

(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
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/161574 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 5/00 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)
C09D 201/00 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/003322

(22) 国際出願日: 2023年2月2日(02.02.2023)

(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: 南出 あゆみ (MINAMIDE Ayumi); 〒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). 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). 安藤 圭理 (ANDO Keisuke); 〒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). 藤野 俊明 (FUJINO Toshiaki); 〒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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

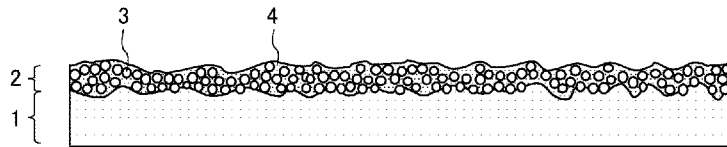
添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER-REPELLENT COATING FILM, COATING COMPOSITION, AND WATER-ABSORBENT MATERIAL

(54) 発明の名称: 撥水性被膜、コーティング組成物及び吸水性材料

[図1]



(57) Abstract: The water-repellent coating film is formed on the surface of a water-absorbent base material that is impregnated with oil, and contains a water- and oil-repellent resin and inorganic nanoparticles in a mass ratio of 50:50 to 90:10.

(57) 要約: 撥水性被膜は、オイルが浸透している吸水性基材の表面に形成され、撥水撥油性樹脂と無機ナノ粒子とが、質量比50:50~90:10の比率で含有されている。



WO 2024/161574 A1

明 細 書

発明の名称：撥水性被膜、コーティング組成物及び吸水性材料

技術分野

[0001] 本開示は、撥水性を有する撥水性被膜、コーティング組成物及び吸水性材料に関する。

背景技術

[0002] 従来、撥水性を有する撥水性被膜が知られている。吸水性が高い基材、例えば建材又は外壁によく用いられる木材、モルタル又は窯業等は、水を吸収すると水分の吸収によって基材の膨張及び収縮が起こり、基材にクラックが生じたり、更には割れを生じたりする。このため、吸水性が高い基材において、内部への水の侵入を防ぐと共に、侵入した水分を外部に逃がす必要がある。概して、このような吸水性が高い基材は、表面を保護するためにウレタン樹脂組成物又は光硬化性樹脂組成物から形成される塗膜で覆われている。特許文献1には、フッ素含有アクリル酸エステル化合物、微粒子シリカ、光重合性オリゴマー、反応性モノマー及び光重合開始剤を用いた撥水撥油性木質建材が開示されている。また、特許文献2には、シリコーンアクリルブロック重合体及び α 、 β -不飽和カルボニル基含有体を含むマイケル硬化型撥水性塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4985560号公報
特許文献2：特開2004-359858号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1は光硬化性樹脂組成物であるため、撥水撥油性被膜を形成するために、電子線又は紫外線による硬化が必要であり、撥水撥油性被膜の形成に時間と手間がかかる。また、特許文献2の被膜は、電子線又は紫

外線による硬化が不要であるものの、室温での硬化には長時間を要し、時間短縮のために加熱しなければならず、大型基材に対しては不向きである。また、形成された被膜は水を通さないため、基材が湿潤する場合に乾燥させることができない。

[0005] 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、電子線又は紫外線による硬化、加熱による硬化が不要で、簡便に透湿性が発現される撥水性被膜、コーティング組成物及び吸水性材料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

[0006] 本開示に係る撥水性被膜は、オイルが浸透している吸水性基材の表面に形成され、無機ナノ粒子と撥水撥油性樹脂とが、質量比50:50~90:10の比率で含有されている。

規則 91,
04.07.2023

発明の効果

[0007] 本開示によれば、吸水性基材にオイルが浸透しており、吸水性基材の表面に、無機ナノ粒子と撥水撥油性樹脂とが、質量比50:50~90:10の比率で含有されている。このため、吸水性基材上において、簡便に透湿性を有する撥水性被膜を形成することができる。

規則 91,
04.07.2023

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施の形態1に係る物品を示す断面図である。

[図2]実施の形態1に係る撥水性被膜が塗布された直後の物品を示す断面図である。

[図3]実施の形態1に係るオイルが浸透したあとの物品を示す断面図である。

[図4]実施の形態2に係る撥水性被膜が塗布された直後の物品を示す断面図である。

[図5]実施の形態2に係るオイルが浸透したあとの物品を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の撥水性被膜、コーティング組成物及び吸水性材料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。

[0010] 実施の形態 1.

図 1 は、実施の形態 1 に係る物品を示す断面図である。本実施の形態 1 において、吸水性基材 1 表面に撥水性被膜 2 が塗布されて物品が構成されている。撥水性被膜 2 には、無機ナノ粒子 3 と、撥水撥油性樹脂 4 とが含まれている。なお、撥水性被膜 2 には、オイル 5 が含まれていてもよい。撥水撥油性樹脂 4 は、単独で使用されても撥水性を示すものの、無機ナノ粒子 3 が混合されることによって、微小な凹凸が表面に形成される。これにより、撥水性が向上し、超撥水性が発現されるようになる。

[0011] また、無機ナノ粒子 3 の混合量が適切に調整されることによって、撥水性被膜 2 が微細な空孔を含む多孔質となり、水蒸気が透過する透湿性が発現されるようになる。撥水性被膜 2 は超撥水性であるため、液状の水が接しても水が透過したり付着したりすることがなく、吸水性基材 1 が濡れることを防ぐことができる。また、撥水性被膜 2 は透湿性を有しているため、吸水性基材 1 への水蒸気の入りを妨げない。一般的な撥水性塗料が塗布された場合は、吸水性基材 1 が濡れることを防ぐものの、水蒸気の入りは阻害されてしまう。本実施の形態 1 の撥水性被膜 2 は、吸水性基材 1 の表面に水が付着したり、湿潤したりすることを抑制すると共に、室内空気の調湿等の吸水性基材 1 の吸湿性を生かした機能を維持することができる。

[0012] 撥水性被膜 2 には、無機ナノ粒子 3 が適切に添加されることによって、撥水性被膜 2 の塵埃付着を抑制することも実現されている。撥水撥油性樹脂 4 に対

し、十分な量の無機ナノ粒子3が含まれていない場合、吸水性基材1が、表面に10 μ mを超えるような凹凸又は孔を有するとき、撥水性被膜2は凹凸又は孔の表面を薄膜で覆う状態となり、凹凸又は孔の形状に大きな変化はない。このような状態では、吸水性基材1が撥水性被膜2で被覆されていても、水滴が孔を透過して吸水性基材1が濡れてしまう。また、撥水性被膜2において、凹凸又は孔に塵埃等が引っ掛かったり入り込んだりして、塵埃等が付着しやすい。本実施の形態1においては、撥水性被膜2に無機ナノ粒子3が適切に混合されているため、凹凸又は孔がある吸水性基材1に塗布されても、撥水性被膜2は吸水性基材1の表面部分に形成され、凹凸を緩和し、孔を塞ぐようになる。このため、塵埃付着の抑制効果が得られる。

[0013] (吸水性基材1)

吸水性基材1としては、吸水性の高い基材、例えば木材、タイル、レンガ、石材、モルタル、コンクリート、土、粘土、漆喰、石膏、石膏ボード、岩綿吸音板、布地、不織布、紙等が用いられる。特に吸水性基材1の表面が、光沢を有するような平滑面でなく、算術平均粗さRaが数 μ m以上の凹凸があると、効果が高い。また、表面に凹凸があることによって、アンカー効果により撥水性被膜2との密着性が向上し、耐久性がある撥水性被膜2となる。このように、吸水性基材1は、無機材料でもよいし、有機材料でもよい。

[0014] (無機ナノ粒子3)

無機ナノ粒子3の一次粒子の平均粒径は、2nm以上20nm以下であり、好ましくは5nm以上15nm以下である。無機ナノ粒子3の一次粒径の平均粒径が2nm未満であると、コーティング組成物の調整が困難となる上、撥水性被膜2の撥水性又は透湿性が不十分となる。一方、無機ナノ粒子3の一次粒子の平均粒径が20nm超であると、撥水性被膜2の表面に適度な微細凹凸が形成されず、撥水性が不十分となる上、撥水性被膜2の表面凹凸が大きくなり過ぎ、塵埃が付着し易くなる。なお、無機ナノ粒子3の一次粒子の平均粒径は、電子顕微鏡の観察で測定される値である。

[0015] 無機ナノ粒子3において、特に一次粒子が適度に凝集又は結合したものが用いられることによって、撥水性向上、透湿性向上及び塵埃付着抑制の効果が得られる。凝集又は結合した無機ナノ粒子3の平均粒径が、一次粒子の平均粒径の2倍以上50倍以下であることが好ましい。更に好ましくは、凝集又は結合した無機ナノ粒子3の平均粒径が、一次粒子の平均粒径の5倍以上20倍以下である。凝集又は結合した無機ナノ粒子3の平均粒径が、一次粒子の平均粒径の2倍未満であると、形成される撥水性被膜2は、高い撥水性が得られるものの、透湿性向上及び塵埃付着抑制の効果が得られない。凝集又は結合した無機ナノ粒子3の平均粒径が、一次粒子の平均粒径の50倍を超える場合は、形成される撥水性被膜2は、脆くて壊れ易く、雨等に暴露した場合、短期間で撥水性を消失する。ここでの凝集又は結合した無機ナノ粒子3の平均粒径は、コーティング組成物の調整に用いる溶剤に、5質量%以下の添加量で混合し、コーティング組成物の調合に用いる方法と同等の分散処理を行い、レーザ回折・散乱法によって測定する方法で得られる値である。

[0016] 無機ナノ粒子3としては、例えばシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が用いられる。無機ナノ粒子3の表面は一般に親水性であるため、表面に疎水化処理が施されたものが用いられることが好ましい。疎水化処理の方法は、例えば、ヘキサメチルジシラザンといったシリル化剤、シランカップリング剤等を無機ナノ粒子3と反応させる方法、並びに低分子のシリコーン化合物、フッ素炭素化合物を無機ナノ粒子3と混合して表面に吸着させる方法が挙げられる。前者の方法は、安定性の高い疎水性が得られるため好ましい。無機ナノ粒子3の疎水化処理の代わりに、加熱処理で親水性を低下させる方法も好ましい。無機ナノ粒子3を150℃以上、好ましくは300℃以上に加熱することによって、親水性が低下し、撥水性被膜2の撥水性を発現させやすくなる。無機ナノ粒子3の形状の点からは、沈降法又は液相合成法による非球状のシリカ、フェウムドシリカ、フェウムドアルミナ等の非球状のナノ粒子は、もともとの粒子の形状において一次粒子が適度に結合した状態となっており、特に好ましい。

[0017] (撥水撥油性樹脂4)

撥水撥油性樹脂4としては、フッ素樹脂、又は、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等に対して、フッ素を含有する側鎖が付加されたり、フッ素系の添加材が混合されたりすることによって表面を撥水化した樹脂等が用いられる。これらの中でも、フッ素樹脂及びシリコン樹脂は、耐久性及び撥水性に優れるという点で好ましい。無機ナノ粒子3と撥水撥油性樹脂4との混合比率は、無機ナノ粒子3と撥水撥油性樹脂4とが乾燥状態の質量比で、50:50から90:10であることが好ましい。なお、更に好ましくは、無機ナノ粒子3と撥水撥油性樹脂4との混合比率が、60:40~80:20である。無機ナノ粒子3が少な過ぎると、撥水性が得られたとしても透湿性向上及び塵埃付着抑制の効果が得られない。無機ナノ粒子3が多過ぎると、撥水性被膜2が脆くなり、屋外暴露等では短期間で剥離してしまう。

[0018] (オイル5)

オイル5としては、シリコンオイル又はフッ素オイルが好ましく用いられる。シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、高級脂肪酸変性シリコンオイル等が用いられる。フッ素オイルの例として、ハイドロフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテル、クロロトリフルオロエチレン等が挙げられる。オイル5の沸点は、120℃以上であることが好ましい。これらのオイル5は化学的に非常に安定であり、高い撥水性を有しているため本実施の形態1において好ましく用いられる。

[0019] また、オイル5として反応性を有するものも好ましく用いられる。乾性油として知られる空気酸化によって固化するオイルとして、例えば、亜麻仁油、桐油、芥子油、紫蘇油、胡桃油、荏油、紅花油、向日葵油が挙げられる。反応性を有しないオイル5が用いられた場合、吸水性基材1に浸透したオイル5は、徐々に吸水性基材1の表面から内部に拡散し、オイル5の撥水性の効果が低減してしまう場合がある。空気酸化されるオイル5が用いられると、撥水性被膜2を形成後にオイル5は固化し、その後のオイル5の拡散を抑制することがで

きる。また、吸水性基材 1 を撥水化させるだけでなく、吸水性基材 1 が木材等の柔軟な材質である場合には、固化によりその強度を向上させる効果も得られる。これらの効果で、長期に安定な撥水性被膜 2 が実現される。

[0020] 撥水性被膜 2 を形成するためのコーティング組成物における撥水撥油性樹脂 4 に対するオイル 5 の質量比は、0 質量%以上 250 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.5 質量%以上 100 質量%以下である。オイル 5 の質量比が大きすぎると、撥水性被膜 2 にオイル 5 が残留し、撥水性向上及び塵埃付着抑制の効果が低下したり、撥水性被膜 2 中に生じるオイル 5 移行後の空孔が過剰になり、被膜の強度向上及び塵埃付着抑制の効果が低下したりすることがある。

[0021] (撥水性被膜 2)

撥水性被膜 2 は、無機ナノ粒子 3、撥水撥油性樹脂 4、溶剤からなるコーティング組成物を吸水性基材 1 上に塗布することにより形成される。無機ナノ粒子 3 と撥水撥油性樹脂 4 との合計量は、コーティング組成物に対して、0.1 質量%以上 10 質量%以下であることが好ましく、0.5 質量%以上 5 質量%以下であることがより好ましい。無機ナノ粒子 3 と撥水撥油性樹脂 4 との合計量が 0.1 質量%未満であると、吸水性基材 1 上に塗布された場合、吸水性基材 1 の表面に十分な厚さの撥水性被膜 2 が形成されず十分な撥水性が得られないことがある。一方、無機ナノ粒子 3 と撥水撥油性樹脂 4 との合計量が 10 質量%を超えると、吸水性基材 1 との密着性が低くなり、撥水性被膜 2 が剥離し易い。また、クラック等の発生で、水が浸透し易くなったり、塵埃が付着し易くなったりする。

[0022] ここでのコーティング組成物は、吸水性基材 1 以外に塗布する一般的な塗料に比べて、低濃度となっている。これにより、コーティング組成物に無機ナノ粒子 3 が多量に含有されているにもかかわらず、吸水性基材 1 に対し撥水撥油性樹脂 4 が十分に浸透し、撥水性被膜 2 の密着性を確保することができる。

[0023] (溶剤)

本実施の形態 1 における溶剤として、撥水撥油性樹脂 4 を溶解することができるものが必要である。例えば、ハイドロフルオロエーテル（HFE）、ハイドロフルオロカーボン（HFC）、パーフルオロポリエーテル（PFPE）等のフッ素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶剤、ジイソプロピルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系溶剤、モノグライム、エチルグライム等のグライム系溶剤等が利用されることが好ましい。希釈溶剤として、エタノール、2-プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤が利用されてもよい。

[0024] 無機ナノ粒子 3 と撥水撥油性樹脂 4 とを溶解することができる溶剤が混合され、ホモジナイザー、ディゾルバー、高圧分散装置等の分散機を用いて分散処理される。一定時間経過後に、無機ナノ粒子 3 の分散液に撥水撥油性樹脂 4 の溶液とオイル 5 とが混合されて攪拌されることで均質な液とされる。これにより、コーティング組成物が調整される。また、無機ナノ粒子 3 と撥水撥油性樹脂 4 の一部と撥水撥油性樹脂 4 を溶解することができる溶剤とが混合されて分散処理され、一定時間経過後に、残りの撥水撥油性樹脂 4 の溶液とオイル 5 とが混合されて攪拌されることによって、均質な液とする方法も好ましい。この方法で調整されたコーティング組成物は、撥水性被膜 2 とした時に、特に良好な透湿性向上及び粉塵付着抑制の効果を実現することができる。

[0025] また、コーティング組成物の調整方法として、以下の方法も好ましい。無機ナノ粒子 3 と、撥水撥油性樹脂 4 と、撥水撥油性樹脂 4 を溶解できる溶剤と、オイル 5 とをコーティングに用いる液濃度の 2 倍以上の高濃度混合液とし、前述の分散機で分散処理された後、コーティング組成物となるよう溶剤で希釈される。この方法で調整されたコーティング組成物は、撥水性被膜 2 とした時に、特に良好な超撥水性と耐久性とが得られる。ここで、オイル 5 は、コーティング組成物中で溶剤に溶解した状態となることが好ましいが、微細な油滴

として存在していてもよい。油滴として含まれることによって、塗布時にオイル5が効率的に吸水性基材1に浸透し易く、形成された撥水性被膜2でも微細孔が形成される。

[0026] コーティング組成物の塗布は、スプレー塗布、刷毛塗布、ローラーバケ塗布等により行われる。撥水性被膜2の膜厚は、 100 cm^2 当たりの乾燥後の撥水撥油性樹脂4と無機ナノ粒子3との付着量が 0.03 g 以上 1.2 g 以下となるように調整されることが好ましい。撥水撥油性樹脂4と無機ナノ粒子3との付着量が 0.03 g 未満であると、十分な撥水性が得られない場合がある。一方、撥水撥油性樹脂4と無機ナノ粒子3との付着量が 1.2 g を超えると、摩擦により撥水性が低下したり、撥水性被膜2が剥離し易くなったりする。

[0027] 形成された撥水性被膜2は、水の接触角が 140° を超える高い撥水性が得られる。オイル5が多い場合には、塗布直後に、水の接触角が 120° 程度となる場合もあるが、数時間経過後に、 140° を超える超撥水性となる。オイル5が時間と共に吸水性基材1に移行することによって、接触角変化が生じて高い撥水性を示すことによる。ここで、水の接触角は、以下のような方法で測定される。内径 0.1 mm のPTFE（ポリテトラフルオレチレン）コートされた針の先端から約 $5\text{ }\mu\text{L}$ の水滴を撥水性被膜2の表面に滴下させ、その接触角を接触角計（共和界面化学株式会社製CX-150型）により測定される。

[0028] 吸水性基材1が、レンガ又はモルタル等の無機系の素材の場合、オイル5は基材を構成する無機微粒子表面を覆ったり、隙間を埋めたりして、吸水性基材1の親水性を抑制する。撥水撥油性樹脂4も、同様の働きを有しているが、オイル5は、吸水性基材1におけるより深い部分まで作用することによって高い効果を発現することができる。

[0029] 吸水性基材1が、木材又は紙等の有機系の素材の場合、オイル5は基材を構成する素材の表面を覆ったり、隙間を埋めたりする無機系の素材の場合と同様の効果が得られる。有機系の素材に対しては、更にオイル5が素材に浸透することによる効果も得られる。有機系の素材は、水分の吸収により膨潤し、強度

の低下及び形状変化を起こす場合が多いが、オイル5の浸透によって、強度の低下及び形状変化を抑制することができる。

[0030] 図2は、実施の形態1に係る撥水性被膜2が塗布された直後の物品を示す断面図である。次に、オイル5の働きについて詳細に説明する。図2に示すように、オイル5は、撥水性被膜2が塗布された直後、撥水撥油性樹脂4に溶解せず油滴を形成している。なお、無機ナノ粒子3又は撥水撥油性樹脂4にも、微量のオイル5が含まれていてもよい。オイル5は、撥水撥油性樹脂4及び無機ナノ粒子3よりも表面エネルギーの大きい吸水性基材1への親和性が高い。このため、図2のように、塗布直後にオイル5が撥水性被膜2に含まれていたとしても、時間経過により、その多くの部分が撥水性被膜2から吸水性基材1に移行する。

[0031] 図3は、実施の形態1に係るオイル5が浸透したあとの物品を示す断面図である。図3に示すように、オイル5が吸水性基材1に吸収されると、吸水性基材1の撥水性被膜2に接した部分はオイル成分6を含んだ状態となる。オイル5の吸水性基材1への吸収に伴って、撥水性被膜2にはオイル5が存在していた部分が空孔となって残る。無機ナノ粒子3又は撥水撥油性樹脂4に含まれていたオイル5も、吸水性基材1に移行すると、その部分に微細な空孔を生じることになる。

[0032] 本実施の形態1の撥水性被膜2は、前述の如く、無機ナノ粒子3と撥水撥油性樹脂4とによって、微小な凹凸表面を有するとともに多孔質となっている。塵埃が接しても密着することがなく、塵埃に働く分子間力も小さなものとなるため、塵埃は固着し難い。大きな突起又は凹部が形成され難いことと相俟って、塵埃が付着しにくい性質が実現される。オイル5の移行によって生じた微細な空孔は、超撥水性を向上させる効果を有している。また、撥水性被膜2にオイル5の移行により生じた微細な空孔が生じることによって、撥水性被膜2の水蒸気の透過性が向上し、透湿性が向上する。更に、微細凹凸による超撥水性向上及び塵埃の付着抑制の効果も向上する。吸水性がない基材に塗布された場合、撥水性被膜2はオイル5を含む状態のままとなり、塵埃等が付着し易く

なることがあるが、本実施の形態 1 は、撥水性被膜 2 が吸水性基材 1 に塗布されるため、このような問題は生じない。

[0033] 吸水性基材 1 にオイル 5 が移行すると、水に接した状態又は高湿度環境下において吸水性基材 1 への水の吸収、膨潤による撥水性被膜 2 の剥離を妨げることができる。オイル 5 が含まれない状態においても超撥水性を有するため、吸水性基材 1 への水の侵入を防ぐ効果はあるが、オイル 5 を含むことによって、水の侵入を更に防ぐことができる。

[0034] 本実施の形態 1 によれば、吸水性基材 1 にオイル 5 が浸透しており、吸水性基材 1 の表面に、無機ナノ粒子 3 と撥水撥油性樹脂 4 とが、質量比 50 : 50 ~ 90 : 10 の比率で含有されている。このため、吸水性基材 1 上において、簡便に透湿性を有する撥水性被膜 2 を形成することができる。

規則 91,
04.07.2023

[0035] 従来、フッ素含有アクリル酸エステル化合物、微粒子シリカ、光重合性オリゴマー、反応性モノマー及び光重合開始剤を用いた撥水撥油性木質建材が知られている。しかしながら、これは光硬化性樹脂組成物であるため、撥水撥油性被膜を形成するために、電子線又は紫外線による硬化が必要であり、撥水撥油性被膜の形成に時間と手間がかかる。また、従来、シリコンアクリルブロック重合体及び α 、 β -不飽和カルボニル基含有体を含むマイケル硬化型撥水性塗料組成物が知られている。しかしながら、この被膜は、電子線又は紫外線による硬化が不要であるものの、室温での硬化には長時間を要し、時間短縮のために加熱しなければならず、大型基材に対しては不向きである。いずれの塗膜共に、塵埃等の付着を抑制するといった防汚効果はなく、逆に塵埃等の付着を促進するおそれもある。これに対し、本実施の形態 1 は、電子線又は紫外線による硬化、加熱による硬化が不要で、簡便に透湿性を有する撥水性被膜 2 を提供するものであり、防水性、防汚性及び透湿性も兼ね備えている。

[0036] 実施の形態 2.

図 4 は、実施の形態 2 に係る撥水性被膜 2 が塗布された直後の物品を示す断面図であり、図 5 は、実施の形態 2 に係るオイル 5 が浸透したあとの物品を示す断面図である。本実施の形態 2 は、吸水性基材 7 が多孔質である点で、

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。

[0037] 図 4 に示すように、オイル 5 は、撥水性被膜 2 が塗布された直後、撥水撥油性樹脂 4 に溶解せず油滴を形成している。そして、図 5 に示すように、オイル 5 が吸水性基材 7 に吸収されると、吸水性基材 7 の撥水性被膜 2 に接した部分はオイル成分 8 を含んだ状態となる。ここで、コーティング組成物は、無機ナノ粒子 3 が含まれることによって、塗布時に多孔質の表面の内部に入り込むことなく表面に撥水性被膜 2 となる。本実施の形態 2 においても、実施の形態 1 と同様に、撥水性被膜 2 の撥水性の向上、透湿性の向上、水に接した状態又は高湿度環境下での密着性向上、吸水性基材 7 への水分の侵入の防止といった効果が得られる。

実施例

[0038] 以下、実施例及び比較例を示して実施の形態を具体的に説明するが、実施の形態は下記の実施例に限定されるものではない。

[0039] [実施例 1]

無機ナノ粒子 3 としてジメチルジクロロシランで疎水化処理したシリカナノ粒子 (AEROSIL R 976、日本アエロジル株式会社製、溶剤中での平均粒径 12 nm)、撥水撥油性樹脂 4 としてフロロサーフ FS1610TH (フロロテクノロジー) を用い、溶剤にフッ素系溶剤アサヒクリン (AGC ケミカル社製) を用いた。無機ナノ粒子 3 と撥水撥油性樹脂 4 との質量比率を 2 : 1 とし、コーティング組成物として無機ナノ粒子 3 と撥水撥油性樹脂 4 の合計が 2 質量%となるように調整した。このコーティング組成物にオイル成分 6 としてジメチルシリコンオイルを撥水撥油性樹脂 4 の 0.5 質量%となるように添加した。これらを微粒化装置に通すことでコーティング組成物を得た。

[0040] [実施例 2]

実施例 1 のオイル 5 の割合を 1 質量%となるように添加した以外は同様とした。

[0041] [実施例 3]

実施例 1 のオイル 5 の割合を 5 %となるように添加した以外は同様とした。

[0042] [実施例 4]

実施例 1 のオイル 5 の割合を 1 0 %となるように添加した以外は同様とした。

[0043] [実施例 5]

実施例 1 のオイル 5 の割合を 2 0 %となるように添加した以外は同様とした。

[0044] [実施例 6]

実施例 1 のオイル 5 の割合を 5 0 %となるように添加した以外は同様とした。

[0045] [実施例 7]

実施例 1 のオイル 5 の割合を 8 0 %となるように添加した以外は同様とした。

[0046] [実施例 8]

実施例 1 にオイル 5 として硬化油（ポイル亜麻仁油）を撥水撥油性樹脂 4 の 1 %となるように添加した。

[0047] [実施例 9]

実施例 1 のオイル 5 の割合を 0 %とした以外は同様とした。

[0048] [比較例 1]

コーティング組成物として撥水撥油性樹脂 4 のみとした。

[0049] [比較例 2]

コーティング組成物としてオイル 5 のジメチルシリコンオイルのみとした。

[0050] [評価基材及び被膜形成方法]

吸水性基材7である木材（杉の白木）に、実施例1～9及び比較例1のコーティング組成物を刷毛塗布し、室温で10分乾燥することによって撥水性被膜2を得た。比較例2は刷毛塗布後、ドライヤーによる熱風で20分乾燥することによって被膜を得た。

[0051] [転落角]

実施例1～9は水の接触角 140° を超える超撥水性であった。ここでの撥水性の評価は、塗布面にマイクロピペットにて $15\mu\text{L}$ の水を滴下し、基材を 1° 、 5° 、 10° 、 15° と 5° 刻みで傾けることにより水が転落開始する傾斜角を測定し、3回の平均値を転落角として評価した。

[0052] [防汚性]

JIS試験用粉体の関東ロームを用いて粉塵付着性を観察することによって防汚性の評価とした。未塗布で吸水させていない木材の防汚性を5とし、それより関東ローム粉塵付着量が多い方向を6～9、少ない方向を1～4とし、10段階の評価とした。

[0053] [吸水性]

被膜形成方法により得た木材上の塗布面を、室温にて15時間水に浸漬後、被膜下の木材の色変化を目視することにより、基材への吸水性を評価した。吸水せず色変化していないものを1、未塗布部分の色変化を5とし、5段階の評価とした。なお、比較例2はオイル5の染み込みにより色変化しているため、吸水性は評価できなかった。転落角、防汚性は、吸水性評価後も同様に評価した。表1に評価結果を示す。

[0054] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	
オイル成分	0.5	1	5	10	20	50	80	1	0	0	100	
塗布後	転落角	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°	30°	50°
	防汚性	1	1	1	1	2	3	3	1	1	4	10
浸漬後	吸水性	3	2	2	1	1	1	1	2	3	4	-
	転落角	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°	1°	転落せず	転落せず
	防汚性	3	2	1	1	2	3	4	1	3	6	9

[0055] 実施例1～9まで、いずれの被膜も塗布後、水浸漬後ともに超撥水性を示し、転落角は1°であった。これに対し、比較例1は初期の撥水性はあるものの、水浸漬後は撥水性が失われた。塗布後の防汚性は、比較例2を除く実施例1～9及び比較例1において、未塗布の木材よりも良好であった。実施例1～7及び9から、塗布後の防汚性はオイル5が多くなることで効果が低くなることがわかる。水浸漬後の防汚性は実施例1～4及び8が良いものの、実施例1～9いずれの実施例においても未塗布の木材よりも良好であった。比較例1の水浸漬後の防汚性は未塗布の木材と変わらなかった。比較例2は塗布後、水浸漬後共に未塗布の木材よりも防汚性は悪くなっていた。吸水性は実施例1～7及び9から、オイル成分6が多い方が良くなる傾向がわかる。オイル5が木材に吸収されることによって、木材内部への水の侵入を防ぐ効果があるためと考えられる。

[0056] このように、本実施の形態1の実施例1～9は、無機ナノ粒子3、撥水撥油性樹脂4及びオイル5を含むことによって、吸水性基材1上に、簡便且つ、撥水性、防汚性及び透湿性が高い撥水性被膜2を得ることができる。

符号の説明

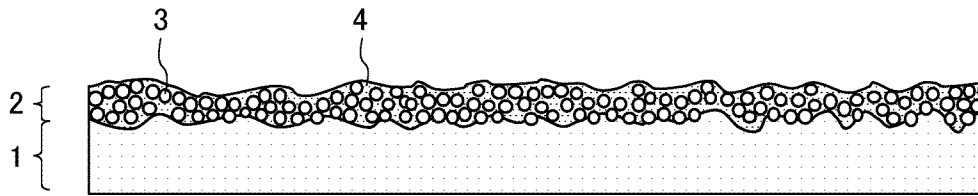
[0057] 1 吸水性基材、2 撥水性被膜、3 無機ナノ粒子、4 撥水撥油性樹脂、5 オイル、6 オイル成分、7 吸水性基材、8 オイル成分。

請求の範囲

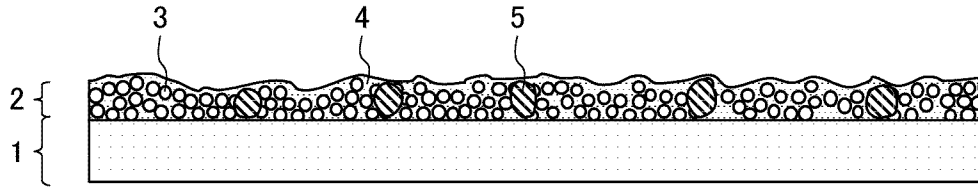
- [請求項1] オイルが浸透している吸水性基材の表面に形成され、無機ナノ粒子と撥水撥油性樹脂とが、質量比50：50～90：10の比率で含有されている
撥水性被膜。
- [請求項2] 前記無機ナノ粒子は、2nm以上20nm以下である
請求項1記載の撥水性被膜。
- [請求項3] 前記オイルが、乾性油である
請求項1又は2記載の撥水性被膜。
- [請求項4] 前記オイルが、シリコンオイル又はフッ素オイルである
請求項1又は2記載の撥水性被膜。
- [請求項5] 前記撥水撥油性樹脂が、フッ素樹脂又はシリコン樹脂である
請求項1～4のいずれか1項に記載の撥水性被膜。
- [請求項6] 前記吸水性基材が、無機材料である
請求項1～5のいずれか1項に記載の撥水性被膜。
- [請求項7] 前記吸水性基材が、有機材料である
請求項1～5のいずれか1項に記載の撥水性被膜。
- [請求項8] 前記吸水性基材の表面が、2 μ m以上の算術平均粗さRaの凹凸を有する
請求項1～7のいずれか1項に記載の撥水性被膜。
- [請求項9] 前記吸水性基材が、多孔質である
請求項1～8のいずれか1項に記載の撥水性被膜。
- [請求項10] 無機ナノ粒子と撥水撥油性樹脂とが、質量比50：50～90：10の比率で含有されており、前記撥水撥油性樹脂の250質量%以下のオイルを有する
コーティング組成物。
- [請求項11] 前記無機ナノ粒子は、2nm以上20nm以下である
請求項10記載のコーティング組成物。

- [請求項12] 前記オイルが、乾性油である
請求項10又は11記載のコーティング組成物。
- [請求項13] 前記オイルが、シリコンオイル又はフッ素オイルである
請求項10又は11記載のコーティング組成物。
- [請求項14] 前記撥水撥油性樹脂が、フッ素樹脂又はシリコン樹脂である
請求項10～13のいずれか1項に記載のコーティング組成物。
- [請求項15] 無機ナノ粒子と撥水撥油性樹脂とが質量比50：50～90：10の比率で含有された撥水性被膜が表面に形成されている
吸水性材料。
- [請求項16] 更に、オイルが浸透している
請求項15記載の吸水性材料。

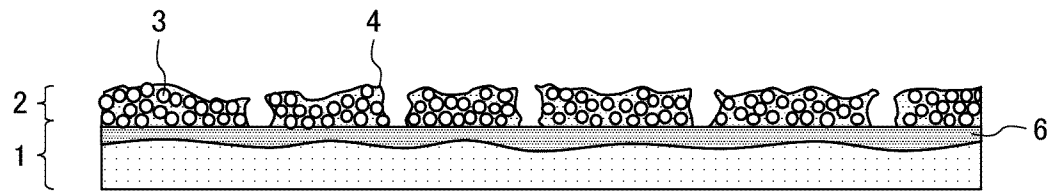
[図 1]



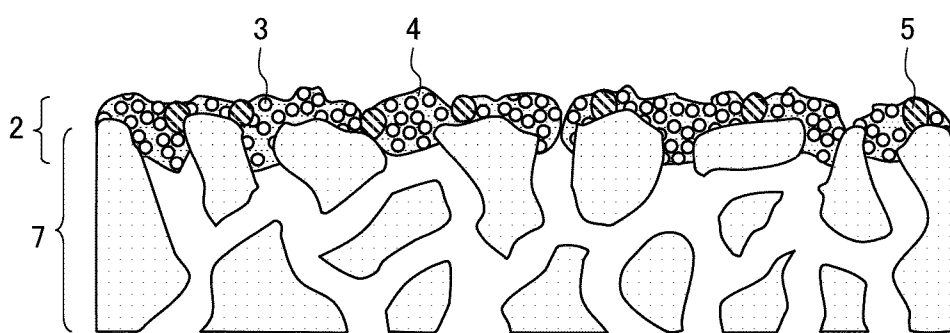
[図 2]



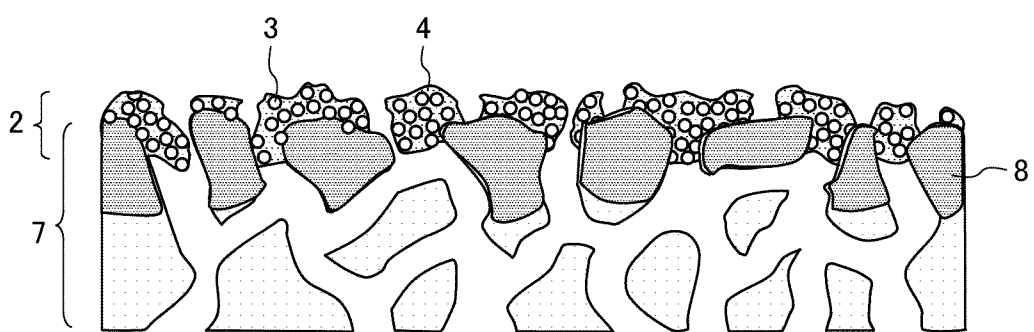
[図 3]



[図 4]



[図 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/00(2006.01)i; *C09D 201/00*(2006.01)i; *C09D 7/61*(2018.01)i; *C09D 7/65*(2018.01)i; *C09K 3/18*(2006.01)i
 FI: C09K3/18 104; C09K3/18 102; C09D201/00; C09D5/00 Z; C09D7/61; C09D7/65

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)

C09D1/00-5/10; C09D101/00-201/10; C09K3/00; C09K3/18

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 A	JP 2010-116509 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO., LTD.) 27 May 2010 (2010-05-27) claim 1, paragraphs [0027], [0034], examples 1-6	1, 6-10, 15-16 2-5, 11-14
X A	JP 2020-2287 A (KOBAYASHI K.K.) 09 January 2020 (2020-01-09) claims 1, 6, 8, paragraph [0041], examples 1-1 to 4-4	1, 4-10, 13-16 2-3, 11-12
X A	JP 11-217540 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 10 August 1999 (1999-08-10) claims 1-claim 3, paragraphs [0001], [0108]-[0113], [0146], examples 1-6	1, 4-10, 13-16 2-3, 11-12
X A	JP 4-346873 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 02 December 1992 (1992-12-02) claim 1, paragraphs [0001], [0012], example 3	1, 3, 7-9, 15-16 2, 4-6, 10-14

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

17 April 2023

Date of mailing of the international search report

25 April 2023

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/JP2023/003322

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-30571 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 09 February 1988 (1988-02-09) claim 1, page 1, right column lines 13-17, page 6, upper left column, lines 8-10, example 3	1, 4-10, 13-16 2-3, 11-12
X A	JP 2003-192988 A (ACROSS CO.) 09 July 2003 (2003-07-09) claims 1, 5-7, paragraphs [0064]-[0065], examples 9, 13, 16	10-11, 13-14 1-9, 12, 15-16
X A	JP 10-193528 A (CHUKO KASEI KOGYO KK) 28 July 1998 (1998-07-28) claim 1-3, paragraph [0001], examples 1, 6, comparative examples 1, 3-5	10, 13-14 1-9, 11-12, 15-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/003322

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-116509 A	27 May 2010	(Family: none)	
JP 2020-2287 A	09 January 2020	(Family: none)	
JP 11-217540 A	10 August 1999	(Family: none)	
JP 4-346873 A	02 December 1992	(Family: none)	
JP 63-30571 A	09 February 1988	(Family: none)	
JP 2003-192988 A	09 July 2003	(Family: none)	
JP 10-193528 A	28 July 1998	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 5/00(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C09K 3/18(2006.01)i FI: C09K3/18 104; C09K3/18 102; C09D201/00; C09D5/00 Z; C09D7/61; C09D7/65		
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）） C09D1/00-5/10; C09D101/00-201/10; C09K3/00; C09K3/18 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 A	JP 2010-116509 A（日本ポリウレタン工業株式会社）27.05.2010（2010-05-27） [請求項1], [0027], [0034], 実施例1-6	1, 6-10, 15-16 2-5, 11-14
X A	JP 2020-2287 A（株式会社コバヤシ）09.01.2020（2020-01-09） [請求項1], [請求項6], [請求項8], [0041], 実施例1-1~4-4	1, 4-10, 13-16 2-3, 11-12
X A	JP 11-217540 A（ダイキン工業株式会社）10.08.1999（1999-08-10） [請求項1]-[請求項3], [0001], [0108]-[0113], [0146], 実施例1-6	1, 4-10, 13-16 2-3, 11-12
X A	JP 4-346873 A（東亜合成株式会社）02.12.1992（1992-12-02） [請求項1], [0001], [0012], 実施例3	1, 3, 7-9, 15-16 2, 4-6, 10-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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	17. 04. 2023	国際調査報告の発送日 25. 04. 2023
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） 藤田 雅也 4V 8381 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 A	JP 63-30571 A (昭和高分子株式会社) 09.02.1988 (1988 - 02 - 09) 特許請求の範囲1,1頁右欄13-17行,6頁左上欄8-10行,実施例3	1,4-10,13-16 2-3,11-12
X A	JP 2003-192988 A (アクロス株式会社) 09.07.2003 (2003 - 07 - 09) [請求項1],[請求項5]-[請求項7],[0064]-[0065],実施例9,13,16	10-11,13-14 1-9,12,15-16
X A	JP 10-193528 A (中興化成工業株式会社) 28.07.1998 (1998 - 07 - 28) [請求項1]-[請求項3],[0001],実施例1,6,比較例1,3-5	10,13-14 1-9,11-12,15-16

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/003322

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2010-116509 A	27.05.2010	(ファミリーなし)	
JP 2020-2287 A	09.01.2020	(ファミリーなし)	
JP 11-217540 A	10.08.1999	(ファミリーなし)	
JP 4-346873 A	02.12.1992	(ファミリーなし)	
JP 63-30571 A	09.02.1988	(ファミリーなし)	
JP 2003-192988 A	09.07.2003	(ファミリーなし)	
JP 10-193528 A	28.07.1998	(ファミリーなし)	