子の縮合、または１分子のステアリン酸および１分子のパルミチン酸の縮合で得られる。そのようなAKD誘導体は、商業的供給源から容易に入手可能である。

【００３４】

１つの実施形態によれば、疎水性物質は、式（Ⅱ）の化合物であってよい。

【化３】



(II)

【００３５】

10

20

30

40

50

R 1 は C 1 2 ~ 2 2 アルキルまたは C I 2 ~ 2 2 フルオロアルキルであってよい。R 3 は、OH、NH₂、OC 1 ~ 8 アルキル、OC 1 ~ 8 フルオロアルキル、NH C 1 ~ 8 アルキル、NH C 1 ~ 8 フルオロアルキルおよび O C H 2 C H R 4 C H 2 R 5 から選択されてよい。R 4 および R 5 は、独立に、O (C O) C 1 3 ~ 2 3 アルキル、O (C O) C 1 3 ~ 2 3 フルオロアルキルおよび O (C O) C 1 3 ~ 2 3 アルケニルから選択されてよい。

【 0 0 3 6 】

1 つの実施形態によれば、疎水性物質は、式 (I) の化合物および式 (I I) の化合物の混合物であってよい。

【 0 0 3 7 】

1 つの実施形態によれば、疎水性物質は、式 (I) の化合物および式 (I I) の化合物の混合物であってよい。

【 0 0 3 8 】

1 つの実施形態によれば、親水性溶媒は、50 ~ 150 (例えば、65 ~ 100) の沸点を有してよい。比較的高い沸点を有する親水性溶媒の利点は、加圧容器を必要とせず、沸点よりわずかに下の温度に組成物を加熱することにより、比較的少量の親水性溶媒中、比較的大量の疎水性化合物を溶解する可能性を含む。従って、必要とされる溶媒の量は最少であり、結果的にコストおよび環境影響を最小にする。比較的低い沸点を有する親水性溶媒の利点は、基板へ本発明の組成物の噴霧において、溶媒の効果的な蒸発である。従って、本発明の超疎水性フィルム、表面または材料を構成する固体残渣は、より高沸点である別の溶媒を同じ温度で使用した場合と比べてより速く形成されることであってよい。固有の沸点を有する溶媒の選択は、例えば、当業者によく理解されているような、利用の型および基板の温度に依存する。溶媒の選択に重要な他の要素は、許容できる毒性の水準および特定の利用で本発明に係る超疎水性フィルム、表面または材料の生成で利用できる時間を含む。当業者は、これらの要素および他の要素を、特定の利用に好適な溶媒を選択することに十分に考慮することができる。組成物が、本明細書に開示される方法でわずかに沸点より上の温度に加熱されたときでさえ、わずかな陽圧に耐える容器が必要とされることにより、この種の容器は、超臨界流体を含む従来の容器と比べてより単純かつ安価である。

【 0 0 3 9 】

1 つの実施形態によれば、親水性溶媒は、包括的な式 H O C 1 ~ 8 アルキルのアルコール、すなわち 1 ~ 8 の炭素原子を有する脂肪族のアルコールであってよい。

【 0 0 4 0 】

1 つの実施形態によれば、親水性溶媒は、水と完全に混和するアルコール (例えば、メタノール、エタノール、i - プロパノールおよび n - プロパノール) であってよい。水と完全に混和する親水性溶媒を使用する利点は、水を用いた単純な洗浄により処理された基板近くの縮合溶媒残渣の容易な除去である。別の利点は、疎水性物質の沈殿まで水の添加により、使用されていない本発明の組成物中の疎水性物質の容易な再生利用を含む。

【 0 0 4 1 】

1 つの実施形態によれば、親水性溶媒は、水に、約 5 g / m l 水超の溶解性を有するアルコール (例えば、メタノール、エタノール、i - プロパノール、n - プロパノール、1 - ブタノールおよび 2 - ブタノール) であってよい。

【 0 0 4 2 】

1 つの実施形態によれば、親水性溶媒は、溶媒の沸点 (大気圧) 付近の温度 (例えば、沸点の約 10 下 ~ 沸点の約 10 上) で、疎水性物質を 100 m g / m l 超 (例えば、150、200、250 または 300 m g / m l 超) 溶解する能力を有してよい。後の場合、本明細書に開示される方法を実施するとき、わずかな陽圧に耐える容器は、溶媒が沸騰するのを防止するために、組成物を含むために使用されてよい。

【 0 0 4 3 】

1 つの実施形態によれば、親水性溶媒への疎水性物質の溶解度は、本明細書に開示され

10

20

30

40

50

る方法で処理される基板の温度（例えば、 $-30 \sim 30$ （例えば、 25 ））で、 30 mg/ml 未満（例えば、 20 、 10 、 5 、 1 、 0.5 、 0.1 または 0.05 mg/ml 未満）であってよい。親水性溶媒への疎水性物質の溶解度は、大気圧での親水性溶媒の沸点（例えば、 $50 \sim 150$ （例えば $50 \sim 100$ または $50 \sim 60$ （例えば、 55 ））の 10 以内の温度で、 200 mg/ml 超（例えば、 250 、 300 または 400 mg/ml 超）であってよい。本明細書に開示される方法で疎水性物質を溶解させる親水性溶媒の使用は、温度に依存する前の化合物への後の化合物の溶解度の差異を最大化する。例えば、親水性溶媒への疎水性物質の溶解度は、 25 以下の温度で 30 mg/ml 未満であってよく、 55 以上の温度で 200 mg/ml 超であってよい。従って、有利なことに、溶媒の体積は、本発明に係る方法により最小化されてよい。例えば、先行技術の方法で、AKDを溶解するための超臨界 CO_2 の使用は、典型的には、 1 kg のAKDを含む超疎水性表面を製造するために 300 L 超の加圧 CO_2 を必要とする。比較で、本発明に係る方法を使用するとき、比較できる超疎水性フィルムを製造するために必要とされる親水性溶媒（例えば、エタノール）の体積は、 5 L 未満である。

【0044】

1つの実施形態によれば、本発明の組成物の疎水性物質の $30 \text{ wt}\%$ 以下（例えば、 25 、 20 、 15 、 10 、 5 または $3 \text{ wt}\%$ 未満）は、 $-30 \sim 40$ 未満の組成物の温度（例えば、 $15 \sim 30$ または約 25 ）で溶解状態で存在してよい。疎水性物質の他の部分は、親水性溶媒に溶解されることなく固体状態で存在してよい。例えば、疎水性物質は、例えば $70 \sim 80$ の組成物の温度で親水性溶媒に完全に溶解されてよい。同時に、疎水性物質の $30 \text{ wt}\%$ 未満は、約 25 である組成物の温度で溶解されてよい。この実施例の組成物は、本発明に係る方法で使用されてよい。従って、疎水性物質が完全に溶解されている高温（ $70 \sim 80$ ）の組成物は、本発明の方法で、約 25 の温度を有している基板に噴霧されてよい。

【0045】

1つの実施形態によれば、疎水性物質の融点は、少なくとも 10 （例えば、少なくとも 15 、 20 、 25 、 30 、 40 または 50 ）であり、本発明の方法を実行するとき、基板の温度より高い。

【0046】

1つの実施形態によれば、本発明の組成物の疎水性物質の $90 \text{ wt}\%$ 以上（例えば、 $95 \text{ wt}\%$ 超または好ましくは $100 \text{ wt}\%$ ）は、親水性溶媒の常圧での沸点付近の温度（例えば、沸点の約 10 下～沸点の 10 上（例えば、 $40 \sim 100$ の温度））で溶解状態で存在している。

【0047】

1つの実施形態によれば、親水性溶媒は、本明細書の実施形態で説明されている2以上の疎水性溶媒の混合物からなっており、従って、溶媒の沸点は、当該技術分野で周知の、例えば、種々の共沸混合物の形成による特別な利用のため最適であるように調整されてよい。異なる温度で疎水性物質を溶解させる能力に関する親水性溶媒の性質は、特別な利用に最適である混合物および当該技術分野で周知の疎水性物質の適用により調整されてもよい。

【0048】

1つの実施形態によれば、組成物は、親水性溶媒の大気圧での沸点より上の温度（例えば、沸点の $5 \sim 20$ 上）で、本明細書に開示される方法で使用されてよい。従って、組成物は、当該技術分野で周知である、わずから中間の陽圧に耐えることができる容器に保持されてよい。有利なことに、他の追加手段（例えば、ポンプ）を必要とすることなく、基板に組成物を噴霧するとき、絶え間なく続く組成物の噴霧を達成するために、そのような陽圧は、例えば、ノズルを経て組成物を加圧するために使用されてよい。

【0049】

1つの実施形態によれば、本発明に係る方法を実行するとき、基板とそのすぐそばの周辺の外気は、組成物の温度より少なくとも 5 低くてよい。従って、本発明の液体組成物

10

20

30

40

50

の温度と基板の温度との差異は、少なくとも5 あってよい。典型的な温度の差異は、30 ~ 100 (例えば、35 ~ 45) であってよい。組成物より冷たい基板は、疎水性物質の堆積を容易とし、従って、超疎水性フィルム、表面または材料の形成を容易とする。

【0050】

1つの実施形態によれば、本明細書に開示された方法により製造された超疎水性フィルム、表面または材料は、基板の処理された領域、すなわち疎水性物質を含む堆積された残渣の領域で、疎水性物質の2 g / cm²未満の密度(例えば、1、0.5、0.1、0.05または0.01 g / cm²未満)を有してよい。

【0051】

1つの実施形態によれば、本発明の方法により製造された超疎水性フィルム、表面または材料は、140°~180°の接触角(例えば、150°~180°または155°~180°)および0.01°~48°のロールオフ角度(例えば、1°~10°または1°~5°)を表示してよい。

【0052】

1つの実施形態によれば、本発明の方法により製造された超疎水性フィルム、表面または材料は、100°~180°、110°~180°、120°~180°、130°~180°、140°~180°、150°~180°、160°~180°または170°~180°の接触角を表示してよい。

【0053】

1つの実施形態によれば、本発明の方法により処理された基板は、紙、木材、セルロース、テキスタイル、金属、セラミック、ガラス、ゴム、石、大理石、プラスチック、シリカ、炭素テープおよび塗料からなる群から選択されてよい。

【0054】

1つの実施形態によれば、本明細書に開示される方法は、紙または木材の表面の撥水性を作るために使用されてよい。

【0055】

1つの実施形態によれば、本発明の組成物は、式HOC1~8アルキルの親水性溶媒であるアルコール(例えば、メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノールまたはこれらの混合物)および式(I)のAKD(式中、R1およびR2は、独立にC14またはC16の直鎖状アルキルであってよい)を、少なくとも1 mg / ml、少なくとも10 mg / ml、少なくとも50 mg / ml、少なくとも100 mg / mlまたは少なくとも200 mg / mlの濃度(例えば、少なくとも250 mg / ml)で含んでいてよい。そのような組成物は、本発明の方法により超疎水性フィルム、表面または材料の製造に有用であるかもしれない。組成物は、AKDの全てを溶解するため、好適な温度(例えば、ちょうど溶媒の沸点以下の温度)に加熱されてよい。従って、組成物は、基板に当該技術分野で公知の好適な手段により噴霧されてよい。そのような手段は、例えば、吹き付け塗装に通常使用される市販の噴霧装置および当該技術分野で周知の結合されたノズルを備えた容器を含む。

【0056】

比較できる超疎水性フィルム、表面または材料を得るために、比較的高い組成物中のAKDの濃度(例えば、250 mg / ml)と比べて、組成物中のAKDの濃度が、比較的低い(例えば、10 mg / ml)とき、より長い噴霧時間が必要とされるかもしれない。

【0057】

1つの実施形態によれば、本発明の方法により処理されてよい基板は、例えば、電子回路基板、電子デバイス、屋根瓦、外壁パネル(例えば、レンガ、木材、塗料木材)、ボート船体、航空機の種々の部分(例えば、翼)、衣服、靴、ブーツおよびテントである。基板は、例えば、紙、プラスチック、ガラス、金属、木材、セルロース、シリカ、炭素テープ、テキスタイルまたは塗料から作製されてよい。

【0058】

本発明は、上記の特異的な明確に説明されている実施形態を参照して説明されているが、本明細書に特異的に説明するものに限定されることを意図されない。上記されている具体例の任意な組み合わせは、本発明の範囲の範囲内にあると認められる。むしろ、本発明は、添付の請求項によってのみ限定され、かつ明確に上記されている以外の実施形態は、本願に添付される請求項に従って、同様に確からしい。

【実施例】

【0059】

(一般的な方法)

全ての材料を商業的供給源から得、かつ、特に注記しない限りさらに精製することなく使用した。EKA化学物質(スウェーデンのBohus社製)から、 $>90\%$ のC18-AKDと $<10\%$ のC16-AKDとを有する融点 -62 の混合物を含むAKD顆粒(DR SF 300)を得た。

10

【0060】

半自動のCAM200接触角システム(フィンランド、ヘルシンキのKSV Instruments Ltd.社製)の手段を用いて得た疎水性フィルム、表面または材料の比較のため、本発明に係る方法または他の方法により、疎水性フィルム、表面または材料の特性を調査するため、接触角を測定した。このシステムは、時間とともに、水滴の生映像をすばやく録画するビデオカメラを含む。水滴の体積を、各測定のため、 $5\mu\text{L}$ で保持した。各測定のため、液滴の3つの個々の点を3分間測定した。接触角を、Young-Laplace方法を用いた結合ソフトウェア(CAMソフトウェア)を用いて作成されたイメージから計算した。

20

【0061】

ロールオフ角度を、家の建設工事用のMARKTOP(登録商標)ツールからデジタル角度計を用いて測定した。比較のため、本発明に係る方法または他の方法により処理された均一の平面な基板を、両面テープで、デジタル角度計に取り付けた。 $20\mu\text{L}$ の液滴を、表面に塗布した。その後、デジタル角度計のレバーを、液滴が動くまでゆっくり高くし、それによりロールオフ角度を決定した。

【0062】

例えば、縮小モデル飛行機の塗装用のホビーエアブラシ装置を使用して噴霧した。

【0063】

30

種々の溶媒中の疎水性物質の溶液(例えば、AKD顆粒(DR SF 300)の溶液)を、室温で溶媒中に疎水性物質を混合することにより調製し、次いで、約30分間、 ~ 74 に加熱した。

【0064】

以下は、本発明に係る超疎水性フィルム、表面または材料の製造の具体例を限定するものでない。

【0065】

実施例1

親水性溶媒および疎水性溶媒の一例としてのクロロホルムの使用における比較

親水性溶媒または疎水性溶媒中で、AKD顆粒(DR SF 300)の上記のとおり調製された熱い溶液(~ 74 、 250mg のAKD/ 1mL の溶媒)を、表面積 104cm^2 有するワットマン1の紙の基板に噴霧した。噴霧を、約17秒間、その紙の表面から約30cmの距離から行った。噴霧の流れは、表面の吹き付け塗装のために一般的に用いられる方法、すなわち、まず、頂部から底部に連続的にS型の移動で紙の上を移動し、続いて、横方向に同様の移動をして移動した。当該基板およびその周辺の空気は、約25の温度を有していた。接触角、ロールオフ角度および基板上に堆積されたAKDの量を、以下の表に示されるように、種々の溶媒を使用して測定した。

40

【表 1】

溶媒	接触角 (°)	ロールオフ角度 (°)	堆積したAKDの量 (mg)
クロロホルム	151,7	48,075	572,3
メタノール (密封容器 に保存)	159,8	3,95	537,3
エタノール	162,4	4,575	538,5
i-プロパノール	164,9	2,375	545,6

10

【0066】

実施例 2

本発明に係る方法による種々の基板の処理

エタノール中で、AKD 顆粒 (DR SF 300) の上記のとおり調製された熱い溶液 (~ 74 °C、250 mg の AKD / 1 ml のエタノール) を、種々の基板の表面が視覚的に決定されるように、AKD の堆積によりその表面を覆った。用いた追加の実験条件は、実施例 1 で使用されたものと同様であった。接触角およびロールオフ角度を、以下の表に示されるように、種々の処理された基板について測定した。

【表 2】

基質	接触角 (°)	ロールオフ角度 (°)
ガラス(顕微鏡スライド)	165,6	4,175
アルミニウムシート	157	6,4
ラフなアルミニウムシート表面 (P120のサンドペーパーでこぼこを作成した)	168	5,05
ポリプロピレン表面	152,1	2,725
ラフなポリプロピレン表面 ポリエチレン表面 (硬質プラスチック表面)	162,9	2,725
ポリエチレン表面(硬化プラスチック表面)	155,3	2
ラフなポリエチレン表面(硬化プラスチック表面) (P120サンドペーパーでこぼこを作成した)	158,2	3,5
びき木材(マツ;ラフな表面)	145,4	4,45
ベニヤ板(カバノキ;滑らかな表面)	164	4,725
天然ゴム(滑らかな表面; IKEAのパトルルの背面、シャワーマット)	156,6	4,1
天然ゴム(ラフな表面; IKEAのパトルルの前面、シャワーマット)	156	7,8
段ボール(滑らかな表面)	155,2	2,05

20

30

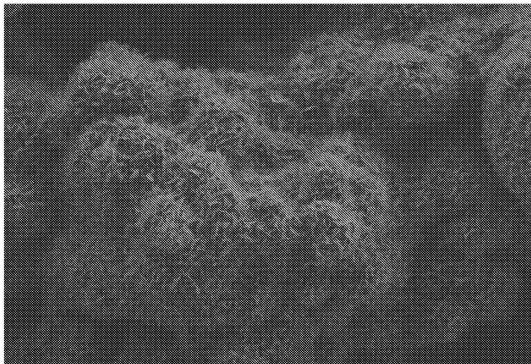
40

【0067】

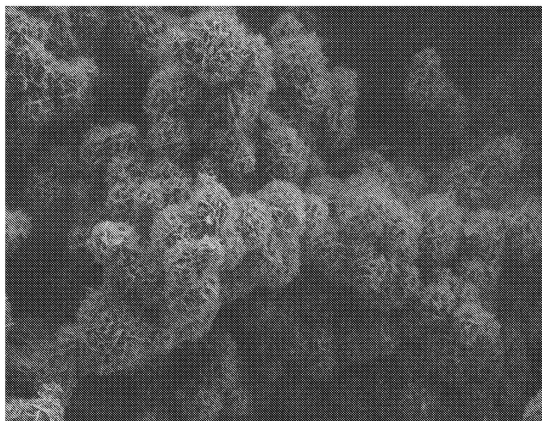
以下の請求項で、用語「含む」は、他の種または工程の存在を排除しない。さらに、個々の特徴部は、異なる請求項に含まれてよいが、これらの特徴部は、場合によって、有利に結合されてよく、および異なる請求項への包含は特徴部の組み合わせが柔軟でないおよび/または有利でないものを暗示しない。加えて、単数は、複数を排除しない。用語「1 つ」、「第 1 」、「第 2 」などは、複数を排除しない。

50

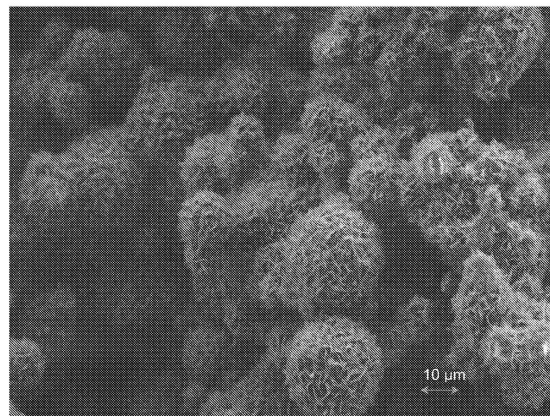
【図 1】



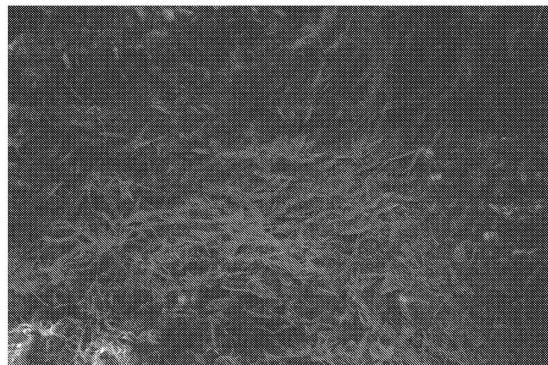
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 ルダ マルクス

スウェーデン国 エス - 1 2 4 5 3 バンダーゲン スケボクヴァルンスヴェーゲン 2 6 5

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 9 2 4 9 9 (J P , A)

特開平 0 1 - 2 8 0 0 9 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 0 5 D 1 / 0 0 ~ 7 / 2 6

C 0 9 D 1 / 0 0 ~ 1 0 / 0 0

1 0 1 / 0 0 ~ 2 0 1 / 1 0

C 0 9 K 3 / 1 8

C A p l u s (S T N)