

(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7月1日(01.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/131960 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 5/16 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)
C09K 3/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/046948

(22) 国際出願日: 2020年12月16日(16.12.2020)

(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 2019-235862 2019年12月26日(26.12.2019) JP

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

(72) 発明者: 大野 光 (ONO Hikaru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊 弘毅 (WATANABE Koki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目

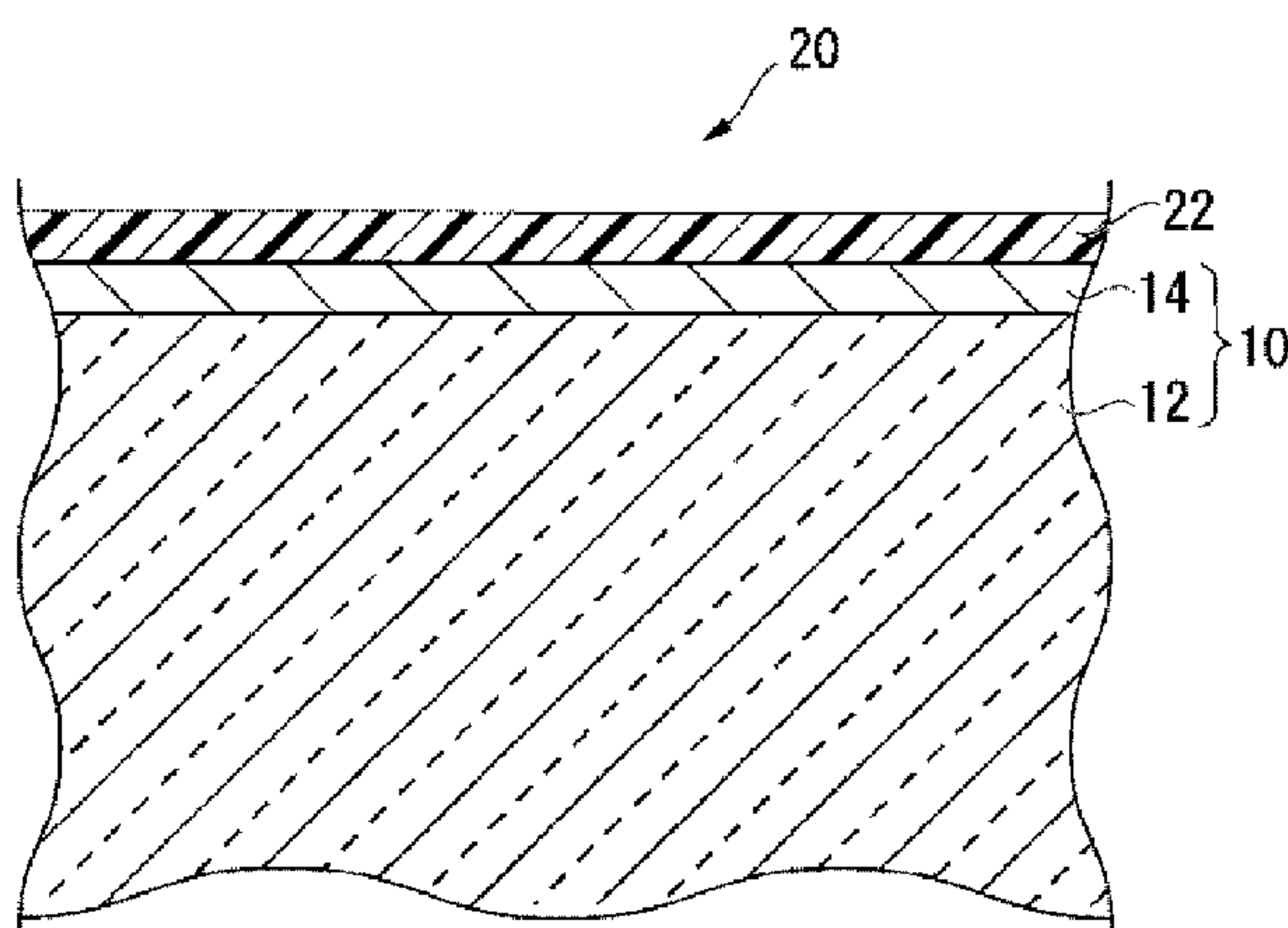
5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 青山元志 (AOYAMA Motoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 高下 隆太 (TAKASHITA Ryuta); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 家入 健 (IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目3番8 アサヒビルディング5階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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,

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING ETHER COMPOUND, SURFACE TREATMENT AGENT, FLUORINE-CONTAINING ETHER COMPOSITION, COATING LIQUID, ARTICLE, AND MANUFACTURING METHOD FOR ARTICLE

(54) 発明の名称: 含フッ素エーテル化合物、表面処理剤、含フッ素エーテル組成物、コーティング液、物品、及び物品の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a fluorine-containing ether compound, a fluorine-containing ether composition, and a coating liquid that are capable of forming a surface layer having excellent durability; an article having a surface layer that has excellent durability and that can maintain water and oil repellency, lubricity, and fingerprint removability for a long period of time; and a manufacturing method for said article. The present invention provides a fluorine-containing ether compound having: a polyfluoropolyether chain; a reactive silyl group; and a linking group that contains a group represented by *-O-C(=O)-** and that links the polyfluoropolyether chain, which is positioned on the * side, and the reactive silyl group, which is positioned on the ** side.

[続葉有]

WO 2021/131960 A1



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,
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)）

(57) 要約：耐久性に優れた表面層を形成できる含フッ素エーテル化合物、含フッ素エーテル組成物及びコーティング液、耐久性に優れ、撥水撥油性、潤滑性、指紋汚れ除去性を長期間維持できる表面層を有する物品及びその製造方法を提供する。ポリフルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、*－O－C(＝O)－**で表される基を含み、*側に配置された前記ポリフルオロポリエーテル鎖と、**側に配置された前記反応性シリル基とを連結する連結基と、を有する含フッ素エーテル化合物である。

明 細 書

発明の名称：

含フッ素エーテル化合物、表面処理剤、含フッ素エーテル組成物、コーティング液、物品、及び物品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素エーテル化合物、表面処理剤、含フッ素エーテル組成物、コーティング液、物品、及び物品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] フルオロポリエーテル鎖と加水分解性シリル基とを有する含フッ素エーテル化合物は、基材の表面に優れた撥水撥油性、耐摩擦性、低指紋付着性、指紋汚れ除去性及び潤滑性を付与できるとして注目されている。当該含フッ素エーテル化合物はこれらの性質を示す表面層を基材の表面に形成できるため、表面処理剤に好適に用いられる。

[0003] 例えば特許文献 1 では、指紋汚れ除去性に優れ、耐久性のある表面層を基材の表面に形成できる含フッ素エーテル化合物として、ペルフルオロポリエーテル鎖と加水分解性シリル基とを有する含フッ素エーテル化合物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第 2 0 1 7 / 0 3 8 8 3 2 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献 1 に記載の含フッ素エーテル化合物等は高い摩耗耐久性を有するとされている。しかしながら、更なる耐摩耗耐久性の需要が高まっており、より優れた耐摩耗性を発現する表面処理剤が求められている。

[0006] 本発明は、耐久性に優れた表面層を形成できる含フッ素エーテル化合物、

表面処理剤、含フッ素エーテル組成物及びコーティング液、耐久性に優れ、撥水撥油性、潤滑性、指紋汚れ除去性を長期間維持できる表面層を有する物品及びその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下 [1] ～ [9] の構成を有する含フッ素化合物及びその製造方法、表面処理剤、含フッ素化合物含有組成物、コーティング液、物品及びその製造方法を提供する。

[1] ポリフルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、

$*-O-C(=O)-**$ で表される基を含み、*側に配置された前記ポリフルオロポリエーテル鎖と、**側に配置された前記反応性シリル基とを連結する連結基と、

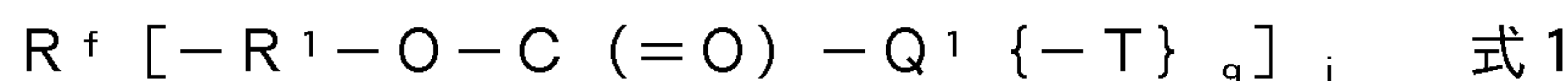
を有する含フッ素エーテル化合物。

[2] 前記連結基が、 $*-R^1-O-C(=O)-**$ で表される基を含む、[1] に記載の含フッ素エーテル化合物。

ただし、

R^1 は、置換基（フッ素原子を除く）を有してもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基である。

[3] 下式 1 で表される、含フッ素エーテル化合物。



ただし、

R^f は、 R^1 と結合する炭素原子に少なくとも 1 つのフッ素原子が結合しているポリフルオロポリエーテル鎖であり、

R^1 は、置換基（フッ素原子を除く）を有してもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基であって、当該複数ある R^1 は同一であっても異なってもよく、

Q^1 は $(g+1)$ 価の有機基であって、式 1 中の $-O-C(=O)-$ と結合する炭素原子又は窒素原子を有し、 Q^1 が複数ある場合、当該複数ある Q^1 は同一であっても異なってもよく、

T は、 $-Si(R)_{3-a}(L)_a$ であり、 T を 2 以上有する場合、2 以上の

Tは同一であっても異なってもよく、

Rは、アルキル基であり、

Lは、加水分解性基又は水酸基であり、Tにおける2以上のLは同一であっても異なってもよく、

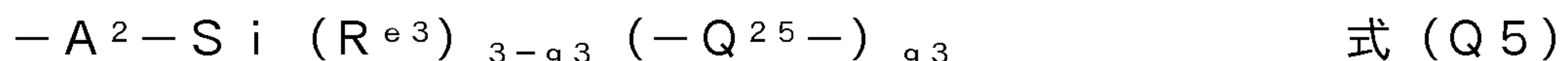
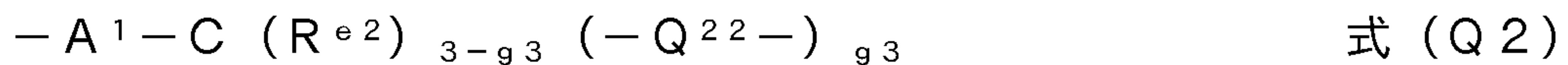
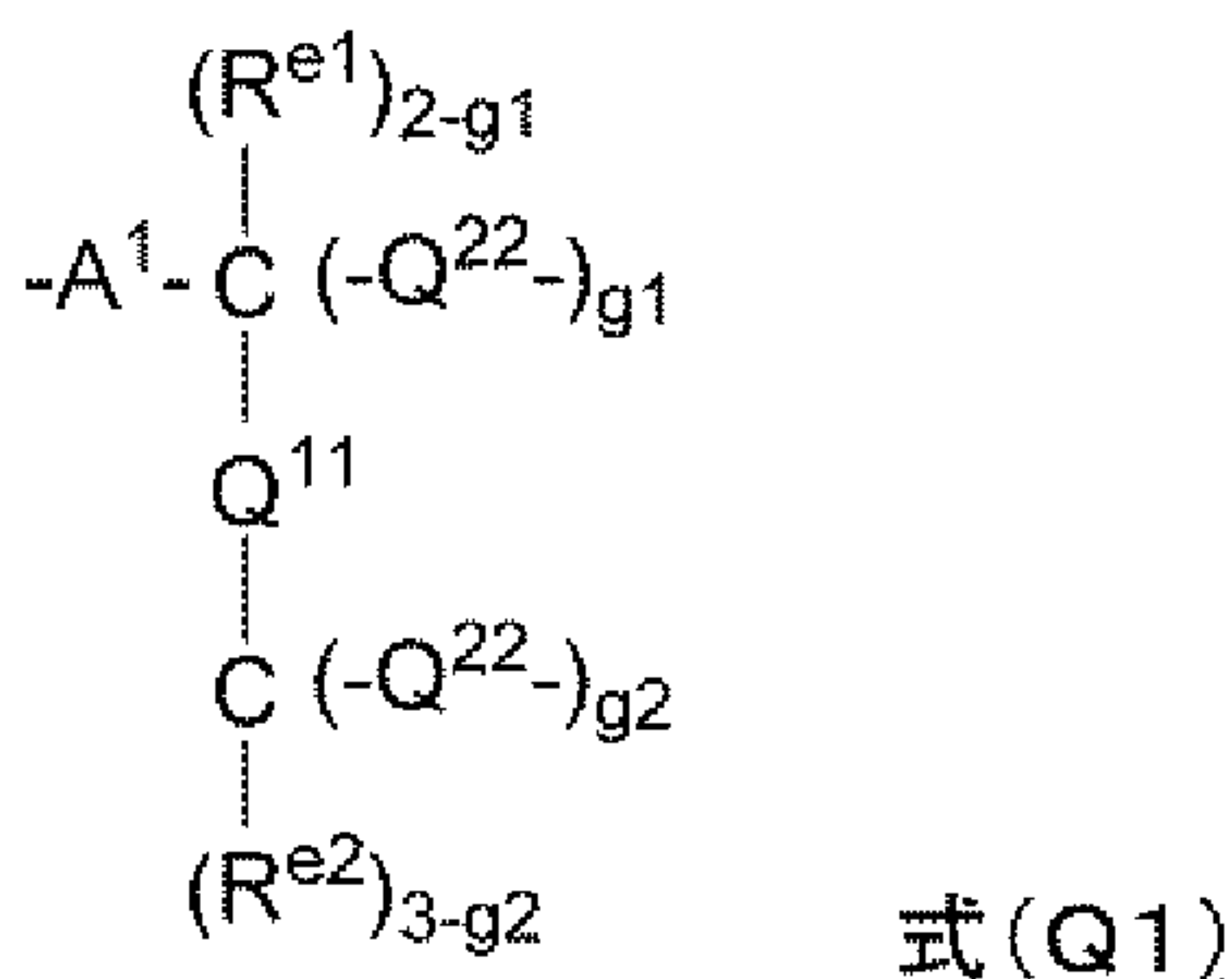
aは、2又は3であり、

gは、1以上の整数であり、gが複数ある場合、当該複数あるgは同一であっても異なってもよく、

jは、1又は2である。

[4] 前記Q¹が下式(Q1)～(Q7)のいずれかで表される、[3]に記載の含フッ素エーテル化合物。

[化1]



ただし、式(Q1)～式(Q7)においては、A¹、A²又はA³側が式1中の-O-C(=O)-と接続し、Q²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵又はQ²⁶側がTに接続し、

A¹は、単結合、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR^{e6}、-C(O)-、-NR^{e6}又は-O-を有する基であり、

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

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

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

Q^{22} は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基、アルキレン基のTに接続しない側の末端に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有しかつTに接続しない側の末端に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、 Q^1 が Q^{22} を2以上有する場合、2以上の Q^{22} は同一であっても異なってもよく、

Q^{23} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、2個の Q^{23} は同一であっても異なってもよく、

Q^{24} は、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が炭素原子の場合、 Q^{22} であり、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が窒素原子の場合、 Q^{23} であり、 Q^1 が Q^{24} を2以上有する場合、2以上の Q^{24} は同一であっても異なってもよく、

Q^{25} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、 Q^1 が Q^{25} を2以上有する場合、2以上の Q^{25} は同一であっても異なってもよく、

Q^{26} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原

子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、

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

R^{e1} は、水素原子又はアルキル基であり、 Q^1 が R^{e1} を 2 以上有する場合、2 以上の R^{e1} は同一であっても異なってもよく、

R^{e2} は、水素原子、水酸基、アルキル基又はアシルオキシ基であり、

R^{e3} は、アルキル基であり、

R^{e6} は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基又はフェニル基であり、

g_1 は 0～3 の整数であり、 g_2 は 0～3 の整数であって、 $g_1 + g_2$ は 1～6 の整数であり、

g_3 は、1～3 の整数であり、

g_4 は、1 以上の整数であり、

g_5 は、0～3 の整数である。

[5] [1]～[4] のいずれかの含フッ素エーテル化合物を含む、表面処理剤。

[6] [1]～[4] のいずれかの含フッ素エーテル化合物の 1 種以上と、他の含フッ素エーテル化合物とを含有する、含フッ素エーテル組成物。

[7] [1]～[4] のいずれかの含フッ素エーテル化合物又は [6] の含フッ素エーテル組成物と、

液状媒体と、を含有するコーティング液。

[8] [1]～[4] のいずれかの含フッ素エーテル化合物又は [1]～[4] のいずれかの含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を有する、物品。

[9] [1]～[4] のいずれかの記載の含フッ素エーテル化合物、[6] の含フッ素エーテル組成物、又は [6] のコーティング液を用いて、ドライコーティング法又はウェットコーティング法により、表面層を形成する、

物品の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明により、耐久性に優れた表面層を形成できる含フッ素エーテル化合物、表面処理剤、含フッ素エーテル組成物及びコーティング液、耐久性に優れ、撥水撥油性、潤滑性、指紋汚れ除去性を長期間維持できる表面層を有する物品及びその製造方法が提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の物品の一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書における以下の用語の意味は、以下の通りである。

本明細書において、式 1 A で表される化合物を化合物 1 A と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

また、式 g 1 a で表される基を基 g 1 a と記す。他の式で表される基も同様に記す。

「オキシフルオロ（シクロ）アルキレン」とは、オキシフルオロアルキレンとオキシフルオロシクロアルキレンとの総称である。

「反応性シリル基」とは、加水分解性シリル基及びシラノール基（S i - O H）の総称である。

「加水分解性シリル基」とは、加水分解反応してシラノール基を形成し得る基を意味する。

「表面層」とは、基材の表面に形成される層を意味する。

含フッ素エーテル化合物が、ポリフルオロポリエーテル鎖の鎖長が異なる複数の含フッ素エーテル化合物の混合物である場合、ポリフルオロポリエーテル鎖の「分子量」は、 ^1H -NMR 及び ^{19}F -NMR によって、末端基を基準にしてオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位の数（平均値）を求めて算出される数平均分子量である。

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

[0011] [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（以下、「本化合物」とも記す。）は、ポリフルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、 $*-O-C(=O)-**$ で表される基を含む連結基を有し、当該連結基を介して*側に配置された前記ポリフルオロポリエーテル鎖と、**側に配置された前記反応性シリル基とを連結した構造を有することを特徴とする。

[0012] 本化合物は、ポリフルオロポリエーテル鎖を有する。ポリフルオロポリエーテル鎖を有する本化合物は、表面層の指紋汚れ除去性に優れる。

本化合物は、連結基に含まれるエステル結合の酸素原子が、ポリフルオロポリエーテル鎖側に配置されることで、当該エステル部分の加水分解反応が抑制され、化学的な安定性に優れた化合物となる。

[0013] ポリフルオロポリエーテル鎖は、2以上のオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位を有する基である。ポリフルオロポリエーテル鎖としては、例えば、後述する式1における R^{f1} が挙げられる。ポリフルオロポリエーテル鎖としては、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、ペルフルオロポリエーテル鎖が好ましい。

[0014] 本発明におけるポリフルオロポリエーテル鎖は、ヘテロ原子を有していてもよい含フッ素環構造を有していてもよい。

1価のポリフルオロポリエーテル鎖の場合は、自由端の1価の含フッ素環構造及び主鎖の途中の2価の含フッ素環構造のいずれか一方又は両方を有する。

2価のポリフルオロポリエーテル鎖の場合は、主鎖の途中の2価の含フッ素環構造を有する。

ポリフルオロポリエーテル鎖が含フッ素環構造を有することによって、耐薬品性に優れ、また耐光性などの各種耐久性に優れる。

含フッ素環構造としては、本化合物を製造しやすい点から、3～8員環のものが好ましく、表面層の耐摩擦性及び耐滑り性がさらに優れる点から、4～6員環のものがより好ましく、4員環のものが特に好ましい。環構造の詳細

細については後述する。

ここで、「自由端」とは、ポリフルオロポリエーテル鎖において、連結基を介して反応性シリル基が結合していない末端であることを意味する。また、「自由端の1価の含フッ素脂肪族環構造」とは、含フッ素脂肪族環を構成する炭素原子の1個が、ポリフルオロポリエーテル鎖の主鎖の端部であって連結基と結合していない側の端部における炭素原子である環構造であることを意味する。

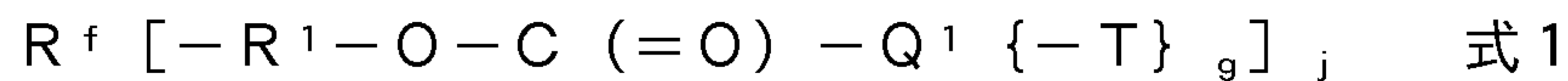
[0015] 連結基としては、中でも、 $*-R^1-O-C(=O)-**$ で表される基（ただし、 R^1 は、フッ素原子以外の置換基を有してもよい炭素数1～10のアルキレン基である）を含むことが好ましい。エステル結合の酸素原子側に結合する炭素原子がフッ素原子を有しないことで、より化学的安定性が向上し加水分解反応が抑制される。 R^1 のアルキレン基としては、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、炭素数1～3のアルキレン基がより好ましく、メチレン基又はエチレン基がさらに好ましく、メチレン基が特に好ましい。 R^1 が有していてもよい置換基としては、ヘテロ原子を有していてもよいアルキル基、アリール基、アルコキシ基、水酸基などが挙げられる。

アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。アルキル基の炭素-炭素間に有していてもよいヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子などが挙げられる。また、上記アルキル基は、更に、置換基を有していてもよい。アルキル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、加水分解性シリル基、アリール基などが挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの炭素環や、ピリジル基などの複素環が挙げられる。アリール基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、加水分解性シリル基、アルキル基などが挙げられる。加水分解性シリル基としては、後述するTにおけるものと同様のものが挙げられる。

R^1 としては、化学的安定性や、製造容易性の点から、置換基を有しない直鎖アルキレン基が好ましい。

[0016] 本化合物は、化学的安定性に優れ、撥水撥油性、潤滑性、指紋汚れ除去性を長期間維持できる表面層が得られる点から、下式 1 で表される構造を有することが好ましい。



ただし、

R^f は、 R^1 と結合する炭素原子に少なくとも 1 つのフッ素原子が結合しているポリフルオロポリエーテル鎖であり、

R^1 は、置換基（フッ素原子を除く）を有してもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基であって、当該複数ある R^1 は同一であっても異なってもよく、

Q^1 は $(g+1)$ 価の有機基であって、式 1 中の $-O-C(=O)-$ と結合する炭素原子を有し、 Q^1 が複数ある場合、当該複数ある Q^1 は同一であっても異なってもよく、

T は、 $-Si(R)_{3-a}(L)_a$ であり、 T を 2 以上有する場合、2 以上の T は同一であっても異なってもよく、

R は、アルキル基であり、

L は、加水分解性基又は水酸基であり、 T における 2 以上の L は同一であっても異なってもよく、

a は、2 又は 3 であり、

g は、1 以上の整数であり、 g が複数ある場合、当該複数ある g は同一であっても異なってもよく、

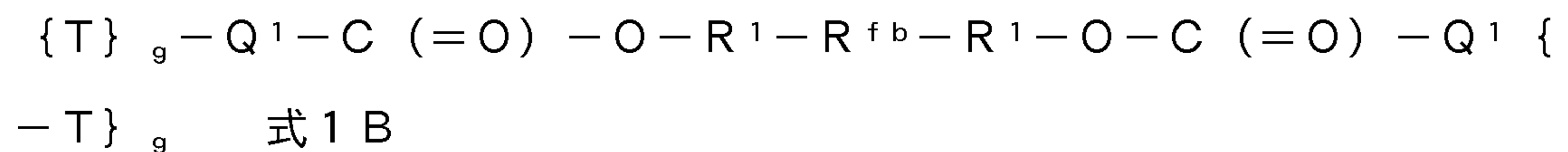
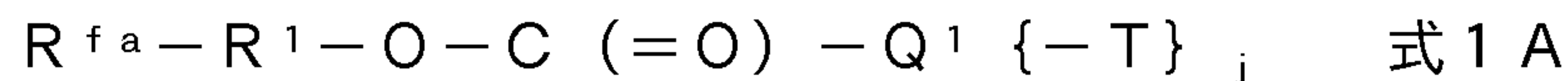
j は、1 又は 2 である。

[0017] 式 1 で表される本化合物（化合物 1）は、「1 価のポリフルオロポリエーテル鎖—連結基—反応性シリル基」の構造を有する化合物（ $j=1$ のとき）、又は、「反応性シリル基—連結基—2 価のポリフルオロポリエーテル鎖—連結基—反応性シリル基」の構造を有する化合物（ $j=2$ のとき）である。

化合物 1 は、少なくとも片側の末端に反応性シリル基を有する。末端に反

応性シリル基を有する本化合物は、基材と強固に化学結合するため、表面層の耐摩擦性に優れる。

[0018] $j = 1$ のとき、式 1 は下記式 1 A で表される。また、 $j = 2$ のとき、式 1 は下記式 1 B で表される。



ただし、 R^{fa} は 1 価のポリフルオロポリエーテル鎖であり、 R^{fb} は 2 価のポリフルオロポリエーテル鎖であり、いずれも式 1 における R^f に相当する。その他の符号は、式 1 におけるものと同様である。

[0019] R^{fa} は、1 価のポリフルオロポリエーテル鎖である。 R^{fa} としては、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、1 価のペルフルオロポリエーテル鎖がより好ましい。

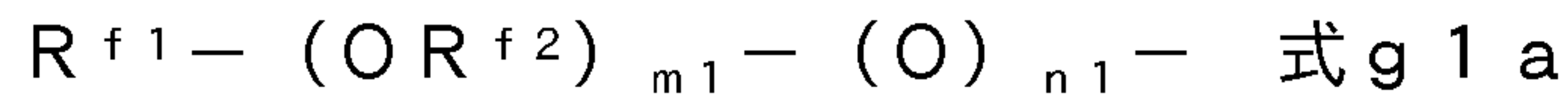
R^{fb} は、2 価のポリフルオロポリエーテル鎖である。 R^{fb} としては、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、2 価のペルフルオロポリエーテル鎖がより好ましい。

1 価又は 2 価のポリフルオロポリエーテル鎖の分子量は、表面層の指紋汚れ除去性及び耐滑り性を両立する点、及び耐薬品性の点から、50～1000 が好ましく、100～900 がより好ましく、200～800 が特に好ましい。ポリフルオロポリエーテル鎖の分子量が前記範囲の下限值以上であれば、表面層の指紋汚れ除去性がさらに優れる。ポリフルオロポリエーテル鎖の分子量が前記範囲の上限値以下であれば、表面層の耐滑り性がさらに優れる。

ポリフルオロポリエーテル鎖の分子量は、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点、及び耐薬品性の点から、1500～10000 が好ましく、2000～8000 がより好ましく、2500～6000 が特に好ましい。ポリフルオロポリエーテル鎖の分子量が前記範囲の下限值以上であれば、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる。ポリフルオ

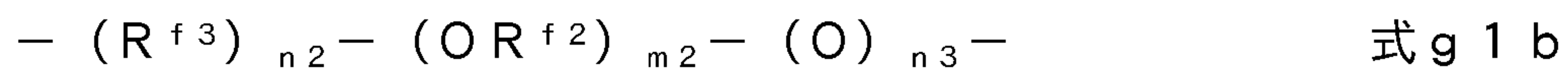
ロポリエーテル鎖の分子量が前記範囲の上限値以下であれば、表面層の耐摩擦性がさらに優れる。

[0020] $R^{f a}$ としては、例えば、基 $g 1 a$ が挙げられる。



ただし、 $R^{f 1}$ は、炭素数1～20のフルオロアルキル基、又は含フッ素脂肪族環構造を有する1価のフッ素化炭化水素基である。 $R^{f 2}$ は、炭素数1～6のフルオロアルキレン基、又は、含フッ素脂肪族環構造を有する2価のフッ素化炭化水素基である。 $m 1$ は、0～500の整数であり、 $m 1$ が2以上の場合、 $(O R^{f 2})_{m 1}$ は2種以上の $O R^{f 2}$ からなるものであってもよい。 $n 1$ は0又は1である。

[0021] $R^{f b}$ としては、例えば、基 $g 1 b$ を有する基が挙げられる。基 $g 1 b$ は1個以上の含フッ素脂肪族環構造を有する。



ただし、 $R^{f 2}$ 及び $R^{f 3}$ は、各々独立に、炭素数1～6のフルオロアルキレン基、又は含フッ素脂肪族環構造を有する2価のフッ素化炭化水素基である。 $m 2$ は、0～500の整数であり、 $m 2$ が2以上の場合、 $(O R^{f 2})_m$ は2種以上の $O R^{f 2}$ からなるものであってもよい。 $n 2$ 及び $n 3$ は各々独立に0又は1である。ただし、 $n 2 + m 2$ は1以上である。

[0022] $R^{f 1}$ のフルオロアルキル基の炭素数が1～20であれば、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる。 $R^{f 1}$ のフルオロアルキル基の炭素数は、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1～3が特に好ましい。

$R^{f 1}$ のフルオロアルキル基としては、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、ペルフルオロアルキル基が好ましい。 $R^{f 1}$ がペルフルオロアルキル基である化合物1 Aは、末端が CF_3- となる。末端が CF_3- である化合物1 Aによれば、低表面エネルギーの表面層を形成できるため、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる。

$R^{f 1}$ のフルオロアルキル基としては、例えば、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 C

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

[0023] $\text{R}^{\text{f}1}$ の含フッ素脂肪族環構造を有する1価のフッ素化炭化水素基の炭素数は、3～20が好ましく、4～8がより好ましく、4～6が特に好ましい。フッ素化炭化水素基の炭素数が前記範囲内であれば、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる。

$\text{R}^{\text{f}1}$ のフッ素化炭化水素基としては、表面層の耐滑り性がさらに優れる点から、フルオロシクロアルキル基が好ましい。

$\text{R}^{\text{f}1}$ のフッ素化炭化水素基としては、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、完全フッ素化炭化水素基が好ましい。

$\text{R}^{\text{f}1}$ のフッ素化炭化水素基としては、例えば、上式に例示された1価の含フッ素脂肪族環構造が挙げられる。

[0024] $\text{R}^{\text{f}2}$ 又は $\text{R}^{\text{f}3}$ のフルオロアルキレン基の炭素数が1～6であれば、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる。

$\text{R}^{\text{f}2}$ 又は $\text{R}^{\text{f}3}$ のフルオロアルキレン基としては、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、直鎖のフルオロアルキレン基が好ましい。

$\text{R}^{\text{f}2}$ 又は $\text{R}^{\text{f}3}$ のフルオロアルキレン基としては、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、ペルフルオロアルキレン基が好ましい。

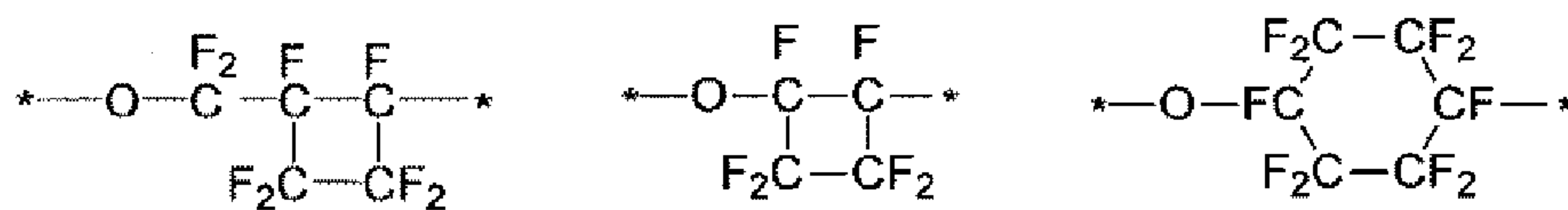
全 $\text{R}^{\text{f}2}$ のうちのペルフルオロアルキレン基の割合は、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、60モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好ましく、100モル%が特に好ましい。

[0025] $\text{R}^{\text{f}2}$ 又は $\text{R}^{\text{f}3}$ の含フッ素脂肪族環構造を有する2価のフッ素化炭化水素基の炭素数は、3～20が好ましく、4～8がより好ましく、4～6が特に好ましい。フッ素化炭化水素基の炭素数が前記範囲内であれば、表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる。

$_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 OCF_2 、 OCF_2CF_2 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ が挙げられる。

[0028] $\text{OR}^{\text{f}2}$ のうちオキシフルオロシクロアルキレン単位が挙げられる。ただし、式中の*は結合手を示す。

[0029] [化2]

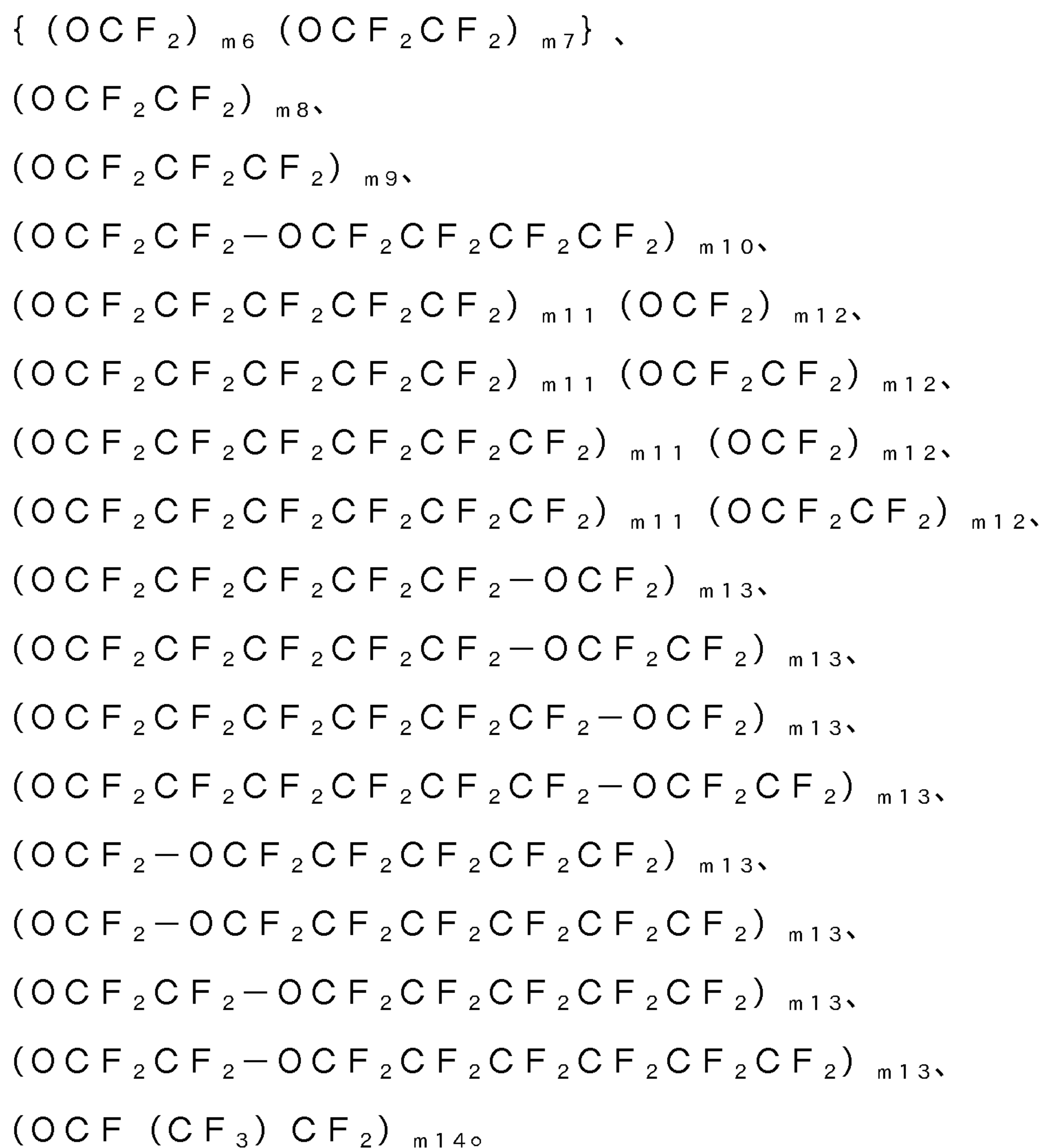


[0030] $(\text{OR}^{\text{f}2})_{m1}$ 及び $(\text{OR}^{\text{f}2})_{m2}$ において、2種以上のオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位が存在する場合、各オキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位の結合順序は限定されない。例えば、 OCF_2 と OCF_2CF_2 が存在する場合、 OCF_2 と OCF_2CF_2 がランダム、交互、ブロックに配置されてもよい。

2種以上のオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位が存在するとは、炭素数の異なる2種以上のオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位が存在すること、水素原子数が異なる2種以上のオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位が存在すること、水素原子の位置が異なる2種以上のオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位が存在すること、及び、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種以上のオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位が存在することをいう。

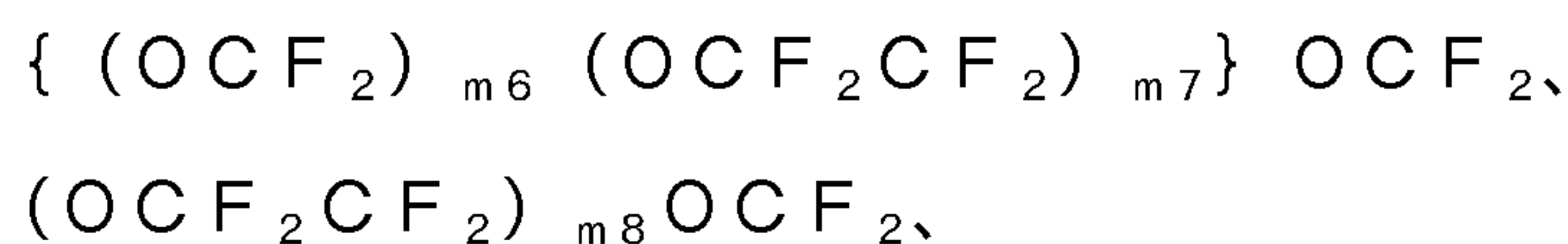
2種以上のオキシフルオロ（シクロ）アルキレン単位の配置については、例えば、 $\{(\text{OCF}_2)_{m3}(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m4}\}$ で表される構造は、 $m3$ 個の (OCF_2) と $m4$ 個の $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ とがランダムに配置されていることを表す。また、 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m5}$ で表される構造は、 $m5$ 個の $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ と $m5$ 個の $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ とが交互に配置されていることを表す。

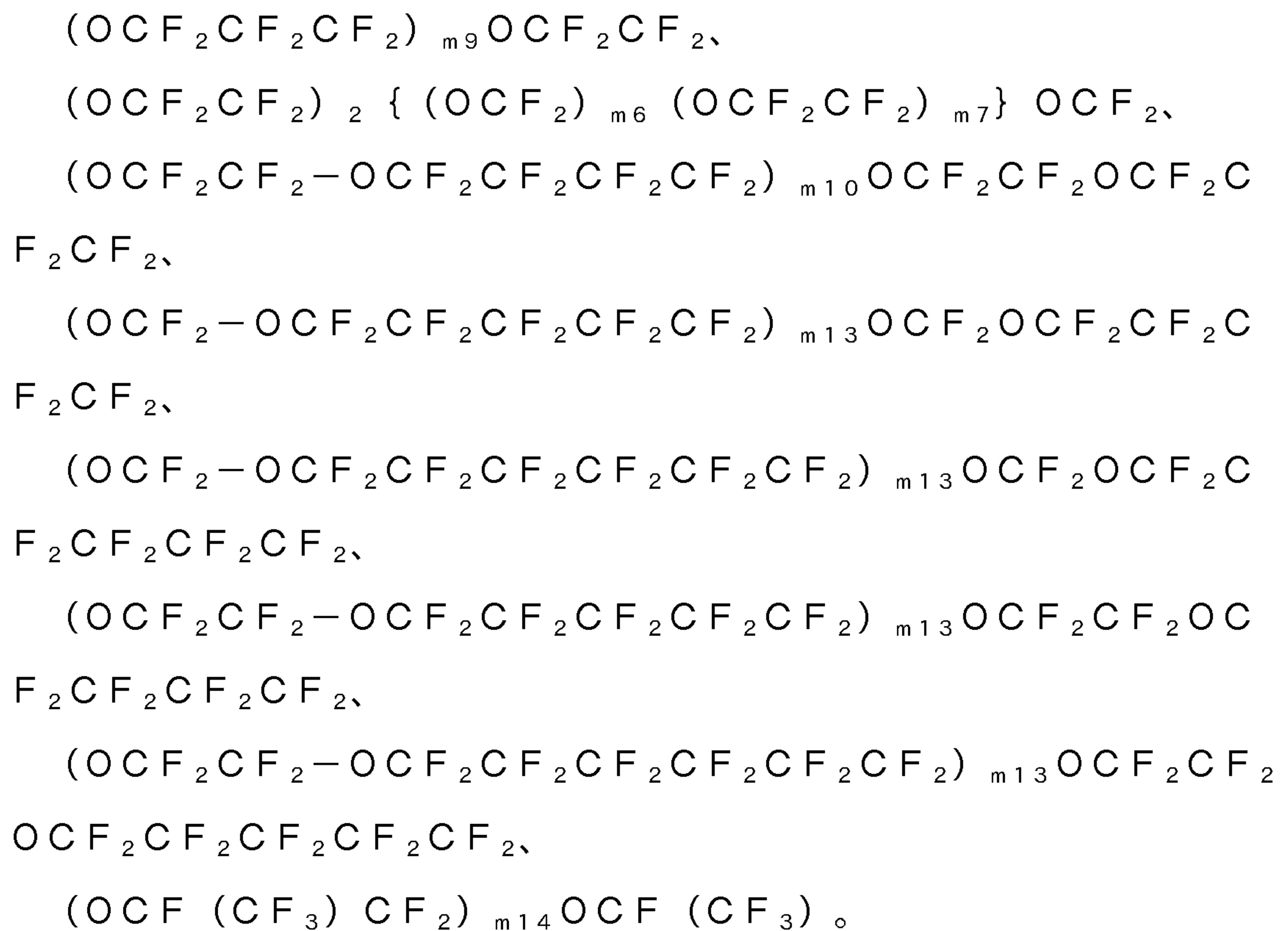
[0031] シクロアルキレン単位を含まない場合の $(OR^{f2})_{m1}$ 又は $(OR^{f2})_{m2}$ としては、少なくともその一部に下記の構造を有するものが好ましい。



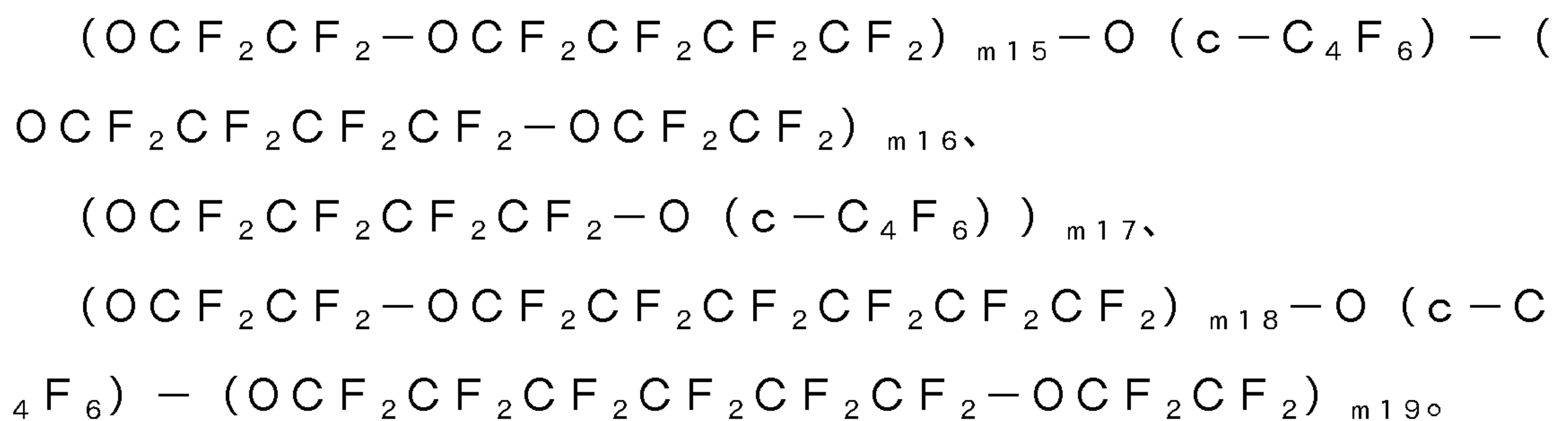
ただし、 $m6$ 、 $m7$ 、 $m8$ 、 $m9$ 、 $m10$ 、 $m11$ 、 $m12$ 、 $m13$ 及び $m14$ は、1以上の整数である。 $m6$ 、 $m7$ 、 $m8$ 、 $m9$ 、 $m10$ 、 $m11$ 、 $m12$ 、 $m13$ 及び $m14$ の上限値は、 $m1$ 及び $m2$ の上限値に合わせて調整される。

[0032] シクロアルキレン単位を含まない場合の $(OR^{f2})_{m1}$ 又は $(OR^{f2})_{m2}$ としては、化合物1A又は化合物1Bを製造しやすい点から、下記のものが好ましい。



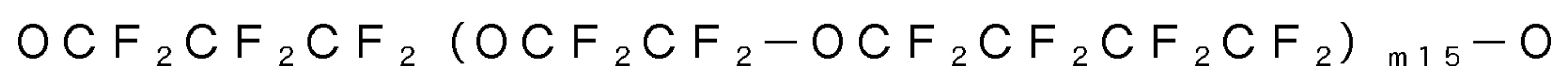


[0033] シクロアルキレン単位を含む場合の $(\text{OR}^{\text{f}2})_{m1}$ 又は $(\text{OR}^{\text{f}2})_{m2}$ としては、少なくともその一部に下記の構造を有するものが好ましい。



ただし、 $\text{c}-\text{C}_4\text{F}_6$ は、ペルフルオロ1, 2-シクロブチレン基であり、 $m15$ 、 $m16$ 、 $m17$ 、 $m18$ 及び $m19$ は、1以上の整数である。 $m15$ 、 $m16$ 、 $m17$ 、 $m18$ 及び $m19$ の上限値は、 $m1$ 及び $m2$ の上限値に合わせて調整される。

[0034] シクロアルキレン単位を含む場合の $(\text{OR}^{\text{f}2})_{m1}$ 又は $(\text{OR}^{\text{f}2})_{m2}$ としては、化合物1A又は化合物1Bを製造しやすい点から、下記のものが好ましい。



$(\text{c}-\text{C}_4\text{F}_6) - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m16} \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、

$\text{OCF}_2\text{CF}_2 (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} (\text{c}-\text{C}_4\text{F}_6))_{m17} \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、

$\text{O} (\text{c}-\text{C}_4\text{F}_6) (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} (\text{c}-\text{C}_4\text{F}_6))_{m17} \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、

$\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 (\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m15} - \text{O} (\text{c}-\text{C}_4\text{F}_6) - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m16} \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ 。

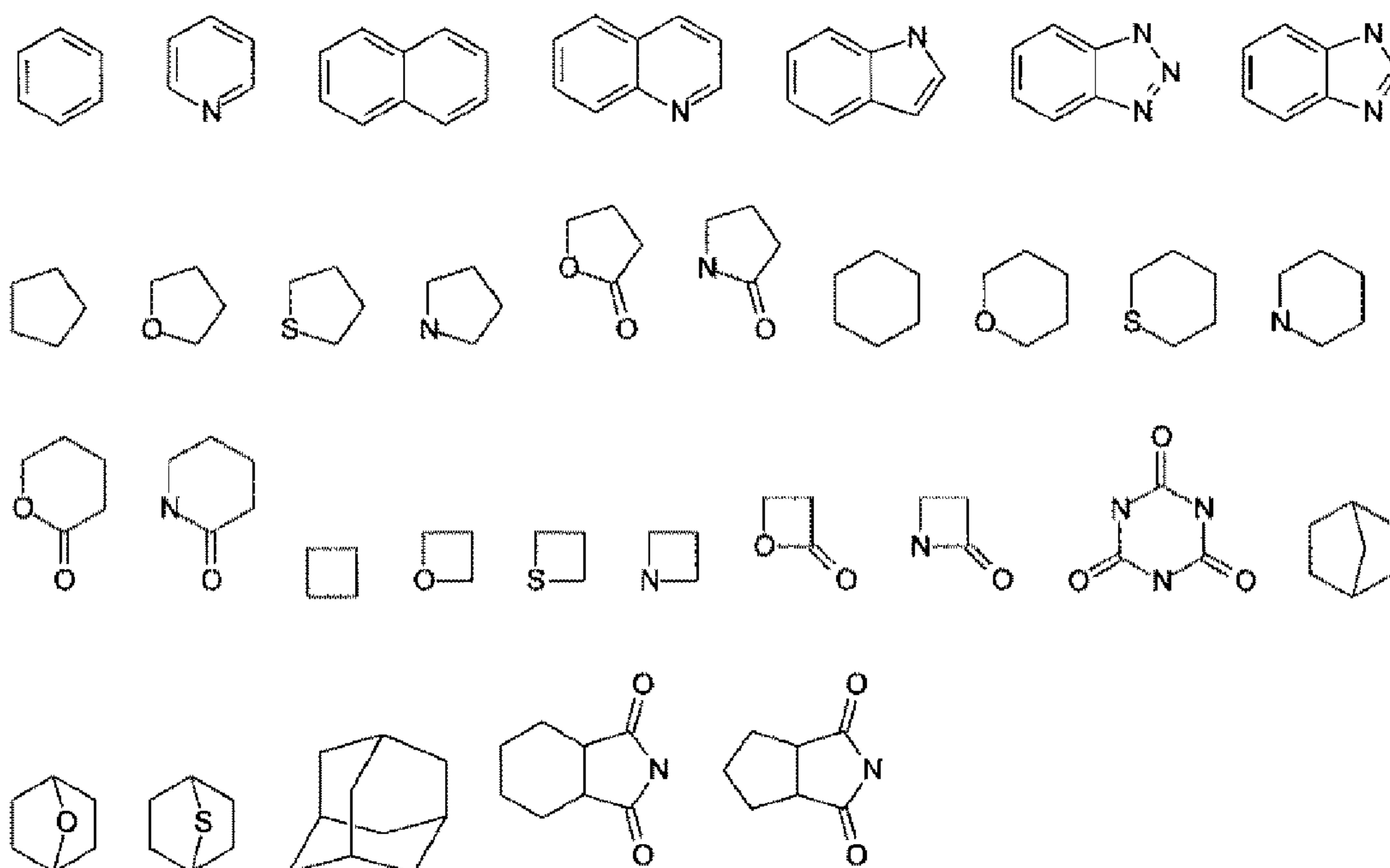
[0035] Q^1 は、 $(g+1)$ 価の直鎖状又は分岐状の有機基であって、 $-\text{O}-\text{C} (= \text{O}) - Q^1$ として連結基を構成する。

Q^1 は、 $(g+1)$ が3以上のとき、C、N、Si、環構造及び $(g+1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の分岐点（以下、「分岐点P」と記す。）を有することが好ましい。

[0036] 環構造としては、化合物1A又は化合物1Bを製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性、耐光性及び耐薬品性がさらに優れる点から、3～8員環の脂肪族環、3～8員環の芳香族環、3～8員環のヘテロ環、及びこれらの環のうちの2つ以上からなる縮合環からなる群から選ばれる1種が好ましく、下式に挙げられる環構造が特に好ましい。環構造は、ハロゲン原子、アルキル基（炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を含んでもよい。）、シクロアルキル基、アルケニル基、アリル基、アルコキシ基、オキソ基（=O）等の置換基を有してもよい。

[0037]

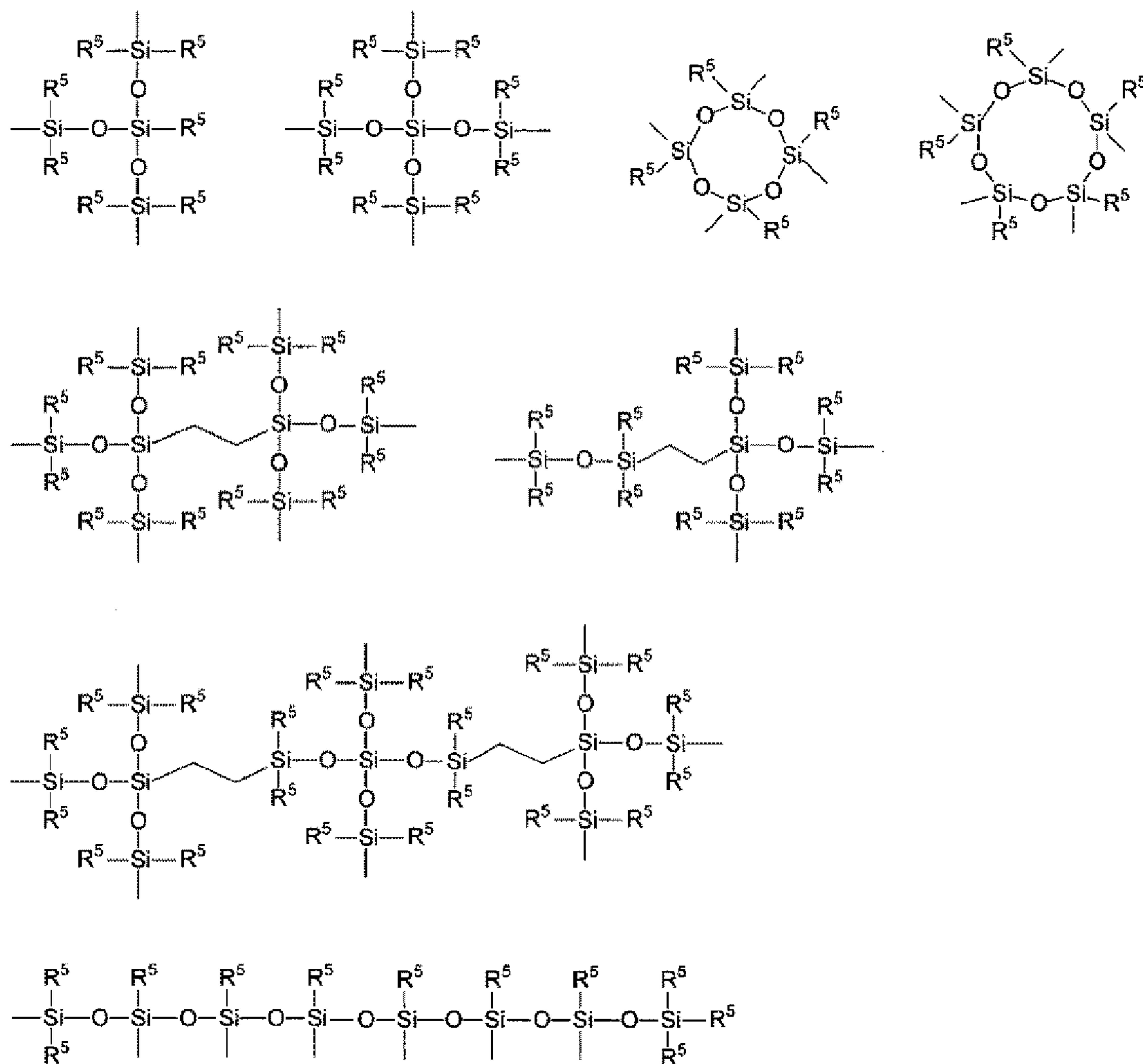
[化3]



[0038] (g + 1) 価のオルガノポリシロキサン残基としては、例えば、下記の基が挙げられる。ただし、下式における R⁵ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基である。R⁵ のアルキル基及びアルコキシ基の炭素数は、1 ~ 10 が好ましく、1 が特に好ましい。

[0039]

[化4]

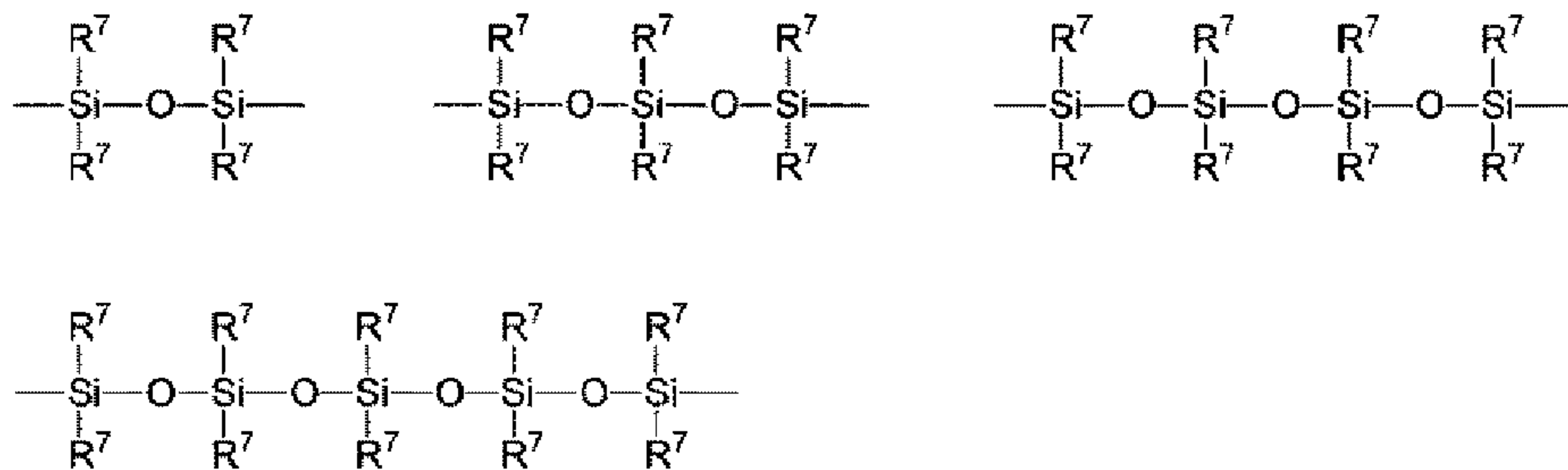


[0040] Q^1 は、 $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^6-$ 、 $-S-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-NHC(O)O-$ 、 $-NHC(O)NR^6-$ 、 $-SO_2NR^6-$ 、 $-Si(R^6)_2-$ 、 $-OSi(R^6)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-Ph-Si(CH_3)_2-$ 及び2価のオルガノポリシロキサン残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の結合（以下、「結合B」と記す。）をさらに有していてもよい。ただし、 R^6 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基であり、 Ph は、フェニレン基である。 R^6 のアルキル基の炭素数は、化合物1 A又は化合物1 Bを製造しやすい点から、1～3が好ましく、1～2が特に好ましい。

[0041] 2価のオルガノポリシロキサン残基としては、例えば、下式の基が挙げら

れる。ただし、下式における R^7 は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基である。 R^7 のアルキル基及びアルコキシ基の炭素数は、1 ～ 10 が好ましく、1 が特に好ましい。

[0042] [化5]



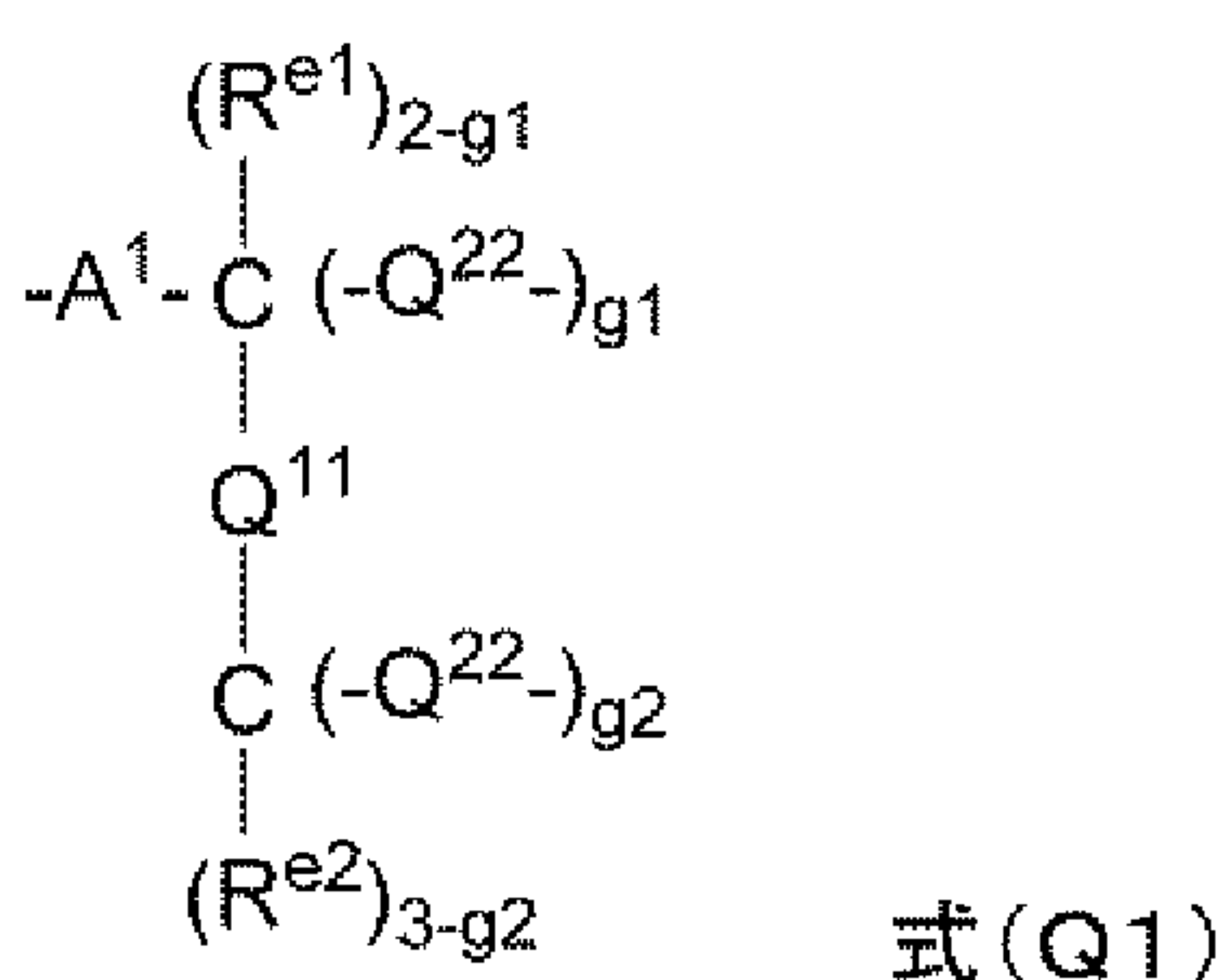
[0043] 結合Bとしては、化合物1 A又は化合物1 Bを製造しやすい点から、 $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ 及び $-O-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の結合が好ましく、表面層の耐光性及び耐薬品性がさらに優れる点から、 $-C(O)NR^6-$ 又は $-C(O)-$ が特に好ましい。

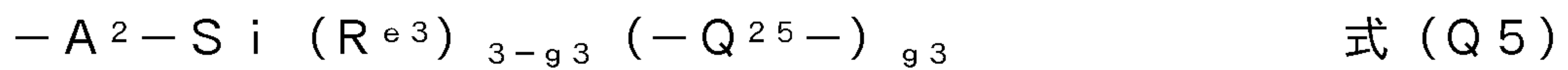
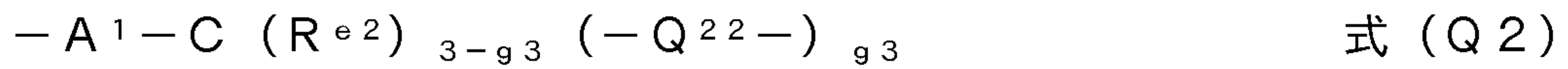
[0044] Q^1 としては、2個以上の2価の炭化水素基と1個以上の分岐点Pとの組み合わせ、又は2個以上の炭化水素基と1個以上の分岐点Pと1個以上の結合Bとの組み合わせが挙げられる。

2価の炭化水素基としては、例えば、2価の脂肪族炭化水素基（アルキレン基、シクロアルキレン基等）、2価の芳香族炭化水素基（フェニレン基等）が挙げられる。2価の炭化水素基の炭素数は、1 ～ 10 が好ましく、1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 4 が特に好ましい。

[0045] 前記 Q^1 としては、化合物1を製造しやすい点から、下式（ Q^1 ）～（ Q^7 ）のいずれかで表される基が好ましい。

[0046] [化6]





ただし、式 (Q 1) ~ 式 (Q 7) においては、 A^1 、 A^2 又は A^3 側が式 1 中の $-O-C(=O)-$ と接続し、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 又は Q^{26} 側が T に接続し、

A^1 は、単結合、アルキレン基、又は炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、

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

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

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

Q^{22} は、アルキレン基、炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基、アルキレン基の T に接続しない側の末端に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基、又は炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有しかつ T に接続しない側の末端に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、 Q^1 が Q^{22} を 2 以上有する場合、2 以上の Q^{22} は同一であっても異なってもよく、

Q^{23} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、2個の Q^{23} は同一であっても異なってもよく、

Q^{24} は、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が炭素原子の場合、 Q^{22} であり、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が窒素原子の場合、 Q^{23} であり、 Q^1 が Q^{24} を2以上有する場合、2以上の Q^{24} は同一であっても異なってもよく、

Q^{25} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、 Q^1 が Q^{25} を2以上有する場合、2以上の Q^{25} は同一であっても異なってもよく、

Q^{26} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、

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

R^{e1} は、水素原子又はアルキル基であり、 Q^1 が R^{e1} を2以上有する場合、2以上の R^{e1} は同一であっても異なってもよく、

R^{e2} は、水素原子、水酸基、アルキル基又はアシルオキシ基であり、

R^{e3} は、アルキル基であり、

R^{e6} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基であり、

g_1 は0～3の整数であり、 g_2 は0～3の整数であって、 $g_1 + g_2$ は1～6の整数であり、

g_3 は、1～3の整数であり、

g_4 は、1以上の整数であり、

g_5 は、0～3の整数である。

なお、 $g_1 + g_2 = g$ 、 $g_3 = g$ 、 $g_4 = g$ 、 $g_5 + 1 = g$ である。

[0047] Q^{11} 、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 又は Q^{26} のアルキレン基の炭素数は、化合物1 A又は化合物1 Bを製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性、耐光性及び耐薬品性がさらに優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が特に好ましい。ただし、炭素－炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は2である。

[0048] Zにおける環構造としては、上述した環構造が挙げられ、好ましい形態も同様である。なお、Zにおける環構造には Q^{24} が直接結合するため、環構造に例えばアルキレン基が連結して、そのアルキレン基に Q^{24} が連結することはない。

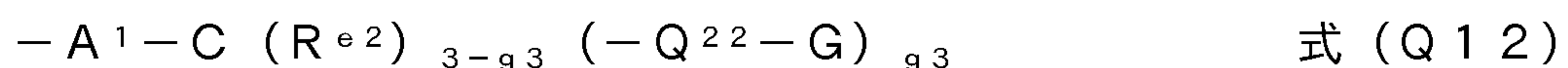
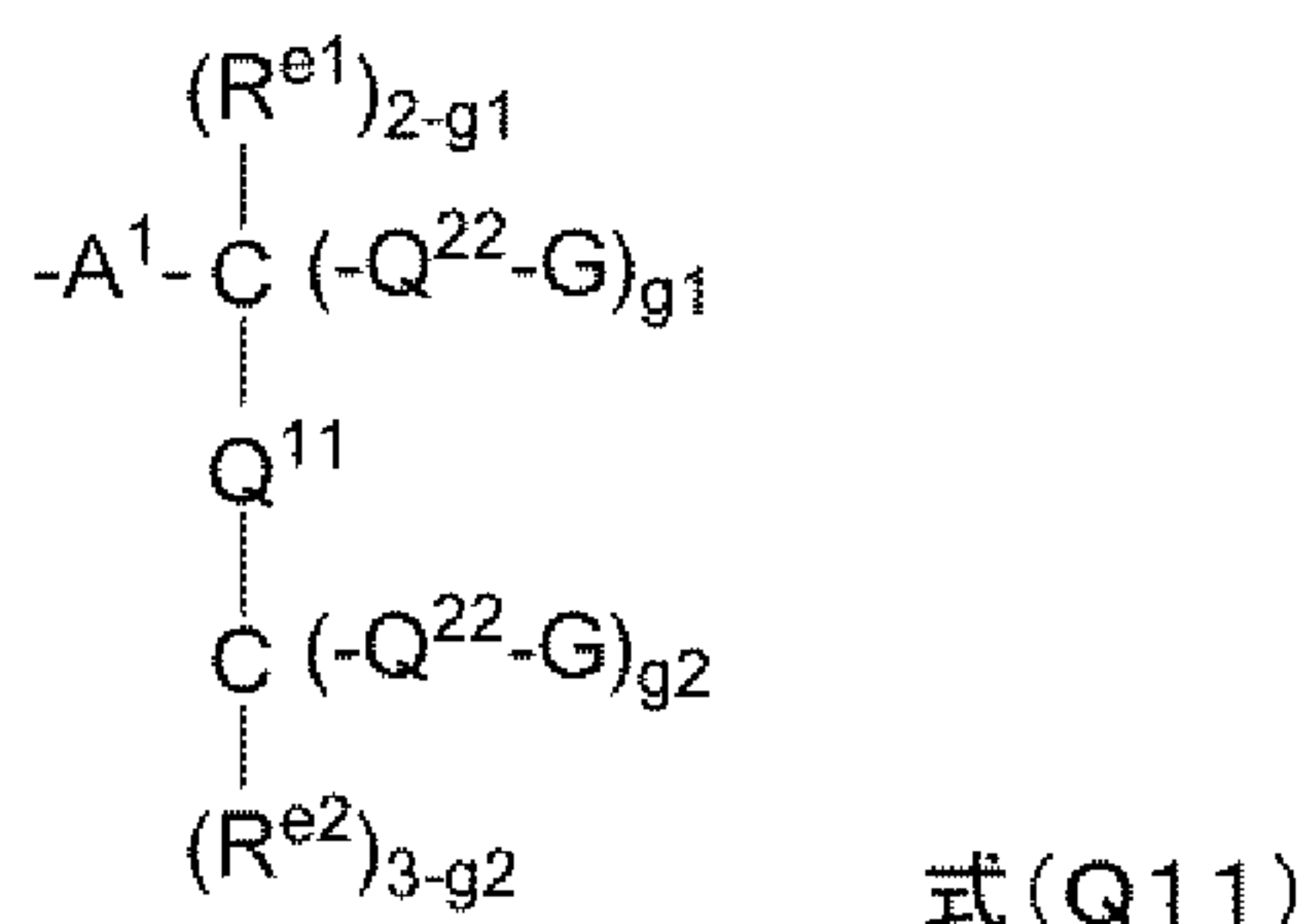
[0049] R^{e1} 、 R^{e2} 又は R^{e3} のアルキル基の炭素数は、化合物1 A又は化合物1 Bを製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。

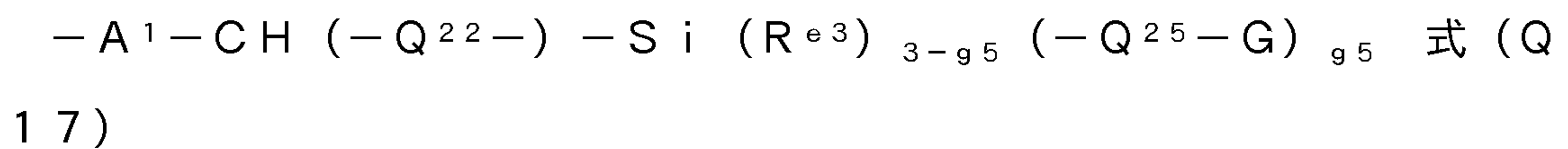
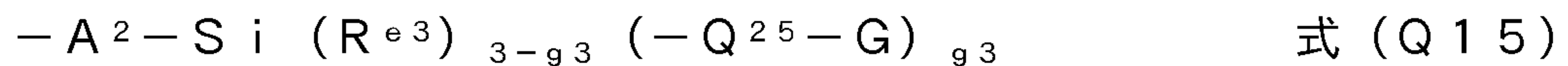
R^{e2} のアシルオキシ基のアルキル基部分の炭素数は、化合物1を製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。

g_4 は、化合物1 A又は化合物1 Bを製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2又は3が特に好ましい。

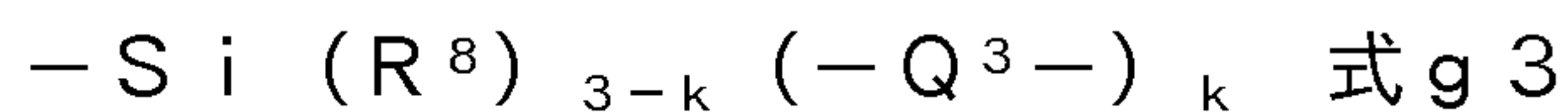
[0050] 前記 Q^1 の他の形態としては、下式(Q^{11})～(Q^{17})のいずれかで表される基が挙げられる。

[0051] [化7]





[0052] ただし、式 (Q 1 1) ~ 式 (Q 1 7) においては、 A^1 、 A^2 又は A^3 側が式 1 中の $-O-C(=O)-$ と接続し、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 又は Q^{26} 側が T に接続する。G は、下記の基 $g3$ であり、 Q^1 が有する 2 以上の G は同一であっても異なってもよい。G 以外の符号は、式 (Q 1) ~ 式 (Q 7) における符号と同じである。



ただし、式 $g3$ において、 Si 側が Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 又は Q^{26} に接続し、 Q^3 側が T に接続する。 R^8 は、アルキル基である。 Q^3 は、アルキレン基、炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ 又は $-O-$ を有する基、又は $-(OSi(R^9)_2)_p-O-$ であり、2 以上の Q^3 は同一であっても異なってもよい。 k は、2 又は 3 である。 R^6 は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基である。 R^9 は、アルキル基、フェニル基又はアルコキシ基であり、2 個の R^9 は同一であっても異なってもよい。 p は、0 ~ 5 の整数であり、 p が 2 以上の場合、2 以上の $(OSi(R^9)_2)_p$ は同一であっても異なってもよい。

[0053] Q^3 のアルキレン基の炭素数は、化合物 1 A 又は化合物 1 B を製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性、耐光性及び耐薬品性がさらに優れる点から、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましく、1 ~ 4 が特に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は 2 である。

R^8 のアルキル基の炭素数は、化合物 1 A 又は化合物 1 B を製造しやすい点から、1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、1 ~ 2 が特に好ましい。

R^9 のアルキル基の炭素数は、化合物1 A又は化合物1 Bを製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。

R^9 のアルコキシ基の炭素数は、化合物1 A又は化合物1 Bの保存安定性に優れる点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。

pは、0又は1が好ましい。

[0054] Tは、 $-Si(R)_{3-a}(L)_a$ であり、反応性シリル基である。

Rのアルキル基の炭素数は、化合物1 A又は化合物1 Bを製造しやすい点から、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。

[0055] Lは、加水分解性基または水酸基である。

Lの加水分解性基は、加水分解反応により水酸基となる基である。すなわち、 $Si-L$ で表される加水分解性シリル基は、加水分解反応により $Si-OH$ で表されるシラノール基となる。シラノール基は、さらにシラノール基間で反応して $Si-O-Si$ 結合を形成する。また、シラノール基は、基材の表面の水酸基（基材 $-OH$ ）と脱水縮合反応して、化学結合（基材 $-O-Si$ ）を形成できる。

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のアルコキシ基またはハロゲン原子が好ましい。

aは、表面層と基材との密着性がより強固になる点から、3が特に好ましい。

化合物1 A又は化合物1 B中の複数のTは、同一であっても異なってもよい。化合物1 A又は化合物1 Bを製造しやすい点から、同一の基である

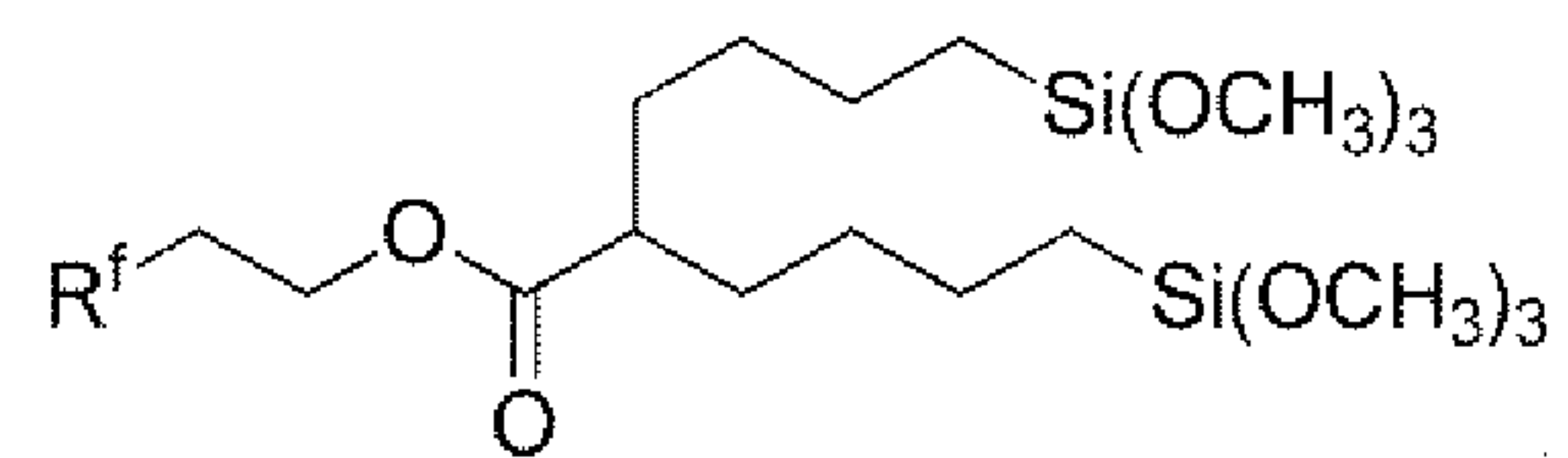
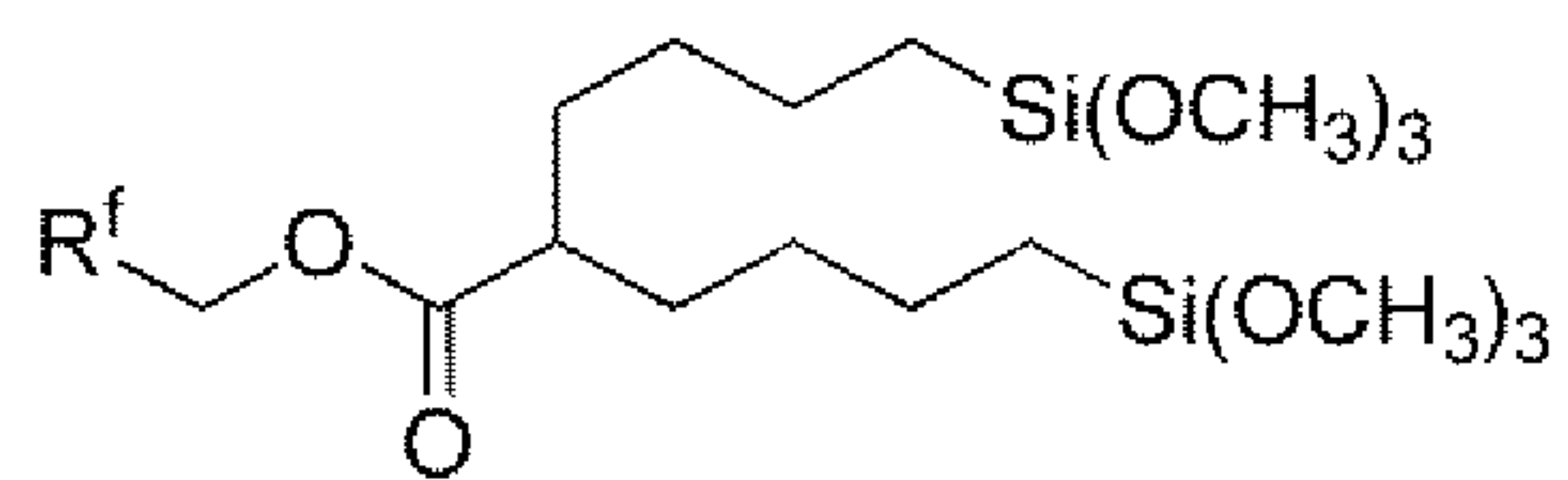
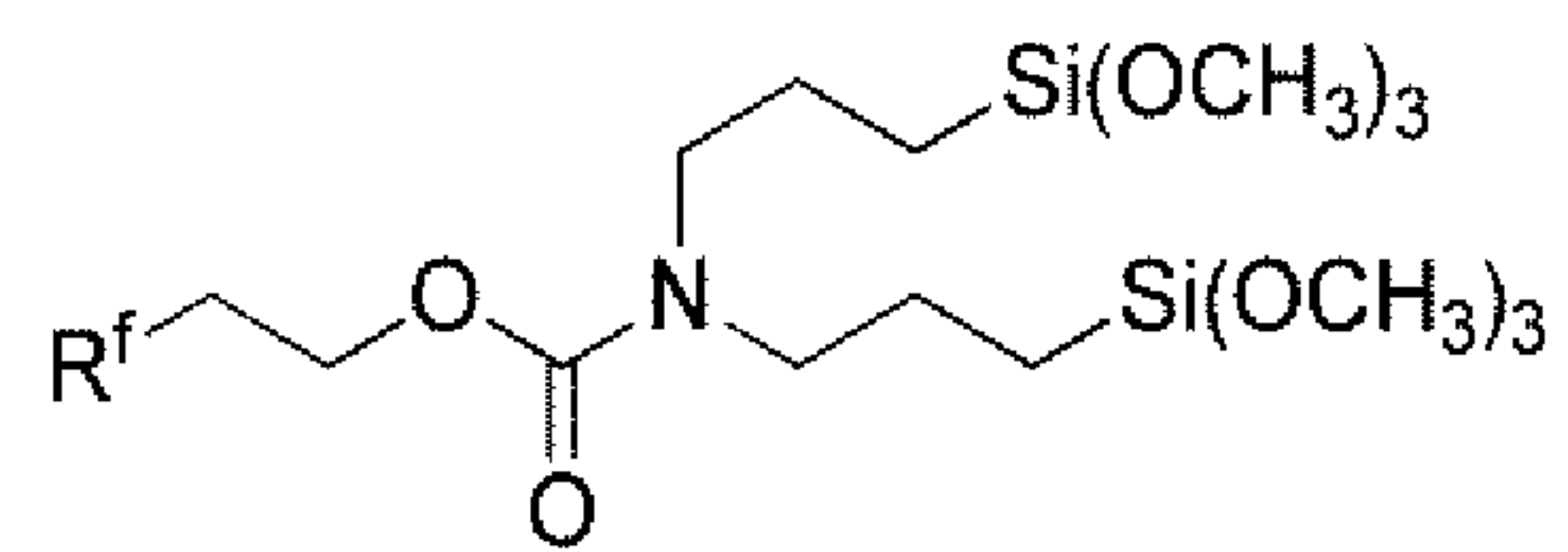
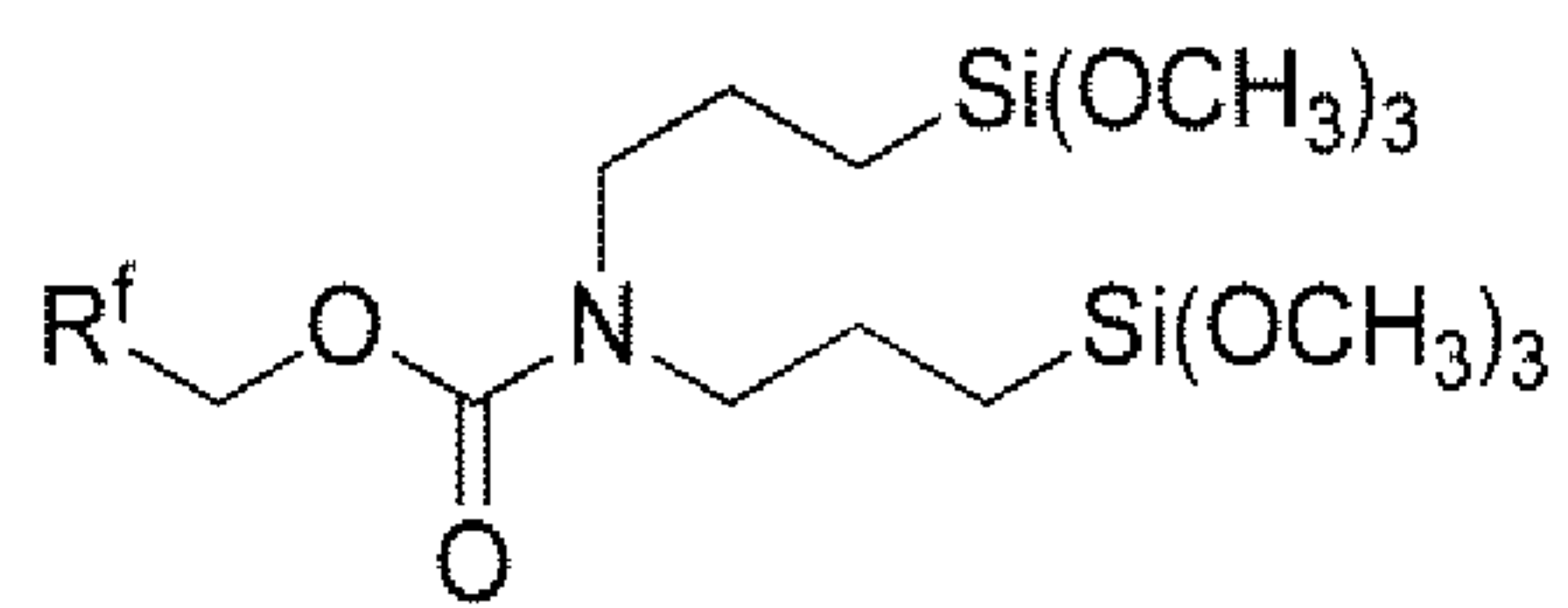
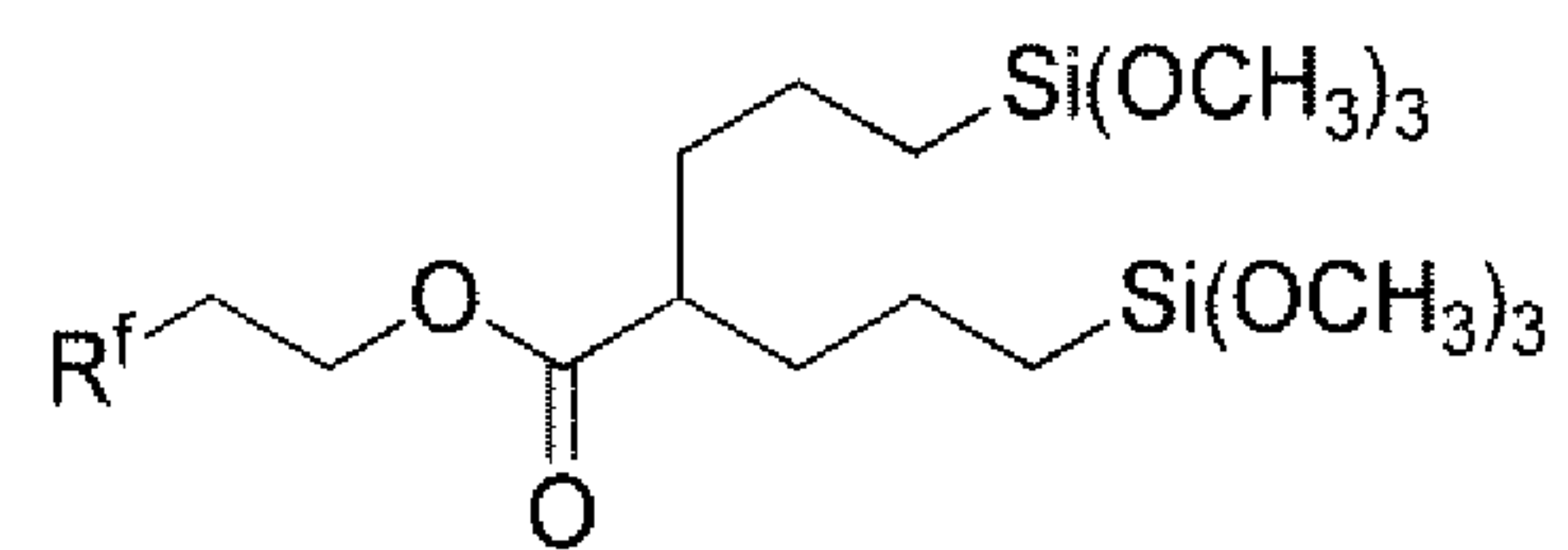
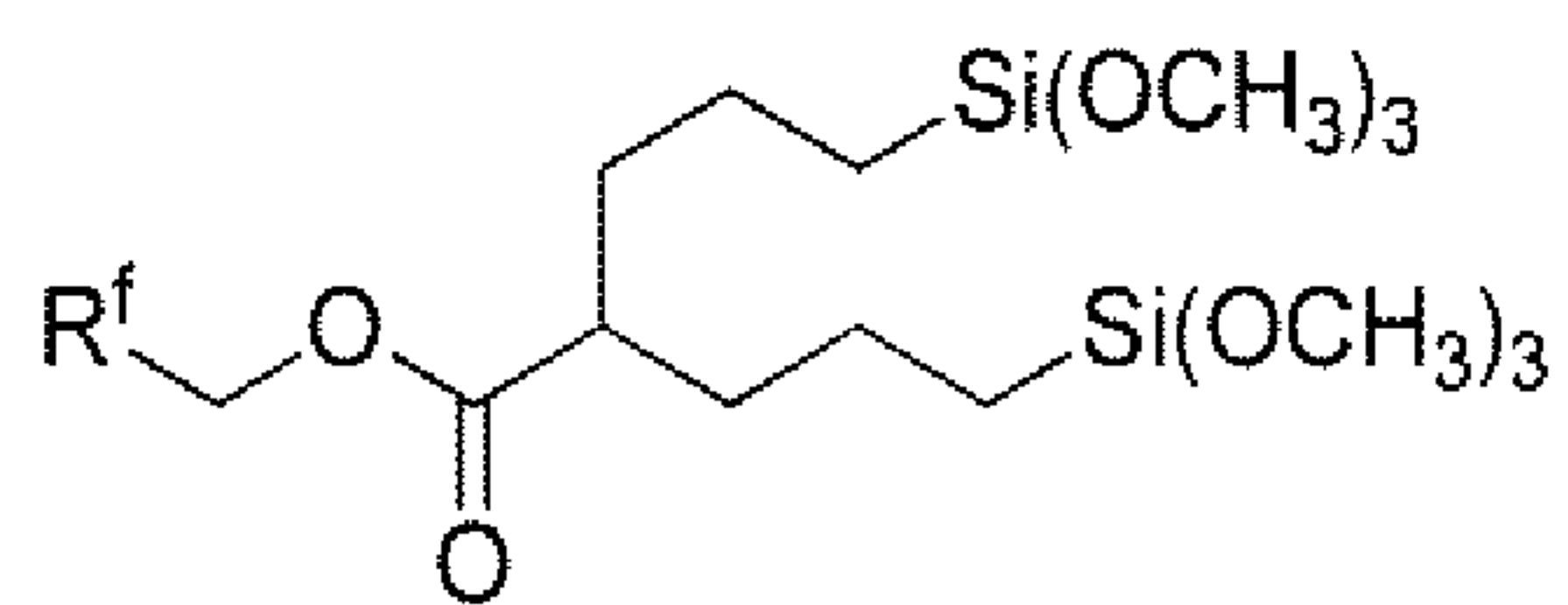
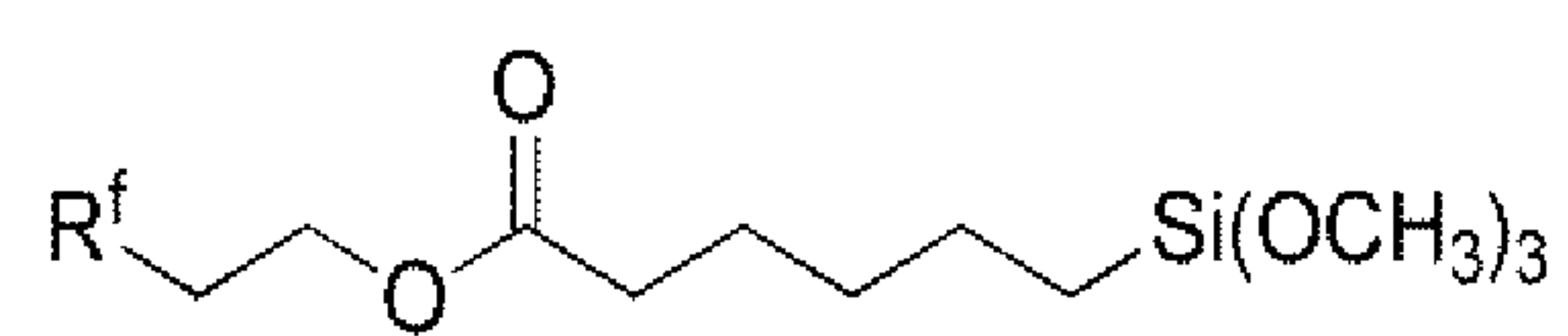
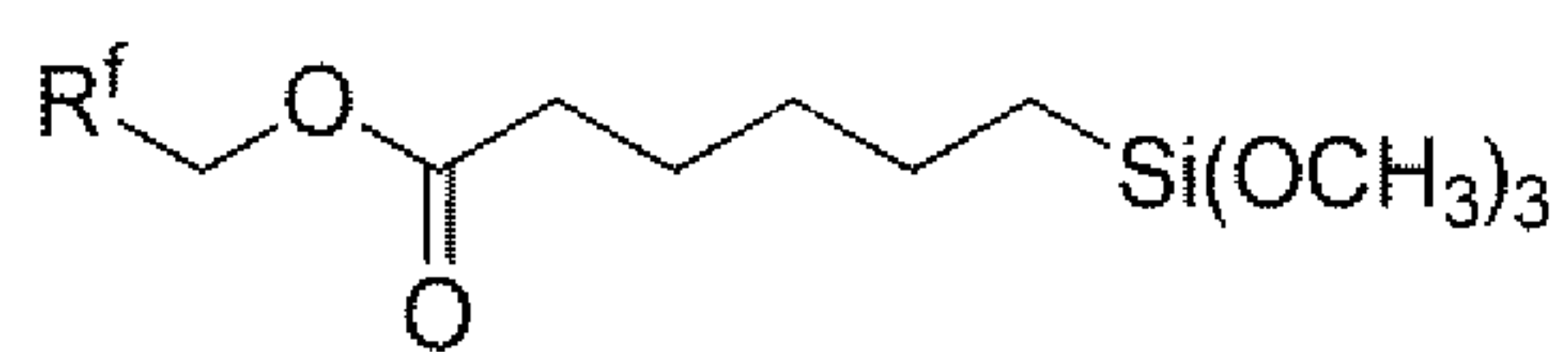
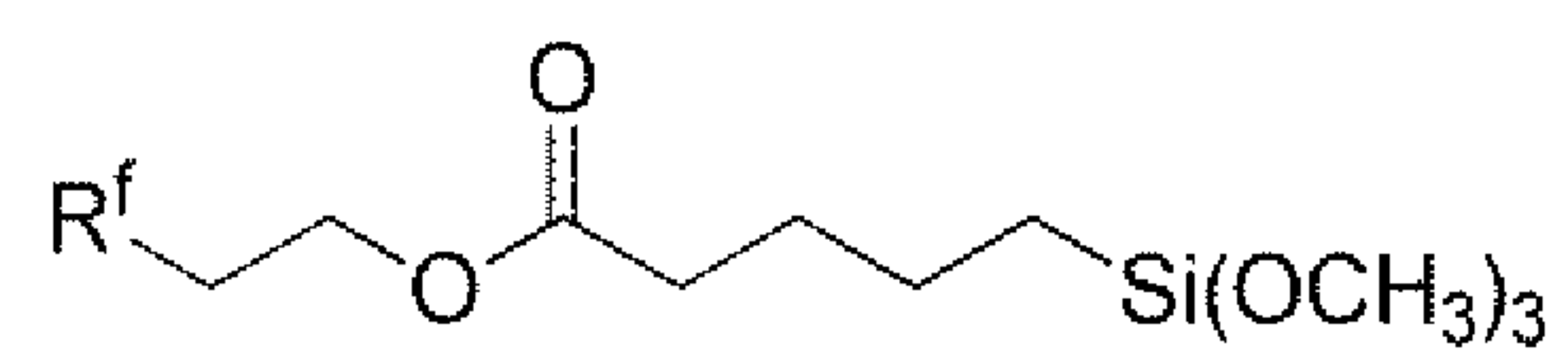
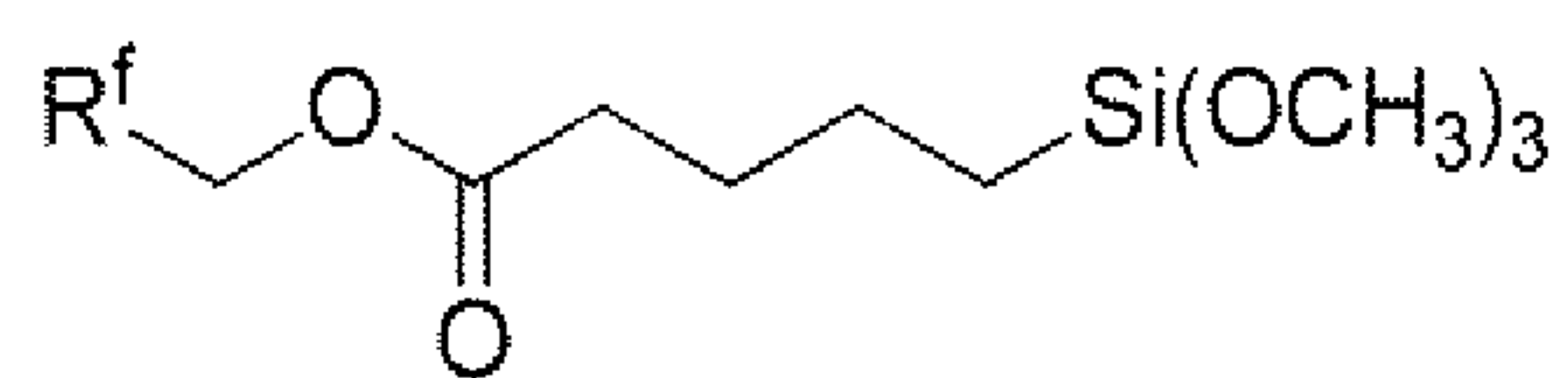
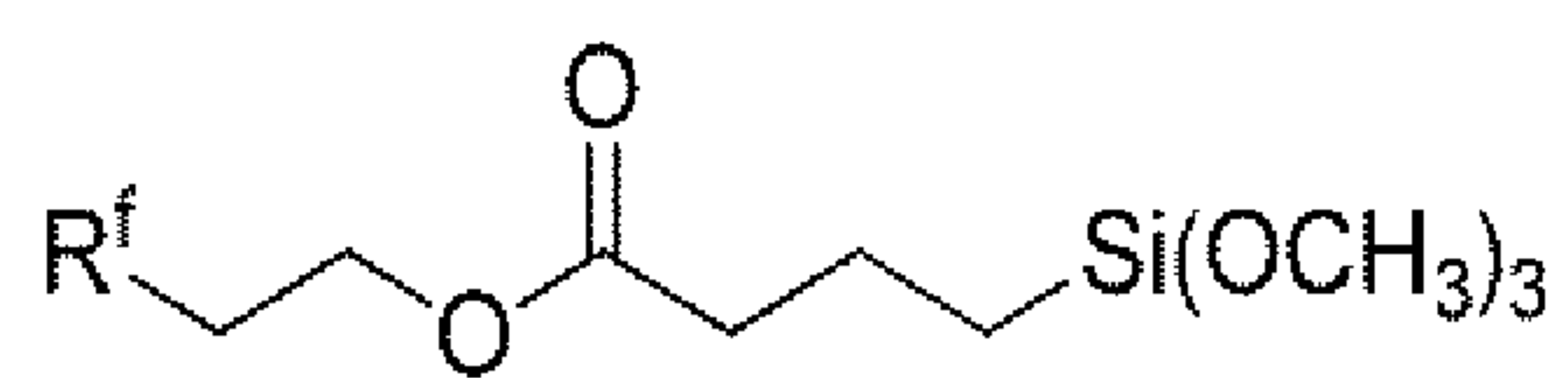
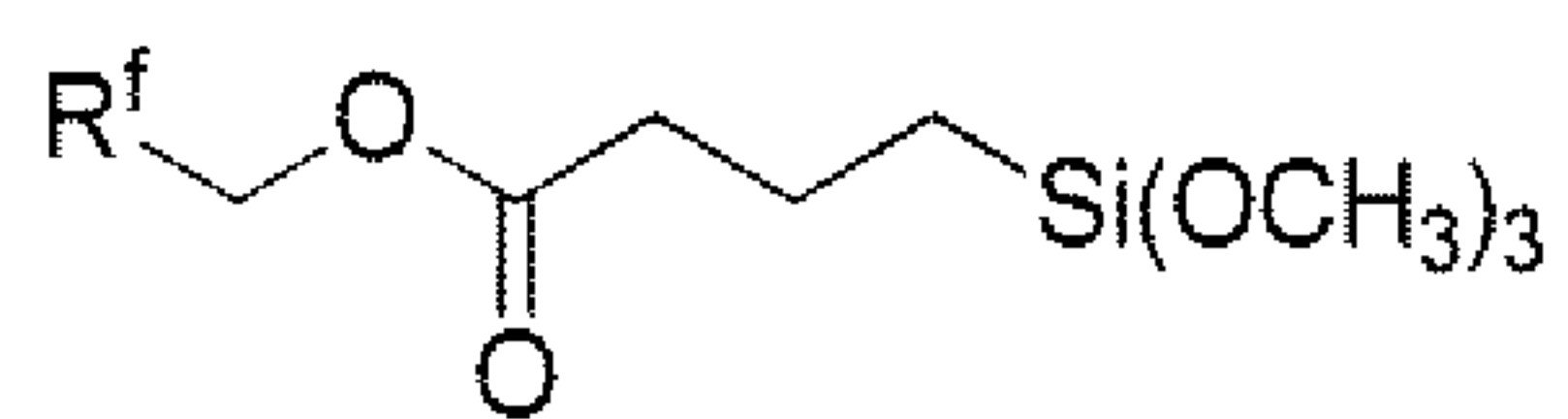
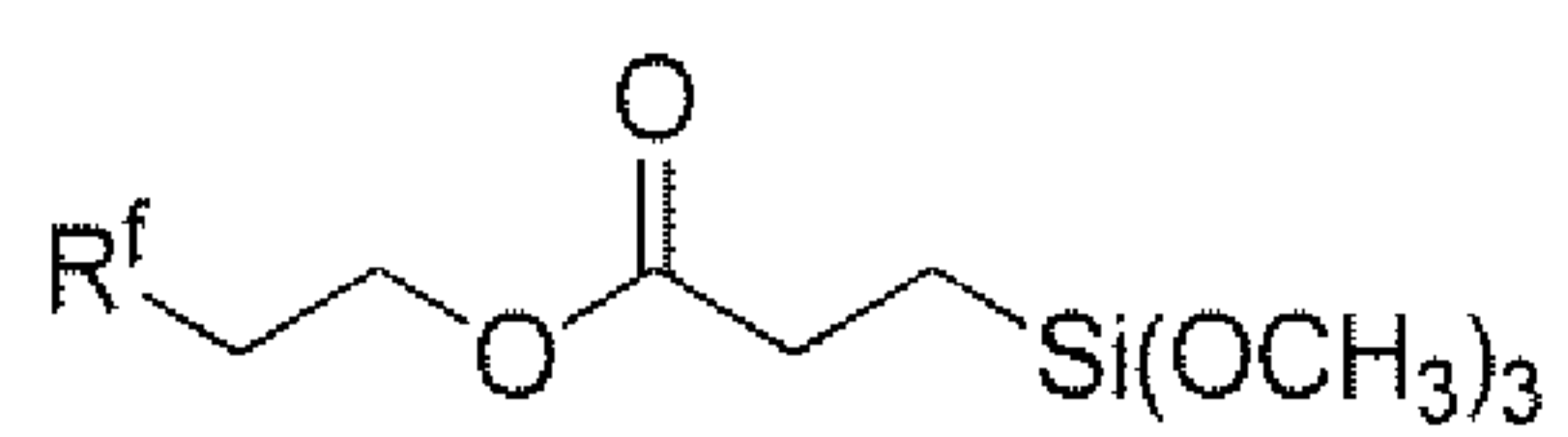
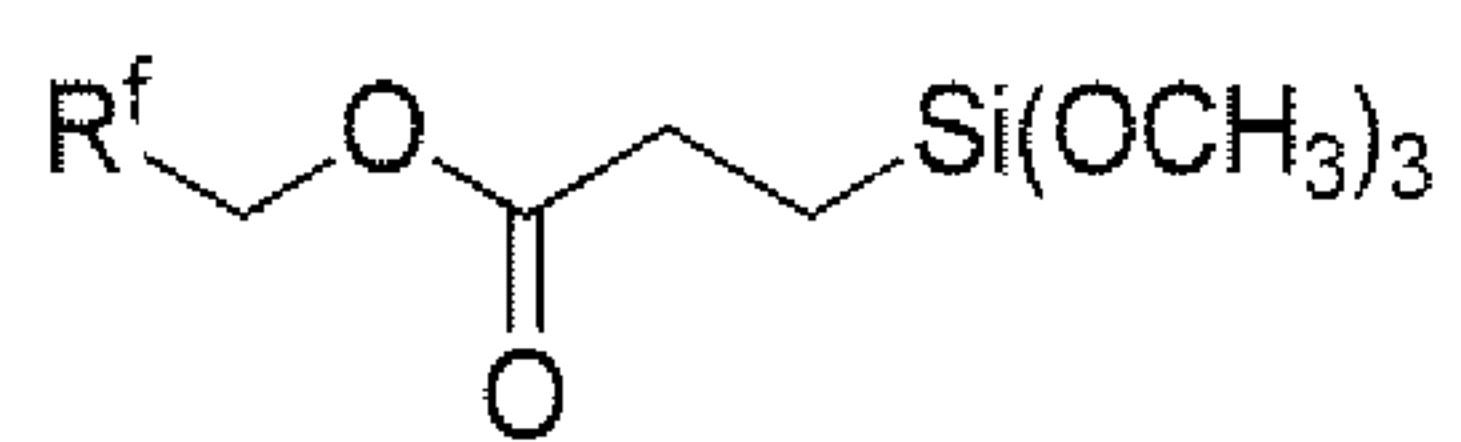
ことが好ましい。

[0056] g は、反応性シリル基の数を表す。 G は化合物 1 を製造しやすい点、及び表面層の耐摩擦性及び指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、1～6 が好ましく、1～5 がより好ましく、1～4 がさらに好ましく、2～4 が特に好ましい。

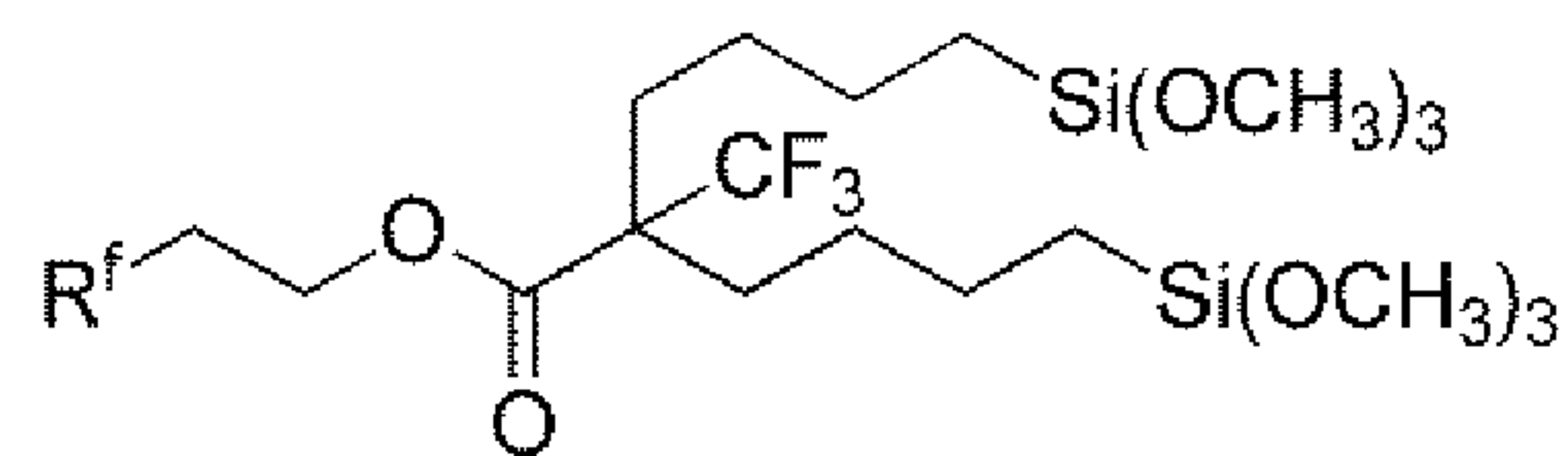
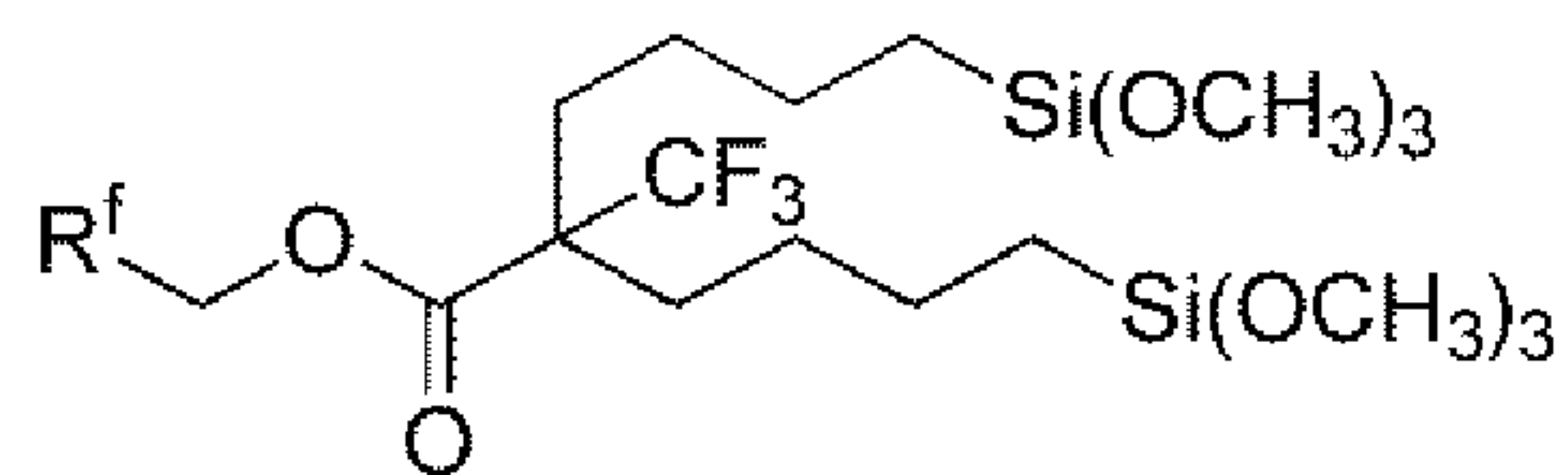
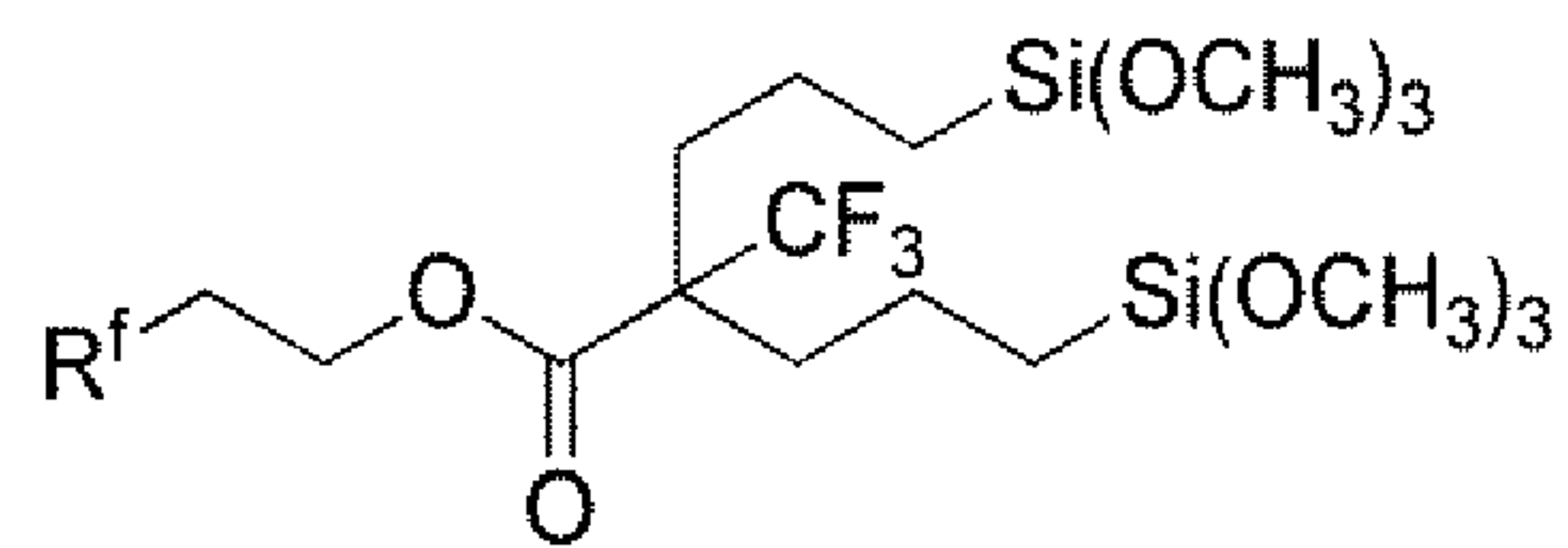
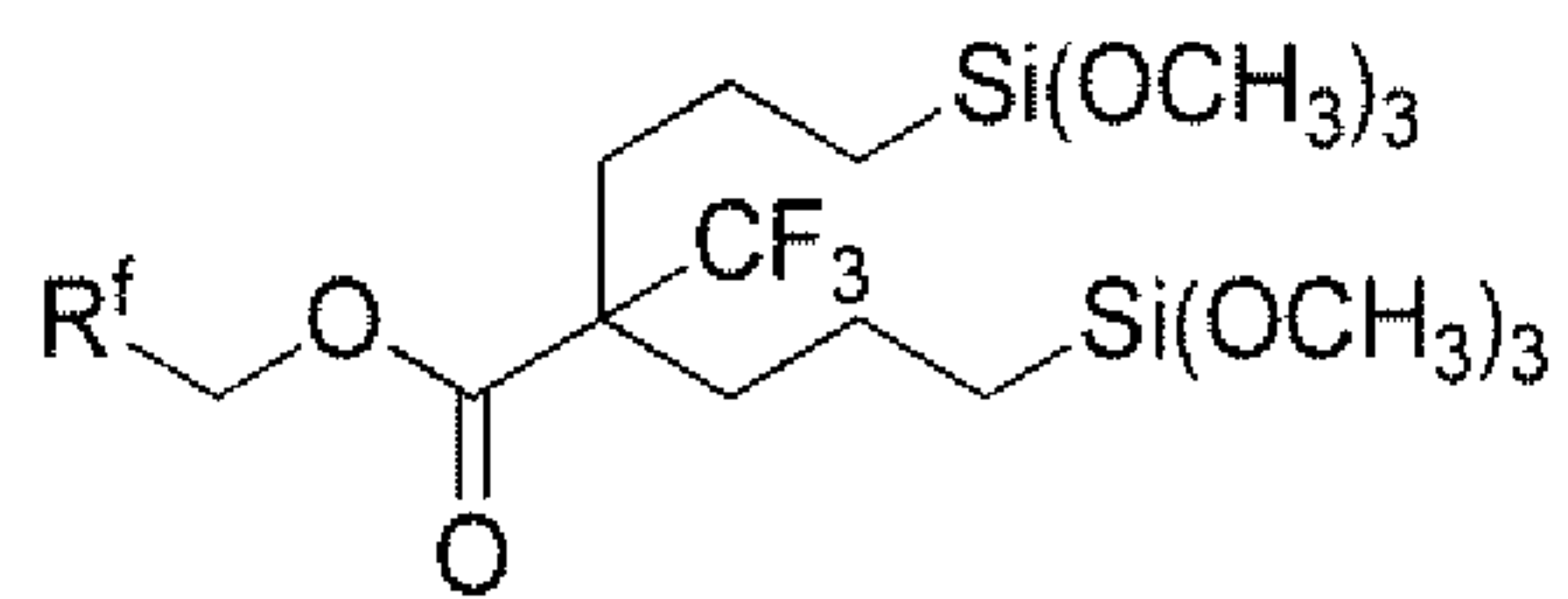
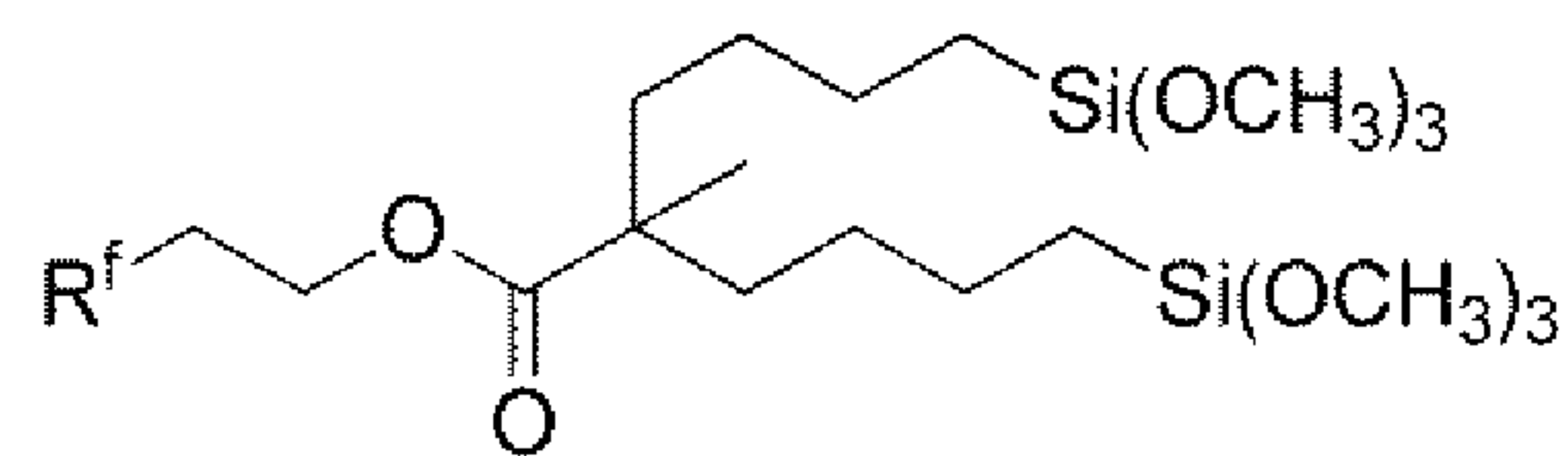
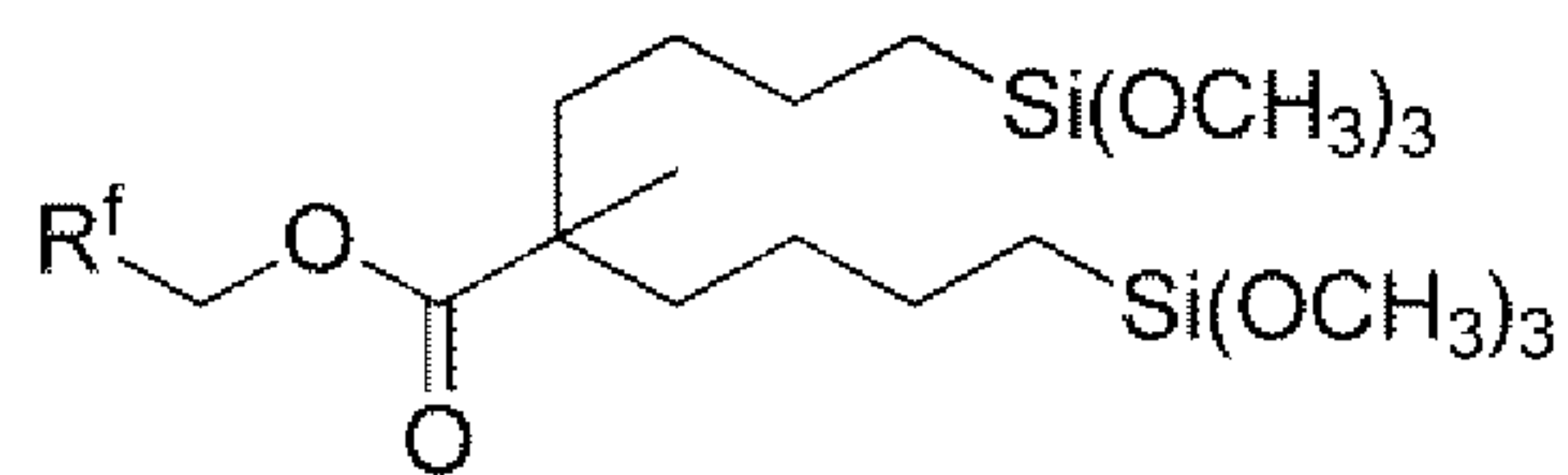
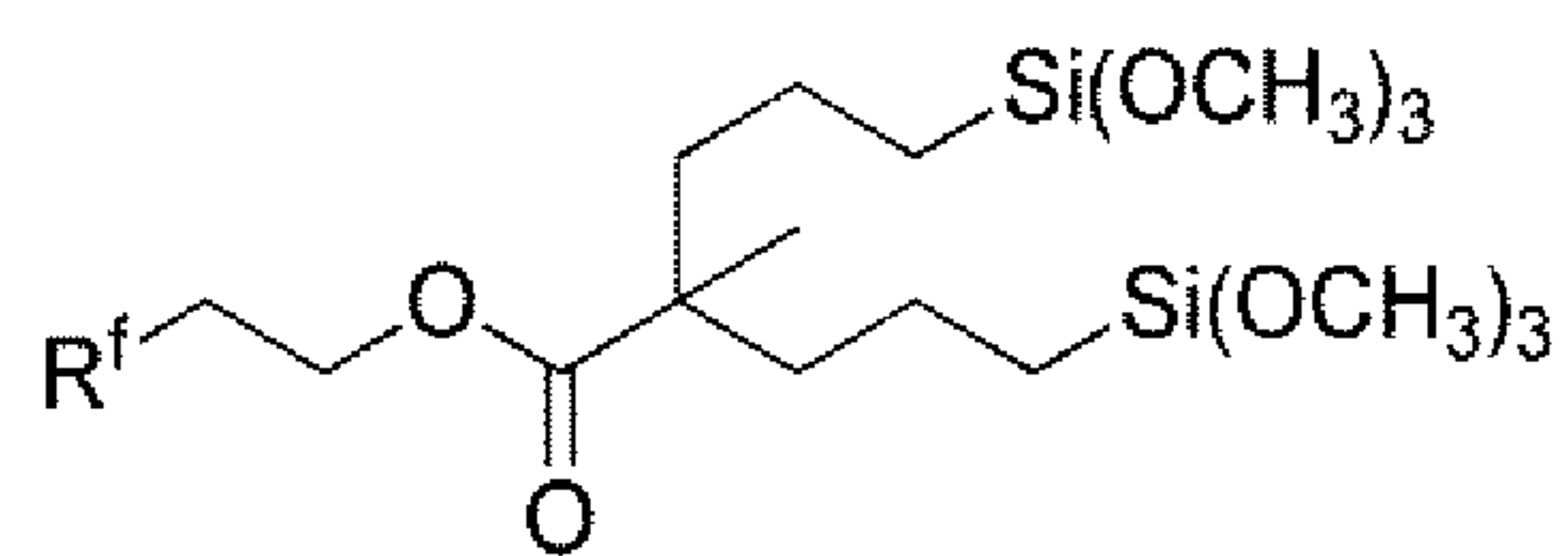
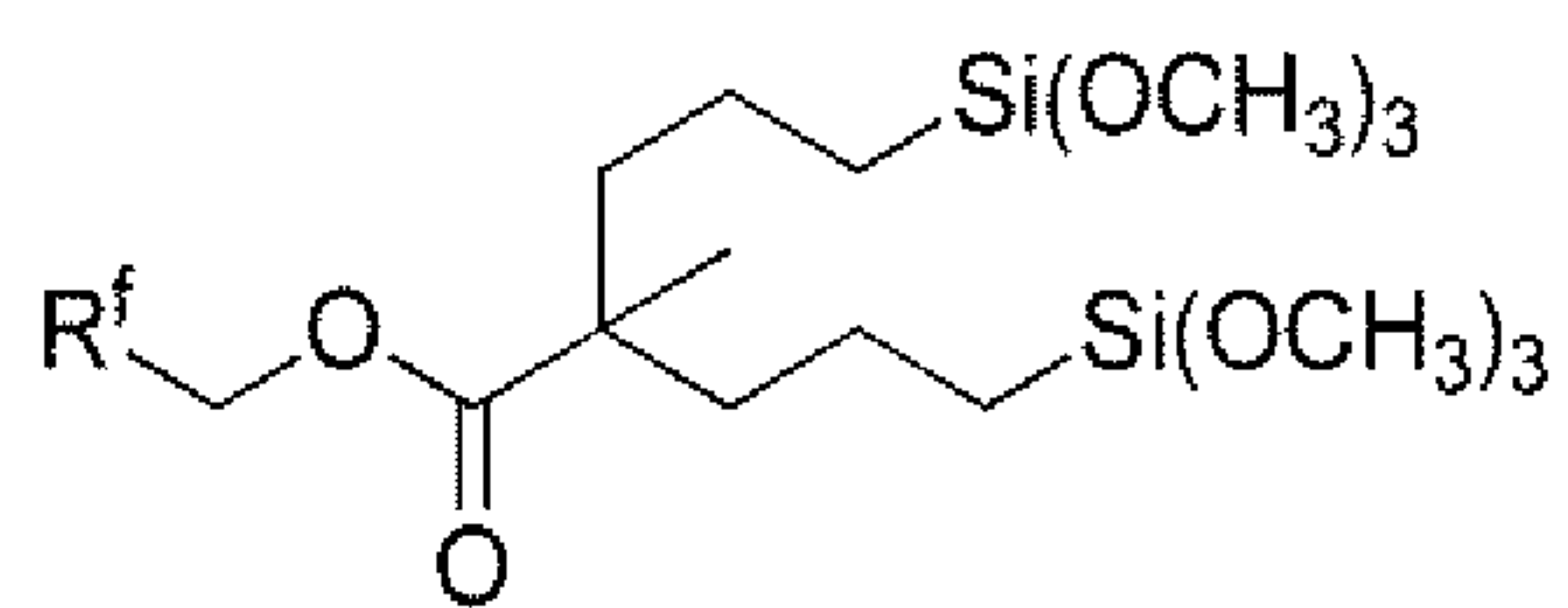
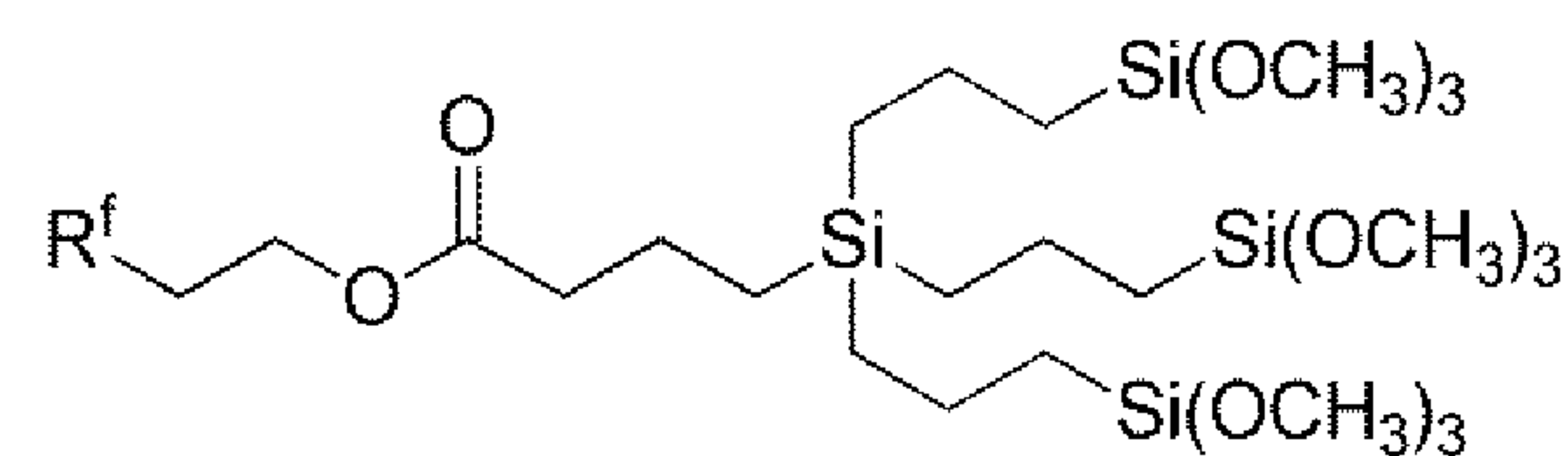
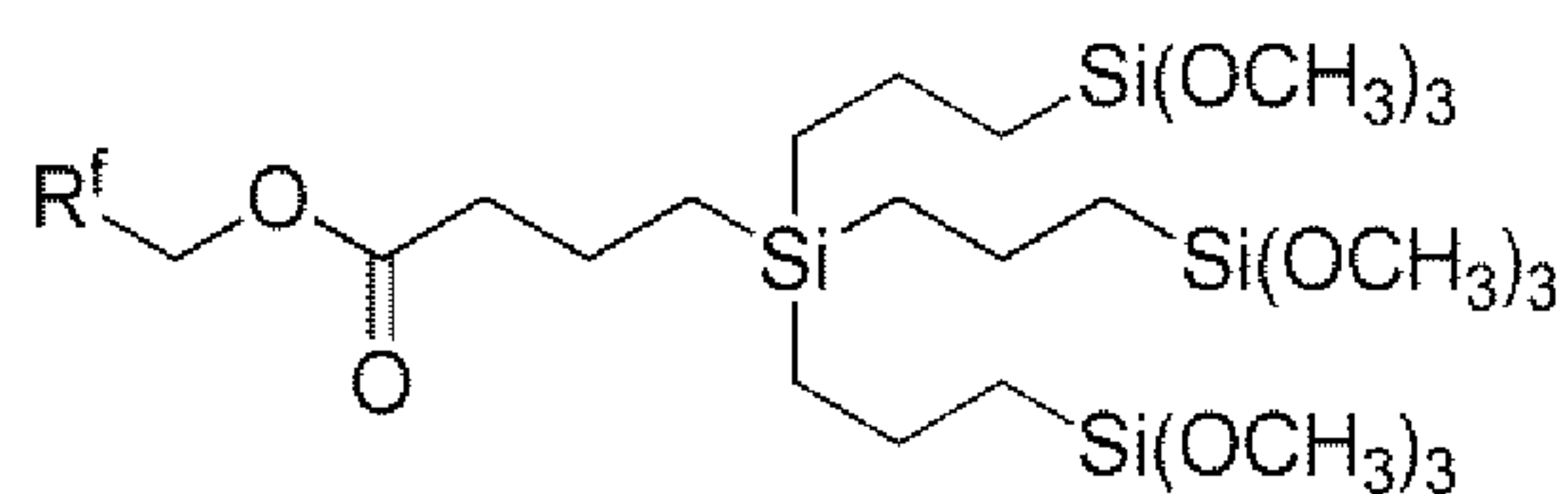
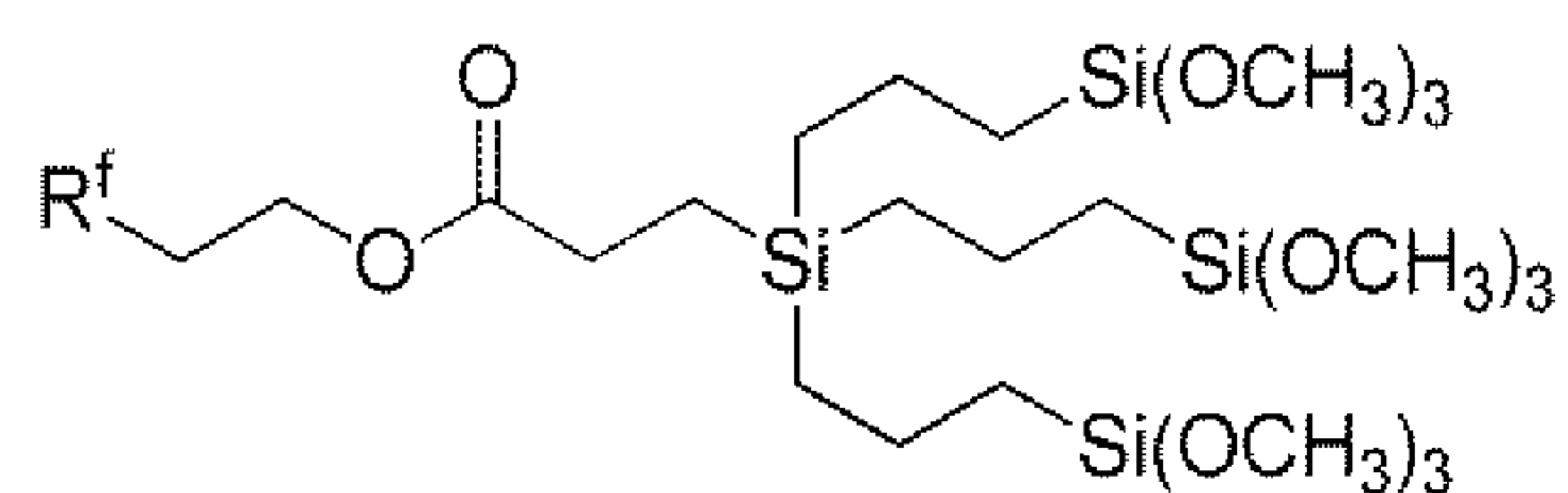
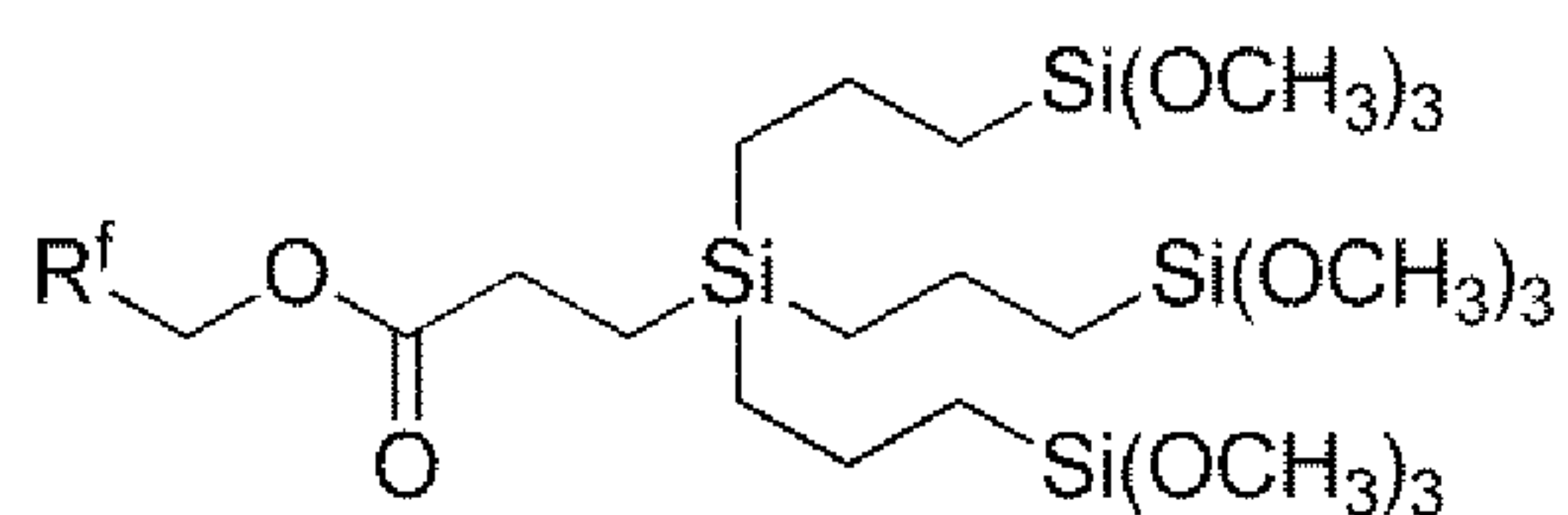
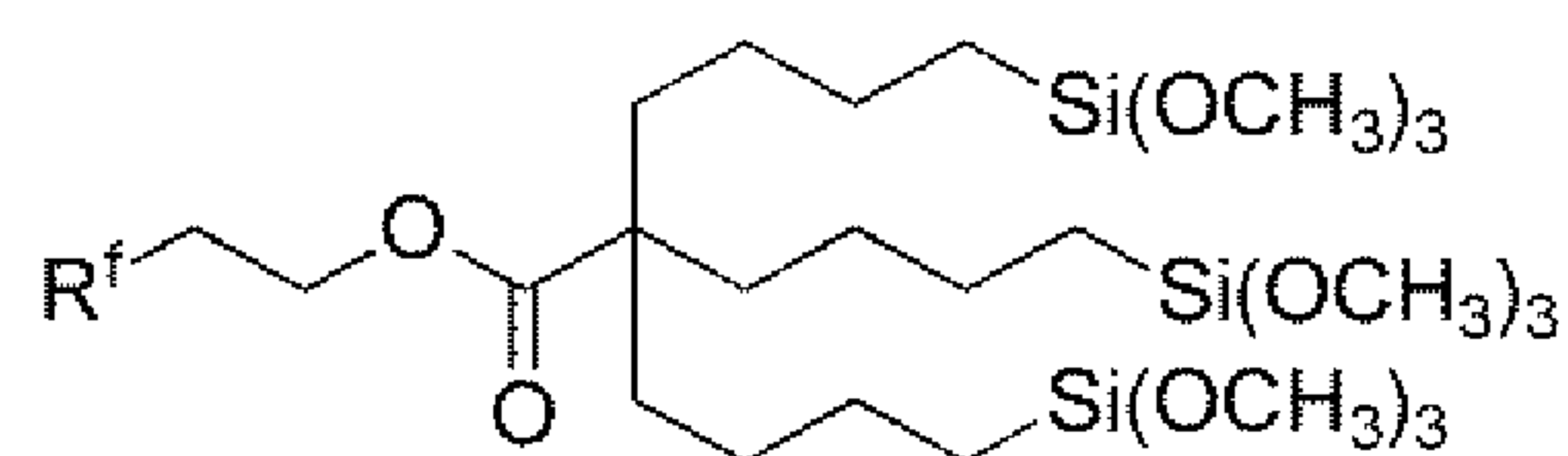
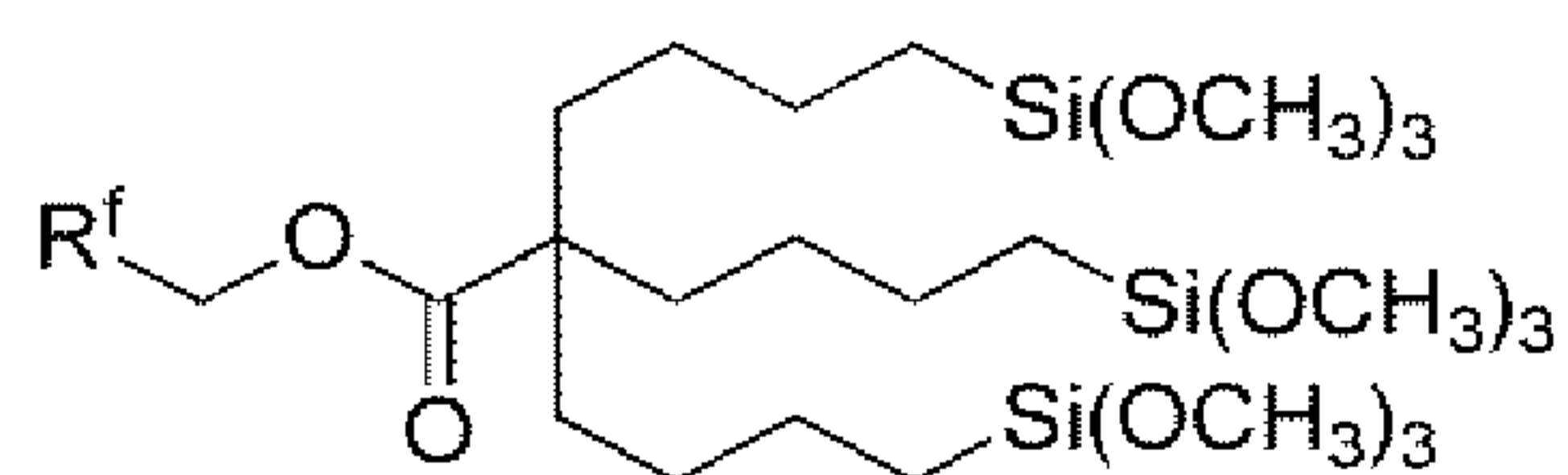
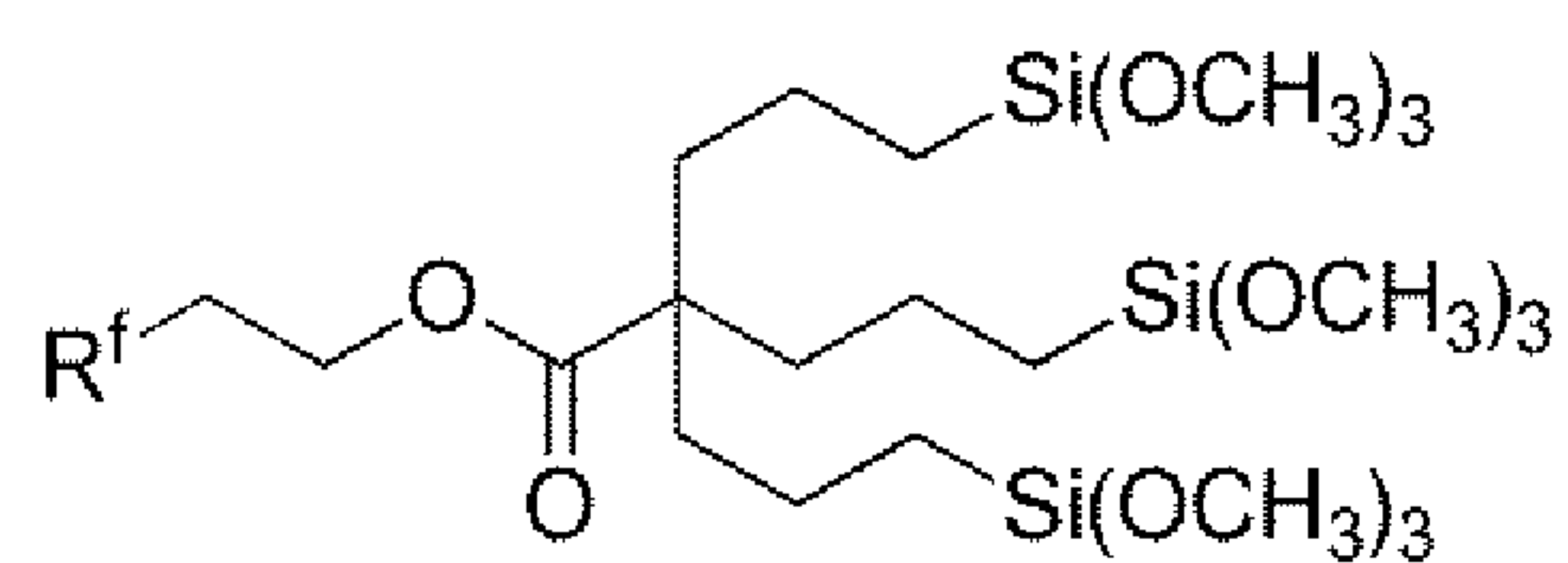
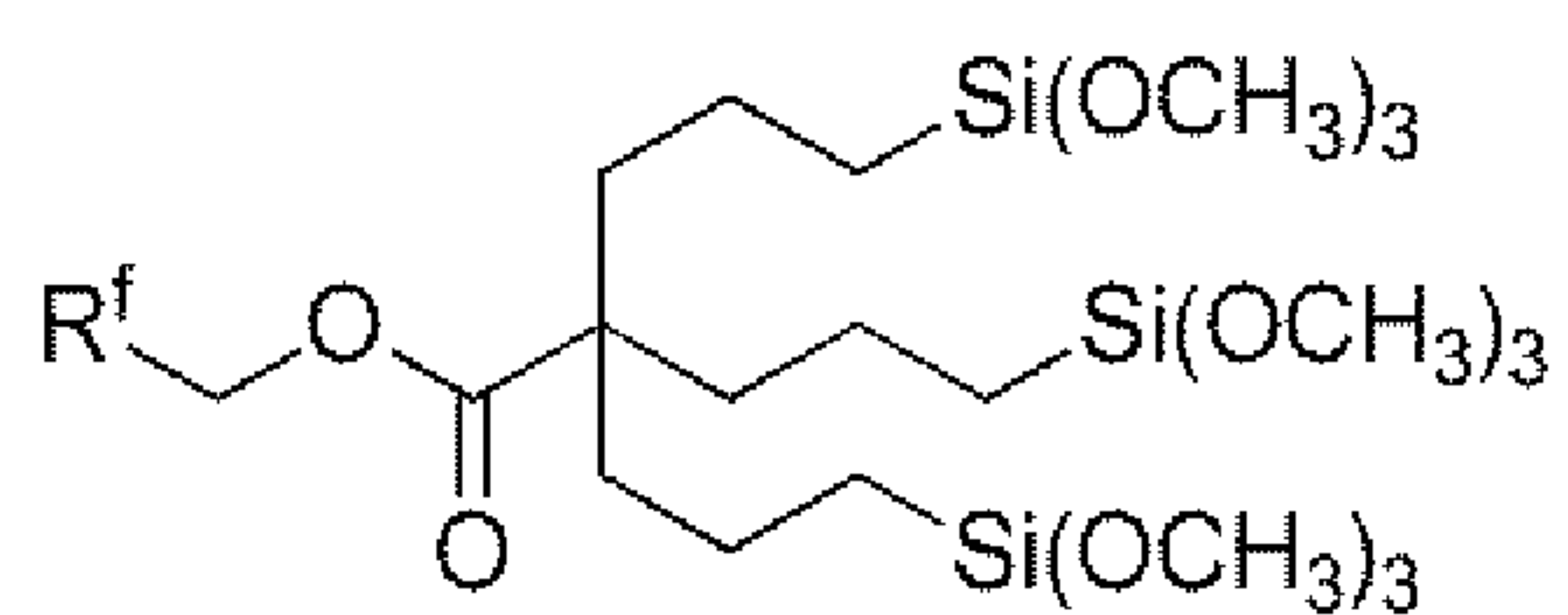
[0057] 本化合物の具体例として、下式の化合物が挙げられる。下式の化合物は、工業的に製造しやすく、取扱いやすく、表面層の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、耐薬品性、耐光性及び耐薬品性がさらに優れ、中でも耐薬品性が特に優れる点から好ましい。下式の化合物における R^f は、上述した式 1 における R^f と同様であり、好ましい形態も同様である。また、下式の化合物における $m_{21} \sim m_{39}$, $n_{21} \sim n_{39}$ は繰り返し単位を表し、 $m_x + n_x$ (x は 21～39) は 1～500 である。

[0058]

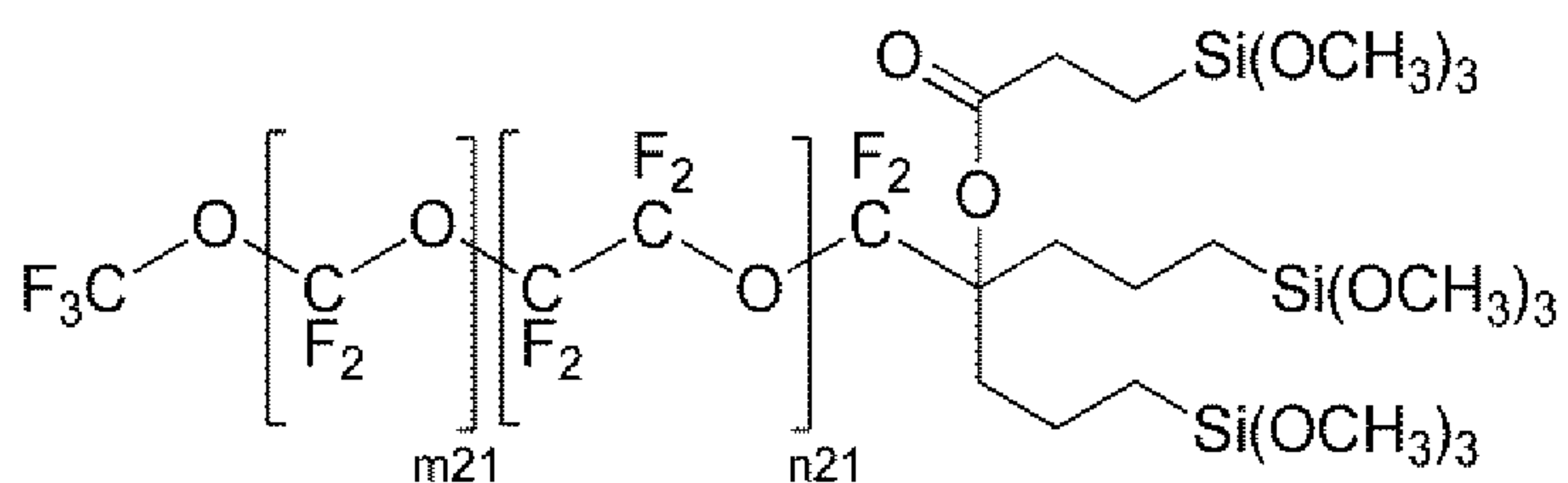
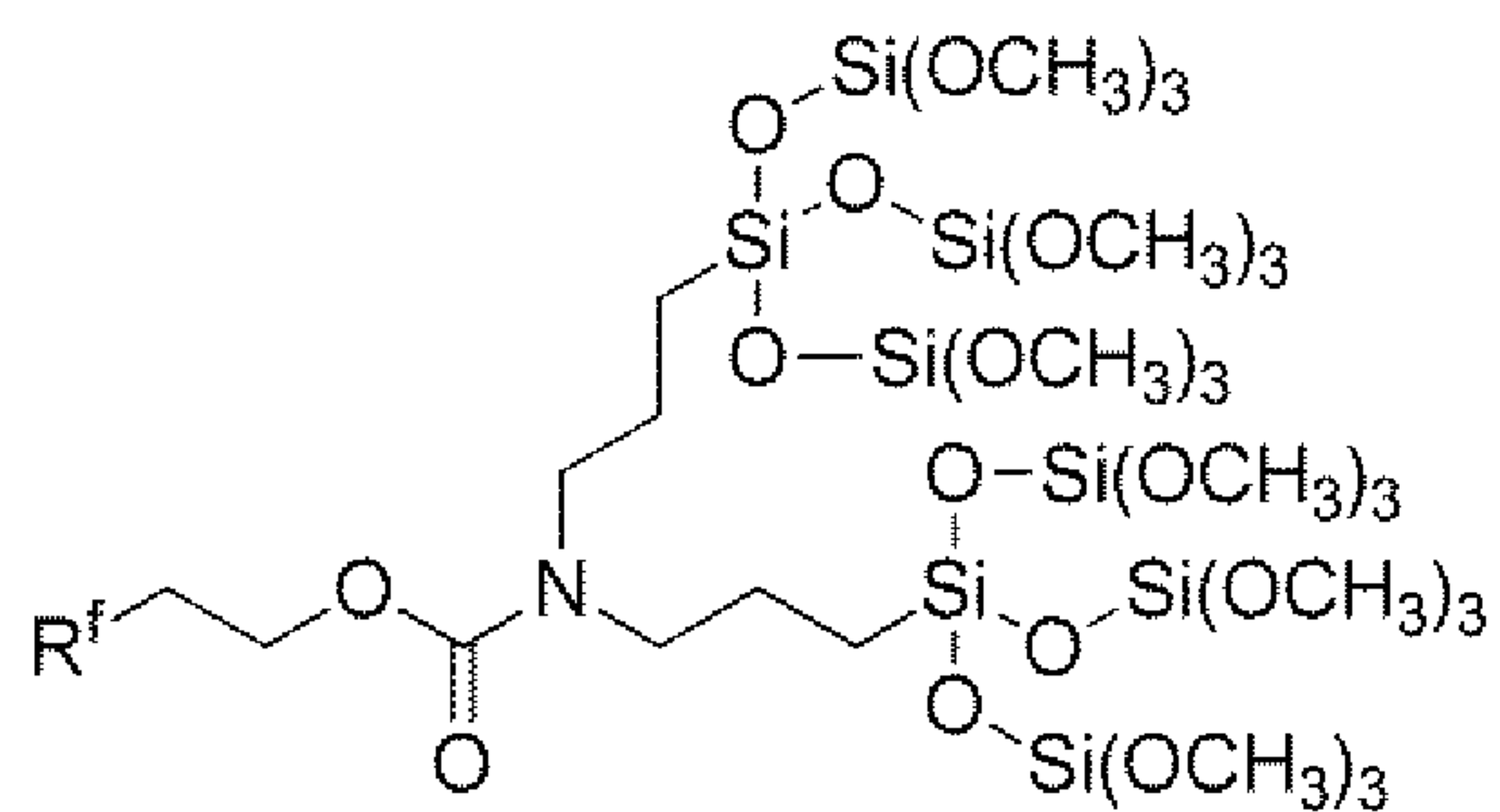
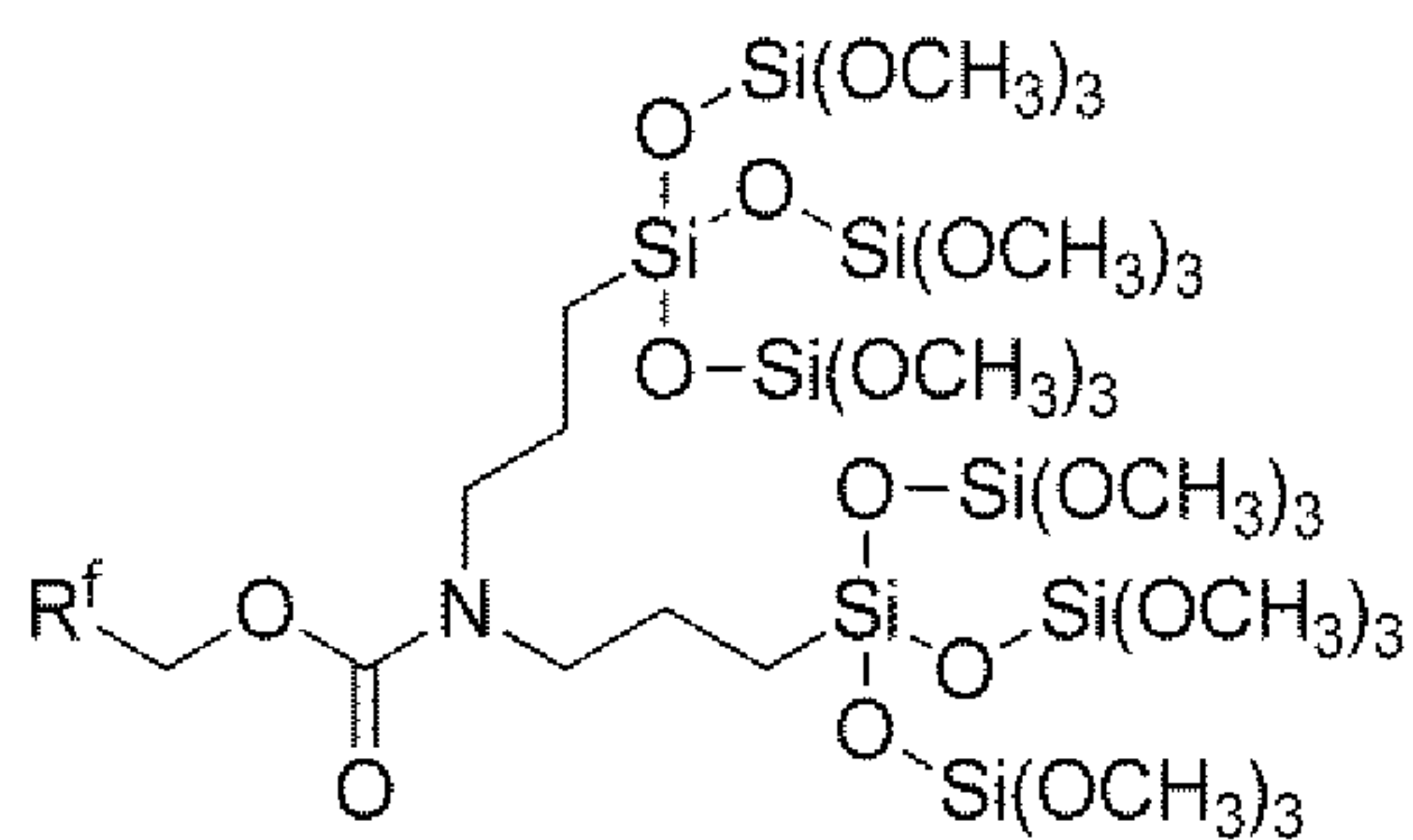
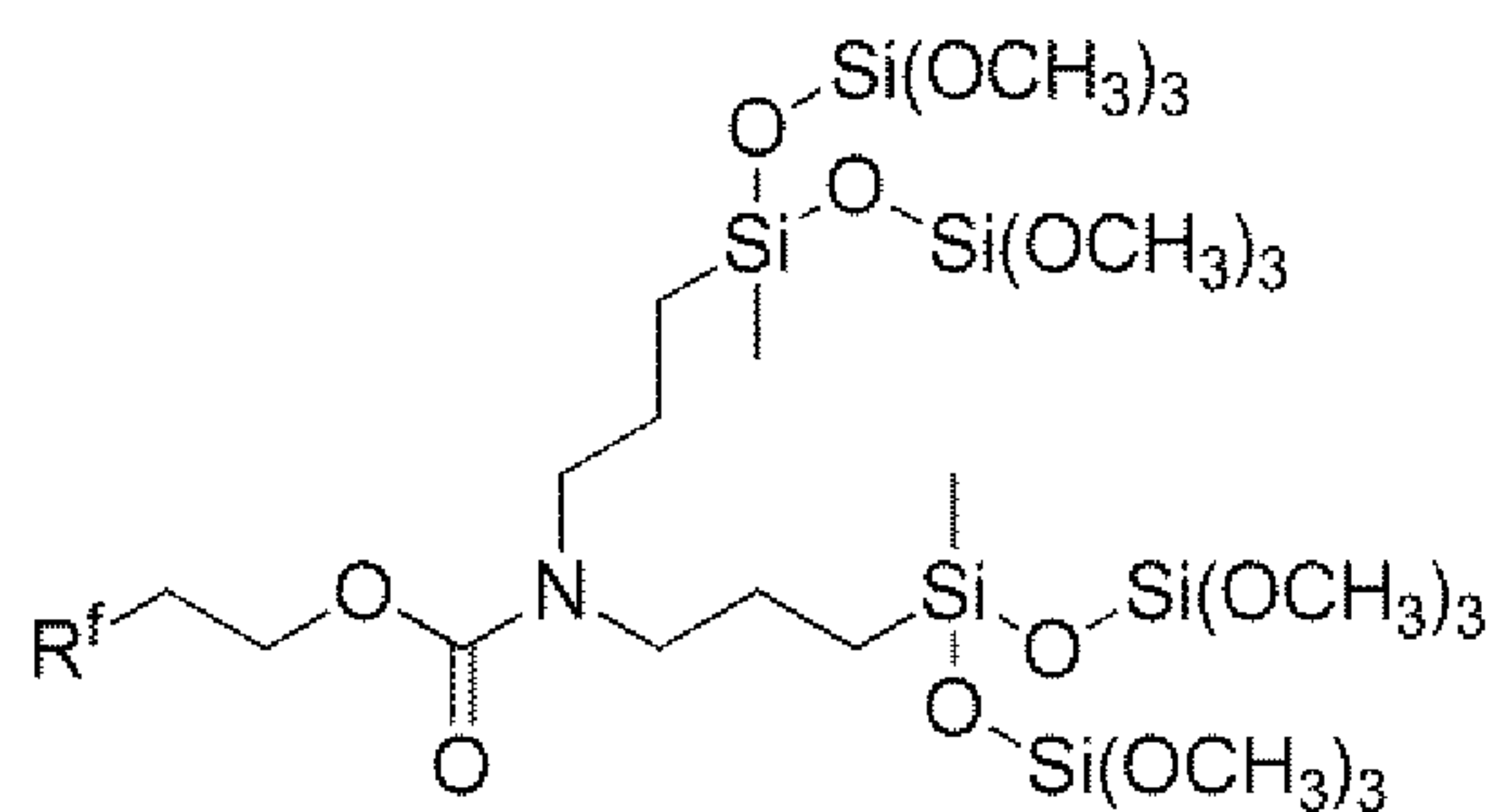
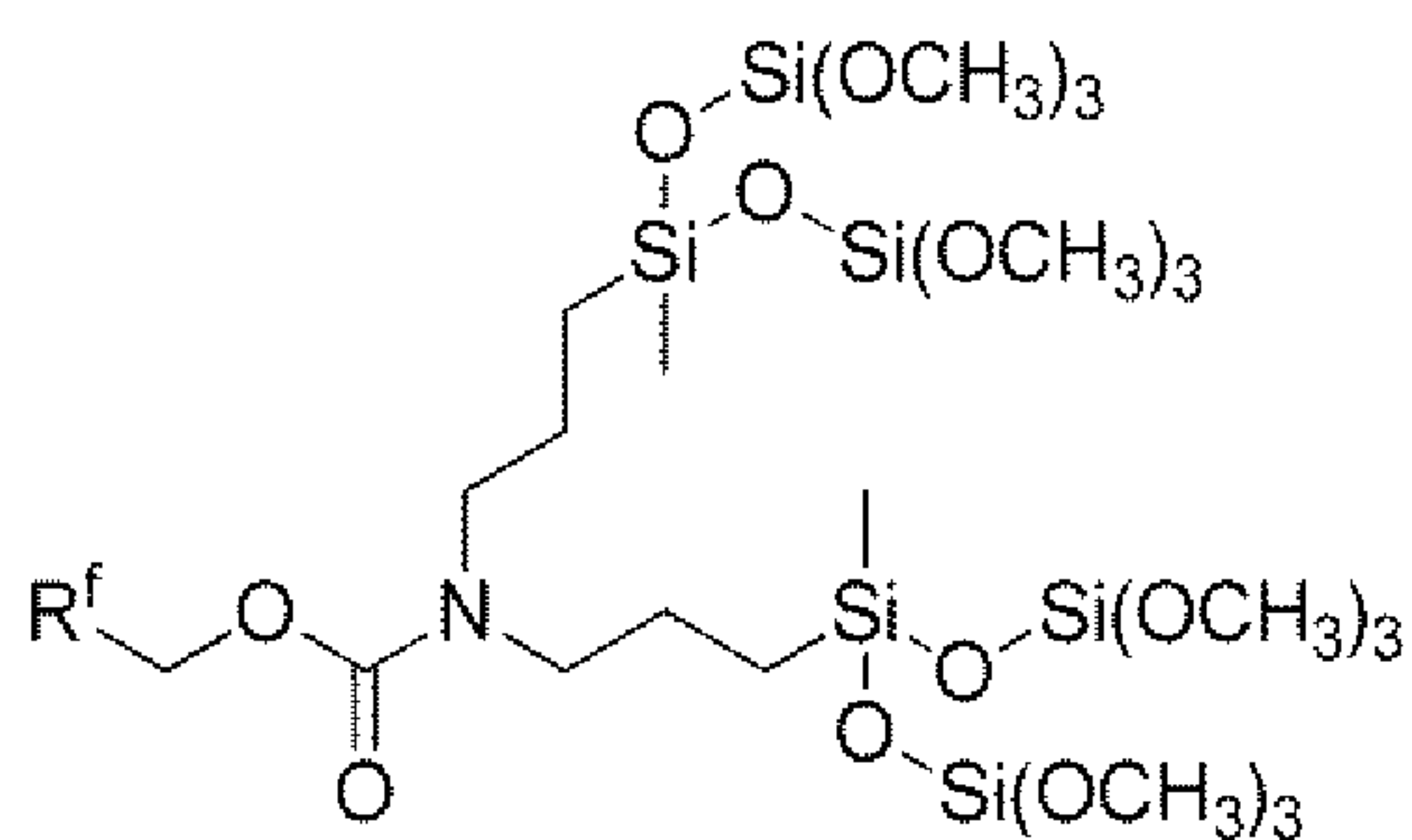
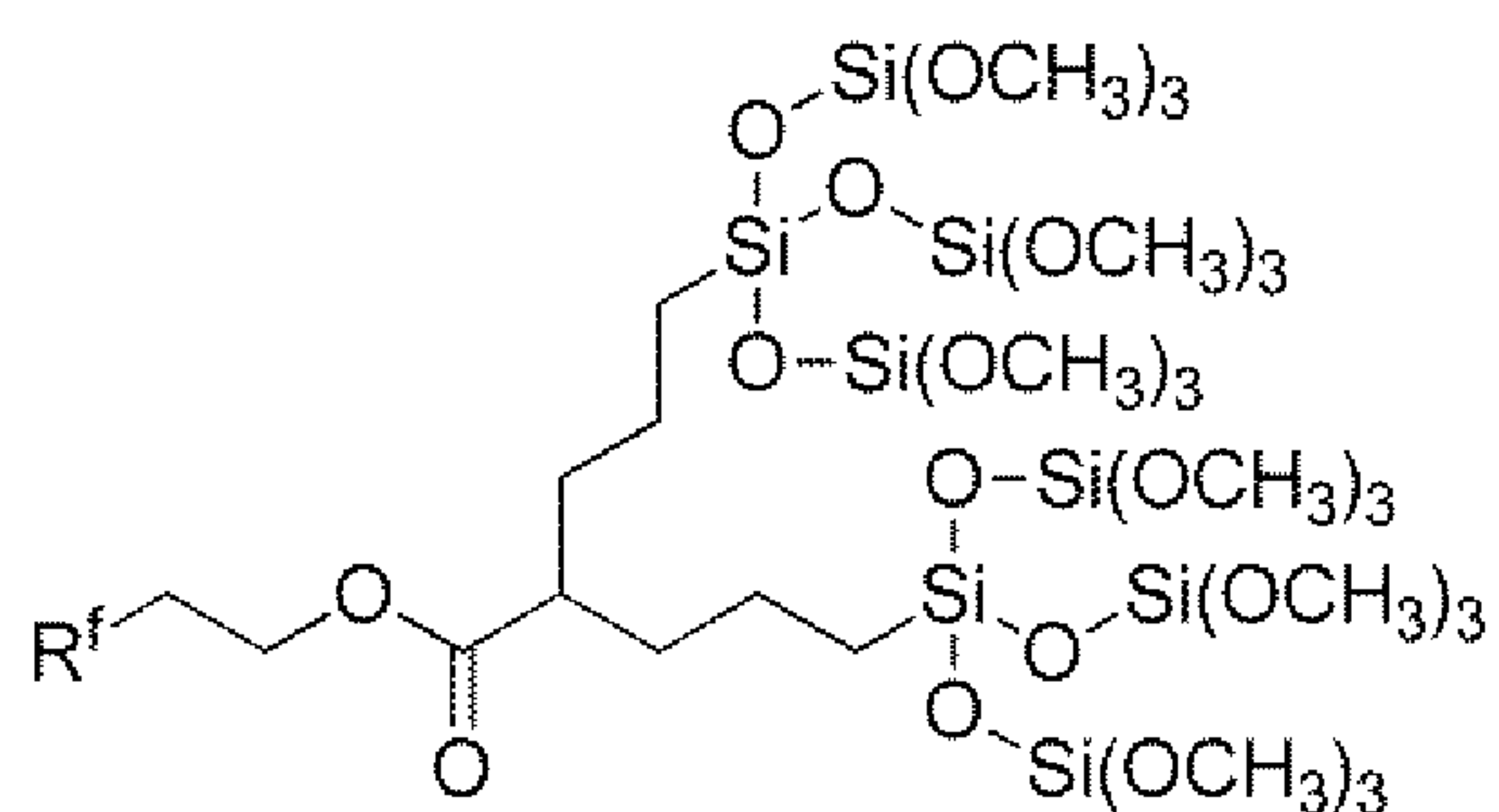
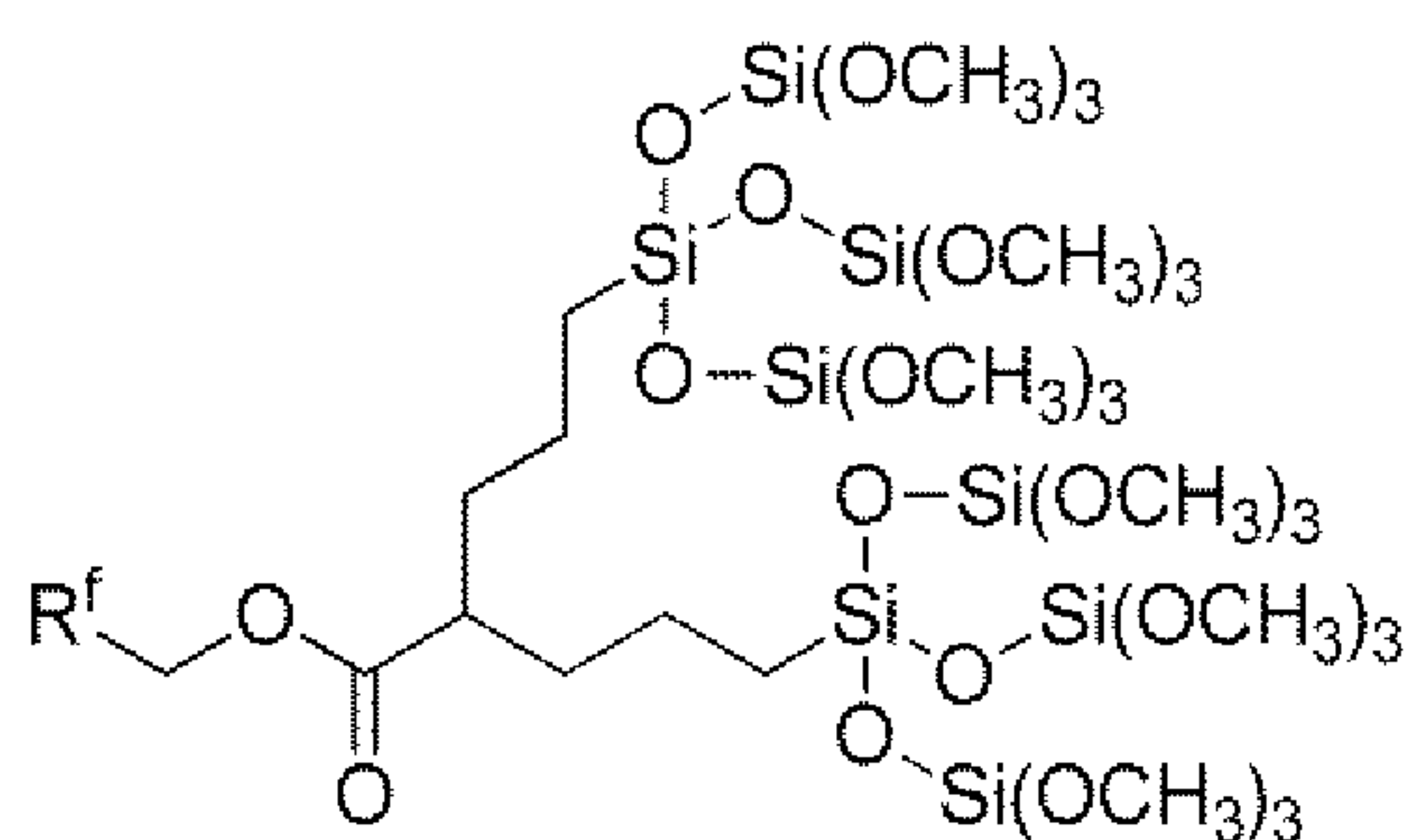
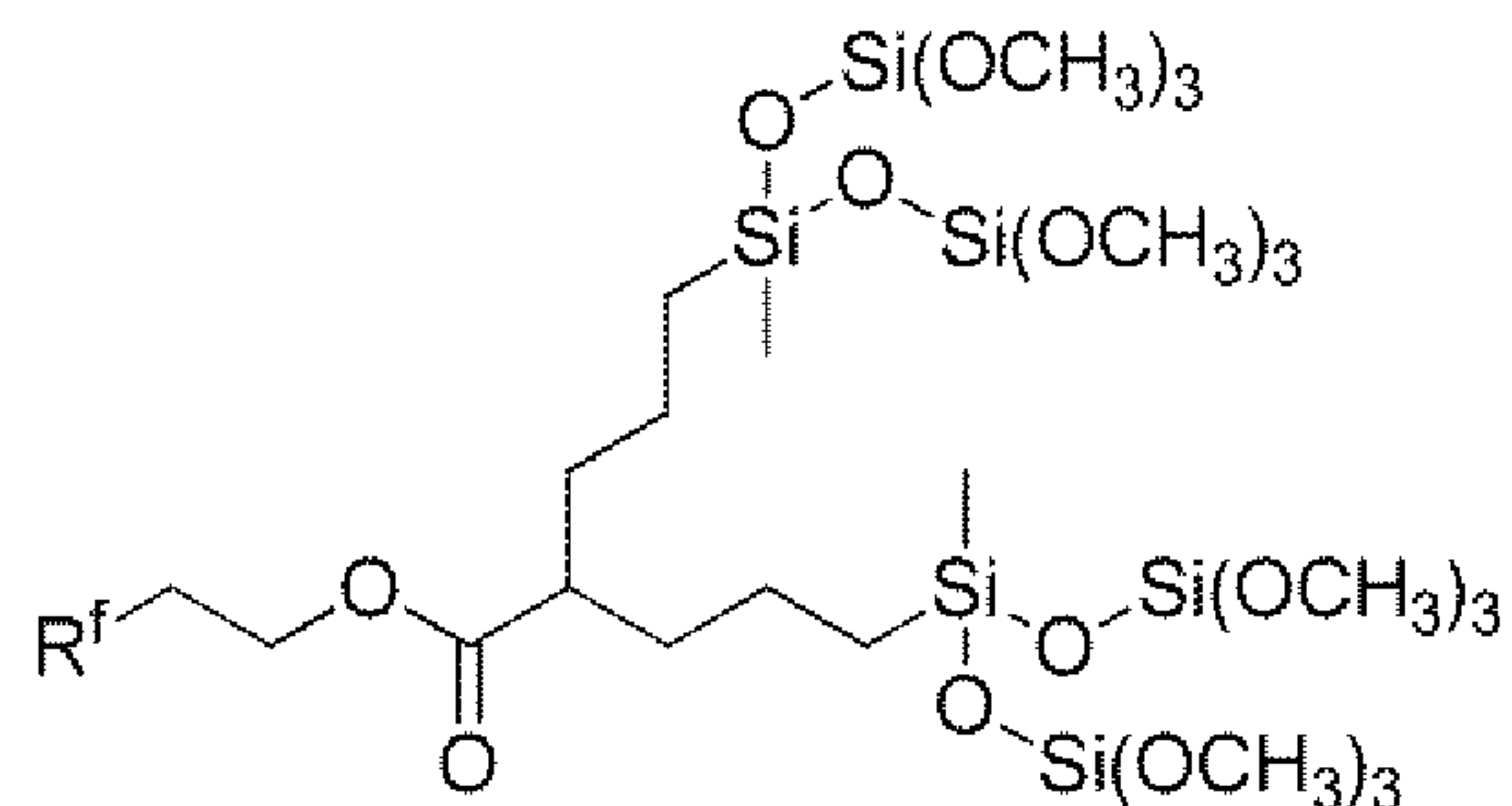
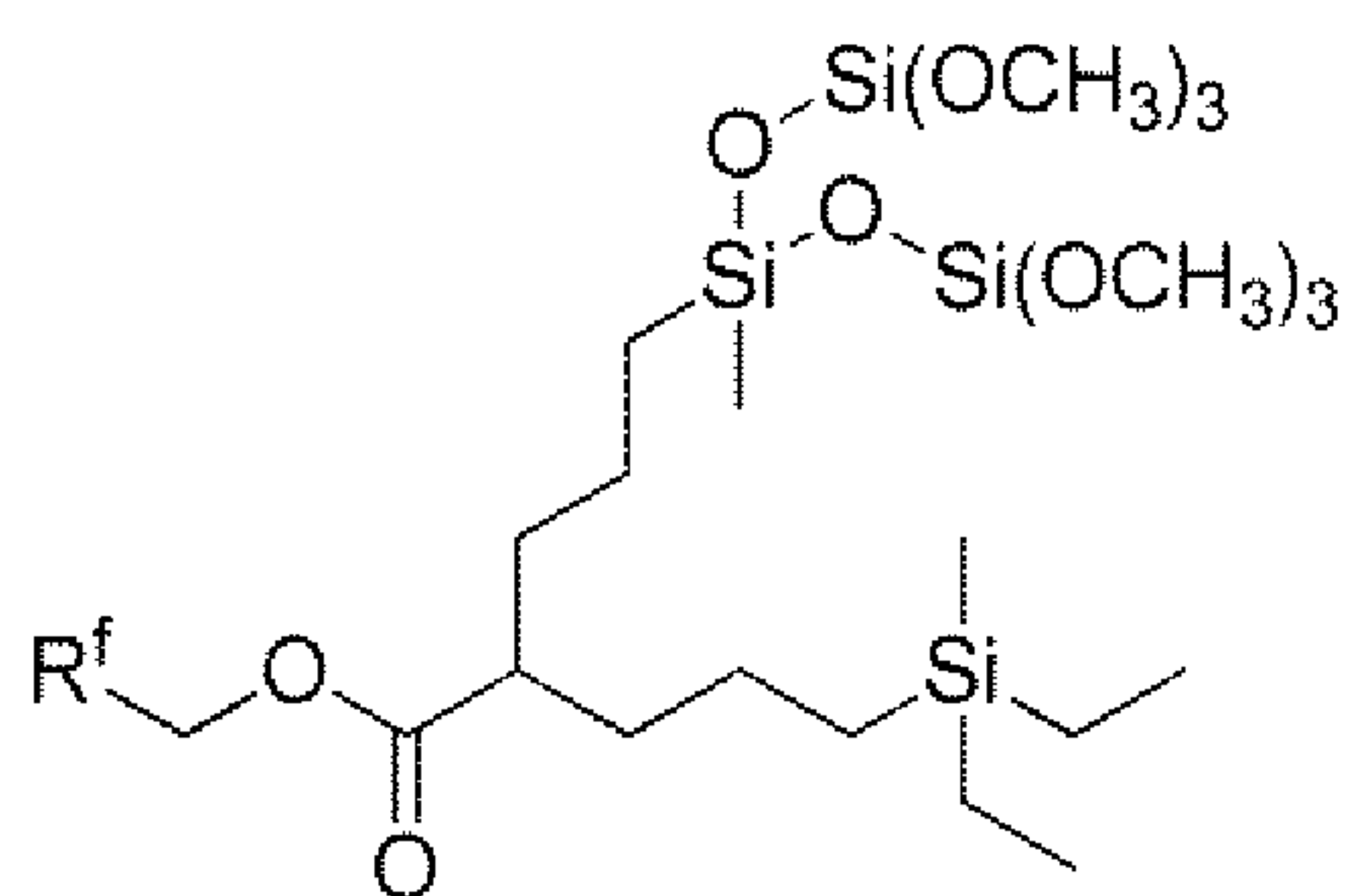
[化8]



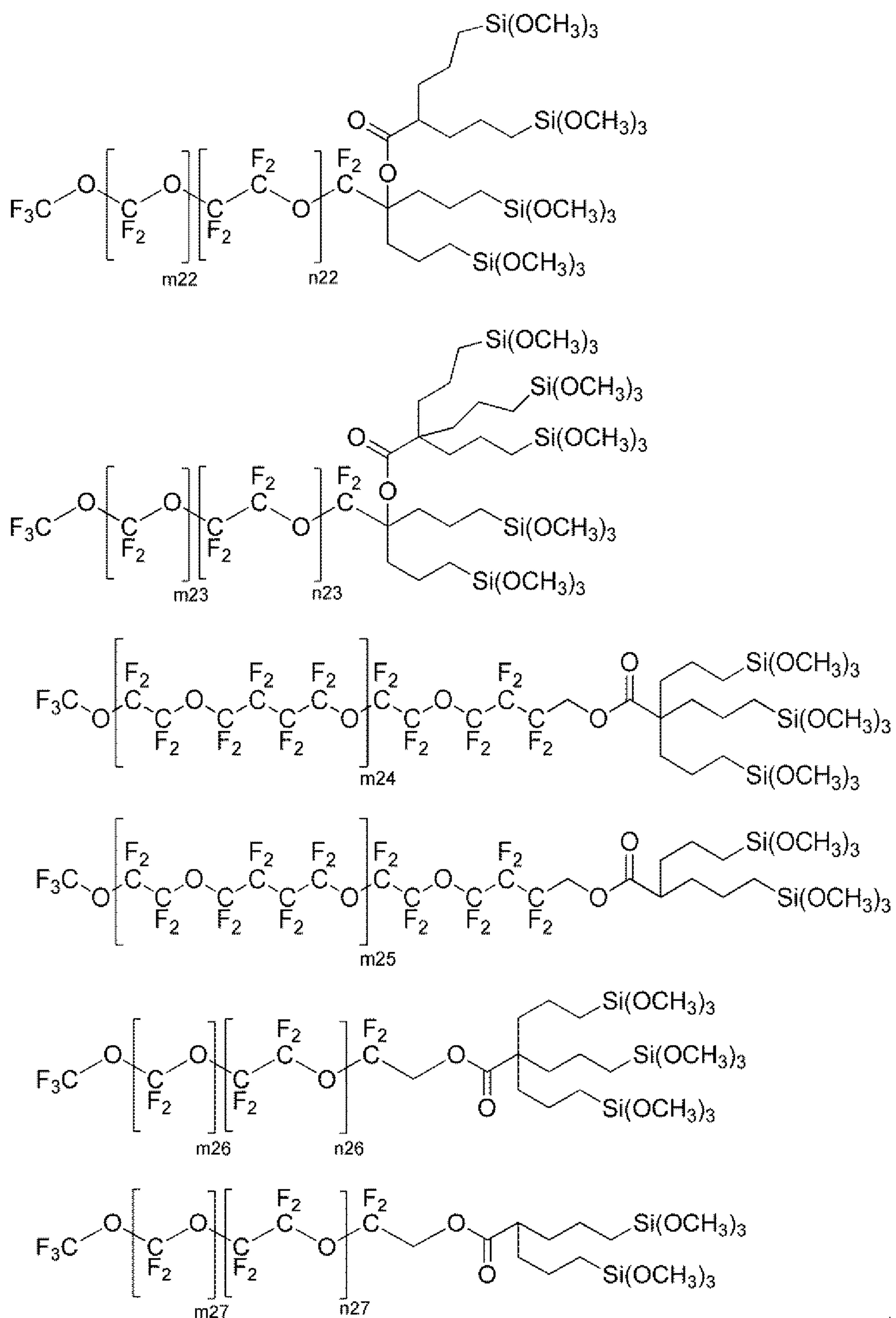
[化9]



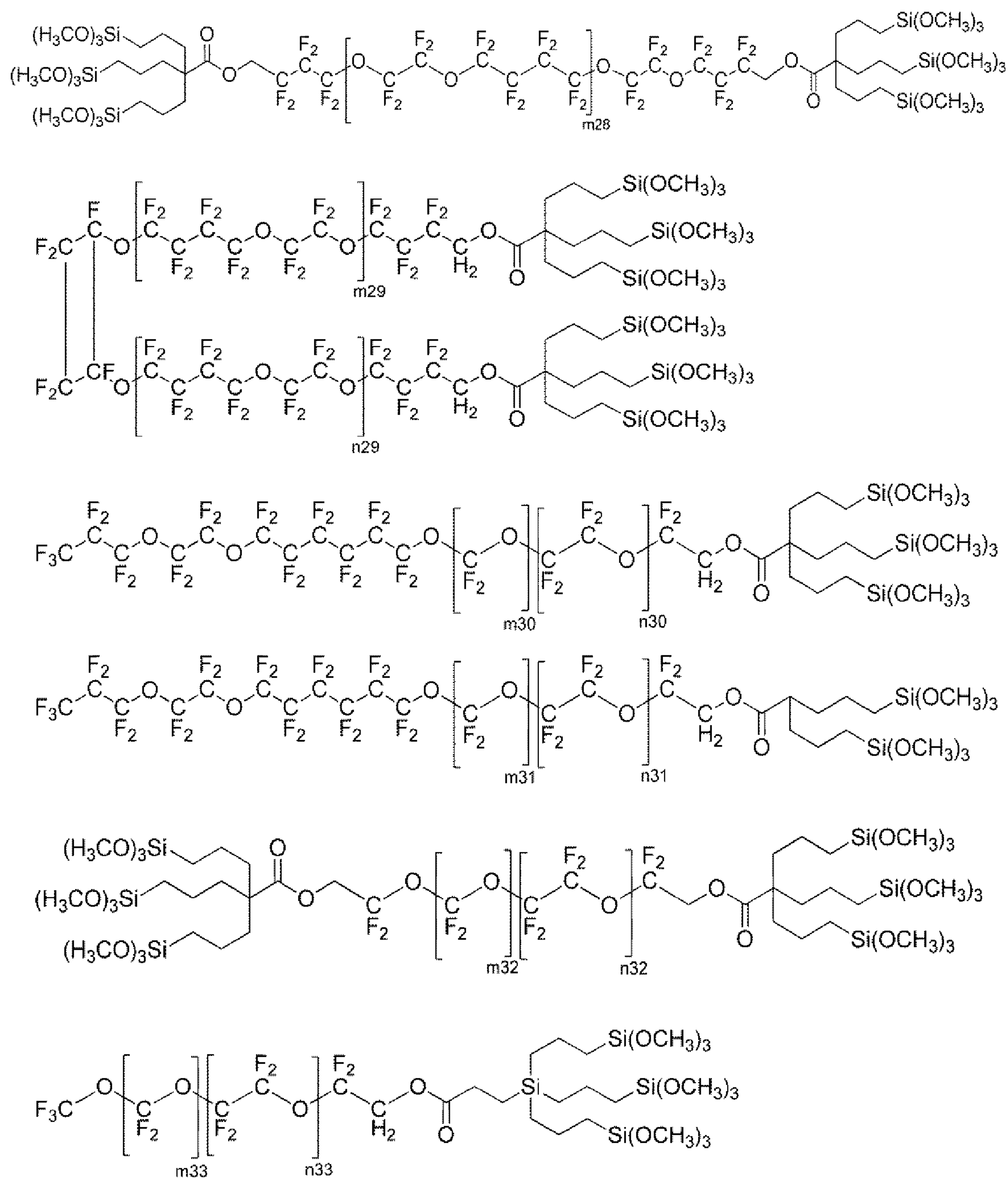
[化11]



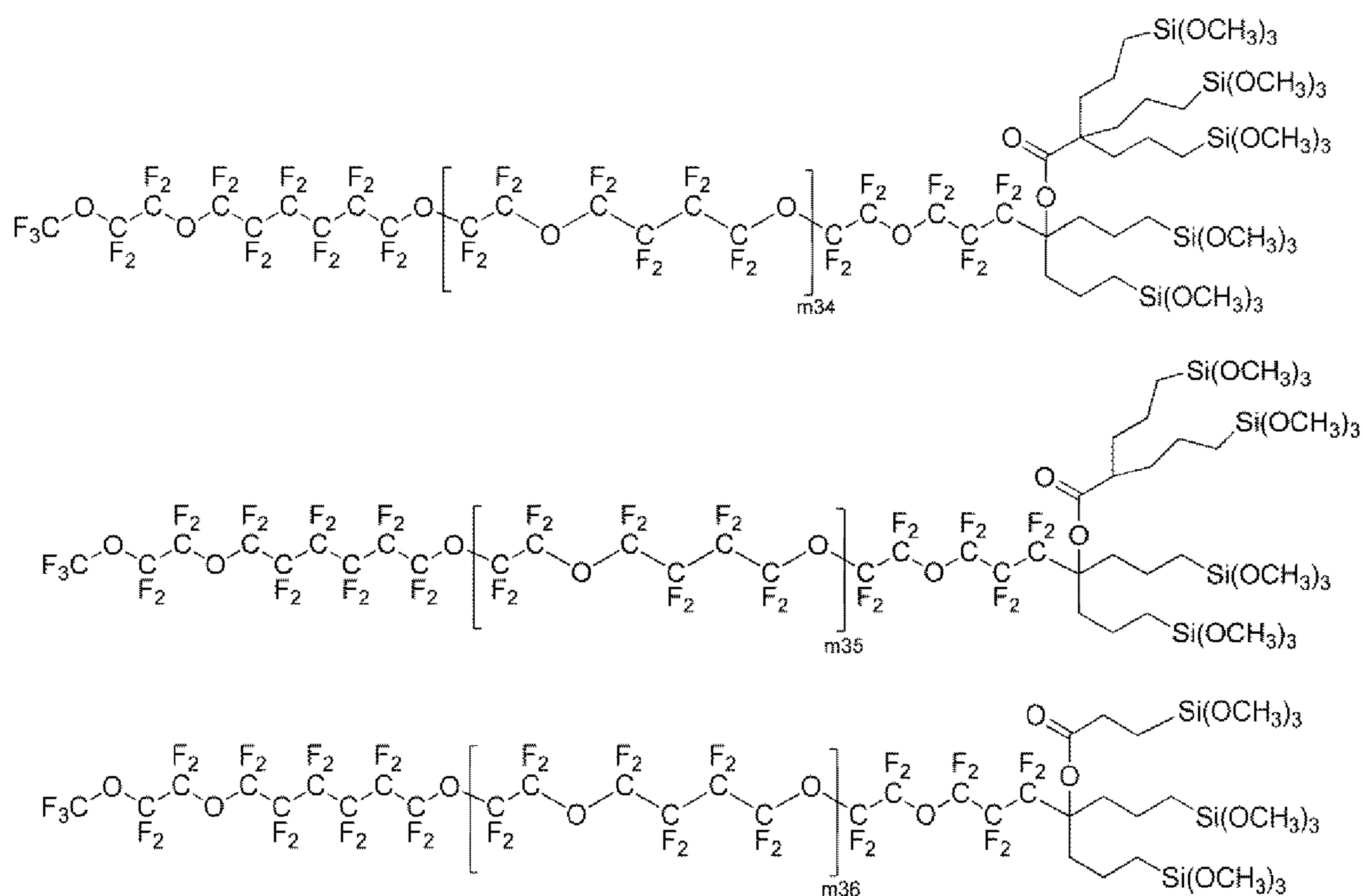
[化12]



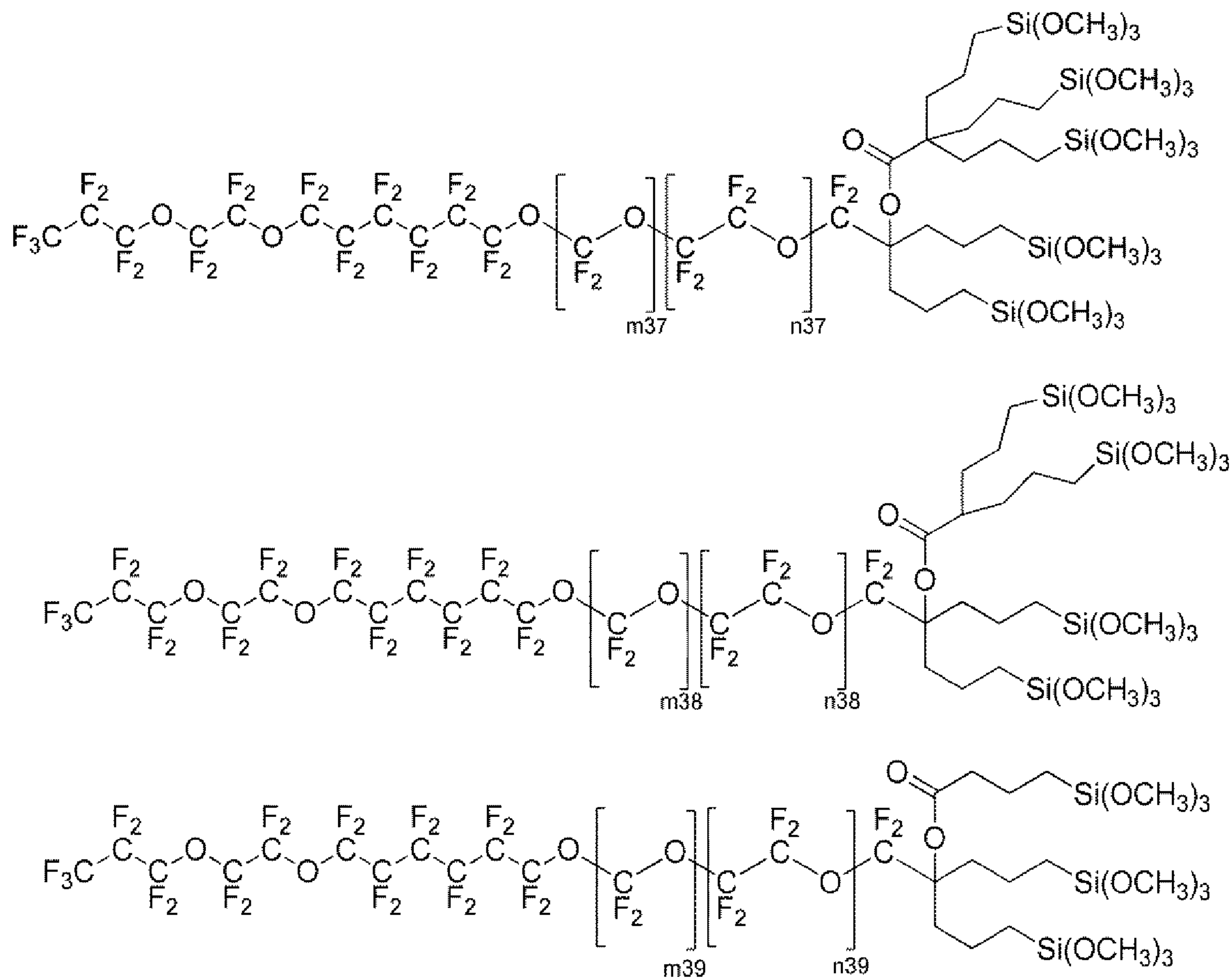
[化13]



[化14]



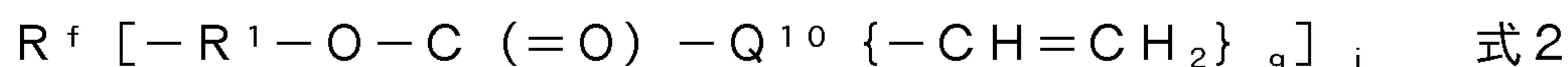
[化15]



[0059] (本化合物の製造方法)

本化合物の製造方法について、一例をあげて説明する。製造方法は下記の方法に限定されるわけではないが、下記の方法によれば、本化合物を高収率で得ることができる。

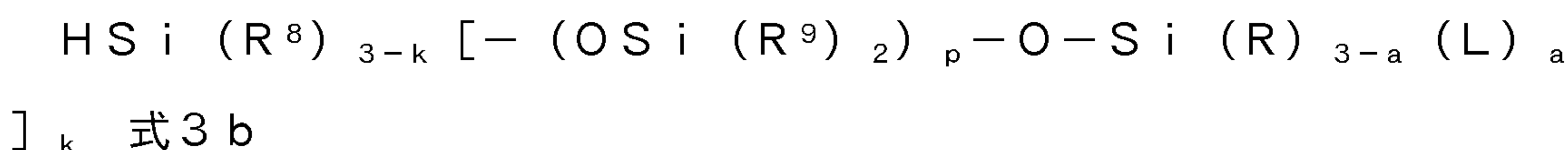
[0060] 本化合物である前記化合物は、例えば、下記化合物 2 と下記化合物 3 a 又は化合物 3 b とをヒドロシリル化反応させる方法によって製造できる。



ただし、式 2 において、 Q^{10} は、 $(g+1)$ 価の有機基であり、 Q^{10} 以外の符号は、式 1 における符号と同じである。

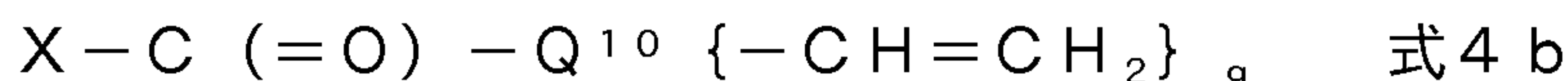
$Q^{10} \{-CH=CH_2\}_g$ は、ヒドロシリル化後に化合物 1 における Q^1 となる。 Q^{10} としては、 Q^1 と同様な基が挙げられ、好ましい形態も同様である。

[0061] $HSi(R)_{3-a}(L)_a$ 式 3 a



ただし、式 3 a 及び式 3 b における符号は、式 1 A、式 1 B 及び式 g 3 における符号と同じである。化合物 3 b は、例えば、特願 2018-085493 号の明細書に記載の方法によって製造できる。

[0062] 前記化合物 2 は、例えば、下記化合物 4 a と、下記化合物 4 b とを反応させる方法によって製造できる。



ただし、式 4 a 及び式 4 b における符号のうち、 X はハロゲン原子であり、 X 以外の符号は式 1、及び式 2 おける符号と同じである。

X は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられ、塩素原子が好ましい。化合物 4 a 及び化合物 4 b は、合成してもよく、市販品を用いてもよい。

[0063] [含フッ素化合物含有組成物]

本発明の含フッ素化合物含有組成物（以下、本組成物ともいう。）は、本

化合物である前記含フッ素化合物と、当該本化合物以外の含フッ素化合物及び下記不純物の少なくともいずれかを含む組成物である。不純物としては、本化合物及び他の含フッ素化合物の製造上不可避の化合物等が挙げられる。なお、本組成物は、後述する液状媒体を含まない。

[0064] 他の含フッ素化合物としては、本化合物の製造過程で副生する含フッ素化合物（以下、副生含フッ素化合物ともいう。）、本化合物と同様の用途に用いられる公知の含フッ素化合物等が挙げられる。

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

他の含フッ素化合物の含有量は、本化合物の特性を十分に発揮する点から、本組成全量中、50質量%未満が好ましく、30質量%未満がより好ましく、10質量%未満がさらに好ましい。

[0065] 副生含フッ素化合物としては、本化合物の合成時における未反応の含フッ素化合物等が挙げられる。本組成物が副生含フッ素化合物を含む場合、該副生含フッ素化合物を除去、もしくは該副生含フッ素化合物量を低減させるための精製工程を簡略化することができる。

[0066] 公知の含フッ素化合物としては、例えば、下記の文献に記載のものが挙げられる。

日本特開平11-029585号公報に記載のパーフルオロポリエーテル変性アミノシラン、

日本特許第2874715号公報に記載のケイ素含有有機含フッ素ポリマー、

日本特開2000-144097号公報に記載の有機ケイ素化合物、

日本特開2000-327772号公報に記載のパーフルオロポリエーテル変性アミノシラン、

日本特表2002-506887号公報に記載のフッ素化シロキサン、

日本特表2008-534696号公報に記載の有機シリコン化合物、

日本特許第4138936号公報に記載のフッ素化変性水素含有重合体、

米国特許出願公開第2010/0129672号明細書、国際公開第2014/126064号、日本特開2014-070163号公報に記載の化合物、

国際公開第2011/060047号、国際公開第2011/059430号に記載のオルガノシリコン化合物、

国際公開第2012/064649号に記載の含フッ素オルガノシラン化合物、

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

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

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

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

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

また、含フッ素化合物の市販品としては、信越化学工業社製のKY-100シリーズ（KY-178、KY-185、KY-195等）、AGC社製

の A f l u i d（登録商標）S 5 5 0、ダイキン工業社製のオプツール（登録商標）D S X、オプツール（登録商標）A E S、オプツール（登録商標）U F 5 0 3、オプツール（登録商標）U D 5 0 9 等が挙げられる。

[0067] 本組成物中の本化合物の割合は、1 0 0 質量%未満であり、6 0 質量%以上が好ましく、7 0 質量%以上がより好ましく、8 0 質量%以上が更に好ましい。

本組成物が他の含フッ素化合物を含む場合、本組成物中の本化合物及び他の含フッ素化合物の合計に対する他の含フッ素化合物の割合は、4 0 質量%以下が好ましく、3 0 質量%以下がより好ましく、2 0 質量%以下が更に好ましい。

本組成物中の本化合物及び他の含フッ素化合物の合計の割合は、8 0 質量%以上が好ましく、8 5 質量%以上がより好ましい。

本化合物及び他の含フッ素化合物の含有量が前記範囲内であれば、表面層の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、外観に優れる。

[0068] [コーティング液]

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

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

本化合物又は本組成物の濃度は、本コーティング液中、0. 0 0 1 ~ 4 0 質量%が好ましく、0. 0 1 ~ 2 0 質量%が好ましく、0. 1 ~ 1 0 質量%がより好ましい。

[0069] 液状媒体としては、有機溶媒が好ましい。有機溶媒は、フッ素系有機溶媒であってもよく、非フッ素系有機溶媒であってもよく、両溶媒を含んでもよい。

[0070] フッ素系有機溶媒としては、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

等が挙げられる。

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

フッ素化芳香族化合物としては、たとえばヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等が挙げられる。

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

フッ素化アルキルアミンとしては、たとえば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等が挙げられる。

フルオロアルコールとしては、たとえば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等が挙げられる。

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

本コーティング液は、液状媒体を75～99.999質量%含むことが好ましく、85～99.99質量%含むことが好ましく、90～99.9質量%含むことが特に好ましい。

[0071] 本コーティング液は、本化合物又は本組成物と液状媒体の他に、本発明の

効果を損なわない範囲で、それら以外の他の成分を含んでもよい。

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

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

[0072] 本コーティング液の本化合物と他の成分の合計又は本組成物と他の成分の合計の濃度（以下、固形分濃度ともいう。）は、0.001～40質量%が好ましく、0.01～20質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.01～1質量%がより好ましい。コーティング液の固形分濃度は、加熱前のコーティング液の質量と、120℃の対流式乾燥機にて4時間加熱した後の質量とから算出する値である。

[0073] [物品]

図1は本発明の物品の一例を示す模式断面図である。本発明の第1の物品は、基材12と、下地層14と、表面層22とをこの順で有する物品20であって、

前記下地層がケイ素を含む酸化物を含有し、前記表面層が、前記本化合物の縮合体を含有する。

[0074] 上記第1の物品における基材の材質及び形状は、本物品の用途等に応じて適宜選択すればよい。基材の材質としては、ガラス、樹脂、サファイア、金属、セラミック、石、これらの複合材料が挙げられる。ガラスは化学強化されていてもよい。特に、撥水撥油性が求められる基材として、タッチパネル用基材、ディスプレイ用基材、電子機器の筐体を構成する基材などが挙げられる。タッチパネル用基材、ディスプレイ用基材は、透光性を有する。「透光性を有する」とは、JIS R3106：1998（ISO 9050：1990）に準じた垂直入射型可視光透過率が25%以上であることを意味する。タッチパネル用基材の材料としては、ガラス又は透明樹脂が好ましい。

[0075] 基材は、下地層が設けられる面に、コロナ放電処理、プラズマ処理、プラ

ズマグラフト重合処理等の表面処理を施したものであってもよい。表面処理を施した表面は、基材と下地層の接着性がさらに優れ、その結果、表面層の耐摩耗性がさらに向上する。表面処理としては、表面層の耐摩耗性がさらに優れる点から、コロナ放電処理又はプラズマ処理が好ましい。

[0076] 下地層は少なくともケイ素を含む酸化物を含有する層であり、更に他の元素を有していてもよい。下地層が酸化ケイ素を含有することで、前記本化合物の部分構造(2)が脱水縮合し、下地層との間でSi-O-Si結合が形成され摩耗耐久性に優れた表面層が形成される。

[0077] 下地層中の酸化ケイ素の含有量は、65質量%以上であればよく、80質量%以上が好ましく、85質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましい。酸化ケイ素の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、下地層においてSi-O-Si結合が十分に形成され、下地層の機械特性が十分に確保される。酸化ケイ素の含有量は、他の元素の合計の含有量(酸化物の場合は酸化物換算した量)の合計を下地層の質量から除いた残部である。

[0078] 表面層の耐久性の点から、下地層中の酸化物は、さらに、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、白金族元素、ホウ素、アルミニウム、リン、チタン、ジルコニウム、鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、及びタングステンより選択される1種以上の元素を含有することが好ましい。これらの元素を含有することで、下地層と前記本化合物との結合が強くなり耐摩耗性が向上する。

[0079] 下地層が、鉄、ニッケル及びクロムより選択される1種以上を含む場合、これらの合計の含有量は、酸化ケイ素に対する割合で10~1100質量ppmが好ましく、50~1100質量ppmがより好ましく、50~500質量ppmが更に好ましく、50~250質量ppmが特に好ましい。

下地層が、アルミニウム及びジルコニウムより選択される1種以上を含む場合、これらの合計の含有量は、10~2500質量ppmが好ましく、15~2000質量ppmがより好ましく、20~1000質量ppmが更に好ましい。

下地層が、アルカリ金属元素を含む場合、これらの合計の含有量は、0.05～15質量％が好ましく、0.1～13質量％がより好ましく、1.0～10質量％が更に好ましい。なお、アルカリ金属元素としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムが挙げられる。

下地層が、白金族元素を含む場合、これらの合計の含有量は、0.02質量ppm以上800質量ppm以下が好ましく、0.04質量ppm以上600質量ppm以下がより好ましく、0.7質量ppm以上200質量ppm以下がさらに好ましい。なお白金族元素としては、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムが挙げられる。

下地層が、ホウ素及びリンより選択される1種以上を含む場合、これらの合計の含有量は、表面層の耐摩耗性の点から、ケイ素のモル濃度に対する、ホウ素及びリンの合計のモル濃度の比として0.003～9が好ましく、0.003～2が好ましく、0.003～0.5が更に好ましい。

下地層が、アルカリ土類金属元素を含む場合、これらの合計の含有量は、表面層の耐摩耗性の点から、ケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の合計のモル濃度の比として0.005～5が好ましく、0.005～2が好ましく、0.007～2が更に好ましい。なお、アルカリ土類金属元素としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムが挙げられる。

[0080] 本化合物の接着性を向上し、物品の撥水撥油性及び耐摩耗性の向上の点から、下地層は、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層であることが好ましい。中でも当該酸化ケイ素層において、前記表面層と接する面からの深さが0.1～0.3nmの領域におけるアルカリ金属原子の濃度の平均値が、 $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることが好ましい。一方、酸化ケイ素層の機械特性を十分に確保する点から、前記アルカリ金属原子の濃度の平均値は、 $4.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。

[0081] 下地層の厚さは、1～200nmが好ましく、2～20nmが特に好ましい。下地層の厚さが前記範囲の下限值以上であれば、下地層による接着性の

向上効果が十分に得られやすい。下地層の厚さが前記範囲の上限値以下であれば、下地層自体の耐摩耗性が高くなる。下地層の厚さを測定する方法としては、電子顕微鏡（SEM、TEM等）による下地層の断面観察による方法や、光干渉膜厚計、分光エリプソメータ、段差計等を用いる方法が挙げられる。

[0082] 下地層の形成方法は、例えば、基材表面に、所望の下地層の組成を有する蒸着材料を蒸着する方法などが挙げられる。

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

蒸着時の温度（例えば、真空蒸着装置を用いる際には、蒸着材料を設置するボートの温度）は、 $100\sim3000^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $500\sim3000^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

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

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

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

[0083] 下地層上の表面層は、前記本化合物の縮合体を含有する。本化合物の縮合体は、本化合物中の加水分解性シリル基が加水分解反応することによってシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）が形成され、シラノール基が分子間で縮合反応し

て $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が形成されたもの、及び、本化合物中のシラノール基が下地層の表面のシラノール基又は $\text{Si}-\text{OM}$ 基（ただし、 M はアルカリ金属元素である。）と縮合反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が形成されたものを含む。また、表面層は本化合物以外の含フッ素化合物の縮合体を含んでいてもよい。すなわち、表面層は、反応性シリル基を有する含フッ素化合物を、含フッ素化合物の反応性シリル基の一部又は全部が縮合反応した状態で含む。

[0084] 表面層の厚さは、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ が特に好ましい。表面層の厚さが前記範囲の下限值以上であれば、表面層による効果が十分に得られる。表面層の厚さが前記範囲の上限値以下であれば、利用効率が低い。

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

[0085] 本発明の第 2 の物品は、基材 12 と、表面層 22 とをこの順で有する物品 20 であって、

前記基材がケイ素を含む酸化物を含有し、

前記表面層が、前記本化合物の縮合体を含有する。

[0086] 第 2 の物品は、基材が前記第 1 の物品における下地層の組成を有するため、基材に直接表面層を形成しても表面層の摩耗耐久性に優れている。

第 2 の物品における基材の材質は、前記下地層の組成を有するものであればよく、例えば、ガラス基材などであってもよい。基材の材質の詳細は、前記下地層の材質と同様であるため、ここでの説明は省略する。また、表面層の構成も前記第 1 の物品と同様であるため、ここでの説明は省略する。

[0087] [物品の製造方法]

本発明にかかる物品の製造方法は、前記含フッ素化合物、前記含フッ素化合物含有組成物、又は前記コーティング液を用いて、ドライコーティング法又はウェットコーティング法により表面層を形成する方法である。

[0088] 本化合物及び本組成物は、ドライコーティング法にそのまま用いることが

できる。本化合物及び本組成物は、ドライコーティング法によって密着性に優れた表面層を形成するのに好適である。ドライコーティング法としては、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の手法が挙げられる。本化合物の分解を抑える点、及び装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好適に利用できる。

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

[0089] 本コーティング液は、ウェットコーティング法に好適に用いることができる。ウェットコーティング法としては、スピンコート法、ワイプコート法、スプレーコート法、スキージコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、フローコート法、ロールコート法、キャスト法、ラングミュア・ブロジェット法、グラビアコート法等が挙げられる。

[0090] 表面層の耐摩擦性を向上させるために、必要に応じて、本化合物と基材との反応を促進するための操作を行ってもよい。該操作としては、加熱、加湿、光照射等が挙げられる。たとえば、水分を有する大気中で表面層が形成された基材を加熱して、加水分解性基の加水分解反応、基材の表面の水酸基等とシラノール基との反応、シラノール基の縮合反応によるシロキサン結合の生成、等の反応を促進できる。

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

実施例

[0091] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において「%」は特に断りのない限り「質量%」である。なお、例1～18及び例20～21は実施例であり、

例 19 は比較例である。また、以下において、 $C_6F_{13}H$ を AC2000、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$ を AC6000、 $ClCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2Cl$ を CFE-419、 $CF_3CF_2CHCl_2$ を AK-225 と記す。

[0092] [例 1]

(例 1-1)

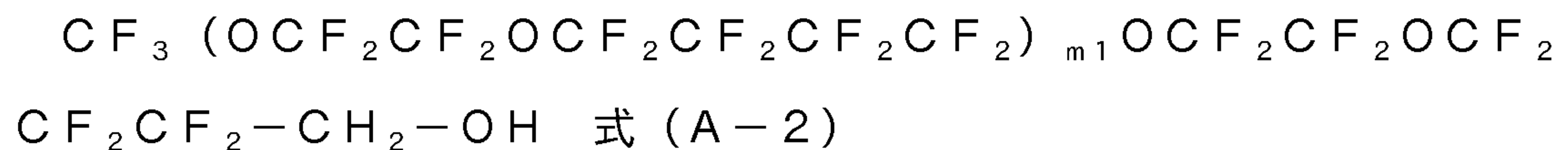
国際公開第 2013/121984 号の実施例の例 2-3 に記載の方法にしたがって化合物 (A-1) を得た。



ただし、 $x1$ の平均値は 13 である。

[0093] (例 1-2)

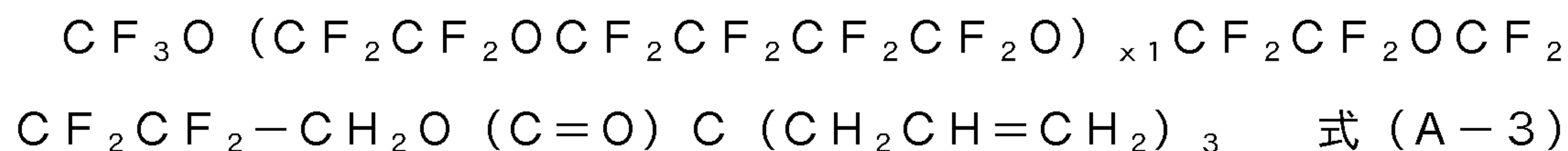
300 cc の 3 つ口丸底フラスコに水素化ホウ素ナトリウム粉末の 2.4 g を入れ、AC2000 を 15 g 加えた。氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、内温が 10°C を超えないように化合物 (A-1) の 30 g、メタノールの 4 g、AC2000 の 60 g を混合した溶液を滴下漏斗からゆっくり滴下した。全量滴下した後、更にメタノールを 4 g 滴下した。その後、10°C で攪拌した。再び氷浴で冷却し、塩酸水溶液を滴下した。反応終了後、塩酸溶液、水で順次洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相を濃縮し、減圧留去して、化合物 (A-2) を 29 g 得た。



[0094] (例 1-3)

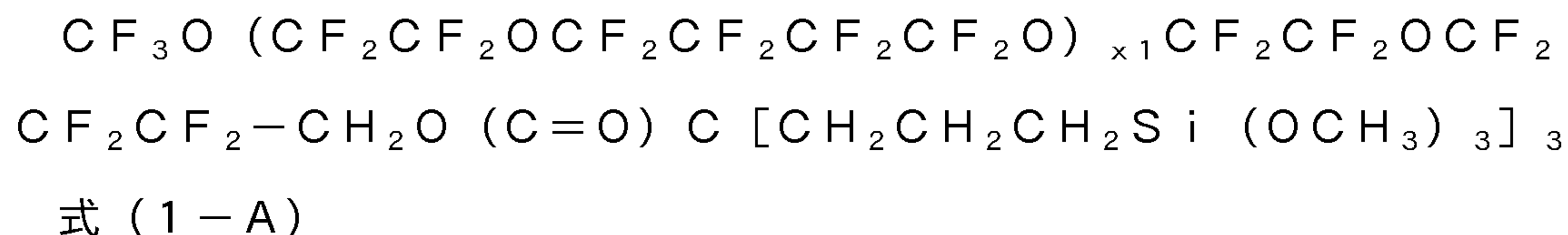
200 cc のナスフラスコに $HO(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$ を 0.67 g、ジクロロメタンを 33 mL、オキサリルクロリドを 0.67 mL 加えて氷冷下で攪拌し、その後 DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) を 0.0393 g 添加した。その後室温で攪拌後、濃縮し、 $Cl(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$ の 0.6 g を得た。

別途50ccのナスフラスコに化合物(A-2)を7g、AC6000を7g、トリエチルアミンを0.4g、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン(0.2g)を加え、上記C1(C=O)C(CH₂CH=CH₂)₃を0.6g加えて、30℃で攪拌した。得られた反応液をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、化合物(A-3)を5.8g得た。



[0095] (例1-4)

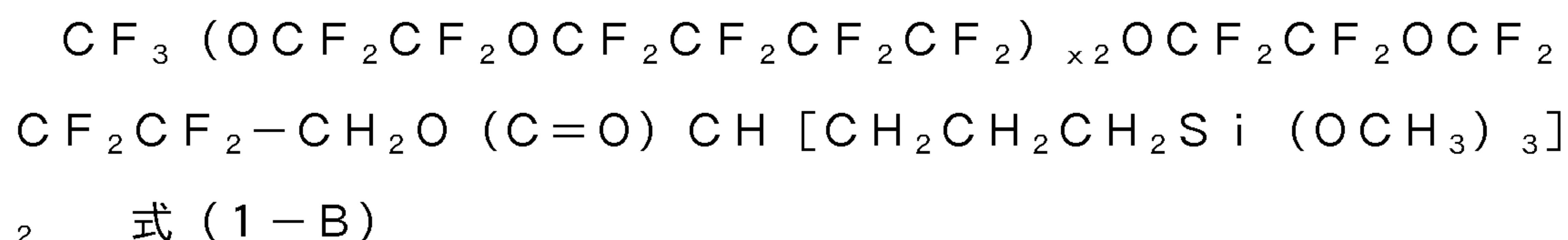
窒素置換した50ccのナスフラスコに化合物(A-3)の1.0g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量:3質量%)を0.003g、アニリンを0.0009g、AC6000を1.0g加えた後、トリメトキシシランを0.11g加え40℃で4時間攪拌した。その後さらに0.003gの白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量:3質量%)、アニリン、AC6000を加え攪拌した後、溶媒を留去し、化合物(1-A)の1.1g(収率95%)で得た。



[0096] [例2]

(例2-1)

前記例1-3において、HO(C=O)C(CH₂CH=CH₂)₃をHO(C=O)CH(CH₂CH=CH₂)₂に変更した以外は、例1と同様の手法により下記化合物(1-B)を得た。

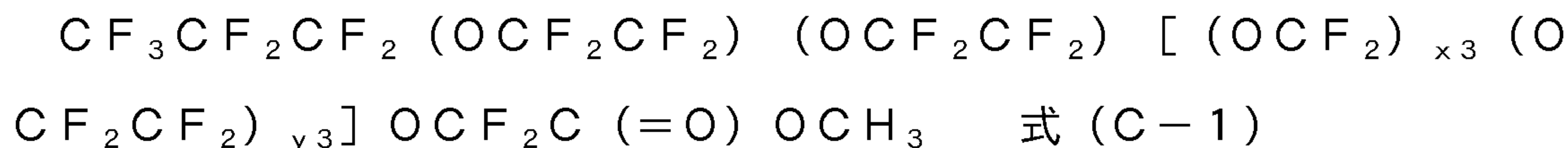


ただし、x2の平均値は1.3である。

[0097] [例3]

(例3-1)

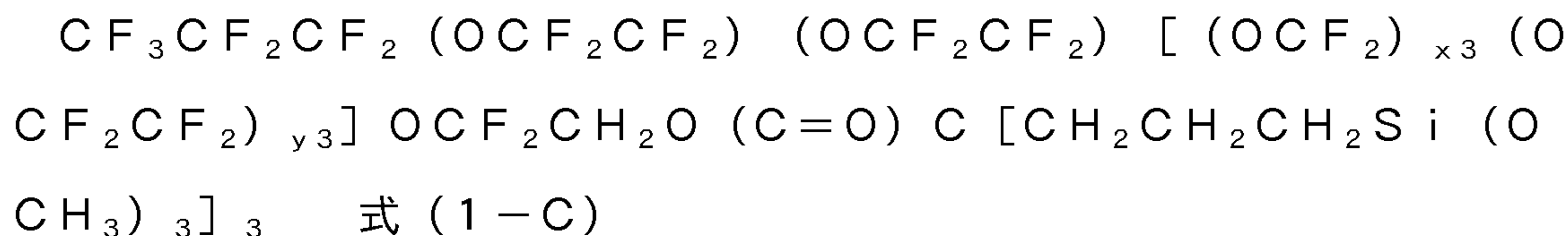
国際公開第2017/038830号の実施例の例1-1～例1-4に記載の方法化合物(C-1)を得た。



ただし、 $x3$ の平均値は21、 $y3$ の平均値は20である。

[0098] (例3-2)

前記例1-2において、化合物(A-1)を化合物(C-1)に変更した以外は、例1と同様の手法により下記化合物(1-C)を得た。

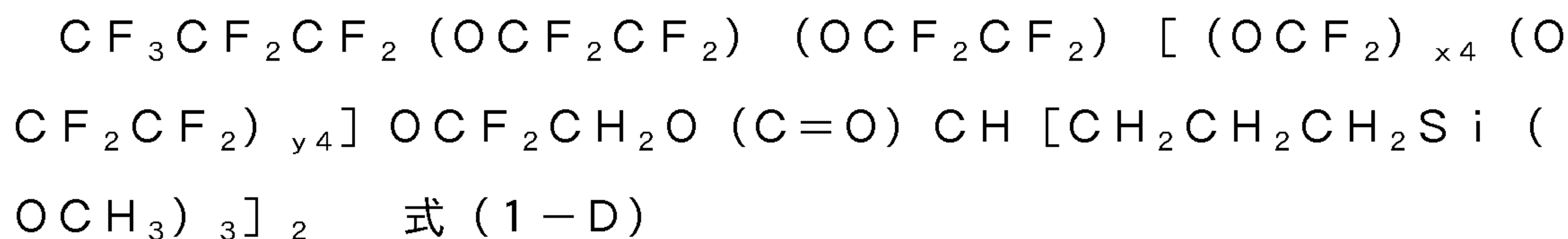


ただし、 $x3$ の平均値は21、 $y3$ の平均値は20である。

[0099] [例4]

(例4-1)

前記例3で引用する前記例1-3において、 $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ を $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ に変更した以外は、例3と同様の手法により下記化合物(1-D)を得た。



ただし、 $x4$ の平均値は21、 $y4$ の平均値は20である。

[0100] [例5]

(例5-1)

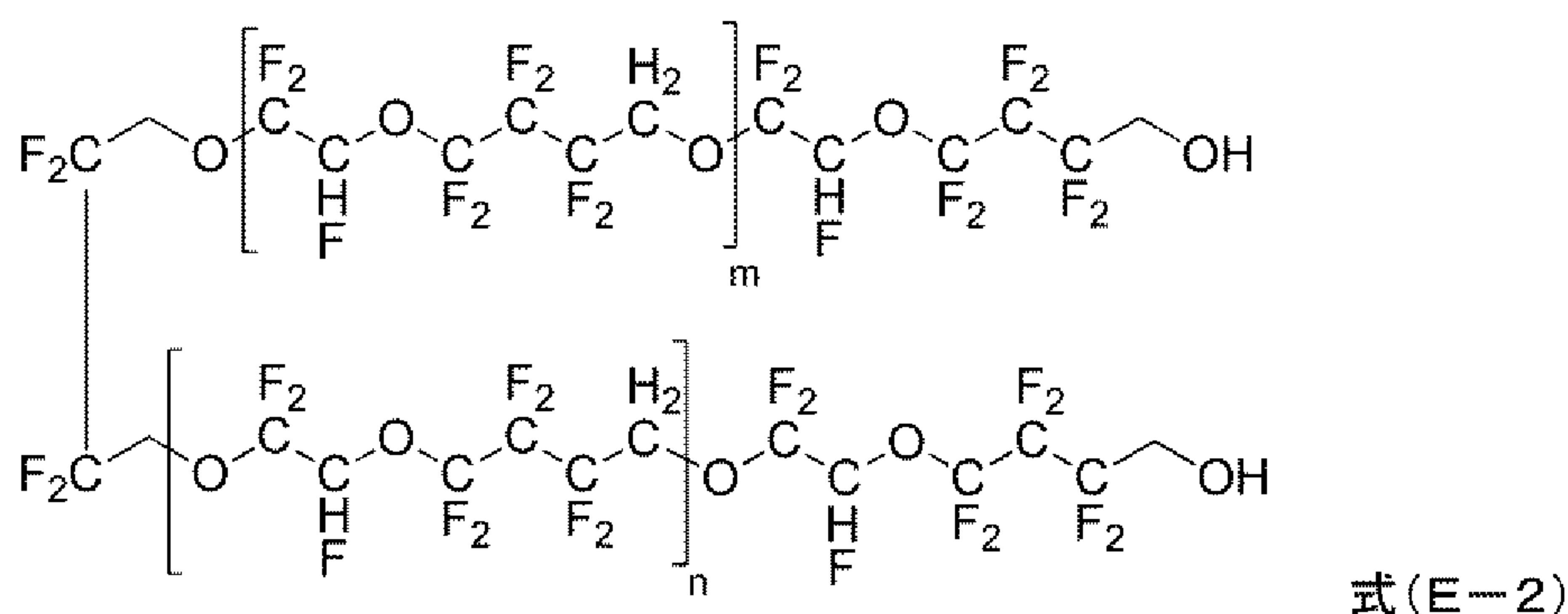
国際公開第2013/121984号の実施例の例1-1に記載の方法にしたがって化合物(E-1)を得た。



[0101] (例5-2)

200 mL のナスフラスコに、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ の 16.2 g、炭酸カリウムの 13.8 g を入れ、 120°C で攪拌し、前記化合物 (E-1) の 278 g を加えて、 120°C で攪拌した。 25°C に戻し、AC 2000 および塩酸をそれぞれ 50 g 入れ、分液し、有機相を濃縮した。得られた反応粗液をカラムクロマトグラフィにて精製し、化合物 (E-2) の 117.7 g (収率 40%) を得た。

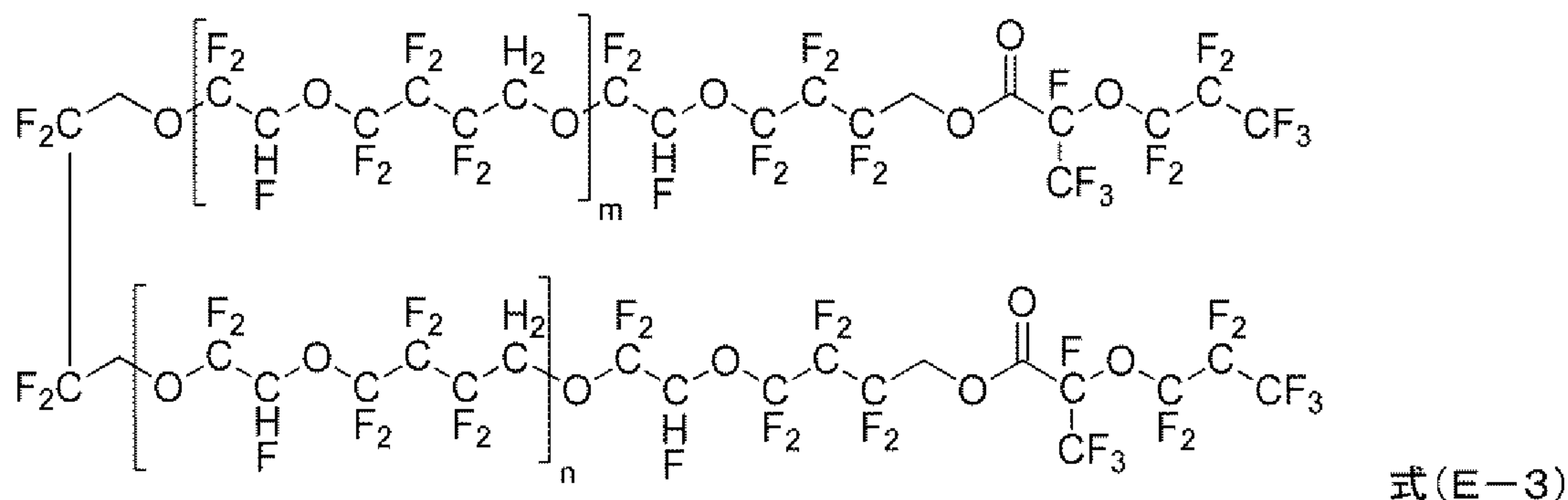
[0102] [化16]



[0103] (例5-3)

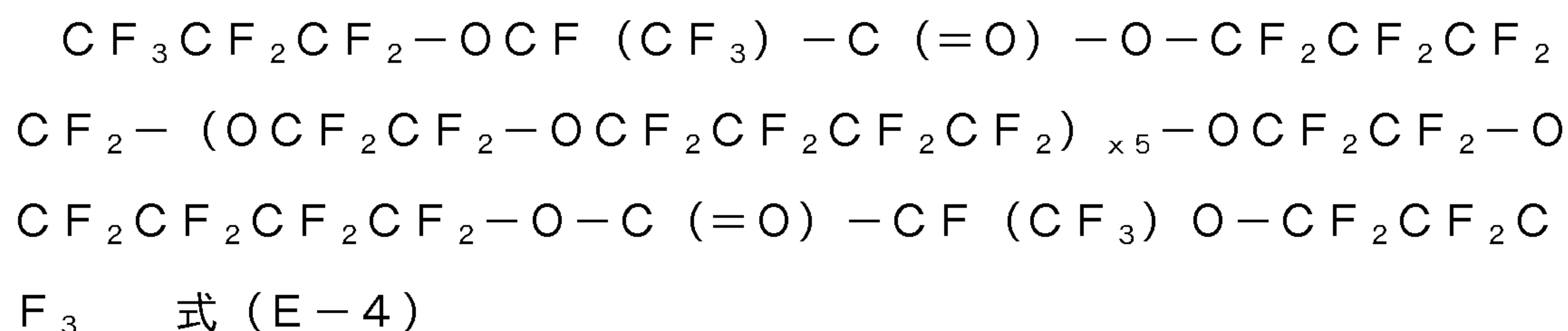
還流冷却器を接続した 50 mL のナスフラスコに、化合物 (E-2) の 20 g、フッ化ナトリウムの粉末 2.4 g、AC-2000 の 20 g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の 18.8 g を加えた。窒素雰囲気下、 50°C で攪拌した。室温に冷却した後、加圧ろ過機でフッ化ナトリウム粉末を除去した後、過剰の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ と AC-2000 を減圧留去し、化合物 (E-3) の 24 g (収率 100%) を得た。

[0104] [化17]



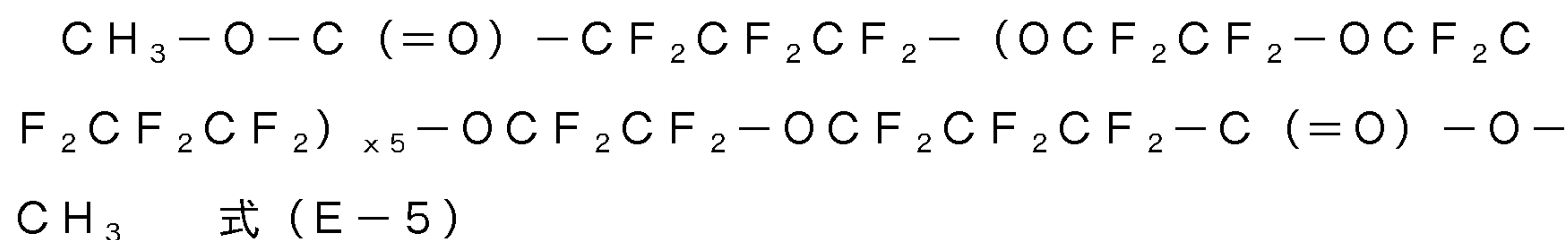
[0105] (例5-4)

500 mLのニッケル製反応器にCFE-419の250 mLを入れ、窒素ガスをバブリングした。酸素ガス濃度が十分に下がった後、窒素ガスで希釈された20体積%のフッ素ガスを1時間バブリングした。化合物(E-3)のCFE-419溶液(濃度:10質量%、化合物(E-3):24 g)を投入した。フッ素ガスの導入速度(mol/時間)と化合物(E-3)中の水素原子の導入速度(mol/時間)との比は2:1になるように制御した。化合物(E-3)の投入が終わった後、ベンゼンのCFE-419溶液(濃度:0.1質量%、ベンゼン:0.1 g)を断続的に投入した。ベンゼンの投入が終わった後、フッ素ガスをバブリングし、最後に窒素ガスで反応器内を十分に置換した。溶媒を留去し、化合物(E-4)の25.3 g(収率90%)を得た。



[0106] (例5-5)

50 mLのナスフラスコに、化合物(E-4)の25.3 g、フッ化ナトリウムの2.2 g、AC-2000の25 mLを入れ、氷浴中で攪拌した。メタノールの1.7 gを入れ、25℃で攪拌した。ろ過した後、ろ液をカラムクロマトグラフィにて精製し、化合物(E-5)の15 g(収率80%)を得た。

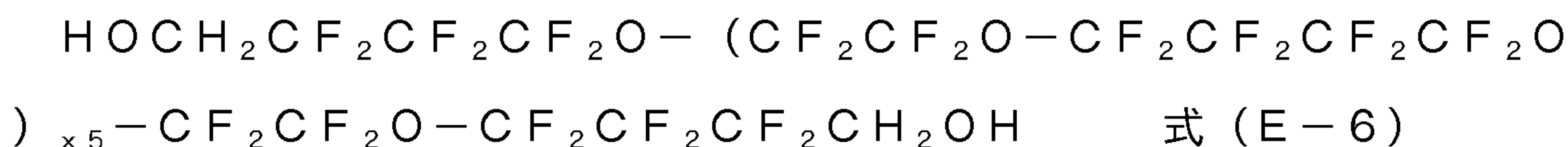


ただし、 $\times 5$ の平均値は13である。

[0107] (例5-6)

50 ccの3つ口丸底フラスコに水素化ホウ素ナトリウム粉末の1.6 g

を入れ、AC2000を5 g加えた。氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、内温が10℃を超えないように化合物(E-5)の10 g、メタノールの1.3 g、AC2000の20 gを混合した溶液を滴下漏斗からゆっくり滴下した。全量滴下した後、更にメタノールを1.3 g滴下した。その後、10℃で攪拌した。再び氷浴で冷却し、塩酸水溶液を滴下した。反応終了後、塩酸溶液、水で順次洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相を濃縮し、減圧留去して、化合物(E-7)を9.7 g得た。

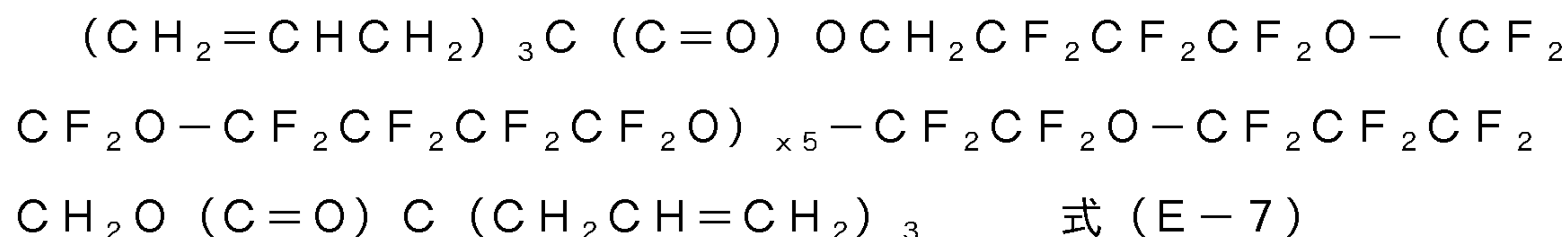


ただし、 $\times 5$ の平均値は13である。

[0108] (例5-7)

200 ccのナスフラスコにHO(C=O)C(CH₂CH=CH₂)₃を0.67 g、ジクロロメタンを33 mL、オキサリルクロリドを0.67 mL加えて氷冷下で攪拌し、その後DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)を0.0393 g添加した。その後室温で攪拌後、濃縮し、Cl(C=O)C(CH₂CH=CH₂)₃の0.6 gを得た。

別途50 ccのナスフラスコに化合物(E-6)を3.5 g、AC6000を3.5 g、トリエチルアミンを0.4 g、N,N-ジメチル-4-アミノピリジンを0.2 g加え、上記Cl(C=O)C(CH₂CH=CH₂)₃を0.6 g加えて攪拌した。得られた反応液をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、下記化合物(E-7)を2.9 g得た。

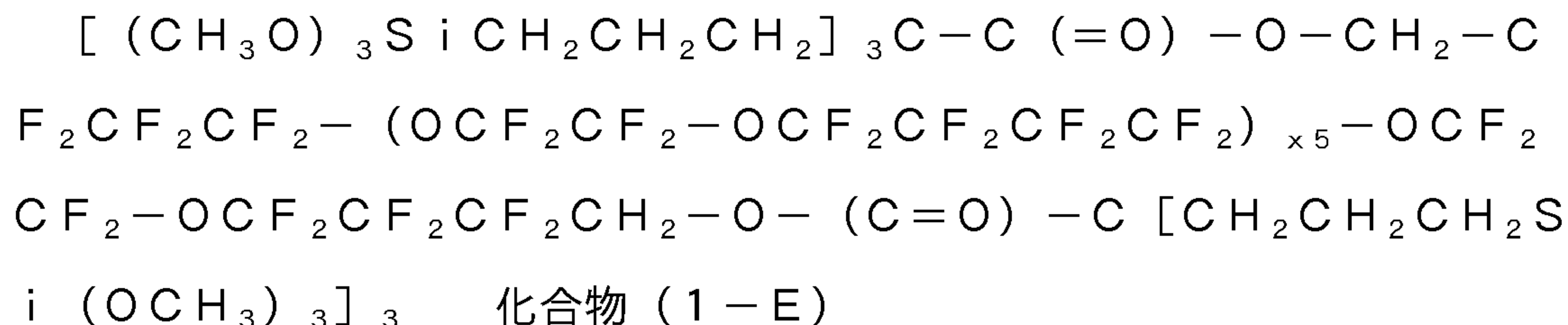


ただし、 $\times 5$ の平均値は13である。

[0109] (例5-8)

窒素置換した50 ccのナスフラスコに化合物(E-7)の1.0 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の

キシレン溶液（白金含有量：3質量％）の0.003 g、アニリンの0.001 g、AC6000の1.0 gを加えた後、トリメトキシシランの0.21 gを加え40℃で攪拌した。その後、溶媒を留去し、化合物（1-E）の1.2 g（収率100％）で得た。



ただし、 $\times 5$ の平均値は13である。

[0110] [例6]

(例6-1)

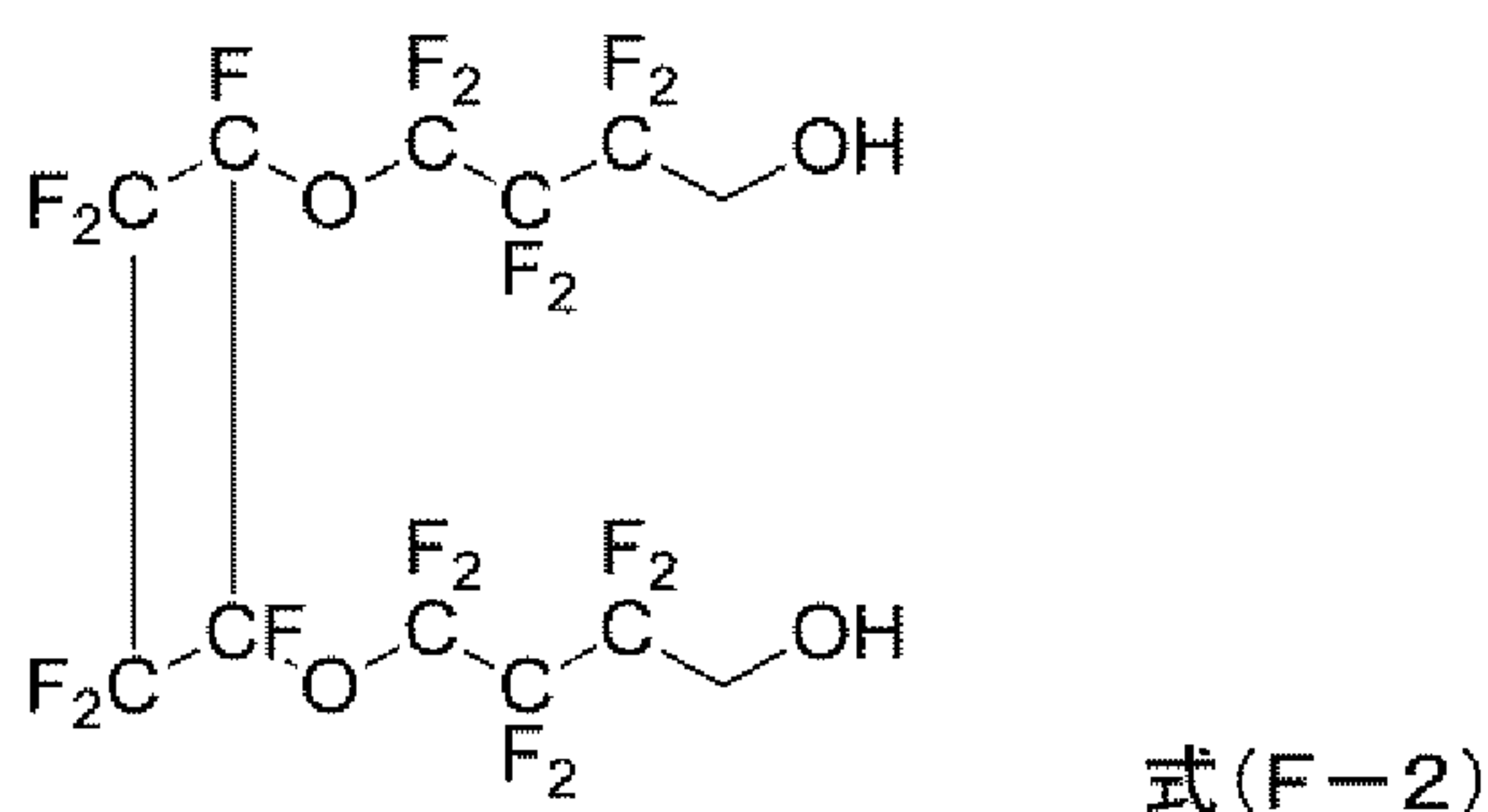
国際公開第2013-121984号の実施例の例1-1に記載の方法にしたがって化合物（F-1）を得た。



[0111] (例6-2)

100 mLの金属製反応器に、化合物（F-1）の10 gを入れ、175℃で攪拌した。得られた有機相を濃縮し、化合物（F-2）の6 gを得た。

[0112] [化18]

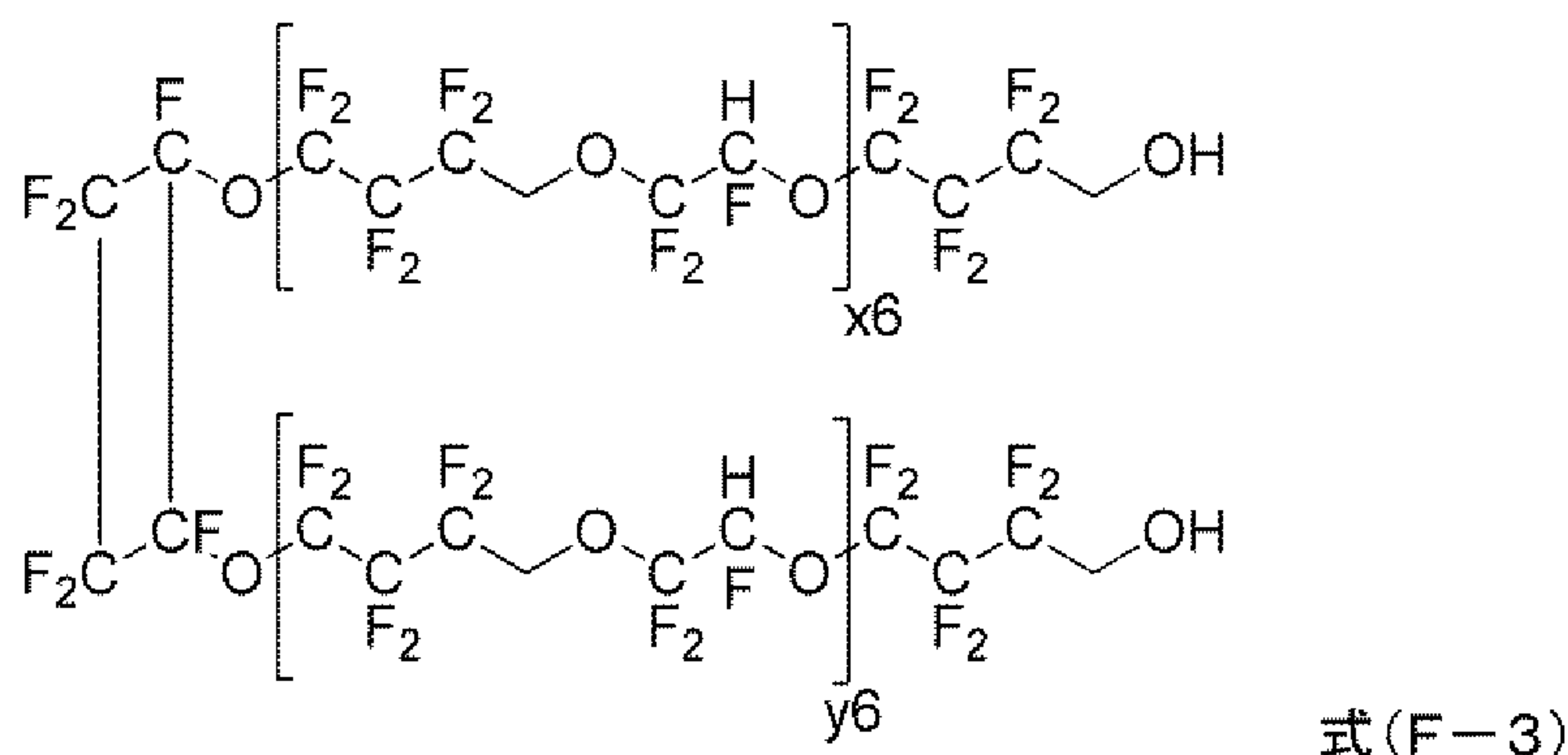


[0113] (例6-3)

200 mLのナスフラスコに、化合物（F-2）の5 g、炭酸カリウムの1.2 gを入れ、120℃で攪拌し、化合物（F-2）の25 gを加えて120℃で2時間攪拌した。ナスフラスコ内を25℃にし、AC-2000及び塩酸をそれぞれ30 g入れ、分液し、有機相を濃縮した。得られた反応粗

液をカラムクロマトグラフィにて精製し、化合物（F－3）の21gを得た。

[0114] [化19]

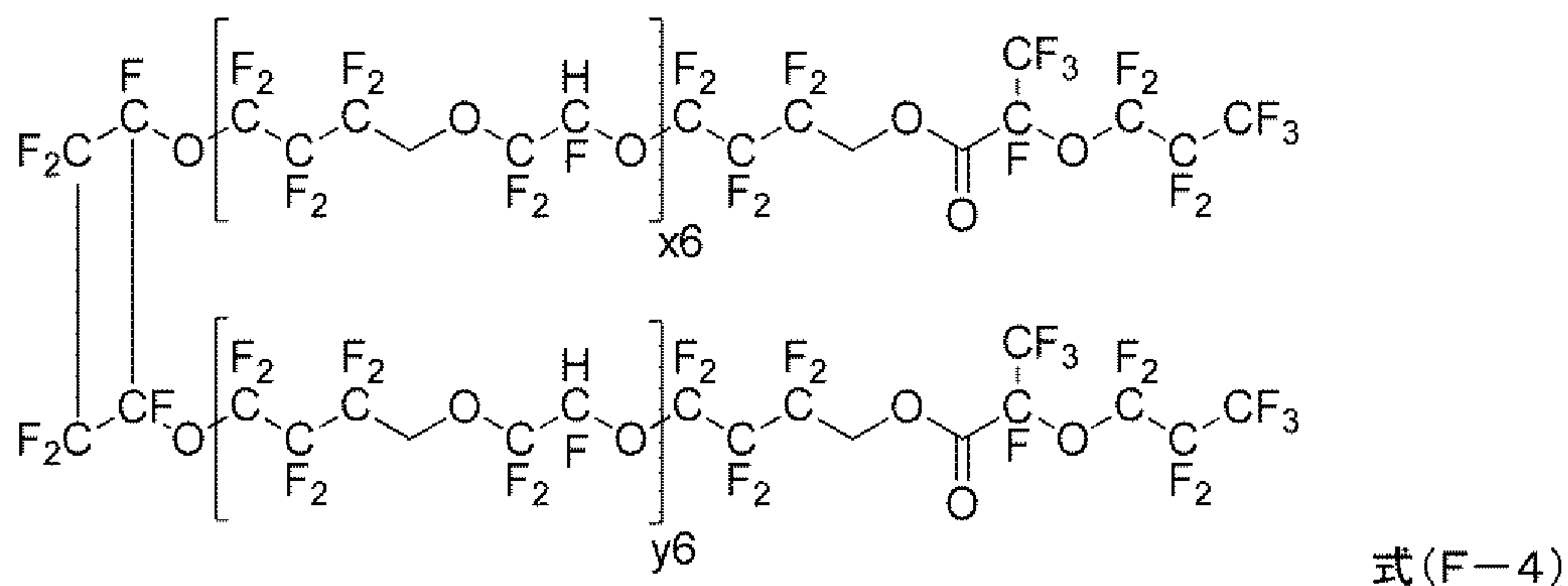


ただし $x6 + y6$ の平均値は10である。

[0115] (例6－4)

50 mL のナスフラスコに、化合物（F－3）の20 g、フッ化ナトリウムの粉末7.1 g、AC－2000の20 g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の20 gを加えた。窒素雰囲気下、50℃で24時間撹拌した。ナスフラスコ内を25℃にした後、ろ過でフッ化ナトリウム粉末を除去した。過剰の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ とAC－2000を減圧留去し、化合物（F－4）の24 gを得た。

[0116] [化20]

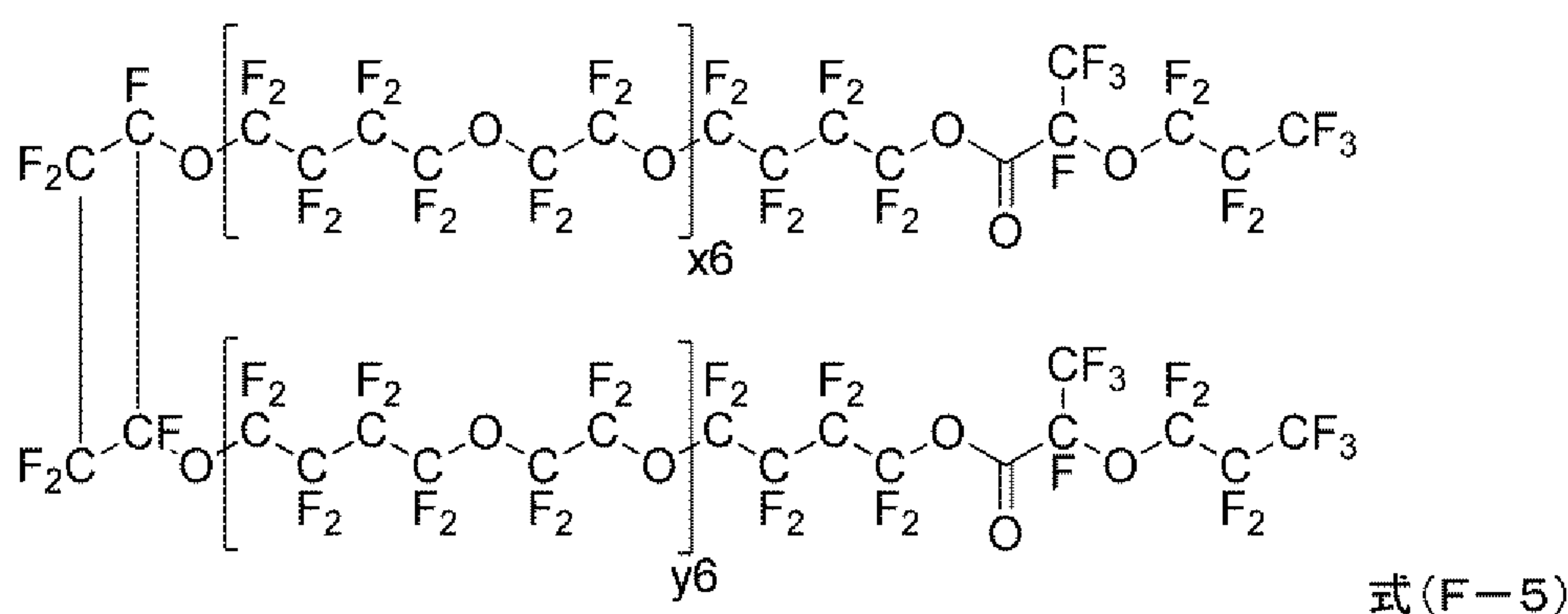


[0117] (例6－5)

500 mL の金属製反応器に、CFE－419の250 mLを入れ、窒素ガスをバブリングした後、窒素ガスで希釈された20体積%のフッ素ガスをバブリングした。化合物（F－4）のCFE－419溶液（濃度：10%、

化合物（F－4）：20 g）を3時間かけて投入した。フッ素ガスの導入速度（mol／時間）と化合物4－2中の水素原子の導入速度（mol／時間）との比は2：1になるように制御した。化合物（F－4）の投入が終わった後、ベンゼンのCFE－419溶液（濃度：0.1％、ベンゼン：0.1 g）を断続的に投入した。ベンゼンの投入が終わった後、フッ素ガスをバブリングし、最後に窒素ガスで反応器内を十分に置換した。溶媒を留去し、化合物（F－5）の21 gを得た。

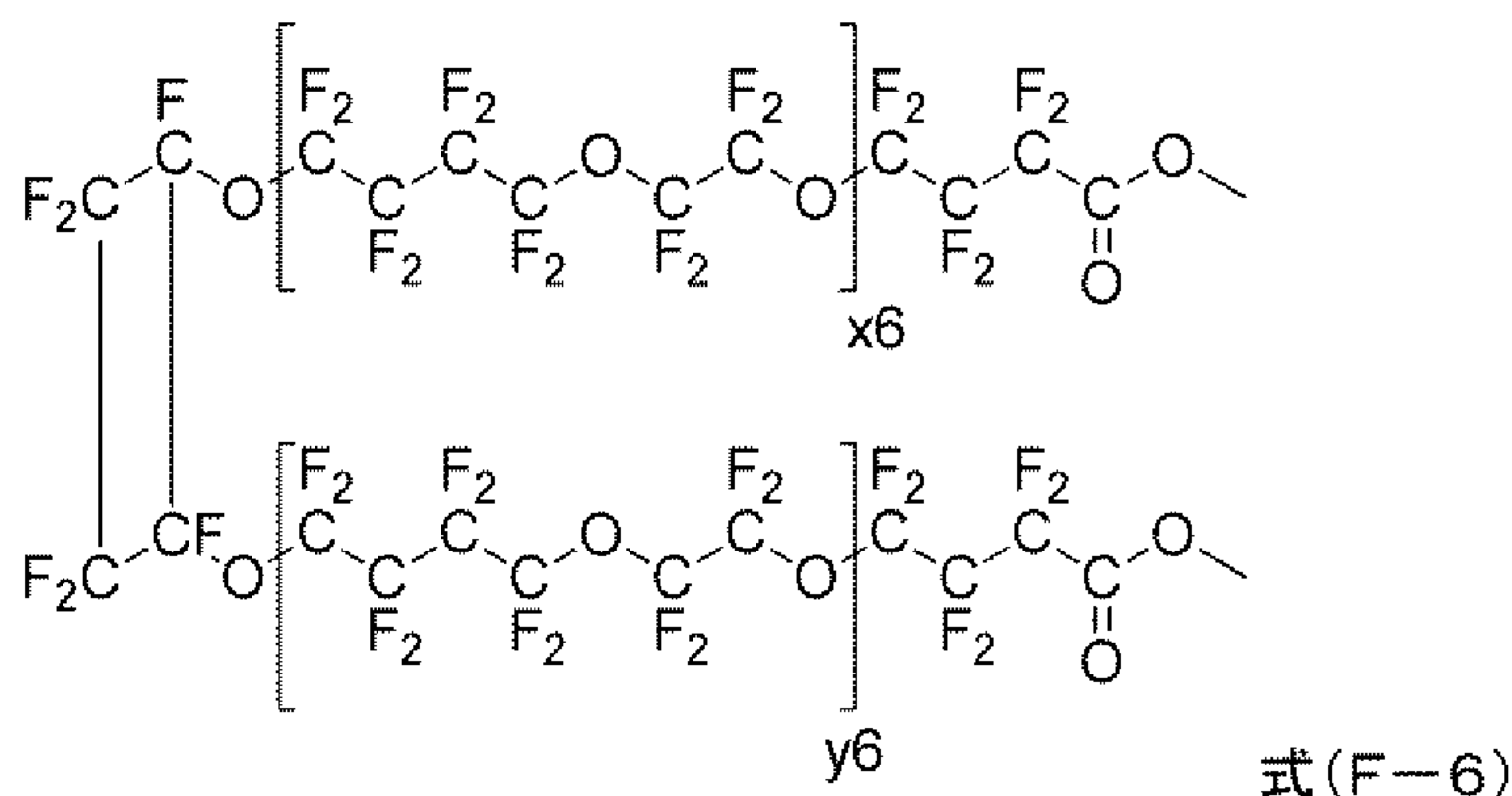
[0118] [化21]



[0119] (例6－6)

50 mLのナスフラスコに、化合物（F－5）の20 g、フッ化ナトリウムの1.8 g、AC－2000の20 mLを入れ氷浴中で攪拌した。メタノールの1.4 gを入れ、25℃で1時間攪拌した。ろ過した後、ろ液をカラムクロマトグラフィにて精製した。化合物（F－6）の14 gを得た。

[0120] [化22]

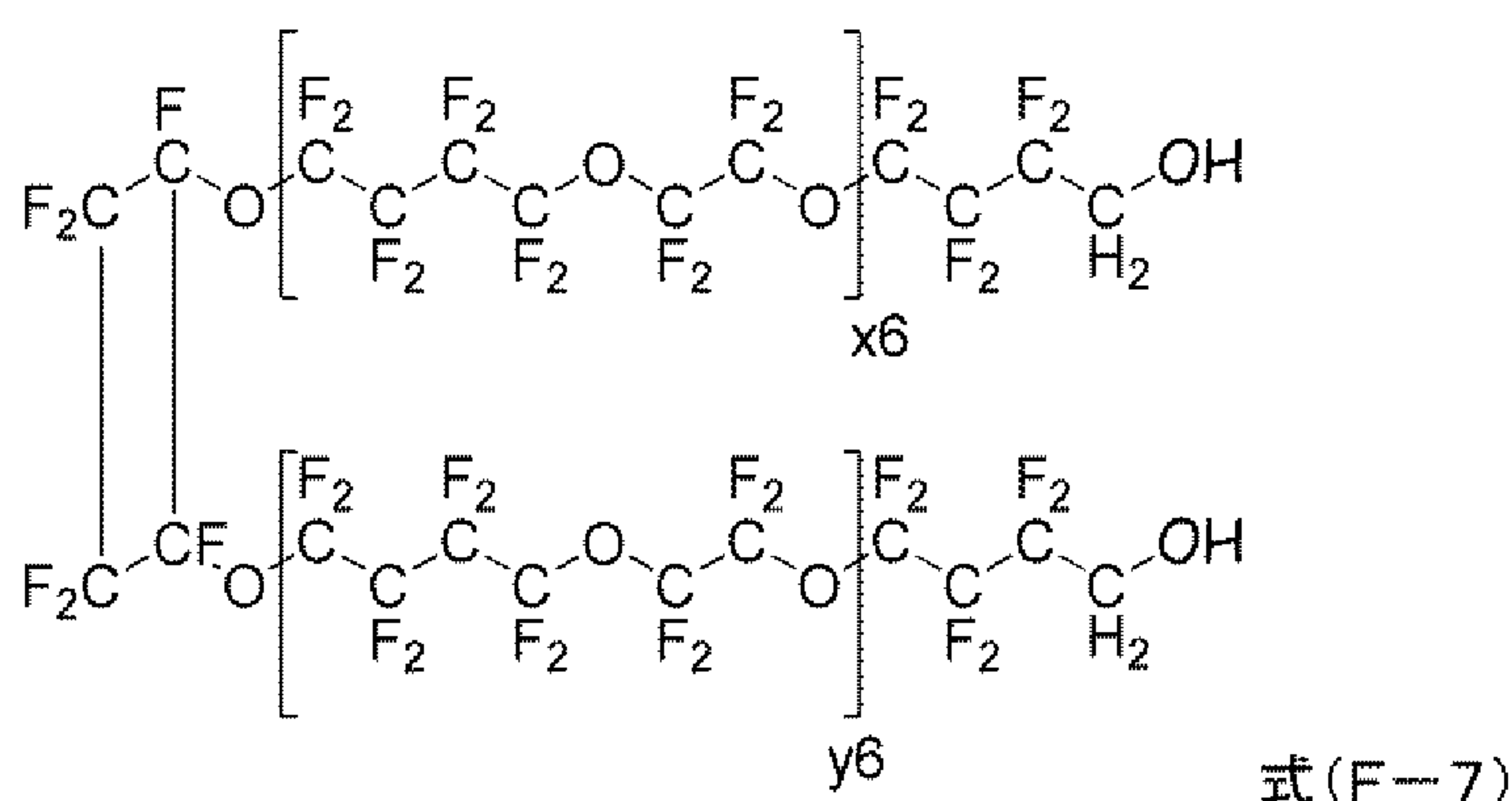


[0121] (例6－7)

50 ccの3つ口丸底フラスコに水素化ホウ素ナトリウム粉末の1.6 g

を入れ、AC2000を5 g加えた。氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、内温が10℃を超えないように化合物(F-6)の10 g、メタノールの1.3 g、AC2000の20 gを混合した溶液を滴下漏斗からゆっくり滴下した。全量滴下した後、更にメタノールを1.3 g滴下した。その後、10℃で攪拌した。再び氷浴で冷却し、塩酸水溶液を滴下した。反応終了後、塩酸溶液、水で順次洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相を濃縮し、減圧留去して、化合物(F-7)を9.7 g得た。

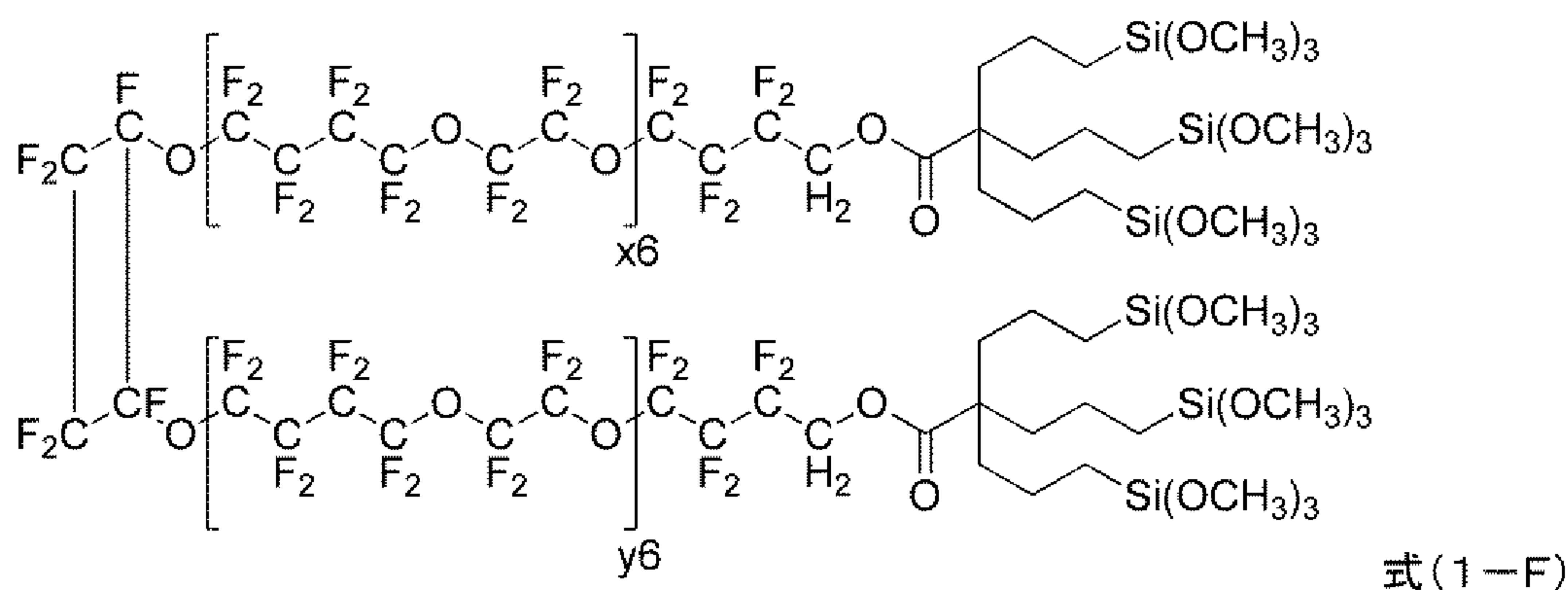
[0122] [化23]



[0123] (例6-8)

前記例5-7において、化合物(E-6)を化合物(F-7)に変更した以外は、例5-7～例5-8と同様の手法により下記化合物(1-F)を得た。

[0124] [化24]

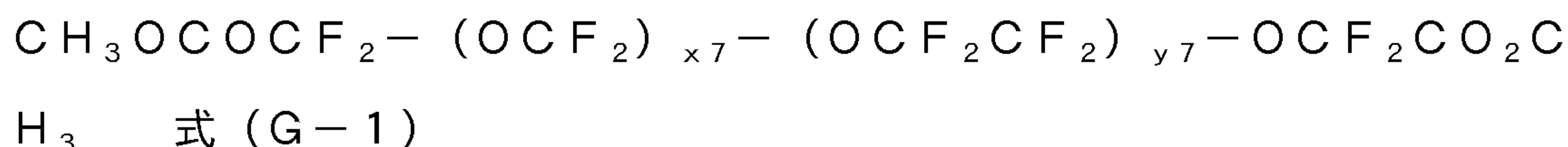


ただし $x6 + y6$ の平均値は10である。

[0125] [例7]

(例 7-1)

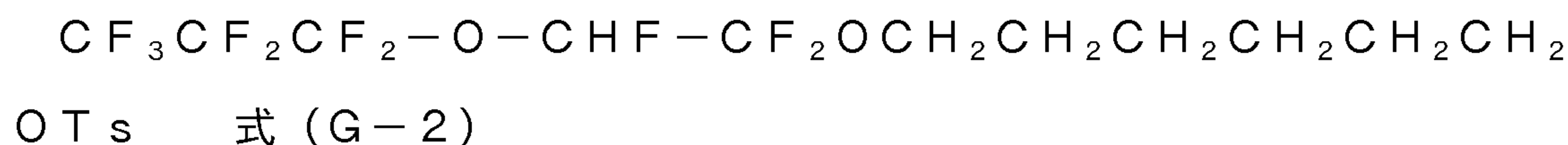
特許第 6 0 2 4 8 1 6 号の合成例 1 ～ 4 に記載の方法と同様の合成方法で化合物（G-1）を合成した。



単位数 x 7 の平均値 : 42、単位数 y 7 の平均値 : 10。

[0126] (例 7-2)

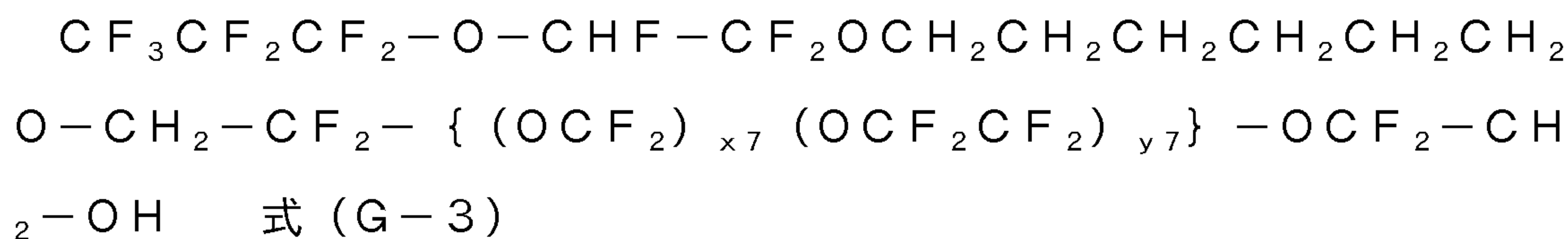
国際公開第2018/216630号の(例13-1)～(例13-2)
に記載の方法に従い、化合物(G-2)を合成した。



(OTsは、 $-O-SO_2-Ph-CH_3$ を表し、Phはフェニレン基を表す。)

〔0127〕 (例 7-3)

300 mLの3つ口フラスコに、化合物（G-2）の4 g、化合物（G-1）の30 g、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンの160 gを入れ、炭酸セシウムの12 gを加えた。窒素雰囲気下、70℃で撹拌した。固体をろ過後、水で洗浄し、有機相を回収した。減圧下で濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、化合物（G-3）の12 gを得た。

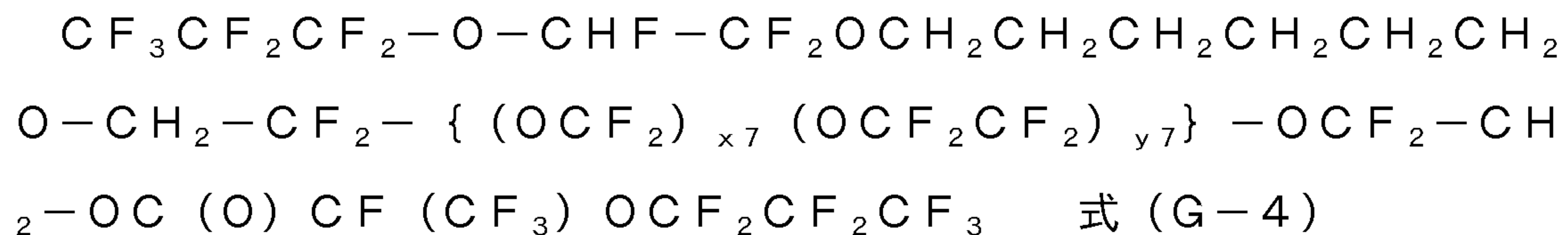


単位数 x 7 の平均値 : 4 2、単位数 y 7 の平均値 : 1 0。

[0128] (例 7-4)

100 mL のナスフラスコに、化合物 (G-3) の 12 g、フッ化ナトリウム粉末の 2.3 g を入れ、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ の 11 g を加えた。窒素雰囲気下、撹拌した。ろ過でフッ化ナトリウム粉末を除去した後、過剰の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{F}$ を減圧留去

し、化合物（G-4）の12gを得た。

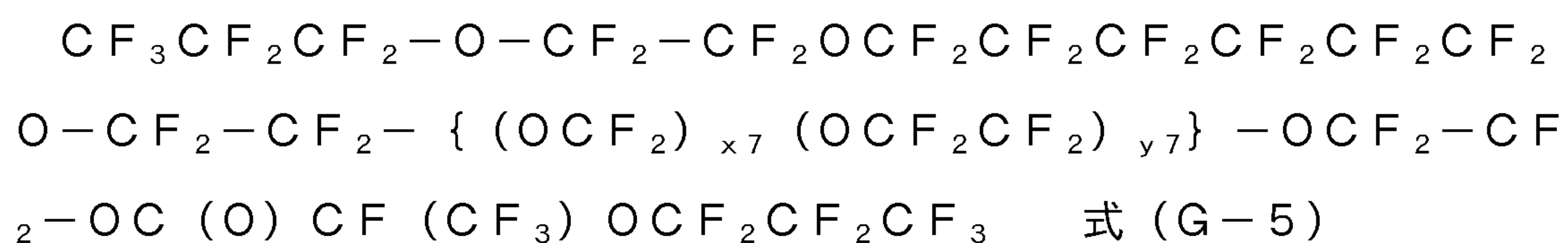


単位数 x 7 の平均値：42、単位数 y 7 の平均値：10。

[0129] (例7-5)

1Lのニッケル製オートクレーブのガス出口に、20℃に保持した冷却器、NaFペレット充填層および0℃に保持した冷却器を直列に設置した。0℃に保持した冷却器から凝集した液をオートクレーブに戻す液体返送ラインを設置した。

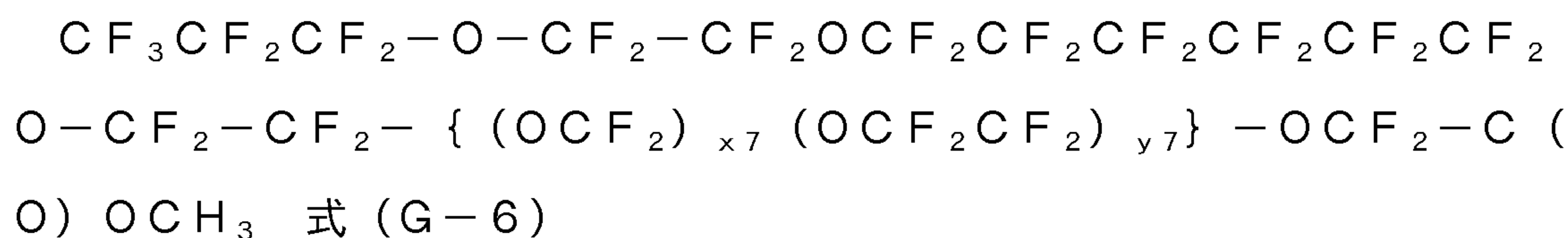
オートクレーブにCFE-419の750gを入れ、25℃に保持しながら攪拌した。オートクレーブに窒素ガスを25℃で1時間吹き込んだ後、20%フッ素ガスを、25℃、流速2.0L/時間で1時間吹き込んだ。20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブに、化合物（G-4）の6.0gをCFE-419の54gに溶解した溶液を、1時間かけて注入した。20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブの内圧を0.15MPa（ゲージ圧）まで加圧した。オートクレーブ内に、CFE-419中に0.05g/mLのベンゼンを含むベンゼン溶液の4mLを、25℃から40℃にまで加熱しながら注入し、オートクレーブのベンゼン溶液注入口を閉めた。攪拌した後、再びベンゼン溶液の4mLを、40℃を保持しながら注入し、注入口を閉めた。同様の操作を繰り返した。ベンゼンの注入総量は0.17gであった。20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら攪拌を続けた。オートクレーブ内の圧力を大気圧にして、窒素ガスを吹き込んだ。オートクレーブの内容物をエバポレータで濃縮し、化合物（G-5）の6.1gを得た。



単位数 x 7 の平均値 : 42、単位数 y 7 の平均値 : 10。

[0130] (例 7-6)

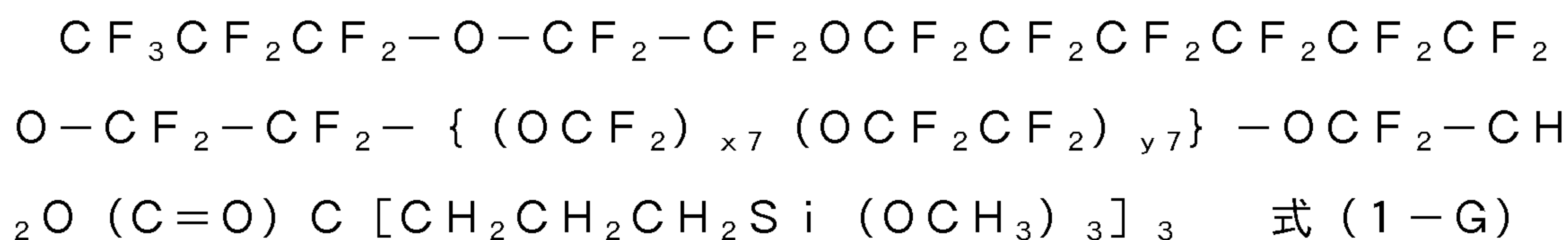
P F A 製丸底フラスコに、化合物 (G-5) の 6. 1 g および A K-2 2 5 の 1 0 g を入れた。氷浴で冷却しながら攪拌し、窒素雰囲気下、メタノールの 1 0 g を滴下漏斗からゆっくり滴下した。1 2 時間攪拌した。反応混合物をエバポレータで濃縮し、化合物 (G-6) の 5. 5 g を得た。



単位数 $\times 7$ の平均値 : 42、単位数 y 7 の平均値 : 10。

[0131] (例 7-7)

前記例 1 - 2 において、化合物 (A - 1) を化合物 (G - 6) に変更する
 以外は例 1 - 2 ~ 例 1 - 4 と同様の手法で下記化合物 (1 - G) を得た。

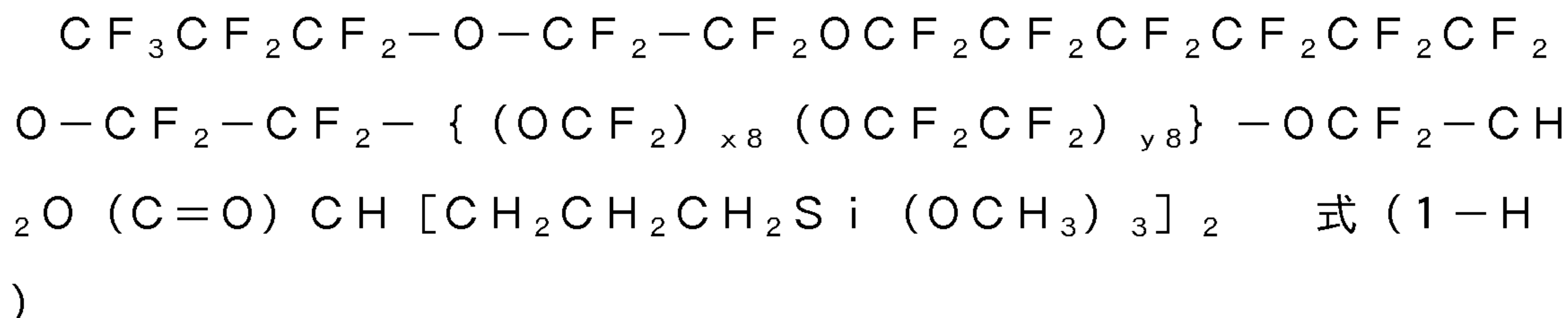


単位数 x 7 の平均値 : 4 2、単位数 y 7 の平均値 : 1 0。

[0132] [例8]

(例 8-1)

下記化合物 1-H は、例 7-7 で引用する例 1-3 において、 $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ を $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ に変更する以外は合成例 7 と同様の手法で下記化合物 (1-H) を合成した。

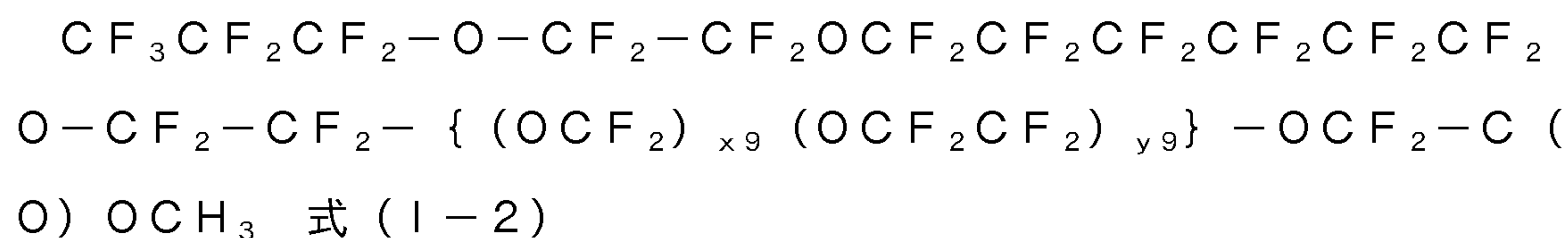
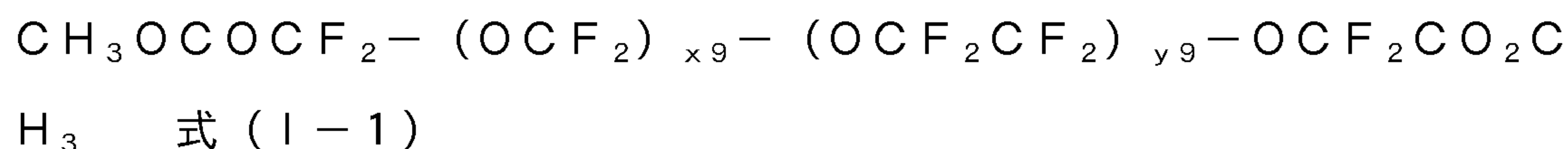


単位数 $\times 8$ の平均値 : 42、単位数 y 8 の平均値 : 10。

[0133] [例 9]

(例 9-1)

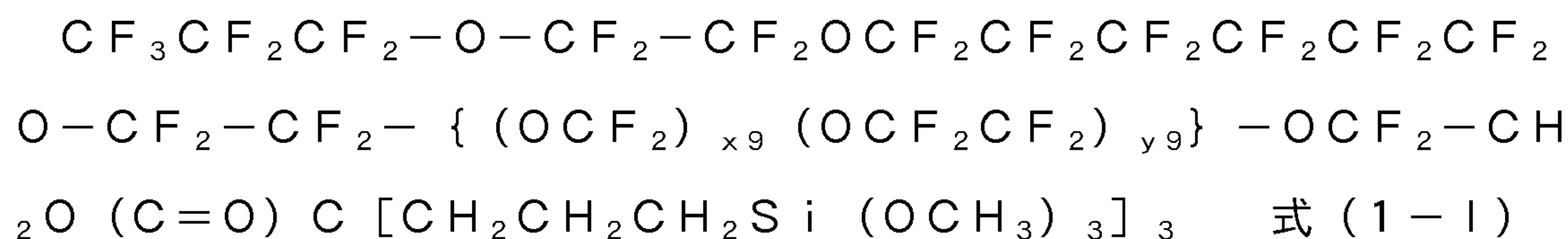
前記例 7-1 において化合物 (G-1) とは繰り返し単位数の異なる下記化合物 (I-1) を合成し、次いで例 7-2 において化合物 (G-1) の代わりに化合物 (I-1) を用いた以外は、例 7-2 ~ 例 7-6 までと同様の手法で下記化合物 (I-2) を得た。



単位数 x 9 の平均値 : 26、単位数 y 9 の平均値 : 22。

[0134] (例 9-2)

化合物 (1-1) は前記例 1-2 において、化合物 A-1 を化合物 I-2 に変更する以外は例 1-2 ~ 例 1-4 と同様の手法で合成した。

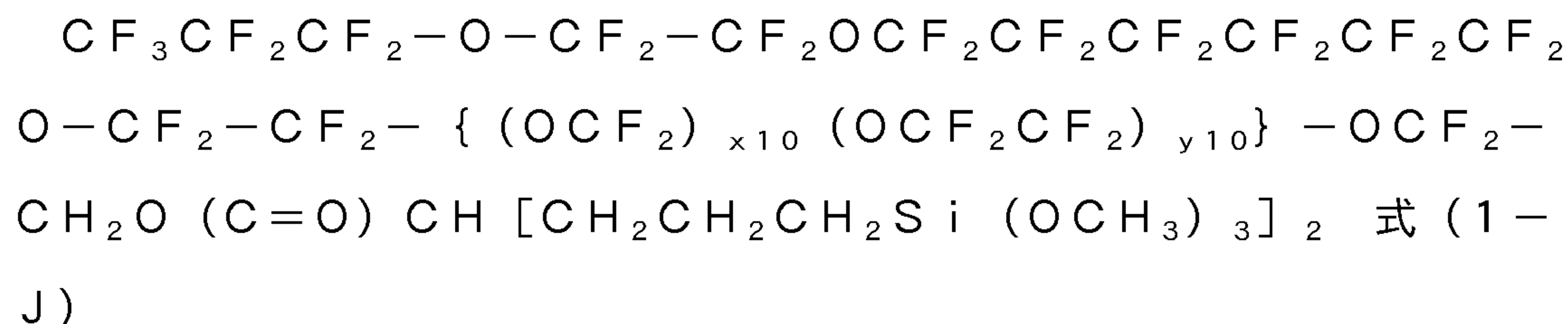


単位数 x 9 の平均値 : 26、単位数 y 9 の平均値 : 22。

[0135] [例 10]

(例 10-1)

化合物 (1-J) は例 7-7 で引用する例 1-3 において、 $\text{HO} (\text{C}=\text{O}) \text{C} (\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ を $\text{HO} (\text{C}=\text{O}) \text{CH} (\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ に変更する以外は例 7 と同様の手法で合成した。



単位数 $\times 10$ の平均値：26、単位数 $y 10$ の平均値：22。

[0136] [例 1 1]

(例 1 1 - 1)

化合物 (1 - K) は前記例 1 - 2 において、化合物 (A - 1) を化合物 (K - 1) (ソルベイトレクシス社製、FLUOROLINK (登録商標) D4000) に変更する以外は例 1 - 2 ~ 例 1 - 4 と同様の手法で合成した。

$\text{HOCH}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}_2)_{x11} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{y11} - \text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$
H 式 (K - 1)

$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2 - (\text{OCF}_2)_{x11} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{y11} - \text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_3$ 式 (1 - K)

単位数 $\times 11$ の平均値：16、単位数 $y 11$ の平均値：18。

[0137] [例 1 2]

(例 1 2 - 1)

50 cc のナスフラスコに化合物 A - 2 を 7 g、AC6000 を 7 g、トリエチルアミンを 0.4 g、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン を 0.2 g 加え、アクリロイルクロリドを 0.6 g 加えて、30°C で攪拌した。

得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、化合物 (L - 1) を 5.8 g 得た。

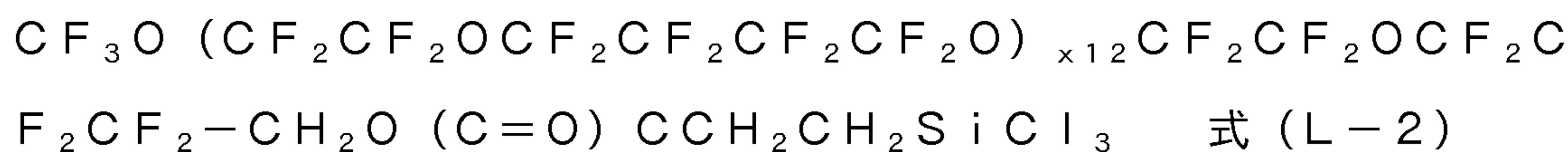
$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x12}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CCH}=\text{CH}_2$ 式 (L - 1)

単位数 $\times 12$ の平均値：13。

[0138] (例 1 2 - 2)

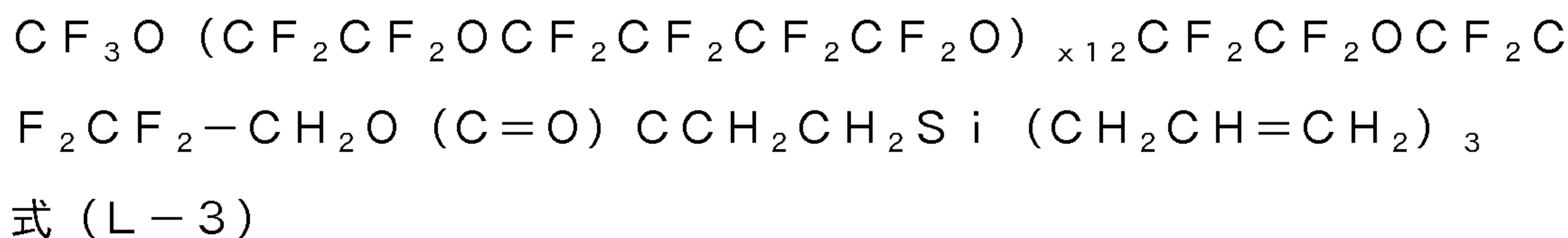
還流冷却器、温度計および攪拌機を取り付けた 100 mL の 4 つ口フラスコに化合物 L - 1 を 20 g、1, 3 - ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン 20 g、トリアセトキシメチルシラン 0.06 g、トリクロロシラン 1.36 g を仕込み、窒素気流下、5°C で 30 分間攪拌した。続いて、1, 3 - ジ

ビニルー 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン の Pt 錯体を 2% 含むキシレン溶液を 0.094 ml 加えた後、60℃まで昇温させ、この温度にて 5 時間撹拌した。その後、減圧下で揮発分を留去することにより化合物 (L-2) を 19 g 得た。



[0139] (例 1 2-3)

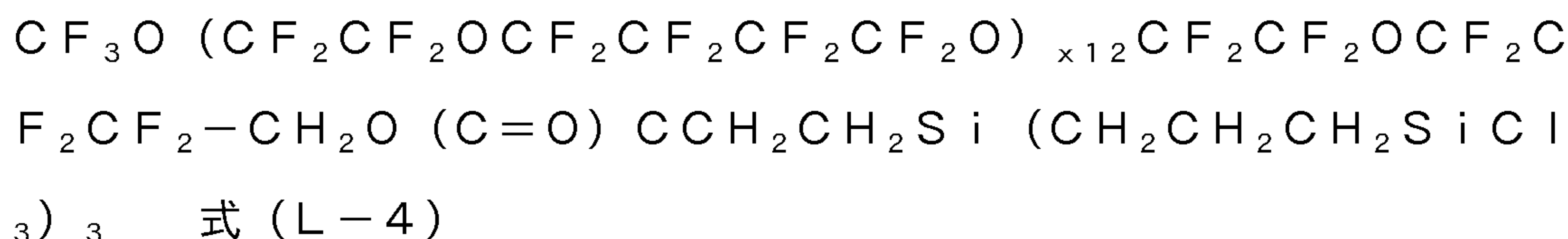
還流冷却器、温度計および撹拌機を取り付けた 100 mL の 4 つ口フラスコに、L-2 を 19 g、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン 20 g を仕込み、窒素気流下、5℃で 30 分間撹拌した。続いて、アリルマグネシウムブロマイドを 0.7 mol/L 含むジエチルエーテル溶液を 26.4 ml 加えた後、室温まで昇温させ、この温度にて 10 時間撹拌した。その後、5℃まで冷却し、メタノールを 5 ml 加えた後、室温まで昇温させて不溶物をろ過した。続いて、減圧下で揮発分を留去した後、不揮発分をパーフルオロヘキサンで希釈し、分液ロートでメタノールによる洗浄操作 (より詳細には、パーフルオロヘキサン相 (フルオラス相) にフルオロ系化合物を維持し、メタノール相 (有機相) に非フルオロ系化合物を分離除去する操作) を行った。続いて、減圧下で揮発分を留去することにより化合物 L-3 を 20 g 得た。



[0140] (例 1 2-4)

還流冷却器、温度計、撹拌機を取り付けた 100 mL の 4 つ口フラスコに化合物 (L-3) を 15 g、1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン 15 g、トリアセトキシメチルシラン 0.05 g、トリクロロシラン 3.15 g を仕込み、窒素気流下、5℃で 30 分間撹拌した。続いて、1, 3-ジビニルー 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンの Pt 錯体を 2% 含む

キシレン溶液を0.141 ml 加えた後、60℃まで昇温させ、この温度にて5時間攪拌した。その後、減圧下で揮発分を留去することにより化合物(L-4)を16 g 得た。



[0141] (例 1 2 - 5)

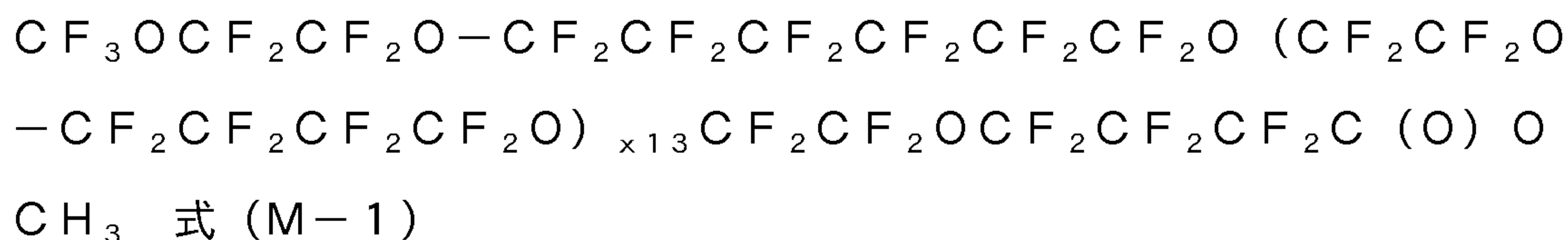
還流冷却器、温度計、攪拌機を取り付けた100 mLの4つ口フラスコに化合物(L-4)を15 g、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン15 g、トリアセトキシメチルシラン0.05 gを仕込み、窒素気流下、50℃で30分間攪拌した。続いて、メタノール0.5 gとオルソギ酸トリメチル7.8 gの混合溶液を加えた後、2時間攪拌した。その後、減圧下で揮発分を留去することにより、化合物(1-L)を15 g 得た。 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x12}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)]_3$ 式(1-L)

単位数×12の平均値：13。

[0142] [例 1 3]

(例 1 3 - 1)

国際公開第2017/038830号の実施例の例14-5にしたがって化合物(M-1)を得た。

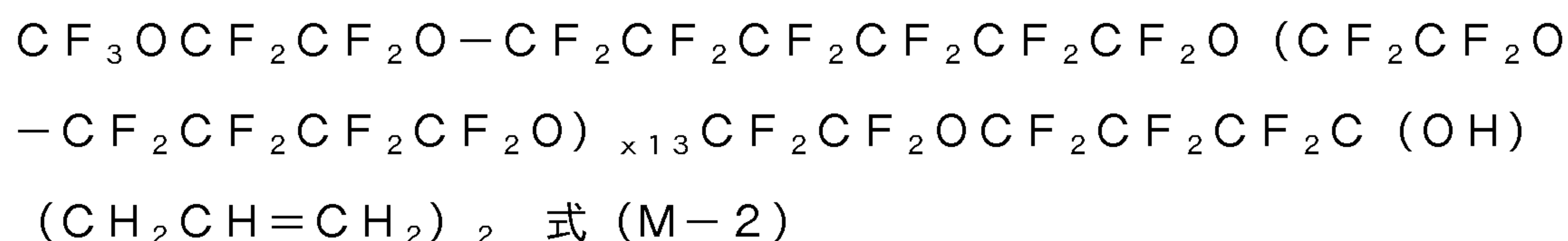


単位数×13の平均値：9。

[0143] (例 1 3 - 2)

ジムロート、滴下ロート、温度計、磁気攪拌子を備えた300 mLの4つ口フラスコに化合物M-1を40 g、アリルマグネシウムブロミドのジエチ

ルエーテル溶液（ブロモ基濃度 0.05 mol / 100 g）を 25 g、1,3-ビストリフルオロメチルベンゼン 40 g、テトラヒドロフラン 13 g を仕込み、フラスコ内部を窒素置換した。攪拌しながら内温 60℃ で 6 時間反応させ、室温（20℃）まで冷却した。その後、反応液を塩酸水（12 N 塩酸 6 g、水 54 g を混合した塩酸水）をはった分液ロートにゆっくりと加え、30 分攪拌させた後、下層を回収した。回収液を、110℃ / 1 mmHg の条件で溶剤成分を除去し、化合物（M-2）を 35 g 得た。

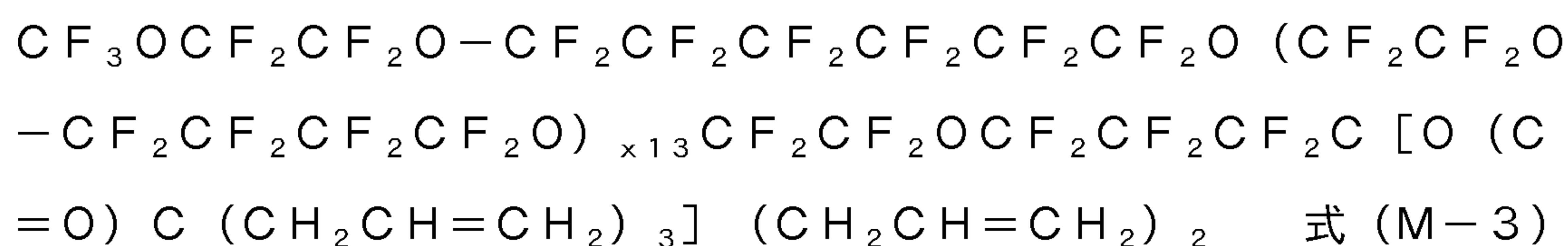


[0144] (例 13-3)

200 cc のナスフラスコに $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ を 0.67 g、ジクロロメタンを 33 mL、オキサリルクロリドを 0.67 mL 加えて氷冷下で攪拌し、その後 DMF（N, N-ジメチルホルムアミド）を 0.0393 g 添加した。その後室温で 3 時間攪拌後、濃縮し、 $\text{Cl}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ の 0.6 g を得た。

別途 50 cc のナスフラスコに化合物（M-2）を 7 g、AC6000 を 7 g、トリエチルアミンを 0.4 g、N, N-ジメチル-4-アミノピリジンを 0.2 g 加え、上記 $\text{Cl}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ を 0.6 g 加えて、60℃ で 20 時間攪拌した。

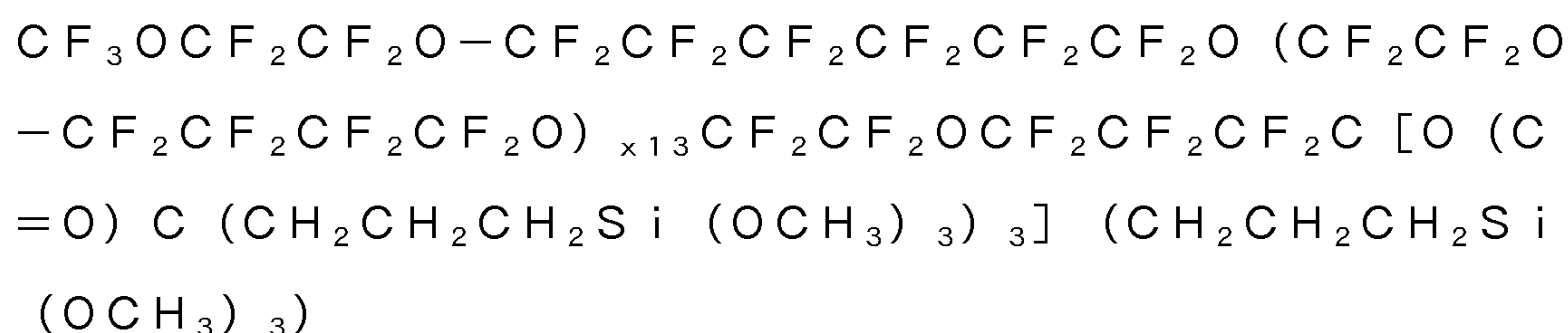
得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、化合物（M-3）を 5.8 g 得た。



[0145] (例 13-4)

窒素置換した 50 cc のナスフラスコに化合物（M-3）の 1.0 g、白金 / 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の

キシレン溶液（白金含有量：3質量％）を0.003 g、アニリンを0.009 g、AC6000を1.0 g加えた後、トリメトキシシランを0.22 g加え40℃で4時間攪拌した。その後さらに同量の白金／1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液（白金含有量：3質量％）、アニリン、AC6000を加え7時間攪拌した後、溶媒を留去し、化合物（1-M）の1.1 g（収率95％）で得た。

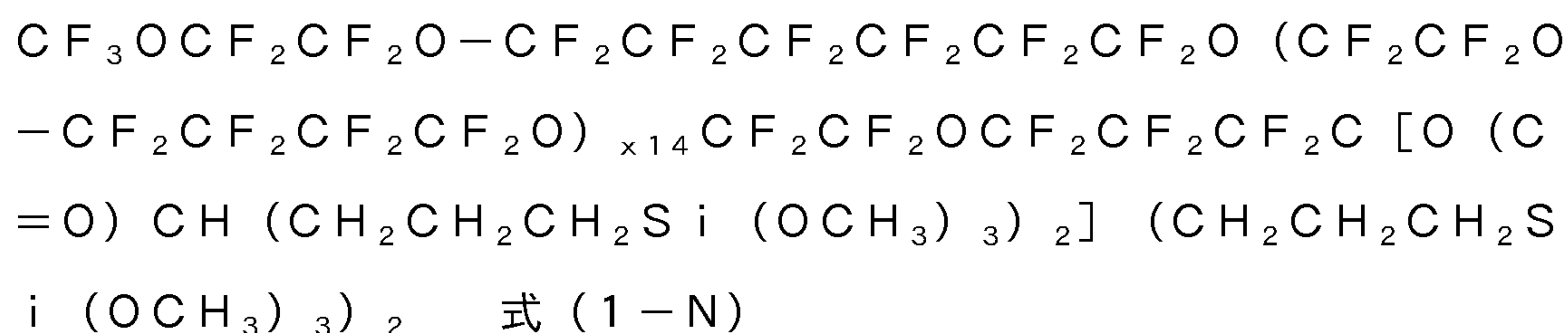

$$2 \quad \text{式} (1 - M)$$

単位数 $\times 13$ の平均値：9。

[0146] [例 14]

(例 14-1)

化合物 (1-N) は例 13-3 において $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ を $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ に変更する以外は合成例 13-3~例 13-4 と同様の手法で合成した。



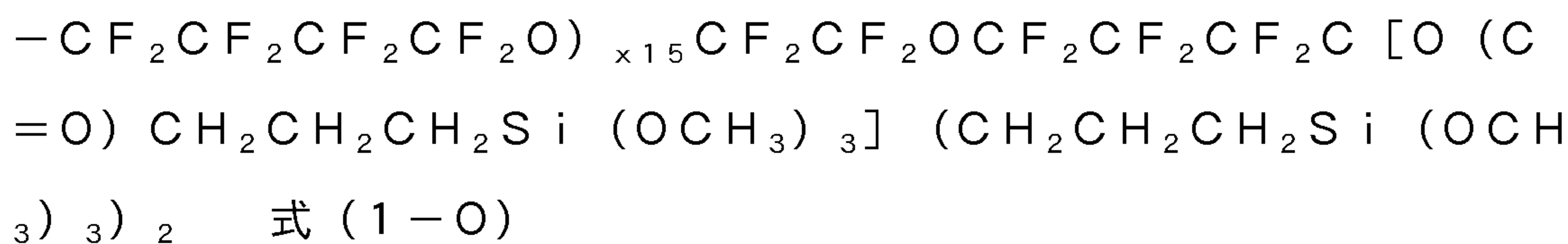
単位数 $\times 14$ の平均値：9。

[0147] [例 15]

(例 15-1)

化合物 (1-0) は例 13-3 において $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ を $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ に変更する以外は合成例 13-3 ~ 例 13-4 と同様の手法で合成した。



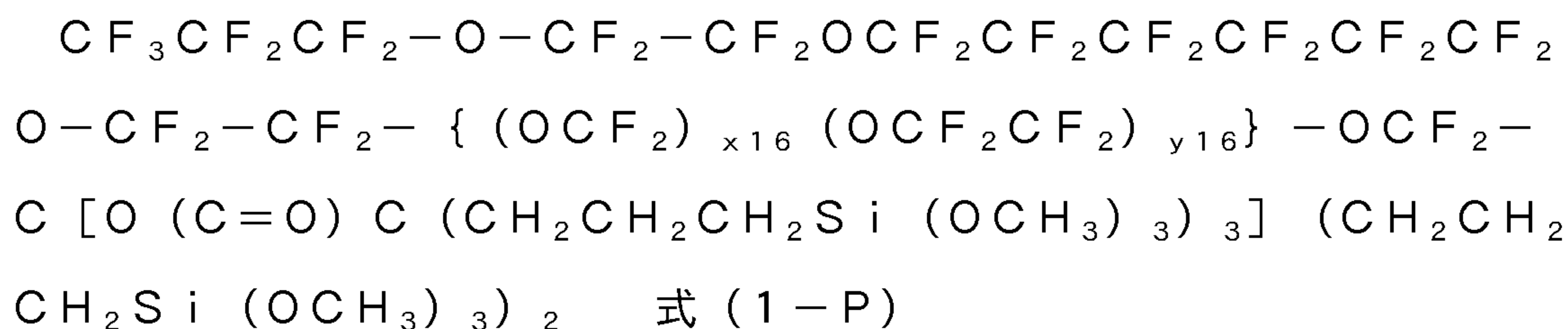


単位数 $\times 15$ の平均値 : 9。

[0148] [例 1 6]

(例 1 6-1)

化合物 (1-P) は例 1 3-2 において化合物 (M-1) を化合物 (G-1) に変更する以外は合成例 1 3-1 ~ 例 1 3-4 と同様の手法で合成した。

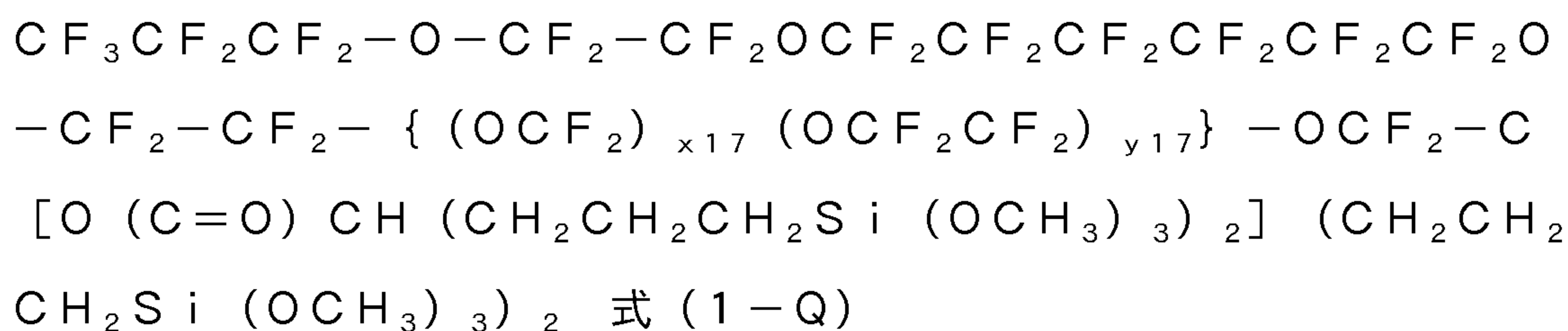


$\times 16$ の平均値 : 26、 $y 16$ の平均値 : 22。

[0149] [例 1 7]

(例 1 7-1)

化合物 (1-Q) は例 1 4 において化合物 (M-1) を化合物 (G-1) に変更する以外は例 1 4 と同様の手法で合成した。



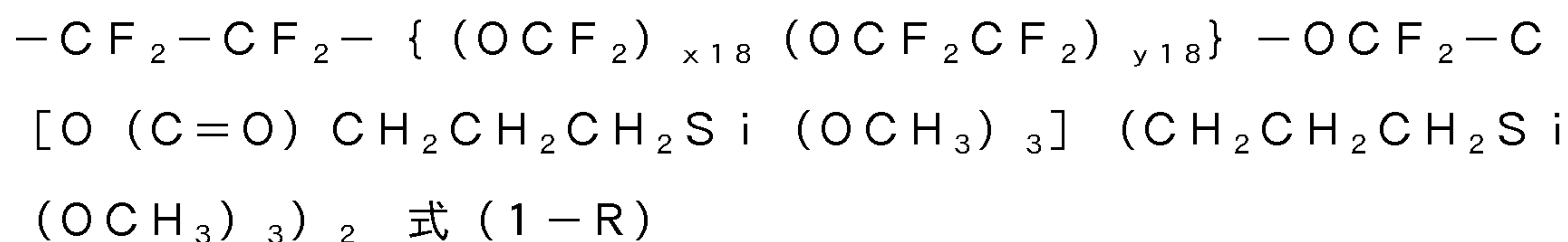
$\times 17$ の平均値 : 26、 $y 17$ の平均値 : 22。

[0150] [例 1 8]

(例 1 8-1)

化合物 (1-R) は例 1 5-1 において化合物 (M-1) を化合物 (G-1) に変更する以外は合成例 1 5 と同様の手法で合成した。



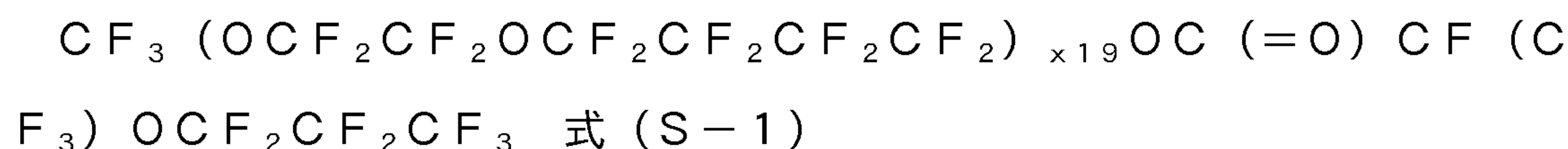


$x18$ の平均値：26、 $y18$ の平均値：22。

[0151] [例19]

(例19-1)

50mlナスフラスコに下記化合物(S-1)を3.0g、 $HO-CH_2C(CH_2CH=CH_2)_3$ を0.55g、NaFを0.14g、AC2000を3.0g投入し、30℃で5時間攪拌した。得られた粗体をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、下記化合物(S-2)を2.5g得た。

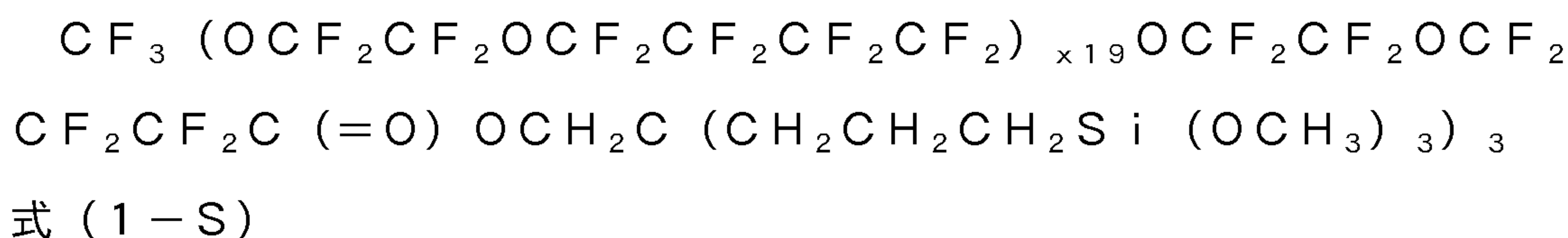


[0152] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{x19}OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2C(=O)OCH_2C(CH_2CH=CH_2)_3$ 式(S-2)

$x19$ の平均値：13。

[0153] (例19-2)

窒素置換した50ccのナスフラスコに化合物S-2の1.0g、白金／1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量：3質量%)を0.003g、アニリンを0.0009g、AC6000を1.0g加えた後、トリメトキシシランを0.11g加え40℃で4時間攪拌した。その後さらに同量の白金／1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量：3質量%)、アニリン、AC6000を加え7時間攪拌した後、溶媒を留去し、化合物(1-S)の1.1g(収率95%)で得た。



$x19$ の平均値：13。

[0154] [例 20]

(例 20-1)

特開 2007-204586 の比較例に記載の方法にしたがって化合物 (X-1) を得た。



$\times 20$ の平均値 : 26。

[0155] (例 20-2)

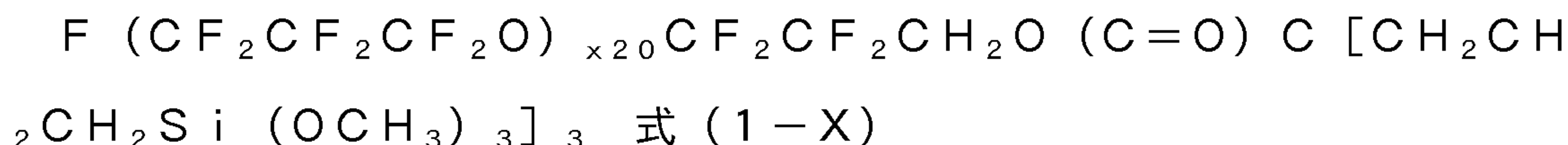
50 mL のナスフラスコに、化合物 (X-1) の 20 g、フッ化ナトリウムの 1.8 g、AC-2000 の 20 mL を入れ氷浴中で撹拌した。メタノールの 1.4 g を入れ、25℃ で 1 時間撹拌した。ろ過した後、ろ液をカラムクロマトグラフィにて精製し、化合物 (X-2) の 14 g を得た。



$\times 20$ の平均値 : 26。

[0156] (例 20-3)

前記例 1-2 において、化合物 (A-1) を化合物 (X-2) に変更した以外は、例 1 と同様の手法により下記化合物 (1-X) を得た。

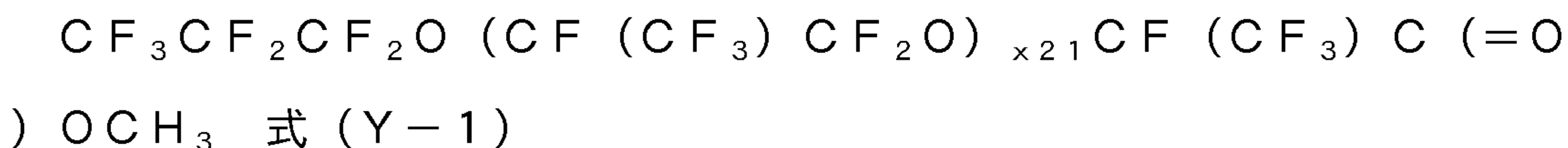


$\times 20$ の平均値 : 26。

[0157] [例 21]

(例 21-1)

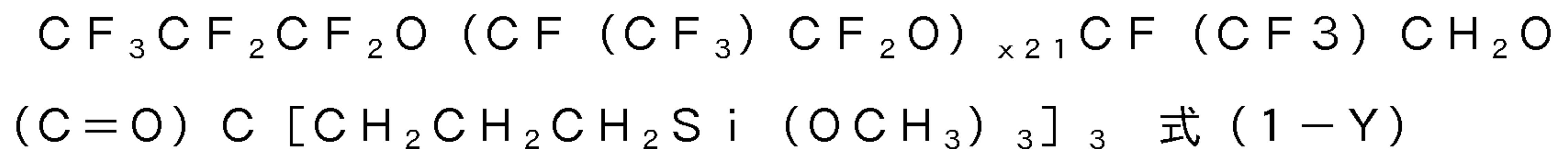
50 mL のナスフラスコに、ユニマテックス社製 CHMINOX PO-M-AF の 20 g、フッ化ナトリウムの 1.8 g、AC-2000 の 20 mL を入れ氷浴中で撹拌した。メタノールの 1.8 g を入れ、25℃ で 1 時間撹拌した。ろ過した後、ろ液をカラムクロマトグラフィにて精製した。化合物 (Y-1) の 14 g を得た。



$\times 21$ の平均値：14。

[0158] (例21-2)

前記例1-2において、化合物(A-1)を化合物(Y-1)に変更した以外は、例1と同様の手法により下記化合物(1-Y)を得た。



$\times 21$ の平均値：14。

[0159] [物品の製造及び評価]

例1～21で得た各化合物を用いて基材を表面処理し、物品を製造した。表面処理方法として、各例について下記のドライコーティング法及びウェットコーティング法をそれぞれ用いた。基材としては化学強化ガラスを用いた。得られた物品について、下記の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0160] (ドライコーティング法)

ドライコーティングは、真空蒸着装置(ULVAC社製、VTR350M)を用いて行った(真空蒸着法)。例1～21で得た各化合物の0.5gを真空蒸着装置内のモリブデン製ボートに充填し、真空蒸着装置内を 1×10^{-3} Pa以下に排気した。化合物を配置したボートを昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下の速度で加熱し、水晶発振式膜厚計による蒸着速度が $1 \text{ nm}/\text{秒}$ を超えた時点でシャッターを開けて基材の表面への製膜を開始させた。膜厚が約 50 nm となった時点でシャッターを閉じて基材の表面への製膜を終了させた。化合物が堆積された基材を、 200°C で30分間加熱処理し、ジクロロペンタフルオロプロパン(AGC社製、AK-225)にて洗浄して、基材の表面に表面層を有する物品を得た。

[0161] (ウェットコーティング法)

例1～21で得た各化合物と、媒体としての $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (3M社製、ノベック(登録商標)7200)とを混合して、固形分濃度0.05%のコーティング液を調製した。コーティング液に基材をディッピングし、30分間放置後、基材を引き上げた(ディップコート法)。塗膜を 200°C で30

分間乾燥させ、AK-225にて洗浄して、基材の表面に表面層を有する物品を得た。

[0162] (評価方法)

＜接触角の測定方法＞

表面層の表面に置いた約2 μ Lの蒸留水又はn-ヘキサデカンの接触角を、接触角測定装置（協和界面科学社製、DM-500）を用いて測定した。表面層の表面における異なる5箇所での測定し、その平均値を算出した。接触角の算出には2 θ 法を用いた。

[0163] ＜耐摩擦性（スチールウール）＞

表面層について、JIS L0849：2013（ISO 105-X12：2001）に準拠して往復式トラバース試験機（ケイエヌテ社製）を用い、スチールウールボンスター（#0000）を圧力：98.07 kPa、速度：320 cm/分で1.5万回往復させた後、前記方法により水接触角を測定した。摩擦後の撥水性（水接触角）の低下が小さいほど摩擦による性能の低下が小さく、耐摩擦性に優れる。評価基準は下記のとおりである。

- ◎（優）：1.5万回往復後の水接触角の変化が2度以下。
- （良）：1.5万回往復後の水接触角の変化が2度超5度以下。
- △（可）：1.5万回往復後の水接触角の変化が5度超10度以下。
- ×（不可）：1.5万回往復後の水接触角の変化が10度超。

[0164] ＜耐酸性＋耐摩擦性（スチールウール）＞

物品を5Nの60℃塩酸溶液に5時間浸漬（酸処理）した後、水洗、風乾後に上記スチールウール試験を行った。試験後における水接触角の低下が小さい程、酸による性能の低下が小さく、耐酸性に優れる。評価基準は下記のとおりである。

- ◎（優）：酸処理＋1.5万回往復後の水接触角の変化が2度以下。
- （良）：酸処理＋1.5万回往復後の水接触角の変化が2度超5度以下。
- △（可）：酸処理＋1.5万回往復後の水接触角の変化が5度超10度

以下。

×（不可）：酸処理＋１．５万回往復後の水接触角の変化が１０度超。

[0165] ＜指紋汚れ除去性＞

人工指紋液（オレイン酸とスクアレンとからなる液）を、シリコンゴム栓の平坦面に付着させた後、余分な油分を不織布（旭化成社製、ベンコット（登録商標）M－３）にて拭き取って、指紋のスタンプを準備した。指紋スタンプを表面層上に乗せ、荷重：９．８Nにて１０秒間押しつけた。指紋が付着した箇所のヘーズをヘーズメータにて測定し、初期値とした。指紋が付着した箇所について、ティッシュペーパーを取り付けた往復式トラバース試験機（ケイエヌテ社製）を用い、荷重：４．９Nにて拭き取った。拭き取り一往復毎にヘーズの値を測定し、ヘーズが初期値から１０％以下になる拭き取り回数を測定した。拭き取り回数が少ないほど指紋汚れを容易に除去でき、指紋汚れ拭き取り性に優れる。評価基準は下記のとおりである。

◎（優）：拭き取り回数が３回以下。

○（良）：拭き取り回数が４～５回。

△（可）：拭き取り回数が６～８回。

×（不可）：拭き取り回数が９回以上。

[0166]

[0167] 表 1 に示されるように、ポリフルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、 $*-O-C(=O)-**$ で表される基を含む連結基を有し、当該連結基を介して*側に配置された前記ポリフルオロポリエーテル鎖と、**側に配置された前記反応性シリル基とを連結した構造を有する例 1 ～例 18 の含フッ素エーテル化合物は、**側に配置された前記ポリフルオロポリエーテル鎖と、*側に配置された前記反応性シリル基とを連結した構造を有する例 19 の含フッ素エーテル化合物と比較して、特に耐酸性に優れていることが示された。このように本化合物は化学的安定性に優れ、耐久性に優れた表面層を形成できることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0168] 本化合物を含む表面層を備えた物品は、一例として、下記の製品の部品の一部として使用される光学物品、タッチパネル、反射防止フィルム、反射防止ガラス、 SiO_2 処理ガラス、強化ガラス、サファイアガラス、石英基板、金型金属等として有用である。

製品：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、携帯情報端末（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、サングラス、医療用器機（胃カメラ等）、複写機、パーソナルコンピュータ（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、反射防止ガラス、ナノインプリントのテンプレート、金型等。

[0169] この出願は、2019年12月26日に出願された日本出願特願2019-235862を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0170] 10：下地層付き基材、 12：基材、 14：下地層、
20：物品、 22：表面層

請求の範囲

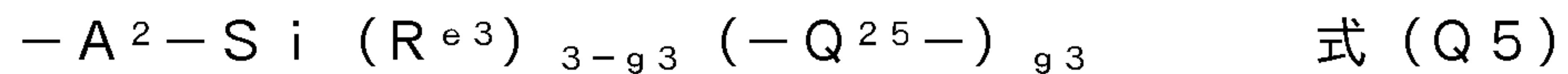
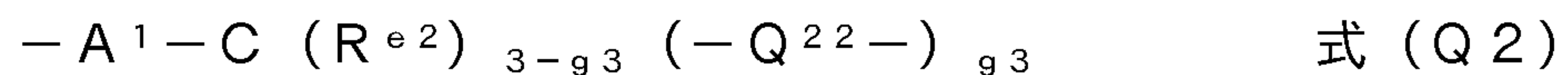
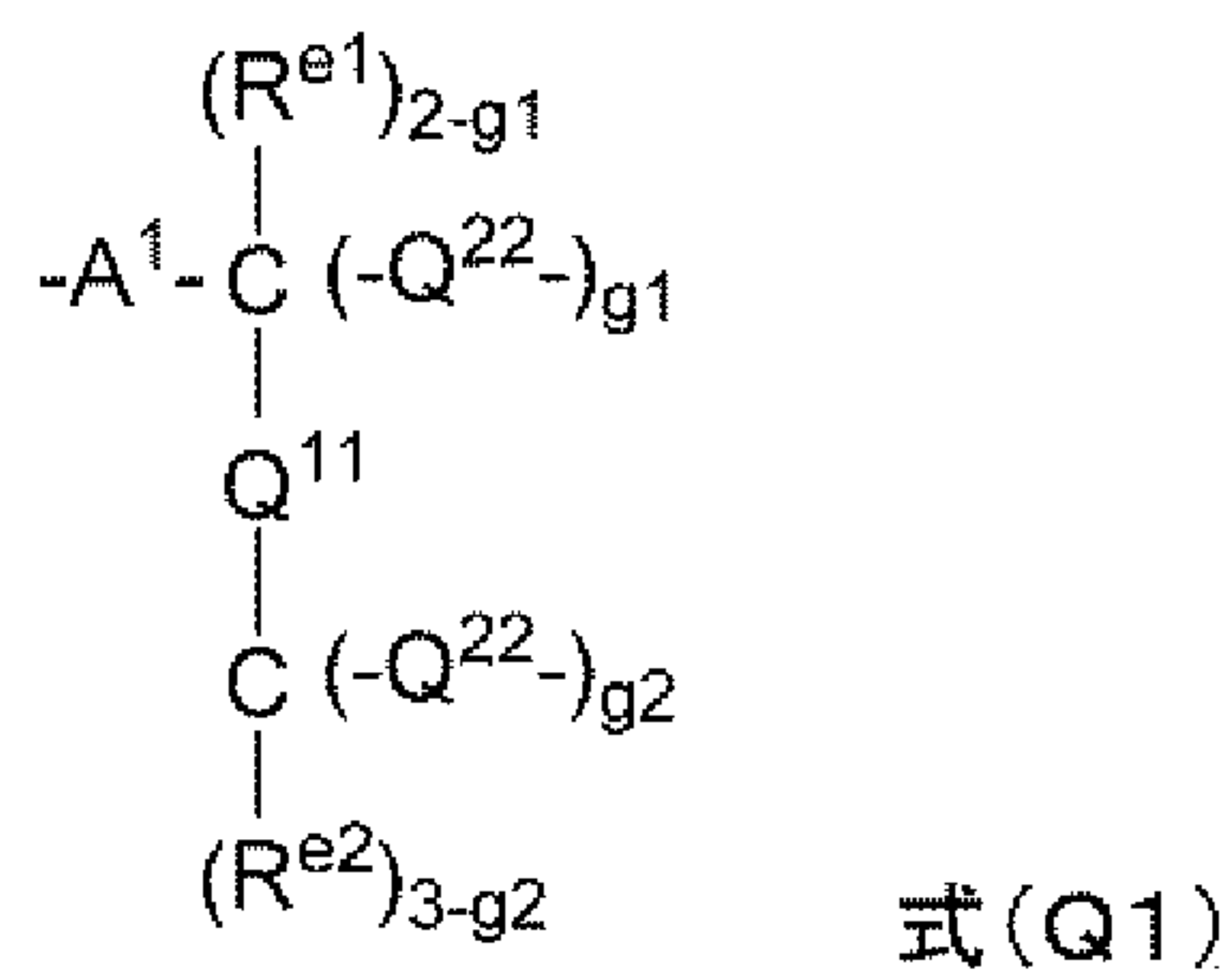
- [請求項1] ポリフルオロポリエーテル鎖と、反応性シリル基と、
 *—O—C(=O)—**で表される基を含み、*側に配置された
 前記ポリフルオロポリエーテル鎖と、**側に配置された前記反応性
 シリル基とを連結する連結基と、
 を有する含フッ素エーテル化合物。
- [請求項2] 前記連結基が、*—R¹—O—C(=O)—**で表される基を含
 む、請求項1に記載の含フッ素エーテル化合物。
 ただし、
 R¹は、置換基（フッ素原子を除く）を有してもよい炭素数1～1
 0のアルキレン基である。
- [請求項3] 下式1で表される、含フッ素エーテル化合物。
 R^f [—R¹—O—C(=O)—Q¹ {—T}_g]_j 式1
 ただし、
 R^fは、R¹と結合する炭素原子に少なくとも1つのフッ素原子が
 結合しているポリフルオロポリエーテル鎖であり、
 R¹は、置換基（フッ素原子を除く）を有してもよい炭素数1～1
 0のアルキレン基であって、当該複数あるR¹は同一であっても異な
 っていてもよく、
 Q¹は（g+1）価の有機基であって、式1中の—O—C(=O)
 —と結合する炭素原子又は窒素原子を有し、Q¹が複数ある場合、当
 該複数あるQ¹は同一であっても異なってもよく、
 Tは、—Sⁱ (R)_{3-a} (L)_aであり、Tを2以上有する場合、
 2以上のTは同一であっても異なってもよく、
 Rは、アルキル基であり、
 Lは、加水分解性基又は水酸基であり、Tにおける2以上のLは同
 一であっても異なってもよく、
 aは、2又は3であり、

g は、1 以上の整数であり、 g が複数ある場合、当該複数ある g は同一であっても異なってもよく、

j は、1 又は 2 である。

[請求項4] 前記 Q^1 が下式 (Q 1) ~ (Q 7) のいずれかで表される、請求項 3 に記載の含フッ素エーテル化合物。

[化1]



式(Q7)

ただし、式(Q1) ~ 式(Q7) においては、 A^1 、 A^2 又は A^3 側が式 1 中の $-O-C(=O)-$ と接続し、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 又は Q^{26} 側が T に接続し、

A^1 は、単結合、アルキレン基、又は炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、

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

A^3 は、 A^3 が結合する Z^1 における原子が炭素原子の場合、 A^1 で

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

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

Q^{22} は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基、アルキレン基のTに接続しない側の末端に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有しかつTに接続しない側の末端に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、 Q^1 が Q^{22} を2以上有する場合、2以上の Q^{22} は同一であっても異なってもよく、

Q^{23} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、2個の Q^{23} は同一であっても異なってもよく、

Q^{24} は、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が炭素原子の場合、 Q^{22} であり、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が窒素原子の場合、 Q^{23} であり、 Q^1 が Q^{24} を2以上有する場合、2以上の Q^{24} は同一であっても異なってもよく、

Q^{25} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又は $-O-$ を有する基であり、 Q^1 が Q^{25} を2以上有する場合、2以上の Q^{25} は同一であっても異なってもよく、

Q^{26} は、アルキレン基、又は炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 又

は—O—を有する基であり、

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

R^{e1} は、水素原子又はアルキル基であり、 Q^1 が R^{e1} を2以上有する場合、2以上の R^{e1} は同一であっても異なってもよく、

R^{e2} は、水素原子、水酸基、アルキル基又はアシルオキシ基であり、

R^{e3} は、アルキル基であり、

R^{e6} は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基であり、

g_1 は0～3の整数であり、 g_2 は0～3の整数であって、 g_1+g_2 は1～6の整数であり、

g_3 は、1～3の整数であり、

g_4 は、1以上の整数であり、

g_5 は、0～3の整数である。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物を含む、表面処理剤。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物の1種以上と、他の含フッ素エーテル化合物とを含有する、含フッ素エーテル組成物。

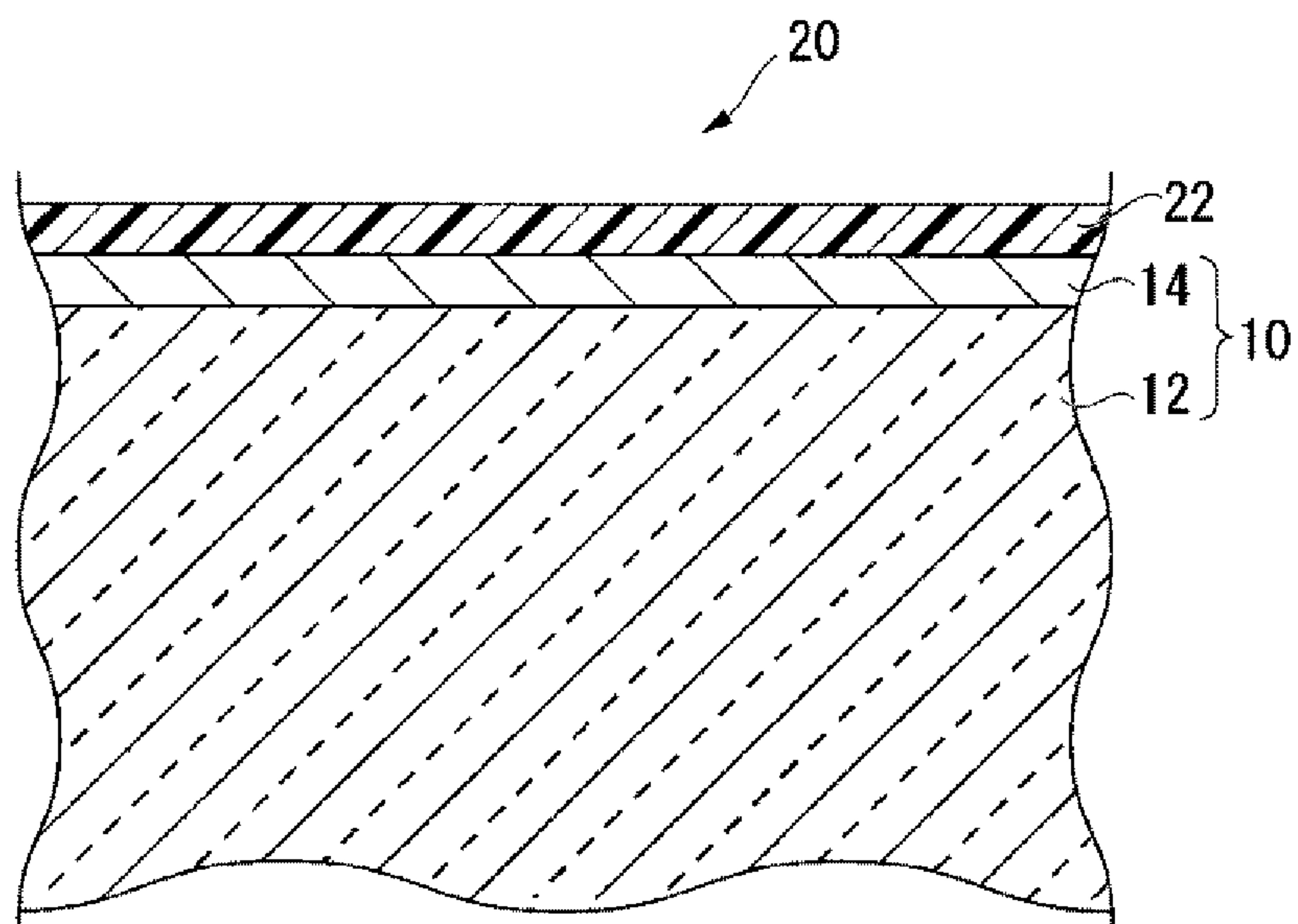
[請求項7] 請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物又は請求項6に記載の含フッ素エーテル組成物と、
液状媒体と、を含有するコーティング液。

[請求項8] 請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物又は請求項6に記載の含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を有する、物品。

[請求項9] 請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物、請

求項 6 に記載の含フッ素エーテル組成物、又は請求項 7 に記載のコーティング液を用いて、ドライコーティング法又はウェットコーティング法により、表面層を形成する、物品の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/046948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/16(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C07F 7/08(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i

FI: C07F7/08 W CSP; C09D201/00; C09D7/63; C09D5/16; C09K3/18 104

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F7/00; C09D5/00; C09D201/00; C09D7/00; C09K3/00

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	JP 9-255979 A (SONY CORP.) 30 September 1997 (1997-09-30) claims 1-7, table 1	1-9
X	WO 2015/146861 A1 (UNIMATEC CO., LTD.) 01 October 2015 (2015-10-01) claims 1-7, synthetics 1-4	1-9
X	JP 2014-070164 A (FUJIFILM CORPORATION) 21 April 2014 (2014-04-21) claims 1-10, pp. 31-37	1-9
X	WO 2013/172177 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 21 November 2013 (2013-11-21) claims 1-15, p. 37	1-9
X	WO 2011/016458 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 10 February 2011 (2011-02-10) claims 1-12, page 32, B12	1-9
X	WO 2009/008380 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15 January 2009 (2009-01-15) claims 1-13, pp. 41, 46	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
04 February 2021 (04.02.2021)Date of mailing of the international search report
16 February 2021 (16.02.2021)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/JP2020/046948

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-063797 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 29 February 2000 (2000-02-29) claims 1-2, example 1	1-9
X	JP 2000-144097 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 26 May 2000 (2000-05-26) claims 1-16, page 9, compound 6	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/046948

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 9-255979 A	30 Sep. 1997	(Family: none)	
WO 2015/146861 A1	01 Oct. 2015	(Family: none)	
JP 2014-070164 A	21 Apr. 2014	(Family: none)	
WO 2013/172177 A1	21 Nov. 2013	(Family: none)	
WO 2011/016458 A1	10 Feb. 2011	US 2012/0135252 A1 claims 1-12, page 12, paragraph [0141] EP 2463348 A1 CN 102471669 A KR 10-2012-0038991 A	
WO 2009/008380 A1	15 Jan. 2009	(Family: none)	
JP 2000-063797 A	29 Feb. 2000	(Family: none)	
JP 2000-144097 A	26 May 2000	EP 933377 A2 claims 1-36, page 11, compound 6 KR 10-0664904 B1	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/046948
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 5/16(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C07F 7/08(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C07F7/08 W CSP; C09D201/00; C09D7/63; C09D5/16; C09K3/18 104		
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）） C07F7/00; C09D5/00; C09D201/00; C09D7/00; C09K3/00		
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	JP 9-255979 A（ソニー株式会社）30.09.1997（1997 - 09 - 30） 請求項1 - 7、表1	1-9
X	WO 2015/146861 A1（ユニマテック株式会社）01.10.2015（2015 - 10 - 01） 請求項1-7、合成物1 - 4	1-9
X	JP 2014-070164 A（富士フイルム株式会社）21.04.2014（2014 - 04 - 21） 請求項1-10、第31-37頁	1-9
X	WO 2013/172177 A1（ダイキン工業株式会社）21.11.2013（2013 - 11 - 21） 請求項1-15、第37頁	1-9
X	WO 2011/016458 A1（旭硝子株式会社）10.02.2011（2011 - 02 - 10） 請求項1-12、第32頁のB12	1-9
X	WO 2009/008380 A1（旭硝子株式会社）15.01.2009（2009 - 01 - 15） 請求項1-13、第41, 46頁	1-9
X	JP 2000-063797 A（凸版印刷株式会社）29.02.2000（2000 - 02 - 29） 請求項1-2、実施例1	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 04.02.2021		国際調査報告の発送日 16.02.2021
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） 前田 憲彦 4H 8318 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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	JP 2000-144097 A（凸版印刷株式会社）26.05.2000（2000 - 05 - 26） 請求項1-16、第9頁の化合物6	1-9

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	9-255979	A	30.09.1997	(ファミリーなし)	
WO	2015/146861	A1	01.10.2015	(ファミリーなし)	
JP	2014-070164	A	21.04.2014	(ファミリーなし)	
WO	2013/172177	A1	21.11.2013	(ファミリーなし)	
WO	2011/016458	A1	10.02.2011	US 2012/0135252 A1	
				クレーム1-12、第12頁の	
				[0141]	
				EP 2463348 A1	
				CN 102471669 A	
				KR 10-2012-0038991 A	
WO	2009/008380	A1	15.01.2009	(ファミリーなし)	
JP	2000-063797	A	29.02.2000	(ファミリーなし)	
JP	2000-144097	A	26.05.2000	EP 933377 A2	
				クレーム1-36、第11頁の化	
				合物6	
				KR 10-0664904 B1	