

(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
2020年6月11日(11.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/116581 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 5/00 (2006.01) *C09D 153/00* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
C09D 133/16 (2006.01) *C09D 7/20* (2018.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047694

(22) 国際出願日: 2019年12月5日(05.12.2019)

(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 2018-228306 2018年12月5日(05.12.2018) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目
5番1号 Tokyo (JP).

(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, ST, 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))

(72) 発明者: 齋藤 俊 (SAITO Shun); 〒1008405 東
京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A
G C株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナー
ズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京
都千代田区神田司町二丁目8番地1 P
MO神田司町3階 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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** FLUORINATED COATING AND METHOD FOR PRODUCING BASE MATERIAL EQUIPPED WITH COATING FILM

(54) 発明の名称: フッ素系塗料及び塗膜付き基材の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a fluorinated coating with which it is possible to easily and conveniently form a coating film that exhibits excellent ability to restrain accretion of ice and snow and has a plurality of recesses in the surface thereof; and a base material equipped with a coating film. The fluorinated coating according to the present invention comprises: a fluorine-containing non-block copolymer that includes a fluoro-olefin-based unit; a fluorine-containing block copolymer having a fluorine-containing segment that includes a unit based on a monomer having a perfluoroalkyl group and a non-fluorinated segment that does not include a fluorine atom; and a halogen solvent.

(57) 要約: 着氷雪の抑制能に優れ、表面に複数の凹部を有する塗膜を簡便に形成できるフッ素系塗料及び塗膜付き基材の提供。本発明のフッ素系塗料は、フルオロオレフィンに基づく単位を含む含フッ素非ブロック共重合体と、ペルフルオロアルキル基を有する単量体に基づく単位を含む含フッ素セグメント、及びフッ素原子を含まない非フッ素セグメントを有する含フッ素ブロック共重合体と、ハロゲン溶剤と、を含む。



WO 2020/116581 A1

明 細 書

発明の名称： フッ素系塗料及び塗膜付き基材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素系塗料及び塗膜付き基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 物品に優れた撥水撥油性を付与する方法として、基材の表面に、含フッ素重合体及び有機溶剤を含む塗料の塗布層を形成し、塗布層から有機溶剤を蒸発させると同時に塗布層の表面で結露させ、結露により生じた水滴を蒸発させて、水滴に対応する複数の凹部（例えば、ハニカム構造）を有する撥水撥油膜を形成する方法が知られている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００５－２３１２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、着氷雪の抑制に優れた塗膜が求められている。具体的には、建築物、航空機、船舶、鉄道車両、交通標識、信号機、送電線等の物品が寒冷地で長期間配置又は使用された際に、物品の表面に着氷や着雪が生じる場合がある。その結果、航空機においては揚力の低下、鉄道車両においては車両に付着した雪の落下による事故、交通標識及び信号機においては情報伝達の妨げ、送電線においては断線や鉄塔の倒壊等の問題が発生する場合がある。

このような問題に対して、本発明者らは、特許文献１に記載の方法にてフッ素系塗料を用いた塗膜を形成したところ、フッ素系塗料の種類によっては、表面に複数の凹部を有する塗膜の形成が困難であるのを知見した。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みてなされ、着氷雪の抑制能に優れ、表面に複数の凹部を有する塗膜を簡便に形成できるフッ素系塗料及び塗膜付き基材の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、含フッ素非ブロック共重合体と、含フッ素セグメント及び非フッ素セグメントを有する含フッ素ブロック共重合体と、ハロゲン溶剤と、を含むフッ素系塗料を用いれば、着氷雪の抑制能に優れ、表面に複数の凹部を有する塗膜を簡便に形成できるのを見出し、本発明に至った。

[0007] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1] フルオロオレフィンに基づく単位を含む含フッ素非ブロック共重合体と、ペルフルオロアルキル基を有する単量体に基づく単位を含む含フッ素セグメント、及びフッ素原子を含まない非フッ素セグメントを有する含フッ素ブロック共重合体と、ハロゲン溶剤と、を含むことを特徴とする、フッ素系塗料。

[2] 上記含フッ素非ブロック共重合体に対する上記含フッ素ブロック共重合体の質量比が、0.0001～1.0である、[1]のフッ素系塗料。

[3] 上記ハロゲン溶剤の含有量が、上記フッ素系塗料の全質量に対して、1.0～99.9質量%である、[1]又は[2]のフッ素系塗料。

[4] 上記ハロゲン溶剤の沸点が15～100℃である、[1]～[3]のいずれかのフッ素系塗料。

[5] 上記ハロゲン溶剤の表面張力が13.0～32.0 mN/mである、[1]～[4]のいずれかのフッ素系塗料。

[6] 上記含フッ素非ブロック共重合体及び上記含フッ素ブロック共重合体の合計含有量が、上記フッ素系塗料の全質量に対して0.01～1.0質量%である、[1]～[5]のいずれかのフッ素系塗料。

[7] 上記含フッ素非ブロック共重合体が、更に、架橋性基を有する単位を含む、[1]～[6]のいずれかのフッ素系塗料。

[8] 上記含フッ素ブロック共重合体が、架橋性基を有する単位、及びアルキル（メタ）アクリレートに基づく単位を含む、[1]～[7]のいずれか

のフッ素系塗料。

〔 9 〕 含フッ素非ブロック共重合体及び上記含フッ素ブロック共重合体がいずれも架橋性基を有する単位を含み、上記架橋性基がともに水酸基である、

〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれかのフッ素系塗料。

〔 1 0 〕 更に硬化剤を含む、〔 1 〕 ～ 〔 9 〕 のいずれかのフッ素系塗料。

〔 1 1 〕 上記硬化剤が、イソシアネート基を有する、〔 1 0 〕 のフッ素系塗料。

〔 1 2 〕 上記硬化剤が、（メタ）アクリロイルオキシ基を有する、〔 1 0 〕 又は〔 1 1 〕 のフッ素系塗料。

〔 1 3 〕 固形分質量が前記フッ素系塗料の全質量に対して 0.01 ～ 10 質量％であって、該固形分質量に対するフッ素原子含有量が 5 ～ 40 質量％である、〔 1 〕 ～ 〔 1 2 〕 のいずれかのフッ素系塗料。

〔 1 4 〕 基材の表面に、〔 1 〕 ～ 〔 1 3 〕 のいずれかのフッ素系塗料を塗布して塗布層を形成して、上記塗布層に含まれる上記ハロゲン溶剤の蒸発と、上記塗布層表面に結露による水滴の付着とを行った後、上記水滴を蒸発させて、表面に複数の凹部を有する塗膜を形成する、塗膜付き基材の製造方法。

発明の効果

〔0008〕 本発明によれば、着氷雪の抑制能に優れ、表面に複数の凹部を有する塗膜を簡便に形成できるフッ素系塗料及び塗膜付き基材を提供できる。

図面の簡単な説明

〔0009〕 〔図1〕表面に複数の凹部を有する塗膜の一例を模式的に示す部分平面図である。

〔図2〕表面に複数の凹部を有する塗膜を有する塗膜付き基材の断面の一例を模式的に示す部分断面図である。

〔図3〕表面に複数の突起を有する塗膜を有する塗膜付き基材の断面の一例を模式的に示す部分断面図である。

発明を実施するための形態

〔0010〕 本発明における用語を以下に説明する。

(メタ) アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの総称であり、(メタ) アクリルとは、アクリルとメタクリルの総称であり、(メタ) アクリロイルとは、アクリロイルとメタクリロイルの総称である。

単位とは、単量体が重合して直接形成された、上記単量体 1 分子に基づく原子団と、上記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。なお、重合体が含む全単位に対する、それぞれの単位の含有量(モル%)は、重合体を核磁気共鳴スペクトル(NMR)法により分析して求められる。

酸価及び水酸基価は、それぞれ、JIS K 0070-3(1992)の方法に準じて測定される値である。

数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される値である。

ガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量測定(DSC)法で測定される中間点ガラス転移温度の値である。

[0011] 含フッ素ブロック共重合体とは、含まれる単位の種類が異なるか、同じ種類の場合には単位の組成が異なる複数種のセグメントから構成され、かつ、少なくとも1つのセグメントがフッ素原子を含む高分子化合物を意味する。

含フッ素非ブロック共重合体とは、分子中にフッ素原子を含む高分子化合物であって、上記含フッ素ブロック共重合体以外の共重合体を意味し、具体例としては、異なる単位の結合順がランダム型又は交互型である重合体が挙げられる。

[0012] フッ素原子含有量とは、フッ素系塗料が含む全固形分質量に対するフッ素原子の質量の割合(%)を意味する。フッ素原子含有量は、フッ素系塗料が含む固形分を、自動試料燃焼装置ーイオンクロマト法(AQF-IC法)によって、下記条件にて測定して得られる。

<分析条件>

・自動試料燃焼装置

装置：三菱ケミカルアナリテック社製、自動試料燃焼装置 A Q F - 1 0 0

燃焼条件：固体試料用モード

試料量：2 ～ 2 0 m g

・イオンクロマトグラフ

装置：T h e r m o F i s h e r S C I E N T I F I C 社製

カラム：I o n p a c A G 1 1 H C + I o n p a c A S 1 1 H C

溶離液：K O H 1 0 m N (0 - 9 m i n) 、 1 0 - 1 6 m N (9 - 1 1 m i n) 、 1 6 m N (1 1 - 1 5 m i n) 、 1 6 - 6 1 m N (1 5 - 2 0 m i n) 、 6 0 m N (2 0 - 2 5 m i n)

流速：1 . 0 m L / 分

サプレッサ：A S R S

検出器：電導度検出器

注入量：5 μ L

[0013] 塗料の固形分質量とは、塗料から溶媒を除去した質量である。なお、溶媒以外の塗料の固形分を構成する成分に関して、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。なお、塗料の固形分質量は、塗料を 1 3 0 ° C で 2 0 分加熱した後に残存する質量として求められる。

[0014] 本発明のフッ素系塗料（以下、本塗料ともいう。）は、フルオロオレフィンに基づく単位を含む含フッ素非ブロック共重合体（以下、重合体 A ともいう。）と、ペルフルオロアルキル基を有する単量体（以下、単量体 B 1 ともいう。）に基づく単位を含む含フッ素セグメント（以下、セグメント 1 ともいう。）、及びフッ素原子を含まない非フッ素セグメント（以下、セグメント 2 ともいう。）を有する含フッ素ブロック共重合体（以下、重合体 B ともいう。）と、ハロゲン溶剤と、を含む。

重合体 A と重合体 B とをまとめて、単に重合体ともいう。

また、本塗料から形成される塗膜を本塗膜ともいう。

[0015] 本塗料によれば、着氷雪の抑制能に優れ、表面に複数の凹部を有する塗膜を簡便に形成できる。すなわち、本塗料は、表面に複数の凹部を有する塗膜

の形成に好適に使用される。この理由は必ずしも明確ではないが、以下のよう
に考えられる。

本塗料は、特定の含フッ素非ブロック共重合体と、特定の含フッ素ブロック
共重合体とを含む。本塗料から塗膜を形成する際には、含フッ素ブロック
共重合体が有するペルフルオロアルキル基が塗膜表面に配向するとともに、
上記ペルフルオロアルキル基のフッ素原子による影響が調整され、含フッ素
非ブロック共重合体が含むフッ素原子が安定に配置され则认为られる。こ
れにより、塗膜の硬度が良好になる結果、後述の結露を用いた本塗膜の製造
方法により形成される凹部が壊れにくくなると考えられる。また、上記のよ
うにフッ素原子が安定的に配置される結果、着氷雪の抑制能に優れた塗膜が
形成できたと考えられる。

また、本塗料に含まれるハロゲン溶剤は、蒸発時の吸熱が大きく、塗膜形
成時に塗膜中に残留しにくいので、後述の結露を用いた本塗膜の製造方法に
おいて、結露に対応する凹部の形成を阻害しにくいと考慮られる。これによ
り、表面に複数の凹部を有する塗膜を形成でき、その結果、このような形状
によって着氷雪が生じるのを抑制できたと考慮られる。

このように、着氷雪の抑制能に優れ、表面に複数の凹部を有する塗膜を簡
便に形成できるという効果は、特定の含フッ素非ブロック共重合体及び特定
の含フッ素ブロック共重合体の併用による作用と、ハロゲン溶剤を用いた作
用と、が相乗して発揮されたと推測される。

なお、「着氷雪の抑制能」とは、雪及び氷の少なくとも一方が塗膜に付着
することを抑制できる性能を意味する。

[0016] 以下、重合体Aに関して詳述する。

フルオロオレフィンとは、水素原子の1以上がフッ素原子で置換されたオレ
フィンである。フルオロオレフィンとは、フッ素原子で置換されていない水素
原子の1以上が塩素原子で置換されていてもよい。フルオロオレフィンの炭
素数としては、2～8が好ましく、2～4が特に好ましい。

フルオロオレフィンの例としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 CF

$_2 = \text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3 - \text{CH} = \text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3 - \text{CF} = \text{CH}_2$ が挙げられる。フルオロオレフィンとしては、本塗膜の耐候性の点から、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 又は $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$ が好ましい。フルオロオレフィンは、2種以上を併用してもよい。

[0017] フルオロオレフィンに基づく単位の含有量は、重合体Aの分散安定性と、本塗膜の耐候性の点から、重合体Aが含む全単位に対して、20～70モル%が好ましく、30～60モル%がより好ましく、45～55モル%が特に好ましい。

[0018] 重合体Aは、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる点から、架橋性基を有する単位（以下、単位A1ともいう。）を含むことが好ましい。単位A1は、架橋性基を有する単量体（以下、単量体A1ともいう。）に基づく単位であってもよく、単位A1を含む含フッ素重合体の架橋性基を、異なる架橋性基に変換させて得られる単位であってもよい。このような単位としては、水酸基を有する単位を含む含フッ素重合体に、ポリカルボン酸やその酸無水物等を反応させて、水酸基の一部又は全部をカルボキシ基に変換させて得られる単位が挙げられる。

単量体A1が有する架橋性基としては、水酸基、カルボキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基又はアミノ基が好ましく、重合体Aの硬化性の点から、水酸基又はカルボキシ基が特に好ましい。

[0019] カルボキシ基を有する単量体としては、不飽和カルボン酸、（メタ）アクリル酸等が挙げられる。カルボキシ基を有する単量体は、式： $\text{X}^{11} - \text{Y}^{11}$ で表される単量体（以下、単量体A11ともいう。）が好ましい。

水酸基を有する単量体の例示としては、アリルアルコール、又は、水酸基を有する、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステルもしくは（メタ）アクリレートが挙げられる。水酸基を有する単量体としては、アリルアルコール、又は式： $\text{X}^{12} - \text{Y}^{12}$ で表される単量体（以下、単量体A12ともいう。）が好ましい。

単量体 A 1 は、2 種以上を併用してもよい。

[0020] 式中の記号は、以下の意味を示す。

X^{11} は、 $CH_2=CH-$ 、 $CH(CH_3)=CH-$ 又は $CH_2=C(CH_3)-$ であり、 $CH_2=CH-$ 又は $CH(CH_3)=CH-$ が好ましい。

Y^{11} は、カルボキシ基又はカルボキシ基を有する炭素数 1 ～ 12 の 1 価の飽和炭化水素基であり、カルボキシ基又は炭素数 1 ～ 10 のカルボキシアルキル基が好ましい。

X^{12} は、 $CH_2=CHO-$ 、 $CH_2=CHCH_2O-$ 、 $CH_2=CHCOO-$ 又は $CH_2=C(CH_3)COO-$ である。

Y^{12} は、水酸基を有する炭素数 2 ～ 12 の 1 価の飽和炭化水素基である。
1 価の飽和炭化水素基は、直鎖状であってもよく分岐鎖状であってもよい。
また、1 価の飽和炭化水素基は、環構造からなっているとしてもよく、環構造を含んでいてもよい。

1 価の飽和炭化水素基は、炭素数 2 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 8 のシクロアルキレン基を含むアルキル基が好ましい。

[0021] 単量体 A 1 1 の具体例としては、 $CH_2=CHCOOH$ 、 $CH(CH_3)=CHCOOH$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOH$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_{n2}COOH$ で表される化合物（ただし、 $n2$ は 1 ～ 10 の整数を示す。）が挙げられる。

単量体 A 1 2 の具体例としては、 $CH_2=CHO-CH_2-cycloC_6H_{10}-CH_2OH$ 、 $CH_2=CHCH_2O-CH_2-cycloC_6H_{10}-CH_2OH$ 、 $CH_2=CHOCH_2CH_2OH$ 、 $CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2OH$ 、 $CH_2=CHOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CH_2OH$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OH$ が挙げられる。なお、「 $-cycloC_6H_{10}-$ 」はシクロヘキシレン基を表し、「 $-cycloC_6H_{10}-$ 」の結合部位は、通常 1, 4-である。

[0022] 重合体 A が硬化剤を含む場合、単位 A 1 の架橋性基が架橋点となって、重

合体A同士、重合体B同士、及び重合体Aと重合体Bと間の架橋反応が硬化剤によって進行し、本塗膜の硬度が好適となるので、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる。

単位A1の含有量は、重合体Aが含む全単位に対して、0.5～35モル%が好ましく、3～25モル%がより好ましく、5～20モル%が更に好ましく、5～15モル%が特に好ましい。

[0023] 重合体Aは、本塗膜の柔軟性の点から、単位F及び単位A1以外の単位（以下、単位A2ともいう。）を更に含んでもよい。単位A2としては、架橋性基及びフッ素原子を含まない、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル、（メタ）アクリレート等に基づく単位が挙げられる。

単位A2は、式： X^2-Z^2 で表される単量体（以下、単量体A2ともいう。）に基づく単位が好ましい。

X^2 は、 $CH_2=CHC(O)O-$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(O)O-$ 、 $CH_2=CHOC(O)-$ 、 $CH_2=CHCH_2OC(O)-$ 、 $CH_2=CHO-$ 又は $CH_2=CHCH_2O-$ であり、本塗膜の耐候性に優れる点から、 $CH_2=CHOC(O)-$ 、 $CH_2=CHCH_2OC(O)-$ 、 $CH_2=CHO-$ 又は $CH_2=CHCH_2O-$ が好ましい。

[0024] Z^2 は炭素数1～24の1価の炭化水素基である。1価の炭化水素基は、直鎖状であってもよく分岐鎖状であってもよい。また、1価の炭化水素基は、環構造からなってもよく、環構造を含んでもよい。また、1価の炭化水素基は、1価の飽和炭化水素基であってもよく1価の不飽和炭化水素基であってもよい。

1価の炭化水素基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基が好ましく、炭素数2～12のアルキル基、炭素数6～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基が特に好ましい。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、tert-ブチル基

、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基が挙げられる。

シクロアルキル基の具体例としては、シクロヘキシル基が挙げられる。

アラルキル基の具体例としては、ベンジル基が挙げられる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。

[0025] 単量体 A 2 は、2 種以上を併用してもよい。

単量体 A 2 の具体例としては、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、ネオノナン酸ビニル（HEXION 社商品名「ベオバ 9」等）、ネオデカン酸ビニル（HEXION 社商品名「ベオバ 10」等）、安息香酸ビニル、メチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートが挙げられる。

重合体 A が単位 A 2 を含む場合、単位 A 2 の含有量は、重合体 A が含む全単位に対して、1～70 モル%が好ましく、10～50 モル%が特に好ましい。

[0026] 重合体 A は、重合体 A が含む全単位に対して、単位 F と単位 A 1 と単位 A 2 とを、この順に 20～70 モル%、0.5～35 モル%、1～70 モル% 含むのが好ましく、単位 F と単位 A 1 と単位 A 2 からなるのが特に好ましい。

重合体 A の T_g は、本塗膜の硬度の点から、25～120℃が好ましく、30～100℃がより好ましい。

重合体 A の M_n は、本塗膜の耐衝撃性の点から、3,000～30,000 が好ましく、5,000～20,000 がより好ましく、8,000～18,000 が特に好ましい。

[0027] 重合体 A がカルボキシ基を含む重合体である場合、重合体 A の酸価は、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる点から、1～150 mg KOH/g が好ましく、3～100 mg KOH/g

がより好ましく、 $10 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。

重合体 A が水酸基を含む重合体である場合、重合体 A の水酸基価は、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる点から、 $1 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $3 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $10 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。

重合体 A は、水酸基価又は酸価のどちらか一方のみを有してもよく、両方を有してもよい。

[0028] 重合体 A の含有量は、本塗膜の耐候性の点から、本塗料の全固形分質量に対して、 $20 \sim 95$ 質量% が好ましく、 $30 \sim 90$ 質量% が特に好ましい。

重合体 A は、2 種以上を併用してもよい。

重合体 A は、公知の方法で製造することができる。重合体 A は、例えば、重合溶媒、重合開始剤の存在下で、上述の単量体を重合させて得られる。重合体 A の製造においては、必要に応じて、光安定剤、pH 調整剤等を添加してもよい。

[0029] 以下、重合体 B に関して詳述する。

セグメント 1 は、単量体 B 1 の単独重合体、2 種以上の単量体 B 1 の共重合体、又は、少なくとも 1 種の単量体 B 1 と少なくとも 1 種の非フッ素系単量体の共重合体で構成されることが好ましく、単量体 B 1 の単独重合体又は 2 種以上の単量体 B 1 の共重合体で構成されることがより好ましく、単量体 B 1 の単独重合体で構成されることが特に好ましい。

単量体 B 1 としては、式： $X^3-L^3-R^F$ で表される単量体（以下、単量体 B 1 ともいう。）が好ましい。

X^3 は、 $CH_2=C(R^1)C(O)O-$ 、 $CH_2=C(R^1)OCO-$ 、 $CH_2=CHO-$ 又は $CH_2=CHCH_2O-$ である。上記 R^1 は、水素原子、メチル基、フッ素原子、又は、塩素原子である。

L^3 は、単結合又は 2 価の連結基である。2 価の連結基としては、2 価の炭化水素基が好ましく、2 価の脂肪族炭化水素基がより好ましく、2 価のアルキレン基が特に好ましい。2 価の炭化水素基の炭素数は、 $1 \sim 10$ が好まし

く、1～5が特に好ましい。2価の炭化水素基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。また、2価の炭化水素基は、環構造からなっているもよく、環構造を含んでいてもよい。上記環構造は、芳香環であってもよい。また、2価の連結基は、2価の炭化水素基と、 $-O-$ と、を組み合わせた基であってもよい。

R^F は、ペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロアルキル基の炭素数は、本塗膜の防汚性の点から、1～30が好ましく、1～6が特に好ましい。ペルフルオロアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0030] 単量体B 1 1の具体例としては、 $CH_2=C(R^1)C(O)O(CH_2)_2(CF_2)_6F$ 、 $CH_2=C(R^1)C(O)O(CH_2)_2(CF_2)_8F$ 、 $CH_2=C(R^1)C(O)O(CH_2)_2(CF_2)_{10}F$ 、 $CH_2=C(R^1)C(O)O(CH_2)_2(CF_2)_6CF(CF_3)_2$ 、 $CH_2=C(R^1)C(O)O(CH_2)_2(CF_2)_8CF(CF_3)_2$ 、 $CH_2=C(R^1)OCOCH_2-Ph-O-(CF_2)_8F$ （ $-Ph-$ は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。）が挙げられる。

なお、上記式中、 R^1 の定義は上述の通りである。

[0031] セグメント1は、重合体Aとの相溶性の点から、フッ素原子を含まない非フッ素系単量体（以下、単量体B 2ともいう。）に基づく単位を有しているもよい。

単量体B 2としては、炭素数12～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（以下、単量体B 2 2ともいう。）が好ましい。

単量体B 2 2の具体例としては、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0032] 重合体Bにおける、セグメント1を構成する単位の含有量は、重合体Bを本塗膜の撥水性の点から、重合体Bが含む全単位に対して、2～40モル%が好ましく、3～20モル%がより好ましく、5～15モル%が特に好まし

い。

セグメント 1 における単位 B 1 の含有量は、本塗膜の撥水性の点から、セグメント 1 が含む全単位に対して、80 モル%以上が好ましく、85 モル%以上がより好ましく、95 モル%以上が特に好ましい。

[0033] セグメント 2 は、フッ素原子を含まなければよく、重合体 B が本塗膜表面に保持されやすい点から、単量体 B 2 の単独重合体、又は、2 種以上の単量体 B 2 の共重合体で構成されるのが好ましい。

単量体 B 2 としては、式： X^4-Y^4 で表される単量体（以下、単量体 B 2 1 ともいう。）が好ましい。

X^4 は、 $CH_2=CHC(O)O-$ 又は $CH_2=C(CH_3)C(O)O-$ である。

Y^4 は、炭素数 1～22 のアルキル基もしくは置換アルキル基、炭素数 3～15 のシクロアルキル基もしくは置換シクロアルキル基、又は、フェニル基もしくは置換フェニル基である。

置換基の具体例としては、炭素数 1～10 のアルキル基、水酸基、エステル基、ケトン基、アミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、カルボン酸基、チオール基、エーテル基が挙げられる。

[0034] 単量体 B 2 1 の具体例としては、アルキル（メタ）アクリレート（メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等）、水酸基含有（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等）、グリシジル（メタ）アクリレート、含

窒素（メタ）アクリレート（ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、4-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等）が挙げられる。

単量体 B 2 としては、上述した中でも、本塗膜の撥水性が持続する点から、アルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0035] セグメント 2 は、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる点から、架橋性基を有するのが好ましい。つまり、セグメント 2 は、架橋性基を有する単位を含むのが好ましい。架橋性基の具体例及び好適態様は、単量体 A 1 で説明した架橋性基の具体例及び好適態様と同じである。

架橋性基を有する単位としては、先に水酸基含有（メタ）アクリレートとして例示した化合物等の水酸基含有ビニル単量体に基づく単位が好ましい。

[0036] セグメント 2 としては、アルキル（メタ）アクリレートに基づく単位とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに基づく単位とからなるセグメントが好ましく、メチル（メタ）アクリレートに基づく単位と、ブチル（メタ）アクリレートに基づく単位と、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートに基づく単位とからなるセグメント、又は、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートに基づく単位とオクタデシル（メタ）アクリレートに基づく単位とからなるセグメントが好ましい。

[0037] 重合体 B 中における、セグメント 2 を構成する単位の含有量は、重合体 B が含む全単位に対して、60～98 モル%が好ましく、80～97 モル%がより好ましく、85～95 モル%が特に好ましい。

重合体 B における架橋性基を有する単位の含有量は、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる点から、重合体 B が含む全単位に対して、1～25 モル%が好ましく、5～20 モル%が特に好ましい。

[0038] 重合体 B が水酸基価を有する場合、重合体 B の水酸基価は、本塗料を後述

の本塗膜の製造方法に適用した際に、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる点から、 $10 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $15 \sim 90 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $30 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。

重合体Bの M_n は、本塗膜の柔軟性の点から、 $5,000 \sim 1,000,000$ が好ましく、 $10,000 \sim 300,000$ がより好ましく、 $10,000 \sim 100,000$ が特に好ましい。

[0039] 重合体Bは、2種以上を併用してもよい。

重合体Bの具体例としては、モディパーF206、モディパーF246、モディパーF906、モディパーF3636、モディパーF226、モディパーF606（以上、全て日油社商品）が挙げられる。

[0040] 重合体Aと重合体Bとの好適な組み合わせとしては、重合体A及び重合体Bがいずれも架橋性基を有する単位を含み、架橋性基がともに水酸基である態様が挙げられる。本態様によれば、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる。

[0041] 重合体Aの全質量に対する重合体Bの質量比は、本塗膜の着氷雪の抑制能がより優れる点から、 $0.0001 \sim 10$ が好ましく、 $0.001 \sim 1$ がより好ましく、 $0.01 \sim 0.1$ が更に好ましく、 $0.02 \sim 0.09$ が特に好ましい。

本塗料の全質量に対する、重合体Aと重合体Bとの合計含有量は、塗膜表面に凹部形状を形成しやすい点から、 $0.01 \sim 10$ 質量%が好ましく、 $1 \sim 9$ 質量%がより好ましく、 $5 \sim 8$ 質量%が特に好ましい。

[0042] 本塗料は、塗料溶媒として、ハロゲン溶剤を含む。ハロゲン溶剤とは、ハロゲン原子を含む有機溶剤を意味する。

ハロゲン溶剤の具体例としては、ペルフルオロベンゼン（沸点： 81°C ）、 $1,1,2$ -トリクロロ- $1,2,2$ -トリフルオロエタン（沸点： 48°C ）、クロロホルム（沸点： 61°C 、表面張力： 27.2 mN/m ）、HC

FO-1233yd (Z) (沸点: 54℃、表面張力: 22.4 mN/m、
(Z)-1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロプロペン)、HCF O-1
437dycc (沸点: 89℃)、CFO-1214ya (沸点: 46℃、
表面張力: 16.0 mN/m、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラ
フルオロプロペン)、HCF O-1224yd (Z) (沸点: 14℃、表面
張力: 16.0 mN/m、(Z)-1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフ
ルオロプロペン)、HCF O-1233zd (Z) (沸点: 40℃、表面張
力: 18.6 mN/m、(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロ
ペン)、HCF O-1233zd (E) (沸点: 19℃、(E)-1-クロ
ロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン)、HCF O-1223yd (沸
点: 58℃、表面張力: 18.8 mN/m、1, 3-ジクロロ-2, 3, 3
-トリフルオロプロペン)、CFO-1213ya (沸点: 85℃、表面張
力: 21.8 mN/m、1, 1, 3-トリクロロ-2, 3, 3-トリフルオ
ロプロペン)、HCF C-225 (沸点: 54℃、表面張力: 16.2 mN
/m、ジクロロペンタフルオロプロパン)、HCF C-141b (沸点: 3
2℃、表面張力: 18.4 mN/m、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタ
ンフルオロカーボン)、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ (沸点: 56℃、表面張
力: 16.4 mN/m)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (沸点: 71℃、表面張力:
25.9 mN/m)、アサヒクリン AC-6000 (AGC社製、沸点:
115℃、表面張力: 15.5 mN/m)、アサヒクリン AC-2000
(AGC社製、沸点: 71℃、表面張力: 13.4 mN/m)、AMOLE
A AT1 (AGC社製、沸点: 42℃)、AMOLEA AT2 (AGC
社製、沸点: 44℃)、ノベック 71DE (3M社製、沸点: 41℃、表
面張力: 16.6 mN/m)、ノベック 72DE (3M社製、沸点: 43
℃、表面張力: 19.0 mN/m)、ノベック 73DE (3M社製、沸点
: 48℃、表面張力: 19.9 mN/m)、ノベック HFE-7100 (3M社製、沸点: 61℃、表面張力: 13.6 mN/m)、ノベック HFE-7200 (3M社製、沸点: 76℃、表面張力: 13.6 mN/m)、

フロリナート FC-72 (3M社製、沸点：56℃、表面張力：12.0 mN/m)、フロリナート FC-770 (3M社製、沸点：95℃、表面張力：14.8 mN/m)、フロリナート FC-3283 (3M社製、沸点：128℃、表面張力：16.0 mN/m)、フロリナート FC-40 (3M社製、沸点：155℃、表面張力：16.0 mN/m)、ガルデン HT70 (Solvey社製、沸点：70℃、表面張力：14.0 mN/m)、ガルデン HT90 (Solvey社製、沸点：90℃、表面張力：16.0 mN/m)、ガルデン HT110 (Solvey社製、沸点：110℃、表面張力：16.0 mN/m)、ガルデン HT135 (Solvey社製、沸点：135℃、表面張力：17.0 mN/m)、ガルデン HT200 (Solvey社製、沸点：200℃、表面張力：18.0 mN/m)、ガルデン HT270 (Solvey社製、沸点：270℃、表面張力：20.0 mN/m)、Vertrel-XF (Dupont社製、沸点：55℃、表面張力：14.1 mN/m)、バートレルサイオン (Chemours社製、沸点：47℃)、トリクロロエチレン (沸点：87℃、表面張力：29.5 mN/m)、パークロロエチレン (沸点：121℃、表面張力：32.3 mN/m)、塩化メチレン (沸点：40℃、表面張力：27.9 mN/m) が挙げられる。

[0043] ハロゲン溶剤の沸点は、15～100℃が好ましく、20～80℃が特に好ましい。なお、ハロゲン溶剤の沸点は、特に断りのない限り、標準沸点を意味する。

ハロゲン溶剤の表面張力は、13.0～32.0 mN/mが好ましく、15.0～30.0 mN/mが特に好ましい。

ハロゲン溶剤の沸点又は表面張力が上記範囲内にあれば、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、凹部がより規則的に形成されやすくなって、着氷雪の抑制能がより向上する。

[0044] ハロゲン溶剤の含有量は、フッ素系塗料の全質量に対して、10～99.9質量%が好ましく、20～99.5質量%がより好ましく、25～99.

3質量%が更に好ましく、30～99.0質量%が特に好ましい。ハロゲン溶剤の含有量が上記下限値以上であれば、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、凹部がより規則的に形成されやすくなって、着氷雪の抑制能がより向上する。又ハロゲン溶剤の含有量が上記上限値以下であれば、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる。

[0045] 本塗料は、硬化剤を含むのが好ましい。

硬化剤は、架橋性基と反応し得る基を1分子中に2以上有する。硬化剤と、重合体が含む架橋性基とが反応することで、重合体が架橋する。硬化剤は、架橋性基と反応し得る基を、通常2～30有する。架橋性基と反応し得る基の具体例としては、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、エポキシ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、 β -ヒドロキシアルキルアミド基、(メタ)アクリロイルオキシ基が挙げられる。硬化剤は、同一の基を1分子中に2以上有していてもよく、異なる2以上の基を1分子中に有していてもよい。

重合体が水酸基を有する場合の硬化剤としては、イソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を有する硬化剤が好ましい。重合体がカルボキシ基を有する場合の硬化剤としては、エポキシ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基又は β -ヒドロキシアルキルアミド基を有する硬化剤が好ましい。また、加熱硬化と光硬化とを併用して凹部の構造強度を向上させる点からは、(メタ)アクリロイルオキシ基を更に有する硬化剤が好ましい。

[0046] イソシアネート基を1分子中に2以上有する硬化剤としては、ポリイソシアネート単量体又はポリイソシアネート誘導体が好ましい。

ポリイソシアネート単量体としては、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネートが好ましい。ポリイソシアネート誘導体としては、ポリイソシアネート単量体の多量体又は変性体(ビウレット体、イソシアヌレート体又はアダクト体)が好ましい。

[0047] 脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシア

ネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ジイソシアナトヘキサン、及びリンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、リジントリイソシアネート、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)2-イソシアナトグルタレートが挙げられる。

脂環族ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

[0048] 硬化剤としては、弾性があり、かつクラックの発生の少ない塗膜が得られる点から、ポリイソシアネート単量体の変性体が好ましく、ポリイソシアネート単量体のアダクト体がより好ましく、ヘキサメチレンジイソシアナートのアダクト体が特に好ましい。

[0049] ブロック化イソシアネート基を1分子中に2以上有する硬化剤としては、上述したポリイソシアネート単量体又はポリイソシアネート誘導体が有する2以上のイソシアネート基が、ブロック化剤によってブロックされている硬化剤が好ましい。

ブロック化剤は、活性水素を有する化合物であり、具体例としては、アルコール、フェノール、活性メチレン、アミン、イミン、酸アミド、ラクタム、オキシム、ピラゾール、イミダゾール、イミダゾリン、ピリミジン、グアニジンが挙げられる。

[0050] エポキシ基を1分子中に2以上有する硬化剤の具体例としては、ビスフェ

ノール型エポキシ化合物（A型、F型、S型等）、ジフェニルエーテル型エポキシ化合物、ハイドロキノン型エポキシ化合物、ナフタレン型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、フルオレン型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールA含核ポリオール型エポキシ化合物、ポリプロピレングリコール型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジルアミン型エポキシ化合物、グリオキザール型エポキシ化合物、脂環型エポキシ化合物、脂環式多官能エポキシ化合物、複素環型エポキシ化合物（トリグリシジルイソシアヌレート等）が挙げられる。

[0051] カルボジイミド基を1分子中に2以上有する硬化剤の具体例としては、脂環族カルボジイミド、脂肪族カルボジイミド、及び芳香族カルボジイミド、並びにこれらの多量体及び変性体が挙げられる。

[0052] オキサゾリン基を1分子中に2以上有する硬化剤の具体例としては、2-オキサゾリン基を有する付加重合性オキサゾリン、該付加重合性オキサゾリンの重合体が挙げられる。

[0053] β -ヒドロキシアルキルアミド基を1分子中に2以上有する硬化剤の具体例としては、N, N, N', N'-テトラキス-(2-ヒドロキシエチル)-アジパミド (Primid XL-552、EMS社製)、N, N, N', N'-テトラキス-(2-ヒドロキシプロピル)-アジパミド (Primid QM 1260、EMS社製) が挙げられる。

[0054] (メタ)アクリロイルオキシ基を1分子中に2以上有する硬化剤の具体例としては、ポリアルキレングリコールポリ(メタ)アクリレート、アルコキシ化アルカンポリオールポリ(メタ)アクリレート、ポリアルキレンポリ(メタ)アクリレート、及びこれらの変性体等が挙げられる。

[0055] 本塗料は、硬化剤として、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基、エポキシ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、及び β -ヒドロキシアルキルアミド基から選択される少なくとも1種の基と、(メタ)アクリロイルオキシ基と、を1分子中に有する硬化剤を用いるのが好ましく、イソシア

ネート基又はブロックイソシアネート基と、（メタ）アクリロイルオキシ基とを1分子中に有する硬化剤を用いるのがより好ましく、イソシアネート基とアクリロイルオキシ基とを1分子中に有する硬化剤を用いるのが特に好ましい。上記基は、それぞれ1分子中に2以上あることがより好ましい。

この場合、加熱硬化と光硬化とを併用でき、特に後述する製造方法によって塗膜を形成する際に十分な構造強度を得られる。

[0056] 本塗料は、硬化剤の2種以上を含んでもよい。

本塗料が硬化剤を含む場合、硬化剤の含有量は、本塗料中の重合体Aの100質量部に対して、1～200質量部が好ましく、10～150質量部がより好ましく、50～100質量部が特に好ましい。

[0057] 本塗料は、硬化触媒を含んでもよい。硬化触媒は、硬化剤を用いた際の硬化反応を促進する化合物であり、硬化剤の種類に応じて、公知の硬化触媒から選択できる。

[0058] 本塗料は、紫外線吸収剤及び光安定剤からなる群より選択される1種以上を含むのが好ましい。

すなわち、本塗料は、紫外線吸収剤と光安定剤との両方を含んでもよいし、いずれか一方のみを含んでもよい。

[0059] 紫外線吸収剤は、紫外線から本塗膜を保護する化合物である。

紫外線吸収剤としては、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系、トリアジン系等の紫外線吸収剤が好ましい。

紫外線吸収剤の具体例としては、BASF製の「Tinuvin 326」（分子量：315.8、融点：139℃）、「Tinuvin 400」（分子量：647）、「Tinuvin 405」（分子量：583.8、融点：74～77℃）、「Tinuvin 460」（分子量：629.8、融点：93～102℃）、「Tinuvin 900」（分子量：447.6、融点：137～141℃）、「Tinuvin 928」（分子量：441.6、融点：109～113℃）、Clariant製の「Sand

uvor VSU powder」(分子量：312.0、融点：123～127℃)、Clariant製の「Hastavin PR-25 Gran」(分子量：250.0、融点：55～59℃)が挙げられる。

紫外線吸収剤は、2種以上を併用してもよい。

本塗料が紫外線吸収剤を含む場合、本塗膜の耐候性の点から、紫外線吸収剤の含有量は、重合体の全固形分質量に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.01～5質量%が特に好ましい。

[0060] 光安定剤は、本塗料の耐光性を向上させる化合物である。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。ヒンダードアミン系光安定剤の具体例としては、BASF製の「Tinuvin 111 FDL」(分子量：2,000～4,000、融点：63℃)、「Tinuvin 144」(分子量：685、融点：146～150℃)、「Tinuvin 152」(分子量：756.6、融点：83～90℃)、「Tinuvin 292」(分子量：508.8)、Clariant製の「Sanduvor 3051 powder」(分子量：364.0、融点：225℃)、Clariant製の「Sanduvor 3070 powder」(分子量：1,500、融点：148℃)、Clariant製の「VP Sanduvor PR-31」(分子量：529、融点：120～125℃)が挙げられる。

光安定剤は、2種以上を併用してもよい。

本塗料が光安定剤を含む場合、光安定剤の含有量は、本塗料の全固形分質量に対して、0.01～15質量%が好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。

[0061] 本塗料は、必要に応じて上記以外の成分、例えば、アマイドワックス、シラン化合物、シリコーン樹脂、上述のハロゲン溶剤以外の溶媒、フィラー（シリカ等の無機フィラー、樹脂ビーズ等の有機フィラー等）、つや消し剤、レベリング剤、表面調整剤、脱ガス剤、充填剤、熱安定剤、増粘剤、分散剤、帯電防止剤、防錆剤、シランカップリング剤、防汚剤、低汚染化処理剤、

ポリブタジエン等の可塑剤を含んでもよい。

[0062] 本塗料は、ハニカム構造を形成しやすい点から、両親媒性重合体を含んでもよい。両親媒性重合体としては、疎水性基を有する疎水性セグメントと親水性基を有する親水性セグメントとを有する非フッ素系の重合体が好ましい。

両親媒性重合体の具体例としては、ポリアクリルアミドを主鎖骨格とし、疎水性基としてドデシル基を有し、且つ親水性基としてラクトース基又はカルボキシ基を有する重合体、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールブロックの共重合体、ヘパリンやデキストラン硫酸、核酸（DNAやRNA）等のアニオン性高分子と長鎖アルキルアンモニウム塩とのイオンコンプレックス、ゼラチン、コラーゲン、アルブミン等の水溶性タンパク質を親水性基とした両親媒性重合体等が挙げられる。

両親媒性重合体の市販品としては、国際公開2006/090579に開示されるようなCapポリマー（両親媒性ポリアクリルアミド、東京化成工業社製）が挙げられる。

なお、本塗料が、架橋性基を有する単位を含む重合体Bを含む場合、両親媒性重合体を含まなくとも良好なハニカム構造を形成することができる。

[0063] 本塗料の全固形分質量に対するフッ素原子含有量は、5～40質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましく、13～20質量%が特に好ましい。フッ素原子含有量が5質量%以上であれば、本塗膜の耐候性が優れる。フッ素原子含有量が40質量%以下であれば、本塗膜の柔軟性が優れる。また、フッ素原子含有量が5～40質量%であり、かつ、本塗料における有機溶剤の含有量が上述の範囲内であると、重合体A及び重合体Bの相溶性に優れ、本塗膜の着氷雪の抑制能がより向上すると考えられる。

[0064] 本塗料の固形分質量は、フッ素系塗料の全質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.03～9.0質量%がより好ましく、0.05～8.0質量%が特に好ましい。フッ素系塗料の固形分質量が上記下限値以上であれば、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、塗膜の硬度が向

上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる。また、フッ素系塗料の固形分質量が上記上限値以下であれば、本塗料を後述の本塗膜の製造方法に適用した際に、凹部がより規則的に形成されやすくなって、着氷雪の抑制能がより向上する。

[0065] 本塗料は、例えば、重合体A、重合体B、ハロゲン溶剤、及び任意成分（例えば、硬化剤、紫外線吸収剤、光安定剤）を混合して製造できる。ハロゲン溶剤は、重合体Aを製造する際の重合溶媒であってもよい。

[0066] 本発明における塗膜付き基材の製造方法（以下、本製造方法ともいう。）は、基材の表面に、上述の本塗料を塗布して塗布層を形成して、塗布層に含まれる上述のハロゲン溶剤の蒸発と、塗布層表面に結露による水滴の付着とを行った後、水滴を蒸発させて、表面に複数の凹部を有する塗膜を形成する方法である。

本製造方法によれば、上述の本塗料を用いるので、表面に複数の凹部を有する塗膜が簡便に得られる。また、上述の本塗料を用いるので、本塗膜付き基材は、着氷雪の抑制能に優れる。

本製造方法で使用する本塗料は、上述の通りであるので、その説明を省略する。

[0067] 基材の具体例としては、樹脂、ゴム、木材等の有機質材料、コンクリート、ガラス、セラミックス、石材等の無機質材料、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金が挙げられる。上記基材を有する物品としては、建築物、航空機、船舶、車両（例えば、鉄道車両、自動車）、交通標識、信号機、送電線等における外装部材が挙げられる。

[0068] 本塗料は、基材の表面に直接塗布してもよく、基材の表面に公知の表面処理（下地処理等）を施した上に塗布してもよい。更に、基材に下塗り層を形成した後、この下塗り層上に塗布してもよい。また、本塗料は、上記基材を有する物品に塗布してもよい。

本塗料の塗布方法の具体例としては、刷毛、ローラー、ディッピング、スプレー、ロールコーター、ダイコーター、アプリケーションター、スピンコーター

等の塗装装置を使用する方法が挙げられる。

[0069] 塗布層から本塗料に含まれる上述のハロゲン溶剤を蒸発させる方法の具体例としては、自然乾燥、加熱乾燥、風乾、及び、これらを組み合わせた方法が挙げられる。

[0070] 塗布層表面に結露による水滴を付着させる方法の具体例としては、湿度50～100%RHの大気下に塗布層を設置する方法、及び、湿度50～100%RHの空気を塗布層に対して送風する方法が挙げられる。

上記湿度は、50～95%RHがより好ましく、70～95%RHが特に好ましい。

送風する際の空気の流速は、10～4000mL／分が好ましく、20～1000mL／分がより好ましく、50～500mL／分が特に好ましい。流速が上記範囲内にあれば、ハロゲン溶剤の蒸発が進み、十分な気化熱が得られるので、表面に形成される複数の凹部形状が保持されやすくなる。

[0071] ハロゲン溶剤の蒸発と結露による水滴の付着は、同時に実施してもよいし、いずれかを先に実施してもよいが、表面に複数の凹部を有する塗膜が形成しやすい点から、同時に実施するのが好ましい。

[0072] 水滴を蒸発させる方法の具体例としては、上述のハロゲン化溶剤を蒸発させる方法と同様の方法が挙げられる。

[0073] 本製造方法は、水滴を蒸発させた後の塗布層を硬化させる工程を含んでもよい。特に、本塗料に含まれる重合体A及び重合体Bの少なくとも一方が架橋性基を有する単位を含み、本塗料が上述の硬化剤を含む場合、本工程（塗布層を硬化させる工程）を実施するのが好ましい。これにより、塗膜の硬度が向上して、表面に形成される複数の凹部形状を保持しやすくなる。

塗布層を硬化させる方法の具体例としては、水滴を蒸発させた後の塗布層を加熱する方法、水滴を蒸発させた後の塗布層に光（例えば、紫外線）を照射する方法が挙げられ、加熱及び光照射を併用してもよい。加熱温度としては、20～50℃が好ましく、30～40℃が特に好ましい。

[0074] 本製造方法では、結露によって塗布層表面に付着した複数の水滴が鋳型と

なって、表面に複数の凹部を有する塗膜が形成される。

図1は、本製造方法によって形成される本塗膜（塗膜10）の表面の一例を模式的に示す部分平面図である。また、図2は、本塗膜付き基材（塗膜付き基材1）の断面の一例を模式的に示す部分断面図であり、具体的には図1におけるⅠ－Ⅰ線で本塗膜付き基材を切断した際の断面である。

[0075] 図1に示すように、塗膜10の表面には、複数の凹部11と、凹部11を区画する隔壁部12と、が形成されている。

複数の凹部11は、塗膜10の表面に沿って規則的に配置されている。具体的には、1つの凹部11を中心として、これの周囲が隣接する6つの凹部によって囲まれたハニカム構造を構成している。すなわち、図1の塗膜10は、ハニカム構造を有するともいえる。

図1の例では、1つの凹部11が隣接する6つの凹部によって囲まれたハニカム構造である場合を示したが、1つの凹部11が3～5つの凹部に囲まれていてもよいし、7つ以上の凹部に囲まれていてもよい。

凹部11は、基材20（図2参照）まで貫通していてもよいし、貫通していなくてもよい。

凹部11の開口部の直径R1は、0.001～10 μ mが好ましく、0.005～5 μ mがより好ましく、0.01～3 μ mが特に好ましい。直径R1は、例えば、上述の空気の流速、結露の際の湿度、塗料に含まれる溶剤の種類等によって調整できる。なお、開口部の形状が真円状以外の場合、開口部の面積から算出される円相当径を意味する。

隔壁12は、上述の本塗料によって形成された塗膜10の構成部材である。

[0076] 図2に示すように、塗膜10は、基材20の表面に形成されている。

凹部11は、塗膜10の内部において、塗膜10の面方向に沿って隣接する他の凹部と繋がっているが、隣接する他の凹部と繋がっておらず各凹部が独立するように隔壁部12で区画されていてもよい。

塗膜10の膜厚H1は、0.001～50 μ mが好ましく、0.005～

40 μm がより好ましく、0.01 ~ 30 μm が特に好ましい。膜厚 H1 が上記範囲内にあれば、本塗膜の着氷雪の抑制能がより優れる。なお、凹部 11 の深さは、膜厚 H1 と同じであってもよい。

[0077] 本製造方法では、更に、複数の凹部を有する塗膜を厚み方向で分割して、複数の突起（ピラー構造）を有する塗膜を形成する工程を含んでいてもよい。このようにして、基材上に形成された複数の突起を有する塗膜は、複数の凹部を有する塗膜と同様に、着氷雪の抑制能に優れる。

塗膜を分割する方法の具体例としては、複数の凹部を有する塗膜の表面に接着テープを貼り付けた後に引き剥がす方法、複数の凹部を有する塗膜を厚み方向と交差する方向（塗膜の平面方向）に沿って切断する方法、複数の凹部を有する塗膜の表面を削る方法が挙げられる。

図3は、複数の突起を有する塗膜を有する塗膜付き基材の断面の一例を模式的に示す部分断面図である。

図3の塗膜付き基材 1a は、基材 20 と、基材 20 の表面に形成された塗膜 10a を構成する複数の突起 12a と、を有する。

突起 12a の高さ H2 は、0.001 ~ 50 μm が好ましく、0.005 ~ 40 μm がより好ましく、0.01 ~ 30 μm が特に好ましい。高さ H2 が上記範囲内にあれば、本塗膜の着氷雪の抑制能がより優れる。

[0078] 本塗膜は、着氷雪の抑制能に優れるため、寒冷地に長期間配置されるような建築物、航空機、船舶、鉄道車両、交通標識、信号機、送電線等の物品に好適に使用できる。

また、本塗膜は、塗膜表面の微細な凹部構造及びフッ素原子の安定的な配置により、塗膜表面の摩擦係数が低く制御されるため、摩擦抵抗が課題となり得る用途（具体的には、エンジンシリンダ、軸受、ブレーキ、スクラッチ等の車両部品、人工関節等）、離形性が課題となり得る用途（具体的には、マイクロレンズアレイを製造するための転写鋳型やエッチング用マスク等）にも好適に使用できる。

実施例

[0079] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例 1～例 9、例 21、例 22 は実施例であり、例 10～例 12 は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。なお、後述する表中における各成分の配合量は、質量基準を示す。

[0080] (化合物等の略称)

クロロトリフルオロエチレン (CTFE)

4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE)

シクロヘキシルビニルエーテル (CHVE)

硬化剤 1 : スタビオ D-370N (イソシアネート基を 1 分子中に 2 以上有する硬化剤、三井化学社商品名)

硬化剤 2 : Laromer LR 9000 (イソシアネート基及びアクリロイルオキシ基を 1 分子中に 2 以上有する硬化剤、BASF 社商品名)

硬化触媒 : ジブチルスズジラウラートの 10,000 倍希釈溶液

[0081] (重合体 B1)

重合体 B1 : 下記含フッ素セグメントと非フッ素セグメントを有する含フッ素ブロック共重合体

- ・含フッ素セグメント : ペルフルオロヘキシルエチルメタクリレートに基づく単位からなるセグメント。

- ・非フッ素セグメント : ヒドロキシエチルメタクリレートに基づく単位、ブチルメタクリレートに基づく単位、及びメチルメタクリレートに基づく単位からなるセグメント。

- ・重合体 B1 が含む全単位に対する、ペルフルオロヘキシルエチルメタクリレートに基づく単位、ヒドロキシエチルメタクリレートに基づく単位、ブチルメタクリレートに基づく単位、メチルメタクリレートに基づく単位の含有量は、この順に 10 モル%、15 モル%、33 モル%、42 モル%である。

[0082] <含フッ素非ブロック共重合体 A1 (重合体 A1) の製造>

オートクレーブ内に、キシレン (503 g)、エタノール (142 g)、

CTFE (387 g)、CHVE (326 g)、HBVE (84.9 g)、炭酸カリウム (12.3 g)、及びtert-ブチルペルオキシピバレートの50質量%キシレン溶液 (20 mL) を導入して昇温し、65℃で11時間重合した。続いて、オートクレーブ内溶液をろ過し、含フッ素非ブロック共重合体である重合体A1を含む溶液を得た後、溶媒を除去して重合体A1を得た。

重合体A1は、重合体A1が含む全単位に対して、CTFEに基づく単位、CHVEに基づく単位、HBVEに基づく単位をこの順に50モル%、39モル%、11モル%含む重合体であった。重合体A1の水酸基価は50 mg KOH/gであり、Tgは52℃であり、Mnは10,000であった。

[0083] [例1～12、21、22]

<塗料の製造>

後述の表1の「フッ素系塗料の成分」欄に記載の各成分を、大気中において、ロッキングミルを用いて混合して、フッ素系塗料1～12を得た。また、表1の例3において硬化剤1から変更して硬化剤2を用いる以外は同様にして、フッ素系塗料21を得た。更に、表1の例3において硬化剤1を添加しない以外は同様にして、フッ素系塗料22を得た。

なお、各成分の混合においては、重合体B1を、表1に記載の塗料溶媒にあらかじめ均一に溶解又は分散させ、その後に上記以外の成分を混合して用いた。各成分の配合量の詳細を表1に示す。

[0084] <塗膜付き基材の製造>

200 mm×200 mmのアルミニウム基材 (厚さ1.0 mm) に、フッ素系塗料1を20℃にて5 mL滴下して、ガラスシャーレの表面にフッ素系塗料1の塗布層を形成した後、塗布層の表面に高湿度空気 (湿度70% RH) を流速200 mL/分で吹き付けながら、室温 (25℃) にて6分間で塗料溶媒を蒸発させて、塗膜付き基材1 (塗膜の膜厚4 μm) を得て、試験片1とした。なお、塗料溶媒が蒸発するにしたがって、塗布層の表面に結露による複数の水滴が付着して、付着した水滴が徐々に蒸発するのが確認できた。

。

フッ素系塗料 2 ～ 1 2、2 1、2 2 のそれぞれについても、上記試験片 1 を作製する場合と同様にして、試験片 2 ～ 1 2、2 1、2 2 をそれぞれ得た

。

得られたそれぞれの試験片 1 ～ 1 2、2 1、2 2 について、以下の各評価に供した。

[0085] <評価>

[表面状態]

光学顕微鏡を用いて、試験片の塗膜の形成面を観察して、以下の基準により凹部の形成状態を評価した。

S：塗膜面積の 9 5 % 以上に複数の凹部が形成されているのが確認できた

。

A：塗膜面積の 8 0 % 以上 9 5 % 未満に複数の凹部が形成されているのが確認できた。

B：塗膜面積の 2 0 % 以上 8 0 % 未満に複数の凹部が形成されているのが確認できた。

C：塗膜面積の 8 0 % 超に凹部が形成されていなかった。

[0086] [着氷雪 1]

自然雪風洞装置を用い、以下の条件にて着氷雪試験を実施した。試験片の塗膜における雪の付着状態に基づいて、以下の基準により着氷雪の抑制能を評価した。

(装置及び条件)

装置名：自然雪風洞装置

型式：エッフェル式

測定洞断面：1 m × 1 m

風速：1 0 m / s

室内冷却温度：－ 1 °C

試験片サイズ：2 0 0 m m × 2 0 0 m m

試験片設置角度：90度

風雪暴露時間：3時間

(評価基準)

S：試験片の塗膜に雪の付着が見られない

A：試験片の塗膜面積全体の50%未満に雪の付着が見られた。

B：試験片の塗膜面積全体の50%以上80%未満に雪の付着が見られた。
。

C：試験片の塗膜面積全体の80%以上に雪の付着が見られた。

[0087] [着氷雪2]

着氷雪1の評価方法において、風雪曝露時間を24時間に変更した以外は同様に、着氷雪の抑制能を評価した。

[0088] [構造強度]

試験片の塗膜表面にクロロホルムを滴下し、乾燥させたのち、光学顕微鏡を用いて滴下箇所を観察して、以下の基準により凹部の形成状態を評価した。
。

S：滴下箇所における面積の80%以上に複数の凹部が形成されているのが確認できた。

A：滴下箇所における面積の60%以上80%未満に複数の凹部が形成されているのが確認できた。

B：滴下箇所における面積の40%以上60%未満に複数の凹部が形成されているのが確認できた。

C：下箇所における面積の60%超に凹部が形成されていなかった。

[0089] 評価結果を表1及び表2に示す。表中、「重合体B／重合体A」は、フッ素系塗料中の重合体A1の質量に対する重合体B1の質量の比であり、「フッ素原子含有量」は、フッ素系塗料の全固形分質量に対するフッ素原子の質量の割合(%)である。

[0090]

[表1]

例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
フッ素系塗料の成分 (g)	フッ素系塗料と試験片の番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	重合体A1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	重合体B1	5.0	5.0	5.0	5.0	7.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	硬化剤1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.007	0.003	0.005	0.005	0.005	0.005		5.0
	硬化触媒	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.07	0.07	0.07
	HCFC-225	65.8				63.7	67.6					65.8	65.8
	クロロホルム		65.8										
	HCFC-141b			65.8									
	トリクロロエチレン				65.8			65.8					
塗料の成分 (g)	ポリカーボネート FC-72												
	溶媒								65.8				
	HCFO-1224yd(Z)									65.8			
	パークロロエチレン										65.8		
	キシレン											65.8	
	沸点(℃)	54	61	32	87	54	54	56	14	121.2	138	54	54
	表面張力(mN/m)	16.2	27.2	18.4	29.5	16.2	16.2	12	16	32.3	28.8	16.2	16.2
	重合体B/重合体A	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001		
	フッ素原子含有量(%)	20.1	20.1	20.1	20.1	21.0	18.2	20.0	20.0	20.0	20.1	20.1	14.1
	評価結果	S	S	S	A	S	S	B	B	B	C	C	C
評価結果	表面状態	S	S	S	A	S	S	B	B	B	C	C	C
	着氷雪1	S	S	S	A	S	S	B	B	B	C	C	C

[0091]

[表2]

例		3	21	22
フッ素系塗料と試験片の番号		3	21	22
硬化剤 1 (g)		0.83		
硬化剤 2 (g)			0.83	
評価 結果	表面状態	S	S	S
	着氷雪1	S	S	S
	着氷雪2	A	S	B
	構造強度	A	S	B

[0092] 表 1 及び表 2 に示す通り、含フッ素非ブロック共重合体と、含フッ素セグメント及び非フッ素セグメントを有する含フッ素ブロック共重合体と、ハロゲン溶剤と、を含むフッ素系塗料を用いれば、着氷雪の抑制能に優れ、表面に複数の凹部を有する塗膜を簡便に形成できるのが確認された。

なお、2018年12月5日出願された日本特許出願2018-228306号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0093] 1, 1 a 塗膜付き基材
 10, 10 a 塗膜
 11 凹部
 12 隔壁部
 12 a 突起
 20 基材

請求の範囲

- [請求項1] フルオロオレフィンに基づく単位を含む含フッ素非ブロック共重合体と、
- ペルフルオロアルキル基を有する単量体に基づく単位を含む含フッ素セグメント、及びフッ素原子を含まない非フッ素セグメントを有する含フッ素ブロック共重合体と、
- ハロゲン溶剤と、を含むことを特徴とするフッ素系塗料。
- [請求項2] 前記含フッ素非ブロック共重合体に対する前記含フッ素ブロック共重合体の質量比が、0.0001～1.0である、請求項1に記載のフッ素系塗料。
- [請求項3] 前記ハロゲン溶剤の含有量が、前記フッ素系塗料の全質量に対して、1.0～99.9質量％である、請求項1又は2に記載のフッ素系塗料。
- [請求項4] 前記ハロゲン溶剤の沸点が15～100℃である、請求項1～3のいずれか1項に記載のフッ素系塗料。
- [請求項5] 前記ハロゲン溶剤の表面張力が13.0～32.0 mN/mである、請求項1～4のいずれか1項に記載のフッ素系塗料。
- [請求項6] 前記含フッ素非ブロック共重合体及び前記含フッ素ブロック共重合体の合計含有量が、前記フッ素系塗料の全質量に対して0.01～1.0質量％である、請求項1～5のいずれか1項に記載のフッ素系塗料。
- [請求項7] 前記含フッ素非ブロック共重合体が、更に架橋性基を有する単位を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のフッ素系塗料。
- [請求項8] 前記含フッ素ブロック共重合体が、架橋性基を有する単位、及びアルキル（メタ）アクリレートに基づく単位を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載のフッ素系塗料。
- [請求項9] 前記含フッ素非ブロック共重合体及び前記含フッ素ブロック共重合体がいずれも架橋性基を有する単位を含み、前記架橋性基がともに水

酸基である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のフッ素系塗料。

[請求項10] 更に硬化剤を含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のフッ素系塗料。

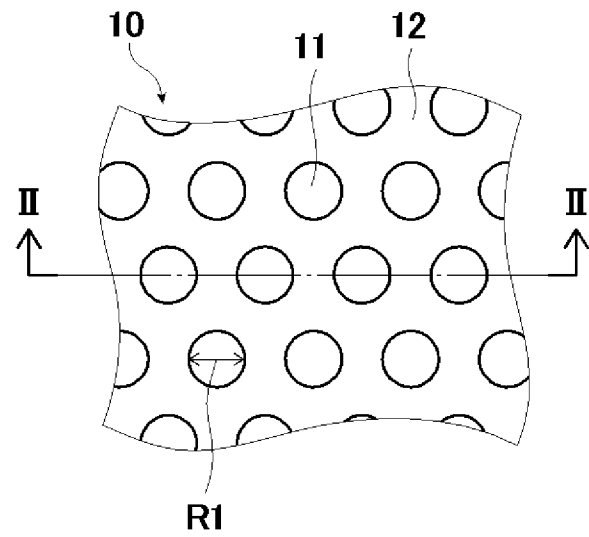
[請求項11] 前記硬化剤がイソシアネート基を有する、請求項 10 に記載のフッ素系塗料。

[請求項12] 前記硬化剤が（メタ）アクリロイルオキシ基を有する、請求項 10 又は 11 に記載のフッ素系塗料。

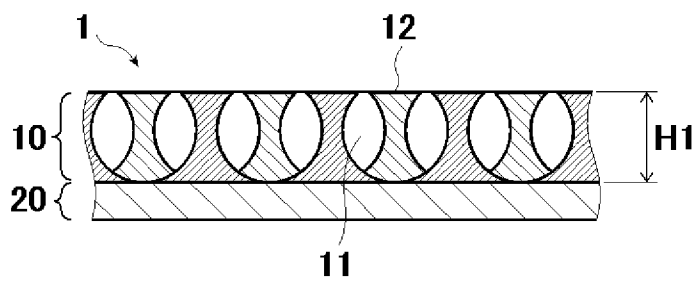
[請求項13] 固形分質量が前記フッ素系塗料の全質量に対して 0.01 ～ 10 質量％であって、該固形分質量に対するフッ素原子含有量が 5 ～ 40 質量％である、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のフッ素系塗料。

[請求項14] 基材の表面に、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のフッ素系塗料を塗布して塗布層を形成して、前記塗布層に含まれる前記ハロゲン溶剤の蒸発と、前記塗布層表面に結露による水滴の付着とを行った後、前記水滴を蒸発させて、表面に複数の凹部を有する塗膜を形成する、塗膜付き基材の製造方法。

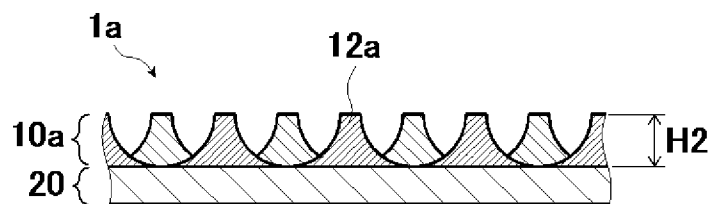
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D 5/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09D 127/12(2006.01)i; C09D 133/16(2006.01)i; C09D 153/00(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i

FI: C09D127/12; B05D7/24 302L; B05D5/00 G; C09D7/20; C09D175/04; C09K3/18 102; C09D153/00; C09D133/16

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)

B05D5/00; B05D7/24; C09D127/12; C09D133/16; C09D153/00; C09D175/04; C09K3/18; C09D7/20

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2018-016773 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 01.02.2018 (2018-02-01) entire text	1-14
A	WO 2016/076235 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 19.05.2016 (2016-05-19) entire text	1-14
A	JP 04-085369 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 18.03.1992 (1992-03-18) entire text	1-14
A	JP 2002-105152 A (NIHON YUSHI KK) 10.04.2002 (2002-04-10) entire text	1-14
A	JP 2016-216585 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 22.12.2016 (2016-12-22) entire text	1-14
A	WO 2013/121935 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22.08.2013 (2013-08-22) entire text	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 February 2020 (19.02.2020)

Date of mailing of the international search report
03 March 2020 (03.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047694

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 2005-023122 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27.01.2005 (2005-01-27) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047694

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-016773 A	01 Feb. 2018	(Family: none)	
WO 2016/076235 A1	19 May 2016	US 2017/0240762 A1	
		entire text	
		EP 3219769 A1	
		CN 107001843 A	
JP 04-085369 A	18 Mar. 1992	(Family: none)	
JP 2002-105152 A	10 Apr. 2002	(Family: none)	
JP 2016-216585 A	22 Dec. 2016	(Family: none)	
WO 2013/121985 A1	22 Aug. 2013	US 2014/0287246 A1	
		entire text	
		EP 2816045 A1	
		CN 104114566 A	
		KR 10-2014-0124769 A	
JP 2005-023122 A	27 Jan. 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 5/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09D 127/12(2006.01)i; C09D 133/16(2006.01)i; C09D 153/00(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i FI: C09D127/12; B05D7/24 302L; B05D5/00 G; C09D7/20; C09D175/04; C09K3/18 102; C09D153/00; C09D133/16		
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）） B05D5/00; B05D7/24; C09D127/12; C09D133/16; C09D153/00; C09D175/04; C09K3/18; C09D7/20 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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 2018-016773 A（旭硝子株式会社）01.02.2018（2018-02-01） 全文	1-14
A	WO 2016/076235 A1（旭硝子株式会社）19.05.2016（2016-05-19） 全文	1-14
A	JP 04-085369 A（セントラル硝子株式会社）18.03.1992（1992-03-18） 全文	1-14
A	JP 2002-105152 A（日本油脂株式会社）10.04.2002（2002-04-10） 全文	1-14
A	JP 2016-216585 A（国立大学法人 東京大学）22.12.2016（2016-12-22） 全文	1-14
A	WO 2013/121985 A1（旭硝子株式会社）22.08.2013（2013-08-22） 全文	1-14
A	JP 2005-023122 A（旭硝子株式会社）27.01.2005（2005-01-27） 全文	1-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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、一般的な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の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抵触するものではなく、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 19.02.2020		国際調査報告の発送日 03.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 田澤 俊樹 4Z 3836 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/047694

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-016773	A	01.02.2018	(ファミリーなし)	
WO	2016/076235	A1	19.05.2016	US 2017/0240762	A1
				全文	
				EP 3219769	A1
				CN 107001843	A
JP	04-085369	A	18.03.1992	(ファミリーなし)	
JP	2002-105152	A	10.04.2002	(ファミリーなし)	
JP	2016-216585	A	22.12.2016	(ファミリーなし)	
WO	2013/121985	A1	22.08.2013	US 2014/0287246	A1
				全文	
				EP 2816045	A1
				CN 104114566	A
				KR 10-2014-0124769	A
JP	2005-023122	A	27.01.2005	(ファミリーなし)	