

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-517052

(P2005-517052A)

(43) 公表日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 1/00	C09D 1/00	4D075
B05D 5/00	B05D 5/00 H	4G059
B05D 5/06	B05D 5/06 I04C	4J038
C09D 1/04	C09D 1/04	
C09D 5/03	C09D 5/03	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-565658 (P2003-565658)	(71) 出願人	501073862
(86) (22) 出願日	平成15年2月5日 (2003.2.5)		デグサ アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成16年9月6日 (2004.9.6)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/001109		ニクゼンブラッツ 1
(87) 国際公開番号	W02003/066241	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成15年8月14日 (2003.8.14)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	102 05 007.4	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成14年2月7日 (2002.2.7)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
		(74) 代理人	230100044
			弁護士 ラインハルト・アインゼル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚れおよび水をはじく特性を有する保護層の製造方法

(57) 【要約】

本発明はすべての物品に、非永久的に、よごれおよび水をはじく特性を有する被膜を被覆できる方法に関する。物品の表面に所定の高さおよび所定の間隔を有する突起および溝からなる表面構造を製造することにより物品に自己浄化特性を備えることは現在一般的である。これは一般に前記構造を切除するかまたは構造形成粒子を、担体系を使用して固定することにより行われる。従って表面は永久的に自己浄化表面を有する。表面または表面構造の引っ掻き、変色またはその他の損傷の場合に、前記被膜は容易に除去できず、再び被覆できず、物品を再び処理し、表面構造を複雑な方法で除去するかまたは廃棄しなければならない。本発明の被膜はかなり簡単な機械的手段により物品から除去することができる。更に本発明の被膜はアルコールおよび構造を与える粒子からなる懸濁液を物品に被覆することにより容易に製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

物品の表面に疎水性粒子の被膜を被覆し、物品の表面に汚れおよび水をはじく特性を有する突起を有する表面構造を製造することにより、物品に剥離可能な汚れおよび水をはじく平面被膜を製造する方法において、疎水性粒子をアルコールに懸濁させ、この懸濁液を物品の少なくとも 1 つの表面に被覆し、引き続きアルコールを除去することを特徴とする、物品に剥離可能な、汚れおよび水をはじく平面被膜を製造する方法。

【請求項 2】

アルコールとしてメタノール、エタノール、またはイソプロパノールを使用する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

物品の少なくとも 1 つの表面への懸濁液の被覆を懸濁液に物品を浸漬することにより行う請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

物品の少なくとも 1 つの表面への懸濁液の被覆を物品に懸濁液を噴霧することにより行う請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】

ナノメートル範囲の不均一な微細構造を粒子表面に有する粒子を使用する請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

平均粒子直径 $0.02 \sim 100 \mu\text{m}$ を有する粒子を使用する請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

平均粒子直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ を有する粒子を使用する請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

珪酸塩、無機物、金属酸化物、金属粉末、珪酸、顔料またはポリマーから選択される粒子を使用する請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

熱分解珪酸、沈殿珪酸、酸化アルミニウム、二酸化珪素、ドーブした珪酸塩、熱分解珪酸塩または粉末状ポリマーから選択される粒子を使用する請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

アルキルシラン、フルオロアルキルシランおよび / またはジシラザンの群からの少なくとも 1 種の化合物での処理により粒子に疎水特性を備える請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

少なくとも 1 つの表面に、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された、水および汚れをはじく被膜が備えられている物品。

【請求項 12】

12 mN s より大きい衝撃で液滴を衝突することにより物品の表面から保護被膜を除去できる、水および汚れをはじく特性を有する剥離可能な物品用保護被膜。

【請求項 13】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法により得られる請求項 12 記載の保護被膜。

【請求項 14】

搬送の際のおよび売り場での汚れから物品を保護するために保護被膜を使用する請求項 12 または 13 に記載の保護被膜。

【請求項 15】

汚れおよび水による高い負荷にさらされる物品、特に屋外分野、スキースポーツ、登山スポーツ、自動車スポーツ、オートバイスポーツ、モトクロススポーツ、帆走スポーツのための物品、レジャー分野の織物を被覆するためのおよびテント、日よけ、雨傘、テーブル

10

20

30

40

50

ルクロス、キャブリアレの屋根、技術的織物または作業衣服から選択される技術的織物を被覆するための請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法の使用。

【請求項 16】

含浸スプレーにおける請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法の使用。

【請求項 17】

アルコール中の疎水性粒子の懸濁液を有する含浸スプレー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の対象は物品の上に汚れおよび水をはじく平面被膜を製造する方法であり、その際疎水性粒子の被膜が物品の表面に被覆され、こうして物品の表面に汚れおよび水をはじく特性を有する突起を有する表面構造が形成される。 10

【0002】

自己浄化被膜の原理は一般に知られている。表面の良好な自己浄化を達成するために、表面はきわめて疎水性の表面のほかに一定の粗さを有しなければならない。構造と疎水性の適当な組み合わせはすでに少ない量の動きの激しい水が表面に付着する汚れ粒子と一緒に運び、表面を浄化することを可能にする (WO 96 / 04123 号、米国特許第 3354022 号)。

【0003】

欧州特許第 0933388 号により、これらの自己浄化表面に 1 より大きいアスペクト比および 20 mN / m より少ない表面エネルギーが必要であることは技術水準である。この場合にアスペクト比は構造の高さと幅の商として定義される。前記基準は自然物に、例えばハスの葉に実現される。疎水性ワックス状材料から形成される植物の表面は互いに数 μm 離れている突起を有する。水滴が実質的に突起の先端でのみ接触する。これらの水をはじく表面は文献に多く記載されている。 20

【0004】

スイス特許第 268258 号はカオリン、タルク、粘土またはシリカゲルのような粉末を被覆することにより構造化された表面を製造する方法を記載する。粉末は有機珪素化合物をベースとするオイルまたは樹脂により表面に固定される (実施例 1 ~ 6)。

【0005】

欧州特許第 0909747 号は自己浄化表面の製造方法を記載する。この表面は 5 ~ 200 μm の高さを有する疎水性突起を有する。この種の表面はシロキサン溶液中の粉末粒子および不活性材料の分散液を被覆し、引き続き硬化することにより製造する。構造を形成する粒子は助剤により基材に固定される。 30

【0006】

WO 第 00 / 58410 号は物品の表面を人工的に自己浄化することが技術的に可能である結果を生じる。このために必要な突起および溝からなる表面構造は 0.1 ~ 200 μm の範囲の表面構造の突起の間隔および 0.1 ~ 100 μm の範囲の突起の高さを有する。このために使用される材料は疎水性ポリマーおよび持続性疎水化材料からなることが必要である。担体マトリックスからの粒子の分離は回避されなければならない。 40

【0007】

疎水性表面を製造するための過フッ素化ポリマーのような疎水性材料の使用は公知である。この表面の更なる開発は μm 範囲から nm 範囲までの表面を構造化することにある。米国特許第 5599489 号は相当する大きさの粒子を発射し、引き続き過フッ素化することにより表面を特に撥水性に加工できる方法を開示する。他の方法は H. サイトウ等、Service Coatings International、4、1997、168 頁以降に記載されている。ここではフッ素ポリマーからなる粒子を金属表面に被覆し、その際かなり低下した氷結傾向を有する水に対してこうして製造した表面の著しく低下した湿潤能力が示された。

【0008】

この原理は自然から借用される。小さい接触面は、低い表面エネルギーを有する平らな表面での付着の原因となるファンデルワールスの相互作用を低下する。例えばハス植物の葉は水に対する接触面を低下するワックスからなる突起を有する。

【0009】

これらの構造化された表面を製造する方法は同様に公知である。射出成形または型押し法でのマスター構造によるこの構造の細部に忠実な型取りのほかに表面上の粒子の被覆を利用する方法も公知である（米国特許第5599489号）。

【0010】

近年織物に自己浄化表面を提供することが試みられている。織物にエーロゾルを被覆することにより自己浄化表面を製造できることが見出された。この場合にエーロゾルを、溶剤を用いて織物繊維のポリマーマトリックスに導入する。

【0011】

ドイツ特許第10118348号においてポリマー繊維を自己浄化表面で被覆し、その際構造を形成する粒子を有する溶剤を作用させ、ポリマー繊維の表面を溶剤により溶解し、構造を形成する粒子を溶解した表面に付着し、溶剤を除去することにより自己浄化表面が得られる。この方法の欠点はポリマー繊維を処理する（紡糸、編むこと等）場合に構造を形成する粒子およびこれとともに自己浄化表面を生じる構造が損傷するかまたは場合により全く失われ、これにより自己浄化作用が同様に損失することである。

【0012】

ドイツ特許第10118346号において少なくとも1種の合成および/または天然の織物基材Aおよび接着剤、樹脂または塗料を有せずに基材Aと強固に結合している粒子からなる突起および溝を有する人工の少なくとも部分的に疎水性の表面から形成される自己浄化性および撥水性表面を有する織物の面形成物が記載され、この形成物は、粒子を溶解せずに含有する少なくとも1種の溶剤で基材Aを処理し、溶剤を除去することにより得られ、粒子の少なくとも一部が基材Aの表面と強固に結合している。しかしこの方法の欠点は織物表面のきわめて費用がかかる仕上げに起因する。この方法では溶剤を正確に織物の基材に調節することが必要である。しかし衣類において一般に混合織物が存在し、これによりこの調節が付加的に複雑になる。溶剤を不正確に調節した場合に、衣類の部分が破壊されることがある。従って仕立てる前に織物表面の処理が必要である。

【0013】

これらのすべての被覆物は、永久的に物品に被覆され、これにより表面もしくは表面構造の引っ掻き、変色またはその他の損傷の際に被覆物が簡単に除去できず、再び被覆できない欠点を有する。これらの損傷の際に物品を新たに処理し、費用をかけて表面構造から取り出すかまたは廃棄しなければならない。

【0014】

WO00/58410号は汚れおよび水をはじく特性を有する剥離可能な被膜の製造方法を記載し、その際ノナコサン（nonacosan）-10-オールのような疎水性アルコールまたはノナコサン-5,10-ジオールのようなアルカンジオールまたはワックスを噴霧することにより被膜を製造する。この被膜は引っ掻き、ブラッシングまたは水での高圧処理のような強い機械的力によりまたは構造形成剤の一部を溶解する洗剤を有する水での処理により物品から引き離すことができる。この場合に被膜を機械的に再び引き離すために、強い力が必要であることが欠点であり、被膜を引き離す際に物品自体が損傷する危険が常に存在する。洗剤を有する水での処理は同様に物品の性質に応じて物品の損傷を生じることがある。

【0015】

ドイツ特許第10135157号には化学的洗浄工程の間に織物を被覆する方法が記載され、洗浄剤に構造を形成する粒子を添加する。洗浄剤として例えばトリクロロエチレンのような比較的腐食性の有機溶剤が提案され、その使用は織物構造に粒子を機械的に固定し、これが被覆すべき物品の損傷を生じることがある。

【0016】

10

20

30

40

50

従って本発明の課題は、反応しやすい材料からなる物品に、かなり安定であり、簡単な手段で剥離できる被膜を備えることができる、汚れおよび水をはじく平面被膜の製造方法を提供することであった。

【0017】

意想外にも、アルコールおよび例えば疎水性の、構造を形成する珪酸粒子を有する懸濁液を物品の表面に被覆し、引き続きアルコールを除去することにより汚れおよび水をはじく特性を有する被膜が得られ、この被膜が散水の際にかなり安定であり、簡単な手段で再び除去できることが見出された。

【0018】

従って本発明の対象は、疎水性粒子の被膜が物品の表面に被覆され、物品の表面に汚れおよび水をはじく特性を有する、突起を有する表面構造が形成される、物品の上に剥離可能な、汚れおよび水をはじく平面被膜を製造する請求項1記載の方法であり、疎水性粒子、有利に疎水性珪酸をアルコールに懸濁させ、この懸濁液を物品の少なくとも1つの表面に被覆し、引き続きアルコールを除去することを特徴とする。 10

【0019】

同様に本発明の対象は、少なくとも1つの表面に、請求項1から10までのいずれか1項に記載された方法により製造された、水および汚れをはじく被膜が備えられている物品である。

【0020】

本発明の対象は更に物品のための水および汚れをはじく特性を有する非永久的保護被膜であり、この保護被膜は12 m N s より大きい衝撃での液滴の衝突により物品の表面から離すことができる。 20

【0021】

そのほか本発明の対象は請求項1から10までのいずれか1項記載の方法の、汚れおよび水による高い負荷にさらされる、特に屋外分野、スキースポーツ、登山スポーツ、自動車スポーツ、オートバイスポーツ、モトクロススポーツ、帆走スポーツのための物品、レジャー分野の織物を被覆するためのおよびテント、日よけ、雨傘、テーブルクロス、キャブリアレの屋根、技術的織物および作業衣服から選択される技術的織物を被覆するための使用および含浸スプレーへの請求項1から10までのいずれか1項記載の方法の使用である。 30

【0022】

本発明は剥離可能な、汚れおよび水をはじく被膜を製造できる方法を記載する。

【0023】

本発明は簡単な形式および方法で物品に汚れおよび水をはじく非永久的層を備えることができる利点を有し、その際この被膜を備えることができる物品の選択はアルコールに対する適合性によってのみ決定される。

【0024】

技術水準による方法と異なり、剥離可能な、汚れをはじく層を有する本発明の被膜は、被覆の際に懸濁基材としてアルコールのみを使用し、わずかに高い圧力でおよび洗剤を使用せずに水による被膜の剥離が行われるので、比較的傷つかない。 40

【0025】

本発明の方法を使用して製造した被膜は非永久的であり、従って例えば移送の際のまたは売り場での汚れから新しい物品の保護被膜として特に良好に適している。本発明の保護被膜は高圧下で液滴の作用により問題なく再び剥がすことができる。

【0026】

疎水性粒子の被膜が物品の表面に被覆され、物品の表面に汚れおよび水をはじく特性を有する突起を有する表面構造を製造する、物品上の剥離可能な、汚れおよび水をはじく平面被膜の製造方法は、疎水性粒子をアルコールに懸濁させ、この懸濁液を物品の少なくとも1つの表面に被覆し、引き続きアルコールを除去することを特徴とする。

【0027】

アルコールとして室温で液体であるすべてのアルコール、特にメタノール、エタノールおよびイソプロパノールを使用できる。きわめて有利にはアルコールとしてエタノールを使用する。懸濁液がアルコールの混合物を有する場合も有利である。

【0028】

物品の少なくとも1つの表面への懸濁液の被覆は当業者に公知の方法で行うことができる。有利には懸濁液に物品を浸漬し、引き続き滴下するかまたは物品に懸濁液を吹き付けることにより懸濁液の被覆を行う。意想外にも特に吹き付けによる懸濁液の被覆により特に低い引っ掻きおよび摩耗しやすさを有する保持可能な被膜を特にポリマー表面に製造することができる。これはおそらくポリマー表面上のアルコールが電荷の相殺を容易にし、局所的電場が減少することによる。この減少により粒子を容易に常に存在する粗い表面に固定することができる。吹き付け工程で粒子が動的エネルギーによりなお強固にポリマーマトリックスの存在する粗い表面に挿入する。有利に懸濁液の吹き付けを直径0.05 ~ 2 mm、有利に0.1 ~ 0.9 mmを有するノズルを有する吹き付け装置を使用して行う。懸濁液の吹き付けは有利に1 ~ 10 パールの圧力で行う。

10

【0029】

アルコールの除去は蒸発もしくは揮発により行い、高温を使用することによりまたは減圧もしくは真空を使用することにより蒸発もしくは揮発を加速することができる。

【0030】

粒子として珪酸塩、無機物、金属酸化物、金属粉末、珪酸、顔料またはポリマーから選択される少なくとも1種の材料を有する粒子を使用することができる。特に有利に粒子は珪酸塩、ドーブした珪酸塩、無機物、金属酸化物、酸化アルミニウム、珪酸または熱分解珪酸塩、エーロゾルまたは粉末状ポリマー、例えば噴霧乾燥したおよび凝結したエマルジョンまたは低温粉碎PTFEであってもよい。特に有利に疎水性粒子として珪酸を使用する。

20

【0031】

有利に平均粒子直径0.02 ~ 100 μm 、特に0.01 ~ 50 μm 、特に有利に0.1 ~ 30 μm を有する粒子を使用する。一次粒子から0.2 ~ 100 μm の大きさを有する凝結物または凝集物に団結する粒子も適している。

【0032】

使用される粒子が構造化された表面を有する場合が有利である。有利にナノメートル範囲、1 ~ 1000 nm、有利に2 ~ 750 nm、特に10 ~ 100 nmの範囲の不均一な微細構造を有する粒子を使用する。微細構造は前記範囲の高さ、幅および間隔を有する構造であると理解される。これらの粒子は有利に熱分解珪酸、沈殿珪酸、酸化アルミニウム、二酸化珪素、熱分解珪酸塩および/またはドーピング珪酸塩または粉末状ポリマーから選択される少なくとも1種の化合物を有する。

30

【0033】

粒子の疎水特性は例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の場合のように使用される材料により粒子に内在してもよい。しかし例えばアルキルシラン、フルオロアルキルシランまたはジシラザンの群からの少なくとも1種の化合物で処理した粒子のような、適当な処理により疎水特性を有する疎水性粒子を装入してもよい。粒子として特に疎水化熱分解珪酸、いわゆるエーロシルが適している。疎水性粒子の例は例えばエーロシルVPR 411またはエーロシルR 8200である。ペルフルオロアルキルシランでの処理および引き続く熱処理により疎水化される粒子の例は、例えばエーロシル90/30、シペルネート(Sipernat)珪酸350、酸化アルミニウムC、ジルコンシリケート、バナジウムドーブまたはエーロパ-ル(Aeroperl) P 25/20である。

40

【0034】

本発明の懸濁液は有利に0.1 ~ 10 質量%、より有利に0.5 ~ 5 質量%、特に1 ~ 2.5 質量%の疎水性粒子をアルコール中に有する。

【0035】

本発明の方法を使用して製造される被膜は保護被膜であり、水をはじき、有利に平均高

50

さ $50\text{ nm} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ および平均間隔 $50\text{ nm} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 、有利に平均高さ $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ および / または平均間隔 $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ および特に平均高さ $100\text{ nm} \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ および / または平均間隔 $100\text{ nm} \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ を有する、粒子および場合により粒子の微細構造により形成される突起を有する。特に有利には本発明の被膜は平均高さ $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ および平均間隔 $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ を有する突起を有する。突起の平均間隔は本発明の意味で突起の最も高い突起と次に高い突起の間隔であると理解される。突起が円錐の形を有する場合は円錐の先端が突起の最も高い突起である。突起が直方体である場合は直方体の最も上の平面が突起の最も高い突起である。突起の平均幅は有利に $50\text{ nm} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 、より有利に $100\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ 、特に $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。突起の平均幅は突起の半分の高さで測定され、最も小さい幅と最も大きい幅の平均である。従って円錐またはシリンドラーの平均幅はシリンドラーもしくは円錐の直径の半分の高さに相当する。立方体の平均幅は側面の長さと平面对角線の長さの和からの平均として得られる。

10

【0036】

本発明の方法により製造した表面は有利に 145° より大きい、より有利に 150° より大きい、特に 155° より大きい、特に有利に 160° より大きい、水に対する接触角を有する。

【0037】

本発明の被膜は簡単なやり方で噴射水により被覆した物品から再び剥がすことができる。有利に前記被膜は 12 mN s より大きく 60 mN s より小さい、有利に 30 mN s より小さく 15 mN s より大きい衝撃を有する、噴射水を使用して物品から剥がすことができる。被膜を剥がすために水中に洗剤は必要でない。

20

【0038】

本発明の方法を使用して少なくとも1つの表面が水および汚れをはじく被膜を備えている物品を製造することができる。物品もしくは被覆すべき表面は例えば金属、プラスチック、ポリマー、木材、セラミックまたはガラスのような種々の物質からなっている。

【0039】

被膜が水および汚れをはじく特性を有し、例えば本発明の方法により製造できる本発明の物品用保護被膜は 12 mN s より大きい衝撃を表面に生じる液滴での処理により簡単なやり方で物品の表面から除去することができる。この値は自然界に一般に見出されるような地面に二倍の速度で落下する雨滴の衝撃に相当する。

30

【0040】

本発明の保護被膜は、例えば搬送手段、例えば船、飛行機または自動車、例えば自動車、バス、トラック、オートバイ、自転車または工作機械のような物品を搬送の際のおよび売り場での汚れから保護するために使用することができる。

【0041】

本発明の方法は汚れおよび水による高い負荷にさらされる物品、特に屋外分野、スキースポーツ、登山スポーツ、自動車スポーツ、オートバイスポーツ、モトクロススポーツ、帆走スポーツのための物品、レジャー分野の織物の被覆におよびテント、日よけ、雨傘、テーブルクロス、キャブリオレの屋根、技術的織物または作業衣服から選択される技術的織物の被覆に使用することができる。

40

【0042】

本発明の方法は更に含浸スプレーに使用することができる。これらのスプレーを使用して例えば庭用家具、自動車の輪縁、自動車塗料、シャワー、タイル、一般に衛生設備の平面、洗濯場等に剥離可能な汚れおよび水をはじく被膜を備えることができる。これらの含浸スプレーは作用物質として有利に前記のアルコール中の疎水性粒子の懸濁液を有する。

【0043】

本発明の方法およびその使用を以下に例示的に記載するが、本発明はこれらに限定されない。

【0044】

50

図 1 ~ 4 により本発明の方法および本発明の被膜を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

【 0 0 4 5 】

図 1 は例 1 に相当してエタノール中 1 % エーロシル R 8 2 0 0 からなる懸濁液に浸漬した P E T フィルムの走査式電子顕微鏡写真を示す。図 2 は例 2 により 1 5 m N s の衝撃を有する噴射水で被膜を除去した同じ物品の写真を示す。物品を損傷せずに被膜を物品から完全に剥離できることを示す。

【 0 0 4 6 】

図 3 は例 3 に相当して本発明の被膜が備えられている P E T フィルムの走査電子顕微鏡写真を示す。図 4 は例 4 に相当して 2 0 m N s の衝撃を有する噴射水で被膜を除去した同じ物品の写真を示す。物品を損傷せずに被膜を物品から完全に剥離できることを示す。 10

【 0 0 4 7 】

例 1

ポリエチレンテレフタレートからなるフィルム (P E T フィルム) をエタノール中 1 % エーロシル R 8 2 0 0 (D e g u s s a 社) からなる懸濁液に浸漬する。水を切った後で得られた被膜を乾燥する。自己浄化試験を行い、その際被膜に取り付けられた煤が被膜の散水により洗い落とすことができたことが示された。表面上の測定された水滴の接触角は 1 5 3 ° であり、水平線に対して 4 ° の角度で 6 μ l の水滴が平面から流れる。散水により被膜の変化が全く確認されなかった (図 1) 。

【 0 0 4 8 】

例 2

例 1 からの被覆された物品を噴射水で被膜を除去した。噴射水は 1 5 m N s の衝撃を有する。噴射水で処理後、被膜が完全に除去されたことが確認できた (図 2) 。

【 0 0 4 9 】

例 3

例 1 と同じ P E T フィルムを、エタノール中 1 . 5 % 疎水性珪酸 (エーロシル R 8 2 0 0 、 D e g u s s a 社) および噴射剤 (D r i v i s o l (登録商標) 、 D e g u s s a 社) からなる懸濁液を 3 . 2 パールの圧力下で有する噴霧ノズルの内容物で噴霧する。噴霧ノズルのノズル直径は 0 . 5 m m であった。再び自己浄化試験を行い、その際被膜に取り付けられた煤を被膜の散水により洗い落とすことができたことが示された。 6 0 μ l 液 30 滴の流れ角度は 0 . 2 ° であり、接触角 (前進角および後退角) は 1 6 0 . 2 ° および 1 6 0 ° であった。散水により被膜の変化が全く確認されなかった (図 3) 。

【 0 0 5 0 】

例 4

例 3 からのプレートに例 2 に相当して被膜を除去する試験を行った。例 2 で選択されたパラメーターで被膜が剥がれないことが確認できた。噴射水が 2 0 m N s の衝撃を有してはじめて被膜を完全にプレートから除去できた (図 4) 。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 1 】

【 図 1 】 例 1 に相当してエタノール中 1 % エーロシル R 8 2 0 0 からなる懸濁液に浸漬した P E T フィルムの走査式電子顕微鏡写真である。 40

【 0 0 5 2 】

【 図 2 】 例 2 により 1 5 m N s の衝撃を有する噴射水で被膜を除去した同じ物品の走査電子顕微鏡写真である。

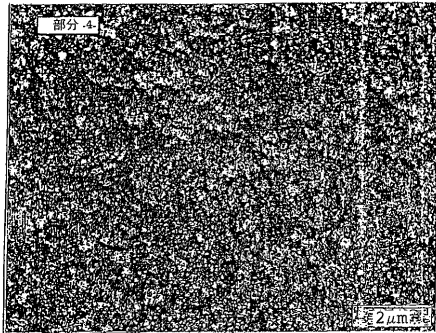
【 0 0 5 3 】

【 図 3 】 例 3 に相当して本発明の被膜が備えられている P E T フィルムの走査電子顕微鏡写真である。

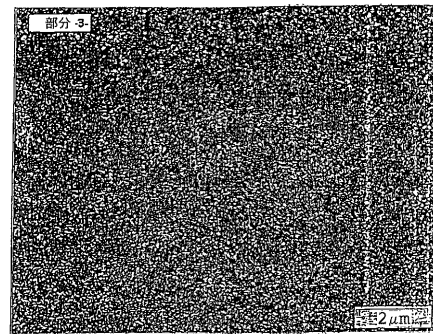
【 0 0 5 4 】

【 図 4 】 例 4 に相当して 2 0 m N s の衝撃を有する噴射水で被膜を除去した同じ物品の走査電子顕微鏡写真である。 50

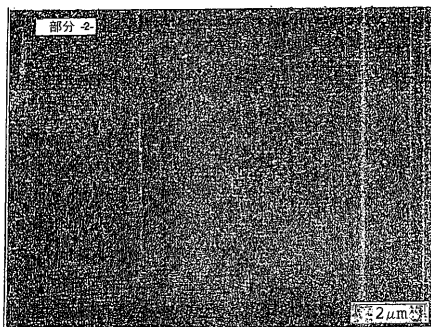
【図 1】



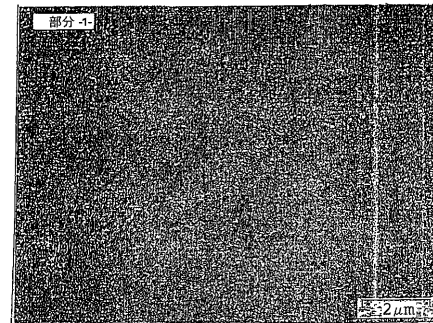
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成16年4月28日(2004.4.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

疎水性粒子の被膜を物品の表面に被覆し、粒子および粒子の微細構造により物品の表面に汚れおよび水をはじく特性を有する突起を有する表面構造を形成することにより、物品の表面から 12 mN s より大きい衝撃を有する液滴を衝突することにより除去できる、物品に剥離可能な汚れおよび水をはじく平面被膜を製造する方法において、表面にナノメートル範囲の不均一な微細構造を有する珪酸および 0.2 ~ 100 μm の大きさを有する凝集物または凝結物に団結する一次粒子からなる疎水性粒子をアルコールに懸濁させ、この懸濁液を物品の少なくとも 1 つの表面に被覆し、引き続きアルコールを除去することを特徴とする、物品に剥離可能な、汚れおよび水をはじく平面被膜を製造する方法。

【請求項 2】

アルコールとしてメタノール、エタノール、またはイソプロパノールを使用する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

物品の少なくとも 1 つの表面への懸濁液の被覆を懸濁液に物品を浸漬することにより行う請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

物品の少なくとも 1 つの表面への懸濁液の被覆を物品に懸濁液を噴霧することにより行

う請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】

平均粒子直径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ を有する粒子を使用する請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

アルキルシラン、フルオロアルキルシランおよび / またはジシラザンの群からの少なくとも 1 種の化合物での処理により粒子に疎水特性を備える請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

懸濁液を金属、ポリマー、木材、セラミックまたはガラスからなる物品の少なくとも 1 つの表面に被覆する請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

アルコール中に疎水性粒子 $0.5 \sim 5$ 質量 % を有する懸濁液を使用する請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

懸濁液を汚れおよび水による高い負荷にさらされる物品の少なくとも 1 つの表面に被覆する請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも 1 つの表面に請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法により製造される水および汚れをはじく被膜が備えられている物品。

【請求項 11】

表面が平均高さ $50 \text{ nm} \sim 25 \mu\text{m}$ および平均間隔 $50 \text{ nm} \sim 25 \mu\text{m}$ を有する、粒子および粒子の微細構造により形成される突起を有する請求項 10 記載の物品。

【請求項 12】

アルコール中の、表面にナノメートル範囲の不均一な微細構造を有する珪酸および $0.2 \sim 100 \mu\text{m}$ の大きさを有する凝集物または凝結物に団結する一次粒子からなる疎水性粒子の懸濁液を有する含浸スプレー。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/01109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B05D5/08 C09D5/03 C09D5/00		
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) IPC 7 B05D C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 21 885 A (BAYER AG) 16 November 2000 (2000-11-16) column 1, line 40 -column 2, line 31; claims; examples 2-4 column 6, line 51-68 column 7, line 1-7	1-17
X	DE 25 03 962 A (THOMAE GMBH DR K) 5 August 1976 (1976-08-05) page 7, line 1-4; claims 1,3,4	17
P, X	EP 1 249 468 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 16 October 2002 (2002-10-16) the whole document	1-17
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 April 2003		Date of mailing of the international search report 14/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bjola, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/01109

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 084016 A (NUN EDWIN ; OLES MARKUS (DE); CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)) 24 October 2002 (2002-10-24) the whole document ---	1-16
P, X	WO 03 008697 A (NUN EDWIN ; OLES MARKUS (DE); CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)) 30 January 2003 (2003-01-30) the whole document ---	1-16
A	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4 August 1999 (1999-08-04) cited in the application claims ---	1, 5-10
A	WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application claims 1, 5, 6, 8 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/01109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19921885 A	16-11-2000	DE 19921885 A1 AU 4403500 A WO 0069954 A1	16-11-2000 05-12-2000 23-11-2000
DE 2503962 A	05-08-1976	DE 2503962 A1	05-08-1976
EP 1249468 A	16-10-2002	DE 10118349 A1 EP 1249468 A2 JP 2002322299 A US 2002150723 A1	17-10-2002 16-10-2002 08-11-2002 17-10-2002
WO 02084016 A	24-10-2002	DE 10118346 A1 WO 02084016 A1	17-10-2002 24-10-2002
WO 03008697 A	30-01-2003	DE 10135157 A1 WO 03008697 A2	06-02-2003 30-01-2003
EP 0933388 A	04-08-1999	DE 19803787 A1 AT 226227 T DE 59805966 D1 DK 933388 T3 EP 0933388 A2 JP 11286047 A	05-08-1999 15-11-2002 21-11-2002 24-02-2003 04-08-1999 19-10-1999
WO 0058410 A	05-10-2000	AU 4106300 A BG 105920 A CN 1344297 T CZ 20013361 A3 EE 200100494 A WO 0058410 A1 EP 1171529 A1 HR 20010699 A1 HU 0200452 A2 JP 2002540283 T NO 20014618 A SK 13402001 A3	16-10-2000 31-05-2002 10-04-2002 13-02-2002 16-12-2002 05-10-2000 16-01-2002 31-12-2002 28-11-2002 26-11-2002 25-09-2001 09-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 03/01109

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B05D5/08 C09D5/03 C09D5/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 B05D C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 21 885 A (BAYER AG) 16. November 2000 (2000-11-16) Spalte 1, Zeile 40 - Spalte 2, Zeile 31; Ansprüche; Beispiele 2-4 Spalte 6, Zeile 51-68 Spalte 7, Zeile 1-7	1-17
X	DE 25 03 962 A (THOMAE GMBH DR K) 5. August 1976 (1976-08-05) Seite 7, Zeile 1-4; Ansprüche 1,3,4	17
P,X	EP 1 249 468 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 16. Oktober 2002 (2002-10-16) das ganze Dokument -/-	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam einzusehen ist *E* ältestes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. April 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 14/04/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bjola, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 03/01109

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 02 084016 A (NUN EDWIN ; OLES MARKUS (DE); CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) das ganze Dokument ---	1-16
P, X	WO 03 008697 A (NUN EDWIN ; OLES MARKUS (DE); CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)) 30. Januar 2003 (2003-01-30) das ganze Dokument ---	1-16
A	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4. August 1999 (1999-08-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1,5-10
A	WO 00.58410 A (BARTHOLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,5,6,8 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abdruckzeichen

PCT/EP 03/01109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19921885 A	16-11-2000	DE 19921885 A1 AU 4403500 A WO 0069954 A1	16-11-2000 05-12-2000 23-11-2000
DE 2503962 A	05-08-1976	DE 2503962 A1	05-08-1976
EP 1249468 A	16-10-2002	DE 10118349 A1 EP 1249468 A2 JP 2002322299 A US 2002150723 A1	17-10-2002 16-10-2002 08-11-2002 17-10-2002
WO 02084016 A	24-10-2002	DE 10118346 A1 WO 02084016 A1	17-10-2002 24-10-2002
WO 03008697 A	30-01-2003	DE 10135157 A1 WO 03008697 A2	06-02-2003 30-01-2003
EP 0933388 A	04-08-1999	DE 19803787 A1 AT 226227 T DE 59805966 D1 DK 933388 T3 EP 0933388 A2 JP 11286047 A	05-08-1999 15-11-2002 21-11-2002 24-02-2003 04-08-1999 19-10-1999
WO 0058410 A	05-10-2000	AU 4106300 A BG 105920 A CN 1344297 T CZ 20013361 A3 EE 200100494 A WO 0058410 A1 EP 1171529 A1 HR 20010699 A1 HU 0200452 A2 JP 2002540283 T NO 20014618 A SK 13402001 A3	16-10-2000 31-05-2002 10-04-2002 13-02-2002 16-12-2002 05-10-2000 16-01-2002 31-12-2002 28-11-2002 26-11-2002 25-09-2001 09-05-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/00	C 0 9 D 201/00	
// C 0 3 C 17/06	C 0 3 C 17/06	Z
C 0 3 C 17/22	C 0 3 C 17/22	Z
C 0 3 C 17/23	C 0 3 C 17/23	
C 0 3 C 17/32	C 0 3 C 17/32	A

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マルクス オレス
ドイツ連邦共和国 ハッティンゲン イム ミューレンヴィンケル 2

(72)発明者 エドヴィン ヌン
ドイツ連邦共和国 ビラーベック ハーネンカンブ 1

(72)発明者 ミヒャエル ドレッシュャー
ドイツ連邦共和国 ドルステン ヘトカーブルフ 3 4

F ターム(参考) 4D075 AA01 AB01 BB24Z CA07 CA34 CA36 CB27 CB33 DA04 DA06
DB01 DB13 DB14 DB20 DB21 DB31 DB48 DC01 DC08 DC11
DC15 DC38 EA10 EB05 EB56 EB57 EC01 EC02 EC03 EC05
EC07 EC10 EC11 EC24 EC30 EC53 EC54
4G059 AA01 AC22 DB08 EA01 EA05 EA13 EA18 EB09 FA07 FA30
FB08
4J038 AA011 HA166 HA446 HA456 JA18 JC30 JC31 KA15 KA20 MA02
MA06 NA05 PA18 PB02 PB07 PC02 PC08 PC09