

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6024816号
(P6024816)

(45) 発行日 平成28年11月16日 (2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日 (2016.10.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 65/336 (2006.01)

C O 8 G 65/336

C O 9 D 171/00 (2006.01)

C O 9 D 171/00

C O 9 D 5/16 (2006.01)

C O 9 D 5/16

C O 9 D 183/04 (2006.01)

C O 9 D 183/04

C O 3 C 17/30 (2006.01)

C O 3 C 17/30

B

請求項の数 35 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2015-227301 (P2015-227301)
 (22) 出願日 平成27年11月20日 (2015.11.20)
 (65) 公開番号 特開2016-138240 (P2016-138240A)
 (43) 公開日 平成28年8月4日 (2016.8.4)
 審査請求日 平成27年11月20日 (2015.11.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-242252 (P2014-242252)
 (32) 優先日 平成26年11月28日 (2014.11.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000002853
 ダイキン工業株式会社
 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
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100132252
 弁理士 吉田 環
 (72) 発明者 三橋 尚志
 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
 工業株式会社淀川製作所内
 (72) 発明者 野村 孝史
 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
 工業株式会社淀川製作所内

最終頁に続く

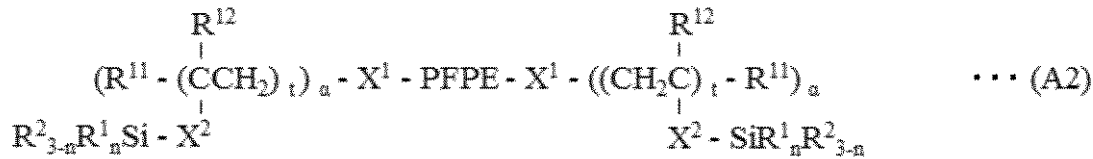
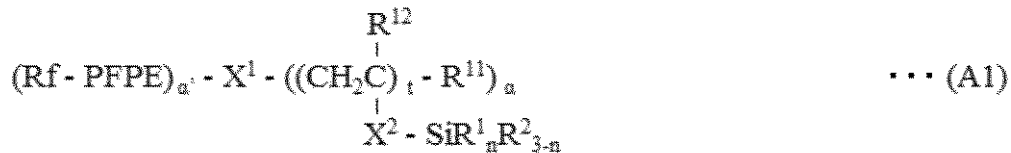
(54) 【発明の名称】 フルオロオキシメチレン基含有パーフルオロポリエーテル変性体

(57) 【特許請求の範囲】

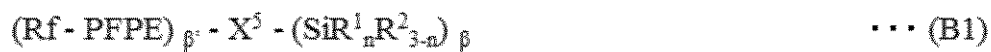
【請求項1】

下記式 (A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1) および (C2) :

【化 1】



10



20



[式中：

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d -$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、c/d比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

30

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

R¹は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル基を表し；

R²は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R¹¹は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し；

40

R¹²は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

nは、 $(-\text{SiR}^1_n \text{R}^2_{3-n})$ 単位毎に独立して、0～3の整数であり；

ただし、式(A1)、(A2)、(B1)および(B2)において、少なくとも1つのR²が存在し；

X¹は、それぞれ独立して、3～10価の有機基を表し；

X²は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2価の有機基を表し；

tは、各出現においてそれぞれ独立して、1～10の整数であり；

αは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

α'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

X⁵は、それぞれ独立して、3～10価の有機基を表し；

50

β は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；
 β' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；
 X^7 は、それぞれ独立して、3～10価の有機基を表し；
 γ は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；
 γ' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；
 R^a は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$ を表し；
 Z は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表し；
 R^{71} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{a'}$ を表し；
 $R^{a'}$ は、 R^a と同意義であり；
 R^a 中、 Z 基を介して直鎖状に連結される Si は最大で5個であり；
 R^{72} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；
 R^{73} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；
 p は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；
 q は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；
 r は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；
 ただし、一の R^a において、 p 、 q および r の和は3であり、式(C1)および(C2)において、少なくとも1つの R^{72} が存在し；
 R^b は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；
 R^c は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；
 k は、各出現においてそれぞれ独立して、1～3の整数であり；
 l は、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；
 m は、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；
 ただし、 γ を付して括弧でくくられた単位において、 k 、 l および m の和は3である。

10

20

のいずれか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。

【請求項2】

c/d 比が、0.2以上0.85以下である、請求項1に記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物。

【請求項3】

c/d 比が、0.3以上0.6以下である、請求項1または2に記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物。

【請求項4】

PFP Eにおいて：

- $(OC_4F_8)_a$ —が、— $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_a$ —であり、
- $(OC_3F_6)_b$ —が、— $(OCF_2CF_2CF_2)_b$ —であり、
- $(OC_2F_4)_c$ —が、— $(OCF_2CF_2)_c$ —である、

請求項1～3のいずれかに記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物。

【請求項5】

R^f が、炭素数1～16のパーフルオロアルキル基である、請求項1～4のいずれかに記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物。

40

【請求項6】

X^2 が、— $(CH_2)_s$ —であり、 s が、0～2の整数である、請求項1～5のいずれかに記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物。

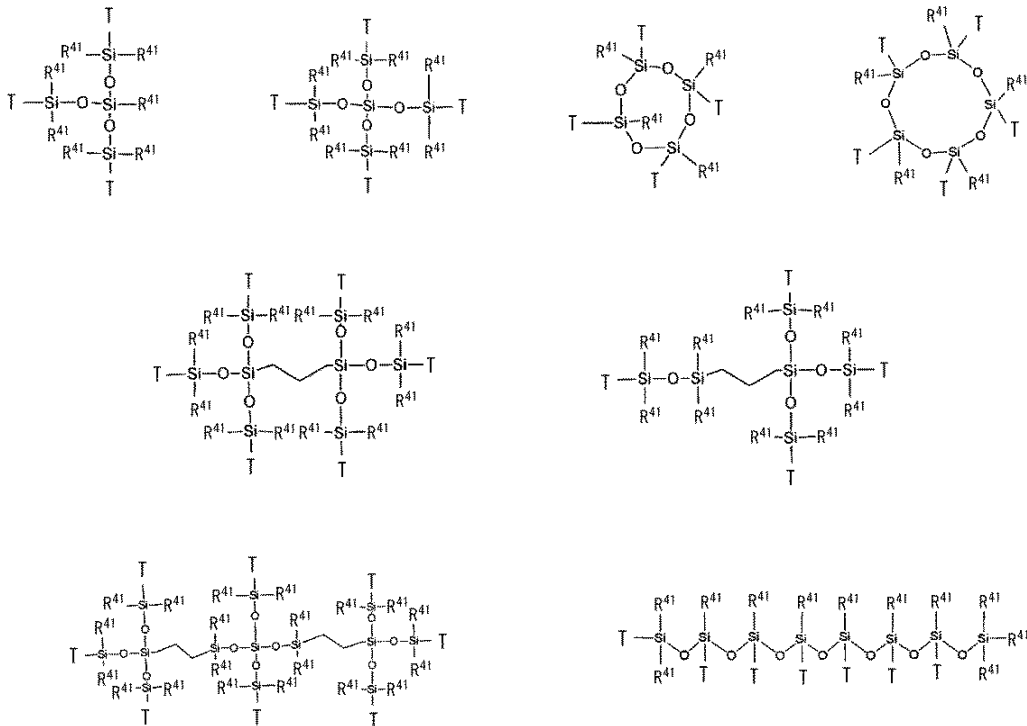
【請求項7】

式(C1)および(C2)において、 k が3であり、 R^a 中、 q が3である、請求項1～6のいずれかに記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物。

【請求項8】

X^1 、 X^5 および X^7 が、それぞれ独立して：

【化 2】



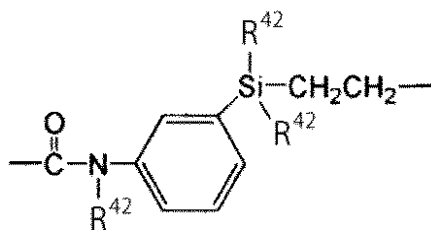
10

20

〔式中、各基において、Tのうち少なくとも1つは、式（A1）、（A2）、（B1）、（B2）、（C1）および（C2）においてPFPEに結合する以下の基：

- CH₂O(CH₂)₂—、
- CH₂O(CH₂)₃—、
- CF₂O(CH₂)₃—、
- (CH₂)₂—、
- (CH₂)₃—、
- (CH₂)₄—、
- CONH—(CH₂)₃—、
- CON(CH₃)—(CH₂)₃—、
- CON(Ph)—(CH₂)₃—（式中、Phはフェニルを意味する）、および

【化 3】



30

40

であり、

別のTのうち少なくとも1つは、式（A1）、（A2）、（B1）、（B2）、（C1）および（C2）において炭素原子またはSi原子に結合する—(CH₂)_n—（nは2～6の整数）であり、残りは、それぞれ独立して、メチル基、フェニル基または炭素数1～6のアルコキシ基であり、

R⁴¹は水素原子、フェニル基、炭素数1～6のアルコキシ基または炭素数1～6のア

50

ルキル基であり、

R^{42} は水素原子、または C_{1-6} のアルキル基を表す。]

からなる群から選択される、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物。

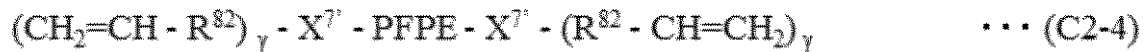
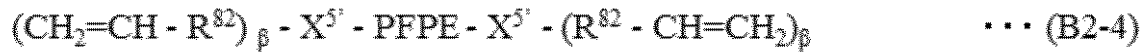
【請求項 9】

式（B1-4）、（B2-4）、（C1-4）および（C2-4）：

【化 4】



10



[式中：

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(OC_4F_8)_a-(OC_3F_6)_b-(OC_2F_4)_c-(OCF_2)_d-$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、c/d比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

20

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

$X^{5'}$ は、それぞれ独立して、3～10価の有機基を表し；

β は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

β' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

30

$X^{7'}$ は、それぞれ独立して、3～10価の有機基を表し；

γ は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

γ' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

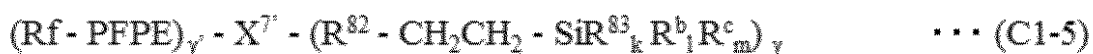
R^{82} は、単結合または2価の有機基である。]

のいずれかで表される化合物。

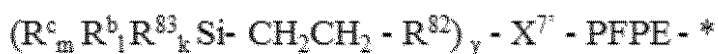
【請求項 10】

式（C1-5）および（C2-5）：

【化 5】



40



[式中：

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(OC_4F_8)_a-(OC_3F_6)_b-(OC_2F_4)_c-(OCF_2)_d-$ を表し、ここに、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200以

50

下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、c/d比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

R^fは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

X^{7'}は、それぞれ独立して、3～10価の有機基を表し；

γは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

γ'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

R⁸²は、単結合または2価の有機基であり；

R⁸³は、ハロゲン原子であり；

10

R^bは、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^cは、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

kは、各出現においてそれぞれ独立して、1～3の整数であり；

lは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

mは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

ただし、γを付して括弧でくくられた単位において、k、lおよびmの和は3である。

]

のいずれかで表される化合物。

【請求項11】

式(C1-6)および(C2-6)：

20

【化6】



[式中：

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d -$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、c/d比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

30

R^fは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

X^{7'}は、それぞれ独立して、3～10価の有機基を表し；

γは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

γ'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

40

R⁸²は、単結合または2価の有機基であり；

R⁸⁴は、単結合または2価の有機基であり；

R^bは、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^cは、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

kは、各出現においてそれぞれ独立して、1～3の整数であり；

lは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

mは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

ただし、γを付して括弧でくくられた単位において、k、lおよびmの和は3である。

]

のいずれかで表される化合物。

50

【請求項 1 2】

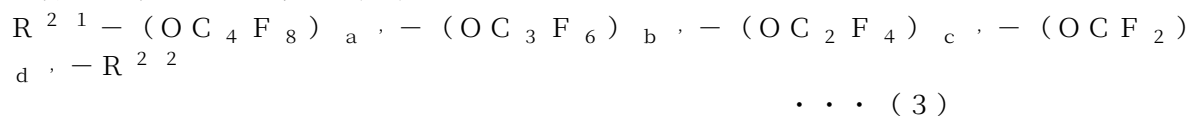
k が 3 である、請求項 1 0 または 1 1 に記載の化合物。

【請求項 1 3】

請求項 9 ～ 1 2 のいずれかに記載の化合物と、含フッ素オイルおよび／または溶媒とを含んで成る混合物。

【請求項 1 4】

含フッ素オイルが、式 (3) :



10

[式中:

$R^{2\ 1}$ 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 のアルキル基を表し;

$R^{2\ 2}$ 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を表し;

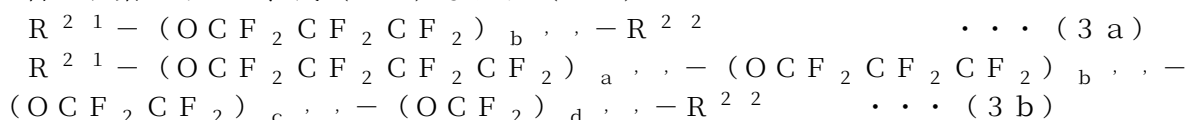
a' 、 b' 、 c' および d' は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ (ポリ) エーテルの 4 種の繰り返し単位数をそれぞれ表わし、互いに独立して 0 以上 300 以下の整数であって、 a' 、 b' 、 c' および d' の和は少なくとも 1 であり、添字 a' 、 b' 、 c' または d' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

20

で表される 1 種またはそれ以上の化合物である、請求項 1 3 に記載の混合物。

【請求項 1 5】

含フッ素オイルが、式 (3 a) または (3 b) :



[式中:

$R^{2\ 1}$ 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 のアルキル基を表し;

$R^{2\ 2}$ 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を表し;

式 (3 a) において、 b' は 1 以上 100 以下の整数であり;

式 (3 b) 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。]

30

で表される 1 種またはそれ以上の化合物である、請求項 1 3 または 1 4 に記載の混合物。

【請求項 1 6】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物および／または請求項 9 ～ 1 2 のいずれかに記載の化合物を含有する、表面処理剤。

40

【請求項 1 7】

パーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物が、式 (A 1) および (A 2) のいずれかで表される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 6 に記載の表面処理剤。

【請求項 1 8】

パーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物が、式 (B 1) および (B 2) のいずれかで表される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 6 に記載の表面処理剤。

【請求項 1 9】

パーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物が、式 (C 1) および (C 2) のいずれかで表される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 6 に記載の表面処理剤。

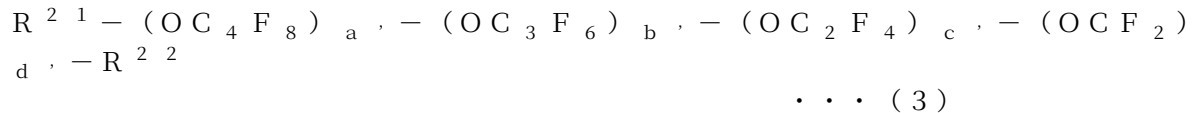
【請求項 2 0】

50

含フッ素オイル、シリコンオイル、および触媒から選択される１種またはそれ以上の他の成分をさらに含有する、請求項 16 ～ 19 のいずれかに記載の表面処理剤。

【請求項 21】

含フッ素オイルが、式 (3) :



[式中:

R^{21} 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 のアルキル基を表し；

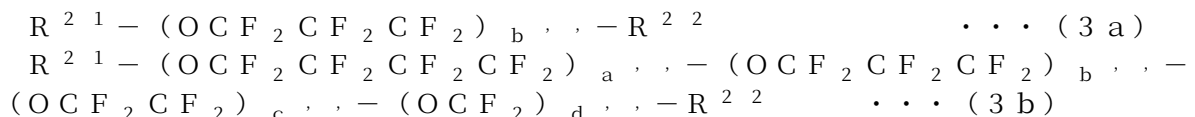
R^{22} は、１個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ～ 16 のアルキル基、フッ素原子または水素原子を表し；

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わし、互いに独立して 0 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 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 20 に記載の表面処理剤。

【請求項 22】

含フッ素オイルが、式 (3a) または (3b) :



[式中:

R^{21} 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 のアルキル基を表し；

R^{22} 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を表し；

式 (3a) において、 b'' は 1 以上 100 以下の整数であり；

式 (3b) 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 20 または 21 に記載の表面処理剤。

【請求項 23】

請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物と、式 (3b) で表される化合物との質量比が、4 : 1 ～ 1 : 4 である、請求項 22 に記載の表面処理剤。

【請求項 24】

式 (3a) で表される化合物が、2,000 ～ 8,000 の数平均分子量を有する、請求項 22 または 23 に記載の表面処理剤。

【請求項 25】

式 (3b) で表される化合物が、8,000 ～ 30,000 の数平均分子量を有する、請求項 22 または 23 に記載の表面処理剤。

【請求項 26】

含フッ素オイルが、 c''/d'' 比が、0.2 以上 0.9 未満である式 (3b) で表される１種またはそれ以上の化合物である、請求項 22 ～ 25 のいずれかに記載の表面処理剤。

【請求項 27】

さらに溶媒を含む、請求項 1 6 ～ 2 6 のいずれかに記載の表面処理剤。

【請求項 2 8】

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 6 ～ 2 7 のいずれかに記載の表面処理剤。

【請求項 2 9】

真空蒸着用である、請求項 1 6 ～ 2 8 のいずれかに記載の表面処理剤。

【請求項 3 0】

請求項 1 6 ～ 2 9 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 3 1】

基材と、該基材の表面に、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の化合物または請求項 1 6 ～ 2 9 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。 10

【請求項 3 2】

基材がガラスまたはサファイアガラスである、請求項 3 1 に記載の物品。

【請求項 3 3】

ガラスが、ソーダライムガラス、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、クリスタルガラスおよび石英ガラスから成る群から選択されるガラスである、請求項 3 2 に記載の物品。

【請求項 3 4】

前記物品が光学部材である、請求項 3 1 ～ 3 3 のいずれかに記載の物品。

【請求項 3 5】 20

前記物品がディスプレイである、請求項 3 1 ～ 3 3 のいずれかに記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

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（フルオロオキシメチレン基含有パーフルオロポリエーテル変性体）に関する。また、本発明は、かかるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤等にも関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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。 30

【0 0 0 3】

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、S i 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 および 2 には、S i 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記載されている。

【先行技術文献】 40

【特許文献】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】国際公開第 9 7 / 0 7 1 5 5 号

【特許文献 2】特表 2 0 0 8 - 5 3 4 6 9 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

表面処理層には、所望の機能を基材に対して長期にわたって提供するべく、高い耐久性が求められる。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 50

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、上記したような従来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、防水性を有し、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提供することを目的とする。また、本発明は、上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の製造における中間体を提供することを目的とする。さらに、本発明は、かかるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤等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】

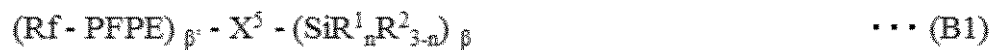
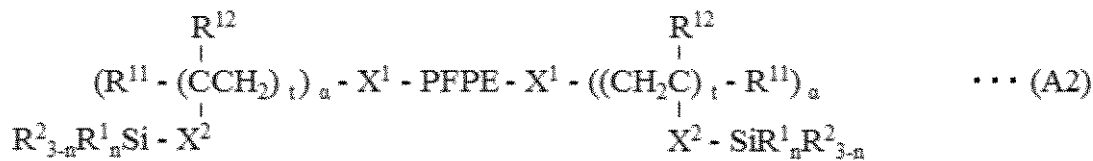
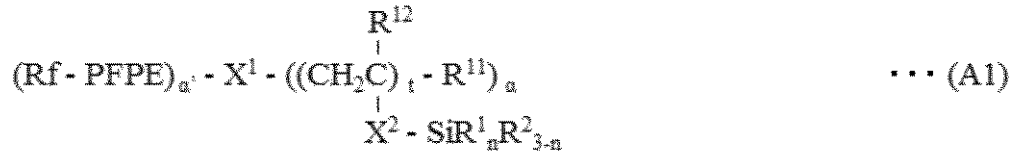
【０００８】

本発明者らは、鋭意検討した結果、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、パーフルオロ（ポリ）エーテル基におけるメチレン鎖に対するエチレン鎖の割合を、０．２以上０．９未満とすることにより、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】

即ち、本発明の第１の要旨によれば、下記式（Ａ１）、（Ａ２）、（Ｂ１）、（Ｂ２）、（Ｃ１）および（Ｃ２）：

【化１】



[式中：

10

20

30

40

50

P F P Eは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(OC_4F_8)_a-(OC_3F_6)_b-(OC_2F_4)_c-(OCF_2)_d-$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、 c/d 比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

R fは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

R¹は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル基を表し；

10

R²は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{1 1}は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し；

R^{1 2}は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

nは、 $(-SiR^1_nR^2_{3-n})$ 単位毎に独立して、0～3の整数であり；

ただし、式(A1)、(A2)、(B1)および(B2)において、少なくとも1つのR²が存在し；

X¹は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

X²は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2価の有機基を表し；

tは、各出現においてそれぞれ独立して、1～10の整数であり；

αは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

20

α'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

X⁵は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

βは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

β'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

X⁷は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

γは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

γ'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

R^aは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-SiR^{7 1}_pR^{7 2}_qR^{7 3}_r$ を表し；

Zは、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表し；

30

R^{7 1}は、各出現においてそれぞれ独立して、R^a'を表し；

R^a'は、R^aと同意義であり；

R^a中、Z基を介して直鎖状に連結されるSiは最大で5個であり；

R^{7 2}は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{7 3}は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

pは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

qは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

rは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

ただし、一のR^aにおいて、p、qおよびrの和は3であり、式(C1)および(C2)において、少なくとも1つのR^{7 2}が存在し；

40

R^bは、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^cは、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

kは、各出現においてそれぞれ独立して、1～3の整数であり；

lは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

mは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

ただし、γを付して括弧でくくられた単位において、k、lおよびmの和は3である。

]

のいずれか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提供される。

【0010】

本発明の第2の要旨によれば、式(B1-4)、(B2-4)、(C1-4)および(

50

C 2 - 4) :

【化 2】



[式中:]

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d -$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、 c/d 比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

$\text{X}^{5'}$ は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

β は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

β' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

$\text{X}^{7'}$ は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

γ は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

γ' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

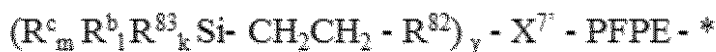
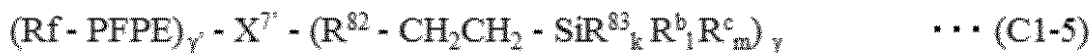
R^{82} は、単結合または2価の有機基である。]

のいずれかで表される化合物が提供される。

【0011】

本発明の第3の要旨によれば、式(C1-5)および(C2-5)：

【化 3】



[式中:]

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d -$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、 c/d 比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

$X^{7'}$ は、それぞれ独立して、単結合または 2 ～ 10 価の有機基を表し；
 γ は、それぞれ独立して、1 ～ 9 の整数であり；
 γ' は、それぞれ独立して、1 ～ 9 の整数であり；
 R^{82} は、単結合または 2 価の有機基であり；
 R^{83} は、ハロゲン原子であり；
 R^b は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；
 R^c は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；
 k は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ～ 3 の整数であり；
 l は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ～ 2 の整数であり；
 m は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ～ 2 の整数であり；
 ただし、 γ を付して括弧でくくられた単位において、 k 、 l および m の和は 3 である。

10

]

のいずれかで表される化合物が提供される。

【0012】

本発明の第 4 の要旨によれば、式 (C1-6) および (C2-6)：

【化 4】



20



[式中：

$PFPE$ は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(OC_4F_8)_a - (OC_3F_6)_b - (OC_2F_4)_c - (OCF_2)_d -$ を表し、ここに、 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 200 以下の整数であり、 a 、 b 、 c および d の和は、3 以上の整数であり、 c/d 比が、0.2 以上 0.9 未満であり、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り；

30

Rf は、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数 1 ～ 16 のアルキル基を表し；

$X^{7'}$ は、それぞれ独立して、単結合または 2 ～ 10 価の有機基を表し；

γ は、それぞれ独立して、1 ～ 9 の整数であり；

γ' は、それぞれ独立して、1 ～ 9 の整数であり；

R^{82} は、単結合または 2 価の有機基であり；

R^{84} は、単結合または 2 価の有機基であり；

R^b は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^c は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

k は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ～ 3 の整数であり；

40

l は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ～ 2 の整数であり；

m は、各出現においてそれぞれ独立して、0 ～ 2 の整数であり；

ただし、 γ を付して括弧でくくられた単位において、 k 、 l および m の和は 3 である。

]

のいずれかで表される化合物が提供される。

【0013】

本発明の第 5 の要旨によれば、上記式 (B1-4)、(B2-4)、(C1-4)、(C2-4)、(C1-5)、(C2-5)、(C1-6) および (C2-6) のいずれかで表される化合物と、含フッ素オイルおよび／または溶媒とを含んで成る混合物が提供される。

50

【0014】

本発明の第6の要旨によれば、上記式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)および(C2)のいずれか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および／または上記式(B1-4)、(B2-4)、(C1-4)、(C2-4)、(C1-5)、(C2-5)、(C1-6)および(C2-6)のいずれかで表される化合物を含有する、表面処理剤が提供される。

【0015】

本発明の第7の要旨によれば、上記表面処理剤を含有するペレットが提供される。

【0016】

本発明の第8の要旨によれば、基材と、該基材の表面に、上記式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)および(C2)のいずれか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または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。

10

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、新規なパーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物が提供される。さらに、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使用して得られる表面処理剤が提供される。これら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】

20

【0018】

以下、本発明の化合物について説明する。

【0019】

本明細書において用いられる場合、「炭化水素基」とは、炭素および水素を含む基であって、炭化水素から1個の水素原子を脱離させた基を意味する。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。尚、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。

30

【0020】

本明細書において用いられる場合、「炭化水素基」の置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子；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、C₁～C₆アルキル基、C₂～C₆アルケニル基、C₂～C₆アルキニル基、C₃～C₁₀シクロアルキル基、C₃～C₁₀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、C₆～C₁₀アリール基および5～10員のヘテロアリール基から選択される1個またはそれ以上の基が挙げられる。

【0021】

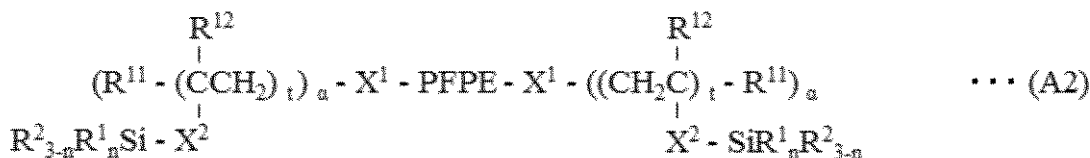
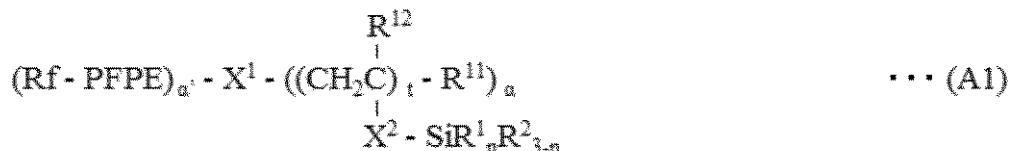
40

本明細書において用いられる場合、「2～10価の有機基」とは、炭素を含有する2～10価の基を意味する。かかる2～10価の有機基としては、特に限定されないが、炭化水素基からさらに1～9個の水素原子を脱離させた2～10価の基が挙げられる。例えば、2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2価の基が挙げられる。

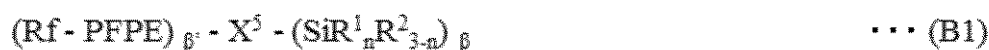
【0022】

本発明は、下記式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)および(C2)：

【化 5】



10



20



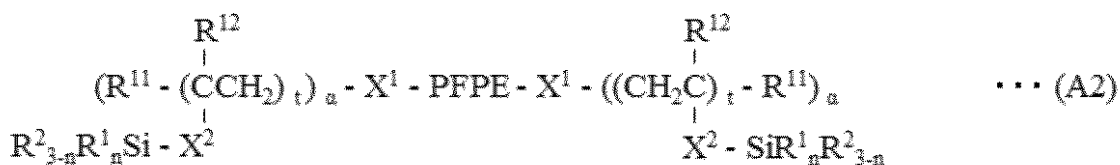
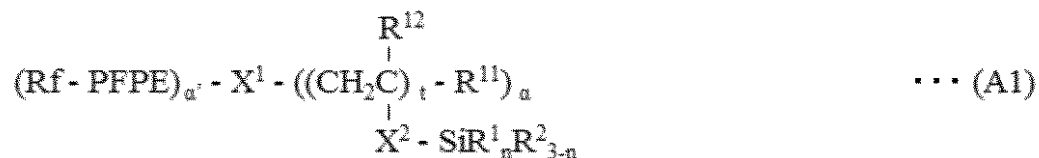
のいずれかで表される少なくとも1種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物（以下、「本発明の化合物」ともいう）を提供する。以下、上記式（A1）、（A2）、（B1）、（B2）、（C1）および（C2）で表される化合物について説明する。

30

【0023】

式（A1）および（A2）：

【化 6】



40

【0024】

上記式中、PFPEは、 $-(OC_4F_8)_a - (OC_3F_6)_b - (OC_2F_4)_c - (OCF_2)_d -$ を表し、パーフルオロエーテル基またはパーフルオロポリエーテル基（以下、まとめて「パーフルオロ（ポリ）エーテル基」という）に該当する。ここに、aおよびbは、それぞれ独立して0以上30以下、例えば1以上30以下、好ましくは0以上10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200以下、好ましくは

50

10以上100以下、より好ましくは20以上100以下の整数である。a、b、cおよびdの和は、3以上、好ましくは10以上、より好ましくは20以上であり、好ましくは200以下、より好ましくは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。

【0025】

PFPE中、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。

10

【0026】

好ましい態様において、PFPEは、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_a-(OCF_2CF_2CF_2)_b-(OCF_2CF_2)_c-(OCF_2)_d-$ （式中、a、b、cおよびdは上記と同意義である）である。例えば、PFPEは、 $-(OCF_2CF_2)_c-(OCF_2)_d-$ （式中、cおよびdは上記と同意義である）であってもよい。

20

【0027】

PFPEにおいて、dに対するcの比（以下、「c/d比」または「EM比」という）は、0.2以上0.9未満であり、好ましくは0.2以上0.85以下であり、より好ましくは0.2以上0.75未満であり、さらに好ましくは0.2以上0.70以下であり、さらにより好ましくは0.3以上0.6以下である。c/d比を0.9未満にすることにより、この化合物から得られる表面処理層の滑り性および摩擦耐久性がより向上する。c/d比がより小さいほど、表面処理層の滑り性および摩擦耐久性はより向上する。一方、c/d比を0.2以上にすることにより、化合物の安定性をより高めることができる。c/d比がより大きいほど、化合物の安定性はより向上する。

30

【0028】

上記式中、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1～16のアルキル基を表す。

【0029】

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1～16のアルキル基における「炭素数1～16のアルキル基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数1～6、特に炭素数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。

【0030】

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1～16のアルキル基であり、より好ましくは CF_2H-C_{1-15} フルオロアルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数1～16のパーフルオロアルキル基である。

40

【0031】

該炭素数1～16のパーフルオロアルキル基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数1～6、特に炭素数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。

【0032】

上記式中、R¹は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基を表す。

50

【0033】

上記式中、 R^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表す。

【0034】

上記「加水分解可能な基」とは、本明細書において用いられる場合、加水分解反応により、化合物の主骨格から脱離し得る基を意味する。加水分解可能な基の例としては、 $-OR$ 、 $-OCOR$ 、 $-O-N=CR_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-NHR$ 、ハロゲン（これら式中、 R は、置換または非置換の炭素数 1～4 のアルキル基を示す）などが挙げられ、好ましくは $-OR$ （即ち、アルコキシ基）である。 R の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。

10

【0035】

上記式中、 R^{11} は、各出現において、それぞれ独立して、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、フッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

【0036】

上記式中、 R^{12} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。低級アルキル基は、好ましくは炭素数 1～20 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

20

【0037】

上記式中、 n は、 $(-SiR^{1n}R^{23-n})$ 単位毎に独立して、0～3 の整数であり、好ましくは 0～2 であり、より好ましくは 0 である。ただし、式中、すべての n が同時に 0 になることはない。換言すれば、式中、少なくとも 1 つは R^2 が存在する。

【0038】

上記式中、 X^1 は、それぞれ独立して、単結合または 2～10 価の有機基を表す。当該 X^1 は、式 (A1) および (A2) で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部（即ち、 $Rf-PFPE$ 部または $-PFPE$ 部）と、基材との結合能を提供するシラン部（即ち、 α を付して括弧でくくられた基）とを連結するリンカーと解される。従って、当該 X^1 は、式 (A1) および (A2) で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

30

【0039】

上記式中、 α は 1～9 の整数であり、 α' は 1～9 の整数である。これら α および α' は、 X^1 の価数に応じて変化し得る。式 (A1) においては、 α および α' の和は、 X^1 の価数と同じである。例えば、 X^1 が 10 価の有機基である場合、 α および α' の和は 10 であり、例えば α が 9 かつ α' が 1、 α が 5 かつ α' が 5、または α が 1 かつ α' が 9 となり得る。また、 X^1 が 2 価の有機基である場合、 α および α' は 1 である。式 (A2) においては、 α は X^1 の価数から 1 を引いた値である。

40

【0040】

上記 X^1 は、好ましくは 2～7 価であり、より好ましくは 2～4 価であり、さらに好ましくは 2 価の有機基である。

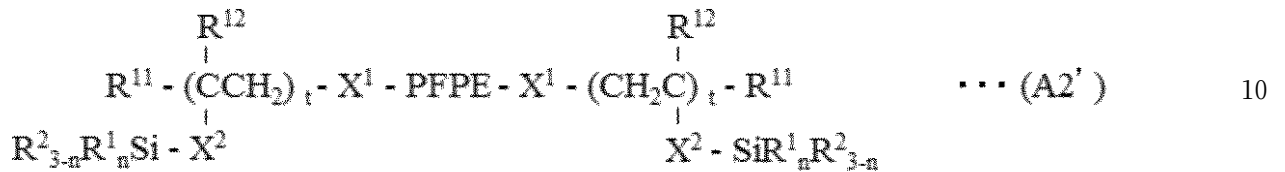
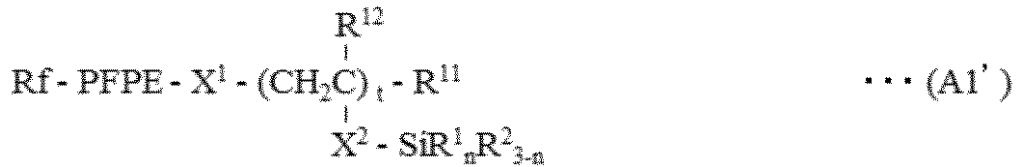
【0041】

一の態様において、 X^1 は 2～4 価の有機基であり、 α は 1～3 であり、 α' は 1 である。

【0042】

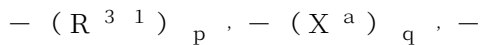
別の態様において、 X^1 は 2 価の有機基であり、 α は 1 であり、 α' は 1 である。この場合、式 (A1) および (A2) は、下記式 (A1') および (A2') で表される。

【化 7】



【0043】

上記 X^1 の例としては、特に限定するものではないが、例えば、下記式：



[式中：

R^{31} は、単結合、 $-(\text{CH}_2)_s$ 、 $-$ または o 、 m 、もしくは p -フェニレン基を表し、好ましくは $-(\text{CH}_2)_s$ 、 $-$ であり、

s' は、1～20の整数、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～3の整数、さらにより好ましくは1または2であり、

X^a は、 $-(X^b)_1$ 、 $-$ を表し、

X^b は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 o 、 m 、もしくは p -フェニレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-CONR^{34}-$ 、 $-O-CONR^{34}-$ 、 $-NR^{34}-$ および $-(CH_2)_n$ 、 $-$ からなる群から選択される基を表し、

R^{33} は、各出現においてそれぞれ独立して、フェニル基、 C_{1-6} アルキル基または C_{1-6} アルコキシ基を表し、好ましくはフェニル基または C_{1-6} アルキル基であり、より好ましくはメチル基であり、

R^{34} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または C_{1-6} アルキル基（好ましくはメチル基）を表し、

m' は、各出現において、それぞれ独立して、1～100の整数、好ましくは1～20の整数であり、

n' は、各出現において、それぞれ独立して、1～20の整数、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～3の整数であり、

l' は、1～10の整数、好ましくは1～5の整数、より好ましくは1～3の整数であり、

p' は、0または1であり、

q' は、0または1であり、

ここに、 p' および q' 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任意である]

で表される2個の基が挙げられる。ここに、 R^{31} および X^a （典型的には R^{31} および X^a の水素原子）は、フッ素原子、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} フルオロ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。

【0044】

好ましくは、上記 X^1 は、 $-(\text{R}^{31})_p$ 、 $-(X^a)_q$ 、 $-\text{R}^{32}-$ である。 R^{32} は、単結合、 $-(\text{CH}_2)_t$ 、 $-$ または o 、 m 、もしくは p -フェニレン基を表し、好ましくは $-(\text{CH}_2)_t$ 、 $-$ である。 t' は、1～20の整数、好ましくは2～6の整数、より好ましくは2～3の整数である。ここに、 R^{32} （典型的には R^{32} の水素原子）は、フッ素原子、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} フルオロ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。

【0045】

好ましくは、上記 X^1 は、
 C_{1-20} アルキレン基、
 $-R^{31}-X^c-R^{32}-$ 、または
 $-X^d-R^{32}-$
 [式中、 R^{31} および R^{32} は、上記と同意義である。]
 であり得る。

【0046】

より好ましくは、上記 X^1 は、
 C_{1-20} アルキレン基、
 $-(CH_2)_s$ 、 $-X^c-$ 、
 $-(CH_2)_s$ 、 $-X^c-(CH_2)_t$ 、
 $-X^d-$ 、または
 $-X^d-(CH_2)_t$ 、
 [式中、 s' および t' は、上記と同意義である。]
 である。

10

【0047】

上記式中、 X^c は、
 $-O-$ 、
 $-S-$ 、
 $-C(O)O-$ 、
 $-CONR^{34}-$ 、
 $-O-CONR^{34}-$ 、
 $-Si(R^{33})_2-$ 、
 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、
 $-O-(CH_2)_u$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、
 $-O-(CH_2)_u$ 、 $-Si(R^{33})_2-O-Si(R^{33})_2-CH_2CH_2-Si$
 $(R^{33})_2-O-Si(R^{33})_2-$ 、
 $-O-(CH_2)_u$ 、 $-Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2-$ 、
 $-CONR^{34}-(CH_2)_u$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、
 $-CONR^{34}-(CH_2)_u$ 、 $-N(R^{34})-$ 、または
 $-CONR^{34}-(o-、m-またはp-フェニレン)-Si(R^{33})_2-$
 [式中、 R^{33} 、 R^{34} および m' は、上記と同意義であり、
 u' は 1~20 の整数、好ましくは 2~6 の整数、より好ましくは 2~3 の整数である。
 。] を表す。 X^c は、好ましくは $-O-$ である。

20

30

【0048】

上記式中、 X^d は、
 $-S-$ 、
 $-C(O)O-$ 、
 $-CONR^{34}-$ 、
 $-CONR^{34}-(CH_2)_u$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、
 $-CONR^{34}-(CH_2)_u$ 、 $-N(R^{34})-$ 、または
 $-CONR^{34}-(o-、m-またはp-フェニレン)-Si(R^{33})_2-$
 [式中、各記号は、上記と同意義である。]
 を表す。

40

【0049】

より好ましくは、上記 X^1 は、
 C_{1-20} アルキレン基、
 $-(CH_2)_s$ 、 $-X^c-(CH_2)_t$ 、
 $-X^d-(CH_2)_t$ 、

50

[式中、各記号は、上記と同意義である。]
であり得る。

【0050】

さらにより好ましくは、上記 X^1 は、
 C_{1-20} アルキレン基、
 $-(CH_2)_s$ 、 $-O-(CH_2)_t$ 、 $-$ 、
 $-(CH_2)_s$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-(CH_2)_t$ 、 $-$ 、
 $-(CH_2)_s$ 、 $-O-(CH_2)_u$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m$ 、 $-Si(R^{33})_2-(CH_2)_t$ 、 $-$ 、または
 $-(CH_2)_s$ 、 $-O-(CH_2)_t$ 、 $-Si(R^{33})_2-(CH_2)_u$ 、 $-Si(R^{33})_2-(C_vH_{2v})-$

10

[式中、 R^{33} 、 m' 、 s' 、 t' および u' は、上記と同意義であり、 v は 1～20 の整数、好ましくは 2～6 の整数、より好ましくは 2～3 の整数である。]
である。

【0051】

上記式中、 $-(C_vH_{2v})-$ は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ であり得る。

【0052】

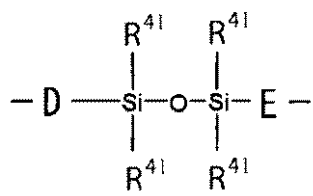
20

上記 X^1 基は、フッ素原子、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} フルオロアルキル基（好ましくは、 C_{1-3} パーフルオロアルキル基）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。

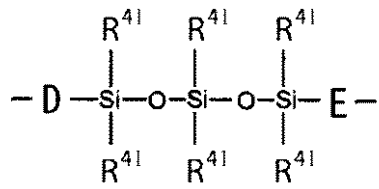
【0053】

別の態様において、 X^1 基としては、例えば下記の基が挙げられる：

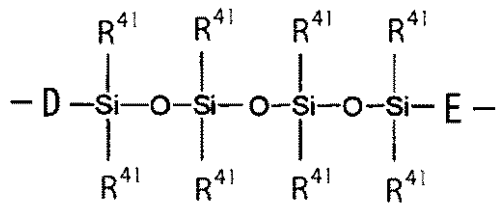
【化 8】



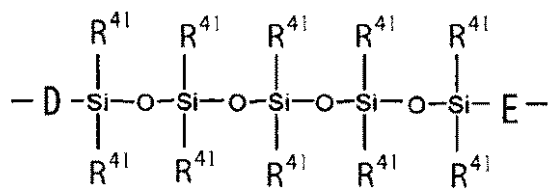
10



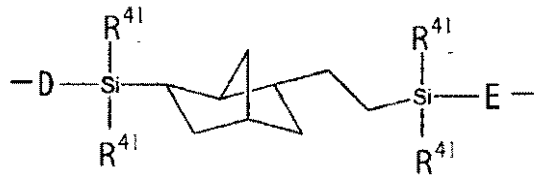
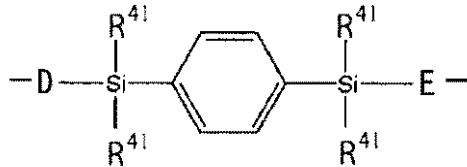
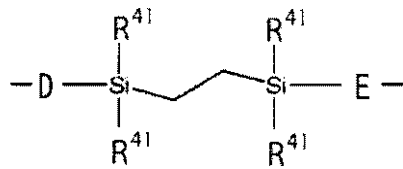
20



30



【化 9】



10

20

〔式中、 R^{41} は、水素原子、フェニル基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、または C_{1-6} アルコキシ基、好ましくはメチル基であり；

D は、

— $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ —、

— $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ —、

— $\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ —、

— $(\text{CH}_2)_2$ —、

— $(\text{CH}_2)_3$ —、

— $(\text{CH}_2)_4$ —、

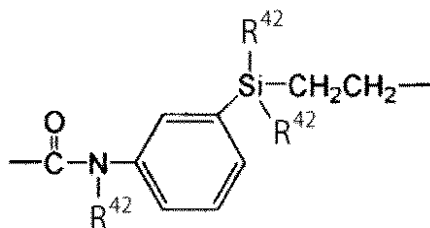
— $\text{CONH}(\text{CH}_2)_3$ —、

— $\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3$ —、

— $\text{CON}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3$ —（式中、Ph はフェニルを意味する）、および

30

【化 10】



40

（式中、 R^{42} は水素原子または C_{1-6} のアルキル基、好ましくはメチル基を表す。）から選択される基であり、

E は、— $(\text{CH}_2)_n$ —（ n は 2 ～ 6 の整数）であり、

D は、分子主鎖の PFPE に結合し、E は、PFPE と反対の基に結合する。]

【0054】

上記 X^1 の具体的な例としては、例えば：

— $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ —、

— $\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$ —、

50

- CH₂O(CH₂)₆-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₁₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-
- CH₂OCH₂(CH₂)₇CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₃-
- 、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₂OSi(OCH₂CH₃)₂(CH₂)₃-、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂-
- 、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₂OSi(OCH₂CH₃)₂(CH₂)₂-、
- (CH₂)₂-、
- (CH₂)₃-、
- (CH₂)₄-、
- (CH₂)₆-、
- (CH₂)₂-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-
- CONH-(CH₂)₃-、
- CON(CH₃)-(CH₂)₃-、
- CON(Ph)-(CH₂)₃- (式中、Phはフェニルを意味する)、
- CONH-(CH₂)₆-、
- CON(CH₃)-(CH₂)₆-、
- CON(Ph)-(CH₂)₆- (式中、Phはフェニルを意味する)、
- CONH-(CH₂)₂NH(CH₂)₃-、
- CONH-(CH₂)₆NH(CH₂)₃-、

10

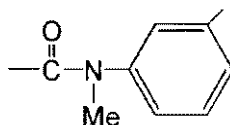
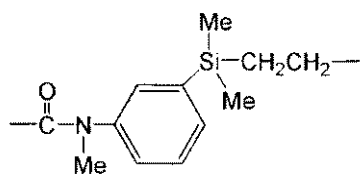
20

30

40

50

$-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、
【化 1 1】



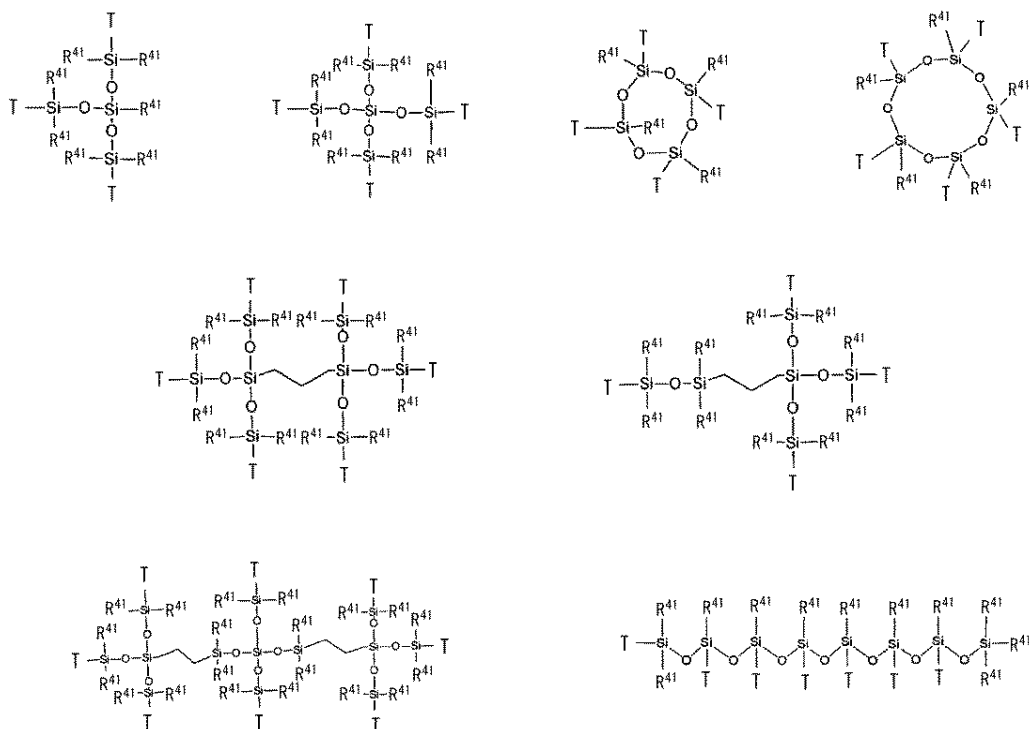
30

などが挙げられる。

【0055】

さらに別の X¹ 基の例として、下記の基が挙げられる：

【化 1 2】



10

20

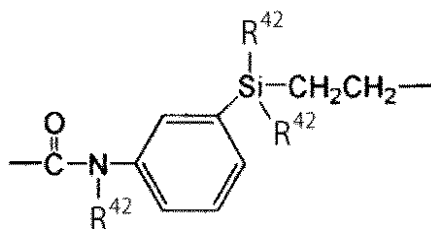
〔式中、

R⁴¹ は、水素原子、フェニル基、炭素数 1～6 のアルキル基、または C₁ - 6 アルコキシ基、好ましくはメチル基であり；

各 X¹ 基において、T のうち任意のいくつかは、分子主鎖の PFPE に結合する以下の基：

- CH₂O(CH₂)₂—、
 - CH₂O(CH₂)₃—、
 - CF₂O(CH₂)₃—、
 - (CH₂)₂—、
 - (CH₂)₃—、
 - (CH₂)₄—、
 - CONH—(CH₂)₃—、
 - CON(CH₃)—(CH₂)₃—、
 - CON(Ph)—(CH₂)₃—（式中、Ph はフェニルを意味する）、または
- 【化 1 3】

30



40

〔式中、R⁴² は水素原子、C₁ - 6 のアルキル基、好ましくはメチル基、またはメトキシ基を表す。〕

であり、別の T のいくつかは、分子主鎖の PFPE と反対側の基に結合する —(CH₂)

50

n - (n は 2 ～ 6 の整数) であり、存在する場合、残りは、それぞれ独立して、メチル基、フェニル基、 C_{1-6} アルコキシ基またはラジカル捕捉基もしくは紫外線吸収基である。

【0056】

ラジカル捕捉基は、光照射で生じるラジカルを捕捉できるものであれば特に限定されないが、例えばベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、安息香酸エステル類、サリチル酸フェニル類、クロトン酸類、マロン酸エステル類、オルガノアクリレート類、ヒンダードアミン類、ヒンダードフェノール類、またはトリアジン類の残基が挙げられる。

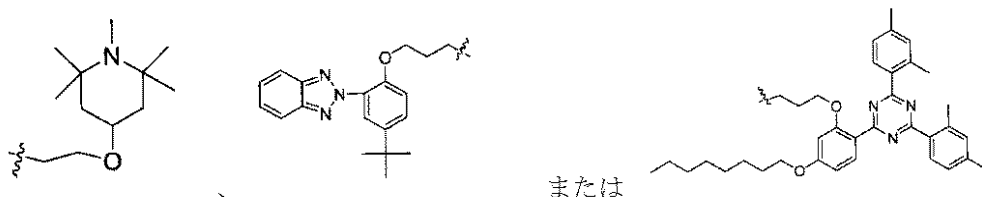
【0057】

紫外線吸収基は、紫外線を吸収できるものであれば特に限定されないが、例えばベンゾトリアゾール類、ヒドロキシベンゾフェノン類、置換および未置換安息香酸もしくはサリチル酸化合物のエステル類、アクリレートまたはアルコキシシナメート類、オキサミド類、オキサニリド類、ベンゾキサジノン類、ベンゾキサゾール類の残基が挙げられる。

【0058】

好ましい態様において、好ましいラジカル捕捉基または紫外線吸収基としては、

【化14】



が挙げられる。

【0059】

別の好ましい態様において、 X^1 は、式： $-(R^{16})_x-(CFR^{17})_y-(CH_2)_z-$ で表される基である。式中、 x 、 y および z は、それぞれ独立して、0 ～ 10 の整数であり、 x 、 y および z の和は 1 以上であり、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。

【0060】

上記式中、 R^{16} は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、フェニレン、カルバゾリレン、 $-NR^{26}-$ (式中、 R^{26} は、水素原子または有機基を表す) または 2 価の有機基である。好ましくは、 R^{16} は、酸素原子または 2 価の極性基である。

【0061】

上記「2 価の極性基」としては、特に限定されないが、 $-C(O)-$ 、 $-C(=NR^{27})-$ 、および $-C(O)NR^{27}-$ (これらの式中、 R^{27} は、水素原子または低級アルキル基を表す) が挙げられる。当該「低級アルキル基」は、例えば、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピルであり、これらは、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。

【0062】

上記式中、 R^{17} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子または低級フルオロアルキル基であり、好ましくはフッ素原子である。当該「低級フルオロアルキル基」は、例えば、炭素数 1 ～ 6、好ましくは炭素数 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、さらに好ましくはトリフルオロメチル基である。

【0063】

この態様において、 X^1 は、好ましくは、式： $-(O)_x-(CF_2)_y-(CH_2)_z-$ (式中、 x 、 y および z は、上記と同意義であり、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) で表される基である。

【0064】

上記式： $-(O)_x-(CF_2)_y-(CH_2)_z-$ で表される基としては、例えば、 $-(O)_x-(CH_2)_z-O-[(CH_2)_z-O-]_z$ 、および $-(O)_x-(CF_2)_y-(CH_2)_z-O-[(CH_2)_z-O-]_z$ （式中、 x は0または1であり、 y 、 z および z' は、それぞれ独立して、1～10の整数であり、 z'' は、0または1である）で表される基が挙げられる。なお、これらの基は左端がPFPE側に結合する。

【0065】

別の好ましい態様において、 X^1 は、 $-O-CFR^{13}-(CF_2)_e-$ である。

【0066】

上記 R^{13} は、それぞれ独立して、フッ素原子または低級フルオロアルキル基を表す。低級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。

【0067】

上記 e は、それぞれ独立して、0または1である。

【0068】

一の実例において、 R^{13} はフッ素原子であり、 e は1である。

【0069】

上記式中、 t は、それぞれ独立して、1～10の整数である。好ましい態様において、 t は1～6の整数である。別の好ましい態様において、 t は2～10の整数であり、好ましくは2～6の整数である。

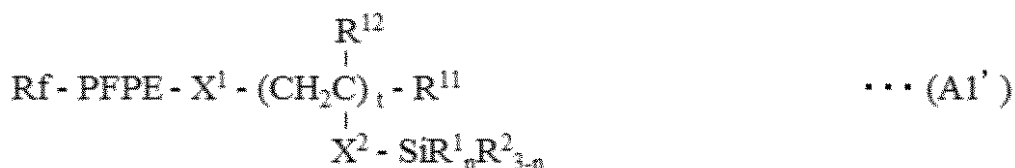
【0070】

上記式中、 X^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2価の有機基を表す。 X^2 は、好ましくは、炭素数1～20のアルキレン基であり、より好ましくは、 $-(CH_2)_u-$ （式中、 u は、0～2の整数である）である。

【0071】

好ましい式（A1）および（A2）で示される化合物は、下記式（A1'）および（A2'）：

【化15】



[式中：

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(OC_4F_8)_a-(OC_3F_6)_b-(OC_2F_4)_c-(OCF_2)_d-$ を表し、ここに、 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200以下の整数であり、 a 、 b 、 c および d の和は、3以上の整数であり、 c/d 比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

Rf は、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

R^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 2 のアルキル基を表し；

R^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{11} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し；

R^{12} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

n は、0 ～ 2 の整数であり、好ましくは 0 であり；

X^1 は、 $-O-CFR^{13}-(CF_2)_e-$ であり；

R^{13} は、フッ素原子または低級フルオロアルキル基であり；

e は、0 または 1 であり；

X^2 は、 $-(CH_2)_u-$ であり；

u は、0 ～ 2 の整数であり；

t は、1 ～ 10 の整数である。]

で表される化合物である。

【0072】

上記式 (A1) および (A2) で表される化合物は、例えば、 $Rf-PFPE$ 部分に対応するパーフルオロポリエーテル誘導体を原料として、末端にヨウ素を導入した後、 $-CH_2CR^{12}(X^2-SiR^{1n}R^{23-n})-$ に対応するビニルモノマーを反応させることにより得ることができる。

【0073】

式 (B1) および (B2) :

【化16】



【0074】

上記式 (B1) および (B2) 中、 Rf 、 $PFPE$ 、 R^1 、 R^2 および n は、上記式 (A1) および (A2) に関する記載と同意義である。

【0075】

上記式中、 X^5 は、それぞれ独立して、単結合または 2 ～ 10 価の有機基を表す。当該 X^5 は、式 (B1) および (B2) で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部 ($Rf-PFPE$ 部または $-PFPE$ 部) と、基材との結合能を提供するシラン部 (具体的には、 $-SiR^{1n}R^{23-n}$) とを連結するリンカーと解される。従って、当該 X^5 は、式 (B1) および (B2) で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

【0076】

上記式中の β は、1 ～ 9 の整数であり、 β' は、1 ～ 9 の整数である。これら β および β' は、 X^5 の価数に応じて決定され、式 (B1) において、 β および β' の和は、 X^5 の価数と同じである。例えば、 X^5 が 10 価の有機基である場合、 β および β' の和は 10 であり、例えば β が 9 かつ β' が 1、 β が 5 かつ β' が 5、または β が 1 かつ β' が 9 となり得る。また、 X^5 が 2 価の有機基である場合、 β および β' は 1 である。式 (B2) において、 β は X^5 の価数の値から 1 を引いた値である。

【0077】

上記 X^5 は、好ましくは 2 ～ 7 価、より好ましくは 2 ～ 4 価、さらに好ましくは 2 価の有機基である。

【0078】

一の態様において、 X^5 は 2 ～ 4 価の有機基であり、 β は 1 ～ 3 であり、 β' は 1 である。

【0079】

10

20

30

40

50

別の態様において、 X^5 は 2 価の有機基であり、 β は 1 であり、 β' は 1 である。この場合、式 (B1) および (B2) は、下記式 (B1') および (B2') で表される。

【化 17】



【0080】

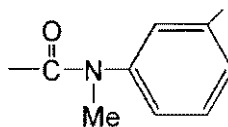
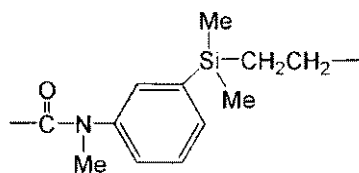
上記 X^5 の例としては、特に限定するものではないが、例えば、 X^1 に関して記載したものと同様のものが挙げられる。 10

【0081】

中でも、好ましい具体的な X^5 は、

- CH₂O(CH₂)₂—、
- CH₂O(CH₂)₃—、
- CH₂O(CH₂)₆—、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂—、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂—、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₂—、 20
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)₂(CH₂)₂—、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₁₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂—、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂—、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂—、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂—、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂CF₂—、 30
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂—、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂CF₂—、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂—、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂—、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂—、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂—、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂—、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂CF₂—、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂—、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂—、 40
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂—、
- CH₂OCH₂CHF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂—
- CH₂OCH₂(CH₂)₇CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂—、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₃—、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₂OSi(OCH₂CH₃)₂(CH₂)₃—、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂—、 50

- $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$ (式中、Phはフェニルを意味する)、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_6-$ (式中、Phはフェニルを意味する)、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、
- 【化18】



などが挙げられる。

【0082】

好ましい式 (B1) および (B2) で示される化合物は、下記式 (B1') および (B2') :



[式中:

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d -$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、c/d比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

R¹は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル基を表し；

R²は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

nは、0～2の整数であり、好ましくは0であり；

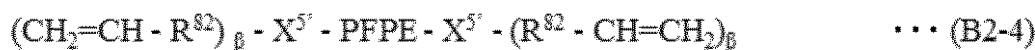
X⁵は、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ または $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6-$ である]

で表される化合物である。

【0083】

上記式 (B1) および (B2) で表される化合物は、例えば、下記式 (B1-4) または (B2-4) :

【化19】



[式中:

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d -$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、c/d比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

X^{5'}は、それぞれ独立して、単結合または2～10個の有機基を表し；

βは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

β'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

R⁸²は、単結合または2個の有機基である。]

で表される化合物を、HSiM₃ (式中、Mは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、R¹またはR²であり、R¹は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル基であり、R²は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基である) と反応させて、必要に応じて、上記ハロゲン原子を、R¹または

10

20

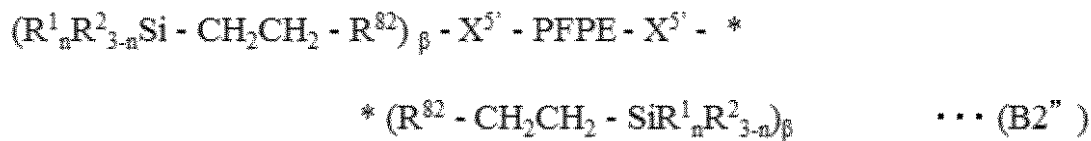
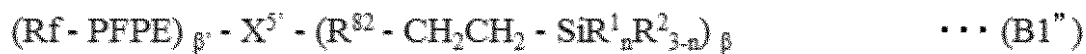
30

40

50

R²に変換して、式(B1'')または(B2''):

【化20】



10

[式中、PFPE、Rf、X^{5'}、β、β'およびR⁸²は、上記と同意義であり；
nは、0～3の整数である。]

で表される化合物として得ることができる。

【0084】

一の態様において、R⁸²は、単結合または炭素数1～10の炭化水素基である。好ましい態様において、R⁸²は、-R⁸⁶-R⁸⁷-R⁸⁸-である。式中、R⁸⁶は、単結合またはC₁₋₆アルキレン基、好ましくはC₁₋₆アルキレン基であり、R⁸⁷は、単結合、-O-、-NRCO-（式中、RはC₁₋₆アルキル基である）、-CONR-（式中、RはC₁₋₆アルキル基である）、-CO-、-C(O)O-または-OC(O)-、好ましくは-O-であり、R⁸⁸は、単結合またはC₁₋₆アルキレン基、好ましくはC₁₋₆アルキレン基である。

20

【0085】

式(B1'')または(B2'')において、X^{5'}からR⁸²-CH₂CH₂-までの部分が、式(B1)または(B2)におけるX⁵に対応する。従って、好ましいX^{5'}は、上記した好ましいX⁵から-R⁸²-CH₂CH₂-に相当する部分を除いた基である。

【0086】

式(C1)および(C2):

【化21】



30



【0087】

上記式(C1)および(C2)中、RfおよびPFPEは、上記式(A1)および(A2)に関する記載と同意義である。

【0088】

上記式中、X⁷は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表す。当該X⁷は、式(C1)および(C2)で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部(Rf-PFPE部または-PFPE一部)と、基材との結合能を提供するシラン部(具体的には、-SiR^a_kR^b_lR^c_m基)とを連結するリンカーと解される。従って、当該X⁷は、式(C1)および(C2)で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

40

【0089】

上記式中のγは、1～9の整数であり、γ'は、1～9の整数である。これらγおよびγ'は、X⁷の価数に応じて決定され、式(C1)において、γおよびγ'の和は、X⁷の価数と同じである。例えば、X⁷が10価の有機基である場合、γおよびγ'の和は10であり、例えばγが9かつγ'が1、γが5かつγ'が5、またはγが1かつγ'が9となり得る。また、X⁷が2価の有機基である場合、γおよびγ'は1である。式(C1)において、γはX⁷の価数の値から1を引いた値である。

50

【0090】

上記 X^7 は、好ましくは2～7価、より好ましくは2～4価、さらに好ましくは2価の有機基である。

【0091】

一の態様において、 X^7 は2～4価の有機基であり、 γ は1～3であり、 γ' は1である。

【0092】

別の態様において、 X^7 は2価の有機基であり、 γ は1であり、 γ' は1である。この場合、式(C1)および(C2)は、下記式(C1')および(C2')で表される。

【化22】

10



【0093】

上記 X^7 の例としては、特に限定するものではないが、例えば、 X^1 に関して記載したものと同様のものが挙げられる。

【0094】

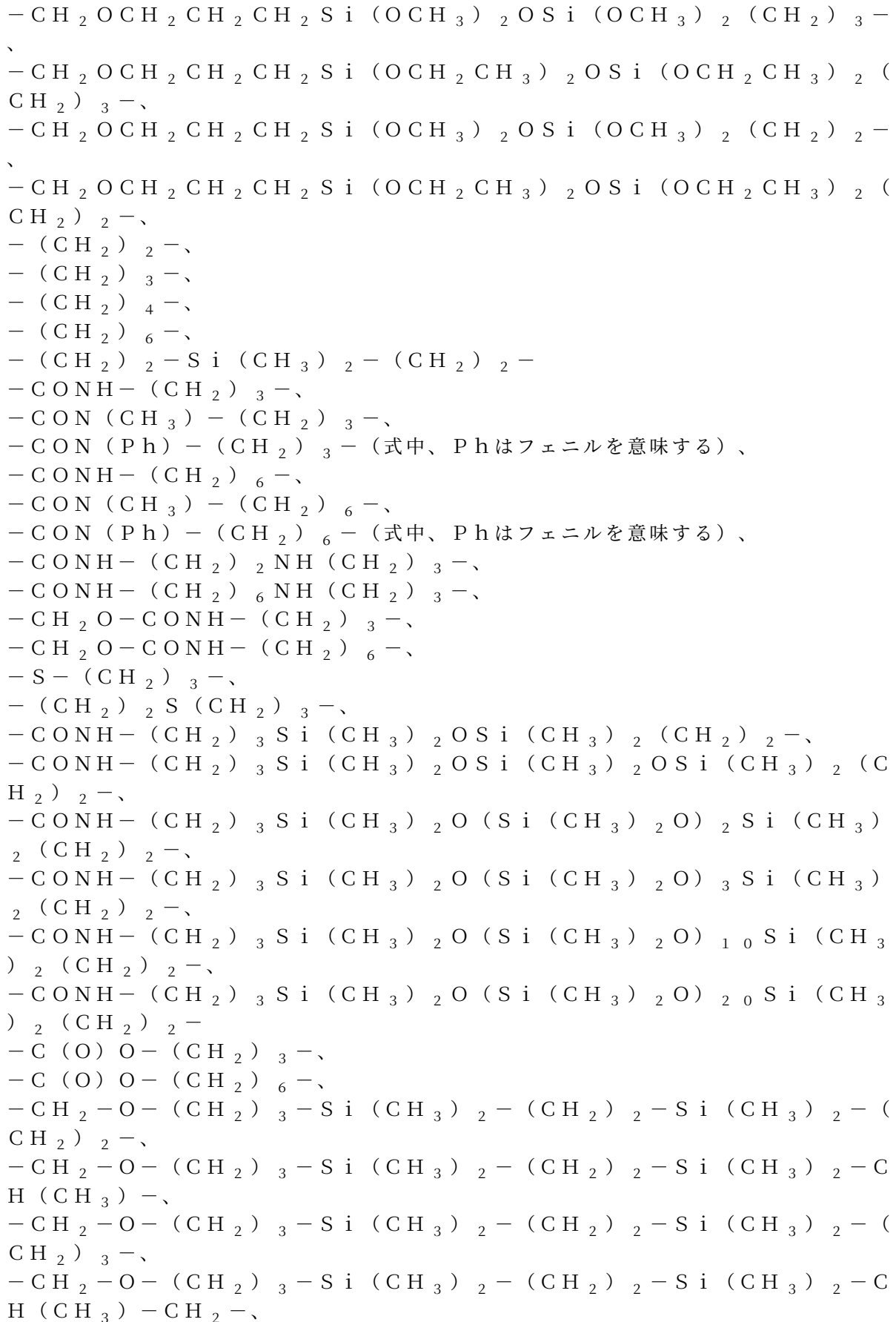
20

中でも、好ましい具体的な X^7 は、 $-CH_2O(CH_2)_2-$ 、
 $-CH_2O(CH_2)_3-$ 、
 $-CH_2O(CH_2)_6-$ 、
 $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、
 $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、
 $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、
 $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、
 $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{10}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、
 $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{20}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$ 、
 $-CH_2OCF_2CHFOCF_2-$ 、
 $-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2OCF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-CH_2OCH_2(CH_2)_7CH_2Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2(CH_2)_2-$ 、

30

40

50



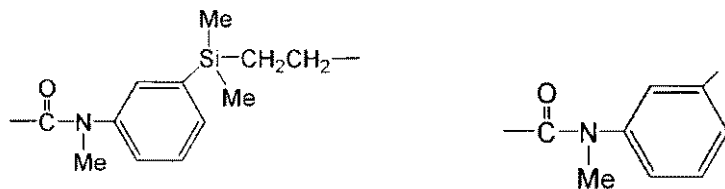
10

20

30

40

【化 2 3】



などが挙げられる。

10

【0095】

上記式中、 R^a は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$ を表す。

【0096】

式中、Z は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表す。

【0097】

上記Zは、好ましくは、2価の有機基であり、式(C1)または式(C2)における分子主鎖の末端のSi原子(R^a が結合しているSi原子)とシロキサン結合を形成するものを含まない。

【0098】

20

上記Zは、好ましくは、 C_{1-6} アルキレン基、 $-(CH_2)_g-O-(CH_2)_h-$ (式中、gは、1~6の整数であり、hは、1~6の整数である)または、 $-フェニレン-(CH_2)_i-$ (式中、iは、0~6の整数である)であり、より好ましくは C_{1-3} アルキレン基である。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。

【0099】

式中、 R^{71} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{a'}$ を表す。 $R^{a'}$ は、 R^a と同意義である。

【0100】

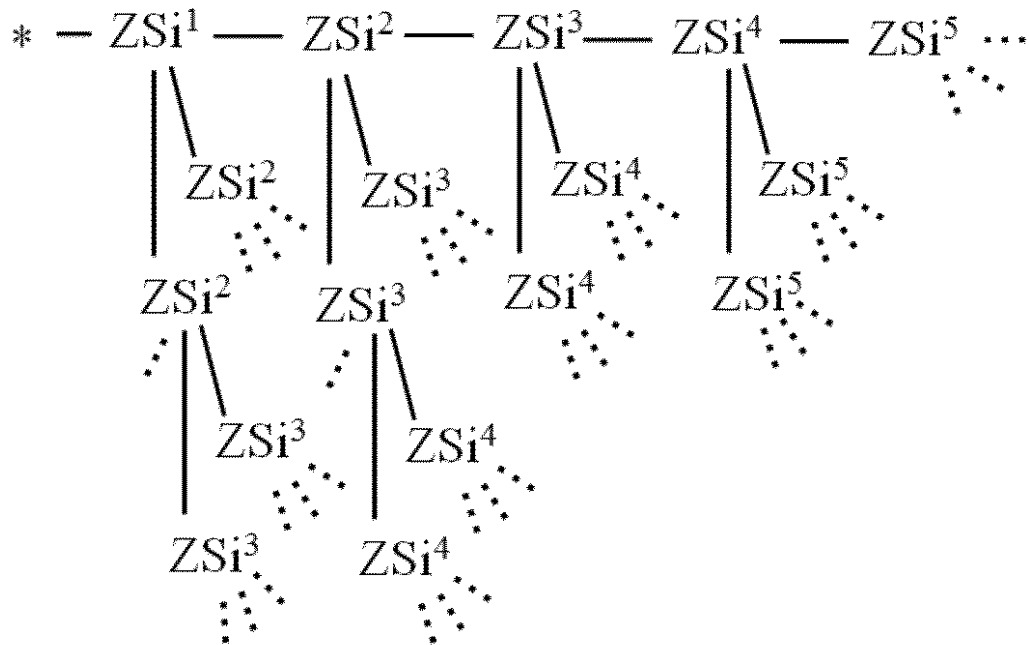
30

R^a 中、Z基を介して直鎖状に連結されるSiは最大で5個である。即ち、上記 R^a において、 R^{71} が少なくとも1つ存在する場合、 R^a 中にZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子が2個以上存在するが、かかるZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数は最大で5個である。なお、「 R^a 中のZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数」とは、 R^a 中において直鎖状に連結される $-Z-Si-$ の繰り返し数と等しくなる。

【0101】

例えば、下記に R^a 中においてZ基を介してSi原子が連結された一例を示す。

【化 2 4】



10

20

【0102】

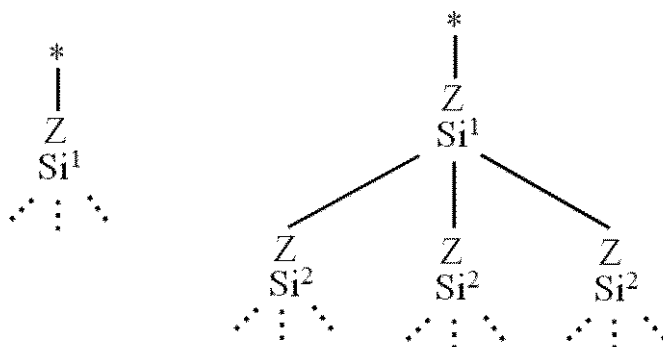
上記式において、*は、主鎖のSiに結合する部位を意味し、…は、ZSi以外の所定の基が結合していること、即ち、Si原子の3本の結合手がすべて…である場合、ZSiの繰り返しの終了箇所を意味する。また、Siの右肩の数字は、*から数えたZ基を介して直鎖状に連結されたSiの出現数を意味する。即ち、Si²でZSi繰り返しが終了している鎖は「R^a中のZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数」が2個であり、同様に、Si³、Si⁴およびSi⁵でZSi繰り返しが終了している鎖は、それぞれ、「R^a中のZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数」が3、4および5個である。なお、上記の式から明らかなように、R^a中には、ZSi鎖が複数存在するが、これらはすべて同じ長さである必要はなく、それぞれ任意の長さであってもよい。

30

【0103】

好ましい態様において、下記に示すように、「R^a中のZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数」は、すべての鎖において、1個（左式）または2個（右式）である。

【化 2 5】



40

【0104】

一の態様において、R^a中のZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数は1個または2個、好ましくは1個である。

【0105】

式中、R^{7 2}は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を

50

表す。

【0106】

上記「加水分解可能な基」とは、本明細書において用いられる場合、加水分解反応を受け得る基を意味する。加水分解可能な基の例としては、 $-OR$ 、 $-OCOR$ 、 $-O-N=C(R)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-NHR$ 、ハロゲン（これら式中、 R は、置換または非置換の炭素数1～4のアルキル基を示す）などが挙げられ、好ましくは $-OR$ （アルコキシ基）である。 R の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。

10

【0107】

好ましくは、 R^{72} は、 $-OR$ （式中、 R は、置換または非置換の C_{1-3} アルキル基、より好ましくはメチル基を表す）である。

【0108】

式中、 R^{73} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

【0109】

式中、 p は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； q は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり； r は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。ただし、 p 、 q および r の和は3である。

20

【0110】

好ましい態様において、 R^a 中の末端の $R^{a'}$ （ $R^{a'}$ が存在しない場合、 R^a ）において、上記 q は、好ましくは2以上、例えば2または3であり、より好ましくは3である。

【0111】

好ましい態様において、 R^a の末端部の少なくとも1つは、 $-Si(-Z-SiR^{72}_q R^{73}_r)_2$ または $-Si(-Z-SiR^{72}_q R^{73}_r)_3$ 、好ましくは $-Si(-Z-SiR^{72}_q R^{73}_r)_3$ であり得る。式中、 $(-Z-SiR^{72}_q R^{73}_r)$ の単位は、好ましくは $(-Z-SiR^{72}_3)$ である。さらに好ましい態様において、 R^a の末端部は、すべて $-Si(-Z-SiR^{72}_q R^{73}_r)_3$ 、好ましくは $-Si(-Z-SiR^{72}_3)_3$ であり得る。

30

【0112】

上記式（C1）および（C2）においては、少なくとも1つの R^{72} が存在する。

【0113】

上記式中、 R^b は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表す。

【0114】

上記 R^b は、好ましくは、水酸基、 $-OR$ 、 $-OCOR$ 、 $-O-N=C(R)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-NHR$ 、ハロゲン（これら式中、 R は、置換または非置換の炭素数1～4のアルキル基を示す）であり、好ましくは $-OR$ である。 R は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。より好ましくは、 R^c は、 $-OR$ （式中、 R は、置換または非置換の C_{1-3} アルキル基、より好ましくはメチル基を表す）である。

40

【0115】

上記式中、 R^c は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基

50

を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～6のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

【0116】

式中、kは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；lは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；mは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数である。ただし、k、lおよびmの和は、3である。

【0117】

上記式(C1)および(C2)で表される化合物は、例えば、Rf-PFPE一部分に対応するパーフルオロポリエーテル誘導体を原料として、末端に水酸基を導入した後、末端に不飽和結合を有する基を導入し、この不飽和結合を有する基とハロゲン原子を有するシリル誘導体とを反応させ、さらにこのシリル基に末端に水酸基を導入し、導入した不飽和結合を有する基とシリル誘導体とを反応させることにより得ることができる。例えば、以下のようにして得ることができる。

【0118】

好ましい式(C1)および(C2)で示される化合物は、下記式(C1'')および(C2'')：

【化26】



[式中：

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a-(\text{OC}_3\text{F}_6)_b-(\text{OC}_2\text{F}_4)_c-(\text{OCF}_2)_d-$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、c/d比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

X⁷は、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ または $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6-$ を表し；

R^aは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{Z-SiR}^{71}_p\text{R}^{72}_q\text{R}^{73}_r$ を表し；

Zは、C₁～₆アルキレン基を表し；

R⁷¹は、各出現においてそれぞれ独立して、R^{a'}を表し；

R^{a'}は、R^aと同意義であり；

R^a中、Z基を介して直鎖状に連結されるSiは最大で5個であり；

R⁷²は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R⁷³は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

pは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

qは、各出現においてそれぞれ独立して、1～3の整数、好ましくは3であり；

rは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

ただし、一のR^aにおいて、p、qおよびrの和は3である。]

で表される化合物である。

【0119】

上記式(C1)および(C2)で表される化合物は、例えば、下記式(C1-4)または(C2-4)：

10

20

30

40

【化 2 7】



〔式中：

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d -$ を表し、ここに、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200以下の整数であり、a、b、cおよびdの和は、3以上の整数であり、c/d比が、0.2以上0.9未満であり、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り；

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、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炭素数1～16のアルキル基を表し；

$\text{X}^{7'}$ は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

γ は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

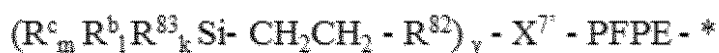
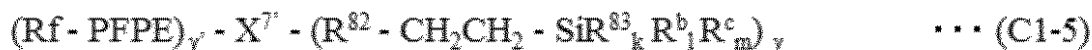
γ' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

R^{82} は、単結合または2価の有機基である。〕

で表される化合物を、 $\text{HSiR}^{83}_k \text{R}^b_l \text{R}^c_m$ （式中、 R^{83} はハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、好ましくは塩素原子であり、 R^b は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し、 R^c は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し、kは1～3の整数であり、lおよびmは、それぞれ独立して、0～2の整数であり、k、lおよびmの和は3である。）で表される化合物と反応させて、式（C1-5）または（C2-5）で表される化合物を得る。

【0120】

【化 2 8】



〔式中、Rf、PFPE、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^b 、 R^c 、 γ 、 γ' 、 $\text{X}^{7'}$ 、k、lおよびmは、上記と同意義である。〕

【0121】

得られた式（C1-5）または（C2-5）で表される化合物を、 $\text{Hal} - \text{J} - \text{R}^{84}$ （式中、Halはハロゲン原子（例えば、I、Br、Cl、F等）を表し、Jは、Mg、Cu、PdまたはZnを表し、 R^{84} は単結合または2価の有機基を表す。）で表される化合物と反応させて、式（C1-6）または（C2-6）で表される化合物を得る。

【0122】

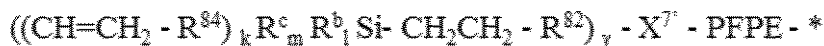
10

20

30

40

【化 2 9】



[式中、R f、P F P E、R^{8 2}、R^{8 4}、R^b、R^c、 γ 、 γ' 、X^{7'}、k、lおよびmは、上記と同意義である。]

10

【0 1 2 3】

一の態様において、R^{8 4}は、単結合または炭素数1～10の炭化水素基である。好ましい態様において、上記炭化水素基は、 $-\text{R}^{8 6'} - \text{R}^{8 7'} - \text{R}^{8 8'}$ である。式中、R^{8 6'}は、単結合またはC₁ - ₆アルキレン基、好ましくはC₁ - ₆アルキレン基であり、R^{8 7'}は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ （式中、RはC₁ - ₆アルキル基である）、 $-\text{CONR}-$ （式中、RはC₁ - ₆アルキル基である）、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ または $-\text{OC}(\text{O})-$ 、好ましくは $-\text{O}-$ であり、R^{8 8'}は、単結合またはC₁ - ₆アルキレン基、好ましくはC₁ - ₆アルキレン基である。より好ましい態様において、R^{8 4}は、C₁ - ₆アルキレン基である。

【0 1 2 4】

20

得られた式（C 1 - 6）または（C 2 - 6）で表される化合物を、H S i M₃（式中、Mは、それぞれ独立して、ハロゲン原子、R^{7 2}またはR^{7 3}であり、R^{7 2}は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し、R^{7 3}は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。）と反応させて、必要に応じて、上記ハロゲン原子を、R^{7 2}またはR^{7 3}に変換して、式（C 1 ' ' '）または（C 2 ' ' '）：

【化 3 0】



30

[式中、各記号は、上記と同意義である。]
で表される化合物を得ることができる。

【0 1 2 5】

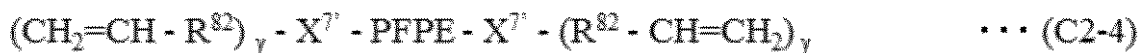
式（C 1 ' ' '）または（C 2 ' ' '）において、X^{7'}からR^{8 2} - CH₂CH₂ - までの部分が、式（C 1）または（C 2）におけるX⁷に対応し、 $-\text{R}^{8 4} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ が式（C 1）または（C 2）におけるZに対応する。従って、好ましいX^{7'}は、上記した好ましいX⁷から $-\text{R}^{8 2} - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ に相当する部分を除いた基であり、好ましいR^{8 4}は、上記した好ましいZから $-\text{CH}_2\text{CH}_2 -$ を除いた基である。

40

【0 1 2 6】

上記から明らかなように、式（B 1 - 4）、（B 2 - 4）、（C 1 - 4）および（C 2 - 4）：

【化 3 1】

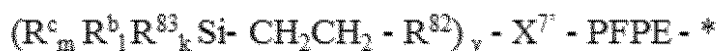


10

で表される化合物、

式 (C 1 - 5) および (C 2 - 5) :

【化 3 2】



20



で表される化合物、

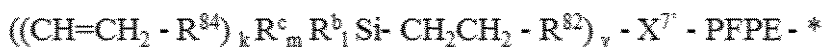
および

式 (C 1 - 6) および (C 2 - 6) :

【化 3 3】



30



で表される化合物は、式 (B 1)、(B 2)、(C 1) および (C 2) のいずれかで表される化合物の製造中間体である。

【0 1 2 7】

本発明は、これらの中間体も提供する。

【0 1 2 8】

これらの中間体は、c / d 比が 0.2 以上 0.9 未満であるが、c / d 比が 0.9 以上である化合物を含む混合物であってもよい。好ましくは、この混合物において、c / d 比が、0.2 以上 0.9 未満である化合物は、c / d 比が 0.2 以上 0.9 未満である化合物と c / d 比が 0.9 以上である化合物の合計に対して、70 質量%以上、好ましくは 80 質量%以上、より好ましくは 90 質量%以上含まれる。

40

【0 1 2 9】

上記式 (B 1 - 4)、(B 2 - 4)、(C 1 - 4)、(C 2 - 4)、(C 1 - 5)、(C 2 - 5)、(C 1 - 6) および (C 2 - 6) で表される化合物は、含フッ素オイルおよび／または溶媒との混合物であってもよい。

【0 1 3 0】

従って、本発明は、上記式 (B 1 - 4)、(B 2 - 4)、(C 1 - 4)、(C 2 - 4)

50

、(C 1-5)、(C 2-5)、(C 1-6)および(C 2-6)のいずれかで表される化合物と、含フッ素オイルおよび／または溶媒とを含んで成る混合物も提供する

【0131】

含フッ素オイルおよび溶媒の例としては、下記する表面処理剤に用いられるものと同様のものが挙げられる。

【0132】

次に、本発明の表面処理剤について説明する。

【0133】

本発明の表面処理剤は、式(A 1)、(A 2)、(B 1)、(B 2)、(C 1)および(C 2)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
10
および／または式(B 1-4)、(B 2-4)、(C 1-4)、(C 2-4)、(C 1-5)、(C 2-5)、(C 1-6)および(C 2-6)のいずれかで表される化合物を含有する。

【0134】

好ましい態様において、本発明の表面処理剤は、式(A 1)、(A 2)、(B 1)、(B 2)、(C 1)および(C 2)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有する。

【0135】

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
20
性コーティング剤として好適に使用され得る。

【0136】

一の態様において、パーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物は、式(A 1)および(A 2)のいずれかで表される少なくとも1種の化合物である。

【0137】

一の態様において、パーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物は、式(B 1)および(B 2)のいずれかで表される少なくとも1種の化合物である。

【0138】

一の態様において、パーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物は、式(C 1)および(C 2)のいずれかで表される少なくとも1種の化合物である。
30

【0139】

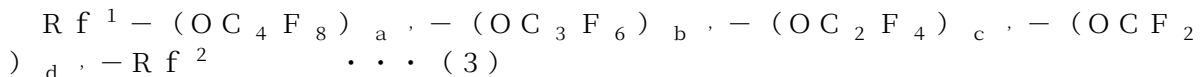
本発明の表面処理剤は、溶媒で希釈されていてもよい。このような溶媒としては、特に限定するものではないが、例えば、パーフルオロヘキサン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCHFC}_2\text{F}_5$ 、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロオクタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン((ゼオローラH(商品名)等)、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$ 、キシレンヘキサフルオリド、パーフルオロベンゼン、メチルペンタデカフルオロヘプチルケトン、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、メチルトリフルオロメタンスルホネート、トリフルオロ酢
40
酸および $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ [式中、mおよびnは、それぞれ独立して0以上1000以下の整数であり、mまたはn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り、但しmおよびnの和は1以上である。]、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、1, 1-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群から選択される溶媒が挙げられる。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。
50

【0140】

本発明の表面処理剤は、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物に加え、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）、シリコンオイルとして理解され得る（非反応性の）シリコン化合物（以下、「シリコンオイル」と言う）、触媒などが挙げられる。

【0141】

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（3）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。

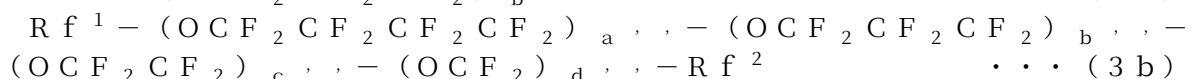
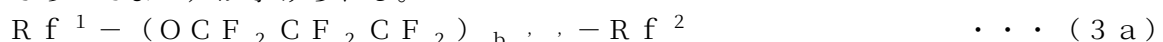


式中、 Rf^1 は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} のアルキル基（好ましくは、 C_{1-16} のパーフルオロアルキル基）を表し、 Rf^2 は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} のアルキル基（好ましくは、 C_{1-16} のパーフルオロアルキル基）、フッ素原子または水素原子を表し、 Rf^1 および Rf^2 は、より好ましくは、それぞれ独立して、 C_{1-3} のパーフルオロアルキル基である。

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1~300、より好ましくは20~300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。

【0142】

上記一般式（3）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（3a）および（3b）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もよい）が挙げられる。



これら式中、 Rf^1 および Rf^2 は上記の通りであり；式（3a）において、 b'' は1以上100以下の整数であり；式（3b）において、 a'' および b'' は、それぞれ独立して0以上30以下、例えば1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'' 、 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。

【0143】

一の態様において、式（3b）で表される化合物において、 c''/d'' 比は、0.2以上0.9未満である式（3b）で表される1種またはそれ以上の化合物である。

【0144】

上記含フッ素オイルは、1,000~30,000の平均分子量を有してよい。こ

10

20

30

40

50

れにより、高い表面滑り性を得ることができる。

【0145】

本発明の表面処理剤中、含フッ素オイルは、上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の合計100質量部（それぞれ、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5～300質量部で含まれ得る。

【0146】

一般式（3a）で示される化合物および一般式（3b）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（3a）で示される化合物よりも、一般式（3b）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（3a）で表される化合物と、一般式（3b）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。

10

【0147】

一の態様において、含フッ素オイルは、一般式（3b）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、表面処理剤中のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の合計と、式（3b）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。

【0148】

20

好ましい態様において、真空蒸着法により表面処理層を形成する場合には、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、含フッ素オイルの平均分子量を大きくしてもよい。このような平均分子量とすることにより、より優れた摩擦耐久性と表面滑り性を得ることができる。

【0149】

また、別の観点から、含フッ素オイルは、一般式 $Rf^3 - F$ （式中、 Rf^3 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。また、クロロトリフルオロエチレンオリゴマーであってもよい。 $Rf^3 - F$ で表される化合物およびクロロトリフルオロエチレンオリゴマーは、末端が C_{1-16} パーフルオロアルキル基である上記分子末端に炭素-炭素不飽和結合を有する含フッ素化合物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。

30

【0150】

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。

【0151】

上記シリコンオイルとしては、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ンオイルを用い得る。直鎖状のシリコンオイルは、いわゆるストレートシリコンオイルおよび変性シリコンオイルであってよい。ストレートシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイルが挙げられる。変性シリコンオイルとしては、ストレートシリコンオイルを、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。

40

【0152】

本発明の表面処理剤中、かかるシリコンオイルは、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0～200質量部で含まれ得る。

【0153】

シリコンオイルは、表面処理層の表面滑り性を向上させるのに寄与する。

【0154】

50

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。

【0155】

触媒は、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。

【0156】

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。

10

【0157】

次に、本発明の物品について説明する。

【0158】

本発明の物品は、基材と、該基材の表面に本発明の表面処理剤より形成された層（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。

【0159】

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、サファイアガラス、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（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、建築部材等、任意の適切な材料で構成され得る。好ましくは、基材は、ガラスまたはサファイアガラスである。

20

【0160】

上記ガラスとしては、ソーダライムガラス、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、クリスタルガラス、石英ガラスが好ましく、化学強化したソーダライムガラス、化学強化したアルカリアルミノケイ酸塩ガラス、および化学結合したホウ珪酸ガラスが特に好ましい。

樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネートが好ましい。

【0161】

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（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。

30

40

【0162】

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。

【0163】

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

50

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－プロジェクト法）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。

10

【0164】

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。

【0165】

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。

【0166】

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。

20

【0167】

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。

【0168】

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、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、マイクロ波等を用いた高周波加熱、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。

30

【0169】

更に、常圧プラズマ法による被覆も可能である。

【0170】

湿潤被覆法を使用する場合、本発明の表面処理剤は、溶媒で希釈されてから基材表面に適用され得る。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： C_{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（例えば、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AC-6000）、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン（例えば、日本ゼオン株式会社製のゼオローラ（登録商標）H）；ハイドロフルオロカーボン（HFC）（例えば、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc））；ハイドロクロロフルオロカーボン（例えば、HCFCl-225（アサヒクリン（登録商標）AK225））；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（ $C_3F_7OCH_3$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7000）、パーフルオロブチルメチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7100）、パーフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$

40

50

）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標名）7200）、パーフルオロヘキシルメチルエーテル（ $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標名）7300）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）、あるいは $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AE-3000））、1, 2-ジクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（例えば、三井・デュポンフロケミカル社製のパートレル（登録商標）サイオン）など。これらの溶媒は、単独で、または、2種以上を組み合わせる混合物として用いることができる。さらに、例えば、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の溶解性を調整する等のために、別の溶媒と混合することもできる。

10

【0171】

乾燥被覆法を使用する場合、本発明の表面処理剤は、そのまま乾燥被覆法に付してもよく、または、上記した溶媒で希釈してから乾燥被覆法に付してもよい。

【0172】

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。

20

【0173】

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。

【0174】

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。

【0175】

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。

30

【0176】

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。

【0177】

水分の供給は、例えば0～250℃、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは100℃以上とし、好ましくは180℃以下、さらに好ましくは150℃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。

40

【0178】

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250℃以下、好ましくは180℃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。

【0179】

50

このような雰囲気下では、本発明のPFPPE含有シラン化合物間では、加水分解後のSiに結合した基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。その結果、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物と基材との間で結合が形成される。

【0180】

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。

【0181】

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。本発明では、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の分解を抑制する観点から、好ましくは、250℃以下、好ましくは180℃以下の過熱水蒸気が水分供給および乾燥加熱に用いられる。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。

【0182】

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。

【0183】

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。

【0184】

すなわち本発明はさらに、前記硬化物を最外層に有する光学材料にも関する。

【0185】

光学材料としては、後記に例示するようなディスプレイ等に関する光学材料のほか、多種多様な光学材料が好ましく挙げられる：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保護板、またはそれらの表面に反射防止膜処理を施したもの。

【0186】

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。光学部材の例には、次のものが挙げられる：眼鏡などのレンズ；P

10

20

30

40

50

D P、L C Dなど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；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（B l u - r a y（登録商標））ディスク、D V Dディスク、C D - R、M Oなどの光ディスクのディスク面；光ファイバーなど。

【0187】

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。

【0188】

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、1～50nm、好ましくは1～30nm、より好ましくは1～15nmの範囲であることが、10

【0189】

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】

【0190】

本発明の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繰り返し単位（ CF_2O ）、（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ）、（ $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ ）、（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ）、（ $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}$ ）および（ $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ ）の存在順序は任意である。また、以下に示される化学式はすべて平均組成を示す。20

【0191】

・E/M比が0.85であるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の合成

【0192】

合成例1（パーフルオロポリエーテル過酸化物の合成）

100W高圧水銀ランプを含有し、循環冷却ジャケットを備えた光合成用の円筒反応器に、パーフルオロヘキサン（2200g）を加え、 -55°C に冷却した後クロロジフルオロメタン（R22）（1600g）を充填した。30

酸素を12.2L/hで供給を開始、水銀ランプを点灯した。次いで、クロロトリフルオロエチレンを0.1L/hで、また同時にテトラフルオロエチレンを10.2L/hで供給した。この供給は5時間の反応中常に一定で、温度も -55°C で一定にした。

5時間の反応後ランプを消灯し、原料供給を停止、クロロジフルオロメタンを蒸発させた。 ^{19}F -NMRでの分析の結果 $\text{T}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OO})_p(\text{CF}_2\text{OO})_q-\text{T}$ （式中Tは OCF_2Cl 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、 OCF_3 、 OCF_2COF 、または OCOF である）であり、 n/m 比は0.72に相当した。
。

【0193】

合成例2（パーフルオロポリエーテル過酸化物の熱処理）40

合成例1で得られた粗体を紫外線照射下、熱処理した後、溶媒等の低沸点物を除去し、オイル成分91gを得た。

【0194】

合成例3（パーフルオロポリエーテル変性品の合成）

攪拌機、滴下ロート、還流冷却器及び温度計を備えた1L4つ口フラスコ中にメタノール（22ml）と酢酸（20ml）、ヨウ化ナトリウム（25g）を加え、攪拌を開始した。Novec（商標）7200（623g）に溶解させた、合成例2の生成物（80g）の溶液を滴下ロートより滴下し、 50°C で3時間加熱攪拌を行うことで、 $\text{CH}_3\text{OCCOCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の構造を持つオイル成分65gを得た。 ^{19}F -NMRでの分析の結果、 m'/n' 比は0.82に50

相当した。

【0195】

合成例4（分子量調整）

上記合成例3で得られた $\text{CH}_3\text{OCCOCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の構造を有するオイル成分65gをパーフルオロヘキサン（200g）に溶解させ、さらにシリカゲル（30g）を加えて攪拌した。セライト濾過を行った後、パーフルオロヘキサンで洗浄し、高分子量体を多く含む成分45gを回収した。またNovec（商標）7200/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ （1：1）で洗浄を行うことでシリカゲルに吸着した低分子量体を多く含む成分18gを分離した。

次いで上記操作で回収したオイル成分（45g）をパーフルオロヘキサン（150g）に溶解させ、さらにシリカゲル（30g）を加えて攪拌した。セライト濾過を行った後、パーフルオロヘキサンで洗浄し、高分子量体を多く含む成分30gを分離した。またNovec（商標）7200/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ （1：1）で洗浄を行うことでシリカゲルに吸着した低分子量体を多く含む成分15gを得た。19F-NMRでの分析の結果、 m'/n' 比は0.85に相当した。

【0196】

合成例5（加水分解反応）

攪拌機、温度センサーを備えたガラス製反応器（300ml）に上記合成例4で得られた $\text{CH}_3\text{OCCOCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の構造を有するオイル成分（15g）とパーフルオロヘキサン（30ml）、テトラヒドロフラン（30ml）、1mol/l水酸化カリウム水溶液（33ml）を加え3時間攪拌を実施した。その後1N塩酸を30ml加え30分攪拌した。その後、下層分取し、溶媒を留去することで $\text{HOCCCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{COOH}$ 13.5gを得た。

【0197】

合成例6（F化反応）

攪拌機、還流冷却器、温度センサーを備えたガラス製100ml反応器に、上記合成例5で得られた $\text{HOCCCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{COOH}$ の構造を有するオイル成分13.5gを加えた。

反応器内温が60℃になるよう加熱を行い、 F_2 ガス濃度が7.3vol%に調整した F_2/N_2 混合ガスをを30ml/minで200分流通させ、(A) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{22}(\text{CF}_2\text{O})_{26}\text{CF}_2\text{COOH}$ 、(B) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{22}(\text{CF}_2\text{O})_{26}\text{CF}_3$ 、(C) $\text{HCOCCCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{22}(\text{CF}_2\text{O})_{26}\text{CF}_2\text{COOH}$ の混合物を得た。

【0198】

合成例7（片末端カルボン酸）

上記合成例6で得られた混合物（13.4g）をパーフルオロヘキサン（50g）に溶解させ、さらにシリカゲル（50g）を加えて30分攪拌を実施した。シリカゲルを濾過し、パーフルオロヘキサン（200ml）で洗浄し上記合成例6の生成物(B) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{22}(\text{CF}_2\text{O})_{26}\text{CF}_3$ （1.92g）を得た。次いでNovec（商標）7200/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ （5：1）の混合溶液（300ml）で洗浄を行うことで片末端カルボン酸(A) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{22}(\text{CF}_2\text{O})_{26}\text{CF}_2\text{COOH}$ （7.35g）を得た。

【0199】

合成例8（アルコール体）

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた50mlの4つ口フラスコに、平均組成 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{22}(\text{CF}_2\text{O})_{26}\text{CF}_2\text{COOH}$ （ただし、混合物中には $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ および/または $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ の繰り返し単位を微量含む化合物も微量含まれ得る）で表されるパーフルオロポリエーテル変性カルボン酸体（7g）、ビス（2-メトキシエチル）エーテル（7g）、 NaBH_4 （0.18

10

20

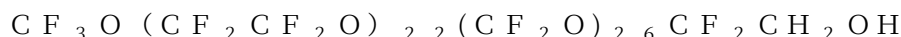
30

40

50

6 g) を仕込み、110℃で48時間攪拌した。その後、5℃まで冷却し、パーフルオロヘキサン(9 g) 加え、続いて3 N塩酸(9 g) を滴下した。その後、不溶物をろ過し、分液ロートで下層のパーフルオロヘキサン相を分取した。続いて、揮発分を留去することにより、末端にアルコールを有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有アルコール体(A) (6.44 g) を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有アルコール体(A) :



【0200】

合成例9 (アリルエーテル体)

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた50 mlの4つ口フラスコに、合成例8にて合成したパーフルオロポリエーテル変性アルコール体(A) (6 g)、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(4 g) およびNaOH(0.16 g) を仕込み、65℃で4時間攪拌した。続いて、アリルブロマイド(0.048 g) を加えた後、65℃で6時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、パーフルオロヘキサン(4 g) を加えて不溶物をろ過し、分液ロートで3 N塩酸による洗浄操作を行った。続いて、揮発分を留去することにより、末端にアリル基を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有アリルオキシ体(B) (5.7 g) を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有アリルオキシ体(B) :

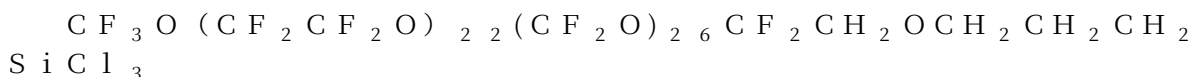


【0201】

合成例10 (トリクロロ体)

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた30 mlの4つ口フラスコに、合成例9にて合成したパーフルオロポリエーテル変性アリルオキシ体(B) (5 g)、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(5 g)、トリアセトキシメチルシラン(0.015 g) およびトリクロロシラン(0.343 g) を仕込み、窒素気流下、5℃で30分間攪拌した。続いて、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(Pt錯体を2%含むキシレン溶液(0.025 ml) を加えた後、60℃まで昇温させ、この温度にて5時間攪拌した。その後、揮発分を留去することにより、末端にトリクロロシランを有する下記式のパーフルオロポリエーテル基含有トリクロロ体(C) (4.75 g) を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有トリクロロ体(C) :

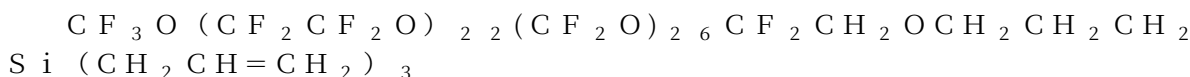


【0202】

合成例11 (トリアリルシラン化合物)

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた30 mlの4つ口フラスコに、合成例10にて合成した末端にトリクロロシランを有するパーフルオロポリエーテル基含有トリクロロ体(C) (4.5 g) および1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(5 g) を仕込み、窒素気流下、5℃で30分間攪拌した。続いて、アリルマグネシウムブロマイドを0.9 mol/L含むジエチルエーテル溶液(6.22 ml) を加えた後、室温まで昇温させ、この温度にて10時間攪拌した。その後、5℃まで冷却し、メタノール(1.78 ml) を加えた後、室温まで昇温させて不溶物をろ過した。続いて、揮発分を留去した後、不揮発分をパーフルオロヘキサンで希釈し、分液ロートでメタノールによる洗浄操作を行った。続いて、揮発分を留去することにより、末端にアリル基を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有トリアリルシラン化合物(D) (4.74 g) を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有トリアリルシラン化合物(D) :



【0203】

合成例12 (トリクロロシラン化合物)

10

20

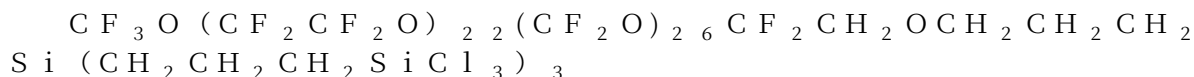
30

40

50

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けた500mLの4つ口フラスコに、合成例11にて合成した末端にアリル基を有するパーフルオロポリエーテル基含有トリアリルシラン化合物(D)(4.5g)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(4.5g)、トリアセトキシメチルシラン(0.015g)およびトリクロロシラン(1.13g)を仕込み、窒素気流下、5℃で30分間攪拌した。続いて、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(Pt錯体を2%含むキシレン溶液(0.045ml)を加えた後、60℃まで昇温させ、この温度にて5時間攪拌した。その後、揮発分を留去することにより、末端にトリクロロシランを有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有トリクロロシラン化合物(E)(4.87g)を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有トリクロロシラン化合物(E):

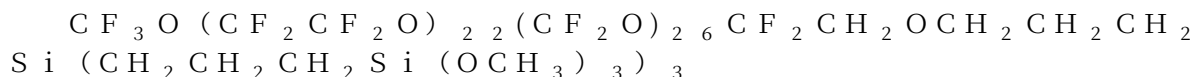


【0204】

合成例13(トリメトキシシラン化合物)

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けた30mlの4つ口フラスコに、合成例12にて合成した末端にトリクロロシランを有するパーフルオロポリエーテル基含有クロロシラン化合物(E)(4.5g)トリ1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(5g)を加え、窒素気流下、50℃で30分間攪拌した。続いて、メタノール(0.21g)とオルソギ酸トリメチル(9.96g)の混合溶液を加えた後、55℃まで昇温させ、この温度にて3時間攪拌した。その後、揮発分を留去することにより、末端にトリメトキシシリル基を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有トリメトキシシラン化合物(F)(4.49g)を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有トリメトキシシラン化合物(F):



【0205】

・E/M比が0.6であるパーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物の合成

【0206】

合成例14(パーフルオロポリエーテル過酸化物の合成)

酸素を8.6L/h、クロロトリフルオロエチレンを0.084L/h、テトラフルオロエチレンを7.2L/hで供給した以外は合成例1と同様に操作し、400W高圧水銀ランプを含有し、循環冷却ジャケットを備えた光合成用の円筒反応器にパーフルオロヘキササン(1100g)を加え、-40℃に冷却した後クロロジフルオロメタン(R22)(2500g)を充填した。

酸素を24.5L/hで供給を開始、水銀ランプを点灯した。次いで、クロロトリフルオロエチレンを0.2L/hで、また同時にテトラフルオロエチレンを20.4L/hで供給した。この供給は5時間の反応中常に一定で、温度も-40℃で一定にした。

4時間の反応後ランプを消灯し、ガス供給を停止、クロロジフルオロメタンを蒸発させた。¹⁹F-NMRでの分析の結果T-(CF₂CF₂O)_n(CF₂O)_m(CF₂CF₂OO)_p(CF₂OO)_q-T(式中TはOCF₂Cl, OCF₂CF₂Cl, OCF₃, OCF₂COF, OCOFである)であり、n/m比は0.57に相当した。

【0207】

合成例15(パーフルオロポリエーテル過酸化物の熱処理)

合成例14で得られた化合物を使用した以外は、合成例2と同様に操作し、オイル成分(90g)を得た。

【0208】

合成例16(パーフルオロポリエーテル変性品の合成)

合成例15で得られた化合物80gを使用した以外は合成例3と同様に操作し、CH₃OCOCF₂-(CF₂CF₂O)_m-(CF₂O)_n-CF₂OCO₂CH₃の構造を持つオイル成分60gを得た。¹⁹F-NMR de novo 分析の結果、m'/n'比は

10

20

30

40

50

0.60に相当した。

【0209】

合成例17（分子量調整）

上記合成例16で得られた $\text{CH}_3\text{OCCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の構造を有するオイル成分（55g）をパーフルオロヘキサン（200g）に溶解させ、さらにシリカゲル（27g）を加えて攪拌した。セライト濾過を行った後、パーフルオロヘキサンで洗浄し、高分子量体を多く含む成分38gを回収した。またNovac（商標）7200/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ （1：1）で洗浄を行うことでシリカゲルに吸着した低分子量体を多く含む成分15gを分離した。

次いで、上記操作で回収したオイル成分（38g）をパーフルオロヘキサン（150g）に溶解させ、さらにシリカゲル（20g）を加えて攪拌した。セライト濾過を行った後、パーフルオロヘキサンで洗浄し、高分子量体を多く含む成分22gを分離した。またNovac（商標）7200/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ （1：1）で洗浄を行うことでシリカゲルに吸着した低分子量体を多く含む成分14gを得た。19F-NMRでの測定の結果、 m'/n' 比は0.60に相当した。

【0210】

合成例18（加水分解反応）

合成例17で得られた化合物14gを使用した以外は合成例5と同様に操作し、 $\text{HOCCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{COOH}$ の構造を有するオイル成分12.7gを得た。

【0211】

合成例19（F化反応）

合成例18で得られた化合物12gを使用した以外は、合成例6と同様に操作し、(A) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{19}(\text{CF}_2\text{O})_{31}\text{CF}_2\text{COOH}$ 、(B) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{19}(\text{CF}_2\text{O})_{31}\text{CF}_3$ 、(C) $\text{HCOCCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{19}(\text{CF}_2\text{O})_{31}\text{CF}_2\text{COOH}$ の混合物を得た。

【0212】

合成例20（片末端カルボン酸分離）

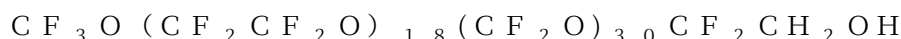
上記合成例19で得られた混合物（12g）をパーフルオロヘキサン（50g）に溶解させ、さらにシリカゲル（50g）を加えて30分攪拌を実施した。その後セライト濾過を実施し、200mlのパーフルオロヘキサンで洗浄を行うことで上記生成物(B) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{19}(\text{CF}_2\text{O})_{31}\text{CF}_3$ （2.1g）を得た。次いでNovac（商標）7200/ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ （5：1）の混合溶液（250ml）で洗浄を行うことで片末端カルボン酸(A) $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{19}(\text{CF}_2\text{O})_{31}\text{CF}_2\text{COOH}$ （7.1g）を得た。

【0213】

合成例21（アルコール体）

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた50mlの4つ口フラスコに、平均組成 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{18}(\text{CF}_2\text{O})_{30}\text{CF}_2\text{COOH}$ （ただし、混合物中には $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ および／または $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ の繰り返し単位を微量含む化合物も微量含まれ得る）で表されるパーフルオロポリエーテル変性カルボン酸体（7g）、ビス（2-メトキシエチル）エーテル（7g）および NaBH_4 （0.187g）を仕込み、110℃で48時間攪拌した。その後、5℃まで冷却し、パーフルオロヘキサン（9.5g）を加え、続いて3N塩酸（9.5g）を滴下した。その後、不溶物をろ過し、分液ロートで下層のパーフルオロヘキサン相を分取した。続いて、揮発分を留去することにより、末端にアルコールを有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有アルコール体(A)（6.52g）を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有アルコール体(G)：

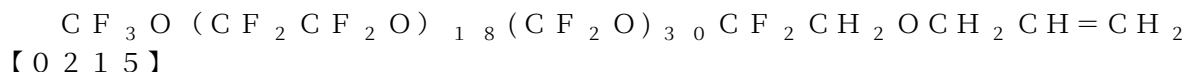


【0214】

合成例 2 2 (アリルエーテル体)

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた 50 ml の 4 つ口フラスコに、合成例 2 1 にて合成したパーフルオロポリエーテル変性アルコール体 (G) (6.5 g)、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (7 g) および NaOH (0.173 g) を仕込み、65℃で 4 時間攪拌した。続いて、アリルブロマイド (0.52 g) を加えた後、65℃で 6 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、パーフルオロヘキサン (7 g) 加えて不溶物をろ過し、分液ロートで 3 N 塩酸による洗浄操作を行った。続いて、揮発分を留去することにより、末端にアリル基を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有アリルオキシ体 (H) (6.17 g) を得た。

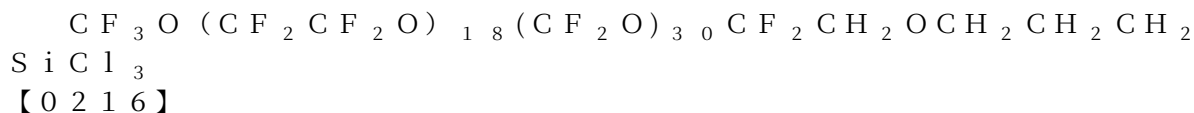
・パーフルオロポリエーテル基含有アリルオキシ体 (H) :



合成例 2 3 (トリクロロ体)

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた 30 mL の 4 つ口フラスコに、合成例 2 2 にて合成したパーフルオロポリエーテル変性アリルオキシ体 (H) (6 g)、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (6 g)、トリアセトキシメチルシラン (0.018 g) およびトリクロロシラン (0.41 g) を仕込み、窒素気流下、5℃で 30 分間攪拌した。続いて、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン の Pt 錯体を 2% 含むキシレン溶液 (0.028 ml) を加えた後、60℃まで昇温させ、この温度にて 5 時間攪拌した。その後、揮発分を留去することにより、末端にトリクロロシランを有する下記式のパーフルオロポリエーテル基含有トリクロロ体 (I) 5.7 g を得た。

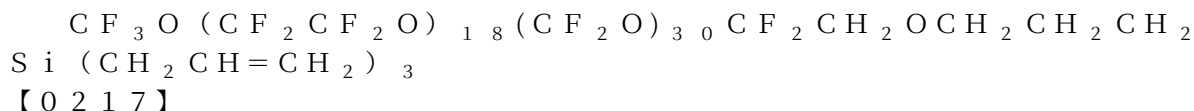
・パーフルオロポリエーテル基含有トリクロロ体 (I) :



合成例 2 4 (トリアリルシラン化合物)

還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた 30 ml の 4 つ口フラスコに、合成例 2 3 にて合成した末端にトリクロロシランを有するパーフルオロポリエーテル基含有トリクロロ体 (I) (5 g) および 1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (5 g) を仕込み、窒素気流下、5℃で 30 分間攪拌した。続いて、アリルマグネシウムブロマイドを 0.9 mol/L 含むジエチルエーテル溶液 (6.91 ml) を加えた後、室温まで昇温させ、この温度にて 10 時間攪拌した。その後、5℃まで冷却し、メタノール (2 ml) を加えた後、室温まで昇温させて不溶物をろ過した。続いて、揮発分を留去した後、不揮発分をパーフルオロヘキサンの希釈し、分液ロートでメタノールによる洗浄操作を行った。続いて、揮発分を留去することにより、末端にアリル基を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有トリアリルシラン化合物 (J) (5.26 g) を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有トリアリルシラン化合物 (J) :



合成例 2 5 (クロロシラン化合物)

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けた 30 ml の 4 つ口フラスコに、合成例 2 4 にて合成した末端にアリル基を有するパーフルオロポリエーテル基含有アリル体 (J) (5 g)、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (5 g)、トリアセトキシメチルシラン (0.016 g) およびトリクロロシラン (1.25 g) を仕込み、窒素気流下、5℃で 30 分間攪拌した。続いて、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンの Pt 錯体を 2% 含むキシレン溶液 (0.05 ml) を加えた後、60℃まで昇温させ、この温度にて 5 時間攪拌した。その後、揮発分を留去することにより、末端にトリクロロシランを有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有トリクロロシラン化合物

10

20

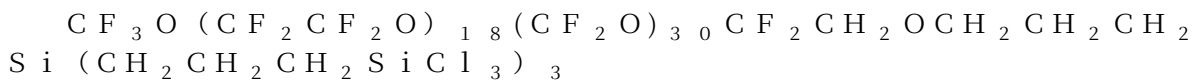
30

40

50

(K) (5.4 g) を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有クロロシラン化合物 (K) :

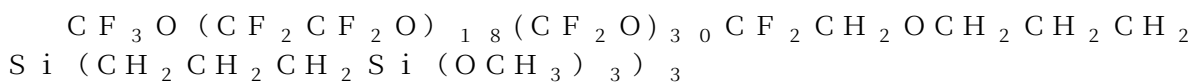


【0218】

合成例 26 (トリメトキシシラン化合物)

還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けた 30 ml の 4 つ口フラスコに、合成例 25 にて合成した末端にトリクロロシランを有するパーフルオロポリエーテル基含有トリクロロシラン化合物 (K) (5 g) および 1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン (5 g) を加え、窒素気流下、50 °C で 30 分間攪拌した。続いて、メタノール (0.23 g) とオルソギ酸トリメチル (11.1 g) の混合溶液を加えた後、55 °C まで昇温させ、この温度にて 3 時間攪拌した。その後、揮発分を留去することにより、末端にトリメトキシシリル基を有する下記のパーフルオロポリエーテル基含有トリメトキシシラン化合物 (L) (5 g) を得た。

・パーフルオロポリエーテル基含有トリメトキシシラン化合物 (L) :



【0219】

実施例 1

上記合成例 13 で得た化合物 (F) を、濃度 20 wt % 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 HFE 7200) 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 を化学強化ガラス (コーニング社製、「ゴリラ」ガラス、厚さ 0.7 mm) 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、まず、電子線蒸着方式により二酸化ケイ素を 7 nm の厚さで、この化学強化ガラスの表面に蒸着させて続いて、化学強化ガラス 1 枚 (55 mm × 100 mm) あたり、表面処理剤 2 mg (即ち、化合物 (F) を 0.4 mg 含有) を蒸着させた。その後、蒸着膜付き化学強化ガラスを加熱し、表面処理層が形成された。

【0220】

実施例 2

化合物 (F) に代えて、上記合成例 26 で得た化合物 (L) を用いたこと以外は、実施例 1 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。

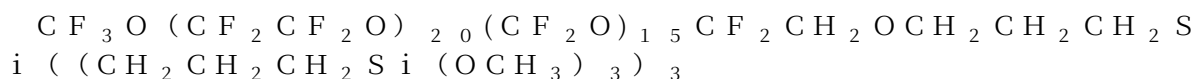
【0221】

比較例 1 および 2

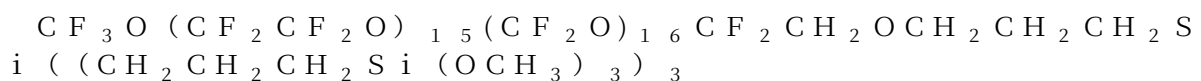
化合物 (F) に代えて、それぞれ、下記対照化合物 1 および 2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理剤を調製し、表面処理層を形成した。

【0222】

・対照化合物 1



・対照化合物 2



【0223】

試験例 1

・表面滑り性評価 (動摩擦係数の測定)

上記の実施例 1、2 および比較例 1、2 にて基材表面に形成された表面処理層について、動摩擦係数を測定した。具体的には、表面性測定機 (Labthink 社製 FPT-1) を用いて、摩擦子として紙を使用し、ASTM D4917 に準拠し、動摩擦係数 (一) を測定した。具体的には、表面処理層を形成した機材を水平配置し、摩擦紙 (2 cm

10

20

30

40

50

× 2 c m) を表面処理層の露出上面に接触させ、その上に 2 0 0 g f の荷重を付与し、その後、荷重を加えた状態で摩擦紙を 5 0 0 m m / 秒の速度で平衡移動させて動摩擦係数を測定した。それぞれ 4 つの試料を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 2 2 4 】

試験例 2

・ 摩擦耐久性評価

上記の実施例 1、2 および比較例 1、2 にて基材表面に形成された表面処理層について、消しゴム摩擦耐久試験により、摩擦耐久性を評価した。具体的には、表面処理層を形成したサンプル物品を水平配置し、消しゴム（コクヨ株式会社製、K E S H I - 7 0、平面寸法 1 c m × 1 . 6 c m) を表面処理層の表面に接触させ、その上に 5 0 0 g f の荷重を付与し、その後、荷重を加えた状態で消しゴムを 2 0 m m / 秒の速度で往復させた。往復回数 1 0 0 0 回毎に水の静的接触角（度）を測定した。接触角の測定値が 1 0 0 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。

【 0 2 2 5 】

【表 1】

	E M 比	動摩擦係数 (-)				
		平均	n=1	n=2	n=3	n=4
実施例 1	0.85	0.024	0.024	0.023	0.024	0.023
実施例 2	0.60	0.022	0.021	0.023	0.021	0.023
比較例 1	1.33	0.034	0.033	0.035	0.032	0.036
比較例 2	0.94	0.033	0.033	0.035	0.032	0.033

【 0 2 2 6 】

【表 2】

摩擦回数 (回)	接触角 (度)			
	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
0	115.8	115.0	114.6	115.2
1000	114.4	115.7	114.7	114.0
2000	113.4	114.5	113.4	113.5
3000	113.8	115.2	110.5	110.6
4000	112.9	114.8	107.3	109.6
5000	113.4	112.9	102.7	105.9
6000	113.0	112.8	100.5	104.2
7000	113.6	113.0	93.2	103.9
8000	113.4	111.8	-	98.3
9000	113.1	111.4	-	-
10000	109.6	111.6	-	-
11000	105.1	108.2	-	-
12000	102.8	109.1	-	-
13000	98.4	106.2	-	-
14000	-	106.3	-	-
15000	-	105.2	-	-
16000	-	103.3	-	-
17000	-	99.0	-	-

【 0 2 2 7 】

表 1、2 の結果から理解されるように、E M 比が本発明の範囲内であ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を用いた表面処理剤（実施例 1 および 2）は、優

れた表面滑り性（小さい動摩擦係数）に加え、優れた摩擦耐久性を示すことが確認された。一方、E M比が9.0よりも大きな従来のパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を用いた表面処理剤（比較例1）は、上記本発明の表面処理剤と比較すると、表面滑り性、摩擦耐久性ともに劣っていた。これは、本発明は従来品に比べ、パーフルオロポリエーテル鎖のメチルオキシ鎖の含有比率が大きくなり、より表面の滑り性が向上するため、摩擦耐久性が向上したと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0228】

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。

フロントページの続き

- (72)発明者 内藤 真人
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 勝川 健一
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 特開昭59-191723 (JP, A)
特開昭59-191721 (JP, A)
特開平09-235142 (JP, A)
特開2009-001709 (JP, A)
特開2014-198822 (JP, A)
特開2007-197425 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 65/00-65/48
CAplus/REGISTRY (STN)