

(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
2023年3月9日(09.03.2023)



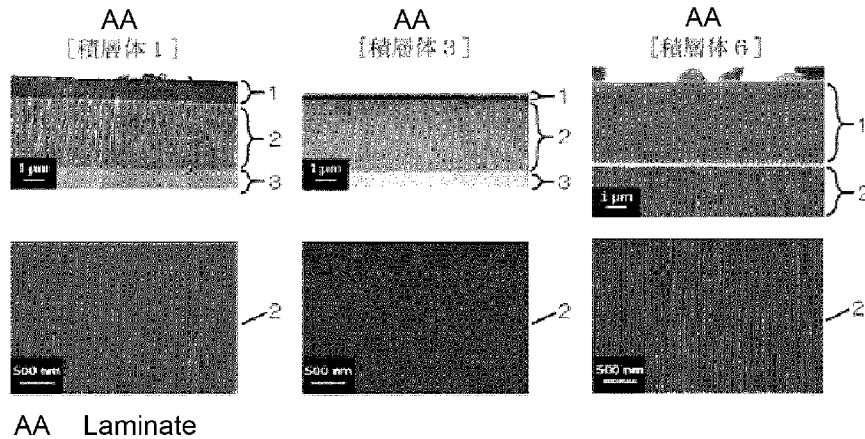
(10) 国際公開番号

WO 2023/032926 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *C25D 11/18* (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/032444
- (22) 国際出願日: 2022年8月29日(29.08.2022)
- (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 2021-140016 2021年8月30日(30.08.2021) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者: 幅 ▲ 崎 ▼ 浩 樹 (HABAZAKI, Hiroki); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 山本 涼太(YAMAMOTO, Ryota); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).
- (74) 代理人: 山田 泰之, 外(YAMADA, Yasuyuki et al.); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-21-2 プライム水道橋ビル6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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体、及び積層体の製造方法



AA Laminate

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a laminate having improved synovial properties, wear resistance, stain resistance, liquid repellency, snow/ice sliding properties, droplet sliding properties, corrosion resistance, durability, etc.; and a method for producing same. To solve the problem, the present invention provides a laminate comprising: a metal substrate; a porous portion provided in at least a portion of the metal substrate; and an organic layer covering at least a portion of the porous portion and filling the interior of the porous portion, wherein the organic layer is a layer formed from at least one of polysiloxane and/or amorphous fluororesin.

(57) 要約: 滑液性、耐摩耗性、防汚性、撥液性、滑雪・滑冰性、液滴転落性、耐食性、耐久性等が改善された積層体及びその製造方法を提供することを目的とする。解決手段として、金属基材、前記金属基材の少なくとも一部に設けられた多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である、積層体を提供する。

LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 積層体、及び積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体及び積層体の製造方法に関する。さらに詳しくは、滑液性、防汚性、撥液性、及び滑雪・滑冰性の1以上を有する積層体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自然界に存在するウツボカズラの捕虫機能を模倣したSlippery liquid infused porous surface (S L I P S) は、マイクロナノ構造内にパーフルオロポリエーテルやシリコンオイルなどの潤滑剤を注入し、表面の自由エネルギーを低下させることで動的な撥液性を発揮する。

S L I P Sは、水や油などの様々な液体を容易に滑落させる滑液性を有し、表面防汚、着雪・着氷防止、耐食性改善など多くの特筆すべき性質を示す。

S L I P Sに関係する先行技術としては、以下のものが知られている。

[0003] 特許文献1には、階層状のエッチングピット及びこのエッチングピット表面に存在するナノポアを有する酸化アルミニウム膜からなる階層構造のアルミニウム部材表面に酸化アルミニウム膜を有すると共に、該酸化アルミニウム膜はフッ素含有有機リン酸化合物の単分子層を有し、さらにこの単分子層の上にフッ素含有油の被覆層を有する、着雪抑制に用いるためのアルミニウム複合材が記載されている。

[0004] 特許文献2には、液体含浸表面を含む物品であって、前記表面が、含浸液体を間に安定に含有するのに十分に接近して離間されたマイクロ規模および／またはナノ規模の複数の固体特徴を含み、前記表面が、前記固体特徴の間で前記含浸液体を安定に含有し、前記含浸液体が、前記固体特徴の間の空間を埋め、前記表面の動きにもかかわらず、前記固体特徴の間で、定位置に保持される、物品が記載されている。前記固体特徴は、細孔であってもよく、

また、前記含浸液体は、シリコン油やフルオロカーボンであってもよいことが記載されている。

[0005] 特許文献3には、潤滑流体層を備え、前記潤滑流体は、生物学的物質と非混合性であり、前記潤滑層は、粗固体基質上に超平滑表面を形成し、前記潤滑流体は、前記基質に付着し、前記基質は、前記潤滑流体によって優先的に湿潤させられ、前記固体基質および潤滑流体は、生物学的物質に接触するように構成および配設される、易滑性表面を形成する、生物学的物質を撥ねるための物品が記載されている。前記潤滑流体は、液体シリコンエラストマーやペルフルオロ流体であってもよく、また、前記基質は、多孔質材料を含む粗面であってもよいことが記載されている。

[0006] 特許文献4には、易滑性表面を有する物品であって、一般式 $P \times S_y$ を有する超分子ポリマー（式中、 P は共有結合架橋ポリマー、 S はこのポリマーネットワーク内の超分子ブロック、 $x + y$ は1、 y は0～1）と、潤滑液と、を含む、少なくとも1つの表面を備え、前記潤滑液は、シリコン油やペルフルオロカーボンを含んでいてもよく、前記超分子ポリマーおよび前記潤滑液は、液体膨潤ポリマーの表面上に易滑性潤滑層を形成するのに十分な量で前記潤滑液が前記ポリマー材料内に吸収されるように、互いに対する親和性を有する、物品が記載されている。

[0007] 特許文献5には、金属の表面に施されたポア、孔などの隙間を有する陽極酸化皮膜等の表面処理皮膜に、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系モノマーを含浸させ、次いでこの表面処理皮膜に低エネルギー電子線を照射することによりフッ素の重合体薄膜を成膜した、金属表面にフッ素系重合体薄膜が形成された金属製品が記載されている。

[0008] 特許文献6には、基材と、前記基材上に設けられた多孔質層と、前記多孔質層の内部に含浸された潤滑液を有し、前記多孔質層は少なくとも無機酸化物微粒子と1種以上のアルコキシシランの加水分解物を含有する無機バインダーを含む混合物から構成された撥水撥油性基材であって、前記潤滑液が、フッ素系油又はシリコン油である、撥水撥油性基材が記載されている。

[0009] 非特許文献1～4には、固体ワックスのような性質を利用し、SLIPSの課題である耐久性の課題を克服するための表面として、ポリジメチルシロキサン(PDMS)やポリメチルヒドロシロキサン(PMHS)のような化学結合(Si-C、Si-O、C-H)を持つ有機分子を共有結合によりグラフトさせることで、液相ライク表面として機能する滑液性固体表面を作製することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2019-85597号公報
特許文献2：特開2014-531989号公報
特許文献3：特開2017-140405号公報
特許文献4：特開2015-531005号公報
特許文献5：特開平11-342371号公報
特許文献6：特開2019-14793号公報

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：Langmuir, Vol.34, No.38, P.11405-11413 (2011).
非特許文献2：Journal of Materials Chemistry A, Vol.6, No.34, P.16355-16360 (2018).
非特許文献3：ACS Nano, Vol.11, No.2, P.2248-2256 (2017).
非特許文献4：Angewandte Chemie International Edition, Vol.51, No.12, P.2956-2959 (2012).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] これまで知られているSLIPSは、潤滑剤の高い流動性によって物理的な損傷の影響は少ないものの、洗浄、蒸発、脱離等によって潤滑剤が消費されることがあり、耐久性に課題があった。

特許文献1に記載されているアルミニウム複合材、特許文献2～4に記載

されている物品、特許文献5に記載されている金属製品及び特許文献6に記載されている撥水撥油性基材は、各種溶媒に対する滑液性（濡れ性；静的接触角、接触角ヒステリシス及び液滴転落角）、耐摩耗性、耐久性、耐食性、耐氷性等の点のいずれかの点で満足できるものではなかった。

非特許文献1～4に記載されている滑液性固体表面は、グラフト層の厚さは数nmしかないため、耐久性の改善は限定的である。

[0013] 本発明が解決しようとする課題は、滑液性、耐摩耗性、防汚性、撥液性、滑雪・滑氷性、液滴転落性、耐食性、耐久性等が改善された積層体及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、前記有機層が、アモルファスフッ素樹脂及び／又はポリシロキサンの1つ以上から形成された層である積層体が、SLIPSと同様に、水や油などの様々な液体を容易に滑落させることができる滑液性に優れるとともに、耐摩耗性、防汚性、撥液性、滑雪・滑氷性、液滴転落性、耐食性、耐久性等多くの特筆すべき性質を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

また、本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、金属基材、前記金属基材の少なくとも一部に設けられた多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、前記有機層が、アモルファスフッ素樹脂及び／又はポリシロキサンの1つ以上から形成された層である積層体が、SLIPSと同様に、水や油などの様々な液体を容易に滑落させることができる滑液性に優れるとともに、耐摩耗性、防汚性、撥液性、滑雪・滑氷性、液滴転落性、耐食性、耐久性等多くの特筆すべき性質を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0015] 即ち、本発明は、以下の積層体及び積層体の製造方法を提供するものであ

る。

項 1：多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、

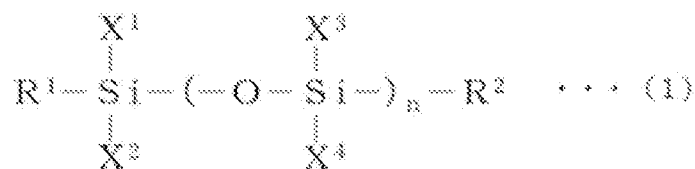
前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の 1 つ以上から形成された層である、積層体。

項 2：金属基材、前記金属基材の少なくとも一部に設けられた多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、

前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の 1 つ以上から形成された層である、積層体。

項 3：前記ポリシロキサンが、下記式（1）；

[化1]



（式（1）中、 R^1 、 R^2 、 X^1 及び X^3 は、それぞれ独立にアルキル基、芳香族基、不飽和炭化水素基であり、 X^2 及び X^4 は、それぞれ独立にアルキル基、芳香族基、不飽和炭化水素基、水素であり、 n は 2 以上の整数である。 n 個の X^3 及び X^4 は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。）で表される化合物である、項 1 又は 2 に記載の積層体。

項 4：前記有機層が、ゲル状である、項 1～3 のいずれか 1 項に記載の積層体。

項 5：滑液性、防汚性、撥液性、及び滑雪・滑氷性の 1 以上を有する、項 1～4 のいずれか 1 項に記載の積層体。

項 6：電線、鉄塔、金属構造物、電柱、変圧器、電線附属物、送電関連器具、標識、看板、アンテナ、屋根、靴、車両、航空機、ガードレール、建材、食品プラント用部材として用いられる、項 1～5 のいずれか 1 項に記載の積

層体。

項 7：表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材上に、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を形成する工程、及び、

前記有機層を加熱する工程、
を有し、

前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の 1 つ以上から形成された層である、
積層体の製造方法。

項 8：金属基材の表面の少なくとも一部に多孔質部を形成する工程を有する、項 7 に記載の方法。

発明の効果

[0016] 本発明により、滑液性、耐摩耗性、防汚性、撥液性、滑雪・滑氷性、液滴転落性、耐食性、耐久性等が改善された積層体及びその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]積層体 1、3、6（実施例）及び金属基材 1（比較例）の表面形態の SEM 画像。

[図2]積層体 1、3、6（実施例）の表面部の断面形態の SEM 画像。

[図3]積層体 1、3、6（実施例）の表面部の断面 EDS 分析画像。

[図4]積層体 15～17（比較例）の表面部の断面形態の SEM 画像。

[図5]積層体 6（実施例）及び積層体 17（比較例）に対する耐摩耗試験実施後の表面形態の画像、表面形態の SEM 画像、及び表面部の断面 EDS 分析画像。

[図6]積層体 9（実施例）に対する耐摩耗試験実施後の表面形態の画像、表面形態の SEM 画像、及び表面部の断面 EDS 分析画像。

[図7]積層体 1～3（実施例）及び電解研磨 A1 基材（比較例）の動電位分極測定後の表面形態画像。

[図8]アノード酸化条件が異なる金属基材 1 及び金属基材 2 の表面形態の S E M 画像。

[図9]積層体 6 及び 7（実施例）の表面部の断面形態の S E M 画像。

[図10]積層体 6 及び 7（実施例）の表面部の断面 E D S 分析画像。

[図11]積層体 8、9、13（実施例）の表面部の断面形態の S E M 画像。

[図12]積層体 8、9、13（実施例）の表面部の断面 E D S 分析画像。

[図13]製造例 4 で作製されたステンレス鋼基材表面部の表面形態の S E M 画像。

[図14]製造例 5 で作製されたチタン基材表面部の表面形態の S E M 画像。

[図15]製造例 6 で作製された亜鉛基材表面部の表面形態及び断面形態の S E M 画像。

[図16]製造例 7 で作製された鉄基材表面部の表面形態の S E M 画像。

符号の説明

- [0018] 1 潤滑剤層
2 多孔質部
3 金属基材

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の積層体及び積層体の製造方法について詳細に説明する。なお、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲において、以下に例示される実施形態により何ら制限されない。

[0020] [積層体]

本発明の第1態様は、多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である、積層体である。

本発明の第2態様は、金属基材、前記金属基材の少なくとも一部に設けられた多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、前記有機層が、ポリシロキサン

及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である、積層体である。

[0021] <多孔質部>

本発明の第1態様及び第2態様における、多孔質部は、表面部に開口部を有し、有機層を形成するポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂を充填し得るものであれば、特に限定されない。

多孔質部を形成する孔の平均径は、有機層を形成するポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂が充填可能であるとともに容易に離脱しない範囲であれば、特に限定されない。例えば1 nm以上、好ましくは5 nm以上、より好ましくは10 nm以上、さらに好ましくは50 nm以上であり、例えば1 mm以下、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下、さらに好ましくは1 μ m以下、よりさらに好ましくは500 nm以下である。多孔質部を形成する孔の平均径が1 nm未満の場合、有機層を形成するポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂を充填することが困難となる、時間がかかる、特別の手法が必要となる等の問題が生じるおそれがある。また、平均径が1 mmを超える場合、有機層を形成する際にポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の使用量が増えてコスト的に不利であり、充填させた後に容易に離脱してしまうおそれがある。

[0022] 多孔質部の厚さは特に限定されない。例えば、100 nm以上、好ましくは1 μ m以上、より好ましくは10 μ m以上であり、例えば1 mm以下、好ましくは500 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下である。多孔質部の厚さが100 nm未満である場合、有機層を形成するポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の充填量が少なくなり、積層体が所期の効果を示さなくなるおそれがある。

[0023] 多孔質部を構成する材料・成分は、多孔質形状を保持し得るものであり、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の特性等を変化させないものであれば、特に限定されない。例えば、金属、酸化物、炭素、セラミックス、活性炭、高分子、有機無機複合体等が挙げられる。本発明においては

、酸化物、特に、金属酸化物を含むものであることが好ましい。

多孔質部は、例えば、金属基材の表面層を処理することで形成されたものであってもよく、また、別途形成された多孔質部材を金属基材表面に接合等したものであってもよい。特に、金属基材の表面層を処理して形成したものが好ましい。

本発明の第1態様においては、多孔質部として、1種以上の多孔質部材から形成されたものを用いることができる。多孔質部材にさらに多孔質部を設けたものを用いてもよい。また、多孔質部は、非金属基材の少なくとも一部に設けられたものであってもよい。

本発明の第2態様においては、金属基材をアノード酸化処理することで、金属基材の少なくとも一部に、多孔質アノード酸化皮膜である多孔質部を形成したものをを用いることができる。また、金属基材を多孔質化可能な試薬（例えば、各種の酸、各種の塩基等）と反応させて多孔質部を形成したものをを用いることができる。

[0024] （アノード酸化処理）

前記アノード酸化処理は、金属基材を陽極（アノード）として、水溶液や少量の水を含む有機電解液中において電場下において直接金属基材の表面を酸化物とする電気化学的処理により表面を酸化する処理である。

アノード酸化処理に際して用いられる金属基材は、特に限定されず、前記＜金属基材＞に記載したものをを用いることができる。本発明においては、好ましくは、Al、Ti、Fe、Cu、Zn、これらの1種以上を含む合金を含む金属基材が用いられる。特に好ましくは、Al又はAl合金を含む金属基材である。

[0025] アノード酸化処理の条件（電解液、アノード酸化電圧、アノード酸化電流、アノード酸化時間等）は、細孔を有する多孔質のアノード酸化皮膜を形成し得るものであれば、特に限定されない。アノード酸化処理の条件は、アノード酸化皮膜の膜厚、細孔の孔径等に応じて、適宜調整することができる。

電解液としては、例えば、アルミニウムに対しては、酸水溶液、例えば、

硫酸、リン酸、硝酸、クロム酸、ケイ酸、シュウ酸、マロン酸、クエン酸、スルファミン酸、これらの混酸、これらの酸の塩を含む酸水溶液を用いることができる。弱アルカリ性のホウ砂水溶液も利用可能である。本発明においては、硫酸、シュウ酸又はリン酸が好ましい。

また、塩基水溶液（例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液等）、塩を含む溶媒（例えば、フッ化アンモニウムを含む水－エチレングリコール混合溶液等）を電解液として用いることができる。

電解液のpHとしては、特に限定されず、例えばpH6.0以下、好ましくはpH3.0以下である。

電解液の温度としては、特に限定されず、例えば、0℃以上、好ましくは10℃以上であり、例えば35℃以下、好ましくは30℃以下である。

[0026] アノード酸化電圧としては、特に限定されず、例えば0.1V以上、好ましくは10V以上、より好ましくは20V以上であり、例えば300V以下、好ましくは240V以下、より好ましくは200V以下である。

アノード酸化電流としては、特に限定されず、例えば10A/m²以上、好ましくは50A/m²以上であり、例えば1000A/m²以下、好ましくは500A/m²以下である。

アノード酸化処理の時間としては、特に限定されず、例えば1秒以上、好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上、さらに好ましくは15分以上であり、例えば100分以下、好ましくは60分以下、より好ましくは45分以下である。

[0027] 本発明において、アノード酸化処理により得られる多孔質部の細孔の孔径は、例えば1nm以上、好ましくは2nm以上、より好ましくは5nm以上であり、例えば500nm以下、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下である。

本発明において、アノード酸化処理により得られる多孔質部の厚さは、例えば100nm以上、好ましくは500nm以上であり、例えば、300μm以下、より好ましくは200μm以下である。

[0028] 本発明においては、アノード酸化処理前に、必要に応じて、洗浄処理、脱脂処理、エッチング処理、電解研磨処理等の前処理を施すことで、アノード酸化処理面に存在する油脂成分や気相酸化皮膜等を除去しておくことが好ましい。

[0029] 本発明においては、アノード酸化処理後に、必要に応じて、ポアワイドニング処理を行い、アノード酸化処理で生成した細孔（ナノポア）の径をさらに拡大してもよい。ポアワイドニング処理は、アノード酸化処理後の金属基材を、硫酸、リン酸、硝酸、クロム酸、ケイ酸、シュウ酸、スルファミン酸、これらの混酸等の酸水溶液に一定時間含浸させることで行うことができる。

本発明におけるポアワイドニング処理の条件としては、例えば酸水溶液温度が10℃以上40℃以下の範囲であり、例えば酸水溶液濃度が1質量%以上15質量%以下の範囲であり、例えば処理時間が60秒以上7200秒以下の範囲である。本発明では、15～35℃で濃度3～10質量%のリン酸、硫酸又はシュウ酸水溶液中に、600～1200秒含浸させてポアワイドニング処理を行うことが好ましい。

[0030] <金属基材>

金属基材は、特に限定されない。例えば、Mg、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Pd、Ag、Sn、Ta、W、Pt、Au、Pb、これらの1種以上を含む合金、これらの積層体等が挙げられる。これらのうち、Al、Ti、Fe、Cu、Zn、Cr、Niこれらの1種以上を含む合金、これらの積層体等が好ましい。特に好ましくは、Al、Al合金、Ti、Ti合金、鉄、亜鉛、亜鉛合金（例えば、ザマック、真鍮等）、鉄クロム合金（例えば、ステンレス鋼等）である。ここで、ステンレス鋼としては、オーステナイト系ステンレス鋼、オーステナイトフェライト二相系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼が挙げられる。特にオーステナイト系ステンレス鋼（例えば、JIS鋼種で示されるSUS200番台、300番台等）が好まし

い。

[0031] 金属基材の形状等は、特に限定されない。用途等に応じて、任意の形状とすることができる。例えば、板状、線／棒状（八角、六角、平、角、丸等）、山形（L形）状、直線形矢板状、U形矢板状、溝形（U形）状、I形状、H形状、レール状、管状、これらの1種以上が組合せられた形状等が挙げられる。

金属基材が板状の場合の厚さは、特に限定されず、例えば0.1mm以上、好ましくは0.5mm以上100mm以下とすることができる。

金属基材が線／棒状の場合の直径は、特に限定されず、例えば0.1mm以上、好ましくは0.5mm以上100mm以下とすることができる。

[0032] 金属基材は、洗浄処理、脱脂処理、エッチング処理、電解研磨処理等の前処理を施すことで、金属基材表面に存在する油脂成分や気相酸化皮膜等を除去しておくことが好ましい。

[0033] <有機層>

本発明において、有機層は、多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている。

また、本発明において、有機層は、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である。

本発明において、有機層は、例えば、（1）ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上を塗布して得られる塗膜又はその乾燥塗膜、（2）前記（1）の塗膜又は乾燥塗膜を熱処理して得られた架橋塗膜等であってもよい。

本発明において、有機層を形成するポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂は、適当な有機溶媒等に溶解されたものを用いてもよい。本発明において、有機層は、ゲル状であることが好ましい。有機層がゲル状物である場合、液滴転落角が小さくなり、滑液性が向上する。

ここでのゲル状とは、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂を加熱処理することで、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂

の一部が熱分解するとともに分子間架橋することで粘度が増加し、流動性が低下した状態である。例えば、ポリシロキサンの中でも一種であるジメチルポリシロキサンを熱分解開始温度（約150℃）以上、例えば280℃で3時間加熱処理すると、ジメチルポリシロキサンの一部が熱分解されて分子間架橋して粘度が増加し、ゲル状物となる。

[0034] （ポリシロキサン）

ポリシロキサンは、分子内に—Si—O—結合を有する樹脂であり、膜形成可能なものであれば、特に限定されない。例えば、 $R^a_3SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位（M単位）、 R^b_2SiO で示されるシロキサン単位（D単位）、 $R^cSiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位（T単位）及び SiO_2 で示されるシロキサン単位（Q単位）の1つ以上を含むポリシロキサンであってもよい。式中、 R^a 、 R^b 及び R^c は、それぞれ独立にアルキル基、芳香族基、不飽和炭化水素基であり、ポリシロキサン中に R^a 、 R^b 及び R^c がそれぞれ複数ある場合、同じであっても異なってもよい。

例えば、M単位及びQ単位から構成されるMQ樹脂、T単位から構成されるT樹脂、M単位、D単位及びQ単位から構成されるMDQ樹脂、M単位、D単位、T単位及びQ単位から構成されるMDTQ樹脂、D単位及びT単位から構成されるDT樹脂、M単位、D単位及びT単位から構成されるMDT樹脂、M単位、T単位及びQ単位から構成されるMTQ樹脂、及びD単位、T単位及びQ単位から構成されるQDT樹脂等からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

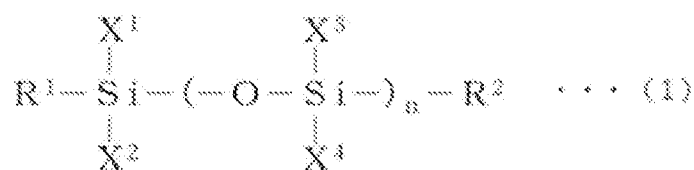
ポリシロキサンの構造は、特に限定されず、線状、環状、3次元ネットワーク構造等のいずれでもよい。本発明においては、線状のポリシロキサンを用いることが好ましい。

[0035] ポリシロキサンの具体例としては、例えば、1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、トリス（ジメチルヒドロジェンシロキシ）メチルシラン、トリス（ジメチルヒドロジェンシロキシ）フェニルシラン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン、分子鎖両末端トリメチル

シロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、メチルトリアルコキシシランから得られるポリシロキサン等からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

[0036] 本発明におけるポリシロキサンとしては、下記式(1)；

[化2]



(式(1)中、R¹、R²、X¹及びX³は、それぞれ独立にアルキル基、芳香

族基、不飽和炭化水素基であり、 X^2 及び X^4 は、それぞれ独立にアルキル基、芳香族基、不飽和炭化水素基、水素であり、 n は2以上の整数である。 n 個の X^3 及び X^4 は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。)で表される線状ポリシロキサンであることが好ましい。

[0037] また、本発明におけるポリシロキサンとしては、下記式(2)；



(式(2)中、 R^3 は、アルキル基、芳香族基、不飽和炭化水素基であり、複数個の R^3 は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。)

で表される繰返し単位を含む3次元ネットワーク構造を有するポリシロキサン(ポリシルセスキオキサン)であることが好ましい。末端は、例えば、 $-SiR^3(OR^4)_2$ 又は $-SiR^3(OR^4)O_{0.5}$ (式中、 R^3 はアルキル基、芳香族基、不飽和炭化水素基であり、 R^4 は、炭素数1~6のアルキル基又はHであり、複数個の R^3 及び複数個の R^4 は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。)であることが好ましい。

[0038] 式(1)及び(2)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のアルキル基としては、炭素数1~20のアルキル基が挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、ドデシル基、ステアシル基等が挙げられる。これら炭素数1~20のアルキル基は、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

式(1)及び(2)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の芳香族基としては、炭素数6~30の芳香族基が挙げられる。例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基(又はアントラセン基)、フェナントレニル基(又はフェナントレン基)、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基(又はピレン基)、ペリレニル基(又はペリレン基)、ベンジル基、フェネチニル基等が挙げられる。これら炭素数6~30の芳香族基は、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

式(1)及び(2)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 の不飽和

炭化水素基としては、炭素数 2 ～ 20 の不飽和脂肪族炭化水素基が挙げられる。例えば、エテニル基（ビニル基）、プロペニル基（アリル基）、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基等が挙げられる。

[0039] 式（１）のポリシロキサンにおいて、繰返し単位数 n は、１以上の整数である。例えば 10 以上、好ましくは 20 以上であり、例えば 15, 000 以下、好ましくは 5, 000 以下である。

式（１）のポリシロキサンは、その動粘度が、25℃において、例えば 500 mm²/秒以上、好ましくは 10, 000 mm²/秒以上であり、例えば 10, 000, 000 mm²/秒以下、好ましくは 1, 000, 000 mm²/秒以下であってもよい。

式（２）で表される繰返し単位を含む 3 次元ネットワーク構造を有するポリシロキサン（ポリシルセスキオキサン）において、重量平均分子量は特に限定されない。例えば 400 以上、好ましくは 500 以上であり、例えば 5, 000 以下、好ましくは 4, 000 以下である。

[0040] ポリシロキサンは、市販されているものを使用することができる。市販品としては、例えば、KF-96、KF-965、KF-968、KF-50、KF-54、HIVAC

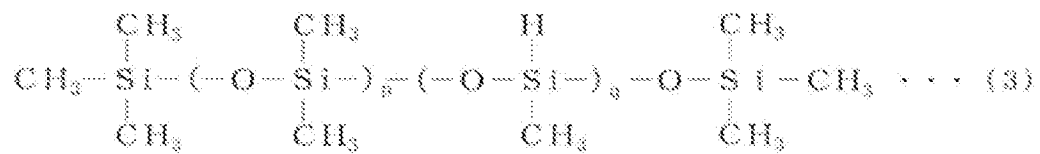
F-4、HIVAC F-5、KF56、KF-99、KR-242A、KR-251、KR-112、KR-255、KR-271、KR-282、KR-300、KR-311、KR-515、KR-500、KR-401N、KR-510、KR-213、KR-4000G、KR-4000F2、KR-400、KR-401、KR-511、KR-2710、X-48-1030、X-48-1500、X-48-1600、X-40-2667A、X-40-2756、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250、X-40-9227、X-40-9312、X-40-2327、X-40-2450、X-40-9300、X-40-930

1、X-88-1004及びX-88-1007（いずれも信越シリコン社製）等が挙げられる。

[0041] 本発明におけるポリシロキサンとしては、例えば、下記式（3）で表されるポリメチルヒドロジェンシロキサン（PMHS）、例えば、下記式（4）で表されるポリジメチルシロキサン（PDMS）、例えば、下記式（5）で表される構造単位からなるポリメチルシルセスキオキサンのいずれか1種以上を用いることが好ましい。

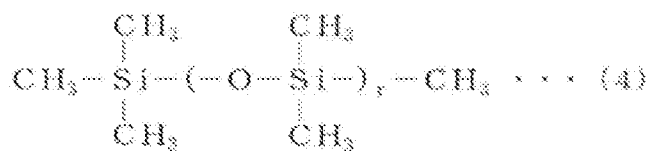
本発明におけるポリシロキサンとしては、例えば下記式（3）で表されるPMHSと、例えば下記式（4）で表されるPDMSの混合物を用いることが好ましい。PMHSとPDMSの配合比（体積比）は、特に限定されないが、例えば、PDMS/PMHS=30/70～85/15、好ましくは45/55～80/20である。

[0042] [化3]

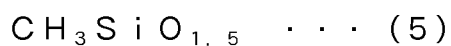


（式中、p、qは、繰返し単位数を表し、pは10～200、qは10～100である。）

[化4]



（式中、rは、繰返し単位数を表し、1～2500、好ましくは4～2250である。）



[0043] （アモルファスフッ素樹脂）

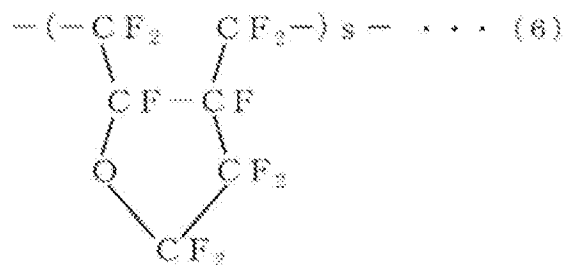
アモルファスフッ素樹脂は、アモルファス（非晶質）の樹脂であれば、特に限定されない。

アモルファスフッ素樹脂としては、例えば、パーフルオロ（４－ビニルオキシ－１－ブテン）環化重合体（ＢＶＥ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロジオキソール共重合体（ＴＦＥ／ＰＤＤ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体（ＴＦＥ／ＭＦＡ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロエチルビニルエーテル共重合体（ＴＦＥ／ＥＦＡ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体（ＴＦＥ／ＰＦＡ）等からなる群より選ばれる１種以上が挙げられる。

アモルファスフッ素樹脂は、市販品をそのまま用いてもよい。例えば、ＡＦシリーズ（三井・デュポンフロロケミカル社製）、アルゴフロンシリーズ（ソルベイスpecialポリマーズジャパン社製）、サイトップシリーズ（ＡＧＣ社製）が挙げられる。

[0044] 本発明において、アモルファスフッ素樹脂としては、例えば、下記繰返し単位（６）；

[化5]



（式中、 s は、繰返し単位数を表す。）

を有する、パーフルオロ（４－ビニルオキシ－１－ブテン）環化重合体（ＢＶＥ）を用いることが好ましい。例えば、サイトップシリーズにおける、ＣＴＸ－８０９Ａ、ＣＴＬ－１０９ＡＥ、ＣＴＸ－１０９ＡＥ、ＣＴＬ－８０９Ｍ、ＣＴＬ－１０７ＭＫ、ＣＴＸ－８０９ＳＰ２、ＣＴ－ＳＯＬＶ１８０、ＣＴ－ＳＯＬＶ１００Ｅ、ＣＴ－ＳＯＬＶ１００Ｋ等を用いることができ

る。

[0045] アモルファスフッ素樹脂の平均分子量は、特に限定されない。例えば、10万以上、好ましくは12万以上、より好ましくは15万以上であり、例えば50万以下、好ましくは30万以下、より好ましくは20万以下である。

[0046] (被覆及び含浸方法)

本発明において、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された有機層は、多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている。

多孔質部の少なくとも一部を有機層で被覆するとともに有機層を多孔質部内部に充填する方法は、特に限定されない。例えば、ディップコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ロールコート法、スプレーコート法、スピコート法等の手段を用いることができる。本発明においては、ディップコート法を用いることが製造効率等の観点から好ましい。また、ディップコート法を用いる際に、超音波下で行うことにより、多孔質部内部への充填を促進させることができる。また、本発明においては、スプレーコート法を用いることで、多孔質部の任意の箇所のみを選択的に有機層を被覆・充填させることが可能である。

ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の被覆及び充填量は、特に限定されない。例えば $10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $50\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上である。

[0047] (加熱処理)

本発明においては、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された有機層を、多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填された後に、必要に応じて乾燥（溶媒除去）した後に、加熱処理することが好ましい。

加熱処理条件は、特に限定されない。温度は、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂が引火又は自然発火を起こさない範囲であればよい。本発明においては、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の

少なくとも一部が加熱処理により分子間架橋し、有機層がゲル化して粘度が増加し、粘弾性を有するゲル状物とし得る加熱処理条件であることが好ましい。

加熱処理条件としては、例えば、空气中において、熱分解温度以上、例えば120℃以上、好ましくは150℃以上、より好ましくは170℃以上であり、例えば400℃以下、好ましくは350℃以下である。加熱時間は、例えば1分以上、好ましくは10分以上であり、例えば5時間以下、好ましくは3時間以下である。加熱手段としては、加熱炉（オーブン）中で行うことが好ましい。

[0048] 加熱処理を行うことにより、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された有機層を、多孔質部と強固に一体化させることができる。

本発明の積層体は、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された有機層が、多孔質部内に充填され、アンカー効果を発揮することで、耐摩耗性に優れた有機層を多孔質部の少なくとも一部の上に設けることができる。

また、本発明においては、加熱処理を行うことにより、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された有機層を、分子間架橋させて三次元ネットワークを形成させてゲル化させることができる。これにより、有機層と多孔質部とが強固に一体化されるとともに、有機層の離脱を顕著に抑制することができ、滑液性、防汚性、撥液性、及び滑雪・滑氷性の1以上を長期間発現させることが可能となる。

[0049] <積層体の特性>

本発明の積層体は、滑液性、防汚性、撥液性、及び滑雪・滑氷性の1以上を有する。

本発明の積層体は、水に対する静的接触角が90°以上、好ましくは95°以上125°以下である。

本発明の積層体の水以外の有機溶媒に対する静的接触角は、特に限定され

ない。例えば、 90° 以下であっても構わない。また、本発明の積層体は、表面張力が 20 mN/m 以上 80 mN/m 以下の溶媒（水、菜種油、ヘキサデカン、ドデカン、エチレングリコール、エタノール等）について、前進接触角と後退接触角の差である接触角ヒステリシスが 15° 以下、好ましくは 10° 以下であることが好ましい。さらに、本発明の積層体は、表面張力が 20 mN/m 以上 80 mN/m 以下の溶媒について、液滴転落角が 20° 以下、好ましくは 16° 以下であることが好ましい。

静的接触角、接触角ヒステリシス及び液滴転落角がこれらの範囲にあると、滑液性、防汚性、撥液性、及び滑雪・滑氷性のいずれか 1 以上を有する積層体とすることができる。さらに、本発明の積層体は、静的接触角、接触角ヒステリシス及び液滴転落角の経時変化（経時劣化）が少なく、滑液性、防汚性、撥液性、及び滑雪・滑氷性のいずれか 1 以上を長期間持続して発揮できる。これにより、例えば、優れた難着雪性・難着氷性を長期間持続して発揮できる。

[0050] <積層体の用途等>

本発明の積層体は、静的接触角、接触角ヒステリシス及び液滴転落角の経時変化（経時劣化）が少なく、滑液性、耐摩耗性、防汚性、撥液性、滑雪・滑氷性、液滴転落性、耐食性及び耐久性のいずれか 1 以上を長期間持続して発揮できる特性を生かして、例えば、電線、電柱、変圧器、絶縁器、電線附属物等の送電関連設備・機器・器具類；鉄塔、電波塔、金属構造物、ビルディング、住宅、倉庫、ガードレール、防護柵等の建築物；屋根材、外壁材、窓材、階段部材等の建材類；交通標識、カーブミラー、信号機、看板、サインボード、屋外ディスプレイ等の表示設備・装置類；放送用・通信用・レーダー用等アンテナ類；乗用車、貨物車、二輪車、全地形対応車、スノーモービル等の運輸車両等、建設用、農業用、除雪機等の作業車両、鉄道車両、航空機、船舶等の運輸機械・機器類；熱交換器、冷却器、冷凍・冷蔵庫、オーブン、カッター、液体ディスペンサー、タンク、攪拌・混合・反応槽、吐出ノズル等の加工装置・工具類（食品用を含む）；スキー、橇、スケート、ス

ノーシュー、ストック、屋外活動用具、登山用具等のスポーツ用品類；靴、靴、布帛、不織布等の防水性等が必要とされる物品等；が挙げられる。特に、本発明の積層体は、優れた滑雪・滑冰性（難着雪性・難着氷性）を長期間持続して発揮すること目的とした使途に好適に用いることができる。

[0051] [積層体の製造方法]

本発明の第1態様に係る積層体の製造方法は、多孔質部材を準備し、多孔質部材の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を形成する工程、及び、前記有機層を加熱する工程、を有し、前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である。多孔質部材上にさらに多孔質部を形成する工程を有していてもよい。

本発明の第2態様に係る積層体の製造方法は、表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材上に、多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を形成する工程、及び、前記有機層を加熱する工程、を有し、前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である。さらに、金属基材の表面の少なくとも一部に多孔質部を形成する工程を有していてもよい。

[0052] 本発明の積層体の製造方法における、金属基材、多孔質部（多孔質部材）、有機層、ポリシロキサン及びアモルファスフッ素樹脂は、前記[積層体]における、＜金属基材＞、＜多孔質部＞、＜有機層＞、（ポリシロキサン）及び（アモルファスフッ素樹脂）の項に記載したものと同様である。

多孔質部を形成する工程は、＜多孔質部＞における（アノード酸化処理）の項に記載したのと同様である。

有機層を形成する工程は、＜有機層＞の項に記載したのと同様であり、また、有機層を加熱する工程は、＜有機層＞における（加熱処理）の項に記載したのと同様である。

実施例

[0053] 以下、本発明を具体例により詳細に説明する。これらの具体例は、本発明

の一態様にすぎない。本発明は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

本具体例で使用した化合物は、特に記載しない限り、市販品を精製することなくそのまま使用した。

[0054] [電解研磨 A I 基材の作製]

<製造例 1>

厚さ 0.3 mm、純度 99.5% のアルミニウム板をアセトンで洗浄し、60 質量% 過塩素酸を 20 体積% 含むエタノール溶液中において、アルミニウム箔を対極として 20 V で 5 分間電解研磨処理を行い、電解研磨 A I 基材を得た。

[0055] [表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材の作製]

<製造例 2>

製造例 1 で得られた電解研磨 A I 基材を用い、15℃、0.3 M の H_2SO_4 中において、印加電圧 25 V で 30 分間アノード酸化処理を行い、アルミニウム板上に多孔質アルミナ被覆層を形成した。

さらに、30℃、5 質量% の H_3PO_4 水溶液中に 15 分間浸漬するポアワイドニング処理を行い、多孔質アルミナ被覆層の細孔径を 30 nm ~ 50 nm に調整し、表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材 1 を得た。

[0056] <製造例 3>

製造例 1 で得られた電解研磨 A I 基材を用い、20℃、0.3 M の H_3PO_4 中において、印加電圧 100 V で 30 分間アノード酸化処理を行い、アルミニウム板上に多孔質アルミナ被覆層を形成した。

さらに、30℃、5 質量% の H_3PO_4 水溶液中に 15 分間浸漬するポアワイドニング処理を行い、多孔質アルミナ被覆層の細孔径を 80 nm ~ 120 nm に調整し、表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材 2 を得た。

[0057] [積層体の作製]

<実施例 1>

潤滑剤として、ポリメチルヒドロジェンシロキサン（PMHS：信越シリコン社製、KF-99）を用いた。

PMHS中に、製造例2で得た表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材1を超音波下で10分間浸漬し、PMHSを多孔質部に含浸させた。

金属基材1を取り出し、25℃・大気圧下で45°の傾斜をつけて放置することで余分なPMHSを除去した。

その後、オープン中で、200℃で2時間加熱処理し、PMHSを固化させ、積層体1を得た。

[0058] <実施例2>

実施例1において、オープン中で、150℃で2時間加熱処理した以外は、実施例1と同様にして、積層体2を得た。

[0059] <実施例3>

潤滑剤として、ポリジメチルシロキサン（PDMS：信越シリコン社製、KF-96）を用いた。

PDMS中に、製造例2で得た表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材1を超音波下で10分間浸漬し、PDMSを多孔質部に含浸させた。

金属基材1を取り出し、25℃・大気圧下で45°の傾斜をつけて放置することで余分なPDMSを除去した。

その後、オープン中で、300℃で2時間加熱処理し、PDMSを固化させ、積層体3を得た。

[0060] <実施例4>

実施例3において、オープン中で、280℃で2時間加熱処理した以外は、実施例3と同様にして、積層体4を得た。

[0061] <実施例5>

実施例3において、オープン中で、250℃で2時間加熱処理した以外は、実施例3と同様にして、積層体5を得た。

[0062] <実施例 6>

潤滑剤として、アモルファスフッ素樹脂（CYTOP：AGC社製、CTL-107MK）を用いた。

CYTOPの7質量%溶液中に、製造例2で得た表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材1を超音波下で10分間浸漬し、CYTOPを多孔質部に含浸させた。

金属基材1を取り出し、25℃・大気圧下で10分放置して乾燥後に、オーブン中で、80℃で30分加熱処理した後に、引き続き180℃で30分加熱処理し、CYTOPを固化させ、積層体6を得た。

[0063] <実施例 7>

実施例6において、製造例2で得た表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材1を、製造例3で得た表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材2に代えるほかは、実施例3と同様にして積層体7を得た。

[0064] <実施例 8>

潤滑剤として、ポリメチルヒドロジェンシロキサン（PMHS：信越シリコーン社製、KF-99）を2部、ポリジメチルシロキサン（PDMS：信越シリコーン社製、KF-96）を1部の割合で含むPSi混合物1を用いた。

PSi混合物1中に、製造例2で得た表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材1を超音波下で10分間浸漬し、PSi混合物1を多孔質部に含浸させた。

金属基材1を取り出し、25℃・大気圧下で45°の傾斜をつけて放置することで余分なPSi混合物1を除去した。

その後、オーブン中で、200℃で2時間加熱処理し、PSi混合物1を固化させ、積層体8を得た。

[0065] <実施例 9>

実施例8において、潤滑剤として、ポリメチルヒドロジェンシロキサン（PMHS：信越シリコーン社製、KF-99）を1部、ポリジメチルシロ

キサン（PDMS：信越シリコン社製、KF-96）を1部の割合で含むPSi混合物2を用いた以外は、実施例8と同様にして積層体9を得た。

[0066] <実施例10>

実施例9において、オープン中で、180℃で2時間加熱処理した以外は、実施例9と同様にして、積層体10を得た。

[0067] <実施例11>

実施例9において、オープン中で、220℃で2時間加熱処理した以外は、実施例9と同様にして、積層体11を得た。

[0068] <実施例12>

実施例9において、オープン中で、250℃で2時間加熱処理した以外は、実施例9と同様にして、積層体12を得た。

[0069] <実施例13>

潤滑剤として、ポリメチルヒドロジェンシロキサン（PMHS：信越シリコン社製、KF-99）を1部、ポリジメチルシロキサン（PDMS：信越シリコン社製、KF-96）を2部の割合で含むPSi混合物3を用いた。

PSi混合物3中に、製造例2で得た表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材1を超音波下で10分間浸漬し、PSi混合物3を多孔質部に含浸させた。

金属基材1を取り出し、25℃・大気圧下で45°の傾斜をつけて放置することで余分なPSi混合物3を除去した。

その後、オープン中で、220℃で2時間加熱処理し、PSi混合物3を固化させ、積層体13を得た。

[0070] <実施例14>

潤滑剤として、ポリメチルシルセスキオキサン（PSQ：信越シリコン社製、KR-4000G（50質量%イソパラフィン溶液））を用いた。

PSQの50質量%イソパラフィン溶液中に、製造例2で得た表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材1を超音波下で10分間浸漬した。

その後、室温（25℃）で乾燥して乾燥皮膜を形成し、積層体14を得た。

[0071] ＜比較例1＞

潤滑剤として、ポリメチルヒドロジェンシロキサン（PMHS：信越シリコン社製、KF-99）を用いた。

PMHS中に、製造例1で得た電解研磨A1基材を超音波下で10分間浸漬した。

電解研磨A1基材を取り出し、25℃・大気圧下で45°の傾斜をつけて放置することで余分なPMHSを除去した。

その後、オーブン中で、200℃で2時間加熱処理し、PMHSを固化させ、積層体15を得た。

[0072] ＜比較例2＞

比較例1において、潤滑剤としてポリジメチルシロキサン（PDMS：信越シリコン社製、KF-96）を用いたほかは、比較例1と同様にして、積層体16を得た。

[0073] ＜比較例3＞

比較例1において、潤滑剤としてアモルファスフッ素樹脂（CYTOP：AGC社製、CTL-107MK）を用いたほかは、比較例1と同様にして、積層体17を得た。

[0074] [評価]

＜測定方法等＞

[0075] （静的接触角の測定方法）

接触角計（協和界面科学社製、DM-CE1）を用い、マイクロシリンジから4μLの液滴を試料表面に滴下し、その液滴を装置付属のCCDカメラで観察して測定し、静的接触角を求めた。

[0076] （接触角ヒステリシスの測定方法） 接触角計（協和界面科学社製、DM-CE1）を用い、試料表面上の液滴約4μLに対してマイクロシリンジから液滴を注入しているときの接触角（前進接触角）と液滴を吸引しているとき

の接触角（後退接触角）を、装置付属のCCDカメラで観察して測定し、前進接触角と後退接触角の差を接触角ヒステリシスとして求めた。

[0077]（液滴転落角の測定方法）

電動傾斜ステージ上の試料の上に10 μ Lの液滴を載せ、その状態でステージを0.1°/sの速度で傾斜させて、液滴が転がり始める角度を液滴転落角として求めた。

[0078]（表面SEM）

表面形態の電子顕微鏡による観察（表面SEM）は、以下の方法で行った。

滑液性固体表面を、観察中のチャージアップを抑制するため、スパッタ装置（真空デバイス社製、MSP-20TK）を用いて、タングステンを約10nm程度製膜した。その後、電解放出型走査電子顕微鏡（ZEISS社製、Sigma-500）を用い、加速電圧2kV以下にて観察した。

[0079]（断面SEM及び断面EDS分析）

断面の観察と分析は、以下の方法で行った。

クロスセクションポリッシャ（日本電子社製、SM-09010）を用いて、断面試料を作製した。その後、EDS（ブルカー社製、XF6-30）を備えた電解放出型走査電子顕微鏡（ZEISS社製、Sigma-500）を用い、加速電圧2kV以下にて観察及びEDS分析を行った。

[0080]（摩耗試験）

ボールオンフラットトライボメーター（CSM Instruments社製）を使用し、SUJ2鋼ボールを用い、荷重1.0N、回転半径1.5mm、回転速度1mm/s又は10mm/sの条件で行った。

[0081]（氷付着力の測定方法）

氷付着力の測定は、以下に示すせん断付着強度試験で行った。

水冷式冷却ユニット（VICS社製、WLVP-30）上に固定した試料に、針金を巻き付けた筒状のポリエステル製容器を乗せ、ペルチェコントローラ（VICS社製、VPE-20）を制御して、-20℃で30分冷却

を行った。

その後、容器内へ純水を満たし、再度 -20°C で30分冷却して容器内の純水を凍結させ、試料表面に氷塊を形成させた。氷塊形成後は、 -20°C に保持した水冷式冷却ユニット上に試料を乗せたまま、応力測定機（イマダ社製、ZTS-50N）の先端を容器に巻き付けた針金に噛ませて測定機を手動で水平方向に引っ張り、氷塊が試料表面から剥離した時のせん断応力を求め氷付着力とした。

[0082] <濡れ性>

実施例1、3及び6で得られた積層体1、3及び6について、表1に示す表面張力を有する液体（水（溶媒1）、エチレングリコール（溶媒2）、菜種油（溶媒3）、ヘキサデカン（溶媒4）及びエタノール（溶媒5））に対する、静的接触角（ $^{\circ}$ ）、前進接触角と後退接触角の差である接触角ヒステリシス（ $^{\circ}$ ）及び液滴量 $10\mu\text{L}$ における液滴転落角（ $^{\circ}$ ）を測定した。結果を表1に示す。

[0083] [表1]

積層体 種類	溶剤 種類	溶剤層 厚さ (μm)	溶媒種	溶媒 表面張力 (mN/m)	静的 接触角 ($^{\circ}$)	接触角 ヒステリシス ($^{\circ}$)	液滴 転落角 ($^{\circ}$)
積層体1	PMHS	1.40	水	72.8	106.7 ± 1.3	2.2 ± 2.2	10.1 ± 3.9
			エチレングリコール	48.4	62.6 ± 3.5	7.4 ± 5.1	8.2 ± 1.9
			菜種油	35.0	56.9 ± 3.1	7.3 ± 4.5	6.4 ± 0.5
			ヘキサデカン	27.6	37.4 ± 4.1	6.4 ± 2.9	6.4 ± 2.9
			エタノール	22.4	32.9 ± 2.0	2.4 ± 1.7	4.3 ± 0.8
積層体3	PDMS	0.36	水	72.8	108.9 ± 1.4	4.2 ± 2.9	4.0 ± 0.7
			エチレングリコール	48.4	74.2 ± 5.9	6.7 ± 4.4	3.2 ± 0.9
			菜種油	35.0	35.6 ± 3.2	5.9 ± 4.2	3.3 ± 0.5
			ヘキサデカン	27.6	14.1 ± 5.7	—	180
			エタノール	22.4	24.3 ± 2.6	—	180
積層体6	CYTOP	3.00	水	72.8	115.8 ± 0.4	7.3 ± 3.1	12.8 ± 3.3
			エチレングリコール	48.4	92.1 ± 3.7	9.1 ± 5.2	11.6 ± 2.4
			菜種油	35.0	69.9 ± 1.3	8.0 ± 2.9	10.6 ± 0.9
			ヘキサデカン	27.6	56.7 ± 1.8	9.7 ± 5.2	12.4 ± 2.6
			エタノール	22.4	49.7 ± 3.8	5.9 ± 2.7	12.2 ± 1.5

[0084] 表1より、積層体1、3及び6の溶媒（水：表面張力 72.8 mN/m ）に対する静的接触角は、 $100\sim 120^{\circ}$ であり、水以外の有機溶媒に対する静的接触角は 90° 以下となっている。これらより、積層体1、3及び6の表面は、撥水性であり親油性であることがわかる。静的接触角からみて、

溶媒 2～5 についての撥液性は高くないが、優れた滑液性を示す。なお、接触角ヒステリシス（前進接触角と後退接触角の差）は、積層体 1、3 及び 6 のいずれについても、溶媒 1～5 に対して約 10° 以下となっており、溶媒の表面張力の影響が小さいことがわかる。

さらに、溶媒 $10\ \mu\text{L}$ における液滴転落角について、積層体 1 における溶媒 1～5 の液滴転落角はいずれも 11° 以下、積層体 3 における溶媒 1～3 の液滴転落角はいずれも 5° 以下、積層体 6 における溶媒 1～5 の液滴転落角はいずれも 13° 以下であり、優れた滑液性を有していることがわかる。

[0085] 実施例 1、3、6 及び 14 で得られた積層体 1、3、6、14 及びポリテトラフルオロエチレン板（PTFE 板）について、水滴量 $10\ \mu\text{L}$ 及び $30\ \mu\text{L}$ における転落角を測定した。結果を表 2 に示す。

[表2]

積層体 種類	潤滑剤 種類	水滴量 (μL)	水滴転落角 ($^{\circ}$)
積層体 1	PMHS	10	10.1 ± 3.9
		30	5.8 ± 1.1
積層体 3	PDMS	10	4.0 ± 0.7
		30	2.2 ± 0.3
積層体 6	CYTOP	10	12.8 ± 3.3
		30	7.6 ± 0.5
積層体 14	PSQ	10	90
		30	22.1 ± 1.9
PTFE 板	—	10	67.3 ± 8.1
		30	32.1 ± 6.0

[0086] 表 2 より、積層体 1、3、6 及び 14 の水滴量 $30\ \mu\text{L}$ における水転落角と、積層体 1、3 及び 6 の水滴量 $10\ \mu\text{L}$ における水転落角は、PTFE 板の水接触角より小さく、滑水性に優れることがわかった。特に、水滴転落角からみて、積層体 1、3 及び 6 の滑水性が優れていることがわかる。

[0087] <濡れ性の加熱処理温度の影響>

実施例 1～5、9～12 で得られた積層体 1～5、9～12 について、水の静的接触角 ($^{\circ}$) 及び水滴量 $10\ \mu\text{L}$ における水滴転落角 ($^{\circ}$) を測定した。結果を表 3 に示す。

[表3]

積層体 種類	潤滑剤組成		潤滑剤種類	加熱温度 (°C)	水接触角 (°)	水滴転落角 (°)
	PMHS	PDMS				
積層体 1	1	0	PMHS	200	105.7±1.3	10.1±3.9
積層体 2	1	0	PMHS	150	107.4±0.9	4.0±0.5
積層体 3	0	1	PDMS	300	108.9±1.4	4.0±0.7
積層体 4	0	1	PDMS	280	106.5±1.7	3.3±0.7
積層体 5	0	1	PDMS	250	104.1±4.3	2.0±0.3
積層体 9	1	1	PSi混合物 2	200	106.9±1.3	8.2±1.5
積層体 10	1	1	PSi混合物 2	180	105.8±1.2	5.1±1.0
積層体 11	1	1	PSi混合物 2	220	107.2±2.2	9.2±1.3
積層体 12	1	1	PSi混合物 2	250	102.5±2.2	9.6±1.0

[0088] PMHSを加熱処理した場合、150℃ではゲル状であり、200℃では固体状（粉末状）である。

PDMSを加熱処理した場合、250℃では液状であり、280℃ではゲル状であり、300℃では固体状（粉末状）である。

PSi混合物2を加熱処理した場合、180℃、200℃、220℃及び250℃、いずれもゲル状である。

表3より、加熱処理後に潤滑剤がゲル状となるように加熱処理温度を調整して得られた積層体2及び4は、加熱処理後に潤滑剤が固体状となるように加熱処理温度を調整して得られた積層体1及び3と比較して、水転落角が小さくなっている。これより、潤滑剤の加熱処理温度を調整することで、水転落角等の積層体の滑液性（滑水性）を制御し得ることがわかる。

[0089] <表面形態>

実施例1、3、6で得られた積層体1、3、6及び製造例2で得られた金属基材1の表面形態を、電子顕微鏡により観察した。結果を図1に示す。

図1より、金属基材1の表面は、細孔径30～50nmの細孔が表面に存在している多孔質部を有していることがわかる。一方で、積層体1、3及び6の表面は、いずれも表面が平滑であることがわかる。なお、積層体3の表面には、熱収縮由来の皺の発生が確認された。

[0090] <表面部断面形態>

実施例1、3、6で得られた積層体1、3、6の表面部の断面形態を、電子顕微鏡により観察した。表面部の断面SEM像を図2に示す。また、多孔

質部のSEM像を併せて図2に示す。

実施例1、3、6で得られた積層体1、3、6の表面部の断面をEDS分析した結果を図3に示す。

比較例1～3で得られた積層体15～17の表面部の断面形態を、電子顕微鏡により観察した。表面部の断面SEM像を図4に示す。

図2における表面部の断面SEM像より、積層体1、3、6の表面部は、金属層3の上に設けられた多孔質部2内に潤滑剤が入り込むとともに、多孔質部2上に潤滑剤層1が形成されていることがわかる。また、図2における多孔質部のSEM像及び図3より、積層体1、3、6の多孔質部には、潤滑剤が充填されており、特に、積層体1及び3は、潤滑剤の充填率が高いことがわかる。

一方、図4より、積層体15～17は、金属層3の上に直接潤滑剤層1が形成された構造となっていることがわかる。

[0091] <耐摩耗性>

実施例1、3、6で得られた積層体1、3、6及び比較例1～3で得られた積層体15～17について、回転速度1mm/sの条件で摩耗試験を行った。結果を摩擦係数（動摩擦係数）が0.6を超えた時の回転数（摩擦係数0.6超時の回転数）と初期摩擦係数を表4に示す。

積層体6と積層体17について、200回転終了後における、表面形態の写真、表面形態の電子顕微鏡写真、及び表面部の断面EDS分析の結果表面画像を、図5に示す。

[0092] [表4]

積層体 種類	潤滑剤 種類	初期 摩擦 係数	摩擦係数 0.6超時の 回転数
積層体1	PMHS	<0.2	81
積層体3	PDMS	<0.5	980
積層体6	CYTDP	<0.2	14095
積層体15	PMHS	<0.2	4
積層体16	PDMS	<0.5	41
積層体17	CYTDP	<0.2	190

[0093] 表4より、積層体1、3、6と積層体15～17では、初期摩擦係数に大

きな差が生じていないことがわかる。しかしながら、積層体 15～17 は、少ない回転数で摩擦係数（動摩擦係数）が 0.6 を超えるが、積層体 1、3、6 は、回転数が増えても低い摩擦係数を維持しており、耐摩耗性が大幅に改善しているのがわかる。

積層体 1、3、6 は、多孔質部にまで潤滑剤が浸透しており、かつ液相の密着性が改善することで、耐摩耗性が改善したものと考えられる。

これより、積層体 1、3、6 は、積層体 15～17 と比較して、大幅に耐久性が改善されていることがわかる。

さらに、図 5 より、積層体 6 は、200 回転後であっても潤滑剤層が表面に残っているのに対し、積層体 17 は、潤滑剤層が剥離し、素地のアルミニウムが露出していることがわかる。

[0094] <耐摩耗性の加熱処理温度依存性>

実施例 1～4、9～12 で得られた積層体 1～4～12 について、回転速度 10 mm/s の条件で摩耗試験を行ない、摩擦係数が 0.6 を超えた時の回転数（摩擦係数 0.6 超時の回転数）を測定した。結果を表 5 に示す。

また、積層体 9 について、100 回転終了後における、表面形態の写真、表面形態の電子顕微鏡写真、及び表面部の断面 EDS 分析の結果表面画像を、図 6 に示す。

[0095] [表5]

積層体 種類	潤滑剤組成		潤滑剤種類	加熱温度 (℃)	摩擦係数 0.6超時の 回転数
	PMHS	PDMS			
積層体 1	1	0	PMHS	200	45
積層体 2	1	0	PMHS	150	105
積層体 3	0	1	PDMS	300	88
積層体 4	0	1	PDMS	280	22092
積層体 9	1	1	PSi混合物 2	200	1046
積層体 10	1	1	PSi混合物 2	180	51706
積層体 11	1	1	PSi混合物 2	220	547
積層体 12	1	1	PSi混合物 2	250	470

[0096] 表 5 より、加熱処理後の潤滑剤がゲル状である積層体 2、4、9 及び 10 は、加熱処理後の潤滑剤がゲル状ではない積層体 1、3、11 及び 12 と比較して、回転数が増えても低い摩擦係数を維持しており、耐摩耗性がより改

善されていることがわかる。

さらに、図6より、積層体9は、100回転後であっても潤滑剤層が表面に残っており、低い摩擦係数を維持していることがわかる。

[0097] <耐食性>

実施例1、3、6で得られた積層体1、3、6及び製造例1で得られた電解研磨A1基材を、それぞれ酢酸が2g/L及び塩化ナトリウムが10g/Lの割合で含まれpHが3の水溶液中に浸漬した。積層体1、3、6及び電解研磨A1基材を作用極とし、Ag/AgCl（飽和KCl水溶液）を参照極、プラチナを対極として、走査速度1mV/sで走査して、動電位分極測定を行ない、腐食電流密度を測定した。

動電位分極測定を行った後の、積層体1、3、6及び電解研磨A1基材の表面形態の写真を、図7に示す。

[0098] 積層体1、3、6の腐食電流密度値は、電解研磨A1基材の腐食電流密度値よりも5桁以上減少していた。これより、積層体1、3、6は、電解研磨A1基材よりも耐食性に優れたものであることがわかる。

さらに、図7より、積層体1、3、6の表面には、目立った孔食が発生していないのに対し、電解研磨A1基材表面には、多数の孔食が発生したことがわかる。

[0099] <耐氷性>

20℃に設定したペルチェ素子の上に、実施例1、3、6で得られた積層体1、3、6及び製造例1で得られた電解研磨A1基材を載置し、積層体1、3、6及び電解研磨A1基材の上にOリングを載置し、これらを、温度20℃・湿度60%の恒温恒湿槽中に入れた。次いで、ペルチェ素子の温度を-20℃に下げて30分放置した。その後、超純水製造装置（Milli-Q）で製造した超純水をOリング内に入れて満たし、さらに-20℃で30分冷却して氷塊を作製した。

次いで、Oリング内に作製された氷塊を除去する際の氷付着力を測定した。さらに、積層体1、3、6については、同様の手順を繰り返し、各回にお

ける氷付着力をそれぞれ測定した。結果を表6に示す。

[0100] [表6]

		積層体 1	積層体 2	積層体 3	電解研磨 Al 基材
潤滑剤種類		PMHS	PDMS	CYTOP	---
氷 付 着 力 (kPa)	1 回目	74.0±19.5	119.9±37.3	48.4±4.0	710.7±164.1
	2 回目	87.0	146.3	51.2	---
	3 回目	34.1	212.2	119.5	---
	4 回目	214.6	76.4	65.0	---
	5 回目	258.5	76.4	75.6	---
	6 回目	209.6	76.4	157.7	---
	7 回目	169.9	82.1	51.2	---

[0101] 表6より、 -20°C における氷付着力（氷塊のせん断付着強度）は、電解研磨Al基材では700kPaを超える大きな値を示したが、積層体1、3、6では約50～120kPaほどの低い値を示し、優れた難着氷性を有することがわかる。

[0102] <アノード酸化条件の影響>

実施例6で得られた積層体6及び実施例7で得られた積層体7について、多孔質部における各原子数濃度（atom%）、多孔質部のフッ素原子及びアルミニウム原子の和に対するフッ素原子の割合 $F/(F+Al)$ 、ボールオンフラットトライボメーターによる耐摩耗試験（回転速度1mm/s）における、摩擦係数が0.3又は0.6を超えたときの回転数を、それぞれ表7に示す。

金属基材1及び金属基材2の、表面形態の電子顕微鏡写真を図8に示す。

積層体3及び積層体4の、表面部の断面形態の電子顕微鏡写真を図9に示す。

積層体3及び積層体4の、表面部の断面EDS分析の結果を図10に示す。

[0103]

[表7]

金属基材		金属基材 1	金属基材 2
金属基材酸化剤		H_2SO_4	H_3PO_4
積層体		積層体 3	積層体 4
多孔質部の 原子数濃度 (atom%)	Al	29.33	18.48
	O	56.98	57.43
	C	2.87	12.78
	F	10.87	11.31
多孔質部の $\text{F}/(\text{F}+\text{Al})$ (%)		27.1	37.8
摩擦係数0.3超時の 回転数		1400	4710
摩擦係数0.6超時の 回転数		13912	15197

[0104] 表7及び図8～10より、電解研磨Al板に多孔質部を形成する際のアノード酸化条件を調整することで、多孔質部の孔径を調整することが可能であり、多孔質部の孔径が大きくなることで、多孔質部における潤滑剤の充填率を向上させることが可能となることがわかる。

また、表7におけるボールオンフラットトライボメーターによる耐摩耗試験（回転速度1mm/s）の結果より、積層体3と比較して多孔質部に潤滑剤を多く含む積層体4は、耐摩耗性が向上していることがわかる。

[0105] <PSi混合物の各種評価>

実施例1、3、8、9、13で得られた積層体1、3、8、9及び13について、水に対する静的接触角（°）、水に対する前進接触角と後退接触角の差である接触角ヒステリシス（°）及び水30μLにおける水滴転落角（°）を測定した。結果を表8に示す。

さらに、積層体1、3、8、9及び13について、多孔質部における各原子数濃度（atom%）、多孔質部のフッ素原子及びアルミニウム原子の和に対するフッ素原子の割合 $\text{F}/(\text{F}+\text{Al})$ 、ボールオンフラットトライボメーターによる耐摩耗試験（回転速度10mm/s）における、摩擦係数が0.3又は0.6を超えたときの回転数を、それぞれ表8に併せて示す。

積層体8、9、13の、表面部の断面形態の電子顕微鏡写真を図11に示す。

積層体 8、9、13 の、表面部の断面 EDS 分析の結果を図 12 に示す。

[0106] [表8]

積層体種類		積層体 1	積層体 8	積層体 9	積層体 13	積層体 3
潤滑剤組成	PMHS	1	2	1	1	0
	PDMS	0	1	1	2	1
潤滑剤種類		PMHS	PSi混合物1	PSi混合物2	PSi混合物3	PDMS
静的接触角 (°)		105.7±1.3	106.3±0.6	106.9±1.3	108.7±1.2	108.9±1.4
水滴転落角 (°)		10.1±3.9	13.3±2.5	8.2±1.5	5.3±0.4	4.0±0.7
多孔質部 原子数濃度 (atom%)	Al	20.93	19.17	17.65	10.04	21.89
	O	60.00	43.95	57.91	55.75	59.57
	C	11.44	20.69	14.29	19.05	10.17
	Si	7.63	16.19	10.15	14.16	8.37
多孔質部 Si/(Al+Si) (%)		26.7	45.8	36.5	58.5	27.7
摩擦係数 0.6 超時の 回転数		45	1140	1125	10827	88

[0107] 表 8 より、PMHS 及び PDMS から構成される PSi 混合物 1～3 は、PMHS 又は PDMS 単独で用いた場合と比較して、水に対する静的接触角及び水滴転落角がほとんど変化しておらず、優れた滑水性を示すことがわかる。

表 8、図 11 及び 12 より、PSi 混合物 1～3 は、PMHS 又は PDMS 単独で用いた場合と比較して、多孔質部内に多く入り込んでいる（多孔質部における充填率が高い）ことが分かり、潤滑剤層の密着性が高くなっていることがわかる。

表 8 より、PSi 混合物 1～3 は、ボールオンフラットトライボメーターによる耐摩耗試験（10 mm/s）において、摩擦係数が 0.6 を超えた時の回転数が、PMHS 又は PDMS 単独で用いた場合と比較して極めて高くなっており、優れた耐摩耗性を示すことがわかる。

[0108] [表面の少なくとも一部に多孔質部を有するステンレス鋼基材の作製]

<製造例 4>

SUS304 ステンレス鋼を #1500 の SiC 紙にて湿式研磨後、アセトン脱脂し、乾燥後、2.67M の水酸化ナトリウム + 0.133M ペルオキソニ硫酸アンモニウムの水溶液に室温（25℃）下で 18 時間浸漬して、

表面の少なくとも一部に多孔質層を有するステンレス鋼基材を作製した。作製されたステンレス鋼基材表面のSEM写真を図13に示す。

[0109] <実施例15>

[表面の少なくとも一部に多孔質部を有するステンレス鋼基材の滑液化]

製造例4で作製されたステンレス鋼基材を、ポリジメチルシロキサン（PDMS：信越化学工業社製、KF-96-100CS）に浸漬し、多孔質部にPDMSを含浸させた。スピンコーターを用い、5,000rpmで60秒処理して余分なPDMSを除去した後に、電気炉中で、300℃で2時間熱処理し、PDMSを固化して積層体15を得た。

[0110] [表面の少なくとも一部に多孔質酸化被膜を有するチタン基材の作製]

<製造例5>

JIS2種のチタン板を、1.0Mの塩化ナトリウムを含むエチレングリコール溶液中、20℃において、30Vで10分、その後10Vで10分電解研磨を行い、平滑な表面を得た。

電解研磨したチタン板を、20℃において、0.1Mのフッ化アンモニウムと1.0Mの水を含むエチレングリコール電解液中で40Vにて5分アノード酸化し、表面の少なくとも一部に多孔質酸化被膜を有するチタン基材を作製した。この被膜には、フッ化物イオンも含まれているため、エチレングリコールで洗浄後に350℃にて3時間熱処理を行い、非晶質な酸化物へと変化させた。作製されたチタン基材表面のSEM写真を図14に示す。図14に示されるように、作成されたチタン基材表面には、直径30nm～50nmのシリンダー状細孔を多数持つ多孔質酸化被膜が形成されている。

[0111] [表面の少なくとも一部に多孔質酸化被膜を有するチタン基材の滑液化]

<実施例16>

製造例5で作製されたチタン基材を用いたほかは、実施例15と同様にして、積層体16を得た。

[0112] [表面の少なくとも一部に多孔質被膜を有する亜鉛基材の作製]

<製造例6>

厚さ 1 mm で純度 99.99% の Zn 板を、アセトン中で 5 分、エタノール中で 5 分、超音波洗浄機 (W-113) を用いて超音波洗浄することで電解研磨前処理を行った。次いで、3:7 の体積比で混合したリン酸:99.5% エタノール溶液 1 L 中、5℃以下に冷却し激しく攪拌しながら、20 V の電圧を 10 分印加して電解研磨を行った。電解研磨に際して、対極には、12 cm × 17 cm の SUS 304 ステンレス鋼板を用いた。電解研磨後、脱イオン水で洗浄し、圧縮空気で乾燥した。次いで、電解研磨した Zn 板を、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の水酸化カリウム水溶液中、室温 (25℃) で、電圧 4 V で 1800 秒間定電圧アノード酸化し、表面の少なくとも一部に多孔質被膜を有する亜鉛基材を作製した。作製された亜鉛基材表面及び断面の SEM 写真を図 14 に示す。

[0113] [表面の少なくとも一部に多孔質被膜を有する亜鉛基材の滑液化]

<実施例 17>

製造例 6 で作製された亜鉛表面を、ポリメチルヒドロジェンシロキサン (PMHS: 信越化学製 KF-99) に含浸後、200℃にて 2 時間熱処理して積層体 17 を得た。

[0114] [表面の少なくとも一部に多孔質被膜を有する鉄基材の作製]

<製造例 7>

厚さ 0.3 mm で純度 99.99% の Fe 板を、アセトン中で 5 分超音波洗浄した。次いで、試料のアノード酸化は、無攪拌の $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のフッ化アンモニウムと $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の超純水を含むエチレングリコール溶液中にて、無攪拌で、80 V の定電圧で 5 分間処理してアノード酸化した。次いで、昇温速度 5 K/分 で昇温し、大気中 400℃にて 30 分間熱処理を行い、フッ化物を多く含むアノード酸化膜を多孔質酸化物被膜へと変化させて、表面の少なくとも一部に多孔質被膜を有する鉄基材を作製した。作製された鉄基材表面の SEM 写真を図 15 に示す。

[0115] [表面の少なくとも一部に多孔質被膜を有する鉄基材の滑液化]

<実施例 18>

製造例 7 で作製された鉄基材を用いたほかは、実施例 15 と同様にして、積層体 18 を得た。

[0116] [メソポーラスアルミナ多孔質体の作製]

<製造例 8>

α -アルミナ粉末 (Baikowski 社製、「BAIKALOX 1.0CR」) を 20 MPa で一軸加圧し、空气中 1200℃ で 12 時間焼成して、マクロポーラスな α -アルミナペレット (直径 12 mm、厚さ 1.0 mm) を得た。

アルミニウムトリセーブトキシド 8.4 部を 90℃ の熱水 50 mL と混合し、攪拌して白色ゾルを得た。得られた白色ゾルに、0.1 M 硝酸水溶液 1 mL を加えて処理し、1 M ベーマイト (γ -Al(OH)₃) クリアゾルを得た。

ポリビニルアルコール (PVA) 1.05 部 (PolyScience 社製、重量平均分子量 $M_w = 78,000$) を攪拌しながら沸騰水 50 mL と混合して、PVA 溶液を得た。

前記 1 M ベーマイト (γ -Al(OH)₃) クリアゾル 30 mL と、前記 PVA 溶液 20 mL を混合して、0.6 M ベーマイトゾルを得た。

前記 α -アルミナペレット上に、前記 0.6 M ベーマイトゾルを、3000 rpm / 分で 20 秒間スピんキャストした後に、室温 (25℃) で 3 時間乾燥し、更に空气中 700℃ で 3 時間アニーリングして厚さ 1.2 μ m のメソポーラス γ -アルミナ層を析出させ、メソポーラスアルミナ多孔質体を作製した。

[0117] [メソポーラスアルミナ多孔質体の滑液化]

<実施例 19>

製造例 8 で作製されたメソポーラスアルミナ多孔質体に、アモルファスフッ素樹脂 (CYTOP: AGC 社製, CTL-107MK) を滴下し、メソポーラスアルミナ多孔質体全面がアモルファスフッ素樹脂で覆われるようにして約 10 分間静置した後に、80℃ で 30 分間、次いで 180℃ で 30 分

間熱処理して積層体 19 を得た。

[0118] [積層体 15～19 の滑液表面特性]

積層体 15～19 について、4 μ L の水滴における静的接触角 (°) 及び 10 μ L の水における液滴転落角 (°) を測定した。結果を表 9 に示す

[0119] [表9]

積層体種類	基材	潤滑剤種類	静的接触角	液滴転落角
積層体 15	SUS304	PDMS	102.3 $\pm$ 5.5	2.7 $\pm$ 0.8
積層体 16	Ti	PDMS	106.0 $\pm$ 3.3	1.5 $\pm$ 0.3
積層体 17	Zn	PMHS	98.3 $\pm$ 0.8	3.3 $\pm$ 0.9
積層体 18	Fe	PDMS	103.4 $\pm$ 4.2	3.1 $\pm$ 0.6
積層体 19	Al ₂ O ₃	CYTOP	113.5 $\pm$ 3.7	18.4 $\pm$ 0.5

[0120] 製造例 1～3、実施例 1～14、比較例 1～3、それらの評価結果に係る表 1～表 8 及び図 1～図 12 より、電解酸化（アノード酸化）によって形成した多孔質部内に潤滑剤を注入し加熱処理を行なうことで作製した滑液性固体表面は、さまざまな液体に対して優れた滑液性を有しており、多孔質部によって潤滑剤と基板との密着性が向上し、優れた機械的耐久性を示すことがわかった。

製造例 4～7、実施例 15～18、それらの評価結果に係る表 9 及び図 13～図 16 より、ステンレス（SUS304）基材、チタン、亜鉛又は鉄の表面に形成された多孔質部内に潤滑剤を含浸し加熱処理を行うことで作製した滑液性固体表面は、水滴の静的接触角が 95° 以上であって撥水性を示し、水滴量 10 μ L における液滴転落角がいずれも 5° 以下であることから、優れた水に対する滑液性を有していることが分かる。

製造例 8、実施例 19 及びその評価結果に係る表 9 より、多孔質体に潤滑剤を含浸し加熱処理を行うことで作製した、多孔質部及び多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている潤滑剤から形成された有機層を有する滑液性固体表面は、水滴の静的接触角が 110° 以上であって優れた撥水性を示し、水滴量 10 μ L における液滴転落角が 20° 以下であり、水に対する滑液性を有していることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、

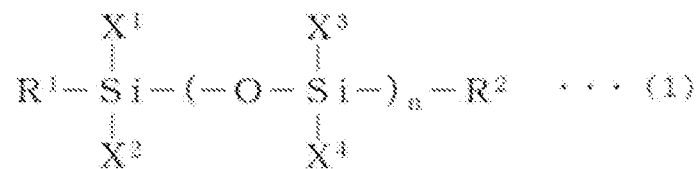
前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である、積層体。

[請求項2] 金属基材、前記金属基材の少なくとも一部に設けられた多孔質部、及び、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を有し、

前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である、積層体。

[請求項3] 前記ポリシロキサンが、下記式(1)；

[化1]



(式(1)中、R¹、R²、X¹及びX³は、それぞれ独立にアルキル基、芳香族基、不飽和炭化水素基であり、X²及びX⁴は、それぞれ独立にアルキル基、芳香族基、不飽和炭化水素基、水素であり、nは2以上の整数である。n個のX³及びX⁴は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。)

で表される化合物である、請求項1又は2に記載の積層体。

[請求項4] 前記有機層が、ゲル状である、請求項1又は2に記載の積層体。

[請求項5] 滑液性、防汚性、撥液性、及び滑雪・滑氷性の1以上を有する、請求項1又は2に記載の積層体。

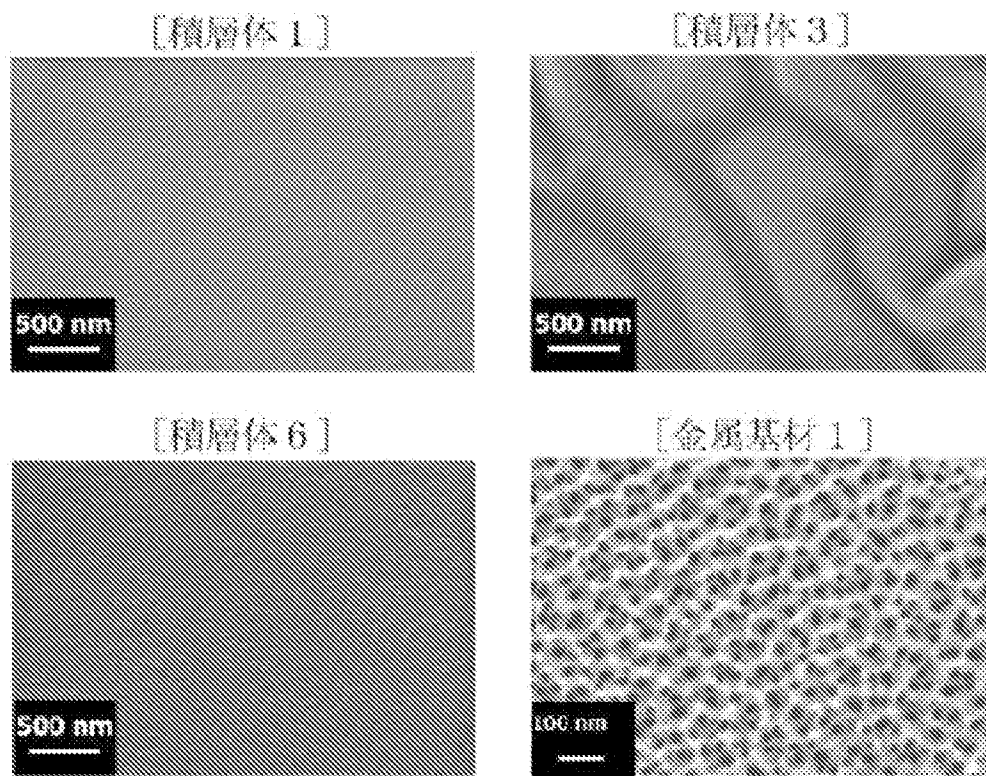
[請求項6] 電線、鉄塔、金属構造物、電柱、変圧器、電線附属物、送電関連器具、標識、看板、アンテナ、屋根、靴、車両、航空機、ガードレール、建材、食品プラント用部材として用いられる、請求項1又は2に記

載の積層体。

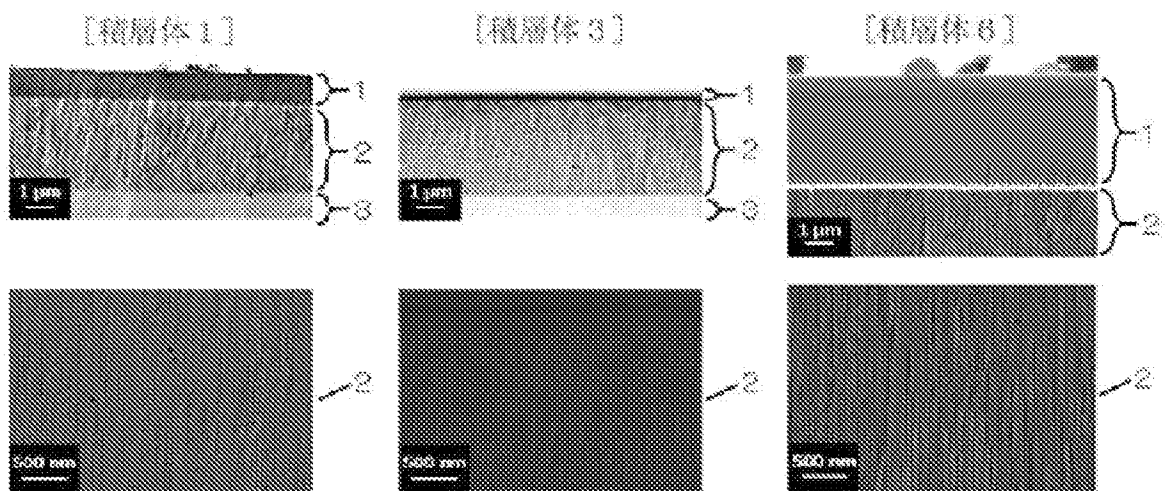
- [請求項7] 表面の少なくとも一部に多孔質部を有する金属基材上に、前記多孔質部の少なくとも一部を被覆するとともに多孔質部内部に充填されている有機層を形成する工程、及び、
- 前記有機層を加熱する工程、
- を有し、
- 前記有機層が、ポリシロキサン及び／又はアモルファスフッ素樹脂の1つ以上から形成された層である、
- 積層体の製造方法。

- [請求項8] 金属基材の表面の少なくとも一部に多孔質部を形成する工程を有する、請求項7に記載の方法。

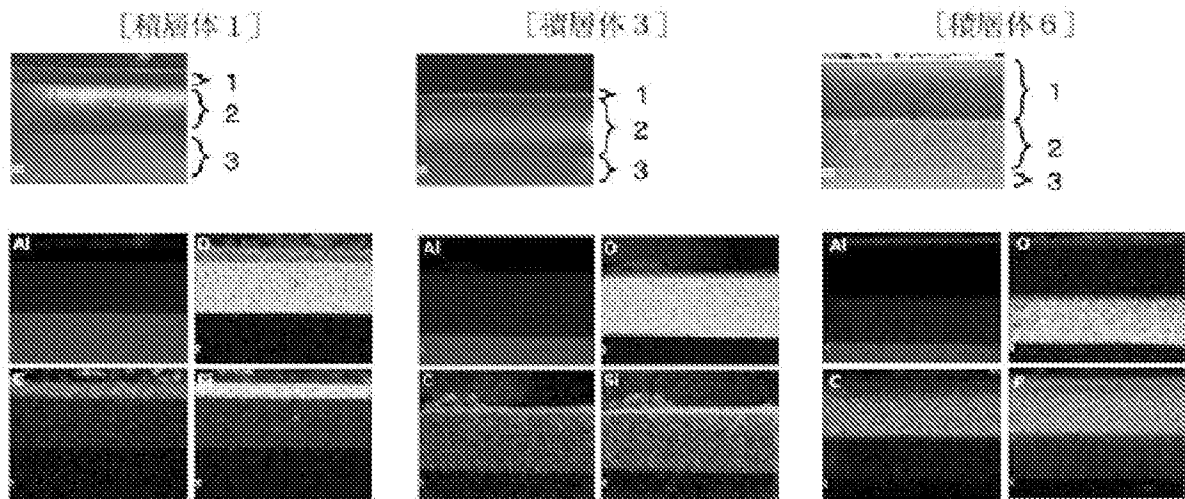
[図1]



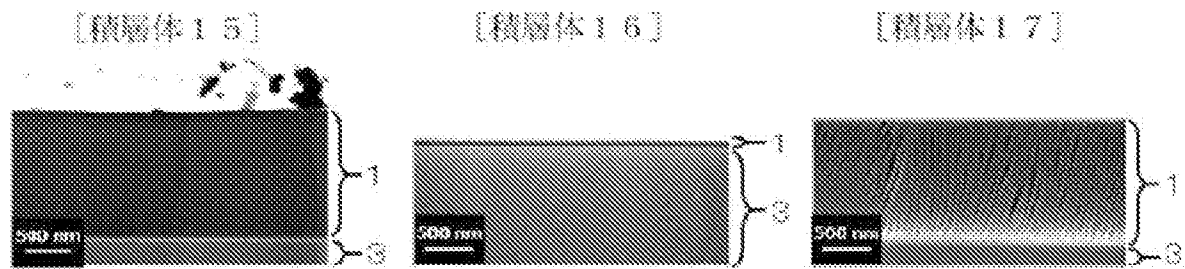
[図2]



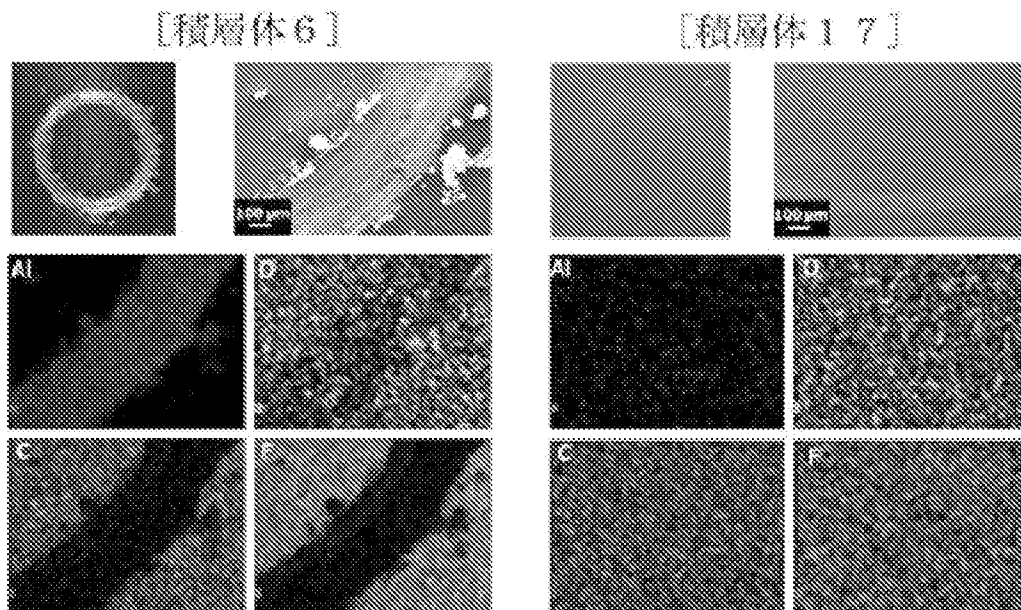
[図3]



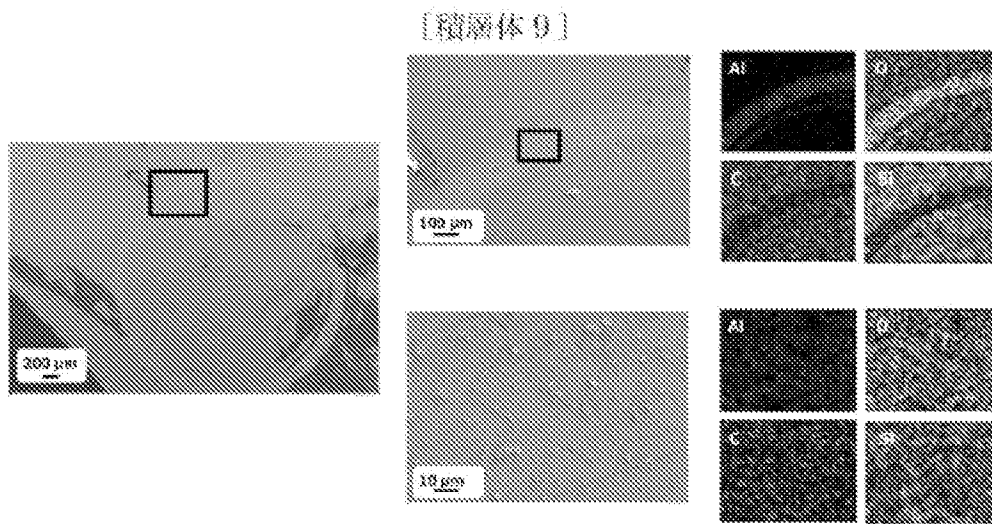
[図4]



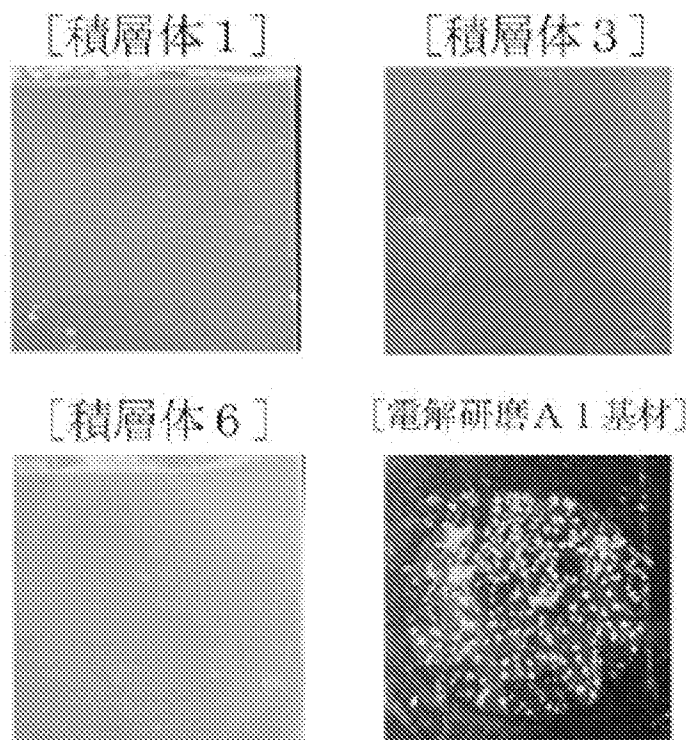
[図5]



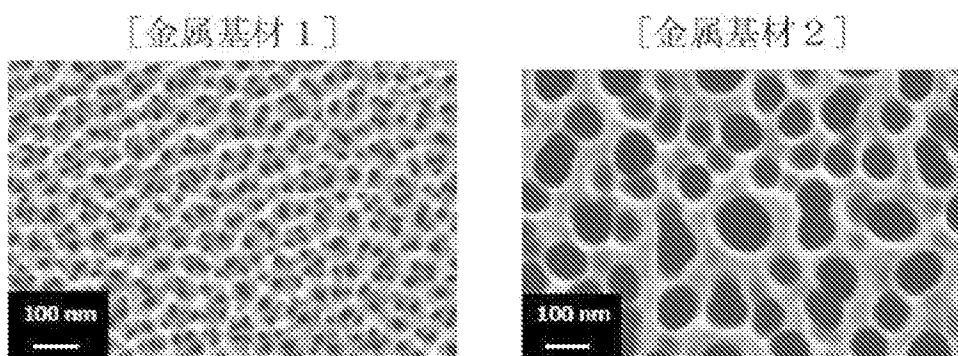
[図6]



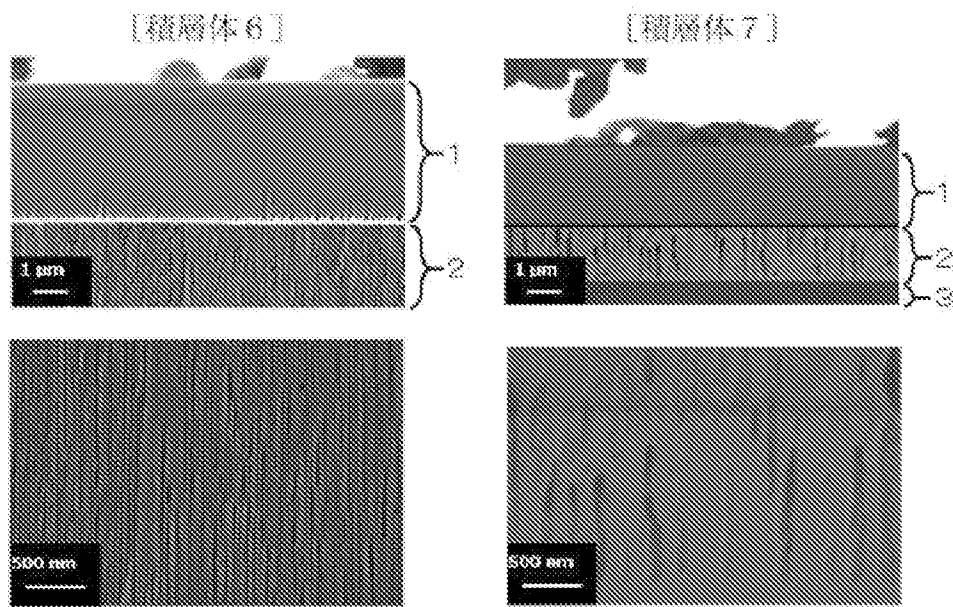
[図7]



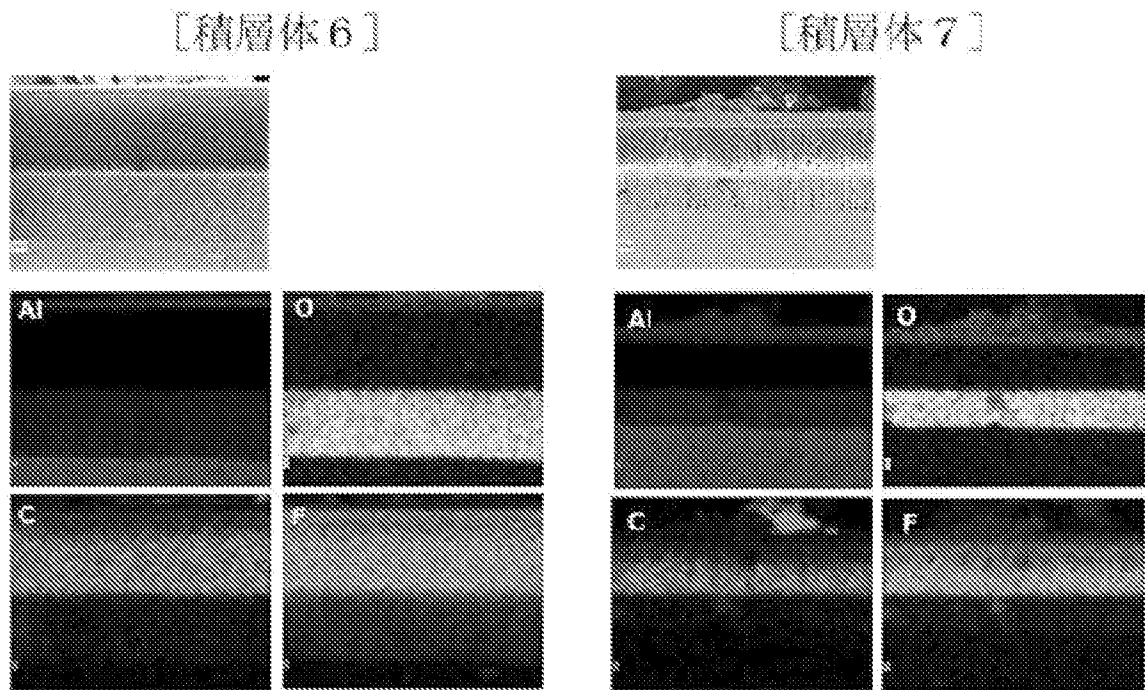
[図8]



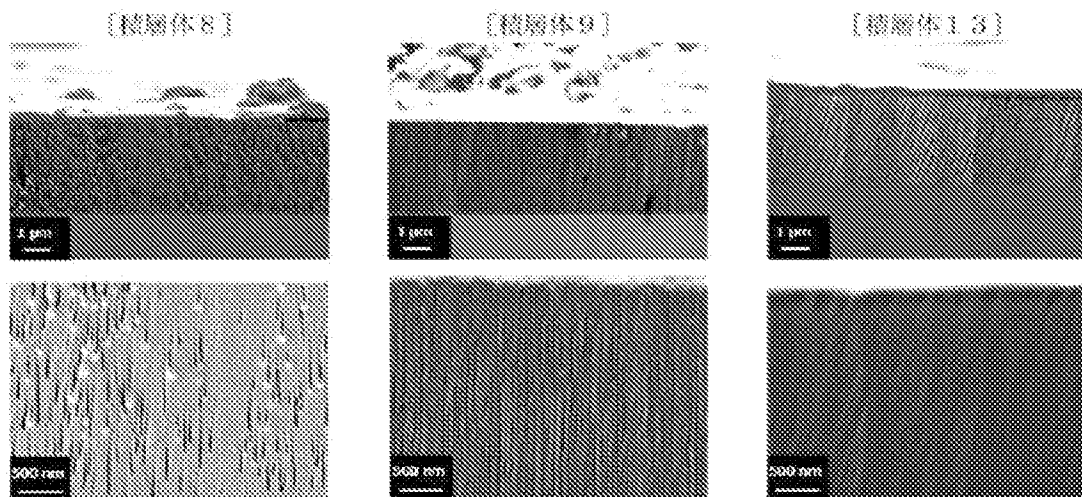
[図9]



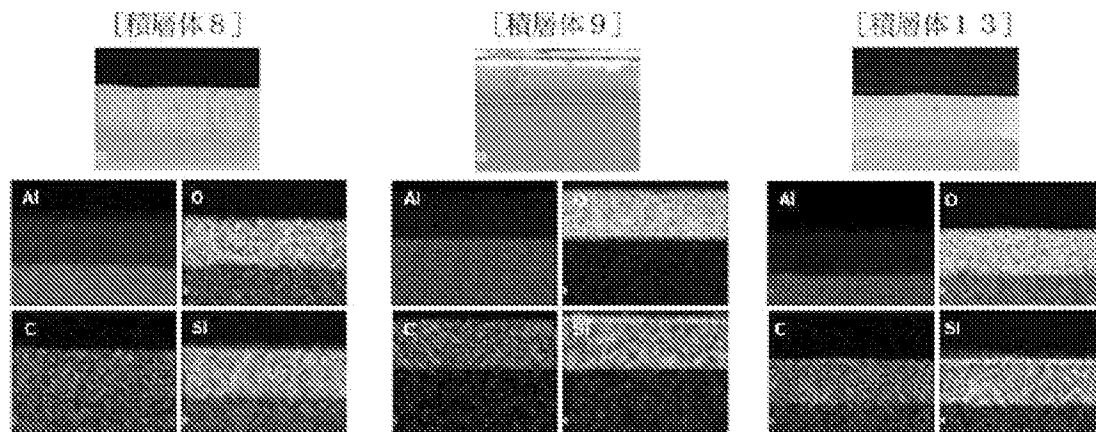
[図10]



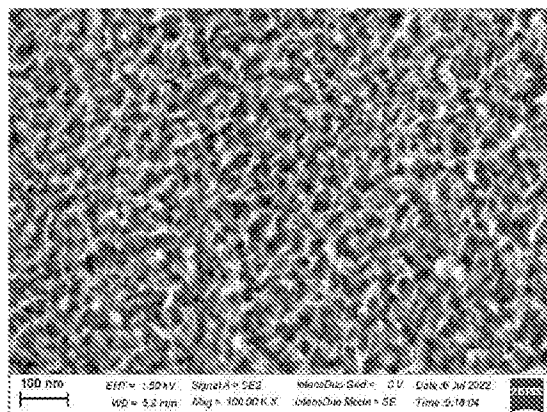
[図11]



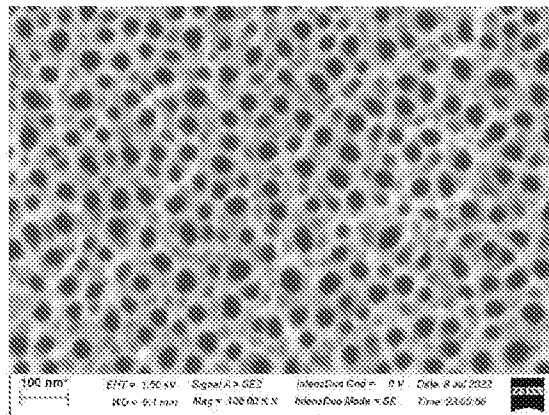
[図12]



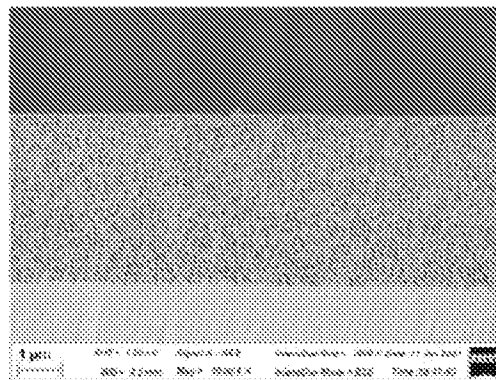
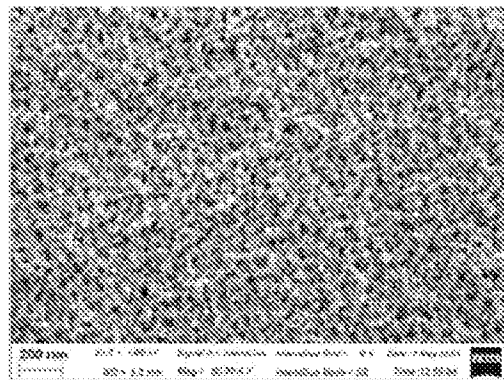
[図13]



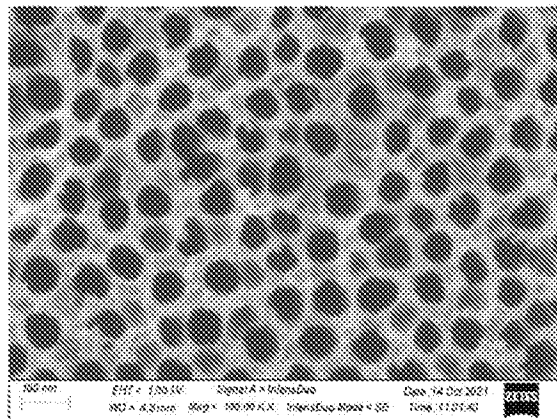
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 15/08**(2006.01)i; **C09K 3/18**(2006.01)i; **C25D 11/18**(2006.01)i

FI: B32B15/08 Q; C09K3/18 102; C09K3/18 104; C25D11/18 A

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)

B32B15/08; C09K3/18; C25D11/18

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2019/035192 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 21 February 2019 (2019-02-21)	1, 3, 5-6
A	claims, paragraphs [0028]-[0041], [0050]-[0051], examples	2, 4, 7-8
X	US 2006/0159907 A1 (SIMONA, Percec) 20 June 2006 (2006-06-20)	1, 5
A	claims, paragraphs [0067]-[0073], fig. 2	2-4, 6-8
X	JP 2019-123761 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD) 25 July 2019 (2019-07-25)	1, 5
A	claims, examples	2-4, 6-8
X	JP 2001-126539 A (JAPAN GORE TEX INC) 11 May 2001 (2001-05-11)	1, 6
A	claims, paragraph [0002], examples 13, 14	2-5, 7-8



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

13 October 2022

Date of mailing of the international search report

25 October 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032444**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 3-49057 A (NEC CORP) 01 March 1991 (1991-03-01) claims, examples	1-2, 5-6 3-4, 7-8
X Y A	JP 2019-14793 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 31 January 2019 (2019-01-31) claims, paragraphs [0001]-[0002], [0023], [0032]-[0035]	1-3, 5-6 7-8 4
Y A	JP 2006-124417 A (ASAHI GLASS CO LTD) 18 May 2006 (2006-05-18) claims, paragraphs [0020], [0052]	7-8 1-6
X A	JP 2006-225752 A (OPTO KK) 31 August 2006 (2006-08-31) claims, paragraphs [0001]-[0002], examples	1-2, 5-6 3-4, 7-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/032444

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/035192	A1	21 February 2019	US 2020/0181418 A1 claims, paragraphs [0034]- [0047], [0056]-[0057], examples	
US	2006/0159907	A1	20 June 2006	US 2006/0157882 A1 claims, paragraphs [0067]- [0069], fig. 2	
JP	2019-123761	A	25 July 2019	US 2020/0309731 A1 claims, examples CN 111565922 A claims, examples	
JP	2001-126539	A	11 May 2001	(Family: none)	
JP	3-49057	A	01 March 1991	(Family: none)	
JP	2019-14793	A	31 January 2019	(Family: none)	
JP	2006-124417	A	18 May 2006	(Family: none)	
JP	2006-225752	A	31 August 2006	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 15/08(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C25D 11/18(2006.01)i FI: B32B15/08 Q; C09K3/18 102; C09K3/18 104; C25D11/18 A														
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）） B32B15/08; C09K3/18; C25D11/18														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022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 A	WO 2019/035192 A1（日産自動車株式会社）21.02.2019（2019-02-21） 請求の範囲、段落 [0028] - [0041]、[0050] - [0051]、 実施例	1, 3, 5-6 2, 4, 7-8												
X A	US 2006/0159907 A1（SIMONA, Percec）20.06.2006（2006-06-20） 請求の範囲、[0067] - [0073]、図2	1, 5 2-4, 6-8												
X A	JP 2019-123761 A（住友電気工業株式会社）25.07.2019（2019-07-25） 特許請求の範囲、実施例	1, 5 2-4, 6-8												
X A	JP 2001-126539 A（ジャパングアテックス株式会社）11.05.2001（2001-05-11） 特許請求の範囲、段落 [0002]、実施例13, 14	1, 6 2-5, 7-8												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 13.10.2022	国際調査報告の発送日 25.10.2022													
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） 青木 太一 4S 7881 電話番号 03-3581-1101 内線 3430													

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 A	JP 3-49057 A (日本電気株式会社) 01.03.1991 (1991 - 03 - 01) 特許請求の範囲、実施例	1-2, 5-6 3-4, 7-8
X Y A	JP 2019-14793 A (凸版印刷株式会社) 31.01.2019 (2019 - 01 - 31) 特許請求の範囲、段落 [0001] - [0002]、[0023]、[0032] - [0035]	1-3, 5-6 7-8 4
Y A	JP 2006-124417 A (旭硝子株式会社) 18.05.2006 (2006 - 05 - 18) 特許請求の範囲、段落 [0020]、[0052]	7-8 1-6
X A	JP 2006-225752 A (株式会社オプト) 31.08.2006 (2006 - 08 - 31) 特許請求の範囲、段落 [0001] ~ [0002]、実施例	1-2, 5-6 3-4, 7-8

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/JP2022/032444

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/035192	A1	21.02.2019	US 2020/0181418 A1 請求の範囲、段落 [0034] - [0047]、[0056] - [0057]、 実施例	
US	2006/0159907	A1	20.06.2006	US 2006/0157882 A1 請求の範囲、段落 [0067] - [0069]、図2	
JP	2019-123761	A	25.07.2019	US 2020/0309731 A1 請求の範囲、実施例 CN 111565922 A 請求の範囲、実施例	
JP	2001-126539	A	11.05.2001	(ファミリーなし)	
JP	3-49057	A	01.03.1991	(ファミリーなし)	
JP	2019-14793	A	31.01.2019	(ファミリーなし)	
JP	2006-124417	A	18.05.2006	(ファミリーなし)	
JP	2006-225752	A	31.08.2006	(ファミリーなし)	