

(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
2016年8月4日(04.08.2016)

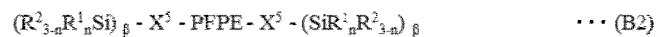
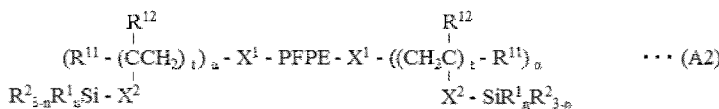
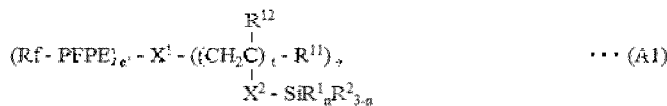


(10) 国際公開番号
WO 2016/121211 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01) C09D 171/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C09D 183/12 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083228
 - (22) 国際出願日: 2015年11月26日(26.11.2015)
 - (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 2015-015715 2015年1月29日(29.01.2015) JP
 - (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).
 - (72) 発明者: 三橋 尚志(MITSUHASHI, Hisashi). 勝川 健一(KATSUKAWA, Kenichi).
 - (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SURFACE TREATMENT AGENT

(54) 発明の名称: 表面処理剤



(57) Abstract: A surface treatment agent which contains at least one perfluoro(poly)ether group-containing silane compound represented by one of formulae (A1), (A2), (B1), (B2), (C1) and (C2), and which is characterized in that the ratio of perfluoro(poly)ether group-containing silane compounds having a molecular weight of 3,000 or less among the perfluoro(poly)ether group-containing silane compounds represented by general formulae is 9 mol% or less. (In the formulae, the symbols are as defined in the description.)

(57) 要約: 下記式 (A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1) および (C2): [式中、各記号は、明細書中の記載と同意義である。] のいずれかで表される少なくとも1種のパーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤であって、上記一般式で表されるパーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物の内、分子量が3000以下であるパーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化

合物の割合が、9mol%以下であることを特徴とする表面処理剤。

WO 2016/121211 A1

明 細 書

発明の名称：表面処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理剤、具体的には、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤に関する。

背景技術

[0002] ある種の含フッ素シラン化合物は、基材の表面処理に用いると、優れた撥水性、撥油性、防汚性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剤から得られる層（以下、「表面処理層」とも言う）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] そのような含フッ素シラン化合物として、パーフルオロポリエーテル基を分子主鎖に有し、Si原子に結合した加水分解可能な基を分子末端または末端部に有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物が知られている。例えば、特許文献1および2には、Si原子に結合した加水分解可能な基を分子末端または末端部に有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第97／07155号

特許文献2：特表2008-534696号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 表面処理層には、所望の機能を基材に対して長期にわたって提供するべく、高い耐久性が求められる。パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層は、上記のような機能を薄膜でも発揮し得ることから、光透過性ないし透明性が求められるメガネやタッチパネルなど

の光学部材に好適に利用されており、とりわけこれらの用途において、摩擦耐久性の一層の向上が要求されている。

[0006] しかしながら、上記したような従来のパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層では、次第に高まる摩擦耐久性向上の要求に応えるには、もはや必ずしも十分とは言えない。

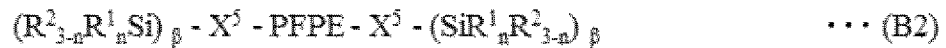
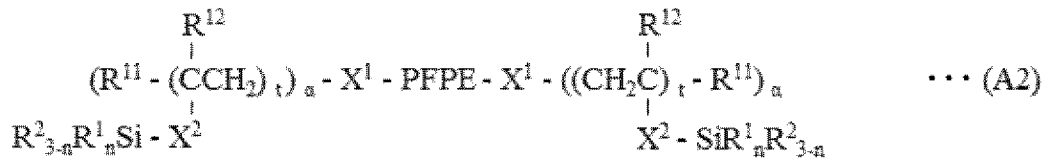
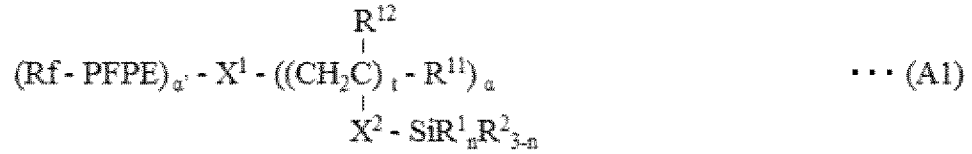
[0007] 本発明は、撥水性、撥油性、防汚性、防水性を有し、かつ、高い摩擦耐久性を有する層を形成することのできるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤において、表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の内、分子量が3000以下であるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の割合を9mol%以下とすることにより、より優れた摩擦耐久性を有する表面処理層を形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

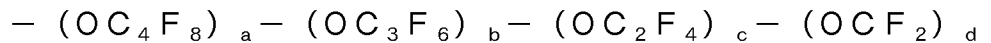
[0009] 即ち、本発明の第1の要旨によれば、下記一般式（A1）、（A2）、（B1）、（B2）、（C1）および（C2）：

[化1]



[式中：

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、式：



-

(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

R^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル基を表し；

R^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{11} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し；

R^{12} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

n は、 $(-SiR^nR^{23-n})$ 単位毎に独立して、0～3の整数であり；
ただし、式(A1)、(A2)、(B1)および(B2)において、少なくとも1つの R^2 が存在し；

X^1 は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

X^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2価の有機基を表し；

t は、各出現においてそれぞれ独立して、1～10の整数であり；

α は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

α' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

X^5 は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

β は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

β' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

X^7 は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

γ は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

γ' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

R^a は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$ を表し；

Z は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表し；

R^{71} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{a'}$ を表し；

$R^{a'}$ は、 R^a と同意義であり；

R^a 中、Z 基を介して直鎖状に連結される S_i は最大で 5 個であり；

R^{72} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{73} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

p は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

q は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

r は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；

ただし、一の R^a において、 p 、 q および r の和は 3 であり、式 (C1) および (C2) において、少なくとも 1 つの R^{72} が存在し；

R^b は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^c は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

k は、各出現においてそれぞれ独立して、1～3 の整数であり；

l は、各出現においてそれぞれ独立して、0～2 の整数であり；

m は、各出現においてそれぞれ独立して、0～2 の整数であり；

ただし、 γ を付して括弧でくくられた単位において、 k 、 l および m の和は 3 である。]

のいずれかで表される少なくとも 1 種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤であって、上記一般式で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の内、分子量が 3000 以下であるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の割合が、9 mol% 以下であることを特徴とする表面処理剤が提供される。

[0010] 本発明の第 2 の要旨によれば、上記表面処理剤を含有するペレットが提供される。

[0011] 本発明の第 3 の要旨によれば、基材と、該基材の表面に、上記パーフルオ

ロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤より形成された層とを含む物品が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、新規なパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含んで成る表面処理剤が提供される。この表面処理剤を用いることにより、撥水性、撥油性、防汚性を有し、かつ、優れた摩擦耐久性を有する表面処理層を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の化合物について説明する。

[0014] 本明細書において用いられる場合、「炭化水素基」とは、炭素および水素を含む基であって、炭化水素から1個の水素原子を脱離させた基を意味する。かかる炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、1つまたはそれ以上の置換基により置換されていてもよい、炭素数1～20の炭化水素基、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。上記「脂肪族炭化水素基」は、直鎖状、分枝鎖状または環状のいずれであってもよく、飽和または不飽和のいずれであってもよい。また、炭化水素基は、1つまたはそれ以上の環構造を含んでいてもよい。尚、かかる炭化水素基は、その末端または分子鎖中に、1つまたはそれ以上のN、O、S、Si、アミド、スルホニル、シロキサン、カルボニル、カルボニルオキシ等を有していてもよい。

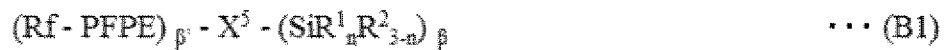
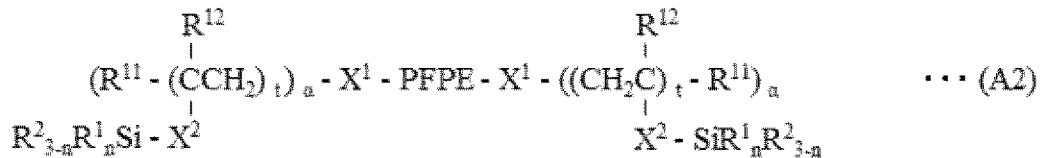
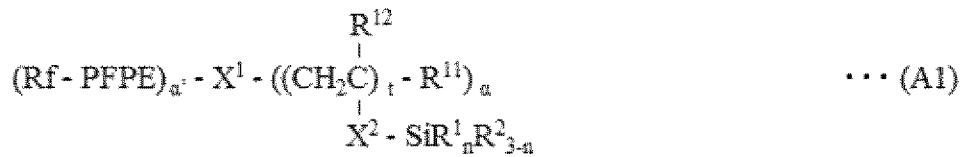
[0015] 本明細書において用いられる場合、「炭化水素基」の置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子；1個またはそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい、 C_{1-6} アルキル基、 C_{2-6} アルケニル基、 C_{2-6} アルキニル基、 C_{3-10} シクロアルキル基、 C_{3-10} 不飽和シクロアルキル基、5～10員のヘテロシクリル基、5～10員の不飽和ヘテロシクリル基、 C_{6-10} アリール基および5～10員のヘテロアリール基から選択される1個またはそれ以上の基が挙げられる。

[0016] 本明細書において用いられる場合、「2～10価の有機基」とは、炭素を

含有する2～10価の基を意味する。かかる2～10価の有機基としては、特に限定されないが、炭化水素基からさらに1～9個の水素原子を脱離させた2～10価の基が挙げられる。例えば、2価の有機基としては、特に限定されるものではないが、炭化水素基からさらに1個の水素原子を脱離させた2価の基が挙げられる。

[0017] 本発明は、下記式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)および(C2)：

[化2]



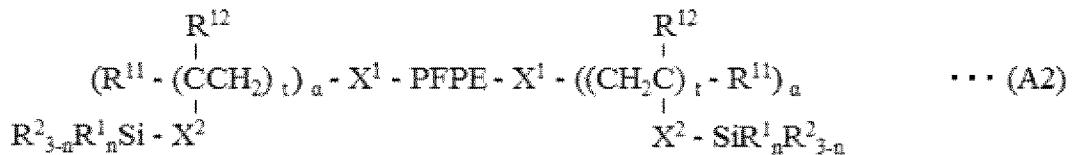
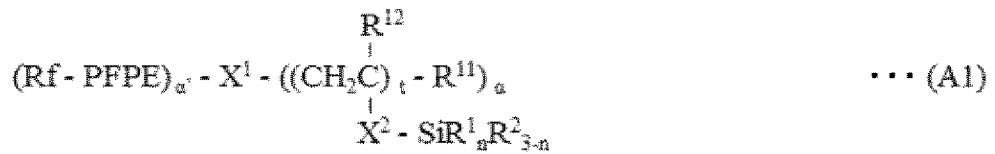
のいずれかで表される少なくとも1種のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤（以下、「本発明の表面処理剤」ともいう）であって、上記一般式で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の内、分子量が3000以下であるパーフルオロ（ポリ）エーテ

ル基含有シラン化合物の割合が、9mol%以下であることを特徴とする表面処理剤を提供する。

[0018] 以下、上記式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)および(C2)で表されるパーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物について説明する。

[0019] 式(A1)および(A2)：

[化3]



[0020] 上記式中、PFPEは、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)_a - (\text{OC}_3\text{F}_6)_b - (\text{OC}_2\text{F}_4)_c - (\text{OCF}_2)_d -$ であり、パーフルオロ(ポリ)エーテル基に該当する。ここに、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して0または1以上の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1である。好ましくは、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して0以上200以下の整数、例えば1~200の整数であり、より好ましくは、それぞれ独立して0以上100以下の整数である。また、好ましくは、a、b、cおよびdの和は5以上であり、より好ましくは10以上、例えば10以上100以下である。また、a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。これら繰り返し単位のうち、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8) -$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2) -$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2) -$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2) -$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)) -$ 、 $-(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2) -$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2) -$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)) -$ 、 $-(\text{OCF}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2) -$ および $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5)) -$ のいずれであってもよいが、好ましくは $-(\text{OCF}_2$

$CF_2CF_2CF_2$)₂ - である。 - (OC_3F_6) - は、 - $(OCF_2CF_2CF_2)$ -、 - $(OCF(CF_3)CF_2)$ - および - $(OCF_2CF(CF_3))$ - のいずれであってもよいが、好ましくは - $(OCF_2CF_2CF_2)$ - である。また、 - (OC_2F_4) - は、 - (OCF_2CF_2) - および - $(OCF(CF_3))$ - のいずれであってもよいが、好ましくは - (OCF_2CF_2) - である。

[0021] 一の態様において、PFPEは、 - (OC_3F_6) -_b - (式中、bは1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数である) であり、好ましくは、 - $(OCF_2CF_2CF_2)$ -_b - (式中、bは1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数である) または - $(OCF(CF_3)CF_2)$ -_b - (式中、bは1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数である) であり、より好ましくは - $(OCF_2CF_2CF_2)$ -_b - (式中、bは1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数である) である。

[0022] 別の態様において、PFPEは、 - (OC_4F_8) -_a - (OC_3F_6) -_b - (OC_2F_4) -_c - (OCF_2) -_d - (式中、aおよびbは、それぞれ独立して0以上30以下の整数であり、cおよびdは、それぞれ独立して1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である) であり、好ましくは - $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)$ -_a - $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ -_b - (OCF_2CF_2) -_c - (OCF_2) -_d - である。一の態様において、PFPEは、 - (OC_2F_4) -_c - (OCF_2) -_d - (式中、cおよびdは、それぞれ独立して1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数であり、添字cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である) であってもよい。

[0023] さらに別の態様において、PFPEは、 - $(OC_2F_4 - R^8)$ -_f - で表され

る基である。式中、 R^8 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される2または3つの基の組み合わせである。 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から独立して選択される2または3つの基の組み合わせとしては、特に限定されないが、例えば $-OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_4F_8-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_3F_6-$ 、 $-OC_3F_6OC_4F_8-$ 、 $-OC_4F_8OC_4F_8-$ 、 $-OC_4F_8OC_3F_6-$ 、 $-OC_4F_8OC_2F_4-$ 、 $-OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8-$ 、 $-OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4-$ 、 $-OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6-$ 、 $-OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4-$ 、 $-OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6-$ 、 $-OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4-$ 、および $-OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4-$ 等が挙げられる。上記fは、2~100の整数、好ましくは2~50の整数である。上記式中、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、好ましくは直鎖である。この態様において、PFPEは、好ましくは、 $-(OC_2F_4-OC_3F_6)_f-$ または $-(OC_2F_4-OC_4F_8)_f-$ である。

[0024] 上記式中、 R^f は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル基を表す。

[0025] 上記1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル基における「炭素数1~16のアルキル基」は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数1~6、特に炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数1~3のアルキル基である。

[0026] 上記 R^f は、好ましくは、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されている炭素数1~16のアルキル基であり、より好ましくは CF_2H-C_{1-15} フルオロアルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数1~16のパーフルオロアルキル基である。

[0027] 該炭素数1~16のパーフルオロアルキル基は、直鎖であっても、分枝鎖

であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数 1～6、特に炭素数 1～3 のパーフルオロアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数 1～3 のパーフルオロアルキル基、具体的には $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、または $-CF_2CF_2CF_3$ である。

[0028] 上記式中、 R^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～22 のアルキル基、好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基を表す。

[0029] 上記式中、 R^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表す。

[0030] 上記「加水分解可能な基」とは、本明細書において用いられる場合、加水分解反応により、化合物の主骨格から脱離し得る基を意味する。加水分解可能な基の例としては、 $-OR$ 、 $-OCOR$ 、 $-O-N=CR_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-NHR$ 、ハロゲン（これら式中、 R は、置換または非置換の炭素数 1～4 のアルキル基を示す）などが挙げられ、好ましくは $-OR$ （即ち、アルコキシ基）である。 R の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。

[0031] 上記式中、 R^{11} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子は、好ましくはヨウ素原子、塩素原子またはフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。

[0032] 上記式中、 R^{12} は、各出現において、それぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。低級アルキル基は、好ましくは炭素数 1～20 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

[0033] 上記式中、 n は、 $(-SiR^1_nR^2_{3-n})$ 単位毎に独立して、0～3 の整数であり、好ましくは 0～2 であり、より好ましくは 0 である。ただし、式中

、すべての n が同時に0になることはない。換言すれば、式中、少なくとも1つは R^2 が存在する。

[0034] 上記式中、 X^1 は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表す。当該 X^1 は、式(A1)および(A2)で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部(即ち、 $Rf-PFPE$ 部または $-PFPE-$ 部)と、基材との結合能を提供するシラン部(即ち、 α を付して括弧でくくられた基)とを連結するリンカーと解される。従って、当該 X^1 は、式(A1)および(A2)で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

[0035] 上記式中、 α は1～9の整数であり、 α' は1～9の整数である。これら α および α' は、 X^1 の価数に応じて変化し得る。式(A1)においては、 α および α' の和は、 X^1 の価数と同じである。例えば、 X^1 が10価の有機基である場合、 α および α' の和は10であり、例えば α が9かつ α' が1、 α が5かつ α' が5、または α が1かつ α' が9となり得る。また、 X^1 が2価の有機基である場合、 α および α' は1である。式(A2)においては、 α は X^1 の価数から1を引いた値である。

[0036] 上記 X^1 は、好ましくは2～7価であり、より好ましくは2～4価であり、さらに好ましくは2価の有機基である。

[0037] 一の態様において、 X^1 は2～4価の有機基であり、 α は1～3であり、 α' は1である。

[0038] 別の態様において、 X^1 は2価の有機基であり、 α は1であり、 α' は1である。この場合、式(A1)および(A2)は、下記式(A1')および(A2')で表される。

は1～6の整数、より好ましくは1～3の整数であり、

l' は、1～10の整数、好ましくは1～5の整数、より好ましくは1～3の整数であり、

p' は、0または1であり、

q' は、0または1であり、

ここに、 p' および q' の少なくとも一方は1であり、 p' または q' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は任意である]

で表される2価の基が挙げられる。ここに、 R^{31} および X^a (典型的には R^{31} および X^a の水素原子) は、フッ素原子、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} フルオロアルキル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

[0040] 好ましくは、上記 X^1 は、 $-(R^{31})_{p'}-(X^a)_{q'}-R^{32}-$ である。 R^{32} は、単結合、 $-(CH_2)_{t'}$ 、 $-$ または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表し、好ましくは $-(CH_2)_{t'}$ 、 $-$ である。 t' は、1～20の整数、好ましくは2～6の整数、より好ましくは2～3の整数である。ここに、 R^{32} (典型的には R^{32} の水素原子) は、フッ素原子、 C_{1-3} アルキル基および C_{1-3} フルオロアルキル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

[0041] 好ましくは、上記 X^1 は、

C_{1-20} アルキレン基、

$-R^{31}-X^c-R^{32}-$ 、または

$-X^d-R^{32}-$

[式中、 R^{31} および R^{32} は、上記と同意義である。]

であり得る。

[0042] より好ましくは、上記 X^1 は、

C_{1-20} アルキレン基、

$-(CH_2)_{s'}-X^c-$ 、

$-(CH_2)_{s'}-X^c-(CH_2)_{t'}-$

—X^d—、または

—X^d—(CH₂)_{t'}—

[式中、s' および t' は、上記と同意義である。]

である。

[0043] 上記式中、X^cは、

—O—、

—S—、

—C(O)O—、

—CONR³⁴—、

—O—CONR³⁴—、

—Si(R³³)₂—、

—(Si(R³³)₂O)_{m'}—Si(R³³)₂—、

—O—(CH₂)_{u'}—(Si(R³³)₂O)_{m'}—Si(R³³)₂—、

—O—(CH₂)_{u'}—Si(R³³)₂—O—Si(R³³)₂—CH₂CH₂—Si(R³³)₂—O—Si(R³³)₂—、

—O—(CH₂)_{u'}—Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂—、

—CONR³⁴—(CH₂)_{u'}—(Si(R³³)₂O)_{m'}—Si(R³³)₂—、

—CONR³⁴—(CH₂)_{u'}—N(R³⁴)—、または

—CONR³⁴—(o—、m—またはp—フェニレン)—Si(R³³)₂—

[式中、R³³、R³⁴およびm' は、上記と同意義であり、

u' は1～20の整数、好ましくは2～6の整数、より好ましくは2～3の整数である。]を表す。X^cは、好ましくは—O—である。

[0044] 上記式中、X^dは、

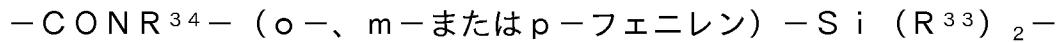
—S—、

—C(O)O—、

—CONR³⁴—、

—CONR³⁴—(CH₂)_{u'}—(Si(R³³)₂O)_{m'}—Si(R³³)₂—、

—CONR³⁴—(CH₂)_{u'}—N(R³⁴)—、または

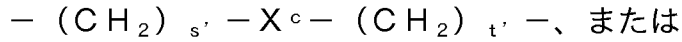


[式中、各記号は、上記と同意義である。]

を表す。

[0045] より好ましくは、上記X¹は、

C₁₋₂₀アルキレン基、

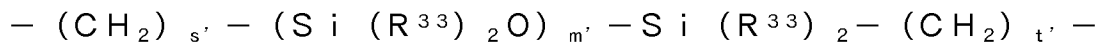
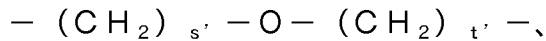


[式中、各記号は、上記と同意義である。]

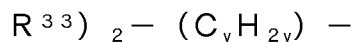
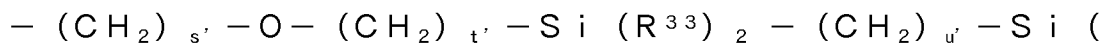
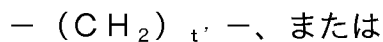
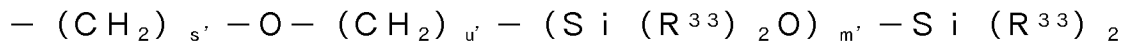
であり得る。

[0046] さらにより好ましくは、上記X¹は、

C₁₋₂₀アルキレン基、



、



[式中、R³³、m'、s'、t' およびu' は、上記と同意義であり、vは1~20の整数、好ましくは2~6の整数、より好ましくは2~3の整数である。]

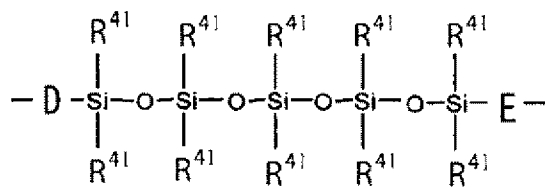
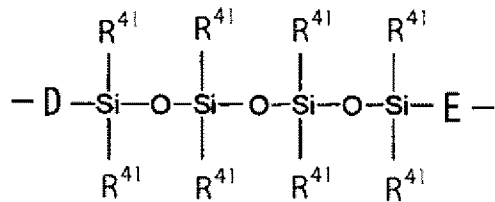
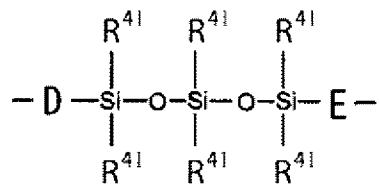
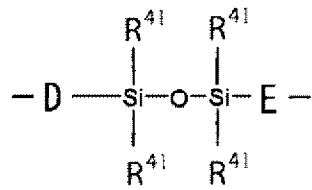
である。

[0047] 上記式中、-(C_vH_{2v})-は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、例えば、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)-、-CH(CH₃)CH₂-であり得る。

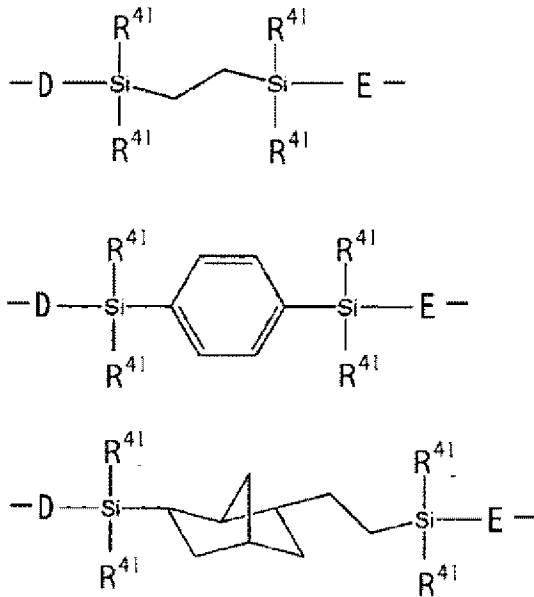
[0048] 上記X¹基は、フッ素原子、C₁₋₃アルキル基およびC₁₋₃フルオロアルキル基（好ましくは、C₁₋₃パーフルオロアルキル基）から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。

[0049] 別の態様において、X¹基としては、例えば下記の基が挙げられる：

[化5]



[化6]



[式中、R⁴¹は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、炭素数1～6のアルキル基、またはC₁₋₆アルコキシ基、好ましくはメチル基であり；

Dは、

—CH₂O(CH₂)₂—、

—CH₂O(CH₂)₃—、

—CF₂O(CH₂)₃—、

—(CH₂)₂—、

—(CH₂)₃—、

—(CH₂)₄—、

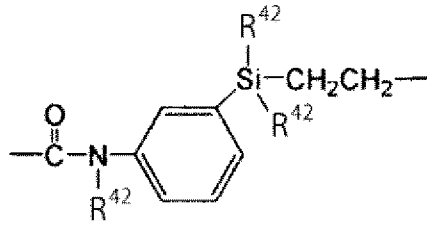
—CONH—(CH₂)₃—、

—CON(CH₃)—(CH₂)₃—、

—CON(Ph)—(CH₂)₃— (式中、Phはフェニルを意味する)、お

よび

[化7]



(式中、R⁴²は、それぞれ独立して、水素原子、C₁₋₆のアルキル基またはC₁₋₆のアルコキシ基、好ましくはメチル基またはメトキシ基、より好ましくはメチル基を表す。)

から選択される基であり、

Eは、-(CH₂)_n- (nは2~6の整数) であり、

Dは、分子主鎖のPFPEに結合し、Eは、PFPEと反対の基に結合する。]

[0050] 上記X¹の具体的な例としては、例えば：

-CH₂O(CH₂)₂-、

-CH₂O(CH₂)₃-、

-CH₂O(CH₂)₆-、

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、

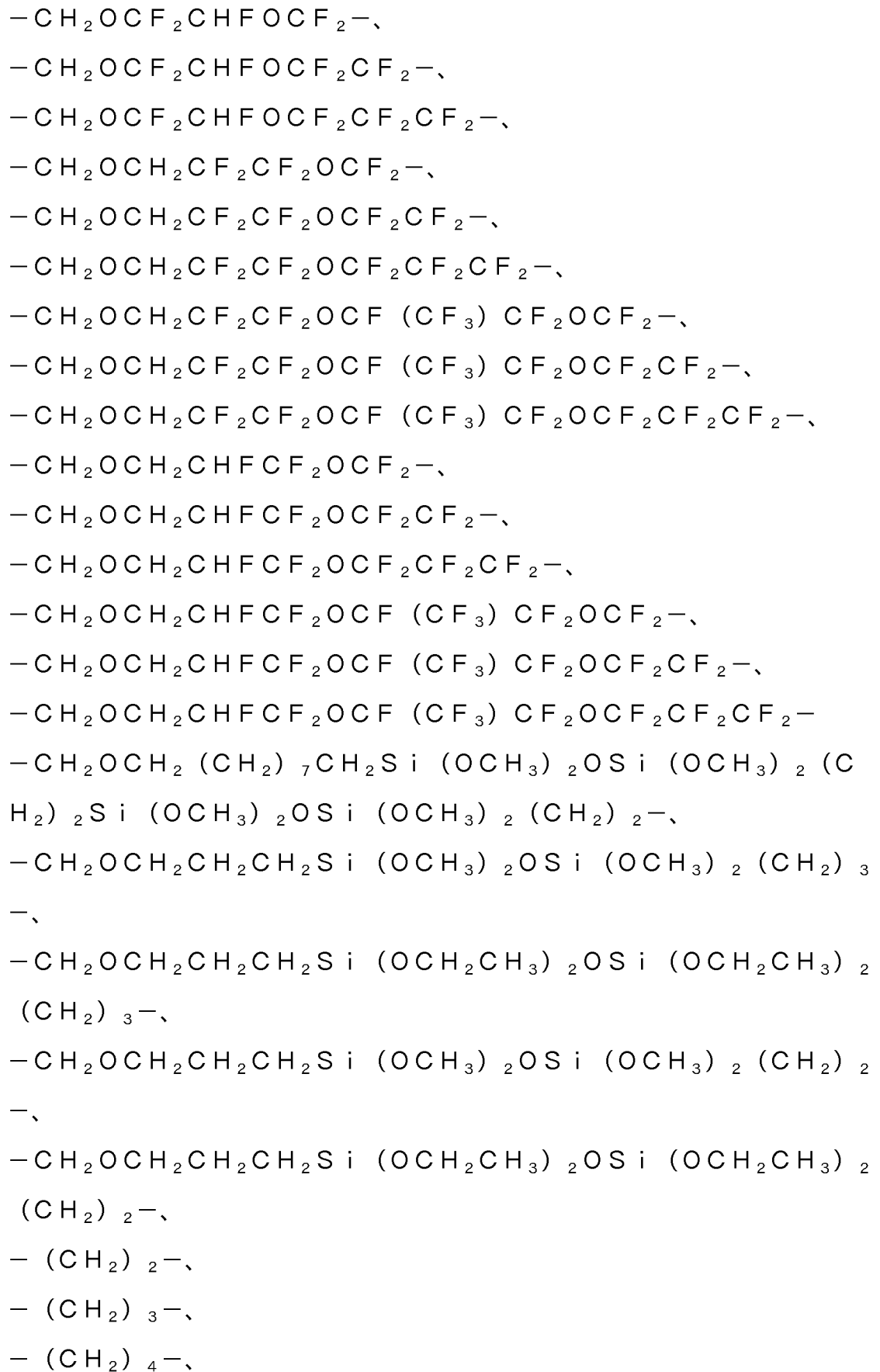
-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、

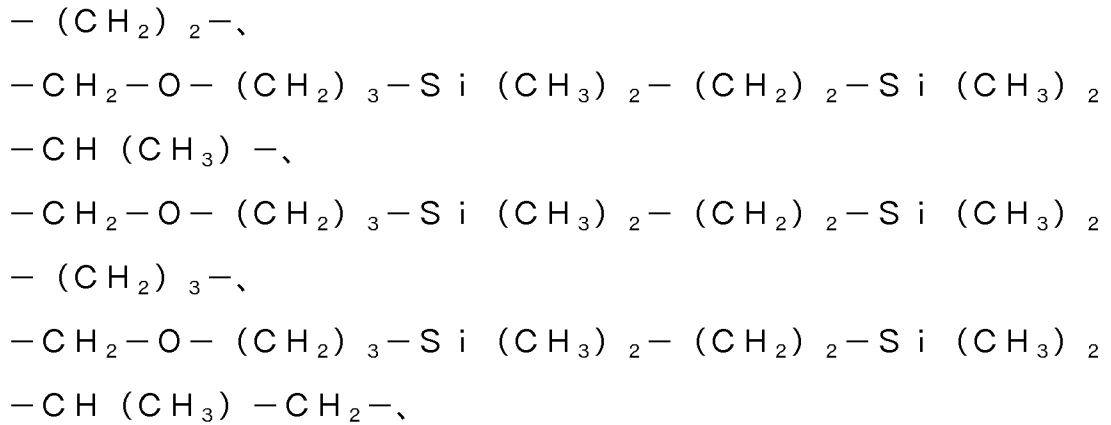
-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、

-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₁₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、

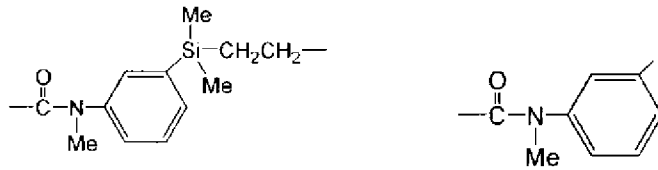
-CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、



- (CH₂)₆-、
- (CH₂)₂-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-
- CONH-(CH₂)₃-、
- CON(CH₃)-(CH₂)₃-、
- CON(Ph)-(CH₂)₃- (式中、Phはフェニルを意味する)、
- CONH-(CH₂)₆-、
- CON(CH₃)-(CH₂)₆-、
- CON(Ph)-(CH₂)₆- (式中、Phはフェニルを意味する)、
- CONH-(CH₂)₂NH(CH₂)₃-、
- CONH-(CH₂)₆NH(CH₂)₃-、
- CH₂O-CONH-(CH₂)₃-、
- CH₂O-CONH-(CH₂)₆-、
- S-(CH₂)₃-、
- (CH₂)₂S(CH₂)₃-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₁₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-
- C(O)O-(CH₂)₃-、
- C(O)O-(CH₂)₆-、
- CH₂-O-(CH₂)₃-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-Si(CH₃)₂



[化8]



などが挙げられる。

[0051] さらに別の態様において、 X^1 は、式： $-(R^{16})_x-(CFR^{17})_y-(CH_2)_z-$ で表される基である。式中、 x 、 y および z は、それぞれ独立して、 $0\sim 10$ の整数であり、 x 、 y および z の和は1以上であり、括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。

[0052] 上記式中、 R^{16} は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、フェニレン、カルバゾリレン、 $-\text{NR}^{26}-$ （式中、 R^{26} は、水素原子または有機基を表す）または2価の有機基である。好ましくは、 R^{16} は、酸素原子または2価の極性基である。

[0053] 上記「2価の極性基」としては、特に限定されないが、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{NR}^{27})-$ 、および $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{27}-$ （これらの式中、 R^{27} は、水素原子または低級アルキル基を表す）が挙げられる。当該「低級アルキル基」は、例えば、炭素数1～6のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピルであり、これらは、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。

[0054] 上記式中、 R^{17} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子または低級フルオロアルキル基であり、好ましくはフッ素原子である。当該「低級フルオロアルキル基」は、例えば、炭素数1～6、好ましくは炭素数1～3のフルオロアルキル基、好ましくは炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、より好ましくはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、さらに好ましくはトリフルオロメチル基である。

[0055] この態様において、 X^1 は、好ましくは、式： $-(O)_x-(CF_2)_y-(CH_2)_z-$ （式中、 x 、 y および z は、上記と同意義であり、括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である）で表される基である。

[0056] 上記式： $-(O)_x-(CF_2)_y-(CH_2)_z-$ で表される基としては、例えば、 $-(O)_{x'}-(CH_2)_{z''}-O-[(CH_2)_{z'''}-O-]_{z''''}$ 、および $-(O)_{x'}-(CF_2)_{y''}-(CH_2)_{z''}-O-[(CH_2)_{z'''}-O-]_{z''''}$ （式中、 x' は0または1であり、 y'' 、 z'' および z''' は、それぞれ独立して、1～10の整数であり、 z'''' は、0または1である）で表される基が挙げられる。なお、これらの基は左端がPFPE側に結合する。

[0057] 別の好ましい態様において、 X^1 は、 $-O-CFR^{13}-(CF_2)_e-$ である。

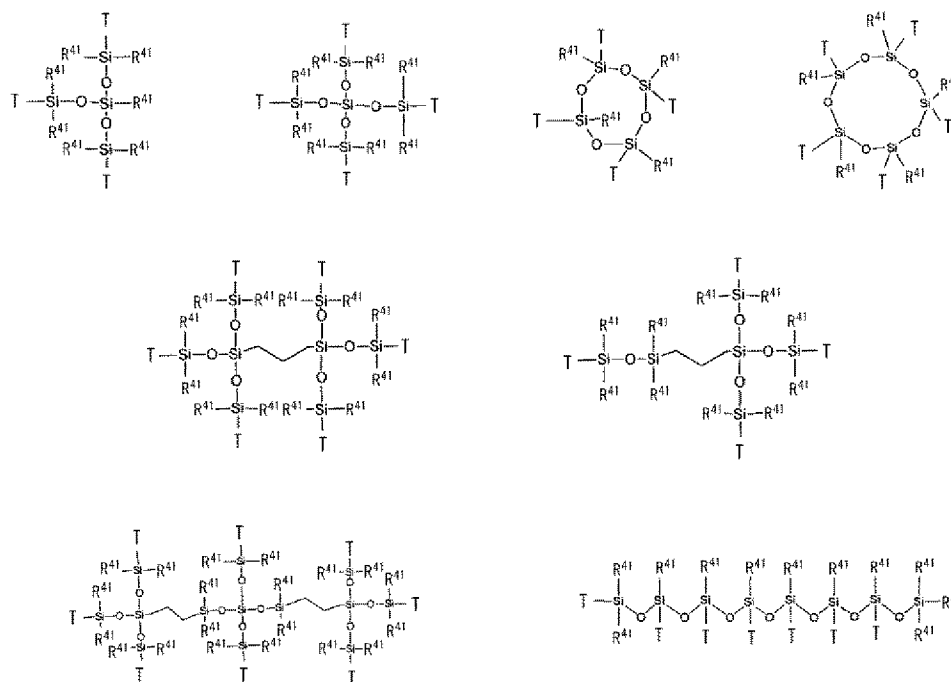
[0058] 上記 R^{13} は、それぞれ独立して、フッ素原子または低級フルオロアルキル基を表す。低級フルオロアルキル基は、例えば炭素数1～3のフルオロアルキル基、好ましくは炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、より好ましくはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、更に好ましくはトリフルオロメチル基である。

[0059] 上記 e は、それぞれ独立して、0または1である。

[0060] 一の具体例において、 R^{13} はフッ素原子であり、 e は1である。

[0061] さらに別の態様において、 X^1 基の例として、下記の基が挙げられる：

[化9]



[式中、

R^{41} は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、炭素数1～6のアルキル基、または C_{1-6} アルコキシ基好ましくはメチル基であり；

各 X^1 基において、Tのうち任意のいくつかは、分子主鎖のPFPEに結合する以下の基：

— $CH_2O(CH_2)_2$ —、

— $CH_2O(CH_2)_3$ —、

— $CF_2O(CH_2)_3$ —、

— $(CH_2)_2$ —、

— $(CH_2)_3$ —、

— $(CH_2)_4$ —、

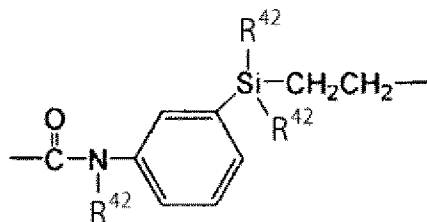
— $CONH(CH_2)_3$ —、

— $CON(CH_3)(CH_2)_3$ —、

— $CON(Ph)(CH_2)_3$ — (式中、Phはフェニルを意味する)、ま

たは

[化10]



[式中、 R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子、 C_{1-6} のアルキル基または C_{1-6} のアルコキシ基、好ましくはメチル基またはメトキシ基、より好ましくはメチル基を表す。]

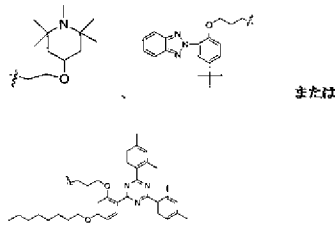
であり、別のTのいくつかは、分子主鎖のPFPEと反対の基（即ち、式（A1）および（A2）においては炭素原子、また、下記する式（B1）、（B2）、（C1）および（C2）においてはSi原子）に結合する $-(CH_2)_n-$ （ n は2～6の整数）であり、存在する場合、残りは、それぞれ独立して、メチル基、フェニル基、 C_{1-6} アルコキシ基またはラジカル捕捉基もしくは紫外線吸収基である。

[0062] ラジカル捕捉基は、光照射で生じるラジカルを捕捉できるものであれば特に限定されないが、例えばベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、安息香酸エステル類、サリチル酸フェニル類、クロトン酸類、マロン酸エステル類、オルガノアクリレート類、ヒンダードアミン類、ヒンダードフェノール類、またはトリアジン類の残基が挙げられる。

[0063] 紫外線吸収基は、紫外線を吸収できるものであれば特に限定されないが、例えばベンゾトリアゾール類、ヒドロキシベンゾフェノン類、置換および未置換安息香酸もしくはサリチル酸化合物のエステル類、アクリレートまたはアルコキシシナメート類、オキサミド類、オキサニリド類、ベンゾキサジノン類、ベンゾキサゾール類の残基が挙げられる。

[0064] 好ましい態様において、好ましいラジカル捕捉基または紫外線吸収基としては、

[化11]



が挙げられる。

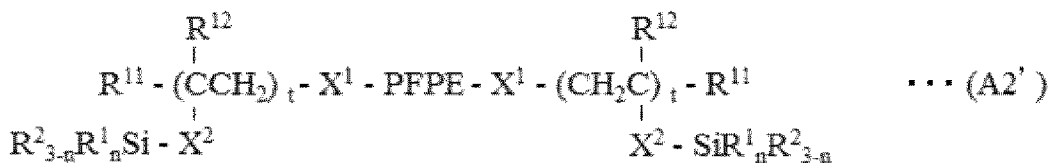
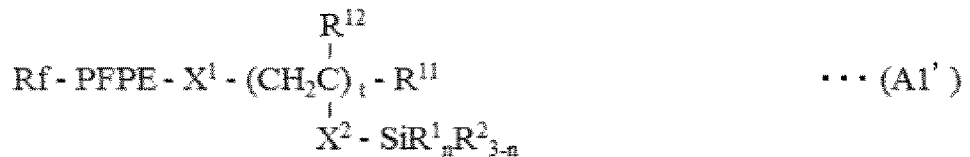
[0065] この態様において、 X^1 、 X^5 および X^7 は、それぞれ独立して、3～10個の有機基であり得る。

[0066] 上記式中、 t は、それぞれ独立して、1～10の整数である。好ましい態様において、 t は1～6の整数である。別の好ましい態様において、 t は2～10の整数であり、好ましくは2～6の整数である。

[0067] 上記式中、 X^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2個の有機基を表す。 X^2 は、好ましくは、炭素数1～20のアルキレン基であり、より好ましくは、 $-(CH_2)_u-$ （式中、 u は、0～2の整数である）である。

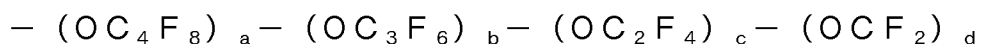
[0068] 好ましい式(A1)および(A2)で示される化合物は、下記式(A1')および(A2')：

[化12]



[式中：

PFPEは、それぞれ独立して、式：



(式中、 a 、 b 、 c および d は、それぞれ独立して、 $0 \sim 200$ の整数であって、 a 、 b 、 c および d の和は少なくとも1であり、添字 a 、 b 、 c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

R^f は、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 16$ のアルキル基を表し；

R^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 $1 \sim 22$ のアルキル基を表し；

R^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{11} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し；

R^{12} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

n は、 $0 \sim 2$ の整数であり、好ましくは 0 であり；

X^1 は、 $-O-CFR^{13}-(CF_2)_e-$ であり；

R^{13} は、フッ素原子または低級フルオロアルキル基であり；

e は、 0 または 1 であり；

X^2 は、 $-(CH_2)_u-$ であり；

u は、 $0 \sim 2$ の整数であり (u が 0 の場合 X^2 は単結合である)；

t は、 $1 \sim 10$ の整数である。]

で表される化合物である。

[0069] 上記式(A1)および(A2)で表される化合物は、例えば、 R^f-PFPE 一部分に対応するパーフルオロポリエーテル誘導体を原料として、末端にヨウ素を導入した後、 $-CH_2CR^{12}(X^2-SiR^nR^{23-n})-$ に対応するビニルモノマーを反応させることにより得ることができる。

[0070] 式 (B 1) および (B 2) :

[化13]



[0071] 上記式 (B 1) および (B 2) 中、R f、P F P E、R¹、R²およびnは、上記式 (A 1) および (A 2) に関する記載と同意義である。

[0072] 上記式中、X⁵は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表す。当該X⁵は、式 (B 1) および (B 2) で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部 (R f - P F P E部または - P F P E - 部) と、基材との結合能を提供するシラン部 (具体的には、- S i R¹_n R²_{3-n}) とを連結するリンカーと解される。従って、当該X⁵は、式 (B 1) および (B 2) で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

[0073] 上記式中のβは、1～9の整数であり、β' は、1～9の整数である。これらβおよびβ' は、X⁵の価数に応じて決定され、式 (B 1) において、βおよびβ' の和は、X⁵の価数と同じである。例えば、X⁵が10価の有機基である場合、βおよびβ' の和は10であり、例えばβが9かつβ' が1、βが5かつβ' が5、またはβが1かつβ' が9となり得る。また、X⁵が2価の有機基である場合、βおよびβ' は1である。式 (B 2) において、βはX⁵の価数の値から1を引いた値である。

[0074] 上記X⁵は、好ましくは2～7価、より好ましくは2～4価、さらに好ましくは2価の有機基である。

[0075] 一の態様において、X⁵は2～4価の有機基であり、βは1～3であり、β' は1である。

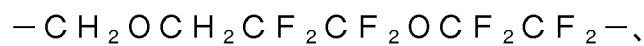
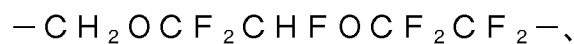
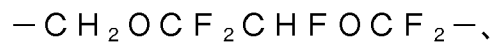
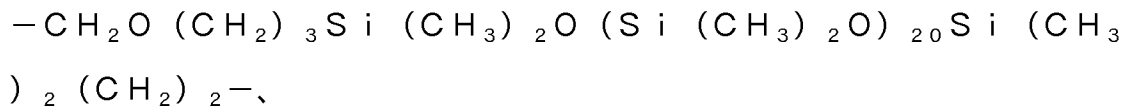
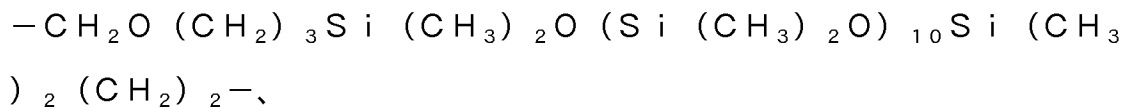
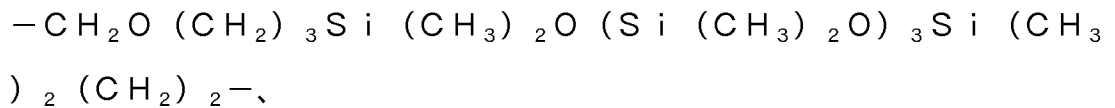
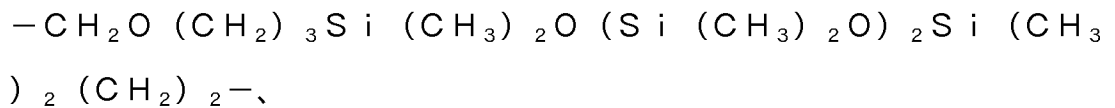
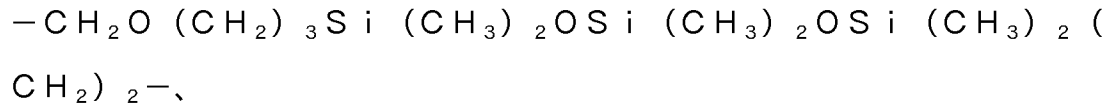
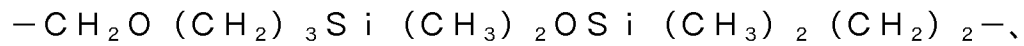
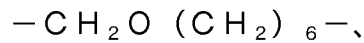
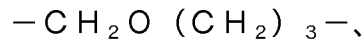
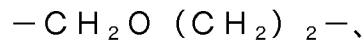
[0076] 別の態様において、X⁵は2価の有機基であり、βは1であり、β' は1である。この場合、式 (B 1) および (B 2) は、下記式 (B 1') および (B 2') で表される。

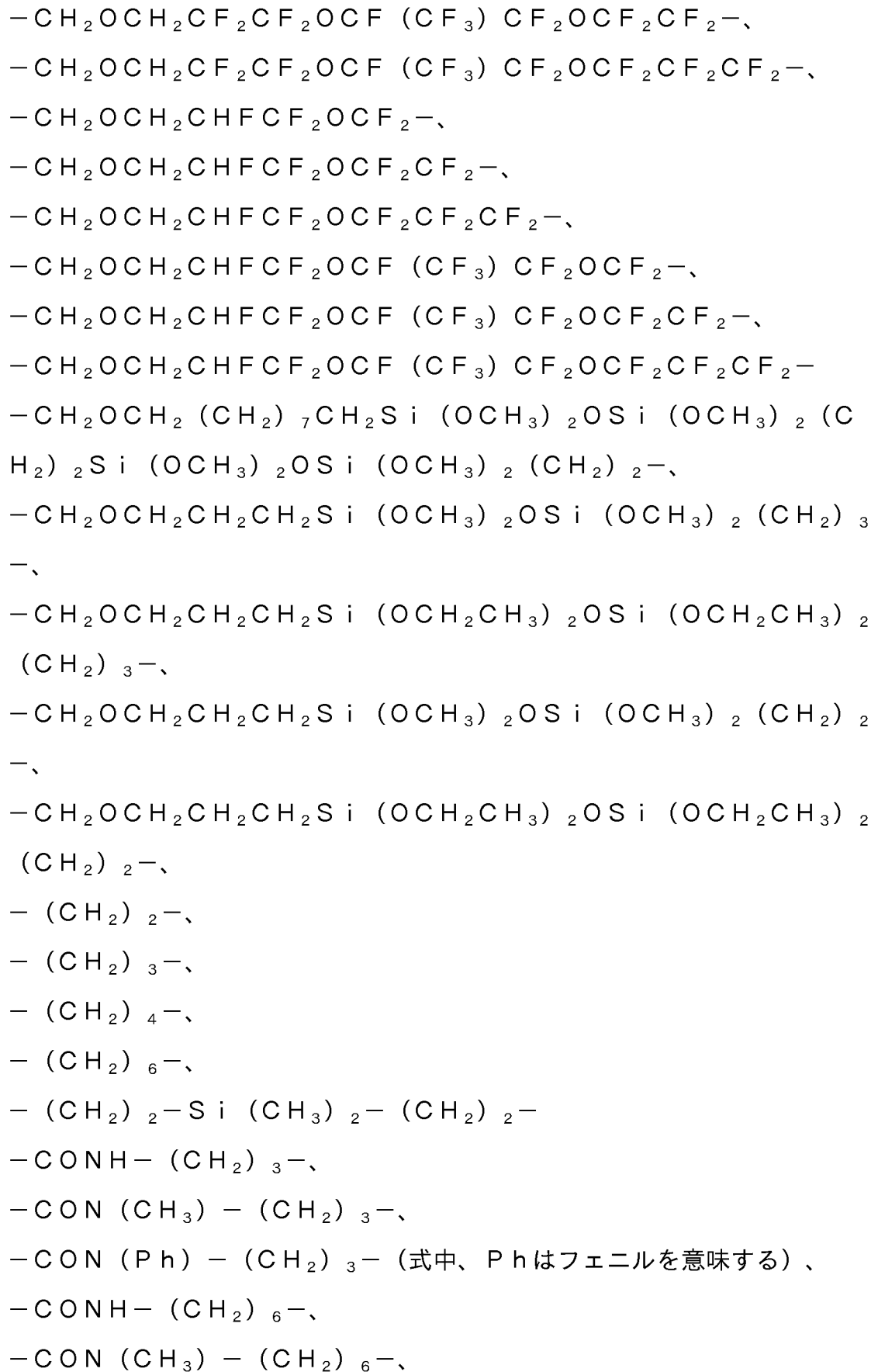
[化14]



[0077] 上記X⁵の例としては、特に限定するものではないが、例えば、X¹に関して記載したものと同様のものが挙げられる。

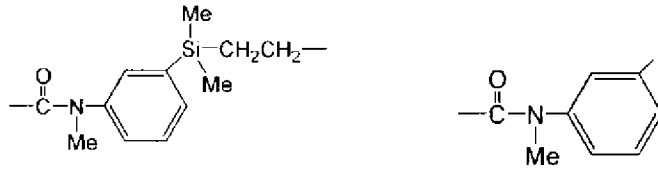
[0078] 中でも、好ましい具体的なX⁵は、





$-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_6-$ (式中、Phはフェニルを意味する)、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$
 $(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{C}$
 $\text{H}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、

[化15]



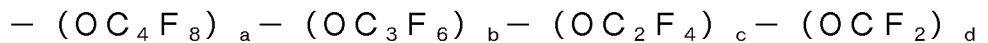
などが挙げられる。

[0079] 好ましい式 (B1) および (B2) で示される化合物は、下記式 (B1') および (B2') :



[式中 :

PFPEは、それぞれ独立して、式 :



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0~200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり ;

R_fは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル基を表し ;

R¹は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1~22のアルキル基を表し ;

R²は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し ;

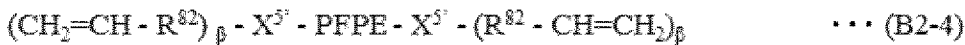
nは、0～2の整数であり、好ましくは0であり；

X⁵は、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ または $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6-$ である]

で表される化合物である。

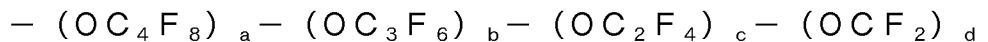
[0080] 上記式 (B 1) および (B 2) で表される化合物は、公知の方法、例えば特許文献 1 に記載の方法またはその改良方法により製造することができる。例えば、式 (B 1) および (B 2) で表される化合物は、下記式 (B 1-4) または (B 2-4) :

[化16]



[式中：

PFPEは、それぞれ独立して、式：



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

Rfは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

X^{5'}は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

βは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

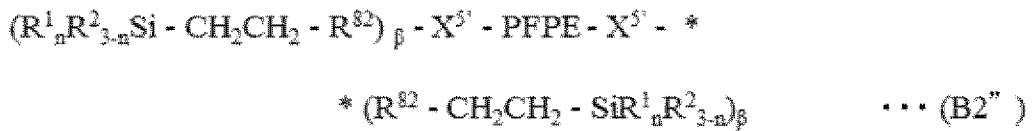
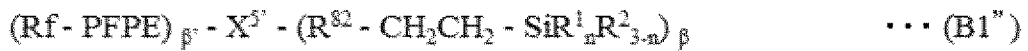
β'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

R⁸²は、単結合または2価の有機基である。]

で表される化合物を、HSiM₃ (式中、Mは、それぞれ独立して、ハロゲン

原子、 R^1 または R^2 であり、 R^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル基であり、 R^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基である)と反応させて、必要に応じて、上記ハロゲン原子を、 R^1 または R^2 に変換して、式(B1'')または(B2''):

[化17]



[式中、PFPE、Rf、 $X^{5'}$ 、 β 、 β' および R^{82} は、上記と同意義であり;

nは、0～3の整数である。]

で表される化合物として得ることができる。

[0081] 式(B1'')または(B2'')において、 $X^{5'}$ から $R^{82}-CH_2CH_2-$ までの部分が、式(B1)または(B2)における X^5 に対応する。

[0082] 式(C1)および(C2):

[化18]



[0083] 上記式(C1)および(C2)中、RfおよびPFPEは、上記式(A1)および(A2)に関する記載と同意義である。

[0084] 上記式中、 X^7 は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表す。当該 X^7 は、式(C1)および(C2)で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性等を提供するパーフルオロポリエーテル部(Rf-PFPE部または-PFPE部)と、基材との結合能を提供するシラン

部（具体的には、 $-SiR^a_kR^b_lR^c_m$ 基）とを連結するリンカーと解される。従って、当該 X^7 は、式（C1）および（C2）で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

[0085] 上記式中の γ は、1～9の整数であり、 γ' は、1～9の整数である。これら γ および γ' は、 X^7 の価数に応じて決定され、式（C1）において、 γ および γ' の和は、 X^7 の価数と同じである。例えば、 X^7 が10価の有機基である場合、 γ および γ' の和は10であり、例えば γ が9かつ γ' が1、 γ が5かつ γ' が5、または γ が1かつ γ' が9となり得る。また、 X^7 が2価の有機基である場合、 γ および γ' は1である。式（C1）において、 γ は X^7 の価数の値から1を引いた値である。

[0086] 上記 X^7 は、好ましくは2～7価、より好ましくは2～4価、さらに好ましくは2価の有機基である。

[0087] 一の態様において、 X^7 は2～4価の有機基であり、 γ は1～3であり、 γ' は1である。

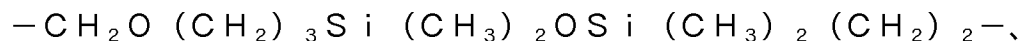
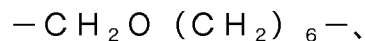
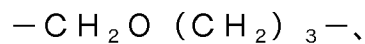
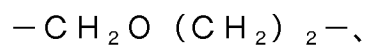
[0088] 別の態様において、 X^7 は2価の有機基であり、 γ は1であり、 γ' は1である。この場合、式（C1）および（C2）は、下記式（C1'）および（C2'）で表される。

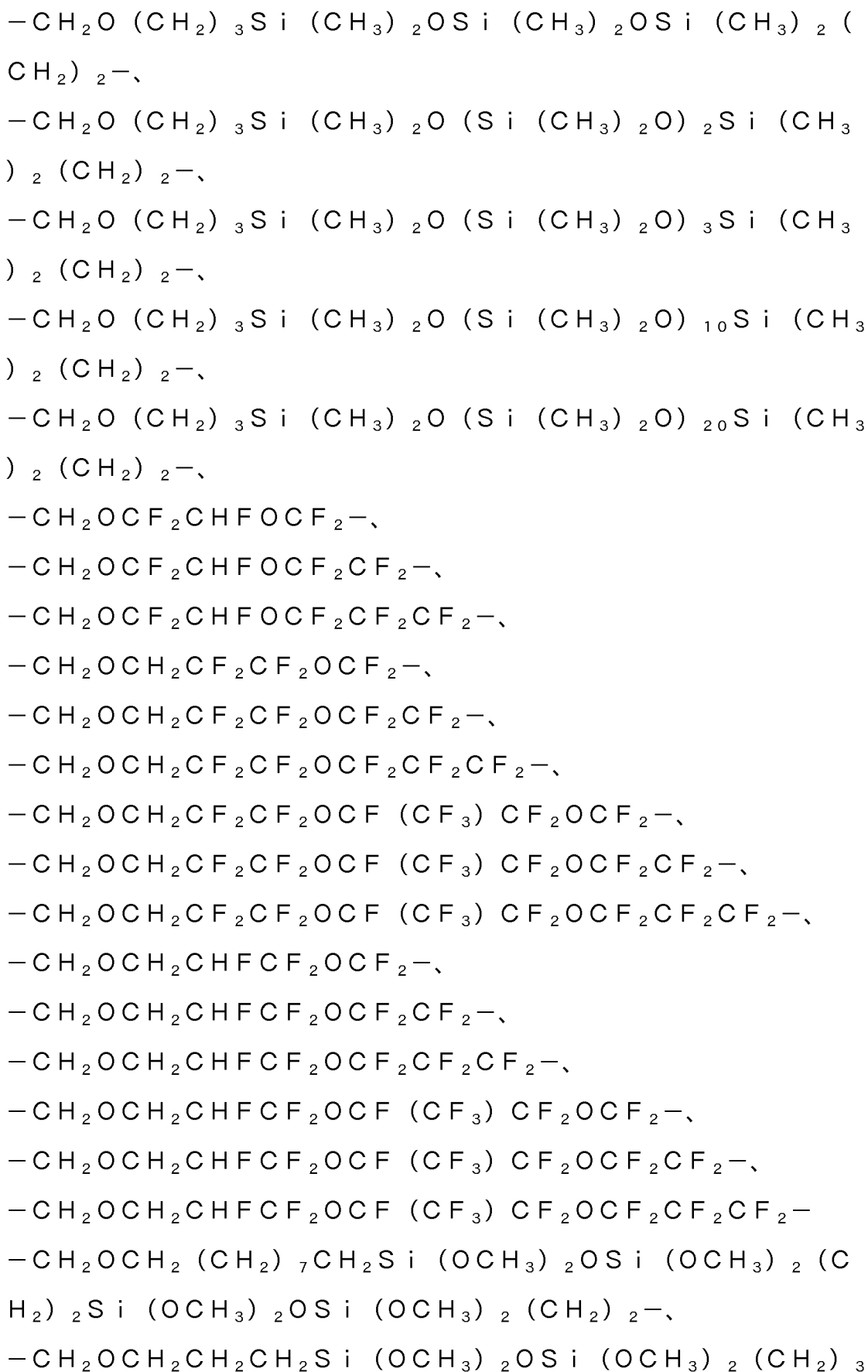
[化19]

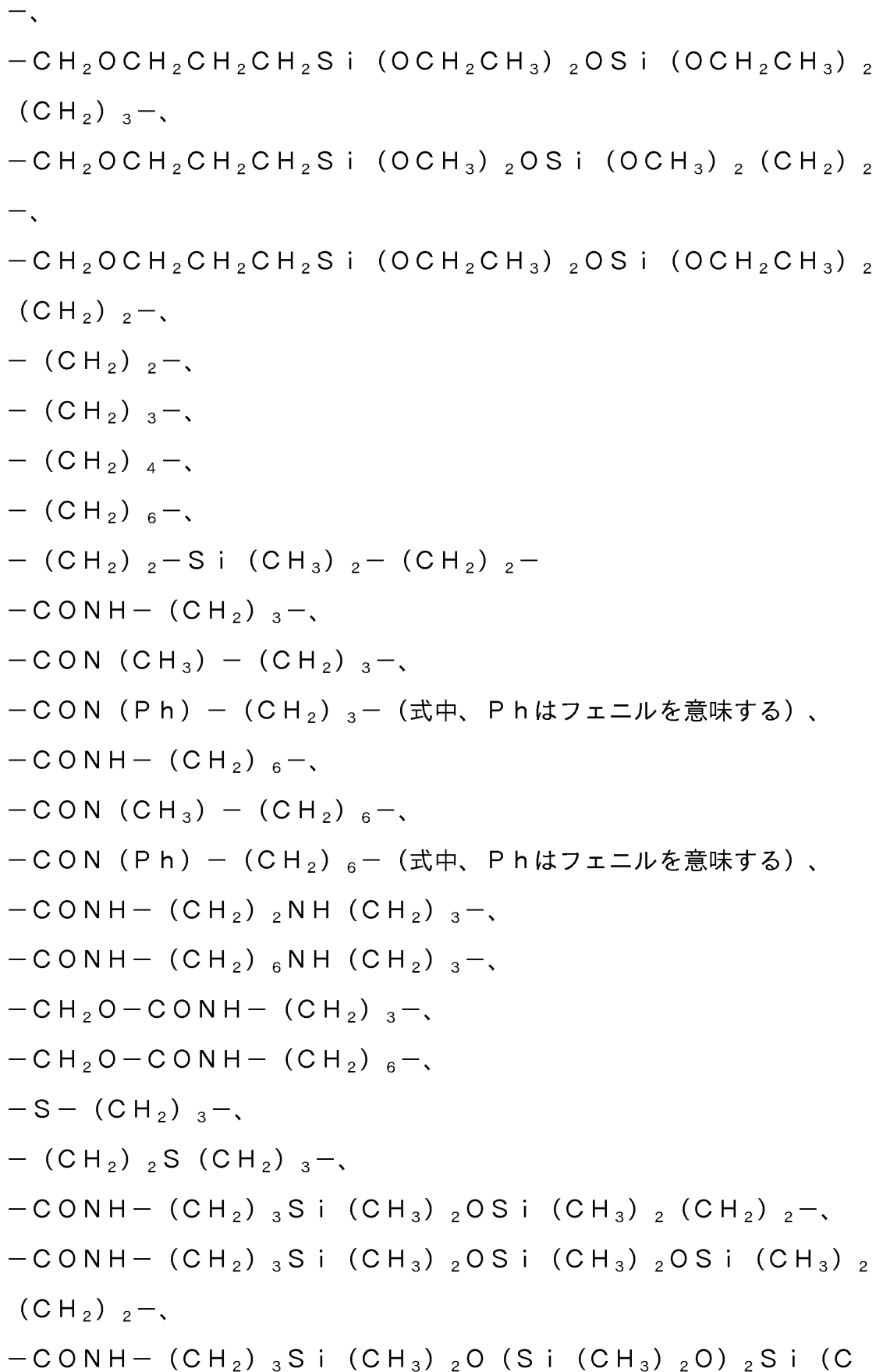


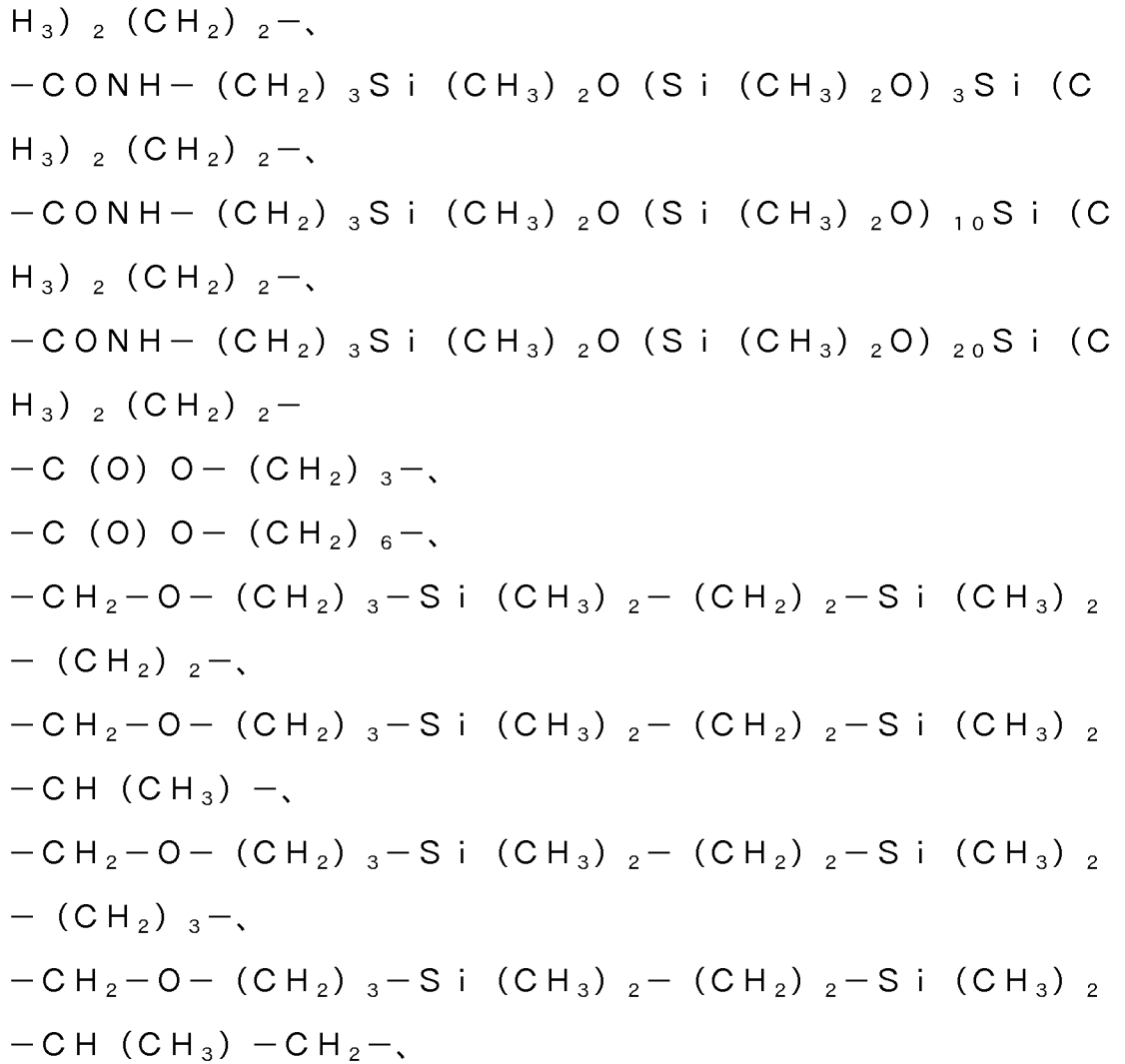
[0089] 上記 X^7 の例としては、特に限定するものではないが、例えば、 X^7 に関して記載したものと同様のものが挙げられる。

[0090] 中でも、好ましい具体的な X^7 は、

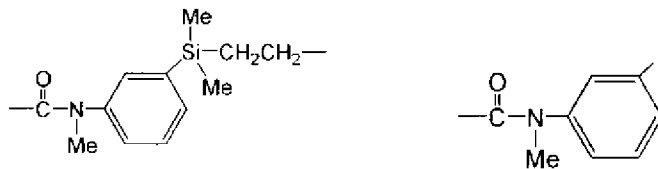








[化20]



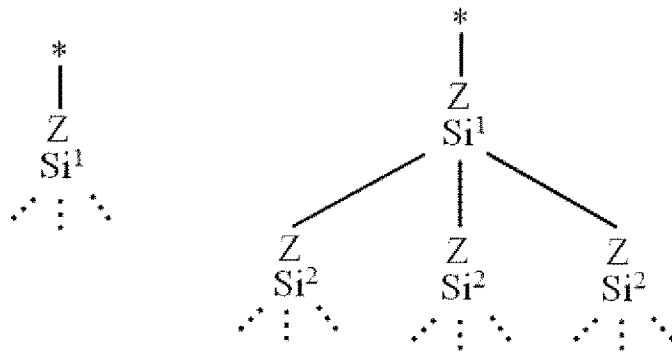
などが挙げられる。

[0091] 上記式中、 R^a は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-\text{Z}-\text{Si}R^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$ を表す。

[0092] 式中、 Z は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表す。

- [0093] 上記Zは、好ましくは、2価の有機基であり、式(C1)または式(C2)における分子主鎖の末端のSi原子(R^aが結合しているSi原子)とシロキサン結合を形成するものを含まない。
- [0094] 上記Zは、好ましくは、C₁₋₆アルキレン基、-(CH₂)_g-O-(CH₂)_h- (式中、gは、1~6の整数であり、hは、1~6の整数である)または、-フェニレン-(CH₂)_i- (式中、iは、0~6の整数である)であり、より好ましくはC₁₋₃アルキレン基である。これらの基は、例えば、フッ素原子、C₁₋₆アルキル基、C₂₋₆アルケニル基、およびC₂₋₆アルキニル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。
- [0095] 式中、R⁷¹は、各出現においてそれぞれ独立して、R^{a'}を表す。R^{a'}は、R^aと同意義である。
- [0096] R^a中、Z基を介して直鎖状に連結されるSiは最大で5個である。即ち、上記R^aにおいて、R⁷¹が少なくとも1つ存在する場合、R^a中にZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子が2個以上存在するが、かかるZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数は最大で5個である。なお、「R^a中のZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数」とは、R^a中において直鎖状に連結される-Z-Si-の繰り返し数と等しくなる。
- [0097] 例えば、下記にR^a中においてZ基を介してSi原子が連結された一例を示す。

[化22]



[0100] 一の態様において、R^a中のZ基を介して直鎖状に連結されるSi原子の数は1個または2個、好ましくは1個である。

[0101] 式中、R⁷²は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表す。

[0102] 上記「加水分解可能な基」とは、本明細書において用いられる場合、加水分解反応を受け得る基を意味する。加水分解可能な基の例としては、-OR、-OCOR、-O-N=C(R)₂、-N(R)₂、-NHR、ハロゲン（これら式中、Rは、置換または非置換の炭素数1~4のアルキル基を示す）などが挙げられ、好ましくは-OR（アルコキシ基）である。Rの例には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。

[0103] 好ましくは、R⁷²は、-OR（式中、Rは、置換または非置換のC₁₋₃アルキル基、より好ましくはメチル基を表す）である。

[0104] 式中、R⁷³は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数1~20のアルキル基、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

- [0105] 式中、 p は、各出現においてそれぞれ独立して、 $0 \sim 3$ の整数であり； q は、各出現においてそれぞれ独立して、 $0 \sim 3$ の整数であり； r は、各出現においてそれぞれ独立して、 $0 \sim 3$ の整数である。ただし、 p 、 q および r の和は3である。
- [0106] 好ましい態様において、 R^a 中の末端の $R^{a'}$ ($R^{a'}$ が存在しない場合、 R^a)において、上記 q は、好ましくは2以上、例えば2または3であり、より好ましくは3である。
- [0107] 好ましい態様において、 R^a の末端部の少なくとも1つは、 $-Si(-Z-SiR^{72}_qR^{73}_r)_2$ または $-Si(-Z-SiR^{72}_qR^{73}_r)_3$ 、好ましくは $-Si(-Z-SiR^{72}_qR^{73}_r)_3$ であり得る。式中、 $(-Z-SiR^{72}_qR^{73}_r)$ の単位は、好ましくは $(-Z-SiR^{72}_3)$ である。さらに好ましい態様において、 R^a の末端部は、すべて $-Si(-Z-SiR^{72}_qR^{73}_r)_3$ 、好ましくは $-Si(-Z-SiR^{72}_3)_3$ であり得る。
- [0108] 上記式(C1)および(C2)においては、少なくとも1つの R^{72} が存在する。
- [0109] 上記式中、 R^b は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表す。
- [0110] 上記 R^b は、好ましくは、水酸基、 $-OR$ 、 $-OCOR$ 、 $-O-N=C(R)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-NHR$ 、ハロゲン（これら式中、 R は、置換または非置換の炭素数1～4のアルキル基を示す）であり、好ましくは $-OR$ である。 R は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。より好ましくは、 R^c は、 $-OR$ （式中、 R は、置換または非置換の C_{1-3} アルキル基、より好ましくはメチル基を表す）である。
- [0111] 上記式中、 R^c は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級

アルキル基を表す。該低級アルキル基は、好ましくは炭素数 1～20 のアルキル基、より好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基、さらに好ましくはメチル基である。

[0112] 式中、k は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；l は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数であり；m は、各出現においてそれぞれ独立して、0～3 の整数である。ただし、k、l および m の和は、3 である。

[0113] 上記式 (C1) および (C2) で表される化合物は、例えば、Rf-PFPE 部分に対応するパーフルオロポリエーテル誘導体を原料として、末端に水酸基を導入した後、末端に不飽和結合を有する基を導入し、この不飽和結合を有する基とハロゲン原子を有するシリル誘導体とを反応させ、さらにこのシリル基に末端に水酸基を導入し、導入した不飽和結合を有する基とシリル誘導体とを反応させることにより得ることができる。例えば、以下のようにして得ることができる。

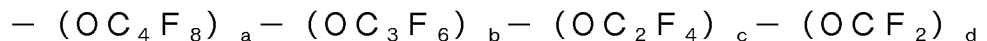
[0114] 好ましい式 (C1) および (C2) で示される化合物は、下記式 (C1'') および (C2'') :

[化23]



[式中：

PFPE は、それぞれ独立して、式：



—

(式中、a、b、c および d は、それぞれ独立して、0～200 の整数であって、a、b、c および d の和は少なくとも 1 であり、添字 a、b、c または d を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

R^f は、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

X^7 は、 $-CH_2O(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O(CH_2)_3-$ または $-CH_2O(CH_2)_6-$ を表し；

R^a は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-S_iR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$ を表し；

Z は、 C_{1-6} アルキレン基を表し；

R^{71} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{a'}$ を表し；

$R^{a'}$ は、 R^a と同意義であり；

R^a 中、 Z 基を介して直鎖状に連結される S_i は最大で5個であり；

R^{72} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{73} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

p は、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

q は、各出現においてそれぞれ独立して、1～3の整数、好ましくは3であり；

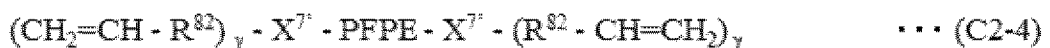
r は、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

ただし、一の R^a において、 p 、 q および r の和は3である。]

で表される化合物である。

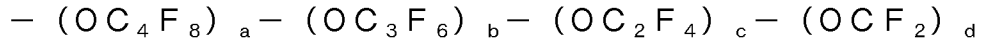
[0115] 上記式 (C1) および (C2) で表される化合物は、例えば以下のようにして製造することができる。下記式 (C1-4) または (C2-4)：

[化24]



[式中：

PFPEは、それぞれ独立して、式：



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0～200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり；

R^fは、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

X^{7'}は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

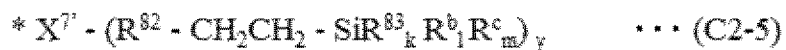
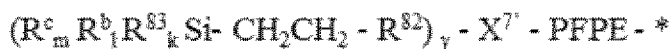
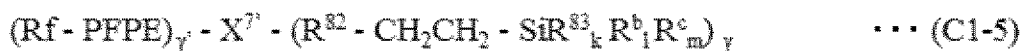
γは、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

γ'は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

R⁸²は、単結合または2価の有機基である。]

で表される化合物を、HSiR⁸³_kR^b_lR^c_m (式中、R⁸³はハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、好ましくは塩素原子であり、R^bは、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し、R^cは、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し、kは1～3の整数であり、lおよびmは、それぞれ独立して、0～2の整数であり、k、lおよびmの和は3である。) で表される化合物と反応させて、式 (C1-5) または (C2-5)：

[化25]

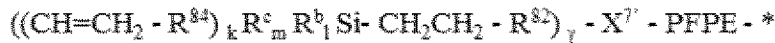
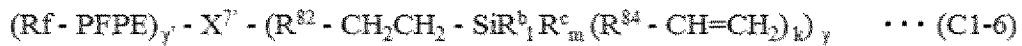


[式中、R^f、PFPE、R⁸²、R⁸³、R^b、R^c、γ、γ'、X^{7'}、k、lおよびmは、上記と同意義である。]

で表される化合物を得る。

[0116] 得られた式 (C 1 - 5) または (C 2 - 5) で表される化合物を、H a l - J - R⁸⁴ - C H = C H₂ (式中、H a l はハロゲン原子 (例えば、I、B r、C l、F 等) を表し、J は、M g、C u、P d または Z n を表し、R⁸⁴ は単結合または 2 価の有機基を表す。) で表される化合物と反応させて、式 (C 1 - 6) または (C 2 - 6) :

[化26]

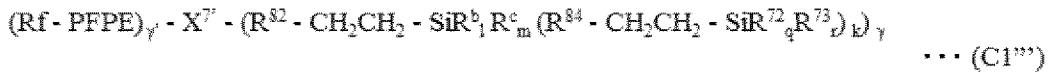


[式中、R f、P F P E、R⁸²、R⁸⁴、R^b、R^c、 γ 、 γ' 、X^{7'}、k、l および m は、上記と同意義である。]

で表される化合物を得る。

[0117] 得られた式 (C 1 - 6) または (C 2 - 6) で表される化合物を、H S i M₃ (式中、M は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、R⁷² または R⁷³ であり、R⁷² は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し、R⁷³ は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表す。) と反応させて、必要に応じて、上記ハロゲン原子を、R⁷² または R⁷³ に変換して、式 (C 1' ' ') または (C 2' ' ') :

[化27]



[式中、R f、P F P E、R⁷²、R⁷³、R⁸²、R⁸⁴、R^b、R^c、 γ 、 γ' 、X^{7'}、k、l および m は、上記と同意義であり；

q は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ~ 3 の整数であり；

r は、各出現においてそれぞれ独立して、 $0 \sim 2$ の整数である。]

で表される化合物を得ることができる。

[0118] 式 (C 1' ' ') または (C 2' ' ') において、 $X^{7'}$ から $R^{82}-CH_2CH_2-$ までの部分が、式 (C 1) または (C 2) における X^7 に対応し、 $-R^{84}-CH_2CH_2-$ が式 (C 1) または (C 2) における Z に対応する。

[0119] 本発明の表面処理剤において、上記一般式 (A 1) 、 (A 2) 、 (B 1) 、 (B 2) 、 (C 1) または (C 2) で表されるパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物の内、分子量が 3000 以下であるパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物の割合は、9 mol% 以下であり、好ましくは 7 mol% 以下、さらに好ましくは 5 mol% 以下である。分子量が 3000 以下であるパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物の割合を 9 mol% 以下とすることにより、より摩擦耐久性に優れた表面処理層を形成することが可能になる。尚、この割合は、本発明の表面処理剤に含まれる上記一般式で表されるパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物の総量に対する、分子量が 3000 以下であるパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物の割合である。

[0120] 表面処理剤中のパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物全体に対する、分子量が 3000 以下であるパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物の割合を 9 mol% 以下とする方法としては、特に限定されず、例えば、蒸留等によって低分子量の化合物を取り除く方法が挙げられる。蒸留は、分子蒸留が好ましく、パーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物に対して行ってもよく、あるいは、原料、例えばパーフルオロポリエーテル基を有する酸フルオライドに対して行ってもよい。蒸留の条件は、当業者であれば、蒸留の対象となる化合物に応じて、適宜選択することができる。

[0121] 表面処理剤中のパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物全体に対する分子量 3000 以下であるパーフルオロ (ポリ) エーテル基含有シラン化合物の割合は、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) 分析によって測

定することができる。かかるGPC測定は、例えば、検出器としてTDA-302を備えるGPCmax（HPLCシステム：Malvern Instruments社製）を用いて行うことができる。

[0122] 本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量は、好ましくは5,000以上、より好ましくは6,000以上であり、好ましくは100,000以下、より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは10,000以下である。

[0123] 本発明の表面処理剤に含まれるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物におけるPFPE部分の数平均分子量は、特に限定されるものではないが、好ましくは4,000～30,000、より好ましくは5,000～10,000であり得る。

[0124] 本発明において、「数平均分子量」は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）分析により測定される。

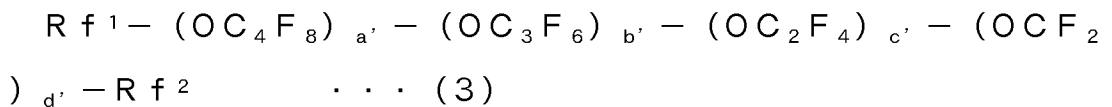
[0125] 本発明の表面処理剤は、撥水性、撥油性、防汚性、防水性および高い摩擦耐久性を基材に対して付与することができ、特に限定されるものではないが、防汚性コーティング剤または防水性コーティング剤として好適に使用され得る。

[0126] 本発明の表面処理剤は、溶媒で希釈されていてもよい。このような溶媒としては、特に限定するものではないが、例えば、パーフルオロヘキサン、 $C_6F_{13}CH_2CH_2Cl$ 、 $C_6F_{13}CH_2CF_2CH_3$ 、 $C_6F_{13}CHFCHFC_2F_5$ 、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロオクタン、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン（ゼオローラH（商品名）等）、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_6F_{13}CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $C_6F_{13}CH=CH_2$ 、キシレンヘキサフルオリド、パーフルオロベンゼン、メチルペンタデカフルオロヘプチルケトン、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、 $HCF_2CF_2CH_2OH$ 、メチルトリフルオロメタンスルホネート、トリフルオロ酢酸および $C_6F_{13}O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_3$ [

式中、 m および n は、それぞれ独立して0以上1000以下の整数であり、 m または n を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり、但し m および n の和は1以上である。]、1, 1-ジクロロ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン、1, 2-ジクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、1, 1-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、1, 1, 2-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群から選択される溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、単独で、または、2種以上の混合物として用いることができる。

[0127] 本発明の表面処理剤は、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物に加え、他の成分を含んでもよい。かかる他の成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、含フッ素オイルとして理解され得る（非反応性の）フルオロポリエーテル化合物、好ましくはパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物（以下、「含フッ素オイル」と言う）、シリコンオイルとして理解され得る（非反応性の）シリコン化合物（以下、「シリコンオイル」と言う）、触媒などが挙げられる。

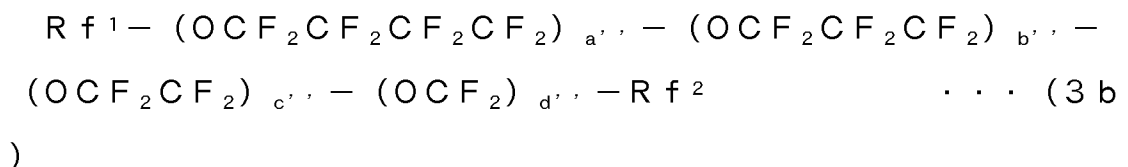
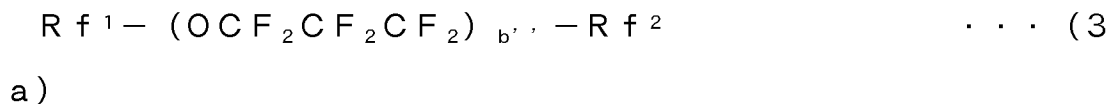
[0128] 上記含フッ素オイルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、以下の一般式（3）で表される化合物（パーフルオロ（ポリ）エーテル化合物）が挙げられる。



式中、 Rf^1 は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} のアルキル基（好ましくは、 C_{1-16} のパーフルオロアルキル基）を表し、 Rf^2 は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい C_{1-16} のアルキル基（好ましくは、 C_{1-16} のパーフルオロアルキル基）、フッ素原子または水素原子を表し、 Rf^1 および Rf^2 は、より好ましくは、それぞれ独立して、 C_{1-3} のパーフルオロアルキル基である。

a'、b'、c' および d' は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ（ポリ）エーテルの4種の繰り返し単位数をそれぞれ表し、互いに独立して0以上300以下の整数であって、a'、b'、c' および d' の和は少なくとも1、好ましくは1~300、より好ましくは20~300である。添字 a'、b'、c' または d' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。これら繰り返し単位のうち、 $-(OC_4F_8)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$ 、 $-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$ および $-(OCF_2CF(C_2F_5))-$ のいずれであってもよいが、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_3F_6)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2)-$ および $-(OCF_2CF(CF_3))-$ のいずれであってもよく、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_2F_4)-$ は、 $-(OCF_2CF_2)-$ および $-(OCF(CF_3))-$ のいずれであってもよいが、好ましくは $-(OCF_2CF_2)-$ である。

[0129] 上記一般式(3)で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル化合物の例として、以下の一般式(3a)および(3b)のいずれかで示される化合物（1種または2種以上の混合物であってよい）が挙げられる。



これら式中、Rf¹およびRf²は上記の通りであり；式(3a)において、b' は1以上100以下の整数であり；式(3b)において、a' および b' は、それぞれ独立して0以上30以下、例えば1以上30以下の

整数であり、 c' および d' はそれぞれ独立して 1 以上 300 以下の整数である。添字 a' 、 b' 、 c' 、 d' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。

- [0130] 上記含フッ素オイルは、1,000～30,000の平均分子量を有してよい。これにより、高い表面滑り性を得ることができる。
- [0131] 本発明の表面処理剤中、含フッ素オイルは、上記パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の合計100質量部（それぞれ、2種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様）に対して、例えば0～500質量部、好ましくは0～400質量部、より好ましくは5～300質量部で含まれ得る。
- [0132] 一般式（3a）で示される化合物および一般式（3b）で示される化合物は、それぞれ単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。一般式（3a）で示される化合物よりも、一般式（3b）で示される化合物を用いるほうが、より高い表面滑り性が得られるので好ましい。これらを組み合わせて用いる場合、一般式（3a）で表される化合物と、一般式（3b）で表される化合物との質量比は、1：1～1：30が好ましく、1：1～1：10がより好ましい。かかる質量比によれば、表面滑り性と摩擦耐久性のバランスに優れた表面処理層を得ることができる。
- [0133] 一の態様において、含フッ素オイルは、一般式（3b）で表される1種またはそれ以上の化合物を含む。かかる態様において、表面処理剤中のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の合計と、式（3b）で表される化合物との質量比は、10：1～1：10が好ましく、4：1～1：4がより好ましい。
- [0134] 一の態様において、式（3a）で表される化合物の数平均分子量は、2,000～8,000であることが好ましい。
- [0135] 一の態様において、式（3b）で表される化合物の数平均分子量は、8,000～30,000であることが好ましい。
- [0136] 別の態様において、式（3b）で表される化合物の数平均分子量は、3,000～8,000であることが好ましい。

[0137] 好ましい態様において、真空蒸着法により表面処理層を形成する場合には、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の数平均分子量よりも、含フッ素オイルの数平均分子量を大きくしてもよい。このような数平均分子量とすることにより、より優れた摩擦耐久性と表面滑り性を得ることができる。

[0138] また、別の観点から、含フッ素オイルは、一般式 Rf^3-F （式中、 Rf^3 は C_{5-16} パーフルオロアルキル基である。）で表される化合物であってよい。また、クロロトリフルオロエチレンオリゴマーであってよい。 Rf^3-F で表される化合物およびクロロトリフルオロエチレンオリゴマーは、末端が C_{1-16} パーフルオロアルキル基である上記分子末端に炭素-炭素不飽和結合を有する含フッ素化合物で表される化合物と高い親和性が得られる点で好ましい。

[0139] 含フッ素オイルは、表面処理層の表面滑り性を向上させるのに寄与する。

[0140] 上記シリコンオイルとしては、例えばシロキサン結合が2, 000以下の直鎖状または環状のシリコンオイルを用い得る。直鎖状のシリコンオイルは、いわゆるストレートシリコンオイルおよび変性シリコンオイルであってよい。ストレートシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイルが挙げられる。変性シリコンオイルとしては、ストレートシリコンオイルを、アルキル、アラルキル、ポリエーテル、高級脂肪酸エステル、フルオロアルキル、アミノ、エポキシ、カルボキシル、アルコールなどにより変性したものが挙げられる。環状のシリコンオイルは、例えば環状ジメチルシロキサンオイルなどが挙げられる。

[0141] 本発明の表面処理剤中、かかるシリコンオイルは、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の合計100質量部（2種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様）に対して、例えば0~300質量部、好ましくは0~200質量部で含まれ得る。

[0142] シリコンオイルは、表面処理層の表面滑り性を向上させるのに寄与する

- 。
- [0143] 上記触媒としては、酸（例えば酢酸、トリフルオロ酢酸等）、塩基（例えばアンモニア、トリエチルアミン、ジエチルアミン等）、遷移金属（例えばTi、Ni、Sn等）等が挙げられる。
- [0144] 触媒は、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の加水分解および脱水縮合を促進し、表面処理層の形成を促進する。
- [0145] 本発明の表面処理剤は、多孔質物質、例えば多孔質のセラミック材料、金属繊維、例えばスチールウールを綿状に固めたものに含浸させて、ペレットとすることができる。当該ペレットは、例えば、真空蒸着に用いることができる。
- [0146] 次に、本発明の物品について説明する。
- [0147] 本発明の物品は、基材と、該基材の表面に本発明の表面処理剤より形成された層（表面処理層）とを含む。この物品は、例えば以下のようにして製造できる。
- [0148] まず、基材を準備する。本発明に使用可能な基材は、例えばガラス、サファイアガラス、樹脂（天然または合成樹脂、例えば一般的なプラスチック材料であってよく、板状、フィルム、その他の形態であってよい）、金属（アルミニウム、銅、鉄等の金属単体または合金等の複合体であってよい）、セラミックス、半導体（シリコン、ゲルマニウム等）、繊維（織物、不織布等）、毛皮、皮革、木材、陶磁器、石材等、建築部材等、任意の適切な材料で構成され得る。好ましくは、基材は、ガラスまたはサファイアガラスである。
- 。
- [0149] 上記ガラスとしては、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、および化学結合したホウ珪酸ガラスが特に好ましい。
- 樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネートが好ましい。
- [0150] 例えば、製造すべき物品が光学部材である場合、基材の表面を構成する材

料は、光学部材用材料、例えばガラスまたは透明プラスチックなどであってよい。また、製造すべき物品が光学部材である場合、基材の表面（最外層）に何らかの層（または膜）、例えばハードコート層や反射防止層などが形成されていてもよい。反射防止層には、単層反射防止層および多層反射防止層のいずれを使用してもよい。反射防止層に使用可能な無機物の例としては、 SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_5 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SnO_2 、 MgF_2 、 WO_3 などが挙げられる。これらの無機物は、単独で、またはこれらの2種以上を組み合わせ（例えば混合物として）使用してもよい。多層反射防止層とする場合、その最外層には SiO_2 および／または SiO を用いることが好ましい。製造すべき物品が、タッチパネル用の光学ガラス部品である場合、透明電極、例えば酸化インジウムスズ（ITO）や酸化インジウム亜鉛などを用いた薄膜を、基材（ガラス）の表面の一部に有していてもよい。また、基材は、その具体的仕様等に応じて、絶縁層、粘着層、保護層、装飾枠層（ICON）、霧化膜層、ハードコーティング膜層、偏光フィルム、相位差フィルム、および液晶表示モジュールなどを有していてもよい。

[0151] 基材の形状は特に限定されない。また、表面処理層を形成すべき基材の表面領域は、基材表面の少なくとも一部であればよく、製造すべき物品の用途および具体的仕様等に応じて適宜決定され得る。

[0152] かかる基材としては、少なくともその表面部分が、水酸基を元々有する材料から成るものであってよい。かかる材料としては、ガラスが挙げられ、また、表面に自然酸化膜または熱酸化膜が形成される金属（特に卑金属）、セラミックス、半導体等が挙げられる。あるいは、樹脂等のように、水酸基を有していても十分でない場合や、水酸基を元々有していない場合には、基材に何らかの前処理を施すことにより、基材の表面に水酸基を導入したり、増加させたりすることができる。かかる前処理の例としては、プラズマ処理（例えばコロナ放電）や、イオンビーム照射が挙げられる。プラズマ処理は、基材表面に水酸基を導入または増加させ得ると共に、基材表面を清浄化する

(異物等を除去する) ためにも好適に利用され得る。また、かかる前処理の別の例としては、炭素-炭素不飽和結合基を有する界面吸着剤をLB法(ラングミュア-ブロッジェット法)や化学吸着法等によって、基材表面に予め単分子膜の形態で形成し、その後、酸素や窒素等を含む雰囲気下にて不飽和結合を開裂する方法が挙げられる。

[0153] またあるいは、かかる基材としては、少なくともその表面部分が、別の反応性基、例えばSi-H基を1つ以上有するシリコン化合物や、アルコキシシランを含む材料から成るものであってもよい。

[0154] 次に、かかる基材の表面に、上記の本発明の表面処理剤の膜を形成し、この膜を必要に応じて後処理し、これにより、本発明の表面処理剤から表面処理層を形成する。

[0155] 本発明の表面処理剤の膜形成は、上記の表面処理剤を基材の表面に対して、該表面を被覆するように適用することによって実施できる。被覆方法は、特に限定されない。例えば、湿潤被覆法および乾燥被覆法を使用できる。

[0156] 湿潤被覆法の例としては、浸漬コーティング、スピコーティング、フローコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティングおよび類似の方法が挙げられる。

[0157] 乾燥被覆法の例としては、蒸着(通常、真空蒸着)、スパッタリング、CVDおよび類似の方法が挙げられる。蒸着法(通常、真空蒸着法)の具体例としては、抵抗加熱、電子ビーム、マイクロ波等を用いた高周波加熱、イオンビームおよび類似の方法が挙げられる。CVD方法の具体例としては、プラズマCVD、光学CVD、熱CVDおよび類似の方法が挙げられる。

[0158] 更に、常圧プラズマ法による被覆も可能である。

[0159] 湿潤被覆法を使用する場合、本発明の表面処理剤は、溶媒で希釈されてから基材表面に適用され得る。本発明の表面処理剤の安定性および溶媒の揮発性の観点から、次の溶媒が好ましく使用される： C_{5-12} のパーフルオロ脂肪族炭化水素(例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサンおよびパーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン)；ポリフル

オロ芳香族炭化水素（例えば、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）；ポリフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AC-6000）、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン（例えば、日本ゼオン株式会社製のゼオローラ（登録商標）H）；ハイドロフルオロカーボン（HFC）（例えば、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc））；ハイドロクロロフルオロカーボン（例えば、HCFC-225（アサヒクリン（登録商標）AK225））；ヒドロフルオロエーテル（HFE）（例えば、パーフルオロプロピルメチルエーテル（ $C_3F_7OCH_3$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7000）、パーフルオロブチルメチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7100）、パーフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7200）、パーフルオロヘキシルメチルエーテル（ $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovac（商標名）7300）などのアルキルパーフルオロアルキルエーテル（パーフルオロアルキル基およびアルキル基は直鎖または分枝状であってよい）、あるいは $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AE-3000））、1, 2-ジクロロ-1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロペン（例えば、三井・デュポンフロロケミカル社製のバートレル（登録商標）サイオン）など。これらの溶媒は、単独で、または、2種以上を組み合わせることで混合物として用いることができる。さらに、例えば、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の溶解性を調整する等のために、別の溶媒と混合することもできる。

[0160] 乾燥被覆法を使用する場合、本発明の表面処理剤は、そのまま乾燥被覆法に付してもよく、または、上記した溶媒で希釈してから乾燥被覆法に付してもよい。

[0161] 膜形成は、膜中で本発明の表面処理剤が、加水分解および脱水縮合のため

の触媒と共に存在するように実施することが好ましい。簡便には、湿潤被覆法による場合、本発明の表面処理剤を溶媒で希釈した後、基材表面に適用する直前に、本発明の表面処理剤の希釈液に触媒を添加してよい。乾燥被覆法による場合には、触媒添加した本発明の表面処理剤をそのまま蒸着（通常、真空蒸着）処理するか、あるいは鉄や銅などの金属多孔体に、触媒添加した本発明の表面処理剤を含浸させたペレット状物質を用いて蒸着（通常、真空蒸着）処理をしてもよい。

[0162] 触媒には、任意の適切な酸または塩基を使用できる。酸触媒としては、例えば、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸などを使用できる。また、塩基触媒としては、例えばアンモニア、有機アミン類などを使用できる。

[0163] 次に、必要に応じて、膜を後処理する。この後処理は、特に限定されないが、例えば、水分供給および乾燥加熱を逐次的に実施するものであってよく、より詳細には、以下のようにして実施してよい。

[0164] 上記のようにして基材表面に本発明の表面処理剤を膜形成した後、この膜（以下、「前駆体膜」とも言う）に水分を供給する。水分の供給方法は、特に限定されず、例えば、前駆体膜（および基材）と周囲雰囲気との温度差による結露や、水蒸気（スチーム）の吹付けなどの方法を使用してよい。

[0165] 前駆体膜に水分が供給されると、本発明の表面処理剤中のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物のSiに結合した加水分解可能な基に水が作用し、当該化合物を速やかに加水分解させることができると考えられる。

[0166] 水分の供給は、例えば0～250℃、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは100℃以上とし、好ましくは180℃以下、さらに好ましくは150℃以下の雰囲気下にて実施し得る。このような温度範囲において水分を供給することにより、加水分解を進行させることが可能である。このときの圧力は特に限定されないが、簡便には常圧とし得る。

[0167] 次に、該前駆体膜を該基材の表面で、60℃を超える乾燥雰囲気下にて加熱する。乾燥加熱方法は、特に限定されず、前駆体膜を基材と共に、60℃

を超え、好ましくは100℃を超える温度であって、例えば250℃以下、好ましくは180℃以下の温度で、かつ不飽和水蒸気圧の雰囲気下に配置すればよい。このときの圧力は特に限定されないが、簡便には常圧とし得る。

[0168] このような雰囲気下では、本発明のPFPE含有シラン化合物間では、加水分解後のSiに結合した基同士が速やかに脱水縮合する。また、かかる化合物と基材との間では、当該化合物の加水分解後のSiに結合した基と、基材表面に存在する反応性基との間で速やかに反応し、基材表面に存在する反応性基が水酸基である場合には脱水縮合する。その結果、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物と基材との間で結合が形成される。

[0169] 上記の水分供給および乾燥加熱は、過熱水蒸気を用いることにより連続的に実施してもよい。

[0170] 過熱水蒸気は、飽和水蒸気を沸点より高い温度に加熱して得られるガスであって、常圧下では、100℃を超え、一般的には500℃以下、例えば300℃以下の温度で、かつ、沸点を超える温度への加熱により不飽和水蒸気圧となったガスである。本発明では、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の分解を抑制する観点から、好ましくは、250℃以下、好ましくは180℃以下の過熱水蒸気が水分供給および乾燥加熱に用いられる。前駆体膜を形成した基材を過熱水蒸気に曝すと、まず、過熱水蒸気と、比較的低温の前駆体膜との間の温度差により、前駆体膜表面にて結露が生じ、これによって前駆体膜に水分が供給される。やがて、過熱水蒸気と前駆体膜との間の温度差が小さくなるにつれて、前駆体膜表面の水分は過熱水蒸気による乾燥雰囲気中で気化し、前駆体膜表面の水分量が次第に低下する。前駆体膜表面の水分量が低下している間、即ち、前駆体膜が乾燥雰囲気下にある間、基材の表面の前駆体膜は過熱水蒸気と接触することによって、この過熱水蒸気の温度（常圧下では100℃を超える温度）に加熱されることとなる。従って、過熱水蒸気を用いれば、前駆体膜を形成した基材を過熱水蒸気に曝すだけで、水分供給と乾燥加熱とを連続的に実施することができる。

[0171] 以上のようにして後処理が実施され得る。かかる後処理は、摩擦耐久性を

一層向上させるために実施され得るが、本発明の物品を製造するのに必須でないことに留意されたい。例えば、本発明の表面処理剤を基材表面に適用した後、そのまま静置しておくだけでもよい。

[0172] 上記のようにして、基材の表面に、本発明の表面処理剤の膜に由来する表面処理層が形成され、本発明の物品が製造される。これにより得られる表面処理層は、高い摩擦耐久性を有する。また、この表面処理層は、高い摩擦耐久性に加えて、使用する表面処理剤の組成にもよるが、撥水性、撥油性、防汚性（例えば指紋等の汚れの付着を防止する）、防水性（電子部品等への水の浸入を防止する）、表面滑り性（または潤滑性、例えば指紋等の汚れの拭き取り性や、指に対する優れた触感）などを有し得、機能性薄膜として好適に利用され得る。

[0173] 本発明によって得られる表面処理層を有する物品は、特に限定されるものではないが、光学部材であり得る。光学部材としては、例えば、下記の光学部材が挙げられる：例えば、陰極線管（CRT：例、TV、パソコンモニター）、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機薄膜ELドットマトリクスディスプレイ、背面投写型ディスプレイ、蛍光表示管（VFD）、電界放出ディスプレイ（FED：Field Emission Display）などのディスプレイまたはそれらの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；眼鏡などのレンズ；携帯電話、携帯情報端末などの機器のタッチパネルシート；ブルーレイ（Blu-ray（登録商標））ディスク、DVDディスク、CD-R、MOなどの光ディスクのディスク面；光ファイバー；時計の表示面など。

[0174] 本発明によって得られる表面処理層を有する他の物品は、窯業製品、塗面、布製品、皮革製品、医療品およびプラスターなどを挙げることができる

[0175] また、本発明によって得られる表面処理層を有する他の物品は、医療機器または医療材料であってもよい。

[0176] 表面処理層の厚さは、特に限定されない。光学部材の場合、表面処理層の

厚さは、1～50 nm、好ましくは1～30 nm、より好ましくは1～15 nmの範囲であることが、光学性能、表面滑り性、摩擦耐久性および防汚性の点から好ましい。

[0177] 以上、本発明の表面処理剤を使用して得られる物品について詳述した。なお、本発明の表面処理剤の用途、使用方法ないし物品の製造方法などは、上記で例示したものに限定されない。

実施例

[0178] 本発明の表面処理剤について、以下の実施例を通じてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例において、以下に示される化学式はすべて平均組成を示す。

[0179] 下記表1に示すパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を用いた。分子量3000以下の化合物の割合は、GPC（ゲル濾過クロマトグラフィー）測定に基づいて求めた。測定条件を以下に示す。

[0180]（GPC測定）

以下のカラム〔昭和電気株式会社製〕を順に直列配管したものを使用して測定した。尚、パーフルオロポリエーテルオイルA、B、Cを用いて分子量を校正した。

・校正用サンプル

パーフルオロポリエーテルオイルA：数平均分子量 7250 Mw/Mn
1.08

パーフルオロポリエーテルオイルB：数平均分子量 4180 Mw/Mn
1.08

パーフルオロポリエーテルオイルC：数平均分子量 2725 Mw/Mn
1.08

・カラム

GPC KF-G (4.6 mm I. D. × 1 cm)

GPC KF806L (8.0 mm I. D. × 30 cm)

GPC KF806L (8.0 mm I. D. × 30 cm)

・装置

Malvern Instruments社製 GPCmax (HPLCシステム) および、TD A-302 (検出器)

・溶離液

アサヒクリンAK225 (HCFC-225) / 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール [90 / 10 (w/w)]

・サンプル濃度

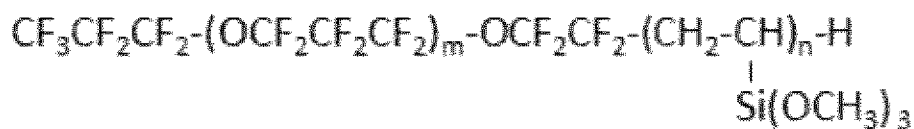
20 mg/mL

[0181] [表1]

	構造式*	m** (平均)	Mn** 数平均分子量	Mw** 重量平均 分子量	分子量3000以下 の化合物の割合 (mol%)
化合物 1	構造式A	35	5690	6030	0.5
化合物 2	構造式B	32	5600	6710	1.9
化合物 3	構造式A	48	8240	10300	0.1
化合物 4	構造式A	22	3920	4160	9.6
化合物 5	構造式B	21	3980	4450	13.8
化合物 6	構造式A	12	2570	2640	81.7

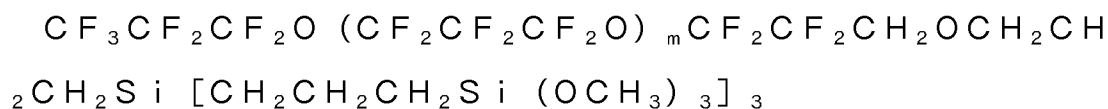
[0182] * 構造式AおよびBは以下の通りである。

・構造式A



$$n = 1-6$$

・構造式B



** mの値は¹⁹F-NMRから測定された値であり、MnおよびMwはGPCから測定された値である。

[0183] 下記表に示す化合物を、濃度20wt%になるようにハイドロフルオロエ

ーテル（スリーエム社製、ノベックHFE7200）に溶解させて表面処理剤を調製した。調製した表面処理剤を、化学強化ガラス（コーニング社製、「ゴリラ」ガラス、厚さ0.7mm）上に真空蒸着した。真空蒸着の処理条件は、圧力 3.0×10^{-3} Paとし、まず、電子線蒸着方式により二酸化ケイ素を化学強化ガラスの表面に蒸着させて、続いて、化学強化ガラス1枚（55mm×100mm）あたり、表面処理剤2mg（即ち、パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物を0.4mg含有）を蒸着させた。その後、蒸着膜付き化学強化ガラスを、温度20℃および湿度65%の雰囲気下で24時間静置した。

[0184] [表2]

	用いた化合物	蒸着量
実施例 1	化合物 1	0.4 mg
実施例 2	化合物 2	0.4 mg
実施例 3	化合物 3 と化合物 4 の 1 : 1 混合物 (分子量3000以下の化合物の割合4.5mol%) Mn : 5620、Mw : 6860	それぞれ0.2 mg 合計0.4 mg
実施例 4	化合物 1 と化合物 6 の 11 : 1 混合物 (分子量3000以下の化合物の割合6.7mol%) Mn : 5580、Mw : 5900	化合物 1 : 0.37 mg 化合物 6 : 0.03 mg 合計0.4 mg
比較例 1	化合物 4	0.4 mg
比較例 2	化合物 5	0.4 mg
比較例 3	化合物 6	0.4 mg
比較例 4	化合物 1 と化合物 6 の 5 : 1 混合物 (分子量3000以下の化合物の割合12.8mol%) Mn : 5380、Mw : 5790	化合物 1 : 0.33 mg 化合物 6 : 0.07 mg 合計0.4 mg

[0185] (評価)

・摩擦耐久性評価

上記の実施例 1～4 および比較例 1～4 の表面処理層について、水の静的接触角を測定した。水の静的接触角は、接触角測定装置（協和界面科学社製）を用いて、水1μLにて実施した。

[0186] まず、初期評価として、表面処理層形成後、その表面に未だ何も触れていない状態で、水の静的接触角を測定した（摩擦回数 ゼロ回）。

[0187] その後、摩擦耐久性評価として、スチールウール摩擦耐久性評価を実施し

た。具体的には、表面処理層を形成した基材を水平配置し、スチールウール（番手#0000、寸法5mm×10mm×10mm）を表面処理層の露出上面に接触させ、その上に1,000gfの荷重を付与し、その後、荷重を加えた状態でスチールウールを140mm/秒の速度で往復させた。一定の往復回数毎に水の静的接触角（度）を測定した（接触角の測定値が100度未満となった時点で評価を中止した。尚、実施例2については、スチールウールが摩耗した為20,000回で評価を中止した。結果を下記表に示す。

[0188] [表3]

	スチールウール耐久性 (回)	分子量3000以下の化合物の割合 (mol%)
実施例1	15,000	0.5
実施例2	20,000以上	1.9
実施例3	15,000	4.5
実施例4	12,500	6.7
比較例1	5,000	9.6
比較例2	12,500	13.8
比較例3	2,000	81.7
比較例4	7,500	12.8

[0189] 表3の結果から理解されるように、分子量3000以下の化合物の割合が本発明の範囲内である表面処理剤（実施例1～4）は、優れた摩擦耐久性を示すことが確認された。一方、分子量3000以下の化合物の割合が、9.0mol%よりも高い表面処理剤（比較例1～4）は、上記本発明の表面処理剤と比較すると、摩擦耐久性が劣っていた。本発明はいかなる理論によっても拘束されないが、これは、分子量3000以下の化合物の割合が高すぎると、この低分子量の化合物が先に基材と結合して、高い機能を有する高分子量の化合物が基材と結合するのを阻害するためであると考えられる。

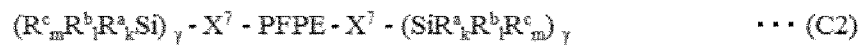
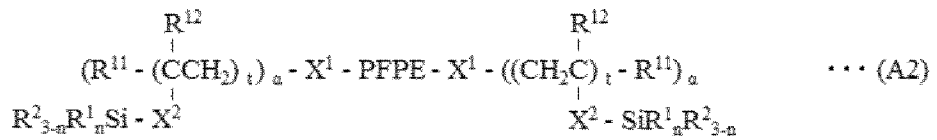
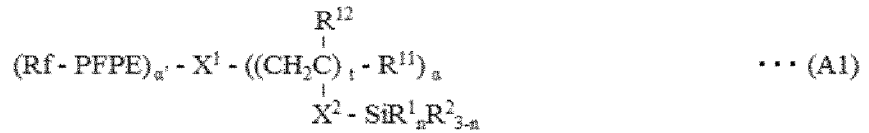
産業上の利用可能性

[0190] 本発明は、種々多様な基材、特に透過性が求められる光学部材の表面に、表面処理層を形成するために好適に利用され得る。

請求の範囲

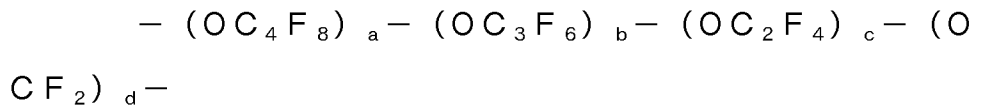
[請求項1] 下記一般式 (A 1)、(A 2)、(B 1)、(B 2)、(C 1) および (C 2) :

[化1]



[式中 :

PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、式 :



(式中、a、b、cおよびdは、それぞれ独立して、0~200の整数であって、a、b、cおよびdの和は少なくとも1であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。)

で表される基であり ;

R f は、各出現においてそれぞれ独立して、1個またはそれ以上の

フッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し；

R^1 は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1～22のアルキル基を表し；

R^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{11} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表し；

R^{12} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

n は、 $(-SiR^1_nR^2_{3-n})$ 単位毎に独立して、0～3の整数であり；

ただし、式(A1)、(A2)、(B1)および(B2)において、少なくとも1つの R^2 が存在し；

X^1 は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

X^2 は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2価の有機基を表し；

t は、各出現においてそれぞれ独立して、1～10の整数であり；

α は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

α' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

X^5 は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

β は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

β' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

X^7 は、それぞれ独立して、単結合または2～10価の有機基を表し；

γ は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

γ' は、それぞれ独立して、1～9の整数であり；

R^a は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-Z-S_i R^{71}_p R^{72}_q R^{73}_r$ を表し；

Zは、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子または2価の有機基を表し；

R^{71} は、各出現においてそれぞれ独立して、 $R^{a'}$ を表し；

$R^{a'}$ は、 R^a と同意義であり；

R^a 中、Z基を介して直鎖状に連結されるS_iは最大で5個であり

；

R^{72} は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^{73} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

pは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

qは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

rは、各出現においてそれぞれ独立して、0～3の整数であり；

ただし、一の R^a において、p、qおよびrの和は3であり、式(C1)および(C2)において、少なくとも1つの R^{72} が存在し；

R^b は、各出現においてそれぞれ独立して、水酸基または加水分解可能な基を表し；

R^c は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子または低級アルキル基を表し；

kは、各出現においてそれぞれ独立して、1～3の整数であり；

lは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

mは、各出現においてそれぞれ独立して、0～2の整数であり；

ただし、 γ を付して括弧でくくられた単位において、k、lおよびmの和は3である。]

のいずれかで表される少なくとも1種のパーフルオロ（ポリ）エーテ

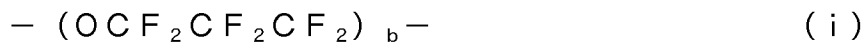
ル基含有シラン化合物を含む表面処理剤であって、上記一般式で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の内、分子量が3000以下であるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の割合が、9mol%以下であることを特徴とする表面処理剤。

[請求項2] 一般式で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の内、分子量が3000以下であるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の割合が、7mol%以下であることを特徴とする請求項1に記載の表面処理剤。

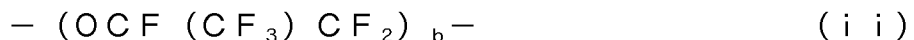
[請求項3] 一般式で表されるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の内、分子量が3000以下であるパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物の割合が、5mol%以下であることを特徴とする請求項1に記載の表面処理剤。

[請求項4] R^fが、炭素数1～16のパーフルオロアルキル基である、請求項1～3のいずれかに記載の表面処理剤。

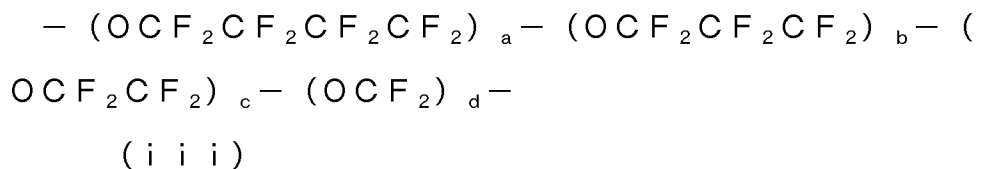
[請求項5] PFPEが、以下の式(i)～(iv)のいずれか：



[式中、bは1～200の整数である。]



[式中、bは1～200の整数である。]



[式中、aおよびbは、それぞれ独立して、0または1～30の整数であり、cおよびdは、それぞれ独立して、1～200の整数であり、添字a、b、cまたはdを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

または



[式中、 R^8 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から選択される基であり；

f は、2～100の整数である。]

で表される基である、請求項1～4のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項6]

X^1 、 X^5 および X^7 が、それぞれ独立して、2～4価の有機基であり、 α 、 β および γ が、それぞれ独立して、1～3であり、 α' 、 β' および γ' が1である、請求項1～5のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項7]

X^1 、 X^5 および X^7 が2価の有機基であり、 α 、 β および γ が1であり、 α' 、 β' および γ' が1である、請求項1～6のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項8]

X^1 、 X^5 および X^7 が、それぞれ独立して、 $-(R^{31})_{p'}$ 、 $-(X^a)_{q'}$ 、

[式中：

R^{31} は、単結合、 $-(CH_2)_{s'}$ （式中、 s' は、1～20の整数である）または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表し；

X^a は、 $-(X^b)_{l'}$ （式中、 l' は、1～10の整数である）を表し；

X^b は、各出現においてそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_{m'}$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ （式中、 m' は1～100の整数である）、 $-CONR^{34}-$ 、 $-O-CONR^{34}-$ 、 $-NR^{34}-$ および $-(CH_2)_{n'}$ （式中、 n' は1～20の整数である）からなる群から選択される基を表し；

R^{33} は、各出現においてそれぞれ独立して、フェニル基、 C_{1-6} アルキル基または C_{1-6} アルコキシ基を表し；

R^{34} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または C_{1-6} アルキル基を表し；

p' は、0または1であり；

q' は、0または1であり；

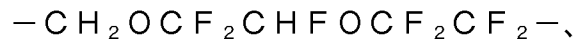
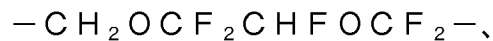
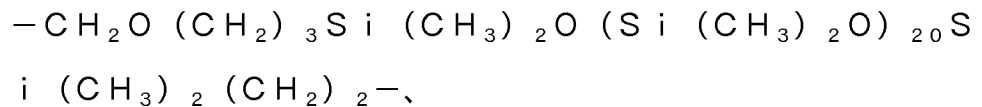
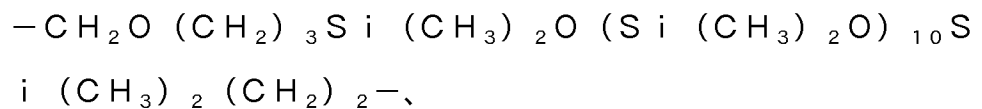
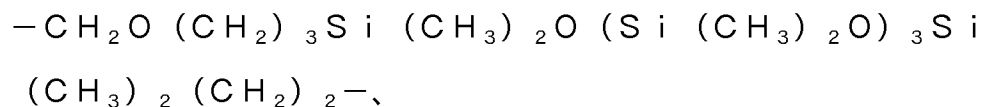
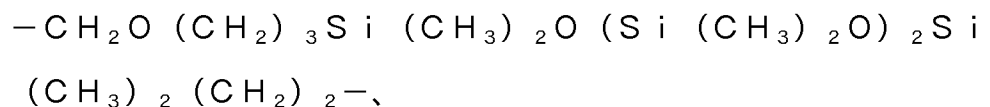
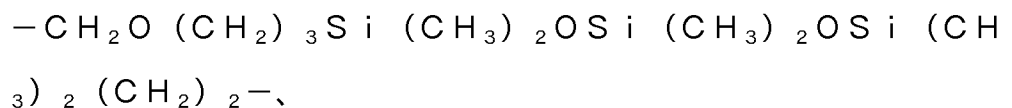
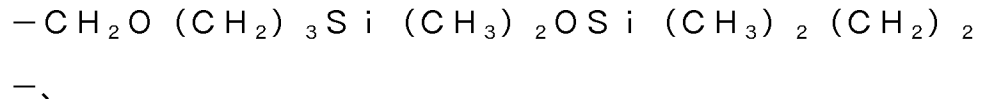
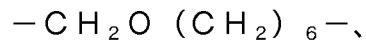
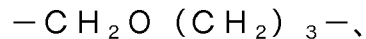
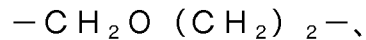
ここに、p' およびq' の少なくとも一方は1であり、p' またはq' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり；

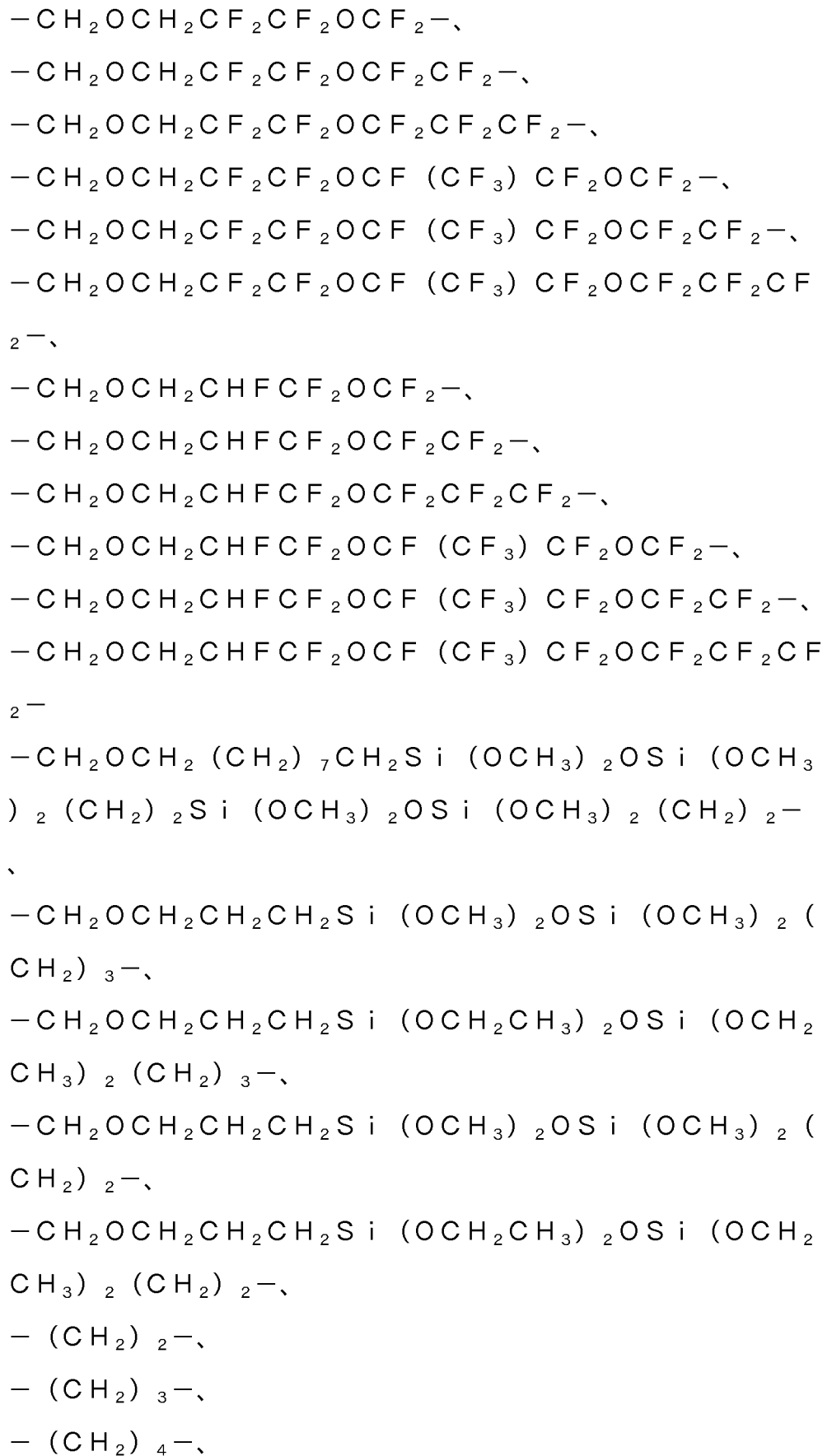
R³¹およびX^aは、フッ素原子、C₁₋₃アルキル基およびC₁₋₃フルオロアルキル基から選択される1個またはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。]

で表される基である、請求項7に記載の表面処理剤。

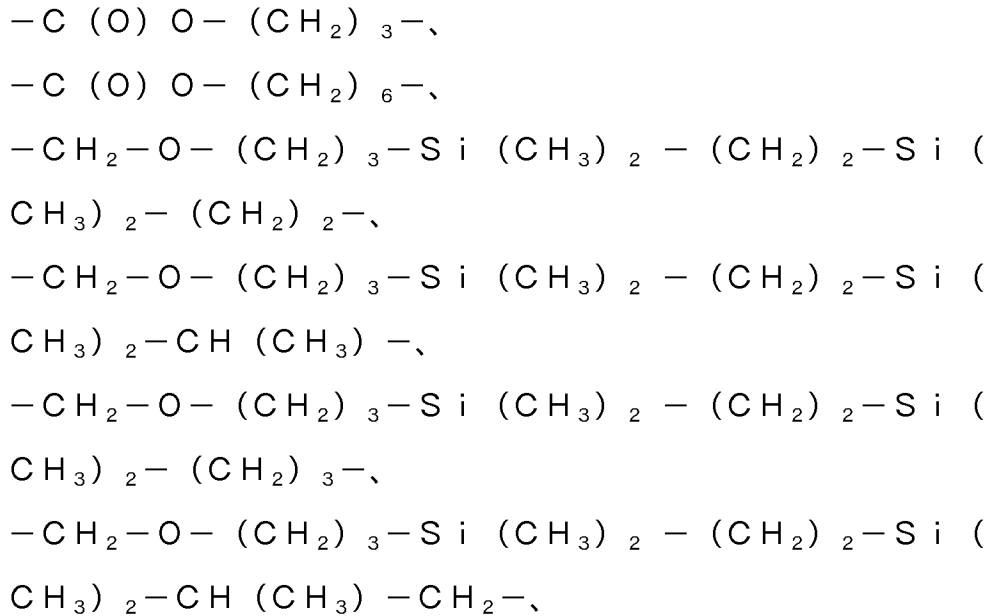
[請求項9]

X¹、X⁵およびX⁷が、それぞれ独立して：

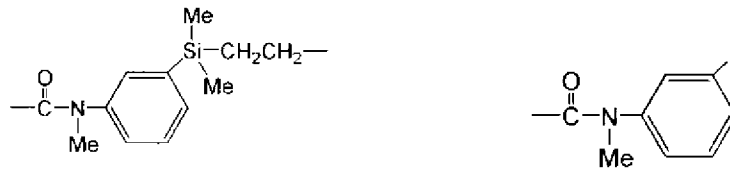




- (CH₂)₆-、
- (CH₂)₂-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-
- CONH-(CH₂)₃-、
- CON(CH₃)-(CH₂)₃-、
- CON(Ph)-(CH₂)₃- (式中、Phはフェニルを意味する)、
- CONH-(CH₂)₆-、
- CON(CH₃)-(CH₂)₆-、
- CON(Ph)-(CH₂)₆- (式中、Phはフェニルを意味する)、
- CONH-(CH₂)₂NH(CH₂)₃-、
- CONH-(CH₂)₆NH(CH₂)₃-、
- CH₂O-CONH-(CH₂)₃-、
- CH₂O-CONH-(CH₂)₆-、
- S-(CH₂)₃-、
- (CH₂)₂S(CH₂)₃-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₁₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-



[化2]



、および

からなる群から選択される、請求項7または8に記載の表面処理剤。

[請求項10]

X^1 が、 $-\text{O}-\text{CFR}^{13}-\text{(CF}_2\text{)}_e-$ であり、

R^{13} が、フッ素原子または低級フルオロアルキル基を表し、

e が、0または1である、

請求項1～9のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項11]

X^2 が、 $-(\text{CH}_2)_s-$ であり、

s が、0～2の整数である、

請求項1～10のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項12]

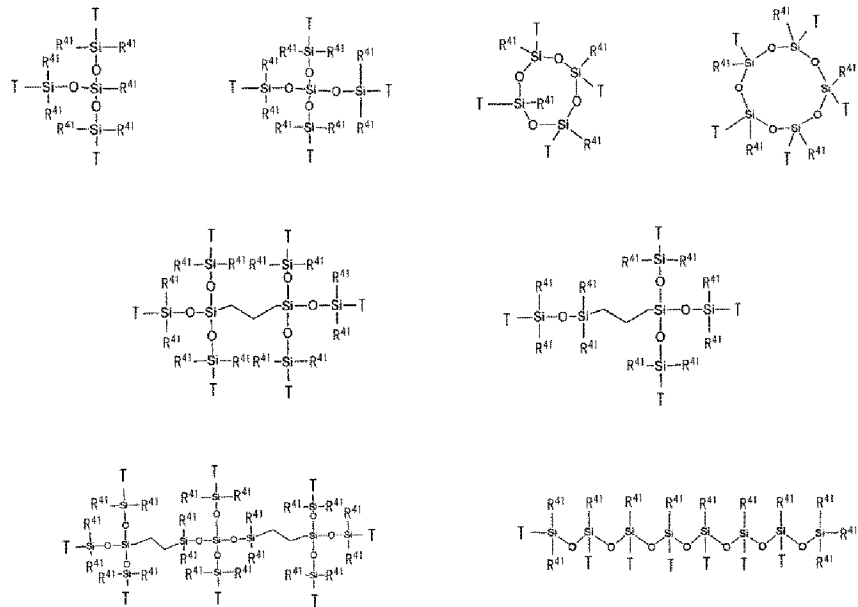
k が3であり、 R^a 中、 q が3である、請求項1～11のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項13]

X^1 、 X^5 および X^7 が、それぞれ独立して、3～10価の有機基である、請求項1～5のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項14] X¹、X⁵およびX⁷が、それぞれ独立して：

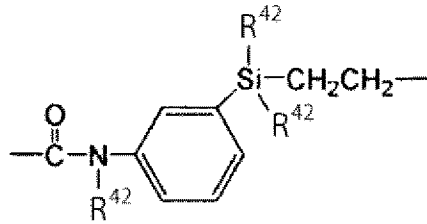
[化3]



[式中、各基において、Tのうち少なくとも1つは、式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)および(C2)においてPFPEに結合する以下の基：

- CH₂O(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃-、
- CF₂O(CH₂)₃-、
- (CH₂)₂-、
- (CH₂)₃-、
- (CH₂)₄-、
- CONH-(CH₂)₃-、
- CON(CH₃)-(CH₂)₃-、
- CON(Ph)-(CH₂)₃- (式中、Phはフェニルを意味する)、および

[化4]



であり、

別のTのうち少なくとも1つは、式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)および(C2)において炭素原子またはSi原子に結合する $-(CH_2)_n-$ (nは2~6の整数)であり、残りは、それぞれ独立して、メチル基、フェニル基、炭素数1~6のアルコキシ基またはラジカル捕捉基もしくは紫外線吸収基であり、

R^{41} は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、炭素数1~6のアルコキシ基または炭素数1~6のアルキル基であり、

R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子、 C_{1-6} のアルキル基または C_{1-6} のアルコキシ基を表す。]

からなる群から選択される、請求項13に記載の表面処理剤。

[請求項15] パーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物が、式(A1)および(A2)のいずれかで表される少なくとも1種の化合物である、請求項1~14のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項16] パーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物が、式(B1)および(B2)のいずれかで表される少なくとも1種の化合物である、請求項1~14のいずれかに記載の表面処理剤。

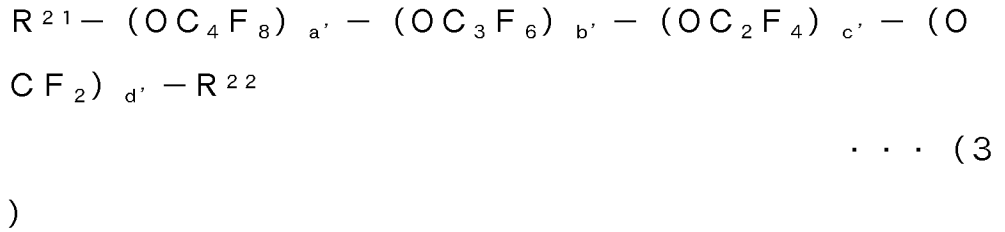
[請求項17] パーフルオロ(ポリ)エーテル基含有シラン化合物が、式(C1)および(C2)のいずれかで表される少なくとも1種の化合物である、請求項1~14のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項18] 含フッ素オイル、シリコンオイル、および触媒から選択される1種またはそれ以上の他の成分をさらに含有する、請求項1~17のい

ずれかに記載の表面処理剤。

[請求項19]

含フッ素オイルが、式 (3) :



[式中 :

R^{21} は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル基を表し ;

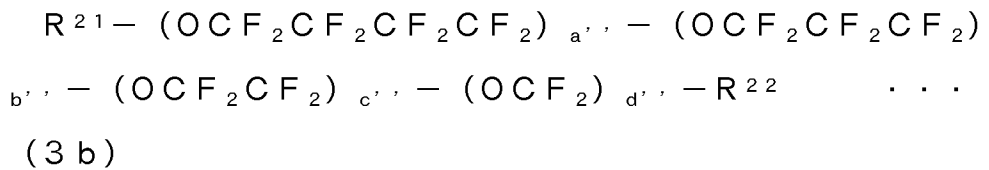
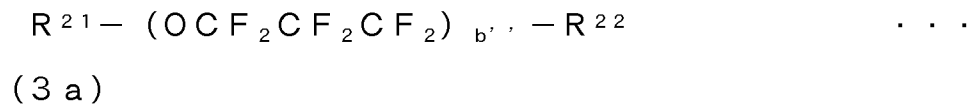
R^{22} は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル基、フッ素原子または水素原子を表し ;

a' 、 b' 、 c' および d' は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ (ポリ) エーテルの4種の繰り返し単位数をそれぞれ表し、互いに独立して0以上300以下の整数であって、 a' 、 b' 、 c' および d' の和は少なくとも1であり、添字 a' 、 b' 、 c' または d' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

で表される1種またはそれ以上の化合物である、請求項18に記載の表面処理剤。

[請求項20]

含フッ素オイルが、式 (3 a) または (3 b) :



[式中 :

R^{21} は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていても

もよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を表し；

R^{22} は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 のアルキル基、フッ素原子または水素原子を表し；

式 (3 a) において、 b'' は 1 以上 100 以下の整数であり；

式 (3 b) において、 a'' および b'' は、それぞれ独立して 0 以上 30 以下の整数であり、 c'' および d'' は、それぞれ独立して 1 以上 300 以下の整数であり；

添字 a'' 、 b'' 、 c'' または d'' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。]

で表される 1 種またはそれ以上の化合物である、請求項 18 または 19 に記載の表面処理剤。

[請求項 21] パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物と、式 (3 b) で表される化合物との質量比が、10 : 1 ~ 1 : 10 である、請求項 20 に記載の表面処理剤。

[請求項 22] パーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物と、式 (3 b) で表される化合物との質量比が、4 : 1 ~ 1 : 4 である、請求項 20 または 21 に記載の表面処理剤。

[請求項 23] 式 (3 a) で表される化合物が、2,000 ~ 8,000 の数平均分子量を有する、請求項 20 ~ 22 のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項 24] 式 (3 b) で表される化合物が、8,000 ~ 30,000 の数平均分子量を有する、請求項 20 ~ 23 のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項 25] 式 (3 b) で表される化合物が、3,000 ~ 8,000 の数平均分子量を有する、請求項 20 ~ 23 のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項 26] さらに溶媒を含む、請求項 1 ~ 25 のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項 27] 防汚性コーティング剤または防水性コーティング剤として使用され

る、請求項 1 ～ 26 のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項28] 真空蒸着用である、請求項 1 ～ 27 のいずれかに記載の表面処理剤

。

[請求項29] 請求項 1 ～ 28 のいずれかに記載の表面処理剤を含有するペレット

。

[請求項30] 基材と、該基材の表面に、請求項 1 ～ 28 のいずれかに記載の表面処理剤より形成された層とを含む物品。

[請求項31] 基材がガラスまたはサファイアガラスである、請求項 30 に記載の物品。

[請求項32] ガラスが、ソーダ石灰ガラス、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、クリスタルガラスおよび石英ガラスから成る群から選択されるガラスである、請求項 31 に記載の物品。

[請求項33] 前記物品が光学部材である、請求項 30 ～ 32 のいずれかに記載の物品。

[請求項34] 前記物品がディスプレイである、請求項 30 ～ 32 のいずれかに記載の物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K3/18(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, C09D183/12(2006.01)i</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) <i>C09K3/18, C08G65/336, C09D5/00, C09D5/16, C09D171/02, C09D183/12</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2016</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2016</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2016</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016				
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) <i>CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)</i>														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X, Y	JP 2014-15609 A (Daikin Industries, Ltd.), 30 January 2014 (30.01.2014), claims; paragraph [0014]; examples & CN 104364294 A & JP 2014-37548 A & KR 10-2015-0013736 A & TW 201414769 A & WO 2013/187432 A1 & US 2015/0118502 A1 claims; paragraph [0036]; examples	1-34												
X Y	WO 2013/126208 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; page 1, line 35 to page 2, line 8; examples & CN 104245865 A & EP 2817377 A1 & JP 2015-510538 A & KR 10-2014-0129192 A & TW 201335091 A & US 2015/0038642 A1	1-17 1-34												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 10 February 2016 (10.02.16)		Date of mailing of the international search report 23 February 2016 (23.02.16)												
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/JP2015/083228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/074299 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 23 May 2013 (23.05.2013), claims; examples & CN 103998546 A & EP 2780426 A1 & JP 2015-503001 A & US 2014/0287248 A1	1-17 1-34
Y Y	JP 2005-290323 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; examples (Family: none)	1-17 1-34
X Y	JP 2009-30039 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims; examples & EP 2011831 A2 & US 2009/0012220 A1	1-17 1-34
X Y	JP 2008-534696 A (Daikin Industries, Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; examples & CN 101151269 A & CN 103551075 A & CN 103551076 A & EP 1871780 A2 & JP 2012-37896 A & JP 2013-241602 A & KR 10-2007-0118285 A & TW 201336905 A & TW 00I435900 B & US 2009/0208728 A1 claims; examples & WO 2006/107083 A2	1-17 1-34
X Y	JP 10-237383 A (Daikin Industries, Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), claims; examples (Family: none)	1-17 1-34
X Y	WO 2013/121986 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; examples & CN 104114565 A & EP 2816046 A1 & KR 10-2014-0124755 A & TW 201336944 A & US 2014/0287240 A1 claims; examples	1-17 1-34
X Y	JP 2014-191186 A (Hoya Corp.), 06 October 2014 (06.10.2014), claims; examples (Family: none)	1-17 1-34
X Y	JP 2006-113134 A (Seiko Epson Corp.), 27 April 2006 (27.04.2006), claims; examples (Family: none)	1-17 1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/083228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-80473 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims; paragraph [0019] (Family: none)	1-34
Y	WO 2013/042732 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; paragraph [0029] & TW 201319120 A	1-34

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09K3/18(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, C09D183/12(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C09K3/18, C08G65/336, C09D5/00, C09D5/16, C09D171/02, C09D183/12</p>												
<p>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</p> <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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>			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		
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											
<p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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, Y</td> <td>JP 2014-15609 A (ダイキン工業株式会社) 2014.01.30, 特許請求の範囲, [0014], 実施例 & CN 104364294 A & JP 2014-37548 A & KR 10-2015-0013736 A & TW 201414769 A & WO 2013/187432 A1 & US 2015/0118502 A1, Claims, [0036], EXAMPLES</td> <td>1-34</td> </tr> </tbody> </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, Y	JP 2014-15609 A (ダイキン工業株式会社) 2014.01.30, 特許請求の範囲, [0014], 実施例 & CN 104364294 A & JP 2014-37548 A & KR 10-2015-0013736 A & TW 201414769 A & WO 2013/187432 A1 & US 2015/0118502 A1, Claims, [0036], EXAMPLES	1-34				
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, Y	JP 2014-15609 A (ダイキン工業株式会社) 2014.01.30, 特許請求の範囲, [0014], 実施例 & CN 104364294 A & JP 2014-37548 A & KR 10-2015-0013736 A & TW 201414769 A & WO 2013/187432 A1 & US 2015/0118502 A1, Claims, [0036], EXAMPLES	1-34										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</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</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>「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>「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>「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>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</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</td> <td></td> </tr> </table>			「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「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	「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											
「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	「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											
「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）	「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											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.02.2016</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.02.2016</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>小久保 敦規</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>	<p>4Z 4512</p>										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X --- Y	WO 2013/126208 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2013. 08. 29, Claims, 第1頁 第35行-第2頁 第8行, Examples & CN 104245865 A & EP 2817377 A1 & JP 2015-510538 A & KR 10-2014-0129192 A & TW 201335091 A & US 2015/0038642 A1	1-17 --- 1-34
X --- Y	WO 2013/074299 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2013. 05. 23, Claims, EXAMPLES & CN 103998546 A & EP 2780426 A1 & JP 2015-503001 A & US 2014/0287248 A1	1-17 --- 1-34
X --- Y	JP 2005-290323 A (信越化学工業株式会社) 2005. 10. 20, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-17 --- 1-34
X --- Y	JP 2009-30039 A (信越化学工業株式会社) 2009. 02. 12, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 2011831 A2 & US 2009/0012220 A1	1-17 --- 1-34
X --- Y	JP 2008-534696 A (ダイキン工業株式会社) 2008. 08. 28, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 101151269 A & CN 103551075 A & CN 103551076 A & EP 1871780 A2 & JP 2012-37896 A & JP 2013-241602 A & KR 10-2007-0118285 A & TW 201336905 A & TW 001435900 B & US 2009/0208728 A1, Claims, EXAMPLES & WO 2006/107083 A2	1-17 --- 1-34
X --- Y	JP 10-237383 A (ダイキン工業株式会社) 1998. 09. 08, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-17 --- 1-34
X --- Y	WO 2013/121986 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 08. 22, 請求の範囲, 実施例 & CN 104114565 A & EP 2816046 A1 & KR 10-2014-0124755 A & TW 201336944 A & US 2014/0287240 A1, Claims, Examples	1-17 --- 1-34

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X --- Y	JP 2014-191186 A (HOYA 株式会社) 2014. 10. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-17 --- 1-34
X --- Y	JP 2006-113134 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 04. 27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-17 --- 1-34
Y	JP 2014-80473 A (旭硝子株式会社) 2014. 05. 08, 特許請求の範囲, [0019] (ファミリーなし)	1-34
Y	WO 2013/042732 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 03. 28, 請求の範囲, [0029] & TW 201319120 A	1-34