

(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
2013 年 5 月 2 日(02.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/061747 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01) *C09D 201/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/075757
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-235665 2011 年 10 月 27 日(27.10.2011) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [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: 伊藤 敦史 (ITO Atsushi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 竹田 洋介 (TAKEDA Yosuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目 1 番地 神田東山ビル 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATED SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 被膜付き基板の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a coated substrate having a coating film, which is capable of easily producing a highly durable coated substrate with high efficiency, while ensuring the storage stability of a coating film-forming composition used therefor, said substrate being prevented from deterioration and having good appearance. A method for producing a coated substrate that has a coating film on a substrate. This method for producing a coated substrate is characterized by comprising: a step of preparing a coating film-forming composition that contains a silane compound having a hydrolyzable functional group but does not substantially contain a hydrolysis reaction catalyst; a step of forming a coating film by applying the coating film-forming composition onto the substrate; a step of obtaining a precursor film by drying the coating film; and a step of processing the surface of the precursor film with use of a processing liquid that contains a hydrolysis reaction catalyst as a main component.

(57) 要約: 被膜を有する被膜付き基板を製造する方法において、用いる被膜形成用組成物の貯蔵安定性を確保しながら、簡便で生産効率がよく、さらに基板の劣化がなく外観が良好であり、高い耐久性を備えた被膜付き基板の製造が可能な方法を提供する。基板上に被膜を有する、被膜付き基板を製造する方法であって、加水分解可能な官能基を有するシラン化合物を含み、実質的に加水分解反応触媒を含有しない被膜形成用組成物を調製する工程、前記被膜形成用組成物を基板上に塗布し塗膜を形成する工程、前記塗膜を乾燥して前駆膜とする工程、および、加水分解反応触媒を主成分として含む処理液により前記前駆膜の表面を処理する工程、を含むことを特徴とする被膜付き基板の製造方法。

WO 2013/061747 A1

明 細 書

発明の名称：被膜付き基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基板上に被膜を有する被膜付き基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、各種目的でガラスや樹脂等の基板上に被膜を形成させた被膜付き基板が広く使用されている。被膜を形成させる方法として、条件が緩和なゾルゲル法により、加水分解性基を有するシラン化合物の加水分解反応を利用して被膜を形成させる方法が知られている。この方法によれば、通常、加水分解性基を有するシラン化合物と酸やアルカリ等の触媒とを含む被膜形成用組成物を使用するが（例えば、特許文献 1 を参照）、この被膜形成用組成物においては、長期間の貯蔵において加水分解が徐々に進行してシラン化合物が高分子化する等、貯蔵安定性の点で問題があった。

[0003] このような貯蔵安定性の問題を解決するために、例えば、特許文献 2 においては、被膜形成用組成物には触媒を含有させずに、該組成物を基板上に塗布した後、酸またはアルカリ雰囲気におくことで加水分解を進行させる方法が採られている。しかし、特許文献 2 の方法では、酸またはアルカリ雰囲気を形成するために特殊な装置が必要とされる点や安全性の確保の点で問題であった。さらに、この方法では、被膜形成用組成物が基板上に塗布された状態で、基板全体が酸やアルカリ雰囲気に曝されることから、上記塗布面以外の基板表面が劣化し外観が悪化することがあった。

[0004] また、シラン化合物の種類によって、例えば、含フッ素有機ケイ素化合物等においては、これと酸やアルカリ等の触媒とを含む被膜形成用組成物を基板に塗布した後の加水分解条件として、長時間の加湿が必要とされるものもあり、生産効率の点で改善が求められていた（例えば、特許文献 3 を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 1－2 0 7 1 6 2 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 1－2 0 5 1 8 7 号公報

特許文献3：国際公開第 2 0 1 1／0 1 6 4 5 8 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、被膜を有する被膜付き基板を製造する方法において、用いる被膜形成用組成物の貯蔵安定性を確保しながら、簡便で生産効率がよく、さらに基板の劣化がなく外観が良好であり、高い耐久性を備えた被膜付き基板の製造が可能な方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下 [1] ～ [12] の構成を有する被膜付き基板の製造方法を提供する。

[1] 基板上に被膜を有する、被膜付き基板を製造する方法であって、
少なくとも 1 種の加水分解可能な官能基を有するシラン化合物を含み、実質的に加水分解反応触媒を含有しない被膜形成用組成物を調製する工程、
前記被膜形成用組成物を基板上に塗布し塗膜を形成する工程、
前記塗膜を乾燥して前駆膜とする工程、および、
加水分解反応触媒を主成分として含む処理液により前記前駆膜の表面を処理して被膜とする工程、
を含むことを特徴とする被膜付き基板の製造方法。

[2] 前記加水分解反応触媒が酸またはアルカリである [1] の被膜付き基板の製造方法。

[3] 前記加水分解反応触媒が酸である [1] または [2] の被膜付き基板の製造方法。

[4] 前記酸が、塩酸、硝酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸およびメタンスルホン酸からなる群から選ばれる 1 種以上である [2] または [3] の被

膜付き基板の製造方法。

〔５〕前記加水分解可能な官能基を有するシラン化合物が、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロポリエーテル基およびポリジメチルシロキサン鎖から選ばれる構造を有するシラン化合物である〔１〕～〔４〕のいずれかの被膜付き基板の製造方法。

〔６〕前記加水分解可能な官能基が、炭素原子数１～１０のアルコキシ基、イソシアネート基および塩素原子から選ばれる〔１〕～〔５〕のいずれかの被膜付き基板の製造方法。

〔７〕前記加水分解可能な官能基を有するシラン化合物として、加水分解可能な官能基が塩素原子またはイソシアネート基であるシラン化合物と、加水分解可能な官能基がアルコキシ基であるシラン化合物とを含む〔１〕～〔６〕のいずれかの被膜付き基板の製造方法。

〔８〕前記処理液が、実質的にシラン化合物を含まない〔１〕～〔７〕のいずれかの被膜付き基板の製造方法。

〔９〕前記前駆膜表面の処理を、前記処理液を含浸、保持させた保液部材を前記前駆膜表面に加圧接触させながら移動することにより行う〔１〕～〔８〕のいずれかの被膜付き基板の製造方法。

〔１０〕前記保液部材を構成する素材が、スポンジ、不織布、織布および紙から選ばれる〔９〕の被膜付き基板の製造方法。

〔１１〕前記前駆膜の表面を処理する工程の前に、前記前駆膜を０～６０℃、５０～１００ＲＨ％で、１０～１８０分間加湿する工程をさらに含む〔１〕～〔１０〕の被膜付き基板の製造方法。

〔１２〕前記基板の構成材料がガラスまたは樹脂である〔１〕～〔１１〕のいずれかの被膜付き基板の製造方法。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、被膜を有する被膜付き基板を製造する方法において、用いる被膜形成用組成物の貯蔵安定性を確保しながら、簡便で生産効率がよく、さらに基板の劣化がなく外観が良好であり、高い耐久性を備えた被膜付き

基板の製造が可能な方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、下記説明に限定して解釈されるものではない。

本発明の製造方法は、基板上に被膜を有する、被膜付き基板を製造する方法であって、以下の（Ａ）～（Ｄ）の工程を含むことを特徴とする。

（Ａ）加水分解可能な官能基を有するシラン化合物を含み、実質的に加水分解反応触媒を含有しない被膜形成用組成物を調製する工程（以下、被膜形成用組成物調製工程または（Ａ）工程という）

（Ｂ）前記被膜形成用組成物を基板上に塗布し塗膜を形成する工程（以下、塗布工程または（Ｂ）工程という）

（Ｃ）前記塗膜を乾燥して前駆膜とする工程（以下、乾燥工程または（Ｃ）工程という）

（Ｄ）加水分解反応触媒を主成分として含む処理液により前記前駆膜の表面を処理して被膜とする工程（以下、触媒処理工程または（Ｄ）工程という）

[0010] 本発明の製造方法においては、さらに上記（Ｃ）工程と（Ｄ）工程の間に、（Ｃ）工程で得られた基板上の前駆膜を 0～60℃、50～100RH%で、10～180分間加湿する工程（以下、加湿工程または（Ｃ－１）工程という）を含むことが好ましい。また、上記（Ｃ）工程と（Ｄ）工程の間に必要に応じて基板上の前駆膜を 60℃を超える温度で加熱する工程（以下、加熱工程または（Ｃ－２）工程という）を設けてもよい。

また、被膜を有する被膜付き基板は、基板と被膜の間に各種機能を有する中間膜を有してもよく、その場合（Ｂ）工程で被膜形成用組成物を塗布する面は、基板表面ではなく基板表面に形成された中間膜表面となる。

[0011] 加水分解可能な官能基（以下、「加水分解性基」という。）を有するシラン化合物は、触媒と水の存在下、ケイ素原子に結合した加水分解性基が加水分解してケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）を生成し、次いでシラノール基同士が脱水縮合して－Si－O－Si－で表されるシロキサン結

合を生成して高分子量化する。また、塩素原子を加水分解性基として有するシラン化合物、すなわちクロロシランを使用する際には、多くの場合、クロロシランの塩素原子とシラノール基とが脱塩化水素反応によりシロキサン結合を生成する。

以下、加水分解性基を有するシラン化合物を「加水分解性シラン化合物」という。加水分解性シラン化合物の加水分解縮合により、ケイ素原子に結合する加水分解性基の数に応じて、線状のポリシロキサンや3次元的なネットワーク構造のポリシロキサンが形成されて被膜となる。なお、加水分解性シラン化合物には、ケイ素原子数が1以上の加水分解性シラン化合物、およびそれらの単独のまたは組合せた部分加水分解縮合物が含まれる。

[0012] 従来の方法によれば、基板上に被膜を形成するためには、加水分解性シラン化合物と加水分解反応触媒と溶媒を含む被膜形成用組成物を基板上に塗布し、乾燥後または乾燥と同時に加水分解縮合を行わせることで硬化させて被膜とする。本発明の製造方法においては、加水分解反応触媒を被膜形成用組成物に配合せずに、塗膜を乾燥させて前駆膜とした後に、その表面に加水分解反応触媒を作用させることで、被膜形成用組成物の貯蔵安定性を確保しながら、簡便で生産効率がよく、さらに基板の劣化がなく外観が良好な被膜付き基板の製造を可能とした。

[0013] 本発明の製造方法が適用される被膜としては、主としてシロキサン結合により被膜が形成されているものであれば特に制限されず、各種機能を持たせるために、ケイ素原子に結合する加水分解性基以外の基として各種機能性の官能基が導入された加水分解性シラン化合物を用いて形成される被膜も本発明に含まれる。特に、被膜に撥水性を持たせるために含フッ素有機基を有する加水分解性シラン化合物を用いて形成される被膜においては、撥水膜は高い耐久性が求められるため本発明の方法が好適に用いられる。

[0014] 本明細書においては、被膜形成用組成物を塗布した膜を「塗膜」、それを乾燥させた状態を「前駆膜」、さらに、それを加水分解縮合により硬化させて得られる膜を「被膜」という。

本明細書において用いる、(メタ)アクリロイルオキシ基等の「(メタ)アクリロイルオキシ…」の用語は、「アクリロイルオキシ…」と「メタクリロイルオキシ…」の両方を意味する。また、後述の「(メタ)アクリル…」の用語は、同様に「アクリル…」と「メタクリル…」の両方を意味する。

本明細書における式(1A)で表される化合物を、化合物(1A)という。他の化合物も同様である。

本明細書における式(A)で表される基を、基(A)という。他の基も同様である。

[0015] 以下、各工程について説明する。

(A) 被膜形成用組成物調製工程

被膜形成用組成物は、基板上加水分解性シラン化合物を含む塗膜を形成するための組成物であって、加水分解性シラン化合物を含む。さらに、通常、組成物の基板上への塗工性を確保するために溶媒を含む。また、本発明に用いる被膜形成用組成物は実質的に加水分解反応触媒を含有しない。

[0016] (加水分解性シラン化合物)

加水分解性シラン化合物は、シロキサン結合により被膜を形成しうる加水分解性シラン化合物であれば特に制限されない。具体的には、ケイ素原子の4個の結合手に1～4個の加水分解性基が結合し、残りの結合手に、水素原子または有機基が結合した加水分解性シラン化合物が挙げられる。なお、加水分解性基が1個の加水分解性シラン化合物は、それ単独では被膜形成が困難であり、加水分解性基を2個以上有する加水分解性シラン化合物と組み合わせて用いられる。

[0017] 加水分解性シラン化合物が有する加水分解性基として、具体的には、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のオキシアルコキシ基、炭素原子数2～10のアシロキシ基、炭素原子数2～10のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子またはイソシアネート基が挙げられる。これらのなかでも、炭素原子数1～10のアルコキシ基、イソシアネート基および塩素原子が好ましい。一分子中に複数個の加水分解性基を有する場合、それらは同

一であっても異なってもよい。

[0018] 以下、加水分解性シラン化合物について、含フッ素被膜を形成するのに用いられる含フッ素加水分解性シラン化合物およびフッ素原子を有しない加水分解性シラン化合物を例に説明する。

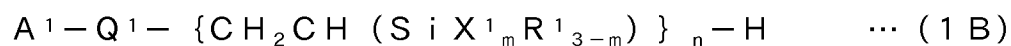
含フッ素加水分解性シラン化合物としては、含フッ素ポリエーテル基を有する加水分解性シラン化合物、含フッ素アルキル基を有する加水分解性シラン化合物、含フッ素有機基が結合したポリジメチルシロキサン鎖構造を有するシラン化合物等が挙げられる。含フッ素ポリエーテル基および含フッ素アルキル基としては、それぞれペルフルオロポリエーテル基およびペルフルオロアルキル基が好ましい。

[0019] また、フッ素原子を有しない加水分解性シラン化合物としては、加水分解性基を有するオルガノシラン化合物、ポリジメチルシロキサン鎖構造を有するシラン化合物（いずれもフッ素原子を有しない）等が挙げられる。

[0020] これらのなかでも、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロポリエーテル基およびポリジメチルシロキサン鎖から選ばれる構造を有するシラン化合物が好ましい。

[0021] (1) ペルフルオロポリエーテル基を有する加水分解性シラン化合物

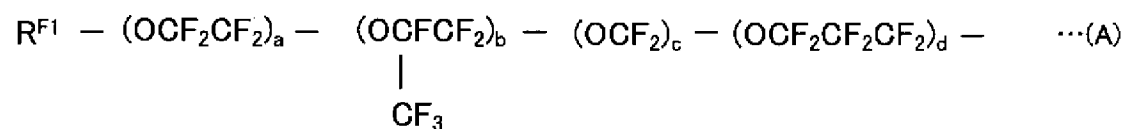
加水分解性基とペルフルオロポリエーテル基を有するシラン化合物として、具体的には、下記式(1A)で表される化合物および下記式(1B)で表される化合物等が挙げられる。



式(1A)および式(1B)中の記号は以下の通りである。

A¹: 下記式(A)で示される基である。

[0022] [化1]



[0023] (式(A)中、 R^{F1} は、ペルフルオロアルキル基を示す。a、b、c、dは、それぞれ独立して、0または1以上の整数を示し、 $a + b + c + d$ は、少なくとも1以上であり、a、b、c、dでくくられた各繰返し単位の存在順序は、式中において限定されない。)

Q^1 : $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)N(C_6H_5)-$ から選ばれるアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、エステル結合、 $-CF_2-$ 基およびフェニレン基から選ばれる1種または2種を含有してもよい、 $-CH_2-$ 単位の繰返しからなる炭素原子数2~12の2価の有機基を示す(ただし、 $-CH_2-$ 基の水素原子の1個は $-OH$ 基で置換されていてもよい。)。以下、 $-C(=O)N\cdots$ は、 $-CON\cdots$ と示す。例えば、 $-C(=O)NH-$ は、 $-CONH-$ と示す。

[0024] X^1 : 炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数2~10のオキシアルコキシ基、炭素原子数2~10のアシロキシ基、炭素原子数2~10のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子またはイソシアネート基を示す。 m 個の X^1 は互いに同一であっても異なってもよい。

R^1 : 水素原子または、水素原子の一部または全部が置換されていてもよい炭素原子数1~8の一価炭化水素基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基)を示す。 $3-m$ 個の R^1 は互いに同一であっても異なってもよい。

m : 1、2または3を示す。

n : 1~10の整数を示す。

[0025] 化合物(1A)および化合物(1B)における A^1 において、a、b、cおよびdの上限は、それぞれ独立して、200が好ましく、50がより好ましい。また、 $a + b + c + d$ の上限は、200が好ましく、100がより好ましい。 A^1 として、具体的には、 $R^{F1}-(OCF_2)_c-$ 、 $R^{F1}-(OCF_2CF_2)_a-(OCF_2)_c$ 、 $R^{F1}-(OCF_2CF_2)_a$ 、 $R^{F1}-(OCF_2CF_2CF_2)_d$ 、 $R^{F1}-\{OCF(CF_3)CF_2\}_b$ 等が挙げられる。

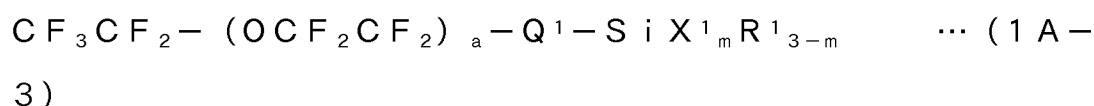
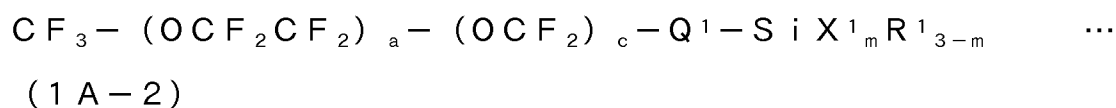
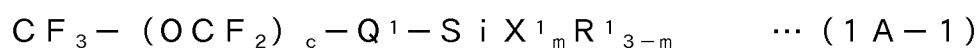
[0026] 化合物(1A)および化合物(1B)における Q^1 として具体的には、 $-(CH_2)_{n1}-$ ($n1$ は、2~4の整数を表す)、 $-CONH(CH_2)_{n2}-$ (

n_2 は、2～4の整数を表す) $-(CF_2)_{n_3}-$ 、 $-O-(CF_2)_{n_3}-$ (n_3 は、2～4の整数を表す)、 $-CH_2OCONHC_3H_6-$ 、 $-COCH_2CH(OH)CH_2OC_3H_6-$ 、 $-CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OC_3H_6-$ 、 $-CH_2OC_3H_6-$ 、 $-CF_2OC_3H_6-$ 等が挙げられる。これらのなかでも、 $-CONHC_3H_6-$ 、 $-CONHC_2H_4-$ 、 $-CH_2OCONHC_3H_6-$ 、 $-COCH_2CH(OH)CH_2OC_3H_6-$ 、 $-CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OC_3H_6-$ 、 $-CH_2OC_3H_6-$ 、 $-CF_2OC_3H_6-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_2F_4-$ および $-OC_2F_4-$ から選択されるいずれかの2価の有機基が好ましい。さらに、 $-CONHC_3H_6-$ 、 $-CONHC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-$ が好ましい。

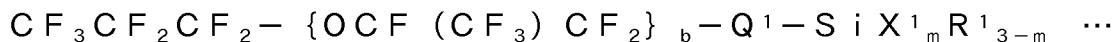
[0027] 化合物(1A)および化合物(1B)における X^1 として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、フェノキシ基、塩素原子、臭素原子、イソシアネート基等が挙げられる。これらの中でも、炭素原子数1～10のアルコキシ基、イソシアネート基および塩素原子が好ましく、メトキシ基、エトキシ基等が特に好ましい。 m は2または3が好ましい。

[0028] 化合物(1A)および化合物(1B)における R^1 として具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。これらの中でも、水素原子、メチル基、エチル基等が好ましい。

[0029] 式(1A)で表される化合物として、より具体的には、以下の(1A-1)～(1A-5)の化合物が挙げられる。

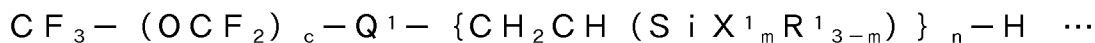


(1 A-4)

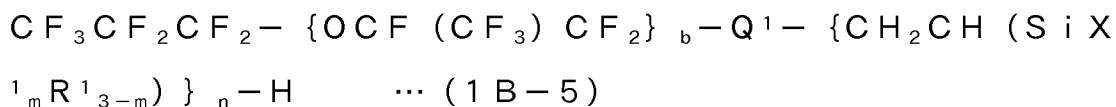
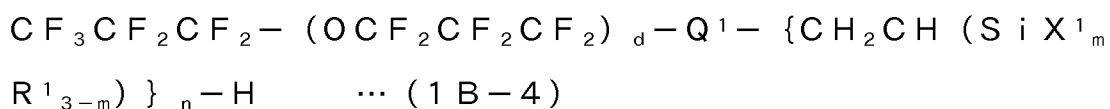
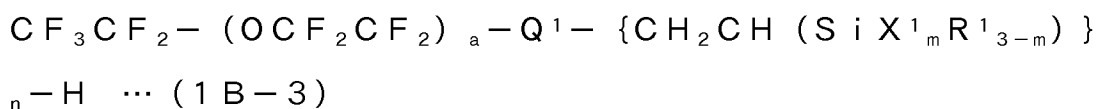
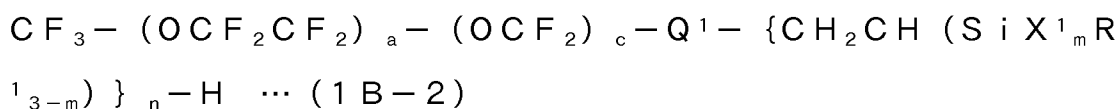


(1 A-5)

[0030] 式(1 B)で表される化合物として、より具体的には、以下の(1 B-1) ~ (1 B-5)の化合物が挙げられる。

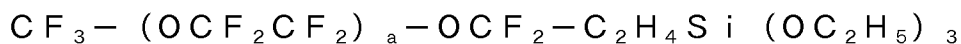
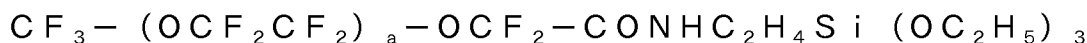
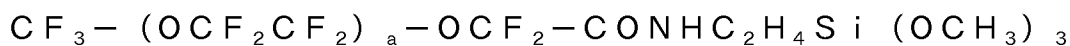
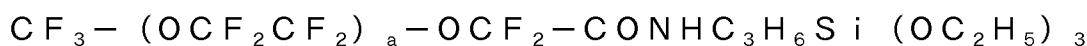
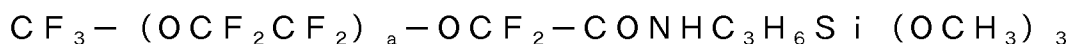


(1 B-1)



上記式(1 A-1) ~ (1 B-5)中の記号は、それぞれ独立して上記式(1 A)、(1 B)におけるのと同様であり、好ましい態様も上記同様である。

[0031] これらのなかでも、化合物(1 A-2)が好ましく、そのなかでも以下の化合物が特に好ましい。



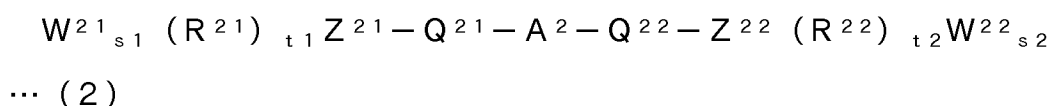
(ただし、上記の全てにおいて、 $a = 7 \sim 8$ 、平均値：7.3を示す。)

これらのなかでもさらに $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_a\text{OCF}_2\text{CONHC}_3\text{H}_6$

Si (OCH₃)₃が好ましい。

[0032] 上記化合物 (1 A) および (1 B) は、公知の方法で製造可能である。例えば、上記化合物 (1 A-2) は、具体的には、WO 2009-008380号公報に記載の方法で製造可能である。また、化合物 (1 B) は、例えば、特開平9-157388号公報に記載の方法で製造可能である。

[0033] 加水分解性基とペルフルオロポリエーテル基を有するシラン化合物として、下記式 (2) に示されるペルフルオロポリエーテル残基含有ポリオルガノシロキサンを用いてもよい。



式 (2) 中、A²は2価のペルフルオロポリエーテル残基、Q²¹、Q²²はそれぞれ独立に-CONH-、-CON(CH₃)-、-CON(C₆H₅)-から選ばれるアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、エステル結合、-CF₂-基およびフェニレン基から選ばれる1種または2種を含有してもよい、-CH₂-単位の繰返しからなる炭素原子数2~12の2価の有機基（ただし、-CH₂-基の水素原子の1個は-OH基で置換されていてもよい。）であり、Z²¹、Z²²はそれぞれ独立にシロキサン結合を3個以上有する3~11価のポリオルガノシロキサン残基、R²¹、R²²はそれぞれ独立に炭素原子数8~40の1価のアルキル基、t₁、t₂はそれぞれ独立に1~8の整数、W²¹、W²²はそれぞれ独立に下記式 (W) に示した基であり、s₁、s₂はそれぞれ独立に1~9の整数、ただし、s₁+t₁=(Z²¹の価数-1)、s₂+t₂=(Z²²の価数-1)である。

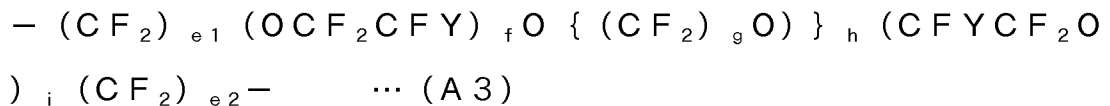


式 (W) 中、X²は炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数2~10のオキシアルコキシ基、炭素原子数2~10のアシロキシ基、炭素原子数2~10のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子、またはイソシアネート基を示す。これらの中でも、炭素原子数1~10のアルコキシ基、イソシアネート基および塩素原子が好ましい。m個のX²は互いに同一であっても異なって

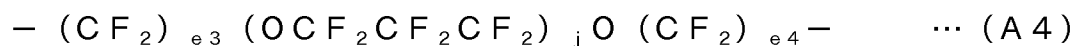
もよい。

R^{23} は炭素原子数1～4のアルキル基、またはフェニル基を示し、 $3-m$ 個の R^{23} は互いに同一であっても異なってもよい。 m は1、2または3、 p は2～10の整数である。

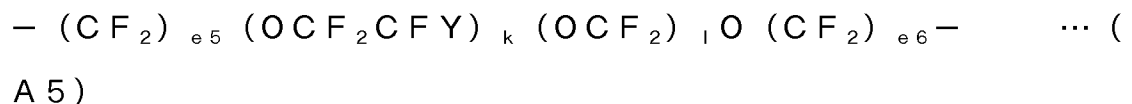
[0035] A^2 として、具体的には、下記一般式(A3)、(A4)、または(A5)で示される基が挙げられる。



(式(A3)中、Yはそれぞれ独立にフッ素原子または CF_3 基、 $e1$ 、 $e2$ は1～3の整数、 g は2～6の整数、 f 、 i はそれぞれ0～100の整数で $f+i$ は2～100、 h は0～6の整数であり、各繰り返し単位の配列はランダムであってよい。)



(式(A4)中、 j は1～100の整数、 $e3$ 、 $e4$ は1～3の整数である。)



(式(A5)中、Yはフッ素原子または CF_3 基、 $e5$ 、 $e6$ は1～3の整数、 k 、 l はそれぞれ0～100の整数で $k+l$ は2～100であり、各繰り返し単位の配列はランダムであってよい。)

[0036] 式(2)に示されるシラン化合物においては、 A^2 が下記式(A6)で示される基であることがより好ましい。

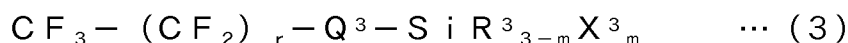


(式(A6)中、 $x=0\sim50$ 、 $y=1\sim50$ および $x+y=2\sim60$ の整数である。)

上記化合物(2)は、公知の方法、例えば、特許第4666667号公報に記載の方法で製造可能である。

[0037] (2) ペルフルオロアルキル基を有する加水分解性シラン化合物

加水分解性基とペルフルオロアルキル基を有するシラン化合物として、具体的には、下記式（３）で表される化合物等が挙げられる。



式（３）中の記号は以下の通りである。

r : ０から１９の整数を示す。

Q^3 : 炭素原子数１～１０のフッ素原子を含まない２価の有機基を示す。

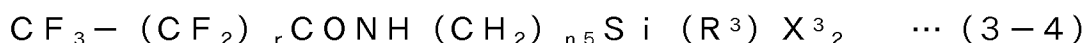
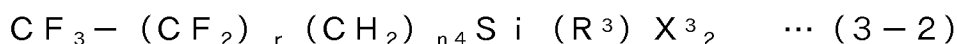
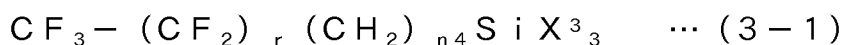
m : １、２または３を示す。

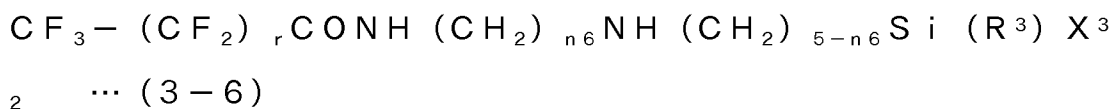
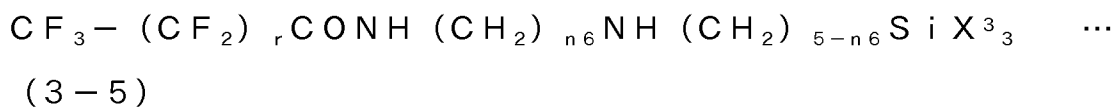
R^3 : 水素原子または、水素原子の一部または全部が置換されていてもよい炭素原子数１～８の一価炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基）を示す。３－ m 個の R^3 は互いに同一であっても異なってもよい。

X^3 : 炭素原子数１～１０のアルコキシ基、炭素原子数２～１０のオキシアルコキシ基、炭素原子数２～１０のアシロキシ基、炭素原子数２～１０のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子、またはイソシアネート基を示す。これらの中でも、炭素原子数１～１０のアルコキシ基、イソシアネート基および塩素原子が好ましい。 m 個の X^3 は互いに同一であっても異なってもよい。

[0038] Q^3 として、具体的には、 $-(\text{CH}_2)_{n_4}$ （ n_4 は、１～１０、好ましくは１～６の整数を示す。）、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{n_5}$ （ n_5 は、１～９、好ましくは１～５の整数を示す）および $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{n_6}\text{NH}(\text{CH}_2)_{n_7}$ （ n_6 は、１～８、好ましくは１～４の整数を示す。 n_7 は、 $9 - n_6$ 、好ましくは $5 - n_6$ を示す。）から選ばれる２価の有機基が挙げられる。これらの中でも、 $-(\text{CH}_2)_2$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$ 等が好ましい。

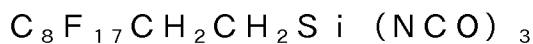
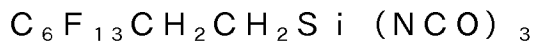
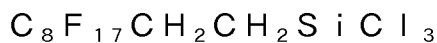
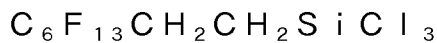
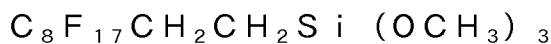
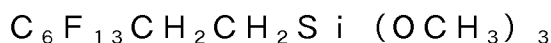
[0039] 式（３）で示されるペルフルオロアルキル基を有する加水分解性シラン化合物として以下の（３－１）～（３－６）で示される化合物が好ましい。





式(3-1)～(3-6)中の X^3 、 R^3 は上記式(3)におけるのと同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。 r は1～19の整数、 n_4 は1～6の整数、 n_5 は1～5の整数、 n_6 は1～4の整数である。

[0040] これらのなかでも、屋外用途においては耐候性の観点から化合物(3-1)が好ましく、そのなかでも以下の化合物が特に好ましい。

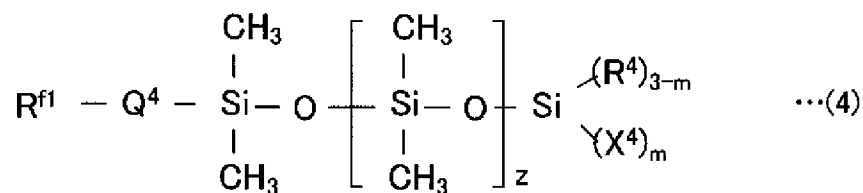


上記化合物(3)は、一般的な方法で製造可能である。また、化合物(3)としては市販品があり、本発明にはこのような市販品を用いることも可能である。

[0041] (3) 含フッ素有機基結合ポリジメチルシロキサン鎖を有する加水分解性シラン化合物

加水分解性基を有するポリジメチルシロキサン鎖に含フッ素有機基が結合したシラン化合物として、具体的には、下記式(4)で表される化合物等が挙げられる。

[0042] [化2]



[0043] (式(4)中、 R^{f1} はフッ素原子を含有する炭素原子数1～20の1価の有機基、 Q^4 はアルキレン基、 z は0～100の整数、 R^4 は炭素原子数1～5の1価の炭化水素基、 X^4 は加水分解性基、 m は2または3。)

[0044] R^{f1} としては、1価ポリフルオロ炭化水素基が好ましい。「1価ポリフルオロ炭化水素基」とは、1価炭化水素基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。 R^{f1} の炭素原子数は1～20であるが、4～16が好ましく、4～12が特に好ましい。 R^{f1} としては、ポリフルオロアルキル基が好ましい。

[0045] R^{f1} 中のフッ素原子の数は、(ポリフルオロ炭化水素基中のフッ素原子数) / (ポリフルオロ炭化水素基に対応する同一炭素原子数の炭化水素基中の水素原子数) × 100 (%) で表現した場合、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。 R^{f1} としてはペルフルオロ炭化水素基(炭化水素基中の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基)が好ましく、特にペルフルオロアルキル基が好ましい。

[0046] R^{f1} の構造は、直鎖構造または分岐構造であるが、直鎖構造が好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分の炭素原子数が1～3個程度の短鎖であり、かつ、分岐部分が R^{f1} の末端付近にあるのが好ましい。

[0047] R^{f1} の具体例を以下に挙げる。なお、以下の例においては、同一分子式を有する構造異性の基を含む。 C_4F_9- (例えば、 $F(CF_2)_4-$ 、 $(CF_3)_2CF CF_2-$ 、 $(CF_3)_3C-$ 、 $CF_3CF_2CF(CF_3)-$ 等)、 $C_5F_{11}-$ (例えば、 $F(CF_2)_5-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_2-$ 、 $(CF_3)_3CCF_2-$ 、 $CF_3(CF_2)_2CF(CF_3)-$ 等)、 $C_6F_{13}-$ 、 $C_8F_{17}-$ 、 $C_{10}F_{21}-$ 、 $C_{12}F_{25}-$ 、 $C_{14}F_{29}-$ 、 $C_{16}F_{33}-$ 、 $C_{18}F_{37}-$ 、 $C_{20}F_{41}-$ 等。

[0048] Q^4 としては、 $-(CH_2)_q-$ (q は2以上の整数。)が好ましく、 q としては、2～6の整数が好ましく、2または3が特に好ましい。すなわち、 Q^4 は $-CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2CH_2-$ が特に好ましい。 z は0～100の整数であり、1～50が好ましく、特に2～30が好ましい。

[0049] R^4 は炭素原子数1～5の1価の炭化水素基である。 R^4 としては、炭素原子数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基等が好ましく挙げられる。 $3-m$ 個の R^4 は同一であっても異なってもよい。

[0050] X^4 は加水分解性基であり、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のオキシアлкоキシ基、炭素原子数2～10のアシロキシ基、炭素原子数2～10のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子、またはイソシアネート基が挙げられる。これらのなかでも、 $-OR^{41}$ (R^{41} は炭素原子数1～10の1価の酸素原子を含んでもよい炭化水素基。)、塩素原子、イソシアネート基が好ましく、炭素原子数1～10のアルコキシ基、塩素原子、イソシアネート基が特に好ましい。 $-OR^{41}$ としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソプロペノキシ基、 n -ブトキシ基が、アセトキシ基が好ましく挙げられる。 m 個の X^4 は同一であっても異なってもよい。 m は1、2または3であり、2または3が好ましい。

[0051] 本発明の含フッ素有機ケイ素化合物の好適な具体例としては、 R^{f1} が $C_8F_{17}-$ (構造異性の基を含む)、 Q^4 が $-CH_2CH_2-$ 、 z が9～48、 $m=3$ で、3個の X^4 の全てがメトキシ基、塩素原子またはイソシアネート基である化合物が挙げられる。

上記化合物(2)は、公知の方法、例えば、特開2002-121286号公報に記載の方法で製造可能である。

[0052] (4) フッ素原子を有しない加水分解性シラン化合物

フッ素原子を有しない加水分解性シラン化合物として、具体的には、下記一般式(5)で示される加水分解性シラン化合物、上記式(4)において R^f-Q^4- のかわりに CH^3- 、 $OH-$ 、 $R^{43-m}X^4_mSi-O-$ 等が結合したポリジメチルシロキサン鎖を有する加水分解性シラン化合物等が挙げられる。

[0053] $R^{51}_vSiR^{52}_w(X^5)_{4-v-w} \dots\dots (5)$

ここで、式(5)中、 R^{51} は炭素原子数1～18の置換または非置換の1価炭化水素基であり、 R^{52} は炭素原子数1～18のアルキル基またはアリール基、 X^5 は炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のオキシアルコキシ基、炭素原子数2～10のアシロキシ基、炭素原子数2～10のアルケニルオキシ基、ハロゲン原子、またはイソシアネート基を示す。 v および w は0、1または2であり、 $v + w$ は0、1または2である。

[0054] 上記式(5)中、 R^{51} は、具体的には、炭素原子数1～18のアルキル基、アリール基、フッ素以外のハロゲン化アルキル基、フッ素以外のハロゲン化アリール基、アルケニル基、またはこれらの基の水素原子の一部または全部が(メタ)アクリロイルオキシ基、メルカプト基、アミノ基、シアノ基、エポキシ基などの置換基で置換された置換1価炭化水素基が挙げられる。

より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、フェネチル基などのアリール基、3-クロロプロピル基などのフッ素以外のハロゲン化アルキル基、p-クロロフェニル基などのフッ素以外のハロゲン化アリール基、ビニル基、アリル基、9-デセニル基、p-ビニルベンジル基などのアルケニル基、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基などの(メタ)アクリロイルオキシ基含有有機基、3-メルカプトプロピル基、p-メルカプトメチルフェニルエチル基などのメルカプト基含有有機基、3-アミノプロピル基、(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基などのアミノ基含有有機基、2-シアノエチル基などのシアノ基含有有機基、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基などのエポキシ基含有有機基などを例示することができる。

[0055] 本発明において、 R^{51} として好ましくは、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル基等を挙げることができる。これらの有機基を有するものは、シロキサン結合以外の有機結合が可能であり、常温硬化性を得る上で好ましい。上記式(5)中、 v で示されるケイ素原子に結合する R^{51} の数は

、0、1または2であり、 v が2の場合2個の R^{51} は同一であっても異なってもよい。本発明においては、耐摩耗性の観点からは、 $v=0$ であることが好ましい。

[0056] 上記式(5)中、 R^{52} は、炭素原子数1～18のアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基、オクタデシル基、フェニル基等が挙げられる。好ましい R^{52} は、炭素原子数4以下のアルキル基である。上記式(5)中、 w で示されるケイ素原子に結合する R^{52} の数は、0、1または2であり、 w が2の場合2個の R^{52} は同一であっても異なってもよい。本発明においては、耐摩耗性の観点からは、 $w=0$ であることが好ましい。

[0057] 上記式(5)の X^5 のうち、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のオキシアルコキシ基、炭素原子数2～10のアシロキシ基、炭素原子数2～10のアルケニルオキシ基、は、 $-OR^{53}$ (R^{53} は炭素原子数1～10の酸素原子を含んでもよい1価炭化水素基)で示される基である。このような1価炭化水素基としては、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数5または6のシクロアルキル基、炭素原子数2～10アシル基、炭素原子数7～10のアルアルキル基等が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、イソプロペニル基等が挙げられる。酸素原子を含む1価炭化水素基としては、炭素原子数2～10のアルコキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基等が挙げられ、具体的には、2-メトキシエチル基、アセチル基等が挙げられる。

X^5 としては、これらのなかでも炭素原子数1～10のアルコキシ基、塩素原子、イソシアネート基が好ましく、加水分解速度、塗布液の安定性の点からメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ等の炭素原子数4以下のアルコキシ基が特に好ましい。

[0058] 上記式(5)中、 v および w で示されるケイ素原子に結合する R^{51} 、 R^{52} の数は、0、1または2であり、 $v+w$ が0、1または2であることから、

4-v-wで示される上記式(5)中のケイ素原子に結合するX⁵の数は、4、3または、2である。この場合、2~4個のX⁵は異なってもよいが、均一な反応性確保の観点から同一であることが好ましい。

[0059] 以下に、上記式(5)で示されるフッ素原子を有しない加水分解性シラン化合物として、好ましく用いられる4官能性、3官能性、または2官能性のアルコキシシラン化合物の具体例を示す。

2官能性アルコキシシラン化合物としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が好適に利用できる。

[0060] 3官能性アルコキシシラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリtert-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリtert-ブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリtert-ブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリtert-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリtert-ブトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリtert-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデ

シルトリ *tert*-ブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ *tert*-ブトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリ *tert*-ブトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリイソプロポキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリ *tert*-ブトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリ *tert*-ブトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリ *tert*-ブトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ *tert*-ブトキシシラン等が好適に利用できる。

[0061] 4官能性アルコキシシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ *tert*-ブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等が好適に利用できる。

[0062] なお、上記式(5)で示される加水分解性シラン化合物以外に、それ単独では被膜形成が困難な、例えば、式(5)中のケイ素原子に結合するX⁵の数が1個であるような一官能の加水分解性シラン化合物を、加水分解性基を2個以上有する水分解性シラン化合物と組み合わせにより用いてもよい。

[0063] (5) 加水分解性シラン化合物の組み合わせ

本発明の製造方法においては、加水分解性シラン化合物として、目的、用

途等に応じて、成膜性や耐摩耗性、耐食性、耐候性等の耐久性、さらに撥水性等の機能を考慮して、例えば上に示した加水分解性シラン化合物から選択された1種または2種以上が用いられる。

本発明の製造方法が好適に用いられる、含フッ素加水分解性シラン化合物を用いた撥水性被膜の場合の加水分解性シラン化合物の好ましい組合せとしては、例えば、含フッ素ポリエーテル基を有する加水分解性シラン化合物と、含フッ素アルキル基を有する加水分解性シラン化合物および／または含フッ素アルキル基が結合したポリジメチルシロキサン鎖構造を有するシラン化合物と、の組み合わせが挙げられる。

[0064] なお、加水分解性シラン化合物においては、該化合物が有する加水分解性基の種類によって反応性が異なる。ここで、反応性の低いシラン化合物と、反応性の高いシラン化合物を組み合わせる場合、触媒を添加しないと、反応性の低いシラン化合物の加水分解反応が十分に進行しない場合がある。一方、触媒を添加すると、反応性の高いシラン化合物の加水分解脱水縮合反応が進み、沈殿が生じやすいことから、貯蔵安定性が低下するという問題が生じるおそれがある。したがって、反応性の高いシラン化合物と反応性の低いシラン化合物を組み合わせる場合、触媒は添加しないことが好ましい。

ここで、反応性の高いシラン化合物の加水分解性基としては、塩素原子、イソシアネート基が挙げられ、反応性の低いシラン化合物の加水分解性基としては、アルコキシ基が挙げられる。

[0065] 本発明の製造方法においては、被膜形成用組成物は実質的に加水分解反応触媒を含有しないことから、貯蔵安定性に優れるが、この効果は、特に上記のような反応性の高いシラン化合物と、反応性の低いシラン化合物を組合せて用いる場合に、顕著である。

また、本発明の製造方法では、触媒処理工程を有するため、被膜形成用組成物は実質的に加水分解反応触媒を含有しなくても、十分に加水分解反応が進行し、高い耐久性を備えた被膜付き基板を得ることができる。

[0066] 例えば、加水分解性基として塩素原子またはイソシアネート基を有するシラン化合物と加水分解性基としてアルコキシ基を有するシラン化合物とを組合せて用いる場合、被膜形成用組成物におけるそれらの含有割合は、加水分解性基として塩素原子またはイソシアネート基を有するシラン化合物：加水分解性基としてアルコキシ基を有するシラン化合物の質量比で、9～2：1～8が好ましく、9～5：1～5が特に好ましい。なお、ここで用いるアルコキシ基としては炭素原子数1～10のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基等が特に好ましい。

[0067] 本発明の製造方法が適用される加水分解性シラン化合物としては、上記式(1A)で示されるペルフルオロポリエーテル基を有する加水分解性シラン化合物と上記式(3)で示されるペルフルオロアルキル基を有する加水分解性シラン化合物の組合せがより好ましい。

さらに化合物(1A)のなかでも、化合物(1A-2)が好ましく、 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_a\text{OCF}_2\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ただし、 $a=7\sim 8$ 、平均値：7.3を示す。)が特に好ましい。

化合物(3)のなかでは、化合物(3-1)が好ましく、そのなかでも $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、が特に好ましい。

[0068] この場合、被膜形成用組成物における化合物(1A)の含有割合は、 $[\text{化合物}(1A)]/[\text{化合物}(3)+\text{化合物}(1A)]\times 100$ で表される化合物(3)と化合物(1A)の合計質量に対する化合物(1A)の質量百分率として、10～90質量%であることが好ましく、10～60質量%であることがより好ましく、10～30質量%であることが特に好ましい。

[0069] また、被膜形成用組成物における化合物(3)の含有割合は、化合物(3)と化合物(1A)の合計質量に対する化合物(3)の質量百分率として、90～10重量%であることが好ましく、40～90質量%であることがよ

り好ましく、70～90質量%であることが特に好ましい。

[0070] なお、加水分解性シラン化合物を被膜形成用組成物に配合するにあたって、各化合物はそのままの状態でもよく、その部分加水分解縮合物として配合されてもよい。また、該化合物とその部分加水分解縮合物の混合物として被膜形成用組成物に配合されてもよい。

[0071] また、2種以上の加水分解性シラン化合物を組合せて用いる場合には、各化合物はそのままの状態でもよく、それぞれが部分加水分解縮合物として配合されてもよく、さらには2種以上の化合物の部分加水分解共縮合物として配合されてもよい。また、これらの化合物、部分加水分解縮合物、部分加水分解共縮合物の混合物であってもよい。以下、加水分解性シラン化合物の用語は、化合物自体に加えてこのような部分加水分解縮合物、部分加水分解共縮合物を含む意味で用いられる。

[0072] 2種以上の加水分解性シラン化合物による部分加水分解共縮合物とは、溶媒中で酸触媒やアルカリ触媒などの触媒存在下に加水分解性シリル基の全部または一部が加水分解し、次いで脱水縮合することによって生成するオリゴマー（多量体）をいう。なお、この部分加水分解共縮合物の縮合度（多量化度）は、生成物が溶媒に溶解する程度とする。

ここで、本発明の製造方法に用いる被膜形成用組成物は、実質的に加水分解性シラン化合物の加水分解反応を触媒する触媒を含有しない。したがって、加水分解性シラン化合物の部分加水分解縮合物や部分加水分解共縮合物を配合する場合は、その生成反応液中に存在する触媒を被膜形成用組成物に持ち込まないようにして配合する。

[0073] 被膜形成用組成物が、2種以上の加水分解性シラン化合物を組合せて用い、これらの化合物、部分加水分解縮合物、部分加水分解共縮合物の混合物である場合、加水分解性シラン化合物全量に対する各加水分解性シラン化合物の質量百分率は、反応前の各加水分解性シラン化合物の量を用いて計算される組成割合をいう。このように、部分加水分解縮合物や部分加水分解共縮合物を含む場合、原料組成で有効成分の組成割合を決めるものとする。

[0074] (溶媒)

本発明に用いる被膜形成用組成物は、加水分解性シラン化合物を含む状態でこれを基板上に塗布する際の、作業性、成膜性等を確保するために、通常、溶媒を含有する。溶媒は、用いる加水分解性シラン化合物を溶解するものであれば特に制限されない。溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類、パラフィン系炭化水素類、酢酸エステル類等が好ましく、特にフッ素原子を含む有機溶剤（例えば、フルオロアルコール、フルオロ炭化水素）が好ましい。溶媒は１種に限定されず、極性、蒸発速度等の異なる２種以上の溶媒を混合して使用してもよい。

[0075] 被膜形成用組成物が、部分加水分解縮合物や部分加水分解共縮合物を含有する場合、これらを製造するために使用した溶媒を含んでもよく、またこの溶媒と被膜形成用組成物の溶媒は同じものであってもよい。

[0076] 被膜形成用組成物における溶媒の割合は、加水分解性シラン化合物の含量質量の１００質量部に対して、５００～１００，０００質量部が好ましく、１０００～１０，０００質量部が特に好ましい。被膜形成用組成物における溶媒の含有割合が上記範囲であれば、均一な塗膜の形成も容易であり、得られる被膜に処理ムラが発生するおそれもない。

[0077] (水)

被膜形成用組成物は、含有する加水分解性シラン化合物が加水分解縮合するための水を含んでいてもよい。被膜形成用組成物における水の配合量は、加水分解性シラン化合物の含量質量の１００質量部に対して、１０～５０質量部程度が好ましい。なお、被膜形成用組成物は水を含有しなくとも、以下の塗膜から前駆膜の状態において雰囲気中の水分を利用して加水分解性シラン化合物の加水分解縮合を行わせることができる。

[0078] (その他成分)

被膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、目的に応じて、任意に添加剤を含んでもよい。添加剤としては、必須成分との反応性または相溶性等を考慮して選択するのが好ましく、シリカ、アルミナ、ジルコニア

、チタニア等の金属酸化物の超微粒子、染料または顔料等の着色用材料、防汚性材料、各種樹脂等が好ましく挙げられる。添加剤の添加量は、被膜形成用組成物の固形分（溶媒などの揮発成分を除いた成分）の100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましい。被膜形成用組成物への添加剤の過剰な添加は、得られる被膜の性能の低下を招くおそれがある。

[0079] ここで、被膜形成用組成物は実質的に加水分解反応触媒を含有しない。実質的に含有しないとは、具体的には、含有する加水分解性シラン化合物から反応副生成物として生成する触媒を除いた量で、被膜形成用組成物全量に対して含有量が0.01質量%以下であることをいう。なお、含有する加水分解性シラン化合物から反応副生成物として生成する触媒としては、例えば、加水分解性基として塩素原子を有するシラン化合物から生成する塩酸等が挙げられる。

[0080] 加水分解性シラン化合物を部分加水分解縮合物や部分加水分解共縮合物の形で含有する場合、これらを作製する過程で使用した加水分解反応触媒を除去したものが用いられる。しかしながら、加水分解反応触媒の全てを除去することは困難であり、このような原料由来の加水分解反応触媒を微量に含有することがある。このような場合においても、加水分解反応触媒を上記実質的に含有しないとされる量、すなわち、被膜形成用組成物全量に対して上記反応副生成物として生成する触媒を除いた量で、0.01質量%以下となるように部分加水分解縮合物や部分加水分解共縮合物を配合する。

[0081] （調製）

被膜形成用組成物は、加水分解性シラン化合物とその他各種成分の各所定量を均一な組成となるように混合することで調製される。

本発明の製造方法において、このようにして調製される被膜形成用組成物は、実質的に加水分解反応触媒を含有しないことから貯蔵安定性に優れるものである。

[0082] （B）塗布工程

次いで、（A）工程で調製された被膜形成用組成物を基板上に塗布し塗膜

を形成する。

被膜形成用組成物を基板上に塗布する方法としては、均一な塗膜が形成できる方法であれば、特に限定されない。例えば、はけ塗り、フローコート、スピコート、ディップコート、スキージコート、スプレーコート、ダイコート、手塗り等の方法が使用できる。これらの方法により、基板上に被膜形成用組成物を、最終的に得られる被膜の厚さが所定の厚さとなるように塗膜の厚さを調整して、塗布する。なお、本発明の製造方法が適用される被膜の厚さとしては、特に制限されないが、50 nm以下の厚さが好ましく、その下限は単分子層の厚さである。被膜の厚さは1～30 nmがより好ましく、1～20 nmが特に好ましい。

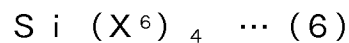
[0083] 本発明の製造方法が適用される被膜付き基板に用いる基板は、一般に被膜の付与が求められている材質からなる基板であれば特に限定されず、金属、樹脂、ガラス、セラミック、またはその組み合わせ（複合材料、積層材料等）からなる基板が好ましく使用される。特にガラスまたは樹脂等の透明な基板が好ましい。ガラスとしては、通常のソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等が挙げられ、これらのなかでもソーダライムガラスが特に好ましい。また、樹脂としては、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂やポリフェニレンカーボネートなどの芳香族ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの芳香族ポリエステル系樹脂等が挙げられる。

[0084] 基板の形状は平板でもよく、全面または一部が曲率を有していてもよい。基板の厚さは被膜付き基板の用途により適宜選択できるが、一般的には1～10 mmであることが好ましい。

[0085] 本発明に用いる上記基板としては、目的に応じて、その表面に酸処理（希釈したフッ酸、硫酸、塩酸等を用いた処理）、アルカリ処理（水酸化ナトリウム水溶液等を用いた処理）または放電処理（プラズマ照射、コロナ照射、電子線照射等）等が施されたものを用いてもよい。また、基板は、その表面に蒸着膜、スパッタ膜、湿式法等により形成された各種の中間膜が設けられ

たものでもよい。基板がソーダライムガラスである場合は、Na⁺イオンの溶出を防止する膜を設けることが耐久性の点で好ましい。基板がフロート法で製造されたガラスである場合は、表面錫量の少ないトップ面に被膜を設けることが耐久性の点で好ましい。

[0086] 基板表面に、すなわち基板と被膜の間に配設されてもよい中間膜としては、該被膜とは別のシリカを主体とする中間膜であってもよい。例えば、被膜として、含フッ素加水分解性シラン化合物を用いた撥水性被膜を有する被膜付き基板の場合には、シリカを主体とする中間膜を有することが密着性や耐久性等の観点から好ましい。このような中間膜として、具体的には、下記一般式(6)で示される化合物、その部分加水分解縮合物、およびペルヒドロポリシラザンから選ばれる化合物を用いて形成された中間膜が好ましい。



[0087] 上記式(6)中、X⁶はハロゲン原子、アルコキシ基またはイソシアネート基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらのなかでも、X⁶は、塩素原子、炭素原子数1～4のアルコキシ基またはイソシアネート基であることが好ましく、さらに4個のX⁶が同一であることが好ましい。化合物(6)として、具体的には、Si(NCO)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₂H₅)₄等が好ましく用いられる。

ペルヒドロポリシラザンは、 $-\text{SiH}_2-\text{NH}-\text{SiH}_2-$ で表される構造を有する線状や環状のオリゴマーであり、1分子あたりのケイ素原子の数は2～500が好ましい。

[0088] また、含フッ素加水分解性シラン化合物を用いた撥水性被膜を有する被膜付き基板における中間膜として、上記化合物(6)、その部分加水分解縮合物、およびペルヒドロポリシラザンから選ばれる化合物と、含フッ素加水分解性シラン化合物、例えば、化合物(3)のようなペルフルオロアルキル基を有する加水分解性シラン化合物と、を組み合わせ用いて形成されるシリカを主体とする中間膜を設けてもよい。

[0089] このような中間膜は、公知の方法で形成できる。すなわち、中間膜用の加

水分分解性シラン化合物と溶媒とを含む組成物を基板表面に塗布し、乾燥により溶媒を除去し、硬化させることで形成できる。基板が中間膜を有する場合には、このように形成された中間膜の表面に、上記方法により被膜形成用組成物が塗布される。

[0090] (C) 乾燥工程

本発明の製造方法においては、上記 (B) 工程で形成された塗膜を、次の (D) 触媒処理工程の前に乾燥して前駆膜の状態とする。ここで、塗膜とは、それを構成する成分の組成が塗布に用いた被膜形成用組成物と全く同様であるものをいい、前駆膜とは乾燥により溶媒が除去され、被膜形成用組成物とは異なる組成の成分で構成されているものをいう。つまり、わずかでも溶媒が除去されていれば「前駆膜」の範疇に含まれる。

乾燥工程は、塗膜からの溶媒の除去が、被膜形成用組成物に配合した溶媒量の 90～100 質量%除去されるまで行うことが好ましい。被膜形成用組成物に配合された溶媒は、乾燥工程において、その全量が除去されることが特に好ましい。

乾燥工程は、被膜形成用組成物の調製に用いる溶媒の種類や量、塗膜の厚さ等にもよるが、具体的には、0～40℃で10秒間～10分間程度放置することで行われる。

なお、意図して乾燥工程を行っていないなくても、塗膜形成後に溶媒の蒸発が起きている場合には、乾燥工程が存在するものとする。

[0091] (C-1) 加湿工程

本発明の製造方法においては乾燥工程後、前駆膜に対して以下の触媒処理工程が施される。ここで、本発明の製造方法においては、上記乾燥工程と以下の触媒処理工程の間に、加湿工程が設けられることが好ましい。加湿工程により前駆膜中の加水分解性シラン化合物の硬化反応が促進されるためである。加湿工程は、上記乾燥工程で得られた基板上の前駆膜を、0～60℃で、10～180分間加湿する工程である。温度と時間は20～40℃、30～120分間がより好ましい。湿度条件としては50～100RH%が好ま

しく、60～90RH%が特に好ましい。

[0092] 加湿工程は、具体的には、乾燥工程後の前駆膜付きの基板を、温度および湿度が上記条件に設定された恒温恒湿槽中で所定の時間保持することで行われる。本発明の製造方法においては、以下の触媒処理工程を設けることにより、同じ原料から同程度に硬化させた被膜を形成する際に、加湿条件について、実施を省略するか、ほぼ常温で時間をかけずに実施が可能となり生産性の点で有利である。

[0093] (C-2) 加熱工程

本発明の製造方法においては、乾燥工程後、前駆膜に対して以下の触媒処理工程が施される。ここで、本発明の製造方法においては、上記乾燥工程と以下の触媒処理工程の間に、加熱工程が設けられることが好ましい。加熱工程により前駆膜中の加水分解性シラン化合物の硬化反応が促進されるためである。加熱工程は、上記乾燥工程で得られた基板上の前駆膜を60℃超250℃以下で、10～180分間加熱する工程である。温度と時間は80～200℃、30～60分間がより好ましい。

なお、(C)工程と(D)工程の間に、加湿工程と加熱工程の両方を行うことも可能である。両方行う場合には、加熱工程後に加湿工程を行うと、加湿工程が基板の冷却工程を兼ねることができるため好ましい。また、加熱工程後に加湿工程を行うと、基板の余熱によって加湿工程が高温高湿状態となり、加水分解の進行を促進することができるため好ましい。

[0094] (D) 触媒処理工程

上記乾燥工程後、好ましくは乾燥工程後に上記加湿工程および／または加熱工程を得た前駆膜の表面を、加水分解反応触媒を主成分として含む処理液により処理してシリカ被膜とする。

[0095] (処理液)

処理液が含有する加水分解反応触媒としては、被膜形成用組成物が含有する加水分解性シラン化合物の加水分解反応を触媒する成分であれば特に制限されないが、具体的には、酸またはアルカリが挙げられる。酸触媒としては

、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸、燐酸、スルホン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等が使用できる。アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が使用できる。

これらのなかでも、加水分解反応触媒は酸が好ましく、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸およびメタンスルホン酸からなる群から選ばれる１種以上が好ましい。これらのなかでも、前駆膜表面への残留性、安全性の観点から、パラトルエンスルホン酸が特に好ましい。

[0096] 処理液において主成分として含まれる加水分解反応触媒の含有量としては、処理液全量に対して加水分解反応触媒が０．０１～５質量％となる割合が好ましい。加水分解反応触媒の含有量がこの範囲にあれば、前駆膜の表面を含む前駆膜中の加水分解性シラン化合物の加水分解縮合反応が促進され充分に硬化した被膜が得られる。

[0097] 処理液は、加水分解反応触媒の他に溶媒を含有する。溶媒は前駆膜表面を加水分解反応触媒によって均一に処理するために、上記処理液において必須の成分である。処理液に用いる溶媒としては、加水分解反応触媒を溶解する溶媒であれば特に制限されない。触媒処理工程において処理液の溶媒は、最終的には除去される必要があるため、その沸点は６０～１６０℃の範囲にあることが好ましく、６０～１２０℃がより好ましい。

[0098] 溶媒として具体的には、アルコール類、エーテル類、ケトン類、酢酸エステル類等が好ましく、上記沸点の条件を満足する溶媒として、具体的には、イソプロピルアルコール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、２－ブタノン等が挙げられる。これらは、１種を単独で使用しても、２種以上を組み合わせ使用してもよい。処理液における溶媒の配合量は、加水分解反応触媒１００質量部に対して２，０００～１，０００，０００質量部が好ましい。

[0099] 処理液は、さらに水を含有してもよい。この水は処理される前駆膜の表面を含む前駆膜中の加水分解性シラン化合物が加水分解縮合するための水として作用する。したがって、処理液が水を含有する場合、この水は上記溶媒と

は区別される。処理液における水の配合量は、加水分解反応触媒 100 質量部に対して 50～15,000 質量部が好ましい。なお、処理液が水を含有しなくとも、前駆膜が水を含む場合や雰囲気中に水分が充分存在する場合には、このような水を利用して加水分解性シラン化合物の加水分解縮合を行わせることができる。処理液は、本発明の効果を損なわない範囲で、目的に応じて、任意に添加剤を含んでもよい。

[0100] また、処理液は前駆膜の加水分解縮合反応を十分に行うことが目的であるから実質的にシラン化合物、例えば、テトラメトキシシラン、ペルフルオロアルキルアルキルトリメトキシシラン等を含まないことが好ましい。なお、実質的に含まないとは、上記同様、具体的には、処理液全量に対して含有量が 0.01 質量%以下であることをいう。

[0101] (処理)

触媒処理工程においては、このような処理液を用いて、基板上の前駆膜の表面を処理する。前駆膜表面の処理は、少なくとも前駆膜表面の全体に処理液を均等に接触させる処理であれば特に制限されない。前駆膜表面の処理は、具体的には上記処理液を含浸、保持させた保液部材を前駆膜表面に加圧接触させながら移動することにより行うことが好ましい。

[0102] 保液部材は、一定の圧力で加圧されることで、含浸、保持する処理液のうちの適量を前駆膜表面に供給しながら、移動できる構成であって、移動後の前駆膜表面には目視で処理液が残留しない構成であることが好ましい。

前駆膜表面への処理液の供給量としては、前駆膜の単位表面積あたりの体積量として、具体的には、0.01～20 ml/m²が好ましく、0.1～20 ml/m²がより好ましい。圧力は 200～5,000 Pa が好ましく、移動速度としては、0.01～10 m/sec が好ましい。保液部材の加圧、移動は人の手で行われてもよいが、圧力や移動速度が常に一定に制御可能な装置により行うことが好ましい。

なお、触媒処理工程の条件としては、温度は 0～40℃が好ましい。0℃未満であると、処理後の残留水分の凍結や、加水分解効果の減少をまねくお

それがある。40℃超では、溶媒の蒸発が早くなることで作業性の低下をまねくおそれがある。また、触媒処理工程の時間としては、5秒間～5分間が好ましい。5秒間未満であると、処理できていない部分が発生する可能性があり、5分間を超えると本工程が律速になり生産性が落ちる可能性がある。

[0103] また、上記保液部材を構成する素材として具体的には、スポンジ、不織布、織布、および紙から選ばれる素材が挙げられる。保液部材としては、市販品を用いることが可能であり、例えば、キムワイプL-100（商品名、日本製紙クレシア社製）等の市販品が挙げられる。

このようにして、触媒処理工程により前駆膜表面から前駆膜内部の加水分解性シラン化合物が加水分解縮合することで硬化して、被膜を有する被膜付き基板が得られる。

[0104] ここで、必要に応じて（D）触媒処理工程後、さらに、加水分解性シラン化合物のさらなる硬化反応を促進させる目的で、適宜条件を選択した加湿工程が設けられてもよい。

本発明の製造方法により得られる被膜の厚さとしては、特に制限されないが、50nm以下の厚さが好ましく、その下限は単分子層の厚さである。被膜の厚さは1～30nmがより好ましく、1～20nmが特に好ましい。

[0105] 本発明の製造方法により得られる被膜、例えば撥水性膜は、例えば自動車用窓ガラス、建築用窓ガラス等に適用が可能である。

本発明の被膜を有する被膜付き基板を製造する方法は、用いる被膜形成用組成物の貯蔵安定性を確保しながら、簡便で生産効率がよく、さらに基板の劣化がなく外観が良好であり、高い耐久性を備えた被膜付き基板の製造が可能な方法である。

実施例

[0106] 以下に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、例1～12が実施例であり、例13～16が比較例である。

[0107] 以下の各例において製造した、撥水性の被膜を有する被膜付き基板（以下

、「撥水膜付き基板」という)の評価は、次のように行った。

<撥水性>

撥水性は以下の方法で測定した水接触角 (C A) 値で評価した。まず、以下の各試験を行う前に初期値を測定した。

[水接触角 (C A)]

撥水膜付き基板の撥水膜表面に置いた、直径 1 m m の水滴の接触角を C A - X 1 5 0 (協和界面科学社製) を用いて測定した。撥水膜表面における異なる 5 ケ所で測定を行い、その平均値を算出した。

[0108] <耐候性>

[屋外暴露試験]

J I S Z 2 3 8 1 に準拠して屋外暴露試験を行った。すなわち、撥水膜付き基板を、撥水膜表面が水平に対して 3 0 度の角度で南向きになるよう屋外に設置し、試験開始から 3 ヶ月後、上記方法により水接触角を測定した。試験後における水接触角 (C A) が 9 0 ° 以上である場合を合格「○」、9 0 ° 未満である場合を不合格「×」とした。

[0109] <耐食性>

[中性塩水噴霧試験]

J I S Z 2 3 7 1 に準拠して塩水噴霧試験を行った。すなわち、撥水膜付き基板を、撥水膜表面が水平に対して 2 0 度の角度で上向きになるよう設置し、p H 6 . 5 ~ 7 . 2 の範囲に調整した濃度 5 w t % の塩化ナトリウム水溶液を 3 5 ° C 雰囲気下で 3 0 0 時間噴霧した後、上記方法により水接触角を測定した。試験後における水接触角 (C A) が、5 5 ° 以上である場合を合格「○」、5 5 ° 未満である場合を不合格「×」とした。

[0110] また、各例で用いた化合物の略号を以下に示す。

<化合物 (3) >

化合物 (3 - 1) : $C_6F_{13}C_2H_4SiCl_3$ (東京化成工業製)

化合物 (3 - 5) : $C_6F_{13}C_2H_4Si(NCO)_3$

[0111] (化合物 (3 - 5) の合成例)

参考文献 (Journal of Fluorine Chemistry 79 (1996) 87-91) に基づいて、原料として $C_6F_{13}C_2H_4SiCl_3$ の 21.5 g とシアン酸銀の 25.0 g を用い、ベンゼン溶媒中で、80℃にて1時間攪拌することで合成し、精製して室温で液体の化合物 (3-5) を 17.3 g 得た。

[0112] <化合物 (1A)>

化合物 (1A-21) : $CF_3O(CF_2CF_2O)_aCF_2CONHC_3H_6Si(OCH_3)_3$

(ただし、上記化合物 (1A-21) において、 $a = 7 \sim 8$ ・平均値 : 7.3 を示す。)

なお、上記化合物 (1A-21) については、以下の合成例により得られた化合物をそれぞれ使用した。ここで、合成例で使用した化合物の略号は、次の通りの化合物を示す。

R-225 : ジクロロペンタフルオロプロパン

$R^{F2} : -CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$

R-113 : CCl_2FCClF_2

[0113] (化合物 (1A-21) の合成例)

フラスコ内に、 $CH_3O(CH_2CH_2O)_aCH_2CH_2OH$ (市販のポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル、 $a = 7 \sim 8$ ・平均値 : 7.3) の 25 g、R-225 の 20 g、NaF の 1.2 g、およびピリジンの 1.6 g を入れ、内温を 10℃以下に保ちながら激しく攪拌し、窒素をバブリングさせた。フラスコ内に、 $FC(O)-R^{F2}$ の 46.6 g を、内温を 5℃以下に保ちながら 3.0 時間かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて 12 時間攪拌し、室温にて 24 時間攪拌して、粗液を回収した。粗液を減圧濾過した後、回収液を真空乾燥機 (50℃、5.0 torr) で 12 時間乾燥し、粗液を得た。粗液を 100 mL の R-225 に溶解し、1000 mL の飽和重曹水で 3 回水洗し、有機相を回収した。有機相に硫酸マグネシウムの 1.0 g を加え、12 時間攪拌した後、加圧濾過して硫酸マグネシウムを除去し、回収液からエバポレータにて R-225 を留去し、室温で液体である化

合物 ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{R}^{\text{F}2}$ ($a=7\sim 8$ ・平均値: 7.3)) の56.1gを得た。

[0114] 3000mLのハステロイ製オートクレーブ内に、R-113の1560gを入れて攪拌し、25℃に保った。オートクレーブガス出口には、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および-20℃に保持した冷却器を直列に設置した。また、-20℃に保持した冷却器から凝集した液をオートクレーブに戻すための液体返送ラインを設置した。オートクレーブ内に窒素ガスを1.0時間吹き込んだ後、窒素ガスで10%に希釈したフッ素ガス(以下、10%フッ素ガスと記す。)を、流速24.8L/時間で1時間吹き込んだ。つぎに、オートクレーブ内に10%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{R}^{\text{F}2}$ の27.5gをR-113の1350gに溶解した溶液を30時間かけて注入した。次に、オートクレーブ内に10%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、R-113の12mLを注入した。この際、内温を40℃に変更した。続けて、ベンゼンを1質量%溶解したR-113溶液の6mLを注入した。さらに、フッ素ガスを1.0時間吹き込んだ後、窒素ガスを1.0時間吹き込んだ。反応終了後、溶媒を真空乾燥(60℃、6.0時間)にて留去し、室温で液体の化合物($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}(\text{O})-\text{R}^{\text{F}2}$ ($a=7\sim 8$ ・平均値: 7.3))の45.4gを得た。

[0115] スターラーチップを投入した300mLのナスフラスコを十分に窒素置換した。ナスフラスコ内に、エタノールの40g、NaFの5.6g、およびR-225(50g)を入れた。ナスフラスコ内に、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}(\text{O})-\text{R}^{\text{F}2}$ の43.5gを滴下した後、室温にてバブリングを行いながら、激しく攪拌した。ナスフラスコ出口は窒素シールした。8時間後、冷却管に真空ポンプを設置して系内を減圧に保ち、過剰のエタノールおよび交換によって生じる $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{R}^{\text{F}2}$ を留去した。24時間後、室温で液体の化合物($\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ($a=7\sim 8$ ・平均値: 7.3))の26.8gを得た。

[0116] 100 mL の丸底フラスコ内に、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ の 33.1 g、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の 3.7 g を入れ、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、未反応の $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ および副生したエタノールを減圧留去し、室温で液体の化合物 (1A-21) の 32.3 g を得た。

[0117] <化合物 (6)>

化合物 (6-1) : $\text{Si}(\text{NCO})_4$ (SI-400、商品名、マツモトファインケミカル社製)

[0118] [1] 加水分解反応触媒を含む処理液 (F) の調製

後述の撥水膜付き基板の製造に係る各例における (D) 工程：触媒処理工程で用いる、加水分解反応触媒を主成分として含む処理液 (F) を以下のようにして調製した。

(調製例 1-1)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール (純正化学社製) を 96.98 g、蒸留水 (和光純薬工業製) を 3.00 g、パラトルエンスルホン酸一水和物 (和光純薬工業製) を 0.02 g 入れ、25℃にて 1 時間攪拌して、(D) 工程に用いる処理液 (F1) を得た。なお、処理液 (F1) におけるパラトルエンスルホン酸の含有量は 0.018 質量%である。

[0119] (調製例 1-2)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール (純正化学社製) を 96.95 g、蒸留水 (和光純薬工業製) を 3.00 g、パラトルエンスルホン酸一水和物 (和光純薬工業製) を 0.05 g 入れ、25℃にて 1 時間攪拌して、(D) 工程に用いる処理液 (F2) を得た。なお、処理液 (F2) におけるパラトルエンスルホン酸の含有量は 0.045 質量%である。

[0120] (調製例 1-3)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール (

純正化学社製)を96.90g、蒸留水(和光純薬工業製)を3.00g、パラトルエンスルホン酸一水和物(和光純薬工業製)を0.10g入れ、25℃にて1時間攪拌して、(D)工程に用いる処理液(F3)を得た。なお、処理液(F3)におけるパラトルエンスルホン酸の含有量は0.09質量%である。

[0121] (調製例1-4)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール(純正化学社製)を96.80g、蒸留水(和光純薬工業製)を3.00g、パラトルエンスルホン酸一水和物(和光純薬工業製)を0.20g入れ、25℃にて1時間攪拌して、(D)工程に用いる処理液(F4)を得た。なお、処理液(F4)におけるパラトルエンスルホン酸の含有量は0.18質量%である。

[0122] (調製例1-5)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール(純正化学社製)を96.50g、蒸留水(和光純薬工業製)を3.00g、パラトルエンスルホン酸一水和物(和光純薬工業製)を0.50g入れ、25℃にて1時間攪拌して、(D)工程に用いる処理液(F5)を得た。なお、処理液(F5)におけるパラトルエンスルホン酸の含有量は0.45質量%である。

[0123] (調製例1-6)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール(純正化学社製)を96.00g、蒸留水(和光純薬工業製)を3.00g、パラトルエンスルホン酸一水和物(和光純薬工業製)を1.00g入れ、25℃にて1時間攪拌して、(D)工程に用いる処理液(F6)を得た。なお、処理液(F6)におけるパラトルエンスルホン酸の含有量は0.9質量%である。

[0124] (調製例1-7)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール(

純正化学社製)を92.00g、蒸留水(和光純薬工業製)を3.00g、パラトルエンスルホン酸一水和物(和光純薬工業製)を5.00g入れ、25℃にて1時間攪拌して、(D)工程に用いる処理液(F7)を得た。なお、処理液(F7)におけるパラトルエンスルホン酸の含有量は4.5質量%である。

[0125] (調製例1-8)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール(純正化学社製)を96.72g、蒸留水(和光純薬工業製)を3.00g、36wt%濃塩酸(和光純薬工業製)を0.28g入れ、25℃にて1時間攪拌して、(D)工程に用いる処理液(F8)を得た。なお、処理液(F8)における塩酸の含有量は0.1質量%である。

[0126] (調製例1-9)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール(純正化学社製)を96.83g、蒸留水(和光純薬工業製)を3.00g、60wt%濃硝酸(和光純薬工業製)を0.17g入れ、25℃にて1時間攪拌して、(D)工程に用いる処理液(F9)を得た。なお、処理液(F9)における硝酸の含有量は0.1質量%である。

[0127] (調製例1-10)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、イソプロピルアルコール(純正化学社製)を97.00g、蒸留水(和光純薬工業製)を3.00g入れ、25℃にて1時間攪拌して、比較のために(D)工程に用いる処理液(F10)を得た。

[0128] [2] 中間膜形成用組成物(E)の調製

後述の撥水膜付き基板の製造に係る各例において用いた中間膜形成用組成物(E)の調製例を以下に示す。

(調製例2-1)

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、酢酸ブチル(純正化学社製)を9.70g、化合物(6-1)を0.30g入れ、25℃にて30分間

攪拌して、中間膜形成用の液状組成物（E 1）を得た。

（調製例 2 - 2）

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、酢酸ブチル（純正化学社製）を 9.50 g、化合物（6 - 1）を 0.40 g および化合物（3 - 5）を 0.10 g 入れ、25℃にて 30 分間攪拌して、中間膜形成用の液状組成物（E 2）を得た。

[0129] [例 1 ~ 例 1 6] 撥水膜付き基板の製造および評価

上記各調製例で得られた中間膜形成用組成物（E）および処理液（F）を用いて、以下の（A）工程～（D）工程により撥水膜付き基板を製造した。

[0130] （A）工程：被膜（撥水膜）形成用組成物（H）の調製

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、酢酸ブチル（純正化学社製）を 3.10 g、ハイドロフルオロエーテル（AE 3000、商品名、旭硝子社製）を 12.39 g、化合物（3 - 1）を 0.936 g、化合物（1A - 21）を 0.234 g 入れ、25℃にて 30 分間攪拌し、被膜（撥水膜）形成用組成物として液状組成物（H 1）を得た。全ての例（例 1 ~ 例 1 6）において、この被膜（撥水膜）形成用組成物（H 1）を使用した。

なお、被膜（撥水膜）形成用組成物（H 1）を、25℃の雰囲気下で 24 時間保管したところ、目立った沈殿は発生せず、貯蔵安定性は良好であることが確認された。

[0131] （B）工程：塗布工程

基板として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なソーダライムガラス基板（水接触角 5°、300 mm × 300 mm × 厚さ 3 mm）を用い、各例において表 1 に示す通り、上記で得られた中間膜形成用液状組成物（E 1）または（E 2）の 2 g をスキージコート法によって塗布し、表面を自然乾燥させた。

全例（例 1 ~ 例 1 6）において、得られた中間膜付きガラス基板の中間膜表面に、上記（A）工程で得られた被膜（撥水膜）形成用組成物（H 1）の 2 g をスキージコート法によって塗布した。

[0132] (C) 工程：乾燥工程

全例（例 1 ～ 例 1 6）において、上記（B）工程後、被膜（撥水膜）形成用組成物（H 1）の塗膜が形成されたガラス基板を、常温（25℃）で 5 分間放置して、該塗膜を乾燥させ前駆膜とした。

[0133] (C-1) 工程：加湿工程

例 1 ～ 3、例 5 ～ 9、例 1 1 ～ 1 3 および例 1 5 において、上記（C）工程後、前駆膜付きガラス基板を 25℃、80RH% に設定された恒温恒湿槽で 1 時間保持した。なお、例 4、1 0、1 4、1 6 については、（C-1）工程なしに以下の（D）工程を行った。

[0134] (D) 工程：触媒処理工程

上記（C-1）工程後（例 1 ～ 3、例 5 ～ 9、例 1 1 ～ 1 3 および例 1 5）または（C）工程後（例 4、1 0、1 4、1 6）の前駆膜付きガラス基板の、前駆膜の表面を、各例において表 1 に示す通り、上記で得られた酸触媒を含有する処理液（F 1）～（F 9）または触媒を含有しない処理液（F 10）のいずれか 2 g を湿らせたキムワイプ L-100（商品名、日本製紙クレシア製）で、室温において、拭き上げる（圧力：1000Pa、速度：1.5m/sec）ことにより被膜（撥水膜）を有する撥水膜付き基板を得た。なお、前駆膜の表面への処理液の供給量は 15ml/m²であった。このようにして、例 1 ～ 1 6 により被膜（撥水膜）付き基板 1 ～ 1 6 を得た。表 1 に各例において（B）の塗布工程で用いた、中間膜形成用組成物、被膜（撥水膜）形成用組成物、（D）の触媒処理工程で用いた処理液、および（C-1）の加湿工程の有無を示す。

[0135]

[表1]

例	被膜付き基板	製造に用いた組成物、溶液					(C-1) 工程
		中間膜形成用組成物	被膜（撥水膜）形成用組成物	処理液			
				種類	触媒	含有量（質量％）	
1	1	E 1	H 1	F 1	パラトルエンスルホン酸	0.018	有
2	2	E 1	H 1	F 2	パラトルエンスルホン酸	0.045	有
3	3	E 1	H 1	F 3	パラトルエンスルホン酸	0.09	有
4	4	E 1	H 1	F 3	パラトルエンスルホン酸	0.09	無
5	5	E 1	H 1	F 8	塩酸	0.1	有
6	6	E 1	H 1	F 9	硝酸	0.1	有
7	7	E 1	H 1	F 4	パラトルエンスルホン酸	0.18	有
8	8	E 1	H 1	F 5	パラトルエンスルホン酸	0.45	有
9	9	E 2	H 1	F 3	パラトルエンスルホン酸	0.09	有
10	10	E 2	H 1	F 3	パラトルエンスルホン酸	0.09	無
11	11	E 2	H 1	F 6	パラトルエンスルホン酸	0.9	有
12	12	E 2	H 1	F 7	パラトルエンスルホン酸	4.5	有
13	13	E 1	H 1	F 10	—	—	有
14	14	E 1	H 1	F 10	—	—	無
15	15	E 2	H 1	F 10	—	—	有
16	16	E 2	H 1	F 10	—	—	無

[0136] [耐久性評価結果]

上記各例で得られた被膜（撥水膜）付き基板 1～16 について上記の評価方法により耐久性の評価を行った。耐候性評価結果を表 2 に、耐食性評価結果を表 3 に示す。

[0137]

[表2]

被膜付き基板	評価結果		
	水接触角[°]		耐候性判定
	初期	暴露試験後	
1	108	99	○
2	108	100	○
3	108	99	○
4	108	91	○
5	108	102	○
6	108	103	○
7	108	102	○
8	108	102	○
9	107	95	○
13	108	80	×
14	108	72	×

[0138] [表3]

被膜付き基板	評価結果		
	水接触角[°]		耐食性判定
	初期	噴霧試験後	
9	107	71	○
10	107	56	○
11	107	72	○
12	107	73	○
15	107	43	×
16	107	36	×

[0139] 表2および表3から、本発明の製造方法により得られた被膜（撥水膜）付き基板1～12は、耐候性、耐食性で示される耐久性が良好であることがわかる。一方、加水分解反応触媒を含有しない処理液を用いた被膜（撥水膜）

付き基板 13～16 では、耐候性、耐食性で示される耐久性能が不十分であった。なお、本発明の製造方法により得られた被膜（撥水膜）付き基板 1～12 のうちでも、（C－1）の加湿工程を実施した例 1～3、例 5～9、例 11、12 においては、特に高い耐久性が認められた。

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に被膜を有する、被膜付き基板を製造する方法であって、
 少なくとも1種の加水分解可能な官能基を有するシラン化合物を含み、実質的に加水分解反応触媒を含有しない被膜形成用組成物を調製する工程、
 前記被膜形成用組成物を基板上に塗布し塗膜を形成する工程、
 前記塗膜を乾燥して前駆膜とする工程、および、
 加水分解反応触媒を主成分として含む処理液により前記前駆膜の表面を処理して被膜とする工程、
 を含むことを特徴とする被膜付き基板の製造方法。
- [請求項2] 前記加水分解反応触媒が酸またはアルカリである請求項1記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項3] 前記加水分解反応触媒が酸である請求項1または2に記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項4] 前記酸が、塩酸、硝酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸およびメタンスルホン酸からなる群から選ばれる1種以上である請求項2または3に記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項5] 前記加水分解可能な官能基を有するシラン化合物が、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロポリエーテル基およびポリジメチルシロキサン鎖から選ばれる構造を有するシラン化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項6] 前記加水分解可能な官能基が、炭素原子数1～10のアルコキシ基、イソシアネート基および塩素原子から選ばれる請求項1～5のいずれか1項に記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項7] 前記加水分解可能な官能基を有するシラン化合物として、加水分解可能な官能基が塩素原子またはイソシアネート基であるシラン化合物と、加水分解可能な官能基がアルコキシ基であるシラン化合物とを含む請求項1～6のいずれか1項に記載の被膜付き基板の製造方法。

- [請求項8] 前記処理液が、実質的にシラン化合物を含まない請求項1～7のいずれか1項に記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項9] 前記前駆膜表面の処理を、前記処理液を含浸、保持させた保液部材を前記前駆膜表面に加圧接触させながら移動することにより行う請求項1～8のいずれか1項に記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項10] 前記保液部材を構成する素材が、スポンジ、不織布、織布および紙から選ばれる請求項9に記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項11] 前記前駆膜の表面を処理する工程の前に、前記前駆膜を0～60℃、50～100RH%で、10～180分間加湿する工程をさらに含む請求項1～10のいずれか1項に記載の被膜付き基板の製造方法。
- [請求項12] 前記基板の構成材料がガラスまたは樹脂である請求項1～11のいずれか1項に記載の被膜付き基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D7/24(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D201/10(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)

B05D1/00-7/26, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10, C03C17/28-17/32

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 53-078273 A (Daicel Ltd.), 11 July 1978 (11.07.1978),	1-3, 6, 8-10, 12
Y	claims; example 1	4-5, 7
A	(Family: none)	11
Y	WO 2011/016458 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), paragraphs [0027], [0033], [0069]	4-5, 7
A	& EP 2463348 A1 & CN 102471669 A & KR 10-2012-0038991 A	1-3, 6, 8-12
A	JP 2006-055700 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), claims 1, 11; paragraph [0010] (Family: none)	1-12

☐ 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
10 December, 2012 (10.12.12)Date of mailing of the international search report
18 December, 2012 (18.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B05D7/24(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D201/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B05D1/00-7/26, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10, C03C17/28-17/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 A	JP 53-078273 A (ダイセル株式会社) 1978.07.11, 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-3, 6, 8-10, 12 4-5, 7 11
Y A	WO 2011/016458 A1 (旭硝子株式会社) 2011.02.10, [0027], [0033], [0069] & EP 2463348 A1 & CN 102471669 A & KR 10-2012-0038991 A	4-5, 7 1-3, 6, 8-12

☒ 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

1 0 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩本 昌大

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

4 6 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-055700 A (日立化成工業株式会社) 2006.03.02, [請求項 1] , [請求項 1 1] , [0 0 1 0] (ファミリーなし)	1-12