(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/208587 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) *C09D 171/00* (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01) *C09D 183/06* (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01) *C09D 183/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068412

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 21 日(21.06.2016)

(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 2015-127889 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西２丁目４番１２号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 勝川　健一(KATSUKAWA, Kenichi). 三橋　尚志 (MITSUHASHI, Hisashi). 吉田　知弘 (YOSHIDA, Tomohiro). 能勢　雅聡 (NOSE, Masatoshi). 並川　敬(NAMIKAWA, Takashi).

(74) 代理人: 鮫島　睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

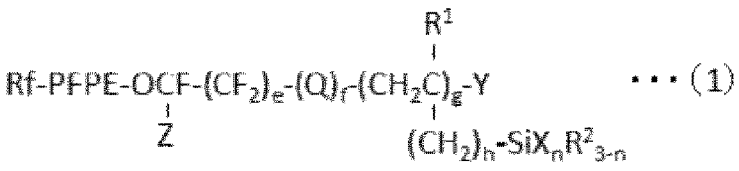
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: SURFACE TREATMENT AGENT INCLUDING PERFLUORO(POLY)ETHER GROUP-CONTAINING SILANE COMPOUND

(54) 発明の名称 : パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤



$$Rf\text{-}PFPE\text{-}OCF(Z)\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}(CH_2C(R^1)(CH_2)_h\text{-}SiX_nR^2_{3-n})\text{-}Y \quad \cdots (1)$$

(57) **Abstract**: A surface treatment agent comprising at least one perfluoro(poly)ether group-containing silane compound represented by formula (1): [in the formula, each symbol has the same meaning as in the specification.], the surface treatment agent being characterized in that the number-average molecular weight of the perfluoro(poly)ether group-containing silane compound is 3000 to less than 6000, and 80 mol% or more of the perfluoro(poly)ether group-containing silane compound included in the surface treatment agent is a compound in which g is 2 or higher.

(57) 要約: 下記式（１）：［式中、各記号は明細書中の記載と同意義である。］で表される少なくとも１種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤であって、上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上６０００未満であり、表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物であることを特徴とする、表面処理剤に関する。

WO 2016/208587 A1

明　細　書

発明の名称 ：

パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤に関する。また、本発明は、かかる表面処理剤を適用した物品等にも関する。

背景技術

[0002] ある種の含フッ素シラン化合物は、基材の表面処理に用いると、優れた撥水性、撥油性、防汚性などを提供し得ることが知られている。含フッ素シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層（以下、「表面処理層」とも言う）は、いわゆる機能性薄膜として、例えばガラス、プラスチック、繊維、建築資材など種々多様な基材に施されている。

[0003] そのような含フッ素シラン化合物として、パーフルオロポリエーテル基を分子主鎖に有し、Ｓｉ原子に結合した加水分解可能な基を分子末端または末端部に有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物が知られている。例えば、特許文献１には、パーフルオロポリエーテル基を有する分子主鎖と、加水分解可能な基を有するＳｉ原子を側鎖に有する複数のポリエチレン鎖とを含む含フッ素シラン化合物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第９７／７１５５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 表面処理層には、所望の機能を基材に対して長期に亘って提供するべく、高い耐久性が求められる。特許文献１に記載のような含フッ素シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層は、上記のような機能を薄膜でも発揮し得

ることから、光透過性ないし透明性が求められるメガネやタッチパネルなどの光学部材に好適に利用されており、とりわけこれらの用途において、摩擦耐久性の一層の向上が要求されている。

[0006] しかしながら、従来の含フッ素シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層では、次第に高まる摩擦耐久性向上の要求に応えるには、もはや必ずしも十分とは言えない。

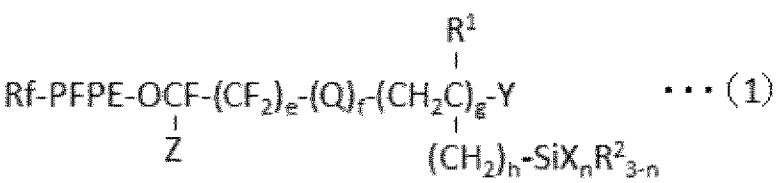
[0007] 本発明は、撥水性、撥油性、防汚性を有し、かつ、高い摩擦耐久性を有する層を形成することのできる新規なパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤を提供することを目的とする。また、本発明は、かかる表面処理剤等を提供した物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特許文献１に記載のような、パーフルオロポリエーテル基を有する分子主鎖と、水酸基または加水分解可能な基を有するＳｉ原子を側鎖に有するポリエチレン鎖とを含むパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤において、Ｓｉ原子を側鎖に有するエチレン鎖の繰り返し数が２以上である化合物を８０ｍｏｌ％以上とすることにより、より優れた摩擦耐久性を有する表面処理層を形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明の第１の要旨によれば、下記式（１）：

[化1]



$$Rf\text{-}PFPE\text{-}O\underset{\underset{Z}{|}}{C}F\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}(CH_2\underset{\underset{(CH_2)_h\text{-}SiX_nR^2_{3-n}}{|}}{\overset{\overset{R^1}{|}}{C}})_g\text{-}Y \quad \cdots (1)$$

[式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_4$Ｆ$_8$）$_a$－（ＯＣ$_3$Ｆ$_6$）$_b$－（ＯＣ$_2$Ｆ$_4$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

R^1は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

R^2は、それぞれ独立して、水素原子または不活性な一価の有機基であり；

Ｘは、水酸基またはOR^4であり；

R^4は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のC_{1-12}アルキル基であり；

Ｙは、水素原子またはハロゲン原子であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数であり；

ｎは、１～３の整数である。］

で表される少なくとも１種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤であって、

上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上６０００未満であり、

表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物であることを特徴とする、表面処理剤が提供される。

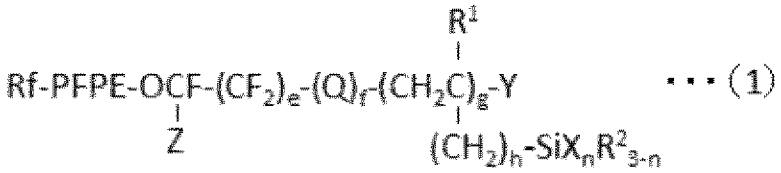
[0010] 本発明の第２の要旨によれば、上記の表面処理剤を含有するペレットが提供される。

[0011] 本発明の第３の要旨によれば、基材と、該基材の表面に、上記の表面処理

剤より形成された層とを含む物品が提供される。

[0012] 本発明の第４の要旨によれば、下記式（１）：

[化2]



・・・（1）

［式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_4$Ｆ$_8$）$_a$－（ＯＣ$_3$Ｆ$_6$）$_b$－（ＯＣ$_2$Ｆ$_4$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｒ^{2}は、それぞれ独立して、水素原子または不活性な一価の有機基であり；

Ｘは、水酸基またはＯＲ^{4}であり；

Ｒ^{4}は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のＣ$_{1-12}$アルキル基であり；

Ｙは、水素原子またはハロゲン原子であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数であり；

ｎは、１～３の整数である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含み、

上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上６０００未満であり、

表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物である表面処理剤の製造方法であって、下記式（１ａ）：

[化3]

$$Rf\text{-}PFPE\text{-}OCF(Z)\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}Y^1 \quad \cdots (1a)$$

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、式（１）の記載と同意義であり、Ｙ[1]は、塩素、ヨウ素または臭素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｂ）：

[化4]

$$CH_2=C(R^1)\text{-}(CH_2)_h\text{-}SiX^1_nR^2_{3-n} \quad \cdots (1b)$$

［式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｈおよびｎは、式（１）の記載と同意義であり、Ｘ[1]は、水酸基、加水分解可能な基またはハロゲン原子である。］

で表される反応性二重結合含有シラン化合物と、含フッ素芳香族化合物中で反応させ、

ついで、所望により、下記工程（ａ）および／または（ｂ）

（ａ）ＹとＹ[1]が異なる場合、Ｙ[1]をＹに変換する工程

（ｂ）ＸとＸ[1]が異なる場合、Ｘ[1]をＸに変換する工程

に付すことを含む方法が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る新規な表面処理剤が提供される。かかる表面処理剤を用いることにより、撥水性、撥油性、防汚性を有し、かつ、優れた摩擦耐久性を有する表面処理層を形成することができる。

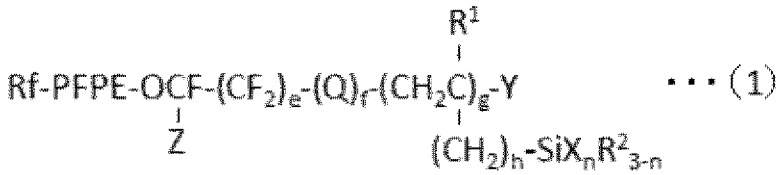
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の組成物について説明する。

[0015] 本発明の表面処理剤は、撥水性、撥油性、防汚性、防水性、摩擦耐久性を基材に対して付与することができ、特に限定されるものではないが、防汚性コーティング剤または防水性コーティング剤として好適に使用され得る。

[0016] 本発明の表面処理剤は、下記式（１）：

[化5]



$$Rf\text{-}PFPE\text{-}O\underset{\underset{Z}{|}}{C}F\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}(CH_2\underset{\underset{(CH_2)_h\text{-}SiX_nR^2_{3-n}}{|}}{\overset{\overset{R^1}{|}}{C}})_g\text{-}Y \quad \cdots (1)$$

で表される少なくとも１種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る。

[0017] 上記式（１）中、Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基を表す。

[0018] 上記１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基における「炭素数１～１０のアルキル基」は、直鎖または分枝鎖の炭素数１～１０のアルキル基であり、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数１～３のアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数１～３のアルキル基である。

[0019] 上記Ｒｆは、好ましくは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されている炭素数１～１０のアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基、CF_2H-C_{1-9}パーフルオロアルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基である。

[0020] 該炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基は、直鎖または分枝鎖の炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であり、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数１～３のパーフルオロアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数１～３のパーフルオロアルキル基、具体的には－CF_3、－CF_2CF_3、または－$CF_2CF_2CF_3$である。

[0021] 上記式（１）中、ＰＦＰＥは、－（OC_4F_8）$_a$－（OC_3F_6）$_b$－（OC_2F_4）$_c$－（OCF_2）$_d$－であり、パーフルオロ（ポリ）エーテル基に該当する。ここに、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して０または１以上の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１である。好ましくは、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して０以上９０以下の整数、例えば１～９０の整数であり、より好ましくは、それぞれ独立して０以上８０以下の整数である。また、好ましくは、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は５以上であり、より好ましくは１０以上、例えば１０以上８０以下である。また、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。これら繰り返し単位のうち、－（OC_4F_8）－は、－（$OCF_2CF_2CF_2CF_2$）－、－（$OCF(CF_3)CF_2CF_2$）－、－（$OCF_2CF(CF_3)CF_2$）－、－（$OCF_2CF_2CF(CF_3)$）－、－（$OC(CF_3)_2CF_2$）－、－（$OCF_2C(CF_3)_2$）－、－（$OCF(CF_3)CF(CF_3)$）－、－（$OCF(C_2F_5)CF_2$）－および－（$OCF_2CF(C_2F_5)$）－のいずれであってもよいが、好ましくは－（$OCF_2CF_2CF_2CF_2$）－である。－（OC_3F_6）－は、－（$OCF_2CF_2CF_2$）－、－（$OCF(CF_3)CF_2$）－および－（$OCF_2CF(CF_3)$）－のいずれであってもよいが、好ましくは－（$OCF_2CF_2CF_2$）－である。また、－（OC_2F_4）－は、－（OCF_2CF_2）－および－（$OCF(CF_3)$）－のいずれであってもよいが、好ましくは－（OCF_2CF_2）－である。

[0022] 一の態様において、ＰＦＰＥは、－（OC_3F_6）$_b$－（式中、ｂは１以上４０以下、好ましくは５以上４０以下、より好ましくは１０以上４０以下の整数である）であり、好ましくは、－（$OCF_2CF_2CF_2$）$_b$－（式中、ｂは

１以上４０以下、好ましくは５以上４０以下、より好ましくは１０以上４０以下の整数である）である。

[0023] 別の態様において、ＰＦＰＥは、－（OC_4F_8）$_a$－（OC_3F_6）$_b$－（OC_2F_4）$_c$－（OCF_2）$_d$－（式中、ａおよびｂは、それぞれ独立して０以上３０以下の整数であり、ｃおよびｄは、それぞれ独立して１以上９０以下、好ましくは５以上９０以下、より好ましくは１０以上９０以下の整数であり、添字ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である）であり、好ましくは－（$OCF_2CF_2CF_2CF_2$）$_a$－（$OCF_2CF_2CF_2$）$_b$－（OCF_2CF_2）$_c$－（OCF_2）$_d$－である。

[0024] さらに別の態様において、ＰＦＰＥは、－（OC_2F_4－R^{11}）$_{n''}$－で表される基である。式中、R^{11}は、OC_2F_4、OC_3F_6およびOC_4F_8から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される２または３つの基の組み合わせである。OC_2F_4、OC_3F_6およびOC_4F_8から独立して選択される２または３つの基の組み合わせとしては、特に限定されないが、例えば－$OC_2F_4OC_3F_6$－、－$OC_2F_4OC_4F_8$－、－$OC_3F_6OC_2F_4$－、－$OC_3F_6OC_3F_6$－、－$OC_3F_6OC_4F_8$－、－$OC_4F_8OC_4F_8$－、－$OC_4F_8OC_3F_6$－、－$OC_4F_8OC_2F_4$－、－$OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6$－、－$OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8$－、－$OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4$－、－$OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6$－、－$OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4$－、－$OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4$－、－$OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6$－、－$OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4$－、および－$OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4$－等が挙げられる。上記ｎ”は、２～９０の整数、好ましくは２～５０の整数である。上記式中、OC_2F_4、OC_3F_6およびOC_4F_8は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、好ましくは直鎖である。この態様において、ＰＦＰＥは、好ましくは、－（OC_2F_4－OC_3F_6）$_{n''}$－または－（OC_2F_4－OC_4F_8）$_{n''}$－である。

[0025] 上記式（１）中、Ｑは、酸素原子または二価の有機基を表す。

[0026] 上記「二価の有機基」とは、本明細書において用いられる場合、炭素を含有する二価の基を意味する。かかる二価の有機基としては、特に限定されるものではないが、炭化水素基からさらに１個の水素原子を脱離させた二価の有機基が挙げられる。

[0027] 上記「炭化水素基」とは、本明細書において用いられる場合、炭素および水素を含む基を意味する。かかる炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、１つまたはそれ以上の置換基により置換されていてもよい、炭素数１～２０の炭化水素基、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。上記「脂肪族炭化水素基」は、直鎖状、分枝鎖状または環状のいずれであってもよく、飽和または不飽和のいずれであってもよい。また、炭化水素基は、１つまたはそれ以上の環構造を含んでいてもよい。なお、かかる炭化水素基は、その末端または分子鎖中に、１つまたはそれ以上のＮ、Ｏ、Ｓ、Ｓｉ、アミド、スルホニル、シロキサン、カルボニル、カルボニルオキシ等を有していてもよい。

[0028] 上記「炭化水素基」の置換基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、好ましくはフッ素原子；１個またはそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい、C_{1-6}アルキル基、C_{2-6}アルケニル基、C_{2-6}アルキニル基、C_{3-10}シクロアルキル基、C_{3-10}不飽和シクロアルキル基、５～１０員のヘテロシクリル基、５～１０員の不飽和ヘテロシクリル基、C_{6-10}アリール基、５～１０員のヘテロアリール基等が挙げられる。

[0029] 一の態様において、上記Ｑは、C_{1-20}アルキレン基、または－$(CH_2)_s$－Ｑ’－$(CH_2)_t$－であり得る。上記式中、Ｑ’は、－Ｏ－、または－$(Si(R^3)_2O)_l$－または、－Ｏ－$(CH_2)_m$－$(Si(R^3)_2O)_l$－（式中、R^3は、各出現において、それぞれ独立して、C_{1-6}アルキル基を表し、ｌは１～１００の整数であり、ｍは１～２０の整数である）を表し、好ましくは－Ｏ－である。ｓは、１～２０の整数であり、好ましくは、１～３の整数、より好ましくは１または２である。ｔは、１～２０の整数であり、好

ましくは、２～３の整数である。これらの基は、フッ素原子およびC_{1-3}アルキル基から選択される１個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

[0030] 別の態様において、上記Ｑは、－（R^{20}）$_{m'}$－$O_{n'}$－であり得る。式中、R^{20}は、各出現において独立して、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC_{1-20}アルキレン基、好ましくは１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC_{1-10}アルキレン基、より好ましくは１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよいC_{1-6}アルキレン基であり、例えば、－CH_2－、－CHF－、－CF_2－、－CH（CF_3）－、－CF（CF_3）－、－CH（CH_3）－、－CF（CH_3）－等が挙げられる。上記式中、m’は、１～２０の整数であり、好ましくは１～１０である。上記式中、n’は、１～１０の整数であり、好ましくは１～５であり、好ましくは１～３である。尚、m’またはn’を付した各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。

[0031] 上記Ｑの具体的な例としては、例えば：

－$CH_2O(CH_2)_3$－、

－$CH_2O(CH_2)_6$－、

－$CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2$－、

－$CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2$－、

－$CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_2$－、

－$CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_2$－、

－$CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{10}Si(CH_3)_2(CH_2)_2$－、

－$CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{20}Si(CH_3)_2(CH_2)_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＨＦＯＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＨＦＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＨＦＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、

－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨＦＣＦ$_2$ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－

などが挙げられる。

[0032] 上記式（１）中、Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基を表す。炭素数１～２２のアルキル基は、好ましくは、直鎖または分岐鎖の炭素数１～３のアルキル基であってもよい。

[0033] 上記式（１）中、Ｒ^{2}は、Ｓｉに結合する基であり、それぞれ独立して、水素原子または不活性な一価の有機基を表す。

[0034] 上記「不活性な一価の有機基」とは、加水分解によりＳｉとの結合が実質的に切断されない基であり、限定するものではないが、例えば炭素数１～２２のアルキル基、好ましくは、炭素数１～３のアルキル基であり得る。

[0035] 上記式（１）中、Ｘは、Ｓｉに結合する基であり、水酸基またはＯＲ^{4}を表す。水酸基は、特に限定されないが、ＯＲ^{4}が加水分解して生じたものであってよい。

[0036] 上記Ｒ^{4}は、各出現において、それぞれ独立して、置換または非置換のＣ$_{1-}$

$_{12}$アルキル基を表す。

[0037] 上記Ｘは、好ましくは、水酸基、－Ｏ（Ｒ^{4}）（式中、Ｒ^{4}はＣ$_{1-12}$アルキル基、好ましくはＣ$_{1-6}$アルキル基、より好ましくはＣ$_{1-3}$アルキル基を表す）、より好ましくは、－ＯＣＨ$_{3}$、－ＯＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{3}$、－ＯＣＨ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$である。これらの基は、例えば、フッ素原子、Ｃ$_{1-6}$アルキル基、Ｃ$_{2-6}$アルケニル基、およびＣ$_{2-6}$アルキニル基から選択される１個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

[0038] 上記式（１）中、Ｙは、水素原子またはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子は、好ましくはヨウ素原子、塩素原子、臭素原子であり、更に好ましくはヨウ素原子である。

[0039] 上記式（１）中、Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基を表す。炭素数１～５のフルオロアルキル基は、例えば炭素数１～３のフルオロアルキル基、好ましくは炭素数１～３のパーフルオロアルキル基、より好ましくはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、更に好ましくはトリフルオロメチル基である。

[0040] 上記式（１）中、ｅは、０～３の整数である。別の態様において、ｅは、１～３の整数である。

[0041] 上記式（１）中、ｆは、０または１である。

[0042] 上記式（１）中、ｈは、０～３の整数である。

[0043] 上記式（１）中、ｎは、１～３の整数である。

[0044] 上記式（１）中、ｇは、１～１０の整数である。好ましくは、ｇは、２～６の整数である。

[0045] 本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上、好ましくは９０ｍｏｌ％以上は、ｇ（即ち、シラン含有基の繰り返し単位数）が２以上であり、好ましくは２以上６以下である化合物である。

[0046] 一の態様において、本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の６０ｍｏｌ％以上、好ましくは７０ｍｏｌ％

以上、より好ましくは７５ｍｏｌ％以上は、ｇが２以上４以下である化合物である。

[0047] 好ましい態様において、本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の５０ｍｏｌ％以上、好ましくは６０ｍｏｌ％以上、より好ましくは７０ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは８０ｍｏｌ％以上は、ｇが３以上であり、好ましくは３以上６以下である化合物である。

[0048] 一の態様において、本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の３０ｍｏｌ％以上、好ましくは５０ｍｏｌ％以上、より好ましくは６５ｍｏｌ％以上は、ｇが３以上４以下である化合物である。

[0049] 好ましい態様において、本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物におけるｇの平均値（数平均）は、２．０以上、好ましくは２．６以上、より好ましくは３．０以上である。また、上記ｇの平均値の上限は、特に限定されないが、例えば、６．０以下または５．０以下であってもよい。

[0050] さらに好ましい態様において、本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物におけるｇの分散度は、１．０より大きく２．０未満であり、好ましくは１．０より大きく１．５未満、より好ましくは１．０より大きく１．３未満である。

[0051] 本明細書において、表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物における「ｇの分散度」とは、表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物における「ｇの数平均」に対する「ｇの重量平均」の割合（即ち、ｇの重量平均／ｇの数平均）を意味する。

[0052] 上記「ｇの数平均」は下記式（ａ）により、「ｇの重量平均」は下記式（ｂ）により求めることができる。

式（ａ）：$\Sigma(g_i N_i) / \Sigma N_i$

式（ｂ）：Σ（$g_i^2 N_i$）／Σ（$g_i N_i$）

（式中、ｉは１以上の整数であり、g_iは、シラン含有基の繰り返し単位数がｉである場合のｇの値を意味し、N_iは、シラン含有基の繰り返し単位数がｉである化合物の個数を意味する。）

[0053] パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物におけるシラン含有基の繰り返し単位数、および、各繰り返し単位数のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の個数は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化－飛行時間型質量分析（Matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry （ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ－ＭＳ））により測定することができる。

[0054] マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析（ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ－ＭＳ）法を用いて、パーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）の各繰り返し単位数（ａ、ｂ、ｃ、およびｄ）とシラン単位数（ｇ）を測定する場合、式（１）で示される化合物に対して、カチオン化剤（イオン化助剤）および／またはマトリックスを任意の割合で混合し、測定する。

[0055] カチオン化剤および／またはマトリックスの混合割合は、式（１）で示される化合物１００重量部に対して、それぞれ、０以上１重量部以下が好ましく、０以上０．１重量部以下がより好ましい。

[0056] カチオン化剤（イオン化助剤）としては、式（１）で示される化合物が効率よくイオン化する物質であれば特に限定されず、液体であっても、固体であってもよい。かかるカチオン化剤としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、トリフルオロ酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸カリウム、およびトリフルオロ酢酸銀が挙げられる。より好ましくは、ヨウ化ナトリウム、トリフルオロ酢酸ナトリウム、またはトリフルオロ酢酸銀が用いられる。

[0057] マトリックスとしては、レーザーの光エネルギーを吸収して、共存する分析対象分子の脱離及びイオン化を達成する物質であれば特に限定されず、液体であっても固体であってもよい。かかるマトリックスとしては、例えば、

１，８－ジアミノナフタレン（１，８－ＤＡＮ）、２，５－ジヒドロキシ安息香酸（以下、「ＤＨＢ」と略記する場合がある）、１，８－アントラセンジカルボン酸ジメチルエステル、ロイコキニザリン、アントラロビン、１，５－ジアミノナフタレン（１，５－ＤＡＮ）、６－アザ－２－チオチミン、１，５－ジアミノアントラキノン、１，６－ジアミノピレン、３，６－ジアミノカルバゾール、１，８－アントラセンジカルボン酸、ノルハルマン、１－ピレンプロピルアミンハイドロクロライド、９－アミノフルオレンハイドロクロライド、フェルラ酸、ジトラノール（ＤＩＴ）、２－（４－ヒドロキシフェニルアゾ）安息香酸（ＨＡＢＡ）、ｔｒａｎｓ－２－［３－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－２－メチル－２－プロペニリデン］マロンニトリル（ＤＣＴＢ）、ｔｒａｎｓ－４－フェニル－３－ブテン－２－オン（ＴＰＢＯ）、ｔｒａｎｓ－３－インドールアクリル酸（ＩＡＡ）、１，１０－フェナントロリン、５－ニトロ－１，１０－フェナントロリン、α－シアノ－４－ヒドロキシケイ皮酸（ＣＨＣＡ）、シナピン酸（ＳＡ）、２，４，６－トリヒドロキシアセトフェノン（ＴＨＡＰ）、３－ヒドロキシピコリン酸（ＨＰＡ）、アントラニル酸、ニコチン酸、３－アミノキノリン、２－ヒドロキシ－５－メトキシ安息香酸、２，５－ジメトキシ安息香酸、４，７－フェナントロリン、ｐ－クマル酸、１－イソキノリノール、２－ピコリン酸、１－ピレンブタン酸ヒドラジド（ＰＢＨ）、１－ピレンブタン酸（ＰＢＡ）、１－ピレンメチルアミンハイドロクロライド（ＰＭＡ）、３－ＡＣ（アミノキノリン）－ＣＨＣＡ、ペンタフルオロ安息香酸、ペンタフルオロケイ皮酸が挙げられる。より好ましくは、ＩＡＡ、ＤＩＴ、ＤＨＢ、ＣＨＣＡ、２－ヒドロキシ－５－メトキシ安息香酸が用いられる。

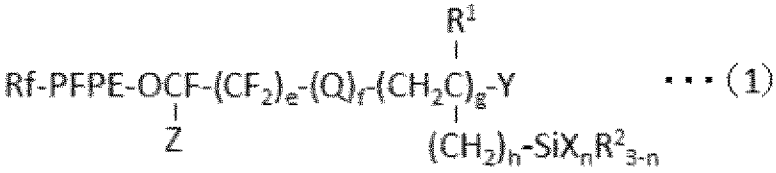
[0058] 上記式（１）で表される本発明のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物は、３，０００以上６０００未満の数平均分子量を有する。上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物は、好ましくは３，０００～５，５００、より好ましくは３，０００～５，０００、さらに好ましくは３，０００～４，５００の数平均分子量を有する。６，０００未満の数平

均分子量とすることにより、化合物合成時の反応時間を短縮することができ、また、溶剤への溶解度が高くなり、湿潤被覆法での適用が容易になる。なお、本発明において「平均分子量」は数平均分子量を言い、「平均分子量」は、^{19}Ｆ－ＮＭＲにより測定される値とする。

[0059] 次に、本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の製造方法について説明する。

[0060] 本発明の表面処理剤に含まれる、式（１）：

[化6]



$$Rf\text{-}PFPE\text{-}O\underset{\underset{Z}{|}}{C}F\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_r\text{-}(CH_2\underset{\underset{(CH_2)_h\text{-}SiX_nR^2_{3-n}}{|}}{\overset{\overset{R^1}{|}}{C}})_g\text{-}Y \quad \cdots(1)$$

［式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_4$Ｆ$_8$）$_a$－（ＯＣ$_3$Ｆ$_6$）$_b$－（ＯＣ$_2$Ｆ$_4$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｒ^{2}は、それぞれ独立して、水素原子または不活性な一価の有機基であり；

Ｘは、水酸基またはＯＲ^{4}であり；

Ｒ^{4}は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のＣ$_{1-12}$アルキル基であり；

Ｙは、水素原子またはハロゲン原子であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数であり；

ｎは、１～３の整数である。］

で表される化合物は、下記式（１ａ）：

[化7]

$$Rf\text{-}PFPE\text{-}O\underset{\underset{Z}{|}}{C}F\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}Y^1 \qquad \cdots (1a)$$

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、式（１）の記載と同意義であり、Ｙ[1]は、塩素、ヨウ素または臭素であり、好ましくはヨウ素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｂ）：

[化8]

$$CH_2=\underset{\underset{(CH_2)_h\text{-}SiX^1{}_nR^2{}_{3-n}}{|}}{\overset{\overset{R^1}{|}}{C}} \qquad \cdots (1b)$$

［式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｈおよびｎは、式（１）の記載と同意義であり、Ｘ[1]は、水酸基、加水分解可能な基またはハロゲン原子（例えば、塩素、ヨウ素または臭素、好ましくは塩素）である。］

で表される反応性二重結合含有シラン化合物と反応させ、

ついで、所望により、下記工程（ａ）および／または（ｂ）

（ａ）ＹとＹ[1]が異なる場合、Ｙ[1]をＹに変換する工程

（ｂ）ＸとＸ[1]が異なる場合、Ｘ[1]をＸに変換する工程

に付すことにより製造することができる。工程（ａ）および（ｂ）の順番は

特に限定されず、また、両者を一工程で行ってもよい。

[0061] 上記のような反応は、例えば、特開平０１－２９４７０９号公報に記載されている。

[0062] 上記のように製造した式（１）で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物において、ｇが２以上である化合物が所定の割合未満である場合、種々の方法によって、ｇが２以上である化合物が所定の割合以上となるように調整することができる。例えば、上記工程により得られたＹがハロゲンである式（１）で表される化合物に、式（１ｂ）で表される化合物を追加で反応させることにより、ｇの値を２以上に調整することができる。

[0063] 好ましい態様において、上記式（１ａ）で表される化合物と、上記式（１ｂ）で表される化合物との反応は、含フッ素芳香族化合物中で行われる。

[0064] 含フッ素芳香族化合物としては、特に限定されないが、例えば、パーフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、１，２，３，４－テトラフルオロベンゼン、１，２，３，５－テトラフルオロベンゼン、１，２，４，５－テトラフルオロベンゼン、１，２，３－トリフルオロベンゼン、１，２，４－トリフルオロベンゼン、１，３，５－トリフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド、フルオロベンゼン、１－クロロ－２－フルオロベンゼン、１－クロロ－３－フルオロベンゼン、１－クロロ－４－フルオロベンゼン、２，６－ジクロロフルオロベンゼン、１－フルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）ベンゼン、１－フルオロ－２，４－ジニトロベンゼン、２，４－ジメトキシ－１－フルオロベンゼン、１－フルオロ－４－ニトロベンゼン、２－フルオロトルエン、３－フルオロトルエン、４－フルオロトルエン、３－フルオロベンゾトリフルオリド、１－クロロ－２，４－ジフルオロベンゼン、１－クロロ－３，４－ジフルオロベンゼン、１－クロロ－３，５－ジフルオロベンゼン、２－クロロ－１，３－ジフルオロベンゼン、クロロペンタフルオロベンゼン、２，４－ジクロロフルオロベンゼン、２，５－ジクロロフルオロベンゼン、２，６－ジクロロフルオロベンゼン、１，２－ジクロロ－４－フルオロベンゼン、１，３－ジクロロ－５－フルオロベンゼン、１，３－ジ

クロロ－２，４，６－トリフルオロベンゼン、３，４－ジフルオロベンゾニトリル、３，５－ジフルオロベンゾニトリル、３，４－ジフルオロニトロベンゼン、１－エトキシ－２，３－ジフルオロベンゼン、１，２－ジシアノ－４，５－ジフルオロベンゼン、１－アセトキシ－３－フルオロベンゼン、１－アセトキシ－４－フルオロベンゼン、１－アセトニル－４－フルオロベンゼン、２－フルオロ－ｍ－キシレン、３－フルオロ－ｏ－キシレン、４－フルオロ－ｏ－キシレン、ペンタフルオロアニソール、テトラフルオロフタロニトリル、２－トリフルオロメチルベンザールクロライド、３－トリフルオロメチルベンザールクロライド、４－トリフルオロメチルベンザールクロライド、３－（トリフルオロメチル）安息香酸メチル、ジフルオロベンゾニトリル、ビストリフルオロメチルベンゾニトリル、４－トリフルオロメチルベンゾニトリル、アミノベンゾトリフルオリド、およびトリフルオロメチルアニリンが挙げられる。

[0065] 好ましい含フッ素芳香族化合物は、パーフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、１，２，３，４－テトラフルオロベンゼン、１，２，３，５－テトラフルオロベンゼン、１，２，４，５－テトラフルオロベンゼン、１，２，３－トリフルオロベンゼン、１，２，４－トリフルオロベンゼン、１，３，５－トリフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド、フルオロベンゼン、１－クロロ－２－フルオロベンゼン、１－クロロ－３－フルオロベンゼン、１－クロロ－４－フルオロベンゼン、２，６－ジクロロフルオロベンゼン、１－フルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）ベンゼン、１－フルオロ－２，４－ジニトロベンゼン、２，４－ジメトキシ－１－フルオロベンゼン、１－フルオロ－４－ニトロベンゼン、２－フルオロトルエン、３－フルオロトルエン、４－フルオロトルエン、３－フルオロベンゾトリフルオリド、１－クロロ－２，４－ジフルオロベンゼン、１－クロロ－３，４－ジフルオロベンゼン、１－クロロ－３，５－ジフルオロベンゼン、２－クロロ－１，３－ジフルオロベンゼン、クロロペンタフルオロベンゼン、２，４－ジクロロフルオロベンゼン、２，５－ジクロロフルオロベンゼン、２，６－ジクロ

ロフルオロベンゼン、１，２－ジクロロ－４－フルオロベンゼン、１，３－ジクロロ－５－フルオロベンゼン、１，３－ジクロロ－２，４，６－トリフルオロベンゼン、３，４－ジフルオロベンゾニトリル、３，５－ジフルオロベンゾニトリル、３，４－ジフルオロニトロベンゼン、１－エトキシ－２，３－ジフルオロベンゼン、１，２－ジシアノ－４，５－ジフルオロベンゼン、１－アセトキシ－３－フルオロベンゼン、１－アセトキシ－４－フルオロベンゼン、１－アセトニル－４－フルオロベンゼン、２－フルオロ－ｍ－キシレン、３－フルオロ－ｏ－キシレン、４－フルオロ－ｏ－キシレン、ペンタフルオロアニソール、テトラフルオロフタロニトリル、２－トリフルオロメチルベンザールクロライド、３－トリフルオロメチルベンザールクロライド、４－トリフルオロメチルベンザールクロライド、３－（トリフルオロメチル）安息香酸メチル、ジフルオロベンゾニトリル、ビストリフルオロメチルベンゾニトリル、および４－トリフルオロメチルベンゾニトリルである。

[0066] より好ましい含フッ素芳香族化合物は、分極率が０以上３デバイ以下、特に０より大きく３デバイ以下の含フッ素芳香族化合物である。

[0067] 分極率が０以上３デバイ以下の含フッ素芳香族化合物としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリフルオライド、ジフルオロベンゾニトリル、ビストリフルオロメチルベンゾニトリルが挙げられる。

[0068] 含フッ素芳香族化合物は、好ましくは、沸点が１２０℃以上、より好ましくは１５０℃以上、さらに好ましくは１８０℃以上の含フッ素芳香族化合物である。このような含フッ素芳香族化合物としては、ジフルオロベンゾニトリル、ビストリフルオロメチルベンゾニトリルが挙げられ、特に好ましくはビストリフルオロメチルベンゾニトリルである。

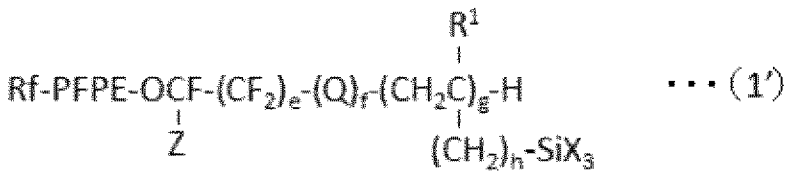
[0069] 好ましい態様において、上記式（１ａ）で表される化合物と、上記式（１ｂ）で表される化合物との反応は、一般に、－２０～＋２００℃の温度、好ましくは１３０～１８０℃の温度、より好ましくは１４０～１８０℃の温度において、自生圧力下または窒素気流中、反応開始剤または光などの存在下で行うことができる。反応開始剤としては、例えば、含フッ素ジアシルパー

オキサイド、ＩＰＰ（ジイソプロピルパーオキシジカーボネート）、ＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）、ＤＴＢＰ（ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド）などのラジカル発生剤が用いられる。

[0070] 好ましい態様において、工程（ａ）および（ｂ）は、亜鉛およびスズから選択される少なくとも１種の触媒の存在下で行われる。

[0071] 好ましい態様において、本発明は、下記式（１’）：

[化9]



・・・（1’）

［式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_4$Ｆ$_8$）$_a$－（ＯＣ$_3$Ｆ$_6$）$_b$－（ＯＣ$_2$Ｆ$_4$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｘは、水酸基またはＯＲ^{4}であり；

Ｒ^{4}は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のＣ$_{1-12}$アルキル基であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

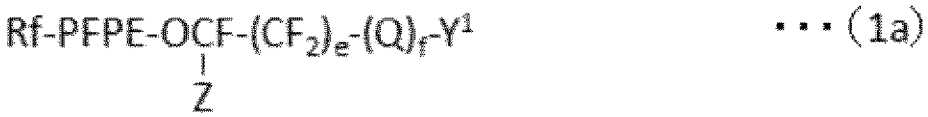
ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の製造方法であって、

下記式（１ａ）：

[化10]



・・・（1a）

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、上記と同意義であり、Ｙ[1]は、塩素、ヨウ素または臭素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｃ）：

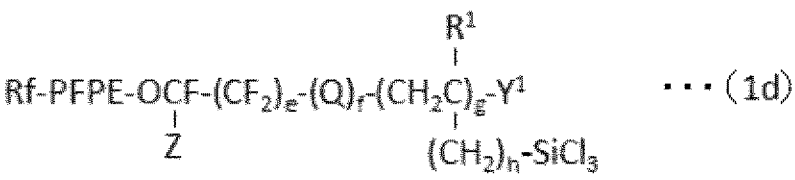
[化11]

・・・（1c）

［式中、Ｒ[1]およびｈは、上記と同意義である。］

で表される化合物と、含フッ素芳香族化合物中、好ましくは－２０～＋２００℃の温度において、自生圧力下または窒素気流中で、反応開始剤（例えば、含フッ素ジアシルパーオキサイド、ＩＰＰ（ジイソプロピルパーオキシジカーボネート）、ＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）、ＤＴＢＰ（ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド）などのラジカル発生剤）または光などの存在下で反応させて、式（１ｄ）：

[化12]



・・・（1d）

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｙ[1]、Ｚ、Ｒ[1]、ｅ、ｆ、ｇおよびｈは、上記と同意義である。］

で表される化合物を得、ついで、亜鉛およびスズから選択される少なくとも１種の触媒の存在下、ＨＸ（式中、Ｘは、上記と同意義である。）で表される化合物と反応させることを含む方法を提供する。

[0072] 上記含フッ素芳香族化合物としては、上記した含フッ素芳香族化合物と同様のものが挙げられ、特に分極率が０以上３デバイ以下、好ましくは０より大きく３デバイ以下の含フッ素芳香族化合物が好ましい。特に好ましくはビストリフルオロメチルベンゾニトリルが用いられる。

[0073] 上記の態様によれば、ｇが２以上の化合物を８０ｍｏｌ％以上、好ましくは９０ｍｏｌ％以上含み、分散度が１．０より大きく２．０以下であるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を得ることができる。

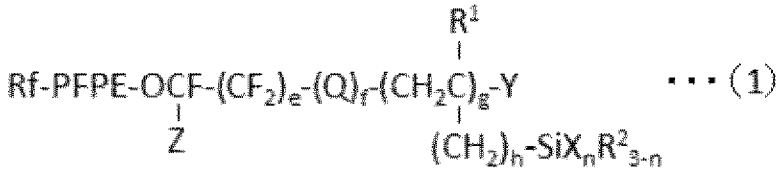
[0074] 本発明はいかなる理論によっても拘束されないが、含フッ素芳香族化合物中で反応させることによって、ビニルシランモノマーの溶剤への溶解度が向上し、ビニルシラン付加反応が起こりやすくなるため、Ｓｉ原子を側鎖に有するエチレン鎖の繰り返し数が増大したと考えられる。

[0075] 以上、本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の製造方法について説明したが、該化合物の製造方法は、これに限定されず、種々の方法により製造することができる。

[0076] また、本発明は、上記製造方法により製造された化合物を含む表面処理剤を提供する。

[0077] 具体的には、本発明は、式（１）：

[化13]



$$Rf\text{-}PFPE\text{-}O\underset{\underset{Z}{|}}{C}F\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}(CH_2\underset{\underset{(CH_2)_h\text{-}SiX_nR^2_{3-n}}{|}}{\overset{\overset{R^1}{|}}{C}})_g\text{-}Y \quad \cdots (1)$$

［式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていても

よい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

$-(OC_4F_8)_a-(OC_3F_6)_b-(OC_2F_4)_c-(OCF_2)_d-$

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

R^1は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

R^2は、それぞれ独立して、水素原子または不活性な一価の有機基であり；

Ｘは、水酸基またはOR^4であり；

R^4は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のC_{1-12}アルキル基であり；

Ｙは、水素原子またはハロゲン原子であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数であり；

ｎは、１～３の整数である。］

で表される少なくとも１種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤であって、上記式（１）で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物が、下記式（１ａ）：

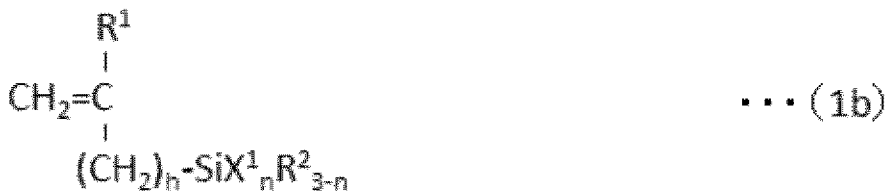
[化14]

$$Rf\text{-}PFPE\text{-}\underset{\displaystyle Z}{\underset{|}{OCF}}\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}Y^1 \qquad \cdots (1a)$$

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、式（１）の記載と同意義であり、Ｙ[1]は、塩素、ヨウ素または臭素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｂ）：

[化15]



・・・(1b)

［式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｈおよびｎは、式（１）の記載と同意義であり、Ｘ[1]は、水酸基、加水分解可能な基またはハロゲン原子である。］

で表される反応性二重結合含有シラン化合物と、含フッ素芳香族化合物中、好ましくは－２０～＋２００℃の温度において、自生圧力下または窒素気流中で、反応開始剤（例えば、含フッ素ジアシルパーオキサイド、ＩＰＰ、ＡＩＢＮ、ＤＴＢＰなどのラジカル発生剤）または光などの存在下で反応させ、

ついで、所望により、下記工程（ａ）および／または（ｂ）

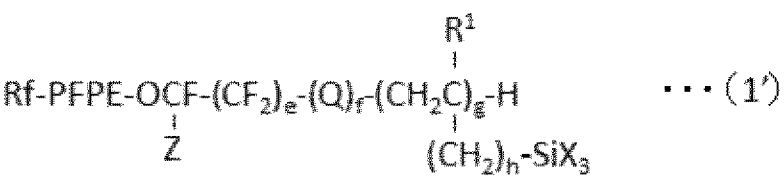
（ａ）ＹとＹ[1]が異なる場合、Ｙ[1]をＹに変換する工程

（ｂ）ＸとＸ[1]が異なる場合、Ｘ[1]をＸに変換する工程

に付すことを含む方法により製造されていることを特徴とする表面処理剤を提供する。

[0078] 好ましい態様において、本発明は、下記式（１’）：

[化16]



・・・(1')

［式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

$-(OC_4F_8)_a-(OC_3F_6)_b-(OC_2F_4)_c-(OCF_2)_d-$

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

R^1は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｘは、水酸基またはOR^4であり；

R^4は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のC_{1-12}アルキル基であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数である。］

で表される少なくとも１種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤であって、上記式（１’）で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物が、下記式（１ａ）：

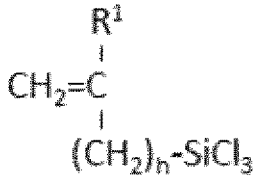
[化17]

$$Rf\text{-}PFPE\text{-}\underset{\displaystyle Z}{\underset{|}{O}}CF\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}Y^1 \qquad \cdots (1a)$$

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、上記と同意義であり、Y^1は、塩素、ヨウ素または臭素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｃ）：

[化18]

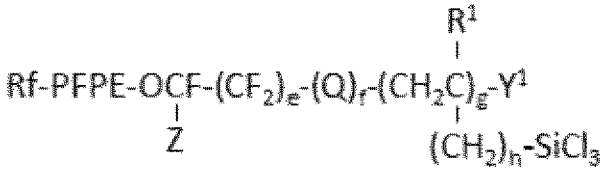


・・・(1c)

［式中、Ｒ[1]およびｈは、上記と同意義である。］

で表される化合物と、含フッ素芳香族化合物中、好ましくは－２０～＋２００℃の温度において、自生圧力下または窒素気流中で、反応開始剤（例えば、含フッ素ジアシルパーオキサイド、ＩＰＰ、ＡＩＢＮ、ＤＴＢＰなどのラジカル発生剤）または光などの存在下で反応させて、式（１ｄ）：

[化19]



・・・(1d)

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｙ[1]、Ｚ、Ｒ[1]、ｅ、ｆ、ｇおよびｈは、上記と同意義である。］

で表される化合物を得、ついで、亜鉛およびスズから選択される少なくとも１種の触媒の存在下で、ＨＸ（式中、Ｘは、上記と同意義である。）で表される化合物と反応させることを含む方法により製造されていることを特徴とする表面処理剤を提供する。

[0079] 本発明の表面処理剤は、式（１）で表される化合物に加え、さらに溶媒を含んでいてもよい。

[0080] 上記溶媒としては、本発明の表面処理剤の安定性および溶媒の揮発性の観点から、次の溶媒が好ましく使用される：炭素数５～１２のパーフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサンおよびパーフルオロ－１，３－ジメチルシクロヘキサン）；ポリフルオロ芳香族炭化水素（例えば、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）；ポリフルオロ脂肪族炭化水素；ヒドロフルオロエーテル（ＨＦＥ）（例えば

、パーフルオロプロピルメチルエーテル（$C_3F_7OCH_3$）、パーフルオロブチルメチルエーテル（$C_4F_9OCH_3$）、パーフルオロブチルエチルエーテル（$C_4F_9OC_2H_5$）、パーフルオロヘキシルメチルエーテル（$C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$）などのアルキルパーフルオロアルキルエーテル（パーフルオロアルキル基およびアルキル基は直鎖または分枝状であってよい））など。これらの溶媒は、単独で、または、２種以上の混合物として用いることができる。なかでも、ヒドロフルオロエーテルが好ましく、パーフルオロブチルメチルエーテル（$C_4F_9OCH_3$）および／またはパーフルオロブチルエチルエーテル（$C_4F_9OC_2H_5$）が特に好ましい。

[0081] 本発明の表面処理剤は、式（１）で表される化合物に加え、他の成分を含んでいてもよい。かかる他の成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、含フッ素オイルとして理解され得る（非反応性の）フルオロポリエーテル化合物、好ましくはパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物（以下、「含フッ素オイル」と言う）、シリコーンオイルとして理解され得る（非反応性の）シリコーン化合物（以下、「シリコーンオイル」と言う）、触媒などが挙げられる。

[0082] 上記含フッ素オイルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、以下の一般式（２）で表される化合物（パーフルオロ（ポリ）エーテル化合物）が挙げられる。

$$Rf^1-(OC_4F_8)_{a'}-(OC_3F_6)_{b'}-(OC_2F_4)_{c'}-(OCF_2)_{d'}-Rf^2 \quad \cdots (2)$$

式中、Rf^1は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１６のアルキル基（好ましくは、炭素数１～１６のパーフルオロアルキル基）を表し、Rf^2は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１６のアルキル基（好ましくは、炭素数１～１６のパーフルオロアルキル基）、フッ素原子または水素原子を表し、Rf^1およびRf^2は、より好ましくは、それぞれ独立して、炭素数１～３のパーフルオロアルキル基である。

a’、b’、c’およびd’は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ（ポリ）エーテルの４種の繰り返し単位数をそれぞれ表し、互いに独立して０以上３００以下、例えば１以上３００以下の整数であって、a’、b’、c’およびd’の和は少なくとも１、好ましくは５以上、より好ましくは１０以上である。好ましくは、a’、b’、c’およびd’の和は５以上であり、より好ましくは１０以上、例えば１０以上１００以下である。添字a’、b’、c’またはd’を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。これら繰り返し単位のうち、－（OC_4F_8）－は、－（$OCF_2CF_2CF_2CF_2$）－、－（$OCF(CF_3)CF_2CF_2$）－、－（$OCF_2CF(CF_3)CF_2$）－、－（$OCF_2CF_2CF(CF_3)$）－、－（$OC(CF_3)_2CF_2$）－、－（$OCF_2C(CF_3)_2$）－、－（$OCF(CF_3)CF(CF_3)$）－、－（$OCF(C_2F_5)CF_2$）－および－（$OCF_2CF(C_2F_5)$）－のいずれであってもよいが、好ましくは－（$OCF_2CF_2CF_2CF_2$）－である。－（OC_3F_6）－は、－（$OCF_2CF_2CF_2$）－、－（$OCF(CF_3)CF_2$）－および－（$OCF_2CF(CF_3)$）－のいずれであってもよく、好ましくは－（$OCF_2CF_2CF_2$）－である。－（OC_2F_4）－は、－（OCF_2CF_2）－および－（$OCF(CF_3)$）－のいずれであってもよいが、好ましくは－（OCF_2CF_2）－である。

[0083] 上記一般式（２）で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物の例として、以下の一般式（２ａ）および（２ｂ）のいずれかで示される化合物（１種または２種以上の混合物であってよい）が挙げられる。

$Rf^1-(OCF_2CF_2CF_2)_{b'}-Rf^2$ ・・・（２ａ）

$Rf^1-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{a'}-(OCF_2CF_2CF_2)_{b'}-(OCF_2CF_2)_{c'}-(OCF_2)_{d'}-Rf^2$ ・・・（２ｂ）

これら式中、Rf^1およびRf^2は上記の通りであり；式（２ａ）において、b’は１以上３００以下、好ましくは１以上１００以下の整数であり；式（２ｂ）において、a’およびb’は、それぞれ独立して、０以上３０以下

の整数であり、ｃ’およびｄ’はそれぞれ独立して、１以上３００以下の整数である。添字ａ’、ｂ’、ｃ’またはｄ’を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。

[0084] 上記含フッ素オイルは、１，０００～３０，０００の平均分子量を有していてよい。これにより、高い表面滑り性を得ることができる。また、蒸着法を用いて本発明の表面処理剤から表面処理層を形成する場合、上記含フッ素オイルは、表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の平均分子量よりも大きな平均分子量を有することが好ましく、例えば５，０００～３０，０００、好ましくは１００００～３００００の平均分子量を有していてよい。

[0085] 本発明の表面処理剤中、含フッ素オイルは、上記本発明のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の合計１００質量部（２種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様）に対して、例えば０～５００質量部、好ましくは０～４００質量部、より好ましくは２５～４００質量部で含まれ得る。

[0086] 一般式（２ａ）で示される化合物および一般式（２ｂ）で示される化合物は、それぞれ単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。一般式（２ａ）で示される化合物よりも、一般式（２ｂ）で示される化合物を用いるほうが、より高い表面滑り性が得られるので好ましい。これらを組み合わせて用いる場合、一般式（２ａ）で表される化合物と、一般式（２ｂ）で表される化合物との質量比は、１：１～１：３０が好ましく、１：１～１：１０がより好ましい。かかる質量比によれば、表面滑り性と摩擦耐久性のバランスに優れた表面処理層を得ることができる。

[0087] 一の態様において、含フッ素オイルは、一般式（２ｂ）で表される１種またはそれ以上の化合物を含む。かかる態様において、表面処理剤中の式（１）で表される化合物と、式（２ｂ）で表される化合物との質量比は、４：１～１：４であることが好ましい。

[0088] また、別の観点から、含フッ素オイルは、一般式Ａ’－Ｆ（式中、Ａ’はC_{5-16}パーフルオロアルキル基である。）で表される化合物であってよい。

Ａ’－Ｆで表される化合物は、ＲｆがC_{1-10}パーフルオロアルキル基である上記式（１）で表される化合物と高い親和性が得られる点で好ましい。

[0089] 含フッ素オイルは、表面処理層の表面滑り性を向上させるのに寄与する。

[0090] 上記シリコーンオイルとしては、例えばシロキサン結合が２，０００以下の直鎖状または環状のシリコーンオイルを用い得る。直鎖状のシリコーンオイルは、いわゆるストレートシリコーンオイルおよび変性シリコーンオイルであってよい。ストレートシリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイルが挙げられる。変性シリコーンオイルとしては、ストレートシリコーンオイルを、アルキル、アラルキル、ポリエーテル、高級脂肪酸エステル、フルオロアルキル、アミノ、エポキシ、カルボキシル、アルコールなどにより変性したものが挙げられる。環状のシリコーンオイルは、例えば環状ジメチルシロキサンオイルなどが挙げられる。

[0091] 本発明の表面処理剤中、かかるシリコーンオイルは、上記本発明のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の合計１００質量部（２種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様）に対して、例えば０～３００質量部、好ましくは５０～２００質量部で含まれ得る。

[0092] シリコーンオイルは、表面処理層の表面滑り性を向上させるのに寄与する。

[0093] 表面処理剤中に含まれる上記触媒としては、酸（例えば酢酸、トリフルオロ酢酸等）、塩基（例えばアンモニア、トリエチルアミン、ジエチルアミン等）、遷移金属（例えばＴｉ、Ｎｉ、Ｓｎ等）等が挙げられる。

[0094] 表面処理剤中に含まれる触媒は、本発明のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の加水分解および脱水縮合を促進し、表面処理層の形成を促進する。

[0095] 他の成分としては、上記以外に、例えば、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、３－アミノ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メトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン等も挙げ

られる。

[0096] 本発明の表面処理剤は、多孔質物質、例えば多孔質のセラミック材料、金属繊維、例えばスチールウールを綿状に固めたものに含浸させて、ペレットとすることができる。当該ペレットは、例えば、真空蒸着に用いることができる。

[0097] 次に、本発明の物品について説明する。

[0098] 本発明の物品は、基材と、該基材の表面に本発明のＰＦＰＥ含有シラン化合物または表面処理剤（以下、これらを代表して単に「本発明の表面処理剤」と言う）より形成された層（表面処理層）とを含む。この物品は、例えば以下のようにして製造できる。

[0099] まず、基材を準備する。本発明に使用可能な基材は、例えばガラス、樹脂（天然または合成樹脂、例えば一般的なプラスチック材料であってよく、板状、フィルム、その他の形態であってよい）、金属または金属酸化物（アルミニウム、銅、鉄等の金属単体または合金等の複合体であってよい）、セラミックス、半導体（シリコン、ゲルマニウム等）、繊維（織物、不織布等）、毛皮、皮革、木材、陶磁器、石材等、任意の適切な材料で構成され得る。

[0100] 例えば、製造すべき物品が光学部材である場合、基材の表面を構成する材料は、光学部材用材料、例えばガラスまたは透明プラスチックなどであってよい。また、製造すべき物品が光学部材である場合、基材の表面（最外層）に何らかの層（または膜）、例えばハードコート層や反射防止層などが形成されていてもよい。反射防止層には、単層反射防止層および多層反射防止層のいずれを使用してもよい。反射防止層に使用可能な無機物の例としては、SiO_2、SiO、ZrO_2、TiO_2、TiO、Ti_2O_3、Ti_2O_5、Al_2O_3、Ta_2O_5、CeO_2、MgO、Y_2O_3、SnO_2、MgF_2、WO_3などが挙げられる。これらの無機物は、単独で、またはこれらの２種以上を組み合わせて（例えば混合物として）使用してもよい。多層反射防止層とする場合、その最外層にはSiO_2および／またはSiOを用いることが好ましい。製造すべき物品が、タッチパネル用の光学ガラス部品である場合、透明電極

、例えば酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）や酸化インジウム亜鉛などを用いた薄膜を、基材（ガラス）の表面の一部に有していてもよい。また、基材は、その具体的仕様等に応じて、絶縁層、粘着層、保護層、装飾枠層（Ｉ－ＣＯＮ）、霧化膜層、ハードコーティング膜層、偏光フィルム、相位差フィルム、および液晶表示モジュールなどを有していてもよい。

[0101] 基材の形状は特に限定されない。また、表面処理層を形成すべき基材の表面領域は、基材表面の少なくとも一部であればよく、製造すべき物品の用途および具体的仕様等に応じて適宜決定され得る。

[0102] かかる基材としては、少なくともその表面部分が、水酸基を元々有する材料から成るものであってよい。かかる材料としては、ガラスが挙げられ、また、表面に自然酸化膜または熱酸化膜が形成される金属（特に卑金属）、セラミックス、半導体等が挙げられる。あるいは、樹脂等のように、水酸基を有していても十分でない場合や、水酸基を元々有していない場合には、基材に何らかの前処理を施すことにより、基材の表面に水酸基を導入したり、増加させたりすることができる。かかる前処理の例としては、プラズマ処理（例えばコロナ放電）や、イオンビーム照射が挙げられる。プラズマ処理は、基材表面に水酸基を導入または増加させ得ると共に、基材表面を清浄化する（異物等を除去する）ためにも好適に利用され得る。また、かかる前処理の別の例としては、炭素－炭素不飽和結合基を有する界面吸着剤をＬＢ法（ラングミュアーブロジェット法）や化学吸着法等によって、基材表面に予め単分子膜の形態で形成し、その後、酸素や窒素等を含む雰囲気下にて不飽和結合を開裂する方法が挙げられる。

[0103] またあるいは、かかる基材としては、少なくともその表面部分が、別の反応性基、例えばＳｉ－Ｈ基を１つ以上有するシリコーン化合物や、アルコキシシランを含む材料から成るものであってもよい。

[0104] 次に、かかる基材の表面に、上記の本発明の表面処理剤の膜を形成し、この膜を必要に応じて後処理し、これにより、本発明の表面処理剤から表面処理層を形成する。

[0105] 本発明の表面処理剤の膜形成は、上記の表面処理剤を基材の表面に対して、該表面を被覆するように適用することによって実施できる。被覆方法は、特に限定されない。例えば、湿潤被覆法および乾燥被覆法を使用できる。

[0106] 湿潤被覆法の例としては、浸漬コーティング、スピンコーティング、フローコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティングおよび類似の方法が挙げられる。

[0107] 乾燥被覆法の例としては、蒸着（通常、真空蒸着）、スパッタリング、化学蒸着（ＣＶＤ）および類似の方法が挙げられる。蒸着法（通常、真空蒸着法）の具体例としては、抵抗加熱、電子ビーム、高周波加熱、イオンビームおよび類似の方法が挙げられる。ＣＶＤ方法の具体例としては、プラズマ－ＣＶＤ、光学ＣＶＤ、熱ＣＶＤおよび類似の方法が挙げられる。

[0108] 更に、常圧プラズマ法による被覆も可能である。

[0109] 膜形成は、膜中で本発明の表面処理剤が、加水分解および脱水縮合のための触媒と共に存在するように実施することが好ましい。簡便には、湿潤被覆法による場合、本発明の表面処理剤を溶媒で希釈した後、基材表面に適用する直前に、本発明の表面処理剤の希釈液に触媒を添加してよい。乾燥被覆法による場合には、触媒添加した本発明の表面処理剤をそのまま蒸着（通常、真空蒸着）処理するか、あるいは鉄や銅などの金属多孔体に、触媒添加した本発明の表面処理剤を含浸させたペレット状物質を用いて蒸着（通常、真空蒸着）処理をしてもよい。

[0110] 表面処理剤と共に存在する上記触媒には、任意の適切な酸または塩基を使用できる。酸触媒としては、例えば、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸などを使用できる。また、塩基触媒としては、例えばアンモニア、有機アミン類などを使用できる。

[0111] 次に、必要に応じて、膜を後処理する。この後処理は、特に限定されないが、例えば、水分供給および乾燥加熱を逐次的に実施するものであってよく、より詳細には、以下のようにして実施してよい。

[0112] 上記のようにして基材表面に本発明の表面処理剤を膜形成した後、この膜

（以下、「前駆体膜」とも言う）に水分を供給する。水分の供給方法は、特に限定されず、例えば、前駆体膜（および基材）と周囲雰囲気との温度差による結露や、水蒸気（スチーム）の吹付けなどの方法を使用してよい。

[0113] 前駆体膜に水分が供給されると、本発明の表面処理剤中のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物のＳｉに結合した加水分解可能な基に水が作用し、当該化合物を速やかに加水分解させることができると考えられる。

[0114] 水分の供給は、例えば０～５００℃、好ましくは１００℃以上で、３００℃以下の雰囲気下にて実施し得る。このような温度範囲において水分を供給することにより、加水分解を進行させることが可能である。このときの圧力は特に限定されないが、簡便には常圧とし得る。

[0115] 次に、該前駆体膜を該基材の表面で、６０℃を超える乾燥雰囲気下にて加熱する。乾燥加熱方法は、特に限定されず、前駆体膜を基材と共に、６０℃を超え、好ましくは１００℃を超える温度であって、例えば５００℃以下、好ましくは３００℃以下の温度で、かつ不飽和水蒸気圧の雰囲気下に配置すればよい。このときの圧力は特に限定されないが、簡便には常圧とし得る。

[0116] このような雰囲気下では、本発明のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物間では、加水分解後のＳｉに結合した基（上記式（１）のいずれかで表される化合物においてＸが全て水酸基である場合にはその水酸基である。以下も同様）同士が速やかに脱水縮合する。また、かかる化合物と基材との間では、当該化合物の加水分解後のＳｉに結合した基と、基材表面に存在する反応性基との間で速やかに反応し、基材表面に存在する反応性基が水酸基である場合には脱水縮合する。この結果、本発明のＰＦＰＥ含有シラン化合物間で結合が形成され、また、当該化合物と基材との間で結合が形成される。

[0117] 上記の水分供給および乾燥加熱は、過熱水蒸気を用いることにより連続的に実施してもよい。

[0118] 過熱水蒸気は、飽和水蒸気を沸点より高い温度に加熱して得られるガスで

あって、常圧下では、１００℃を超え、一般的には５００℃以下、例えば３００℃以下の温度で、かつ、沸点を超える温度への加熱により不飽和水蒸気圧となったガスである。前駆体膜を形成した基材を過熱水蒸気に曝すと、まず、過熱水蒸気と、比較的低温の前駆体膜との間の温度差により、前駆体膜表面にて結露が生じ、これによって前駆体膜に水分が供給される。やがて、過熱水蒸気と前駆体膜との間の温度差が小さくなるにつれて、前駆体膜表面の水分は過熱水蒸気による乾燥雰囲気中で気化し、前駆体膜表面の水分量が次第に低下する。前駆体膜表面の水分量が低下している間、即ち、前駆体膜が乾燥雰囲気下にある間、基材の表面の前駆体膜は過熱水蒸気と接触することによって、この過熱水蒸気の温度（常圧下では１００℃を超える温度）に加熱されることとなる。従って、過熱水蒸気を用いれば、前駆体膜を形成した基材を過熱水蒸気に曝すだけで、水分供給と乾燥加熱とを連続的に実施することができる。

[0119] 以上のようにして後処理が実施され得る。かかる後処理は、摩擦耐久性を一層向上させるために実施され得るが、本発明の物品を製造するのに必須でないことに留意されたい。例えば、本発明の表面処理剤を基材表面に適用した後、そのまま静置しておくだけでもよい。

[0120] 上記のようにして、基材の表面に、本発明の表面処理剤の膜に由来する表面処理層が形成され、本発明の物品が製造される。これにより得られる表面処理層は、高い表面滑り性と高い摩擦耐久性の双方を有する。また、この表面処理層は、高い摩擦耐久性に加えて、使用する表面処理剤の組成にもよるが、撥水性、撥油性、防汚性（例えば指紋等の汚れの付着を防止する）、防水性（電子部品等への水の浸入を防止する）、表面滑り性（または潤滑性、例えば指紋等の汚れの拭き取り性や、指に対する優れた触感）などを有し得、機能性薄膜として好適に利用され得る。

[0121] 本発明によって得られる表面処理層を有する物品は、特に限定されるものではないが、光学部材であり得る。光学部材としては、例えば、下記の光学部材が挙げられる：例えば、陰極線管（ＣＲＴ：例、ＴＶ、パソコンモニタ

ー）、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ＥＬ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）など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もの；眼鏡などのレンズ；携帯電話、携帯情報端末などの機器のタッチパネルシート；ブルーレイ（Ｂｌｕ－ｒａｙ（登録商標））ディスク、ＤＶＤディスク、ＣＤ－Ｒ、ＭＯなどの光ディスクのディスク面；光ファイバー；時計の表示面など。

[0122] 本発明によって得られる表面処理層を有する他の物品は、窯業製品、塗面、布製品、皮革製品、医療品およびプラスターなどを挙げることができる

[0123] また、本発明によって得られる表面処理層を有する物品は、医療機器または医療材料であってもよい。

[0124] 表面処理層の厚さは、特に限定されない。光学部材の場合、表面処理層の厚さは、１～３０ｎｍ、好ましくは１～１５ｎｍの範囲であることが、光学性能、表面滑り性、摩擦耐久性および防汚性の点から好ましい。

[0125] 以上、本発明の表面処理剤を使用して得られる物品について詳述した。なお、本発明の表面処理剤の用途、使用方法ないし物品の製造方法などは、上記で例示したものに限定されない。

実施例

[0126] 本発明のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、その製造方法、およびそれを含む表面処理剤について、以下の実施例を通じてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例において、パーフルオロポリエーテルを構成する４種の繰り返し単位（CF_2O）、（CF_2CF_2O）、（$CF_2CF_2CF_2O$）および（$CF_2CF_2CF_2CF_2O$）の存在順序は任意であり、パーフルオロポリエーテル基を有する化合物を表す式は、平均組成を示す。

[0127] 合成例１ （末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル化合物の合

成）

還流冷却器、温度計および撹拌機を取り付けた１Ｌの４つ口フラスコに、$CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_bCF_2CF_2COOH$（ｂの平均＝２４）１８０ｇ、ヘキサフルオロテトラクロロブタン１００ｍＬを仕込み、撹拌しながら水酸化カリウム水溶液８０ｍＬ（水酸化カリウムを４．８７ｇ含む）を加えた。得られた溶液を乾燥し、窒素気流下で、さらにヘキサフルオロテトラクロロブタン６００ｍＬおよびヨウ素をこの順に加えた。そして、この混合物を２００℃に加熱、保持してヨウ素化を行った。オイルから無機塩を除去し、ヘキサフルオロテトラクロロブタンを留去して透明な$CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_bCF_2CF_2I$（ｂの平均＝２４）１６０ｇを得た。

[0128] 実施例１ （末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の合成）

還流冷却器、温度計および撹拌機を取り付けた５００ｍＬの４つ口フラスコに、合成例１で得られた末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル化合物９０ｇ、３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゾニトリル８５ｇ、ビニルトリクロロシラン１０ｇを順に加え、次いで、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシド２ｇを加え、１４５℃まで昇温させ、この温度にて７時間撹拌した。その後、揮発分を留去することにより、下記式（Ａ）で表される末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物（Ａ）８４ｇを得た。

[0129] [化20]

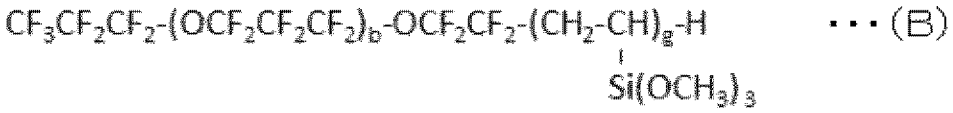
$$CF_3CF_2CF_2\text{-}(OCF_2CF_2CF_2)_b\text{-}OCF_2CF_2\text{-}(CH_2\text{-}CH)_g\text{-}I \quad \cdots (A)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad SiCl_3$$

[0130] 実施例２ （パーフルオロポリエーテル基含有メトキシシラン化合物の合成）

還流冷却器、温度計および撹拌機を取り付けた２００ｍＬの４つ口フラス

コに、実施例１で合成した末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物（Ａ）２０ｇ、ｍ－キシレンヘキサフロライド４０ｇ、亜鉛粉末２．３ｇを順に加え、次いで、窒素気流下、室温でメタノール５ｍＬを加え、３時間反応させた。反応混合物にパーフルオロヘキサン２０ｇを加えてからメタノールによる洗浄操作を行った。続いて、減圧下で揮発分を留去することにより、末端に水素を有する下記のパーフルオロエーテル基含有メトキシシラン化合物（Ｂ）１６ｇを得た。かかる化合物の数平均分子量を、^{19}Ｆ－ＮＭＲにより測定した結果、３９２０であった。

[0131] [化21]



・・・（Ｂ）

[0132] 実施例３

$CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_bCF_2CF_2COOH$（ｂの平均＝２４）の代わりに、$CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_bCF_2CF_2COOH$（ｂの平均＝３５）を用いた以外は、合成例と同様の操作を行って$CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_bCF_2CF_2I$（ｂの平均＝３５）を得、この化合物を用いて、実施例１および２と同様の操作を行って、ｂが３５である上記式（Ｂ）で表される化合物を得た。かかる化合物の数平均分子量を、^{19}Ｆ－ＮＭＲにより測定した結果、５６９０であった。

[0133] 実施例４ （末端に水素を有するパーフルオロポリエーテル基含有メトキシシラン化合物の合成）

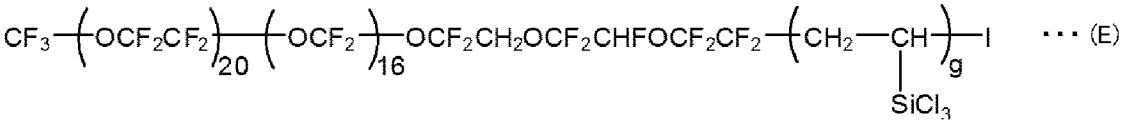
ビニルトリクロロシランの代わりに、ビニルトリメトキシシラン９ｇを用いることを除いて、実施例１と同様の操作を行って末端にヨウ素を有する化合物９１ｇを得た。次いで、還流冷却器、温度計、撹拌機を取り付けた２００ｍＬの４つ口フラスコに、上記で得られた末端にヨウ素を有する化合物２０ｇ、パーフルオロヘキサン２０ｇ、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール２０ｇ、亜鉛粉末１．０ｇを順に加え、４５℃で７時間撹拌した。その後、テトラヒ

ドロフランによる洗浄操作を行った。次いで、減圧下で揮発分を留去することにより、末端に水素を有するパーフルオロエーテル基含有メトキシシラン化合物（Ｂ）１７ｇを得た。

[0134] 実施例５　（末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル基含有メトキシシラン化合物の合成）

還流冷却器、温度計および撹拌機を取り付けた５００ｍＬの４つ口フラスコに、平均組成$CF_3(OCF_2CF_2)_{20}(OCF_2)_{16}OCF_2CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2I$（ただし、混合物中には（$OCF_2CF_2CF_2CF_2$）および／または（$OCF_2CF_2CF_2$）の繰り返し単位を微量含む化合物も微量含まれる）で表される末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル化合物９０ｇ、３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゾニトリル８５ｇ、ビニルトリクロロシラン１５ｇ、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシド２．７ｇを順に加え、１４５℃まで昇温させ、７時間撹拌した。その後、揮発分を留去することにより、下記式（Ｅ）で表される末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物８２ｇを得た。

[化22]

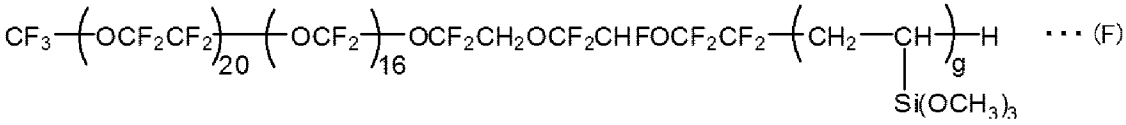


[0135] 実施例６　（末端に水素を有するパーフルオロエーテル基含有メトキシシラン化合物の合成）

還流冷却器、温度計および撹拌機を取り付けた２００ｍＬの４つ口フラスコに、実施例５で合成した末端にヨウ素を有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物（Ｅ）１８ｇ、ｍ－キシレンヘキサフロライド３０ｇ、亜鉛粉末１．５ｇを順に加え、メタノール８ｍＬを室温で加えたのち、４５℃まで昇温し７時間撹拌した。反応混合物にパーフルオロヘキサン２０ｇを加えてからメタノールによる洗浄操作を行った。続いて、減圧下で揮発分を留去することにより、末端に水素を有する下記のパーフルオロエーテル基含有メトキシシラン化合物（Ｆ）１４ｇを得た。かかる化合物の数平均分子量

を、^{19}Ｆ－ＮＭＲにより測定した結果、４０００であった。

[化23]



[0136] 比較例１

３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゾニトリルの代わりに、同量のヘキサフルオロテトラクロロブタンを仕込んで、１２０℃まで昇温させ、この温度にて一晩撹拌して、実施例１と同様に式（Ａ）で示される化合物（Ａ’）を得、次いで、実施例２と同じ操作を行い、上記式（Ｂ）で表される化合物（Ｂ’）１５ｇを得た。かかる化合物の数平均分子量を、^{19}Ｆ－ＮＭＲにより測定した結果、４０００であった。

[0137] 比較例２

$CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_bCF_2CF_2COOH$（ｂの平均＝２４）の代わりに、$CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_bCF_2CF_2COOH$（ｂの平均＝４３）を用いた以外は、合成例と同様の操作を行って$CF_3CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_bCF_2CF_2I$（ｂの平均＝４３）を得、この化合物を用いて、実施例１と同様に化合物を仕込み、１２０℃まで昇温させ、この温度にて一晩撹拌して、式（Ａ）で示される化合物（Ａ’）を得、および実施例２と同様の操作を行って、ｂが４３である上記式（Ｂ）で表される化合物（Ｂ’）を得た。かかる化合物の数平均分子量を、^{19}Ｆ－ＮＭＲにより測定した結果、約８０００であった。

[0138] （評価）

実施例７、８、９、および比較例３

実施例２および実施例３で得られた化合物（Ｂ）、実施例６で得られた化合物（Ｆ）および比較例１で得られた化合物（Ｂ’）それぞれについて、パーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）単位数（ａ，ｂ，ｃ，ｄ）とシラン単位数（ｇ）を測定した（それぞれ、実施例７、８、９および比較例３）。

[0139] 測定方法

実施例２および実施例３で得られた化合物（Ｂ）、実施例６で得られた化合物（Ｆ）、比較例１で得られた化合物（Ｂ’）それぞれについて、化合物５ｍｇをパーフルオロブチルエチルエーテル（住友スリーエム株式会社製ＨＦＥ－７２００）２ｍＬで希釈した溶液（Ａ）と、トリフルオロ酢酸ナトリウム２ｍｇをテトラヒドロフラン１ｍＬで希釈した溶液（Ｂ）を、２０：１（体積比Ａ：Ｂ）で混ぜ合わせた。この溶液０．５μＬを、日本電子株式会社製　マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析計（ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ－ＭＳ）　ＪＭＳ　Ｓ－３０００　“Ｓｐｉｒａｌ　ＴＯＦ”を用いて、測定を行った。質量数（ｍ／ｚ）の較正には、平均分子量１０００のポリプロピレングリコールを外部標準として用いた。

結果を下記表１に示す。なお、ｇが７以上の化合物の強度は、測定限界以下であった。

[0140]

[表1]

	用いた化合物	PFPE単位数(平均)				シラン単位数（g）における強度比率（%）						数平均シラン単位数	重量平均シラン単位数	重量平均/数平均
		a	b	c	d	1	2	3	4	5	6			
実施例7	実施例2	0	18	0	0	7.1	10.7	37.4	30.8	9.6	4.3	3.4	3.7	1.1
実施例8	実施例3	0	35	0	0	17.6	27.9	19.4	14.6	11.3	9.2	3.0	3.8	1.3
実施例9	実施例6	1	1	20	16	4.1	17.1	52.1	17.2	8.2	1.3	3.2	3.4	1.1
比較例3	比較例1	0	18	0	0	31.1	29.9	13.9	10.2	6.8	8.1	2.6	3.5	1.4

[0141] ・シラン単位数（ｇ）における強度比率（％）は、ｇが１～６の合計を１００％として計算した。

・数平均シラン単位数（ｇの数平均）：Σ（$g_i N_i$）／ΣN_i

・重量平均シラン単位数（ｇの重量平均）：Σ（$g_i^2 N_i$）／Σ（$g_i N_i$）

（式中、ｉは１以上の整数であり、g_iは、シラン含有基の繰り返し単位数がｉである場合のｇの値を意味し、N_iは、シラン含有基の繰り返し単位数がｉである化合物の個数を意味する。）

・重量平均／数平均（ｇの分散度）：重量平均シラン単位数／数平均シラン単位数

[0142] 表面処理剤の調製および表面処理層の形成

実施例１０

上記実施例２で得た化合物を、濃度２０ｗｔ％になるように、ハイドロフルオロエーテル（スリーエム社製、ノベックＨＦＥ７２００）に溶解させて、表面処理剤１を調製した。

上記で調製した表面処理剤１をスライドガラス上に真空蒸着した。真空蒸着の処理条件は、圧力３．０×１０$^{-3}$Ｐａとし、スライドガラス１枚（５５ｍｍ×１００ｍｍ）あたり、各表面処理剤２ｍｇを蒸着させた。その後、蒸着膜付きスライドガラスを、温度２０℃および湿度６５％の雰囲気下で２４時間静置した。これにより、蒸着膜が硬化して、表面処理層が形成された。

[0143] 実施例１１および１２

上記実施例２で得た化合物の代わりに、実施例３で得た化合物を用いること、および実施例６で得た化合物を用いること以外は、実施例１０と同様の操作を行い、表面処理層をそれぞれ形成した。

[0144] 比較例４

実施例２で得た化合物の代わりに上記比較例１で得た化合物を用いたこと以外は、実施例１０と同様にして、表面処理剤を調製し、表面処理層を形成した。

[0145] 表面処理層の評価（摩擦耐久性評価）

上記実施例１０～１２、および比較例４にて基材表面に形成された表面処理層について、水の静的接触角を測定した。水の静的接触角は、接触角測定

装置（協和界面科学社製）を用いて、水１μＬにて実施した。

摩擦耐久性評価として、スチールウール摩擦耐久性評価を実施した。具体的には、表面処理層を形成した基材を水平配置し、スチールウール（番手＃０００００）を表面処理層の露出上面に接触させ、その上に１０００ｇｆの荷重を付与し、その後、荷重を加えた状態でスチールウールを１４０ｍｍ／秒の速度で往復させた。往復回数１０００回毎に水の静的接触角（度）を測定した（接触角の測定値が１００度未満となった時点で評価を中止した。結果を表２に示す。

[0146] [表2]

摩擦回数（回）	接触角（度）			
	実施例１０	実施例１１	実施例１２	比較例４
0	115.5	114.3	115.9	114.0
1000	111.9	113.7	113.8	110.5
2000	110.9	113.2	113.7	109.2
3000	109.5	111.6	113.0	106.4
4000	108.4	111.0	112.7	98.8
5000	105.3	110.5	112.4	-
6000	96.5	109.8	111.8	-
7000	-	109.4	111.5	-
8000	-	109.2	110.9	-
9000	-	108.9	110.2	-
10000	-	108.2	109.2	-
11000	-	107.8	108.1	-
12000	-	105.3	107.8	-
13000	-	104.6	105.0	-
14000	-	103.5	102.4	-
15000	-	103.0	102.0	-
16000	-	98.4	97.2	-

[0147] 表２から理解されるように、本発明のパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤を用いた実施例１０～１２では、ｇは２以上である化合物が８０ｍｏｌ％未満である比較例４に比べて摩擦耐久性が著しく向上することが確認された。また、本発明のパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物は、その合成において、ビニルシランの付加反応が、短時間（７時間）で進行することが確認された。

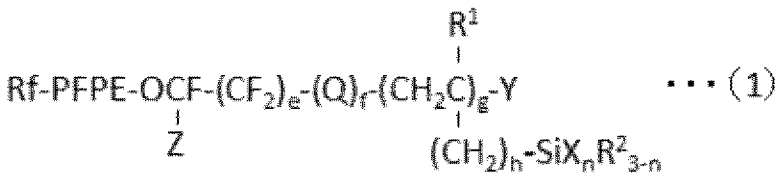
産業上の利用可能性

[0148] 本発明は、種々多様な基材、特に透過性が求められる光学部材の表面に、表面処理層を形成するために好適に利用され得る。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



・・・（1）

［式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_4$Ｆ$_8$）$_a$－（ＯＣ$_3$Ｆ$_6$）$_b$－（ＯＣ$_2$Ｆ$_4$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｒ^{2}は、それぞれ独立して、水素原子または不活性な一価の有機基であり；

Ｘは、水酸基またはＯＲ^{4}であり；

Ｒ^{4}は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のＣ$_{1-12}$アルキル基であり；

Ｙは、水素原子またはハロゲン原子であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数であり；

ｎは、１～３の整数である。］

で表される少なくとも１種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤であって、

上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上６０００未満であり、

表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物であることを特徴とする、表面処理剤。

[請求項2] パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上５０００以下であることを特徴とする、請求項１に記載の表面処理剤。

[請求項3] 表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の９０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物であることを特徴とする、請求項１または２に記載の表面処理剤。

[請求項4] 表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の５０ｍｏｌ％以上が、ｇが３以上の化合物であることを特徴とする、請求項１～３のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項5] 表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが３以上の化合物であることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項6] 表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の６０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上４以下の化合物であることを特徴とする、請求項１～５のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項7] 表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の７５ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上４以下の化合物であること

を特徴とする、請求項１～６のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項8] ｇの分散度が、１．０より大きく２．０未満であることを特徴とする、請求項１～７のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項9] Ｒｆが、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基である、請求項１～８のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項10] ＰＦＰＥが、

－（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_b$－

［式中、ｂは１以上４０以下の整数である］

である、請求項１～９のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項11] ＰＦＰＥが、

－（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_a$－（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_b$－（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

［式中、ａおよびｂは、それぞれ独立して、０～３０の任意の整数であり、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、１～９０の整数であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である］

である、請求項１～９のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項12] さらに溶媒を含有する、請求項１～１１のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項13] さらに、含フッ素オイル、シリコーンオイル、および触媒からなる群より選択される１種またはそれ以上の他の成分を含有する、請求項１～１２のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項14] 含フッ素オイルが、式（２）：

$Rf^1-(OC_4F_8)_{a'}-(OC_3F_6)_{b'}-(OC_2F_4)_{c'}-(OCF_2)_{d'}-Rf^2$ ・・・（２）

［式中：

Rf^1は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１６のアルキル基であり；

Rf^2は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１６のアルキル基、フッ素原子または水素原子であり；

a’、b’、c’およびd’は、それぞれ独立して、０～３００の整数であって、a’、b’、c’およびd’の和は少なくとも１であり、a’、b’、c’またはd’を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。］

で表される１種またはそれ以上の化合物である、請求項１３に記載の表面処理剤。

［請求項15］ 含フッ素オイルが、式（２ａ）または（２ｂ）：

$Rf^1-(OCF_2CF_2CF_2)_{b'}-Rf^2$ ・・・（２ａ）

$Rf^1-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{a'}-(OCF_2CF_2CF_2)_{b'}-(OCF_2CF_2)_{c'}-(OCF_2)_{d'}-Rf^2$ ・・・（２ｂ）

［式中：

Rf^1は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１６のアルキル基であり；

Rf^2は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１６のアルキル基、フッ素原子または水素原子であり；

式（２ａ）において、b’は１以上３００以下の整数であり；

式（２ｂ）において、a’およびb’は、それぞれ独立して、０～３０の整数であり、c’およびd’は、それぞれ独立して、１～３００の整数であり、添字a’、b’、c’またはd’を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。］

で表される１種またはそれ以上の化合物である、請求項１３または１４に記載の表面処理剤。

［請求項16］ 防汚性コーティング剤または防水性コーティング剤として使用される、請求項１～１５のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項17] 請求項１～１６のいずれかに記載の表面処理剤を含有するペレット。

[請求項18] 基材と、該基材の表面に、請求項１～１６のいずれかに記載の表面処理剤より形成された層とを含む物品。

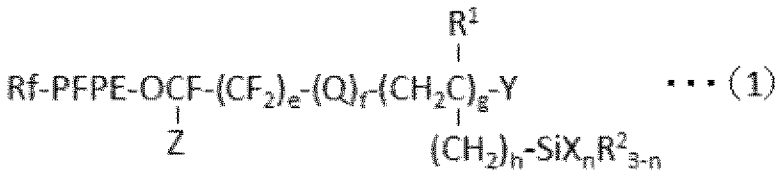
[請求項19] 基材がガラスである、請求項１８に記載の物品。

[請求項20] 前記物品が光学部材である、請求項１８または１９に記載の物品。

[請求項21] 前記物品がディスプレイである、請求項１８～２０のいずれかに記載の物品。

[請求項22] 式（１）：

[化2]



$$Rf\text{-}PFPE\text{-}O\underset{\underset{Z}{|}}{C}F\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_r\text{-}(CH_2\underset{\underset{(CH_2)_h\text{-}SiX_nR^2_{3-n}}{|}}{\overset{\overset{R^1}{|}}{C}})_g\text{-}Y \quad \cdots(1)$$

[式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_4$Ｆ$_8$）$_a$－（ＯＣ$_3$Ｆ$_6$）$_b$－（ＯＣ$_2$Ｆ$_4$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｒ^{2}は、それぞれ独立して、水素原子または不活性な一価の有機基であり；

Ｘは、水酸基またはOR^4であり；

R^4は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のC_{1-12}アルキル基であり；

Ｙは、水素原子またはハロゲン原子であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数であり；

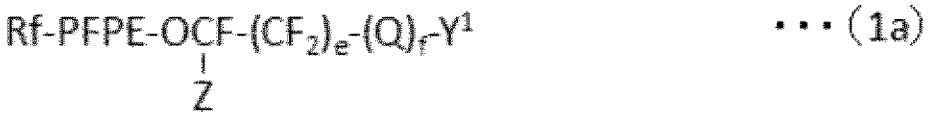
ｎは、１～３の整数である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含み、

上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上６０００未満であり、

表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物である表面処理剤の製造方法であって、下記式（１ａ）：

[化3]

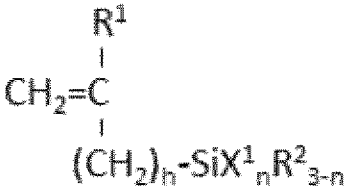


$$Rf\text{-}PFPE\text{-}OCF(Z)\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}Y^1 \quad \cdots (1a)$$

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、式（１）の記載と同意義であり、Y^1は、塩素、ヨウ素または臭素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｂ）：

[化4]



・・・(1b)

[式中、R^1、R^2、hおよびnは、式（１）の記載と同意義であり、X^1は、水酸基、加水分解可能な基またはハロゲン原子である。]で表される反応性二重結合含有シラン化合物と、含フッ素芳香族化合物中で反応させ、

ついで、所望により、下記工程（ａ）および／または（ｂ）

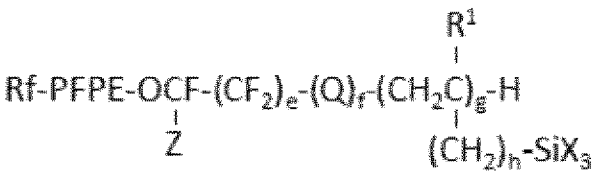
（ａ）ＹとＹ^{1}が異なる場合、Ｙ^{1}をＹに変換する工程

（ｂ）ＸとＸ^{1}が異なる場合、Ｘ^{1}をＸに変換する工程

に付すことを含む方法。

[請求項23] 下記式（１’）：

[化5]



・・・(1')

[式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_4$Ｆ$_8$）$_a$－（ＯＣ$_3$Ｆ$_6$）$_b$－（ＯＣ$_2$Ｆ$_4$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｘは、水酸基またはＯＲ^{4}であり；

Ｒ^{4}は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のＣ$_{1-12}$アルキル基であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含み、

上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上６０００未満であり、

表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物である表面処理剤の製造方法であって、

下記式（１ａ）：

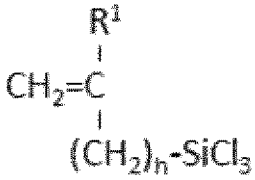
[化6]

$$Rf\text{-}PFPE\text{-}O\underset{\underset{Z}{|}}{C}F\text{-}(CF_2)_e\text{-}(Q)_f\text{-}Y^1 \qquad \cdots (1a)$$

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、上記と同意義であり、Ｙ^{1}は、塩素、ヨウ素または臭素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｃ）：

[化7]

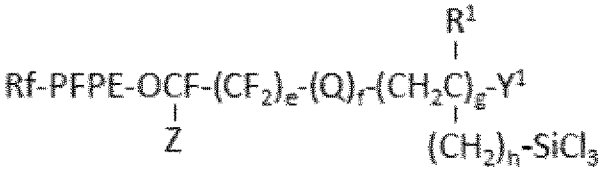


・・・（1c）

［式中、Ｒ[1]およびｈは、上記と同意義である。］

で表される化合物と、含フッ素芳香族化合物中で反応させて、式（１ｄ）：

[化8]



・・・（1d）

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｙ[1]、Ｚ、Ｒ[1]、ｅ、ｆ、ｇおよびｈは、上記と同意義である。］

で表される化合物を得、ついで、ＨＸ（式中、Ｘは、上記と同意義である。）で表される化合物と反応させることを含む方法。

［請求項24］　含フッ素芳香族化合物が、パーフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、１，２，３，４－テトラフルオロベンゼン、１，２，３，５－テトラフルオロベンゼン、１，２，４，５－テトラフルオロベンゼン、１，２，３－トリフルオロベンゼン、１，２，４－トリフルオロベンゼン、１，３，５－トリフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド、フルオロベンゼン、１－クロロ－２－フルオロベンゼン、１－クロロ－３－フルオロベンゼン、１－クロロ－４－フルオロベンゼン、２，６－ジクロロフルオロベンゼン、１－フルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）ベンゼン、１－フルオロ－２，４－ジニトロベンゼン、２，４－ジメトキシ－１－フルオロベンゼン、１－フルオロ－４－ニトロベンゼン、２－フルオロトルエン、３－フルオロトルエン、４－フルオロトルエン、３－フルオロベンゾトリフルオリド、１－

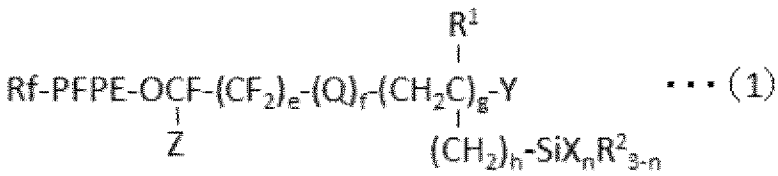
クロロ－２，４－ジフルオロベンゼン、１－クロロ－３，４－ジフルオロベンゼン、１－クロロ－３，５－ジフルオロベンゼン、２－クロロ－１，３－ジフルオロベンゼン、クロロペンタフルオロベンゼン、２，４－ジクロロフルオロベンゼン、２，５－ジクロロフルオロベンゼン、２，６－ジクロロフルオロベンゼン、１，２－ジクロロ－４－フルオロベンゼン、１，３－ジクロロ－５－フルオロベンゼン、１，３－ジクロロ－２，４，６－トリフルオロベンゼン、３，４－ジフルオロベンゾニトリル、３，５－ジフルオロベンゾニトリル、３，４－ジフルオロニトロベンゼン、１－エトキシ－２，３－ジフルオロベンゼン、１，２－ジシアノ－４，５－ジフルオロベンゼン、１－アセトキシ－３－フルオロベンゼン、１－アセトキシ－４－フルオロベンゼン、１－アセトニル－４－フルオロベンゼン、２－フルオロ－ｍ－キシレン、３－フルオロ－ｏ－キシレン、４－フルオロ－ｏ－キシレン、ペンタフルオロアニソール、テトラフルオロフタロニトリル、２－トリフルオロメチルベンザールクロライド、３－トリフルオロメチルベンザールクロライド、４－トリフルオロメチルベンザールクロライド、３－（トリフルオロメチル）安息香酸メチル、ジフルオロベンゾニトリル、ビストリフルオロメチルベンゾニトリル、４－トリフルオロメチルベンゾニトリル、アミノベンゾトリフルオリド、およびトリフルオロメチルアニリンから成る群から選択される、請求項２２または２３に記載の方法。

[請求項25] 含フッ素芳香族化合物が、分極率が０以上３デバイ以下の含フッ素芳香族化合物である、請求項２２～２４のいずれかに記載の方法。

[請求項26] 含フッ素芳香族化合物が、ベンゾトリフルオライド、ジフルオロベンゾニトリル、およびビストリフルオロメチルベンゾニトリルから成る群から選択される、請求項２２～２５のいずれかに記載の方法。

[請求項27] 式（１）：

[化9]



・・・（1）

［式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_4$Ｆ$_8$）$_a$－（ＯＣ$_3$Ｆ$_6$）$_b$－（ＯＣ$_2$Ｆ$_4$）$_c$－（ＯＣＦ$_2$）$_d$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｒ^{2}は、それぞれ独立して、水素原子または不活性な一価の有機基であり；

Ｘは、水酸基またはＯＲ^{4}であり；

Ｒ^{4}は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のＣ$_{1-12}$アルキル基であり；

Ｙは、水素原子またはハロゲン原子であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

ｈは、０～３の整数であり；

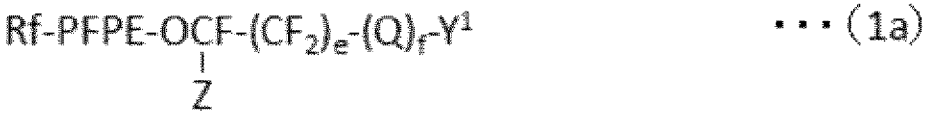
ｎは、１～３の整数である。］

で表される少なくとも１種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含み、

上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上６０００未満であり、

表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物である表面処理剤であって、上記式（１）で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物が、下記式（１ａ）：

[化10]



・・・（1a）

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、式（１）の記載と同意義であり、Ｙ[1]は、塩素、ヨウ素または臭素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｂ）：

[化11]

・・・（1b）

［式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｈおよびｎは、式（１）の記載と同意義であり、Ｘ[1]は、水酸基、加水分解可能な基またはハロゲン原子である。］

で表される反応性二重結合含有シラン化合物と、含フッ素芳香族化合物中で反応させ、

ついで、所望により、下記工程（ａ）および／または（ｂ）

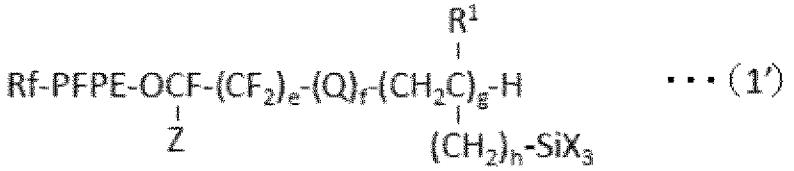
（ａ）ＹとＹ^{1}が異なる場合、Ｙ^{1}をＹに変換する工程

（ｂ）ＸとＸ^{1}が異なる場合、Ｘ^{1}をＸに変換する工程

に付すことを含む方法により製造されていることを特徴とする表面処理剤。

[請求項28] 下記式（１’）：

[化12]



・・・（1’）

［式中：Ｒｆは、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり；

ＰＦＰＥは、

－（ＯＣ$_{4}$Ｆ$_{8}$）$_{a}$－（ＯＣ$_{3}$Ｆ$_{6}$）$_{b}$－（ＯＣ$_{2}$Ｆ$_{4}$）$_{c}$－（ＯＣＦ$_{2}$）$_{d}$－

（式中、ａ、ｂ、ｃおよびｄは、それぞれ独立して、０～９０の整数であって、ａ、ｂ、ｃおよびｄの和は少なくとも１であり、ａ、ｂ、ｃまたはｄを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。）

であり；

Ｑは、酸素原子または二価の有機基であり；

Ｒ^{1}は、水素原子または炭素数１～２２のアルキル基であり；

Ｘは、水酸基またはＯＲ^{4}であり；

Ｒ^{4}は、各出現においてそれぞれ独立して、置換または非置換のＣ$_{1-12}$アルキル基であり；

Ｚは、フッ素原子または炭素数１～５のフルオロアルキル基であり；

ｅは、０～３の整数であり；

ｆは、０または１であり；

ｇは、１～１０の整数であり；

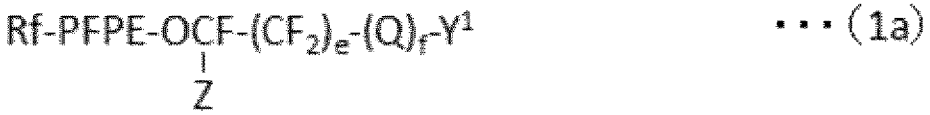
ｈは、０～３の整数である。］

で表される少なくとも１種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含み、

上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量が、３０００以上６０００未満であり、

表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の８０ｍｏｌ％以上が、ｇが２以上の化合物である表面処理剤であって、上記式（１’）で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物が、下記式（１ａ）：

[化13]



・・・（1a）

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｚ、ｅおよびｆは、上記と同意義であり、Ｙ[1]は、塩素、ヨウ素または臭素である。］

で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物を、下記式（１ｃ）：

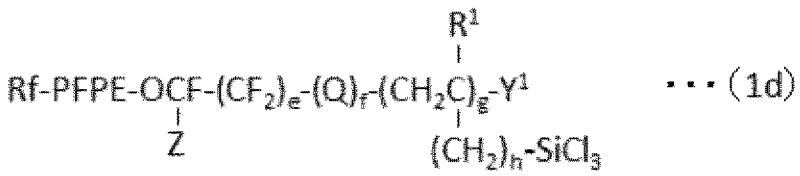
[化14]

・・・（1c）

［式中、Ｒ[1]およびｈは、上記と同意義である。］

で表される化合物と、含フッ素芳香族化合物中で反応させて、式（１ｄ）：

[化15]



・・・（1d）

［式中、Ｒｆ、ＰＦＰＥ、Ｑ、Ｙ[1]、Ｚ、Ｒ[1]、ｅ、ｆ、ｇおよびｈは、上記と同意義である。］

で表される化合物を得、ついで、ＨＸ（式中、Ｘは、上記と同意義である。）で表される化合物と反応させることを含む方法により製造されていることを特徴とする表面処理剤。

[請求項29] 含フッ素芳香族化合物が、パーフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、１，２，３，４－テトラフルオロベンゼン、１，２，３，５－テトラフルオロベンゼン、１，２，４，５－テトラフルオロベンゼン、１，２，３－トリフルオロベンゼン、１，２，４－トリフルオロベンゼン、１，３，５－トリフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオライド、フルオロベンゼン、１－クロロ－２－フルオロベンゼン、１－クロロ－３－フルオロベンゼン、１－クロロ－４－フルオロベンゼン、２，６－ジクロロフルオロベンゼン、１－フルオロ－３－（トリフルオロメトキシ）ベンゼン、１－フルオロ－２，４－ジニトロベンゼン、２，４－ジメトキシ－１－フルオロベンゼン、１－フルオロ－４－ニトロベンゼン、２－フルオロトルエン、３－フルオロトルエン、４－フルオロトルエン、３－フルオロベンゾトリフルオリド、１－クロロ－２，４－ジフルオロベンゼン、１－クロロ－３，４－ジフルオロベンゼン、１－クロロ－３，５－ジフルオロベンゼン、２－クロロ－１，３－ジフルオロベンゼン、クロロペンタフルオロベンゼン、２，４－ジクロロフルオロベンゼン、２，５－ジクロロフルオロベンゼン、２，６－ジクロロフルオロベンゼン、１，２－ジクロロ－４－フルオロベンゼン、１，３－ジクロロ－５－フルオロベンゼン、１，

３－ジクロロ－２，４，６－トリフルオロベンゼン、３，４－ジフルオロベンゾニトリル、３，５－ジフルオロベンゾニトリル、３，４－ジフルオロニトロベンゼン、１－エトキシ－２，３－ジフルオロベンゼン、１，２－ジシアノ－４，５－ジフルオロベンゼン、１－アセトキシ－３－フルオロベンゼン、１－アセトキシ－４－フルオロベンゼン、１－アセトニル－４－フルオロベンゼン、２－フルオロ－ｍ－キシレン、３－フルオロ－ｏ－キシレン、４－フルオロ－ｏ－キシレン、ペンタフルオロアニソール、テトラフルオロフタロニトリル、２－トリフルオロメチルベンザールクロライド、３－トリフルオロメチルベンザールクロライド、４－トリフルオロメチルベンザールクロライド、３－（トリフルオロメチル）安息香酸メチル、ジフルオロベンゾニトリル、ビストリフルオロメチルベンゾニトリル、４－トリフルオロメチルベンゾニトリル、アミノベンゾトリフルオリド、およびトリフルオロメチルアニリンから成る群から選択される、請求項２７または２８に記載の表面処理剤。

[請求項30] 含フッ素芳香族化合物が、分極率が０以上３デバイ以下の含フッ素芳香族化合物である、請求項２７～２９のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項31] 含フッ素芳香族化合物が、ベンゾトリフルオライド、ジフルオロベンゾニトリル、およびビストリフルオロメチルベンゾニトリルから成る群から選択される、請求項２７～３０のいずれかに記載の表面処理剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/068412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K3/18(2006.01)i, *C07F7/18*(2006.01)i, *C08G65/336*(2006.01)i, *C09D5/16*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D171/00*(2006.01)i, *C09D183/06*(2006.01)i, *C09D183/12*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K3/18, C07F7/18, C08G65/336, C09D5/16, C09D7/12, C09D171/00, C09D183/06, C09D183/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-55246 A (Daikin Industries, Ltd.), 27 March 2014 (27.03.2014), claims; paragraphs [0002], [0046] to [0053]; examples; referential examples (Family: none)	1-12,16-31 13-15
X Y A	JP 2013-170170 A (Canon Inc.), 02 September 2013 (02.09.2013), claims; examples & US 2013/0216958 A1 claims; examples	1-12,16-21, 27-31 13-15 22-26
X Y A	JP 2000-328231 A (Toray Industries, Inc.), 28 November 2000 (28.11.2000), claims; paragraph [0063]; examples (Family: none)	1-12,16-21, 27-31 13-15 22-26

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 August 2016 (24.08.16)	06 September 2016 (06.09.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/068412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2013/187432 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims & CN 104364294 A & JP 2014-15609 A & JP 2014-37548 A & KR 10-2015-0013736 A & TW 201414769 A & US 2015/0118502 A1 claims	13-15 1-12,16-21
A	JP 10-33321 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 February 1998 (10.02.1998), claims; example 1; paragraphs [0038] to [0039] (Family: none)	1-31
A	JP 2013-253228 A (Daikin Industries, Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; examples; paragraph [0100] & WO 2013/168514 A1	1-31
A	JP 2013-241569 A (Daikin Industries, Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims (Family: none)	1-31
P,X	WO 2015/099085 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 02 July 2015 (02.07.2015), claims; examples & JP 2016-108308 A & JP 2016-108522 A & KR 10-2016-0072164 A & TW 201546115 A & WO 2016/088620 A1	1-31

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６８４１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K3/18(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D171/00(2006.01)i, C09D183/06(2006.01)i, C09D183/12(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K3/18, C07F7/18, C08G65/336, C09D5/16, C09D7/12, C09D171/00, C09D183/06, C09D183/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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	JP 2014-55246 A (ダイキン工業株式会社) 2014.03.27,	1-12, 16-31
---	特許請求の範囲, [0002], [0046]-[0053], 実施例, 参考例	---
Y	(ファミリーなし)	13-15

☑　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
２４．０８．２０１６	０６．０９．２０１６

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）　４Ｚ　４５１２
小久保　敦規
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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
X	JP 2013-170170 A (キヤノン株式会社) 2013.09.02, 特許請求の範囲, 実施例	1-12, 16-21, 27-31
---	& US 2013/0216958 A1, claims, examples	---
Y		13-15
---		---
A		22-26
X	JP 2000-328231 A (東レ株式会社) 2000.11.28, 特許請求の範囲, [0063], 実施例	1-12, 16-21, 27-31
---	(ファミリーなし)	---
Y		13-15
---		---
A		22-26
Y	WO 2013/187432 A1 (ダイキン工業株式会社) 2013.12.19, 請求の範囲	13-15
---		---
A	& CN 104364294 A & JP 2014-15609 A & JP 2014-37548 A & KR 10-2015-0013736 A & TW 201414769 A & US 2015/0118502 A1, claims	1-12, 16-21
A	JP 10-33321 A (住友化学工業株式会社) 1998.02.10, 特許請求の範囲, 実施例 1, [0038]-[0039] (ファミリーなし)	1-31
A	JP 2013-253228 A (ダイキン工業株式会社) 2013.12.19, 特許請求の範囲, 実施例, [0100] & WO 2013/168514 A1	1-31
A	JP 2013-241569 A (ダイキン工業株式会社) 2013.12.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-31
P, X	WO 2015/099085 A1 (ダイキン工業株式会社) 2015.07.02, 請求の範囲, 実施例 & JP 2016-108308 A & JP 2016-108522 A & KR 10-2016-0072164 A & TW 201546115 A & WO 2016/088620 A1	1-31