

(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
2020年5月22日(22.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/100725 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 7/24 (2006.01) *C08K 5/548* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 171/02* (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08K 5/5425 (2006.01) *C09D 7/20* (2018.01)
C08K 5/5435 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/043751

(22) 国際出願日: 2019年11月7日(07.11.2019)

(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 2018-213001 2018年11月13日(13.11.2018) JP

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

(72) 発明者: 多田 雅子 (TADA Masako); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C
株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 珠実 (TAKEUCHI
Tamami); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一
丁目5番1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ,
外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P
MO神田司町3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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,

(54) **Title:** FLUORINE-CONTAINING ETHER COMPOSITION, COATING LIQUID, AND ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素エーテル組成物、コーティング液、物品およびその製造方法

(57) **Abstract:** Provided are a fluorine-containing ether composition that exhibits an excellent storage stability and that can form a surface layer capable of providing a substrate surface with an excellent oil repellency and water repellency while also exhibiting an excellent durability, e.g., wear resistance, by the oil repellency and water repellency; a coating liquid that contains the fluorine-containing ether composition; an article having a surface layer formed using the fluorine-containing ether composition or the coating liquid; and a method for producing the same. The fluorine-containing ether composition contains: a fluorine-containing ether compound having a poly(oxyfluoroalkylene) chain and a group in which a hydrolyzable group and/or hydroxy group is bonded to a silicon atom; and a silane compound that contains no fluorine atom while having a group in which a hydrolyzable group and/or hydroxyl group is bonded to a silicon atom and also having at least one reactive group selected from the group consisting of an epoxy group, acryloxy group, mercapto group, and thiourea group.

(57) 要約: 基材の表面に優れた撥水撥油性を付与でき、かつ撥水撥油性の耐摩耗性等の耐久性に優れる表面層を形成できるとともに、保存安定性に優れる含フッ素エーテル組成物および該含フッ素エーテル組成物を含むコーティング液、さらに、該含フッ素エーテル組成物または該コーティング液を用いて形成された表面層を有する物品およびその製造方法を提供する。ポリ(オキシフルオロアルキレン)鎖とケイ素原子に加水分解性基および/または水酸基が結合した基とを有する含フッ素エーテル化合物と、エポキシ基、アクリロキシ基、メルカプト基およびチオウレア基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基と、ケイ素原子に加水分解性基および/または水酸基が結合した基とを有し、フッ素原子を含まないシラン化合物と、を含有する含フッ素エーテル組成物。

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

含フッ素エーテル組成物、コーティング液、物品およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素エーテル組成物、コーティング液、物品およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素シラン化合物は、基材の表面処理に用いると、優れた撥水撥油性、防汚性などを提供し得ることが知られている。含フッ素シラン化合物を含む表面処理用の組成物から得られる表面層は、いわゆる機能性薄膜として、例えばガラス、プラスチック、繊維、建築資材など種々多様な基材に施されている。

[0003] このような含フッ素シラン化合物を含む組成物においては、該組成物の保存安定性と得られる表面層における基材との密着性の両立が困難な場合があった。この問題を解決するために、例えば、特許文献1には、特定のパーフルオロ（ポリ）エーテル変性アミドシラン化合物と加水分解性シリル基を有するアミン化合物を含む表面処理剤（表面処理用の組成物）の技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5880769号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1の方法では、表面処理用の組成物から得られる表面層は基材との密着性を有しているものの、組成物の保存安定性は必ずしも十分とはいい難かった。

[0006] 本発明は、上記観点からなされたものであって、基材の表面に優れた撥水

撥油性を付与でき、かつ撥水撥油性の耐摩耗性等の耐久性に優れる表面層を形成できるとともに、保存安定性に優れる含フッ素エーテル組成物および該含フッ素エーテル組成物を含むコーティング液の提供を目的とする。本発明はさらに、該含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を有する物品およびその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の構成を有する含フッ素エーテル組成物、コーティング液、物品およびその製造方法を提供する。

[1] ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖とケイ素原子に加水分解性基および／または水酸基が結合した基とを有する含フッ素エーテル化合物と、

エポキシ基、アクリロキシ基、メルカプト基およびチオウレア基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基と、ケイ素原子に加水分解性基および／または水酸基が結合した基とを有し、フッ素原子を含まないシラン化合物と、

を含有する含フッ素エーテル組成物。

[2] 前記含フッ素エーテル化合物の100質量部に対して、前記シラン化合物を0.01～500質量部の割合で含有する[1]に記載の含フッ素エーテル組成物。

[3] 前記反応性基が、エポキシ基である[1]または[2]に記載の含フッ素エーテル組成物。

[4] 前記[1]～[3]のいずれかに記載の含フッ素エーテル組成物と、液状媒体とを含有するコーティング液。

[5] 前記液状媒体が、含フッ素有機溶媒を含む[4]に記載のコーティング液。

[6] 前記含フッ素有機溶媒が、フッ素化アルカン、フッ素化アルケン、フッ素化芳香族化合物、フッ素化アルキルエーテル、フッ素化アルキルアミンおよびフッ素化アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種である[5]に記載のコーティング液。

[7] 前記[1]～[3]のいずれかに記載の含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を基材の表面に有する物品。

[8] 前記基材の表面の少なくとも一部が、有機材料または金属からなる[7]に記載の物品。

[9] ドライコーティング法により[1]～[3]のいずれかに記載の含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を前記基材の表面に形成することを含む物品の製造方法。

[10] 前記[4]～[6]のいずれかに記載のコーティング液を基材の表面に塗布し、乾燥させて、前記含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を前記基材の表面に形成することを含む物品の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の含フッ素エーテル組成物および該含フッ素エーテル組成物を含むコーティング液によれば、基材の表面に優れた撥水撥油性を付与でき、かつ撥水撥油性の耐摩耗性等の耐久性に優れる表面層を形成できるとともに、保存安定性に優れる。

本発明の物品は、本発明の含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を有することで、優れた撥水撥油性を有し、該撥水撥油性は耐摩擦性に優れ、長期使用においても撥水撥油性が低下しにくい。

本発明の物品の製造方法によれば、基材の表面に優れた撥水撥油性を付与できるとともに、該撥水撥油性は耐摩擦性に優れ、長期使用においても撥水撥油性が低下しにくい表面層を有する物品を製造できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は下記説明に限定して解釈されるものではない。

[0010] 本明細書において、式で表される化合物または基は、その式の番号を付した化合物または基としても表記し、例えば式(1)で表される化合物は、化合物(1)とも表記する。

[0011] [含フッ素エーテル組成物]

本発明の含フッ素エーテル組成物（以下、「本組成物」とも記す。）は、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖とケイ素原子に加水分解性基および／または水酸基が結合した基とを有する含フッ素エーテル化合物（以下、「含フッ素エーテル化合物（A）」とも記す。）と、エポキシ基、アクリロキシ基、メルカプト基およびチオウレア基からなる群から選ばれる少なくとも１種の反応性基と、ケイ素原子に加水分解性基および／または水酸基が結合した基とを有し、フッ素原子を含まないシラン化合物（以下、「シラン化合物（B）」とも記す。）と、を含有する。

[0012] 含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）が有するケイ素原子に加水分解性基および／または水酸基が結合した基（以下、「反応性シリル基」ともいう。）が、ケイ素原子に結合する加水分解性基を有する場合、該加水分解性基が加水分解反応することによってシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）を形成し得る。加水分解性基とは、水により分解する基である。

[0013] 本組成物においては、含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）が反応し硬化して硬化物を形成する。本組成物の硬化を基材の表面で行うことで本組成物の硬化物からなる表面層が基材上に形成される。本組成物は、具体的には、含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）が有する反応性シリル基がケイ素原子に結合する加水分解性基を有する場合、該加水分解性基が加水分解反応することによってシラノール基を形成し、該シラノール基が分子間で縮合反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成することで硬化する。含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）が有する反応性シリル基がケイ素原子に結合する水酸基を有する、すなわちシラノール基を有する場合、該シラノール基が分子間で縮合反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成することで硬化する。

[0014] このような硬化に際して、例えば、基材がガラス基材のように表面にシラノール基を有する場合や金属またはセラミック基材のように表面に極性基を有する場合には、これらの基と、含フッ素エーテル化合物（A）またはシラン化合物（B）から生成したシラノール基が反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合や

金属－O－Si結合が形成される。また、本組成物の硬化の際に、シラン化合物（B）が有する反応性基は、例えば、基材が樹脂、エラストマー等の有機材料からなる場合、その一部または全部が、基材の有機材料表面に化学結合する。本組成物の硬化の際に、シラン化合物（B）が有する反応性基は、例えば、基材が表面の少なくとも一部に銅、金、銀等の金属を有する基材である場合、その一部または全部が、金属表面に化学結合する。本組成物を用いれば、このようにして、基材の種類を問わず、得られる表面層は基材に十分に密着される。

[0015] さらに、本組成物の硬化に際して、含フッ素エーテル化合物（A）が有するポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖は、上記各反応には関与せず、表面層の表層に存在するため、撥水撥油性が発揮される。本組成物においては、このようにして、基材の表面に優れた撥水撥油性を付与でき、かつ撥水撥油性の耐摩耗性等の耐久性に優れる表面層を形成できる。

[0016] ここで、本組成物において、含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）が有する反応性シリル基による加水分解縮合反応は、本組成物の保存中に空気中の水分を取込む等して徐々に進行することが知られている。本発明においては、上記特定の反応性基を有するシラン化合物（B）であれば、上記表面層の性能を損なうことなく、加水分解縮合反応の進行を抑えられることを見出し、本組成物における保存安定性と上記表面層の性能との両立を達成した。

[0017] 以下に、本組成物の含有成分をそれぞれ説明する。

（含フッ素エーテル化合物（A））

含フッ素エーテル化合物（A）はポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖と反応性シリル基とを有する化合物である。

[0018] 含フッ素エーテル化合物（A）として、具体的には、下記式（S3）で示される化合物が挙げられる。

[0019] $[A-O-(X^1O)_d-]_Q[-SiL_mR_{3-m}]_p$ (S3)

式（S3）中の記号は以下のとおりである。

Aは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基または $-Q^{10}[-SiL_mR_{3-m}]_{p2}$ である。

X^1 は、1個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基であり、

$(X^1O)_d$ において、dは2以上の整数であり、各 $-X^1O-$ 単位は、同一でも異なってもよい。

Qは、 $(1+p)$ 価の連結基である。

Q^{10} は、 $(1+p2)$ 価の連結基である。

pおよびp2は、それぞれ独立して1～10の整数である。

Lは、加水分解性基または水酸基である。

Rは、水素原子または1価の炭化水素基である。

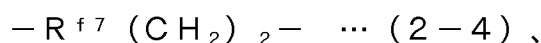
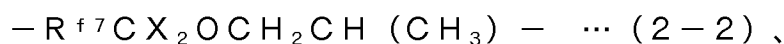
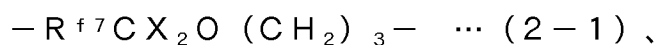
mは、1～3の整数である。

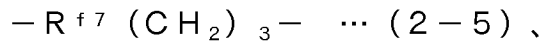
[0020] Aが炭素数1～20のペルフルオロアルキル基である場合、ペルフルオロアルキル基中の炭素数は、耐摩擦性に優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。ペルフルオロアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。Aが $-Q^{10}-SiL_mR_{3-m}$ の場合の具体例は後述する。

[0021] Aの具体例としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF(CF_3)-$ が挙げられる。

[0022] Aとしては、表面層に初期の撥水撥油性、汚れ除去性を十分に付与する点からは、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ が好ましい。

[0023] Qおよび Q^{10} が2価の連結基の場合、例えば、下式(2-1)～(2-6)で表される2価の連結基が挙げられる。なお、式(2-1)～(2-6)においては、右側にSiが結合する。





ただし、式(2-1)～(2-6)中、 R^{f7} は炭素数1～20のペルフルオロアルキレン基、 X は水素原子またはフッ素原子、 k は1以上の整数をそれぞれ示す。

[0024] p が1の場合、 Q は2価の連結基である。

p が2以上の場合、 Q は、例えば、炭化水素基であり、末端または炭素原子－炭素原子間に、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、フェニレン基、スルフィド結合、2価アミノ基、シルアルキレン構造、シルアリーレン構造、シロキサン構造（環状シロキサン構造を含む）を有してもよく、炭化水素基の水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい。炭化水素基の水素原子が水酸基に置換されていてもよいが、置換する水酸基の個数は1～5個が好ましい。炭化水素基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。 Q における炭素原子数は1～20が好ましく、1～10がより好ましい。

[0025] p が2の場合、 Q^{10} は2価の連結基である。

p が2以上の場合、 Q^{10} は、例えば、炭化水素基であり、末端または炭素原子－炭素原子間に、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、フェニレン基、スルフィド結合、2価アミノ基、シルアルキレン構造、シルアリーレン構造、シロキサン構造（環状シロキサン構造を含む）を有してもよく、炭化水素基の水素原子がフッ素原子に置換されていてもよい。炭化水素基の水素原子が水酸基に置換されていてもよいが、置換する水酸基の個数は1～5個が好ましい。炭化水素基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。 Q^{10} における炭素原子数は1～20が好ましく、1～10がより好ましい。

[0026] p および $p2$ は、1以上の整数であり、表面層の耐摩擦性がより優れる点から、2～4の整数が好ましく、2または3がより好ましく、3が特に好ましい。

- [0027] Lは、加水分解性基または水酸基である。Lにおける加水分解性基の具体例としては、アルコキシ基、アリロキシ基、ハロゲン原子、アシル基、イソシアナート基（ $-\text{NCO}$ ）、アミノ基等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。アシル基としては、炭素数1～6のアシル基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。
- [0028] Lとしては、工業的な製造が容易な点から、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子が好ましい。Lとしては、塗布時のアウトガスが少なく、化合物（S3）の保存安定性に優れる点から、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、化合物（S3）の長期の保存安定性が必要な場合にはエトキシ基が特に好ましく、塗布後の反応時間を短時間とする場合にはメトキシ基が特に好ましい。
- [0029] Rは、水素原子または1価の炭化水素基である。1価の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリル基等が挙げられる。Rとしては、1価の炭化水素基が好ましく、1価の飽和炭化水素基が特に好ましい。1価の飽和炭化水素基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。Rとしては、合成が簡便である点から、炭素数が1～6のアルキル基が好ましく、炭素数が1～3のアルキル基がより好ましく、炭素数が1～2のアルキル基が特に好ましい。
- [0030] mは、1～3の整数であり、2または3が好ましく、3が特に好ましい。分子中にLが複数存在することによって、基材の表面またはシラン化合物（B）との結合がより強固になる。mが2以上である場合、1分子中に存在する複数のLは互いに同じであってもよく、異なってもよい。原料の入手容易性や製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。
- [0031] 反応性シリル基（ $-\text{SiL}_m\text{R}_{3-m}$ ）としては、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{SiCl}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{NCO})_3$ が好ましい。工業的な製造における取扱いやすさの点から、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が特に好ましい。
- [0032] $(\text{X}^1\text{O})_d$ は、 (X^1O) で表される単位（以下、「単位1」とも記す。）

が d 個結合してなる。

X¹は、1個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基である。フルオロアルキレン基の炭素数は1～6が好ましい。

フルオロアルキレン基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよいが、本発明の効果がより優れる点から、直鎖状が好ましい。

[0033] フルオロアルキレン基のフッ素原子数は、１個以上であり、表面層の耐摩擦性および撥水撥油性がより優れる点から、２～１０個が好ましく、２～４個が特に好ましい。

フルオロアルキレン基は、フルオロアルキレン基中のすべての水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキレン基であってもよい。

[0034] 単位 1 の具体例としては、 $-\text{CHF}\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHFO}-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHFO}-$ 、 $-\text{CHF}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ が挙げられる。

[0035] (X' O)_dに含まれる単位1の繰り返し数dは2～200の整数が好ましく、5～150の整数がより好ましく、5～100の整数がさらに好ましく、10～50の整数が特に好ましい。

[0036] (X¹O)_dは、1種のための単位1を含んでいても2種以上の単位1を含んでいてもよい。2種以上の単位1としては、例えば、炭素数の異なる2種以上の単位1、炭素数が同じであっても側鎖の有無や側鎖の種類が異なる2種以上の単位1、炭素数が同じであってもフッ素原子の数が異なる2種以上の単位1が挙げられる。2種以上の単位1のそれぞれのm₁は同一であっても

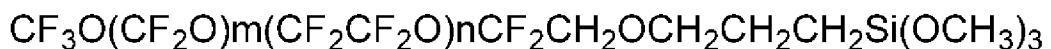
異なってもよい。例えば (CF₂O) と (CF₂CF₂O) を有する場合に (CF₂O) に対する (CF₂CF₂O) の比率は 0.1 ~ 1.0 が好ましく、0.2 ~ 0.5 がより好ましく、0.2 ~ 0.25 がさらに好ましく、0.2 ~ 1.5 が特に好ましく、0.2 ~ 0.85 が最も好ましい。なお、2 種以上の単位 1 の結合順序は限定されず、ランダム、交互、ブロックに配置されてもよい。

[0037] シラン化合物 (S3) の具体例としては、工業的に製造しやすく、取扱いやすく、表面層に初期の撥水撥油性、汚れ除去性を十分に付与できる点から、下記の化合物が好ましい。

[0038] A¹-O-(CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂CH₂O(CH₂)₃-SiL_mR_{3-m} ... (1-1Ha)、
 A¹-O-(CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂CF₂O(CH₂)₃-SiL_mR_{3-m} ... (1-1Fa)、
 A¹-O-(CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂C(=O)NH(CH₂)₃-SiL_mR_{3-m} ... (1-3a)、
 、
 A¹-O-(CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂(CH₂)₂-SiL_mR_{3-m} ... (1-4a)、
 A¹-O-(CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂(CH₂)₃-SiL_mR_{3-m} ... (1-5a)。

ただし、A¹は、CF₃-、CF₃CF₂-、CF₃CF₂OCF₂CF₂CF₂CF₂-、CF₃OCF₂CF₂-、CF₃OCF₂CF₂OCF₂CF₂-または CF₃CF₂OCF₂CF₂OCF₂CF₂-である。n は 2 以上の整数である。SiL_mR_{3-m} は、上記と同様である。

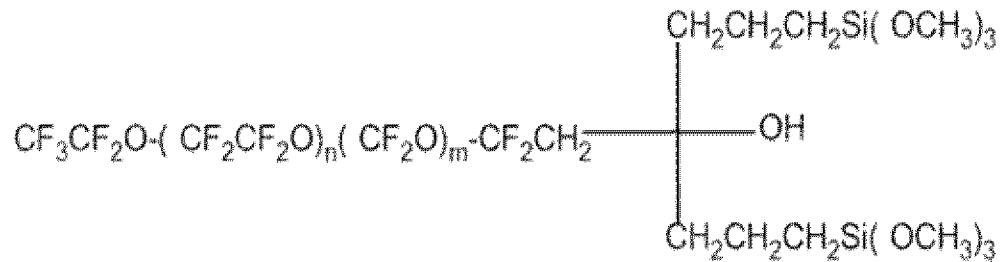
[0039] [化1]



式中、n および m はそれぞれ独立に 1 以上の整数であり、n および m の合計は 2 以上である。

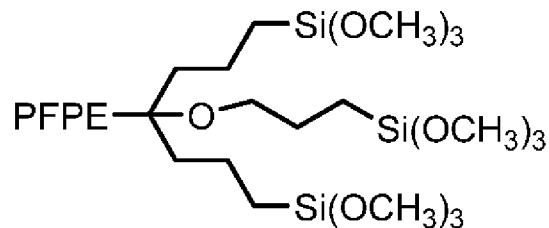
[0040]

[化2]



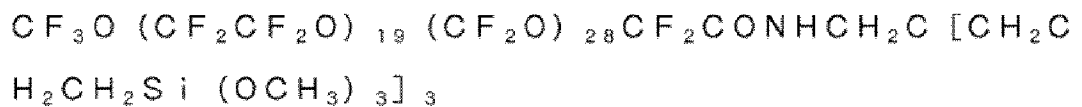
式中、 n および m はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 n および m の合計は2以上である。

[0041] [化3]



式中、PFPEは、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{CH}_2-$ を示す。ただし、 n および m はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 n および m の合計は2以上である。

[0042] [化4]



[0043] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{CONHCH}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_3$

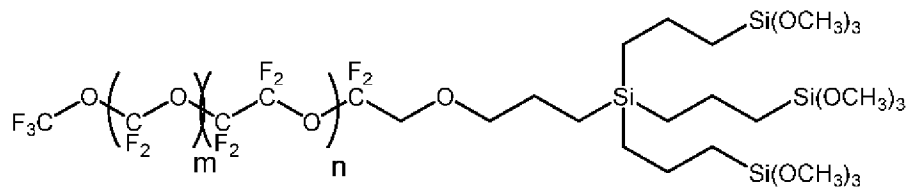
式中 n および m はそれぞれ独立に1以上の整数であり、 n および m の合計は2以上である。

[0044] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(=\text{O})\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_2$

式中 n は1以上の整数である。

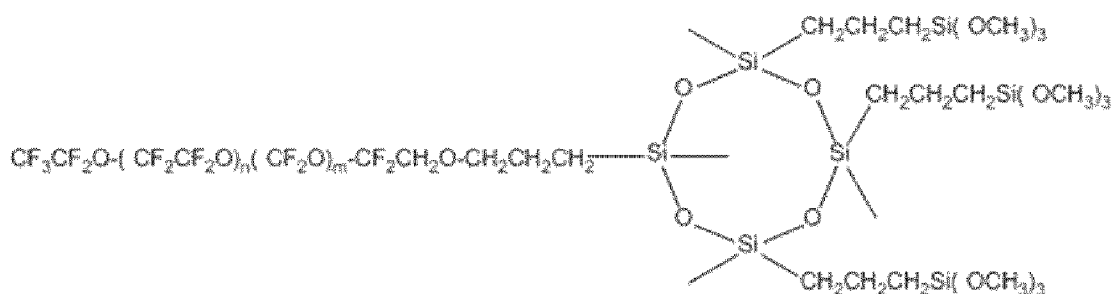
[0045]

[化5]



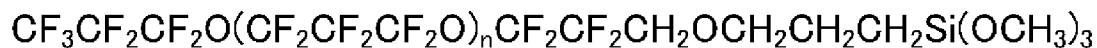
式中、 n および m はそれぞれ独立に 1 以上の整数であり、 n および m の合計は 2 以上である。

[0046] [化6]



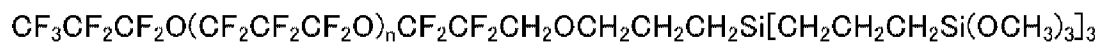
式中、 n および m はそれぞれ独立に 1 以上の整数であり、 n および m の合計は 2 以上である。

[0047] [化7]



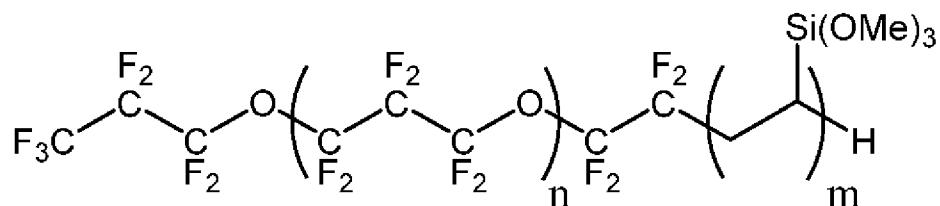
式中、 n は 2 以上の整数である。

[化8]



式中、 n は 1 以上の整数である。

[0048] [化9]



式中、 n は 2 以上の整数、 m は 1 ～ 10 の整数、Me はメチル基である。

[0049] 化合物 (1-1Ha)、(1-1Fa)、(1-3a)、(1-4a)、

(1-5a)は、例えば、国際公開2013/121984号に記載された方法で製造することができる。

[0050] 含フッ素エーテル化合物(A)の具体例としては、例えば、下記の文献に記載のものも挙げられる。

特開平11-029585号公報および特開2000-327772号公報に記載のパーフルオロポリエーテル変性アミノシラン、特許第2874715号公報に記載のケイ素含有有機含フッ素ポリマー、特開2000-144097号公報に記載の有機ケイ素化合物、特表2002-506887号公報に記載のフッ素化シロキサン、特表2008-534696号公報に記載の有機シリコン化合物、特許第4138936号公報に記載のフッ素化変性水素含有重合体、米国特許出願公開第2010/0129672号明細書および国際公開第2014/126064号に記載の化合物、国際公開第2011/060047号、国際公開第2011/059430号および特開2014-070163号公報に記載のオルガノシリコン化合物、国際公開第2012/064649号に記載の含フッ素オルガノシラン化合物、特開2012-72272号公報に記載のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー、国際公開第2013/042732号、国際公開第2013/121984号、国際公開第2013/121985号、国際公開第2013/121986号、国際公開第2014/163004号、特開2014-080473号公報、国際公開第2015/087902号、国際公開第2017/038830号、国際公開第2017/038832号、国際公開第2017/187775号、国際公開第2018/143433号、国際公開第2018/216630号、国際公開第2019/039186、国際公開第2019/039341号、国際公開第2019/044479号、国際公開第2019/049753号および特開2019-044158号に記載の含フッ素エーテル化合物、特開2014-218639号公報に記載のパーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物、国際公開第2018/169002号に記載のパーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化

合物、国際公開第2019/151442号に記載のフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、国際公開第2019/151445号に記載の（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、国際公開第2019/098230号に記載のパーフルオロポリエーテル基含有化合物、特開2015-199906号公報、特開2016-204656号公報、特開2016-210854号公報および特開2016-222859号公報に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、国際公開第2019/039083号および国際公開第2019/049754号に記載の含フッ素化合物。

[0051] 含フッ素エーテル化合物（A）の市販品としては、信越化学工業社製のKY-100シリーズ（KY-178、KY-185、KY-195、KY-1900等）、AGC社製のAfluid（登録商標）S550、ダイキン工業社製のオプツール（登録商標）DSX、オプツール（登録商標）AES、オプツール（登録商標）UF503、オプツール（登録商標）UD509等が挙げられる。なお、本組成物が含有する含フッ素エーテル化合物（A）は1種でも2種以上でもよい。

[0052] （シラン化合物（B））

シラン化合物（B）は、エポキシ基、アクリロキシ基、メルカプト基およびチオウレア基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基（以下、「反応性基（B）」ともいう。）と、反応性シリル基とを有し、フッ素原子を含まないシラン化合物である。

[0053] シラン化合物（B）における、ケイ素原子の数は、含フッ素エーテル化合物（A）との反応性に優れる観点から、1～3が好ましく、1～2がより好ましく、1が特に好ましい。シラン化合物（B）の分子量は液状媒体への相溶性に優れる点から、100～300が好ましく、140～280がより好ましい。

[0054] シラン化合物（B）が有する反応性基（B）の数は、ケイ素原子1個当たり1～2個が好ましく、1個が好ましい。複数の反応性基（B）を有する場合、その種類は同じであっても異なってもよい。シラン化合物（B）が有す

る反応性基（B）は、基材が表面の少なくとも一部にハードコート層を有する基材である場合には、得られる表面層の耐摩耗性等の耐久性と本組成物の保存安定性の両立の観点からエポキシ基またはアクリロキシ基が好ましく、エポキシ基が特に好ましい。基材が表面の少なくとも一部に銅、金、銀等の金属を有する基材である場合には、得られる表面層の耐摩耗性等の耐久性と本組成物の保存安定性の両立の観点から、反応性基（B）は、メルカプト基またはチオウレア基が好ましく、メルカプト基が特に好ましい。

[0055] シラン化合物（B）が有する加水分解性基の数はケイ素原子1個当たり1～3個が好ましく、2または3個が好ましい。シラン化合物（B）は、反応性基（B）および加水分解性基以外に、ケイ素原子に結合する非反応性の有機基を有していてもよい。

[0056] シラン化合物（B）として、好ましくは、下記式（S1）で表される化合物が挙げられる。

[0057] $R^{11}_d Si L^{11}_e R^{12}_{4-d-e} \cdots$ (S1)

ただし、式（S1）中の記号は以下のとおりである。

R^{11} ：エポキシ基、アクリロキシ基、メルカプト基またはチオウレア基を有する基

R^{12} ：1価の飽和炭化水素基またはアリール基

L^{11} ：加水分解性基または水酸基

d：1または2

e：1～3の整数

d + e：2～4の整数

R^{11} 、 R^{12} 、 L^{11} が複数存在する場合には、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0058] R^{11} は、エポキシ基、アクリロキシ基、メルカプト基またはチオウレア基と、これらの基とケイ素原子を連結する連結基とを有する基であることが好ましい。

[0059] R^{11} の炭素数は2～10が好ましく、2～9がより好ましい。なお、 R^{11}

の好ましい炭素数は反応性基により異なる。

- [0060] R^{11} がエポキシ基を有する基の場合、 R^{11} はグリシジルオキシ基またはエポキシシクロヘキシル基と2価有機基の組み合わせが好ましい。2価有機基は、グリシジルオキシ基またはエポキシシクロヘキシル基とケイ素原子を結合する基であり、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、エチレン基、プロピレン基が特に好ましい。
- [0061] R^{11} が、アクリロキシ基またはメルカプト基を有する基の場合、アクリロキシ基またはメルカプト基とケイ素原子を結合する連結基として、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、エチレン基、プロピレン基が特に好ましい。
- [0062] R^{11} が、チオウレア基を有する基の場合、 R^{11} としては $R^{111}-HNC(=S)NH-R^{112}-$ が好ましい。 R^{112} は炭素数1～10のアルキレン基であり、炭素数1～5のアルキレン基が好ましい。 R^{111} は炭素数1～10の炭化水素基（直鎖状、分岐状または環状の、飽和脂肪族炭化水素基と、芳香族炭化水素基）、または $R^{12}{}_{4-d-e}L^{11}Si-R^{113}-$ （ R^{113} は炭素数1～10のアルキレン基であり、炭素数1～5のアルキレン基が好ましい。）が好ましい。
- [0063] L^{11} は、加水分解性基または水酸基である。 L^{11} として、具体的には、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、イソシアナート基（ $-NCO$ ）、アミノ基等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。これらのなかでも、 L^{11} としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。
- [0064] R^{12} は1価の飽和炭化水素基またはアリール基である。1価の飽和炭化水素基は、直鎖であってもよく、分岐、環構造を含んでいてもよい。 R^{12} の炭素数は1～6が好ましく、1～4がより好ましい。アリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。 R^{12} は、メチル基またはエチル基であることがより好ましく、メチル基が特に好ま

しい。化合物（S 1）は、 R^{12} を有すると、耐水性の観点から好ましい。

[0065] 化合物（S 1）の具体例は以下のとおりである。

エポキシ基を有する化合物（S 1）として、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

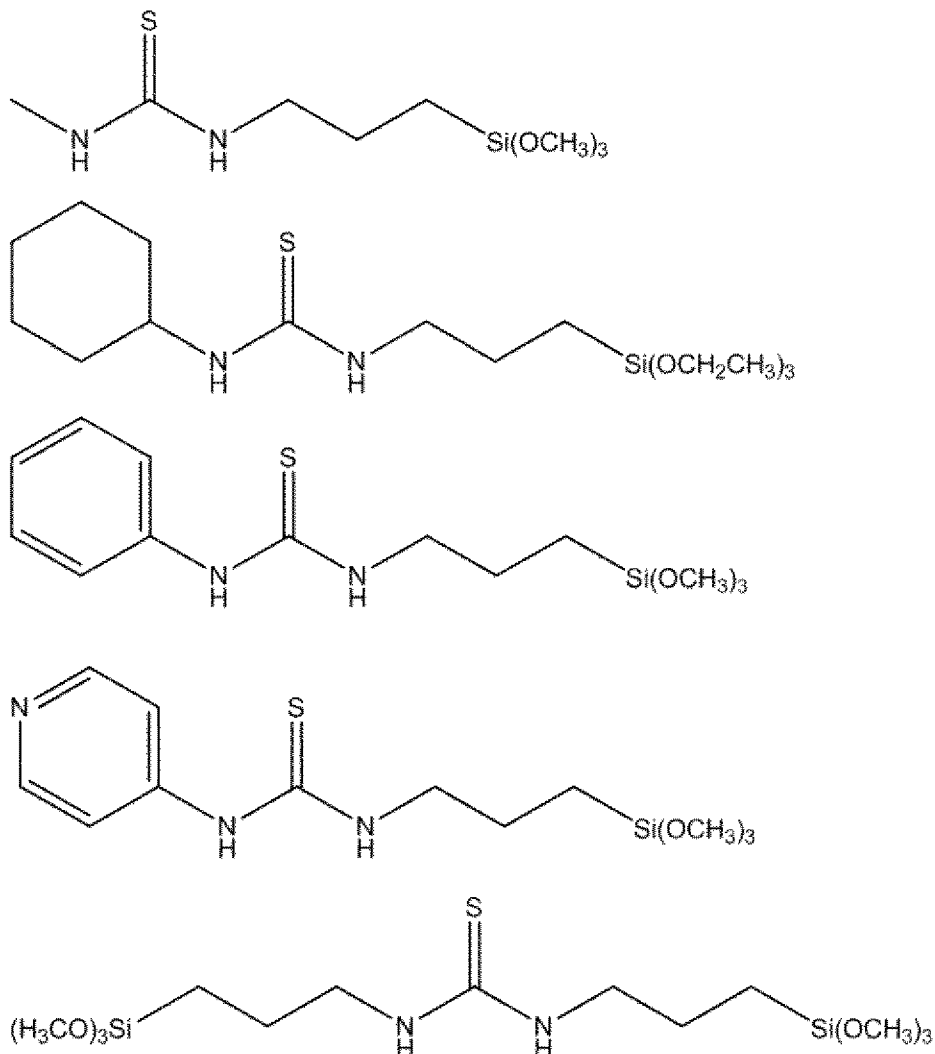
[0066] アクリロキシ基を有する化合物（S 1）として、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0067] メルカプト基を有する化合物（S 1）として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0068] チオウレア基を有する化合物（S 1）として、以下の化合物等が挙げられ、市販品としては信越化学工業社製のX-12-1016M（製品名）、X-12-1111（製品名）、X-12-1116（製品名）、X-12-1117（製品名）等が挙げられる。

[0069]

[化10]



[0070] (本組成物の組成)

本組成物は、含フッ素エーテル化合物（A）の100質量部に対して、シラン化合物（B）を0.01～500質量部の割合で含有することが好ましい。シラン化合物（B）の含有量が、上記の下限值以上であれば得られる表面層の耐摩耗性等の耐久性に優れる。シラン化合物（B）の含有量が、上記の上限値以下であれば得られる本組成物は保存安定性に優れる。基材が表面の少なくとも一部にハードコート層を有する基材である場合には、含フッ素エーテル化合物（A）の100質量部に対するシラン化合物（B）の割合は30～300質量部がより好ましく、50～300質量部がさらに好ましい。基材が表面の少なくとも一部に銅、金、銀等の金属を有する基材である場

合には、含フッ素エーテル化合物（A）の100質量部に対するシラン化合物（B）の割合は0.1～300質量部がより好ましく、1～100質量部がさらに好ましい。

[0071] 本組成物において含フッ素エーテル化合物（A）は、該化合物が有する反応性シリル基の一部が加水分解反応した状態、さらに加水分解反応で生成したシラノール基が部分的に縮合した状態で含まれていてもよい。シラン化合物（B）も同様である。さらに、含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）からそれぞれ生成したシラノール基が部分的に共縮合した状態で含まれていてもよい。

[0072] 本組成物における、含フッ素エーテル化合物（A）とシラン化合物（B）の合計含有量は、50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、90～100質量%がさらに好ましい。

[0073] 本組成物は本発明の効果を損なわない範囲で任意成分を含有できる。任意成分としては、例えば、界面活性剤、含フッ素エーテル化合物（A）とシラン化合物（B）の加水分解と縮合反応を促進する酸触媒や塩基性触媒、含フッ素エーテル化合物（A）とシラン化合物（B）以外のシラン化合物等の公知の添加剤が挙げられる。酸触媒としては、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸、リン酸、スルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられる。

[0074] 任意成分は、含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）の製造工程で生成した副生成物等の不純物を含んでもよい。任意成分の含有量は本組成物全量に対して30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。

[0075] [コーティング液]

本発明のコーティング液（以下、「本コーティング液」とも記す。）は、本組成物と液状媒体とを含む。本コーティング液は、室温で液状であればよ

く、溶液であっても分散液であってもよい。

[0076] 本コーティング液における本組成物の含有量は、本コーティング液のうち、0.001～40質量%が好ましく、0.001～20質量%がより好ましく、0.001～10質量%がさらに好ましく、0.01～1質量%が特に好ましい。

[0077] (液状媒体)

液状媒体としては、含フッ素有機溶媒を含むことが好ましい。液状媒体として、さらに非フッ素有機溶媒を含んでもよい。また、液状媒体は1種の化合物であってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。

[0078] 含フッ素有機溶媒としては、フッ素化アルカン、フッ素化アルケン、フッ素化芳香族化合物、フッ素化アルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フッ素化アルコール等が挙げられる。

[0079] フッ素化アルカンとしては、炭素数4～8の化合物が好ましい。市販品としては、例えば、 $C_6F_{13}H$ (AC-2000: 製品名、AGC社製)、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (AC-6000: 製品名、AGC社製)、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ (バートレルXF: 製品名、デュポン社製)等が挙げられる。また、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロヘキサン等も使用できる。

[0080] フッ素化アルケンとしては、(E)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、(Z)-1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン、(E)-1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン、(Z)-1-クロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン、(Z)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン、(E)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン、下式で記載されるアルキルペルフルオロアルケニルエーテル(式中、 R^3 は、 CH_3 、 C_2H

またこれらの混合物のいずれかとすることができ、 y_1 および y_2 は、独立に、0、1、2 または 3 であり、 $y_1 + y_2 = 0$ 、1、2 または 3 である。等が挙げられる。

[0081] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{y_1}\text{CF}=\text{CFCF}(\text{OR}^3)(\text{CF}_2)_{y_2}\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{y_1}\text{C}(\text{OR}^3)=\text{CFCF}_2(\text{CF}_2)_{y_2}\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}(\text{OR}^3)(\text{CF}_2)_{y_1}(\text{CF}_2)_{y_2}\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{y_1}\text{CF}=\text{C}(\text{OR}^3)\text{CF}_2(\text{CF}_2)_{y_2}\text{CF}$ 。

[0082] フッ素化芳香族化合物としては、例えばヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、オルトービス（トリフルオロメチル）ベンゼン、メタービス（トリフルオロメチル）ベンゼン、パラービス（トリフルオロメチル）ベンゼン等が挙げられる。

[0083] フッ素化アルキルエーテルとしては、炭素数 4～12 の化合物が好ましい。市販品としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ （AE-3000：製品名、AGC 社製）、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ （Novec 7100：製品名、3M 社製）、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ （Novec 7200：製品名、3M 社製）、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$ （Novec 7300：製品名、3M 社製）、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）（Galden PEPE SV80；製品名、SOLVAY 社、Galden PEPE SV110；製品名、SOLVAY 社、Galden PEPE SV135；製品名、SOLVAY 社）等が挙げられる。

[0084] フッ素化アルキルアミンとしては、例えばペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリペンチルアミン等が挙げられる。

[0085] フッ素化アルコールとしては、例えば 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられる。

[0086] 含フッ素有機溶媒としては、含フッ素エーテル化合物（A）の溶解性の点で、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フッ素化アルキルエーテル

が好ましく、フッ素化アルキルエーテルが特に好ましい。含フッ素有機溶媒の含有割合は、含フッ素エーテル化合物（A）の溶解性に優れる点から、液状媒体の全量に対して50質量%以上が好ましい。

[0087] 非フッ素有機溶媒としては、水素原子および炭素原子のみからなる化合物と、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物が好ましく、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、塩素系溶媒が挙げられる。

[0088] 炭化水素系有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油ベンジン、トルエン、キシレン等が好ましい。

[0089] アルコール系有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等が好ましい。

[0090] ケトン系有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が好ましい。

[0091] エーテル系有機溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が好ましい。

エステル系有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が好ましい。

[0092] 塩素系溶媒としては、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、(Z)-1, 2-ジクロロエチレン、(E)-1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン等が好ましい。

非フッ素有機溶媒としては、含フッ素エーテル化合物（A）の溶解性の点で、ケトン系有機溶媒が特に好ましい。

[0093] 液状媒体としては、含フッ素エーテル化合物（A）の溶解性を高めるとともに経済的に有利な点から、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フッ素化アルキルエーテルから選択される少なくとも1種と、水素原子および炭素原子のみからなる化合物、ならびに、水素原子、炭素原子および酸素原

子のみからなる化合物からなる群から選択される少なくとも1種とを含むことが好ましい。

[0094] 液状媒体としては、含フッ素有機溶媒であるフッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フッ素化アルキルエーテル、非フッ素有機溶媒である水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒を、合計で液状媒体全体の60質量%以上含むことが、含フッ素エーテル化合物(A)の溶解性を高める点で好ましい。

[0095] コーティング液は、液状媒体を、コーティング液全量に対して、60～99.999質量%含むことが好ましく、80～99.999質量%含むことがより好ましく、90～99.999質量%含むことがさらに好ましく、99～99.99質量%含むことが特に好ましい。液状媒体として具体的には、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (AC-6000:製品名、AGC社製)、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (AE-3000:製品名、AGC社製)、 $C_4F_9OCH_3$ (Novec 7100:製品名、3M社製)、 $C_4F_9OC_2H_5$ (Novec 7200:製品名、3M社製)、 $C_6F_{13}OCH_3$ (Novec 7300:製品名、3M社製)が挙げられ、これらを単独で使用してもよいし、これらの混合物を使用してもよい。混合物としては、例えば、製品名で以下の組み合わせが挙げられる。

[0096] AC-6000とAE-3000の組み合わせ、AC-6000とNovec 7100の組み合わせ、AC-6000とNovec 7200の組み合わせ、AC-6000とNovec 7300の組み合わせ、AE-3000とNovec 7100の組み合わせ、AE-3000とNovec 7200の組み合わせ、AE-3000とNovec 7300の組み合わせ、AC-6000とAE-3000とNovec 7100の組み合わせ、AC-6000とAE-3000とNovec 7200の組み合わせ、AC-6000とAE-3000とNovec 7300の組み合わせ、Novec 7100とNovec 7200の組み合わせ、Novec 7100とNovec 7300の組み合わせ、Novec 7200とNovec 7300の組み合わせ

、AE-3000とイソプロパノールの組み合わせ、AC-6000とイソプロパノールの組み合わせ、AE-3000とイソプロパノールの組み合わせ、など、任意の組み合わせが可能である。

[0097] AC-6000とAE-3000を組合せて用いる場合には、AC-6000とAE-3000の合計量に対するAE-3000の割合は、0.05～99.9質量%が好ましい。

[0098] AC-6000とAE-3000とNovac 7100を組合せて用いる場合には、AC-6000とAE-3000とNovac 7100の合計量に対するAE-3000の割合は、0.05質量%～0.15質量%が好ましく、Novac 7100の割合は、95～99.5質量%が好ましい。

[0099] AC-6000とAE-3000とNovac 7200を組合せて用いる場合には、AC-6000とAE-3000とNovac 7200の合計量に対するAE-3000の割合は、0.05～0.30質量%が好ましく、Novac 7200の割合は、95～99.5質量%が好ましい。

[0100] AC-6000とAE-3000とNovac 7300を組合せて用いる場合には、AC-6000とAE-3000とNovac 7300の合計量に対するAE-3000の割合は、0.05～0.30質量%が好ましく、Novac 7300の割合は、95～99.5質量%が好ましい。

[0101] AE-3000とイソプロパノールを組合せて用いる場合には、AE-3000とイソプロパノールの合計量に対するAE-3000の割合は、50～95質量%が好ましい。

[0102] AC-6000とイソプロパノールを組合せて用いる場合には、AC-6000とイソプロパノールの合計量に対するAC-6000の割合は、50～95質量%が好ましい。

[0103] [物品]

本発明の物品（以下、「本物品」とも記す。）は、本組成物から形成された表面層を基材の表面に有する。

[0104] 表面層の厚さは、0.1～100nmが好ましく、0.1～50nmが特

に好ましい。表面層の厚さが前記範囲の下限值以上であれば、表面処理による効果が十分に得られやすい。表面層の厚さが上記範囲の上限値以下であれば、利用効率が低い。表面層の厚さは、薄膜解析用X線回折計（R I G A K U社製、A T X - G）を用いて、X線反射率法によって反射X線の干渉パターンを得て、干渉パターンの振動周期から算出できる。

[0105] 基材としては、撥水撥油性の付与が求められている基材が挙げられる。基材の材料としては、金属、有機材料、ガラス、サファイア、セラミック、石またはこれらの複合材料が挙げられる。基材は、例えば、全体が単一の材料からなる構成であってよく、異なる材料からなる層との積層体であってもよい。また、基材の表面が、同一面内において、複数の異なる材料からなる領域を有する構成であってもよい。

[0106] ガラスは化学強化されていてもよい。ガラスとしては、ソーダライムガラス、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、クリスタルガラス、石英ガラスが好ましく、化学強化したソーダライムガラス、化学強化したアルカリアルミノケイ酸塩ガラス、および化学強化したホウ珪酸ガラスが特に好ましい。

[0107] 金属としては、室温で固体の金属、合金等が、特に制限なく挙げられる。該金属として具体的には、クロム、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、亜鉛、スズ、炭素鋼、鉛、チタン、金、銀および、これらの合金等が挙げられる。合金としては、SUS304、SUS316、SUS303、SUS317、SUS403等のステンレス鋼、真鍮（黄銅）、青銅、白銅、丹銅、赤銅、洋銀、ジュラルミン、はんだ等が挙げられる。また、プライマー層が形成される金属表面として、ニッケル・クロムメッキ、ニッケルメッキ、クロムメッキ、亜鉛メッキ等の表面が挙げられる。

[0108] 本明細書において有機材料とは、材料全体に対して10質量%以上の有機物を含有する材料をいう。有機材料は、例えば、有機物のみで構成されてもよく、上記範囲で有機物を含有し該有機物と無機物が混在する有機無機複合材料であってもよい。有機材料は、例えば、樹脂およびエラストマーから選

ばれる少なくとも1種を含有する。

[0109] 樹脂として、具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂；エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）；酢酸ビニル樹脂；ノルボルネン樹脂；ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル樹脂；ウレタン樹脂；ポリアリレート樹脂；アクリルウレタン樹脂；塩化ビニル樹脂；塩化ビニリデン樹脂；フッ素樹脂；ポリカーボネート樹脂（PC）；ポリビニルブチラル樹脂；ポリビニルアルコール樹脂（PVA）；ポリメタクリルイミド樹脂；ポリスチレン樹脂；ABS樹脂；MS（メチルメタクリレート・スチレン）樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0110] エラストマーとしては熱硬化性エラストマーおよび熱可塑性エラストマーが挙げられる。熱硬化性エラストマーは具体的には、イソブチレングム、イソpreneグム、ブタジエングム、スチレン・ブタジエングム（SBR）、エチレン・プロピレングム（EPDMグム）、シリコーングム、ウレタングム、フッ素グム等が挙げられる。熱可塑性エラストマーは具体的には、スチレン系、オレフィン系、塩化ビニル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ナイロン系等があげられる。

[0111] 本物品において表面層を有する基材の表面は、有機材料または金属からなる表面を含むことが好ましい。この場合、表面の少なくとも一部が金属および／または有機材料を含む基材であれば特に制限されない。基材は表面の全部が金属または有機材料からなってもよく、一部が金属または有機材料からなってもよい。また、表面の全部が同じ金属または有機材料からなってもよく、異なる金属または有機材料からなってもよい。

[0112] 基材が有機材料からなる場合、異なる有機材料からなる層（以下、「有機材料層」）が複数積層された積層体であってもよい。これらの積層体が表層に有する有機材料層としては、基材表面の硬度を高めるために設けられるハードコート層等が挙げられる。ハードコート層を構成する有機材料としては

、アクリルウレタン樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂 アクリル樹脂シリコン系シラン化合物等が挙げられる。

[0113] 基材の形状は、特に限定されず、板状、フィルム（薄膜）状、棒状、筒状等が挙げられる。基材が板状である場合、平板であってもよく、主面の一部または全部が曲率を有する形状であってもよい。また、表面形状は平滑であってもよく、凹凸があってもよい。

[0114] 本組成物が含有する化合物が硬化に際して基材表面により結合しやすくするために、該表面に反応性基が存在する状態に、基材の表面を改質する活性化処理を施してもよい。

[0115] 本発明において、基材表面の活性化処理は、通常、基材表面を活性化処理するのに用いられる乾式または湿式の処理が特に制限なく適用可能である。乾式処理としては、紫外線、電子線、X線などの活性エネルギー線を表面に照射する処理、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、イトロ処理（ITRO株式会社が開発したCombustion Chemical Vapor Deposition）等を用いることができる。湿式処理としては、表面を酸ないしアルカリ溶液に接触させる処理を例示できる。本発明において、好ましく用いられる活性化処理は、コロナ処理またはプラズマ処理であり、コロナ処理またはプラズマ処理と、湿式のアルカリ処理とを組み合わせることが好ましい。

[0116] コロナ処理は、基材表面に極性基を生成させて粗面化する処理のことである。コロナ処理としては、公知の方法を採用することができ、例えば、コロナ処理機を用いて、常圧空气中で放電する方式等が挙げられる。

[0117] プラズマ処理は、特に限定されるものではないが、真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、マイクロ波ECRプラズマ処理、大気圧プラズマ処理、コロナ処理などがあり、フッ素を含むガス処理、イオン源を使ったイオン打ち込み処理、PBI法を使った処理、熱プラズマに暴露する火炎処理、イトロ処理なども含める。これらの中でも真空中でのRFプラズマ処理、マイクロ波プラズマ処理、大気圧プラズマ処理が好ましい。

[0118] 基材の表面にはSiO₂膜等の下地膜が形成されていてもよい。基材は本物

品の用途に応じて適宜選択される。

[0119] [物品の製造方法]

本物品の製造方法において、本組成物を用いて基材の表面に表面層を形成する方法は、ドライコーティング法であってもウェットコーティング法であってもよい。

[0120] (ドライコーティング法)

ドライコーティング法においては、本組成物をそのまま用いて、基材の表面に本組成物が硬化した表面層を形成できる。

[0121] ドライコーティング法としては、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の手法が挙げられる。本組成物中の各化合物の分解を抑える点、および装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好適に利用できる。真空蒸着法は、抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法、反応性蒸着、分子線エピタキシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等に細分することができるが、いずれの方法も適用できる。本組成物中の各化合物の分解を抑制する点、および装置の簡便さの点から、抵抗加熱法が好適に利用できる。真空蒸着装置は特に制限なく、公知の装置が利用できる。

[0122] 真空蒸着法を用いる場合の成膜条件は、適用する真空蒸着法の種類によって異なるが、抵抗加熱法の場合、蒸着前真空度は 1×10^{-2} Pa以下が好ましく、 1×10^{-3} Pa以下が特に好ましい。蒸着源の加熱温度は、蒸着源（本組成物）が十分な蒸気圧を有する温度であれば特に制限はない。具体的には30～400℃が好ましく、50～300℃が特に好ましい。

[0123] 加熱温度が上記範囲の下限値以上であれば、成膜速度が良好になる。上記範囲の上限値以下であれば、本組成物中の各化合物の分解が生じることなく、基材の表面に所期の撥水撥油性、汚れ除去性等を付与できる。真空蒸着時、基材温度は室温（20～25℃）から基材の耐熱温度までの範囲であることが好ましい。基材温度が上記耐熱温度以下であれば、成膜速度が良好になる。基材温度の上限値は上記耐熱温度－50℃以下がより好ましい。

[0124] ドライコーティング法に際して、基材表面への本組成物の付着は、得られる表面層の厚みを上記好ましい厚みとするために、含フッ素エーテル化合物（A）の付着量として $30 \sim 120 \text{ mg/m}^2$ となるように行うことが好ましい。含フッ素エーテル化合物（A）の付着量は、 $35 \sim 80 \text{ mg/m}^2$ がより好ましく、 $35 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ が特に好ましい。

[0125] ドライコーティング法に際して、上に説明した本組成物中の含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）における硬化時の化合物同士の反応および化合物と基材表面との反応は、上記成膜の際に基材温度を上記のとおり調整することにより略同時に進行する。なお、任意に後述の後処理を行うことにより、表面層により強固な結合が形成される。

[0126] （ウェットコーティング法）

ウェットコーティング法により表面層を形成する場合、本コーティング液を基材の表面に塗布し、乾燥させて、本組成物が硬化した表面層を形成する方法が好ましい。

[0127] ウェットコーティング法において本コーティング液を基材の表面に塗布する方法としては、スピコート法、ワイプコート法、スプレーコート法、スキージーコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、フローコート法、ロールコート法、キャスト法、ラングミュア・ブロジェット法、グラビアコート法等が挙げられる。

[0128] コーティング液の塗布は、含フッ素エーテル化合物（A）の塗布量として、上記ドライコーティング法の場合の付着量と、好ましい態様を含めて同様にできる。

[0129] コーティング液の塗布後、基材上に形成された塗膜上のコーティング液の乾燥を行う。該乾燥により液状媒体を除去するとともに、本組成物を硬化させる。具体的には塗膜状のコーティング液を、所定の反応温度で所定の時間放置することで、含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）を反応させると同時に液状媒体を除去する。反応温度は、 10°C から基材の耐熱温度までの範囲が好ましく、 20°C から基材の耐熱温度までの範囲がよ

り好ましい。

[0130] なお、本組成物中の含フッ素エーテル化合物（A）およびシラン化合物（B）における硬化時の反応、すなわち、化合物同士の反応および化合物と基材表面との反応は、上に説明したとおりである。また、ドライコーティング法と同様に、任意に以下の後処理を行うことにより、表面層により強固な結合が形成される。

[0131] （後処理）

後処理は、上記ドライコーティング法やウェットコーティング法により基材表面に形成された表面層に対して、主として該表面層の摩擦に対する耐久性を向上させるために行う任意の処理である。

[0132] 該操作としては、加熱、加湿、光照射等が挙げられる。これにより、例えば、表面層中に含フッ素エーテル化合物（A）やシラン化合物（B）に由来する未反応の加水分解性シリル基、または加水分解後のシラノール基等が存在していた場合に、それらの加水分解縮合反応が促進され、十分に硬化した表面層が得られる。

[0133] また、表面層形成後、表面層中の化合物であって他の化合物や基材と化学結合していない化合物は、必要に応じて除去してもよい。具体的な方法としては、例えば、表面層に溶剤、例えば液状媒体をかけ流す方法や、溶剤、例えば液状媒体をしみ込ませた布でふき取る方法が挙げられる。

実施例

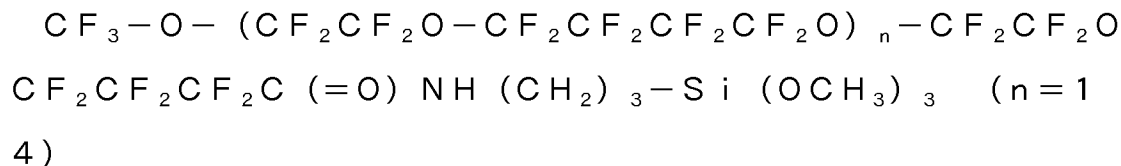
[0134] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。例1～11、15、16および21～28が実施例のコーティング液であり、例12～14、29および30が比較例のコーティング液である。

[0135] 例1～16および21～30のコーティング液調製において、以下の化合物を用いた。

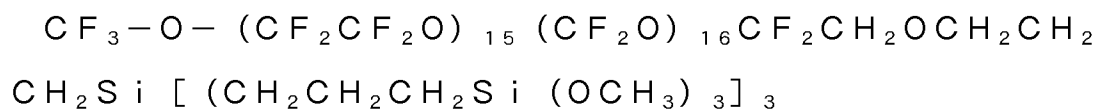
＜含フッ素エーテル化合物（A）＞

化合物A1：国際公開2013／121984号に記載の方法で、以下の

化合物を製造した。

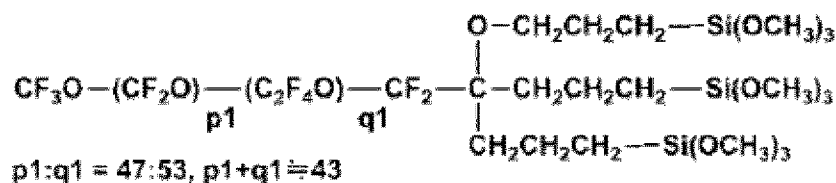


化合物 A 2 : 特開 2014-218639 の合成例 15 に記載の方法で、以下の化合物を製造した。



化合物 A 3 : 特開 2016-204656 の実施例 1 に記載の方法で、以下の化合物を製造した。

[0136] [化11]



[0137] <シラン化合物 (B) および比較例用のシラン化合物 (Bcf)>

シラン化合物 (B) および比較例用のシラン化合物 (Bcf) として、信越化学工業社製の以下の製品名の化合物を使用した。

[0138] (シラン化合物 (B))

KBM-403 ; 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

KBM-303 ; 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

KBM-803 ; 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

KBM-5103 ; 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン

(シラン化合物 (Bcf))

KBM-903 ; 3-アミノプロピルトリメトキシシラン

[0139] <液状媒体>

液状媒体として以下の製品名の化合物を用いた。

AE-3000; $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (AGC社製)

Novec 7200; $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (3M社製)

AC-6000; $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_5$ (AGC社製)

[0140] [例1]

化合物A1をAE-3000に溶解させて、化合物A1の濃度が0.10質量%の溶液を得た。該溶液に、KBM-403を化合物A1の100質量部に対して100質量部となるように添加して、コーティング液1を調製した。得られたコーティング液1中の含フッ素エーテル組成物の組成（質量部）および、コーティング液1の組成（質量%）を表1に示す。

[0141] [例2～16および21～30]

例1と同様にして、化合物A1を表1に示す液状媒体に溶解させた溶液に、表1に示すシラン化合物（B）またはシラン化合物（Bcf）を表1に示す割合で添加して、例2～16および21～30のコーティング液2～16および21～30を調製した。得られた各コーティング液中の含フッ素エーテル組成物の組成（質量部）および、コーティング液の組成（質量%）を表1および2に示す。

[0142] [表1]

例	組成物の組成(質量部)						コーティング液組成(質量%)			
	化合物(A)	シラン化合物(B),(Bcf)					組成物	液状媒体		
	化合物A1	KBM-403	KBM-303	KBM-5103	KBM-803	KBM-903		AE-3000	Novec-7200	AC-6000
1	100	100	-	-	-	-	0.2	99.8	-	-
2	100	-	100	-	-	-	0.2	99.8	-	-
3	100	-	-	100	-	-	0.2	99.8	-	-
4	100	-	-	-	100	-	0.2	99.8	-	-
5	100	200	-	-	-	-	0.3	99.7	-	-
6	100	100	-	-	-	-	0.2	-	99.8	-
7	100	-	-	100	-	-	0.2	-	99.8	-
8	100	-	-	-	100	-	0.2	-	99.8	-
9	100	100	-	-	-	-	0.2	-	-	99.8
10	100	-	-	100	-	-	0.2	-	-	99.8
11	100	-	-	-	100	-	0.2	-	-	99.8
12	100	-	-	-	-	100	0.2	99.8	-	-
13	100	-	-	-	-	100	0.2	-	99.8	-
14	100	-	-	-	-	100	0.2	-	-	99.8
15	100	300	-	-	-	-	0.4	99.6	-	-
16	100	50	-	-	-	-	0.2	99.9	-	-

[0143] [表2]

例	組成物の組成(質量部)							コーティング液組成(質量%)	
	化合物 (A)		シラン化合物(B)(Bcf)					組成物	液状媒体 AE-3000
	化合物 A2	化合物 A3	KBM- 403	KBM- 303	KBM- 5103	KBM- 803	KBM- 903		
21	100	-	100	-	-	-	-	0.2	99.8
22	100	-	-	100	-	-	-	0.2	99.8
23	100	-	-	-	100	-	-	0.2	99.8
24	100	-	-	-	-	100	-	0.2	99.8
25	-	100	100	-	-	-	-	0.3	99.8
26	-	100	-	100	-	-	-	0.2	99.8
27	-	100	-	-	100	-	-	0.2	99.8
28	-	100	-	-	-	100		0.2	99.8
29	100	-	-	-	-	-	100	0.2	99.8
30	-	100	-	-	-	-	100	0.2	99.8

[0144] <評価>

例1～16および21～30で得たコーティング液の保存安定性およびこれを用いて基材上に形成された表面層の耐摩耗性を以下のとおり評価した。

[0145] (保存安定性)

例1～16および21～30で得たコーティング液1～16および21～30の各20mLを、それぞれ30mLのガラス製容器に入れて、外観を以下の基準で評価し、初期の外観とした。その後、該容器に入れたコーティング液を、23℃、湿度50%の恒温恒湿槽に入れて貯蔵し、3時間後、1日後、2日後、7日後に同様に以下の基準で評価した。結果を表2に示す。

[0146] [評価基準]

- (良) ; 透明である。
- △(可) ; 僅かに白濁している。
- ×(不可) ; 白濁の程度が大きい。

[0147] (表面層の耐摩耗性)

(1) 基板上への表面層の形成

両主面に15μm厚のアクリルウレタン樹脂からなるハードコート層を有

するPMMA基板（60×60mm、厚み1mm）をイオン交換水で洗浄し、コロナ処理した。コロナ処理は、0.1kwの出力でコロナ放電させた、両電極の間を、電極と基板の主面との距離がそれぞれ1mmとなるように電氣的に浮かせる状態で、速度2.0m/分で2回（1往復）基板を通過させることにより行った。

[0148] 上記コロナ処理された基板の一方の主面上に例1で得られたコーティング液1をスプレー法により塗布（含フッ素エーテル化合物（A）の付着量；70mg/m²）し、80℃の熱風循環オーブン中で120分間加熱乾燥した後、23℃、50RH%で12時間放置し、厚み12nmの表面層を有する表面層付き基板1を得た。同様にして、例2～16および21～30のコーティング液2～16および21～30をそれぞれ用いて、表面層付き基板2～16および21～30を得た。

[0149] （2）初期水接触角の測定

上記で得た表面層付き基板1～14について、表面層表面に置いた、約2μLの蒸留水の接触角を、接触角測定装置DM-500（協和界面科学社製）を用いて測定した。表面層表面における異なる5箇所での測定を行い、その平均値を算出し、初期の水接触角とした。接触角の算出には2θ法を用いた。水接触角が100°以上であれば、実使用に十分な撥水性を有するといえる。

[0150] （3）耐摩耗性評価

上記で得た表面層付き基板1～14の表面層を、JIS L 0849：2013（ISO 105-X12：2001）に準拠して往復式平面摩耗試験機（大栄精機社製、PA-300A）を用い、金巾（30号）を荷重：1kg/cm²、速度60rpm、振幅40mmで往復摩耗し、25000回後に、上記と同様の方法で水接触角を測定した。結果を表3および4に示す。

[0151]

[表3]

例	コーティング液外観					表面層水接触角[度]		
	初期	貯蔵後				初期	耐摩耗試験後	
		3時間	1日	2日	7日		25000回	50000回
1	○	○	○	○	○	112.7	108.0	108.0
2	○	○	○	○	○	112.4	105.1	97.8
3	○	○	○	○	○	111.2	101.3	91.4
4	○	○	○	○	○	112.2	103.4	94.6
5	○	○	○	○	○	113.1	108.0	107.2
6	○	○	○	○	○	112.8	108.5	104.2
7	○	○	○	○	○	111.6	104.7	97.8
8	○	○	○	○	×	112.1	105.1	98.1
9	○	○	○	○	○	112.8	107.9	103.0
10	○	○	○	○	○	112.4	103.5	94.6
11	○	○	○	○	△	111.9	104.1	96.3
12	○	×	×	×	×	113.0	110.0	106.0
13	○	△	△	×	×	113.1	109.7	106.3
14	○	△	×	×	×	112.8	110.5	108.2
15	○	○	○	○	○	112.1	108.1	103.5
16	○	○	○	○	○	111.6	104.7	97.8

[0152] [表4]

例	コーティング液外観					表面層水接触角[度]		
	初期	貯蔵後				初期	耐摩耗試験後	
		3時間	1日	2日	7日		25000回	50000回
21	○	○	○	○	○	115.3	113.2	101.3
22	○	○	○	○	○	114.9	110.5	96.3
23	○	○	○	○	○	115.1	107.5	86.7
24	○	○	○	○	○	114.9	108.9	91.5
25	○	○	○	○	×	115.0	107.4	99.8
26	○	○	○	△	×	115.1	104.3	93.5
27	○	○	○	○	×	115.3	100.7	86.1
28	○	○	○	○	×	115.2	102.3	89.4
29	○	○	×	×	×	115.1	113.1	111.1
30	○	△	×	×	×	114.9	109.4	103.9

[0153] 表3および4に記載の測定結果から、実施例である例1～11、15、16および21～28で得た表面層付き基板の表面層については、優れた撥水性を有し、組成物の保存安定性に優れることが分かる。また、実施例のうち例1～4では、シラン化合物(B)として反応性基(B)がエポキシ基であるKBM-403またはKBM-303を用いた例1または2の耐摩耗性が、例3および4の耐摩耗性よりも優れることが分かる。同様のことが、例2

1～24および25～28でも確認できる。

産業上の利用可能性

[0154] 本発明によれば、優れた撥水撥油性を付与でき、かつ撥水撥油性の耐摩耗性等の耐久性に優れる表面層を形成できるとともに、保存安定性に優れる含フッ素エーテル組成物および該含フッ素エーテル組成物を含むコーティング液が製造できる。本発明の物品は、本発明の含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を有することで、優れた撥水撥油性を有し、該撥水撥油性は耐摩擦性に優れ、長期使用においても撥水撥油性が低下しにくい。該物品としては、例えば、輸送機器用物品、精密機器用物品、光学機器用物品、建築用物品または電子機器用物品が挙げられる。

輸送機器用物品の具体例としては、電車、自動車、船舶および航空機等における、外装部材、内装部材、ガラス（例えば、フロントガラス、サイドガラスおよびリアガラス）、ミラー、タイヤホイールが挙げられる。精密機器用物品の具体例としては、撮影機器における窓材が挙げられる。光学機器用物品の具体例としては、レンズが挙げられる。建築用物品の具体例としては、窓、床材、壁材、ドア材が挙げられる。電子機器用物品の具体例は、通信用端末または画像表示装置におけるディスプレイ用ガラス、ディスプレイ用保護フィルム、反射防止フィルム、指紋センサー、タッチパネルが挙げられる。

より具体的な使用例としては、タッチパネル等の表示入力装置；透明なガラス製または透明なプラスチック製部材の表面保護コート、キッチン用防汚コート；電子機器、熱交換器、電池等の撥水防湿コートや防汚コート、トイレタリー用防汚コート；導通しながら撥液が必要な部材へのコート；熱交換器の撥水・防水・滑水コート；振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦コート等が挙げられる。

さらに、ディスプレイの前面保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板、あるいはそれらの表面に反射防止膜処理を施したもの、携帯電話、携帯情報端末等の機器のタッチパネルシートやタッチパネルディスプレイ等人の

指あるいは手のひらで画面上の操作を行う表示入力装置を有する各種機器、トイレ、風呂、洗面所、キッチン等の水周りの装飾建材、配線板用防水コーティング熱交換器の撥水・防水コート、太陽電池の撥水コート、プリント配線板の防水・撥水コート、電子機器筐体や電子部品用の防水・撥水コート、送電線の絶縁性向上コート、各種フィルタの防水・撥水コート、電波吸収材や吸音材の防水性コート、風呂、厨房機器、トイレタリー用防汚コート、熱交換器の撥水・防水・滑水コート、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦コート、機械部品、真空機器部品、ベアリング部品、自動車部品、工具等の表面保護コートが挙げられる。

なお、2018年11月13日に出願された日本特許出願2018-213001号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖とケイ素原子に加水分解性基および／または水酸基が結合した基とを有する含フッ素エーテル化合物と、
- エポキシ基、アクリロキシ基、メルカプト基およびチオウレア基からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性基と、ケイ素原子に加水分解性基および／または水酸基が結合した基とを有し、フッ素原子を含まないシラン化合物と、
- を含有する含フッ素エーテル組成物。
- [請求項2] 前記含フッ素エーテル化合物の100質量部に対して、前記シラン化合物を0.01～500質量部の割合で含有する請求項1に記載の含フッ素エーテル組成物。
- [請求項3] 前記反応性基が、エポキシ基である請求項1または2に記載の含フッ素エーテル組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の含フッ素エーテル組成物と、液状媒体とを含有するコーティング液。
- [請求項5] 前記液状媒体が、含フッ素有機溶媒を含む請求項4に記載のコーティング液。
- [請求項6] 前記含フッ素有機溶媒が、フッ素化アルカン、フッ素化アルケン、フッ素化芳香族化合物、フッ素化アルキルエーテル、フッ素化アルキルアミンおよびフッ素化アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載のコーティング液。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか1項に記載の含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を基材の表面に有する物品。
- [請求項8] 前記基材の表面の少なくとも一部が、有機材料または金属からなる請求項7に記載の物品。
- [請求項9] ドライコーティング法により請求項1～3のいずれか1項に記載の含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を前記基材の表面に形

成することを含む物品の製造方法。

[請求項10] 請求項4～6のいずれか1項に記載のコーティング液を基材の表面に塗布し、乾燥させて、前記含フッ素エーテル組成物から形成された表面層を前記基材の表面に形成することを含む物品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D 7/24(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i; C08G 77/46(2006.01)i; C08K 5/5425(2006.01)i; C08K 5/5435(2006.01)i; C08K 85/548(2006.01)i; C09D 171/02(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i

FI: C08L71/02; B05D7/24 302L; B05D7/24 302P; B05D7/24 302R; B05D7/24 302U; B05D7/24 302W; B05D7/24 302Y; B32B27/30 D; C08G65/336; C08G77/46; C08K5/5425; C08K5/5435; C08K5/548; C09D7/20; C09D7/63; C09D171/02; C09K3/18 104

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D7/24; B32B27/30; C08G65/336; C08G77/46; C08K5/5425; C08K5/5435; C08K5/548; C09D171/02; C09K3/18; C08L71/02; C09D7/20; C09D7/63

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	JP 2005-508420 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 31.03.2005 (2005-03-31) claims, paragraphs [0075], [0076], [0084], examples	1-10
X	JP 2004-331704 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 25.11.2004 (2004-11-25) claims, examples	1-10
X A	JP 2017-228238 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 28.12.2017 (2017-12-28) claims, examples	1, 2, 4-10 3
A	WO 2013/121984 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22.08.2013 (2013-08-22) entire text	1-10
A	WO 98/49218 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05.11.1998 (1998-11-05) entire text	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
29 January 2020 (29.01.2020)

Date of mailing of the international search report
10 February 2020 (10.02.2020)

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/JP2019/043751

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 2010-503020 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 28.01.2010 (2010-01-28) entire text	1-10
A	JP 2004-145283 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 20.05.2004 (2004-05-20) entire text	1-10
A	JP 2004-045971 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 12.02.2004 (2004-02-12) entire text	1-10
A	JP 2018-135516 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 30.08.2018 (2018-08-30) entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/043751

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-508420 A	31 Mar. 2005	US 2003/0124361 A1 claims, paragraphs [0085]-[0094], examples WO 2003/040209 A1 EP 1444289 B1 CN 1703441 A (Family: none)	
JP 2004-331704 A	25 Nov. 2004	(Family: none)	
JP 2017-228238 A	28 Dec. 2017	(Family: none)	
WO 2013/121984 A1	22 Aug. 2013	US 2014/0302332 A1 entire text EP 2816047 A1 CN 104114564 A US 6337135 B1 entire text EP 978524 A1	
WO 98/49218 A1	05 Nov. 1998	US 2008/0050600 A1 entire text WO 2008/027698 A1	
JP 2010-503020 A	28 Jan. 2010	US 2004/0047047 A1 entire text KR 10-2004-0019965 A (Family: none)	
JP 2004-145283 A	20 May 2004	WO 2018/155325 A1 entire text CN 110268018 A KR 10-2019-0116476 A	
JP 2004-045971 A	12 Feb. 2004		
JP 2018-135516 A	30 Aug. 2018		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 7/24(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i; C08G 77/46(2006.01)i; C08K 5/5425(2006.01)i; C08K 5/5435(2006.01)i; C08K 5/548(2006.01)i; C09D 171/02(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C08L71/02; B05D7/24 302L; B05D7/24 302P; B05D7/24 302R; B05D7/24 302U; B05D7/24 302W; B05D7/24 302Y; B32B27/30 D; C08G65/336; C08G77/46; C08K5/5425; C08K5/5435; C08K5/548; C09D7/20; C09D7/63; C09D171/02; C09K3/18 104																																			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B05D7/24; B32B27/30; C08G65/336; C08G77/46; C08K5/5425; C08K5/5435; C08K5/548; C09D171/02; C09K3/18; C08L71/02; C09D7/20; C09D7/63 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年																									
日本国実用新案公報	1922-1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																																		
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																																		
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																																		
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-508420 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 31.03.2005（2005-03-31） 特許請求の範囲, [0075], [0076], [0084]. 実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-331704 A（信越化学工業株式会社）25.11.2004（2004-11-25） 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-228238 A（大日本印刷株式会社）28.12.2017（2017-12-28） 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1, 2, 4-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/121984 A1（旭硝子株式会社）22.08.2013（2013-08-22） 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 98/49218 A1（ダイキン工業株式会社）05.11.1998（1998-11-05） 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> ☒ 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。 <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2005-508420 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 31.03.2005（2005-03-31） 特許請求の範囲, [0075], [0076], [0084]. 実施例	1-10	X	JP 2004-331704 A（信越化学工業株式会社）25.11.2004（2004-11-25） 特許請求の範囲, 実施例	1-10	X	JP 2017-228238 A（大日本印刷株式会社）28.12.2017（2017-12-28） 特許請求の範囲, 実施例	1, 2, 4-10	A		3	A	WO 2013/121984 A1（旭硝子株式会社）22.08.2013（2013-08-22） 全文	1-10	A	WO 98/49218 A1（ダイキン工業株式会社）05.11.1998（1998-11-05） 全文	1-10	* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																	
X	JP 2005-508420 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 31.03.2005（2005-03-31） 特許請求の範囲, [0075], [0076], [0084]. 実施例	1-10																																	
X	JP 2004-331704 A（信越化学工業株式会社）25.11.2004（2004-11-25） 特許請求の範囲, 実施例	1-10																																	
X	JP 2017-228238 A（大日本印刷株式会社）28.12.2017（2017-12-28） 特許請求の範囲, 実施例	1, 2, 4-10																																	
A		3																																	
A	WO 2013/121984 A1（旭硝子株式会社）22.08.2013（2013-08-22） 全文	1-10																																	
A	WO 98/49218 A1（ダイキン工業株式会社）05.11.1998（1998-11-05） 全文	1-10																																	
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																		
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																																		
"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	"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																																		
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																																		
"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																																			
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																																		
29.01.2020	10.02.2020																																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 工藤 友紀 4J 1153 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																																		

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
A	JP 2010-503020 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 28.01.2010 (2010 - 01 - 28) 全文	1-10
A	JP 2004-145283 A (信越化学工業株式会社) 20.05.2004 (2004 - 05 - 20) 全文	1-10
A	JP 2004-045971 A (富士写真フイルム株式会社) 12.02.2004 (2004 - 02 - 12) 全文	1-10
A	JP 2018-135516 A (住友化学株式会社) 30.08.2018 (2018 - 08 - 30) 全文	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/043751

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2005-508420	A	31.03.2005	US 2003/0124361 A1 特許請求の範囲,[0085]- [0094], 実施例 WO 2003/040209 A1 EP 1444289 B1 CN 1703441 A	
JP	2004-331704	A	25.11.2004	(ファミリーなし)	
JP	2017-228238	A	28.12.2017	(ファミリーなし)	
WO	2013/121984	A1	22.08.2013	US 2014/0302332 A1 全文 EP 2816047 A1 CN 104114564 A	
WO	98/49218	A1	05.11.1998	US 6337135 B1 全文 EP 978524 A1	
JP	2010-503020	A	28.01.2010	US 2008/0050600 A1 全文 WO 2008/027698 A1	
JP	2004-145283	A	20.05.2004	US 2004/0047047 A1 全文 KR 10-2004-0019965 A	
JP	2004-045971	A	12.02.2004	(ファミリーなし)	
JP	2018-135516	A	30.08.2018	WO 2018/155325 A1 全文 CN 110268018 A KR 10-2019-0116476 A	