

(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

(10) 国際公開番号

W O 2012/002571 A 1

(43) 国際公開日

2012 年 1 月 5 日 (05.01.2012)

PCT

(51) 国際特許分類：

C08L 83/06 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01) C09D 183/08 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08J 3/03 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)

(21) 国際出願番号：

PCT/JP20 11/065421

(22) 国際出願日：

2011 年 6 月 29 日 (29.06.2011)

(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 2010-15 1676 2010 年 7 月 2 日 (02.07.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について)：東

レ・ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING
TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代
田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)：兒島 和彦

fKOJIMA, Kazuhiko [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市
原市千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株
式会社内 Chiba (JP). 尾崎 勝 (OZAKI, Masaru)
[JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2
東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 堀
誠司 (HORI, Seiji) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市
千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株式
会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保

護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))

(54) Title: OIL-IN-WATER SILICONE EMULSION COMPOSITION

(54) 発明の名称：水中油型シリコンエマルジョン組成物

(571 ADStrat: Provided is an oil-in-water silicone emulsion having a low silicone oligomer content, and capable of forming a cured film exhibiting sufficient strength and sufficient adhesion to a substrate by the removal of water content even without using an organotin compound as a curing catalyst. The oil-in-water silicone emulsion composition comprises: (A) 100 parts by mass of a polyorganosiloxane having at least two groups per molecule selected from a group comprising a hydroxyl group bonded to a silicon atom, an alkoxy group, and an alkoxyalkoxy group; (B) 0.1-200 parts by mass of colloidal silica; (C) 0.1-100 parts by mass of an aminoxy group-containing organosilicon compound having on average two aminoxy groups bonded to silicon atoms per molecule; (D) 1-100 parts by mass of an ionic emulsifier; (E) 0.1-50 parts by mass of a non-ionic emulsifier; and (F) 10-500 parts by mass of water.

(57) 要約：硬化触媒として有機錫化合物を使用しなくても水分を除去することで、十分な強度と基材に対する十分な密着性を有する硬化皮膜を形成し得る、シリコンオリゴマーの含有量の少ない水中油型シリコンエマルジョン組成物を提供する。(A)ケイ素原子に結合した水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選択される基を1分子中に少なくとも2個有するポリオルガノシロキサン100質量部、(B)コロイダルシリカ0.1~200質量部、(C)ケイ素原子に結合したアミノキシ基を1分子中に平均で2個有するアミノキシ基含有有機ケイ素化合物0.1~100質量部、(D)イオン性乳化剤1~100質量部、(E)ノニオン系乳化剤0.1~50質量部、および、(F)水10~500質量部からなる水中油型シリコンエマルジョン組成物。



A1

WO 2012/002

明細書

発明の名称：水中油型シリコーンエマルジョン組成物

技術分野

5 [0001]

本発明は水中油型シリコーンエマルジョン組成物に関するものであり、詳しくは、コロイダルシリカを含有する水中油型シリコーンエマルジョン組成物に関するものであり、さらに詳しくは、シリコーンオリゴマーの含有量が少なく、硬化触媒として有機錫化合物を使用しなくても水分の除去によってゴム状の
10 弾性を有する硬化皮膜を形成し得る、コロイダルシリカを含有する水中油型シリコーンエマルジョン組成物に関するものである。

背景技術

[0002]

水分の除去により、離型性、剥離性、撥水性、防汚性、耐熱性を有する硬化
15 皮膜を形成する水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、塗料、ペーパーコーティング剤、離型剤、剥離剤、繊維処理剤、化粧品などに使用されている。近年、硬化触媒として有機錫化合物を使用しない水中油型シリコーンエマルジョン組成物が求められ、ヒドロキシル基含有ジオルガノシロキサン、シリコーンレジン、およびアミノキシ基末端ジオルガノシロキサンからなる組成物（特
20 開平06-73291号公報参照）や、ヒドロキシル基含有ジオルガノシロキサンや架橋剤として側鎖にアミノキシ基を有する線状シロキサン、環状アミノキシシロキサン、アミノキシシラン、及びそれらの部分的加水分解生成物から選ばれる化合物を混合後、乳化した組成物（特開平11-193349号公報参照）などが提案されている。しかし、これらの組成物は、硬化皮膜の強度や
25 硬化皮膜の基材への密着が十分ではないという問題があった。

[0003]

この問題を解決するために、コロイダルシリカを含有する水中油型シリコーンエマルジョン組成物が提案されている（特開昭56-16553号公報、特開昭59-152972公報、特開平09-165554公報、特開平10-
30 168393公報参照）。

[0 0 0 4]

しかし、従来のコロイダルシリカを含有する水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、エマルジョン製造時に、強酸又は強アルカリを重合触媒としてオクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサンを乳
5 化重合して高重合度化したポリオルガノシロキサンを含有していた。このような水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、乳化重合時にシロキサン結合の
解裂反応が同時に進行して低分子ポリオルガノシロキサンが新たに発生するため、最終製品にオクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペン
10 タシロキサンなどのシロキサンオリゴマーを多く含むという問題があった。オ
クタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサンなどのシロキサンオリゴマーは揮発性であるため、用途によっては、このような水中
油型シリコーンエマルジョンが使用できないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

15 [0 0 0 5]

[特許文献 1] 特開平 0 6 — 7 3 2 9 1 号公報

[特許文献 2] 特開平 1 1 — 1 9 3 3 4 9 号公報

[特許文献 3] 特開昭 5 6 - 1 6 5 5 3 号公報

[特許文献 4] 特開昭 5 9 — 1 5 2 9 7 2 公報

20 [特許文献 5] 特開平 0 9 — 1 6 5 5 5 4 公報

[特許文献 6] 特開平 1 0 — 1 6 8 3 9 3 公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

25 [0 0 0 6]

本発明の目的は、硬化触媒として有機錫化合物を使用しなくても水分を除去することで、ゴム状の弾性を有し、基材に対する十分な密着性を有する硬化皮膜を形成し得る、揮発性のシロキサンオリゴマーの含有量の少ない水中油型シリコーンエマルジョン組成物を提供することである。

30 課題を解決するための手段

[0 0 0 7]

本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、(A)ケイ素原子に結合した水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選択される基を1分子中に少なくとも2個有するポリオルガノシロキサン100質量部、(B)コロイダルシリカ0.1〜200質量部、(C)ケイ素原子に結合したアミノキシ基を1分子中に平均で2個有するアミノキシ基含有有機ケイ素化合物0.1〜100質量部、(D)イオン性乳化剤1〜100質量部、(E)ノニオン系乳化剤0.1〜50質量部、および、(F)水10〜500質量部からなることを特徴とする。本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物中の4〜5個のシロキサン単位からなるシロキサンオリゴマーの含有量の総量は、2%以下であることが好ましい。また、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は有機錫化合物を含有しないことが好ましい。

[0 0 0 8]

前記(A)成分のポリオルガノシロキサンとしては、分子鎖両末端水酸基封鎖ジオルガノポリシロキサンであることが好ましく、その25℃における粘度が50 mPa・sから2,000,000 mPa・sであることがより好ましい。

[0 0 0 9]

前記(B)成分のコロイダルシリカは、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミンで安定化されたpH7.0以上の水性分散体であることが好ましい。

[0 0 1 0]

前記(C)成分のアミノキシ基含有有機ケイ素化合物は、一般式： $R_2R^1_2SiO(R^1R^3SiO)_n(R^1_2SiO)_pSiR^1_2R^2$ (式中、 R^1 は非置換一価炭化水素基または置換一価炭化水素基、 R^3 はアミノキシ基であり、 n は0、1または2であり、 n が0のとき R^2 はアミノキシ基であり、 n が1のとき R^2 の一個はアミノキシ基であり、残余の R^2 は一価炭化水素基、水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選ばれる基であり、 n が2のとき R^2 は一価炭化水素基、水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選ばれる基であり、 p は0以上の整数

である。)で示されるアミノキシ基含有有機ケイ素化合物であることが好ましい。
 10

[0011]

前記(E)成分は、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体型
 5 ノニオン系乳化剤であることが好ましい。

[0012]

本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、さらに(G)成分として、 $R^1SiX_4 - a$ (式中、 R^1 は非置換一価炭化水素基または置換一価炭化水素基であり、Xはアルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基であり、
 10 aは0, 1または2である)で示されるアルコキシシランもしくはアルコキシアルコキシシラン、または前記アルコキシシランもしくはアルコキシアルコキシシランの部分加水分解縮合物を0.1〜50質量部含有することが好ましく、さらに(H)成分として、アミンを含有することが好ましい。本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物のエマルジョン粒子の平均粒子径は、300
 15 nm以下であることが好ましい。

[0013]

本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物の製造方法は、前記(A)、(C)、(D)、(E)成分、および、(F)成分の一部を乳化分散する工程と前記工程で得られた乳化物に前記(B)成分および残余の(F)成分を配
 20 合する工程からなることを特徴とする。

[0014]

本発明の表面処理方法は、基材表面を本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物で表面処理することを特徴とする。

[0015]

25 本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、硬化触媒として有機錫化合物を使用しなくても水分の除去によって硬化皮膜を形成でき、形成された硬化皮膜が粘着性の無い良好な表面硬さ、ゴム状の弾性、優れた伸び、および、基材に対する十分な密着性を有する。特に、ケイ素原子に結合したアミノキシ基を1分子中に平均で2個有するアミノキシ基含有有機ケイ素化合物を含ん
 30 でいるので、形成された硬化皮膜が粘着性の無い良好な表面硬さを持ちながら

も優れた伸びを有しており、柔軟な基材を本発明組成物で表面処理した際の基材への追従性の改善が期待できる。また、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、ケイ素原子に結合した水酸基または特定の加水分解性基を1分子中に少なくとも2個有するポリオルガノシロキサンを乳化分散しているの
5 で、オクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサンなどの揮発性のシロキサンオリゴマーの含有量が少なく、有機錫化合物を含有しないので広範な用途に使用することができる。また、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、ケイ素原子に結合したアミノキシ基を1分子中に平均で2個有するアミノキシ基含有有機ケイ素化合物を含んでいるので、
10 乳化時の製造装置へのゲル物の付着や堆積がないという特徴がある。

[0 0 1 6]

本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物の製造方法によれば、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物を効率よく製造することができる。本発明の表面処理方法によれば、広範な種類の基材表面に十分な強度、すな
15 わちゴム状の弾性と基材に対する十分な密着性を有するシリコーン硬化皮膜を効率よく形成することができる。

発明を実施するための形態

[0 0 1 7]

(A) 成分は、ケイ素原子に結合した水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選択される基を1分子中に少なくとも2個有するポリオルガノシロキサンであり、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物の主成分である。(A)成分のポリオルガノシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、樹枝状、網目状の何れであってもよいが、直鎖状または一部分岐を有する直鎖状であることが好ましい。水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選択される基は分子鎖末端に存在してもよく、分子鎖側鎖に存在してもよく、その両方に存在してもよい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基などの炭素原子数1〜10のアル
20
25
30 ルコキシ基であることが好ましく、アルコキシアルコキシ基としては、メトキ

シメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、メトキシプロポキシ基などの炭素原子数 2 ~ 10 アルコキシアルコキシ基であることが好ましい。

[0 0 1 8]

- 5 水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選択される基以外のケイ素原子に結合する有機基としては、非置換一価炭化水素基または置換一価炭化水素基が例示される。非置換一価炭化水素基は、乳化補助作用の点で炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましい。非置換一価炭化水素として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル
- 10 基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などの炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数 3 ~ 10 のシクロアルキル基；ビュル基、アリル基、5-ヘキセニル基、9-デセニル基などの炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基；ベンジル基、メチルベンジル基、フェネチル基などなどの炭素原子数 7 ~ 10 のアラルキル基が例示される。中でもアルキル基、アルケニル基またはアリール基であることが好ましく、特にメチル基またはフェニル基であることが好ましい。
- 15

[0 0 1 9]

- 置換一価炭化水素基として、前記の非置換一価炭化水素基、特に炭素原子
- 20 数 1 ~ 10 のアルキル基またはフェニル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素などのハロゲン原子；グリシジロキシ基、エポキシシクロヘキシル基などのエポキシ官能基；メタクリルロキシ基などのメタクリル官能基；アタリロキシ基などのアクリル官能基；アミノ基、アミノエチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジブチルアミノ基などのアミノ官能基；メルカプト基、テトラスル
- 25 フィド基などの含硫黄官能基；アルコキシ基；ヒドロキシカルボニル基；アルコキシカルボニル基などの置換基で置換された基が例示される。

[0 0 2 0]

- 置換一価炭化水素基の具体例として、3,3,3-トリフルオロプロピル基、
- 30 1,1,1-フルオロブチルエチル基、1,1,1-フルオロオクチルエチル基、3-クロロプロピル基、3-グリシジロキシプロピル基、2- (3,4-エポキシシクロヘ

キシル)エチル基、5,6-エポキシヘキシル基、9,10-エポキシデシル基、3-メタアクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基、11-メタアクリロキシウンデシル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)アミノプロピル基、3-(N-フェニルアミノ)プロピル基、3-ジブチルアミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基;3-ヒドロキシカルボニルプロピル基;メトキシプロピル基、エトキシプロピル基が例示される。

[0021]

(A)成分の25℃における粘度は特に限定されないが、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物の硬化皮膜の強度や基材に対する密着性、製造時の取り扱い作業性、および、乳化分散時の粒子径や安定性の点から、50 mPa・s〜2,000,000 mPa・sであることが好ましく、100 mPa・s〜500,000 mPa・sであることがより好ましく、500 mPa・s〜100,000 mPa・sであることがさらに好ましい。

[0022]

このような(A)成分としては、分子鎖両末端水酸基封鎖ジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。このような分子鎖両末端水酸基封鎖ジオルガノポリシロキサンとしては、一般式： $\text{HO}(\text{R}^1)_2\text{SiO})_m\text{H}$ で示されるポリオルガノシロキサンが例示される。なお、式中、 R^1 は前記の水酸基または加水分解性基以外のケイ素原子に結合する非置換または置換の一価炭化水素基と同様であり、中でも、炭素原子数1〜10のアルキル基、炭素原子数6〜10のアリール基、炭素原子数2〜10のアルケニル基であることが好ましく、特に、メチル基またはフェニル基であることが好ましい。 m は2以上の整数であり、25℃における粘度が50 mPa・sから2,000,000 mPa・sとなる数であることが好ましい。

[0023]

(B)成分のコロイダルシリカは、硬化皮膜の強度や基材に対する密着性を向上させるための成分である。コロイダルシリカは、5〜40質量%のシリカ粒子を水中にコロイド状に分散した水性分散体として入手可能であり、多くのシラノール基を表面に有し、粒子径は一般的に約1 nm〜1 μmである。このようなコロイダルシリカとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどの

アルカリ金属イオン；アンモニウムイオン；アミンなどにより安定化された塩基性の水性分散体であることが好ましい。中でも、ナトリウムイオンまたはアンモニウムイオンにより安定化された塩基性の水性分散体であることが好ましい。塩基性水性分散体としてのコロイダルシリカのPHは7.0以上であることが好ましく、9.0を超えることがより好ましい。コロイダルシリカのシリカ微粒子の形状は特に限定されず、球状であることが一般的であるが、細長い形状のものやパールネックレス状のものを使用してもよい。(B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1〜200質量部の範囲であることが好ましく、より好ましい範囲は1〜100質量部である。

10 [0024]

このようなコロイダルシリカとしては、具体的には、日産化学工業(株)製のスノーテックス20,スノーテックス30,スノーテックス40,スノーテックス50,スノーテックスN,スノーテックスS,スノーテックスXS,スノーテックス20L,スノーテックスST-XS,スノーテックスST-SS,スノーテックスZL,スノーテックスUP,スノーテックスPS-S,スノーテックスPS-M;旭電化工業(株)製のアデライトAT-20,アデライトAT-30,アデライトAT-20N,アデライトAT-30N,アデライトAT-20A,アデライトAT-30A,アデライトAT-40,アデライトAT-50,アデライトAT-300,アデライトAT-300S;クラリアントジャパン(株)製のクレボゾール30R9,クレボゾール3OR50,クレボゾール50R50;デュポン社製のルドックス(商標)HS-40,ルドックスHS-30,ルドックスLS,ルドックスSM-30;触媒化成工業(株)製のカタロイドS-20L,カタロイドS-20H,カタロイドS-30L,カタロイドS-30H,カタロイドS1-30,カタロイドS1-40,カタロイドS1-50,カタロイドS1-350,カタロイドS1-500,カタロイドS1-45P,カタロイドS1-80P,カタロイドSA,カタロイドSC-30;日本化学工業(株)製のシリカドール-20,シリカドール-30,シリカドール-40,シリカドール-3OS,シリカドール-20AL,シリカドール-2OA,シリカドール2OB,シリカドール-20G,シリカドール-20GAが例示される。

[0 0 2 5]

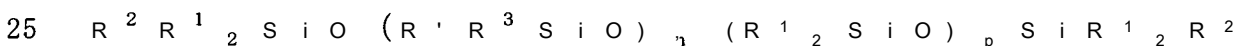
(C) 成分のアミノキシ基含有有機ケイ素化合物は、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物において、(A) 成分同士、およびノまたは (A) 成分と (B) 成分を反応・架橋させることで、粘着感の無い良好な表面硬さと
 5 ゴム状の弾性を有する硬化皮膜の形成を促進するための成分である。(C) 成分は、1 分子中に平均して 2 個のケイ素原子に結合したアミノキシ基を含有し、アミノキシ基は分子鎖側鎖のみに平均で 2 個存在してもよく、分子鎖両末端のみに存在してもよく、分子鎖末端と分子鎖側鎖の両方に平均で 1 個ずつ存在してもよい。(C) 成分中のアミノキシ基が 1 分子中に平均して 3 個以上であ
 10 ると、乳化の際に乳化装置内部や乳化前のプレ混合工程で混合物のゲル化が起こりやすく、製造装置にゲル物が付着する場合があること、また、得られる硬化皮膜の伸びが劣る場合があることが判明した。

[0 0 2 6]

このようなアミノキシ基含有有機ケイ素化合物としては、分子鎖両末端アミノキシ基封鎖ポリジオルガノシロキサン、分子鎖片末端アミノキシ基封鎖ジオ
 15 ルガノシロキサン・オルガノアミノキシシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリオルガノシリル基封鎖ジオルガノシロキサン・オルガノアミノキシシロキサン共重合体、環状ジオルガノシロキサン・オルガノアミノキシシロキサン共重合体、ジアミノキシジオルガノシランが例示される。中でも、分子鎖両末端ア
 20 ミノキシ基封鎖ポリジオルガノシロキサンが好ましい。(C) 成分の配合量は、(A) 成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 100 質量部であり、0.5 ~ 50 質量部であることが好ましく、1 ~ 20 質量部であることがより好ましい。

[0 0 2 7]

(C) 成分は、好ましくは、一般式：



で示される。上式中、 R^1 は前記と同じであり、中でも炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基であることが好ましく、特には、メチル基またはフェニル基であることが好ましい。 R^3 はアミノキシ基である。 n が 0 のとき R^2 はアミノキシ基で
 30 あり； n が 1 のとき R^2 のうち一個はアミノキシ基であり、残余の R^2 は炭素

原子数 1 ～ 10 の非置換一価炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 10 ハロゲン置換一価炭化水素基、水酸基、炭素原子数 1 ～ 10 アルコキシ基および炭素原子数 2 ～ 10 アルコキシアルコキシ基からなる群から選ばれる基であり；n が 2 のとき R² は炭素原子数 1 ～ 10 の非置換一価炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 10 ハロゲン置換一価炭化水素基、水酸基、炭素原子数 1 ～ 10 アルコキシ基および炭素原子数 2 ～ 10 アルコキシアルコキシ基からなる群から選ばれる基である。

[0 0 2 8]

非置換一価炭化水素としては、前記と同様の基が例示され、中でも炭素原子数 1 ～ 10 アルキル基、炭素原子数 6 ～ 10 アリール基、炭素原子数 2 ～ 10 アルケニル基であることが好ましく、特に、メチル基またはフェニル基であることが好ましい。ハロゲン置換一価炭化水素基としては前記の非置換一価炭化水素基の水素原子の一部または全部が、ハロゲン原子で置換された基であり、クロロメチル基，3，3，3-トリフルオロプロピル基，3，3，4，4，5，5，5-ヘプタフルオロペンチル，ジフルオロモノクロルプロピル基等のハロゲン置換アルキル基であることが好ましい。アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基としては前記と同様の基が例示される。

[0 0 2 9]

アミノキシ基としては、-ON(R⁴)₂および下記式で表される基から選択される基が例示される。



式中 R⁴ は炭素原子数 1 ～ 5 の直鎖状または分岐状のアルキル基である。式中 R⁵ は炭素原子数 2 ～ 15 の二価の炭化水素基または 3 ～ 17 個の炭素原子と 1 ～ 3 個の窒素原子または 1 ～ 2 個の酸素原子からなる分子鎖主鎖を有する二価の有機基であり、-(CH₂)₂，-(CH₂)₅，-(CH₂)₆，-(CH₂)₇，-

$(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$ $(\text{CH}_2)_2\text{-}$, $-(\text{CH}=\text{CH})-$ $(\text{CH}=\text{CH})-$, $-(\text{CH}=\text{N})-(\text{CH}=\text{CH})-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$

$(\text{CH}_2)_2\text{-}$ が例示される。中でも $-(\text{CH}_2)_6-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-}$ $(\text{CH}_2)_2\text{-}$, であるこ

とが好ましい。中でも炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基が窒素原子に結合したジ
アルキルアミノキシ基であることが好ましく、好ましいアミノキシ基としては、

5 例 えば、ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基、ジブチルアミノキシ
キシ基、ジブチルアミノキシ基、ジヘプチルアミノキシ基、エチルメチルアミノ
キシ基、プロピルメチルアミノキシ基、プロピルエチルアミノキシ基、ブチル
メチルアミノキシ基、ブチルエチルアミノキシ基、ブチルプロピルアミノキシ
基、ヘプチルメチルアミノキシ基、ヘプチルエチルアミノキシ基、ヘプチルブ
10 ロピルアミノキシ基、ヘプチルブチルアミノキシ基が例示され、ジエチルアミ
ノキシ基であることが好ましい。

[0 0 3 0]

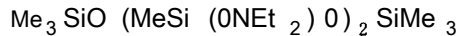
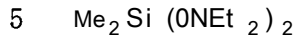
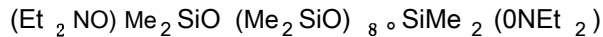
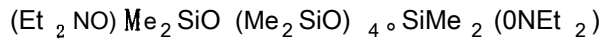
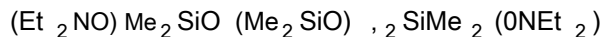
また、上式中、 n は 0、1 または 2 であり、0 または 2 であることが好まし
く、0 であることがより好ましい。 n が 0 の場合、上式中 R^2 は、アミノキシ
15 基であり、 n が 1 の場合、上式中 R^2 のうち少なくとも 1 方は、アミノキシ
基である。中でも、上式中 n が 0 で R^2 がアミノキシ基であることが入手の容易
さの点から好ましい。

[0 0 3 1]

式中、 p は 0 以上の整数であり、 p の上限は特に限定されないが、乳化のし
やすさから、 p は 0 ～ 1000 の範囲の整数であることが好ましく、2 ～ 20
20 0 の範囲の整数であることがより好ましく、4 ～ 140 の範囲の整数であるこ
とが最も好ましい。。

[0 0 3 2]

このようなアミノキシ基含有有機ケイ素化合物としては、下記式で表される
25 アミノキシ基含有有機ケイ素化合物が例示される。なお、式中 Me はメチル基
を、 Et はエチル基を Pr はプロピル基を示す。



10

[0 0 3 3]

(D) 成分のイオン性乳化剤、および、(E) 成分のノニオン系乳化剤は、(A) 成分および必要に応じて (G) 成分を (F) 成分中に安定に乳化させる成分である。(D) 成分と (E) 成分を併用することにより、(B) 成分を配合して

15 も得られる水中油型エマルジョン組成物の保存安定性が優れるという特徴がある。(D) 成分の配合量は (A) 成分 100 質量部に対して 1 ～ 100 質量部であり、1 ～ 50 質量部であることが好ましく、1 ～ 20 質量部であることがより好ましい。

[0 0 3 4]

20

(D) 成分のイオン性乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤を使用できる。イオン性乳化剤としては、このような界面活性剤の一種を単独で用いてもよく、種類の異なる界面活性剤を 2 種類以上併用してもよい。

[0 0 3 5]

25

アニオン系界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル硫酸塩、アルキルナフチルスルホン酸塩、不飽和脂肪族スルホン酸塩、水酸化脂肪族スルホン酸塩が例示される。ここでアルキル基として、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラ

30 デシル基、セチル基、ステアリル基などの高・中級アルキル基が例示される。

不飽和脂肪族基として、オレイル基、ノネニル基、オクチニル基が例示される。また、対イオンとしては、ナトリウム、カリウム、リチウムまたはアンモニウムイオンが例示され、中でもナトリウムが一般的である。

[0 0 3 6]

- 5 カチオン系界面活性剤として、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアルキルトリメチルアンモニウム塩；ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライドなどのジアルキルジメチルアンモニウム塩などの第4級アンモニウム型塩の界面活性剤が例示される。

[0 0 3 7]

両性界面活性剤として、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンが例示される。

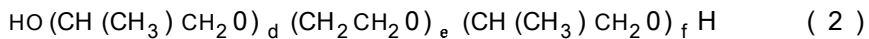
[0 0 3 8]

- 15 (E) 成分のノニオン系乳化剤としてはノニオン系界面活性剤を使用することができる。ノニオン系界面活性剤として、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフエニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤が例示される。ここでアルキル基として、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、セチル基、ステアリル基などの高級アルキル基が例示される。脂肪酸としてラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの高・中級脂肪酸が例示される。

25 [0 0 3 9]

中でも、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤であることが好ましい。ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤は、通常、下記一般式(1)または一般式(2)で表される化合物である。

- 30
$$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H} \quad (1)$$



一般式 (1)、(2) において、a、b、c、d、e および f は、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの平均付加モル数であり、それぞれ独立して、1～350の数である。(E)成分の重量平均分子量は、1,000～185,000が好ましく、より好ましくは1,500～10,000である。(E)成分が固体状である場合は、水溶液にして使用することも可能である。

[0040]

このようなポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤としては、具体的には、(株)ADEKA製の「プルロニックL」シリーズ、「プルロニックP」シリーズ、「プルロニックF」シリーズ、「プルロニックTR」シリーズ；花王(株)製のエマルゲンPP-290；日本乳化剤(株)製のニューコール3240が例示される。

[0041]

(E)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1～50質量部であり、1～20質量部であることが好ましい。(E)成分には、(D)成分と共同してエマルジョン粒子の粒子径を小さくする働きが認められた。

[0042]

(D)成分と(E)成分の配合量の合計は、一般的には、(A)成分と必要に応じて配合される(G)成分の合計量の1～30質量%であることが好ましく、2～20質量%であることがより好ましい。(D)成分の配合量と(E)成分の配合量の比率は、3:1～100:1の範囲であることが好ましい。

[0043]

(F)成分の水は、乳化および乳化物の貯蔵安定性を阻害する成分を含まないものが好ましく、イオン交換水、蒸留水、井戸水、水道水が例示される。(F)成分は、安定な水性エマルジョン状態を保つのに十分な量であればよく、配合量は特に限定されないが、通常、(A)成分100質量部に対して10～500質量部、好ましくは10～200質量部配合される。

[0044]

本発明の水中油型シリコーンエマルジョンは、硬化被膜の強度や基材への密着性の向上の点から、さらに、(G)一般式： $\text{R}^1_a\text{SiX}_4-b$ で示されるア

ルコキシシランもしくはアルコキシアルコキシシラン、または前記アルコキシシランもしくはアルコキシアルコキシシランの部分加水分解縮合物を含有することが好ましい。式中 R^1 は前記と同様であり、中でも炭素原子数1～10アルキル基、炭素原子数2～10アルケニル基または炭素原子数6～10アリー

5 ル基であることが好ましく、特にメチル基またはフェニル基であることが好ましい。 X は、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基などの炭素原子数1～10のアルコキシ基；メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、

10 メトキシプロポキシ基などの炭素原子数2～10アルコキシアルコキシ基である。 a は0、1または2である。

[0045]

好ましいアルコキシシランとして、具体的には、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどのテトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシ

15 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、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン；アッルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのアルケニルトリアルコキシシラン；フ

20 エニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアリールトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジェトキシシラン、ジェチルジメトキシシラン、ジェチルジェトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、オクチルメチルジェトキシシラン、テトラデシルメチルジェトキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン；フェニルメチルジメトキシシ

25 ラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジェトキシシラン、ジフェニルジェトキシシランなどのアリールジアルコキシシラン；前記アルコキシシランのアルキル基またはフェニル基の水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素などのハロゲン原子；グリシジロキシ基、エポキシシクロヘキシル基などのエポキシ官能基；メタタリルロキシ基などのメタクリル官能基；アクリロキ

30 シ基などのアクリル官能基；アミノ基、アミノエチルアミノ基、フェニルアミ

ノ基、ジブチルアミノ基などのアミノ官能基；メルカプト基、テトラスルフィド基などの含硫黄官能基；アルコキシ基；ヒドロキシカルボニル基；アルコキシカルボニル基などの置換基で置換されたアルコキシシランが例示される。

[0 0 4 6]

- 5 好ましいアルコキシアルコキシシランとしては、前記アルコキシシランのアルコキシ基をメトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基などのアルコキシアルコキシ基で置換したアルコキシアルコキシシランが例示される。

[0 0 4 7]

- 10 (G) 成分は、(A) 成分の 100 質量部に対し、0.1～50 質量部配合することが好ましく、1～15 質量部配合することがさらに好ましい。(G) 成分の配合量が上記範囲内であると、水性エマルジョンの硬化皮膜の強度や基材に対する密着性が安定して向上する傾向にあるからである。

[0 0 4 8]

- 15 また、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物には、必要に応じて他の成分、例えば、増粘剤、消泡剤、浸透剤、帯電防止剤、無機粉体、防腐剤、防錆剤、ビス(トリメトキシシリルプロピル)ージスルフィドなどの(G)成分以外のシランカップリング剤、pH調整剤、緩衝剤、紫外線吸収剤、錫を含まない硬化触媒、水溶性樹脂、有機樹脂エマルジョン、顔料、染料、抗菌剤、
20 消臭剤などを適宜配合することができる。

[0 0 4 9]

- 中でも、さらに(H)アミン化合物をpH調整剤として配合することが好ましい。アミン化合物としては、ジエチルアミン、エチレンジアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、トリエチルアミン、
25 トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-2-プロパノールおよびポリエチレンジアミンが例示され、中でもジエチルアミンが好ましい。pH調整剤としての(H)成分の配合量は、好ましくは0.01～5質量%の範囲であり、より好ましくは0.1～2質量%の範囲である。

- 30 [0 0 5 0]

本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、(I) : (A) 成分、
(C) 成分、(D) 成分、(E) 成分および (F) 成分の一部をホモミキサー、
ホモジナイザー、コロイドミル、コンビミキサー、インライン式連続乳化機、
真空乳化機、超音波乳化機、連続混合装置などの乳化機を用いて乳化分散す
る工程、および、(II) : 前期工程で得られた乳化物に (B) 成分および残余
の (F) 成分を配合し分散させる工程からなる製造方法で製造することができ
る。(G) 成分は必要に応じて、前記の何れの工程で配合してもよく、両方
の工程で分割して配合してもよい。なお、エマルジョン粒子の平均粒子径は、
水希釈時の安定性の点から、500 nm 以下であることが好ましく、300 nm
以下であることがより好ましい。エマルジョン粒子の平均粒子径は、動的光
散乱法などにより測定できる。

[0051]

本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、4～5個のシロキサン
単位からなるシロキサンオリゴマーの含有量の総量が2質量%以下であること
が好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であ
ることがさらに好ましい。4～5個のシロキサン単位からなるシロキサンオリ
ゴマーとしては、オクタオルガノテトラシクロシロキサン、デカオルガノペン
タシクロシロキサンなどの4～5量体の環状シロキサンオリゴマー；分子鎖両
末端ヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖テトラオルガノジシロキサン、分
子鎖両末端ヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖ヘキサオルガノトリシロキサン
などの4～5量体の直鎖状シロキサンオリゴマーが例示される。本発明の水
中油型シリコーンエマルジョン組成物中のシロキサンオリゴマーの含有量は、ガ
スクロマトグラフィーにより測定できる。

[0052]

本発明の表面処理方法は、基材表面を前記の水中油型シリコーンエマルジ
ョン組成物で表面処理することを特徴とする。基材は特に限定されないが、金
属、セラミック、コンクリート、紙、繊維、天然繊維織物、合成繊維織物、不織
布、プラスチック、ガラス、ゴムおよびこれらの複合体が例示される。

[0053]

基材表面を前記の水中油型シリコーンエマルジョン組成物で表面処理する方

法としては、(I) 基材表面に水中油型シリコーンエマルジョン組成物を塗工する工程、および、(I I) 基材表面上の水中油型シリコーンエマルジョン組成物中の水を除去して硬化皮膜を形成する工程からなることが好ましい。工程(I)の具体的手段としては、スプレー、ディッピング、グラビアコート、ナ
5 イフコートが例示される。工程(I I)の水分除去は、常温で放置して風乾してもよく、20〜200℃に調整した雰囲気温度下に放置してもよく、赤外線、紫外線その他の高エネルギー線を照射してもよい。

[0054]

本発明の表面処理方法により、各種の基材表面にシリコーン弾性体に起因す
10 る撥水性、耐候性、耐薬品性、柔らかな風合い等を付与することができる。

実施例

[0055]

以下、本発明を実施例と比較例によって詳しく説明するが、これらの実施例は特許請求の範囲に記載の本発明を限定するものではない。実施例中、粘度は
15 25℃における測定値であり、配合量を表す部は質量部を意味し、含有量を表す％は質量％を意味する。式中Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。

[0056]

エマルジョン粒子の平均粒子径は、サブミクロン粒子アナライザー（コールターエレクトロニクス社製のCOULTER MODEL N4 MD）を用
20 いて25℃で動的光散乱法により測定し、単分散モード解析で算出した。なお、得られた全てのエマルジョンは、25℃で6ヶ月間分離が認められず安定であった。

[0057]

硬化皮膜の強度の評価は、調製後、25℃で5日間放置した水中油型エマル
25 ジョン組成物をガラスパネルに塗布し、25℃で1日放置して水分を除去後、指触により行った。評価は以下の基準で1〜4の数値であらわした。

1：硬化皮膜が粘着性の無い良好な表面硬さを有しており、硬化皮膜を指でこすった後の塑性変形やガラスパネルからの剥離が認められなかった場合。

2：硬化皮膜表面が若干柔らかいが、硬化皮膜を指でこすった後の塑性変形
30 やガラスパネルからの剥離が認められなかった場合。

3 :硬化皮膜表面が柔らかく粘着感があり、硬化皮膜を指でこすった後に塑性変形が認められたが、ガラスパネルからの剥離は認められなかった場合。

4 :皮膜が十分に硬化せず、弾性の無い粘着性の強い軟弱な皮膜であり、容易にガラスパネルから剥離する場合。

5 [0 0 5 8]

硬化皮膜の伸びは、調製後、室温で5日間放置した水中油型エマルジョン組成物をフッ素樹脂パネルに塗布し、25℃で1日放置して水分を除去後、硬化皮膜を剥がし幅2cmの短冊状に切断して試験片を得、得られた試験片を延伸して破断時の伸びを評価した。試験片の厚さは約1mmであった。評価は以下の基準で1〜4の数値であらわした。

1 :試験片破断時の伸びが400%以上の場合。

2 :試験片破断時の伸びが100%以上400%未満の場合。

3 :試験片破断時の伸びが100%未満の場合。

4 :硬化皮膜の形成が十分ではなく、フッ素樹脂パネルから試験片を剥がす際に皮膜が崩れるなどして、試験片が得られなかった場合。

[0 0 5 9]

硬化皮膜の硬さ、引張強さ、破断伸びは、調製後、室温で5日間放置した水中油型エマルジョン組成物をフッ素樹脂パネルに塗布し、25℃で1日放置して水分を除去後、硬化皮膜を剥がし厚さ約1mmの硬化皮膜を得、以下の方法で測定した。

< 硬さ (J I S タイプA) >

硬化皮膜を重ねて、厚さ6mmにして、J I S K 6 2 5 3に規定されたタイプAデュロメーターを用いて測定した。

< 引張強さ、破断伸び >

J I S K 6 2 5 1に準じて測定した。

[0 0 6 0]

作製した水中油型シリコーンエマルジョン中の4〜5個のシロキサン単位からなるシロキサンオリゴマーの含有量の総量は、試料1.0gを秤量し、メタノール5ml、ヘキサン10mlおよびn-ウンデカン10gを加えて、数分間攪拌した後、一晚静置後、超純水5mlを静かに加えてから、ヘキサン層

を採取して、ガスクロマトグラフィー（島津製：GC-2010）により測定した。その結果、後述する全ての実施例、比較例で調製した水中油型エマルジョンの前記シロキサンオリゴマーの含有量は0.1%であった。

[0061]

- 5 また、乳化に使用した連続混合装置の内部を目視で観察し、ゲル物の付着が認められなかった場合を「なし」と評価し、明らかなゲル物の付着が認められた場合を「あり」と評価した。

[0062] [実施例1]

- 10 粘度2,400 mPa・sの分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン38.0部、式(1)： $\text{Et}_2\text{NO}(\text{Me}_2\text{SiO})_7\text{NEt}_2$ で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサン2.0部、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重体型ノニオン系乳化剤（アデカ製 製品名プルロニックF108）2部、炭素原子数約14の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム塩の37%水溶液5.4部を均一に混合し、連続混合装置に投入して乳化を行った。水18.1部とコロイダルシリカ（日産化学製 商品名スノーテックス30、有効成分30%、pH10、表面がナトリウムで安定化されているコロイダルシリカ）33.0部で得られた乳化物を希釈後、pH調整剤としてジェチルアミン0.5部を配合した。さらに、メチルトリエトキシシラン1.0部を加えて均一に混合して水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。
- 15 得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びを表1に示した。

[0063] [実施例2]

- 25 実施例1で使用したメチルトリエトキシシラン1部を3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン1部に変更した以外は、実施例1と同様の手順で水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表1に示した。

[0064] [実施例3]

- 30 実施例1で使用したメチルトリエトキシシラン1部をビュルトリメトキシシ

ラン 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表 1 に示した。

5 [0 0 6 5] [実施例 4]

実施例 1 で使用したメチルトリエトキシシラン 1 部を 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

10 得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表 1 に示した。

[0 0 6 6] [実施例 5]

実施例 1 で使用したメチルトリエトキシシラン 1 部を 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

15 得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表 1 に示した。

[0 0 6 7] [実施例 6]

粘度 2, 400 mPa · s の分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン 38.0 部、式 (2) : $\text{Et}_2\text{NO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{14}\text{NEt}_2$ で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサン 2.0 部、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤 (アデカ製製品名プルロニック F 108) 1.5 部、炭素原子数約 15 のノルマルパラファインのモノスルホン酸ナトリウム塩の 40% 水溶液 5.0 部を均一に混合し、連続混合装置に投入して乳化を行った。水 34.4 部とコロイダルシリカ (日産化学製 商品名スノーテックス 30、有効成分 30%、pH 10、表面がナトリウムで安定化されているコロイダルシリカ) 17.6 部で得られた乳化物を希釈後、pH 調整剤としてジェチルアミン 0.5 部を配合した。さらにテトラエトキシシラン 1.0 部を加えて均一に混合して、水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

30 得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径

、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表 1 に示した。

[0 0 6 8] [実施例 7]

粘度 2 , 4 0 0 m P a - s の分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン 3 7 . 0 部、前記式 (2) で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサン 3 . 0 部、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤 (アデカ製 製品名プルロニック F 1 0 8) 2 . 0 部、炭素原子数約 1 4 の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム塩の 3 7 % 水溶液 5 . 4 部を均一に混合し、連続混合装置に投入して乳化を行った。水 1 7 . 9 部とコロイダルシリカ (日産化学製 商品名スノーテックス 3 0 、有効成分 3 0 % 、 p H 1 0 、表面がナトリウムで安定化されているコロイダルシリカ) 3 3 . 0 部で得られた乳化物を希釈後、p H 調整剤としてジエチルアミン 0 . 7 部を配合した。さらにメチルトリエトキシシラン 1 . 0 部を加えて均一に混合して、水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表 1 に示した。得られた硬化皮膜の硬さ (J I S タイプ A) は 2 9 、引張強さは 2 . 1 M P a 、破断伸びは 8 4 0 % であった。

[0 0 6 9] [実施例 8]

粘度 2 , 4 0 0 m P a - s の分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン 3 8 . 0 部、前記式 (2) で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサン 2 . 0 部、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤 (アデカ製 製品名プルロニック F 1 0 8) 1 . 0 部、ポリオキシエチレン (2) ラウリルエーテル硫酸ナトリウムの 7 0 % 水溶液 8 . 0 部、および水 3 . 0 部を均一に混合し、連続混合装置に投入して乳化を行った。水 2 2 . 5 部とコロイダルシリカ (日産化学製 商品名スノーテックス 3 0 、有効成分 3 0 % 、 p H 1 0 、表面がナトリウムで安定化されているコロイダルシリカ) 2 2 . 0 部で得られた乳化物を希釈後、p H 調整剤としてジエチルアミン 0 . 5 部を水 2 部で希釈した水溶液 2 . 5 部を配合した。さらにメチルトリエトキシシラン 1 . 0 部を加えて均一に混合して、水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表1に示した。

[0070] [比較例1]

粘度2, 400 mPa・sの分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン40.0部、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤（アデカ製 製品名プルロニックF108）2部、炭素原子数約14の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム塩の37%水溶液5.4部、および水1.6部を均一に混合し、連続混合装置に投入して乳化を行った。水17.3部とコロイダルシリカ（日産化学製 商品名スノーテックス30 有効成分30%、pH10、表面がナトリウムで安定化されているコロイダルシリカ）33.0部で得られた乳化物を希釈後、pH調整剤としてジェチルアミン0.7部を配合し均一に混合して、水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表1に示した。

[0071] [比較例2]

乳化後に加える希釈水を17.3部から16.3部に変更し、ジェチルアミンの配合後にさらにメチルトリエトキシシラン1部を配合して均一に混合した以外は、比較例1と同様の手順で水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表1に示した。

[0072] [比較例3]

粘度2, 400 mPa・sの分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン38.0部、式(3)： $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3(\text{MeSi}(\text{ONEt}_2)_2)_5\text{SiMe}_3$ で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサン2.0部、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤（アデカ製 製品名プルロニックF108）1部、ポリオキシエチレン（2モル）ラウリルエーテル硫酸ナトリウムの70%水溶液を8.0部、および水3.0部を均一に混合し、連続混合装置に投入して乳化を行った。水11部とコロ

イダルシリカ（日産化学製 商品名スノーテックスC 有効成分20%、pH 9、表面がアルミニウムで処理されているコロイダルシリカ）33.0部で得られた乳化物を希釈後、pH調整剤としてジエチルアミン0.5部を水2.5部で希釈した水溶液2.5部を配合し、さらにメチルトリエトキシシラン1.5部を添加し均一に混合することで水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

なお、乳化後の連続混合装置の内部にゲル物の付着が認められた。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径、硬化皮膜の強度と伸びの評価結果を表1に示した。

10 [0073] [表1]

	平均粒子径 (nm)	ゲル物の付着	皮膜の強度	皮膜の伸び
実施例1	210	なし	1	1
実施例2	210	なし	1	1
実施例3	210	なし	1	1
実施例4	210	なし	1	2
実施例5	210	なし	1	1
実施例6	240	なし	2	1
実施例7	200	なし	1	1
実施例8	190	なし	1	1
比較例1	220	なし	2	3
比較例2	220	なし	2	3
比較例3	190	あり	2	3

[0074] [実施例9]

粘度2,400mPa・sの分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン38.0部、式(2)： $\text{Et}_2\text{NO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{14}\text{NEt}_2$ で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサン2.0部、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤（アデカ製

15

製品名プルロニックF 108) 1.5部、炭素原子数約15のノルマルパラフ
 インのモノスルホン酸ナトリウム塩の40%水溶液5.0部を均一に混合し、
 連続混合装置に投入して乳化を行った。水34.4部とコロイダルシリカ(日
 産化学製 商品名スノーテックス30、有効成分30%、pH10、表面がナ
 トリウムで安定化されているコロイダルシリカ) 17.6部で得られた乳化物
 を希釈後、pH調整剤としてジェチルアミン0.5部を配合した。さらに3-
 メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン1.0部を加えて均一に混合
 して、水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンを硬化して得られた皮膜の硬さ、
 引張強さ、破断伸びを表2に示した。

[0075] [実施例10]

粘度2,400 mPa・sの分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封
 鎖ポリジメチルシロキサン38.0部、式(2) : $\text{Et}_2\text{NO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{14}\text{NEt}_2$
 で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサン2.0部、ポリオキ
 シエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤(アデカ製
 製品名プルロニックF 108) 2.0部、炭素原子数約14のひ-オレフィン
 スルホン酸ナトリウム塩の37%水溶液5.4部および水1.6部を均一に混
 合し、連続混合装置に投入して乳化を行った。水16.5部とコロイダルシリ
 カ(日産化学製 商品名スノーテックス30、有効成分30%、pH10、表
 面がナトリウムで安定化されているコロイダルシリカ) 33.0部で得られた
 乳化物を希釈後、pH調整剤としてジェチルアミン0.5部を配合した。さら
 にメチルトリエトキシシラン1.0部を加えて均一に混合して、水中油型シリ
 コーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径
 は200 nmであった。また、得られた水中油型シリコーンエマルジョンを硬
 化して得られた皮膜の硬さ、引張強さ、破断伸びを表2に示した。

[0076] [実施例11]

粘度2,400 mPa・sの分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封
 鎖ポリジメチルシロキサンの配合量を35.0部に、式(2) : $\text{Et}_2\text{NO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{14}\text{NEt}_2$
 で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサンの配

合量を 5.0 部に変更した以外は実施例 10 と同様にして、水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径は 210 nm であった。また、得られた水中油型シリコーンエマルジョンを硬化して得られた皮膜の硬さ、引張強さ、破断伸びを表 2 に示した。

[0077] [実施例 12]

粘度 2,400 mPa・s の分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサンの配合量を 30.0 部に、式 (2) : $\text{Et}_2\text{NO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{14}\text{NEt}_2$ で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサンの配合量を 10.0 部に変更した以外は実施例 10 と同様にして、水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンのエマルジョン粒子の平均粒子径は 200 nm であった。また、得られた水中油型シリコーンエマルジョンを硬化して得られた皮膜の硬さ、引張強さ、破断伸びを表 2 に示した。

[0078] [実施例 13]

粘度 800 mPa・s の分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン 24.0 部、式 (2) : $\text{Et}_2\text{NO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{14}\text{NEt}_2$ で示されるアミノキシ基含有ポリシロキサン 16.0 部、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体型ノニオン系乳化剤 (アデカ製 製品名プルロニック F108) 2.0 部、炭素原子数約 14 の α -オレフィンスルホン酸ナトリウム塩の 37% 水溶液 5.4 部および水 2.6 部を均一に混合し、連続混合装置に投入して乳化を行った。水 34.4 部とコロイダルシリカ (日産化学製 商品名スノーテックス 30、有効成分 30%、pH 10、表面がナトリウムで安定化されているコロイダルシリカ) 17.6 部で得られた乳化物を希釈後、pH 調整剤としてジエチルアミン 0.7 部を配合した。さらにメチルトリエトキシシラン 1.0 部を加えて均一に混合して、水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

得られた水中油型シリコーンエマルジョンを硬化して得られた皮膜の硬さ、引張強さ、破断伸びを表 2 に示した。

[0 0 7 9] [表 2]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
硬さ (JIS タイプA)	14	34	24	34	27
引張強さ (MPa)	0.8	1.6	1.2	1.3	1.6
破断伸び (%)	550	460	810	760	510

[0 0 8 0] [実施例 1 4]

5 実施例 1 で調製した水中油型エマルジョンを 25℃で 5 日間放置した後、ポリエステル布に含浸させ、25℃で 1 日放置して水分を除去して、シリコーンゴムノポリエステル布複合体を得た。得られた複合体のシリコーンゴムとポリエステル布の密着性は良好であり、揉み試験後もポリエステル布からの剥離は認められなかった。

[0 0 8 1] [実施例 1 5]

10 実施例 1 で使用したメチルトリエトキシシラン 1 部をアミノエチルアミノプロピルトリエトキシシラン 1 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で水中油型シリコーンエマルジョンを調製した。

15 得られた水中油型エマルジョンを 25℃で 10 日間放置した後、ガラス、硬化シリコーンゴム片、硬化 EPDM 片、ポリカーボネート樹脂、PET 樹脂の各種基材表面に塗布し、25℃で 1 日放置して水分を除去して、基材との密着性と硬化皮膜の強度を指触により評価しした。その結果、全ての基材について良好な密着性が認められ、硬化皮膜表面は粘着性のない良好な表面硬さを有していた。

産業上の利用可能性

20 [0 0 8 2]

本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物は、基材に塗布あるいは含浸した後、水分を除去すると基材に対する密着性に優れ、粘着性の無い良好な表面硬さと優れたゴム状の弾性を有する、すなわち強度に優れた硬化皮膜を形成する。また、本発明の水中油型シリコーンエマルジョン組成物から得られる硬化皮膜は優れた伸びを有するので、柔軟な基材の表面処理剤として使用した場合は、基材の変形に対して優れた追従性を発揮する。このことから本発明の水中油型シリ

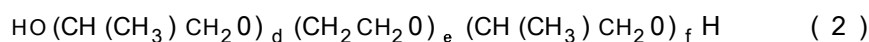
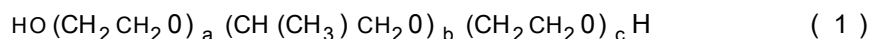
コーンエマルジョン組成物は、水系塗料やインク ; 感熱紙やインクジェット用紙などに使用されるペーパーコーティング剤 ; 金型やゴム用の離型剤 ; 自動車ウエザーストリップ、ガスケット、ゴムホースなどに使用される樹脂やゴムの表面被覆剤 ; 衣料やエアバッグに使用される繊維処理剤や織物、不織布等の表面被覆剤 ; 織物や不織布を基材とした人工皮革や合成皮革の含浸材や表皮材 ; 抗菌剤や消臭剤などの機能性付与剤を織物、不織布等々の基材に担持させるためのバインダー ; 衣料用プリントインク ; 剥離剤 ; 建築用部材の表面被覆剤 ; 化粧品などとして有用である。

請求の範囲

[請求項 1] (A) ケイ素原子に結合した水酸基、アルコキシ基およびアルコキシア
 ルコキシ基からなる群から選択される基を 1 分子中に少なくとも 2 個有
 5 するポリオルガノシロキサン 100 質量部、(B) コロイダルシリカ 0.1 ～
 200 質量部、(C) ケイ素原子に結合したアミノキシ基を 1 分子中に平均で 2
 個有するアミノキシ基含有有機ケイ素化合物 0.1 ～ 100 質量部、(D) イ
 オン性乳化剤 1 ～ 100 質量部、(E) ノニオン系乳化剤 0.1 ～ 50 質量部
 、および、(F) 水 10 ～ 500 質量部からなる水中油型シリコーンエマルジ
 10 ン組成物。

[請求項 2] (E) 成分がポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重
 合体ノニオン系乳化剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の水中油型シ
 リコーンエマルジョン組成物。

[請求項 3] ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体ノニ
 オン系乳化剤が、下記一般式 (1) または一般式 (2) で表される化合物である
 ことを特徴とする請求項 2 に記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物。



(式中、a、b、c、d、e および f は、エチレンオキシドまたはプロピレン
 オキシドの平均付加モル数であり、それぞれ独立して、1 ～ 350 の数である
 。)

[請求項 4] (A) 成分のポリオルガノシロキサンが、分子鎖両末端水酸基封
 鎖ジオルガノポリシロキサンである請求項 1 ～ 3 の何れか一項記載の水中油型
 シリコーンエマルジョン組成物。

[請求項 5] (A) 成分の 25℃における粘度が 50 mPa・s から 2,0
 00,000 mPa・s である請求項 1 ～ 4 の何れか一項記載の水中油型シリ

コーンエマルジョン組成物。

[請求項 6] (B) 成分が、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミンで安定化された pH 7.0 以上の水性分散体であることを特徴とする

5 請求項 1～5 の何れか一項記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物。

[請求項 7] (C) 成分のアミノキシ基含有有機ケイ素化合物が、一般式：

$$R^2 R^1_2 SiO (R^1 R^3 SiO)_n (R^1_2 SiO)_p SiR^1_2 R^2$$
 (式中、 R^1 は非置換一価炭化水素基または置換一価炭化水素基、 R^3 はアミノキシ
 10 シ基であり、 n は 0、1 または 2 であり、 n が 0 のとき R^2 はアミノキシ基であり、 n が 1 のとき R^2 の一個はアミノキシ基であり、残余の R^2 は一価炭化水素基、水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選ばれる基であり、 n が 2 のとき R^2 は一価炭化水素基、水酸基、アルコキシ基およびアルコキシアルコキシ基からなる群から選ばれる基であり、 p は 0 以
 15 上の整数である。) で示されるアミノキシ基含有有機ケイ素化合物である請求項 1～6 の何れか 1 項記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物。

[請求項 8] 4～5 個のシロキサン単位からなるシロキサンオリゴマーの含有量の総量が 2 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項
 20 記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物。

[請求項 9] 有機錫化合物を含まないことを特徴とする請求項 1～8 の何れか 1 項記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物。

[請求項 10] さらに (G) 成分として、 $R^1_a SiX_4 - a$ (式中、 R^1 は非置換一価炭化水素基または置換一価炭化水素基であり、 X はアルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基であり、 a は 0、1 または 2 である) で示されるアルコキシシランもしくはアルコキシアルコキシシラン、または前記アルコキシシランもしくはアルコキシアルコキシシランの部分加水分解縮合物を 0.1
 25
 30 ～50 質量部配合した請求項 1～9 の何れか 1 項に記載の水中油型シリコーン

エマルジョン組成物。

[請求項 11] さらに (H) 成分として、アミンを配合した請求項 1 ～ 10 の何れか 1 項に記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物。

5

[請求項 12] エマルジョン粒子の平均粒子径が、300nm 以下である請求項 1 ～ 11 の何れか 1 項に記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物。

[請求項 13] (A) ケイ素原子に結合した水酸基、アルコキシ基およびアルコシアルコキシ基からなる群から選択される基を 1 分子中に少なくとも 2 個有するポリオルガノシロキサン、(C) ケイ素原子に結合したアミノキシ基を 1 分子中に平均で 2 個有するアミノキシ基含有有機ケイ素化合物、(D) イオン性乳化剤、(E) ノニオン系乳化剤、および、(F) 水の一部を乳化分散する工程と前記工程で得られた乳化物に (B) コロイダルシリカおよび残余の (F) 水を配合する工程からなることを特徴とする請求項 1 に記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物の製造方法。

10

15

[請求項 14] 基材表面を請求項 1 ～ 12 の何れか 1 項に記載の水中油型シリコーンエマルジョン組成物で表面処理することを特徴とする表面処理方法。

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/06(2006.01)i, C08L83/08(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/44(2006.01)i, C09D183/06(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, C08J3/03(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)

C08L83/00-83/16, C08K3/00-13/08, C09D183/00-183/16, C08J3/02-3/11

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-73291 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 15 March 1994 (15.03.1994), claims ; examples (Family : none)	1-14
Y	JP 8-302023 A (Dow Corning Corp.), 19 November 1996 (19.11.1996), claims ; paragraphs [0004], [0041] ; example 15 & US 5674937 A & EP 739947 A2	1-14
Y	JP 2002-88243 A (Toto Ltd.), 27 March 2002 (27.03.2002), claims ; paragraph [0027] (Family : none)	1-14



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
07 October, 2011 (07.10.11)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065421

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2010-235931 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims ; example s 6, 7 & WO 2010/104186 A2	1~14
P, A	JP 2010-235930 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims ; example s 5, 6 & WO 2010/104185 A2	1~14
A	JP 10-140136 A (Dow Corning Corp.), 26 May 1998 (26.05.1998), claims ; paragraph s [0016] to [0023], [0035] to [0039] ; example 16 & US 5861451 A & EP 839853 A1	1~14
A	JP 8-302194 A (Dow Corning Corp.), 19 November 1996 (19.11.1996), claims ; example 10 & EP 739929 A2	1~14
A	JP 11-193349 A (Dow Corning Corp.), 21 July 1999 (21.07.1999), claims & EP 915122 A1	1~14

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L83/06 (2006. 01) i , C08L83/08 (2006. 01) i , C08K3/36 (2006. 01) i , C08K5/544 (2006. 01) 1 ,
C09D183/06 (2006. 01) i , C09D183/08 (2006. 01) i , C08J3/03 (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 (I P C))

Int.Cl. C08L83/00 —83/16 , C08K3/00 —13/08 , C09D183/00 —183/16 , C08J3/02 —3/1 1

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 1 9 2 2 —1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 —2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 —2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 —2 0 1 1 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)

CA/REGISTRY (STN)

C . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 6-73291 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 1994. 03. 15, 特許請求の範囲, 【実施例】欄 (ファミリーなし)	1- 14
Y	JP 8-302023 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1996. 11. 19 , 特許請求の範囲, 【004】 , 【041】 , 実施例 15」 & US 5674937 A & EP 739947 A2	1- 14
Y	JP 2002-88243 A (東陶機器株式会社) 2002. 03. 27 , 特許請求の範囲, 【027】 (ファミリーなし)	1- 14

☒ c 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「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」
IE 「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」
I 「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)」
Iθ 「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

「」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
rx 「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」
IY 「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」
I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

0 7 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 —8 9 1 5
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)

前田 孝泰

電話番号 0 3 —3 5 8 1 —1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 4 5 6

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
P A	JP 2010-235931 A (東 レ ・ ダ ウ コ ー ユ ン グ 株 式 会 社) 2010. 10. 21, 特 許 請 求 の 範 囲 , [実 施 例 6] , [実 施 例 7] & ⑩ 2010/104186 A2	1—14
P A	JP 2010-235930 A (東 レ ・ ダ ウ コ ー ユ ン グ 株 式 会 社) 2010. 10. 21, 特 許 請 求 の 範 囲 , [実 施 例 5] , [実 施 例 6] & ⑩ 2010/104185 A2	1—14
A	JP 10-140136 A (ダ ウ ・ コ ー ユ ン グ ・ コ ー ポ レ ー シ ョ ン) 1998. 05. 26, 特 許 請 求 の 範 囲 , [0016] ～ [0023] , [0035] ～ [0039] , [実 施 例 16] & US 5861451 A & EP 839853 A1	1—14
A	JP 8-302194 A (ダ ウ ・ コ ー ユ ン グ ・ コ ー ポ レ ー シ ョ ン) 1996. 11. 19 , 特 許 請 求 の 範 囲 , 実 施 例 10」 & EP 739929 A2	1—14
A	JP 11-193349 A (ダ ウ コ ー ユ ン グ コ ー ポ レ ー シ ョ ン) 1999. 07. 21 , 特 許 請 求 の 範 囲 & EP 915122 A1	1—14