

(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
2014年7月10日(10.07.2014)

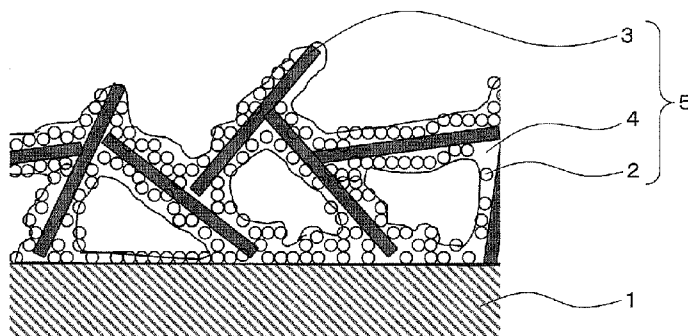


(10) 国際公開番号
WO 2014/106922 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082358
- (22) 国際出願日: 2013年12月2日(02.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-000654 2013年1月7日(07.01.2013) JP
- (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: 泉谷 佑(IZUTANI, Tasuku); 〒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). 山本 義則(YAMAMOTO, Yoshinori); 〒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: 曾我 道治, 外(SOGA, Michiharu et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1
- 号 国際ビルディング 8階 曾我特許事務所 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: コーティング組成物、その製造方法及びコーティング物品



(57) Abstract: This coating composition is characterized by dispersing hydrophobic microparticles and flat microparticles formed into a house-of-cards aggregate structure in a binder resin dissolved in a solvent. Preferably, the aspect ratio of the pinacoid surface and the edge surface of the flat microparticles is at least 10, and the average particle size of the flat microparticles in the aggregated state is preferably 125 nm to 200 μm inclusive. The coating composition is able to form a coating film having few cracks and able to impart high water repellency and oil repellency without requiring a complex operation.

(57) 要約: 本発明のコーティング組成物は、溶剤に溶解したバインダー樹脂中に、疎水性微粒子と、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子とが分散されていることを特徴とする。扁平状微粒子の卓面と端面とのアスペクト比は10以上であることが好ましく、また、扁平状微粒子の凝集状態の平均粒子径は125nm以上200μm以下であることが好ましい。本発明のコーティング組成物は、煩雑な作業を必要とせずに、高い撥水性及び撥油性を付与でき且つクラックの少ないコーティング膜を形成することができる。



WO 2014/106922 A1

明 細 書

発明の名称：

コーティング組成物、その製造方法及びコーティング物品

技術分野

[0001] 本発明は、高い撥水性及び撥油性を付与することのできるコーティング組成物、その製造方法及びコーティング物品に関するものである。

背景技術

[0002] ガラス、プラスチック、紙、繊維製品、金属などの固体表面に対して撥水性を付与することは多く行なわれているが、撥油性の付与はあまり行なわれていない。しかし、これらの固体表面に、油汚れなどに対してより高い防汚効果を求める場合には、水のみでなく、油を代表とする低表面張力物質に対しても高い接触角と低い転落角とを有することが望まれる。つまり、撥水性と撥油性との両方を兼ね備えたコーティング膜の形成が求められ、さらに、高い撥水性・撥油性、すなわち超撥水性と超撥油性を兼ね備えたコーティング膜が望まれている。

[0003] 特許文献1には、平均一次粒子径が100nm以下の疎水性微粒子を、疎水性溶媒を全有機溶媒中65質量%以上含有する有機溶媒に分散させたコーティング液が開示されており、これを用いて形成したコーティング膜は、水に対して140度以上の接触角を示すことが記載されている。

また、特許文献2には、アルコール、アルコキシシラン、パーフルオロアルキルシラン、シリカ微粒子、アルコキシシランの加水分解反応を促進する触媒及び水を含むコーティング組成物をコーティングすることで得られる表面の二乗平均粗さ(RMS)値が100nm以上であるコーティング膜が開示されており、このコーティング膜は、水に対して150度以上の接触角及び油に対して130度以上の接触角を示すことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-155727号公報

特許文献2：特開2010-89373号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1では、超撥水性のコーティング膜を簡便に形成することができるものの、このコーティング膜は撥油性が不十分であるという問題があった。

また、特許文献2では、加水分解反応を利用しているため、コーティング液の調製に時間がかかること、コーティング回数が少ない場合には十分な接触角が得られないため、工程数が多くなるという問題があった。

更に、特許文献1及び2のコーティング膜では、乾燥時にクラックが発生しやすいという問題があった。

本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、煩雑な作業を必要とせずに、高い撥水性及び撥油性を付与でき且つクラックの少ないコーティング膜を形成することのできるコーティング組成物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] 本発明は、溶剤に溶解したバインダー樹脂中に、疎水性微粒子と、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子とが分散されていることを特徴とするコーティング組成物である。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、煩雑な作業を必要とせずに、高い撥水性及び撥油性を付与でき且つクラックの少ないコーティング膜を形成することのできるコーティング組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施の形態1に係るコーティング膜を備えたコーティング物品の模式断面図である。

[図2]実施の形態1に係るコーティング膜を備えたコーティング物品の模式上面図である。

[図3]実施の形態1に係るコーティング膜を備えたコーティング物品の模式斜視図である。

[図4]扁平状微粒子を含まないコーティング組成物から形成されたコーティング膜を備えたコーティング物品の模式断面図である。

[図5]非凝集状態の扁平状微粒子を含むコーティング組成物から形成されたコーティング膜を備えたコーティング物品の模式断面図である。

[図6]本発明のコーティング組成物の製造工程を説明するための模式図である。

[図7]本発明のコーティング組成物の製造工程を説明するための模式図である。

[図8]本発明のコーティング組成物の製造工程を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 実施の形態1.

図1は、本発明の実施の形態1に係るコーティング膜を備えたコーティング物品の模式断面図である。図2は、本発明の実施の形態1に係るコーティング膜を備えたコーティング物品の模式上面図である。図3は、本発明の実施の形態1に係るコーティング膜を備えたコーティング物品の模式斜視図である。これらの図では、基材1の上面に、疎水性微粒子2、扁平状微粒子3及びバインダー樹脂4からなるコーティング膜5が設けられている。

[0010] コーティング膜5において、バインダー樹脂4に対する疎水性微粒子2の質量比（疎水性微粒子2の質量／バインダー樹脂4の質量）は、通常0.5以上、好ましくは0.5以上1.2以下、より好ましくは2以上8以下である。この疎水性微粒子2の存在によって、コーティング膜5の表面に微小な凹凸が形成される。この表面の微小な凹凸構造により、コーティング膜5の撥水性を高めることができる。バインダー樹脂4に対する疎水性微粒子2の質

量比が0.5未満であると、コーティング膜5の表面全体に微細な凹凸構造が形成されず、所望の撥水性を有するコーティング膜5が得られない場合があるので好ましくない。一方、バインダー樹脂4に対する疎水性微粒子2の質量比が1.2を超えると、バインダー樹脂の量が少なすぎるため、所望の強度を有するコーティング膜5が得られず、コーティング膜5が基材1から剥離してしまう場合があるので好ましくない。

[0011] 本発明では、コーティング膜5において、扁平状微粒子3が、扁平状微粒子3の卓面と端面が互いに接してカードハウス状の凝集構造を形成していることに特徴がある。このカードハウス状の凝集構造により、コーティング膜5の表面に凹凸が形成される。この表面の凹凸により、疎水性微粒子2によって形成される微小な凹凸が複合化され、Cassie式における液体と表面との界面における液-気接触面積の割合が多くなることで、水よりも表面張力の小さな液体に対しても超撥液性を発現することができる。一方、扁平状微粒子3が、カードハウス状の凝集構造を形成していない場合には、図4に示すような表面凹凸構造となるため、撥油性は得られない。この表面凹凸構造は、扁平状微粒子3を含まない場合に形成される表面凹凸構造と似ている（図5参照）。

[0012] コーティング膜5において、扁平状微粒子3に対する疎水性微粒子2の質量比（疎水性微粒子2の質量／扁平状微粒子3の質量）は、0.5以上、好ましくは0.5以上5以下、より好ましくは1以上2以下である。この疎水性微粒子2の存在によって、扁平状微粒子3の表面に微小な凹凸が形成される。この表面の微小な凹凸構造により、疎水性微粒子2のコーティング膜5の撥油性を高めることができる。扁平状微粒子3に対する疎水性微粒子2の質量比が0.5未満であると、扁平状微粒子3の表面を疎水性微粒子2が完全に被覆することができず、所望の撥油性をコーティング膜5に付与することができない場合があるので好ましくない。一方、扁平状微粒子3に対する疎水性微粒子2の質量比が5を超えると、疎水性微粒子2が扁平状微粒子3の表面を被覆するだけでなく、扁平状微粒子3の凹凸構造が疎水性微粒子

により埋もれてしまい、所望の撥油性をコーティング膜5に付与することができない場合があるので好ましくない。

[0013] コーティング膜5において、バインダー樹脂4に対する扁平状微粒子3の質量比（扁平状微粒子3の質量／バインダー樹脂4の質量）は、0.25以上、好ましくは0.25以上1.2以下、より好ましくは0.5以上8以下である。この扁平状微粒子3の存在によって、コーティング膜5の表面に凹凸が形成される。この表面の凹凸構造により、コーティング膜5の撥水性を高めることができる。バインダー樹脂4に対する扁平状微粒子3の質量比が0.25未満であると、コーティング膜5の全体に扁平状微粒子3を分散させることができず、所望の撥水性を有するコーティング膜5が得られない場合があるので好ましくない。一方、バインダー樹脂4に対する扁平状微粒子3の質量比が1.2を超えると、バインダー樹脂4の量が少なすぎるため、所望の強度を有するコーティング膜5が得られず、コーティング膜5が基材1から剥離してしまう場合があるので好ましくない。

[0014] 疎水性微粒子2の一次粒子又は二次粒子の平均粒径が、好ましくは100nm以下、より好ましくは5nm以上100nm以下、最も好ましくは10nm以上50nm以下である。疎水性微粒子2の一次粒子又は二次粒子の平均粒径が100nmを超えると、コーティング膜5の表面の凹凸が大きくなりすぎ、コーティング膜5の表面の液-気接触面積の割合が低減されず、所望の撥水性を有するコーティング膜5が得られない場合があるので好ましくない。また、コーティング膜5の表面の凹凸が大きくなりすぎると、外部からの物理的な刺激（例えば、異物の衝突や摩擦など）によって、コーティング膜5の表面形状が変化してしまい、撥水性が損なわれてしまうことがある。一方、疎水性微粒子2の一次粒子又は二次粒子の平均粒径が5nm未満であると、疎水性微粒子2が凝集し易くなり、コーティング組成物の流動性が低下し、基材1上にコーティング組成物を塗布することが難しくなる場合があるので好ましくない。なお、本発明において、疎水性微粒子2の一次粒子又は二次粒子の平均粒径は、動的光散乱法により測定された値である。

[0015] 微粒子表面を疎水化する方法としては、微粒子表面に疎水性を付与することができれば特に限定されることはなく、適宜採用される。例えば、表面にフッ素やアルキル基を含有させることが好ましい。微粒子表面にフッ素やアルキル基を含有させる方法としては、シリル化剤、シランカップリング剤、アルキルアルミニウム等の有機金属化合物を用いる方法等が挙げられる。ここでシリル化剤とは、無機材料に対して親和性あるいは反応性を有する加水分解性シリル基に、アルキル基、アリル基、フッ素を含有したフルオロアルキル基等を結合させた化合物である。珪素に結合した加水分解性基としては、アルコキシ基、ハロゲン、アセトキシ基等が挙げられるが、通常、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、塩素が好ましく使用される。例えば、トリメチルシリル化剤、アルキルシラン類、アリールシラン類、フルオロアルキルシラン類等を挙げるができる。

[0016] 本発明においては、疎水性微粒子 2 は、表面が疎水性であるシリカであることが好ましい。ここで、「シリカ」とは、厳密に SiO_2 の状態で存在するものだけではなく、ケイ素酸化物も含むことを意味する。表面が疎水性であるシリカとしては、例えば、シリカの表面が疎水化処理されたものが挙げられる。また、疎水性微粒子 2 として、親水性のシリカに疎水化処理を行なって表面を疎水性にしたものを用いてもよい。

[0017] 本発明のコーティング組成物で用いる疎水性微粒子 2 としては、商品名「アエロジル 200」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル 300」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル 380」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル 90G」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル OX50」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル R972」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル 972V」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル R972CF」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル R974」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル R812」（日本アエロジル株式会社製）、商品名「アエロジル R805」（日本アエロジル株式会社製）

株式会社製)、商品名「アエロジルRX200」(日本アエロジル株式会社製)、商品名「アエロジルRX300」(日本アエロジル株式会社製)、商品名「アエロジルRY200」(日本アエロジル株式会社製)、商品名「WACKER HDK H15」(旭化成ワッカーシリコン社製)、商品名「WACKER HDK H15」(旭化成ワッカーシリコン社製)、商品名「WACKER HDK H18」(旭化成ワッカーシリコン社製)、商品名「WACKER HDK H20」(旭化成ワッカーシリコン社製)、商品名「WACKER HDK H30」(旭化成ワッカーシリコン社製)、商品名「レオロシールHM20S」(株式会社トクヤマ製)、商品名「レオロシールHM30S」(株式会社トクヤマ製)、商品名「レオロシールHM40S」(株式会社トクヤマ製)、商品名「レオロシールZD30S」(株式会社トクヤマ製)、商品名「レオロシールDM30S」(株式会社トクヤマ製)等を商業的に入手することができる。

[0018] 本発明において、扁平状微粒子3は、板状、鱗片状、短冊状、円盤状等の微粒子であり、微粒子の卓面と端面とのアスペクト比が10以上のものが好ましい。扁平状微粒子3のアスペクト比が10未満であると、棒状あるいは針状といった形状に近づき、カードハウス状の凝集構造が形成されにくくなるため、所望の撥水性を有するコーティング膜5が得られない場合があるので好ましくない。

[0019] 扁平状微粒子3の一次粒子の平均粒径が、好ましくは100nm以上100 μ m以下、より好ましくは100nm以上10 μ m以下、最も好ましくは200nm以上3 μ m以下である。ここで、扁平状微粒子3の粒径とは、長辺方向の長さのことである。扁平状微粒子3の一次粒子の平均粒径が100nm未満であると、撥水性の向上に必要な凹凸構造が得られない場合があるので好ましくない。また、扁平状微粒子3の一次粒子の平均粒径が100 μ mを超えると、扁平状微粒子3同士の間隔が液滴よりも大きくなりすぎるため、所望の撥水性を有するコーティング膜5が得られない場合があるので好ましくない。なお、本発明において、扁平状微粒子3の一次粒子の平均粒径

は、動的光散乱法により測定された値である。

また、扁平状微粒子3の凝集状態の平均粒径が、好ましくは125nm以上200 μ m以下、より好ましくは10 μ m以上100 μ m以下である。扁平状微粒子3の凝集状態の平均粒径が125nm未満であると、疎水性微粒子2によって形成される微細凹凸構造との差が小さくなるために凹凸構造の組み合わせによる撥水性の向上効果が得られない場合があるので好ましくない。また、扁平状微粒子3の凝集状態の平均粒径が200 μ mを超えると、バインダー樹脂4との密着性が低下し、外部からの刺激によって、コーティング膜5の表面形状が変化してしまい、撥水性が損なわれる場合があるので好ましくない。

[0020] カードハウス構造を形成する扁平状微粒子3としては、スメクタイト、トバモライト、ベントナイト、カオリン、マイカ、ペーサイト、アルミニウム、アルミナ、シリカ、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸塩鉱物、アルミナ、シリカ、炭酸カルシウム、窒化ホウ素、グラフェン、酸化チタン、水酸化系化合物、炭酸塩系化合物、リン酸塩系化合物、ケイ酸塩系化合物、チタン酸塩系化合物等が挙げられる。

[0021] 例えば、扁平状微粒子3としては、商品名「トバモライトTJ」（日本インシュレーション社製）、商品名「セラシュールBMF」（河合石灰工業株式会社製）、商品名「セラシュールBMM」（河合石灰工業株式会社製）、商品名「セラシュールBMT」（河合石灰工業株式会社製）、商品名「セラシュールBMN」（河合石灰工業株式会社製）、商品名「サンラブリー」（AGCエスアイテック社製）、商品名「サンラブリー」（AGCエスアイテック社製）、商品名「テラセス」（大塚化学社製）、商品名「アルミニウムペースト」（東洋アルミニウム株式会社製）、商品名「セラフ」（キンセイマテック社製）、商品名「シルキーフレーク」（日本板硝子社製）、商品名「ガラスフレーク」（日本板硝子社製）、商品名「マイクロマイカ」（コープケミカル社製）、商品名「ソマシフ」（コープケミカル社製）、商品名「ルーセントタイト」（コープケミカル社製）、商品名「SBN」（昭和電工社製）

）、商品名「デンカボロンナイトライド」（電気化学工業社製）、商品名「PS35-A」（ニューライム社製）、商品名「PS15-A」（ニューライム社製）等を商業的に入手することができる。

[0022] バインダー樹脂4としては、溶剤可溶型のものであれば特に限定されず、当該技術分野において公知のものを用いることができる。本発明に好ましく使用されるバインダー樹脂4としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フルオロオレフィン共重合体等が挙げられる。フルオロオレフィン共重合体を与えるモノマー成分としては、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、各種置換基を有するビニルエステル等が挙げられる。

[0023] 本発明のコーティング組成物に用いる溶剤としては、極性を有する有機溶媒でも非極性の有機溶媒でも使用することができる。本発明に好ましく使用される有機溶媒としては、フッ素系溶剤、塩素系溶剤、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトンやアセトンなどのケトン系溶剤、エーテル系溶剤等が挙げられる。

[0024] 本発明のコーティング組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、分散剤、レベリング剤、蒸発抑制剤、付着性改良剤等の公知の添加剤を添加してもよい。

[0025] 上述したコーティング組成物を基材1上に塗布・乾燥させることによりコーティング膜5を形成することができる。ここで、コーティング組成物の塗布方法としては、特に限定されず、当該技術分野において公知の方法を用いることができる。塗布方法の例としては、スプレー塗布、浸漬塗布などが挙げられる。また、乾燥条件は、コーティング組成物の組成などに応じて適宜調整すればよく、特に限定されない。

[0026] コーティング膜5が形成される基材1としては、特に限定されず、撥水性部材が使用される製品の種類に応じて適宜選択することができる。基材1の例としては、アルミニウム基板やステンレス基板などの金属基板、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられる。

[0027] 次に、本発明のコーティング組成物の製造方法を図6～図8を用いて説明する。本発明のコーティング組成物は、溶剤6、バインダー樹脂4及び疎水性微粒子2を混合し、分散処理を施して分散液を得た後、その分散液に、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子3を添加することを含む製造方法によって得られる。図6は、溶剤6に溶解したバインダー樹脂4と、疎水性微粒子2とを混合して得られる混合液の状態を説明するための模式図である。この混合液では、疎水性微粒子2の大部分が二次粒子の形態で分散している。図7は、図6に示した混合液に分散処理を施して得られる分散液の状態を説明するための模式図である。この分散液では、疎水性微粒子2が一次粒子の形態で均一に分散している。図8は、図7に示した分散液に、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子3を添加して得られるコーティング組成物の状態を説明するための模式図である。

[0028] 本発明において、疎水性微粒子2を均一に分散させるためには、有機溶媒中で、キャビテーション作用により分散させることが好ましい。ここで、キャビテーション作用とは、高速で流れる液体中の、局所的な圧力の低い部分が気化し、気泡が発生する現象である。キャビテーションを起こさせるためには、例えば、疎水性微粒子2を有機溶媒に入れて、高圧湿式微粒化装置等を用いて10MPa～400MPa程度の圧力をかけて分散させることにより達成することができる。

[0029] 本発明において、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子3を、有機溶媒中で、強い剪断力のかからない方法により分散させることが好ましい。このような分散は、例えば、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子3を有機溶媒に添加した後、振とう器等を用いて分散させることにより達成することができる。一方、強い剪断力をかけた場合には、カードハウス状の凝集構造が破壊され、所望の撥水性が得られない。

実施例

[0030] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではなく、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲内

で種々の応用が可能である。なお、各実施例及び各比較例は以下に示す方法で測定及び評価を行った。

[0031] <超撥水性の評価>

超撥水性の評価のために、以下のようにして初期水滴接触角の測定を行った。ここでの「超撥水性」とは、水に対する接触角が150度以上を示す性質のことである。

協和界面科学製のDM301型接触角計を用い、大気中(約25℃)で2μLの水滴をコーティング膜に滴下して、水滴の静的接触角を測定した。超撥水性の評価は、下記評価基準に基づいて評価を行った。

○：超撥水性の基準となる水に対する接触角が150度以上を示すもの

×：超撥水性の基準となる水に対する接触角が150度未満を示すもの

[0032] <超撥油性の評価>

超撥油性の評価のために、以下のようにして初期水滴接触角の測定を行った。ここでの、「超撥油性」とは、水よりも表面張力の小さな液滴に対する接触角が150度以上を示す性質のことである。

協和界面科学製のDM301型接触角計を用い、大気中(約25℃)で2μLのぬれ試薬をコーティング膜に滴下して、水滴の静的接触角を測定した。超撥油性の評価は、下記評価基準に基づいて評価を行った。

○：表面張力が48mN/m以上の液体に対する接触角が150度以上を示すもの

×：48mN/m未満の液体に対する接触角が150度未満を示すもの

[0033] [実施例1]

表面が疎水性で、平均一次粒子径が約12nmの疎水性シリカ(商品名「アエロジルRX200」、日本アエロジル株式会社製)3.0質量部及びバインダー樹脂(商品名「フルオネートK-700」、大日本インキ社製)3.0質量部を、酢酸ブチル91.0質量部に添加し、湿式微粒化装置を用いて混合及び分散処理を行った後、平均一次粒子径が1μmで、凝集状態の平均粒子径が17μmの扁平状微粒子(商品名「トバモライトTJ」、日本イ

ンシュレーション社製) 3. 0質量部を添加し、振盪攪拌して、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、ガラス板上に塗布・乾燥してコーティング膜を備えた評価用部材を作製した。

[0034] [実施例2]

表面が疎水性で、平均一次粒子径が約12nmの疎水性シリカ(商品名「アエロジルRX200」、日本アエロジル株式会社製) 3. 0質量部及びバインダー樹脂(商品名「SSG ME90L」、ニッポーメディカル社製) 3. 0質量部を、ブタノール91. 0質量部に添加し、湿式微粒化装置を用いて混合及び分散処理を行った後、平均一次粒子径が1 μ mで、凝集状態の平均粒子径が17 μ mの扁平状微粒子(商品名「トバモライトTJ」、日本インシュレーション社製) 3. 0質量部を添加し、振盪攪拌して、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用いて実施例1と同様に評価用部材を作製した。

[0035] [比較例1]

振盪攪拌の代わりに湿式微粒化装置を用いて分散処理を行った以外は実施例1と同様にしてコーティング組成物を調製した。なお、コーティング組成物では、分散処理により扁平状微粒子のカードハウス状の凝集構造が破壊されていた。得られたコーティング組成物を用いて実施例1と同様に評価用部材を作製した。

[0036] [比較例2]

振盪攪拌の代わりに湿式微粒化装置を用いて分散処理を行った以外は実施例2と同様にしてコーティング組成物を調製した。なお、コーティング組成物では、分散処理により扁平状微粒子のカードハウス状の凝集構造が破壊されていた。得られたコーティング組成物を用いて実施例1と同様に評価用部材を作製した。

[0037] [比較例3]

表面が疎水性で、平均一次粒子径が約12nmの疎水性シリカ(商品名「アエロジルRX200」、(日本アエロジル株式会社製) 3. 0質量部及び

バインダー樹脂（商品名「フルオネートK-700」、大日本インキ社製）3.0質量部を、酢酸ブチル94.0質量部に添加し、湿式微粒化装置を用いて混合及び分散処理を行い、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用いて実施例1と同様に評価用部材を作製した。

[0038] [比較例4]

表面が疎水性で、平均一次粒子径が約12nmの疎水性シリカ（商品名「アエロジルRX200」、日本アエロジル株式会社製）3.0質量部及びバインダー樹脂（商品名「フルオネートK-700」、大日本インキ社製）3.0質量部を、酢酸ブチル91.0質量部に添加し、湿式微粒化装置を用いて混合及び分散処理を行った後、棒状微粒子（商品名「ウォラストナイト」、原田産業社製）3.0質量部を添加し、振盪攪拌して、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用いて実施例1と同様に評価用部材を作製した。

[0039] [比較例5]

振盪攪拌の代わりに湿式微粒化装置を用いて分散処理を行った以外は比較例4と同様にしてコーティング組成物を調製し、評価用部材を作製した。

[0040] [比較例6]

平均一次粒子径が1 μ mで、凝集状態の平均粒子径が17 μ mの扁平状微粒子（商品名「トバモライトTJ」、日本インシュレーション社製）3.0質量部及びバインダー樹脂（商品名「フルオネートK-700」、大日本インキ社製）3.0質量部を、酢酸ブチル94.0質量部に添加し、振盪攪拌して、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用いて実施例1と同様に評価用部材を作製した。

[0041] [比較例7]

振盪攪拌の代わりに湿式微粒化装置を用いて分散処理を行った以外は比較例6と同様にしてコーティング組成物を調製した。なお、コーティング組成物では、分散処理により扁平状微粒子のカードハウス状の凝集構造が破壊されていた。得られたコーティング組成物を用いて実施例1と同様に評価用部

材を作製した。

[0042] 実施例1～2及び比較例1～7の評価結果を表1に示す。

[0043] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
疎水性微粒子	3	3	3	3	3	3	3	0	0
バインダー樹脂	3	0	3	0	3	3	3	3	3
	0	3	0	3	0	0	0	0	0
溶剤	91	0	91	0	94	91	91	94	94
	0	91	0	91	0	0	0	0	0
扁平状微粒子	3	3	3	3	0	0	0	3	3
棒状微粒子	0	0	0	0	0	3	3	0	0
カードハウス状の凝集構造	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし
超撥水性	○	○	○	○	○	○	○	×	×
超撥油性	○	○	×	×	×	×	×	×	×

[0044] 表1の結果からわかるように、疎水性微粒子とカードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子とを組み合わせただけの場合にのみ、超撥水性及び超撥油性の付与が可能なことが分かった。

[0045] [実施例3～5]

平均一次粒子径が1 μ mで、凝集状態の平均粒子径が17 μ mの扁平状微粒子（商品名「トバモライトTJ」、日本インシュレーション社製）の配合量を表2に示すように変化させた以外は実施例1と同様にしてコーティング組成物を調製し、評価用部材を作製した。その評価結果を表2に示す。

[0046] [表2]

		実施例3	実施例4	実施例5
疎水性微粒子	アエロジルRX200	3	3	3
バインダー樹脂	フルオネートK-700	3	3	3
	SSG ME90L	0	0	0
溶剤	酢酸ブチル	93	92	90
	n-ブタノール	0	0	0
扁平状微粒子	トバモライトTJ	1	2	4
棒状微粒子	ウオラストナイト	0	0	0
カードハウス状の凝集構造		あり	あり	あり
超撥水性		○	○	○
超撥油性		○	○	○

[0047] 表2の結果から、扁平状微粒子の添加量を変えても、超撥水性及び超撥油性の付与が可能なことが分かった。

[0048] 実施例1及び6並びに比較例3及び4で得られた評価用部材の表面について、光学顕微鏡像より観察可能な1平方センチメートル当たりのクラックの発生数を評価した。その結果を表3に示す。ここでのクラックの発生数とは、クラックの分岐鎖の総数である。

[0049] [表3]

	1平方センチメートル当たりのクラックの発生数	カードハウス状の凝集構造の有無
実施例1	1	あり
実施例6	2	あり
比較例3	15	なし
比較例4	13	なし

[0050] 表3の結果から、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子の添

加により、クラックの発生数を抑制可能なことが分かった。

[0051] 以上の結果から分かるように、本発明によれば、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子を添加することで、凹凸構造が複合化され、超撥水性と超撥油性とを同時に有するコーティング膜を形成することのできるコーティング組成物を提供することができる。

[0052] なお、本国際出願は、2013年1月7日出願した日本国特許出願第2013-000654号に基づく優先権を主張するものであり、この日本国特許出願の全内容を本国際出願に援用する。

符号の説明

[0053] 1 基材、2 疎水性微粒子、3 扁平状微粒子、4 バインダー樹脂、5 コーティング膜、6 溶剤。

請求の範囲

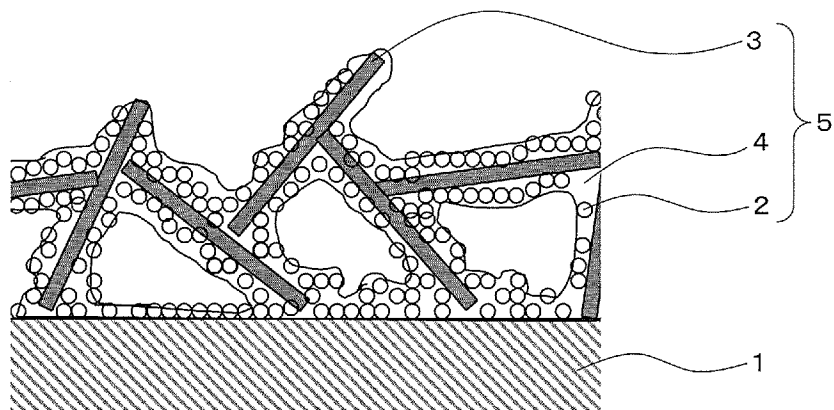
- [請求項1] 溶剤に溶解したバインダー樹脂中に、疎水性微粒子と、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子とが分散されていることを特徴とするコーティング組成物。
- [請求項2] 前記扁平状微粒子の桌面と端面とのアスペクト比が10以上であることを特徴とする請求項1に記載のコーティング組成物。
- [請求項3] 前記扁平状微粒子の平均一次粒子径が、100nm以上100 μ m以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のコーティング組成物。
- [請求項4] 前記疎水性微粒子が、100nm以下の平均一次粒子径を有する疎水性シリカであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項5] 前記扁平状微粒子の凝集状態の平均粒子径が125nm以上200 μ m以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項6] 前記バインダー樹脂に対する前記疎水性微粒子の質量比が、0.5以上1.2以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項7] 前記扁平状微粒子に対する前記疎水性微粒子の質量比は、0.5以上5以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項8] 前記バインダー樹脂に対する前記扁平状微粒子の質量比が、0.25以上1.2以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のコーティング組成物。
- [請求項9] 溶剤、バインダー樹脂及び疎水性微粒子を混合し、分散処理を施して分散液を得ることと、
該分散液に、カードハウス状の凝集構造を形成した扁平状微粒子を添加することと

を含むことを特徴とするコーティング組成物の製造方法。

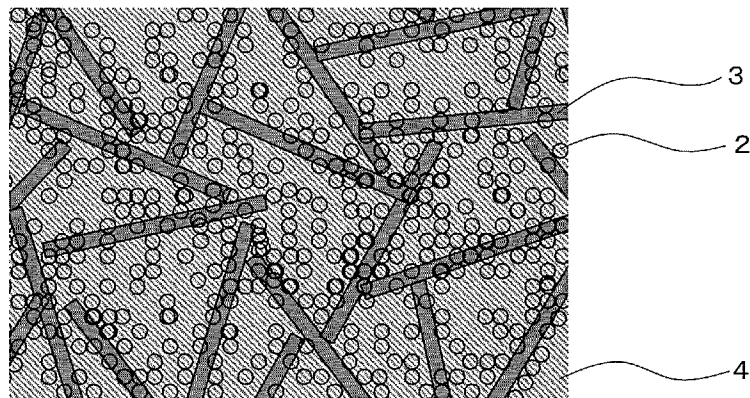
[請求項10]

請求項1～8のいずれか一項に記載のコーティング組成物を塗布・乾燥して得られるコーティング膜を備えたことを特徴とするコーティング物品。

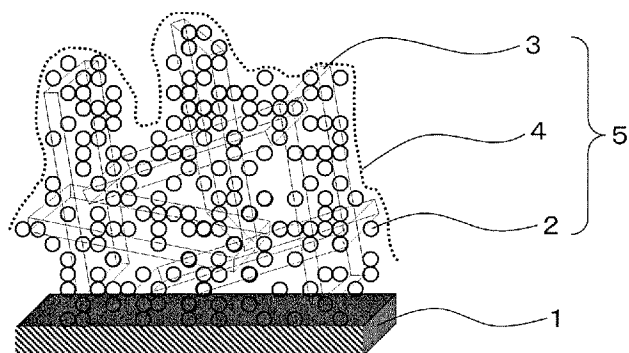
[図1]



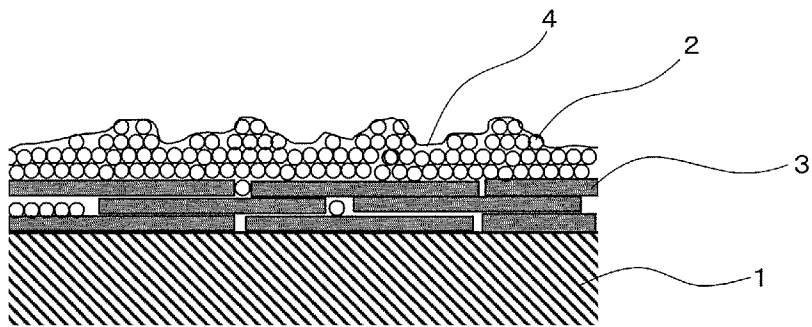
[図2]



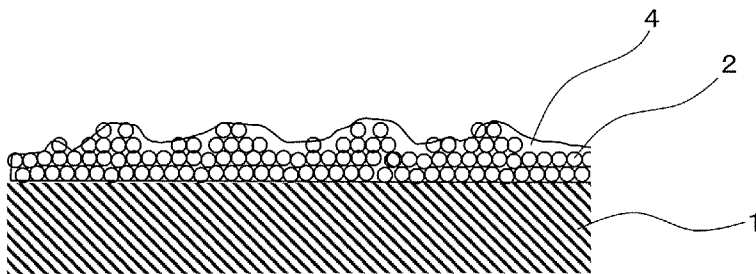
[図3]



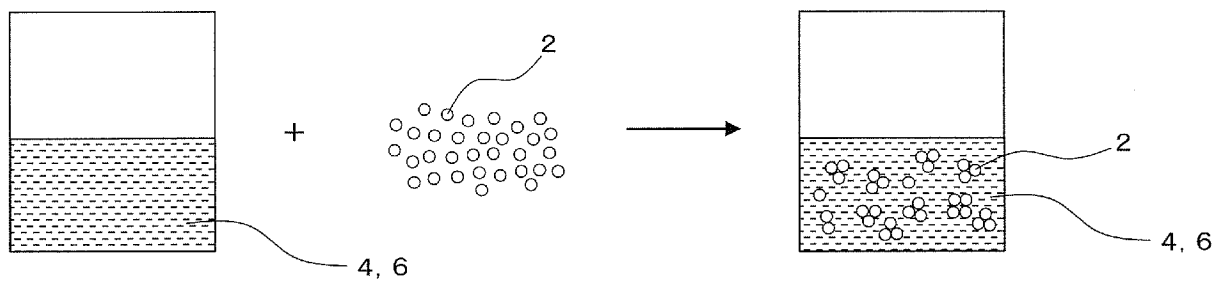
[図4]



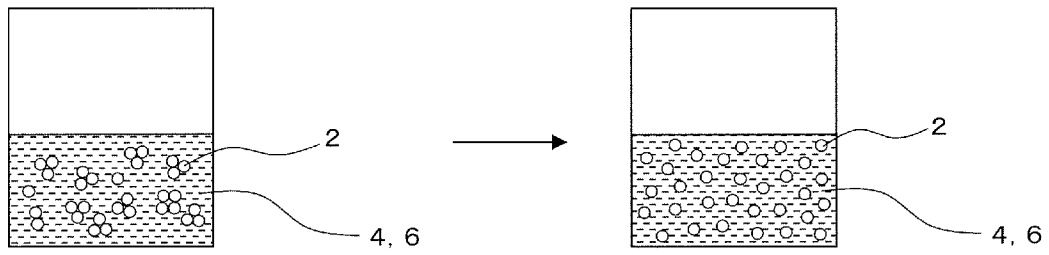
[図5]



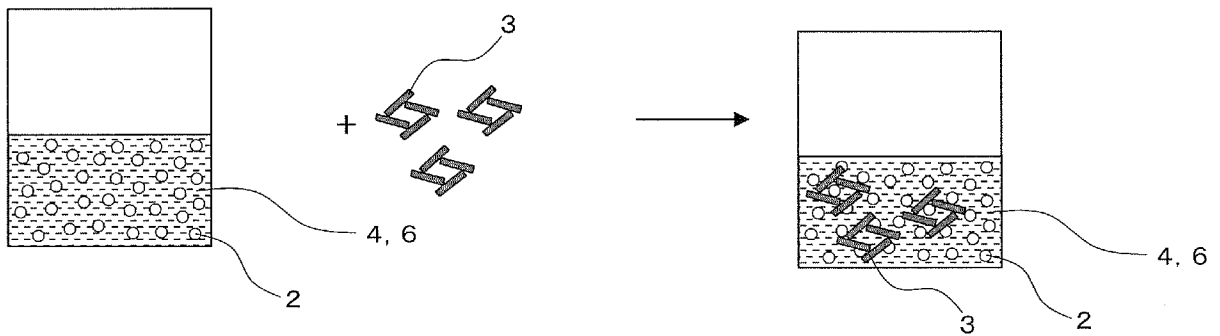
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/082358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D201/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

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)
C09D201/00, C09D7/12, C09K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2002-121489 A (Dynic Corp.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims 1 to 11 (Family: none)	1-10
A	JP 2011-140625 A (SNT Co.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims 1 to 9; fig. 1 to 10 (Family: none)	1-10
A	JP 2010-89373 A (SNT Co.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims 1 to 10 (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 February, 2014 (14.02.14)	Date of mailing of the international search report 25 February, 2014 (25.02.14)
-------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082358

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-138033 A (Carmate Mfg. Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims 1 to 3; fig. 1 (Family: none)	1-10
A	WO 2008/143064 A1 (Kazufumi OGAWA), 27 November 2008 (27.11.2008), claims 1 to 11; fig. 1 to 6 & JP 2008-279398 A	1-10
A	WO 2008/120695 A1 (Kazufumi OGAWA), 09 October 2008 (09.10.2008), claims 1 to 28; fig. 1 to 6 & JP 2008-246959 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i		
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）） Int.Cl. C09D201/00, C09D7/12, 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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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
A	JP 2002-121489 A（ダイニック株式会社）2002.04.23, 請求項 1-11（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2011-140625 A（株式会社SNT）2011.07.21, 請求項 1-9、図 1-10（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2010-89373 A（株式会社SNT）2010.04.22, 請求項 1-10（ファミリーなし）	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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矛盾するものではなく、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 14.02.2014	国際調査報告の発送日 25.02.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中野 孝一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9153

C (続き) . 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
A	JP 2009-138033 A (株式会社カーメイト) 2009. 06. 25, 請求項 1-3、図 1 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2008/143064 A1 (小川一文) 2008. 11. 27, 請求の範囲 1-11、図 1-6 & JP 2008-279398 A	1-10
A	WO 2008/120695 A1 (小川一文) 2008. 10. 09, 請求の範囲 1-28、図 1-6 & JP 2008-246959 A	1-10