

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7024366号
(P7024366)

(45)発行日 令和4年2月24日(2022.2.24)

(24)登録日 令和4年2月15日(2022.2.15)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B	5/18 (2006.01)	B 3 2 B	5/18	
B 3 2 B	15/01 (2006.01)	B 3 2 B	15/01	K
B 3 2 B	15/04 (2006.01)	B 3 2 B	15/04	B
B 3 2 B	18/00 (2006.01)	B 3 2 B	18/00	A
C 0 9 K	3/18 (2006.01)	C 0 9 K	3/18	1 0 4

請求項の数 7 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2017-237101(P2017-237101)
 (22)出願日 平成29年12月11日(2017.12.11)
 (65)公開番号 特開2019-104149(P2019-104149
 A)
 (43)公開日 令和1年6月27日(2019.6.27)
 審査請求日 令和2年10月16日(2020.10.16)

(73)特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県長久手市横道4 1 番地の1
 (74)代理人 100110227
 弁理士 畠山 文夫
 (72)発明者 村瀬 雅和
 愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式
 会社豊田中央研究所内
 (72)発明者 太田 理一郎
 愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式
 会社豊田中央研究所内
 (72)発明者 トウジュシン
 愛知県長久手市横道4 1 番地の1 株式
 会社豊田中央研究所内
 (72)発明者 伊関 崇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水材及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の構成を備えた撥水材。

(1)前記撥水材は、

基材と、

前記基材表面に形成された皮膜層と、

前記皮膜層の表面に形成された撥水層と

を備えている。

(2)前記皮膜層は、前記基材表面にオルガノシルセスキオキサン粒子を含む複合皮膜を形成し、前記オルガノシルセスキオキサン粒子を熱分解させることにより得られた前記オルガノシルセスキオキサン粒子の形状に対応する開気孔を、少なくともその表面に有する多孔膜からなり、

前記開気孔の平面形状はN角形(N 3)であり、前記N角形の1辺の長さは、20 μm以下である。

(3)前記基材は、融点又は分解点が400 超である金属(A)又はセラミックス(A)からなる。

(4)前記皮膜層は、融点又は分解点が400 超である金属(B)又はセラミックス(B)からなる。

【請求項2】

前記開気孔の70%以上が同じNの値を持つ請求項1に記載の撥水材。

【請求項 3】

前記皮膜層の表面の $100\ \mu\text{m}$ 角の領域内において測定された、前記 N 角形を構成する最短の辺の長さ (a) と、最長の辺の長さ (b) の比 (a / b) の平均が $0.6 \sim 1.0$ の範囲にある請求項 1 又は 2 に記載の撥水材。

【請求項 4】

前記撥水層は、炭化水素基 (R) を側鎖に持つシロキサン化合物を含み、前記シロキサン化合物は、Si - O 結合中の O 原子を介して前記皮膜層と結合している請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の撥水材。

【請求項 5】

大気中、 400°C で 1 時間暴露した後の、常温における前記撥水材表面に対する水滴接触角が 100° 以上である請求項 4 に記載の撥水材。

10

【請求項 6】

以下の構成を備えた撥水材の製造方法。

(1) 前記撥水材の製造方法は、

基材表面に、1 辺が $20\ \mu\text{m}$ 以下の N 角柱 (N 3) 形の形状を持つオルガノシルセスキオキサン粒子を含む複合被膜を形成する複合被膜形成工程と、前記オルガノシルセスキオキサン粒子を熱分解させる熱処理工程とを備えている。

(2) 前記基材は、融点又は分解点が 400°C 超である金属 (A) 又はセラミックス (A) からなる。

20

(3) 前記複合被膜は、マトリックス中に前記オルガノシルセスキオキサン粒子が分散しているものからなり、

前記マトリックスは、融点又は分解点が 400°C 超である金属 (B) 又はセラミックス (B) からなる。

【請求項 7】

前記複合被膜形成工程は、前記オルガノシルセスキオキサン粒子を分散させためっき液に前記基材を浸漬し、前記基材表面に前記複合被膜をめっきする複合めっき工程からなる請求項 6 に記載の撥水材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、撥水材及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、基材表面に撥水層が形成された撥水材及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

超撥水とは、 150° 以上の接触角で材料表面に水滴が接する現象をいう。撥水とは、 90° 以上の接触角で材料表面に水滴が接する現象をいう。ある材料の表面が超撥水性又は撥水性を有する場合、材料表面上の水滴は球状になって表面を滑落する。このような超撥水性又は撥水性を備えた材料は、洗浄コストの削減が求められる車両のボディ、水の抵抗の軽減が求められる高速船の船体、防汚が求められる家屋の外壁、防水性が求められる雨具や衣類、着霜防止が求められる熱交換器や寒冷地のアンテナなどへの応用が検討されている。

40

【0003】

このような超撥水性又は撥水性を備えた撥水材に関し、従来から種々の提案がなされている。

例えば、特許文献 1 には、ニッケルイオン、次亜リン酸ナトリウム、及びポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 微粒子 (平均粒径 : $0.3\ \mu\text{m}$) を含む無電解複合ニッケル - リン合金めっき液に被めっき物を浸漬し、被めっき物を垂直方向に振動させながら無電解めっきを行う方法が開示されている。

同文献には、このような方法により、スポット的な未共析部分 (P T F E 粒子の共析量の

50

少ない領域)や、ピットの生成を抑制できる点が記載されている。

【0004】

また、特許文献2には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)多孔質フィルムの少なくとも片面をスパッタエッチング処理する撥水膜の製造方法が開示されている。

同文献には、

(a) スパッタエッチング処理により、PTFE多孔質フィルムの処理面には微細な針状凹凸が無数に形成される点、及び、

(b) これにより、PTFE多孔質フィルムの撥水性が向上する点

が記載されている。

【0005】

さらに、特許文献3には、ジメチルジエトキシシランを含むコーティング液をガラス基板の表面にディップコートし、ガラス基板を約500℃で1分間熱処理する方法が開示されている。

同文献には、

(a) このような方法により、約200nm程度の凹凸形状と、さらにその凹凸の中に微細な凹凸が形成された表面形状を持つ透明シリカ膜が得られる点、及び、

(b) 得られた透明シリカ膜は、水に対する接触角が158°であり、可視光透過率が約94%である点

が記載されている。

【0006】

特許文献1に記載されているように、めっき被膜中にフッ素系樹脂を共析させると、めっき被膜の撥水性を向上させることができる。しかし、フッ素系樹脂は、高価であることに加えて、難分解性であり、環境蓄積性の高い材料である。従って、長期的に生産し流通させる場合、環境へ与える影響は無視できない。

特許文献2に記載されている方法は、撥水物質として環境蓄積性の高いフッ素系樹脂を用いていることに加え、スパッタエッチング処理を必要とする。スパッタエッチング処理は、真空環境内での処理であり、真空引き等の工程で時間を要する。

さらに、特許文献3では、撥水性被膜の材料としてシラン系アルコキシドを用いている。しかし、シラン系アルコキシドは、大気中の水分と容易に反応し重合するため、品質の維持管理が難しい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2001-049449号公報

特開平05-166546号公報

特開平10-259037号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、撥水性を示す新規な撥水材及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明が解決しようとする他の課題は、高い耐熱性を有する新規な撥水材及びその製造方法を提供することにある。

さらに、本発明が解決しようとする他の課題は、安価であり、環境負荷が少なく、しかも品質の維持管理が容易な新規な撥水材及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために本発明に係る撥水材は、以下の構成を備えていることを要旨とする。

(1) 前記撥水材は、

10

20

30

40

50

基材と、

前記基材表面に形成された皮膜層と、
前記皮膜層の表面に形成された撥水層と
を備えている。

(2) 前記皮膜層は、少なくともその表面に、開気孔を有する多孔膜からなり、
前記開気孔の平面形状はN角形(N=3)であり、前記N角形の1辺の長さは、20 μ m
以下である。

(3) 前記基材は、融点又は分解点が400 $^{\circ}$ C超である金属(A)又はセラミックス(A)
からなる。

(4) 前記皮膜層は、融点又は分解点が400 $^{\circ}$ C超である金属(B)又はセラミックス(B)
からなる。

【0010】

本発明に係る撥水材の製造方法は、以下の構成を備えていることを要旨とする。

(1) 前記撥水材の製造方法は、

基材表面に、1辺が20 μ m以下のN角柱(N=3)形の形状を持つオルガノシルセスキ
オキサン粒子を含む複合被膜を形成する複合被膜形成工程と、
前記オルガノシルセスキオキサン粒子を熱分解させる熱処理工程と
を備えている。

(2) 前記基材は、融点又は分解点が400 $^{\circ}$ C超である金属(A)又はセラミックス(A)
からなる。

(3) 前記複合皮膜は、マトリックス中に前記オルガノシルセスキオキサン粒子が分散し
ているものからなり、

前記マトリックスは、融点又は分解点が400 $^{\circ}$ C超である金属(B)又はセラミックス(B)
からなる。

【発明の効果】

【0011】

オルガノシルセスキオキサン粒子を平滑な基材表面に載せた状態で熱分解すると、シロキ
サン化合物を含む分解生成物は生成するが、分解生成物は基材表面に結合することはほと
んどなく、大部分がそのまま揮発する。

一方、オルガノシルセスキオキサン粒子をマトリックス中に埋め込んだ複合皮膜を作製し
、複合皮膜を熱処理すると、オルガノシルセスキオキサン粒子が熱分解し、オルガノシル
セスキオキサン粒子の形状に対応する開気孔を備えた皮膜層が得られる。これと同時に、
分解生成物がSi-O結合中のO原子を介して皮膜層の表面に結合する。その結果、皮膜
層の表面に撥水性分子が結合している撥水材が得られる。

【0012】

このようにして得られた撥水材は、オルガノシルセスキオキサン粒子の分解温度(約30
0 $^{\circ}$ C~400 $^{\circ}$ C)での熱処理を経ているため、再度、400 $^{\circ}$ Cの大気中に暴露しても、撥
水性が失われることはない。また、オルガノシルセスキオキサン粒子は、シリコン及び
シリコンを含む化合物の製造工程において生成する副産物であり、従来、用途がなく、
そのまま廃棄されていたものである。本発明では、このオルガノシルセスキオキサン粒子
を原料に用いているので安価である。また、撥水性物質としてフッ素系樹脂を含まない材
料を用いているので環境負荷も小さい。さらに、オルガノシルセスキオキサンは、大気中
において安定であるため、保管等に特殊な設備を必要とせず、品質管理も容易である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明に係る撥水材の断面模式図である。

【図2】オルガノシルセスキオキサンの分子構造図である。

【図3】実施例1の成膜プロセスの工程図である。

【図4】実施例1で得られた撥水材の表面の二次電子像である。

【図5】実施例1で得られた撥水材の表面のFT-IRスペクトルである。

10

20

30

40

50

【図6】実施例1で得られた撥水材（成膜直後）の表面に接する水滴の写真である。

【図7】実施例1で得られた撥水材（耐熱試験後）の表面に接する水滴の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

[1. 撥水材]

図1に、本発明に係る撥水材の模式図を示す。図1において、撥水材10は、以下の構成を備えている。

(1) 撥水材10は、

基材12と、

基材12表面に形成された皮膜層14と、

皮膜層14の表面に形成された撥水層16と

を備えている。

(2) 皮膜層14は、少なくともその表面に、開気孔を有する多孔膜からなり、

開気孔の平面形状はN角形（ $N \geq 3$ ）であり、N角形の1辺の長さは、 $20 \mu\text{m}$ 以下である。

(3) 基材12は、融点又は分解点が 400°C 超である金属（A）又はセラミックス（A）からなる。

(4) 皮膜層14は、融点又は分解点が 400°C 超である金属（B）又はセラミックス（B）からなる。

【0015】

[1.1. 基材]

[1.1.1. 基材の材料]

基材12は、金属（A）又はセラミックス（A）からなる。後述するように、撥水層16は、皮膜層（マトリックス）14中にオルガノシルセスキオキサン（Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane; POSS）粒子が埋め込まれた複合皮膜を作製し、POSS粒子を熱分解させることにより形成される。そのため、基材12の材料は、少なくともPOSS粒子の熱分解処理に耐える耐熱性を備えている必要がある。POSS粒子の好適な熱分解温度は、POSS粒子の分子構造の違いにより若干異なるが、基材12は、融点又は分解点が 400°C 超であるものであれば良い。

【0016】

基材12を構成する金属（A）としては、例えば、

(a) 炭素鋼、ステンレス鋼、純鉄などの鉄基合金、

(b) 純銅、黄銅、白銅などの銅基合金、

(c) 純ニッケル、ニクロム、パーマロイなどのニッケル基合金、

などがある。

【0017】

基材12を構成するセラミックス（A）としては、例えば、アルミナ、チタニア、シリカ、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）などがある。

【0018】

[1.1.2. 基材の形状]

基材12の形状は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な形状を選択することができる。

【0019】

[1.2. 皮膜層]

[1.2.1. 皮膜層の材料]

皮膜層14は、金属（B）又はセラミックス（B）からなる。上述したように、皮膜層14は、複合皮膜中のPOSS粒子を熱分解させることにより形成される。そのため、皮膜層14の材料もまた、少なくともPOSS粒子の熱分解温度での熱処理に耐える耐熱性を備えている必要がある。具体的には、皮膜層14は、融点又は分解点が 400°C 超である

10

20

30

40

50

ものであれば良い。

皮膜層 14 が金属 (B) からなる場合、金属 (B) は、基材 12 を構成する金属 (A) と同一材料でも良く、あるいは、異なる材料でも良い。同様に、皮膜層 14 がセラミックス (B) からなる場合、セラミックス (B) は、基材 12 を構成するセラミックス (A) と同一材料であっても良く、あるいは、異なる材料でも良い。

【0020】

皮膜層 14 を構成する金属 (B) としては、例えば、ニッケル-リン合金、ニッケル、鉄、銅などがある。

【0021】

皮膜層 14 を構成するセラミックス (B) としては、例えば、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、セリア・ジルコニア固溶体などがある。

10

【0022】

[1.2.2. 皮膜層の構造]

皮膜層 14 は、少なくともその表面に、以下の構成を備えた開気孔を有する多孔膜からなる。

(A) 開気孔の平面形状は N 角形 (N 3) であり、N 角形の 1 辺の長さは、 $20 \mu\text{m}$ 以下である。

皮膜層 14 は、以下のいずれか 1 以上の構成をさらに備えているものが好ましい。

(B) 開気孔の 70% 以上が同じ N の値を持つ。

(C) 皮膜層の表面の $100 \mu\text{m}$ 角の領域内において測定された、前記 N 角形を構成する最短の辺の長さ (a) と、最長の辺の長さ (b) の比 (a/b) の平均が $0.6 \sim 1.0$ の範囲にある。

20

なお、図 1 においては、皮膜層 14 の表面に存在する開気孔のみが図示されており、皮膜層 14 内に存在する開気孔は図示が省略されている。

【0023】

[A. 開気孔の平面形状]

皮膜層 14 の開気孔は、複合皮膜中の POSS 粒子が熱分解することにより形成される。本発明において、POSS 粒子には、一辺が $20 \mu\text{m}$ 以下の N 角柱形の形状を有する粒子が用いられる。そのため、POSS 粒子が熱分解した後に残る開気孔の平面形状 (皮膜層 14 の法線方向から見た開気孔の形状) は、一辺が $20 \mu\text{m}$ 以下の N 角形の形状を有している。POSS 粒子の詳細については、後述する。

30

【0024】

[B. N の値]

優れた撥水性を得るには、材料表面において水滴との接触面積を減らし、空気層を増やすことが効果的である (参考文献 1)。本発明においては、皮膜層 14 の表面に、平面形状が N 角形である開気孔を密に配置することで空気層を増やすことができる。

この場合、開気孔は、同一の形状であることが好ましい。

具体的には、開気孔の 70% 以上が同じ N の値を持つのが好ましい。N が同一である開気孔の割合は、好ましくは、75% 以上である。

[参考文献 1] A. B. D. Cassie, S. Baxter, Trans. Faraday Soc., 1944, 40, 546-551

40

【0025】

[C. a/b 比]

開気孔の平面形状は、正多角形、又は可能な限り正多角形に類似な形状であることが好ましい。例えば、ピタゴラスにより提唱された正多角形の平面充填形に基づくと、正三角形、正四角形、正六角形は、平面内に隙間なく充填することができる。

開気孔の平面形状の正多角形からのズレの程度は、a/b 比で表すことができる。「a/b 比」とは、皮膜層の表面の $100 \mu\text{m}$ 角の領域内において測定された、N 角形を構成する最短の辺の長さ (a) と、最長の辺の長さ (b) の比 (a/b) の平均をいう。a/b 比が 1 に近いほど、開気孔の平面形状が正多角形に近いことを表す。

後述する方法を用いると、a/b 比の平均が $0.6 \sim 1.0$ である皮膜層 14 が得られる

50

。製造条件を最適化すると、 a/b 比は、 $0.8 \sim 1.0$ となる。

【0026】

[1.2.3. 開気孔の面積率]

優れた撥水性を得るには、材料表面において水滴との接触面積を減らし、空気層を増やすことが効果的である(参考文献1)。そのためには、後述する複合被膜形成工程において、POSS粒子を皮膜層14内に密に共析させ、皮膜層14の表面にN角形の開気孔をより多く形成させる必要がある。皮膜層14内への粒子の共析を、粒子の充填として考えると、一般的に単一の粒径を有する粒子のみで充填するより、粒度分布を持った粒子を充填させる方が充填率は高くなることが知られている(参考文献2、3)。

[参考文献2] K. Okaya, Y. Tamai, J. Sadaki, T. Fujita, J. Soc. Powder Technol., Japan 2008, 45, 213-219

[参考文献3] 鈴木 道隆、市場 久貴、長谷川 勇、大島 敏男、化学工学論文集、1985、11(4)、438-443

【0027】

本発明に係る撥水材10においても、皮膜層14内にPOSS粒子を密に共析させるためには、広い粒度分布を有するPOSS粒子を使用するのが好ましい。適切な粒度分布を持つPOSS粒子を使用すると、

(a) 開気孔の平面形状がN角形からなり、

(b) N角形の1辺の長さが $1 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ まで幅広く分布し、かつ、

(c) 開気孔の面積率が相対的に大きい

皮膜層14が得られる。

後述する方法を用いると、面積率が $49 \sim 61\%$ である皮膜層14が得られる。

【0028】

ここで、「開気孔の面積率」とは、以下の式(1)(Cassieの式)から算出される値をいう(参考文献1)。

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \dots (1)$$

$$f_2 = 1 - f_1$$

但し、

は素材1と素材2で構成される複合素材表面に対する液体の接触角、

θ_1 は素材1表面に対する液体の接触角、

θ_2 は素材2表面に対する液体の接触角、

f_1 は素材1表面の面積率、

f_2 は素材2表面の面積率。

開気孔を有する皮膜層14の表面では、素材2は空気であり、 θ_2 は 180° 、 f_2 は開気孔の面積率を示す。

【0029】

[1.2.4. 皮膜層の厚さ]

皮膜層14の厚さは、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な厚さを選択することができる。但し、皮膜層14の厚さが薄くなりすぎると、皮膜層14中にPOSS粒子を保持できない。従って、皮膜層14の厚さは、 $20 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。

【0030】

[1.3. 撥水層]

[1.3.1. POSS粒子に由来する撥水性分子]

複合皮膜を適切な条件下で熱処理すると、皮膜層14が形成されると同時に、皮膜層14の表面には、POSS粒子に由来する撥水性分子(以下、「固有撥水性分子」ともいう)が結合する。この場合、撥水層16は、少なくとも、炭化水素基($R = C_n H_{2n+1}$ 、 $n \geq 1$)を側鎖に持つシロキサン化合物を含む。図1の4つの撥水性分子の内、右側の分子がこれに該当する。シロキサン化合物は、Si-O結合中のO原子を介して皮膜層14と結合している。

固有撥水性分子は、シロキサン化合物だけでなく、 R_3Si-O- 、 $R_2Si(-O-)_2$ 、

10

20

30

40

50

R S i (- O -)₃なども含まれる場合がある。これらの分子もまた、S i - O 結合中のO原子を介して皮膜層14と結合している。

【0031】

[1 . 3 . 2 . 固有撥水性分子以外の撥水性分子]

後述する方法を用いた場合、撥水層16は、固有撥水性分子のみからなるが、撥水層16は、固有撥水性分子に加えて又はこれに代えて、固有撥水性分子以外の撥水性分子（以下、これを「外来撥水性分子」ともいう）がさらに含まれていても良い。

例えば、固有撥水性分子からなる撥水層16が形成された後、皮膜層14の表面に、さらに外来撥水性分子を結合させても良い。

あるいは、何らかの原因により皮膜層14の表面から固有撥水性分子が脱落した場合、皮膜層14の表面に、外来撥水性分子からなる撥水層16を再度、形成しても良い。

10

【0032】

「外来撥水性分子」としては、例えば、

(a) フルオロアルキルシラン (F A S)、アルキルシランなどのシランカップリング剤、

(b) フルオロカーボン、シリコーン、炭化水素などから構成されるオイル、

などがある。

【0033】

[1 . 4 . 特性]

平滑面では水滴接触角が90°未満である材料表面に微細な凹凸を形成した場合、その接触角は平滑面における接触角より低くなる（Wenzelモデル、参考文献4）。一方、平滑面では水滴接触角が90°以上である材料表面に微細な凹凸を形成した場合、その接触角は平滑面での接触角より高くなる（Cassie-Baxterモデル、参考文献1）。

20

本発明においては、この接触角90°を撥水及び親水の境界とし、接触角90°以上で材料表面に水滴が接する現象を「撥水」と定義する。

[参考文献4] R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem, 1936, 28(8), 988-994

【0034】

皮膜層14は、少なくともその表面にP O S S粒子の形状に由来する微少な凹凸がある。

そのため、この皮膜層14の表面に撥水層16を形成すると、高い撥水性を示す。

また、本発明において、皮膜層14は、表面形状が凹形状である。そのため、本発明に係る撥水材10は、表面形状が針状やロッド状などの凸形状である撥水材に比べて、ロバスト性に優れている。

30

さらに、撥水層16が固有撥水性分子を含む場合、高い撥水性を示すだけでなく、高い耐熱性も示す。具体的には、大気中において400°で1時間暴露した後においても、常温における撥水材10表面に対する水滴接触角は、100°以上を維持する。

【0035】

[2 . 撥水材の製造方法]

本発明に係る撥水材の製造方法は、以下の構成を備えている。

(1) 前記撥水材の製造方法は、

基材表面に、1辺が20μm以下のN角柱（N 3）形の形状を持つオルガノシルセスキオキサン粒子を含む複合被膜を形成する複合被膜形成工程と、

40

前記オルガノシルセスキオキサン粒子を熱分解させる熱処理工程と

を備えている。

(2) 前記基材は、融点又は分解点が400°超である金属（A）又はセラミックス（A）からなる。

(3) 前記複合皮膜は、マトリックス中に前記オルガノシルセスキオキサン粒子が分散しているものからなり、

前記マトリックスは、融点又は分解点が400°超である金属（B）又はセラミックス（B）からなる。

【0036】

[2 . 1 . 複合皮膜形成工程]

50

まず、基材表面に、1辺が20 μm以下のN角柱(N=3)形の形状を持つオルガノシルセスキオキサン粒子を含む複合被膜を形成する(複合被膜形成工程)。

【0037】

[2.1.1. 基材及び皮膜層の材料]

基材は、金属(A)又はセラミックス(A)からなる。また、複合皮膜のマトリックス(すなわち、皮膜層)は、金属(B)又はセラミックス(B)からなる。金属(A)(B)、及び、セラミックス(A)(B)の詳細については、上述した通りであるので、説明を省略する。

【0038】

[2.1.2. オルガノシルセスキオキサン粒子]

複合皮膜には、オルガノシルセスキオキサン粒子が分散している。

ここで、「オルガノシルセスキオキサン(POSS)粒子」とは、 $T_{2m+6}(m=1)$ 構造を有し、Si原子に結合する有機側鎖($R'=C_nH_{2n+1}$, $n=1$)を備えた化合物からなる粒子をいう。オルガノシルセスキオキサンは、構造式: $(RSiO_{3/2})_n$ で表される籠状骨格を持つ無機化合物であり(参考文献5)、シロキサン化合物の一種である。

[参考文献5] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, Chem. Rev., 1995, 95, 1409-1430

【0039】

POSS粒子としては、例えば、

(a) 四角柱(立方体)の頂点にSi原子(Si原子数:8個)が位置し、Si原子間がシロキサン結合(Si-O-Si)で連結されており、頂点の各Si原子に有機側鎖(R')が結合している T_8 構造(図2参照)、

(b) 五角柱の頂点にSi原子(Si原子数:10個)が位置し、Si原子間がシロキサン結合(Si-O-Si)で連結されており、頂点の各Si原子に有機側鎖(R')が結合している T_{10} 構造(図示せず)、

(c) 六角柱の頂点にSi原子(Si原子数:12個)が位置し、Si原子間がシロキサン結合(Si-O-Si)で連結されており、頂点の各Si原子に有機側鎖(R')が結合している T_{12} 構造(図示せず)、

などがある。

複合皮膜には、これらのいずれか1種の粒子が含まれていても良く、あるいは、2種以上の粒子が含まれていても良い。

【0040】

本発明において、POSS粒子には、一辺が20 μm以下のN角柱(N=3)形の形状を持つ粒子が用いられる。これは、POSS粒子を複合皮膜内に均一に分散させるためである。

複合皮膜に含まれるPOSS粒子の量は、特に限定されるものではなく、目的に応じて、最適な量を選択することができる。一般に、POSS粒子の含有量が多くなるほど、気孔率の大きい皮膜層が得られる。

【0041】

[2.1.3. 複合皮膜の形成方法]

複合皮膜の形成方法は、特に限定されるものではなく、種々の方法を用いることができる。複合被膜の形成方法としては、具体的には、以下のような方法がある。

【0042】

[A. 具体例1: めっき法]

複合皮膜は、めっき法により形成することができる。めっき法を用いると、POSS粒子及び金属(B)を含む複合被膜を形成することができる。めっき法は、無電解めっき法でも良く、あるいは、電気めっき法でも良い。

【0043】

[A.1. めっき液の作製]

めっき法を用いて複合皮膜を作製する場合、まず、POSS粒子のを分散させためっき液

10

20

30

40

50

を作製する。めっき液には、少なくとも金属(B)源、及びPOSS粒子が含まれる。めっき液には、必要に応じて、種々の添加剤が含まれていても良い。添加剤としては、例えば、光沢剤、pH調整剤、界面活性剤などがある。

【0044】

めっき液の組成は、良好な複合皮膜が形成される限りにおいて、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な組成を選択することができる。

めっき液中にPOSS粒子を分散させた状態でめっきを行うと、基材表面に金属(B)からなる皮膜層が形成されると同時に、皮膜層内にPOSS粒子が取り込まれる。一般に、めっき液中に含まれる金属(B)の量に対してPOSS粒子の量が多くなるほど、POSS粒子の含有量が多い複合皮膜が得られる。

10

【0045】

[A.2. 複合皮膜の形成]

次に、めっき液に基材を浸漬し、めっきを行う。これにより、基材表面に金属(B)とPOSS粒子とを含む複合皮膜が形成される。

めっき条件は、特に限定されるものではなく、めっき方法、めっき液の組成等に応じて、最適な条件を選択するのが好ましい。

【0046】

[B. 具体例2: ゾルゲル法]

ゾルゲル法(参考文献6)を用いて複合被膜を形成する場合、まず、POSS粒子が金属アルコキシドあるいはアルコキシシランを含む溶液に分散したゾルを作製する。前記金属は、アルコキシド化合物を形成するものであれば何でも良い。このゾルを、スプレー、スピコート、ディップコートなどの手法を用いて基材表面に塗布し、膜を作製した後、100~150で熱処理することで複合被膜が得られる。

20

[参考文献6] T. Tsuchiya, Inorganic Materials 1995, 2(256), 194-205

【0047】

[2.2. 熱処理工程]

次に、複合皮膜中のPOSS粒子を熱分解させる(熱処理工程)。これにより、本発明に係る撥水材が得られる。

熱処理温度が低すぎると、POSS粒子の熱分解温度が不十分となる。従って、熱処理温度は、300以上が好ましい。熱処理温度は、好ましくは、350以上である。

30

一方、熱処理温度が高すぎると、皮膜層表面に形成された撥水層が分解し、撥水性が失われる。従って、熱処理温度は、450以下が好ましい。熱処理温度は、好ましくは、400以下である。

【0048】

熱処理時の雰囲気は、特に限定されない。

熱処理時間は、熱処理温度、複合被膜の組成及び厚さ等に応じて、最適な時間を選択する。一般に、熱処理温度が高くなるほど、短時間でPOSS粒子の熱分解温度が進行する。最適な熱処理時間は、POSS粒子の分子構造にもよるが、通常、0.1時間~1時間である。

【0049】

[3. 作用]

オルガノシルセスキオキサン粒子を平滑な基材表面に載せた状態で熱分解すると、シロキサン化合物を含む分解生成物は生成するが、分解生成物は基材表面に結合することはほとんどなく、大部分がそのまま揮発する。

一方、オルガノシルセスキオキサン粒子を皮膜層内に埋め込んだ複合皮膜を作製し、複合皮膜を熱処理すると、オルガノシルセスキオキサン粒子が熱分解し、オルガノシルセスキオキサン粒子の形状に対応する開気孔を備えた皮膜層が得られる。これと同時に、分解生成物がSi-O結合中のO原子を介して皮膜層の表面に結合する。その結果、皮膜層の表面に撥水性分子が結合している撥水材が得られる。

40

【0050】

50

このようにして得られた撥水材は、オルガノシルセスキオキサン粒子の分解温度（約300～400）での熱処理を経ているため、再度、400の大気中に暴露しても、撥水性が失われることはない。また、オルガノシルセスキオキサン粒子は、シリコーン及びシリコーンを含む化合物の製造工程において生成する副産物であり、従来、用途がなく、そのまま廃棄されていたものである。本発明では、このオルガノシルセスキオキサン粒子を原料に用いているので安価である。

【0051】

また、撥水性物質としてオルガノシルセスキオキサン粒子に由来する撥水性分子、すなわち、フッ素系樹脂を含まない材料を用いているので、環境負荷も小さい。オルガノシルセスキオキサン粒子に由来する撥水性分子の構成元素は、炭素、水素、酸素、及びケイ素である。そのため、例えば焼却廃棄する際には、最終的にシリカとなるため、容易に廃棄することができる。さらに、オルガノシルセスキオキサンは、大気中において安定であるため、保管等に特殊な装置を必要とせず、品質管理も容易である。

10

【実施例】

【0052】

（実施例1）

[1. 試料の作製]

無電解めっきプロセスにより、POSSの一種で、Si原子に結合する有機側鎖がR' = C₂H₅であるオクタメチルシルセスキオキサン(OMS)微粒子が共析した複合Ni-Pめっき皮膜を形成した。次いで、複合Ni-Pめっき皮膜の熱処理を行った。製造方法の詳細は、以下の通りである。

20

【0053】

[1.1. 基板]

基板には、寸法20×20×5mmの炭素鋼(S-50C)を用いた。

[1.2. めっき液]

スルファミン酸ニッケルを主成分とする無電解めっき液を用いた。表1に、めっき浴の組成と条件を示す。本実施例では、側鎖にメチル基を有するシリコーン微粒子としてOMS(Sigma-Aldrich製、品番526835)を用いた。微粒子の粒径は、微粒子をめっき膜内部に均一に分散させる必要があるため、20μm以下が好適である。

【0054】

30

40

50

【表 1】

成分名及び条件	成分濃度及び条件値
スルファミン酸ニッケル	20.0g/L
ジ亜リン酸ナトリウム	20.0g/L
クエン酸二ナトリウム	10.0g/L
乳酸	30.0g/L
プロピオン酸	2.0g/L
光沢剤	1.0g/L
pH調整剤	10.0g/L
オクタメチルシルセスキオキサン微粒子	1.0g/L
カチオン性界面活性剤	0.4g/L
pH	5.0
処理温度	80-85°C

10

20

【 0 0 5 5 】

[1 . 3 . めっき処理]

図 3 に、実施例 1 の成膜プロセスの工程図を示す。基板を脱脂・酸洗後、表 1 に記載の条件で建浴した無電解めっき液中に基板を浸漬し、1 時間成膜した。水洗及び乾燥の後、大気雰囲気下、400、1 時間の条件で熱処理し、表面がポーラス状の撥水材を得た。

【 0 0 5 6 】

[2 . 評価]

[2 . 1 . 表面観察]

図 4 に、実施例 1 で得られた撥水材の表面の二次電子像（倍率：500 倍）を示す。図 4 より、少なくともその表面に一辺が 1 μm 以上 20 μm 以下の N 角形（N = 3）の開気孔を有する多孔膜が形成されていることが分かる。

30

図 4 の場合、N 角形の 76.5% が四角形であった。また、皮膜層上 100 μm 角の範囲内において a / b 比を求めたところ、その平均値は 0.8 であった。これは、開気孔の多くが正多角形に類似な形状であることを示している。

なお、図示はしないが、OMS 粒子を含む複合被膜を大気中、300 で熱処理し、被膜表面を光学顕微鏡で観察した。その結果、OMS 粒子の分解又は揮発により生じた開気孔を確認した。

【 0 0 5 7 】

[2 . 2 . 赤外分光 (FT - IR) スペクトル測定]

40

撥水材の表面の FT - IR スペクトルを測定した（参考文献 7、8）。測定条件は、以下の通りである。

測定方法： ATR 法

測定温度： 25

プリズム： ダイヤモンド

検出器： DTGS KBr

[参考文献 7] H. B. Liu, B. Yang, N. D. Xue, J. Hazard. Mater., 2016, 318, 425-432

[参考文献 8] H. Kim, M. W. Urban, Langmuir, 1999, 15, 3499-3505

【 0 0 5 8 】

図 5 に、実施例 1 で得られた撥水材の表面の FT - IR スペクトルを示す。1270 cm⁻¹

50

1付近にC H₃中のC - H対称伸縮振動による吸収が確認された。980 ~ 1180 cm⁻¹付近には、Si - O - Siの非対称伸縮振動による吸収が確認された。さらに、777 cm⁻¹付近には、Si - O - Siの対称伸縮振動による吸収が確認された。

【0059】

[2.3. 水滴接触角]

[2.3.1. 成膜直後]

図6に、実施例1で得られた撥水材（成膜直後）の表面に接する水滴の写真を示す。膜表面と水滴とのなす角度を接触角と呼ぶ。表2に、この接触角の測定を、膜表面上の別々の5箇所で行った結果を示す。5箇所で行った測定値の平均値は129.9°となり、成膜直後（400℃、1時間の熱処理後）において、撥水性を有することが分かった。

10

【0060】

【表2】

測定点1	測定点2	測定点3	測定点4	測定点5	平均値	標準偏差
129.8	128.6	130.9	129.2	130.8	129.9	1.0

【0061】

[2.3.2. 耐熱試験後]

上記のようにして作製した撥水材を、さらに大気中、400℃の環境に1時間暴露した。常温に戻した後、撥水材表面上の別々の5カ所で水滴接触角を測定し、それらの平均値を算出した。表3に、その結果を示す。また、図7に、実施例1で得られた撥水材（耐熱試験後）の表面に接する水滴の写真を示す。400℃、1時間の耐熱試験後においても、撥水材表面に対する水滴接触角の平均値は121.5°であり、撥水性を有することが分かった。

20

【0062】

【表3】

測定点1	測定点2	測定点3	測定点4	測定点5	平均値	標準偏差
121.5	120.3	121.0	122.8	121.9	121.5	0.9

30

【0063】

[2.4. 開気孔の面積率]

式(1)を用いて、開気孔の面積率を算出した。ここでは、[2.3.1]で得られた皮膜層表面に対する水滴接触角(129.9°)を用いた。

θ_1 は、皮膜層が平滑面となった状態における水滴接触角である。そのため、 θ_1 には、皮膜層上の撥水層と類似な構造の分子が被覆された平滑面を模擬表面として、その水滴接触角(トリエトキシメチルシランが被覆された平滑面の実測値(表4参照): 94.9°、polydimethylsiloxane(PDMS)が被覆された平滑面の文献値(参考文献9): 107.0°)を用いた。

40

θ_2 には、開気孔中の空気層に対する水滴接触角(180°)を用いた。

f_1 は水滴と接する被膜表面の面積率、 f_2 は開気孔の面積率を表す。

[参考文献9] Y. Tezuka, A. Fukushima, S. Matsui, K. Imai, J. Coll. Interface Sci. 1986, 114, 16-25

【0064】

これらを式(1)に代入し、 $f_2 = 1 - f_1$ であることを考慮すると、開気孔の面積率 f_2 は、 θ_1 として実測値を用いたときは0.613となった。一方、 θ_1 として文献値を用い

50

たときは、0.493となった。

【0065】

(比較例1、2)

[1. 試料の作製]

気相法(参考文献10)を用いて、シランカップリング剤を試料表面に被覆した。以下、詳細について記す。

[参考文献10] A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Suginuma, K. Haya shi, H. Shirayama, O. Takai, J. Vac. Soc. Technol. A, 2001, 19, 1812-1816

【0066】

トリエトキシメチルシラン(東京化成工業(株)製、品番:M0451)300 μ Lが入った開放状態のガラス製ボトルと、Ni-Pめっき膜が被覆された基材(材質:S50C、サイズ:20 \times 20 \times t5mm)を、密閉可能なポリテトラフルオロエチレン容器の底面に各々固定した。その後、蓋を閉め密封した。上記容器を100 $^{\circ}$ Cで3時間加熱した。加熱終了後、室温となった後、めっき膜表面をアセトンで洗浄した。

【0067】

[2. 評価]

Ni-Pめっき膜表面にトリエトキシメチルシランを用いて撥水膜を形成した試料(比較例1)と、未処理のNi-Pめっき膜を備えた試料(比較例2)を、各々大気中、400 $^{\circ}$ Cの環境に1時間暴露した(以下、この工程を「耐熱試験」という)。耐熱試験後、各膜表面の水滴接触角を室温で測定し、耐熱試験前後の接触角の変化を観察した。

表4及び表5に、それぞれ、耐熱試験前及び耐熱試験後の各膜の水滴接触角を示す。

【0068】

【表4】

耐熱試験前

試料	測定点1	測定点2	測定点3	測定点4	測定点5	平均値	標準偏差
撥水膜	94.5	94.0	95.4	95.4	95.0	94.9	0.6
Ni-Pめっき膜	33.2	33.8	34.9	34.3	34.8	34.2	0.7

【0069】

【表5】

耐熱試験後

試料	測定点1	測定点2	測定点3	測定点4	測定点5	平均値	標準偏差
撥水膜	14.2	14.6	13.5	14.1	14.4	14.2	0.4
Ni-Pめっき膜	12.0	12.1	13.3	13.2	13.2	12.8	0.7

【0070】

耐熱試験前では、撥水膜(比較例1)の水滴接触角は94.9 $^{\circ}$ 、Ni-Pめっき膜(比較例2)のそれは34.2 $^{\circ}$ であった。一方、耐熱試験後では、撥水膜(比較例1)の水滴接触角は14.2 $^{\circ}$ 、Ni-P膜(比較例2)のそれは12.8 $^{\circ}$ となり、各膜とも耐熱試験前より水滴接触角が低くなった。

耐熱試験による撥水膜(比較例1)表面に対する水滴接触角の低下の理由は、撥水物質として膜表面に結合したトリエトキシメチルシランが熱により分解したためであると推定される。また、Ni-Pめっき膜(比較例2)の水滴接触角の低下の理由は、熱により膜表面に親水性の酸化皮膜が多く形成されたためであると推定される。

以上の結果より、シランカップリング剤であるトリエトキシメチルシランにより形成された撥水膜は、大気中、400 の環境で1時間暴露されると、撥水性を維持できないことが分かった。

【0071】

以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明に係る撥水材及びその製造方法は、車両のボディ、高速船の船体、家屋の外壁、雨具、衣類、熱交換器、アンテナなどに使用することができる。

10

20

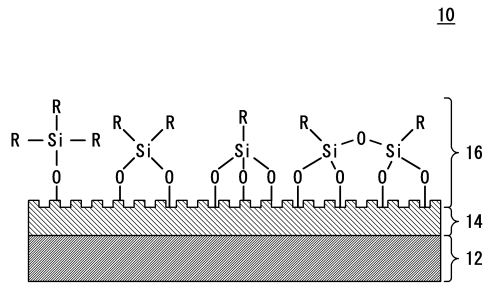
30

40

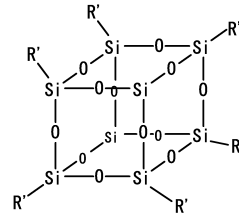
50

【図面】

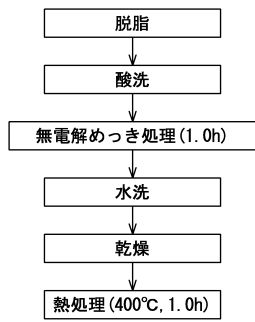
【図 1】



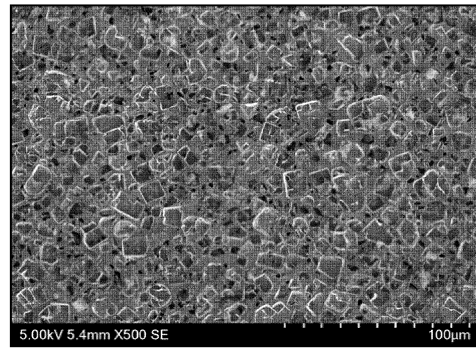
【図 2】



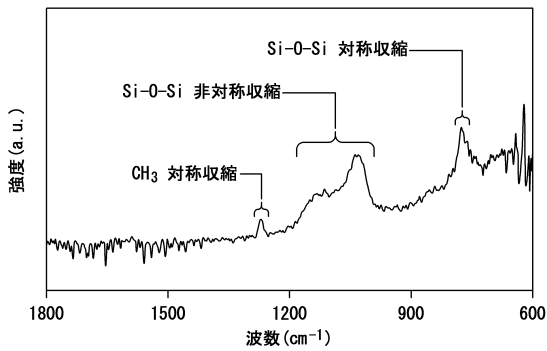
【図 3】



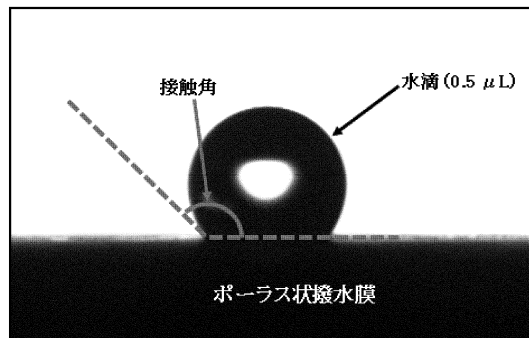
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

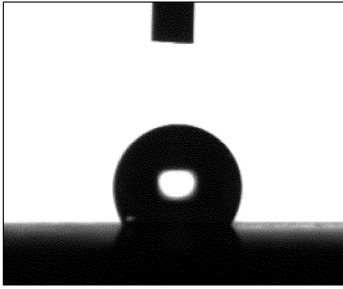
20

30

40

50

【 図 7 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I
<i>C 2 3 C</i> 18/52 (2006.01)	<i>C 2 3 C</i> 18/52 A
<i>C 2 3 C</i> 18/02 (2006.01)	<i>C 2 3 C</i> 18/02
<i>B 0 5 D</i> 5/00 (2006.01)	<i>B 0 5 D</i> 5/00 Z
<i>B 0 5 D</i> 7/24 (2006.01)	<i>B 0 5 D</i> 7/24 3 0 3 E
<i>B 0 5 D</i> 7/00 (2006.01)	<i>B 0 5 D</i> 7/00 C
<i>B 0 5 D</i> 7/14 (2006.01)	<i>B 0 5 D</i> 7/14 P
	<i>B 0 5 D</i> 7/24 3 0 3 F

愛知県長久手市横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 増田 亮子

(56)参考文献 特開2013-019684(JP, A)
国際公開第2017/018692(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
C 0 9 K 3 / 1 8
C 2 3 C 1 8 / 5 2
C 2 3 C 1 8 / 0 2