

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年5月11日(11.05.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/077834 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 65/336 (2006.01) C08L 83/12 (2006.01)  
C08G 77/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/080399
- (22) 国際出願日: 2016年10月13日(13.10.2016)
- (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 2015-218122 2015年11月6日(06.11.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 片山 理佐(KATAYAMA Lisa); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 松田 高至(MATSUDA Takashi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 山根 祐治(YAMANE Yuji); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 酒匂 隆介(SAKOH Ryusuke); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

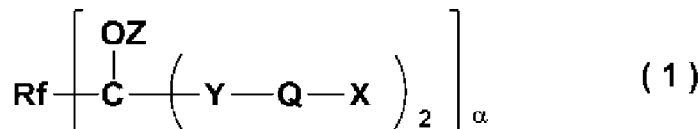
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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), ユーロパ (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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUOROPOLYETHER GROUP-CONTAINING POLYMER-MODIFIED ORGANIC SILICON COMPOUND, SURFACE TREATMENT AGENT, AND PRODUCT

(54) 発明の名称: フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物、表面処理剤及び物品



(57) Abstract: Provided are: a fluoropolyether group-containing polymer-modified organic silicon compound capable of forming a water- and oil-repellent layer exhibiting excellent wear resistance in a short time under mild conditions; a surface treatment agent containing said compound; and a product, the surface of which is treated using the treatment agent. Thus, a fluoropolyether group-containing polymer-modified organic silicon compound represented by general formula (1) [Rf represents a fluorooxyalkyl group- or fluorooxyalkylene group-containing polymer residue; Y represents a divalent hydrocarbon group; Q represents a divalent organosiloxane residue, a silalkylene group, or a silarylene group; X is a hydrogen atom, an alkyl group or a phenyl group; Z represents a hydrogen atom, a group represented by the formula -SiR<sub>3</sub> (R is an alkyl group or a phenyl group), or a group represented by the formula -W-Q'-X (W is a single bond or a divalent hydrocarbon group; and Q' is a divalent group having a structure selected from a siloxane bond, a silalkylene structure, and a silarylene structure); and α is 1 or 2].

(57) 要約: 温和な条件下、短時間においても耐摩耗性に優れた撥水撥油層を形成できるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物、及び該化合物を含む表面処理剤、並びに該処理剤で表面処理された物品を提供する。下記一般式(1) [Rfはフルオロオキシアルキル基又はフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基、Yは2価炭化水素基、Qは2価オルガノシロキサン残基、シラルキレン基又はシラルリーレン基、Xは水素原子、アルキル基又はフェニル基、Zは水素原子、下式 -SiR<sub>3</sub> (Rはアルキル基又はフェニル基。) で表される基、又は下式 -W-Q'-X (Wは単結合又は2価炭化水素基、Q'はシロキサン結合、シラルキレン構造及びシラルリーレン構造から選ばれる構造を有する2価の基。) で表される基、αは1又は2。] で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

WO 2017/077834 A1

## 明 細 書

発明の名称：

フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物、表面処理剤及び物品

### 技術分野

[0001] 本発明は、フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物、及び該有機ケイ素化合物を含む表面処理剤、並びに該表面処理剤で表面処理された物品に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、携帯電話のディスプレイをはじめ、画面のタッチパネル化が加速している。しかし、タッチパネルは画面がむき出しの状態であり、指や頬などが直接付着する機会が多く、皮脂等の汚れが付き易いことが問題となっている。そこで、外観や視認性をよくするためにディスプレイの表面に指紋を付きにくくする技術や、汚れを落とし易くする技術の要求が年々高まってきており、これらの要求に応えることのできる材料の開発が望まれている。特にタッチパネルディスプレイの表面は、指紋汚れが付着しやすいため、撥水撥油層を設けることが望まれている。しかし、従来の撥水撥油層は撥水撥油性が高く、汚れ拭き取り性に優れるが、使用中に防汚性能が劣化してしまうという問題点があった。また、塗工する方法によって、性能にばらつきが出たり、塗工する基材によって、密着性が劣ったりする場合があった。更に、これまでの表面処理剤は、ガラスに対して良好な表面特性を示すものは多くあったが、樹脂表面に対して、密着性や撥水撥油性、耐摩耗性等の表面特性を十分に示すものがなかった。

[0003] 一般に、フルオロポリエーテル基含有化合物は、その表面自由エネルギーが非常に小さいために、撥水撥油性、耐薬品性、潤滑性、離型性、防汚性などを有する。その性質を利用して、工業的には紙・繊維などの撥水撥油防汚剤、磁気記録媒体の滑剤、精密機器の防油剤、離型剤、化粧品、保護膜など

、幅広く利用されている。しかし、その性質は同時に他の基材に対する非粘着性、非密着性であることを意味しており、基材表面に塗布することはできても、その被膜を密着させることは困難であった。

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

[0005] そこで、フルオロポリエーテル基含有化合物に加水分解性シリル基を導入したフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランを用いることによって、基材表面に密着し易く、かつ基材表面に、撥水撥油性、耐薬品性、潤滑性、離型性、防汚性等を有する被膜を形成しうる組成物が開示されている（特許文献1～8：特開2003-238577号公報、特許第2860979号公報、特許第4672095号公報、特表2008-534696号公報、特表2008-537557号公報、特開2012-072272号公報、特開2012-157856号公報、特開2013-136833号公報）。

[0006] 上記フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランを含有する組成物で基材を表面処理する際、種々の塗工方法を用いて基材に対し被膜形成を行うが、塗工後、加水分解性シリル基を加水分解し、被膜を硬化する工程において、80℃や120℃などの高温条件や、加湿下の条件により加水分解反応が促進される。また、室温下でも空気中の水分と徐々に反応することで硬化被膜を形成できる。しかし、該硬化工程は高温加湿条件を必要とすることや、室温下で硬化する場合に時間がかかってしまうなど、製造上の律速（遅延要因）になり得る問題があった。更に、室温硬化などの温和な条件下にて短

時間で硬化した被膜（撥水撥油層）は、耐摩耗性、使用中に防汚性能が劣化してしまうという問題点があった。

[0007] 特許文献9（特開2008-144144号公報）では、コーティング組成物内に硬化触媒として含フッ素カルボン酸を添加して硬化を促進させることで温和な条件下、短時間で成膜を行っている。しかし、触媒量を低減すると耐摩耗性に劣り、触媒量を増加させると初期性能が低下する。また、極性基であるカルボキシル基が被膜最表面に出てしまう可能性も高く、その際は性能が低下してしまう。

[0008] また、特許文献10（特開2004-145283号公報）では、フルオロポリアルキレンエーテル基含有シランが提案されている。該フルオロポリアルキレンエーテル基含有シランで処理したレンズは、撥油性、指紋拭き取り性に優れているが、耐摩耗性が十分ではない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2003-238577号公報  
特許文献2：特許第2860979号公報  
特許文献3：特許第4672095号公報  
特許文献4：特表2008-534696号公報  
特許文献5：特表2008-537557号公報  
特許文献6：特開2012-072272号公報  
特許文献7：特開2012-157856号公報  
特許文献8：特開2013-136833号公報  
特許文献9：特開2008-144144号公報  
特許文献10：特開2004-145283号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、特に樹脂表面において、室温

などの温和な条件下、短時間においても耐摩耗性に優れた撥水撥油層を形成することができるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物、及び該有機ケイ素化合物を含む表面処理剤、並びに該表面処理剤で表面処理された物品を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を解決すべく鋭意検討した結果、後述する一般式

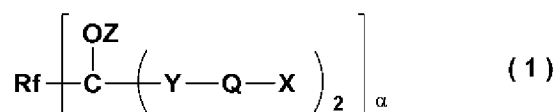
(1) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を用いた表面処理剤が、末端官能基を有さなくとも、室温などの温和な条件下、短時間でも耐摩耗性に優れた撥水撥油層を樹脂フィルムやプラスチックレンズなどの樹脂製品に対して形成し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

[0012] 従って、本発明は、下記フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物、表面処理剤及び物品を提供する。

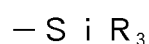
[1]

下記一般式(1)

[化1]

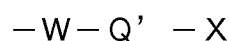


[式中、R f は1価のフルオロオキシアルキル基又は2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であり、Yは独立に2価の炭化水素基であり、Qは独立に2価の直鎖状もしくは環状オルガノシロキサン残基、シルアルキレン基又はシルアリーレン基であり、Xは独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基であり、Zは独立に水素原子、下記式



(式中、Rは独立に炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基である。)

で表される基、又は下記式



(式中、Xは上記と同じであり、Wは単結合又は2価の炭化水素基であり、

Q' はシロキサン結合、シルアルキレン構造及びシルアリーレン構造から選ばれる構造を有する2価の基である。)

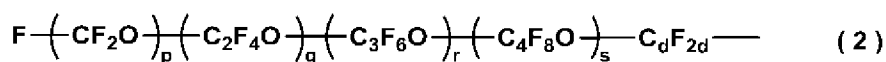
で表される基であり、 $\alpha$  は1又は2である。]

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

[2]

前記式(1)において、 $\alpha$  が1であり、R f 基が下記一般式(2)で表される基であることを特徴とする[1]記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

[化2]

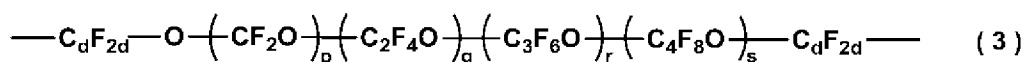


(式中、p、q、r、sはそれぞれ0～200の整数で、 $p+q+r+s=3\sim 200$ であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよく、dは1～3の整数であり、該単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。)

[3]

前記式(1)において、 $\alpha$  が2であり、R f 基が下記一般式(3)で表される基であることを特徴とする[1]記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

[化3]



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

[4]

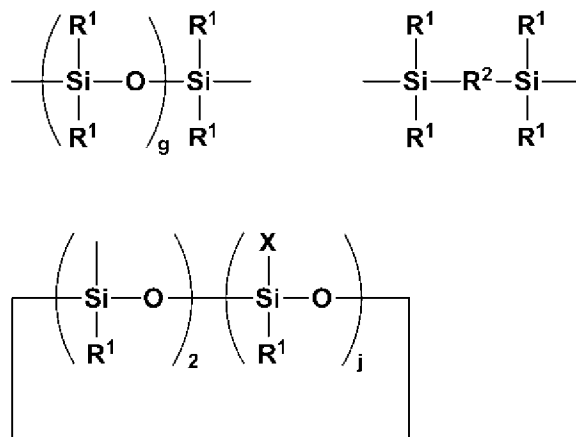
前記式(1)において、Yが、炭素数3～10のアルキレン基である[1]～[3]のいずれかに記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有

機ケイ素化合物。

〔５〕

前記式（１）において、Ｑが、下記式で示される基から選ばれる基である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

〔化４〕

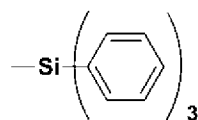
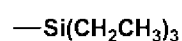


（式中、Ｑは上記と同じであり、 $\text{R}^1$ は独立に炭素数１～４のアルキル基又はフェニル基であり、 $\text{R}^2$ は炭素数１～４のアルキレン基又は炭素数６～１２のアリーレン基である。 $g$ は１～２０の整数であり、 $j$ は１～８の整数である。）

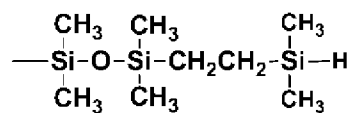
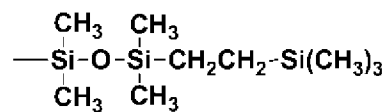
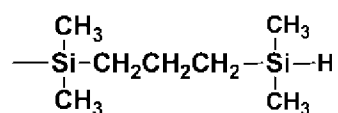
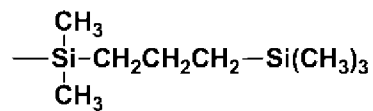
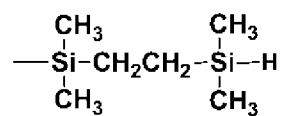
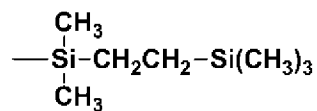
〔６〕

前記式（１）において、Ｚが、水素原子、及び下記に示す基より選ばれる基である〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

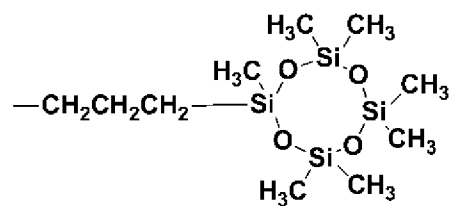
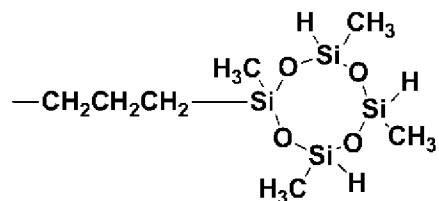
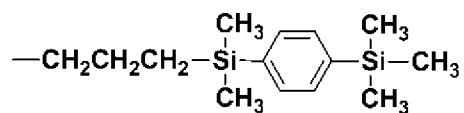
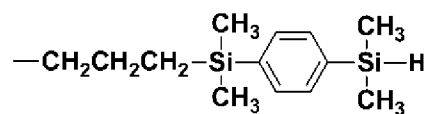
〔化５〕



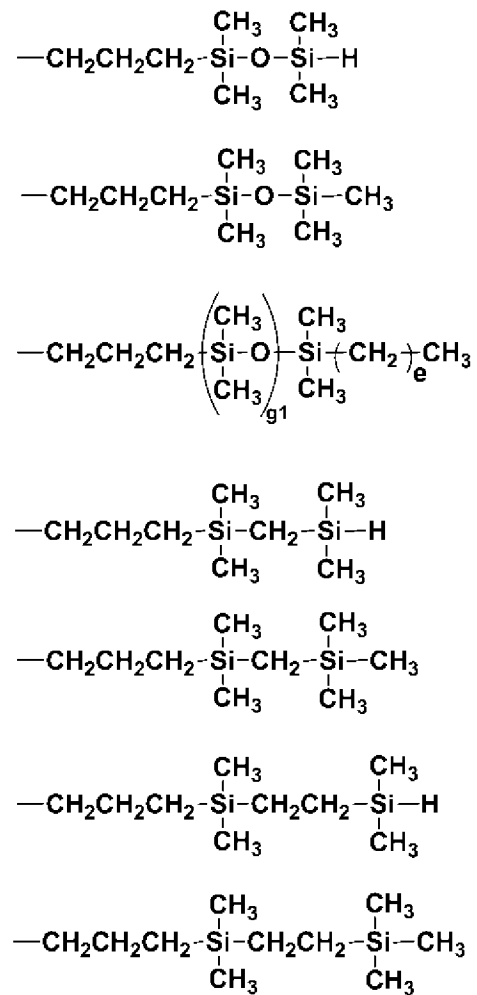
[化6]



[化7]



[化8]

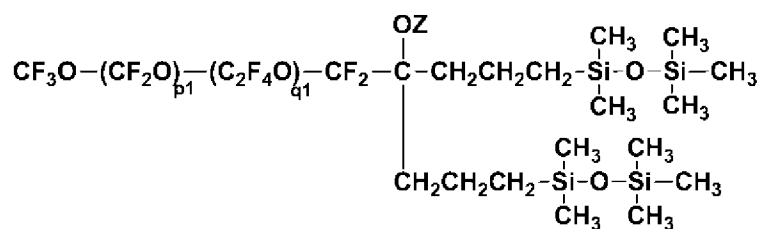
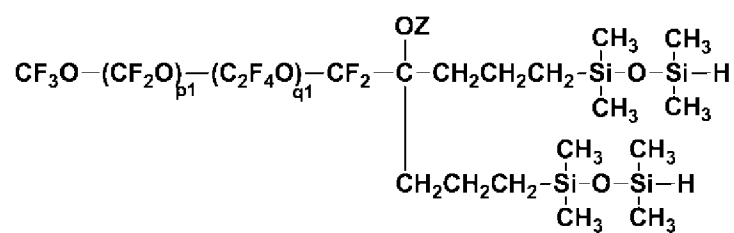
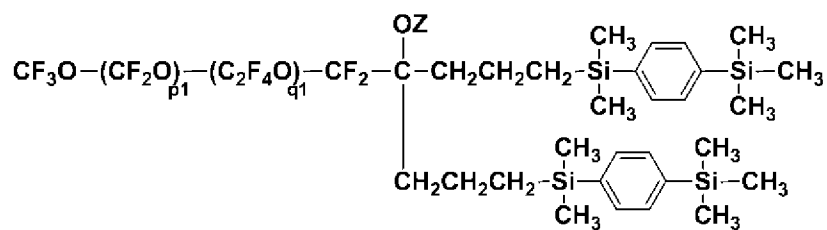
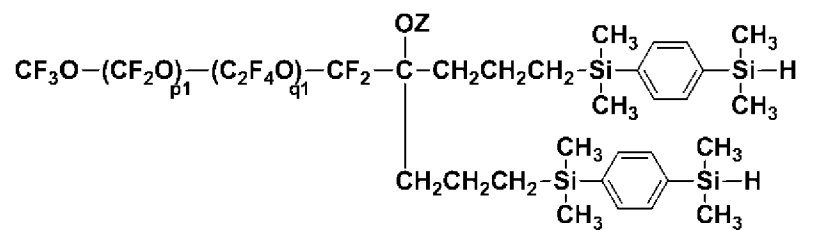


(式中、 $g$  1 は 2 ~ 20 の整数であり、 $e$  は 0 ~ 3 の整数である。)

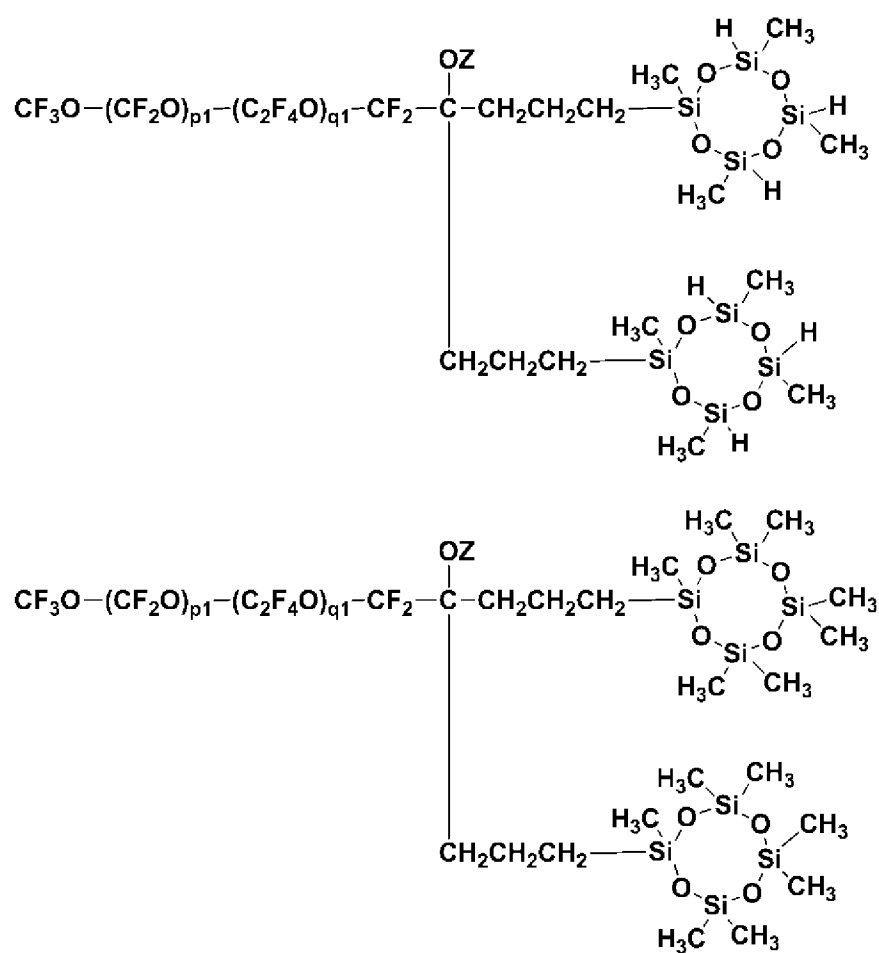
〔7〕

上記式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物が、下記式のいずれかで表されるものである〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

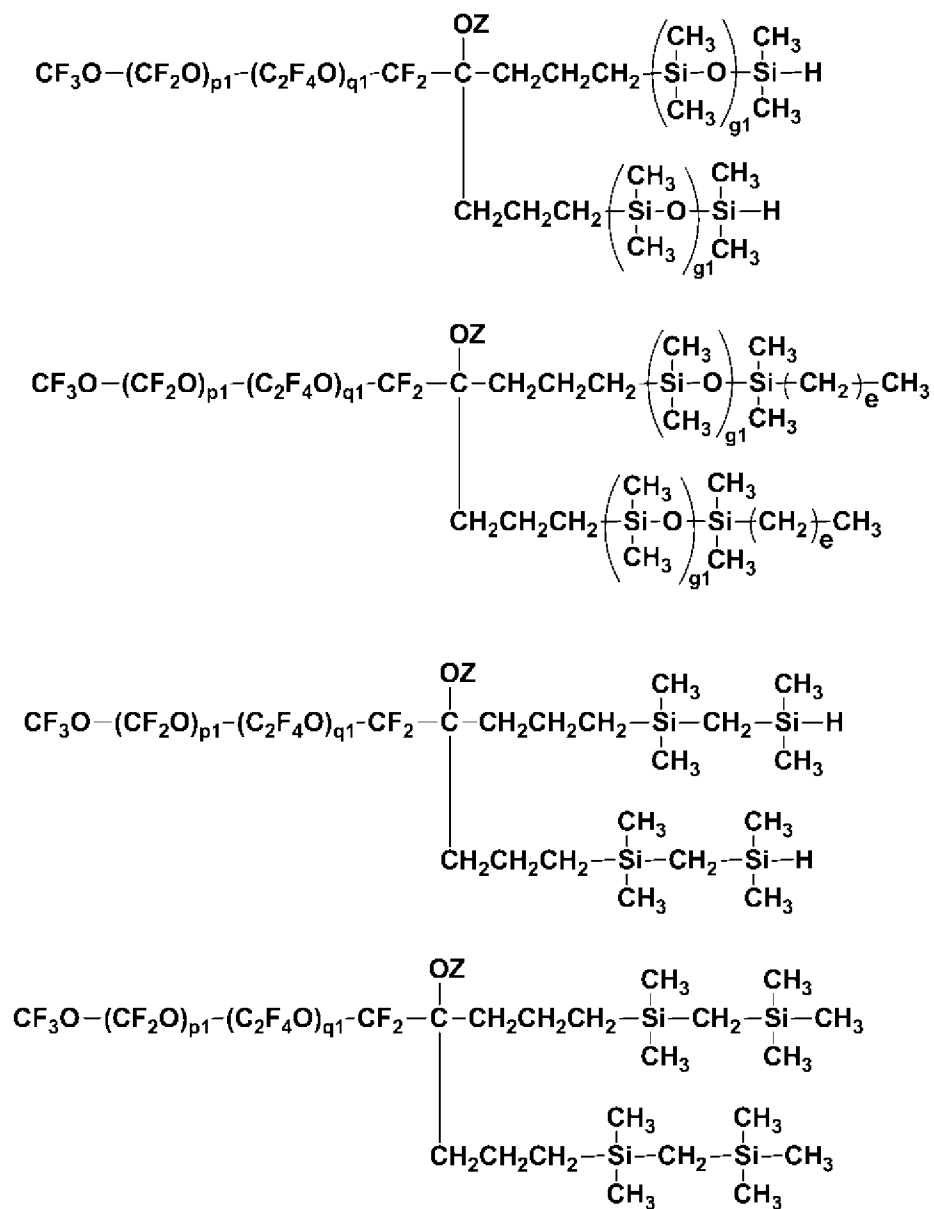
[化9]



[化10]

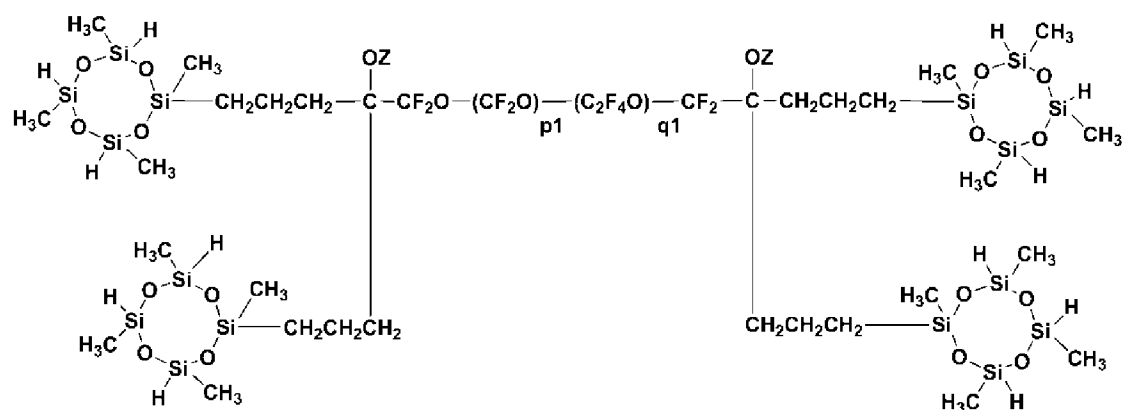


[化11]

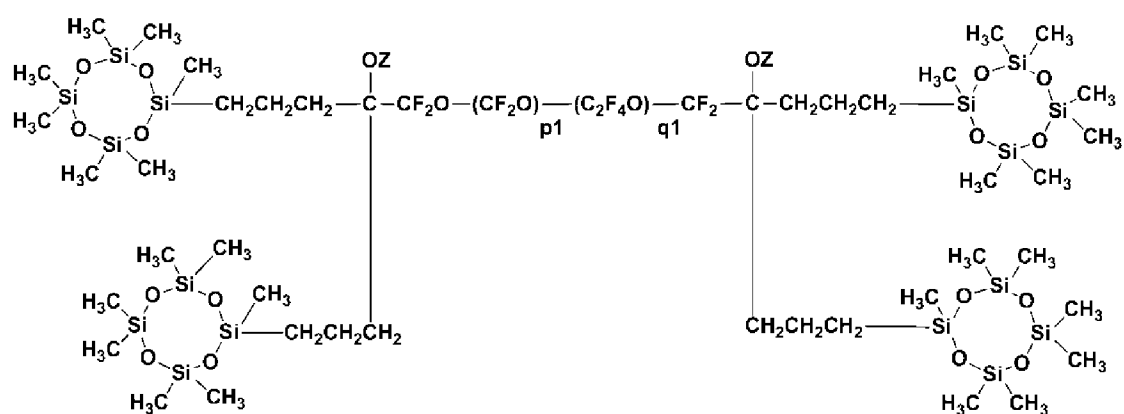




[化15]

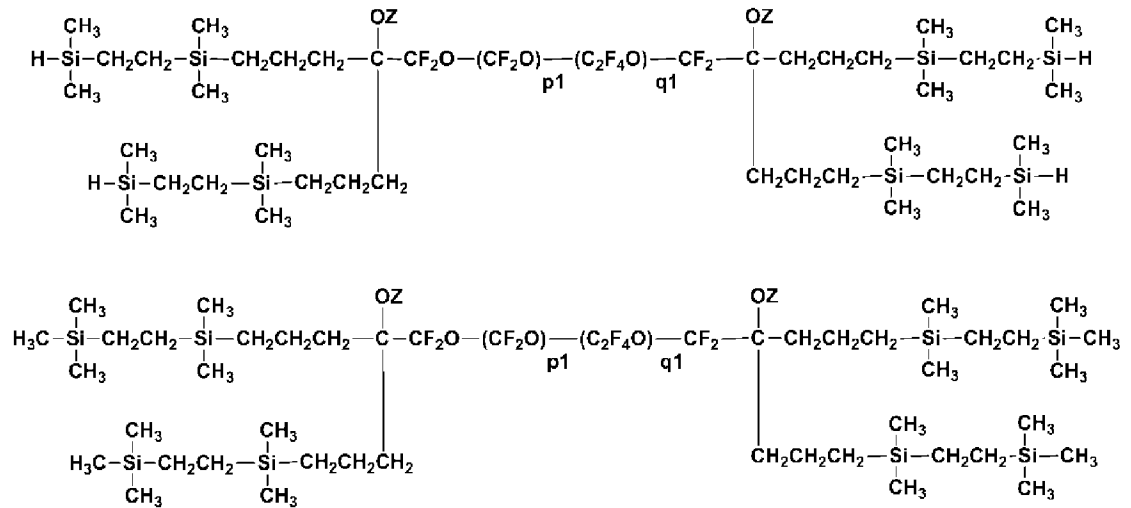


[化16]





[化19]



(式中、Zは上記と同じであり、p1は5～100の整数、q1は5～100の整数で、p1+q1は10～105の整数である。g1は2～20の整数であり、eは0～3の整数である。)

[8]

〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を含む表面処理剤。

[9]

表面処理剤が、更に下記一般式(4)

[化20]

**A-Rf'-A** (4)

(式中、Aは末端が-CF<sub>3</sub>基である1価のフッ素含有基であり、Rf'は2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基である。)

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーを含有することを特徴とする〔8〕に記載の表面処理剤。

[10]

〔9〕記載の表面処理剤で表面処理された物品。

## 発明の効果

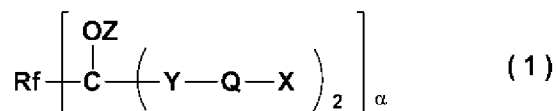
[0013] 本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を含

有する表面処理剤から形成される被膜は、撥水撥油性が高く、特に室温などの温和な条件下、短時間で形成される被膜は、耐摩耗性に優れる。本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を含有する表面処理剤は、特に樹脂表面に対して特異的な密着性を有するので、該表面処理剤で処理することによって、樹脂フィルムやメガネレンズのような樹脂製品に優れた撥水撥油性、低動摩擦性、耐摩耗性を短時間で容易に付与することができる。

### 発明を実施するための形態

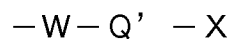
[0014] 本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物は、下記一般式（１）で表されるものである。

[化21]



[式中、R f は 1 価のフルオロオキシアルキル基又は 2 価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であり、Y は独立に 2 価の炭化水素基であり、Q は独立に 2 価の直鎖状もしくは環状オルガノシロキサン残基、シルアルキレン基又はシルアリーレン基であり、X は独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又はフェニル基であり、Z は独立に水素原子、下記式  
 $-\text{SiR}_3$

（式中、R は独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又はフェニル基である。）  
 で表される基、又は下記式

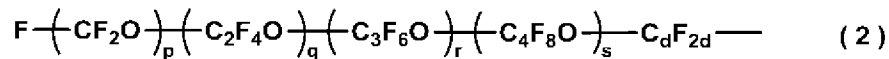


（式中、X は上記と同じであり、W は単結合又は 2 価の炭化水素基であり、Q' はシロキサン結合、シルアルキレン構造及びシルアリーレン構造から選ばれる構造を有する 2 価の基である。）

で表される基であり、 $\alpha$  は 1 又は 2 である。]

[0015] 上記式（１）において、 $\alpha$  が 1 の場合、R f としては、下記一般式（２）で表される 1 価のフルオロオキシアルキル基が好ましい。

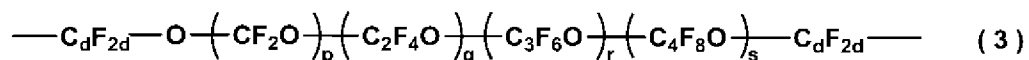
[化22]



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

[0016] 上記式(1)において、 $\alpha$ が2の場合、Rfとしては、下記一般式(3)で表される2価のフルオロオキシアルキレン基が好ましい。

[化23]



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

[0017] 上記式(2)、(3)において、p、q、r、sはそれぞれ0～200の整数、好ましくはpは5～100の整数、qは5～100の整数、rは0～100の整数、sは0～100の整数であり、 $p+q+r+s=3\sim 200$ 、好ましくは10～100であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよい。より好ましくは $p+q$ は10～105、特に15～60の整数であり、 $r=s=0$ である。 $p+q+r+s$ が上記上限値より小さければ密着性や被膜形成性が良好であり、上記下限値より大きければフルオロポリエーテル基の特徴を十分に発揮することができるので好ましい。

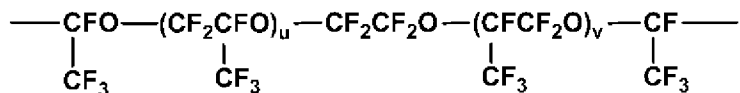
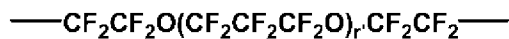
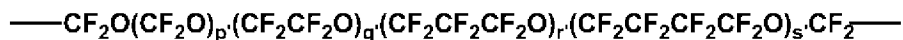
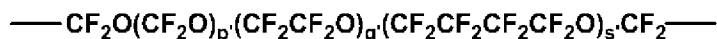
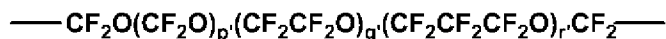
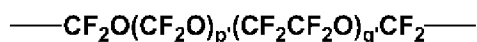
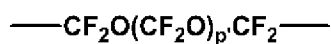
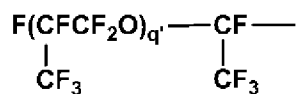
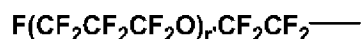
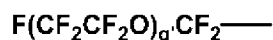
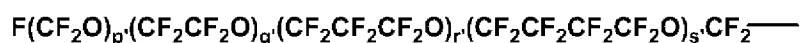
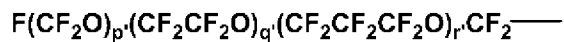
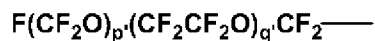
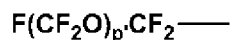
上記式(2)、(3)において、dは1～3の整数であり、好ましくは1又は2であり、該単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。

[0018] Rfとして、上記式(2)又は(3)で表される主鎖構造を有することによって、動摩擦係数の低い被膜を形成することができる。

また、主鎖にフルオロポリエーテル構造を有し、分子鎖の片末端にシロキサン結合、シルフェニレン結合又はシルアルキレン結合を含有する直鎖状ポリマー（ $\alpha$ が1で、R f が式（2）で表される1価のフルオロオキシアルキル基）は、両末端にシロキサン結合、シルフェニレン結合又はシルアルキレン結合を含有する直鎖状ポリマー（ $\alpha$ が2で、R f が式（3）で表される2価のフルオロオキシアルキレン基）と比較して、得られる被膜に優れた耐摩耗性を付与することができる。

[0019] R f として、具体的には、下記のを例示することができる。

[化24]



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

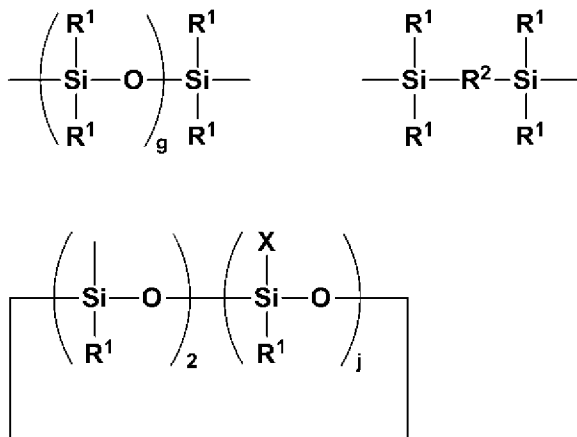
[0020] 上記式 (1) において、 $Y$  は独立に 2 価の炭化水素基であり、炭素数 3 ~ 10、特に炭素数 3 ~ 8 のプロピレン基 (トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基 (テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチ

レン基、オクタメチレン基等のアルキレン基であることが好ましく、特に好ましくはトリメチレン基である。

[0021] 上記式(1)において、Xは独立に水素原子、炭素数1～4のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基又はフェニル基であり、水素原子、メチル基が好ましい。

[0022] 上記式(1)において、Qは、独立に2価の直鎖状もしくは環状オルガノシロキサン残基、シルアルキレン基又はシルアリーレン基であり、下記式で示される基から選ばれる基であることが好ましい。

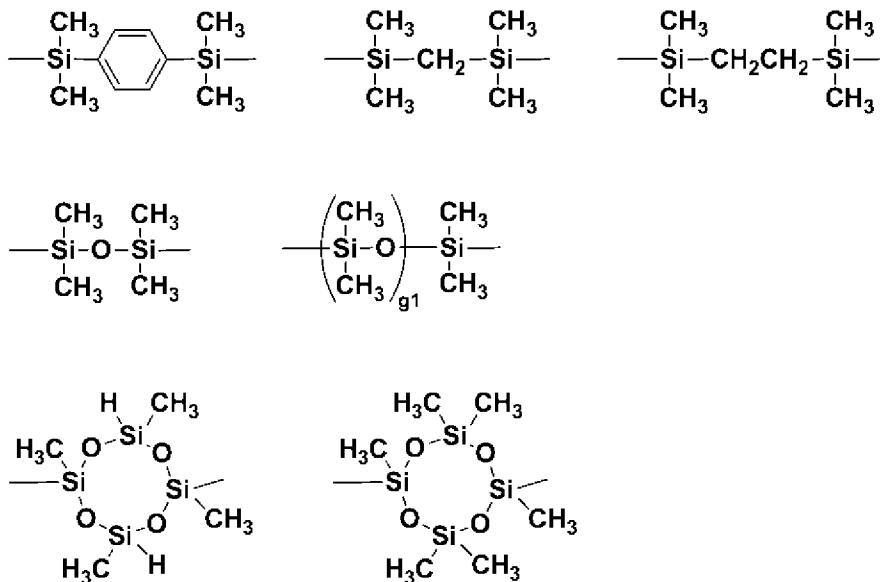
[化25]



(式中、Xは上記と同じであり、R<sup>1</sup>は独立に炭素数1～4のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基又はフェニル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基又は炭素数6～12のフェニレン基等のアリーレン基である。gは1～20、好ましくは1～10の整数であり、jは1～8、好ましくは1～3の整数である。)

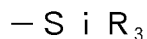
[0023] Qの具体例としては、例えば、下記の基が挙げられる。

[化26]



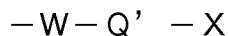
(式中、 $g_1$  は 2 ～ 20、好ましくは 2 ～ 10 の整数である。)

[0024] 上記式 (1) において、Z は独立に水素原子、下記式



(式中、R は独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又はフェニル基である。)

で表される基、又は下記式



(式中、X は上記と同じであり、W は単結合又は 2 価の炭化水素基であり、Q' はシロキサン結合、シルアルキレン構造及びシルアリーレン構造から選ばれる構造を有する 2 価の基である。)

で表される基である。

[0025]  $\text{—SiR}_3$  において、R は炭素数 1 ～ 4 のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、又はフェニル基であり、中でもメチル基、エチル基が好適である。

[0026] また、 $\text{—W—Q'—X}$  において、W は単結合又は 2 価の炭化水素基であり、2 価の炭化水素基としては、炭素数 2 ～ 10、特に炭素数 2 ～ 8 のエチレン基、プロピレン基 (トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基 (テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチ

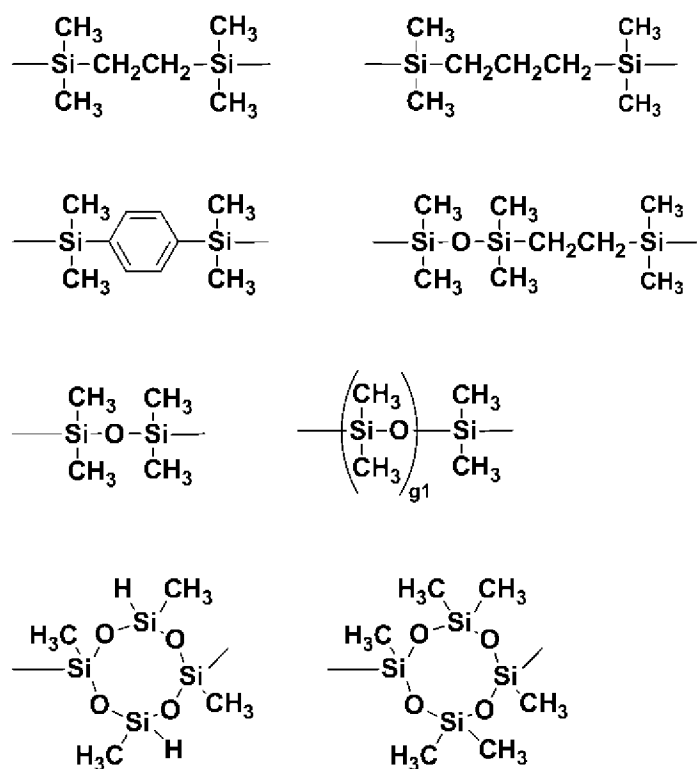
レン基等のアルキレン基が挙げられ、Wとしては、単結合又はトリメチレン基であることが好ましい。

Xは上記と同じであり、水素原子、メチル基が好ましい。

[0027] また、Q' はシロキサン結合、シルアルキレン構造及びシルアリーレン構造から選ばれる構造を有する2価の基であり、上記Qにおいて例示した2価の直鎖状もしくは環状オルガノシロキサン残基、シルアルキレン構造、シルアリーレン構造を有するものが好ましい。

Q' の具体例としては、例えば、下記の基が挙げられる。

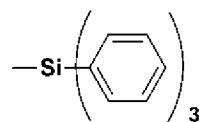
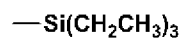
[化27]



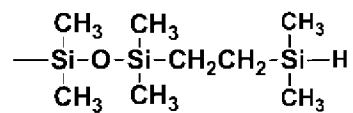
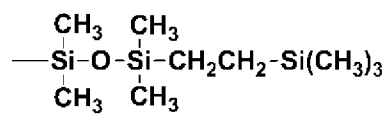
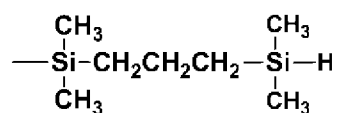
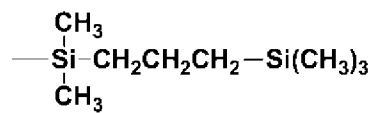
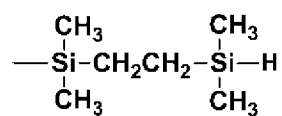
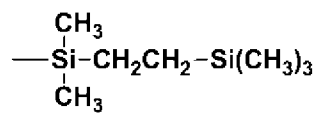
(式中、g 1 は上記と同じである。)

[0028] Zとして、具体的には、水素原子、及び下記に示すものを例示することができる。

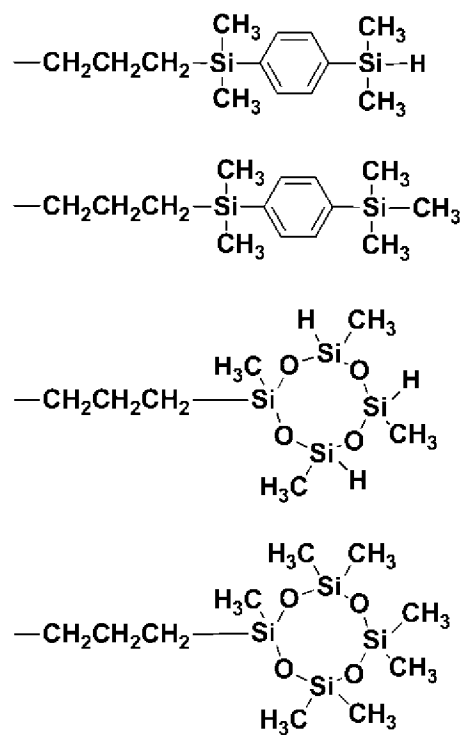
[化28]



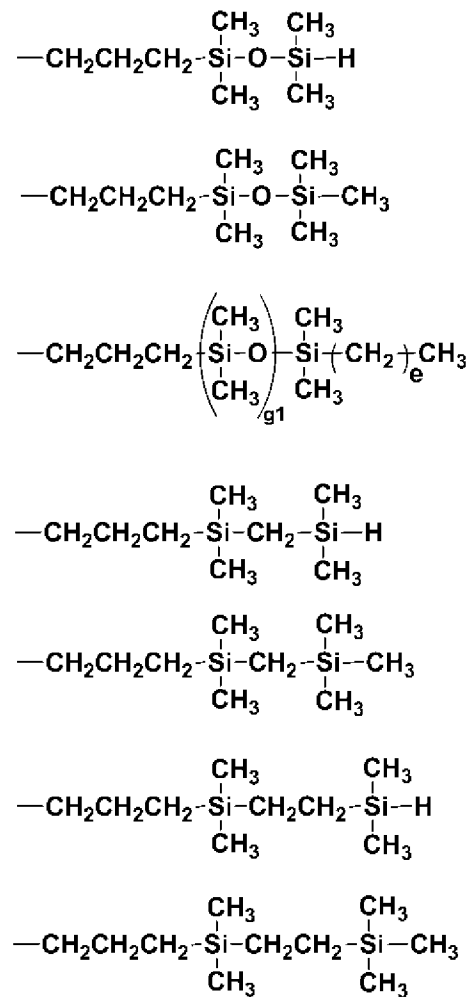
[化29]



[化30]



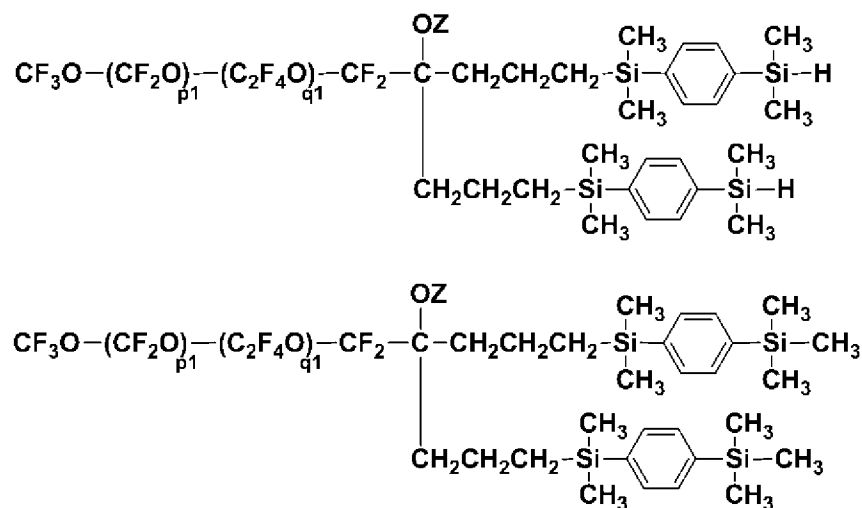
[化31]



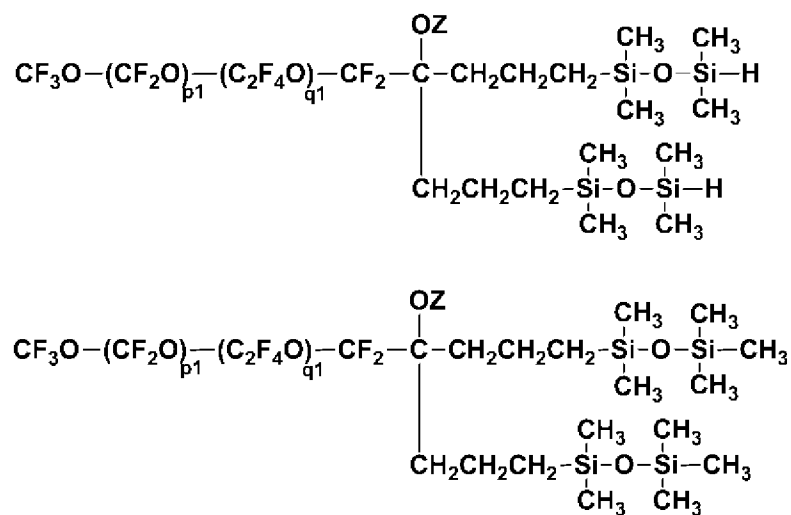
(式中、g 1 は上記と同じであり、e は 0 ～ 3 の整数である。)

[0029] 上記式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物としては、下記式で表されるものが例示できる。なお、各式において、フルオロオキシアルキル基又はフルオロオキシアルキレン基を構成する各繰り返し単位の繰り返し数(又は重合度)は、上記式(2)、(3)を満足する任意の数を取り得るものである。

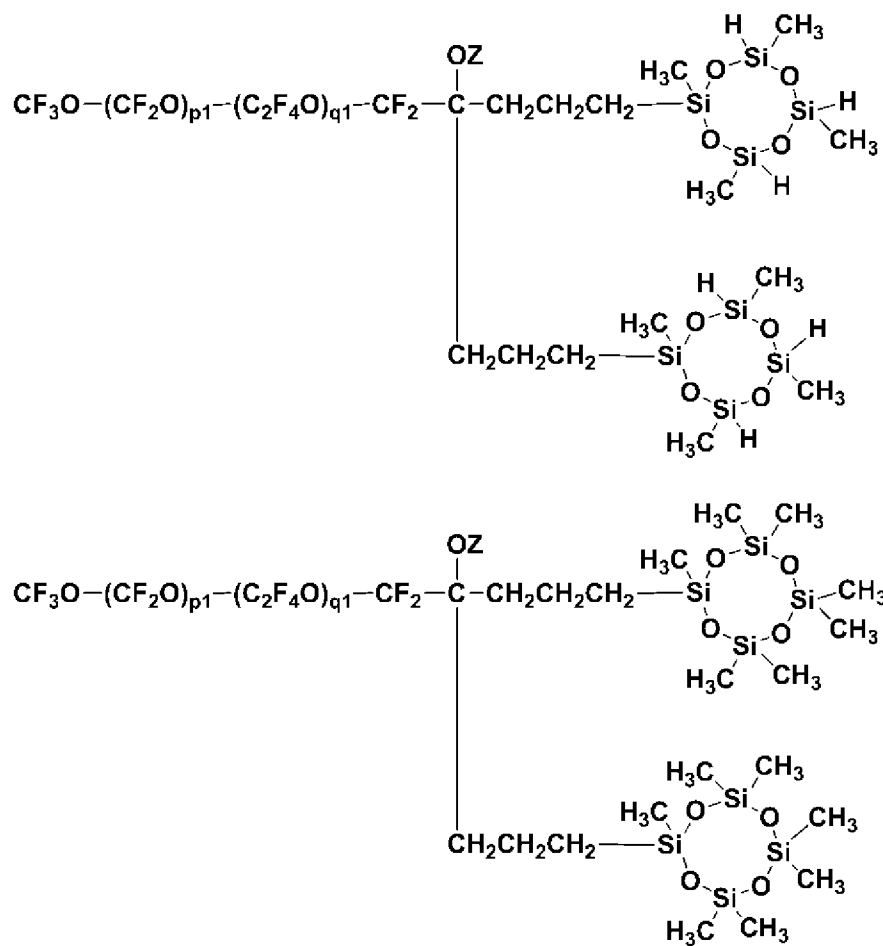
[化32]



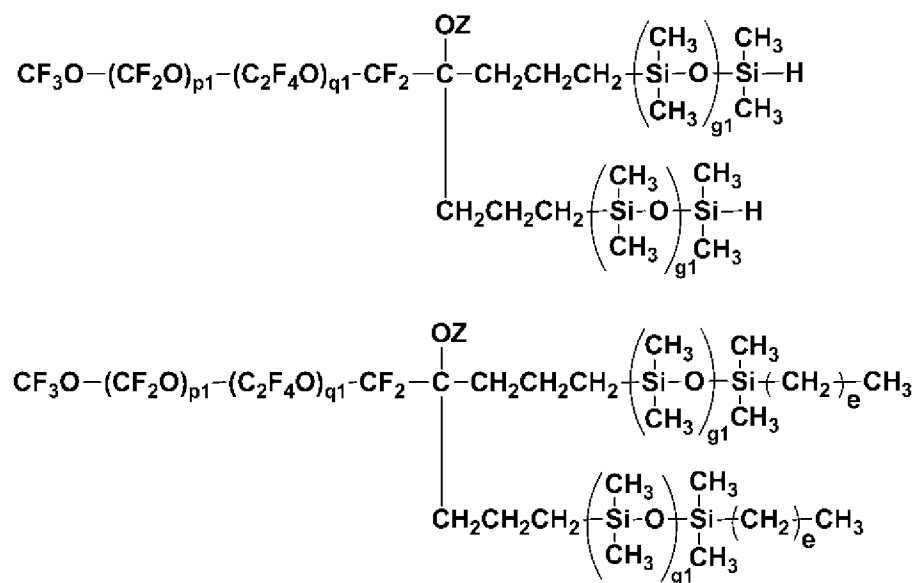
[化33]



[化34]



[化35]

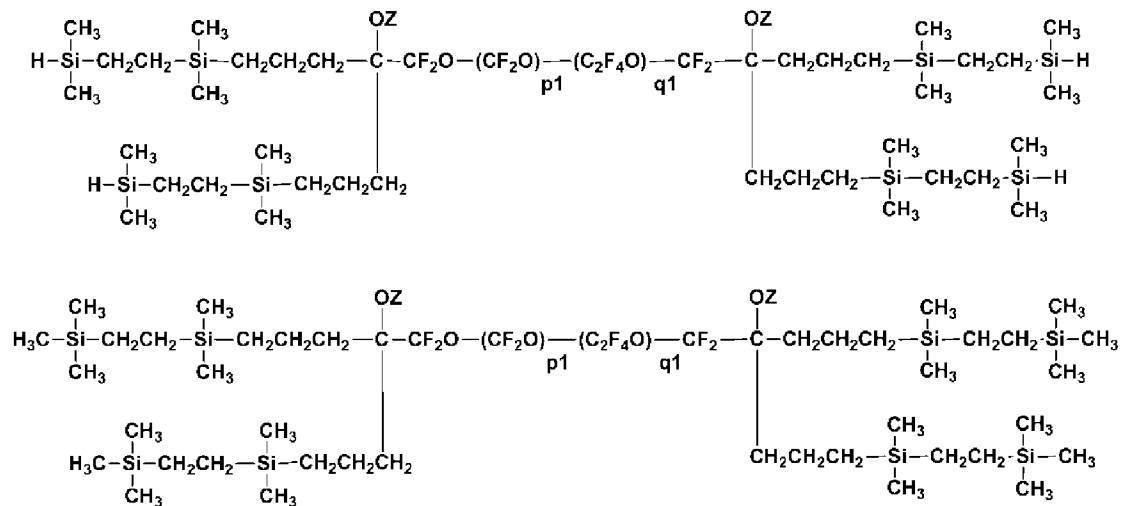








[化44]



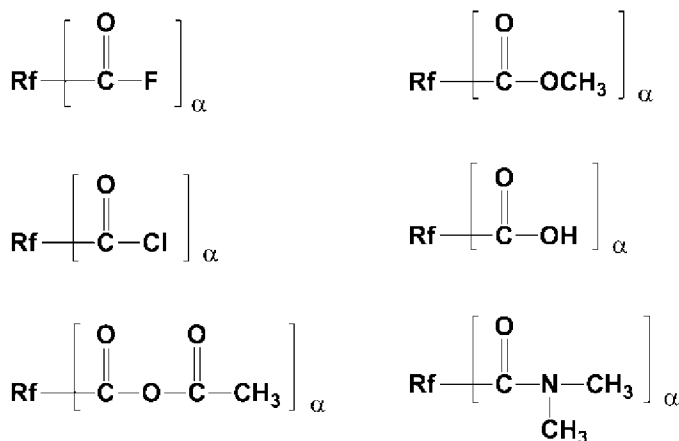
(式中、Z、g 1、e は上記と同じであり、p 1 は5～100の整数、q 1 は5～100の整数で、p 1 + q 1 は10～105の整数である。)

[0030] 上記式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物の調製方法としては、例えば、下記のような方法が挙げられる。

[0031] まず、分子鎖末端に酸フロライド基、酸ハライド基、酸無水物基、エステル基、カルボン酸基、アミド基などの反応性基を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、求核剤と、溶剤として例えば1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、テトラヒドロフランを混合して、0～80℃、好ましくは50～70℃、より好ましくは約60℃で、1～6時間、好ましくは3～5時間、より好ましくは約4時間熟成する。

[0032] ここで、分子鎖末端に反応性基を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、具体的には、下記に示すものが挙げられる。

[化45]



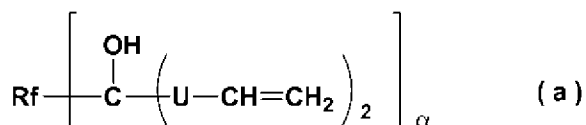
(式中、R f、 $\alpha$ は上記と同じである。)

[0033] また、求核剤としては、アリルマグネシウムハライド、3-ブテニルマグネシウムハライド、4-ペンテニルマグネシウムハライド、5-ヘキセニルマグネシウムハライドなどを用いることができる。また、対応するリチウム試薬を用いることも可能である。

求核剤の使用量は、上記分子鎖末端に反応性基を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性基1当量に対して、2～5当量、より好ましくは2.5～3.5当量、更に好ましくは約3当量用いることができる。

[0034] 続いて、反応を停止し、分液操作により水層とフッ素溶剤層を分離する。得られたフッ素溶剤層を更に有機溶剤で洗浄し、溶剤を留去することで、下記式(a)で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーが得られる。

[化46]



(式中、R f、 $\alpha$ は上記と同じである。Uは2価の炭化水素基である。)

[0035] 上記式(a)において、Uは2価の炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン

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

[0036] 次に、必要により、上記で得られた式（a）で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの水酸基の水素原子を他の基に置換する。

[0037] 水酸基の水素原子を $-SiR_3$ で示されるシリル基に置換する方法としては、例えば、式（a）で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとシリル化剤とを、アミン類やアルカリ金属系塩基などの塩基の存在下、必要によりフッ素系溶剤、有機溶剤などの溶剤を用い、0～80℃、好ましくは40～60℃、より好ましくは約50℃の温度で、1～24時間、好ましくは2～10時間、より好ましくは約3時間熟成する。

また、別法として、式（a）で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとヒドロシランとを、白金族金属系触媒やホウ素触媒などの脱水素触媒の存在下、フッ素系溶剤、有機溶剤などの溶剤を用いて0～60℃、好ましくは15～35℃、より好ましくは約25℃の温度で、10分～24時間、好ましくは30分～2時間、より好ましくは約1時間脱水素反応を行う。

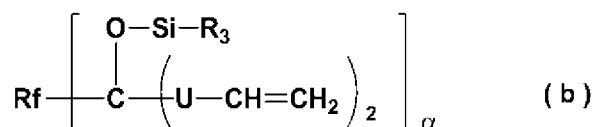
[0038] ここで、シリル化剤としては、例えば、シリルハライドやシリルトリフラートなどを用いることができ、具体的には、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、*tert*-ブチルジメチルクロリド、トリイソプロピルシリルクロリド、トリフェニルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、トリメチルシリルトリフラート、トリエチルシリルトリフラート、*tert*-ブチルジメチルトリフラート、トリイソプロピルシリルトリフラートなどが挙げられ、また、塩基を使用しない場合、ヘキサメチルジシラゼン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、

トリメチルシリルイミダゾールを用いてもよく、この使用量は、式（a）で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの水酸基 1 当量に対して、1～10 当量、より好ましくは 1～4 当量、更に好ましくは約 2 当量用いることができる。

また、ヒドロシランとしては、トリメチルシラン、トリエチルシラン、tert-ブチルジメチルシラン、トリイソプロピルシラン、トリフェニルシランなどが挙げられ、この使用量は、式（a）で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの水酸基 1 当量に対して、1～5 当量、より好ましくは 1.5～3 当量、更に好ましくは約 2 当量用いることができる。

[0039] 続いて、反応を停止し、分液操作により水層とフッ素溶剤層を分離する。得られたフッ素溶剤層を更に有機溶剤で洗浄し、溶剤を留去することで、下記式（b）で表される分子鎖末端にシリル基及びオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーが得られる。

[化47]

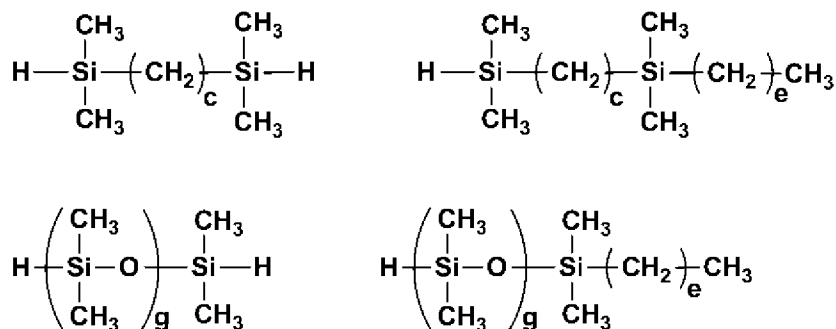


（式中、Rf、R、U、αは上記と同じである。）

[0040] また、水酸基の水素原子を－W－Q'－Xで示される基に置換する方法としては、例えば、式（a）で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとSiH基を有する有機ケイ素化合物とを、ホウ素触媒などの脱水素触媒の存在下、フッ素系溶剤、有機溶剤などの溶剤を用いて0～60℃、好ましくは15～35℃、より好ましくは約25℃の温度で、10分～24時間、好ましくは30分～2時間、より好ましくは約1時間脱水素反応を行う。

[0041] ここで、SiH基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば下記に示すものが例示できる。

[化48]

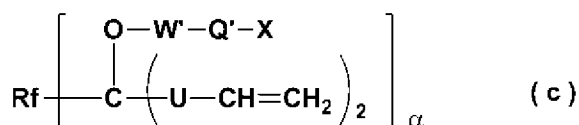


(式中、g、eは上記と同じであり、cは1～4の整数である。)

[0042] この使用量は、式(a)で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの水酸基1当量に対して、1～10当量、より好ましくは1.2～5当量用いることができる。

[0043] 続いて、反応を停止し、分液操作により水層とフッ素溶剤層を分離する。得られたフッ素溶剤層を更に有機溶剤で洗浄し、溶剤を留去することで、下記式(c)で表される、分子鎖末端にオレフィン部位を有し、水酸基の部分が有機ケイ素化合物基に置換されたフルオロオキシアルキル基含有ポリマーが得られる。

[化49]



(式中、Rf、Q'、X、U、αは上記と同じであり、W'は単結合である。)

[0044] 更に、水酸基の水素原子を-W-Q'-Xで示される基に置換する方法の別法として、まず、水酸基の水素原子を末端不飽和基に置換し、その後、該末端不飽和基(オレフィン部位)を他のオレフィン部位と共にSiH基を有する有機ケイ素化合物と反応させる方法が挙げられる。

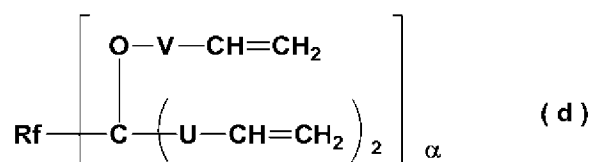
水酸基の水素原子を末端不飽和基に置換する方法としては、例えば、式(a)で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとオレフィン導入剤とを、アミン類やアルカリ金

属系塩基などの塩基の存在下、必要によりテトラブチルアンモニウムハライド、アルカリ金属系ハライドなどの反応性を向上させる添加剤や、フッ素系溶剤、有機溶剤などの溶剤を用い、0～90℃、好ましくは60～80℃、より好ましくは約70℃の温度で、1～25時間、好ましくは3～10時間、より好ましくは約6時間熟成する。

[0045] ここで、オレフィン導入剤としては、例えば、アリルハライドなどを用いることができ、具体的には、アリルクロリド、アリルブロミド、アリルヨード、4-クロロ-1-ブテン、4-ブロモ-1-ブテン、4-ヨード-1-ブテン、5-クロロ-1-ペンテン、5-ブロモ-1-ペンテン、5-ヨード-1-ペンテンなどが挙げられ、この使用量は、式(a)で表される分子鎖末端に水酸基及びオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの水酸基1当量に対して、1～10当量、より好ましくは2.5～6当量、更に好ましくは約5当量用いることができる。

[0046] 続いて、反応を停止し、分液操作により水層とフッ素溶剤層を分離する。得られたフッ素溶剤層を更に有機溶剤で洗浄し、溶剤を留去することで、下記式(d)で表される分子鎖末端にオレフィン部位を有するフルオロオキシアルキル基含有ポリマーが得られる。

[化50]



(式中、Rf、U、αは上記と同じである。Vは単結合又は2価の炭化水素基である。)

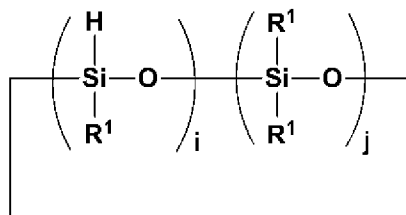
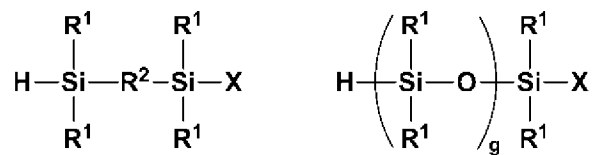
[0047] 上記式(d)において、Vは単結合、又は2価の炭化水素基であり、2価の炭化水素基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基、フェニレン基等の炭素数6～8のアリーレン基を含む

アルキレン基（例えば、炭素数 7～8 のアルキレン・アリーレン基等）などが挙げられる。V として、好ましくはメチレン基である。

[0048] 次いで、上記で得られた式 (a)～(d) で表される分子鎖末端にオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーのいずれかと、分子中に Si-H 基を有する有機ケイ素化合物とをヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40～120℃、好ましくは 60～100℃、より好ましくは約 80℃ の温度で、1～72 時間、好ましくは 20～36 時間、より好ましくは約 24 時間熟成させる。

[0049] ここで、分子中に Si-H 基を有する有機ケイ素化合物としては、下記式で表される化合物が好ましい。

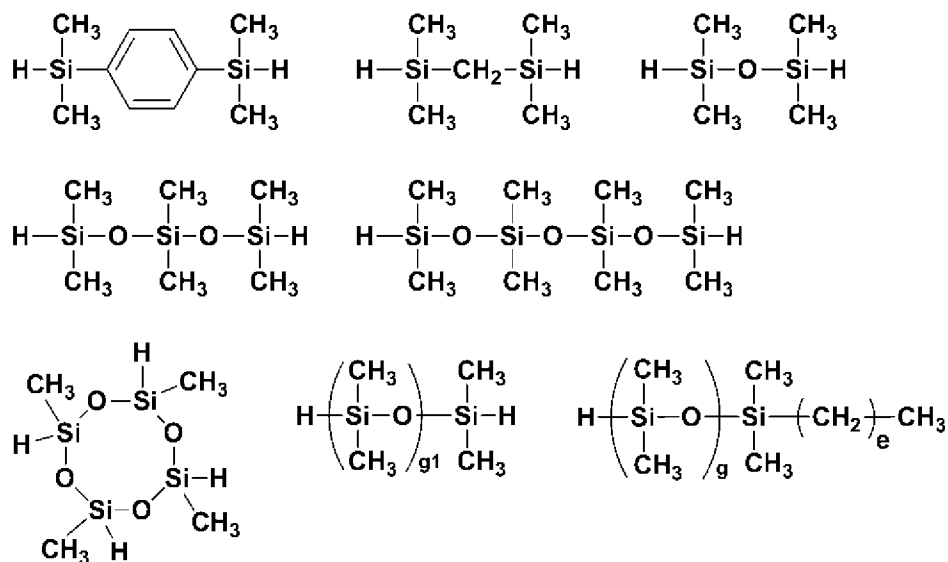
[化 51]



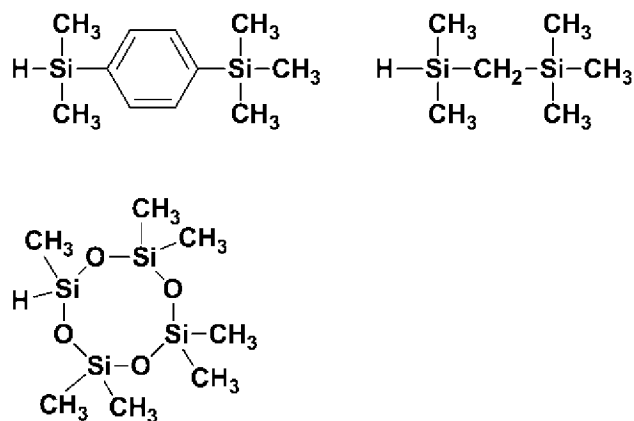
（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、g、j は上記と同じであり、i は 1～6、好ましくは 1～4 の整数で、i + j は 3～10、好ましくは 3～5 の整数である。）

[0050] このような分子中に Si-H 基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、下記に示すものなどが挙げられる。

[化52]



[化53]



(式中、g、g 1、e は上記と同じである。)

[0051] 分子中に Si-H 基を有する有機ケイ素化合物の使用量は、上記式 (a) ~ (d) で表される分子鎖末端にオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの末端不飽和基 1 当量に対して、5 ~ 20 当量、より好ましくは 7.5 ~ 12.5 当量、更に好ましくは約 10 当量用いることができる。

[0052] その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、上記式 (1) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を得ることができる。なお、上述した反応は、単独で行うことも、連続的に行うことも可能である。

[0053] 本発明の表面処理剤は、上記式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を含有する。

[0054] 本発明の表面処理剤には、更に下記一般式（４）

[化54]



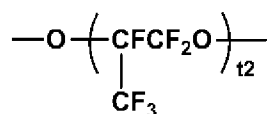
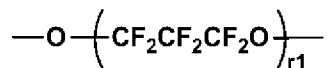
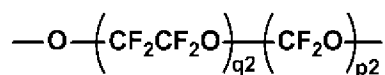
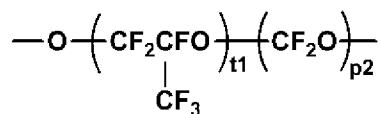
（式中、Aはフッ素原子又は末端が $-\text{CF}_3$ 基である１価のフッ素含有基であり、Rf'は２価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基である。）

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー（以下、無官能性ポリマーと称す）を含有してもよい。

[0055] 上記式（４）において、Aはフッ素原子又は末端が $-\text{CF}_3$ 基である１価のフッ素含有基であり、好ましくはフッ素原子、炭素数１～６の直鎖状パーフルオロアルキル基であり、中でも $-\text{F}$ 基、 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基が好ましい。

また、Rf'は２価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であり、Rf'としては下記に示すものが好ましい。

[化55]

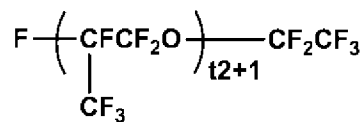
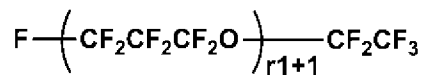
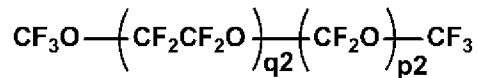
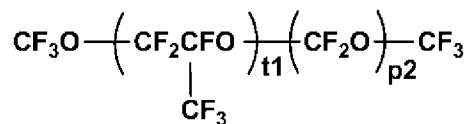


（式中、p2は５～２００、好ましくは１０～１００の整数、q2は５～２００、好ましくは１０～１００の整数、r1は１０～２００、好ましくは２

0～100の整数、 $t_1$ は5～200、好ましくは10～100の整数、 $t_2$ は10～200、好ましくは20～100の整数で、 $t_1 + p_2$ は10～205、好ましくは20～110の整数、 $q_2 + p_2$ は10～205、好ましくは20～110の整数である。)

[0056] 式(4)で表される無官能性ポリマーとしては、下記のものが挙げられる。

[化56]



(式中、 $p_2$ 、 $q_2$ 、 $r_1$ 、 $t_1$ 、 $t_2$ は上記と同じである。)

[0057] 式(4)で表される無官能性ポリマーを配合する場合の使用量は特に限定されないが、式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物の質量に対して0.1～60質量%、特に10～40質量%の範囲が好ましく、多すぎると、密着性の問題が生じる場合がある。

[0058] 該表面処理剤は、適当な溶剤を含んでよい。このような溶剤としては、フッ素変性脂肪族炭化水素系溶剤（パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタンなど）、フッ素変性芳香族炭化水素系溶剤（*m*-キシレンヘキサフルオリド（1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）、ベンゾトリフルオリドなど）、フッ素変性エーテル系溶剤（メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）など）、フッ素変性アルキルアミン系溶剤（パーフルオ

ロトリブチルアミン、パーフルオロトリペンチルアミンなど）、炭化水素系溶剤（石油ベンジン、ミネラルスピリッツ、トルエン、キシレンなど）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）を例示することができる。これらの中では、溶解性、濡れ性などの点で、フッ素変性された溶剤が望ましく、特に、*m*-キシレンヘキサフルオライド、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）、パーフルオロトリブチルアミン、エチルパーフルオロブチルエーテルが好ましい。

上記溶剤はその2種以上を混合してもよいが、フルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を均一に溶解させることが好ましい。なお、溶剤に溶解させるフルオロオキシアルキレン基含有ポリマーの最適濃度は、処理方法により異なるが、表面処理剤中0.01～40質量%、特に0.05～25質量%であることが好ましい。

[0059] 本発明の表面処理剤は、樹脂フィルムやメガネレンズのような樹脂製品に表面処理する。ここで、樹脂製品としては、熱可塑性樹脂からなるものが好ましく、具体的には、ハードコート処理された熱可塑性樹脂フィルム（ハードコートフィルム）、鉛筆硬度4H以上でありハードコートを施されていない熱可塑性樹脂フィルム（高硬度樹脂フィルム）又は反射防止層を備えた熱可塑性樹脂フィルム（反射防止フィルム）などが好ましく用いられる。

また、本発明においては、上記樹脂製品を予めSiO<sub>2</sub>処理したものをを用いることが好ましい。ここで、SiO<sub>2</sub>処理は、スパッタ法によりSiO<sub>2</sub>処理されたものが、上記樹脂製品と処理剤との密着性を向上させるという点から好ましい。

[0060] 本発明の表面処理剤は、刷毛塗り、ディッピング、スプレー、蒸着処理など公知の方法で基材上に施与することができる。蒸着処理時の加熱方法は、抵抗加熱方式でも、電子ビーム加熱方式のどちらでもよく、特に限定されるものではない。また、後処理条件は、後処理方法によって異なるが、例えば、蒸着処理やスプレー塗工で施与した場合は、基材としてSiO<sub>2</sub>処理された樹脂フィルムを使用した場合、室温（25℃）から200℃の範囲で5分～

24時間、特に10分～12時間とすることができ、加湿下で後処理してもよい。特に本発明においては、室温であっても10分～24時間、特に30分～12時間で十分である。また、被膜の膜厚は、基材の種類により適宜選定されるが、通常0.1～100nm、特に1～25nmである。

[0061] 本発明の上記表面処理剤で処理される樹脂製品としては、カーナビゲーション、携帯電話、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、PDA、ポータブルオーディオプレーヤー、カーオーディオ、ゲーム機器、メガネレンズ、カメラレンズ、レンズフィルター、サングラス、胃カメラ等の医療用器械、複写機、PC、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、タッチパネルディスプレイ、保護フィルム、ハードコートフィルム、高硬度樹脂、反射防止フィルム、ウェアラブル端末などの製品の部品や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、石英基板などが好ましい。

[0062] 本発明の樹脂製品に表面処理する表面処理剤は、前記物品に室温などの温和な条件下、短時間であっても被膜を形成することができ、該被膜は優れた撥水撥油性や耐久性を示すため、特にメガネレンズ、タッチパネルディスプレイ、ハードコートフィルム、高硬度樹脂、反射防止フィルム、ウェアラブル端末などの撥水撥油層として有用である。ここで、高硬度樹脂とは、例えば、ガラス代替フィルムとしてPRされている、新日鐵化学社製 商品名シルプラスや、グンゼ社製 商品名HDフィルム等の鉛筆硬度4H以上の樹脂を成形した製品を指し、特には該樹脂を成形した樹脂フィルムを指すが、特に上記の製品に制限されるものではない。

## 実施例

[0063] 以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。

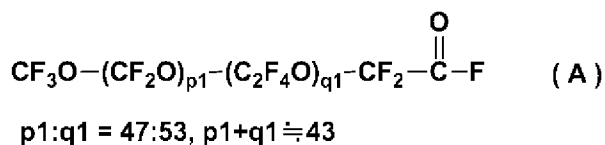
実施例及び比較例は、下記合成例により得られる化合物を使用した。

[0064] [合成例1] 化合物1の合成

反応容器に、テトラヒドロフラン150g、1,3-ビス(トリフルオロ

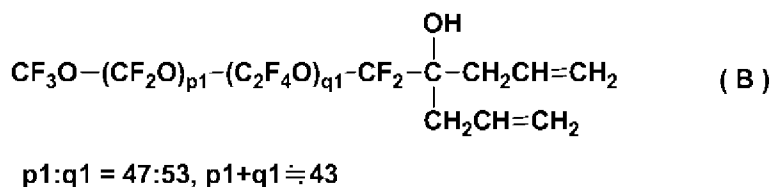
メチル) ベンゼン 300 g を混合し、0.7 M のアリルマグネシウムブロミド 160 ml を滴下した。続いて、下記式 (A)

[化57]



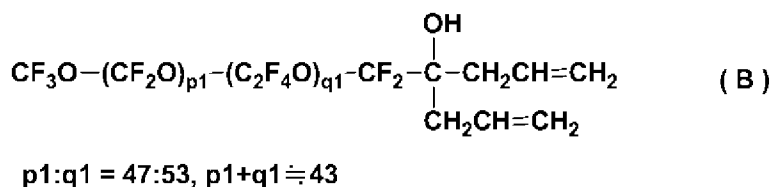
で表される化合物 300 g ( $4.8 \times 10^{-2} \text{mol}$ ) をゆっくりと滴下した後、60℃で4時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、1.2 M 塩酸水溶液 300 g 中へ溶液を滴下し、反応を停止させた。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (B) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 292 g を得た。

[化58]



[0065] 反応容器に、下記式 (B)

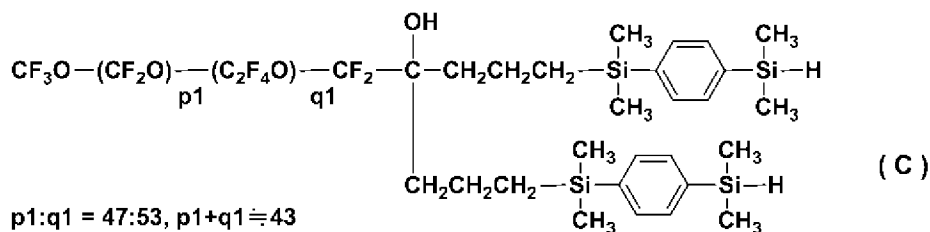
[化59]



で表される化合物 80 g ( $1.0 \times 10^{-2} \text{mol}$ ) を入れ、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 80 g に溶解させ、塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$  (Pt 単体として  $2.1 \times 10^{-6} \text{mol}$  を含有) と、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン 37 g ( $1.9 \times 10^{-1} \text{mol}$ ) を混合して、80℃で7時間熟成し、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (C) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポ

リマー（化合物 1） 70 g を得た。

[化60]



$^1\text{H}-\text{NMR}$

$\delta 0-0.2$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) 24 H

$\delta 0.4-0.6$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ) 4 H

$\delta 1.3-1.6$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ) 4 H

$\delta 1.6-1.9$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ) 4 H

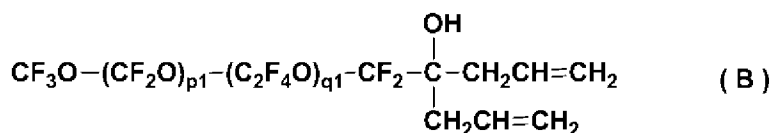
$\delta 3.6-4.2$  ( $-\text{SiH}$ ) 2 H

$\delta 6.6-7.1$  ( $-\text{C}_6\text{H}_4$ ) 8 H

[0066] [合成例 2] 化合物 2 の合成

反応容器に、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン 100 g、D  
BU（ジアザビスクロウンデセン）8.2 g ( $5.4 \times 10^{-2} \text{mol}$ )、下記  
式 (B)

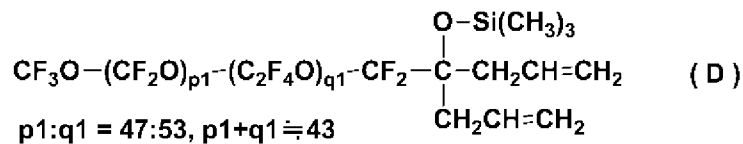
[化61]



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

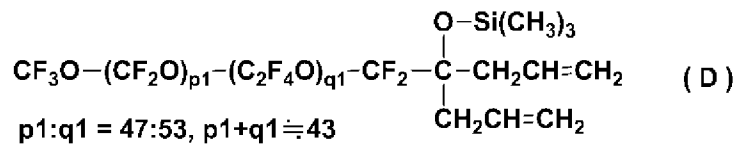
で表される化合物 100 g ( $2.7 \times 10^{-2} \text{mol}$ ) を混合した後、トリメチ  
ルクロロシラン 5.8 g ( $5.4 \times 10^{-2} \text{mol}$ ) を滴下した。続いて、50  
℃で3時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。  
分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、メタノールで洗浄  
した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤  
を留去することで、下記式 (D) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポ  
リマー 90 g を得た。

[化62]

 $^1\text{H}-\text{NMR}$  $\delta 0-0.2$  ( $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ) 9 H $\delta 2.4-2.6$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 4 H $\delta 5.0-5.2$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 4 H $\delta 5.7-5.9$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) 2 H

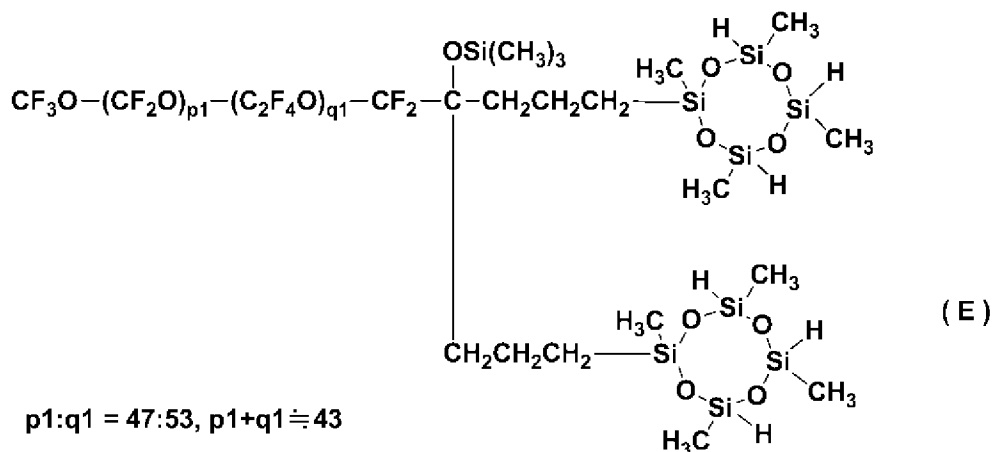
[0067] 反応容器に、下記式 (D)

[化63]

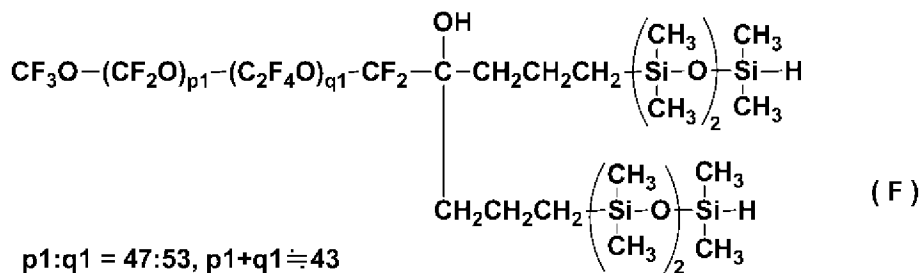


で表される化合物 50 g ( $1.4 \times 10^{-2} \text{mol}$ ) を入れ、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 50 g に溶解させ、塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $1.5 \times 10^{-1} \text{g}$  (Pt 単体として  $4.0 \times 10^{-6} \text{mol}$  を含有) と、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 33 g ( $1.3 \times 10^{-1} \text{mol}$ ) を混合して、80℃で19時間熟成し、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (E) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー (化合物 2) 56 g を得た。

[化64]



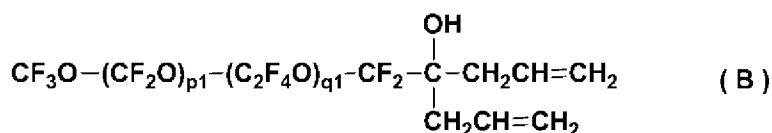
[化66]

 $^1\text{H}-\text{NMR}$  $\delta 0-0.2$  ( $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ) 36H $\delta 0.3-0.6$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ) 4H $\delta 1.3-1.8$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ) 8H $\delta 3.3-3.6$  ( $-\text{SiH}$ ) 2H

[0069] [合成例4] 化合物4の合成

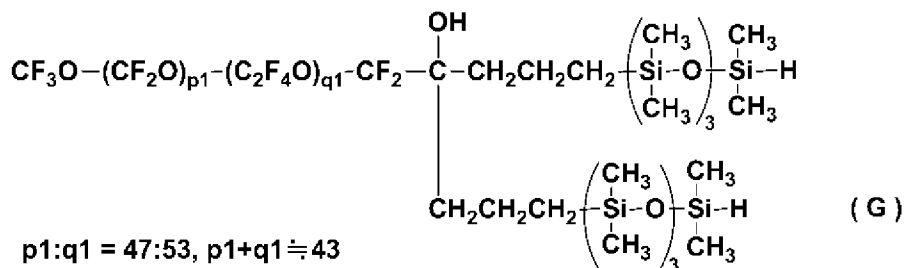
反応容器に、下記式(B)

[化67]

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

で表される化合物50g ( $1.4 \times 10^{-2}\text{mol}$ )を入れ、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン50gに溶解させ、塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $8.0 \times 10^{-2}\text{g}$  (Pt単体として  $1.3 \times 10^{-6}\text{mol}$ を含有)と、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン40g ( $1.4 \times 10^{-1}\text{mol}$ )を混合して、80℃で4時間熟成し、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式(G)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー(化合物4)41gを得た。

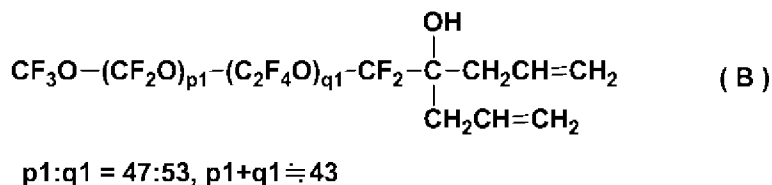
[化68]

 $^1\text{H}-\text{NMR}$  $\delta 0-0.2$  ( $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ ) 48H $\delta 0.3-0.6$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ) 4H $\delta 1.3-1.8$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ) 8H $\delta 3.3-3.6$  ( $-\text{SiH}$ ) 2H

[0070] [合成例5] 化合物5の合成

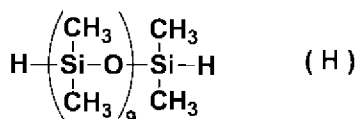
反応容器に、下記式(B)

[化69]



で表される化合物20g ( $0.5 \times 10^{-2} \text{mol}$ )を入れ、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン20gに溶解させ、塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $2.0 \times 10^{-2} \text{g}$  (Pt単体として  $0.5 \times 10^{-6} \text{mol}$  を含有)と、下記式(H)

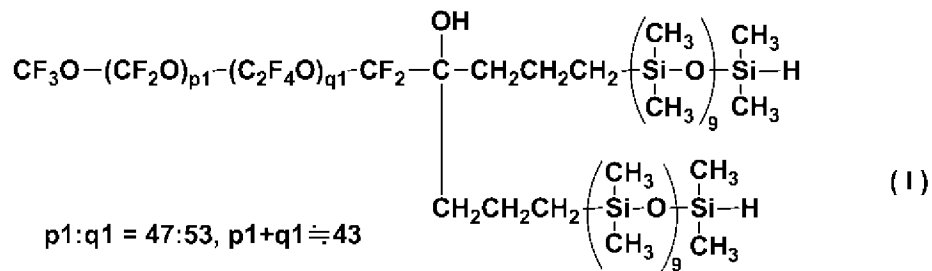
[化70]



で示されるデカシロキサン40g ( $0.5 \times 10^{-1} \text{mol}$ )を混合して、80℃で7時間熟成し、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式(I)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー(化合物5)10gを得た

。

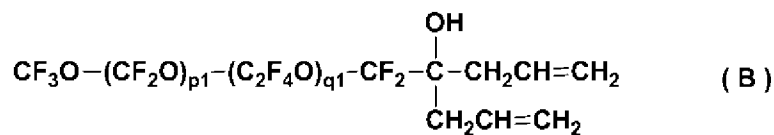
[化71]

 $^1\text{H}-\text{NMR}$  $\delta 0-0.2 \text{ } (-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2) \text{ } 120\text{H}$  $\delta 0.3-0.8 \text{ } (-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}) \text{ } 4\text{H}$  $\delta 1.3-1.8 \text{ } (-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}) \text{ } 8\text{H}$  $\delta 4.7-5.0 \text{ } (-\text{SiH}) \text{ } 2\text{H}$ 

[0071] [合成例6] 化合物6の合成

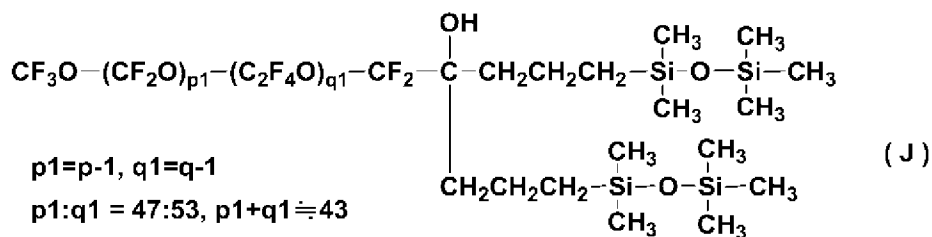
反応容器に、下記式(B)

[化72]

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

で表される化合物50g ( $1.3 \times 10^{-2}\text{mol}$ )を入れ、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン50gに溶解させ、塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $5.0 \times 10^{-2}\text{g}$  (Pt単体として  $1.4 \times 10^{-6}\text{mol}$ を含有)と、ペンタメチルジシロキサン20g ( $1.4 \times 10^{-1}\text{mol}$ )を混合して、80℃で8時間熟成し、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式(J)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー(化合物6)54gを得た。

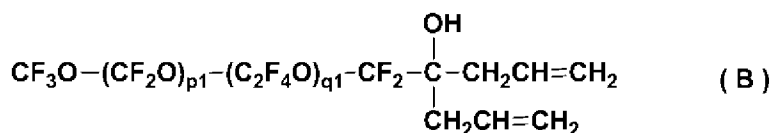
[化73]

 $^1\text{H}-\text{NMR}$  $\delta 0-0.2$  ( $-\text{Si}-\text{CH}_3$ )  $30\text{H}$  $\delta 0.2-0.4$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ )  $4\text{H}$  $\delta 1.0-1.6$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$ )  $8\text{H}$ 

[0072] [合成例7] 化合物7の合成

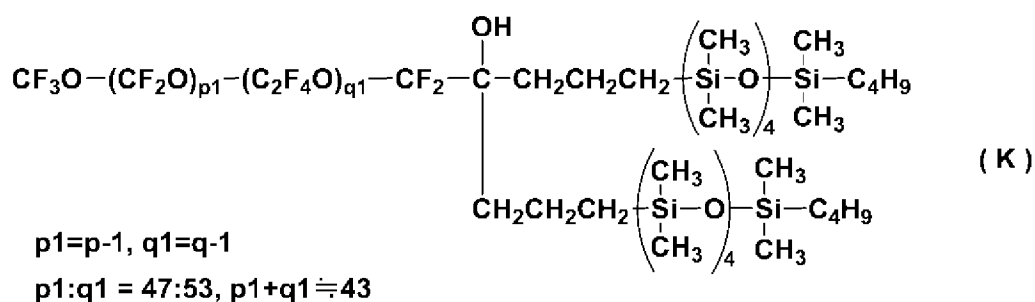
反応容器に、下記式(B)

[化74]

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

で表される化合物50g ( $1.3 \times 10^{-2}\text{mol}$ )を入れ、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン50gに溶解させ、塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $1.0 \times 10^{-1}\text{g}$  (Pt単体として  $2.8 \times 10^{-6}\text{mol}$ を含有)と、1-ブタン-デカメチルペンタシロキサン13g ( $3.2 \times 10^{-2}\text{mol}$ )を混合して、80℃で20時間熟成し、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式(K)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー(化合物7)54gを得た。

[化75]

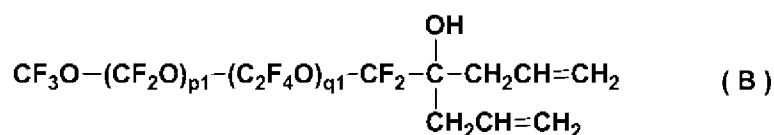


<sup>1</sup>H-NMR $\delta 0-0.2$  (—Si—CH<sub>3</sub>) 60H $\delta 0.3-0.6$  (—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Si) 8H $\delta 0.6-0.8$  (—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>) 6H $\delta 1.1-1.3$  (—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—CH<sub>3</sub>) 8H $\delta 1.4-1.8$  (—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Si) 8H

[0073] [合成例8] 化合物8の合成

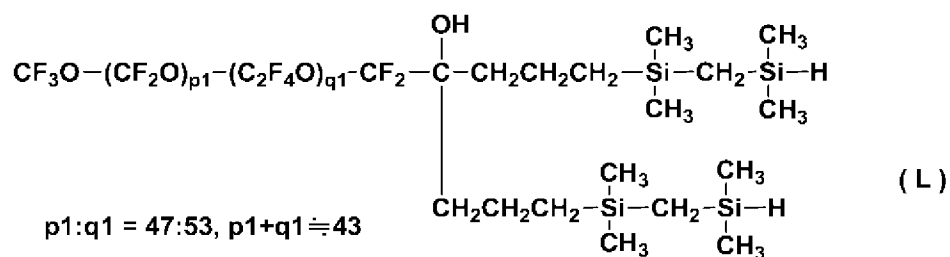
反応容器に、下記式(B)

[化76]

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

で表される化合物25g ( $0.7 \times 10^{-2}$ mol)を入れ、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン25gに溶解させ、塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $2.5 \times 10^{-2}$ g (Pt単体として  $0.7 \times 10^{-6}$ molを含有)と、ビス(ジメチルシリル)メタン8.9g ( $0.7 \times 10^{-1}$ mol)を混合して、80℃で24時間熟成し、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式(L)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー(化合物8)10gを得た。

[化77]

<sup>1</sup>H-NMR $\delta 0-0.4$  (—OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—, —Si—CH<sub>2</sub>—Si) 28H $\delta 0.4-0.8$  (—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—Si) 4H

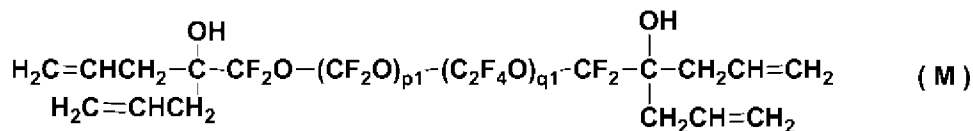
$$\delta 1.2-2.0 (-CH_2CH_2CH_2-Si) 8H$$

$$\delta 3.8-4.2 (-SiH) 2H$$

[0074] [合成例 9] 化合物 9 の合成

反応容器に、下記式 (M)

[化78]

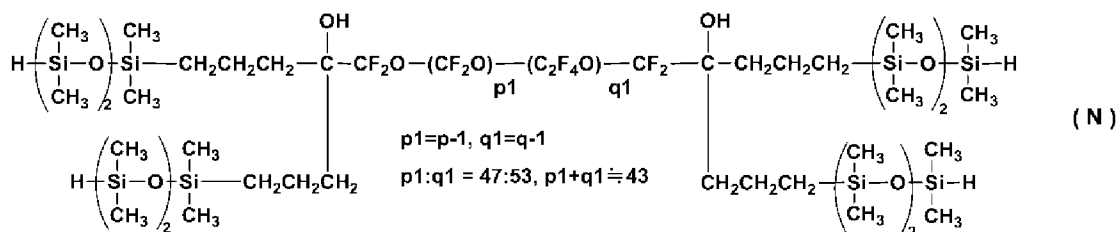


$$p1:q1 = 47:53, p1+q1 \doteq 43$$

で表される化合物 200 g ( $2.6 \times 10^{-2} \text{mol}$ )、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 200 g、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン 108 g ( $5.2 \times 10^{-3} \text{mol}$ )、及び塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $6.0 \times 10^{-1} \text{g}$  (Pt 単体として  $1.6 \times 10^{-5} \text{mol}$  を含有) を混合し、80℃で40時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去した。続いて、分子蒸留装置により残存する低沸点成分、高沸点成分を取り除いたところ、液状の生成物(化合物9) 200 g を得た。

[0075] 得られた化合物 9 は、 $^1\text{H-NMR}$ により下記式 (N) で示される構造であることが確認された。

[化79]

 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 

$$\delta 0-0.4 \text{ (-OSi(CH}_3)_2) \text{ 72H}$$

$$\delta 0.4-0.8 \quad (-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si})_8\text{H}$$

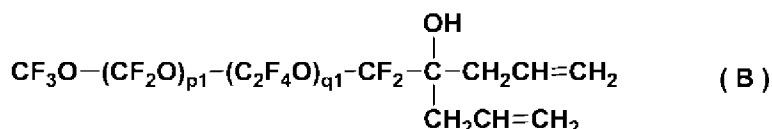
$$\delta 1.2-2.0 (-CH_2CH_2CH_2-Si) 16H$$

$\delta 3.8 - 4.2$  ( $-\text{SiH}$ )  $4\text{H}$

[0076] [合成例 10] 化合物 10 (比較品) の合成

反応容器に、下記式 (B)

[化80]

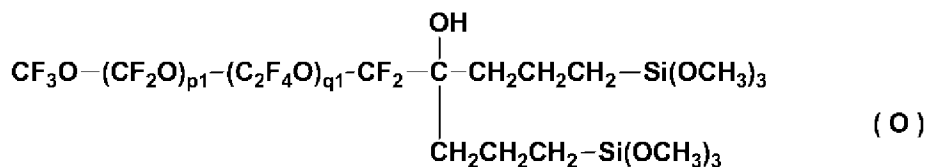


$p1:q1 = 47:53, p1+q1 \doteq 43$

で表される化合物  $200\text{g}$  ( $2.6 \times 10^{-2}\text{mol}$ )、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン  $200\text{g}$ 、トリメトキシシラン  $12.7\text{g}$  ( $1.1 \times 10^{-1}\text{mol}$ )、及び塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液  $6.0 \times 10^{-1}\text{g}$  (Pt 単体として  $1.6 \times 10^{-5}\text{mol}$  を含有) を混合し、 $80^\circ\text{C}$  で  $40$  時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去した。続いて、分子蒸留装置により残存する低沸点成分、高沸点成分を取り除いたところ、液状の生成物 (化合物 10)  $201\text{g}$  を得た。

[0077] 得られた化合物 10 は、 $^1\text{H-NMR}$  により下記式 (O) で示される構造であることが確認された。

[化81]



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

$^1\text{H-NMR}$

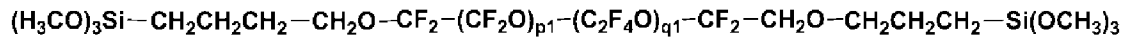
$\delta 0.2 - 2.2$  ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )  $12\text{H}$

$\delta 3.0 - 3.5$  ( $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )  $18\text{H}$

[0078] 更に、比較例には、以下の化合物を使用した。

[化合物 11]

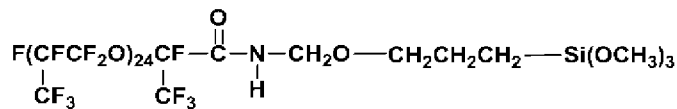
[化82]



$$p1:q1 = 47:53, p1+q1 \approx 45$$

[0079] [化合物 1 2]

[化83]



[0080] [実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 3]

表面処理剤の調製及び被膜の形成

上記化合物 1 ～ 1 2 を、濃度 2 0 質量%になるように N o v e c 7 2 0 0 ( 3 M 社製、エチルパーフルオロブチルエーテル) に溶解させて表面処理剤を調製した。表面処理剤調製後、樹脂フィルム (タイゴールド社製) をプラズマ処理 (A r : 1 0 c c、O<sub>2</sub> : 8 0 c c、出力 : 2 5 0 W、時間 : 3 0 秒) で洗浄し、その上に上記表面処理剤 1 0 m g を真空蒸着し (処理条件は、圧力 : 2 . 0 × 1 0<sup>-2</sup> P a、加熱温度 : 7 0 0 °C)、2 5 °C、湿度 5 0 % R H の雰囲気下で 2 4 時間後に膜厚 1 5 n m の被膜を形成した。なお、樹脂フィルムはポリエチレンテレフタレート製で、フィルム表面にアクリルハードコート処理を施した後、最表面に S i O<sub>2</sub> を 1 0 0 n m の厚さでスパッタ処理したものをを用いた。

化合物 1 ～ 9 を用いて形成された被膜を実施例 1 ～ 9、化合物 1 0 ～ 1 2 を用いて形成された被膜を比較例 1 ～ 3 とした。

[0081] 実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 3 の被膜を下記の方法により評価した。いずれの試験も、2 5 °C、湿度 5 0 % R H で実施した。

[0082] [耐摩耗性の評価]

得られた被膜において、布 (ベンコット) に対する耐摩耗性を、トライボギア T Y P E : 3 0 S (新東科学社製) を用いて測定した。

下記の条件により、水接触角が 1 0 0 ° 未満になった時点で試験終了とした。水接触角 1 0 0 ° 以上を保つ摩耗回数により耐摩耗性の評価とした。

接触面積：10 mm × 30 mm

荷重：1.5 kg

#### 耐布摩耗性

布：BEMCOT M-311（旭化成社製）

移動距離（片道）20 mm

移動速度1,800 mm/分

荷重：0.5 kg/cm<sup>2</sup>

また、水接触角は、接触角計DropMaster（協和界面科学社製）を用いて、被膜の水（液滴：2 μl）に対する接触角を測定した。なお、水接触角は、2 μlの液滴をサンプル表面に着滴させた後、1秒後に測定した。

[0083] [表1]

|      | 化合物 | 耐摩耗性(回) |
|------|-----|---------|
| 実施例1 | 1   | 1,000   |
| 実施例2 | 2   | 2,300   |
| 実施例3 | 3   | 8,500   |
| 実施例4 | 4   | 8,700   |
| 実施例5 | 5   | 10,000  |
| 実施例6 | 6   | 5,300   |
| 実施例7 | 7   | 9,300   |
| 実施例8 | 8   | 6,000   |
| 実施例9 | 9   | 2,000   |
| 比較例1 | 10  | 0       |
| 比較例2 | 11  | 0       |
| 比較例3 | 12  | 0       |

[0084] 上記表1によれば、比較例1、2及び3では、表面処理剤を基材表面に蒸着塗工し、後処理後に耐摩耗試験を行うと、耐摩耗回数は0回であり、摩耗耐久性は示さなかった。これに対し、実施例1～9では、表面処理剤を基材表面に蒸着塗工し、後処理後に耐摩耗試験を行うと、優れた耐摩耗性を発現した。実施例1～9は、シロキサン結合、シルフェニレン構造、あるいはシルアルキレン構造を分子鎖末端（分子の連結基部分）に有するため、特にこ

れら連結基部分の $\text{Si-CH}_3$ 部分が基材表面の $\text{SiO}_2$ 層の $\text{SiO}_2$ 由来の $\text{OH}$ 基部分と分子間力によって相互作用して、表面処理剤中のポリマーが配向しやすくなることから、末端基に加水分解性基を有さなくても、比較例の表面処理剤と比べ、基材への密着性が向上しているものと思われる。

[0085] 本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を含む表面処理剤により防汚性の表面層を形成した樹脂は、優れた摩耗耐久性を示すことができる。本発明の表面処理剤により防汚性の表面層を形成した樹脂は、特に、メガネレンズ、サングラス、タッチパネルディスプレイ、反射防止フィルム等の表面の防汚処理が必要な用途に好適に使用できる。

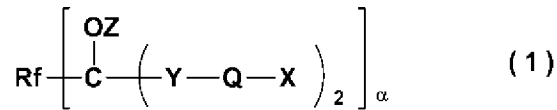
### 産業上の利用可能性

[0086] 本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を含有する表面処理剤により表面処理された物品は、優れた摩耗耐久性を示す。本発明の表面処理剤により表面処理された樹脂製品は、特に、タッチパネルディスプレイ、反射防止フィルム、メガネレンズなど油脂の付着が想定される樹脂製品として有効である。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）

[化1]

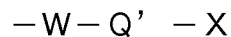


〔式中、R f は1価のフルオロオキシアルキル基又は2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基であり、Yは独立に2価の炭化水素基であり、Qは独立に2価の直鎖状もしくは環状オルガノシロキサン残基、シルアルキレン基又はシルアリーレン基であり、Xは独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基であり、Zは独立に水素原子、下記式



（式中、Rは独立に炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基である。）

で表される基、又は下記式



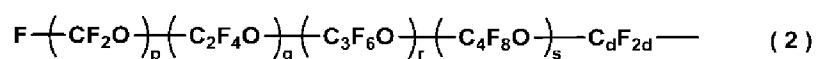
（式中、Xは上記と同じであり、Wは単結合又は2価の炭化水素基であり、Q'はシロキサン結合、シルアルキレン構造及びシルアリーレン構造から選ばれる構造を有する2価の基である。）

で表される基であり、 $\alpha$ は1又は2である。]

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

[請求項2] 前記式（1）において、 $\alpha$ が1であり、R f 基が下記一般式（2）で表される基であることを特徴とする請求項1記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

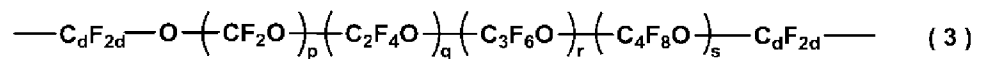
[化2]



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

[請求項3] 前記式(1)において、 $\alpha$ が2であり、Rf基が下記一般式(3)で表される基であることを特徴とする請求項1記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

[化3]

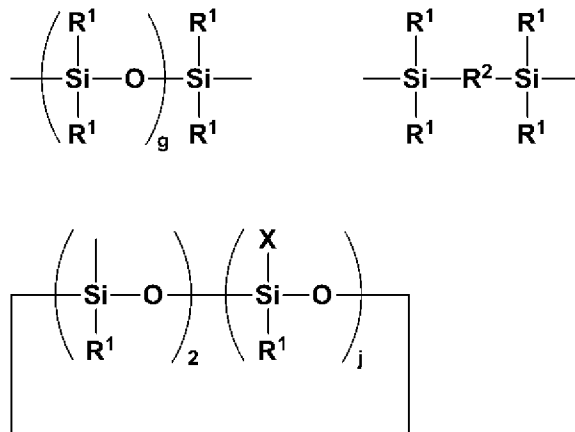


(式中、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ はそれぞれ0～200の整数で、 $p + q + r + s = 3 \sim 200$ であり、各繰り返し単位は直鎖状でも分岐状であってもよく、各繰り返し単位同士はランダムに結合されていてよく、 $d$ は1～3の整数であり、該単位は直鎖状でも分岐状であってもよい。)

[請求項4] 前記式(1)において、Yが、炭素数3～10のアルキレン基である請求項1～3のいずれか1項に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

[請求項5] 前記式(1)において、Qが、下記式で示される基から選ばれる基である請求項1～4のいずれか1項に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

[化4]

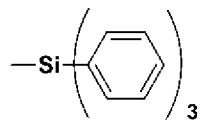
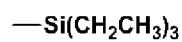


(式中、Xは上記と同じであり、R<sup>1</sup>は独立に炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基又は炭素数6～12のアリーレン基である。gは1～20の整数であり、jは1～8の整数である。)

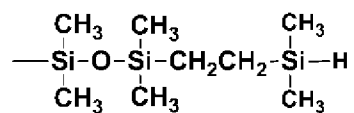
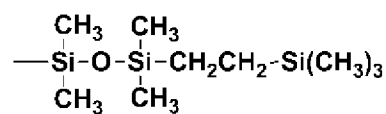
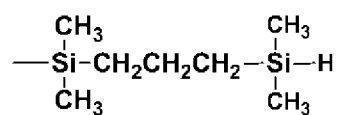
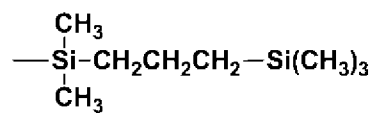
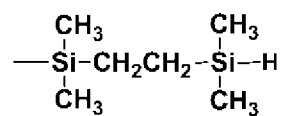
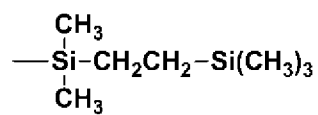
[請求項6]

前記式(1)において、Zが、水素原子、及び下記に示す基より選ばれる基である請求項1～5のいずれか1項に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

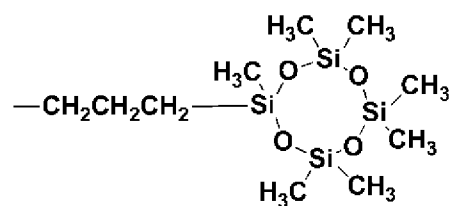
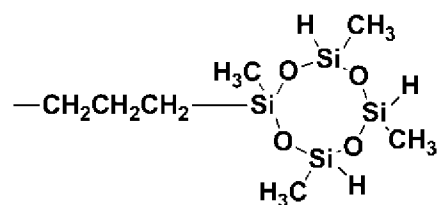
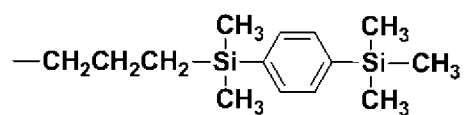
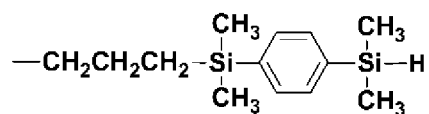
[化5]



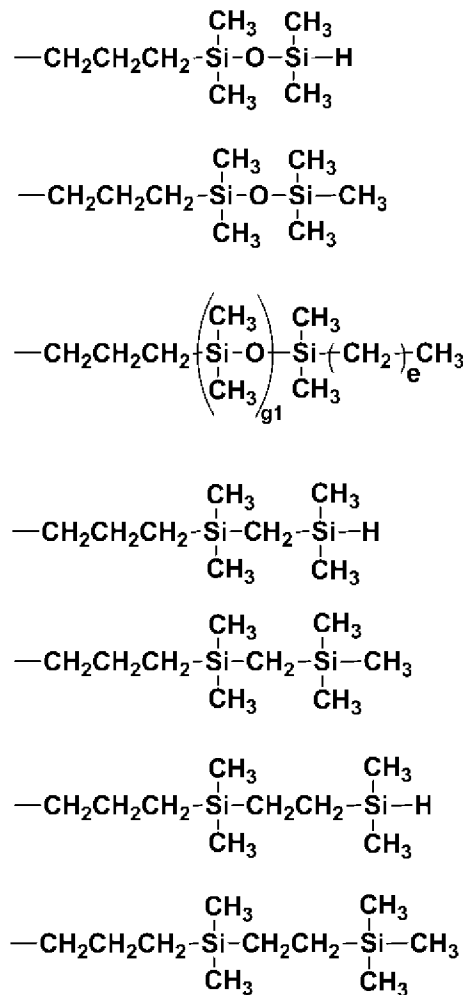
[化6]



[化7]



[化8]

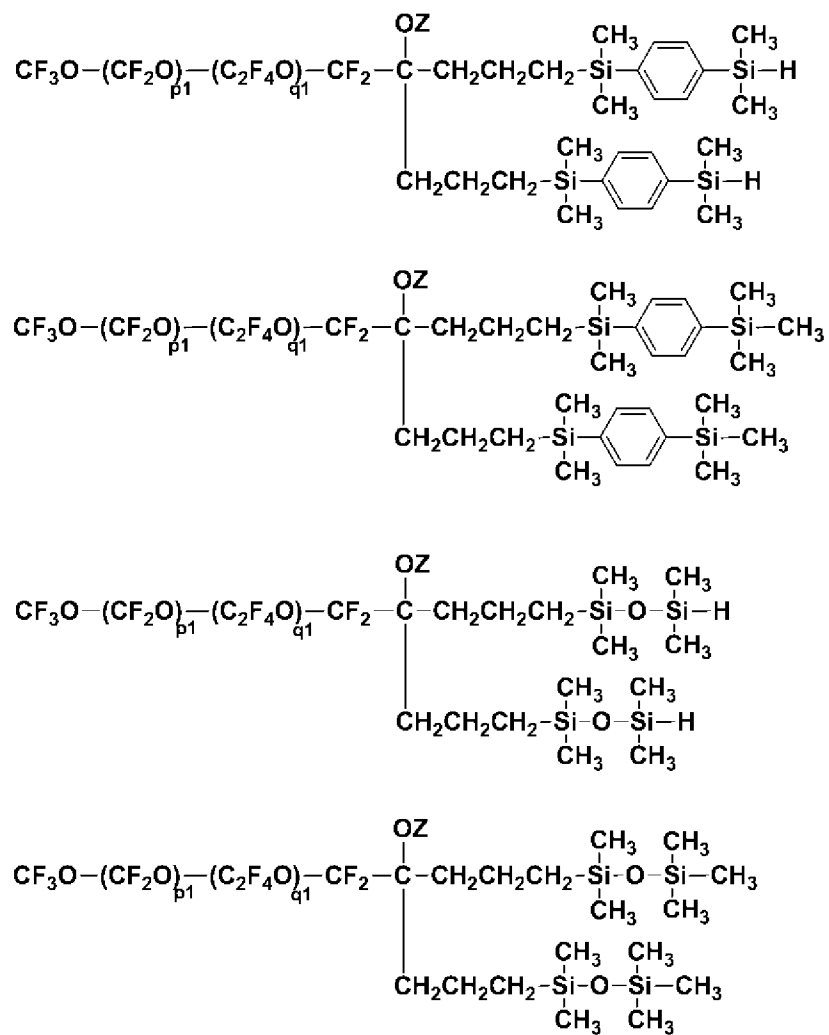


(式中、 $g_1$  は 2 ～ 20 の整数であり、 $e$  は 0 ～ 3 の整数である。)

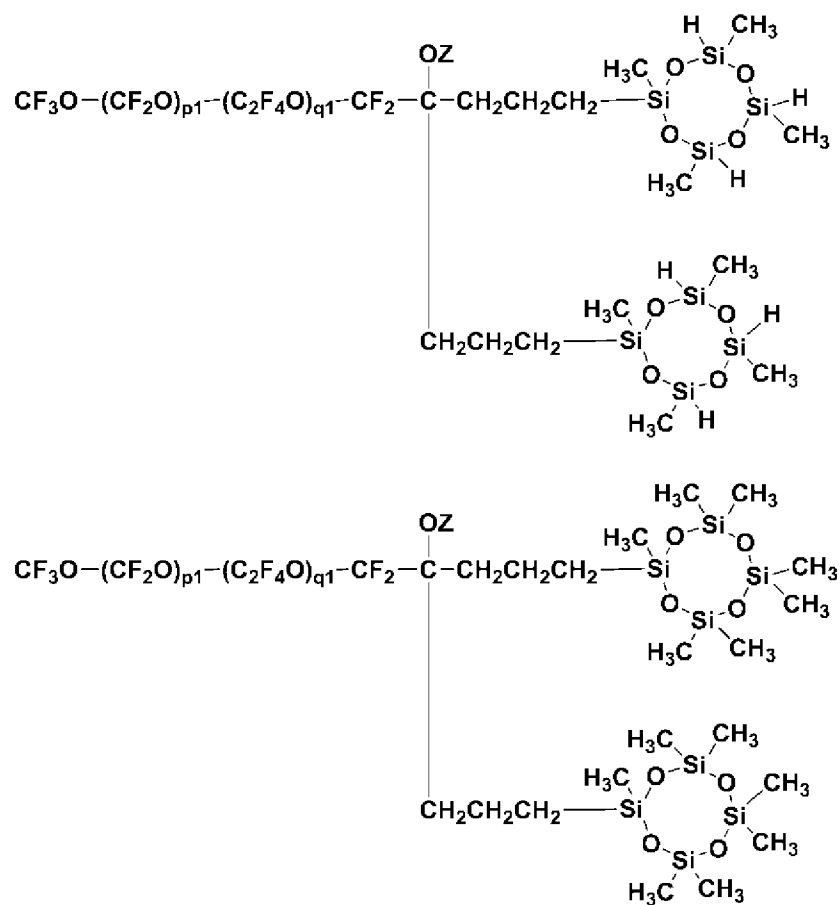
[請求項7]

上記式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物が、下記式のいずれかで表されるものである請求項1～6のいずれか1項に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物。

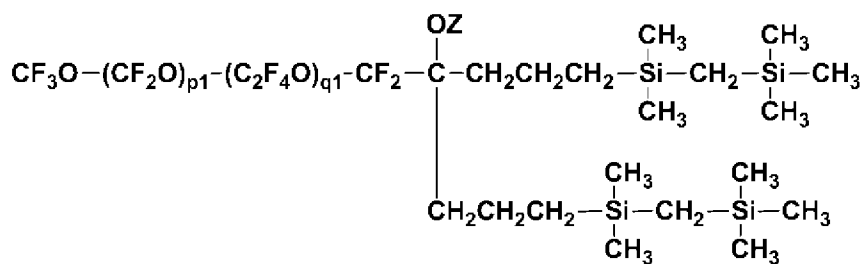
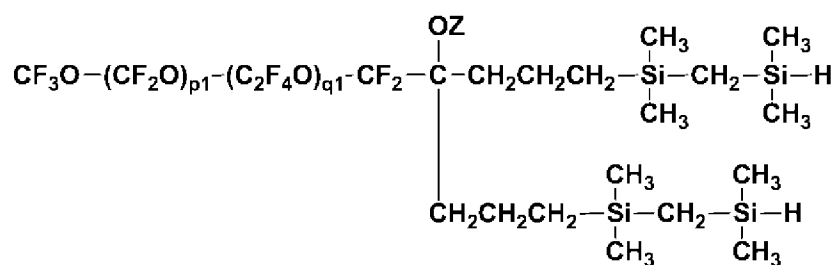
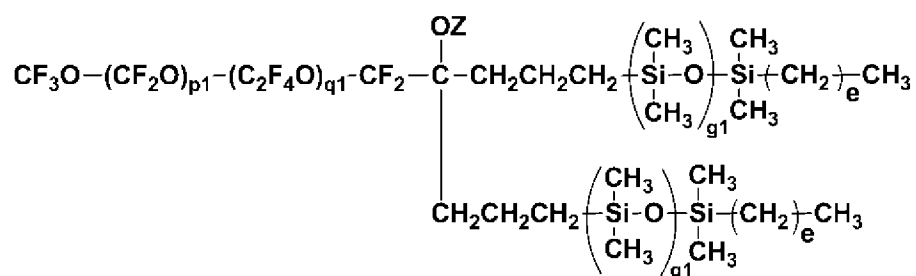
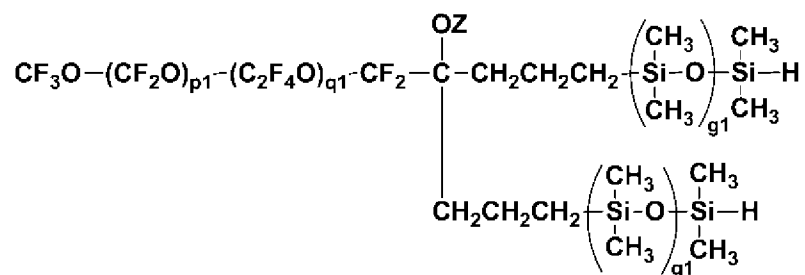
[化9]



[化10]

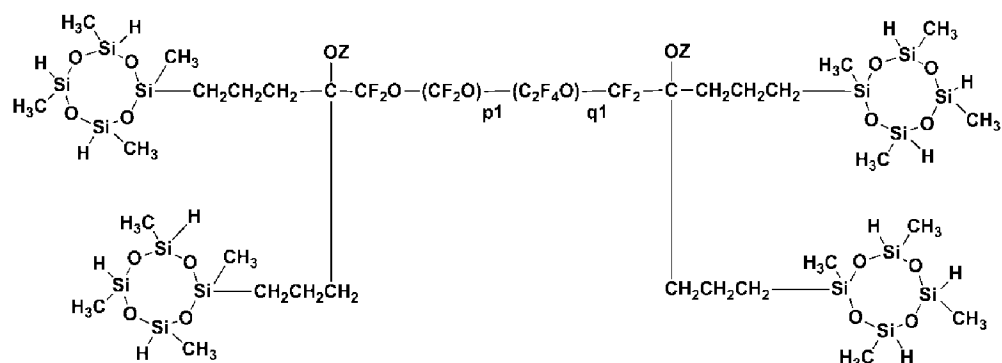


[化11]

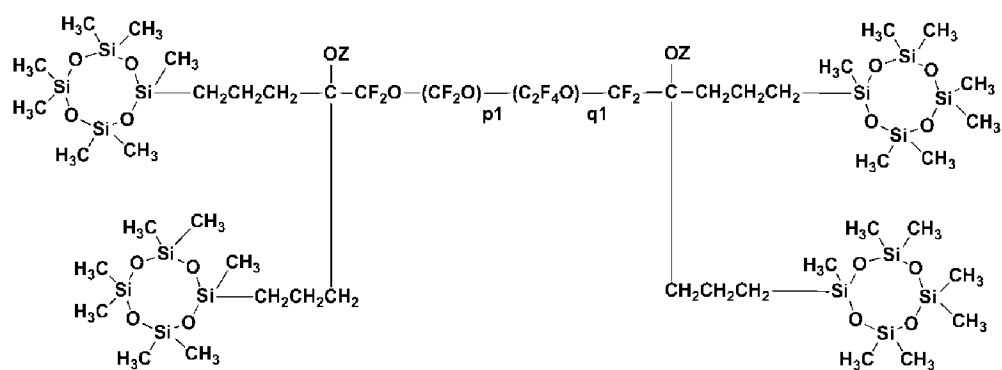




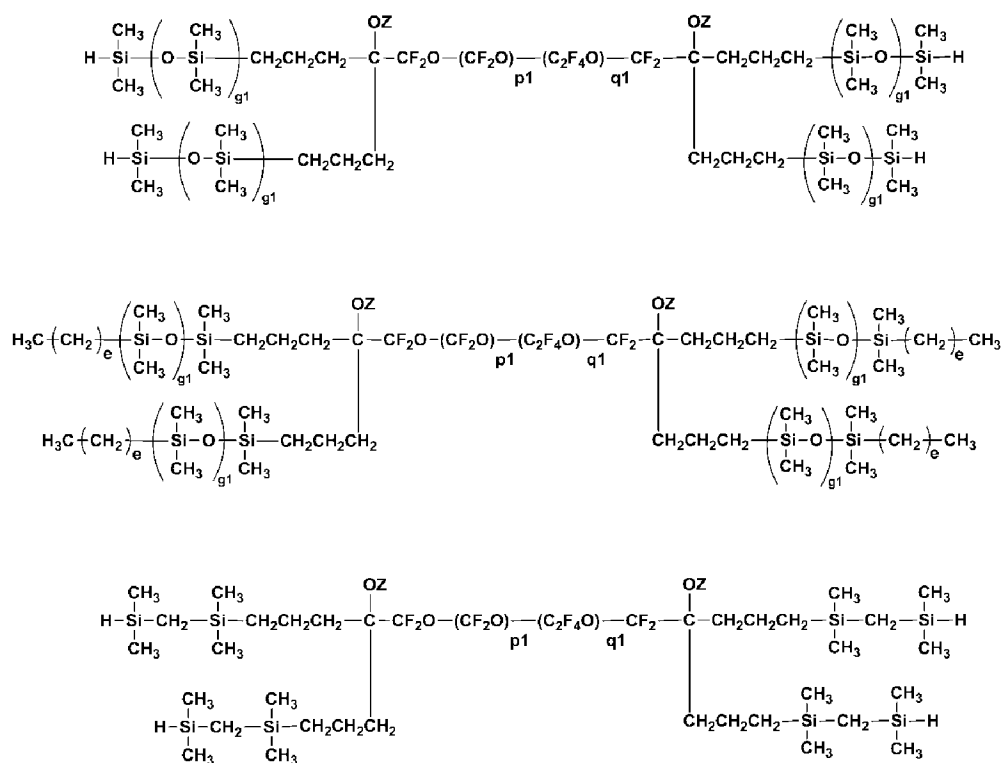
[化15]



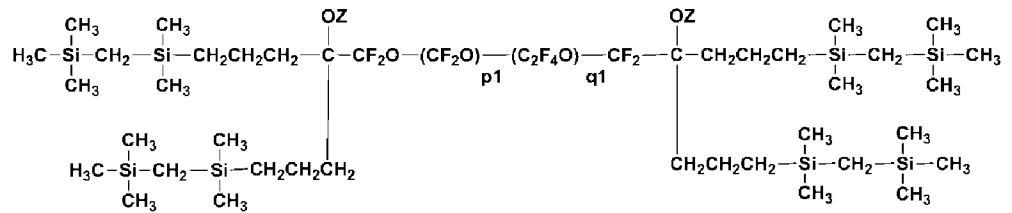
[化16]



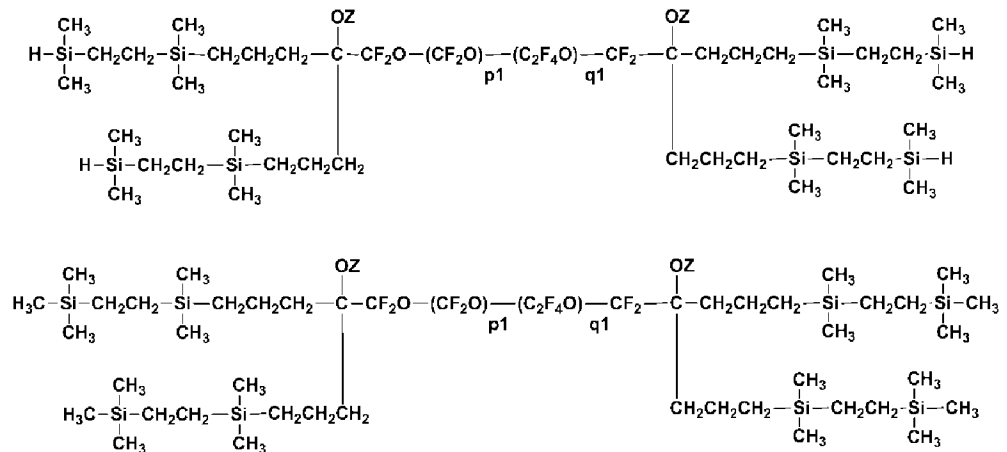
[化17]



[化18]



[化19]



(式中、Zは上記と同じであり、p1は5～100の整数、q1は5～100の整数で、p1+q1は10～105の整数である。g1は2～20の整数であり、eは0～3の整数である。)

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性有機ケイ素化合物を含む表面処理剤。

[請求項9] 表面処理剤が、更に下記一般式(4)

[化20]



(式中、Aは末端が-CF<sub>3</sub>基である1価のフッ素含有基であり、Rf'は2価のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー残基である。)

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーを含有することを特徴とする請求項8に記載の表面処理剤。

[請求項10] 請求項9記載の表面処理剤で表面処理された物品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/080399

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/336(2006.01)i, C08G77/46(2006.01)i, C08L83/12(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G65/00-67/04, C08G77/46, C08L83/12

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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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<br>A    | US 2015/0274889 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>01 October 2015 (01.10.2015),<br>claims; paragraphs [0028] to [0029], [0116], [0119]<br>& JP 2015-199906 A & EP 2927292 A1<br>& CN 104945610 A & KR 10-2015-0113881 A<br>& TW 201602165 A | 1-4, 6, 8-10<br>5, 7  |
| A         | US 2015/0274888 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>01 October 2015 (01.10.2015),<br>claims<br>& JP 2015-196723 A & EP 2927261 A1<br>& CN 104945611 A & KR 10-2015-0113880 A<br>& TW 201605930 A                                              | 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  
06 December 2016 (06.12.16)

Date of mailing of the international search report  
20 December 2016 (20.12.16)

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/JP2016/080399

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2014-105235 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>09 June 2014 (09.06.2014),<br>claims<br>& US 2014/0147680 A1<br>claims<br>& CN 103834001 A & KR 10-2014-0067912 A<br>& TW 201439221 A | 1-10                  |
| A         | CN 104945615 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>30 September 2015 (30.09.2015),<br>claims<br>& JP 2015-199910 A & KR 10-2015-0113882 A<br>& TW 201600537 A                              | 1-10                  |
| P, A      | WO 2016/101185 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.),<br>30 June 2016 (30.06.2016),<br>claims<br>(Family: none)                                                                           | 1-10                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G65/336(2006.01)i, C08G77/46(2006.01)i, C08L83/12(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G65/00-67/04, C08G77/46, C08L83/12

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 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016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<br>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<br>請求項の番号       |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| X<br>A          | US 2015/0274889 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2015.10.01,<br>[特許請求の範囲]、[0028]-[0029]、[0116]、[0119] & JP 2015-199906<br>A & EP 2927292 A1 & CN 104945610 A & KR 10-2015-0113881 A & TW<br>201602165 A | 1-4, 6, 8-10<br>5, 7 |
| A               | US 2015/0274888 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2015.10.01,<br>[特許請求の範囲] & JP 2015-196723 A & EP 2927261 A1 & CN 104945611<br>A & KR 10-2015-0113880 A & TW 201605930 A                                | 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 孝泰

4 J

6191

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<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2014-105235 A (信越化学工業株式会社) 2014.06.09, [特許請求の範囲] & US 2014/0147680 A1, [特許請求の範囲] & CN 103834001 A & KR 10-2014-0067912 A & TW 201439221 A | 1-10           |
| A                     | CN 104945615 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2015.09.30, [特許請求の範囲] & JP 2015-199910 A & KR 10-2015-0113882 A & TW 201600537 A               | 1-10           |
| P, A                  | WO 2016/101185 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2016.06.30, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)                                                     | 1-10           |