(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8月30日(30.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/155325 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/005417

(22) 国際出願日： 2018年2月16日(16.02.2018)

(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 2017-031513 2017年2月22日(22.02.2017) 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: 伊藤 友宏 (**ITO, Tomohiro**); 〒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)）

(54) **Title:** COMPOSITION

(54) 発明の名称： 組成物

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a composition comprising a compound having a perfluoropolyether structure, said composition being capable of forming a coating film which shows an excellent adhesiveness to a substrate and excellent slipping properties of water drops, etc. The composition according to the present invention comprises: a first organosilicon compound (A) wherein a monovalent group having a perfluoropolyether structure and a hydrolyzable group are bonded to a silicon atom; a second organosilicon compound (B) having a hydrolyzable group bonded to a silicon atom but not having a perfluoropolyether structure; and a metal element of the group 13 of the periodic table.

(57) 要約：パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む組成物であって、この組成物から得られる皮膜と基材との密着性に優れ、かつ水滴等の滑落性が良好な皮膜を形成可能な組成物を提供することを目的とする。 本発明は、パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と、加水分解性基とがケイ素原子に結合している第１の有機ケイ素化合物（Ａ）と、ケイ素原子に結合する加水分解性基を有し、パーフルオロポリエーテル構造を有さない第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）と、周期表第１３族の金属元素を有する化合物とを含む組成物である。

WO 2018/155325 A1

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] パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む組成物は、防汚コーティング剤、接着剤、撥水撥油性コーティング剤などとして用いられている。

[0003] 例えば、特許文献１には、樹脂からなる基材表面に光硬化性ハードコート剤組成物を塗布して硬化した後、防汚コーティング剤で処理して防汚基材を製造する方法が記載され、防汚コーティング剤としてはパーフルオロポリエーテル変性シランが開示されている。また特許文献２には、１分子中に２個以上のアルケニル基を有し、且つ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状ポリフルオロ化合物を含む接着剤組成物が開示されている。更に特許文献３には、パーフルオロポリエーテル残基を含む含フッ素ケイ素化合物を含むコーティング剤組成物が開示されており、このコーティング剤組成物から得られる皮膜は、水性及び油性汚れがつきにくいことが記載される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－９３９６４号公報

特許文献2：特開２０１１－１６８７６８号公報

特許文献3：特開２００９－３００３９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む組成物を、上記のような用途に用いるに際しては、得られる皮膜が長期に亘って性能を発揮でき

るよう、基材と皮膜との密着性が良好であることが求められる。また撥水撥油性が要求される用途で皮膜が用いられる場合には、皮膜上の水滴等の滑落性が良好なことも重要である。

[0006] そこで本発明は、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む組成物であって、この組成物から得られる皮膜と基材との密着性に優れ、かつ水滴等の滑落性が良好な皮膜を形成可能な組成物を提供することを目的とする。

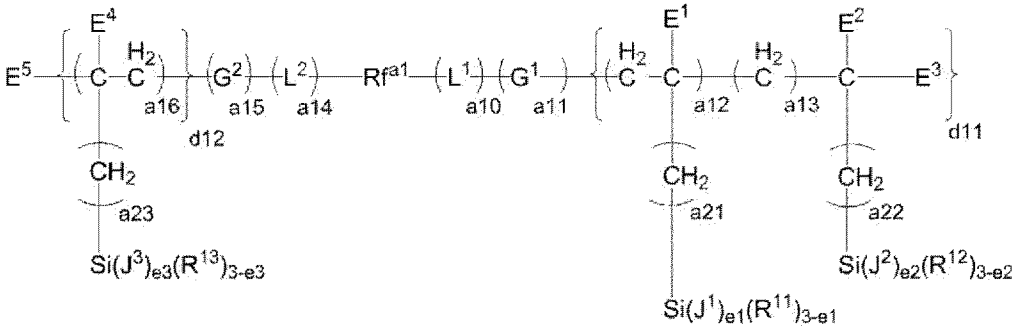
課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と、加水分解性基とがケイ素原子に結合している第１の有機ケイ素化合物（Ａ）と、ケイ素原子に結合する加水分解性基を有し、パーフルオロポリエーテル構造を有さない第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）と、周期表第１３族の金属元素を有する化合物とを含む組成物である。

[0008] 周期表第１３族の金属元素を有する化合物は、周期表第１３族の金属元素を有する錯体であることが好ましい。

[0009] 前記第１の有機ケイ素化合物（Ａ）は、下記式（ａ１）で表されることが好ましい。

[0010] [化1]



・・・(a1)

[0011] 上記式（ａ１）中、

Ｒｆ^{a1}は、両端が酸素原子である２価のパーフルオロポリエーテル構造であり、

R^{11}、R^{12}、及びR^{13}は、それぞれ独立して炭素数１～２０のアルキル基であり、R^{11}が複数存在する場合は複数のR^{11}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{12}が複数存在する場合は複数のR^{12}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{13}が複数存在する場合は複数のR^{13}がそれぞれ異なっていてもよく

E^1、E^2、E^3、E^4、及びE^5は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、E^1が複数存在する場合は複数のE^1がそれぞれ異なっていてもよく、E^2が複数存在する場合は複数のE^2がそれぞれ異なっていてもよく、E^3が複数存在する場合は複数のE^3がそれぞれ異なっていてもよく、E^4が複数存在する場合は複数のE^4がそれぞれ異なっていてもよく、

G^1及びG^2は、それぞれ独立して、シロキサン結合を有する２～１０価のオルガノシロキサン基であり、

J^1、J^2、及びJ^3は、それぞれ独立して、加水分解性基又は－（CH_2）$_{e6}$－Ｓｉ（OR^{14}）$_3$であり、ｅ６は１～５であり、R^{14}はメチル基又はエチル基であり、J^1が複数存在する場合は複数のJ^1がそれぞれ異なっていてもよく、J^2が複数存在する場合は複数のJ^2がそれぞれ異なっていてもよく、J^3が複数存在する場合は複数のJ^3がそれぞれ異なっていてもよく、

L^1及びL^2は、それぞれ独立して、酸素原子、窒素原子、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数１～１２の２価の連結基であり、L^1が複数存在する場合は複数のL^1がそれぞれ異なっていてもよく、L^2が複数存在する場合は複数のL^2がそれぞれ異なっていてもよく、

ｄ１１は、１～９であり、

ｄ１２は、０～９であり、

ａ１０及びａ１４は、それぞれ独立して０～１０であり、

ａ１１及びａ１５は、それぞれ独立して０又は１であり、

ａ１２及びａ１６は、それぞれ独立して０～９であり、

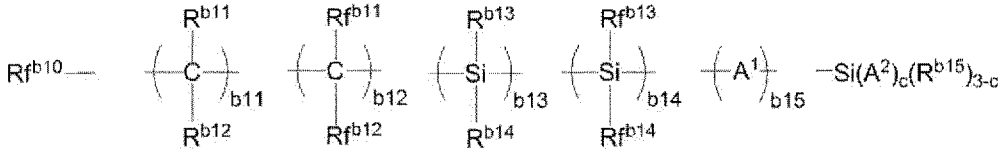
ａ１３は、０又は１であり、

ａ２１、ａ２２、及びａ２３は、それぞれ独立して０～２であり、

ｅ１、ｅ２、及びｅ３は、それぞれ独立して１～３である。

[0012] また、前記第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ１）で表される化合物を含むことが好ましい。

[0013] [化2]



・・・(b1)

[0014] 上記式（ｂ１）中、

Rf^{b10}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、

R^{b11}、R^{b12}、R^{b13}、R^{b14}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数が１～４のアルキル基であり、R^{b11}が複数存在する場合は複数のR^{b11}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{b12}が複数存在する場合は複数のR^{b12}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{b13}が複数存在する場合は複数のR^{b13}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{b14}が複数存在する場合は複数のR^{b14}がそれぞれ異なっていてもよく、

Rf^{b11}、Rf^{b12}、Rf^{b13}、Rf^{b14}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、Rf^{b11}が複数存在する場合は複数のRf^{b11}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{b12}が複数存在する場合は複数のRf^{b12}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{b13}が複数存在する場合は複数のRf^{b13}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{b14}が複数存在する場合は複数のRf^{b14}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{b15}は、炭素数が１～２０のアルキル基であり、R^{b15}が複数存在する場合は複数のR^{b15}がそれぞれ異なっていてもよく、

A^1は、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、前記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、A^1が複数存在する場合は複数のA^1がそれぞれ異なっていてもよく、

A^2は、加水分解性基であり、A^2が複数存在する場合は複数のA^2がそれぞれ異なっていてもよく、

ｂ１１、ｂ１２、ｂ１３、ｂ１４、ｂ１５は、それぞれ独立して０以上１００以下の整数であり、

ｃは１以上３以下の整数であり、

Rf^{b10}－、－Ｓｉ（A^{2}）$_{c}$（R^{b15}）$_{3-c}$、ｂ１１個の－｛Ｃ（R^{b11}）（R^{b12}）｝－、ｂ１２個の－｛Ｃ（Rf^{b11}）（Rf^{b12}）｝－、ｂ１３個の－｛Ｓｉ（R^{b13}）（R^{b14}）｝－、ｂ１４個の－｛Ｓｉ（Rf^{b13}）（Rf^{b14}）｝－、ｂ１５個の－A^{1}－は、Rf^{b10}－、－Ｓｉ（A^{2}）$_{c}$（R^{b15}）$_{3-c}$が末端となり、ポリシロキサン構造を形成せず、パーフルオロポリエーテル構造を形成せず、かつ－Ｏ－が－Ｏ－乃至－Ｆと連結しない限り、任意の順で並んで結合する。

[0015] 前記金属の化合物は、ＡＩ化合物であることが好ましく、ＡＩ錯体であることがより好ましい。

[0016] 前記第１の有機ケイ素化合物（Ａ）及び第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）の合計に対する前記金属の化合物の比は、モル比で表すと０．６～５．０モル％であることが好ましく、また質量比で表すと０．１～２．０質量％であることが好ましい。

[0017] 本発明は、上記した本発明の組成物を硬化してなる膜を備える被覆体も包含する。また、組成物を常温で硬化させることを特徴とする前記被覆体の製造方法も本発明に含まれる。

発明の効果

[0018] 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１価の基と、加水分解性基とがケイ素原子に結合している第１の有機ケイ素化合物（Ａ）と共に、ケイ素原子に結合する加水分解性基を有し、パーフルオロポリエーテル構造を有さない第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）と、周期表第１３族の金属元素を有する化合物を含んでいるため、得られる皮膜が基材（特に鉄系基材）との密着性に優れると共に、滑落性に優れるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の組成物は、特定の有機ケイ素化合物（Ａ）、（Ｂ）と特定の金属を有する化合物（以下、「金属化合物」と呼ぶ場合がある）を含んでいる。

金属化合物は、縮合反応の反応速度を促進する触媒として知られているものがあるが、本発明者らは、特定の有機ケイ素化合物（Ａ）及び（Ｂ）と共に周期表第１３族の金属元素を有する化合物を含む組成物を用いれば、この組成物から得られる皮膜と基材との密着性が向上することを明らかにした。また、組成物が有機ケイ素化合物（Ａ）と共に有機ケイ素化合物（Ｂ）を含むことによって、得られる皮膜の滑落性が良好になる。以下、本発明における有機ケイ素化合物（Ａ）、（Ｂ）及び金属化合物について順に説明する。

[0020] １．第１の有機ケイ素化合物（Ａ）

第１の有機ケイ素化合物（Ａ）（以下、単に「化合物（Ａ）」と呼ぶ場合がある）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り、具体的にはパーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と、加水分解性基とがケイ素原子に結合している化合物である。

[0021] 前記パーフルオロポリエーテル構造とは、ポリオキシアルキレン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ことができる。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。

[0022] 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、１５以下であり、より好ましくは２以上、１０以下である。

[0023] 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または３であってもよいが、１または２であるのが好ましく、１であるのが特に好ましい。

[0024] また、化合物（Ａ）では、ケイ素原子に加水分解性基が結合しており、該加水分解性基は、加水分解・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。

[0025] 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または３であってもよいが、２または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、パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と加水分解性基との合計数は、通常４であるが、２または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。

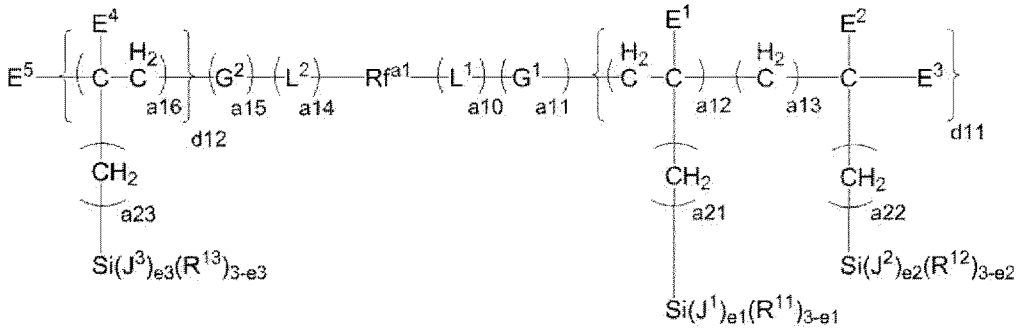
[0026] 化合物（Ａ）のパーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基は、直鎖状であってもよいし、側鎖を有していてもよい。また、パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基が更にケイ素原子とこのケイ素原子に結合する加水分解性基を有していてもよい。

[0027] 化合物（Ａ）の数平均分子量は特に限定されないが、例えば２，０００以

上、５０，０００以下が好ましい。化合物（Ａ）の数平均分子量の下限は、好ましくは４，０００以上、より好ましくは６，０００以上、更に好ましくは７，０００以上であり、上限は好ましくは４０，０００以下、より好ましくは２０，０００以下、更に好ましくは１５，０００以下である。

[0028] 化合物（Ａ）は、例えば下記式（ａ１）で表すことができる。

[0029] [化3]



・・・(a1)

[0030] 上記式（ａ１）中、

Ｒｆ^{a1}は、両端が酸素原子である２価のパーフルオロポリエーテル構造であり、

Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、及びＲ^{13}は、それぞれ独立して（すなわち、Ｒ^{11}とＲ^{12}とＲ^{13}は同一であってもよいし、互いに異なっていてもよく）炭素数１～２０のアルキル基であり、Ｒ^{11}が複数存在する場合は複数のＲ^{11}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒ^{12}が複数存在する場合は複数のＲ^{12}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒ^{13}が複数存在する場合は複数のＲ^{13}がそれぞれ異なっていてもよく、

Ｅ^{1}、Ｅ^{2}、Ｅ^{3}、Ｅ^{4}、及びＥ^{5}は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、Ｅ^{1}が複数存在する場合は複数のＥ^{1}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｅ^{2}が複数存在する場合は複数のＥ^{2}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｅ^{3}が複数存在する場合は複数のＥ^{3}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｅ^{4}が複数存在する場合は複数のＥ^{4}がそれぞれ異なっていてもよく、

Ｇ^{1}及びＧ^{2}は、それぞれ独立して、シロキサン結合を有する２～１０価のオルガノシロキサン基であり、

J^1、J^2、及びJ^3は、それぞれ独立して、加水分解性基又は－（CH_2）$_{e6}$－Ｓｉ（OR^{14}）$_3$であり、ｅ６は１～５であり、R^{14}はメチル基又はエチル基であり、J^1が複数存在する場合は複数のJ^1がそれぞれ異なっていてもよく、J^2が複数存在する場合は複数のJ^2がそれぞれ異なっていてもよく、J^3が複数存在する場合は複数のJ^3がそれぞれ異なっていてもよく、

L^1及びL^2は、それぞれ独立して、酸素原子、窒素原子、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数１～１２の２価の連結基であり、L^1が複数存在する場合は複数のL^1がそれぞれ異なっていてもよく、L^2が複数存在する場合は複数のL^2がそれぞれ異なっていてもよく、

ｄ１１は、１～９であり、

ｄ１２は、０～９であり、

ａ１０及びａ１４は、それぞれ独立して０～１０であり、

ａ１１及びａ１５は、それぞれ独立して０又は１であり、

ａ１２及びａ１６は、それぞれ独立して０～９であり、

ａ１３は、０又は１であり、

ａ２１、ａ２２、及びａ２３は、それぞれ独立して０～２であり、

ｅ１、ｅ２、及びｅ３は、それぞれ独立して１～３である。

[0031] 上記式（ａ１）において、

Rf^{a1}は、－Ｏ－（CF_2CF_2O）$_{e4}$－、又は－Ｏ－（$CF_2CF_2CF_2O$）$_{e5}$－が好ましく（ｅ４は１～８５であることが好ましく、ｅ５は２５～７０であることが好ましく、より好ましくは３５～５０である。）、

R^{11}、R^{12}、及びR^{13}は、それぞれ独立して、炭素数１～１０のアルキル基が好ましく、

L^1及びL^2は、それぞれ独立して、フッ素原子を含んだ炭素数１～５の２価の連結基が好ましく、

G^1及びG^2は、それぞれ独立して、シロキサン結合を有する２～５価のオルガノシロキサン基が好ましく、

J^1、J^2、及びJ^3は、それぞれ独立して、メトキシ基、エトキシ基又は－（

$CH_2)_{e6}$－Ｓｉ（ＯＲ^{14}）$_3$が好ましく、

ａ１０は０～５が好ましく（より好ましくは０～３）、ａ１１は０が好ましく、ａ１２は０～７が好ましく（より好ましくは０～５）、ａ１４は１～６が好ましく（より好ましくは１～３）、ａ１５は０が好ましく、ａ１６は０～６が好ましく、ａ２１～ａ２３はいずれも０又は１が好ましく（より好ましくはいずれも０）、ｄ１１は１～５が好ましく（より好ましくは１～３）、ｄ１２は０～３が好ましく（より好ましくは０又は１）、ｅ１～ｅ３はいずれも３が好ましい。

[0032] 化合物（Ａ）としては、上記式（ａ１）のＲｆ^{a1}が－Ｏ－（$CF_2CF_2CF_2O)_{e5}$－であり、ｅ５が３５～５０であり、Ｌ^{1}及びＬ^{2}がいずれも炭素数１～３のパーフルオロアルキレン基であり、Ｅ^1、Ｅ^2、Ｅ^{3}がいずれも水素原子であり、Ｅ^4、Ｅ^{5}が水素原子又はフッ素原子であり、Ｊ^1、Ｊ^2、Ｊ^{3}がいずれもメトキシ基又はエトキシ基（特にメトキシ基）であり、ａ１０が１～３であり、ａ１１が０であり、ａ１２が０～５であり、ａ１３が１であり、ａ１４が２～５であり、ａ１５が０であり、ａ１６が０～６であり、ａ２１～ａ２３が、それぞれ独立して、０又は１であり（より好ましくはａ２１～ａ２３が全て０）、ｄ１１が１であり、ｄ１２が０又は１であり、ｅ１～ｅ３がいずれも３である化合物を用いることが好ましい。

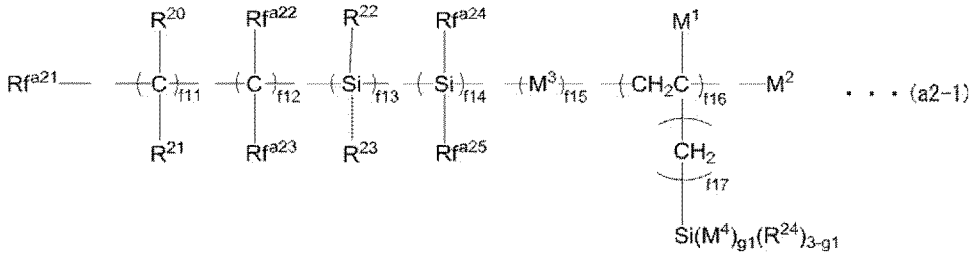
[0033] なお、後記する実施例で化合物（Ａ）として用いる化合物ａを、上記式（ａ１）で表すと、Ｒｆ^{a1}が－Ｏ－（$CF_2CF_2CF_2O)_{43}$－であり、Ｌ^{1}及びＬ^{2}がいずれも－（CF_2）－であり、Ｅ^1、Ｅ^2、Ｅ^{3}がいずれも水素原子であり、Ｅ^{5}がフッ素原子であり、Ｊ^1、Ｊ^{2}がいずれもメトキシ基であり、ａ１０が２、ａ１１が０、ａ１２が０～５、ａ１３が１、ａ１４が３、ａ１５が０、ａ１６が０、ａ２１、ａ２２がいずれも０、ｄ１１が１であり、ｄ１２が０、ｅ１、ｅ２がいずれも３である。

[0034] 化合物（Ａ）としては、上記式（ａ１）のＲｆ^{a1}が－Ｏ－（$CF_2CF_2CF_2O)_{e5}$－であり、ｅ５が２５～４０であり、Ｌ^{1}がフッ素原子及び酸素原子を含む炭素数３～６の２価の連結基であり、Ｌ^{2}が炭素数１～３のパーフルオロア

ルキレン基であり、E^2、E^3がいずれも水素原子であり、E^5がフッ素原子であり、J^2が－（CH_2）$_{e6}$－Ｓｉ（OCH_3）$_3$であり、ｅ６が２～４であり、ａ１０が１～３であり、ａ１１が０であり、ａ１２が０であり、ａ１３が０であり、ａ１４が２～５であり、ａ１５が０であり、ａ１６が０であり、ａ２１～ａ２３が、それぞれ独立して、０又は１であり（より好ましくはａ２１～ａ２３が全て０）、ｄ１１が１であり、ｄ１２が０であり、ｅ２が３である化合物を用いることも好ましい。

[0035] また、化合物（Ａ）は下記式（ａ２－１）で表すこともできる。

[0036] [化4]



[0037] 上記式（ａ２－１）中、

Rf^{a21}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^{a22}、Rf^{a23}、Rf^{a24}、Rf^{a25}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、Rf^{a22}が複数存在する場合は複数のRf^{a22}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{a23}が複数存在する場合は複数のRf^{a23}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{a24}が複数存在する場合は複数のRf^{a24}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{a25}が複数存在する場合は複数のRf^{a25}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}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^{20}が複数存在する場合は複数のR^{20}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{21}が複数存在する場合は複数のR^{21}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{22}が複数存在する場合は複数のR^{22}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{23}が複数存在する場合は複数のR^{23}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{24}は、炭素数１～２０のアルキル基であり、R^{24}が複数存在する場合は複

数のR^{24}がそれぞれ異なっていてもよく、

M^1は、水素原子または炭素数１～４のアルキル基であり、M^1が複数存在する場合は複数のM^1がそれぞれ異なっていてもよく、

M^2は、水素原子またはハロゲン原子であり、

M^3は、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－（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、M^3が複数存在する場合は複数のM^3がそれぞれ異なっていてもよく、

M^4は、加水分解性基であり、M^4が複数存在する場合は複数のM^4がそれぞれ異なっていてもよく、

ｆ１１、ｆ１２、ｆ１３、ｆ１４、ｆ１５はそれぞれ独立して０以上６００以下の整数であり、ｆ１１、ｆ１２、ｆ１３、ｆ１４、ｆ１５の合計値は１３以上であり、

ｆ１６は、１以上２０以下の整数であり、

ｆ１７は、０以上２以下の整数であり、

ｇ１は、１以上３以下の整数であり、

Rf^{a21}－、M^2－、ｆ１１個の－｛Ｃ（R^{20}）（R^{21}）｝－、ｆ１２個の－｛Ｃ（Rf^{a22}）（Rf^{a23}）｝－、ｆ１３個の－｛Ｓｉ（R^{22}）（R^{23}）｝－、ｆ１４個の－｛Ｓｉ（Rf^{a24}）（Rf^{a25}）｝－、ｆ１５個の－M^3－、ｆ１６個の－［$CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f17}-Si(M^4)_{g1}(R^{24})_{3-g1}\}$］－は、$Rf^{a21}$－、$M^2$－が末端となり、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び、かつ－Ｏ－が－Ｏ－乃至－Ｆと連結しない限り、任意の順で並んで結合する。すなわち、式（ａ２－１）は、必ずしもｆ１１個の－｛Ｃ（R^{20}）（R^{21}）｝－が連続し、ｆ１２個の－｛Ｃ（Rf^{a22}）（Rf^{a23}）｝－が連続し、ｆ１３個の－｛Ｓｉ（R^{22}）（R^{23}）｝－が連続し、ｆ１４個の－｛Ｓｉ（Rf^{a24}）（Rf^{a25}）｝－が連続し、ｆ１５個の－M^3－が連続し、ｆ１６個の－［$CH_2C(M^1)\{(CH_2)_{f17}-Si(M^4)_{g1}(R^{24})_{3-g1}\}$］－が連続して、この順で並ぶという意味ではなく、－Ｃ（R^{20}）（R^{21}）－Ｓｉ

（Ｒｆ^{a24}）（Ｒｆ^{a25}）－ＣＨ$_2$Ｃ（Ｍ^1）｛（ＣＨ$_2$）$_{f17}$－Ｓｉ（Ｍ^4）$_{g1}$（Ｒ^{24}）$_{3-g1}$｝－Ｃ（Ｒｆ^{a22}）（Ｒｆ^{a23}）－Ｍ^3－Ｓｉ（Ｒ^{22}）（Ｒ^{23}）－Ｃ（Ｒｆ^{a22}）（Ｒｆ^{a23}）－などのように、それぞれが任意の順番で並ぶことが可能である。なお、式（ａ２－１）において、ｆ１１を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、－｛Ｃ（Ｒ^{20}）（Ｒ^{21}）｝－）は、当該繰り返し単位が連続せずに複数存在する場合、当該繰り返し単位の総数がｆ１１個となる。ｆ１２、ｆ１３、ｆ１４、ｆ１５及びｆ１６のそれぞれを付して括弧でくくられた繰り返し単位についても、同様である。

[0038] Ｒｆ^{a21}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。

[0039] Ｒｆ^{a22}、Ｒｆ^{a23}、Ｒｆ^{a24}、Ｒｆ^{a25}は、好ましくはそれぞれ独立して、フッ素原子、または１個以上の水素原子がフッ素原子に置換された炭素数１～２のアルキル基であり、より好ましくはすべてフッ素原子である。

[0040] Ｒ^{20}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、Ｒ^{23}は、好ましくはそれぞれ独立して、水素原子、または炭素数１～２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。

[0041] Ｒ^{24}は、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。

[0042] Ｍ^{1}は、好ましくはそれぞれ独立して、水素原子または炭素数１～２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。

[0043] Ｍ^{2}は、好ましくは水素原子である。

[0044] Ｍ^{3}は、好ましくは、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－であり、より好ましくはすべて－Ｏ－である。

[0045] Ｍ^{4}は、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。

[0046] 好ましくはｆ１１、ｆ１３、ｆ１４はそれぞれｆ１２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ｆ１３またはｆ１４は０であり、特に好ましくはｆ１３およびｆ１４は０である。

[0047] ｆ１５は、好ましくはｆ１１、ｆ１２、ｆ１３、ｆ１４の合計値の１／５以上であり、ｆ１１、ｆ１２、ｆ１３、ｆ１４の合計値以下である。

[0048] ｆ１２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（一層好ましくは３０～１５０、特に５０～１５０、最も好ましくは８０～１４０）。ｆ１５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（一層好ましくは３０～６０）。ｆ１１、ｆ１２、ｆ１３、ｆ１４、ｆ１５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。

[0049] ｆ１６は、好ましくは１以上、１８以下である。より好ましくは、１以上、１５以下である，更に好ましくは１以上、１０以下である。

[0050] ｆ１７は、好ましくは０以上、１以下である。

[0051] ｇ１は、２以上３以下が好ましく、３がより好ましい。

[0052] ｆ１１個の－｛Ｃ（R^{20}）（R^{21}）｝－、ｆ１２個の－｛Ｃ（Rf^{a22}）（Rf^{a23}）｝－、ｆ１３個の－｛Ｓｉ（R^{22}）（R^{23}）｝－、ｆ１４個の－｛Ｓｉ（Rf^{a24}）（Rf^{a25}）｝－、ｆ１５個の－M^3－の順序は、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、式中において任意であるが、好ましくは最も固定端側（ケイ素原子と結合する側）のｆ１２を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、－｛Ｃ（Rf^{a22}）（Rf^{a23}）｝－）は、最も自由端側のｆ１１を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、－｛Ｃ（R^{20}）（R^{21}）｝－）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ｆ１２及びｆ１４を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、－｛Ｃ（Rf^{a22}）（Rf^{a23}）｝－、及び－｛Ｓｉ（Rf^{a24}）（Rf^{a25}）｝－）は、最も自由端側のｆ１１及びｆ１３を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、－｛Ｃ（R^{20}）（R^{21}）｝－、及び－｛Ｓｉ（R^{22}）（R^{23}）｝－）よりも自由端側に位置する。

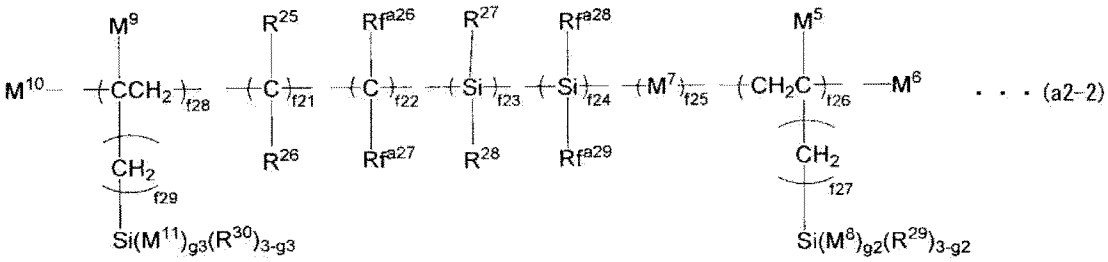
[0053] 上記式（ａ２－１）において、Rf^{a21}が炭素数１～５のパーフルオロアルキ

ル基であり、Rf^{a22}、Rf^{a23}、Rf^{a24}、Rf^{a25}が全てフッ素原子であり、M^3が全て－Ｏ－であり、M^4が全てメトキシ基、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）であり、M^1、M^2がいずれも水素原子であり、ｆ１１が０、ｆ１２が３０～１５０（より好ましくは８０～１４０）、ｆ１５が３０～６０、ｆ１３及びｆ１４が０、ｆ１７が０以上１以下（特に０）、ｇ１が３、ｆ１６が１～１０であることが好ましい。

[0054] なお、後記する実施例で化合物（Ａ）として用いる化合物ａは、上記式（ａ２－１）で表すと、Rf^{a1}がC_3F_7－であり、Rf^{a22}及びRf^{a23}がいずれもフッ素原子であり、ｆ１１＝ｆ１３＝ｆ１４＝０であり、ｆ１２が１３１、ｆ１５が４４、ｆ１６が１～６、ｆ１７が０、M^1及びM^2が水素原子、M^3が－Ｏ－であり、M^4がメトキシ基、ｇ１が３である。

[0055] また、化合物（Ａ）は下記式（ａ２－２）で表すこともできる。

[0056] [化5]



・・・(a2-2)

[0057] 上記式（ａ２－２）中、

Rf^{a26}、Rf^{a27}、Rf^{a28}、Rf^{a29}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、Rf^{a26}が複数存在する場合は複数のRf^{a26}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{a27}が複数存在する場合は複数のRf^{a27}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{a28}が複数存在する場合は複数のRf^{a28}がそれぞれ異なっていてもよく、Rf^{a29}が複数存在する場合は複数のRf^{a29}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{25}、R^{26}、R^{27}、R^{28}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^{25}が複数存在する場合は複数のR^{25}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{26}が複数存在する場合は複数のR^{26}がそれぞれ異なっていて

もよく、R^{27}が複数存在する場合は複数のR^{27}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{28}が複数存在する場合は複数のR^{28}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{29}、R^{30}は、それぞれ独立して、炭素数１～２０のアルキル基であり、R^{29}が複数存在する場合は複数のR^{29}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{30}が複数存在する場合は複数のR^{30}がそれぞれ異なっていてもよく、

M^7は、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、前記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、M^7が複数存在する場合は複数のM^7がそれぞれ異なっていてもよく、

M^5、M^9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、M^5が複数存在する場合は複数のM^5がそれぞれ異なっていてもよく、M^9が複数存在する場合は複数のM^9がそれぞれ異なっていてもよく、

M^6、M^{10}は、それぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子であり、

M^8、M^{11}は、それぞれ独立して、加水分解性基であり、M^8が複数存在する場合は複数のM^8がそれぞれ異なっていてもよく、M^{11}が複数存在する場合は複数のM^{11}がそれぞれ異なっていてもよく、

ｆ２１、ｆ２２、ｆ２３、ｆ２４、ｆ２５はそれぞれ独立して０以上６００以下の整数であり、ｆ２１、ｆ２２、ｆ２３、ｆ２４、ｆ２５の合計値は１３以上であり、

ｆ２６、ｆ２８は、それぞれ独立して、１以上２０以下の整数であり、

ｆ２７、ｆ２９は、それぞれ独立して、０以上２以下の整数であり、

ｇ２、ｇ３は、それぞれ独立して、１以上３以下の整数であり、

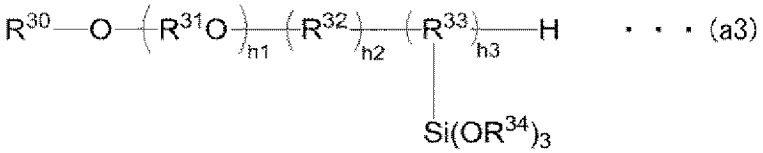
M^{10}－、M^6－、ｆ２１個の－｛Ｃ（R^{25}）（R^{26}）｝－、ｆ２２個の－｛Ｃ（Rf^{a26}）（Rf^{a27}）｝－、ｆ２３個の－｛Ｓｉ（R^{27}）（R^{28}）｝－、ｆ２４個の－｛Ｓｉ（Rf^{a28}）（Rf^{a29}）｝－、ｆ２５個の－M^7－、ｆ２６個の－［$CH_2C(M^5)\{(CH_2)_{f27}-Si(M^8)_{g2}(R^{29})_{3-g2}\}$］、ｆ２８個の－［$CH_2C(M^9)\{(CH_2)_{f29}-Si(M^{11})_{g3}(R^{30})_{3-g3}\}$］は、$M^{10}$－、$M^6$－が末端となり、少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

る順で並び、－Ｏ－が－Ｏ－と連続しない限り、任意の順で並んで結合する。任意の順で並んで結合することについては、上記式（ａ２－１）にて説明したのと同様であり、各繰り返し単位が連続して上記式（ａ２－２）に記載の通りの順に並ぶ意味に限定されない。なお、式（ａ２－２）において、ｆ２１を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、－｛Ｃ（R^{25}）（R^{26}）｝－）は、当該繰り返し単位が連続せずに複数存在する場合、当該繰り返し単位の総数がｆ２１個となる。ｆ２２、ｆ２３、ｆ２４、ｆ２５、ｆ２６及びｆ２８のそれぞれを付して括弧でくくられた繰り返し単位についても、同様である。

[0058] 上記式（ａ２－２）において、Rf^{a26}、Rf^{a27}、Rf^{a28}、Rf^{a29}が全てフッ素原子であり、M^{7}が全て－Ｏ－であり、M^{8}及びM^{11}が全てメトキシ基、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）であり、M^{5}、M^{6}、M^{9}、M^{10}がいずれも水素原子であり、ｆ２１が０、ｆ２２が３０～１５０（より好ましくは８０～１４０）、ｆ２５が３０～６０、ｆ２３及びｆ２４が０、ｆ２７及びｆ２９が０以上１以下（特に０）、ｇ２及びｇ３が３、ｆ２６及びｆ２８が１～１０であることが好ましい。

[0059] 化合物（Ａ）として、より具体的には下記式（ａ３）の化合物が挙げられる。

[0060] [化6]



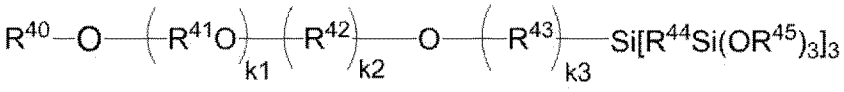
・・・(a3)

[0061] 上記式（ａ３）中、R^{30}は炭素数が２～６のパーフルオロアルキル基であり、R^{31}及びR^{32}はそれぞれ独立していずれも炭素数が２～６のパーフルオロアルキレン基であり、R^{33}は炭素数が２～６の３価の飽和炭化水素基であり、R^{34}は炭素数が１～３のアルキル基である。R^{30}、R^{31}、R^{32}、R^{33}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。ｈ１は５～７０であり、ｈ２は１～５であり、ｈ３は１～１０である。

ｈ１は１０～６０が好ましく、２０～５０がより好ましく、ｈ２は１～４が好ましく、１～３がより好ましく、ｈ３は１～８が好ましく、１～６がより好ましい。

[0062] 化合物（Ａ）としては、下記式（ａ４）で表される化合物も挙げることができる。

[0063] [化7]



・・・(a4)

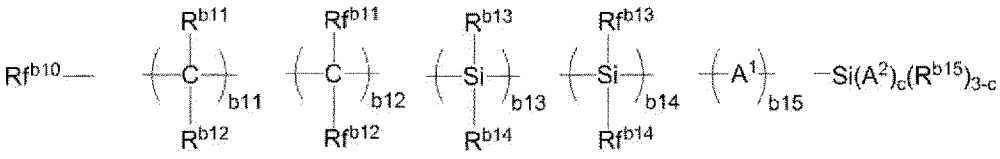
[0064] 上記式（ａ４）中、R^{40}は炭素数が２～５のパーフルオロアルキル基であり、R^{41}は炭素数が２～５のパーフルオロアルキレン基であり、R^{42}は炭素数２～５のアルキレン基の水素原子の一部がフッ素に置換されたフルオロアルキレン基であり、R^{43}、R^{44}はそれぞれ独立に炭素数が２～５のアルキレン基であり、R^{45}はメチル基又はエチル基である。ｋ１、ｋ２、ｋ３はそれぞれ独立に１～５の整数である。

[0065] ２．第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）

第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）は、ケイ素原子に結合する加水分解性基を有し、パーフルオロポリエーテル構造を有さない化合物である。第２の有機ケイ素化合物は加水分解性基を有しているため、第１の有機ケイ素化合物（Ａ）の加水分解性基と、又は基材表面の水酸基などの活性水素と縮合反応できる。加水分解性基としてはアルコキシ基（特に炭素数が１～４のアルコキシ基）、又はハロゲン原子が挙げられる。また第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）は、ポリエーテル構造を有さないことが好ましい。

[0066] 化合物（Ｂ）としては、例えば下記式（ｂ１）で表される化合物が挙げられる。

[0067] [化8]



・・・(b1)

[0068] 上記式（ｂ１）中、

R_f^{b10}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、

R^{b11}、R^{b12}、R^{b13}、R^{b14}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数が１～４のアルキル基であり、R^{b11}が複数存在する場合は複数のR^{b11}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{b12}が複数存在する場合は複数のR^{b12}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{b13}が複数存在する場合は複数のR^{b13}がそれぞれ異なっていてもよく、R^{b14}が複数存在する場合は複数のR^{b14}がそれぞれ異なっていてもよく、

R_f^{b11}、R_f^{b12}、R_f^{b13}、R_f^{b14}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_f^{b11}が複数存在する場合は複数のR_f^{b11}がそれぞれ異なっていてもよく、R_f^{b12}が複数存在する場合は複数のR_f^{b12}がそれぞれ異なっていてもよく、R_f^{b13}が複数存在する場合は複数のR_f^{b13}がそれぞれ異なっていてもよく、R_f^{b14}が複数存在する場合は複数のR_f^{b14}がそれぞれ異なっていてもよく、

R^{b15}は、炭素数が１～２０のアルキル基であり、R^{b15}が複数存在する場合は複数のR^{b15}がそれぞれ異なっていてもよく、

A^1は、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、前記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、A^1が複数存在する場合は複数のA^1がそれぞれ異なっていてもよく、

A^2は、加水分解性基であり、A^2が複数存在する場合は複数のA^2がそれぞれ異なっていてもよく、

ｂ１１、ｂ１２、ｂ１３、ｂ１４、ｂ１５は、それぞれ独立して０以上１００以下の整数であり、

ｃは１以上３以下の整数であり、

R_f^{b10}－、－Ｓｉ（A^2）$_c$（R^{b15}）$_{3-c}$、ｂ１１個の－｛Ｃ（R^{b11}）（R^{b12}）｝－、ｂ１２個の－｛Ｃ（R_f^{b11}）（R_f^{b12}）｝－、ｂ１３個の－｛Ｓｉ（R^{b13}）（R^{b14}）｝－、ｂ１４個の－｛Ｓｉ（R_f^{b13}）（R_f^{b14}）｝－、ｂ１５個の

－A^1－は、Rf^{b10}－、－Ｓｉ（A^2）$_c$（R^{b15}）$_{3-c}$が末端となり、ポリシロキサン構造を形成せず、パーフルオロポリエーテル構造を形成せず、かつ－Ｏ－が－Ｏ－乃至－Ｆと連結しない限り、任意の順で並んで結合する。なお、式（ｂ１）において、ｂ１１を付して括弧でくくられた繰り返し単位（すなわち、－｛Ｃ（R^{b11}）（R^{b12}）｝－）は、当該繰り返し単位が連続せずに複数存在する場合、当該繰り返し単位の総数がｂ１１個となる。ｂ１２、ｂ１３、ｂ１４及びｂ１５のそれぞれを付して括弧でくくられた繰り返し単位についても、同様である。

[0069] Rf^{b10}は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数１～１０（より好ましくは炭素数１～５）のパーフルオロアルキル基が好ましい。

R^{b11}、R^{b12}、R^{b13}、R^{b14}は、水素原子が好ましい。

R^{b15}は、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。

A^1は、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－が好ましい。

A^2は、炭素数１～４のアルコキシ基、又はハロゲン原子が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、塩素原子である。

ｂ１１は１～３０が好ましく、１～２５がより好ましく、１～１０が更に好ましく、１～５が特に好ましく、最も好ましくは１～２である。

ｂ１２は、０～１５が好ましく、より好ましくは０～１０である。

ｂ１３は、０～５が好ましく、より好ましくは０～２である。

ｂ１４は、０～４が好ましく、より好ましくは０～２である。

ｂ１５は、０～４が好ましく、より好ましくは０～２である。

ｃは、２～３が好ましく、より好ましくは３である。

ｂ１１、ｂ１２、ｂ１３、ｂ１４、ｂ１５の合計値は、３以上が好ましく、５以上が好ましく、また８０以下が好ましく、より好ましくは５０以下であり、更に好ましくは２０以下である。

[0070] 特に、Rf^{b10}がフッ素原子または炭素数１～５のパーフルオロアルキル基であり、R^{b11}、R^{b12}がいずれも水素原子であり、A^2がメトキシ基またはエトキ

シ基であると共に、ｂ１１が１～５、ｂ１２が０～５であり、ｂ１３、ｂ１４、ｂ１５が全て０であり、ｃが３であることが好ましく、このときＲｆ^{b11}及びＲｆ^{b12}がいずれもフッ素原子であることがより好ましい。

[0071] なお、後記する実施例にて、化合物（Ｂ）として用いるＦＡＳ１３Ｅを上記式（ｂ１）で表すと、Ｒ^{b11}、Ｒ^{b12}がいずれも水素原子、ｂ１１が２、ｂ１３、ｂ１４、ｂ１５が全て０、ｃが３、Ａ^{2}がエトキシ基であり、Ｒｆ^{b10}－｛Ｃ（Ｒｆ^{b11}）（Ｒｆ^{b12}）｝$_{b12}$－が末端となり、C_6F_{13}－となるように定められる（すなわちＲｆ^{b11}及びＲｆ^{b12}がいずれもフッ素原子となる）。

[0072] 上記式（ｂ１）で表される化合物としては、具体的に、CF_3－Ｓｉ－（OCH_3）$_3$、C_jF_{2j+1}－Ｓｉ－（OC_2H_5）$_3$（ｊは１～１２の整数）が挙げられ、この中で特にC_4F_9－Ｓｉ－（OC_2H_5）$_3$、C_6F_{13}－Ｓｉ－（OC_2H_5）$_3$、C_7F_{15}－Ｓｉ－（OC_2H_5）$_3$、C_8F_{17}－Ｓｉ－（OC_2H_5）$_3$が好ましい。また、CF_3CH_2O（CH_2）$_k$ＳｉＣｌ$_3$、CF_3CH_2O（CH_2）$_k$Ｓｉ（OCH_3）$_3$、CF_3CH_2O（CH_2）$_k$Ｓｉ（OC_2H_5）$_3$、CF_3（CH_2）$_2$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_k$ＳｉＣｌ$_3$、CF_3（CH_2）$_2$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_k$Ｓｉ（OCH_3）$_3$、CF_3（CH_2）$_2$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_k$Ｓｉ（OC_2H_5）$_3$、CF_3（CH_2）$_6$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_k$ＳｉＣｌ$_3$、CF_3（CH_2）$_6$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_k$Ｓｉ（OCH_3）$_3$、CF_3（CH_2）$_6$Ｓｉ（CH_3）$_2$（CH_2）$_k$Ｓｉ（OC_2H_5）$_3$、CF_3COO（CH_2）$_k$ＳｉＣｌ$_3$、CF_3COO（CH_2）$_k$Ｓｉ（OCH_3）$_3$、CF_3COO（CH_2）$_k$Ｓｉ（OC_2H_5）$_3$が挙げられる（ｋはいずれも５～２０であり、好ましくは８～１５である）。また、CF_3（CF_2）$_m$－（CH_2）$_n$ＳｉＣｌ$_3$、CF_3（CF_2）$_m$－（CH_2）$_n$Ｓｉ（OCH_3）$_3$、CF_3（CF_2）$_m$－（CH_2）$_n$Ｓｉ（OC_2H_5）$_3$を挙げることもできる（ｍはいずれも１～１０であり、好ましくは３～７であり、ｎはいずれも１～５であり、好ましくは２～４である）。CF_3（CF_2）$_p$－（CH_2）$_q$－Ｓｉ－（$CH_2CH=CH_2$）$_3$を挙げることもできる（ｐはいずれも２～１０であり、好ましくは２～８であり、ｑはいずれも１～５であり、好ましくは２～４である）。更に、CF_3（CF_2）$_p$－（CH_2）$_q$ＳｉＣＨ$_3$Ｃｌ$_2$、CF_3（CF_2）$_p$－（CH_2）$_q$ＳｉＣＨ$_3$（ＯＣ

$H_3)_2$、$CF_3(CF_2)_p-(CH_2)_qSiCH_3(OC_2H_5)_2$が挙げられる（pはいずれも２～１０であり、好ましくは３～７でありqはいずれも１～５であり、好ましくは２～４である）。

[0073] 上記式（ｂ１）で表される化合物の中で、下記式（ｂ１－２）で表される化合物が好ましい。

[0074] [化9]

$$R^{60}-R^{61}-Si(OR^{62})_3 \quad \cdots \quad (b1\text{-}2)$$

[0075] 上記式（ｂ１－２）中、R^{60}は炭素数３～８のパーフルオロアルキル基であり、R^{61}は炭素数１～５のアルキレン基であり、R^{62}は炭素数１～３のアルキル基である。上記式（ｂ１－２）で表される化合物としては、沸点が１００℃以上（好ましくは３００℃以下）のものを用いることも好ましい。

[0076] また、化合物（Ｂ）としては、下記式（ｂ２）で表される化合物も挙げられる。

[0077] [化10]

$$(X^1)_3Si-\left(-OSi(X^3)(X^4)-\right)_{b21}-O-Si(X^2)_3 \quad \cdots \quad (b2)$$

[0078] 上記式（ｂ２）中、X^1、X^2、X^3、X^4は、それぞれ独立して加水分解性基、炭素数が１～４のアルキル基、または１個以上の水素原子がフッ素に置換されている炭素数が１～４のアルキル基であり、３個のX^1はそれぞれ異なっていてもよく、３個のX^2はそれぞれ異なっていてもよく、X^3が複数存在するときはそれぞれ異なっていてもよく、X^4が複数存在するときはそれぞれ異なっていてもよく、

X^1、X^2、X^3、X^4のうち少なくとも１つは加水分解性基であり、

ｂ２１は０以上１００以下の整数である。

[0079] X^1、X^2、X^3、X^4の加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基が挙げられる。X^1、X^2、X^3、X^4の全てがアルコキシ基であることが好ましく、またはX^1、X^2、X^3、X^4の少

なくとも１つが１個以上の水素原子がフッ素に置換されている炭素数が１～４のアルキル基であることも好ましい。

[0080] 上記式（ｂ２）で表される化合物としては、例えば、$(H_5C_2O)_3-Si-(OSi(OC_2H_5)_2)_4OC_2H_5$、$(H_3CO)_2Si(CH_2CH_2CF_3)-(OSiOCH_3(CH_2CH_2CF_3))_4-OCH_3$などが挙げられる。

[0081] ３．金属化合物

金属化合物としては、周期表第１３族に属する金属元素の化合物を用いる。周期表第１３族に属する金属元素としては、アルミニウム（Ａｌ）、ガリウム（Ｇａ）、インジウム（Ｉｎ）、タリウム（Ｔｌ）等が挙げられ、アルミニウムであることが好ましい。金属化合物は、周期表第１３族に属する金属元素の錯体であることが好ましく、キレート配位子を有する金属錯体を用いることがより好ましい。周期表第１３族に属する金属の化合物としては、Ａｌ化合物が好ましく、Ａｌ錯体がより好ましい。

[0082] Ａｌ化合物としては、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、等アルミニウム無機化合物；アルミニウムセカンダリーブトキシド等のアルミニウムアルコレート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムジイソプロピレートモノセカンダリーブチレート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムエチレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムアルキルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレートなどのＡｌ錯体が挙げられ、中でもアルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）が最も好ましい。

[0083] ガリウム化合物としては、水酸化ガリウム、酸化ガリウム等のガリウム無機化合物；トリス（２，４－ペンタンジオナト)ガリウム（ＩＩＩ）等のガリウム錯体が挙げられる。

[0084] インジウム化合物としては、酸化インジウムスズ等のインジウム無機化合物；トリス（２，４－ペンタンジオナト)インジウム（ＩＩＩ）等のインジウム錯体が挙げられる。

[0085] 本発明の組成物は、第１の有機ケイ素化合物（Ａ）、第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）及び周期表第１３族の金属の化合物を含むと共に、フッ素系溶剤（Ｃ）を含むことが好ましい。フッ素系溶剤（Ｃ）としては、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５２１、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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 本発明の組成物１００質量％中の第１の有機ケイ素化合物（Ａ）及び第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）の合計含有量は、０．０５質量％以上が好ましく、より好ましくは０．０８質量％以上であり、更に好ましくは０．１０質量％以上であり、また１０質量％以下が好ましく、より好ましくは５質量％以下であり、さらに好ましくは１質量％以下である。本発明の組成物中の第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）に対する第１の有機ケイ素化合物（Ａ）の質量比は、０．５以上が好ましく、より好ましくは１．０以上であり、また４．０以下が好ましく、３．５以下がより好ましい。

[0089] 本発明の金属化合物の割合は、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との合計に対する割合で０．３モル％以上が好ましく、より好ましくは０．５モル％以上であり、更に好ましくは０．６モル％以上であり、特に好ましくは１．０モル％以上であり、最も好ましくは１．５モル％以上であり、また６．０モル％以下が好ましく、より好ましくは５．０モル％以下であり、更に好ましくは４．５モル％以下であり、一層好ましくは３．５モル％以下であり、特に３．０モル％以下が好ましく、２．５モル％以下が最も好ましい。なお、上記の金属化合物の割合は、金属化合物、化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）のそれぞれの物質量から、式「金属化合物の割合（モル％）＝金属化合物／（化合物（Ａ）＋化合物（Ｂ））×１００」により算出することができる。

[0090] また、金属化合物の割合を質量割合で表すと、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との合計に対する割合で０．１質量％以上が好ましく、より好ましくは０．２質量％以上であり、更に好ましくは０．４質量％以上であり、特に０．５質量％以上が好ましく、また２．０質量％以下が好ましく、より好ましくは１．７質量％以下であり、更に好ましくは１．３質量％以下であり、特に１．２質量％以下であり、０．９質量％以下が最も好ましい。なお、上記の金属化合物の質量割合は、金属化合物、化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）のそれぞれの質量から、式「金属化合物の質量割合（質量％）＝金属化合物／（

化合物（Ａ）＋化合物（Ｂ））×１００」により算出することができる。

[0091] 金属化合物がＡＩ錯体であって、化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）の合計に対する金属錯体の割合が０．６～５．０モル％（質量割合では０．２～１．８質量％が好ましい）であることが好ましく、特に前記割合が１．４モル％～２．５モル％（つまり０．５～０．９質量％）であることが好ましい。

[0092] 本発明の組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、シラノール縮合触媒、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。

[0093] 本発明の組成物を塗布する基材は特に限定されず、有機系材料、無機系材料のいずれでもよいが、表面が金属又は合金であることが好ましい。より好ましくは、鉄、シリコン、銅、亜鉛、アルミニウム等の金属又はこれら金属を含む合金が挙げられ、特に鉄または鉄合金である基材（特にＪＩＳ規格にて「ＳＵＳ」と表されるステンレス鋼などのクロム含有鋼が好ましい）である場合に、本発明の組成物と基材との密着性が優れるという効果を最大限に発揮できる。従って、鉄または鉄合金の表面に、本発明の組成物を硬化してなる膜を備える被覆体も本発明に含まれる。

[0094] 本発明の組成物を基材に塗布するに際しては、基材をアルカリ性の洗浄液で洗浄することが好ましい。前記アルカリ性の洗浄液としては、水酸化ナトリウム水溶液を用いてもよいし、例えばエスクリーン　Ｗ－３０００Ｌ（佐々木化学薬品株式会社製）やエスクリーン　ＡＬ－１３（佐々木化学薬品株式会社製）などの市販の洗浄剤や、チオグリコール酸を含有する液を用いてもよい。

[0095] 基材には易接着処理を施しておいても良く、易接着処理は、前期洗浄の後に施しても良い。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施しても良いし、ポリシラザンなどのガラス皮膜を基材に予め塗布しておいても良い。

[0096] 好ましくは基材を洗浄した後、本発明の組成物を塗布し、乾燥することで基材上に皮膜を形成できる。本発明の組成物を塗布する方法としては、例えばディップコート法、ロールコート法、バーコート法、スピンコート法、スプレーコート法、ダイコート法、グラビアコート法、手塗り(布に液を染み込ませ、対象物に塗りこむ方法)、かけ流し(液をスポイトなどを用いて対象物にそのままかけ、塗布する方法)、霧吹き（霧吹きを用いて対象物に塗布する方法）などが挙げられる。特に、作業性の観点から、手塗、かけ流し、霧吹き、スプレーコート法が好ましい。

[0097] 本発明の組成物を基材に塗布した後の条件は、特に限定されず、常温、大気中で、例えば１時間以上静置すればよい。本発明において常温とは、５℃以上６０℃以下である。本発明の被覆体の製造は、特に１５～４０℃の温度範囲で実施可能である。その後、さらに５０～３００℃、好ましくは１００～２００℃の温度にて、１０～６０分程度加温乾燥してもよい。

[0098] 本発明の組成物から得られる皮膜の厚さは例えば１ｎｍ～１００ｎｍ程度とできる。好ましくは５ｎｍ以上１００ｎｍ以下である。また、本発明の組成物から得られる皮膜は撥水性を有しており、液滴法（解析方法：θ／２法）で液量：３μＬにて測定される接触角が例えば１１０～１２５°程度である。滑落法（解析方法：接触法）で液量６．０μＬ、滑落判定距離：０．２５ｍｍにより測定した滑落角は、５０°以下とすることができ、好ましくは４８°以下（下限は限定されないが、３０°程度）である。

実施例

[0099] 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。

[0100] 基材の洗浄

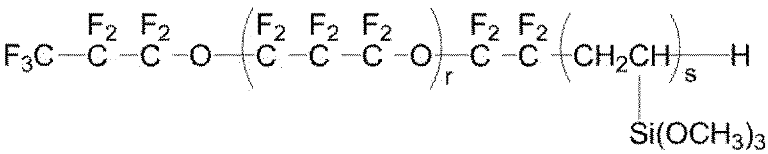
皮膜形成用の組成物を調製するに先立ち、組成物を塗布するＳＵＳ基材（ステンレス製基材）を以下の要領で洗浄した。まず、アルカリ系洗浄剤を布

に染み込ませ、ＳＵＳ基材の表面を拭くことで改質させ、その後、アルカリ系洗浄剤で基材表面が湿っている状態で３０分間静置した。続いて、流水で表面のアルカリ系洗浄剤を洗い流し、エアーで乾燥させた。

[0101] 実施例１

第１の有機ケイ素化合物（Ａ）として、下記式（１）で表される化合物（以下、化合物ａ）、第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）としてＦＡＳ１３Ｅ（$C_6F_{13}-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$、沸点２２０℃、東京化成工業株式会社製）、溶剤としてＦＣ-３２８３（$C_9F_{21}N$、フロリナート、３Ｍ社製）を混合し、室温で所定の時間撹拌した後、Ａｌ錯体であるＡＬＣＨ－ＴＲ－２０(川研ファインケミカル株式会社製、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート))を化合物（Ａ）及び（Ｂ）の合計量に対して０．６ｍｏｌ％となるように滴下し、１０秒撹拌した後に１５分間静置させ、皮膜形成用溶液を得た。該溶液中、化合物（Ａ）の割合は０．０８質量%、化合物（Ｂ）の割合は０．０５質量%であり、Ａｌ錯体の割合は化合物（Ａ）と（Ｂ）の合計に対して０．２質量%である。得られた溶液を、前記した基材洗浄方法で処理した白井松器械株式会社製のＳＵＳ３０４の上に、株式会社アピロス製スプレーコーターを用いて塗布した。その後、常温で３時間静置し、ＳＵＳ基材上に透明皮膜を得た。

[0102] [化11]



・・・(1)

[0103] 上記式（１）で示される化合物ａは、特開２０１４－１５６０９号公報の合成例１、２に記載の方法により合成したものであり、ｒは４３、ｓは１～６の整数であり、数平均分子量は約８０００である。

[0104] 実施例２

添加したＡｌ錯体の割合を１．４ｍｏｌ％（つまり、化合物（Ａ）と（Ｂ）の合計に対するＡｌ錯体の質量割合は０．５質量%）としたこと以外は実

施例１と同様にして、ＳＵＳ基材上に透明皮膜を得た。

[0105] 実施例３

添加したＡｌ錯体の割合を２．５ｍｏｌ％（つまり、化合物（Ａ）と（Ｂ）の合計に対するＡｌ錯体の質量割合は０．９質量％）としたこと以外は実施例１と同様にして、ＳＵＳ基材上に透明皮膜を得た。

[0106] 実施例４

添加したＡｌ錯体の割合を４．２ｍｏｌ％（つまり、化合物（Ａ）と（Ｂ）の合計に対するＡｌ錯体の質量割合は１．４質量％）としたこと以外は実施例１と同様にして、ＳＵＳ基材上に透明皮膜を得た。

[0107] 実施例５

添加したＡｌ錯体の割合を５．０ｍｏｌ％（つまり、化合物（Ａ）と（Ｂ）の合計に対するＡｌ錯体の質量割合は１．８質量％）としたこと以外は実施例１と同様にして、ＳＵＳ基材上に透明皮膜を得た。

[0108] 比較例１

金属錯体を添加しなかったこと以外は実施例１と同様にして、ＳＵＳ基材上に透明皮膜を得た。

[0109] 比較例２

化合物（Ｂ）を用いず、添加したＡｌ錯体の割合を化合物（Ａ）に対して２．５モル％（つまり、化合物（Ａ）に対して０．９質量％）にしたこと以外は実施例１と同様にして、ＳＵＳ基材上に透明皮膜を得た。

[0110] 上記実施例及び比較例で得られた皮膜について、下記の測定を行った。

[0111] （１）水接触角の測定

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、水の接触角を測定した。

[0112] （２）皮膜と基材の密着性評価

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、消しゴムが皮膜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密着性評価試験を行った。消しゴムが皮膜を１０回

往復するごとに接触角を測定し、試験後の接触角が１００°を下回ったときの回数を測定した。

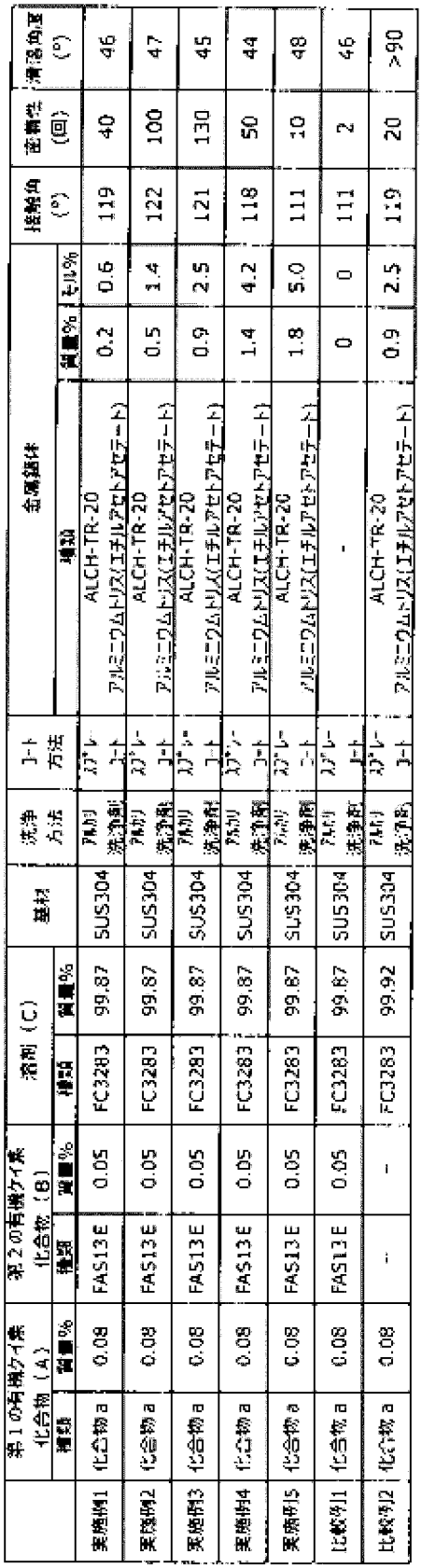
[0113] （３）滑落角の測定

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：６．０μｍ、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：０．２５ｍｍ）により、皮膜の滑落角を測定した。

[0114] 結果を表１に示す。

[0115]

[表1]



	第1の有機ケイ素化合物（A）		第2の有機ケイ素化合物（B）		溶剤（C）		基材	洗浄方法	コート方法	金属錯体			接触角（°）	密着性（回）	滑落角度（°）
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%				種類	質量%	モル%			
実施例1	化合物a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	外部洗浄剤	スプレーコート	ALCH-TR-20 アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)	0.2	0.6	119	40	46
実施例2	化合物a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	外部洗浄剤	スプレーコート	ALCH-TR-20 アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)	0.5	1.4	122	100	47
実施例3	化合物a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	外部洗浄剤	スプレーコート	ALCH-TR-20 アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)	0.9	2.5	121	130	45
実施例4	化合物a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	外部洗浄剤	スプレーコート	ALCH-TR-20 アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)	1.4	4.2	118	50	44
実施例5	化合物a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	外部洗浄剤	スプレーコート	ALCH-TR-20 アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)	1.8	5.0	111	10	48
比較例1	化合物a	0.08	FAS13E	0.05	FC3283	99.87	SUS304	外部洗浄剤	スプレーコート	-	0	0	111	2	46
比較例2	化合物a	0.08	-	-	FC3283	99.92	SUS304	外部洗浄剤	スプレーコート	ALCH-TR-20 アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)	0.9	2.5	119	20	>90

[0116] 表１より、周期表第１３族の金属の化合物（錯体）を含まない組成物を用いて得られた比較例１の皮膜では、密着性試験の回数が１０回未満であり、また化合物（Ｂ）を含まない組成物を用いて得られた比較例２の皮膜では、滑落角が大きかった。これに対して、化合物（Ａ）と共に化合物（Ｂ）を含み、更にＡｌ錯体を含んだ実施例１～７では、密着性試験の回数が１０回以上であり、皮膜と基材との密着性に優れると共に、滑落角も小さく滑落性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明の組成物は、金属部材、プラスチック部材、セラミック部材、ガラス部材など様々な部材に適用可能であり、特に自動車、調理器具、棚、作業台、工具などに用いられる表面が金属である部材に高い密着力で撥水性皮膜を形成することができ、産業上有用である。

請求の範囲

[請求項1] パーフルオロポリエーテル構造を有する１価の基と、加水分解性基とがケイ素原子に結合している第１の有機ケイ素化合物（Ａ）と、

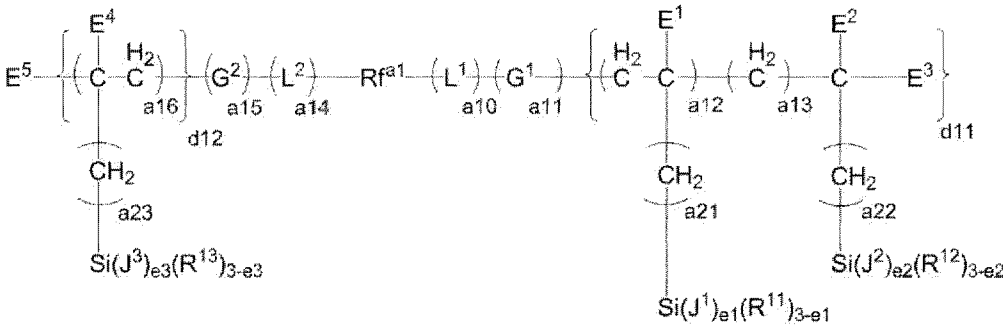
ケイ素原子に結合する加水分解性基を有し、パーフルオロポリエーテル構造を有さない第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）と、

周期表第１３族の金属元素を有する化合物とを含む組成物。

[請求項2] 周期表第１３族の金属元素を有する化合物は、周期表第１３族の金属元素を有する錯体である請求項１に記載の組成物。

[請求項3] 前記第１の有機ケイ素化合物（Ａ）が、下記式（ａ１）で表される請求項１又は２に記載の組成物。

[化1]



・・・(a1)

上記式（ａ１）中、

Ｒｆ^{a1}は、両端が酸素原子である２価のパーフルオロポリエーテル構造であり、

Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、及びＲ^{13}は、それぞれ独立して炭素数１～２０のアルキル基であり、Ｒ^{11}が複数存在する場合は複数のＲ^{11}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒ^{12}が複数存在する場合は複数のＲ^{12}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒ^{13}が複数存在する場合は複数のＲ^{13}がそれぞれ異なっていてもよく、

Ｅ^{1}、Ｅ^{2}、Ｅ^{3}、Ｅ^{4}、及びＥ^{5}は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子であり、Ｅ^{1}が複数存在する場合は複数のＥ^{1}がそれぞれ異な

っていてもよく、E^2が複数存在する場合は複数のE^2がそれぞれ異なっていてもよく、E^3が複数存在する場合は複数のE^3がそれぞれ異なっていてもよく、E^4が複数存在する場合は複数のE^4がそれぞれ異なっていてもよく、

G^1及びG^2は、それぞれ独立して、シロキサン結合を有する２～１０価のオルガノシロキサン基であり、

J^1、J^2、及びJ^3は、それぞれ独立して、加水分解性基又は－（CH_2）$_{e6}$－Ｓｉ（ＯＲ^{14}）$_3$であり、ｅ６は１～５であり、R^{14}はメチル基又はエチル基であり、J^1が複数存在する場合は複数のJ^1がそれぞれ異なっていてもよく、J^2が複数存在する場合は複数のJ^2がそれぞれ異なっていてもよく、J^3が複数存在する場合は複数のJ^3がそれぞれ異なっていてもよく、

L^1及びL^2は、それぞれ独立して、酸素原子、窒素原子、フッ素原子を含んでいてもよい炭素数１～１２の２価の連結基であり、L^1が複数存在する場合は複数のL^1がそれぞれ異なっていてもよく、L^2が複数存在する場合は複数のL^2がそれぞれ異なっていてもよく、

ｄ１１は、１～９であり、

ｄ１２は、０～９であり、

ａ１０及びａ１４は、それぞれ独立して０～１０であり、

ａ１１及びａ１５は、それぞれ独立して０又は１であり、

ａ１２及びａ１６は、それぞれ独立して０～９であり、

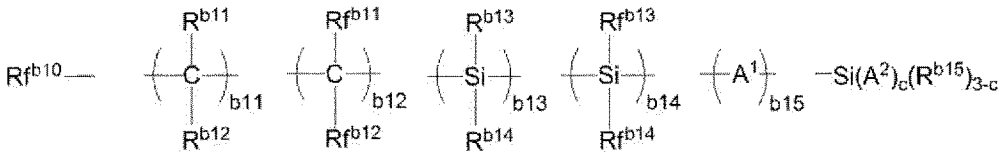
ａ１３は、０又は１であり、

ａ２１、ａ２２、及びａ２３は、それぞれ独立して０～２であり、

ｅ１、ｅ２、及びｅ３は、それぞれ独立して１～３である。

[請求項4] 前記第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）が、下記式（ｂ１）で表される化合物を含む請求項１～３のいずれかに記載の組成物。

[化2]



・・・(b1)

上記式（ｂ１）中、

Ｒｆ^{b10}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、

Ｒ^{b11}、Ｒ^{b12}、Ｒ^{b13}、Ｒ^{b14}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数が１～４のアルキル基であり、Ｒ^{b11}が複数存在する場合は複数のＲ^{b11}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒ^{b12}が複数存在する場合は複数のＲ^{b12}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒ^{b13}が複数存在する場合は複数のＲ^{b13}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒ^{b14}が複数存在する場合は複数のＲ^{b14}がそれぞれ異なっていてもよく、

Ｒｆ^{b11}、Ｒｆ^{b12}、Ｒｆ^{b13}、Ｒｆ^{b14}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、Ｒｆ^{b11}が複数存在する場合は複数のＲｆ^{b11}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒｆ^{b12}が複数存在する場合は複数のＲｆ^{b12}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒｆ^{b13}が複数存在する場合は複数のＲｆ^{b13}がそれぞれ異なっていてもよく、Ｒｆ^{b14}が複数存在する場合は複数のＲｆ^{b14}がそれぞれ異なっていてもよく、

Ｒ^{b15}は、炭素数が１～２０のアルキル基であり、Ｒ^{b15}が複数存在する場合は複数のＲ^{b15}がそれぞれ異なっていてもよく、

Ａ^{1}は、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ－、－ＮＲＣ（＝Ｏ）－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ－であり、前記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、Ａ^{1}が複数存在する場合は複数のＡ^{1}がそれぞれ異なっていてもよく、

Ａ^{2}は、加水分解性基であり、Ａ^{2}が複数存在する場合は複数のＡ^{2}が

それぞれ異なっていてもよく、

ｂ１１、ｂ１２、ｂ１３、ｂ１４、ｂ１５は、それぞれ独立して０以上１００以下の整数であり、

ｃは１以上３以下の整数であり、

Rf^{b10}－、－Ｓｉ（A^{2}）$_{c}$（R^{b15}）$_{3-c}$、ｂ１１個の－｛Ｃ（R^{b11}）（R^{b12}）｝－、ｂ１２個の－｛Ｃ（Rf^{b11}）（Rf^{b12}）｝－、ｂ１３個の－｛Ｓｉ（R^{b13}）（R^{b14}）｝－、ｂ１４個の－｛Ｓｉ（Rf^{b13}）（Rf^{b14}）｝－、ｂ１５個の－A^{1}－は、Rf^{b10}－、－Ｓｉ（A^{2}）$_{c}$（R^{b15}）$_{3-c}$が末端となり、ポリシロキサン構造を形成せず、パーフルオロポリエーテル構造を形成せず、かつ－Ｏ－が－Ｏ－乃至－Ｆと連結しない限り、任意の順で並んで結合する。

[請求項5] 前記金属の化合物が、ＡＩ化合物である請求項１～４のいずれかに記載の組成物。

[請求項6] 前記金属の化合物が、ＡＩ錯体である請求項５に記載の組成物。

[請求項7] 前記第１の有機ケイ素化合物（Ａ）及び第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）の合計に対する前記金属の化合物の比が０．６～５．０モル％である請求項１～６のいずれかに記載の組成物。

[請求項8] 前記第１の有機ケイ素化合物（Ａ）及び第２の有機ケイ素化合物（Ｂ）の合計に対する前記金属の化合物の比が０．１～２．０質量％である請求項１～７のいずれかに記載の組成物。

[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の組成物を硬化してなる膜を備える被覆体。

[請求項10] 前記組成物を常温で硬化させることを特徴とする、請求項９に記載の被覆体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/005417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L71/02(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)
Int.Cl. C08L71/02

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-141561 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 07 August 2014, claim 1, paragraphs [0088], [0091], table 1 (Family: none)	1, 2, 5-10 3, 4
X	JP 2005-266782 A (FUJIFILM CORPORATION) 29 September 2005, claim 1, paragraphs [0030], [0036], [0058], [0215], [0245], [0248] & US 2005/0181146 A1, claim 1, paragraphs [0047], [0053], [0086], [0345], [0346], [0408], [0409], [0414], [0415]	1-10

☐ 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
26.04.2018	15.05.2018

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００５４１７

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

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

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

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 A	JP 2014-141561 A (信越化学工業株式会社) 2014.08.07, 請求項１, [0088], [0091], [表１] (ファミリーなし)	1,2,5-10 3,4
X	JP 2005-266782 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.09.29, 請求項１, [0030], [0036], [0058], [0215], [0245], [0248] & US 2005/0181146 A1, claim1, [0047], [0053], [0086], [0345], [0346], [0408], [0409], [0414], [0415]	1-10

☐　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
２６．０４．２０１８	１５．０５．２０１８

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
楠　祐一郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７