

(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  
2017年11月23日(23.11.2017)



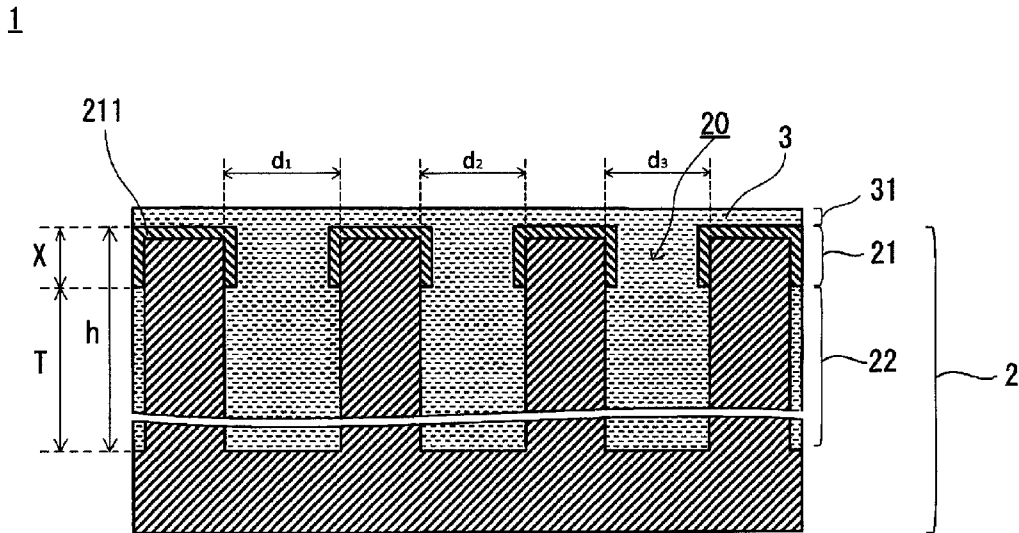
(10) 国際公開番号

WO 2017/199423 A1

- (51) 国際特許分類：  
B32B 5/18 (2006.01) C08J 7/06 (2006.01) 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 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号： PCT/JP2016/065007 (74) 代理人： 的場 基憲 (MATOBA, Motonori); 〒1130033 東京都文京区本郷1-30-17 M・Rビル3階 的場国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日： 2016年5月20日(20.05.2016)
- (25) 国際出願の言語： 日本語
- (26) 国際公開の言語： 日本語
- (71) 出願人：日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者：野口 雄司(NOGUCHI, Yuji); 〒2430123 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 Kanagawa (JP). 村上 亮(MURAKAMI, Ryo); 〒2430123 神奈川県
- (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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) Title: SOIL-RESISTANT STRUCTURE AND AUTOMOBILE COMPONENT PROVIDED WITH SAID SOIL-RESISTANT STRUCTURE

(54) 発明の名称： 防汚構造体及び該防汚構造体を備える自動車部品



(57) Abstract: A soil-resistant structure according to the present invention is provided with a fine porous layer and a soil-resistant liquid on a base material. Further, the fine porous layer has a liquid retention part on a surface thereof, and has in an inner part thereof a liquid ejection part of which an affinity with the soil-resistant liquid is lower than that of the liquid retention part. The soil-resistant structure is characterized in that a film thickness of the liquid retention part is 1/100 to 1/50 of a film thickness T of the liquid ejection part.



WO 2017/199423 A1

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, 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))

---

(57) 要約: 本発明の防汚構造体は基材上に微細多孔質層と防汚液とを備える。そして、上記微細多孔質層が、表面に液体保持部を有し、内部に上記液体保持部よりも上記防汚液との親和性が低い液体吐出部を有するものであり、上記液体吐出部の膜厚をTとしたとき、液体保持部の膜厚が $1/100 \sim 1/50$ であることを特徴とする。

## 明 細 書

**発明の名称**：防汚構造体及び該防汚構造体を備える自動車部品

### 技術分野

[0001] 本発明は、防汚液を保持する微細多孔質層備える防汚構造体に係り、更に詳細には、上記微細多孔質層の防汚液の保持能力と防汚液の表面への供給性とを両立させ、長期に亘り自己修復性を有する防汚面が形成される防汚構造体及び該防汚構造体を備える自動車部品に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、防汚性を有する易滑性表面を有するものがある。

例えば、特許文献1には、撥水材料をシリカゾルとフッ素樹脂とで形成した微細多孔質層で保持した撥水性物品が開示されている。そして、上記撥水性物品は長期間にわたり紫外線の照射を受けた後、あるいは表面が摩耗された後でも滑水性に優れる旨が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開 WO2008/120505

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に記載のものにあっては、微細多孔質層の全体にフッ素樹脂を含むものであり、微細多孔質層と撥水材料との親和性が高く、多くの撥水材料を保持できる一方で、微細多孔質層内部の撥水材料が微細多孔質層表面に撥水材料が供給され難く、撥水材料を充分利用できずに撥水性が低下することがある。

また、微細多孔質層と撥水材料との親和性が低くては、十分な量の撥水材料を保持することができない。

[0005] 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、防汚構造体表面への防汚液の供給性と防汚構造

体の防汚液の保持能力とを両立させ、長期に亘り自己修復性を有する防汚面が形成される防汚構造体及び該防汚構造体を備える自動車部品を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、微細多孔質層の厚さ方向に防汚液との親和性が異なる液体保持部と液体吐出部とを設け、上記防汚液との親和性が高い表面側の液体保持部の膜厚を適切な厚さにすることで微細多孔質層の内部の防汚液が表面に供給され易くなることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明の防汚構造体は基材上に微細多孔質層と防汚液とを備える。

そして、上記微細多孔質層が、表面に液体保持部を有し、内部に上記液体保持部よりも上記防汚液との親和性が低い液体吐出部を有するものであり、上記液体吐出部の膜厚を $T$ としたとき、液体保持部の膜厚が $1/100 \sim 1/50$ であることを特徴とする。

[0008] また、本発明の自動車部品は上記防汚構造体を有するであることを特徴とする。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、防汚液を保持する微細多孔質層の内部に防汚液との親和性が適度に低い液体吐出部を設けることとしたため、防汚構造体表面への防汚液の供給性と防汚液の保持能力とを両立でき、長期に亘り自己修復性を有する防汚面を形成できる防汚構造体を提供することができる。

### 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概略斜視図である。

[図2]図1に示す防汚構造体のA-A'に沿った模式的な断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本発明の防汚構造体について詳細に説明する。

本発明の防汚構造体の斜視図を図1に示す。また、図1中、A-A'線に沿った模式的な断面図を図2に示す。

図1、図2中、1は防汚構造体、2は微細多孔質層、20は細孔、21は液体保持部、22は液体吐出部、211は表面改質層、3は防汚液、31は防汚膜である。

[0012] 本発明の防汚構造体は、微細な細孔を有する微細多孔質層と、微細多孔質層の表面を覆う防汚液とを備え、上記防汚液は上記微細多孔質層の細孔内に保持され、上記微細多孔質層の表面に滲みだして防汚膜を形成する。

[0013] <微細多孔質層>

上記微細多孔質層2は、表面に液体保持部21を有し、内部に上記液体保持部よりも上記防汚液3との親和性が低い液体吐出部22を有する。

[0014] 上記微細多孔質層2の内部に液体保持部21よりも上記防汚液3との親和性が低い液体吐出部22を有することで、上記微細多孔質層の細孔20に保持された防汚液3が上記微細多孔質層2内部の液体吐出部22から表面の液体保持部21に移動し易くなる。

そして、微細多孔質層の表面側の液体保持部21に防汚液3が供給され、防汚液との親和性が高い上記液体保持部21によって防汚液3が微細多孔質層2の表面全体に濡れ広がるため、自己修復性を有する防汚膜31が形成されて防汚性が向上する。

[0015] 上記液体保持部の膜厚(X)は、上記液体吐出部の膜厚(T)の $1/100 \sim 1/50$ 、換言すれば、上記液体保持部の膜厚(X)が上記微細多孔質層の細孔深さ(h)の $1/101 \sim 1/51$ である。

[0016] 上記液体保持部の膜厚(X)が上記液体吐出部の膜厚(T)の $1/100$ 未満では、微細多孔質層の細孔20に防汚液3が入り難く、微細多孔質層2の防汚液保持量が減少して早期に防汚液3が枯渇する。

また、 $1/50$ を超えると、液体吐出部の膜厚が薄く、防汚液を忌避し細孔から押し出す力が弱まって、微細多孔質体表面に防汚液が供給されず、微細多孔質層内に保持した防汚液を充分利用できない。

[0017] 上記液体保持部は、例えば、フッ素官能基を有するアルコキシオリゴマーなどの従来公知のフッ素系の表面改質剤等により、微細多孔質層を改質することで液体保持部を形成できる。上記フッ素系の表面改質剤としては、従来公知のフッ素系シランカップリング剤を挙げることができる。

[0018] 上記液体保持部の膜厚は、微細多孔質層の開口径や、表面改質剤中に浸漬したときの圧力や布などでふき取り等により調節できる。

[0019] 通常、金属酸化物などの微細多孔質構造層は、撥水性を有しない。また、微細多孔質層はその表面に凹凸を有するため、平坦なものよりも表面自由エネルギーが高いものである。

したがって、フッ素系の表面改質剤を含む表面改質剤液に対する濡れ性が悪く、微細多孔質層が表面改質剤液をはじくため、微細多孔質構造層の細孔内部は改質されず、圧力をかけることで表面改質剤液が細孔内に浸入し、液体保持部を形成できる。

そして、表面に厚く乗った表面改質剤膜を布などでふき取ることで液体保持部の膜厚を調整できる。

[0020] なお、微細多孔質構造層の細孔を毛細管と見做した場合、細孔内に侵入する液体の深さ（H）は、次の式（1）で表される。

$$H = 2 T \cos \theta / \rho g r \cdots \text{式 (1)}$$

但し、式（1）中、H：液体の浸入する深さ、T：表面張力、 $\theta$ ：接触角、 $\rho$ ：液体の密度、g：重力加速度、r：孔の内径（半径）を表わす。

$\theta \geq 90^\circ$  では、液体は毛細管内に浸入できないが、圧力をかけることで液体が毛細管内に浸入する。

[0021] 上記液体保持部の膜厚は、微細多孔質層を元素分析することで知ることができる。

例えば、防汚液との親和性を高める元素、例えば、防汚液がフッ素系オイルである場合は微細多孔質層中に存在するフッ素元素をX線光電子分光法（XPS）によって元素分析（対象元素：炭素、酸素、フッ素、ケイ素）を行うことにより検出することができる。

[0022] 具体的には、微細多孔質層をアルゴンガスによりエッチングをしながら、X線光電子分光法により元素分析を行って、層厚み（深さ）方向におけるフッ素元素の濃度分布を算出し、層の厚み（深さ）方向におけるある位置のフッ素元素の濃度が3 m o l %以上である範囲まで液体保持部が形成されているとすることができる。

[0023] また、微細多孔質層の細孔がフッ素系の表面改質剤、例えば、フルオロアルキル基などのフッ素官能基によって改質され、液体保持部を形成していることは、例えば、飛行時間二次イオン質量分析法を用いることで確認できる。

[0024] 上記液体保持部の表面自由エネルギーは、上記防汚液の表面自由エネルギーとの差が10 m J / m<sup>2</sup>以下であることが好ましい。

防汚液の表面自由エネルギーとの差が10 m J / m<sup>2</sup>以下であることで、防汚液との親和性が向上し、防汚液を微細多孔質層の表面全体に濡れ広がらせることが可能となり、微細多孔質層の防汚液の保持量を向上させることができる。

したがって、長期に亘り防汚膜が自己修復されて耐久性が優れたものとなる。

[0025] また、上記液体吐出部の表面自由エネルギーは、上記防汚液の表面自由エネルギーとの差が30 m J / m<sup>2</sup>以上200 m J / m<sup>2</sup>以下であることが好ましい。

防汚液の表面自由エネルギーとの差が30 m J / m<sup>2</sup>以上であることで、防汚液を適度に忌避し、上記液体保持部に押し出して、微細多孔質層の表面に防汚液が供給され易くなる。また、200 m J / m<sup>2</sup>を超えると防汚液が液体保持部まで浸透し難くなり、防汚液の保持量が低下することがある。

[0026] （表面自由エネルギーの測定）

微細多孔質層の細孔内部の表面自由エネルギーは直接測定できないため、同組成の材料の平滑な表面に表面自由エネルギーが既知の液体を滴下して、その接触角より計測することができる。

本発明ではオーエンスウェイツ法により、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た。

[0027] 上記微細多孔質層の細孔容積は、5%～60%であることが好ましい。細孔容積が5%未満では防汚液の保持量が少なく、防汚液が枯渇し易いため長期間防汚膜を形成できないことがあり、60%を超えると微細多孔質層の強度が低下して微細多孔質層の耐摩耗性が低下することがある。

[0028] 上記細孔容積は微細多孔質層形成時の相分離剤の量や触媒の量により調節できる。

[0029] 上記微細多孔質層の厚さは、50～400nmであることが好ましい。微細多孔質層の厚さが50nm未満では防汚液の保持量が少なくなると、防汚構造体の耐久性が低下することがあり、400nmを超えるとクラックが発生し易くなることがあり、また、ヘイズ値が高くなることある。

[0030] 上記微細多孔質層の厚さは、例えば、微細多孔質層コーティング溶液の希釈倍率（粘度）や、コートスピード等により調節できる。

[0031] 上記微細多孔質層の平均開口径（D）は10nm以上400nm/nであることが好ましい。上記nは微細多孔質層を構成する材料の屈折率を表わす。

[0032] 平均開口径が10nm未満であると、例えばフッ素系の表面改質剤を細孔内に入り込ませることが困難になり、フッ素系オイルのような防汚液を保持させることが難しくなることがある。

また、400nm/nを超えると、レイリー散乱等によりヘイズ値が大きくなったり、全光線透過率が低下したりすることがある。

[0033] 上記平均開口径（D）は、微細多孔質層の上面から表面の開口部を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、画像解析によって、各開口部を同面積の円に換算したときのその円の各直径（図2中、例えば、符号d1～d3で示す。）の平均値を適用することができる。

[0034] 微細多孔質層を構成する材料の屈折率（n）としては、例えば、アッペ屈折計により計測される同一組成の構成材料からなる膜の屈折率を適用するこ

とができる。

なお、表面改質された微細多孔質層は、例えば、アッペ屈折計により計測される同一組成の構成材料の膜に同様の表面処理をしてなる膜の屈折率を適用することができる。

[0035] 上記微細多孔質層の平均開口径（D）は、例えば、微細多孔質構造層を作製する際、微細多孔質構造体の構成材料の原料を基材にコートした直後から加熱乾燥させるまでの時間や、微細多孔質構造層作製時の塗布膜厚により調整することができる。

具体的には、コートした後、加熱乾燥させるまでの時間を長くすることや、多孔層作製時の塗布膜厚を厚くすることで、微細多孔質構造体の平均開口径（D）をより大きくすることができる。

[0036] 上記微細多孔質層の細孔形状は、防汚液を保持できればよく、複数の空隙が3次元方向にランダムに配置され、上記空隙同士が連通したものの他、微細多孔質層表面に開口する筒形等であってもよいが、複数の空隙が3次元方向にランダムに配置していることが好ましい。細孔形状が、空隙が3次元方向にランダムに配置したものであると機械的強度が強くなる。

[0037] 上記微細多孔質層を構成する材料としては、特に限定されるものではないが、微細多孔質層の耐摺動性を向上させ、防汚構造体の耐久性を向上させるという観点から無機物を適用することが好ましい。

[0038] 上記無機物としては、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ハフニウムなどの単純酸化物やチタン酸バリウムなどの複合酸化物、窒化ケイ素やフッ素マグネシウムなど非酸化物の他、ガラスなどを適用することができる。

これらは、1種を単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 中でも、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ジルコニウムは、光透過性が優れるという観点から好ましい

。

[0040] <防汚液>

上記防汚液は、上記微細多孔質層の表面に防汚膜を形成して、水、油、砂、埃等の異物を撥ね、異物の付着を低減するものであり、撥水性及び／又は撥油性を有するものであり、例えば、フッ素系オイルなどが挙げられる。

[0041] 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る。

[0042] また、上記防汚液は、20℃における粘度が、160 mm<sup>2</sup>/s以下であることが好ましく、8～80 mm<sup>2</sup>/sであることがより好ましい。

[0043] 防汚液の粘度が160 mm<sup>2</sup>/sを超えると耐熱性（耐流出性）が高くなる一方で撥水性・防汚性が低下することがあり、粘度が8 mm<sup>2</sup>/s未満では高温下での粘度が低下して耐熱性が低下することがある。

[0044] また、防汚液の粘度は、120℃で24時間保持後の蒸発減量が、35質量%未満であることが好ましい。蒸発減量が35質量%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。

[0045] 例えば、自動車用途に適用した場合においても、防汚液が自然蒸発して性能劣化し難くなり、常温（5～35℃）付近において、長期間防汚性を発揮することができる。

[0046] 上記蒸発減量は、30gの防汚液を40φのシャーレに広げ、120℃で24時間加熱して計測して算出することができる。

[0047] <基材>

本発明の防汚構造体は、微細多孔質層の液体保持部とは反対側の面に基材を設けることができる。

上記基材としては、ガラスや鋼板等の無機材料の他、樹脂成形品や塗膜など有機材料を含む基材を使用することができる。

[0048] <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、ゾルゲル法により微細多孔質層を形成する。具体的には、微細多孔質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・焼成することで微細多孔質層を形成できる。

[0049] 上記ゾルの塗布方法としては、例えば、スピコート、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。

[0050] そして、上記微細多孔質層の細孔を表面改質処理剤で改質し、フッ素オイル等の防汚液を含浸させることで作製できる。

[0051] <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することができ、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。

[0052] 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、ラジエーターフィン、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

[0053] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

[0054] [実施例1]

(コーティング液の作製)

水50mmol、トリエチレングリコール11mmol、イソプロパノール13mmolを均一に混合し、32N硫酸を0.2g添加した溶液Aを作製した。

次いで、テトラエトキシシラン54mmolとイソプロパノール13mmolを混合し、溶液Bを調整した。

上記溶液Aと上記溶液Bを混合して、スターラーで15分攪拌し、ゾル液を調整した。このゾル液をエタノールで5倍希釈してコーティング溶液を作製した。

## [0055] (コート)

上記コーティング液をスピコート（回転速度：2000rpm、回転時間：20秒間、湿度60%）にてソーダライムガラス上にコートした。

## [0056] (仮焼成)

コート後1分以内に、コートしたガラス板を150℃まで加熱しておいたドライオーブンに投入して1時間乾燥させた後、上記ドライオーブン内に置き室温（25℃）まで冷却して仮硬化させた。

## [0057] (焼成)

その後、仮硬化後のサンプルを500℃まで加熱しておいたマッフル炉内で1時間焼成し、上記マッフル炉内で室温（25℃）まで冷却して複数の連通した空隙が3次元方向にランダムに配置した微細凹凸構造を有する微細多孔質層を形成した。

## [0058] (液体保持部の形成)

上記微細多孔質層を形成したソーダライムガラスをフッ素系シランカップリング剤（フロロテクノロジー製：フロロサーフFG-5020）内に48時間浸漬し、引き上げて150℃まで加熱しておいたドライオーブン内で1時間乾燥して微細多孔質層の表面に液体保持部を形成した。

## [0059] (オイル塗布)

オイル膜厚が500nmとなるようにフッ素系オイル（パーフルオロポリエーテルオイル：デュポン社製、KrytoxGLP103、表面自由エネルギー：17mJ/m<sup>2</sup>）の重量を計測してベンコットンにしみこませ、上記液体保持部を形成した微細多孔質層に塗布して防汚構造体を作製した。

## [0060] [実施例2]

スピコートの条件を回転速度：1500rpmに替える他は実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

## [0061] [実施例3]

スピコートの条件を回転速度：700rpmに替える他は実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

## [0062] [実施例 4]

下記のコーティング溶液に替え、スピンコートの場合を回転速度：500 rpmに替える他は実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

## [0063] (コーティング溶液)

水50 mmol、トリエチレングリコール11 mmol、イソプロパノール13 mmolを均一に混合し、32 N硫酸を1.0 g添加した溶液Aを作製した。

次いで、テトラエトキシシラン54 mmolとイソプロパノール13 mmolを混合し、溶液Bを調整した。

上記溶液Aと上記溶液Bを混合して、スターラーで15分攪拌し、ゾル液を調整した。このゾル液をエタノールで5倍希釈してコーティング溶液を作製した。

## [0064] [実施例 5]

下記のコーティング溶液に替える他は実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

## [0065] (コーティング溶液)

水50 mmol、トリエチレングリコール20 mmol、イソプロパノール13 mmolを均一に混合し、32 N硫酸を0.2 g添加した溶液Aを作製した。

次いで、テトラエトキシシラン54 mmolとイソプロパノール13 mmolを混合し、溶液Bを調整した。

上記溶液Aと上記溶液Bを混合して、スターラーで15分攪拌し、ゾル液を調整した。このゾル液をエタノールで5倍希釈してコーティング溶液を作製した。

## [0066] [比較例 1]

微細多孔質層をマイクロポラスフィルム（3M社製）に替える他は実施例1と同様にして防汚構造体を作製した。

## [0067] [比較例 2]

液体保持部の形成しない他は実施例 1 と同様にして防汚構造体を作製した

。

[0068] [比較例 3]

液体保持部の形成における表面改質時間を 48 h r から 72 h r に変更した以外は実施例 2 と同様にして防汚構造体を作製した。

[0069] 上記実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 3 の防汚構造体の構成を表 1 に示す。

[0070]

[表1]

	開口径 (nm)	細孔容積 (%)	微細多孔 質層膜厚 (nm)	液体保持部 表面自由エネルギー (mJ/m <sup>2</sup> )	表面改質深さ (nm)	液体保持部膜厚/ 微細多孔質層の膜厚	液体吐出部 表面自由エネルギー (mJ/m <sup>2</sup> )	液体吐出部 膜厚 (nm)	液体保持部膜厚/ 液体吐出部膜厚	多孔質層 形成材料
実施例1	30	18	101	11	1	1/101	176	100	1/100	SiO <sub>2</sub>
実施例2	55	13	203	11	3	3/203	165	200	3/200	SiO <sub>2</sub>
実施例3	52	25	306	11	6	6/306	132	300	6/300	SiO <sub>2</sub>
実施例4	100	22	384	11	4	4/384	102	380	4/380	SiO <sub>2</sub>
実施例5	42	55	102	11	2	2/102	187	100	2/100	SiO <sub>2</sub>
比較例1	1000	50	10000	19	10000	10000/10000	無し	10000	0	PTFE
比較例2	30	20	100	無し	無し	0	155	100	0	SiO <sub>2</sub>
比較例3	45	15	207	11	7	7/207	164	200	7/200	SiO <sub>2</sub>

[0071] 上記実施例1～5、比較例1～3の防汚構造体を以下の下記の方法で評価

した。

評価結果を表2に示す。

[0072] <耐摩耗性>

全自動接触角計 (Drop Master : 協和界面科学株式会社製) を用い、キャンバス布で所定回数往復摺動後の水滴転落角を測定した。

◎ : 20 [μL] の水滴転落角が 10° 以下

○ : 20 [μL] の水滴転落角が 10° を超え 20° 以下

△ : 20 [μL] の水滴転落角が 20° を超え 30° 以下

× : 20 [μL] の水滴が 30° を超える。

[0073] <耐熱性>

上記積層体をガラス立てに刺して 80 度に傾けた状態で、90°C のオーブンに 4 時間放置した後、常温に 1 時間放置した後、水滴 (5 [μL]) の転落角を測定した。

◎ : 20 [μL] の水滴転落角が 10° 以下

○ : 20 [μL] の水滴転落角が 10° を超え 20° 以下

△ : 20 [μL] の水滴転落角が 20° を超え 30° 以下

× : 20 [μL] の水滴が 30° を超える。

[0074] <光学特性>

ヘイズ・透過率計を用いて J I S K 7 1 3 6 に準拠し、ヘイズメーター (株式会社村上色彩技術研究所製) を用いてヘイズ値及び全光線透過率を測定した。

[0075]

[表2]

	耐摩耗性		耐熱試験	ヘイズ値 (%)	全光線透過率 (%)
	1000回	5000回			
実施例1	◎	◎	◎	0.5	93
実施例2	◎	◎	◎	0.4	93
実施例3	◎	◎	◎	0.7	94
実施例4	◎	◎	◎	0.9	92
実施例5	◎	○	◎	0.3	93
比較例1	○	×	○	80	30
比較例2	×	×	×	0.5	94
比較例3	○	△	△	0.4	94

[0076] 表1、表2より、本発明の防汚構造体は耐摩耗性、耐熱性に優れていることがわかる。比較例1の防汚構造体は、細孔容積が大きく、多量の防汚液を保持できるものであるが、微細多孔質層と防汚液の親和性が高いため、防汚液が細孔内からしみださず、耐摩耗性が低いものであった。

[0077] また、比較例2は、液体保持層を有さないため、微細多孔質層内に防汚液が侵入せず、防汚液の保持量が少なく耐摩耗性が低いものであった。上記比較例2と実施例1との比較から、液体保持層を設けることで防汚液の保持量が増えることがわかる。

[0078] さらに、比較例3は、液体保持部を有するものであり、耐摩耗性において上記比較例1、比較例2よりも良好な結果が得られたが、液体保持部の膜厚が厚いため、液体吐出部による防汚液の押し出しが弱く、5000回後の耐

摩耗性が低下した。

[0079] 以上、本発明を実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

[0080] 例えば、上述の実施形態において、防汚構造体を適用するものとして、自動車部品を例示したが、これに限定されるものではなく、例えば、バイク部品、携帯電話や電子手帳などのモバイル機器、看板、時計などに適用することも可能である。

### 符号の説明

[0081]	1	防汚構造体
	2	微細多孔質層
	20	細孔
	21	液体保持部
	211	表面改質層
	22	液体吐出部
	3	防汚液
	31	防汚膜
	d1～d3	開口径
	h	細孔深さ
	T	液体吐出部膜厚
	X	液体保持部膜厚

## 請求の範囲

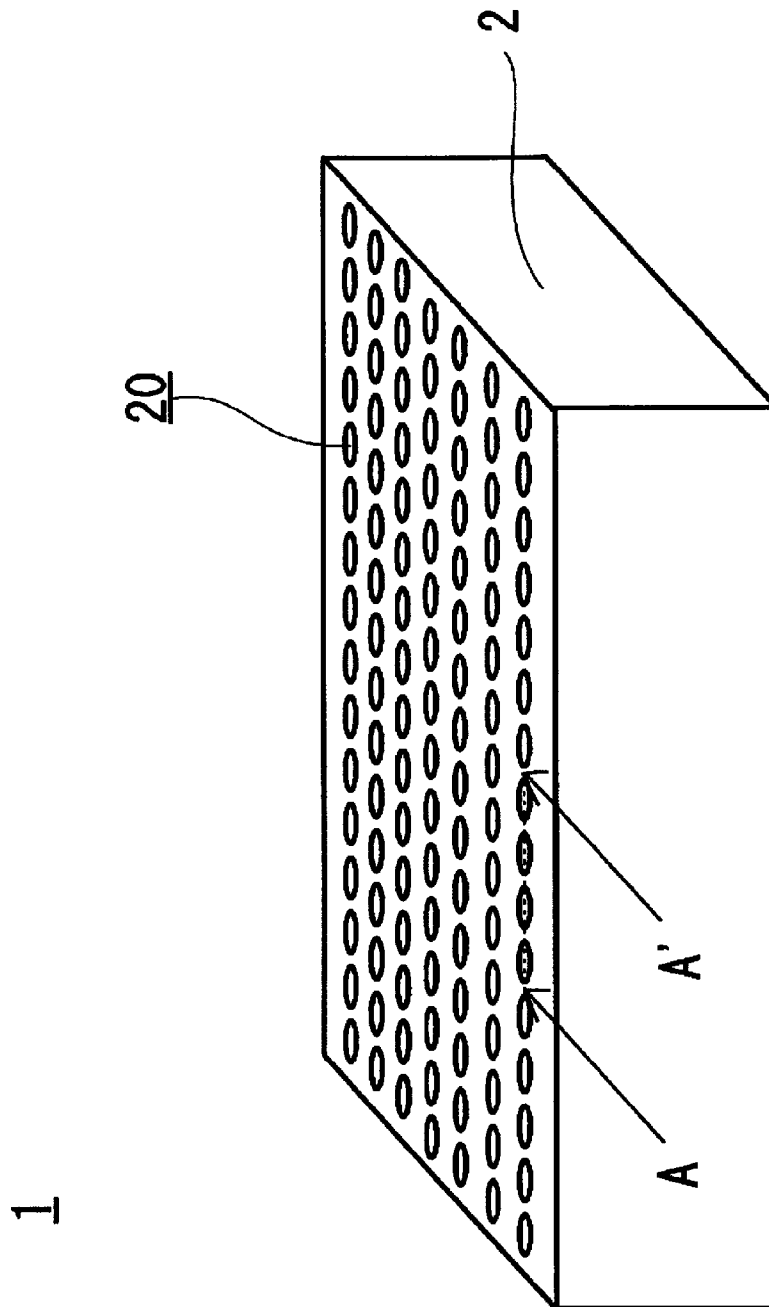
- [請求項1] 微細多孔質層と、前記微細多孔質層の表面及び内部に防汚液とを備える防汚構造体であって、
- 上記微細多孔質層は、表面に前記防汚液を保持する液体保持部と、内部に上記液体保持部よりも上記防汚液との親和性が低い液体吐出部を有し、
- 上記液体保持部の膜厚が上記液体吐出部の膜厚の  $1/100 \sim 1/50$  であることを特徴とする防汚構造体。
- [請求項2] 微細多孔質層と、前記微細多孔質層の表面及び内部に防汚液とを備える防汚構造体であって、
- 上記微細多孔質層が、表面に前記防汚液を保持する液体保持部と、内部に上記液体保持部よりも上記防汚液との親和性が低い液体吐出部を有し、
- 上記液体保持部の膜厚が上記微細多孔質層の細孔深さの  $1/101 \sim 1/51$  であることを特徴とする防汚構造体。
- [請求項3] 上記液体保持部と上記防汚液の表面自由エネルギー差が  $10 \text{ mJ} / \text{m}^2$  以下であり、上記液体吐出部と上記防汚液の表面自由エネルギー差が  $30 \text{ mJ} / \text{m}^2$  以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の防汚構造体。
- [請求項4] 上記微細多孔質層の細孔容積が  $5\% \sim 60\%$  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] 上記微細多孔質層の膜厚が、 $50 \sim 400 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つの項に記載の防汚構造体。
- [請求項6] 上記微細多孔質層の平均開口径 (D) が、 $10 \text{ nm}$  以上  $400 \text{ nm} / n$  であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の防汚構造体。
- 但し、上記 n は微細多孔質層の屈折率を表わす。
- [請求項7] 上記防汚液の  $0^\circ\text{C}$  における粘度が、 $160 \text{ mm}^2 / \text{s}$  以下であるこ

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  
。

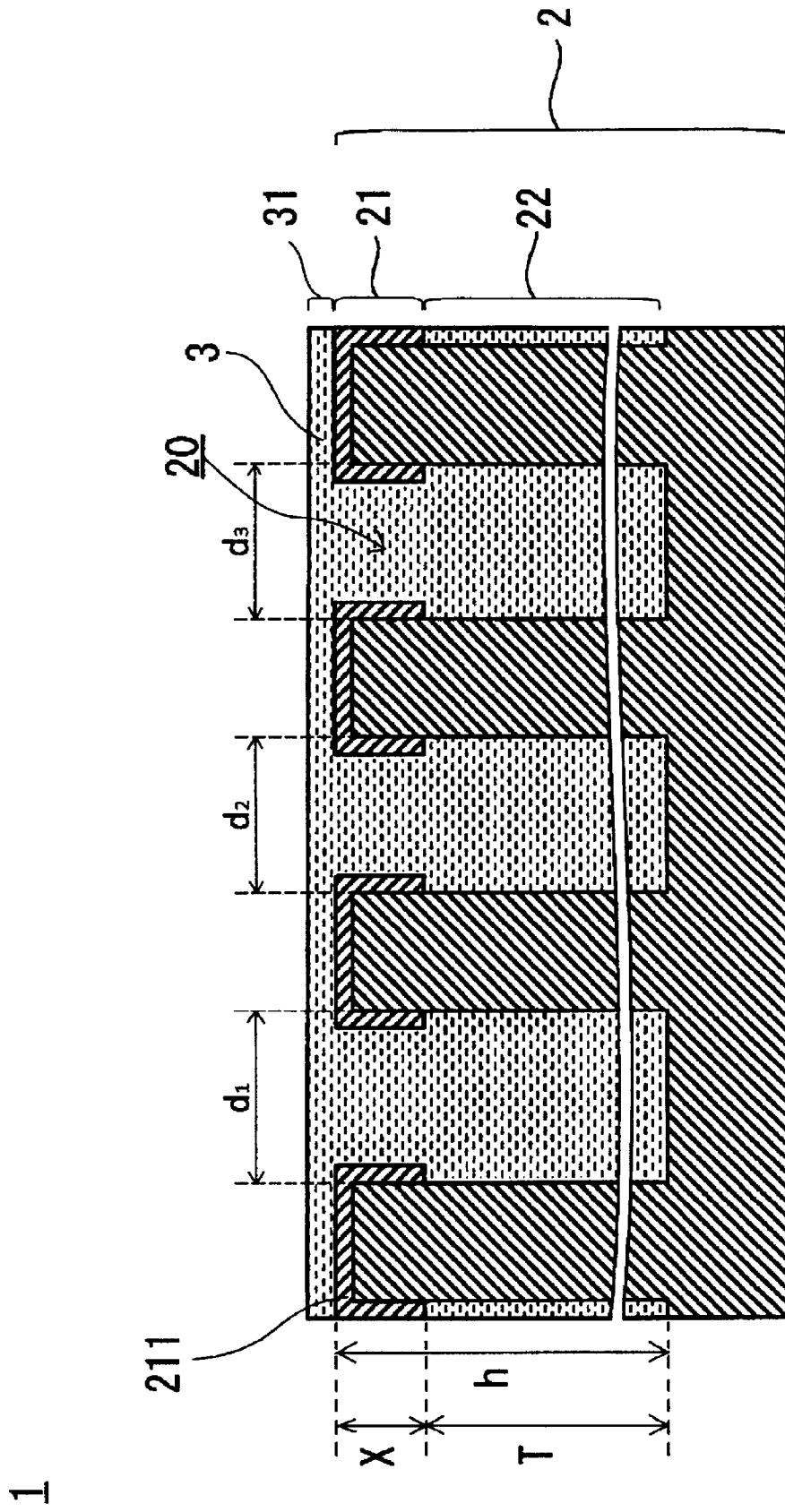
[請求項8] 120℃で24時間保持したときの上記防汚液の蒸発減量が、35%未満であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1つの項に記載の防汚構造体。

[請求項9] 防汚構造体を有する自動車部品であって、  
上記防汚構造体が、上記請求項1～8のいずれか1つの項に記載の防汚構造体であることを特徴とする自動車部品。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/065007

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
B32B5/18(2006.01)i, C08J7/06(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)  
B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	WO 2015/155830 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 15 October 2015 (15.10.2015), claims; paragraphs [0023], [0035], [0036]; table 1 (Family: none)	1-9

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 15 August 2016 (15.08.16)	Date of mailing of the international search report 23 August 2016 (23.08.16)
--	---

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/JP2016/065007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-509959 A (President and Fellows of Harvard College), 24 April 2014 (24.04.2014), claims; paragraphs [0093], [0119], [0144], [0168] to [0174] & JP 2014-504519 A & US 2014/0147627 A1 claims; paragraphs [0161], [0187], [0212], [0236] to [0243] & US 2014/0187666 A1 & US 2014/0290731 A1 & US 2014/0290732 A1 & WO 2012/100099 A2 & WO 2012/100100 A2 & KR 10-2014-0004723 A & CN 103649240 A & KR 10-2014-0019322 A & CN 103703085 A	1-9
A	JP 2015-66849 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 13 April 2015 (13.04.2015), claims; paragraphs [0036], [0037] (Family: none)	1-9
A	WO 2015/145703 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 01 October 2015 (01.10.2015), claims; paragraphs [0089], [0090] (Family: none)	1-9
A	JP 2015-63061 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 April 2015 (09.04.2015), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2014-531989 A (Massachusetts Institute of Technology), 04 December 2014 (04.12.2014), claims; experimental examples & US 2013/0032316 A1 claims; examples & US 2013/0034695 A1 & WO 2013/022467 A2 & EP 2739410 A2 & AU 2011374899 A & CA 2844301 A1 & KR 10-2014-0047136 A & CN 103917306 A & MX 2014001442 A & NZ 620507 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B5/18(2006.01)i, C08J7/06(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. B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X	WO 2015/155830 A1 (日産自動車株式会社) 2015. 10. 15, 請求の範囲、 [0023]、[0035]、[0036]、表1 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 2014-509959 A (プレジデント アンド フェローズ オブ ハーバ ード カレッジ) 2014. 04. 24, 特許請求の範囲、[0093]、[0119]、 [0144]、[0168]-[0174] & JP 2014-504519 A & US 2014/0147627 A1; Claims, [0161], [0187], [0212], [0236]-[0243] & US 2014/0187666 A1 & US 2014/0290731 A1 & US 2014/0290732 A1 & WO 2012/100099 A2 & WO 2012/100100 A2 & KR 10-2014-0004723 A & CN 103649240 A	1-9

☑ 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

15. 08. 2016

国際調査報告の発送日

23. 08. 2016

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)

久保田 葵

4 S

5283

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
	& KR 10-2014-0019322 A & CN 103703085 A	
A	JP 2015-66849 A (日産自動車株式会社) 2015.04.13, 特許請求の範囲、[0036]、[0037] (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2015/145703 A1 (日産自動車株式会社) 2015.10.01, 請求の範囲、[0089]、[0090] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2015-63061 A (日産自動車株式会社) 2015.04.09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2014-531989 A (マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー) 2014.12.04, 特許請求の範囲、実験例 & US 2013/0032316 A1; Claims, Examples & US 2013/0034695 A1 & WO 2013/022467 A2 & EP 2739410 A2 & AU 2011374899 A & CA 2844301 A1 & KR 10-2014-0047136 A & CN 103917306 A & MX 2014001442 A & NZ 620507 A	1-9