

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6896234号
(P6896234)

(45) 発行日 令和3年6月30日 (2021.6.30)

(24) 登録日 令和3年6月11日 (2021.6.11)

(51) Int.Cl.		F 1	
B 3 2 B	5/18	(2006.01)	B 3 2 B 5/18 1 0 1
C 0 9 K	3/18	(2006.01)	C 0 9 K 3/18 1 0 4
G 0 2 B	1/18	(2015.01)	G 0 2 B 1/18

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-536387 (P2019-536387)	(73) 特許権者	000003997
(86) (22) 出願日	平成29年8月16日 (2017.8.16)		日産自動車株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/029477		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(87) 国際公開番号	W02019/035192	(74) 代理人	100102141
(87) 国際公開日	平成31年2月21日 (2019.2.21)		弁理士 的場 基憲
審査請求日	令和1年12月24日 (2019.12.24)	(74) 代理人	100137316
			弁理士 鈴木 宏
		(72) 発明者	小林 亮太
			日本国神奈川県厚木市森の里青山1-1
			日産自動車株式会社 知的財産部内
		(72) 発明者	野口 雄司
			日本国神奈川県厚木市森の里青山1-1
			日産自動車株式会社 知的財産部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔構造層を備えた基材に不揮発性液体を含浸させた防汚構造体であって、

上記不揮発性液体が、シリコーンオイル又はフッ素系オイルであり、

上記多孔構造層の平均開孔径が、33～54nmであり、

上記多孔構造層の単位面積当たりの細孔数と細孔の平均開孔径との関係が、以下の式(1)を満たすことを特徴とする防汚構造体。

$$\text{平均開孔径 (nm)} \times \text{細孔数} / 100 (\text{nm}^2) > 0.6 \text{ nm}^{-1} \quad \dots \text{式 (1)}$$

10

【請求項2】

上記多孔構造層の表面粗さ (Rz) が10nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の防汚構造体。

【請求項3】

上記多孔構造層の単位面積当たりの細孔数と細孔の平均開孔径との関係が、以下の式(2)を満たすことを特徴とする請求項1又は2に記載の防汚構造体。

$$\text{平均開孔径 (nm)} \times \text{細孔数} / 100 (\text{nm}^2) > 0.75 \text{ nm}^{-1} \quad \dots \text{式 (2)}$$

【請求項4】

20

上記多孔構造層の細孔率が、４％～６０％であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１つの項に記載の防汚構造体。

【請求項５】

上記多孔構造層の細孔率が、４％～４５％であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１つの項に記載の防汚構造体。

【請求項６】

上記多孔構造層の細孔率が、３０％～４５％であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１つの項に記載の防汚構造体。

【請求項７】

上記多孔構造層の表面及び細孔の内表面が、炭化水素系の官能基を持つアルコキシオリゴマー構造を有するシラン化合物で修飾されていることを特徴とする請求項１～６のいずれか１つの項に記載の防汚構造体。

10

【請求項８】

上記不揮発性液体が、主鎖中にジメチルシリコンを含む分子構造であることを特徴とする請求項７に記載の防汚構造体。

【請求項９】

上記多孔構造層の表面及び細孔の内表面が、フッ素系の官能基を持つアルコキシオリゴマー構造を有するシラン化合物で修飾されていることを特徴とする請求項１～６のいずれか１つの項に記載の防汚構造体。

【請求項１０】

20

上記不揮発性液体が、主鎖中にパーフルオロエーテルを含む分子構造であることを特徴とする請求項９に記載の防汚構造体。

【請求項１１】

上記多孔構造層が、３次元方向にランダムに配列した略球形の空隙が互いに連通して細孔を形成していることを特徴とする請求項１～１０のいずれか１つの項に記載の防汚構造体。

【請求項１２】

上記多孔構造層と不揮発性液体との表面自由エネルギーの差が 10 mJ/m^2 以下であることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１つの項に記載の防汚構造体。

【請求項１３】

30

上記多孔構造層が、酸化ケイ素を主体とする無機物から成ることを特徴とする請求項１～１１のいずれか１つの項に記載の防汚構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、防汚構造体に係り、更に詳細には、耐久性を向上させた防汚構造体に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、空隙構造を有する空隙層の空隙部に撥水材料を含浸させた撥水性物品が知られている。

40

【０００３】

特許文献１には、実質的に無機材料からなる空隙構造を有する空隙層を形成した後、該空隙層の空隙部に、撥水材料を含浸させた撥水性物品が記載されている。

【０００４】

そして、上記撥水物品は、空隙内部に撥水材料を含浸させているので、撥水材料がダメージを受けたり、除去されたりしても、空隙層内部から撥水材料が表面領域にしみ出すため、優れた撥水性、滑水性（水滴滑落性）を維持できる旨が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0005】

【特許文献1】国際公開公報第2008/120505号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載の撥水性物品は、空隙層は、略球形の金属酸化物粒子を堆積させて形成したものであり、金属酸化物粒子の粒径を大きくして空隙率を大きくすると、空隙の開孔径が拡大して毛細管力が低下するため撥水材料が表面領域にしみ出し難くなる。

したがって、空隙層中に含浸できる撥水材料の量や、利用できる撥水材料の量が限られるため、長期に亘り撥水性を維持することは困難である。

10

【0007】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、多孔構造層に保持した不揮発性液体を充分に利用することができ、長期に亘り防汚性を発現できる高耐久な防汚構造体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の防汚構造体は、微細な細孔を有する多孔構造層を備えた基材に不揮発性液体を含浸させたものである。

そして、上記不揮発性液体が、シリコンオイル又はフッ素系オイルであり、
 上記多孔構造層の平均開孔径が、33～54nmであり、
 上記多孔構造層の細孔の平均開孔径と単位面積当たりの細孔数の関係が、以下の式(1)を満たすことを特徴とする。

20

平均開孔径(nm)×細孔数/100(nm²) > 0.6nm⁻¹・・・式(1)

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、多孔構造層が十分な毛細管力を発現する細孔を有するため、保持した不揮発性液体を充分利用することができ、長期に亘り防汚性を発現する高耐久な防汚構造体を提供する。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の防汚構造体の一例を示す模式的な断面図である。

【図2】多孔構造層AのSEM像である。

【図3】多孔構造層BのSEM像である。

【図4】多孔構造層CのSEM像である。

【図5】多孔構造層DのSEM像である。

【図6】多孔構造層EのSEM像である。

【図7】水滴滑落性評価の方法を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0011】

本発明の防汚構造体について詳細に説明する。

上記防汚構造体は、図1に示すように、不揮発性液体2と、上記不揮発性液体2を保持した微細な細孔を有する多孔構造層3とを備える。

そして、上記多孔構造層の単位面積当たりの細孔数と該細孔の平均開孔径との関係が、以下の式(1)を満たすものである。

平均開孔径(nm)×細孔数/100(nm²) > 0.6nm⁻¹・・・式(1)

【0012】

上記防汚構造体は、上記多孔構造層3の内部から毛細管力によって、多孔構造層3の表

50

面を覆う十分な量の不揮発性液体 2 が滲みだすため、長期に亘り、多孔構造層の表面が不揮発性液体で覆われて防汚性を発現する。

【0013】

つまり、上記防汚構造体は、開孔径が小さな細孔を多数有するものであり、細孔の開孔径が小さいことで毛細管力が大きく、多孔構造層の表面に不揮発性液体が滲みだす。加えて、単位面積当たりの細孔数が多く、隣り合う細孔同士の間隔が狭いため、上記毛細管力によって滲みだす不揮発性液体によって多孔構造層の表面を覆うことができる。

【0014】

<多孔構造層>

上記多孔構造層 3 は、3 次元方向にランダムに配列した略球形の空隙が互いに連通して細孔を形成した、所謂、スポンジ状の構造体であり、後述する不揮発性液体 2 との親和性を有し、上記細孔内に不揮発性液体 2 を保持するものである。

10

【0015】

上記スポンジ状の構造体は、多孔構造層の構造材が網の目状に 3 次元方向にランダムに繋がって、略球形の空隙が連通した構造をしたものであり、空隙の形状と多孔構造層構造材の形状との関係が、粒子を堆積させた多孔構造層とは逆の構造を有するものである。

【0016】

したがって、多孔構造層の細孔率を大きくしても細孔の開孔径が拡大することがなく、十分な量の不揮発性液体を表面に滲みださせる毛細管力を発現する。

【0017】

20

本発明において略球形の空隙とは、真球に近い球形だけでなく、球の一部がへこんだ形状や長径と短径とが大きく異なった紡錘形や曲がりくねった棒状であってもよい。

【0018】

上記多孔構造層 3 は、単位面積当たりの細孔数と細孔の平均開孔径との関係が、以下の式 (2) を満たすことがより好ましい。

平均開孔径 (nm) × 細孔数 / 100 (nm²) > 0.75 nm⁻¹ …… 式 (2)

【0019】

多孔構造層が式 (2) を満たすことで、さらに毛細管力が大きくなると共に、隣り合う細孔同士の間隔が狭くなるため、多孔構造層と親和性が低い不揮発性液体を用いる場合であっても不揮発性液体で表面を濡らすことが可能になる。

30

【0020】

上記単位面積当たりの細孔数は、多孔構造層の上から表面の □3000 nm の範囲を走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影し、AFM で表面粗さを測定したときの平均線の -0.5 nm を閾値として SEM 像を画像解析によって 2 値化して細孔部を検出して細孔数をカウントした後、□10 nm 当たりの細孔数に換算した。

また、平均開孔径は、□3000 nm の範囲の細孔部を積算した面積を、上記 □3000 nm の範囲内の細孔数で除して細孔一つ当たりの開孔部の面積を算出し、この開孔部の面積と同面積の円の直径を平均開孔径とした。

なお、不揮発性液体の分子が入り込めないほど小さな細孔は、不揮発性液体の保持に寄与しないため、10 nm 未満の細孔は上記細孔数及び平均開孔径には算入しない。

40

【0021】

上記多孔構造層と不揮発性液体との表面自由エネルギーの差は、10 mJ/m² 以下であることが好ましく、5 mJ/m² 以下であることがより好ましい。

表面自由エネルギーの差が上記範囲内であることで、多孔構造層が不揮発性液体に濡れて、大きな毛細管力を発現する。

【0022】

上記多孔構造層の表面自由エネルギーは、多孔構造層の形状状態にもよるが、キャッシーバスター法や、オーエンスウェンツ法等により、水及びジヨードメタンを平滑基材上に滴下してその接触角から表面自由エネルギーを求めることができる。

50

【0023】

上記多孔構造層は、細孔率が4%～60%であることが好ましく、4%～45%であることがより好ましく、さらに30%～45%であることが好ましい。

【0024】

細孔率が上記範囲であることで多孔構造層の機械的強度と不揮発性液体の保持量とを両立できる。細孔率があまり小さいと不揮発性液体の保持量が少なくなり、細孔率が大きすぎると機械的強度が低下し空隙が潰れて不揮発性液体の保持量が低下することがあり、また、空隙同士の連通が大きくなり過ぎ、表面粗さが大きくなって汚れが滑落するときの抵抗になることがある。

【0025】

上記細孔率は、窒素(N_2)などのガス吸着法や水銀圧入法などにより測定することができる。

【0026】

上記多孔構造層の表面粗さ(Rz)は、10nm以下であることが好ましい。

Rzが10nm以下であることで、毛細管現象等によって多孔構造層内部からしみだす不揮発性液体で多孔構造層の表面を覆って平滑面を形成し、で多孔構造層の露出を防止できる。

【0027】

上記多孔構造層の平均膜厚(h)は、50～1000nmであることが好ましく、200～350nmであることがより好ましい。多孔構造層の平均膜厚が50nm以上であることで不揮発性液体を充分保持することができ、防汚構造体の耐久性が向上する。

また、1000nm以下であることで、多孔構造層作製時の体積収縮等によるクラックの発生を防止でき、クラック等によるヘイズ値の上昇を防止でき、視認性が向上する。

【0028】

上記多孔構造層は、酸化ケイ素を主体とする無機物から成るものであることが好ましい。多孔構造層が、硬度の高い酸化ケイ素を含む無機物であることで、耐摺動性が向上し、防汚構造体の耐久性が向上する。

【0029】

上記多孔構造層を構成する無機物としては、光透過性に優れるものであればよく、石英ガラス、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス等、酸化ケイ素(SiO_2)を60wt%以上含むものを挙げることができる。

【0030】

上記多孔構造層は、その表面及び細孔の内表面が改質剤で修飾されたものであることが好ましい。

多孔構造層が修飾されることで、多孔構造層の表面エネルギーを減少させることができ、不揮発性液体が多孔構造層の表面に十分に濡れ広がると共に、毛細管現象により不揮発性液体を多孔構造層の表面にしみださせることができる。

【0031】

上記改質剤としては、上記多孔構造層を構成する無機物と結合可能な官能基を有する化合物を含む改質剤を使用することができる。上記改質剤としては、従来公知のシランカップリング剤を使用できる。

【0032】

上記シランカップリング剤としては、炭化水素系の官能基を持つアルコキシオリゴマー構造を有するシラン化合物やフッ素系の官能基を持つアルコキシオリゴマー構造を有するシラン化合物を挙げることができる。

【0033】

<不揮発性液体>

上記不揮発性液体2は、上記多孔構造層3の表面に濡れ広がり、防汚構造体1の最表面に平滑面を形成して、水、油、砂、埃等の汚れを撥ねて、汚れの付着を低減するものである。

10

20

30

40

50

【0034】

上記不揮発性液体は、表面エネルギーが低い液体を用いることができ、例えば、シリコンオイルやフッ素系オイル等を使用でき、これらは $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 等の反応性の官能基を有さない非反応性のオイルであることが好ましい。

不揮発性液体が反応性の官能基を有すると汚れと反応して防汚性が低下することがある。

【0035】

上記シリコンオイルとしては、直鎖状または環状のシリコンオイルを使用できる。

直鎖状のシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンを主鎖とする分子構造を有する、いわゆるストレートシリコンオイルおよび変性シリコンオイルを挙げることができる。

ストレートシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等が挙げられる。

また、変性シリコンオイルとしては、ポリエーテル変性シリコンオイル、アラルキル変性シリコンオイル、長鎖アルキル変性シリコンオイル等が挙げられる。

上記環状のシリコンオイルとしては、例えば環状ジメチルシロキサンオイルなどが挙げられる。

【0036】

上記フッ素系オイルとしては、フルオロポリエーテルオイル、パーフルオロポリエーテルオイル等を挙げることができ、パーフルオロエーテルを主鎖とする分子構造を有するものであることが好ましい。

【0037】

また、上記不揮発性液体は、 0°C における粘度が、 $160\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $8\sim 80\text{ mm}^2/\text{s}$ であることがより好ましい。

【0038】

不揮発性液体の粘度が $160\text{ mm}^2/\text{s}$ が以下であることで撥水性・防汚性を向上させることができる。また、粘度が $8\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることで、高温下での耐流失性を向上させることができる。

【0039】

また、不揮発性液体の粘度は、 120°C の環境下で24時間保持後の加熱減量が、35質量%未満であることが好ましい。加熱減量が35質量%未満であることで、優れた耐久性を有する防汚構造体とすることが可能である。

【0040】

例えば、自動車用途に適用した場合においても、不揮発性液体が自然蒸発して性能劣化し難くなり、常温($5\sim 35^\circ\text{C}$)付近において、長期間防汚性を発揮することができる。

【0041】

上記加熱減量は、30gの不揮発性液体を40φのシャーレに広げ、 120°C で24時間加熱して計測して算出することができる。

【0042】

<基材>

上記基材4としては、透明ガラス等の無機材料などを含む基材を使用することができる。

【0043】

<防汚構造体の製造方法>

本発明の防汚構造体の製造方法としては、まず、ゾルゲル法により多孔構造層を形成する。具体的には、多孔構造層の構成材料を含む溶液を、加水分解と重合反応によりゾルに変えて基材等に塗布し、さらに反応を進めてゲルとし、乾燥・焼成したのち、表面及び細孔の内表面を改質することで多孔構造層を形成できる。

【0044】

上記ゾルの塗布方法としては、例えば、スピンコート、スプレー塗布、ロールコーター、フローコート、ディップコートなど従来公知の手法を用いることができる。

【0045】

上記細孔の平均開孔径は、ゾルを形成するときの反応条件により調節することができる。具体的には、水の添加量を増加させて反応を穏やかに進めることで、シリカ成分同士の結合を抑制して表面の粗さを取り除いて多孔構造層の表面を平滑にすると共に、有機溶剤等の相分離剤を高分散させることで平均開孔径を小さくすることができる。

【0046】

上記多孔構造層の表面改質は、還流、蒸着、浸漬等の従来公知の方法により行うことができ、上記シランカップリング剤等の改質剤で表面を修飾する。

その後、表面改質に寄与しなかった改質剤を洗浄して除去する。余剰の改質剤を除去することで反応性を有する改質剤が不揮発性液体に混ざることが防止できる。

【0047】

そして、シリコン系のオイルやフッ素系オイル等の不揮発性液体を上記多孔構造層に含浸させることで本発明の防汚構造体を作製できる。

【0048】

<防汚構造体>

上記防汚構造体は平行光線透過率（Tp）が90%以上であり、かつ、ヘイズ値（Hz）が1%以下であることが好ましい。平行光線透過率及びヘイズ値が上記範囲にあることで、自動車部品や光学部品等に要求される透明性が得られる。

【0049】

上記平行光線透過率は、JIS K7136に規定された積分球を備えた測定装置に試料フィルムを装着し、前方から光を当て、防汚構造体を透過した光を積分球で捕捉して測定できる。

また、上記ヘイズ値は、JIS K7136に準拠し、ヘイズ・透過率計（株式会社村上色彩技術研究所製）を用いて測定できる。

【0050】

<自動車部品>

本発明の自動車部品は上記本発明の防汚構造体を備えて成る。自動車部品が上記防汚構造体を備えることで、長期に亘り防汚性能に優れたものとしてでき、洗車や清掃の回数を減らすことや、雨天や悪路において良好な視界を確保することができる。

【0051】

上記自動車部品としては、カメラレンズ、ミラー、ガラスウィンドウ、ボディ等の塗装面、各種ライトのカバー、ドアノブ、メーターパネル、ウィンドウパネル、ラジエターフィン、エバポレーター等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【実施例】

【0052】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0053】

[多孔構造層Aの作製]

純水0.68g、トリエチレングリコール1.5g、イソプロピルアルコール0.78g、硫酸0.8gを入れたスクリュ管Aと、テトラエトキシシラン（コルコート社製：エチルシリケート40）8.04g、イソプロピルアルコール0.78gを入れたスクリュ管Bとを、それぞれ25℃に調節したウォーターバスに入れ昇温した。

【0054】

上記スクリュ管Aにスクリュ管Bの中身を入れ、1500rpmで攪拌し、スクリュ管A内の温度が30℃（ピーク温度）になってから、さらに30分間攪拌した。

【0055】

攪拌終了後、上記スクリュ管A内の溶液5.0gをスクリュ管Cに取り出し、イソ

10

20

30

40

50

プロピルアルコール 20 g を加えて、1500 rpm で 1 分間攪拌して多孔構造層塗工液を得た。

【0056】

プラズマ発生装置を用いて 1 cm^2 / 秒の速さでプラズマ処理したソーダライムガラスに、上記多孔構造層塗工液 1.5 ml を、回転数 100 rpm で 3 秒間、500 rpm で 5 秒間、1000 rpm で 15 秒間の条件で、上記プラズマ処理されたソーダライムガラス上 (□100 mm) にスピncer (K359D-1 SPINNER: KYOWA RIKEN 社製) を用いてスピncourtした。

なお、上記スピncourtは温度 25℃、湿度 60% に調節された空気中で行った。

10

【0057】

スピncourtしたソーダライムガラスを平面に静置して 2 分間風乾し、150℃のドライオーブン内で 1 時間乾燥した後、ドライオーブン内に放置し室温まで冷却した。

その後、500℃のマッフル炉 (Muffle Furnace FP410: ヤマト科学社製) で 1 時間焼成し、マッフル炉内に放置し室温まで冷却してソーダライムガラス基材上に多孔構造層 A を形成した。多孔構造層 A の SEM 像を図 2 に示す。

【0058】

[多孔構造層 B の作製]

スクリー管 A に、純水 0.92 g、トリエチレングリコール 1.5 g、イソプロピルアルコール 0.78 g、硫酸 0.3 g を入れる他は多孔構造層 A と同様にして多孔構造層 B を作製した。多孔構造層 B の SEM 像を図 3 に示す。

20

【0059】

[多孔構造層 C の作製]

スクリー管 A に、純水 0.64 g、トリエチレングリコール 1.5 g、イソプロピルアルコール 0.78 g、硫酸 0.3 g を入れる他は多孔構造層 A と同様にして多孔構造層 C を作製した。多孔構造層 C の SEM 像を図 4 に示す。

【0060】

[多孔構造層 D の作製]

スクリー管 A に、純水 0.56 g、トリエチレングリコール 1.5 g、イソプロピルアルコール 0.78 g、硫酸 1.0 g を入れる他は多孔構造層 A と同様にして多孔構造層 D を作製した。多孔構造層 D の SEM 像を図 5 に示す。

30

【0061】

[シリカ層の作製]

スクリー管 A に、純水 0.94 g、イソプロピルアルコール 0.78 g、硫酸 0.3 g を入れる他は多孔構造層 A と同様にしてシリカ層を作製した。

【0062】

[多孔構造層 E の作製]

スクリー管 A に、純水 1.04 g、トリエチレングリコール 1.65 g、イソプロピルアルコール 0.78 g、硫酸 0.2 g を入れ、スクリー管 B に、テトラエトキシシラン (Tetraethoxysilane, min. 98% TEOS: 和光純薬社製) 11.25 g、イソプロピルアルコール 0.78 g を入れる他は多孔構造層 A と同様にして多孔構造層塗工液を得た。

40

【0063】

プラズマ発生装置を用いて 1 cm^2 / 秒の速さでプラズマ処理したソーダライムガラスに、上記多孔構造層塗工液 1.5 ml を、回転数 100 rpm で 3 秒間、500 rpm で 5 秒間、1000 rpm で 15 秒間の条件で、上記プラズマ処理されたソーダライムガラス上 (□100 mm) にスピncer (K359D-1 SPINNER: KYOWA RIKEN 社製) を用いてスピncourtした。

なお、上記スピncourtは温度 25℃、湿度 60% に調節された空気中で行った。

【0064】

50

スピンコートしたソーダライムガラスを150℃のドライオープン内で1時間乾燥した後、ドライオープン内に放置し室温まで冷却した。

その後、500℃のマッフル炉(Muffle Furnace FP410:ヤマト科学社製)で1時間焼成し、マッフル炉内に放置し室温まで冷却してソーダライムガラス基材上に多孔構造層Eを形成した。多孔構造層EのSEM像を図6に示す。

【0065】

[実施例1]

上記多孔構造層Aを、炭化水素系改質剤(KBM-3103C:信越シリコン社製)0.37g、0.1%硝酸0.14g、純水0.26g 及びイソプロピルアルコール50gを60℃の温度で2時間還流させて上記多孔構造層Aの表面及び細孔内を改質した。

10

【0066】

表面改質した多孔構造層Aを150℃のドライオープン内で1時間乾燥し、ドライオープン内に放置し室温まで冷却した後、トルエンに入れ、超音波洗浄装置(爆洗W-113MK-II:ヤマト科学社製)の爆洗モード(24kHzと31kHzとを重畳)で5分間超音波洗浄した。

また、平滑基材を上記炭化水素系改質剤で改質したときの表面自由エネルギーは23mJ/m²であった。

【0067】

洗浄した多孔構造層Aに、不揮発性液体(ジメチルポリシロキサン:KF-96:信越シリコン社製、粘度100mm²/sec、表面自由エネルギー23mJ/m²)0.006gを塗布し、1時間静置して多孔構造層Aに不揮発性液体を含浸させて防汚構造体を作製した。

20

【0068】

[実施例2]

上記多孔構造層Bを用いる他は、実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

【0069】

[実施例3]

上記多孔構造層Cを用いる他は、実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

【0070】

[実施例4]

上記多孔構造層Dを用いる他は、実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

30

【0071】

[実施例5]

上記多孔構造層Aを、フッ素系改質剤(フロロサーフ:FG-5020:株式会社フロロテクノロジー製)を60℃の温度で2時間還流させて上記多孔構造層Aの表面及び細孔内を改質した。

【0072】

表面改質した多孔構造層Aを150℃のドライオープン内で1時間乾燥し、ドライオープン内に放置し室温まで冷却した後、フッ素系溶剤(Novec7100:3M社製)に入れ、超音波洗浄装置(爆洗W-113MK-II:ヤマト科学社製)の爆洗モード(24kHzと31kHzとを重畳)で5分間超音波洗浄した。

40

また、平滑基材を上記フッ素系改質剤で改質したときの表面自由エネルギーは11mJ/m²であった。

【0073】

表面改質した多孔構造層Aに、不揮発性液体(Krytox GPL103:デュボン社製、粘度80mm²/sec、表面自由エネルギー:17mJ/m²)0.011gを塗布し、1時間静置して多孔構造層に不揮発性液体を保持させて防汚構造体を作製した。

【0074】

[実施例6]

上記多孔構造層Bを用いる他は、実施例5と同様にして防汚構造体を作製した。

50

【0075】

[実施例7]

上記多孔構造層Cを用いる他は、実施例5と同様にして防汚構造体を作製した。

【0076】

[比較例1]

プラズマ発生装置を用いて 1 cm^2 /秒の速さでプラズマ処理したソーダライムガラスを、炭化水素系改質剤（KBM-3063：信越シリコン社製）0.37g、0.1%硝酸0.14g、純水0.26g 及びイソプロピルアルコール50gを60℃の温度で1時間還流させて上記ソーダライムガラスの表面を改質した。

【0077】

表面改質したソーダライムガラスを150℃のドライオーブン内で1時間乾燥し、ドライオーブン内に放置し室温まで冷却した後、トルエンに入れ、超音波洗浄装置（爆洗W-113MK-II：ヤマト科学社製）の爆洗モード（24kHzと31kHzとを重畳）で5分間超音波洗浄した。

【0078】

洗浄したソーダライムガラスに、不揮発性液体（ジメチルポリシロキサン：KF-96：信越シリコン社製）0.006gを塗布し、1時間静置して不揮発性液体を含浸させて防汚構造体を作製した。

【0079】

[比較例2]

上記シリカ層を用いる他は、実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

【0080】

[比較例3]

上記多孔構造層Eを用いる他は、実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

【0081】

[比較例4]

プラズマ発生装置を用いて 1 cm^2 /秒の速さでプラズマ処理したソーダライムガラスに対して、フッ素系撥水处理剤（オプツールDSX）が10nmの膜厚になるよう真空蒸着を行った。さらに、フッ素系溶剤（Novac7100：3M社製）に入れ、超音波洗浄装置（爆洗W-113MK-II：ヤマト科学社製）の爆洗モード（24kHzと31kHzとを重畳）で5分間超音波洗浄した。

【0082】

表面改質したソーダライムガラスに、不揮発性液体（Krytox GPL103：デュポン社製）0.011gを塗布し、1時間静置して不揮発性液体を保持させて防汚構造体を作製した。

【0083】

[比較例5]

上記多孔構造層Eを用いる他は、実施例5と同様にして防汚構造体を作製した。

【0084】

上記実施例1～7、比較例1～5の防汚構造体の構成を表1に示す。

【0085】

10

20

30

40

【表 1】

	多孔構造層	開孔径 × 細孔数 (nm-1)	平均 開孔径 (nm)	細孔率 (%)	表面粗さ RZ (nm)	多孔構造層 膜厚 (nm)	改質剤	改質 条件	不揮発性 液体	粘度 (mm ² /sec)
実施例1	A	0.75	48	30	5.67	313	KBM-3103c	還流	KF-96	100
実施例2	B	1.12	35	4	5.7	300	KBM-3103c	還流	KF-96	100
実施例3	C	1.58	33	45	6.2	350	KBM-3103c	還流	KF-96	100
実施例4	D	0.6	54	60	3.18	248	KBM-3103c	還流	KF-96	100
比較例1	ソーダライム ガラス	0	なし	0	3	-	KBM-3063	還流	KF-96	100
比較例2	シリカ膜	0	なし	0	5	-	KBM-3103c	還流	KF-96	100
比較例3	E	-	-	65	5.96	350	KBM-3103c	還流	KF-96	100
実施例5	A	0.75	48	30	5.67	313	フロロサーフ FG-5020	還流	K103	80
実施例6	B	1.12	35	4	5.7	300	フロロサーフ FG-5020	還流	K103	80
実施例7	C	1.58	33	45	6.2	350	フロロサーフ FG-5020	還流	K103	80
比較例4	ソーダライム ガラス	0	なし	0	3	-	オブツール DSX	真空 蒸着	K103	80
比較例5	E	-	-	65	5.96	350	フロロサーフ FG-5020	浸漬	K103	80

多孔構造層 E を用いた比較例 3、5 は、孔として成り立っていなかったため、計測不能であった。

【0086】

<性能評価>

上記実施例 1～7、比較例 1～5 の防汚構造体の耐熱性と耐摩耗性を下記の水滴滑落性試験により評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0087】

[水滴滑落性試験]

図 7 に示すように、防汚構造体を垂直に設置し、水 5 μ L を滴下して水滴 W の滑落速度を測定して液滑落性を評価した。

水滴 W の滑落速度は、赤外線センサー 5 a、5 b を上下に 15 mm 間隔で配置し、上側の赤外線センサーの位置から 5 mm 上の滴下開始高さ D に、5 mm 間隔で水平方向に 5 滴滴下し、15 mm の間隔を通過する平均滑落速度を測定し、5 滴の速度を平均した。

◎：水滴の滑落速度が 5 mm / sec 以上

○：水滴の滑落速度が 0 mm / sec よりも速く 5 mm / sec 以下

×：水滴の滑落速度が 0 mm / sec

【0088】

[耐熱性評価]

上記各防汚構造体に対して、90℃で4時間保持のサイクルを4サイクル繰り返した後、上記水滴滑落性試験を行った。

【0089】

[耐摩耗性評価]

上記各防汚構造体に対して、布（トレシー：東レ社製）を 500 往復摺動させた後に、

上記水滴滑落性試験を行った。

【0090】

【表2】

	耐熱性	耐摩耗性	Haze (%)	Tt (%)
実施例1	◎	◎	0.1	93
実施例2	○	○	0.2	93
実施例3	◎	◎	0.5	93
実施例4	○	○	0.2	93
比較例1	×	×	0.1	92
比較例2	×	×	0.2	93
比較例3	×	×	0.4	92
実施例5	◎	◎	0.1	93
実施例6	◎	◎	0.1	93
実施例7	◎	◎	0.4	94
比較例4	×	×	0.1	93
比較例5	×	×	0.4	94

10

20

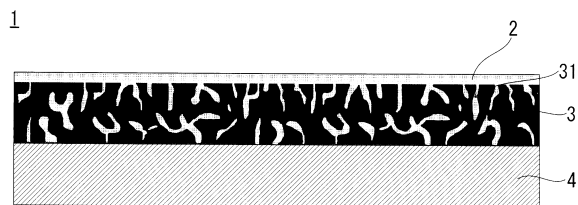
【符号の説明】

【0091】

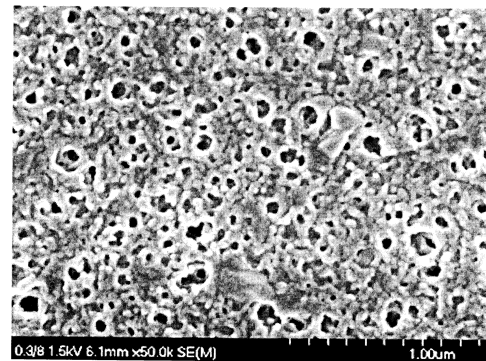
- 1 防汚構造体
- 2 不揮発性液体
- 3 多孔構造層
- 3 1 細孔
- 4 基材
- 5 a 赤外線センサー
- 5 b 赤外線センサー
- 6 光源
- D 滴下開始高さ
- W 水滴
- B 目盛板

30

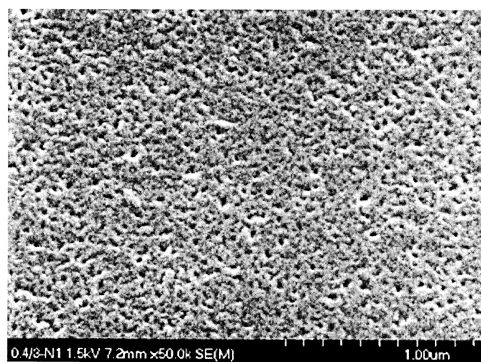
【図 1】



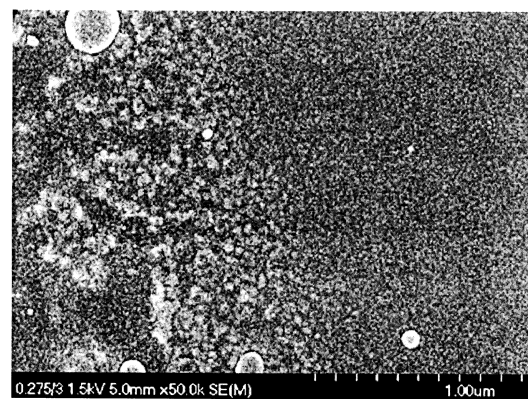
【図 2】



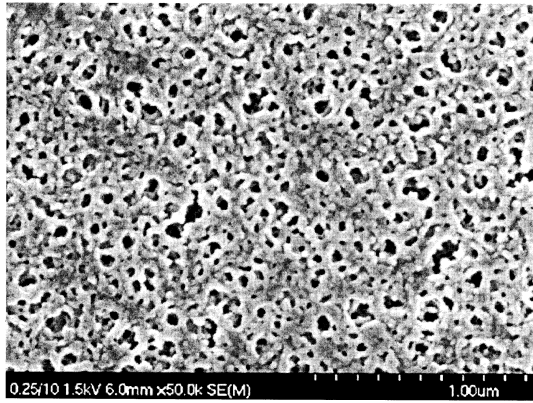
【図 3】



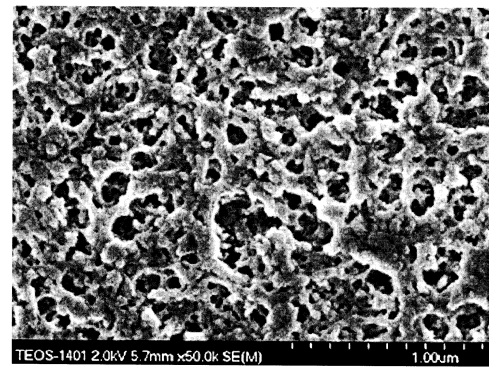
【図 4】



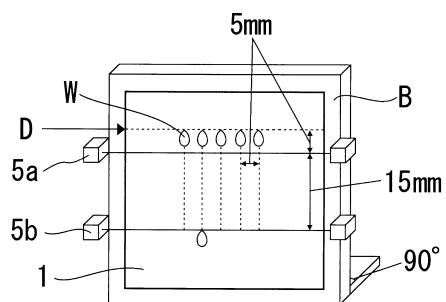
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 村上 亮

日本国神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内

審査官 千葉 直紀

(56)参考文献 国際公開第2015/155830 (WO, A1)

特開2005-112911 (JP, A)

特開2017-001363 (JP, A)

特開2015-066849 (JP, A)

国際公開第2017/013810 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

C09K 3/18

G02B 1/10-1/18