

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7266438号  
(P7266438)

(45)発行日 令和5年4月28日(2023.4.28)

(24)登録日 令和5年4月20日(2023.4.20)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 183/00 (2006.01)	C 0 9 D 183/00
C 0 9 D 7/20 (2018.01)	C 0 9 D 7/20
C 0 9 D 5/16 (2006.01)	C 0 9 D 5/16
C 0 9 K 3/18 (2006.01)	C 0 9 K 3/18 1 0 4

請求項の数 3 (全19頁)

(21)出願番号	特願2019-60219(P2019-60219)	(73)特許権者	597065282 三菱マテリアル電子化成株式会社 秋田県秋田市茨島三丁目1番6号
(22)出願日	平成31年3月27日(2019.3.27)	(74)代理人	100149548 弁理士 松沼 泰史
(65)公開番号	特開2020-158649(P2020-158649 A)	(74)代理人	100175802 弁理士 寺本 光生
(43)公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)	(74)代理人	100142424 弁理士 細川 文広
審査請求日	令和4年2月2日(2022.2.2)	(74)代理人	100140774 弁理士 大浪 一徳
		(74)代理人	100085372 弁理士 須田 正義
		(74)代理人	100129229 弁理士 村澤 彰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防汚性膜形成用液組成物

(57)【特許請求の範囲】

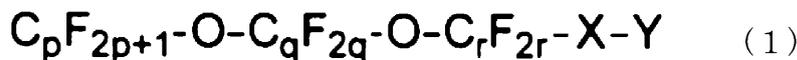
【請求項1】

シリカゾルゲルを主とする成分並びに溶媒を含み、

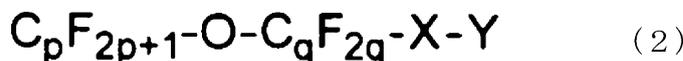
前記シリカゾルゲルを100質量%とするときに、前記シリカゾルゲルが下記の一般式(1)又は(2)で示されるペルフルオロエーテル構造のフッ素含有官能基を0.5~10質量%と、炭素数3~7のアルキレン基を0.5~20質量%とを含み、前記炭素数3~7のアルキレン基がエポキシ基含有シラン由来の基であり、

前記溶媒が、水と炭素数1~4のアルコールとの混合溶媒であるか、或いは水と炭素数1~4のアルコールと前記炭素数1~4のアルコール以外の有機溶媒との混合溶媒であることを特徴とする防汚性膜形成用液組成物。

【化1】



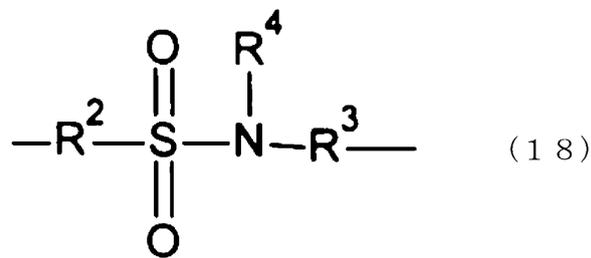
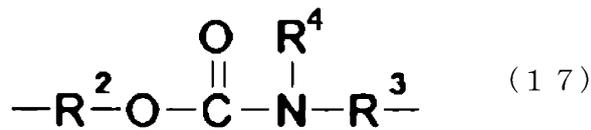
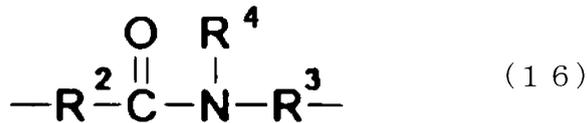
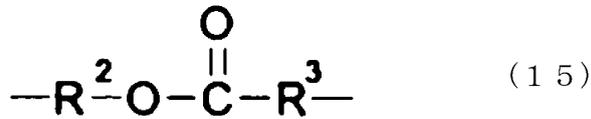
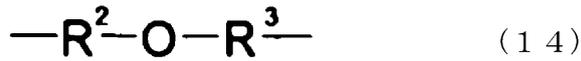
【化2】



上記式(1)及び式(2)中、p、q及びrは、それぞれ同一又は互いに異なる1~6の整数であって、直鎖状又は分岐状であってもよい。また上記式(1)及び式(2)中、

Xは、シリカゾルゲルと連結する結合基であり、下記式(14)～(18)からなる群から選択される少なくとも1つの式で表される基である。また上記式(1)及び式(2)中、Yは、シリカゾルゲルの主成分である。

【化3】



上記式(14)～(18)中、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に、炭素数が0から10の炭化水素基であり、R<sup>4</sup>は水素原子又は炭素数1から6の炭化水素基である。

【請求項2】

前記フッ素含有官能基が、式(19)～(27)からなる群から選択される少なくとも1種のフッ素含有シランから誘導される基である、請求項1に記載の防汚性膜形成用液組成物。

10

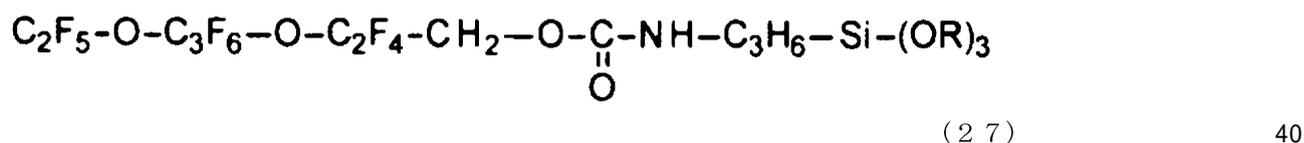
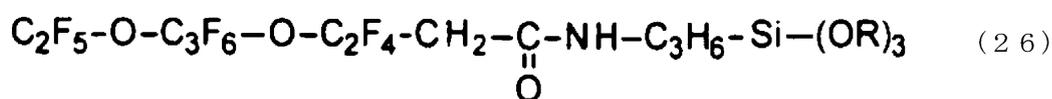
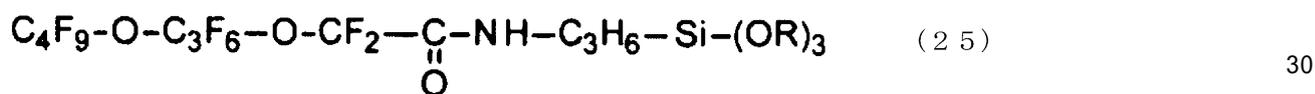
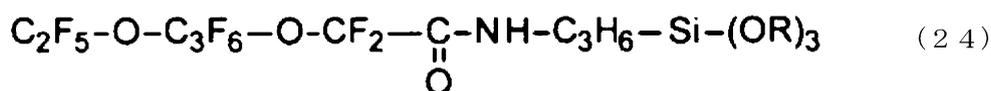
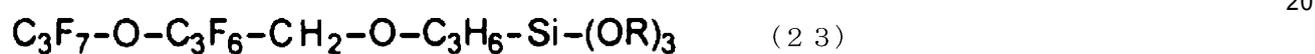
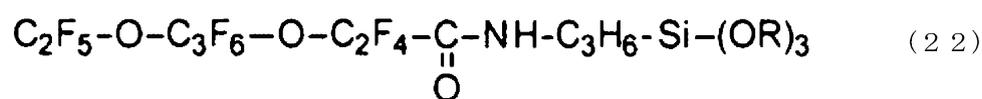
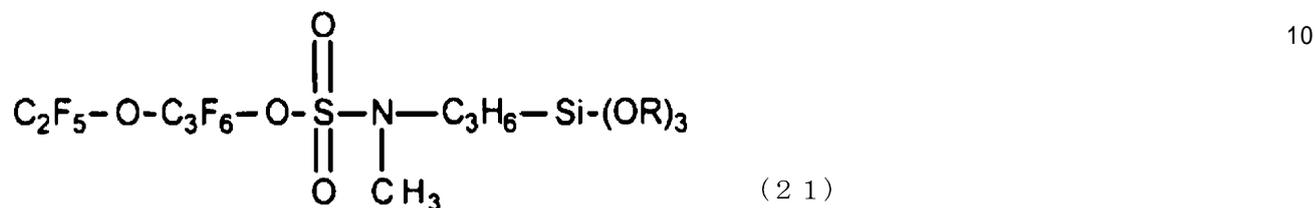
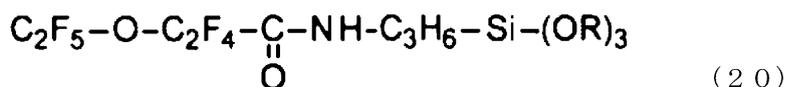
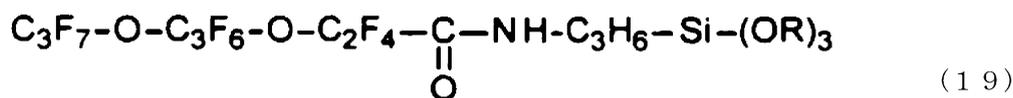
20

30

40

50

【化 4】



上記式(19)～(27)中、Rはメチル基又はエチル基である。

【請求項 3】

前記エポキシ基含有シランが2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及び3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の防汚性膜形成用液組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、撥水性及び撥油性（以下、撥水撥油性という。）を有する防汚性膜を形成するための液組成物に関するものである。

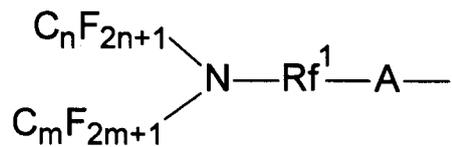
## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

従来、この種の防汚性膜形成用液組成物として、本出願人は、シリカゾルゲルを主とする成分並びに溶媒を含み、前記シリカゾルゲルを 1 0 0 質量%とするときに、前記シリカゾルゲルが下記の一般式（ 2 8 ）で示されるペルフルオロアミン構造のフッ素含有官能基成分を 0 . 5 ~ 1 0 質量%と炭素数 2 ~ 7 のアルキレン基含有成分を 0 . 5 ~ 2 0 質量%含み、前記溶媒が、水と炭素数 1 ~ 4 のアルコールとの混合溶媒であるか、或いは水と炭素数 1 ~ 4 のアルコールと前記アルコール以外の有機溶媒との混合溶媒であることを特徴とする膜形成用液組成物を提案した（特許文献 1（請求項 1）参照。）。 10

## 【 0 0 0 3 】

## 【化 2 8 】



( 2 8 )

10

20

## 【 0 0 0 4 】

上記式（ 2 8 ）中、m及びnは、それぞれ同一又は互いに異なる 1 ~ 6 の整数である。また、Rf<sup>1</sup>は、炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキレン基であって、直鎖状又は分枝状であってもよい。また上記式（ 1 ）中、Aは、炭素数 2 ~ 1 0 の炭化水素基であって、エーテル結合、C O - N H 結合及び O - C O - N H 結合から選択される 1 種以上の結合を含んでいてもよい。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 0 5 】

【文献】国際公開第 2 0 1 8 / 1 2 3 1 2 6 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 に示される膜形成用液組成物は、油汚れ防止には優れた効果が得られているが、浄水の殺菌剤として用いられる次亜塩素酸カルシウムであるカルキの付着を防止する効果が不十分であった。これは、式（ 2 8 ）で示されるペルフルオロアミン構造を持つ含窒素フッ素系化合物が、ペルフルオロ基に柔軟性が少なく、膜が不均一に形成され易いためであった。そこで、この含窒素フッ素系化合物の代わりに、油汚れ防止とともに、カルキの付着を防止する効果も得られる防汚性膜形成用液組成物が求められていた。 40

## 【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、形成した膜に撥水撥油性の防汚機能を付与するとともに、成膜性に優れ、基材への密着性が良好で、強度が高く、カルキの付着防止性に優れた膜を形成可能な防汚性膜形成用液組成物を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

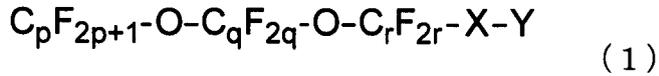
## 【 0 0 0 8 】

本発明の第 1 の観点は、シリカゾルゲルを主とする成分並びに溶媒を含み、前記シリカゾルゲルを 1 0 0 質量%とするときに、前記シリカゾルゲルが下記の一般式（ 1 ）又は（ 2 ）で示されるペルフルオロエーテル構造のフッ素含有官能基成分を 0 . 5 ~ 1 0 質量% 50

と炭素数 2 ~ 7 のアルキレン基含有成分を 0 . 5 ~ 2 0 質量% 含み、前記溶媒が、水と炭素数 1 ~ 4 のアルコールとの混合溶媒であるか、或いは水と炭素数 1 ~ 4 のアルコールと前記炭素数 1 ~ 4 のアルコール以外の有機溶媒との混合溶媒であることを特徴とする防汚性膜形成用液組成物である。

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



【 0 0 1 1 】

上記式 ( 1 ) 及び式 ( 2 ) 中、 p 、 q 及び r は、それぞれ同一又は互いに異なる 1 ~ 6 の整数であって、直鎖状又は分岐状であってもよい。また上記式 ( 1 ) 及び式 ( 2 ) 中、 X は、シリカゾルゲルと連結する結合基であり、炭素数 2 ~ 1 0 の炭化水素基であって、エーテル結合、 C O - N H 結合、 O - C O - N H 結合及びスルホンアミド結合から選択される 1 種以上の結合を含んでもよい。また上記式 ( 1 ) 及び式 ( 2 ) 中、 Y は、シリカゾルゲルの主成分である。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本発明の第 1 の観点の防汚性膜形成用液組成物では、液組成物がシリカゾルゲルを主成分とするため、高い強度の塗膜が得られ、かつ塗膜の基材への密着性が良好となる。また液組成物が一般式 ( 1 ) 又は式 ( 2 ) で示されるペルフルオロエーテル構造のフッ素含有官能基成分を 0 . 5 ~ 1 0 質量% と炭素数 2 ~ 7 のアルキレン基含有成分を 0 . 5 ~ 2 0 質量% 含むため、形成した膜に優れた撥水撥油性を付与することができる。特に、フッ素含有官能基成分が特許文献 1 に示されるペルフルオロアミン構造でなく、ペルフルオロエーテル構造であるため、撥水撥油性に優れるとともに、膜が均一に形成されてカルキの付着を防止することができる膜を得やすい。また溶媒が、水と炭素数 1 ~ 4 のアルコールとの混合溶媒であるか、或いは水と炭素数 1 ~ 4 のアルコールと前記炭素数 1 ~ 4 のアルコール以外の有機溶媒との混合溶媒であるため、塗膜を成膜性良く形成することができる。更にシリカゾルゲル中に炭素数 2 ~ 7 のアルキレン基含有成分を含むため、この液組成物は乾燥過程にレベリング性が改善され、形成した膜は厚さが均一で虹色の干渉縞を発生しない。この虹色の干渉縞は液組成物を塗布した後の溶媒が揮発する乾燥過程で、膜の薄い部位から徐々に揮発していくときに膜に生じ、膜の外観を損なう。

30

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 3 】

次に本発明を実施するための形態を説明する。

【 0 0 1 4 】

〔 防汚性膜形成用液組成物の製造方法 〕

本実施形態の防汚性膜形成用液組成物の製造方法を説明する。この製造方法では、防汚性膜形成用液組成物は、シラン化合物の加水分解物 ( シリカゾルゲル ) を溶媒で希釈して製造される。まず、ケイ素アルコキシドと、上述したフッ素含有官能基成分としてのフッ素含有シランと、炭素数 2 ~ 7 のアルキレン基含有成分としてのエポキシ基含有シランと、炭素数 1 ~ 4 の範囲にあるアルコールと、水とを混合して混合液を調製する。混合液を

50

調製する際に、アルコールとともに、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素を加えて混合してもよい。次いでこの混合液と触媒とを混合してケイ素アルコキシドとエポキシ基含有シランとを加水分解することによりシリカゾルゲルである加水分解物を調製する。上記アルキレン基含有成分は、エポキシ基の開環反応によって得られるため、アルキレン基の元になるエポキシ基含有シランで混合する。

**【0015】**

上記ケイ素アルコキシドとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、そのオリゴマー又はテトラエトキシシラン、そのオリゴマーが挙げられる。例えば、硬度の高い膜を得る目的には、テトラメトキシシランを用いることが好ましく、一方、加水分解時に発生するメタノールを避ける場合は、テトラエトキシシランを用いることが好ましい。

10

**【0016】**

上記アルキレン基含有成分となるエポキシ基含有シランとしては、具体的には、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン (例えば、信越化学工業社製、商品名: KBM - 402)、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン (例えば、信越化学工業社製、商品名: KBE - 403)、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (例えば、GPTMS: 信越化学工業社製、商品名: KBM - 403)、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン又は多官能エポキシシランが挙げられる。アルキレン基含有成分は、シリカゾルゲルを100質量%とするとき、0.5 ~ 20質量%、好ましくは2.5 ~ 18質量%含まれる。アルキレン基成分が下限値の0.5質量%未満では、形成した膜に虹色の干渉縞が依然として発生し、上限値の20質量%を超えると、形成した膜の強度が低くなる。アルキレン基成分を上記0.5 ~ 20質量%の範囲含むと、形成した膜は虹色の干渉縞を発生しないのは、エポキシ基も加水分解重合過程において開環し重合に寄与することで、乾燥過程にレベリング性が改善し膜厚さが均一化されることによる。アルキレン基成分を含有することにより、形成した膜の密着性と形成した膜の外観が向上する。

20

**【0017】**

上記炭素数1 ~ 4の範囲にあるアルコールとしては、この範囲にある1種又は2種以上のアルコールが挙げられる。このアルコールとしては、例えば、メタノール (沸点64.7)、エタノール (沸点約78.3)、プロパノール (n - プロパノール (沸点97 - 98)、イソプロパノール (沸点82.4)) が挙げられる。特にメタノール又はエタノールが好ましい。これらのアルコールは、ケイ素アルコキドとの混合がしやすいためである。上記水としては、不純物の混入防止のため、イオン交換水や純水等を使用するのが望ましい。

30

**【0018】**

上記混合液は、ケイ素アルコキシド及び炭素数2 ~ 7のアルキレン基成分に、炭素数1 ~ 4の範囲にあるアルコールとフッ素含有シランを添加混合し、混合した後、水を添加して調製することが好ましい。この調製は、好ましくは10 ~ 30の温度で5 ~ 20分間攪拌して行われる。

**【0019】**

上記触媒としては、有機酸、無機酸又はチタン化合物が挙げられる。有機酸としてはギ酸、シュウ酸が例示され、無機酸としては塩酸、硝酸、リン酸が例示され、チタン化合物としてはテトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、乳酸チタン等が例示される。触媒は上記のものに限定されない。

40

**【0020】**

上記調製された混合液と上記触媒とを混合するときには、液温を好ましくは30 ~ 80の温度に保持して好ましくは1 ~ 24時間攪拌する。シリカゾルゲルである加水分解物は、好ましくは、ケイ素アルコキシドを2 ~ 50質量%、フッ素含有官能基成分となるフッ素含有シランを0.1 ~ 10質量%、炭素数2 ~ 7のアルキレン基成分となるエポキシ基含有シランを0.1 ~ 20質量%、炭素数1 ~ 4の範囲にあるアルコールを20 ~ 98質量%、水を0.1 ~ 40質量%、触媒を0.01 ~ 5質量%の割合で混合してケイ素ア

50

ルコキシド及びエポキシ基含有シランの加水分解反応を進行させることで得られる。

【 0 0 2 1 】

ケイ素アルコキシドが下限値の 2 質量 % 未満では、シリカゾルゲルの重合が不十分であることから、膜の強度が高くなりやすく、上限値の 5 0 質量 % を超えると、加水分解反応中に反応液がゲル化しやすくなる。フッ素含有シランが下限値の 0 . 1 質量 % 未満では、形成した膜に撥水撥油性の防汚性が生じにくく、上限値の 1 0 質量 % を超えると、塗膜に弾き等が発生し成膜性に劣り、防汚性の機能を発現しにくい。エポキシ基含有シランが下限値の 0 . 1 質量 % 未満では、膜の干渉縞が発生しやすく、上限値の 2 0 質量 % を超えると、膜強度が不足しやすい。アルキレン基成分の炭素数が 1 では、エポキシ基が開環するため、理論上アルキレン基を生じない。

10

【 0 0 2 2 】

炭素数 1 ~ 4 の範囲にあるアルコールの割合を上記範囲に限定したのは、アルコールの割合が下限値の 2 0 質量 % 未満では、ケイ素アルコキシドが、溶液中に溶解せず分離してしまうこと、加水分解反応中に反応液がゲル化しやすく、一方、上限値の 9 8 質量 % を超えると、加水分解に必要な水、触媒量が相対的に少なくなるために、加水分解の反応性が低下して、重合が進まず、膜の密着性が低下するためである。

水の割合を上記範囲に限定したのは、下限値の 0 . 1 質量 % 未満では加水分解速度が遅くなるために、重合が進まず、塗布膜の密着性並びに成膜性が不十分になり、一方、上限値の 4 0 質量 % を超えると加水分解反応中に反応液がゲル化し、水が多過ぎるためケイ素アルコキシド化合物がアルコール水溶液に溶解せず、分離する不具合を生じるからである。

20

触媒の割合を上記範囲に限定したのは、下限値の 0 . 0 1 質量 % 未満では反応性に乏しく重合が不十分になるため、膜が形成されず、一方、上限値の 5 質量 % を超えても反応性に影響はないが、残留する酸による基材の腐食等の不具合を生じるからである。

【 0 0 2 3 】

加水分解物（シリカゾルゲル）中の Si O<sub>2</sub>濃度（Si O<sub>2</sub>分）は 1 ~ 4 0 質量 % であるものが好ましい。加水分解物の Si O<sub>2</sub>濃度が下限値の 1 質量 % 未満では、重合が不十分であり、膜の密着性の低下やクラックの発生が起こりやすく、上限値の 4 0 質量 % を超えると、相対的に水の割合が高くなりケイ素アルコキシドが溶解せず、反応液がゲル化する不具合を生じる。

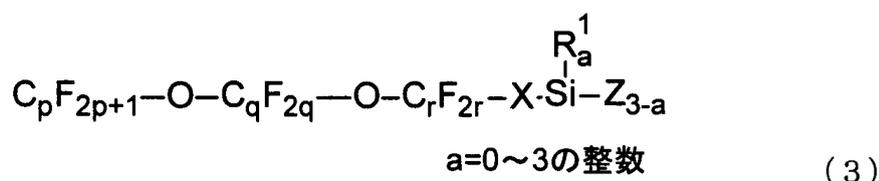
【 0 0 2 4 】

フッ素含有官能基成分となるフッ素含有シランは、具体的には、下記一般式（ 3 ）及び式（ 4 ）で示される。式（ 3 ）及び式（ 4 ）中のペルフルオロエーテル基としては、より具体的には、下記式（ 5 ）～（ 1 3 ）で示されるペルフルオロエーテル構造を挙げることができる。

30

【 0 0 2 5 】

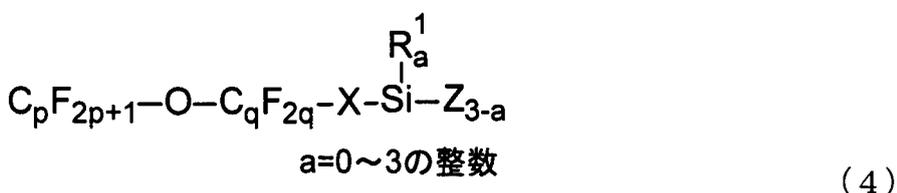
【化 3】



40

【 0 0 2 6 】

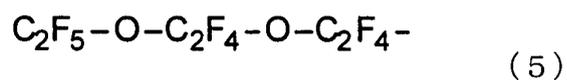
【化 4】



50

【 0 0 2 7 】

【 化 5 】



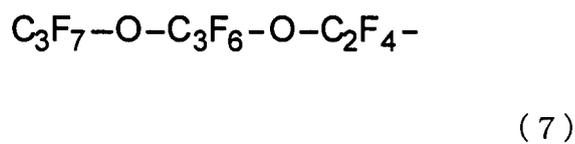
【 0 0 2 8 】

【 化 6 】



【 0 0 2 9 】

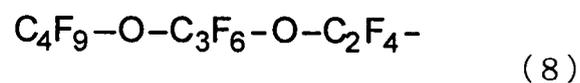
【 化 7 】



20

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】



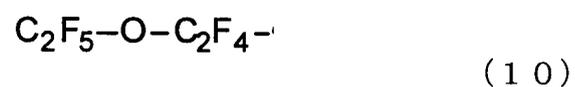
【 0 0 3 1 】

【 化 9 】



【 0 0 3 2 】

【 化 1 0 】



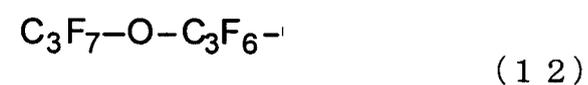
【 0 0 3 3 】

【 化 1 1 】



【 0 0 3 4 】

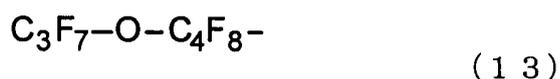
【 化 1 2 】



50

【 0 0 3 5 】

【 化 1 3 】



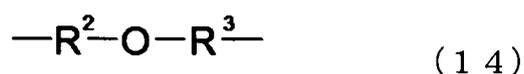
【 0 0 3 6 】

また、上記式(3)及び式(4)中のXとしては、下記式(14)~(18)で示される構造を挙げることができる。なお、下記式(14)はエーテル結合、下記式(15)はエステル結合、下記式(16)はアミド結合、下記式(17)はウレタン結合、下記式(18)はスルホンアミド結合を含む例を示している。

10

【 0 0 3 7 】

【 化 1 4 】



【 0 0 3 8 】

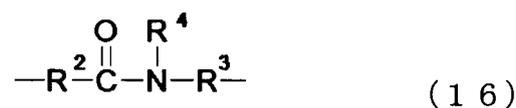
【 化 1 5 】



20

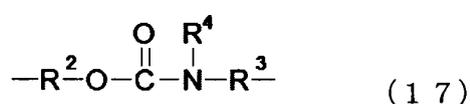
【 0 0 3 9 】

【 化 1 6 】



【 0 0 4 0 】

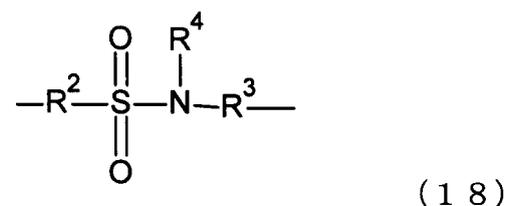
【 化 1 7 】



30

【 0 0 4 1 】

【 化 1 8 】



40

【 0 0 4 2 】

ここで、上記式(14)~(18)中、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は炭素数が0から10の炭化水素基、 $\text{R}^4$ は水素原子又は炭素数1から6の炭化水素基である。 $\text{R}^3$ の炭化水素基の例とは、メチレン基、エチレン基等のアルキレン基が挙げられ、 $\text{R}^4$ の炭化水素基の例とは、メチル基、エチル基等のアルキル基の他、フェニル基等も挙げられる。

【 0 0 4 3 】

50

また、上記式(3)及び式(4)中、R1は、加水分解性基のメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

【0044】

また、上記式(3)及び式(4)中、Zは、加水分解されてSi-O-Si結合を形成可能な加水分解性基であれば特に限定されるものではない。このような加水分解性基としては、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基などのアールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのアラルキルオキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、ピパロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基を適用することが好ましい。

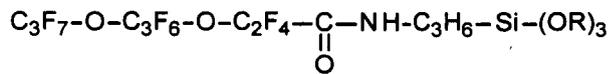
10

【0045】

ここで、上記式(3)及び式(4)で表されるペルフルオロエーテル構造を有するフッ素含有官能基成分となるフッ素含有シランの具体例としては、例えば、下記式(19)~(27)で表される構造が挙げられる。なお、下記式(19)~(27)中、Rはメチル基又はエチル基である。

【0046】

【化19】

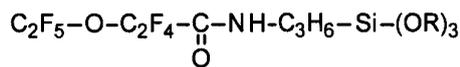


(19)

20

【0047】

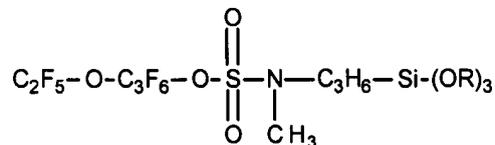
【化20】



(20)

【0048】

【化21】

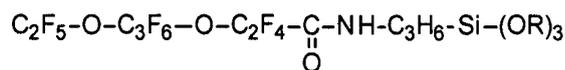


(21)

30

【0049】

【化22】

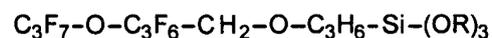


(22)

40

【0050】

【化23】

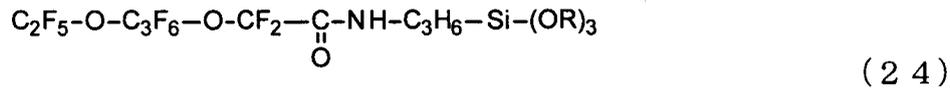


(23)

【0051】

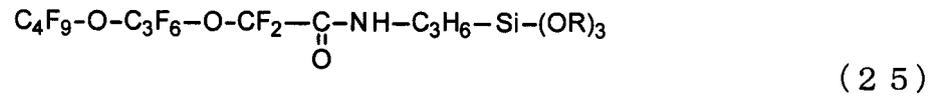
50

【化 2 4】



【0052】

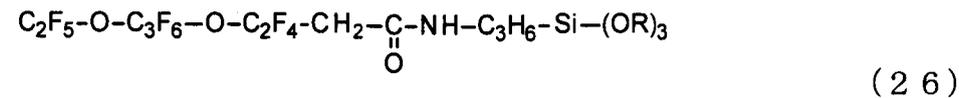
【化 2 5】



10

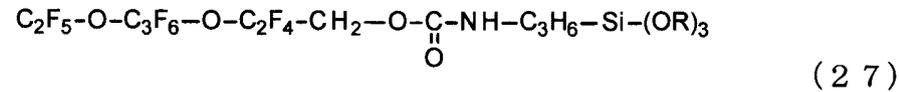
【0053】

【化 2 6】



【0054】

【化 2 7】



20

【0055】

上述したように、本実施の形態のフッ素含有官能基成分は、分子内にペルフルオロエーテル基とアルコキシシリル基とをそれぞれ1以上有する構造となっていて、酸素原子に炭素数が6以下の短鎖長のペルフルオロアルキル基とペルフルオロアルキレン基が複数結合したペルフルオロエーテル基を有しており、分子内のフッ素含有率が高いため、形成した膜に優れた撥水撥油性を付与することができる。

30

【0056】

本実施形態の防汚性膜形成用液組成物は、シラン化合物の加水分解物（シリカゾルゲル）を溶媒で希釈して製造される。この希釈用溶媒としては、水と炭素数1～4のアルコールとの混合溶媒であるか、或いは水と炭素数1～4のアルコールと前記炭素数1～4のアルコール以外の有機溶媒との混合溶媒である。炭素数1～4のアルコールとともに用いられるアルコール以外の有機溶媒としては、沸点が120以上160未満の第1溶媒と、沸点が160以上220以下の第2溶媒が挙げられる。第1溶媒は沸点が120未満の炭素数1～4の範囲にあるアルコールと第2溶媒の中間の沸点を有することから、塗膜の乾燥時に前記アルコールと第2溶媒の沸点差に伴う塗膜の乾燥速度の大きな差を緩和する作用があり、第2溶媒は第1溶媒よりも高沸点であり、塗膜の乾燥速度が遅いことから塗膜の急激な乾燥を防止して急激な乾燥に伴う膜の不均一性を防止する作用があり、前記アルコールは沸点が最も低いことから塗膜の乾燥を速くする作用がある。このように沸点の異なる3種類の溶媒を用いることにより溶媒の乾燥速度を調整して、よりの確にかつ効率的に塗膜を成膜性良く形成することができる。

40

【0057】

第1溶媒を例示すれば、2-メトキシエタノール（沸点125）、2-エトキシエタノール（沸点136）、2-イソプロポキシエタノール（沸点142）、1-メトキシ-2-プロパノール（沸点120）及び1-エトキシ-2-プロパノール（沸点132）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の溶媒が挙げられる。また第2溶媒を例示すれば、ジアセトンアルコール（沸点169）、ジエチレングリコールモノメチルエ

50

ーテル（沸点194）、N-メチルピロリドン（沸点202）及び3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール（沸点173）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の溶媒が挙げられる。

【0058】

〔防汚性膜形成用液組成物〕

本実施の形態の防汚性膜形成用液組成物は、上記製造方法で製造され、シリカゾルゲルを主とする成分並びに溶媒を含み、このシリカゾルゲルを100質量%とするときに、シリカゾルゲルが上記の一般式(1)又は(2)で示されるペルフルオロエーテル構造のフッ素含有官能基を0.5~10質量%と炭素数2~7のアルキレン基を0.5~20質量%含み、上記溶媒が、水と炭素数1~4のアルコールとの混合溶媒であるか、或いは水と炭素数1~4のアルコールと上記炭素数1~4のアルコール以外の有機溶媒との混合溶媒であることを特徴とする。

10

【0059】

上記シリカゾルゲルは、上記の一般式(1)又は(2)で示されるペルフルオロエーテル構造のフッ素含有官能基成分と炭素数2~7のアルキレン基含有成分を含む。より具体的には、上述した式(19)~(27)で示されるペルフルオロエーテル構造を挙げることができる。

【0060】

本実施の形態の防汚性膜形成用液組成物がシリカゾルゲルを主成分として含むため、塗膜の基材への密着性に優れ、高い強度の塗膜が得られる。またシリカゾルゲルが上記一般式(1)又は(2)で示されるペルフルオロエーテル構造であるため、撥水並びに撥油の効果に加え、カルキの付着を防止する効果がある。シリカゾルゲル中のフッ素含有官能基成分の含有割合が0.5質量%未満では形成した膜に撥水撥油性の防汚機能を付与できず、10質量%を超えると塗膜の弾き等が発生し成膜性に劣る。好ましいフッ素含有官能基成分の含有割合は0.6~5質量%である。またシリカゾルゲル中の炭素数2~7のアルキレン基含有成分の含有割合が0.5質量%未満では、膜の干渉縞を発生する不具合があり、20質量%を超えると膜強度が不足する不具合がある。好ましい炭素数2~7のアルキレン基含有成分の含有割合は1~10質量%である。アルキレン基含有成分の炭素数が1ではエポキシ基が開環するため、アルキレン基が理論上生じない。一方、炭素数が8以上では膜強度が不足する不具合がある。好ましいアルキレン基含有成分の炭素数は3~5

20

30

【0061】

〔防汚性膜の形成方法〕

本実施の形態の防汚性膜は、例えば、基材であるステンレス鋼(SUS)、鉄、アルミニウム等の金属板上、窓ガラス、鏡等のガラス上、タイル上、ポリ塩化ビニル(PVC)等のプラスチック上、又はポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム上に、上記液組成物を、スクリーン印刷法、バーコート法、ダイコート法、ドクターブレード、スピン法等により塗布した後に、室温乾燥もしくは乾燥機等により室温~130の温度で乾燥させることにより、形成される。

40

【実施例】

【0062】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

【0063】

<実施例1>

ケイ素アルコキシドとしてテトラメトキシシラン(TMOS)の3~5量体(三菱化学社製、商品名:MKCシリケートMS51)8.01gと、アルキレン基成分となるエポキシ基含有シランとして3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS:信越化学工業社製、商品名:KBM-403)0.55gと、フッ素含有官能基成分として式(19)で表わされるフッ素含有シラン(R:エチル基)0.09gと、有機溶媒とし

50

エタノール（沸点78.3）19.0gとを混合し、更にイオン交換水2.37gを添加して、セパラブルフラスコ内で25の温度で5分間攪拌することにより混合液を調製した。またこの混合液に、触媒として濃度100質量%の酢酸0.03gを添加し、40で2時間攪拌した。これにより、シラン化合物のシリカゾルゲルの加水分解物Iを調製した。この調製内容を表1に示す。

【0064】

【表1】

加水分解物（シリカゾルゲル） 調製用原料割合											
	種類	混合液								触媒	
		ケイ素アルコキシド*		エポキシ基含有シラン（アルキレン基成分）		フッ素含有シラン		エタノール	水		
		種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	質量(g)	質量(g)	質量(g)	種類	質量(g)
実施例1	I	TMOS	8.01	KBM-403	0.55	式19	0.09	19.0	2.37	酢酸	0.03
実施例2	II	TMOS	8.87	KBE-403	0.02	式20	0.09	18.5	2.53	60%硝酸	0.03
実施例3	III	TMOS	7.56	KBM-402	0.97	式22	0.09	19.0	2.31	35%塩酸	0.03
実施例4	IV	TMOS	8.07	KBE-403	0.55	式24	0.03	18.9	2.38	クエン酸	0.03
実施例5	V	TEOS	7.52	KBM-403	0.55	式27	0.59	19.1	2.23	EDTA	0.03
比較例1	VI	TMOS	8.91	KBM-403	0.01	式24	0.09	18.4	2.54	酢酸	0.03
比較例2	VII	TMOS	7.20	KBM-403	1.04	式24	0.09	19.4	2.22	酢酸	0.03
比較例3	VIII	TMOS	8.08	KBM-403	0.55	式24	0.02	18.9	2.39	酢酸	0.03
比較例4	IX	TMOS	7.43	KBM-403	0.55	式24	0.68	19.1	2.20	酢酸	0.03
比較例5	X	TMOS	8.01	KBM-403	0.55	式29	0.09	19.0	2.37	酢酸	0.03

【0065】

調製されたシリカゾルゲルには、表2に示すように、フッ素含有官能基成分が1.5質量%と、炭素数7のアルキレン基成分が11.6質量%含まれていた。次に、表3に示すように、シリカゾルゲル1.5gに、工業用アルコール（日本アルコール産業社製、AP-7）6gを添加混合して、防汚性膜形成用液組成物を調製した。

【0066】

10

20

30

40

50

【表 2】

	防汚性膜形成用液組成物中のシリカゾルゲルの配合割合							
	加水分解物の種類	ケイ素に結合したアルコキシ基		アルキレン基		フッ素含有官能基		合計 質量 (%)
		種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	
実施例 1	I	TMOS	86.9	KBM-403	11.6	式19	1.5	100
実施例 2	II	TMOS	97.9	KBE-403	0.5	式20	1.6	100
実施例 3	III	TMOS	78.7	KBM-402	19.8	式22	1.5	100
実施例 4	IV	TMOS	87.9	KBE-403	11.6	式24	0.5	100
実施例 5	V	TEOS	79.0	KBM-403	11.3	式27	9.7	100
比較例 1	VI	TMOS	98.3	KBM-403	0.1	式24	1.6	100
比較例 2	VII	TMOS	76.8	KBM-403	21.7	式24	1.5	100
比較例 3	VIII	TMOS	87.9	KBM-403	11.7	式24	0.4	100
比較例 4	IX	TMOS	77.7	KBM-403	11.2	式24	11.1	100
比較例 5	X	TMOS	86.9	KBM-403	11.6	式29	1.5	100

【 0 0 6 7 】

【表 3】

	防汚性膜形成用液組成物			
	加水分解物		希釈用溶媒	
	種類	質量 (g)	種類	質量 (g)
実施例 1	I	1.5	工業用アルコール AP-7	6
実施例 2	II	1.5	工業用アルコール AP-7	6
実施例 3	III	1.5	工業用アルコール AP-7	6
実施例 4	IV	1.5	工業用アルコール AP-7	6
実施例 5	V	1.5	工業用アルコール AP-7	6
比較例 1	VI	1.5	工業用アルコール AP-7	6
比較例 2	VII	1.5	トルエン : AP-7 = 1 : 1	6
比較例 3	VIII	1.5	工業用アルコール AP-7	6
比較例 4	IX	1.5	工業用アルコール AP-7	6
比較例 5	X	1.5	工業用アルコール AP-7	6

## 【 0 0 6 8 】

< 実施例 2 ~ 5 及び比較例 1 ~ 4 >

実施例 2 ~ 5 及び比較例 1 ~ 4 について、表 1 及び表 2 に示すように、アルキレン基成分となるエポキシ基含有シラン、フッ素含有官能基成分となるフッ素含有シラン及び触媒の各種類を選定し、実施例 1 に示されるケイ素アルコキシド、エポキシ基含有シラン、フッ素含有シラン、エタノール及び水の各添加量をそれぞれ変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 5 及び比較例 1 ~ 4 のシラン化合物のシリカゾルゲルの加水分解物 I I ~ I X を調製した。なお、表 1 及び表 2 において、フッ素含有官能基成分として式 ( 1 9 ) ~ 式 ( 2 7 ) で表わされるフッ素含有シランの式中の R はすべてエチル基である。また表 1 に示される EDTA はエチレンジアミン四酢酸の略称である。これらのシリカゾルゲルの加水分解物 I I ~ I X に表 3 に示すように、実施例 1 と同一の工業用アルコール又はこの工業用アルコールとトルエンを質量比 1 対 1 で混合した溶媒をそれぞれ添加し、実施例 1 と同様にして、防汚性膜形成用液組成物を得た。

## 【 0 0 6 9 】

< 比較例 5 >

比較例 5 では、表 1 及び表 2 に示すように、フッ素含有シランとして、特許文献 1 に記載されたペルフルオロアミン構造を持つ含窒素フッ素系化合物の下記式 ( 2 9 ) で示されるフッ素系化合物を準備した。このフッ素系化合物 0 . 0 9 g を用いた以外、実施例 1 と

10

20

30

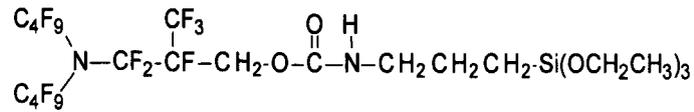
40

50

同様に、シラン化合物のシリカゾルゲルの加水分解物 X を調製した。また表 3 に示すように、この加水分解物 X ( 1 . 5 g ) を実施例 1 と同一の工業用アルコール 6 g に溶解し、防汚性膜形成用液組成物を得た。

【 0 0 7 0 】

【 化 2 9 】



( 2 9 )

10

【 0 0 7 1 】

< 比較試験及び評価 >

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5 で得られた 10 種類の防汚性膜形成用液組成物を、バーコーター ( 安田精機製作所製、型番 No. 3 ) を用いて、厚さ 2 mm、たて 150 mm、よこ 75 mm の SUS 304 基材上にそれぞれ乾燥後の厚さが 0 . 1 ~ 1 μ m となるように塗布し、10 種類の塗膜を形成した。ここで、先ずバーコーターによる塗布時の成膜性を評価した。続いてすべての塗膜を室温にて、3 時間乾燥して 10 種類の防汚性が付与された膜を得た。これらの膜について、虹色の干渉縞の有無、膜表面の撥水性、撥油性、n - ヘキサデカン ( HD ) の転落性、膜の強度、膜の基材への密着性及びカルキ付着防止性を評価した。これらの結果を表 4 に示す。

20

【 0 0 7 2 】

( 1 ) 成膜性

成膜性は、膜を目視にて評価した。膜全体に弾き、筋等の発生がなく、液組成物を均一に塗布できたものは「良好」とし、膜の一部に僅かに弾き、筋等が生じたものは「可」とし、膜全体に弾き、筋等が生じたものは「不良」とした。

【 0 0 7 3 】

( 2 ) 虹色の干渉縞の有無

膜を目視して、膜全体にわたって虹色の干渉縞の発生の有無を調べ、干渉縞が無いものは「無し」、有るものは「有り」とした。

【 0 0 7 4 】

( 3 ) 膜表面の撥水性 ( 接触角 )

協和界面科学製ドロップマスター DM-700 を用いて、シリンジに  $2.2 \pm 1$  のイオン交換水を準備し、シリンジの針の先端から 2 μ L の液滴を飛び出した状態にする。次いで評価する SUS 304 基材上の防汚性膜をこの液滴に近づけて防汚性膜に液滴を付着させる。この付着した水の接触角を測定した。静止状態で水が膜表面に触れた 1 秒後の接触角を / 2 法により解析した値を水の接触角とし、膜表面の撥水性を評価した。

【 0 0 7 5 】

( 4 ) 膜表面の撥油性 ( 接触角 )

協和界面科学製ドロップマスター DM-700 を用いて、シリンジに  $2.2 \pm 1$  の n - ヘキサデカン ( 以下、油という。 ) を準備し、シリンジの針の先端から 2 μ L の液滴を飛び出した状態にする。次いで評価する SUS 304 基材上の防汚性膜をこの液滴に近づけて防汚性膜に液滴を付着させる。この付着した油の接触角を測定した。静止状態で油が膜表面に触れた 1 秒後の接触角を / 2 法により解析した値を油の接触角とし、膜表面の撥油性を評価した。膜の表面状態が凸凹になって荒れていると通常よりも高い値を示すため、接触角が高過ぎる場合には、成膜性が不良であるとの判断基準となる。

40

【 0 0 7 6 】

( 5 ) n - ヘキサデカンの転落性試験

協和界面科学製ドロップマスター DM-700 を用いて、シリンジに  $2.5 \pm 1$  の n - ヘキサデカン ( 以下、油という。 ) を準備し、水平に置いた SUS 304 基材上にシリンジから n - ヘキサデカンを 9 μ L の液滴を滴下し、基材を 2 度 / 分の速度で傾斜させ、n -

50

ヘキサデカンの液滴が移動開始するときの基材の傾けた角度を測定した。(4)の接触角が低くてもこの角度が小さい方が防汚性が高いことを意味する。

【0077】

(6) 膜の強度

水を含ませたスポンジで、膜を20回擦り、膜を目視にて評価した。膜に全く剥離が生じていない場合を「良好」とし、膜の一部に僅かに剥離が生じている場合を「可」とし、膜の大部分に剥離が生じている場合を「不良」とした。

【0078】

(7) 膜の基材への密着性

75mm×150mm×厚さ2mmのSUS304基材上に塗膜を形成した。塗膜の上に、セロファンテープを貼り付けた後、テープを剥がしたときに、塗膜がテープ側に全く付かなかった場合を密着性が「良好」とし、塗膜の大部分がテープ側に貼り付き、SUS304基材界面で塗膜が剥がれてしまった場合を密着性が「不良」とした。

10

【0079】

(8) カルキ付着防止性

75mm×150mm×厚さ2mmのSUS304基材上に塗膜を形成した。純水に、35%塩酸を用いて、pH4に調整した水溶液を100g準備し、炭酸カルシウム1.5mgを添加し、攪拌、溶解した。得られた炭酸カルシウム水溶液100μLを、形成した塗膜上に滴下し、室温で5時間乾燥して滴下跡の状態を観察した。次亜塩素酸カルシウムからなるカルキの跡がほぼないものを「良好」とし、滴下した跡がカルキとして残っているものもしくは、白く変色しているものを「不良」とした。

20

【0080】

【表4】

	防汚性膜の評価							
	成膜性	虹色の干渉縞の有無	接触角(度)		n-ヘキサデカン転落角(度)	膜の強度	膜の基材への密着性	カルキ付着防止性
			水	HD				
実施例1	良好	無し	101	61	15	良好	良好	良好
実施例2	良好	無し	102	60	14	良好	良好	良好
実施例3	良好	無し	97	55	19	可	良好	良好
実施例4	良好	無し	96	51	25	良好	良好	良好
実施例5	良好	無し	104	63	19	良好	良好	良好
比較例1	良好	有り	101	62	14	良好	良好	良好
比較例2	良好	無し	103	58	23	不良	不良	不良
比較例3	不良	無し	80	12	転落せず	良好	良好	不良
比較例4	不良	無し	103	63	転落せず	不良	不良	不良
比較例5	良好	無し	103	64	13	良好	良好	不良

30

40

【0081】

表4から明らかのように、比較例1の液組成物では、エポキシ含有シランの割合が少な過ぎたため、成膜性は良好あったが、干渉縞の発生があった。

50

## 【 0 0 8 2 】

また比較例 2 の液組成物では、エポキシ含有シランの割合が多過ぎたため、膜の強度が低かった。また膜の基材への密着性が不良であった。更にカルキの付着を防止する防汚機能に劣っていた。

## 【 0 0 8 3 】

また比較例 3 の液組成物では、フッ素含有シランの割合が少な過ぎたため、n - ヘキサデカンが転落せず、撥水撥油性並びにカルキの付着を防止する防汚機能に劣っていた。また液組成物の成膜性は不良であった。

## 【 0 0 8 4 】

また比較例 4 の液組成物では、フッ素含有シランの割合が多過ぎたため、塗膜に弾きが発生し、成膜性に劣っていた。また n - ヘキサデカンが転落せず、撥水撥油性並びにカルキの付着を防止する防汚機能に劣っていた。

10

## 【 0 0 8 5 】

更に比較例 5 の液組成物では、フッ素含有シランとして、ペルフルオロアミン構造を持つ含窒素フッ素系化合物を用いたため、撥水撥油性には優れていたが、カルキの付着を防止する防汚機能に劣っていた。

## 【 0 0 8 6 】

これに対して、表 4 から明らかなように、実施例 1 ~ 5 の液組成物では、干渉膜の発生は無く、成膜性、塗膜の撥水撥油性、n - ヘキサデカンの転落角、耐水性、膜の強度、膜の基材への密着性、カルキの付着防止性はすべて良好もしくは可であった。

20

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 8 7 】

本発明の防汚性膜形成用液組成物は、機械油を使用する工場、油が飛散する厨房、油蒸気が立ちこめるレンジフード、換気扇、冷蔵庫扉等において、油汚れを防止する分野に用いられる。

30

40

50

## フロントページの続き

- (72)発明者 白石 真也  
秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 三菱マテリアル電子化成株式会社内
- (72)発明者 加藤 万里弥  
秋田県秋田市茨島三丁目1番6号 三菱マテリアル電子化成株式会社内
- 審査官 桜田 政美
- (56)参考文献 国際公開第2018/123126(WO, A1)  
特開2008-297275(JP, A)  
特開2010-138410(JP, A)  
特開2017-186495(JP, A)  
特表2016-539085(JP, A)  
米国特許出願公開第2013/0109261(US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C09D 183/00  
C09D 7/20  
C09D 5/16  
C09K 3/18