

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4028057号

(P4028057)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 183/12 (2006.01)

C O 9 D 183/12

C O 3 C 17/30 (2006.01)

C O 3 C 17/30

B

C O 8 G 77/24 (2006.01)

C O 8 G 77/24

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-363707
 (22) 出願日 平成9年12月17日(1997.12.17)
 (65) 公開番号 特開平11-181355
 (43) 公開日 平成11年7月6日(1999.7.6)
 審査請求日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一

(74) 代理人 100088915

弁理士 阿部 和夫

(74) 代理人 100103403

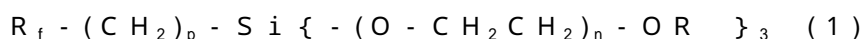
弁理士 縄 正美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱性撥水コーティング層を有する材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】



(R_f は炭素原子が 3 ~ 18 個のパーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、
 複数の R は炭素原子が 1 ~ 3 個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、 $p = 2 \sim 4$ 、
 および $n = 2 \sim 10$ である。) により表される少なくとも 1 種のフルオロカーボンシラン
 と界面活性剤を混合し加水分解処理を行って得られた加水分解物に、



(R は OCH_3 、 OCH_2CH_3 、および $- \{ (OCH_2CH_2)_m OCH_3 \}_4$ ($m = 1 \sim 10$) からなる群から選択される 1 または 2 以上の基である。)

により表されるシリケートを、

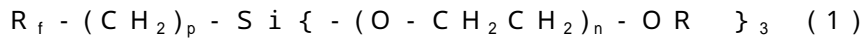
混合して得られた水性エマルジョンであり、

該水性エマルジョン中の前記フルオロカーボンシランの含有量が 0.1 ~ 20 重量% であり、前記フルオロカーボンシランに対する前記シリケートのモル分率が 0.3 ~ 1.0 であり、前記フルオロカーボンシランとその加水分解物を生成するために使用される前記界面活性剤との重量比が 1 : 1 ~ 10 : 1 であり、且つ該水性エマルジョンの pH を 7 以上に調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする材料。

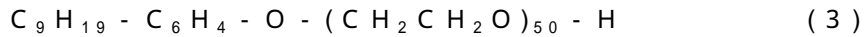
【請求項 2】

10

20



(R_f は炭素原子が3～18個のパーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、複数の R は炭素原子が1～3個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、 $p = 2 \sim 4$ 、および $n = 2 \sim 10$ である。)により表される少なくとも1種のフルオロカーボンシランと



により表されるノニオン系界面活性剤を混合し加水分解処理を行って得られた加水分解物に、



(R は OCH_3 、 OCH_2CH_3 、および $- \{ (OCH_2CH_2)_m OCH_3 \}_4$ ($m = 1 \sim 10$) からなる群から選択される1または2以上の基である。)

により表されるシリケートを、

混合して得られた水性エマルジョンであり、該水性エマルジョン中の前記フルオロカーボンシランの含有量が0.1～20重量%であり、前記フルオロカーボンシランに対する前記シリケートのモル分率が0.3～1.0であり、前記フルオロカーボンシランとその加水分解物を生成するために使用される前記界面活性剤との重量比が1:1～10:1であり、且つ該水性エマルジョンのpHを4以上に調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする材料。

【請求項3】

請求項1または2記載の材料において、前記フルオロカーボンシランと界面活性剤とシリケートとを少なくとも水を含み、且つアルコールを含まない溶解剤によって溶解し、アルカリ性に調整された水性エマルジョンを以って、基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを塗布して形成した耐熱性撥水コーティング層を有する材料に関し、さらに詳しくは、pHを調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを金属板、ガラス板、セラミック板などに塗布乾燥することにより、基材表面に撥水性であり且つ優れた耐熱性を有するコーティング層を形成した材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

基材の表面に撥水撥油性を提供することができるシラン含有水溶液については種々の提案がなされている。

ガラス基板表面に撥水性の透明被膜を形成し、撥水性ガラスを製造するために、 $Si(O R)_4$ で表されるシリコンアルコキシドと、アルコキシ基の一部がフルオロアルキル基で置換された置換シリコンアルコキシドと、アルコールと、水と、酸または塩基とを混合した溶液を用いる方法が開発されている(特開平4-338137号)。しかしながら、一部がフルオロアルキル基で置換されたシリコンアルコキシドはアルコール/水系の溶媒に溶けにくいと、濃度を高くすることができないという問題がある。さらに、この水溶液は、シリコンアルコキシドとアルコールを含有する溶液に酸または塩基が含有されているために、反応が時間とともに進行して粘度が上昇してしまうことから、その貯蔵性がよくないという問題もある。さらにまた、アルコールを使用するという点で環境に良くないという問題もある。

特別なキュアリング操作を必要とせずに、基材に撥水撥油性を提供することができる優れた加水分解性アルコキシシラン化合物のエマルジョンが開発されている(米国特許第5,550,184号公報)。

しかしながら、用途によっては塗布表面の耐熱性についてさらなる改良が望まれている。

【 0 0 0 3 】

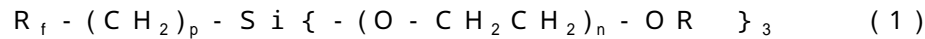
【 発明が解決しようとする課題 】

そこで、本発明は、上記課題を解決すべく、フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを塗布乾燥することにより、優れた撥水性および耐熱性のコーティング層を有する材料を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

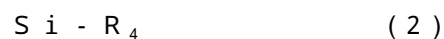
【 課題を解決するための手段 】

上記課題を解決するための本発明に基づく耐熱性撥水コーティング層を有する材料は、



(R_f は炭素原子が 3 ~ 18 個のパーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、
複数の R は炭素原子が 1 ~ 3 個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、 $p = 2 \sim 4$
、および $n = 2 \sim 10$ である。)

により表される少なくとも 1 種のフルオロカーボンシランから界面活性剤の存在下で生成された加水分解物と、

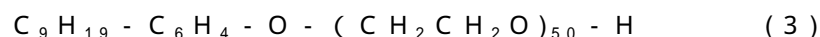


(R は OCH_3 、 OCH_2CH_3 、および $(OCH_2CH_2)_mOCH_3$ ($m = 1 \sim 10$) からなる群から選択される 1 または 2 以上の基である。)

により表されるシリケートと、を含有する水性エマルジョンであり、該水性エマルジョン中の前記フルオロカーボンシランの含有量が 0.1 ~ 20 重量%であり、前記フルオロカーボンシランに対する前記シリケートのモル分率が 0.3 ~ 1.0 であり、前記フルオロカーボンシランとその加水分解物を生成するために使用される前記界面活性剤との重量比が 1 : 1 ~ 10 : 1 であり、且つ該水性エマルジョンの pH を 7 以上に調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする。

【 0 0 0 5 】

また、他の本発明に基づく耐熱性撥水コーティング層を有する材料は、前記フルオロカーボンシラン加水分解物を生成するために使用される界面活性剤が、



により表されるノニオン系界面活性剤であり、前記フルオロカーボンシランの含有量が 0.1 ~ 20 重量%であり、前記フルオロカーボンシランに対する前記シリケートのモル分率が 0.3 ~ 1.0 であり、前記フルオロカーボンシランとその加水分解物を生成するために使用される前記界面活性剤との重量比が 1 : 1 ~ 10 : 1 であり、且つ該水性エマルジョンの pH を 4 以上に調整したフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材の少なくとも一つの表面に塗布乾燥して形成した耐熱性撥水コーティング層を有することを特徴とする。

本明細書中、耐熱性撥水コーティング層とは、本発明において用いられるフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材に塗布乾燥して得られた材料を、少なくとも 350 の温度条件下に 5 時間放置した後においても、そのコーティング層表面の撥水角がほとんど変化しないことをいう。

【 0 0 0 6 】

【 発明の実施の形態 】

耐熱性撥水コーティング層を形成する水性エマルジョンにおいては、加水分解性アルコキシシラン化合物の中、



で表され、 R_f は炭素原子が 3 ~ 18 個のパーフルオロアルキル基またはそれらの混合物であり、複数の R は炭素原子が 1 ~ 3 個の同一のもしくは異なるアルキル基であり、 $p = 2 \sim 4$ 、および $n = 2 \sim 10$ であるフルオロカーボンシランが用いられる。好ましくは、 R_f は平均で 8 ~ 12 個の炭素原子を有する混合されたパーフルオロアルキル基であり、 R はメチルであり、 $p = 2$ 、および $n = 2 \sim 4$ である。さらに好ましくは $n = 2 \sim 3$ である。 n が 2 であるとき、好ましいフルオロカーボンシラン加水分解物は、パーフルオ

10

20

30

40

50

ロアルキルエチルトリス(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)シランの加水分解物であり、 n が3であるとき、好ましいフルオロカーボンシラン加水分解物は、2-パーフルオロアルキルエチルトリス(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)シランの加水分解物である。このようなフルオロカーボンシランは公知の方法により製造される。2種以上のフルオロカーボンシランを混合して使用してもよい。

【0007】

本発明の水性エマルジョンは、耐熱性を向上させるために、前記フルオロカーボンシランの加水分解物と共重合する成分を含有する。

水中で加水分解し、溶化するという点から、本発明では、



で表され、 R は OCH_3 、 OCH_2CH_3 、および $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ ($m = 1 \sim 10$) からなる群から選択される1または2以上の基であるシリケートが用いられる。油性の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ または $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ を水に溶解させることは、従来、水/アルコール系のみで行われていたが、通常、3時間以上攪拌することにより水でも加水分解し溶解することが見出された。加水分解されたフルオロカーボンシラン水性エマルジョンとの攪拌時間を短縮でき簡易に調整できるという観点より、 $\text{Si} - \{(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3\}_4$ ($m = 1 \sim 3$) で表される水溶性のシリケートがより好ましく、 $\text{Si} - \{(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3\}_4$ で表される水溶性のシリケートが特に好ましい。

【0008】

本発明の水性エマルジョンにおいて使用される界面活性剤は安定なフルオロカーボンシラン加水分解物を形成する。エマルジョンは実質的に全体的に加水分解された状態にアルコキシシランを保ち、そしてその加水分解されたアルコキシシラン化合物の自己縮合を抑制するのに十分に高いHLB値を有する有効量の界面活性剤の存在下で、水中で加水分解可能なアルコキシシランを乳化することにより得られる。本発明において使用可能な界面活性剤は、アニオン型、カチオン型、非イオン型、および両性型から選択することができる。好ましい界面活性剤は、HLBの値が12より大きく、さらに好ましくは16より大きいものである。12から16のHLB値を有する界面活性剤を使用する場合には、安定なエマルジョンとするために、通常、非常に多量の界面活性剤を配合しなければならない。上記のHLB値を満足すれば、相溶性の2種以上の界面活性剤を混合して用いてもよい。

【0009】

非イオン型のHLB値は、米国のアトラス社(現在ICIアメリカ社)のグリフィン氏により創案された計算式などにより計算で求めることができるが、アニオン型やカチオン型の場合は、今のところ計算により求める方法がない。しかしながら、アトラス社ではHLB値が変化すると乳化性が敏感に変化することに着目して、標準の油の乳化実験によって実験的にHLB値を決定する方法を確立して発表している。アトラス社以外にもHLB値を実験的に決定する方法が確立されているが、いずれの実験方法を採用してもアニオン型やカチオン型のHLB値は16より大きくなる。

具体的には、 $\text{R}_f - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11} - \text{H}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{50} - \text{H}$ などのノニオン系界面活性剤、 $\text{R}_f - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ などのカチオン系界面活性剤、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ などのアニオン系界面活性剤を挙げることができる。 R_f はパーフルオロアルキル基であり、通常、3~18個の炭素原子を有する。界面活性剤は、水性エマルジョンを基材に塗布して乾燥した後は、熱エージングによって、界面活性剤の化学構造の中、少なくとも親水部分の構造は通常失われるが、より短時間の熱エージングで失われるような親水部分を有するものが好ましい。ポリエチレングリコールの親水部分は、乾燥により分解して短時間で消失することから、具体的には界面活性剤の分子鎖中にポリエチレングリコールを有するノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0010】

水性エマルジョン中のフルオロカーボンシランの含有量は、少なくとも0.1重量%、好ましくは2~20重量%、さらに好ましくは7~15重量%である。0.1重量%より少

10

20

30

40

50

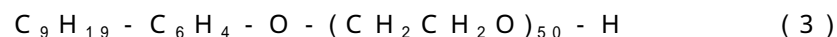
ないと撥水性が不十分であり、20重量%より多くなると水性エマルジョンの安定性が得られにくい。

フルオロカーボンシランに対するシリケートのモル分率は、0.3～1.0である。モル分率が0.3より小さいと、コーティング層の耐熱性が不十分であり、一方、1.0より大きいと、水性エマルジョンがゲル化してしまいコーティング層の耐熱性が損なわれてしまう。水性エマルジョンの取り扱いやすさという点から、安定な水性エマルジョンを得るためには、フルオロカーボンシランに対するシリケートのモル分率が0.3～5が好ましく、0.4～2がさらに好ましい。

水性エマルジョン中のフルオロカーボンシランとその加水分解物の形成に使用される界面活性剤との重量比は、1:1～10:1であり、好ましくは10:2～10:5であり、さらに好ましくは10:3である。界面活性剤の割合が低すぎると水性エマルジョンを安定に保つことができず、割合が高すぎると乾燥後も親水性基が基材上に残りやすく、良好な撥水性を提供することができない。

【0011】

本発明者らは、フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを基材に塗布乾燥して形成したコーティング層が350℃で5時間経過後も撥水性を保つような耐熱性にするためには、驚くべきことに、水性エマルジョンのpHをアルカリ性に調整する必要があることを見出した。pHの値が高い程、耐熱性は向上し、pHを11以上に調整することが好ましい。但し、フルオロカーボンシランの加水分解物を形成させるために界面活性剤として、



により表されるノニオン系界面活性剤を用いた場合には、水性エマルジョンのpHを4以上に調整することにより耐熱性撥水コーティング層が得られることがわかった。

尚、pHの調整はアンモニア水などの適当なアルカリを用いて行う。

本発明の水性エマルジョンは、顔料、殺生物剤、紫外線吸収剤、および酸化防止剤などの添加剤を、水性エマルジョンの特性およびコーティング層の耐熱性に影響を及ぼさない範囲で含有することができる。

【0012】

本発明で使用される基材は、アルミニウム、ステンレスなどの金属板、ガラス板、セラミックタイル、煉瓦、コンクリート、石などの高温条件下で使用可能な基材である。

基材への水性エマルジョンの塗布は、ディッピング法、スプレー法、スピンコート法など公知の方法により行う。ガラス基材に塗布する場合には、透明性を損なわないという点で、ディッピング法が好ましい。乾燥工程を促進するために、加熱してもよい。通常、乾燥は100～300℃の温度範囲で1～24時間にわたり行われる。水性エマルジョンを塗布乾燥した基材は、必要に応じて、乾燥後水で洗浄し、残留している界面活性剤を除去する。

【0013】

【実施例】

本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明は本実施例のみに限定されるものではない。以下の実施例および比較例において使用された水性エマルジョンは、水に界面活性剤を溶解し、ついで、慣用の攪拌技術により攪拌しながらフルオロカーボンシランをゆっくりと添加し、フルオロカーボンシランの自己縮合を抑制し加水分解された状態に保ち、さらに他の成分を添加することにより調製した。

【0014】

(実施例1～3)

使用したフルオロカーボンシランは、 $\text{R}_f - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si} \{ - (\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2)_2 - \text{OCH}_3 \}_3$ で表されるものであった。 R_f は $\text{F}(\text{CF}_2)_k$ ($k = 6, 1 \sim 2$ 重量%; $k = 8, 62 \sim 64$ 重量%; $k = 10, 23 \sim 30$ 重量%; $k = 12 \sim 18, 2 \sim 6$ 重量%)で表わされるパーフルオロアルキルの混合物である。

界面活性剤は、 $\text{R}_f - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{11} - \text{H}$ で表されるノニ

10

20

30

40

50

オン系界面活性剤を用いた。水性エマルジョン中の含有量は、フルオロカーボンシラン 100 重量部に対して 30 重量部とした。

シリケートとしては、テトラキス〔2 - (2 - メトキシエトキシ) エチル〕シリケート (Si (DEGM)₄) を用いた。

pH は、pH メータを用いてアンモニア水を加えることにより 10.8 に調整した。

調製された水性エマルジョンを放置し、1 週間後に目視によりゲル化あるいは沈澱していないかを観察した。水のようにさらさらの場合を安定とした。

次に、基材として、アルミニウム板 (2.5 cm × 5.0 cm、厚さ 1 mm の JIS 1100) を用いて試験片を作成した。

水性エマルジョンの塗布は、ディップコーティングにより行った。ディップコーティングは、300 mm / 分の速度で下げ、その状態で 10 分待ち、50 mm / 分の速度で引き上げた。塗布後の乾燥は、200 で 60 分間行った。

得られた試験片を用いて、塗布表面の透明性を目視観察し、コーティング前と変わらない場合を「透明」とした。

また、コーティングを行った基材の表面に純水を滴下し、接触角計 (協和界面科学製) により接触角を測定した。

水性エマルジョンの安定性、塗布表面の透明性、撥水性をそれぞれ表 1 に示す。

【0015】

(比較例 1 ~ 4)

比較例 1 ~ 3 は、それぞれ実施例 1 ~ 3 と同様な組成のフルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンを調製した後、塩酸を用いて pH を 2.0 に調整した。また、比較例 4 は、シリケートを添加せずに水性エマルジョンを調製し、pH を 10.8 に調整した。水性エマルジョンの安定性、塗布表面の透明性、撥水性をそれぞれ表 1 に示す。

【0016】

【表 1】

例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
シリケートの種類	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	—
水性エマルジョン pH	10.8	10.8	10.8	2.0	2.0	2.0	10.8
フルオロシラン濃度 (重量%)	10	10	10	10	10	10	10
モル分率	0.5	1	3	0.5	1	3	—
安定性	安定	安定	安定	安定	不安定	不安定	安定
基材	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明	膜付着性が悪い
撥水角(度)	113	119	118	118	125	124	128
350℃で10時間経過後の撥水角(度)	123	127	118	—	—	—	—
375℃で10時間経過後の撥水角(度)	122	124	112	34	32	85.5	17.5
400℃で10時間経過後の撥水角(度)	108	121	87.5	—	—	—	—

【0017】

実施例 1 ~ 3 は、350 で 10 時間経過後も、コーティング層表面の撥水角は、エージング前と同等またはそれ以上であり、優れた耐熱性撥水コーティング層が得られたことを示している。組成は実施例 1 ~ 3 とそれぞれ同一であり、pH を 2.0 に調整した比較例 1 ~ 3 と比較すると、耐熱性において著しい差があることがわかる。また、比較例 4 は、pH が 10.8 であってもシリケートを添加しないと、膜の付着性が悪くなることを示している。さらに、実施例 1 ~ 3 を比較すると、モル分率が 1 のときが最も耐熱性がよいこ

とがわかる。

【0018】

(実施例4～7)

10重量%の $R_f - (CH_2)_2 - Si \{ - (O - CH_2CH_2)_2 - OCH_3 \}_3$ で表される(R_f は $F(CF_2)_k$ ($k=6, 1\sim2$ 重量%; $k=8, 62\sim64$ 重量%; $k=10, 23\sim30$ 重量%; $k=12\sim18, 2\sim6$ 重量%)で表わされるパーフルオロアルキルの混合物)フルオロカーボンシラン、フルオロカーボンシラン100重量部に対して30重量部の $R_f - CH_2CH_2 - O - (CH_2CH_2O)_{11} - H$ で表されるノニオン系界面活性剤、およびフルオロカーボンシランに対するシリケートのモル分率が1となるようにテトラキス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕シリケート($Si(DEGM)_4$)を添加して水性エマルジョンを調製し、pHを9.8、10.0、11.0、11.6に調整し、それぞれ実施例4、5、6、7とした。水性エマルジョンの安定性、コーティング層の透明性、および撥水性を表2に示す。

【0019】

【表2】

例	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
シリケートの種類	$Si(DEGM)_4$	$Si(DEGM)_4$	$Si(DEGM)_4$	$Si(DEGM)_4$
水性エマルジョン pH	9.8	10.0	11.0	11.6
フルオロシラン濃度(重量%)	10	10	10	10
モル分率	1	1	1	1
安定性	安定	安定	安定	安定
基材	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム
透明性	透明	透明	透明	透明
撥水角(度)	120	120	120	120
400℃で10時間経過後の撥水角(度)	82	104	118	120

実施例4～7は、水性エマルジョンがアルカリ性であっても、pHを高くする程、向上した耐熱性を有する撥水性コーティング層が得られることを示している。

【0020】

(実施例8～13)

実施例1～3において使用した界面活性剤に代えて、 $C_9H_{19} - C_6H_4 - O - (CH_2CH_2O)_{50} - H$ で表されるノニオン系界面活性剤を用いた。さらに、実施例8～10では、水性エマルジョンを調製した後、pHを調整せずにそのまま用い、実施例11～13では、アンモニア水を用いてpHを10.8に調整した。結果を表3に示す。

(比較例5～9)

比較例5～9も、 $C_9H_{19} - C_6H_4 - O - (CH_2CH_2O)_{50} - H$ で表されるノニオン系界面活性剤を用いた。さらに、比較例5～7では、塩酸を用いてpHを2.0に調整した。比較例8および9は、シリケートを添加せずに水性エマルジョンを調製し、比較例9ではpHを10.8に調整した。

【 0 0 2 1 】

【 表 3 】

例	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
シリケートの種類	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄
水性エマルジョン pH	4.9	4.9	4.9	10.8	10.8	10.8
フルオロシラン濃度(重量%)	10	10	10	10	10	10
モル分率	0.5	1	3	0.5	1	3
安定性	安定	安定	安定	安定	安定	安定
基材	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム
透水性	透明	透明	透明	透明	透明	透明
撥水角(度)	120	120	118	114	115	113
375℃で10時間経過後の撥水角(度)	126	118	123	116	120	118
例	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	
シリケートの種類	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	—	—	
水性エマルジョン pH	2.0	2.0	2.0	4.9	10.8	
フルオロシラン濃度(重量%)	10	10	10	10	10	
モル分率	0.5	1	3	—	—	
安定性	安定	安定	安定	安定	安定	
基材	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	アルミニウム	
透水性	透明	透明	透明	透明	膜付着性が悪い	
撥水角(度)	125	122	113	120	130	
375℃で10時間経過後の撥水角(度)	20	23	30	107	21	

【 0 0 2 2 】

実施例 8、実施例 11 および比較例 5、実施例 9、実施例 12 および比較例 6、実施例 10、実施例 13 および比較例 7 は、それぞれ組成が同一であり、pH が異なる例であるが、これらの比較から、 $C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ で表される界面活性剤を用いた場合には、pH を 4.0 以上に調整することにより、優れた耐熱性撥水コーテ

10

20

30

40

50

ィング層を形成できることを示している。また、比較例 8 および 9 は、pH を 4.0 以上に調整してもシリケートを加えていないと優れたコーティング層が得られないことを示している。

【 0 0 2 3 】

(実施例 1 4 ~ 1 5)

実施例 1 4 および 1 5 は、それぞれ実施例 1 および 2 と同様に調製した水性エマルジョンを用いた。実施例 1 および 2 で使用したアルミニウム板に代えて、ステンレス板 (2.5 cm × 5.0 cm、厚さ 1 mm、グレード 3 0 4) を用いた。結果を表 4 に示す。

(比較例 1 0 ~ 1 1)

比較例 1 0 および 1 1 は、それぞれ実施例 1 4 および 1 5 と同一の組成の水性エマルジョンを調製し、pH を 2.0 に調整した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 2 4 】

【表 4】

例	実施例14	実施例15	比較例10	比較例11
シリケートの種類	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄
水性エマルジョン pH	10.8	10.8	2.0	2.0
フルオロシラン 濃度(重量%)	10	10	10	10
モル分率	0.5	1	0.5	1
安 定 性	安 定	安 定	安 定	不安定
基 材	ステンレス 304	ステンレス 304	ステンレス 304	ステンレス 304
透 明 性	透 明	透 明	透 明	透 明
撥 水 角(度)	111	118	113	118
375℃で10時間 経過後の撥水角 (度)	120	131	112	117

【 0 0 2 5 】

実施例 1 4 ~ 1 5 および比較例 1 0 ~ 1 1 は、基材としてステンレスを用いた場合には、水性エマルジョンの pH の値にかかわらず、優れた耐熱性撥水コーティング層を形成できることを示している。しなしながら、水性エマルジョンが同一の組成である実施例 1 4 と比較例 1 0 および実施例 1 5 と比較例 1 1 とをそれぞれ比較すると、実施例はエージング前よりも撥水角が大きくなっているのに対して、比較例ではそのような変化が見られないことがわかる。したがって、より温度条件の厳しい環境下で長年にわたり使用される場合には、水性エマルジョンの pH の値がコーティング層の耐熱性に及ぼす影響は大きいものと考えられ、pH を 7 以上に調整することにより安定な耐熱性を有する撥水コーティング層を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

(実施例 1 6 ~ 1 7)

実施例 1 6 および 1 7 は、それぞれ実施例 1 および 2 と同様に調製した水性エマルジョンを用いた。実施例 1 および 2 で使用したアルミニウム板に代えて、スライドガラス (2.5 cm × 7.5 cm、厚さ 1.2 mm、マツナミ社製プレクリンガラス (商品名)) を用い

た。水性エマルジョンの塗布は、実施例 1 および 2 と同様にディップコーティングにより行ったが、引き上げ速度を 10 mm / 分とした。

また、塗布表面を光学顕微鏡 (400 倍) で観察し、何も見えない場合を「透明」とし、目視では何も見えないが顕微鏡観察により曇りが確認された場合を「わずかに曇る」とし、目視でも多少の曇りがわかる場合には「やや曇る」とした。結果を表 5 に示す。

(比較例 12 ~ 13)

比較例 12 は、実施例 16 と同一の組成の水性エマルジョンを調製し、pH を 2.0 に調整した。比較例 13 は、シリケートを添加しなかった。結果を表 5 に示す。

【0027】

【表 5】

例	実施例16	実施例17	比較例12	比較例13
シリケートの種類	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	Si(DEGM) ₄	—
水性エマルジョン pH	10.8	10.8	2.0	10.8
フルオロシラン 濃度 (重量%)	10	10	10	10
モル分率	0.5	1	0.5	—
安定性	安定	安定	安定	安定
基 材	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
透 明 性	透 明	透 明	わずかに曇る	やや曇る
撥水角 (度)	112	115	108	110
350℃で5時間経過後の撥水角(度)	101	98	57	6

実施例 16 ~ 17 と比較例 12 とを比較すると、基材としてガラス板を用いた場合にも、水性エマルジョンをアルカリ性に調整すると、耐熱性が向上することがわかる。また、実施例 16 ~ 17 と比較例 13 とを比較すると、pH が 10.8 であってもシリケートが添加されていないと、耐熱性が著しく損なわれることがわかる。

【0028】

【発明の効果】

以上説明したように、フルオロカーボンシラン加水分解物含有水性エマルジョンの pH を調整した後、基材に塗布乾燥することにより得られたコーティング層は、優れた撥水性および耐熱性を提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 辰宏
栃木県宇都宮市清原工業団地 1 9 番地 2 デュポン株式会社 中央技術研究所内
- (72)発明者 岩戸 聡子
栃木県宇都宮市清原工業団地 1 9 番地 2 デュポン株式会社 中央技術研究所内

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特表平 9 - 5 0 9 9 3 9 (J P , A)
特開平 4 - 3 3 8 1 3 7 (J P , A)
特開平 9 - 2 2 5 2 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D 1/00-201/10
C09K 3/18
C03C17/30