

(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
2023年7月13日(13.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/132276 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 71/00 (2006.01) C23C 14/12 (2006.01)
C09D 171/00 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047649
- (22) 国際出願日: 2022年12月23日(23.12.2022)
- (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 2022-000442 2022年1月5日(05.01.2022) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 塩田 英史 (SHIOTA Hidefumi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 家入 健 (IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目3番8 アサヒビルディング5階 響国際特許事務所 Kanagawa (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, ME, 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).

(54) Title: COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING COMPOSITION, COATING LIQUID, ARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING ARTICLE

(54) 発明の名称: 組成物、組成物の製造方法、コーティング液、物品及び物品の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a composition capable of forming a surface layer having excellent lubricity; a method for producing the composition; a coating liquid; an article; and a method for producing the article. This composition contains two or more types of fluorine-containing ether compounds having a fluoropolyether chain and a reactive silyl group. At least two of said fluorine-containing ether compounds have a fluoropolyether chain including a structure represented by formula (G11). If the fluorine-containing ether compound having the highest M in $m_{31}/m_{32}=M$ is denoted as compound A and the fluorine-containing ether compound having the lowest M is denoted as compound B, the ratio (M_A/M_B) of M ($=M_A$) for compound A to M ($=M_B$) for compound B is 1.35 or more. Formula (G11): $(OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}}$. In formula (G11), m_{31} denotes the number of (OCF_2) groups and is an integer of 2 or more, and m_{32} denotes the number of (OCF_2CF_2) groups and is an integer of 2 or more.

(57) 要約: 潤滑性に優れた表面層を形成できる組成物、組成物の製造方法、コーティング液、物品及び物品の製造方法の提供。本発明の組成物は、フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有する含フッ素エーテル化合物を2種以上含む組成物であって、前記含フッ素エーテル化合物のうち、少なくとも2種が、下式(G11)で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有し、 $m_{31}/m_{32}=M$ が最大の含フッ素エーテル化合物を化合物A、前記Mが最小の含フッ素エーテル化合物を化合物Bとしたときに、前記化合物AのM($=M_A$)と、前記化合物BのM($=M_B$)との比(M_A/M_B)が1.35以上である。 $(OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}} \cdots$ (G11) 式(G11)において、 m_{31} は (OCF_2) の個数を意味し、2以上の整数であり、 m_{32} は (OCF_2CF_2) の個数を意味し、2以上の整数である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

組成物、組成物の製造方法、コーティング液、物品及び物品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、組成物の製造方法、コーティング液、物品及び物品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 基材の表面に撥水撥油性、防汚性等を付与するために、フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有する含フッ素エーテル化合物を用いた表面処理によって、基材の表面に含フッ素エーテル化合物の縮合物からなる表面層を形成することが知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5761305号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、含フッ素エーテル化合物を用いて形成された表面層に対する要求性能が高くなっている。例えば、表面層が指で触れる面を構成する部材に適用される場合には、潤滑性（指で触った際の滑らかさ）に優れる表面層が求められる。

本発明者らが、特許文献1に記載されているような含フッ素エーテル化合物を用いて形成された表面層を評価したところ、表面層の潤滑性に改良の余地があることを見出した。

[0005] そこで、本発明は、潤滑性に優れた表面層を形成できる組成物、組成物の製造方法、コーティング液、物品及び物品の製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、組成物に含まれる含フッ素エーテル化合物が、少なくとも2種が、 $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有し、 $m31/m32=M$ が最大の化合物Aと、前記Mが最小の化合物BのMの比が1.35以上であることで、潤滑性に優れた表面層を形成できることを見出し、本発明に至った。

また、上記組成物は、例えば、 $(OCF_2)_{m11} \cdot (OCF_2CF_2)_{m12}$ で表される構造を有するフルオロポリエーテル鎖を有する第1化合物と、 $(OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22}$ で表される構造を有するフルオロポリエーテル鎖を有する第2化合物とを混合することで調製できる。

[0007] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1] フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有する含フッ素エーテル化合物を2種以上含む組成物であって、

前記含フッ素エーテル化合物のうち、少なくとも2種が、下式(G11)で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有し、

$m31/m32=M$ が最大の含フッ素エーテル化合物を化合物A、前記Mが最小の含フッ素エーテル化合物を化合物Bとしたときに、

前記化合物AのM(=M_A)と、前記化合物BのM(=M_B)との比(M_A/M_B)が1.35以上である、組成物。



式(G11)において、

m31は (OCF_2) の個数を意味し、2以上の整数であり、

m32は (OCF_2CF_2) の個数を意味し、2以上の整数である。

[2] 前記M_Aが、1.00以上である、[1]に記載の組成物。

[3] 前記M_Bが、1.00未満である、[1]又は[2]に記載の組成物。

[4] 前記M_A/M_Bが、1.50以上である、[1]～[3]のいずれか

に記載の組成物。

[5] 前記 M_A/M_B が、2.00以上である、[1]～[4]のいずれかに記載の組成物。

[6] 前記 M_A/M_B が、4.00以上である、[1]～[5]のいずれかに記載の組成物。

[7] 前記化合物A及び前記化合物Bの含有量がそれぞれ、前記組成物の全質量に対して、0.1質量%以上である、[1]～[6]のいずれかに記載の組成物。

[8] 前記化合物Bの含有量に対する、前記化合物Aの含有量の質量比が、0.01～100である、[1]～[7]のいずれかに記載の組成物。

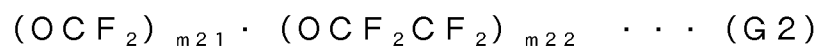
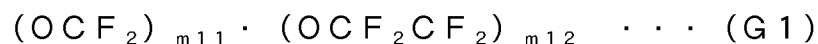
[9] フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有する含フッ素エーテル化合物を2種以上含む組成物の製造方法であって、

前記含フッ素エーテル化合物のうち、第1化合物が、下式(G1)で表される構造を有するフルオロポリエーテル鎖を有し、

前記含フッ素エーテル化合物のうち、第2化合物が、下式(G2)で表される構造を有するフルオロポリエーテル鎖を有し、

下式(G1)における m_{11} と下式(G2)における m_{21} とが異なる、及び／又は、下式(G1)における m_{12} と下式(G2)における m_{22} とが異なり、

前記第1化合物と前記第2化合物とを混合する、組成物の製造方法。



式(G1)において、 m_{11} は、前記第1化合物における (OCF_2) の平均個数を意味し、2以上の正数である。 m_{12} は、前記第1化合物における $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の平均個数を意味し、2以上の正数である。

式(G2)において、 m_{21} は、前記第2化合物における (OCF_2) の平均個数を意味し、2以上の正数である。 m_{22} は、前記第2化合物における $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の平均個数を意味し、2以上の正数である。

[10] 前記第1化合物を構成する化合物のうち $m_{11}/m_{12} = M$ が最大の化合物と、

前記第2化合物を構成する化合物のうち $m_{21}/m_{22} = M$ が最大の化合物と、を比較して、前記Mの値が大きい方の化合物を化合物Aとしたときに、

前記化合物AのM ($=M_A$) が1.00以上である、[9]に記載の組成物の製造方法。

[11] 前記第1化合物を構成する化合物のうち $m_{11}/m_{12} = M$ が最小の化合物と、

前記第2化合物を構成する化合物のうち $m_{21}/m_{22} = M$ が最小の化合物と、を比較して、前記Mの値が小さい方の化合物を化合物Bとしたときに、

前記化合物BのM ($=M_B$) が1.00未満である、[9]又は[10]に記載の組成物の製造方法。

[12] 前記第1化合物が前記化合物Aを含み、

前記第2化合物が前記化合物Bを含む、[11]に記載の組成物の製造方法。

[13] 前記 M_A/M_B が、1.35以上である、[12]に記載の組成物の製造方法。

[14] 前記 M_A/M_B が、1.50以上である、[12]又は[13]に記載の組成物の製造方法。

[15] 前記 M_A/M_B が、2.00以上である、[12]～[14]のいずれかに記載の組成物の製造方法。

[16] 前記 M_A/M_B が、4.00以上である、[12]～[15]のいずれかに記載の組成物の製造方法。

[17] 前記第1化合物及び前記第2化合物の含有量がそれぞれ、前記組成物の全質量に対して、0.1質量%以上である、[12]～[16]のいずれかに記載の組成物の製造方法。

〔１８〕 前記第２化合物の含有量に対する、前記第１化合物の含有量の質量比が、０．０１～１００である〔１２〕～〔１７〕のいずれかに記載の組成物の製造方法。

〔１９〕 〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の組成物と、液状媒体と、を含むことを特徴とする、コーティング液。

〔２０〕 〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の組成物又は〔１９〕に記載のコーティング液から形成された表面層を基材上に有することを特徴とする、物品。

〔２１〕 前記物品がタッチパネルであり、前記タッチパネルの指で触れる面を構成する部材の表面に前記表面層を有する、〔２０〕に記載の物品。

〔２２〕 〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の組成物又は〔１９〕に記載のコーティング液を用いて、ドライコーティング法又はウェットコーティング法により、基材上に表面層を形成することを特徴とする、物品の製造方法。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、潤滑性に優れた表面層を形成できる組成物、組成物の製造方法、コーティング液、物品及び物品の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

〔０００９〕 本発明における用語の意味は以下の通りである。

〔００１０〕 本明細書において、式（ｇ１）で表される基を、基（ｇ１）と記すことがある。また、式（Ｇ１）で表される構造を、構造（Ｇ１）と記すことがある。また、式（１－１）で表される化合物を、化合物（１－１）と記すことがある。他の式で表される化合物等もこれらに準ずる。

フルオロアルキル基とは、ペルフルオロアルキル基とパーシャルフルオロアルキル基とを合わせた総称である。ペルフルオロアルキル基とは、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子で置換された基を意味する。またパーシャルフルオロアルキル基とは、水素原子の１個以上がフッ素原子で置換され、かつ、水素原子を１個以上有するアルキル基である。すなわちフルオロアル

キル基は1個以上のフッ素原子を有するアルキル基である。

「反応性シリル基」とは、加水分解性シリル基及びシラノール基（Si—OH）の総称であり、「加水分解性シリル基」とは、加水分解反応してシラノール基を形成し得る基を意味する。

「有機基」とは、置換基を有していてもよく、炭素鎖中にヘテロ原子又は他の結合を有してもよい炭化水素基を意味する。

「炭化水素基」とは、炭素原子と水素原子からなる基であり、脂肪族炭化水素基（例えば、2価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖アルキレン基、分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基等）、芳香族炭化水素基（例えば、2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基等）及びこれらの組み合わせからなる基である。

「表面層」とは、基材上に形成される層を意味する。

フルオロポリエーテル鎖の「分子量」は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{19}\text{F-NMR}$ によって、末端基を基準にしてオキシフルオロアルキレン単位の数（平均値）を求めて算出される数平均分子量である。

数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

[0011] 本明細書においては、 $\text{OCF}_2\text{CH}_2-\text{O}$ のような、2つの酸素原子で挟まれたフッ素原子を含むアルキレン構造においては、2つの酸素原子で挟まれた部分構造と酸素原子とからなる繰り返し単位（上記の場合、「 OCF_2CH_2 」）があると解釈する。

[0012] [組成物]

本発明の組成物（以下、「本組成物」ともいう。）は、フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有する含フッ素エーテル化合物を2種以上含む組成物であって、

前記含フッ素エーテル化合物のうち、少なくとも2種が、下式（G11）で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有し、

$m_{31}/m_{32}=M$ が最大の含フッ素エーテル化合物を化合物A、前記M

が最小の含フッ素エーテル化合物を化合物Bとしたときに、

前記化合物AのM ($=M_A$) と、前記化合物BのM ($=M_B$) との比 (M_A/M_B) が1.35以上である、組成物。



式(G11)において、

$m31$ は (OCF_2) の個数を意味し、2以上の整数であり、

$m32$ は $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の個数を意味し、2以上の整数である。

[0013] 本組成物によれば、潤滑性に優れた表面層を形成できる。この理由の詳細は明らかになっていないが、以下の理由によるものと推測される。

(OCF_2) で表される構造の平均個数又は $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ で表される構造の平均個数が互いに異なる含フッ素エーテル化合物を2種以上含む本組成物を用いて表面層を形成した場合、上記構造の平均個数の異なる含フッ素エーテル化合物間における分子鎖同士のパッキングが悪くなる傾向にある（すなわち、基材上で上記分子鎖が密に配列しにくくなる）。更に、 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の個数に対する (OCF_2) の個数の比率Mが最大の上記化合物Aと、当該比率Mが最小の上記化合物Bにおいて、当該比率Mの比（上記 M_A/M_B ）が1.35以上のときに、この傾向が顕著に表れる。その結果、各分子鎖の自由度が向上して、表面層の表面自由エネルギーが高くなり、表面層の潤滑性が高くなったと推測される。

[0014] 本組成物は、基材上に撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性を付与する表面層を形成するための表面処理剤として好適である。

[0015] <含フッ素エーテル化合物>

含フッ素エーテル化合物は、フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有し、本組成物中に2種以上含まれる。本組成物は、当該2種以上の含フッ素エーテル化合物のうち、少なくとも2種が上記式(G11)で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有し、更に、他のフルオロポリエーテル鎖を有する含フッ素エーテル化合物を含んでいてもよい。

含フッ素エーテル化合物は、フルオロポリエーテル鎖を有するので、本組

成物を用いて得られる表面層は、撥水撥油性、指紋汚れ除去性に優れる。

含フッ素エーテル化合物は、反応性シリル基を有する。反応性シリル基は、基材又は下地層と強固に化学結合するので、本組成物を用いて得られる表面層は耐摩擦性等の耐久性に優れる。

[0016] フルオロポリエーテル鎖は、2以上のオキシフルオロアルキレン単位を有する基である。

フルオロポリエーテル鎖は水素原子を有していてもよい。表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性により優れる点からは、フルオロポリエーテル鎖の下記数式(1)で表される中のフッ素原子の割合は60%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、実質的に100%、すなわちペルフルオロポリエーテル鎖が更に好ましい。フッ素原子が60%以上であれば、フルオロポリエーテル鎖のフッ素量が増大して、潤滑性や指紋除去性がより向上する。

数式(1)：フッ素原子の割合(%) = (フッ素原子の数) / {(フッ素原子の数) + (水素原子の数)} × 100

[0017] フルオロポリエーテル鎖の1つ当たりの分子量は、表面層の指紋汚れ除去性及び潤滑性を両立する点から、2,000～20,000が好ましく、2,500～15,000がより好ましく、3,000～10,000が更に好ましい。フルオロポリエーテル鎖の分子量が2,000以上であれば、フルオロポリエーテル鎖の柔軟性が向上するとともに、分子中のフッ素量が増加して、潤滑性や指紋除去性がより向上する。一方、フルオロポリエーテル鎖の分子量が20,000以下であれば、表面層の耐摩擦性により優れる。

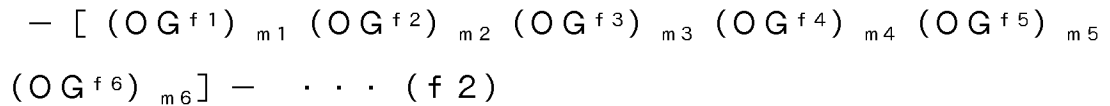
[0018] フルオロポリエーテル鎖は、構造(f1)が好ましい。



[0019] R^{f11} は、炭素数1～6のフルオロアルキレン基であり、複数ある R^{f11} は互いに同一であっても異なってもよい。

$y1$ は2以上の整数であればよく、2～200が好ましい。

[0020] $(OR^{f11})_{y1}$ は、下記式(f2)で表される構造を有することが好ましい。



ただし、

G^{f1} は、炭素数1のフルオロアルキレン基であり、

G^{f2} は、炭素数2のフルオロアルキレン基であり、

G^{f3} は、炭素数3のフルオロアルキレン基であり、

G^{f4} は、炭素数4のフルオロアルキレン基であり、

G^{f5} は、炭素数5のフルオロアルキレン基であり、

G^{f6} は、炭素数6のフルオロアルキレン基であり、

$m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ 、 $m4$ 、 $m5$ 、 $m6$ は、それぞれ独立に0又は1以上の整数を表し、

$m1 + m2 + m3 + m4 + m5 + m6$ は2～200の整数が好ましい。

なお、式(f2)における $(OG^{f1}) \sim (OG^{f6})$ の結合順序は任意である。式(f2)の $m1 \sim m6$ は、それぞれ、 $(OG^{f1}) \sim (OG^{f6})$ の個数を表すものであり、配置を表すものではない。例えば、 $(OG^{f5})_{m5}$ は、 (OG^{f5}) の数が $m5$ 個であることを表し、 $(OG^{f5})_{m5}$ のブロック配置構造を表すものではない。同様に、 $(OG^{f1}) \sim (OG^{f6})$ の記載順は、それぞれの単位の結合順序を表すものではない。

また上記炭素数3～6のフルオロアルキレン基は、直鎖フルオロアルキレン基であってもよく、分岐、又は環構造を有するフルオロアルキレン基であってもよい。

[0021] G^{f1} の具体例としては、 $-CF_2-$ 、 $-CHF-$ が挙げられる。

G^{f2} の具体例としては、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CHF CF_2-$ 、 $-CHF CH F-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CHF-$ 等が挙げられる。

G^{f3} の具体例としては、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CHF CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2CF_2-$ 、 $-CHF CF_2CF_2-$ 、 $-CHF CHF CF_2-$ 、 $-CHF CHF CHF-$ 、 $-CHF CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CHF CF_2-$ 、 $-CH_2CH_2CF_2-$ 、 $-CH_2CF_2CHF-$ 、 $-CH_2$

CHFCHF- 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF-}$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CHF}_2)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CH}_3)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CHF-}$ 、 $-\text{CF}(\text{CHF}_2)-\text{CHF-}$ 、 $-\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})-\text{CHF-}$ 、 $-\text{CF}(\text{CH}_3)-\text{CHF-}$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CHF}_2)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CH}_2\text{F})-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CHF}_2)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{F})-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CHF-}$ 、 $-\text{CH}(\text{CHF}_2)-\text{CHF-}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{F})-\text{CHF-}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHF-}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CHF}_2)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{F})-\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

G^{f4}の具体例としては、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2$
 CF_2- 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCH}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHFCH}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCH}\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHFCH}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCH}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCH}_2\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{cycloC}_4\text{F}_6-$ 等が挙げられる。

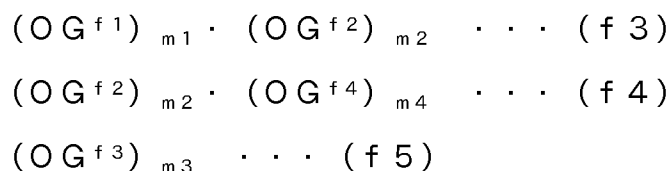
G^{f5}の具体例としては、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCH}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{cycloC}_5\text{F}_8-$ 等が挙げられる。

G^{f6}の具体例としては、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2$

$\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
 $-\text{CHFCHFCHFCHFCHFCHFCHF}-$ 、 $-\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{cycloC}_6\text{F}_{10}-$
 等が挙げられる。

ここで、 $-\text{cycloC}_4\text{F}_6-$ は、ペルフルオロシクロブタンジイル基を意味し、その具体例としては、ペルフルオロシクロブタン-1, 2-ジイル基が挙げられる。 $-\text{cycloC}_5\text{F}_8-$ は、ペルフルオロシクロペンタンジイル基を意味し、その具体例としては、ペルフルオロシクロペンタン-1, 3-ジイル基が挙げられる。 $-\text{cycloC}_6\text{F}_{10}-$ は、ペルフルオロシクロヘキサンジイル基を意味し、その具体例としては、ペルフルオロシクロヘキサン-1, 4-ジイル基が挙げられる。

[0022] $(\text{OR}^{f1})_{y1}$ は、撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性により優れる点から、中でも、下式(f3)～下式(f5)で表される構造のいずれかを有することが好ましい。



ただし、式(f3)～式(f5)の各符号は、上記式(f2)と同様である。

[0023] 式(f3)及び式(f4)において、 (OG^{f1}) と (OG^{f2}) 、 (OG^{f2}) と (OG^{f4}) の結合順序は各々任意である。例えば式(f3)において (OG^{f1}) と (OG^{f2}) が交互に配置されてもよく、 (OG^{f1}) と (OG^{f2}) が各々ブロックに配置されてもよく、またランダムであってもよい。式(f4)においても同様である。

式(f3)において、 $m1$ は1～50が好ましく、1～30がより好ましく、1～20が更に好ましい。また $m2$ は1～50が好ましく、1～30がより好ましく、1～20が更に好ましい。

式(f4)において、 $m2$ は1～50が好ましく、1～30がより好まし

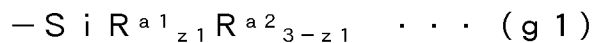
く、1～20が更に好ましい。またm4は1～50が好ましく、1～30がより好ましく、1～20が更に好ましい。

式(f5)において、m3は1～50が好ましく、1～30がより好ましく、1～20が更に好ましい。

[0024] 上記フルオロポリエーテル鎖 $(OR^{f1})_{y1}$ 中のフッ素原子の割合 $[\{ \text{フッ素原子数} / (\text{フッ素原子数} + \text{水素原子数}) \} \times 100 (\%)]$ は、撥水撥油性及び指紋除去性に優れる点から、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。

また、フルオロポリエーテル鎖 $(OR^{f1})_{y1}$ 部分の分子量は、耐摩擦性の点から、2,000～20,000が好ましく、2,500～15,000がより好ましく、3,000～10,000が更に好ましい。

[0025] 反応性シリル基は、基(g1)が好ましい。



ただし、

R^{a1} は水酸基又は加水分解性基であって、 R^{a1} が複数ある場合、複数ある R^{a1} は互いに同一であっても異なってもよく、

R^{a2} は非加水分解性基であり、 R^{a2} が複数ある場合、複数ある R^{a2} は互いに同一であっても異なってもよく、

$z1$ は1～3の整数である。

[0026] R^{a1} が水酸基の場合、Si原子と共にシラノール $(Si-OH)$ 基を構成する。また、加水分解性基は加水分解反応によって水酸基（すなわちシラノール基）となる基である。シラノール基は、更に分子間で反応して $Si-O-Si$ 結合を形成する。また、シラノール基は、基材（又は下地層）の表面の水酸基（基材（又は下地層） $-OH$ ）と脱水縮合反応して、化学結合（基材（又は下地層） $-O-Si$ ）を形成する。含フッ素エーテル化合物は、基(g1)を1以上有することにより、表面層形成後の耐摩擦性に優れる。

[0027] R^{a1} の加水分解性基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イソシアナート基 $(-NCO)$ 等が挙

げられる。アルコキシ基としては、炭素数 1～4 のアルコキシ基が好ましい。アシル基としては、炭素数 1～6 のアシル基が好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数 1～6 のアシルオキシ基が好ましい。

[0028] R^{a1} は、含フッ素エーテル化合物の製造のしやすさの点から、中でも、炭素数 1～4 のアルコキシ基又はハロゲン原子が好ましい。 R^{a1} におけるアルコキシ基は、含フッ素エーテル化合物の保存安定性に優れ、反応時のアウトガスが抑制される点から、中でも、炭素数 1～4 のアルコキシ基が好ましく、長期の保存安定性の点からはエトキシ基がより好ましく、加水分解反応時間を短時間にする点からはメトキシ基がより好ましい。ハロゲン原子としては、中でも塩素原子が好ましい。

[0029] R^{a2} の非加水分解性基としては、水素原子又は 1 価の炭化水素基等が挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリル基等が挙げられ、製造の容易性等の点から、アルキル基が好ましい。また、製造の容易性等の点から、炭化水素基の炭素数は、1～6 が好ましく、1～3 がより好ましく、1～2 が更に好ましい。

[0030] z は 1～3 の整数であればよく、基材（又は下地層）との密着性の点から、2 又は 3 が好ましく、3 がより好ましい。

基 (g 1) の具体例としては、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $-\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{SiCl}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{NCO})_3$ 等が挙げられる。製造における取扱いやすさの点から、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が好ましい。

なお、1 分子中に基 (g 1) が複数ある場合、当該複数ある基 (g 1) は同一であっても異なってもよい。

[0031] 含フッ素エーテル化合物は、上記フルオロポリエーテル鎖と、上記基 (g 1) が直接又は連結基を介して結合している。当該連結基としては 2 価以上の有機基が挙げられ、具体的には、後述する式 (1-1) の L^1 、式 (1-2) の L^2 及び L^3 、式 (1-3) の L^4 が挙げられる。

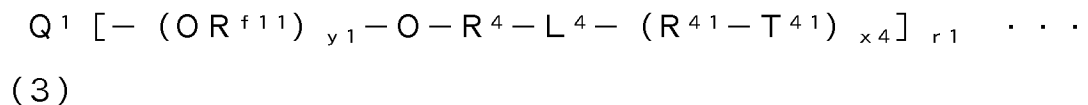
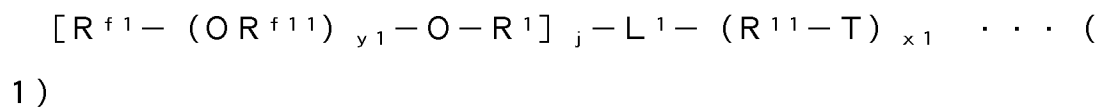
含フッ素エーテル化合物 1 分子中のフルオロポリエーテル鎖の数は 1 個で

あっても2個以上であってもよい。合成の容易性等の点から、1分子中のフルオロポリエーテル鎖の数は1～20個が好ましく、1～10個がより好ましく、1～4個が更に好ましい。

また、含フッ素エーテル化合物1分子中の基(g 1)の数は1個であっても2個以上であってもよい。耐摩擦性と撥水撥油性等を両立する点から、基(g 1)の数は1～32個が好ましく、1～18個がより好ましく、2～12個が更に好ましい。

なお、フルオロポリエーテル鎖が複数ある場合、複数あるフルオロポリエーテル鎖は同一であっても異なってもよい。また、基(g 1)が複数ある場合、複数ある基(g 1)は同一であっても異なってもよい。

[0032] 含フッ素エーテル化合物は、例えば、下記式(1)、下記式(2)又は下記式(3)で表される化合物などが挙げられる。



ただし、

$(OR^{f11})_{y1}$ は前述の通りであり、

Tは、前記 $-SiR^{a1}_{z1}R^{a2}_{3-z1}$ であり、

その他の符号は、後述する式(1-1)、式(1-2)、及び式(1-3)におけるものと同様である。

[0033] 含フッ素エーテル化合物の含有量は、本組成物の全質量に対して、0.01～100質量%が好ましく、0.10～99.99質量%がより好ましく、1.00～99.00質量%が更に好ましい。含フッ素エーテル化合物の含有量が上記範囲にあれば、表面層の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、外観により優れる。

[0034] (式 (G 1 1) で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有する含フッ素エーテル化合物 (化合物 A 及び化合物 B))

本組成物は、上述の含フッ素エーテル化合物の中から選択される 2 種以上の化合物を含むものである。更に本組成物は、複数ある含フッ素エーテル化合物のうち、少なくとも 2 種が下式 (G 1 1) で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有する。



式 (G 1 1) において、

$m31$ は (OCF_2) の個数を意味し、2 以上の整数であり、

$m32$ は $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の個数を意味し、2 以上の整数である。

以下、式 (G 1 1) で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有する含フッ素エーテル化合物を「化合物 (G 1 1)」ということがある。

[0035] 上記式 (G 1 1) は、炭素数が 1～2 のパーフルオロアルキレン基を含むフルオロポリエーテル鎖を表す。式 (G 1 1) のフルオロポリエーテル鎖は、炭素数が 1～2 のフルオロアルキレン基を含むことで柔軟性に優れ、耐摩擦性や潤滑性に優れている。また、(G 1 1) のフルオロポリエーテル鎖は、パーフルオロアルキレン基を含むため撥水撥油性や指紋汚れ除去性に優れている。

更に本組成物は、(G 1 1) で表される構造を有し、 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ と (OCF_2) との比率が異なる 2 種類以上の含フッ素エーテル化合物を含む。 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ と (OCF_2) の比率が異なる含フッ素エーテル化合物は、エーテル結合の位置にずれが生じるためスタッキングを生じにくくなる。これにより、表面層中においてもフルオロポリエーテル鎖の柔軟性が維持され、潤滑性がより向上する。

中でも、 $m31/m32=M$ が最大 (即ち、 (OCF_2) の比率が最大) の化合物 A と、当該 M が最小 (即ち、 (OCF_2) の比率が最小) の化合物 B との組み合わせにおいて、化合物 A の $M (=M_A)$ と、前記化合物 B の $M (=M_B)$ との比 (M_A/M_B) が 1.35 以上であることで上記潤滑性がさらに向上

する。

[0036] 式 (G 1 1) において、(O C F₂) と (O C F₂ C F₂) の結合順序は任意である。例えば、式 (G 1 1) において (O C F₂) と (O C F₂ C F₂) が交互に配置されてもよく、(O C F₂) と (O C F₂ C F₂) が各々ブロックに配置されてもよく、またランダムであってもよい。

m 3 1 は、2 以上の整数であり、2 ～ 1 0 0 の整数が好ましく、3 ～ 8 0 の整数がより好ましく、4 ～ 6 0 の整数が更に好ましい。

m 3 2 は、2 以上の整数であり、2 ～ 1 0 0 の整数が好ましく、3 ～ 8 0 の整数がより好ましく、4 ～ 6 0 の整数が更に好ましい。

m 3 1 / m 3 2 の値 M は、0. 3 ～ 1 0. 0 が好ましく、0. 4 ～ 8. 0 がより好ましく、0. 5 ～ 6. 0 が更に好ましい。

なお、化合物 (G 1 1) の 1 分子中に 2 個以上のフルオロポリエーテル鎖がある場合、上記 M の計算において、m 3 1 は分子中の (O C F₂) の合計の個数を表し、m 3 2 は分子中の (O C F₂ C F₂) の合計の個数を表すものとする。

[0037] 化合物 (G 1 1) 中の (O C F₂) の個数及び (O C F₂ C F₂) の個数は、¹⁹F-NMR によって測定される。

[0038] 化合物 (G 1 1) におけるフルオロポリエーテル鎖は、(O C F₂) 及び (O C F₂ C F₂) 以外のオキシフルオロアルキレン単位（以下、「他のオキシフルオロアルキレン単位」ともいう。）を含んでいてもよい。

他のオキシフルオロアルキレン単位的具体例としては、上記式 (f 2) における (O G^{f1})_{m1}（ただし、G^{f1}が-C F₂-である場合を除く。）、(O G^{f2})_{m2}（ただし、G^{f2}が-C F₂ C F₂-である場合を除く。）、(O G^{f3})_{m3}、(O G^{f4})_{m4}、(O G^{f5})_{m5}、(O G^{f6})_{m6}が挙げられる。G^{f1}～G^{f6}及びm1～m6の定義は、上述した通りである。

[0039] 化合物 (G 1 1) は、上記の構成を満たすものであればよい。合成の容易性、化合物の取り扱いの容易性等の点からは、中でも下式 (1-1)、下式 (1-2) 又は下式 (1-3) で表される化合物であることが好ましい。

$$[R^{f1} - (OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32} - O - R^1]_j - L^1 - (R^{11} - T^{11})_{x1} \cdots (1-1)$$

$$(T^{31} - R^{31})_{x3} - L^3 - R^3 - (OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32} - O - R^2 - L^2 - (R^{21} - T^{21})_{x2} \cdots (1-2)$$

$$Q^1 [- (OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32} - O - R^4 - L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}]_{r1} \cdots (1-3)$$

ただし、

R^{f1} は、炭素数1～20のフルオロアルキル基であり、 R^{f1} が複数ある場合、複数ある R^{f1} は互いに同一であっても異なってもよく、

$(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ は、上述の通りであり、

R^1 は、アルキレン基又はフルオロアルキレン基であり、 R^1 が複数ある場合、複数ある R^1 は互いに同一であっても異なってもよく（ただし、 R^1 がフルオロアルキレン基である場合、 R^1 は $-CF_2-$ 及び $-CF_2CF_2-$ 以外のフルオロアルキレン基である。）

L^1 は、単結合又は、N、O、S、Siを有していてもよく、分岐点を有していてもよい $j + x1$ 価の有機基であって、 R^1 及び R^{11} に結合する原子は、各々独立に、N、O、S、Si、分岐点を構成する炭素原子、又はオキシ基(=O)を有する炭素原子であり、

R^{11} は、 L^1 に結合する原子がエーテル性酸素原子でもよく、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有してもよいアルキレン基であり、

T^{11} は、 $-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$ であり、

R^{a11} は水酸基又は加水分解性基であって、 R^{a11} が複数ある場合、複数ある R^{a11} は互いに同一であっても異なってもよく、

R^{a12} は非加水分解性基であり、 R^{a12} が複数ある場合、複数ある R^{a12} は互いに同一であっても異なってもよく、

j は1以上の整数であり、

$z11$ は1～3の整数であり、

$x1$ は1以上の整数であり、

R^2 及び R^3 は、各々独立に、アルキレン基又はフルオロアルキレン基であり（ただし、 R^2 又は R^3 がフルオロアルキレン基である場合、当該 R^2 又は R^3 は $-CF_2-$ 及び $-CF_2CF_2-$ 以外のフルオロアルキレン基である。）、

L^2 は、単結合又は、N、O、S、Si を有していてもよく、分岐点を有していてもよい $1 + x_2$ 価の有機基であって、 R^2 及び R^{21} に結合する原子は、各々独立に、N、O、S、Si、分岐点を構成する炭素原子、又はオキシ基（=O）を有する炭素原子であり、

R^{21} は、 L^2 に隣接する原子がエーテル性酸素原子でもよく、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有してもよいアルキレン基であり、

L^3 は、単結合又は、N、O、S、Si を有していてもよく、分岐点を有していてもよい $1 + x_3$ 価の有機基であって、 R^3 及び R^{31} に結合する原子は、各々独立に、N、O、S、Si、分岐点を構成する炭素原子、又はオキシ基（=O）を有する炭素原子であり、

R^{31} は、 L^3 に隣接する原子がエーテル性酸素原子でもよく、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有してもよいアルキレン基であり、

T^{21} 及び T^{31} は、各々独立に、 $-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$ であり、

R^{a21} は水酸基又は加水分解性基であって、 R^{a21} が複数ある場合、複数ある R^{a21} は互いに同一であっても異なってもよく、

R^{a22} は非加水分解性基であり、 R^{a22} が複数ある場合、複数ある R^{a22} は互いに同一であっても異なってもよく、

z_{21} は 1 ~ 3 の整数であり、

x_2 及び x_3 は各々独立に 1 以上の整数であり、

Q^1 は分岐点を有する r_1 価の基であり、

R^4 は、各々独立に、アルキレン基又はフルオロアルキレン基であり（ただし、 R^4 がフルオロアルキレン基である場合、 R^4 は $-CF_2-$ 及び $-CF_2CF_2-$ 以外のフルオロアルキレン基である。）、

L^4 は、単結合又は、N、O、S、Si を有していてもよく、分岐点を有していてもよい $1 + x_4$ 価の有機基であって、 R^4 及び R^{41} に結合する原子は、

各々独立に、N、O、S、Si、分岐点を構成する炭素原子、又はオキシ基(=O)を有する炭素原子であり、

R^{41} は、 L^4 に隣接する原子がエーテル性酸素原子でもよく、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有してもよいアルキレン基であり、

T^{41} は、 $-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$ であり、

R^{a41} は水酸基又は加水分解性基であって、 R^{a41} が複数ある場合、複数ある R^{a41} は互いに同一であっても異なってもよく、

R^{a42} は非加水分解性基であり、 R^{a42} が複数ある場合、複数ある R^{a42} は互いに同一であっても異なってもよく、

$z41$ は1～3の整数であり、

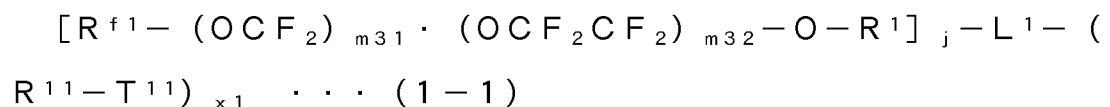
$x4$ は1以上の整数であり、

$r1$ は3又は4である。

以下、各化合物の構成について説明するが、同様の構造を有する符号についてはそのことを示し、適宜読み替えて参照できるものとする。

[0040] ・化合物(1-1)

化合物(1-1)は、下記式(1-1)で表される構造を有する。



ただし、式(1-1)中の各符号は上述の通りである。

[0041] R^{f1} は、炭素数1～20のフルオロアルキル基である。当該フルオロアルキル基は、直鎖であってもよく、分岐及び／又は環構造を有していてもよい。耐摩擦性の点から直鎖フルオロアルキル基が好ましく、合成の容易性等の点から、フルオロアルキル基の炭素数は1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

[0042] $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ は、上述の通りである。

[0043] R^1 は、アルキレン基又はフルオロアルキレン基である。ただし、 R^1 がフルオロアルキレン基である場合、 R^1 は $-CF_2-$ 及び $-CF_2CF_2-$ 以外のフルオロアルキレン基である。

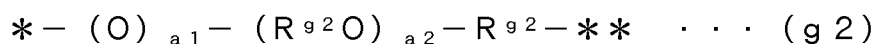
R¹におけるアルキレン基及びフルオロアルキレン基は直鎖であってもよく、分岐及び／又は環構造を有していてもよい。合成の容易性等の点から直鎖又は分岐を有するアルキレン基又はフルオロアルキレン基が好ましく、直鎖もしくは分岐としてメチル基又はフルオロメチル基を有するアルキレン基又はフルオロアルキレン基がより好ましい。R¹における炭素数は1～6が好ましく、1～3がより好ましい。なお、R¹は、L¹が単結合の場合、R¹¹に結合する。この場合、R¹中のR¹¹に結合する炭素原子が少なくとも1個のフッ素原子又はフルオロアルキル基と結合しているものとする。

[0044] jは1分子中の[R^{f1}-(OCF₂)_{m31}·(OCF₂CF₂)_{m32}-O-R¹]^jの数を表し、1以上の整数であればよく、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～4が更に好ましい。

[0045] R¹¹は、L¹に結合する原子がエーテル性酸素原子でもよく、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有してもよいアルキレン基である。

R¹¹におけるアルキレン基は、直鎖であってもよく、分岐及び／又は環構造を有していてもよい。本組成物が表面層を形成する際に密に配置されやすい点からは、直鎖又は分岐としてメチル基を有するアルキレン基が好ましく、直鎖アルキレン基がより好ましい。

R¹¹は、具体的には下式(g2)で表すことができる。



ただし、

R^{g2}は、炭素数1以上のアルキレン基であり、複数あるR^{g2}は互いに同一であっても異なってもよく、

a₁は0又は1であり、

a₂は0以上の整数であり、

*はL¹に結合する結合手であり、

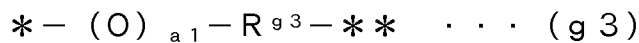
**はT¹¹に結合する結合手である。

[0046] a₁が0の場合は結合手*を有する原子が炭素原子となり、a₁が1の場合は結合手*を有する原子が酸素原子となる。化合物(1-1)においてa

1 は 0 又は 1 のいずれでもよく、合成等の点から適宜選択すればよい。

a 2 は $R^{g2}O$ の繰り返し数であり、表面層としての耐久性等の点から、0 ～ 6 が好ましく、0 ～ 3 がより好ましく、0 ～ 1 が更に好ましい。

[0047] R^{11} は、表面層として撥水撥油性、指紋汚れ除去性により優れ、耐摩擦性等の耐久性にも優れる点から、下式 (g 3) で表される基であることが更に好ましい。



ただし、

R^{g3} はアルキレン基であり、

a 1、* 及び ** は式 (g 2) と同様である。

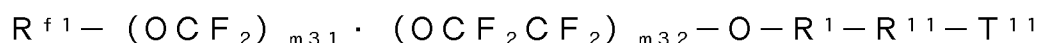
[0048] R^{g3} におけるアルキレン基は、直鎖であってもよく、分岐及び／又は環構造を有していてもよい。化合物 (1-1) が表面層を形成する際に密に配置されやすい点からは直鎖アルキレン基が好ましい。また、 R^{g3} の炭素数は 1 以上であればよく、1 ～ 18 が好ましく、1 ～ 12 がより好ましく、1 ～ 6 が更に好ましい。

[0049] T^{11} は $-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$ であり、 R^{a11} 、 R^{a12} 、 $z11$ は、それぞれ上記基 (g 1) を構成する R^{a1} 、 R^{a2} 、 $z1$ と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0050] $x1$ は 1 分子中の $-R^{11}-T^{11}$ の数を表し、1 以上の整数であればよく、1 ～ 32 が好ましく、1 ～ 18 がより好ましく、2 ～ 12 が更に好ましい。

[0051] L^1 は、単結合又は、N、O、S、Si を有していてもよく、分岐点を有していてもよい $j + x1$ 価の基であって、 R^1 及び R^{11} に結合する原子は、各々独立に、N、O、S、Si、分岐点を構成する炭素原子、又はオキソ基 (=O) を有する炭素原子である。なお R^1 及び R^{11} に結合する原子は同一原子であってもよく、異なる原子であってもよい。

[0052] L^1 が単結合の場合、式 (1-1) の R^1 と R^{11} は直接結合し、化合物 (1-1) は下式 (1-1') で表される。



... (1-1')

ただし、式 (1-1') 中の各符号は、式 (1-1) と同様である。

[0053] L¹が3価以上の基の場合、L¹はC、N、Si、環構造及び(j+x1) 価のオルガノポリシロキサン残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の分岐点（以下、「分岐点P¹」ともいう。）を有する。

[0054] Nが分岐点P¹となる場合、分岐点P¹は、例えば*-N(-*)₂又は(*-)₂N-*で表される。ただし、*はR¹側の結合手であり、**はR¹側の結合手である。

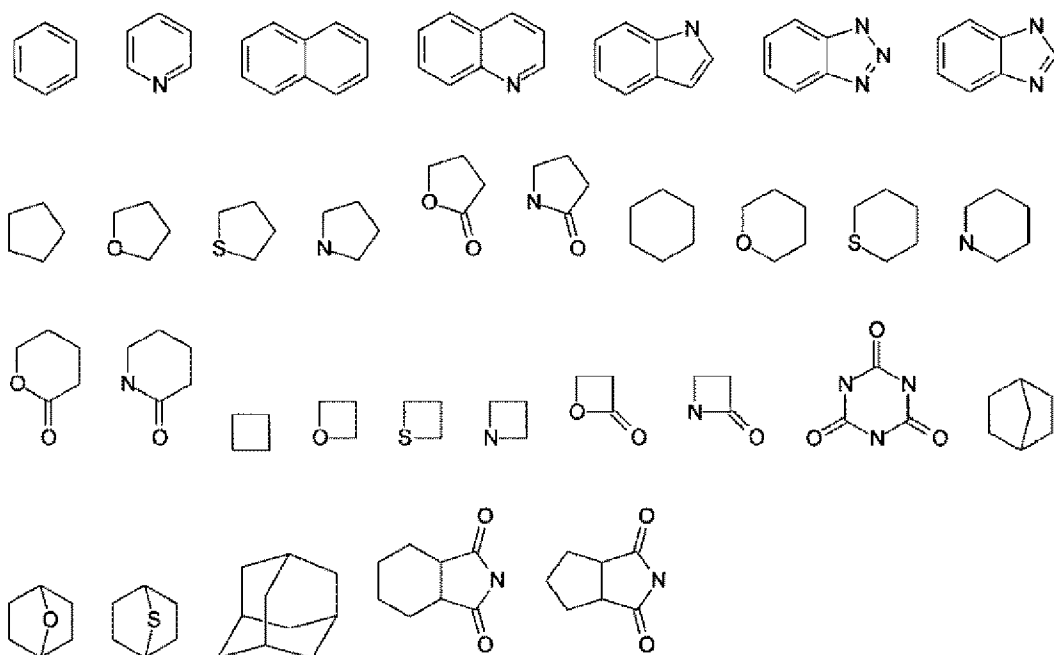
Cが分岐点P¹となる場合、分岐点P¹は、例えば*-C(-*)₃、(*-)₂C(-*)₂、(*-)₃C-*、*-C R²⁹(-*)₂、又は(*-)₂C R²⁹-*で表される。ただし、*はR¹側の結合手であり、**はR¹¹側の結合手であり、R²⁹は1価の基であり、例えば、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

Siが分岐点P¹となる場合、分岐点P¹は、例えば*-Si(-*)₃、(*-)₂Si(-*)₂、(*-)₃Si-*、*-Si R²⁹(-*)₂、又は(*-)₂Si R²⁹-*で表される。ただし、*はR¹側の結合手であり、**はR¹¹側の結合手であり、R²⁹は1価の基であり、例えば、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0055] 分岐点P¹を構成する環構造としては、化合物(1-1)を製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性、耐光性及び耐薬品性が更に優れる点から、3～8員環の脂肪族環、3～8員環の芳香族環、3～8員環のヘテロ環、及びこれらの環のうちの2つ以上からなる縮合環からなる群から選ばれる1種が好ましく、下式に挙げられる環構造がより好ましい。環構造は、ハロゲン原子、アルキル基（炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を含んでいてもよい。）、シクロアルキル基、アルケニル基、アリル基、アルコキシ基、オキソ基(=O)等の置換基を有してもよい。

[0056]

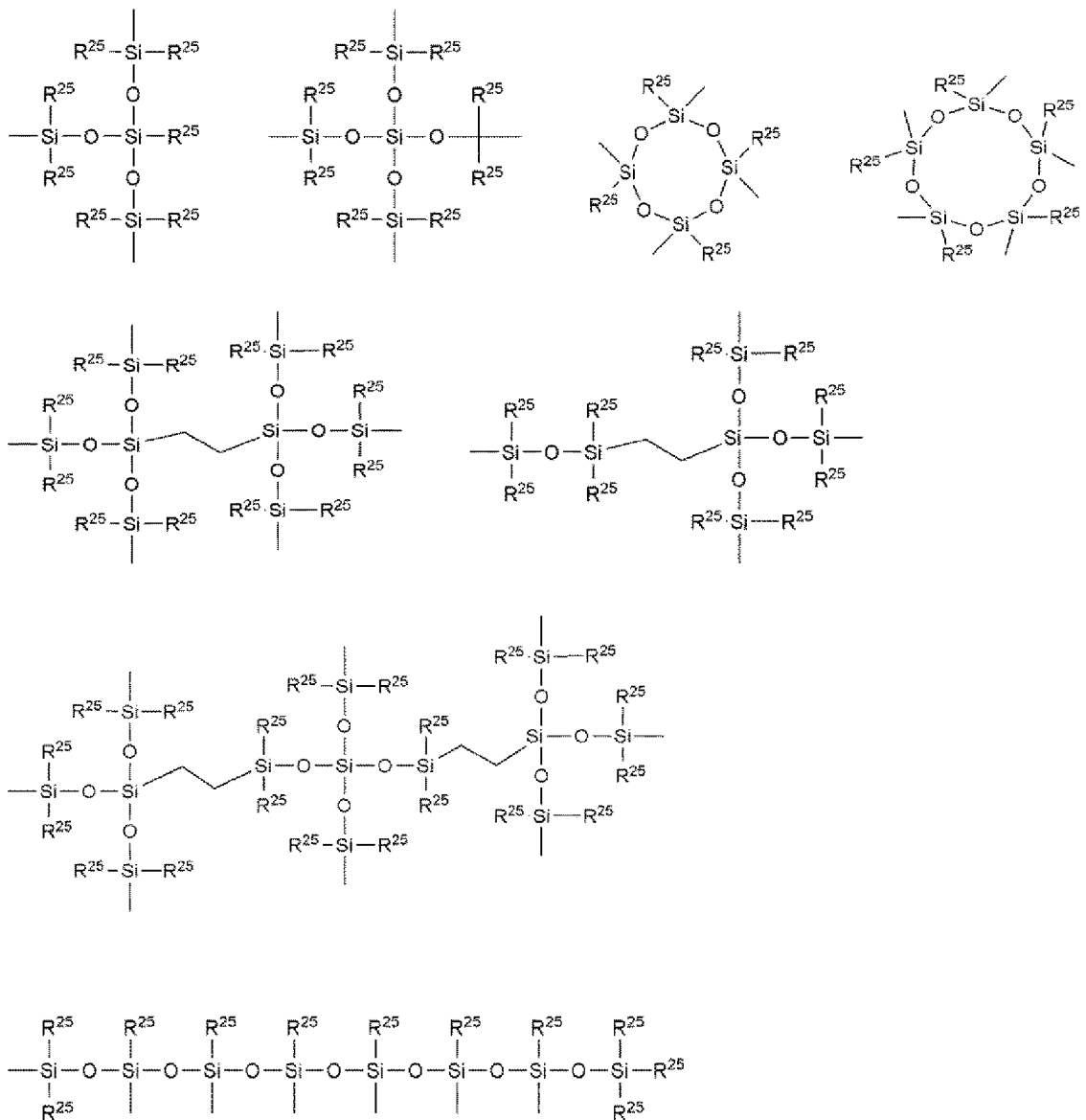
[化1]



[0057] 分岐点 P¹を構成するオルガノポリシロキサン残基としては、例えば、下記の基が挙げられる。ただし、下式における R²⁵は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基である。R²⁵のアルキル基及びアルコキシ基の炭素数は、1～10が好ましく、1がより好ましい。

[0058]

[化2]

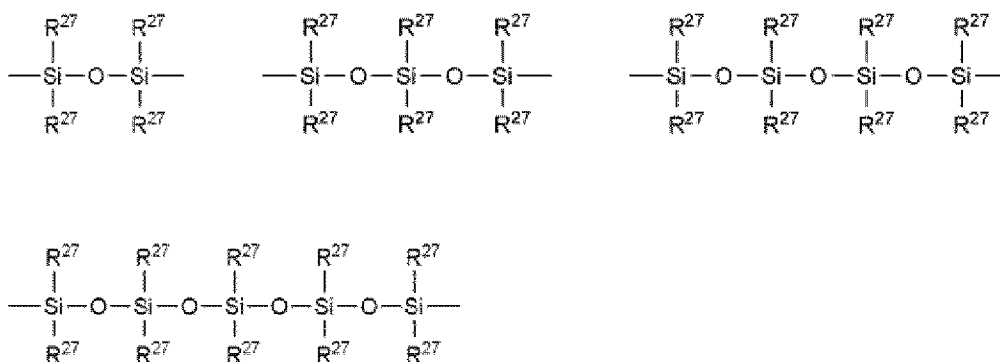


[0059] 2価以上の L^1 は、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{26})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{26})\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{26})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{26})-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{26})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{26})\text{SO}_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{26})_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{R}^{26})_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 及び2価のオルガノポリシロキサン残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の結合（以下、「結合B¹」ともいう。）を有していてもよい。

ただし、 R^{26} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基であり、Phは、フェニレン基である。 R^{26} のアルキル基の炭素数は、化合物(1-1)を製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましい。

[0060] 2価のオルガノポリシロキサン残基としては、例えば、下式の基が挙げられる。ただし、下式における R^{27} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基である。 R^{27} のアルキル基及びアルコキシ基の炭素数は、1～10が好ましく、1がより好ましい。

[0061] [化3]



[0062] 結合 B^1 としては、化合物(1-1)を製造しやすい点から、 $-C(O)NR^{26}-$ 、 $-N(R^{26})C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、及び $-NR^{26}-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の結合が好ましく、表面層の耐光性及び耐薬品性が更に優れる点から、 $-C(O)NR^{26}-$ 、 $-N(R^{26})C(O)-$ 又は $-C(O)-$ がより好ましい。

[0063] 2価の L^1 としては、 R^1 及び R^{11} に結合する原子が、各々独立に、N、O、S、Si又はオキシ基(=O)を有する炭素原子である。すなわち、 R^1 及び R^{11} に隣接する原子が各々結合 B^1 の構成元素である。2価の L^1 の具体例としては、単結合、1個以上の結合 B^1 (例えば、 $*-B^1-*$ 、 $*-B^1-R^{28}-B^1-*$)等が挙げられる。ただし、 R^{28} は単結合又は2価の有機基であり、 $*$ は R^1 側の結合手であり、 $**$ は R^{11} 側の結合手である。

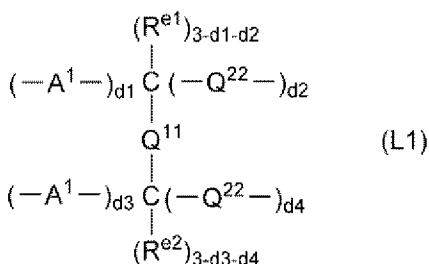
[0064] 3価以上の L^1 は、 R^1 及び R^{11} に結合する原子が、各々独立に、N、O、S、Si、分岐点を構成する炭素原子、又はオキシ基(=O)を有する炭素

原子である。すなわち、 R^1 及び R^{11} に隣接する原子が各々結合 B^1 又は分岐点 P^1 の構成元素である。3価以上の L^1 の具体例としては、1個以上の分岐点 P^1 （例えば $\{(*-)_j P^1 (-**)_{x1}\}$ 、 $\{(*-)_j P^1 - R^{28} - P^1 (-**)_{x1}\}$ 等）、1個以上の分岐点 P^1 と1個以上の結合 B^1 との組み合わせ（例えば、 $\{*-B^1 - R^{28} - P^1 (-**)_{x1}\}$ 、 $\{*-B^1 - R^{28} - P^1 (-R^{28} - B^1 - **)_{x1}\}$ 等）が挙げられる。ただし、 R^{28} は単結合又は2価の有機基であり、 $*$ は R^1 側の結合手であり、 $**$ は R^{11} 側の結合手である。

[0065] 上記 R^{28} における2価の有機基としては、例えば、2価の脂肪族炭化水素基（アルキレン基、シクロアルキレン基等）、2価の芳香族炭化水素基（フェニレン基等）等の炭化水素基が挙げられ、当該炭化水素基の炭素－炭素原子間に結合 B^1 を有していてもよい。2価の有機基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。

[0066] 上記 L^1 としては、化合物(1-1)を製造しやすい点から、下式(L1)～(L7)のいずれかで表される基が好ましい。

[0067] [化4]



[0068] $(-A^1-)_{d5} C (R^{e2})_{4-d5-d6} (-Q^{22}-)_{d6} \cdots (L2)$

$(-A^2-)_{d7} N (-Q^{23}-)_{3-d7} \cdots (L3)$

$(-A^3-)_{d8} Z^1 (-Q^{24}-)_{d9} \cdots (L4)$

$(-A^2-)_{d10} Si (R^{e3})_{4-d10-d11} (-Q^{25}-)_{d11} \cdots (L5)$

$-A^1-Q^{26}- \cdots (L6)$

$-A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-d12}(-Q^{25}-)_{d12} \cdots (L7)$

[0069] ただし、式 (L 1) ~ 式 (L 7) においては、 A^1 、 A^2 又は A^3 側が式 (1-1) の R^1 と接続し、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 又は Q^{26} 側が R^{11} に接続する。

ここで、 A^1 は、単結合、 $-B^3-$ 、 $-B^3-R^{30}-$ 、 $-B^3-R^{30}-B^2-$ 、 $-R^{33}-$ 、又は $-R^{33}-B^2-$ であって、

R^{30} はアルキレン基、又は炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、 B^2 は、 $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ であり、 B^3 は $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、又は $-NR^{e6}-$ であり、 R^{33} は、 R^1 側末端が O 原子のオキシアルキレン基であって、当該オキシアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有してもよく、

A^2 は、単結合、 $-C(O)-$ 、 $-B^3-R^{30}-$ 、又は $-R^{33}-$ であり、

A^3 は、 A^3 が結合する Z^1 における原子が炭素原子の場合は A^1 であり、 A^3 が結合する Z^1 における原子が窒素原子の場合は A^2 であり、

Q^{11} は、単結合、 $-O-$ 、アルキレン基、又は炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、

Q^{22} は、単結合、 $-B^3-$ 、 $-R^{30}-B^3-$ 又は $-B^2-R^{30}-B^3-$ であり、

Q^{23} は、単結合又は $-R^{30}-B^3-$ であり、

Q^{24} は、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が炭素原子の場合、 Q^{22} であり、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が窒素原子の場合、 Q^{23} であり、

Q^{25} は、単結合又は $-R^{30}-B^3-$ であり、

Q^{26} は、単結合又は $-R^{30}-B^3-$ であり、

Z^1 は、 A^3 が直接結合する炭素原子又は窒素原子を有しかつ Q^{24} が直接結合する炭素原子又は窒素原子を有する (d 8 + d 9) 価の環構造を有する基であり、

R^{e1} は、水素原子又はアルキル基であり、
 R^{e2} は、水素原子、水酸基、アルキル基又はアシルオキシ基であり、
 R^{e3} は、水酸基又はアルキル基であり、
 R^{e6} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基であり、
 d_1 は0～3の整数であり、 d_2 は0～3の整数であって、 $d_1 + d_2$ は1～3の整数であり、
 d_3 は0～3の整数であり、 d_4 は0～3の整数であって、 $d_3 + d_4$ は1～3の整数であり、
 $d_1 + d_3$ は1～5の整数であり、
 $d_2 + d_4$ は1～5の整数であり、
 d_5 は1～3の整数であり、 d_6 は1～3の整数であって、 $d_5 + d_6$ は2～4の整数であり、
 d_7 は1又は2であり、
 d_8 は1以上の整数であり、
 d_9 は1以上の整数であり、
 d_{10} は1～3の整数であり、 d_{11} は1～3の整数であって、 $d_{10} + d_{11}$ は2～4の整数であり、
 d_{12} は1～3の整数である。

なお、 A^1 が複数ある場合、当該複数ある A^1 は互いに同一であっても異なってもよい。 A^2 、 A^3 、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 、 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} についても同様である。

また、 $d_1 + d_3$ 、 d_5 、 d_7 、 d_8 、 d_{10} がjであり、 $d_2 + d_4$ 、 d_6 、 $3 - d_7$ 、 d_9 、 d_{11} 、 $1 + d_{12}$ がx1である。

[0070] R^{30} のアルキレン基の炭素数、及び R^{33} のオキシアルキレン基の炭素数は、化合物(1-1)を製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性、耐光性及び耐薬品性が更に優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は2である。

Z¹における環構造としては、上述した環構造が挙げられ、好ましい形態も同様である。

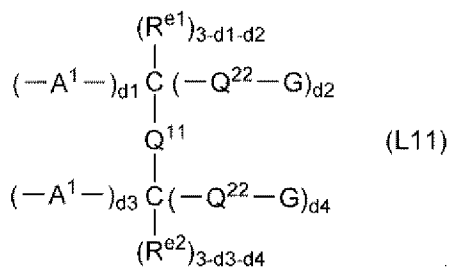
[0071] R^{e1}、R^{e2}又はR^{e3}のアルキル基の炭素数は、化合物(1-1)を製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましい。

R^{e2}のアシルオキシ基のアルキル基部分の炭素数は、化合物(1-1)を製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましい。

d₉は、化合物(1-1)を製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性が更に優れる点から、2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2又は3が更に好ましい。

[0072] 上記L¹の他の形態としては、下式(L11)～(L17)のいずれかで表される基が挙げられる。

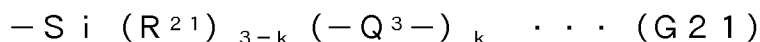
[0073] [化5]



[0074] $(-A^1-)_{d5} C (R^{e2})_{4-d5-d6} (-Q^{22}-G)_{d6} \cdots (L12)$
 $(-A^2-)_{d7} N (-Q^{23}-G)_{3-d7} \cdots (L13)$
 $(-A^3-)_{d8} Z^1 (-Q^{24}-G)_{d9} \cdots (L14)$
 $(-A^2-)_{d10} Si (R^{e3})_{4-d10-d11} (-Q^{25}-G)_{d11} \cdots (L15)$
 $-A^1-Q^{26}-G \cdots (L16)$
 $-A^1-CH(-Q^{22})-Si(R^{e3})_{3-d12} (-Q^{25}-G)_{d12} \cdots (L17)$

[0075] ただし、式(L11)～式(L17)において、A¹、A²又はA³側が式(1-1)のR¹と接続し、Q²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵又はQ²⁶側がR¹¹に接続

する。Gは、下記の基（G 2 1）であり、L¹が有する2以上のGは同一であっても異なってもよい。G以外の符号は、式（L 1）～式（L 7）における符号と同じである。



ただし、式（G 2 1）において、S i 側がQ²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵又はQ²⁶に接続し、Q³側がR¹¹に接続する。R²¹は、アルキル基である。Q³は、単結合、又は-R³¹-B³-であって、R³¹は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR³²-, -C(O)-, -NR³²-又は-O-を有する基、又は-(OS i (R²²)₂)_{p11}-O-であり、2以上のQ³は同一であっても異なってもよい。kは、2又は3である。R³²は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基である。R²²は、アルキル基、フェニル基又はアルコキシ基であり、2個のR²²は同一であっても異なってもよい。p11は、0～5の整数であり、p11が2以上の場合、2以上の(OS i (R²²)₂)は同一であっても異なってもよい。

[0076] Q³のアルキレン基の炭素数は、化合物（1-1）を製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性、耐光性及び耐薬品性が更に優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は2である。

R²¹のアルキル基の炭素数は、化合物（1-1）を製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましい。

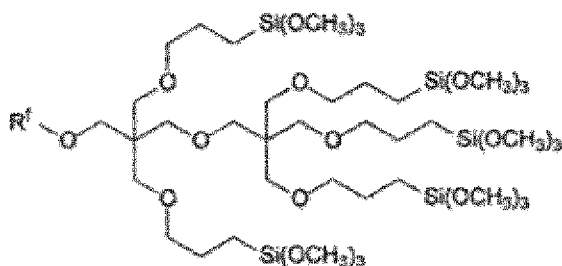
R²²のアルキル基の炭素数は、化合物（1-1）を製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましい。

R²²のアルコキシ基の炭素数は、化合物（1-1）の保存安定性に優れる点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましい。

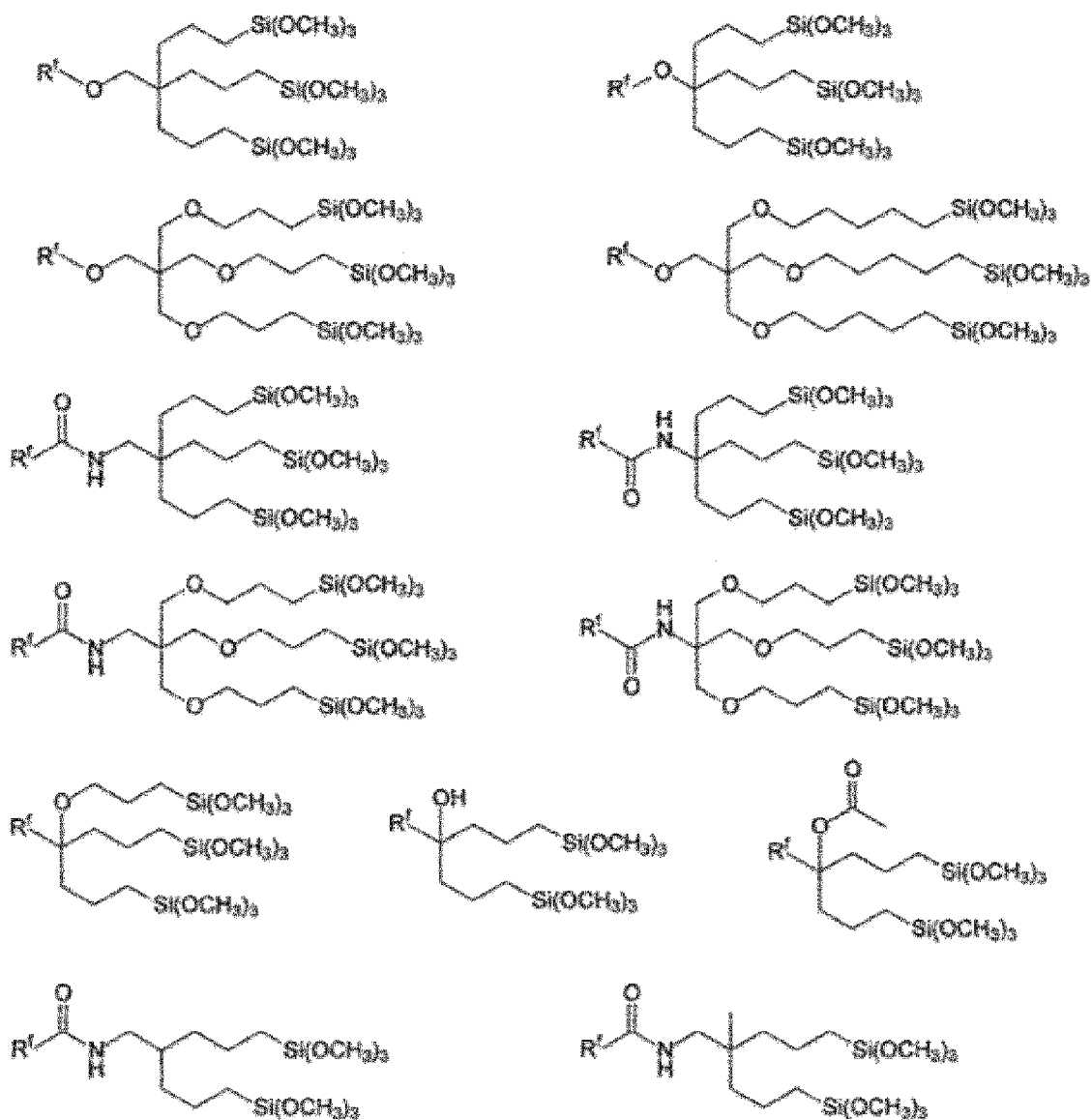
p11は、0又は1が好ましい。

[0077] 化合物(1-1)としては、例えば、下記のもの挙げられる。ただし R^f は $[R^{f1}-(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}-O-R^1]$ である。

[0078] [化6]

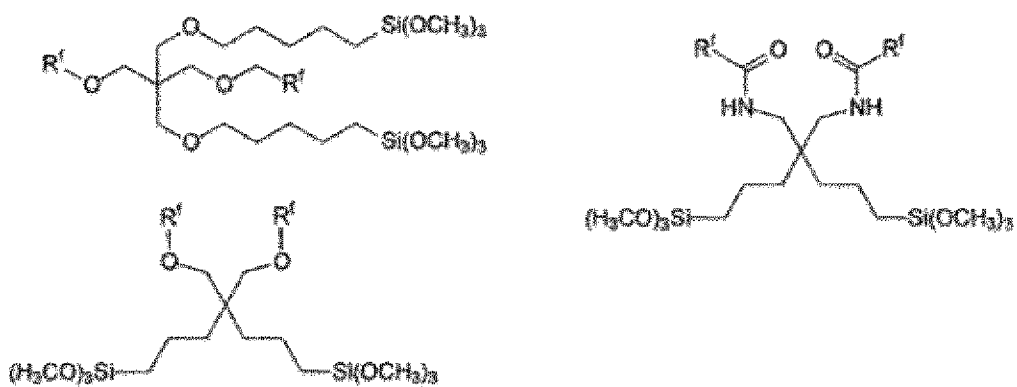


[0079] [化7]

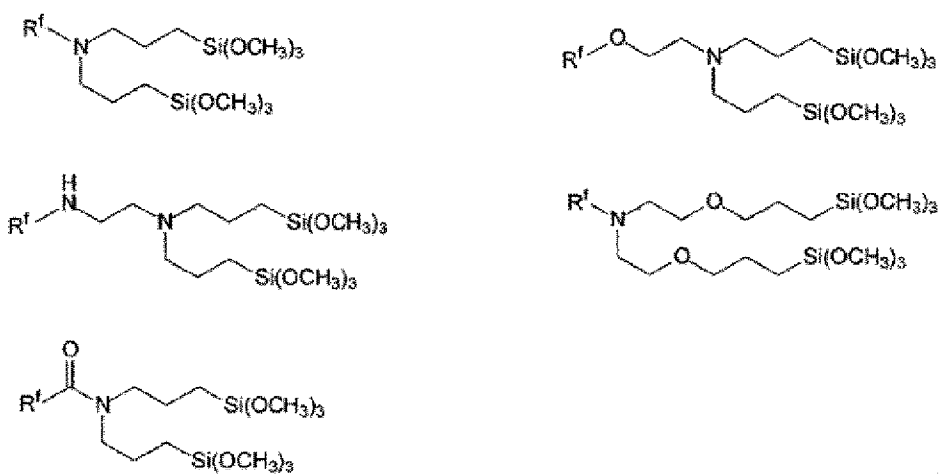


[0080]

[化8]

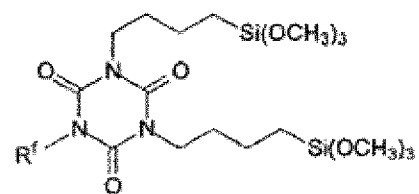
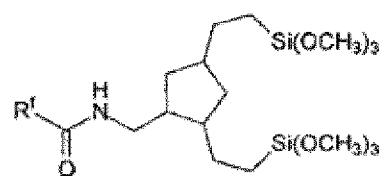
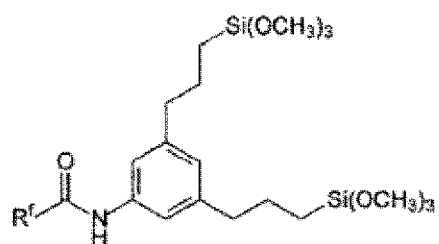
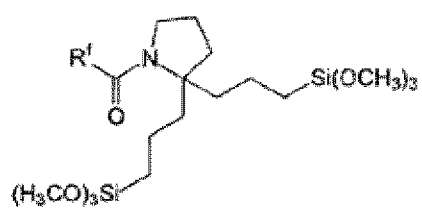
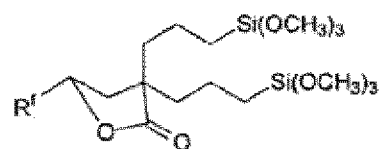
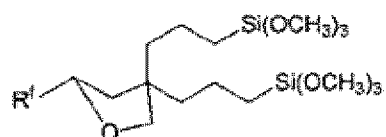
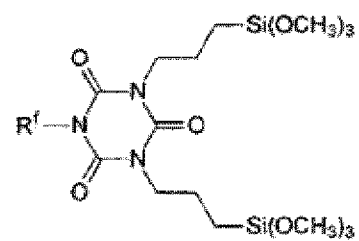
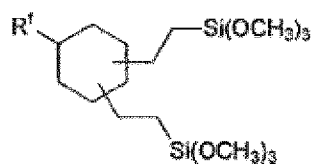
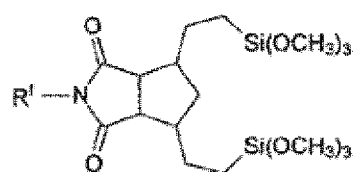
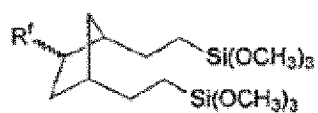
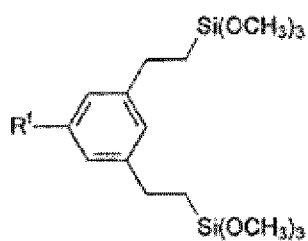


[0081] [化9]



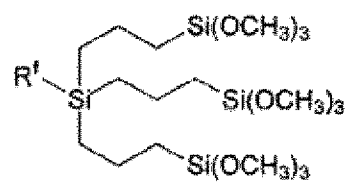
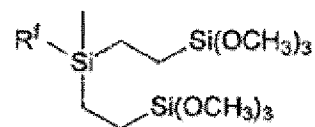
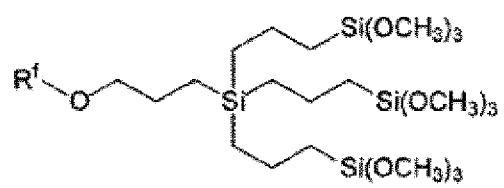
[0082]

[化10]



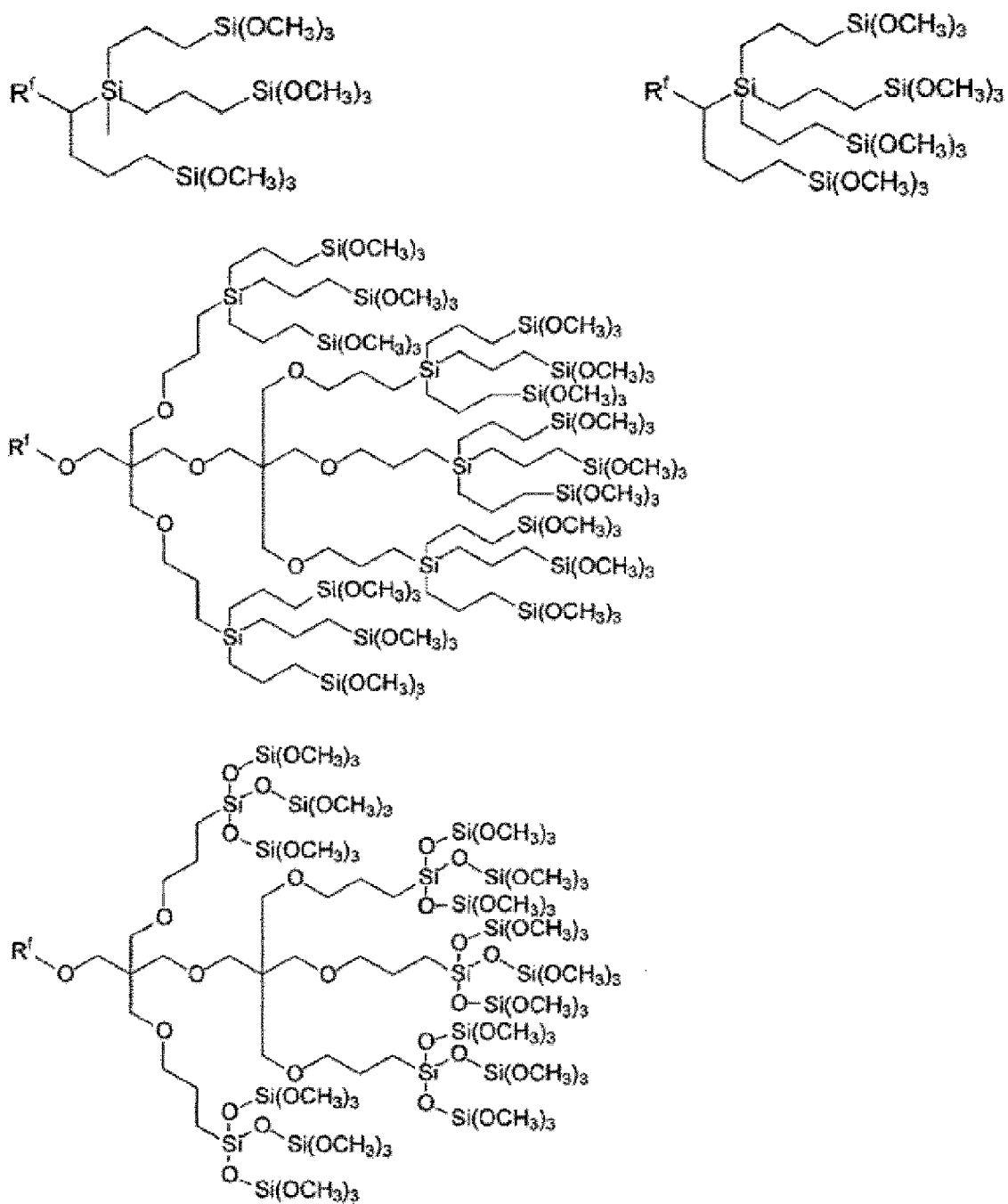
[0083]

[化11]



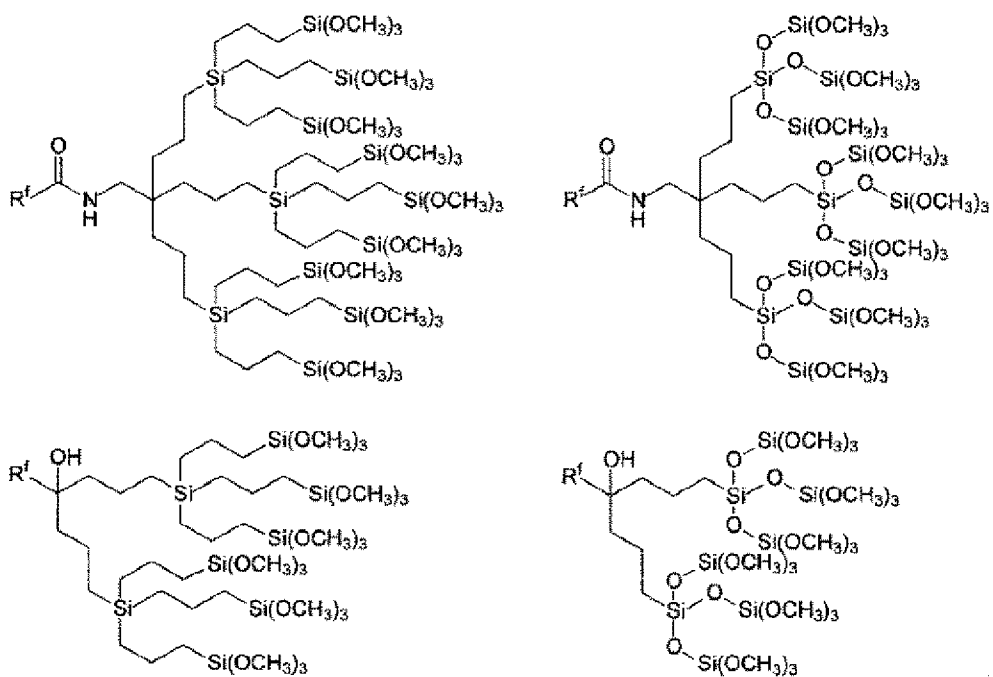
[0084]

[化12]

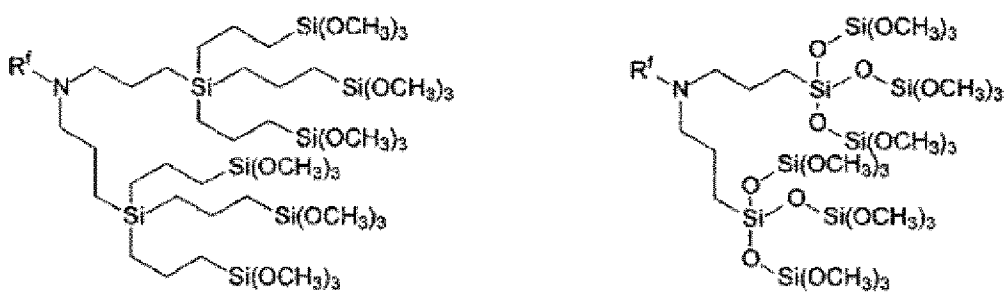


[0085]

[化13]

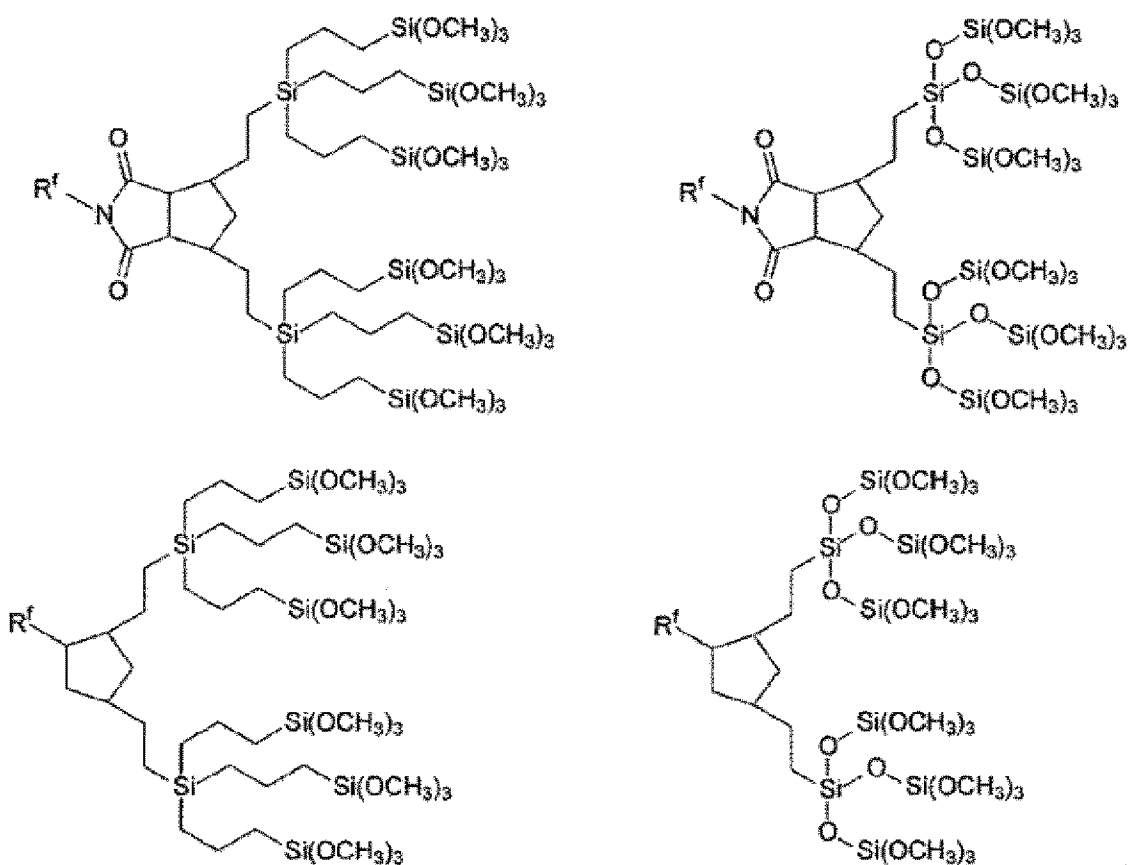


[0086] [化14]

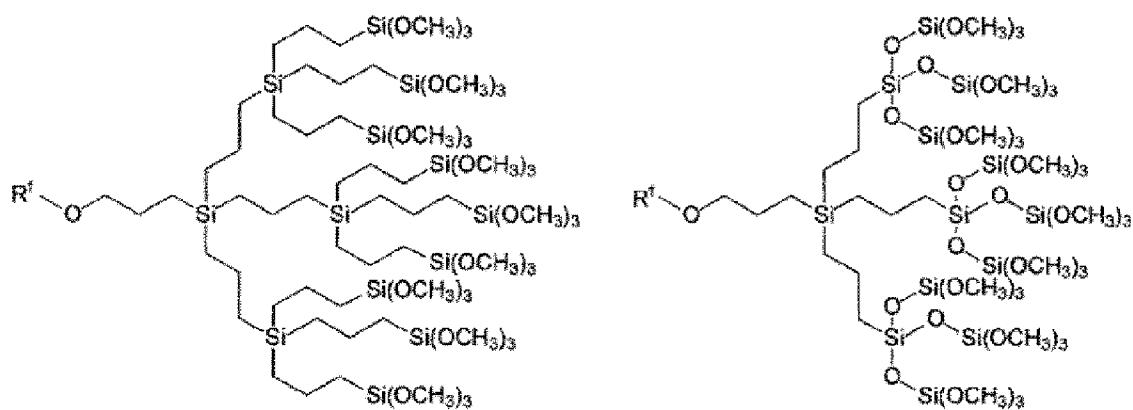


[0087]

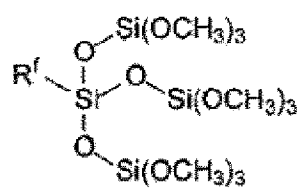
[化15]



[0088] [化16]

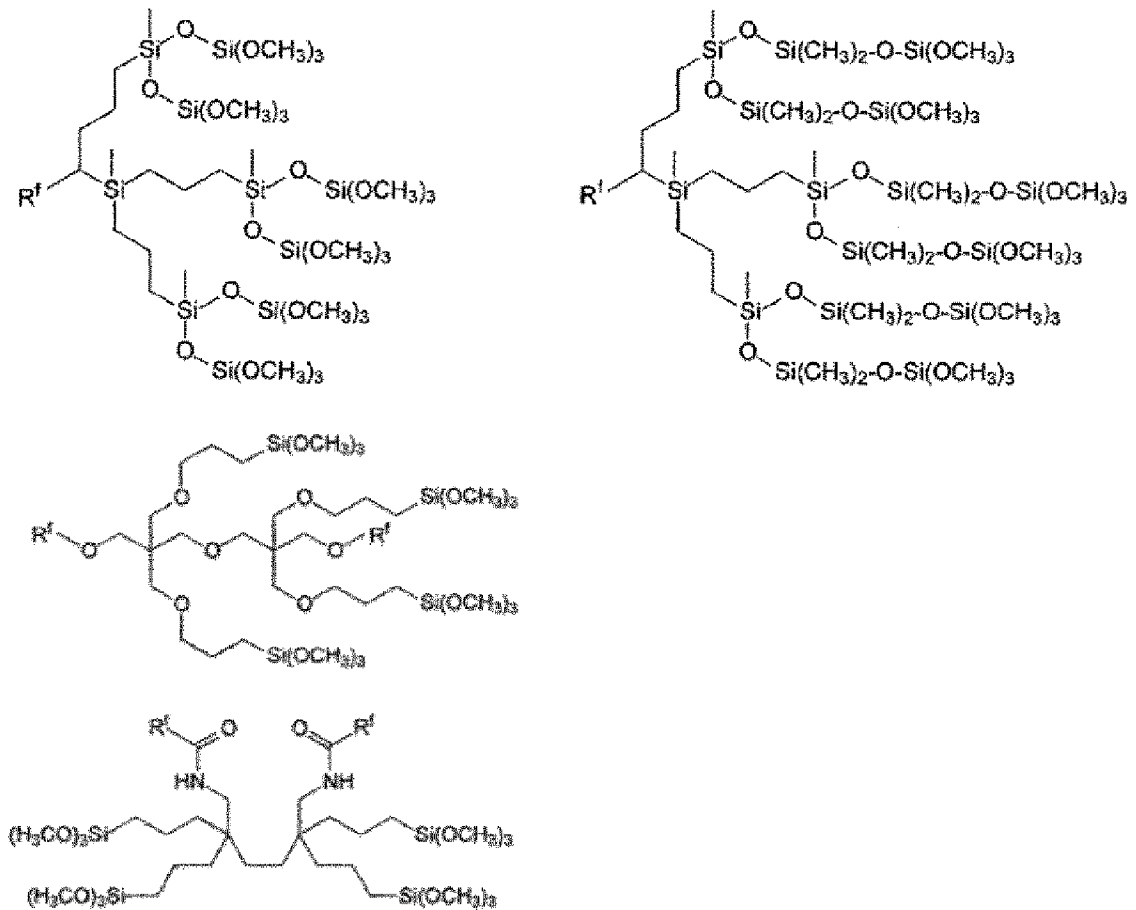


[0089] [化17]



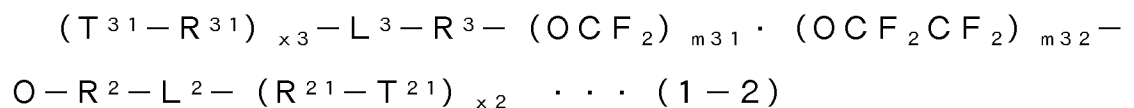
[0090]

[化18]



[0091] ・化合物（１－２）

化合物（１－２）は、下記式（１－２）で表される構造を有する。



ただし、式（１－２）中の各符号は上述の通りである。

[0092] $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ は、上述の通りである。[0093] R^2 及び R^3 は各々独立に上記 R^1 と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0094] R^{21} 及び R^{31} は上記 R^{11} と同様であり、好ましい態様も同様である。ただし、「 L^1 に結合する」は、 R^{21} の場合は「 L^2 に結合する」に読み替え、 R^{31} の場合は「 L^3 に結合する」と読み替えるものとする。また、「 T^{11} に結合する」は、 R^{21} の場合は「 T^{21} に結合する」に読み替え、 R^{31} の場合は「 T

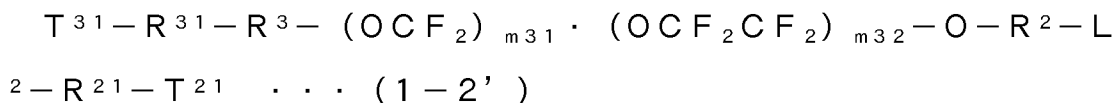
^{31} に結合する」と読み替えるものとする。なお、 L^2 が単結合の場合、 R^{21} は R^2 に直接結合する。また、 L^3 が単結合の場合、 R^{31} は R^3 に直接結合する。

[0095] T^{21} 及び T^{31} は各々独立に $-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$ であり、 R^{a21} 、 R^{a22} 、 $z21$ は、それぞれ上記基($g1$)を構成する R^{a1} 、 R^{a2} 、 $z1$ と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0096] $x2$ 及び $x3$ は各々独立に $x1$ と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0097] L^2 及び L^3 は各々独立に上記 L^1 のうち j が1の場合と同様である。

例えば L^2 及び L^3 が単結合の場合は、化合物(1-2)は、下式(1-2')で表される。



ただし、式(1-2')中の各符号は、式(1-2)と同様である。

[0098] L^2 又は L^3 が3価以上の基の場合、当該 L^2 又は L^3 はC、N、Si、環構造及び(1+x2)価又は(1+x3)価のオルガノポリシロキサン残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の分岐点(以下、「分岐点 P^2 」ともいう。)を有する。

[0099] Nが分岐点 P^2 となる場合、分岐点 P^2 は、例えば $*-N(-)**_2$ で表される。ただし、 $*$ は R^2 又は R^3 側の結合手であり、 $**$ は R^{21} 又は R^{31} 側の結合手である。

Cが分岐点 P^2 となる場合、分岐点 P^2 は、例えば $*-C(-)**_3$ 、又は $*-CR^{29}(-)**_2$ で表される。ただし、 $*$ は R^2 又は R^3 側の結合手であり、 $**$ は R^{21} 又は R^{31} 側の結合手であり、 R^{29} は1価の基であり、例えば、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

Siが分岐点 P^2 となる場合、分岐点 P^2 は、例えば $*-Si(-)**_3$ 、又は $*-SiR^{29}(-)**_2$ で表される。ただし、 $*$ は R^2 又は R^3 側の結合手であり、 $**$ は R^{21} 又は R^{31} 側の結合手であり、 R^{29} は1価の基であり、例えば、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

[0100] 分岐点 P^2 を構成する環構造、オルガノポリシロキサン残基は、上記分岐点 P^1 と同様であり好ましい態様も同様である。

また、2価以上の L^2 又は L^3 は各々独立に上記結合 B^1 を有していてもよい。結合 B^1 の態様は前述の通りであり、好ましい態様も同様である。

[0101] 2価の L^2 又は L^3 は、 R^2 及び R^{21} 、もしくは、 R^3 及び R^{31} に結合する原子が、各々独立に、N、O、S、Si 又はオキシ基 (=O) を有する炭素原子である。すなわち、 R^2 及び R^{21} 、もしくは、 R^3 及び R^{31} に隣接する原子が各々結合 B^1 の構成元素である。2価の L^2 又は L^3 の具体例としては、単結合、1個以上の結合 B^1 (例えば、 $*-B^1-*$ 、 $*-B^1-R^{28}-B^1-*$) 等が挙げられる。ただし、 R^{28} は単結合又は2価の有機基であり、 $*$ は R^2 又は R^3 側の結合手であり、 $**$ は R^{21} 又は R^{31} 側の結合手である。

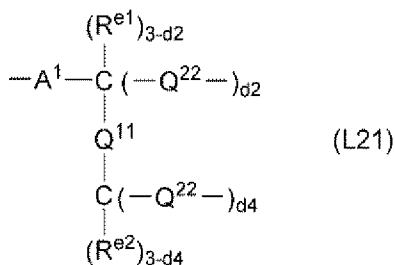
[0102] 3価以上の L^2 又は L^3 は、 R^2 及び R^{21} 、もしくは、 R^3 及び R^{31} に結合する原子が、各々独立に、N、O、S、Si、分岐点を構成する炭素原子、又はオキシ基 (=O) を有する炭素原子である。すなわち、 R^2 及び R^{21} 、もしくは、 R^3 及び R^{31} に隣接する原子が各々結合 B^1 又は分岐点 P^2 の構成元素である。3価以上の L^2 又は L^3 の具体例としては、1個以上の分岐点 P^2 (例えば $\{*-P^2(-**)x\}$ 、 $\{*-P^1-R^{28}-P^1-**x_1\}$ 等)、1個以上の分岐点 P^2 と1個以上の結合 B^1 との組み合わせ (例えば、 $\{*-B^1-R^{28}-P^1(-**)x\}$ 、 $\{*-B^1-R^{28}-P^1(-R^{28}-B^1-**)x\}$ 等) が挙げられる。ただし、 x は、 L^2 の場合は $x=2$ であり、 L^3 の場合は $x=3$ である。 R^{28} は単結合又は2価の有機基であり、 $*$ は R^2 又は R^3 側の結合手であり、 $**$ は R^{21} 又は R^{31} 側の結合手である。

上記 R^{28} の態様は前述の通りであり、好ましい態様も同様である。

[0103] 上記 L^2 又は L^3 としては、化合物 (1-2) を製造しやすい点から、各々独立に下式 (L^{21}) ~ (L^{27}) のいずれかで表される基が好ましい。

[0104]

[化19]



- [0105] $-A^1-C(R^{e2})_{4-d6}(-Q^{22}-)_{d6} \cdots (L22)$
 $-A^2-N(-Q^{23}-)_2 \cdots (L23)$
 $-A^3-Z^1(-Q^{24}-)_{d9} \cdots (L24)$
 $-A^2-Si(R^{e3})_{4-d11}(-Q^{25}-)_{d11} \cdots (L25)$
 $-A^1-Q^{26}- \cdots (L26)$
 $-A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-d12}(-Q^{25}-)_{d12} \cdots$
 $(L27)$

- [0106] ただし、式(L21)～式(L27)においては、 A^1 、 A^2 又は A^3 側が式 R^2 又は R^3 と接続し、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 又は Q^{26} 側が R^{21} 又は R^{31} に接続する。

ここで、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 Q^{11} 、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 、 Q^{26} 、 R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} 、 R^{e6} は上記L¹で説明したものと同様であり、好ましい態様も同様である。

Z^1 は、 A^3 が直接結合する炭素原子又は窒素原子を有しかつ Q^{24} が直接結合する炭素原子又は窒素原子を有する(1+d9)価の環構造を有する基であり、

$d2$ は0～3の整数であり、 $d4$ は0～3の整数であって、 $d2+d4$ は1～5の整数であり、

$d6$ は1～3の整数あり、

$d9$ は1以上の整数であり、

$d11$ は1～3の整数であり

$d12$ は1～3の整数である。

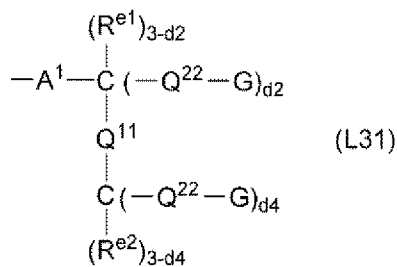
なお、 $d2+d4$ 、 $d6$ 、 $d9$ 、 $d11$ 、 $1+d12$ が×2又は×3であ

る。

d 9 は、化合物（１－２）を製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性が更に優れる点から、２～６が好ましく、２～４がより好ましく、２又は３が更に好ましい。

[0107] 上記 L^2 又は L^3 の他の形態としては、下式（ $L31$ ）～（ $L37$ ）のいずれかで表される基が挙げられる。

[0108] [化20]



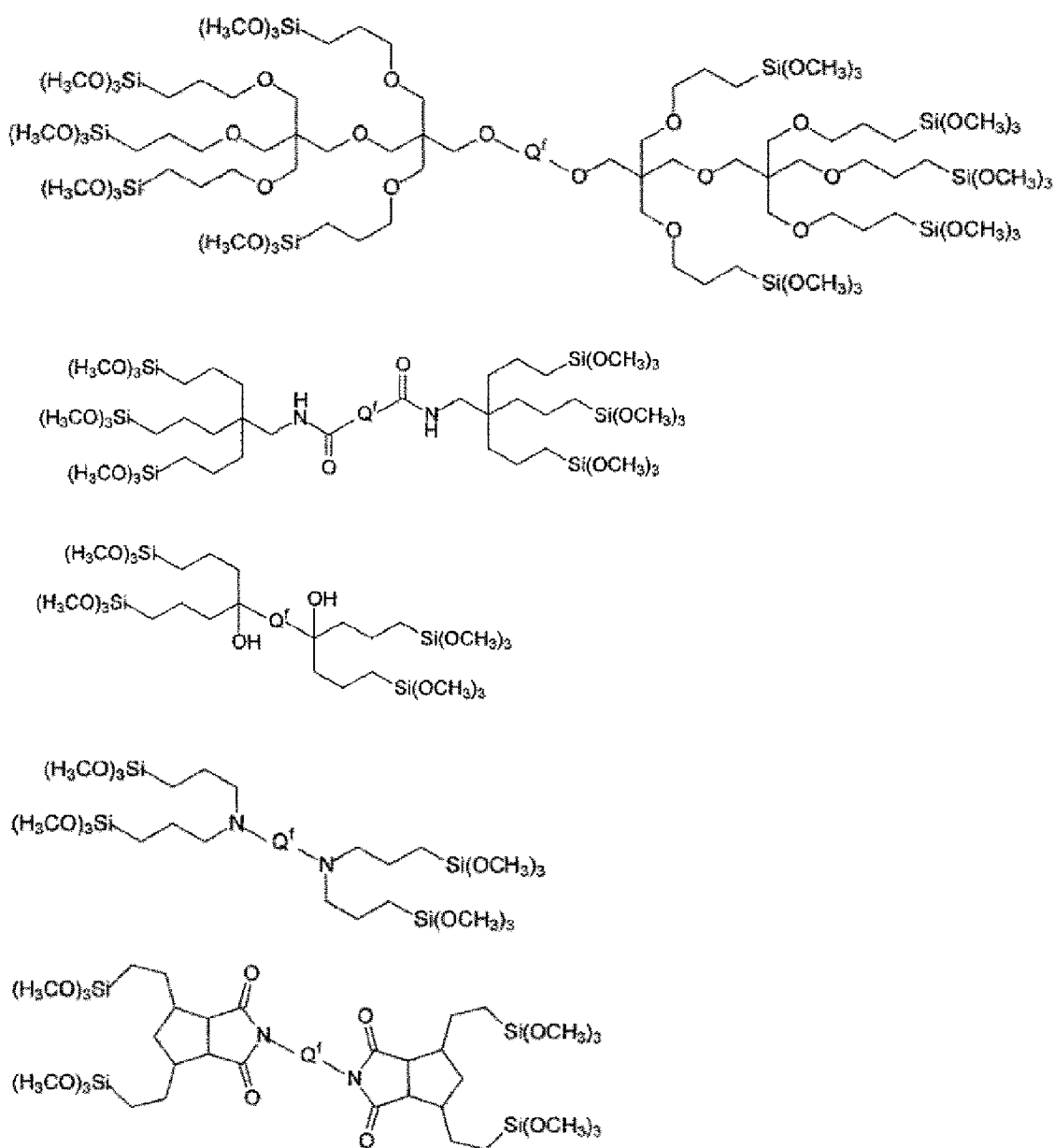
[0109] $-A^1-C(R^{e2})_{4-d6}(-Q^{22}-G)_{d6} \cdots (L32)$
 $-A^2-N(-Q^{23}-G)_2 \cdots (L33)$
 $-A^3-Z^1(-Q^{24}-G)_{d9} \cdots (L34)$
 $-A^2-Si(R^{e3})_{4-d11}(-Q^{25}-G)_{d11} \cdots (L35)$
 $-A^1-Q^{26}-G \cdots (L36)$
 $-A^1-CH(-Q^{22}-) - Si(R^{e3})_{3-d12}(-Q^{25}-G)_{d12} \cdots (L37)$

[0110] ただし、式（ $L31$ ）～式（ $L37$ ）において、 A^1 、 A^2 又は A^3 側が式の R^2 又は R^3 と接続し、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 又は Q^{26} 側が R^{21} 又は R^{31} に接続する。 G は、上記基（ $G21$ ）であり、好ましい態様も同様である。 G 以外の符号は、式（ $L21$ ）～式（ $L27$ ）における符号と同じであり、好ましい態様も同様である。

[0111] 化合物（１－２）としては、例えば、下記のものが挙げられる。ただし Q^f は $-R^3-(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}-O-R^2-$ である。

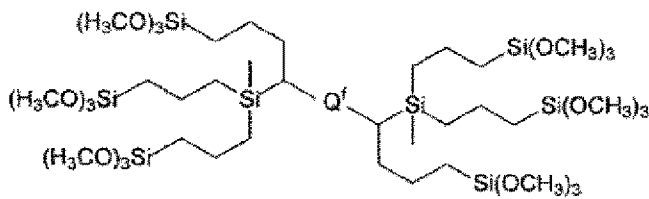
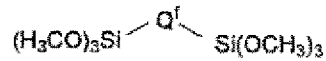
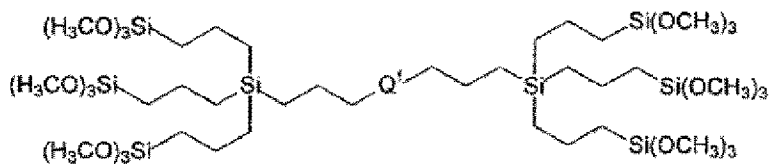
[0112]

[化21]

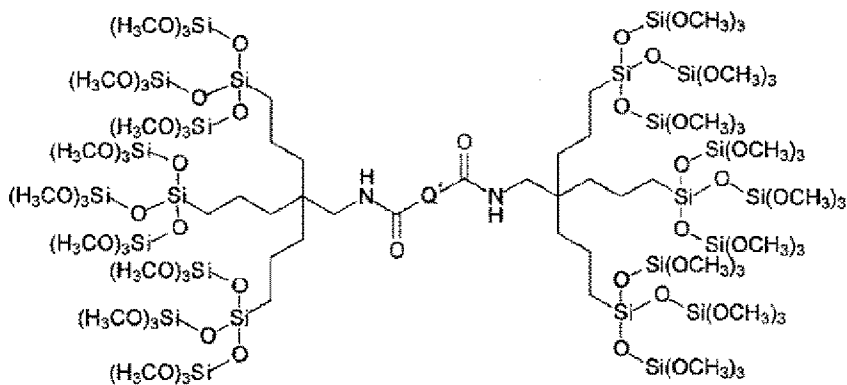
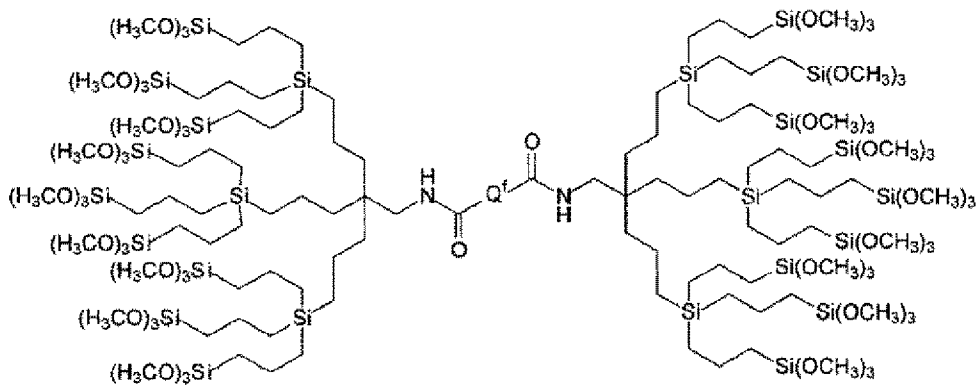


[0113]

[化22]

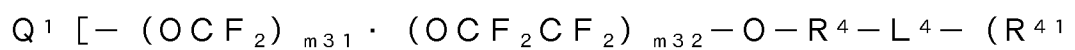


[0114] [化23]



[0115] ・化合物（１－３）

化合物（１－３）は、下記式（１－３）で表される構造を有する。



$-T^{41})_{x4}]_{r1} \cdots (1-3)$

ただし、式(1-3)中の各符号は上述の通りである。

[0116] $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ は、上述の通りである。

[0117] R^4 は上記 R^1 と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0118] R^{41} は上記 R^{11} と同様であり、好ましい態様も同様である。ただし、「 L^1 に結合する」は、「 L^4 に結合する」と読み替えるものとする。また、「 T^{11} に結合する」は、「 T^{41} に結合する」と読み替えるものとする。なお、 L^4 が単結合の場合、 R^{41} は R^4 に直接結合する。

[0119] T^{41} は、 $-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$ であり、 R^{a41} 、 R^{a42} 、 $z41$ は、それぞれ上記基($g1$)を構成する R^{a1} 、 R^{a2} 、 $z1$ と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0120] $x4$ は $x1$ と同様であり、好ましい態様も同様である。

L^4 は、 L^2 又は L^3 と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0121] Q^1 は分岐点を有する $r1$ 価の基であり、 $r1$ は3又は4である。

[0122] Q^1 を構成する分岐点 P^3 としては、N、C、Si又は環構造が挙げられる。分岐点 P^3 は1個であってもよく、2個以上有していてもよい。

[0123] Nが分岐点 P^3 となる場合、分岐点 P^1 は、例えば、 $N(-*)_3$ 、 $NR^{29}(-*)_2$ で表される。

Cが分岐点 P^3 となる場合、分岐点 P^3 は、例えば $C(-*)_4$ 、 $CR^{29}(-*)_3$ 、 $C(R^{29})_2(-*)_2$ 等が挙げられる。

Siが分岐点 P^3 となる場合、分岐点 P^3 は、例えば $Si(-*)_4$ 、 $SiR^{29}(-*)_3$ 、 $Si(R^{29})_2(-*)_2$ 等が挙げられる。

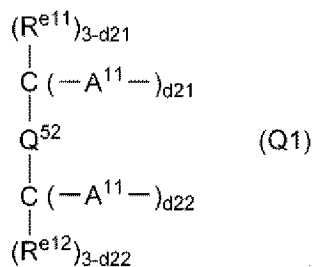
ただし、 $*$ は $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ 側の結合手であり、 R^{29} は1価の基である。 R^{29} としては、例えば、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、フルオロアルキル基、 $R^{41}-T^{41}$ を有しないフルオロポリエーテル鎖等が挙げられる。

[0124] 分岐点 P^3 を構成する環構造としては、分岐点 P^1 と同様のものが挙げられ、環構造の置換基として、上述の置換基のほか、更にフッ素原子、フルオロ

アルキル基、 $R^{41}-T^{41}$ を有しないフルオロポリエーテル鎖を有していてもよい。

[0125] 上記 Q^1 としては、化合物(1-3)を製造しやすい点から、下式(Q1)～(Q8)のいずれかで表される基が好ましい。

[0126] [化24]



[0127] $C(-A^{11}-)_{d23} (R^{e12})_{4-d23} \cdots (Q2)$

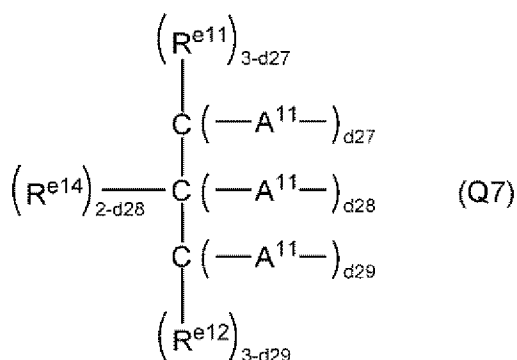
$N(-A^{12}-)_3 \cdots (Q3)$

$Z^1(-A^{13}-)_{d24} \cdots (Q4)$

$Si(-A^{12}-)_{d25} (R^{e13})_{4-d25} \cdots (Q5)$

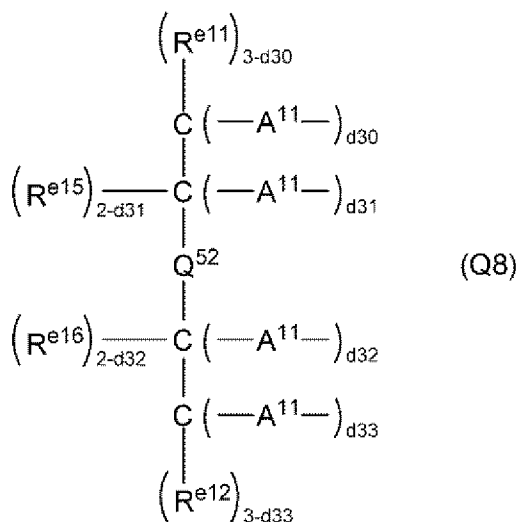
$CH(-A^{11}-)_2-Si(R^{e13})_{3-d26}(-A^{11}-)_{d26} \cdots (Q6)$

[0128] [化25]



[0129]

[化26]



[0130] ただし、式（Q1）～式（Q8）においては、 A^{11} 、 A^{12} 又は A^{13} が（ OCF_2 ）_{m31}・（ OCF_2CF_2 ）_{m32}と接続する。

ここで、 A^{11} は、単結合、 $-R^{40}-$ 、 $-B^{13}-R^{40}-$ であって、 R^{40} はアルキレン基、フルオロアルキレン基、もしくは炭素数2以上のアルキレン基又はフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e17}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e17}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、 B^{13} は、 $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ であり、

A^{12} は、単結合、又は $-R^{40}-$ であり、

A^{13} は、 A^{13} が結合する Z^1 における原子が炭素原子の場合は A^{11} であり、 A^{13} が結合する Z^1 における原子が窒素原子の場合は A^{12} であり、

Z^1 は、 A^{13} が直接結合する炭素原子又は窒素原子を有する $r1$ 価の環構造を有する基であり、

Q^{52} は、単結合、 $-O-$ 、アルキレン基、フルオロアルキレン基、もしくは炭素数2以上のアルキレン基又はフルオロアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e17}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e17}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、

R^{e11} は、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、 $R^{41}-T^{41}$ を有しないフルオロポリエーテル鎖、又は $r1$ が3～4となる範囲で $-Q^{52}-C(R^{e11})_{3-d21}(-A^{11})_{d21}$ の繰り返し構造を有する基であ

り、

R^{e12} は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、フルオロアルキル基、又は $R^{41}-T^{41}$ を有しないフルオロポリエーテル鎖であり、

R^{e13} は、アルキル基又はフルオロアルキル基であり、

R^{e14} 、 R^{e15} 、及び、 R^{e16} はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又はフルオロアルキル基であり、

R^{e17} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フルオロアルキル基又はフッ素置換されていてもよいフェニル基であり、

d_{21} は0～3の整数であり、 d_{22} は0～3の整数であって、 $d_{21} + d_{22}$ は3～4の整数であり、

d_{23} は3又は4であり、

d_{24} は3又は4であり、

d_{25} は3又は4であり、

d_{26} は1又は2であり、

d_{27} は1～3の整数であり、

d_{28} は1又は2であり、

d_{29} は1～3の整数であり、

d_{30} は1～3の整数であり、

d_{31} は1又は2であり、

d_{32} は1又は2であり、

d_{33} は1～3の整数である。

なお、 A^{11} が複数ある場合、当該複数ある A^{11} は互いに同一であっても異なってもよい。 A^{12} 、 A^{13} 、 R^{e11} 、 R^{e12} 、 R^{e13} についても同様である。

[0131] R^{40} のアルキレン基又はフルオロアルキレン基の炭素数は、化合物（1-3）を製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性、耐光性及び耐薬品性が更に優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレ

ン基の炭素数の下限値は2である。

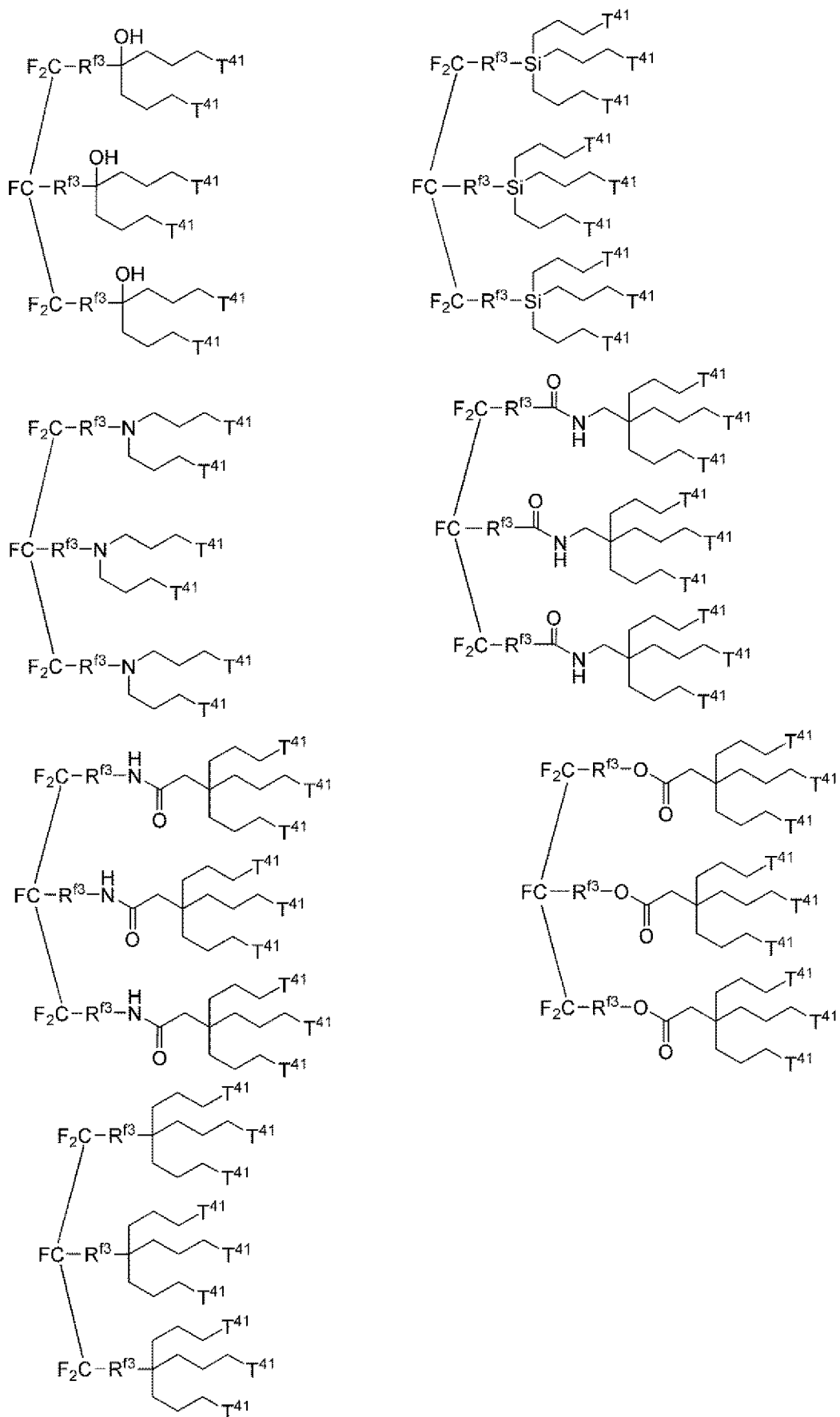
Z¹における環構造としては、上述した環構造が挙げられ、好ましい形態も同様である。

[0132] R^{e11}、R^{e12}、R^{e13}、R^{e14}、R^{e15}及びR^{e16}において、アルキル基又はフルオロアルキレン基の炭素数は、化合物(1-3)を製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましい。

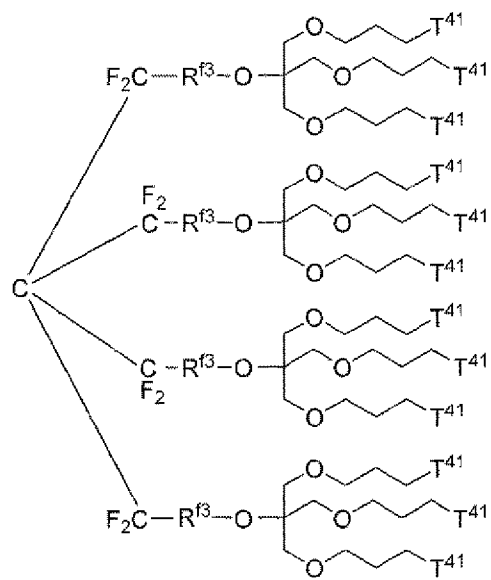
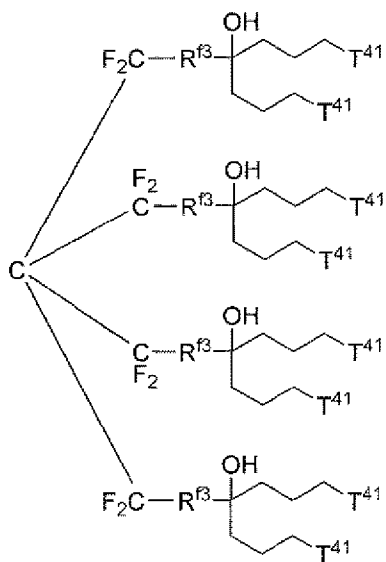
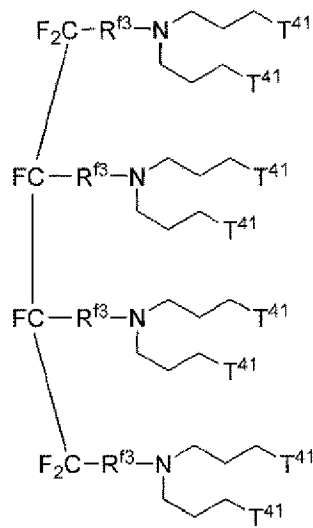
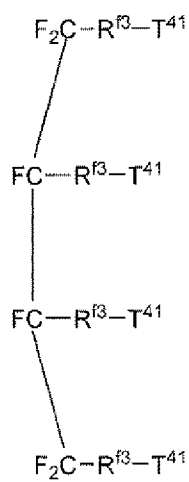
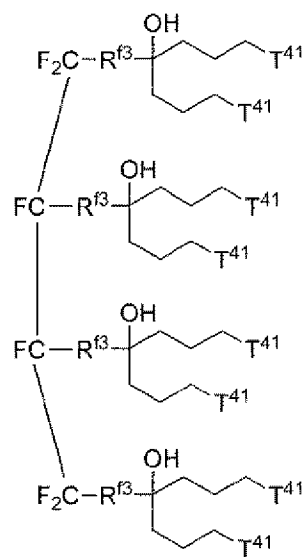
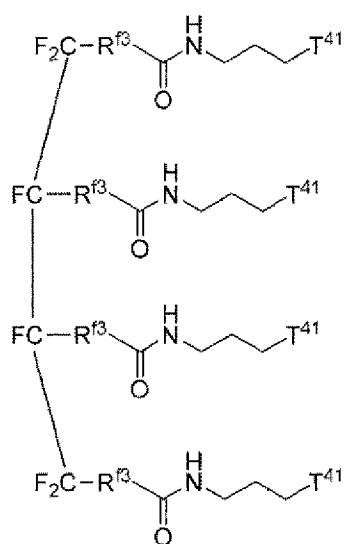
[0133] 化合物(1-3)としては、例えば、下記のもので挙げられる。ただしR^{f3}は(O C F₂)_{m31}・(O C F₂ C F₂)_{m32}-O-R⁴である。

[0134]

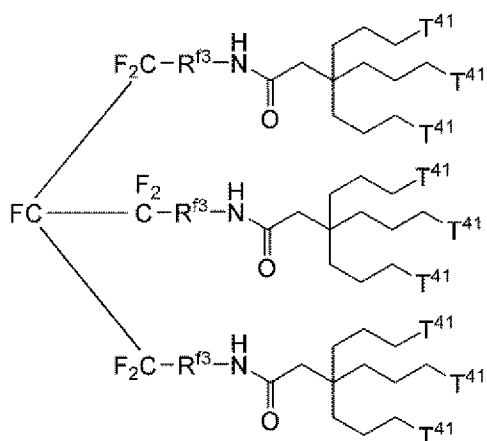
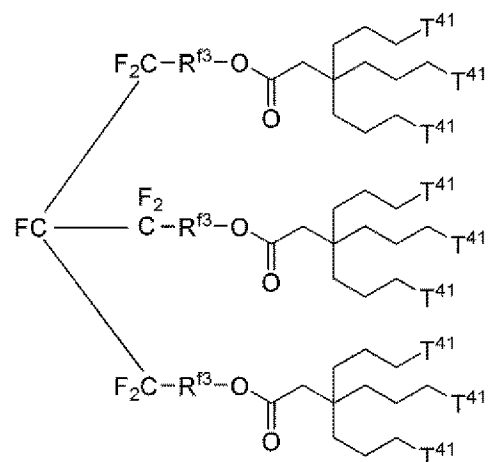
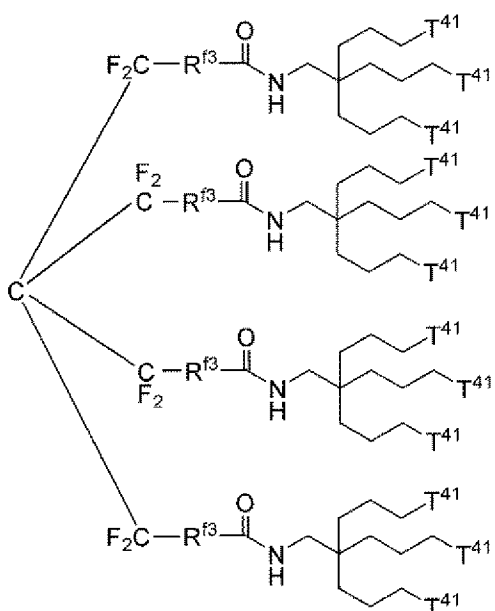
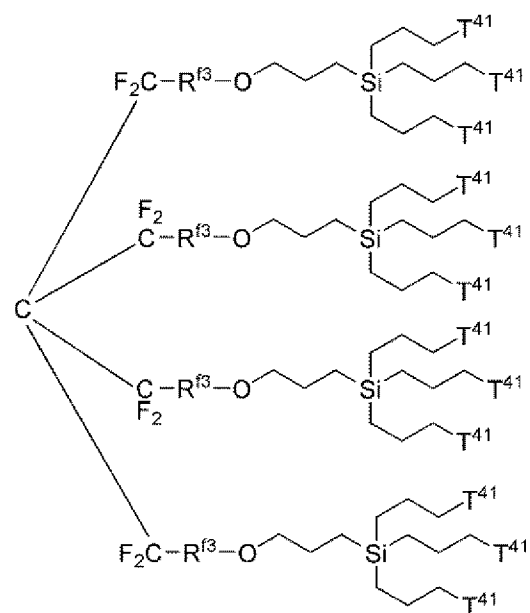
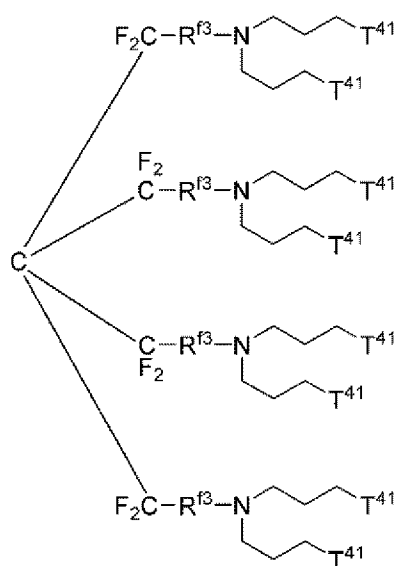
[化27]



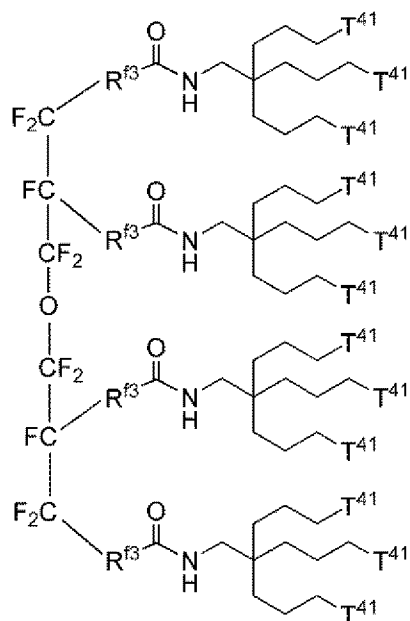
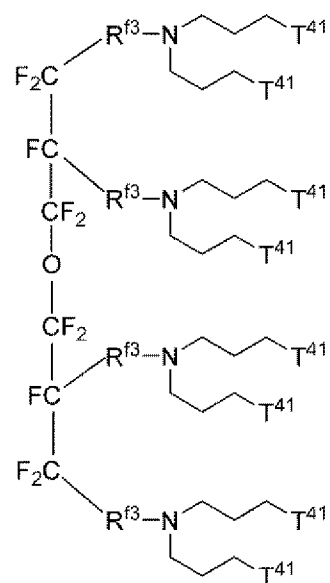
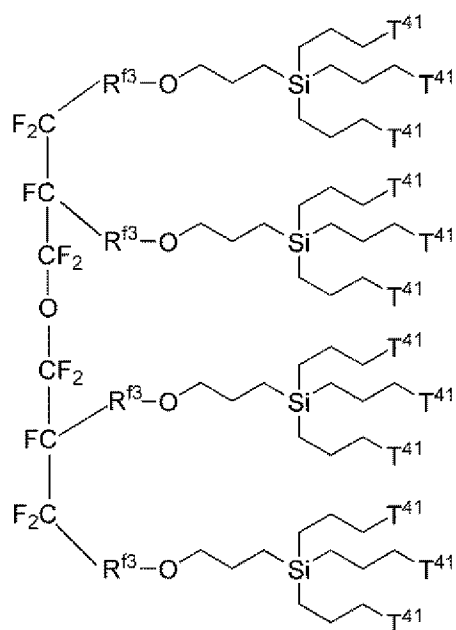
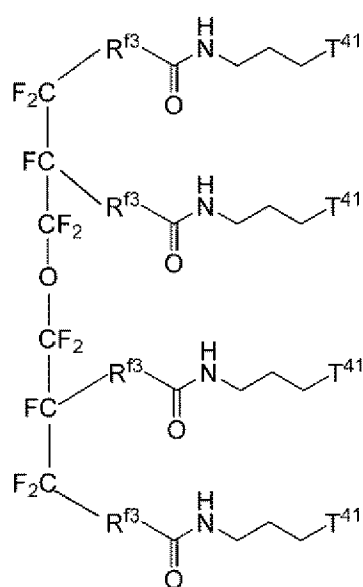
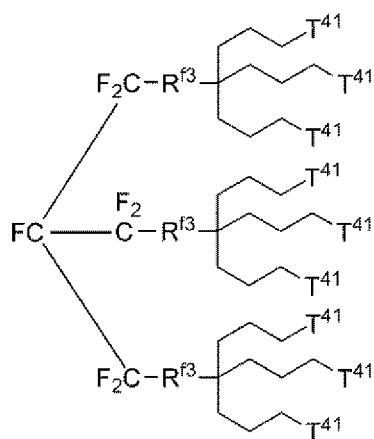
[0135] [化28]



[0136] [化29]



[0137] [化30]



[0138] 化合物（G 1 1）の合計の含有量は、本組成物の全質量に対して、表面層の潤滑性がより優れる点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。

化合物（G 1 1）の含有量は、本組成物の全質量に対して、99.9質量%以下が好ましく、99.5質量%以下がより好ましい。

[0139] （化合物A及び化合物B）

本組成物は、上記化合物（G 1 1）の中から2種以上の化合物を含む。この中から、 $m_{31}/m_{32}=M$ が最大の化合物Aと、前記Mが最小の化合物Bを決定する。具体的にはまず、液体クロマトグラフィーによって各化合物を分離し、本組成物中の各化合物を分離する。

次に、分離した各化合物について、 (OCF_2) の個数及び (OCF_2CF_2) の個数を $^{19}F-NMR$ によって測定して、各化合物における割合Mを求める。

このようにして求めた各化合物の割合Mの値に基づいて、割合Mが最大である化合物を化合物Aとし、割合Mが最小である化合物を化合物Bとする。本組成物の原料が入手できる場合は、原料から決定してもよい。

[0140] 上記化合物AのM（ $=M_A$ ）と、上記化合物BのM（ $=M_B$ ）との比（ M_A/M_B ）が1.35以上となる化合物を組み合わせることで、潤滑性に優れた表面層が形成できる。上記 M_A/M_B は潤滑性の点から、中でも、1.50以上が好ましく、2.00以上がより好ましく、4.00以上が更に好ましい。 M_A/M_B の上限は特に限定されないが、通常30以下であり、20以下が好ましく、10以下がより好ましい。

[0141] M_A の値は特に限定されないが、潤滑性の点から1.00以上が好ましく、1.10以上がより好ましく、1.15以上が更に好ましい。また、表面層の耐摩擦性がより優れる点から、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。

M_B の値は特に限定されないが、潤滑性の点から1.00未満が好ましく、0.98以下がより好ましく、0.95以下が更に好ましい。

中でも、 M_A が1.00以上、且つ、 M_B が1.00未満が好ましい。この場合、化合物Aのフルオロポリエーテル鎖は (OCF_2) の比率が高く、化合物Bのフルオロポリエーテル鎖は (OCF_2CF_2) の比率が高く、エーテル結合の位置にずれが生じやすくなり、よりスタッキングを生じにくく潤滑性がさらに向上する。

また、 M_A と M_B との差の絶対値は、表面層の潤滑性がより優れる点で、1～8が好ましく、1.5～7がより好ましく、2～6が更に好ましい。

[0142] 本組成物中の、化合物A及び化合物Bの含有量は、各々独立に、前記組成物の全質量に対して、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0%以上が更に好ましい。化合物A及び化合物Bを各々0.1質量%以上含むことで、潤滑性がより向上する。化合物A及び化合物Bの含有量の上限は特に限定されないが、各々独立に、前記組成物の全質量に対して、99.9質量%以下が好ましく、99.5質量%以下がより好ましい。ただし、化合物A及び化合物Bの合計の含有量は、組成物全量に対して100質量%以下である。

[0143] また、化合物Aと化合物Bの比率は、潤滑性の点から、化合物Bの含有量に対する化合物Aの含有量の質量比(A/B)は、0.01～100が好ましく、5～80がより好ましく、10～70が更に好ましい。上記質量比が下限値以上であれば、耐摩擦性がより優れ、上記質量比が上限値以下であれば、潤滑性がより優れる。

[0144] 化合物A及び化合物Bは、構造(G11)以外の構造についてはフルオロポリエーテル鎖と反応性シリル基を有すること以外は、特に制限されない。化合物Aと化合物Bとの組合せとしては、各々独立に上記分岐点P¹を有し、N、C又はSiが分岐点P¹となる化合物の組合せが挙げられる。

中でも、化合物A及び化合物Bは、各々独立に、式(1-1)の構造を有する化合物が好ましく、中でも、L¹が、式(L2)、式(L3)又は式(L5)であることがより好ましく、更に、A¹及びA²が、単結合、 $-B^3-R^{30}$ 、又は $-R^{33}-$ である化合物が好ましい。化合物(1-2)、化合物(1

－ 3）においても同様である。

化合物 A と化合物 B がいずれも式（ 1－ 1）で表される化合物の組み合わせとしては、下記の構造 1 ～ 4 の異なる構造の化合物の組み合わせや、同じ構造の中のフルオロポリエーテル鎖の異なる化合物の組み合わせが挙げられる。

構造 1：式（ 1－ 1）で L^1 が式（ L 2）であり、 d_6 が 3 であり、 A^1 が $-B^3-R^{30}-$ であり、 B^3 が $-C(O)NR^{e6}-$ であり、 R^{30} がアルキレン基である化合物、

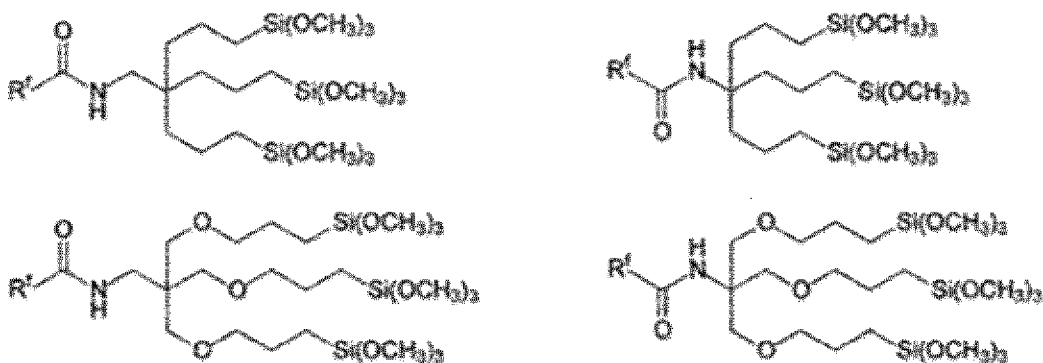
構造 2：式（ 1－ 1）で L^1 が式（ L 3）であり、 A^2 が $-C(O)-$ である化合物、

構造 3：式（ 1－ 1）で L^1 が式（ L 5）であり、 d_{11} が 2 であり、 R^{e3} が水酸基であり、 A^2 が単結合又は $-R^{33}-$ である化合物、

構造 4：式（ 1－ 1）で L^1 が式（ L 5）であり、 d_{11} が 3 であり、 A^2 が単結合又は $-R^{33}-$ である化合物。

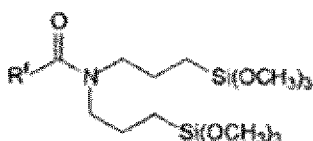
[0145] 構造 1 としては下記化合物が挙げられる。

[化 31]



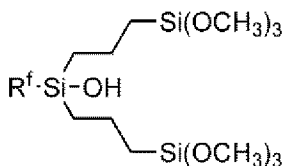
構造 2 としては、下記化合物が挙げられる。

[化 32]



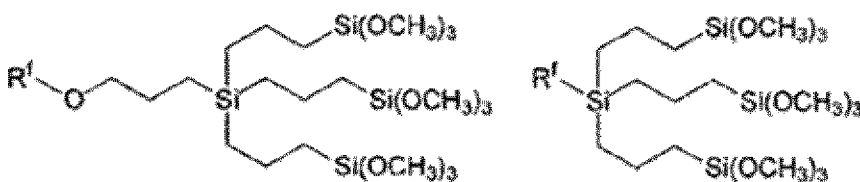
構造 3 としては、下記構造が挙げられる。

[化33]



構造 4 としては、下記構造が挙げられる。

[化34]



構造 1 と構造 2 の組み合わせとしては、構造 1 と構造 3 の組み合わせ、構造 1 と構造 4 の組み合わせ、構造 2 と構造 3 の組み合わせ、構造 2 と構造 4 の組み合わせ、構造 3 と構造 4 の組み合わせが挙げられる。

[0146] 化合物 A と化合物 B は、表面層の耐摩擦性及び撥水撥油性の少なくとも一方がより優れる点から、フルオロポリエーテル鎖における繰り返し単位数が異なる以外は、類似の化学構造を有することが好ましい。具体的には、化合物 A と化合物 B がいずれも式 (1-1) で表される化合物の組み合わせである第 1 態様、いずれも式 (1-2) で表される化合物の組み合わせである第 2 態様、いずれも式 (1-3) で表される化合物の組み合わせである第 3 態様が好ましい。

中でも、表面層の耐摩擦性及び撥水撥油性の少なくとも一方がより優れる点から、第 1 態様が好ましく、更に、化合物 A と化合物 B の L¹ が同一である化合物の組み合わせがより好ましい。

[0147] <その他の成分>

本組成物は、上記含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素化合物、及び、下記不純物の少なくとも一方を含んでいてもよい。不純物としては、上記含フッ素エーテル化合物及び他の含フッ素化合物の製造上不可避の化合物等が挙げられる。なお、本組成物は、後述する液状媒体を含まない。

[0148] 他の含フッ素化合物としては、上記含フッ素エーテル化合物の製造過程で

副生する含フッ素化合物（以下、「副生含フッ素化合物」ともいう。）、上記含フッ素エーテル化合物と同様の用途に用いられる公知の含フッ素化合物等が挙げられる。

他の含フッ素化合物としては、上記含フッ素エーテル化合物の特性を低下させるおそれが少ない化合物が好ましい。

[0149] 副生含フッ素化合物としては、上記含フッ素エーテル化合物の合成時ににおける未反応の含フッ素化合物等が挙げられる。本組成物が副生含フッ素化合物を含む場合、該副生含フッ素化合物を除去、もしくは該副生含フッ素化合物量を低減させるための精製工程を簡略化することができる。

[0150] 公知の含フッ素化合物としては、例えば、下記の文献に記載の化合物が挙げられる。

日本特開平 1 1 - 0 2 9 5 8 5 号公報に記載のパーフルオロポリエーテル変性アミノシラン、

日本特許第 2 8 7 4 7 1 5 号公報に記載のケイ素含有有機含フッ素ポリマー、

日本特開 2 0 0 0 - 1 4 4 0 9 7 号公報に記載の有機ケイ素化合物、

日本特開 2 0 0 0 - 3 2 7 7 7 2 号公報に記載のパーフルオロポリエーテル変性アミノシラン、

日本特表 2 0 0 2 - 5 0 6 8 8 7 号公報に記載のフッ素化シロキサン、

日本特表 2 0 0 8 - 5 3 4 6 9 6 号公報に記載の有機シリコン化合物、

日本特許第 4 1 3 8 9 3 6 号公報に記載のフッ素化変性水素含有重合体、

米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 2 9 6 7 2 号明細書、国際公開第 2 0 1 4 / 1 2 6 0 6 4 号、日本特開 2 0 1 4 - 0 7 0 1 6 3 号公報に記載の化合物、

国際公開第 2 0 1 1 / 0 6 0 0 4 7 号、国際公開第 2 0 1 1 / 0 5 9 4 3 0 号に記載のオルガノシリコン化合物、

国際公開第 2 0 1 2 / 0 6 4 6 4 9 号に記載の含フッ素オルガノシラン化合物、

日本特開 2012-72272 号公報に記載のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー、

国際公開第 2013/042732 号、国際公開第 2013/121984 号、国際公開第 2013/121985 号、国際公開第 2013/121986 号、国際公開第 2014/163004 号、日本特開 2014-080473 号公報、国際公開第 2015/087902 号、国際公開第 2017/038830 号、国際公開第 2017/038832 号、国際公開第 2017/187775 号に記載の含フッ素エーテル化合物、

日本特開 2014-218639 号公報、国際公開第 2017/022437 号、国際公開第 2018/079743 号、国際公開第 2018/143433 号に記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル含有シラン化合物、

日本特開 2015-199906 号公報、日本特開 2016-204656 号公報、日本特開 2016-210854 号公報、日本特開 2016-222859 号公報に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、

国際公開第 2018/216630 号、国際公開第 2019/039226 号、国際公開第 2019/039341 号、国際公開第 2019/039186 号、国際公開第 2019/044479 号、日本特開 2019-44158 号公報、国際公開第 2019/044479 号、国際公開第 2019/163282 号に記載の含フッ素エーテル化合物。

また、含フッ素化合物の市販品としては、信越化学工業社製の KY-100 シリーズ（KY-178、KY-185、KY-195 等）、AGC 社製の SURECO（登録商標）2101S などの SURECO AF シリーズ、ダイキン工業社製の オプツール（登録商標）DSX、オプツール（登録商標）AES、オプツール（登録商標）UF503、オプツール（登録商標）UD509 等が挙げられる。

[0151] 本組成物が上述の他の含フッ素化合物を含む場合、他の含フッ素化合物の含有量は、本組成物の全質量に対して、上記含フッ素エーテル化合物の特性

を十分に発揮できる点から、50質量%未満が好ましく、30質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましい。

[0152] <本組成物の製造方法>

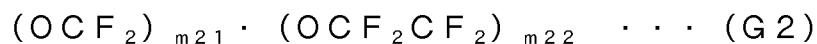
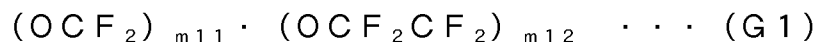
本組成物の製造方法（以下、本製造方法ともいう）は、フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有する含フッ素エーテル化合物を2種以上含む組成物の製造方法であって、

前記含フッ素エーテル化合物のうち、第1化合物が、下式（G1）で表される構造を有するフルオロポリエーテル鎖を有し、

前記含フッ素エーテル化合物のうち、第2化合物が、下式（G2）で表される構造を有するフルオロポリエーテル鎖を有し、

下式（G1）における m_{11} と下式（G2）における m_{21} とが異なる、及び／又は、下式（G1）における m_{12} と下式（G2）における m_{22} とが異なり、

前記第1化合物と前記第2化合物とを混合する、組成物の製造方法。



式（G1）において、 m_{11} は、前記第1化合物における (OCF_2) の平均個数を意味し、2以上の正数である。 m_{12} は、前記第1化合物における $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の平均個数を意味し、2以上の正数である。

式（G2）において、 m_{21} は、前記第2化合物における (OCF_2) の平均個数を意味し、2以上の正数である。 m_{22} は、前記第2化合物における $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の平均個数を意味し、2以上の正数である。

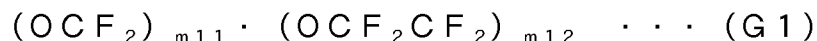
[0153] 上記本製造方法によれば、上記本組成物を簡易な方法で好適に製造できる。

本組成物は、上記第1化合物、上記第2化合物及び必要に応じて用いられる他の含フッ素化合物を混合して得られる。

[0154] （第1化合物）

第1化合物は、本組成物の原料上記含フッ素エーテル化合物の一種であり

、上記反応性シリル基と、下記構造（G1）と、を有するフルオロポリエーテル鎖と、を有する。



ただし、

$m11$ は、第1化合物における (OCF_2) の平均個数を意味し、2以上の正数であり、

$m12$ は、第1化合物における $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の平均個数を意味し、2以上の正数である。

第1化合物は前記本組成物の原料化合物であり、単体であってもよく、2種以上の含フッ素エーテル化合物を含む組成物であってもよい。

[0155] 式（G1）において、 (OCF_2) と $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の結合順序は任意である。例えば、式（G1）において (OCF_2) と $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ が交互に配置されてもよく、 (OCF_2) と $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ が各々ブロックに配置されてもよく、またランダムであってもよい。

$m11$ は、2以上の正数であり、2～100の正数が好ましく、3～80の正数がより好ましく、4～60の正数が更に好ましい。

$m12$ は、2以上の正数であり、2～100の正数が好ましく、3～80の正数がより好ましく、4～60の正数が更に好ましい。

$m11/m12$ の値は、1.0～10.0が好ましく、1.5～8.0がより好ましく、2.0～6.0が更に好ましい。

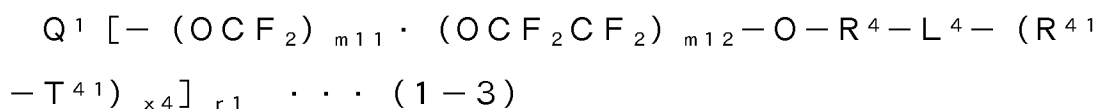
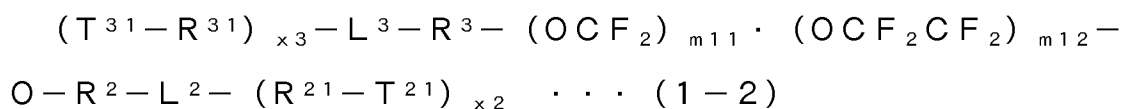
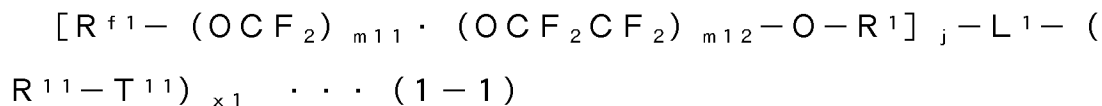
[0156] 第1化合物における (OCF_2) の平均個数及び $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の平均個数は、 ^{19}F -NMRによって測定される。

[0157] 第1化合物におけるフルオロポリエーテル鎖は、 (OCF_2) 及び $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 以外のオキシフルオロアルキレン単位（以下、「他のオキシフルオロアルキレン単位」ともいう。）を含んでいてもよい。

他のオキシフルオロアルキレン単位的具体例としては、上記式（f2）における $(\text{OG}^{f1})_{m1}$ （ただし、 G^{f1} が $-\text{CF}_2-$ である場合を除く。）、 $(\text{OG}^{f2})_{m2}$ （ただし、 G^{f2} が $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ である場合を除く。）、 $(\text{OG}$

$f^3)_{m3}$ 、 $(OG^{f4})_{m4}$ 、 $(OG^{f5})_{m5}$ 、 $(OG^{f6})_{m6}$ が挙げられる。 $G^{f1} \sim G^{f6}$ 及び $m1 \sim m6$ の定義は、上述した通りである。

[0158] 第1化合物は、上記の構成を満たすものであればよい。合成の容易性、化合物の取り扱いの容易性等の点からは、中でも下式(1-1)、下式(1-2)又は下式(1-3)で表される化合物であることが好ましい。



ただし、

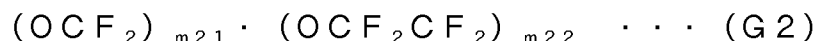
$(OCF_2)_{m11}$ 及び $(OCF_2CF_2)_{m12}$ は、前記式(G1)と同様であり、他の各符号は前記式(G11)と同様である。

[0159] 第1化合物の含有量は、本組成物の全質量に対して、表面層の潤滑性がより優れる点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。

第1化合物の含有量は、本組成物の全質量に対して、99.9質量%以下が好ましく、99.5質量%以下がより好ましい。

[0160] (第2化合物)

第2化合物は、上記含フッ素エーテル化合物の一種であり、上記反応性シリル基と、下記構造(G2)と、を有するフルオロポリエーテル鎖と、を有する。



ただし、

$m21$ は、第2化合物における (OCF_2) の平均個数を意味し、2以上の正数であり、

$m22$ は、第2化合物における (OCF_2CF_2) の平均個数を意味し、2

以上の正数である。

第2化合物は前記本組成物の原料化合物であり、単体であってもよく、2種以上の含フッ素エーテル化合物を含む組成物であってもよい。

[0161] 本製造方法において、式(G1)における m_{11} と式(G2)における m_{21} とが異なるか、及び／又は、式(G1)における m_{12} と式(G2)における m_{22} とが異なる。 m_{11} と m_{21} が異なる場合には、 m_{12} と m_{22} は同一であっても異なってもよく、 m_{12} と m_{22} が異なる場合には、 m_{11} と m_{21} は同一であっても異なってもよい。

[0162] 式(G2)において、 (OCF_2) と (OCF_2CF_2) の結合順序は任意である。例えば、式(G2)において (OCF_2) と (OCF_2CF_2) が交互に配置されてもよく、 (OCF_2) と (OCF_2CF_2) が各々ブロックに配置されてもよく、またランダムであってもよい。

m_{21} は、2以上の正数であり、2以上の正数であり、2～100の正数が好ましく、3～80の正数がより好ましく、4～60の正数が更に好ましい。

m_{22} は、2以上の正数であり、2～100の正数が好ましく、3～80の正数がより好ましく、4～60の正数が更に好ましい。

m_{21}/m_{22} の値は、1.0～10.0が好ましく、1.5～8.0がより好ましく、2.0～6.0が更に好ましい。

[0163] 第2化合物における (OCF_2) の平均個数及び (OCF_2CF_2) の平均個数は、第1化合物と同様の方法によって測定される。

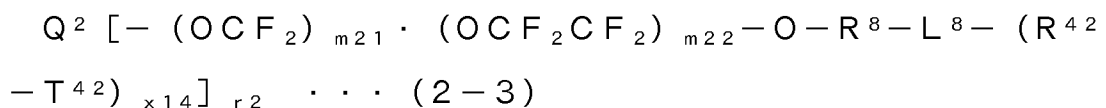
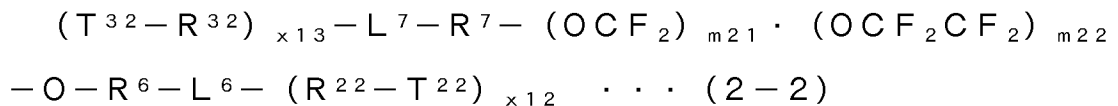
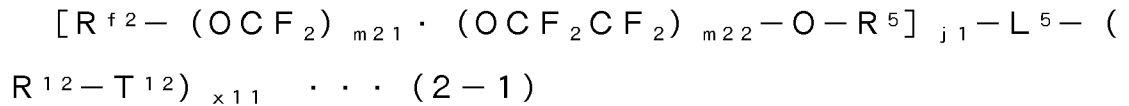
[0164] 第2化合物におけるフルオロポリエーテル鎖は、上記他のオキシフルオロアルキレン単位を含んでもよい。

[0165] 表面層の潤滑性がより優れる点から、第1化合物と第2化合物は少なくとも、式(G1)における m_{11}/m_{12} の値と、式(G2)における m_{21}/m_{22} の値と、が互いに異なることが好ましい。

m_{11}/m_{12} と m_{21}/m_{22} との差の絶対値は、表面層の潤滑性がより優れる点で、1～8が好ましく、1.5～7がより好ましく、2～6が更

に好ましい。

- [0166] 第2化合物は、上記の構成を満たすものであればよい。合成の容易性、化合物の取り扱いの容易性等の点からは、中でも下式(2-1)、下式(2-2)又は下式(2-3)で表される化合物であることが好ましい。



ただし、

$(OCF_2)_{m21}$ 及び $(OCF_2CF_2)_{m22}$ は、前記式(G2)と同様であり、他の各符号は前記式(G11)と同様である。

- [0167] 第2化合物の含有量は、本組成物の全質量に対して、表面層の潤滑性がより優れる点から、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。

第2化合物の含有量は、本組成物の全質量に対して、99.9質量%以下が好ましく、99.5質量%以下がより好ましい。

- [0168] 上記式(G1)における $m11/m12$ の値が、上記式(G2)における $m21/m22$ の値よりも小さい場合、第2化合物の含有量に対する、第1化合物の含有量の質量比(第1化合物の含有量/第2化合物の含有量)は、0.01~100が好ましく、5~80がより好ましく、10~70が更に好ましい。上記質量比が下限値以上であれば、耐摩擦性がより優れ、上記質量比が上限値以下であれば、潤滑性がより優れる。

- [0169] 本製造方法は、潤滑性に優れた表面層を形成しやすい本組成物を調製する点から、

前記第1化合物を構成する化合物のうち $m11/m12=M$ が最大の化合物と、

前記第2化合物を構成する化合物のうち $m_{21}/m_{22}=M$ が最大の化合物と、を比較して、前記Mの値が大きい方の化合物を化合物Aとしたときに、

前記化合物AのM ($=M_A$) が1.00以上であることが好ましい。

[0170] 本製造方法は、潤滑性に優れた表面層を形成しやすい本組成物を調製する点から、

前記第1化合物を構成する化合物のうち $m_{11}/m_{12}=M$ が最小の化合物と、

前記第2化合物を構成する化合物のうち $m_{21}/m_{22}=M$ が最小の化合物と、を比較して、前記Mの値が小さい方の化合物を化合物Bとしたときに、

前記化合物BのM ($=M_B$) が1.00未満であることが好ましい。

[0171] 本製造方法は、潤滑性に優れた表面層を形成しやすい本組成物を調製する点から、前記第1化合物が前記化合物Aを含み、前記第2化合物が前記化合物Bを含むことが好ましい。

[0172] また、潤滑性に優れた表面層を形成しやすい本組成物を調製する点から、前記 M_A と前記 M_B の比は、1.35以上が好ましく、1.50以上がより好ましく、2.00以上が更に好ましく、4.00以上が特に好ましい。

[0173] [コーティング液]

本発明のコーティング液（以下、「本コーティング液」ともいう。）は、本組成物と液状媒体とを含む。本コーティング液は、液状であればよく、溶液であってもよく、分散液であってもよい。

本コーティング液は、本組成物を含んでいればよく、含フッ素エーテル化合物の製造工程で生成した副生物等の不純物を含んでもよい。

[0174] 本組成物の含有量は、本コーティング液の全質量に対して、0.001～40質量%が好ましく、0.01～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。

[0175] 液状媒体としては、有機溶媒が好ましい。有機溶媒は、フッ素系有機溶媒

であってもよく、非フッ素系有機溶媒であってもよく、両溶媒を含んでもよい。

[0176] フッ素系有機溶媒の具体例としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコールが挙げられる。

フッ素化アルカンの具体例としては、炭素数4～8の化合物が好ましい。市販品としては、 $C_6F_{13}H$ （AGC社製、アサヒクリン（登録商標）AC-2000）、 $C_6F_{13}C_2H_5$ （AGC社製、アサヒクリン（登録商標）AC-6000）、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ （ケマーズ社製、バートレル（登録商標）XF）等が挙げられる。

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

フルオロアルキルエーテルとしては、炭素数4～12の化合物が好ましい。市販品としては、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ （AGC社製、アサヒクリン（登録商標）AE-3000）、 $C_4F_9OCH_3$ （3M社製、ノベック（登録商標）7100）、 $C_4F_9OC_2H_5$ （3M社製、ノベック（登録商標）7200）、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ （3M社製、ノベック（登録商標）7300）等が挙げられる。

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

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

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

[0177] 本コーティング液は、液状媒体を60～99.999質量%含むことが好ましく、85～99.99質量%含むことが好ましく、90～99.9質量%含むことがより好ましい。

[0178] 本コーティング液は、本組成物と液状媒体の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、それら以外の他の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、例えば、加水分解性シリル基の加水分解と縮合反応を促進する酸触媒や塩基性触媒等の公知の添加剤が挙げられる。

本コーティング液における、他の成分の含有量は、10質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

[0179] 本組成物と他の成分の合計の濃度（以下、「固形分濃度」ともいう。）は、0.001～40質量%が好ましく、0.01～20質量%がより好ましく、0.01～10質量%が更に好ましく、0.01～1質量%が特に好ましい。コーティング液の固形分濃度は、加熱前のコーティング液の質量と、120℃の対流式乾燥機にて4時間加熱した後の質量とから算出する値である。

[0180] [物品]

本発明の物品（以下、「本物品」ともいう。）は、基材と、基材上に配置された表面層と、を有し、基材と表面層との間に下地層を有することが好ましい。

表面層は、本組成物又は本コーティング液から形成される層であり、上記含フッ素エーテル化合物の縮合体を含む。

[0181] 基材の材質及び形状は、本物品の用途等に応じて適宜選択すればよい。基材の材質としては、ガラス、樹脂、サファイア、金属、セラミック、石、これらの複合材料が挙げられる。ガラスは化学強化されていてもよい。特に、撥水撥油性が求められる基材として、タッチパネル用基材、ディスプレイ用基材、電子機器の筐体を構成する基材等が挙げられる。タッチパネル用基材、ディスプレイ用基材は、透光性を有する。「透光性を有する」とは、JIS R3106：1998（ISO 9050：1990）に準じた垂直入

射型可視光透過率が25%以上であることを意味する。タッチパネル用基材の材料としては、ガラス又は透明樹脂が好ましい。

[0182] 基材は、下地層が設けられる面に、コロナ放電処理、プラズマ処理、プラズマグラフト重合処理等の表面処理を施したものであってもよい。表面処理を施した表面は、基材と下地層の接着性が更に優れ、その結果、表面層の耐摩擦性が更に向上する。表面処理としては、表面層の耐摩擦性が更に優れる点から、コロナ放電処理又はプラズマ処理が好ましい。

[0183] 下地層はケイ素を含む酸化物（好ましくは、酸化ケイ素）を含む層が好ましく、更に他の元素を有していてもよい。下地層が酸化ケイ素を含むことで、上記含フッ素エーテル化合物の反応性シリル基が脱水縮合し、下地層との間でSi-O-Si結合が形成され摩耗耐久性に優れた表面層が形成される。

[0184] 下地層中の酸化ケイ素の含有量は、65質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、85質量%以上が更に好ましく、90質量%以上が特に好ましい。酸化ケイ素の含有量が下限値以上であれば、下地層においてSi-O-Si結合が十分に形成され、下地層の機械特性が十分に確保される。酸化ケイ素の含有量は、他の元素の合計の含有量（酸化物の場合は酸化物換算した量）の合計を下地層の質量から除いた残部である。

[0185] 表面層の耐久性の点から、下地層中の酸化物は、更に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、白金族元素、ホウ素、アルミニウム、リン、チタン、ジルコニウム、鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、及びタングステンより選択される1種以上の元素を含むことが好ましい。これらの元素を含むことで、下地層と含フッ素エーテル化合物との結合が強くなり耐摩擦性が向上する。

[0186] 下地層の厚さは、1~200nmが好ましく、2~20nmがより好ましい。下地層の厚さが下限値以上であれば、下地層による接着性の向上効果が十分に得られやすい。下地層の厚さが上限値以下であれば、下地層自体の耐摩擦性が高くなる。下地層の厚さを測定する方法としては、電子顕微鏡（S

E M、T E M等)による下地層の断面観察による方法や、光干渉膜厚計、分光エリプソメータ、段差計等を用いる方法が挙げられる。

[0187] 下地層の形成方法は、例えば、基材の表面に、所望の下地層の組成を有する蒸着材料を蒸着する方法等が挙げられる。

蒸着法は一例として、真空蒸着法が挙げられる。真空蒸着法は、蒸着材料を真空槽内で蒸発させ、基材の表面に付着させる方法である。

蒸着時の温度（例えば、真空蒸着装置を用いる際には、蒸着材料を設置するボートの温度）は、100～3000℃が好ましく、250～3000℃がより好ましい。

蒸着時の圧力（例えば、真空蒸着装置を用いる際には、蒸着材料を設置する槽内の絶対圧）は、1Pa以下が好ましく、0.1Pa以下がより好ましい。

蒸着材料を用いて下地層を形成する場合、1つの蒸着材料を用いてもよいし、異なる元素を含む2つ以上の蒸着材料を用いてもよい。

蒸着材料の蒸発方法としては、高融点金属製の抵抗加熱用ボート上で蒸着材料を熔融し、蒸発させる抵抗加熱法、電子ビームを蒸着材料に照射し、蒸着材料を直接加熱して表面を熔融し、蒸発させる電子銃法等が挙げられる。蒸着材料の蒸発方法としては、局所的に加熱できるため高融点物質も蒸発できる点、電子ビームが当たっていないところは低温であるため容器との反応や不純物の混入のおそれがない点から、電子銃法が好ましい。電子銃法に用いる蒸着材料としては、気流が生じて飛散しにくい点から、熔融粒状体又は焼結体が好ましい。

[0188] 表面層は、上記含フッ素エーテル化合物の縮合体を含む。含フッ素エーテル化合物の縮合体は、含フッ素エーテル化合物中の加水分解性シリル基が加水分解反応することによってシラノール基（Si—OH）が形成され、シラノール基が分子間で縮合反応してSi—O—Si結合が形成された構造、及び、含フッ素エーテル化合物中のシラノール基が基材又は下地層の表面のシラノール基又はSi—OM基（ただし、Mはアルカリ金属元素である。）と

縮合反応して Si-O-Si 結合が形成された構造を含む。また、表面層は含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素化合物の縮合体を含んでいてもよい。すなわち、表面層は、反応性シリル基を有する含フッ素化合物を、含フッ素化合物の反応性シリル基の一部又は全部が縮合反応した状態で含む。

[0189] 表面層の厚さは、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ がより好ましい。表面層の厚さが下限値以上であれば、表面層による効果が十分に得られる。表面層の厚さが上限値以下であれば、利用効率が高い。

表面層の厚さは、薄膜解析用X線回折計で得られた厚さである。表面層の厚さは、薄膜解析用X線回折計を用いて、X線反射率法によって反射X線の干渉パターンを得て、干渉パターンの振動周期から算出できる。

[0190] 本物品はタッチパネルであることが好ましい。この場合、表面層はタッチパネルの指で触れる面を構成する部材の表面に形成されていることが好ましい。

[0191] [物品の製造方法]

本物品の製造方法は、本組成物又は本コーティング液を用いて、ドライコーティング法又はウェットコーティング法により、基材上に表面層を形成する方法である。

[0192] 本組成物は、ドライコーティング法にそのまま用いることができる。本組成物は、ドライコーティング法によって密着性に優れた表面層を形成するのに好適である。ドライコーティング法としては、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の手法が挙げられる。含フッ素エーテル化合物の分解を抑える点、及び装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好適に利用できる。

真空蒸着には、鉄や鋼等の金属材料からなる金属多孔体に本組成物を担持させたペレット状物質を使用してもよい。本組成物を担持させたペレット状物質は、金属多孔体に本組成物の溶液を含浸し、乾燥して液状媒体を除去することにより製造できる。本組成物の溶液としては、本コーティング液を用いることができる。

[0193] 本コーティング液は、ウェットコーティング法に好適に用いることができ

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

[0194] 表面層の耐摩擦性を向上させるために、必要に応じて、含フッ素エーテル化合物と基材（又は下地層）との反応を促進するための操作を行ってもよい。該操作としては、加熱、加湿、光照射等が挙げられる。例えば、水分を有する大気中で表面層が形成された基材を加熱して、加水分解性基の加水分解反応、基材の表面の水酸基等とシラノール基との反応、シラノール基の縮合反応によるシロキサン結合の生成、等の反応を促進できる。

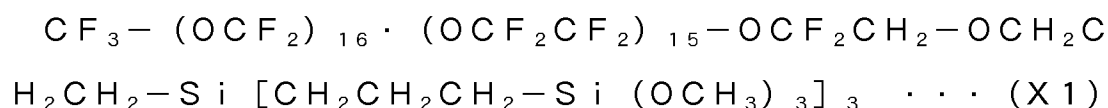
表面処理後、表面層中の化合物であって他の化合物や基材と化学結合していない化合物は、必要に応じて除去してもよい。具体的な方法としては、表面層に溶媒をかけ流す方法、溶媒をしみ込ませた布でふき取る方法等が挙げられる。

実施例

[0195] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1～9、及び例15～17は実施例であり、例10～14は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。なお、後述する表中における各成分の配合量は、質量基準を示す。

[0196] [化合物X1の製造]

特許第5761305号の合成例15に記載の方法と同様にして、化合物X1を得た。



式(X1)中、(OCF₂)及び(OCF₂CF₂)の括弧に付した数値はそれぞれ、化合物X1における(OCF₂)及び(OCF₂CF₂)の平均個数を意味する。

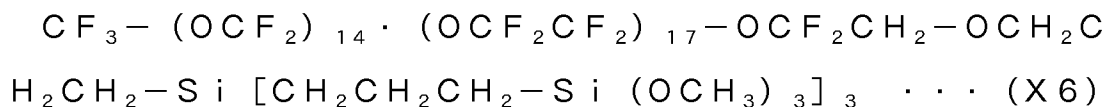
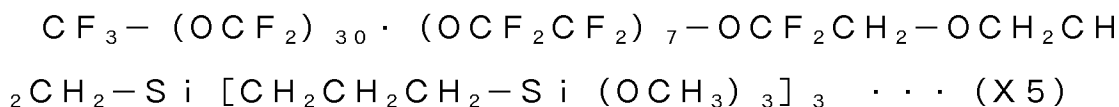
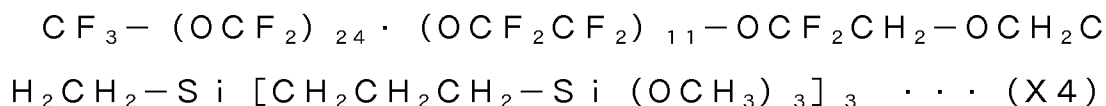
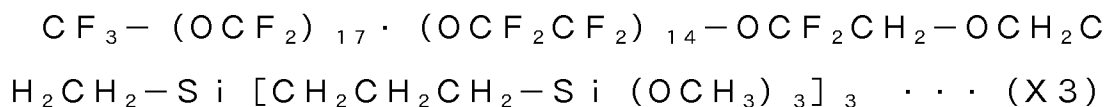
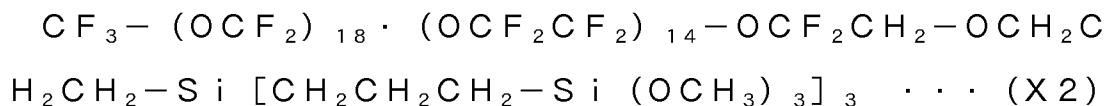
[0197] 化合物X1における(OCF₂)及び(OCF₂CF₂)の平均個数は、¹⁹F

—NMRによって求めた。

[0198] また、液体クロマトグラフィーによって、化合物X1中における (OCF_2) の個数及び (OCF_2CF_2) の個数のうち少なくとも一方が互いに異なる化合物を分離し、分離した各化合物について、 (OCF_2) の個数及び (OCF_2CF_2) の個数を ^{19}F -NMRによって測定して、各化合物における割合Mを求めた。化合物X1を構成する化合物における、割合Mの最大値と最小値を表1に記す。

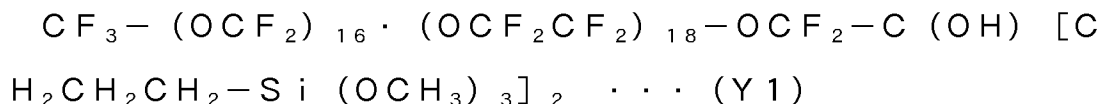
[0199] [化合物X2～X6の製造]

(OCF_2) 及び (OCF_2CF_2) の平均個数が以下のようにになるように、使用する原料のパーフルオロポリエーテル変性アリルオキシ体を変更した以外は、化合物X1の製造と同様にして、化合物X2～X6を得た。



式(X2)～(X6)中、 (OCF_2) 及び (OCF_2CF_2) の括弧に付した数値はそれぞれ、化合物X2～X6における (OCF_2) 及び (OCF_2CF_2) の平均個数を意味する。

[0200] 特開2015-199906の実施例1に記載の方法と同様にして、化合物Y1を得た。



式 (Y 1) 中、 (OCF_2) 及び (OCF_2CF_2) の括弧に付した数値はそれぞれ、化合物 Y 1 における (OCF_2) 及び (OCF_2CF_2) の平均個数を意味する。

[0201] 化合物 X 2 ～ X 6 および化合物 Y 1 における (OCF_2) 及び (OCF_2CF_2) の平均個数は、化合物 X 1 と同様の方法で求めた。

また、化合物 X 2 ～ X 6 および化合物 Y 1 における割合 M の最大値及び最小値についても、化合物 X 1 と同様の方法で求めた。

[0202] [表1]

表1

	mA	mB	割合Mの最小値	割合Mの最大値
化合物X 1	16	15	0.94	1.21
化合物X 2	18	14	1.13	1.46
化合物X 3	17	14	1.07	1.38
化合物X 4	24	11	1.92	2.50
化合物X 5	30	7	3.63	5.17
化合物X6	14	17	0.72	0.94
化合物Y1	16	18	0.79	1.00

[0203] 表 1 中、「mA」は各化合物中の (OCF_2) の平均個数を意味し、「mB」は各化合物中の (OCF_2CF_2) の平均個数を意味する。

[0204] [組成物 1 ～ 1 1 の製造]

表 2 に記載の組成となるように含フッ素エーテル化合物を混合して、組成物 1 ～ 1 1 を得た。

[0205]

[表2]

表 2

	種類	質量%
組成物1	化合物X1	50
	化合物X2	50
	合計	100
組成物2	化合物X1	50
	化合物X3	50
	合計	100
組成物3	化合物X1	50
	化合物X4	50
	合計	100
組成物4	化合物X1	50
	化合物X5	50
	合計	100
組成物5	化合物X1	30
	化合物X2	70
	合計	100
組成物6	化合物X1	30
	化合物X3	70
	合計	100
組成物7	化合物X1	30
	化合物X4	70
	合計	100
組成物8	化合物X1	30
	化合物X5	70
	合計	100
組成物9	化合物Y1	50
	化合物X5	50
	合計	100
組成物10	化合物X1	70
	化合物X5	30
	合計	100
組成物11	化合物X6	50
	化合物X2	50
	合計	100

[0206] [例1～例8、及び例15～17]

真空蒸着装置内に、基材（無アルカリガラス（イーグルXG：製品名、コーニング社製、50mm×50mm、厚さ0.5mm））を配置し、真空蒸着装置内を 5×10^{-3} Pa以下の圧力になるまで排気した。基材の一方の主面に対向するように距離1000mmの位置に、表3に記載の各組成物を収容した蒸着用容器を抵抗加熱によって300℃に加熱し、組成物を真空蒸着させて、基材上の組成物の厚さが10nmとなった時点で製膜を終了した。その後、組成物が堆積した基材を、温度200℃で30分間加熱（後処理）

して、表面層付き基材（物品）を得た。

[0207] [例 9]

表 1 に記載の組成物と、液状媒体としての $C_4F_9OC_2H_5$ （ノベック 7200：製品名、3M社製）とを混合して、コーティング剤中の組成物の含有量が 0.1 質量%であるコーティング液を調製した。基材としては無アルカリガラス（イーグル XG：製品名、コーニング社製、50mm×50mm、厚さ 0.5mm）を準備した。

基材の一方の主面にノードソン社製スプレーを用いて、コーティング剤を塗付量 6.0g/秒でスプレーコートした後、基材上に形成されたコーティング剤の塗膜を 120℃で 10 分間乾燥させ、表面層付き基材（物品）を得た。表面層の厚さは 10nm であった。

[0208] [例 10～12]

組成物の代わりに表 1 に記載の化合物を用いた以外は、例 1～8 と同様にして、表面層付き基材（物品）を得た。

[0209] [例 13～14]

組成物の代わりに表 1 に記載の化合物を用いた以外は、例 9 と同様にして、表面層付き基材（物品）を得た。

[0210] 例 1～17 の表面層付き基材を用いて、以下の評価試験を実施した。

[0211] <初期水接触角>

表面層の表面に置いた約 2 μ L の蒸留水の接触角を、接触角測定装置（協和界面科学社製、DM-500）を用いて測定した。表面層の表面における異なる 5 箇所で行い、その平均値を算出して、初期接触角とした。接触角の算出には 2 θ 法を用いた。得られた初期接触角の値に基づいて、以下の評価基準にしたがって撥水性を評価した。

A（優良）：115度以上。

B（良）：110度以上115度未満。

C（可）：100度以上110度未満。

D（不可）：100度未満。

[0212] <耐摩擦性（スチールウール）>

表面層について、JIS L0849:2013 (ISO 105-X12:2001) に準拠して往復式トラバース試験機（ケイエヌテ社製）を用い、スチールウールボンスター（#0000）を圧力：98.07 kPa、速度：320 cm/分で1万回往復させた後、水接触角を測定した。摩擦後の撥水性（水接触角）の低下が小さいほど摩擦による性能の低下が小さく、耐摩擦性に優れる。評価基準は下記の通りである。

A（優良）：1万回往復後の水接触角の変化が2度以下。

B（良）：1万回往復後の水接触角の変化が2度超5度以下。

C（可）：1万回往復後の水接触角の変化が5度超10度以下。

D（不可）：1万回往復後の水接触角の変化が10度超。

[0213] <耐摩擦性（消しゴム）>

表面層について、JIS L0849:2013 (ISO 105-X12:2001) に準拠して往復式トラバース試験機（ケイエヌテ社製）を用い、Rubber Eraser (Minoan社製) を荷重：4.9 N、速度：60回毎分 (rpm) で3万回往復させた後、水接触角を測定した。摩擦後の撥水性（水接触角）の低下が小さいほど摩擦による性能の低下が小さく、耐摩擦性に優れる。評価基準は下記の通りである。

A（優良）：1万回往復後の水接触角の変化が2度以下。

B（良）：1万回往復後の水接触角の変化が2度超5度以下。

C（可）：1万回往復後の水接触角の変化が5度超10度以下。

D（不可）：1万回往復後の水接触角の変化が10度超。

[0214] <潤滑性>

人工皮膚（出光テクノファイン社製、PBZ13001）に対する表面層の動摩擦係数を、荷重変動型摩擦摩耗試験システム（新東科学社製、HHS2000）を用い、接触面積：3 cm×3 cm、荷重：0.98 Nの条件で測定した。動摩擦係数が小さいほど潤滑性に優れる。

[0215]

[表3]

表3

	組成物、又は 化合物の種類	M _B	M _A	M _A / M _B	表面層 形成方法	初期 水接触角	耐摩耗性 (消しゴム)	耐摩耗性 (スライル)	潤滑性
例1	組成物1	0.94	1.46	1.56	真空蒸着	A	A	A	0.020
例2	組成物2	0.94	1.38	1.48	真空蒸着	A	A	A	0.021
例3	組成物3	0.94	2.50	2.67	真空蒸着	A	A	A	0.019
例4	組成物4	0.94	5.17	5.51	真空蒸着	A	A	A	0.017
例5	組成物5	0.94	1.46	1.56	真空蒸着	A	A	A	0.019
例6	組成物6	0.94	1.38	1.48	真空蒸着	A	A	A	0.020
例7	組成物7	0.94	2.50	2.67	真空蒸着	A	A	A	0.018
例8	組成物8	0.94	5.17	5.51	真空蒸着	A	A	A	0.016
例9	組成物1	0.94	1.46	1.56	スプレー塗布	A	A	A	0.021
例10	化合物X1	0.94	1.21	1.30	真空蒸着	A	A	A	0.022
例11	化合物X2	1.13	1.46	1.29	真空蒸着	A	A	A	0.022
例12	化合物X3	1.07	1.38	1.30	真空蒸着	A	A	A	0.022
例13	化合物X1	0.94	1.21	1.30	スプレー塗布	A	A	A	0.025
例14	化合物X2	1.13	1.46	1.29	スプレー塗布	A	A	A	0.025
例15	組成物9	0.79	5.17	6.54	真空蒸着	A	A	A	0.017
例16	組成物10	0.94	5.17	5.51	真空蒸着	A	A	A	0.020
例17	組成物11	0.72	1.46	2.02	真空蒸着	A	A	A	0.018

[0216] 表3に示す通り、(OCF₂)と(OCF₂CF₂)の比率の異なる2種以上の含フッ素エーテル化合物を含み、(OCF₂)の比率が最大の化合物Aと、(OCF₂CF₂)の比率が最大の化合物Bとを組み合わせ、化合物Aの(O

CF_2) と $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の比 M_A と、化合物 B の (OCF_2) と $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の比 M_B との比 (M_A/M_B) が 1.35 以上である場合に、動摩擦係数が低くなり潤滑性に優れた表面層を形成できるのが確認された（例 1～9、及び例 15～17）。

[0217] この出願は、2022年1月5日に出願された日本出願特願2022-442を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有する含フッ素エーテル化合物を2種以上含む組成物であって、
 前記含フッ素エーテル化合物のうち、少なくとも2種が、下式（G 1 1）で表される構造を含むフルオロポリエーテル鎖を有し、

$$m_{31} / m_{32} = M$$
 が最大の含フッ素エーテル化合物を化合物A、前記Mが最小の含フッ素エーテル化合物を化合物Bとしたときに、
 前記化合物AのM（ $=M_A$ ）と、前記化合物BのM（ $=M_B$ ）との比（ M_A/M_B ）が1.35以上である、組成物。

$$(OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}} \cdots (G11)$$
 式（G 1 1）において、
 m_{31} は（ OCF_2 ）の個数を意味し、2以上の整数であり、
 m_{32} は（ OCF_2CF_2 ）の個数を意味し、2以上の整数である。
 。
- [請求項2] 前記 M_A が、1.00以上である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記 M_B が、1.00未満である、請求項1又は2に記載の組成物。
 。
- [請求項4] 前記 M_A/M_B が、1.50以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項5] 前記 M_A/M_B が、2.00以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記 M_A/M_B が、4.00以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項7] 前記化合物A及び前記化合物Bの含有量がそれぞれ、前記組成物の全質量に対して、0.1質量%以上である、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項8] 前記化合物Bの含有量に対する、前記化合物Aの含有量の質量比が、0.01～100である、請求項1～7のいずれか一項に記載の組

成物。

[請求項9]

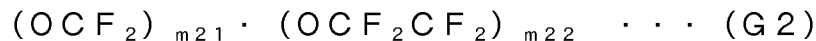
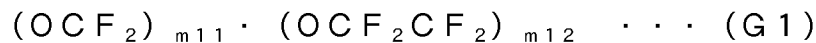
フルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、を有する含フッ素エーテル化合物を2種以上含む組成物の製造方法であって、

前記含フッ素エーテル化合物のうち、第1化合物が、下式（G1）で表される構造を有するフルオロポリエーテル鎖を有し、

前記含フッ素エーテル化合物のうち、第2化合物が、下式（G2）で表される構造を有するフルオロポリエーテル鎖を有し、

下式（G1）における m_{11} と下式（G2）における m_{21} とが異なる、及び／又は、下式（G1）における m_{12} と下式（G2）における m_{22} とが異なり、

前記第1化合物と前記第2化合物とを混合する、組成物の製造方法。



式（G1）において、 m_{11} は、前記第1化合物における (OCF_2) の平均個数を意味し、2以上の正数である。 m_{12} は、前記第1化合物における $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の平均個数を意味し、2以上の正数である。

式（G2）において、 m_{21} は、前記第2化合物における (OCF_2) の平均個数を意味し、2以上の正数である。 m_{22} は、前記第2化合物における $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ の平均個数を意味し、2以上の正数である。

[請求項10]

前記第1化合物を構成する化合物のうち $m_{11}/m_{12}=M$ が最大の化合物と、

前記第2化合物を構成する化合物のうち $m_{21}/m_{22}=M$ が最大の化合物と、を比較して、前記Mの値が大きい方の化合物を化合物Aとしたときに、

前記化合物AのM（ $=M_A$ ）が1.00以上である、請求項9に記

載の組成物の製造方法。

[請求項11] 前記第1化合物を構成する化合物のうち $m_{11} / m_{12} = M$ が最小の化合物と、

前記第2化合物を構成する化合物のうち $m_{21} / m_{22} = M$ が最小の化合物と、を比較して、前記Mの値が小さい方の化合物を化合物Bとしたときに、

前記化合物BのM ($=M_B$) が1.00未満である、請求項9又は10に記載の組成物の製造方法。

[請求項12] 前記第1化合物が前記化合物Aを含み、
前記第2化合物が前記化合物Bを含む、請求項11に記載の組成物の製造方法。

[請求項13] 前記 M_A / M_B が、1.35以上である、請求項12に記載の組成物の製造方法。

[請求項14] 前記 M_A / M_B が、1.50以上である、請求項12又は13に記載の組成物の製造方法。

[請求項15] 前記 M_A / M_B が、2.00以上である、請求項12～14のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

[請求項16] 前記 M_A / M_B が、4.00以上である、請求項12～15のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

[請求項17] 前記第1化合物及び前記第2化合物の含有量がそれぞれ、前記組成物の全質量に対して、0.1質量%以上である、請求項12～16のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

[請求項18] 前記第2化合物の含有量に対する、前記第1化合物の含有量の質量比が、0.01～100である、請求項12～17のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

[請求項19] 請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物と、液状媒体と、を含むことを特徴とする、コーティング液。

[請求項20] 請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物又は請求項19に記載

のコーティング液から形成された表面層を基材上に有することを特徴とする、物品。

[請求項21] 前記物品がタッチパネルであり、前記タッチパネルの指で触れる面を構成する部材の表面に前記表面層を有する、請求項20に記載の物品。

[請求項22] 請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物又は請求項19に記載のコーティング液を用いて、ドライコーティング法又はウェットコーティング法により、基材上に表面層を形成することを特徴とする、物品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08L 71/00*(2006.01)i; *C09D 171/00*(2006.01)i; *C23C 14/12*(2006.01)i; *C23C 14/24*(2006.01)i

FI: C08L71/00 Z; C23C14/12; C23C14/24 Z; C09D171/00

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)

C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10; C23C14/00-14/58

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/077947 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 25 April 2019 (2019-04-25) claims, paragraphs [0086], [0090], [0092], table 1, example 2	1-4, 7-14, 17-22
A		5, 6, 15, 16
A	JP 2013-136833 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 11 July 2013 (2013-07-11) claims	1-22
A	WO 2018/168497 A1 (AGC INC.) 20 September 2018 (2018-09-20) claims	1-22
A	JP 2012-072272 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 12 April 2012 (2012-04-12) claims	1-22
A	WO 2018/066479 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 12 April 2018 (2018-04-12) claims	1-22
A	WO 2017/094371 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 June 2017 (2017-06-08) claims	1-22

☒ 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

14 February 2023

Date of mailing of the international search report

28 February 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047649

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/168514 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 14 November 2013 (2013-11-14) claims	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/047649

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019/077947	A1	25 April 2019	CN	111315834	A	
				KR	10-2020-0072515	A	
				TW	201927942	A	
JP	2013-136833	A	11 July 2013	US	2013/0136928	A1	
				claims			
				JP	2016-94669	A	
				EP	2641944	A2	
				CN	103146305	A	
				KR	10-2013-0061081	A	
				TW	201335167	A	
WO	2018/168497	A1	20 September 2018	CN	110402271	A	
				KR	10-2019-0125297	A	
				TW	201839051	A	
				JP	2020-29565	A	
				JP	2022-1653	A	
JP	2012-072272	A	12 April 2012	US	2012/0077041	A1	
				claims			
				EP	2436716	A1	
				KR	10-2012-0032442	A	
				CN	102558877	A	
				TW	201213446	A	
WO	2018/066479	A1	12 April 2018	CN	109790443	A	
				KR	10-2019-0060768	A	
				TW	201829719	A	
WO	2017/094371	A1	08 June 2017	CN	108368379	A	
				KR	10-2018-0087283	A	
				TW	201736537	A	
WO	2013/168514	A1	14 November 2013	JP	2013-253228	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 71/00(2006.01)i; C09D 171/00(2006.01)i; C23C 14/12(2006.01)i; C23C 14/24(2006.01)i FI: C08L71/00 Z; C23C14/12; C23C14/24 Z; C09D171/00		
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）） C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10; C23C14/00-14/58		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/077947 A1（信越化学工業株式会社）25.04.2019（2019-04-25） 請求の範囲，[0086]，[0090]，[0092]，表1，実施例2	1-4，7-14，17-22
A		5，6，15，16
A	JP 2013-136833 A（信越化学工業株式会社）11.07.2013（2013-07-11） 特許請求の範囲	1-22
A	WO 2018/168497 A1（AGC株式会社）20.09.2018（2018-09-20） 請求の範囲	1-22
A	JP 2012-072272 A（信越化学工業株式会社）12.04.2012（2012-04-12） 特許請求の範囲	1-22
A	WO 2018/066479 A1（信越化学工業株式会社）12.04.2018（2018-04-12） 請求の範囲	1-22
A	WO 2017/094371 A1（信越化学工業株式会社）08.06.2017（2017-06-08） 請求の範囲	1-22
A	WO 2013/168514 A1（ダイキン工業株式会社）14.11.2013（2013-11-14） 請求の範囲	1-22
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 14.02.2023		国際調査報告の発送日 28.02.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 常見 優 4J 3340 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047649

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/077947	A1	25.04.2019	CN	111315834	A	
				KR	10-2020-0072515	A	
				TW	201927942	A	
JP	2013-136833	A	11.07.2013	US	2013/0136928	A1	
				Claims			
				JP	2016-94669	A	
				EP	2641944	A2	
				CN	103146305	A	
				KR	10-2013-0061081	A	
				TW	201335167	A	
WO	2018/168497	A1	20.09.2018	CN	110402271	A	
				KR	10-2019-0125297	A	
				TW	201839051	A	
				JP	2020-29565	A	
				JP	2022-1653	A	
JP	2012-072272	A	12.04.2012	US	2012/0077041	A1	
				Claims			
				EP	2436716	A1	
				KR	10-2012-0032442	A	
				CN	102558877	A	
				TW	201213446	A	
WO	2018/066479	A1	12.04.2018	CN	109790443	A	
				KR	10-2019-0060768	A	
				TW	201829719	A	
WO	2017/094371	A1	08.06.2017	CN	108368379	A	
				KR	10-2018-0087283	A	
				TW	201736537	A	
WO	2013/168514	A1	14.11.2013	JP	2013-253228	A	