(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/137974 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 183/06 (2006.01) *C09D 183/05* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *F28F 13/18* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059831

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 4 日(04.04.2012)

(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 2011-086276 2011 年 4 月 8 日(08.04.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・ダウコーニング株式会社 **(DOW CORNING TORAY CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大川 直 **(OKAWA, Tadashi)** [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸２番２東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 西嶋 一裕 **(NISHIJIMA, Kazuhiro)** [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸２番２東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 北浦 英二 **(KITAURA, Eiji)** [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸２番２東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/137974 A1

(54) Title: COMPOSITION FOR COATING FILM FORMATION PURPOSES

(54) 発明の名称 : 被膜形成用組成物

(57) Abstract: The surface of a base is treated with a composition for coating film formation purposes, wherein the composition comprises (A) a silicone resin containing an alkenyl group, (B) a silicon-atom-bound and hydrogen-atom-containing organopolysiloxane containing 10-160 siloxane units on average, and (C) a condensation reaction catalyst. The composition enables the formation of a water-repellent coating film that exhibits high hydrophobicity after being washed with a solvent and has sufficient water-skiing performance, and also enables the provision of a base, e.g., a heat-releasing plate, having high hydrophobicity.

(57) 要約: （Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン、（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、及び、（Ｃ）縮合反応触媒を含む被膜形成用組成物を用いて基体を表面処理する。本組成物は、溶剤洗浄後も、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性被膜を形成し得、高い疎水性を備える基体、例えば放熱板を提供することができる。

明細書

被膜形成用組成物

[技術分野]

[０００１] 本発明は、被膜形成用組成物及び被膜形成方法、並びに、被膜が表面に形成された基体及びその利用に関する。

[背景技術]

[０００２] 撥水性が求められる各種の基体表面にケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを焼付けて疎水性被膜を形成することが知られている。

[０００３] 例えば、特開２０００－１１９６４２号公報にはケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを含有する撥水性被膜形成用組成物が記載されており、特開２０１０－６０１６２号公報には、当該組成物からなる撥水性被膜を有する冷却フィンを備えた熱交換器を有するヒートポンプ式空気調和機が記載されている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[０００４]

[特許文献１] 特開２０００－１１９６４２号公報

[特許文献２] 特開２０１０－６０１６２号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[０００５] 冷却フィンは、その製造方法によっては、冷却フィン表面の撥水性被膜にオイル等が付着する場合があるため、トルエン等の有機溶剤を用いて洗浄する必要がある。

[０００６] しかし、有機溶剤洗浄後の上記撥水性被膜は疎水性が十分ではなく、冷却フィンを垂直に近い角度に配置しないと表面に付着した水滴が滑落しにくい。冷却フィ

ンに水滴が付着した状態では、運転条件によっては、冷却フィン表面に霜が発生し、熱交換器における通風抵抗が増大して通風量が低下すると共に、熱交換器の熱交換面における空気側の熱伝達性能が低下し、熱交換器の能力が低下する。

［０００７］　本発明の目的は、有機溶剤洗浄後も、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性被膜を形成し得る組成物及び方法を提供することにある。また、本発明は、そのような高い疎水性を備える基体、例えば放熱体、を提供することをもその目的とする。

［課題を解決するための手段］

［０００８］　本発明の目的は、

（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン、

（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、及び、

（Ｃ）縮合反応触媒

を含む被膜形成用組成物によって達成される。

［０００９］　前記（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジンとしては、下記平均単位式（１）：

$$[R^1SiO_{3/2}]_a[R^2R^3{}_pSiO_{(3-p)/2}]_b \quad (1)$$

{式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立して、一価炭化水素基であり、但し、１分子中のR^1及びR^2の少なくとも１個はアルケニル基であり、R^3は、それぞれ独立して、アルコキシ基又は水酸基であり、但し、R^3のうち７０モル％以上はアルコキシ基であり、ｐは、$1 \leqq p < 3$の範囲の数であり、ａは０又は正数であり、ｂは正数であり、$0.5 \leqq b/(a+b) \leqq 1.0$である}で表されるものが好ましい。

［００１０］　前記（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとしては、下記平均単位式（２）：

$[R^4R^5R^6SiO_{1/2}]_2[R^7HSiO_{2/2}]_m[R^8{}_2SiO_{2/2}]_n$ （2）

〔式中、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立して、一価炭化水素基又は水素原子であり、R^7及びR^8は、それぞれ独立して、一価炭化水素基であり、mは０又は正数であり、nは正数であり、（m＋n）の値は５～５００であり、｛m／（m＋n）｝の値は０～０．３であり、但し、m＞０のとき、末端シリル基のケイ素原子に結合する水素原子は０～２個であり、m＝０のとき、末端シリル基のケイ素原子に結合する水素原子は１又は２個である〕で表されるものが好ましい。

［００１１］　前記平均単位式（２）において、m＝０であるものがより好ましい。

［００１２］　前記（C）縮合反応触媒としては、亜鉛、錫、マンガン、コバルト又は鉄系触媒が好ましい。

［００１３］本発明の被膜形成用組成物における前記（A）アルケニル基含有シリコーンレジンの配合量は、組成物の全固形分質量を基準にして５～９０質量%の範囲が好ましい。

［００１４］本発明の被膜形成用組成物における前記（B）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの配合量は、（A）アルケニル基含有シリコーンレジン１００質量部に対して１～１００質量部の範囲が好ましい。

［００１５］本発明の被膜形成用組成物における前記（C）縮合反応触媒の配合量は、（A）アルケニル基含有シリコーンレジン１００質量部に対して０．０１～１０質量部の範囲が好ましい。

［００１６］本発明の被膜形成用組成物は、（D）オルガノアルコキシシランを更に含むことが好ましい。

［００１７］前記（D）オルガノアルコキシシランは、アルケニル基含有アルコキシシランであることが好ましい。

［００１８］本発明の被膜形成用組成物は、（Ｅ）ヒドロシリル化反応触媒を更に含むことが好ましい。

［００１９］本発明は、上記被膜形成用組成物を基体表面に適用後に加熱する被膜形成方法にも関する。

［００２０］前記基体表面は無機材料からなることが好ましい。

［００２１］前記基体表面は、ケイ素含有被膜を既に備えていてもよい。

［００２２］前記加熱は１００～３００℃の温度範囲内で行うことができる。

［００２３］本発明は、上記被膜形成方法により被膜が表面に形成された基体にも関する。

［００２４］前記基体は、水蒸気を含む気体中で好適に使用することができる。

［００２５］前記基体は放熱体に好適に利用することが可能であり、また、前記基体又は前記放熱体は熱交換器に好適に利用することが可能である。

［発明の効果］

［００２６］本発明の被膜形成用組成物及び被膜形成方法は、有機溶剤洗浄後も、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性被膜を形成することができる。

［００２７］本発明により得られる被膜は、有機溶剤洗浄後も、高い疎水性を有しており、２～３μｌのような極少量の水滴であっても、垂直に配置された被膜に付着した水滴が迅速に滑落する、優れた滑水性能を備えることができる。

［００２８］また、本発明の基体は、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を有する撥水性表面を備えているので、空気中で使用される放熱体として好適であり、特に、外気と熱交換を行う熱交換器に好適である。

［発明を実施するための形態］

［００２９］　本発明の被膜形成用組成物は、

（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン、

（B）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、及び、

（C）縮合反応触媒

を少なくとも含む。

［００３０］（A）アルケニル基含有シリコーンレジンとしては、単位式（$RSiO_{3/2}$）で表される三官能性シロキサン単位（以下、T単位）と必要に応じて単位式（$R_2SiO_{2/2}$）で表される二官能性シロキサン単位（以下、D単位）と単位式（$R_3SiO_{1/2}$）で表される一官能性シロキサン単位（以下、M単位）からなるDT型もしくはMDT型シリコーンレジン、単位式（$SiO_{4/2}$）で表される四官能性シロキサン単位（以下、Q単位）とM単位からなるMQレジンが例示される。上式中、Rは、それぞれ独立して一価炭化水素基を表わす。（A）アルケニル基含有シリコーンレジンは常温で固体状であっても液状であってもよく、固体状である場合は融点を有していてもよい。

［００３１］上記、一価炭化水素基としては、炭素原子数１～３０の、置換若しくは非置換の、直鎖状若しくは分岐状の一価炭化水素基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の炭素原子数１～３０、好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数３～３０、好ましくは炭素原子数３～２０、より好ましくは炭素原子数３～６のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素原子数２～３０の、好ましくは炭素原子数２～２０、より好ましくは炭素原子数２～６の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルケニル基；フェニル基、トリル基等の炭素原子数６～３０、好ましくは炭素原子数６～２０、より好ましくは炭素原子数６～１０のアリール基；ベンジル基等の炭素数７～３０、好ましくは炭素原子数７～２０、より好ましくは炭素原子数７～１０のアラルキル基；及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少なくとも部分的

にフッ素等のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。一価炭化水素基としては、炭素原子数１～６の直鎖状のアルキル基、アルケニル基又はアリール基が好ましく、メチル基又はエチル基、ビニル基、フェニル基が更により好ましい。アルケニル基としてはビニル基が好ましい。

［００３２］また、少量のＲはアルコキシ基や水酸基であってもよい。アルコキシ基としては、炭素原子数１～３０の、好ましくは炭素原子数１～２０の、より好ましくは炭素原子数１～６の直鎖状のアルコキシ基であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。メトキシ基又はエトキシ基がより好ましく、メトキシ基が更により好ましい。

［００３３］中でも下記平均単位式（１）：

$$[R^1SiO_{3/2}]_a[R^2R^3_pSiO_{(3-p)/2}]_b \quad (1)$$

{式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立して、一価炭化水素基であり、但し、１分子中のR^1及びR^2の少なくとも１個はアルケニル基であり、R^3は、それぞれ独立して、アルコキシ基又は水酸基であり、但し、R^3のうち７０モル％以上はアルコキシ基でありｐは、$1 \leqq p < 3$の範囲の数であり、ａは０又は正数であり、ｂは正数であり、$0.5 \leqq b/(a+b) \leqq 1.0$である}で表されるものが好ましい。一価炭化水素基、アルケニル基およびアルコキシ基としては、上記と同様なものが例示される。また、R^1およびR^2はアルケニル基、特にはビニル基であることが好ましい。

［００３４］前記（Ａ）下記平均単位式（１）で表わされるシリコーンレジンは、少なくとも１つのアルケニル基及び少なくとも１つのアルコキシ基を有するアルコキシシランの部分加水分解縮合物であることが好ましく、アルケニル基含有アルコキシシランの部分加水分解縮合物として、１種類のアルケニル基含有アルコキシシランの部分加水分解縮合物を単独で使用してもよく、また、必要に応じて２種類以上のアルケニル基含有アルコキシシランの部分加水分解縮合物を併用してもよい。

［００３５］上記平均単位式（１）においては、３≦ａ＋ｂ≦１００であることが好ましく、４≦ａ＋ｂ≦５０であることがより好ましく、５≦ａ＋ｂ≦２０であることが更により好ましい。

［００３６］本発明の被膜形成用組成物における前記（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジンの配合量は限定されるものではないが、被膜形成用組成物の全固形分質量を基準にして５～９０質量％が好ましく、１０～８０質量％がより好ましく、２０～５０質量％が更により好ましい。

［００３７］前記（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンは、少なくとも１つ、好ましくは少なくとも２つ、のケイ素原子結合水素原子を有する限り限定されるものではなく、直鎖状、分岐鎖状、環状、網状のいずれの構造を有するものであってよいが、下記平均単位式（２）：

$[R^4R^5R^6SiO_{1/2}]_2[R^7HSiO_{2/2}]_m[R^8{}_2SiO_{2/2}]_n$　（２）

〔式中、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立して、一価炭化水素基又は水素原子であり、R^7及びR^8は、それぞれ独立して、一価炭化水素基であり、ｍは０又は正数であり、ｎは正数であり、（ｍ＋ｎ）の値は５～５００であり、｛ｍ／（ｍ＋ｎ）｝の値は０～０．３であり、但し、ｍ＞０のとき、末端シリル基のケイ素原子に結合する水素原子は０～２個であり、ｍ＝０のとき、末端シリル基のケイ素原子に結合する水素原子は１又は２個である〕で表される直鎖状のものが好ましい。前記（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとして、１種類のケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを単独で使用してもよく、また、必要に応じて２種類以上のケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを併用してもよい。

［００３８］上記平均単位式（２）中の一価炭化水素基の定義及び例示は既述のとおりである。一価炭化水素基としては、炭素原子数１～６の直鎖状のアルキル基、アルケニ

ル基又はアリール基が好ましく、メチル基又はエチル基、ビニル基、フェニル基が更により好ましい。

［００３９］上記平均単位式（２）において、０≦ｍ／（ｍ＋ｎ）≦０．２が好ましく、０≦ｍ／（ｍ＋ｎ）≦０．１が更により好ましい。

［００４０］上記平均単位式（２）においては、被膜の厚みの調製の容易性の点では、５≦ｍ＋ｎ≦４００であることが好ましく、８≦ｍ＋ｎ≦３００であることがより好ましく、１０≦ｍ＋ｎ≦２００であることが更により好ましく、１０≦ｍ＋ｎ≦１６０であることが特に好ましい。

［００４１］前記（Ｂ）成分としては分子鎖両末端ＳｉＨ基封鎖ジアルキルシロキサン又は分子鎖片末端ジアルキルシロキサンが好ましい。したがって、上記平均単位式（２）においてｍ＝０であることが好ましい。

［００４２］本発明の被膜形成用組成物における前記（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの配合量は限定されるものではないが、前記（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン１００質量部に対して１～１００質量部が好ましく、１０～７０質量部がより好ましく、２０～４０質量部が更により好ましい。

［００４３］　前記（Ｃ）縮合反応触媒は、前記（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジンと前記（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンとを縮合反応させて硬化被膜を形成するための触媒である。前記縮合反応は、（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン中のアルコキシ基が加水分解して生じたシラノール基と（Ｂ）ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子との間の縮合反応である。前記（Ｃ）縮合反応触媒として、１種類の縮合反応触媒を単独で使用してもよく、また、必要に応じて２種類以上の縮合反応触媒を併用してもよい。

［００４４］前記（Ｃ）縮合反応触媒の種類は、硬化被膜を形成しうる限り、限定されるものではない。前記（Ｃ）縮合反応触媒としては、例えば、亜鉛、錫、マンガン、コバルト又は鉄系触媒を使用することができる。亜鉛、錫、マンガン、コバルト又は鉄系触媒としては有機酸金属塩が好ましく、有機酸としては脂肪酸が好ましい。前記（Ｃ）硬化触媒としては、具体的には、例えば、二酢酸亜鉛、ジオクチル酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ジネオデカン酸亜鉛、ジウンデセン亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛；ジネオデカン酸ジメチル錫、二酢酸ジブチル錫、ジオクチル酸ジブチル錫、ジラウリル酸ジブチル錫、ジラウリル酸ジオクチル、ジオレイン酸ジブチル錫、ジメトキシジブチル錫、ジオクチル酸錫、ジラウリル酸錫、二酢酸錫、四酢酸錫、ジブチル錫オキサイド、ベンジルマレイン酸ジブチル錫、ビス（トリエトキシシロキシ）ジブチル錫、二酢酸ジフェニル錫、オクチル酸錫、ネオデカン酸ジメチル錫；二酢酸マンガン、ジオクチル酸マンガン、オクチル酸マンガン；二酢酸コバルト、ジオクチル酸コバルト、オクチル酸コバルト；二酢酸鉄、ジオクチル酸鉄、オクチル酸鉄等を挙げることができる。

［００４５］本発明の被膜形成用組成物における前記（Ｃ）縮合反応触媒の配合量は限定されるものではないが、前記（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン１００質量部に対して０．０１～１０質量部が好ましく、０．０１５～５質量部がより好ましく、０．０２～３質量部が更により好ましい。

［００４６］本発明の被膜形成用組成物は、（Ｄ）オルガノアルコキシシランを更に含むことが好ましい。前記（Ｄ）オルガノアルコキシシランは、少なくとも１つのケイ素原子結合有機基及び少なくとも１つのアルコキシ基を有する限り、限定されるものではないが、下記一般式：

$$R^{a}_{x}Si(OR^{b})_{4-x}$$

で表されるものが好ましい。前記（Ｄ）オルガノアルコキシシランとして、１種類のオルガノアルコキシシランを単独で使用してもよく、また、必要に応じて２種類以上のオ

ルガノアルコキシシランを併用してもよい。

［００４７］上記一般式中、R^aは、それぞれ独立して、一価炭化水素基を表す。一価炭化水素基の定義及び例示は既述のとおりである。一価炭化水素基としては、炭素原子数１～６の直鎖状のアルキル基、アルケニル基又はアリール基が好ましく、メチル基又はエチル基、ビニル基、フェニル基が更により好ましい。

［００４８］上記一般式中、R^bは、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の炭素原子数１～３０、好ましくは炭素原子数１～２０、より好ましくは炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

［００４９］上記一般式中、ｘは０～３の整数であり、１又は２が好ましく、１がより好ましい。

［００５０］前記（Ｄ）オルガノアルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ｔｅｒｔ－ブチルトリメトキシシラン、ｔｅｒｔ－ブチルトリエトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシ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、ｔｅｒｔ－ブチルメチルジメトキシシラン、ｔｅｒｔ－ブチルメチルジエトキシシラン、n-ヘキシルメチルジメトキシシラン、ｎ－ヘキシルメチルジエトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、オクチルメチルジエトキシシラン、デシルメチルジメトキシシラン、デシルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリ（エトキシメトキシ）シラン、ブテニルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリエトキシシ

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、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、3，3，3－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3，3，3－トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3，3，3－トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、3，3，3－トリフルオロプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

［００５１］前記（D）オルガノアルコキシシランとしては、アルケニル基含有アルコキシシランが好ましい。アルケニル基含有アルコキシシランとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン；ビニルメチルジメトキシシラン等のビニルアルキルジアルコキシシラン；ヘキセニルトリメトキシシラン等のヘキセニルトリアルコキシシラン；ヘキセニルメチルジメトキシシラン等のヘキセニルアルキルジアルコキシシラン等が挙げられる。

［００５２］本発明の被膜形成用組成物における前記（D）オルガノアルコキシシランの配合量は、撥水性被膜を形成しうる限り特には限定されるものではないが、前記（A）アルケニル基含有シリコーンレジン１００質量部に対して０．０１～１０００質量部が好ましく、０．１～５００質量部がより好ましく、１～１００質量部が更により好ましい。

［００５３］本発明の被膜形成用組成物は、（E）ヒドロシリル化反応触媒を更に含んでもよい。特に、本発明の被膜形成用組成物が前記（D）オルガノアルコキシシラン、特に、アルケニル基含有アルコキシシランを含む場合に、（E）ヒドロシリル化反応触媒を更に含むことが好ましい。前記（E）ヒドロシリル化反応触媒として、１種類のヒドロシリル化反応触媒を単独で使用してもよく、また、必要に応じて２種類以上のヒドロシリル化反応触媒を併用してもよい。

［００５４］前記（E）ヒドロシリル化反応触媒としては、ヒドロシリル化触媒として公知のもの、例えば白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウ

ム等の化合物が使用できる。特に白金系触媒が有用である。白金系触媒の例としては、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の坦体に固体白金を坦持させたもの、白金－ビニルシロキサン錯体、白金－ホスフィン錯体、白金－ホスファイト錯体、白金アルコラート触媒等が使用できる。ヒドロシリル化反応の際、白金系触媒は白金として、被膜形成用組成物の全固形分質量を基準にして０．０００００１質量%から０．１質量%程度使用することができる。

［００５５］本発明の被膜形成用組成物は、例えば、前記（Ａ）～（Ｃ）成分、並びに、必要に応じて前記（Ｄ）及び／又は（Ｅ）成分、更に、他の任意成分を溶剤と混合することによって調製することができる。

［００５６］任意成分としては、得られる撥水性被膜の効果を妨げない添加剤であればその種類は特に限定されるものではなく、例えば、顔料、染料、防腐剤、防黴剤、老化防止剤、防食剤、防錆剤、耐電防止剤、難燃剤、防汚剤等を挙げることができる。

［００５７］溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール等のアルコール化合物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル化合物；クロロホルム、トリクロロエチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物；ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン、イソオクタン、オクタデカン等の飽和炭化水素化合物；トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のシラン化合物；ヘキサメチルジシロキサン等の揮発性シリコーン化合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、溶剤は単独で使用することができるが、又は、２種以上を併用してもよい。

［００５８］本発明の被膜形成用組成物における溶剤の配合量は限定されるものではな

いが、被膜形成用組成物の全質量を基準にして５０～９８質量%が好ましく、７０～９５質量%がより好ましく、８０～９０質量%が更により好ましい。換言すれば、本発明の被膜形成用組成物における固形分量は被膜形成用組成物の全質量を基準にして２～５０質量%が好ましく、５～３０質量%がより好ましく、１０～２０質量%が更により好ましい。

［００５９］本発明の被膜形成用組成物は加熱されることにより硬化して撥水性の被膜を形成することができる。したがって、本発明の被膜形成方法では、上記被膜形成用組成物を基体表面に適用後に加熱することによって、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性被膜を形成する。

［００６０］前記基体の材質は任意であり、金属、金属酸化物、ガラス、セラミック、プラスチック、ゴム等であってよいが、耐熱性の点で、少なくとも基体表面（好ましくは基体全体）は、金属、金属酸化物、ガラス、セラミック等の無機材料からなることが好ましい。金属としては、例えば、鉄、アルミニウム、銅、金、銀、真鍮、錫、ニッケル、ステンレス鋼等を挙げることができる。なお、金属表面に各種のメッキを施してもよい。

［００６１］前記基体表面は、ケイ素含有被膜を既に備えていてもよい。ケイ素含有被膜としてはシリコーン硬化被膜が好ましい。

［００６２］前記シリコーン硬化被膜は、縮合反応硬化型、ヒドロシリル化反応硬化型、有機過酸化物硬化型、紫外線硬化型等の公知の硬化機構によって得られたものであってよい。

［００６３］縮合反応硬化型のシリコーン硬化被膜は、例えば、

（１）常温で液状であり分子鎖末端がシラノール基又はケイ素原子結合加水分解性基で封鎖されたジオルガノポリシロキサン、又は、ケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノシランの部分加水分解縮合物、

（２）（１）成分を架橋するのに十分な量のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノシラン系又はオルガノシロキサン系架橋剤、及び、

（３）必要量の縮合反応促進触媒

を含む硬化性シリコーン組成物を硬化することによって得ることができる。

［００６４］（１）成分におけるケイ素原子結合加水分解性基としては、ジメチルケトキシモ基、メチルエチルケトキシモ基等のケトキシモ基[ケトキシミノ基と称されることもあり、一般式：-O-N=CR^{9}R^{10}で示される基（式中、R^{9}及びR^{10}は同一又は異なるアルキル基であり、炭素原子数１～６のアルキル基が好適である）]；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基等のアシロキシ基；Ｎ－ブチルアミノ基、Ｎ、Ｎ－ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基；Ｎ－メチルアセトアミド基等のアシルアミド基；Ｎ、Ｎ－ジエチルアミノキシ基等のＮ，Ｎ－ジアルキルアミノキシ基；プロペノキシ基等のアルケニロキシ基が例示される。これらの中でも、アルコキシ基及びケトキシモ基が好ましい。

［００６５］（２）成分として、具体的には、分子鎖両末端がシラノール基、ケイ素原子結合メトキシ基又はエトキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、メチルアルキルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、メチル（３，３，３-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン、或いは、アルコキシシランの部分加水分解縮合物等が例示されるが、硬化物の性状と経済性の点でジメチルポリシロキサン又はアルコキシシランの部分加水分解縮合物が好ましい。なお、ケイ素原子結合メトキシ基又はエトキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサンの末端基としては、メチルジメトキシシロキシ基、メチルジエトキシシロキシ基、トリメトキシシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、メチルジメトキシシリルエチル（ジメチル）シロキシ基、トリメトキシシリルエチル（ジメチル）シロキシ基等が例示される。

［００６６］　（１）成分として、ジオルガノポリシロキサン又はオルガノシランの部

分加水分解縮合物を２種類以上併用してもよい。例えば、（１－１）２５℃における粘度が２０～１００ｍＰａ・ｓである分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルポリシロキサンと（１－２）２５℃における粘度が１０００～５０００ｍＰａ・ｓである分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルポリシロキサンの混合物が挙げられる。ここで成分（１－１）と成分（１－２）の配合比は質量比で１／９９～１０／９０の範囲にあることが好ましい。この場合、成分（１）の粘度が１０００弱～５０００弱ｍＰａ・ｓとなり、コーテイング性が良好となる。

［００６７］（２）成分は、（１）成分の架橋剤であり、ケイ素原子結合加水分解性基を少なくとも２個有し、好ましくは３個又は４個有する。一般式：$R^{11}_{y}SiX_{4-y}$で表される（式中、R^{11}は炭素原子数１～１０の一価炭化水素基であり、Ｘはケイ素原子結合加水分解性基であり、ｙは０又は１である）オルガノシラン又は該オルガノシランの部分加水分解縮合物であるオルガノシロキサンオリゴマーが代表的である。なお、一価炭化水素基及びケイ素原子結合加水分解性基の定義及び例示は既述のとおりである。

［００６８］（２）成分としては、例えば、テトラメトキシシラン，テトラエトキシシラン，ｎ－プロピルオルソシリケート、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，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、３－アミノ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、ビス－〔３－（トリエトキシシリル）－プロピル〕テトラスルフィド、ビス－〔３－（トリエトキシシリル）－プロピル〕ジスルフィド、トリエトキシシリルプロピル－メタクリレート－モノスルフィド，テトラキス（メチルエチルケトキシモ）シラン，メチルトリス（メチルエチルケトキシモ）シラン，ビニルトリス（メチルエチルケトキシモ）シラン，メチルトリアセトキシシラン，エチルトリアセトキシシラン，メチルトリイソプロペノキシシラン，テトライソプロペノキシシラン，メチルトリ（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）シランが

例示される。

［００６９］（２）成分の配合量は、（１）成分を硬化させるのに十分な量であり、硬化性シリコーン組成物が一液型である場合は、湿気遮断下で長期間保存可能であり、湿気にさらされると常温で硬化可能となる量であり、通常、２～３０質量%の範囲内である。具体的には、（２）成分の配合量は、例えば（１）成分１００質量部当り５～１００質量部であり、硬化性の面から８～４０質量部の範囲が好ましい。

［００７０］（３）成分としては、従来公知の縮合反応促進触媒を使用することができる。具体例としては、ジブチルスズジアセテート，ジブチルスズジオクテート，ジブチルスズジラウレート，ジブチルスズジマレート，ジオクチルスズジラウレート，ジオクチルスズジマレート，オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；テトラ（ｉ－プロピル）チタネート、テトラ（ｎ－ブチル）チタネート、ジブトキシビス（アセチルアセトナート）チタン，イソプロピルトリイソステアロイルチタネート，イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート，ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート等の有機チタネート化合物；テトラブチルジルコネート，テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム，テトライソブチルジルコネート，ブトキシトリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム，ナフテン酸ジルコニウム等の有機ジルコニウム化合物；トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム，トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム等の有機アルミニウム化合物；ナフテン酸亜鉛，ナフテン酸コバルト，オクチル酸コバルト等の有機酸金属塩；ジエタノールアミン，トリエタノールアミン等のアミン系触媒が挙げられる。なお、脱アルコール型の縮合反応硬化性シリコーン組成物には有機錫化合物又は有機チタネート化合物が適しており、脱オキシム型の縮合反応硬化性シリコーン組成物には有機チタネート化合物が適している。

［００７１］（３）成分の配合量は、（１）成分及び（２）成分の縮合反応を促進するのに十分な量であり、例えば０．１～１５質量%であり、１～８質量%であることが好

ましい。（A）成分を基準にすると、例えば（1）成分１００質量部に対して０．１～２０質量部であり、硬化性の点では、１～１２質量部の範囲が好ましい。

［００７２］ヒドロシリル化反応硬化型のシリコーン硬化被膜は、例えば、１分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも２個有するジオルガノポリシロキサン(例えば、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン)、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも２個、好ましくは３個以上有するオルガノポリシロキサン（例えば、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン）、ヒドロシリル化反応触媒（例えば、塩化白金酸）、及び、好ましくは更にヒドロシリル化反応抑制剤を含む硬化性シリコーン組成物を加熱硬化することによって得ることができる。

［００７３］有機過酸化物硬化型のシリコーン硬化被膜は、例えば、１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、有機過酸化物等を含む硬化性シリコーン組成物を加熱硬化することによって得ることができる。

［００７４］紫外線硬化型のシリコーン硬化被膜は、例えば、（ａ）ヒドロシリル化反応硬化型オルガノポリシロキサンと光重合開始剤、（ｂ）アクリル官能性ポリシロキサンと光重合開始剤、又は、（ｃ）エポキシ官能性オルガノポリシロキサンとカチオン発生型触媒、を含む硬化性シリコーン組成物を硬化することによって得ることができる。

［００７５］光重合開始剤は、従来から紫外線照射によりラジカルを発生する化合物として公知のもの、例えば有機過酸化物、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、アゾ化合物等の中から適宜選択することができる。また、カチオン発生型触媒は、公知のオニウム塩、具体的にはトリアリールスルホニウム塩、トリアリールヨードニウム塩、ビス（ドデシルフェニル）ヘキサフルオロアンチモネート等から適宜選択することができる。

［００７６］　前記紫外線硬化型の硬化性シリコーン組成物は、波長領域が好ましくは２００～４００ｎｍ、特に、カチオン発生型触媒を用いる場合はより好ましくは２００

～３００ｎｍの範囲にある紫外線を、また、ヒドロシリル化反応硬化型オルガノポリシロキサンを用いる場合は好ましくは３００～４００ｎｍ、の範囲にある紫外線を、０～８０℃程度の温度で照射すると、硬化被膜を形成することができる。

［００７７］本発明の被膜形成用組成物の基体表面への適用は任意の手段で実施することができる。適用手段としては、浸漬塗布、含浸法、ロールコーティング、フローコーティング、刷毛塗り法、スプレー法等を利用することができる。基体表面に形成される被膜の厚みは特に限定されるものではないが、熱伝導性の点では、０．１～５．０μｍの厚さが好ましく、１．０～２μｍの厚さがより好ましい。

［００７８］　なお、本発明の被膜形成用組成物が前記（Ｅ）成分を含む場合は、前記（Ａ）～（Ｃ）成分と前記（Ｅ）成分を均一に混合して、予めヒドロシリル化反応を行ってから、基体表面に適用してもよい。

［００７９］前記加熱は、例えば、１００～３００℃の温度範囲内で行うことができ、１２０～２５０℃の温度範囲が好ましく、１３０～２００℃の温度範囲がより好ましい。加熱時間は限定されないが、例えば、１分～１時間の時間範囲で加熱することができる。加熱前に、４０℃以下、好ましくは室温で、被膜形成用組成物が塗布された基体を放置し、溶剤を揮発させることが好ましい。

［産業上の利用可能性］

［００８０］本発明の被膜形成用組成物及び被膜形成方法は、優れた撥水性が求められる各種の基体に好適に利用することができ、例えば、水蒸気を含む気体中で使用され、結露及び／又は着霜の可能性を有する表面を備える任意の基体の表面処理に利用することができる。そのような基体としては、例えば、台所、洗面所、風呂場等の所謂水回り製品を挙げることができる。

［００８１］本発明の基体は、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性表面を備えるので、外気と熱交換を行う熱交換器に好適に利用可能であり、具体的には、放

熱体として使用することができる。特に、一定間隔で平行に設置された複数の冷却フィンと、この冷却フィンを接続する熱交換チューブを備える熱交換器の冷却フィンとして本発明の基体を使用することが好ましい。そして、前記熱交換器は、冷却フィンに熱交換用空気を送る送風機を有することがより好ましい。

［００８２］特に、本発明は、湿気を含む雰囲気中で使用される冷蔵庫等の冷凍装置又は冷蔵装置、エアコン等の空調装置に好適に利用することができる。

［実施例］

［００８３］以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における水滴滑落速度は以下のとおりに測定され、また、ビニルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物及びメチルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物は以下のとおりに調製された。

［００８４］［水滴滑落速度の測定］

接触角計（協和界面科学製　ＤＭ－７００）を用い、垂直に保持したテストパネルの硬化被膜表面に２～３μｌの水を着滴し、１分間に水滴が移動する距離を測定し、水滴滑落速度を決定した。

［００８５］［ビニルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物の調製］

撹拌装置、冷却管、及び、温度計を設けた５００ｍｌの四口フラスコに、ビニルトリメトキシシラン　２８２．５ｇ、メタノール２８．６ｇ及びトリフルオロ酢酸０．１３ｇを投入し、均一に混合した後、水２９．６ｇを２５分かけて滴下した。その後、６５℃で６０分間混合し、その後、８０℃の温度及び１００ｍｍHgの減圧下でメタノールを除去しながら３時間反応させた。室温まで冷却後、アンモニアガスを吹き込んで中和し、更に、８０℃の温度及び１００ｍｍHgの減圧下でストリッピングを行った後、ろ過してビニルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物を得た。^{13}Ｃ　ＮＭＲ、及び、^{29}Ｓｉ　ＮＭＲの測定結果から得られたビニルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物は下記平

均組成式を有することが確認された。

$[ViSiO_{3/2}]_{1.0}[ViR^3_{1.4}SiO_{1.8/2}]_{7.3}$

（式中、Viはビニル基であり、R^3はメトキシ基である）

［００８６］［メチルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物の調製］

攪拌装置、冷却管、及び、温度計を設けた５００ｍｌの四口フラスコに、メチルトリメトキシシラン　２５９．６ｇ、メタノール２８．６ｇおよびトリフルオロ酢酸０．１３ｇを投入し均一に混合した後、水２９．６ｇを２５分かけて滴下した。その後６５℃で６０分間混合し、その後、常圧下、１２０℃でメタノールを除去しながら３時間反応させた。室温まで冷却後、アンモニアガスを吹き込んで中和し、さらに、８０℃の温度及び１００mmHgの減圧下でストリッピングを行った後、ろ過してメチルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物を得た。^{13}C　NMR、及び、^{29}Si　NMRの測定結果から得られたメチルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物は下記平均組成式を有することが確認された。

$[CH_3SiO_{3/2}]_{3.8}[CH_3R^3_{1.3}SiO_{1.7/2}]_{6.5}$

（式中、R^3はメトキシ基である）

［００８７］［実施例１～１０・比較例１～４］

表１～３に示す成分を表１～３に記載の質量部数で均一に混合して実施例１～１０及び比較例１～４の被膜形成用組成物を調製した。なお、白金系触媒は白金金属量が被膜形成用組成物の固形分の１０ｐｐｍとなるように配合した。次に、アルカリ脱脂剤に浸漬して脱脂処理を行った後、流水及び蒸留水で洗浄し、加熱乾燥したアルミニウムテストパネル（JIS A1050P）を前記組成物中に浸漬し、引上げることによって前記テストパネル表面を被膜形成用組成物で被覆した。前記被覆テストパネルを室温で数分間放置してイソオクタンを揮発させた後、２００℃で２０分加熱して、前記テストパネル表面上に疎水性硬化被膜を形成した。

［００８８］　次いで、この被覆テストパネルをトルエンに１０分間浸漬した後、引上げて、空気中で、２００℃で１０分間乾燥後、疎水性硬化被膜上の水滴滑落速度（溶剤処理後）を測定した。結果を表１～３に併せて示す。なお、水滴滑落速度測定に使用した水滴の体積も併せて示す。

［００８９］表中のM^H、M、Dの意味は以下のとおりである。

M^H：（$H(CH_3)_2SiO_{1/2}$）単位を表す

M：（$(CH_3)_3SiO_{1/2}$）単位を表す

D：（$(CH_3)_2SiO_{2/2}$）単位を表し、添字はD単位の平均の連鎖数を表す

［００９０］　［表１］

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
ビニルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物	3.5	3.5	-	-	-
メチルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物	-	-	3.5	3.5	3.5
ビニルトリメトキシシラン	-	9	-	9	9
メチルトリメトキシシラン	-	-	9	-	-
$M^HD_{98}M^H$	1	1	1	1	1
ジメチル錫ネオデカノエート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
白金系触媒	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm
イソオクタン	85.5	85.5	85.5	85.5	85.5
水滴滑落速度(cm／分)					
溶剤処理後(3μl)	1.4	1.0	0.0	0.0	0.29

［００９１］　［表２］

表2

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例4
ビニルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ビニルトリメトキシシラン	9	9	9	9	9	9
$M^HD_{18}M^H$	1	-	-	-	-	-
$M^HD_{38}M^H$	-	1	-	-	-	-
$M^HD_{58}M^H$	-	-	1	-	-	-
$M^HD_{98}M^H$	-	-	-	1	-	-
$M^HD_{128}M^H$	-	-	-	-	1	-
$M^HD_{168}M^H$	-	-	-	-	-	1
白金系触媒	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm
ジメチル錫ネオデカノエート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イソオクタン	85.5	85.5	85.5	85.5	85.5	85.5
水滴滑落速度(cm／分)						
溶剤処理後(2μl)	4.5	5.0	2.6	0.8	0.2	0.0

［００９２］　［表３］

表3

	実施例8	実施例9	実施例10
ビニルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物	3.5	3.5	3.5
ビニルトリメトキシシラン	9	9	9
$M^HD_{23}M$	1	-	-
$M^HD_{48}M$	-	1	-
$M^HD_{130}M$	-	-	1
白金系触媒	10 ppm	10 ppm	10 ppm
ジメチル錫ネオデカノエート	0.1	0.1	0.1
イソオクタン	85.5	85.5	85.5
水滴滑落速度(cm／分)			
溶剤処理後(2μl)	0.5	1.5	1.8

［００９３］［実施例１１～１２］

表４に示す成分のうち、ジメチル錫ネオデカノエート及びイソオクタンを除く成分を表４記載の質量部数で均一に混合して、更に、１２０℃で２時間加熱した。得られた混合物にジメチル錫ネオデカノエート及びイソオクタンを混合して実施例１１～１２の被膜形成用組成物を調製した。なお、白金系触媒は白金金属量が被膜形成用組成物の固形分の１０ｐｐｍとなるように配合した。

［００９４］　次に、実施例１と同様にして疎水性硬化被膜を有する被覆テストパネルを調製し、疎水性硬化被膜上の水滴滑落速度（初期）を測定した。次いで、この被覆テストパネルをトルエンに１０分間浸漬した後、引上げて、空気中で、２００℃で１０分間乾燥後、実施例１と同様に、疎水性硬化被膜上の水滴滑落速度（溶剤処理後）を測定した。結果を表４に併せて示す。なお、水滴滑落速度測定に使用した水滴の体積も併せて示す。

［００９５］表中のM^H、M、Dの意味は以下のとおりである。

M^H：$(H(CH_3)_2SiO_{1/2})$単位を表す

M：$((CH_3)_3SiO_{1/2})$単位を表す

D：$((CH_3)_2SiO_{2/2})$単位を表し、添字はD単位の平均の連鎖数を表す

［００９６］［表４］

表4

	実施例11	実施例12
ビニルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物	3.5	3.5
ビニルトリメトキシシラン	9	9
$M^HD_{48}M$	1	-
$M^HD_{130}M$	-	1
白金系触媒	10 ppm	10 ppm
ジメチル錫ネオデカノエート	0.1	0.1
イソオクタン	85.5	85.5
水滴滑落速度(cm／分)		
溶剤処理後(2μl)	4.8	5.0

［００９７］実施例１～１２及び比較例１～４の結果から、本発明の被膜形成組成物が良好な滑水性能を有する撥水性硬化被膜を形成しうること、その一方で、ビニルトリメトキシシランを使用しない場合、及び、シロキサン単位を１６０超含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを使用する場合は、得られる硬化被膜の撥水性が低下し、滑水性が悪化することが分かる。

請求の範囲

[請求項１]（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン、

（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、及び、（Ｃ）縮合反応触媒を含む被膜形成用組成物。

[請求項２]前記（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジンが、下記平均単位式（１）：

$$[R^1SiO_{3/2}]_a[R^2R^3_pSiO_{(3-p)/2}]_b \quad (1)$$

{式中、R^1及びR^2は、それぞれ独立して、一価炭化水素基であり、但し、１分子中のR^1及びR^2の少なくとも１個はアルケニル基であり、R^3は、それぞれ独立して、アルコキシ基又は水酸基であり、但し、R^3のうち７０モル％以上はアルコキシ基であり、ｐは、$1 \leqq p < 3$の範囲の数であり、ａは０又は正数であり、ｂは正数であり、$0.5 \leqq b/(a+b) \leqq 1.0$である}で表される、請求項１記載の被膜形成用組成物。

[請求項３]前記（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンが、下記平均単位式（２）：

$$[R^4R^5R^6SiO_{1/2}]_2[R^7HSiO_{2/2}]_m[R^8{}_2SiO_{2/2}]_n \quad (2)$$

〔式中、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ独立して、一価炭化水素基又は水素原子であり、R^7及びR^8は、それぞれ独立して、一価炭化水素基であり、ｍは０又は正数であり、ｎは正数であり、（ｍ＋ｎ）の値は５～５００であり、{ｍ／（ｍ＋ｎ）}の値は０～０．３であり、但し、ｍ＞０のとき、末端シリル基のケイ素原子に結合する水素原子は０～２個であり、ｍ＝０のとき、末端シリル基のケイ素原子に結合する水素原子は１又は２個である〕で表される請求項１又は２記載の被膜形成用組成物。

[請求項４]前記平均単位式（２）においてｍ＝０である、請求項１乃至３のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

[請求項５]前記（Ｃ）縮合反応触媒が、亜鉛、錫、マンガン、コバルト又は鉄系触媒である、請求項１乃至４のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

［請求項６］前記（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジンの配合量が、組成物の全固形分質量を基準にして５～９０質量％である、請求項１乃至５のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

［請求項７］前記（Ｂ）平均１０～１６０個のシロキサン単位を含むケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの配合量が、（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン１００質量部に対して１～１００質量部である、請求項１乃至６のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

［請求項８］前記（Ｃ）縮合反応触媒の配合量が、（Ａ）アルケニル基含有シリコーンレジン１００質量部に対して０．０１～１０質量部である、請求項１乃至７のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

［請求項９］（Ｄ）オルガノアルコキシシランを更に含む、請求項１乃至８のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

［請求項１０］前記（Ｄ）オルガノアルコキシシランがアルケニル基含有アルコキシシランである、請求項９記載の被膜形成用組成物。

［請求項１１］（Ｅ）ヒドロシリル化反応触媒を更に含む、請求項１乃至１０のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

［請求項１２］請求項１乃至１１のいずれかに記載の被膜形成用組成物を基体表面に適用後に加熱する被膜形成方法。

［請求項１３］前記基体表面が無機材料からなる、請求項１２記載の被膜形成方法。

［請求項１４］前記基体表面がケイ素含有被膜を有する、請求項１２又は１３記載の被膜形成方法。

［請求項１５］前記加熱を１００～３００℃の温度範囲内で行う、請求項１２乃至１４のいずれかに記載の被膜形成方法。

［請求項１６］請求項１２乃至１５のいずれかに記載の被膜形成方法により被膜が表面

に形成された基体。

［請求項１７］水蒸気を含む気体中で使用される、請求項１６記載の基体。

［請求項１８］請求項１６又は１７記載の基体を備える放熱体。

［請求項１９］請求項１６若しくは１７記載の基体又は請求項１８記載の放熱体を備える熱交換器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/059831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D183/06(2006.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D183/05*(2006.01)i, *F28F13/18*(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)
C09D183/06, B32B27/00, C09D7/12, C09D183/05, F28F13/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 6-329914 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 29 November 1994 (29.11.1994), claim 2; paragraphs [0019], [0028] to [0037], [0047]; examples 1, 2, 4 & US 5468805 A & EP 625548 A2	1,3-16 17-19 2
Y	JP 2001-295078 A (Toto Ltd.), 26 October 2001 (26.10.2001), paragraphs [0004], [0041] to [0045]; fig. 2 (Family: none)	17-19
Y	JP 11-43777 A (Kobe Steel, Ltd.), 16 February 1999 (16.02.1999), claims 1, 2; example 3 (Family: none)	17-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 June, 2012 (11.06.12)	26 June, 2012 (26.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/059831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-60162 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims 1 to 5 (Family: none)	17-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５９８３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D183/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/05(2006.01)i, F28F13/18(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.　C09D183/06, B32B27/00, C09D7/12, C09D183/05, F28F13/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	JP 6-329914 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 1994.11.29, 請求項２、段落【００１９】、【００２８】－【００３７】、【００４７】、実施例１、２、４ & US 5468805 A & EP 625548 A2	1,3-16 17-19 2
Y	JP 2001-295078 A (東陶機器株式会社) 2001.10.26, 段落【０００４】、【００４１】－【００４５】、図２（ファミリーなし）	17-19
Y	JP 11-43777 A (株式会社神戸製鋼所) 1999.02.16, 請求項１、２、実施例３（ファミリーなし）	17-19

☑　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 １１．０６．２０１２	国際調査報告の発送日 ２６．０６．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｖ　４５１１ 増永　淳司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
Y	JP 2010-60162 A（ダイキン工業株式会社）2010.03.18, 請求項１－５（ファミリーなし）	17-19