

(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  
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/195629 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08G 77/04* (2006.01)      *C09D 183/00* (2006.01)  
*C09D 5/02* (2006.01)      *C08K 3/32* (2006.01)  
*C08K 5/05* (2006.01)      *C09D 7/61* (2018.01)  
*C08K 5/092* (2006.01)      *C09D 7/63* (2018.01)  
*C08L 83/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2020/009079
- (22) 国際出願日:                        2020年3月4日(04.03.2020)
- (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 2019-063872    2019年3月28日(28.03.2019) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社  
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上原 みちる (UEHARA, Michiru); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 島崎 泰治 (SHIMAZAKI, Yasuharu); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 宮本 知典 (MIYAMOTO, Tomonori); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION AND FILM

(54) 発明の名称: 組成物及び膜

(57) Abstract: This mixed composition includes: an organosilicon compound (A) in which at least one hydrolyzable group and hydrocarbon chain-containing groups (AL6 to 20), which are C6-C20 alkyl groups in which a part of a methylene group may be substituted with an oxygen atom, are bonded to a silicon atom; a low-boiling-point solvent (C1) having a vapor pressure at 20 ° C of more than 1,000 Pa and a boiling point of lower than 120 ° C; a high-boiling-point solvent (C2) having either or both of a vapor pressure at 20 ° C of at most 1,000 Pa and a boiling point of at least 120 ° C; and a weak acid having 1-5 pKa.

(57) 要約: メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数6~20のアルキル基である炭化水素鎖含有基 (AL6~20) と、少なくとも1つの加水分解性基とがケイ素原子に結合している有機ケイ素化合物 (A)、20°Cでの蒸気圧が1000Pa超であり且つ沸点が120°C未満である低沸点溶媒 (C1)、20°Cでの蒸気圧が1000Pa以下であること及び沸点が120°C以上であることの少なくともいずれかを満たす高沸点溶媒 (C2)、及びpKaが1以上5以下の弱酸 (E) の混合組成物。

WO 2020/195629 A1

## 明 細 書

**発明の名称：組成物及び膜**

### 技術分野

[0001] 本発明は、各種基材に撥水・撥油性を有する皮膜を形成可能な組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 各種車両や屋外設備等において、窓ガラス表面の汚れに由来する視認性の悪化や、外観不良等の問題が生じる場合がある。そのため、ガラス等の基材表面の撥水・撥油性が良好であることが求められる。特に基材表面への液滴の付着を防止するだけでなく、付着した液滴の除去が容易であることも求められる。

[0003] 例えば、特許文献1には、有機シラン、金属アルコキシドを所定の比率で混合し、蒸気圧が水より大きな有機溶媒、水、触媒を含む溶液を、ガラス基板上にスピコートした例が開示されている。特許文献2には、アミノ変性ポリシロキサン、酸、及び活性剤を含む撥水剤において、さらに、アミノシランを含むガラス用撥水剤をハンドスプレーで塗布することが開示されている。また特許文献3には、アミノ変性ジメチルポリシロキサンと、アルコール類と、水とを含有する自動車用艶出し組成物をスプレーで塗布することが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2013-213181号公報  
特許文献2：特開2009-173491号公報  
特許文献3：特開2009-40936号公報  
特許文献4：特開2017-201008号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1はスピンコートするための塗布装置を使用する必要があり、特許文献2、3ではスプレーコートするための塗布装置を使用する必要があり、簡便性に劣る。

[0006] 特許文献4には炭素数6～20のアルキル基と加水分解性基とを有する有機ケイ素化合物と、高沸点溶剤と、低沸点溶剤とを含む組成物が開示されており、この組成物は基材に手塗り可能であることが記載されている。しかし、手塗りの様な簡便性の高い塗布作業は、作業場所を問わずに実施することが可能であり、例えば、炎天下の屋外で実施することも考えられる。ところが特許文献4の組成物を炎天下で塗布すると、塗膜に滴下した水が滑り始める角度（滑落角）が大きくなることが判明した。

[0007] 本発明の目的は、手塗り可能であり、かつ炎天下で塗布しても塗膜が小さい滑落角を維持可能な組成物を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の通りである。

[1] メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数6～20のアルキル基である炭化水素鎖含有基（AL6～20）と、少なくとも1つの加水分解性基とがケイ素原子に結合している有機ケイ素化合物（A）、

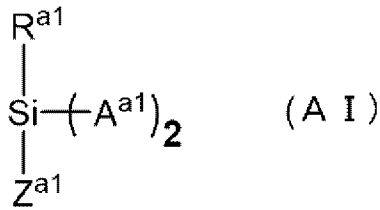
20℃での蒸気圧が1000Pa超であり且つ沸点が120℃未満である低沸点溶媒（C1）、

20℃での蒸気圧が1000Pa以下であること及び沸点が120℃以上であることの少なくともいずれかを満たす高沸点溶媒（C2）、

及びpKaが1以上5以下の弱酸（E）の混合組成物。

[2] 前記有機ケイ素化合物（A）が、下記式（A1）で表される[1]に記載の組成物。

[化1]



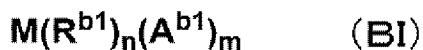
[前記式 (A I) 中、 $R^{a1}$ は前記炭化水素鎖含有基 (AL 6~20) を表し、複数の $A^{a1}$ は、それぞれ独立に、前記加水分解性基を表す。 $Z^{a1}$ は、炭化水素鎖含有基 (HC)、または、加水分解性基を表し、 $Z^{a1}$ が炭化水素鎖含有基 (HC) の場合、 $R^{a1}$ と $Z^{a1}$ とは同一であっても異なってもよく、 $Z^{a1}$ が加水分解性基の場合、 $Z^{a1}$ と $A^{a1}$ とは、同一であっても異なってもよい。また、複数の式 (A I) 間で $R^{a1}$ と $Z^{a1}$ とは同一であっても異なってもよい。]

[3] 少なくとも1つの加水分解性基が金属原子に結合しており、

メチレン基の一部が酸素原子に置き換わってもよい炭素数1~5の炭化水素基である炭化水素鎖含有基 (HC 1~5) が前記金属原子に結合してもよい金属化合物 (B) が混合されている [1] 又は [2] に記載の組成物。

[4] 前記金属化合物 (B) が、下記式 (B I) で表されるものである [3] に記載の組成物。

[化2]



[前記式 (B I) 中、 $M$ は、Al、Fe、In、Ge、Hf、Si、Ti、Sn、Zr、または、Taを表す。

$n$ は0又は1を表し、 $m$ は1以上の整数を表す。 $n$ と $m$ の合計は金属 $M$ の価数と等しい。

$R^{b1}$ は、前記炭化水素鎖含有基 (HC 1~5) を表す。 $A^{b1}$ は、前記加水分解性基を表し、 $A^{b1}$ が複数の場合、複数の $A^{b1}$ は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。]

[5] 前記有機ケイ素化合物 (A) に対する前記金属化合物 (B) のモル比が0.1倍以上4.8倍以下である [3] 又は [4] に記載の組成物。

[6] 前記低沸点溶媒 (C1) がアルコール系溶媒である [1] ~ [5] のいずれかに記載の組成物。

[7] 前記高沸点溶媒 (C2) の溶解度パラメータが  $14.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以上である [1] ~ [6] のいずれかに記載の組成物。

[8] 水 (D) が混合されており、この水 (D) 100質量%に対して、前記高沸点溶媒 (C2) の比率が0.01~30質量%である [1] ~ [7] のいずれかに記載の組成物。

[9] 前記弱酸 (E) が多価カルボン酸化合物またはリン酸化合物である [1] ~ [8] のいずれかに記載の組成物。

[10] 前記弱酸 (E) の  $pK_a$  が4.3以下である [1] ~ [9] のいずれかに記載の組成物。

[11] 触媒 (F) が混合されている [1] ~ [10] のいずれかに記載の組成物。

[12] 前記触媒 (F) が  $pK_a$  1未満の強酸である [11] に記載の組成物。

[13] [1] ~ [12] のいずれかに記載の組成物を硬化した膜。

[14] 滑落角が  $30^\circ$  以下である [12] に記載の膜。

## 発明の効果

[0009] 本発明の組成物によれば、撥水・撥油性を有する皮膜を、炎天下、手塗りで形成できる。

## 発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、

メチレン基 ( $-\text{CH}_2-$  の意。以下、同様) の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数6~20のアルキル基である炭素水素鎖含有基 (AL6~20) と、少なくとも1つの加水分解性基とがケイ素原子に結合している有機ケイ素化合物 (A)、

20℃での蒸気圧が1000Pa超であり且つ沸点が120℃未満である低沸点溶媒(C1)、

20℃での蒸気圧が1000Pa以下であること及び沸点が120℃以上であることの少なくともいずれかを満たす高沸点溶媒(C2)、

及びpKaが1以上5以下の弱酸(E)の混合組成物(以下、撥水・撥油性皮膜形成用組成物と称する場合があります)である。これら有機ケイ素化合物(A)、低沸点溶媒(C1)、高沸点溶媒(C2)、及び弱酸(E)の混合組成物は、炎天下で基材に手塗りが可能であり、かつ得られる皮膜は撥水・撥油性に優れる。

なお前記混合組成物は、有機ケイ素化合物(A)、低沸点溶媒(C1)、高沸点溶媒(C2)、及び弱酸(E)が混合された組成物であり、それら(A)、(C1)、(C2)、及び(E)を混合することにより得られる((A)、(C1)、(C2)、及び(E)以外の成分が混合されている後述の混合組成物においても同様である)。この混合組成物及び後述する混合組成物は、混合後、例えば保管中に反応が進んだものも含む。

また本明細書では、前記炭化水素鎖含有基(AL6~20)を含め、メチレン基が酸素原子に置き換わっていてもよい複数種の炭化水素鎖含有基について説明する。以下では、酸素非置換型の例を用いて炭化水素鎖含有基について説明するが、いずれの説明でも、特に断りがない限りそのメチレン基を酸素原子に置き換えることが可能である。

[0011] (1) 有機ケイ素化合物(A)

有機ケイ素化合物(A)は、上述した様に、ケイ素原子に、メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数6~20のアルキル基である炭化水素鎖含有基(AL6~20)が結合している。アルキル基は炭化水素鎖を有しており、アルキル基の一部が酸素原子に置き換わった基も残りの部分に炭化水素鎖を有するため、アルキル基と、その一部が酸素原子に置き換わった基とは、炭化水素鎖含有基に分類される。この炭化水素鎖含有基(AL6~20)によって、得られる皮膜界面(表面)に撥水・撥油性が付与

される。さらに液滴（水滴、油滴等）と皮膜の間の摩擦係数が小さくなり、液滴が移動しやすくなる。なお前記炭化水素鎖含有基（AL6~20）では、Si原子に隣接するメチレン基は酸素原子に置き換わることはなく、また連続する2つのメチレン基が同時に酸素原子に置き換わることもない。また有機ケイ素化合物（A）は、1種でもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0012] 炭化水素鎖含有基（AL6~20）は、分岐鎖であっても直鎖であってもよい。また炭化水素鎖含有基（AL6~20）の炭素数は、7以上、17以下であることが好ましく、8以上、15以下であることがより好ましい。なお、メチレン基が酸素原子に置き換わって炭化水素鎖含有基（AL6~20）を形成する場合、炭化水素鎖含有基（AL6~20）の炭素数とは、メチレン基が酸素原子に置き換わる前のアルキレン基の炭素数を意味するものとする。

[0013] 炭素数6~20のアルキル基には、例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が含まれる。

[0014] 炭素数6~20のアルキル基のメチレン基の一部が酸素原子に置き換わった基としては、（ポリ）エチレングリコール単位を有する基、（ポリ）プロピレングリコール単位を有する基等が含まれる。

[0015] 有機ケイ素化合物（A）のケイ素原子には、炭素数が任意である炭化水素鎖含有基（HC）が1つ以上結合していてもよい。該炭化水素鎖含有基（HC）は、飽和または不飽和の脂肪族炭化水素鎖含有基であることが好ましく、飽和脂肪族炭化水素鎖含有基であることがより好ましく、アルキル基であることがよりさらに好ましい。前記炭化水素鎖含有基、好ましくは脂肪族炭化水素鎖含有基、より好ましくはアルキル基では、そのメチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい。ただし、該Si原子に隣接するメチレン基は酸素原子に置き換わることはなく、また連続する2つのメチレン基が

同時に酸素原子に置き換わることもない。メチレン基の一部が酸素原子に置き換わった炭化水素鎖含有基（HC）としては、（ポリ）エチレングリコール単位を有する基、（ポリ）プロピレングリコール単位を有する基等が挙げられる。

[0016] 炭化水素鎖含有基（HC）の炭素数は、1以上、20以下であることが好ましい。なおメチレン基が酸素原子に置き換わって炭化水素鎖含有基（HC）を形成する場合、炭化水素鎖含有基（HC）の炭素数とは、メチレン基が酸素原子に置き換わる前のアルキレン基の炭素数を意味するものとする。

[0017] 炭化水素鎖含有基（HC）として、好ましくはメチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数6～20の炭化水素鎖含有基（HC）、より好ましくはメチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数6～20のアルキル基（すなわち前記炭化水素鎖含有基（AL6～20）と同様の基）が挙げられる。

[0018] また炭化水素鎖含有基（HC）としては、好ましくは、メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭化水素基であって、炭化水素鎖部分の最大鎖長（主鎖ともいう）が前記炭化水素鎖含有基（AL6～20）よりも短い炭化水素鎖含有基（HCS）が挙げられ、より好ましくはメチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよいアルキル基であって、炭化水素鎖部分の最大鎖長（主鎖ともいう）が前記炭化水素鎖含有基（AL6～20）よりも短い炭化水素鎖含有基（ALS）などが挙げられる。ただし、Si原子に隣接するメチレン基は酸素原子に置き換わることはなく、また連続する2つのメチレン基が同時に酸素原子に置き換わることもない。なおメチレン基の一部が酸素原子に置き換わっている場合、メチレン基が酸素原子に置き換わる前の状態で最大鎖長を比較する。

[0019] 前記炭化水素鎖含有基（HCS）又は（ALS）の最大鎖長を、前記炭化水素鎖含有基（AL6～20）の最大鎖長より短くするためには、炭化水素鎖含有基（HCS）又は（ALS）を形成する炭化水素基又はアルキル基の炭素数を、炭化水素鎖含有基（AL6～20）を形成するアルキル基の炭素

数（6～20）よりも小さくすればよく、該炭素数基又はアルキル基の炭素数を1～5にしてもよい。炭化水素鎖含有基（HCS）のうち炭素数が1～5であるものを、以下、炭化水素鎖含有基（HC1～5）と称し、炭化水素鎖含有基（ALS）のうち炭素数が1～5であるものを、以下、炭化水素鎖含有基（AL1～5）と称する。

[0020] 炭化水素鎖含有基（HCS）は、メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい飽和または不飽和の脂肪族炭化水素鎖含有基であることが好ましく、メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい飽和脂肪族炭化水素鎖含有基であることがより好ましく、メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよいアルキル基（すなわち炭化水素鎖含有基（ALS））がよりさらに好ましい。前記飽和脂肪族炭化水素鎖含有基又は炭化水素鎖含有基（ALS）としては、酸素非置換型である飽和脂肪族炭化水素基がより好ましい。飽和脂肪族炭化水素基には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が含まれる。

炭化水素鎖含有基（HC1～5）、（AL1～5）の炭素数は、より好ましくは1以上、3以下である。

[0021] 炭化水素鎖含有基（HC）、（HCS）、（ALS）、（HC1～5）、（AL1～5）の炭化水素鎖は、直鎖でもよく、分岐鎖であってもよい。

[0022] 有機ケイ素化合物（A）のケイ素原子に、炭化水素鎖含有基（HC）としての炭化水素鎖含有基（AL6～20）が結合する場合、該ケイ素原子に複数の炭化水素鎖含有基（AL6～20）が結合することになる。ケイ素原子に結合する2つの炭化水素鎖含有基（AL6～20）は、同じでもよく、異なってもよい。

[0023] 有機ケイ素化合物（A）のケイ素原子に、炭化水素鎖含有基（HC）としての炭化水素鎖含有基（HCS）が結合する場合、該ケイ素原子には最長鎖長が異なる2種類の炭化水素鎖含有基（AL6～20）、（HCS）が結合することになる。

[0024] ケイ素原子に結合する炭化水素鎖含有基（HC）の数は、0、1、2のい

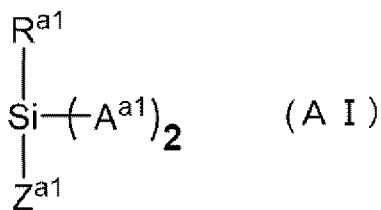
ずれかであり、0、1が好ましく、0がより好ましい。

[0025] 有機ケイ素化合物（A）のケイ素原子に結合する加水分解性基としては、加水分解によりヒドロキシ基（シラノール基）を与える基であればよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；ヒドロキシ基；アセトキシ基；塩素原子；イソシアネート基；等を好ましく挙げることができる。中でも、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～2のアルコキシ基がより好ましい。

[0026] 有機ケイ素化合物（A）において、ケイ素原子に結合する加水分解性基の個数は、通常1以上であり、2以上であることが好ましく、通常、3以下である。ケイ素原子に結合する加水分解性基の個数は3であることが最も好ましい。

[0027] 前記有機ケイ素化合物（A）は、下記式（A I）で表される化合物であることが好ましい。

[化3]



[前記式（A I）中、 $R^{a1}$ は前記炭化水素鎖含有基（AL 6～20）を表し、複数の $A^{a1}$ は、それぞれ独立に、前記加水分解性基を表す。 $Z^{a1}$ は、前記炭化水素鎖含有基（HC）、または、加水分解性基を表し、 $Z^{a1}$ が炭化水素鎖含有基（HC）の場合、 $R^{a1}$ と $Z^{a1}$ とは同一であっても異なってもよく、 $Z^{a1}$ が加水分解性基の場合、 $Z^{a1}$ と $A^{a1}$ とは、同一であっても異なってもよい。また、複数の式（A I）間で $R^{a1}$ と $Z^{a1}$ とは同一であっても異なってもよい。]

[0028] 式（A I）中、 $Z^{a1}$ は、前記炭化水素鎖含有基（HCS）、または、加水分解性基であることが好ましく、加水分解性基であることがより好ましい。 $Z^{a1}$ が炭化水素鎖含有基（HCS）である場合、該 $Z^{a1}$ は、炭化水素鎖含有基（A

L S)であることがより好ましく、炭化水素鎖含有基 (AL 1~5)であることがより更に好ましい。

[0029] 有機ケイ素化合物 (A)としては、炭化水素鎖含有基 (AL 6~20)を1つと、加水分解性基を3つ有する化合物；炭素数鎖含有基 (AL 6~20)を1つと、炭化水素鎖含有基 (HCS)を1つと、加水分解性基を2つ有する化合物；等を好ましく挙げることができる。

[0030] 炭化水素鎖含有基 (AL 6~20)を1つと、加水分解性基を3つ有する化合物は、3つの加水分解性基がケイ素原子に結合する基を有する。3つの加水分解性基がケイ素原子に結合する基としては、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、トリブトキシシリル基等のトリアルコキシシリル基；トリヒドロキシシリル基；トリアセトキシシリル基；トリクロロシリル基；トリスシアネートシリル基；等が挙げられる。

[0031] 炭化水素鎖含有基 (AL 6~20)を1つと、炭化水素鎖含有基 (HCS)を1つと、加水分解性基を2つ有する化合物は、1つの炭化水素鎖含有基 (HCS)と、2つの加水分解性基がケイ素原子に結合する基を有している。1つの炭化水素鎖含有基 (HCS)と、2つの加水分解性基がケイ素原子に結合する基としては、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、メチルジプロポキシシリル基等のアルキルジアルコキシシリル基；等が挙げられる。

[0032] 炭化水素鎖含有基 (AL 6~20)を1つと、加水分解性基を3つ有する化合物としては、具体的には、炭素数6~20のアルキル基を有するアルキルトリメトキシシラン、炭素数6~20のアルキル基を有するアルキルトリエトキシシラン等の炭素数6~20のアルキル基を有するアルキルトリアルコキシシラン；炭素数6~20のアルキル基を有するアルキルトリヒドロキシシラン；炭素数6~20のアルキル基を有するアルキルトリアセトキシシラン；炭素数6~20のアルキル基を有するアルキルトリクロロシラン；炭素数6~20のアルキル基を有するアルキルトリスシアネートシラン；等

が挙げられる。

[0033] また、炭化水素鎖含有基（AL 6～20）を1つと、炭化水素鎖含有基（HCS）を1つと、加水分解性基を2つ有する化合物としては、具体的には、炭素数6～20のアルキル基を有するアルキルメチルジメトキシシラン、炭素数6～20のアルキル基を有するアルキルメチルジエトキシシラン等のアルキルメチルジアルコキシシラン；炭素数6～20のアルキル基を有するアルキルメチルジヒドロキシシラン；炭素数6～20のアルキル基を有するアルキルメチルジアセトキシシラン；炭素数6～20のアルキル基を有するアルキルメチルジクロロシラン；炭素数6～20のアルキル基を有するアルキルメチルジイソシアネートシラン；等が挙げられる。

[0034] 中でも、炭素数が6～20のアルキル基を1つと、加水分解性基を3つ有する化合物が好ましく、炭素数6～20のアルキル基を有するアルキルトリアルコキシシランがより好ましい。

[0035] 有機ケイ素化合物（A）の量は、撥水・撥油性皮膜形成用組成物全体を100質量%としたとき、例えば、0.001～2.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.005～1.6質量%、よりさらに好ましくは0.01～1.2質量%である。

また有機ケイ素化合物（A）の量は、低沸点溶媒（C1）及び高沸点溶媒（C2）の合計100質量%に対して、0.0015～3.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.055～2.4質量%であり、よりさらに好ましくは0.075～1.7質量%である。

なお前記有機ケイ素化合物（A）の量は、組成物の調製時に調整できる。前記有機ケイ素化合物（A）の量は、組成物の分析結果から算出してもよい。なお、本明細書において、各成分の量、質量比またはモル比の範囲を記載している場合、上記と同様に、該範囲は、組成物の調製時に調整できる。

[0036] （2）金属化合物（B）

有機ケイ素化合物（A）は、必要に応じて、所定の金属化合物（B）と組み合わせる用いるのが好ましい。前記金属化合物（B）は、少なくとも1つ

の加水分解性基が金属原子に結合しており、炭化水素鎖含有基（HC 1～5）が前記金属原子に結合していてもよい化合物である。金属化合物（B）を使用すると、有機ケイ素化合物（A）が有する炭化水素鎖含有基（AL 6～20）の間のスペースが広がり、皮膜の撥水・撥油特性をさらに向上できる。金属化合物（B）は1種であってもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0037] 金属化合物（B）の金属原子は、アルコキシ基と結合して金属アルコキシドを形成しうる金属原子であればよく、この場合の金属には、Si、Ge等の半金属も含まれる。金属化合物（B）の金属原子としては、具体的には、Al、Fe、In等の3価金属；Ge、Hf、Si、Ti、Sn、Zr等の4価金属；Ta等の5価金属；等が挙げられ、好ましくはAl等の3価金属；Si、Ti、Zr、Sn等の4価金属；であり、より好ましくはAl、Si、Ti、Zrであり、さらに好ましくはSiである。これら金属原子のアルコキシドは、液状化が容易であり、皮膜中、スペーサーとして機能しうる下記構造（b）の分布の均一性を高めることが容易である。

[0038] 金属化合物（B）の加水分解性基としては、有機ケイ素化合物（A）の加水分解性基と同様のものが挙げられ、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～2のアルコキシ基がより好ましい。また、有機ケイ素化合物（A）と金属化合物（B）の加水分解性基は、同一でも異なってもよい。また、有機ケイ素化合物（A）と金属化合物（B）の加水分解性基は、いずれも炭素数1～4のアルコキシ基であることが好ましい。金属化合物（B）において、加水分解性基の個数は1以上であることが好ましく、より好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上であり、4以下であることが好ましい。加水分解性基の個数は4であることが最も好ましい。

[0039] 金属化合物（B）の炭化水素鎖含有基（HC 1～5）は、メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数1～5の炭化水素基を意味する。該炭素数1～5の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基等の鎖状脂肪族炭化水素基であることが好ましく、アルキル基であることがより好まし

い。前記鎖状脂肪族炭化水素基は、分岐鎖であっても直鎖であってもよい。また炭化水素鎖含有基（HC 1～5）の炭素数は、1以上、3以下であることが好ましい。なお、メチレン基が酸素原子に置き換わって炭化水素鎖含有基（HC 1～5）を形成する場合、炭化水素鎖含有基（HC 1～5）の炭素数とは、メチレン基が酸素原子に置き換わる前のアルキレン基の炭素数を意味するものとする。

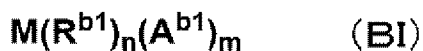
[0040] 炭化水素鎖含有基（HC 1～5）としてのアルキル基には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、3-メチルブチル基等が含まれる。炭素数1～5のアルキル基のメチレン基の一部が酸素原子に置き換わった基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等が含まれる。

[0041] 炭化水素鎖含有基（HC 1～5）としてのアルケニル基には、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ブタンジエニル基等が含まれる。

[0042] 金属化合物（B）の炭化水素鎖含有基（HC 1～5）の個数は、1以下であることが好ましく、0であることが特に好ましい。

[0043] 金属化合物（B）は、下記式（B I）で表される化合物であることが好ましい。

[化4]



[前記式（B I）中、Mは、Al、Fe、In、Ge、Hf、Si、Ti、Sn、Zr、または、Taを表す。

nは0又は1を表し、mは1以上の整数を表す。nとmの合計は金属Mの価数と等しい。

R<sup>b1</sup>は、前記炭化水素鎖含有基（HC 1～5）を表す。A<sup>b1</sup>は、前記加水分解性基を表し、A<sup>b1</sup>が複数の場合、複数のA<sup>b1</sup>は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。]

式（B I）中、nは0であることが好ましい。またA<sup>b1</sup>で表される加水分解

性基は、有機ケイ素化合物（A）が有する加水分解性基と同一であっても異なってもよい。金属Mの価数（すなわちnとmの合計）は、MがAl、Fe、又はInの場合は3であり、MがGe、Hf、Si、Ti、Sn、又はZrの場合は4であり、MがTaの場合は5である。

[0044] 金属化合物（B）としては、加水分解性基のみを有する化合物；1つの炭化水素鎖含有基（HC1～5）と複数の加水分解性基を有する化合物；等を好ましく挙げることができる。

加水分解性基のみを有する化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等のトリアルコキシアルミニウム；トリエトキシ鉄等のトリアルコキシ鉄；トリメトキシインジウム、トリエトキシインジウム、トリプロポキシインジウム、トリブトキシインジウム等のトリアルコキシインジウム；テトラメトキシゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、テトラプロポキシゲルマニウム、テトラブトキシゲルマニウム等のテトラアルコキシゲルマニウム；テトラメトキシハフニウム、テトラエトキシハフニウム、テトラプロポキシハフニウム、テトラブトキシハフニウム等のテトラアルコキシハフニウム；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン；テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトラプロポキシスズ、テトラブトキシスズ等のテトラアルコキシスズ；テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等のテトラアルコキシジルコニウム；ペンタメトキシタンタル、ペンタエトキシタンタル、ペンタプロポキシタンタル、ペンタブトキシタンタル等のペンタアルコキシタンタル；等が挙げられる。

[0045] 炭化水素鎖含有基（HC1～5）と加水分解性基を有する化合物としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン等の

アルキルトリアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のアルケニルトリアルコキシシラン；等が挙げられる。

[0046] 撥水・撥油性皮膜用組成物で金属化合物（B）が用いられる場合、前記有機ケイ素化合物（A）に対する金属化合物（B）のモル比が、0.1倍以上4.8倍以下であることが好ましい。前記モル比の下限は0.2であることがより好ましく、0.5であることがより更に好ましく、0.8であることが特に好ましく、1.0であることが最も好ましい。前記モル比の上限は、4.4以下であることが好ましく、4.0以下であることがより更に好ましく、3.6以下であることが特に好ましく、2.0以下、または1.0以下であることが最も好ましい。

[0047] 有機ケイ素化合物（A）と金属化合物（B）の合計の量は、低沸点溶媒（C1）及び高沸点溶媒（C2）の合計100質量%に対して0.005質量%以上が好ましく、より好ましくは0.025質量%以上であり、更に好ましくは0.05質量%以上であり、一層好ましくは0.25質量%以上であり、特に好ましくは1.0質量%以上である。また、有機ケイ素化合物（A）と金属化合物（B）の合計の量は、低沸点溶媒（C1）及び高沸点溶媒（C2）の合計100質量%に対して、例えば、30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

[0048] 本発明の撥水・撥油性皮膜用組成物は、有機ケイ素化合物（A）として炭素数が8以上、12以下であるアルキル基が1つと、3つの加水分解性基がケイ素原子に結合している化合物が用いられ、金属化合物（B）として4つの加水分解性基が金属原子（特にケイ素原子）に結合している化合物が用いられ、前記金属化合物（B）と有機ケイ素化合物（A）の質量比（金属化合物（B）／有機ケイ素化合物（A））が、例えば、0.3以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上であり、例えば、3.6以下、好ましくは1.0以下となる組成物であることが特に好ましい。有機ケイ素化合物（A）、金属化合物（B）の構造や質量比をこのように調整することで、得られる皮膜の硬度と撥水・撥油性を両立できる。

[0049] (3) 低沸点溶媒 (C1)

撥水・撥油性皮膜用組成物中の低沸点溶媒 (C1) が速やかに揮発することによって、該組成物の成膜性を良好にできる。低沸点溶媒とは、20℃での蒸気圧が1000Pa超であり、且つ沸点が120℃未満である溶媒を意味する。なお低沸点溶剤の融点は、例えば、15℃以下、好ましくは0℃以下である。

[0050] このような低沸点溶媒 (C1) としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、脂環式炭化水素系溶媒が挙げられ、特にアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、アルコール系溶媒が最も好ましい。アルコール系溶媒は、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコールなどである。ケトン系溶媒は、例えばアセトン、エチルメチルケトンなどである。エーテル系溶媒としては、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、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。脂環式炭化水素系溶媒としては、ヘキサンが挙げられる。これら低沸点溶媒 (C1) は、1種を使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0051] 低沸点溶媒 (C1) の20℃での蒸気圧は2000Pa以上が好ましく、より好ましくは3000Pa以上であり、上限は特に限定されないが、例えば13000Paである。

[0052] 前記有機ケイ素化合物 (A) は、前記低沸点溶媒 (C1) 100質量%に対して、例えば、0.001~3.5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.005~3.0質量%である。前記金属化合物 (B) は、前記低沸点溶媒 (C1) 100質量%に対して、例えば、0.001~3.5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.005~3.0質量%である。

[0053] (4) 高沸点溶剤 (C2)

撥水・撥油性皮膜用組成物で高沸点溶媒（C2）を用いることによって、炎天下で手塗りが可能となり、かつ得られる皮膜は撥水・撥油性に優れるようになる。高沸点溶媒とは、20℃での蒸気圧が1000Pa以下であること及び沸点が120℃以上であることの少なくともいずれかを満たす溶媒を意味する。なお高沸点溶媒の融点は、例えば、30℃以下、好ましくは0℃以下である。

[0054] 高沸点溶媒（C2）としては、*m*-キシレン、クロロベンゼンなどの置換基を有する芳香族系炭化水素類；1-ブタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、シクロヘキサノールなどの炭素数4以上のモノオール類；エチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの前記ポリオール類の縮合エーテル（以下、「縮合エーテル」と称する場合がある）；エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの前記ポリオール類又は縮合エーテルのモノ又はポリエーテル化物（以下、「ポリオールエーテル」と称する場合がある）；エチレングリコールジアセテート、プロピレンカーボネートなどの前記ポリオール類又は縮合エーテルのエステル化物（以下、「ポリオールエステル」と称する場合がある）；酢酸*n*-ブチルなどの前記モノオール類のエステル化物（以下、「モノエステル」と称する場合がある）；アセトフェノンなどの芳香族エステル化合物；アニリン、*N*-エチルモルホリンなどの含窒素溶媒などが挙げられる。これら高沸点溶媒（C2）は、1種を使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。好ましい高沸点溶媒（C2）は、炭素数4以上のモノオール類、ポリオール類、縮合エーテル、ポリオールエーテルなどであり、より好ましくはポリオール類である。なお前記高沸点溶媒（C2）の具体例の沸点、蒸気圧、及び溶解度パラメーターは表1の通りである。また表1には、低沸点溶媒（C1）に該当するイソプロパノールも参考の為に載せた。

[0055] [表1]

	1013hPaでの沸点(°C)又は 温度20°Cの蒸気圧(Pa)	溶解度パラメータ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
m-キシレン	139.1°C	8.8
クロロベンゼン	131.7°C	9.5
1-ブタノール	117.7°C (585Pa)	11.6
2-エチル-1-ヘキサノール	184.0°C	9.5
シクロヘキサノール	161°C	11.4
エチレングリコール	197.9°C	14.6
1,3-ブタンジオール	207°C (8Pa)	11.6
1,4-ブタンジオール	229.2°C	12.1
グリセリン	290°C	16.5
エチレングリコールモノブチルエーテル	170°C	9.5
エチレングリコールモノヘキシルエーテル	205°C	9.6
エチレングリコールジエチルエーテル	121.4°C	8.3
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	202°C	10.2
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	230.4°C	10.2
エチレングリコールジアセテート	190.2°C	10
酢酸n-ブチル	126.1°C	8.5
アセトフェノン	202.0°C	10.6
アニリン	184.7°C	10.3
N-エチルモルホリン	138°C	8.9
プロピレンカーボネート	132°C	13.3
イソプロパノール:低沸点溶媒(C1)	82°C (4319Pa)	8.8

[0056] 前記高沸点溶媒(C2)としては、溶解度パラメータ(SP値、Solubility Parameter)が8.0(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上であることが好ましい。溶解度パラメータを8.0(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>にすると、低沸点溶媒(C1)との親和性がよくなる。また前記溶解度パラメータ(SP値)は、12.0(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上であることがさらに好ましく、14.0(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上であることがよりさらに好ましい。溶解度パラメータを12.0(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上、特に14.0(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以上にすると、撥水・撥油性皮膜用組成物を炎天下で手塗りした後の皮膜の撥水・撥油性がさらによくなる。溶解度パラメータ(SP値)は、例えば、18(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>以下である。

なお前記溶解度パラメータ（SP値）は、「R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14 [2], 147-154 (1974)」に記載の方法によって算出される値である。

[0057] 高沸点溶媒（C2）の20℃での蒸気圧は800Pa以下が好ましく、より好ましくは600Pa以下であり、下限は特に限定されないが、例えば5Paである。また高沸点溶媒（C2）の沸点は、好ましくは150℃以上であり、より好ましくは170℃以上であり、上限は特に限定されないが、例えば300℃である。

[0058] 前記高沸点溶媒（C2）は、前記低沸点溶媒（C1）100質量%に対して、例えば、0.01～15質量%であることが好ましく、より好ましくは0.01～10質量%であり、更に好ましくは0.05～5質量%であり、3質量%以下であってもよい。

また高沸点溶媒（C2）は、有機ケイ素化合物（A）100質量%に対して、例えば、0.5～210000質量%であることが好ましく、より好ましくは2.5～170000質量%、より更に好ましくは5.0～85000質量%である。下限は50質量%、70質量%、100質量%などであってもよい。上限は20000質量%、15000質量%、10000質量%、5000質量%、3000質量%、1000質量%、500質量%などであってもよい。

高沸点溶媒（E）は、有機ケイ素化合物（A）および金属化合物（B）の合計100質量%に対して、1～10000質量%であることが好ましく、より好ましくは5～5000質量%であり、より更に好ましくは10～3000質量%である。

[0059] 撥水・撥油性皮膚用組成物では、必要により、前記低沸点溶媒（C1）及び高沸点溶媒（C2）以外の溶媒（以下、「他の溶媒」という場合がある）を混合させてもよい。他の溶媒は、低沸点溶媒（C1）及び高沸点溶媒（C2）の合計100質量%に対して、例えば、30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下であり、より更に好ましくは

5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下であり、0質量%であってもよい。

[0060] (5) 水 (D)

撥水・撥油性皮膜用組成物では、必要により、水 (D) を混合させてもよい。水 (D) を混合させると、炎天下で手塗りした時の撥水・撥油特性がさらに改善される。水 (D) は、後述する弱酸 (E)、触媒 (F) などを水溶液として使用する場合に該水溶液に含まれる水であってもよく、単独で加えられる水であってもよいが、単独で加えられる水であることが好ましい。撥水・撥油特性の改善には水 (D) で高沸点溶媒 (C 2) を高倍率希釈することが望ましく、高倍率希釈には、単独で水を加えることが簡便である。

[0061] 水 (D) 100質量%に対する前記高沸点溶媒 (C 2) の比率は、例えば、0.01~30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.05~15質量%であり、更に好ましくは0.1~10質量%であり、一層好ましくは0.5~7.0質量%、特に好ましくは、0.9~6.0質量%である。

[0062] 有機ケイ素化合物 (A) 100質量%に対する上記水 (D) の比率は、例えば、30.0質量%以上である。上記比率は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは100質量%以上、更に好ましくは1000質量%以上、一層好ましくは、5000質量%以上、特に好ましくは、10000質量%以上である。上記比率 (D/A) の上限は特に限定されないが、例えば、80000000質量%以下が好ましく、より好ましくは64000000質量%以下、更に好ましくは32000000質量%以下である。

[0063] (6) 弱酸 (E)

本発明では、撥水・撥油性皮膜用組成物で弱酸 (E) を用いているため、炎天下で手塗りした時に優れた撥水・撥油特性を塗膜に付与できる。弱酸 (E) の  $pK_a$  は、好ましくは4.3以下、より好ましくは4.0以下、よりさらに好ましくは3.5以下である。なお弱酸  $pK_a$  は、例えば、1以上である。なお弱酸 (E) が複数の  $pK_a$  を有する場合、最も小さい  $pK_a$  に基

づいて  $pK_a$  の範囲の属否を判断する。該弱酸 (E) は、無機酸、有機酸のいずれであってもよく、例えば、カルボン酸化合物、リン酸化合物などが挙げられる。該弱酸 (E) は、1種でもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0064] カルボン酸化合物は、1価のカルボン酸化合物、多価カルボン酸化合物 (カルボキシ基を2つ以上有するカルボン酸化合物) のいずれであってもよいが、多価カルボン酸化合物が好ましい。上記多価カルボン酸化合物としては、2つのカルボキシ基が直接結合しているシュウ酸であるか、または2価の炭化水素基の両末端にカルボキシ基が結合し、該炭化水素基の主鎖 (最長直鎖) の炭素数が1~15 (より好ましくは炭素数が1~5、更に好ましくは炭素数が1~4、更により好ましくは炭素数が1~3、特に好ましくは炭素数が1または2) である多価カルボン酸化合物 (特にジカルボン酸、トリカルボン酸、またはテトラカルボン酸) であることがより好ましい。このとき、前記2価の炭化水素基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基であってもよく、また飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、また該炭化水素基の両末端以外の炭素原子には、ヒドロキシ基やカルボキシ基が結合していてもよい。

[0065] 上記カルボン酸化合物としては、シュウ酸 ( $pK_a=1.27$ )、マロン酸 ( $pK_a=2.60$ )、コハク酸 ( $pK_a=3.99$ )、マレイン酸 ( $pK_a=1.84$ )、フマル酸 ( $pK_a=3.02$ )、グルタル酸 ( $pK_a=4.13$ )、アジピン酸 ( $pK_a=4.26$ )、ピメリン酸 ( $pK_a=4.71$ )、酒石酸 ( $pK_a=2.98$ )、リンゴ酸 ( $pK_a=3.23$ )、フタル酸 ( $pK_a=2.89$ )、イタコン酸 ( $pK_a=3.85$ )、ムコン酸 ( $pK_a=3.87$ )、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸；クエン酸 ( $pK_a=2.90$ )、アコニット酸 ( $pK_a=2.8$ )、トリメリット酸 ( $pK_a=2.52$ )、トリメシン酸、ビフェニル-3,4',5

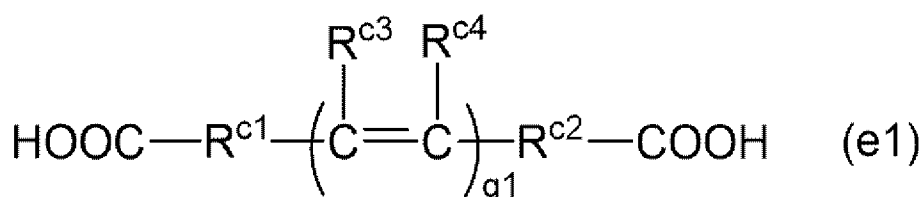
トリカルボン酸、トリカルバリル酸（ $pK_a = 3.49$ ）等のトリカルボン酸；ブタンテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸；等が挙げられる。上記カルボン酸化合物（E）は、より好ましくはシュウ酸であるか、または炭素数が1～3（特に炭素数が1または2）の飽和または不飽和の直鎖状炭化水素基の両末端にカルボキシ基が結合した結合したジカルボン酸、またはトリカルボン酸である。上記カルボン酸化合物（E）は、具体的には、シュウ酸（ $pK_a = 1.27$ ）、マロン酸（ $pK_a = 2.60$ ）、コハク酸（ $pK_a = 3.99$ ）、マレイン酸（ $pK_a = 1.84$ ）、グルタル酸（ $pK_a = 4.13$ ）、トリカルバリル酸（ $pK_a = 3.49$ ）などが好ましく、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、トリカルバリル酸がより好ましい。

[0066] 上記カルボン酸化合物（E）は、分子内に少なくとも1つのカルボキシ基を有する重合体であってもよい。該重合体としては、例えば、側鎖にカルボキシ基を有する構造単位を含む重合体が挙げられ、側鎖に2種以上のカルボキシ基を有する構造単位を含んでもよい。分子内に少なくとも1つのカルボキシ基を有する重合体としては、カルボキシ基を有する（メタ）アクリル系重合体、カルボキシ基を有するポリエステル重合体、カルボキシ基を有するポリオレフィン重合体等が挙げられる。

[0067] 上記カルボン酸化合物（E）は、分子量が1000以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましい。分子量は、50以上であることが好ましく、80以上であることがより好ましい。

[0068] 上記カルボン酸化合物（E）としては、下記式（e1）で表される化合物が好ましい。

[0069] [化5]



〔式（e1）中、 $\text{R}^{\text{c}1}$ および $\text{R}^{\text{c}2}$ は、それぞれ独立して、単結合、カルボキ

シ基を有していてもよい炭素数が1～10の2価の脂肪族炭化水素基、またはカルボキシ基を有していてもよい炭素数が6～10の2価の芳香族炭化水素基を表す。R<sup>c3</sup>およびR<sup>c4</sup>は、それぞれ独立して、カルボキシ基を有していてもよい炭素数が1～10のアルキル基、または水素原子を表す。q1は、0または1である。]

[0070] R<sup>c1</sup>およびR<sup>c2</sup>で表される炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基は、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよいし、環状であってもよい。R<sup>c1</sup>およびR<sup>c2</sup>として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルカンジイル基等が挙げられる。

R<sup>c1</sup>およびR<sup>c2</sup>で表される炭素数が6～10の2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基等が挙げられる。

R<sup>c1</sup>およびR<sup>c2</sup>で表される2価の脂肪族炭化水素基または2価の芳香族炭化水素基は、カルボキシ基を有していてもよい。

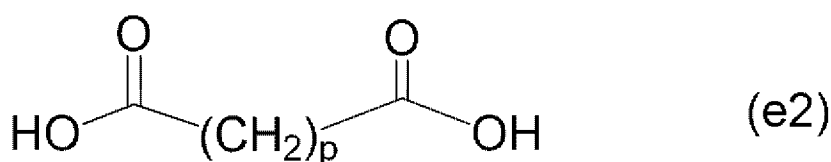
[0071] R<sup>c1</sup>は、単結合であるか、またはカルボキシ基を有していてもよい炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基が好ましく、R<sup>c1</sup>は、単結合であるか、またはカルボキシ基を有していてもよい炭素数1～10の2価の直鎖の脂肪族炭化水素基がより好ましい。R<sup>c2</sup>は、単結合であることが好ましい。

[0072] R<sup>c3</sup>およびR<sup>c4</sup>で表される炭素数1～10のアルキル基は、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよいし、環状であってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

[0073] R<sup>c3</sup>は、水素原子であることが好ましい。R<sup>c4</sup>は、水素原子であることが好ましい。

[0074] 上記式(e1)で表される化合物は、下記式(e2)で表される化合物であることがさらに好ましい。

[0075] [化6]



[式 (e 2) 中、 $p$  は、0～2 の整数である。]

$p$  は、1 が好ましい。

[0076] 前記カルボン酸化合物は1種であってもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0077] リン酸化合物としては、オルトリン酸 ( $pK_a = 1.83$ ) ; ピロリン酸 ( $pK_a = 1.57$ )、トリポリリン酸、テトラポリリン酸、トリメタリン酸、十酸化四リン、メタリン酸などのポリリン酸などが挙げられる。オルトリン酸が好ましい。

[0078] 前記リン酸化合物は1種であってもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0079] 弱酸 (E) は、有機ケイ素化合物 (A) および金属化合物 (B) の合計100質量%に対して、1～21質量%であることが好ましく、より好ましくは1～15質量%であり、より更に好ましくは1.5～10.5質量%である。

[0080] (7) 触媒 (F)

本発明の撥水・撥油性皮膜形成用組成物では、ゾルゲル法で一般的に用いられる触媒 (F) を用いることが好ましい。触媒 (F) としては、塩基触媒、有機金属触媒、 $pK_a$  1未満の強酸などが挙げられ、 $pK_a$  1未満の強酸が好ましい。該強酸には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸などが挙げられる。なお塩酸などの強酸は、水溶液であってもよい。該水溶液を構成する水は、本発明では、前記水 (D) に含まれる。

[0081] 触媒 (F) (特に好ましくは塩酸) は、有機ケイ素化合物 (A) と金属化合物 (B) の合計100質量%に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.03質量%以上であり、0.5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.3質量%以下、さらに好ましくは0.2質量%以下である。

[0082] (8) 添加剤

撥水・撥油性皮膜形成用組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、防錆剤、紫外線吸収剤、光安定剤、防カビ剤、抗菌剤、生物付着防止剤、消臭剤、顔料、難燃剤、帯電防止剤等の各種の添加剤を混合させてもよい。

- [0083] 前記酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤等が挙げられる。
- [0084] 前記フェノール系酸化防止剤としては、*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-チオージエチレン-ビス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリ-エチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、テトラキス{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸}ペンタエリスリチルエステル、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、2,2'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)等が挙げられる。

- [0085] 前記硫黄系酸化防止剤としては、3, 3'-チオジプロピオン酸 ジー n-ドデシルエステル、3, 3'-チオジプロピオン酸 ジー n-テトラデシルエステル、3, 3'-チオジプロピオン酸 ジー n-オクタデシルエステル、テトラキス(3-ドデシルチオプロピオン酸)ペンタエリスリトールエステル等が挙げられる。
- [0086] 前記リン系酸化防止剤としては、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-クミルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン ジホスフォナイト、ビス-[2, 4-ジ-tert-ブチル-(6-メチル)フェニル]エチル ホスファイト等が挙げられる。
- [0087] 前記ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、セバシン酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)エステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、ポリ[ {6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ} -1, 6-ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ} ]等が挙げられる。
- [0088] 前記防錆剤としては、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；第四級アンモニウム塩；アルカンチオール；イミダゾリン、イミダゾール、アルキルイミダゾリン誘導体、ベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール等のアゾール類；メタバナジン酸ナトリウム；クエン酸ピスマス；フェノール誘導体；アルキルアミンやポリアルケニルアミン等の脂肪族アミン、芳香族アミン、エトキシ化アミン、シアノアルキルアミン、安息香酸シクロヘキシルアミン、アルキレンジアミン等の脂肪族ジアミン、芳香族ジアミン等のアミン化合物；前記アミン化合物とカルボ

ン酸とのアミド；アルキルエステル；ピリミジン；ナフテン酸；スルホン酸複合体；亜硝酸カルシウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸ジシクロヘキシルアミン等の亜硝酸塩；ポリアルコール、ポリフェノール等のポリオール化合物；モリブデン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、ホスホン酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム等のヘテロポリ酸塩；ゼラチン；カルボン酸のポリマー；ニトロ化合物；ホルムアルデヒド；アセチレンアルコール；脂肪族チオール、芳香族チオール、アセチレンチオール等のチオール化合物；脂肪族スルフィド、芳香族スルフィド、アセチレンスルフィド等のスルフィド化合物；スルホキシド、ジベンジルスルホキシド等のスルホキシド化合物；チオ尿素；アミンまたは第四級アンモニウム塩とハロゲンイオンの組合せ；アルキルアミンとヨウ化カリウムの組合せ；タンニンとリン酸ナトリウムの組合せ；トリエタノールアミンとラウリルサルコシンの組合せ；トリエタノールアミンとラウリルサルコシンとベンゾトリアゾールの組合せ；アルキルアミンとベンゾトリアゾールと亜硝酸ナトリウムとリン酸ナトリウムの組合せ；等が挙げられる。

[0089] 前記紫外線吸収剤／光安定剤としては、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-t-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5[(ヘキシル)オキシ]-フェノール、2-エトキシ-2'-エチル-オキサリク酸ビスアニリド等が挙げられる。

[0090] 前記防カビ剤／抗菌剤としては、2-(4-チアゾリル)ベンツイミダゾ

ール、ソルビン酸、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3オン、(2-ピリジルチオ-1-オキシド)ナトリウム、デヒドロ酢酸、2-メチル-5-クロロ-4-イソチアゾロン錯体、2, 4, 5, 6-テトラクロロフタロニトリル、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル、1-(ブチルカルバモイル)-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル、モノあるいはジブロモシアノアセトアミド類、1, 2-ジブロモ-2, 4-ジシアノブタン、1, 1-ジブロモ-1-ニトロプロパノールおよび1, 1-ジブロモ-1-ニトロ-2-アセトキシプロパン等が挙げられる。

[0091] 前記生物付着防止剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド、ビス(N, N-ジメチルジチオカルバミン酸)亜鉛、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチルウレア、ジクロロ-N-(ジメチルアミノ)スルフォニルフルオロ-N-(P-トリル)メタンスルフェンアミド、ピリジントリフェニルボラン、N, N-ジメチル-N'-フェニル-N'-(フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、チオシアン酸第一銅(1)、酸化第一銅、テトラブチルチウラムジサルファイド、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、N-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)マレイミド、ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)亜鉛塩、ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)銅塩、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、フラノン類、アルキルピリジン化合物、グラミン系化合物、イソニトリル化合物等が挙げられる。

[0092] 前記消臭剤としては、乳酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、マレイン酸、マロン酸、エチレンジアミンポリ酢酸、アルカン-1, 2-ジカルボン酸、アルケン-1, 2-ジカルボン酸、シクロアルカン-1, 2-ジカルボン酸、シクロアルケン-1, 2-ジカルボン酸、ナフタレンスルホン酸等の有機酸類；ウンデシレン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、リシノール酸亜

鉛等の脂肪酸金属類；酸化鉄、硫酸鉄、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、酸化銀、酸化銅、金属（鉄、銅等）クロロフィリンナトリウム、金属（鉄、銅、コバルト等）フタロシアニン、金属（鉄、銅、コバルト等）テトラスルホン酸フタロシアニン、二酸化チタン、可視光応答型二酸化チタン（窒素ドーピング型など）等の金属化合物； $\alpha$ -、 $\beta$ -、又は $\gamma$ -シクロデキストリン、そのメチル誘導体、ヒドロキシプロピル誘導体、グルコシル誘導体、マルトシル誘導体等のシクロデキストリン類；多孔メタクリル酸ポリマー、多孔アクリル酸ポリマー等のアクリル酸系ポリマー、多孔ジビニルベンゼンポリマー、多孔スチレン-ジビニルベンゼン-ビニルピリジンポリマー、多孔ジビニルベンゼン-ビニルピリジンポリマー等の芳香族系ポリマー、それらの共重合体及びキチン、キトサン、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト、セラミック等の多孔質体等が挙げられる。

[0093] 前記顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ペリレン又はペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロローピロール系顔料、ジオキサジン系顔料、ジスアゾ縮合系顔料やベンズイミダゾロン系顔料等が挙げられる。

[0094] 前記難燃剤としてはデカブロモビフェニル、三酸化アンチモン、リン系難燃剤、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

[0095] 前記帯電防止剤としては、4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤、ベタイン型の両性界面活性剤、リン酸アルキル型のアニオン界面活性剤、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アミン塩やピリジン誘導体等のカチオン界面活性剤、硫酸化油、石鹼、硫酸化エステル油、硫酸化アミド油、オレフィンの硫酸化エステル塩類、脂肪アルコール硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、琥珀酸エステルスルホン酸塩や燐酸エステル塩等のアニオン界面活性剤、多価アルコールの部分的脂肪酸エステル、脂肪アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪

酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪アミノ又は脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物やポリエチレングリコール等のノニオン界面活性剤、カルボン酸誘導体やイミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤等が挙げられる。

- [0096] また、添加剤としてさらに、滑剤、充填剤、可塑剤、核剤、アンチブロッキング剤、発泡剤、乳化剤、光沢剤、結着剤等を共存させてもよい。
- [0097] 撥水・撥油性皮膜用組成物で添加剤を用いる場合、添加剤の量は、該組成物全体を100質量%としたとき、通常、0.1～70質量%であり、好ましくは0.1～50質量%であり、より好ましくは0.5～30質量%であり、さらに好ましくは1～15質量%である。
- [0098] 撥水・撥油性皮膜用組成物は、各構成成分を適当に混合させることで調製できる。低沸点溶媒（C1）に、有機ケイ素化合物（A）と金属化合物（B）を投入して溶解させ（例えば室温で10～30分程度攪拌）、触媒（F）の水溶液を添加して、更に、弱酸（E）を添加し、例えば1～30時間程度攪拌するなどして溶液を作製し、これを予め混合した低沸点溶媒（C1）と高沸点溶媒（C2）と水（D）からなる混合溶媒で希釈することが好ましい。混合溶媒での希釈倍率は体積比で5～1000倍程度が好ましい。その後、必要に応じて、添加剤を添加して撥水・撥油性皮膜用組成物を調製することが好ましい。
- [0099] （9）撥水・撥油性皮膜の形成方法
- 本発明の撥水・撥油性皮膜用組成物は、手塗りで基材にムラなく接触させることができ、有機ケイ素化合物（A）の加水分解性基、及び必要に応じて使用される金属化合物（B）の加水分解性基が加水分解・重縮合され、基材表面に皮膜が形成される。ここで、手塗りとは、布等の吸収体に塗布溶液を浸み込ませ、基材に塗り込む方法である。
- [0100] 本発明の撥水・撥油性被膜用組成物における手塗り性の良好さや手塗り後の膜評価については、実際に手塗りを行って判断してもよいが、手塗り法が

統一できないために手塗り性の良好さや膜評価の判断結果が変動する様な場合には、手塗り方法を統一し、該統一法での優劣で手塗り性の影響を判断してもよい。例えば、以下のような方法は、実使用に近い状態を再現することができ、統一法として適切である。まずポリウレタン製の不織布の上に疑似指（トンボ社製モノワングラストキャッチ）を2本乗せ、スチールウール試験機（大栄精機社製）に取り付け、不織布に塗布溶液1を1 mL 浸み込ませる。次いで1 kg の荷重を加えながら、ストローク50 mm、速度60 r/minの条件で温度50℃に加熱した基材（ガラス基板）に往路のみ塗布し、時間を置かずに基材（ガラス基板）をずらして重なり合う箇所ができるように、再度往路のみ塗布する。このように塗布を行うことにより、定量的に手塗りを再現することができる。

[0101] また、組成物と基材とを接触させた状態で、空气中で静置すると（例えば10分～48時間程度静置すると）、空气中の水分が取り込まれ、加水分解性基の加水分解・重縮合が促進されるため、好ましい。得られた皮膜は、さらに、乾燥してもよい。加温乾燥させる温度としては、通常40～250℃であり、好ましくは60～200℃であり、さらに好ましくは60～150℃である。

[0102] 本発明の撥水・撥油性皮膜用組成物を接触させる基材は特に限定されず、基材の形状は平面、曲面のいずれでもよいし、多数の面が組み合わさった三次元的構造でもよい。

[0103] 上記基材の材質は限定されず、有機系材料、無機系材料のいずれで構成されていてもよい。上記有機系材料としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル-スチレン共重合樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂；等が挙げられる。上記無機系材料としては、例えば、セラミックス；ガラス；鉄、シリコン、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属；前記金属を含む合金；等が挙げられる。

[0104] 上記基材には予め易接着処理を施してもよい。上記易接着処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の親水化処理が挙げられる。また、樹脂、シランカップリング剤、テトラアルコキシシラン等によるプライマー処理を施してもよいし、ポリシラザンなどのガラス皮膜を基材に予め塗布しておいてもよい。

[0105] 上記手塗に用いる吸収体は、布やスポンジが挙げられ、例えば、用いる布として、ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを用いることができる。

[0106] 上記布の素材は、上記組成物が浸み出し可能であれば特に限定されず、例えば、織物、編物、不織布などが挙げられる。上記織物や編物の素材となる繊維の種類は特に限定されず、天然繊維または化学繊維を用いることができる。上記天然繊維としては、例えば、綿や麻などの植物繊維、羊毛、絹、カシミアなどの動物繊維などを用いることができる。上記化学繊維としては、例えば、ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを用いることができる。上記不織布としては、湿式不織布、乾式パルプ不織布、乾式不織布、スパンボンド式不織布、メルトブロー式不織布、フラッシュ紡糸式不織布などが挙げられる。

[0107] (10) 撥水・撥油性皮膜

前記組成物から得られる皮膜は、有機ケイ素化合物(A)に含まれるケイ素原子が、好ましくは更に金属化合物(B)に含まれる金属原子(好ましくはケイ素原子)が酸素原子を介して結合した網目状の骨格を有しており、有機ケイ素化合物(A)に由来して、この骨格を形成するケイ素原子のうち少なくとも一部のケイ素原子に、炭化水素鎖含有基(AL6~20)が結合した構造を有する。

[0108] 炭化水素鎖含有基(AL6~20)がケイ素原子に結合した構造としては、下記式(1)で表される構造(a1)が好ましい。

[化7]



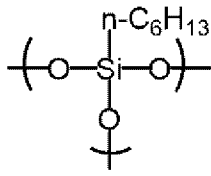
[式(1)中、 $\text{R}^{\text{a3}}$ は前記炭化水素鎖含有基(AL6~20)を表し、 $\text{Z}^{\text{a3}}$ は、前記炭化水素鎖含有基(HC)、または、 $-\text{O}-$ 基を表し、 $\text{Z}^{\text{a3}}$ が炭化水素鎖含有基(HC)の場合、 $\text{R}^{\text{a3}}$ と $\text{Z}^{\text{a3}}$ とは同一であっても異なってもよく、複数の式(1)間で $\text{R}^{\text{a3}}$ と $\text{Z}^{\text{a3}}$ とは同一であっても異なってもよい。]

[0109]  $\text{Z}^{\text{a3}}$ としては、前記炭化水素鎖含有基(HCS)または $-\text{O}-$ 基が好ましく、 $-\text{O}-$ 基が特に好ましい。

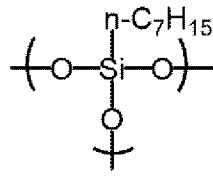
構造(a1)としては、例えば、下記式(1-1)~式(1-32)で表される構造を好ましく例示することができる。

[0110]

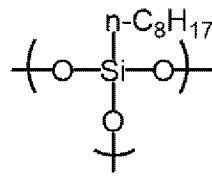
[化8]



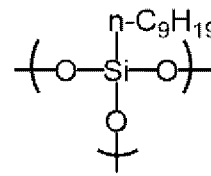
(1-1)



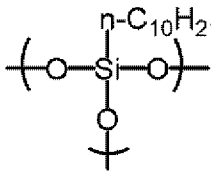
(1-2)



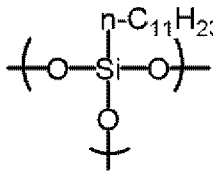
(1-3)



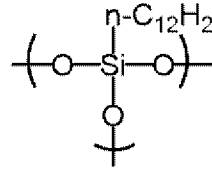
(1-4)



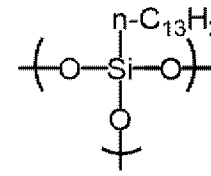
(1-5)



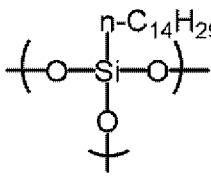
(1-6)



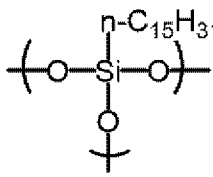
(1-7)



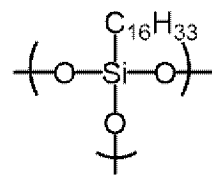
(1-8)



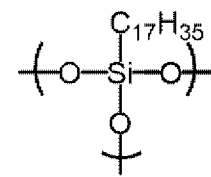
(1-9)



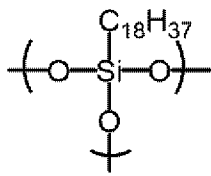
(1-10)



(1-11)



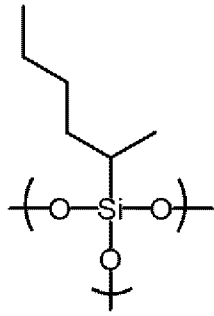
(1-12)



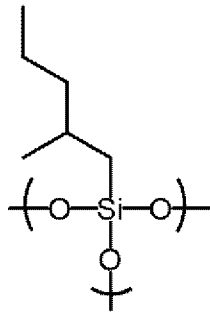
(1-13)

[0111]

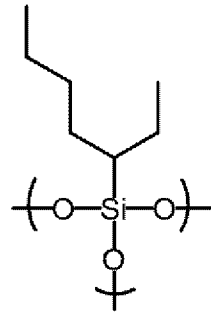
[化9]



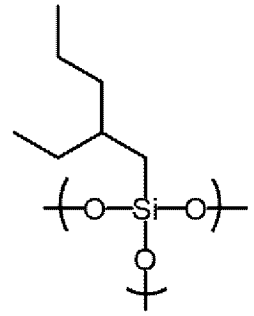
(1-14)



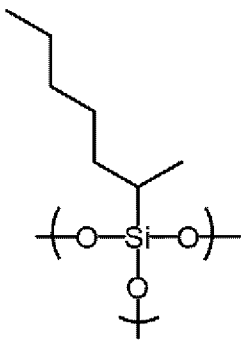
(1-15)



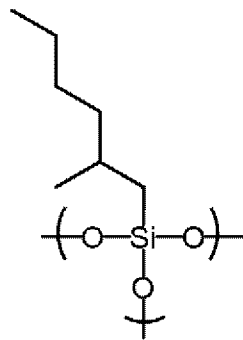
(1-16)



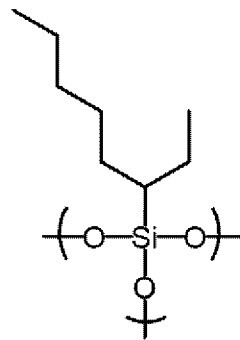
(1-17)



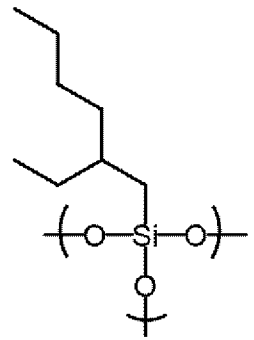
(1-18)



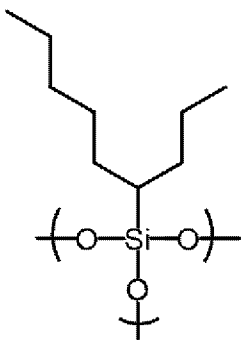
(1-19)



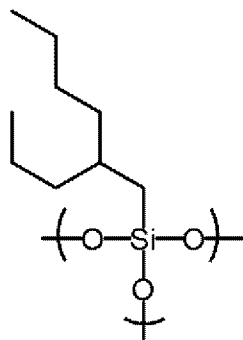
(1-20)



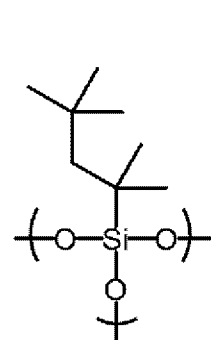
(1-21)



(1-22)



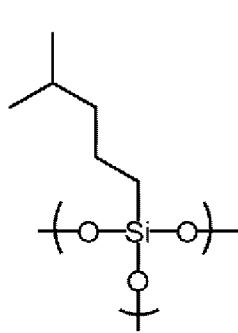
(1-23)



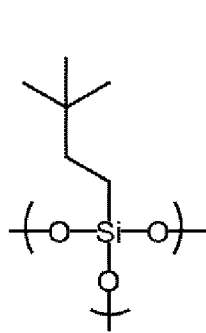
(1-24)

[0112]

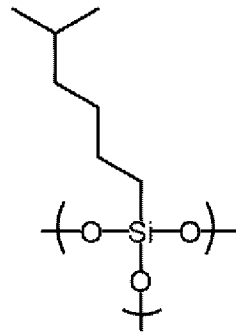
[化10]



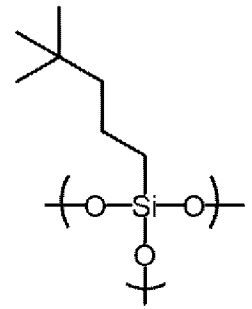
(1-25)



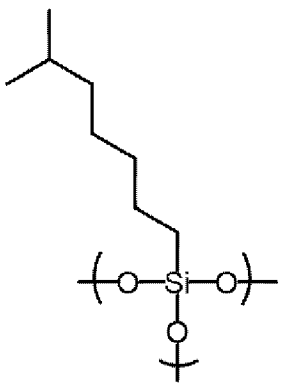
(1-26)



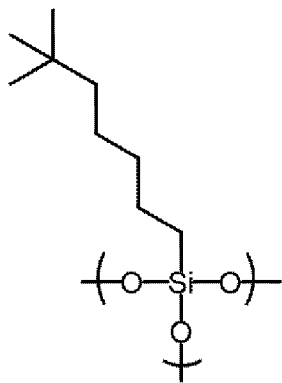
(1-27)



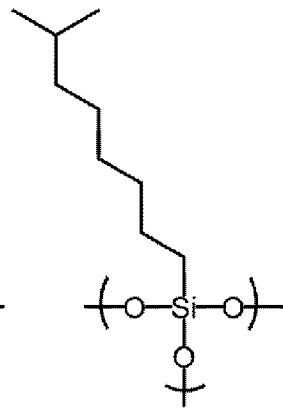
(1-28)



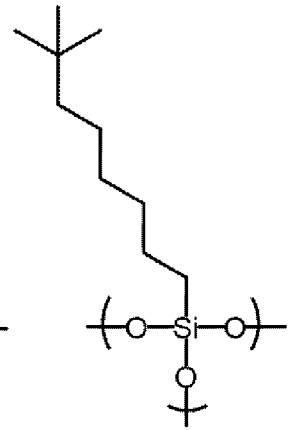
(1-29)



(1-30)



(1-31)



(1-32)

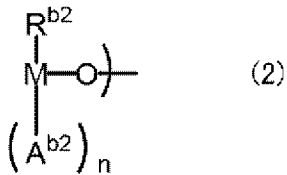
[0113] 本発明の撥水・撥油性皮膜は、前記金属化合物（B）を用いて得られる皮膜であることが好ましく、該皮膜では、上記炭化水素鎖含有基（AL6～20）が結合するケイ素原子とは異なるケイ素原子（第2ケイ素原子）に、前記炭化水素鎖含有基（ALS）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、またはヒドロキシ基が縮合した基が結合していてもよい。ヒドロキシ基が縮合した基は、具体的には、ヒドロキシ基が他のヒドロキシ基、アルコキシ基等と縮合して形成する基-O-を意味し、このようなヒドロキシ基が縮合した基（以下、縮合ヒドロキシ基という場合がある）が第2ケイ素原子に結合していてもよい。また前記第2ケイ素原子は、他の金属原子（例えば、Al、Fe、In、Ge、Hf、Si、Ti、Sn、Zr、または、Ta）に置き換わっていてもよい。こうした第2ケイ素原子や他の金属原子もまた鎖長が短い炭化水素鎖含有基（ALS）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、または縮合ヒドロ

キシ基が結合しているためにスペーサーとして作用し、炭化水素鎖含有基（AL6～20）のアルキル基による撥水・撥油特性向上作用を高めることが可能となる。

[0114] 前記アルコキシ基は、炭素数1～4であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～3である。例えば、ブトキシ基、プロポキシ基、エトキシ基、メトキシ基等が挙げられる。

[0115] 炭化水素鎖含有基（ALS）またはヒドロキシ基が第2のケイ素原子または他の金属原子に結合した構造としては、下記式（2）で表される構造（b）が好ましい。

[0116] [化11]



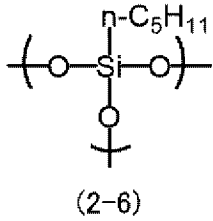
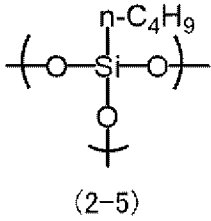
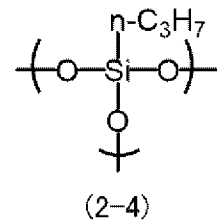
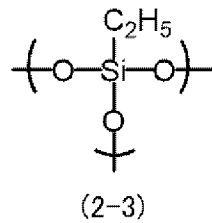
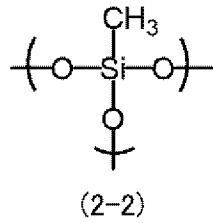
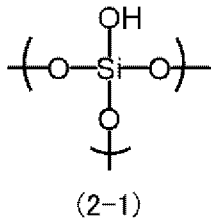
[式（2）中、 $R^{b2}$ は、前記炭化水素鎖含有基（ALS）またはヒドロキシ基を表し、 $A^{b2}$ はヒドロキシ基、または、 $-O-$ を表す。Mは、Al、Fe、In、Ge、Hf、Si、Ti、Sn、Zr、または、Taを表す。nは、Mの価数より2つ少ない数を表し、具体的には0～3の整数を表す。]

式（2）中、 $R^{b2}$ は、ヒドロキシ基であることが好ましい。

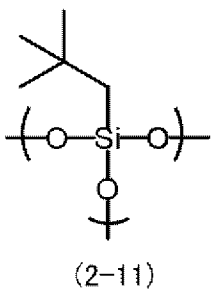
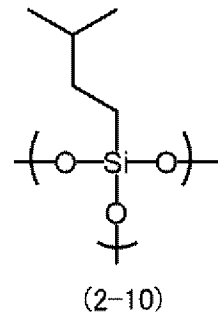
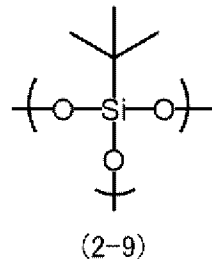
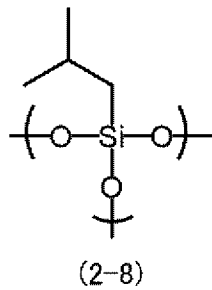
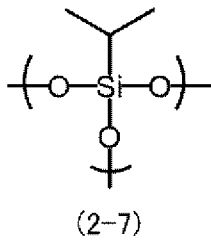
[0117] 構造（b）としては、MがSiの場合、例えば、下記式（2-1）～式（2-11）で表される構造を好ましく例示することができる。

[0118]

[化12]



[0119] [化13]



[0120] 撥水・撥油性皮膜において、構造 (a) と構造 (b) の存在比 (構造 (a) / 構造 (b)) は、モル基準で、例えば、0.01 以上、好ましくは 0.02 以上、より好ましくは 0.03 以上であり、例えば、3 以下、好ましくは 2 以下、より好ましくは 1.5 以下、さらに好ましくは 1 以下、よりいっそう好ましくは 0.25 以下である。

[0121] 本発明の撥水・撥油性皮膜の厚みは、通常、1~50 nm 程度である。  
また炎天下で形成された場合であっても、撥水、撥油性に優れており、接

触角、滑落角（滑り性）のいずれもが優れている。さらには手塗り性にも優れており、ヘーズが小さい。本発明の撥水・撥油性皮膜の接触角は、 $\theta/2$ 法により求めた液量： $3\mu\text{L}$ の水滴の接触角で評価でき、接触角は例えば $97^\circ$ 以上であり、より好ましくは $100^\circ$ 以上であり、更に好ましくは $105^\circ$ 以上であり、上限は特に限定されないが例えば $115^\circ$ である。また、本発明の撥水・撥油性皮膜では、液量 $6\mu\text{L}$ の水滴の滑落角が $30^\circ$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $28^\circ$ 以下であり、更に好ましくは $25^\circ$ 以下であり、下限は例えば $5^\circ$ である。撥水・撥油性皮膜のヘーズは、例えば、 $0.3$ 以下、好ましくは $0.15$ 以下、より好ましくは $0.10$ 以下である。

[0122] さらに本発明の撥水・撥油性皮膜用組成物は保存安定性に優れている。例えば温度 $50^\circ\text{C}$ で30日保管した後の撥水・撥油性皮膜用組成物を炎天下で手塗りで塗布し、得られた皮膜の接触角、滑落角、ヘーズを測定した場合でも、前記範囲を満足することが可能である。

[0123] 本発明の組成物によれば、炎天下での手塗りが可能であるため、屋外などの過酷な条件でも簡便に撥水・撥油性皮膜を形成でき、各種車両や建築物の窓ガラスに好適に用いることができる。

## 実施例

[0124] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0125] 本発明の実施例で用いた測定法は下記の通りである。

[0126] (1) 塗布液の性状の確認

塗布溶液の性状を室内の蛍光灯の下で、目視確認した。

(2) 静的接触角の測定

接触角測定装置（協和界面科学社製 DM700）を用い、 $\theta/2$ 法で液量： $3\mu\text{L}$ にて、皮膜表面の水の接触角を測定した。

## [0127] (3) 滑落角の測定

協和界面科学社製DM700を使用し、滑落法（水滴量：6.0 $\mu$ L、傾斜方法：連続傾斜、滑落検出：滑落後、滑落判定距離：0.25mm）により、皮膜表面の動的撥水特性（滑落角）を測定した。

## [0128] (4) ヘーズ評価

ヘーズメーターHZ-2（スガ試験機）を用いて、D65光源（平均昼光）にて、表面のヘーズ（曇り度）を測定し、手塗り性の評価を行った。

## [0129] [実施例1]

## (コーティング液の作製)

有機ケイ素化合物（A）としてのn-デシルトリメトキシシラン9.40 $\times 10^{-4}$ mol、金属化合物（B）としてのオルトケイ酸テトラエチル（テトラエトキシシラン）3.77 $\times 10^{-3}$ molを、低沸点溶媒（C1）としてのイソプロピルアルコール1.24mlに溶解させ、室温で10分攪拌した。得られた溶液に触媒（F）としての0.01M塩酸水溶液1.265mlを滴下した後、1時間攪拌した。得られた溶液に、イソプロピルアルコール（低沸点溶媒（C1）に相当）で質量比10倍に希釈したマロン酸溶液1.321ml（弱酸（E）に相当）を滴下して、2時間攪拌し、試料溶液1を得た。

得られた試料溶液1をイソプロピルアルコール（低沸点溶媒（C1）に相当）と高沸点溶媒（C2）としてのエチレングリコールと水（水（D）に相当）との混合液（体積比は482：7.13：264）で体積比150倍に希釈し、塗布溶液1を作製した。塗布溶液における各化合物の割合（質量%）は表2に記載の通りである（他の実施例及び比較例について同じ）。

## [0130] (皮膜の作製)

皮膜の作製は炎天下を想定して、50 $^{\circ}$ Cに加熱した基板上行った。具体的には、大気圧プラズマ処理によって表面を活性化させたガラス基板5 $\times$ 5cm<sup>2</sup>（ソーダライムガラス、ミツル光学社）を50 $^{\circ}$ Cまで加熱した後、0.5mlの塗布溶液1をポリウレタン製の不織布にしみ込ませ、ガラス基板全

面に手塗で塗布した。塗布後、常温常湿下で24時間放置して硬化させることによってガラス基板上に皮膜を形成させ、皮膜の評価を行った。

また、前記塗布溶液1を50℃で30日間保管した後に、上記と同様にしてガラス基板上に皮膜を形成させ、皮膜の評価を行った。

[0131] [実施例2]

試料溶液1をイソプロピルアルコール（低沸点溶媒（C1）に相当）と高沸点溶媒（C2）としてのエチレングリコールと水（水（D）に相当）との混合液（体積比は119：1.47：31.3）で体積比30倍に希釈し、塗布溶液2を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

[0132] [実施例3]

試料溶液1をイソプロピルアルコール（低沸点溶媒（C1）に相当）と高沸点溶媒（C2）としてのエチレングリコールと水（水（D）に相当）との混合液（体積比は56.8：0.74：15.6）で体積比15倍に希釈し、塗布溶液3を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

[0133] [実施例4]

有機ケイ素化合物（A）としてのn-オクチルトリエトキシシラン9.20×10<sup>-4</sup>mol、金属化合物（B）としてのオルトケイ酸テトラエチル（テトラエトキシシラン）3.77×10<sup>-3</sup>molを、低沸点溶媒（C1）としてのイソプロピルアルコール1.24mlに溶解させ、室温で10分攪拌した。得られた溶液に触媒（F）としての0.01M塩酸水溶液1.240mlを滴下した後、1時間攪拌した。得られた溶液に、イソプロピルアルコール（低沸点溶媒（C1）に相当）で質量比10倍に希釈したマロン酸溶液1.313ml（弱酸（E）に相当）を滴下して、2時間攪拌し、試料溶液2を得た。

得られた試料溶液2をイソプロピルアルコール（低沸点溶媒（C1）に相当）と高沸点溶媒（C2）としてのエチレングリコールと水（水（D）に相

当)との混合液(体積比は119:1.47:31.2)で体積比30倍に希釈し、塗布溶液4を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

[0134] [実施例5]

有機ケイ素化合物(A)としてのドデシルトリメトキシシラン $9.20 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、金属化合物(B)としてのオルトケイ酸テトラエチル(テトラエトキシシラン) $3.77 \times 10^{-3} \text{mol}$ を、低沸点溶媒(C1)としてのイソプロピルアルコール $1.24 \text{ml}$ に溶解させ、室温で10分攪拌した。得られた溶液に触媒(F)としての0.01M塩酸水溶液 $1.265 \text{ml}$ を滴下した後、1時間攪拌した。得られた溶液に、イソプロピルアルコール(低沸点溶媒(C1)に相当)で質量比10倍に希釈したマロン酸溶液 $1.319 \text{ml}$ (弱酸(E)に相当)を滴下して、2時間攪拌し、試料溶液3を得た。

得られた試料溶液3をイソプロピルアルコール(低沸点溶媒(C1)に相当)と高沸点溶媒(C2)としてのエチレングリコールと水(水(D)に相当)との混合液(体積比は119:1.47:31.2)で体積比30倍に希釈し、塗布溶液5を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

[0135] [実施例6]

試料溶液1をイソプロピルアルコール(低沸点溶媒(C1)に相当)と高沸点溶媒(C2)としてのエチレングリコールと水(水(D)に相当)との混合液(体積比は1376:25.02:1096)で体積比500倍に希釈し、塗布溶液6を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

[0136] [実施例7]

試料溶液1をイソプロピルアルコール(低沸点溶媒(C1)に相当)と高沸点溶媒(C2)としての1,3-ブタンジオールと水(水(D)に相当)との混合液(体積比は119:1.47:31.3)で体積比30倍に希釈

し、塗布溶液7を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

[0137] [実施例8]

有機ケイ素化合物(A)としてのn-デシルトリメトキシシラン $9.40 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、金属化合物(B)としてのオルトケイ酸テトラエチル(テトラエトキシシラン) $3.77 \times 10^{-3} \text{mol}$ を、低沸点溶媒(C1)としてのイソプロピルアルコール $1.24 \text{ml}$ に溶解させ、室温で10分攪拌した。得られた溶液に触媒(F)としての0.01M塩酸水溶液 $1.265 \text{ml}$ を滴下した後、1時間攪拌した。得られた溶液に、水で質量比10倍に希釈したオルトリン酸水溶液 $1.053 \text{ml}$ (弱酸(E)に相当)を滴下して、2時間攪拌し、試料溶液4を得た。

[0138] 得られた試料溶液4をイソプロピルアルコール(低沸点溶媒(C1)に相当)と高沸点溶媒(C2)としてのエチレングリコールと水(水(D)に相当)との混合液(体積比は119:1.47:30.2)で体積比30倍に希釈し、塗布溶液8を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

[0139] [実施例9]

試料溶液1をイソプロピルアルコール(低沸点溶媒(C1)に相当)と高沸点溶媒(C2)としてのプロピレンカーボネートと水(水(D)に相当)との混合液(体積比は120:0.15:31.3)で体積比30倍に希釈し、塗布溶液9を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

[0140] [実施例10]

試料溶液1をイソプロピルアルコール(低沸点溶媒(C1)に相当)と高沸点溶媒(C2)としてのグリセリンと水(水(D)に相当)との混合液(体積比は120:0.15:31.3)で体積比30倍に希釈し、塗布溶液10を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング液、皮膜の作製・評価を行った。

## [0141] [比較例 1]

有機ケイ素化合物 (A) としての *n*-デシルトリメトキシシラン  $1.80 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、金属化合物 (B) としてのオルトケイ酸テトラエチル (テトラエトキシシラン)  $3.50 \times 10^{-3} \text{mol}$  を、低沸点溶媒 (C1) としてのイソプロピルアルコール  $0.940 \text{ml}$  と高沸点溶媒 (C2) としての1-ブタノール  $0.960 \text{ml}$  の混合溶媒に溶解させ、室温で10分攪拌した。得られた溶液に触媒 (F) としての0.01M塩酸水溶液  $1.000 \text{ml}$  を滴下した後、24時間攪拌し比較試料溶液1を得た。

得られた比較試料溶液1をイソプロピルアルコールで体積比30倍に希釈し、比較塗布溶液1を作製した。それ以外は実施例1と同様にして皮膜の作製・評価を行った。

## [0142] [比較例 2]

有機ケイ素化合物 (A) としてのメチルトリエトキシシラン  $2.01 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、金属化合物 (B) としてのオルトケイ酸テトラエチル (テトラエトキシシラン)  $5.24 \times 10^{-3} \text{mol}$  を、高沸点溶媒 (C2) としてのエチレングリコールモノブチルエーテル  $0.559 \text{ml}$  と水 (D)  $2.589 \text{ml}$  の混合溶媒に溶解させ、室温で10分攪拌した。得られた溶液に触媒 (F) としての0.5N酢酸水溶液  $1.046 \text{ml}$  を滴下した後、24時間攪拌し比較塗布溶液2を得た。それ以外は実施例1と同様にして皮膜の作製・評価を行った。

[0143] 実施例及び比較例の結果を表2及び表3に示す。

[0144]

[表2]

表2

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
成分 (質量%)	有機ケイ素 化合物(A)	n-デシル トリメキシシラン	0.0378	0.1898	0.3779	—	—	0.0112
		n-オクチル トリメキシシラン	—	—	—	0.1959	—	—
		ドデシル トリメキシシラン	—	—	—	—	0.2055	—
	金属化合物 (B)	メチルトリメキシシラン	—	—	—	—	—	—
		オルトケイ酸テトラエチル	0.1203	0.6040	1.2030	0.5935	0.5878	0.0357
	低沸点 溶媒(C1)	イソプロピルアルコール	58.010	72.840	71.115	72.861	72.841	48.880
	高沸点 溶媒(C2)	エチレングリコール	1.2152	1.2586	1.2533	1.2587	1.2586	1.2644
		プロピレングリコール	—	—	—	—	—	—
		1,3-ブタンジオール	—	—	—	—	—	—
		グリセリン	—	—	—	—	—	—
		1-ブタノール	—	—	—	—	—	—
		エチレングリコール モノメチルエーテル	—	—	—	—	—	—
	水(D)(塩酸からの水を含む)		40.601	25.028	25.892	25.012	25.028	49.804
	弱酸(E)	マロン酸	0.0158	0.0794	0.1581	0.0789	0.0793	0.0047
		オルトリン酸	—	—	—	—	—	—
		酢酸	—	—	—	—	—	—
	触媒(F)	塩酸 (塩化水素換算)	0.0001	0.0004	0.0007	0.0004	0.0004	0.00002
固形分 濃度	(A)+(B)	0.1581	0.7938	1.5809	0.7894	0.7933	0.0469	
	(A)+(B)+(E)	0.1739	0.8732	1.7390	0.8683	0.8726	0.0516	
	(A)+(E)	0.0536	0.2692	0.5360	0.2748	0.2848	0.0159	
(B)/(A)	モル比	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	質量比	3.2	3.2	3.2	3.0	2.9	3.2	
質量比 (質量%)	$(A)/[(C1)+(C2)] \times 100$	0.064	0.256	0.522	0.264	0.277	0.022	
	$[(A)+(B)]/[(C1)+(C2)]$	0.267	1.071	2.185	1.065	1.071	0.094	
	$(A)/(C1) \times 100$	0.0652	0.2606	0.5314	0.2689	0.2821	0.0229	
	$(B)/(C1) \times 100$	0.2074	0.8292	1.6916	0.8146	0.8070	0.0730	
	$(C2)/(A) \times 100$	3215	663	332	643	612	11289	
	$(C2)/(C1) \times 100$	2.09	1.73	1.76	1.73	1.73	2.59	
	$(C2)/(D) \times 100$	2.99	5.03	4.84	5.03	5.03	2.54	
	$(D)/(A) \times 100$	107410	13187	6852	12768	12179	444679	
	$(C2)/[(A)+(B)] \times 100$	769	159	79	159	159	2696	
$(E)/[(A)+(B)] \times 100$	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		
$(F)/[(A)+(B)] \times 100$	0.0633	0.0504	0.0443	0.0507	0.0504	0.0426		
塗布液の性状 (目視)	調製直後	状態A	状態A	状態A	状態A	状態A	状態A	
	50℃1ヵ月保管後	状態A	状態A	状態A	状態A	状態A	状態A	
50℃基板 手塗皮膜評価 (調製直後)	接触角(°)	107.8	109.4	109.2	106.3	109	109.5	
	滑落角(°)	20.2	26.2	24	23.9	25.5	23	
	ヘーズ	0.07	0.06	0.08	0.08	0.1	0.05	
50℃基板 手塗皮膜評価 (50℃、30日保管後)	接触角(°)	102.3	105	102.8	102.8	106.7	109.4	
	滑落角(°)	21.3	27.3	24.7	24.7	26	23	
	ヘーズ	0.04	0.04	0.07	0.07	0.1	0.05	

状態A=無色透明液体 状態B=半透明ゲル状

[表3]

表3

			実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2
成分 (質量%)	有機ケイ素 化合物(A)	n-デシル トリメキシラン	0.1900	0.1898	0.1919	0.1919	0.0521	—
		n-オクチル トリメキシラン	—	—	—	—	—	—
		n-デシル トリメキシラン	—	—	—	—	—	—
	金属化合物 (B)	メチルトリメキシラン	—	—	—	—	—	7.8360
		オルトケイ酸テトラエチル	0.6047	0.6041	0.6109	0.6109	0.8045	23.868
	低沸点 溶媒(C1)	イソプロピルアルコール	72.925	72.852	73.667	73.663	97.182	—
	高沸点 溶媒(C2)	エチレングリコール	—	1.2587	—	—	—	—
		プロピレングリコール	—	—	0.1384	—	—	—
		1,3-ブタンジオール	1.1433	—	—	—	—	—
		グリセリン	—	—	—	0.1441	—	—
		1-ブタノール	—	—	—	—	0.8580	—
	エチレングリコール モノブチルエーテル	—	—	—	—	—	10.998	
	水(D)(塩酸からの水を含む)		25.057	25.032	25.312	25.310	1.103	56.612
	弱酸(E)	マロン酸	0.0795	—	0.0803	0.0803	—	—
		オルトリン酸	—	0.0633	—	—	—	—
触媒(F)	酢酸	—	—	—	—	—	0.6861	
	塩酸 (塩化水素換算)	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	—	
固形分 濃度	(A)+(B)	0.7947	0.7939	0.8028	0.8028	0.8566	31.7040	
	(A)+(B)+(E)	0.8742	0.8572	0.8831	0.8831	0.8566	32.3901	
	(A)+(E)	0.2695	0.2531	0.2722	0.2722	0.0521	0.6861	
(B)/(A)	モル比	4.0	4.0	4.0	4.0	19.4	2.6	
	質量比	3.2	3.2	3.2	3.2	15.4	—	
質量比 (質量%)	(A)/[(C1)+(C2)] × 100	0.257	0.256	0.260	0.260	0.053	0.000	
	[(A)+(B)]/[(C1)+(C2)]	1.073	1.071	1.088	1.088	0.874	288.271	
	(A)/(C1) × 100	0.2605	0.2605	0.2605	0.2605	0.0536	—	
	(B)/(C1) × 100	0.8292	0.8292	0.8293	0.8293	0.8278	—	
	(C2)/(A) × 100	602	663	72	75	1647	—	
	(C2)/(C1) × 100	1.57	1.73	0.19	0.20	0.88	—	
	(C2)/(D) × 100	4.56	5.03	0.55	0.57	77.79	19.43	
	(D)/(A) × 100	13188	13189	13190	13189	2117	—	
(C2)/[(A)+(B)] × 100	144	159	17	18	100	35		
(E)/[(A)+(B)] × 100	10.0	8.0	10.0	10.0	—	2.2		
(F)/[(A)+(B)] × 100	0.0503	0.0504	0.0498	0.0498	0.0467	—		
塗布液の性状 (目視)	調製直後	状態A	状態A	状態A	状態A	状態A	状態A	
	50℃1ヵ月保管後	状態A	状態A	状態A	状態A	状態A	状態B	
50℃基板 手塗皮膜評価 (調製直後)	接触角(°)	108.7	110.2	108.3	108.3	107.4	60.9	
	濡れ角(°)	25.5	20.5	23.5	20.5	53	61.3	
	ヘーズ	0.11	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	
50℃基板 手塗皮膜評価 (50℃、30日保管後)	接触角(°)	108.4	107.9	108	109.7	92	—	
	濡れ角(°)	20	22	20.5	21.5	55.3	—	
	ヘーズ	0.1	0.1	0.3	0.22	0.08	状態B	

状態A=無色透明液体 状態B=半透明ゲル状

## 請求の範囲

[請求項1]           メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数6～20のアルキル基である炭化水素鎖含有基（AL6～20）と、少なくとも1つの加水分解性基とがケイ素原子に結合している有機ケイ素化合物（A）、

20℃での蒸気圧が1000Pa超であり且つ沸点が120℃未満である低沸点溶媒（C1）、

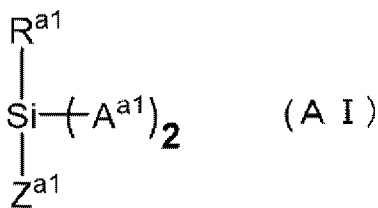
20℃での蒸気圧が1000Pa以下であること及び沸点が120℃以上であることの少なくともいずれかを満たす高沸点溶媒（C2）

、

及びpKaが1以上5以下の弱酸（E）の混合組成物。

[請求項2]           前記有機ケイ素化合物（A）が、下記式（A1）で表される請求項1に記載の組成物。

[化1]



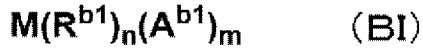
[前記式（A1）中、R<sup>a1</sup>は前記炭化水素鎖含有基（AL6～20）を表し、複数のA<sup>a1</sup>は、それぞれ独立に、前記加水分解性基を表す。Z<sup>a1</sup>は、炭化水素鎖含有基（HC）、または、加水分解性基を表し、Z<sup>a1</sup>が炭化水素鎖含有基（HC）の場合、R<sup>a1</sup>とZ<sup>a1</sup>とは同一であっても異なってもよく、Z<sup>a1</sup>が加水分解性基の場合、Z<sup>a1</sup>とA<sup>a1</sup>とは、同一であっても異なってもよい。また、複数の式（A1）間でR<sup>a1</sup>とZ<sup>a1</sup>とは同一であっても異なってもよい。]

[請求項3]           少なくとも1つの加水分解性基が金属原子に結合しており、  
メチレン基の一部が酸素原子に置き換わっていてもよい炭素数1～5の炭化水素基である炭化水素鎖含有基（HC1～5）が前記金属原

子に結合していてもよい金属化合物（B）が混合されている請求項1又は2に記載の組成物。

[請求項4] 前記金属化合物（B）が、下記式（BI）で表されるものである請求項3に記載の組成物。

[化2]



[前記式（BI）中、Mは、Al、Fe、In、Ge、Hf、Si、Ti、Sn、Zr、または、Taを表す。

nは0又は1を表し、mは1以上の整数を表す。nとmの合計は金属Mの価数と等しい。

R<sup>b1</sup>は、前記炭化水素鎖含有基（HC1～5）を表す。A<sup>b1</sup>は、前記加水分解性基を表し、A<sup>b1</sup>が複数の場合、複数のA<sup>b1</sup>は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。]

[請求項5] 前記有機ケイ素化合物（A）に対する前記金属化合物（B）のモル比が0.1倍以上4.8倍以下である請求項3又は4に記載の組成物。

[請求項6] 前記低沸点溶媒（C1）がアルコール系溶媒である請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

[請求項7] 前記高沸点溶媒（C2）の溶解度パラメータが14.0（cal/cm<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>以上である請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

[請求項8] 水（D）が混合されており、この水（D）100質量%に対して、前記高沸点溶媒（C2）の比率が0.01～30質量%である請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

[請求項9] 前記弱酸（E）が多価カルボン酸化合物またはリン酸化合物である請求項1～8のいずれかに記載の組成物。

[請求項10] 前記弱酸（E）のpKaが4.3以下である請求項1～9のいずれかに記載の組成物。

[請求項11] 触媒（F）が混合されている請求項1～10のいずれかに記載の組成物。

- [請求項12] 前記触媒（F）がpKa 1未満の強酸である請求項11に記載の組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の組成物を硬化した膜。
- [請求項14] 滑落角が30°以下である請求項12に記載の膜。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/009079

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  C08G 77/04(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C08K 5/05(2006.01)i; C08K 5/092(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C09D 183/00(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i                  FI: C08L83/04; C09D 183/00; C09D7/63; C09D5/02; C09D7/61; C08K5/05; C08K5/092; C08K3/32; C08G77/04                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  C08G77/04; C09D5/02; C08K5/05; C08K5/092; C08L83/04; C09D183/00; C08K3/32; C09D7/61; C09D7/63                  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 1971-2020                  Registered utility model specifications of Japan 1996-2020                  Published registered utility model applications of Japan 1994-2020                  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																				
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2017-201008 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 09.11.2017 (2017-11-09) table 7-2, example 5, paragraph [0160], etc.</td> <td>1-11, 13-14 12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-172660 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 08.11.2018 (2018-11-08) table 5, examples 1-9, paragraph [0144], etc.</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/068103 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06.05.2016 (2016-05-06)</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-213181 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17.10.2013 (2013-10-17)</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/068118 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06.05.2016 (2016-05-06)</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	JP 2017-201008 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 09.11.2017 (2017-11-09) table 7-2, example 5, paragraph [0160], etc.	1-11, 13-14 12	X	JP 2018-172660 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 08.11.2018 (2018-11-08) table 5, examples 1-9, paragraph [0144], etc.	1-14	A	WO 2016/068103 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06.05.2016 (2016-05-06)	1-14	A	JP 2013-213181 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17.10.2013 (2013-10-17)	1-14	A	WO 2016/068118 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06.05.2016 (2016-05-06)	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X A	JP 2017-201008 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 09.11.2017 (2017-11-09) table 7-2, example 5, paragraph [0160], etc.	1-11, 13-14 12																		
X	JP 2018-172660 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 08.11.2018 (2018-11-08) table 5, examples 1-9, paragraph [0144], etc.	1-14																		
A	WO 2016/068103 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06.05.2016 (2016-05-06)	1-14																		
A	JP 2013-213181 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17.10.2013 (2013-10-17)	1-14																		
A	WO 2016/068118 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 06.05.2016 (2016-05-06)	1-14																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* 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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>																				
Date of the actual completion of the international search 07 May 2020 (07.05.2020)		Date of mailing of the international search report 19 May 2020 (19.05.2020)																		
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/JP2020/009079

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 2017-201010 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 09.11.2017 (2017-11-09)	1-14
P, A	WO 2019/189793 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 03.10.2019 (2019-10-03) tables 1-4, examples 1-11, paragraph [0037], etc.	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/009079

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-201008 A	09 Nov. 2017	WO 2017/188329 A1 TW 201835288 A CN 109071817 A KR 10-2019-0003631 A	
JP 2018-172660 A	08 Nov. 2018	WO 2018/180983 A1 TW 201837100 A CN 110475836 A KR 10-2019-0135507 A	
WO 2016/068103 A1	06 May 2016	US 2017/0313902 A1 KR 10-2017-0078718 A CN 107109119 A TW 201623564 A	
JP 2013-213181 A	17 Oct. 2013	(Family: none)	
WO 2016/068118 A1	06 May 2016	US 2017/0313833 A1 KR 10-2017-0078719 A CN 107109123 A TW 201623488 A	
JP 2017-201010 A	09 Nov. 2017	US 2019/0119502 A1 WO 2017/188332 A1 TW 201835289 A CN 109072002 A KR 10-2019-0003633 A	
WO 2019/189793 A1	03 Oct. 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 77/04(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C08K 5/05(2006.01)i; C08K 5/092(2006.01)i;                  C08L 83/04(2006.01)i; C09D 183/00(2006.01)i; C08K 3/32(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i;                  C09D 7/63(2018.01)i                  FI: C08L83/04; C09D183/00; C09D7/63; C09D5/02; C09D7/61; C08K5/05; C08K5/092; C08K3/32; C08G77/04</p>																																						
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G77/04; C09D5/02; C08K5/05; C08K5/092; C08L83/04; C09D183/00; C08K3/32; C09D7/61; C09D7/63</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																												
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																																					
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																																					
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																																					
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																																					
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2017-201008 A（住友化学株式会社）09.11.2017（2017-11-09） 表7-2、実施例5、[0160]等</td> <td>1-11、13-14  12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-172660 A（住友化学株式会社）08.11.2018（2018-11-08） 表5、実施例1-9、[0144]等</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/068103 A1（住友化学株式会社）06.05.2016（2016-05-06）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-213181 A（独立行政法人産業技術総合研究所）17.10.2013（2013-10-17）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/068118 A1（住友化学株式会社）06.05.2016（2016-05-06）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-201010 A（住友化学株式会社）09.11.2017（2017-11-09）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2019/189793 A1（住友化学株式会社）03.10.2019（2019-10-03） 表1-4、実施例1-11、[0037]等</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 2017-201008 A（住友化学株式会社）09.11.2017（2017-11-09） 表7-2、実施例5、[0160]等	1-11、13-14  12	X	JP 2018-172660 A（住友化学株式会社）08.11.2018（2018-11-08） 表5、実施例1-9、[0144]等	1-14	A	WO 2016/068103 A1（住友化学株式会社）06.05.2016（2016-05-06）	1-14	A	JP 2013-213181 A（独立行政法人産業技術総合研究所）17.10.2013（2013-10-17）	1-14	A	WO 2016/068118 A1（住友化学株式会社）06.05.2016（2016-05-06）	1-14	A	JP 2017-201010 A（住友化学株式会社）09.11.2017（2017-11-09）	1-14	P, A	WO 2019/189793 A1（住友化学株式会社）03.10.2019（2019-10-03） 表1-4、実施例1-11、[0037]等	1-14	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																				
X A	JP 2017-201008 A（住友化学株式会社）09.11.2017（2017-11-09） 表7-2、実施例5、[0160]等	1-11、13-14  12																																				
X	JP 2018-172660 A（住友化学株式会社）08.11.2018（2018-11-08） 表5、実施例1-9、[0144]等	1-14																																				
A	WO 2016/068103 A1（住友化学株式会社）06.05.2016（2016-05-06）	1-14																																				
A	JP 2013-213181 A（独立行政法人産業技術総合研究所）17.10.2013（2013-10-17）	1-14																																				
A	WO 2016/068118 A1（住友化学株式会社）06.05.2016（2016-05-06）	1-14																																				
A	JP 2017-201010 A（住友化学株式会社）09.11.2017（2017-11-09）	1-14																																				
P, A	WO 2019/189793 A1（住友化学株式会社）03.10.2019（2019-10-03） 表1-4、実施例1-11、[0037]等	1-14																																				
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																					
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																					
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																					
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																																					
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																						
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																						
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.05.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.05.2020</p>																																					
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>中落 臣諭 4J 1202</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																																					

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/009079

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-201008	A	09.11.2017	WO	2017/188329	A1	
				TW	201835288	A	
				CN	109071817	A	
				KR	10-2019-0003631	A	
-----							
JP	2018-172660	A	08.11.2018	WO	2018/180983	A1	
				TW	201837100	A	
				CN	110475836	A	
				KR	10-2019-0135507	A	
-----							
WO	2016/068103	A1	06.05.2016	US	2017/0313902	A1	
				KR	10-2017-0078718	A	
				CN	107109119	A	
				TW	201623564	A	
-----							
JP	2013-213181	A	17.10.2013	(ファミリーなし)			
-----							
WO	2016/068118	A1	06.05.2016	US	2017/0313833	A1	
				KR	10-2017-0078719	A	
				CN	107109123	A	
				TW	201623488	A	
-----							
JP	2017-201010	A	09.11.2017	US	2019/0119502	A1	
				WO	2017/188332	A1	
				TW	201835289	A	
				CN	109072002	A	
				KR	10-2019-0003633	A	
-----							
WO	2019/189793	A1	03.10.2019	(ファミリーなし)			
-----							