(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
2021年6月17日(17.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/117687 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 65/326 (2006.01)　*C09K 3/18* (2006.01)
C08G 65/334 (2006.01)　*C08L 71/00* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/045524

(22) 国際出願日：　2020年12月7日(07.12.2020)

(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 2019-225334　2019年12月13日(13.12.2019) JP
特願 2020-146621　2020年9月1日(01.09.2020) JP

(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：原口　将幸 (**HARAGUCHI Masayuki**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号　ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 宇野　誠人 (**UNO Makoto**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号　ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 冨依　勇佑 (**TOMIYORI Yusuke**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号　ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 遠田　豊和 (**ENTA Toyokazu**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号　ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：特許業務法人Ｔ．Ｓ．パートナーズ，外 (**T.S. PARTNERS** et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番地１　ＰＭＯ神田司町３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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, 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,

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING ETHER COMPOUND, COMPOSITION, AND ARTICLE HAVING WATER- AND OIL-REPELLENT LAYER

(54) 発明の名称：　含フッ素エーテル化合物、組成物および撥水撥油層付き物品

(57) Abstract: Provided are a fluorine-containing ether compound capable of forming a water- and oil-repellent layer having exceptional abrasion resistance on a metal surface of a base material, a composition, and an article having a water- and oil-repellent layer. This fluorine-containing ether compound is represented by $[R^f\text{-}(OX)_m\text{-}O\text{-}]_{j1}Y^1\text{-}Z^1[\text{-}L^1\text{-}S\text{-}R^{11}]_{g11}[R^{12}]_{g12}$. R^f is a perfluoroalkyl group, X is a fluoroalkylene group having one or more fluorine atoms, m is an integer equal to or greater than 2, Y^1 is a single bond or a (j1+1)-valent linking group, Z^1 is a (g11+g12+1)-valent linking group, L^1 is a single bond or a divalent linking group, R^{11} is a hydrogen atom or a monovalent substituent, R^{12} is a hydrogen atom or a monovalent substituent, j1 is an integer equal to or greater than 1, g11 is an integer equal to or greater than 2, and g12 is an integer equal to or greater than 0.

(57) 要約：基材の金属表面上に耐摩擦性に優れた撥水撥油層を形成できる含フッ素エーテル化合物、組成物および撥水撥油層付き物品の提供。 本発明の含フッ素エーテル化合物は、$[R^f\text{－}(OX)_m\text{－}O\text{－}]_{j1}Y^1\text{－}Z^1[\text{－}L^1\text{－}S\text{－}R^{11}]_{g11}[R^{12}]_{g12}$で表される。$R^f$はペルフルオロアルキル基であり、Ｘは１個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基であり、ｍは２以上の整数であり、Y^1は単結合または（ｊ１＋１）価の連結基であり、Z^1は（ｇ１１＋ｇ１２＋１）価の連結基であり、L^1は単結合または２価の連結基であり、R^{11}は水素原子または１価の置換基であり、R^{12}は水素原子または１価の置換基であり、ｊ１は１以上の整数であり、ｇ１１は２以上の整数であり、ｇ１２は０以上の整数である。

［続葉有］

WO 2021/117687 A1

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

含フッ素エーテル化合物、組成物および撥水撥油層付き物品

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素エーテル化合物、組成物および撥水撥油層付き物品に関する。

背景技術

[0002] 基材の表面に撥水撥油性、指紋汚れ除去性、潤滑性（指で触った際の滑らかさ）等を付与するために、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖および反応性シリル基を有する含フッ素化合物を用いた表面処理によって、基材の表面に含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を形成することが知られている。

[0003] また、基材と撥水撥油層との間の接着性を改良するために、これらの間に下地層が設けられる。たとえば、特許文献１には、基材と撥水撥油層との間に、酸化ケイ素層を設けることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－２１８６３９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、含フッ素化合物を用いて形成された撥水撥油層に対する要求性能が高くなっている。たとえば、撥水撥油層が指で触れる面を構成する部材に適用される場合には、繰り返し摩擦されても性能（たとえば、撥水性）が低下しにくい撥水撥油層、すなわち耐摩擦性に優れる撥水撥油層が求められる。

本発明者らが、金、銀、銅等の金属を含む金属表面を有する基材の金属表面上に、特許文献１に記載されているような酸化ケイ素を含む下地層と、含フッ素化合物を用いて形成された撥水撥油層とがこの順に形成された撥水撥

油層付き物品を評価したところ、撥水撥油層の耐摩擦性に改良の余地があることを見出した。

[0006] そこで、本発明は、金、銀、銅等の金属を含む金属表面を有する基材の金属表面上に耐摩擦性に優れた撥水撥油層を形成できる含フッ素エーテル化合物、組成物および撥水撥油層付き物品の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、チオール構造またはチオエーテル構造を有する後述の式（１－１）または式（１－２）で表される含フッ素エーテル化合物を用いれば、基材の金属表面上に耐摩擦性に優れた撥水撥油層を形成できることを見出し、本発明に至った。

[0008] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

［１］ 式（１－１）で表されることを特徴とする、含フッ素エーテル化合物。

$$[R^f-(OX)_m-O-]_{j1}Y^1-Z^1[-L^1-S-R^{11}]_{g11}[R^{12}]_{g12} \quad (1-1)$$

式（１－１）において、

R^fは、ペルフルオロアルキル基であり、

Ｘは、１個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基であり、

ｍは、２以上の整数であり、

Y^1は、単結合または（ｊ１＋１）価の連結基であり、

Z^1は、（ｇ１１＋ｇ１２＋１）価の連結基であり、

L^1は、単結合または２価の連結基であり、

R^{11}は、水素原子または１価の置換基であり、

R^{12}は、１価の置換基であり、

ｊ１は、１以上の整数であり、

ｇ１１は、２以上の整数であり、

ｇ１２は、０以上の整数である。

［２］　上記式（１－１）中のｇ１１が３以上の整数である、［１］の含フッ素エーテル化合物。

[0009] ［３］　式（１－２）で表されることを特徴とする、含フッ素エーテル化合物。

$$[R^{21}]_{g21}[R^{22}-S-L^{21}-]_{g22}Z^{21}-Y^{21}-(OX)_m-O-Y^2{}^2-Z^{22}[-L^{22}-S-R^{23}]_{g23}[R^{24}]_{g24} \quad (1-2)$$

式（１－２）において、

R^{21}およびR^{24}はそれぞれ独立に、１価の置換基であり、

R^{22}およびR^{23}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の置換基であり、

L^{21}およびL^{22}はそれぞれ独立に、単結合または２価の連結基であり、

Z^{21}は、（ｇ２１＋ｇ２２＋１）価の連結基であり、

Z^{22}は、（ｇ２３＋ｇ２４＋１）価の連結基であり、

Y^{21}およびY^{22}はそれぞれ独立に、単結合または２価の連結基であり、

Ｘは、１個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基であり、

ｍは、２以上の整数であり、

ｇ２１およびｇ２４はそれぞれ独立に、０以上の整数であり、

ｇ２２およびｇ２３はそれぞれ独立に、２以上の整数である。

ただし、Y^{21}およびY^{22}はいずれも、２個以上のエステル結合を含まない。

［４］　上記式（１－２）中のｇ２２およびｇ２３がいずれも３以上の整数である、［３］の含フッ素エーテル化合物。

[0010] ［５］　［１］～［４］のいずれかの含フッ素エーテル化合物と液状媒体を含むことを特徴とする、組成物。

［６］　［１］～［４］のいずれかの含フッ素エーテル化合物または［５］の組成物からなる、撥水撥油剤。

［７］　金属表面を有する基材の該金属面に撥水撥油層を形成するための、［６］の撥水撥油剤。

［８］　上記金属面が、金、銀および銅からなる群から選択される少なくと

も１種の金属を含む金属面である、［７］の撥水撥油剤。

[0011] ［９］　［１］～［４］のいずれかの含フッ素エーテル化合物を用いたドライコーティング法によって基材の表面を処理して、前記基材表面に撥水撥油層を形成することを特徴とする撥水撥油層付き基材の製造方法。

［１０］　［５］の組成物を用いたウェットコーティング法によって基材の表面に前記組成物を塗布し、乾燥させて、前記基材表面に撥水撥油層を形成することを特徴とする撥水撥油層付き基材の製造方法。

[0012] ［１１］　金属表面を有する基材と、前記基材の金属表面上に、［１］～［４］のいずれかの含フッ素エーテル化合物または［５］の組成物から形成されてなる撥水撥油層と、を有することを特徴とする、撥水撥油層付き物品。

［１２］　前記金属表面を有する基材が、金、銀および銅からなる群から選択される少なくとも１種を含む金属からなる表面を有する基材である、［１１］の撥水撥油層付き物品。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、金属表面を有する基材の金属表面上に耐摩擦性に優れた撥水撥油層を形成できる含フッ素エーテル化合物、該含フッ素エーテル化合物を含む組成物および撥水撥油層付きの基材や物品を提供できる。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書において、式（１－１）で表される化合物を化合物（１－１）と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。式（ｇ１－１）で表される基を基（ｇ１－１）と記す。他の式で表される基も同様に記す。

本明細書において、「アルキレン基がＡ基を有していてもよい」という場合、アルキレン基は、アルキレン基中の炭素－炭素原子間にＡ基を有していてもよいし、アルキレン基－Ａ基－のように末端にＡ基を有していてもよい。

本明細書においては、「連結基」とは原子の集合体だけでなく、所定の基同士を連結する機能を有していれば原子そのものも「連結基」として取り扱う。たとえば、窒素原子自体は、３価の連結基として取り扱う。

[0015] 本発明における用語の意味は以下の通りである。

化合物の「数平均分子量」（Ｍｎ）は、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび^{19}Ｆ－ＮＭＲによって、末端基を基準にしてオキシフルオロアルキレン基の数（平均値）を求めることによって算出される。

[0016] ［含フッ素エーテル化合物］

本発明の含フッ素エーテル化合物について、実施形態毎に説明する。

[0017] ＜第１実施形態＞

本発明の第１実施形態の含フッ素エーテル化合物は、後述の式（１－１）で表される化合物（化合物（１－１））であり、チオール構造またはチオエーテル構造を有する。

本発明者らは、金、銀または銅を含む基材上に化合物（１－１）を用いて撥水撥油層を形成した場合、撥水撥油層の耐摩擦性に優れることを見出した。この理由の詳細は明らかになっていないが、以下の理由によると推測される。

化合物（１－１）がチオール構造を有する場合、チオール構造部分が基材に含まれる金、銀、または銅と結合を形成すると考えられる。また、化合物（１－１）がチオエーテル構造を有する場合、チオエーテル構造部分が基材に含まれる金、銀、または銅と相互作用すると考えられる。これにより、撥水撥油層と基材との密着性が良好になるので、耐摩擦性に優れた撥水撥油層が得られたと推測される。

[0018] 化合物（１－１）は、式（１－１）で表される含フッ素エーテル化合物である。

$$[R^{f}-(OX)_{m}-O-]_{j1}Y^{1}-Z^{1}[-L^{1}-S-R^{11}]_{g11}[R^{12}]_{g12} \quad (1-1)$$

[0019] 式（１－１）中、R^{f}は、ペルフルオロアルキル基である。

ペルフルオロアルキル基中の炭素数は、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６がさらに好ましく、１～３が特に好ましい。

ペルフルオロアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよい。

ペルフルオロアルキル基としては、CF_3-、CF_3CF_2-、$CF_3CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF(CF_3)-$等が挙げられる。

ペルフルオロアルキル基としては、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、CF_3-、CF_3CF_2-、$CF_3CF_2CF_2-$が好ましい。

[0020] 式（１－１）中、$(OX)_m$は、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖である。

Ｘは、１個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基である。

フルオロアルキレン基の炭素数は、撥水撥油層の耐候性および耐食性がより優れる点から、１～６が好ましく、２～４が特に好ましい。

フルオロアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよい。

フルオロアルキレン基は、フッ素原子を１個以上有し、撥水撥油層の耐食性がより優れる点から、２～１０個が好ましく、２～４個が特に好ましい。

フルオロアルキレン基としては、フルオロアルキレン基中のすべての水素原子がフッ素原子に置換された基（ペルフルオロアルキレン基）が好ましい。

[0021] （ＯＸ）の具体例としては、$-OCHF-$、$-OCF_2CHF-$、$-OCHFCF_2-$、$-OCF_2CH_2-$、$-OCH_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CHF-$、$-OCHFCF_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CH_2-$、$-OCH_2CF_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CF_2CH_2-$、$-OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$-OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$-OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-OCF_2-$、$-OCF_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-OCF(CF_3)CF_2-$、$-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-OCF(CF_3)CF_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF$

$_2$ＣＦ$_2$－、－Ｏ－ｃｙｃｌｏＣ$_4$Ｆ$_6$－、－Ｏ－ｃｙｃｌｏＣ$_6$Ｆ$_{10}$－が挙げられる。

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

[0022] ｍは、２以上の整数であり、２～２００がより好ましく、５～１５０がさらに好ましく、５～１００が特に好ましく、１０～５０が最も好ましい。

（ＯＸ）$_m$は、１種のみの（ＯＸ）を含んでいてもよく、２種以上の（ＯＸ）を含んでいてもよい。

２種以上の（ＯＸ）の結合順序は限定されず、ランダム、交互、ブロックに配置されてもよい。

２種以上の（ＯＸ）を含むとは、化合物（１－１）中において、炭素数の異なる２種以上の（ＯＸ）が存在すること、水素原子数が異なる２種以上の（ＯＸ）が存在すること、水素原子の位置が異なる２種以上の（ＯＸ）が存在すること、および、炭素数が同一であっても側鎖の有無や側鎖の種類（側鎖の数や側鎖の炭素数等）が異なる２種以上の（ＯＸ）が存在することをいう。

２種以上の（ＯＸ）の配置については、たとえば、｛（ＯＣＦ$_2$）$_{m21}$・（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m22}$｝で表される構造は、ｍ２１個の（ＯＣＦ$_2$）とｍ２２個の（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）とがランダムに配置されていることを表す。また、（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m25}$で表される構造は、ｍ２５個の（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）とｍ２５個の（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）とが交互に配置されていることを表す。

[0023] （ＯＸ）$_m$としては、［（ＯＣＨ$_{ma}$Ｆ$_{(2-ma)}$）$_{m11}$・（ＯＣ$_2$Ｈ$_{mb}$Ｆ$_{(4-mb)}$）$_{m12}$・（ＯＣ$_3$Ｈ$_{mc}$Ｆ$_{(6-mc)}$）$_{m13}$・（ＯＣ$_4$Ｈ$_{md}$Ｆ$_{(8-md)}$）$_{m14}$・（ＯＣ$_5$Ｈ$_{me}$Ｆ$_{(10-me)}$）$_{m15}$・（ＯＣ$_6$Ｈ$_{mf}$Ｆ$_{(12-mf)}$）$_{m16}$・（Ｏ－ｃｙｃｌ

ｏＣ$_4$Ｈ$_{mg}$Ｆ$_{(6-mg)}$）$_{m17}$・（Ｏ－ｃｙｃｌｏＣ$_6$Ｈ$_{mh}$Ｆ$_{(10-mh)}$）$_{m18}$］が好ましい。ここで、－ｃｙｃｌｏＣ$_4$Ｈ$_{mg}$Ｆ$_{(6-mg)}$は、フルオロシクロブタンジイル基を表し、フルオロシクロブタン－１，２－ジイル基が好ましい。－ｃｙｃｌｏＣ$_6$Ｈ$_{mh}$Ｆ$_{(10-mh)}$は、フルオロシクロヘキサンジイル基を表し、フルオロシクロヘキサン－１，４－ジイル基が好ましい。

ｍａは０または１であり、ｍｂは０～３の整数であり、ｍｃは０～５の整数であり、ｍｄは０～７の整数であり、ｍｅは０～９の整数であり、ｍｆは０～１１の整数であり、ｍｇは０～５の整数であり、ｍｈは０～９の整数である。

ｍ１１、ｍ１２、ｍ１３、ｍ１４、ｍ１５、ｍ１６、ｍ１７およびｍ１８は、それぞれ独立に、０以上の整数であり、１００以下が好ましい。

ｍ１１＋ｍ１２＋ｍ１３＋ｍ１４＋ｍ１５＋ｍ１６＋ｍ１７＋ｍ１８は２以上の整数であり、２～２００がより好ましく、５～１５０がさらに好ましく、５～１００が特に好ましく、１０～５０が最も好ましい。

なかでも、ｍ１２は２以上が好ましく、２～２００が特に好ましい。

また、Ｃ$_3$Ｈ$_{mc}$Ｆ$_{(6-mc)}$、Ｃ$_4$Ｈ$_{md}$Ｆ$_{(8-md)}$、Ｃ$_5$Ｈ$_{me}$Ｆ$_{(10-me)}$およびＣ$_6$Ｈ$_{mf}$Ｆ$_{(12-mf)}$は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から直鎖状が好ましい。

[0024] なお、ｍ１１個の（ＯＣＨ$_{ma}$Ｆ$_{(2-ma)}$）、ｍ１２個の（ＯＣ$_2$Ｈ$_{mb}$Ｆ$_{(4-mb)}$）、ｍ１３個の（ＯＣ$_3$Ｈ$_{mc}$Ｆ$_{(6-mc)}$）、ｍ１４個の（ＯＣ$_4$Ｈ$_{md}$Ｆ$_{(8-md)}$）、ｍ１５個の（ＯＣ$_5$Ｈ$_{me}$Ｆ$_{(10-me)}$）、ｍ１６個の（ＯＣ$_6$Ｈ$_{mf}$Ｆ$_{(12-mf)}$）、ｍ１７個の（Ｏ－ｃｙｃｌｏＣ$_4$Ｈ$_{mg}$Ｆ$_{(6-mg)}$）、ｍ１８個の（Ｏ－ｃｙｃｌｏＣ$_6$Ｈ$_{mh}$Ｆ$_{(10-mh)}$）の結合順序は限定されない。

ｍ１１が２以上の場合、複数の（ＯＣＨ$_{ma}$Ｆ$_{(2-ma)}$）は異なっていてもよい。

ｍ１２が２以上の場合、複数の（ＯＣ$_2$Ｈ$_{mb}$Ｆ$_{(4-mb)}$）は異なっていてもよい。

ｍ１３が２以上の場合、複数の（ＯＣ$_3$Ｈ$_{mc}$Ｆ$_{(6-mc)}$）は異なっていても

よい。

ｍ１４が２以上の場合、複数の（$OC_4H_{md}F_{(8-md)}$）は異なっていてもよい。

ｍ１５が２以上の場合、複数の（$OC_5H_{me}F_{(10-me)}$）は異なっていてもよい。

ｍ１６が２以上の場合、複数の（$OC_6H_{mf}F_{(12-mf)}$）は異なっていてもよい。

ｍ１７が２以上の場合、複数の（Ｏ－ｃｙｃｌｏ$C_4H_{mg}F_{(6-mg)}$）は異なっていてもよい。

ｍ１８が２以上の場合、複数の（Ｏ－ｃｙｃｌｏ$C_6H_{mh}F_{(10-mh)}$）は異なっていてもよい。

[0025] （ＯＸ）$_m$は、下記の構造を有するものが好ましい。

$\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22}\}$、

$(OCF_2CF_2)_{m23}$、

$(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$、

$(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25}$、

$\{(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26}\cdot(OCF_2)_{m27}\}$、

$\{(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26}\cdot(OCF_2CF_2)_{m27}\}$、

$\{(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26}\cdot(OCF_2)_{m27}\}$、

$\{(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26}\cdot(OCF_2CF_2)_{m27}\}$

、

$(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-OCF_2)_{m28}$、

$(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-OCF_2CF_2)_{m28}$、

$(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-OCF_2)_{m28}$、

$(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-OCF_2CF_2)_{m28}$、

$(OCF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$、

$(OCF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$、

$(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$、

（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m28}$。

ただし、ｍ２１は１以上の整数であり、ｍ２２は１以上の整数であり、ｍ２１＋ｍ２２は２～５００の整数であり、ｍ２３およびｍ２４はそれぞれ独立に、２～５００の整数であり、ｍ２５は、１～２５０の整数であり、ｍ２６およびｍ２７はそれぞれ独立に、１以上の整数であり、ｍ２６＋ｍ２７は、２～５００の整数であり、ｍ２８は、１～２５０の整数である。

[0026] （ＯＸ）$_m$は、化合物（１－１）を製造しやすい点から、下記の構造であるのがより好ましい。

{（ＯＣＦ$_2$）$_{m21}$・（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m22}$}、

（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m24}$、

（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_2$｛（ＯＣＦ$_2$）$_{m21}$・（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m22-2}$｝、

（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m25-1}$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$、

（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$）$_{m28}$、

（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$）$_{m28}$、

（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m28-1}$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$、

（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m28-1}$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$。

ただし、ｍ２２－２、ｍ２５－１およびｍ２８－１については、１以上の整数となるように、ｍ２２、ｍ２５およびｍ２８の数が選択される。

これらの中でも、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、（ＯＸ）$_m$は、｛（ＯＣＦ$_2$）$_{m21}$・（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m22}$｝であるのが好ましい。

｛（ＯＣＦ$_2$）$_{m21}$・（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_{m22}$｝において、ｍ２２／ｍ２１としては、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がより優れる点から、０．１～１０が好ましく、０．２～５．０がより好ましく、０．２～２．０がさらに好ましく、０．２～１．５が特に好ましく、０．２～０．８５が最も好ましい。

[0027] Ｙ^{1}は、単結合または（ｊ１＋１）価の連結基である。後述するように、ｊ１としては１が好ましく、ｊ１が１の場合、Ｙ^{1}は２価の連結基を表す。

（ｊ１＋１）価の連結基の具体例としては、炭化水素基、および、炭素数２以上の炭化水素基における炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{6}－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ^{6}－、－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－ＮＨＣ（Ｏ）Ｏ－、－ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ^{6}－、－Ｏ－または－ＳＯ$_{2}$ＮＲ^{6}－を有する基が挙げられる。Ｒ^{6}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基またはフェニル基である。

炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい。）および芳香族炭化水素基が好ましく、脂肪族炭化水素基がより好ましく、アルキレン基が特に好ましい。

脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、直鎖状または分岐鎖状であるのが好ましい。

炭化水素基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５が特に好ましい。

（ｊ１＋１）価の連結基の具体例において、結合順序は特に限定されず、たとえば、Ｙ^{1}が炭素数２以上の炭化水素基における炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{6}－を有する基である場合、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{6}－の炭素原子が式１－１のＺ^{1}側に結合してもよいし、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{6}－の窒素原子が式１－１のＺ^{1}側に結合してもよい。

[0028] Ｚ^{1}は、（ｇ１１＋ｇ１２＋１）価の連結基である。なお、（ｇ１１＋ｇ１２＋１）価の連結基としては、３価～６価の連結基が好ましく、３価の連結基または４価の連結基が好ましい。

（ｇ１１＋ｇ１２＋１）価の連結基の具体例としては、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、窒素原子もしくは炭素原子の少なくとも一方の原子を有する環（たとえば、イソシアヌレート環）、オルガノポリシロキサン残基、置換基（好ましくはハロゲン原子）を有していてもよい２個以上の炭素原子を有する炭化水素基、置換基（好ましくはハロゲン原子）を有していてもよい炭素数２以上の炭化水素基における炭素－炭素原子間に－Ｏ－、－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{6}－、－Ｃ（Ｏ）－もしくは－ＮＲ^{6}－を有する基、および、－ＣＨ（－＊１）－Ｓｉ（－＊^{1}）$_{i3}$（－＊^{2}）$_{3-i3}$で表される基（＊^{1}は式（１－１）におけるＬ^{1}との結合位置を表し、＊^{2}は式（１－１）におけるＲ^{12}との結合

位置を表し、ｉ３は１～３の整数である。）が挙げられる。Ｒ^{6}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基またはフェニル基である。

炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい。）および芳香族炭化水素基が好ましく、脂肪族炭化水素基がより好ましく、アルキレン基が特に好ましい。

脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、直鎖状または分岐鎖状であるのが好ましい。

炭化水素基の炭素数は、２～２０が好ましく、２～１０が特に好ましい。

[0029] Ｌ^{1}は、単結合または２価の連結基である。

２価の連結基の具体例としては、アルキレン基およびフェニレン基が挙げられる。

アルキレン基の炭素数が２以上である場合、アルキレン基は、炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^{6}－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ^{6}－、－Ｏ－または－Ｓ－を有していてもよい。Ｒ^{6}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基またはフェニル基である。

フェニレン基の炭素原子は、－Ｓ－と結合していてもよい（すなわち、Ｌ^{1}が－Ｃ$_{6}$Ｈ$_{4}$－Ｓ－で表される基であって、硫黄原子がＺ^{1}と結合する。）。

アルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、直鎖状または分岐鎖状であるのが好ましい。アルキレン基の炭素数としては、１～２０が好ましく、２～１５がより好ましく、３～１０が特に好ましい。

[0030] Ｒ^{11}は、水素原子または１価の置換基である。

Ｒ^{11}における１価の置換基の具体例としては、アルキル基、アルキル基の水素原子が－Ｓｉ（Ｒ）$_{n}$Ｌ$_{3-n}$で表される基、カルボキシ基もしくは水酸基で置換された基、または、アルキル基の炭素原子がカルボニル基で置換された基が挙げられる。

アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよい。アルキル基の炭素数としては、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましく、１～１０が特に好ましい。

Ｌは、加水分解性基または水酸基である。加水分解性基であるＬの具体例としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イソシアナート基（－ＮＣＯ）が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数１～４のアルコキシ基が好ましい。アリールオキシ基としては、炭素数３～１０のアリールオキシ基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。アシル基としては、炭素数１～６のアシル基が好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数１～６のアシルオキシ基が好ましい。Ｌとしては、炭素数１～４のアルコキシ基およびハロゲン原子が好ましい。

Ｒは、１価の炭化水素基である。１価の炭化水素基としては、１価の脂肪族炭化水素基（飽和であっても、不飽和であってもよい。）および１価の芳香族炭化水素基が好ましく、１価の脂肪族炭化水素基がより好ましく、アルキル基が特に好ましい。１価の炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、直鎖状または分岐鎖状であるのが好ましい。１価の炭化水素基の炭素数は、１～６が好ましく、１～３がより好ましく、１～２が特に好ましい。

[0031] Ｒ^{12}は、１価の置換基を表す。

１価の置換基の具体例としては、アルキル基、水酸基、アシルオキシ基、および、ハロゲン原子が挙げられ、水酸基が好ましい。

[0032] ｊ１は、１以上の整数であり、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、１～６が好ましく、１が特に好ましい。

ｇ１１は、２以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、３以上が好ましい。ｇ１１は、１５以下が好ましく、８以下がより好ましく、６以下が特に好ましい。

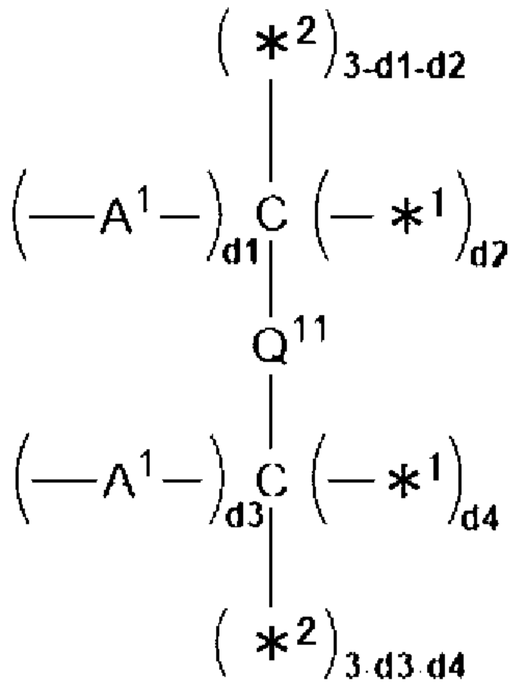
ｇ１２は、０以上の整数であり、０～３が好ましく、０～１がより好ましく、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、０が特に好ましい。

[0033] 化合物（１－１）が有する複数の［－Ｌ^{1}－Ｓ－Ｒ^{11}］は、異なっていてもよい。

化合物（１－１）が［Ｒｆ－（ＯＸ）ｍ－Ｏ－］を複数有する場合、複数の［Ｒｆ－（ＯＸ）ｍ－Ｏ－］は、異なっていてもよい。

[0034] 式（１－１）におけるＹ１－Ｚ１で表される部分は、下記式（ｇ１－１）～式（ｇ１－８）で表される基であることが好ましい。

[化1]



(g1-1)

[0035] $(-A^1-)_{e1}C(-*^2)_{4-e1-e2}(-*^1)_{e2}$ （ｇ１－２）

$-A^1-N(-*^1)_2$ （ｇ１－３）

$(-A^1-)_{h1}Z^{a1}(-*^1)_{h2}$ （ｇ１－４）

$(-A^1-)_{i1}Si(-*^2)_{4-i1-i2}(-*^1)_{i2}$ （ｇ１－５）

$-A^1-CH(-*^1)-Si(-*^2)_{3-i3}(-*^1)_{i3}$ （ｇ１－６）

$-A^1-[CH_2C(-*^2)(-*^1)]_{i4}-R^{e1}$ （ｇ１－７）

$-A^1-Z^{a2}(-*^1)_{i5}$ （１－８）

[0036] ただし、上記式（ｇ１－１）～式（ｇ１－８）において、式（１－１）のｊ１に対応する記号およびｇ１１に対応する記号とそれらの定義は以下の通りである。

式（ｇ１－１）：ｊ１＝ｄ１＋ｄ３、ｇ１１＝ｄ２＋ｄ４、ｄ２＋ｄ４≧２

式（ｇ１－２）：ｊ１＝ｅ１、ｇ１１＝ｅ２、ｅ２≧２

式（ｇ１－３）：ｊ１＝１、ｇ１１＝２

式（ｇ１－４）：ｊ１＝ｈ１、ｇ１１＝ｈ２、ｈ２≧２

式（ｇ１－５）：ｊ１＝ｉ１、ｇ１１＝ｉ２、ｉ２≧２

式（ｇ１－６）：ｊ１＝１、ｇ１１＝ｉ３＋１、ｉ３≧１

式（ｇ１－７）：ｊ１＝１、ｇ１１＝ｉ４、ｉ４≧２

式（ｇ１－８）：ｊ１＝１、ｇ１１＝ｉ５、ｉ５≧２

[0037] 式（ｇ１－１）～式（ｇ１－８）において、Ａ[1]は式１－１におけるＹ[1]に相当する。

式（ｇ１－１）～式（ｇ１－８）において、＊[1]は式（１－１）における［－Ｌ[1]－Ｓ－Ｒ[11]］との結合位置を意味し、＊[2]は式（１－１）における［Ｒ[12]］との結合位置を意味する。

[0038] Ａ[1]は、単結合、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ[6]－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－ＮＨＣ（Ｏ）Ｏ－、－ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ[6]－、－Ｏ－もしくは－ＳＯ$_2$ＮＲ[6]－を有する基であり、各式中、Ａ１が２以上存在する場合、２以上のＡ１は異なっていてもよい。アルキレン基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

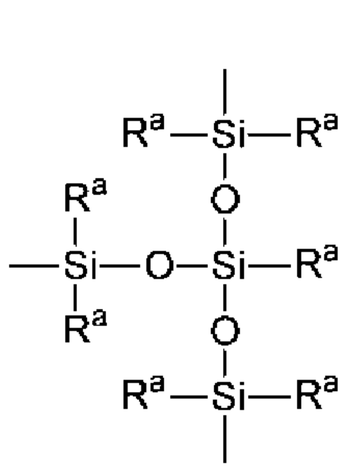
Ｑ[11]は、単結合、－Ｏ－、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ[6]－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ[6]－もしくは－Ｏ－を有する基である。

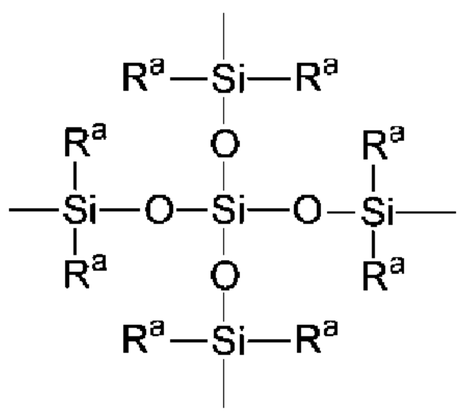
[0039] Ｚ[a1]は、Ａ[1]が直接結合する炭素原子または窒素原子を有しかつ［－Ｌ[1]－Ｓ－Ｒ[11]］が直接結合する炭素原子または窒素原子を有するｈ１＋ｈ２価の環構造を有する基である。Ｚ[a1]の具体例としては、イソシアヌレート環が挙げられる。

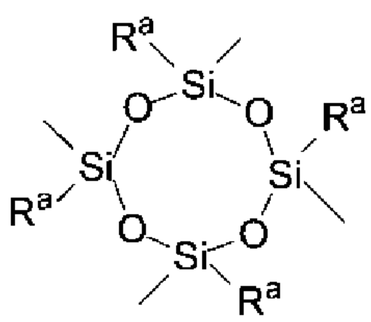
Ｚ[a2]は、（ｉ５＋１）価のオルガノポリシロキサン残基であり、下記の基が好ましい。ただし、下式におけるＲ[a]は、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０のアルキル基）、または、フェニル基である。

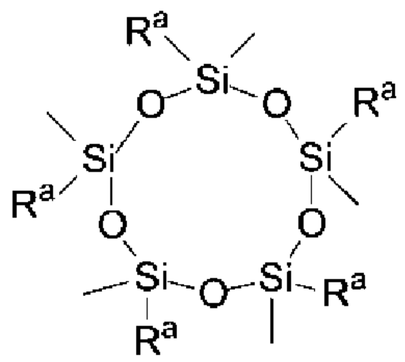
[0040]

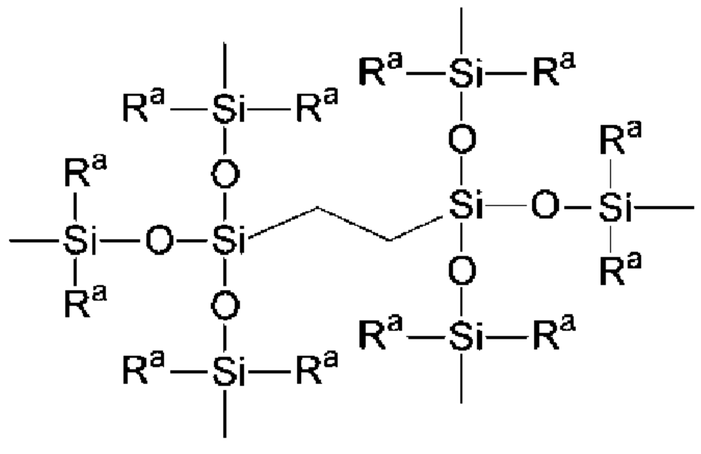
[化2]

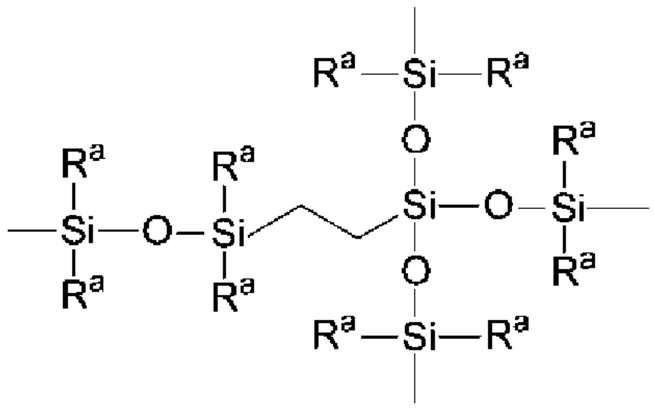


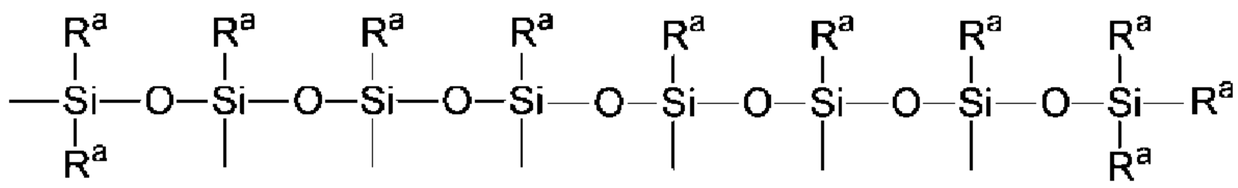












[0041] R^{e1}は、水素原子またはハロゲン原子であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子であることが好ましい。

[0042] ｄ１は、０～３の整数であり、１または２であることが好ましい。ｄ２は、０～３の整数であり、１または２であることが好ましい。ｄ１＋ｄ２は、１～３の整数である。

ｄ３は、０～３の整数であり、０または１であることが好ましい。ｄ４は

、０～３の整数であり、２または３であることが好ましい。ｄ３＋ｄ４は、１～３の整数である。

ｄ１＋ｄ３は、１～５の整数であり、１または２であることが好ましく、１であることが好ましい。

ｄ２＋ｄ４は、２～５の整数であり、４または５であることが好ましい。

ｅ１＋ｅ２は、３または４である。ｅ１は、１または２である。ｅ２は、２または３である。

ｈ１は、１以上の整数であり、１～６であることが好ましく、１～４であることがより好ましく、１または２であることがさらに好ましく、１であることが特に好ましい。ｈ２は、２以上の整数であり、２～６であることが好ましく、２～４であることがより好ましく、２または３であることが特に好ましい。

ｉ１＋ｉ２は、３または４である。ｉ１は、１以上の整数であり、１～２であることが好ましく、１であることがより好ましい。ｉ２は、２以上の整数であり、２または３であることが好ましい。

ｉ３は、１～３の整数であり、２または３であることが好ましい。

ｉ４は、２以上の整数であり、２～１０であることが好ましく、２～６であることが特に好ましい。

ｉ５は、２～７の整数である。

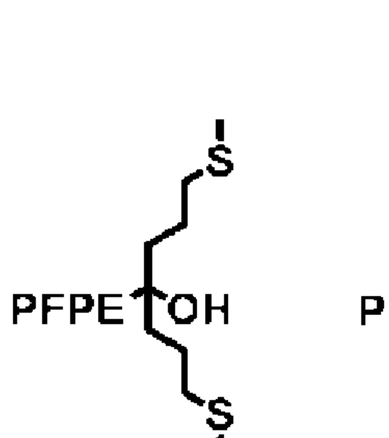
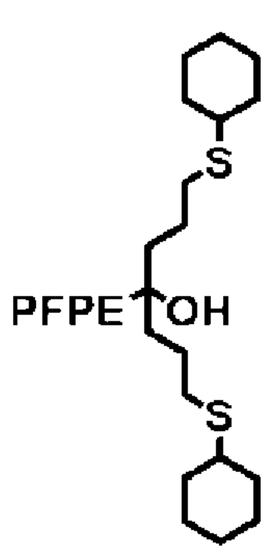
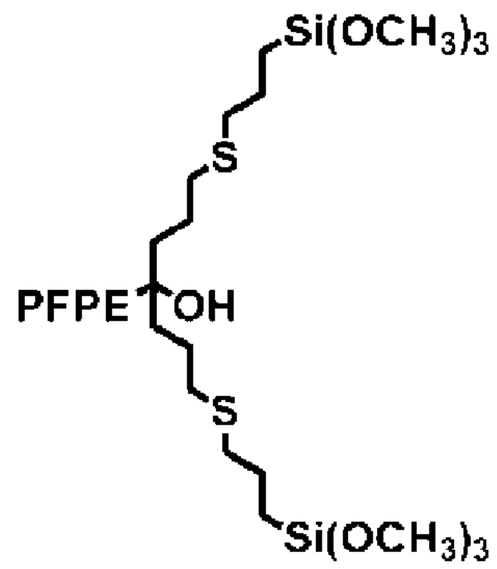
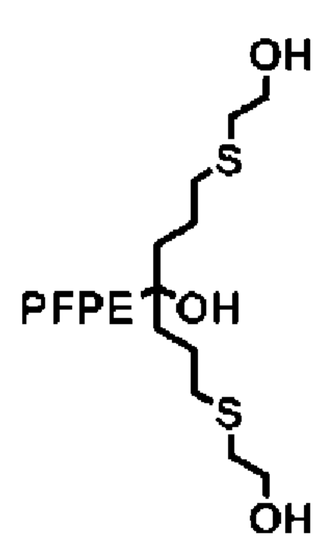
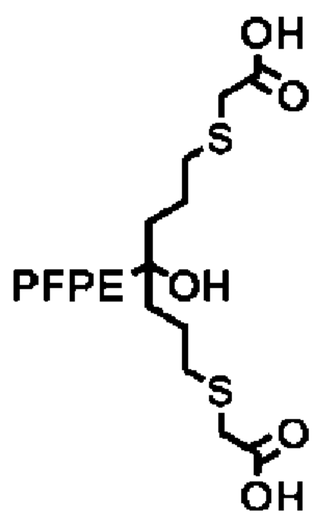
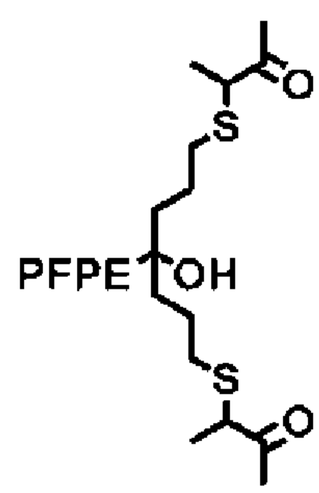
[0043] 化合物（１－１）の具体例を以下に示す。

[0044] 式（１－１）におけるY^1-Z^1で表される部分が、基（ｇ１－２）である化合物（１－１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

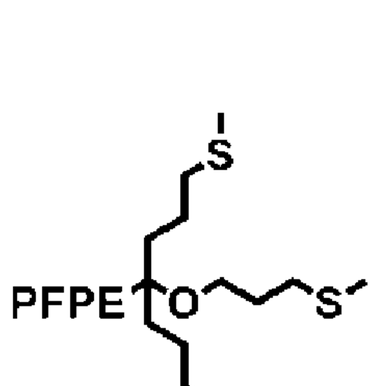
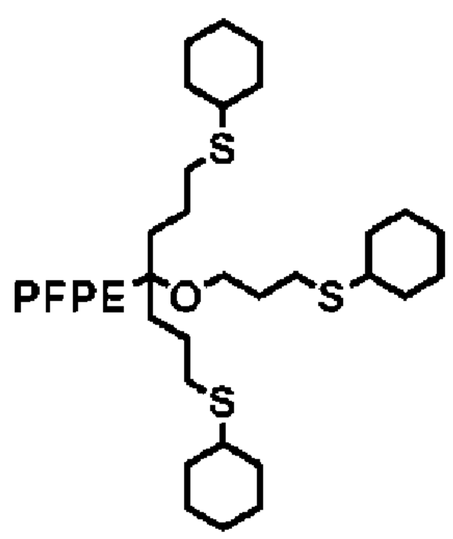
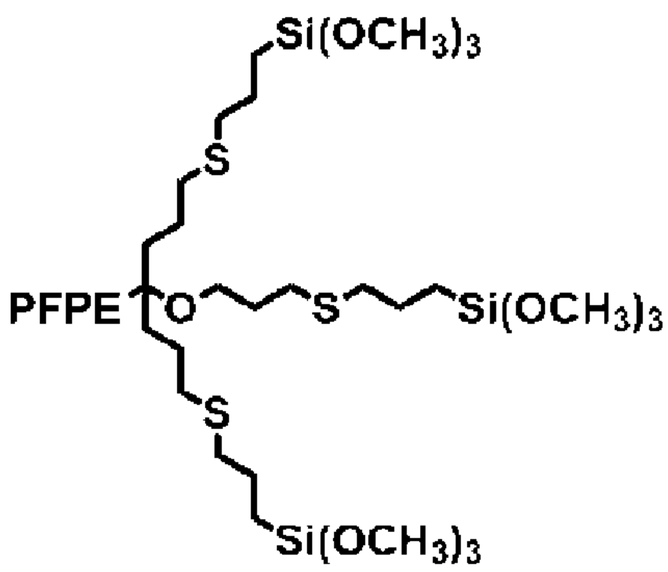
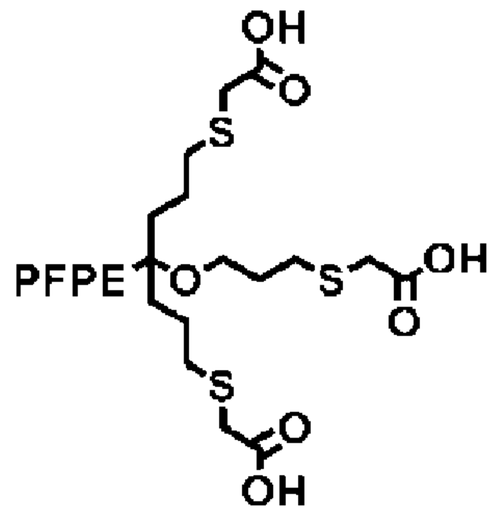
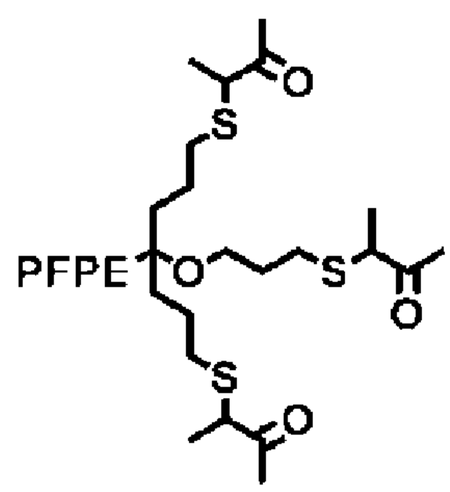
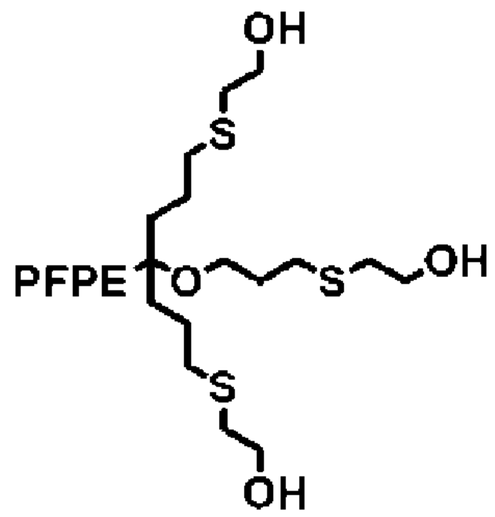
なお、以下化合物中のＰＦＰＥは、$R^f-(OX)_{m+1}$を表す。R^f、Ｘ、ｍの定義は、上述した通りである。

[0045]

[化3]

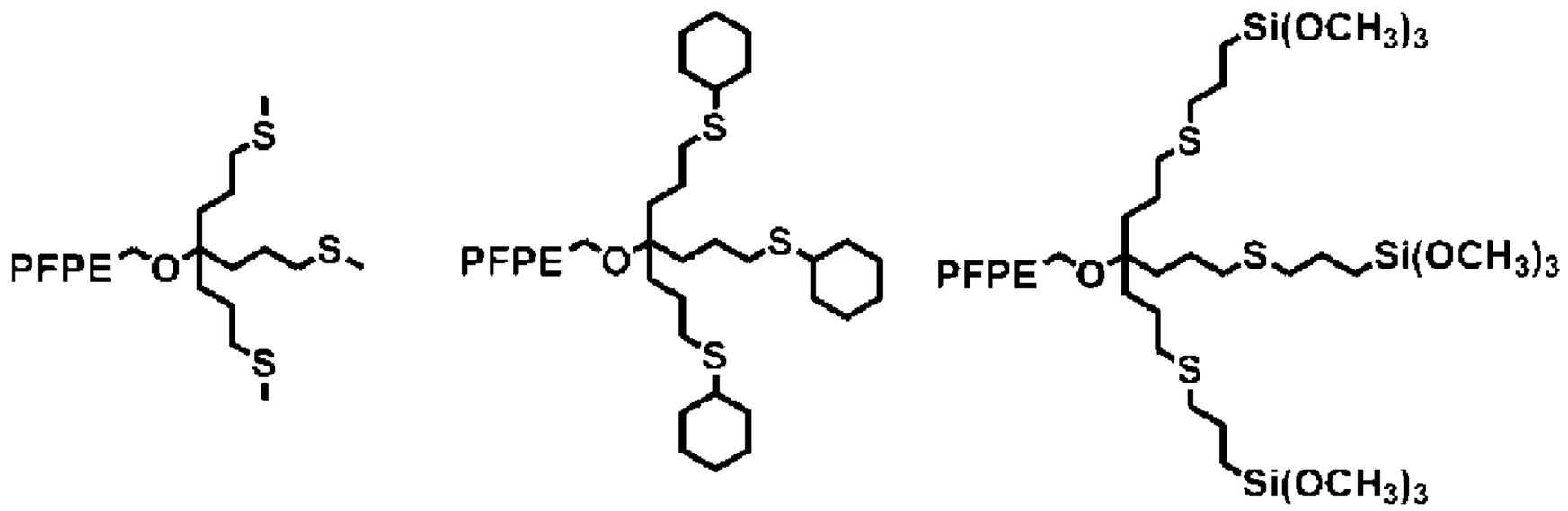







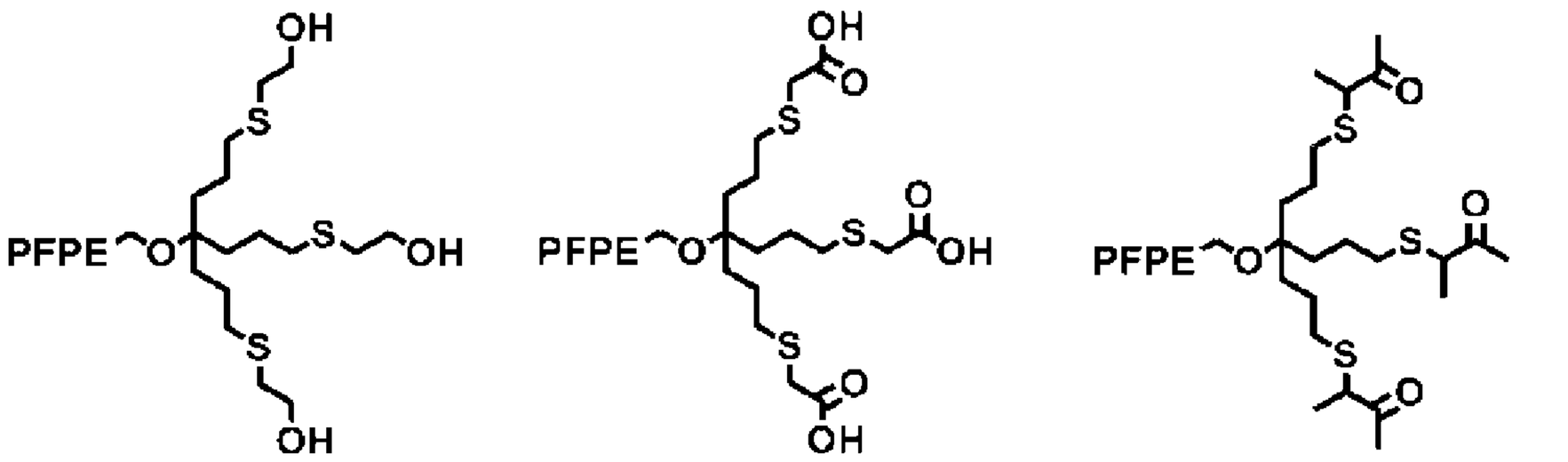
[0046] [化4]

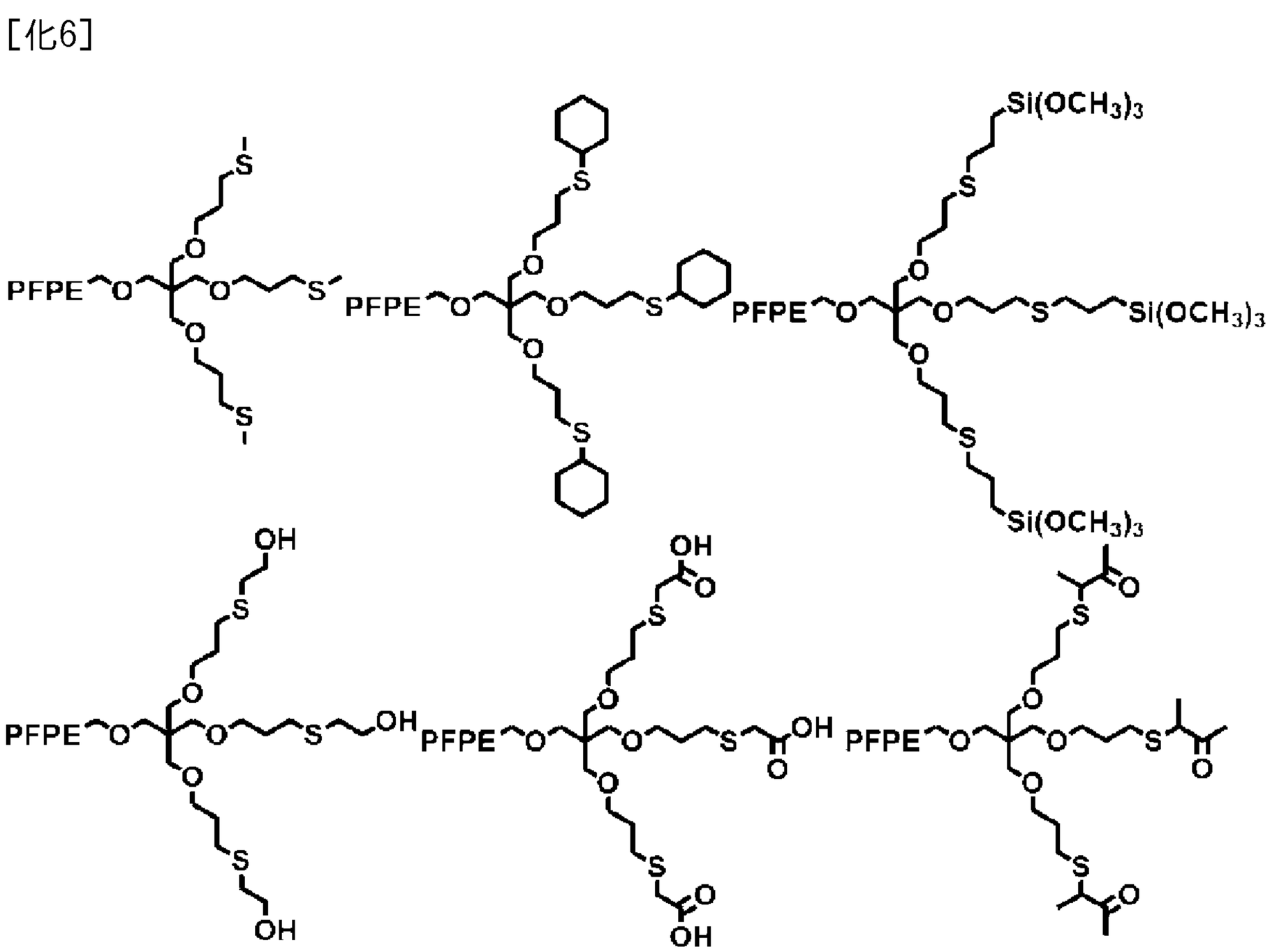
[0047]

[化5]



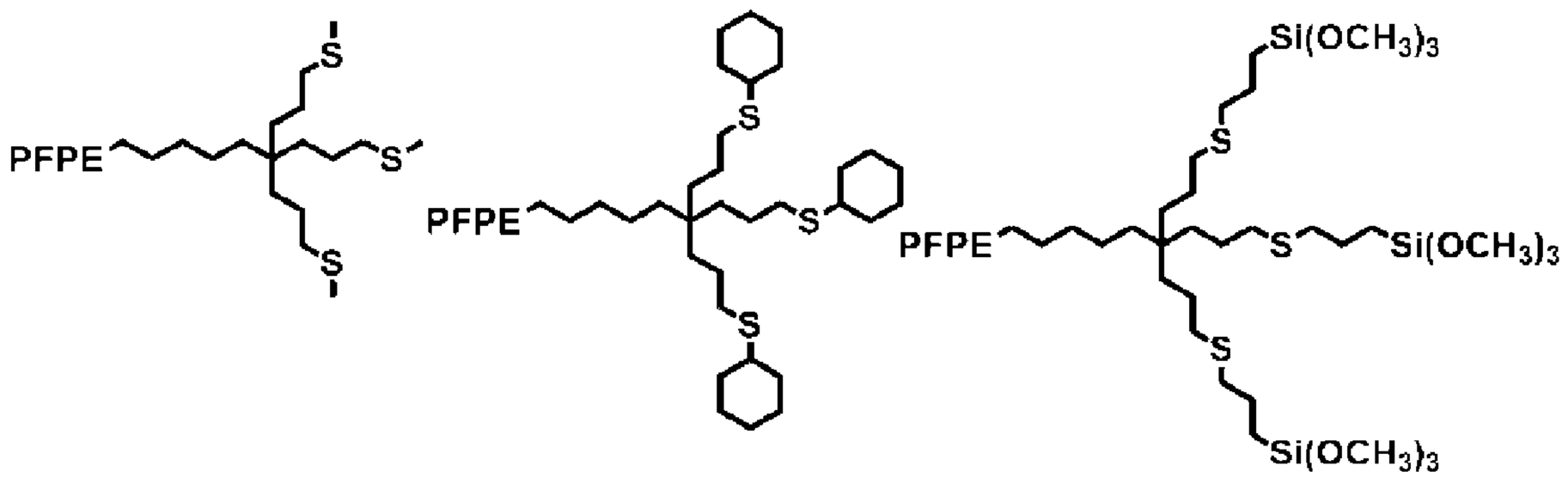


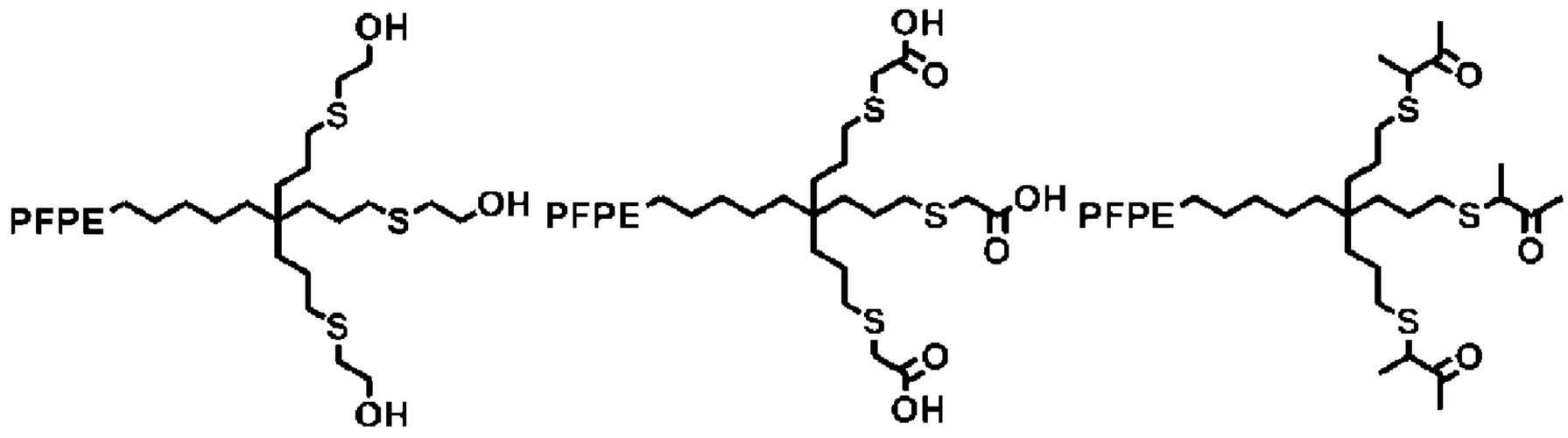
[0048] [化6]



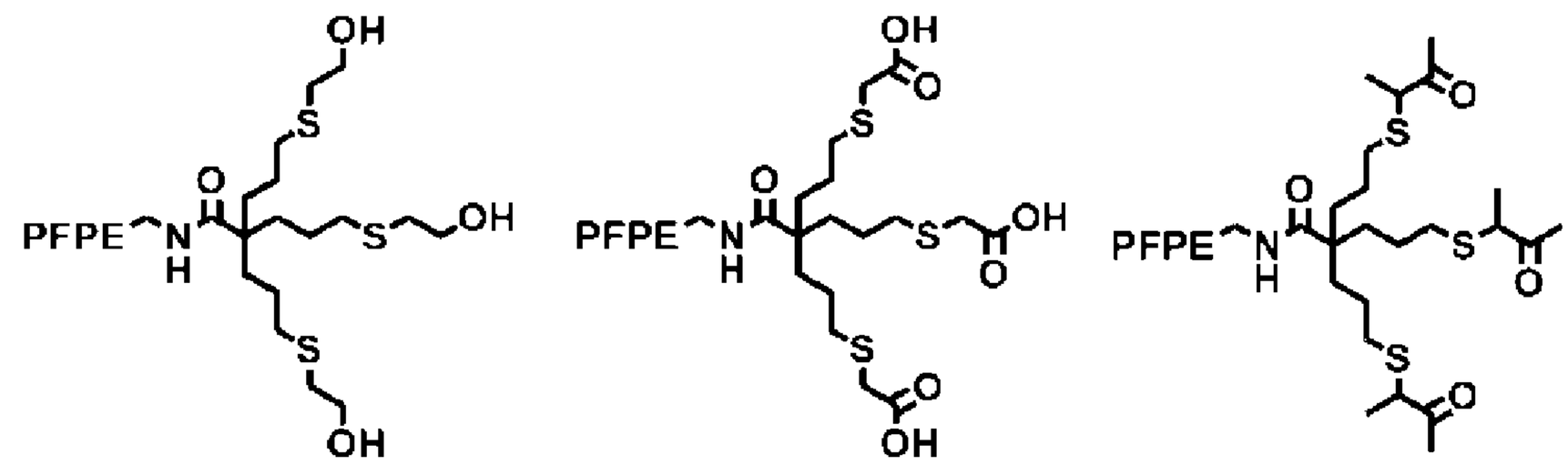
[0049]

[化7]



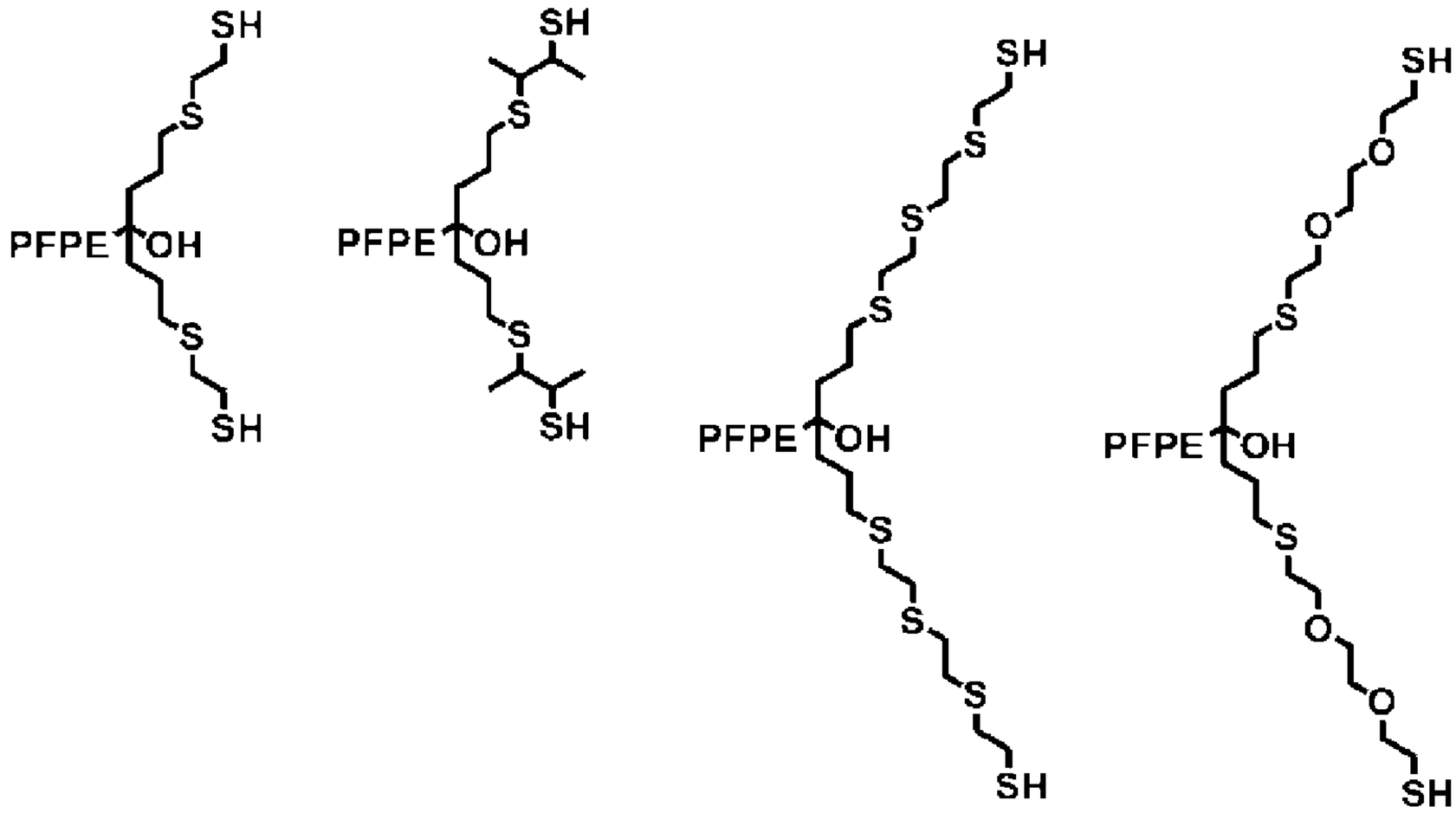


[0050] [化8]

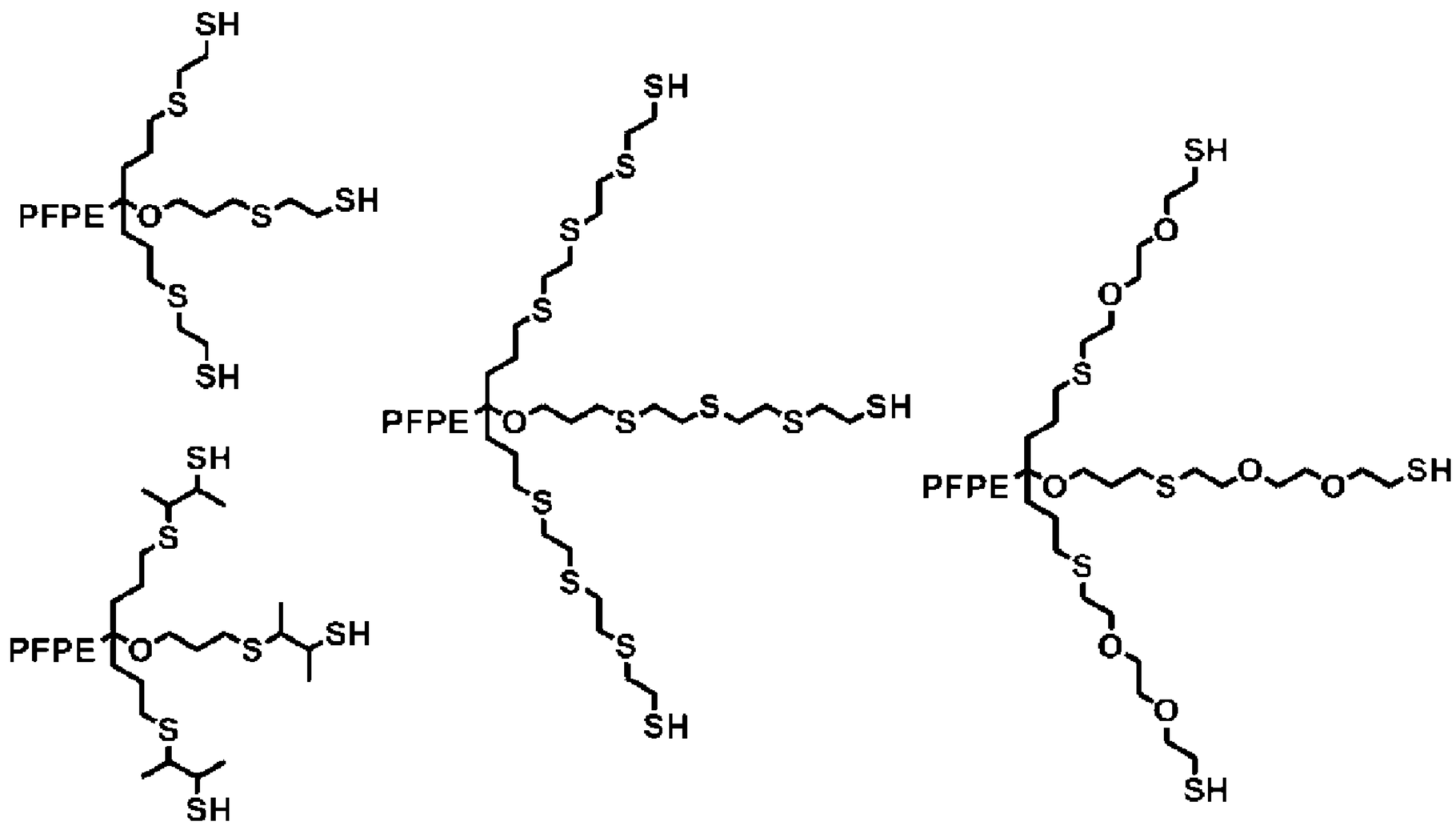


[0051]

[化9]

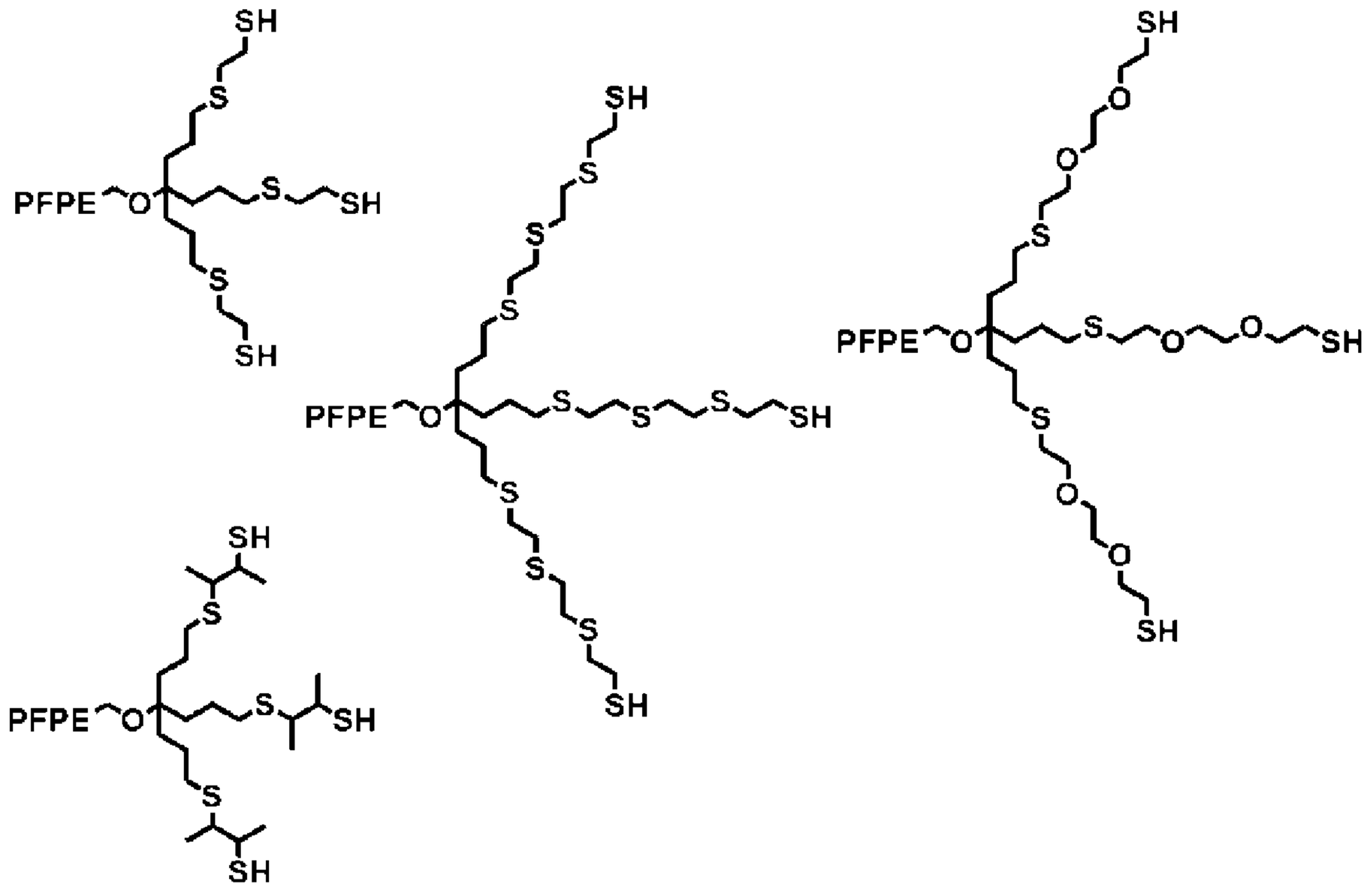


[0052] [化10]

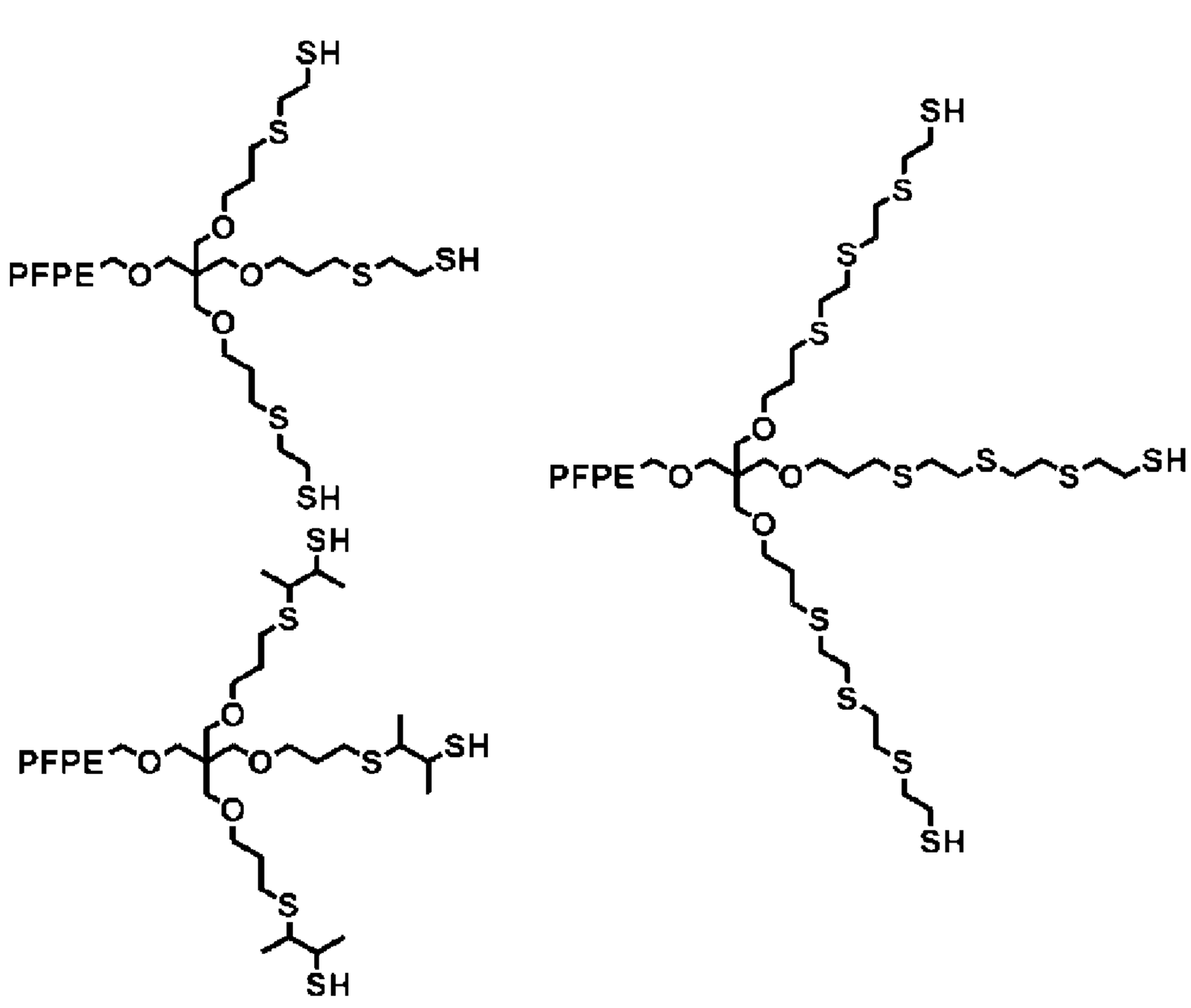


[0053]

[化11]

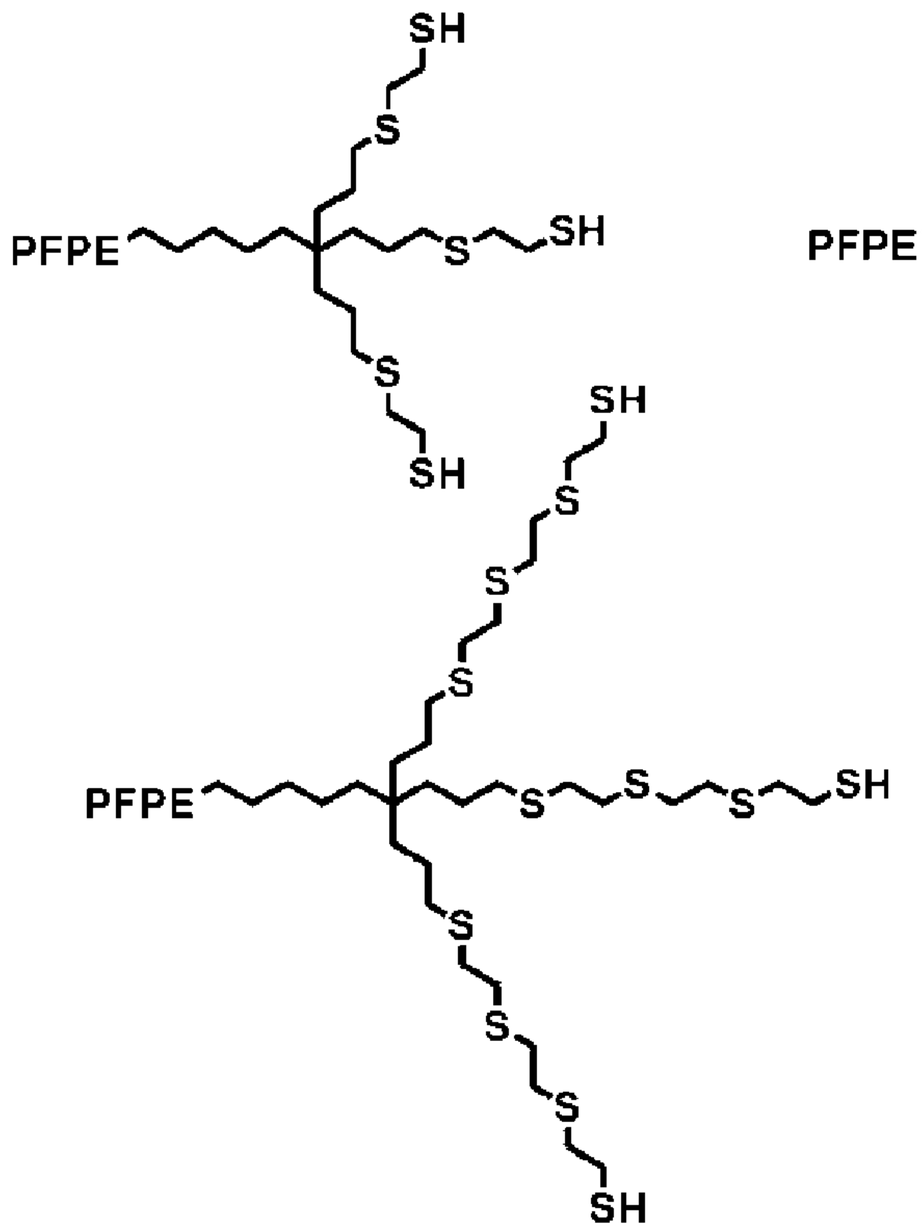


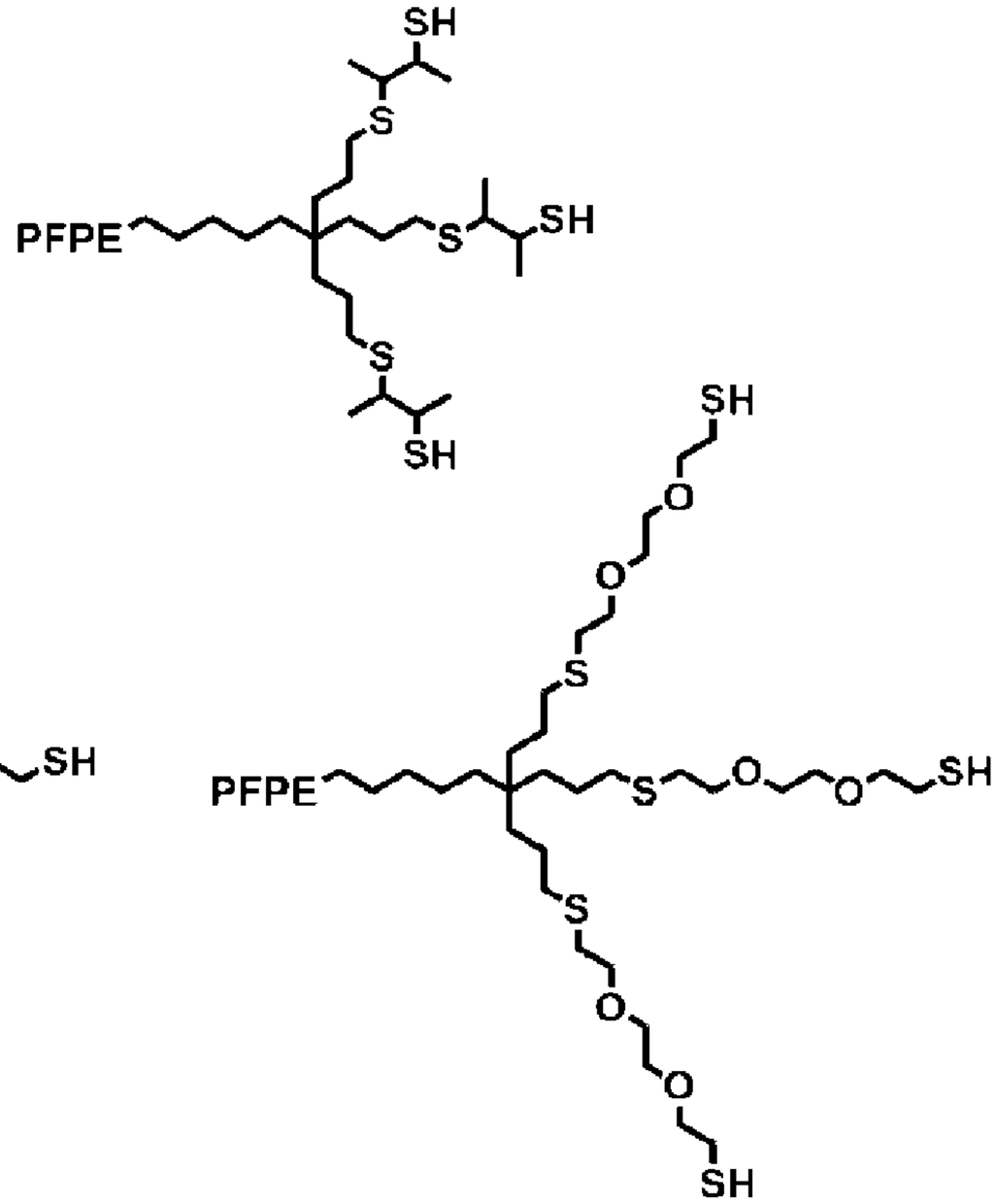
[0054] [化12]



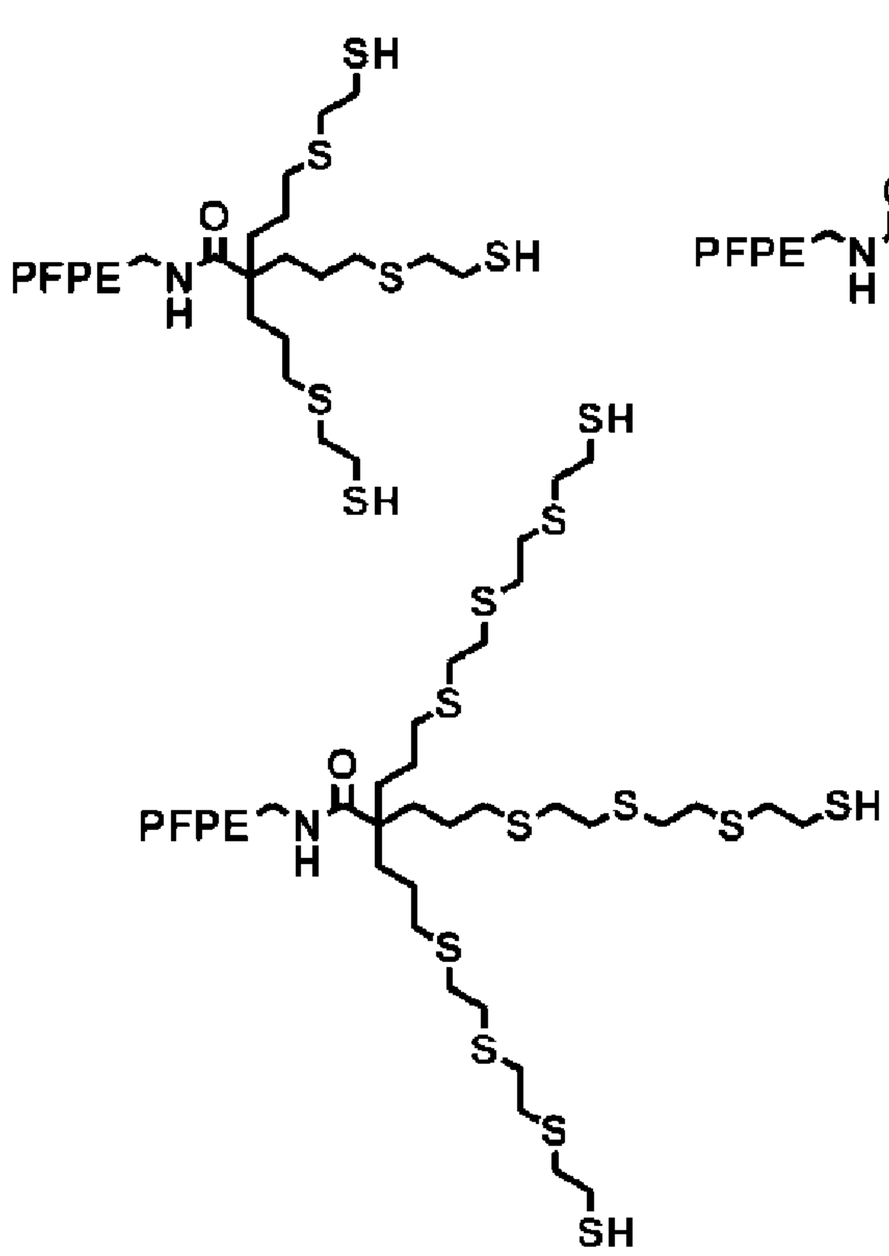
[0055]

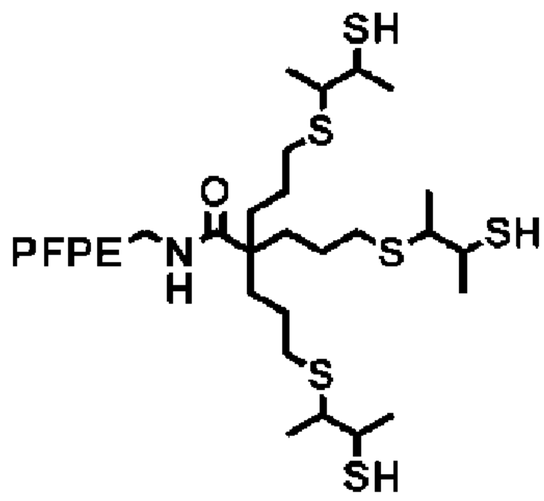
[化13]

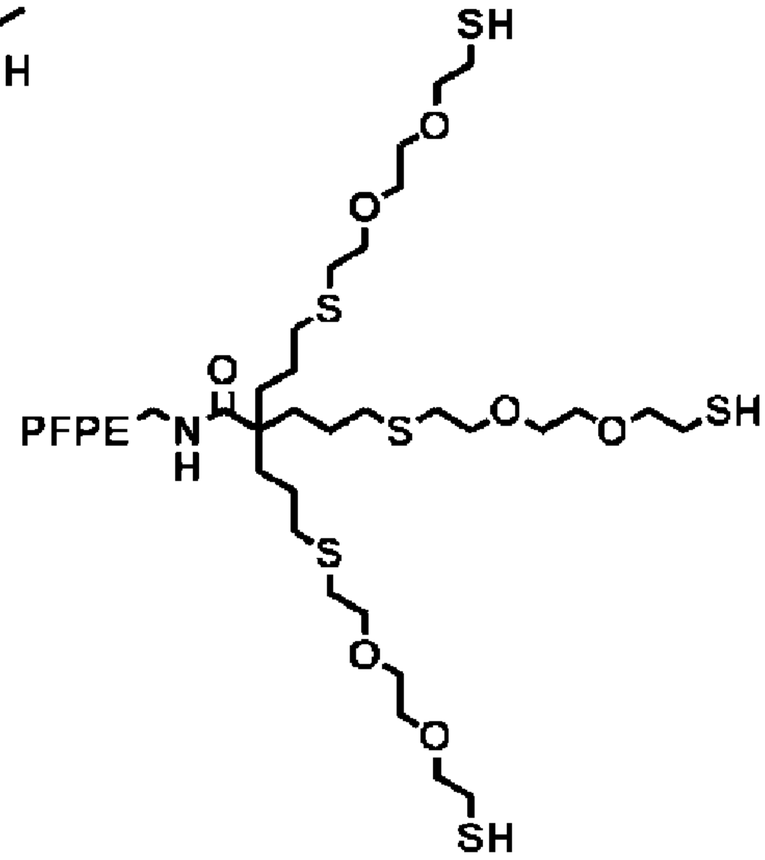




[0056] [化14]

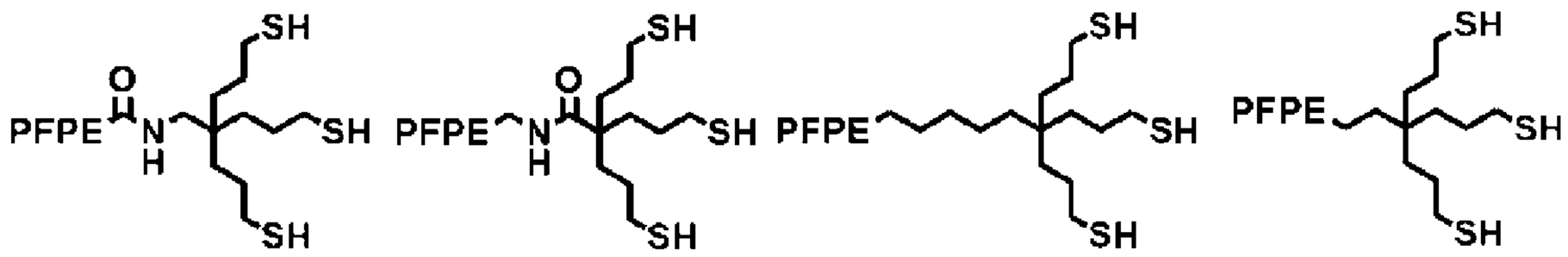
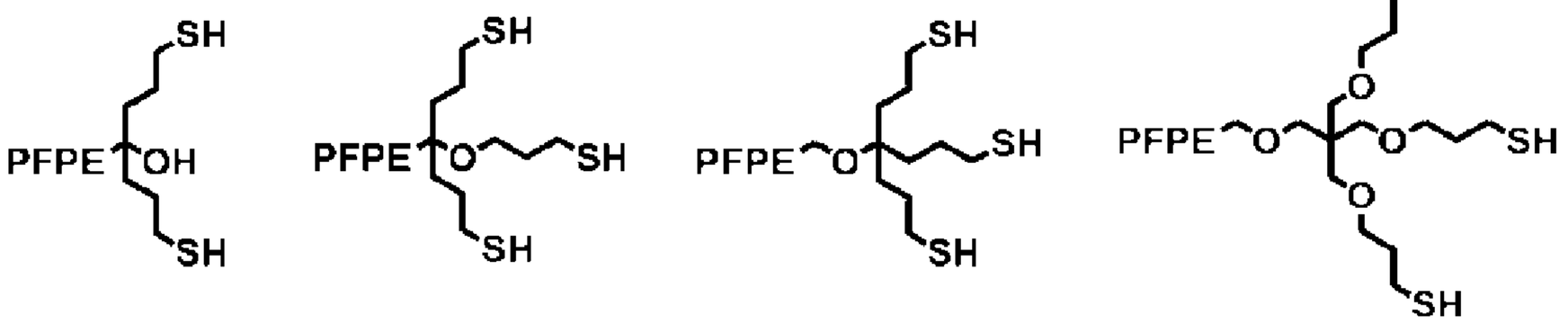




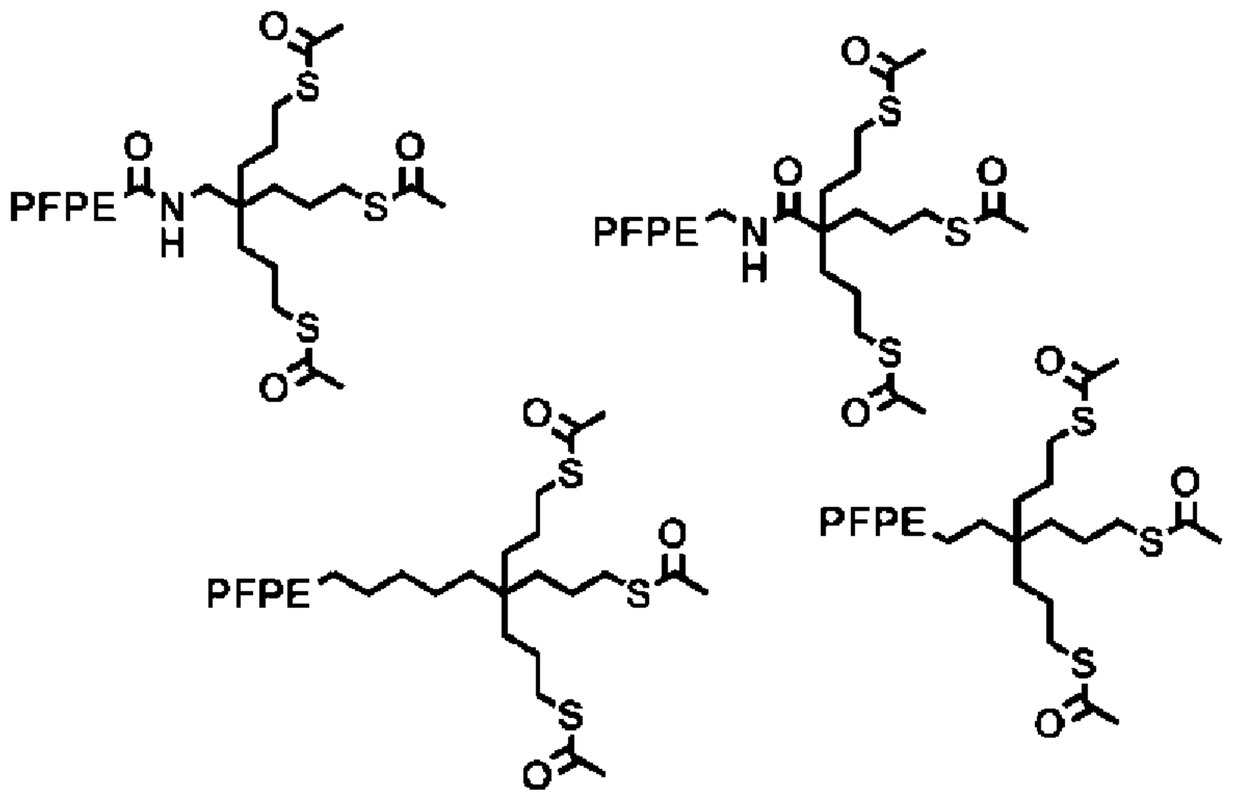


[0057]

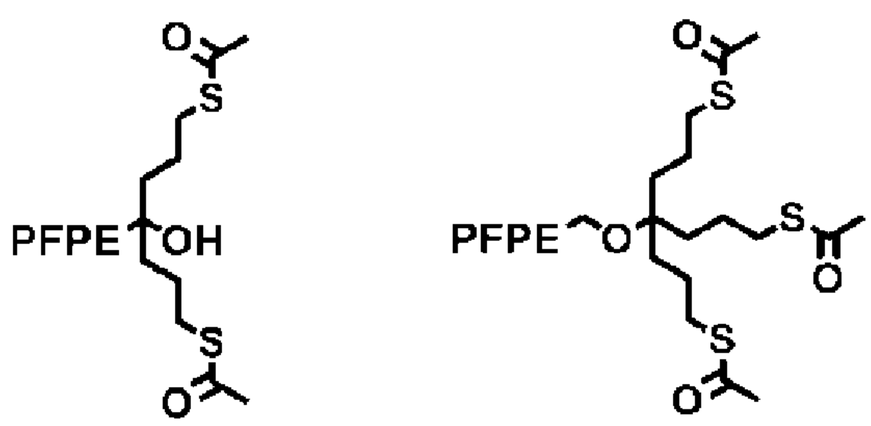
[化15]

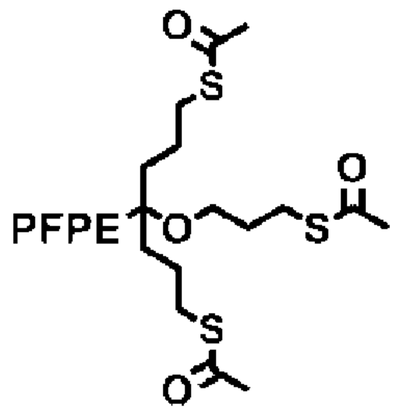
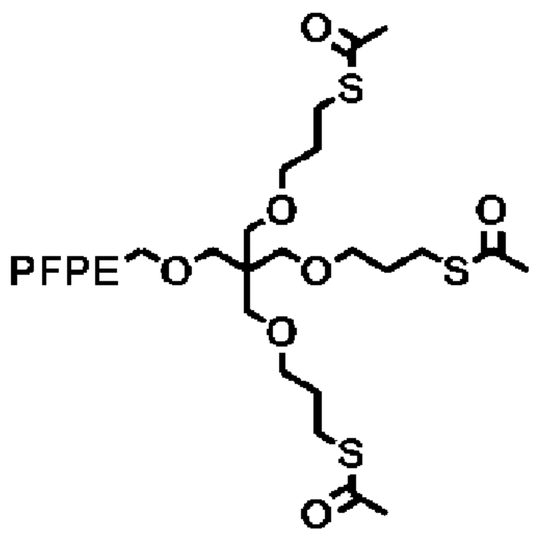



[0058] [化16]

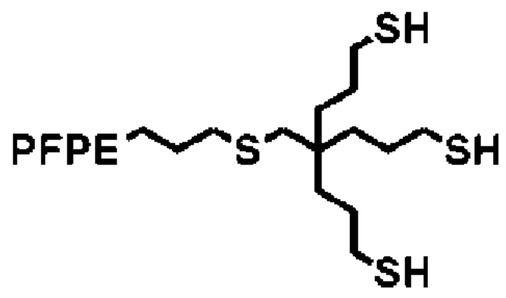


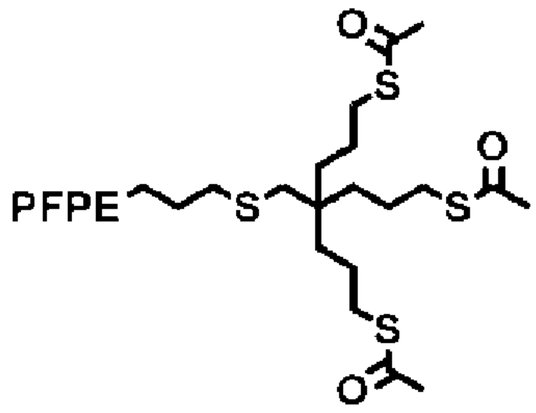
[0059] [化17]



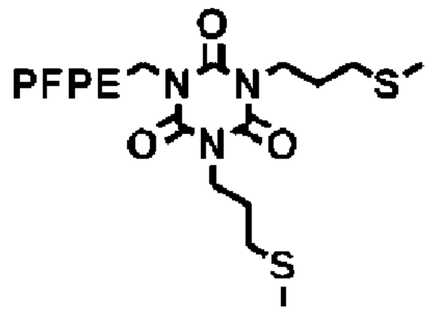
[0060] [化18]

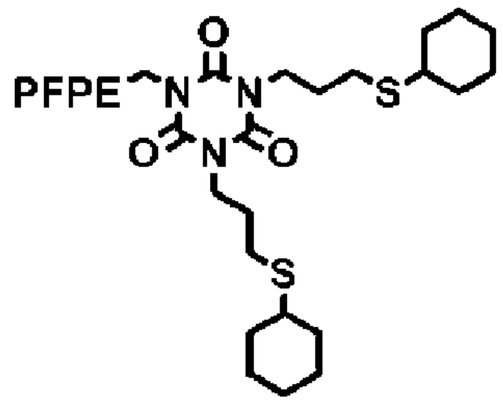


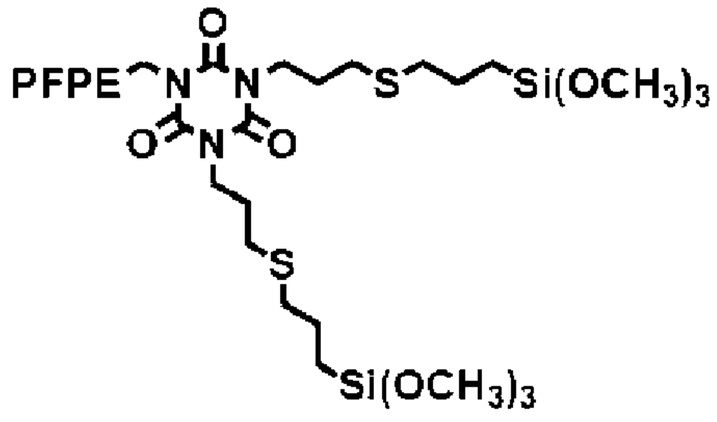


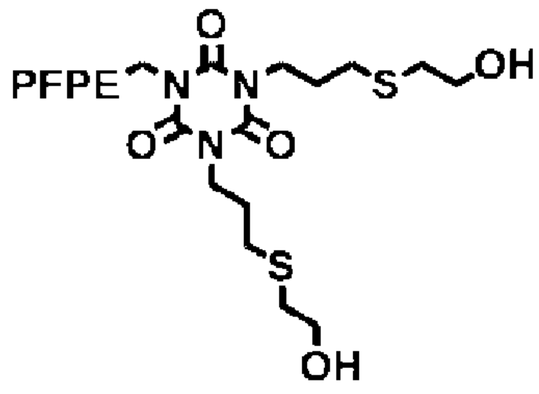
[0061] 式（１－１）におけるY^1-Z^1で表される部分が、基（ｇ１－４）である化合物（１－１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

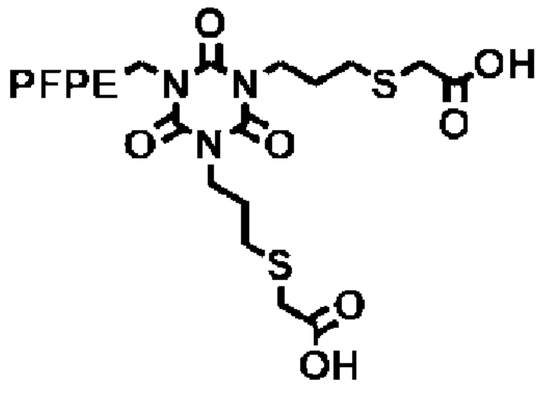
[0062] [化19]

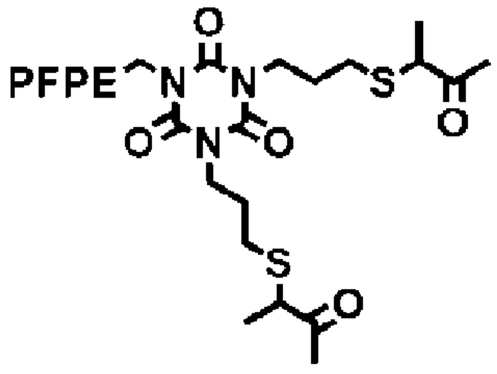






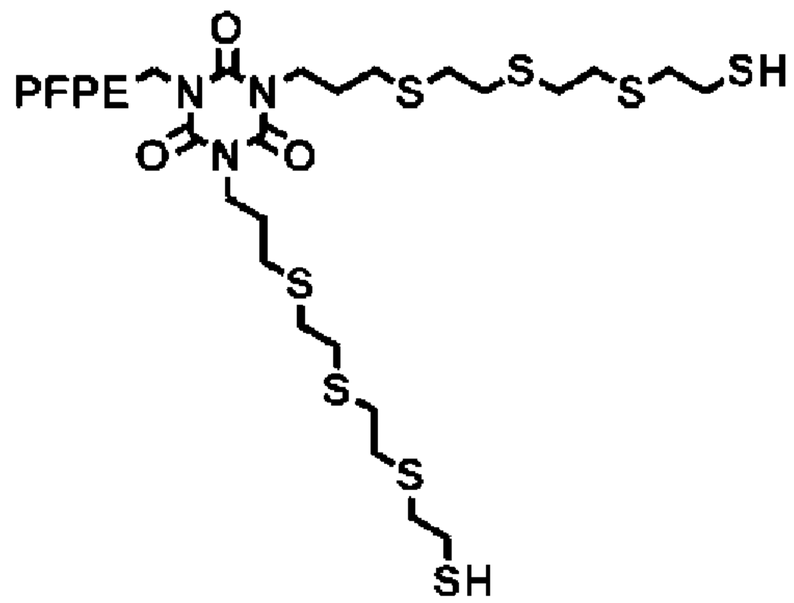
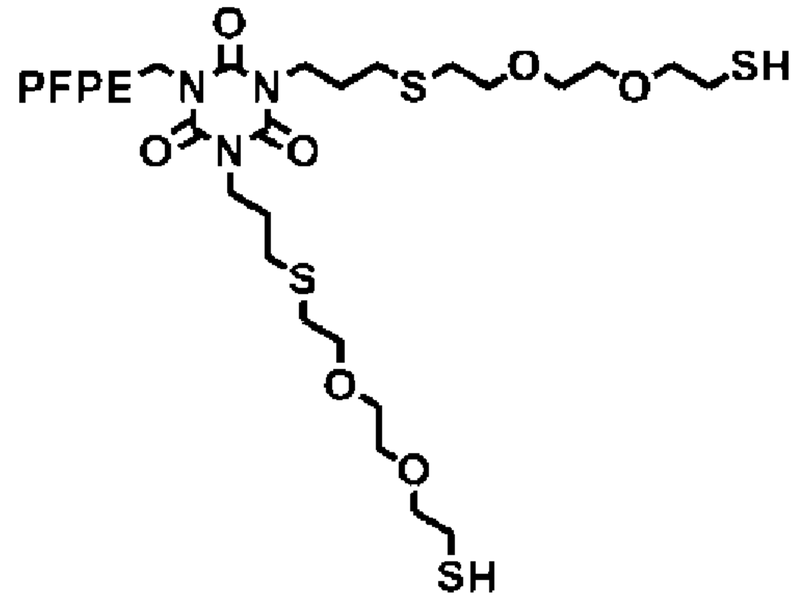
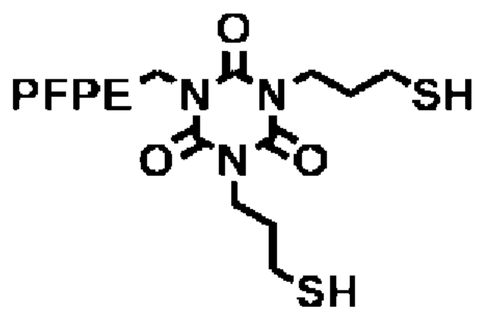
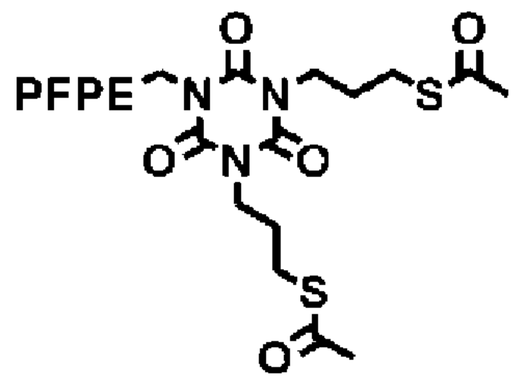






[0063]

[化20]

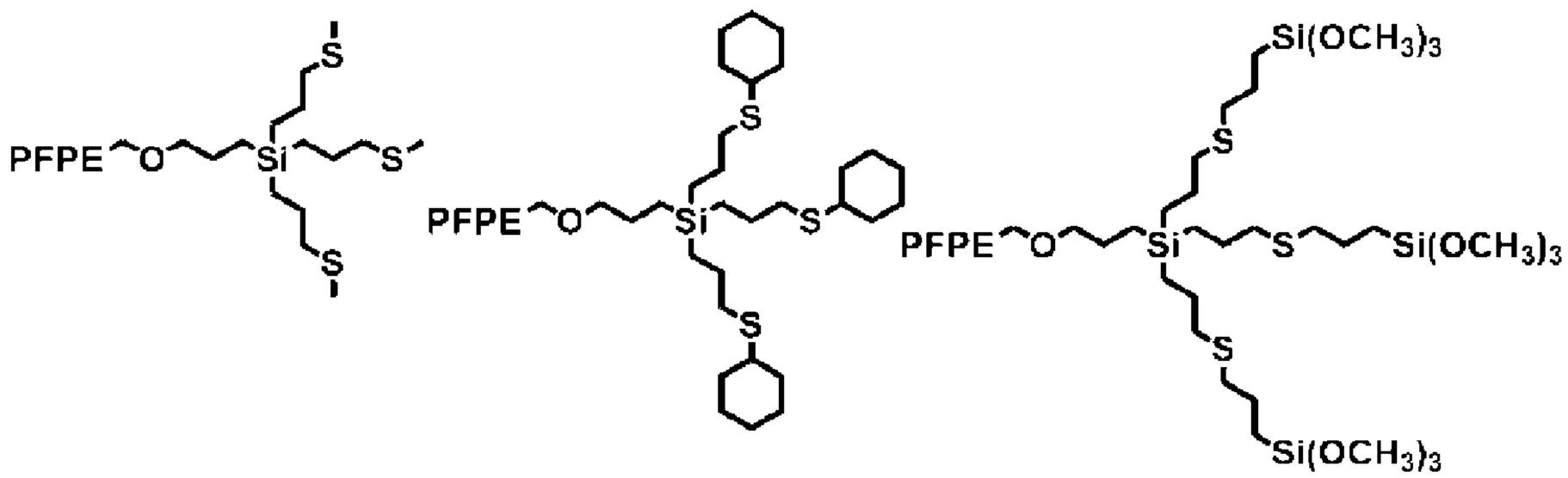





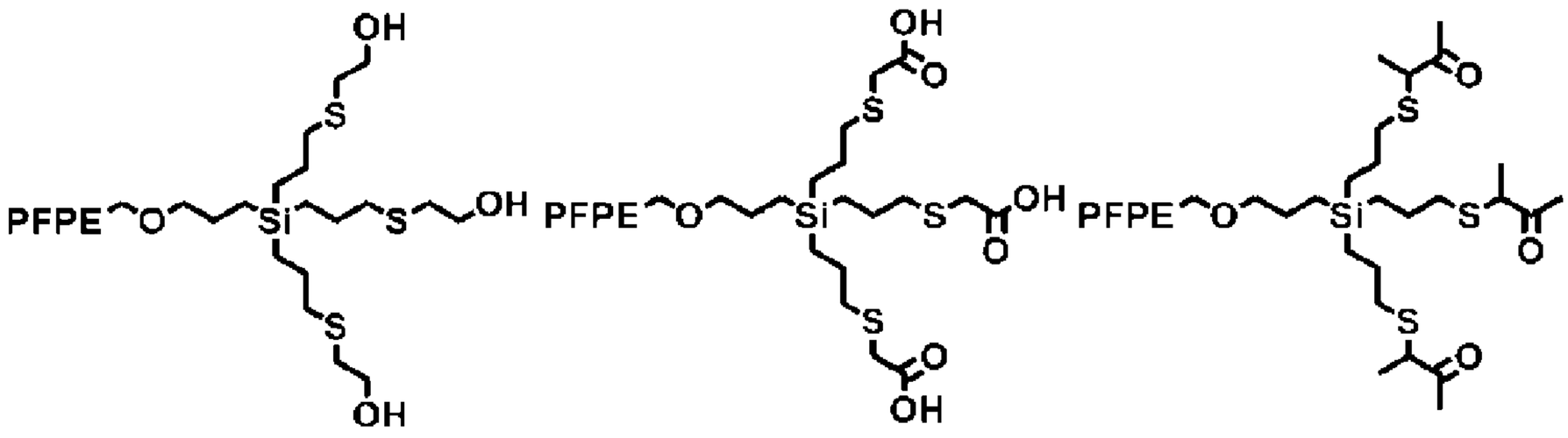
[0064] [化21]

[0065] 式（１－１）におけるY^1-Z^1で表される部分が、基（ｇ１－５）である化合物（１－１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

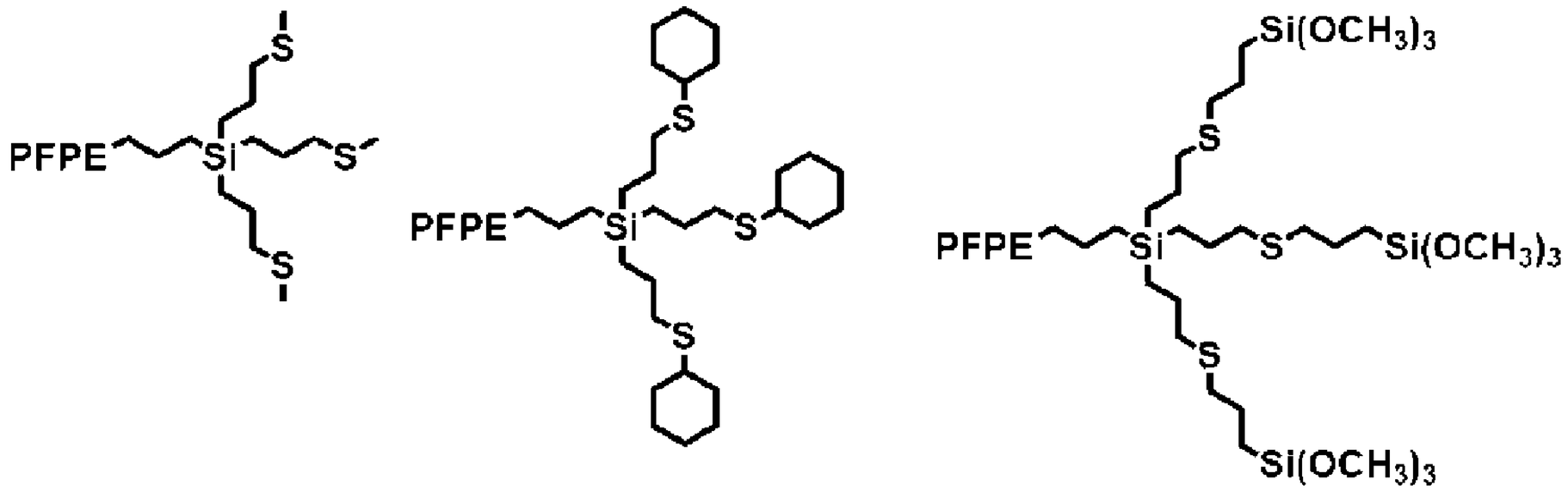
[0066]

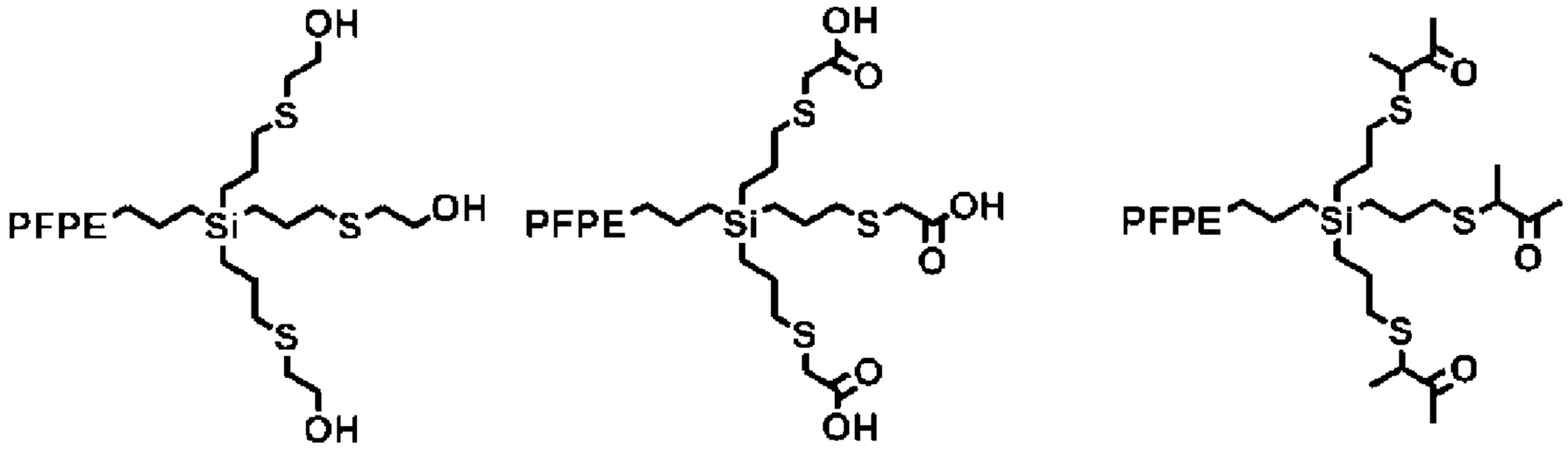
[化22]





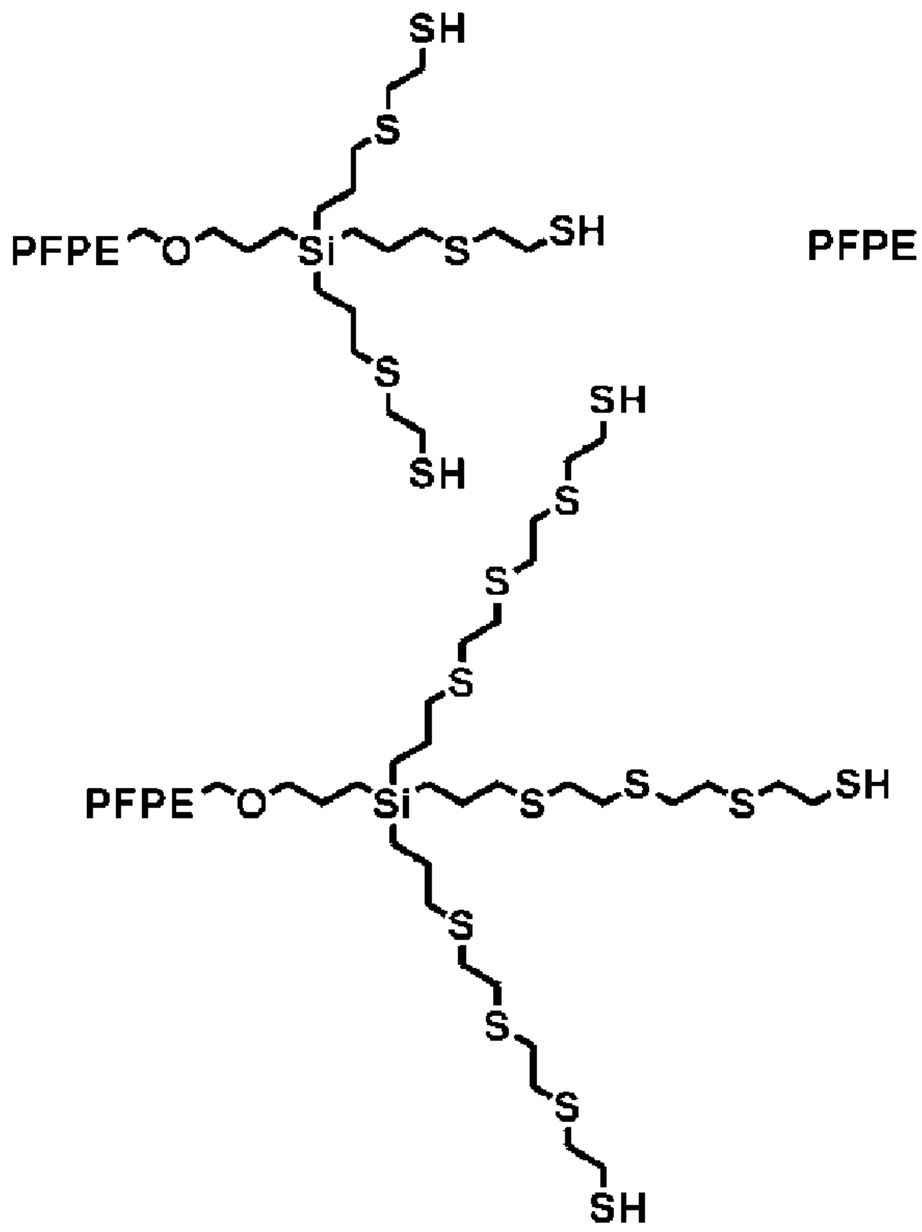
[0067] [化23]

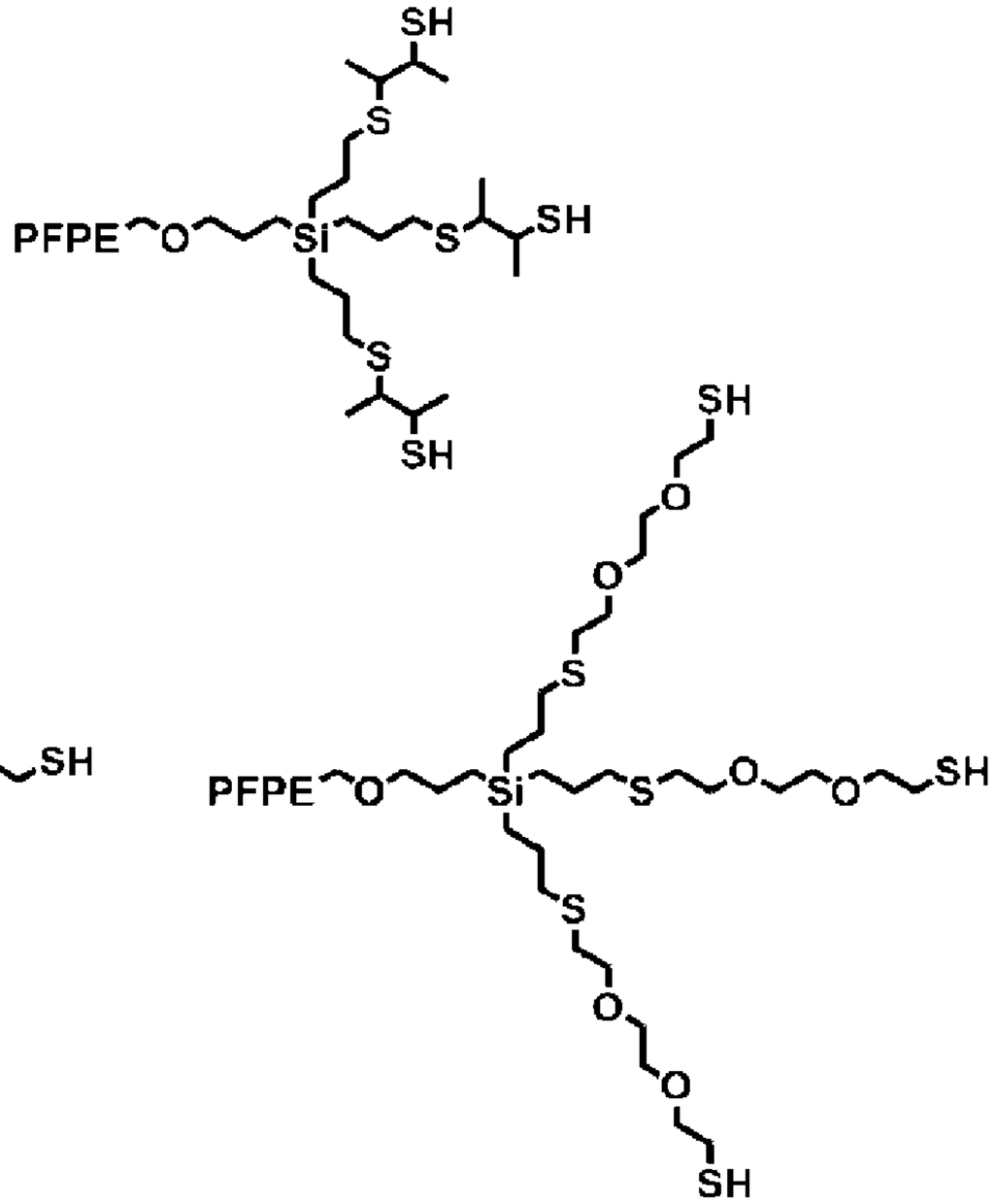




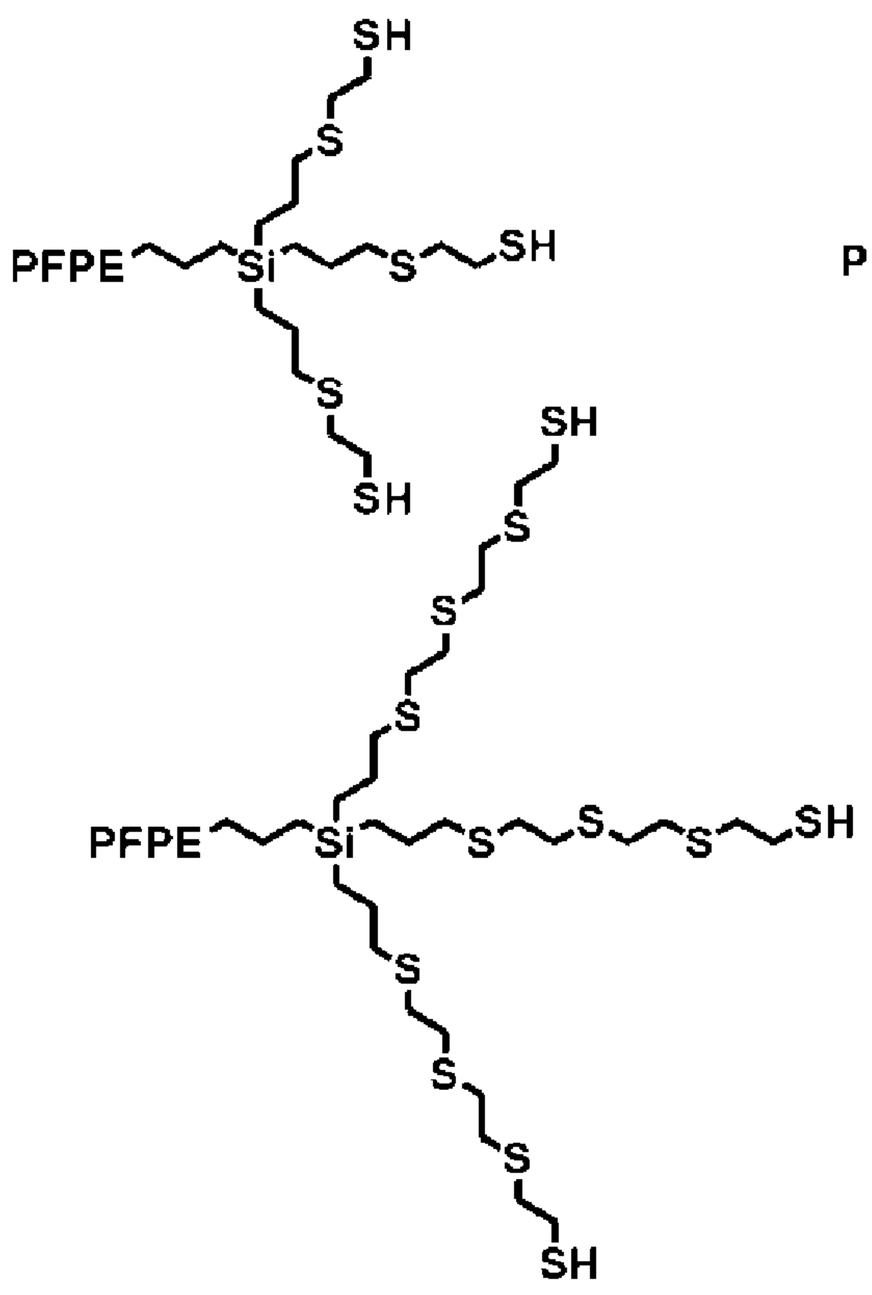
[0068]

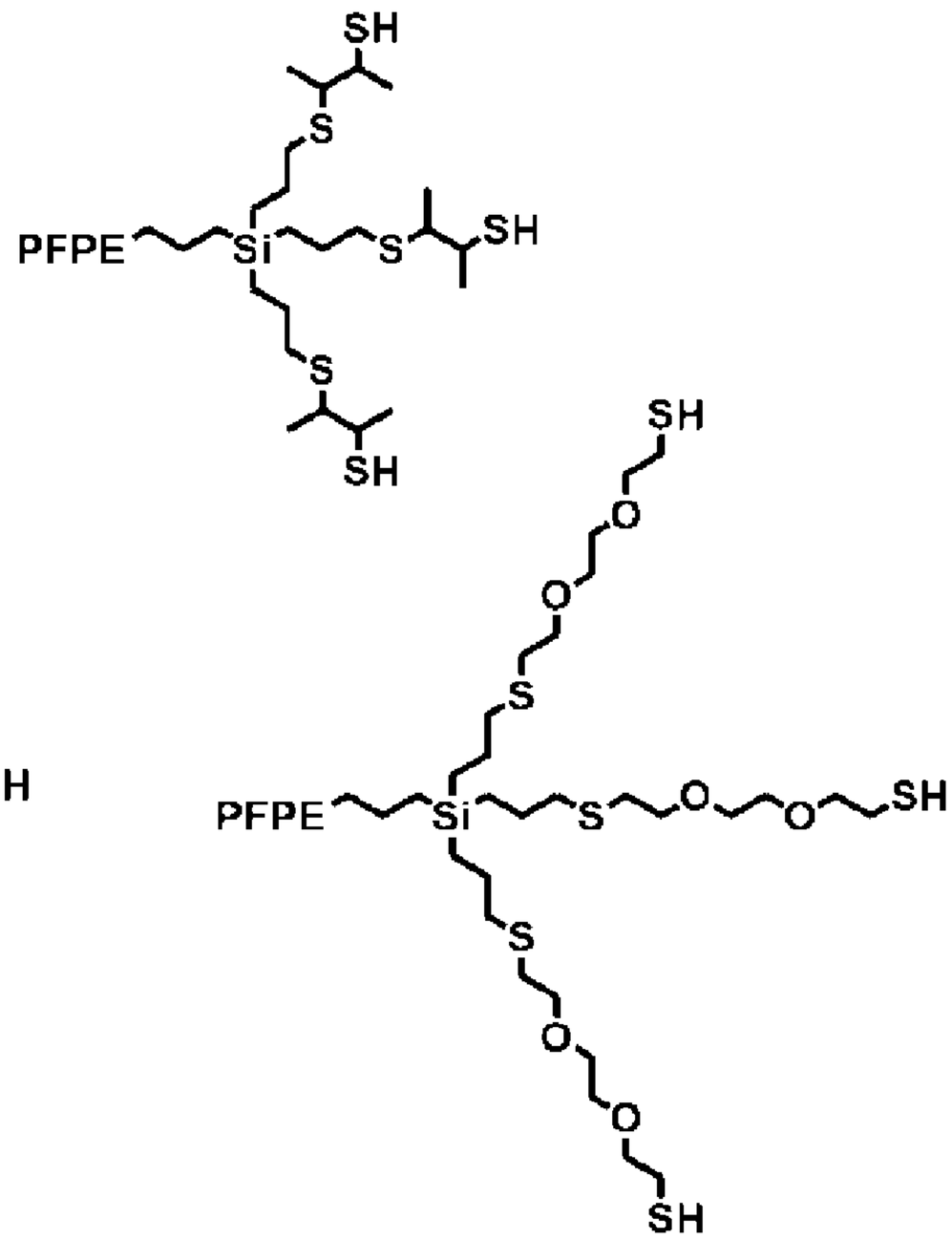
[化24]





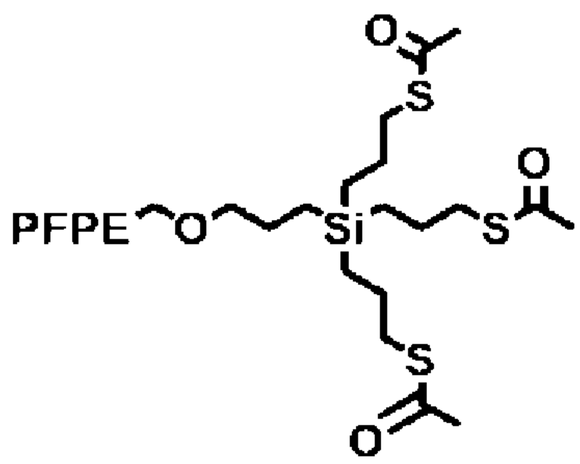
[0069] [化25]

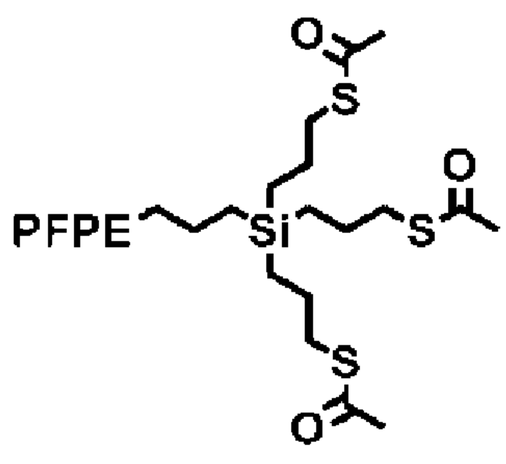




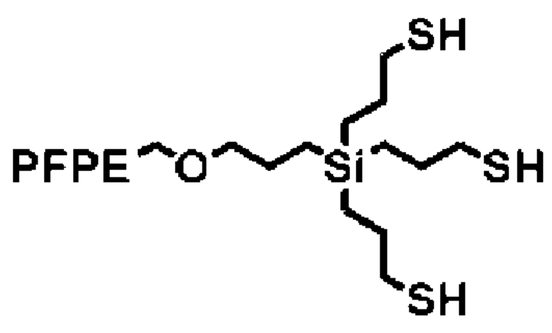
[0070]

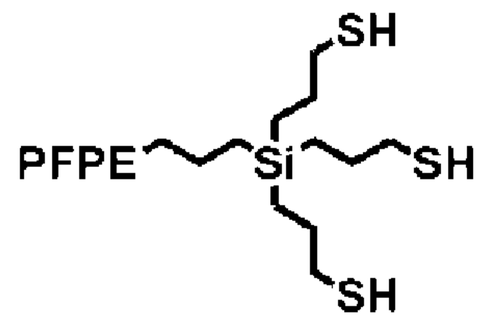
[化26]





[0071] [化27]





[0072] （化合物（１－１）の製造方法）

化合物（１－１）の製造方法の一例としては、化合物（１ａ－１）と化合物（１ｂ－１）とのチオール－エン反応によって製造する方法が挙げられる。

$[R^f-(OX)_m-O-]_{j1}Y^1-Z^1[-L^{a1}-CH=CH_2]_{g11}[R^{12}]_{g12}$　（１ａ－１）

$HS-R^{111}$　（１ｂ－１）

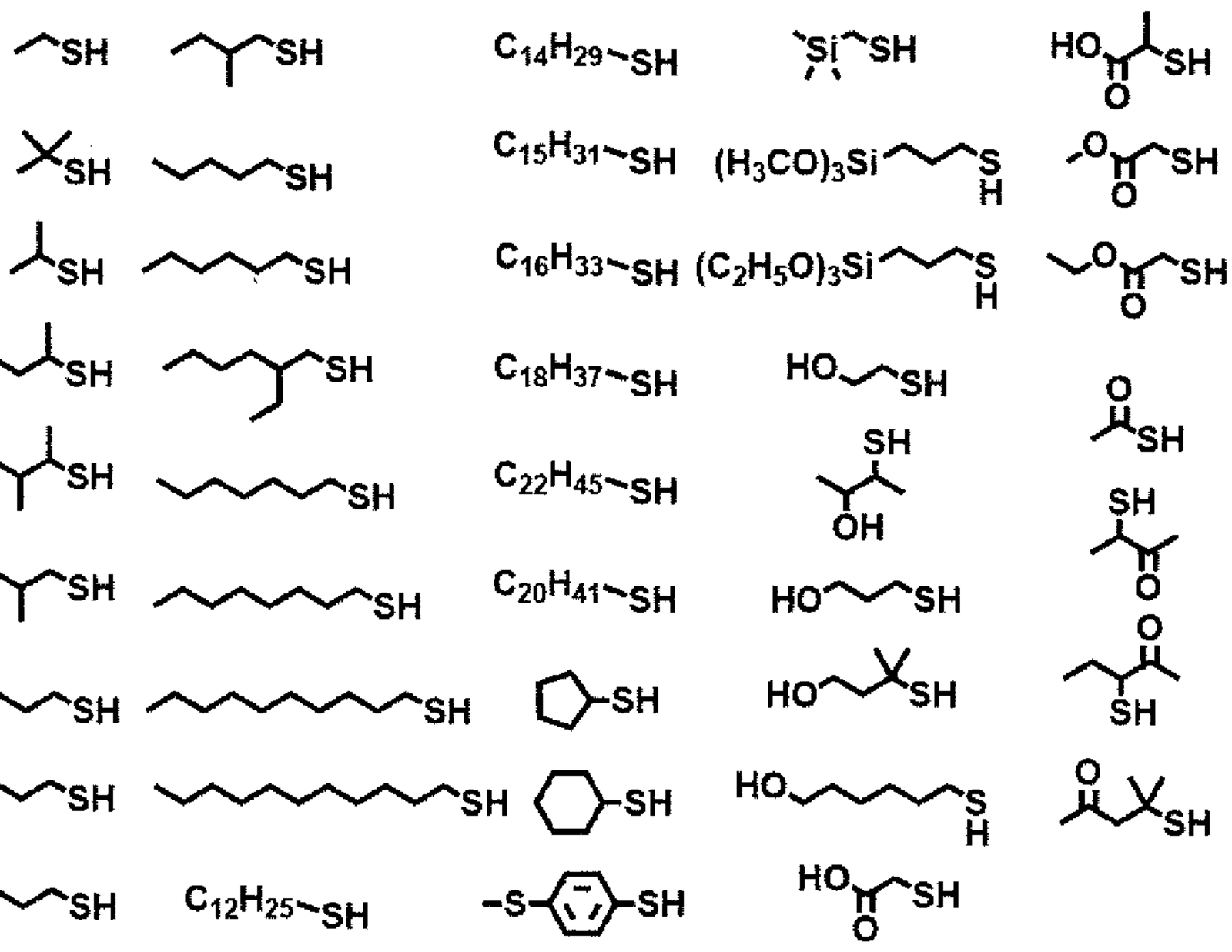
式（１ａ－１）中、R^f、Ｘ、ｍ、ｊ１、Y^1、Z^1、ｇ１１、R^{12}およびｇ１２の定義は上述の通りであり、L^{a1}は単結合または２価の連結基である。L^{a1}における２価の連結基の具体例としては、式（１－１）のL^1における２価の連結基が挙げられる。

式（１ｂ－１）中、R^{111}は、１価の置換基である。R^{111}における１価の置換基の具体例としては、式（１－１）におけるR^{11}における１価の置換基が挙げられる。

化合物（１ａ－１）と化合物（１ｂ－１）との反応によって、L^1が化合物（１ａ－１）の$L^{a1}-CH=CH_2$を由来とする構造を有し、R^{11}がR^{111}である化合物（１－１）が得られる。

[0073] 化合物（１ｂ－１）の具体例は、以下の通りである。

[0074] [化28]



[0075] 化合物（１－１）の他の製造方法としては、上述の化合物（１ａ－１）と化合物（１ｂ－２）とを反応させる方法が挙げられる。

ＨＳ－Ｌ^{a2}－ＳＨ　　（１ｂ－２）

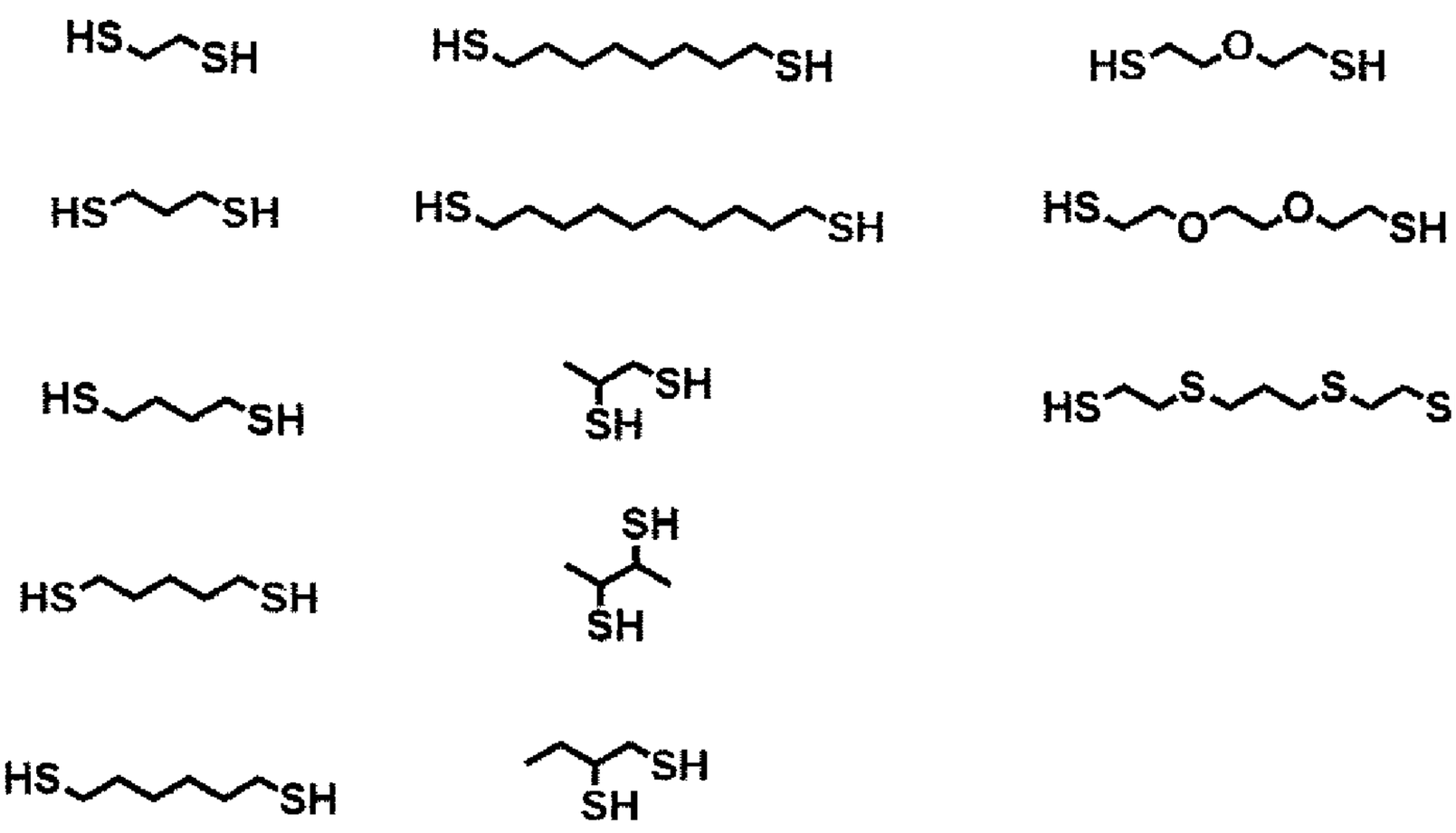
式（１ｂ－２）中、Ｒ^{11}の定義は上述の通りであり、Ｌ^{a2}は２価の連結基である。Ｌ^{a2}における２価の連結基の具体例としては、上述のＬ^{1}における２価の連結基が挙げられる。

化合物（１ａ－１）と化合物（１ｂ－２）との反応によって、Ｌ^{1}が化合物（１ａ－１）のＬ^{a1}－ＣＨ＝ＣＨ$_2$と、化合物（１ｂ－２）のＬ^{a2}－ＳＨとを由来とする構造を有し、Ｒ^{11}が水素原子である化合物（１－１）が得られる。

[0076] 化合物（１ｂ－２）の具体例は、以下の通りである。

[0077]

[化29]



[0078] ＜第２実施形態＞

本発明の第２実施形態の含フッ素エーテル化合物は、後述の式（１－２）で表される化合物（化合物（１－２））であり、チオール構造またはチオエーテル構造を有する。

本発明者らは、金、銀または銅を含む基材上に化合物（１－２）を用いて撥水撥油層を形成した場合、撥水撥油層の耐摩擦性に優れることを見出した。この理由の詳細は明らかになっていないが、第１実施形態の含フッ素エーテル化合物を用いた場合と同様の理由によるものと推測される。

[0079] 化合物（１－２）は、式（１－２）で表される含フッ素エーテル化合物である。

$$[R^{21}]_{g21}[R^{22}-S-L^{21}-]_{g22}Z^{21}-Y^{21}-(OX)_m-O-Y^{22}-Z^{22}[-L^{22}-S-R^{23}]_{g23}[R^{24}]_{g24} \quad (1-2)$$

[0080] 式（１－２）中、R^{21}およびR^{24}はそれぞれ独立に、１価の置換基である。R^{21}およびR^{24}における１価の置換基の具体例および好適態様は、式（１－１）中のR^{12}における１価の置換基と同様である。

[0081] R^{22}およびR^{23}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の置換基である。R^{22}およびR^{23}における１価の置換基の具体例および好適態様は、式（１－

１）中のＲ^{11}における１価の置換基と同様である。

[0082] Ｌ^{21}およびＬ^{22}はそれぞれ独立に、単結合または２価の連結基である。Ｌ^{21}およびＬ^{22}における２価の連結基の具体例および好適態様は、式（１－１）中のＬ^{1}における２価の連結基と同様である。

[0083] Ｚ^{21}は、（ｇ２１＋ｇ２２＋１）価の連結基である。（ｇ２１＋ｇ２２＋１）価の連結基の具体例および好適態様は、式（１－１）中のＺ^{1}における（ｇ１１＋ｇ１２＋１）価の連結基と同様である。

Ｚ^{22}は、（ｇ２３＋ｇ２４＋１）価の連結基である。（ｇ２３＋ｇ２４＋１）価の連結基の具体例および好適態様は、式（１－１）中のＺ^{1}における（ｇ１１＋ｇ１２＋１）価の連結基と同様である。

[0084] Ｙ^{21}およびＹ^{22}はそれぞれ独立に、単結合または２価の連結基である。２価の連結基の具体例および好適態様は、式（１－１）中のＹ^{1}における（ｊ１＋１）価の連結基と同様である。ただし、Ｙ^{21}およびＹ^{22}が２価の連結基である場合、２価の連結基は、２個以上のエステル結合を含まない。

[0085] Ｘは、１個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基であり、その具体例および好適態様は、式１－１中のＸと同様である。

ｍは、２以上の整数であり、その具体例および好適態様は、式（１－１）中のｍと同様である。

（ＯＸ）$_{m}$は、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖であり、その具体例および好適態様は、式（１－１）中の（ＯＸ）$_{m}$と同様である。

[0086] ｇ２１およびｇ２４はそれぞれ独立に、０以上の整数であり、０～３が好ましく、０～１がより好ましく、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、０が特に好ましい。

ｇ２２およびｇ２３はそれぞれ独立に、２以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、３以上が好ましい。ｇ２２およびｇ２３はそれぞれ独立に、１５以下が好ましく、８以下がより好ましく、６以下が特に好ましい。

[0087] 化合物（１－２）が有する複数の［Ｒ^{22}－Ｓ－Ｌ^{21}－］は、異なっていて

もよい。

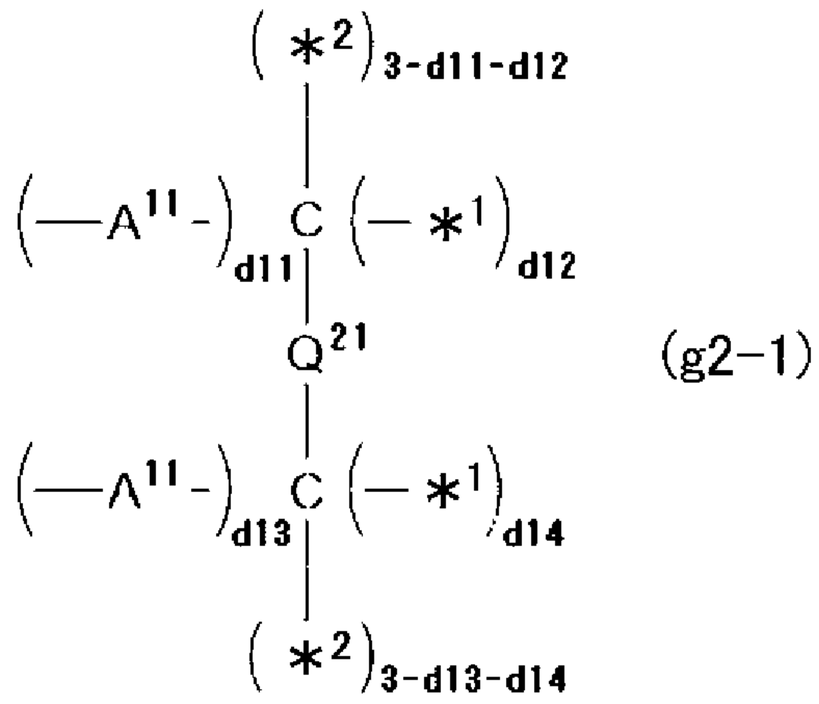
化合物（１－２）が有する複数の［－Ｌ^{22}－Ｓ－Ｒ^{23}］は、異なっていてもよい。

化合物（１－２）がＲ^{21}を複数有する場合、複数のＲ^{21}は、異なっていてもよい。

化合物（１－２）がＲ^{24}を複数有する場合、複数のＲ^{24}は、異なっていてもよい。

[0088] 式（１－２）におけるＺ^{21}－Ｙ^{21}で表される部分およびＹ^{22}－Ｚ^{22}で表される部分はそれぞれ独立に、下記式（ｇ２－１）～式（ｇ２－８）で表される基であることが好ましい。

[0089] [化30]



(g2-1)

[0090] $(-A^{11}-)_{e11}C(-*^{2})_{4-e11-e12}(-*^{1})_{e12}$ (g2-2)

$-A^{11}-N(-*^{1})_{2}$ (g2-3)

$(-A^{11}-)_{h11}Z^{a11}(-*^{1})_{h12}$ (g2-4)

$(-A^{11}-)_{i11}Si(-*^{2})_{4-i11-i12}(-*1)_{i12}$ (g2-5)

$-A^{11}-CH(-*^{1})-Si(-*^{2})_{3-i13}(-*^{1})_{i13}$ (g2-6)

$-A^{11}-[CH_{2}C(-*^{2})(-*^{1})]_{i14}-R^{e11}$ (g2-7)

$-A^{11}-Z^{a12}(-*^{1})_{i15}$ (g2-8)

[0091] ただし、上記式（ｇ２－１）～式（ｇ２－８）において、式（２）のｇ２

２に対応する記号およびｇ２３に対応する記号とそれらの定義は以下の通りである。

式（ｇ２－１）：ｇ２２＝ｄ１２＋ｄ１４、ｇ２３＝ｄ１２＋ｄ１４、ｄ１１＋ｄ１３＝１

式（ｇ２－２）：ｇ２２＝ｅ１２、ｇ２３＝ｅ１２、ｅ１１＝１

式（ｇ２－３）：ｇ２２＝２、ｇ２３＝２

式（ｇ２－４）：ｇ２２＝ｈ１２、ｇ２３＝ｈ１２、ｈ１１＝１

式（ｇ２－５）：ｇ２２＝ｉ１２、ｇ２３＝ｉ１２、ｉ１１＝１

式（ｇ２－６）：ｇ２２＝ｉ１３＋１、ｇ２３＝ｉ１３＋１

式（ｇ２－７）：ｇ２２＝ｉ１４、ｇ２３＝ｉ１４

式（ｇ２－８）：ｇ２２＝ｉ１５、ｇ２３＝ｉ１５

[0092] 式（ｇ２－１）～式（ｇ２－８）において、A^{11}は式（１－２）におけるY^{21}またはY^{22}に相当する。

式（ｇ２－１）～式（ｇ２－８）において、$*^{1}$は式（１－２）における［$R^{22}-S-L^{21}-$］または［$-L^{22}-S-R^{23}$］との結合位置を意味し、$*^{2}$は式（１－２）におけるR^{21}またはR^{24}との結合位置を意味する。

[0093] A^{11}の定義および好適態様は、式（ｇ１－１）～式（ｇ１－８）におけるA^{1}と同様である。ただし、A^{11}は、２個以上のエステル結合を含まない。

Q^{21}、Z^{a11}、Z^{a12}およびR^{e11}の定義および好適態様はそれぞれ、式（ｇ１－１）～式（ｇ１－８）におけるQ^{11}、Z^{a1}、Z^{a2}およびR^{e1}と同様である。

[0094] ｄ１１は、０または１である。ｄ１２は、０～３の整数である。ｄ１１＋ｄ１２は、１～３の整数である。

ｄ１３は、０または１である。ｄ１４は、０～３の整数である。ｄ１３＋ｄ１４は、１～３の整数である。

ｄ１１＋ｄ１３は、１である。

ｄ１２＋ｄ１４は、２～５の整数であり、４または５であることが好ましい。

ｅ１１＋ｅ１２は、３または４である。ｅ１１は、１である。ｅ１２は、２または３である。

ｈ１１は、１である。ｈ１２は、２以上の整数であり、２～６が好ましく、２～４がより好ましく、２または３が特に好ましい。

ｉ１１＋ｉ１２は、３または４である。ｉ１１は、１以上である。ｉ１２は、２以上の整数であり、２または３であることが好ましい。

ｉ１３は、１～３の整数であり、２または３が好ましい。

ｉ１４は、２以上の整数であり、２～１０の整数が好ましく、２～６の整数が特に好ましい。

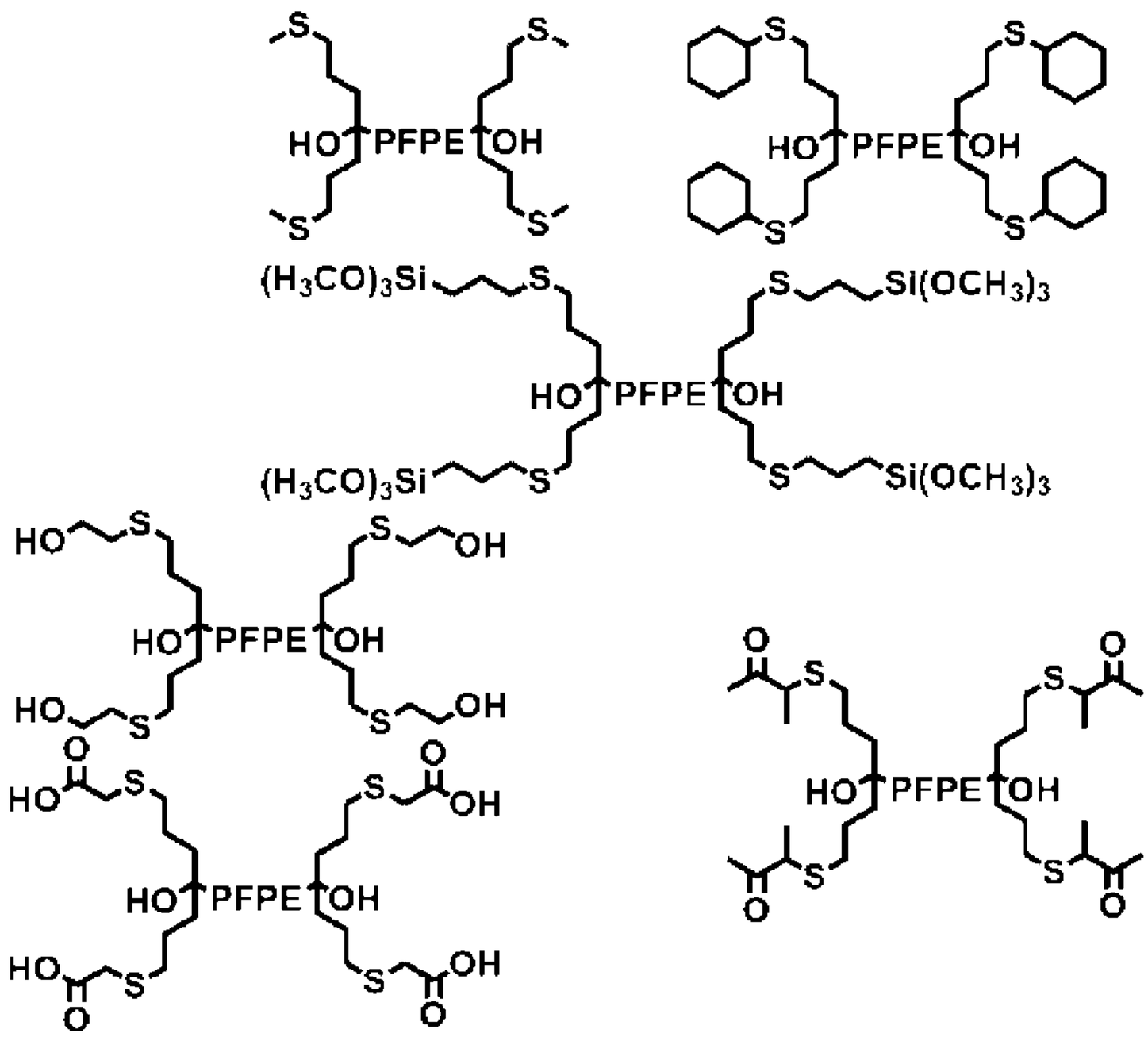
ｉ１５は、２～７の整数である。

[0095] 化合物（１－２）の具体例を以下に示す。下式の化合物におけるＰＦＰＥは、－Ｘ－（ＯＸ）$_{m}$－Ｏ－Ｘ－を表す。Ｘ、ｍの定義は、上述した通りである。

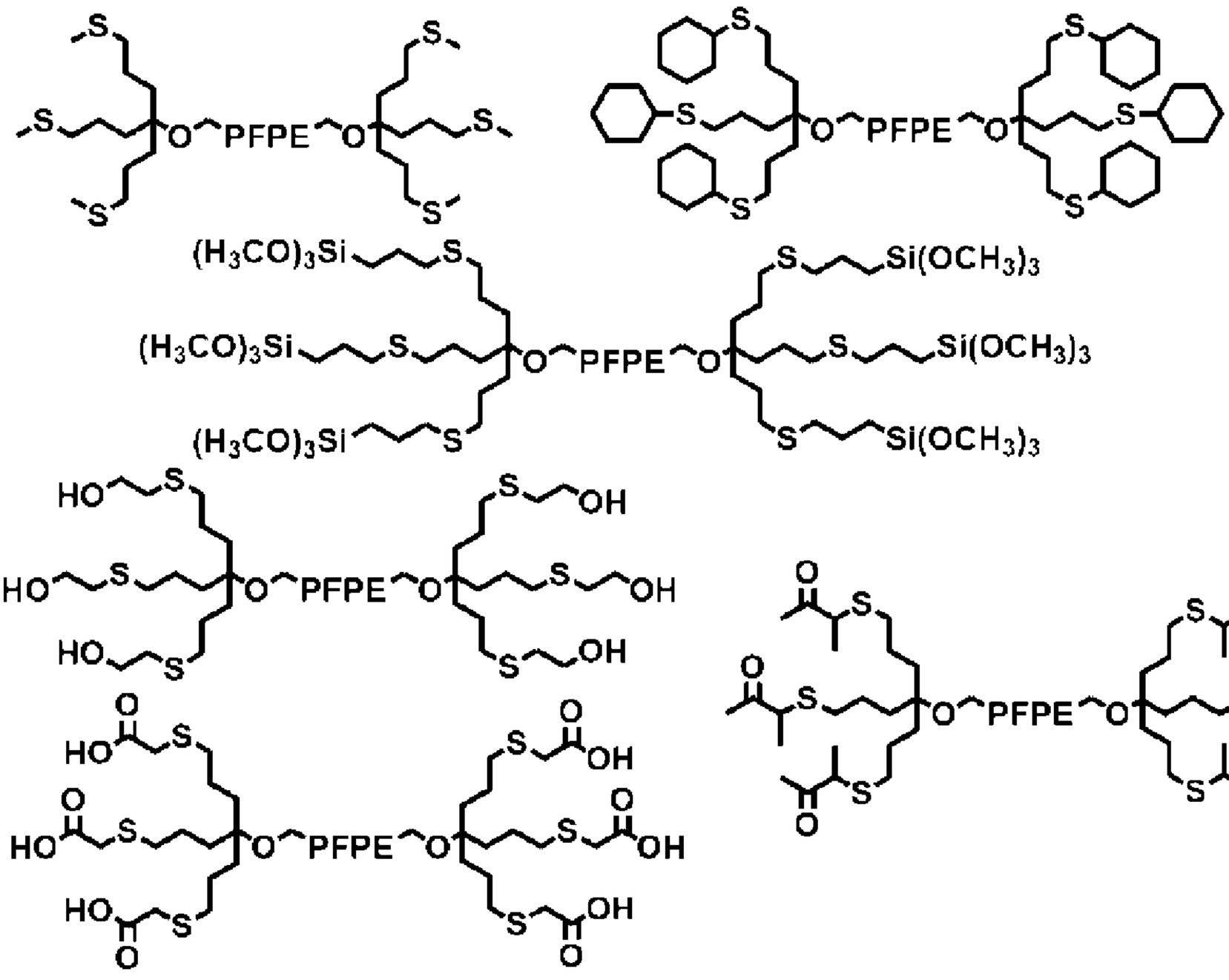
[0096] $Z^{21}-Y^{21}$で表される部分および$Y^{22}-Z^{22}$で表される部分が、基（ｇ２－２）である化合物（１－２）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0097]

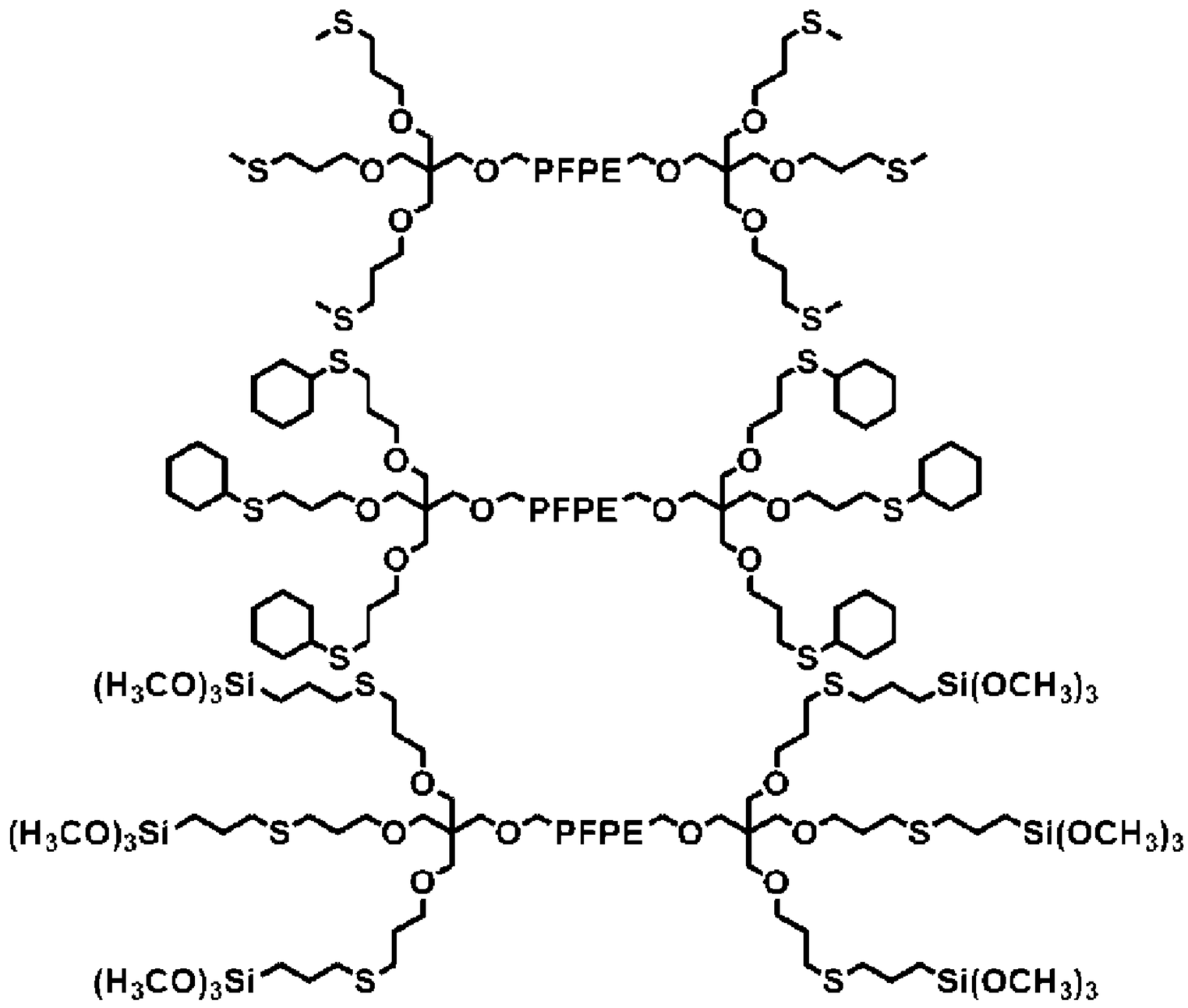
[化31]



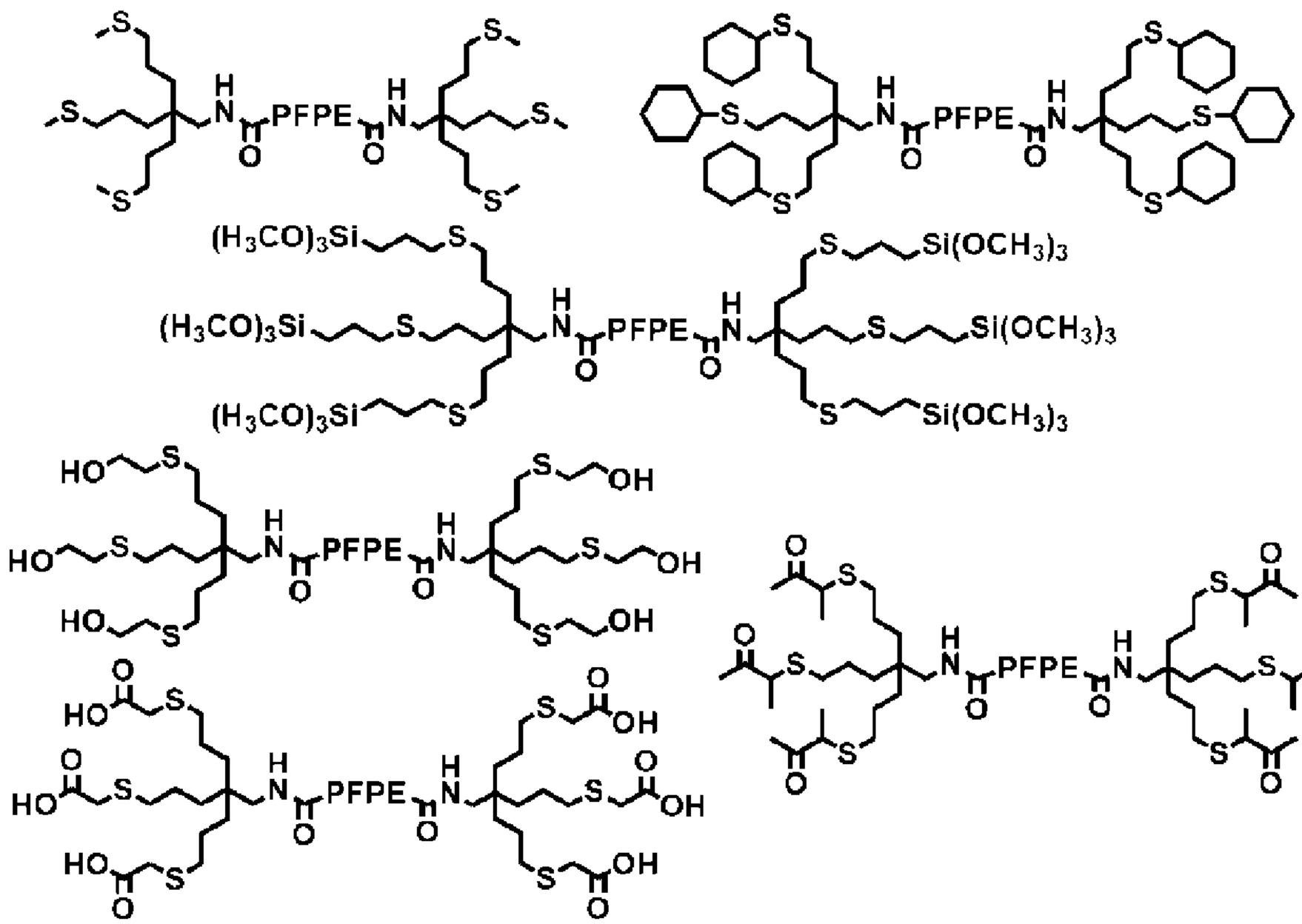
[0098] [化32]



[0099] [化33]

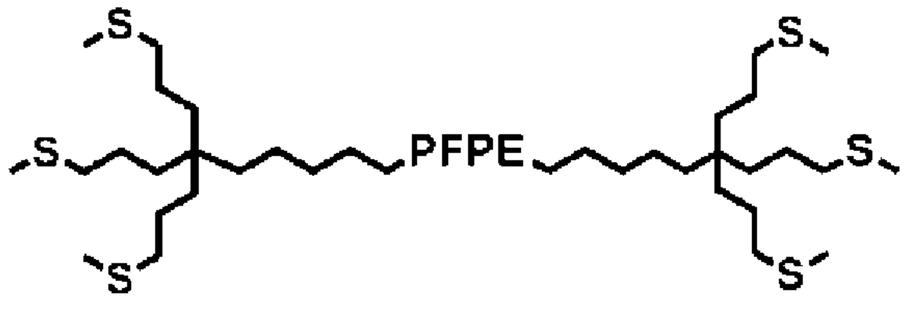


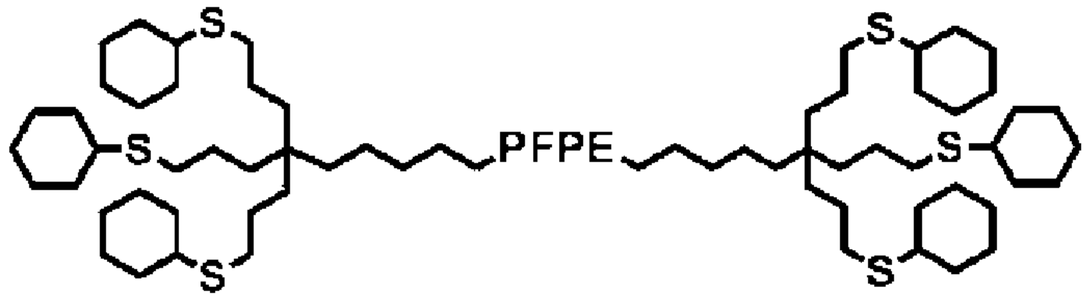
[0100] [化34]

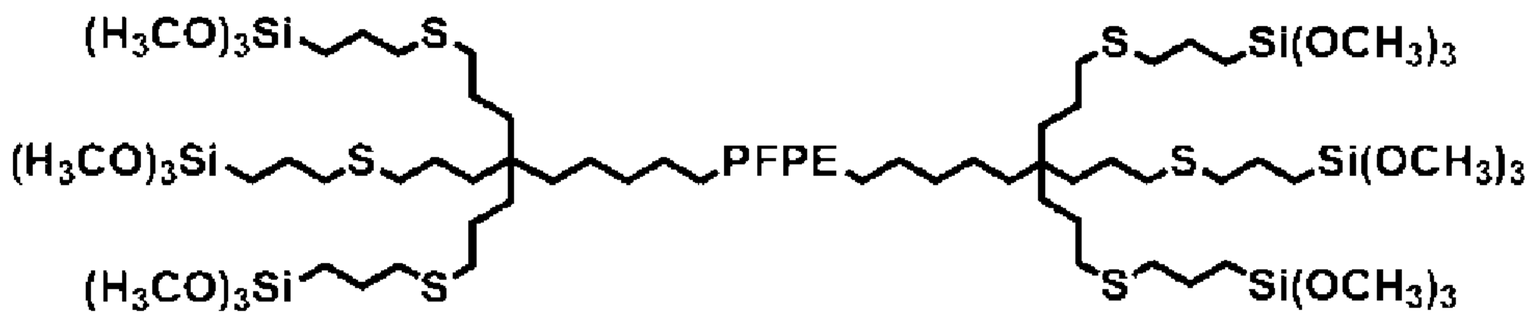


[0101]

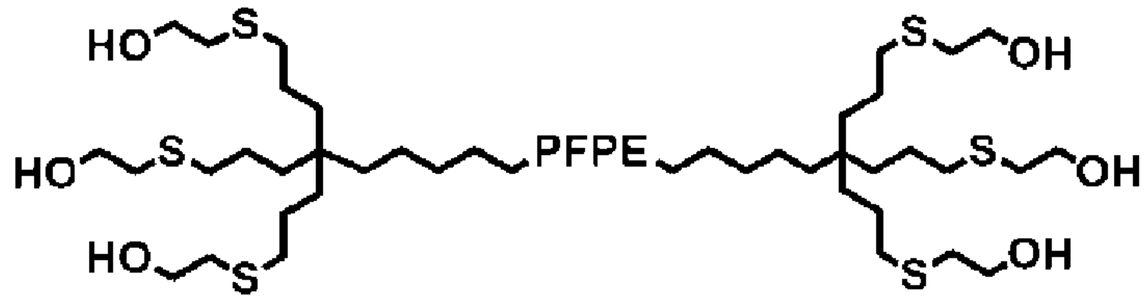
[化35]

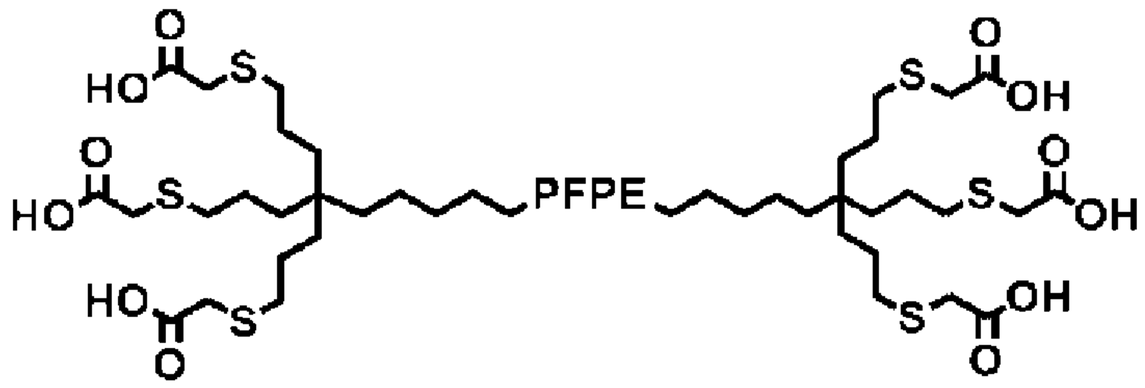


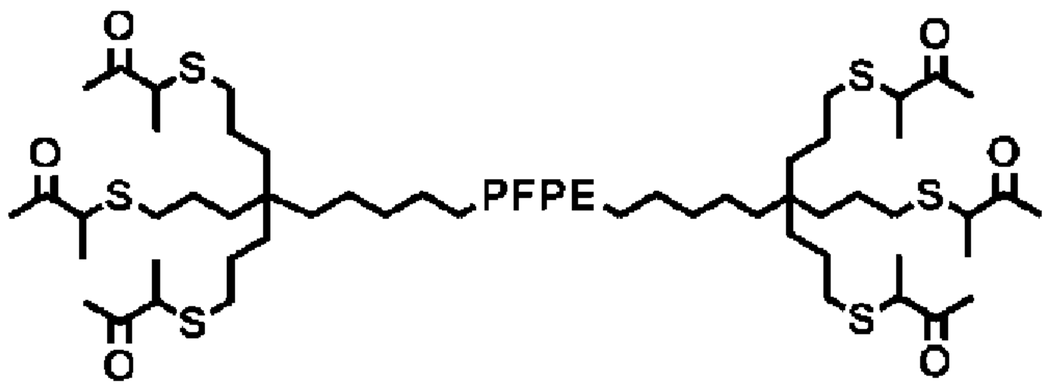




[0102] [化36]

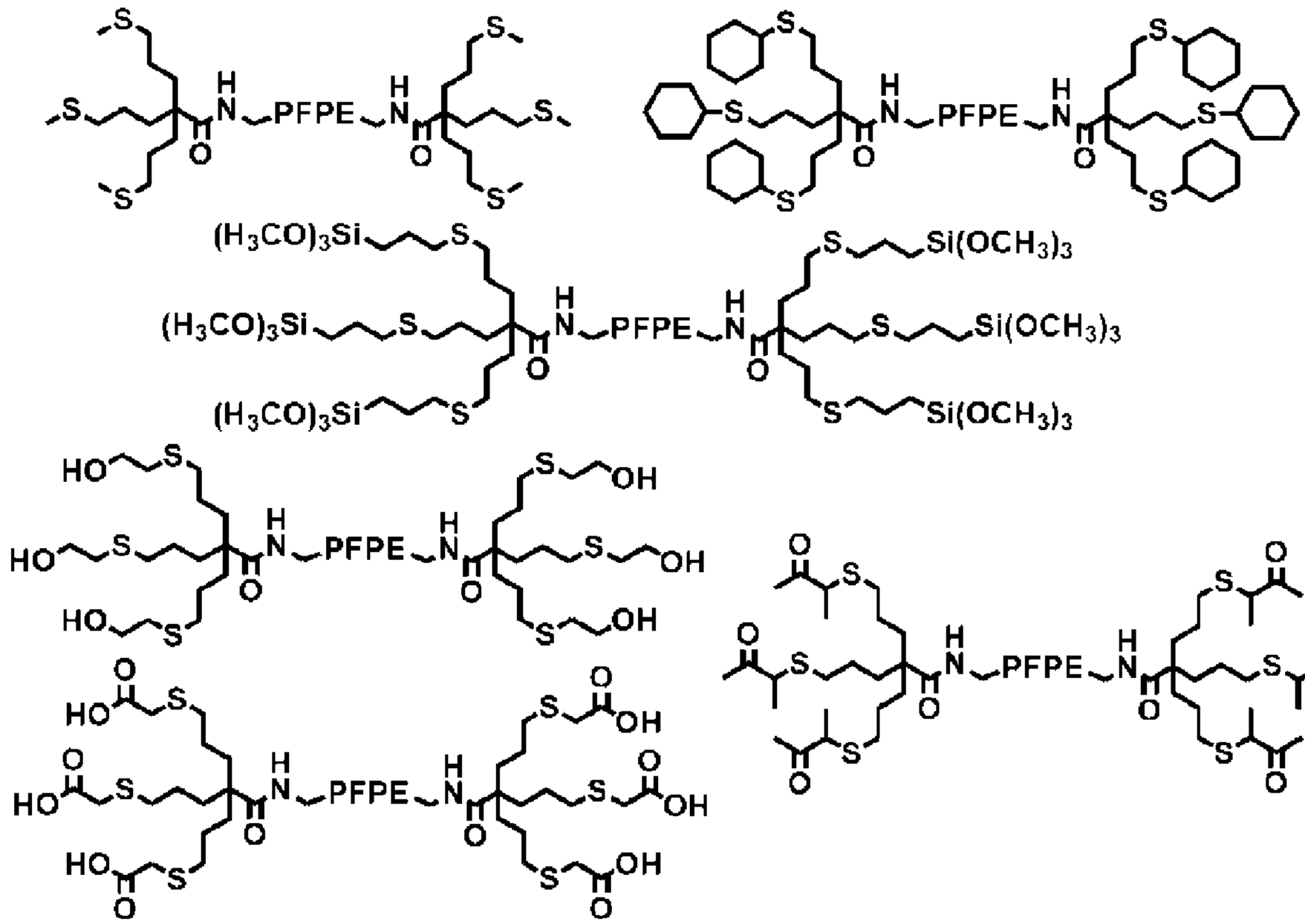




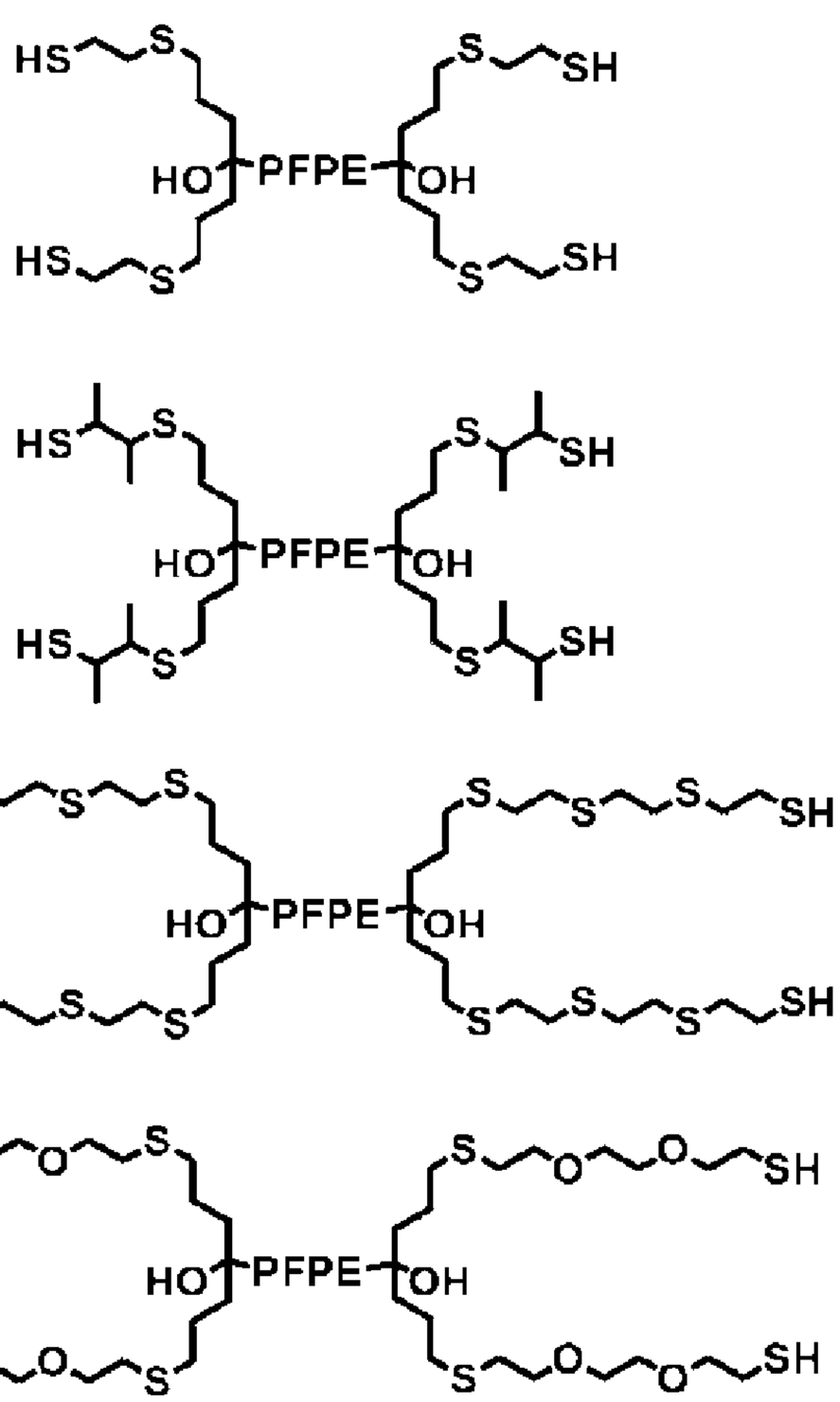


[0103]

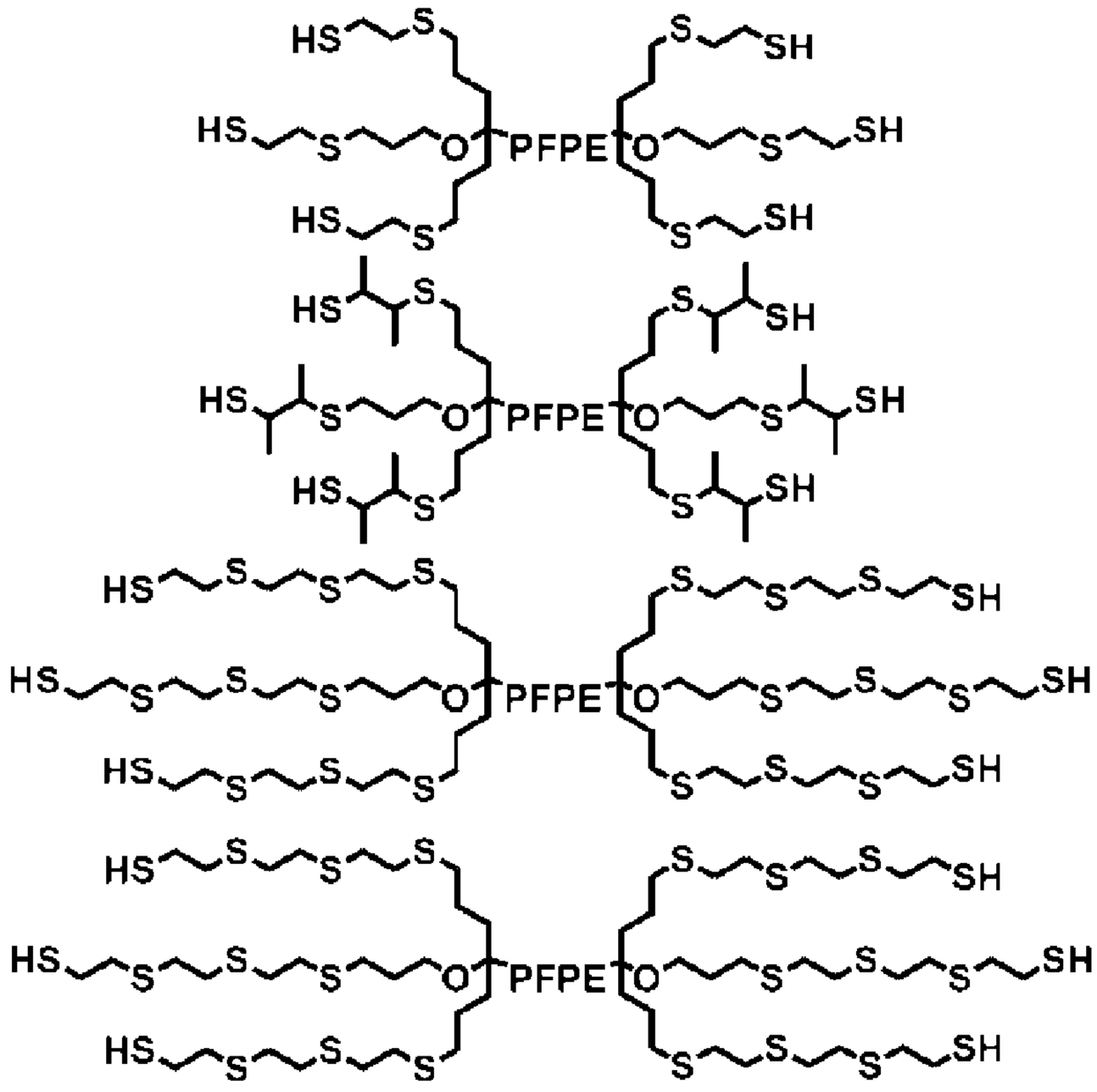
[化37]



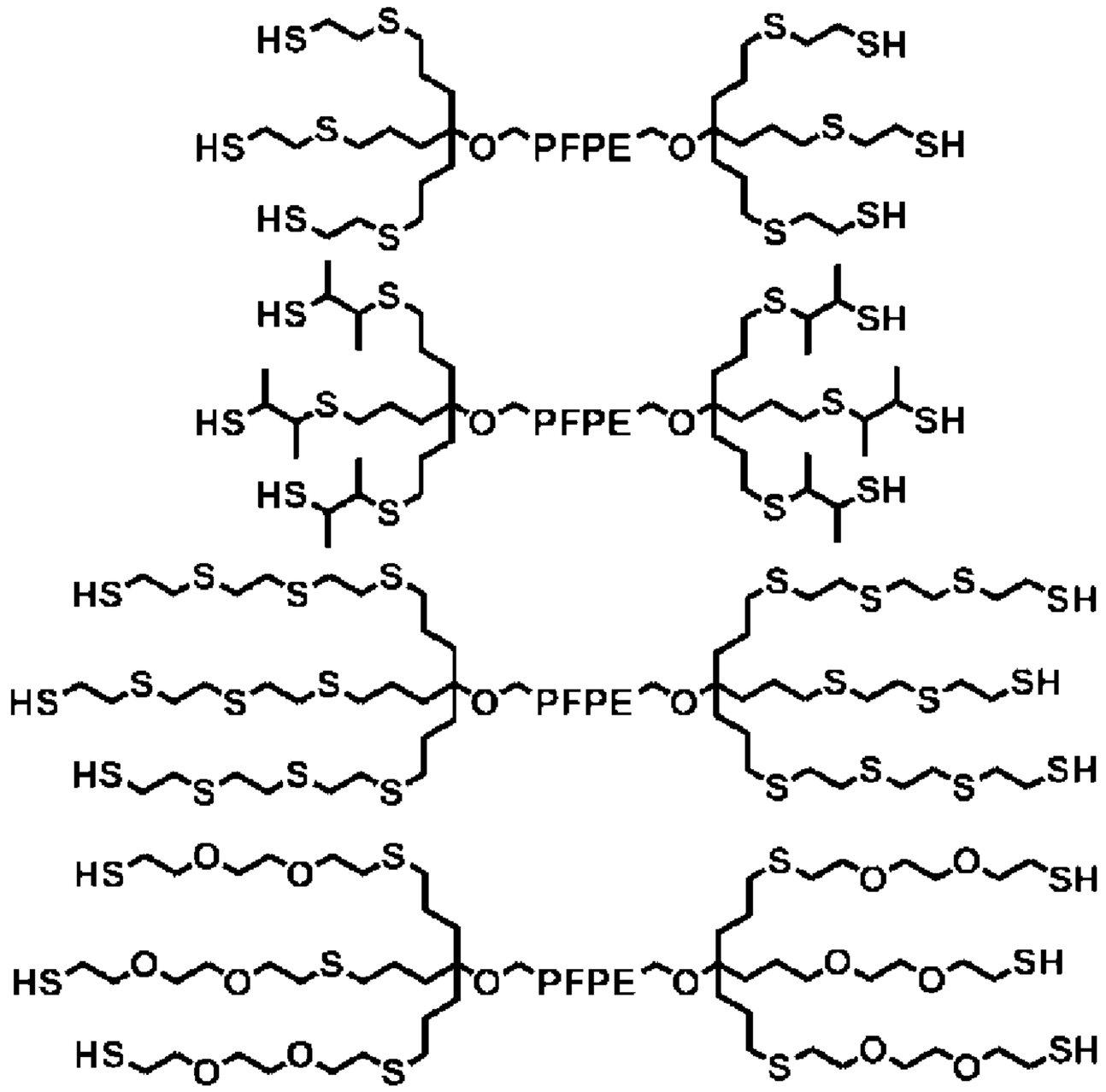
[0104] [化38]



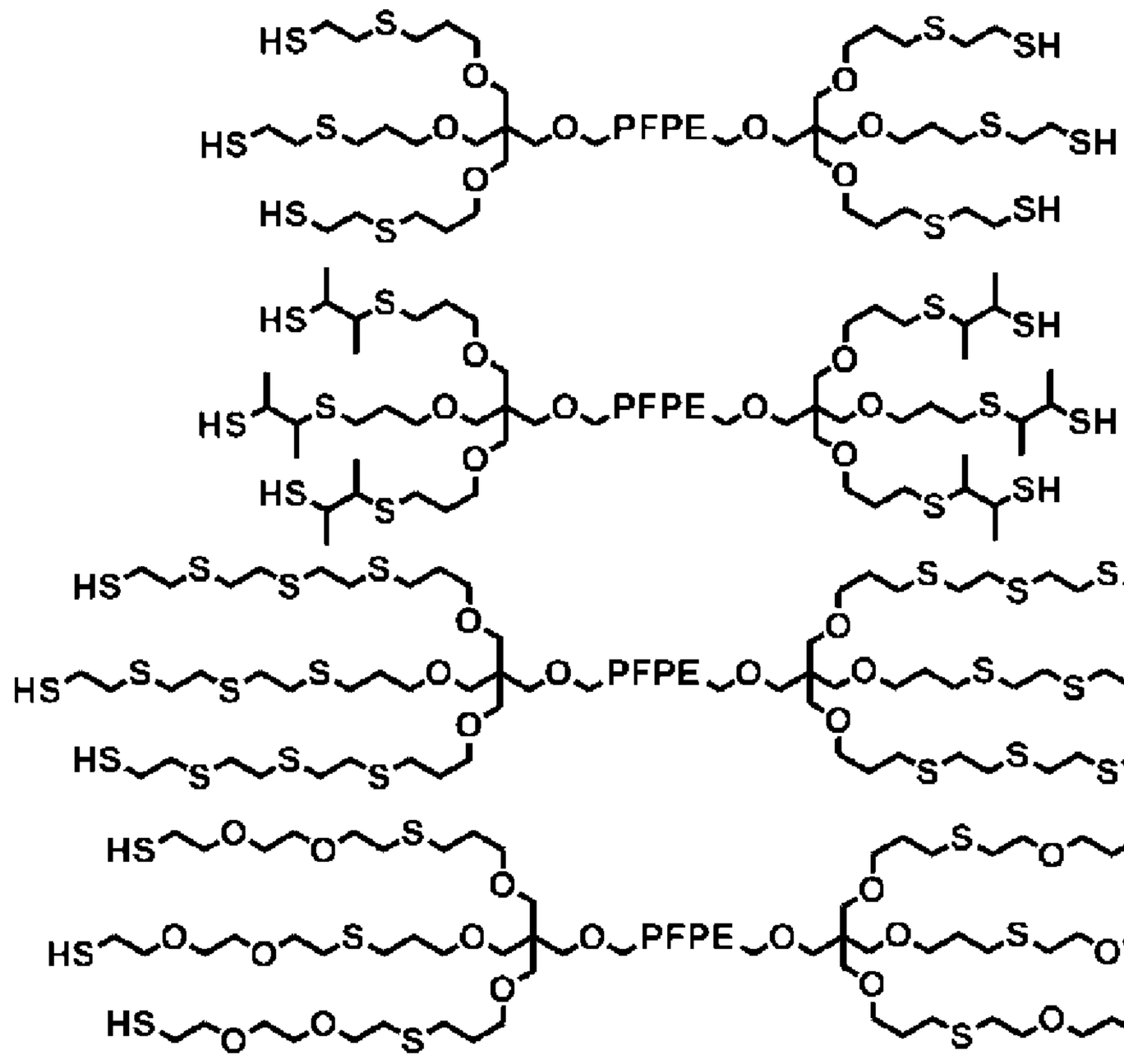
[0105] [化39]



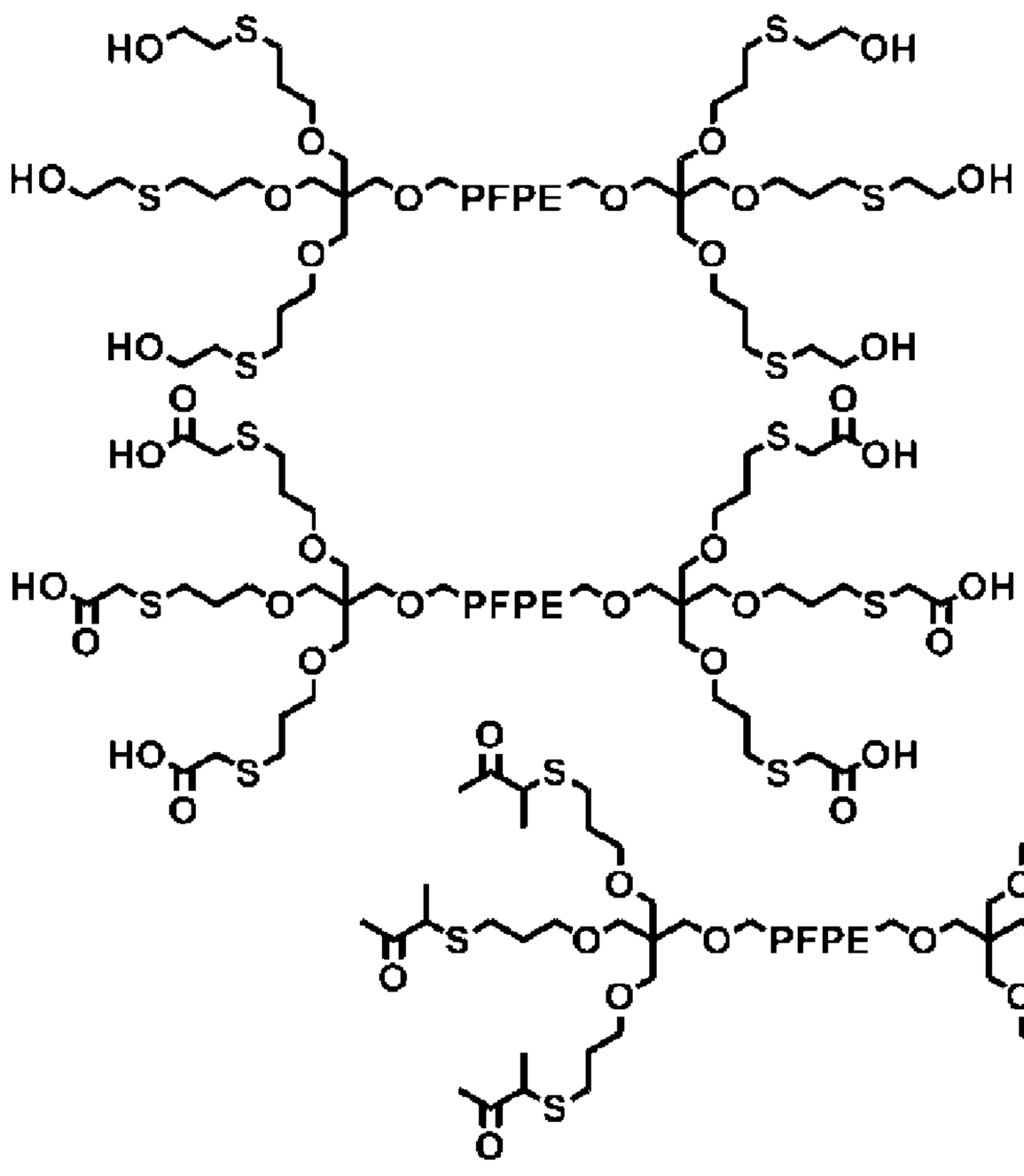
[0106] [化40]



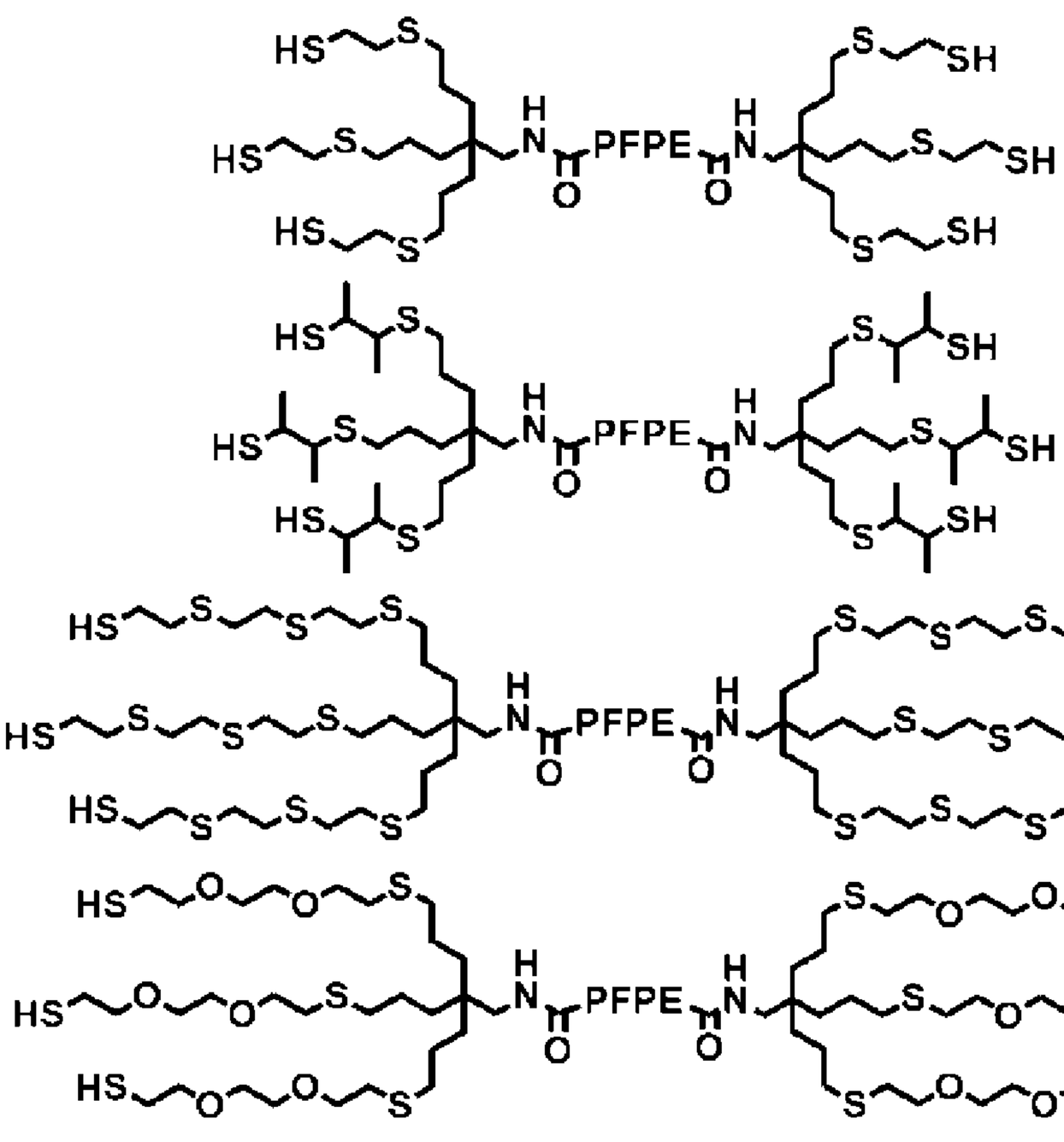
[0107] [化41]



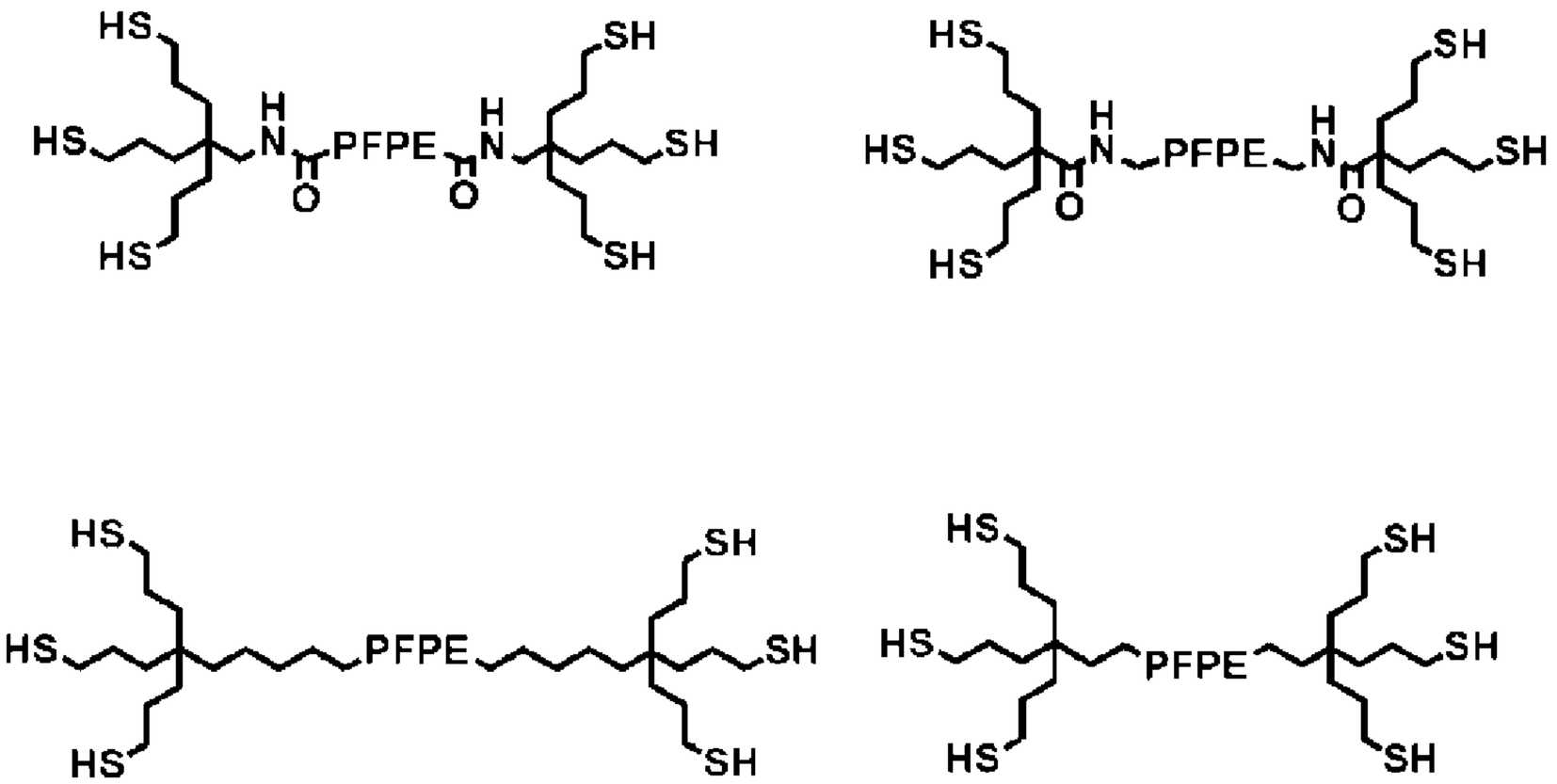
[0108] [化42]



[0109] [化43]

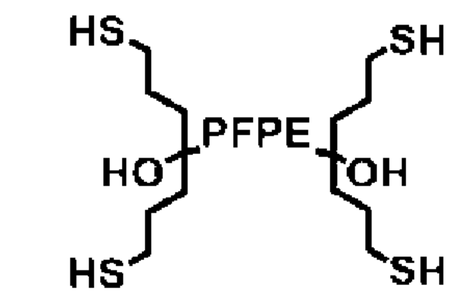
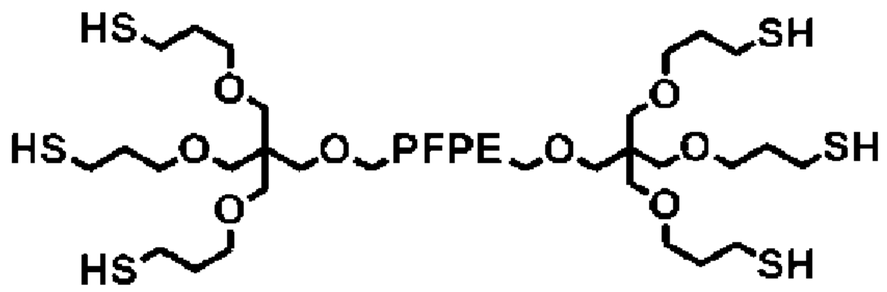
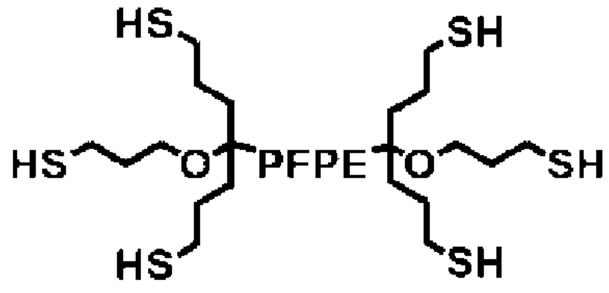
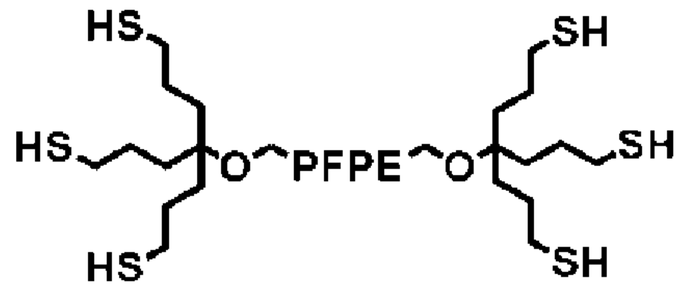


[0110] [化44]

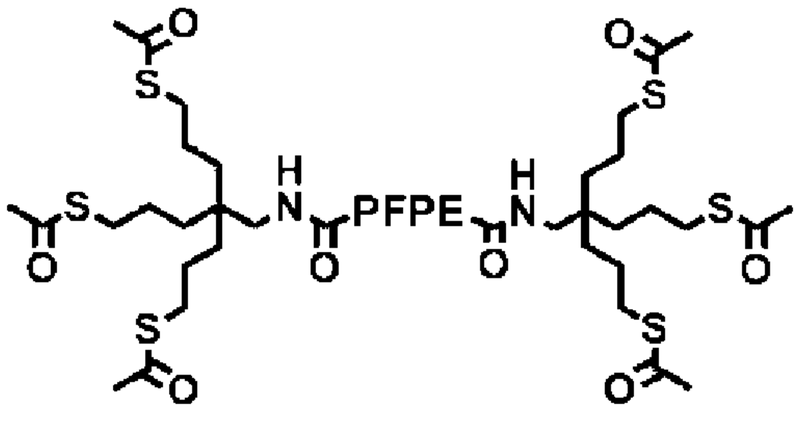
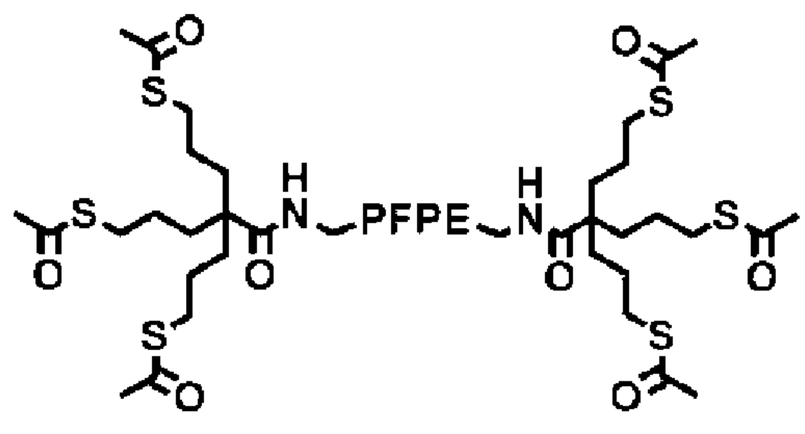
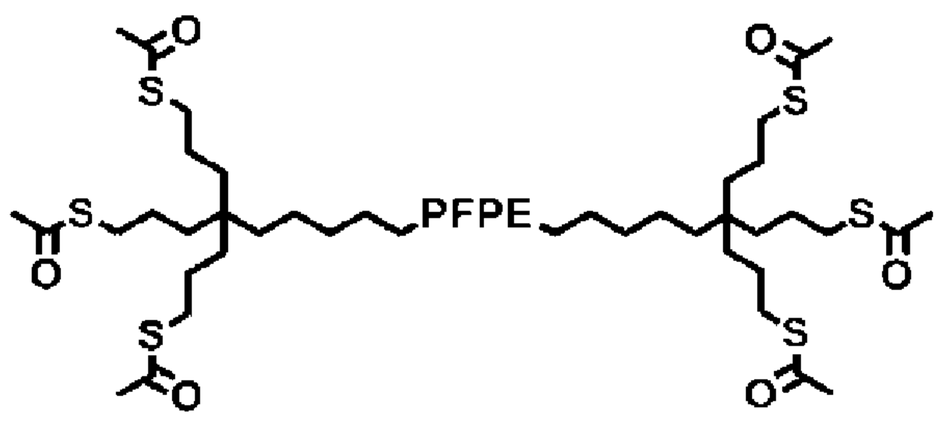
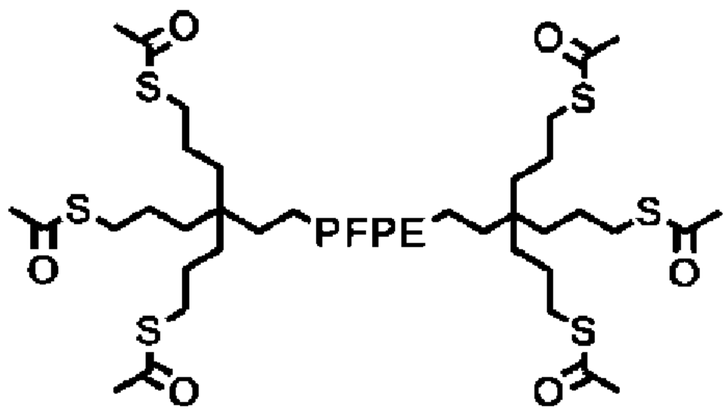


[0111]

[化45]

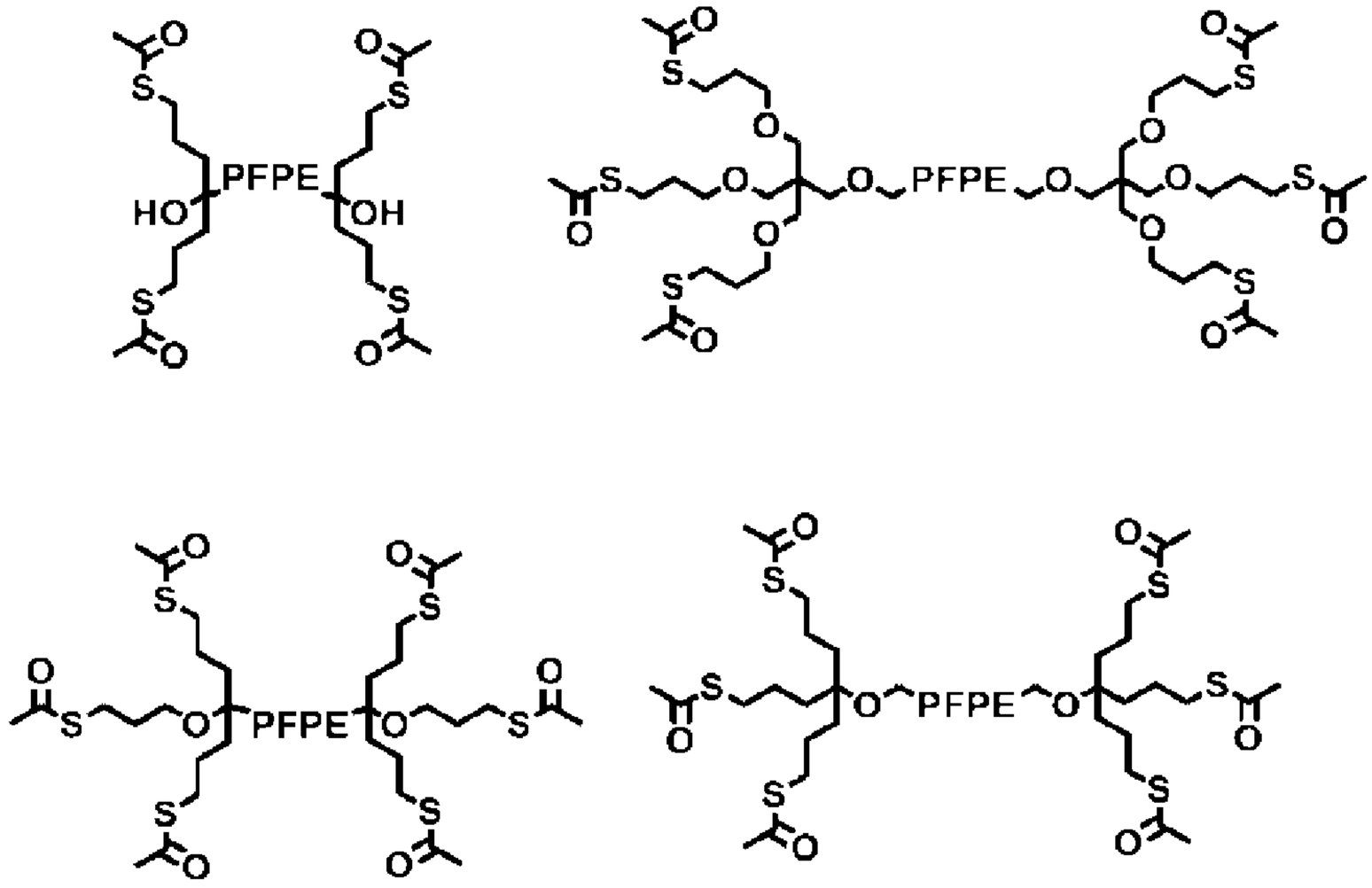





[0112] [化46]

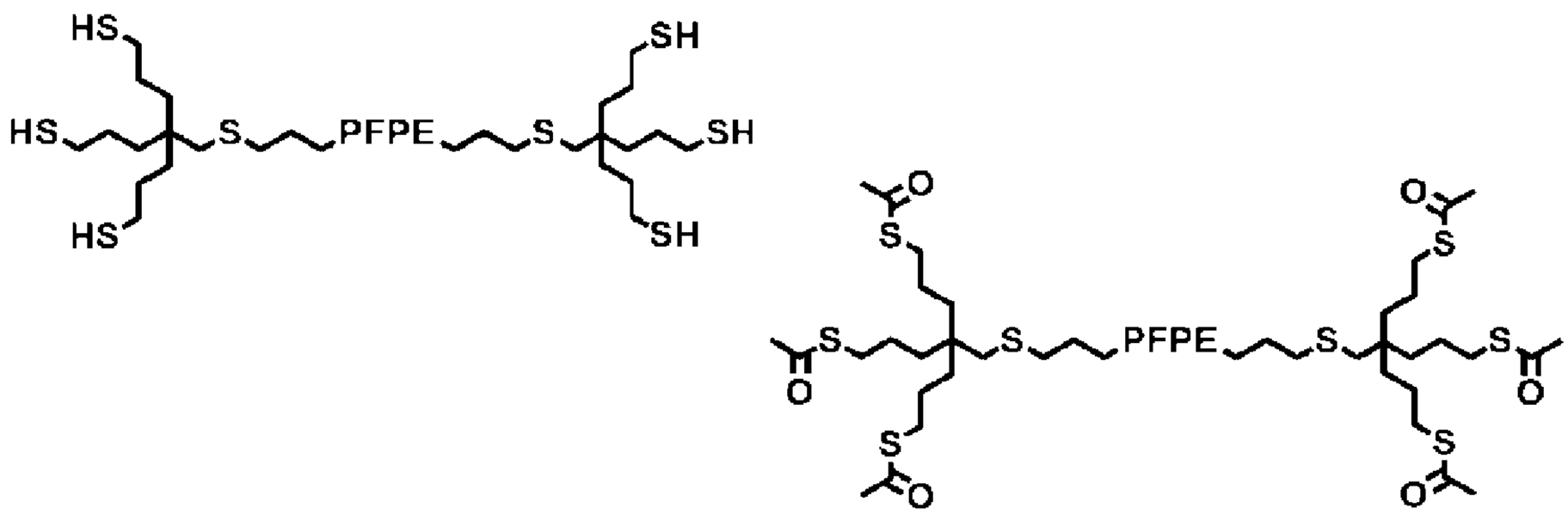





[0113]

[化47]



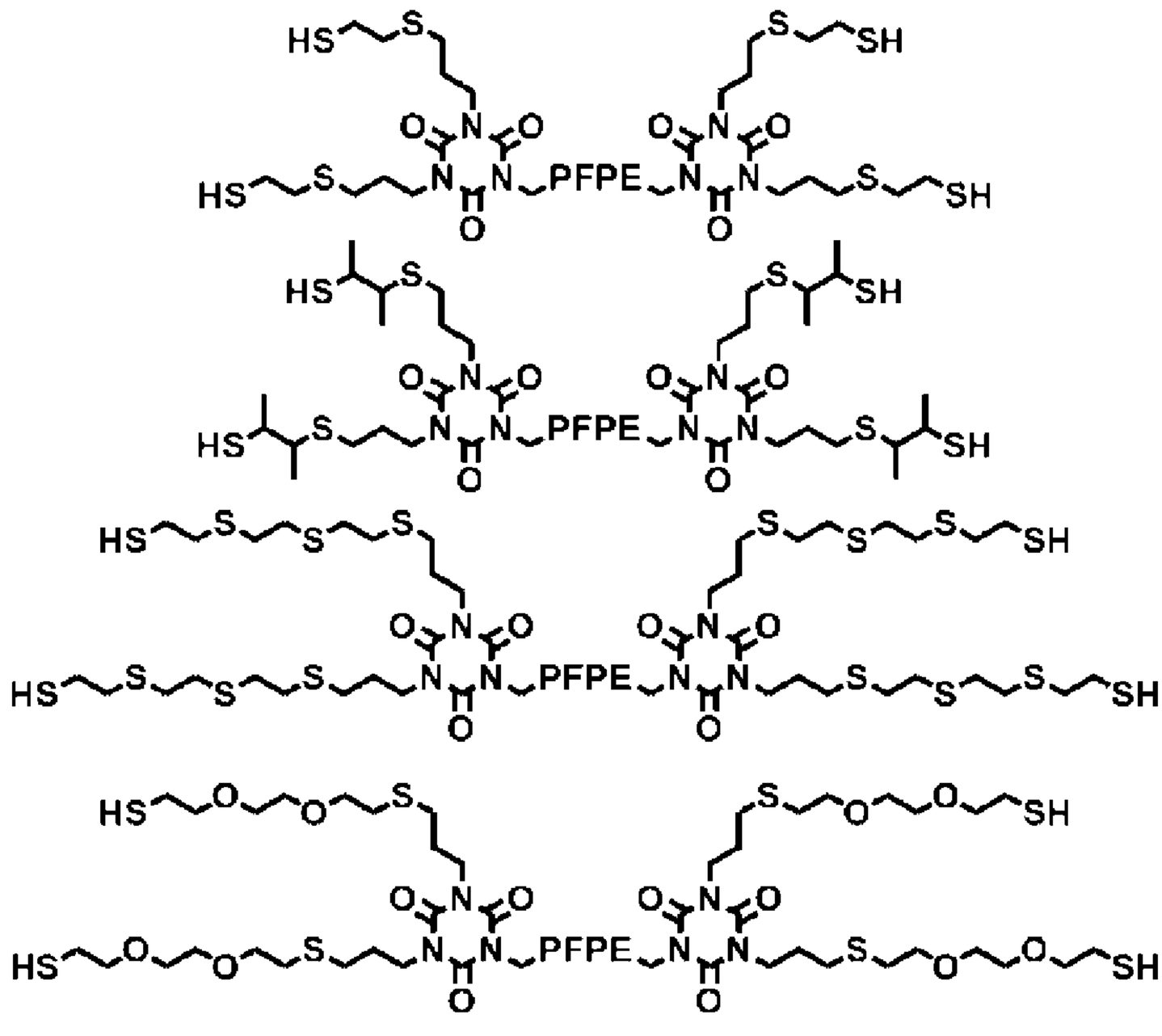
[0114] [化48]



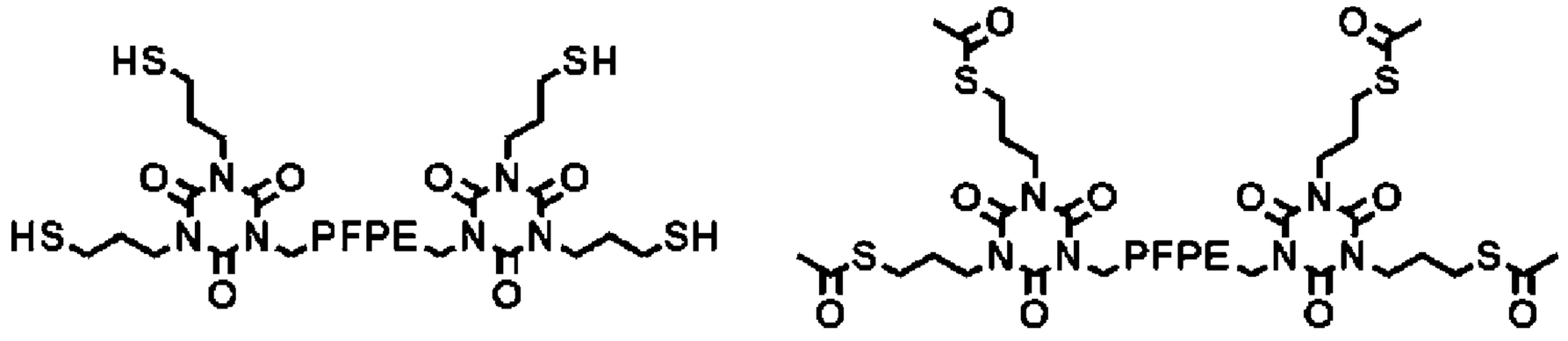
[0115] Z21－Y21で表される部分およびY22－Z22で表される部分が、基（ｇ２－４）である化合物（１－２）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0116]

[化49]



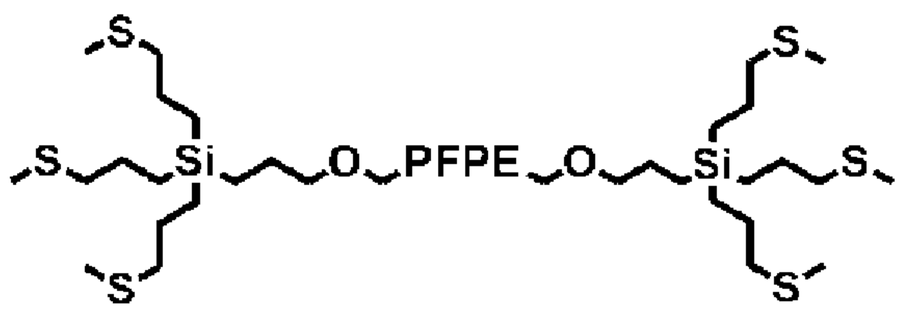
[0117] [化50]

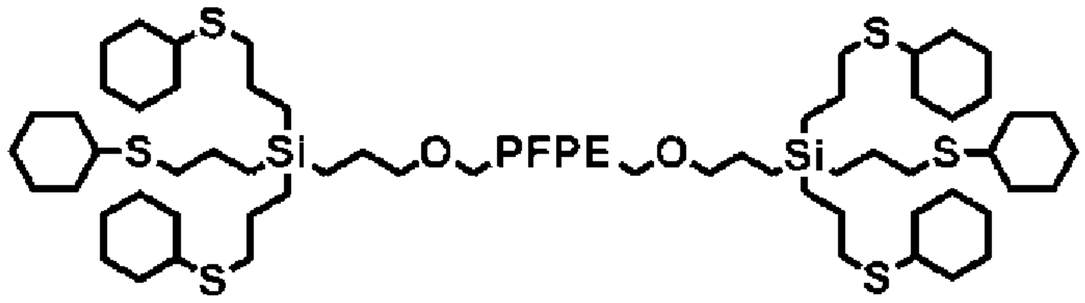


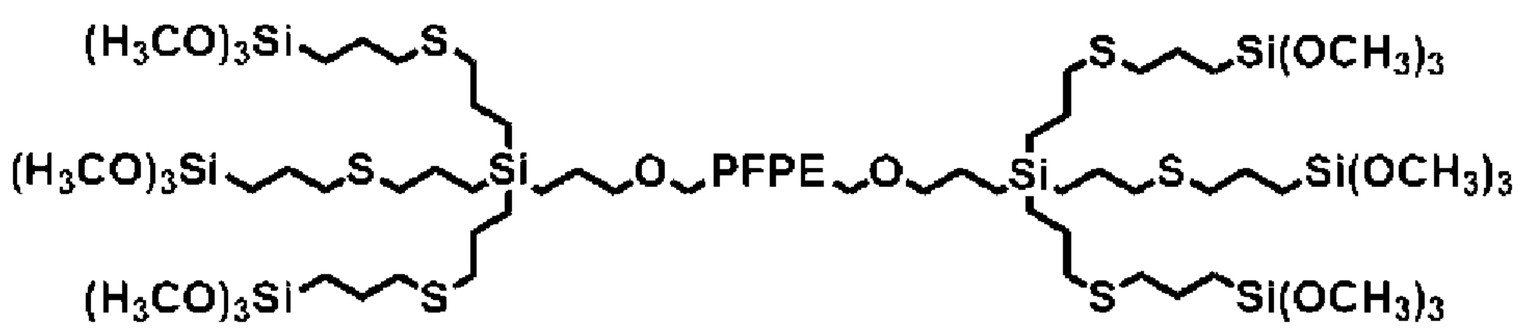
[0118] Ｚ^{21}－Ｙ^{21}で表される部分およびＹ^{22}－Ｚ^{22}で表される部分が、基（ｇ２－５）である化合物（１－２）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0119]

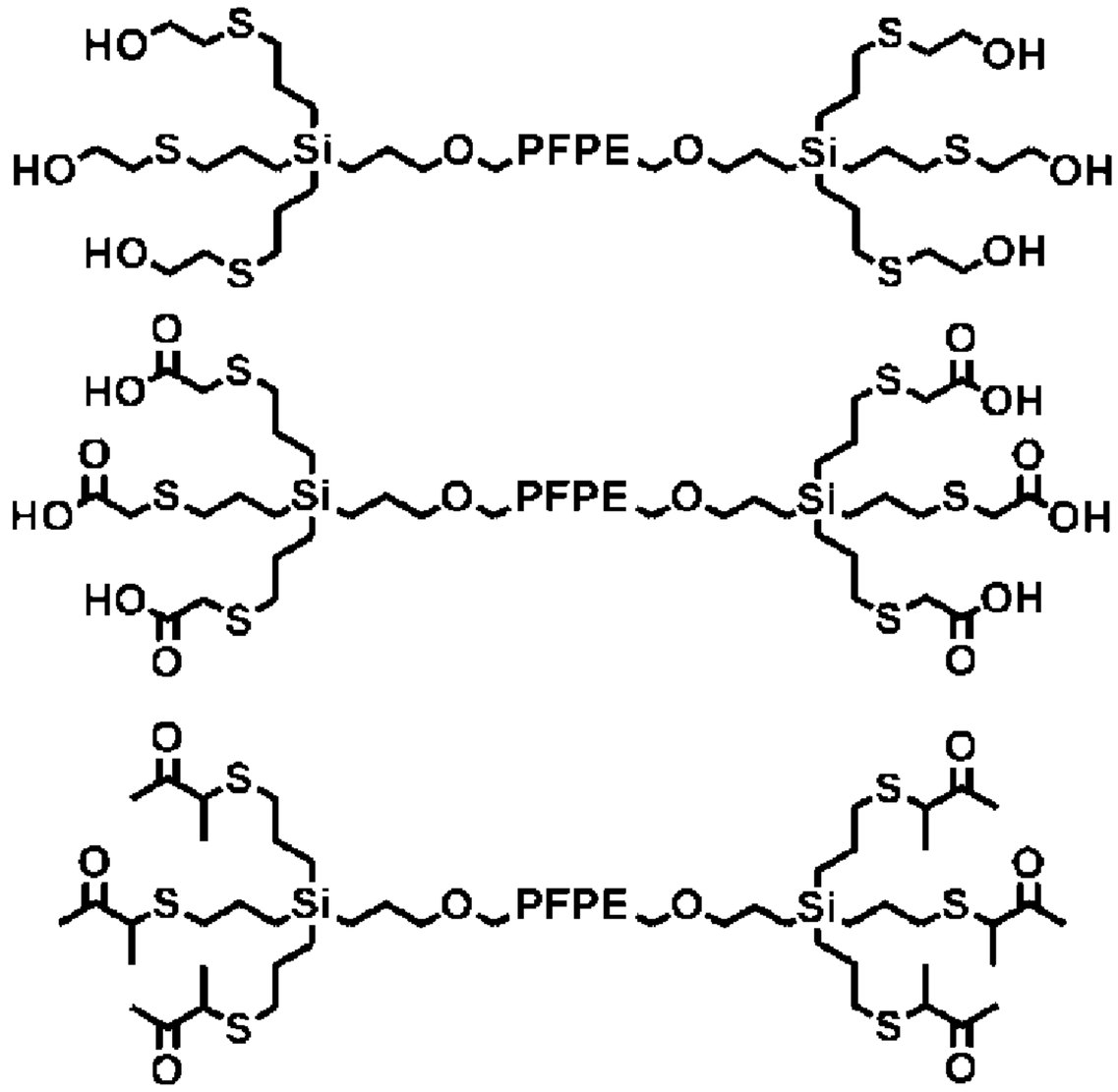
[化51]





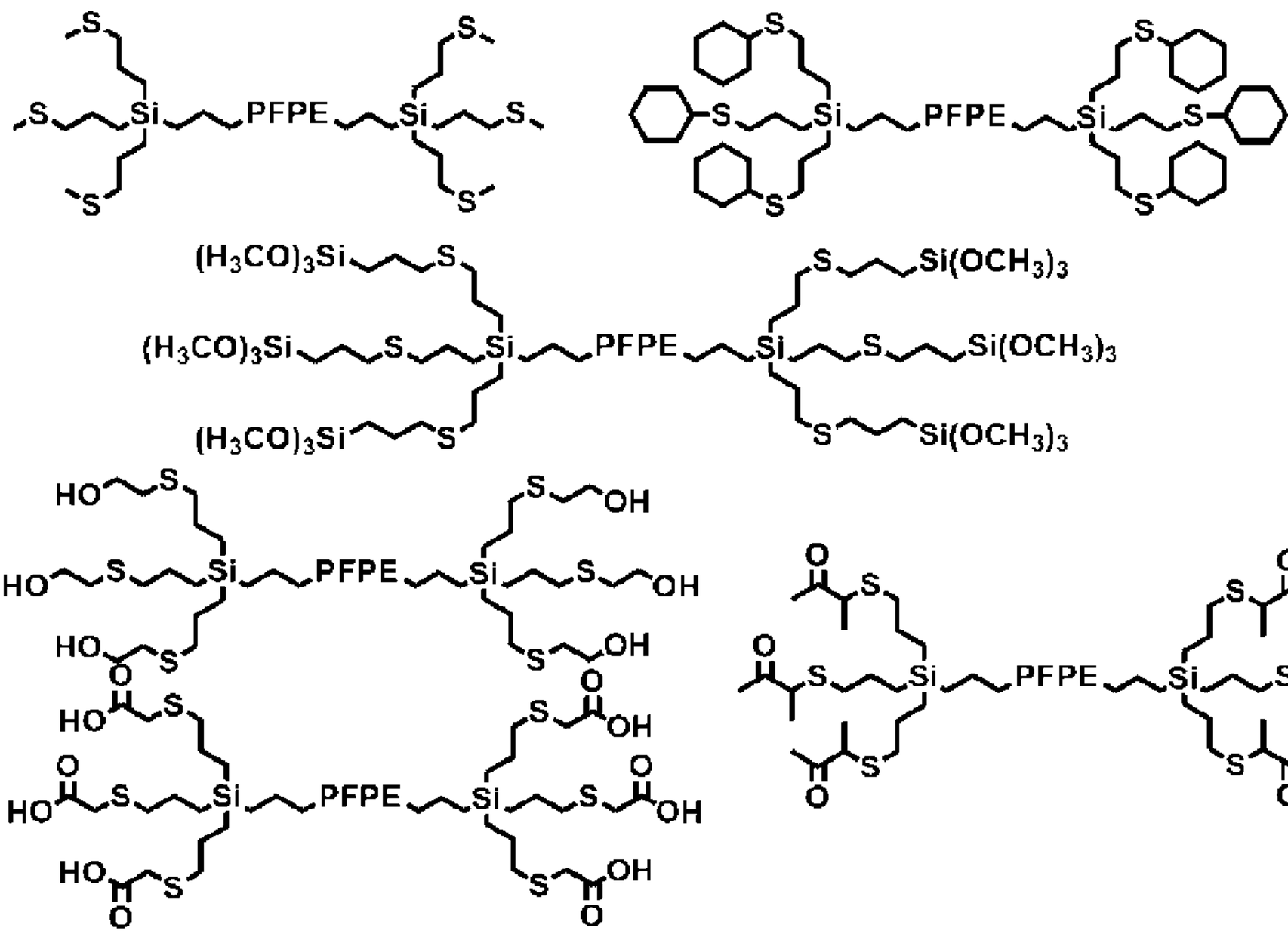


[0120] [化52]

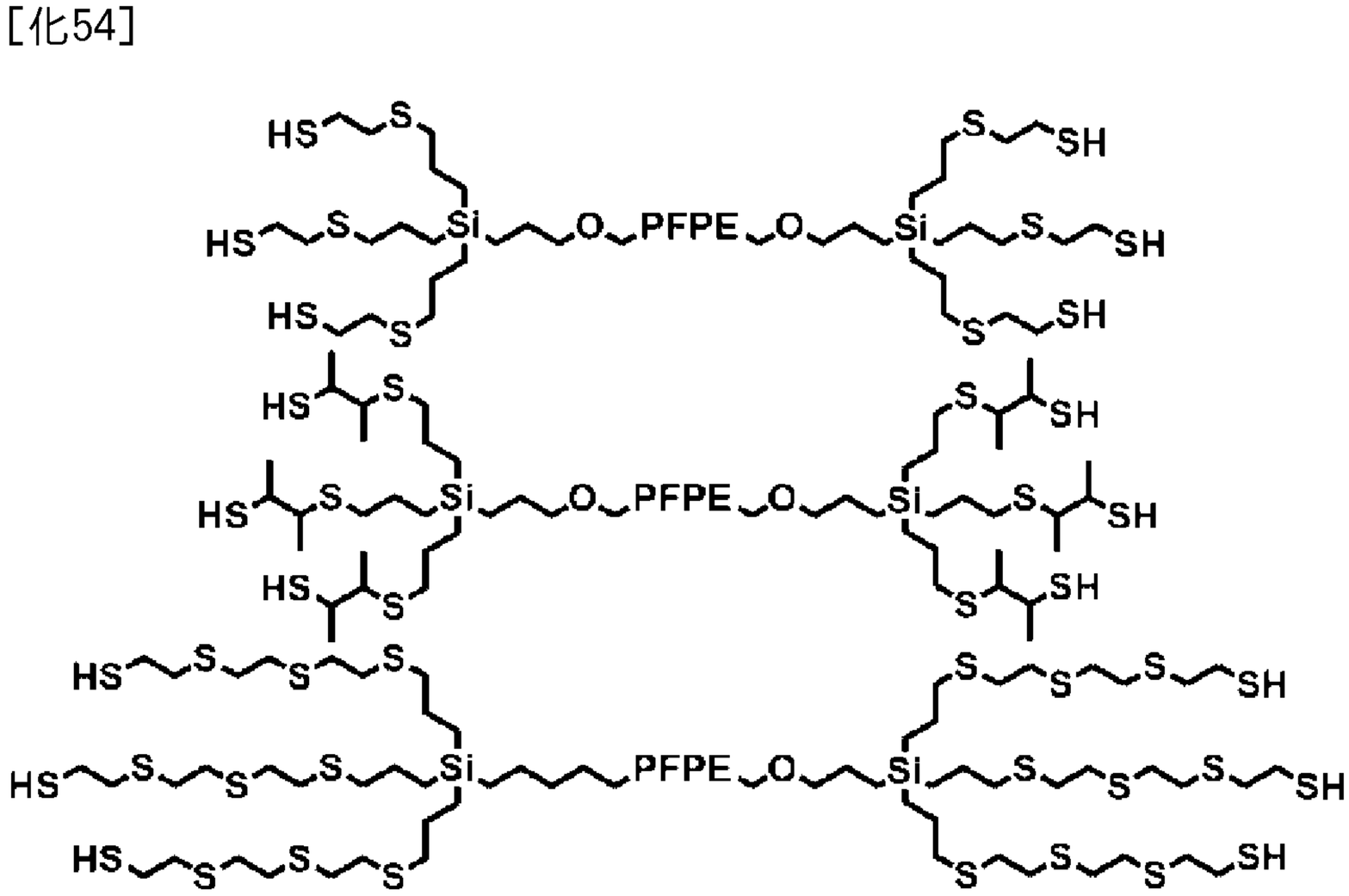


[0121]

[化53]

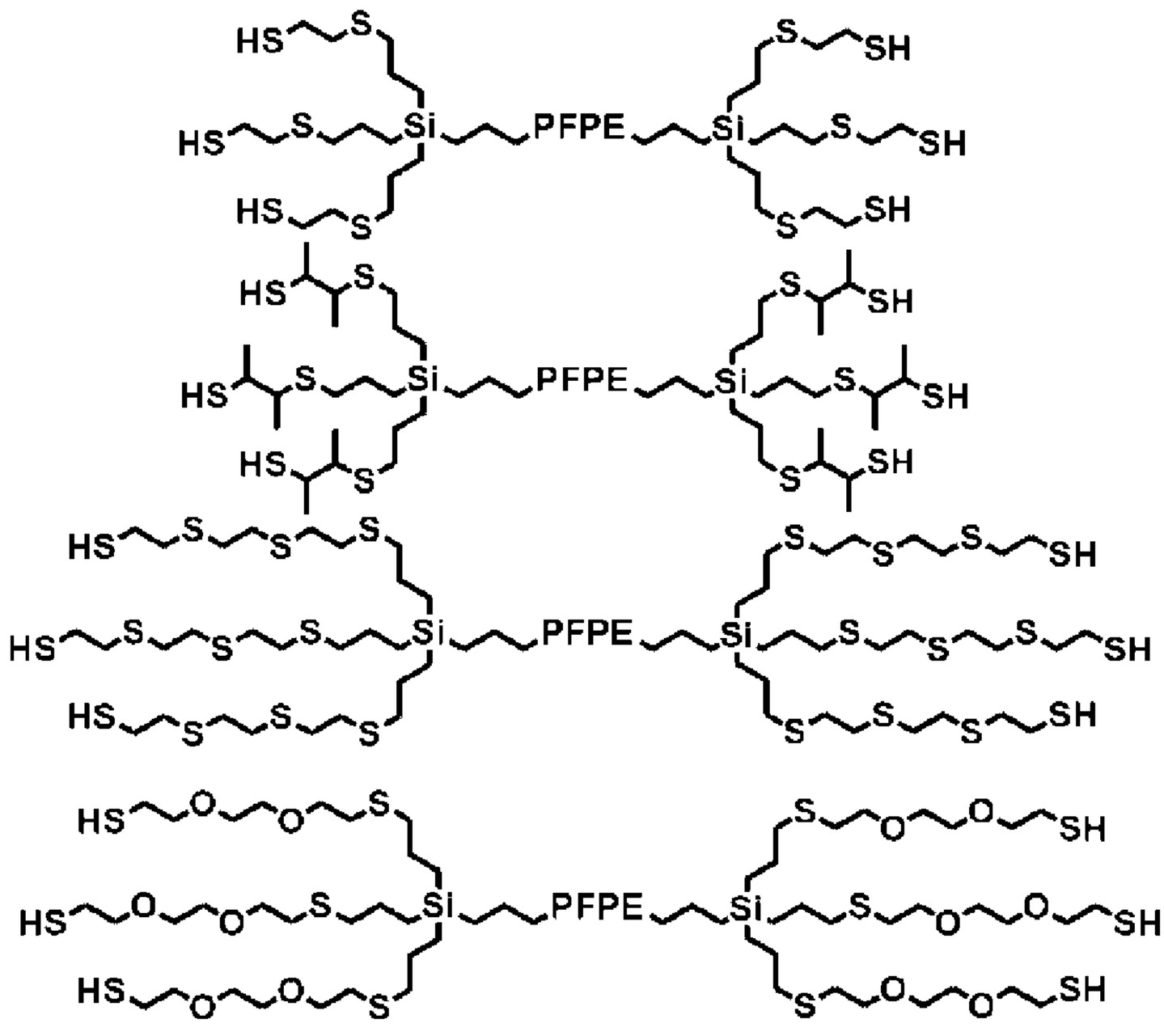


[0122] [化54]

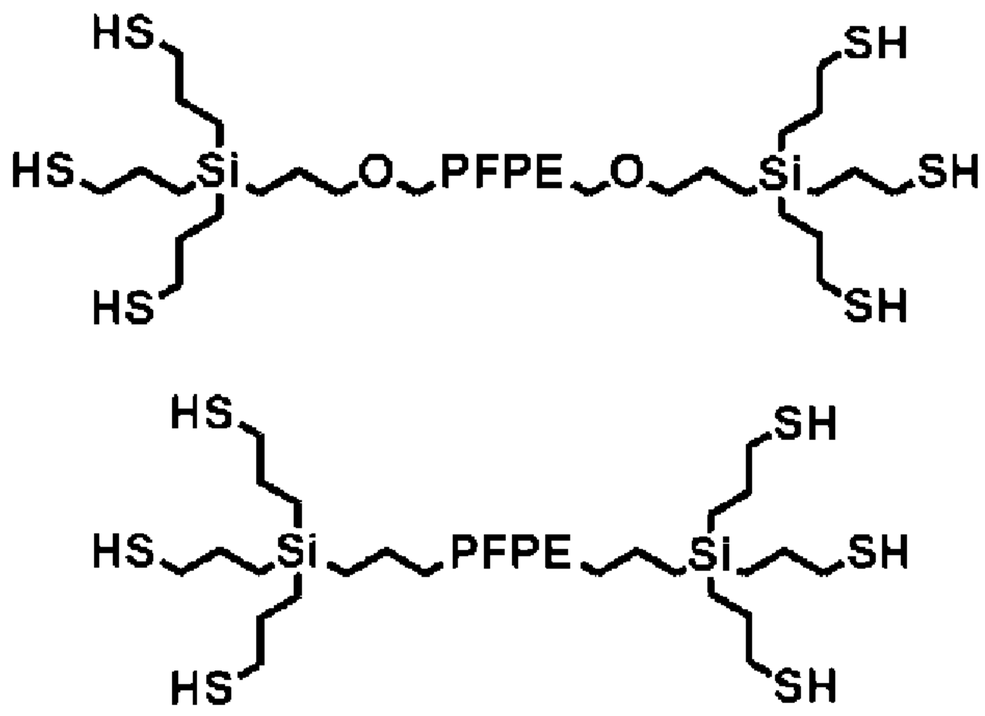


[0123]

[化55]

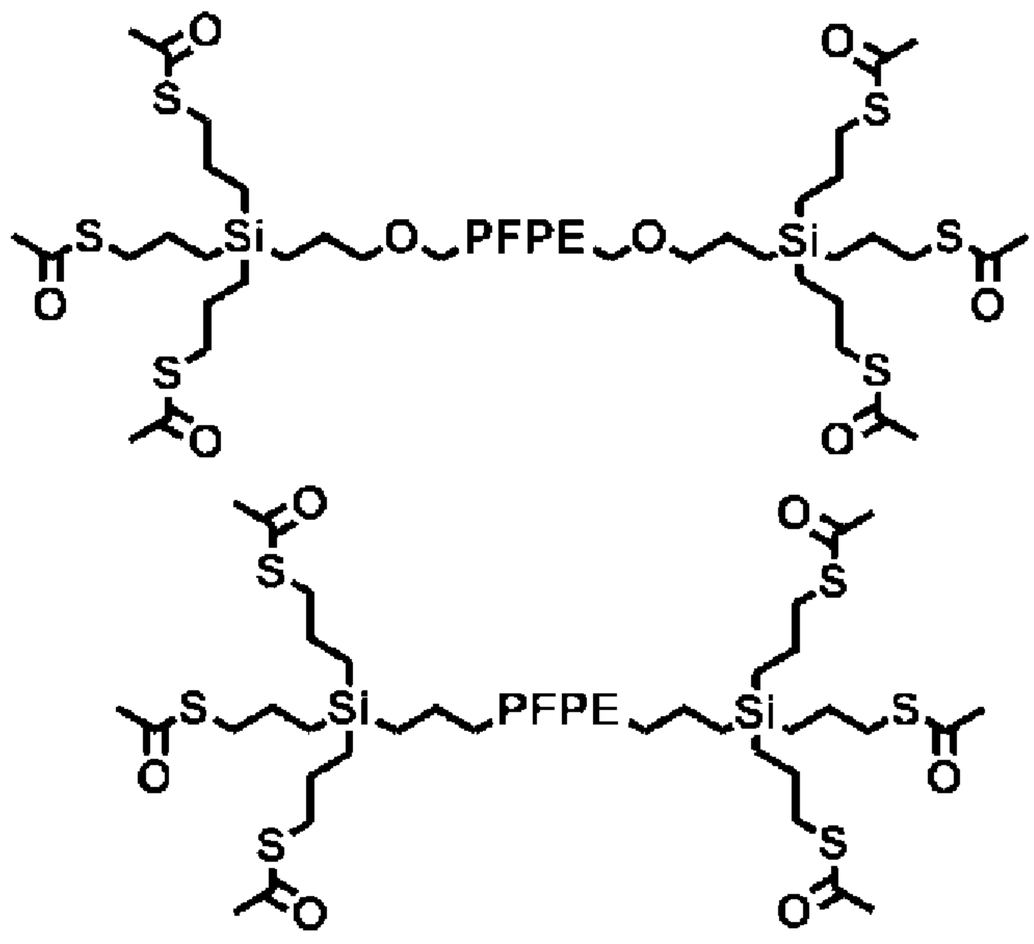


[0124] [化56]



[0125]

[化57]



[0126] （化合物（１－２）の製造方法）

化合物（１－２）の製造方法の一例としては、化合物（２ａ－１）と上述の化合物（１ｂ－１）とのチオール－エン反応によって製造する方法が挙げられる。

$[R^{21}]_{g21}[CH_2=CH-L^{a21}-]_{g22}Z^{21}-Y^{21}-(OX)_m-O-Y^{22}-Z^{22}[-L^{a22}-CH=CH_2]_{g23}[R^{24}]_{g24}$　　（２ａ－１）

式（２ａ－１）中、R^{21}、R^{24}、Z^{21}、Z^{22}、Y^{21}、Y^{22}、Ｘ、ｍ、ｇ２１、ｇ２２、ｇ２３およびｇ２４の定義は上述の通りであり、L^{a21}およびL^{a22}はそれぞれ独立に単結合または２価の連結基である。L^{a21}およびL^{a22}における２価の連結基の具体例としては、上述のL^{21}およびL^{22}における２価の連結基が挙げられる。

化合物（２ａ－１）と化合物（１ｂ－１）との反応によって、L^{21}が化合物（２ａ－１）の$CH_2=CH-L^{a21}$を由来とする構造を有し、L^{22}が化合物（２ａ－１）の$L^{a22}-CH=CH_2$を由来とする構造を有し、R^{22}およびR^{23}がR^{111}である化合物（１－２）が得られる。

[0127] 化合物（１－２）の他の製造方法としては、上述の化合物（２ａ－１）と上述の化合物（１ｂ－２）とのチオール－エン反応によって製造する方法が挙げられる。

化合物（２ａ－１）と化合物（１ｂ－２）との反応によって、Ｌ^{21}が化合物（２ａ－１）のＣＨ$_2$＝ＣＨ－Ｌ^{a21}と、化合物（１ｂ－２）のＬ^{a2}－ＳＨとを由来とする構造を有し、Ｌ^{22}が化合物（２ａ－１）のＬ^{a22}－ＣＨ＝ＣＨ$_2$と、化合物（１ｂ－２）のＬ^{a2}－ＳＨとを由来とする構造を有し、Ｒ^{22}およびＲ^{23}が水素原子である化合物（１－２）が得られる。

[0128] ［組成物］

本発明の組成物は、上述の化合物（１－１）および化合物（１－２）の少なくとも一方と液状媒体を含む。本発明の組成物は、好ましくは、ウェットコーティング法で基材の上に耐摩擦性に優れた撥水撥油層を形成するための組成物として用いられる。

なお、以下において、化合物（１－１）と化合物（１－２）を総称して「化合物（１）」ともいう。たとえば、「化合物（１）を含む」とは、化合物（１－１）および化合物（１－２）の少なくとも一方を含むことを意味する。

また、化合物（１）以外の含フッ素エーテル化合物を、以下、「他の含フッ素エーテル化合物」という。

さらに、化合物（１）と他の含フッ素エーテル化合物を総称して「含フッ素エーテル化合物」ともいう。

[0129] 本発明の組成物は、化合物（１）以外の含フッ素エーテル化合物を含んでいてもよい。

他の含フッ素エーテル化合物としては、上記式（１－１）のｇ１１が１である化合物、ならびに、上記式（１－２）において、ｇ２２が１であること、ｇ２３が１であること、Ｙ^{21}が２個以上のエステル結合を含むこと、および、Ｙ^{22}が２個以上のエステル結合を含むこと、のうち少なくとも１つを満たす化合物、が挙げられる。

他の含フッ素エーテル化合物は、２種以上を併用してもよい。

[0130] 本発明の組成物が化合物（１）として化合物（１－１）を含む場合、化合物（１－１）の含有量としては、含フッ素エーテル化合物の全質量に対して

、１０質量％以上が好ましく、１０～８０質量％が好ましく、１０～５０質量％が特に好ましい。また、化合物（１－１）以外の含フッ素エーテル化合物を含む場合、化合物（１－１）以外の含フッ素エーテル化合物の含有量としては、含フッ素エーテル化合物の全質量に対して、４０～６０質量％が好ましく、４５～５５質量％が特に好ましい。

本発明の組成物が化合物（１）として化合物（１－２）を含む場合、化合物（１－２）の含有量は、含フッ素エーテル化合物の全質量に対して、５０質量％以上が好ましく、８０質量％以上が特に好ましい。また、化合物（１－２）以外の含フッ素エーテル化合物を含む場合、化合物（１－２）以外の含フッ素エーテル化合物の含有量は、含フッ素エーテル化合物の全質量に対して、４０～６０質量％が好ましく、４５～５５質量％が特に好ましい。

[0131] 本発明の組成物は、液状媒体を含む。液状媒体の具体例としては、水、有機溶媒が挙げられる。

液状媒体としては、有機溶媒が好ましく、塗工性に優れるという点から、沸点が３５～２５０℃の有機溶媒がより好ましい。ここで、沸点は、標準沸点を意味する。

有機溶媒の具体例としては、フッ素系有機溶媒および非フッ素系有機溶媒が挙げられ、溶解性に優れるという点で、フッ素系有機溶媒が好ましい。有機溶媒は、２種以上を併用してもよい。

[0132] フッ素系有機溶媒の具体例としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコールが挙げられる。

フッ素化アルカンとしては、炭素数４～８の化合物が好ましく、たとえば、$C_6F_{13}H$（ＡＣ－２０００：製品名、ＡＧＣ社製）、$C_6F_{13}C_2H_5$（ＡＣ－６０００：製品名、ＡＧＣ社製）、$C_2F_5CHFCHFCF_3$（バートレル：製品名、デュポン社製）が挙げられる。

フッ素化芳香族化合物の具体例としては、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、１，３－ビス（トリフル

オロメチル）ベンゼン、１，４－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンが挙げられる。

フルオロアルキルエーテルとしては、炭素数４～１２の化合物が好ましく、たとえば、$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$（ＡＥ－３０００：製品名、ＡＧＣ社製）、$C_4F_9OCH_3$（ノベック－７１００：製品名、３Ｍ社製）、$C_4F_9OC_2H_5$（ノベック－７２００：製品名、３Ｍ社製）、$C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$（ノベック－７３００：製品名、３Ｍ社製）が挙げられる。

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

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

[0133] 非フッ素系有機溶媒としては、水素原子および炭素原子のみからなる化合物、および、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物が好ましく、具体的には、炭化水素系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、アルコール系有機溶媒が挙げられる。

炭化水素系有機溶媒の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンが挙げられる。

ケトン系有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。

エーテル系有機溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

エステル系有機溶媒の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。

アルコール系有機溶媒の具体例としては、イソプロピルアルコール、エタノール、ｎ－ブタノールが挙げられる。

[0134] 本発明の組成物における液状媒体の含有量としては、組成物の全質量に対して、７０～９９．９９質量％が好ましく、８０～９９．９質量％が特に好

ましい。

[0135] 本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、上記以外の成分を含んでいてもよい。

他の成分としては、化合物（１）および他の含フッ素エーテル化合物の製造工程で生成した副生物、未反応の原料等の製造上の不可避の化合物が挙げられる。

他の成分を含む場合、他の成分の含有量としては、本発明の組成物中の化合物（１）の含有量に対して、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、１質量％以下が特に好ましい。

[0136] ［撥水撥油剤および撥水撥油層付き基材の製造方法］

本発明の化合物（１）および上記本発明の組成物は、基材表面に撥水撥油層を形成するための撥水撥油剤として有用である。特に、金属表面を有する基材の該金属表面または樹脂表面を有する基材の該樹脂表面に撥水撥油層を形成するための撥水撥油剤として有用である。

化合物（１）を含む撥水撥油剤の場合、該撥水撥油剤を用いたドライコーティング法によって基材の表面を処理して、基材表面に撥水撥油層を形成することができる。本発明は、また、該撥水撥油剤を用いたドライコーティング法によって基材の表面を処理して、前記基材表面に撥水撥油層を形成することを特徴とする撥水撥油層付き基材の製造方法である。

本発明の組成物からなる撥水撥油剤の場合、本発明の組成物を用いたウェットコーティング法によって前記組成物を基材の表面に塗布し、乾燥させて、基材表面に撥水撥油層を形成することができる。本発明は、また、本発明の組成物を用いたウェットコーティング法によって前記組成物を基材の表面に塗布し、乾燥させて、前記基材表面に撥水撥油層を形成することを特徴とする撥水撥油層付き基材の製造方法である。

上記撥水撥油層付き基材の製造方法において、基材表面への撥水撥油層の形成は、物品を構成する基材に対して行ってもよく、物品を構成する前の部材としての基材に対して行ってもよい。前者の場合、上記製造方法により、

物品と撥水撥油剤から後述の撥水撥油層付き物品が製造される。

[0137] ドライコーティング法に用いられる化合物（１）を含む撥水撥油剤としては、ドライコーティング法において化合物（１）とともに基材表面に堆積しうる他の成分を有していてもよい。そのような他の成分としては、前記本発明の組成物における液状媒体を除き、本発明の組成物において化合物（１）とともに含まれてもよいとして挙げた、化合物（１）以外の含フッ素エーテル化合物等が挙げられる。撥水撥油剤が化合物（１）以外の含フッ素エーテル化合物を含む場合、撥水撥油剤中の化合物（１）とそれ以外の含フッ素エーテル化合物との相対的な割合は、本発明の組成物における割合と同様であることが好ましい。撥水撥油剤がさらに化合物（１）以外の含フッ素エーテル化合物以外の他の成分を含む場合も同様である。

ドライコーティング法の具体例としては、真空蒸着法、ＣＶＤ法、スパッタリング法が挙げられる。これらの中でも、化合物（１）の分解を抑える点、および、装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好適である。

[0138] 本発明の組成物を用いたウェットコーティング法におけるウェットコーティング法の具体例としては、スピンコート法、ワイプコート法、スプレーコート法、スキージーコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、フローコート法、ロールコート法、キャスト法、ラングミュア・ブロジェット法、グラビアコート法が挙げられる。

[0139] 撥水撥油層が形成される基材としては、撥水撥油層が形成される面が金属面または樹脂表面である基材が好ましく、金属面である基材が特に好ましい。撥水撥油層が形成される面が金属面である基材としては、金属材料からなる基材であってもよく、樹脂、ガラス、セラミックス等の非金属材料からなる本体の表面に金属層を有する複合基材であってもよい。金属材料からなる基材の場合も同様に、金属本体の表面に本体とは異なる金属からなる金属層を有する複合金属基材であってもよい。

基材表面の金属層としては、メッキ、蒸着等による基材本体表面における金属薄層の形成、基材本体表面への金属フィルムの積層、等により形成され

た金属層が好ましい。金属層は多層構造であってもよいが、撥水撥油層が形成される面とは撥水撥油層と接する最外層を意味する。また、基材本体と最外層である金属層との間には、両者の接合強度向上等の目的で設けられた、両者とは異なる材料からなる中間層が存在していてもよい。

基材表面の金属面は、基材表面の全面であってもよく、一部の面であってもよい。たとえば、シート状基材の場合、シート片面の全面が金属面であってもよく、片面の一部が金属面であってもよい。基材本体が非金属材料からなる場合、通常、金属層が存在する金属面に撥水撥油層が形成される。

[0140] 基材において撥水撥油層が形成される面が金属面である場合、金属面を構成する金属材料としては、金、銀および銅からなる群から選択される少なくとも１種の金属を含む金属材料が好ましい。具体的には、それら金属の単体、それらの金属の２種以上の合金、それら金属の少なくとも１種とそれら金属以外の金属との合金、等が挙げられる。撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、金属表面の金属材料としては、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、金を含む金属材料であることが好ましく、さらに意匠性が高い点から、金属単体または金合金であることがより好ましい。

基材本体の材料や金属表面以外の基材表面を構成する材料が非金属材料である場合、その非金属材料としては樹脂、ガラス、サファイア、セラミック、石、および、これらの複合材料が挙げられる。ガラスは化学強化されていてもよい。

[0141] 撥水撥油層が形成される面が樹脂面である基材としては、樹脂材料からなる基材であってもよく、ガラス、セラミックス、金属等の非樹脂材料からなる本体の表面に樹脂層を有する複合基材であってもよい。樹脂材料からなる基材の場合も同様に、樹脂材料からなる本体の表面に本体とは異なる樹脂からなる樹脂層を有する基材であってもよい。

[0142] 基材としては、人の手指で持つことがある物品（たとえば、スタイラス）、操作時に人の手指を接触させて使用することがある物品（たとえば、タッチパネル）等の、人の皮膚が接触する表面を有する基材が特に好適である。

この場合、基材の、少なくとも人の皮膚が接触する表面に、撥水撥油層が形成される。撥水撥油層が形成される基材表面は、前記のように金属表面であることが好ましい。

具体的には、タッチパネル用基材およびディスプレイ基材が好ましく、タッチパネル用基材が特に好ましい。タッチパネル用基材は、透光性を有するのが好ましい。「透光性を有する」とは、ＪＩＳ　Ｒ３１０６：１９９８（ＩＳＯ　９０５０：１９９０）に準じた垂直入射型可視光透過率が２５％以上であるのを意味する。タッチパネル用基材の材料としては、ガラスまたは透明樹脂であることが好ましい。

また、基材としては、携帯電話（たとえば、スマートフォン）、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン等の機器における外装部分（表示部を除く）を構成する、本体がガラスまたは樹脂フィルムからなる基材も好ましい。

[0143] 基材表面に形成された撥水撥油層の厚みは、１～１００ｎｍが好ましく、１～５０ｎｍが特に好ましい。撥水撥油層の厚みが下限値以上であれば、撥水撥油層による効果が充分に得られる。撥水撥油層の厚みが上記上限値以下であれば、利用効率が高い。

本発明においては、薄膜解析用Ｘ線回折計で得られた厚さを、撥水撥油層の厚さと定義する。撥水撥油層の厚さは、薄膜解析用Ｘ線回折計（ＲＩＧＡＫＵ社製ＡＴＸ－Ｇ）を用いて、Ｘ線反射率法によって反射Ｘ線の干渉パターンを得て、該干渉パターンの振動周期から算出できる。

[0144] 撥水撥油層は、基材の表面上に直接形成されてもよいし、基材の表面に形成された他の膜を介して基材上に形成されてもよい。上記他の膜の具体例としては、国際公開第２０１１／０１６４５８号の段落００８９～００９５に記載の化合物やSiO_2等で基材を下地処理して、基材の表面に形成される下地膜が挙げられる。

[0145] ［撥水撥油層付き物品］

本発明の撥水撥油層付き物品は、金属表面を有する基材と、前記基材の金属表面上に、化合物（１）または前記本発明の組成物から形成されてなる撥

水撥油層と、を有する。

撥水撥油層付き物品は、前記のように物品表面の金属面（すなわち、物品を構成する基材の金属面）に撥水撥油層を形成することにより、または、物品を構成する前の部材としての撥水撥油層付き基材を用いて物品を構成することにより、得ることができる。

物品としては、前記のように、タッチパネル、ディスプレイ、携帯電話（たとえば、スマートフォン）、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン、スタイラス等が挙げられる。

実施例

[0146] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例１、例２および例４～７は実施例であり、例３は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。なお、後述する表中における各成分の配合量は、質量基準を示す。

[0147] ［評価方法］

（水接触角）

撥水撥油層の表面に置いた、約２μＬの蒸留水の接触角を、接触角測定装置（協和界面科学社製ＤＭ－７０１）を用いて２０℃で測定した。撥水撥油層の表面における異なる３箇所で測定を行い、その平均値を算出して、初期接触角とした。接触角の算出には２θ法を用いた。

[0148] （耐摩擦性）

撥水撥油層の表面を、フッ素系有機溶媒（ＡＧＣ社製、アサヒクリン　ＡＥ３０００）をしみ込ませたベンコットで２０回払拭した後、エタノールをしみ込ませたベンコットで２０回払拭した。その後、上述の方法にて、撥水撥油層の水接触角（摩擦試験後の水接触角）を測定した。

摩擦試験後の水接触角の低下が小さいほど、撥水撥油層の耐摩擦性に優れる。

[0149] ［合成例１（化合物（１－１Ａ）の合成）］

国際公開第２０１７／０３８８３０号の例１１－２に記載の方法にしたがい、下記の化合物（１－１Ｘ）を得た。

$CF_3-(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_n(OCF_2CF_2)-OCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-C(CH_2CH=CH_2)_3$

単位数ｎの平均値：１３、化合物（１－１Ｘ）のＭｎ：４８００。

[0150] 容量５０ｍＬのナスフラスコ内に、化合物（１－１Ｘ）の５．０ｇ、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンの５．０ｇを入れ、アゾビスイソブチロニトリルの０．０５ｇ、（３－メルカプトプロピル）トリメトキシシランの１．０ｇ加え攪拌しつつ６５℃まで昇温した。１４時間後、有機層を減圧留去した。ＡＣ－６０００に溶解させてフィルタろ過してろ液を得た後、溶媒を留去して、化合物（１－１Ａ）の４．７ｇ（収率８３％）を得た。

$CF_3-(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_n(OCF_2CF_2)-OCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-C[CH_2CH_2CH_2-S-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3]_3$　（１－１Ａ）

単位数ｎの平均値：１３、化合物（１－１Ａ）のＭｎ：５４００。

[0151] ［合成例２（化合物（１－１Ｂ）の合成）］

容量５０ｍＬのナスフラスコ内に、上記化合物（１－１Ｘ）の５ｇ、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンの５．０ｇを入れ、アゾビスイソブチロニトリルの０．０５ｇ、１，２－エタンジチオールの１．５ｇ加え攪拌しつつ６５℃まで昇温した。１４時間後、有機層を減圧留去した。ＡＣ－６０００に溶解させてフィルタろ過してろ液を得た後、溶媒を留去して、化合物（１－１Ｂ）の４．０ｇ（収率７５％）を得た。

$CF_3-(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_n(OCF_2CF_2)-OCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-C(CH_2CH_2CH_2-S-CH_2CH_2SH)_3$　（１－１Ｂ）

単位数ｘ３の平均値：１３、化合物（１－１Ｂ）のＭｎ：５１００。

[0152] ［合成例３（化合物（Ｘ１）の合成）］

国際公開第２０１７／０３８８３０号の例１１に記載の方法にしたがい、化合物（Ｘ１）を得た。

$CF_3-(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_n(OCF_2CF_2)-O$

$CF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-C[CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3]_3$　（Ｘ１）

単位数ｎの平均値：１３、化合物（Ｘ１）のＭｎ：５，４００。

[0153] ［合成例４（化合物（１－１Ｃ）の合成）］

化合物（１－１Ｘ）の１．０ｇに対し、ＡＣ２０００（ＡＧＣ株式会社製）の１．１ｇ、アゾビスイソブチロニトリルの０．０３ｇ、チオ酢酸の０．１１ｇを添加し、８０℃にて１４時間攪拌した。メタノールの１０ｍＬで洗浄後、更にメタノール、１Ｍ塩酸水溶液、ＡＣ２０００をそれぞれ１ｇ加え、ＡＣ２０００にて抽出操作を行った。その後、カラムクロマトグラフィーにて精製を行い、化合物（１－１Ｃ）の０．５ｇを得た。

$CF_3-(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_n-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-C(CH_2CH_2CH_2-S-CO-CH_3)_3$　（１－１Ｃ）

単位数ｎの平均値：１３、化合物（１－１Ｃ）のＭｎ：５，０００。

[0154] ［合成例５（化合物（１－１Ｄ）の合成）］

化合物（１－１Ｃ）の０．５ｇに対し、ＡＣ２０００の５ｇ、メタノールの５ｇを加え、トリブチルホスフィンの２．０ｇを加えた。炭酸カリウムの０．７５ｇを加え、６時間室温にて攪拌した。その後、１Ｍ塩酸水溶液を酸性になるまで加え、ＡＣ２０００にて抽出後、ジクロロメタンにて洗浄した。得られた混合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物（１－１Ｄ）の０．１６ｇを得た。

$CF_3-(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_n-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-C(CH_2CH_2CH_2-SH)_3$

（１－１Ｄ）

単位数ｎの平均値：１３、化合物（１－１Ｄ）のＭｎ：４，８００。

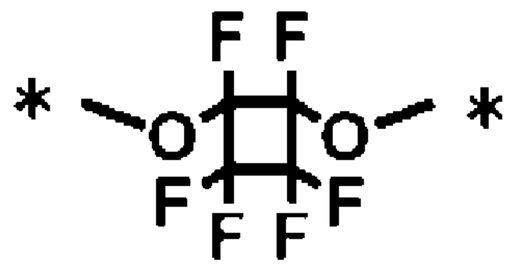
[0155] ［合成例６（化合物（１－２Ａ）の合成）］

以下の化合物（Ｘ２）を国際公報第２０２０／１６２３７１号の例１の記載の方法に従って合成した。

（ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＨ$_2$）$_3$－Ｃ－ＣＨ$_2$－ＨＮ（Ｏ）Ｃ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_m$－ＸＦ－（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_n$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－Ｃ（Ｏ）ＮＨ－ＣＨ$_2$－Ｃ（ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$）$_3$

上記式中のＸＦは、以下の構造を表す。＊は、結合位置を表す。

[0156] [化58]



単位数ｍ＋ｎの平均値：１０。

化合物（Ｘ２）の１．０ｇに対し、ＡＣ２０００（ＡＧＣ株式会社製）の１．１ｇ、アゾビスイソブチロニトリルの０．０１ｇ、チオ酢酸の０．２１ｇを添加し、８０℃にて１３時間攪拌した。ジクロロメタンの１０ｍＬで洗浄後、カラムクロマトグラフィーにて精製を行い、化合物（１－２Ａ）の０．７ｇを得た。

（ＣＨ$_3$－Ｃ（Ｏ）Ｓ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_3$－Ｃ－ＣＨ$_2$－ＨＮ（Ｏ）Ｃ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_m$－ＸＦ－（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_n$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－Ｃ（Ｏ）ＮＨ－ＣＨ$_2$－Ｃ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－Ｓ－Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_3$）$_3$　（１－２Ａ）

単位数ｍ＋ｎの平均値：１０、化合物（１－２Ａ）のＭｎ：４，２００。

[0157] ［合成例７（化合物（１－２Ｂ）の合成）］

化合物（１－２Ａ）の１．８ｇに対し、ＡＣ２０００の５ｇ、メタノールの４ｇ、トリブチルホスフィンの２ｇを添加した。その後、炭酸カリウムの０．８ｇを加え、室温にて１．５時間攪拌した。ジクロロメタンの１０ｍＬで洗浄後、カラムクロマトグラフィーにて精製を行い、化合物（１－２Ｂ）の０．５ｇを得た。

（ＨＳ－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_3$－Ｃ－ＣＨ$_2$－ＨＮ（Ｏ）Ｃ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｃ

$F_2O-CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2O)_m-XF-(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_n-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-C(CH_2CH_2CH_2-SH)_3$ （１－２Ｂ）

単位数ｍ＋ｎの平均値：１０、化合物（１－２Ｂ）のＭｎ：４，２００。

[0158] ［例１］

真空蒸着装置（アルバック機工社製ＶＴＲ－３５０Ｍ）内のモリブデン製ボートに蒸着源として化合物（１－１Ａ）の０．１６ｇを配置した。

真空蒸着装置内に下記基材１を配置し、真空蒸着装置内を５×１０$^{-3}$Ｐａ以下の圧力になるまで排気した。上記ボードを約１０００℃になるまで加熱し、基材１の表面に化合物（１－１Ａ）を真空蒸着させて、化合物（１－１Ａ）の厚さが約１５ｎｍになった時点で成膜を終了した。化合物（１－１Ａ）が堆積して、基材、撥水撥油層がこの順に積層された評価サンプル（撥水撥油層付き物品）を得た。評価サンプルの評価結果を表１に示す。

基材１：ガラスの表面がクロム（膜厚５０～６０ｎｍ）および金（膜厚２００ｎｍ）の順にコーティングされており、最表面に金が配置された基材（直径２５ｍｍ、厚み５ｍｍ）。

[0159] ［例２］

化合物（１－１Ａ）の代わりに化合物（１－１Ｂ）を用いた以外は、例１と同様にして、例２の評価サンプル（撥水撥油層付き物品）を得た。評価サンプルの評価結果を表１に示す。

[0160] ［例３］

真空蒸着装置（アルバック機工社製ＶＴＲ－３５０Ｍ）内の銅製ハースに蒸着源として酸化ケイ素の３０ｇを配置し、モリブデン製ボートに蒸着源として化合物（Ｘ１）の０．１６ｇを配置した。

真空蒸着装置内に上記基材１を配置し、真空蒸着装置内を５×１０$^{-3}$Ｐａ以下の圧力になるまで排気した。上記ハースを約２０００℃になるまで加熱し、基材の表面に酸化ケイ素を真空蒸着させ、厚さ約２０ｎｍの酸化ケイ素

層を有する酸化ケイ素層付き基材を製造した。続いて、上記ボードを約１００℃になるまで加熱し、酸化ケイ素層の表面に組成物中の化合物（Ｘ１）を真空蒸着させて、酸化ケイ素層上の膜の厚さが約１５ｎｍになった時点で成膜を終了した。化合物（Ｘ１）が堆積した物品を、１４０℃で３０分間加熱処理し、基材、酸化ケイ素層および撥水撥油層がこの順に積層された評価サンプル（撥水撥油層付き物品）を得た。評価サンプルの評価結果を表１に示す。

[0161] ［例４～７］

化合物（１－１Ａ）の代わりに表１の化合物を用いた以外は、例１と同様にして、例４～７の評価サンプル（撥水撥油層付き物品）を得た。評価サンプルの評価結果を表１に示す。

[0162] [表1]

	含フッ素エーテル化合物の種類	水接触角（度）	
		初期	摩擦試験後
例1	1-1A	114	110
例2	1-1B	110	105
例3	X1	113	84
例4	1-1C	117	112
例5	1-1D	117	112
例6	1-2A	102	93
例7	1-2B	117	113

[0163] 表１に示す通り、化合物（１－１）および化合物（１－２）を用いれば、耐摩擦性に優れた撥水撥油層を形成できることが確認できた。

[0164] 本発明の撥水撥油層付き物品は、撥水撥油性の付与が求められている各種の用途に用いることができる。たとえば、タッチパネル等の表示入力装置、透明なガラス製または透明なプラスチック製部材、メガネ用等のレンズ、キッチン用防汚部材、電子機器、熱交換器、電池等の撥水防湿部材や防汚部材、トイレタリー用防汚部材、導通しながら撥液が必要な部材、熱交換機の撥水・防水・滑水用部材、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦用部材等に用いることができる。より具体的な使用例としては、ディスプレイの前面

保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板、またはそれらの表面に反射防止膜処理を施したもの、携帯電話（たとえば、スマートフォン）、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン等の機器のタッチパネルシートやタッチパネルディスプレイ等の人の指または手のひらで画面上の操作を行う表示入力装置を有する各種機器（たとえば、表示部等に使用するガラスまたはフィルム、ならびに、表示部以外の外装部分に使用するガラスまたはフィルム）が挙げられる。上記以外にも、トイレ、風呂、洗面所、キッチン等の水周りの装飾建材、配線板用防水部材、熱交換機の撥水・防水・滑水用部材、太陽電池の撥水部材、プリント配線板の防水・撥水用部材、電子機器筐体や電子部品用の防水・撥水用部材、送電線の絶縁性向上用部材、各種フィルタの防水・撥水用部材、電波吸収材や吸音材の防水用部材、風呂、厨房機器、トイレタリー用等の防汚部材、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦用部材、機械部品、真空機器部品、ベアリング部品、自動車等の輸送機器用部品、工具等の表面保護用部材が挙げられる。

なお、２０１９年１２月１３日に出願された日本特許出願２０１９－２２５３３４号および２０２０年９月１日に出願された日本特許出願２０２０－１４６６２１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] 式（１－１）で表されることを特徴とする、含フッ素エーテル化合物。

$$[R^f-(OX)_m-O-]_{j1}Y^1-Z^1[-L^1-S-R^{11}]_{g11}[R^{12}]_{g12} \quad (1-1)$$

式（１－１）において、

R^fは、ペルフルオロアルキル基であり、

Ｘは、１個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基であり、

ｍは、２以上の整数であり、

Y^1は、単結合または（ｊ１＋１）価の連結基であり、

Z^1は、（ｇ１１＋ｇ１２＋１）価の連結基であり、

L^1は、単結合または２価の連結基であり、

R^{11}は、水素原子または１価の置換基であり、

R^{12}は、１価の置換基であり、

ｊ１は、１以上の整数であり、

ｇ１１は、２以上の整数であり、

ｇ１２は、０以上の整数である。

[請求項2] 前記式（１－１）中のｇ１１が３以上の整数である、請求項１に記載の含フッ素エーテル化合物。

[請求項3] 式（１－２）で表されることを特徴とする、含フッ素エーテル化合物。

$$[R^{21}]_{g21}[R^{22}-S-L^{21}-]_{g22}Z^{21}-Y^{21}-(OX)_m-O-Y^{22}-Z^{22}[-L^{22}-S-R^{23}]_{g23}[R^{24}]_{g24} \quad (1-2)$$

式（１－２）において、

R^{21}およびR^{24}はそれぞれ独立に、１価の置換基であり、

R^{22}およびR^{23}はそれぞれ独立に、水素原子または１価の置換基

であり、

L^{21}およびL^{22}はそれぞれ独立に、単結合または２価の連結基であり、

Z^{21}は、（ｇ２１＋ｇ２２＋１）価の連結基であり、

Z^{22}は、（ｇ２３＋ｇ２４＋１）価の連結基であり、

Y^{21}およびY^{22}はそれぞれ独立に、単結合または２価の連結基であり、

Ｘは、１個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基であり、

ｍは、２以上の整数であり、

ｇ２１およびｇ２４はそれぞれ独立に、０以上の整数であり、

ｇ２２およびｇ２３はそれぞれ独立に、２以上の整数である。

ただし、Y^{21}およびY^{22}はいずれも、２個以上のエステル結合を含まない。

[請求項4] 前記式（１－２）中のｇ２２およびｇ２３がいずれも３以上の整数である、請求項３に記載の含フッ素エーテル化合物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の含フッ素エーテル化合物と液状媒体を含むことを特徴とする、組成物。

[請求項6] 請求項１～４のいずれか１項に記載の含フッ素エーテル化合物または請求項５に記載の組成物からなる、撥水撥油剤。

[請求項7] 金属表面を有する基材の該金属面に撥水撥油層を形成するための、請求項６に記載の撥水撥油剤。

[請求項8] 前記金属面が、金、銀および銅からなる群から選択される少なくとも１種の金属を含む金属面である、請求項７に記載の撥水撥油剤。

[請求項9] 請求項１～４のいずれか１項に記載の含フッ素エーテル化合物を用いたドライコーティング法によって基材の表面を処理して、前記基材表面に撥水撥油層を形成することを特徴とする撥水撥油層付き基材の製造方法。

[請求項10] 請求項５に記載の組成物を用いたウェットコーティング法によって基材の表面に前記組成物を塗布し、乾燥させて、前記基材表面に撥水撥油層を形成することを特徴とする撥水撥油層付き基材の製造方法。

[請求項11] 金属表面を有する基材と、前記基材の金属表面上に、請求項１～４のいずれか１項に記載の含フッ素エーテル化合物または請求項５に記載の組成物から形成されてなる撥水撥油層と、を有することを特徴とする、撥水撥油層付き物品。

[請求項12] 前記金属表面を有する基材が、金、銀および銅からなる群から選択される少なくとも１種を含む金属からなる表面を有する基材である、請求項１１に記載の撥水撥油層付き物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/045524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G 65/326(2006.01)i; C08G 65/334(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i
FI: C08G65/326; C08G65/334; C08L71/00 Z; C09K3/18 104; C09K3/18 102; C09K3/18 103; C09K3/00 R

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)
C08G65/326; C08G65/334; C09K3/00; C09K3/18; C08L71/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X	YAZDI, Ali V. et al, "Design of highly CO2-soluble chelating agents for carbon dioxide extraction of heavy metals", Journal of Materials Research, 1995, vol. 10, no. 3, pp. 530-537, fig. 1, 3, fig. 1, 3, page 532, 4. Synthesis of fluoroether dithiol	1, 5
A	JP 5-112523 A (CIBA-GEIGY AKTIENGESELLSCHAFT) 07 May 1993 (1993-05-07) entire text	1-12
A	JP 11-349819 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 21 December 1999 (1999-12-21) entire text	1-12
A	JP 50-114497 A (CIBA-GEIGY AKTIENGESELLSCHAFT) 08 September 1975 (1975-09-08) entire text	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 February 2021 (09.02.2021)	22 February 2021 (22.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/045524

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 2-97586 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INCORPORATED) 10 April 1990 (1990-04-10) entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/045524

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 5-112523 A	07 May 1993	US 5145996 A entire text EP 501915 A1 AU 1120392 A CA 2061678 A BR 9200625 A PT 96007 A	
JP 11-349819 A	21 Dec. 1999	(Family: none)	
JP 50-114497 A	08 Sep. 1975	US 3935277 A entire text GB 1493874 A DE 2503872 A FR 2259819 A CH 605720 A BR 7500677 A	
JP 2-97586 A	10 Apr. 1990	US 4898981 A entire text EP 348350 A1 CA 1338174 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/045524

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 65/326(2006.01)i; C08G 65/334(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i
FI: C08G65/326; C08G65/334; C08L71/00 Z; C09K3/18 104; C09K3/18 102; C09K3/18 103; C09K3/00 R

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））

C08G65/326; C08G65/334; C09K3/00; C09K3/18; C08L71/00

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

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	YAZDI Ali V et al, Design of highly CO2-soluble chelating agents for carbon dioxide extraction of heavy metals, Journal of Materials Research, 1995, Vol.10 No.3, P.530-537, Fig.1 and Fig.3 図１及び３、５３２頁４．フルオロエーテルジチオールの合成	1,5
A	JP 5-112523 A (チバ－ガイギー アクチエンゲゼルシヤフト) 07.05.1993 (1993-05-07) 文献全体	1-12
A	JP 11-349819 A (松下電器産業株式会社) 21.12.1999 (1999-12-21) 文献全体	1-12
A	JP 50-114497 A (チバ・ガイギー　アクチエンゲゼルシヤフト) 08.09.1975 (1975-09-08) 文献全体	1-12
A	JP 2-97586 A (チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド) 10.04.1990 (1990-04-10) 文献全体	1-12

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
09.02.2021	22.02.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
堀　洋樹 4J 3034
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/045524

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 5-112523 A	07.05.1993	US 5145996 A 文献全体 EP 501915 A1 AU 1120392 A CA 2061678 A BR 9200625 A PT 96007 A	
JP 11-349819 A	21.12.1999	（ファミリーなし）	
JP 50-114497 A	08.09.1975	US 3935277 A 文献全体 GB 1493874 A DE 2503872 A FR 2259819 A CH 605720 A BR 7500677 A	
JP 2-97586 A	10.04.1990	US 4898981 A 文献全体 EP 348350 A1 CA 1338174 A	