

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月3日(03.01.2019)

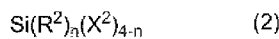


(10) 国際公開番号
WO 2019/004058 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/00 (2006.01) *C09D 5/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/023643
- (22) 国際出願日: 2018年6月21日(21.06.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-128033 2017年6月29日(29.06.2017) 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: 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).
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). 宮本 知典 (MIYAMOTO, Tomonori); 〒5548558 大阪府
- (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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: COMPOSITION

(54) 発明の名称: 組成物



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composition for obtaining, by a simple application method, a coating film which has a satisfactory appearance and from which droplets can be easily removed. The composition comprises a silane compound (A) represented by formula (1), a silane compound (B) represented by formula (2), and a solvent (C), and is characterized in that the total content of the silane compounds (A) and (B) is 0.015-0.70 mass% with respect to the composition, the amount of which is taken as 100 mass%. [R¹ represents a C₆ or higher hydrocarbon group, and any -CH₂- contained in the hydrocarbon group may have been replaced with -O-. X¹ represents a hydrolyzable group. R² represents a C₁₋₅ hydrocarbon group. X² represents a hydrolyzable group. Symbol n is 0 or 1.]

(57) 要約: 簡便な塗布方法によって、液滴を容易に除去できる外観の良い皮膜を得るための組成物を提供することを目的とする。下記式(1)で表されるシラン化合物(A)、下記式(2)で表されるシラン化合物(B)及び溶剤(C)を含む組成物であって、前記組成物100質量%中の前記シラン化合物(A)及び(B)の合計含有量が0.015質量%以上、0.70質量%以下であることを特徴とする組成物。[R¹は炭素数6以上の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる-C₂H₄-は-O-に置き換わっていてもよい。X¹は加水分解性基を表す。R²は炭素数1~5の炭化水素基を表す。X²は加水分解性基を表す。nは0又は1である。]



WO 2019/004058 A1

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：組成物

技術分野

[0001] 本発明は組成物に関する。

背景技術

[0002] 各種の表示装置、光学素子、半導体素子、建築材料、自動車部品、ナノインプリント技術等において、基材の表面に液滴が付着することにより、基材の汚れや腐食、さらにこの汚れや腐食に由来する性能低下等の問題が生じる場合があり、付着した液滴が容易に除去できることが求められる。

[0003] 例えば特許文献1、2は、有機ケイ素化合物（A）と金属化合物（B）とを、所定のモル比で含む撥水撥油コーティング組成物をスピコートによってガラス基板上に塗布し、乾燥させることによって透明皮膜を得たことを開示しており、この透明皮膜は、水滴の滑落速度に優れることが記載される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/068118号

特許文献2：国際公開第2016/068103号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記した特許文献1、2ではスピコートによって透明皮膜を形成しているが、スピコーターのような機械を用いなくても、手塗り、霧吹き等の簡便な手法によって、液滴を容易に除去可能（水滴の滑落性が良好）で、且つ、外観の良い（透明性など）皮膜を形成できる組成物は未だ検討されていなかった。

[0006] そこで、本発明は、簡便な塗布方法によって、液滴を容易に除去できる外観の良い皮膜を得るための組成物を提供することを目的とする。

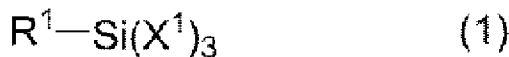
課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を達成した本発明は以下の通りである。

[1] 下記式(1)で表されるシラン化合物(A)、下記式(2)で表されるシラン化合物(B)及び溶剤(C)を含む組成物であって、

前記組成物100質量%中の前記シラン化合物(A)及び(B)の合計含有量が0.015質量%以上、0.70質量%以下であることを特徴とする組成物。

[化1]

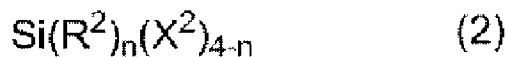


[式(1)中、

R¹は炭素数6以上の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる-C₂H₂-は-O-に置き換わっていてもよい。

X¹は加水分解性基を表す。]

[化2]



[式(2)中、

R²は炭素数1~5の炭化水素基を表す。

X²は加水分解性基を表す。

nは0又は1である。]

[2] 前記シラン化合物(A)に対する前記シラン化合物(B)のモル比が0.1以上、4.8以下である[1]に記載の組成物。

[3] 前記シラン化合物(A)に対する前記シラン化合物(B)のモル比が0.1以上、1.2以下である[2]に記載の組成物。

[4] 前記溶剤(C)が、アルコール系溶剤である[1]~[3]のいずれかに記載の組成物。

[5] 前記溶剤(C)よりも20℃における蒸気圧の高い溶剤(D)を更に含む[4]に記載の組成物。

[6] 前記溶剤(D)の20℃における蒸気圧が8.0kPa以上である[5]に記載の組成物。

[7] [1] ~ [6] のいずれかに記載の組成物を硬化した膜。

発明の効果

[0008] 本発明の組成物は、所定のシラン化合物（A）と（B）とを、合計で0.015質量%以上、0.70質量%以下という少量含んでいるため、手塗りや霧吹きといった簡便な方法で、水滴の滑落性及び外観の両者が良好な皮膜を形成できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の組成物は、下記式（1）で表されるシラン化合物（A）及び下記式（2）で表されるシラン化合物（B）を合計で、組成物100質量%中に0.015質量%以上、0.70質量%以下含む点に特徴を有している。シラン化合物（A）及び（B）の合計量が0.015質量%以上であると、水滴の滑落性を良好にでき、また該合計量が0.70質量%以下であると、皮膜の外観を良好にできる。シラン化合物（A）及び（B）の合計量は、好ましくは0.05質量%以上であり、より好ましくは0.1質量%以上であり、更に好ましくは0.2質量%以上であり、また0.65質量%以下が好ましく、より好ましくは0.60質量%以下である。

[0010] 以下、シラン化合物（A）及びシラン化合物（B）についてそれぞれ説明する。

[0011] 1. シラン化合物（A）

シラン化合物（A）は、下記式（1）で表される。

[0012] [化3]



[0013] 上記式（1）中、

R¹は炭素数6以上の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる—CH₂—は—O—に置き換わっていてもよい。X¹は加水分解性基を表す。

[0014] R¹は、飽和炭化水素基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましく、直鎖状アルキル基であることがさらに好

ましい。また、 R^1 で表れる炭化水素基の炭素数は、7以上が好ましく、より好ましくは8以上であり、また30以下が好ましく、より好ましくは20以下であり、更に好ましくは15以下である。なお、 R^1 で表される炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ に置き換わっている場合には、置き換わった $-O-$ の数も炭素原子数としてカウントする。

[0015] R^1 で表される炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ に置き換わった基としては、アルキレンオキシ単位を1又は2以上含む基が挙げられる。アルキレンオキシ単位としては、エチレンオキシ単位、プロピレンオキシ単位などが挙げられ、エチレンオキシ単位であることが好ましい。

[0016] R^1 で表される炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ が $-O-$ に置き換わった基は、例えば $-R^3-(R^4-O)_{n1}-R^5$ と表すことができ、 R^3 は単結合又は炭素数1~4の2価の炭化水素基を表し、 R^4 は炭素数2~3の2価の炭化水素基を表し、 R^5 は水素原子又は炭素数1~4の1価の炭化水素基を表し、 $n1$ は1~10の整数を表す。但し、前記 $-R^3-(R^4-O)_{n1}-R^5$ に含まれる炭素及び酸素の原子数の合計は6以上である。 R^3 は2価の炭化水素基であることが好ましく、 R^3 で表される2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の2価の飽和炭化水素基が挙げられ、 R^4 としては、エチレン基、プロピレン基等の2価の飽和炭化水素基が挙げられ、 R^5 としては炭素数1~4の1価の炭化水素基が好ましく、 R^5 で表される1価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の1価の飽和炭化水素基が挙げられる。

[0017] R^1 で表される炭化水素基としては、炭素数が6以上、30以下の直鎖状アルキル基が好ましく、中でもヘキシル基、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、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基が好ましく、特にオクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基が好ましい。

[0018] 上記式(1)において、 X^1 で表され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)を与える基が挙げられ、好ましくは炭素

数1～6のアルコキシ基、シアノ基、アセトキシ基、塩素原子及びイソシアネート基等が挙げられる。3つのX¹は同一であっても異なってもよく、同一であることが好ましい。X¹としては、炭素数1～6（より好ましくは1～4）のアルコキシ基又はシアノ基であることが好ましく、炭素数1～6（より好ましくは1～4）のアルコキシ基であることがより好ましく、全てのX¹が炭素数1～6（より好ましくは1～4）のアルコキシ基であることがさらに好ましい。

[0019] シラン化合物（A）としては、R¹が炭素数6～18（より好ましくは7～13）の直鎖状アルキル基であり、全てのX¹が同一の基であって、炭素数1～6（より好ましくは1～4、更に好ましくは1～2）のアルコキシ基であるものが好ましい。

[0020] シラン化合物（A）としては、具体的には、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチ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、ノニルトリメトキシシラン、ノニ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、ウンデシルトリメトキシシラン、ウンデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、トリデシルトリメトキシシラン、トリデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ペンタデシルトリメトキシシラン、ペンタデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘプタデシルトリメトキシシラン、ヘプタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、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、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシ

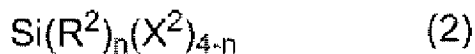
シラン、オクタデシルトリエトキシシランが好ましい。

[0021] シラン化合物（A）は、1種のみを用いてもよいし、複数を併用してもよい。

[0022] 2. シラン化合物（B）

シラン化合物（B）は下記式（2）で表される。

[0023] [化4]



[0024] 上記式（2）中、 R^2 は炭素数1～5の炭化水素基を表し、 X^2 は加水分解性基を表し、 n は0又は1である。

[0025] R^2 は、飽和炭化水素基であることが好ましく、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましく、直鎖状アルキル基であることが更に好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

[0026] 上記式（2）の X^2 で表される加水分解性基は、前記 X^1 で表される加水分解性基と同様の基が挙げられ、好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基、アセトキシ基、塩素原子及びイソシアネート基等が挙げられる。3つの X^2 は同一であっても異なってもよく、同一であることが好ましい。 X^2 としては、炭素数1～6（より好ましくは1～4）のアルコキシ基又はイソシアネート基が好ましく、炭素数1～6（より好ましくは1～4）のアルコキシ基がより好ましく、全ての X^2 が炭素数1～6（より好ましくは1～4）のアルコキシ基であることがさらに好ましい。

[0027] また上記式（2）において、 n は0であることが好ましい。

[0028] シラン化合物（B）としては、 n が0であり、 X^2 が炭素数1～6（より好ましくは1～3）であるアルコキシ基であるものが好ましい。

[0029] シラン化合物（B）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、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

- [0030] シラン化合物（B）は、1種のみを用いてもよいし、複数を併用してもよい。
- [0031] シラン化合物（A）に対するシラン化合物（B）のモル比（B/A）は、通常0.1以上4.8以下であり、該モル比が前記範囲であると、皮膜表面の水滴の滑落性をより向上できる。該モル比は0.5以上であることがより好ましく、更に好ましくは1以上であり、一層好ましくは2以上であり、特に4以上が好ましい。また、該モル比は4.0以下であることが好ましく、より好ましくは2.5以下であり、更に好ましくは1.2以下、1.0以下が特に好ましく、最も好ましくは0.8以下である。該モル比は0.1以上、1.2以下であることも好ましい。
- [0032] 本発明の組成物は、上記したシラン化合物（A）及び（B）に加えて、さらに溶剤（C）を含んでいる。
- [0033] 溶剤（C）としては、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アミド系溶剤等の親水性有機溶剤が挙げられる。これらの溶剤は1種のみを用いても良いし、2種以上を併用してもよい。
- [0034] アルコール系溶剤としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等が挙げられる。エーテル系溶剤としては、ジメトキシエタン、ジオキサン等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられ、アミド系溶剤としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。中でも、溶剤（C）は、アルコール系溶剤（特に1-プロパノール、または2-プロパノール）、ケトン系溶剤（特にメチルイソブチルケトン）であることが好ましく、アルコール系溶剤であることがより好ましい。溶剤は、後述する基材の材質に合わせて調整することができ、例えば有機系材料の基材を用いる場合はケトン系溶剤を用いることが好ましく、無機系材料の基材を用いる場合はアルコール系溶剤を用いることが好ましい。
- [0035] また、溶剤（C）としてアルコール系溶剤を用いると共に、該溶剤（C）

よりも20℃における蒸気圧の高い溶剤(D)を更に含むことが好ましい。本発明の組成物が溶剤(C)及び溶剤(D)を含むと、特に手塗りで本発明の組成物から皮膜を形成する場合にも外観の良好な皮膜を形成できるため好ましい。前記溶剤(D)の20℃における蒸気圧は、例えば8.0kPa以上であることが好ましく、10.0kPa以上であることがより好ましく、更に好ましくは12.0kPa以上であり、一層好ましくは14.0kPa以上であり、上限は特に限定されないが例えば50kPa以下である。また、溶剤(C)と溶剤(D)とを共に含む場合の溶剤(C)としてのアルコール系溶剤は、20℃における蒸気圧が8.0kPa未満であることが好ましく、6.0kPa以下であることがより好ましく、更に好ましくは5.0kPa以下である。下限は特に限定されないが、例えば0.0001kPa以上である。例えば、溶剤(C)として1-プロパノール及び2-プロパノールの少なくとも1種を用い、溶剤(D)としてテトラヒドロフラン、アセトン及びメチルエチルケトンの少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0036] 前記溶剤(D)を含む場合、溶剤(C)及び溶剤(D)の合計100質量%中、溶剤(D)が30質量%以上であることが好ましく、より好ましくは40質量%以上であり、また99.7質量%以下が好ましく、99質量%以下がより好ましい。

[0037] 本発明の組成物は、シラン化合物(A)及びシラン化合物(B)の加水分解、並びに重縮合を促進させるための触媒(E)を含んでいてもよい。触媒(E)としては、塩化水素(但し、通常、塩酸として使用)、硝酸、酢酸等の酸性化合物；アンモニア、アミン等の塩基性化合物；アルミニウムエチルアセトアセテート化合物等の有機金属化合物等を用いることができる。触媒(E)の含有量は、シラン化合物(A)及びシラン化合物(B)の合計100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.005質量部以上、さらに好ましくは0.01質量部以上であり、好ましくは3質量部以下、より好ましくは1質量部以下、さらに好ましくは0.1質量部以下である。

- [0038] 本発明の組成物は、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、各種の添加剤等のその他の成分を含有していてもよい。
- [0039] 本発明の組成物を基材と接触させる方法としては、ディップコーティング法、手塗り(布等に液を染み込ませ、基材に塗りこむ方法。基板上を複数回往復させることが好ましい。)、かけ流し(スポイトなどを用いて基材に液をそのままかけ、塗布する方法)、霧吹き(霧吹きを用いて基材に塗布する方法)、あるいはこれらを組み合わせた方法などが挙げられる。
- [0040] 本発明の組成物を基材と接触させた状態で、空气中、常温で静置(例えば10分~48時間、好ましくは10時間~48時間)することで、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、組成物が硬化して基材上に皮膜を形成できる。得られた皮膜を更に乾燥させることも好ましい。皮膜の膜厚は、1nm以上であることが好ましく、より好ましくは1.5nm以上であり、上限は例えば15nm以下であり、10nm以下であってもよい。皮膜の膜厚が一定以上であることで良好な撥水性を安定して示すことが期待できるため、好ましい。また、一定以下であると外観が良好になることが期待できるため、好ましい。
- [0041] 本発明の組成物を接触させる基材の形状は、平面又は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。また基材の材質としては、有機系材料、無機系材料が挙げられる。前記有機系材料としては、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、シリコン樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂；等が挙げられる。無機系材料としては、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。

[0042] 前記基材には予め易接着処理を施しておいてもよい。易接着処理としては、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良いし、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良い。

[0043] 本発明の組成物を硬化して得られる皮膜は、滑落性と外観に優れる。滑落性は、 20° に傾けた基板の皮膜の上に $50\mu\text{L}$ の水滴を滴下し、初期滴下位置から水滴が 1.5cm 滑落するまでの滑落速度で評価することができる。該滑落速度は例えば $8\text{mm}/\text{秒}$ 以上であり、好ましくは $10\text{mm}/\text{秒}$ 以上であり、より好ましくは $20\text{mm}/\text{秒}$ 以上であり、更に好ましくは $30\text{mm}/\text{秒}$ 以上である。滑落速度の上限は、例えば $100\text{mm}/\text{秒}$ である。また、本発明の組成物を硬化して得られる皮膜のヘーズ値は、例えば 0.17% 以下であり、好ましくは 0.15% 以下であり、より好ましくは 0.12% 以下である。ヘーズ値の下限は、例えば 0.01% である。

[0044] 本発明の組成物を用いることで、液滴滑り性と外観に優れた皮膜を提供することができる。該皮膜は、建築材料、自動車部品、工場設備などに有用である。

実施例

[0045] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前記、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。

[0046] 実施例 1

シラン化合物 (A) として n -デシルトリメトキシシラン $1.5 \times 10^{-3}\text{mol}$ 、シラン化合物 (B) として オルトケイ酸テトラエチル (テトラエトキシシラン) $3.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ を、イソプロピルアルコール (2-プロパノール) 2.72ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01M 塩酸水溶液を 1.17ml 滴下し、室温で 24 時

間攪拌して試料溶液 1 を作製した。前記試料溶液 1 をイソプロピルアルコールで体積比 300 倍に希釈し、塗布溶液 1 を作製した。5 cm×5 cm のガラス基板 (EAGLE XG、Corning 社製) を仰角 80° となるように設置し、霧吹きを用いて塗布溶液 1 を 1.5 ml 吹き付けた後、常温で 24 時間放置して乾燥させ、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0047] 実施例 2

シラン化合物 (A) として n-デシルトリメトキシシラン 9.4×10^{-4} mol、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル 3.8×10^{-3} mol を、イソプロピルアルコール 2.63 ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01 M 塩酸水溶液を 1.27 ml 滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 2 を作製した。前記試料溶液 2 をイソプロピルアルコールで体積比 300 倍に希釈し、塗布溶液 2 を作製した。塗布溶液 2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0048] 実施例 3

シラン化合物 (A) として n-デシルトリメトキシシラン 5.4×10^{-4} mol、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル 4.3×10^{-3} mol を、イソプロピルアルコール 2.56 ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01 M 塩酸水溶液を 1.33 ml 滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 3 を作製した。前記試料溶液 3 をイソプロピルアルコールで体積比 300 倍に希釈し、塗布溶液 3 を作製した。塗布溶液 3 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0049] 実施例 4

シラン化合物 (A) として n-デシルトリメトキシシラン 1.8×10^{-4} mol、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル 4.8×10^{-3} mol を、イソプロピルアルコール 2.50 ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01 M 塩酸水溶液を 1.39

m l 滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液4を作製した。前記試料溶液4をイソプロピルアルコールで体積比300倍に希釈し、塗布溶液4を作製した。塗布溶液4を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0050] 実施例5

シラン化合物(A)としてn-デシルトリメトキシシラン 1.5×10^{-3} mol、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル 3.0×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.72mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液を1.17ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液5を作製した。前記試料溶液5をイソプロピルアルコールで体積比500倍に希釈し、塗布溶液5を作製した。塗布溶液5を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0051] 実施例6

シラン化合物(A)としてn-デシルトリメトキシシラン 9.4×10^{-4} mol、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル 3.8×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.63mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液を1.27ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液6を作製した。前記試料溶液6をイソプロピルアルコールで体積比500倍に希釈し、塗布溶液6を作製した。塗布溶液6を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0052] 実施例7

シラン化合物(A)としてn-デシルトリメトキシシラン 5.4×10^{-4} mol、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル 4.3×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.56mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液を1.33ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液7を作製した。前記試料溶液

7をイソプロピルアルコールで体積比500倍に希釈し、塗布溶液7を作製した。塗布溶液7を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0053] 実施例8

シラン化合物(A)としてn-デシルトリメトキシシラン 1.5×10^{-3} mol、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル 3.0×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.72mlに溶解させ、室温で20分撹拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液を1.17ml滴下し、室温で24時間撹拌して試料溶液8を作製した。前記試料溶液8をイソプロピルアルコールで体積比1500倍に希釈し、塗布溶液8を作製した。塗布溶液8を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0054] 実施例9

シラン化合物(A)としてn-デシルトリメトキシシラン 9.4×10^{-4} mol、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル 3.8×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.63mlに溶解させ、室温で20分撹拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液を1.27ml滴下し、室温で24時間撹拌して試料溶液9を作製した。前記試料溶液9をイソプロピルアルコールで体積比200倍に希釈し、塗布溶液9を作製した。塗布溶液9を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0055] 実施例10

シラン化合物(A)としてn-デシルトリメトキシシラン 9.4×10^{-4} mol、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル 3.8×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.63mlに溶解させ、室温で20分撹拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液を1.27ml滴下し、室温で24時間撹拌して試料溶液10を作製した。前記試料溶液10をイソプロピルアルコールで体積比500倍に希釈し、塗布溶液10

を作製した。5 cm×5 cmのガラス基板（EAGLE XG、Corning社製）を仰角80°となるように設置し、スポイトを用いて1.5 mlの塗布溶液10をガラス基板全面にわたってかけ流し、常温で24時間放置して乾燥させ、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0056] 実施例11

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 9.4×10^{-4} mol、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 3.8×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.63 mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒（E）として0.01 M塩酸水溶液を1.27 ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液11を作製した。前記試料溶液11をイソプロピルアルコールで体積比500倍に希釈し、塗布溶液11を作製した。5 cm×5 cmのガラス基板（EAGLE XG、Corning社製）を、塗布溶液11で満たされた容器へ1秒以上漬けたあと上方に引き上げ、常温で24時間放置して乾燥させ、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0057] 実施例12

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 2.8×10^{-3} mol、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 1.4×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.92 mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒（E）として0.01 M塩酸水溶液を0.97 ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液12を作製した。前記試料溶液12をアセトンで体積比50倍に希釈し、塗布溶液12を作製した。ベンコット（登録商標、旭化成（株）製）に1.5 mlの塗布溶液12を染みこませ、5 cm×5 cmのガラス基板（EAGLE XG、Corning社製）に手塗りで同一箇所時間に置かず連続で3回重ね塗りし、常温で24時間放置して乾燥させ、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0058] 実施例13

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 2.2×10^{-3} mol

○ 1、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 2.2×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール 2.82 mlに溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒（E）として 0.01 M塩酸水溶液を 1.07 ml滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 13 を作製した。前記試料溶液 13 をアセトンで体積比 50 倍に希釈し、塗布溶液 13 を作製した。塗布溶液 13 を用いたこと以外は実施例 12 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0059] 実施例 14

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 1.5×10^{-3} mol、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 3.0×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール 2.72 mlに溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒（E）として 0.01 M塩酸水溶液を 1.17 ml滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 14 を作製した。前記試料溶液 14 をアセトンで体積比 50 倍に希釈し、塗布溶液 14 を作製した。塗布溶液 14 を用いたこと以外は実施例 12 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0060] 実施例 15

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 9.4×10^{-4} mol、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 3.8×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール 2.63 mlに溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒（E）として 0.01 M塩酸水溶液を 1.27 ml滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 15 を作製した。前記試料溶液 15 をアセトンで体積比 50 倍に希釈し、塗布溶液 15 を作製した。塗布溶液 15 を用いたこと以外は実施例 12 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0061] 実施例 16

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 5.4×10^{-4} mol、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 4.3×10^{-3} mol

o l を、イソプロピルアルコール 2.56 ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01 M 塩酸水溶液を 1.33 ml 滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 16 を作製した。前記試料溶液 16 をアセトンで体積比 50 倍に希釈し、塗布溶液 16 を作製した。塗布溶液 16 を用いたこと以外は実施例 12 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0062] 実施例 17

シラン化合物 (A) として n-デシルトリメトキシシラン 3.8×10^{-4} mol、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル 4.5×10^{-3} mol を、イソプロピルアルコール 2.54 ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01 M 塩酸水溶液を 1.35 ml 滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 17 を作製した。前記試料溶液 17 をアセトンで体積比 50 倍に希釈し、塗布溶液 17 を作製した。塗布溶液 17 を用いたこと以外は実施例 12 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0063] 実施例 18

シラン化合物 (A) として n-デシルトリメトキシシラン 3.5×10^{-3} mol、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル 3.5×10^{-4} mol を、イソプロピルアルコール 3.05 ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01 M 塩酸水溶液を 0.85 ml 滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 18 を作製した。前記試料溶液 18 をアセトンで体積比 150 倍に希釈し、塗布溶液 18 を作製した。塗布溶液 18 を用いたこと以外は実施例 12 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0064] 実施例 19

シラン化合物 (A) として n-デシルトリメトキシシラン 2.8×10^{-3} mol、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル 1.4×10^{-3} mol を、イソプロピルアルコール 2.92 ml に溶解させ、室温で 20 分攪

拌した。得られた溶液に触媒（E）として0.01M塩酸水溶液を0.97 ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液19を作製した。前記試料溶液19をアセトンで体積比150倍に希釈し、塗布溶液19を作製した。塗布溶液19を用いたこと以外は実施例12と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0065] 実施例20

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 2.2×10^{-3} mol、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 2.2×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.82 mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒（E）として0.01M塩酸水溶液を1.07 ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液20を作製した。前記試料溶液20をアセトンで体積比150倍に希釈し、塗布溶液20を作製した。塗布溶液20を用いたこと以外は実施例12と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0066] 実施例21

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 1.5×10^{-3} mol、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 3.0×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.72 mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒（E）として0.01M塩酸水溶液を1.17 ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液21を作製した。前記試料溶液21をアセトンで体積比150倍に希釈し、塗布溶液21を作製した。塗布溶液21を用いたこと以外は実施例12と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0067] 実施例22

シラン化合物（A）としてn-デシルトリメトキシシラン 9.4×10^{-4} mol、シラン化合物（B）としてオルトケイ酸テトラエチル 3.8×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.63 mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒（E）として0.01M塩酸水溶液を1.27

m l 滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液22を作製した。前記試料溶液22を、アセトンとイソプロピルアルコールの混合溶液で体積比50倍に希釈して、アセトンとイソプロピルアルコールの体積比が約50/50となるようにし、塗布溶液22を作製した。塗布溶液22を用いたこと以外は実施例12と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0068] 実施例23

シラン化合物(A)としてヘキシルトリメトキシシラン 1.0×10^{-3} mol、シラン化合物(B)としてオルトケイ酸テトラエチル 4.0×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.54mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液を1.34ml滴下し、室温で24時間攪拌して試料溶液23を作製した。前記試料溶液23を、イソプロピルアルコールで体積比500倍に希釈し、塗布溶液23を作製した。塗布溶液23を用いた以外は、実施例1と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0069] 実施例24

シラン化合物(A)としてn-オクチルトリメトキシシラン 9.6×10^{-4} mol、シラン化合物(B)として 3.9×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.58mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液1.30mlを滴下した後、24時間攪拌し、試料溶液24を作製した。前記試料溶液24をイソプロピルアルコールで体積比500倍に希釈し、塗布溶液24を作製した。塗布溶液24を用いた以外は、実施例1と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0070] 実施例25

シラン化合物(A)としてドデシルトリメトキシシラン 9.1×10^{-4} mol、シラン化合物(B)として 3.6×10^{-3} molを、イソプロピルアルコール2.66mlに溶解させ、室温で20分攪拌した。得られた溶液に触媒(E)として0.01M塩酸水溶液1.22mlを滴下した後、24時間攪

拌し、試料溶液 25 を作製した。前記試料溶液 25 をイソプロピルアルコールで体積比 500 倍に希釈し、塗布溶液 25 を作製した。塗布溶液 25 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0071] 実施例 26

シラン化合物 (A) としてドデシルトリエトキシシラン $8.9 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、シラン化合物 (B) として $3.5 \times 10^{-3} \text{mol}$ を、イソプロピルアルコール 2.71ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01M 塩酸水溶液 1.18ml を滴下した後、24 時間攪拌し、試料溶液 26 を作製した。前記試料溶液 26 をイソプロピルアルコールで体積比 500 倍に希釈し、塗布溶液 26 を作製した。塗布溶液 26 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0072] 比較例 1

シラン化合物 (A) として *n*-デシルトリメトキシシラン $1.5 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル $3.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ を、イソプロピルアルコール 2.72ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01M 塩酸水溶液を 1.17ml 滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 27 を作製した。前記試料溶液 27 をイソプロピルアルコールで体積比 2000 倍に希釈し、塗布溶液 27 を作製した。塗布溶液 27 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、ガラス基板上に皮膜を形成させた。

[0073] 比較例 2

シラン化合物 (A) として *n*-デシルトリメトキシシラン $1.8 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、シラン化合物 (B) としてオルトケイ酸テトラエチル $4.8 \times 10^{-3} \text{mol}$ を、イソプロピルアルコール 2.50ml に溶解させ、室温で 20 分攪拌した。得られた溶液に触媒 (E) として 0.01M 塩酸水溶液を 1.39ml 滴下し、室温で 24 時間攪拌して試料溶液 28 を作製した。前記試料溶液 28 をイソプロピルアルコールで体積比 30 倍に希釈し、塗布溶液 28 を作製した。塗布溶液 28 を用いたこと以外は実施例 12 と同様にして、ガラ

ス基板上に皮膜を形成させた。

[0074] 実施例1～26、比較例1、2で得られたガラス基板上の皮膜について、下記の(1)～(3)の方法で評価した。

[0075] (1) 滑落速度の測定

接触角測定装置(DM700、協和界面科学(株)製)を用いて、20°に傾けたガラス基板の皮膜の上に50 μ Lの水滴を滴下し、初期滴下位置から水滴が1.5cm滑落するまでの時間を測定して、皮膜表面の水滴の滑落速度を算出した。

[0076] (2) ヘーズ値の測定

ヘーズメーター(HZ-2、スガ試験機(株)製)を用いて、D65光源(平均昼光)にて、表面のヘーズ(曇り度)を測定した。

[0077] (3) 外観の目視評価

照度1000ルクスの環境において、皮膜を光源にかざし、目視にて着色や異物の有無(以下、これらをまとめて「汚れ」と呼ぶ)を以下の基準にて評価した。

○: 全く汚れがない

×: 少しでも汚れが確認できる

[0078] (4) 膜厚の測定

実施例6、8、15、23、26及び比較例1、2については、得られた皮膜の膜厚を下記の要領で測定した。

測定には、リガク社製X線反射率測定装置(SmartLab)を用いた。X線源として45kWのX線発生装置、CuターゲットによるCuK α 線の波長 $\lambda=0.15418$ nmまたはCuK α 1線の波長 $\lambda=0.15406$ nmを使用し、また、モノクロメータは、用いない。設定条件として、サンプリング幅は0.01°、走査範囲0.0～2.5°に設定した。そして、上記設定条件により測定し、反射率測定値を得た。得られた測定値を、同社解析ソフト(GlobalFit)を用いて解析した。

膜厚は、実施例6が2.9nm、実施例8が2.5nm、実施例15が2

． 6 nm、実施例 2 3 が 2. 6 nm、実施例 2 6 が 3. 5 nm、比較例 1 が 0. 3 nm、比較例 2 が 1 6. 3 nmであった。

[0079] 上記 (1) ~ (3) の測定結果を表 1 ~ 4 に示す。

[0080] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
成分 (質量部)	シラン化合物(A)	0.034	0.021	0.012	0.004	0.020	0.013	0.007	0.007
	シラン化合物(B)	0.053	0.067	0.077	0.085	0.032	0.040	0.046	0.011
	溶剤(C)	99.813	99.804	99.798	99.792	99.888	99.882	99.879	99.953
	溶剤(D)	-	-	-	-	-	-	-	-
	触媒(E)	0.100	0.108	0.114	0.118	0.060	0.065	0.068	0.020
(A)+(B)合計量(質量部)		0.087	0.088	0.089	0.089	0.052	0.053	0.053	0.017
モル比(B/A)		2	4	8	26	2	4	8	2
コーティング方法		霧吹き	霧吹き	霧吹き	霧吹き	霧吹き	霧吹き	霧吹き	霧吹き
物性	滑走速度(mm/秒)	87.3	49.8	59.0	20.6	73.9	37.0	63.9	54.3
	へーズ(%)	0.12	0.05	0.10	0.07	0.09	0.15	0.05	0.05
	外觀-目視	○	○	○	○	○	○	○	○

[0081]

[表3]

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	比較例1	比較例2
成分 (質量部)	シラン化合物(A)	0.050	0.129	0.157	0.096	0.067	0.126	0.005	0.041
	シラン化合物(B)	0.475	0.010	0.012	0.076	0.106	0.399	0.008	0.849
	溶剤(C)	1.005	0.405	0.402	0.373	0.360	48.721	99.972	97.932
	溶剤(D)	97.785	99.283	99.285	99.275	99.270	50.110	-	-
	触媒(E)	0.685	0.173	0.143	0.180	0.198	0.644	0.015	1.178
(A)・(B)合計量(質量部)		0.525	0.139	0.169	0.172	0.173	0.525	0.013	0.890
モル比(B/A)		12	0.1	0.5	1	2	4	2	26
コーティング方法		手塗り	手塗り	手塗り	手塗り	手塗り	手塗り	霧吹き	手塗り
物性	滑落速度(mm/秒)	14.5	31.3	21.3	15.5	11.0	13.1	5.2	82.6
	ヘーズ(%)	0.05	0.09	0.10	0.06	0.11	0.12	0.03	0.88
	外観-目視	○	○	○	○	○	○	○	x

[0083]

[表4]

		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	
成分 (質量部)	シラン化合物(A)	ヘキシルトリメチシラン	0.011	-	-	-
		n-オクチルトリメチシラン	-	0.012	-	-
		ドデシルトリメチシラン	-	-	0.015	-
		ドデシルトリエチシラン	-	-	-	0.016
	シラン化合物(B)	オルトケイ酸テトラエチル	0.043	0.041	0.039	0.037
	溶剤(C)	イソプロピルアルコール	99.878	99.880	99.884	99.886
	溶剤(D)	アセトン	-	-	-	-
触媒(E)	0.01M塩酸	0.069	0.067	0.063	0.060	
(A)+(B)合計量(質量部)		0.054	0.053	0.054	0.053	
モル比(B/A)		4	4	4	4	
コーティング方法		霧吹き	霧吹き	霧吹き	霧吹き	
物性	滑落速度(mm/秒)	68.7	73.0	68.6	57.2	
	ヘーズ(%)	0.03	0.03	0.04	0.02	
	外観-目視	○	○	○	○	

[0084] シラン化合物 (A) および (B) を合計で 0.015 質量%以上、0.70 質量%以下含む本発明の組成物によれば、霧吹き、かけ流し、ディッピングといった簡便な方法で、滑落性とヘーズ、及び外観に優れた皮膜を形成できる (実施例 1 ~ 26)。一方、シラン化合物 (A) および (B) の合計含有量が少ない比較例 1 では、水滴の滑落性が低下した。また、シラン化合物 (A) および (B) の合計含有量が多かった比較例 2 では、ヘーズ値が大きくなり、皮膜の透明性が悪化するとともに、外観も不良であった。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表されるシラン化合物(A)、下記式(2)で表されるシラン化合物(B)及び溶剤(C)を含む組成物であって、

前記組成物100質量%中の前記シラン化合物(A)及び(B)の合計含有量が0.015質量%以上、0.70質量%以下であることを特徴とする組成物。

[化1]

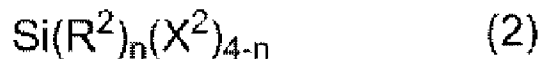


[式(1)中、

R¹は炭素数6以上の炭化水素基を表し、該炭化水素基に含まれる—CH₂—は—O—に置き換わってもよい。

X¹は加水分解性基を表す。]

[化2]



[式(2)中、

R²は炭素数1～5の炭化水素基を表す。

X²は加水分解性基を表す。

nは0又は1である。]

[請求項2] 前記シラン化合物(A)に対する前記シラン化合物(B)のモル比が0.1以上、4.8以下である請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記シラン化合物(A)に対する前記シラン化合物(B)のモル比が0.1以上、1.2以下である請求項2に記載の組成物。

[請求項4] 前記溶剤(C)が、アルコール系溶剤である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

[請求項5] 前記溶剤(C)よりも20℃における蒸気圧の高い溶剤(D)を更に含む請求項4に記載の組成物。

[請求項6] 前記溶剤(D)の20℃における蒸気圧が8.0kPa以上である

請求項 5 に記載の組成物。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物を硬化した膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D183/00 (2006.01) i, C09D5/16 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D183/00, C09D5/16

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/019809 A1 (UNILEVER PLC) 06 February 2014, claims, table 3, page 21 & AR 092038 A1 & BR 112015001432 A2 & CN 104471003 A & EP 2880111 A1 & ZA 201500175 B	1-7
X	WO 2004/052640 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 24 June 2004, claims, examples, p. 12 & AU 2003289017 A1 & AU 2003289311 A1 & EP 1570980 A1 & US 2006/0154048 A1, claims, examples & WO 2004/052639 A1	1-7
X	JP 2010-248000 A (KAGAWA UNIVERSITY) 04 November 2010, claims, examples (Family: none)	1-7

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
30 July 2018 (30.07.2018)

Date of mailing of the international search report
14 August 2018 (14.08.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023643

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- A	CN 106811114 A (LANZHOU INST. CHEMICAL PHYSICS CAS) 09 June 2017, claims, examples (Family: none)	1-3, 7 --- 4-6
X --- A	US 2015/0274852 A1 (BRAMBILLA, Rodrigo) 01 October 2015, claims, examples, paragraphs [0089]-[0090] & AR 93428 A1 & BR 112015011215 A2 & EP 2923756 A1 & MX 2015006615 A & US 2017/0267789 A1 & US 2017/0267790 A1 & WO 2014/078919 A1	1-6 --- 7
X --- A	CN 105111496 A (INST. CHEMICAL MATERIAL CHINA ACADEMY ENGINEERING PHYSICS) 02 December 2015, claims, examples (Family: none)	1-6 --- 7
P, X	WO 2017/203182 A1 (GLASS SURFACE TECHNOLOGY) 30 November 2017, REVENDICATIONS, TABLRAUI, ESSAI 4-6, 9, 11-12, 15-20, page 15, line 15 to page 16, line 2, page 22, line 26 to page 24, line 26, page 31, lines 15-19 & FR 3051690 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D183/00(2006.01)i, C09D5/16(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. C09D183/00, C09D5/16		
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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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） CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/019809 A1 (UNILEVER PLC) 2014.02.06, CLAIMS, TABLE 3, 第21頁 & AR 092038 A1 & BR 112015001432 A2 & CN 104471003 A & EP 2880111 A1 & ZA 201500175 B	1-7
X	WO 2004/052640 A1 (日本板硝子株式会社) 2004.06.24, 請求の範囲, 実施例, 第12頁 & AU 2003289017 A1 & AU 2003289311 A1 & EP 1570980 A1 & US 2006/0154048 A1, Claims, Examples	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 30.07.2018	国際調査報告の発送日 14.08.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小久保 敦規 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 4512

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
X	& WO 2004/052639 A1 JP 2010-248000 A (国立大学法人 香川大学) 2010. 11. 04, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
X --- A	CN 106811114 A (LANZHOU INST. CHEMICAL PHYSICS CAS) 2017. 06. 09, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 7 --- 4-6
X --- A	US 2015/0274852 A1 (BRAMBILLA, Rodrigo) 2015. 10. 01, Claims, Examples, [0089]-[0090] & AR 93428 A1 & BR 112015011215 A2 & EP 2923756 A1 & MX 2015006615 A & US 2017/0267789 A1 & US 2017/0267790 A1 & WO 2014/078919 A1	1-6 --- 7
X --- A	CN 105111496 A (INST. CHEMICAL MATERIAL CHINA ACADEMY ENGINEERING PHYSICS) 2015. 12. 02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6 --- 7
P, X	WO 2017/203182 A1 (GLASS SURFACE TECHNOLOGY) 2017. 11. 30, REVENDICATIONS, TABLRAU I, ESSAI 4-6, 9, 11-12, 15-20, 第15頁 第15行-第16頁第2行, 第22頁第26行-第24頁第26行, 第31頁第15-19行 & FR 3051690 A1	1-7