(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年3月7日(07.03.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/044481 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/04 (2006.01)　*C03C 17/34* (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)　*C08G 65/336* (2006.01)
B32B 7/04 (2006.01)　*C09K 3/18* (2006.01)
B32B 37/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/030228

(22) 国際出願日：　2018年8月13日(13.08.2018)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-163310　2017年8月28日(28.08.2017)　JP

(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：石関 健二(**ISHIZEKI Kenji**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：泉名 謙治，外 (**SENMYO Kenji** et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番地１ ＰＭＯ神田司町３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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)）

WO 2019/044481 A1

(54) **Title:** LAMINATE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 積層体およびその製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a laminate having a surface layer with a small water falling angle. This a laminate has a base material, an intermediate layer disposed on the base material, and a surface layer disposed on the intermediate layer, and is characterized in that: the intermediate layer is formed using a triazine compound that has a triazine ring, at least one of an M-OH group and a group capable of forming the M-OH group (in the formula, M represents a metal atom or a silicon atom), and at least one of an amino group and a mercapto group; and the surface layer is formed using a fluorine-containing ether compound that has a poly(oxyperfluoroalkylene) chain and at least one of a silicon atom-bonded hydrolyzable group and a silicon atom-bonded hydroxyl group.

(57) 要約：水転落角の小さい表面層を有する積層体の提供。 基材と、基材上に設けられる中間層と、上記中間層上に設けられる表面層と、を有する積層体であって、上記中間層が、Ｍ－ＯＨ基および上記Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基（式中、Ｍは金属原子またはケイ素原子を表す。）の少なくとも一方、アミノ基およびメルカプト基の少なくとも一方、ならびに、トリアジン環を有するトリアジン化合物を用いて形成される層であり、上記表面層が、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖、ならびに、ケイ素原子に結合した加水分解性基およびケイ素原子に結合した水酸基の少なくとも一方を有する含フッ素エーテル化合物を用いて形成される層であることを特徴とする積層体。

明　細　書

発明の名称 ： 積層体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素化合物は、高い潤滑性、撥水撥油性等を示すため、表面処理剤に好適に用いられる。表面処理剤によって基材の表面に撥水撥油性を付与すると、基材の表面の汚れを拭き取りやすくなり、汚れの除去性が向上する。上記含フッ素化合物の中でも、ペルフルオロアルキレン鎖の途中にエーテル結合（－Ｏ－）が存在するポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖を有する含フッ素エーテル化合物は、柔軟性に優れる化合物であり、特に油脂等の汚れの除去性に優れる。

近年、多様な基材に対する上記含フッ素エーテル化合物の適用が試みられており、特許文献１には、上記含フッ素エーテル化合物を用いて形成される表面層を有するサファイア基材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１６－０６０７９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、表面処理剤を用いて得られる表面層の指紋拭き取り性のさらなる向上が求められている。

従来、指紋拭き取り性を向上させるためには、上記含フッ素エーテル化合物を用いて形成される表面層のように、水接触角の大きい表面層を形成すればよいと考えられていた。しかしながら、特許文献１に記載された含フッ素エーテル化合物を用いて基材の表面に表面層を形成したところ、指紋拭き取り性に改善の余地があるのを知見した。

このような問題に対して、本発明者が検討したところ、表面層の水接触角が大きくても、水の転落角（以下、「水転落角」ともいう。）が大きければ、指紋拭き取り性が不充分になる場合があるのを見出した。

[0005] 本発明は、上記課題に鑑みて、水転落角の小さい表面層を有する積層体およびその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記［１］～［１０］の構成を有する積層体、および下記［１１］～［１４］の構成を有する積層体の製造方法を提供する。

［１］基材と、基材上に設けられる中間層と、前記中間層上に設けられる表面層と、を有する積層体であって、

前記中間層が、Ｍ－ＯＨ基および前記Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基（式中、Ｍは金属原子またはケイ素原子を表す。）の少なくとも一方、アミノ基およびメルカプト基の少なくとも一方、ならびに、トリアジン環を有するトリアジン化合物を用いて形成される層であり、

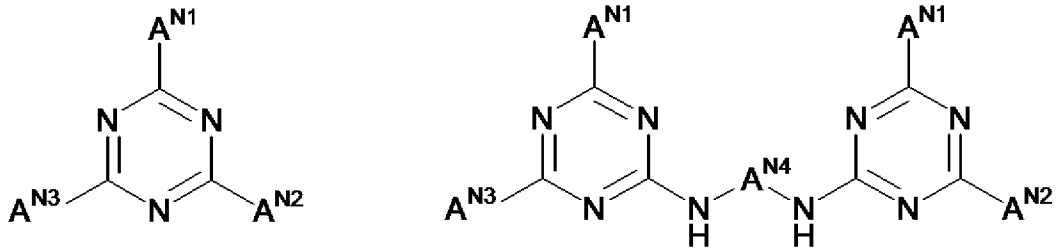
前記表面層が、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖、ならびに、ケイ素原子に結合した加水分解性基およびケイ素原子に結合した水酸基の少なくとも一方を有する含フッ素エーテル化合物を用いて形成される層であることを特徴とする積層体。

［２］前記トリアジン化合物がＭ－ＯＨ基を生成可能な基を有し、該Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基が加水分解性シリル基である、［１］の積層体。

[0007] ［３］前記トリアジン化合物がアミノ基を有する、［１］または［２］の積層体。

［４］前記トリアジン化合物が、下式ＴＮ－１または下式ＴＮ－２で表される化合物である、［３］の積層体。

[化1]



式ＴＮ－１　　式ＴＮ－２

A^{N1}は、－Ｎ（R^{N1}）－R^{N2}－Ｓｉ（R^{N3}）$_{Nn}$（ＯR^{N4}）$_{3-Nn}$または－Ｎ｛R^{N2}－Ｓｉ（R^{N3}）$_{Nn}$（ＯR^{N4}）$_{3-Nn}$｝$_2$である。

A^{N2}は、－Ｎ（R^{N5}）－R^{N6}（ＮＨ$_2$）$_{Nm}$または－Ｎ｛R^{N6}（ＮＨ$_2$）$_{Nm}$｝$_2$である。

A^{N3}は、前記A^{N1}、前記A^{N2}または－Ｎ（R^{N7}）－R^{N8}である。

A^{N4}は、２価の連結基である。

R^{N1}、R^{N5}およびR^{N7}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の炭化水素基である。

R^{N2}は、２価の連結基である。

R^{N3}およびR^{N8}は、それぞれ独立に、１価の炭化水素基である。

R^{N4}は、水素原子または１価の炭化水素基である。

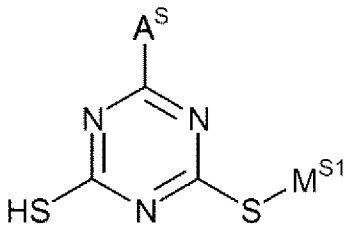
R^{N6}は、（Ｎｍ＋１）価の連結基である。

Ｎｎは０～２の整数であり、Ｎｍは１または２である。

[0008] ［５］前記トリアジン化合物がメルカプト基を有する、［１］または［２］の積層体。

［６］前記トリアジン化合物が、下式ＴＳで表される化合物である、［５］の積層体。

[化2]



式ＴＳ

A^Sは、－Ｎ（R^{S4}）－R^{S1}－Ｓｉ（R^{S2}）$_{Sn}$（OR^{S3}）$_{3-Sn}$または－Ｎ{R^{S1}－Ｓｉ（R^{S2}）$_{Sn}$（OR^{S3}）$_{3-Sn}$}$_2$である。

R^{S1}は、単結合または２価の連結基である。

R^{S2}は、１価の炭化水素基である。

R^{S3}およびR^{S4}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の炭化水素基である。

M^{S1}は、水素原子またはアルカリ金属原子である。

Ｓｎは、０～２の整数である。

[0009] ［７］前記含フッ素エーテル化合物が、下式１で表される、［１］～［６］のいずれかの積層体。

［Ａ－Ｏ－Z^1－（R^fO）$_m$－］$_j$$Z^2$［－Ｓｉ$R_nL_{3-n}$］$_q$　　式１

Ａは、ペルフルオロアルキル基または－Ｑ［－ＳｉR_nL_{3-n}］$_k$である。

Ｑは、（ｋ＋１）価の連結基である。

ｋは１～１０の整数である。

Ｒは、１価の炭化水素基である。

Ｌは、加水分解性基または水酸基である。

ｎは、０～２の整数である。

Z^1は、単結合、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のオキシフルオロアルキレン基または１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のポリ（オキシフルオロアルキレン）基である。

R^fは、ペルフルオロアルキレン基である。

ｍは、２～２００の整数であり

Z^2は、（ｊ＋ｑ）価の連結基である。

ｊおよびｑはそれぞれ独立に、１以上の整数である。

［８］前記Ａがペルフルオロアルキル基である、［７］の積層体。

［９］前記基材は、前記中間層側の最表面に、サファイア層、金属層、金属酸化物層、ダイヤモンドライクカーボン層または樹脂層を有する、［１］～［８］のいずれかの積層体。

［１０］前記積層体が、電子機器用物品、輸送機器用物品、精密機器用物品、光学機器用物品または建築用物品に用いられる、［１］～［９］のいずれかの積層体。

[0010] ［１１］基材と、基材上に設けられる中間層と、前記中間層上に設けられる表面層と、を有する積層体の製造方法であって、

Ｍ－ＯＨ基および前記Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基（式中、Ｍは金属原子またはケイ素原子を表す。）の少なくとも一方、アミノ基およびメルカプト基の少なくとも一方、ならびに、トリアジン環を有するトリアジン化合物を用いて、ドライコーティング法またはウェットコーティング法により基材上に前記中間層を形成し、次いで、

ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖、ならびに、ケイ素原子に結合した加水分解性基およびケイ素原子に結合した水酸基の少なくとも一方を有する含フッ素エーテル化合物を用いて、ドライコーティング法またはウェットコーティング法により前記中間層上に前記表面層を形成する

ことを特徴とする積層体の製造方法。

［１２］前記ドライコーティング法が真空蒸着法である、［１１］の製造方法。

［１３］前記ウェットコーティング法による中間層の形成方法が、前記トリアジン化合物および液状媒体を含む組成物を用い、該組成物を前記基材上に塗布し、形成された液状媒体を含む塗膜から前記液状媒体を除去して中間

層を形成する方法であり、

前記ウェットコーティング法による表面層の形成方法が、前記含フッ素エーテル化合物および液状媒体を含む組成物を用い、該組成物を前記中間層上に塗布し、形成された液状媒体を含む塗膜から前記液状媒体を除去して表面層を形成する方法である、

［１１］の製造方法。

［１４］前記トリアジン化合物が、加水分解性シリル基と、アミノ基またはメルカプト基と、トリアジン環とを有するトリアジン化合物である、［１１］～［１３］のいずれかの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、水転落角の小さい表面層を有する積層体を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書において、式１で表される化合物を化合物１と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。式１で表される基を基１と記す。他の式で表される基も同様に記す。

本明細書において、「アルキレン基がＡ基を有していてもよい」、「Ａ基を有していてもよいアルキレン基」とは、アルキレン基中の炭素原子－炭素原子間にＡ基を有していてもよいし、アルキレン基－Ａ基－のように末端にＡ基を有していてもよいことを意味する。

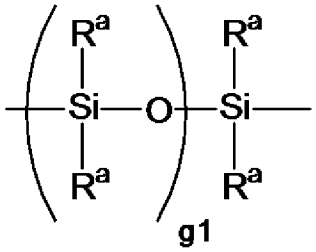
本発明における用語の意味は以下の通りである。

「エーテル性酸素原子」とは、炭素原子－炭素原子間においてエーテル結合（－Ｏ－）を形成する酸素原子を意味する。

「２価のオルガノポリシロキサン残基」とは、下式で表される基である。下式におけるR^aは、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、または、フェニル基である。また、ｇ１は、１以上の整数であり、１～９の整数が好ましく、１～４の整数が特に好ましい。

[0013]

[化3]



[0014] 「シルフェニレン骨格基」とは、－Ｓｉ（Ｒ^{b}）$_{2}$ＰｈＳｉ（Ｒ^{b}）$_{2}$－（ただし、Ｐｈはフェニレン基であり、Ｒ^{b}は１価の有機基である。）で表される基である。Ｒ^{b}としては、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）が好ましい。

「ジアルキルシリレン基」は、－Ｓｉ（Ｒ^{c}）$_{2}$－（ただし、Ｒ^{c}はアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）である。）で表される基である。

「表面層」とは、基材の表面に形成される層を意味する。

含フッ素エーテル化合物の「数平均分子量」は、ＮＭＲ分析法を用い、下記の方法で算出される。

^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび^{19}Ｆ－ＮＭＲによって、末端基を基準にしてオキシペルフルオロアルキレン基の数（平均値）を求めることによって算出される。

[0015] 本発明の積層体は、基材と、基材上に設けられる中間層と、上記中間層上に設けられる表面層と、を有する積層体であって、上記中間層が、Ｍ－ＯＨ基および上記Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基の少なくとも一方、アミノ基およびメルカプト基の少なくとも一方、ならびに、トリアジン環を有するトリアジン化合物（以下、「特定トリアジン化合物」ともいう。）を用いて形成される層であり、上記表面層が、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖、ならびに、ケイ素原子に結合した加水分解性基およびケイ素原子に結合した水酸基の少なくとも一方を有する含フッ素エーテル化合物を用いて形成される層である。

[0016] 本発明の積層体は、水転落角の小さい表面層を有する。この理由の詳細は、未だ明らかになっていないが概ね以下の理由によると推測される。

指紋拭き取り性を向上するためには、含フッ素エーテル化合物を用いて形

成される表面層を基材の表面に形成して、水接触角を大きくする方法が知られている。しかしながら、本発明者は、水接触角の大きい表面層を用いても、指紋拭き取り性が不充分になる場合があることを知見した。

この問題に対して、本発明者が検討したところ、表面層の水転落角が小さくなれば、指紋拭き取り性が向上することを見出した。

すなわち、水転落角と水接触角とは一定の相関関係があり、具体的には、水接触角が大きくなれば、水転落角は小さくなると考えられていた。しかしながら、必ずしもこのような関係を満たさず、水接触角が大きくても、水転落角が大きくなる場合があった。この理由としては、含フッ素エーテル化合物に含まれるポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖が、基材上に充分に導入されていないためと推測される。

そこで、本発明者は、基材上に特定のトリアジン化合物を用いた中間層を形成し、中間層上に含フッ素エーテル化合物を用いて得られる表面層を形成したところ、表面層の水転落角が小さくなるのを知見した。この理由としては、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖が積層体の表面に良好に導入されているためと推測される。その結果、指紋拭き取り性に優れた積層体が得られたと考えられる。

[0017] 〔基材〕

基材は、撥水撥油性の付与が求められる基材であれば特に限定されない。

基材は、中間層側の最表面に、サファイア層、金属層、金属酸化物層、ダイヤモンドライクカーボン層、樹脂層、ガラス層、セラミック層、石を含む層またはこれらの複合材料からなる層を有するのが好ましい。これらの中でも、本発明の効果がより顕著に発現する点から、サファイア層、金属層、金属酸化物層、ダイヤモンドライクカーボン層または樹脂層が好ましい。

基材は、上記層のみから構成されていてもよいし、最表面に位置する上記層を含む複数の層から構成されていてもよい。

[0018] サファイア層は、サファイアのみからなる層であってもよいし、サファイアとサファイア以外の成分（例えば、SiO_2）とを含む層であってもよい。

金属層を構成する材料の具体例としては、鉄、ステンレス（ＳＵＳ）、アルミニウム、クロム、銅、亜鉛、チタンおよびこれらの合金（真鍮等）が挙げられる。

金属酸化物層を構成する材料の具体例としては、上記金属の酸化物が挙げられる。

ダイヤモンドライクカーボン層とは、ダイヤモンド結合（炭素同士のｓｐ^{3}混成軌道による結合）とグラファイト結合（炭素同士のｓｐ^{2}混成軌道による結合）との両方の結合が混在するアモルファス構造をもつ膜を意味する。ダイヤモンドライクカーボンは、炭素原子以外の原子（例えば、水素原子、酸素原子、ケイ素原子、窒素原子、アルミニウム、ホウ素原子、リン原子）を含んでいてもよい。

樹脂層を構成する材料の具体例としては、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリオレフィン樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、エチレン酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル樹脂、ノルボルネン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリルウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ＡＢＳ樹脂、ＭＳ（メチルメタクリレート・スチレン）樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。なかでも、アクリル樹脂またはメタクリル樹脂が好ましい。

樹脂層は、上記樹脂を含む硬化型樹脂組成物（好ましくは、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物）を硬化させてなるハードコート層が好ましい。ここで、本明細書におけるハードコート層とは、ＪＩＳ　Ｋ７２０４に規定のテーバー摩耗試験において、５００ｇの荷重で１００回転させた後のヘーズ（曇価）変化が３０％以下の樹脂層をいう。

[0019] 基材と中間層との密着性をより向上させる点から、基材の表面には活性化処理（例えば、乾式の活性化処理、湿式の活性化処理）が施されていてもよ

い。

乾式の活性化処理の具体例としては、活性エネルギー線（例えば、紫外線、電子線、Ｘ線）を基材の表面に照射する処理、コロナ放電処理、真空プラズマ処理、常圧プラズマ処理、火炎処理、イトロ処理が挙げられる。

湿式の活性化処理の具体例としては、表面層を酸ないしアルカリ溶液に接触させる処理が挙げられる。

上記活性化処理の中でも、基材と中間層との密着性がより向上する点から、コロナ放電処理が好ましい。

[0020] 〔中間層〕

中間層は、特定トリアジン化合物を用いて形成される層であり、多様な基材に対する密着性に優れる。

この理由の詳細は明らかになっていないが、特定トリアジン化合物は、後述するように、Ｍ－ＯＨ基および上記Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基の少なくとも一方、ならびに、アミノ基およびメルカプト基の少なくとも一方を有し、これらの基の作用によって、上記効果が奏されると推測される。

[0021] 特定トリアジン化合物は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

中間層は、トリアジン化合物の以外の成分を含んでいてもよい。

中間層の膜厚は、特定トリアジン化合物の単分子厚であるのが好ましい。具体的には、中間層の膜厚は、１～２０ｎｍが好ましく、３～１０ｎｍが特に好ましい。中間層の膜厚が上記範囲内にあれば、中間層と表面層との密着性に優れ、また、表面層の水転落角をより小さくできる。

中間層の膜厚は、薄膜解析用Ｘ線回折計（ＡＴＸ－Ｇ：製品名、ＲＩＧＡＫＵ社製）を用いて、Ｘ線反射率法によって反射Ｘ線の干渉パターンを得て、この干渉パターンの振動周期から算出できる。

[0022] （特定トリアジン化合物）

Ｍとしては、Ｓｉ、ＡｌまたはＴｉが好ましく、Ｓｉが特に好ましい。

Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基としては、例えば、Ｍに結合した加水分解性基

を有する基が挙げられ、加水分解性シリル基が好ましい。

[0023] 特定トリアジン化合物における加水分解性シリル基は、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有する基であり、加水分解性基としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イソシアナート基（－ＮＣＯ）等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数１～６のアルコキシ基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

加水分解性基としては、工業的な製造が容易な点から、炭素数１～６のアルコキシ基またはハロゲン原子が好ましい。加水分解性基としては、中間層形成時のアウトガスが少なく、化合物の保存安定性がより優れる点から、炭素数１～６のアルコキシ基が好ましく、化合物の長期の保存安定性が必要な場合にはエトキシ基が特に好ましく、中間層形成時の反応時間を短時間とする場合にはメトキシ基が特に好ましい。

[0024] 特定トリアジン化合物における加水分解性シリル基は、２価の連結基を介して、トリアジン環の炭素原子に結合した窒素原子に結合していることが好ましい。２価の連結基としては、２価の炭化水素基が好ましい。トリアジン環の炭素原子に結合した窒素原子には、１個の加水分解性シリル基が２価の連結基を介して結合してしてもよく、２個の加水分解性シリル基がそれぞれ２価の連結基を介して結合してしてもよい。

なお、特定トリアジン化合物における加水分解性シリル基は、後述式ＴＮ－１および下式ＴＮ－２で表される化合物においては、－Ｓｉ（R^{N3}）$_{Nn}$（OR^{N4}）$_{3-Nn}$で表される基（ただし、R^{N4}は１価の炭化水素基である。）であり、後述式ＴＳで表される化合物においては、－Ｓｉ（R^{S2}）$_{Sn}$（OR^{S3}）$_{3-Sn}$で表される基（ただし、R^{S3}は１価の炭化水素基である。）である。上記の様に、R^{N4}である１価の炭化水素基およびR^{S3}である１価の炭化水素基としては、それぞれ独立に、炭素数１～６のアルキル基が好ましい。

[0025] 特定トリアジン化合物において、アミノ基およびメルカプト基は、直接または連結基を介して、トリアジン環を構成する炭素原子に結合しているのが好ましい。特定トリアジン化合物がアミノ基を有する場合、アミノ基は、連

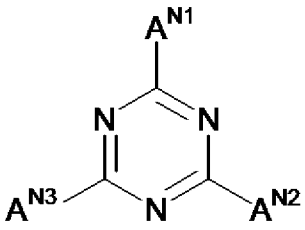
結基を介して、トリアジン環を構成する炭素原子に結合していることが好ましい。また、特定トリアジン化合物がメルカプト基を有する場合、メルカプト基は、トリアジン環を構成する炭素原子に直接結合していることが好ましい。

特定トリアジン化合物は、中間層と表面層との密着性が特に優れる点から、アミノ基を有することが好ましい。

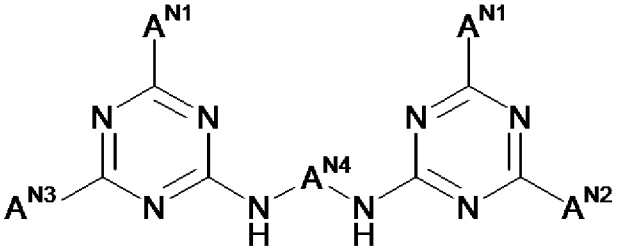
[0026] （アミノ基を有するトリアジン化合物）

アミノ基を有するトリアジン化合物としては、化合物ＴＮ－１および化合物ＴＮ－２が好ましい。

[0027] [化4]



式ＴＮ－１



式ＴＮ－２

[0028] 式ＴＮ－１およびＴＮ－２中の記号は、以下の意味を示す。

A^{N1}は、－Ｎ（R^{N1}）－R^{N2}－Ｓｉ（R^{N3}）$_{Nn}$（OR^{N4}）$_{3-Nn}$または－Ｎ｛R^{N2}－Ｓｉ（R^{N3}）$_{Nn}$（OR^{N4}）$_{3-Nn}$｝$_2$である。

A^{N2}は、－Ｎ（R^{N5}）－R^{N6}（NH_2）$_{Nm}$または－Ｎ｛R^{N6}（NH_2）$_{Nm}$｝$_2$である。

A^{N3}は、上記A^{N1}、上記A^{N2}または－Ｎ（R^{N7}）－R^{N8}である。

A^{N4}は、２価の連結基である。

R^{N1}、R^{N5}およびR^{N7}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の炭化水素基である。

R^{N2}は、２価の連結基である。

R^{N3}およびR^{N8}はそれぞれ独立に、１価の炭化水素基である。

R^{N4}は、水素原子または１価の炭化水素基である。

R^{N6}は、（Ｎｍ＋１）価の連結基である。

Ｎｎは０～２の整数であり、Ｎｍは１または２である。

R^{N1}、R^{N2}、R^{N3}、R^{N4}、R^{N5}およびR^{N6}がそれぞれ複数存在する場合、複数のR^{N1}、R^{N2}、R^{N3}、R^{N4}、R^{N5}およびR^{N6}はそれぞれ、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0029] R^{N1}、R^{N3}、R^{N4}、R^{N5}、R^{N7}およびR^{N8}における１価の炭化水素基は、１価の脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい。）または１価の芳香族炭化水素基が好ましく、１価の脂肪族炭化水素基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。

１価の炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であっても環状構造を有してもよい。

１価の炭化水素基は、－Ｓ－、－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｎ＜および－ＮＨ－からなる群より選択される少なくとも１種の基を含んでもよい。

R^{N1}、R^{N5}、R^{N7}およびR^{N8}における１価の炭化水素基の炭素数は、１～１２が好ましい。R^{N3}およびR^{N4}における１価の炭化水素基の炭素数は、１～６が好ましい。

[0030] A^{N4}およびR^{N2}における２価の連結基は、２価の炭化水素基が好ましく、２価の脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい。）または２価の芳香族炭化水素基がより好ましく、２価の脂肪族炭化水素基がさらに好ましく、アルキレン基が特に好ましい。

２価の炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であっても環状構造を有してもよい。

２価の炭化水素基の炭素数は、１～１２が好ましい。

２価の炭化水素基は、－Ｓ－、－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｎ＜および－ＮＨ－からなる群より選択される少なくとも１種の基を含んでもよい。

[0031] R^{N6}における（Ｎｍ＋１）価の連結基は、（Ｎｍ＋１）価の炭化水素基が好ましく、（Ｎｍ＋１）価の脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい。）または（Ｎｍ＋１）価の芳香族炭化水素基がより好ましく

、（Ｎｍ＋１）価の脂肪族炭化水素基が特に好ましい。

２価の炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であっても環状構造を有してもよい。

２価の炭化水素基の炭素数は、１～１２が好ましい。

２価の炭化水素基は、－Ｓ－、－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｎ＜および－ＮＨ－からなる群より選択される少なくとも１種の基を含んでもよい。

上述の通り、Ｎｍは１または２である。よって、R^{N6}は、２または３価の連結基であり、２価の連結基が好ましい。２価の連結基の好適態様は、上述のA^{N4}およびR^{N2}における２価の連結基と同様である。

[0032] A^{N1}の具体例は以下の通りである。式中、ｒ１は、１以上の整数であり、ｒ２は、０以上の整数である。

－ＮＨ－（CH_2）$_{r1}$－Ｓｉ｛Ｏ（CH_2）$_{r2}$（CH_3）｝$_3$

－Ｎ［（CH_2）$_{r1}$－Ｓｉ｛Ｏ（CH_2）$_{r2}$（CH_3）｝］$_3$

－ＮＨ－（CH_2）$_{r1}$－Ｓｉ（CH_3）｛Ｏ（CH_2）$_{r2}$（CH_3）｝$_2$

－ＮＨ－C_6H_4Ｏ（CH_2）$_{r1}$－Ｓｉ｛Ｏ（CH_2）$_{r2}$（CH_3）｝$_3$

A^{N2}の具体例は以下の通りである。式中、ｒ１は１以上の整数である。

－ＮＨ－（CH_2）$_{r1}$（NH_2）

－Ｎ｛（CH_2）$_{r1}$（NH_2）｝$_2$

A^{N3}の具体例は以下の通りである。式中、ｒ１は、１以上の整数であり、ｒ２は、０以上の整数である。

－ＮＨ－（CH_2）$_{r1}$－Ｓｉ｛Ｏ（CH_2）$_{r2}$（CH_3）｝$_3$

－Ｎ［（CH_2）$_{r1}$－Ｓｉ｛Ｏ（CH_2）$_{r2}$（CH_3）｝］$_3$

－ＮＨ－（CH_2）$_{r1}$－Ｓｉ（CH_3）｛Ｏ（CH_2）$_{r2}$（CH_3）｝$_2$

－ＮＨ－C_6H_4Ｏ（CH_2）$_{r1}$－Ｓｉ｛Ｏ（CH_2）$_{r2}$（CH_3）｝$_3$

－ＮＨ－（CH_2）$_{r1}$（NH_2）

－Ｎ｛（CH_2）$_{r1}$（NH_2）｝$_2$

A^{N4}の具体例は以下の通りである。式中、ｒ１は１以上の整数である。

－（CH_2）$_{r1}$－

ｒ１としては、１～６が好ましく、ｒ２としては、０～５が好ましい。

[0033] アミノ基を有するトリアジン化合物の具体例としては、式ＴＮ－１またはＴＮ－２に該当するアミノ基を有するトリアジン化合物として、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－アミノエチル）－６－（３－トリエトキシシリルプロピル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミン、６－（３－トリエトキシシリルプロピル）アミノ－２，４－ジヒドラジニル－１，３，５－トリアジン、２－（Ｎ，Ｎ’－ジ－３－トリエトキシシリルプロピル）アミノ－４，６－ジ（２－アミノエチル）アミノ－１，３，５－トリアジン、２－（２－アミノエチル）アミノ－４，６－ジ（３－トリエトキシシリルプロピル）アミノ－１，３，５－トリアジン、６－（２－アミノエチル）アミノ－２，４－ジ（トリイソプロポキシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、６－（２－アミノエチル）アミノ－２，４－ジ（トリイソプロペノオキシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、６－（２－アミノエチル）アミノ－２，４－ジ（トリイソプロポキシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、６－（２－アミノエチル）アミノ－２，４－ジ（トリベンゾキシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、６－（２－アミノエチル）アミノ－２，４－ビス（トリエトキシシリルヘキシル）アミノ－１，３，５－トリアジン、６－（２－アミノエチル）アミノ－２，４－ビス（トリエトキシシリルドデシル）アミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジ（２－アミノエチル）アミノ－６－ジ（トリイソプロポキシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジ（２－アミノエチル）アミノ－６－ジ（トリイソプロペノオキシシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジ（２－アミノエチル）アミノ－６－ジ（トリベンゾキシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジ（２－アミノエチル）アミノ－６－ビス（トリエトキシシリルヘキシルアミノ）－１，３，５－トリアジン、２，４－ジ（２－アミノエチル）アミノ－６－ビス（トリエトキシシリルプロピル）アミノ－１，３，５－トリアジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ジメチルアミノエチル）－６－（３－

トリエトキシシリルプロピル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－アミノヘキシル）－６－（３－トリエトキシシリルプロピル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス｛２－［ビス－（２-アミノエチル）アミノ］エチル｝－６－（３－トリエトキシシリルプロピル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（１２－アミノドデシル）－６－（３－トリエトキシシリルプロピル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミンが挙げられる。

式ＴＮ－１およびＴＮ－２のいずれにも該当しないアミノ基を有するトリアジン化合物として、６－（２－アミノエチル）アミノ－２，４－ビス（メチルエチルケトキシミノシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、６－（２－アミノエチル）アミノ－２，４－ジ（トリアセトキシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジ（２－アミノエチル）アミノ－６－ビス（メチルエチルケトキシミノシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジ（２－アミノエチル）アミノ－６－ジ（トリアセトキシシリル）プロピルアミノ－１，３，５－トリアジンが挙げられる。

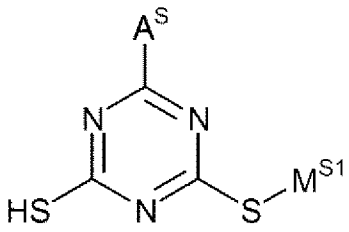
これらの具体例の中でも、式ＴＮ－１またはＴＮ－２で表されるアミノ基を有するトリアジン化合物が好ましい。

[0034] （メルカプト基を有するトリアジン化合物）

メルカプト基を有するトリアジン化合物としては、表面層の水転落角が優れる点からは、化合物ＴＳが好ましい。

[0035]

[化5]



式ＴＳ

[0036] 式ＴＳ中の記号は、以下の意味を示す。

A^Sは、－Ｎ（R^{S4}）－R^{S1}－Ｓｉ（R^{S2}）$_{Sn}$（OR^{S3}）$_{3-Sn}$または－Ｎ{R^{S1}－Ｓｉ（R^{S2}）$_{Sn}$（OR^{S3}）$_{3-Sn}$}$_2$である。

R^{S1}は、単結合または２価の連結基である。

R^{S1}における２価の連結基は、２価の炭化水素基が好ましく、２価の脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい。）または２価の芳香族炭化水素基が特に好ましい。

２価の炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であっても環状構造を有してもよい。

２価の炭化水素基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１２がより好ましく、２～８が特に好ましい。

２価の炭化水素基は、－ＮＨ－、－Ｃ（Ｏ）－、－Ｏ－、－Ｓ－および－Ｃ（Ｏ）Ｏ－からなる群より選択される少なくとも１種の基を含んでもよい。

R^{S1}の具体例としては、－CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2SCH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2$－、－$(CH_2CH_2)_2NCH_2CH_2CH_2$－、－$C_6H_4$－、－$C_6H_4C_6H_4$－、－$CH_2C_6H_4CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2OCONHCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2NHCONHCH_2CH_2CH_2$－、－$(CH_2CH_2)_2CHOCONHCH_2CH_2CH$

$_2$－が挙げられる。

R^{S1}が複数存在する場合、複数のR^{S1}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0037] R^{S2}は、１価の炭化水素基である。

R^{S3}は、水素原子または１価の炭化水素基である。

R^{S2}およびR^{S3}における１価の炭化水素基は、１価の脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい）または１価の芳香族炭化水素基が好ましく、１価の脂肪族炭化水素基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。

１価の炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であっても環状構造を有してもよい。

１価の炭化水素基は、置換基を有してもよい。

R^{S2}およびR^{S3}が１価の炭化水素基の場合、その炭素数は、１～１０が好ましく、１～６が特に好ましい。

R^{S2}およびR^{S3}が１価の炭化水素基の場合における具体例としては、CH_3－、C_2H_5－、n－C_3H_7－、i－C_3H_7－、n－C_4H_9－、i－C_4H_9－、t－C_4H_9－が挙げられる。

R^{S2}が複数存在する場合、複数のR^{S2}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{S3}が複数存在する場合、複数のR^{S3}は、互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0038] R^{S4}は、水素原子または１価の炭化水素基である。

１価の炭化水素基は、１価の脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい）または１価の芳香族炭化水素基が好ましい。１価の炭化水素基は、直鎖状であっても分岐状であっても環状構造を有してもよい。

１価の炭化水素基の炭素数は、１～２０が好ましく、２～８が特に好ましい。

１価の炭化水素基は、置換基を有してもよい。

R^{S4}が１価の炭化水素基の場合における具体例としては、CH_3－、C_2H_5

－、ｎ－C_3H_7－、CH_2＝$CHCH_2$－、ｎ－C_4H_9－、C_6H_5－、C_6H_{11}－が挙げられる。

[0039] M^{S1}は、水素原子またはアルカリ金属原子であり、水素原子、Ｌｉ、Ｎａ、ＫまたはＣｓが好ましい。

Ｓｎは、０～２の整数である。

[0040] メルカプト基を有するトリアジン化合物の具体例としては、６－（３－（トリエトキシシリル）プロピルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール・モノナトリウム（ＴＥＳ）、６－（３－（トリエトキシシリル）プロピルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール、６－（３－（モノメチルジエトキシシリル）プロピルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール・モノナトリウム（ＤＥＳ）、６－（３－（ジメチルモノエトキシシリル）プロピルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール・モノナトリウム（ＭＥＳ）、６－ジ－（３－トリエトキシシリルプロピルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール・モノナトリウム（ＢＴＥＳ）、６－Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ－（３－（トリエトキシシリル）プロピルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール・モノナトリウム、６－Ｎ－ベンジル－Ｎ－（３－（モノメチルジエトキシシリル）プロピルアミノ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジチオール・モノナトリウムが挙げられる。

[0041] 〔表面層〕

表面層は、含フッ素エーテル化合物を用いて形成される層である。含フッ素エーテル化合物は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

表面層は、含フッ素エーテル化合物以外の成分を含んでいてもよい。

表面層の膜厚は、１～１００ｎｍが好ましく、１～５０ｎｍが特に好ましい。表面層の膜厚は、中間層の膜厚と同様に測定できる。

[0042] 表面層の水転落角は、２０度以下が好ましく、１８度以下がより好ましく、１６度以下が特に好ましい。水転落角が２０度以下であれば、表面層の指紋拭き取り性がより向上する。表面層の水転落角は、低いほど好ましいため

、下限値は特に限定されない。水転落角は、転落角測定装置（ＳＡ－１１：製品名、協和界面科学社製）を用いて測定できる。

表面層の水接触角は、１００度以上が好ましく、１１０度以上がより好ましく、１１５度以上が特に好ましい。水接触角が１００度以上であれば、表面層の撥水性が優れる。表面層の水接触角は、低いほど好ましいため、下限値は特に限定されない。水接触角は、接触角測定装置（ＤＭ－５００：製品名、協和界面科学社製）を用いて測定される。

表面層の水接触角が１００度以上であり、かつ、表面層の水転落角が２０度以下であれば、表面層の指紋拭き取り性に特に優れる。

[0043]（含フッ素エーテル化合物）

ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖としては、表面層の撥水撥油性がより優れる点から、$(R^fO)_m$（ただし、R^fはペルフルオロアルキレン基であり、ｍは２～２００の整数であり、炭素数の異なる２種以上のR^fOからなるものであってもよい。）が好ましい。

$(R^fO)_m$の定義は、後段で詳述する。

[0044] 特定含フッ素エーテル化合物は、化合物の保存安定性がより優れる点から、加水分解性シリル基を有するのが好ましく、表面層の耐摩擦性がより優れる点から、加水分解性シリル基を２つ以上有するのが特に好ましい。

なお、特定含フッ素エーテル化合物における加水分解性シリル基は、Ｌが加水分解性基である場合の$-SiR_nL_{3-n}$である。

[0045] 特定含フッ素エーテル化合物の数平均分子量は、５００～２０，０００が好ましく、８００～１０，０００がより好ましく、１，０００～８，０００が特に好ましい。数平均分子量が該範囲内であれば、表面層の耐摩擦性に優れる。

[0046] 特定含フッ素エーテル化合物としては、表面層の撥水撥油性がより優れる点で、化合物１が好ましい。

$$[A-O-Z^1-(R^fO)_m-]_jZ^2[-SiR_nL_{3-n}]_q \quad \text{式1}$$

[0047] Ａは、ペルフルオロアルキル基または$-Q[-SiR_nL_{3-n}]_k$である。

ペルフルオロアルキル基中の炭素数は、表面層の耐摩擦性がより優れる点から、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６がさらに好ましく、１～３が特に好ましい。

ペルフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。

ただし、Ａが－Ｑ［－ＳｉＲ$_n$Ｌ$_{3-n}$］$_k$である場合、ｊは１である。

[0048] ペルフルオロアルキル基としては、ＣＦ$_3$－、ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$－、ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、ＣＦ$_3$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－等が挙げられる。

ペルフルオロアルキル基としては、表面層の撥水撥油性がより優れる点から、ＣＦ$_3$－、ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$－、ＣＦ$_3$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－が好ましい。

[0049] Ｑは、（ｋ＋１）価の連結基である。後述するように、ｋは１～１０の整数である。よって、Ｑとしては、２～１１価の連結基が挙げられる。

Ｑとしては、本発明の効果を損なわない基であればよく、例えば、エーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、２～８価のオルガノポリシロキサン残基、および、後述する式２－１、式２－２、式２－１－１～２－１－６からＳｉＲ$_n$Ｌ$_{3-n}$を除いた基が挙げられる。

[0050] Ｒは、１価の炭化水素基である。

Ｒは、１価の飽和炭化水素基が特に好ましい。１価の炭化水素基の炭素数は、１～６が好ましく、１～３がより好ましく、１～２が特に好ましい。

[0051] Ｌは、加水分解性基または水酸基である。

Ｌの加水分解性基は、加水分解反応により水酸基となる基である。すなわち、加水分解性シリル基は、加水分解反応によりシラノール基となる。シラノール基は、さらにシラノール基間で反応してＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を形成する。また、シラノール基は、中間層の表面の水酸基、シラノール基、加水分解性シリル基等と反応して、化学結合（中間層－Ｏ－Ｓｉ）を形成できる。

[0052] Ｌとしては加水分解性基が好ましく、加水分解性基としては、アルコキシ

基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イソシアナート基（－ＮＣＯ）等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数１～４のアルコキシ基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

Ｌとしては、工業的な製造が容易な点から、炭素数１～４のアルコキシ基またはハロゲン原子が好ましい。Ｌとしては、塗布時のアウトガスが少なく、化合物の保存安定性がより優れる点から、炭素数１～４のアルコキシ基が好ましく、化合物の長期の保存安定性が必要な場合にはエトキシ基が特に好ましく、塗布後の反応時間を短時間とする場合にはメトキシ基が特に好ましい。

[0053] ｎは、０～２の整数である。

ｎは、０または１が好ましく、０が特に好ましい。Ｌが複数存在することによって、表面層の基材への密着性がより強固になる。

ｎが１以下である場合、１分子中に存在する複数のＬは互いに同じであっても異なっていてもよい。原料の入手容易性や製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。

[0054] 加水分解性シリル基としては、$-Si(OCH_3)_3$、$-SiCH_3(OCH_3)_2$、$-Si(OCH_2CH_3)_3$、$-SiCl_3$、$-Si(OC(O)CH_3)_3$、$-Si(NCO)_3$が好ましい。工業的な製造における取扱いやすさの点から、$-Si(OCH_3)_3$が特に好ましい。

[0055] Z^1は、単結合、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のオキシフルオロアルキレン基（ただし、オキシペルフルオロアルキレン基を除く。上記オキシフルオロアルキレン基中の酸素原子は、$(R^fO)_m$に結合する。）、または、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のポリ（オキシフルオロアルキレン）基（$(R^fO)_m$に結合するオキシフルオロアルキレン基中の酸素原子は、$(R^fO)_m$に結合する。$(R^fO)_m$に結合するオキシフルオロアルキレン基は、１個以上の水素原子を含む。ポリ（オキシフルオロアルキレン）基には、全ての水素原子がフッ素原子に置換されたオキシペルフルオロアルキレン基と、１個以上の水素原子

を含むオキシフルオロアルキレン基との両方が含まれていてもよい。）である。オキシフルオロアルキレン基またはポリ（オキシフルオロアルキレン）基の炭素数は１～１０が好ましい。

[0056] Z^1としては、化合物を製造しやすい点から、単結合、－ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－、－ＣＦ$_2$ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－、－ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－が好ましい（ただし、左側がＡ－Ｏに結合する。）。Z^1としては、単結合、－ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－が特に好ましい。

[0057] R^fは、ペルフルオロアルキレン基である。

ペルフルオロアルキレン基の炭素数は、表面層の撥水撥油性がより優れる点から、１～６が好ましい。

ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよいが、表面層の撥水撥油性により優れる点から、直鎖状が好ましい。

なお、複数のR^fは、同一であっても異なっていてもよい。つまり、（R^fＯ）$_m$は、炭素数の異なる２種以上のR^fＯから構成されていてもよい。

[0058] ｍは、２～２００の整数であり、５～１５０の整数が好ましく、１０～１００の整数が特に好ましい。ｍが上記範囲の下限値以上であれば、表面層の撥水撥油性がより優れる。ｍが上記範囲の上限値以下であれば、表面層の耐摩擦性がより優れる。

[0059] （R^fＯ）$_m$において、炭素数の異なる２種以上のR^fＯが存在する場合、各R^fＯの結合順序は限定されない。例えば、２種のR^fＯが存在する場合、２種のR^fＯがランダム、交互、ブロックに配置されてもよい。

（R^fＯ）$_m$としては、表面層の撥水撥油性がより優れる点から、｛（ＣＦ$_2$Ｏ）$_{m11}$（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_{m12}$（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_{m13}$（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_{m14}$｝、（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_{m16}$、（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_{m17}$、（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_{m15}$（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）、（ＣＦ$_2$Ｏ

－$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m18}$（$CF_2O$）または（$CF_2CF_2O$－$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m19}$（$CF_2CF_2O$）が好ましく、｛（$CF_2O)_{m11}$（$CF_2CF_2O)_{m12}$（$CF_2CF_2CF_2O)_{m13}$（$CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m14}$｝、（$CF_2CF_2O$－$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m15}$（$CF_2CF_2O$）、（$CF_2O$－$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m18}$（$CF_2O$）、（$CF_2CF_2O$－$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m19}$（$CF_2CF_2O$）が特に好ましい。

ただし、ｍ１１およびｍ１２は、それぞれ１以上の整数であり、ｍ１３およびｍ１４は、それぞれ０または１以上の整数であり、ｍ１１＋ｍ１２＋ｍ１３＋ｍ１４は２～２００の整数であり、ｍ１１個のCF_2O、ｍ１２個のCF_2CF_2O、ｍ１３個の$CF_2CF_2CF_2O$、ｍ１４個の$CF_2CF_2CF_2CF_2O$の結合順序は限定されない。ｍ１６およびｍ１７は、それぞれ２～２００の整数であり、ｍ１５、ｍ１８およびｍ１９は、１～９９の整数である。

[0060] Z^2は、（ｊ＋ｑ）価の連結基である。

Z^2は、本発明の効果を損なわない基であればよく、例えば、エーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、２～８価のオルガノポリシロキサン残基、および、後述する式２－１、式２－２、式２－１－１～２－１－６からSiR_nL_{3-n}を除いた基が挙げられる。

[0061] ｊは、１以上の整数であり、表面層の撥水撥油性がより優れる点から、１～５の整数が好ましく、化合物を製造しやすい点から、１が特に好ましい。

ｑは、１以上の整数であり、表面層の撥水撥油性がより優れる点から、２～４の整数が好ましく、２または３がより好ましく、３が特に好ましい。

[0062] 化合物１は、表面層の撥水撥油性がより優れる点から、化合物１－１が好ましい。

$A-O-Z^1-(R^fO)_m-Z^3$　　式１－１

式１－１中、Ａ、Z^1、R^fおよびｍの定義は、式１中の各基の定義と同義である。

[0063] Z^3は、基２－１または基２－２である。

$-R^{f7}-Q^a-X(-Q^b-SiR_nL_{3-n})_h(-R^7)_i$ 式２－１

$-R^{f7}-Q^{71}-[CH_2C(R^{71})(-Q^{72}-SiR_nL_{3-n})]_y-R^{72}$ 式２－２

[0064] 式２－１および２－２中、Ｒ、Ｌおよびｎの定義は、式１中の各基の定義と同義である。

[0065] R^{f7}は、ペルフルオロアルキレン基である。

ペルフルオロアルキレン基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～６が特に好ましい。

ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

R^{f7}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CF_2CF_2CF_2CF_2-$または$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$が好ましい。

[0066] Q^aは、単結合または２価の連結基である。

２価の連結基としては、例えば、２価の炭化水素基（２価の飽和炭化水素基、２価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基であってもよい。２価の飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、例えば、アルキレン基が挙げられる。炭素数は１～２０が好ましい。また、２価の芳香族炭化水素基は、炭素数５～２０が好ましく、例えば、フェニレン基が挙げられる。それ以外にも、炭素数２～２０のアルケニレン基、炭素数２～２０のアルキニレン基であってもよい。）、２価の複素環基、－Ｏ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、$-N(R^d)-$、$-C(O)-$、$-Si(R^a)_2-$および、これらを２種以上組み合わせた基が挙げられる。ここで、R^aは、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、または、フェニル基である。R^dは、水素原子またはアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）である。

なお、上記これらを２種以上組み合わせた基としては、例えば、$-OC(O)-$、$-C(O)N(R^d)-$、アルキレン基－Ｏ－アルキレン基、アルキレン基$-OC(O)-$アルキレン基、アルキレン基$-Si(R^a)_2-$フェニ

レン基－Ｓｉ（Ｒ^{a}）$_{2}$が挙げられる。

[0067] Ｘは、単結合、アルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子または２～８価のオルガノポリシロキサン残基である。

なお、上記アルキレン基は、－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。アルキレン基は、－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基およびジアルキルシリレン基からなる群から選択される基を複数有していてもよい。

Ｘで表されるアルキレン基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１０が特に好ましい。

２～８価のオルガノポリシロキサン残基としては、２価のオルガノポリシロキサン残基、および、後述する（ｗ＋１）価のオルガノポリシロキサン残基が挙げられる。

[0068] Ｑ^{b}は、単結合または２価の連結基である。

２価の連結基の定義は、上述したＱ^{a}で説明した定義と同義である。

[0069] Ｒ^{7}は、水酸基またはアルキル基である。

アルキル基の炭素数は、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１が特に好ましい。

[0070] Ｘが単結合またはアルキレン基の場合、ｈは１、ｉは０であり、

Ｘが窒素原子の場合、ｈは１～２の整数であり、ｉは０～１の整数であり、ｈ＋ｉ＝２を満たし、

Ｘが炭素原子またはケイ素原子の場合、ｈは１～３の整数であり、ｉは０～２の整数であり、ｈ＋ｉ＝３を満たし、

Ｘが２～８価のオルガノポリシロキサン残基の場合、ｈは１～７の整数であり、ｉは０～６の整数であり、ｈ＋ｉ＝１～７を満たす。

（－Ｑ^{b}－ＳｉＲ$_{n}$Ｌ$_{3-n}$）が２個以上ある場合は、２個以上の（－Ｑ^{b}－ＳｉＲ$_{n}$Ｌ$_{3-n}$）は、同一であっても異なっていてもよい。Ｒ^{7}が２個以上ある場合は、２個以上の（－Ｒ^{7}）は、同一であっても異なっていてもよい。

[0071] Q^{71}は、単結合、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、化合物を製造しやすい点から、単結合が好ましい。

アルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0072] R^{71}は、水素原子または炭素数１～１０のアルキル基であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

アルキル基としては、メチル基が好ましい。

[0073] Q^{72}は、単結合またはアルキレン基である。アルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６が特に好ましい。化合物を製造しやすい点から、Q^{72}は、単結合または$-CH_2-$が好ましい。

[0074] R^{72}は、水素原子またはハロゲン原子であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

[0075] ｙは、１～１０の整数であり、１～６の整数が好ましい。

２個以上の$[CH_2C(R^{71})(-Q^{72}-SiR_nL_{3-n})]$は、同一であっても異なっていてもよい。

[0076] 基２－１としては、基２－１－１～２－１－６が好ましい。

$-R^{f7}-(X^1)_p-Q^1-SiR_nL_{3-n}$　式２－１－１

$-R^{f7}-(X^2)_r-Q^{21}-N[-Q^{22}-SiR_nL_{3-n}]_2$　式２－１－２

$-R^{f7}-Q^{31}-G(R^3)[-Q^{32}-SiR_nL_{3-n}]_2$　式２－１－３

$-R^{f7}-[C(O)N(R^d)]_s-Q^{41}-(O)_t-C[-(O)_u-Q^{42}-SiR_nL_{3-n}]_3$　式２－１－４

$-R^{f7}-Q^{51}-Si[-Q^{52}-SiR_nL_{3-n}]_3$　式２－１－５

$-R^{f7}-[C(O)N(R^d)]_v-Q^{61}-Z^3[-Q^{62}-SiR_nL_{3-n}]_w$　式２－１－６

なお、式２－１－１～２－１－６中、R^{f7}、Ｒ、Ｌ、および、ｎの定義は

、上述した通りである。

[0077] X^1は、－Ｏ－、または、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^d）－である（ただし、式中のＮはQ^1に結合する）。

R^dの定義は、上述した通りである。

ｐは、０または１である。

[0078] Q^1は、アルキレン基である。なお、アルキレン基は、－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。アルキレン基は、－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基およびジアルキルシリレン基からなる群から選択される基を複数有していてもよい。

なお、アルキレン基が－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有する場合、炭素原子－炭素原子間にこれらの基を有することが好ましい。

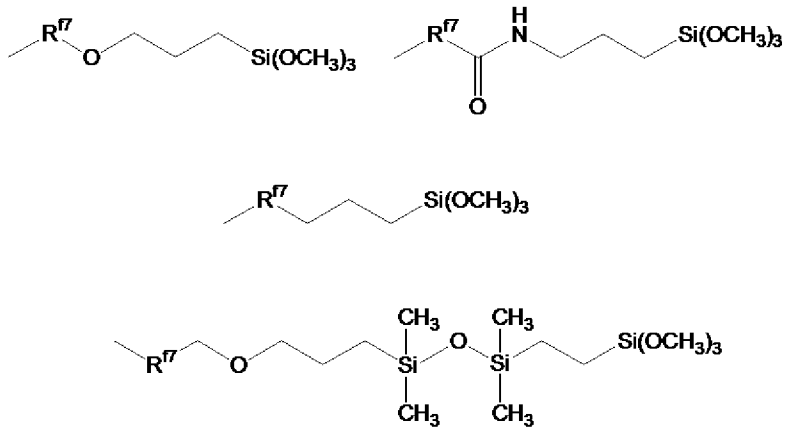
[0079] Q^1で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0080] Q^1としては、ｐが０の場合は、$-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2-$が好ましい。$(X^1)_p$が－Ｏ－の場合は、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$が好ましい。$(X^1)_p$が－Ｃ（Ｏ）Ｎ（$R^d$）－の場合は、炭素数２～６のアルキレン基が好ましい（ただし、式中のＮはQ^1に結合する）。Q^1がこれらの基であると化合物が製造しやすい。

[0081] 基２－１－１の具体例としては、以下の基が挙げられる。

[0082]

[化6]



[0083] X^2は、－Ｏ－、－ＮＨ－、または、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^d）－である。

R^dの定義は、上述した通りである。

[0084] Q^{21}は、単結合、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子、－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）－もしくは－ＮＨ－を有する基である。

Q^{21}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{21}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子、－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）－または－ＮＨ－を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0085] Q^{21}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2-$、$-CH_2NHCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OC$（OCH_2CH_2-が好ましい（ただし、右側がＮに結合する。）。

[0086] ｒは、０または１（ただし、Q^{21}が単結合の場合は０である。）である。化合物を製造しやすい点から、０が好ましい。

[0087] Q^{22}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間に、２価のオルガノポリシロキサン残基、エーテル性酸素原子もしくは－ＮＨ－を有する基である。

Q^{22}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

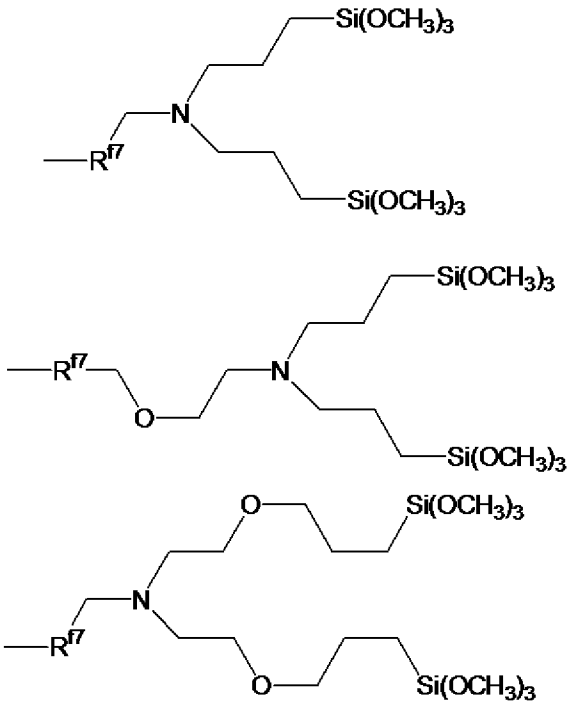
Q^{22}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間に、２価のオルガノポリシロキサン残基、エーテル性酸素原子または－ＮＨ－を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0088] Q^{22}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$が好ましい（ただし、右側がＳｉに結合する。）。

[0089] ２個の［$-Q^{22}-SiR_nL_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0090] 基２－１－２の具体例としては、以下の基が挙げられる。

[0091] [化7]



[0092] Q^{31}は、単結合、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、化合物を製造しやすい点から、単結合が好ましい。

Q^{31}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{31}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0093] Ｇは、炭素原子またはケイ素原子である。

R^{6}は、水酸基またはアルキル基である。R^{3}で表されるアルキル基の炭素数は、１～４が好ましい。

Ｇ（R^{3}）としては、化合物を製造しやすい点から、Ｃ（ＯＨ）またはＳｉ（R^{3a}）（ただし、R^{3a}はアルキル基である。アルキル基の炭素数は１～１０が好ましく、メチル基が特に好ましい。）が好ましい。

[0094] Q^{32}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

Q^{32}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{32}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

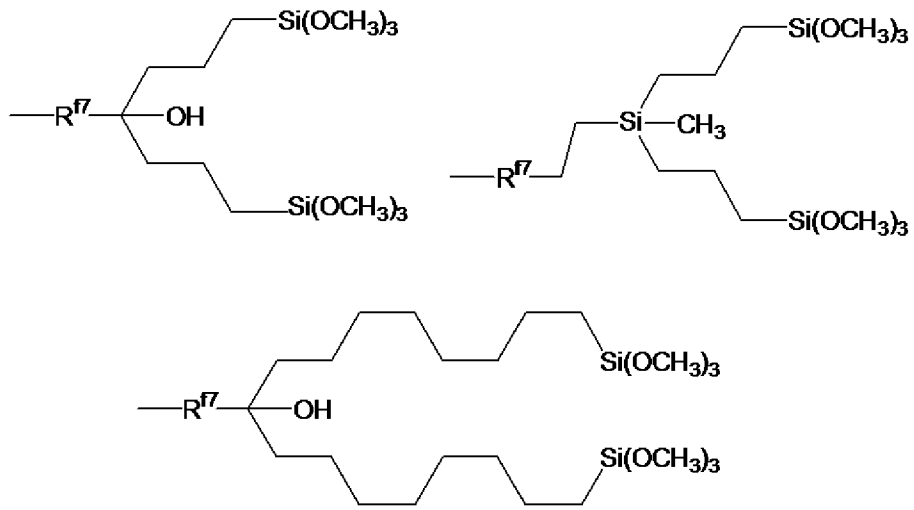
Q^{32}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$が好ましい。

[0095] ２個の［$-Q^{32}-SiR_nL_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0096] 基２－１－３の具体例としては、以下の基が挙げられる。

[0097]

[化8]



[0098] 式２－１－４中のＲ^{d}の定義は、上述した通りである。

ｓは、０または１である。

Ｑ^{41}は、単結合、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基である。

Ｑ^{41}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Ｑ^{41}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

ｔは、０または１（ただし、Ｑ^{41}が単結合の場合は０である。）である。

－Ｑ^{41}－（Ｏ）$_{t}$－としては、化合物を製造しやすい点から、ｓが０の場合は、単結合、－ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ－、－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$－が好ましく（ただし、左側がＲ^{f7}に結合する。）、ｓが１の場合は、単結合、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－が好ましい。

[0099] Ｑ^{42}は、アルキレン基であり、上記アルキレン基は－Ｏ－、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（Ｒ^{d}）－〔Ｒ^{d}の定義は、上述した通りである。〕、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。

なお、アルキレン基が－Ｏ－またはシルフェニレン骨格基を有する場合、炭素原子－炭素原子間に－Ｏ－またはシルフェニレン骨格基を有することが好ましい。また、アルキレン基が－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^d）－、ジアルキルシリレン基または２価のオルガノポリシロキサン残基を有する場合、炭素原子－炭素原子間または$(O)_{u1}$と結合する側の末端にこれらの基を有することが好ましい。

Q^{42}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0100] ｕは、０または１である。

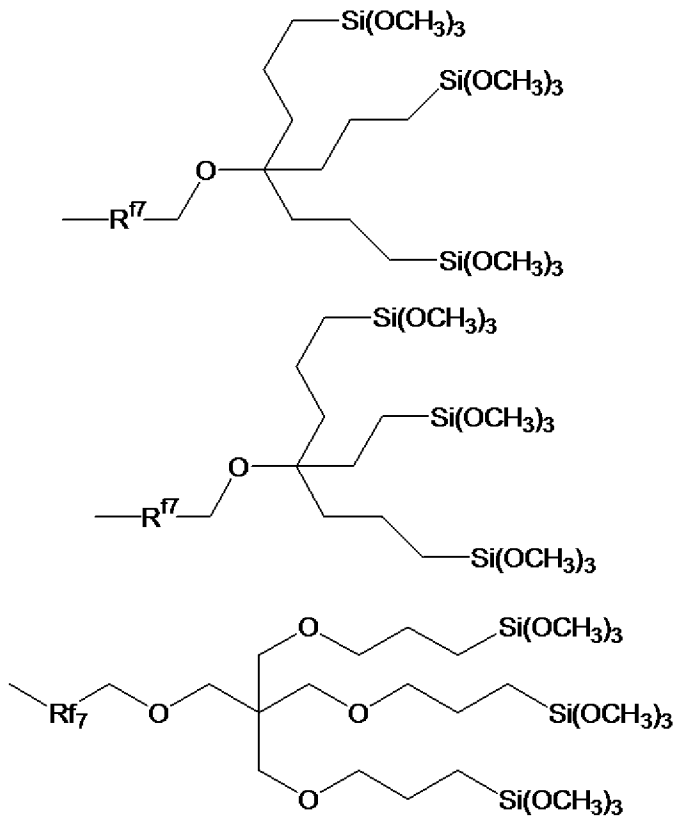
$-(O)_u-Q^{42}-$としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2-$、$-OCH_2CH_2CH_2-$、$-OSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2-$、$-OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2PhSi(CH_3)_2CH_2CH_2-$が好ましい（ただし、右側がＳｉに結合する。）

[0101] ３個の［$-(O)_u-Q^{42}-SiR_nL_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0102] 基２－１－４の具体例としては、以下の基が挙げられる。

[0103]

[化9]



[0104] Q^{51}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基である。

Q^{51}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{51}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{51}としては、化合物を製造しやすい点から、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2$－が好ましい（ただし、右側がＳｉに結合する。）。

[0105] Q^{52}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

Q^{52}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が

特に好ましい。

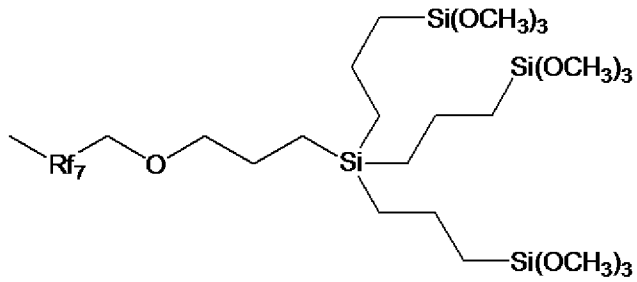
Q^{52}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{52}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$が好ましい（ただし、右側がSiR_nL_{3-n}に結合する。）。

[0106] ３個の［$-Q^{52}-SiR_nL_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0107] 基２－１－５の具体例としては、以下の基が挙げられる。

[0108] [化10]



[0109] 式２－１－６中のR^dの定義は、上述の通りである。

ｖは、０または１である。

[0110] Q^{61}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基である。

Q^{61}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{61}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

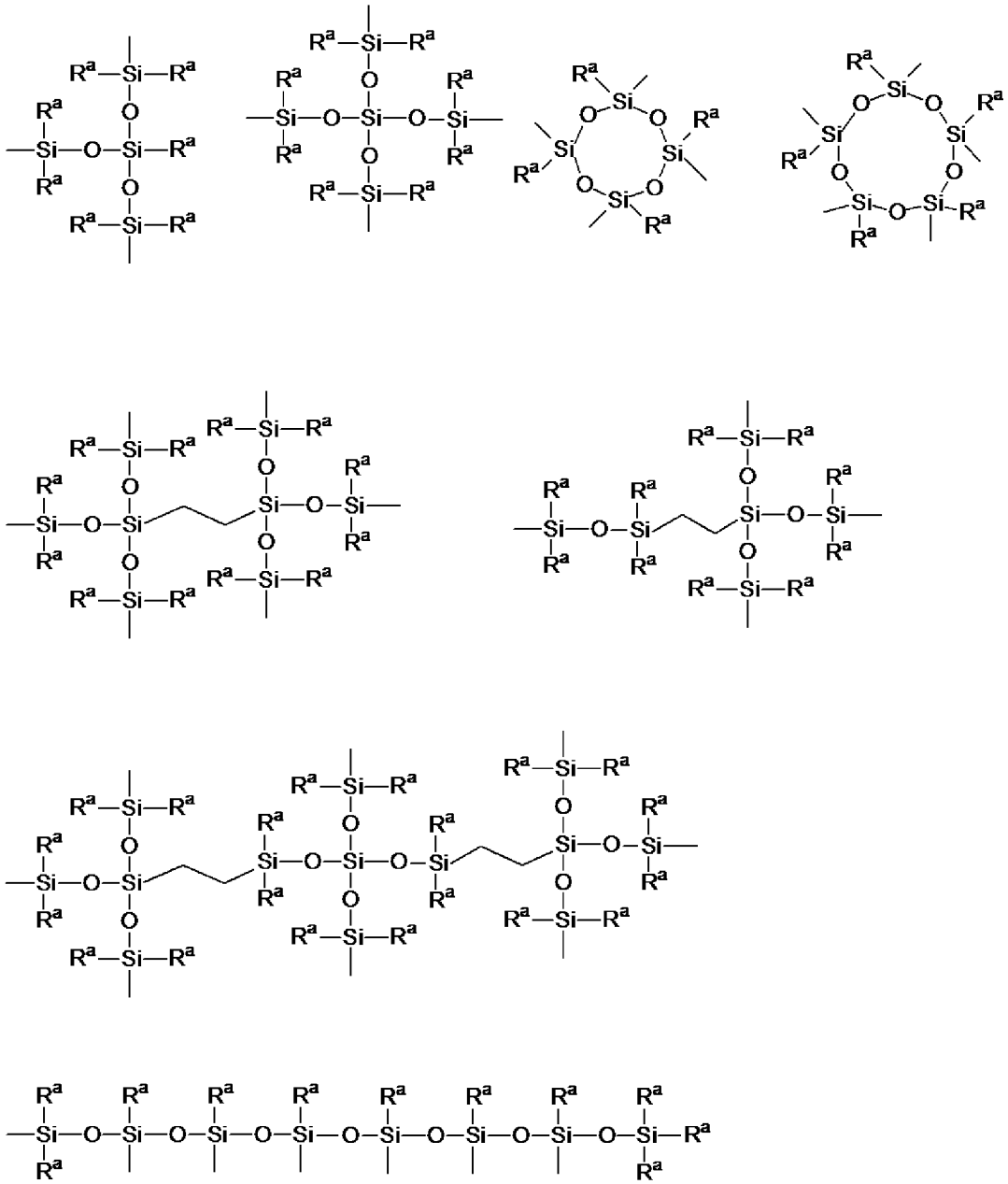
Q^{61}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$が好ましい（ただし、右側が$Z^3$に結合する。）。

[0111] Z^3は、（ｗ＋１）価のオルガノポリシロキサン残基である。

ｗは、２～７の整数である。

（ｗ＋１）価のオルガノポリシロキサン残基としては、下記の基が挙げられる。ただし、下式におけるR^aは、上述の通りである。

[0112] [化11]



[0113] Q^{62}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは２価のオルガノポリシロキサン

残基を有する基である。

Q^{62}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{62}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{62}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$が好ましい。

[0114] ｗ個の［$-Q^{62}-SiR_nL_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0115] 含フッ素エーテル化合物は、市販品を使用することもできる。例えば信越化学工業社製のＫＹ－１００シリーズ（ＫＹ－１７８、ＫＹ－１８５、ＫＹ－１９５等）、ダイキン工業社製のオプツール（登録商標）ＤＳＸ、オプツール（登録商標）ＡＥＳ、オプツール（登録商標）ＵＦ５０３、オプツール（登録商標）ＵＤ５０９、旭硝子社製のＡｆｌｕｉｄ（登録商標）Ｓ５５０が挙げられる。

[0116] 〔用途〕

本発明の積層体は、電子機器用物品、輸送機器用物品、精密機器用物品、光学機器用物品または建築用物品に用いるのが好ましい。また、本発明の積層体は、上記各種機器以外の物品に用いてもよい。

電子機器用物品の具体例は、通信用端末または画像表示装置におけるディスプレイ用ガラス、ディスプレイ用保護フィルム、反射防止フィルム、指紋センサーが挙げられる。輸送機器用物品の具体例としては、電車、自動車、船舶および航空機等における、外装部材、内装部材、ガラス（例えば、フロントガラス、サイドガラス及びリアガラス）、ミラー、タイヤホイールが挙げられる。精密機器用物品の具体例としては、撮影機器における窓材が挙げられる。光学機器用物品の具体例としては、レンズが挙げられる。建築用物品の具体例としては、窓、床材、壁材、ドア材が挙げられる。

[0117] 本発明の積層体を適用可能な物品の詳細な具体例を以下に示す。

・カーナビゲーション、カーオーディオ、タブレット型コンピュータ、ノートＰＣ、時計型・眼鏡型ウェアラブル端末、携帯電話・スマートフォン等の携帯（通信）情報端末、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、ＰＤＡ、ポータブルオーディオプレーヤー、ゲーム機器、各種操作パネル、デジタルメディアプレイヤー、電子ブックリーダー、複写機等の筐体

・液晶ディスプレイ、陰極線管（ＣＲＴ：例、ＴＶ、パソコンモニター）、有機ＥＬディスプレイ、プラズマディスプレイ、無機薄膜ＥＬドットマトリクスディスプレイ、背面投写型ディスプレイ、蛍光表示管（ＶＦＤ）、電界放出ディスプレイ（ＦＥＤ：Ｆｉｅｌｄ　Ｅｍｉｓｓｉｏｎ　Ｄｉｓｐｌａｙ）等のディスプレイまたはそれらのディスプレイの前面保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板、あるいはそれらの表面に反射防止膜処理を施した物品

・接触型の表示入力装置を有する電子機器（例えば、携帯電話、携帯情報端末）のタッチパネルシートおよびタッチパネルディスプレイ

・太陽電池パネル等に使用する撥水部材、および、ブルーレイ（Ｂｌｕ－ｒａｙ（登録商標））ディスク、ＤＶＤディスク、ＣＤ－Ｒ、ＭＯ等の光ディスクおよび磁気ディスクの記録メディア

・サングラス用レンズ、眼鏡レンズ、プリズム、レンズシート、ペリクル膜、偏光板、光学フィルター、レンチキュラーレンズ、フレネルレンズ、反射防止膜、光ファイバー、光カプラー、反射防止被覆眼科用レンズ、双眼鏡レンズ、カメラレンズ、レンズフィルター、胃カメラのレンズ

・自転車等乗り物の外装、楽器および家具の外装、大理石や人工大理石等の建築用石材の表面、トイレ、風呂、洗面所、キッチン等の水回りの装飾建材、ガラス装飾を施した家電（例えば冷蔵庫）、美術品展示用保護ガラス、ショーウインドー、ショーケース、フォトフレーム用カバー、腕時計の表示面、時計カバー

・ディスプレイケース、オーバーヘッドプロジェクタ、ステレオキャビネッ

トドア、ステレオカバー、窯業製品、布製品、皮革製品、医療品、医療機器の外装

・道路舗装マーカー（例えば隆起）、舗装マーキングテープ、再帰反射シーティング

・燃料システムに用いられるＯ－リング、軸封、ガスケット、チューブ、裏地、シート、コンテナ、蓋、ホース、またはこれらの構成要素、膜、および接着されたシール、ベアリング、クランクシャフト、スライドベアリング、ピストン、ガスケット、ギヤ、ドアパネル、インストルメントパネル、ドアロック、タイミングベルト、サンルーフ用ボディシール、グラスラン、ウェザーストリップ、回転軸受、滑り軸受、ピボットピン、カム、ガイド、ウェイ、ドライブスクリュー、ギヤ、スプライン、チェーン等の保護膜

・配線板用防水コーティング熱交換機の撥水・防水部材、電解槽の撥水部材、プリント配線板の防水・撥水部材、帯電ロールの防汚部材、基材搬送装置の防汚部材、高周波発熱体の絶縁性向上部材、送電線の絶縁性向上部材、各種フィルターの防水撥水部材、電波吸収材や吸音材の防水性部材

・押出成形、射出成形、カレンダー成形、ブロー成形、ＦＲＰ成形、積層成形、注型、粉末成形、溶液流延法、真空・圧空成形、押出複合成形、延伸成形、発泡成形、各種二次加工、圧縮成形、中空成形、ナノインプリント等に使用する離型用の金型、熱交換機の撥水・防水・滑水用部材、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦コート用部材、機械部品、真空機器部品、ベアリング部品、工具等の表面保護部材

[0118] 〔積層体の製造方法〕

本発明の積層体の製造方法としては、上記特定トリアジン化合物を用いて上記基材上に中間層を形成し、上記含フッ素エーテル化合物を用いて中間層の表面に表面層を形成する方法が挙げられる。

中間層の形成および表面層の形成は、ドライコーティング法やウェットコーティング法によって行うことができる。ドライコーティング法では、上記特定トリアジン化合物や上記含フッ素エーテル化合物を用いて中間層や表面

層を形成する。

ウェットコーティング法においては、液状媒体を用いた溶液を塗布して液状媒体を含む層を形成し、次いで液状媒体を除去（以下、乾燥ともいう。）して、中間層や表面層を形成する。より具体的には、特定トリアジン化合物および液状媒体を含む組成物（以下、「中間層形成用組成物」ともいう。）を用い、塗布および乾燥を行って基材上に中間層を形成する。また、含フッ素エーテル化合物および液状媒体を含む組成物（以下、「表面層形成用組成物」ともいう。）を用い、塗布および乾燥を行って中間層上に表面層を形成する。

[0119]（中間層の形成）

中間層形成用組成物に含まれる液状媒体の具体例としては、水、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒の具体例としては、フッ素系有機溶媒および非フッ素系有機溶媒が挙げられる。

有機溶媒は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0120] フッ素系有機溶媒の具体例としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコールが挙げられる。

フッ素化アルカンは、炭素数４～８の化合物が好ましく、例えば、$C_6F_{13}H$（ＡＣ－２０００：製品名、旭硝子社製）、$C_6F_{13}C_2H_5$（ＡＣ－６０００：製品名、旭硝子社製）、$C_2F_5CHFCHFCF_3$（バートレル：製品名、デュポン社製）が挙げられる。

フッ素化芳香族化合物の具体例としては、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンが挙げられる。

フルオロアルキルエーテルは、炭素数４～１２の化合物が好ましく、例えば、$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$（ＡＥ－３０００：製品名、旭硝子社製）、$C_4F_9OCH_3$（ノベック－７１００：製品名、３Ｍ社製）、$C_4F_9OC_2H$

$_5$（ノベック－７２００：製品名、３M社製）、$C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$（ノベック－７３００：製品名、３M社製）が挙げられる。

フッ素化アルキルアミンの具体例としては、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミンが挙げられる。

フルオロアルコールの具体例としては、２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノールが挙げられる。

[0121] 非フッ素系有機溶媒としては、水素原子および炭素原子のみからなる化合物、および、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物が好ましく、具体的には、炭化水素系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、アルコール系有機溶媒が挙げられる。

炭化水素系有機溶媒の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンが挙げられる。

ケトン系有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。

エーテル系有機溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

エステル系有機溶媒の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。

アルコール系有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

中間層形成用組成物に含まれる液状媒体としては、水、フッ素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒もしくはこれらの混合溶媒が好ましい。

[0122] 液状媒体の含有量は、中間層形成用組成物の全質量に対して、５０．００～９９．９９質量%が好ましく、７０．００～９９．９５質量%が特に好ましい。

特定トリアジン化合物の含有量は、中間層形成用組成物の全質量に対して、０．０１～５０．００質量%が好ましく、０．０５～３０．００質量%が

特に好ましい。

また、特定トリアジン化合物の含有量は、中間層形成用組成物の全固形分質量に対して、５０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％が特に好ましい。

[0123] 上記中間層は、例えば、下記の方法で製造できる。

・特定トリアジン化合物を用いたドライコーティングよって基材の表面を処理して、上記中間層を得る方法。

・ウェットコーティング法によって中間層形成用組成物を基材の表面に塗布し、乾燥させて、上記中間層を得る方法。

[0124] ドライコーティング法の具体例としては、真空蒸着法、ＣＶＤ法、スパッタリング法が挙げられる。

ウェットコーティング法の具体例としては、スピンコート法、ワイプコート法、スプレーコート法、スキージーコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、フローコート法、ロールコート法、キャスト法、ラングミュア・ブロジェット法、グラビアコート法が挙げられる。

[0125] 上記手順によって形成される中間層には、特定トリアジン化合物の加水分解反応および縮合反応を介して得られる化合物が含まれる。

[0126] （表面層の形成）

表面層形成用組成物に含まれる液状媒体の具体例としては、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒の具体例としては、フッ素系有機溶媒および非フッ素系有機溶媒が挙げられる。

有機溶媒は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

フッ素系有機溶剤および非フッ素系有機溶剤の具体例は、中間層形成用組成物に含まれる液状媒体と同様である。ただし、表面層形成用組成物においては、非フッ素系有機溶媒の具体例の中でも、炭化水素系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒およびアルコール系有機溶媒が好ましい。

表面層形成用組成物に含まれる液状媒体としては、フッ素系有機溶媒、ア

ルコール系有機溶媒もしくはこれらの混合溶媒が特に好ましい。

[0127] 液状媒体の含有量は、表面層形成用組成物の全質量に対して、５０．００～９９．９９質量％が好ましく、７０．００～９９．９５質量％が特に好ましい。

含フッ素エーテル化合物の含有量は、表面層形成用組成物の全質量に対して、０．０１～５０．００質量％が好ましく、０．０５～３０．００質量％が特に好ましい。

また、含フッ素エーテル化合物の含有量は、表面層形成用組成物の全固形分質量に対して、３０～１００質量％が好ましく、５０～１００質量％が特に好ましい。

[0128] 上記表面層は、例えば、下記の方法で製造できる。

・含フッ素エーテル化合物を用いたドライコーティングよって中間層の表面を処理して、上記表面層を得る方法。

・ウェットコーティング法によって表面層形成用組成物を中間層の表面に塗布し、乾燥させて、上記表面層を得る方法。

[0129] 表面層の製造におけるドライコーティング法およびウェットコーティング法の具体例は、中間層の製造で挙げた具体例と同様である。

特に、表面層をドライコーティング法によって製造する場合、含フッ素エーテル化合物の分解を抑える点、および、装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好適である。真空蒸着時には、鉄や鋼等の金属多孔体に含フッ素エーテル化合物または表面層形成用組成物を含浸させたペレット状物質を使用してもよい。

[0130] 上記手順によって形成される表面層には、含フッ素エーテル化合物の加水分解反応および縮合反応を介して得られる化合物が含まれる。

[0131] ここで、含フッ素エーテル化合物または表面層形成用組成物は、中間層に含まれるＭ－ＯＨ基やＭ－ＯＨ基を生成可能な基が縮合等の反応により不活性化する前に、中間層と接触させるのが好ましい。これにより、中間層と表面層との密着性が向上する。

実施例

[0132] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。ただし本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、各成分の配合量は、質量基準を示す。例１～１０のうち、例１～４、６～９が実施例、例５および１０が比較例である。

[0133] 〔評価方法〕

（水接触角）

表面層の表面に置いた約２μＬの蒸留水の接触角を、接触角測定装置（ＤＭ－５００：製品名、協和界面科学社製）を用いて測定した。表面層の表面における異なる５箇所で測定し、その平均値を算出した。接触角の算出には２θ法を用いた。

[0134] （水転落角）

水平に保持した表面層上に５０μＬの蒸留水を滴下した後、表面層の設けられた基材を徐々に傾けて、水滴が転落し始めたときの表面層の表面と、水平面との角度（転落角）を、転落角測定装置（ＳＡ－１１：製品名、協和界面科学社製）を用いて測定した。表面層の表面における異なる５箇所に蒸留水を滴下して、それぞれの転落角を測定し、その平均値を算出した。

[0135] （指紋拭き取り性）

表面層に付着した指紋をセルロース製不織布（ベンコットＭ－３：製品名、旭化成社製）で拭きとり、その取れやすさを目視で判定した。判定基準を以下に示す。

〇（良好）：指紋を完全に拭き取ることができる。

△（可）　：指紋の拭き取り跡が残る。

×（不良）：指紋の拭き取り跡が広がり、拭き取ることができない。

[0136] 〔実施例で使用した化合物〕

（トリアジン化合物）

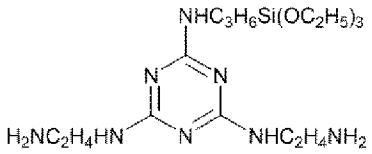
化合物ＴＮ－３Ａ：特許第５７２９８５２の実施例１の反応式１－１および反応式１－２の方法で合成した。

化合物ＴＮ－３Ｂ：特許第５７２９８５２の実施例４の反応式５－１および

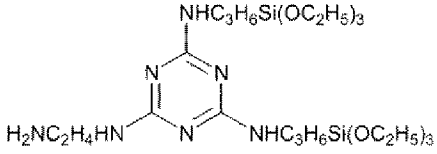
反応式５－２の合成方法で合成した。

化合物ＴＳ－Ａ：特許第５１６６９８０の段落００３４で使用された化合物を用いた。

[0137] [化12]



式TN-3A



式TN-3B



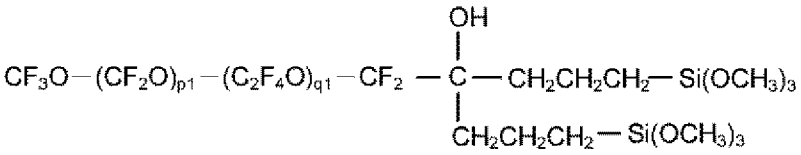
式TS-A

[0138] （含フッ素エーテル化合物）

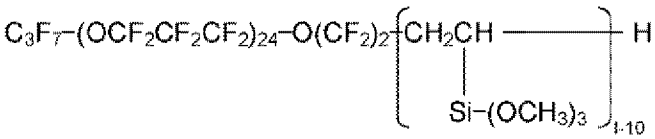
化合物１Ａ：特開２０１５－１９９９０６の実施例１の化合物３の合成方法で合成した、数平均分子量４，４３０の化合物である。

化合物１Ｂ：数平均分子量４，５７０の化合物である。

[0139] [化13]



式1A



式1B

[0140] 〔例１～１０〕

（基材の準備）

例１～１０では、以下の各基材を用いた。

なお、各基材を、アルカリ水溶液（シカクリーンＬＸ－ＩＶ：製品名、関東化学社製、濃度１０質量％）で洗浄し、さらにイオン交換水で洗浄した後、得られた洗浄後の基材の片面に対してコロナ放電処理を行った。そして、

基材のコロナ放電処理を行った面に中間層（中間層が形成されない場合には、表面層）を形成した。

・サファイア：並木精密宝石社製

・ＤＬＣ：ガラス基材（Ｄｒａｇｏｎｔｒａｉｌ：登録商標、旭硝子社製）の表面にプラズマＣＶＤ法により、原料にアセチレンを用い、約１００ｎｍのＤＬＣ（ダイヤモンドライクカーボン）を製膜した。

・ハードコート：ＵＶ硬化型樹脂組成物（ビームセット５７５ＣＬ：製品名、荒川化学社製）をイソプロピルアルコールで固形分が５０質量％になるように希釈し、溶液を得た。得られた溶液をアクリル基材（旭化成社製）の表面にバーコータを用いて塗布し、溶媒を含む塗膜を有するアクリル基材を８０℃で６０秒間乾燥後、高圧水銀灯により積算照射量３００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるようにＵＶ照射して、ハードコート層付きアクリル樹脂基材を得た。

・ＳＵＳ：ステンレス鋼ＳＵＳ３０４

[0141]（中間層の形成）

化合物ＴＮ－３ＡおよびＴＮ－３Ｂを使用した場合には、次の手順で中間層を形成した。まず、化合物ＴＮ－３ＡまたはＴＮ－３Ｂを０．１質量％含む水溶液を調製した。次いで、表１に記載の各基材を２５℃の水溶液中に１０分間浸漬した後、水で充分に洗浄し、８０℃で３０分間乾燥させた。このようにして、トリアジン化合物を用いて得られる中間層を基材表面に形成した。

一方、化合物ＴＳ－Ａを用いた場合には、次の手順で中間層を形成した。まず、水およびエタノールの混合溶媒（水：エタノール＝９５質量％：５質量％）中に化合物ＴＳ－Ａを０．１質量％含む溶液を調製した。次いで、表１に記載の各基材を２５℃の溶液中に１０分間浸漬した後、水で充分に洗浄し、８０℃で３０分間乾燥させた。このようにして、トリアジン化合物を用いて得られる中間層を基材表面に形成した。

なお、例５および１０では、中間層を形成しなかった。

[0142]（表面層の形成）

ドライコーティング法によって、中間層の表面に表面層を形成した。

具体的には、まず、化合物１Ａまたは１Ｂの３５ｍｇを真空蒸着装置（ＳＧＣ－２２ＷＡ：製品名、昭和真空社製）内のモリブデン製ボートに充填し、真空蒸着装置内を５×１０$^{-3}$Ｐａ以下に排気した。次に、各化合物を配置したボートを加熱し、各化合物を中間層の表面に堆積することによって、中間層の表面に蒸着膜を形成した。そして、これを温度２５℃、湿度４０％ＲＨの条件で１２時間放置し、中間層の表面に含フッ素エーテル化合物を用いて得られる表面層を有する積層体を得た。

なお、例５および１０では、中間層を形成しなかったため、基材上に表面層を直接形成した以外は上記手順にしたがって、積層体を得た。

[0143] [表1]

例	基材	中間層	表面層	評価結果		
	基材表面の種類	ﾄﾘｱｼﾞﾝ化合物の種類	含ﾌｯ素ｴｰﾃﾙ化合物の種類	水接触角（度）	水転落角（度）	指紋拭き取り性
1	ｻﾌｧｲｱ	TN-3A	1A	115	16	○
2	DLC	TN-3A	1A	115	15	○
3	ﾊｰﾄﾞｺｰﾄ	TN-3A	1A	113	18	○
4	SUS	TN-3A	1A	113	13	○
5	ｻﾌｧｲｱ	なし	1A	114	45	×
6	ｻﾌｧｲｱ	TN-3B	1B	116	12	○
7	DLC	TS-1A	1B	114	19	△
8	ﾊｰﾄﾞｺｰﾄ	TS-1A	1B	112	18	△
9	SUS	TN-3B	1B	114	16	○
10	DLC	なし	1B	108	>50	×

[0144] 表１の通り、特定トリアジン化合物を用いて形成された中間層を有する場合、水転落角の小さい表面層を形成できる結果、指紋拭き取り性が良好であることを確認した（例１～４、６～９）。このように、特定トリアジン化合物を用いて形成された中間層を有する場合、多様な基材に対して、指紋拭き取り性に優れた表面層を形成できる。

一方、中間層を有しない場合、得られる表面層の水転落角が大きく、指紋

拭き取り性が劣ることを確認した（例５および１０）。

なお、２０１７年０８月２８日に出願された日本特許出願２０１７－１６３３１０号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 基材と、基材上に設けられる中間層と、前記中間層上に設けられる表面層と、を有する積層体であって、

前記中間層が、Ｍ－ＯＨ基および前記Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基（式中、Ｍは金属原子またはケイ素原子を表す。）の少なくとも一方、アミノ基およびメルカプト基の少なくとも一方、ならびに、トリアジン環を有するトリアジン化合物を用いて形成される層であり、

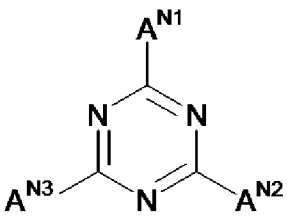
前記表面層が、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖、ならびに、ケイ素原子に結合した加水分解性基およびケイ素原子に結合した水酸基の少なくとも一方を有する含フッ素エーテル化合物を用いて形成される層であることを特徴とする積層体。

[請求項2] 前記トリアジン化合物がＭ－ＯＨ基を生成可能な基を有し、該Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基が加水分解性シリル基である、請求項１に記載の積層体。

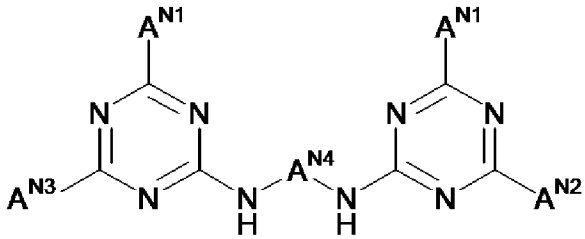
[請求項3] 前記トリアジン化合物がアミノ基を有する、請求項１または２に記載の積層体。

[請求項4] 前記トリアジン化合物が、下式ＴＮ－１または下式ＴＮ－２で表される化合物である、請求項３に記載の積層体。

[化1]



式ＴＮ－１



式ＴＮ－２

A^{N1}は、－Ｎ（R^{N1}）－R^{N2}－Ｓｉ（R^{N3}）$_{Nn}$（OR^{N4}）$_{3-Nn}$または－Ｎ｛R^{N2}－Ｓｉ（R^{N3}）$_{Nn}$（OR^{N4}）$_{3-Nn}$｝$_2$である。

A^{N2}は、－Ｎ（R^{N5}）－R^{N6}（NH_2）$_{Nm}$または－Ｎ｛R^{N6}（Ｎ

$H_2)_{Nm}\}_2$である。

A^{N3}は、前記A^{N1}、前記A^{N2}または－Ｎ（R^{N7}）－R^{N8}である。

A^{N4}は、２価の連結基である。

R^{N1}、R^{N5}およびR^{N7}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の炭化水素基である。

R^{N2}は、２価の連結基である。

R^{N3}およびR^{N8}は、それぞれ独立に、１価の炭化水素基である。

R^{N4}は、水素原子または１価の炭化水素基である。

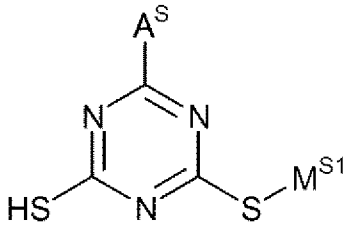
R^{N6}は、（Ｎｍ＋１）価の連結基である。

Ｎｎは０～２の整数であり、Ｎｍは１または２である。

[請求項5] 前記トリアジン化合物がメルカプト基を有する、請求項１または２に記載の積層体。

[請求項6] 前記トリアジン化合物が、下式ＴＳで表される化合物である、請求項５に記載の積層体。

[化2]



式ＴＳ

A^Sは、－Ｎ（R^{S4}）－R^{S1}－Ｓｉ（R^{S2}）$_{Sn}$（ＯR^{S3}）$_{3-Sn}$または－Ｎ｛R^{S1}－Ｓｉ（R^{S2}）$_{Sn}$（ＯR^{S3}）$_{3-Sn}\}_2$である。

R^{S1}は、単結合または２価の連結基である。

R^{S2}は、１価の炭化水素基である。

R^{S3}およびR^{S4}は、それぞれ独立に、水素原子または１価の炭化水素基である。

M^{S1}は、水素原子またはアルカリ金属原子である。

Ｓｎは、０～２の整数である。

[請求項7] 前記含フッ素エーテル化合物が、下式１で表される、請求項１～６のいずれか１項に記載の積層体。

［Ａ－Ｏ－Ｚ^{1}－（Ｒ^{f}Ｏ）$_{m}$－］$_{j}$Ｚ^{2}［－ＳｉＲ$_{n}$Ｌ$_{3-n}$］$_{q}$　式１

Ａは、ペルフルオロアルキル基または－Ｑ［－ＳｉＲ$_{n}$Ｌ$_{3-n}$］$_{k}$である。

Ｑは、（ｋ＋１）価の連結基である。

ｋは１～１０の整数である。

Ｒは、１価の炭化水素基である。

Ｌは、加水分解性基または水酸基である。

ｎは、０～２の整数である。

Ｚ^{1}は、単結合、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のオキシフルオロアルキレン基または１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のポリ（オキシフルオロアルキレン）基である。

Ｒ^{f}は、ペルフルオロアルキレン基である。

ｍは、２～２００の整数であり

Ｚ^{2}は、（ｊ＋ｑ）価の連結基である。

ｊおよびｑはそれぞれ独立に、１以上の整数である。

[請求項8] 前記Ａがペルフルオロアルキル基である、請求項７に記載の積層体。

[請求項9] 前記基材は、前記中間層側の最表面に、サファイア層、金属層、金属酸化物層、ダイヤモンドライクカーボン層または樹脂層を有する、請求項１～８のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項10] 前記積層体が、電子機器用物品、輸送機器用物品、精密機器用物品、光学機器用物品または建築用物品に用いられる、請求項１～９のいずれか１項に記載の積層体。

[請求項11] 基材と、基材上に設けられる中間層と、前記中間層上に設けられる表面層と、を有する積層体の製造方法であって、

Ｍ－ＯＨ基および前記Ｍ－ＯＨ基を生成可能な基（式中、Ｍは金属原子またはケイ素原子を表す。）の少なくとも一方、アミノ基およびメルカプト基の少なくとも一方、ならびに、トリアジン環を有するトリアジン化合物を用いて、ドライコーティング法またはウェットコーティング法により基材上に前記中間層を形成し、次いで、

ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖、ならびに、ケイ素原子に結合した加水分解性基およびケイ素原子に結合した水酸基の少なくとも一方を有する含フッ素エーテル化合物を用いて、ドライコーティング法またはウェットコーティング法により前記中間層上に前記表面層を形成する

ことを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項12] 前記ドライコーティング法が真空蒸着法である、請求項１１に記載の製造方法。

[請求項13] 前記ウェットコーティング法による中間層の形成方法が、前記トリアジン化合物および液状媒体を含む組成物を用い、該組成物を前記基材上に塗布し、形成された液状媒体を含む塗膜から前記液状媒体を除去して中間層を形成する方法であり、

前記ウェットコーティング法による表面層の形成方法が、前記含フッ素エーテル化合物および液状媒体を含む組成物を用い、該組成物を前記中間層上に塗布し、形成された液状媒体を含む塗膜から前記液状媒体を除去して表面層を形成する方法である、

請求項１１に記載の製造方法。

[請求項14] 前記トリアジン化合物が、加水分解性シリル基と、アミノ基またはメルカプト基と、トリアジン環とを有するトリアジン化合物である、請求項１１～１３のいずれか１項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/030228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B32B15/04(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B32B7/04(2006.01)i, B32B37/26(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. B32B15/04, B05D5/00, B32B7/04, B32B37/26, C03C17/34, C08G65/336, C09K3/18

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-146478 A (HITACHI, LTD.) 20 May 2004, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2005-79560 A (HITACHI, LTD.) 24 March 2005, entire text & US 6828582 B1, entire text & US 2007/0126003 A1	1-14
A	WO 2015/060458 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 30 April 2015, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2016-60792 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 25 April 2016, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 5166980 B2 (SANKYO KASEI CO., LTD.) 21 March 2013, paragraph [0034], fig. 14 & JP 2009-302081 A	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 24 October 2018 (24.10.2018)	Date of mailing of the international search report 06 November 2018 (06.11.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３０２２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/04(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B32B7/04(2006.01)i, B32B37/26(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i, C09K3/18(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.　B32B15/04, B05D5/00, B32B7/04, B32B37/26, C03C17/34, C08G65/336, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2004-146478 A (株式会社日立製作所) 2004.05.20, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2005-79560 A (株式会社日立製作所) 2005.03.24, 全文 & US 6828582 B1, 全文 & US 2007/0126003 A1	1-14
A	WO 2015/060458 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.04.30, 全文 (ファミリーなし)	1-14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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	国際調査報告の発送日
２４．１０．２０１８	０６．１１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　４５１１
増永　淳司
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
A	JP 2016-60792 A (旭硝子株式会社) 2016.04.25, 全文（ファミリーなし）	1-14
A	JP 5166980 B2 (三共化成株式会社) 2013.03.21, 段落【００３４】、図１４ & JP 2009-302081 A	1-14