(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
2018年2月22日(22.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/034202 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01) *C08G 65/336* (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/028728

(22) 国際出願日： 2017年8月8日(08.08.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-161470 2016年8月19日(19.08.2016) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 櫻井 彩香 (SAKURAI, Sayaka); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 宮本 知典(MIYAMOTO, Tomonori); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 上原 みちる(UEHARA, Michiru); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目１番９８号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学株式会社内 Osaka (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, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

WO 2018/034202 A1

(54) **Title:** COMPOSITION

(54) 発明の名称： 組成物

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a coating composition having good wear resistance. The present invention is a composition characterized by comprising: a compound (A) in which (a1) a monovalent group having a perfluoropolyether structure and (a2) at least either one of a hydrolyzable group and a hydroxy group are bonded to a silicon atom; and a compound (B) having a number-average molecular weight of less than 10,000 and having a hydroxy group and an oxyalkylene unit, at least some of hydrogen atoms in the oxyalkylene unit being substituted with a fluorine atom.

(57) 要約：良好な耐摩耗性を有するコーティング組成物を提供することを目的とする。 本発明は、（ａ１）パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と、（ａ２）加水分解性基及びヒドロキシ基の少なくともいずれか一方とが、ケイ素原子に結合している化合物（Ａ）及び、 ヒドロキシ基とオキシアルキレン単位を有し、オキシアルキレン単位の水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されており、数平均分子量が１００００未満である化合物（Ｂ）とを含むことを特徴とする組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： 組成物

技術分野

[0001] 本発明は、組成物に関する。

背景技術

[0002] フルオロオキシアルキレン基含有化合物を含む組成物から形成される皮膜は、その表面自由エネルギーが非常に小さいために、撥水撥油性、耐薬品性、離形性等を有する。その性質を利用して、特許文献１には、（Ａ）フルオロオキシアルキレン基含有ポリマーで変性された加水分解性基含有シラン及び／又はその部分加水分解縮合物と、該（Ａ）成分の平均分子量以下の平均分子量を有する（Ｂ）フルオロオキシアルキレン基含有ポリマーを含む含フッ素コーティング剤が開示されている。特許文献１の（Ｂ）フルオロオキシアルキレン基含有ポリマーは、無官能のフルオロオキシアルキレン基を含有する旨が記載されている。

[0003] また、特許文献２では、（Ａ）フルオロオキシアルキレン基含有ポリマーで変性された加水分解性基含有シラン及び／又はその部分加水分解縮合物と、該（Ａ）成分より重量平均分子量が大きな（Ｂ）フルオロオキシアルキレン基含有ポリマーとを含み、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との混合質量比が６：４～９：１である蒸着用フッ素系表面処理剤が開示されている。特許文献２の（Ｂ）フルオロオキシアルキレン基含有ポリマーも、特許文献１と同様、無官能であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１５－１９９９１５号公報

特許文献2：特開２０１３－１３６８３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１では、無官能のフルオロオキシアルキレン基を含有するポリマーは耐摩耗性に優れる旨が記載され、また特許文献２ではフッ素系表面処理剤を真空蒸着法で基板に蒸着すると耐久性に優れた被膜になることが記載されている。しかし、耐摩耗性の向上には未だ改善の余地があった。

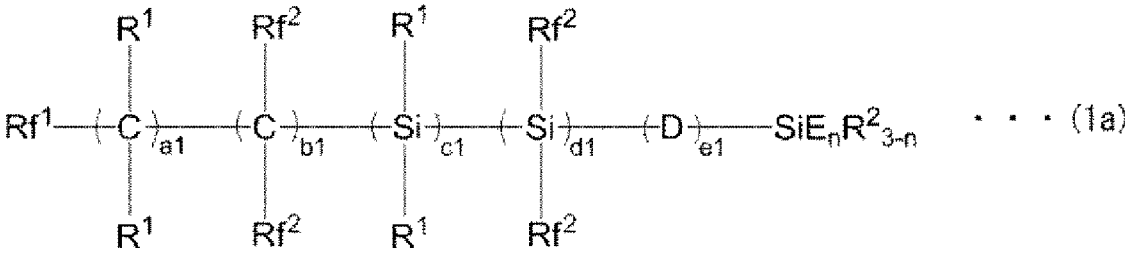
[0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、良好な耐摩耗性を有する皮膜を形成することができる組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、（ａ１）パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と、（ａ２）加水分解性基及びヒドロキシ基の少なくともいずれか一方とが、ケイ素原子に結合している化合物（Ａ）及び、ヒドロキシ基とオキシアルキレン単位とを有し、オキシアルキレン単位の水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されており、数平均分子量が１００００未満である化合物（Ｂ）を含む組成物である。

[0008] 前記化合物（Ａ）は、下記式（１ａ）又は（２ａ）で表される化合物であることが好ましい。

[0009] [化1]



[0010] 式（１ａ）中、

Ｒｆ[1]は、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素原子であり、

Ｒｆ[2]は、それぞれ独立して、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素原子であり、

Ｒ[1]は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、

Ｒ[2]は、それぞれ独立して炭素数１～２０のアルキル基であり、

Ｄは、それぞれ独立して、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ

）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、Ｒは、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数１～４の含フッ素アルキル基であり、

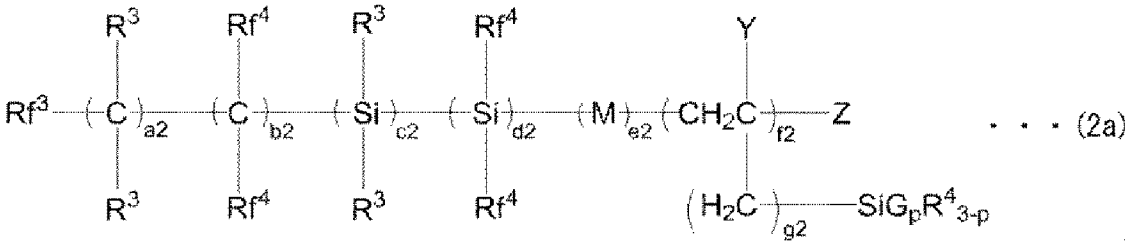
Ｅは、それぞれ独立して、加水分解性基又はヒドロキシ基であり、

ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１はそれぞれ独立して０以上６００以下の整数であって、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１の合計値は９以上であり、

ｎは、１以上３以下の整数であり、

ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよい。

[0011] [化2]



・・・(2a)

[0012] 式（２ａ）中、

Ｒｆ^{3}は、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素原子であり、

Ｒｆ^{4}は、それぞれ独立して、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素原子であり、

Ｒ^{3}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、

Ｒ^{4}は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基であり、

Ｍは、それぞれ独立して、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、Ｒは、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数１～４の含フッ素アルキル基であり、

Ｇは、それぞれ独立して、加水分解性基又はヒドロキシ基であり、

Ｙは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、

Ｚは、水素原子又はハロゲン原子であり、

ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２はそれぞれ独立して０以上６００以下の整数であり、ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２の合計値は９以上であり、

ｆ２は、１以上２０以下の整数であり、

ｇ２は、０以上２以下の整数であり、

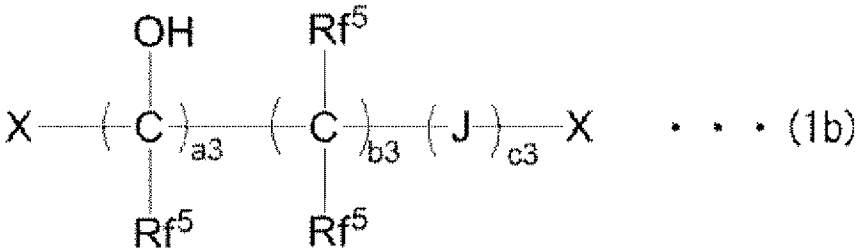
ｐは、１以上３以下の整数であり、

ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよい。

[0013] 前記化合物（Ａ）は、上記式（１ａ）のａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１の合計値が１３以上の化合物であるか、又は上記式（２ａ）のａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２の合計値が１３以上の化合物であることが好ましい。

[0014] 前記化合物（Ｂ）は、下記式（１ｂ）で表される化合物であることが好ましい。

[0015] [化3]



[0016] 上記式（１ｂ）中、Ｘはそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、Rf^5はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、又は－CF_3であり、Ｊは－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－であり、ａ３は１以上５以下、ｂ３は２０以上２００以下、ｃ３は５以上２００以下であり、ａ３～ｃ３を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でオキシアルキレン単位を形成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよく、該オキシアルキレン単位の少なくとも一部の水素原子はフッ

素原子に置換されている。

[0017] 前記化合物（Ｂ）に含まれるヒドロキシ基の数は１～２個であることが好ましい。また、前記化合物（Ｂ）は、ヒドロキシ基中の水素原子以外の水素原子数と、フッ素原子数との合計に対するフッ素原子数の割合が４０％以上であることも好ましい。

[0018] 前記化合物（Ｂ）に対する前記化合物（Ａ）の質量比が１以上であることが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明の組成物によれば、パーフルオロポリエーテル構造を特徴とする化合物（Ａ）と共に、ヒドロキシ基とオキシアルキレン単位とを有し、オキシアルキレン単位の水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されている化合物（Ｂ）を用いているため、耐摩耗性に優れた撥水性の皮膜を実現できる。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の組成物は、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物（Ａ）、及びヒドロキシ基とオキシアルキレン単位とを有する化合物（Ｂ）を含んでいる。化合物（Ａ）が有するパーフルオロポリエーテル構造と、化合物（Ｂ）が有する水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されているオキシアルキレン単位により、皮膜は良好な撥水性を発揮できる。また、化合物（Ｂ）がヒドロキシ基を有していることによって、皮膜の耐摩耗性を確保できる。

[0021] 化合物（Ａ）は、フッ素を含有すると共に、化合物（Ａ）同士又は他の単量体と共に重合反応（特に重縮合反応）を通じて結合することによって皮膜のマトリックスとなり得る化合物であればよい。化合物（Ａ）は、好ましくは含フッ素基と、加水分解性基及びヒドロキシ基の少なくとも一方とを含有する化合物が好ましく、中でも本発明では、化合物（Ａ）として、（ａ１）パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と、（ａ２）加水分解性基及びヒドロキシ基の少なくともいずれか一方とが、ケイ素原子に結合してい

る化合物を用いる。

[0022] 前記パーフルオロポリエーテル構造とは、ポリアルキレンエーテル基又はポリアルキレングリコールジアルキルエーテル残基の全部の水素原子がフッ素原子に置き換わった構造であり、パーフルオロポリアルキレンエーテル基、又はパーフルオロポリアルキレングリコールジアルキルエーテル残基という事もできる。またパーフルオロポリエーテル構造は、パーフルオロオキシアルキレン基とも言える。パーフルオロポリエーテル構造は、得られる皮膜に撥水性を付与する。パーフルオロポリエーテル構造の最も長い直鎖部分に含まれる炭素数は、例えば５以上であることが好ましく、１０以上がより好ましく、更に好ましくは２０以上である。前記炭素数の上限は特に限定されず、例えば２００程度であってもよい。

[0023] 化合物（Ａ）では、上記パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基がケイ素原子と結合している。パーフルオロポリエーテル構造がケイ素原子と結合する側には、適当な連結基が存在していてもよく、当該連結基なしで上記パーフルオロポリエーテル構造が直接ケイ素原子に結合してもよい。連結基としては、例えば、アルキレン基、芳香族炭化水素基などの炭化水素基、（ポリ）アルキレングリコール基、及びこれらの水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換された基、並びにこれらが適当に連結した基などが挙げられる。連結基の炭素数は、例えば１以上、２０以下であり、好ましくは２以上、１０以下である。

[0024] なお、一つの連結基には複数のケイ素原子が結合してもよく、一つの連結基に複数のパーフルオロポリエーテル構造が結合してもよい。ケイ素原子に結合する上記パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基の数は、１つ以上であればよく、２又は３であってもよいが、１又は２であるのが好ましく、１であるのが特に好ましい。

[0025] また、化合物（Ａ）では、ケイ素原子に加水分解性基及びヒドロキシ基の少なくともいずれか一方が結合しており、該加水分解性基及びヒドロキシ基は、それぞれ加水分解及び／又は脱水縮合反応を通じて、化合物（Ａ）同士

を、又は化合物（Ａ）と基材表面のヒドロキシ基などに由来する活性水素とを結合する作用を有する。こうした加水分解性基としては、例えばアルコキシ基（特に炭素数１～４のアルコキシ基）、アセトキシ基、ハロゲン原子（特に塩素原子）などが挙げられる。好ましい加水分解性基は、アルコキシ基及びハロゲン原子であり、特にメトキシ基、エトキシ基、塩素原子が好ましい。

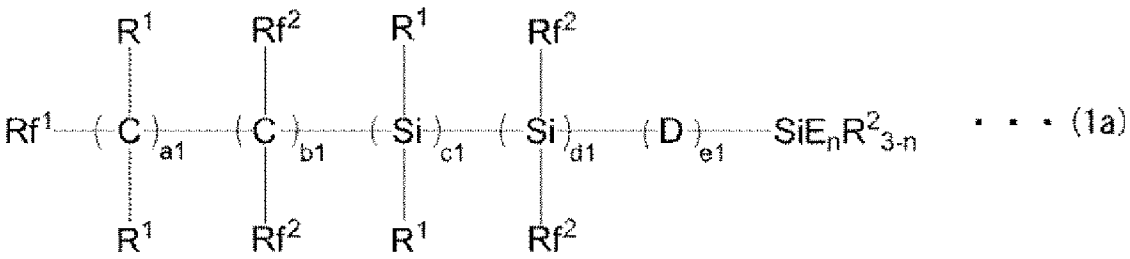
[0026] ケイ素原子に結合する加水分解性基の数は、１つ以上であればよく、２又は３であってもよいが、２又は３であるのが好ましく、３であるのが特に好ましい。２つ以上の加水分解性基がケイ素原子に結合している場合、異なる加水分解性基がケイ素原子に結合していてもよいが、同じ加水分解性基がケイ素原子に結合しているのが好ましい。ケイ素原子に結合する含フッ素基と加水分解性基との合計数は、通常４であるが、２又は３（特に３）であってもよい。３以下の場合、残りの結合手には、例えば、アルキル基（特に炭素数が１～４のアルキル基）、水素原子、イソシアネート基などが結合できる。

[0027] 化合物（Ａ）のパーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基は、直鎖状であってもよいし、側鎖を有していてもよい。

[0028] 化合物（Ａ）の数平均分子量は特に限定されないが、例えば６０００以上、好ましくは７０００以上であり、また１５０００以下、好ましくは１２０００以下である。

[0029] 化合物（Ａ）としては、例えば下記式（１ａ）の化合物が挙げられる。

[0030] [化4]



[0031] 式（１ａ）中、

Ｒｆ[1]は、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０の

アルキル基又はフッ素原子であり、

Rf^2は、それぞれ独立して、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素原子であり、

R^1は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、

R^2は、それぞれ独立して炭素数１～２０のアルキル基であり、

Ｄは、それぞれ独立して、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、Ｒは水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数１～４の含フッ素アルキル基であり、

Ｅは、それぞれ独立して、加水分解性基又はヒドロキシ基であり、

ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１はそれぞれ独立して０以上６００以下の整数であって、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１の合計値は９以上、好ましくは１３以上であり、

ｎは、１以上３以下の整数であり、

ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよい。また、各繰り返し単位は分子内に複数あってもよい。本明細書において、繰り返し単位が分子内に複数ある場合とは、繰り返し単位が不連続に存在する場合、例えば、ある繰り返し単位が分子内に２つ存在し、それぞれが異なる２つの繰り返し単位に挟まれている場合も含む。

[0032] Rf^1は、好ましくは１個以上のフッ素原子で置換された炭素数１～１０のアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数１～５のパーフルオロアルキル基である。

Rf^2は、好ましくはそれぞれ独立して、フッ素原子、又は炭素数１～２の含フッ素アルキル基であり、より好ましくはすべてフッ素原子である。

R^1は、それぞれ独立して、好ましくは水素原子、又は炭素数１もしくは２

のアルキル基であり、より好ましくはすべて水素原子である。

R^2は、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。

Ｄは、好ましくはそれぞれ独立して、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－であり、より好ましくはすべて－Ｏ－である。

Ｅは、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基、塩素原子が好ましい。

ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の順序について、好ましくは最も固定端側（ケイ素原子と結合する側）のｂ１を付して括弧でくくられた繰り返し単位は、最も自由端側のａ１を付して括弧でくくられた繰り返し単位よりも自由端側に位置し、より好ましくは最も固定端側のｂ１及びｄ１を付して括弧でくくられた繰り返し単位は、最も自由端側のａ１及びｃ１を付して括弧でくくられた繰り返し単位よりも自由端側に位置する。ｅ１を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも２つ存在することが好ましい。

ｎは２以上３以下が好ましく、より好ましくは３である。

[0033] 上記式（１ａ）において、特にRf^1が炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であり、Rf^2が全てフッ素原子であり、R^1が全て水素原子であり、Ｄは全て－Ｏ－であり、Ｅはメトキシ基又はエトキシ基であり、ａ１が１～３の整数であり、ｃ１＝ｄ１＝０であり、ｂ１及びｅ１は式（１ａ）の化合物が常圧で液体を維持できるように設定される値であり、ｎ＝３であることが好ましい。ｂ１及びｅ１の合計値は８以上とすることができる。

[0034] 上記式（１ａ）で表される化合物としては、例えば下記式（１ａ－１）の化合物が挙げられる。

[0035] [化5]

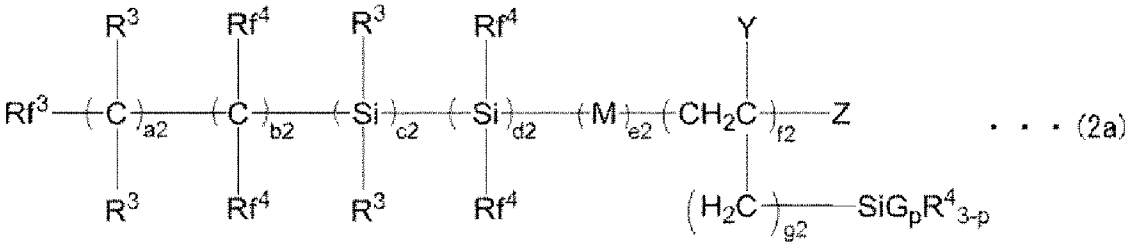
$$R^{10}\text{—}O\text{—}\left(R^{11}O\right)_{z1}\text{—}\left(R^{12}\right)_{z2}\text{—}\left(R^{13}\right)_{z3}\text{—}Si(OR^{14})_3 \quad \cdots (1a\text{-}1)$$

[0036] 上記式（１ａ－１）において、R^{10}は炭素数が１～５のパーフルオロアルキル基であり、R^{11}は炭素数が１～５のパーフルオロアルキレン基であり、R^{12}は炭素数が１～３のパーフルオロアルキレン基であり、R^{13}は炭素数が１～３

のアルキレン基であり、R^{14}は炭素数が１～３のアルキル基であり、ｚ２及びｚ３はいずれも１～３の整数であり、ｚ１は上記式（１ａ－１）で表される化合物が常圧で液体を維持できるように設定される値であり、例えば３以上とすることができる。

[0037] また化合物（Ａ）としては、上記式（１ａ）の化合物の他、下記式（２ａ）の化合物が例示でき、好ましくは下記式（２ａ）の化合物である。

[0038] [化6]



・・・(2a)

[0039] 上記式（２ａ）中、

Rf^3は、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素原子であり、

Rf^4は、それぞれ独立して、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基又はフッ素原子であり、

R^3は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、

R^4は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基であり、

Ｍは、それぞれ独立して、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、Ｒは水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数１～４の含フッ素アルキル基であり、

Ｇは、それぞれ独立して、加水分解性基又はヒドロキシ基であり、

Ｙは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、

Ｚは、水素原子又はハロゲン原子であり、

ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２はそれぞれ独立して０以上６００以下の整

数であり、ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２の合計値は９以上、好ましくは１３以上であり、

ｆ２は、１以上２０以下の整数であり、

ｇ２は、０以上２以下の整数であり、

ｐは、１以上３以下の整数であり、

ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよい。また、各繰り返し単位は分子内に複数あってもよい

[0040] Rf^3は、好ましくは１個以上のフッ素原子で置換された炭素数１～１０のアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数１～５のパーフルオロアルキル基である。

Rf^4は、好ましくはそれぞれ独立して、フッ素原子、又は炭素数１～２の含フッ素アルキル基であり、より好ましくはすべてフッ素原子である。

R^3は、好ましくはそれぞれ独立して、水素原子、又は炭素数１もしくは２のアルキル基であり、より好ましくはすべて水素原子である。

R^4は、それぞれ独立して、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。

Ｍは、好ましくはそれぞれ独立して、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－であり、より好ましくはすべて－Ｏ－である。

Ｇは、それぞれ独立して、アルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基、塩素原子が好ましい。

Ｙは、好ましくはそれぞれ独立して、水素原子又は炭素数１もしくは２のアルキル基であり、より好ましくはすべて水素原子である。

Ｚは、好ましくは水素原子である。

好ましくはａ２、ｃ２及びｄ２はそれぞれｂ２の１／２以下であり、より好ましくは１／４以下であり、さらに好ましくはｃ２又はｄ２は０であり、特に好ましくはｃ２及びｄ２は０である。

ｅ２は、好ましくはａ２、ｂ２、ｃ２及びｄ２の合計値の１／５以上であり、ａ２、ｂ２、ｃ２及びｄ２の合計値以下である。

ｂ２は、２０以上、６００以下が好ましく、より好ましくは２０以上、２００以下であり、更に好ましくは５０以上、２００以下である。ｅ２は４以上、６００以下が好ましく、より好ましくは４以上、２００以下であり、更に好ましくは１０以上、２００以下である。ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２の合計値は、２０以上、６００以下が好ましく、２０以上、２００以下がより好ましく、５０以上、２００以下が更に好ましい。

ｆ２は、好ましくは１以上、１８以下である。更に好ましくは、１以上、１５以下である。

ｇ２は、好ましくは０以上、１以下である。

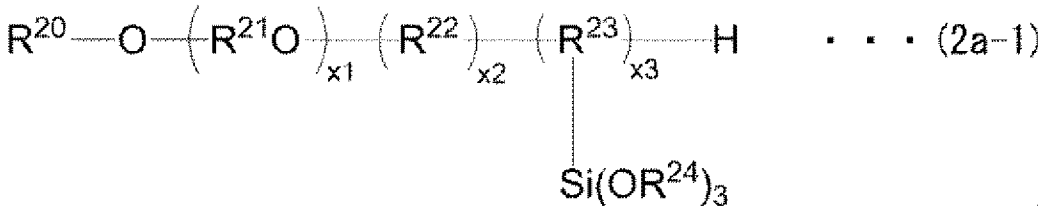
ｐは、２以上３以下が好ましく、３がより好ましい。

ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の順序について、好ましくは最も固定端側（ケイ素原子と結合する側）のｂ２を付して括弧でくくられた繰り返し単位は、最も自由端側のａ２を付して括弧でくくられた繰り返し単位よりも自由端側に位置し、より好ましくは最も固定端側のｂ２及びｄ２を付して括弧でくくられた繰り返し単位は、最も自由端側のａ２及びｃ２を付して括弧でくくられた繰り返し単位よりも自由端側に位置する。また、ｅ２を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも２つ存在することが好ましい。

[0041] 式（２ａ）において、特にRf^3が炭素数１～５のパーフルオロアルキル基、Rf^4が全てフッ素原子、Ｍが全て－Ｏ－、Ｇがメトキシ基、エトキシ基、又は塩素原子（特にメトキシ基又はエトキシ基）、Ｙ及びＺがいずれも水素原子、ａ２が０、ｂ２が３０～１５０（より好ましくは８０～１４０）、ｅ２が３０～６０、ｃ２及びｄ２が０、ｇ２が０以上１以下（特に０）、ｐが３、ｆ２が１～１０であることが好ましい。

[0042] 上記式（２ａ）で表される化合物としては、例えば下記式（２ａ－１）の化合物が挙げられる。

[0043] [化7]



[0044] 上記式（２ａ－１）中、R^{20}は炭素数が２～６のパーフルオロアルキル基であり、R^{21}及びR^{22}はいずれも炭素数が２～６のパーフルオロアルキレン基であり、R^{23}は炭素数が２～６の３価の飽和炭化水素基であり、R^{24}は炭素数が１～３のアルキル基である。R^{20}、R^{21}、R^{22}及びR^{23}の炭素数は、それぞれ独立に２～４が好ましく、２～３がより好ましい。ｘ１は５～７０であり、ｘ２は１～５であり、ｘ３は１～１０である。ｘ１は１０～６０が好ましく、２０～５０がより好ましく、ｘ２は１～４が好ましく、１～３がより好ましく、ｘ３は１～８が好ましく、１～６がより好ましい。

[0045] 化合物（Ｂ）は、ヒドロキシ基とオキシアルキレン単位とを有し、オキシアルキレン単位の水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されており、数平均分子量が１００００未満である。化合物（Ｂ）のヒドロキシ基が、ガラスなどの基材又は化合物（Ａ）と相互作用を形成して、はがれ難くなるため、化合物（Ｂ）の代わりにヒドロキシ基を有さない類似構造の化合物を用いる場合と比べて、皮膜の耐摩耗性が向上するものと考えられる。

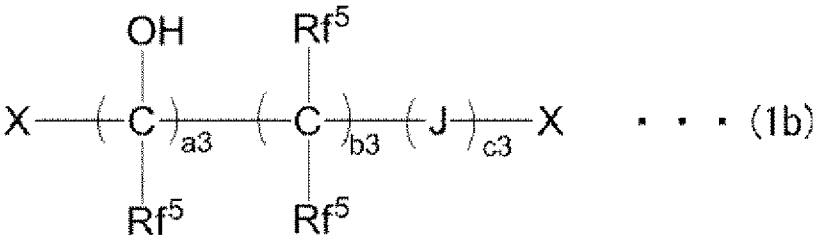
[0046] また、化合物（Ｂ）の数平均分子量は、真空蒸着によって得られる皮膜に化合物（Ｂ）に由来する成分を十分確保する観点から１００００未満であることが重要であり、下限は例えば１０００程度であることが好ましい。化合物（Ｂ）の数平均分子量は好ましくは８０００以下、より好ましくは６０００以下である。

[0047] 化合物（Ｂ）中のヒドロキシ基は少なくとも１つあればよく、好ましくは５以下であり、より好ましくは２以下である。また、化合物（Ｂ）は、ヒドロキシ基中の水素原子以外の水素原子数と、フッ素原子数との合計に対するフッ素原子数の割合は４０％以上であることが好ましく、このようにするこ

とで良好な撥水性を発揮できる。前記したフッ素原子数の割合は、より好ましくは５０％以上であり、更に好ましくは５５％以上であり、上限は特に限定されず１００％であってもよく、例えば８０％程度であってもよい。

[0048] 化合物（Ｂ）としては、例えば下記式（１ｂ）で表される化合物を挙げることができる。

[0049] [化8]



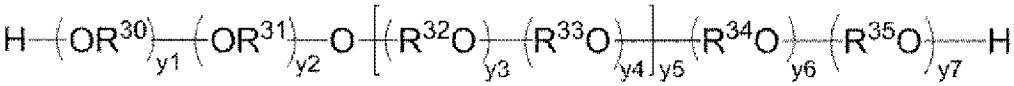
[0050] 式（１ｂ）中、Ｘはそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、Ｒｆ^{5}はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、又は－ＣＦ$_3$であり、Ｊは－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－であり、ａ３は１以上５以下、ｂ３は２０以上２００以下、ｃ３は５以上２００以下であり、ａ３～ｃ３を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でオキシアルキレン単位を形成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよく、該オキシアルキレン単位の少なくとも一部の水素原子はフッ素原子に置換されている。また、ａ３～ｃ３を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は分子内に複数あってもよい。

[0051] Ｒｆ^{5}はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子が好ましく、Ｘは水素原子であることが好ましく、Ｊは－Ｏ－であることが好ましく、ａ３は１以上３以下が好ましく、１又は２がより好ましく（最も好ましくは２）である。ｂ３は３０以上１００以下が好ましく、ｃ３は１０以上８０以下が好ましい。ｂ３、ｃ３は、上記式（１ｂ）で表される化合物の数平均分子量が２０００～４５００、より好ましくは２５００～４５００となるように定められることも好ましい。最も好ましくは、Ｒｆ^{5}がそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、Ｘが水素原子であり、Ｊが－Ｏ－であり、ａ３が１又は２であり、ｂ３、ｃ３が、上記式（１ｂ）で表される化合物の数平均分子量が

２０００～４５００（より好ましくは２５００～４５００）となるように定められる値であることが好ましい。

[0052] 化合物（Ｂ）としては、例えば、両末端がＯＨ基であるポリアルキレングリコールの一方のＯＨ基の水素原子が置換されていてもよいポリアルキレングリコールであって、アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されているポリアルキレングリコールを挙げることができる。化合物（Ｂ）としては、特にアルキレン基の水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されているポリアルキレングリコールが好ましく、このようなポリアルキレングリコールは例えば下記式（１ｂ－１）及び（１ｂ－２）で表すことができる。

[0053] [化9]

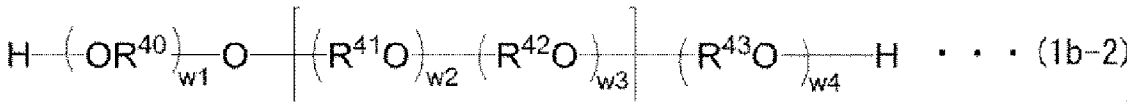


・・・(1b-1)

[0054] 式（１ｂ－１）中、R^{30}、R^{31}、R^{32}、R^{34}及びR^{35}は、それぞれ独立して炭素数２～６のアルキレン基であり、R^{33}は炭素数１～５のアルキレン基であり、R^{30}～R^{35}の全てのアルキレン基のうち、少なくとも1つのアルキレン基において、水素原子の少なくとも１つがフッ素原子に置換されている。ｙ１は２～１０、ｙ２は１～４、ｙ３～ｙ５は式（１ｂ－１）で表される化合物の数平均分子量が２０００～２４００となるように定められる値であり、ｙ６は１～４、ｙ７は２～１０である。

[0055] R^{30}、R^{31}、R^{32}、R^{34}及びR^{35}は、それぞれ独立して炭素数２～４のアルキレン基であることが好ましく、より好ましくは炭素数２～３のアルキレン基である。またR^{33}は炭素数１～３のアルキレン基であることが好ましく、より好ましくは炭素数１～２のアルキレン基である。ｙ１は３～９が好ましく、より好ましくは４～８であり、ｙ２は１～３が好ましく、より好ましくは１～２であり、ｙ６は１～３が好ましく、より好ましくは１～２であり、ｙ７は３～９が好ましく、より好ましくは４～８である。

[0056] [化10]



[0057] 式（１ｂ－２）中、Ｒ[40]及びＲ[43]は、それぞれ独立して炭素数１～３のアルキレン基であり、Ｒ[41]は水素原子の少なくとも１つがフッ素原子に置換されている炭素数１～５のアルキレン基であって、Ｒ[42]は水素原子の少なくとも１つがフッ素原子に置換されている炭素数１～３のアルキレン基であり、ｗ１及びｗ４はそれぞれ独立して１～３であり、ｗ２及びｗ３は、式（１ｂ－２）で表される化合物の数平均分子量が３８００～４２００となるように定められる値である。

[0058] Ｒ[40]及びＲ[43]は、それぞれ独立して炭素数１～２のアルキレン基であることが好ましく、Ｒ[41]は水素原子の少なくとも１つがフッ素原子に置換されている炭素数１～３のアルキレン基であることが好ましく、Ｒ[42]は水素原子の少なくとも１つがフッ素原子に置換されている炭素数１～２のアルキレン基であることが好ましく、ｗ１及びｗ４はそれぞれ独立して１～２であることが好ましく、これらの要件を同時に満たすことがより好ましい。

[0059] 組成物中の化合物（Ｂ）に対する化合物（Ａ）の質量比は１以上であることが好ましい。このようにすることで、得られる皮膜の撥水性と耐摩耗性のバランスを向上できる。組成物中の化合物（Ｂ）に対する化合物（Ａ）の質量比は、２．０以上がより好ましく、３．５以上が更に好ましく、５以上（特に７以上）が一層好ましい。また、得られる皮膜の撥水性と耐摩耗性のバランスを考慮すると、該質量比の上限は１３以下が好ましく、より好ましくは１１以下である。

[0060] 組成物中の化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）の合計の質量割合は、組成物の全質量に対して１０質量％以上が好ましく、より好ましくは１２質量％以上であり、更に好ましくは１４質量％以上である。上限は特に限定されないが、例えば３０質量％以下であり、２７質量％以下であってもよく、２５質量％以下であることも好ましい。

[0061] 本発明の組成物は、上記した化合物（Ａ）及び（Ｂ）と共に、フッ素系溶剤（Ｃ）を含むことが好ましい。フッ素系溶剤（Ｃ）は、例えばフッ素化エーテル系溶剤、フッ素化アミン系溶剤、フッ素化炭化水素系溶剤（特にフッ素化芳香族溶剤）等を用いることができ、特に沸点が１００℃以上であることが好ましい。フッ素化エーテル系溶剤としては、フルオロアルキル（特に炭素数２～６のパーフルオロアルキル基）－アルキル（特にメチル基又はエチル基）エーテルなどのハイドロフルオロエーテルが好ましく、例えばエチルノナフルオロブチルエーテル又はエチルノナフルオロイソブチルエーテルが挙げられる。エチルノナフルオロブチルエーテル又はエチルノナフルオロイソブチルエーテルとしては、例えばＮｏｖｅｃ（登録商標）７２００（３Ｍ社製、分子量約２６４、沸点７６℃）が挙げられる。フッ素化アミン系溶剤としては、アンモニアの水素原子の少なくとも１つがフルオロアルキル基で置換されたアミンが好ましく、アンモニアの全ての水素原子がフルオロアルキル基（特にパーフルオロアルキル基）で置換された第三級アミンが好ましく、具体的にはトリス（ヘプタフルオロプロピル）アミンが挙げられ、フロリナート（登録商標）ＦＣ－３２８３（分子量約４７１、沸点１２８℃）がこれに該当する。フッ素化炭化水素系溶剤としては、１，３－ビス（トリフルオロメチルベンゼン）（沸点：約１１６℃）が挙げられる。

[0062] フッ素系溶剤（Ｃ）としては、上記の他、アサヒクリン（登録商標）ＡＫ２２５（旭ガラス社製）などのハイドロクロロフルオロカーボン、アサヒクリン（登録商標）ＡＣ２０００（旭ガラス社製）などのハイドロフルオロカーボンなどを用いることができる。

[0063] フッ素系溶剤（Ｃ）の分子量は、好ましくは９００以下であり、より好ましくは８００以下であり、下限は特に限定されないが、例えば３００程度である。

[0064] 本発明の組成物中におけるフッ素系溶剤（Ｃ）の含有量は、組成物の全質量に対して例えば２０質量％以上であり、より好ましくは５０質量％以上であり、更に好ましくは７０質量％以上であり、好ましくは９０質量％以下で

あり、より好ましくは８８質量％以下であり、更に好ましくは８６質量％以下である。

[0065] 本発明の組成物は、さらにシラノール縮合触媒を含んでいてもよい。シラノール縮合触媒としては、塩酸、硝酸などの無機酸、酢酸などの有機酸、チタン錯体（たとえば、松本ファインケミカル製、オルガチクスＴＣ－７５０など）や錫錯体などの金属錯体や金属アルコキシドなどがあげられる。シラノール縮合触媒の量は、組成物の全質量に対して、例えば、０．００００１～０．１質量％、好ましくは、０．００００２～０．０１質量％、さらに好ましくは０．０００５～０．００１質量％である。

[0066] 本発明の組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、酸化防止剤、防錆剤、紫外線吸収剤、光安定剤、防カビ剤、抗菌剤、生物付着防止剤、消臭剤、顔料、難燃剤、帯電防止剤等、各種の添加剤を含有していてもよい。

[0067] 本発明の組成物が各種の添加剤を含む場合、各種の添加剤の含有量としては、例えば、本発明の組成物のポリマー成分に対して、０．０１～７０質量％、好ましくは０．０５～５０質量％、より好ましくは０．１～３０質量％、さらに好ましくは０．５～５質量％である。

[0068] 本発明の組成物は、真空蒸着によって基材に皮膜を形成するのに好適に用いられる。真空蒸着の条件としては、公知の条件を採用することができる。真空度は、例えば10^{-2}Ｐａ以下程度である。また蒸着処理時の加熱方法としては、抵抗加熱方式、電子ビーム加熱方式のいずれを用いてもよく、加熱温度は、例えば１００～４００℃である。成膜時間は例えば１～６０秒程度である。

[0069] 真空蒸着の後は、空気中で、室温で静置するか又は加温（例えば５０～１５０℃で５～３０分）することで、空気中の水分を取り込んで、化合物（Ａ）のケイ素原子に結合した加水分解性基が加水分解され、シロキサン結合が形成され、硬化した皮膜を得ることができる。得られる皮膜の膜厚は、例えば２～１０ｎｍとできる。

[0070] 本発明の組成物を蒸着する基材の材料は特に限定されず、有機系材料、無

機系材料のいずれでもよく、基材の形状は平面、曲面のいずれであってもよいし、多数の面が組み合わさった三次元的構造でもよい。前記有機系材料としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリルースチレン共重合樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアルコール等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。前記無機系材料としては、鉄、シリコン、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属、これら金属を含む合金、セラミックス、ガラスなどが挙げられる。この中でも特にガラス、金属、セラミックス等の無機材料の基材に、本発明の組成物を蒸着して皮膜を形成することが好ましい。

[0071] 基材に皮膜を形成した後は、蒸着したままでもよいし、所定の後処理を行ってもよく、後処理をすることによって皮膜の耐摩耗性をより向上できる。後処理としては、加熱保持すること、加湿雰囲気に静置すること、超音波洗浄すること、溶媒で表面を拭くことなどが挙げられ、これらの後処理は単独で行ってもよいし、２種以上を組み合わせて行ってもよい。この中でも特に加熱保持すること、超音波洗浄することが好ましく、加熱保持は、例えば１００～２００℃で１０～６０分保持すればよく、また超音波洗浄は、例えば水、フッ素系溶媒、又アルコールなどを洗浄液として、１～５分程度行えばよい。耐摩耗性をより高める観点からは、超音波洗浄が好ましい。本発明の組成物は、ヒドロキシ基を有する化合物（Ｂ）を含むので、組成物が従来のヒドロキシ基を有さない化合物を含む場合に比べ、後処理を行うことにより、化合物（Ｂ）と基材（例えばガラス）又は化合物（Ａ）との相互作用がより高い耐久力をもつ状態に変化することが期待される。

[0072] 基材には予め易接着処理を施しておいてもよい。易接着処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理等の親水化処理が挙げられる。また、樹脂、シランカップリング剤、テトラアルコキシシラン等によるプライマー処理を用いてもよい。また、蒸着で二酸化けい素層を製膜しても良い。

[0073] プライマー層としては、下記式（ｐ１）で表される化合物及び／又はその部分加水分解縮合物からなる（Ｅ）成分を含むプライマー層形成用組成物を用いて形成された層が好ましい。

[0074] $Si(X^2)_4$ ・・・（ｐ１）

（ただし、式（ｐ１）中、複数あるX^2はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルコキシ基又はイソシアネート基を示す。）

[0075] 上記式（ｐ１）中、X^2はそれぞれ独立して、塩素原子、炭素原子数１～４のアルコキシ基又はイソシアネート基であることが好ましく、さらに４個のX^2が同一であることが好ましい。

[0076] このような式（ｐ１）で示される化合物として、具体的には、$Si(NCO)_4$、$Si(OCH_3)_4$、$Si(OC_2H_5)_4$等が好ましく用いられる。（Ｅ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0077] プライマー層形成用組成物に含まれる（Ｅ）成分は、上記式（ｐ１）で表される化合物の部分加水分解縮合物であってもよい。上記式（ｐ１）で表される化合物の部分加水分解縮合物は、酸や塩基触媒を用いた一般的な加水分解縮合方法を適用することで得ることができる。ただし、部分加水分解縮合物の縮合度（多量化度）は、生成物が溶媒に溶解する程度である必要がある。（Ｅ）成分としては、上記式（ｐ１）で表される化合物であっても、上記式（ｐ１）で表される化合物の部分加水分解縮合物であってもよく、上記式（ｐ１）で表される化合物とその部分加水分解縮合物との混合物、例えば、未反応の上記式（ｐ１）で表される化合物が含まれる該化合物の部分加水分解縮合物であってもよい。なお、上記式（ｐ１）で表される化合物やその部分加水分解縮合物としては市販品があり、本発明にはこのような市販品を用いることが可能である。

[0078] また、プライマー層形成用組成物は、上記（Ｅ）成分と、下記式（ｐ２）で表わされる化合物（化合物（ｐ２）という場合がある）及び／又はその部分加水分解縮合物からなる（Ｆ）成分とを含む、もしくは、上記（Ｅ）成分と上記（Ｆ）成分の部分加水分解縮合物（ただし、上記（Ｅ）成分及び／又

は上記化合物（ｐ２）を含んでもよい）を含む組成物であってもよい。

[0079] $(X^3)_3Si-(CH_2)_p-Si(X^3)_3$ ・・・（ｐ２）

（ただし、式（ｐ２）中、複数あるＸ^{3}はそれぞれ独立して加水分解性基又は水酸基を示し、ｐは１～８の整数である。）

[0080] 式（ｐ２）で表される化合物は、２価有機基を挟んで両末端に加水分解性シリル基又はシラノール基を有する化合物である。

[0081] 式（ｐ２）中、Ｘ^{3}で示される加水分解性基としては、上記Ｘ^{2}と同様の基又は原子が挙げられる。上記式（ｐ２）で表される化合物の安定性と加水分解のし易さとのバランスの点から、Ｘ^{3}としては、アルコキシ基及びイソシアネート基が好ましく、アルコキシ基が特に好ましい。アルコキシ基としては、炭素原子数１～４のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましい。これらは、製造上の目的、用途等に応じて適宜選択され用いられる。式（ｐ２）中に複数個存在するＸ^{3}は同じ基でも異なる基でもよく、同じ基であることが入手しやすさの点で好ましい。

[0082] 式（ｐ２）で表される化合物として、具体的には、$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$(OCN)_3SiCH_2CH_2Si(NCO)_3$、$Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$、$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$、$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$等が挙げられる。（Ｆ）成分は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0083] プライマー層形成用組成物に含まれる成分は、式（ｐ２）で表される化合物の部分加水分解縮合物であってもよい。式（ｐ２）で表される化合物の部分加水分解縮合物は、式（ｐ１）で表される化合物の部分加水分解縮合物の製造において説明したのと同様の方法で得ることができる。部分加水分解縮合物の縮合度（多量化度）は、生成物が溶媒に溶解する程度である必要がある。（Ｆ）成分としては、式（ｐ２）で表される化合物であっても、式（ｐ２）で表される化合物の部分加水分解縮合物であってもよく、式（ｐ２）で表される化合物とその部分加水分解縮合物との混合物、例えば、未反応の式（ｐ２）で表される化合物が含まれる該化合物の部分加水分解縮合物であっ

てもよい。なお、上記式（ｐ２）で示される化合物やその部分加水分解縮合物としては市販品があり、本発明にはこのような市販品を用いることが可能である。

[0084] また、プライマー層には、上記式（ｐ１）と同様のケイ素を主成分とする酸化膜を得ることができる、各種ポリシラザンを用いてもよい。

[0085] プライマー層形成用組成物は、通常、層構成成分となる固形分の他に、経済性、作業性、得られるプライマー層の厚さ制御のしやすさ等を考慮して、有機溶剤を含む。有機溶剤は、プライマー層形成用組成物が含有する固形分を溶解するものであれば特に制限されない。有機溶剤としては、本発明の組成物に用いられる溶剤と同様の化合物が挙げられる。有機溶剤は１種に限定されず、極性、蒸発速度等の異なる２種以上の溶剤を混合して使用してもよい。プライマー層形成用組成物が、部分加水分解縮合物や部分加水分解共縮合物を含有する場合、これらを製造するために使用した溶媒を含んでもよい。

[0086] さらに、プライマー層形成用組成物においては、部分加水分解縮合物や部分加水分解共縮合物を含まないものであっても、加水分解共縮合反応を促進させるために、部分加水分解縮合の反応において一般的に使用されるのと同様の酸触媒等の触媒を配合しておくことも好ましい。部分加水分解縮合物や部分加水分解共縮合物を含む場合であっても、それらの製造に使用した触媒が組成物中に残存していない場合は、触媒を配合することが好ましい。プライマー層形成用組成物は、上記含有成分が加水分解縮合反応や加水分解共縮合反応するための水を含んでいてもよい。

[0087] プライマー層形成用組成物を用いてプライマー層を形成する方法としては、オルガノシラン化合物系の表面処理剤における公知の方法を用いることが可能である。例えば、はけ塗り、流し塗り、回転塗布、浸漬塗布、スキージ塗布、スプレー塗布、手塗り等の方法でプライマー層形成用組成物を基体の表面に塗布し、大気中又は窒素雰囲気中において、必要に応じて乾燥した後、硬化させることで、プライマー層を形成できる。硬化の条件は、用いる組

成物の種類、濃度等により適宜制御される。なお、プライマー層形成用組成物の硬化は、撥水膜形成用組成物の硬化と同時に行ってもよい。

[0088] プライマー層の厚さは、その上に形成される透明皮膜に耐湿性を付与できる他、基材との密着性を付与でき、また基材からのアルカリ等をバリアできる厚さであれば特に限定されない。

[0089] 本発明の組成物から得られる皮膜は、静的撥水特性及び動的撥水特性に優れる。静的撥水特性は、例えば液滴法でθ／２法により解析される初期接触角で評価でき、また動的撥水特性は、滑落法で測定される接触角ヒステリシス又は滑落角によって評価できる。例えば、水滴量３μＬで測定した初期接触角は、例えば１１０°以上とすることができ、好ましくは１１３°以上であり、より好ましくは１１５°以上であり、上限は特に限定されないが、例えば１２５°程度である。また、水滴量６．０μＬで測定した接触角ヒステリシスは、例えば１２°以下とすることができ、好ましくは１０°以下であり、より好ましくは９°以下であり、下限は特に限定されないが、例えば３°程度である。更に、水滴量６μＬで測定した滑落角は、例えば３０°以下であり、好ましくは２５°以下であり、より好ましくは２３°以下であり、下限は特に限定されないが、例えば５°程度である。

実施例

[0090] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0091] 本発明の実施例及び比較例で得られた皮膜は、下記の方法により測定した。

[0092] （１）膜厚の測定

測定には、リガク社製Ｘ線反射率測定装置（ＳｍａｒｔＬａｂ）を用いた。Ｘ線源として４５ｋＷのＸ線発生装置、ＣｕターゲットによるＣｕＫα線の波長λ＝０．１５４１８ｎｍ又はＣｕＫα１線の波長λ＝０．１５４０６

ｎｍを使用し、また、モノクロメータは、用いない。設定条件として、サンプリング幅は０．０１°、走査範囲０．０～２．５°に設定した。そして、上記設定条件により測定し、反射率測定値を得た。得られた測定値を、同社解析ソフト（ＧｌｏｂａｌＦｉｔ）を用いて解析した。

[0093] （２）初期接触角の測定

接触角測定装置（協和界面科学社製　ＤＭ７００）を用い、液滴法（解析方法：θ／２法）で液量：３μＬにて、皮膜表面の水の接触角を測定した。

[0094] （３）接触角ヒステリシス及び滑落角の測定

協和界面科学社製ＤＭ７００を使用し、滑落法（解析方法：接触法、水滴量：６．０μＬ、傾斜方法：連続傾斜、滑落検出：滑落後、移動判定：前進角、滑落判定距離：０．１２５ｍｍ）により、皮膜表面の動的撥水特性（接触角ヒステリシス、滑落角）を測定した。

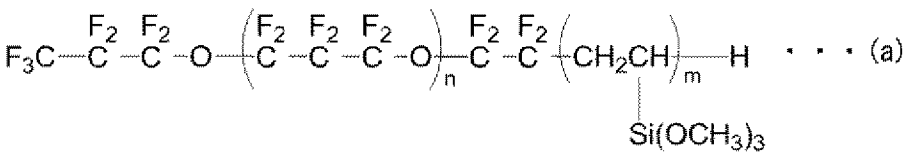
[0095] （４）耐摩耗性の評価

三菱鉛筆社製消しゴム付きＨＢ鉛筆を具備したスクラッチ装置を用い、消しゴムがサンプルに接した状態で、荷重５００ｇをかけ、４０ｒ／ｍｉｎでサンプルを動かすことによって摩耗試験を行った。摩耗回数１０００回ごとに接触角を測定し、初期接触角から－１５度以下となるまでの回数を測定した。

[0096] 実施例１

特開２０１４－１５６０９号公報の合成例１、２に記載の方法により、下記式（ａ）で表される化合物（数平均分子量約８０００）を合成した。

[0097] [化11]



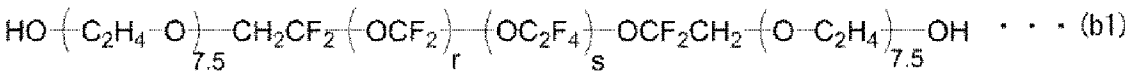
・・・(a)

[0098] 上記式（ａ）において、ｎは４３であり、ｍは１～６の整数である。

[0099] 化合物（Ａ）として、上記式（ａ）で表される化合物（ａ）、化合物（Ｂ）として、下記式（ｂ１）で表される化合物（ｂ１）（数平均分子量約２２

４０）を用いた。

[0100] [化12]



[0101] 上記式（ｂ１）において、ｒ及びｓは前記平均分子量になる範囲の整数である。また、上記式（ｂ１）において、ヒドロキシ基中の水素原子以外の水素原子数と、フッ素原子数との合計に対するフッ素原子数の割合は４０％以上である。

[0102] フッ素系溶剤（Ｃ）としてＮｏｖｅｃ７２００（登録商標）を用い、質量比が化合物（Ａ）：化合物（Ｂ）：フッ素系溶剤（Ｃ）＝８９：１１：４００の割合の組成物を調製した。これを蒸着用のＴａボートに１ｍＬ滴下した後、溶媒を蒸発させて蒸着に用いるサンプルを調製した。アルバック機工株式会社製ＶＰＣ－４１０Ａを用いて、真空蒸着法（抵抗加熱法、圧力８×１０$^{-3}$Ｐａ、印加電流２０Ａ、蒸着処理時間１５秒）により、前述のサンプルを無アルカリガラスＥＡＧＬＥ－ＸＧ（登録商標、コーニング社製）上に成膜し、膜性能評価用サンプルとした。

[0103] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、実施例１における初期接触角は１１５．８°、滑落角は２７．７°、接触角ヒステリシスは１０．６°であった。

[0104] 実施例２

成膜した後に、さらに１５０℃で３０分間加熱処理することを行った以外は、実施例１と同様の操作を行い、膜性能の評価用サンプルとした。

[0105] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、実施例２における初期接触角は１１５．８°、滑落角は１７．３°、接触角ヒステリシスは７．１°であった。

[0106] 実施例３

成膜した後に、さらに水中で３分の超音波洗浄処理を行った以外は実施例１と同様の操作を行い、膜性能の評価用サンプルとした。

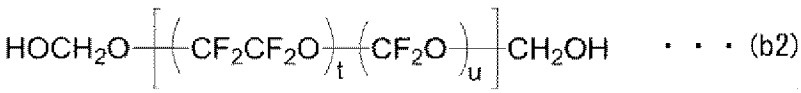
[0107] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、実施例３におけ

る初期接触角は１１７．９°、滑落角は２２．３°、接触角ヒステリシスは８．３°であった。

[0108] 実施例４

化合物（ｂ１）に代えて、下記式（ｂ２）で示すＦｌｕｏｒｏｌｉｎｋ（登録商標）Ｄ４０００（数平均分子量約４０００）を用いた以外は実施例２と同様の操作を行い、膜性能の評価用サンプルとした。Ｆｌｕｏｒｏｌｉｎｋ（登録商標）Ｄ４０００は、末端にヒドロキシ基を有するとともに、オキシアルキレン単位を有し、オキシアルキレン単位の水素原子の一部がフッ素原子に置換されていた。また、ＦｌｕｏｒｏｌｉｎｋＤ４０００において、ヒドロキシ基中の水素原子以外の水素原子数と、フッ素原子数との合計に対するフッ素原子数の割合は４０％以上である。

[0109] [化13]



・・・(b2)

[0110] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、実施例４における初期接触角は１１１．１°、滑落角は７．３°、接触角ヒステリシスは４．８°であった。

[0111] 実施例５

組成物の質量比を、化合物（Ａ）：化合物（Ｂ）：フッ素系溶剤（Ｃ）＝８０：２０：４００の割合に変更した以外は、実施例２と同様の操作を行い、膜性能評価用サンプルとした。

[0112] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、実施例５における初期接触角は１１４．９°、滑落角は２６．３°、接触角ヒステリシスは１４．５°であった。

[0113] 実施例６

組成物の質量比を、化合物（Ａ）：化合物（Ｂ）：フッ素系溶剤（Ｃ）＝８０：２０：４００の割合に変更した以外は、実施例４と同様の操作を行い、膜性能評価用サンプルとした。

[0114] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、実施例６における初期接触角は１１７．１°、滑落角は２６．７°、接触角ヒステリシスは１６．３°であった。

[0115] 実施例７

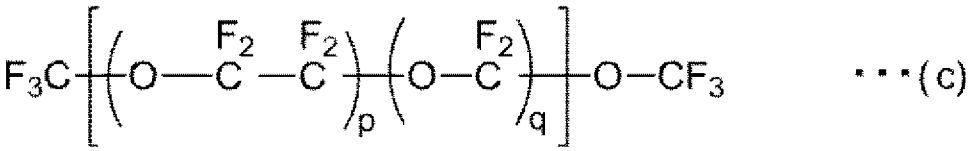
組成物の質量比を、化合物（Ａ）：化合物（Ｂ）：フッ素系溶剤（Ｃ）＝６７：３３：４００の割合に変更した以外は、実施例４と同様の操作を行い、膜性能評価用サンプルとした。

[0116] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、実施例７における初期接触角は１１５．６°、滑落角は２２．７°、接触角ヒステリシスは９．５°であった。

[0117] 比較例１

化合物（ｂ１）に代えて、下記式（ｃ）で表されるＦｏｍｂｌｉｎ（登録商標）Ｍ０３（数平均分子量約４０００）を用いた以外は実施例１と同様の操作を行い、膜性能の評価用サンプルとした。Ｆｏｍｂｌｉｎ（登録商標）Ｍ０３は、オキシアルキレン単位を有し、オキシアルキレン単位の水素原子の全部がフッ素原子に置換されていたが、その分子内にヒドロキシ基を有さなかった。

[0118] [化14]



・・・(c)

[0119] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、比較例１における初期接触角は１１５．７°、滑落角は５０°より大きく、５０°まで基材を傾けても水滴は滑落しなかった。

[0120] 比較例２

化合物（ｂ１）に代えてＦｏｍｂｌｉｎ（登録商標）Ｍ０３を用いた以外は実施例２と同様の操作を行い、膜性能の評価用サンプルとした。

[0121] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、比較例２におけ

る初期接触角は１１６．５°、滑落角は１３．７°、接触角ヒステリシス４．２°であった。

[0122] 比較例３

化合物（ｂ１）に代えてＦｏｍｂｌｉｎ（登録商標）ＭＯ３を用いた以外は実施例３と同様の操作を行い、膜性能の評価用サンプルとした。

[0123] 得られた皮膜の耐摩耗性の評価結果を表１に示す。なお、比較例３における初期接触角は１１８．３°、滑落角は１３．３°、接触角ヒステリシス６．５°であった。

[0124] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
化合物(A)		化合物(a)									
化合物(B)	種類	化合物(b1)			D4000	化合物(b1)	D4000		M03		
	分子量	2240			4000	2240	4000		4000		
	末端	－OH							－CF_3		
化合物(A)/化合物(B)質量比		89/11				80/20		67/33	89/11		
後処理条件※		①	②	③	②	②	②	②	①	②	③
膜厚(nm)		5.6	5.1	4.3	4.5	4.5	4.4	4.6	5.5	5.4	4.7
耐摩耗性(回)		4000	5000	6000	3000	7000	5000	3000	2000	2000	2000

※後処理条件は、①なし、②150℃×30分、③水超音波洗浄3分

[0125] 表１より、ヒドロキシ基を有する化合物（Ｂ）を用いた実施例１～７は、比較例１～３に比べて耐摩耗性が向上していることが分かる。また、本発明の組成物を用いて得られた皮膜では、皮膜形成後に後処理を行うことによって更に耐摩耗性を向上することができ、特に後処理条件以外の条件は全て同じであった実施例１～３で比較すると、超音波洗浄を行った実施例３で耐摩耗性が最も良好となった。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明の組成物は、タッチパネルディスプレイ等の表示装置、光学素子、半導体素子、建築材料、ナノインプリント技術、太陽電池、自動車や建物の窓ガラス、調理器具などの金属製品、食器などのセラミック製品、プラスチック製の自動車部品等に好適に成膜することができ、産業上有用である。また、台所、風呂場、洗面台、鏡、トイレ周りの各部材の物品、ゴーグル、眼鏡などにも好ましく用いられる。

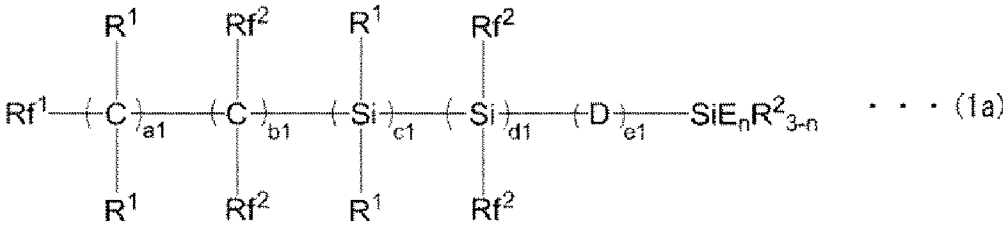
請求の範囲

[請求項1] （ａ１）パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と、（ａ２）加水分解性基及びヒドロキシ基の少なくともいずれか一方とが、ケイ素原子に結合している化合物（Ａ）及び、

ヒドロキシ基とオキシアルキレン単位とを有し、オキシアルキレン単位の水素原子の少なくとも一部がフッ素原子に置換されており、数平均分子量が１００００未満である化合物（Ｂ）を含むことを特徴とする組成物。

[請求項2] 化合物（Ａ）は、下記式（１ａ）または（２ａ）で表される請求項１に記載の組成物。

[化1]



式（１ａ）中、

Ｒｆ[1]は、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基またはフッ素原子であり、

Ｒｆ[2]は、それぞれ独立して、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基またはフッ素原子であり、

Ｒ[1]は、それぞれ独立して水素原子または炭素数１～４のアルキル基であり、

Ｒ[2]は、それぞれ独立して炭素数１～２０のアルキル基であり、

Ｄは、それぞれ独立して、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、Ｒは、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数１～４の含フッ素アルキル基であり、

Ｅは、それぞれ独立して、加水分解性基またはヒドロキシ基であり

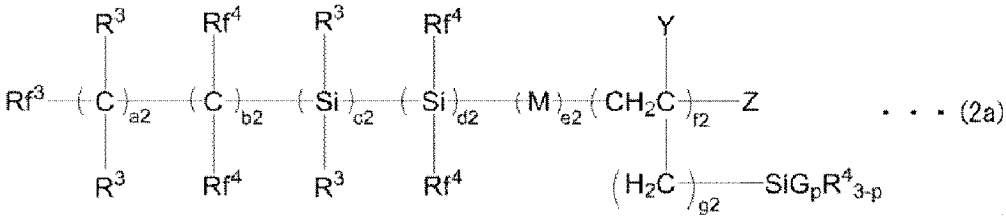
、

ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１はそれぞれ独立して０以上６００以下の整数であって、ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１の合計値は９以上であり、

ｎは、１以上３以下の整数であり、

ａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよい。

[化2]



・・・(2a)

式（２ａ）中、

Ｒｆ^{3}は、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基またはフッ素原子であり、

Ｒｆ^{4}は、それぞれ独立して、１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２０のアルキル基またはフッ素原子であり、

Ｒ^{3}は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～４のアルキル基であり、

Ｒ^{4}は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基であり、

Ｍは、それぞれ独立して、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、Ｒは、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又は炭素数１～４の含フッ素アルキル基であり、

Ｇは、それぞれ独立して、加水分解性基またはヒドロキシ基であり、

Ｙは、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～４のアルキル

基であり、

Ｚは、水素原子またはハロゲン原子であり、

ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２はそれぞれ独立して０以上６００以下の整数であり、ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２の合計値は９以上であり、

ｆ２は、１以上２０以下の整数であり、

ｇ２は、０以上２以下の整数であり、

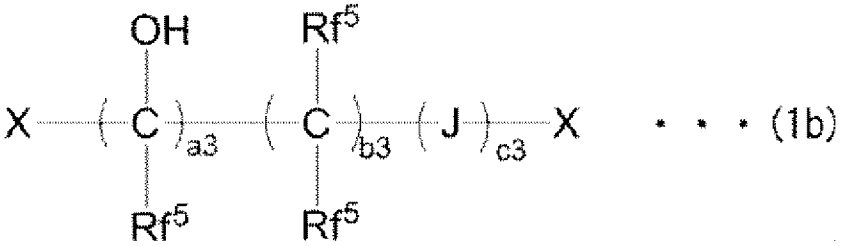
ｐは、１以上３以下の整数であり、

ａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でパーフルオロポリエーテル構造を形成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよい。

[請求項3] 前記化合物（Ａ）は、上記式（１ａ）のａ１、ｂ１、ｃ１、ｄ１及びｅ１の合計値が１３以上の化合物であるか、又は上記式（２ａ）のａ２、ｂ２、ｃ２、ｄ２及びｅ２の合計値が１３以上の化合物である請求項２に記載の組成物。

[請求項4] 化合物（Ｂ）は、下記式（１ｂ）で表される請求項１～３のいずれかに記載の組成物。

[化3]



上記式（１ｂ）中、Ｘはそれぞれ独立して水素原子またはフッ素原子であり、Ｒｆ^{5}はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、又は－ＣＦ$_3$であり、Ｊは－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－であり、ａ３は１以上５以下、ｂ３は２０以上２００以下、ｃ３は５以上２００以下であり、ａ３～ｃ３を付して括弧でくくられた各繰り返し単位は、少なくとも一部でオキシアルキレン単位を形

成する順で並ぶ限り、それぞれ任意の順に並んでいればよく、該オキシアルキレン単位の少なくとも一部の水素原子はフッ素原子に置換されている。

[請求項5] 化合物（Ｂ）に含まれるヒドロキシ基の数が１～２個である請求項１～４のいずれかに記載の組成物。

[請求項6] 化合物（Ｂ）は、ヒドロキシ基中の水素原子以外の水素原子数と、フッ素原子数との合計に対するフッ素原子数の割合が４０％以上である請求項１～５のいずれかに記載の組成物。

[請求項7] 化合物（Ｂ）に対する化合物（Ａ）の質量比が１以上である請求項１～６のいずれかに記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/028728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L71/02(2006.01)i, *C03C17/30*(2006.01)i, *C08G65/336*(2006.01)i, *C09K3/18*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L71/02, C03C17/30, C08G65/336, C09K3/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-132719 A (Daikin Industries, Ltd.), 25 July 2016 (25.07.2016), claim 1; paragraphs [0167], [0169] (Family: none)	1-7
A	JP 62-73422 A (NEC Corp.), 04 April 1987 (04.04.1987), page 8, upper left column, line 13 to upper right column, line 11 & US 4849305 A column 10, line 56 to column 11, line 14	1-7
A	WO 2009/008380 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), paragraph [0147] & TW 200922969 A	1-7

☒ 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
18 October 2017 (18.10.17)	31 October 2017 (31.10.17)

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/JP2017/028728

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/087903 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 June 2015 (18.06.2015), paragraph [0107] & US 2016/0264600 A1 paragraphs [0199] to [0218] & US 2016/0264788 A1 & EP 3081583 A1 & EP 3081597 A1 & CN 105814114 A & KR 10-2016-0098168 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２８７２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L71/02(2006.01)i, C03C17/30(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L71/02, C03C17/30, C08G65/336, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

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 2016-132719 A（ダイキン工業株式会社）2016.07.25, 請求項１，[0167]，[0169] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 62-73422 A（日本電気株式会社）1987.04.04, p8 左上欄13行～右上欄11行 & US 4849305 A, column10 line56-column11 line14	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１８．１０．２０１７	３１．１０．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　６２８９
海老原　えい子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2009/008380 A1 (旭硝子株式会社) 2009.01.15, [0147] & TW 200922969 A	1-7
A	WO 2015/087903 A1 (旭硝子株式会社) 2015.06.18, [0107] & US 2016/0264600 A1, [0199]-[0218] & US 2016/0264788 A1 & EP 3081583 A1 & EP 3081597 A1 & CN 105814114 A & KR 10-2016-0098168 A	1-7