

(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
2019年7月4日(04.07.2019)



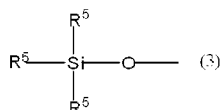
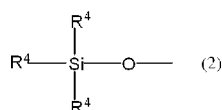
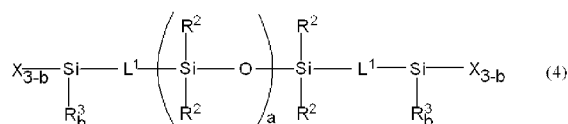
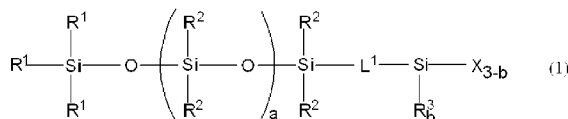
(10) 国際公開番号

WO 2019/130998 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
C08G 77/18 (2006.01) *C09D 183/06* (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/044346
- (22) 国際出願日: 2018年12月3日(03.12.2018)
- (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 2017-247492 2017年12月25日(25.12.2017) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 雨宮 正博 (AMEMIYA Masahiro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2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,

(54) Title: SURFACE TREATING AGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 表面処理剤組成物



(57) **Abstract:** This surface treating agent composition enables forming of a film that exhibits excellent water repellency, water-sliding properties, and durability, and also enables inhibiting of corrosion of an automobile body, since the surface treating agent composition contains components (A)-(C). (A) At least one selected from organic silicon compounds of formula (1), organic silicon compounds of formula (4), and a hydrolysis condensate thereof. (1), (4): R¹ represents an alkyl group having 1-12 carbon atoms or a group represented by formula (2), R²

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (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))

represents an alkyl group having 1-12 carbon atoms, R^3 represents an alkyl group having 1-4 carbon atoms, X represents a hydroxyl group or a hydrolyzable group, L^1 represents a divalent linking group, 'a' represents a number between 1 and 100, and 'b' represents a number between 0 and 2. (2): R^4 represents an alkyl group having 1-12 carbon atoms or a group represented by formula (3). (3): R^5 represents an alkyl group having 1-12 carbon atoms (B) At least one type of a hydrolysis catalyst selected from naphthalene sulfonate and alkyl naphthalene sulfonate. (C) An organic solvent.

(57) 要約: 下記 (A) ~ (C) 成分を含有する表面処理剤組成物を用いることで、撥水性、滑水性、耐久性に優れる皮膜を形成でき、かつ自動車ボディーへの腐食を抑制できる。(A) 式 (1) の有機ケイ素化合物、式 (4) の有機ケイ素化合物およびその加水分解縮合物から選ばれる少なくとも1種 式 (1)、(4) R^1 は炭素原子数1~12のアルキル基または式 (2) の基を、 R^2 は炭素原子数1~12のアルキル基を、 R^3 は炭素原子数1~4のアルキル基を、Xはヒドロキシ基または加水分解性基を、 L^1 は2価連結基を、aは1~100を、bは0~2の数を表す。式 (2) R^4 は炭素原子数1~12のアルキル基または式 (3) の基を表す。式 (3) R^5 は炭素原子数1~12のアルキル基を表す。(B) ナフタレンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種の加水分解触媒 (C) 有機溶剤

明 細 書

発明の名称： 表面処理剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理剤組成物に関し、さらに詳述すると、加熱することなく室温で硬化し、撥水性、滑水性（水滴の落下性）および耐久性に優れた撥水膜を与える表面処理剤組成物、並びに当該組成物による表面処理にて形成された撥水膜付き基材、および当該組成物を用いた撥水膜付き基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガラスの撥水処理剤として、フルオロアルキルシランやアミノ変性ポリシロキサンを配合した撥水剤組成物が提案されている（特許文献１～６参照）。

これら各特許文献に開示された撥水剤組成物から作製された撥水膜は、撥水性には優れるものの、膜表面における水滴の滑水性が不十分である。

したがって、当該撥水膜を自動車のウィンドウガラスに適用する場合には、降雨時における良好な視界を確保するため、さらなる滑水性の改善が求められる。

[0003] この点、良好な撥水性と滑水性とを兼ね備えた撥水塗膜を与える組成物として、特許文献７には、直鎖片末端官能性ポリジメチルシロキサン化合物とシランカップリング剤とを含む組成物が提案されている。

しかし、特許文献７の組成物から形成された撥水膜は、耐久性が十分でないという問題があり、耐水性や耐摩耗性を十分に発現させることができず、また長期にわたり撥水性を維持することが困難であった。

また、特許文献８では、分子鎖の両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサンと加水分解触媒および揮発性溶媒からなるコーティング組成物が提案されている。

この組成物は、加水分解触媒として、硫酸のような強酸を使用するため、

自動車ボディー（金属および樹脂材料）の腐食が発生したり、作業上の安全性に欠けたりする等、多くの問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2012-224668号公報
特許文献2：特開2009-137775号公報
特許文献3：特開2009-173491号公報
特許文献4：特開平10-102046号公報
特許文献5：特開2003-160361号公報
特許文献6：特開平09-176622号公報
特許文献7：特開平11-315276号公報
特許文献8：特開2016-169307号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

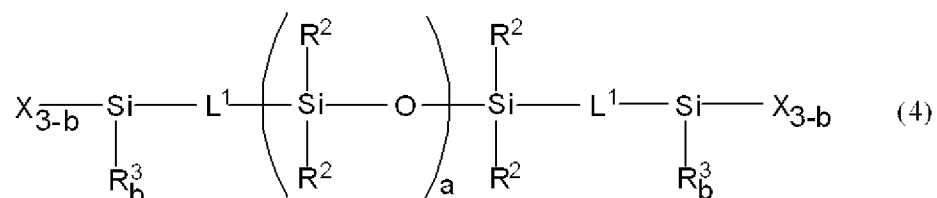
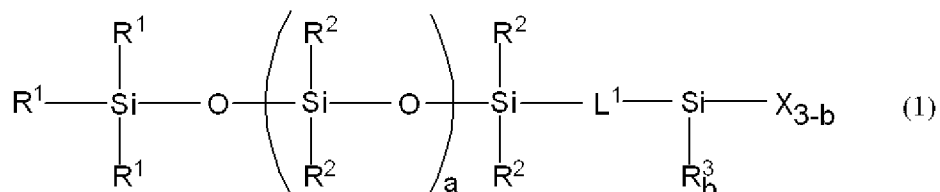
- [0005] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、撥水性、滑水性および耐久性に優れる皮膜を形成でき、かつ自動車ボディーへの腐食を抑制できる表面処理剤組成物、並びに当該組成物による表面処理にて形成された撥水膜付き基材および当該組成物を用いた撥水膜の形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定構造の有機ケイ素化合物、所定の加水分解触媒および有機溶剤を含む組成物が、加熱することなく室温で硬化して、撥水性、滑水性および耐久性に優れる皮膜を与えることを見出し、本発明を完成した。
- [0007] すなわち、本発明は、
1. 下記（A）～（C）成分を含有することを特徴とする表面処理剤組成物、

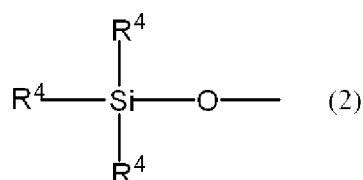
(A) 下記式(1)で表される有機ケイ素化合物、式(4)で表される有機ケイ素化合物、およびその加水分解縮合物から選ばれる少なくとも1種

[化1]



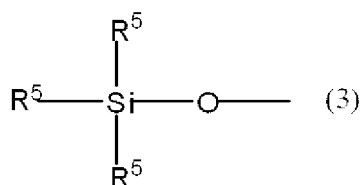
{式中、 R^1 は、互いに独立して、炭素原子数1～12のアルキル基、または式(2)で表される基を表し、 R^2 は、互いに独立して炭素原子数1～12のアルキル基を表し、 R^3 は、互いに独立して炭素原子数1～4のアルキル基を表し、 X は、互いに独立して、ヒドロキシ基または加水分解性基を表し、 L^1 は、互いに独立して2価連結基を表し、 a は、1～100の数を表し、 b は、0～2の数を表す。

[化2]



[式中、 R^4 は、互いに独立して、炭素原子数1～12のアルキル基、または式(3)で表される基を表す。

[化3]



(式中、 R^5 は、互いに独立して炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基を表す。)

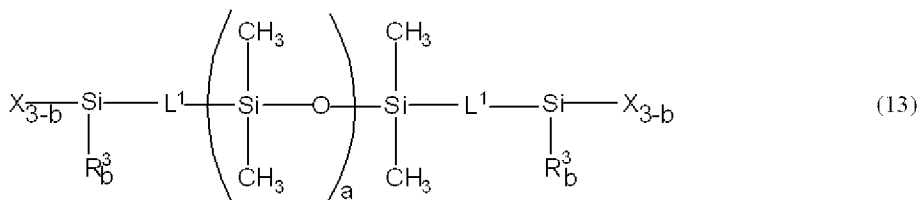
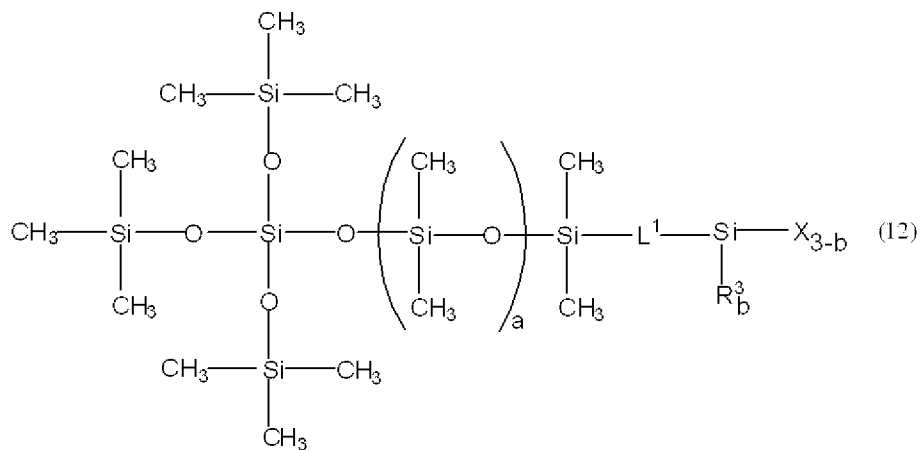
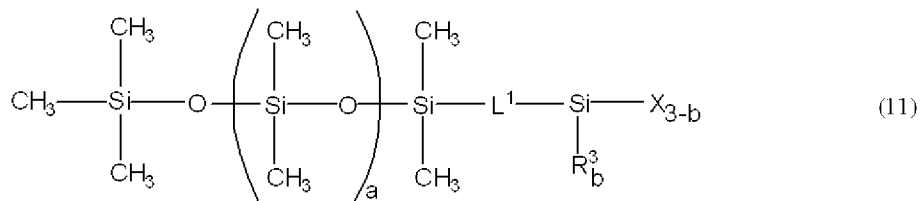
]

(B) ナフタレンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸から選ばれる少なくとも 1 種の加水分解触媒

(C) 有機溶剤

2. 前記式 (1) で表される有機ケイ素化合物が、下記式 (11) または (12) で表され、前記式 (4) で表される有機ケイ素化合物が、下記式 (13) で表される請求項 1 記載の表面処理剤組成物、

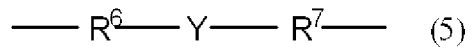
[化4]



(式中、 R^3 、 X 、 L^1 、 a 、 b は、前記と同じ意味を表す。)

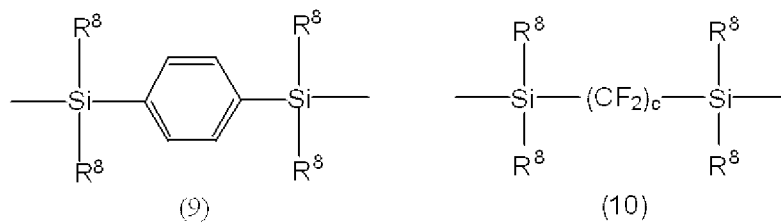
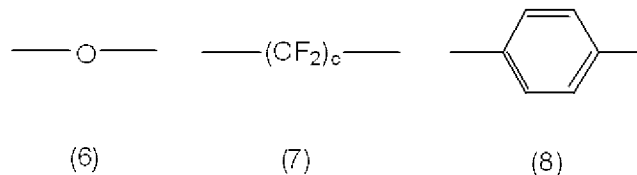
3. 前記 L^1 が、下記式 (5) で表される 2 価連結基である 1 または 2 の表面処理剤組成物、

[化5]



[式中、Yは、下記式(6)～(10)から選ばれる1つの2価の基を表し、R⁶およびR⁷は、互いに独立して、単結合または炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。]

[化6]



(式(7)および(10)中、cは、互いに独立して1～10の数を表し、式(9)および(10)中、R⁸は、互いに独立して炭素原子数1～12のアルキル基を表す。)]

4. 前記Xが、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、ハロゲン原子またはイソシアネート基である1～3のいずれかの表面処理剤組成物、
5. 前記(B)成分が、ジノニルナフタレンスルホン酸およびジノニルナフタレンジスルホン酸から選ばれる少なくとも1種である1～4のいずれかの表面処理剤組成物、
6. さらに加水分解性基を有する有機ケイ素化合物(ただし、前記式(1)および(4)で表される有機ケイ素化合物を除く)、およびその加水分解縮合物から選ばれる少なくとも1種を含有する1～5のいずれかの表面処理剤組成物、
7. 輸送機用ガラスの撥水処理用である1～6のいずれかの表面処理剤組成物、
8. 輸送機用ボディーの撥水処理用である1～6のいずれかの表面処理剤

組成物、

９． 基材と、この基材上に設けられた、１～６のいずれかの表面処理剤組成物を用いてなる撥水膜とを有する撥水膜付き基材、

１０． 前記基材と撥水膜との間に介在する下地層を備え、前記下地層が、加水分解性基を有する有機ケイ素化合物（ただし、前記式（１）および（４）で表される有機ケイ素化合物を除く）の加水分解生成物からなる９の撥水膜付き基材、

１１． 前記基材が、ガラス、金属、セラミックまたは樹脂である９または１０の撥水膜付き基材、

１２． 基材上に、１～６のいずれかの表面処理剤組成物を塗布して塗膜を形成し、この塗膜表面を拭き上げ処理した後、５～３５℃で硬化皮膜を形成する撥水膜付き基材の製造方法

を提供する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、室温硬化が可能で、撥水性、滑水性および耐久性に優れる皮膜を形成し得る表面処理剤組成物を提供することができる。

また、本発明の表面処理剤組成物は、自動車ボディー（金属および樹脂材料）への腐食を抑制でき、作業上の安全性も高い。

さらに、本発明の表面処理剤組成物を用いることで、撥水性、滑水性および耐久性に優れる撥水膜付き基材を簡便な方法で作製することができる。

特に、車両用、船舶用および航空機用のウィンドウガラスやミラー等として用いられる透明基材に本発明の撥水膜を適用することで、優れた撥水性および滑水性を付与することができる結果、降雨時にも良好な視界を確保することができるようになる。

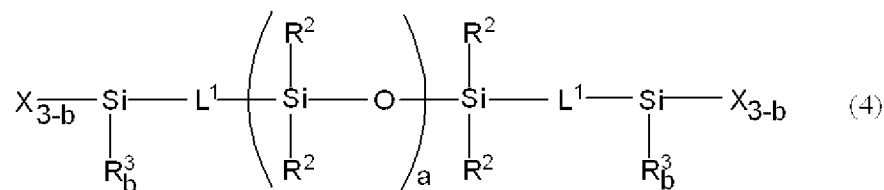
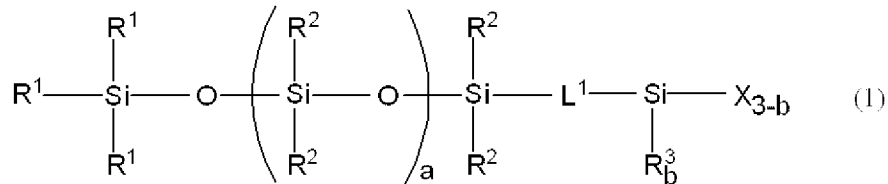
発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る表面処理剤組成物は、（Ａ）式（１）で表される有機ケイ素化合物、式（４）で表される有機ケイ素化合物、およびその加水分解縮合物

から選ばれる少なくとも１種、（Ｂ）ナフタレンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸から選ばれる少なくとも１種の加水分解触媒、および（Ｃ）有機溶剤を含有することを特徴とする。

[0010] [化7]

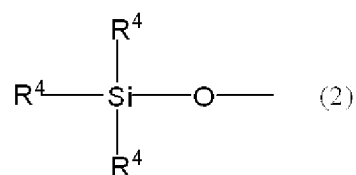


[0011] [1] (A) 成分

本発明の（Ａ）成分において、式（１）で表される有機ケイ素化合物は、片末端反応性オルガノポリシロキサンであり、一方、式（４）で表される有機ケイ素化合物は、両末端反応性オルガノポリシロキサンである。

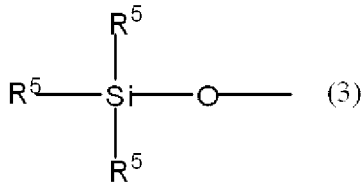
上記各式において、 R^1 は、互いに独立して、炭素原子数１～１２のアルキル基、または式（２）で表される基を表し、 R^2 は、互いに独立して炭素原子数１～１２のアルキル基を表し、 R^3 は、互いに独立して炭素原子数１～４のアルキル基を表し、 X は、互いに独立して、ヒドロキシ基または加水分解性基を表し、 L^1 は、互いに独立して２価連結基を表し、 a は、１～１００の数を表し、 b は、０～２の数を表す。

[0012] [化8]



（式中、 R^4 は、互いに独立して、炭素原子数１～１２のアルキル基、または式（３）で表される基を表す。）

[0013] [化9]



(式中、 R^5 は、互いに独立して炭素原子数1～12のアルキル基を表す。)

[0014] 上記 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 における炭素原子数1～12のアルキル基としては、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル基等が挙げられる。

上記 R^3 における炭素原子数1～4のアルキル基としては、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、シクロプロピル、シクロブチル基等が挙げられる。

[0015] 本発明において、上記 R^1 、 R^2 、 R^4 および R^5 としては、撥水性、滑水性および原料入手の容易さの観点から、炭素原子数が8以下のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。なお、これらの炭素原子数が12を超えると、撥水性および滑水性が低下することがある。

また、 R^3 としては、メチル、エチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0016] X は、互いに独立してヒドロキシ基または加水分解性基を表し、 X が、加水分解性基の場合、本発明で用いる有機ケイ素化合物は、分子末端の Si 原子に結合した加水分解性基が加水分解することで形成されるシラノール基（ $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ ）により、耐久性のある皮膜を形成する。

このような加水分解性基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*n*-ブトキシ基等のアルコキシ基、塩素原子等のハロゲン原子、

イソシアネート基などが挙げられるが、これらの中でも、特にメトキシ基、塩素原子が好ましい。

[0017] L¹は、2価連結基を表し、具体的には、酸素原子や、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン基等の炭素原子数1～10のアルキレン基などが挙げられる。

また、得られる塗膜における分子の配向性を向上させ、硬化皮膜の緻密化、均一化を促進させるための基として、 π - π スタックや水素結合等による相互作用性のある官能基や、剛直構造をとる原子団を含有する2価連結基も好適に使用できる。これらの2価連結基を分子内の特定位置に導入することにより、硬化皮膜の撥水性および滑水性を良好に維持しつつ、かつ耐久性を向上させることができる。

このような2価連結基としては、アルケニレン基、アリーレン基またはフッ化アルキレン基を含有する2価連結基が挙げられる。

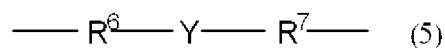
アルケニレン基としては、炭素数2～20のものが好ましく、また直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよい。アルケニレン基の具体例としては、ビニレン、プロペニレン、1-ブテニレン、2-ブテニレン、1-ペンテニレン、2-ペンテニレン、3-ペンテニレン等が挙げられる。

アリーレン基の具体例としては、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン基等が挙げられる。

フッ化アルキレン基の具体例としては、 $-(CHF)_c-$ 、 $-(CF_2)_c-$ （ c は、1～10、好ましくは1～8、さらに好ましくは1～6の数を表す。）等が挙げられる。

[0018] 本発明において、皮膜中の分子の配向性をより高め、硬化皮膜の緻密化、均一化をより一層促進させることを考慮すると、上記L¹としては、特に、式（5）で表される2価連結基が好適である。

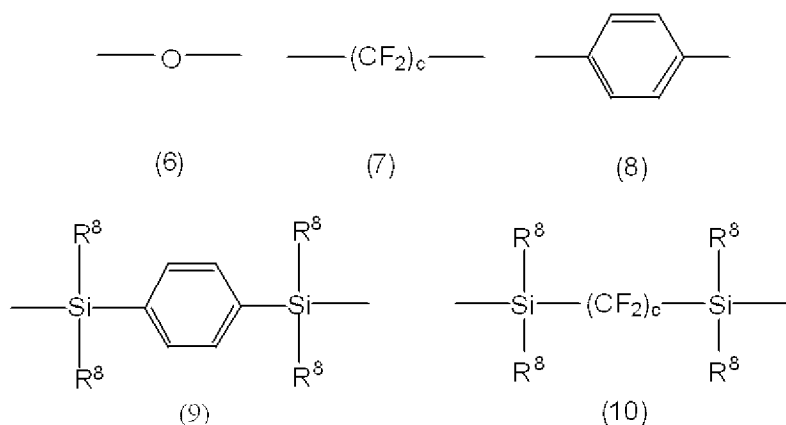
[0019] [化10]



[0020] 上記Yは、下記式（6）～（10）から選ばれるいずれか1つの2価の基

を表し、 R^6 および R^7 は、互いに独立して、単結合または炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。

[0021] [化11]



(式(7)および(10)中、 c は互いに独立して上記と同じ意味を表し、式(9)および(10)中、 R^8 は、互いに独立して炭素原子数1～12のアルキル基を表す。)

[0022] R^6 および R^7 における炭素原子数1～10のアルキレン基、 R^8 の炭素原子数1～12のアルキル基の具体例としては、上記と同様のものが挙げられる。

特に、 R^6 および R^7 としては、互いに独立して、単結合、エチレン基が好ましく、共に単結合、共にエチレン基、 R^6 がエチレン基で R^7 が単結合の組み合わせがより好ましい。

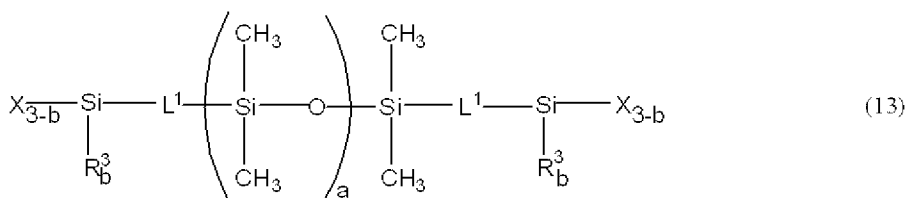
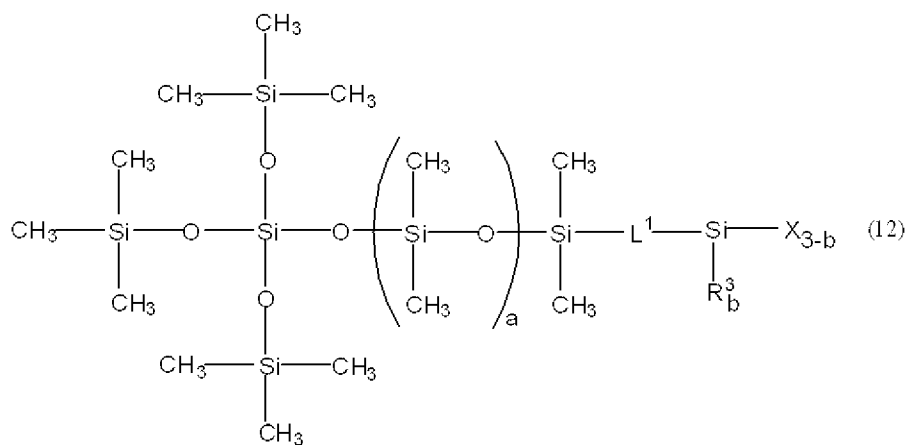
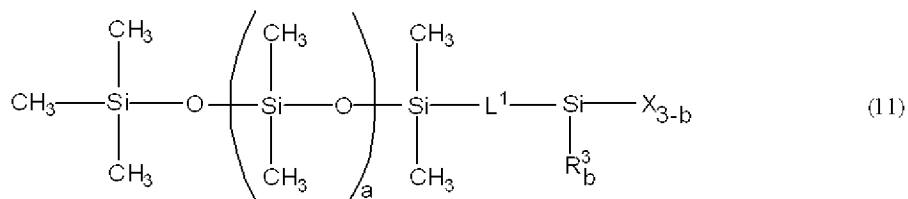
[0023] また、 a は、1～100の数であるが、硬化皮膜の滑水性向上の観点から、5～50の数が好ましい。なお、 a が100を超えると、得られる硬化皮膜の耐久性が低下する。

一方、 b は、0～2の数であるが、0または1が好ましく、0がより好ましい。なお、 b が2を超えると、得られる硬化皮膜の耐久性が不十分となる。

[0024] 本発明において、上記式(1)で表される有機ケイ素化合物としては、下記式(11)または(12)で表されるものが好ましい。

また、上記式(4)で表される有機ケイ素化合物としては、下記式(13)で表されるものが好ましい。

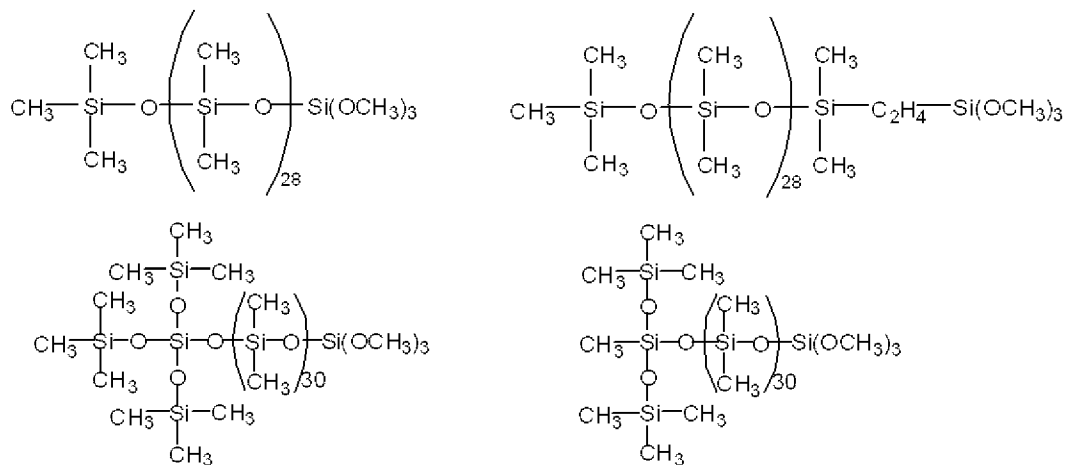
[0025] [化12]



(式中、 R^3 、 X 、 L^1 、 a 、 b は、上記と同じ意味を表す。)

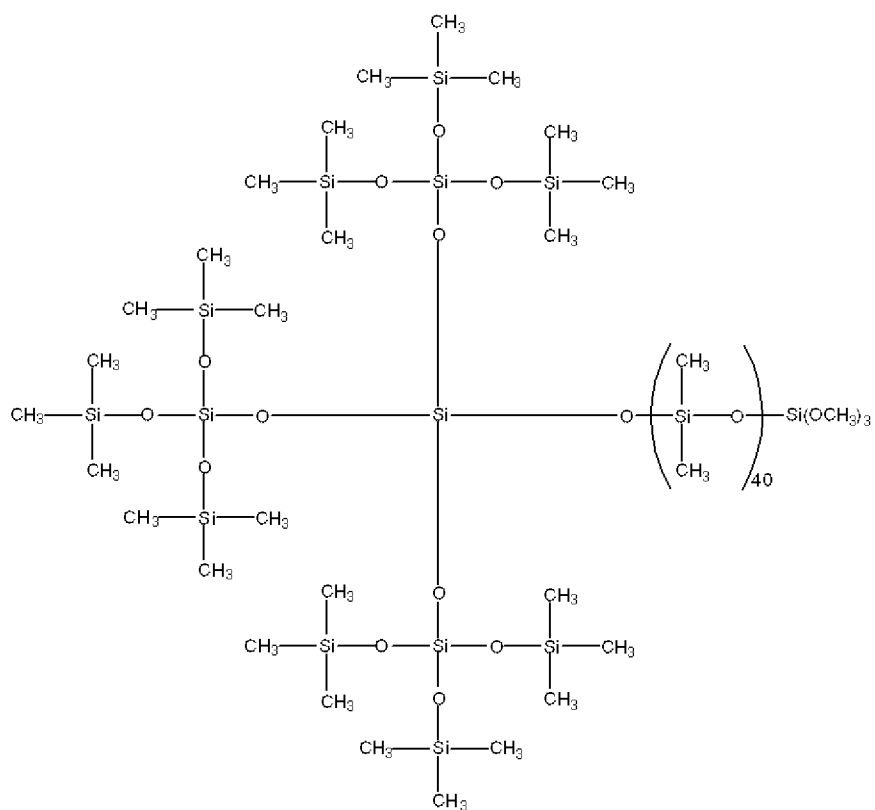
[0026] 式(1)で表される有機ケイ素化合物の好適な例として、以下のような化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0027] [化13]

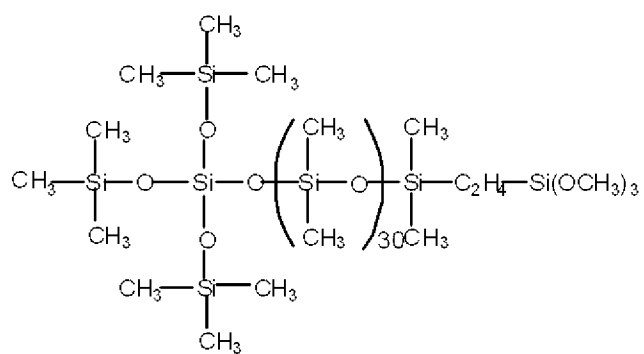


[0028]

[化14]

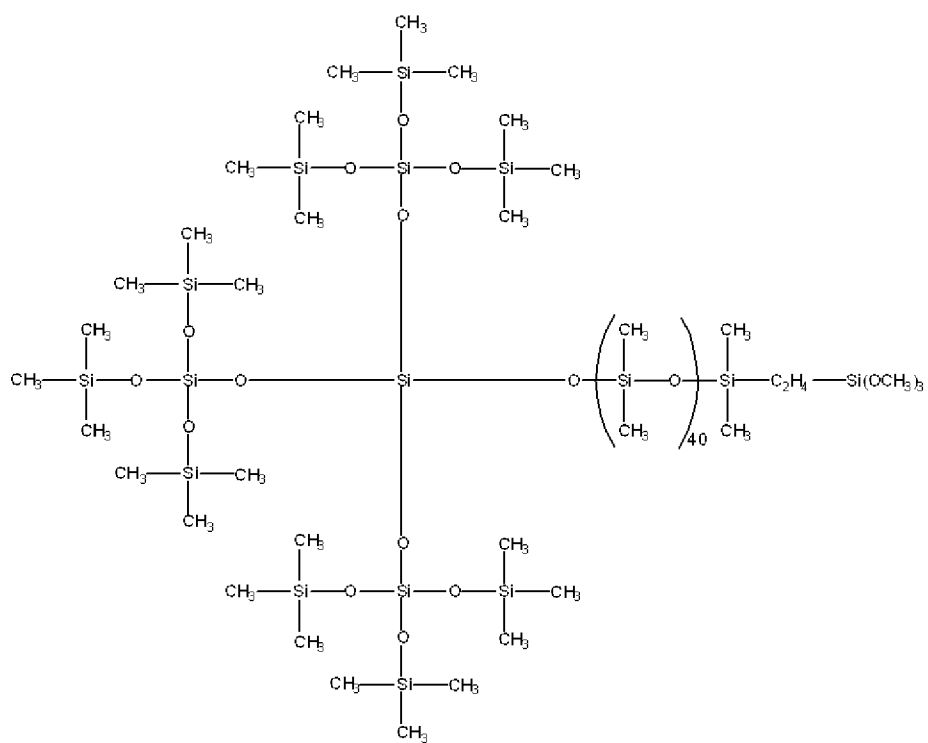


[0029] [化15]



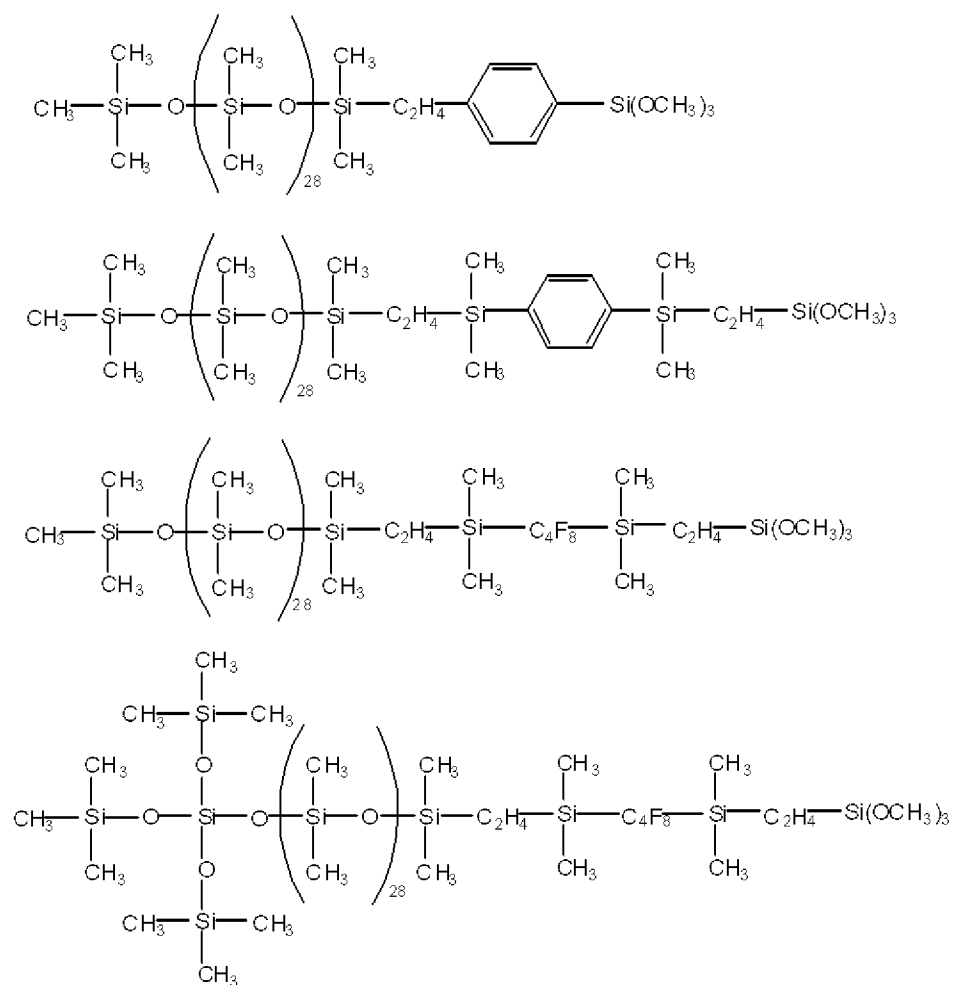
[0030]

[化16]



[0031]

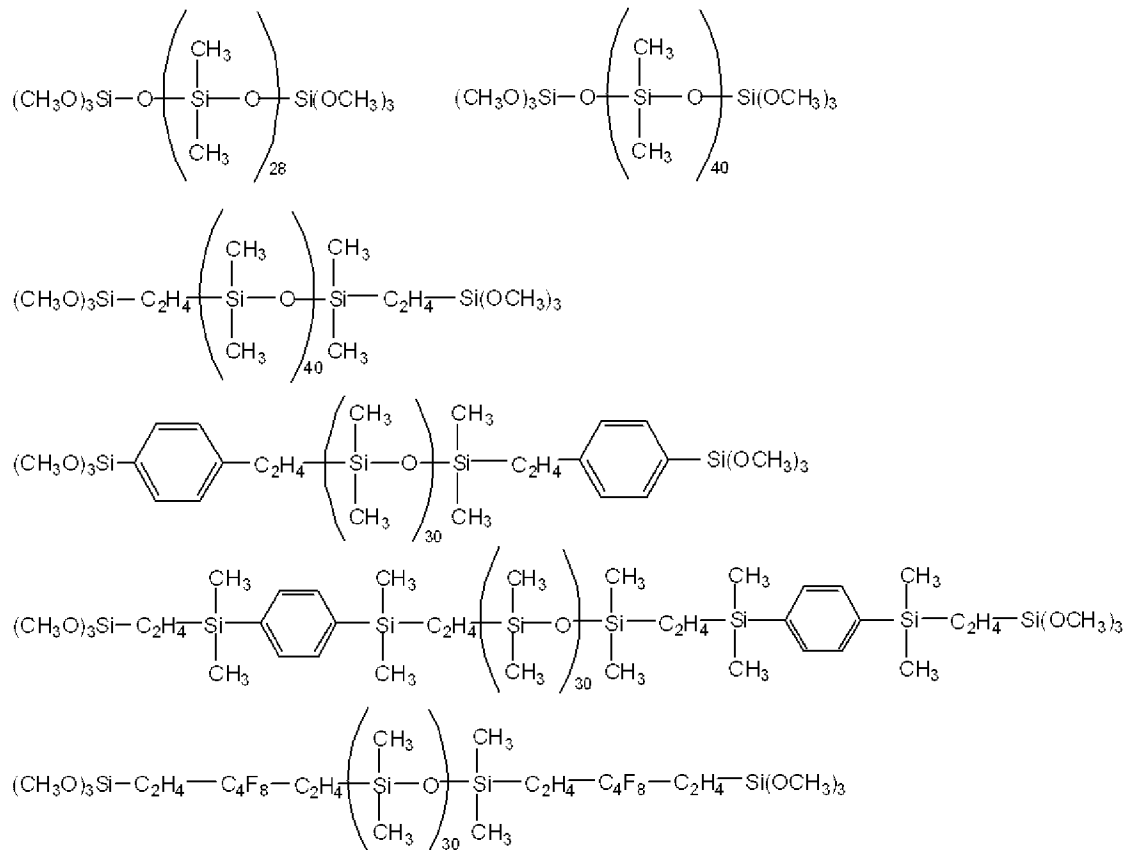
[化17]



[0032] 一方、式（４）で表される有機ケイ素化合物の好適な例として、以下のよ
うな化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0033]

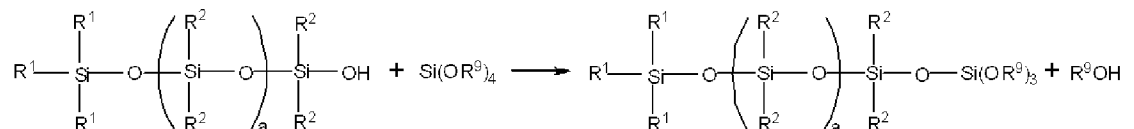
[化18]



[0034] 本発明で用いる有機ケイ素化合物は、公知の方法で合成することができる。例えば、上記式(1)で表される有機ケイ素化合物は、下記各スキームに示される(1)脱アルコールによるシリル化反応や、(2)ヒドロシリル化反応に示されるような、公知のシリル化反応によって合成することができる。

[0035] [化19]

(1)脱アルコールによるシリル化反応

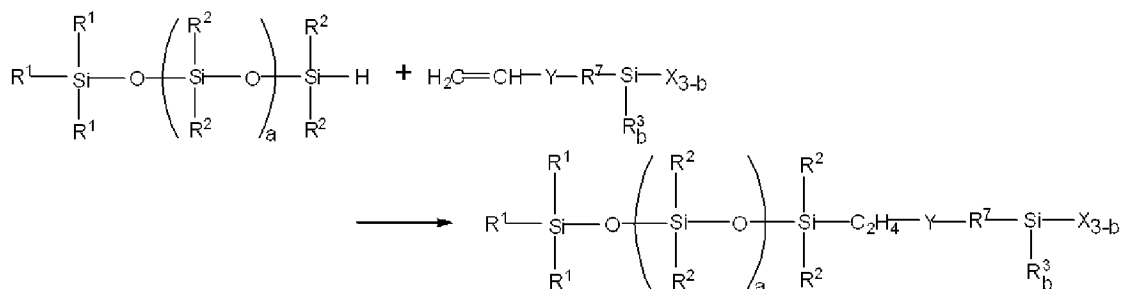


(式中、 R^1 、 R^2 、 a は、上記と同じ意味を表す。 R^9 は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

[0036]

[化20]

(2)ヒドロシリル化反応



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 X 、 Y 、 a 、 b は、上記と同じ意味を表す。)

[0037] (1) 脱アルコールによるシリル化反応では、末端にシラノール基 ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$) を有するシロキサン化合物へ、アルコキシシリル化剤であるアルコキシシランを反応させる。

アルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。

具体的な手法としては、末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンと、シラノール基 1 モルに対して等モルを超える量のアルコキシシランとを、アミン触媒の存在下で反応させ、末端アルコキシ変性オルガノポリシロキサンを含む生成物を得る。

[0038] アミン触媒としては、一級アミンが好適に使用され、その具体例としては、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、アリルアミン等が挙げられるが、分岐型アルキル鎖をもつイソプロピルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミンが好ましく、*tert*-ブチルアミンがより好ましい。なお、触媒は 1 種単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

アミン触媒の使用量は特に限定されるものではないが、反応性や生産性、さらには生成物の着色の抑制や精製を容易にする等の観点から、末端にシラノール基 ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$) を有するシロキサン化合物に対して、0.01～5 質量%程度が好ましい。

[0039] なお、上記反応は無溶媒でも進行するが、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒を用いることもできる。

反応温度は、使用するアミン触媒の沸点にもよるが、通常、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で行われ、 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

また、反応時間も特に限定されるものではなく、通常、 $1 \sim 10$ 時間程度であるが、 $1 \sim 5$ 時間が好ましい。

[0040] 一方、(2) ヒドロシリル化反応では、末端に Si-H 基を有するシロキサン化合物へ、末端に不飽和結合を有するシラン化合物を反応させる。

末端に不飽和結合を有するシラン化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン、オクテニルトリエトキシシラン、スチリルシラン等が挙げられる。

[0041] 上記ヒドロシリル化反応には、白金化合物含有触媒が好適に使用される。

白金化合物含有触媒としては、特に限定されるものではなく、その具体例としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のトルエンまたはキシレン溶液、テトラキストリフェニルホスフィン白金、ジクロロビストリフェニルホスフィン白金、ジクロロビスアセトニトリル白金、ジクロロビスベンゾニトリル白金、ジクロロシクロオクタジエン白金等や、白金-炭素、白金-アルミナ、白金-シリカ等の担持触媒などが挙げられる。

ヒドロシリル化の際の選択性の面から、0価の白金錯体が好ましく、白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のトルエンまたはキシレン溶液がより好ましい。

白金化合物含有触媒の使用量は特に限定されるものではないが、反応性や生産性等の点から、 Si-H 基を有する有機ケイ素化合物1モルに対し、含有される白金原子が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルとなる量が好ましく、 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルとなる量がより好ましい。

[0042] なお、上記反応は無溶媒でも進行するが、溶媒を用いることもできる。

使用可能な溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒などが挙げられ、これらの溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0043] 上記ヒドロシリル化反応における反応温度は特に限定されるものではなく、0℃から加熱下で行うことができるが、0～200℃が好ましい。

適度な反応速度を得るためには加熱下で反応させることが好ましく、このような観点から、反応温度は40～110℃がより好ましく、60～100℃がより一層好ましい。

また、反応時間も特に限定されるものではなく、通常、1～10時間程度であるが、1～5時間が好ましい。

[0044] [2] (B) 成分

本発明の表面処理剤組成物には、有機ケイ素化合物が有する加水分解性基と水との反応を促進し、また、生成したシラノール（≡Si-OH）基と基板表面に存在するOH基との縮合反応を促進する加水分解触媒が含まれる。

本発明では、この加水分解触媒として、塗膜の耐久性向上や自動車ボディー（金属および樹脂材料）への腐食抑制の観点から、ナフタレンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種を用いる。

特に、上記腐食抑制の観点から、アルキルナフタレンスルホン酸が好ましく、ジノニルナフタレンスルホン酸およびジノニルナフタレンジスルホン酸から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、ジノニルナフタレンジスルホン酸がより一層好ましい。

加水分解触媒の濃度は、組成物全体に対し、0.01～5.0質量%が好ましく、0.05～1.0質量%がより好ましい。

[0045] [3] (C) 成分

本発明の表面処理剤組成物には、有機溶剤が含まれる。

使用可能な有機溶剤の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；ジクロロメタン、1，1-ジクロロエタン、1，2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；メチルエチルケトン、2-ペンタノン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール等のアルコール類などが挙げられ、これらは、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] 本発明において、表面処理剤組成物中に含まれる（A）成分の有機ケイ素化合物の濃度は、特に限定されるものではないが、組成物全体に対し、0.1～20質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましく、0.5～5.0質量%がより一層好ましく、この範囲とすることで、塗膜自体に均一で優れた撥水性、滑水性を与えることができる。

[0047] さらに、本発明の表面処理剤組成物は、硬化触媒を含んでいてもよい。

硬化触媒の具体例としては、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンテトラ-2-エチルヘキソキシド、チタンテトラアセチルアセトネート等のチタン触媒；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジアセテート等の錫触媒；アルミニウムセカンダリーブトキシド、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテート、モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート等のアルミニウム触媒；ノルマルプロピルジルコネート、ノルマルブチルジルコネート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムモノアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等のジルコニウム触媒などが挙げられる。

硬化触媒の濃度は、（A）成分の有機ケイ素化合物に対し、0.1～15

、O質量%が好ましく、1.0～10.0質量%がより好ましい。

[0048] 本発明の表面処理剤組成物は、上述した（A）成分の有機ケイ素化合物以外の、Si原子に結合したヒドロキシ基もしくは加水分解性基を有するその他の有機ケイ素化合物、その加水分解縮合物、またはそれらの混合物をさらに含んでいてもよい。

加水分解性基としては、アルコキシ基、アセトキシ基、ハロゲン原子、アシロキシ基、イソシアネート基等が挙げられる。

その他の有機ケイ素化合物の具体例としては、アルコキシシリル基を有するシラン化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタ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トリメトキシシラン、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-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メチルジメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、ハロゲン化シリル基を有するシラン化合物として、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリフルオロエチルトリクロロシラン等が挙げられる。

その他の有機ケイ素化合物の添加量は、得られる硬化皮膜の撥水性および滑水性に影響を及ぼさない量であれば特に制限はないが、（A）成分の有機

ケイ素化合物に対し、20質量%以下が好ましい。

[0049] なお、本発明の表面処理剤組成物は、以上説明した各成分に加え、各種添加剤を含んでいてもよい。

添加剤としては、金属酸化物、樹脂、染料、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられ、具体的には、シリカゾル、チタニアゾル、アルミナゾル等が挙げられる。

添加剤の添加量は、得られる硬化皮膜の撥水性および滑水性に影響を及ぼさない量であれば特に制限はないが、(A)成分の有機ケイ素化合物に対して30質量%以下が好ましい。

[0050] 以上説明した本発明の表面処理剤組成物を基材に塗布し、乾燥させることで、基材上に撥水膜を形成することができる。

基材としては、ガラス、金属、セラミック、樹脂等を好適に用いることができる。金属としては、鉄、ステンレス等が挙げられ、セラミックとしては、チタニア、アルミナ、ジルコニア等が挙げられ、樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、塩化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

[0051] 塗布方法としては、拭き付け塗布、スピンコート、バーコート、浸漬塗布、スキージ塗布、スプレー塗布等の従来公知の方法を適宜採用することができる。

塗布後の乾燥は、自然乾燥、加熱乾燥のいずれでもよいが、5～150℃の範囲で行うことが好ましい。5℃未満では基材への(A)成分の有機ケイ素化合物の反応速度が小さくなり、反応に時間を要し、十分な耐久性が得られないことがある。150℃を超えると塗布した表面処理剤組成物の変成や熱分解が起こり易く、十分な撥水性、滑水性が得られないことがある。

特に、表面処理剤組成物を基材上に塗布した後、塗膜表面を拭き上げ処理することが好ましく、硬化皮膜を形成する温度は、室温近傍(5～35℃)が好ましい。

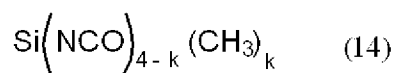
[0052] 撥水膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、透明性および膜の機械的強度等を考慮すると、100nm以下が好ましい。

また、上記撥水膜は、2μl水滴で100°以上の水接触角、30μl水滴で30°以下の転落角を有することが好ましく、ヘイズ値（曇価）が好ましくは5以下、より好ましくは1以下、より一層好ましくは0.5以下の透明性を有することが好ましい。

[0053] 本発明の表面処理剤組成物は、基材表面に直接塗布して撥水膜（硬化皮膜）を形成することもできるが、基材表面と撥水膜との間に、（A）成分で用いる有機ケイ素化合物以外の、加水分解性基を有するケイ素化合物の加水分解生成物から形成される下地層を介在させることが好ましい。このような下地層を設けることにより、撥水膜と基材との結合がより強固となり、本発明の撥水膜の耐久性が向上する。

[0054] 下地層形成に用いられる有機ケイ素化合物としては、加水分解性が高く、室温近傍（5～35℃）で基材上へ薄膜を形成するという点を考慮すると、下記式（14）で表されるイソシアネートシラン化合物が好適である。

[0055] [化21]



（式中、kは、0または1を表す。）

[0056] 以上説明した本発明の表面処理剤組成物からなる膜は、撥水性、滑水性および透明性に優れるため、輸送機用のガラスや車体の撥水処理に好適に用いることができる。特に、窓ガラスやミラーに適用した場合、雨天時における水滴付着による視認性低下を効率的に防止することができる。

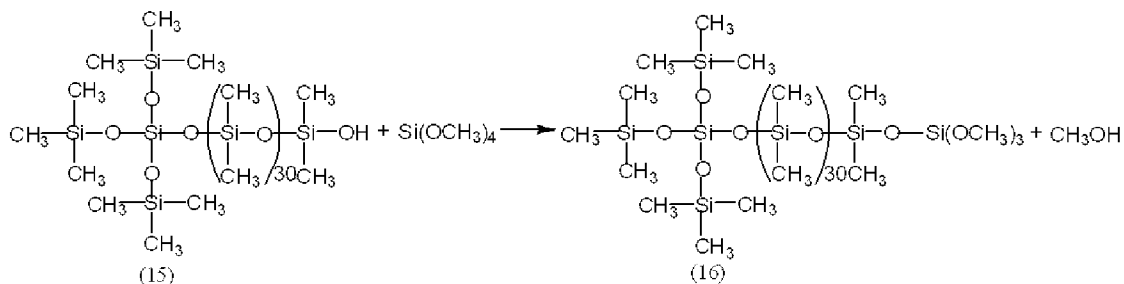
実施例

[0057] 以下、合成例、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0058] [1] 有機ケイ素化合物の合成

[合成例1] 有機ケイ素化合物（16）の合成

[化22]

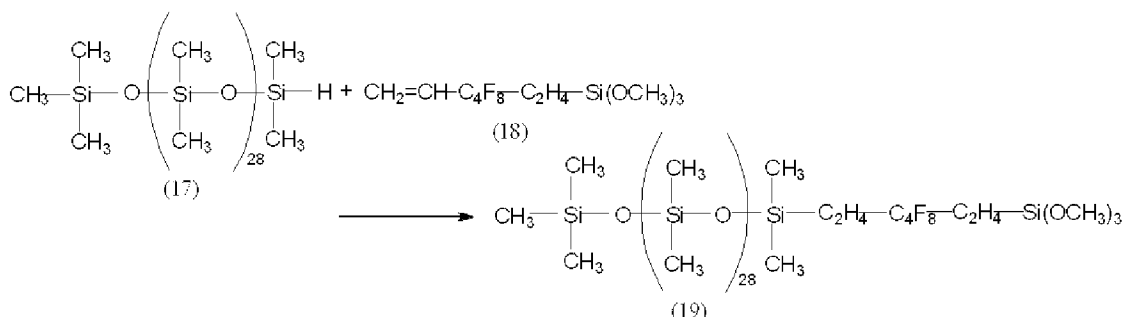


[0059] 攪拌機、温度計、エステルアダプターおよびジムロート冷却管を備えた1リットルの3つ口フラスコに、アセトニトリル45.0 g、化合物(15) 173.4 g (0.0665 mol)、およびテトラメトキシシラン60.7 g (0.399 mol)を仕込んだ後、攪拌を加えながら、tert-ブチルアミン2.4 gを添加し、50℃で5時間の熟成を行った。

続いて、ジムロート冷却管を排ガス管につなぎかえ、窒素ガスバブリング下、系内圧力10 mmHg、120℃で3時間加熱した後、25℃まで冷却し、圧力を常圧に復圧した後、得られた液体をろ過精製し、有機ケイ素化合物(16)167.0 gを得た。

[0060] [合成例2] 有機ケイ素化合物(19)の合成

[化23]



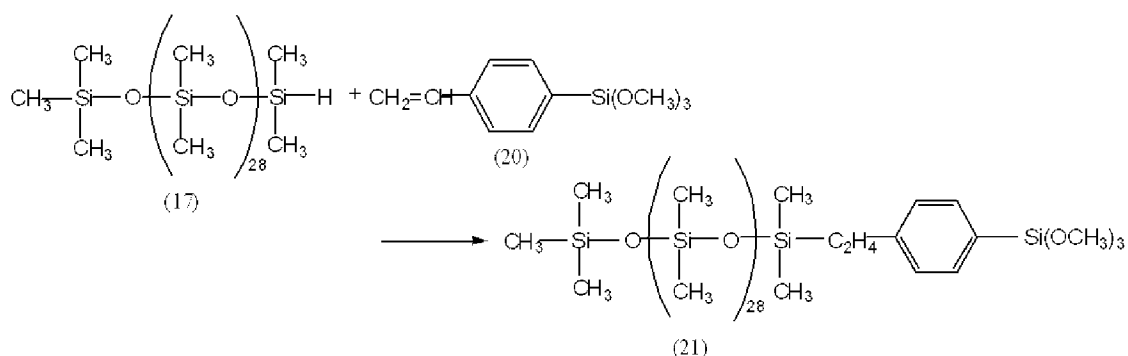
[0061] 攪拌機、温度計、エステルアダプターおよびジムロート冷却管を備えた1リットルの3つ口フラスコに、トルエン29.6g、化合物(18)10.0g(0.0266mol)、およびビニルシロキサン配位Ptのトルエン溶液(Pt濃度:0.5質量%)0.3gを加え、80℃まで昇温し、80~90℃に維持しながら、化合物(17)59.1g(0.0266mol)を滴下し、さらに90℃で5時間反応を行った。アルカリ水添加による水

素ガス発生量測定およびIR測定を行い、 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 基の反応完結を確認した。

続いて、ジムロート冷却管を排ガス管につなぎかえ、窒素ガスバブリング下、系内圧力10mmHg、150℃で3時間加熱した後、25℃まで冷却し、圧力を常圧に復圧した後、得られた液体をろ過精製し、有機ケイ素化合物(19)62.2gを得た。

[0062] [合成例3] 有機ケイ素化合物(21)の合成

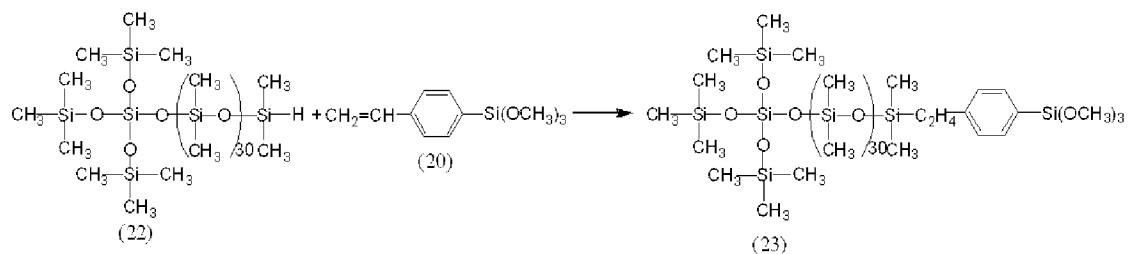
[化24]



[0063] 化合物(18)10.0g(0.0266mol)を化合物(20)6.12g(0.0266mol)へ変更した以外は、合成例2と同様の反応操作を行った。減圧加熱、ろ過精製後、有機ケイ素化合物(21)59.2gを得た。

[0064] [合成例4] 有機ケイ素化合物(23)の合成

[化25]

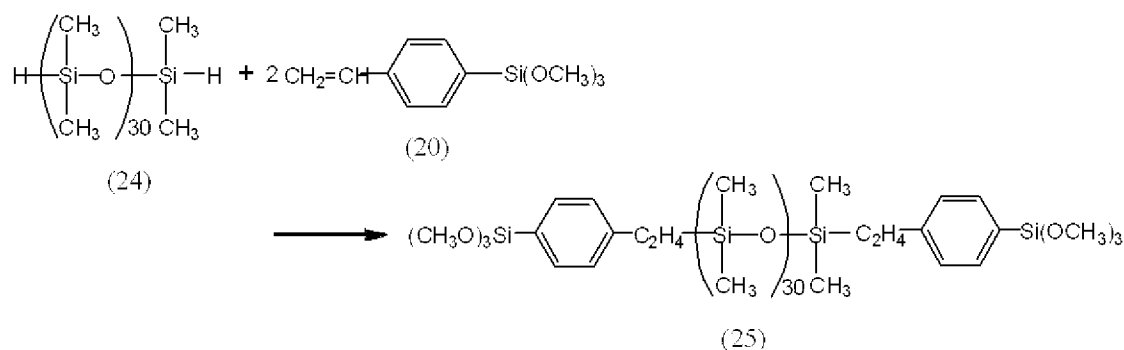


[0065] 化合物(18)10.0g(0.0266mol)を化合物(20)6.12g(0.0266mol)へ変更し、化合物(17)59.1g(0.0266mol)を化合物(22)68.9g(0.0266mol)へ変更した以外は、合成例2と同様の反応操作を行った。減圧加熱、ろ過精製後

、有機ケイ素化合物（23）68.2gを得た。

[0066] [合成例5] 有機ケイ素化合物（25）の合成

[化26]



[0067] 化合物（18）10.0g（0.0266mol）を化合物（20）6.12g（0.0266mol）へ変更し、化合物（17）59.1g（0.0266mol）を化合物（24）30.3g（0.0133mol）へ変更した以外は、合成例2と同様の反応操作を行った。減圧加熱、ろ過精製後、有機ケイ素化合物（25）33.2gを得た。

[0068] [2] 表面処理剤組成物の調製

[実施例1]

攪拌機、温度計、エステルアダプターおよびジムロート冷却管を備えた1リットルの3つ口フラスコに、IPA99.0g、水0.198g（有機ケイ素化合物（16）中のメトキシ基に対して10倍mol）、およびジノニルナフタレンジスルホン酸の55質量%イソブチルアルコール溶液0.5gを仕込み、攪拌を加えながら、合成例1で得られた有機ケイ素化合物（16）1.0gを加えて、50℃で3時間の熟成を行った後、室温まで冷却し、表面処理剤組成物を得た。

[0069] [実施例2]

水の添加量を0.198gから0.208g（有機ケイ素化合物（19）中のメトキシ基に対して10倍mol）へ変更し、有機ケイ素化合物（16）を有機ケイ素化合物（19）へ変更した以外は、実施例1と同様にして、表面処理剤組成物を作製した。

[0070] [実施例 3]

水の添加量を 0.198 g から 0.220 g (有機ケイ素化合物 (21) 中のメトキシ基に対して 10 倍 mol) へ変更し、有機ケイ素化合物 (16) を有機ケイ素化合物 (21) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理剤組成物を作製した。

[0071] [実施例 4]

水の添加量を 0.198 g から 0.192 g (有機ケイ素化合物 (23) 中のメトキシ基に対して 10 倍 mol) へ変更し、有機ケイ素化合物 (16) を有機ケイ素化合物 (23) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理剤組成物を作製した。

[0072] [実施例 5]

水の添加量を 0.198 g から 0.394 g (有機ケイ素化合物 (25) 中のメトキシ基に対して 10 倍 mol) へ変更し、有機ケイ素化合物 (16) を有機ケイ素化合物 (25) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理剤組成物を作製した。

[0073] [比較例 1]

ジノニルナフタレンジスルホン酸の 55 質量%イソブチルアルコール溶液 0.5 g を 98 質量%硫酸 0.213 g へ変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理剤組成物を作製した。

[0074] [比較例 2]

ジノニルナフタレンジスルホン酸の 50 質量%イソブチルアルコール溶液 0.5 g および水 0.198 g を添加するかわりに、1N-塩酸水 0.230 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理剤組成物を作製した。

[0075] 上記実施例 1～5 および比較例 1, 2 の組成 (単位 g) を表 1 に示す。

[0076]

[表1]

	有機ケイ素化合物					水	IPA	加水分解触媒		
	(16)	(19)	(21)	(23)	(25)			DNNDsA*	硫酸	1N-HCl aq
実施例1	1.0					0.198	99.0	0.5		
実施例2		1.0				0.208	99.0	0.5		
実施例3			1.0			0.220	99.0	0.5		
実施例4				1.0		0.192	99.0	0.5		
実施例5					1.0	0.394	99.0	0.5		
比較例1	1.0					0.218	99.0		0.213	
比較例2	1.0						99.0			0.230

*DNNDsA:ジノニルナフタレンジスルホン酸の55質量%イソブチルアルコール溶液

[0077] 上記実施例1～5および比較例1, 2で調製した各表面処理剤組成物をティッシュペーパーへ含浸し、ガラス基板へ拭き付け塗工を行った。1分間、自然乾燥した後、ティッシュペーパーでガラス基板の塗工面の拭き上げ（乾拭き）処理を行った。25℃で2時間自然乾燥を行い、撥水膜付きガラス基板を得た。

次に、得られた撥水膜付きガラス基板を用いて、下記（1）～（5）の評価試験を行った。評価結果を表2に示す。

なお、水接触角および水滴滑落角度（転落角）は、滑落ユニットを備えた接触角計（協和界面科学（株）製Drop Master DM-701）により測定した。

（1）撥水性

撥水膜付きガラス基板の被処理面上に2μlの水を滴下し、水接触角を測定した。

（2）滑水性

撥水膜付きガラス基板の被処理面上に2μlの水を滴下し、転落角を測定した。

（3）耐水性試験

撥水膜付きガラス基板を1質量%界面活性剤（ライポンF、ライオンハイジーン（株）製）水溶液中に浸漬し、超音波（100W、42kHz）を6

0分間照射した。試験前後の撥水膜付きガラス基板に関し、撥水性、滑水性を評価した。

(4) 耐摩耗性試験

撥水膜付きガラス基板の被処理面上に対し、2cm×2cmネル布、1.2kg荷重、1,200回往復の条件で摩耗試験を実施した。試験前後の撥水膜付きガラス基板に関し、撥水性、滑水性を評価した。

(5) 腐食試験

自動車フロントガラス周辺のボディー（金属および樹脂材料）への腐食性について、目視による以下の二段階評価を行った。

○：腐食が見られない。×：腐食が見られる。

[0078] [表2]

	初期		耐水性試験後		耐摩耗性試験後		腐食性
	水接触角 (°)	転落角 (°)	水接触角 (°)	転落角 (°)	水接触角 (°)	転落角 (°)	
実施例1	105	8	104	15	105	17	○
実施例2	107	8	107	12	105	40	○
実施例3	106	12	103	14	104	22	○
実施例4	105	8	103	11	104	14	○
実施例5	102	12	101	26	101	25	○
比較例1	106	9	105	16	106	20	×
比較例2	104	15	90	>90	92	>90	○

[0079] 表2に示されるように、実施例1～5および比較例1で得られた撥水膜付きガラス基板は、初期、耐水性試験後および耐摩耗性試験後における撥水性、滑水性が良好である。一方、比較例2で得られた撥水膜付きガラス基板は、耐水性試験後や耐摩耗性試験後において、撥水性および滑水性が低下している。

また、実施例1～5および比較例2の表面処理組成物は、自動車ボディーへの腐食がみられない。一方、比較例1の表面処理組成物では、自動車ボディーへの腐食がある。

以上のとおり、実施例1～5に示す表面処理組成物は、ガラスへの撥水性

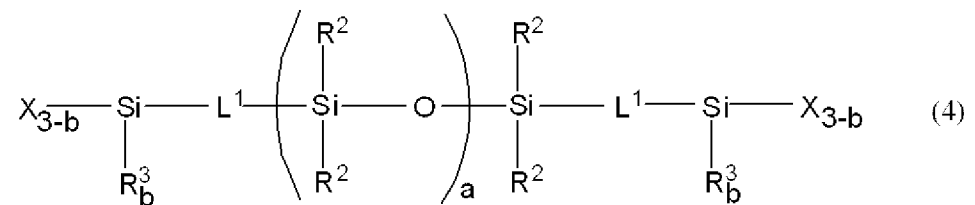
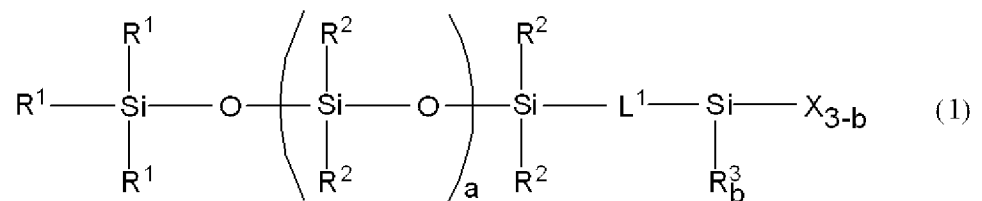
、滑水性付与効果が高く、かつ自動車ボディーへの腐食もないことがわかる
。

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）～（Ｃ）成分を含有することを特徴とする表面処理剤組成物。

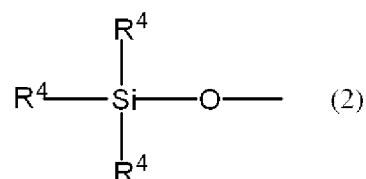
（Ａ）下記式（１）で表される有機ケイ素化合物、式（４）で表される有機ケイ素化合物、およびその加水分解縮合物から選ばれる少なくとも１種

[化1]



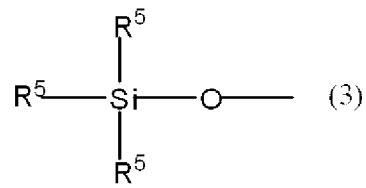
{式中、 R^1 は、互いに独立して、炭素原子数１～１２のアルキル基、または式（２）で表される基を表し、 R^2 は、互いに独立して炭素原子数１～１２のアルキル基を表し、 R^3 は、互いに独立して炭素原子数１～４のアルキル基を表し、 X は、互いに独立して、ヒドロキシ基または加水分解性基を表し、 L^1 は、互いに独立して２価連結基を表し、 a は、１～１００の数を表し、 b は、０～２の数を表す。

[化2]



[式中、 R^4 は、互いに独立して、炭素原子数１～１２のアルキル基、または式（３）で表される基を表す。

[化3]



(式中、 R^5 は、互いに独立して炭素原子数1～12のアルキル基を表す。)] }

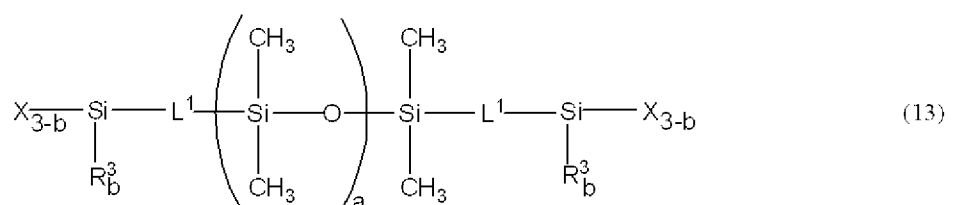
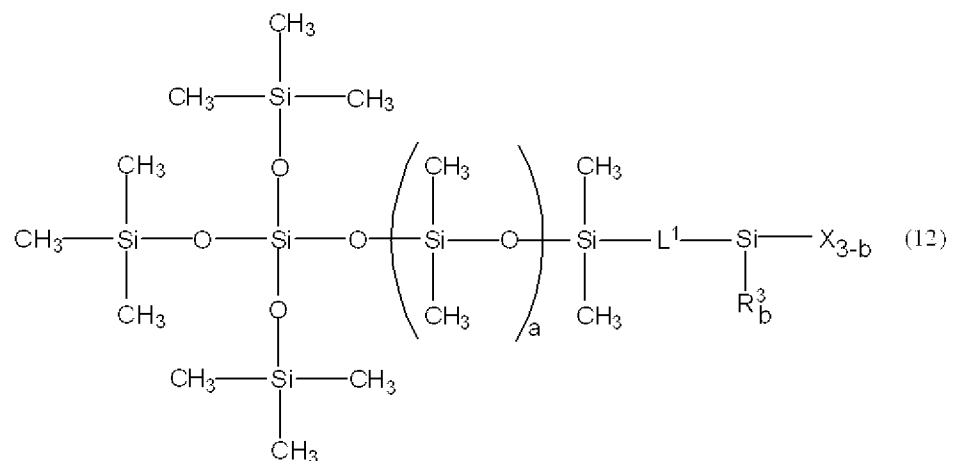
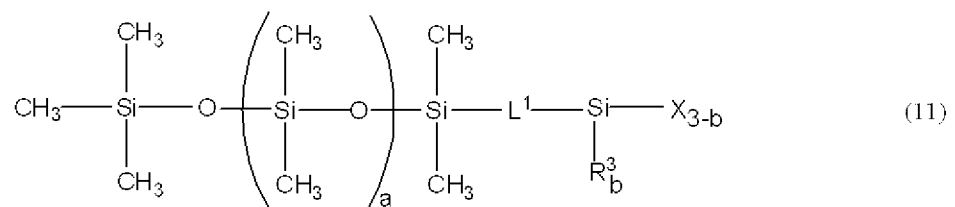
(B) ナフタレンスルホン酸およびアルキルナフタレンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種の加水分解触媒

(C) 有機溶剤

[請求項2]

前記式(1)で表される有機ケイ素化合物が、下記式(11)または(12)で表され、前記式(4)で表される有機ケイ素化合物が、下記式(13)で表される請求項1記載の表面処理剤組成物。

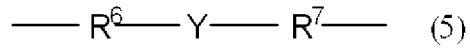
[化4]



(式中、 R^3 、 X 、 L^1 、 a 、 b は、前記と同じ意味を表す。)

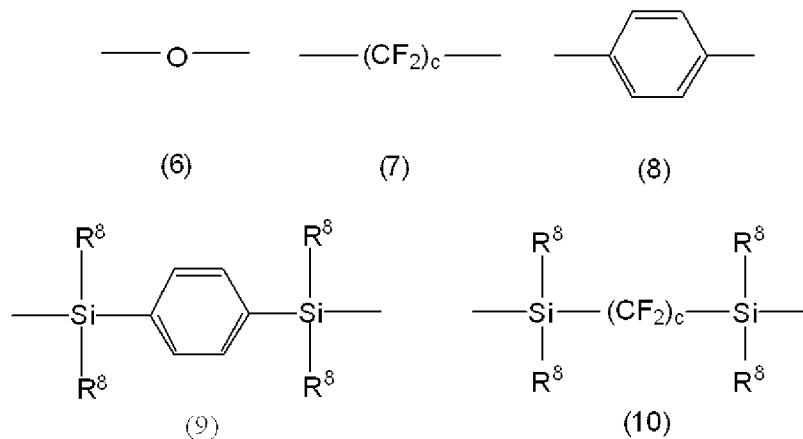
[請求項3] 前記 L^1 が、下記式(5)で表される2価連結基である請求項1または2記載の表面処理剤組成物。

[化5]



[式中、 Y は、下記式(6)～(10)から選ばれる1つの2価の基を表し、 R^6 および R^7 は、互いに独立して、単結合または炭素原子数1～10のアルキレン基を表す。]

[化6]



(式(7)および(10)中、 c は、互いに独立して1～10の数を表し、式(9)および(10)中、 R^8 は、互いに独立して炭素原子数1～12のアルキル基を表す。)]

[請求項4] 前記 X が、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、ハロゲン原子またはイソシアネート基である請求項1～3のいずれか1項記載の表面処理剤組成物。

[請求項5] 前記(B)成分が、ジノニルナフタレンスルホン酸およびジノニルナフタレンジスルホン酸から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項記載の表面処理剤組成物。

[請求項6] さらに加水分解性基を有する有機ケイ素化合物(但し、前記式(1)および(4)で表される有機ケイ素化合物を除く)、およびその加

水分解縮合物から選ばれる少なくとも１種を含有する請求項１～５のいずれか１項記載の表面処理剤組成物。

[請求項7] 輸送機用ガラスの撥水処理用である請求項１～６のいずれか１項記載の表面処理剤組成物。

[請求項8] 輸送機用ボディーの撥水処理用である請求項１～６のいずれか１項記載の表面処理剤組成物。

[請求項9] 基材と、この基材上に設けられた、請求項１～６のいずれか１項記載の表面処理剤組成物を用いてなる撥水膜とを有する撥水膜付き基材。

[請求項10] 前記基材と撥水膜との間に介在する下地層を備え、
前記下地層が、加水分解性基を有する有機ケイ素化合物（ただし、前記式（１）および（４）で表される有機ケイ素化合物を除く）の加水分解生成物からなる請求項９記載の撥水膜付き基材。

[請求項11] 前記基材が、ガラス、金属、セラミックまたは樹脂である請求項９または１０記載の撥水膜付き基材。

[請求項12] 基材上に、請求項１～６のいずれか１項記載の表面処理剤組成物を塗布して塗膜を形成し、この塗膜表面を拭き上げ処理した後、５～３５℃で硬化皮膜を形成する撥水膜付き基材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/044346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09K3/18 (2006.01) i, C08G77/18 (2006.01) i, C08G77/50 (2006.01) i,
C09D7/63 (2018.01) i, C09D183/06 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09K3/18, C08G77/18, C08G77/50, C09D7/63, C09D183/06, C08L83/06

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-510815 A (DOW CORNING CORPORATION) 01 May 2014, claims, examples, paragraphs [0034]-[0041] & US 2014/0018467 A1, claims, paragraphs [0034]-[0041], examples & WO 2012/134786 A1 & EP 2691468 A1 & CN 103459506 A	1-12
A	JP 2002-097192 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 02 April 2002, claims, examples (Family: none)	1-12

☒ 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

"I" 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
14 February 2019 (14.02.2019)

Date of mailing of the international search report
26 February 2019 (26.02.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/044346

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-169307 A (SOFT99 CORPORATION) 23 September 2016, claims, examples (Family: none)	1-12
P, A	WO 2018/008505 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 11 January 2018, claims, examples & CN 108884227 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/18(2006.01)i, C08G77/18(2006.01)i, C08G77/50(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i, C09D183/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/18, C08G77/18, C08G77/50, C09D7/63, C09D183/06, C08L83/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 2014-510815 A (ダウ コーニング コーポレーション) 2014.05.01 特許請求の範囲、実施例、[0034]-[0041] & US 2014/0018467 A1, Claims, [0034]-[0041], Examples & WO 2012/134786 A1 & EP 2691468 A1 & CN 103459506 A	1-12
A	JP 2002-097192 A (旭硝子株式会社) 2002.04.02 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.02.2019

国際調査報告の発送日

26.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

牟田 博一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

3343

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-169307 A (株式会社ソフト９９コーポレーション) 2016.09.23 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
P, A	WO 2018/008505 A1 (信越化学工業株式会社) 2018.01.11 請求の範囲、実施例 & CN 108884227 A	1-12