

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

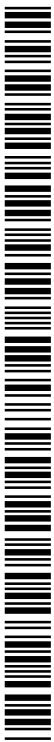
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年10月11日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137976 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059834
- (22) 国際出願日: 2012年4月4日(04.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-086274 2011年4月8日(08.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大川 直 (OKAWA, Tadashi) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 西嶋 一裕 (NISHIJIMA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 北浦 英二 (KITAURA, Eiji) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2012/137976 A1

(54) Title: COMPOSITION FOR COATING FILM FORMATION PURPOSES

(54) 発明の名称: 被膜形成用組成物

(57) Abstract: The surface of a base is treated with a composition for coating film formation purposes, wherein the composition contains a silicon-atom-bound and hydrogen-atom-containing organopolysiloxane having a specified chemical structure. The composition enables the formation of a water-repellent coating film having high hydrophobicity and sufficient water-skiing performance, and also enables the provision of a base, e.g., a heat-releasing body, having such high hydrophobicity.

(57) 要約: 特定の化学構造を有するケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを含む被膜形成用組成物を用いて基体を表面処理する。本組成物は、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性被膜を形成し得、そのような高い疎水性を備える基体、例えば放熱体、を提供することができる。

明細書

被膜形成用組成物

技術分野

- 5 [0001] 本発明は、被膜形成用組成物及び被膜形成方法、並びに、被膜が表面に形成された基体及びその利用に関する。

背景技術

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

- 10 [0003] 例えば、特開2000-119642号公報にはケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを含有する撥水性被膜形成用組成物が記載されており、特開2010-60162号公報には、当該組成物からなる撥水性被膜を有する冷却フィンを備えた熱交換器を有するヒートポンプ式空気調和機が記載されている。

[先行技術文献]

- 15 [特許文献]

[0004]

[特許文献1] 特開2000-119642号公報

[特許文献2] 特開2010-60162号公報

発明の概要

- 20 [発明が解決しようとする課題]

[0005] しかし、上記撥水性被膜を有する表面は疎水性が十分ではなく、例えば、表面に上記撥水性被膜を備える冷却フィンの場合、冷却フィンを垂直に近い角度に配置しないと表面に付着した水滴が滑落しにくい。冷却フィンに水滴が付着した状態では、運転条件によっては、冷却フィン表面に霜が発生し、熱交換器における通風抵抗が増大

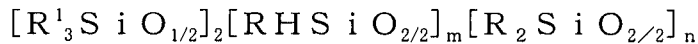
して通風量が低下すると共に、熱交換器の熱交換面における空気側の熱伝達性能が低下し、熱交換器の能力が低下する。

- [0006] 本発明の目的は、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性被膜を形成し得る組成物及び方法を提供することにある。また、本発明は、そのような高い疎水性を備える基体、例えば放熱体、を提供することをその目的とする。

[課題を解決するための手段]

[0007] 本発明の目的は、下記平均単位式：

[化1]



- 10 (式中、 R^1 は、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基又は水素原子を表し、 R は、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基を表し、 m は1以上の整数を表し、 n は0以上の整数を表し、 $0.6 \leq m / (m + n)$ である)で表されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを含む被膜形成用組成物(但し、シリコーンレジンを含まない)によって達成される。

- 15 [0008] 上記平均単位式において、 $m / (m + n) \leq 1$ であることが好ましく、また、 $5 \leq m + n \leq 1000$ であることが好ましい。

[0009] 本発明の被膜形成用組成物における前記ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの配合量は、組成物の全固形分質量を基準にして10~100質量%の範囲が好ましい。

- 20 [0010] 本発明の被膜形成用組成物は少なくとも1種の硬化触媒を更に含むことが好ましい。

[0011] 前記硬化触媒としては、亜鉛、マンガン、コバルト又は鉄系触媒が好ましい。

[0012] 前記硬化触媒の配合量は、前記ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリ

シロキサン100質量部を基準にして、0.1～10質量部の範囲が好ましい。

[0013] 本発明は、上記被膜形成用組成物を基体表面に適用後に加熱する被膜形成方法にも関する。

[0014] 前記基体表面は無機材料からなることが好ましい。

5 [0015] 前記基体表面は、ケイ素含有被膜を既に備えていてもよい。

[0016] 前記加熱は100～300℃の温度範囲内で行うことができる。

[0017] 前記基体表面の表面粗さ(Ra)は3nm以下であってよい。

[0018] 本発明は、上記被膜形成方法により被膜が表面に形成された基体にも関する。

10 [0019] 前記基体は、水蒸気を含む気体中で好適に使用することができる。

[0020] 前記基体は放熱体に好適に利用することが可能であり、また、前記基体又は前記放熱体は熱交換器に好適に利用することが可能である。

[発明の効果]

15 [0021] 本発明の被膜形成用組成物及び被膜形成方法は、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性被膜を形成することができる。

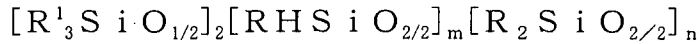
[0022] 本発明により得られる被膜は、高い疎水性を有しており、2 μ mのような極少量の水滴であっても、被膜を軽く傾斜させるだけで被膜に付着した水滴が滑落する優れた滑水性能を備えることができる。例えば、前記傾斜角は水平面に対して40度以下とすることができる。

20 [0023] また、本発明の基体は、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を有する撥水性表面を備えているので、空気中で使用される放熱体として好適であり、特に、外気と熱交換を行う熱交換器に好適である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の被膜形成用組成物は、下記平均単位式：

[化2]



(式中、 R^1 は、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基又は水素原子を表し、 R は、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基を表し、 m は1以上の整数を表し、 n は0以上の整数を表し、 $0.6 \leq m / (m + n)$ である) で表されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを含む。

[0025] 但し、本発明の被膜形成用組成物はシリコーンレジンを含まない。本発明の被膜形成用組成物がシリコーンレジンを含む場合には得られる被膜の撥水性が低下する。

[0026] トルエン等の有機溶剤によって表面を洗浄しても本発明の被膜形成用組成物により得られる被膜が優れた滑水性能を維持するためには、本発明の被膜形成用組成物は、ジメチルポリシロキサン、及び、アルキルトリアルコキシシラン又はその部分加水分解縮合物のいずれをも含まない方が好ましい。また、本発明の被膜形成用組成物は、上記平均単位式のケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン以外のオルガノポリシロキサン、及び、アルコキシシラン又はその部分加水分解縮合物のいずれをも含まない方がより好ましい。そして、本発明の被膜形成用組成物は上記平均単位式のケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを唯一の有機ケイ素化合物として含むことが更により好ましい。

[0027] 脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基としては、例えば、置換又は非置換の、及び、直鎖状、環状又は分岐状の一価炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の飽和脂肪族炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の飽和脂環式炭化水素基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、及び、これらの基の炭素原子に結合した水素原子が少な

くとも部分的にフッ素等のハロゲン原子、又は、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシル基、アミノ基、メタクリル基、メルカプト基等を含む有機基で置換された基が例示される。

[0028] 脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基の炭素数は特に限定されるものではないが、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10が更により好ましい。脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基又はフェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0029] 上記平均単位式において、好ましくは $0.7 \leq m / (m+n)$ 、より好ましくは $0.8 \leq m / (m+n)$ 、更により好ましくは $0.9 \leq m / (m+n)$ の場合、
10 本発明の被膜形成用組成物によって得られる被膜はより高い撥水性を備えることができる。但し、上記平均単位式において $m / (m+n) \leq 1$ であることが好ましい。

[0030] 上記平均単位式においては、 $m+n$ の範囲は限定されないが、被膜の厚みの調製の容易性の点では、 $5 \leq m+n \leq 1000$ であることが好ましく、 $8 \leq m+n \leq 500$ であることがより好ましく、 $10 \leq m+n \leq 300$ であることが更により好ましい。
15 い。

[0031] 本発明の被膜形成用組成物における前記ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン配合量は、撥水性被膜を形成しうる限り特には限定されるものではないが、被膜形成用組成物の全固形分質量を基準にして10～100質量%が好ましく、60～99.5質量%がより好ましく、80～99質量%が更により好ましい。

[0032] 本発明の被膜形成用組成物は加熱だけで硬化させることが可能であるが、硬化の実施容易性の点では、少なくとも1種の硬化触媒を更に含むことが好ましい。本発明の被膜形成用組成物に硬化触媒を配合する場合、硬化触媒の種類は1種類でもよく、2種類以上でもよい。

[0033] 前記硬化触媒の種類は、被膜形成用組成物を硬化可能な限り、特には限定

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

[0034] 被膜形成用組成物により得られる被膜は物体との接触により、その一部が脱落又は欠落して曇り(スミヤー)が発生する可能性があるが、そのような曇りを回避乃至低減するためには、亜鉛、マンガン、コバルト又は鉄系触媒を硬化触媒として使用することが好ましく、亜鉛、マンガン、コバルト又は鉄の有機酸塩がより好ましい。有機酸としては脂肪酸が好ましい。具体的には、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガン、オクチル酸コバルト、オクチル酸鉄を挙げることができる。

[0035] 前記硬化触媒の配合量は特に限定されるものではないが、前記ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン100質量部を基準にして、0.1~50質量部が好ましく0.1~20質量部がより好ましく、0.1~10質量部が更により好ましい。

[0036] 本発明の被膜形成用組成物は、例えば、上記平均単位式のケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、必要に応じて少なくとも1種の前記硬化触媒、

並びに、他の任意成分を溶剤と混合することによって調製することができる。

[0037] 任意成分としては、得られる撥水性被膜の効果を妨げない添加剤であればその種類は特に限定されるものではなく、例えば、顔料、染料、防腐剤、防黴剤、老化防止剤、防食剤、防錆剤、耐電防止剤、難燃剤、防汚剤等を挙げるることができる。

- 5 [0038] 溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール等のアルコール化合物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル化合物；クロロホルム、トリクロロエチレン、四
10 塩化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物；n-ヘキサン、n-オクタン、イソオクタン、オクタデカン等の飽和炭化水素化合物；トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のシラン化合物；ヘキサメチルジシロキサン等の揮発性シリコン化合物等を挙げるができるが、これら
15 以上を併用してもよい。

[0039] 例えば、本発明の被膜形成用組成物は、100質量部の前記溶剤に対して0.1～50質量部、好ましくは1～30質量部、更により好ましくは2～10質量部の前記ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを混合し、必要に応じて少なくとも1種の硬化触媒を更に混合することによって調製することができる。

- 20 [0040] 本発明の被膜形成用組成物は加熱されることにより硬化して撥水性の被膜を形成することができる。したがって、本発明の被膜形成方法では、上記被膜形成用組成物を基体表面に適用後に加熱することによって、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性被膜を形成する。

[0041] 前記基体の材質は任意であり、金属、金属酸化物、ガラス、セラミック、

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

[0042] 前記基体表面は、ケイ素含有被膜を既に備えていてもよい。ケイ素含有被膜としてはシリコン硬化被膜が好ましい。

[0043] 前記シリコン硬化被膜は、縮合反応硬化型、ヒドロシリル化反応硬化型、有機過酸化物硬化型、紫外線硬化型等の公知の硬化機構によって得られたものであって
10 よい。

[0044] 縮合反応硬化型のシリコン硬化被膜は、例えば、

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

15 (2) (1) 成分を架橋するのに十分な量のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノシラン系又はオルガノシロキサン系架橋剤、及び、

(3) 必要量の縮合反応促進触媒

を含む硬化性シリコン組成物を硬化することによって得ることができる。

[0045] (1) 成分におけるケイ素原子結合加水分解性基としては、ジメチルケトキシモ基、メチルエチルケトキシモ基等のケトキシモ基[ケトキシミノ基と称されることもあり、一般式： $-O-N=CR^2R^3$ で示される基（式中、 R^2 及び R^3 は同一又は異なるアルキル基であり、炭素原子数1～6のアルキル基が好適である）]；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基等のアシロキシ基；N-ブチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基；N-メチルアセトアミド基等のアシ
20

ルアミド基；N、N-ジエチルアミノキシ基等のN、N-ジアルキルアミノキシ基；プロペノキシ基等のアルケニロキシ基が例示される。これらの中でも、アルコキシ基及びケトキシモ基が好ましい。

[0046] (1) 成分として、具体的には、分子鎖両末端がシラノール基、ケイ素原子結合メトキシ基又はエトキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、メチルアルキルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、或いは、アルコキシシランの部分加水分解縮合物等が例示されるが、硬化物の性状と経済性の点でジメチルポリシロキサン又はアルコキシシランの部分加水分解縮合物が好ましい。なお、ケイ素原子結合メトキシ基又はエトキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサンの末端基としては、メチルジメトキシシロキシ基、メチルジエトキシシロキシ基、トリメトキシシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、メチルジメトキシシリルエチル(ジメチル)シロキシ基、トリメトキシシリルエチル(ジメチル)シロキシ基等が例示される。

[0047] (1) 成分として、ジオルガノポリシロキサン又はオルガノシランの部分加水分解縮合物を2種類以上併用してもよい。例えば、(1-1) 25℃における粘度が20~100 mPa・sである分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルポリシロキサンと(1-2) 25℃における粘度が1000~5000 mPa・sである分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジメチルポリシロキサンの混合物が挙げられる。ここで成分(1-1)と成分(1-2)の配合比は質量比で1/99~10/90の範囲にあることが好ましい。この場合、成分(1)の粘度が1000弱~5000弱mPa・sとなり、コーティング性が良好となる。

[0048] (2) 成分は、(1)成分の架橋剤であり、ケイ素原子結合加水分解性基を少なくとも2個有し、好ましくは3個又は4個有する。一般式： $R^4_a Si X_{4-a}$ で表される(式中、 R^4 は炭素原子数1~10の一価炭化水素基であり、Xはケイ素原子結

合加水分解性基であり、aは0又は1である)オルガノシラン又は該オルガノシランの部分加水分解縮合物であるオルガノシロキサンオリゴマーが代表的である。なお、一価炭化水素基及びケイ素原子結合加水分解性基の定義及び例示は既述のとおりである。

[0049] (2)成分としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、n-プロピルオルソシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]テトラスルフィド、ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]ジスルフィド、トリエトキシシリルプロピル-メタクリレート-モノスルフィド、テトラキス(メチルエチルケトキシモ)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、テトライソプロペノキシシラン、メチルトリ(N,N-ジエチルアミノ)シランが例示される。

[0050] (2)成分の配合量は、(1)成分を硬化させるのに十分な量であり、硬化性シリコーン組成物が一液型である場合は、湿気遮断下で長期間保存可能であり、湿気にさらされると常温で硬化可能となる量であり、通常、2~30質量%の範囲内である。具体的には、(2)成分の配合量は、例えば(1)成分100質量部当たり5~100質量部であり、硬化性の面から8~40質量部の範囲が好ましい。

[0051] (3)成分としては、従来公知の縮合反応促進触媒を使用することができる。具体例としては、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；テトラ(i-プロピル)チ

タネート、テトラ（*n*-ブチル）チタネート、ジブトキシビス（アセチルアセトナート）チタン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート等の有機チタネート化合物；テトラブチルジルコネート、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトライソブチルジルコネート、ブトキシトリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム等の有機ジルコニウム化合物；トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム等の有機アルミニウム化合物；ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト等の有機酸金属塩；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン系触媒が挙げられる。なお、脱アルコール型の縮合反応硬化性シリコーン組成物には有機錫化合物又は有機チタネート化合物が適しており、脱オキシム型の縮合反応硬化性シリコーン組成物には有機チタネート化合物が適している。

[0052] (3) 成分の配合量は、(1) 成分及び(2) 成分の縮合反応を促進するのに十分な量であり、例えば0.1～15質量%であり、1～8質量%であることが好ましい。(1) 成分を基準にすると、例えば(1) 成分100質量部に対して0.1～20質量部であり、硬化性の点では、1～12質量部の範囲が好ましい。

[0053] ヒドロシリル化反応硬化型のシリコーン硬化被膜は、例えば、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサン(例えば、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン)、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノポリシロキサン(例えば、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン)、ヒドロシリル化反応触媒(例えば、塩化白金酸)、及び、好ましくは更にヒドロシリル化反応抑制剤を含む硬化性シリコーン組成物を加熱硬化することによって得ることができる。

[0054] 有機過酸化物硬化型のシリコーン硬化被膜は、例えば、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、有機過酸化物等を含む硬化性シリコーン組成物を加熱硬化することによって得ることができる。

[0055] 紫外線硬化型のシリコーン硬化被膜は、例えば、(a) ヒドロシリル化反応硬化型オルガノポリシロキサンと光重合開始剤、(b) アクリル官能性ポリシロキサンと光重合開始剤、又は、(c) エポキシ官能性オルガノポリシロキサンとカチオン発生型触媒、を含む硬化性シリコーン組成物を硬化することによって得ることができる。

[0056] 光重合開始剤は、従来から紫外線照射によりラジカルを発生する化合物として公知のもの、例えば有機過酸化物、カルボニル化合物、有機硫黄化合物、アゾ化合物等の中から適宜選択することができる。また、カチオン発生型触媒は、公知のオニウム塩、具体的にはトリアリールスルホニウム塩、トリアリールヨードニウム塩、ビス(ドデシルフェニル)ヘキサフルオロアンチモネート等から適宜選択することができる。

[0057] 前記紫外線硬化型の硬化性シリコーン組成物は、波長領域が好ましくは200~400nm、特に、カチオン発生型触媒を用いる場合はより好ましくは200~300nmの範囲にある紫外線を、また、ヒドロシリル化反応硬化型オルガノポリシロキサンを用いる場合は好ましくは300~400nm、の範囲にある紫外線を、0~80℃程度の温度で照射すると、硬化被膜を形成することができる。

[0058] 基体表面への上記被膜形成用組成物の適用は任意の手段で実施することができる。適用手段としては、浸漬塗布、含浸法、ロールコーティング、フローコーティング、刷毛塗り法、スプレー法等を利用することができる。基体表面に形成される被膜の厚みは特に限定されるものではないが、熱伝導性の点では、0.1~5.0μmの厚さが好ましく、1.0~2μmの厚さがより好ましい。

[0059] 前記加熱は、例えば、100~300℃の温度範囲内で行うことができ、120~250℃の温度範囲が好ましく、130~200℃の温度範囲がより好ましい。

加熱時間は限定されないが、例えば、1分～1時間の時間範囲で加熱することができる。加熱前に、40℃以下、好ましくは室温で、被膜形成用組成物が塗布された基体を放置し、溶剤を揮発させることが好ましい。

[0060] 本発明により形成された被膜の表面粗さ(Ra)は3nm以下であってよく、2nm以下が好ましく、1nm以下がより好ましい。被膜の表面粗さ(Ra)が小さい方がより高い滑水性能を発揮することができる。なお、特開2010-037648号公報には、表面粗さ(Ra)が2nm以下であり、水滴転落角が40度以下である無機薄膜が記載されている。しかし、このような無機薄膜は基体表面にケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンを焼付けて疎水性被膜を形成するものではなく、スパッタリング及びプラズマ処理工程を要するため、大掛かりな製造設備が必要となり製造コストが高くなる。しかも、特開2010-037648号公報の実施例には30mgの水滴の転落角が記載されるのみで、2μlという極少量の水滴の転落角については開示されていない。

[産業上の利用可能性]

[0061] 本発明の被膜形成用組成物及び被膜形成方法は、優れた撥水性が求められる各種の基体に好適に利用することができ、例えば、水蒸気を含む気体中で使用され、結露及び／又は着霜の可能性を有する表面を備える任意の基体の表面処理に利用することができる。そのような基体としては、例えば、台所、洗面所、風呂場等の所謂水回り製品を挙げることができる。

[0062] 本発明の基体は、高い疎水性を有し、十分な滑水性能を備える撥水性表面を備えるので、外気と熱交換を行う熱交換器に好適に利用可能であり、具体的には、放熱体として使用することができる。特に、一定間隔で平行に設置された複数の冷却フィンと、この冷却フィンを接続する熱交換チューブを備える熱交換器の冷却フィンとして本発明の基体を使用することが好ましい。そして、前記熱交換器は、冷却フィンに熱交

換用空気を送る送風機を有することがより好ましい。

[0063] 特に、本発明は、湿気を含む雰囲気中で使用される冷蔵庫等の冷凍装置又は冷蔵装置、エアコン等の空調装置に好適に利用することができる。

実施例

- 5 [0064] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における平均表面粗さ(Ra)及び転落角(滑落角)はそれぞれ以下のように測定された。

[0065] [平均表面粗さ]

- 200nm×200nmの範囲の平均表面粗さ(算術平均粗さ:Ra)を、下記装置
10 を用いて下記条件下で測定した。

測定装置: エスアイアイ・ナノテクノロジー社製走査型プローブ顕微鏡 環境制御型ユニット (E-sweep)

測定条件: DFMモードで、室温及び常圧下、SI-DF20プローブを用いた。

[0066] [転落角(滑落角)]

- 15 接触角計(協和界面科学製DM-700)を用い滑落法で測定した。具体的には、2μlの水を着滴し、着滴面を傾けながら、水滴をカメラで観察し、水滴の前端点及び後端点の両方が移動し始める瞬間の傾斜角度を転落角(滑落角)とした。

[0067] [実施例1]

- 平均重合度50の両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロ
20 キサン1質量部、ジメチル錫ジネオデカノエート0.02質量部及びイソオクタン100質量部からなる溶液に、トルエンで洗浄して表面の脱脂処理を行ったアルミニウムテストパネル(JIS A1050P)を浸漬し、引上げることによって前記テストパネル表面を前記溶液で被覆した。前記被覆テストパネルを室温で数分間放置してイソオクタンを揮発させた後、200℃で20分間加熱して、前記テストパネル表面上に疎水性硬化被膜を

形成した。この疎水性硬化被膜の平均表面粗さ R_a を測定したところ、1.06であった。また、この疎水性硬化被膜の転落角を測定したところ、15.5度であった。次いで、この被覆テストパネルをトルエンに10分間浸漬した後、引上げて、空气中室温で一晩放置した後、同様に、この疎水性硬化被膜の平均表面粗さ R_a 及び転落角を測定したところ、それぞれ、1.26及び33度であった。

[0068] [比較例1]

東レ・ダウコーニング社製SR2400シリコーンレジンを(50%トルエン溶液)25.6質量部、平均重合度50の両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン1質量部、ジメチル錫ジネオデカノエート0.01質量部及びオクタデカン73.4質量部からなる溶液を用いる他は実施例1と同様にして硬化被膜を得た。2 μ lの水の転落角を測定しようとしたが、被覆テストパネルを垂直にしても水を滑落させることはできなかった。

[0069] 比較例1の結果から、シリコーンレジンの共存下では、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンからなる硬化被膜の撥水性が低下し、滑水性が悪化することが分かる。

[0070] [参考例1]

粘度350 mm^2/s の両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン0.2質量部を更に添加する他は実施例1と同様にして疎水性硬化被膜を得た。前記疎水性硬化被膜上における2 μ lの水の転落角を測定したところ、17.5度であった。

[0071] しかし、トルエン浸漬後は被覆テストパネルを垂直にしても2 μ lの水を滑落させることはできなかった。

[0072] 参考例1の結果から、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンからなる硬化被膜は、ジメチルポリシロキサンの共存下ではトルエン洗浄後の撥水性又は滑水性が低下するものの、非洗浄時の被膜は優れた撥水又は滑水性能を発揮するこ

とが分かる。

[0073] [参考例2]

平均重合度10のメチルトリメトキシシラン部分加水分解縮合物3.5質量部、メチルトリメトキシシラン9質量部、平均重合度100の両末端SiH基封鎖ジメチルポリシロキサン1質量部、ジメチル錫ジネオデカノエート0.1質量部、イソオクタン85.5質量部からなる溶液に、アルカリ脱脂剤に浸漬して脱脂処理を行った後、流水及び蒸留水で洗浄し、加熱乾燥したアルミニウムテストパネル（JIS A1050P）を浸漬し、引上げることによって前記テストパネルを前記溶液で被覆した。前記被覆テストパネルを室温で数分間放置してイソオクタンを揮発させた後、200℃で20分間加熱して、前記テストパネル表面上に疎水性硬化被膜を形成した。この疎水性硬化被膜の平均表面粗さRaを測定したところ、0.23であった。また、この疎水性硬化被膜の転落角を測定したところ、8度であった。

[0074] しかし、この被覆テストパネルをトルエンに10分間浸漬した後、引上げて、空气中室温で一晩放置した後、同様に、この疎水性硬化被膜の平均表面粗さRa及び転落角を測定したところ、平均表面粗さRaは0.67であったが、被覆テストパネルを垂直にしても2 μ lの水滴は滑落せず、滑水性が極めて低下した。また、トルエン浸漬後、150℃で10分間放置し、更に、空气中室温で一晩放置した後で、同様に、転落角を測定したところ、被覆テストパネルを垂直にしても2 μ lの水滴は滑落しなかった。

[0075] 参考例2の結果から、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンからなる硬化被膜は、アルコキシシラン及びその部分加水分解縮合物の共存下ではトルエン洗浄後の撥水性又は滑水性が低下するものの、非洗浄時の被膜は優れた撥水又は滑水性能を発揮することが分かる。

[0076] [実施例2~7]

平均重合度50の両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン₅の質量部数とジメチル錫ジネオデカノエートの質量部数を表1のように変えた以外は実施例1と同様にして疎水性硬化被膜を得た。次に、この疎水性硬化被膜における転落角を測定した。結果を表1に示す。

[0077]

[表1]

表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
両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン (部)	1.0	1.0	1.0	0.2	2.0	2.0	5.0
ジメチルスズジネオデカノエート (部)	0.00	0.20	0.50	0.02	0.02	0.04	0.02
イソオクタン (部)	100	100	100	100	100	100	100
転落角 (度)	16	15.5	13	20	11	12	9

[0078] なお、実施例2、5、7及び8で得られた被覆テストパネルをトルエンに10分間浸漬した後、引上げて、150℃で10分間放置し、更に、空气中室温で一晩放置した後の疎水性硬化被膜の転落角（転落角（洗浄後））を測定したところ、それぞれ、18度、22度、14度及び12度であった。

[0079] 実施例2~8の結果から、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの配合量が変動しても、得られる硬化被膜は良好な撥水性又は滑水性を発揮することが分かる。また、硬化触媒を配合することによって撥水性又は滑水性に優れた硬化被膜を得ることができることが分かる。

[0080] [実施例9~10]

両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサンの重合度を表2のように変えた以外は実施例1と同様にして疎水性硬化被膜を有する被覆テストパネルを得た。次に、この疎水性硬化被膜の転落角を測定した。また、実施例9及び10で得られた被覆テストパネルをトルエンに10分間浸漬した後、引上げて、150℃

で10分間放置し、更に、空气中室温で一晩放置した後の疎水性硬化被膜の転落角（転落角（洗浄後））を測定した。結果を表2に示す。

[0081]

[表2]

表2

	実施例9	実施例10
両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチル ヒドロジェンポリシロキサン の重合度	14	200
転落角（度）	18	13
転落角（洗浄後）（度）	19	15

5

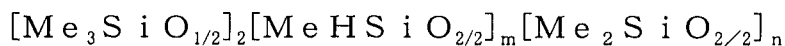
[0082] 実施例9～10の結果から、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの重合度が変動しても、得られる硬化被膜は良好な撥水性又は滑水性を発揮することが分かる。

[0083] [実施例11～13・比較例2]

10 平均重合度50の両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサンの代わりに下記平均単位式で示される平均重合度100の両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンメチルヒドロジェンポリシロキサン共重合体
2質量部、及び、ジメチル錫ジネオデカノエート0.04重量部を使用する他は実施例
1と同様にして疎水性硬化被膜を有する被覆テストパネルを得た。次に、この疎水性硬
15 化被膜の転落角を測定した。結果を表3に示す。

[0084]

[化3]



20

[0085]

[表3]

表3

	実施例11	実施例12	実施例13	比較例2
m	90	80	70	50
n	10	20	30	50
転落角 (度)	14	15	22	垂直にしても 滑落しない

[0086] なお、実施例11及び13で得られた被覆テストパネルをトルエンに1
5 0分間浸漬した後、引上げて、150℃で10分間放置し、更に、空气中室温で一晩放
置した後の疎水性硬化被膜の転落角（転落角（洗浄後））を測定したところ、それぞれ、
14度及び27度であった。

[0087] 実施例11～13及び比較例2の結果から、 $0.6 \leq m / (m + n)$ であ
る実施例11～13は、優れた撥水性を有する硬化被膜を得ることができるが、 $m / (m$
10 $+ n) = 0.5$ の比較例2では、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン
からなる硬化被膜の撥水性が低下し、滑水性が悪化することが分かる。

[0088] [実施例14～19]

ジメチル錫ジネオデカノエート0.02質量部の代わりに各種の硬化触媒を表4に示
す質量部数使用した以外は実施例1と同様にして疎水性硬化被膜を得た。次に、この疎
15 水性硬化被膜の転落角を測定した。また、疎水性硬化被膜を指触して曇り（スミヤー）
の発生の有無を調べた。具体的には、指で3回こすった後に曇り（スミヤー）が認めら
れた場合をスミヤーあり、認められなかった場合をスミヤーなしとした。結果を表3に
示す。

[0089]

[表4]

表4

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
オクチル酸亜鉛 (部)	0.02	-	-	-	-	-
オクチル酸スズ (部)	-	0.02	-	-	-	-
オクチル酸マンガン (部)	-	-	0.02	-	-	-
オクチル酸コバルト (部)	-	-	-	0.02	0.01	-
オクチル酸鉄 (部)	-	-	-	-	-	0.02
転落角 (度)	15.9	15.8	17.5	33.4	24	26.4
スミヤー	なし	あり	なし	なし	なし	なし

[0090] 実施例14~19の結果から、各種の硬化触媒を使用して撥水性に優れた
5 硬化被膜を形成可能であること、並びに、亜鉛、マンガン、コバルト、鉄系触媒を使用
すると、更に、スミヤーを防止可能であることが分かる。

[0091] [実施例20]

平均重合度10のメチルメトキシシランの部分加水分解縮合物（東レ・ダウコーニン
グ社製SR2402）3.5質量部、メチルトリメトキシシラン9質量部、ジメチル錫
10 ジネオデカノエート0.1質量部及びイソオクタン100質量部からなる溶液に、アル
カリ脱脂剤に浸漬して脱脂処理を行った後、流水及び蒸留水で洗浄し、加熱乾燥したア
ルミニウムテストパネル（JIS A1050P）を浸漬し、引上げることによって前記テストパ
ネルを前記溶液で被覆した。前記被覆テストパネルを室温で数分間放置してイソオクタ
ンを揮発させた後、200℃で20分間加熱して、前記テストパネル表面上に硬化被膜
15 を形成した。この被覆テストパネルを、平均重合度50の両末端トリメチルシロキシ基
封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン1質量部及びイソオクタン100質量部か
らなる溶液に浸漬し、引上げることによって、前記メチルヒドロジェンポリシロキサ
ンでテストパネルを更に被覆した。次いで200℃で20分間加熱して疎水性硬化被膜
を得た。この疎水性硬化被膜の転落角を測定したところ、17.6度であった。

20 [0092] 実施例20の結果から、本発明の被膜形成用組成物は、ケイ素含有被膜

を有する基体上に、良好な撥水性又は滑水性を備える硬化被膜を形成可能であることが分かる。

[0093] [実施例21～27]

平均重合度50の両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン
 5 キサンの質量部数を2質量部に、ジメチルスズジネオデカノエートの質量部数を0.04質量部
 4 質量部に変え、アルミニウムテストパネルの代わりに表5に示す各種の基体を用いる
 他は実施例1と同様にして疎水性硬化被膜を表面に有する基体を得た。次いで、この疎
 水性硬化被膜の平均表面粗さRa及び転落角を測定した。結果を表5に示す。

[0094]

10 [表5]

表5

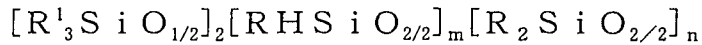
	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27
基体	真鍮	SUS314	銅	SUS304	スズめっき	ニッケルめっき	ガラス
転落角(度)	24.7	19.9	22.3	27.7	26.6	22.9	17.2
平均表面粗さ	0.3	0.2	1.5	1.1	0.6	0.7	0.2

[0095] 実施例21～27の結果から、本発明の被膜形成用組成物は、様々な基体
 上に、良好な撥水性又は滑水性を備える平滑な硬化被膜を形成可能であることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 下記平均単位式：

[化1]



5 (式中、 R^1 は、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基又は水素原子を表し、 R は、それぞれ独立して、脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基を表し、 m は1以上の整数を表し、 n は0以上の整数を表し、 $0.6 \leq m / (m + n)$ である)で表されるケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンを含む、被膜形成用組成物(但し、シリコーンレジンを含まない)。

10 [請求項2] 平均単位式において、 $m / (m + n) \leq 1$ である、請求項1記載の被膜形成用組成物。

[請求項3] 平均単位式において、 $5 \leq m + n \leq 1000$ である、請求項1又は2記載の被膜形成用組成物。

15 [請求項4] 前記ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンの配合量が、組成物の全固形分質量を基準にして、10~100質量%である、請求項1乃至3のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

[請求項5] 少なくとも1種の硬化触媒を更に含む、請求項1乃至4のいずれかに記載の被膜形成用組成物。

20 [請求項6] 前記硬化触媒が、亜鉛、マンガン、コバルト又は鉄系触媒である、請求項5記載の被膜形成用組成物。

[請求項7] 前記硬化触媒の配合量が、前記ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン100質量部を基準にして、0.1~10質量部である、請求項5又は6記載の被膜形成用組成物。

[請求項8] 請求項1乃至7のいずれかに記載の被膜形成用組成物を基体表面に適用後

に加熱する被膜形成方法。

[請求項 9] 前記基体表面が無機材料からなる、請求項 8 記載の被膜形成方法。

[請求項 10] 前記基体表面がケイ素含有被膜を既に備える、請求項 8 又は 9 記載の被膜形成方法。

5 [請求項 11] 前記加熱を 100～300℃の温度範囲内で行う、請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の被膜形成方法。

[請求項 12] 前記基体表面の表面粗さ (Ra) が 3 nm 以下である、請求項 8 乃至 11 のいずれかに記載の被膜形成方法。

[請求項 13] 請求項 8 乃至 12 のいずれかに記載の被膜形成方法により被膜が表面に
10 形成された基体。

[請求項 14] 水蒸気を含む気体中で使用される、請求項 13 記載の基体。

[請求項 15] 請求項 13 又は 14 記載の基体を備える放熱体。

[請求項 16] 請求項 13 若しくは 14 記載の基体又は請求項 15 記載の放熱体を備える熱交換器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D183/05 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D183/05

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

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

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

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-292151 A (Ito Optical Industrial Co., Ltd.), 04 November 1998 (04.11.1998), claims 1 to 6; paragraphs [0024] to [0028], [0040] to [0042]; examples 1, 3, 5, 7, 9, 10 (Family: none)	1-4, 8-14 5-7
X Y	JP 11-43777 A (Kobe Steel, Ltd.), 16 February 1999 (16.02.1999), claims 1, 2; paragraphs [0026] to [0032], [0039]; example 3 (Family: none)	1-4, 8-16 5-7
Y	JP 7-126530 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 May 1995 (16.05.1995), claims 1, 2; paragraph [0028] & US 5506302 A & EP 643106 A2	5-7

 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
08 June, 2012 (08.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059834

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-120773 A (Toray Silicone Co., Ltd.), 25 May 1988 (25.05.1988), claims; page 3, lower right column, lines 2 to 15 & US 4782112 A & EP 267728 A2	5-7
X	JP 2000-319514 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), claims 1 to 5; paragraphs [0017] to [0020], [0036], [0038]; examples 1 to 5 (Family: none)	1-5, 7-9, 11-14
A	JP 2001-295078 A (Toto Ltd.), 26 October 2001 (26.10.2001), claims 1 to 6; paragraphs [0004], [0042] to [0047]; fig. 2 (Family: none)	1-16
A	JP 2002-241743 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 August 2002 (28.08.2002), claims 1 to 6; example 1 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D183/05 (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. C09D183/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus (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 Y	JP 10-292151 A (伊藤光学工業株式会社) 1998. 11. 04, 請求項 1-6、段落【0024】-【0028】、【0040】-【0042】、実施例 1、3、5、7、9、10 (ファミリーなし)	1-4, 8-14 5-7
X Y	JP 11-43777 A (株式会社神戸製鋼所) 1999. 02. 16, 請求項 1、2、段落【0026】-【0032】、【0039】、実施例 3 (ファミリーなし)	1-4, 8-16 5-7
Y	JP 7-126530 A (信越化学工業株式会社) 1995. 05. 16, 請求項 1、2、段落【0028】 & US 5506302 A & EP 643106 A2	5-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

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

国際調査を完了した日

08.06.2012

国際調査報告の発送日

19.06.2012

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)

増永 淳司

4V

4511

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 63-120773 A (トーレ・シリコン株式会社) 1988. 05. 25, 特許請求の範囲、 第3頁右下欄2行目から15行目 & US 4782112 A & EP 267728 A2	5-7
X	JP 2000-319514 A (信越化学工業株式会社) 2000. 11. 21, 請求項1-5、段落 【0017】-【0020】、【0036】、【0038】、実施例1-5 (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 11-14
A	JP 2001-295078 A (東陶機器株式会社) 2001. 10. 26, 請求項1-6、段落【0 004】、【0042】-【0047】、図2 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-241743 A (信越化学工業株式会社) 2002. 08. 28, 請求項1-6、実施 例1 (ファミリーなし)	1-16