

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物ならびにこれを用いた硬化被膜、物品および被膜形成方法
技術分野

[0001] 本発明は、優れた撥水性および滑落性を有する硬化被膜を形成することができる、硬化性組成物ならびにこれを用いた硬化被膜、物品および被膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、保護および美観向上を目的として、自動車車体の塗装鋼板などに対し、硬化性組成物が塗布、施工されていた。例えば、特開 2 0 1 4 - 1 3 9 3 0 1 号公報には、ポリシラザン化合物を主成分とする撥水性、滑落性に優れる硬化性組成物が開示されている。

発明の概要

[0003] しかしながら、特開 2 0 1 4 - 1 3 9 3 0 1 号公報に記載の硬化性組成物であっても、施工初期の被膜安定性（施工初期における被膜の接触角の安定性）、十分な撥水性（すなわち、十分に大きな水滴の接触角）および滑落性（すなわち、十分に小さな水滴の滑落角）のすべてをバランスよく満たすことは難しかった。

[0004] 本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、さらに、施工初期の被膜安定性にも優れる硬化性組成物を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、上記硬化性組成物を用いた硬化被膜、物品および被膜形成方法を提供することにある。

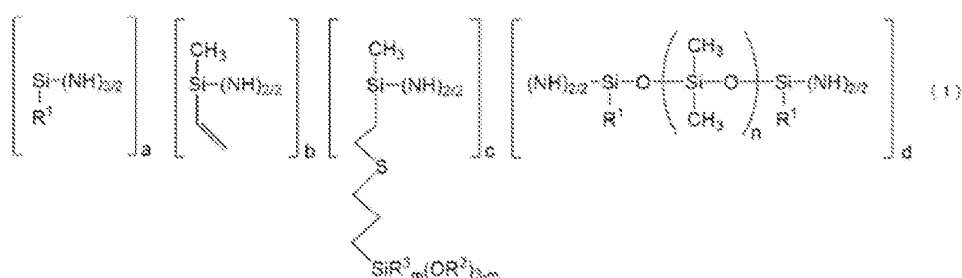
[0005] 本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、以下で詳説する硬化性組成物が、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、さらに、施工初期の被膜安定性にも優れることを発見し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明の要旨を以下に説明する。

[0007] 1. 重量平均分子量が3,000~10,000であり、数平均分子量が2,000~8,000であるポリシロキサザン化合物(A)成分と、加水分解性シリル基または水酸基を有するシリコン化合物(B)成分とを含み、

前記（Ａ）成分が式（１）で表される a～d の構成単位を含み、各構成単位のモル比 a : b : c : d は 5 ～ 15 : 1 ～ 3 : 6 ～ 10 : 0.5 ～ 1.5 である、硬化性組成物。

[0008] [化1]



[0009] (式(1)中、R¹は、炭素数3～10の非置換の1価アルキル基を表し、R²およびR³は、それぞれ独立して炭素数1～6の非置換の1価アルキル基を表す。mは、0または1であり、nは、30～100の整数である。)

[0010] 2. 前記(A)成分のmが0である、1.に記載の硬化性組成物。

[0011] 3. 前記(A)成分のR¹が炭素数4～8の非置換の1価アルキル基である、1. または2. に記載の硬化性組成物。

[0012] 4. 前記(B)成分は、25℃における動粘度が1～500mm²/sである、1.～3.のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0013] 5. 前記(B)成分は、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基、シラノール基およびカルビノール基からなる群から選択される1以上の官能基を末端に有するシリコン化合物を含む、1.~4.のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0014] 6. 前記(A)成分100質量部に対して、(B)成分を0.1～500質量部含む、1.～5.のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0015] 7. 更に (C) 成分として触媒を含む、1. ～6. のいずれかに記載の硬

化性組成物。

[0016] 8. 前記(C)成分が、有機スズ化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、アルミニウム塩化合物、有機亜鉛化合物、有機ジルコニウム化合物、無機酸化合物、有機酸化合物、無機塩基化合物、および有機塩基化合物からなる群から選択される化合物を一種以上含む、7. に記載の硬化性組成物。

[0017] 9. 更に(D)成分として有機溶剤を含む、1. ～8. のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0018] 10. 前記(D)成分が、芳香族系炭化水素系溶剤または脂肪族炭化水素系溶剤である、9. に記載の硬化性組成物。

[0019] 11. 前記(A)成分100質量部に対して、前記(D)成分を200～15000質量部含む、9. または10. に記載の硬化性組成物。

[0020] 12. 前記硬化性組成物が、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、繊維、鋼板、および外装鋼板から選択される基材の表面上の被膜形成に用いられる、1. ～11. のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0021] 13. 1. ～12. のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化してなる、硬化被膜。

[0022] 14. 13. に記載の硬化被膜を有する物品であって、前記物品は自動車、二輪自動車、自転車、鉄道車両、ソーラーパネル、自動販売機、および建築物からなる群から選択される、物品。

[0023] 15. 1. ～11. のいずれかに記載の硬化性組成物を基材表面に塗布し、前記基材上で硬化させることを含む、被膜形成方法。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施例で用いたポリシロキサザン1のIRスペクトルである。

発明を実施するための形態

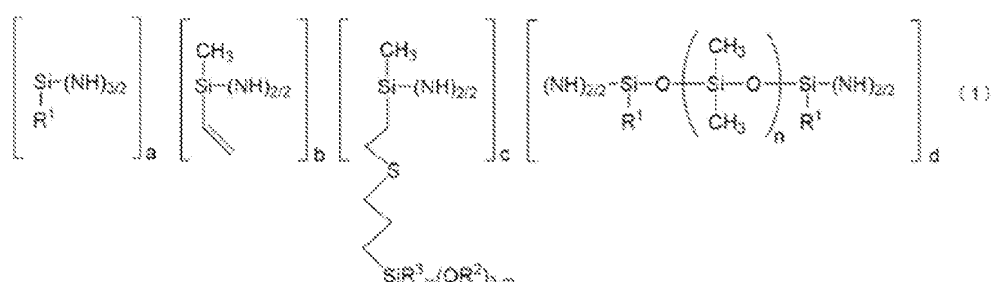
[0025] 以下に本発明の詳細を説明する。なお、本開示は、以下の実施の形態のみには限定されない。なお、本明細書において、「X～Y」は、その前後に記載される数値(XおよびY)を下限値および上限値として含む意味で使用し

、「X以上Y以下」を意味する。また、濃度、％は、特に断りのない限りそれぞれ質量濃度、質量％を表すものとし、比は特に断りのない限り質量比とする。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は、室温（20～25℃）／相対湿度40～55％RHの条件で行う。また、「Aおよび／またはB」は、A、Bの各々およびこれらの組み合わせを含むことを意味する。

[0026] [硬化性組成物]

本発明の一態様に係る硬化性組成物（以下、「硬化性組成物」または単に「組成物」とも称する）は、重量平均分子量が3,000～10,000であり、数平均分子量が2,000～8,000であるポリシロキサザン化合物（A）成分と、加水分解性シリル基または水酸基を有するシリコーン化合物（B）成分とを含み、前記（A）成分が、式（1）で表されるa～dの構成単位を含み、各構成単位のモル比a：b：c：dは5～15：1～3：6～10：0.5～1.5である。

[0027] [化2]



[0028] （式（1）中、R¹は、炭素数3～10の非置換の1価アルキル基を表し、R²およびR³は、それぞれ独立して炭素数1～6の非置換の1価アルキル基を表す。mは、0または1であり、nは、30～100の整数である。）

[0029] すなわち、硬化性組成物は、以下で詳説する（A）成分および（B）成分を含む。これらの成分を含むことにより、本発明に係る硬化性組成物は、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、さらに、施工初期の被膜安定性にも優れる。

[0030] 以下、硬化性組成物に含まれる各成分について説明する。

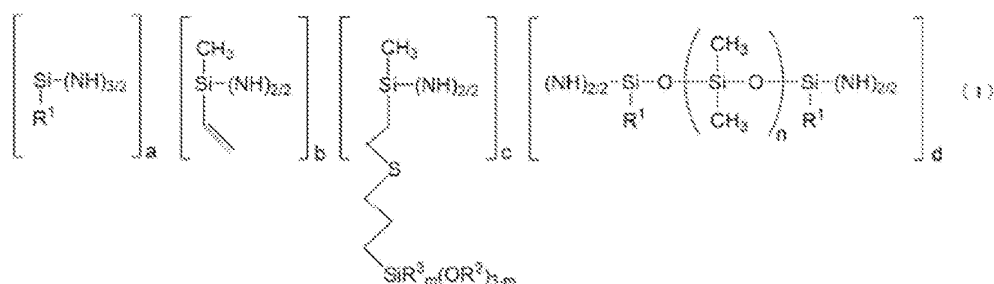
[0031] <（A）成分>

本発明の硬化性組成物に含まれる（Ａ）成分は、重量平均分子量が３，０００～１０，０００であり、数平均分子量が２，０００～８，０００であるポリシロキサザン化合物であって、以下の式（１）で表されるａ～ｄの構成単位を含み、各構成単位のモル比 $a : b : c : d$ は $5 \sim 15 : 1 \sim 3 : 6 \sim 10 : 0.5 \sim 1.5$ である。

[0032] （Ａ）成分は、下記の式（１）（平均組成式（１））により示されるように、添え字 $a \sim d$ がそれぞれ付された平均組成式によって表される構成単位を有するポリシロキサザン化合物である。前記ポリシロキサザン化合物を含む塗膜が基材等の被着体上に形成されることにより、被着体の表面に撥水性、滑落性等を付与することができる。

[0033] 本明細書中、「ポリシロキサザン化合物」とは、 $\text{Si}-\text{N}$ 結合および $\text{Si}-\text{O}$ 結合の両方を有する化合物を意味する。当該化合物は、一般に、空気中に存在する水分により加水分解反応し、分子内の窒素原子が脱離してアンモニアが生成し、これが触媒となって更に反応が促進されることで三次元的に $\text{Si}-\text{O}$ 結合を形成していくことが知られている。なお、一般には、「ポリシラザン化合物」とは、複数の $\text{Si}-\text{N}$ 結合を有する化合物であるが、本明細書中、ポリシロキサザン化合物と区別するために、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有せず、 $\text{Si}-\text{N}$ 結合を有する化合物を「ポリシラザン化合物」と称する。また、式（１）において、添え字 $a \sim d$ がそれぞれ付された構成単位（以下、単に「構成単位 a 」、「構成単位 b 」、「構成単位 c 」、および「構成単位 d 」、とそれぞれ称することがある）の間はシラザン結合（ $\equiv \text{Si}-\text{NH}-\text{Si} \equiv$ ）により結合されているものとする。すなわち、各構成単位に含まれる珪素原子同士は、シラザン結合を介して結合されている。なお、以下の式（１）では、構成単位 $a \sim d$ がこの順で記載されているが、各構成単位が結合する順序はこの順に制限されず、また、結合する対象となる構成単位も式（１）の記載に制限されない。例えば、構成単位 a は、すべてが構成単位 b とシラザン結合を介して結合している必要はなく、構成単位 $b \sim d$ のいずれとも上記結合を介して結合してよい。

[0034] [化3]



[0035] (式(1)中、 R^1 は、炭素数3～10の非置換の1価アルキル基を表し、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して炭素数1～6の非置換の1価アルキル基を表す。 m は、0または1であり、 n は、30～100の整数である。)

[0036] R^1 としての炭素数3～10の非置換の1価アルキル基としては、直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基が挙げられる。これらの例として、例えば、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソアミル基、 $tert$ -ペンチル基、ネオペンチル基、3-メチルペンタン-2-イル基、3-メチルペンタン-3-イル基、4-メチルペンチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、1,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブタン-2-イル基、1-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、1-(n -プロピル)ブチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,4-ジメチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,3,3-トリメチルブチル基、1-エチル-2,2-ジメチルプロピル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基；などが挙げられる。

[0037] 式(1)において、 R^1 は、好ましくは炭素数4～8の非置換の1価アルキル基であり、より好ましくは炭素数5～7の非置換の1価アルキル基であり、特に好ましくは、炭素数5～7の非置換の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、最も好ましくは、炭素数6の非置換の直鎖状または分岐状のアル

キル基である。

[0038] また、 R^2 および R^3 は、同じであってもまたは異なるものであってもよい。 R^2 および R^3 としての炭素数1～6の非置換の1価アルキル基としては、直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基（ただし、分岐状および環状のアルキル基の炭素数は3～6）が挙げられる。これらの例として、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、これらに加え、上述の炭素数3～10の非置換の1価アルキル基について例示した具体例の中から、炭素数3～6であるアルキル基が同様に例示される。

[0039] 式（1）において、 R^2 および R^3 は、好ましくは炭素数1～3、より好ましくは炭素数1または2の非置換の1価アルキル基である。

[0040] 式（1）において、*m*は、施工初期の被膜安定性に優れるという観点から、特に好ましくは0である。また、*n*は、より好ましくは33～80の整数であり、特に好ましくは35～60の整数であり、最も好ましくは38～45の整数である。

[0041] 前記（A）成分である式（1）において、各構成単位*a*～*d*の含有比率（各構成単位*a*～*d*のモル比（*a*：*b*：*c*：*d*））は、5～15：1～3：6～10：0.5～1.5である。ここで、構成単位*d*の含有比率は0.5であると好ましい。その際、各構成単位*a*～*d*のモル比（*a*：*b*：*c*：*d*）は、構成単位*d*の含有比率を0.5とすると、好ましくは、5～15：1～3：6～10：0.5であり、より好ましくは、7.5～12.5：1.5～2.5：7～9：0.5である。すなわち、各構成単位*a*～*d*のモル比（*a*：*b*：*c*：*d*）は、好ましくは、10～30：2～6：12～20：1であり、より好ましくは、15～25：3～5：14～18：1である。上記の範囲内であることで、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、かつ施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物を得ることができる。

[0042] また、各構成単位*a*～*d*の含有比率（各構成単位*a*～*d*のモル比（*a*：*b*

: c : d)) について、他の好ましい形態としては、5 ~ 15 : 1 ~ 3 : 6 ~ 10 : 1 であり、より好ましくは、7 ~ 13 : 1 ~ 3 : 6 ~ 10 : 1 である。上記の範囲内であることで、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、かつ施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物を得ることができる。

[0043] なお、上記の各構成単位 a ~ d の含有比率（各構成単位 a ~ d のモル比（a : b : c : d））は、GC/MS によって測定することができる。また、当該含有比率は、（A）成分の原料となる化合物の添加量を適当な範囲とすることにより、制御することができる。

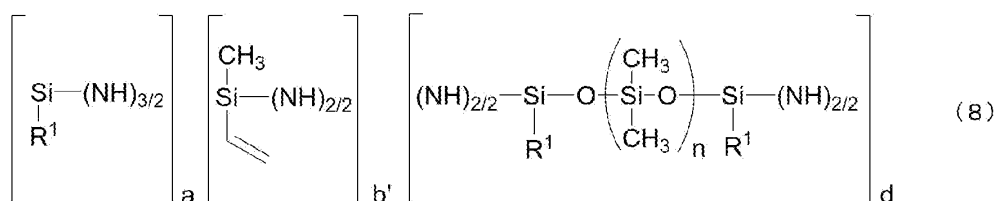
[0044] また、（A）成分は、上記各構成単位 a ~ d 以外の構成単位をさらに含んでいてもよい。しかし、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、かつ施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物を得るという観点からは、（A）成分は、上記各構成単位 a ~ d のみから構成されると好ましい。

[0045] 前記（A）成分は、上記式（1）で表される構成単位 a ~ d を特定の比率で含むと共に、その重量平均分子量が3,000 ~ 10,000 であり、数平均分子量が2,000 ~ 8,000 であるポリシロキサザン化合物である。前記（A）成分としてのポリシロキサザン化合物の重量平均分子量は、より好ましくは3,500 ~ 8,000 であり、更に好ましくは4,000 ~ 7,000 であり、特に好ましくは4,500 ~ 6,000 である。なお、本明細書において、「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）をいう。また、前記（A）成分としてのポリシロキサザン化合物の数平均分子量は、より好ましくは、2,100 ~ 7,000 であり、更に好ましくは2,200 ~ 6,000 であり、特に好ましくは2,300 ~ 5,000 である。本明細書において、「数平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）をいう。重量平均分子量および／または数平均分子量が上記の範囲内であることで、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、かつ施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物を得ることができる。

[0046] また、(A)成分としてのポリシロキサザン化合物の多分散度 (M_w/M_n) は、1.10～5.00であると好ましく、1.20～3.00である
とより好ましく、1.50～2.50であると特に好ましい。なお、上記多
分散度 (M_w/M_n) は、上記方法により測定された数平均分子量 (M_n)
で重量平均分子量 (M_w) を除することによって算出される。

[0047] 次に、(A)成分としての、式(1) (平均組成式(1)) で表される構
成単位 a～d を有するポリシロキサザン化合物 (以下、ポリシロキサザン (1)
という。) の製造方法について説明する。本発明のアルコキシシリル基
含有ポリシロキサザン化合物は、例えば、下記の式(8) (平均組成式(8)
) で表される各構成単位 a、b' および d を有する不飽和結合 (エチレン
性不飽和結合) 含有ポリシロキサザン化合物 (以下、不飽和結合含有ポリシ
ロキサザン化合物 (8) という。) を出発物質とする製造方法などにより得
ることができる。

[0048] [化4]



[0049] (式(8)中、 R^1 および n は、式(1)中の R^1 および n とそれぞれ同義である。)

[0050] 上記式(8)において、各構成単位 a、b' および d の含有比率 (各構成
単位 a、b' および d のモル比 ($a : b' : d$)) は、5～15 : 1～16
 : 0.5～1.5 であると好ましい。ここで、構成単位 d の含有比率は0.
5 であると好ましい。その際、各構成単位 a、b' および d のモル比 ($a :$
 $b' : d$) は、構成単位 d の含有比率を0.5 とすると、好ましくは、5～
15 : 7～13 : 0.5 であり、より好ましくは、7.5～12.5 : 8.
5～11.5 : 0.5 である。すなわち、各構成単位 a、b' および d のモ
ル比 ($a : b' : d$) は、好ましくは、10～30 : 14～26 : 1 であり

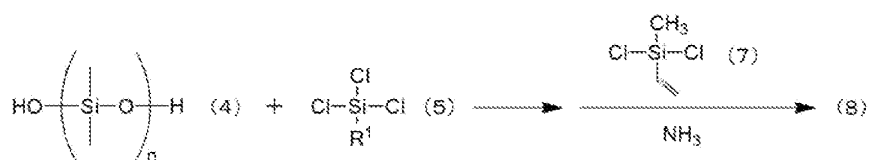
、より好ましくは、 $15 \sim 25 : 17 \sim 23 : 1$ である。

[0051] また、各構成単位 a、b' および d の含有比率（各構成単位 a、b' および d のモル比（ $a : b' : d$ ））について、他の好ましい形態としては、 $5 \sim 15 : 7 \sim 13 : 0.5 \sim 1.5$ であり、より好ましくは、 $5 \sim 15 : 7 \sim 13 : 1$ であり、特に好ましくは、 $7 \sim 13 : 7 \sim 13 : 1$ である。

[0052] これらの不飽和結合含有ポリシロキサザン（8）のGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは $1,000 \sim 8,000$ である。

[0053] まず、不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物（8）の製造方法について説明する。不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物（8）は、例えば、下記式（4）で示される両末端OH変性シリコンオイル（以下、両末端OH変性シリコンオイル（4）という。）と、式（5）で示されるクロロシラン化合物（以下、クロロシラン化合物（5）という。）とを混合し、次いで式（7）で示されるクロロシラン化合物（以下、クロロシラン化合物（7）という。）を加え、ここにアンモニアを導入してアンモノリシス重合を行うことにより得ることができる。

[0054] [化5]



[0055] （上記反応式中、 R^1 および n は、式（1）中の R^1 および n とそれぞれ同義である。）

[0056] 両末端OH変性シリコンオイル（4）は、 25°C における動粘度が、好ましくは $20 \sim 5,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $30 \sim 1,500 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、特に好ましくは $50 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。なお、動粘度と式（4）における n とは、相関関係にあり、具体的に、動粘度が $20 \sim 5,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるとき、 $11 \leq n \leq 400$ であり、動粘度が $30 \sim 1$

、 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ であるとき、 $13 \leq n \leq 300$ である。なお、「動粘度」は、JIS K 2283 : 2000に準拠し測定することができ、本明細書中の動粘度の値は、ウベローデ粘度計による測定値である。

[0057] クロロシラン化合物（５）の具体例としては、 n －プロピルトリクロロシラン、 n －ヘキシルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、 n －オクチルトリクロロシラン、 n －ノニルトリクロロシラン、 n －デシルトリクロロシランなどが挙げられる。

[0058] 両末端OH変性シリコーンオイル（４）と、クロロシラン化合物（５）との混合比は特に限定されないが、得られる硬化物に滑水性を付与する観点から、両末端OH変性シリコーンオイル（４）中のOH基の物質質量１モルに対し、好ましくはクロロシラン化合物（５）を５～３０モル、より好ましくは５～２０モル、より一層好ましくは７～１５モルであり、特に好ましくは８～１２モルである。すなわち、クロロシラン化合物（５）の添加量は、両末端OH変性シリコーンオイル（４）１モルに対し、好ましくは１０～６０モル、より好ましくは１０～４０モル、より一層好ましくは１４～３０モルであり、特に好ましくは１６～２４モルである。

[0059] クロロシラン化合物（７）の具体例としては、メチルビニルジクロロシラン等の不飽和結合含有アルキルジクロロシラン化合物などが挙げられる。クロロシラン化合物（７）の添加量（使用量）は、特に限定されないが、クロロシラン化合物（５）１モルに対し、好ましくは０．３～１０モル、より好ましくは０．５～５モル、より一層好ましくは０．８～３モルであり、特に好ましくは０．９～１．５モルである。

[0060] アンモノリシス重合は、無溶媒でも進行するが、反応の進行と共に塩化アンモニウムが副生して攪拌が困難になるため、溶媒を使用することが好ましい。溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、４－メチルテトラヒドロピラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジオキサン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエー

テル系溶媒が挙げられ、これらの溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。なお、(A)成分の合成後、溶媒が残留していた場合、後述する(D)成分として扱うこととする。

[0061] アンモノリシス重合は、触媒を添加することにより反応時間を短縮することもできる。触媒の具体例としては、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸等のブレンステッド酸が挙げられる。触媒の添加量は特に限定されないが、触媒の添加の効果または副反応抑制の観点から、クロロシラン化合物(5)1モルに対し、好ましくは0.001~0.1モル、より好ましくは0.005~0.1モルである。

[0062] 反応温度は特に限定されないが、塩化アンモニウムの昇華または反応速度の観点から、好ましくは-85~100℃、より好ましくは-78~50℃、より一層好ましくは-10~20℃である。反応時間は、反応速度または副反応抑制の観点から、好ましくは30分~24時間、より好ましくは3時間~15時間である。さらに、反応を行う雰囲気は特に限定されないが、原料の加水分解を避けるため、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気が好ましい。

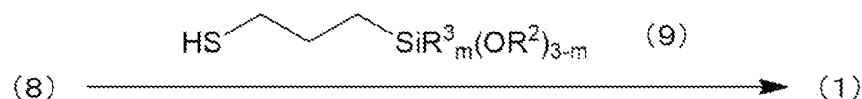
[0063] 反応終了後の反応液から、副生した塩化アンモニウムを除去し、必要に応じて溶媒を除去することにより、不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物(8)を回収することができる。塩化アンモニウムの除去法としては、ろ過法が好ましい。

[0064] 次いで、このようにして得られた不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物(8)からポリシロキサザン化合物(1)を製造する。当該製造方法としては、下記式(9)で示されるメルカプト基含有シラン化合物(以下、メルカプト基含有シラン化合物(9)という。)をラジカル発生剤の存在下にて付加反応させる方法がある。

[0065] 不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物(8)に、メルカプト基含有シラン化合物(9)をラジカル発生剤の存在下にて付加反応させてアルコキシシ

リル基を導入し、ポリシロキサザン化合物（１）を製造する方法について説明する。

[0066] [化6]



[0067] （上記反応式中、 R^2 および R^3 、ならびに m は、式（１）中の R^2 および R^3 、ならびに m とそれぞれ同義である。）

[0068] メルカプト基含有シラン化合物（９）の具体例としては、メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン化合物；メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプトアルキルアルキルジアルコキシシラン化合物などが挙げられる。

[0069] また、上述のように、不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物（８）と、メルカプト基含有シラン化合物（９）との付加反応では、ラジカル発生剤を用いる。このラジカル発生剤の具体例としては、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ*tert*-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、２，２'-アゾビス（２-メチルブチロニトリル）等のアゾ化合物；などが挙げられるが、特にアゾ化合物が好ましい。ラジカル発生剤の使用量は特に限定されないが、生産性の観点から、不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物（８）中に含まれる不飽和結合１モルに対し、０．００００１～０．２モルが好ましく、０．０００１～０．１モルがより好ましく、０．００１～０．０１モルが特に好ましい。

[0070] 不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物（８）と、メルカプト基含有シラン化合物（９）の配合比は特に限定されないが、生成物の有用性や、反応性の観点から、不飽和結合含有有機ポリシロキサザン化合物（８）中に含まれる不飽和結合１モルに対し、メルカプト基含有シラン化合物（９）０．１～１．５モルが好ましく、０．１５～１．２モルがより好ましく、０．２～１．０モルがより一層好ましく、０．３～０．９モルが特に好ましい。

- [0071] 上記付加反応の反応温度は特に限定されないが、望まない副反応を避けるという観点から、0～200℃が好ましく、20～150℃がより好ましい。また、反応時間も特に限定されないが、望まない副反応を避けるという観点から、1～40時間が好ましく、1～20時間がより好ましい。なお、上記付加反応は、メルカプト基含有シラン化合物（9）の加水分解を防ぐために窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。
- [0072] 上記付加反応は、無溶媒でも進行するが、溶媒を用いることもできる。溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、イソオクタン、イソドデカン等の炭素数5～20の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭素数6～10の芳香族炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；アセトニトリル、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒；ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルトetraシロキサン、トリス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコーン系溶媒などが挙げられ、これらの溶媒は1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。特にアゾ化合物を触媒として利用する際は、触媒の溶解性の点からトルエン、キシレンが好ましい。
- [0073] 以上より、本発明の他の態様は、上記式（4）で示される両末端OH変性シリコーンオイルと、式（5）で示されるクロロシラン化合物と、を1：10～60のモル比（両末端OH変性シリコーンオイル（4）：クロロシラン化合物（5））で加えること；上記クロロシラン化合物（5）1モルに対し、0.3～10モルの式（7）で示されるクロロシラン化合物をさらに加えて、アンモニアを導入してアンモノリシス重合を行い、上記式（8）で示される不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物を得ること；および、上記不飽和結合含有ポリシロキサザン化合物（8）1モルに対し、式（9）で示される

メルカプト基含有シラン化合物を、0.1～1.5モル加え、ラジカル発生剤の存在下で上記不飽和結合含有ポリシロキサゼン化合物（8）と反応させること；をこの順で行い、重量平均分子量が3,000～10,000であり、数平均分子量が2,000～8,000であるポリシロキサゼン化合物（（A）成分）を調製すること、ならびに、加水分解性シリル基または水酸基を有するシリコン化合物（（B）成分）を添加すること、を含む、硬化性組成物の製造方法を提供する。

[0074] なお、上記製造方法において好ましい条件は、上記＜（A）成分＞の項に記載された説明が参照される。また、同様に、（B）成分の好ましい形態等は以下の＜（B）成分＞の項に記載された説明が参照される。

[0075] ＜（B）成分＞

本発明の硬化性組成物に含まれる（B）成分は、加水分解性シリル基または水酸基（ $-OH$ ）を有するシリコン化合物である。本発明の（B）成分は、上記（A）成分と組み合わせることで撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、かつ施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物を得ることができる。

[0076] ここで、「加水分解性シリル基」とは、珪素原子に1～3個の加水分解性基が結合したものをいい、前記加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルコキシ基、アシロキシド基、ケトキシメート基、アルケニルオキシド基などが好ましい例として挙げられる。上記（A）成分と相性がよく、施工初期の被膜安定性が良好であるという観点から、加水分解性基としては、アルコキシ基が特に好ましく、以後、アルコキシ基を有する加水分解性シリル基をアルコキシシリル基とも称する。すなわち、（B）成分は、加水分解性シリル基としてアルコキシシリル基を含むと好ましい。

[0077] 前記（B）成分に含まれるアルコキシシリル基としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、およびトリアルコキシシリル基が挙げられ、施工初期の被膜安定性に優れることから、ジアルコキシシリル基、およ

びトリアルコキシシリル基が好ましく、特に好ましくは、トリアルコキシシリル基である。

[0078] アルコキシシリル基に含まれるアルコキシ基としては、炭素数1～20のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基は、直鎖または分岐のいずれであってもよいが、好ましくは炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐のアルコキシ基が挙げられる。例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-エチルペンチルオキシ基などが挙げられる。なかでも、炭素数1～5の直鎖または炭素数3～5の分岐のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～3の直鎖のアルコキシ基がより好ましい。

[0079] よって、好ましいモノアルコキシシリル基としては、ジメチルメトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、ジメチルプロポキシシリル基などが挙げられ、好ましいジアルコキシシリル基としては、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、メチルジプロポキシシリル基などが挙げられ、好ましいトリアルコキシシリル基としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基などが挙げられる。これらの中でも、反応性が高く、容易に被膜を形成できるという観点から、メトキシ基を有するアルコキシシリル基が好ましく、特に、トリメトキシシリル基が好ましい。

[0080] (B)成分に含まれる水酸基(—OH)は、珪素原子上に直接結合していてもよいし、有機基を介して珪素原子と結合していてもよい。すなわち、(B)成分に含まれる水酸基は、シラノール基の形態で含まれていてもよいし、カルビノール基の形態で含まれていてもよい。なお、本明細書中、「カルビノール基」とは、有機基に連結した水酸基を有する基を意味する。

- [0081] (B)成分としてのシリコン化合物は、加水分解性シリル基または水酸基のいずれか一方を含んでいればよく、これらの両方を含んでいてもよい。(B)成分の分子鎖中における加水分解性シリル基または水酸基の位置は末端、側鎖など、特に限定されないが、末端であると好ましい。(B)成分として、特に好ましくは、片末端または両末端に加水分解性シリル基または水酸基を有するシリコン化合物であり、最も好ましくは、両末端に加水分解性シリル基または水酸基を有するシリコン化合物である。
- [0082] (B)成分は、施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物を得ることができるという観点から、水酸基を有するシリコン化合物が好ましい。すなわち、(B)成分は、施工初期の被膜安定性の観点から、シラノール基および／またはカルビノール基を有するシリコン化合物であると好ましい。さらに同様の観点から、(B)成分は、シラノール基および／または以下で詳説する式(11)または式(12)で表されるカルビノール基を有するシリコン化合物であると好ましい。また、当該カルビノール基は、シリコン化合物の片末端または両末端にあると好ましく、両末端にあると最も好ましい。
- [0083] 施工初期の被膜安定性に優れるという観点からは、(B)成分は、片末端または両末端に、下記式(11)で表されるカルビノール基を有するシリコン化合物であると好ましい。また、撥水性や滑落性を向上させるという観点からは、(B)成分は、片末端または両末端に、下記式(12)で表されるカルビノール基を有するシリコン化合物であると好ましい。特に滑落性を向上させることができるという理由からは、(B)成分に含まれる下記式(12)で表されるカルビノール基は、両末端にあると好ましい。
- [0084] また、上述のように、施工初期の被膜安定性を向上させるという観点から、(B)成分としてのシリコン化合物に含まれる加水分解性シリル基としては、ジアルコキシシリル基およびトリアルコキシシリル基が好ましい。ゆえに、優れた施工初期の被膜安定性を得る目的から、本発明における(B)成分は、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基、シラノール基お

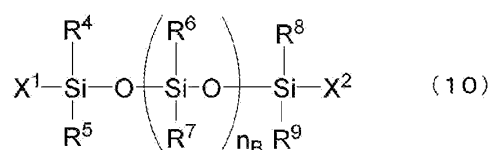
よびカルビノール基からなる群から選択される1以上の官能基を末端に有するシリコン化合物であると好ましい。

[0085] 前記(B)成分は、25℃における動粘度が $1 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ であると好ましく、より好ましくは、 $5 \sim 400 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、さらにより好ましくは $10 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、特に好ましくは $10 \sim 60 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、最も好ましくは $30 \sim 45 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。(B)成分の動粘度が当該範囲にあることで、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物が得られる。

[0086] 前記(B)成分としては、シリコン骨格とともに加水分解性シリル基または水酸基を有するシリコン化合物であれば特に制限されない。かような(B)成分としては、例えば、式(10)で表されるような、直鎖のシリコン化合物や、珪素原子同士が、酸素原子を介して、2次元または3次的に結合した構造(分岐鎖構造または網目構造)を有するシリコン化合物(シリコンオリゴマー)が挙げられる。なお、本明細書中、「シリコンオリゴマー」とは、3官能のアルコキシシリル化合物等を酸、塩基または有機錫化合物、有機チタン化合物等の公知の触媒により部分的に加水分解し、脱アルコール縮合(本明細書中では部分加水分解縮合とも言う)させて得られるシリコン化合物をいう。一般に、「シリコン化合物」と「シリコンオリゴマー」とは、ほぼ区別なく用いられる用語であるが、本明細書では、例えば以下の式(10)で表されるような直鎖のシリコン化合物と区別するために、分岐鎖構造および／または網目構造を有するシリコン化合物を「シリコンオリゴマー」ということがある。なお、本明細書において、「シリコン化合物」の用語は、直鎖のシリコン化合物のみならず、シリコンオリゴマーを含む意図で使用される。なお、本明細書中、「オリゴマー」とは、モノマー単位が2以上繰り返された重合体をいい、モノマー単位の数の上限は、好ましくは100以下である。

[0087]

[化7]



[0088] (式(10)中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、またはハロゲン原子を表し、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、カルビノール基、またはハロゲン原子を表し、かつ、 X^1 および X^2 のうち、少なくとも一方は、アルコキシ基、水酸基、またはカルビノール基である。 n_B は、5～850である。)

[0089] 式(10)において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は、同じであってもまたは異なるものであってもよい。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基または炭素数1～20のアルコキシ基であると好ましく、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のアルコキシ基であるとより好ましく、炭素数1～5のアルキル基であると特に好ましい。

[0090] 式(10)において、 X^1 および X^2 は、同じであってもまたは異なるものであってもよい。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、またはカルビノール基であると好ましい。この際、 X^1 および X^2 のうち、少なくとも一方は、アルコキシ基、水酸基、またはカルビノール基であり、アルコキシ基またはカルビノール基であるとより好ましい。

[0091] また、 X^1 および X^2 の両方(両末端)が、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、またはカルビノール基であるとより好ましい。さらに、滑落性を向上させるという観点からは、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルコキシ基、またはカルビノール基であると好ましく、カルビノール基であるとより好ましい。さらに、 X^1 および X^2

は、同じものであると好ましい。

[0092] 式(10)において、 n_B は、式： $-Si(R^6)(R^7)-O-$ で表される繰り返し単位の数を表し、好ましくは10～700である。

[0093] 式(10)で表されるシリコン化合物は、25℃における動粘度が1～500 mm²/sであると好ましく、より好ましくは、5～400 mm²/sであり、さらにより好ましくは10～200 mm²/sであり、特に好ましくは10～60 mm²/sであり、最も好ましくは30～45 mm²/sである。

[0094] 式(10)における炭素数1～20のアルキル基としては、直鎖または分岐のいずれであってもよいが、好ましくは炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1,2-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、1,4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、2-メチル-1-イソプロピル基、1-*tert*-ブチル-2-メチルプロピル基、*n*-ノニル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*n*-ウンデシル基、1-メチルデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基などが挙げられる。なかでも、 $R^4 \sim R^9$ としてのアルキル基は、それぞれ独立して、炭素数1～5の直鎖または炭素数3～5の分岐のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖のアルキル基がより好ましい。また、 X^1 および X^2 としてのアルキル基は、それぞれ独立して、炭素数1～5の直鎖または炭素数3～

5の分岐のアルキル基が好ましく、炭素数1～3の直鎖のアルキル基がより好ましい。

[0095] 式(10)における炭素数3～20のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

[0096] 式(10)における炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ピレニル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、ターフェニル基などが挙げられる。

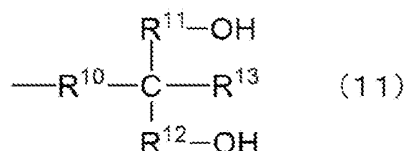
[0097] 式(10)における炭素数1～20のアルコキシ基の具体例としては、上述のアルコキシシリル基に含まれるアルコキシ基の具体例と同様のものが例示される。なかでも、 X^1 および X^2 としてのアルコキシ基は、それぞれ独立して、炭素数1～5の直鎖または炭素数3～5の分岐のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～3の直鎖のアルコキシ基がより好ましい。また、 $R^4 \sim R^9$ としてのアルコキシ基は、それぞれ独立して、炭素数1～5の直鎖または炭素数3～5の分岐のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～3の直鎖のアルコキシ基がより好ましい。

[0098] 式(10)におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

[0099] 式(10)におけるカルビノール基としては、 $-CH_2-OH$ で表される有機基、または $-CH_2-OH$ の構造を一部に有する有機基などが挙げられる。 $-CH_2-OH$ の構造を一部に有する有機基としては、例えば、以下の式(11)および式(12)で示される有機基が挙げられる。したがって、好ましい形態は、上記式(10)において、 X^1 および X^2 のうち、少なくとも一方が、以下の式(11)または式(12)で表されるカルビノール基である形態である。なお、式(10)で表されるシリコン化合物は、これらの置換基を単独で含んでもよいし、複数含んでもよい。

[0100]

[化8]



[0101] (式(11)中、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数1～20のオキシアルキレン基を表し、 R^{13} は、炭素数1～20のアルキル基を表す。)

[0102] R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、同じであってもまたは異なるものであってもよい。 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} としての炭素数1～20のアルキレン基としては、直鎖または分岐のいずれであってもよいが、好ましくは炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐のアルキレン基が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられる。これらのうち、炭素数1～5の直鎖または炭素数3～5の分岐のアルキレン基が好ましく、炭素数1～3の直鎖のアルキレン基がより好ましい。

[0103] また、炭素数1～20のオキシアルキレン基としては、直鎖または分岐のいずれであってもよいが、好ましくは炭素数1～20の直鎖または炭素数3～20の分岐のオキシアルキレン基が挙げられる。具体的には、オキシメチレン基($\text{—OCH}_2\text{—}$)、オキシエチレン基($\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$)、オキシプロピレン基($\text{—OCH(CH}_3\text{)CH}_2\text{—}$)、オキシトリメチレン基($\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$)、オキシブチレン基($\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$)などが挙げられる。これらのうち、炭素数1～5の直鎖または炭素数3～5の分岐のオキシアルキレン基が好ましく、炭素数1～3の直鎖のオキシアルキレン基がより好ましい。

[0104] また、上記「オキシアルキレン基」には、上記構造($\text{—O—(C1～C20アルキレン単位)—}$)の2価の置換基に加えて、式： —(C1～C10ア

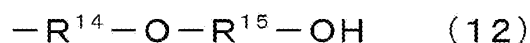
ルキレン単位 (1)) -O- (C 1 ~ C 1 0 アルキレン単位 (2)) - で表されるアルキレンオキシアルキレン基 (炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレンオキシアルキレン基) を含む。ここで、「C 1 ~ C 1 0 アルキレン単位 (1)」は、式 (1 0) 中の珪素原子または式 (1 1) 中の水酸基と、「C 1 ~ C 1 0 アルキレン単位 (2)」は、式 (1 1) 中の炭素原子とそれぞれ結合する。なお、アルキレン単位 (1) および (2) に含まれる炭素数は、同じであってもまたは異なるものであってもよいが、異なるものであると好ましい。

[0105] アルキレン単位 (1) および (2) の具体例としては、上記 R¹⁰等としての炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレン基の具体例のうち、炭素数が 1 0 以下である具体例と同様のものが例示される。これらのうち、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または炭素数 3 ~ 5 の分岐のアルキレン基が好ましく、アルキレン単位 (1) および (2) としては、炭素数 1 ~ 4 の直鎖のアルキレン基がより好ましい。

[0106] R¹³としての炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基の具体例としては、式 (1 0) における炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基の具体例と同様のものが例示される。なかでも、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または炭素数 3 ~ 5 の分岐のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 の直鎖のアルキル基がより好ましい。

[0107] 上記構造の中でも、R¹⁰は、炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレンオキシアルキレン基であり、R¹¹および R¹²は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または炭素数 3 ~ 5 の分岐のアルキレン基であり、R¹³は、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または炭素数 3 ~ 5 の分岐のアルキル基であると好ましい。さらに、R¹⁰は、式：- (炭素数 1 ~ 4 の直鎖のアルキレン基) -O- (炭素数 1 ~ 4 の直鎖のアルキレン基) - で表されるアルキレンオキシアルキレン基であり、R¹¹および R¹²は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 3 の直鎖のアルキレン基であり、R¹³は、炭素数 1 ~ 3 の直鎖のアルキル基であるとより好ましい。

[0108] [化9]



[0109] (式 (1 2) 中、R¹⁴および R¹⁵は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレン基を表す。)

- [0110] R^{14} および R^{15} は、同じであってもまたは異なるものであってもよい。 R^{14} および R^{15} としての炭素数1～10のアルキレン基の具体例としては、式(11)における炭素数1～10のアルキレン基の具体例と同様のものが例示される。なかでも、炭素数1～8の直鎖または炭素数3～5の分岐のアルキレン基が好ましく、炭素数1～5の直鎖のアルキレン基がより好ましい。
- [0111] 施工初期の被膜安定性に優れるという観点からは、上記式(10)において、 X^1 および X^2 のうち、少なくとも一方が、上記式(11)で表されるカルピノール基であると好ましい。また、撥水性や滑落性を向上させるという観点からは、上記式(10)において、 X^1 および X^2 のうち、少なくとも一方が、上記式(12)で表されるカルピノール基であると好ましい。特に滑落性を向上させることができるという理由からは、上記式(10)において、 X^1 および X^2 の両方が、上記式(12)で表されるカルピノール基であると好ましい。
- [0112] なお、上記式(11)における R^{10} 、および上記式(12)における R^{14} が、式(10)中の珪素原子とそれぞれ結合する。
- [0113] 本発明の(B)成分の市販品としては制限されないが、例えば、式(10)で表される、アルコキシ基を有するシリコン化合物としては例えばX-40-2090(信越化学工業株式会社製)などが挙げられ、アルコキシ基を有するシリコンオリゴマーとしては例えばKR-500(信越化学工業株式会社製)などが挙げられる。水酸基を有するシリコン化合物としては、例えば、KF-9701(信越化学工業株式会社製)、XC96-C7123(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)などが挙げられ、カルピノール基を有するシリコン化合物としては例えば、X-22-160AS、X-22-170BX、X-22-176DX(信越化学工業株式会社製)等を挙げることができる。これらは単独で用いても複数種を併用しても構わない。なお、2種以上が併用される場合、(B)成分の含有量は、合計量を指す。
- [0114] 本発明に係る硬化性組成物における当該(B)成分の含有量((B)成分

として2種以上が併用される場合は、その合計量)は、前記(A)成分100質量部に対し0.1～500質量部の範囲であると好ましく、0.5～400質量部の範囲であるとより好ましく、1～300質量部の範囲であると特に好ましく、30～80質量部の範囲であると最も望ましい。(B)成分が当該範囲の含有量にあることで、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物が得られる。

[0115] <(C)成分>

本発明の硬化性組成物は、更に(C)成分として触媒を含むことが好ましい。硬化性組成物が当該(C)成分を含むことにより、前記(A)成分または(B)成分に含まれる加水分解性官能基に対して空気中の水分などを反応させて縮合反応を促進することができる。ゆえに、硬化性組成物が(C)成分をさらに含むことにより、硬化被膜の形成を促進させることができる。

[0116] 前記(C)成分としては例えば、有機スズ化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ジルコニウム化合物、無機酸化合物、有機酸化合物、無機塩基化合物、有機塩基化合物等が挙げられる。すなわち、(C)成分は、有機スズ化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、アルミニウム塩化合物、有機亜鉛化合物、有機ジルコニウム化合物、無機酸化合物、有機酸化合物、無機塩基化合物、および有機塩基化合物からなる群から選択される化合物を一種以上含むと好ましい。なかでも、本願発明の(A)成分および(B)成分と相性が良く、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物が得ることができることから、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、無機酸化合物、有機塩基化合物が好ましく、特に好ましくは、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物であり、最も好ましくは、有機チタン化合物である。これらは単独で用いても複数種を併用しても構わない。

[0117] 前記有機スズ化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ビスアセチルア

セテート、ジオクチル錫ビスアセチル라우レート等を例示することができる。また、前記有機チタン化合物としては、チタンアセチルアセトネート、チタン-1, 3-プロパンジオキシビス(エチルアセトアセテート)、チタンエチルアセトアセテート等のチタンキレート化合物; ターシャリーアミルチタネート、テトラターシャリーブチルチタネート、チタン-1, 3-プロパンジオキシビス(エチルアセトアセテート)、テトラステアリルチタネート、テトラオクチルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタンアルコキシド化合物が挙げられる。また、前記有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムメトキシビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムメトキシビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムエトキシビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムエトキシビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロポキシビス(メチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロポキシビス(tert-ブチルアセトアセテート)、アルミニウムブトキシビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジメトキシ(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジメトキシ(アセチルアセトネート)、アルミニウムジエトキシ(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジエトキシ(アセチルアセトネート)、アルミニウムジイソプロポキシ(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジイソプロポキシ(メチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)等のアルミニウムキレート化合物; アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリアリルオキシド、アルミニウムトリフェノキシド等のアルミニウムアルコキシド化合物等が挙げられる。アルミニウム塩化合物としては、水酸化アルミニウム、アルミノシロキシ化合物(アルミノシリケート)等を例示することができる。また、前記有機亜鉛化合物としては、オクチル酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、亜鉛トリアセチルアセトネート、亜鉛-2-エチルヘキソエート、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等を例示

することができる。また、前記有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシジアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムアシレート、ジルコニウムトリブトキシステアレート、ジルコニウムオクトエート、ジルコニウム（２－エチルヘキソエート）等を例示することができる。

[0118] 前記無機酸化合物としては、塩酸、リン酸、硫酸、フッ酸等を例示することができる。また、前記有機酸化合物としては、ｐ－トルエンスルホン酸、シュウ酸、クエン酸、酢酸等を例示することができる。また、前記無機塩基化合物としては、アンモニアや水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム等を例示することができる。また、前記有機塩基化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、１，５－ジアザビシクロ〔４．３．０〕ノネン－５（ＤＢＮ）、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデセン－７（ＤＢＵ）等が挙げられる。

[0119] これらの触媒は単独で用いても複数種を併用しても構わない。

[0120] 前記有機チタン化合物の市販品としては、例えば、オルガチックス（登録商標）ＴＡ－８、ＴＡ－２１、ＴＡ－２３、ＴＡ－３０、ＴＣ－１００、ＴＣ－４０１、ＴＣ－７１０（マツモトファインケミカル株式会社製）、Ｄ－２０、Ｄ－２５、ＤＸ－１７５（信越化学工業株式会社製）などが挙げられる。有機アルミニウム化合物の市販品としては、例えば、ＤＸ－９７４０、ＣＡＴ－ＡＣ（信越化学工業株式会社製）などが挙げられる。無機酸化合物としてはＤ－２２０、Ｘ－４０－２３０９Ａ（信越化学工業株式会社製）などが挙げられる。

[0121] 本発明に係る硬化性組成物における（Ｃ）成分の添加量（含有量：（Ｃ）成分として２種以上が併用される場合は、その合計量）は、特に制限されないが、例えば前記（Ａ）成分１００質量部に対して、０．０１～５０質量部であることが好ましく、０．０３～３０質量部であることがより好ましく、１

～10室両部であることが特に好ましい。上記の範囲内に設定することで、より一層、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物が得ることができる。

[0122] < (D) 成分 >

本発明の硬化性組成物は、更に (D) 成分として有機溶剤を含んでもよい。前記有機溶剤とは、硬化性組成物に含まれる (A) 成分および (B) 成分を溶解または均一に分散させることができるようなものを意味する。

[0123] (D) 成分としては、特に限定されないが、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤；パラフィン系溶剤、イソパラフィン系溶剤、シクロパラフィン系溶剤等の脂肪族炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノールなどの炭素数が2以上のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶剤；ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤；エチルエーテル、THFなどのエーテル系溶剤；ガソリン等を挙げることができ、これらは単独で用いても複数を併用してもよい。

[0124] 前記パラフィン系溶剤としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどが挙げられ、前記イソパラフィン系溶剤としては、例えば、イソノナン、イソヘキサン、イソオクタン、イソドデカンなどが挙げられ、シクロパラフィン系溶剤としては例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等が挙げられる。

[0125] これらの有機溶剤は単独で用いても複数種を併用しても構わない。

[0126] 本発明においては、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、施工初期の被膜安定性に優れる硬化性組成物が得られるという観点から、芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤などが好ましく、更に好ましくは、脂肪族炭化水素系溶剤であり、特にイソパラフィン系溶剤が好ましい。

[0127] 前記（D）成分としての有機溶剤の市販品としては、特に制限されないが、例えば、エクソールD30、D40（東燃ゼネラル石油株式会社製）、キョーワゾール（登録商標）C-800、C-600M、C-900（HKネオケム株式会社製）、アイソパーE（登録商標）（丸善油化商事株式会社製）、ナフテゾール（登録商標）160、200、220（JXTGエネルギー株式会社）、IPソルベント1620（出光興産株式会社製）などが挙げられる。

[0128] 本発明における前記（D）成分の添加量（含有量：（D）成分として2種以上が併用される場合は、その合計量）は、前記（A）成分100質量部に対して200～15,000質量部の範囲であると好ましく、より好ましくは500～10,000質量部の範囲、更に好ましくは800～9,000質量部の範囲、特に好ましくは1,200～8,500質量部の範囲、最も好ましくは3,000～5,000質量部の範囲である。上記の範囲内に設定することで、本発明の硬化性組成物は良好な貯蔵時の安定性と作業性を確保でき、また適切な揮発性を保持することができる。中でも、前記（A）成分100質量部に対し、上記（D）成分の添加量が、1,200～8,500質量部の範囲であることで、被膜特性を維持しながら被膜形成の施工性に優れる。

[0129] <任意成分>

本発明に係る硬化性組成物は、その特性を毀損しない範囲で、任意の添加成分をさらに含んでもよい。たとえば、老化防止剤、防錆剤、防カビ剤、着色剤、界面活性剤、レオロジー調整剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、研磨剤、香料、充填剤等の成分を選択することができる。

[0130] <硬化性組成物の製造方法>

本発明の硬化性組成物は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、（A）成分および（B）成分、ならびにその他の任意成分の所定量を秤量して、ミキサー等の混合手段を使用して混合することにより、本発明に係る硬化性組成物を得ることができる。このとき、混合条件は特に制限さ

れないが、混合温度は好ましくは10～70℃、より好ましくは20～50℃、特に好ましくは常温（25℃）であり、混合時間は好ましくは0.1～5時間、より好ましくは30分～3時間、特に好ましくは60分前後である。

[0131] 〔被膜形成方法および硬化被膜〕

本発明の硬化性組成物の被膜形成方法としては、特に制限されないが、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、本発明の硬化性組成物を、刷毛、スポンジ、ウェス等の繊維に適量含浸させ、これを手で基材表面に塗り広げる（塗布工程）。そして、（A）成分と（B）成分とが反応することにより、硬化性組成物の被膜（硬化被膜）が形成される（反応工程）。このとき、硬化性組成物が（C）成分をさらに含んでいると、当該（C）成分により上記反応が促進され、硬化性組成物の被膜がより効率よく形成される。

[0132] すなわち、本発明の他の態様は、上記硬化性組成物を基材表面に塗布し、当該基材表面上で硬化させることを含む、被膜形成方法を提供する。

[0133] なお、硬化性組成物が（D）成分をさらに含む場合は、本発明の硬化性組成物を、繊維に適量含浸させ、これを手で基材表面に塗り広げた後に、自然乾燥、乾燥機等を用いた乾燥等により（D）成分を揮発させることが好ましい（乾燥工程）。すなわち、本発明の他の形態に係る被膜形成方法は、（D）成分を含む硬化性組成物を基材表面に塗布した後、（D）成分としての有機溶剤を乾燥させることをさらに含むと好ましい。

[0134] また、上記塗布工程の後、別の乾燥した布巾またはマイクロファイバークロス等を用いて当該被塗布面を拭き上げる（余剰分の硬化性組成物を拭き取る）ことにより仕上げを行ってもよい（仕上げ工程）。すなわち、本発明の他の形態に係る被膜形成方法は、硬化性組成物を基材表面に塗布した後、当該被塗布面を拭き上げる（余剰分の硬化性組成物を拭き取る）ことをさらに含むと好ましい。

[0135] さらに、本発明の他の態様によれば、前記硬化性組成物を硬化してなる、硬化被膜が提供される。上記硬化性組成物を用いて形成される硬化被膜は、

撥水性および滑落性に優れ、施工初期の被膜安定性も良好である。

[0136] 本発明の硬化性組成物の被膜（硬化被膜）の厚みは、特に制限されないが、 $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、さらに好ましくは、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。硬化性組成物の被膜の厚みを上記の範囲にすることで、良好な撥水性、撥水性を維持することができる。ゆえに、本発明に係る被膜形成方法の塗布工程において、塗膜の厚みは、乾燥時の被膜の厚みが上記範囲内となるように適宜調節されると好ましい。

[0137] 前記基材としては、例えば、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、繊維等が挙げられ、なかでも、金属、ガラス、プラスチック等が好ましい。前記金属として、具体的には、棒状、球状、板状等の金属部材が挙げられる。また、前記金属は、具体的には、鋼板（未塗装である金属鋼板）、外装鋼板（塗装鋼板）であってもよい。本発明の硬化性組成物は、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、繊維、鋼板、および外装鋼板からなる群から選択される基材の表面上の被膜形成に好適に用いられる。より好ましくは、本発明の硬化性組成物は、プラスチック、鋼板、および外装鋼板からなる群から選択される基材の表面に被膜を形成するために用いられる。

[0138] 前記プラスチックとしては、（メタ）アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、スチレンーメタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタン等が挙げられる。

[0139] これらのうち、本発明の硬化性組成物は、鋼板（未塗装である金属鋼板）、塗装鋼板（塗装鋼板）、（メタ）アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンーメタクリル樹脂等に対して優れた密着性を有する硬化被膜が形成できるという観点から好まし

い。なお、「(メタ)アクリル」との語は、アクリルおよびメタクリルの双方を包含する。

[0140] [用途]

本発明の硬化性組成物の主な用途としては、例えば、自動車、二輪自動車、自転車、建機、農機、航空機、鉄道車両、船舶、建築物の屋根や外壁、窓ガラス、橋桁、道路交通標識、信号機、看板、自動販売機、ソーラーパネル等の長期間屋外に設置されるものの防汚コーティング剤；機器・部品外装などの防汚コーティング剤などの用途が挙げられる。なかでも、自動車、二輪自動車、自転車、建機、農機、航空機、鉄道車両、船舶用途の防汚コーティング剤として好適に用いられる。自動車向け防汚コーティング剤用途としては、例えば、車両、ヘッドランプ、アルミホイール、シート、内装部品などのコーティング剤に用いられる。

[0141] [物品]

さらに、本発明の他の態様によれば、前記硬化性組成物を硬化して得られる硬化被膜が形成された物品もまた提供される。前記物品としては例えば、自動車、二輪自動車、自転車、鉄道車両、ソーラーパネル、自動販売機、建築物などが挙げられる。すなわち、本発明の他の態様によれば、前記硬化性組成物を硬化してなる硬化被膜を有する物品もまた提供され、前記物品は、自動車、二輪自動車、自転車、鉄道車両、ソーラーパネル、自動販売機、および建築物からなる群から選択される。

実施例

[0142] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、特に記載がない限り、操作・試験等は25℃、55%RHの環境下で実施した。また、濃度、%は、特に断りのない限り、それぞれ質量濃度、質量%を表すものとし、比は特に断りのない限り質量比とする。

[0143] <硬化性組成物の調製>

各成分を表1に示す組成(単位：質量部)となるように秤量し、常温にて

ミキサーで60分間混合し、硬化性組成物を得た。なお、詳細な添加量（含有量）は表1に従い、表1中の数値は全て質量部で表記するものとする。また、空欄は、該当する成分が添加されていないことを示す。

[0144] ・ポリシロキサザン1の合成について

[0145] [化10]



[0146] （式中、Meはメチル基を表し、nは40である。以下同様である。）

[0147] 攪拌機、ガスフィード管、温度計および還流冷却器を備えた四つ口ガラスフラスコの内部を窒素で置換した。還流冷却器上部の開放端に窒素ガスを通気させて外気が混入しないようにしながら、n-ヘキシルトリクロロシラン（上記クロロシラン化合物（5））65.9g（0.300モル）、25℃における動粘度60mm²/sの両末端シラノール変性シリコーン化合物（上記両末端OH変性シリコーンオイル（4））45.0g（0.015モル）、および溶媒としてシクロペンチルメチルエーテル（以下、「CPME」という。）295.6gを仕込み、室温で1時間攪拌した。これにメチルビニルジクロロシラン（上記クロロシラン化合物（7））42.3g（0.300モル）とCPME76.8gを加えて攪拌し、均一な反応液を得た。反応液を10℃以下に冷却し、フィード管を通じてアンモニアガスを反応液中にフィードした。反応液の温度が30℃を超えないように冷却しながら、6時間アンモニアのフィードを継続した。得られた反応液を濾過し、残渣をCPMEで洗浄した。ろ液を濃縮し、得られた濃縮物110.9gにトルエン110.9gを加え、無色透明溶液221.8gを得た。

[0148] 続いて、攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下ロートを備えた四つ口ガラスフラスコの内部を窒素で置換し、メルカプトプロピルトリメトキシシラン（上記メルカプト基含有シラン化合物（9））16.9g（0.086モル）、トルエン16.9gを仕込み90℃に加熱した。これに上記で得られ

た無色透明溶液 80.0 g と、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 0.168 g (0.000874 モル) との混合物を 2.5 時間かけて滴下ロートより加え、同じ温度を維持しながら、1 時間攪拌して、ポリシロキサザン 1 を得た。

[0149] 得られたポリシロキサザン 1 に、イソパラフィン溶剤 (出光興産株式会社製、IP ソルベント 1620、以下同様) を加えて、溶媒置換し、不揮発成分が 50% となるように調整した。これをポリシロキサザン 1 の組成物 1 とする。得られた組成物 1 を IR 分析に供したところ、Si-N-Si 構造に由来するピーク (932 cm^{-1} 、 $1,190\text{ cm}^{-1}$)、Si-O-Si に由来するピーク ($1,092\text{ cm}^{-1}$)、および NH に由来するピーク ($3,391\text{ cm}^{-1}$) が観測された。また、GPC 分析を行ったところ、重量平均分子量 5,300 であり、数平均分子量が 2,600 である目的のポリシロキサザン 1 の生成が支持された。IR スペクトルを図 1 に示す。

[0150] < (A) 成分および比較成分 >

A1 : 式 (1) で表される a ~ d の構成単位を含み、構成単位のモル比が $a : b : c : d$ は 18 : 4 : 16 : 1 であり、m が 0、n が 40、 R^1 が n-ヘキシル基であり、 R^2 がメチル基であり、重量平均分子量が 5,300 であり、数平均分子量が 2,600 であるポリシロキサザン 1 を、イソパラフィン溶剤 (出光興産株式会社製、IP ソルベント 1620) で溶解希釈した組成物 (固形分 20 質量%)。なお、表中で当該成分の添加量 (含有量) は固形分 (樹脂成分) の質量のみを記載し、イソパラフィン溶剤は (D2) の欄に併せて記載している。

A'1 : 有効成分 (固形分) 100% である、有機ポリシラザン化合物 (AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製 KiON (登録商標) HTA1500 slow cure)

< (B) 成分および比較成分 >

B1 : 25℃における動粘度が $25\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、側鎖と両末端とにメトキシ基を有するシリコーン化合物 (シリコーンオリゴマー) (信越化学工

業株式会社製、KR-500)

B2: 25℃における動粘度が $14\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、式(10)中の R^4 、 R^5 、 R^8 および R^9 はそれぞれメトキシ基であり、 R^6 および R^7 はそれぞれメチル基であり、 X^1 および X^2 は、それぞれメトキシ基であるシリコン化合物(信越化学工業株式会社製、X-40-2090)

B3: 25℃における動粘度 $60\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、式(10)中の $R^4 \sim R^9$ はそれぞれメチル基であり、 X^1 および X^2 は、それぞれ水酸基である、シリコン化合物(信越化学工業株式会社製、KF-9701)

B4: 25℃における動粘度が $35\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、式(10)中の $R^4 \sim R^9$ はそれぞれメチル基であり、 X^1 および X^2 は、それぞれ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表されるカルビノール基を有するシリコン化合物(信越化学工業株式会社製、X-22-160AS)

B5: 25℃における動粘度が $40\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、式(10)中の $R^4 \sim R^9$ はそれぞれメチル基であり、 X^1 および X^2 のいずれか一方は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表されるカルビノール基であり、 X^1 および X^2 のうち、残りはメチル基である(すなわち、一方の末端は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表されるカルビノール基であり、他方の末端はメチル基である)、シリコン化合物(信越化学工業株式会社製、X-22-170BX)

B6: 25℃における動粘度が $130\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、式(10)中の $R^4 \sim R^9$ はそれぞれメチル基であり、 X^1 および X^2 のいずれか一方は、式(11)で表されるカルビノール基であり、 X^1 および X^2 のうち、残りはメチル基である(ここで、式(11)中の R^{10} は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ であり、 R^{11} および R^{12} は、ともに CH_2 であり、 R^{13} は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ で表される)、シリコン化合物(信越化学工業株式会社製、X-22-176DX)

B7: 25℃における動粘度が $8\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、式(10)中の $R^4 \sim R^9$ はそれぞれメチル基であり、 X^1 および X^2 は、それぞれ水酸基であるシリ

コーン化合物（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、XC96-C7123）

B' 1：25℃における動粘度が $55\text{ mm}^2/\text{s}$ であり、式（10）中の $R^4 \sim R^9$ はそれぞれメチル基であり、 X^1 および X^2 は、それぞれアミノ基である、シリコーン化合物（信越化学工業株式会社製、X-22-161B）

<（C）成分>

C1：有機チタン系化合物（信越化学工業株式会社製、D-25）

C2：アルミニウムキレート化合物（信越化学工業株式会社製、DX-9740）

<（D）成分>

D1：イソドデカンを含むイソパラフィン系溶剤（丸善石油化学株式会社製、マルカゾールR）

D2：イソパラフィン系溶剤（出光興産株式会社製、IPソルベント1620）。

[0151] 各特性は、以下条件にて評価を行った。

[0152] <試験片の作製>

各硬化性組成物を、不織布に十分染み込ませ、黒色塗装板（材質：SPCC-SD、寸法： $0.8\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 、アサヒビーテクノ株式会社製品）の表面に手で薄く塗り広げた。次に、乾いたマイクロファイバークロスを用いて硬化性組成物の余剰分の拭き取りを行い、これを25℃・55%RH環境下で、それぞれ30分間、24時間、または168時間静置して、養生することで3種類の試験片を作製した。

[0153] <水接触角の評価>

前記<試験片の作製>にて作製した24時間静置して養生した試験片のそれぞれの表面に、イオン交換水をスポイトで1滴（ 0.005 mL ）滴下した。そのときの基材（試験片）表面に対する水の接触角を、接触角計（DM-500、協和界面科学株式会社製）を用いて測定し、水接触角を評価した。結果を表1に示す。本発明の硬化性組成物の水接触角は、97度以上の値

であると好ましく、より好適には99度以上の値である。一方、その上限は特に制限されないが、150度以下である。

[0154] <施工初期の被膜安定性の評価>

前記<試験片の作製>にて作製した30分間または24時間静置して養生した試験片のそれぞれの表面に、イオン交換水をスポイトで1滴(0.005mL)滴下した。そのときの基材(試験片)表面に対する水の接触角を、接触角計(DM-500、協和界面科学社製)を用いて測定し、水接触角を評価した。そして、次の式により、施工初期の被膜安定性を算出した結果を表1に示す。施工初期の被膜安定性(%)は、初期硬化の安定性の観点から97%以上であることが好ましい。一方、その上限は特に制限されないが、120%以下である。

[0155] [数1]

$$\text{施工初期の被膜安定性(\%)} = \frac{\text{(24時間静置して養生した試験片の水接触角)} - \text{(30分間静置して養生した試験片の水接触角)}}{\text{(24時間静置して養生した試験片の水接触角)}} \times 100$$

[0156] <滑落角の評価方法>

前記<試験片の作製>にて作製した168時間静置して養生した試験片のそれぞれの表面に、イオン交換水をスポイトで1滴(約0.05mL)滴下した。この状態から試験片に対して徐々に傾斜をつけて行き、水滴が流れ始めた角度(滑落角)を測定し、当該滑落角の値を滑落性(水滑落性)の指標として評価した。結果を表1に示す。本発明の硬化性組成物における滑落性として望ましい滑落角は20度以下、より好適には18度以下である。一方、その下限は特に制限されないが、5度以上である。

[0157]

[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	実施例 9
A1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B1	50								
B2		50							
B3			50					100	200
B4				50					
B5					50				
B6						50			
B7							50		
C1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
C2									
D1	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
D2	400	400	400	400	400	400	400	400	400
水接触角(°)	98.5	99.1	99.7	99.7	99.0	99.1	97.2	99.1	101.5
施工初期の被膜安定性	97.6%	97.7%	99.6%	98.4%	98.1%	100.0%	98.8%	99.9%	100.2%
滑落角(°)	14	14	16	9	14	16	16	16	18

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
A1	100		100
A'1		100	
B1			
B2			
B3		50	
B4			
B5			
B6			
B7			
B'1			50
C1		5	5
C2	10		
D1	4000	4000	4000
D2	400		400
水接触角(°)	99.0	98.7	100.5
施工初期の被膜安定性	96.4%	99.4%	94.6%
滑落角(°)	14	22	26

[0158] 表 1 の実施例 1 ～ 9 の結果によれば、本発明に係る硬化性組成物は、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、かつ、施工初期の被膜安定性に優

れることがわかる。

- [0159] また、表 1 の比較例 1 は、本発明の（B）成分を除いた（含まない）硬化性組成物であるが、当該組成物は、施工初期の被膜安定性に劣ることがわかる。また、比較例 2 は、本発明の（A）成分ではない有機ポリシラザン化合物を用いた硬化性組成物であるが、当該硬化性組成物は、滑落角の観点で劣ることがわかる。さらに、比較例 3 は、本発明の（B）成分ではない両末端アミノ変性反応性シリコン化合物を用いた硬化性組成物であるが、当該硬化性組成物は、施工初期の被膜安定性、滑落角の観点で劣ることがわかる。

産業上の利用可能性

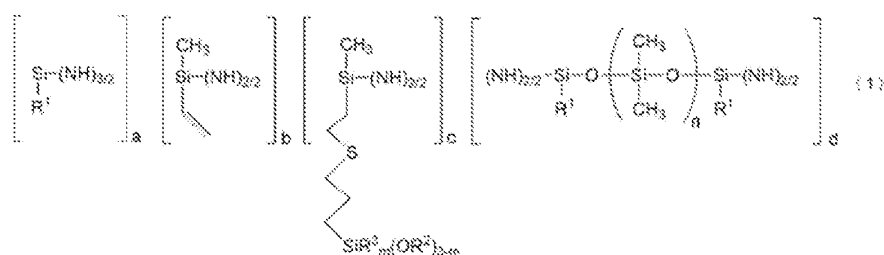
- [0160] 本発明によれば、撥水性および滑落性に優れる被膜を形成でき、さらに、施工初期の被膜安定性にも優れる硬化性組成物を提供することができる。したがって、本発明は、自動車等の分野において硬化性組成物として使用することが可能であるので産業上有用である。
- [0161] 本出願は、2021年3月17日に出願された日本特許出願番号第2021-043634号に基づいており、その開示内容は参照され、全体として組み入れられている。

請求の範囲

〔請求項1〕 重量平均分子量が3,000～10,000であり、数平均分子量が2,000～8,000であるポリシロキサザン化合物（A）成分と、加水分解性シリル基または水酸基を有するシリコン化合物（B）成分とを含み、

前記（A）成分が、式（1）で表されるa～dの構成単位を含み、各構成単位のアール比a：b：c：dは5～15：1～3：6～10：0.5～1.5である、硬化性組成物。

〔化1〕



（式（1）中、R¹は、炭素数3～10の非置換の1価アルキル基を表し、R²およびR³は、それぞれ独立して炭素数1～6の非置換の1価アルキル基を表す。mは、0または1であり、nは、30～100の整数である。）

〔請求項2〕 前記（A）成分のmが0である、請求項1に記載の硬化性組成物。

〔請求項3〕 前記（A）成分のR¹が炭素数4～8の非置換の1価アルキル基である、請求項1または2に記載の硬化性組成物。

〔請求項4〕 前記（B）成分は、25℃における動粘度が1～500mm²/sである、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

〔請求項5〕 前記（B）成分は、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基、シラノール基およびカルビノール基からなる群から選択される1以上の官能基を末端に有するシリコン化合物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

〔請求項6〕 前記（A）成分100質量部に対して、（B）成分を0.1～50

- 0質量部含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] 更に(C)成分として触媒を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項8] 前記(C)成分が、有機スズ化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、アルミニウム塩化合物、有機亜鉛化合物、有機ジルコニウム化合物、無機酸化合物、有機酸化合物、無機塩基化合物、および有機塩基化合物からなる群から選択される化合物を一種以上含む、請求項7に記載の硬化性組成物。
- [請求項9] 更に(D)成分として有機溶剤を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 前記(D)成分が、芳香族炭化水素系溶剤または脂肪族炭化水素系溶剤である、請求項9に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] 前記(A)成分100質量部に対して、前記(D)成分を200～15,000質量部含む、請求項9または10に記載の硬化性組成物。
- [請求項12] 金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、繊維、鋼板、および外装鋼板からなる群から選択される基材の表面上の被膜形成に用いられる、請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化してなる、硬化被膜。
- [請求項14] 請求項13に記載の硬化被膜を有する物品であって、
前記物品は、自動車、二輪自動車、自転車、鉄道車両、ソーラーパネル、自動販売機、および建築物からなる群から選択される、物品。
- [請求項15] 請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性組成物を基材表面に塗布し、前記基材表面上で硬化させることを含む、被膜形成方法。