

(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
2017年7月20日(20.07.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/122616 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) C09D 183/08 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 183/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/000422
- (22) 国際出願日: 2017年1月10日(10.01.2017)
- (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 2016-003719 2016年1月12日(12.01.2016) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 櫻井 彩香(SAKURAI, Sayaka); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 島崎 泰治(SHIMAZAKI, Yasuharu); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 吉田 秀和(YOSHIDA, Hidekazu); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番3号 住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

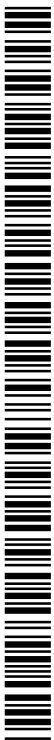
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING COATING AND WATER- AND OIL-REPELLENT COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素皮膜及び撥水撥油コーティング組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to obtain a coating with which it is possible to realize good sliding properties in addition to water- and oil-repellent properties, which are evaluated on the basis of static contact angles, and abrasion resistance, as well as to obtain a coating composition for obtaining this coating. The present invention is a fluorine-containing coating that has a root-mean-square roughness of less than 3.5 nm and that includes a perfluoropolyether structure. This coating possesses a polysiloxane skeleton, and it is preferable that the coating additionally possesses a structure in which a fluoroalkyl group is directly bonded with a silicon atom of the polysiloxane skeleton. It is also preferable that the sliding angle of a 6 μ L droplet be 24.3° or less or that the velocity at which a 20 μ L droplet slides on the coating inclined at 32° be equal to 0.1 cm/s or greater.

(57) 要約: 静的接触角で評価される撥水撥油特性と耐摩耗性に加えて、良好な滑落特性を実現できる皮膜、およびこの皮膜を得るためのコーティング組成物を得ることを目的とする。本発明は、二乗平均平方根粗さが3.5 nm未満であり、パーフルオロポリエーテル構造を含む含フッ素皮膜である。該皮膜は、ポリシロキサン骨格を有しており、フルオロアルキル基が、前記ポリシロキサン骨格のケイ素原子に直接結合している構造を更に有することが好ましく、また6 μ Lの水滴の滑落角が24.3°以下である、又は32°に傾斜させた皮膜上を20 μ Lの水滴が滑落する速度が0.1 cm/秒以上であることが好ましい。



WO 2017/122616 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素皮膜及び撥水撥油コーティング組成物

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素皮膜及び撥水撥油コーティング組成物に関する。

背景技術

[0002] 撥水撥油性を有する皮膜の用途、例えば自動車や建物の窓ガラスなどには、撥水撥油機能の他、更に皮膜の耐摩耗性が要求される。

[0003] 例えば特許文献1では、透明基体の主面を被覆した状態の含フッ素有機ケイ素化合物膜の水の接触角と耐久性試験後の水の接触角を評価している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9－137117号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記した自動車や窓ガラスなどの用途には、上記特許文献1で評価されているような水の静的接触角及びその耐久性（耐摩耗性）に加えて、傾けた皮膜上を液滴が滑る際の滑りやすさ（滑落特性）のような動的な特性も要求される。

[0006] 本発明は、静的接触角で評価される撥水撥油特性と耐摩耗性に加えて、良好な滑落特性を実現できる皮膜、及びこの皮膜を得るためのコーティング組成物を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、二乗平均平方根粗さが3.5nm未満であり、パーフルオロポリエーテル構造を含む含フッ素皮膜である。前記含フッ素皮膜は、ポリシロキサン骨格を有しており、フルオロアルキル基が、前記ポリシロキサン骨格のケイ素原子に直接結合している構造をさらに有することが好ましい。また、前記含フッ素皮膜が、ポリシロキサン骨格を有しており、前記ポリシロキ

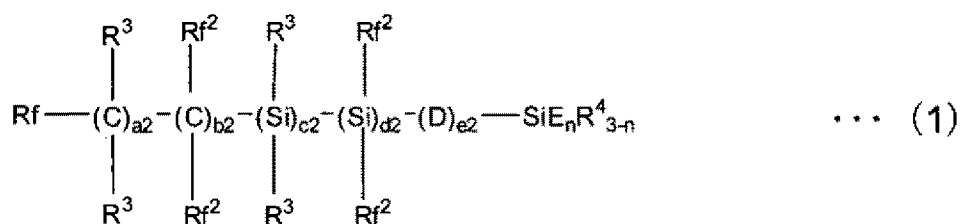
サン骨格のケイ素原子の自由末端側に前記パーフルオロポリエーテル構造を有することも好ましい。前記含フッ素皮膜の膜厚は、例えば4 nm以上、100 nm以下である。

[0008] 本発明の含フッ素皮膜は、6 μ Lの水滴の滑落角が24.3°以下であるか、又は32°に傾斜させた皮膜上を20 μ Lの水滴が滑落する速度が0.1 cm/秒以上であることが好ましい。本発明の含フッ素皮膜は、X線反射率法で含フッ素皮膜を測定したときの最表面層の密度が1.6 g/cm³以上であることが好ましい。

[0009] 本発明は、パーフルオロポリエーテル構造を有する基と、加水分解性基とが、ケイ素原子に結合している化合物(A)と；フルオロアルキルシラン(B1)及び加水分解性シランオリゴマー(B2)の少なくとも1種；とがフッ素系溶剤(C)に溶解した組成物であって、前記フッ素系溶剤(C)とは異なる第2のフッ素系溶剤(D)が更に溶解していることを特徴とする撥水撥油コーティング組成物も包含する。前記第2のフッ素系溶剤(D)の炭素数は10以上であることが好ましい。

化合物(A)は、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[化1]

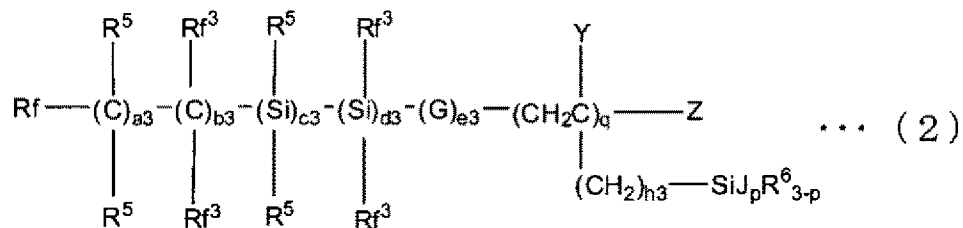


[式(1)において、Rfは、フッ素原子または少なくとも1個のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表し；Rf²は、それぞれ独立して、フッ素原子または少なくとも1個のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表し；R³は、それぞれ独立して水素原子または炭素数が1～4のアルキル基を表し；R⁴は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表し；Dは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、

又は—CONR—を表し、Rは水素原子、炭素数が1～4のアルキル基又は炭素数が1～4の含フッ素アルキル基を表し；Eは、複数存在するときはそれぞれ独立して、加水分解性基を表し；a₂、b₂、c₂、d₂、及びe₂は、それぞれ独立して0以上600以下の整数であり、a₂、b₂、c₂、d₂及びe₂の合計値は13以上であり；nは、1以上3以下の整数である。]

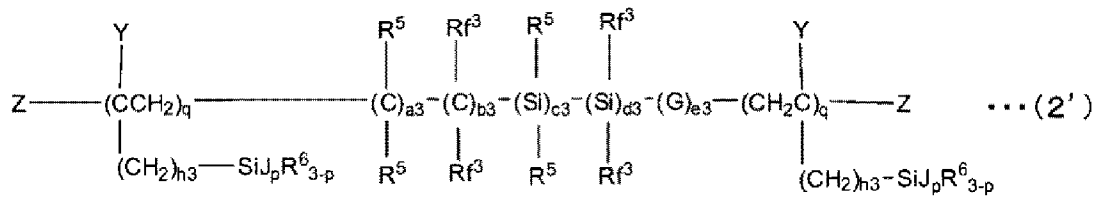
また、化合物（A）は、下記式（2）で表される化合物及び下記式（2'）で表される化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

[化2]



[式（2）において、Rfは、フッ素原子または1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表し；Rf³は、それぞれ独立して、フッ素原子または1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表し；R⁵は、それぞれ独立して水素原子または炭素数が1～4のアルキル基を表し；R⁶は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表し；Gは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、—O—、—COO—、—OCO—、—NR—、—NRCO—、又は—CONR—を表し、Rは水素原子、炭素数が1～4のアルキル基及び炭素数が1～4の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれる1つを表し；Jは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、加水分解性基を表し；Yは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数が1～4のアルキル基を表し；Zは、水素原子またはハロゲン原子を表し；a₃、b₃、c₃、d₃、及びe₃は、それぞれ独立して0以上600以下の整数であり、a₃、b₃、c₃、d₃及びe₃の合計値は13以上であり；h₃は0以上2以下の整数であり；qは1以上20以下の整数であり；pは1以上3以下の整数である。]

[化3]



[式(2')において、 $a_3 \sim e_3$ 、 h_3 、 p 、 q 、 Rf^3 、 R^5 、 R^6 、 J 、 Y 及び Z はいずれも、上記式(2)のそれらと同じものを意味する。]

発明の効果

[0010] 本発明の皮膜によれば、含フッ素皮膜の二乗平均平方根粗さが所定値未満に調整されているため、撥水性及び撥油性に優れるとともに、耐摩耗性に優れ、更に水滴又は油滴の滑落角や、水滴の滑落速度で評価される滑落特性も良好である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] X R R測定におけるフィッティング処理の一例を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の皮膜は、二乗平均平方根粗さ（以下、RMSと記す）が3.5 nm未満であり、後述するパーフルオロポリエーテル構造含む含フッ素皮膜である。RMSで評価される表面粗さが3.5 nm未満であると、耐摩耗性及び滑落特性が良好となる。RMSは、好ましくは3.0 nm以下であり、より好ましくは2.5 nm以下、更に好ましくは2.0 nm以下である。RMSの下限は特に限定されないが、例えば0.3 nmである。

[0013] 皮膜が摩耗する際の機構は必ずしも明らかではないが、透明皮膜中の成分同士がシランカップリング反応などによって複数結合した会合体に凹凸があると、摩耗剤中の細孔などに物理吸着（毛細管現象など）したり、摩耗剤表面の凹凸に引っかかりたりすることで、皮膜に応力がかかり、膜ごと剥離すると考えられる。従って、皮膜表面に存在する微細な凸部の高さが小さい、すなわち皮膜表面の粗さが小さい（具体的には、RMSが3.5 nm未満）本発明の透明皮膜は、良好な耐摩耗性を達成できる。

- [0014] RMSの算出には、皮膜表面を走査型プローブ顕微鏡（SPM）のダイナミックフォースモード（DFM）で観察した $100\mu\text{m}^2$ の画像を用いる。この画像に、画像処理（1次傾き補正及び2次傾き補正、及びフラット補正）を行い、この処理後の画像に対し、粗さ解析機能を用いることで最大谷深さ（ R_v ）及びRMSを算出できる。
- [0015] RMSは、平均線から測定曲線までの偏差の2乗を平均した値の平方根で、粗さ曲線から求めるものを指し、ピークとは平均線を基準に測定曲線までの距離が前記RMS（2乗平均平方根粗さ）を超えるものを指す。
- [0016] 本発明の透明皮膜は、言い換えると、皮膜の表面の凹凸の平均面から 2nm の値よりも高い凸部の被覆面積率（AR）が小さい皮膜であるということもできる。2つの物質が物理的に接触し、接触面と平行に動かす際には、上述した通り、接触面に存在する凹凸は、物質の剥離を伴うこすれ又は摩耗の一因となり得、本発明の透明皮膜においても、接触面に凹凸部が存在していると抵抗成分になると考えられる。透明皮膜の表面の凸部の高さ、透明皮膜に接触する物質（消しゴム、金属、人間の手など）の表面の凹部の深さが、あるしきい値を超えた時に互いが衝突して抵抗成分となるため、耐摩耗性に影響すると考えられる。
- [0017] 通常、平滑な透明皮膜に用いられる平面基板、フィルム、樹脂又は金属の表面の凹凸は $0.1\sim 1\text{nm}$ 程度の凹凸を有する。また、透明皮膜に接触し摩耗する物質である金属、ゴム又は人間の手の表面の凹凸も $0.1\sim 1\text{nm}$ 、又は数 μm の凹凸を有する場合もある。このことから、少なくとも透明被膜の基材の凹凸をはるかに超える 2nm を超えた凸部が存在すると、接触物の凹部と衝突し抵抗成分となるため、耐摩耗性に影響すると考えられる。よって、皮膜の凹凸の平均面から 2nm の値よりも高い凸部の被覆面積率（AR）を算出することによって、皮膜の耐摩耗性を評価することができる。
- [0018] 皮膜の表面の凹凸の平均面から 2nm の値よりも高い凸部の被覆面積率ARを算出する手順について以下に説明する。膜の平面をXY軸平面と定義し、膜の厚さ方向をZ軸と定義し、膜の凹凸の最も低い位置をZ軸の原点（Z

= 0) と定義する。被膜の表面の凹凸の平均面から、Z 軸方向にさらに 2 nm の値だけ高い Z 軸座標において、XY 平面の断面画像を作成し、粗さ解析ソフト及び粒子解析機能を組み合わせてその画像解析をすることで AR が算出できる。

[0019] 最大谷深さ R_v を用いて以下の式 (X 1) で表される Z_0 は該膜の平均面 (膜の表面と呼ぶことがある) の Z 軸の値であり、以下の式 (X 2) であらわされる Z をしきい値として粒子解析機能に入力して粒子面積率を得る。このようにして得られる粒子面積率は、皮膜に存在する凸部を、皮膜の平均面から Z 軸方向にさらに 2 nm だけ高い XY 平面で切断した際の断面積であり、これが上述した、皮膜の平均面から 2 nm よりも高い凸部の被覆面積率 (AR) [単位: %] である。AR は 6.9 % 未満であり、6.8 % 未満が好ましく、より好ましくは 5.5 % 以下であり、さらに好ましくは 3.5 % 以下である。AR の下限は特に限定されないが、例えば 0.5 % である。

$$Z_0 \text{ (nm)} = \{ (R_v)^2 \}^{1/2} \quad (\text{X } 1)$$

$$Z \text{ (nm)} = Z_0 + 2 \quad (\text{X } 2)$$

[0020] また、皮膜に存在する凸部を、皮膜の平均面から Z 軸方向にさらに 2 nm だけ高い XY 平面で切断した際の断面形状を粒子と呼ぶとき、各粒子の面積から計算される円相当径を平均した平均粒子径は、例えば 200 nm 以下であり、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 90 nm 以下である。平均粒子径の下限は特に限定されないが、例えば 40 nm である。

[0021] 上記、画像処理 (1 次傾き補正及び 2 次傾き補正、及びフラット補正) は、測定して得られた形状像に対し、試料基板の傾き、たわみ又はゆがみに対し、それらを補正する処理である。試料の傾きは、試料と針との相対的な傾きなどによって生じ、試料のゆがみは、試料のドリフトや振動、スキャナのクリープなどによって生じると考えられる。1 次傾き補正とは、処理対象のイメージの全データから、最小二乗近似によって一次曲面 (平面) を求めてフィッティングし、面内の傾きを補正することである。2 次傾き補正は処理対象のイメージの全データから、最小二乗近似によって二次曲面 (平面) を

求めてフィッティングし、面内の傾きを補正することである。また、フラット補正はドリフトや振動、スキャナのクリープなどによってイメージデータに生じた、Z方向のひずみやうねりを除去することである。これらの画像補正は、上記の粗さ解析や粒子解析における最大谷深さ（ R_v ）、 RMS 、 R_a などの値に影響するため、適切な処理を行う必要がある。

[0022] 前記した適切な処理とは、以下の特徴を有する凹凸部が観察像の端にある場合、それら凹凸部のデータを除外することをいう。下記の凹凸部が存在すると、傾きが過剰に見積もられたり、統計処置で考慮されないためである。

[0023] 凹凸部の由来としては、偶発的に付着した混入物、透明被膜を含有する凝集物などが考えられる。この凹凸部の特徴としては、観察像の画面端の座標に対し、走査探針のスキャン方向及びスキャン方向と面内に対して直交する方向に最も高い、あるいは最も低いことを特徴とする。ただし、観察面の中央部の凹凸部の高さ比べ、該凹凸部の高さが同等である場合は、データの除外をする必要はない。

[0024] なお、一般的にはJIS R1683（2007）に基づく算術平均粗さ（ R_a ）が表面形状の指標として用いられるが、 R_a は表面全域の平均的な深さ情報を表す数値であり、本発明では局所的な凸構造の形状や数を評価する指標としては必ずしも十分でない。表面内に局所的に大きな凸部あるいは凹部が存在したとしても、 R_a を用いた評価では平均化されて数値の差としてはとらえられにくい。しかし、実用の観点から考えた場合、表面に局所的な凸部あるいは凹部が存在すると、その点で水や油が引っかかりやすくなることで、撥水撥油性が低下する。また、局所的な凸部あるいは凹部を起点として摩耗試験時に傷が入り、耐摩耗性が低下しやすくなる。 RMS によって皮膜の表面形状を評価すると、局所的な凸部あるいは凹部が存在する場合としない場合との値の差が、 R_a で評価する時より大きくなるため、本発明の膜質の評価基準としてより好ましい。

[0025] 上述した通り、 RMS が3.5 nm未満に調整された本発明の皮膜は、滑落特性に優れている。滑落特性は、水滴の滑落角、すなわち水滴を着液させ

た皮膜を傾けた際に、水滴が滑り始める角度や、所定の角度に傾けた皮膜上を水滴が滑落する速度などで評価できる。本発明の皮膜は、 $6\ \mu\text{L}$ の水滴の滑落角を 24.3° 以下とできるか、又は 32° に傾斜させた皮膜上を $20\ \mu\text{L}$ の水滴が滑落する速度を $0.1\ \text{cm}/\text{秒}$ 以上とでき、好ましくは滑落角と滑落速度の要件をいずれも満たすことができる。前記滑落角は、好ましくは 24.0° 以下であり、より好ましくは 23.0° 以下、更に好ましくは 20.0° 以下である。滑落角の下限は特に限定されないが、例えば 5.0° である。また、前記した滑落速度は、好ましくは $0.5\ \text{cm}/\text{秒}$ 以上であり、より好ましくは $1.0\ \text{cm}/\text{秒}$ 以上であり、さらに好ましくは $5.0\ \text{cm}/\text{秒}$ 以上である。滑落速度の上限は特に限定されないが、例えば $30.0\ \text{cm}/\text{秒}$ である。

[0026] また、本発明の皮膜は、 $4.0\ \mu\text{L}$ の油滴（ヘキサデカン）の滑落角を 13.0° 以下とでき、好ましくは 11.0° 以下、より好ましくは 9.0° 以下であり、下限は特に限定されないが例えば 3.0° である。

[0027] 本発明の皮膜の、算術平均粗さ R_a の値は特に限定されないが、 R_a は例えば $0.1\sim 1.0\ \text{nm}$ 程度であり、これはガラス基材の R_a と同程度であるから、本発明の皮膜は極めて平滑であると言える。

[0028] 皮膜上の液滴の動的特性は、前記した滑落角や滑落速度の他、接触角ヒステリシスによっても評価できる。接触角ヒステリシスとは、液滴を着液させた皮膜の傾きを大きくしていく際に、液滴が動き出す直前の液滴の進行側と皮膜表面とがなす角（前進角）と、液滴の後部側と皮膜表面とがなす角（後退角）の差で表される値である。本発明の皮膜に、 $6.0\ \mu\text{L}$ の水滴を着液させた際の接触角ヒステリシス（前進角－後退角）は、好ましくは 13.5° 以下であり、より好ましくは 11.0° 以下、更に好ましくは 8.0° 以下である。接触角ヒステリシスの下限は特に限定されないが、例えば 1.0° である。また、本発明の皮膜に $4.0\ \mu\text{L}$ の油滴（ヘキサデカン）を着液させた際の接触角ヒステリシスは、好ましくは 7.0° 以下であり、より好ましくは 6.0° 以下、更に好ましくは 5.0° 以下であり、下限は特に限

定されないが、例えば 0.5° である。

[0029] また、本発明の皮膜はフッ素を含有しており、撥水性及び撥油性に優れる。具体的には、水滴量を $3.0\mu\text{L}$ とし、 $\theta/2$ 法により測定した水の静的接触角を 113° 以上とでき、好ましくは 114° 以上、更に好ましくは 115° 以上とできる。接触角の上限は特に限定されないが、例えば 120° である。また油滴（ヘキサデカン）量を $3.0\mu\text{L}$ とし、 $\theta/2$ 法により測定した油の静的接触角は 65.0° 以上とでき、より好ましくは 65.5° 以上であり、上限は特に限定されないが例えば 70° である。

[0030] 本発明の皮膜は、後述する通り、この皮膜を得るための組成物として、パーフルオロポリエーテル構造を有する基と、加水分解性基とが、ケイ素原子に結合している化合物（A）を含む組成物を用いることが好ましく、このような化合物（A）を用いると、得られる膜は、パーフルオロポリエーテル構造を含む。また、本発明の皮膜は、通常、ポリシロキサン骨格を有している。更に、本発明の皮膜を得るための組成物が、後述するフルオロアルキルシランを含む場合、フルオロアルキル基（好ましくは、末端がトリフルオロメチル基などのパーフルオロアルキル基であるフルオロアルキル基）が、ポリシロキサン骨格のケイ素原子に直接結合している皮膜が得られる。また、化合物（A）として、パーフルオロポリエーテル構造を有する基と、加水分解性基とが、ケイ素原子に結合している化合物（A）であって、パーフルオロポリエーテル構造を自由端側に有しているものを用いる場合、パーフルオロポリエーテル構造を有する基が前記ポリシロキサン骨格のケイ素原子の自由末端側に結合している皮膜が得られる。

[0031] 本発明の皮膜は、膜厚が 4 nm 以上、 100 nm 以下であることが好ましい。膜厚の下限は、より好ましくは 4.3 nm 以上であり、更に好ましくは 4.5 nm 以上である。膜厚の上限は、より好ましくは 90 nm 以下であり、更に好ましくは 80 nm 以下である。更に好ましくは、 50 nm 以下であり、更に好ましくは 20 nm 以下である。

[0032] また、本発明の皮膜は、最表面層の密度が 1.6 g/cm^3 以上である含フ

ッ素皮膜であるということもできる。本発明の皮膜は、最表面層の密度が高い点にも特徴を有している。最表面層の密度は、 1.63 g/cm^3 以上が好ましく、より好ましくは 1.65 g/cm^3 以上である。最表面層の密度の上限は特に限定されないが、例えば 1.9 g/cm^3 である。膜の最表面にラフネスが存在するとき、X線反射率測定を用いた測定結果では、界面粗さ(ラフネス)を測定することができる。また、そのラフネスの測定値が極めて小さい数値である時、例えば 0.5 nm 以下のとき、ラフネス値だけでなく、膜最表面の粗密によって最表面のラフネスを比較することができる。あるもののバルクの密度がAであった場合、表面にラフネスつまり空気層が存在する場合、膜最表面の粗密の測定では、最表面の密度はバルク密度Aとラフネスによって生じる空気の密度Bの平均値として算出されると考えられる。実際、本発明の皮膜は、比較例の皮膜と比較して、膜表面の密度が高い。これはすなわちラフネスの小さい、膜厚方向に対して均一な膜が得られていることを示している。

[0033] 従来、組成や膜構造等が未知の多層薄膜の積層構造、膜厚或いは密度を測定する手段としてX線反射率法が用いられている。このX線反射率法は密度の異なる層が接する界面で反射するX線の干渉振動を利用して測定するものであり、例えば、電極上に形成した酸化膜等の膜厚の測定やスピバルブ膜の積層構造の解析に用いられている。

[0034] このようなX線反射率測定(XRR)は、主に膜の各界面で反射したX線が干渉する現象を上記のように観測し、この測定結果をシミュレーション演算データを用いてフィッティングすることによって、各層の密度、膜厚及びラフネスを解析することが可能となる。上記した最表面層の密度は、フィッティング処理した値を意味する。ここでフィッティングとは、X線測定した際に、検出されるX線スペクトルについて、スペクトル強度の理論計算値と実測強度との差を補正することである。

[0035] 図1に、皮膜のXRR測定結果をフィッティング処理した一例を示す。最表面から数十nmの膜厚を有する薄膜の密度は、全反射臨界角度から算出す

ることが可能であり、それ以外の層の密度は、干渉縞の振幅の大きさから算出することができる。

[0036] また各層の膜厚は振動の周期から算出することが可能である。さらに、ラフネスについては、例えば特開2001-349849号公報に記載されているように、反射率測定データ全体の減衰率や高角度側における干渉縞の振幅の減衰から算出することができる。

[0037] フィッティング処理の手順を以下に具体的に説明する。まず、単層膜又は多層膜からなる膜試料の表面に対する臨界角近傍の角度からのX線入射により測定データを得る。

データの測定点数を N_p とし、ある測定箇所 n での入射X線の角度を $\alpha(n)$ としたとき、たとえば $\alpha(n)$ を $0.05^\circ \sim 5^\circ$ での反射X線強度を各々観測し、入射X線の強度で規格化することで、入射角度 $\alpha(n)$ でのX線の反射率 $R\{\alpha(n)\}$ を得る。 $R\{\alpha(n)\}$ に対する $\alpha(n)$ の相関図をXRプロファイルと呼ぶ。試料の基板や膜厚により、適切な条件で測定する必要があり、適切な条件とは具体的に、入射X線の角度 $\alpha(n)$ の測定範囲や入射X線の発散角 $[\circ]$ である。

[0038] $\alpha(n)$ において、測定開始の角度は入射X線が全反射する条件を満たす必要がある。

一般的にX線が全反射する条件は元素種及び密度から推算可能であり、ガラス基板やSi基板などでは全反射臨界角が 0.23° と言われている。さらに測定終了角度はバックグラウンドと同程度の信号強度となる角度であるほうが好ましい。

[0039] 入射X線の発散角について、基板上の膜の膜厚が厚くなるほど、X線の干渉の周期 $[\circ]$ が短くなることが知られており、膜厚が厚いほど、入射X線の発散角 $[\circ]$ を小さくする必要がある。一般的に膜の厚みが 100 nm 以上だと、発散角は、 0.015° 以下、 300 nm 以上だと、発散角が 0.003° 以下とする必要があると言われている。発散角を 0.015° 以下にするためには、Ge(110)などの分光結晶で1回反射させるなどの方

法がある。さらに発散角が 0.003° 以下にするためには、Ge(110)などの分光結晶で2回反射させるなどの方法がある。これらの分光結晶はX線を反射する際に入射強度が激減する。そのため、必要以上に分光結晶を導入しないほうがよい。

[0040] このようにして測定して得られた実測プロファイルに対し、基板と、膜又は多層膜とのそれぞれに対して、膜厚、密度及びラフネス（空気と膜の界面、多層膜における膜間の界面、膜と基板の界面）のパラメーターを初期設定し、これらのパラメーターを少なくとも1個以上変化させてシミュレーション演算により得られるシミュレーション演算プロファイルと呼ぶ。このシミュレーション演算プロファイルが実測プロファイルに近くなるようにフィッティングすることにより、膜試料の構造を決定する。

[0041] フィッティング処理の手順としては、例えば、最小2乗法による解析が用いられる。シミュレーション演算プロファイルと実測プロファイルとの残差二乗和を最小にするようなパラメーターを決定する。これが測定データに最もフィッティングする一組のパラメーターである。

[0042] 残差二乗和(χ^2)は、スペクトル強度の計算反射率(I_{cal})と実験反射率(I_{exp})との差であり、式(Y)にて表され、 0.01 以下であることが望ましい。ここで、 N_p はフィッティング範囲内のデータ点数である。 α_i は入射X線の角度である。

[0043] [数1]

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^{N_p} [\log\{I_{exp}(\alpha_i)\} - \log\{I_{cal}(\alpha_i)\}]^2$$

... (Y)

[0044] 上述のフィッティング処理は、リガク社製解析ソフト(GlobalFit)などを用いることで、解析することができる。

[0045] 以上説明したように、X線反射率測定(XRR)機能によれば、成膜された薄膜の膜種区分、膜厚、膜密度及びラフネス状態を測定することが可能と

なる。

[0046] 本発明の皮膜は、以下に詳述する組成物を、基板にスプレーコートするとともに、所定の前処理を施すことによって得られる。以下、本発明の皮膜を得るために好適な組成物、スプレーコートの条件、及び前処理条件について順に説明する。

[0047] 本発明の皮膜を得るための組成物としては、所定の化合物（A）と共に、フルオロアルキルシラン（B 1）及び加水分解性シランオリゴマー（B 2）の少なくとも1種がフッ素系溶剤（C）に溶解した組成物を用いるか、又は所定の化合物（A）と共に、(i)フルオロアルキルシラン（B 1）及び加水分解性シランオリゴマー（B 2）の少なくとも1種及び(ii)フッ素系溶剤（D）とが、フッ素系溶剤（C）（フッ素系溶剤（D）とは異なる）に溶解した組成物を用いることが重要である。化合物（A）が有するパーフルオロポリエーテル構造によって撥水撥油性を発揮出来ると共に、上記した（B 1）及び（B 2）の1種以上、及び必要に応じて更にフッ素系溶剤（D）を用いることによって、皮膜表面粗さを低減でき、耐摩耗性と滑落特性を良好にできる。

[0048] 化合物（A）は、フッ素を含有すると共に、含フッ素単量体同士又は他の単量体と共に重合反応（特に重縮合反応）を通じて結合することによって皮膜のマトリックスとなり得る化合物であれば良い。化合物（A）は、好ましくは含フッ素基と加水分解性基を含有する化合物が好ましく、より好ましくは、パーフルオロポリエーテル構造を有する基と、加水分解性基とが、ケイ素原子に結合している化合物である。

[0049] 前記パーフルオロポリエーテル構造とは、ポリアルキレンエーテル基又はポリアルキレングリコールジアルキルエーテル残基の全部の水素原子がフッ素原子に置き換わった構造であり、パーフルオロポリアルキレンエーテル基、又はパーフルオロポリアルキレングリコールジアルキルエーテル残基という事もできる。パーフルオロポリエーテル構造もまた、撥水性及び撥油性を有する。パーフルオロポリエーテル構造の最も長い直鎖部分に含まれる炭素

数は、例えば5以上であることが好ましく、10以上がより好ましく、より好ましくは20以上である。前記炭素数の上限は特に限定されず、例えば200程度であってもよい。

[0050] 化合物(A)は、上記パーフルオロポリエーテル構造を自由端側に有していることが好ましい。パーフルオロポリエーテル構造がケイ素原子と結合する側には、適当な連結基が存在していてもよく、当該連結基なしで上記パーフルオロポリエーテル構造が直接ケイ素原子に結合してもよい。連結基としては、例えば、アルキレン基、芳香族炭化水素基などの炭化水素基、(ポリ)アルキレングリコール基、これらの基の水素原子の一部がFに置換された基、及びこれらが適当に連結した基などが挙げられる。連結基の炭素数は、例えば1以上、20以下であり、好ましくは2以上、10以下である。

[0051] なお、一つの連結基には複数のケイ素原子が結合してもよく、一つの連結基に複数のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基が結合してもよい。ケイ素原子に結合する含フッ素基の数は、1つ以上であればよく、2又は3であってもよいが、1又は2であるのが好ましく、1であるのが特に好ましい。

[0052] 前記加水分解性基は、加水分解反応及び脱水縮合反応を通じて、化合物(A)同士を、又は化合物(A)と基材表面の活性水素(水酸基など)とを結合する作用を有する。こうした加水分解性基としては、例えばアルコキシ基(特に炭素数1~4のアルコキシ基)、ヒドロキシ基、アセトキシ基、ハロゲン原子(特に塩素原子)などが挙げられる。好ましい加水分解性基は、アルコキシ基及びハロゲン原子であり、特にメトキシ基、エトキシ基、塩素原子が好ましい。

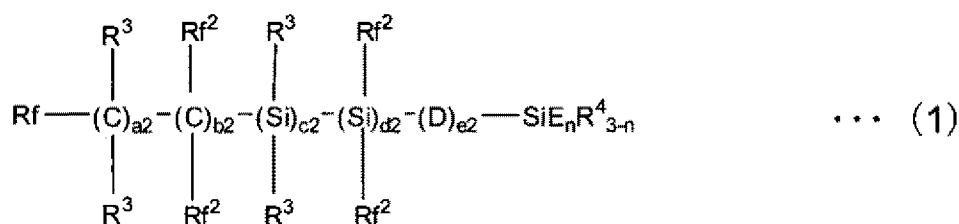
[0053] ケイ素原子に結合する加水分解性基の数は、1つ以上であればよく、2又は3であってもよいが、2又は3であるのが好ましく、3であるのが特に好ましい。2つ以上の加水分解性基がケイ素原子に結合している場合、異なる加水分解性基がケイ素原子に結合していてもよいが、同じ加水分解性基がケイ素原子に結合しているのが好ましい。ケイ素原子に結合する含フッ素基と

加水分解性基との合計数は、通常4であるが、2又は3（特に3）であってもよい。3以下の場合、残りの結合手には、例えば、アルキル基（特に炭素数が1～4のアルキル基）、H、NCOなどが結合できる。

[0054] 化合物（A）のパーフルオロポリエーテル構造を有する基は、直鎖状であっても良いし、側鎖を有していてもよい。

[0055] 化合物（A）としては、例えば下記式（1）の化合物が挙げられる。

[0056] [化4]



[0057] 上記式（1）における各記号は以下の意味を表す。Rfは、フッ素原子又は1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表す。Rfは好ましくは1個以上のフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。

Rf²は、それぞれ独立して、フッ素原子又は1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表す。Rf²は好ましくはそれぞれ独立して、フッ素原子、又は炭素数1～2の含フッ素アルキル基であり、より好ましくは全てフッ素原子である。

R³は、それぞれ独立して水素原子又は低級アルキル基を表す。R³はそれぞれ独立して、好ましくは水素原子、又は炭素数1もしくは2のアルキル基であり、より好ましくは全て水素原子である。

R⁴は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。R⁴は炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

Dは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、—O—、—COO—、—OCO—、—NR—、—NRCO—又は—CONR—を表し（Rは水素原子又は低級のアルキル基又は低級の含フッ素アルキル基）を表す。Dは、好まし

くは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ であり、より好ましくは全て $-\text{O}-$ である。

Eは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、加水分解性基を表す。Eは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、炭素数1～4のアルコキシ基又はハロゲン原子であるのが好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基及び塩素原子からなる群より選ばれるいずれかであるが好ましい。

a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 及び e_2 は、それぞれ独立して、0以上600以下の整数であって、 a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 及び e_2 の合計値が13以上であるのが好ましい。より好ましくは、 a_2 、 c_2 及び d_2 は、それぞれ独立して、 b_2 の $1/2$ 以下であり、さらに好ましくは $1/4$ 以下であり、ことさらに好ましくは c_2 又は d_2 が0であり、特に好ましくは c_2 及び d_2 が0である。

e_2 は好ましくは a_2 、 b_2 、 c_2 及び d_2 の合計値の $1/5$ 以上であり、 a_2 、 b_2 、 c_2 及び d_2 の合計値以下である。

b_2 は、20以上、600以下が好ましく、より好ましくは20以上、200以下であり、更に好ましくは50以上、200以下である。

e_2 は、4以上、600以下が好ましく、より好ましくは4以上、200以下であり、更に好ましくは10以上、200以下である。

a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 及び e_2 の合計値は、20以上、600以下が好ましく、20以上、200以下がより好ましく、50以上、200以下が更に好ましい。

a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 及び e_2 を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の順序は、式中において任意であるが、好ましくは最も固定端側（含フッ素基のケイ素原子と結合する側）の b_2 を付して括弧でくくられた繰り返し単位が、最も自由端側の a_2 を付して括弧でくくられた繰り返し単位よりも自由端側に位置する。より好ましくは、最も固定端側の b_2 又は d_2 を付して括弧でくくられた繰り返し単位が、最も自由端側の a_2 又は c_2 を付して括弧でくくられた繰り返し単位よりも自由端側に位置する。

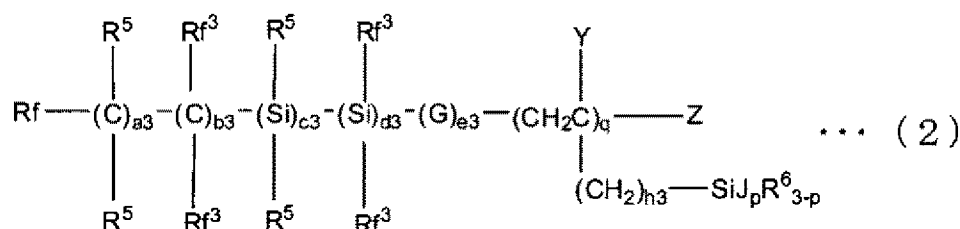
nは、1以上3以下の整数である。nは2以上3以下が好ましく、より好ましくは3である。

なお、上記式(1)の低級とは、炭素数が1～4であることを意味する。

[0058] 式(1)において、特に、R^fが炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、R^{f2}が全てフッ素原子であり、Dが全て－O－であり、Eがメトキシ基、エトキシ基、又は塩素原子（特にメトキシ基又はエトキシ基）であり、a²、c²及びd²がいずれも0であり、nが3であり、e²が4以上600以下であることが好ましい。

[0059] 化合物(A)としては、下記の式(2)で表される化合物及び(2')で表される化合物が例示でき、好ましくは式(2)で表される化合物である。

[0060] [化5]



[0061] 上記式(2)における各記号は以下の意味を表す。

R^fは、フッ素原子又は1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表す。R^fは、好ましくは1個以上のフッ素原子で置換された炭素数1～10のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10のパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。

R^{f3}は、それぞれ独立して、フッ素原子又は1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表す。R^{f3}は、好ましくはそれぞれ独立して、フッ素原子、又は炭素数1～2の含フッ素アルキル基であり、より好ましくは全てフッ素原子である。

R⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。R⁵は、好ましくはそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素数1もしくは2のアルキル基であり、より好ましくは全て水素原子である。

R⁶は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。R⁶は、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

Gは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRCO-$ 又は $-CONR-$ を表す（Rは水素原子又は低級のアルキル基又は低級の含フッ素アルキル基）。Gは、好ましくは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-O-$ 、又は $-OCO-$ であり、より好ましくは全て $-O-$ である。

Jは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、加水分解性基を表す。Jは、アルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれるいずれかであるのが好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基及び塩素原子からなる群から選ばれるいずれかであるのが好ましい。

Yは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。Yは、好ましくは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素数1もしくは2のアルキル基であり、より好ましくは全て水素原子である。

Zは、水素原子又はハロゲン原子を表す。Zは、好ましくは水素原子である。

a₃、b₃、c₃、d₃及びe₃は、それぞれ独立して0以上600以下の整数であり、a₃、b₃、c₃、d₃及びe₃の合計値が13以上である。好ましくはa₃、c₃及びd₃は、それぞれ独立して、b₃の1/2以下であり、より好ましくは1/4以下であり、さらに好ましくはc₃又はd₃が0であり、特に好ましくはc₃及びd₃が0である。

e₃は、好ましくはa₃、b₃、c₃及びd₃の合計値の1/5以上であり、a₃、b₃、c₃及びd₃の合計値以下である。

b₃は、20以上、600以下が好ましく、より好ましくは20以上、200以下であり、更に好ましくは50以上、200以下である。e₃は4以上、600以下が好ましく、より好ましくは4以上、200以下であり、更に好ましくは10以上、200以下である。a₃、b₃、c₃、d₃及びe

3の合計値は、20以上、600以下が好ましく、20以上、200以下が好ましく、50以上、200以下が更に好ましい。

h 3は、0以上2以下の整数であり、好ましくは0以上、1以下であり、

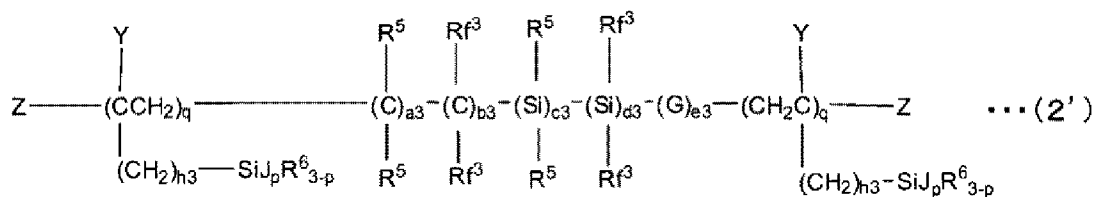
qは、1以上20以下の整数であり、好ましくは1以上、18以下である。更に好ましくは、2以上15以下である。

a 3、b 3、c 3、d 3及びe 3を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の順序は式中において任意であるが、好ましくは最も固定端側（含フッ素基のケイ素原子と結合する側）のb 3を付して括弧でくくられた繰り返し単位が、最も自由端側のa 3を付して括弧でくくられた繰り返し単位よりも自由端側に位置する。より好ましくは、最も固定端側のb 3又はd 3を付して括弧でくくられた繰り返し単位が、最も自由端側のa 3又はc 3を付して括弧でくくられた繰り返し単位よりも自由端側に位置する。

pは、1以上3以下の整数であり、2以上3以下が好ましく、3がより好ましい。

式（2）中の低級とは、炭素数が1～4であることを意味する。

[0062] [化6]



[0063] 上記式（2'）において、a 3～e 3、h 3、p、q、R f³、R⁵、R⁶、J、Y及びZは、いずれも、上記式（2）のそれらと同じものを意味する。

[0064] 式（2）及び（2'）において、特にR fが炭素数1～5のパーフルオロアルキル基であり、R f³が全てフッ素原子であり、Gが全て－O－であり、Jがメトキシ基、エトキシ基、又は塩素原子（特にメトキシ基又はエトキシ基）であり、Y及びZがいずれも水素原子であり、a 3が0であり、c 3及びd 3が0であり、h 3が0以上1以下（特に0）であり、pが3であることが好ましい。

[0065] 上述した通り、本発明では、前記化合物（A）と共に、フルオロアルキルシラン（B 1）及び加水分解性シランオリゴマー（B 2）の少なくとも１種、及び必要に応じて更にフッ素系溶剤（D）を用いることによって、得られる皮膜が平滑化され、耐摩耗性が向上するとともに、滑落特性も向上する。

（B 1）、（B 2）及び（D）は、所定の蒸気圧を示す高沸点化合物であってもよい。すなわち、（B 1）、（B 2）及び（D）は、温度１００℃での蒸気圧が１気圧以下である高沸点化合物であることが好ましい。なお高沸点化合物は、沸点が存在しなくてもよいが、沸点を有する場合は、その沸点が１００℃以上になる化合物が上記化合物に該当する。好ましい化合物では、蒸気圧が１気圧以上となる温度が１１０℃以上であり、より好ましくは１２０℃以上、更に好ましくは１３０℃以上である。蒸気圧が１気圧以上になる温度の上限は特に限定されず、蒸気圧が１気圧以上になる前に分解が開始する化合物であっても良い。

[0066] 上記（B 1）及び（B 2）の化合物は、これらの１種又は２種以上を含むことができる。（B 1）、（B 2）及び（D）の使用に関して、（B 1）及び（B 2）の１種以上を用いる態様や、フッ素系溶剤（D）と、（B 1）及び（B 2）の１種以上とを組み合わせる態様が挙げられ、フッ素系溶剤（D）と、（B 1）及び（B 2）の１種以上とを組み合わせる態様では、より一層、耐摩耗性と滑落特性が高められるので好ましい。フッ素系溶剤（D）と、（B 1）及び（B 2）の１種以上とを組み合わせる場合、特にフッ素系溶剤（D）と、フルオロアルキルシラン（B 1）を用いることが好ましい。

[0067] 上記（B 1）のフルオロアルキルシランは、該フルオロアルキルシランのケイ素原子に加水分解性基が結合した化合物であることが好ましい。該フルオロアルキルシランのフルオロアルキル基は、フルオロアルキル基を末端に有する基が好ましく、特に末端がトリフルオロメチル基などのパーフルオロアルキル基である基が好ましい。

フルオロアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、フルオロエチ

ル基、フルオロプロピル基、フルオロブチル基、フルオロペンチル基、フルオロヘキシル基、フルオロヘプチル基、フルオロオクチル基、フルオロノニル基、フルオロデシル基、フルオロウンデシル基、フルオロドデシル基などの炭素数が1～12のフルオロアルキル基が挙げられる。

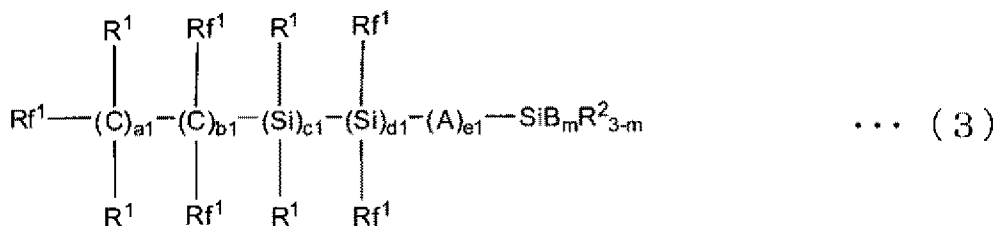
[0068] 前記(B1)のフルオロアルキルシランのケイ素原子に加水分解性基が結合している場合、該加水分解性基としては、化合物(A)で例示した加水分解性基と同様のものが挙げられ、好ましい加水分解性基は、アルコキシ基、及びハロゲン原子であり、特にメトキシ基、エトキシ基、塩素原子が好ましい。加水分解性基が複数個存在する場合は同一であっても異なっても良いが、同一であることが好ましい。

[0069] ケイ素原子に結合するフルオロアルキル基と加水分解性基との合計数は、通常4であるが、2又は3（特に3）であってもよい。上記合計数が3以下の場合、残りの結合手には、例えば、アルキル基（特に炭素数が1～4のアルキル基）、H、シアノ基などが結合できる。特にフルオロアルキル基と加水分解性基の合計数が4であることが好ましい。この場合、フルオロアルキル基と加水分解性基の数は、フルオロアルキル基の数が3で加水分解性基の数が1であること、フルオロアルキル基及び加水分解性基の数が共に2であること、及びフルオロアルキル基の数が1で加水分解性基の数が3であることのいずれであっても良いが、フルオロアルキル基の数が1で加水分解性基の数が3であることが好ましい。

[0070] フルオロアルキル基と加水分解性基の組み合わせは、特に限定されず、後述する式(6)を包含するものや、包含しないもののいずれであってもよい。好ましくは、フルオロアルキル基とアルコキシ基の組み合わせ（フルオロアルキルアルコキシシランなど。特にフルオロアルキルトリアルコキシシランなど）、フルオロアルキル基とハロゲン原子の組み合わせ（フルオロアルキルハロシランなど。特にフルオロアルキルトリハロシラン）である。

[0071] 上記(B1)のフルオロアルキルシランとしては、合成の簡便さから下記式(3)で表される化合物であることが更に好ましい。

[0072] [化7]



[0073] 上記式(3)における各記号は以下の意味を表す。

Rf^1 は、それぞれ独立してフッ素原子又は1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表す。

R^1 は、それぞれ独立して、水素原子又は低級アルキル基を表す。

R^2 は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。

Aは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRCO-$ 、又は $-CONR-$ を表し、Rは水素原子、低級のアルキル基又は低級の含フッ素アルキル基を表す。

Bは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、加水分解性基を表す。

$a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 、 $d1$ 及び $e1$ は、それぞれ独立して、0以上100以下の整数である。 $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 、 $d1$ 及び $e1$ を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の順序は式中において任意である。 $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 、 $d1$ 及び $e1$ の合計値は100以下であることができる。

m は、1以上3以下の整数である。

上記式(3)中、低級とは、炭素数が1～4であることを意味する。

[0074] Rf^1 は、フッ素原子又は炭素数1～10（より好ましくは炭素数1～5）のパーフルオロアルキルが好ましい。 R^1 は、水素原子又は炭素数1～4のアルキルであることが好ましい。 R^2 は、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。Aは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、及び $-OCO-$ からなる群から選ばれるいずれかであるのが好ましい。Bは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、炭素数1～4のアルコキシ基、又はハロゲン原子が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基及び塩素原子

からなる群より選ばれるいずれかである。a 1 は、1～30 であるのが好ましく、1～25 であるのがより好ましく、1～10 であるのが更に好ましく、1～5 であるのが特に好ましく、最も好ましくは1～2 である。b 1 は、0～15 が好ましく、より好ましくは0～10 である。c 1 は、0～5 が好ましく、より好ましくは0～2 である。d 1 は、0～4 が好ましく、0～2 であるのがより好ましい。e 1 は、0～4 であるのが好ましく、0～2 であるのがより好ましい。m は、2～3 であるのが好ましく、3 であるのがより好ましい。a 1、b 1、c 1、d 1 及び e 1 の合計値は3 以上であるのが好ましく、5 以上であるのがより好ましく、また80 以下であるのが好ましく、50 以下であるのがより好ましく、20 以下であるのが更に好ましい。

[0075] 特に、R^{f1}がフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキルであり、R¹が水素原子であり、Bがメトキシ基又はエトキシ基であると共に、c 1、d 1 及び e 1 がいずれも0 であり、mが3 であり、a 1 が1～5 であり、b 1 が0～5 であることが好ましい。

[0076] 上記(B 1)のフルオロアルキルシランとしては、例えばCF₃-Si-(OC₂H₅)₃、C_jF_{2j+1}-Si-(OC₂H₅)₃ (j は1～12の整数) が挙げられる。この中で特に、C₄F₉-Si-(OC₂H₅)₃、C₆F₁₃-Si-(OC₂H₅)₃、C₇F₁₅-Si-(OC₂H₅)₃、C₈F₁₇-Si-(OC₂H₅)₃が好ましい。また、フルオロアルキルシランとしては、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSiCl₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSiCl₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)_kSi(OC₂H₅)₃が挙げられる(kはいずれも5～20 であり、好ましくは8～15 である)。また、フルオロアルキルシランとしては、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSiCl₃、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSi(OC₂H₅)₃、CF₃(CF₂)_m-(CH₂)_nSi(OC₂H₅)₃を挙げることができる(mはいずれも1～10 であり、好ましくは3～7 であり、nはいずれも1～5 であり、好ましくは2～4 である

)。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_q - \text{Si} - (\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ を挙げること
もできる (p はいずれも $2 \sim 10$ であり、好ましくは $2 \sim 8$ であり、 q はい
ずれも $1 \sim 5$ であり、好ましくは $2 \sim 4$ である) 。

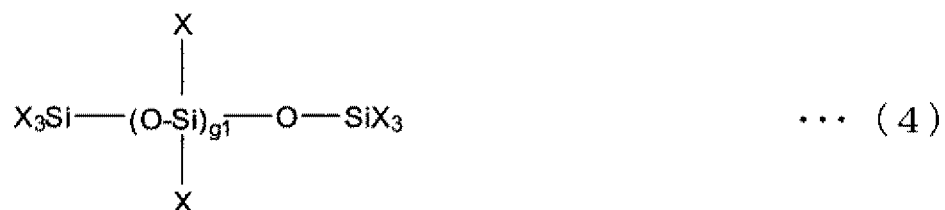
更に、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_q - \text{Si} - \text{CH}_3\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p - (\text{C}$
 $\text{H}_2)_q - \text{Si} - \text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_q - \text{Si} - \text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5$
 $)_2$ が挙げられる (p はいずれも $2 \sim 10$ であり、好ましくは $3 \sim 7$ であり q
はいずれも $1 \sim 5$ であり、好ましくは $2 \sim 4$ である) 。

[0077] 加水分解性シランオリゴマー (B2) は、2以上の加水分解性基をもつシ
ラン化合物、好ましくは2以上 (特に3) の加水分解性基と含フッ素基 (特
に低級の含フッ素アルキル基) を有するシラン化合物が加水分解縮合するこ
とによって生成するオリゴマーの事をいう。オリゴマーに含まれるケイ素原
子の数 (縮合数) は、例えば3以上であり、好ましくは5以上であり、より
好ましくは7以上である。縮合数は好ましくは15以下であり、より好まし
くは13以下であり、更に好ましくは10以下である。

[0078] 前記オリゴマーが有する加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基
、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基などが挙げられ、好ましく
はメトキシ基、エトキシ基などである。前記オリゴマーは、これら加水分解
性基の1種又は2種以上を有することができ、好ましくは1種を有する。

[0079] 加水分解性シランオリゴマー (B2) としては、下記式 (4) で表される
化合物が挙げられる。

[0080] [化8]



[0081] 上記式 (4) 中、Xはそれぞれ独立して、加水分解性基、低級のアルキル
基、又は低級の含フッ素アルキル基を表し、 $g1$ は、0以上100以下の整
数である。

式（４）において、低級とは、炭素数が１～４であることを意味する。

[0082] 前記加水分解性基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基が挙げられる。Xのうち少なくとも１つは加水分解性基（特にエトキシ基、メトキシ基）であり、g 1は0以上10以下が好ましく、より好ましくは0以上7以下である。Xのうち少なくとも１つが低級の含フッ素アルキル基であることも好ましい。

[0083] 加水分解性シランオリゴマーとしては、例えば、 $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)-(\text{OSiOCH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3))_4-\text{OCH}_3$ などが挙げられる。

[0084] 第２のフッ素系溶剤（D）は、炭素数が10以上であることが好ましい。また、第２のフッ素系溶剤（D）は、パーフルオロオキシアルキレン単位を有しケイ素原子を有さないポリエーテル；フッ素原子の1つ以上がアルコキシ基で置換されていても良いパーフルオロアルキレン単量体に由来する構造単位を有する重合体；パーフルオロオキシアルキレン単位と、オキシアルキレン単位とを有し、ケイ素原子を有さないポリエーテルなどが好ましい。より具体的には、パーフルオロオキシアルキレン単位を有しケイ素原子を有さないポリエーテルとして下記式（５）で表される化合物が例示でき、フッ素原子の1つ以上がアルコキシ基で置換されていても良いパーフルオロアルキレン単量体に由来する構造単位を有する重合体としては、下記式（６）で表される化合物を用いることができ、パーフルオロオキシアルキレン単位と、オキシアルキレン単位とを有し、ケイ素原子を有さないポリエーテルとしては、下記式（７）で表される化合物を例示できる。

[0085]
$$\text{X}-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a-(\text{OC}_3\text{F}_6)_b-(\text{OC}_2\text{F}_4)_c-(\text{OCF}_2)_d-\text{Y} \quad (5)$$

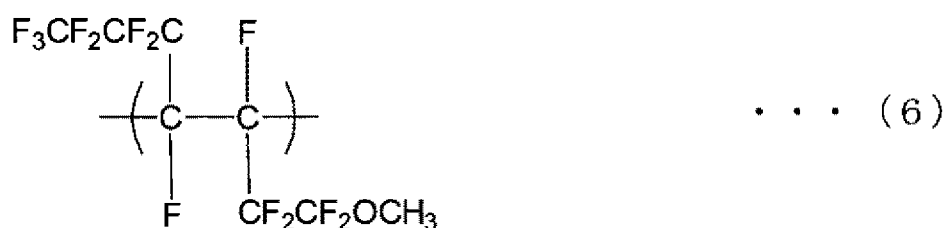
[0086] 式（３）において、a、b、c及びdはいずれも繰返し単位を表す記号であり、その範囲は常圧で液体を維持できる範囲で適宜設定可能である。また、a、b、c及びdで括られる繰返し単位は、互いにランダムに繰り返しても良い。Xは、1個以上の水素原子がフッ素原子により置換されていても良

い炭素数 1 ～ 16 のアルキル基であり、Y は、1 個以上の水素原子がフッ素原子により置換されていても良い炭素数 1 ～ 16 のアルコキシ基、又は OH 基を表す。

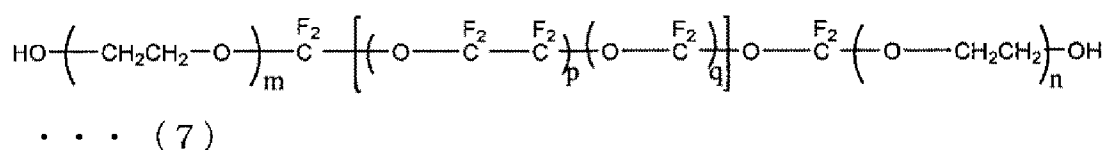
[0087] 式 (3) において、 $-(OC_4F_8)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 及び $(OCF(CF_3)CF(CF_3))$ のいずれであってもよく、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_3F_6)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ 及び $(OCF_2CF(CF_3))$ のいずれであってもよく、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_2F_4)-$ は、 $-(OCF_2CF_2)-$ 及び $(OCF(CF_3))$ のいずれであってもよい。

[0088] X は、好ましくは 1 個以上の水素原子がフッ素原子により置換されていても良い炭素数 1 ～ 3 のアルキル基（特にトリフルオロメチル基）であり、Y は、好ましくは 1 個以上の水素原子がフッ素原子により置換されていても良い炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基（特にトリフルオロメトキシ基）又は OH 基である。

[0089] [化9]



[0090] [化10]



[0091] 上記式 (7) において、p、q、m 及び n はいずれも繰返し単位を表す記

号であり、その範囲は常圧で液体を維持できる範囲で適宜設定可能である。
また、pで括られる繰返し単位と、qで括られる繰返し単位とは、互いにランダムに繰返して良い。

[0092] フッ素系溶剤（D）としては、例えばソルベイ社製HT-200、HT-230、TH-270などのパーフルオロポリエーテルなどを用いることができる。

[0093] 化合物（A）、（B1）、（B2）及び（D）の化合物の濃度は、それぞれ例えば0.01～10質量%であり、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.02～3質量%であり、更に好ましくは0.05～1質量%である。特に、化合物（A）の濃度が0.05～0.5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.05～0.3質量%、更に好ましくは0.06～0.15質量%である。上記（B1）、（B2）及び（D）の化合物として2種以上の化合物を含む場合は、それぞれの化合物の合計濃度を上記範囲とするのが好ましい。

[0094] 化合物（A）と、上記（B1）、（B2）及び（D）とは適切な質量比で用いることが好ましく、化合物（A）に対する上記（B1）、（B2）及び（D）（合計量）の質量比が0.3～20であることが好ましい。前記質量比は、より好ましくは0.5～15であり、更に好ましくは1～10である。この比率に調整するとき、透明性の高い外観上も良好な膜が得られる。

[0095] 本発明の撥水撥油コーティング組成物は、化合物（A）と共に、（B1）及び（B2）の一種以上、及び必要に応じてフッ素系溶剤（D）が、フッ素系溶剤（C）（主溶剤）に溶解している。主溶剤であるフッ素系溶剤（C）は、フッ素系溶剤（D）とは異なる溶剤である。主溶剤としてのフッ素系溶剤（C）は、具体的にはフロン系、ノベック（3M社製）などのハイドロフルオロエーテル、フロリナート（3M社製）などのパーフルオロカーボン、アサヒクリンAK225（旭ガラス社製）などのハイドロクロロフルオロカーボン、アサヒクリンAC2000（旭ガラス社製）などのハイドロフルオロカーボンなどが挙げられる。含塩素フッ化炭素系有機溶媒を用いる場合に

は、更にクロロホルム等の有機塩素系溶媒を添加しても良い。

[0096] 本発明の撥水撥油コーティング組成物は、更にシラノール縮合触媒を含んでも良い。シラノール縮合触媒としては、塩酸、硝酸などの無機酸、酢酸などの有機酸、チタン錯体（例えば、マツモトファインケミカル社製、オルガチクスTC100など）や錫錯体などの金属錯体などが挙げられる。シラノール縮合触媒の量は、化合物（A）と、フルオロアルキルシラン（B1）、加水分解性シランオリゴマー（B2）、フッ素系溶剤（D）とフッ素系溶剤（C）との合計量に対して、例えば0.001～0.05質量%である。

[0097] 本発明の撥水撥油コーティング組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、防錆剤、紫外線吸収剤、光安定剤、防カビ剤、抗菌剤、生物付着防止剤、消臭剤、顔料、難燃剤、帯電防止剤等、各種の添加剤を含有していてもよい。

[0098] 酸化防止剤としては、以下のフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤が例示できる。

[0099] 例えば、*n*-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-チオジエチレンビス-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリーエチレングリコールビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、テトラキス{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸}ペンタエリスリチル エステル、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル アクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニル アクリレート、1,3,5-トリメ

チルー 2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチルー 4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチルー 4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (4-*t*-ブチルー 3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、2, 2'-メチレンビス (6-*t*-ブチルー 4-メチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (6-*t*-ブチルー 3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス (6-*t*-ブチルー 3-メチルフェノール) 等のフェノール系酸化防止剤。

[0100] 例えば、3, 3'-チオジプロピオン酸 ジ-*n*-ドデシル エステル、3, 3'-チオジプロピオン酸 ジ-*n*-テトラデシル エステル、3, 3'-チオジプロピオン酸 ジ-*n*-オクタデシル エステル、テトラキス (3-ドデシルチオプロピオン酸) ペンタエリスリチル エステル等の硫黄系酸化防止剤。

[0101] 例えば、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチルー 4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*o*-ミルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレン ジホスフォナイト、ビス-[2, 4-ジ-*t*-ブチル, (6-メチル) フェニル]エチル ホスファイト等のリン系酸化防止剤。

[0102] 例えば、セバシン酸 ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 4-ピペリジル) エステル (融点 81~86℃)、2, 2, 6, 6-テトラメチルー 4-ピペリジル メタクリレート (融点 58℃)、ポリ [{6- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 4-ピペリジル) イミノ} -1, 6-ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチルー 4-ピペリジル) イミノ}] 等のヒンダードアミン系酸化防止剤。

[0103] また、防錆剤としては、例えば、アルカノールアミン、第四アンモニウム塩、アルカンチオール、イミダゾリン、メタバナジン酸ナトリウム、クエン酸ビスマス、フェノール誘導体、ポリアルケニルアミン、アルキルイミダゾリン誘導体、ジアノアルキルアミン、カルボン酸アミド、アルキレンジアミン、ピリミジン及びこれらのカルボン酸、ナフテン酸、スルホン酸複合体、亜硝酸カルシウム、アルキルアミンとエステル、ポリアルコール、ポリフェノール、アルカノールアミン、モリブデン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、ホスホン酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、ゼラチン、カルボン酸のポリマー、脂肪族及び芳香族アミンとジアミン、エトキシ化アミン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ニトロ化合物、ホルムアルデヒド、アセチレンアルコール、脂肪族及び芳香族チオールとスルフィド、スルホキシド、チオ尿素、アセチレンアルコール、2-メルカプトベンズイミダゾール、アミン又は第四アンモニウム塩＋ハロゲンイオン、アセチレンチオール及びスルフィド、ジベンジルスルホキシド、アルキルアミン＋ヨウ化カリウム、亜硝酸ジシクロヘキシルアミン、安息香酸シクロヘキシルアミン、ベンゾトリアゾール、タンニン＋リン酸ナトリウム、トリエタノールアミン＋ラウリルサルコシン、＋ベンゾトリアゾール、アルキルアミン＋ベンゾトリアゾール＋亜硝酸ナトリウム＋リン酸ナトリウム等の防錆剤を例示できる。

[0104] 紫外線吸収剤／光安定剤としては、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5

ートリアジン-2-イル)-5 [(ヘキシル)オキシ]-フェノール、2-エトキシ-2'-エチルーオキサリク酸ビスアニリド等の紫外線吸収剤／光安定剤が挙げられる。

[0105] 防カビ剤／抗菌剤としては、例えば、2-(4-チアゾリル)ベンツイミダゾール、ソルビン酸、1,2-ベンズイソチアゾリン-3オン、(2-ピリジルチオール-1-オキシド)ナトリウム、デヒドロ酢酸、2-メチルー5-クロロ-4-イソチアゾロン錯体、2,4,5,6-テトラクロロフタロニトリル、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル、1-(ブチルカルバモイル)-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル、モノあるいはジブロモシアノアセトアミド類、1,2-ジブロモ-2,4-ジシアノブタン、1,1-ジブロモ-1-ニトロプロパノール及び1,1-ジブロモ-1-ニトロ-2-アセトキシプロパン等の防カビ剤／抗菌剤を含有しても良い。

[0106] 生物付着防止剤としては、例えば、テトラメチルチウラムジサルファイド、ビス(N,N-ジメチルジチオカルバミン酸)亜鉛、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、ジクロロ-N-((ジメチルアミノ)スルフォニル)フルオロ-N-(P-トリル)メタンスルフェンアミド、ピリジントリフェニルボラン、N,N-ジメチルーN'-フェニルーN'-(フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、チオシアン酸第一銅(1)、酸化第一銅、テトラブチルチウラムジサルファイド、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド、ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)亜鉛塩、ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)銅塩、2-メチルチオール-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、フラノン類、アルキルピリジン化合物、グラミン系化合物、イソトニル化合物等の生物付着防止剤を例示できる。

[0107] 消臭剤としては、例えば、乳酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、マレイ

ン酸、マロン酸、エチレンジアミンポリ酢酸、アルカン-1,2-ジカルボン酸、アルケン-1,2-ジカルボン酸、シクロアルカン-1,2-ジカルボン酸、シクロアルケン-1,2-ジカルボン酸、ナフタレンスルホン酸等の有機酸類；ウンデシレン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛等の脂肪酸金属類；酸化鉄、硫酸鉄、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、酸化銀、酸化銅、金属（鉄、銅等）クロロフィリンナトリウム、金属（鉄、銅、コバルト等）フタロシアニン、金属（鉄、銅、コバルト等）テトラスルホン酸フタロシアニン、二酸化チタン、可視光応答型二酸化チタン（窒素ドープ型など）等の金属化合物； α -、 β -、又は γ -シクロデキストリン、そのメチル誘導体、ヒドロキシプロピル誘導体、グルコシル誘導体、マルトシル誘導体等のシクロデキストリン類；多孔メタクリル酸ポリマー、多孔アクリル酸ポリマー等のアクリル酸系ポリマー、多孔ジビニルベンゼンポリマー、多孔スチレン-ジビニルベンゼン-ビニルピリジンポリマー、多孔ジビニルベンゼン-ビニルピリジンポリマー等の芳香族系ポリマー、それらの共重合体及びキチン、キトサン、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト、セラミック等の多孔質体等の消臭剤が例示できる。

[0108] 顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ペリレン又はペリニン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロローピロール系顔料、ジオキサジン系顔料、ジスアゾ縮合系顔料やベンズイミダゾロン系顔料等の顔料が挙げられる。

[0109] 難燃剤としては、例えば、デカブロモビフェニル、三酸化アンチモン、リン系難燃剤、水酸化アルミニウム等の難燃剤を含有できる。

[0110] 帯電防止剤としては、例えば、4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤、ベタイン型の両性界面活性剤、リン酸アルキル型のアニオン界面活性剤、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アミン塩やピリジン誘導体等のカチオン界面活性剤、硫酸化油、石鹼、硫酸化エステル油、硫酸化アミド油、オレフィンの硫酸化エステル塩類、脂肪アルコール硫酸

エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、琥珀酸エステルスルホン酸塩やリン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤、多価アルコールの部分的脂肪酸エステル、脂肪アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪アミノ又は脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物やポリエチレングリコール等のノニオン界面活性剤、カルボン酸誘導体やイミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤等の帯電防止剤を例示できる。

[0111] 本発明の撥水撥油コーティング組成物が各種の添加剤を含む場合、各種の添加剤の含有量としては、例えば、本発明の撥水撥油コーティング組成物の全重量に対して、0.01～70質量、好ましくは0.05～50質量%、より好ましくは0.1～30質量%、さらに好ましくは0.5～5質量%である。

[0112] 滑剤、充填剤、可塑剤、核剤、アンチブロッキング剤、発泡剤、乳化剤、光沢剤、結着剤なども本発明撥水撥油コーティング組成物に含有されていてもよい。

[0113] 本発明の皮膜を得るためのスプレーコートは、例えばアピロス社製スプレーコーター（API-40RD advance）を用いることによって実現でき、好ましい条件は例えば、スキャン速度500～700mm/sec、ピッチ3～7mm、液量4～8cc/min、アトマイジングエア250～450kPa、ギャップ60～80mmである。

[0114] また、本発明の皮膜を得るために好適な基板の前処理条件は8～12質量%水酸化ナトリウム水溶液に基板を浸し、15～25分間の超音波洗浄を行った後、純水ですすぎ洗いをし、表面に水分が残らないように十分に乾燥させることである。

[0115] スプレーコートした後の条件は特に限定されないが、スプレーコートによる成膜後、室温にて空气中で静置し、さらに50～300℃、好ましくは1

00～200℃で10～60分程度加温乾燥することによって本発明の皮膜を得ることができる。

[0116] 本発明の皮膜を形成する基板は特に限定されず、有機系材料、無機系材料のいずれでも良く、形状は平面、曲面のいずれであっても良い。前記有機系材料としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリルスチレン共重合樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。前記無機系材料としては、鉄、シリコン、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属、これら金属を含む合金、セラミックス、ガラスなどが挙げられる。

基板には予め易接着処理を施しておいても良い。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の親水化処理が挙げられる。また、樹脂、シランカップリング剤、テトラアルコキシシラン等によるプライマー処理を用いても良い。

[0117] 本発明の透明皮膜は、タッチパネルディスプレイ等の表示装置、光学素子、半導体素子、建築材料、ナノインプリント技術、太陽電池、自動車や建物の窓ガラス、調理器具などの金属製品、食器などのセラミック製品、プラスチック製の自動車部品等に好適に製膜することができ、産業上有用である。また、漁網、虫取り網、水槽などにも用いることができる。更に、台所、風呂場、洗面台、鏡、トイレ周りの各部材の物品、シャンデリア、タイルなどの陶磁器、人工大理石、エアコン等の各種屋内設備にも利用可能である。また、工場内の治具や内壁、配管等の防汚処理としても用いることができる。ゴーグル、眼鏡、ヘルメット、パチンコ、繊維、傘、遊具、サッカーボールなどにも好適である。更に、食品用包材、化粧品用包材、ポットの内部、など、各種包材の付着防止剤としても用いることができる。

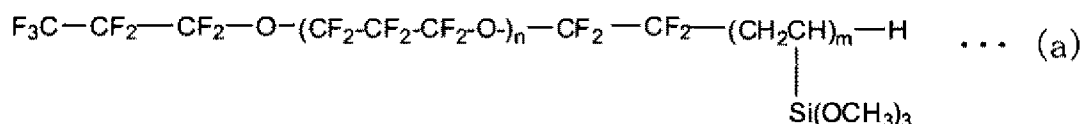
実施例

[0118] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実

施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0119] 特開2014-15609号公報の合成例1、2に記載の方法により、下記式(a)で表される化合物(分子量約8000)を合成した。

[0120] [化11]



[0121] 上記式(a)において、nは43であり、mは1～6の整数である。

[0122] 実施例1

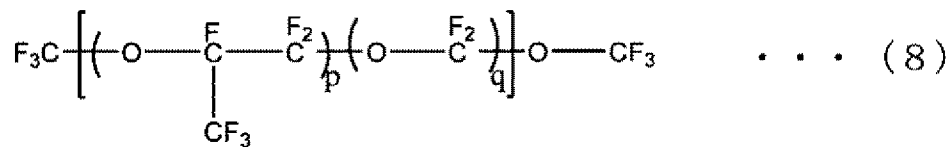
化合物(A)として上記式(a)で表される化合物(以下、化合物(a))、フルオロアルキルシラン(B1)としてFAS9E(C₄F₉-C₂H₄-Si-(OC₂H₅)₃、沸点:241℃、東京化成工業社製)、主溶剤としてFC-3283(フロリナート、3M社製)を混合し、室温で所定の時間攪拌して、撥水撥油コーティング組成物を得た。該撥水撥油コーティング組成物中、化合物(A)の比率は0.1質量%であり、フルオロアルキルシラン(B1)の比率は0.2質量%である。得られた撥水撥油コーティング組成物を、前処理を行ったCorning製のガラス基板EAGLE XGの上に、アピロス社製スプレーコートで成膜し、更に150℃で30分間加温乾燥を行い、ガラス基板上に透明皮膜を得た。なお、前記前処理として、撥水撥油10質量%水酸化ナトリウム水溶液にガラス基板を浸し、20分間の超音波洗浄を行った後、純水ですすぎ洗いをし、表面に水分が残らないように十分に乾燥させた。また、スプレーコートは、スキャン速度600mm/sec、ピッチ5mm、液量6cc/min、アトマイジングエア-350kPa、ギャップ70mmである。

[0123] 実施例2

フッ素系溶剤(D)としてHT-230(パーフルオロポリエーテル化合

物、沸点 230℃、ソルベイ社製、下記式（8）で表される）を更に用い、その含有量を 0.3 質量%としたこと以外は実施例 1 と同様にして皮膜を得た。

[0124] [化12]



[0125] 実施例 3

HT-230 の濃度を 0.2 質量%としたこと以外は実施例 2 と同様にして皮膜を得た。

[0126] 比較例 1

M I K A S A 製スピンコーターを用いて、実施例 1 と同様のガラス基板を 3000 rpm で 20 秒回転させ、FAS9E を用いないこと以外は実施例 1 と同様のコーティング組成物を該ガラス基板に塗布した。さらに 150℃ で 10 分間加温乾燥を行い、ガラス基板上に皮膜を得た。

[0127] 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 で得られた皮膜について、以下の方法で評価した。

[0128] (1) 膜厚の測定

測定には、リガク社製 X 線反射率測定装置 (S m a r t L a b) を用いた。X 線源として 45 kW の X 線発生装置、Cu ターゲットによる Cu K α 線の波長 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ 又は Cu K α 1 線の波長 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ を使用した。また、モノクロメータは、用いないかあるいは Ge (220) モノクロ結晶を使用した。設定条件として、サンプリング幅は 0.01° 又は 0.002°、捜査範囲 0.0 ～ 2.5° 又は 0.0 ～ 1.6° に設定した。そして、上記設定条件により測定し、反射率測定値を得た。得られた測定値を同社解析ソフト (G l o b a l F i t) で解析した。

[0129] (2) 接触角の測定

協和界面科学社製 DM700 を使用し、液滴法（解析方法： $\theta/2$ 法）で

、皮膜表面の水及び油の接触角を測定した。水滴量は $3.0\mu\text{L}$ であり、油滴量は $3.0\mu\text{L}$ である。

油としてはヘキサデカンを用いた。

[0130] (3) 接触角ヒステリシス及び転落角の測定

協和界面科学社製DM700を使用し、滑落法（解析方法：接触法、水滴量： $6.0\mu\text{L}$ 、油滴量： $4.0\mu\text{L}$ 、傾斜方法：連続傾斜、滑落検出：滑落後、移動判定：前進角、滑落判定距離： 0.125mm ）により、皮膜表面の動的撥水特性及び撥油特性（接触角ヒステリシス、滑落角）を測定した。油としてはヘキサデカンを用いた。

[0131] (4) 耐摩耗性の評価

三菱鉛筆社製消しゴム付きHB鉛筆を具備したスクラッチ装置を用い、消しゴムがサンプルに接した状態で、荷重 500g をかけ、 40r/min でサンプルを動かすことによって摩耗試験を行った。摩耗回数100回ごとに接触角を測定し、初期接触角から -15 度以下となるまでの回数を測定した。

[0132] (5) 水滴の滑落速度の測定

32° に傾けた試験片に、マイクロピペッターを用いて $20\mu\text{L}$ の水滴を付着させ、 3cm を滑り落ちる速度を測定した。

[0133] (6) 表面粗さ（算術平均粗さ R_a 、最大谷深さ R_v 、二乗平均平方根粗さ RMS ）の測定

測定には、セイコーインスツルメンツ社製、走査型プローブ顕微鏡SPA300HVを用いた。測定条件は下記のとおりである。

プローブステーション／ユニット SPI4000／SPA300HV

カンチレバー : SI-DF20

スキャナ : $20\mu\text{m}$

データタイプ : 形状像

観察モード : DFM（ダイナミックフォースモード（Dynamic Force Mode Microscope））

走査エリア : 10000 nm × 10000 nm

走査周波数 : 0.25 Hz

解析ソフト : (測定装置に付随)

[0134] 基板端から少なくとも5 mm以上内側の部分を10 mm角～20 mm角程度の面積でへき開したものを試料とした。試料のおよそ中心を0.01 mm (10 μm) 幅でスキャンした。前記した観測視野から、約0.3 mmずつ場所を変えたものを別視野とし、Ra (算術平均粗さ)、RMSの全ての値について全5視野の平均値を算出した。

[0135] (7) 凸部断面積の面積率の測定

測定には、皮膜表面を走査型プローブ顕微鏡 (SPM) のダイナミックフォースモード (DFM) で観察した100 μm²の画像を用いた。この画像に、1次傾き補正及び2次傾き補正及び、フラット補正を行い、この処理後の画像に対して粗さ解析機能を用いて最大谷深さ (Rv) 及びRMSを算出した。

[0136] 膜の厚さ方向をZ方向として、以下の式 (X1) であらわされるZ₀をZ軸の値とするXY平面 (最大谷の下端部を含むXY平面) を該膜の表面 (平均面) と定義し、以下の式 (X2) であらわされるZをZ軸の値とするXY平面を切断面として、粒子解析機能を用いて得られる前記切断面で切断される凸部の断面積の面積率 (%) を測定した。

$$Z_0 \text{ (nm)} = \{ (R_v)^2 \}^{1/2} \quad (\text{X1})$$

$$Z \text{ (nm)} = Z_0 + 2 \quad (\text{X2})$$

[0137] (8) 最表面の密度の測定

測定には、リガク社製X線反射率測定装置 (SmartLab) を用いた。X線源として45 kWのX線発生装置、CuターゲットによるCuKα線の波長λ = 0.15418 nm又はCuKα1線の波長λ = 0.15406 nmを使用し、また、モノクロメータは、用いないかあるいはGe (220) モノクロ結晶を使用した。設定条件として、サンプリング幅は0.01°又は0.002°、走査範囲0.0～2.5°又は0.0～1.6°に設定

した。そして、上記設定条件により測定し、反射率測定値を得た。得られた測定値を同社解析ソフト（Global Fit）を用いて解析した。

[0138] 実施例1～3及び比較例1について、上記（1）～（6）の測定結果を表1に、上記（7）の結果を表2に、上記（8）の結果を表3に示す。

[0139] [表1]

液組成	化合物(A)		化合物(a)	質量%	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
	フルオロアルキルシラン(B1)	フッ素系溶剤(D)	FAS9E	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1
水	フッ素系溶剤(C)(主溶剤)	初期接触角	HT-230	質量%	0.2	0.2	0.2	-
		ヒステリシス	FC-3283	質量%	-	0.3	0.2	-
		滑落角		°	99.7	99.4	99.5	99.9
		初期接触角		°	115.1	115.0	114.3	113.5
油 (ヘキサ デカン)	耐摩耗試験 水滑落速度	ヒステリシス		°	10.9	7.7	9.1	11.5
		滑落角		°	24.3	18.0	16.0	24.3
		初期接触角		°	65.9	65.9	65.9	64.9
		ヒステリシス		°	4.9	1.9	4.2	7.4
表面粗さ	膜厚	滑落角		°	8.7	7.3	8.7	13.7
		耐摩耗試験		回	2700	5500	4000	2000
		水滑落速度		cm/秒	6.8	13.1	15.1	x
		Ra		nm	0.4	0.3	0.6	1.6
表面粗さ	膜厚	P-V		nm	38.0	43.4	47.4	43.6
		RMS		nm	0.9	0.6	1.3	3.5
				nm	4.8	5.0	5.0	5.2

[0140] 本発明のRMSの要件を満たす実施例1～3では、耐摩耗試験の回数が2000回を超えており、本要件を満たさない比較例1に比べて耐摩耗性が優れている。また比較例1の皮膜では滑落速度の測定で水滴が全く滑落しなかったのに対し、実施例1～3の皮膜では、いずれも5.0cm/秒以上の早い速度で水滴が滑落した。特に、組成物として、化合物(A)と共に、(B1)及びフッ素系溶剤(D)を両方含んだ実施例2及び3では、耐摩耗性が4000回以上であり、また水滴の滑落速度が10.0cm/秒以上であり特に優れていた。

[0141] [表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
平均粒子径※	nm	51.6	59.3	82.89	267.0
粒子数	個	671.0	589.6	585.8	161.7
凸部の被覆面積率(AR)	%	1.4%	1.5%	3.2%	6.9%

※平均粒子径とは、皮膜に存在する凸部を、皮膜の平均面からZ軸方向にさらに2nmだけ高いXY平面で切断した際の断面を粒子と呼ぶとき、各粒子の面積から計算される円相当径を平均したものを意味する。

[0142] 本発明の実施例1～3では、比較例1に比べて、膜表面の凸部のサイズを表す平均粒子径が小さく、また凸部の被覆面積率(AR)が3.2%以下と非常に狭く、平滑性に優れていた。

[0143]

[表3]

		層の厚み(nm)	密度(g/cm ³)	ラフネス※(nm)
実施例1	最表面	3.4	1.74	0.4
	基板界面	1.4	1.45	0.3
	基板表面	—	—	0.6
実施例2	最表面	1.1	1.65	0.3
	内部	2.8	1.78	0.2
	基板界面	1.1	1.28	0.2
	基板表面	—	—	0.7
実施例3	最表面	1.1	1.64	0.3
	内部	2.8	1.77	0.1
	基板界面	1.1	1.26	0.2
	基板表面	—	—	0.7
比較例1	最表面	1.3	1.52	0.3
	内部	2.7	1.63	0.2
	基板界面	1.2	1.20	0.3
	基板表面	—	—	0.7

※X線反射率測定によって測定される界面粗さ(ラフネス)を意味する。

[0144] X線反射率測定の結果、実施例及び比較例の透明皮膜において、組成は同じであるが密度の異なる2あるいは3つの層が確認された。この3つの層を基板側から順に基板界面層、内部層及び最表面層としたとき、表3において、基板界面層—基板表面間の界面ラフネスを「基板表面」の欄に、内部層—基板界面層間の界面ラフネスを「基板界面」の欄に、最表面層—内部層間の界面ラフネスを「内部」の欄に、空気—最表面層間の界面ラフネスを「最表面」の欄にそれぞれ示す。また、基板界面層、内部層、最表面（皮膜の最表面）層の密度をそれぞれ示す。

[0145] 本発明の皮膜は、ラフネスの測定値がきわめて小さい数値であるため（例えば0.5 nm以下）表面ラフネスの値から、膜の表面粗さを比較することは難しいが、膜最表面の粗密として最表面のラフネスを比較することができる。本発明の透明皮膜は、比較例の透明皮膜と比較して、膜表面の密度が高い。これはすなわちラフネスの小さい、膜厚方向に対して均一な膜が得られていることを示している。このように、膜表面がきわめて平滑な皮膜を得る

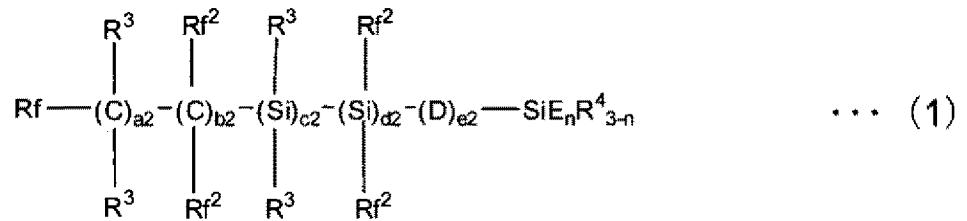
ことができ、その結果撥水性及び撥油性、耐摩耗性に加えて、良好な滑落特性を実現できる皮膜を得ることが出来たと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 二乗平均平方根粗さが3.5 nm未満であり、パーフルオロポリエーテル構造を含む含フッ素皮膜。
- [請求項2] 含フッ素皮膜が、ポリシロキサン骨格を有しており、フルオロアルキル基が、前記ポリシロキサン骨格のケイ素原子に直接結合している構造をさらに有する請求項1に記載の含フッ素皮膜。
- [請求項3] 含フッ素皮膜が、ポリシロキサン骨格を有しており、前記ポリシロキサン骨格のケイ素原子の自由末端側に前記パーフルオロポリエーテル構造を有する請求項1または2に記載の含フッ素皮膜。
- [請求項4] 膜厚が4 nm以上、100 nm以下である請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素皮膜。
- [請求項5] 6 μ Lの水滴の滑落角が24.3°以下であるか、又は32°に傾斜させた皮膜上を20 μ Lの水滴が滑落する速度が0.1 cm/秒以上である請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素皮膜。
- [請求項6] X線反射率法で含フッ素皮膜を測定したときの最表面層の密度が1.6 g/cm³以上である請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素皮膜。
- [請求項7] パーフルオロポリエーテル構造を有する基と、加水分解性基とが、ケイ素原子に結合している化合物(A)と；フルオロアルキルシラン(B1)及び加水分解性シランオリゴマー(B2)の少なくとも1種；とがフッ素系溶剤(C)に溶解した組成物であって、前記組成物には、フッ素系溶剤(C)とは異なる第2のフッ素系溶剤(D)が更に溶解していることを特徴とする撥水撥油コーティング組成物。
- [請求項8] 前記第2のフッ素系溶剤(D)の炭素数が10以上である請求項7に記載の撥水撥油コーティング組成物。
- [請求項9] 化合物(A)が下記式(1)で表される化合物である請求項7又は

8に記載の撥水撥油コーティング組成物。

[化1]

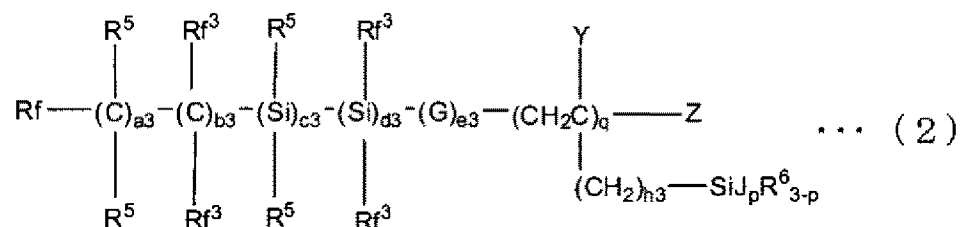


[式(1)において、Rfは、フッ素原子または少なくとも1個のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表し；Rf²は、それぞれ独立して、フッ素原子または少なくとも1個のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表し；R³は、それぞれ独立して水素原子または炭素数が1～4のアルキル基を表し；R⁴は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表し；Dは、複数存在する場合はそれぞれ独立して、-O-、-COO-、-OCO-、-NR-、-NRCO-、又は-CONR-を表し、Rは水素原子、炭素数が1～4のアルキル基又は炭素数が1～4の含フッ素アルキル基を表し；Eは、複数存在するときはそれぞれ独立して、加水分解性基を表し；a₂、b₂、c₂、d₂、及びe₂は、それぞれ独立して0以上600以下の整数であり、a₂、b₂、c₂、d₂及びe₂の合計値は13以上であり；nは、1以上3以下の整数である。]

[請求項10]

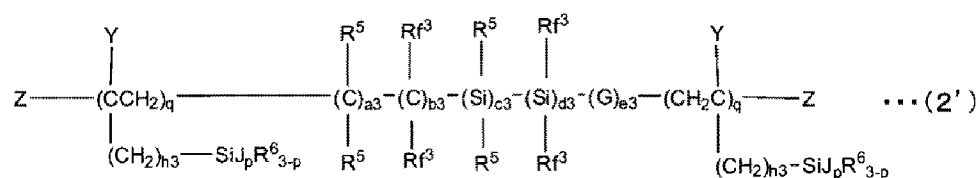
化合物(A)が、下記式(2)で表される化合物及び下記式(2')で表される化合物の少なくとも1種である請求項7～9のいずれかに記載の撥水撥油コーティング組成物。

[化2]



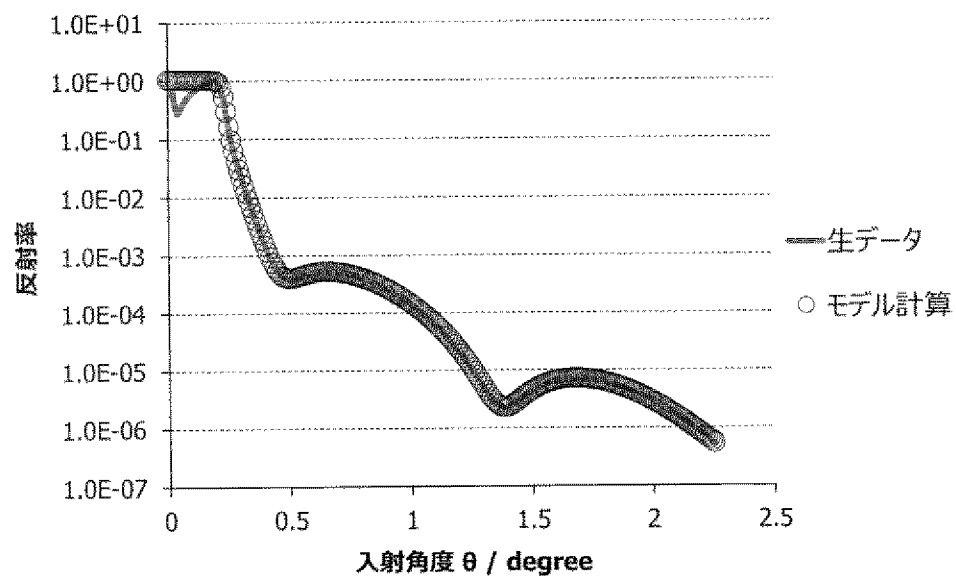
[式(2)において、 R^f は、フッ素原子または1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表し； R^{f3} は、それぞれ独立して、フッ素原子または1個以上のフッ素原子に置換された炭素数1～20のアルキル基を表し； R^5 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数が1～4のアルキル基を表し； R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表し； G は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR-$ 、 $-NRCO-$ 、又は $-CONR-$ を表し、 R は水素原子、炭素数が1～4のアルキル基及び炭素数が1～4の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれる1つを表し； J は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、加水分解性基を表し； Y は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数が1～4のアルキル基を表し； Z は、水素原子またはハロゲン原子を表し； a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、及び e_3 は、それぞれ独立して0以上600以下の整数であり、 a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 及び e_3 の合計値は13以上であり； h_3 は0以上2以下の整数であり； q は1以上20以下の整数であり； p は1以上3以下の整数である。]

[化3]



[式(2')において、 $a_3 \sim e_3$ 、 h_3 、 p 、 q 、 R^{f3} 、 R^5 、 R^6 、 J 、 Y 及び Z はいずれも、上記式(2)のそれらと同じものを意味する。]

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, C09D183/12(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)

C08J5/18, B32B27/00, C09D183/08, C09D183/12

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

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 2014-15609 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 January 2014 (30.01.2014), claims; paragraphs [0014], [0044] to [0049], [0066], [0074]; examples 4 to 5 & JP 2014-37548 A & US 2015/0118502 A1 claims; paragraphs [0036], [0076] to [0085], [0103], [0111]; examples 4 to 5 & WO 2013/187432 A1 & CN 104364294 A & KR 10-2015-0013736 A & TW 201414769 A	7-10 1-6

☒ 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
06 April 2017 (06.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/000422

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/125866 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 27 August 2015 (27.08.2015), claims; paragraphs [0035] to [0036] & JP 2014-185334 A & US 2017/0015842 A1 claims; paragraphs [0060] to [0061] & EP 3109290 A1 & CN 106029818 A & KR 10-2016-0122211 A	1-6
Y	JP 11-171594 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 29 June 1999 (29.06.1999), claims; paragraphs [0022], [0023], [0034], [0035] (Family: none)	1-6
Y	WO 2010/125926 A1 (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; paragraphs [0007], [0026], [0108] to [0126] (Family: none)	6
A	JP 5-96679 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 April 1993 (20.04.1993), claims; paragraphs [0012], [0018], [0037] to [0039] & US 5324543 A claims; column 5, lines 11 to 25 & US 5225274 A & EP 491251 A1 & DE 69120226 C & DE 69120226 D & CA 2057250 A & KR 10-1996-0006088 B & CA 2057250 A1	1-10
P,X	WO 2016/076245 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 May 2016 (19.05.2016), claims; paragraphs [0031] to [0033], [0073] to [0075]; example 4 & TW 201623565 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, C09D183/12(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. C08J5/18, B32B27/00, C09D183/08, C09D183/12

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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 2014-15609 A (ダイキン工業株式会社) 2014. 01. 30, 特許請求の 範囲, [0014], [0044]-[0049], [0066], [0074], 実施例 4-5 & JP 2014-37548 A & US 2015/0118502 A1, クレーム, [0036], [0076]-[0085], [0103], [0111], 実施例 4-5 & WO 2013/187432 A1 & CN 104364294 A & KR 10-2015-0013736 A & TW 201414769 A	7-10 1-6
Y	WO 2015/125866 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2015. 08. 27, 請求の範囲, [0035]-[0036] & JP 2014-185334 A & US 2017/0015842	1-6

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

06. 04. 2017

国際調査報告の発送日

18. 04. 2017

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)

増田 亮子

4 S

9267

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
	A1, クレーム, [0060]-[0061] & EP 3109290 A1 & CN 106029818 A & KR 10-2016-0122211 A	
Y	JP 11-171594 A (日本板硝子株式会社) 1999. 06. 29, 特許請求の範囲, [0022], [0023], [0034], [0035] (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2010/125926 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010. 11. 04, 請求の範囲, [0007], [0026], [0108]-[0126] (ファミリーなし)	6
A	JP 5-96679 A (松下電器産業株式会社) 1993. 04. 20, 特許請求の範囲, [0012], [0018], [0037]-[0039] & US 5324543 A, クレーム, 第 5 欄 第 11 行-第 25 行 & US 5225274 A & EP 491251 A1 & DE 69120226 C & DE 69120226 D & CA 2057250 A & KR 10-1996-0006088 B & CA 2057250 A1	1-10
P, X	WO 2016/076245 A1 (住友化学株式会社) 2016. 05. 19, 請求の範囲, [0031]-[0033], [0073]-[0075], 実施例 4 & TW 201623565 A	1-6