

(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
2012年6月21日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/081524 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/12 (2006.01) *C07F 7/18* (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) *C08G 77/24* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 183/08* (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078612
- (22) 国際出願日: 2011年12月9日(09.12.2011)
- (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 2010-278578 2010年12月14日(14.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 星野 泰輝(HOSHINO, Taiki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 竹田 洋介(TAKEDA, Yosuke) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岸川 知子(KISHIKAWA, Noriko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 音澤 信行(OTOZAWA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 白川

大祐(SHIRAKAWA, Daisuke) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING COMPOUND, COATING COMPOSITION, BASE MATERIAL HAVING WATER-REPELLENT LAYER, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素化合物、コーティング用組成物、撥水層付き基材およびその製造方法

(57) Abstract: Provided are a fluorine-containing compound, a coating composition, a base material having a water-repellent layer, and a method for producing the same, in which a water-repellent layer having sufficient water-repellency (in particular, dynamic water repellency), wear resistance, and weather resistance can be formed, and which has a relatively low environmental impact. The present invention uses a fluorine-containing compound represented by $R^F-Y-Si(R^1)_{3-n}(X)_n$, where R^F is a C_p linear perfluoroalkyl group, Y is a C_q linear fluoroalkylene group (which may include an ether oxygen atom) in which the R^F -side terminus is $-CH_2-$, p is an integer 2 to 6, q is an integer 4 or greater, $p+q$ is an integer 10 or greater, R^1 is a monovalent hydrocarbon group, X is a hydrolyzable group, and n is an integer 1 to 3.

(57) 要約: 十分な撥水性(特に動的撥水性)、耐摩耗性および耐候性を有する撥水層を形成でき、かつ環境負荷が少ない含フッ素化合物、コーティング用組成物、撥水層付き基材およびその製造方法を提供する。 $R^F-Y-Si(R^1)_{3-n}(X)_n$ で表される含フッ素化合物を用いる。ただし、 R^F は、炭素数pの直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、Yは、 R^F 側の末端が $-CH_2-$ である炭素数qの直鎖状のフルオロアルキレン基(エーテル性酸素原子を含んでもよい。)であり、pは、2~6の整数であり、qは、4以上の整数であり、 $p+q$ は、10以上の整数であり、 R^1 は、1価の炭化水素基であり、Xは、加水分解性基であり、nは、1~3の整数である。

WO 2012/081524 A1

明 細 書

発明の名称：

含フッ素化合物、コーティング用組成物、撥水層付き基材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素化合物、該含フッ素化合物を用いたコーティング用組成物、該コーティング用組成物から形成された撥水層を有する基材およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 基材の表面に撥水性を付与する方法としては、ペルフルオロアルキル基および加水分解性シリル基を有する含フッ素化合物および溶媒を含む撥水撥油剤組成物を基材に塗布し、乾燥することによって撥水性被膜を形成する方法が知られている。該撥水撥油剤組成物としては、例えば、自動車ガラス用撥水剤組成物等が挙げられる。自動車ガラス用撥水剤組成物から形成される撥水層には、高い動的撥水性（水滴が転がりやすい性質、水滴除去性）、耐摩耗性および耐候性が要求される。

[0003] 該要求を満たす自動車ガラス用撥水剤組成物としては、下記のもので提案されている。

(1) 下式(1)で表される化合物および溶媒を含む組成物(特許文献1)。



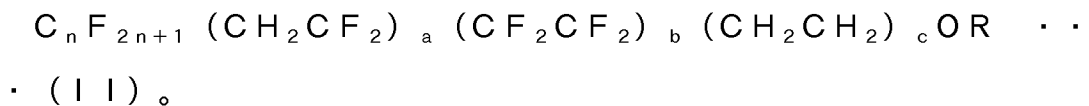
ただし、 R^f は、炭素数8～16のペルフルオロアルキル基を有する有機基であり、 R^1 は、水素原子または炭素数1～16の有機基であり、 a は、1または2であり、 b は、0または1である。

[0004] ところが最近、炭素数8以上のペルフルオロアルキル基を有する化合物は、環境負荷が高い点が指摘されている。そのため、炭素数6以下のペルフルオロアルキル基を有する撥水撥油剤組成物用の含フッ素化合物が要求されて

いる。しかし、炭素数6以下のペルフルオロアルキル基を有する含フッ素化合物を含む撥水撥油剤組成物から形成された撥水層は、従前の撥水撥油剤組成物から形成された撥水層に比べ、ペルフルオロアルキル基に基づく結晶性（すなわち、分子間でパッキングする性質）が劣るため、撥水性、特に動的撥水性が低下する。

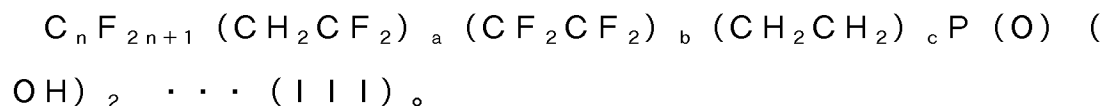
[0005] 炭素数6以下のペルフルオロアルキル基を有する含フッ素化合物としては、下記のものが提案されている。

(2) 下式 (I I) で表される化合物 (特許文献2)。



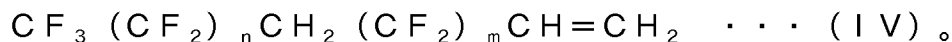
ただし、Rは、水素原子または(メタ)アクリロイル基であり、nは、1～6の整数であり、aは、1～4の整数であり、bは、1～3の整数であり、cは、1～3の整数である。

[0006] (3) 下式 (I I I) で表される化合物 (特許文献3) および該化合物を含む離型剤 (特許文献4)。



ただし、nは、1～6の整数であり、aは、1～4の整数であり、bは、1～3の整数であり、cは、1～3の整数である。

[0007] (4) 下式 (I V) で表される化合物 (特許文献5)。



ただし、nは、0～5の整数であり、mは、1～7の整数である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第2800786号公報

特許文献2：国際公開第2007/105633号

特許文献3：特許第4506893号公報

特許文献4：特許第4506894号公報

特許文献5：国際公開第2009／151110号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、式(ⅠⅠ)で表される化合物を含む撥水撥油剤組成物を用いて撥水層を形成させたところ、基材（特にガラス）との密着性が低く、耐摩耗性および耐候性に劣る。

式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物は、金属基材の離型剤として用いられるが、他の基材（特にガラス）には適さない。

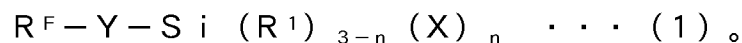
式(ⅠⅤ)で表される化合物を含む撥水撥油剤組成物から形成された撥水層も、基材（特にガラス）との密着性が低く、耐摩耗性および耐候性に劣る。

[0010] 本発明は、十分な撥水性（特に動的撥水性）、耐摩耗性および耐候性を有する撥水層を形成でき、かつ環境負荷が少ない含フッ素化合物およびコーティング用組成物ならびに十分な撥水性（特に動的撥水性）、耐摩耗性および耐候性を有し、かつ環境負荷が少ない撥水層付き基材およびその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、下記[1]～[15]の発明である。

[1] 下式(1)で表される含フッ素化合物。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

Y は、 R^F 側の末端が $-CH_2-$ である炭素数 q の直鎖状のフルオロアルキレン基または該フルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された基であり、

p は、2～6の整数であり、

q は、4以上の整数であり、

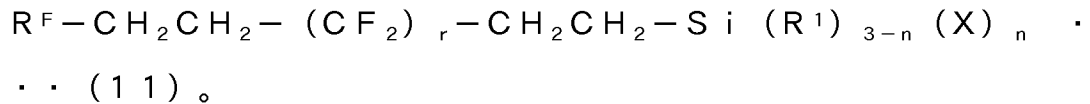
$p + q$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。

[0012] [2] 下式(11)または下式(12)で表される含フッ素化合物。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

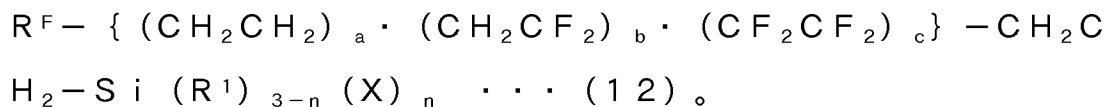
r は、1以上の整数であり、

$p + r + 4$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

$\{ (CH_2CH_2)_a \cdot (CH_2CF_2)_b \cdot (CF_2CF_2)_c \}$ は、 a 個の $-(CH_2CH_2)-$ 単位、 b 個の $-(CH_2CF_2)-$ 単位および c 個の $-(CF_2CF_2)-$ 単位が連なった構造であって、 R^F 側の末端が $-(CH_2CH_2)-$ 単位または $-(CH_2CF_2)-$ 単位である他は、前記各単位の並び方が限定されない構造であり、

a は、0～10の整数であり、

b は、0～20の整数であり、

c は、0～10の整数であり、

$a + b$ は、1以上の整数、 $b + c$ は、1以上の整数であり、

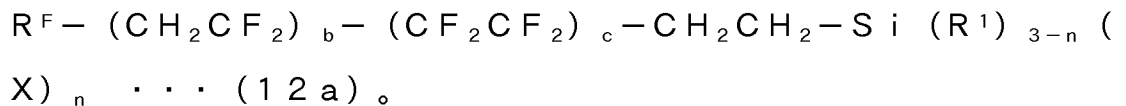
$p + 2a + 2b + 2c + 2$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。

[0013] [3] 下式(12a)、下式(12b)、および下式(12c)のいずれかで表される含フッ素化合物。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

$-(CH_2CF_2)_b - (CF_2CF_2)_c -$ は、 b 個の $-(CH_2CF_2)-$ 単位と c 個の $-(CF_2CF_2)-$ 単位が、記載された順序で連なった構造であり、

b は、1～20の整数であり、

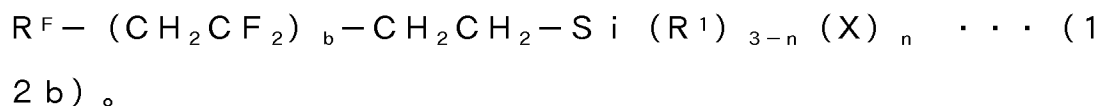
c は、1～10の整数であり、

$p + 2b + 2c + 2$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

b は、1～20の整数であり、

$p + 2b + 2$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

Xは、加水分解性基であり、

nは、1～3の整数である。

$R^F - \{ (CH_2CH_2) - (CF_2CF_2) \}_d - CH_2CH_2 - Si(R^1)_3 -$
 $n(X)_n \cdots (12c)。$

ただし、

R^F は、炭素数pの直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

pは、2～6の整数であり、

dは、1～10の整数であり、

$p + 4d + 2$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

Xは、加水分解性基であり、

nは、1～3の整数である。

[0014] [4] 前記[1]～[3]のいずれかの含フッ素化合物および／または該含フッ素化合物の部分加水分解縮合物と、

溶媒と

を含む、コーティング用組成物。

[5] 前記含フッ素化合物および前記部分加水分解縮合物の総量が、前記コーティング用組成物の全質量中、0.1～50質量%である、[4]のコーティング用組成物。

[6] 前記溶媒が、有機溶媒である、前記[4]または[5]のコーティング用組成物。

[7] 撥水撥油剤組成物である、前記[4]～[6]のいずれかのコーティング用組成物。

[8] 基材表面に撥水性または撥水撥油性の層を形成するために用いられる、前記[4]～[6]のいずれかのコーティング用組成物。

[0015] [9] 前記[4]～[8]のいずれかのコーティング用組成物を基材表面に塗布し、溶媒を蒸発除去して、前記含フッ素化合物および／または前記部分加水分解縮合物から撥水性もしくは撥水撥油性の層を基材表面に形成する

ことを特徴とする基材の表面処理方法。

[0016] [10] 前記[4]～[8]のいずれかのコーティング用組成物を、基材の表面に塗布して撥水層を形成する、撥水層付き基材の製造方法。

[0017] [11] 基材と、該基材の表面に前記[4]～[8]のいずれかのコーティング用組成物から形成された撥水層とを有する、撥水層付き基材。

[12] 前記基材が、透光性基材である、[11]の撥水層付き基材。

[13] 透光性基材がガラス板である、[12]の撥水層付き基材。

[0018] [14] ガラス板と、該ガラス板の少なくとも片面に形成されたシリカ中間層と、該中間層表面に形成された撥水層とを有する、前記[11]～[13]のいずれかの撥水層付き基材。

[15] 前記[12]～[14]のいずれかの撥水層付き基材が搭載された輸送機器用物品。

発明の効果

[0019] 本発明の含フッ素化合物は、十分な撥水性（特に動的撥水性）、撥水撥油性、耐摩耗性および耐候性を有する撥水層や撥水撥油層を形成でき、かつ環境負荷が少ない。

本発明のコーティング用組成物は、十分な撥水性（特に動的撥水性）、撥水撥油性、耐摩耗性および耐候性を有する撥水層や撥水撥油層を形成でき、かつ環境負荷が少ない。

本発明の撥水層付き基材は、十分な撥水性（特に動的撥水性）、耐摩耗性および耐候性を有し、かつ環境負荷が少ない。

本発明の撥水層付き基材の製造方法によれば、十分な撥水性（特に動的撥水性）、耐摩耗性および耐候性を有し、かつ環境負荷が少ない撥水層付き基材を製造できる。

発明を実施するための形態

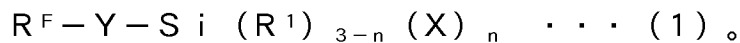
[0020] 本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。また、本明細書におけるペルフルオロアルキル基は、アルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換された基を

いう。フルオロアルキレン基は、アルキレン基の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基をいう。ペルフルオロアルキレン基は、アルキレン基の水素原子が全てフッ素原子に置換された基をいう。

[0021] <含フッ素化合物>

(化合物(1))

本発明の含フッ素化合物は、化合物(1)である。



[0022] R^F は、炭素数 p (ただし、 p は2~6の整数である。)の直鎖状のペルフルオロアルキル基である。以下、直鎖状のペルフルオロアルキル基を R^F 基という。 p が2以上であれば、撥水撥油性に優れる。 p が6以下であれば、含フッ素化合物の分解生成物による環境負荷が少ない。 p は、原料の入手性の点から、2、4または6が好ましい。

[0023] Y は、 R^F 側の末端が $-CH_2-$ である炭素数 q (ただし、 q は、4以上の整数である。)の直鎖状のフルオロアルキレン基、または、該フルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された基である。後者の基である場合のエーテル性酸素原子の数は、1個以上である。 Y は直鎖状のフルオロアルキレン基が好ましい。 q は Y の炭素数を示し、 q が大きくなりすぎると、含フッ素化合物の融点が高くなり、取り扱い性が悪くなる。 q の好ましい上限値は28であり、22がより好ましく、16が特に好ましい。

本発明の含フッ素化合物は、 R^F と Si との間に、ある程度の鎖長を有する連結基(Y)が存在することが特徴であり、より好ましくは分子の鎖長が長いことが特徴である。該分子の鎖長を表現する数である $p+q$ は10以上である。 $p+q$ が該範囲であれば、 R^F-Y 基による結晶性が維持され、得られる撥水層の動的撥水性が良好となる。 $p+q$ は、10~30が好ましく、10~24がより好ましく、10~18が特に好ましい。

[0024] Y における R^F 側の末端は $-CH_2-$ である。 R^F 側の末端が $-CH_2-$ であれば、分解生成物として炭素数8以上の R^F 基を有する化合物が生成すること

がないため、環境負荷が少ない。

YにおけるS i側の末端は、得られる撥水層の耐候性および含フッ素化合物の合成のしやすさ点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が挙げられ、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

[0025] R^FおよびYは、直鎖状である。R^FおよびYが直鎖状であれば、R^F-Y-基が直鎖状となり、含フッ素化合物の結晶性が維持され、得られる撥水層の動的撥水性が良好となる。

[0026] R¹は、1価の炭化水素基（ただし、R^F基を有する炭化水素基は除く。）であり、原料の入手性や取り扱い性の点から、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。含フッ素化合物中にR¹が複数存在する場合には、R¹が同じ基でも異なる基でもよく、同じ基であることが入手しやすさの点で好ましい。

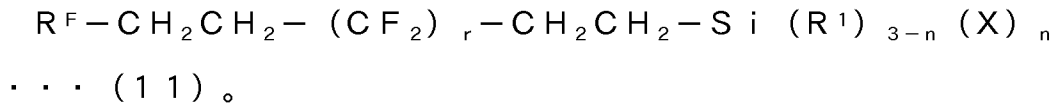
[0027] Xは、加水分解性基である。加水分解性基とは、S i-X基の加水分解によって、S i-OHを形成し得るような基である。

Xとしては、アルコキシ基、アシロキシ基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、イソシアネート基、ハロゲン原子等が挙げられ、含フッ素化合物の安定性と加水分解のしやすさとのバランスの点から、アルコキシ基、イソシアネート基およびハロゲン原子（特に塩素原子）が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1～3のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基またはエトキシ基がより好ましい。含フッ素化合物中にXが複数存在する場合には、Xが同じ基でも異なる基でもよく、同じ基であることが入手しやすさの点で好ましい。

[0028] nは、1～3の整数である。nが1以上であれば、得られる撥水層と基材との密着性が良好となる。nは、得られる撥水層と基材との密着性の点から、2または3が好ましく、3が特に好ましい。

[0029] 化合物（1）としては、得られる撥水層の撥水性（特に動的撥水性）、撥水撥油性、耐摩耗性および耐候性、ならびに含フッ素化合物の合成のしやすさの点から、下記化合物（11）または下記化合物（12）が好ましい。

[0030] （化合物（11））



ただし、 R^F は、炭素数 p の R^F 基であり、

p は、2～6の整数であり、

r は、1以上の整数であり、

$p+r+4$ ($p+r+4$ は、式 (1) における $p+q$ に該当する。) は、10以上の整数であり、

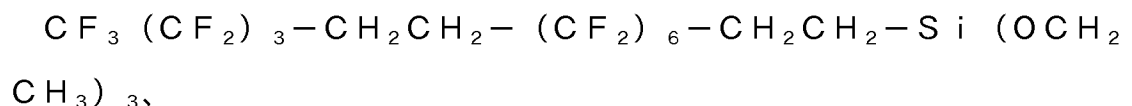
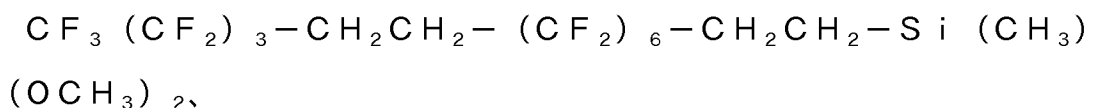
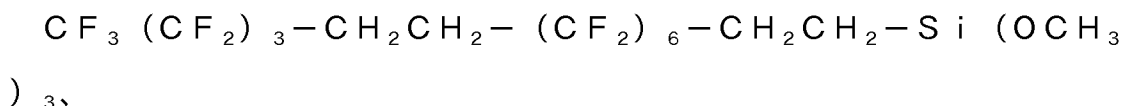
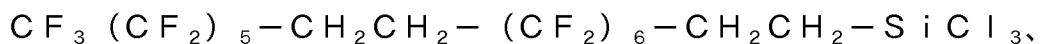
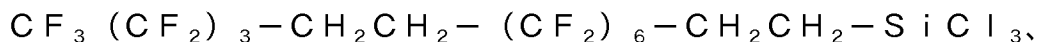
R^1 は、1価の炭化水素基であり、

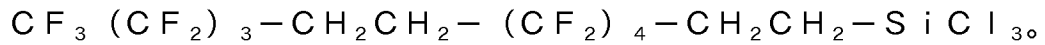
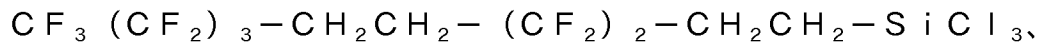
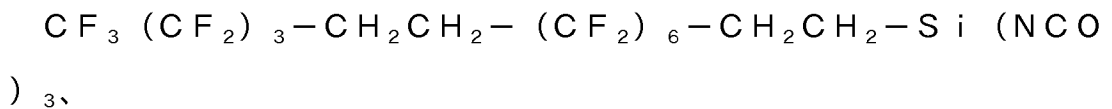
X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。

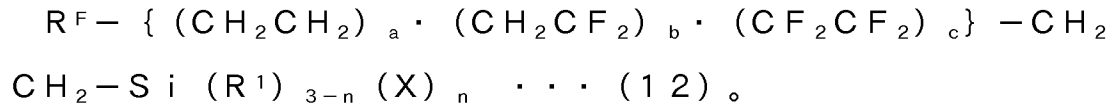
[0031] R^F 、 p 、 $p+r+4$ 、 R^1 、 X および n の意味および好ましい態様は、化合物 (1) と同様である。 r が大きくなりすぎると、含フッ素化合物の融点が高くなり、取り扱い性が悪くなる。 r の好ましい上限値は24であり、18がより好ましく、12が特に好ましい。 $p+q+4$ が該範囲であれば、 $R^F-CH_2CH_2-(CF_2)_r-CH_2CH_2-$ 基によって含フッ素化合物の結晶性が維持され、得られる撥水層の動的撥水性が良好となる。 $p+r+4$ は、10～30が好ましく、10～24がより好ましく、10～18がさらに好ましい。

化合物 (11) の好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。





[0032] (化合物(12))



ただし、 R^{F} は、炭素数 p の R^{F} 基であり、

p は、2～6の整数であり、

$-\{(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a \cdot (\text{CH}_2\text{CF}_2)_b \cdot (\text{CF}_2\text{CF}_2)_c\}-$ は、 a 個の $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ 単位、 b 個の $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-$ 単位および c 個の $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 単位が連なった構造であって、 R^{F} 側の末端が $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ 単位または $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-$ 単位である他は、前記各単位の並び方が限定されない構造であり、

a は、0～10の整数であり、

b は、0～20の整数であり、

c は、0～10の整数であり、

$a+b$ は、1以上の整数、 $b+c$ は、1以上の整数であり、

$p+2a+2b+2c+2$ ($p+2a+2b+2c+2$ は、式(1)における $p+q$ に該当する。)は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。

[0033] R^{F} 、 p 、 $p+2a+2b+2c+2$ 、 R^1 、 X および n の意味および好ましい態様は、化合物(1)と同様である。

[0034] 化合物(12)における $p+2a+2b+2c+2$ が10以上であれば、

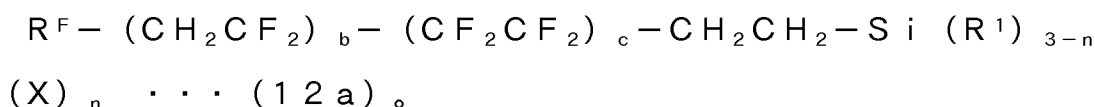
$\text{R}^{\text{F}}-\{(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a \cdot (\text{CH}_2\text{CF}_2)_b \cdot (\text{CF}_2\text{CF}_2)_c\}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基によって含フッ素化合物の結晶性が維持され、得られる撥水層の動的

撥水性が良好となる。 $p + 2a + 2b + 2c + 2$ が大きくなりすぎると、含フッ素化合物の融点が高くなり、取り扱い性が悪くなる。 $p + 2a + 2b + 2c + 2$ は、10～30が好ましく、10～24がより好ましく、10～18が特に好ましい。

$a + b + c$ は1～13が好ましく、1～10がより好ましく、1～7が特に好ましい。 a は0～6が好ましく、0～3が特に好ましい。 b は0～13が好ましく、0～4が特に好ましい。 c は0～12が好ましく、0～6が特に好ましい。

[0035] 化合物(12)としては、含フッ素化合物の合成のしやすさの点から、化合物(12a)、化合物(12b)、または化合物(12c)が好ましい。

[0036] (化合物(12a))



ただし、 R^F は、炭素数 p の R^F 基であり、

p は、2～6の整数であり、

b は、1～20の整数であり、

c は、1～10の整数であり、

$p + 2b + 2c + 2$ ($p + 2b + 2c + 2$ は、式(1)における $p + q$ に該当する。)は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

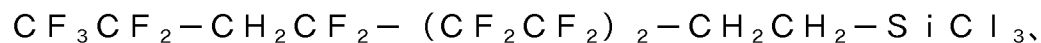
n は、1～3の整数である。

[0037] R^F 、 p 、 $p + 2b + 2c + 2$ 、 R^1 、 X および n の意味および好ましい態様は、化合物(12)と同様である。

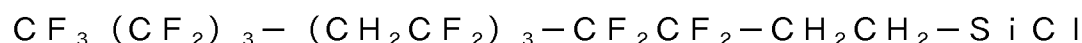
[0038] 式(12a)においては、 $p + 2b + 2c + 2$ が10以上であれば、 $R^F - (CH_2CF_2)_b - (CF_2CF_2)_c - CH_2CH_2 -$ 基によって含フッ素化合物の結晶性が維持され、得られる撥水層の動的撥水性が良好となる。 b および c が大きくなりすぎると、含フッ素化合物の融点が高くなり、取り扱い性

が悪くなる。bは1～12が好ましく、1～6が特に好ましい。cは1～12が好ましく、1～6が特に好ましい。b+cは2～13が好ましく、2～10がより好ましく、2～7が特に好ましい。p+2b+2c+2は10～30が好ましく、10～24がより好ましく、10～18が特に好ましい。

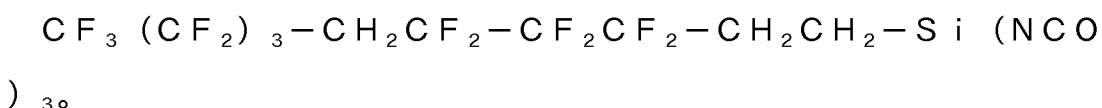
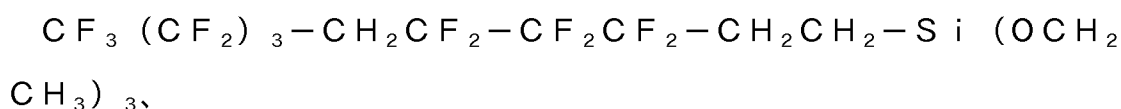
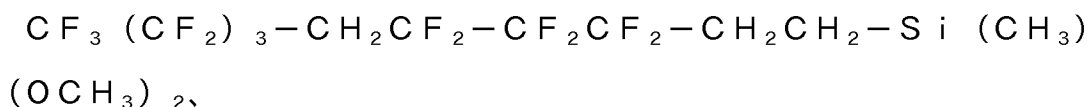
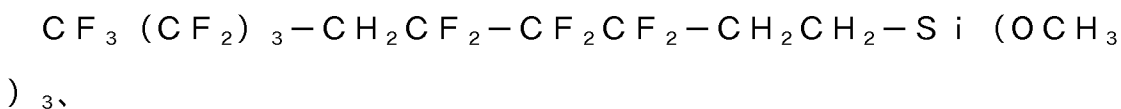
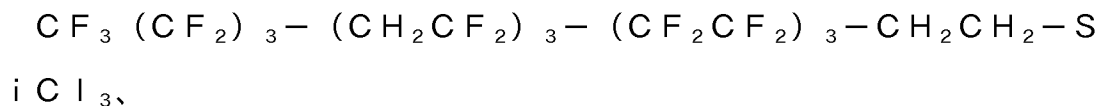
化合物(12a)の好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。



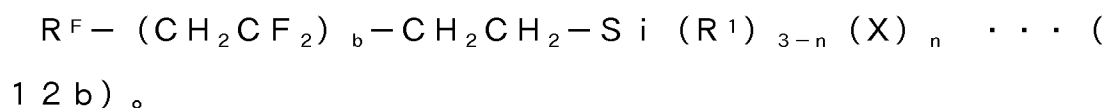
3、



3、



[0039] (化合物(12b))



ただし、 R^{F} は、炭素数pの R^{F} 基であり、

pは、2～6の整数であり、

bは、1～20の整数であり、

$p + 2b + 2$ ($p + 2b + 2$ は、式(1)における $p + q$ に該当する。)

は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

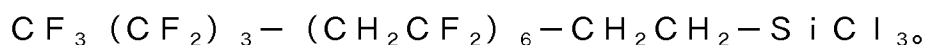
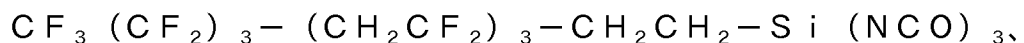
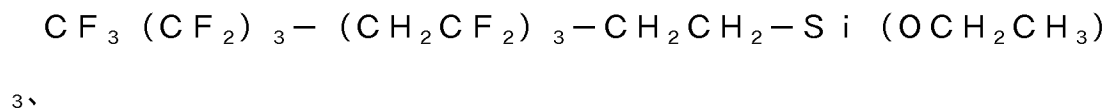
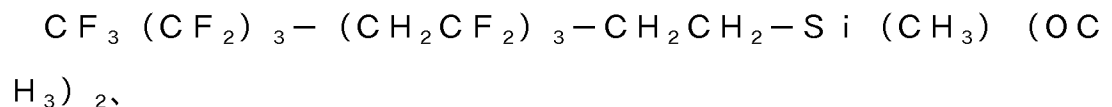
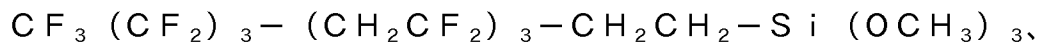
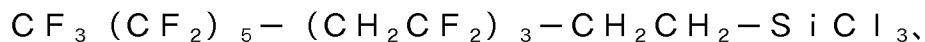
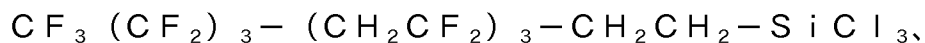
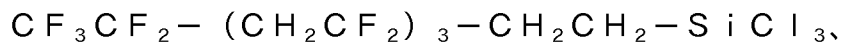
X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。

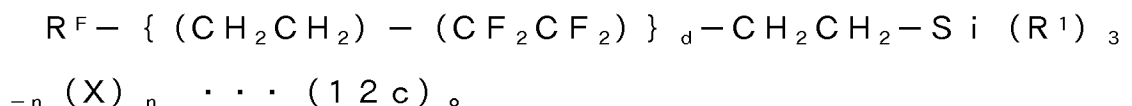
[0040] R^F 、 p 、 $p + 2b + 2$ 、 R^1 、 X および n の意味および好ましい態様は、化合物(12)と同様である。

[0041] 式(12b)においては、 $p + 2b + 2$ が10以上であれば、 $R^F - (CH_2CF_2)_b - CH_2CH_2 -$ 基によって含フッ素化合物の結晶性が維持され、得られる撥水層の動的撥水性が良好となる。ただし、 b が大きくなりすぎると、含フッ素化合物の融点が高くなり、取り扱い性が悪くなる。 b は1～13が好ましく、1～10がより好ましく、1～7が特に好ましい。 $p + 2b + 2$ は10～30が好ましく、10～24がより好ましく、10～16が特に好ましい。

化合物(12b)の好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。



[0042] (化合物(12c))

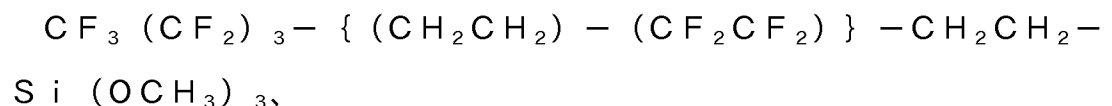
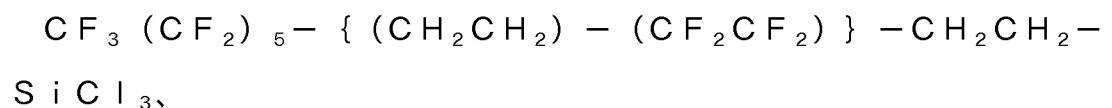
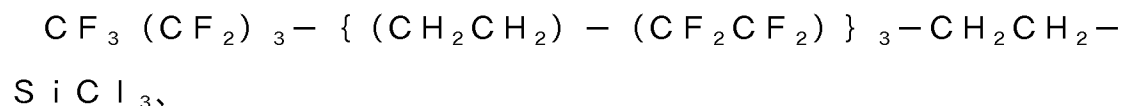
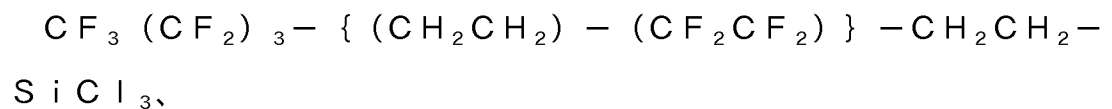
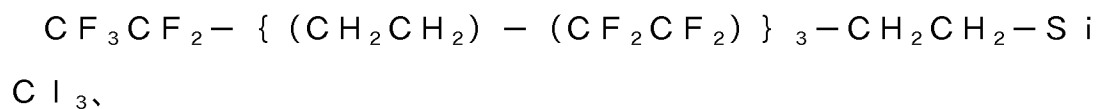


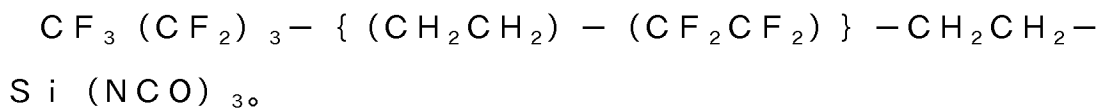
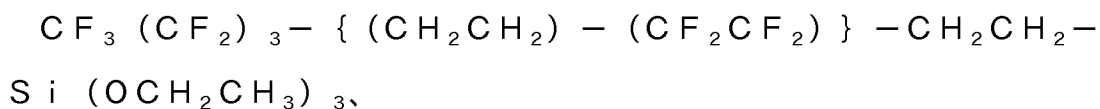
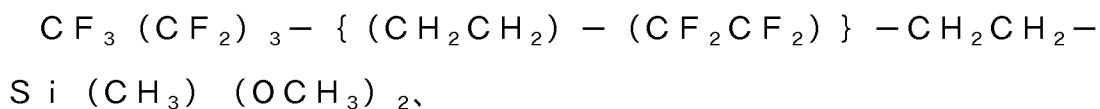
ただし、 R^F は、炭素数 p の R^F 基であり、
 p は、2～6 の整数であり、
 d は、1～10 の整数であり、
 $p + 4d + 2$ ($p + 4d + 2$ は、式 (1) における $p + q$ に該当する。) は、10 以上の整数であり、
 R^1 は、1 価の炭化水素基であり、
 X は、加水分解性基であり、
 n は、1～3 の整数である。

[0043] R^F 、 p 、 $p + 4d + 2$ 、 R^1 、 X および n の意味および好ましい態様は、化合物 (12) と同様である。

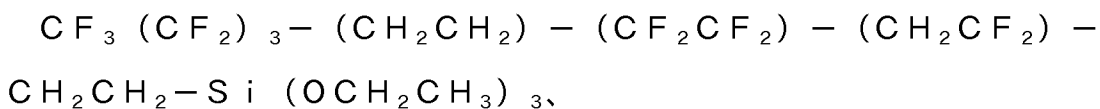
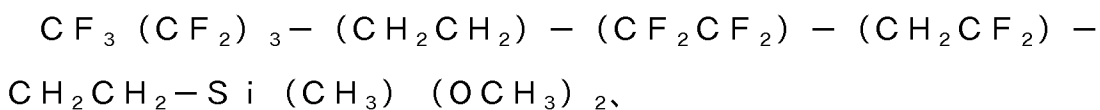
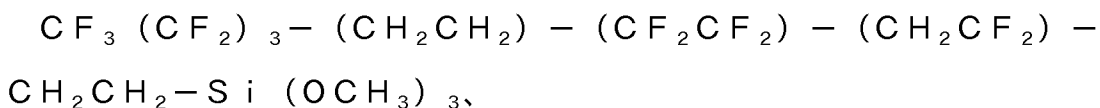
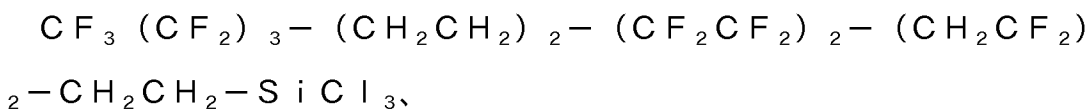
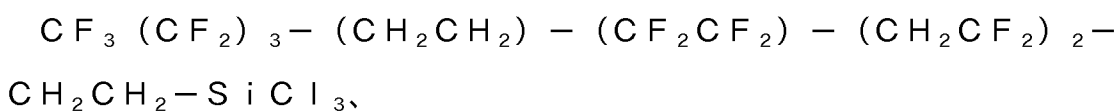
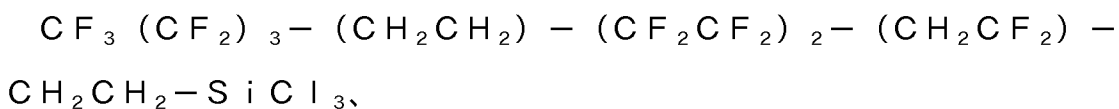
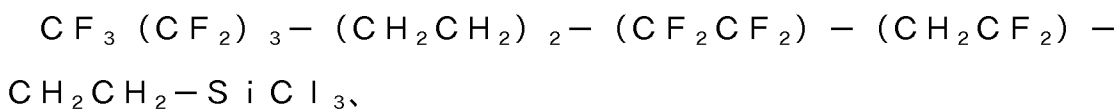
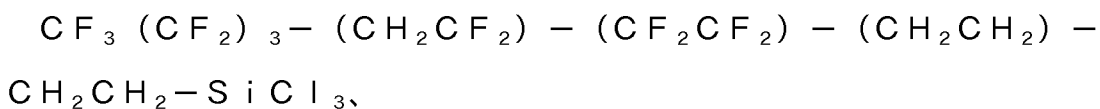
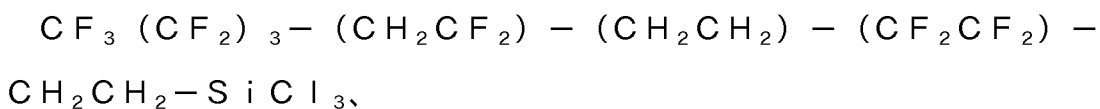
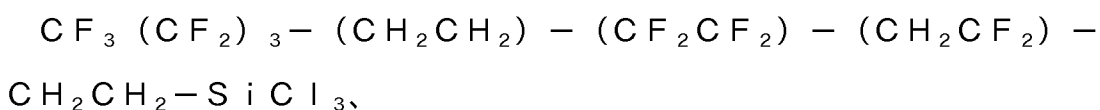
[0044] 式 (12c) においては、 $p + 4d + 2$ が 10 以上であれば、 $R^F - \{CH_2CH_2CF_2CF_2\}_d - CH_2CH_2 -$ 基によって含フッ素化合物の結晶性が維持され、得られる撥水層の動的撥水性が良好となる。 d が大きくなりすぎると、含フッ素化合物の融点が高くなり、取り扱い性が悪くなる。 d は 1～7 が好ましく、1～5 がより好ましく、1～4 が特に好ましい。 $p + 4d + 2$ は 10～32 が好ましく、10～26 がより好ましく、10～20 が特に好ましい。

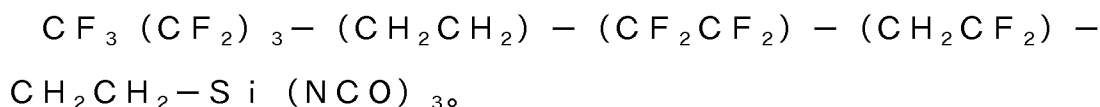
化合物 (12c) の好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。





化合物(12a)～(12c)以外の化合物としては、下記化合物が挙げられる。



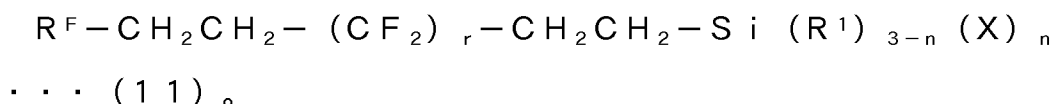
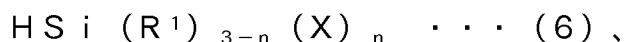
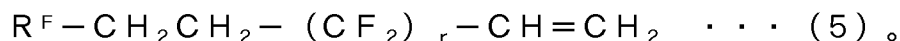
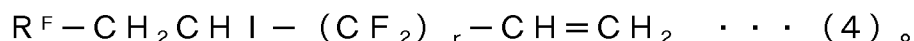
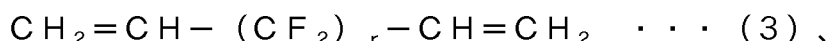


[0045] <含フッ素化合物の製造方法>

化合物(1)の製造方法としては、以下に記載の化合物(11)の製造方法と、化合物(12)の製造方法とが挙げられる。

[0046] (化合物(11)の製造方法)

まず、ペルフルオロアルキルアイオダイド(化合物(2))と α 、 ω -ジビニルペルフルオロアルカン(化合物(3))との付加反応によって化合物(4)を得て、次いで、化合物(4)を還元剤(例えば、水素化トリブチルスズ、トリス(トリメチルシリル)シラン等)によって還元して化合物(5)を得て、次いで、化合物(5)と化合物(6)とのヒドロシリル化反応によって、化合物(11)を得る方法である(ただし、下式中における意味は化合物(11)における意味と同じ意味を示す)。

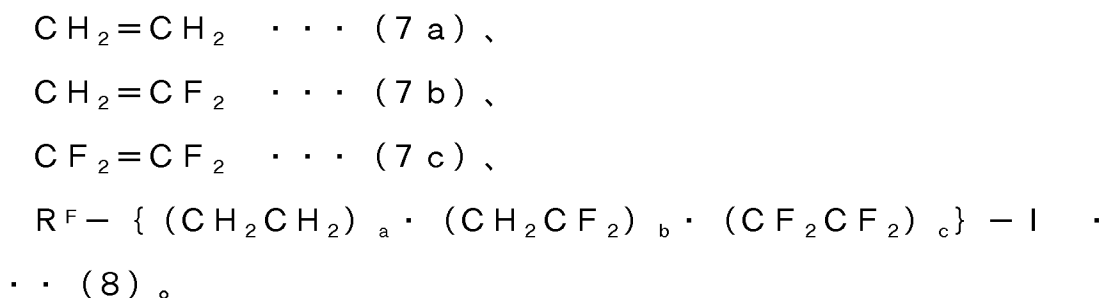


前記製造方法は、Yの両末端が $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である場合の化合物(1)の製造方法である。Yが他の構造である化合物は、式(3)で表される化合物の代わりに、式(3)の $-(\text{CF}_2)_r-$ 部分が異なる他の化合物を用いて同様の反応を実施することにより製造できる。

[0047] (化合物(12)の製造方法)

まず、化合物(2)に化合物(7a)～(7c)から任意に選ばれる化合物を反応させ、化合物(8)を得る。

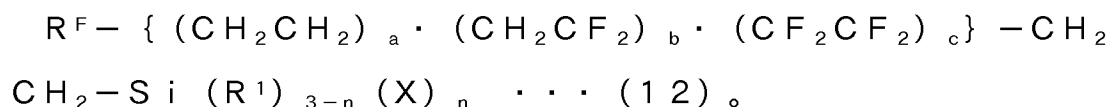
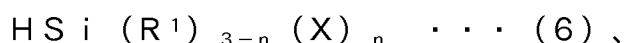
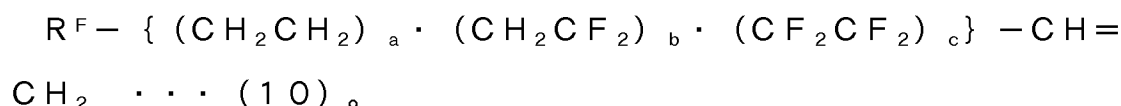
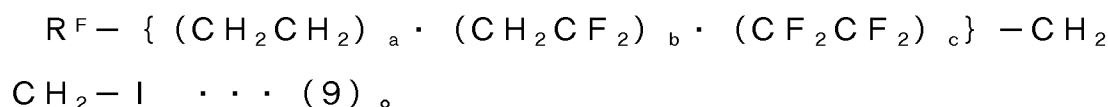




[0048] 以降の反応としては、以下の方法A、および方法Bが挙げられる。

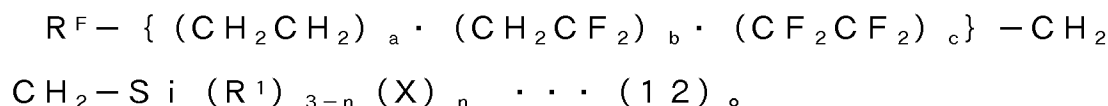
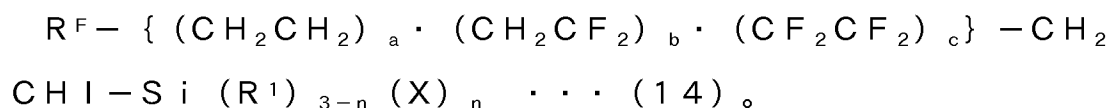
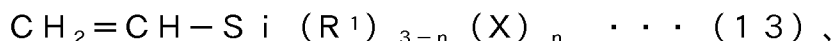
[方法A]

化合物(8)とエチレン(化合物(7a))との付加反応によって、化合物(9)を得て、次に、塩基の存在下、化合物(9)の脱ヨウ化水素によって化合物(10)を得て、化合物(10)と化合物(6)とのヒドロシリル化反応によって、化合物(12)を得る方法。



[0049] [方法B]

化合物(8)とビニルシラン化合物(化合物(13))との付加反応によって、化合物(14)を得て、次に化合物(14)を還元剤(例えば、水素化トリブチルスズ、トリス(トリメチルシリル)シラン等。)によって還元して化合物(12)を得る方法。



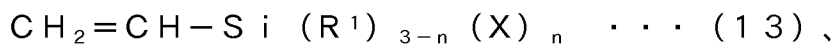
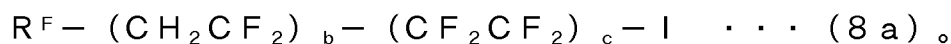
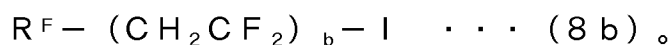
[0050] 方法Aおよび方法Bは、いずれの方法を採用してもよい。ただし、化合物(8)中に $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 構造が含まれる場合には、脱ヨウ化水素反応の塩基の種類や反応条件によって脱フッ化水素反応が進行し、該構造が $-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_2-$ または $-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}-$ に変化することがありうる。該変化は生成物の耐候性に悪影響を与えうる。よって $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 構造を有する化合物(12)には、方法Bを採用するのが好ましい。

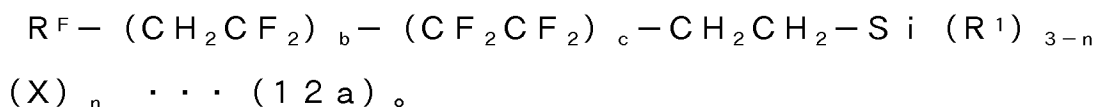
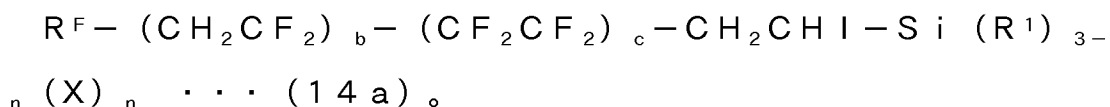
化合物(8)中に $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 構造が含まれる場合にも該構は $-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 構造に変化しうる。しかし、該変化は塩基の種類や反応条件によって回避しやすい変化であるため、方法Aおよび方法Bを用いる。

[0051] 化合物(12)の製造方法の具体例として、以下に化合物(12a)の製造方法、化合物(12b)の製造方法、および化合物(12c)の製造方法を示す。

[0052] (化合物(12a)の製造方法)

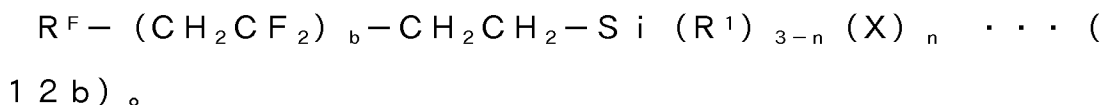
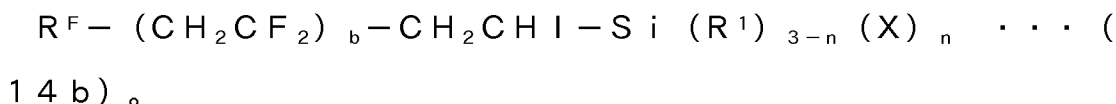
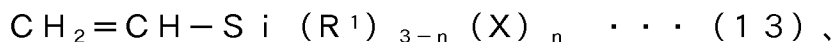
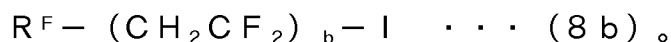
まず、化合物(2)に化合物(7b)を付加させて化合物(8b)を得て、次に化合物(8b)に化合物(7c)を付加させて化合物(8a)を得て、次に、化合物(8a)と化合物(13)との付加反応によって化合物(14a)を得て、次に、化合物(14a)を還元剤(例えば、水素化トリブチルスズ、トリス(トリメチルシリル)シラン等)によって還元して、化合物(12a)を得る方法(ただし、式中の記号は化合物(12a)における意味と同じ意味を示す)。





[0053] (化合物(12b)の製造方法)

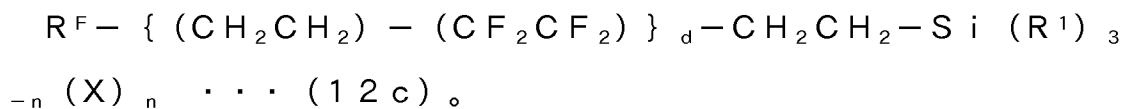
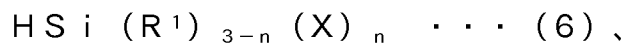
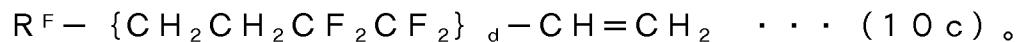
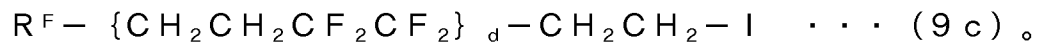
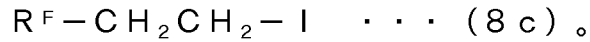
まず、化合物(2)に化合物(7b)を付加させて化合物(8b)を得て、次に化合物(8b)と化合物(13)とを付加反応させて化合物(14b)を得て、次に化合物(14b)を還元剤(例えば、水素化トリブチルスズ、トリス(トリメチルシリル)シラン等)によって還元して化合物(12b)を得る方法(ただし、式中の記号は化合物(12b)における意味と同じ意味を示す)。



[0054] (化合物(12c)の製造方法)

まず、化合物(2)に化合物(7a)を付加させて化合物(8c)を得て、次に化合物(8c)に化合物(7a)を1倍モル、次に化合物(7c)を1倍モル、次に化合物(7a)を1倍モル、次に化合物(7c)を1倍モル反応させる。さらに必要に応じて、化合物(7a)を1倍モル、次に化合物(7c)を1倍モル反応させる操作を繰り返して、 $-CH_2CH_2CF_2CF_2-$ をd個有する化合物(9c)を得る。次に、塩基の存在下に化合物(9c)の脱ヨウ化水素によって化合物(10c)を得て、次に化合物(10c)と化合物(6)とのヒドロシリル化反応によって、化合物(12c)を得る

方法（ただし、式中の記号は化合物（12c）における意味と同じ意味を示す）。



[0055] 上述した製造方法で得た本発明の含フッ素化合物は、公知の方法（蒸留等）で精製する等の方法で不純物を除いた後に用いてもよく、そのままを用いてもよい。また本発明の含フッ素化合物の混合物として得た場合は、それぞれを分離してから用いてもよく、そのまま用いてもよい。

[0056] （用途）

本発明の含フッ素化合物は、撥水撥油剤、離型剤、防汚剤、指紋除去性能付与剤、易洗浄付与剤等として用いることができ、輸送機器（自動車等）の物品（窓ガラス等）用撥水剤として好適である。

[0057] （作用効果）

本発明の含フッ素化合物は、 R^F の炭素数が2以上であり、 $R^F - Y -$ 基の炭素数が10以上であり、かつ $R^F - Y -$ 基が直鎖状であるため、 $R^F - Y -$ 基によって含フッ素化合物の結晶性が維持され、得られる撥水層の撥水性（特に動的撥水性）や撥水撥油性が良好となる。

また、加水分解性シリル基、すなわち $-Si(R^1)_{3-n}(X)_n$ 基を有するため、得られる撥水層の基材（特にガラス）との密着性が高く、得られる撥水層の耐摩耗性、耐候性が良好となる。

また、 R^F の炭素数が6以下であり、かつYにおける R^F 側の末端が $-CH_2$

ーであるため、含フッ素化合物の分解生成物による環境負荷が少ない。

[0058] <コーティング用組成物>

本発明のコーティング用組成物は、本発明の含フッ素化合物および／または該含フッ素化合物の部分加水分解縮合物、溶媒とを含む。該含フッ素化合物は、そのまま用いる場合にも、加水分解縮合反応をさせる場合においても、1種を用いても、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合には、加水分解性基および／または該基以外の構造が、異なる2種以上の化合物を用いてもよい。

[0059] (部分加水分解縮合物)

部分加水分解縮合物の生成メカニズムとしては、含フッ素化合物の加水分解性シリル基 ($\text{Si}-\text{X}$ 基) の一部または全部が加水分解してシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$ 基) を形成した後、該シラノール基同士が脱水縮合してオリゴマー (多量体) となることにより生成すると考えられている。加水分解縮合反応は、溶媒中において、触媒 (酸触媒、アルカリ触媒等) および水の存在下に実施するのが好ましい。部分加水分解縮合物には、未反応の含フッ素化合物が含まれていてもよい。ただし、加水分解縮合反応が進みすぎると、溶媒に溶解しにくくなるため、ある程度の縮合度とする必要がある。

[0060] 加水分解縮合反応は、加熱して反応を促進してもよい。ただし、反応が進みすぎると、縮合度が上がりすぎ、溶媒不溶性の生成物が生成する場合がある。適当な量の触媒が存在する限り、常温で反応させることが好ましい。

得られた部分加水分解縮合物の溶液を、そのまま本発明のコーティング用組成物として用いてもよい。

[0061] 加水分解縮合に用いる溶媒は、本発明の含フッ素化合物およびその部分加水分解縮合物を溶解するものが好ましく、有機溶媒が特に好ましい。有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、パラフィン系炭化水素類、含フッ素有機溶媒 (ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、ポリフルオロアルコール等) が好ましく、コストの点からは、含フッ素有機

溶媒以外の有機溶媒が好ましい。特に、コストと取り扱いの点でヘプタン、酢酸ブチルが好ましい。有機溶媒は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0062] 酸触媒としては、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸、磷酸、スルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられる。

[0063] 加水分解縮合反応は、（１）本発明の含フッ素化合物を有機溶媒に溶解し、触媒および水を別々にもしくは触媒の水溶液を添加する方法、または、（２）本発明の含フッ素化合物を、水を含む有機溶媒に溶解もしくは混合した溶液に、触媒もしくは触媒の水溶液を添加する方法、等により実施するのが好ましい。

[0064] 部分加水分解縮合物の製造に用いる触媒の量は、含フッ素化合物の１質量部に対して０．０００１～１質量部が好ましく、０．００１～０．１質量部が特に好ましい。触媒の量が該範囲であると、加水分解効果が充分に発現し、かつ該組成物が安定性に優れる。

部分加水分解縮合物の製造に用いる水の量は、含フッ素化合物の１質量部に対して０．００００１～０．１質量部が好ましく、０．０００１～０．０１質量部が特に好ましい。水の量が該範囲であると、加水分解効果が充分に発現し、かつ該組成物が安定性に優れる。

[0065] （溶媒）

本発明のコーティング用組成物は、経済性、作業性、得られる撥水層の厚さの制御のしやすさ等の点から、溶媒を含むのが好ましい。溶媒としては、部分加水分解縮合物の製造に用いる溶媒として挙げられた有機溶媒が好ましい。

該有機溶媒としては、別途添加してもよく、部分加水分解縮合物を含む場合には、部分加水分解縮合物の製造に用いた溶媒を含んでもよい。部分加水分解縮合物の製造に用いた溶媒であってもよい。

[0066] (他の成分)

本発明のコーティング用組成物は、含フッ素化合物の加水分解および縮合を促進させるために、触媒を含んでもよい。該触媒としては、触媒としては酸触媒が好ましい。触媒を含むことによって、水滴除去性、耐久性の良好な撥水層を形成できる。

[0067] 本発明のコーティング用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、目的に応じて、任意成分として添加剤を含んでもよい。添加剤としては、非フッ素系撥水性材料（片末端反応性ポリジメチルシロキサン、両末端反応性ポリジメチルシロキサン等）、金属酸化物の超微粒子（シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等）、着色用材料（染料、顔料等）、防汚性材料、硬化触媒、各種樹脂等が挙げられる。添加剤は、必須成分との反応性または相溶性等を考慮して選択するのが好ましい。

[0068] (各成分の割合)

本発明の含フッ素化合物および部分加水分解縮合物の総量は、コーティング用組成物の全質量に対して、0.1～50質量%が好ましく、0.1～20質量%がより好ましく、1～15質量%が特に好ましい。含フッ素化合物および部分加水分解縮合物の総量が上記範囲の下限值以上であれば、得られる撥水層にムラが発生しにくい。上記範囲の上限値以下であれば、貯蔵安定性に優れる。

[0069] 添加剤の量は、コーティング用組成物の固形分（有機溶媒等の揮発成分を除いた成分）の100質量部に対して、0.01～20質量部が好ましい。コーティング用組成物への機能性添加剤の過剰な添加は、得られる撥水層の水滴除去性等の性能の低下を招くおそれがある。

[0070] 本発明のコーティング用組成物の使用においては、該コーティング用組成物を基材表面に塗布し、溶媒を蒸発除去して、含フッ素化合物および／または部分加水分解縮合物から撥水性もしくは撥水撥油性の層を基材表面に形成する。含フッ素化合物や部分加水分解縮合物は、加水分解性基からシラノール基への加水分解反応、シラノール基同士の脱水縮合反応、基材表面の官能

性基とシラノール基や加水分解性基の反応、等により相互に反応して結合し、また場合により基材表面と反応して結合し、基材表面に脱水縮合反応生成物の層を形成する。本発明のコーティング用組成物から形成される層は、撥水性や撥水撥油性を有することより、本発明のコーティング用組成物はこれらの特性が要求される用途に使用される。

[0071] (用途)

本発明のコーティング用組成物は、基材表面に撥水性または撥水撥油性の層を形成するために用いられる。特に、撥水剤組成物、撥水撥油剤組成物、離型剤組成物、防汚剤組成物、指紋除去性能付与剤組成物、易洗浄付与剤組成物等として用いることができる。基材の材料としては、金属、プラスチック、ガラス、セラミック、これらの組み合わせ（複合材料、積層材料等）等が挙げられる。

[0072] (作用効果)

以上説明した本発明のコーティング用組成物にあっては、本発明の含フッ素化合物および／またはその部分加水分解縮合物を含むため、十分な撥水性（特に動的撥水性）、撥水撥油性、耐摩耗性および耐候性を有する撥水層や撥水撥油層を形成でき、かつ環境負荷が少ない。

[0073] <撥水層付き基材>

本発明のコーティング用組成物は、特に基材に撥水層を形成する用途に使用されることが好ましい。本発明は、また、撥水層付き基材およびその製造方法である。さらに、本発明は、撥水層付き基材を搭載した輸送機器である。たとえば、撥水層付き基材を自動車等の窓ガラス等として搭載した自動車等である。

本発明の撥水層付き基材は、基材と、該基材の表面にコーティング用組成物から形成された撥水層とを有する。撥水層が最外層に存在するのが好ましい。基材の表面と撥水層とは、直接接していても、他の層を介して接していてもよい。他の層については、後述する。また、撥水層は基材表面の少なくとも一部に設けられ、例えば板状の基材の場合該基材の少なくとも片面に設

けられる。

[0074] (基材)

基材は、撥水性の付与が求められている基材であれば特に限定されない。基材の材料としては、金属、プラスチック、ガラス、セラミック、これらの組み合わせ（複合材料、積層材料等）等が挙げられる。

[0075] 基材としては、透明性の点から、可視光を通す透光性基材（ガラス等）が好ましい。本発明のコーティング用組成物を用いて形成された撥水層は高い動的撥水性、耐摩耗性、耐候性を有することから、輸送機器（電車、自動車、船舶、航空機等）用の窓ガラスが特に好ましい。ガラスとしては、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等が挙げられ、ソーダライムガラスが特に好ましい。

[0076] 基材は、平板でもよく、全面または一部が曲率を有していてもよい。

基材の厚さは、撥水層付き基材の用途により適宜選択すればよく、通常、1～10mmである。

[0077] 基材としては、目的に応じて、その表面に酸処理（希釈したフッ酸、硫酸、塩酸等を用いた処理）、アルカリ処理（水酸化ナトリウム水溶液等を用いた処理）、放電処理（プラズマ照射、コロナ照射、電子線照射等）等が施されたものを用いてもよい。

基材は、その表面に蒸着膜、スパッタ膜、湿式法等により形成された各種の膜が設けられたものでもよい。基材がソーダライムガラスである場合、ナトリウムイオンの溶出を防止する膜を設けることが耐久性の点で好ましい。

[0078] (撥水層)

撥水層は、基材の表面の少なくとも一部を覆うように形成される。撥水層は、基材の表面に直接形成されていてもよく、基材の表面に形成された他の層の表面に形成されていてもよい。いずれにしても、撥水層は、本発明の撥水層付き基材の最外層に形成される。

基材がフロート法で製造されたガラスである場合、表面におけるスズ量の少ないトップ面に撥水層を設けることが耐久性の点で好ましい。

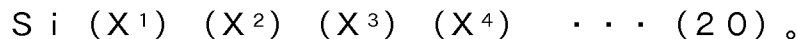
[0079] 撥水層の厚さは、動的撥水性（水滴除去性）と耐久性（耐摩耗性、耐候性等）が両立できるような厚さであればよく、2～30 nmが好ましく、5～20 nmが特に好ましい。撥水層の厚さは、コーティング組成物の濃度、塗布条件、加熱条件等によって適宜制御しうる。

[0080] （他の層）

他の層としては、シリカを主体とする中間層が好ましい。シリカ中間層は、少なくとも撥水層が設けられるガラス板表面に形成される。中間層を設けることにより、撥水層と基材との密着性が増し、また撥水層全体としての緻密性が高まって、耐久性（耐摩耗性、耐候性等）を向上できる。

[0081] 中間層は、具体的には、シリカ前駆体を含む中間層形成用組成物を用いて形成される層である。

シリカ前駆体としては、化合物（20）、その部分加水分解縮合物、およびペルヒドロポリシラザンから選ばれる化合物が挙げられる。



ただし、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ加水分解性基であり、ハロゲン原子、アルコキシ基またはイソシアネート基であることが好ましい。 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ塩素原子、炭素数1～4のアルコキシ基またはイソシアネート基が好ましく、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ がすべて同一であることがより好ましい。

[0082] 化合物（20）としては、具体的には、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等が好ましく用いられる。

また、化合物（20）の部分加水分解縮合物は、本発明の含フッ素化合物の部分加水分解縮合物の製造において説明したのと同様の方法で得ることができる。

化合物（20）やその部分加水分解縮合物として、市販品を用いてもよい。

化合物（20）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0083] ペルヒドロポリシラザンは、 $-\text{SiH}_2-\text{NH}-\text{SiH}_2-$ で表される構造

を有する線状または環状のオリゴマーである。ペルヒドロポリシラザンの1分子あたりのケイ素原子の数は、2～500が好ましい。

ペルヒドロポリシラザンとして、市販品を用いてもよい。

[0084] 中間層形成用組成物は、化合物(20)および／またはその部分加水分解縮合物と、本発明の含フッ素化合物および／またはその部分加水分解縮合物との加水分解共縮合物を含んでいてもよい(必要に応じて、化合物(20)および／または本発明の含フッ素化合物をさらに含んでもよい)。

中間層形成用組成物は、経済性、作業性、中間層の厚さ制御のしやすさ等の点から、通常、有機溶媒を含む。有機溶媒としては、コーティング用組成物に用いる有機溶媒として挙げられた有機溶媒が好ましい。

中間層形成用組成物(100質量%)中のシリカ前駆体の割合は、コーティング用組成物の場合と同様とすることができる。

[0085] 中間層の厚さは、特に限定されないが、厚すぎると損傷が目立ちやすくなるため、50nm以下が好ましい。中間層の厚さの下限は、単分子層の厚さである。中間層の厚さは、中間層形成用組成物の濃度、塗布条件、加熱条件等によって適宜制御し得る。

撥水層と他の層(中間層等)との合計の厚さは、撥水層の機能の維持、すなわち動的撥水性(水滴除去性)と耐久性(耐摩耗性、耐候性等)の両立、および経済性の点から、2～100nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

[0086] (輸送機器用物品)

本発明の撥水層付き基材は、輸送機器用物品の用途に好適に用いられる。輸送機器用物品とは、輸送機器(電車、自動車、船舶、航空機等)におけるボディー、窓ガラス(フロントガラス、サイドガラス、リアガラス)、ミラー、バンパ等が挙げられる。

[0087] 本発明の撥水層付き基材からなる輸送機器用物品は、最外層の撥水層が優れた水滴除去性を有するため、表面への水滴の付着が少なく、付着した水滴がすみやかにはいじかれる。加えて、輸送機器の運行に伴う風圧との相互作用

により、付着した水滴は表面を急速に移動し、水滴として溜ることはない。このため、水滴が誘発する悪影響を排除できる。また、撥水層は、耐摩耗性および耐候性にも優れるため、例えば、輸送機器用物品としての屋外での使用を含む各種使用条件下での長期使用においても、水滴除去性を維持できる。

[0088] 本発明の撥水層付き基材からなる輸送機器用物品は、特に、各種窓ガラス等の透視野部での用途において、水滴の飛散により視野の確保が非常に容易となり、輸送機器の運行において安全性を向上できる。また、水滴が氷結するような環境下でも氷結しにくく、氷結したとしても解凍は著しく速い。さらに、水滴の付着がほとんどないため、清浄の作業回数を少なくでき、しかも清浄作業を容易に行うことができる。

[0089] (撥水層付き基材の製造方法)

本発明の撥水層付き基材の製造方法は、本発明のコーティング用組成物を、基材の表面、または基材の表面の形成された他の層の表面に塗布し、硬化させて撥水層を形成する方法である。

[0090] 塗布方法としては、はけ塗り、流し塗り、回転塗布、浸漬塗布、スキージ塗布、スプレー塗布、手塗り、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法（浸漬法）、スピンコート法、水上キャスト法、ダイコート法、ラングミュア・プロジェクト法、真空蒸着法等が挙げられる。材料の飛散等、材料の利用効率を損なう要因がなく、材料の無駄が生じがたい点からスキージ塗布が好ましい。

硬化方法としては、空气中または窒素ガス中において、必要に応じて予備乾燥した後、硬化させる方法が挙げられる。予備乾燥することで、コーティング用組成物の溶媒を除去しやすい。

[0091] 硬化条件は、コーティング用組成物の種類、濃度等により適宜制御される。好ましい硬化条件としては、温度：20～50℃、湿度：50～90％RHが挙げられる。

硬化時間は、コーティング用組成物の種類、濃度、硬化条件等によるが、

おおむね 1 ～ 7 2 時間が好ましい。

[0092] 硬化後に、撥水層の表面に余剰成分が発生し外観品質を損う場合があるが、撥水層の表面を溶媒で拭きとる、撥水層の表面を空拭きする等によって、余剰成分を除去し外観を調節すればよい。

硬化後の撥水層を、さらに基材に付着させるために、さらに加熱処理してもよい。加熱温度は、通常、50～300℃である。加熱時間は、通常、1～120分である。

[0093] (作用効果)

以上説明した本発明の撥水層付き基材にあっては、本発明のコーティング用組成物を用いて形成された撥水層を有するため、十分な撥水性（特に動的撥水性）、耐摩耗性および耐候性を有する。

また、本発明の撥水層付き基材の製造方法にあっては、本発明のコーティング用組成物を、基材の表面、または基材の表面の形成された他の層の表面に塗布して撥水層を形成する方法であるため、十分な撥水性（特に動的撥水性）、耐摩耗性および耐候性を有し、かつ環境負荷が少ない撥水層付き基材を製造できる。

実施例

[0094] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

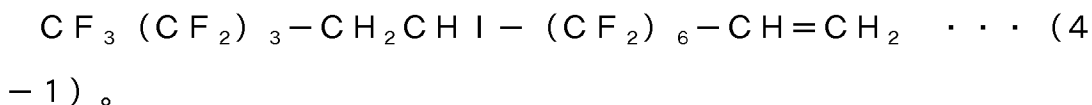
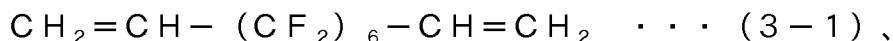
例 1 ～ 10、14 ～ 18 は実施例であり、例 11、19 は比較例であり、例 12、20 は参考例であり、例 13 は調製例である。

[0095] <含フッ素化合物>

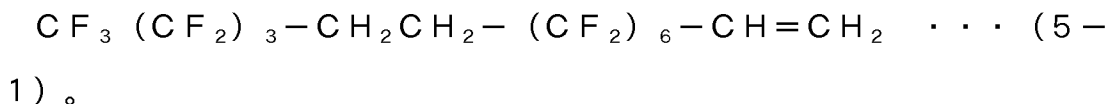
[例 1]

密閉式耐圧反応器（100 mL、SUS製）に、化合物（2-1）の30.0 g および化合物（3-1）の92.1 g を投入して攪拌した。次いで、反応器を200℃の油浴に入れ、20時間攪拌した。得られた反応粗液から原料を単蒸留によって除去し、化合物（4-1）を含む混合物の50.0 g を得た。GC（ガスクロマトグラフィ）による純度は40%であり、収率は

33%であった。



[0096] 攪拌機、滴下ロートを備えた反応器（内容積100mL、ガラス製）に、化合物（4-1）を含む混合物の50.0gを投入して攪拌し、油浴にて反応器の内温が80℃になるように加熱した。次いで、反応器の内温が80～85℃になるようにして、水素化トリブチルスズの16.6gを滴下し、さらに2時間攪拌した。得られた反応粗液を単蒸留（沸点／5hPa～100℃／5hPa）し、さらに留出物と、活性炭の0.5gおよびトリデカフルオロヘキシルエタン（旭硝子社製、AC-6000）の20mLとを混合し、固体をろ別した。次いで、ろ液の溶媒を留去することによって、10.2gの化合物（5-1）（無色透明液体）を得た。収率は62%であった。



[0097] 化合物（5-1）の¹H-NMR（300.4MHz、基準：TMS）および¹⁹F-NMR（282.7MHz、基準：CFCl₃）の測定結果を以下に示す。なお、各測定値は、測定値に続く（）内に示す基に由来する測定値を意味するが、この基に[]で囲まれた部分がある場合は、測定値は[]で囲まれた部分に由来する測定値を意味するものである。以下、実施例で示すNMRの測定結果については、全て同様である。

¹H-NMR（溶媒：CDCl₃）δ（ppm）：2.41（4H、m、-CF₂CH₂-）、5.81（1H、m、-CF₂CH=）、5.99（2H、m、=CH₂）。

¹⁹F-NMR（溶媒：CDCl₃）δ（ppm）：-81.5（3F、CF₃-）、-114.3（2F、-CF₂CH=）、-115.2～-115.5（4F、-CH₂CF₂-）、-122.1～-124.8（10F、-C

$F_2 [CF_2] CF_2-$ 、 -126.5 ($2F$ 、 $CF_3 [CF_2]-$)。

[0098] 攪拌機、ジムロートを備えた反応器（内容積50mL）に、化合物（5-1）の10.0g、化合物（6-1）の7.09g、白金触媒（白金-1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体）の2質量%キシレン溶液の0.11gおよび1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンの20gを投入し、攪拌した。次いで、反応器を60℃の油浴に入れ、12時間攪拌した。反応粗液を単蒸留（沸点～110℃/5hPa）することによって10.9gの化合物（11-1）（白色固体、融点：58℃（DSC））を得た。収率は88%であった。

$HSiCl_3 \cdots (6-1)$ 、

$CF_3 (CF_2)_3-CH_2CH_2-(CF_2)_6-CH_2CH_2-SiCl_3 \cdots (11-1)$ 。

[0099] 化合物（11-1）の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの測定結果を以下に示す。

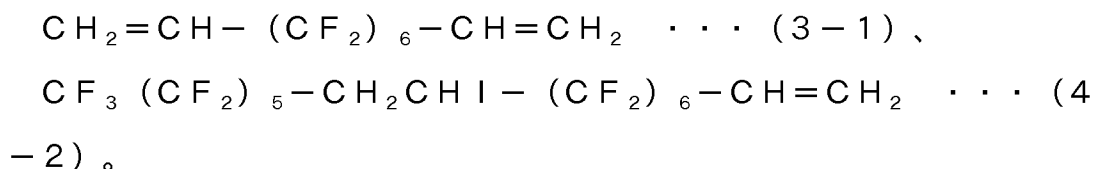
^1H -NMR（溶媒： $CDCl_3$ ） δ （ppm）：1.66（2H、m、 $-CH_2Si-$ ）、2.2～2.5（6H、m、 $-CF_2CH_2-$ ）。

^{19}F -NMR（溶媒： $CDCl_3$ ） δ （ppm）：-81.6（3F、 CF_3- ）、-115.3～-116.1（6F、 $-CF_2CH_2-$ ）、-122.3～-124.9（10F、 $-CF_2 [CF_2] CF_2-$ 、 -126.6 （2F、 $CF_3 [CF_2]-$ ））。

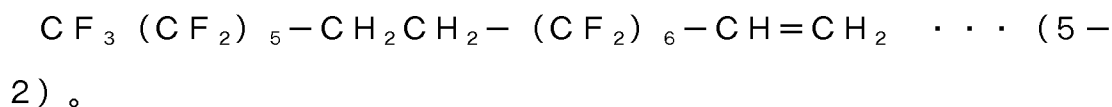
[0100] [例2]

密閉式耐圧反応器（100mL、SUS製）に、化合物（2-2）の40.0gおよび化合物（3-1）の95.3gを投入して攪拌した。次いで、反応器を200℃の油浴に入れ、20時間攪拌した。得られた反応粗液から原料を単蒸留によって除去し、化合物（4-2）を含む混合物の90.1gを得た。GC（ガスクロマトグラフィ）による純度は25%であり、収率は31%であった。

$CF_3 (CF_2)_5-I \cdots (2-2)$ 、



[0101] 攪拌機、滴下ロートを備えた反応器（内容積100mL、ガラス製）に、化合物（4-2）を含む混合物の90.1gを投入して攪拌し、油浴にて反応器の内温が80℃になるように加熱した。次いで、反応器の内温が80～85℃になるようにして、水素化トリブチルスズの16.4gを滴下し、さらに2時間攪拌した。得られた反応粗液を単蒸留（沸点／3hPa～104℃／3hPa）し、さらに留出物と、活性炭の0.5gおよびAC-6000の30mLとを混合し、固体をろ別した。次いで、ろ液の溶媒を留去することによって、14.2gの化合物（5-2）（無色透明液体）を得た。収率は62%であった。



[0102] 化合物（5-2）の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR（溶媒： CDCl_3 ） δ （ppm）：2.41（4H、m、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ ）、5.81（1H、m、 $-\text{CF}_2\text{CH}=\text{}$ ）、5.98（2H、m、 $=\text{CH}_2$ ）。

^{19}F -NMR（溶媒： CDCl_3 ） δ （ppm）：-81.3（3F、 CF_3- ）、-114.4（2F、 $-\text{CF}_2\text{CH}=\text{}$ ）、-115.2（4F、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ ）、-122.0～-124.2（14F、 $-\text{CF}_2[\text{CF}_2]\text{CF}_2-$ ）、-126.6（2F、 $\text{CF}_3[\text{CF}_2]-$ ）。

[0103] 攪拌機、ジムロートを備えた反応器（内容積50mL）に、化合物（5-2）の9.12g、化合物（6-1）の2.75g、白金触媒（白金-1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン錯体）の2質量%キシレン溶液の0.09gおよび1，3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンの27gを投入して攪拌した。次いで、反応器を60℃の油浴に入れ

、12時間攪拌した。反応粗液を単蒸留（沸点／3hPa～118℃／3hPa）することによって7.10gの化合物（11-2）（白色固体、融点：78℃（DSC））を得た。収率は63%であった。

$\text{HSiCl}_3 \cdots (6-1)$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiCl}_3 \cdots (11-2)$ 。

[0104] 化合物（11-2）の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR（溶媒： CDCl_3 ） δ （ppm）：1.67（2H、m、 $-\text{CH}_2\text{Si}-$ ）、2.2～2.5（6H、m、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ ）。

^{19}F -NMR（溶媒： CDCl_3 ） δ （ppm）：-81.3（3F、 CF_3- ）、-115.2～-116.1（6F、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ ）、-122.3～-123.9（14F、 $-\text{CF}_2[\text{CF}_2]\text{CF}_2-$ ）、-126.6（2F、 $\text{CF}_3[\text{CF}_2]-$ ）。

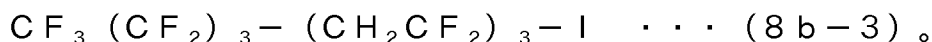
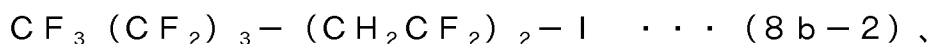
[0105] [例3]

耐圧反応器（1L、SUS製）に、化合物（2-1）の700gとジ（ターブチル）ペルオキシドの4.38gとを投入し、油浴にて反応器の内温が115℃になるように加熱した。次いで、化合物（7b）を反応器の内圧が0.7MPaになるように導入し続け、導入量が260gになったところで化合物（7b）の導入を停止した。その後、反応器の内圧が0MPaになったところで反応を停止した。反応粗液を蒸留することにより、398.0gの化合物（8b-1）（無色透明液体、沸点：54℃／66hPa）、268.9gの化合物（8b-2）（無色透明液体、沸点：92℃／66hPa）、および87.1gの化合物（8b-3）（無色透明液体、沸点：114℃／40hPa）を得た。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-\text{I} \cdots (2-1)$ 、

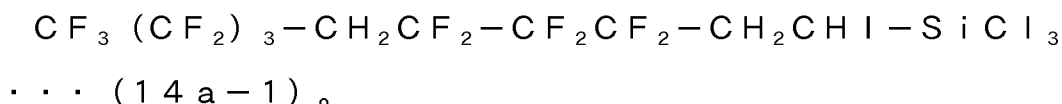
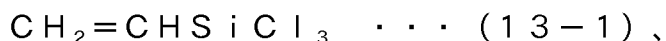
$\text{CH}_2=\text{CF}_2 \cdots (7b)$ 、

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{I} \cdots (8b-1)$ 、



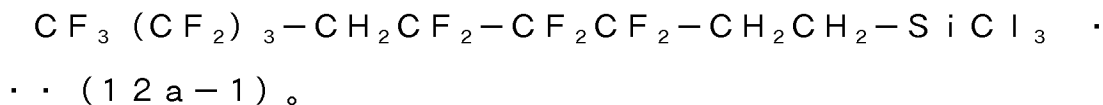
[0106] 耐圧反応器（200 mL、SUS製）に、化合物（8b-1）の150 gとジ（n-プロピル）ペルオキシジカーボネートの0.38 gとを投入し、油浴にて反応器の内温が55℃になるように加熱した。次いで、化合物（7c）を反応器の内圧が0.7 MPaになるように導入し続け、導入量が51 gになったところで化合物（7c）の導入を停止した。その後、反応器の内圧が0.0 MPaになったところで反応を停止した。反応粗液を蒸留することにより、54.1 gの化合物（8a-1）（無色透明液体、沸点：55℃／40 hPa）、および41.3 gの化合物（8a-2）（無色透明液体、沸点：81℃／16 hPa）を得た。 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ $\cdots$ (7c)、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{I}$ $\cdots$ (8a-1)、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2-\text{I}$ $\cdots$ (8a-2)。

[0107] 攪拌機、ジムロートを備えた反応器（50 mL、ガラス製）に、化合物（8a-1）の15.0 g、化合物（13-1）の5.0 g、N, N'-アゾビスイソブチロニトリルの0.24 g、およびAC-6000の15 gを投入し、反応器の内温が70℃になるように加熱した。5時間攪拌した後、未反応の化合物（13-1）とAC-6000とを留去することにより、化合物（14a-1）を含む混合物の19.1 gを得た。GC（ガスクロマトグラフィ）による純度は49%であり、収率は48%であった。



[0108] 上記反応粗液を含む反応器のジムロートを滴下ロートに変え、油浴にて反応器の内温が80℃になるように加熱した。次いで、反応器の内温が80～85℃になるようにして、水素化トリブチルスズの8.98 gを滴下し、さらに2時間攪拌した。得られた反応粗液を単蒸留（沸点／5 hPa～70℃

／5 h P a) することによって6.5 gの化合物(12a-1)(無色透明液体)を得た。収率は83%であった。



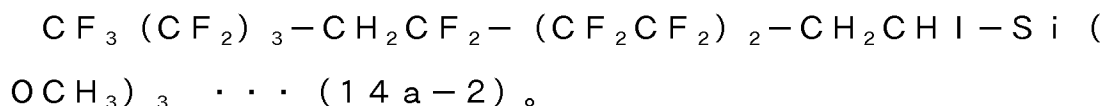
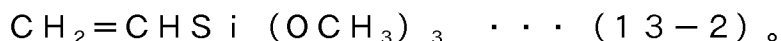
[0109] 化合物(12a-1)の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 1.67 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{Si}-$)、2.34 (2H, m, $-\text{CF}_2[\text{CH}_2]\text{CH}_2-$)、2.92 (2H, q, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$)。

^{19}F -NMR (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): -81.5 (3F, CF_3-)、-112.2~-115.2 (6F, $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$)、-124.6~-125.8 (4F, $-\text{CF}_2[\text{CF}_2]\text{CF}_2-$)、-126.3 (2F, $\text{CF}_3[\text{CF}_2]-$)。

[0110] [例4]

攪拌機、ジムロートを備えた反応器(50 mL、ガラス製)に、前記例3で得られた化合物(8a-2)の14.0 g、化合物(13-2)の3.57 g、N, N'-アゾビスイソブチロニトリルの0.18 g、およびAC-6000を投入し、反応器の内温が70℃になるように加熱した。12時間攪拌した後、未反応の化合物(13-2)とAC-6000とを留去することにより、化合物(14a-2)を含む混合物の16.6 gを得た。GCによる純度は95%であり、収率は95%であった。



[0111] 上記反応粗液を含む反応器のジムロートを滴下ロートに変え、油浴にて反応器の内温が80℃になるように加熱した。次いで、反応器の内温が80~85℃になるようにして、水素化トリブチルスズの6.69 gを滴下し、さらに2時間攪拌した。得られた反応粗液を単蒸留(沸点/5 h P a~93℃

／5 h P a) することによって13.3 gの化合物(12a-2) (無色透明液体)を得た。収率は96%であった。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{CF}_2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. . . (12a-2)。

[0112] 化合物(12a-2)の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 0.85 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{Si}-$)、2.14 (2H, m, $-\text{CF}_2[\text{CH}_2]\text{CH}_2-$)、2.91 (2H, q, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$)、3.59 (9H, s, $-\text{OCH}_3$)。

^{19}F -NMR (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): -81.5 (3F, CF_3-)、-112.6 (4F, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$)、-117.1 (2F, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、-121.9~-124.5 (8F, $-\text{CF}_2[\text{CF}_2]\text{CF}_2-$)、-126.3 (2F, $\text{CF}_3[\text{CF}_2]-$)。

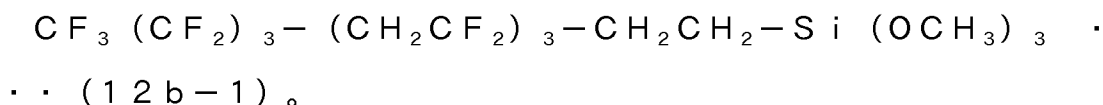
[0113] [例5]

攪拌機、ジムロートを備えた反応器(50 mL、ガラス製)に、前記例3で得られた化合物(8b-3)の20.0 g、化合物(13-2)の9.00 g、N, N'-アゾビスイソブチロニトリルの0.18 g、およびAC-6000の20 gを投入し、反応器の内温が70℃になるように加熱した。12時間攪拌した後、未反応の原料とAC-6000とを留去することにより、化合物(14b-1)を含む混合物の26.1 gを得た。GCによる純度は80%であり、収率は82%であった。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{CHI}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$. . . (14b-1)。

[0114] 上記反応粗液を含む反応器のジムロートを滴下ロートに変え、油浴にて反応器の内温が80℃になるように加熱した。次いで、反応器の内温が80~85℃になるようにして、水素化トリブチルスズの11.4 gを滴下し、さらに2時間攪拌した。得られた反応粗液を単蒸留(沸点/5 h P a~96℃

／5 hPa) することによって13.9 gの化合物(12b-1) (無色透明液体) を得た。収率は64%であった。



[0115] 化合物(12b-1)の ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 0.79 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{Si}-$)、1.98 (2H, m, $-\text{CF}_2[\text{CH}_2]\text{CH}_2-$)、2.5-3.0 (6H, m, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$)、3.58 (9H, s, $-\text{OCH}_3$)。

^{19}F -NMR (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): -81.5 (3F, CF_3-)、-88.5~-97.6 (6F, $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$)、-113.2 (2F, $-\text{CF}_2[\text{CF}_2]\text{CH}_2-$)、-124.9 (2F, $\text{CF}_3\text{CF}_2[\text{CF}_2]-$)、-126.3 (2F, $\text{CF}_3[\text{CF}_2]-$)。

[0116] <コーティング用組成物>

[例6]

攪拌機がセットされたガラス容器に、ヘプタン(純正化学社製)の2.2 g、酢酸ブチル(純正化学社製)の2.22 g、化合物(11-1)の0.57 gを入れ、25℃にて30分間攪拌し、コーティング用組成物(J-1)を得た。

[0117] [例7]

攪拌機がセットされたガラス容器に、ヘプタンの3.48 g、酢酸ブチルの0.87 g、化合物(11-2)の0.65 gを入れ、25℃にて30分間攪拌し、コーティング用組成物(J-2)を得た。

[0118] [例8]

攪拌機がセットされたガラス容器に、ヘプタンの0.91 g、酢酸ブチルを0.91 g、化合物(12a-1)の0.18 gを入れ、25℃にて30分間攪拌し、コーティング用組成物(J-3)を得た。

[0119] [例 9]

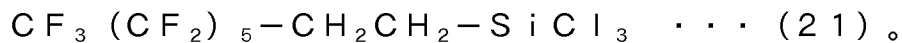
攪拌機がセットされたガラス容器に、イソプロパノールの 4.33 g、1.0 質量%硝酸水溶液を 0.13 g、化合物 (12a-2) の 0.54 g を入れ、25℃にて3時間攪拌し、コーティング用組成物 (J-4) を得た。

[0120] [例 10]

攪拌機がセットされたガラス容器に、イソプロパノールの 4.37 g、1.0 質量%硝酸水溶液の 0.13 g、化合物 (12b-1) の 0.50 g を入れ、25℃にて3時間攪拌し、コーティング用組成物 (J-5) を得た。

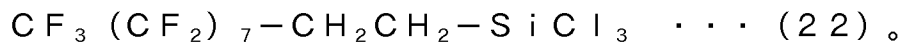
[0121] [例 11]

攪拌機がセットされたガラス容器に、ヘプタンの 2.31 g、酢酸ブチルの 2.31 g、化合物 (21) (ゲレスト社製) の 0.39 g を入れ、25℃にて30分間攪拌し、コーティング用組成物 (J-6) を得た。



[0122] [例 12]

攪拌機がセットされたガラス容器に、ヘプタンの 3.63 g、酢酸ブチルの 0.91 g、化合物 (22) (ゲレスト社製) の 0.47 g を入れ、25℃にて30分間攪拌し、コーティング用組成物 (J-7) を得た。



[0123] <中間層形成用組成物>

[例 13]

攪拌機、温度計がセットされたガラス容器に、酢酸ブチル (純正化学社製) の 9.70 g、化合物 (20-1) (松本製薬工業社製、SI-400) の 0.30 g を入れ、25℃にて30分間攪拌し、中間層形成用組成物を得た。



[0124] <撥水層付き基材>

撥水層付き基材の評価は、以下のように行った。

[0125] (水滴除去性)

水滴除去性は、下記の方法で測定した水接触角（CA）および水転落角（SA）の値で評価した。まず、下記の各試験（耐摩耗性、耐アルカリ性、耐候性）を行う前に水接触角および水転落角の初期値を測定し、各試験後にも水接触角および水転落角を測定した。

水接触角が 90° 以上かつ水転落角が 20° 以下であれば、実用に十分に耐え得る水滴除去性を有するといえる。

[0126]（水接触角）

撥水層付き基材の撥水層の表面に置いた、直径1mmの水滴の接触角をCA-X150（協和界面科学社製）を用いて測定した。撥水層の表面における異なる5箇所での測定を行い、その平均値を算出した。

[0127]（水転落角）

水平に保持した撥水層付き基材の撥水層の表面に $50\mu\text{L}$ の水滴を滴下した後、基材を徐々に傾け、水滴が転落しはじめたときの撥水層付き基材と水平面との角度（転落角）をSA-11（協和界面科学社製）を用いて測定した。

[0128]（耐摩耗性）

JIS L 0849に準拠して下記試験機を用いて下記試験条件で耐布摩耗性試験を行い、上記方法により水接触角および水転落角を測定した。

試験機：往復式トラバース試験機（ケイエヌテー社製）、

試験条件：綿布（JIS L 0803に準拠）、荷重1kg、摩耗回数3,000往復。

[0129]（耐アルカリ性）

撥水層付き基材をpH11の水酸化ナトリウム水溶液に2時間浸漬した。基材を水洗、乾燥した後、上記方法により水接触角および水転落角を測定した。

[0130]（耐候性）

〔屋外暴露試験〕

JIS Z 2381に準拠して屋外暴露試験を行った。すなわち、撥水

層付き基材を、撥水層の表面が水平に対して 30° の角度で南向きになるよう屋外に設置し、試験開始から3ヶ月後、上記方法により水接触角を測定した。〔SWOM試験〕

JIS D 0205に準拠してSWOM試験を行った。すなわち、撥水層付き基材の撥水層の表面に対し、紫外線を1,500時間照射した後、上記方法により水接触角を測定した。

[0131] (水滴除去性の耐久性評価)

上記各試験(耐摩耗性、耐アルカリ性、耐候性)の4試験について、試験後における水接触角のすべてが 90° 以上である場合を合格「○(良好)」、それ以外を不合格「×(不良)」とした。

[0132] [例14]

基材として、酸化セリウムで表面を研磨洗浄し、乾燥した清浄なソーダライムガラス板(水接触角: 5° 、 $300\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times$ 厚さ 3 mm)を用意した。

該ガラス板の表面に、中間層形成用組成物の2gをスキージコート法によって塗布して、 25°C で1分間保持し、中間層を形成した。

次いで、中間層の表面に、コーティング用組成物(J-1)の2gをスキージコート法によって塗布して、 50°C 、60%RHに設定された恒温恒湿槽で48時間保持して撥水層を形成し、撥水層付き基材を得た。評価結果を表1に示す。

[0133] [例15~20]

コーティング用組成物(J-1)を、コーティング用組成物(J-2)~(J-7)に変更した以外は、例14と同様にして撥水層付き基材を得た。評価結果を表1に示す。

[0134]

[表1]

例	コーティング用組成物		撥水層付き基材の評価(水接触角[°]／水転落角[°])					
			初期	耐久性				耐久性 評価
				耐摩耗性	耐アルカリ 性	耐候性		
	屋外暴露	SWOM						
種類	化合物							
14	J-1	11-1	111／12	107／12	111／11	105	106	○
15	J-2	11-2	110／19	109／16	110／16	103	106	○
16	J-3	12a-1	100／13	93／27	100／18			
17	J-4	12a-2	107／15	94／25	108／18			
18	J-5	12b-1	106／12	92／27	104／17			
19	J-6	21	107／15	56／-	102／18	98	101	×
20	J-7	22	109／13	107／15	109／19	106	106	○

[0135] 表中、評価結果における「-」は、水接触角が低いことによる測定不能を意味する。

表1の結果から、例6～10で得られた本発明のコーティング用組成物を用いて形成された撥水層を有する例14～18の撥水層付き基材については、いずれも初期および各試験後においても水滴除去性に優れることがわかる。一方、例11で得られた比較例のコーティング用組成物を用いて形成された撥水層を有する例19の撥水層付き基材については、初期の水滴除去性には問題はないが、耐摩耗性試験後の水滴除去性に問題があることがわかる。また、例12で得られた参考例のコーティング用組成物を用いて形成された撥水層を有する例20の撥水層付き基材については、例14～18と同等の性能であった。言い換えると、本発明の含フッ素化合物を含むコーティング用組成物を用いれば、優れた水滴除去性を基材に付与することが可能であり、さらにその耐久性も充分でありながら、環境に与える負荷は低いといえる。

産業上の利用可能性

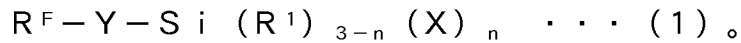
[0136] 本発明の含フッ素化合物は、十分な撥水性（特に動的撥水性）、耐摩耗性

および耐候性を有し、かつ環境負荷が少ない撥水層を形成するための材料として有用であり、本発明の撥水層を有する基材は、輸送機器（電車、自動車、船舶、航空機等）用物品（窓ガラス等）として有用である。

なお、2010年12月14日に出願された日本特許出願2010-278578号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下式(1)で表される含フッ素化合物。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

Y は、 R^F 側の末端が $-CH_2-$ である炭素数 q の直鎖状のフルオロアルキレン基または該フルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された基であり、

p は、2～6の整数であり、

q は、4以上の整数であり、

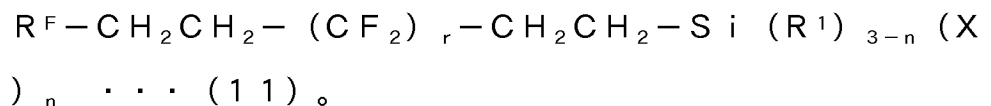
$p + q$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。

[請求項2] 下式(11)または下式(12)で表される含フッ素化合物。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

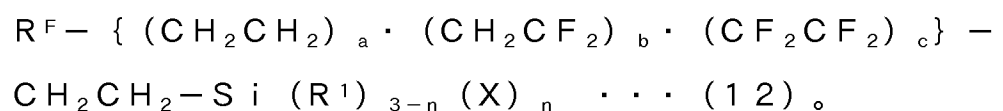
r は、1以上の整数であり、

$p + r + 4$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

$-(CH_2CH_2)_a \cdot (CH_2CF_2)_b \cdot (CF_2CF_2)_c$

—は、 a 個の— (CH_2CH_2) —単位、 b 個の— (CH_2CF_2) —単位および c 個の— (CF_2CF_2) —単位が連なった構造であって、 R^F 側の末端が— (CH_2CH_2) —単位または— (CH_2CF_2) —単位である他は、前記各単位の並び方が限定されない構造であり、

a は、0～10の整数であり、

b は、0～20の整数であり、

c は、0～10の整数であり、

$a + b$ は、1以上の整数、 $b + c$ は、1以上の整数であり、

$p + 2a + 2b + 2c + 2$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。

[請求項3] 下式(12a)、下式(12b)、および下式(12c)のいずれかで表される含フッ素化合物。

$R^F - (CH_2CF_2)_b - (CF_2CF_2)_c - CH_2CH_2 - Si(R^1)_{3-n}(X)_n \cdots (12a)。$

ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

— $(CH_2CF_2)_b - (CF_2CF_2)_c$ —は、 b 個の— (CH_2CF_2) —単位と c 個の— (CF_2CF_2) —単位が、記載された順序で連なった構造であり、

b は、1～20の整数であり、

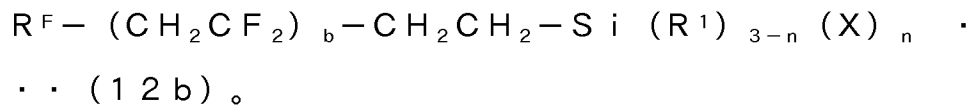
c は、1～10の整数であり、

$p + 2b + 2c + 2$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

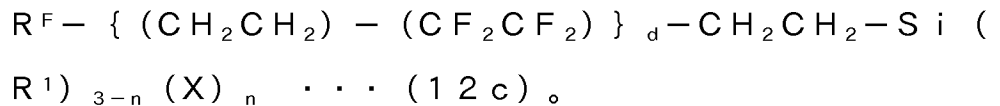
b は、1～20の整数であり、

$p + 2b + 2$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。



ただし、

R^F は、炭素数 p の直鎖状のペルフルオロアルキル基であり、

p は、2～6の整数であり、

d は、1～10の整数であり、

$p + 4d + 2$ は、10以上の整数であり、

R^1 は、1価の炭化水素基であり、

X は、加水分解性基であり、

n は、1～3の整数である。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の含フッ素化合物および／または該含フッ素化合物の部分加水分解縮合物と、

溶媒と

を含む、コーティング用組成物。

[請求項5] 前記含フッ素化合物および前記部分加水分解縮合物の総量が、前記

コーティング用組成物の全質量中、0.1～50質量%である、請求項4に記載のコーティング用組成物。

[請求項6] 前記溶媒が、有機溶媒である、請求項4または5に記載のコーティング用組成物。

[請求項7] 撥水撥油剤組成物である、請求項4～6のいずれか一項に記載のコーティング用組成物。

[請求項8] 基材表面に撥水性または撥水撥油性の層を形成するために用いられる、請求項4～6のいずれか一項に記載のコーティング用組成物。

[請求項9] 請求項4～8のいずれか一項に記載のコーティング用組成物を基材表面に塗布し、溶媒を蒸発除去して、前記含フッ素化合物および／または前記部分加水分解縮合物から撥水性もしくは撥水撥油性の層を基材表面に形成することを特徴とする基材の表面処理方法。

[請求項10] 請求項4～8のいずれか一項に記載のコーティング用組成物を、基材の表面に塗布して撥水層を形成する、撥水層付き基材の製造方法。

[請求項11] 基材と、該基材の表面に請求項4～8のいずれか一項に記載のコーティング用組成物から形成された撥水層とを有する、撥水層付き基材。

[請求項12] 前記基材が、透光性基材である、請求項11に記載の撥水層付き基材。

[請求項13] 透光性基材がガラス板である、請求項12に記載の撥水層付き基材。

[請求項14] ガラス板と、該ガラス板の少なくとも片面に形成されたシリカ中間層と、該中間層表面に形成された撥水層とを有する、請求項11～13のいずれか一項に記載の撥水層付き基材。

[請求項15] 請求項12～14のいずれか一項に記載の撥水層付き基材が搭載された輸送機器用物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/12(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C17/30(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C08G77/24(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F7/12, B32B17/10, B32B27/30, C03C17/30, C07F7/18, C08G77/24, C09D183/08

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

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y A	JP 8-248670 A (Minolta Co., Ltd.), 27 September 1996 (27.09.1996), claims; paragraphs [0037] to [0038], [0055] to [0056] (Family: none)	1, 4-11 2, 3, 12-15
Y A	WO 2010/134545 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims; paragraphs [0001] to [0012], [0049] to [0078] & JP 2011-1541 A	1, 4-11 2, 3, 12-15

☒ 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
05 March, 2012 (05.03.12)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2012 (13.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/078612

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-51138 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 February 2003 (21.02.2003), claims; paragraphs [0303] to [0313] & CN 1388526 A & EP 1262965 A1 & US 2003/0003381 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F7/12(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C17/30(2006.01)i,
C07F7/18(2006.01)i, C08G77/24(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F7/12, B32B17/10, B32B27/30, C03C17/30, C07F7/18, C08G77/24, C09D183/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CPlus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X, Y --- A	JP 8-248670 A (ミノルタ株式会社) 1996.09.27, 特許請求の範囲, [0037]-[0038], [0055]-[0056] (ファミリーなし)	1, 4-11 --- 2, 3, 12-15
Y --- A	WO 2010/134545 A1 (セントラル硝子株式会社) 2010.11.25, 請求の範囲, [0001]-[0012], [0049]-[0078] & JP 2011-1541 A	1, 4-11 --- 2, 3, 12-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小久保 敦規

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

4 H

4 5 1 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-51138 A (松下電器産業株式会社) 2003. 02. 21, 特許請求の範囲, [0303]-[0313] & CN 1388526 A & EP 1262965 A1 & US 2003/0003381 A1	1-15