

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-172646

(P2018-172646A)

(43) 公開日 平成30年11月8日(2018.11.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 3/18 (2006.01)</b>	C09K 3/18 104	4H020
<b>C09D 7/40 (2018.01)</b>	C09D 7/12	4J038
<b>C09D 183/04 (2006.01)</b>	C09D 183/04	4J246
<b>C08G 77/04 (2006.01)</b>	C08G 77/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2018-50113 (P2018-50113)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成30年3月16日 (2018.3.16)		住友化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2017-70989 (P2017-70989)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(32) 優先日	平成29年3月31日 (2017.3.31)	(74) 代理人	100075409
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100129757
			弁理士 植木 久彦
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	▲徳▼田 真芳
			大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物

(57) 【要約】

【課題】従来から知られる組成物では、液滴滑り性が十分に満足できるものではない場合があった。

【解決手段】本発明の組成物は、式(1)で表されるシラン化合物(A)、式(2)で表されるシラン化合物(B)及び粗さ調整剤(C)を含み、前記粗さ調整剤(C)の含有量が、前記シラン化合物(A)及び前記シラン化合物(B)の合計100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下である。



[ R<sup>1</sup>は、炭素数6以上の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -CH<sub>2</sub>- は、-O- に置き換わっていてもよい。X<sup>1</sup>は、加水分解性基を表す。R<sup>2</sup>は、炭素数1～5の炭化水素基を表す。X<sup>2</sup>は、加水分解性基を表す。nは、0又は1の整数を表す。]

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 ( 1 ) で表されるシラン化合物 ( A )、式 ( 2 ) で表されるシラン化合物 ( B ) 及び粗さ調整剤 ( C ) を含み、

前記粗さ調整剤 ( C ) の含有量が、前記シラン化合物 ( A ) 及び前記シラン化合物 ( B ) の合計 1 0 0 質量部に対して、1 質量部以上 2 0 質量部以下である組成物。

## 【化 1】



[ 式 ( 1 ) 中、

10

$\text{R}^1$  は、炭素数 6 以上の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる  $-\text{CH}_2-$  は、 $-\text{O}-$  に置き換わっていてもよい。

$\text{X}^1$  は、加水分解性基を表す。]

## 【化 2】



[ 式 ( 2 ) 中、

$\text{R}^2$  は、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。

$\text{X}^2$  は、加水分解性基を表す。

$n$  は、0 又は 1 の整数を表す。]

20

## 【請求項 2】

前記粗さ調整剤 ( C ) が、メジアン径が 1 0 nm 以上 5 0 0 nm 以下の金属酸化物粒子である請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記シラン化合物 ( A ) と前記シラン化合物 ( B ) とのモル比 ( B / A ) が、2 以上 1 0 0 以下である請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記シラン化合物 ( A ) と前記シラン化合物 ( B ) の合計の含有率が、組成物 1 0 0 質量 % 中、1 質量 % 以上 5 0 質量 % 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 5】

30

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物を硬化した膜。

## 【請求項 6】

ISO 25178 に準拠して算出した表面の算術平均高さ  $S_a$  が、0 . 0 4  $\mu\text{m}$  以上 0 . 9 0  $\mu\text{m}$  以下である請求項 5 に記載の膜。

## 【請求項 7】

表面抵抗値が  $7.5 \times 10^{13} / \text{sq}$  以下であり、ISO 25178 に準拠して算出した表面の算術平均高さ  $S_a$  が、0 . 0 4  $\mu\text{m}$  以上となる撥水膜。

## 【請求項 8】

請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の膜を有する物品。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

各種の表示装置、光学素子、建築材料、自動車部品、工場設備などにおいては、基材の表面に液滴が付着することにより基材が汚れたり、腐食したり、またこの汚れや腐食によって所望の性能が発揮できないなど、様々な問題が生じることがある。そのため、これらの分野においては、基材表面の撥水性が良好であることが求められる。

## 【0003】

50

例えば特許文献 1 には、テトラエトキシシラン、フルオロアルキルシラン及び I T O 超微粒子を含む混合溶液が記載されている。特許文献 2 には、テトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン及び金属アルコキシドを含む被覆用組成物を調製したことが記載されている。特許文献 3 には、オクチルトリエトキシシラン又はデシルトリエトキシシランと、テトラエトキシシランとを含む組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 7 - 330378 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 304605 号公報

10

【特許文献 3】国際公開第 2016 / 068103 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来から知られる上記の組成物では、液滴滑り性が十分に満足できるものではない場合があった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の発明を含む。

[ 1 ] 式 ( 1 ) で表されるシラン化合物 ( A )、式 ( 2 ) で表されるシラン化合物 ( B ) 及び粗さ調整剤 ( C ) を含み、前記粗さ調整剤 ( C ) の含有量が、前記シラン化合物 ( A ) 及び前記シラン化合物 ( B ) の合計 100 質量部に対して、1 質量部以上 20 質量部以下である組成物。

20

【化 1】



[ 式 ( 1 ) 中、

$R^1$  は、炭素数 6 以上の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -  $CH_2$  - は、- O - に置き換わっていてもよい。

$X^1$  は、加水分解性基を表す。]

30

【化 2】



[ 式 ( 2 ) 中、

$R^2$  は、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素基を表す。

$X^2$  は、加水分解性基を表す。

$n$  は、0 又は 1 の整数を表す。]

[ 2 ] 前記粗さ調整剤 ( C ) が、メジアン径が 10 nm 以上 500 nm 以下の金属酸化物粒子である [ 1 ] に記載の組成物。

[ 3 ] 前記シラン化合物 ( A ) と前記シラン化合物 ( B ) とのモル比 ( B / A ) が、2 以上 100 以下である [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の組成物。

40

[ 4 ] 前記シラン化合物 ( A ) と前記シラン化合物 ( B ) の合計の含有率が、組成物 100 質量 % 中、1 質量 % 以上 50 質量 % 以下である [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の組成物。

[ 5 ] [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の組成物を硬化した膜。

[ 6 ] I S O 2 5 1 7 8 に準拠して算出した表面の算術平均高さ  $S_a$  が、0.04  $\mu m$  以上 0.90  $\mu m$  以下である [ 5 ] に記載の膜。

[ 7 ] 表面抵抗値が  $7.5 \times 10^{13} / sq$  以下であり、I S O 2 5 1 7 8 に準拠して算出した表面の算術平均高さ  $S_a$  が、0.04  $\mu m$  以上となる撥水膜。

[ 8 ] [ 5 ] ~ [ 7 ] のいずれかに記載の膜を有する物品。

50

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の組成物から形成される膜は、液滴滑り性が良好である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0008】

本発明の組成物は、式(1)で表されるシラン化合物(A)、式(2)で表されるシラン化合物(B)及び粗さ調整剤(C)を含み、前記粗さ調整剤(C)の含有量が、前記シラン化合物(A)及び前記シラン化合物(B)の合計100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることを特徴とする。

## 【0009】

10

## 【化3】



[式(1)中、 $R^1$ は、炭素数6以上の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる -  $CH_2$  - は、 -  $O$  - に置き換わっていてもよい。

$X^1$ は、加水分解性基を表す。]

## 【0010】

## 【化4】



20

[式(2)中、 $R^2$ は、炭素数1～5の炭化水素基を表す。 $X^2$ は、加水分解性基を表す。 $n$ は、0又は1の整数を表す。]

## 【0011】

シラン化合物(A)及びシラン化合物(B)を含むことで、膜の撥水性が良好となり、粗さ調整剤(C)を所定割合で含むことで、膜の表面に適度な粗さを付与することができるため、撥水性を維持しつつ液滴滑り性を向上することができる。粗さ調整剤(C)の含有量は、シラン化合物(A)及びシラン化合物(B)の合計100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上、さらに好ましくは3質量部以上であり、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは15質量部以下、ことさら好ましくは10質量部以下である。

30

なお以下に例示する各成分及び官能基は、それぞれ、単独で、或いは組み合わせて使用することができる。

## 【0012】

シラン化合物(B)に対するシラン化合物(A)の比率が一定の範囲内であると、良好な外観を維持しつつ液滴滑り性を向上することができるために好ましい。シラン化合物(A)の含有量は、シラン化合物(B)100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上、さらに好ましくは4質量部以上であり、好ましくは70質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

## 【0013】

前記シラン化合物(A)を表す式(1)において、 $R^1$ は、飽和炭化水素基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましく、直鎖状アルキル基であることがさらに好ましい。 $R^1$ で表される炭化水素基としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が挙げられる。

40

$R^1$ で表される炭化水素基の炭素数は、6以上、好ましくは7以上、より好ましくは8以上であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは15以下である。

## 【0014】

前記炭化水素基に含まれる -  $CH_2$  - が -  $O$  - に置き換わった基としては、アルキレンオキシ単位を1又は2以上含む基が挙げられる。前記アルキレンオキシ単位としては、エ

50

チレンオキシ単位、プロピレンオキシ単位が挙げられ、エチレンオキシ単位が好ましい。前記炭化水素基に含まれる  $-CH_2-$  が  $-O-$  に置き換わった基としては、 $-R^3-(R^4-O)_{n1}-R^5$  が好ましい。  $R^3$  は単結合又は炭素数 1 ~ 4 の 2 価の炭化水素基を表し、  $R^4$  は炭素数 2 ~ 3 の 2 価の炭化水素基を表し、  $R^5$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の 1 価の炭化水素基を表し、  $n1$  は 1 ~ 10 の整数を表す。ただし、該基に含まれる炭素及び酸素の数の合計は 6 以上である。

$R^3$  で表される 2 価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の 2 価の飽和炭化水素基が挙げられる。  $R^3$  としては、2 価の炭化水素基であることが好ましい。

$R^4$  で表される 2 価の炭化水素基としては、エチレン基、プロピレン基等の 2 価の飽和炭化水素基が挙げられる。

$R^5$  で表される 1 価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の 1 価の飽和炭化水素基が挙げられる。  $R^5$  としては、1 価の炭化水素基であることが好ましい。

#### 【0015】

式 (1) において、  $X^1$  で表される加水分解性基としては、加水分解によりヒドロキシ基 (シラノール基) を与える基が挙げられ、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アセトキシ基、塩素原子及びイソシアネート基等が挙げられる。  $X^1$  としては、炭素数 1 ~ 6 (より好ましくは 1 ~ 4) のアルコキシ基又はシアノ基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 (より好ましくは 1 ~ 4) のアルコキシ基がより好ましく、全ての  $X^1$  が炭素数 1 ~ 6 (より好ましくは 1 ~ 4) のアルコキシ基であることがさらに好ましい。3 つの  $X^1$  は同一であっても異なってもよく、同一であることが好ましい。

シラン化合物 (A) としては、  $R^1$  が炭素数 7 ~ 13 の直鎖状アルキル基であり、全ての  $X^1$  が同一の基であって、炭素数 1 ~ 6 (より好ましくは 1 ~ 4) のアルコキシ基であるものが好ましい。

#### 【0016】

シラン化合物 (A) としては、具体的には、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、ウンデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、トリデシルトリメトキシシラン、トリデシルトリエトキシシラン、ブタデシルトリメトキシシラン、ブタデシルトリエトキシシラン、ペンタデシルトリメトキシシラン、ペンタデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘプタデシルトリメトキシシラン、ヘプタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等が挙げられ、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ブタデシルトリメトキシシラン、ブタデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシランが好ましい。

#### 【0017】

シラン化合物 (A) の含有量は、組成物 100 質量部中、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.1 質量部以上、さらに好ましくは 0.2 質量部以上であり、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、さらに好ましくは 3 質量部以下である。

#### 【0018】

前記シラン化合物 (B) を表す式 (2) において、  $R^2$  は、飽和炭化水素基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましく、直鎖状アルキル基であることがさらに好ましい。  $R^2$  で表される炭化水素基としては、メチル基、エチ

10

20

30

40

50

ル基及びプロピル基等が挙げられる。

【0019】

式(2)において、 $X^2$ で表される加水分解性基としては、 $X^1$ で表される加水分解性基と同様の基が挙げられ、好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基、アセトキシ基、塩素原子及びイソシアネート基等が挙げられ、アルコキシ基中のアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましい。 $X^2$ としては、炭素数1～6(より好ましくは1～4)のアルコキシ基又はイソシアネート基が好ましく、炭素数1～6(より好ましくは1～4)のアルコキシ基がより好ましく、全ての $X^2$ が炭素数1～6(より好ましくは1～4)のアルコキシ基であることがさらに好ましい。3つの $X^2$ は同一であっても異なってもよく、同一であることが好ましい。

10

式(2)において、 $n$ は0であることが好ましい。

【0020】

シラン化合物(B)としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン等が挙げられ、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

【0021】

シラン化合物(B)の含有量は、シラン化合物(A)1モルに対して、通常1モル以上、好ましくは2モル以上、より好ましくは5モル以上、さらに好ましくは10モル以上であり、通常100モル以下であり、好ましくは60モル以下、より好ましくは40モル以下、さらに好ましくは30モル以下である。

20

【0022】

シラン化合物(A)及びシラン化合物(B)の合計の含有率は、組成物100質量%中、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%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下である。

【0023】

シラン化合物(A)は、1種のみを用いてもよいし、複数を併用してもよい。シラン化合物(B)は、1種のみを用いてもよいし、複数を併用してもよい。

【0024】

前記粗さ調整剤(C)は、本発明の組成物から硬化物として形成される膜の表面粗さを調整する作用を有するものであればよい。

30

前記粗さ調整剤(C)としては、例えば、高分子粒子及び金属粒子や金属酸化物粒子などの無機粒子が挙げられ、前記粗さ調整剤(C)を均一に分散させる観点からは、好ましくは無機粒子であり、より好ましくは金属酸化物粒子である。金属酸化物粒子としては、具体的には、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マンガン、酸化イットリウム(III)、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化インジウム(III)、酸化錫(II)、酸化錫(IV)、三酸化アンチモン等の単独金属酸化物；酸化インジウム錫やスズ-アンチモン系酸化物(特にアンチモンドープ酸化錫)等の複合金属酸化物；等の粒子が挙げられ、二酸化ケイ素、酸化錫(IV)及びスズ-アンチモン系酸化物(特にアンチモンドープ酸化錫)の粒子が好ましい。膜外観の観点から、酸化錫(IV)やスズ-アンチモン系酸化物(特にアンチモンドープ酸化錫)の粒子がより好ましい。

40

【0025】

前記粗さ調整剤(C)は、粒子であることが好ましい。粗さ調整剤(C)のメジアン径は、好ましくは500nm以下、より好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下であり、例えば10nm以上、さらには15nm以上であってもよい。粗さ調整剤(C)の粒子径が小さいほど、得られる膜の透明性を維持することができ、粒子径が一定以上大きいと、組成物の安定性が改善される傾向がある。

【0026】

前記粗さ調整剤(C)の25℃の水に対する溶解性は、好ましくは0～100mg/1

50

00 mL、より好ましくは0～10 mg / 100 mL、さらに好ましくは0～5 mg / 100 mLである。

【0027】

前記粗さ調整剤(C)の密度は、好ましくは $3 \text{ g / cm}^3$ 以上、より好ましくは $4 \text{ g / cm}^3$ 以上、さらに好ましくは $5 \text{ g / cm}^3$ 以上であり、好ましくは $8 \text{ g / cm}^3$ 以下、より好ましくは $7.5 \text{ g / cm}^3$ 以下である。

【0028】

前記粗さ調整剤(C)の表面抵抗値は、好ましくは $10^{14} \text{ } \Omega \cdot \text{s}$ 以下、より好ましくは $10^{12} \text{ } \Omega \cdot \text{s}$ 以下、さらに好ましくは $10^{10} \text{ } \Omega \cdot \text{s}$ 以下であり、例えば $10^2 \text{ } \Omega \cdot \text{s}$ 以上、さらには $10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{s}$ 以上であってもよい。

10

【0029】

粗さ調整剤(C)は、1種のみを用いてもよいし、複数を併用してもよい。

【0030】

本発明の組成物は、さらに溶媒(D)を含むことが好ましい。溶媒としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アミド系溶媒等の親水性有機溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等が挙げられ、エーテル系溶媒としては、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられ、ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられ、アミド系溶媒としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。中でも、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒を用いることが好ましい。

20

溶媒は、後述する基材の材質に合わせて調整することができ、例えば基材に有機系材料を用いる場合はケトン系溶媒を用いることが好ましく、基材に無機系材料を用いる場合はアルコール系溶媒を用いることが好ましい。

【0032】

本発明の組成物は、シラン化合物(A)及びシラン化合物(B)の加水分解・重縮合用の触媒(E)を含んでいてもよく、含んでいなくともよい。前記触媒(E)としては、塩酸、硝酸、酢酸等の酸性化合物、アンモニア、アミン等の塩基性化合物、アルミニウムエチルアセトアセテート化合物等の有機金属化合物等を用いることができる。

30

触媒(E)を含む場合、触媒(E)の含有量は、シラン化合物(A)及びシラン化合物(B)の合計100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.005質量部以上、さらに好ましくは0.01質量部以上であり、好ましくは3質量部以下、より好ましくは1質量部以下、さらに好ましくは0.1質量部以下である。

【0033】

本発明の組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、防錆剤、紫外線吸収剤、光安定剤、防カビ剤、抗菌剤、生物付着防止剤、消臭剤、顔料、難燃剤、帯電防止剤等、各種の添加剤等のその他の成分を含有していてもよい。

40

【0034】

本発明の組成物は、シラン化合物(A)、シラン化合物(B)及び粗さ調整剤(C)並びに必要に応じて用いる溶媒(D)、触媒(E)及びその他の成分を混合することにより製造することができる。混合順序は特に限定されないが、例えば、シラン化合物(A)、シラン化合物(B)及び必要に応じて用いる溶媒(D)とを混合し、次いで、必要に応じて用いる触媒(E)と混合した後、粗さ調整剤(C)を混合してもよい。このような順序で混合することにより、組成物のゲル化を防止することができる。

前記粗さ調整剤(C)は、予め溶媒(D)の一部に分散させ、粗さ調整剤(C)含有液としてから、シラン化合物(A)、シラン化合物(B)等と混合してもよい。粗さ調整剤

50

(C)を予め分散させる場合、分散溶媒と、組成物調製時に用いる溶媒とは、同一でも異なっていてよい。粗さ調整剤(C)を、予め溶媒(D)の一部に分散させる場合、粗さ調整剤(C)の含有率は、該分散液100質量%中、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上であり、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

【0035】

本発明の組成物の硬化物である膜も本発明の技術的範囲に包含される。

前記膜表面の算術平均高さ $S_a$ は、好ましくは $0.90\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.04\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上である。

10

前記膜の表面粗さは、ISO25178に準拠して算出することができる。前記膜の表面粗さの算出の基礎となる画像は、例えば、光学顕微鏡(特に、共焦点レーザー顕微鏡)により取得することができる。

【0036】

前記膜に対する水の接触角は、好ましくは $90^\circ$ 以上、より好ましくは $95^\circ$ 以上、さらに好ましくは $100^\circ$ 以上であり、 $120^\circ$ 以下であってもよく、 $115^\circ$ 以下であってもよい。

【0037】

前記膜の表面抵抗値は、好ましくは $250 \times 10^{13} / \text{sq}$ 以下、より好ましくは $200 \times 10^{13} / \text{sq}$ 以下、さらに好ましくは $170 \times 10^{13} / \text{sq}$ 以下、ことさら好ましくは $7.5 \times 10^{13} / \text{sq}$ 以下であり、 $10^{12} / \text{sq}$ 以上であってもよく、 $10^{13} / \text{sq}$ 以上であってもよい。

20

【0038】

前記膜の厚さは、好ましくは $10\text{nm}$ 以上、より好ましくは $20\text{nm}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{nm}$ 以上であり、好ましくは $500\text{nm}$ 以下、より好ましくは $300\text{nm}$ 以下、さらに好ましくは $200\text{nm}$ 以下である。

【0039】

本発明の硬化膜の別の形態は、表面抵抗値が $7.5 \times 10^{13} / \text{sq}$ 以下であり、かつ膜表面の算術平均高さ $S_a$ が、 $0.04\mu\text{m}$ 以上となる撥水膜である。

【0040】

30

前記撥水膜の表面抵抗値は、好ましくは、 $5.0 \times 10^{13} / \text{sq}$ 以下、より好ましくは $4.0 \times 10^{13} / \text{sq}$ 以下であり、 $10^{12} / \text{sq}$ 以上であってもよく、 $10^{13} / \text{sq}$ 以上であってもよい。

【0041】

前記撥水膜の算術平均高さ $S_a$ は、好ましくは $0.9\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.04\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上である。

【0042】

前記撥水膜に対する水の接触角は、好ましくは $90^\circ$ 以上、より好ましくは $95^\circ$ 以上、さらに好ましくは $100^\circ$ 以上であり、 $120^\circ$ 以下であってもよく、 $115^\circ$ 以下であってもよい。

40

【0043】

前記撥水膜の厚さは、好ましくは $10\text{nm}$ 以上、より好ましくは $20\text{nm}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{nm}$ 以上であり、好ましくは $500\text{nm}$ 以下、より好ましくは $300\text{nm}$ 以下、さらに好ましくは $200\text{nm}$ 以下である。

【0044】

前記膜は、本発明の組成物と基材とを接触させ、シラン化合物(A)及びシラン化合物(B)に含まれる加水分解性基を加水分解及び重縮合することで形成することができる。

【0045】

本発明の組成物を基材と接触させる方法としては、組成物を基材にコーティングする方

50



法が挙げられる。該コーティング方法としては、スピンコーティング法、ディップコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコート法、バーコート法、手塗り(布等に液を染み込ませ、基材に塗りこむ方法)、かけ流し(液をスポイトなどを用いて基材にそのままかけ、塗布する方法)、霧吹き(霧吹きを用いて基材に塗布する方法)、あるいはこれらを組み合わせた方法などが挙げられる。作業性の観点から、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、手塗り、かけ流し、霧吹きあるいはこれらを組み合わせた方法が好ましい。

本発明の組成物を基材と接触させた状態で、空气中、常温で静置(例えば10時間~48時間)することで、空气中の水分が取り込まれ、加水分解性基の加水分解・重縮合が促進され、基材上に皮膜を形成できる。得られた皮膜を更に乾燥させることも好ましい。

10

#### 【0046】

本発明の組成物を基材と接触させる際、作業性の観点から、必要に応じて溶媒(希釈溶媒)で希釈してもよい。前記希釈溶媒としては、前記組成物に含まれていてもよい溶媒と同様の溶媒を挙げることができ、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒が好ましい。基材が有機系材料の場合は、ケトン系溶媒を用いることが好ましく、基材が無機系材料の場合は、アルコール系溶媒を用いることが好ましい。希釈倍率は、好ましくは2~50倍、より好ましくは3~20倍である。

#### 【0047】

本発明の組成物を接触させる基材の形状は、平面、曲面のいずれでもよいし、多数の面が組み合わさった三次元的構造でもよい。また基材の材質としては、有機系材料、無機系材料が挙げられる。前記有機系材料としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル-スチレン共重合樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂;フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂;等が挙げられ、無機系材料としては、セラミックス;ガラス;鉄、シリコン、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属;前記金属を含む合金;等が挙げられる。

20

#### 【0048】

前記基材には予め易接着処理を施しておいてもよい。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の親水化処理が挙げられる。また、樹脂、シランカップリング剤、テトラアルコキシシラン等によるプライマー処理を用いてもよい。また、樹脂、シランカップリング剤、テトラアルコキシシラン等によるプライマー処理を施しても良いし、ポリシラザンなどのガラス皮膜を基材に予め塗布しておいても良い。

30

#### 【0049】

本発明の組成物を用いることで、液滴滑り性に優れた膜を提供することができる。該膜は、表示装置、光学素子、建築材料、自動車部品、工場設備などに有用である。

#### 【実施例】

#### 【0050】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。以下においては、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。

40

本発明における測定方法は、以下の通りである。

#### 【0051】

##### 〔外観目視評価〕

照度1000ルクスの環境において、皮膜を目視にて観察し、着色や異物の有無(以下、まとめて「汚れ」と記載する)を官能評価にて、以下の通り評価した。

：汚れが確認できない

：注意深く見ると汚れが確認できる

×：容易に汚れが確認できる

50

## 【0052】

## 〔接触角評価〕

接触角測定装置（DM700、協和界面科学社製）を用いて、液滴法（解析方法： / 2法、水滴量：3.0  $\mu$ L）にて、皮膜の表面の水の接触角を測定した。

## 【0053】

## 〔滑落速度〕

20度に傾けた基板上に50  $\mu$ Lの水滴を滴下し、初期滴下位置から1.5cm滑落する時間を測定し、滑落速度を算出した。なお、2分以内に水滴が1.5cm以上滑落しない場合は×：滑落せず、とした。

## 【0054】

## 〔表面抵抗値測定〕

測定試料を平板試料用大径電極（東亜ディーケーケー株式会社製 SME-8310）に設置して、10Vの電圧を印加し、デジタル絶縁計（東亜ディーケーケー株式会社製 DSM-8103）にて4分後の抵抗値を測定し、その値をもとに表面抵抗値を算出した。

10

## 【0055】

## 〔表面粗さの測定〕

レーザー顕微鏡（OLS4000、オリンパス製）を用いて、得られた膜の表面を拡大倍率20倍で観察した。算術平均高さSaはISO25178に準拠して評価した。算術平均高さSaはN=2の平均値とした。

20

## 【0056】

## 実施例1

シラン化合物（A）としてデシルトリメトキシシラン0.29g、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル（テトラエトキシシラン）5.99gを、主溶剤としての2-ブタノン（関東化学株式会社製）12.07gに溶解させ、室温で20分撹拌した。得られた溶液に触媒としての塩酸（0.01mol/L水溶液）8.32gを混合し、室温で24時間撹拌して、試料溶液を作製した。前記試料溶液に粗さ調整剤（C）含有液としてS-2000（メジアン径15~20nmの酸化スズからなる粒子を含む20質量%メチルイソブチルケトン分散液、三菱マテリアル電子化成株式会社製）0.315g（粗さ調整剤（C）は、シラン化合物（A）とシラン化合物（B）との合計100質量部に 30 対して、1.0質量部）を添加し、30分間超音波処理により粗さ調整剤（C）を試料溶液中に分散させ、コーティング組成物を得た。得られたコーティング組成物を2-ブタノンにより希釈倍率3倍で希釈し、塗布溶液を得た。基材としてアクリル板（住友化学株式会社製）上に霧吹きにより塗布溶液を約700  $\mu$ L吹き付け、スピンコータ（MIKASA社製）により、回転数300rpm、60secの条件で製膜した後、室温にて乾燥させてコーティング被膜を得た。

## 【0057】

## 実施例2

粗さ調整剤（C）含有液としてのS-2000の添加量を1.57g（粗さ調整剤（C）は、シラン化合物（A）とシラン化合物（B）との合計100質量部に 40 対して、5質量部）に変更した以外は、実施例1と同様にして、コーティング被膜を作製した。

## 【0058】

## 実施例3

粗さ調整剤（C）含有液としてのS-2000の添加量を3.14g（粗さ調整剤（C）は、シラン化合物（A）とシラン化合物（B）との合計100質量部に 対して、10質量部）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング被膜を作製した。

## 【0059】

## 実施例4

コーティング組成物を希釈せずに使用したこと以外は、実施例3と同様にして、コーティング被膜を作製した。

50

## 【0060】

## 実施例 5

シラン化合物 (A) としてデシルトリメトキシシラン 0.29 g、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル (テトラエトキシシラン) 5.99 g を、主溶剤としての 2-プロパノール (関東化学株式会社製) 11.7 g に溶解させ、室温で 20 分撹拌した。得られた溶液に触媒としての塩酸 (0.01 mol/L 水溶液) 8.32 g を混合し、室温で 24 時間撹拌して、試料溶液を作製した。前記試料溶液に粗さ調整剤 (C) 含有液として S-2000 (メジアン径 15~20 nm の酸化スズからなる粒子を含む 20 質量%メチルイソブチルケトン分散液、三菱マテリアル電子化成株式会社製) 0.314 g (粗さ調整剤 (C) は、シラン化合物 (A) とシラン化合物 (B) との合計 100 質量部に対して、1.0 質量部) を添加し、30 分間超音波処理により粗さ調整剤 (C) を試料溶液中に分散させ、2-プロパノールにより希釈倍率 3 倍で希釈し、塗布溶液を得た。基材として、照射速度 800 mm/sec、ギャップ 10 mm、照射回数 1 回の条件で、大気圧プラズマ装置 (富士機械社製) により基材表面を活性化させたガラス基板 (Corn ing 社製「EAGLE XG」) を使用した。それ以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング被膜を作製した。

10

## 【0061】

## 実施例 6

粗さ調整剤 (C) 含有液としての S-2000 の添加量を 3.14 g (粗さ調整剤 (C) は、シラン化合物 (A) とシラン化合物 (B) との合計 100 質量部に対して、1.0 質量部) に変更したこと以外は、実施例 5 と同様にして、コーティング被膜を作製した。

20

## 【0062】

## 実施例 7

粗さ調整剤 (C) 含有液としての S-2000 の添加量を 4.71 g (粗さ調整剤 (C) は、シラン化合物 (A) とシラン化合物 (B) との合計 100 質量部に対して、1.5 質量部) に変更したこと以外は、実施例 5 と同様にして、コーティング被膜を作製した。

## 【0063】

## 実施例 8

粗さ調整剤 (C) 含有液としての S-2000 の添加量を 6.28 g (粗さ調整剤 (C) は、シラン化合物 (A) とシラン化合物 (B) との合計 100 質量部に対して、2.0 質量部) に変更したこと以外は、実施例 5 と同様にして、コーティング被膜を作製した。

30

## 【0064】

## 実施例 9

粗さ調整剤 (C) 含有液として、S-2000 を 0.314 g 用いる代わりに、T-1 (メジアン径 100 nm のスズ-アンチモン系酸化物からなる粒子を含む 20 質量%3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール分散液、三菱マテリアル電子化成株式会社製) を 1.57 g (粗さ調整剤 (C) は、シラン化合物 (A) とシラン化合物 (B) との合計 100 質量部に対して、5 質量部) 用いたこと以外は、実施例 5 と同様にして、コーティング被膜を作製した。

## 【0065】

## 実施例 10

粗さ調整剤 (C) 含有液として S-2000 を 0.314 g 用いる代わりに、粗さ調整剤 (C) として SiO<sub>2</sub> 粉末 (アドマファイン SO-E1、メジアン径 250 nm、株式会社アドマテックス製) を 0.31 g (粗さ調整剤 (C) は、シラン化合物 (A) とシラン化合物 (B) との合計 100 質量部に対して、5 質量部) 用いたこと以外は、実施例 5 と同様にして、コーティング被膜を作製した。

40

## 【0066】

## 実施例 11

粗さ調整剤 (C) 含有液として S-2000 を 0.314 g 用いる代わりに、粗さ調整剤 (C) として SiO<sub>2</sub> 粉末 (アドマファイン SO-E2、メジアン径 500 nm、株式

50

会社アドマテックス製)を0.31g(粗さ調整剤(C)は、シラン化合物(A)とシラン化合物(B)との合計100質量部に対して、5質量部)用いたこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0067】

#### 実施例12

粗さ調整剤(C)含有液としてのS-2000の添加量を1.57g(粗さ調整剤(C)は、シラン化合物(A)とシラン化合物(B)との合計100質量部に対して、5質量部)に変更したこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0068】

#### 実施例13

粗さ調整剤(C)含有液としてのS-2000の添加量を1.57g(粗さ調整剤(C)は、シラン化合物(A)とシラン化合物(B)との合計100質量部に対して、5質量部)に変更し、2-プロパノールによる希釈倍率を7倍としたこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0069】

#### 実施例14

粗さ調整剤(C)含有液としてのS-2000の添加量を1.57g(粗さ調整剤(C)は、シラン化合物(A)とシラン化合物(B)との合計100質量部に対して、5質量部)に変更し、2-プロパノールによる希釈倍率を10倍としたこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0070】

#### 実施例15

粗さ調整剤(C)含有液としてのS-2000の添加量を1.57g(粗さ調整剤(C)は、シラン化合物(A)とシラン化合物(B)との合計100質量部に対して、5質量部)に変更し、2-プロパノールによる希釈倍率を20倍としたこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0071】

#### 実施例16

シラン化合物(A)としてデシルトリメトキシシランを0.29g用いる代わりに0.79g用い、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル(テトラエトキシシラン)を5.99g用いる代わりに1.25g用い、主溶剤として2-プロパノール(関東化学株式会社製)を11.7g用いる代わりに4.25g用い、触媒としての塩酸(0.01mol/L水溶液)を8.32g用いる代わりに2.34g用い、粗さ調整剤(C)含有液としてのS-2000を0.314g用いる代わりに0.51g(粗さ調整剤(C)は、シラン化合物(A)とシラン化合物(B)との合計100質量部に対して、5質量部)用いたこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0072】

#### 実施例17

シラン化合物(A)としてデシルトリメトキシシランを0.29g用いる代わりに0.15g用い、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル(テトラエトキシシラン)を5.99g用いる代わりに1.92g用い、主溶剤として2-プロパノール(関東化学株式会社製)を11.7g用いる代わりに3.94g用い、触媒としての塩酸(0.01mol/L水溶液)を8.32g用いる代わりに2.74g用い、粗さ調整剤(C)含有液としてのS-2000を0.314g用いる代わりに0.52g(粗さ調整剤(C)は、シラン化合物(A)とシラン化合物(B)との合計100質量部に対して、5質量部)用いたこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0073】

#### 実施例18

シラン化合物(A)としてデシルトリメトキシシランを0.29g用いる代わりに0.06g用い、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル(テトラエトキシシラ

10

20

30

40

50

ン)を5.99g用いる代わりに2.02g用い、主溶剤として2-プロパノール(関東化学株式会社製)を11.7g用いる代わりに3.89g用い、触媒としての塩酸(0.01mol/L水溶液)を8.32g用いる代わりに2.80g用い、粗さ調整剤(C)含有液としてのS-2000を0.314g用いる代わりに0.52g(粗さ調整剤(C)は、シラン化合物(A)とシラン化合物(B)との合計100質量部に対して、5質量部)用いたこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0074】

比較例1

粗さ調整剤(C)を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0075】

比較例2

粗さ調整剤(C)を添加しなかったこと以外は、実施例5と同様にして、コーティング被膜を作製した。

【0076】

実施例1~18、比較例1~2のコーティング被膜について、外観目視、接触角、表面抵抗値、滑落速度、表面粗さの評価結果を表1に示す。ただし、表面抵抗値及び滑落速度の向上倍率は、基板としてアクリル基板を用いた場合は比較例1の数値を基準値とし、基板としてガラス基板を用いた場合は比較例2の数値を基準値として、各実施例における表面抵抗値で対応する基準値を割った値、又は各実施例における滑落速度の値を対応する基準値で割った値を表す。

【0077】

【表1】

		基板	外観 目視	接触角 °	表面抵抗値		滑落速度		表面粗さ μm
					$\times 10^{13} \Omega$	向上倍率	mm/sec	向上倍率	
実施例	1	アクリル基板	◎	108.7	99.8	2.6	78.1	1.2	0.890
	2	アクリル基板	◎	109.3	47.9	5.3	77.2	1.2	0.871
	3	アクリル基板	◎	106.9	25.6	9.9	81.2	1.3	0.766
	4	アクリル基板	◎	107.9	2.3	110.3	91.2	1.4	0.440
	5	ガラス基板	○	106.9	2.2	2.4	107.2	1.6	0.043
	6	ガラス基板	○	103.1	2.1	2.5	100.4	1.5	0.048
	7	ガラス基板	○	104.3	7.7	0.7	89.9	1.3	0.070
	8	ガラス基板	○	102.9	7.3	0.7	91.5	1.3	0.079
	9	ガラス基板	◎	106.1	3.4	1.6	102.8	1.5	0.037
	10	ガラス基板	×	108	24.6	0.2	90.9	1.3	0.151
	11	ガラス基板	×	107.6	24.1	0.2	87	1.3	0.183
	12	ガラス基板	◎	107.3	3.8	1.4	111	1.6	0.040
	13	ガラス基板	◎	105.2	9.9	0.5	104.5	1.5	0.039
	14	ガラス基板	◎	103.8	17.9	0.3	97.6	1.4	0.036
	15	ガラス基板	◎	101.6	29.5	0.2	88.8	1.3	0.038
	16	ガラス基板	○	107.6	207.3	0.0	94.4	1.4	0.060
	17	ガラス基板	◎	109.1	17.1	0.3	108	1.6	0.036
	18	ガラス基板	◎	103	4.2	1.3	93.7	1.4	0.037
比較例	1	アクリル基板	◎	109	254.9	—	64.3	—	0.924
	2	ガラス基板	◎	107.8	5.3	—	69	—	0.030

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の組成物を用いることにより、液滴滑り性に優れた膜を提供することができる。該膜は、表示装置、光学素子、建築材料、自動車部品、工場設備などに有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 島崎 泰治

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(72)発明者 伊藤 友宏

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(72)発明者 上原 みちる

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 4H020 BA32

4J038 DL031 HA166 JC32 KA08 KA20 MA14 NA01 NA07 NA20

4J246 AA03 AB05 AB11 BA120 BA160 BA260 BA26X BB020 BB022 BB02X

CA260 CA26X CA560 FA071 FA121 FA131 FA651 FC033 FD10 GB29

GB33 GC08 GC09 GC39 GC49 GD08 HA25 HA26 HA36