

(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
2017年8月24日(24.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/141707 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/336 (2006.01) C09D 171/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003613
- (22) 国際出願日: 2017年2月1日(01.02.2017)
- (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 2016-027894 2016年2月17日(17.02.2016) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 酒匂 隆介 (SAKOH Ryusuke); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 朝倉 愛里 (ASAKURA Eri); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 松田 高至 (MATSUDA Takashi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 山根 祐治

(YAMANE Yuji); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

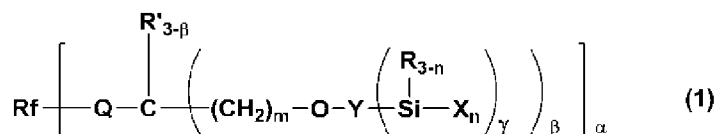
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,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

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

[続葉有]

(54) Title: FLUOROPOLYETHER GROUP-CONTAINING POLYMER-MODIFIED SILANE, SURFACE TREATMENT AGENT AND ARTICLE

(54) 発明の名称: フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、表面処理剤及び物品



(57) Abstract: Provided are: a fluoropolyether group-containing polymer-modified silane represented by general formula (1), which is capable of forming a cured coating film that has excellent water repellent oil repellent properties and excellent wear resistance; a surface treatment agent which contains this silane and/or a partial hydrolysis condensation product thereof; and an article which is surface-treated with this surface treatment agent. (In the formula, Rf represents a monovalent or divalent fluoroalkyl group-containing polymer residue; Q represents a divalent hydrocarbon group having 2 to 6 carbon atoms, which may contain an ether bond; Y represents a hydrocarbon group having a functionality of 2 to 6, which may contain a silicon atom, a silylene group and/or a siloxane bond; each R independently represents an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms; each X independently represents a hydroxyl group or a hydrolyzable group; n represents an integer of 1 to 3; γ represents an integer of 1 to 5; m represents an integer of 1 to 5; R' represents an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms; β represents an integer of 1 to 3; and α represents 1 or 2.)

(57) 要約: 撥水撥油性、耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成することができる下記一般式(1)(式中、Rfは1価又は2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であり、Qはエーテル結合を含んでいてもよい炭素数2~6の2価の炭化水素基であり、Yはケイ素原子、シリレン基及び/又はシロキサン結合を有してもよい2~6価の炭化水素基であり、Rは独立に炭素数1~4のアルキル基であり、Xは独立に水酸基又は加水分解性基であり、nは1~3の整数であり、γは1~5の整数であり、mは1~5の整数であり、R'は炭素数1~4のアルキル基であり、βは1~3の整数であり、αは1又は2である。)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、及び該シラン及び/又はその部分加水分解縮合物を含む表面処理剤、並びに該表面処理剤で表面処理された物品を提供する。

WO 2017/141707 A1

WO 2017/141707 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、表面処理剤及び物品 技術分野

[0001] 本発明は、フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランに関し、詳細には、撥水撥油性、耐摩耗性に優れた被膜を形成するフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、及び該シラン及び／又はその部分（加水分解）縮合物を含む表面処理剤、並びに該表面処理剤で表面処理された（即ち、該表面処理剤の硬化被膜を表面に有する）物品に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話のディスプレイをはじめ、画面のタッチパネル化が加速している。しかし、タッチパネルは画面がむき出しの状態であり、指や頬などが直接接触する機会が多く、皮脂等の汚れが付き易いことが問題となっている。そこで、外観や視認性をよくするためにディスプレイの表面に指紋を付きにくくする技術や、汚れを落とし易くする技術の要求が年々高まってきており、これらの要求に応えることのできる材料の開発が望まれている。特にタッチパネルディスプレイの表面は指紋汚れが付着し易いため、撥水撥油層を設けることが望まれている。しかし、従来の撥水撥油層は撥水撥油性が高く、汚れ拭取り性に優れるが、使用中に防汚性能が劣化してしまうという問題点があった。

[0003] 一般に、フルオロポリエーテル基含有化合物は、その表面自由エネルギーが非常に小さいために、撥水撥油性、耐薬品性、潤滑性、離型性、防汚性などを有する。その性質を利用して、工業的には紙・繊維などの撥水撥油防汚剤、磁気記録媒体の滑剤、精密機器の防油剤、離型剤、化粧品、保護膜など、幅広く利用されている。しかし、その性質は同時に他の基材に対する非粘着性、非密着性であることを意味しており、基材表面に塗布することはできても、その被膜を密着させることは困難であった。

[0004] 一方、ガラスや布などの基材表面と有機化合物とを結合させるものとして、シランカップリング剤が良く知られており、各種基材表面のコーティング剤として幅広く利用されている。シランカップリング剤は、1分子中に有機官能基と反応性シリル基（一般にはアルコキシシリル基等の加水分解性シリル基）を有する。加水分解性シリル基が、空気中の水分などによって自己縮合反応を起こして被膜を形成する。該被膜は、加水分解性シリル基がガラスや金属などの表面と化学的・物理的に結合することにより耐久性を有する強固な被膜となる。

[0005] そこで、フルオロポリエーテル基含有化合物に加水分解性シリル基を導入したフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランを用いることによって、基材表面に密着し易く、且つ基材表面に、撥水撥油性、耐薬品性、潤滑性、離型性、防汚性等を有する被膜を形成しうる組成物が開示されている（特許文献1～5：、特表2008-534696号公報、特表2008-537557号公報、特開2012-072272号公報、特開2012-157856号公報、特開2013-136833号公報）。

[0006] 該フルオロポリエーテル基含有化合物に加水分解性シリル基を導入したフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランを含有する組成物で表面処理したレンズや反射防止膜等の硬化被膜は、滑り性、離型性に優れるが、近年はユーザーの耐摩耗性の要求が高く、十分に要求を満たす性能を発揮できていない。また、厚膜で塗工することで性能をより発揮しやすくなるが、ガラス表面に曇り（ヘーズ）が発生し、視認性を損ねる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特表2008-534696号公報
特許文献2：特表2008-537557号公報
特許文献3：特開2012-072272号公報
特許文献4：特開2012-157856号公報
特許文献5：特開2013-136833号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、撥水撥油性、耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成することができるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、及び該シラン及び／又はその部分（加水分解）縮合物を含む表面処理剤、並びに該表面処理剤で表面処理された（該表面処理剤の硬化被膜を表面に有する）物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

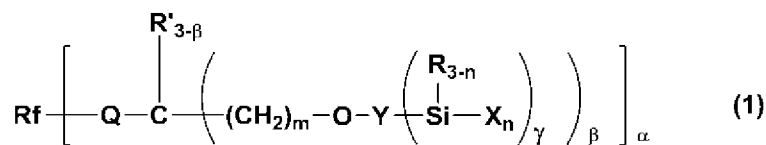
[0009] 本発明者らは、上記目的を解決すべく鋭意検討した結果、上記フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランにおいて、後述する一般式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランを用いることにより、該シラン及び／又はその部分（加水分解）縮合物を含む表面処理剤が、撥水撥油性、耐摩耗性、視認性に優れた硬化被膜を形成し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

[0010] 従って、本発明は、下記フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、表面処理剤及び物品を提供する。

〔１〕

下記一般式（１）

[化1]



（式中、R f は１価又は２価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であり、Q はエーテル結合を含んでもよい炭素数２～６の２価の炭化水素基であり、Y はケイ素原子、シリレン基及び／又はシロキサン結合を有してもよい２～６価の炭化水素基であり、R は独立に炭素数１～４のアルキル基であり、X は独立に水酸基又は加水分解性基であり、n は１～３の整数であり、γ は１～５の整数であり、m は１～５の整数であり、R' は炭素数

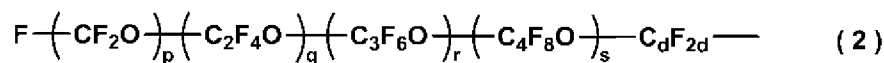
1～4のアルキル基であり、 β は1～3の整数であり、 α は1又は2である。
。）

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン。

〔2〕

前記式（1）の α が1であり、R f基が下記一般式（2）で表される1個のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であることを特徴とする〔1〕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。

〔化2〕

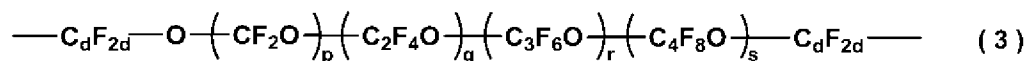


（式中、 p 、 q 、 r 、 s はそれぞれ0～200の整数で、 $p+q+r+s=3\sim 200$ の整数であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよく、 d は1～3の整数であり、該単位（ $-\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ ）は直鎖状でも分岐状であってもよい。）

〔3〕

前記式（1）の α が2であり、R f基が下記一般式（3）で表される2個のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であることを特徴とする〔1〕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。

〔化3〕



（式中、 p 、 q 、 r 、 s はそれぞれ0～200の整数で、 $p+q+r+s=3\sim 200$ の整数であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよく、 d は1～3の整数であり、該単位（ $-\text{C}_d\text{F}_{2d}-$ ）はそれぞれ独立に直鎖状でも分岐状であってもよい。）

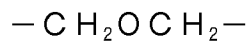
〔4〕

前記式（1）において、Yが、炭素数3～10のアルキレン基、炭素数6～8のアリーレン基を含むアルキレン基、アルキレン基相互がケイ素原子、

シリレン基、シルアルキレン構造又はシルアリーレン構造を介して結合している2価の基、及びケイ素原子数2～10個の直鎖状又はケイ素原子数3～10個の分岐状もしくは環状の2～4価のオルガノポリシロキサン残基、又はケイ素原子の結合手に炭素数2～10のアルキレン基が結合している2～4価の基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である〔1〕～〔3〕のいずれか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。

〔5〕

前記式（1）において、Qが、



である〔1〕～〔4〕のいずれか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。

〔6〕

前記式（1）において、Xがそれぞれ、水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコキシアルコキシ基、炭素数2～10のアシロキシ基、炭素数2～10のアルケニルオキシ基及びハロゲン基からなる群より選ばれる少なくとも1種である〔1〕～〔5〕のいずれか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。

〔7〕

式（1）で表されるポリマー変性シランが、下記式のいずれかで表されるものである〔1〕～〔6〕のいずれか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。

(式中、 p_1 は5～100の整数、 q_1 は5～100の整数であり、 $p_1 + q_1$ は10～105の整数である。)

[8]

[1]～[7]のいずれか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及び／又はその部分（加水分解）縮合物を含む表面処理剤。

[9]

[8] 記載の表面処理剤の硬化被膜を表面に有する物品。

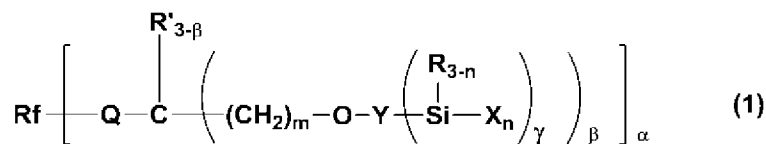
発明の効果

[0011] 本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランは、反応性官能基とエーテル連結基の数が多いことから基材への密着性、濡れ性が向上し、これにより該シラン及び／又はその部分（加水分解）縮合物を含有する表面処理剤により表面処理された物品は撥水撥油性及び耐摩耗性及び視認性に優れる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランは、下記一般式(1)で表されるものである。

[化6]

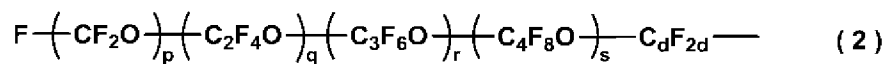


(式中、 R_f は1価又は2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であり、 Q はエーテル結合を含んでもよい炭素数2～6の2価の炭化水素基であり、 Y はケイ素原子、シリレン基及び／又はシロキサン結合を有してもよい2～6価の炭化水素基であり、 R は独立に炭素数1～4のアルキル基であり、 X は独立に水酸基又は加水分解性基であり、 n は1～3の整数であり、 γ は1～5の整数であり、 m は1～5の整数であり、 R' は炭素数1～4のアルキル基であり、 β は1～3の整数であり、 α は1又は2である。)

[0013] 本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランは、1価又は2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基（R_f）と、アルコキシシリル基等の加水分解性シリル基あるいは水酸基含有シリル基（-Si（R）_{3-n}（X）_n）が、炭化水素鎖（Q）及びエーテル基並びにケイ素原子、シリレン基及び／又はシロキサン結合を有してもよい2～6価の炭化水素基（Y）を介して結合した構造であり、ポリマー内に反応性官能基（X）を好ましくは3個以上有し、複数のエーテル連結基を有することで基材密着性が向上し、耐摩耗性、視認性に優れることを特徴としている。

[0014] 上記R_fとして、αが1の場合、下記一般式（2）で表される1価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基（以下、1価のフルオロオキシアルキレン基と記載する場合がある）が好ましい。

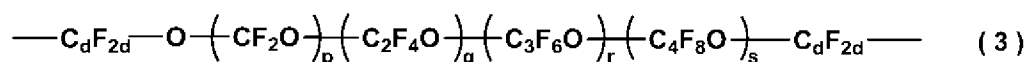
[化7]



（式中、p、q、r、sはそれぞれ0～200の整数で、p+q+r+s=3～200の整数であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよく、dは1～3の整数であり、該単位（-C_dF_{2d}-）は直鎖状でも分岐状であってもよい。）

[0015] 上記R_fとして、αが2の場合、下記一般式（3）で表される2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基（以下、2価のフルオロオキシアルキレン基と記載する場合がある）が好ましい。

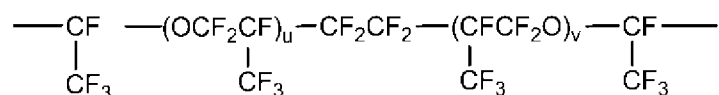
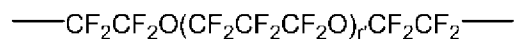
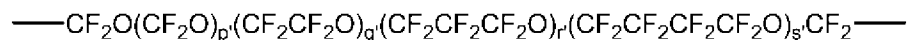
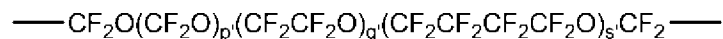
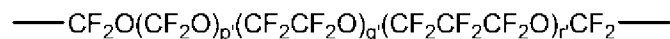
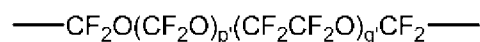
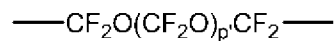
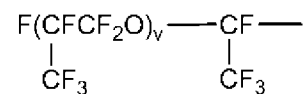
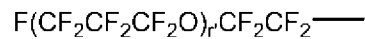
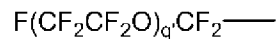
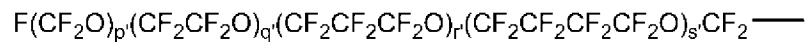
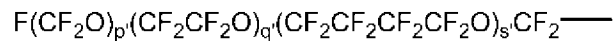
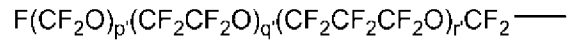
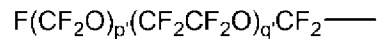
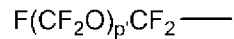
[化8]



（式中、p、q、r、sはそれぞれ0～200の整数で、p+q+r+s=3～200の整数であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよく、dは1～3の整数であり、該単位（-C_dF_{2d}-）はそれぞれ独立に直鎖状でも分岐状であってもよい。）

- [0016] 上記式(2)、(3)において、 p 、 q 、 r 、 s はそれぞれ0～200の整数、好ましくは p は5～100の整数、 q は5～100の整数、 r は0～100の整数、 s は0～100の整数であり、 $p+q+r+s=3\sim 200$ の整数、好ましくは10～105の整数であり、各繰返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰返し単位同士はランダムに結合されていてよい。より好ましくは $p+q$ は10～105の整数、特に15～60の整数であり、 $r=s=0$ である。 $p+q+r+s$ が上記上限値より小さければ密着性や硬化性が良好であり、上記下限値より大きければフルオロポリエーテル基の特徴を十分に発揮することができるので好ましい。
- [0017] 上記式(2)、(3)において、 d は1～3の整数であり、好ましくは1又は2であり、該単位($-C_dF_{2d}-$)はそれぞれ独立に直鎖状でも分岐状であってもよい。
- [0018] Rf として、具体的には、下記のを例示することができる。

[化9]



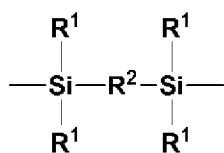
(式中、 p' 、 q' 、 r' 、 s' はそれぞれ1以上の整数であり、その上限は上記 p 、 q 、 r 、 s の上限と同じである。 u は1～24の整数、 v は1～24の整数である。各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[0019] 上記式(1)において、 Y は2～6価、好ましくは2～4価、より好ましくは2価の炭化水素基であり、ケイ素原子、シリレン基及び／又はシロキサン結合を有してもよく、分子中に結合エネルギーの低い連結基を含まないことで耐摩耗性に優れたコーティング膜を与えることができる。

[0020] Yとして、具体的には、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）、ヘキサメチレン基等の炭素数3～10のアルキレン基、フェニレン基等の炭素数6～8のアリーレン基を含むアルキレン基（例えば、炭素数8～16のアルキレン・アリーレン基等）、アルキレン基相互がケイ素原子、シリレン基、シルアルキレン構造又はシルアリーレン構造を介して結合している2価の基、ケイ素原子数2～10個、好ましくは2～5個の直鎖状、分岐状又は環状の2～6価のオルガノポリシロキサン残基、又はケイ素原子の結合手に炭素数2～10のアルキレン基が結合している2～6価の基などが挙げられ、好ましくは炭素数3～10のアルキレン基、フェニレン基を含むアルキレン基、アルキレン基相互がシルアルキレン構造又はシルアリーレン構造を介して結合している2価の基、ケイ素原子数2～10個の直鎖状又はケイ素原子数3～10個の分岐状もしくは環状の2～4価のオルガノポリシロキサン残基、又はケイ素原子の結合手に炭素数2～10のアルキレン基が結合している2～4価の基であり、更に好ましくは炭素数3～6のアルキレン基である。

[0021] ここで、シルアルキレン構造、シルアリーレン構造としては、下記に示すものが例示できる。

[化10]

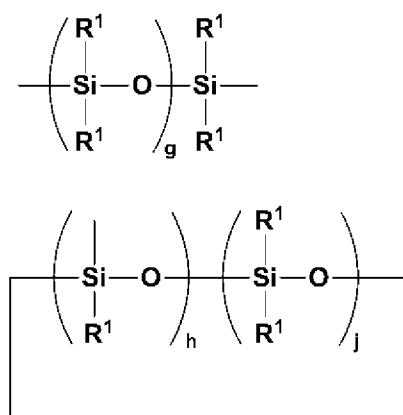


（式中、R¹はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基、フェニル基等の炭素数6～10のアリール基であり、R¹は同一でも異なってもよい。R²はメチレン基、エチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）等の炭素数1～4のアルキレン基、フェニレン基等の炭素数6～10のアリーレン基である。）

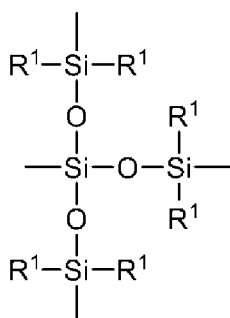
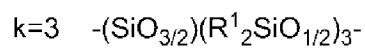
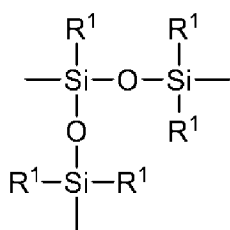
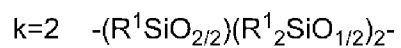
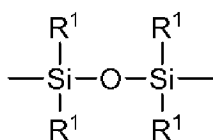
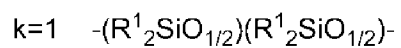
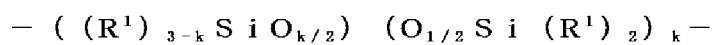
[0022] また、ケイ素原子数2～10個、好ましくは2～5個の直鎖状、分岐状又は環状の2～6価のオルガノポリシロキサン残基としては、下記に示すもの

が例示できる。

[化11]



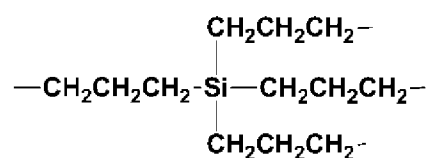
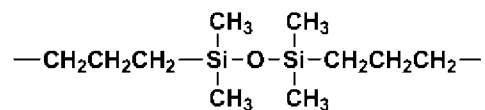
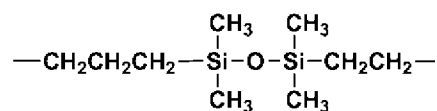
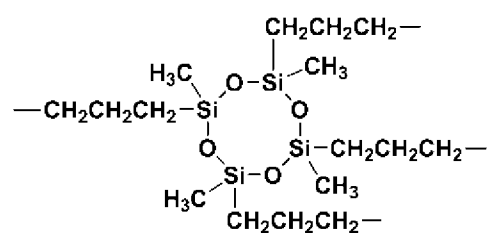
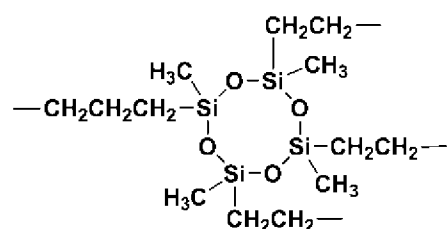
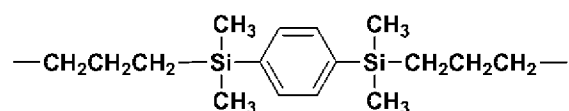
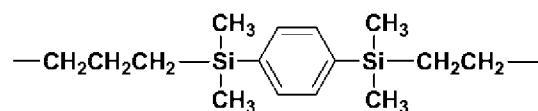
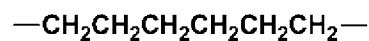
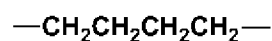
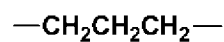
[0023] [化12]



(式中、 R^1 は上記と同じである。 g は1～9の整数、好ましくは1～4の整数であり、 h は2～6の整数、好ましくは2～4の整数、 j は0～8の整数、好ましくは0又は1で、 $h+j$ は3～10の整数、好ましくは3～5の整数であり、 k は1～3の整数であり、好ましくは2又は3である。)

[0024] Y の具体例としては、例えば、下記の基が挙げられる。

[化13]

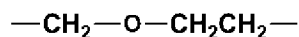
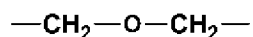
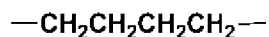
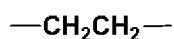


[0025] 上記式(1)において、Qはエーテル結合を含んでもよい炭素数2～

6の2価の炭化水素基である。Qとして、具体的には、エチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）、ヘキサメチレン基等の炭素数2～6のアルキレン基、エーテル結合を間を含むエチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）、ヘキサメチレン基等の炭素数2～6のアルキレン基であり、好ましくはエーテル結合を間を含む炭素数2、3のアルキレン基である。

[0026] Qの具体例としては、例えば、下記の基が挙げられる。

[化14]



[0027] 上記式（1）において、Xは互いに異なっていてよい水酸基又は加水分解性基である。このようなXとしては、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～10のアルコキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基などの炭素数2～10のアルコキシ置換アルコキシ基、アセトキシ基などの炭素数2～10のアシロキシ基、イソプロペノキシ基などの炭素数2～10のアルケニルオキシ基、クロル原子、ブロモ原子、ヨード原子などのハロゲン原子などが挙げられる。中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロペノキシ基、クロル原子が好適である。

[0028] 上記式（1）において、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基であり、中でもメチル基、エチル基が好適である。nは1～3の整数、好ましくは2又は3であり、反応性、基材に対

する密着性の観点から3がより好ましい。

[0029] 上記式(1)において、 m は1～5の整数であり、原料入手の観点から1又は2が好ましい。また、 γ は1～5の整数であり、合成の容易さ、生成物の安定性等の観点から1～3の整数が好ましい。

[0030] 上記式(1)において、 R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基であり、中でもメチル基、エチル基が好適である。 β は1～3の整数であり、反応性、基材に対する密着性の観点から2又は3が好ましい。

[0031] 上記式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランとしては、下記式で表されるものが例示できる。なお、各式において、フルオロオキシアルキル基又はフルオロオキシアルキレン基を構成する各繰り返し単位の繰り返し数(又は重合度)は、上記式(2)、(3)を満足する任意の数を取り得るものである。

[0032]

(式中、 p_1 は5～100の整数、 q_1 は5～100の整数であり、 $p_1 + q_1$ は10～105の整数である。)

[0034] 上記式(1)で表され、 α が1の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製方法としては、例えば、下記のような方法が挙げられる。

分子鎖片末端にオレフィン部位を好ましくは2個以上（特には、2個又は3個）有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーを、溶剤、例えば1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンなどのフッ素系溶剤に溶解させ、トリメトキシシラン等の分子中にSiH基及び加水分解性末端基（メトキシ基等のアルコキシ基など）を有する有機ケイ素化合物と、ヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40～120℃、好ましくは60～100℃、より好ましくは約80℃の温度で、1～48時間、好ましくは2～10時間、より好ましくは約5時間の条件で、ヒドロシリル化付加反応させると共に熟成させる。

[0035] また、上記式(1)で表され、 α が1の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製方法の別法としては、例えば下記のような方法が挙げられる。

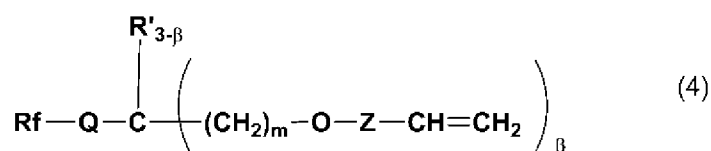
分子鎖片末端にオレフィン部位を好ましくは2個以上（特には、2個又は3個）有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーを、溶剤、例えば1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンなどのフッ素系溶剤に溶解させ、トリクロロシラン等の分子中にSiH基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物を、ヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40～120℃、好ましくは60～100℃、より好ましくは約80℃の温度で、1～48時間、好ましくは2～10時間、より好ましくは約5時間の条件で、ヒドロシリル化付加反応させると共に熟成させた後、シリル基上の置換基（ケイ素原子に結合した塩素原子等）を例えばメトキシ基等のアルコキシ基などの加水分解性基に変換する。

[0036] なお、上記分子中にSiH基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化

合物に代えて、加水分解性末端基を有さないS i H基含有有機ケイ素化合物を用いることもでき、この場合、有機ケイ素化合物として、分子中に加水分解性末端基を有さず、S i H基を2個以上有する有機ケイ素化合物を使用する。その際、上記の方法と同様にして分子鎖片末端に好ましくは2個以上（特には、2個又は3個）オレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、S i H基を2個以上有する有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化付加反応させて分子鎖片末端に好ましくは2個以上（特には、2個又は3個）の残存S i H基を有する反応物（中間体）を生成させた後、該反応生成物（中間体）のポリマー末端の残存S i H基とアリルトリメトキシシラン等の分子中にオレフィン部位と加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40～120℃、好ましくは60～100℃、より好ましくは約80℃の温度で、1～48時間、好ましくは2～10時間、より好ましくは約5時間の条件で、再度ヒドロシリル化付加反応させると共に熟成させる。

[0037] ここで、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーとしては、下記一般式（4）で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーが例示できる。

[化17]



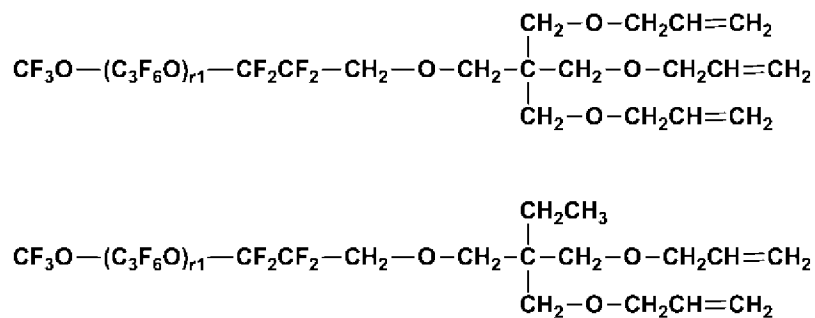
（式中、R f、R'、Q、m、βは上記と同じである。Zは2価炭化水素基である。）

[0038] 上記式（4）において、Zは2価炭化水素基であり、炭素数1～8、特に1～4の2価炭化水素基であることが好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）、ヘキサメチレン基、オク

タメチレン基等の炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基、フェニレン基等の炭素数 6 ～ 8 のアリーレン基を含むアルキレン基（例えば、炭素数 7 ～ 8 のアルキレン・アリーレン基等）などが挙げられる。Z として、好ましくは炭素数 1 ～ 4 の直鎖アルキレン基である。

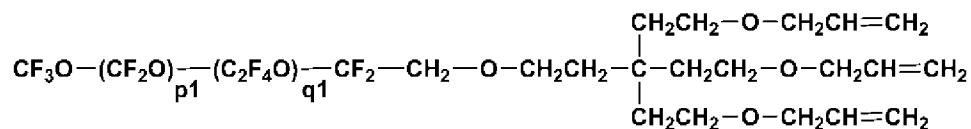
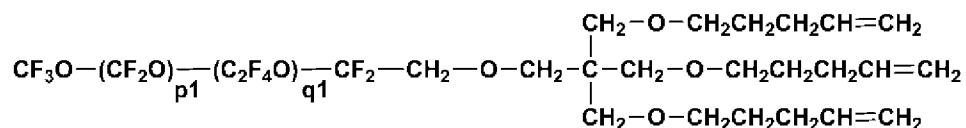
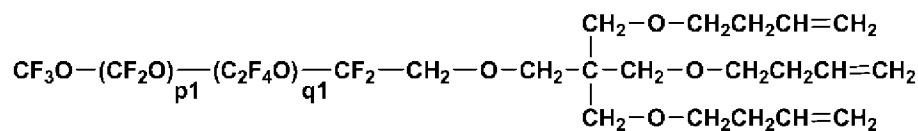
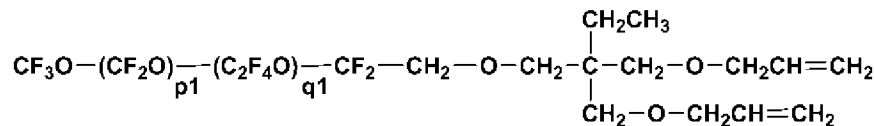
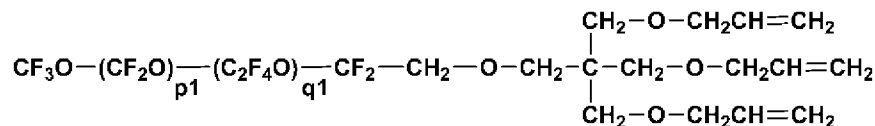
[0039] 式（4）で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーとして、好ましくは下記に示すものが例示できる。なお、各式において、フルオロオキシアルキル基を構成する各繰り返し単位の繰り返し数（又は重合度）は、上記 R f 中の式（2）を満足する任意の数を取り得るものである。

[0040] [化18]



[0041]

[化19]



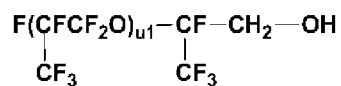
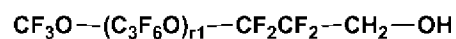
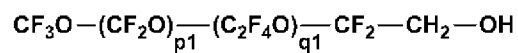
(式中、 r_1 は 1 ～ 100 の整数であり、 p_1 、 q_1 、 $p_1 + q_1$ は上記と同じである。)

[0042] 上記式(4)で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの調製方法としては、例えば、分子鎖片末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーと、オレフィン導入剤とを、塩基の存在下、必要により添加剤や溶剤を用い、0～90℃、好ましくは50～80℃、より好ましくは約60℃の温度で、1～40時間、好ましくは10～30時間、より好ましくは約20時間熟成する。

[0043] 式(4)で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの調製に用いられる分子鎖片末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーとしては、例えば、以下に示すものが例示できる。

[0044]

[化20]

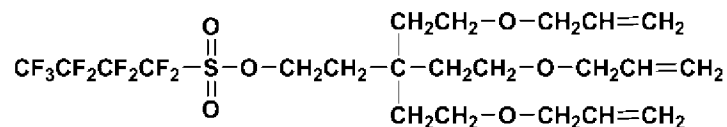
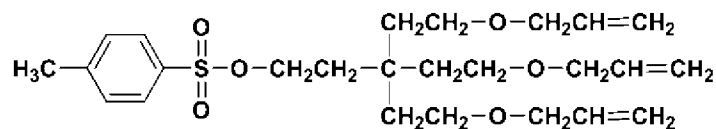
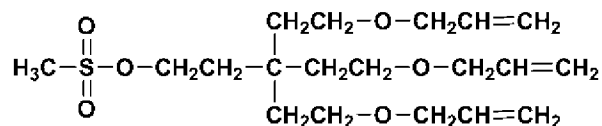
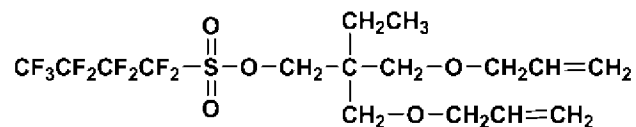
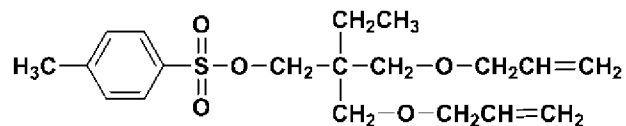
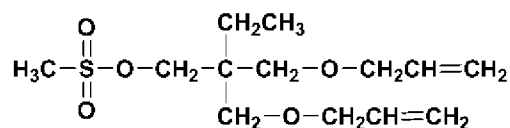
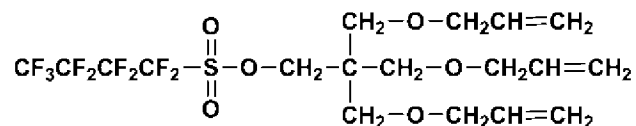
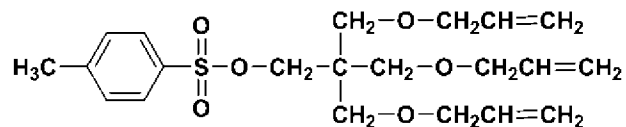
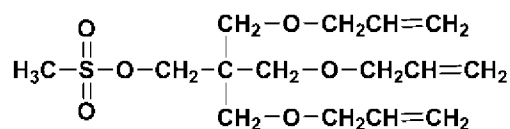


(式中、 $u1$ は 1 ～ 24 の整数であり、 $r1$ 、 $p1$ 、 $q1$ 、 $p1 + q1$ は上記と同じである。)

[0045] 式(4)で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの調製に用いられるオレフィン導入剤としては、例えば、以下に示す様な、分子鎖片末端に好ましくは2個以上(特には、2個又は3個)のオレフィン部位と他方の末端に $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ で示されるスルホン酸エステル残基を有するもの等が例示できる。

[0046]

[化21]



[0047] オレフィン導入剤は既知の方法で調製可能である。

オレフィン導入剤の使用量は、分子鎖片末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの反応性末端基（末端水酸基）1当量に対して、スルホン酸エステル残基として1～5当量、より好ましくは1～3当量、更に好ましくは約1.5当量用いることができる。

[0048] 式（4）で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの調製に用いられる塩基としては、例えば、アミン類やアルカリ金属系塩基などを用いることができ、具体的には、アミン類では、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、DBU、イミダゾールなどが挙げられる。アルカリ金属系塩基では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、アルキルリチウム、*t*-ブトキシカリウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビス（トリメチルシリル）アミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、カリウムビス（トリメチルシリル）アミドなどが挙げられる。

塩基の使用量は、分子鎖片末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの反応性末端基1当量に対して、1～20当量、より好ましくは5～15当量、更に好ましくは約9当量用いることができる。

[0049] 式（4）で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの調製には、反応性を向上させる又は相間移動触媒としての添加剤として、テトラブチルアンモニウムハライド、アルカリ金属系ハライドなどを用いてもよい。添加剤として、具体的には、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、クラウンエーテルなどが挙げられる。これら添加剤は、反応系中でオレフィン導入剤と触媒的にハロゲン交換することで反応性を向上させ、またクラウンエーテルは金属に配位することで反応性を向上させる。

添加剤の使用量は、分子鎖片末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの反応性末端基1当量に対して、0.005～0.2当量、より好ましくは0.01～0.15当量、更に好ましくは約0.1当量用

いることができる。

[0050] 式(4)で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの調製には、溶剤を用いてもよい。用いられる溶剤としては、フッ素系溶剤として、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどの含フッ素芳香族炭化水素系溶剤、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-(トリフルオロメチル)ペンタンなどのハイドロフルオロエーテル(HFE)系溶剤(3M社製、商品名: Novecシリーズ)、完全フッ素化された化合物で構成されているパーフルオロ系溶剤(3M社製、商品名: フロリナートシリーズ)などが挙げられる。更に、有機溶剤として、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、THFなどを用いることができる。また、水を用いてもよい。

溶剤を用いる場合の使用量は、分子鎖片末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマー100質量部に対して、10~300質量部、好ましくは30~150質量部、更に好ましくは約50質量部用いることができる。

[0051] 続いて、反応を停止し、分液操作により水層とフッ素溶剤層を分離する。得られたフッ素溶剤層を更に有機溶剤で洗浄し、溶剤を留去することで、式(4)で表されるフルオロオキシアルキル基含有ポリマーが得られる。

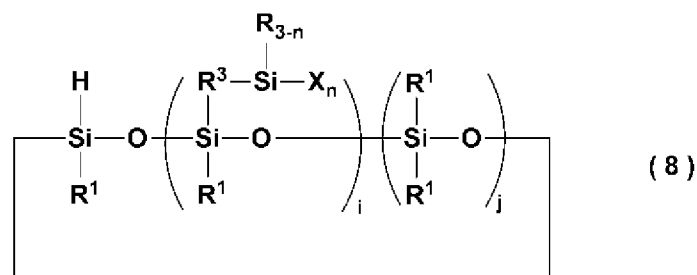
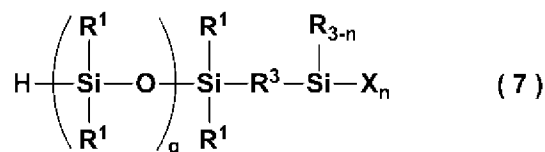
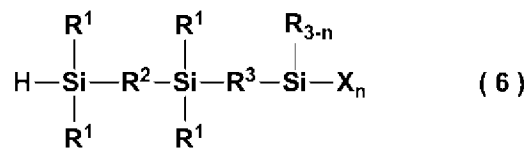
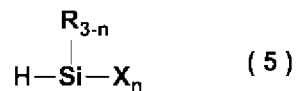
[0052] 上記式(1)で表され、 α が1の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、用いられる溶剤としてはフッ素系溶剤が好ましく、フッ素系溶剤としては、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、メチルノナフルオロブチルエーテル、メチルノナフルオロイソブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロイソブチルエーテル、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-(トリフルオロメチル)ペンタンなどのハイドロフルオロエーテル(HFE)系溶剤(3M社製、商品名: Novecシリーズ)、完全フッ素化された化合物で構成されている

パーフルオロ系溶剤（３Ｍ社製、商品名：フロリナートシリーズ）などが挙げられる。

溶剤の使用量は、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマー１００質量部に対して、１０～３００質量部、好ましくは５０～１５０質量部、更に好ましくは約１００質量部用いることができる。

[0053] また、式（１）で表され、 α が１の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子中にＳｉ－Ｈ基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式（５）～（８）で表される化合物が好ましい。

[化22]

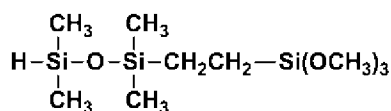
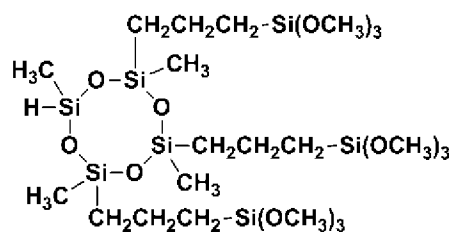
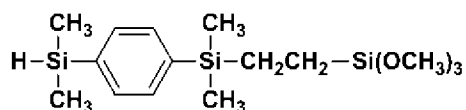


（式中、 R 、 X 、 n 、 R^1 、 R^2 、 g 、 j は上記と同じである。 R^3 は炭素数２～８の２価炭化水素基である。 i は１～５の整数、好ましくは１～３の整数であり、 $i + j$ は２～９の整数、好ましくは２～４の整数である。）

[0054] ここで、 R^3 の炭素数2～8、好ましくは2～3の2価炭化水素基としては、エチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、又はこれらの基の2種以上の組み合わせ（アルキレン・アリーレン基等）などが挙げられ、これらの中でもエチレン基、トリメチレン基が好ましい。

[0055] このような分子中にSiH基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリブトキシシラン、トリイソブトキシシラン、トリアセトキシシラン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリヨードシラン、また以下のようなシランが挙げられる。

[0056] [化23]

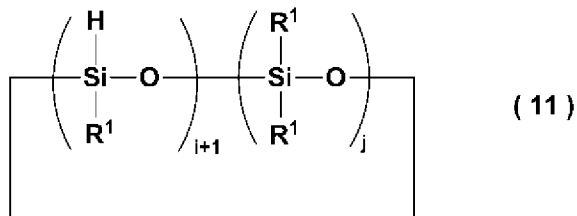
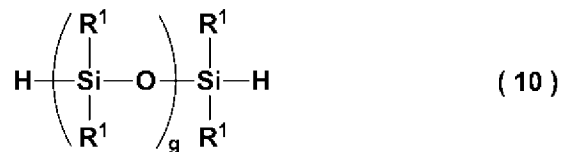
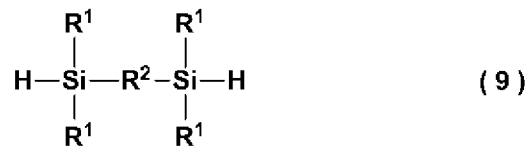


[0057] 式(1)で表され、 α が1の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーと分子中にSiH基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物とを反応させる際の分子中にSiH基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物の使用量は、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの反応性末端基1当量に対して、1～3当量、より好ましくは1.5～2.5当量、更に好まし

くは約2当量用いることができる。

[0058] また、式(1)で表され、 α が1の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH基を2個以上有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式(9)～(11)で表される化合物が好ましい。

[化24]

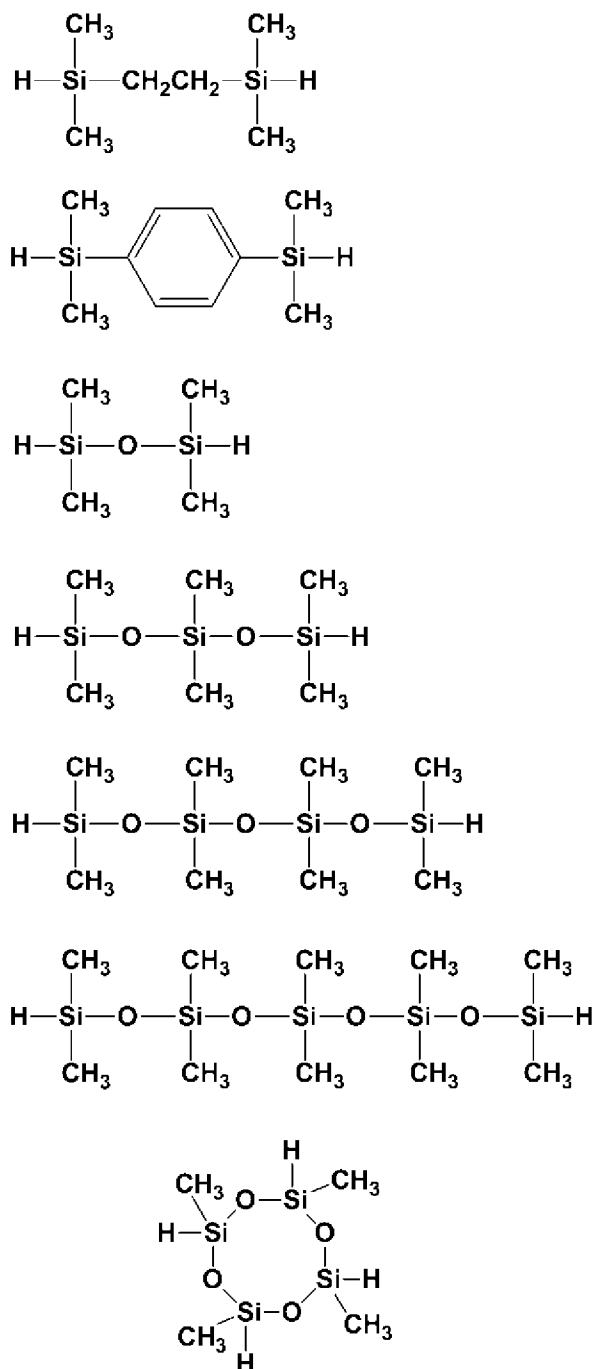


(式中、 R^1 、 R^2 、 g 、 j 、 i 、 $i+j$ は上記と同じである。)

[0059] このような分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH基を2個以上有する有機ケイ素化合物としては、例えば、下記に示すものなどが挙げられる。

[0060]

[化25]

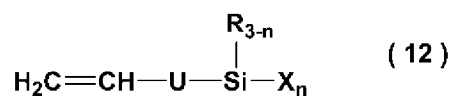


[0061] 式(1)で表され、 α が1の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH基を2個以上有する有機ケイ素化合物とを反応させる際の分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH基を2個以上有する有機ケイ素化合物の使用

量は、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーの反応性末端基 1 当量に対して、7～30 当量、より好ましくは 10～20 当量、更に好ましくは約 15 当量用いることができる。

[0062] また、式 (1) で表され、 α が 1 の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子中にオレフィン部位と加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式 (12) で表される化合物が好ましい。

[化26]



(式中、R、X、n は上記と同じである。U は単結合、又は炭素数 1～6 の 2 価炭化水素基である。)

[0063] 上記式 (12) 中、U は単結合、又は炭素数 1～6 の 2 価炭化水素基であり、炭素数 1～6 の 2 価炭化水素基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基 (トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基 (テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基などが挙げられる。U として、好ましくは単結合、メチレン基である。

[0064] 式 (1) で表され、 α が 1 の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH 基を 2 個以上有する有機ケイ素化合物との反応物と、分子中にオレフィン部位と加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物とを反応させる際の分子中にオレフィン部位と加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物の使用量は、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH 基を 2 個以上有する有機ケイ素化合物との反応物の反応性末端基 1 当量に対して、3～9 当量、より好ましくは 5～7 当量、更に好ましくは約 6 当量用いることができる。

。

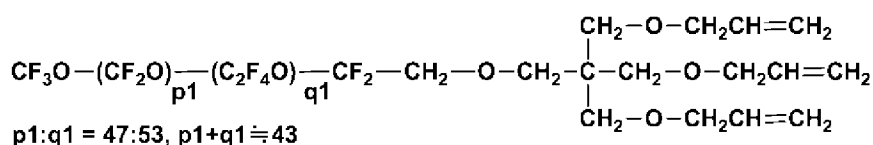
[0065] 式(1)で表され、 α が1の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、ヒドロシリル化反応触媒としては、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール類等との錯体等、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等の白金族金属系触媒が挙げられる。好ましくはビニルシロキサン配位化合物等の白金系化合物である。

ヒドロシリル化反応触媒の使用量は、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマー、又はこのポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH基を2個以上有する有機ケイ素化合物との反応物の質量に対して、遷移金属換算(質量)で0.1~100ppm、より好ましくは1~50ppmとなる量で使用する。

[0066] その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで目的の化合物を得ることができる。

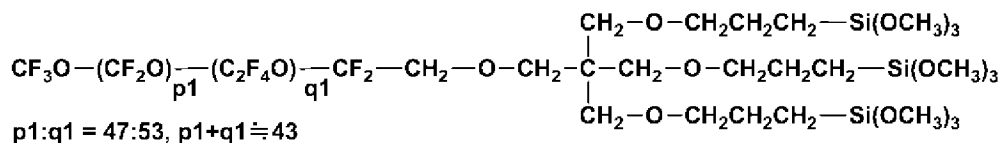
例えば、分子鎖片末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーとして、下記式で表される化合物

[化27]



を使用し、分子中にSiH基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物として、トリメトキシシランを使用した場合には、下記式で表される化合物が得られる。

[化28]



[0067] 上記式(1)で表され、 α が2の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリ

マー変性シランの調製方法としては、例えば、下記のような方法が挙げられる。

分子鎖両末端にオレフィン部位を好ましくはそれぞれ2個以上（特に、2個又は3個）有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーと、溶剤、例えば1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンなどのフッ素系溶剤に溶解させ、トリメトキシシラン等の分子中にSi-H基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物を、ヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40～120℃、好ましくは60～100℃、より好ましくは約80℃の温度で、1～48時間、好ましくは2～10時間、より好ましくは約5時間の条件で、ヒドロシリル化付加反応させると共に熟成させる。

[0068] また、上記式（1）で表され、 α が2の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製方法の別法としては、例えば下記のような方法が挙げられる。

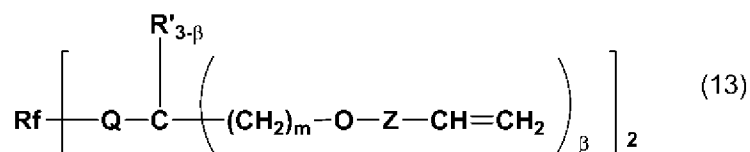
分子鎖両末端にオレフィン部位を好ましくはそれぞれ2個以上（特に、2個又は3個）有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーを、溶剤、例えば1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンなどのフッ素系溶剤に溶解させ、トリクロロシラン等の分子中にSi-H基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物を、ヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40～120℃、好ましくは60～100℃、より好ましくは約80℃の温度で、1～48時間、好ましくは2～10時間、より好ましくは約5時間の条件で、ヒドロシリル化付加反応させると共に熟成させた後、シリル基上の置換基を例えばメトキシ基などに変換する。

[0069] なお、上記分子中にSi-H基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物に代えて、加水分解性末端基を有さないSi-H基含有有機ケイ素化合物を用いることもでき、この場合、有機ケイ素化合物として、分子中に加水分解性末端基を有さず、Si-H基を2個以上有する有機ケイ素化合物を使用す

る。その際、上記の方法と同様にして分子鎖両末端にオレフィン部位を好ましくはそれぞれ2個以上（特には、2個又は3個）有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、S i H基を2個以上有する有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化付加反応させて分子鎖両末端に残存S i H基を好ましくはそれぞれ2個以上（特には、2個又は3個）有する反応物（中間体）を生成させた後、該反応物（中間体）のポリマー末端に好ましくはそれぞれ2個以上（特には、2個又は3個）残存するS i H基とアリルトリメトキシシラン等の分子中にオレフィン部位と加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40～120℃、好ましくは60～100℃、より好ましくは約80℃の温度で、1～48時間、好ましくは2～10時間、より好ましくは約5時間の条件で、再度ヒドロシリル化付加反応させると共に熟成させる。

[0070] ここで、分子鎖両末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーとしては、下記一般式（13）で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーが例示できる。

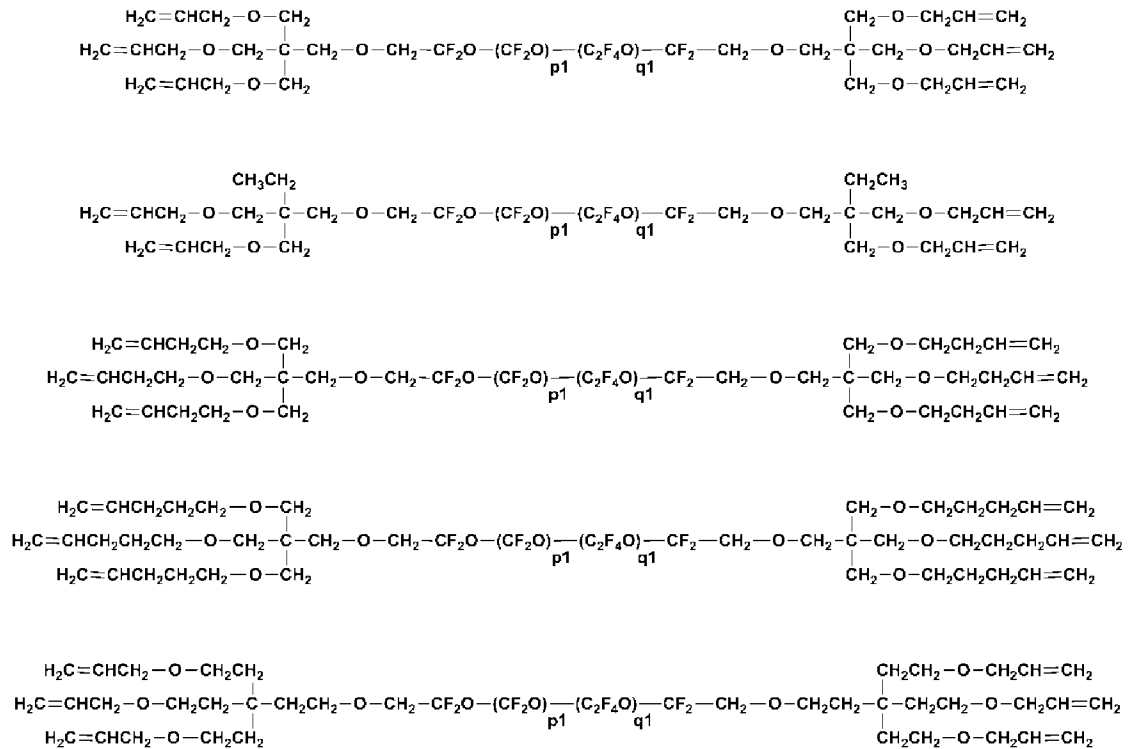
[化29]



（式中、R f、R'、Q、m、Z、βは上記と同じである。）

[0071] 式（13）で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーとして、好ましくは下記に示すものが例示できる。なお、各式において、フルオロオキシアルキレン基を構成する各繰り返し単位の繰り返し数（又は重合度）は、上記R f中の式（3）を満足する任意の数を取り得るものである。

[化30]

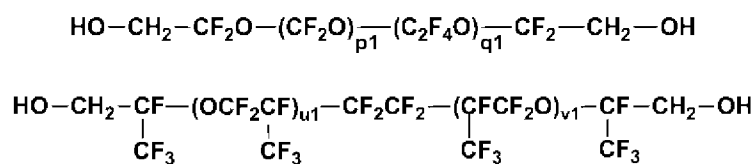


(式中、p 1、q 1、p 1 + q 1 は上記と同じである。)

[0072] 上記式(13)で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの調製方法としては、例えば、分子鎖両末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーと、オレフィン導入剤とを、塩基の存在下、必要により添加剤や溶剤を用い、0～90℃、好ましくは50～80℃、より好ましくは約60℃の温度で、1～40時間、好ましくは10～30時間、より好ましくは約20時間熟成する。

[0073] 式(13)で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの調製に用いられる分子鎖両末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーとしては、例えば、以下に示すものが例示できる。

[0074] [化31]



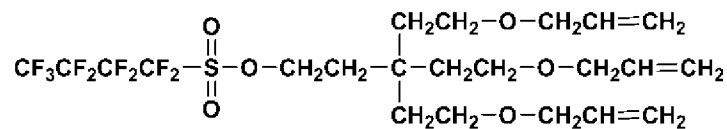
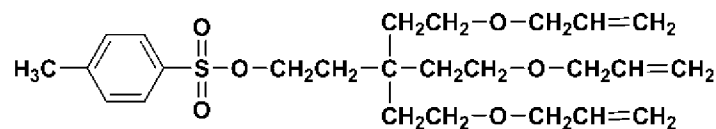
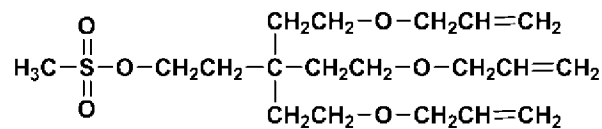
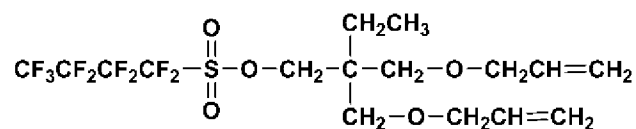
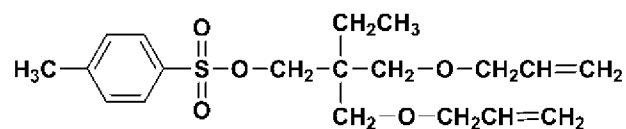
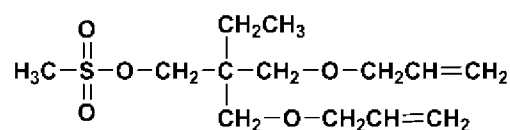
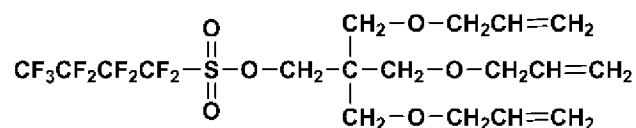
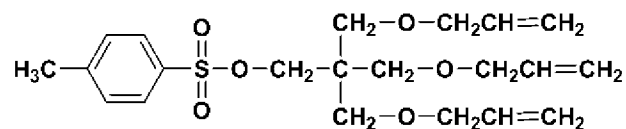
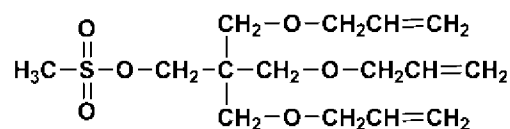
(式中、v 1 は1～24の整数であり、u 1、p 1、q 1、p 1 + q 1 は上

記と同じである。)

[0075] 式(13)で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの調製に用いられるオレフィン導入剤としては、例えば、以下に示す様な、分子鎖片末端に好ましくは2個以上(特には、2個又は3個)のオレフィン部位と他方の末端に $-S(=O)_2O-$ で示されるスルホン酸エステル残基を有するもの等が例示できる。

[0076]

[化32]



[0077] オレフィン導入剤は既知の方法で調製可能である。

オレフィン導入剤の使用量は、分子鎖両末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの反応性末端基（末端水酸基）1当量に対して、スルホン酸エステル残基として1～5当量、より好ましくは1～3当量、更に好ましくは約1.5当量用いることができる。

[0078] 式(13)で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの調製に用いられる塩基としては、例えば、アミン類やアルカリ金属系塩基などを用いることができ、具体的には、アミン類では、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、DBU、イミダゾールなどが挙げられる。アルカリ金属系塩基では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、アルキルリチウム、*t*-ブトキシカリウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビス（トリメチルシリル）アミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、カリウムビス（トリメチルシリル）アミドなどが挙げられる。

塩基の使用量は、分子鎖両末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの反応性末端基1当量に対して、1～20当量、より好ましくは5～15当量、更に好ましくは約9当量用いることができる。

[0079] 式(13)で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの調製には、反応性を向上させる又は相間移動触媒としての添加剤として、テトラブチルアンモニウムハライド、アルカリ金属系ハライドなどを用いてもよい。添加剤として、具体的には、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、クラウンエーテルなどが挙げられる。これら添加剤は、反応系中でオレフィン導入剤と触媒的にハロゲン交換することで反応性を向上させ、またクラウンエーテルは金属に配位することで反応性を向上させる。

添加剤の使用量は、分子鎖両末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの反応性末端基1当量に対して、0.005～0.2当量、より好ましくは0.01～0.15当量、更に好ましくは約0.1当量

用いることができる。

[0080] 式(13)で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの調製には、溶剤を用いてもよい。溶剤は必ずしも用いる必要はないが、用いられる溶剤としては、フッ素系溶剤として、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどの含フッ素芳香族炭化水素系溶剤、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-(トリフルオロメチル)ペンタンなどのハイドロフルオロエーテル(HFE)系溶剤(3M社製、商品名: Novecシリーズ)、完全フッ素化された化合物で構成されているパーフルオロ系溶剤(3M社製、商品名: フロリナートシリーズ)などが挙げられる。更に、有機溶剤として、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、THFなどを用いることができる。また、水を用いてもよい。

溶剤を用いる場合の使用量は、分子鎖両末端に水酸基を有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー100質量部に対して、10~300質量部、好ましくは30~150質量部、更に好ましくは約50質量部用いることができる。

[0081] 続いて、反応を停止し、分液操作により水層とフッ素溶剤層を分離する。得られたフッ素溶剤層を更に有機溶剤で洗浄し、溶剤を留去することで、式(13)で表されるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーが得られる。

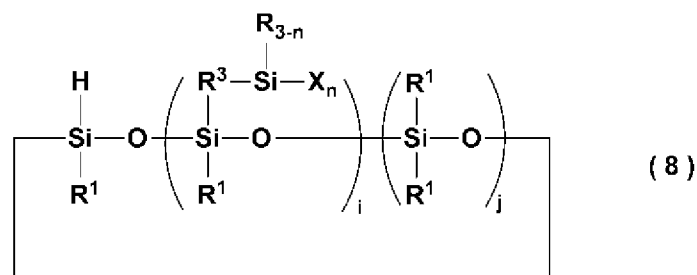
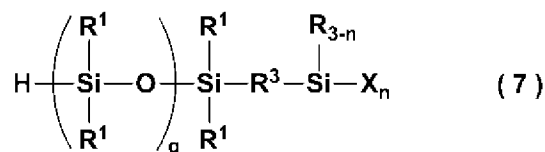
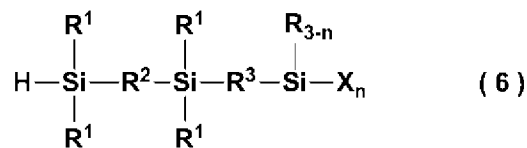
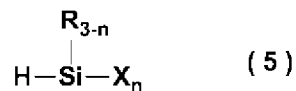
[0082] 上記式(1)で表され、 α が2の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、用いられる溶剤としてはフッ素系溶剤が好ましく、フッ素系溶剤としては、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、メチルノナフルオロブチルエーテル、メチルノナフルオロイソブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロイソブチルエーテル、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-(トリフルオロメチル)ペンタンなどのハイドロフルオロエーテル(HFE)系溶剤(3M社製、商品名: Novecシリーズ)、完全フッ素化された化合物で構成されている

パーフルオロ系溶剤（３Ｍ社製、商品名：フロリナートシリーズ）などが挙げられる。

溶剤の使用量は、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー１００質量部に対して、１０～３００質量部、好ましくは５０～１５０質量部、更に好ましくは約１００質量部用いることができる。

[0083] また、式（１）で表され、 α が２の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子中にＳｉＨ基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式（５）～（８）で表される化合物が好ましい。

[0084] [化33]

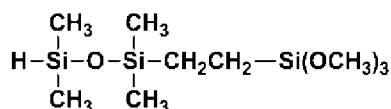
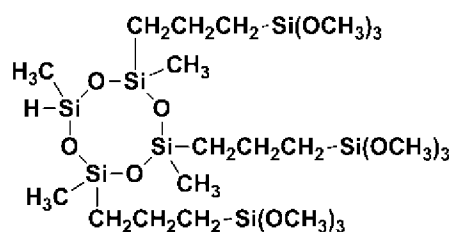
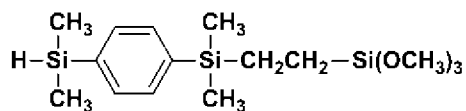


（式中、 R 、 X 、 n 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 g 、 i 、 j 、 $i+j$ は上記と同じである。）

[0085] このような分子中にＳｉＨ基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化

合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリブトキシシラン、トリイソプロペノキシシラン、トリアセトキシシラン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリヨードシラン、また以下のようなシランが挙げられる。

[0086] [化34]

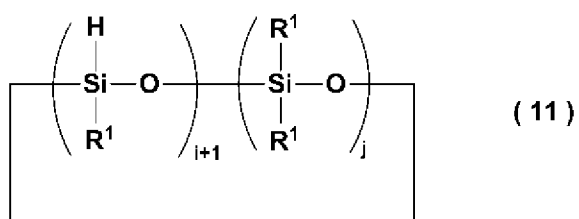
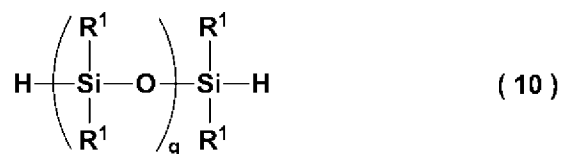
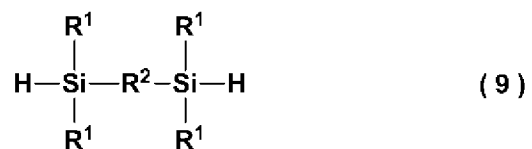


[0087] 式(1)で表され、 α が2の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーと分子中にSiH基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物とを反応させる際の分子中にSiH基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物の使用量は、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの反応性末端基1当量に対して、1～3当量、より好ましくは1.5～2.5当量、更に好ましくは約2当量用いることができる。

[0088] また、式(1)で表され、 α が2の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH基を2個以上有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式(9)～(11)で表される化合物が好ましい。

[0089]

[化35]

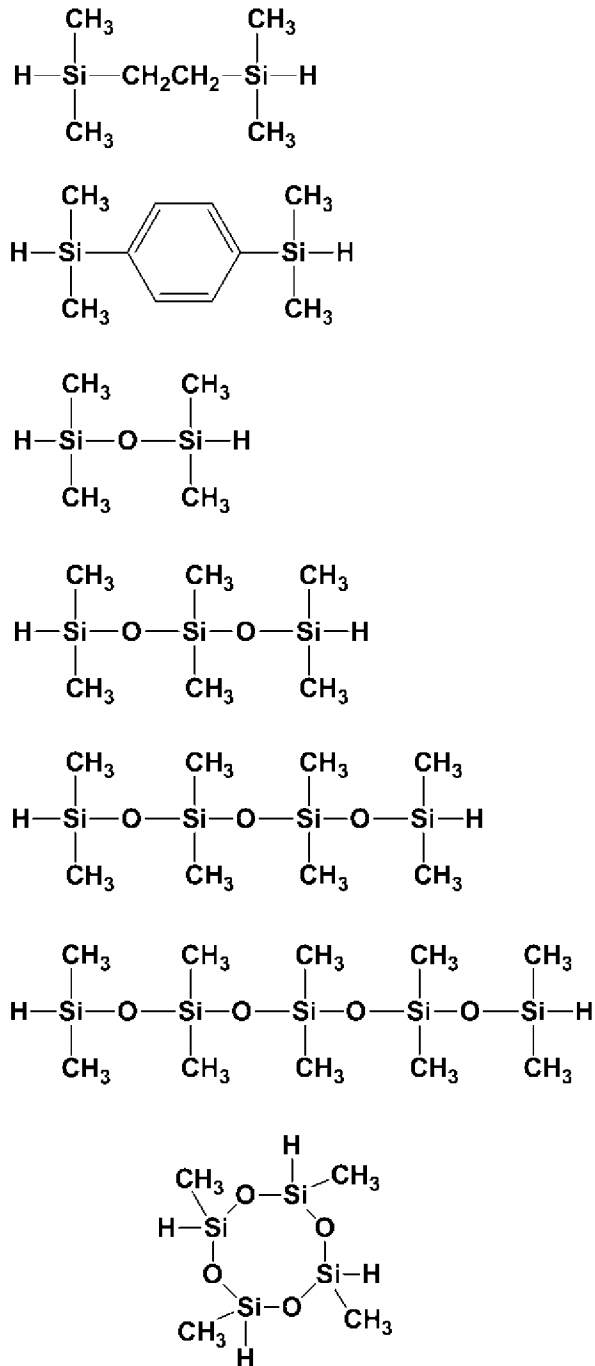


(式中、 R^1 、 R^2 、 g 、 j 、 i 、 $i+j$ は上記と同じである。)

[0090] このような分子中に加水分解性末端基を有さず、 Si-H 基を2個以上有する有機ケイ素化合物としては、例えば、下記に示すものなどが挙げられる。

[0091]

[化36]

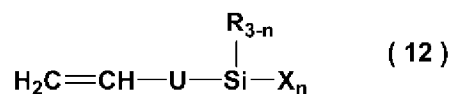


[0092] 式(1)で表され、 α が2の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、Si-H基を2個以上有する有機ケイ素化合物とを反応させる際の分子中に加水分解性末端基を有さず、Si-H基を2個以上有する有機ケイ素化

合物の使用量は、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの反応性末端基 1 当量に対して、7～30 当量、より好ましくは 10～20 当量、更に好ましくは約 15 当量用いることができる。

[0093] また、式 (1) で表され、 α が 2 の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子中にオレフィン部位と加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式 (12) で表される化合物が好ましい。

[化37]



(式中、R、X、U、n は上記と同じである。)

[0094] 式 (1) で表され、 α が 2 の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH 基を 2 個以上有する有機ケイ素化合物との反応物と、分子中にオレフィン部位と加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物とを反応させる際の分子中にオレフィン部位と加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物の使用量は、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH 基を 2 個以上有する有機ケイ素化合物との反応物の反応性末端基 1 当量に対して、3～9 当量、より好ましくは 5～7 当量、更に好ましくは約 6 当量用いることができる。

[0095] 式 (1) で表され、 α が 2 の場合のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの調製において、ヒドロシリル化反応触媒としては、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール類等との錯体等、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリス(トリフェニル

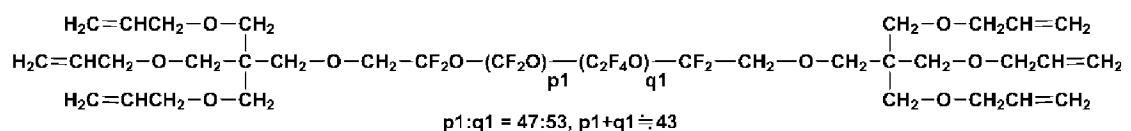
ホスフィン) ロジウム等の白金族金属系触媒が挙げられる。好ましくはビニルシロキサン配位化合物等の白金系化合物である。

ヒドロシリル化反応触媒の使用量は、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー、又はこのポリマーと分子中に加水分解性末端基を有さず、SiH基を2個以上有する有機ケイ素化合物との反応物の質量に対して、遷移金属換算（質量）で0.1～100ppm、より好ましくは1～50ppmとなる量で使用する。

[0096] その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで目的の化合物を得ることができる。

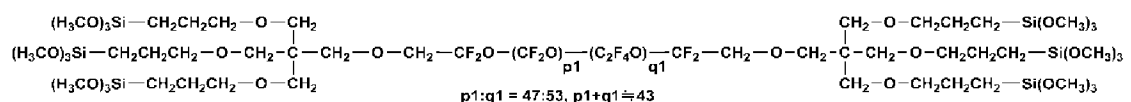
例えば、分子鎖両末端にオレフィン部位をそれぞれ有するフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーとして、下記式で表される化合物

[化38]



を使用し、分子中にSi-H基及び加水分解性末端基を有する有機ケイ素化合物として、トリメトキシシランを使用した場合には、下記式で表される化合物が得られる。

[化39]



[0097] 本発明は、更に上記フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランを含有する表面処理剤を提供する。該表面処理剤は、該フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの水酸基、又は該フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランの末端加水分解性基を予め公知の方法により部分的に加水分解した水酸基を縮合させて得られる部分（加水分解）縮合物を含んでいてもよい。

[0098] 表面処理剤には、必要に応じて、加水分解縮合触媒、例えば、有機錫化合物（ジブチル錫ジメトキシド、ジラウリン酸ジブチル錫など）、有機チタン

化合物（テトラ n-ブチルチタネートなど）、有機酸（酢酸、メタンスルホン酸、フッ素変性カルボン酸など）、無機酸（塩酸、硫酸など）を添加してもよい。これらの中では、特に酢酸、テトラ n-ブチルチタネート、ジラウリン酸ジブチル錫、フッ素変性カルボン酸などが望ましい。

加水分解縮合触媒の添加量は触媒量であり、通常、フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン及び／又はその部分（加水分解）縮合物 100 質量部に対して 0.01～5 質量部、特に 0.1～1 質量部である。

[0099] 該表面処理剤は、適当な溶剤を含んでよい。このような溶剤としては、フッ素変性脂肪族炭化水素系溶剤（パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタンなど）、フッ素変性芳香族炭化水素系溶剤（1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンなど）、フッ素変性エーテル系溶剤（メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）など）、フッ素変性アルキルアミン系溶剤（パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリペンチルアミンなど）、炭化水素系溶剤（石油ベンジン、トルエン、キシレンなど）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）を例示することができる。これらの中では、溶解性、濡れ性などの点で、フッ素変性された溶剤が望ましく、特に、1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）、パーフルオロトリブチルアミン、エチルパーフルオロブチルエーテルが好ましい。

[0100] 上記溶剤はその2種以上を混合してもよく、フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン及びその部分（加水分解）縮合物を均一に溶解させることが好ましい。なお、溶剤に溶解させるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン及びその部分（加水分解）縮合物の最適濃度は、処理方法により異なり、秤量し易い量であればよいが、直接塗工する場合は、溶剤及びフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン（及びその部分（加水分解）縮合物）の合計 100 質量部に対して 0.01～10 質量部、特に 0.05～5 質量部であることが好ましく、蒸着処理をする場合は、溶剤及びフルオ

ロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン（及びその部分（加水分解）縮合物）の合計１００質量部に対して１～１００質量部、特に３～３０質量部であることが好ましい。

[0101] 本発明の表面処理剤は、刷毛塗り、ディッピング、スプレー、蒸着処理など公知の方法で基材に施与することができる。蒸着処理時の加熱方法は、抵抗加熱方式でも、電子ビーム加熱方式のどちらでもよく、特に限定されるものではない。また、硬化温度は、硬化方法によって異なるが、例えば、直接塗工（刷毛塗り、ディッピング、スプレー等）の場合は、２５～２００℃、特に２５～８０℃にて３０分～３６時間、特に１～２４時間とすることが好ましい。また、蒸着処理で施与する場合は、２０～２００℃の範囲が望ましい。また、加湿下で硬化させてもよい。硬化被膜の膜厚は、基材の種類により適宜選定されるが、通常０．１～１００ｎｍ、特に１～２０ｎｍである。また、例えばスプレー塗工では予め水分を添加したフッ素系溶剤に希釈し、加水分解、つまりＳｉ－ＯＨを生成させた後にスプレー塗工すると塗工後の硬化が速い。

[0102] 本発明の表面処理剤で処理される基材は特に制限されず、紙、布、金属及びその酸化物、ガラス、プラスチック、セラミック、石英など各種材質のものであってよい。本発明の表面処理剤は、前記基材に撥水撥油性を付与することができる。特に、ＳｉＯ₂処理されたガラスやフィルムの表面処理剤として好適に使用することができる。

[0103] 本発明の表面処理剤で処理される物品としては、カーナビゲーション、携帯電話、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、ＰＤＡ、ポータブルオーディオプレーヤー、カーオーディオ、ゲーム機器、眼鏡レンズ、カメラレンズ、レンズフィルター、サングラス、胃カメラ等の医療用器機、複写機、ＰＣ、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、プラズマディスプレイ、タッチパネルディスプレイ、保護フィルム、反射防止フィルムなどの光学物品が挙げられる。本発明の表面処理剤は、前記物品に指紋及び皮脂が付着するのを防止し、更に傷つき防止性を付与することができるため、特にタッチパ

ネルディスプレイ、反射防止フィルムなどの撥水撥油層として有用である。

[0104] また、本発明の表面処理剤は、浴槽、洗面台のようなサニタリー製品の防汚コーティング、自動車、電車、航空機などの窓ガラス又は強化ガラス、ヘッドランプカバー等の防汚コーティング、外壁用建材の撥水撥油コーティング、台所用建材の油污れ防止用コーティング、電話ボックスの防汚及び貼り紙・落書き防止コーティング、美術品などの指紋付着防止付与のコーティング、コンパクトディスク、DVDなどの指紋付着防止コーティング、金型用に離型剤あるいは塗料添加剤、樹脂改質剤、無機質充填剤の流動性改質剤又は分散性改質剤、テープ、フィルムなどの潤滑性向上剤としても有用である。

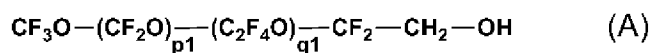
実施例

[0105] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。

[0106] [実施例 1]

反応容器に、下記式 (A)

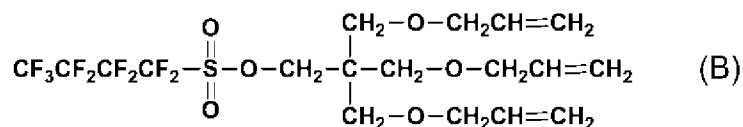
[化40]



$$p1:q1 = 47:53, p1+q1=43$$

で表される化合物 100 g ($2.9 \times 10^{-2} \text{mol}$)、下記式 (B)

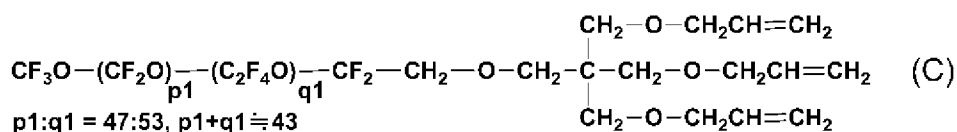
[化41]



で表される化合物 37 g ($4.3 \times 10^{-2} \text{mol}$)、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 0.89 g ($2.6 \times 10^{-3} \text{mol}$) を混合した。続いて、30 質量%水酸化ナトリウム水溶液 35 g ($2.6 \times 10^{-1} \text{mol}$) を添加した後、60℃で20時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトン

で洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去した。上記操作を再度行うことで、下記式 (C)

[化42]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 103 g を得た。

なお、式 (C) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーの NMR による分子構造の解析結果は次の通りである。

[0107] ^1H -NMR

δ 3.4 - 3.5 ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 6 H

δ 3.6 - 3.7 ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$) 2 H

δ 3.7 - 3.8 ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$) 2 H

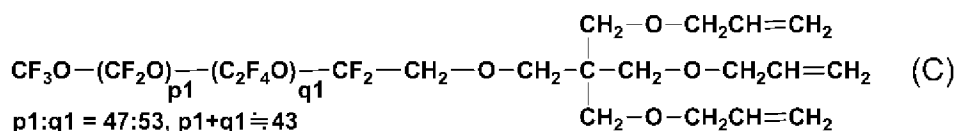
δ 3.8 - 3.9 ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 6 H

δ 5.0 - 5.2 ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 6 H

δ 5.7 - 5.9 ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 3 H

[0108] 反応容器に、上記で得られた下記式 (C)

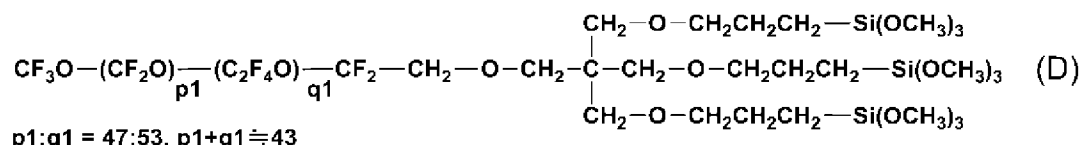
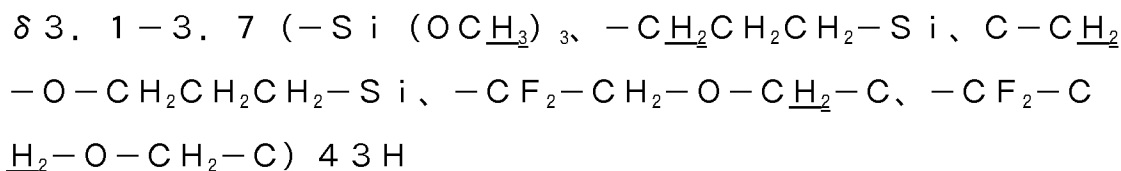
[化43]



で表される化合物 50 g ($1.5 \times 10^{-2} \text{mol}$ 、即ち、末端アリルエーテル基； $4.5 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 50 g、トリメトキシシラン 11 g ($9.0 \times 10^{-2} \text{mol}$)、及び塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液 $5.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $1.5 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、 80°C で 5 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去し、液状の生成物 55 g を得た。

[0109] 得られた化合物は、NMR により下記式 (D) で表される構造であることが確認された。

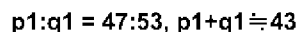
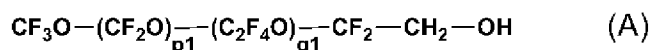
[0110] [化44]

[0111] $^1\text{H}-\text{NMR}$ 

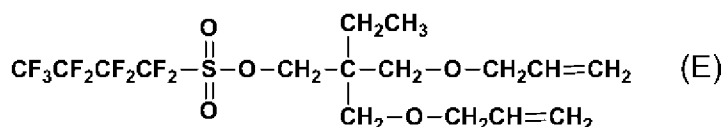
[0112] [実施例2]

反応容器に、下記式 (A)

[化45]

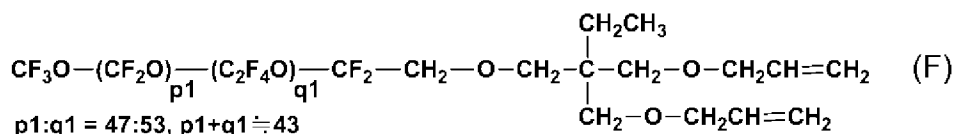
で表される化合物 100 g ($2.9 \times 10^{-2} \text{mol}$)、下記式 (E)

[化46]



で表される化合物 26 g ($4.3 \times 10^{-1} \text{mol}$)、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 0.89 g ($2.6 \times 10^{-3} \text{mol}$) を混合した。続いて、30 質量%水酸化ナトリウム水溶液 35 g ($2.6 \times 10^{-1} \text{mol}$) を添加した後、60℃で20時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去した。上記操作を再度行うことで、下記式 (F)

[化47]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 101 g を得た。

なお、式 (F) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーの NMR による分子構造の解析結果は次の通りである。

[0113] ^1H -NMR

$\delta 0.7 - 0.9$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 3 H

$\delta 1.3 - 1.5$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 2 H

$\delta 3.2 - 3.2$ ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 4 H

$\delta 3.4 - 3.5$ ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$) 2 H

$\delta 3.6 - 3.7$ ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$) 2 H

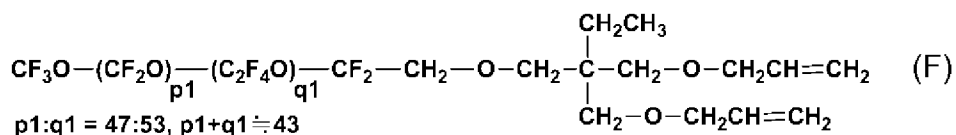
$\delta 3.8 - 3.9$ ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 4 H

$\delta 4.9 - 5.2$ ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 4 H

$\delta 5.7 - 5.8$ ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 2 H

[0114] 反応容器に、上記で得られた下記式 (F)

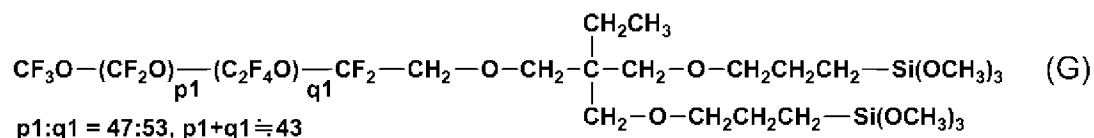
[化48]



で表される化合物 50 g ($1.5 \times 10^{-2} \text{mol}$ 、即ち、末端アリルエーテル基； $3.0 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 50 g、トリメトキシシラン 7.3 g ($6.0 \times 10^{-2} \text{mol}$)、及び塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液 $5.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $1.5 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、 80°C で 5 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去し、液状の生成物 52 g を得た。

[0115] 得られた化合物は、NMR により下記式 (G) で表される構造であることが確認された。

[0116] [化49]

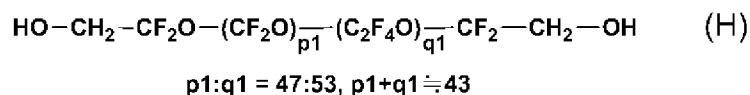
[0117] $^1\text{H}-\text{NMR}$ $\delta 0.4-0.6$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$) 4H $\delta 0.6-0.8$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 3H $\delta 1.2-1.4$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) 2H $\delta 1.5-1.7$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$) 4H

$\delta 3.1-3.7$ ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{C}-\text{CH}_2$, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$, $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$) 30H

[0118] [実施例3]

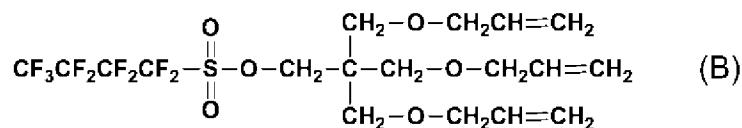
反応容器に、下記式 (H)

[化50]



で表される化合物 100g ($2.7 \times 10^{-2}\text{mol}$ 、即ち、末端ヒドロキシ基 ; $5.4 \times 10^{-2}\text{mol}$ に相当)、下記式 (B)

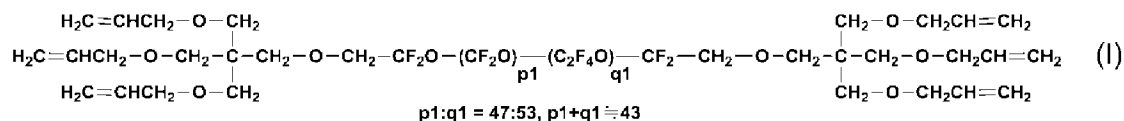
[化51]



で表される化合物 69g ($8.1 \times 10^{-2}\text{mol}$)、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 1.7g ($4.9 \times 10^{-3}\text{mol}$) を混合した。続いて、30質量%水酸化ナトリウム水溶液 65g ($4.9 \times 10^{-1}\text{mol}$) を添加した後、60℃で20時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存

溶剤を留去した。上記操作を再度行うことで、下記式 (I)

[化,52]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 107 g を得た。

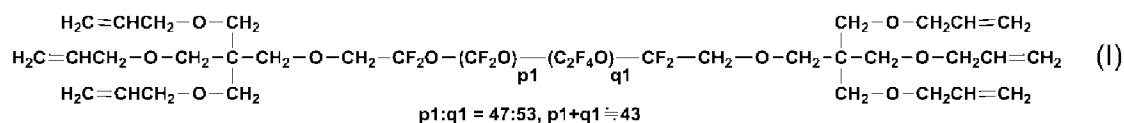
なお、式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーのNMRによる分子構造の解析結果は次の通りである。

[0119] $^1\text{H-NMR}$

$$\delta 3.4-3.5 \text{ (C-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2\text{) 1 2 H}$$
$$\delta 3.6-3.7 \text{ } (-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C})_4\text{H}$$
$$\delta 3.7-3.8 (-CF_2-CH_2-O-CH_2-C) 4H$$
$$\delta 3.8-3.9 \text{ (C-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2\text{) 12H}$$
$$\delta 4.9-5.1 \text{ (C-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2\text{) 1 2 H}$$
$$\delta 5.7-5.9 \text{ (C-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH=CH}_2\text{) 6H}$$

[0120] 反応容器に、上記で得られた下記式（I）

[化53]

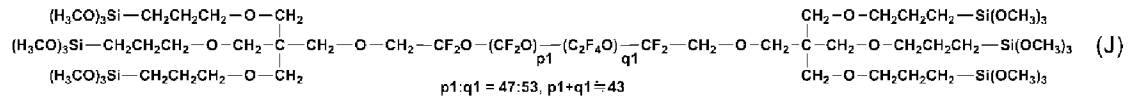


で表される化合物 50 g ($1.33 \times 10^{-2} \text{mol}$ 、即ち、末端アリルエーテル基； $8.0 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 50 g、トリメトキシシラン 20 g ($1.6 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及び塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液 $5.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $1.5 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、80℃で5時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去し、液状の生成物 60 g を得た。

[0121] 得られた化合物は、NMRにより下記式（J）で表される構造であることが確認された。

 $[0122]$

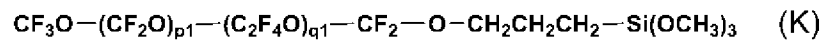
[化54]

[0123] $^1\text{H}-\text{NMR}$ $\delta 0.4-0.7$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$) 12H $\delta 1.4-1.7$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$) 12H
 $\delta 3.1-3.8$ ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ 、 $\text{C}-\text{CH}_2$
 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ 、 $-\text{CF}_2-\text{C}$
 $\text{H}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$) 86H

[0124] [比較例 1]

比較例 1 として、以下のポリマーを使用した。

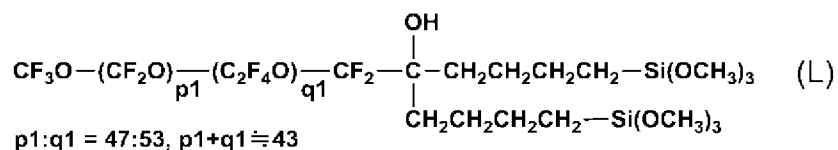
[化55]

 $p1:q1 = 47:53, p1+q1 \cong 43$

[0125] [比較例 2]

比較例 2 として、以下のポリマーを使用した。

[化56]

[0126] 表面処理剤の調製及び硬化被膜の形成

実施例 1～3 で得られたフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランのうち、実施例 1, 2 で得られたフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランを用いて、表面処理剤として以下の評価に供した。即ち、実施例 1, 2 で得られたフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン及び比較例 1, 2 のポリマーを、濃度 20 質量%になるように Novoc 7200 (3M 社製、エチルパーフルオロブチルエーテル) に溶解させて表面処理剤を調製した。

[0127] [薄膜塗工]

最表面にSiO₂を10nm処理したガラス（コーニング社製 Gorilla）に、各表面処理剤6mgを真空蒸着し（処理条件は、圧力：2.0×10⁻²Pa、加熱温度：700℃）、25℃、湿度40%の雰囲気下で12時間硬化させて膜厚7nmの硬化被膜を形成した。

[0128] [厚膜塗工]

最表面にSiO₂を10nm処理したガラス（コーニング社製 Gorilla）に、各表面処理剤10mgを真空蒸着し（処理条件は、圧力：2.0×10⁻²Pa、加熱温度：700℃）、25℃、湿度40%の雰囲気下で12時間硬化させて膜厚14nmの硬化被膜を形成した。

[0129] 撥水性の評価

[初期撥水性の評価]

上記にて薄膜塗工により硬化被膜を形成したガラスについて、接触角計Drop Master（協和界面科学社製）を用いて、硬化被膜の水に対する接触角（撥水性）を測定した（液滴：2μl、温度：25℃、湿度：40%）。結果（初期水接触角）を表1に示す。

初期においては、実施例、比較例共に良好な撥水性を示した。

[0130] [耐摩耗性の評価]

上記にて薄膜塗工により硬化被膜を形成したガラス（耐摩耗性評価用）について、ラビングテスター（新東科学社製）を用いて、下記条件で10,000回擦った後の硬化被膜の水に対する接触角（撥水性）を上記と同様に測定し、耐摩耗性の評価とした。試験環境条件は25℃、湿度40%である。結果（摩耗後水接触角）を表1に示す。

耐スチールウール摩耗性

スチールウール：BONSTAR#0000（日本スチールウール株式会社製）

接触面積：10mmφ

移動距離（片道）30mm

移動速度 1, 800 mm/分

荷重: 1 kg/cm²

実施例 1, 2 の化合物は、分子内にエーテル連結基を複数有することで、基材との密着性が向上したため、実施例 1, 2 の化合物を用いた表面処理剤の硬化被膜は比較例に比べ、接触角 100° 以上と良好な耐摩耗性を発揮した。

[0131] [ヘーズ値の評価]

上記にて薄膜塗工及び厚膜塗工により硬化被膜を形成したガラス（ヘーズ値評価用）について、JIS K 7136:2000に従いヘーズメーター（NDH-5000）（日本電色工業株式会社製）を用いてヘーズ値を測定した。結果（ヘーズ値）を表 1、2 に示す。ヘーズ値は 0.3 以上から目視で曇りが確認される。薄膜（7 nm）塗工時は、実施例、比較例いずれもヘーズ値は 0.3 以下と低い値であった。一方、厚膜（14 nm）塗工時には、実施例 1, 2 の化合物は、分子内に極性基であるエーテル連結基を複数有することで基材との濡れ性が向上したため、実施例 1, 2 の化合物を用いた表面処理剤の硬化被膜は比較例に比べヘーズ値が 0.3 以下と視認性の向上を確認できた。

[0132] [表1]

薄膜塗工の硬化被膜(膜厚7nm)の評価結果

	初期 水接触角(°)	摩耗後 水接触角(°)	ヘーズ値
実施例1	113	109	0.23
実施例2	114	106	0.27
比較例1	116	88	0.24
比較例2	116	94	0.22

[0133]

[表2]

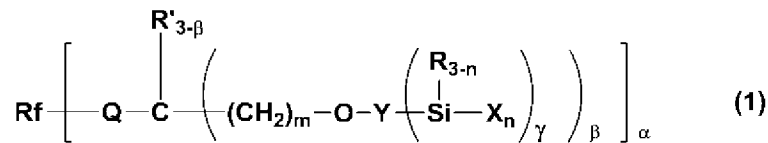
厚膜塗工の硬化被膜(膜厚14nm)の評価結果

	ヘーズ値
実施例1	0.28
実施例2	0.26
比較例1	0.36
比較例2	0.43

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）

[化1]

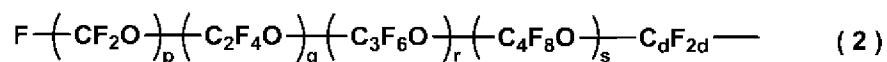


（式中、R f は1価又は2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であり、Qはエーテル結合を含んでもよい炭素数2～6の2価の炭化水素基であり、Yはケイ素原子、シリレン基及び／又はシロキサン結合を有してもよい2～6価の炭化水素基であり、Rは独立に炭素数1～4のアルキル基であり、Xは独立に水酸基又は加水分解性基であり、nは1～3の整数であり、γは1～5の整数であり、mは1～5の整数であり、R'は炭素数1～4のアルキル基であり、βは1～3の整数であり、αは1又は2である。）

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン。

[請求項2] 前記式（1）のαが1であり、R f 基が下記一般式（2）で表される1価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であることを特徴とする請求項1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。

[化2]

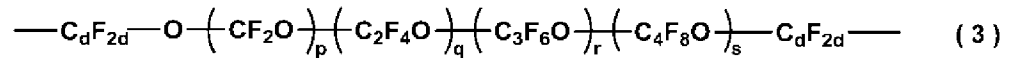


（式中、p、q、r、sはそれぞれ0～200の整数で、p+q+r+s=3～200の整数であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよく、dは1～3の整数であり、該単位（-C_dF_{2d}-）は直鎖状でも分岐状であってもよい。）

[請求項3] 前記式（1）のαが2であり、R f 基が下記一般式（3）で表される2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であることを

特徴とする請求項 1 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。

[化3]



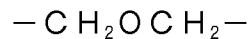
(式中、p、q、r、sはそれぞれ0～200の整数で、p+q+r+s=3～200の整数であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよく、dは1～3の整数であり、該単位(—C_dF_{2d}—)はそれぞれ独立に直鎖状でも分岐状であってもよい。)

[請求項4]

前記式(1)において、Yが、炭素数3～10のアルキレン基、炭素数6～8のアリーレン基を含むアルキレン基、アルキレン基相互がケイ素原子、シリレン基、シルアルキレン構造又はシルアリーレン構造を介して結合している2価の基、及びケイ素原子数2～10個の直鎖状又はケイ素原子数3～10個の分岐状もしくは環状の2～4価のオルガノポリシロキサン残基、又はケイ素原子の結合手に炭素数2～10のアルキレン基が結合している2～4価の基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である請求項1～3のいずれか1項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。

[請求項5]

前記式(1)において、Qが、



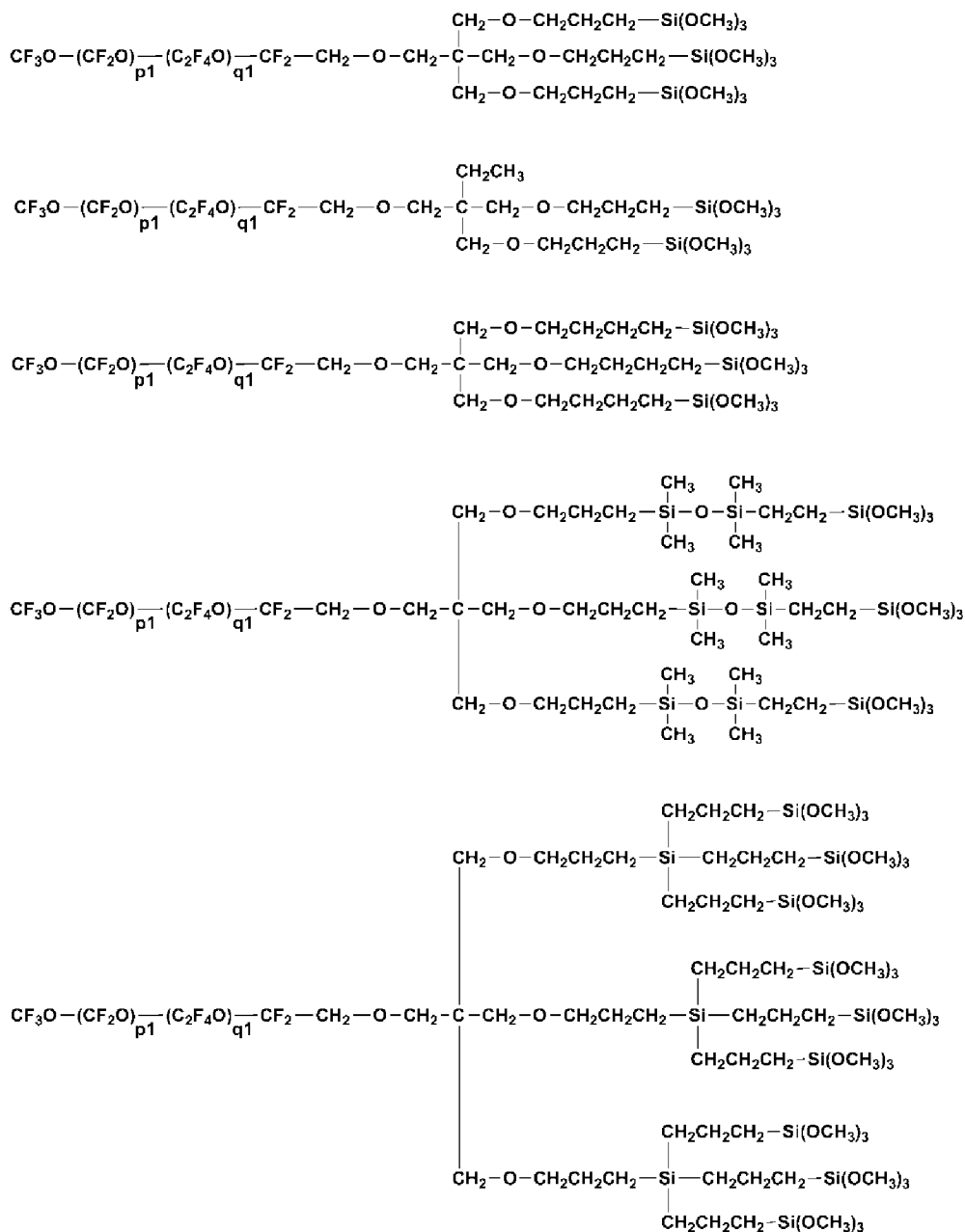
である請求項1～4のいずれか1項に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン。

[請求項6]

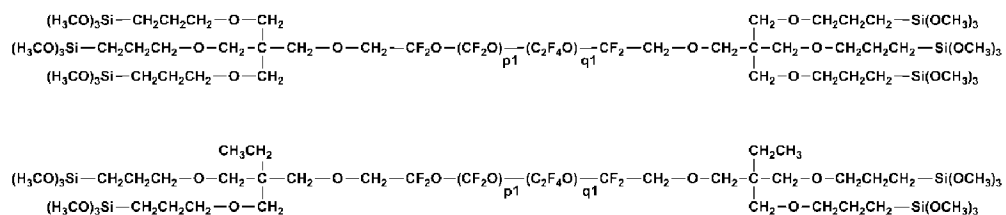
前記式(1)において、Xがそれぞれ、水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコキシアルコキシ基、炭素数2～10のアシロキシ基、炭素数2～10のアルケニルオキシ基及びハロゲン基からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1～5のいずれか1項に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン。

〔請求項7〕 式（1）で表されるポリマー変性シランが、下記式のいずれかで表されるものである請求項1～6のいずれか1項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。

[化4]



[化5]



(式中、 $p1$ は5～100の整数、 $q1$ は5～100の整数であり、 $p1 + q1$ は10～105の整数である。)

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項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及び／又はその部分（加水分解）縮合物を含む表面処理剤。

[請求項9] 請求項8に記載の表面処理剤の硬化被膜を表面に有する物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/336(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i,
C09D171/00(2006.01)i, C09K3/18(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)

C08G65/00-65/48, B32B27/00, B32B27/30, C09D171/00, C09K3/18

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/008380 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims 1 to 13 & TW 200922969 A	1-9
A	JP 2011-020099 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims 1 to 3 & US 2011/0015420 A1 claims 1 to 5 & EP 2301988 A2	1-9

☒ 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
28 February 2017 (28.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003613

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 2012-072272 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims 1 to 7; paragraph [0044] & US 2012/0077041 A1 claims 1 to 15 & EP 2436716 A1 & KR 10-2012-0032442 A & CN 102558877 A & TW 201213446 A	1-9
A	JP 2013-136833 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 July 2013 (11.07.2013), claims 1 to 18; paragraph [0043] & JP 2016-94669 A & US 2013/0136928 A1 claims 1 to 18 & EP 2641944 A2 & CN 103146305 A & KR 10-2013-0061081 A & TW 201335167 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G65/336(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D171/00(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G65/00-65/48, B32B27/00, B32B27/30, C09D171/00, C09K3/18

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CPlus/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
A	WO 2009/008380 A1 (旭硝子株式会社) 2009.01.15, 請求項1-13 & TW 200922969 A	1-9
A	JP 2011-020099 A (信越化学工業株式会社) 2011.02.03, 請求項1-3 & US 2011/0015420 A1:Claims1-5 & EP 2301988 A2	1-9
A	JP 2012-072272 A (信越化学工業株式会社) 2012.04.12, 請求項1-7、[0044] & US 2012/0077041 A1:Claims1-15 & EP 2436716 A1 & KR 10-2012-0032442 A & CN 102558877 A & TW 201213446 A	1-9

☑ 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

28.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井津 健太郎

4 J

4164

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2013-136833 A (信越化学工業株式会社) 2013. 07. 11, 請求項 1 － 1 8、[0 0 4 3] & JP 2016-94669 A & US 2013/0136928 A1:Claims1-18 & EP 2641944 A2 & CN 103146305 A & KR 10-2013-0061081 A & TW 201335167 A	1-9