

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7708403号
(P7708403)

(45)発行日 令和7年7月15日(2025. 7. 15)

(24)登録日 令和7年7月7日(2025. 7. 7)

(51)Int. Cl.	F I
C 0 9 K 3/18 (2006. 01)	C 0 9 K 3/18
C 0 9 D 5/00 (2006. 01)	C 0 9 D 5/00 Z
C 0 9 D 133/26 (2006. 01)	C 0 9 D 133/26
C 0 9 D 133/14 (2006. 01)	C 0 9 D 133/14
B 3 2 B 7/02 (2019. 01)	B 3 2 B 7/02

請求項の数 21 (全 26 頁)

(21)出願番号	特願2024-201249(P2024-201249)	(73)特許権者	000002853
(22)出願日	令和6年11月19日(2024. 11. 19)		ダイキン工業株式会社
(65)公開番号	特開2025-93299(P2025-93299A)		大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
(43)公開日	令和7年6月23日(2025. 6. 23)		大阪梅田ツインタワーズ・サウス
審査請求日	令和6年11月19日(2024. 11. 19)	(73)特許権者	504137912
(31)優先権主張番号	特願2023-208665(P2023-208665)		国立大学法人 東京大学
(32)優先日	令和5年12月11日(2023. 12. 11)		東京都文京区本郷七丁目3番1号
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	100129791
	日本国(JP)		弁理士 川本 真由美
(31)優先権主張番号	特願2024-96067(P2024-96067)	(74)代理人	100221501
(32)優先日	令和6年6月13日(2024. 6. 13)		弁理士 式見 真行
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	100206324
	日本国(JP)		弁理士 齋藤 明子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】層及び構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
窒素原子を含む官能基を有する重合体を含み、
前記窒素原子を含む官能基は、1級及び／又は2級アミノ基であり、
前記重合体の酸価は、100mg KOH/g以下であり、
厚さが1ミリメートル以下であり、且つ、配列した氷核で構成される薄氷をその表面に形成させる、層。

【請求項2】
気圧1,013hPa及び湿度80±5%RH、温度2±1℃の環境条件下で1分間保持した後、同環境条件下で−8±1℃に冷却した場合において、平均フェレ径が100μm以下である氷核をその表面に形成させる、請求項1に記載の層。

【請求項3】
気圧1,013hPa及び温度20℃から25℃の環境条件下、−25±5℃に冷却した場合において、平均フェレ径が100μm以下である氷核をその表面に形成させる、請求項1に記載の層。

【請求項4】
気圧1,013hPa及び温度20℃から25℃の環境条件下、−25±5℃に冷却して氷核を形成させた後、さらに−8±2℃で1時間保持した場合において、前記氷核の平均フェレ径を100μm以下に維持し得る、請求項1に記載の層。

【請求項5】

気圧 1, 0 1 3 h P a 及び湿度 $80 \pm 5 \% \text{RH}$ 、温度 $2 \pm 1 ^\circ \text{C}$ の環境条件下で 1 分間保持した後、同環境条件下で $-8 \pm 1 ^\circ \text{C}$ に冷却した場合において、平均膜厚が 1 mm 以下である薄氷をその表面に形成させる、請求項 1 に記載の層。

【請求項 6】

気圧 1, 0 1 3 h P a 及び湿度 $80 \pm 5 \% \text{RH}$ 、温度 $2 \pm 1 ^\circ \text{C}$ の環境条件下で 1 分間保持した後、同環境条件下で $-8 \pm 1 ^\circ \text{C}$ への冷却と $22 \pm 3 ^\circ \text{C}$ への加温の連続的な繰り返しを継続した場合において、その表面の 95% 以上に、配列した氷核で構成される薄氷を形成させる、請求項 1 に記載の層。

【請求項 7】

配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させて、該薄氷を溶解させた後、再度、配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させる、請求項 1 に記載の層。

【請求項 8】

配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させた後、該表面の一部又は全面を 120 時間水に浸漬して、再度、配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させた場合において、該水への浸漬後に形成させた薄氷の形状が、前記水への浸漬前に形成させた薄氷の形状と同じである、請求項 1 に記載の層。

【請求項 9】

表面において、室温における水の着弾後 1 秒の時点で測定した静的接触角が、 $30 ^\circ$ 以上 $100 ^\circ$ 以下である、請求項 1 に記載の層。

【請求項 10】

表面において、縦 $30 \mu \text{m}$ 及び横 $30 \mu \text{m}$ の領域において測定した表面粗さの指標 R a 値が、 $0.001 \mu \text{m}$ 以上 $1.500 \mu \text{m}$ 以下である、請求項 1 に記載の層。

【請求項 11】

窒素原子当量が 70 g/e q 以下の繰り返し単位を有する重合体を含む、請求項 1 に記載の層。

【請求項 12】

表面に存在する窒素原子の量を炭素原子の量で除した比率が 0.01 以上 0.33 以下である、請求項 1 に記載の層。

【請求項 13】

前記窒素原子を含む官能基が、1 級及び／又は 2 級アミノ基、若しくは、含窒素複素環基である、請求項 1 に記載の層。

【請求項 14】

前記窒素原子を含む官能基を有する重合体は、主鎖及び／又は側鎖に 1 級及び／又は 2 級アミノ基、若しくは、含窒素複素環基を含む、請求項 1 に記載の層。

【請求項 15】

前記窒素原子を含む官能基を有する重合体は、(メタ)アクリル(共)重合体、又は、(メタ)アクリルアミド(共)重合体である、請求項 1 に記載の層。

【請求項 16】

塗膜である、請求項 1 に記載の層。

【請求項 17】

支持体と、請求項 1 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の層とを備え、

前記層は、前記支持体の表面の一部又は全部を覆う、構造体。

【請求項 18】

前記層は、前記構造体の最表面に配置される、請求項 17 に記載の構造体。

【請求項 19】

前記支持体と、前記層との間に配置される密着層をさらに備え、

前記層の平均膜厚が $0.001 \mu \text{m}$ 以上 $20 \mu \text{m}$ 以下であり、

前記密着層の平均膜厚が $0.001 \mu \text{m}$ 以上 $20 \mu \text{m}$ 以下である、請求項 17 に記載の構造体。

【請求項 20】

10

20

30

40

50

請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項に記載の層を備える、部材。

【請求項 2 1】

請求項 2 0 に記載の部材を含む、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、層及び構造体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ある種の重合体は、水中における氷結晶の成長や、基材における着氷霜を抑制し得ることが知られている。これらの重合体は、いわゆる氷結晶成長抑制剤や、着氷霜抑制剤として、蓄熱システム、熱交換器、航空機、電線、ビニールハウス、発電タービン等に用いられ得る。特許文献 1 には、炭素鎖を主鎖とし、窒素原子を含有する官能基を側鎖に有する重合体を含む氷結晶成長抑制剤が記載されている。また、特許文献 2 には、両性ポリリジン誘導体を含む着氷霜抑制被膜が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 3】

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 2 9 9 1 0 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 2 2 - 1 8 7 4 1 9 号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

従来から知られる化合物では、基板上における氷の成長を十分に抑制することができない場合があった。本開示は、基板上における氷の成長を抑制することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

本開示は、以下の態様を含む。

[1]

厚さが 1 ミリメートル以下であり、且つ、配列した氷核で構成される薄氷をその表面に形成させる、層。

30

[2]

気圧 1, 0 1 3 h P a 及び湿度 $80 \pm 5 \% RH$ 、温度 $2 \pm 1 ^\circ C$ の環境条件下で 1 分間保持した後、同環境条件下で $-8 \pm 1 ^\circ C$ に冷却した場合において、平均フェレ径が $100 \mu m$ 以下である氷核をその表面に形成させる、[1] に記載の層。

[3]

気圧 1, 0 1 3 h P a 及び温度 $20 ^\circ C$ から $25 ^\circ C$ の環境条件下、 $-25 \pm 5 ^\circ C$ に冷却した場合において、平均フェレ径が $100 \mu m$ 以下である氷核をその表面に形成させる、[1] 又は [2] に記載の層。

[4]

気圧 1, 0 1 3 h P a 及び温度 $20 ^\circ C$ から $25 ^\circ C$ の環境条件下、 $-25 \pm 5 ^\circ C$ に冷却して氷核を形成させた後、さらに $-8 \pm 2 ^\circ C$ で 1 時間保持した場合において、前記氷核の平均フェレ径を $100 \mu m$ 以下に維持し得る、[1] ～ [3] のいずれか 1 つに記載の層。

40

[5]

気圧 1, 0 1 3 h P a 及び湿度 $80 \pm 5 \% RH$ 、温度 $2 \pm 1 ^\circ C$ の環境条件下で 1 分間保持した後、同環境条件下で $-8 \pm 1 ^\circ C$ に冷却した場合において、平均膜厚が 1 mm 以下である薄氷をその表面に形成させる、[1] ～ [4] のいずれか 1 つに記載の層。

[6]

気圧 1, 0 1 3 h P a 及び湿度 $80 \pm 5 \% RH$ 、温度 $2 \pm 1 ^\circ C$ の環境条件下で 1 分間保持した後、同環境条件下で $-8 \pm 1 ^\circ C$ への冷却と $22 \pm 3 ^\circ C$ への加温の連続的な繰り返し

50

を継続した場合において、その表面の95%以上に、配列した氷核で構成される薄氷を形成させる、[1]～[5]のいずれか1つに記載の層。

[7]

配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させて、該薄氷を溶解させた後、再度、配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させる、[1]～[6]のいずれか1つに記載の層。

[8]

配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させた後、該表面の一部又は全面を120時間水に浸漬して、再度、配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させた場合において、該水への浸漬後に形成させた薄氷の形状が、前記水への浸漬前に形成させた薄氷の形状と同じである、[1]～[7]のいずれか1つに記載の層。

10

[9]

表面において、室温における水の着弾後1秒の時点で測定した静的接触角が、30°以上100°以下である、[1]～[8]のいずれか1つに記載の層。

[10]

表面において、縦30μm及び横30μmの領域において測定した表面粗さの指標Ra値が、0.001μm以上1.500μm以下である、[1]～[9]のいずれか1つに記載の層。

[11]

窒素原子を含む官能基を有する重合体を含む、[1]～[10]のいずれか1つに記載の層。

20

[12]

窒素原子当量が70g/eq以下の繰り返し単位を有する重合体を含む、[1]～[11]のいずれか1つに記載の層。

[13]

表面に存在する窒素原子の量を炭素原子の量で除した比率が0.01以上0.33以下である、[1]～[12]のいずれか1つに記載の層。

[14]

前記窒素原子を含む官能基が、1級及び／又は2級アミノ基、若しくは、含窒素複素環基である、[1]～[13]のいずれか1つに記載の層。

30

[15]

前記窒素原子を含む官能基を有する重合体は、主鎖及び／又は側鎖に1級及び／又は2級アミノ基、若しくは、含窒素複素環基を含む、[1]～[14]のいずれか1つに記載の層。

[16]

前記窒素原子を含む官能基を有する重合体は、(メタ)アクリル(共)重合体、又は、(メタ)アクリルアミド(共)重合体である、[1]～[15]のいずれか1つに記載の層。

[17]

前記窒素原子を含む官能基を有する重合体の酸価は、100mg KOH/g以下である、[1]～[16]のいずれか1つに記載の層。

40

[18]

塗膜である、[1]～[17]のいずれか1つに記載の層。

[19]

水分子から構成される膜であって、

厚さが20Å以下であり、

気圧1,013hPa及び温度 $-8 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の条件下において、Ih相を呈しない、膜。

[20]

支持体と、[1]～[18]のいずれか1つに記載の層又は[19]に記載の膜とを備え、

50

前記層又は膜は、前記支持体の表面の一部又は全部を覆う、構造体。

[2 1]

前記層は、前記構造体の最表面に配置される、[2 0] に記載の構造体。

[2 2]

前記支持体と、前記層との間に配置される密着層をさらに備え、

前記層の平均膜厚が 0. 0 0 1 μm 以上 2 0 μm 以下であり、

前記密着層の平均膜厚が 0. 0 0 1 μm 以上 2 0 μm 以下である、[2 0] 又は [2 1] に記載の構造体。

[2 3]

[1] ~ [1 8] のいずれか 1 つに記載の層又は [1 9] に記載の膜を備える、部材。

10

[2 4]

[2 3] に記載の部材を含む、物品。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本開示の層及び構造体によれば、基板上における氷の成長を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 7 】

【図 1】図 1 - I は、氷核の分子構造図である。図 1 - I I は、固体状態の重合体 (B) の上にできる疑似氷層 (C) の概念図である。図 1 - I I I は、本発明の層及び構造体を表す概念図である。図中の球は酸素原子を表す。A. 支持体、B. 塗膜 (層)、C. 疑似氷層 (膜)、D. 配列した氷核からなる薄氷。A + B を構造体と称する。

20

【図 2】図 2 は、試験片を冷却加熱ステージにセットするやり方を示す模式図である。

【図 3】図 3 は、試験片の温度制御プログラムを表す概念図である。

【図 4】図 4 は、温度制御プログラムを作動させてから 0、1、2、3、3. 5、4 時間経過後の A. 無加工のアルミの試験片ならびに B. ポリメント NK 1 0 0 P M の層を構築したアルミの試験片上に生成する氷の画像である。

【図 5】図 5 は、温度制御プログラムに伴い、A. 無加工のアルミの試験片ならびに B. ポリメント NK 1 0 0 P M の層を構築したアルミの試験片上に生成する氷を表す模式図である。○は湿度 8 0 % の環境に存在する水分子を表す。B. の四角は氷核を表す。

【図 6】図 6 は、A. ポリアクリルアミドならびに B. ポリアクリル酸アンモニウムの層を各々構築したアルミの試験片上に生成する氷の画像である。

30

【図 7】図 7 は、A. 無加工のガラスの試験片上に生成する氷、ならびに厚さ 1 0 μm の B. ポリアクリルアミドと C. ポリアクリル酸アンモニウムの層を各々構築したガラスの試験片上に生成する氷の顕微鏡画像である。

【図 8】図 8 は、厚さ 1 0 μm の A. ポリメント NK 1 0 0 P M、B. ポリ L リジン、C. ϵ -ポリ L リジン、および D. エポミン S P - 2 0 0 の層を各々構築したガラスの試験片上に生成する氷の顕微鏡画像である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

(第 1 実施形態：層)

40

本開示の層は、薄氷をその表面に形成させるものであり、該薄氷は、厚さが 1 ミリメートル以下であり、且つ、配列した氷核で構成される。

【 0 0 0 9 】

0 $^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却した凍結寸前の水中には、氷核と呼ばれる極めて小さな水分子の結晶が無数に自然発生する (図 1 - I)。この氷核が、結晶成長とランダムな融合を繰り返して塊になったものが氷である。約 8 0 % の高い相対湿度且つ約 2 $^{\circ}\text{C}$ の低温環境下で氷塊の凍結融解が繰り返されると、特にそのサイズが増大する。この様にして生成する氷塊が、支持体の劣化や破損を引き起こし、冷熱を利用する様々な装置の性能を低下させてしまうことが、産業や医学の分野で問題になっていた。

【 0 0 1 0 】

50

ある種の重合体は、その水溶液中の水核の結晶成長を抑制することが知られている。例えば、特許文献1には炭素鎖を主鎖とし、窒素原子を含有する官能基を側鎖に有する重合体の水溶液が、その液中の水核の成長を抑制することが記載されている。また、特許文献2には、支持体上に塗布した両性ポリリジン誘導体が、その塗布面上で水の凍結が開始するまでの時間を遅らせることを記載している。しかし、支持体上での氷塊生成を抑制する為に重要な、高湿度且つ低温の環境下に於いても、氷塊の代わりに薄氷を形成させる物質とその方法については、全く明らかにされていなかった。

【0011】

本開示の層によれば、基板上における氷塊の形成を抑制することができ、好ましくは、高湿度且つ低温の環境下に於いても、支持体上における氷塊の形成を抑制し、その代わりに配列した水核から成る薄氷を形成させることができる。更に、高湿度且つ低温の環境下で薄氷の凍結融解を繰り返しても、氷塊の代わりに再現性良く薄氷を形成させることができる。本開示は、特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、本開示の層がかかる効果を奏し得る理由は、以下のように考えられる。すなわち、本開示の層は、厚さが1ミリメートル以下であり、且つ配列した水核で構成される薄氷をその表面に形成させる薄氷形成能を有する。該薄氷は、配列した水核で構成されているため、結晶成長が抑制され得、その結果、基板上における氷の成長が抑制されると考えられる。

【0012】

すなわち、水核(図1-I)を構成する水分子の配置は厳密に決まっており、この配置にズレが生じると水核は結晶成長することができない。このことから、発明者らは、何らかの固体状態の物質(図1-II、B)の上に、疑似氷層(Quasi-Ice Layer、QILと命名)(図1-II、C)というものを作製すれば、その水分子の配置が水核(図1-I)とは異なることを利用して、疑似氷層上に付着する水核の成長と融合を抑制し、氷塊の生成を阻止できることを思い付いた。発明者らは、疑似氷層によって成長が止められ、互いに融合することができない無数の極微小サイズの水核は、疑似氷層上でひしめき合った状態(図1-III、D)になると予想し、それは巨視的には「薄氷」が形成されることを意味すると考えた。鋭意実験を重ねた所、本発明の層の上にてできる疑似氷層の表面には、高湿度且つ低温の環境下に於いても氷塊が形成されず、その代わりに薄氷が形成されること、その薄氷が無数の微細水核がひしめき合うように方向揃えて配列したものであることが判明した。更に、高湿度且つ低温の環境下に於いて、薄氷の凍結融解を繰り返しても、層を含む構造体の上には氷塊が生成せず、その代わりに薄氷が再現性良く形成されることを確認し、本発明を完成させるに至った。

【0013】

また、本開示によれば、高湿度且つ低温の環境下に於いても、氷塊の代わりに配列した水核から成る薄氷を形成させる固体状態の物質の塗膜(層)及び同層を伴う支持体(構造体)について、明らかにされ得る。

【0014】

上記薄氷における配列した水核は、代表的には、2以上の単結晶の水が平面方向に接して配列していると考えられる。また、該2以上の単結晶間の粒界は、平面方向に対して垂直な方向に延びていると考えられる。この点は、例えば、該平面方向に対して垂直な方向から該薄氷を光学顕微鏡で観察した場合において、2以上の水核が境界線で仕切られて配列していることから確認し得る。

【0015】

好ましい態様において、上記層は、気圧1, 013 hPa及び湿度 $80 \pm 5\% \text{ RH}$ 、温度 $2 \pm 1^\circ \text{C}$ の環境条件下で1分間保持した後、同環境条件下で $-8 \pm 1^\circ \text{C}$ に冷却した場合において、平均フェレ径が $100 \mu\text{m}$ 以下である水核をその表面に形成させ得る。平均フェレ径が $100 \mu\text{m}$ 以下である水核を形成し得ることにより、氷の成長が抑制され得る。

【0016】

上記水核の平均フェレ径は、好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $80 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下であり、例えば $1 \mu\text{m}$ 以上、さらに $10 \mu\text{m}$ 以上であっ

てもよい。

【0017】

本開示において、上記氷核のフェレ径は、上記氷核に外接する長方形の長径を意味する。また、本開示において、上記平均フェレ径は、10個以上の氷核について測定したフェレ径の数平均値を意味する。

【0018】

本開示において、氷核のフェレ径は、光学顕微鏡を用い、薄氷を平面方向に対して垂直な方向から観察することにより測定できる。

【0019】

好ましい態様において、上記層は、気圧1, 013 hPa及び温度20℃から25℃の環境条件下、 -25 ± 5 ℃に冷却した場合において、平均フェレ径が100 μm以下である氷核をその表面に形成させ得る。平均フェレ径が100 μm以下である氷核を形成し得ることにより、氷の成長が抑制され得る。

10

【0020】

上記氷核の平均フェレ径は、好ましくは100 μm以下、より好ましくは80 μm以下、さらに好ましくは50 μm以下であり、例えば1 μm以上、さらに10 μm以上であってもよい。

【0021】

好ましい態様において、上記層は、気圧1, 013 hPa及び温度20℃から25℃の環境条件下、 -25 ± 5 ℃に冷却して氷核を形成させた後、さらに -8 ± 2 ℃で1時間保持した場合において、前記氷核の平均フェレ径を100 μm以下に維持し得る。平均フェレ径が100 μm以下である氷核を形成し得ることにより、氷の成長が抑制され得る。

20

【0022】

上記 -8 ± 2 ℃で1時間保持した後の氷核の平均フェレ径は、好ましくは100 μm以下、より好ましくは80 μm以下、さらに好ましくは50 μm以下であり、例えば1 μm以上、さらに10 μm以上であってもよい。

【0023】

好ましい態様において、上記層は、気圧1, 013 hPa及び湿度 $80 \pm 5\%$ RH、温度 2 ± 1 ℃の環境条件下で1分間保持した後、同環境条件下で -8 ± 1 ℃への冷却と 22 ± 3 ℃への加温の連続的な繰り返しを継続した場合において、その表面の95%以上に、配列した氷核で構成される薄氷を形成させ得る。かかる面積割合で薄氷を形成させ得ることにより、広い範囲で氷の成長が抑制され得る。

30

【0024】

上記層の表面において、上記配列した氷核で構成される薄氷が形成される面積の割合は、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上であり、100%以下である。

【0025】

上記配列した氷核で構成される薄氷の形成の有無は、上記層の表面を光学顕微鏡で観察することにより確認し得る。

【0026】

好ましい態様において、上記層は、気圧1, 013 hPa及び湿度 $80 \pm 5\%$ RH、温度 2 ± 1 ℃の環境条件下で1分間保持した後、同環境条件下で -8 ± 1 ℃に冷却した場合において、平均膜厚が1 mm以下である薄氷をその表面に形成させ得る。平均膜厚が1 mm以下である薄氷を形成し得ることにより、氷の成長が抑制され得る。

40

【0027】

上記薄氷の平均膜厚は、好ましくは1 mm以下、より好ましくは0.8 mm以下、さらに好ましくは0.5 mm以下であり、例えば1 μm以上、さらに10 μm以上であってもよい。

【0028】

本開示において、薄氷の膜厚は、光学顕微鏡を用い、薄氷を平面方向から観察すること

50

により測定できる。また、本開示において、薄氷の平均膜厚は、該薄氷の膜厚を10か所以上で測定し、該測定値を数平均した値を意味する。

【0029】

好ましい態様において、上記層は、配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させて、該薄氷を溶解させた後、再度、配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させ得る。すなわち、上記層は、いったん薄氷を溶解させた後においても、該層を冷却することで、薄氷を再度形成させ得る。上記層は、さらに、加熱と冷却を繰り返した場合においても、薄氷を形成させ得る。

【0030】

加熱と冷却の繰り返し回数は、好ましくは1回以上、より好ましくは5回以上、さらに好ましくは8回以上であり得、上限は、例えば、熱交換器に用いられるアルミフィン等における、加熱と冷却のサイクルの回数に準じ、例えば好ましくは20,000回以下、より好ましくは10,000回以下、さらに好ましくは2,000回以下であり得る。

10

【0031】

好ましい態様において、上記層は、配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させた後、該表面の一部又は全面を120時間水に浸漬して、再度、配列した氷核で構成される薄氷を表面に形成させた場合において、該水への浸漬後に形成させた薄氷の形状が、前記水への浸漬前に形成させた薄氷の形状と同じであり得る。すなわち、上記層は、配列した氷核で構成される薄氷を形成した場合、該薄氷を水に浸漬して、結晶成長が促進され得る条件下においた場合においても、氷核の構造を維持し得る。そのため、上記層において、水の結晶成長が抑制され得る。

20

【0032】

上記薄氷の形状が同じであることは、例えば、薄氷における氷核の平均フェレ径の変化率が、好ましくは0%以上10%以下、より好ましくは0%以上5%以下、さらに好ましくは0%以上3%以下であることにより確認し得る。上記薄氷における氷核の平均フェレ径の変化率は、例えば、(水への浸漬後の薄氷における平均フェレ径－水への浸漬前の薄氷における平均フェレ径)／水への浸漬前の薄氷における平均フェレ径として算出してよい。

【0033】

また、上記薄氷の形状が同じであることは、薄氷の平均膜厚の変化率は、好ましくは0%以上10%以下、より好ましくは0%以上5%以下、さらに好ましくは0%以上3%以下であることにより確認し得る。上記薄氷の平均膜厚の変化率は、例えば、(水への浸漬後の薄氷の平均膜厚－水への浸漬前の薄氷の平均膜厚)／水への浸漬前の薄氷における平均膜厚として算出してよい。

30

【0034】

好ましい態様において、上記層は、表面において、室温における水の着弾後1秒の時点で測定した静的接触角が、好ましくは30°以上100°以下、より好ましくは31°以上99°以下、さらに好ましくは32°以上98°以下であり得る。上記静的接触角がかかる範囲にあることで、表面に疑似氷層が形成され、薄氷が形成される。その結果、氷(氷塊)の成長が抑制され得る。

40

【0035】

本開示において、静的接触角は、JIS R 3257に準拠して測定され得る。

【0036】

好ましい態様において、均等な薄氷形成には、上記層上に存在させる凍結前の(過)冷却水の水膜は均等であることが好ましい。上記層は、表面において、表面において、縦30μm及び横30μmの面領域において測定した表面粗さの指標Ra(算術平均粗さ)値が、好ましくは0.001μm以上1.500μm以下であり得る。該Ra値がかかる範囲にあることで、上記層の表面に存在させる凍結前の(過)冷却水の水膜が均等となり、均等な膜厚の薄氷が形成される。その結果、氷(氷塊)の成長が抑制され得る。

【0037】

50

上記表面粗さの指標 R_a 値は、好ましくは $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $1.500\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.004\ \mu\text{m}$ 以上 $1.400\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.007\ \mu\text{m}$ 以上 $1.300\ \mu\text{m}$ 以下であり得る。

【0038】

本開示において、表面粗さの指標 R_a 値は、ISO 25178 に準拠して測定され得る。

【0039】

好ましい態様において、上記層は、表面に存在する窒素原子の量を炭素原子の量で除した比率が 0.01 以上 0.33 以下であり得る。該比率がかかる範囲にあることで、表面に疑似氷層が形成され、薄氷が形成される。

【0040】

上記比率は、好ましくは 0.01 以上 0.33 以下、より好ましくは 0.02 以上 0.30 以下、さらに好ましくは 0.03 以上 0.27 以下であり得る。

【0041】

上記比率は、X線光電子分光法 (XPS) により測定され得る。

【0042】

好ましい態様において、本開示の層は、好ましくは、窒素原子を含む官能基を有する重合体を含む。窒素原子を含む官能基を有する重合体を含むことで、層表面に水分子がランダムに吸着され得、該水分子は、代表的な氷の結晶相 (例えば、Ih 相) と異なる結晶配列を有し得る。その結果、氷の結晶成長が抑制され、氷全体の成長も抑制されることが考えられる。

【0043】

上記窒素原子を含む官能基としては、アミノ基、アンモニウム基、イミノ基、アミド結合、含窒素複素環基等が挙げられる。

【0044】

上記アミノ基としては、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基等の置換又は非置換のアミノ基が挙げられ、該アミノ基の置換基としては、 C_{1-10} アルキル基及び C_{1-10} アルカノール基が挙げられる。

【0045】

上記アンモニウム基の置換基としては、 C_{1-10} アルキル基及び C_{1-10} アルカノール基が挙げられ、該アンモニウム基の対塩基としては、塩素原子等のハロゲン原子が挙げられる。上記アンモニウム基としては、具体的には、トリメチルアンモニウムクロリド、トリエチルアンモニウムクロリド、トリエチルアンモニウムクロリド、トリヒドロキシルエチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0046】

上記アミド結合は、例えば、 $-NR^{10}-CO-$ で表される基であり、 R^{10} は、水素原子、又は、 C_{1-20} 炭化水素基を表す。 R^{10} で表される C_{1-20} 炭化水素基は、好ましくは C_{1-10} アルキル基、より好ましくは C_{1-5} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-3} アルキル基である。

【0047】

上記含窒素複素環基は、単環及び多環のいずれであってもよい。上記含複素環基は、好ましくは5員環~10員環、より好ましくは5員環~9員環、さらに好ましくは5員環~6員環であり、よりいっそう好ましくは5員環である。含窒素複素環基としては、ピロリジニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラロジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリニル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等の単環及び5員環の含窒素複素環基；ピペリジニル基、ピリジニル基、モルホリニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基等の単環の6員環の含窒素複素環基；インドリル基、イソインドリル基、ベンゾイミダゾリル基、プリニル基、ベンゾトリアゾリル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キナゾリル基、キノキサリニル基等の多環の含窒素環基が挙げられる。

【0048】

上記含窒素複素環基としては、5員環の含窒素複素管基が好ましく、オキサゾリル基がより好ましい。

【0049】

上記窒素原子を含む官能基は、好ましくはアミノ基又は含窒素複素環基、より好ましくは1級及び／又は2級アミノ基、若しくは、含窒素複素環基、さらに好ましくは1級及び／又は2級アミノ基であり得る。

【0050】

上記窒素原子を含む官能基を有する重合体としては、主鎖及び／又は側鎖に、窒素原子を含む官能基を有する重合体が好ましく、主鎖及び／又は側鎖に、アミノ基、アンモニウム基、イミノ基、アミド結合及び含窒素複素環基から選ばれる1又は2以上を含む重合体がより好ましく、主鎖及び／又は側鎖に、アミノ基又は含窒素複素環基を有する重合体がさらに好ましく、主鎖及び側鎖に、1級及び／又は2級アミノ基、若しくは、含窒素複素環基を含む重合体がよりいっそう好ましく、主鎖及び側鎖に、1級及び／又は2級アミノ基を有する重合体がより一層好ましい。

【0051】

上記窒素原子を含む官能基を有する重合体としては、(メタ)アクリル(共)重合体、(メタ)アクリルアミド(共)重合体、ポリエチレンイミン、ポリ-L-リジン等が挙げられる。

【0052】

上記窒素原子を含む官能基を有する重合体としては、量産性や経済性、取り扱い性等の観点から、(メタ)アクリル(共)重合体、又は、(メタ)アクリルアミド(共)重合体が好ましい。該(メタ)アクリル(共)重合体、又は、(メタ)アクリルアミド(共)重合体は、窒素原子を含む官能基を有する(メタ)アクリル(共)重合体、又は、(メタ)アクリルアミド(共)重合体と理解され得る。

【0053】

上記(メタ)アクリル(共)重合体は、(メタ)アクリル単量体を含む単量体混合物の(共)重合体であり得、上記(メタ)アクリルアミド(共)重合体は、(メタ)アクリルアミド単量体を含む単量体混合物の(共)重合体であり得る。かかる単量体混合物に含まれ得る単量体としては、不飽和カルボン酸、(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシ基含有単量体、アミノ基含有単量体、アミド基含有単量体、不飽和カルボキシアンモニウム塩、不飽和4級アンモニウム塩類、ビニルエーテル、ビニルエステル、N-ビニル化合物、不飽和ルコール、不飽和アミン、不飽和スルホン酸、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。

【0054】

具体的に、上記単量体混合物に含まれ得る単量体としては、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸t-ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチルシクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等のヒドロキシ基含有単量体；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ブチルアミノエチル等のアミノ基含有単量体；アミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシブチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等のその他のアミド基含有単量体；アクリル酸アンモニウム等の不飽和カルボキシアンモニウム塩；2-(アクリロイロキシ)エチル]アンモニウムクロライドのような不飽和4級アンモニウム塩類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル；酢酸ビニル等のビニルエステル；N-ビニルピロリドン等の

N-ビニル化合物；アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール；アリルアミン等の不飽和アミン類；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の不飽和スルホン酸；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル等のシアン化ビニル；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族基含有単量体；2-ビニルオキサゾリン、4-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン等の含窒素複素環基含有単量体等が挙げられる。

【0055】

上記（メタ）アクリル（共）重合体及び（メタ）アクリルアミド（共）重合体は、上記単量体混合物を重合することにより製造され得る。かかる重合法としては、好ましくは、ラジカル重合、アニオン重合が挙げられ、任意の適切な方法により実施され得る。

10

【0056】

上記（メタ）アクリル（共）重合体及び（メタ）アクリルアミド（共）重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000以上1,000,000以下、より好ましくは3,000以上500,000以下、さらに好ましくは5,000以上200,000以下であり得る。

本開示において、重量平均分子量は、ゲル・パーミエーションクロマトグラフィにより測定され得、ポリスチレン換算値としてよい。

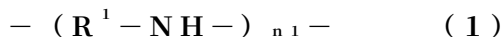
【0057】

一態様において、上記窒素原子を含む官能基を有する（メタ）アクリル（共）重合体、及び、（メタ）アクリルアミド（共）重合体の合計の含有率は、窒素原子を含む官能基を有する重合体の合計100質量%中、好ましくは80質量%以上100質量%以下、より好ましくは90質量%以上100質量%以下、さらに好ましくは95質量%以上100質量%以下であり得る。

20

【0058】

上記ポリエチレンイミンは、アミノ基とアルキレン基とを含む繰り返し単位を有する重合体であり、該繰り返し単位は、例えば、以下の式：



〔式（1）中、

R^1 は、 C_{2-10} アルキレン基を表し、

n は、2以上の整数を表す。〕

30

で表され得る。

【0059】

式（1）中、 R^1 は、好ましくは C_{2-5} アルキレン基、より好ましくは C_{2-3} アルキレン基であり得る。

【0060】

上記ポリエチレンイミンは、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよく、さらに、分枝鎖同士が結合して環状構造を形成していてもよい。

【0061】

上記ポリエチレンイミンは、例えば、アジリジン等の環状アミンを開環重合することにより製造され得る。

40

【0062】

上記ポリエチレンイミンの重量平均分子量は、好ましくは80以上300,000以下、より好ましくは90以上200,000以下、さらに好ましくは100以上100,000以下であり得る。

【0063】

上記ポリエチレンイミン鎖を有する（メタ）アクリル（共）重合体、又は、（メタ）アクリルアミド（共）重合体であってもよい。ポリエチレンイミン鎖を有する（メタ）アクリル共重合体の具体例としては、日本触媒社製の「ポリメントNK100PM」、「ポリメントNK-200PM」、「ポリメントNK-350」、「ポリメントNK-380」、「ポリメントKX-EK-100」、「ポリメントKX-EK-100R」、「ポリメ

50

ント K X - E K - 3 5 0」、 「ポリメント K X - E K - 3 5 0 R」 が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

上記ポリ-L-リジンとしては、 α -ポリ-L-リジン、 ϵ -ポリ-L-リジン等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

上記ポリ-L-リジンの重量平均分子量は、好ましくは 1, 0 0 0 以上 3 0, 0 0 0 以下、より好ましくは 3, 0 0 0 以上 2 0, 0 0 0 以下、さらに好ましくは 4, 5 0 0 以上 1 5, 0 0 0 以下であり得る。

上記 α -ポリ-L-リジンの重量平均分子量は、好ましくは 5, 0 0 0 以上 3 0, 0 0 0 以下、より好ましくは 9, 0 0 0 以上 2 0, 0 0 0 以下、さらに好ましくは 1 2, 0 0 0 以上 1 5, 0 0 0 以下であり得る。また、 ϵ -ポリ-L-リジンの重量平均分子量は、好ましくは 1, 0 0 0 以上 1 0, 0 0 0 以下、より好ましくは 3, 0 0 0 以上 8, 0 0 0 以下、さらに好ましくは 4, 5 0 0 以上 5, 0 0 0 以下であり得る。

10

【 0 0 6 6 】

上記窒素原子を含む官能基を有する重合体は、窒素原子当量が 7 0 g / e q 以下の繰り返し単位を有するであることが好ましい。該窒素原子当量は、好ましくは 7 0 g / e q 以下、より好ましくは 4 0 g / e q 以上 6 8 g / e q 以下、さらに好ましくは 3 0 g / e q 以上 6 6 g / e q 以下であり得る。該窒素原子当量が 7 0 g / e q 以下の繰り返し単位は、上記窒素原子を含む官能基を有する重合体において、窒素原子を含む最小の繰り返し単位であり得る。

20

【 0 0 6 7 】

上記窒素原子を含む官能基を有する重合体の酸価は、好ましくは 1 0 0 m g K O H / g 以下、より好ましくは 5 0 m g K O H / g 以下、さらに好ましくは 2 0 m g K O H / g 以下であり、0 m g K O H / g 以上である。窒素原子を含む官能基を有する重合体の酸価がかかる範囲にあることで、層表面に水分子がランダムに吸着され得、該水分子は、代表的な氷の結晶相（例えば、I h 相）と異なる結晶配列を有し得る。その結果、氷の結晶成長が抑制され、氷全体の成長も抑制されると考えられる。

【 0 0 6 8 】

上記窒素原子を含む官能基を有する重合体の重量平均分子量は、好ましくは 1, 0 0 0 以上 1, 0 0 0, 0 0 0 以下、より好ましくは 3, 0 0 0 以上 5 0 0, 0 0 0 以下、さらに好ましくは 5, 0 0 0 以上 2 0 0, 0 0 0 以下であり得る。

30

【 0 0 6 9 】

一態様において、上記層における、窒素原子を含む官能基を有する重合体の割合は、層の合計 1 0 0 質量%中、好ましくは 8 0 質量%以上 1 0 0 質量%以下、より好ましくは 9 0 質量%以上 1 0 0 質量%以下、さらに好ましくは 9 5 質量%以上 1 0 0 質量%以下である。別の態様において、上記層における窒素原子を含む官能基を有する重合体の割合は、層の合計 1 0 0 質量%中、好ましくは 3 0 質量%以上 9 5 質量%以下、より好ましくは 4 0 質量%以上 9 0 質量%以下、さらに好ましくは 5 0 質量%以上 8 5 質量%以下である。

【 0 0 7 0 】

上記層は、窒素原子を含む官能基を有する重合体以外に、その他の添加剤を含んでいてもよい。かかるその他の添加剤としては、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、顔料、染料およびフィラー等が挙げられる。上記層は、さらに、表面の濡れ性を調整するためにポリアルキレングリコール鎖を有する化合物、および必要によりこれを層及び／又は窒素原子を含む官能基を有する重合体に固定するための架橋剤を含んでいてよい。ポリアルキレングリコール鎖としては、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖が好ましい。ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物としては、ポリアルキレングリコール鎖の末端に水酸基を有する化合物、ポリアルキレングリコール鎖の末端にアルコキシ基を有する化合物、ポリアルキレングリコール鎖の末端にグリシジルアルキルエーテル基を有する化合物等が挙げられる。

40

50

【0071】

ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の具体例として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン分岐アルキルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐アルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレン分岐アルキルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンモノアルキレート、ポリオキシエチレンモノオレート、Twee n 2 0、Twee n 8 0、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンヤシ脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビットテトラオレイン酸、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエタノールアミド、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンソルビット、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンペンタエリスリトールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシブチレンペンタエリスリトールエーテル、トリメチロールプロパントリス(ポリオキシテトラメチレンポリオキシプロピレン)エーテル、ポリエチレングリコールアリルエーテル、ポリプロピレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアリルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルラウリルエーテル、ポリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル、等が挙げられる。上記窒素原子を含む官能基を有する重合体には、上記ポリアルキレングリコール鎖を含む化合物が、架橋剤により、該窒素原子を含む官能基に結合した化合物も含まれ得る。

10

20

【0072】

架橋剤は、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物の官能基に応じて任意のものを選択し得るが、官能基がOH基の場合は、イソシアネート化合物が好ましく、具体例として、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート3量体、ジイソシアン酸1，4-シクロヘキシル、ジシクロヘキシルメタン4，4'-ジイソシアネート、4，4'-ジイソシアナト-3，3'-ジメチルピフェニル、ジイソシアン酸イソホロンが挙げられる。これらイソシアネート基は3，5-ジメチルピラゾール、マロン酸ジエチル、メチルエチルケトキシム、ε-カプロラクタムなどのブロック剤でブロックされたものであってもよい。

30

【0073】

一態様において、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物と架橋剤の総量は、窒素原子を含む官能基を有する重合体100質量%に対して、好ましくは0質量%以上99質量%以下、より好ましくは0質量%以上75質量%以下、さらに好ましくは0質量%以上50質量%以下であり得る。架橋剤はポリアルキレングリコール鎖を有する化合物100質量%に対して、好ましくは0質量%以上50質量%以下、より好ましくは0質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは0質量%以上30質量%以下であり得る。

40

【0074】

別態様において、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物と架橋剤の総量は、窒素原子を含む官能基を有する重合体100質量%に対して、好ましくは10質量%以上99質量%以下、より好ましくは20質量%以上75質量%以下、さらに好ましくは25質量%以上50質量%以下であり得る。架橋剤は、ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物100質量%に対して、好ましくは1質量%以上50質量%以下、より好ましくは3質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは5質量%以上30質量%以下であり得る。

50

【0075】

上記層の厚さは、好ましくは $0.001\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であり得る。

【0076】

上記層を形成する方法は、特に限定されない。例えば、上記層は、湿潤被覆法又は乾燥被覆法により形成され得、好ましくは湿潤被覆法により形成され得る。該湿潤被覆法により形成される層を、以下において、塗膜ともいう。

【0077】

一の態様において、上記層は、上記窒素原子を含む官能基を有する重合体及び必要に応じて用いる添加剤を含む溶液を適用することにより製造され得、好ましくは、該溶液を用いて、湿潤被覆法により被覆することにより形成され得る。

10

【0078】

上記溶液において、上記窒素原子を含む官能基を有する重合体の含有率は、被覆方法に応じて任意に選択できるが、均一な被覆性や取り扱い性の観点から、好ましくは 0.01 質量%以上 30 質量%以下、より好ましくは 0.05 質量%以上 20 質量%以下、さらに好ましくは 0.1 質量%以上 10 質量%以下であり得る。窒素原子の配置及び存在密度は、疑似氷層の形成されやすさと相関しており、薄氷の形成とも関係していると考えられる。

【0079】

上記溶液は、溶媒として、水；エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノールなどのグリコール類；キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類； n -ヘキサン、 n -ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等を含んでよい。なかでも、溶媒としては、水及び低級アルコール類、グリコール類が好ましく、水がより好ましい。

20

【0080】

湿潤被覆法の例としては、浸漬コーティング、スピンコーティング、刷毛塗り、フローコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティングおよび類似の方法が挙げられる。

30

【0081】

上記窒素原子を含む官能基を有する重合体及び必要に応じて用いる添加剤を含む溶液を適用して前駆体膜を得た後、必要に応じて乾燥させてもよい。かかる乾燥により、溶媒等が除去され得る。

【0082】

上記前駆体層の乾燥は、好ましくは 0°C 以上 200°C 以下、より好ましくは 5°C 以上 180°C 以下、さらに好ましくは 10°C 以上 150°C 以下の温度で実施され得、好ましくは1分以上10時間以下、より好ましくは2分以上5時間以下、さらに好ましくは3分以上3時間以下の時間で実施され得る。

【0083】

乾燥被覆法の例としては、蒸着（通常、真空蒸着）、スパッタリング、CVD及び類似の方法が挙げられる。蒸着法（通常、真空蒸着法）の具体例としては、抵抗加熱、電子ビーム、マイクロ波等を用いた高周波加熱、イオンビーム及び類似の方法が挙げられる。CVD方法の具体例としては、プラズマ-CVD、光学CVD、熱CVD及び類似の方法が挙げられる。

40

【0084】

（第2実施形態：膜）

本開示の技術的範囲には、水分子から構成される膜であって、厚さが $20\text{\AA}$ 以下であり、

気圧 $1,013\text{hPa}$ 及び温度 $-8\pm1^{\circ}\text{C}$ の条件下において、Ih相を呈しない、膜も

50

含まれる。

【0085】

上記膜の表面では、氷の成長が抑制され得る。すなわち、水分子は、気圧1, 013 hPa及び温度 $-8 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件下において、通常Ih相を呈する。そのため、Ih相を呈する氷の表面においては、氷の結晶成長が促されることが考えられる。しかしながら、本開示の膜は、Ih相を呈せず、該膜中における水分子の格子配列は、Ih相における水分子の格子配列と異なっていると考えられる。そのため、上記膜の表面において、水分子が吸着されたとしても、該水分子は、氷の結晶の形成に寄与しないため、氷の成長が抑制され得ると考えられる。

【0086】

上記膜の厚さは、20 Å以下であり、好ましくは3 Å以上20 Å以下であり得る。

【0087】

一の態様において、上記膜は、上記層を、気圧1, 013 hPa及び湿度 $80 \pm 5\% \text{RH}$ 、温度 $2 \pm 1^\circ\text{C}$ の環境条件下で1分間保持した後、同環境条件下で $-8 \pm 1^\circ\text{C}$ に冷却することにより、該層上に形成され得る。

【0088】

本開示には、上記層と、上記層上に配置される膜とを備え、該膜が、水分子から構成される膜であって、厚さが20 Å以下の膜であり、且つ、該膜が、気圧1, 103 hPa及び温度 $-8 \pm 1^\circ\text{C}$ の条件下において、Ih相を呈しない膜である、積層体も含まれる。

【0089】

(第3実施形態：構造体、部材及び物品)

本開示の技術的範囲には、支持体と、上記層とを備える構造体も含まれる。該構造体において、上記層は、支持体の表面の一部又は全部を覆う。

かかる構造体によれば、その表面において、氷の成長が抑制され得る。

【0090】

本開示において使用可能な支持体は、例えば、ガラス、樹脂（天然又は合成樹脂、例えば一般的なプラスチック材料であってよい）、金属、セラミックス、半導体（シリコン、ゲルマニウム等）、繊維（繊維物、不織布等）、毛皮、皮革、木材、陶磁器、石材等、建築部材等、衛生用品、任意の適切な材料で構成され得る。

【0091】

好ましい態様において、上記支持体は、金属で構成され得る。かかる金属としては、Si、Al、Cu、Fe、Ni、もしくはZn、またはこれらを含む合金が挙げられる。かかる合金としては、特に限定されないが、例えばFe/Ni/Cr合金、Al/Cu合金等が挙げられる。より好ましい態様において、上記支持体を構成する金属はAl、Cu、Fe、SUSを含み得る。

【0092】

上記支持体の形状は、特に限定されず、用途に応じて種々の形状であり得る。例えば、上記支持体の形状は、板状、棒状などの単純な形状に加え、表面積を大きくするため、フィン状、凹凸形状、細孔構造等であってもよい。

【0093】

上記層は、第1実施形態における層と同意義である。上記層は、支持体の表面の一部又は全部を覆う。上記層は、好ましくは上記構造体の最表面に配置される。

【0094】

上記層の平均膜厚は、好ましくは0.001 μm以上20 μm以下、より好ましくは0.01 μm以上10 μm以下、さらに好ましくは0.05 μm以上5 μm以下であり得る。

【0095】

好ましい態様において、上記構造体は、上記支持体と、上記層との間に配置される密着層をさらに備えることが好ましい。かかる密着層を備えることで、上記支持体と上記層との密着性を高めることができる。

10

20

30

40

50

【0096】

密着層は、プライマーから形成される。プライマーは、一つの分子内に有機反応性基および加水分解性シリル基を有するカップリング剤を含む。

【0097】

上記カップリング剤の濃度は、プライマー100質量%に対して、例えば、0.05質量%以上であってよく、0.1質量%以上であってよく、0.5質量%以上であってよい。上記カップリング剤の濃度は、例えば、100質量%以下であってよく、20質量%以下であってよく、10質量%以下であってよく、5質量%以下であってよい。一の態様において、上記カップリング剤の濃度は、プライマー100質量%に対して、例えば、0.05質量%以上100質量%以下である。

10

【0098】

カップリング剤は、一つの分子内に有機反応性基と加水分解性シリル基とを有する。これらの官能基はそれぞれ、図1記載のB.塗膜(層)および/または図1記載のA.支持体の表面にある官能基と反応して、B.塗膜(層)とA.支持体との密着性を高める。

【0099】

有機反応性基(例えば、後述するカップリング剤の一般式における基「A」の少なくとも1つ)は、カップリング剤の1分子内に1つあればよく、2以上あってよい。有機反応性基は特に限定されない。有機反応性基としては、例えば、アミノ基、グリシジル基、エポキシ基、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、スチリル基、フェニル基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基およびメルカプト基よりなる群から選択される少なくとも1つが挙げられる。複数の有機反応性基は、同種であってよく、異種であってよい。有機反応性基は、グリシジル基、エポキシ基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基であってよい。

20

【0100】

加水分解性基(例えば、(例えば、後述するカップリング剤の一般式における基「B」の少なくとも1つであり、隣接するSi原子とともに加水分解性シリル基を構成する。))は、カップリング剤の1分子内に1つあればよく、2つ以上あってよく、3つあってよい。加水分解性基は、加水分解されて、隣接するSi原子とともにシラノール基を生成する限り、特に限定されない。加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アセトキシ基、塩素原子が挙げられる。加水分解性基は、アルコキシ基であってよい。アルコキシ基の炭素数は1~5であってよく、1~3であってよく、1または2であってよい。カップリング剤は、Siに結合する炭素数1~5のアルコキシ基を2以上有してよい。複数の加水分解性基は、同種であってよく、異種であってよい。アルコキシ基の炭素鎖は、直鎖状であってよく、分枝状であってよい。

30

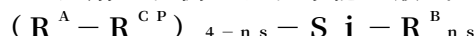
【0101】

加水分解性シリル基としては、具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基、トリス(2-メトキシエトキシ)シリル基、ジメトキシアルキルシリル基、ジエトキシアルキルシリル基、ジプロポキシアルキルシリル基、ビス(2-メトキシエトキシ)アルキルシリル基が挙げられる。加水分解性シリル基は、少なくともトリメトキシシリル基およびトリエトキシシリル基のいずれか一方であってよい。

40

【0102】

カップリング剤は、例えば、下記一般式：



(式中、 R^A の少なくとも1つは上記有機反応性基であり、 R^B の少なくとも1つは上記加水分解性基であり、 R^{CP} は、それぞれ独立して、単結合、または2価の有機基であり、 n_s は1以上3以下の整数である。)

で表される。

【0103】

「 $-Si - R^{B_{n_s}}$ 」が加水分解性シリル基を構成する。上記一般式において、有機反応性基以外の R^A は、例えば、水素原子であってよい。上記一般式において、加水分解性

50

基以外の R^B は、例えば、炭化水素基であってよい。 ns は、2以上であってよく、3であってよい。

【0104】

上記一般式において、 R^{CP} は、単結合、または2価の有機基であり、2価の有機基であってよい。 R^{CP} としては、例えば、 C_{1-6} アルキレン基、 $-(CH_2)_{cp1}-O-(CH_2)_{cp2}-$ ($cp1$ は、1～6の整数であり、 $cp2$ は、1～6の整数である。)、または、 $-フェニレン-(CH_2)_{cp3}-$ ($cp3$ は、0～6の整数である。))が挙げられる。 R^{CP} は、 C_{1-3} アルキレン基であってよく、 C_{2-3} アルキレン基であってよく、 $-CH_2CH_2CH_2-$ であってよい。これらの基は、例えば、フッ素原子、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、および C_{2-6} アルキニル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

10

【0105】

カップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 p -スチリルトリメトキシシラン、 p -スチリルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメトキシシラン、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トリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(N -フェニル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル- N -(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、 N -(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、信越化学工業社製「X-12-1195」、信越化学工業社製「X-12-1293」、信越化学工業社製「X-12-1308ES」が挙げられる。カップリング剤は、1種を単独で、あるいは、2種以上を組み合わせ用いられる。

20

30

【0106】

プライマーは、さらに、他の添加剤を含んでいてよい。他の添加剤としては、例えば、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、顔料、染料およびフィラーが挙げられる。なかでも、耐候性の点で、プライマーは、少なくとも紫外線吸収剤およびラジカル捕捉剤のいずれか一方を含んでよい。

【0107】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ラジカル重合性化合物、無機系化合物が挙げられる。紫外線吸収剤は、トリアジン系化合物であってよい。

40

【0108】

ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4- n -オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4- n -ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒド

50

ロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-ベンゾイル-2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ステアリルオキシベンゾフェノン、4, 6-ジベンゾイルレゾルチノールが挙げられる。

【0109】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α'-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]が挙げられる。

【0110】

トリアジン系紫外線吸収剤としては、例えば、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンが挙げられる。

【0111】

ラジカル重合性紫外線吸収剤として、例えば、2-ヒドロキシ-4-アクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-アクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-メタクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(アクリロキシ-エトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロキシ-エトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(アクリロキシ-トリエトキシ)ベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチル-3-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピル-3-tert-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールが挙げられる。

【0112】

無機系紫外線吸収剤として、例えば、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化銅、酸化錫、酸化チタンが挙げられる。

【0113】

ラジカル捕捉剤としては、例えば、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

【0114】

ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)サクシネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

ピニルオキシ〕－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、ビス（１－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケートが挙げられる。

【０１１５】

紫外線吸収剤および／またはラジカル捕捉剤の（合計の）濃度は、プライマー１００質量％に対して、例えば、１質量％以上であり、２質量％以上であってよく、３質量％以上であってよい。紫外線吸収剤および／またはラジカル捕捉剤の（合計の）濃度は、プライマー１００質量％に対して、例えば、１０質量％以下であり、８質量％以下であってよく、６質量％以下であってよい。一の態様において、紫外線吸収剤および／またはラジカル捕捉剤の（合計の）濃度は、プライマー１００質量％に対して、１質量％以上１０質量％以下である。

10

【０１１６】

プライマーは、有機溶剤で希釈されていてもよい。有機溶剤は特に限定されない。有機溶剤としては、例えば、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類；キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；*n*－ヘキサン、*n*－ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。

上記密着層は、上記支持体に対して親和性を有する部位と、上記層に対して親和性を有する部位とを含む化合物を含み得る。

【０１１７】

上記密着層の平均膜厚は、好ましくは０．００１μｍ以上２０μｍ以下、より好ましくは０．０１μｍ以上１５μｍ以下、さらに好ましくは０．０５μｍ以上１０μｍ以下であり得る。

20

【０１１８】

上記構造体は、上記支持体上に、上記層を形成することによって製造され得、好ましくは、上記窒素原子を含む官能基を有する重合体及び必要に応じて用いる添加剤を含む溶液を、上記支持体上に適用することによって製造され得る。上記窒素原子を含む官能基を有する重合体、添加剤、溶液及び該溶液を適用する方法は、第１実施形態に記載した化合物及び方法と同意義であり得る。

【０１１９】

上記構造体が上記密着層を備える場合、かかる構造体は、上記支持体上部に密着層を形成し、該密着層上に上記層を形成することによって製造され得る。かかる態様において、密着層は、例えば、湿潤被覆法等の塗布方法により形成され得る。湿潤被覆法としては、例えば、浸漬コーティング、スピンコーティング、フローコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティングが挙げられる。プライマーは、スピンコーティングにより塗布されてよい。

30

【０１２０】

本開示の技術的範囲には、上記層を備える部材も含まれる。かかる層を備える部材としては、伝熱管、フィン、バルブ、外装材、カバー材、筐体が挙げられる。

【０１２１】

本開示の技術的範囲には、上記部材を含む物品も含まれる。かかる物品としては、蓄熱システム、熱交換器、航空機、船舶、車両、電線、信号機、標識、看板、住宅屋根、太陽光パネル、ビニールハウス及び発電タービンが挙げられる。

40

【０１２２】

以上、本開示の層、膜、構造体、部材及び物品について詳述した。なお、本開示の層、膜、構造体、部材及び物品、並びに、これらの製造方法などは、上記で例示したものに限定されない。

【０１２３】

本開示によれば、氷の成長を抑制可能な層、膜、構造体、部材及び物品を提供し得る。かかる層、膜、構造体、部材及び物品は、蓄熱システム、熱交換器、航空機、船舶、車両

50

、電線、信号機、標識、看板、住宅屋根、太陽光パネル、ビニールハウス、発電タービン等に好ましく適用され得る。

【実施例】

【0124】

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0125】

＜水の接触角（静的接触角）＞

水の接触角（静的接触角）は、協和界面科学社製「接触角計Drop Master 701」を用いて測定した。具体的には、2 μ Lの水滴を用いて、1試験片に対して5点の測定を行い、その平均値を採用した。

10

【0126】

＜表面粗さ（算術平均粗さRa）＞

表面粗さ（算術平均粗さRa）は、キーエンス社製「レーザー顕微鏡VK-9710」を用いて測定した。具体的には、対物レンズ150xの倍率で取得した画像データに対して、30 μ m角の面領域でのRaを測定した。これを6点測定し、その平均値を採用した。

【0127】

＜塗膜表面に存在する窒素原子／炭素原子（N／C）の比率＞

塗膜表面に存在する窒素原子／炭素原子の比率は、X線光電子分光法（XPS）により測定した。アルバック・ファイ社製「光電子分光分析装置PHI 5000 Versa Probe 11」を用いて、以下の条件でN1sおよびC1s軌道のピーク面積を観測して算出した。

20

X線源：単色化AlK α 線（25W）

光電子検出面積：1,000 μ m $\times$ 300 μ m

光電子検出角：45度

パスエネルギー：23.5 eV

【0128】

〔実施例1〕

支持体としてアルミを用いた試験を行うために、A1050アルミ板（厚さ0.1mm）をカッターで裁断し10 $\times$ 30 $\times$ 厚さ0.1mmの大きさのアルミ片を得た。このアルミ片をアセトンと共に50mlの遠沈管に入れた後、これを超音波洗浄機に30分間かけて表面のゴミを除去した。この遠沈管からアルミ片を取り出してBIOFORCE NANOSCIENCES社製「オゾンクリーナーPC440」にセットし、UVを1分間照射してアルミ表面のゴミを更に除去すると同時にアルミ表面の負電荷のイオンを活性化した。この活性化状態のアルミ片上に、予め日本触媒社製「ポリメントNK100PM」を蒸留水で1／5に希釈した有効成分10wt%の水溶液をオーエスジーシステムプロダクツ社製「手引き用バーコーターOSP-100型」を用いて塗布することで、Wet膜厚が100 μ mの塗膜をアルミ片上に作製した。このアルミ片をヤマト科学社製「DX302型高温乾燥器」を用いて、150℃で3分間加熱し、厚さ10 μ mのポリメントNK100PMの層をもつアルミの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は96°、表面粗さRaは0.016 μ m、N／Cは0.03であった。

30

40

【0129】

〔実施例2〕

松浪硝子工業社製「顕微鏡用カバーガラス丸型」（直径15mm）をBIOFORCE NANOSCIENCES社製「オゾンクリーナーPC440」にセットし、UVを1分間照射して表面のゴミを除去した。このガラス上に、予め日本触媒社製「ポリメントNK100PM」を有効成分10wt%になるように水で希釈したものをオーエスジーシステムプロダクツ社製「手引き用バーコーターOSP-100型」を用いてWet膜厚が100 μ mとなる塗膜を作製し、さらにヤマト科学社製「DX302型高温乾燥器」を用い

50

て150℃で3分間加熱し、厚さ10μmのポリメントNK100PMの層をもつガラスの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は92°、表面粗さRaは0.017μm、N/Cは0.03であった。

【0130】

〔実施例3〕

「ポリメントNK100PM」を富士フィルム和光純薬社製「ポリ-L-リシン塩酸塩」に変更した以外は実施例2と同様の操作を行い、厚さ10μmのポリ-L-リジン塩酸塩の層をもつガラスの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は64°、表面粗さRaは1.159μm、N/Cは0.22であった。

【0131】

〔実施例4〕

「ポリメントNK100PM」を富士フィルム和光純薬社製「ε-ポリ-L-リジン25%溶液」に変更した以外は実施例2と同様の操作を行い、厚さ10μmのε-ポリ-L-リジンの層をもつガラスの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は33°、表面粗さRaは0.337μm、N/Cは0.22であった。

【0132】

〔実施例5〕

「ポリメントNK100PM」を日本触媒社製「エポミンSP-200」に変更した以外は実施例2と同様の操作を行い、厚さ10μmのエポミンSP-200の層をもつガラスの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は34°、表面粗さRaは0.012μm、N/Cは0.25であった。

【0133】

〔比較例1〕

A1050アルミ板（厚さ0.1mm）をカッターで裁断し10×30×厚さ0.1mmの大きさのアルミ片を得た。このアルミ片をアセトンと共に50mlの遠沈管に入れた後、これを超音波洗浄機に30分間かけて表面のゴミを除去して、ただのアルミの試験片を得た。

【0134】

〔比較例2〕

A1050アルミ板（厚さ0.1mm）をカッターで裁断し10×30×厚さ0.1mmの大きさのアルミ片を得た。このアルミ片をアセトンと共に50mlの遠沈管に入れた後、これを超音波洗浄機に30分間かけて表面のゴミを除去した。この遠沈管からアルミ片を取り出してBIOFORCE NANOSCENCES社製「オゾンクリーナーPC440」にセットし、UVを1分間照射してアルミ表面のゴミを更に除去すると同時にアルミ表面の負電荷のイオンを活性化した。この活性化状態のアルミ片上に、予めSIGMA-ALDRICH社製「ポリアクリルアミド水溶液」（有効成分50wt%、分子量10,000）を40.0wt%になるように水で希釈した水溶液をオーエスジーシステムプロダクツ社製「手引き用バーコーターOSP-25型」を用いて塗布することで、Wet膜厚が25μmの塗膜をアルミ片上に作製した。このアルミ片をヤマト科学社製「DX302型高温乾燥器」を用いて、130℃で3分間加熱し、厚さ10μmのポリアクリルアミドの層をもつアルミの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は17°、表面粗さRaは0.018μm、N/Cは0.22であった。

【0135】

〔比較例3〕

「ポリアクリルアミド水溶液」を富士フィルム和光純薬社製「ポリアクリル酸アンモニウム溶液70~110」（有効成分42wt%、分子量10,000）に変更した以外は比較例2と同様の操作を行い、厚さ10μmのポリアクリル酸アンモニウムの層をもつアルミの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は25°、表面粗さRaは0.032μm、N/Cは0.04であった。

【0136】

10

20

30

40

50

[比較例 4]

松浪硝子工業社製「顕微鏡用カバーガラス丸型」（直径15mm）をBIOFORCE NANOSCIENCES社製「オゾンクリーナーPC440」にセットし、UVを1分間照射して表面のゴミを除去した。このガラス上に、予めSIGMA-ALDRICH社製「ポリアクリルアミド水溶液」（有効成分50wt%、分子量10,000）を40.0wt%になるように水で希釈したものをオーエスジーシステムプロダクツ社製「手引き用バーコーターOSP-25型」を用いてWet膜厚が25μmとなる塗膜を作製し、さらにヤマト科学社製「DX302型高温乾燥器」を用いて130℃で3分間加熱し、厚さ10μmのポリアクリルアミドの層をもつガラスの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は16°、表面粗さRaは0.019μm、N/Cは0.24であった。

10

【0137】

[比較例 5]

「ポリアクリルアミド水溶液」を富士フィルム和光純薬社製「ポリアクリル酸アンモニウム溶液70~110」（有効成分42wt%、分子量10,000）に変更した以外は比較例4と同様の操作を行い、厚さ10μmのポリアクリル酸アンモニウムの層をもつガラスの試験片を得た。この試験片の表面における水の接触角は26°、表面粗さRaは0.035μm、N/Cは0.04であった。

【0138】

氷晶観察

図2に示すように、ジャパンハイテック社製「10030型冷却加熱ステージ」の内部にあるペルチェ式温調部（40×40mm）の上面に信越化学工業社製「熱伝導性両面粘着シリコンテープTC-10SAS」を貼り、その上に2枚の試験片を貼り付けた。こうすることで、各々の試験片の温度を0.1℃/分の精度で-40℃から室温の間で自由に变化させることが可能になった。この冷却加熱ステージをフクシマガリレイ社製「EMU-0541型低温インキュベーター」の中に持ち込み、2枚の試験片がいずれも地面に対して垂直になるように設置した。同インキュベーターの電源を入れてから約1時間後に庫内の温度を2.0±1.0℃にすることができた。そうしてから、更に小型の霧発生装置を挿入した約1リットルの水桶を同インキュベーターの中に入れ、同装置を作動させることで庫内に霧を発生させた。これにより約2時間後に庫内の湿度を80±5%にすることができた。霧発生装置の起動と停止を繰り返すことにより、氷晶観察実験を実施中はずっとこの湿度を維持した。この様にして、低温インキュベーター内に温度2℃、湿度80%の環境を作り出した。

20

30

【0139】

温度可変プログラム

図3に示す温度プログラムをジャパンハイテック社製「10030型冷却加熱ステージ」に適用することで、ペルチェ式温調部に貼り付けている試験片の温度を-8℃と22℃の間で变化させた。この温度可変プログラムの最小単位は以下の式で表すことができる。

[22℃(10秒)→冷却(1分)→-8℃(27分50秒)→加熱(1分)→]

40

このプログラムを連続的に8回繰り返して合計240分間（4時間）の実験を行ったときに、試験片の表面にどのような氷が形成され、またその氷がどのように融解するかを観察した。観察にはアップル社製「iPad（登録商標）mini」を用いた。この製品のカメラ機能を使って試験片上の変化を撮影した動画ファイルを用いて、温度可変に伴う試験片上の変化を解析した。なお、試験片の右横に置いた時計が同時に撮れるように「iPad（登録商標）mini」のカメラの位置を調整した（図2）。温度可変プログラム起動時にこの時計を00:00にセットして作動させ、試験片上の氷の変化と温度可変プログラムの対応関係を明確化した。

【0140】

50

氷の経時変化

図4は、上記の合計8回の温度可変プログラムを起動してから、およそ0、1、2、3、3.5、4時間経過時点での試験片の表面で水が凍っているときの画像を動画から切り出して左から右に並べたものである。Aは比較例1、Bは実施例1の試験片である。いずれも温度2℃、湿度80%の環境下で地面に対して垂直に置かれた状態にある(図2)。Aの表面は、-8℃への冷却に伴ってたちまち結露し、その結露水は丸く膨らんだ曲線状の突状面をもつ氷に変化した。この氷は-8℃が維持されている27分50秒の間、周囲の水を吸着することで成長を続け、22℃に加温されると溶解して水滴になった。そして、この水滴は試験片から流れ落ちずにその場所に残留し、再び-8℃に冷却されたときにはより大きく丸い突状面をもつ氷塊に変化した。このような氷塊の成長は、温度可変プログラムの回を追うごとに進行した。一方、Bは丸い突状面をもつ氷は形成されず、代わりに薄い膜状の水が形成された。この氷は溶解と同時に塗膜上を流れ落ちた。温度可変プログラムによって-8℃に冷却される度に、配列した氷核から成る薄氷は何度でも再現性良く形成された。

10

【0141】

図5は、温度可変プログラムの実行に伴い試験片上に生成する氷を模式的に表したものである。Aは比較例1、Bは実施例1の試験片である。いずれも温度2℃、湿度80%の環境下に置かれた状態にある。Aの表面には曲線状の突状面をもつ氷が生成し、回を追うごとにサイズが増大した。-8℃への冷却を8回繰り返した約240分後の表面に形成された氷塊をAの右端に示した。一方、Bの表面には結晶成長を止められた氷核が配列した。これは、巨視的には厚さ1mm以下の薄氷として観察された。こうした薄氷は22℃への加温に伴い溶解し、水滴となって試験片の表面を流れ落ちた。配列した氷核から成る薄氷は、-8℃への冷却が繰り返される度に再現性良く生成した。

20

【0142】

図6は、温度可変プログラムの実行に伴って各面上に生成する氷の画像を示したものである。Aは比較例2、Bは比較例3の試験片である。温度2℃、湿度80%の環境下で冷却加熱ステージの温度可変プログラムの進行に伴い、図6に示すようにAとBどちらの塗膜にも曲線状の突状面をもつ氷が生成し、それらのサイズは回を追うごとに増大した。比較例1の試験片の場合とは異なり、氷のサイズの増大は試験片の下方で起こったが、そのメカニズムは図5を用いて説明することができた。

30

【0143】

図7は、各試験片上に生成した氷の顕微鏡画像である。Aは松浪硝子工業株式会社製の顕微鏡用カバーガラス丸型(直径15mm)、Bは比較例4、Cは比較例5の試験片である。顕微鏡にはオリンパス社製「生物顕微鏡BX53」を用い、これにジャパンハイテック社製「10030型冷却加熱ステージ」を組み合わせた。各試験片上に1μLの水滴を置き、それが凍結するときの様子を顕微鏡観察した。

【0144】

冷却速度を-30℃/分にセットしてステージの温度を降下させたところ、いずれのガラス上の水滴も過冷却状態を経て-25℃前後で凍結した。この凍結した温度において、A~Cのいずれにも配列した氷核は観察されなかった。また、これらの温度を-8℃に変化させたときにも配列した氷核は観察されなかった。Aには曲線状の突状面をもつ氷が形成され、その厚みによって顕微鏡光源からの光がさえぎられるために顕微鏡画像の一部が黒く映った。そうした突状面をもつ氷はBとCには形成されなかったが、氷核の配列を示す顕微鏡画像はまったく得られなかった。

40

【0145】

図8は、図7と同じ操作をし、各試験片上に生成した氷の顕微鏡画像である。Aは実施例2、Bは実施例3、Cは実施例4、Dは実施例5の試験片である。冷却加熱ステージの冷却温度を-30℃/分にセットして温度を降下させたところ、A~Dの塗膜上に置いた水滴はいずれも過冷却状態を経て-25℃前後で凍結し氷に変化した。図8に示すA~Dの氷の顕微鏡画像は凍結の瞬間に観察された。これらの画像はステージの温度を-8℃に

50

上昇させても変化しなかった。更に、 -8°C を維持したまま1時間が経過しても画像の変化は観察されなかった。A～Dの顕微鏡画像は、レンガブロックの集積物の様にも、ひしめきあう植物細胞の様にも見える。シダの葉の様な模様を呈する場合もある。こうしたユニークな模様が見えるのは、個々の氷核が塗膜上に方向を揃えて規則的に配列している為であり、その結果として生ずる基底面とプリズム面の屈折率の違いが境界線として観察される。即ち、図8は、A～D上に生成された氷が、ひしめき合うように隙間無く配列した無数の氷核によって構成されていることを示す。個々の氷核は、本来であれば正六角形を呈するが、疑似氷層が均等に六枚のプリズム面の成長を止めることが出来ない為、ゆがんだ形状になる。この結果は、図4のBと図5のBに示す薄氷が、このように無数の配列した氷核によって構成されていることを示している。

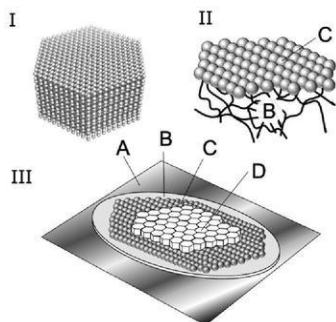
10

【産業上の利用可能性】

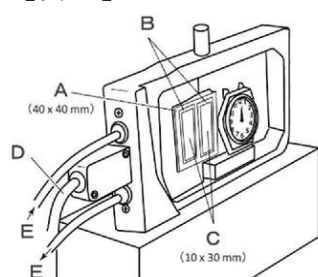
【0146】

本開示によれば、氷塊の成長を抑制可能な層、膜、構造体、部材及び物品を提供し得る。かかる層、膜、構造体、部材及び物品は、蓄熱システム、熱交換器、航空機、船舶、車両、電線、信号機、標識、看板、住宅屋根、太陽光パネル、ビニールハウス、発電タービン等に好ましく適用され得る。

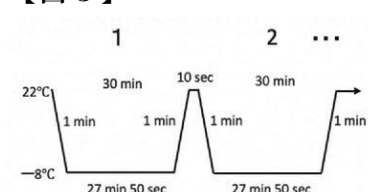
【図1】



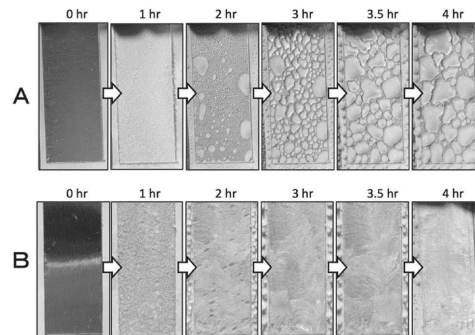
【図2】



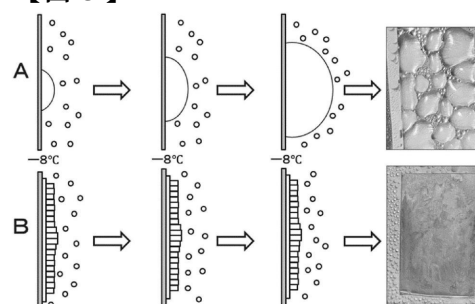
【図3】



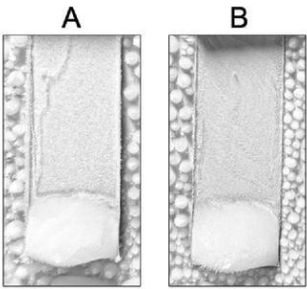
【図4】



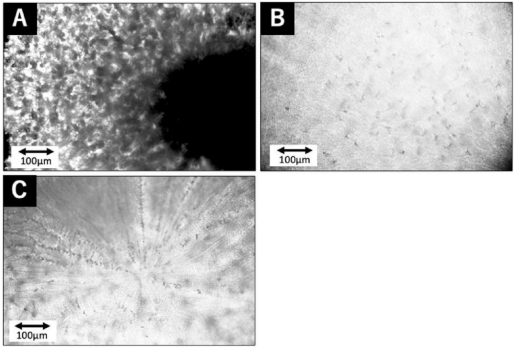
【図5】



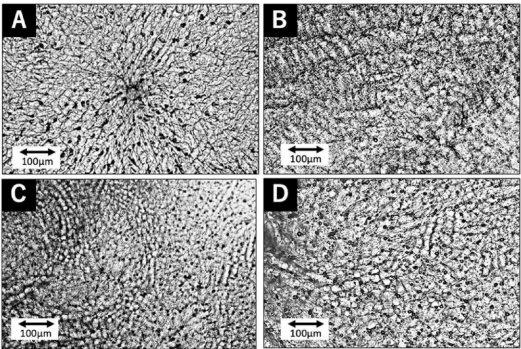
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 久保田 浩治
大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 山口 央基
大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 稲益 礼奈
大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 津田 栄
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 佐々木 裕次
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

審査官 中野 孝一

- (56)参考文献 特開2022-187417 (JP, A)
特開2022-187419 (JP, A)
特開2006-299108 (JP, A)
特開2022-165928 (JP, A)
国際公開第2019/151050 (WO, A1)
特開2018-188603 (JP, A)
特表2016-539888 (JP, A)
特表平11-509832 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K3/18
C09D1/00-10/00
C09D101/00-201/10
F25C1/00-1/12
F28F11/00-19/06