

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7661887号
(P7661887)

(45)発行日 令和7年4月15日(2025.4.15)

(24)登録日 令和7年4月7日(2025.4.7)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B

27/30

D

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

B 3 2 B

9/00

A

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B

27/00

1 0 1

C 0 9 K 3/18 (2006.01)

C 0 9 K

3/18

1 0 2

C 0 8 G 65/48 (2006.01)

C 0 8 G

65/48

請求項の数 7 (全60頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-551647(P2021-551647)

(86)(22)出願日 令和2年10月5日(2020.10.5)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/037757

(87)国際公開番号 WO2021/070788

(87)国際公開日 令和3年4月15日(2021.4.15)

審査請求日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(31)優先権主張番号 特願2019-185182(P2019-185182)

(32)優先日 令和1年10月8日(2019.10.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000000044

A G C 株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

(74)代理人 100152984

弁理士 伊東 秀明

(74)代理人 100168985

弁理士 蜂谷 浩久

(74)代理人 100148080

弁理士 三橋 史生

(74)代理人 100149401

弁理士 上西 浩史

(72)発明者 富依 勇佑

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

(72)発明者 青山 元志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水撥油層付き物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、

式(1-3)で表される含フッ素化合物の加水分解縮合物からなる撥水撥油層と、

前記基材と前記撥水撥油層との間に存在する、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層とを有し、

前記酸化ケイ素層において、前記撥水撥油層と接する面からの深さが0.1~0.3nmの領域におけるアルカリ金属原子の濃度の平均値が、 $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることを特徴とする撥水撥油層付き物品。
$$\left[\text{L}_{3-n}(\text{R})_n\text{Si} \right]_{k3}\text{Y}^{32} - (\text{OX})_m - \text{O} - \text{Y}^{31} \left[-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n} \right]_{g3} \cdots (1-3)$$

ただし、式(1-3)において、

X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、

mは、2以上の整数であり、

Rは、1価の炭化水素基であり、

Lは、加水分解性基または水酸基であり、

nは、0~2の整数であり、

k3は、2又は3の整数であり、

Y³²は、(k3+1)価の連結基であり、Y³¹は、(g3+1)価の連結基であり、

10

20

g 3 は、2 又は 3 の整数である。

【請求項 2】

前記アルカリ金属原子の濃度の平均値が、 $4.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

アルカリ金属原子の少なくとも一部がナトリウム原子である、請求項 1 又は 2 に記載の物品。

【請求項 4】

前記酸化ケイ素層における酸化ケイ素が、ケイ酸の縮合物またはアルコキシシランの加水分解縮合物からなる、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の物品。

10

【請求項 5】

前記酸化ケイ素層における酸化ケイ素が、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素の蒸着物からなる、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 6】

前記酸化ケイ素層が、酸化ケイ素前駆体とアルカリ金属源と溶媒とを含むコーティング液から、ウェットコーティング法で前記基材表面に形成された酸化ケイ素層である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 7】

前記酸化ケイ素層が、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素から、ドライコーティング法で前記基材上に形成された酸化ケイ素層である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の物品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撥水撥油層付き物品に関する。

【背景技術】

【0002】

基材の表面に撥水撥油性、指紋汚れ除去性、潤滑性（指で触った際の滑らかさ）等を付与するために、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖および反応性シリル基を有する含フッ素化合物を用いた表面処理によって、基材の表面に含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を形成することが知られている。

30

【0003】

また、基材と撥水撥油層との間の接着性を改良するために、これらの間に下地層が設けられる。たとえば、特許文献 1 には、基材と撥水撥油層との間に、酸化ケイ素層を設けることが開示されている。

たとえば、特許文献 1 および 2 には、基材と撥水撥油層との間に、蒸着によって酸化ケイ素層を設けることが開示されており、特許文献 3 には、基材と撥水撥油層との間に、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 等の加水分解縮合物からなる下地層を設けることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【文献】特開 2014-218639 号公報

【文献】特開 2012-72272 号公報

【文献】国際公開第 2014/126064 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、含フッ素化合物を用いて形成された撥水撥油層に対する要求性能が高くなっている。たとえば、撥水撥油層が指で触れる面を構成する部材に適用される場合には、繰り返し摩擦されても性能（たとえば、撥水性）が低下しにくい撥水撥油層、すなわち耐摩擦性

50

に優れる撥水撥油層が求められる。

本発明者らが、特許文献 1 に記載されているような酸化ケイ素を含む下地層の上に含フッ素化合物を用いて形成された撥水撥油層を有する撥水撥油層付き物品を評価したところ、撥水撥油層の耐摩擦性に改良の余地があることを見出した。

【0006】

そこで、本発明は、耐摩擦性に優れた撥水撥油層を有する撥水撥油層付き物品を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、基材と、撥水撥油層と、基材と撥水撥油層との間に存在するアルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層とを有する撥水撥油層付き物品において、特定の深さ領域におけるアルカリ金属原子の濃度が特定範囲内である酸化ケイ素層を用い、かつ、特定構造の含フッ素化合物を用いて形成された撥水撥油層を用いれば、撥水撥油層の耐摩擦性に優れることを見出し、本発明に至った。

【0008】

すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

〔1〕 基材と、式 (1) で表される含フッ素化合物の加水分解縮合物からなる撥水撥油層と、上記基材と上記撥水撥油層との間に存在する、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層とを有し、上記酸化ケイ素層において、上記撥水撥油層と接する面からの深さが $0.1 \sim 0.3 \text{ nm}$ の領域におけるアルカリ金属原子の濃度の平均値が、 $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であることを特徴とする撥水撥油層付き物品。

$[A - (OX)_m - O -]_j Y^1 [-Si(R)_n L_{3-n}]_g \cdots (1)$

ただし、式 (1) において、X 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、m は、2 以上の整数であり、j は、1 以上の整数であり、 Y^1 は、(j + g) 価の連結基であり、R は、1 価の炭化水素基であり、L は、加水分解性基または水酸基であり、n は、0 ~ 2 の整数であり、g は、1 以上の整数であり、A は、ペルフルオロアルキル基または $-Y^2 [-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ であり、 Y^2 は、(k + 1) 価の連結基であり、k は、1 以上の整数である。ただし、A が $-Y^2 [-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ である場合、j は 1 であり、A がペルフルオロアルキル基であり、かつ、j が 1 である場合、g は 2 以上の整数である。

〔2〕 上記含フッ素化合物が、式 (1-1) で表される化合物である、〔1〕の物品。

$R^{f1} - (OX)_m - O - Y^{11} [-Si(R)_n L_{3-n}]_{g1} \cdots (1-1)$

ただし、式 (1-1) において、X、m、R、n および L はそれぞれ、式 (1) における X、m、R、n および L の定義と同義であり、 R^{f1} は、ペルフルオロアルキル基であり、 Y^{11} は、(g₁ + 1) 価の連結基であり、g₁ は、2 以上の整数である。

〔3〕 上記含フッ素化合物が、式 (1-2) で表される化合物である、〔1〕の物品。

$[R^{f2} - (OX)_m - O -]_{j2} Y^{21} [-Si(R)_n L_{3-n}]_{g2} \cdots (1-2)$

ただし、式 (1-2) において、X、m、R、n および L はそれぞれ、式 (1) における X、m、R、n および L の定義と同義であり、 R^{f2} は、ペルフルオロアルキル基であり、j₂ は、2 以上の整数であり、 Y^{21} は、(j₂ + g₂) 価の連結基であり、g₂ は、2 以上の整数である。

〔4〕 上記含フッ素化合物が、式 (1-3) で表される化合物である、〔1〕の物品。

$[L_{3-n}(R)_n Si -]_{k3} Y^{32} - (OX)_m - O - Y^{31} [-Si(R)_n L_{3-n}]_{g3} \cdots (1-3)$

ただし、式 (1-3) において、X、m、R、n および L はそれぞれ、式 (1) における X、m、R、n および L の定義と同義であり、k₃ は、1 以上の整数であり、 Y^{32} は、(k₃ + 1) 価の連結基であり、 Y^{31} は、(g₃ + 1) 価の連結基であり、g₃ は、1 以上の整数である。

【0009】

〔５〕上記アルカリ金属原子の濃度の平均値が、 $4.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、〔１〕～〔４〕のいずれかの物品。

〔６〕アルカリ金属原子の少なくとも一部がナトリウム原子である、〔１〕～〔５〕のいずれかの物品。

〔７〕上記酸化ケイ素層における酸化ケイ素が、ケイ酸の縮合物またはアルコキシシランの加水分解縮合物からなる、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の物品。

〔８〕上記酸化ケイ素層における酸化ケイ素が、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素の蒸着物からなる、〔１〕～〔７〕のいずれかの物品。

〔９〕前記酸化ケイ素層が、酸化ケイ素前駆体とアルカリ金属源と溶媒とを含むコーティング液から、ウェットコーティング法で前記基材表面に形成された酸化ケイ素層である、〔１〕～〔７〕のいずれかの物品。

10

〔１０〕前記酸化ケイ素層が、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素から、ドライコーティング法で前記基材上に形成された酸化ケイ素層である、〔１〕～〔８〕のいずれかの物品。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、耐摩擦性に優れた撥水撥油層を有する撥水撥油層付き物品を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明の撥水撥油層付き物品の一例を示す断面図である。

20

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本明細書において、式（１）で表される化合物を化合物（１）と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。式（Ａ）で表される基を基（Ａ）と記す。他の式で表される基も同様に記す。

本明細書において、「アルキレン基がＡ基を有していてもよい」という場合、アルキレン基は、アルキレン基中の炭素－炭素原子間にＡ基を有していてもよいし、アルキレン基－Ａ基のように末端にＡ基を有していてもよい。

本明細書において、「アリールオキシ基」における「アリール基」には、アリール基のみならず、ヘテロアリール基も含まれる。

30

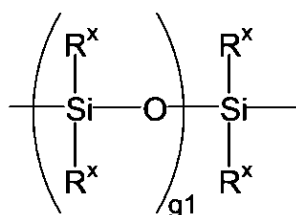
【００１３】

本発明における用語の意味は以下の通りである。

「２価のオルガノポリシロキサン残基」とは、下式で表される基である。下式における R^x は、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０のもの）、または、フェニル基である。また、 $g1$ は、１以上の整数であり、１～９が好ましく、１～４が特に好ましい。

【００１４】

【化１】



40

【００１５】

化合物の「数平均分子量」は、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ によって、末端基を基準にしてオキシフルオロアルキレン基の数（平均値）を求めることによって算出される。

【００１６】

「アルカリ金属原子」とは、リチウム（ Li ）原子、ナトリウム（ Na ）原子、カリウム（ K ）原子、ルビジウム（ Rb ）原子およびセシウム（ Cs ）原子を意味する。

50

【0017】

図1における寸法比は、説明の便宜上、実際のものとは異なったものである。

【0018】

〔撥水撥油層付き物品〕

本発明の撥水撥油層付き物品は、基材と、後述の式(1)で表される含フッ素化合物の加水分解縮合物からなる撥水撥油層と、基材と撥水撥油層との間に存在する、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層とを有する。

また、上記酸化ケイ素層において、上記撥水撥油層と接する面からの深さが0.1~0.3nmの領域におけるアルカリ金属原子の濃度の平均値が、 $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上である。

10

【0019】

本発明の撥水撥油層付き物品は、撥水撥油層の耐摩擦性に優れる。この理由の詳細は明らかになっていないが、以下の理由によるものと推測される。

すなわち、アルカリ金属原子濃度の平均値が高いということは、酸化ケイ素層の表面に、高い反応性を有するSi-OM(ただし、Mはアルカリ金属である。)が多く存在することを意味する。Si-OMは、撥水撥油層を形成するために用いた、含フッ素化合物中の反応性シリル基が加水分解反応することによって形成されたシラノール基(Si-OH)との反応性が高い。そのため、Si-OMが多く存在することによって、酸化ケイ素層と撥水撥油層との接合点であるSi-O-Si結合が増加することになる。また、後述の式(1)で表される含フッ素化合物は反応性シリル基を2個以上有するため、含フッ素化合物の反応性シリル基に由来するシラノール基と酸化ケイ素層のSi-OMとの反応点が多くなるので、撥水撥油層と酸化ケイ素層との接着性が向上すると考えられる。その結果、撥水撥油層が摩擦によって剥離しにくくなるので、撥水撥油層の耐摩擦性に優れる。

20

【0020】

図1は、本発明の撥水撥油層付き物品の一例を示す断面図である。撥水撥油層付き物品10は、基材12と、基材12の表面に形成された酸化ケイ素層14と、酸化ケイ素層14の表面に形成された撥水撥油層16とを有する。

図1の例では、基材12の一方の表面の全体に酸化ケイ素層14が形成されているが、これに限定されず、基材12の一部の領域のみに酸化ケイ素層14が形成されていてもよい。また、図1の例では、酸化ケイ素層14の表面の全体に撥水撥油層16が形成されているが、これに限定されず、酸化ケイ素層14の一部の領域のみに撥水撥油層16が形成されていてもよい。

30

図1の例では、基材12の一方の面のみに、酸化ケイ素層14および撥水撥油層16が形成されているが、これに限定されず、基材12の両面に酸化ケイ素層14および撥水撥油層16が形成されていてもよい。

【0021】

(基材)

基材は、撥水撥油性の付与が求められている基材であれば特に限定されない。基材の材料としては、金属、樹脂、ガラス、サファイア、セラミック、石、これらの複合材料が挙げられる。ガラスは化学強化されていてもよい。

40

基材としては、タッチパネル用基材、ディスプレイ用基材が好適であり、タッチパネル用基材が特に好適である。タッチパネル用基材は、透光性を有する。「透光性を有する」とは、JIS R3106:1998(ISO 9050:1990)に準じた垂直入射型可視光透過率が25%以上であることを意味する。タッチパネル用基材の材料としては、ガラスおよび透明樹脂が好ましい。

【0022】

また、基材としては、下記の例が挙げられる。建材、装飾建材、インテリア用品、輸送機器(たとえば、自動車)、看板・掲示板、飲用器・食器、水槽、観賞用器具(たとえば、額、箱)、実験器具、家具、アート・スポーツ・ゲームに使用する、ガラスまたは樹脂、携帯電話(たとえば、スマートフォン)、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン等の機器

50

における外装部分（表示部を除く）に使用する、ガラスおよび樹脂も好ましい。

基材の形状は、板状、フィルム状でもよい。

【0023】

基材は、一方の表面または両面が、コロナ放電処理、プラズマ処理またはプラズマグラフト重合処理等の表面処理が施された基材であってもよい。表面処理が施された表面は、基材と酸化ケイ素層との接着性がより優れ、その結果、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる。そのため、基材の酸化ケイ素層と接する側の表面に表面処理を施すことが好ましい。

表面処理のうち、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点で、コロナ放電処理が好ましい。

コロナ処理は、基材の表面改質具合が投入電力に対し比例的に変化する傾向があるため、基材の種類に応じて可能な限り大きな放電量（ $W \cdot \text{分}/m^2$ ）で実施することが好ましい。

【0024】

（酸化ケイ素層）

酸化ケイ素層は、酸化ケイ素とアルカリ金属原子とを含む層であり、撥水撥油層の耐摩擦性により優れる点、および、製造容易の点からは、アルカリ金属原子の少なくとも一部がナトリウム原子であること、すなわち酸化ケイ素とナトリウム原子とを含むことが好ましい。酸化ケイ素は、ケイ酸の縮合物またはアルコキシシランの加水分解縮合物であることが好ましい。酸化ケイ素層と撥水撥油層との接着性がより優れる結果、撥水撥油層の耐摩擦性がさらに優れる点から、ケイ酸の縮合物であることがより好ましい。

酸化ケイ素層における酸化ケイ素は、撥水撥油層の耐摩擦性により優れる点から、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素の蒸着物であることが好ましい。

【0025】

酸化ケイ素層の厚さは、 $2 \sim 200 \text{ nm}$ が好ましく、 $2 \sim 20 \text{ nm}$ が特に好ましい。酸化ケイ素層の厚さが下限値以上であれば、酸化ケイ素層による接着性の向上効果が十分に得られやすい。酸化ケイ素層の厚さが上限値以下であれば、酸化ケイ素層自体の耐摩擦性が高くなる。酸化ケイ素層の厚さを測定する方法は特に限定されないが、たとえば、電子顕微鏡（SEM、TEM等）による酸化ケイ素層の断面観察による方法や光干渉膜厚計、分光エリプソメータ、段差計を用いる方法がある。

【0026】

酸化ケイ素層において、撥水撥油層と接する面からの深さが $0.1 \sim 0.3 \text{ nm}$ の領域におけるアルカリ金属原子の濃度の平均値は、 $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上であり、 $5.0 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上が好ましく、 $1.5 \times 10^{20} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上が特に好ましい。アルカリ金属原子の濃度の平均値が下限値以上であれば、酸化ケイ素層と撥水撥油層との間の接着性に優れ、その結果、撥水撥油層の耐摩擦性に優れる。

【0027】

アルカリ金属原子の濃度とは、上記領域に含まれるアルカリ金属原子が1種類のみであれば、そのアルカリ金属原子の濃度をいい、上記領域に含まれるアルカリ金属原子が2種類以上であれば、それらアルカリ金属原子の濃度の合計をいう。

したがって、上記領域の含まれるアルカリ金属原子が2種類以上であってかつ各アルカリ金属原子の濃度の平均値が上記下限値未満であっても、各アルカリ金属原子の濃度の合計の平均値が上記下限値以上であればよい。

具体的には、たとえば、上記領域の含まれるアルカリ金属原子がNaを含み、上記領域におけるNa原子濃度の平均値が $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上であれば、Na以外のアルカリ金属原子の有無にかかわらず本発明におけるアルカリ金属原子の濃度の要件を満たす。また、上記領域の含まれるアルカリ金属原子がNaとKであり、上記領域におけるNa原子の濃度の平均値およびK原子の濃度の平均値がいずれも $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 未満であっても、Na原子の濃度の平均値およびK原子の濃度の平均値の合計が $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上であれば、本発明におけるアルカリ金属原子の濃度の要件を満たす。

【0028】

アルカリ金属原子の濃度の平均値の上限値は、特に限定されないが、酸化ケイ素層において $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を十分に形成し、酸化ケイ素層の機械特性を十分に確保する点からは、 $4.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ が好ましく、 $1.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ が特に好ましい。

【0029】

アルカリ金属原子の濃度の平均値は、イオンスパッタリングによる TOF-SIMS （飛行時間型二次イオン質量分析法：Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）深さ方向分析により、アルカリ金属原子の濃度の深さ方向プロファイルを得た後、該プロファイルにおける深さ $0.1 \sim 0.3 \text{ nm}$ の領域におけるアルカリ金属原子濃度の平均値を算出することによって求められる。

イオンスパッタリングによる TOF-SIMS 深さ方向分析は、 TOF-SIMS による測定と TOF-SIMS 装置に内蔵されたイオン銃を用いたイオンスパッタリングによる表面のエッチングとを交互に繰り返すことによって行われる。

【0030】

酸化ケイ素層において、撥水撥油層と接する面からの深さが 0.1 nm 未満の領域におけるアルカリ金属原子濃度を除外する理由は、アルカリ金属原子を含む外部物質で酸化ケイ素層の表面が汚染されていた場合、アルカリ金属原子による汚染が該領域のアルカリ金属原子の濃度プロファイルに反映されるため、酸化ケイ素層における $\text{Si}-\text{OM}$ に由来のアルカリ金属原子の濃度を正確に測定できないおそれがあるからである。

酸化ケイ素層の表面（撥水撥油層との界面）における走査型プローブ顕微鏡で測定した表面粗さ（ R_a ）は、耐摩擦性の点から、 0.5 nm 以上が好ましい。表面粗さの上限は特に限定されないが、 10 nm が好ましい。

【0031】

酸化ケイ素層は、特に限定されないが、酸化ケイ素の前駆体とアルカリ金属源と溶媒（水や水溶性有機溶媒等）とを含む溶液からなるコーティング液を用いたウェットコーティング法で基材の表面に形成された層であること、および、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素を用いたドライコーティング法で基材の表面に形成された層であること、が好ましい。酸化ケイ素層の製造方法の詳細は、後述の通りである。

【0032】

（撥水撥油層）

撥水撥油層は、式（1）で表される含フッ素化合物の加水分解縮合物からなる。式（1）で表される含フッ素化合物は、反応性シリル基を有する含フッ素化合物であり、反応性シリル基とは、加水分解性シリル基およびシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）を意味する。加水分解シリル基の具体例としては、式（1）で表される基の L が加水分解性基である基が挙げられる。

加水分解性シリル基は、加水分解反応により $\text{Si}-\text{OH}$ で表されるシラノール基となる。シラノール基は、さらにシラノール基間で脱水縮合反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成する。また、シラノール基は、酸化ケイ素層の表面のシラノール基または OM 基（ $\text{Si}-\text{OM}$ ）と縮合反応して化学結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合）を形成する。すなわち、撥水撥油層は、含フッ素化合物の反応性シリル基の一部または全部が加水分解反応および脱水縮合反応した縮合物を含む。

【0033】

撥水撥油層の厚さは、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ が特に好ましい。撥水撥油層の厚さが下限値以上であれば、撥水撥油層による効果が十分に得られる。撥水撥油層の厚さが上限値以下であれば、利用効率が低い。

本発明においては、薄膜解析用 X 線回折計で得られた厚さを、撥水撥油層の厚さと定義する。撥水撥油層の厚さは、薄膜解析用 X 線回折計（ RIGAKU 社製 ATX-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、該干渉パターンの振動周期から算出できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

化合物（１）は、式（１）で表される含フッ素化合物である。化合物（１）は、２種以上を併用してもよい。



【 0 0 3 5 】

式（１）における（OX）_mは、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖である。

X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、撥水撥油層の耐候性および耐食性がより優れる点から、1～6が好ましく、2～4が特に好ましい。

フルオロアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよい。

直鎖状および分岐鎖状のフルオロアルキレン基におけるフッ素原子の数は、撥水撥油層の耐食性がより優れる点から、炭素数の1～2倍が好ましく、1.7～2倍がより好ましい。環状のフルオロアルキレン基におけるフッ素原子の数は、(炭素数の1～2倍-2)が好ましく、(1.7～2倍-2)がより好ましい。

フルオロアルキレン基としては、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基（ペルフルオロアルキレン基）が好ましい。

【 0 0 3 6 】

(OX)の具体例としては、 $-\text{OCHF}-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{OCHF}\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{OCHF}\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{cycloC}_4\text{F}_6-$ 、 $-\text{O}-\text{cycloC}_5\text{F}_8-$ 、 $-\text{O}-\text{cycloC}_6\text{F}_{10}-$ が挙げられる。

ここで、 $-cyclOC_4F_6-$ は、ペルフルオロシクロブタンジイル基を意味し、その具体例としては、ペルフルオロシクロブタン-1, 2-ジイル基が挙げられる。 $-cyclOC_5F_8-$ は、ペルフルオロシクロペンタンジイル基を意味し、その具体例としては、ペルフルオロシクロペンタン-1, 2-ジイル基が挙げられる。 $-cyclOC_6F_{10}-$ は、ペルフルオロシクロヘキサンジイル基を意味し、その具体例としては、ペルフルオロシクロヘキサン-1, 4-ジイル基が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

mは、2以上の整数であり、2～200がより好ましく、5～150がさらに好ましく、5～100が特に好ましく、10～50が最も好ましい。

(OX)_mは、1種のみ(OX)を含んでいてもよく、2種以上の(OX)を含んでいてもよい。

2 種以上の (O X) 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。

2 種以上の (O X) を含むとは、化合物 (1) 中において、炭素数の異なる 2 種以上の (O X) が存在すること、水素原子数が異なる 2 種以上の (O X) が存在すること、水素原子の位置が異なる 2 種以上の (O X) が存在すること、および、炭素数が同一であっても側鎖の有無や側鎖の種類 (側鎖の数や側鎖の炭素数等) が異なる 2 種以上の (O X) が存在することをいう。

2 種以上の (OX) の配置については、たとえば、 $\{(\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22}\}$ で表される構造は、 $m21$ 個の (OCF_2) と $m22$ 個の $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ とがランダムに配置されていることを表す。また、 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m25}$ で表される構造は、 $m25$ 個の $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ と $m25$ 個の $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ とが交互に配置されていることを表す。

【0038】

(OX)_mとしては、 $[(\text{OCH}_{ma}\text{F}(2-ma))_{m11} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_{mb}\text{F}(4-mb))_{m12} \cdot (\text{OC}_3\text{H}_{mc}\text{F}(6-mc))_{m13} \cdot (\text{OC}_4\text{H}_{md}\text{F}(8-md))_{m14} \cdot (\text{OC}_5\text{H}_{me}\text{F}(10-me))_{m15} \cdot (\text{OC}_6\text{H}_{mf}\text{F}(12-mf))_{m16} \cdot (\text{O-cycloC}_4\text{H}_{mg}\text{F}(6-mg))_{m17} \cdot (\text{O-cycloC}_5\text{H}_{mh}\text{F}(8-mh))_{m18} \cdot (\text{O-cycloC}_6\text{H}_{mi}\text{F}(10-mi))_{m19}]$ が好ましい。ここで、 $-\text{cycloC}_4\text{H}_{mg}\text{F}(6-mg)$ は、フルオロシクロブタンジイル基を表し、フルオロシクロブタン-1, 2-ジイル基が好ましい。 $-\text{cycloC}_5\text{H}_{mh}\text{F}(8-mh)$ は、フルオロシクロヘプタンジイル基を表し、フルオロシクロヘプタン-1, 2-ジイル基が好ましい。 $-\text{cycloC}_6\text{H}_{mi}\text{F}(10-mi)$ は、フルオロシクロヘキサジイル基を表し、フルオロシクロヘキサン-1, 4-ジイル基が好ましい。

10

m_a は0または1であり、 m_b は0～3の整数であり、 m_c は0～5の整数であり、 m_d は0～7の整数であり、 m_e は0～9の整数であり、 m_f は0～11の整数であり、 m_g は0～5の整数であり、 m_h は0～7の整数であり、 m_i は0～9の整数である。

m_{11} 、 m_{12} 、 m_{13} 、 m_{14} 、 m_{15} 、 m_{16} 、 m_{17} 、 m_{18} および m_{19} は、それぞれ独立に、0以上の整数であり、100以下が好ましい。

$m_{11}+m_{12}+m_{13}+m_{14}+m_{15}+m_{16}+m_{17}+m_{18}+m_{19}$ は2以上の整数であり、2～200がより好ましく、5～150がより好ましく、5～100がさらに好ましく、10～50が特に好ましい。

なかでも、 m_{12} は2以上の整数が好ましく、2～200が特に好ましい。

20

また、 $\text{C}_3\text{H}_{mc}\text{F}(6-mc)$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{md}\text{F}(8-md)$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{me}\text{F}(10-me)$ および $\text{C}_6\text{H}_{mf}\text{F}(12-mf)$ は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から直鎖状が好ましい。

【0039】

なお、 m_{11} 個の $(\text{OCH}_{ma}\text{F}(2-ma))$ 、 m_{12} 個の $(\text{OC}_2\text{H}_{mb}\text{F}(4-mb))$ 、 m_{13} 個の $(\text{OC}_3\text{H}_{mc}\text{F}(6-mc))$ 、 m_{14} 個の $(\text{OC}_4\text{H}_{md}\text{F}(8-md))$ 、 m_{15} 個の $(\text{OC}_5\text{H}_{me}\text{F}(10-me))$ 、 m_{16} 個の $(\text{OC}_6\text{H}_{mf}\text{F}(12-mf))$ 、 m_{17} 個の $(\text{O-cycloC}_4\text{H}_{mg}\text{F}(6-mg))$ 、 m_{18} 個の $(\text{O-cycloC}_5\text{H}_{mh}\text{F}(8-mh))$ 、 m_{19} 個の $(\text{O-cycloC}_6\text{H}_{mi}\text{F}(10-mi))$ の結合順序は限定されない。

30

m_{11} が2以上の場合、複数の $(\text{OCH}_{ma}\text{F}(2-ma))$ は同一であっても異なってもよい。

m_{12} が2以上の場合、複数の $(\text{OC}_2\text{H}_{mb}\text{F}(4-mb))$ は同一であっても異なってもよい。

m_{13} が2以上の場合、複数の $(\text{OC}_3\text{H}_{mc}\text{F}(6-mc))$ は同一であっても異なってもよい。

m_{14} が2以上の場合、複数の $(\text{OC}_4\text{H}_{md}\text{F}(8-md))$ は同一であっても異なってもよい。

m_{15} が2以上の場合、複数の $(\text{OC}_5\text{H}_{me}\text{F}(10-me))$ は同一であっても異なってもよい。

40

m_{16} が2以上の場合、複数の $(\text{OC}_6\text{H}_{mf}\text{F}(12-mf))$ は同一であっても異なってもよい。

m_{17} が2以上の場合、複数の $(\text{O-cycloC}_4\text{H}_{mg}\text{F}(6-mg))$ は同一であっても異なってもよい。

m_{18} が2以上の場合、複数の $(\text{O-cycloC}_5\text{H}_{mh}\text{F}(8-mh))$ は同一であっても異なってもよい。

m_{19} が2以上の場合、複数の $(\text{O-cycloC}_6\text{H}_{mi}\text{F}(10-mi))$ は同一であっても異なってもよい。

【0040】

(OX)_mは、下記の構造を有するものが好ましい。

50

$\{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22} \}$ 、
 $(OCF_2CF_2)_{m23}$ 、
 $(OCF(CF_3)CF_2)_{m24}$ 、
 $(OCF(CF_2F_3)CF_2)_{m24}$ 、
 $(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$ 、
 $(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m24}$ 、
 $(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25}$ 、
 $\{ (OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26} \cdot (OCF_2)_{m27} \}$ 、
 $\{ (OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26} \cdot (OCF_2CF_2)_{m27} \}$ 、
 $\{ (OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26} \cdot (OCF_2)_{m27} \}$ 、
 $\{ (OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26} \cdot (OCF_2CF_2)_{m27} \}$ 、
 $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-OCF_2)_{m28}$ 、
 $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-OCF_2CF_2)_{m28}$ 、
 $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-OCF_2)_{m28}$ 、
 $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-OCF_2CF_2)_{m28}$ 、
 $(OCF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$ 、
 $(OCF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$ 、
 $(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$ 、
 $(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$ 、
 $(OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$ 、
 $(OCF(CF_3)CF_2)_{m29} (OCF_2CF_2)_{m22-2}$ 、
 $(OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$ 、
 $(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$ 、
 $(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29} \{ (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$ 、
 $(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

ただし、 $m21$ は1以上の整数であり、 $m22$ は1以上の整数であり、 $m21+m22$ は2～500の整数であり、 $m23$ および $m24$ はそれぞれ独立に、2～500の整数であり、 $m25$ は、1～250の整数であり、 $m26$ および $m27$ はそれぞれ独立に、1以上の整数であり、 $m26+m27$ は、2～500の整数であり、 $m28$ は、1～250の整数であり、 $m29$ は、2～500の整数であり、 $m21+m22+m29$ は、2～500の整数であり、 $m22+m29$ は、2～500の整数であり、 $m24+m29$ は2～500の整数である。

また、環構造を有するフルオロアルキレン基としては、例えば、下式の基が挙げられる。ただし、式中の*は結合手を示す。また、式中のフッ素原子の一部が水素原子に置き換えられてなる基であってもよい。

【0041】

10

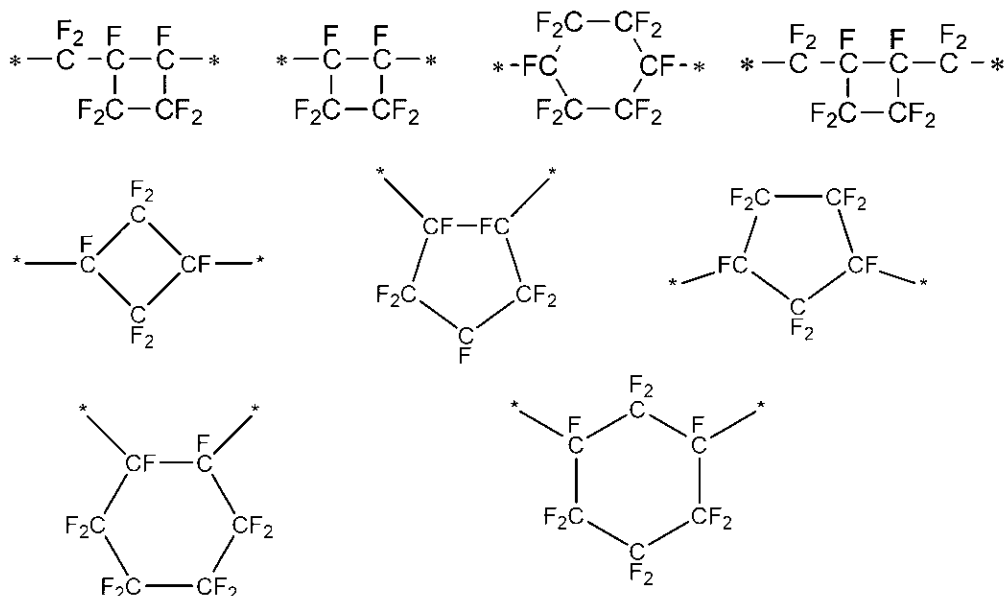
20

30

40

50

【化 2】



10

【0042】

(OX)_mは、化合物(1)を製造しやすい点から、下記の構造であることがより好ましい。

20

$\{(\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22}\}$ 、
 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$ 、
 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_2 \{(\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2}\}$ 、
 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m25-1} \text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、
 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2)_{m28}$ 、
 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m28-1} \text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、
 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m28-1} \text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、
 $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} \{(\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2}\}$ 、
 $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2}$ 、
 $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$ 、
 $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{(\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2}\}$ 、
 $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} \{(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22-2}\}$ 、
 $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m29} - (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{m24}$

30

ただし、 $m22-2$ 、 $m25-1$ および $m28-1$ については、1以上の整数となるように、 $m22$ 、 $m25$ および $m28$ の数を選択される。

これらの中でも、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、(OX)_mは、 $\{(\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22}\}$ であることが好ましい。

40

$\{(\text{OCF}_2)_{m21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m22}\}$ において、 $m22/m21$ は、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がより優れる点から、0.1~1.0が好ましく、0.2~5.0がより好ましく、0.2~2.0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。

【0043】

(OX)_mの数平均分子量は、1,000~20,000が好ましく、2,000~15,000がより好ましく、3,000~10,000が特に好ましい。

数平均分子量が下限値以上であれば、化合物(1)の分子鎖が長くなるので、化合物(1)の分子鎖の柔軟性が向上する。これにより、化合物(1)の反応性シリル基を由来と

50

するシラノール基と、酸化ケイ素層のシラノール基または Si-O-M との反応確率が高くなるので、撥水撥油層と酸化ケイ素層との接着性がより向上する。その結果、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる。また、撥水撥油層のフッ素含有量が向上するので、撥水撥油性がより優れる。

また、数平均分子量が上限値以下であれば、成膜の際のハンドリング性がより優れる。

【0044】

Rは、1価の炭化水素基であり、1価の飽和炭化水素基が好ましい。R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。

【0045】

Lは、加水分解性基または水酸基である。

10

Lの加水分解性基は、加水分解反応により水酸基となる基である。すなわち、 Si-L で表される加水分解性を有するシリル基は、加水分解反応により Si-OH で表されるシラノール基となる。シラノール基は、さらにシラノール基間で反応して Si-O-Si 結合を形成する。また、シラノール基は、酸化ケイ素層に含まれる酸化物に由来するシラノール基と脱水縮合反応して、 Si-O-Si 結合を形成できる。

【0046】

加水分解性基であるLの具体例としては、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イソシアナート基 ($-\text{NCO}$) 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。アリアルオキシ基としては、炭素数3～10のアリアルオキシ基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。アシル基としては、炭素数1～6のアシル基が好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数1～6のアシルオキシ基が好ましい。

20

Lとしては、化合物(1)の製造がより容易である点から、炭素数1～4のアルコキシ基および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(1)の保存安定性がより優れる点から、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、化合物(1)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。

【0047】

nは、0～2の整数である。

nは、0または1であることが好ましく、0が特に好ましい。Lが複数存在することによって、撥水撥油層の酸化ケイ素層への密着性がより強固になる。

30

nが0または1である場合、1分子中に存在する複数のLは同じであっても異なってもよい。原料の入手容易性や化合物(1)の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。nが2である場合、1分子中に存在する複数のRは同じであっても異なってもよい。原料の入手容易性や化合物(1)の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。

【0048】

Aは、ペルフルオロアルキル基または $-\text{Y}^2 [-\text{Si}(\text{R})_n \text{L}_{3-n}]_k$ である。

ペルフルオロアルキル基中の炭素数は、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6がさらに好ましく、1～3が特に好ましい。

40

ペルフルオロアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状および環状のいずれであってもよい。

ただし、Aが $-\text{Y}^2 [-\text{Si}(\text{R})_n \text{L}_{3-n}]_k$ である場合、jは1である。また、Aがペルフルオロアルキル基であり、かつ、jが1である場合、gは2以上の整数である。すなわち、化合物(1)は、反応性シリル基 ($-\text{Si}(\text{R})_n \text{L}_{3-n}$) を2個以上有する化合物である。

【0049】

ペルフルオロアルキル基としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 等が挙げられる。

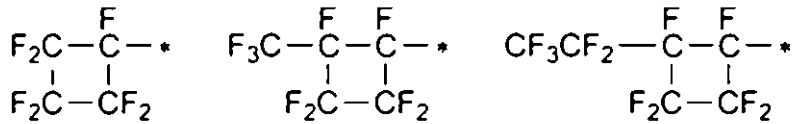
50

ペルフルオロアルキル基としては、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ が好ましい。

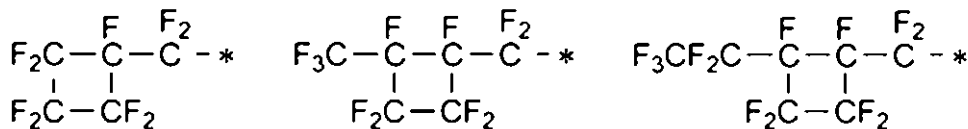
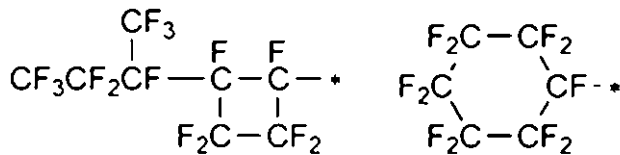
Aとしては、環構造を有するフルオロアルキル基（フルオロシクロアルキル基ともいう）でもよい。炭素数は、3～20が好ましく、4～8がより好ましく、4～6が特に好ましい。環構造を有するフルオロアルキル基としては、例えば、下式の基が挙げられる。ただし、式中の*は結合手を示す。

【0050】

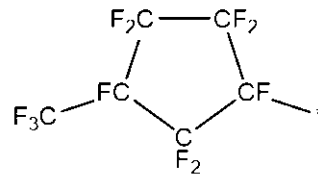
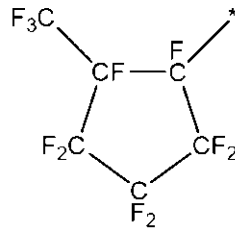
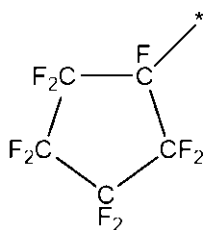
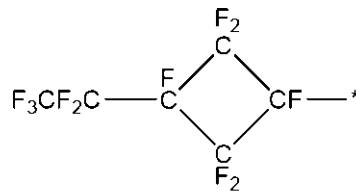
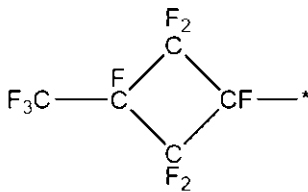
【化3】



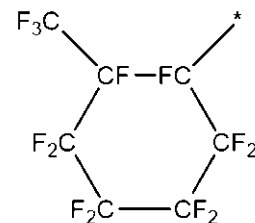
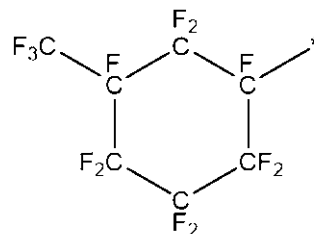
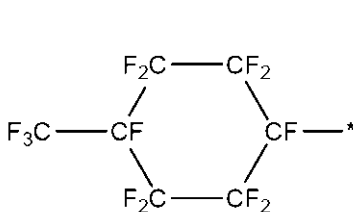
10



20



30



40

【0051】

Y^2 は、 $(k+1)$ 価の連結基である。

Y^2 としては、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、2～8価のオルガノポリシロキサン残基、後述する基（ g_2-1 ）～基（ g_2-9 ）および基（ g_3-1 ）～基（ g_3-9 ）が挙げられる。

【0052】

Y^1 は、 $(j+g)$ 価の連結基である。

Y^1 は、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、炭素原子、窒

50

素原子、ケイ素原子、2～8価のオルガノポリシロキサン残基、および、後述する基（ $g_2 - 1$ ）～基（ $g_2 - 9$ ）および基（ $g_3 - 1$ ）～基（ $g_3 - 9$ ）が挙げられる。

【0053】

j は、1以上の整数であり、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、1～6が好ましく、化合物（1）を製造しやすい点から、1が特に好ましい。

g は、1以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、1～15が好ましく、1～8がより好ましく、2～6がさらに好ましく、2または3であることが特に好ましく、3が最も好ましい。ただし、上述した通り、 A がペルフルオロアルキル基であり、かつ、 j が1である場合、 g は2以上の整数である。

k は1以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、1～15が好ましく、1～8がより好ましく、2～6が特に好ましい。

$k + g$ は、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、2～30が好ましく、2～20がより好ましく、3～18がさらに好ましく、4～15が特に好ましい。

【0054】

化合物（1）が $[-Si(R)_nL_{3-n}]$ を複数有する場合、複数の $[-Si(R)_nL_{3-n}]$ は同一であっても異なってもよい。

【0055】

化合物（1）は、撥水撥油層の初期水接触角および耐摩擦性により優れる点から、化合物（1-1）、化合物（1-2）および化合物（1-3）が好ましい。これらの中でも、化合物（1-1）および化合物（1-2）は撥水撥油層の初期水接触角に特に優れ、化合物（1-3）は、撥水撥油層の耐摩擦性に特に優れる。

【0056】

$$R^{f1} - (OX)_m - O - Y^{11} [-Si(R)_nL_{3-n}]_{g1} \cdots (1-1)$$

$$[R^{f2} - (OX)_m - O -]_{j2} Y^{21} [-Si(R)_nL_{3-n}]_{g2} \cdots (1-2)$$

$$[L_{3-n}(R)_nSi-]_{k3} Y^{32} - (OX)_m - O - Y^{31} [-Si(R)_nL_{3-n}]_{g3} \cdots (1-3)$$

【0057】

式（1-1）中、 X 、 m 、 R 、 n および L はそれぞれ、式（1）における X 、 m 、 R 、 n および L の定義と同義である。

R^{f1} は、ペルフルオロアルキル基であり、ペルフルオロアルキル基の好適態様および具体例は上述の通りである。

Y^{11} は、（ $g_1 + 1$ ）価の連結基であり、その具体例は式（1）中の Y^1 と同じである。

g_1 は、2以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、2～15の整数が好ましく、2～4がより好ましく、2または3であることがさらに好ましく、3が特に好ましい。

【0058】

式（1-2）中、 X 、 m 、 R 、 n および L はそれぞれ、式（1）における X 、 m 、 R 、 n および L の定義と同義である。

R^{f2} は、ペルフルオロアルキル基であり、ペルフルオロアルキル基の好適態様および具体例は上述の通りである。

j_2 は、2以上の整数であり、2～6が好ましく、2～4がより好ましい。

Y^{21} は、（ $j_2 + g_2$ ）価の連結基であり、その具体例は式（1）中の Y^1 と同じである。

g_2 は、2以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、2～15が好ましく、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましく、4が特に好ましい。

【0059】

式（1-3）中、 X 、 m 、 R 、 n および L はそれぞれ、式（1）における X 、 m 、 R 、 n および L の定義と同義である。

k_3 は、1以上の整数であり、1～4が好ましく、2または3であることがより好ましく、3が特に好ましい。

Y^{32} は、 $(k_3 + 1)$ 価の連結基であり、その具体例は式(1)中の Y^2 と同じである。

Y^{31} は、 $(g_3 + 1)$ 価の連結基であり、その具体例は式(1)中の Y^1 と同じである。

g_3 は、1以上の整数であり、1～4が好ましく、2または3であることがより好ましく、3が特に好ましい。

【0060】

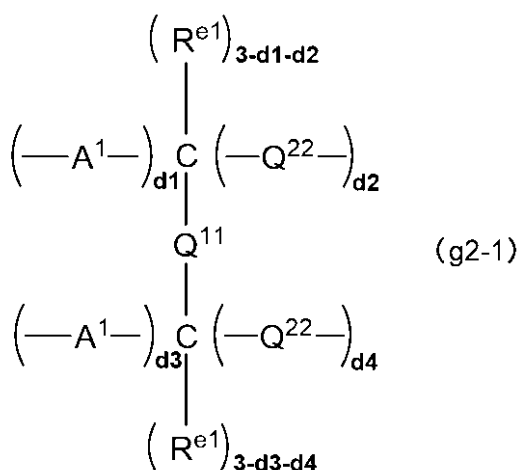
式(1-1)における Y^{11} は、基 $(g_2 - 1)$ (ただし、 $d_1 + d_3 = 1$ (つまり、 d_1 または d_3 が0である。)、 $g_1 = d_2 + d_4$ 、 $d_2 + d_4 \geq 2$ である。)、基 $(g_2 - 2)$ (ただし、 $e_1 = 1$ 、 $g_1 = e_2$ 、 $e_2 \geq 2$ である。)、基 $(g_2 - 3)$ (ただし、 $g_1 = 2$ である。)、基 $(g_2 - 4)$ (ただし、 $h_1 = 1$ 、 $g_1 = h_2$ 、 $h_2 \geq 2$ である。)、基 $(g_2 - 5)$ (ただし、 $i_1 = 1$ 、 $g_1 = i_2$ 、 $i_2 \geq 2$ である。)、基 $(g_2 - 7)$ (ただし、 $g_1 = i_3 + 1$ である。)、基 $(g_2 - 8)$ (ただし、 $g_1 = i_4$ 、 $i_4 \geq 2$ である。)、または、基 $(g_2 - 9)$ (ただし、 $g_1 = i_5$ 、 $i_5 \geq 2$ である。)) であってもよい。

式(1-2)における Y^{21} は、基 $(g_2 - 1)$ (ただし、 $j_2 = d_1 + d_3$ 、 $d_1 + d_3 \geq 2$ 、 $g_2 = d_2 + d_4$ 、 $d_2 + d_4 \geq 2$ である。)、基 $(g_2 - 2)$ (ただし、 $j_2 = e_1$ 、 $e_1 = 2$ 、 $g_2 = e_2$ 、 $e_2 = 2$ である。)、基 $(g_2 - 4)$ (ただし、 $j_2 = h_1$ 、 $h_1 \geq 2$ 、 $g_2 = h_2$ 、 $h_2 \geq 2$ である。)、または、基 $(g_2 - 5)$ (ただし、 $j_2 = i_1$ 、 $i_1 = 2$ 、 $g_2 = i_2$ 、 $i_2 = 2$ である。)) であってもよい。

また、式(1-3)における Y^{31} および Y^{32} はそれぞれ独立に、基 $(g_2 - 1)$ (ただし、 $g_3 = d_2 + d_4$ 、 $k_3 = d_2 + d_4$ である。)、基 $(g_2 - 2)$ (ただし、 $g_3 = e_2$ 、 $k_3 = e_2$ である。)、基 $(g_2 - 3)$ (ただし、 $g_3 = 2$ 、 $k_3 = 2$ である。)、基 $(g_2 - 4)$ (ただし、 $g_3 = h_2$ 、 $k_3 = h_2$ である。)、基 $(g_2 - 5)$ (ただし、 $g_3 = i_2$ 、 $k_3 = i_2$ である。)、基 $(g_2 - 6)$ (ただし、 $g_3 = 1$ 、 $k_3 = 1$ である。)、基 $(g_2 - 7)$ (ただし、 $g_3 = i_3 + 1$ 、 $k_3 = i_3 + 1$ である。)、基 $(g_2 - 8)$ (ただし、 $g_3 = i_4$ 、 $k_3 = i_4$ である。)、または、基 $(g_2 - 9)$ (ただし、 $g_3 = i_5$ 、 $k_3 = i_5$ である。)) であってもよい。

【0061】

【化4】



【0062】

$(\text{---}A^1\text{---})_{e1} \text{C} (R^{e2})_{4-e1-e2} (\text{---}Q^{22}\text{---})_{e2} \cdots (g_2 - 2)$
 $\text{---}A^1\text{---}N (\text{---}Q^{23}\text{---})_2 \cdots (g_2 - 3)$
 $(\text{---}A^1\text{---})_{h1} Z^1 (\text{---}Q^{24}\text{---})_{h2} \cdots (g_2 - 4)$

$$\begin{aligned}
 &(-A^1-)_{i_1} Si(R^{e3})_{4-i_1-i_2}(-Q^{25}-)_{i_2} \cdots (g2-5) \\
 &-A^1-Q^{26}- \cdots (g2-6) \\
 &-A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-i_3}(-Q^{25}-)_{i_3} \cdots (g2-7) \\
 &-A^1-[CH_2C(R^{e4})(-Q^{27}-)]_{i_4}-R^{e5} \cdots (g2-8) \\
 &-A^1-Z^a(-Q^{28}-)_{i_5} \cdots (g2-9)
 \end{aligned}$$

【0063】

ただし、式(g2-1)～式(g2-9)においては、 A^1 側が $(OX)_m$ に接続し、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 、 Q^{26} 、 Q^{27} および Q^{28} 側が $[-Si(R)_nL_{3-n}]$ に接続する。

【0064】

A^1 は、単結合、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-C(O)NR^6-$ 、 $-NR^6C(O)-$ 、 $-NHC(O)O-$ 、 $-NHC(O)NR^6-$ 、 $-O-$ または $-SO_2NR^6-$ を有する基であり、各式中、 A^1 が2以上存在する場合、2以上の A^1 は同一であっても異なってもよい。アルキレン基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

【0065】

Q^{22} は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有する基、アルキレン基の Si に接続しない側の末端に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有しかつ Si に接続しない側の末端に $-C(O)NR^6-$ 、 $-NR^6C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有する基であり、各式中、 Q^{22} が2以上存在する場合、2以上の Q^{22} は同一であっても異なってもよい。

Q^{23} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有する基であり、2個の Q^{23} は同一であっても異なってもよい。

Q^{24} は、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が炭素原子の場合、 Q^{22} であり、 Q^{24} が結合する Z^1 における原子が窒素原子の場合、 Q^{23} であり、各式中、 Q^{24} が2以上存在する場合、2以上の Q^{24} は同一であっても異なってもよい。

Q^{25} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有する基であり、各式中、 Q^{25} が2以上存在する場合、2以上の Q^{25} は同一であっても異なってもよい。

Q^{26} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有する基である。

R^6 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。

Q^{27} は、単結合またはアルキレン基である。

Q^{28} は、アルキレン基、または、炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

【0066】

Z^1 は、 A^1 が直接結合する炭素原子または窒素原子を有しかつ Q^{24} が直接結合する炭素原子または窒素原子を有する $h1+h2$ 価の環構造を有する基である。

【0067】

R^{e1} は、水素原子またはアルキル基であり、各式中、 R^{e1} が2以上存在する場合、2以上の R^{e1} は同一であっても異なってもよい。

R^{e2} は、水素原子、水酸基、アルキル基またはアシルオキシ基である。

R^{e3} は、アルキル基である。

R^{e4} は、水素原子またはアルキル基であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子

10

20

30

40

50

であることが好ましい。各式中、 R^{e4} を2以上存在する場合、2以上の R^{e4} は同一であっても異なってもよい。

R^{e5} は、水素原子またはハロゲン原子であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子であることが好ましい。

【0068】

$d1$ は、0～3の整数であり、1または2であることが好ましい。 $d2$ は、0～3の整数であり、1または2であることが好ましい。 $d1 + d2$ は、1～3の整数である。

$d3$ は、0～3の整数であり、0または1であることが好ましい。 $d4$ は、0～3の整数であり、2または3であることが好ましい。 $d3 + d4$ は、1～3の整数である。

$d1 + d3$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては1～5の整数であり、1または2であることが好ましく、 Y^{11} 、 Y^{31} および Y^{32} においては1である。

$d2 + d4$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては2～5の整数であり、4または5であることが好ましく、 Y^{31} および Y^{32} においては3～5の整数であり、4または5であることが好ましい。

$e1 + e2$ は、3または4である。 $e1$ は、 Y^{11} においては1であり、 Y^{21} においては2～3の整数であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1である。 $e2$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては2または3であり、 Y^{31} および Y^{32} においては2または3である。

$h1$ は、 Y^{11} においては1であり、 Y^{21} においては2以上の整数（2が好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1である。 $h2$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては2以上の整数（2または3であることが好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1以上の整数（2または3であることが好ましい）である。

$i1 + i2$ は、 Y^{11} においては3または4であり、 Y^{12} においては4であり、 Y^{31} および Y^{32} においては3または4である。 $i1$ は、 Y^{11} においては1であり、 Y^{21} においては2であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1である。 $i2$ は、 Y^{11} においては2または3であり、 Y^{12} においては2であり、 Y^{31} および Y^{32} においては2または3である。

$i3$ は、2または3である。

$i4$ は、 Y^{11} においては2以上の整数（2～10が好ましく、2～6が特に好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては1以上の整数（1～10が好ましく、1～6が特に好ましい）である。

$i5$ は、2～7の整数である。

【0069】

Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 、 Q^{26} 、 Q^{27} 、 Q^{28} のアルキレン基の炭素数は、化合物（1-1）、化合物（1-2）および化合物（1-3）を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性、耐光性および耐薬品性がさらに優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が特に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は2である。

【0070】

Z^1 における環構造としては、上述した環構造が挙げられ、好ましい形態も同様である。なお、 Z^1 における環構造には A^1 や Q^{24} が直接結合するため、環構造にたとえばアルキレン基が連結して、そのアルキレン基に A^1 や Q^{24} が連結することはない。

Z^a は、 $(i5 + 1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基であり、下記の基が好ましい。ただし、下式における R^a は、アルキル基（好ましくは炭素数1～10のもの）、または、フェニル基である。

【0071】

10

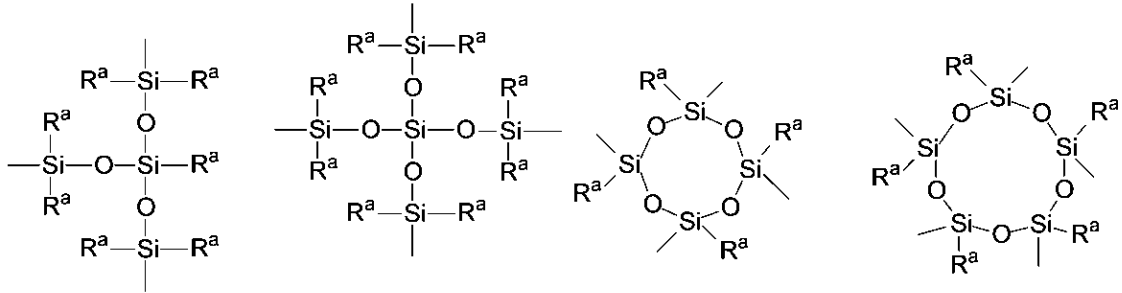
20

30

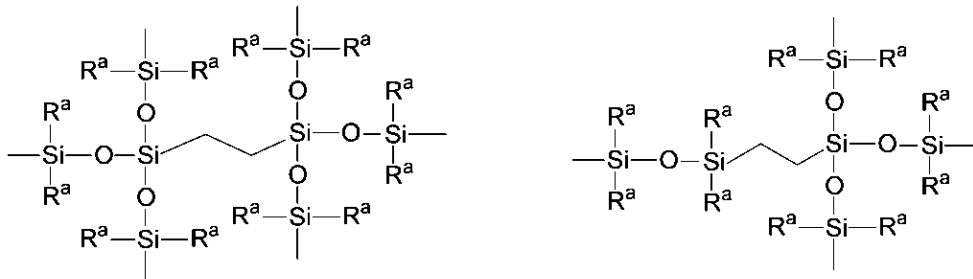
40

50

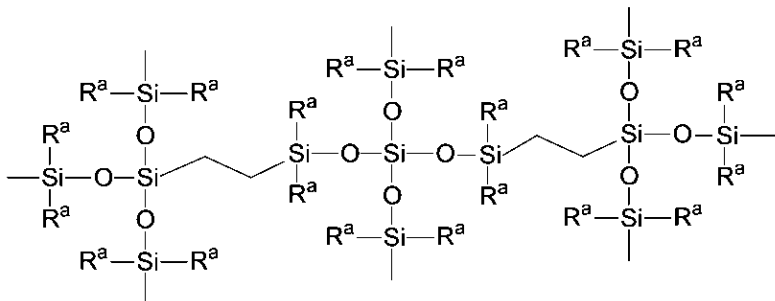
【化 5】



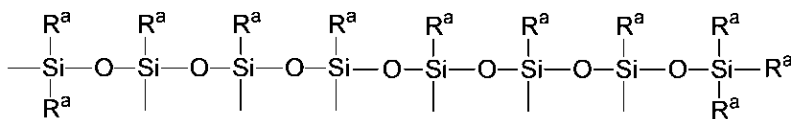
10



20



30



【0072】

R^{e1} 、 R^{e2} 、 R^{e3} または R^{e4} のアルキル基の炭素数は、化合物（1-1）、化合物（1-2）および化合物（1-3）を製造しやすい点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。

40

R^{e2} のアシルオキシ基のアルキル基部分の炭素数は、化合物（1）を製造しやすい点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。

$h1$ は、化合物（1-1）、化合物（1-2）および化合物（1-3）を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1または2であることがさらに好ましく、1が特に好ましい。

$h2$ は、化合物（1-1）、化合物（1-2）および化合物（1-3）を製造しやすい

50

点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2または3であることが特に好ましい。

【0073】

Y^{11} の他の形態としては、基(g3-1)(ただし、 $d_1 + d_3 = 1$ (つまり、 d_1 または d_3 が0である。))、 $g_1 = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ である。)、基(g3-2)(ただし、 $e_1 = 1$ 、 $g_1 = e_2 \times r_1$ である。)、基(g3-3)(ただし、 $g_1 = 2 \times r_1$ である。)、基(g3-4)(ただし、 $h_1 = 1$ 、 $g_1 = h_2 \times r_1$ である。)、基(g3-5)(ただし、 $i_1 = 1$ 、 $g_1 = i_2 \times r_1$ である。)、基(g3-6)(ただし、 $g_1 = r_1$ である。)、基(g3-7)(ただし、 $g_1 = r_1 \times (i_3 + 1)$ である。)、基(g3-8)(ただし、 $g_1 = r_1 \times i_4$ である。)、基(g3-9)(ただし、 $g_1 = r_1 \times i_5$ である。))が挙げられる。

10

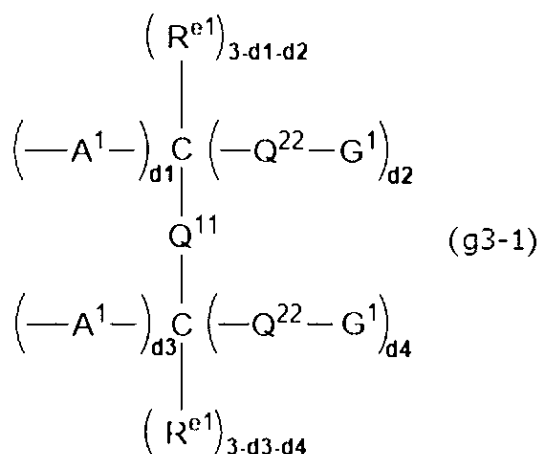
Y^{21} の他の形態としては、基(g3-1)(ただし、 $j_2 = d_1 + d_3$ 、 $d_1 + d_3 \geq 2$ 、 $g_2 = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ である。)、基(g3-2)(ただし、 $j_2 = e_1$ 、 $e_1 = 2$ 、 $g_2 = e_2 \times r_1$ 、 $e_2 = 2$ である。)、基(g3-4)(ただし、 $j_2 = h_1$ 、 $h_1 \geq 2$ 、 $g_2 = h_2 \times r_1$ である。)、基(g3-5)(ただし、 $j_2 = i_1$ 、 i_1 は2または3、 $g_2 = i_2 \times r_1$ 、 $i_1 + i_2$ は3または4である。))が挙げられる。

Y^{31} および Y^{32} の他の形態としては、基(g3-1)(ただし、 $g_3 = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ 、 $k_3 = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ である。)、基(g3-2)(ただし、 $g_3 = e_2 \times r_1$ 、 $k_3 = e_2 \times r_1$ である。)、基(g3-3)(ただし、 $g_3 = 2 \times r_1$ 、 $k_3 = 2 \times r_1$ である。)、基(g3-4)(ただし、 $g_3 = h_2 \times r_1$ 、 $k_3 = h_2 \times r_1$ である。)、基(g3-5)(ただし、 $g_3 = i_2 \times r_1$ 、 $k_3 = i_2 \times r_1$ である。)、基(g3-6)(ただし、 $g_3 = r_1$ 、 $k_3 = r_1$ である。)、基(g3-7)(ただし、 $g_3 = r_1 \times (i_3 + 1)$ 、 $k_3 = r_1 \times (i_3 + 1)$ である。)、基(g3-8)(ただし、 $g_3 = r_1 \times i_4$ 、 $k_3 = r_1 \times i_4$ である。)、基(g3-9)(ただし、 $g_3 = r_1 \times i_5$ 、 $k_3 = r_1 \times i_5$ である。))が挙げられる。

20

【0074】

【化6】

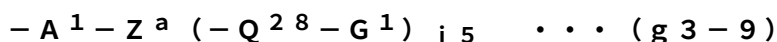


30

【0075】

$(-A^1-)_{e1} C (R^{e2})_{4-e1-e2} (-Q^{22}-G^1)_{e2} \cdots (g3-2)$
 $-A^1-N (-Q^{23}-G^1)_2 \cdots (g3-3)$
 $(-A^1-)_{h1} Z^1 (-Q^{24}-G^1)_{h2} \cdots (g3-4)$
 $(-A^1-)_{i1} S i (R^{e3})_{4-i1-i2} (-Q^{25}-G^1)_{i2} \cdots (g3-5)$
 $-A^1-Q^{26}-G^1 \cdots (g3-6)$
 $-A^1-CH (-Q^{22}-G^1)-Si (R^{e3})_{3-i3} (-Q^{25}-G^1)_{i3} \cdots$
 $(g3-7)$
 $-A^1-[CH_2 C (R^{e4}) (-Q^{27}-G^1)]_{i4}-R^{e5} \quad (g3-8)$

50

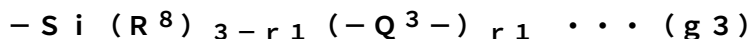


【0076】

ただし、式(g3-1)～式(g3-9)においては、 A^1 側が $(OX)_m$ に接続し、 G^1 側が $[-Si(R)_nL_{3-n}]$ に接続する。

【0077】

G^1 は、基(g3)であり、各式中、 G^1 が2以上存在する場合、2以上の G^1 は同一であっても異なってもよい。 G^1 以外の符号は、式(g2-1)～式(g2-9)における符号と同じである。



ただし、式(g3)においては、 Si 側が Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 、 Q^{26} 、 Q^{27} および Q^{28} に接続し、 Q^3 側が $[-Si(R)_nL_{3-n}]$ に接続する。 R^8 は、アルキル基である。 Q^3 は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に $-C(O)NR^6-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^6-$ または $-O-$ を有する基、または $-(OSi(R^9)_2)_p-O-$ であり、2以上の Q^3 は同一であっても異なってもよい。 $r1$ は、2または3である。 R^6 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。 R^9 は、アルキル基、フェニル基またはアルコキシ基であり、2個の R^9 は同一であっても異なってもよい。 p は、0～5の整数であり、 p が2以上の場合、2以上の $(OSi(R^9)_2)$ は同一であっても異なってもよい。

【0078】

Q^3 のアルキレン基の炭素数は、化合物(1-1)、化合物(1-2)および化合物(1-3)を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性、耐光性および耐薬品性がさらに優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が特に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は2である。

R^8 のアルキル基の炭素数は、化合物(1-1)、化合物(1-2)および化合物(1-3)を製造しやすい点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。

R^9 のアルキル基の炭素数は、化合物(1-1)、化合物(1-2)および化合物(1-3)を製造しやすい点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。

R^9 のアルコキシ基の炭素数は、化合物(1-1)、化合物(1-2)および化合物(1-3)の保存安定性に優れる点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。

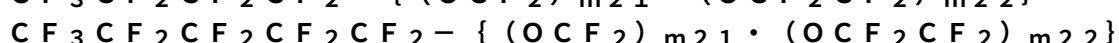
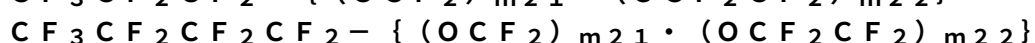
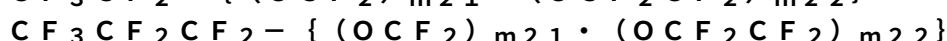
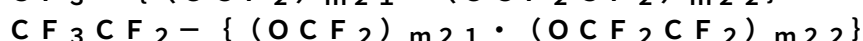
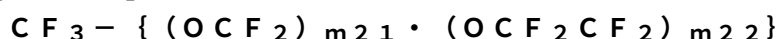
p は、0または1であることが好ましい。

【0079】

化合物(1-1)、化合物(1-2)または化合物(1-3)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。下式の化合物は、工業的に製造しやすく、取扱いやすく、撥水撥油層の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、耐薬品性、耐光性および耐薬品性がより優れ、なかでも耐光性が特に優れる点から好ましい。下式の化合物における R^f は、上述した式(1-1)における $R^{f1}-(OX)_m-O-$ または式(1-2)における $R^{f2}-(OX)_m-O-$ と同様であり、好適態様も同様である。下式の化合物における Q^f は、式(1-3)における $-(OX)_m-O-$ と同様であり、好適態様も同様である。

具体的に好適な R^f としては、以下のものが例示できる。

【0080】



$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22} \}$
 $CF_3CF(CF_3) - \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22} \}$
 $F-cycloC_4F_6 - \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22} \}$
 $F-cycloC_6F_{10} - \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22} \}$
 $CF_3 - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF_2 - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF(CF_3) - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $F-cycloC_4F_6 - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $F-cycloC_6F_{10} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF(CF_3) - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
[0081]
 $F-cycloC_4F_6 - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $F-cycloC_6F_{10} - (OCF_2CF_2)_2 \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
 $CF_3CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
 $CF_3CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
 $CF_3CF(CF_3) - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
 $F-cycloC_4F_6 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
 $F-cycloC_6F_{10} - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25-1} OCF_2CF_2$
[0082]
 $CF_3 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1} OCF$

10

20

30

40

50

$2CF_2$
 $CF_3CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1}$
 OCF_2CF_2
 $CF_3CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1}$
 OCF_2CF_2
 $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1}$
 OCF_2CF_2
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1}$
 OCF_2CF_2
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1}$
 OCF_2CF_2
 $CF_3CF(CF_3) - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1}$
 OCF_2CF_2
 $F-cycloC_4F_6 - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1}$
 OCF_2CF_2
 $F-cycloC_6F_{10} - (OCF_2CF_2 - OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28-1}$
 OCF_2CF_2
 $CF_3 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $[0083]$
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3CF(CF_3) - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $F-cycloC_4F_6 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $F-cycloC_6F_{10} - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} \{ (OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22-2} \}$
 $CF_3 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF_2CF_2 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $CF_3CF(CF_3) - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$
 $F-cycloC_4F_6 - (OCF(CF_3)CF_2)_{m29} - (OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

【0084】

$F-cycloC_6F_{10}-(OCF(CF_3)CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

$CF_3-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$CF_3CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$CF_3CF_2CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$CF_3CF_2CF_2CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$CF_3CF(CF_3)-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$F-cycloC_4F_6-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$F-cycloC_6F_{10}-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}\{(OCF_2)_{m21}\cdot(OCF_2CF_2)_{m22-2}\}$

$CF_3-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

$CF_3CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

$CF_3CF_2CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

$CF_3CF_2CF_2CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

【0085】

$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

$CF_3CF(CF_3)-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

$F-cycloC_4F_6-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

$F-cycloC_6F_{10}-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)_{m29}-(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$

【0086】

Y^{11} が基(g2-1)である化合物(1-1)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

10

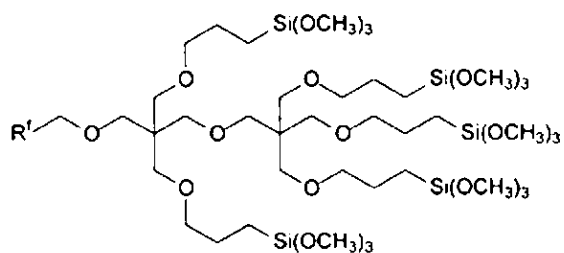
20

30

40

50

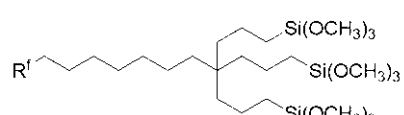
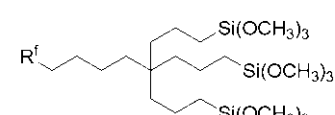
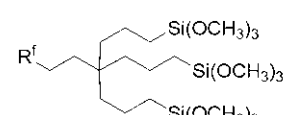
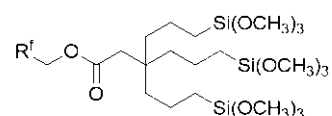
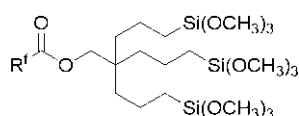
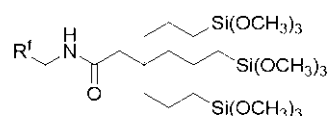
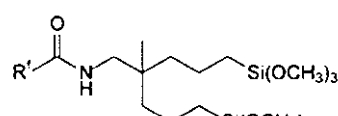
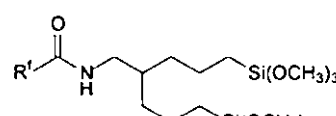
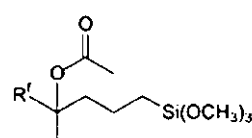
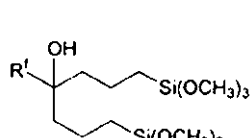
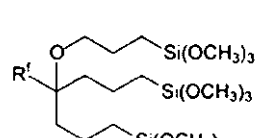
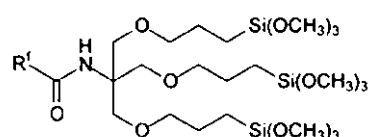
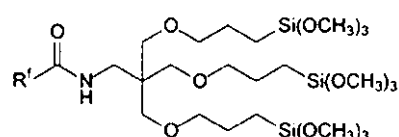
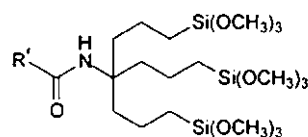
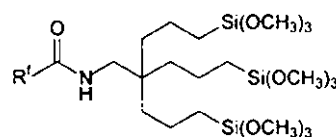
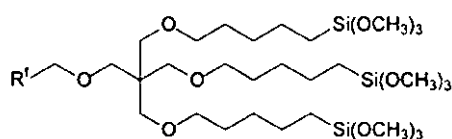
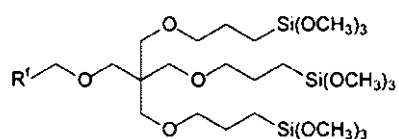
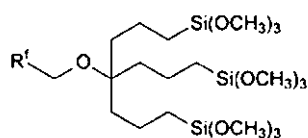
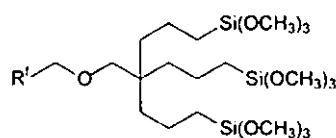
【化 7】



【 0 0 8 7】

Y¹¹が基 (g 2-2) である化合物 (1-1) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

【化 8】



【 0 0 8 8】

10

20

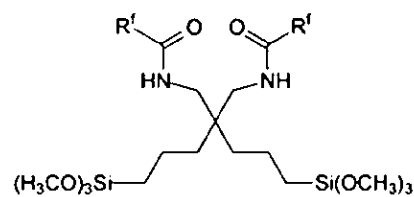
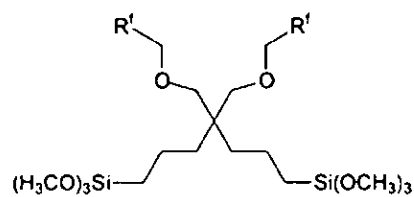
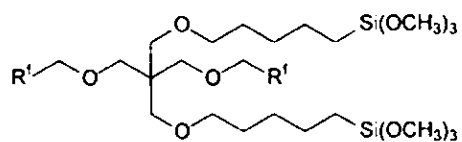
30

40

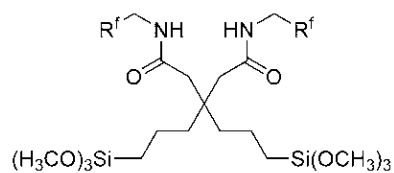
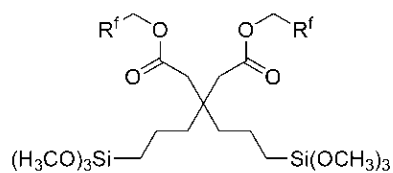
50

Y²¹が基(g 2-2)である化合物(1-2)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

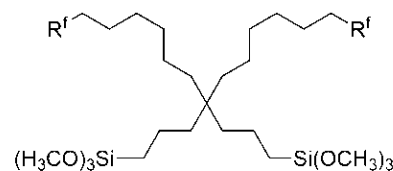
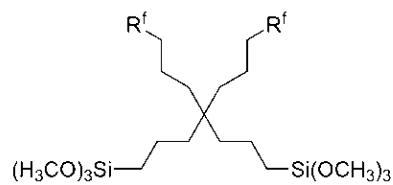
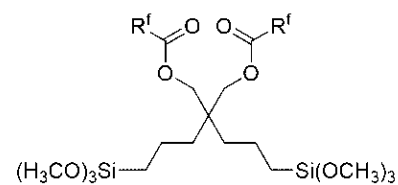
【化9】



10



20



30

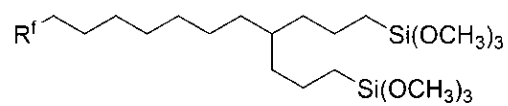
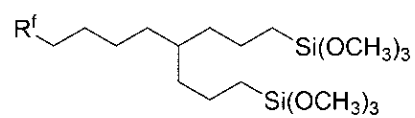
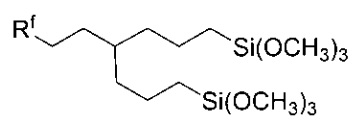
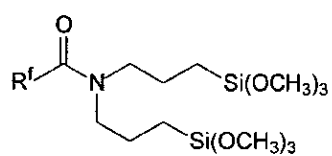
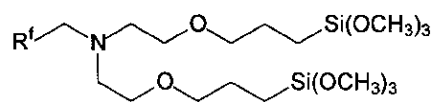
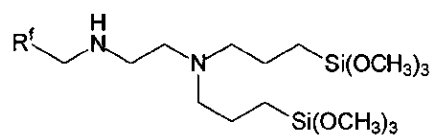
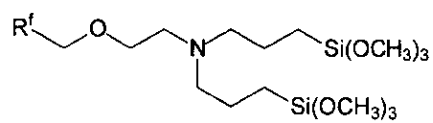
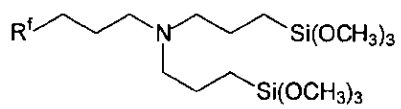
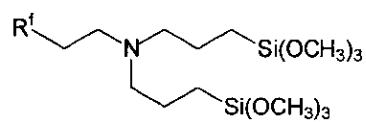
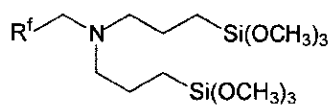
【0089】

Y¹¹が基(g 2-3)である化合物(1-1)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

40

50

【化 1 0】



【 0 0 9 0】

Y¹¹が基（g 2-4）である化合物（1-1）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

10

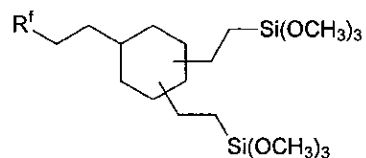
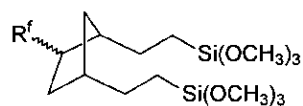
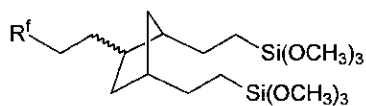
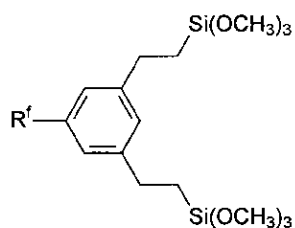
20

30

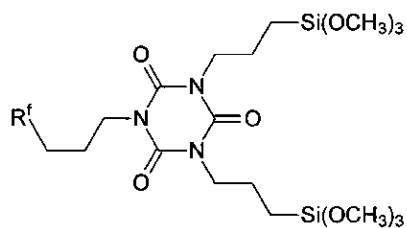
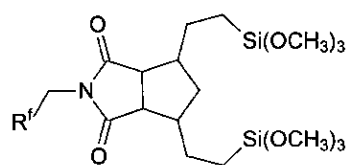
40

50

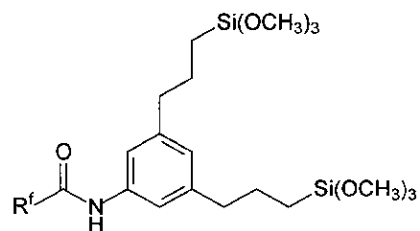
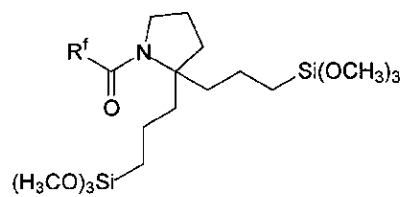
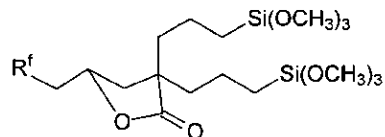
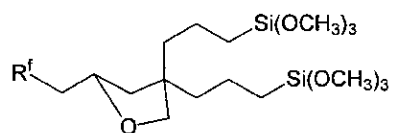
【化 1 1】



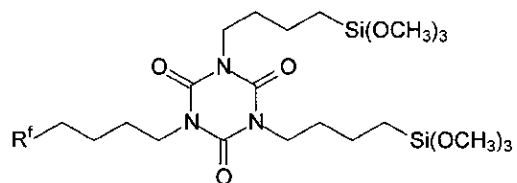
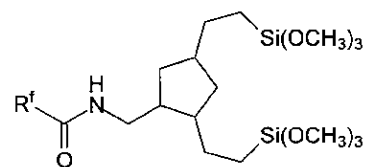
10



20



30



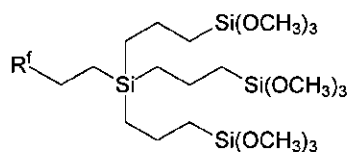
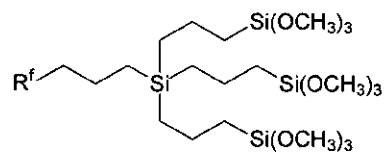
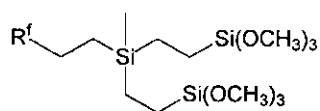
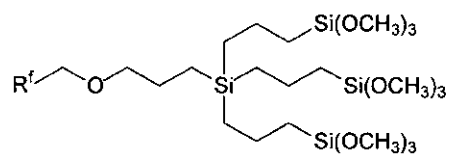
【0091】

40

Y¹¹が基（g 2-5）である化合物（1-1）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

50

【化 1 2】

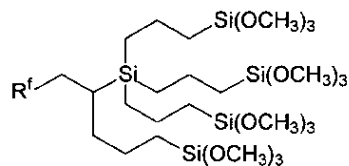
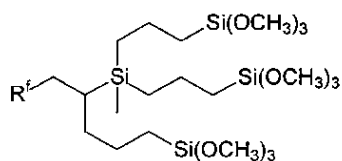


10

【 0 0 9 2】

Y¹¹が基 (g 2-7) である化合物 (1-1) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

【化 1 3】



20

【 0 0 9 3】

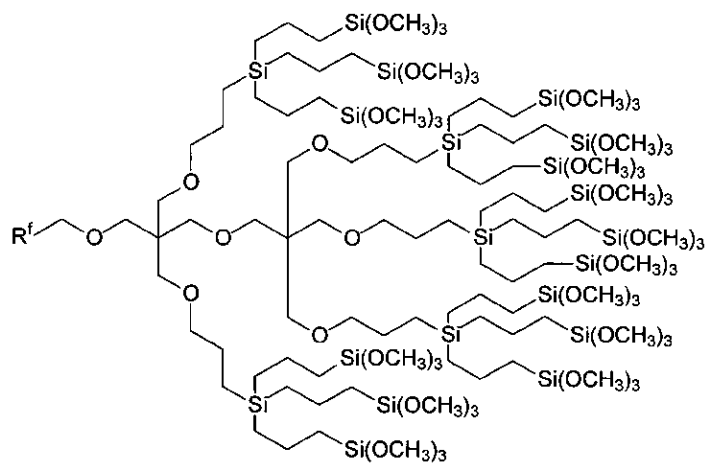
Y¹¹が基 (g 3-1) である化合物 (1-1) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

30

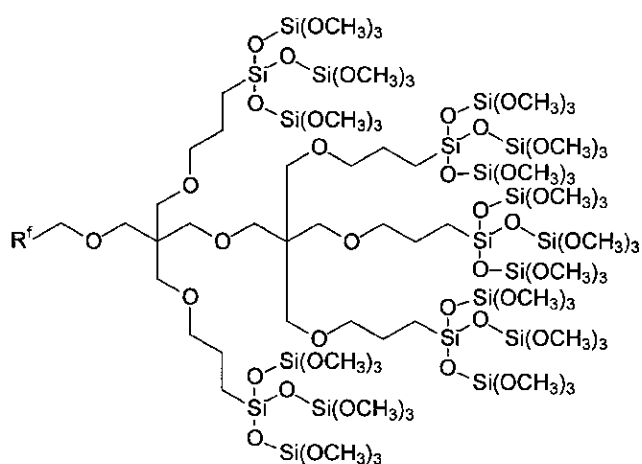
40

50

【化 1 4】



10



20

【 0 0 9 4】

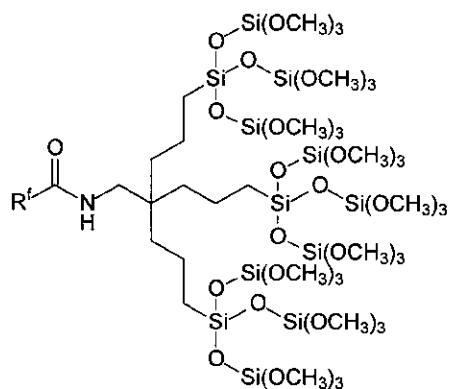
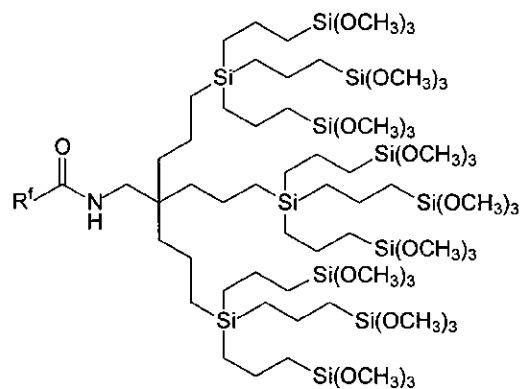
Y^{11} が基 (g 3-2) である化合物 (1-1) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

30

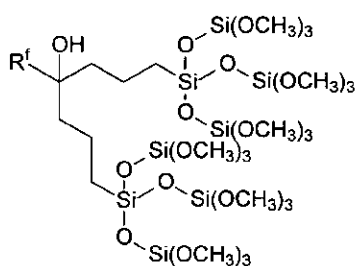
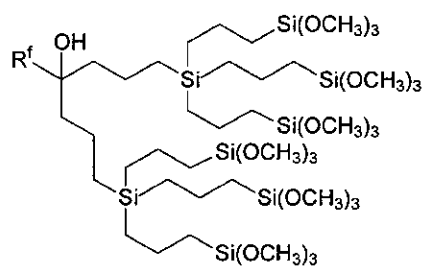
40

50

【化 1 5】



10

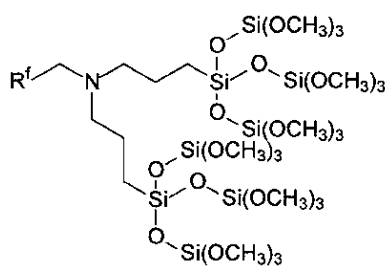
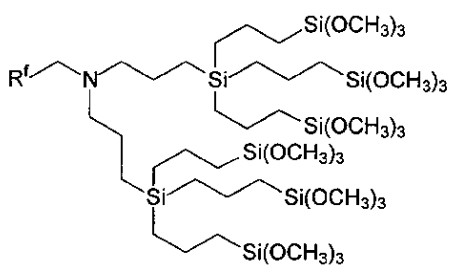


20

【 0 0 9 5】

Y¹¹が基 (g 3-3) である化合物 (1-1) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

【化 1 6】



30

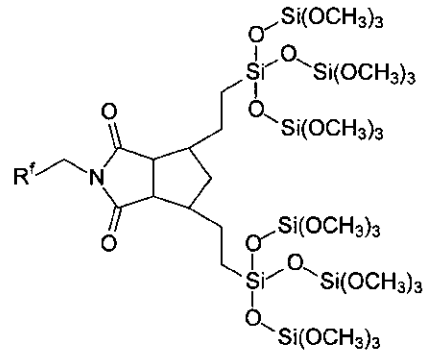
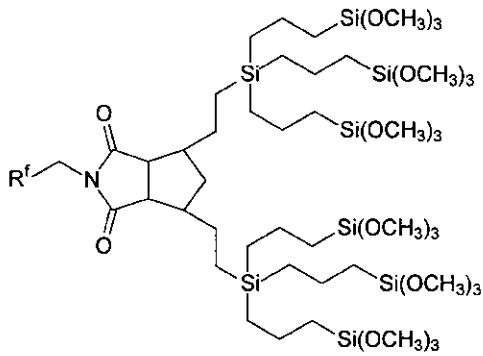
【 0 0 9 6】

Y¹¹が基 (g 3-4) である化合物 (1-1) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

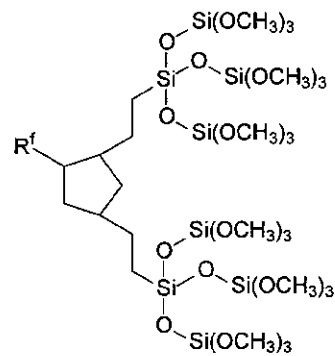
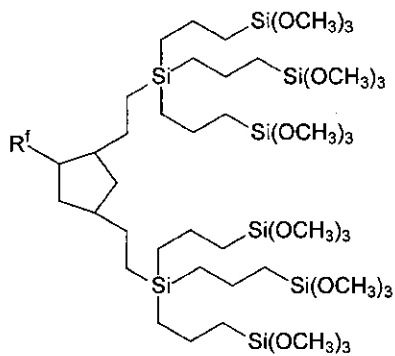
40

50

【化 17】



10

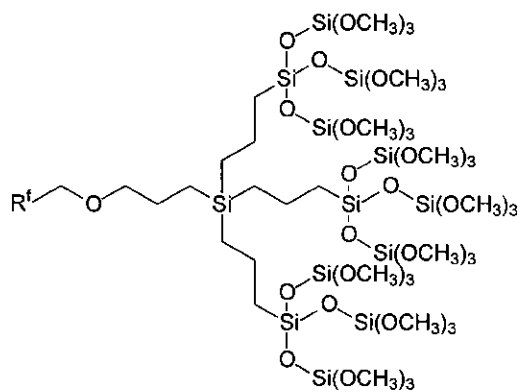
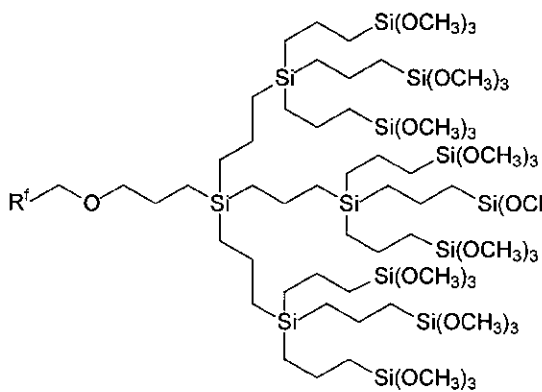


20

【0097】

Y^{11} が基 (g 3-5) である化合物 (1-1) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

【化 18】



30

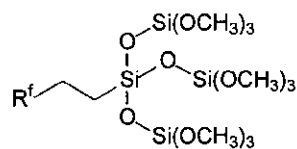
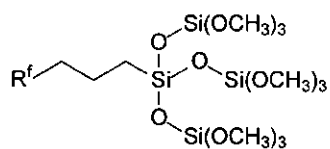
【0098】

Y^{11} が基 (g 3-6) である化合物 (1-1) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

40

50

【化 19】

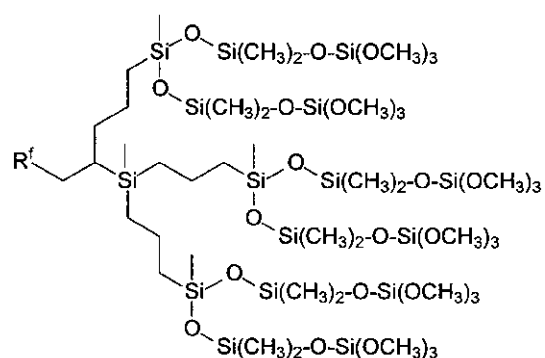
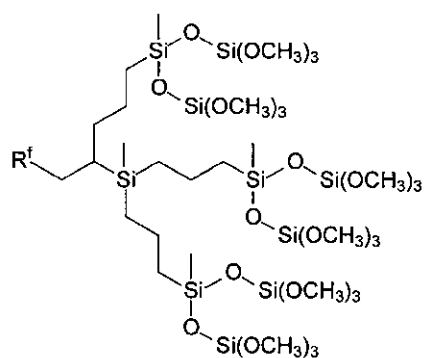


【0099】

Y¹¹が基（g 3-7）である化合物（1-1）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

10

【化 20】



20

【0100】

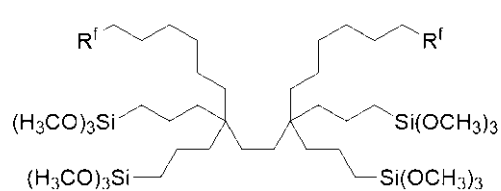
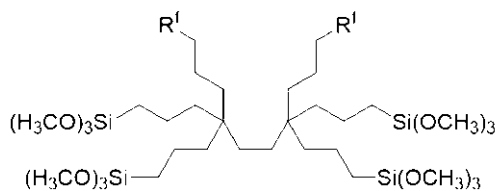
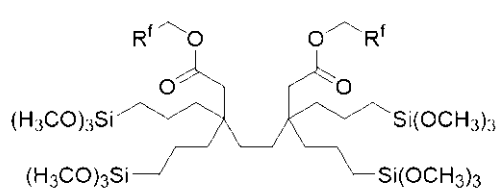
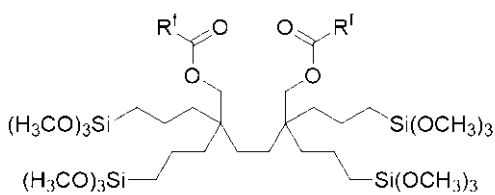
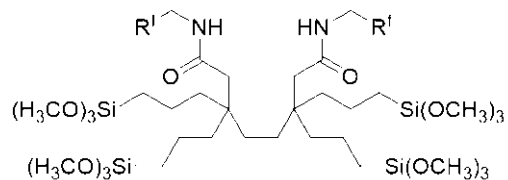
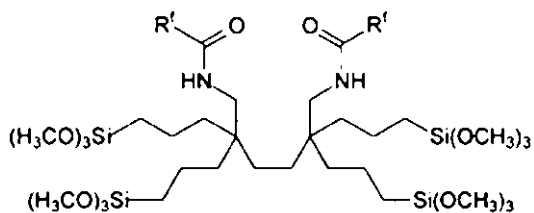
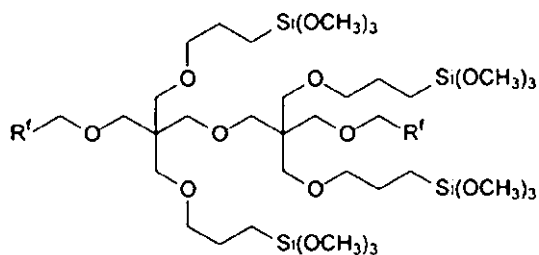
Y²¹が基（g 2-1）である化合物（1-2）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

30

40

50

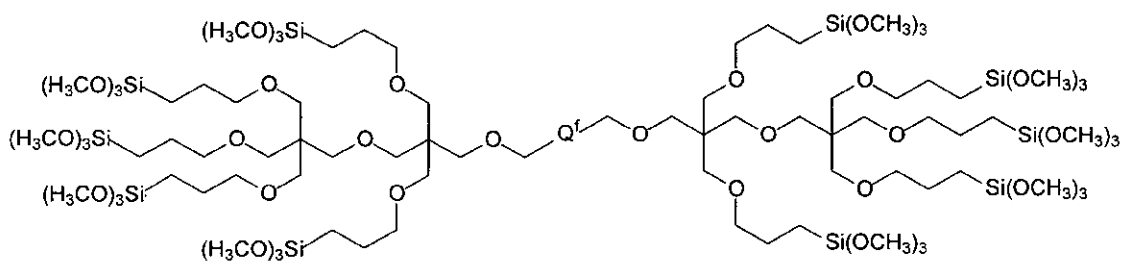
【化 2 1】



【 0 1 0 1】

Y^{31} および Y^{32} が基 (g 2-1) である化合物 (1-3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

【化 2 2】



【 0 1 0 2】

Y^{31} および Y^{32} が基 (g 2-2) である化合物 (1-3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

10

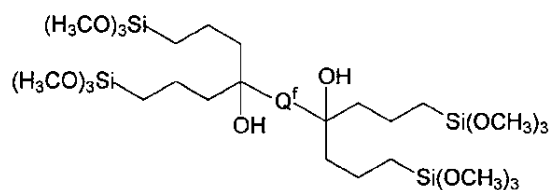
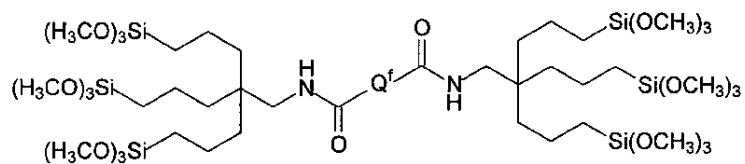
20

30

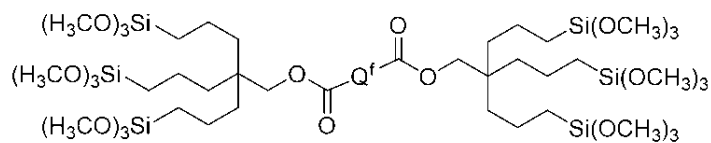
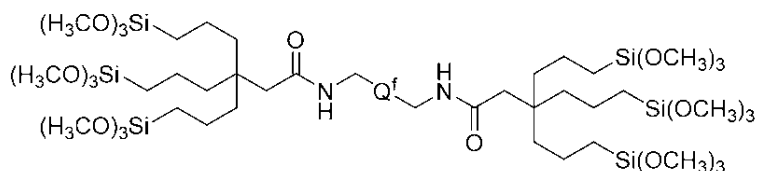
40

50

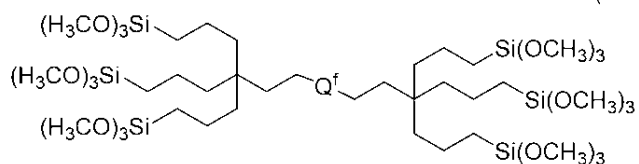
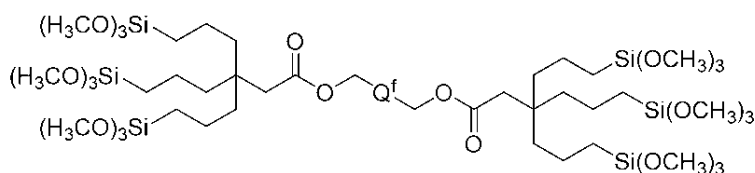
【化 2 3】



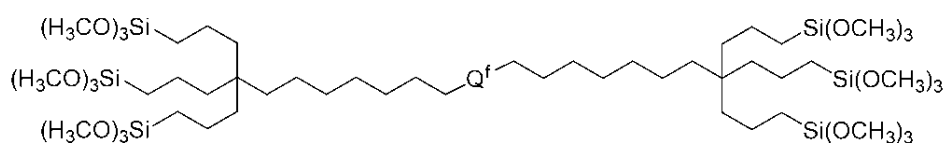
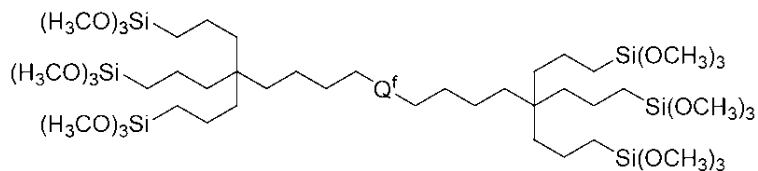
10



20



30

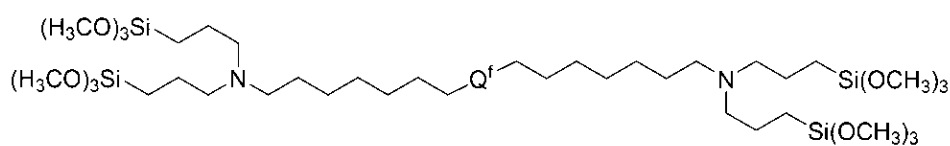
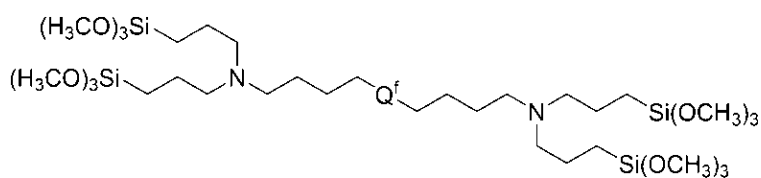
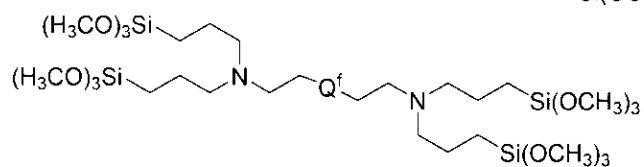
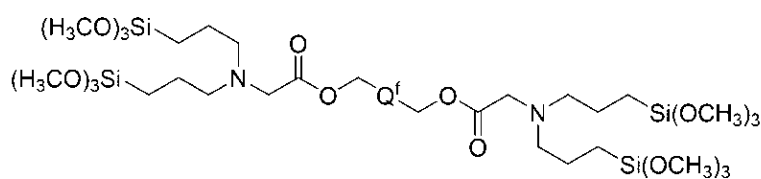
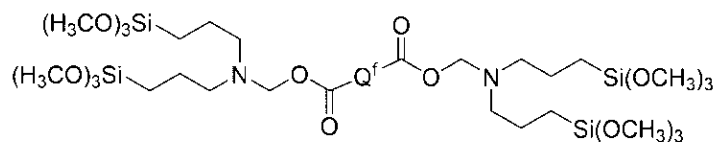
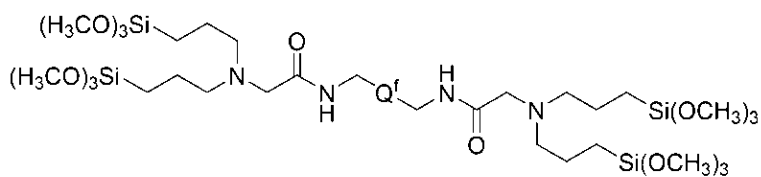
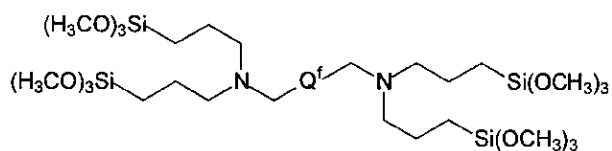


40

【 0 1 0 3】

Y³¹ および Y³² が基 (g 2-3) である化合物 (1-3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

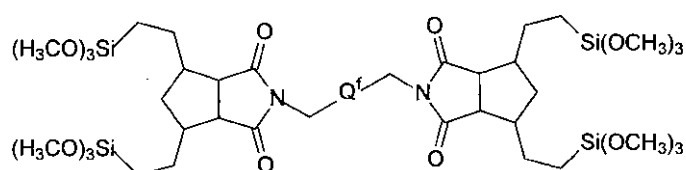
【化 2 4】



【 0 1 0 4】

Y³¹ および Y³² が基 (g 2 - 4) である化合物 (1 - 3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

【化 2 5】



【 0 1 0 5】

Y³¹ および Y³² が基 (g 2 - 5) である化合物 (1 - 3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

10

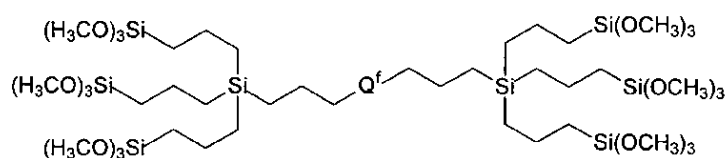
20

30

40

50

【化 2 6】

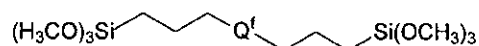


【 0 1 0 6】

Y^{31} および Y^{32} が基 (g 2 - 6) である化合物 (1 - 3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

10

【化 2 7】

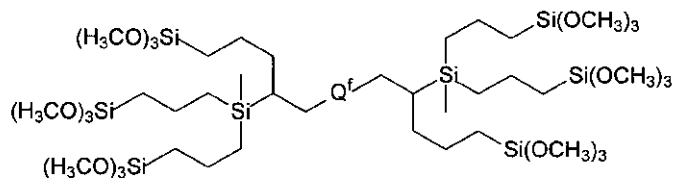


【 0 1 0 7】

Y^{31} および Y^{32} が基 (g 2 - 7) である化合物 (1 - 3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

20

【化 2 8】



【 0 1 0 8】

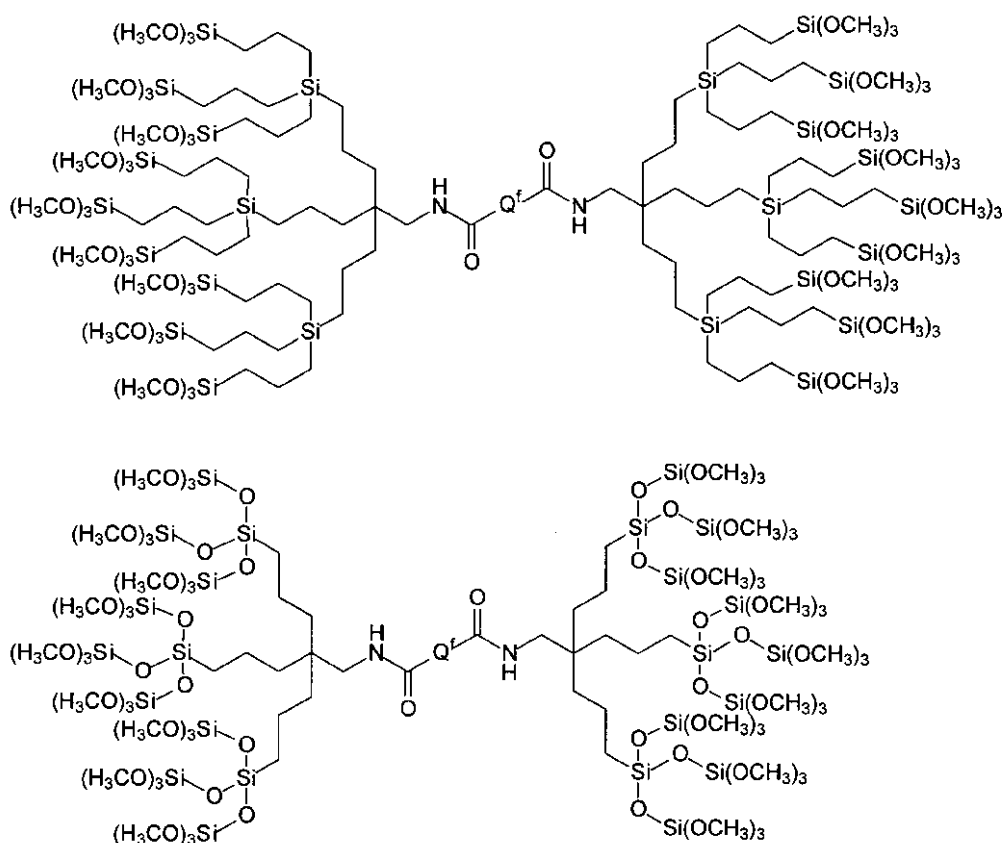
Y^{31} および Y^{32} が基 (g 3 - 2) である化合物 (1 - 3) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

30

40

50

【化 29】



10

20

【0109】

化合物(1)の具体例としては、たとえば、下記の文献に記載のものが挙げられる。

特開平11-029585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、国際公開第2014/126064号、特開2014-070163号公報に記載の化合物、

国際公開第2011/060047号、国際公開第2011/059430号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号に記載の含フッ素エーテル化合物、

特開2014-218639号公報、国際公開第2017/022437号、国際公開第2018/079743号、国際公開第2018/143433号に記載のパーフルオロ(ポリ)エーテル含有シラン化合物、

30

40

50

特開 2015-199906 号公報、特開 2016-204656 号公報、特開 2016-210854 号公報、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 2018/216630 号、国際公開第 2019/039226 号、国際公開第 2019/039341 号、国際公開第 2019/039186 号、国際公開第 2019/044479 号、特開 2019-44158 号公報、国際公開第 2019/163282 号に記載の含フッ素エーテル化合物。

【0110】

〔撥水撥油層付き物品の製造方法〕

本発明の撥水撥油層付き物品の製造方法の一例としては、(a) 酸化ケイ素前駆体とアルカリ金属源とを含む酸化ケイ素形成材料を用いて、基材の表面にアルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層を形成し、次いで、(b) 酸化ケイ素層の表面に、上述の化合物(1)の加水分解縮合物からなる撥水撥油層を形成する、撥水撥油層付き物品の製造方法であって、上記酸化ケイ素層を上述のアルカリ金属原子濃度である酸化ケイ素層とする製造方法が挙げられる。

【0111】

酸化ケイ素前駆体の具体例としては、ケイ酸、ケイ酸の部分縮合物、アルカリ金属ケイ酸塩、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物、該シラン化合物の部分加水分解縮合物が挙げられる。

ケイ酸やその部分縮合物は脱水縮合させて酸化ケイ素とすることができ、アルカリ金属ケイ酸塩は酸や陽イオン交換樹脂によりケイ酸やその部分縮合物とし、生成したケイ酸やその部分縮合物を脱水縮合させて酸化ケイ素とすることができる。

ケイ素原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物における加水分解性基の具体例としては、アルコキシ基、塩素原子が挙げられる。該シラン化合物の加水分解性基を加水分解させて水酸基とし、生成するシラノール化合物を脱水縮合させて酸化ケイ素とすることができる。

ケイ素原子に結合した加水分解性基を有するシラン化合物の具体例としては、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン等のアルコキシシランやテトラクロロシランが挙げられる。

酸化ケイ素前駆体としては、ケイ酸、ケイ酸の部分縮合物、テトラアルコキシシランおよびその部分加水分解縮合物が好ましい。

アルカリ金属源としては、アルカリ金属水酸化物、水溶性アルカリ金属塩等が挙げられる。水溶性アルカリ金属塩としては、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属塩酸塩、アルカリ金属硝酸塩等が挙げられる。アルカリ金属源としては、アルカリ金属水酸化物およびアルカリ金属炭酸塩が好ましい。

さらに、アルカリ金属ケイ酸塩は酸化ケイ素前駆体かつアルカリ金属源として用いることができる。上記の様に、アルカリ金属ケイ酸塩はケイ酸を経て酸化ケイ素とすることができるが、その際に少量のアルカリ金属が生成する酸化ケイ素中に残留する場合がある。したがって、意図的に残留するアルカリ金属の量を調整して、所定量のアルカリ金属原子を含む酸化ケイ素を得ることができる。

【0112】

アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層を形成する方法としては、下記の(a1)および(a2)が好ましい。(a1)の方法はウェットコーティングを用いる方法であり、(a2)の方法はドライコーティングを用いる方法である。

(a1)：ケイ酸、ケイ酸の部分縮合物、アルコキシシランおよびその部分加水分解縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸化ケイ素前駆体と、アルカリ金属源と、溶媒とを含むコーティング液を用いて、基材表面に酸化ケイ素層を形成する方法。

(a2)：アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素を用いて、基材表面に酸化ケイ素層を形成する方法。

【0113】

(a 1)

酸化ケイ素層形成用のコーティング液としては、酸化ケイ素層を形成しやすい点から、酸化ケイ素前駆体として、ケイ酸およびその部分縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、ケイ酸の部分縮合物を含むことが特に好ましい。

ケイ酸やその部分縮合物の製造原料としては、アルカリ金属ケイ酸塩を使用することが好ましい。アルカリ金属ケイ酸塩を使用することにより、生成する酸化ケイ素層中に所定濃度のアルカリ金属原子を含ませることができる。また、アルカリ金属水酸化物等のアルカリ金属源を用いて、生成する酸化ケイ素層中のアルカリ金属原子濃度を調整することもできる。

具体的には、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱塩処理してケイ酸水溶液を得た後、ケイ酸水溶液に水溶性有機溶媒を加えることによって調製する方法が好ましい。脱塩処理条件を適宜選択することで、ケイ酸水溶液に好ましい量のアルカリ金属原子を含めることができる。脱塩処理の方法としては、たとえば、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と陽イオン交換樹脂とを混合し、攪拌した後、陽イオン交換樹脂を除去する方法が挙げられる。この方法に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウムが好ましい。

【0114】

アルカリ金属ケイ酸塩としては、 $M_2O \cdot nSiO_2$ で表されるケイ酸塩が挙げられ、具体的には、メタケイ酸塩 (M_2SiO_3)、オルトケイ酸塩 (M_4SiO_4)、二ケイ酸塩 ($M_2Si_2O_5$)、四ケイ酸塩 ($M_2Si_4O_9$) 等が挙げられる。

ケイ酸ナトリウムとしては、JIS K1408-1966に規定された $Na_2O \cdot nSiO_2$ が挙げられ、その具体例としては、メタケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3)、オルトケイ酸ナトリウム (Na_4SiO_4)、二ケイ酸ナトリウム ($Na_2Si_2O_5$)、四ケイ酸ナトリウム ($Na_2Si_4O_9$) が挙げられる。

【0115】

溶媒としては、水および水溶性有機溶媒が好ましい。水溶性有機溶媒の具体例としては、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が挙げられ、アルコール系有機溶媒が好ましい。アルコール系有機溶媒の具体例としては、イソプロピルアルコール、エタノール、n-ブタノールが挙げられる。

コーティング液の固形分濃度 (SiO_2 換算) は、0.001~10質量%が好ましく、0.1~3質量%が特に好ましい。

【0116】

基材の表面にコーティング液をウェットコーティングする方法の具体例としては、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・プロジェクト法、グラビアコート法が挙げられる。

【0117】

基材の表面にコーティング液をウェットコーティングし、ウェット膜を形成した後、ウェット膜の溶媒を除去し、ケイ酸およびその部分縮合物を縮合させることによって、酸化ケイ素層を形成する。

ウェット膜の溶媒除去における温度、およびケイ酸およびその部分縮合物の縮合における温度は、0~600℃が好ましく、緻密な酸化ケイ素層を形成できる点から、200~600℃が特に好ましい。

【0118】

(a 2)

アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素を用いてドライコーティングを行う方法は、プロセスの簡便性に優れる点から、真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法が好ましく、装置の簡便さの点から、真空蒸着法が特に好ましい。

真空蒸着法において、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素の2種以上を蒸着する場合には、それらを1つの蒸着源としてもよく、別々の蒸着源として共蒸着してもよい。特に、アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素からなる1つの蒸着源を用いることが好ましい。たと

10

20

30

40

50

例えば、2種以上のアルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層を形成する場合は、2種以上のアルカリ金属原子を含む酸化ケイ素からなる1つの蒸着源を用いることが好ましい。

【0119】

真空蒸着法における蒸着源等のドライコーティング法に使用するアルカリ金属原子含有酸化ケイ素としては、アルカリ金属原子の含有量がSiに対して200ppm以上のアルカリ金属原子含有酸化ケイ素であることが好ましい。アルカリ金属原子の含有量は、Siに対して1,000ppm以上がより好ましく、10,000ppm以上が特に好ましい。アルカリ金属原子の含有量が下限値以上であれば、形成された酸化ケイ素層と撥水撥油層との間の接着性に優れ、その結果、撥水撥油層の耐摩擦性に優れる。なお、アルカリ金属原子の含有量の上限は、Siに対して200,000ppmが好ましく、100,000ppmが特に好ましい。

10

アルカリ金属原子含有酸化ケイ素の製造方法としては、二酸化ケイ素をアルカリ金属源含有水溶液に添加して攪拌し、水を除去する方法が挙げられる。二酸化ケイ素としては、シリカゲル等の多孔質二酸化ケイ素が好ましい。アルカリ金属源含有水溶液としては、アルカリ金属水酸物水溶液、アルカリ金属炭酸塩水溶液等が挙げられる。また、上記(a1)の酸化ケイ素層形成用のコーティング液から、アルカリ金属原子含有酸化ケイ素を製造することもできる。

また、ケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属ケイ酸塩から製造された、アルカリ金属原子を含む多孔質シリカゲル、該多孔質シリカゲルにさらにアルカリ金属源を含む水溶液を含浸し、乾燥や焼成を行って得られるアルカリ金属原子を含む多孔質シリカゲル、等をアルカリ金属原子含有酸化ケイ素として用いることもできる。アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素は市販品を使用してもよく、M.S.GEL（商品名：AGCエスアイテック社製）等の、ケイ酸ナトリウムから製造された多孔質球状シリカゲルが挙げられる。

20

【0120】

アルカリ金属原子含有酸化ケイ素の形状は問わず、その具体例としては、粉体、ビーズ、ペレット、カレットが挙げられる。蒸着源等として使用しやすい点からはビーズ、ペレットおよびカレットが好ましい。ペレットの製造方法は問わないが、たとえば粉体を圧粉成形してペレット状成形体にする方法が挙げられる。ペレット状成形体の大きさは特に限定されないが、小さいとコーティング時に飛び過ぎて好ましくない点から、たとえば直径1cm以上が好ましい。カレットの製造方法としては、カルシウムを添加してガラス化したものをカッターで切断する、粉碎する方法が挙げられる。

30

【0121】

(b)

アルカリ金属原子を含む酸化ケイ素層を形成した後、その露出面に、化合物(1)の加水分解縮合物からなる撥水撥油層を形成する。その方法としては、ドライコーティングまたはウェットコーティングが挙げられる。なお、酸化ケイ素層付き基材における酸化ケイ素層の露出面とは、撥水撥油層が形成される酸化ケイ素層表面をいう。

【0122】

(ドライコーティング)

ドライコーティング法の具体例としては、真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法が挙げられ、化合物(1)の分解を抑える点、および装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好ましい。

40

真空蒸着の際の温度は、20～300℃が好ましく、30～200℃が特に好ましい。

真空蒸着の際の圧力は、 1×10^{-1} Pa以下が好ましく、 1×10^{-2} Pa以下が特に好ましい。

【0123】

ドライコーティングにおいては、化合物(1)の1種を単独で用いてもよく、化合物(1)の2種以上の混合物として用いてもよく、化合物(1)と他の成分(ただし、溶媒を除く。)を含む組成物として用いてもよい。

【0124】

50

(ウェットコーティング)

ウェットコーティング法の具体例としては、スピンコート法、ワイプコート法、スプレーコート法、スキージコート法、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・プロジェクト法、グラビアコート法が挙げられる。

ウェットコーティングにおいては、撥水撥油層形成用コーティング液を用いる。

撥水撥油層形成用コーティング液は、化合物(1)と溶媒とを含む溶液または分散液である。

【0125】

溶媒としては、有機溶媒が好ましい。有機溶媒は、フッ素系有機溶媒であってもよく、非フッ素系有機溶媒であってもよく、両溶媒を含んでもよい。

フッ素系有機溶媒としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコール等が挙げられる。

非フッ素系有機溶媒としては、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が挙げられる。

【0126】

撥水撥油層形成用コーティング液は、化合物(1)および溶媒の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分、不純物(化合物(1)の製造工程で生成した副生成物等)を含んでもよい。

その他の成分としては、たとえば、加水分解性シリル基の加水分解と縮合反応を促進する酸触媒や塩基性触媒等の公知の添加剤が挙げられる。

【0127】

撥水撥油層形成用コーティング液の固形分濃度は、0.001~10質量%が好ましく、0.01~1質量%が特に好ましい。撥水撥油層形成用コーティング液の固形分濃度は、加熱前の撥水撥油層形成用コーティング液の質量と、120℃の対流式乾燥機にて4時間加熱した後の質量とから算出する値である。

【0128】

(後処理)

(b)においては、撥水撥油層の耐摩擦性を向上させるために、必要に応じて、化合物(1)と酸化ケイ素層との反応を促進するための操作を行ってもよい。該操作としては、加熱、加湿、光照射等が挙げられる。たとえば、水分を有する大気中で撥水撥油層が形成された酸化ケイ素層付き基材を加熱して、加水分解性シリル基のシラノール基への加水分解反応、シラノール基の縮合反応によるシロキサン結合の生成、酸化ケイ素層の表面のシラノール基、OM基と含フッ素化合物のシラノール基との縮合反応等の反応を促進できる。

表面処理後、撥水撥油層中の化合物であって他の化合物や酸化ケイ素層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、たとえば、撥水撥油層に溶媒をかけ流す方法、溶媒をしみ込ませた布でふき取る方法等が挙げられる。

【実施例】

【0129】

以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1-1~例1-12、例1-14~例1-25および例2-1~例2-9は実施例であり、例1-13および例2-10は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。

【0130】

[物性および評価]

(数平均分子量)

含フッ素化合物の数平均分子量は、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ によって、末端基を基準にしてオキシペルフルオロアルキレン基の数(平均値)を求めることによって算出した。末端基は、たとえば式(1)中のAまたは $\text{Si}(\text{R})_n\text{X}_{3-n}$ である。

10

20

30

40

50

【0131】

(酸化ケイ素層の厚さ)

酸化ケイ素層の厚さは、分光エリプソメータ（大塚電子社製FE-3000）で測定した。

【0132】

(TOF-SIMS)

酸化ケイ素層において、撥水撥油層と接する面からの深さが0.1~0.3nmの領域におけるナトリウム濃度の平均値は、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）装置を用い、以下の手順に従い求めた。

【0133】

(I) 初めに、ナトリウム濃度定量用の標準試料を準備した。評価対象である酸化ケイ素層と同じ組成である石英ガラス基板を用意し、この基板にナトリウムをイオン注入し、標準試料とした。イオン注入には、中電流イオン注入装置（アルバック社製IMX-3500RS）を用い、エネルギーを110keV、ナトリウム注入量を 6.0×10^{14} ions/cm²とした。

【0134】

(II) 次に、評価対象の酸化ケイ素層付き基材と(I)で作製した標準試料を同時にTOF-SIMS装置内へ搬送し、順番にイオンスパッタリングによるTOF-SIMS深さ方向分析を行い、スパッタ時間（横軸）と²³Na⁺および²⁸Si⁺の強度（縦軸）とのプロファイルを取得した。

次いで、得られたプロファイルの横軸のスパッタ時間を、標準試料の深さを用いて、深さに変換した。なお、標準試料の深さは、触針式表面形状測定器（アルバック社製Dektak150）を用いて測定した。

次いで、得られたプロファイルの縦軸の強度を、標準試料から求めたスパッタイオンのスパッタレート（0.0282nm/秒）および標準試料の深さ方向プロファイルから算出したRSF（ 2.8182×10^{20} 。相対感度因子ともいいRelative Sensitivity Factorの略。）を用いて、ナトリウム濃度に変換し、酸化ケイ素層のナトリウム濃度の深さ方向プロファイルを得た。

今回使用したTOF-SIMSの分析条件は以下の通りである。

TOF-SIMS装置：ION-TOF GmbH社製TOF.SIMS5、

一次イオン種：Bi⁺、

一次イオン加速電圧：25keV、

一次イオン電流値：1pA (at 10kHz)、

一次イオンラスターサイズ：100×100μm²、

一次イオンバンチング：あり、

サイクルタイム：100μs、

ピクセル数：128×128pixels、

スパッタイオン種：C₆₀⁺⁺、

スパッタの加速電圧：10keV、

スパッタの電流値：1nA (at 10kHz)、

スパッタイオンのラスターサイズ：400×400μm²、

1回あたりのスパッタ時間：1.634秒、

真空度： 5.0×10^{-6} mbar（測定室内への酸素フローを実施）、

Na二次イオン質量数：23、

Si二次イオン質量数：28、

中和銃：あり。

【0135】

(III) 最後に、(II)で得た酸化ケイ素層のナトリウム濃度の深さ方向プロファイルより、酸化ケイ素層において、撥水撥油層と接する面からの深さが0.1nm以上0.3nm以下の領域におけるナトリウム濃度の平均値を算出した。なお、ナトリウム濃度の

10

20

30

40

50

深さ方向プロファイルにて、0.1 nm以上0.3 nm以下の領域内にプロットされた点数は4点であった。ナトリウム濃度の平均値は、この4点の平均値として求めた。上述の条件で測定を行うと、撥水撥油層と接する面からの深さが0.1 nm以上0.3 nm以下の領域にプロットが4点存在しうる。

【0136】

イオンスパッタリングによるTOF-SIMS深さ方向分析の前には、酸化ケイ素層が露出していることが望ましい。すなわち、酸化ケイ素層の表面に撥水撥油層が存在する場合や表面汚染が明らかに進行している場合は、これらを除去することが好ましい。除去方法としては、酸素プラズマ灰化处理、紫外線(UV)オゾン処理等が挙げられる。これらは、撥水撥油層の厚さや表面汚染の度合いによっては、両方実施した方がよい。

本実施例においては、酸素プラズマ灰化处理を実施した後、UVオゾン処理を行った。酸素プラズマ灰化处理では、低温灰化装置(ヤナコ分析工業社製LTA-102型)を用いた。処理条件は、高周波出力:50W、酸素流量:50mL/分、処理時間:60分間であった。UVオゾン処理では、紫外線照射装置(センエンジニアリング社製PL30-200)を用い、紫外線照射装置電源としてUB2001D-20を用いた。処理条件は、紫外線波長:254nm、処理時間:10分間であった。

本実施例は酸化ケイ素層付き基材においてイオンスパッタリングによるTOF-SIMS深さ方向分析を行ったため不要であるが、撥水撥油層付き物品においてイオンスパッタリングによるTOF-SIMS深さ方向分析を行う場合は、X線光電子分光法を用いて、フッ素のピークをモニターすることにより、除去されていることを確かめることが好ましい。

なお、ナトリウム以外のアルカリ金属の濃度も、上記ナトリウム濃度の測定と同様に測定した。

【0137】

(水接触角)

撥水撥油層の表面に置いた、約2μLの蒸留水の接触角を、接触角測定装置(協和界面科学社製DM-701)を用いて20℃で測定した。撥水撥油層の表面における異なる5箇所測定を行い、その平均値を算出して、初期接触角とした。接触角の算出には2θ法を用いた。判定基準を以下に示す。

- ◎(優) : 初期接触角が115度以上である。
- (良) : 初期接触角が105度以上115度未満である。
- △(可) : 初期接触角が100度以上105度未満である。
- ×(不可) : 初期接触角が100度未満である。

【0138】

(耐摩擦性(フェルト摩耗))

撥水撥油層について、フェルト摩耗試験機を用い、フェルト(寸法:10mm×10mm×50mm)を荷重:9.8N、速度:80rpmで往復させた。撥水撥油層の水接触角が100度以上を維持できる最大の往復回数、および、80度以上を維持できる最大の往復回数をそれぞれ測定して、以下の基準にしたがって耐摩擦性を判定した。

<水接触角100度を維持できるフェルトの往復回数>

- ◎(優) : 往復回数が15,000回以上である。
- (良) : 往復回数が10,000回以上15,000回未満である。
- △(可) : 往復回数が5,000回以上10,000回未満である。
- ×(不可) : 往復回数が5,000回未満である。

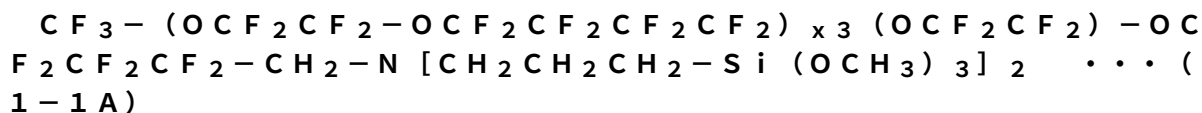
<水接触角80度を維持できるフェルトの往復回数>

- ◎(優) : 往復回数が25,000回以上である。
- (良) : 往復回数が15,000回以上25,000回未満である。
- △(可) : 往復回数が8,000回以上15,000回未満である。
- ×(不可) : 往復回数が8,000回未満である。

【0139】

[合成例 1]

国際公開第 2017/038832 号の例 3 に記載の方法にしたがい、化合物 (1-1 A) を得た。

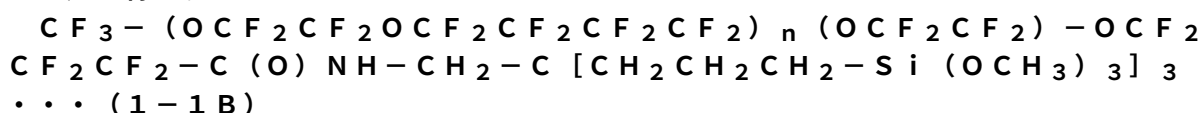


単位数 $\times 3$ の平均値: 13、化合物 (1-1 A) の Mn: 5,020、化合物 (1-1 A) において上記式 (1) の (OX)_m に相当する部分の Mn: 4,600

[0140]

[合成例 2]

国際公開第 2017/038830 号の例 11 に記載の方法にしたがい、化合物 (1-1 B) を得た。

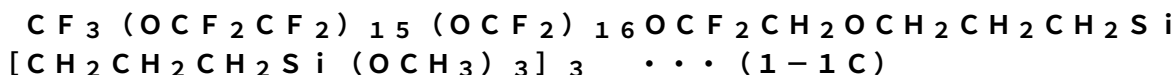


単位数 n の平均値: 13、化合物 (1-1 B) の Mn: 5,400、化合物 (1-1 B) において上記式 (1) の (OX)_m に相当する部分の Mn: 4,600

[0141]

[合成例 3]

特許第 5761305 号の合成例 15 に記載の方法にしたがい、化合物 (1-1 C) を得た。



化合物 (1-1 C) の Mn: 3,600、化合物 (1-1 C) において上記式 (1) の (OX)_m に相当する部分の Mn: 2,900

[0142]

[合成例 4]

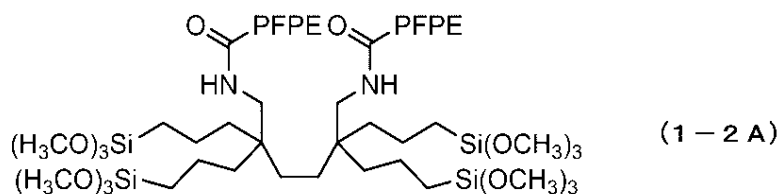
国際公開第 2017/187775 号の例 16 にしたがって、化合物 (1-2 A) を得た。

なお、式 (1-2 A) における「PFPE」で表される基は、 $\text{CF}_3 (\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2) \times 3 \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 -$ である。なお、式中、単位数 $\times 3$ の平均値は 13 である。

化合物 (1-2 A) の Mn: 10,100、化合物 (1-2 A) において上記式 (1) の (OX)_m に相当する部分の Mn: 9,200

[0143]

[化 30]



[0144]

[合成例 5]

化合物 (1-2 B) を以下の手順にて合成した。

[0145]

窒素置換した反応器内に、窒素置換ボックス中で秤量した NaH の 21.8 g を脱水した THF (テトラヒドロフラン) 100 g に投入し、氷浴中で攪拌し、脱水した THF のマロノニトリルを溶解させた 50 質量% マロノニトリル溶液の 40 g を添加した後、臭化アリルの 80.6 g を加え、氷浴中で 4 時間攪拌した。希塩酸水溶液を加え反応停止後、水および飽和食塩水で洗浄し、有機相を回収した。回収した溶液をエバポレータで濃縮し

10

20

30

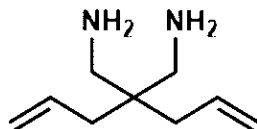
40

50

窒素置換した容量300mLのナスフラスコ内に、 LiAlH_4 の31.1g、脱水したTHFの100gを加え、氷浴で0℃になるまで攪拌した。化合物(X5-1)の40gをゆっくりと滴下した。薄層クロマトグラフィにて化合物(X5-1)の消失を確認後、反応粗液に $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ をゆっくり加えてクエンチした後、セライトでろ過して、水および飽和食塩水にて洗浄した。回収した有機層を減圧留去して、カラムクロマトグラフィにて精製し、化合物(X5-2)の32.5gを得た。

C=CC(C#N)(C#N)CC=C

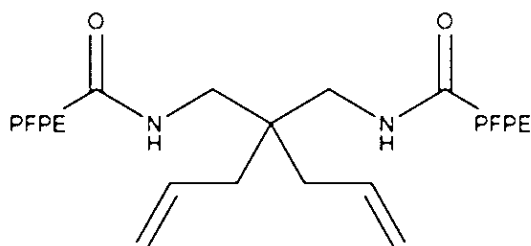
(X5-1)



(X5-2)

50 mL のナスフラスコに、化合物 (X5-2) の 0.4 g および $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3)$ の 27 g を加え、12 時間攪拌した。NMR から、化合物 (X5-2) がすべて化合物 (X5-3) に変換していることを確認した。また、副生物であるメタノールが生成していた。得られた溶液を AE-3000 の 9.0 g で希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィで精製し、化合物 (X5-3) の 16.3 g を得た。

【化 3 2】

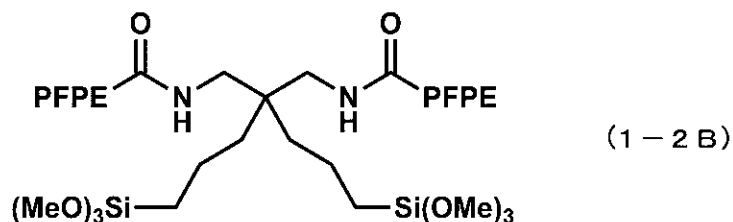


(X5-3)

100 mLのPFA製ナスフラスコに、化合物(X5-3)の5.0 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量:2%)の0.5 g、HSi(OCH₃)₃の0.3 g、ジメチルスルホキシドの0.02 gおよび1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(東京化成工業社製)の5.0 gを入れ、40℃で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、孔径0.2 μmのメンブランフィルタでろ過し、化合物(X5-3)の2つアリル基がヒドロシリル化された化合物(1-2B)を得た。ヒドロシリル化の転化率は100%であり、化合物(X5-3)は残存していなかった。

なお、下式中、PFPEは、 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ である。

【化 3 3】



【0148】

化合物 (1-2B) の Mn : 9,800、化合物 (1-2B) において上記式 (1) の (OX)_m に相当する部分の Mn : 9,200

10

【0149】

【合成例 6】

下記化合物 (1-3A) と下記化合物 (1-1D) を含む混合物 (M1) を以下の手順にて合成した。

【0150】

(合成例 6-1)

国際公開第 2013-121984 号の実施例の例 1-1 に記載の方法にしたがって化合物 (X6-1) を得た。



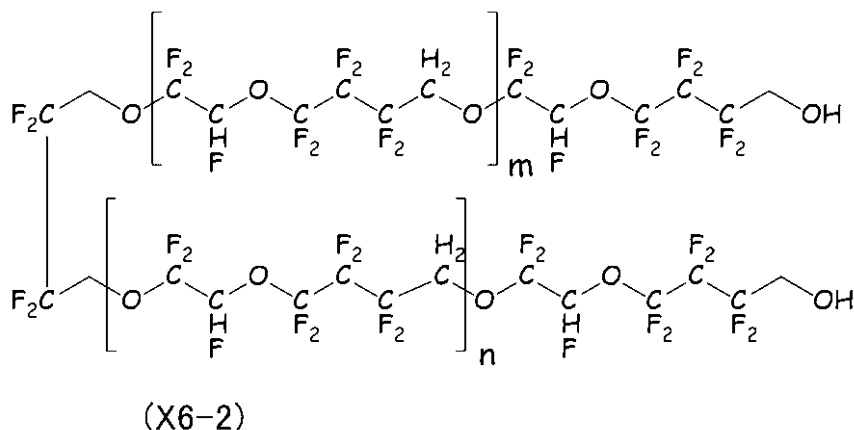
20

【0151】

(合成例 6-2)

200 mL のナスフラスコに、HO-CH₂CF₂CF₂CH₂-OH の 16.2 g、炭酸カリウムの 13.8 g を入れ、120℃ で攪拌し、化合物 (X6-1) の 278 g を加えて 120℃ で 2 時間攪拌した。25℃ に戻し、AC-2000 (製品名、AGC 社製、C₆F₁₃H) および塩酸をそれぞれ 50 g 入れ、分液し、有機相を濃縮した。得られた反応粗液をカラムクロマトグラフィにて精製し、化合物 (X6-2) の 117.7 g を得た。

【化 3 4】



30

【0152】

化合物 (X6-2) の NMR スペクトル；

¹H-NMR (300.4 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：テトラメチルシラン (TMS)) δ (ppm) : 6.0 (12H)、4.6 (20H)、4.2 (4H)、4.1 (4H)。

¹⁹F-NMR (282.7 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃) δ (ppm) : -85 (24F)、-90 (24F)、-120 (20F)、-122 (4F)、-123 (4F)、-126 (24F)、-144 (12F)

単位数 m+n の平均値 : 10。

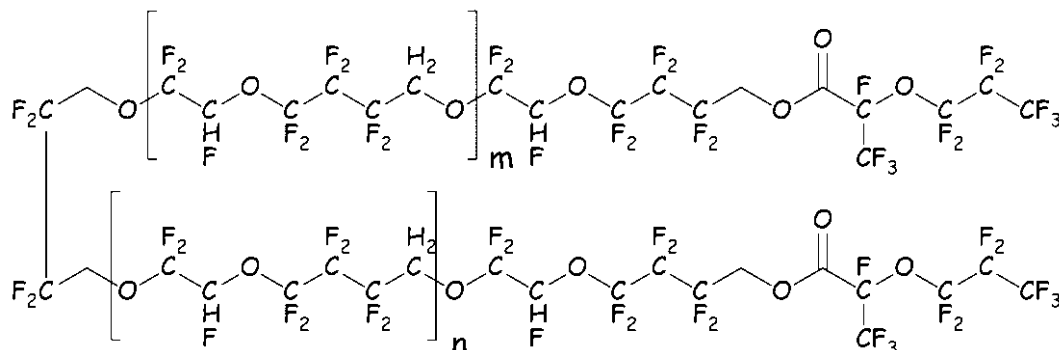
50

【0153】

(合成例6-3)

還流冷却器を接続した50mLのナスフラスコに、合成例6-2で得た化合物(X6-2)の20g、フッ化ナトリウムの粉末2.4g、AC-2000の20g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の18.8gを加えた。窒素雰囲気下、50℃で24時間攪拌した。室温に冷却した後、加圧ろ過機でフッ化ナトリウム粉末を除去した後、過剰の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ とAC-2000を減圧留去し、化合物(X6-3)の24gを得た。

【化35】



(X6-3)

【0154】

化合物(X6-3)のNMRスペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：テトラメチルシラン(TMS)) δ (ppm) : 6.0 (12H)、5.0 (4H)、4.6 (20H)、4.2 (4H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -79 (4F)、-81 (6F)、-82 (6F)、-85 (24F)、-90 (24F)、-119 (4F)、-120 (20F)、-122 (4F)、-126 (24F)、-129 (4F)、-131 (2F)、-144 (12F)。

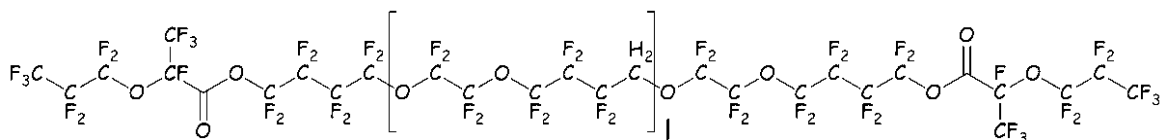
単位数 $m+n$ の平均値：10。

【0155】

(合成例6-4)

500mLのニッケル製反応器に、 $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (以下、「CFE-419」と記す。)の250mLを入れ、窒素ガスをバブリングした。酸素ガス濃度が十分に下がった後、窒素ガスで希釈された20体積%のフッ素ガスを1時間バブリングした。合成例6-3で得た化合物(X6-3)のCFE-419溶液(濃度：10質量%、化合物(X6-3)：24g)を6時間かけて投入した。フッ素ガスの導入速度(mol/時間)と化合物(X6-3)中の水素原子の導入速度(mol/時間)との比は2：1になるように制御した。化合物(X6-3)の投入が終わった後、ベンゼンのCFE-419溶液(濃度：0.1質量%、ベンゼン：0.1g)を断続的に投入した。ベンゼンの投入が終わった後、フッ素ガスを1時間バブリングし、最後に窒素ガスで反応器内を十分に置換した。溶媒を留去し、化合物(X6-4)の25.3gを得た。

【化36】



(X6-4)

【 0 1 5 6 】

化合物 (X 6-4) の NMR スペクトル ;

¹⁹F-NMR (282.7 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃) δ (ppm) : -79 (4F)、-81 (6F)、-82 (6F)、-83 (48F)、-87 (44F)、-124 (48F)、-129 (4F)、-131 (2F)。

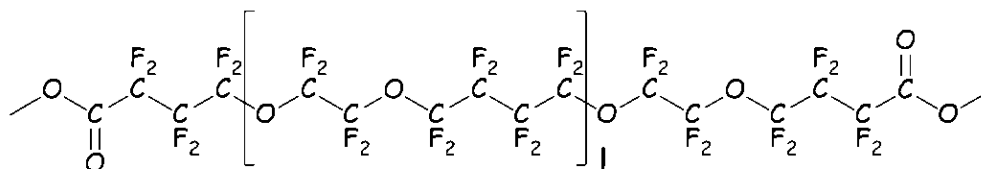
単位数 1 の平均値：10。

【 0 1 5 7 】

(合成例 6-5)

50 mL のナスフラスコに、合成例 6-4 で得た化合物 (X 6-4) の 25.3 g、フッ化ナトリウムの 2.2 g、AC-2000 の 25 mL を入れ、氷浴中で攪拌した。メタノールの 1.7 g を入れ、25℃で 1 時間攪拌した。ろ過した後、ろ液をカラムクロマトグラフィにて精製した。化合物 (X 6-5) の 15 g を得た。

【化 3 7】



(X6-5)

【 0 1 5 8 】

化合物 (X 6-5) の NMR スペクトル ;

¹H-NMR (300.4 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：テトラメチルシラン (TMS)) δ (ppm) : 4.2 (6H)。

¹⁹F-NMR (282.7 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃) δ (ppm) : -83 (44F)、-87 (44F)、-119 (4F)、-124 (44F)。

単位数しの平均値：11。

【 0 1 5 9 】

(合成例 6-6)

50 mL のナスフラスコに、合成例 6-5 で得た化合物 (X 6-5) の 15 g、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ の 3.2 g、AC-2000 の 15 mL を入れ、 0°C で 24 時間攪拌した。反応粗液をカラムクロマトグラフィにて精製し、目的物が含まれる留分 3 種にわけた。そのうち化合物 (X 6-6) は合わせて 11.2 g を得た。3 種のそれぞれの留分を (C 4-6 a)、(C 4-6 b)、(C 4-6 c) とした。

留分(C4-6a)～(C4-6c)には、化合物(X6-6)および化合物(X6-7)が含まれていた。そして、各留分を用いて¹⁹F-NMRによって、比(CF₃/CF₂)を求めた。なお、比におけるCF₃は、化合物(X6-7)の一方の末端にある-CF₃基(式中の点線枠内の-CF₃基)のモル数を意味し、¹⁹F-NMRでは-85～-87 ppmに観測される。また、比におけるCF₂は、化合物(X6-7)の一方の末端近傍にある-CF₂-基(式中の点線枠内の-CF₂-基)と、化合物(X6-6)の両末端の近傍にある-CF₂-基(式中の点線枠内の-CF₂-基)と、の合計モル数を意味し、¹⁹F-NMRでは-120 ppmに観測される。

留分 (C 4 - 6 a) における $CF_3 / CF_2 = 0.11$ 留分 (C 4 - 6 b) における $CF_3 / CF_2 = 0.06$ 留分 (C 4-6 c) における $CF_3 / CF_2 = 0.05$

【 0 1 6 0 】

【 0 1 6 1 】

10

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -83 (44F)、-87 (44F)、-120 (4F)、-124 (44F)。

【0162】

Fc1ccc(cc1)C(F)(F)F

20

(合成例 6-7)

30

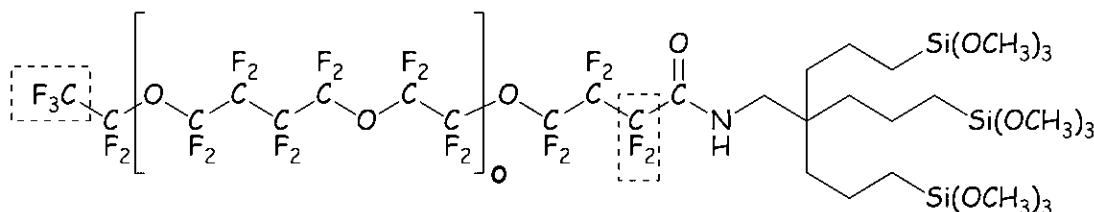
混合物 (M1) を用いて、 ^{19}F -NMR によって合成例 6-6 と同様の手法で比 (CF_3/CF_2) を求めた。式中の点線枠内の基は、 ^{19}F -NMR の測定対象とした基である

9

【 0 1 6 4 】

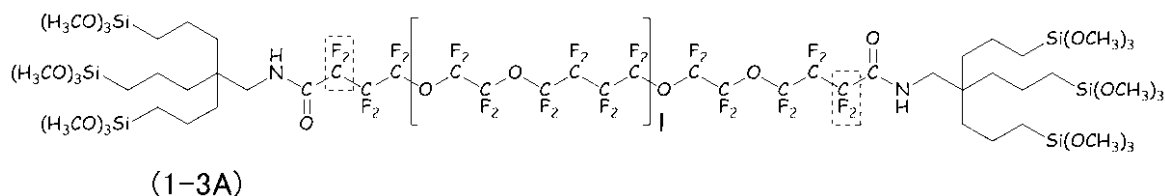
【化 4 0】

40



【 0 1 6 5 】

【化 4 1】



【0 1 6 6】

化合物 (1-3 A) の NMR スペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：テトラメチルシラン (TMS)) δ (ppm)：3.6 (54H)、3.4 (4H)、1.3 (24H)、0.9 (12H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-83 (44F)、-87 (44F)、-120 (4F)、-124 (44F)。

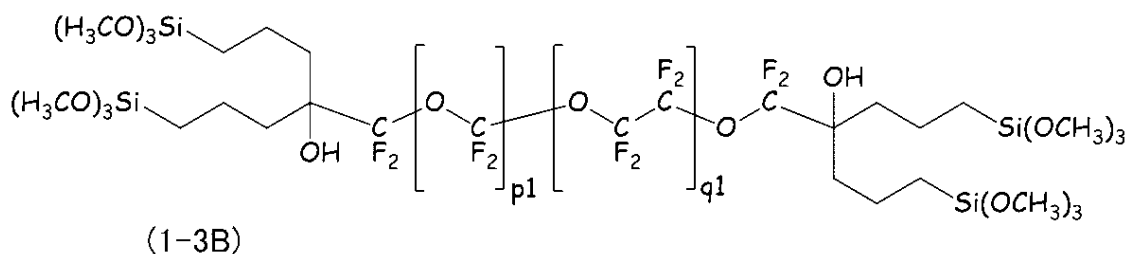
単位数 $m+n$ の平均値：10、化合物 (1-3 A) の M_n ：5,200、化合物 (1-3 A) において上記式 (1) の (OX) $_m$ に相当する部分の M_n ：4,100

【0 1 6 7】

【合成例 7】

特開 2015-199906 号公報の実施例 4 にしたがって、化合物 (1-3 B) を得た。

【化 4 2】



【0 1 6 8】

上記式 (1-3 B) において、 $p1 : q1 = 47 : 53$ 、 $p1 + q1 = 100$ である。

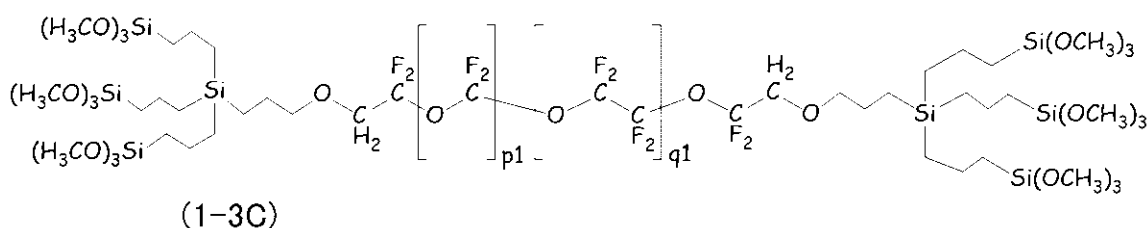
化合物 (1-3 B) の M_n ：4,800、化合物 (1-3 B) において上記式 (1) の (OX) $_m$ に相当する部分の M_n ：4,090

【0 1 6 9】

【合成例 8】

特開 2015-037541 号公報の段落 0048 に記載の化合物を化合物 (1-3 C) として用いた。

【化 4 3】



【0 1 7 0】

上記式 (1-3 C) において、 $p1 / q1 = 1.0$ 、 $p1 + q1 = 95$ である。

化合物 (1-3 C) の M_n ：5,390、化合物 (1-3 C) において上記式 (1) の (OX) $_m$ に相当する部分の M_n ：4,360

【0 1 7 1】

【合成例 9】

10

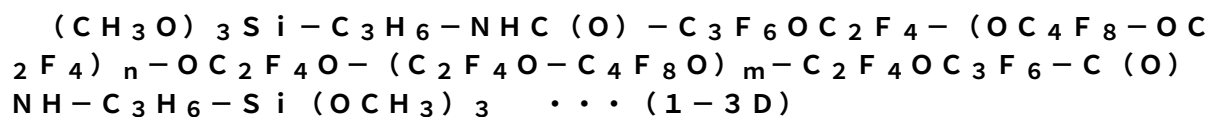
20

30

40

50

上記「合成例 6-5」にしたがって得られた化合物 (X 6-5) の 10 g をカラムクロマトグラフィにて精製した。精製物を NMR 分析し、 CF_3 由来のピークが検出されないことを確認した。100 mL 丸底コフラスコ内に、化合物 (X 6-5) の 5 g、3-アミノプロピルトリメトキシシランを 0.61 g 入れ室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、未反応物ならびに副生物を減圧留去し、化合物 (1-3 D) を得た。

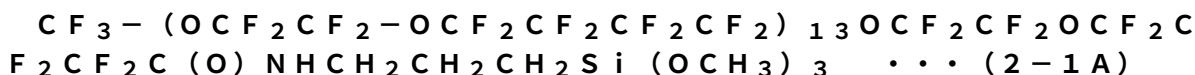


化合物 (1-3 D) の M_n : 5, 390、化合物 (1-3 D) において上記式 (1) の $(\text{OX})_m$ に相当する部分の M_n : 5, 000

【0172】

【合成例 10】

国際公開第 2017-038832 号の例 10 にしたがって、化合物 (2-1 A) を得た。



化合物 (2-1 A) の M_n : 4, 870、化合物 (2-1 A) において上記式 (1) の $(\text{OX})_m$ に相当する部分の M_n : 4, 600

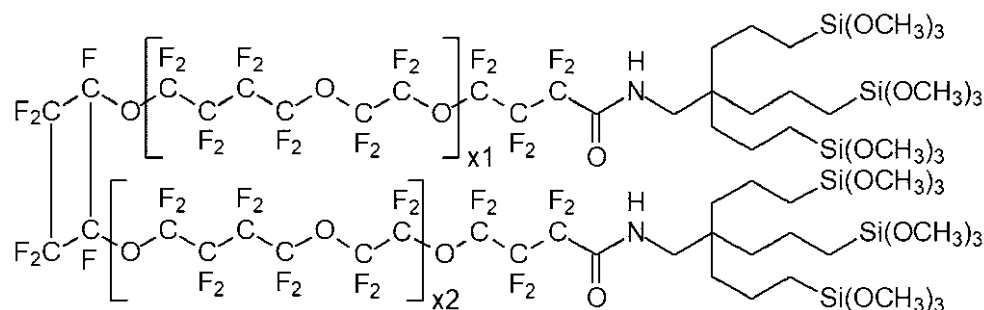
【0173】

【合成例 11】

国際公開第 2020-162371 号の例 1 にしたがって、化合物 (1-3 E) を得た。

$x_1 + x_2$ の平均値: 10。

【化 44】



(1-3E)

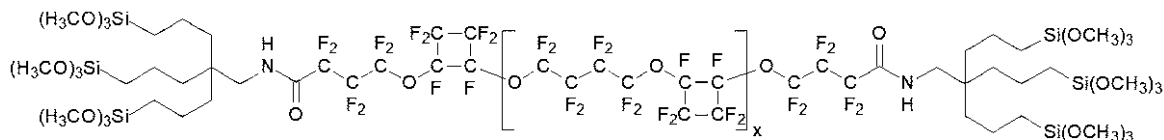
【0174】

【合成例 11】

国際公開第 2020-162371 号の例 4 にしたがって、化合物 (1-3 F) を得た。

$x_1 + x_2$ の平均値: 10。

【化 45】



(1-3F)

【0175】

【合成例 12】

国際公開第 2020-166488 号の例 1 (混合物 (CB-1 a)) にしたがって、混合物 (M 2) を得た。

【0176】

【合成例 13】

10

20

30

40

50

国際公開第2020-166488号の例3（混合物（CC-1a））にしたがい、混合物（M3）を得た。

〔合成例14〕

- 1-1Aと1A-2とを質量比5：5で混合し、混合物（M4）を得た。
- 1-1Aと1-3Fとを質量比5：5で混合し、混合物（M5）を得た。
- 1-1Bと1-3Eとを質量比7：3で混合し、混合物（M6）を得た。
- 1-1Bと1-3Eとを質量比5：5で混合し、混合物（M7）を得た。
- 1-1Bと1-3Eとを質量比3：7で混合し、混合物（M8）を得た。
- 1-1Bと1-3Eとを質量比1：9で混合し、混合物（M9）を得た。

【0177】

〔例1-1〕

5質量%のケイ酸ナトリウム水溶液（昭和化学社製3号ケイ酸ナトリウム溶液）の20gに、陽イオン交換樹脂（三菱化学社製SK1B）の12gを加え、10分間攪拌した。ろ過で陽イオン交換樹脂を除去し、ケイ酸水溶液を得た。イソプロピルアルコールの4.75gにケイ酸水溶液の0.25gを加え、酸化ケイ素層形成用コーティング液1（固形分濃度（SiO₂換算）：0.25質量%）を得た。

酸化ケイ素層形成用コーティング液1について下記測定を行った結果、Siに対してナトリウムを300ppm、リチウムを0ppm、カリウムを0ppm、ルビジウムを0ppm、セシウムを0ppm有する酸化ケイ素粉末が得られることを確認した。

（測定方法）

酸化ケイ素層形成用コーティング液1を150℃で乾燥し、有機溶媒と水とを除去して、酸化ケイ素粉末を得た。酸化ケイ素粉末に含まれるSiに対するナトリウム、リチウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムの含有量をICP発光分光分析（日立ハイテクサイエンス社製SPS5520）で測定した。

【0178】

ガラス基材（AGC社製Dragontrail（登録商標））の一方の表面を、高周波電源（春日電機社製CG102A）を用いて80V、3.5Aの条件下でコロナ放電処理した。

ガラス基材のコロナ放電処理した面に酸化ケイ素層形成用コーティング液1を、スピンコート法によって回転数：3,000rpm、回転時間：20秒間の条件にて塗布し、ウェット膜を形成した。ウェット膜を、焼成温度：550℃、焼成時間：30分間の条件にて焼成し、厚さ約10nmの酸化ケイ素層を有する酸化ケイ素層付きガラス基材を製造した。

TOF-SIMSによって、得られた酸化ケイ素層について撥水撥油層と接する面からの深さが0.1～0.3nmの領域におけるナトリウム濃度の平均値を求めた。結果を表1-1に示す。

【0179】

真空蒸着装置（アルバック機工社製VTR-350M）内のモリブデン製ボートに蒸着源として化合物（1-1A）の0.5gを配置した。真空蒸着装置内に上記酸化ケイ素層付きガラス基材を配置し、真空蒸着装置内を 5×10^{-3} Pa以下の圧力になるまで排気した。上記ボートを300℃になるまで加熱し、酸化ケイ素層に化合物（1-1A）を真空蒸着させ、厚さ10nmの蒸着膜を形成した。

蒸着膜が形成されたガラス基材を、温度：25℃、湿度：40%の条件で一晩放置し、厚さ10nmの撥水撥油層を形成した。

撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表1-1に示す。

【0180】

〔例1-2〕

M.S.GEL-D-100-60A（商品名、AGCエスアイテック社製。平均粒子径50～300μmの球状多孔質シリカゲル。以下、「MSゲル」という。）を静水圧プ

10

20

30

40

50

レス（１８０ＭＰaで１分間）で成形し、成形体を得た。

なお、MSゲルについてSiに対するナトリウムの含有量をICP発光分光分析（日立ハイテクサイエンス社製SPS5520）で測定したところ、23ppmであった。また、リチウムの含有量は0ppm、カリウムの含有量は0ppm、ルビジウムの含有量は0ppm、セシウムの含有量は0ppmであった。

【0181】

真空蒸着装置（アルバック機工社製VTR-350M）内のモリブデン製ボートに蒸着源として得られた成形体を配置した。真空蒸着装置内に例1-1と同様のコロナ放電処理が施されたガラス基材を配置し、真空蒸着装置内を 5×10^{-3} Pa以下の圧力になるまで排気した。上記ボートを1,000℃になるまで加熱し、ガラス基材のコロナ放電処理した面に酸化ケイ素を真空蒸着させ、厚さ10nmの酸化ケイ素層を有する酸化ケイ素層付きガラス基材を製造した。

TOF-SIMSによって、得られた酸化ケイ素層について撥水撥油層と接する面からの深さが0.1～0.3nmの領域におけるナトリウム濃度の平均値を求めた。結果を表1-1に示す。

【0182】

このようにして得られた酸化ケイ素層付きガラス基材を用いた以外は、例1-1の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例1-2の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表1-1に示す。

【0183】

〔例1-3〕

表1-1に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例1-1の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例1-3の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表1-1に示す。

【0184】

〔例1-4〕

酸化ケイ素層を形成する際の焼成温度を250℃に変更し、表1-1に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例1-1の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例1-4の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表1-1に示す。

【0185】

〔例1-5〕

表1-1に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例1-1の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例1-5の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表1-1に示す。

【0186】

〔例1-6〕

例1-2における酸化ケイ素層付きガラス基材の製造方法を参考して、深さ0.1nm～0.3nmの領域におけるナトリウム濃度の平均値が表1-1の値になるように、酸化ケイ素層の製造条件を調整して、例1-6の酸化ケイ素層付きガラス基材を得た。

表1-1に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例1-2の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例1-6の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表1-1に示す。

【0187】

〔例1-7～例1-10〕

例1-1における酸化ケイ素層付きガラス基材の製造方法を参考して、深さ0.1nm～0.3nmの領域におけるナトリウム濃度の平均値が表1-1の値になるように、酸化ケイ素層の製造条件を調整して、例1-7～例1-10の酸化ケイ素層付きガラス基材を得た。

表1-1に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例1-1の撥水撥油層の製造方法と

同様にして、例 1-7～例 1-10 の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表 1-1 に示す。

【0188】

〔例 1-11〕

例 1-2 における酸化ケイ素層付きガラス基材の製造方法を参考して、深さ 0.1～0.3 nm の領域におけるナトリウム濃度の平均値が表 1-1 の値になるように、酸化ケイ素層の製造条件を調整して、例 1-11 の酸化ケイ素層付きガラス基材を得た。

表 1-1 に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例 1-2 の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例 1-11 の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表 1-1 に示す。

10

【0189】

〔例 1-12～例 1-13〕

例 1-1 における酸化ケイ素層付きガラス基材の製造方法を参考して、深さ 0.1～0.3 nm の領域におけるナトリウム濃度の平均値が表 1-1 の値になるように、酸化ケイ素層の製造条件を調整して、例 1-12～例 1-13 の酸化ケイ素層付きガラス基材を得た。

表 1-1 に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例 1-1 の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例 1-12～例 1-13 の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表 1-1 に示す。

20

【0190】

〔例 1-14～例 1-25〕

例 1-1 における酸化ケイ素層付きガラス基材の製造方法を参考して、深さ 0.1 nm～0.3 nm の領域におけるナトリウム濃度の平均値が表 1-2 の値になるように、酸化ケイ素層の製造条件を調整して、例 1-14～例 1-25 の酸化ケイ素層付きガラス基材を得た。

表 1-2 に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例 1-1 の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例 1-14～例 1-25 の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表 1-2 に示す。

【0191】

30

40

50

【表 1 - 1】

	酸化ケイ素層	撥水撥油層			
	深さ0.1~0.3nmの領域の アルカリ金属濃度の 平均値 [atoms/cm ³]	含フッ素化合物 の種類	初期 接触角	耐摩擦性	
				水接触角 100度	水接触角 80度
例1-1	2.8x10 ²⁰	1-1A	◎	◎	○
例1-2	4.6x10 ¹⁹	1-1A	◎	◎	○
例1-3	2.9x10 ²⁰	1-1B	◎	◎	○
例1-4	2.1x10 ²⁰	1-1C	◎	◎	○
例1-5	2.7x10 ²⁰	1-2A	◎	○	◎
例1-6	5.0x10 ¹⁹	1-2A	◎	○	◎
例1-7	3.0x10 ²⁰	1-2B	◎	○	○
例1-8	2.9x10 ²⁰	M1 (1-3Aおよび1-1D)	○	○	◎
例1-9	2.4x10 ²⁰	1-3B	○	△	◎
例1-10	2.8x10 ²⁰	1-3C	○	△	◎
例1-11	5.1x10 ¹⁹	1-3C	○	△	◎
例1-12	2.8x10 ²⁰	1-3D	○	△	○
例1-13	3.1x10 ²⁰	2-1A	◎	×	×

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

	酸化ケイ素層 深さ0.1~0.3nmの領域の アルカリ金属濃度の 平均値 [atoms/cm ³]	撥水撥油層			
		含フッ素化合物 の種類	初期 接触角	耐摩擦性	
				水接触角 100度	水接触角 80度
例1-14	5.5×10 ¹⁹	1-3E	○	○	◎
例1-15	1.1×10 ²²	1-3E	○	○	◎
例1-16	9.0×10 ²¹	1-3F	○	○	◎
例1-17	2.2×10 ²³	1-3F	○	○	◎
例1-18	4.4×10 ²²	M2	○	○	◎
例1-19	8.2×10 ²¹	M3	○	△	◎
例 1-20	5.5×10 ²¹	M4	◎	○	◎
例 1-21	7.7×10 ²³	M5	◎	○	◎
例 1-22	7.1×10 ²³	M6	◎	◎	○
例 1-23	8.0×10 ²²	M7	◎	○	◎
例 1-24	8.5×10 ²²	M8	○	◎	◎
例 1-25	7.5×10 ²²	M9	○	○	◎

【0193】

【例 2 - 1】

例 1 - 1 における酸化ケイ素層付きガラス基材の製造方法を参考して、深さ 0.1 nm ~ 0.3 nm の領域におけるナトリウム濃度の平均値が表 2 の値になるように、酸化ケイ素層の製造条件を調整して、例 2 - 1 の酸化ケイ素層付きガラス基材を得た。

【0194】

乾燥した清浄なガラス基板に、化合物（1 - 1 A）と液状媒体としての AC - 6000 とを混合して、固形分濃度 0.1 % のコーティング液を調製した。スプレー塗布装置（ノードソン社製）を用い、コーティング液を塗布することによって、酸化ケイ素層の表面に塗布膜を形成した。塗布膜が形成された基材を、120℃で60分間焼成して、撥水撥油層を形成した。

撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0195】

【例 2 - 2】

酸化ケイ素層を形成する際の焼成温度を 250℃に変更した以外は、例 1 - 1 と同様に、例 2 - 2 の酸化ケイ素層付きガラス基材を得た。

表 2 に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例 2 - 1 の撥水撥油層の製造方法と同様

にして、例 2-2 の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0196】

【例 2-3～例 2-10】

例 1-1 における酸化ケイ素層付きガラス基材の製造方法を参考して、深さ 0.1 nm～0.3 nm の領域におけるナトリウム濃度の平均値が表 1-1 の値になるように、酸化ケイ素層の製造条件を調整して、例 2-3～例 2-10 の酸化ケイ素層付きガラス基材を得た。

表 2 に記載の含フッ素化合物を用いた以外は、例 2-1 の撥水撥油層の製造方法と同様にして、例 2-3～例 2-10 の撥水撥油層を形成した。撥水撥油層について、初期の水の接触角および耐摩擦性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0197】

【表 2】

	酸化ケイ素層	撥水撥油層			
	深さ0.1～0.3nmの領域の アルカリ金属濃度の 平均値 [atoms/cm ³]	含フッ素化合物 の種類	初期 接触角	耐摩擦性	
				水接触角 100度	水接触角 80度
例2-1	2.6x10 ²⁰	1-1A	◎	◎	○
例2-2	1.8x10 ²⁰	1-1B	◎	◎	○
例2-3	2.6x10 ²⁰	1-1C	◎	◎	○
例2-4	2.6x10 ²⁰	1-2A	◎	○	○
例2-5	3.0x10 ²⁰	1-2B	◎	○	○
例2-6	2.8x10 ²⁰	M1 (1-3Aおよび1-1D)	○	○	◎
例2-7	2.4x10 ²⁰	1-3B	○	△	◎
例2-8	2.4x10 ²⁰	1-3C	○	△	◎
例2-9	2.2x10 ²⁰	1-3D	○	△	△
例2-10	2.6x10 ²⁰	2-1A	◎	×	×

【0198】

表 1-1、表 1-2 および表 2 に示す通り、撥水撥油層と接する面からの深さが 0.1～0.3 nm の領域におけるアルカリ金属原子の濃度の平均値が、 $2.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上である酸化ケイ素層を有し、かつ、式 (1) で表される含フッ素化合物の加水分解縮合物からなる撥水撥油層を有する撥水撥油層付き物品を用いれば、撥水撥油層の耐摩擦性に優れることが確認できた（例 1-1～例 1-12 および例 2-1～例 2-9）。

【産業上の利用可能性】

【0199】

本発明の撥水撥油層付き物品は、撥水撥油性の付与が求められている各種の用途に用いることができる。たとえば、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、メガネ用等のレンズ、キッチン用防汚部材；電子機器、熱交換器、電池等の撥水防湿部材や防汚部材；トイレタリー用防汚部材；導通しながら撥液が必要な部材；熱交換機の撥水・防水・滑水用部材；振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦用部材等に用いることができる。より具体的な使用例としては、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、またはそれらの表面に反射防止膜処理を施したものの、携帯電話（たとえば、スマートフォン）、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン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の人の指また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（たとえば、表示部等に使用するガラスまたはフィルム、ならびに、表示部以外の外装部分に使用するガラスまたはフィルム）が挙げられる。上記以外にも、トイレ、風呂、洗面所、キッチン等の水周りの装飾建材；配線板用防水部材；熱交換機の撥水・防水・滑水用部材；太陽電池の撥水部材；プリント配線板の防水・撥水用部材；電子機器筐体や電子部品用の防水・撥水用部材；送電線の絶縁性向上用部材；各種フィルタの防水・撥水用部材；電波吸収材や吸音材の防水用部材；風呂、厨房機器、トイレタリー用の防汚部材；振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦用部材；機械部品、真空機器部品、ベアリング部品、自動車等の輸送機器用部品；工具等の表面保護用部材が挙げられる。

なお、2019年10月08日に出願された日本特許出願2019-185182号の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面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。

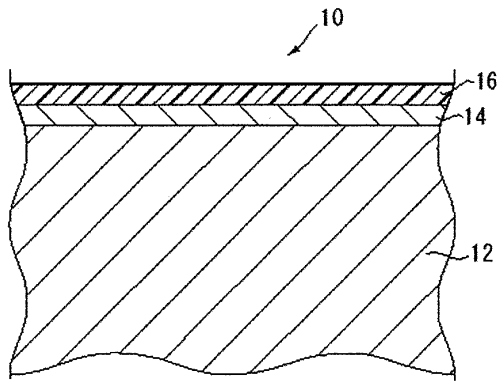
【符号の説明】

【0200】

- 10 撥水撥油層付き物品
- 12 基材
- 14 酸化ケイ素層
- 16 撥水撥油層

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C	17/42 (2006.01)	C 0 3 C	17/42	
C 0 3 C	17/30 (2006.01)	C 0 3 C	17/30	B
C 0 3 C	17/245 (2006.01)	C 0 3 C	17/245	A
C 0 3 C	17/25 (2006.01)	C 0 3 C	17/25	

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

(72)発明者 石関 健二

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

審査官 緒形 友美

(56)参考文献

国際公開第2018/235778 (WO, A1)

特開2016-145326 (JP, A)

国際公開第2014/126064 (WO, A1)

国際公開第2013/121984 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1/00- 43/00

C 0 9 K 3/18

C 0 8 G 65/00- 67/04

C 0 3 C 15/00- 23/00