

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月27日(27.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/135362 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 183/14 (2006.01) C09D 171/00 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043641

(22) 国際出願日: 2023年12月6日(06.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-205806 2022年12月22日(22.12.2022) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 聖矢 (MORI Seiya); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 島田 峻義 (SHIMADA Takanori); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (PATENT ATTORNEY CORPORATION EIMEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中

央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING COATING AGENT COMPOSITION, SURFACE TREATMENT AGENT, CURED COATING, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: 含フッ素コーティング剤組成物、表面処理剤、硬化被膜及び物品

(57) Abstract: This surface treatment agent contains a fluorine-containing coating agent composition which contains a fluoropolyether group-containing polymer represented by general formula (1) and/or a partial(hydrolysis) condensate thereof and (B) a polysilazane, and in which the mixture mass ratio of component (A) and component (B) is 0.1:99.9 to 95:5. From the surface treatment agent, a cured coating having excellent water-oil repellency and abrasion resistance can be formed. (1): $Rf[Q-CH(V)_2]_{\alpha}$ (in the formula, Rf represents a monovalent or divalent fluoropolyether group-containing polymer residue, Q represents a single bond or a divalent organic group, each V independently represents a monovalent group that has a polyvalent polysiloxane structure and has, at a terminal thereof, a hydrolysable silyl group and/or a hydroxyl group bound to a silicon atom, and α represents 1 or 2.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び/又はその部分(加水分解)縮合物と、(B)ポリシラザンとを含み、(A)成分と(B)成分との混合質量比が0.1:99.9~95:5である含フッ素コーティング剤組成物を含有する表面処理剤が、撥水撥油性、耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成することができる。 $Rf[Q-CH(V)_2]_{\alpha}$ (1) (式中、Rfは1価又は2価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基であり、Qは単結合又は2価の有機基であり、Vは独立に多価ポリシロキサン構造と末端にケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基とを有する1価の基であり、 α は1又は2である。)



WO 2024/135362 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

含フッ素コーティング剤組成物、表面処理剤、硬化被膜及び物品

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素コーティング剤組成物に関し、詳細には、撥水撥油性、耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成する含フッ素コーティング剤組成物、及び該組成物を含む表面処理剤、表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜、並びに該硬化被膜を表面に有する物品に関する。

背景技術

[0002] 一般に、フルオロポリエーテル基含有化合物は、その表面自由エネルギーが非常に小さいために、撥水撥油性、耐薬品性、潤滑性、離型性、防汚性などを有する。その性質を利用して、工業的には紙・繊維などの撥水撥油防汚剤、磁気記録媒体の滑剤、精密機器の防油剤、離型剤、化粧品、保護膜など、幅広く利用されている。しかし、その性質は同時に他の基材に対する非粘着性、非密着性であることを意味しており、基材表面に塗布することはできても、その被膜を密着させることは困難であった。

[0003] 一方、ガラスなどの基材表面と有機化合物とを結合させるものとして、シランカップリング剤が良く知られており、各種基材表面のコーティング剤として幅広く利用されている。シランカップリング剤は、1分子中に有機官能基と反応性シリル基（一般にはアルコキシシリル基等の加水分解性シリル基）を有する。加水分解性シリル基が、空気中の水分などによって自己縮合反応を起こして被膜を形成する。該被膜は、加水分解性シリル基がガラスなどの表面と化学的・物理的に結合することにより耐久性を有する強固な被膜となる。

[0004] そこで、フルオロポリエーテル基含有化合物に加水分解性シリル基を導入したフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シランを用いることによって、基材表面に密着し易く、かつ基材表面に、撥水撥油性、耐薬品性、潤滑性

、離型性、防汚性等を有する被膜を形成しうる組成物が開示されている（特許文献1～8：特開2003-238577号公報、特開平9-202648号公報、特開2000-308846号公報、特表2008-534696号公報、特表2008-537557号公報、特開2012-072272号公報、特開2012-157856号公報、特開2013-136833号公報）。

[0005] 一方で、これまでの表面処理剤のうち、ガラスやSiO₂表面に対して良好な撥水撥油性を示す表面処理剤は多くあったが、樹脂や金属などのガラス以外の表面に対して、密着性や撥水撥油性、耐摩耗性等の表面特性を十分に示すものがなかった。また、樹脂や金属表面に対して、撥水撥油層を設ける際に、表面処理剤を直接塗布することでは、性能が不十分であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2003-238577号公報
特許文献2：特開平9-202648号公報
特許文献3：特開2000-308846号公報
特許文献4：特表2008-534696号公報
特許文献5：特表2008-537557号公報
特許文献6：特開2012-072272号公報
特許文献7：特開2012-157856号公報
特許文献8：特開2013-136833号公報
特許文献9：国際公開第2019/065035号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、樹脂や金属などのガラス以外の表面に対して、撥水撥油性、耐薬品性、潤滑性、離型性、防汚性等を有する被膜を形成しうる組成物について開発を進めており、例えば、国際公開第2019/065035号（

特許文献9)には、フルオロオキシアルキレン基含有ポリマーで変性された水酸基もしくは加水分解性基含有有機ケイ素化合物と、パーヒドロポリシラザンとを特定の配合割合で混合して用いた含フッ素コーティング剤組成物が、樹脂や金属表面に対して優れた撥水撥油性を示す硬化被膜層を形成し得ることを提案している。

[0008] 特許文献9に記載の含フッ素コーティング剤組成物は、優れた機能を有する表面処理層を与えることができるが、実使用に伴う摩耗により消耗し、防汚性が低下してしまうため、実用上満足できる耐摩耗性を有するものではない。より高い耐久性を有する表面処理層が求められている。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、撥水撥油性、耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成することができる含フッ素コーティング剤組成物、及び該組成物を含む表面処理剤、表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜、並びに該硬化被膜を表面に有する物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記目的を解決すべく鋭意検討した結果、後述する一般式(1)で表される多価ポリシロキサン構造(3価以上のポリシロキサン構造)と末端にケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基とを有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー(特には後述する一般式(2)で表される多価ポリシロキサン構造(3価以上のポリシロキサン構造)と末端に水酸基含有シリル基及び/又は加水分解性シリル基とを有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー)及び/又はその部分(加水分解)縮合物と、ポリシラザンとを特定の配合割合で混合して用いた含フッ素コーティング剤組成物を含有する表面処理剤が、樹脂や金属表面上に耐摩耗性に優れた撥水撥油層を形成し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

[0011] したがって、本発明は、以下の含フッ素コーティング剤組成物及び該コーティング剤組成物を含有する表面処理剤、表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜、並びに該硬化被膜を表面に有する物品を提供する。

[1]

(A) 下記一般式 (1) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分 (加水分解) 縮合物と、(B) ポリシラザンとを含み、(A) 成分と (B) 成分との混合質量比が 0.1 : 99.9 ~ 95 : 5 である含フッ素コーティング剤組成物。

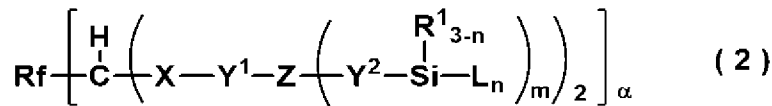


(式中、 R_f は 1 価又は 2 価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基であり、 Q は単結合又は 2 価の有機基であり、 V は独立に多価ポリシロキサン構造と末端にケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基とを有する 1 価の基であり、 α は 1 又は 2 である。)

[2]

(A) 成分が、下記一般式 (2)

[化1]



(式中、 R_f は 1 価又は 2 価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基であり、 X は独立に単結合又は 2 価のヘテロ原子であり、 Y^1 は独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基であり、 Z は独立に多価ポリシロキサン構造を有する ($m+1$) 価の連結基であり、 Y^2 は独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基であり、 R^1 は独立に炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はフェニル基であり、 L は独立に水酸基又は加水分解性基であり、 n は結合するケイ素原子毎に独立して 1 ~ 3 の整数であり、 m は独立に 2 ~ 9 の整数であり、 α は 1 又は 2 である。)

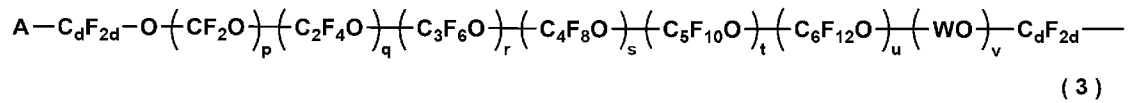
で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分 (加水分解) 縮合物である [1] に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[3]

前記式 (1) 又は (2) の α が 1 であり、 R_f が下記一般式 (3) で表さ

れる1価のフルオロポリエーテル基である〔1〕又は〔2〕に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[化2]

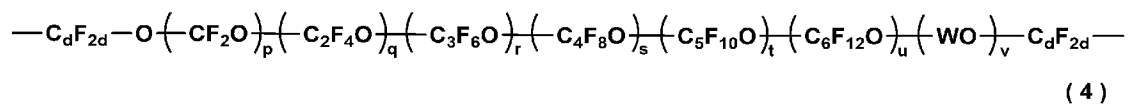


(式中、Aは水素原子、フッ素原子、又は非置換もしくはフッ素置換の炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、Wは1個以上の水素原子を含む炭素数1～6のフルオロアルキレン基である。dは単位毎に独立して1～3の整数であり、p、q、r、s、t、u、vはそれぞれ0～200の整数で、p、q、r、s、t、u、vの合計は3～200であり、これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、p、q、r、s、t、u、vが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[4]

前記式(1)又は(2)の α が2であり、Rfが下記一般式(4)で表される2価のフルオロポリエーテル基である〔1〕又は〔2〕に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[化3]



(式中、Wは1個以上の水素原子を含む炭素数1～6のフルオロアルキレン基であり、dは単位毎に独立して1～3の整数であり、p、q、r、s、t、u、vはそれぞれ0～200の整数で、p、q、r、s、t、u、vの合計は3～200であり、これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、p、q、r、s、t、u、vが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[5]

前記式(2)において、 $\alpha=1$ のとき、分子鎖の片末端に2個存在し、 α

= 2 のとき、分子鎖の両末端にそれぞれ 2 個ずつ（分子中に 4 個）存在する X のうち、各末端ごとに片方の X が酸素原子であり、かつ、他方の X が単結合である〔2〕～〔4〕のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物。

〔6〕

前記式（2）において、Y¹が独立に炭素数 2～10 のアルキレン基、又は炭素数 6～8 のアリーレン基を含む炭素数 2～10 のアルキレン基である〔2〕～〔5〕のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物。

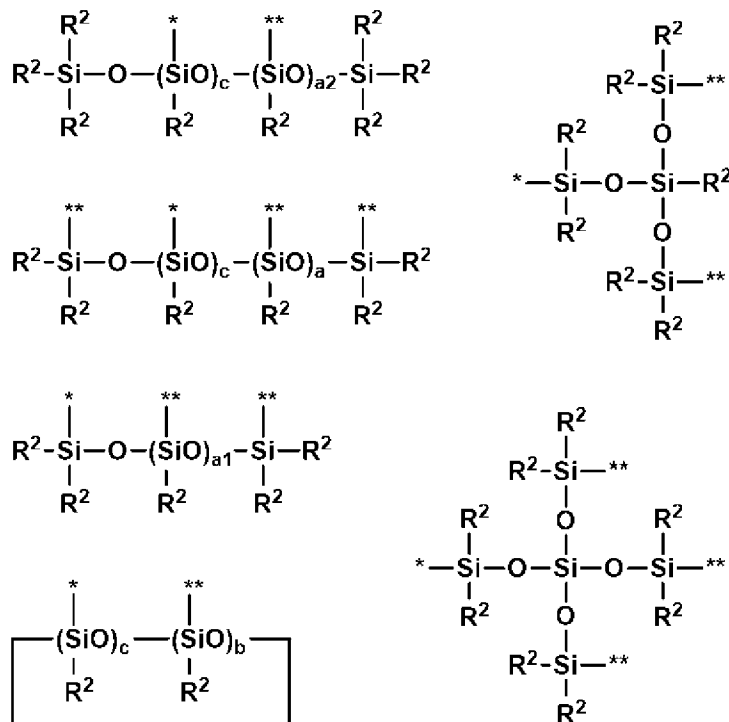
〔7〕

前記式（2）において、Z がケイ素原子数 3～10 個の直鎖状、分岐状又は環状の 3～10 価のオルガノポリシロキサン残基である〔2〕～〔6〕のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物。

〔8〕

前記式（2）において、Z が下記式のいずれかで表されるものである〔2〕～〔7〕のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[化4]



(式中、*は一般式(2)中のY¹と結合する結合手であり、**は一般式(2)中のY²と結合する結合手である。R²は独立に炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、aは0~6の整数であり、a₁は1~6の整数であり、a₂は2~7の整数であり、bは2~9の整数であり、cは1である。a、a₂、cが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[9]

前記式(2)において、Y²が独立に炭素数2~10のアルキレン基、又は炭素数6~8のアリーレン基を含む炭素数2~10のアルキレン基である〔2〕~〔8〕のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物。

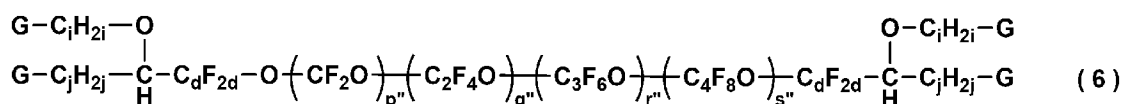
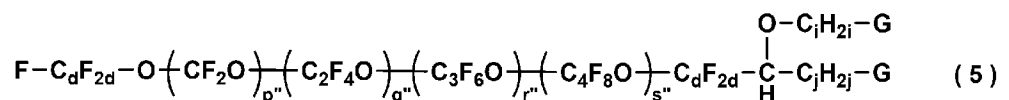
[10]

前記式(2)において、Lが独立に水酸基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数2~10のアルコシアルコキシ基、炭素数1~10のアシロキシ基、炭素数2~10のアルケニルオキシ基及びハロゲン基からなる群より選ばれる基である〔2〕~〔9〕のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[11]

式(2)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーが、下記一般式(5)及び(6)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーから選ばれる少なくとも1種である〔2〕~〔10〕のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物。

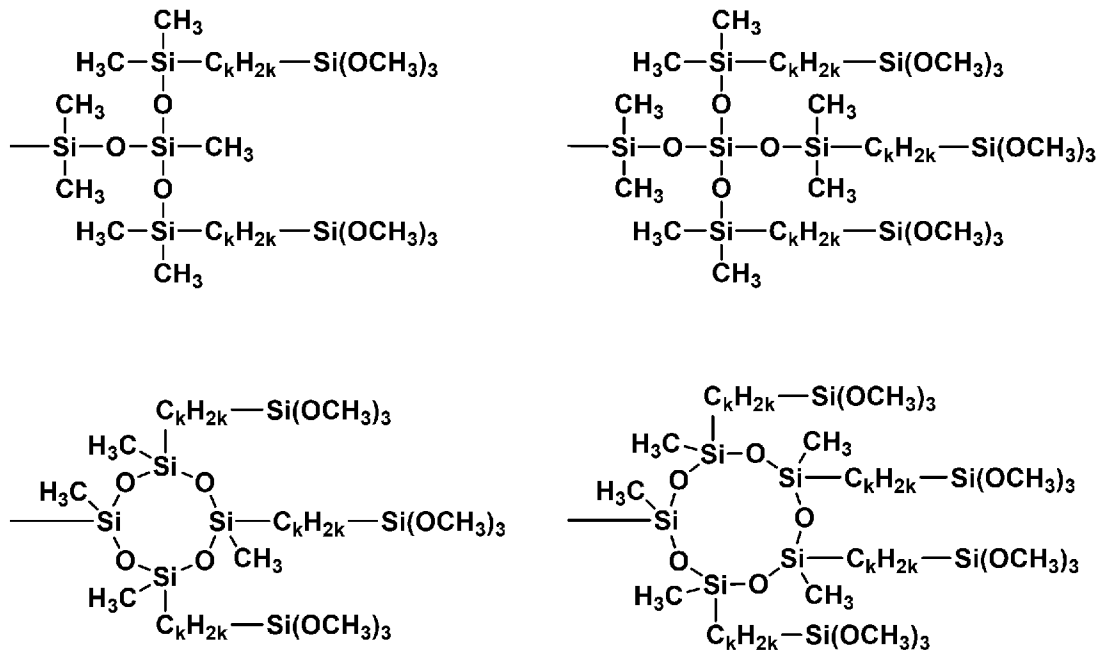
[化5]



[式中、dは単位毎に独立して1~3の整数であり、p''、q''、r''、s

” はそれぞれ0～200の整数で、各式におけるp”、q”、r”、s”の合計は3～200であり、また、p”、q”、r”、s”が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。i、jはそれぞれ単位毎に独立して2～10の整数である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。Gは独立に下記式のいずれかで表されるものである。

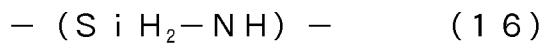
[化6]



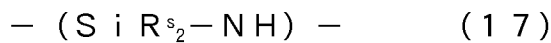
(式中、kは単位毎に独立して2～8の整数である。)

[12]

(B)成分が、下記一般式(16)



を基本単位とするパーヒドロポリシラザン、及び/又は下記一般式(17)



(式中、R^sは独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、又はビニル基であり、但し、R^sが全て水素原子である場合を除く。)

を基本単位とする有機ポリシラザンである[1]～[11]のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[13]

[1] ~ [12] のいずれかに記載の含フッ素コーティング剤組成物を含有する表面処理剤。

[14]

[13] に記載の表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜。

[15]

[14] に記載の表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜を表面に有する物品。

発明の効果

[0012] 本発明のフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分（加水分解）縮合物とポリシラザンとを特定の配合割合で含む含フッ素コーティング剤組成物を含有する表面処理剤は、樹脂や金属表面上に耐摩耗性に優れた撥水撥油層を形成し得るものであり、該表面処理剤にて表面処理された物品は、撥水撥油性、及び耐摩耗性、特に耐布摩耗性に優れる。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において「約（数値）」とは、四捨五入されて表される数値（概数）のことであり、その表示される数値の一番下の桁が「0」でない場合、更にその下の桁が四捨五入されてその表示される数値となる数値範囲までを含む。例えば、「約3当量」とは、2.5当量以上3.4当量以下のことをいい、「約0.02当量」とは0.015当量以上0.024当量以下のことをいう。また、その表示される数値の一番下の桁が「0」である場合、その一番下の桁が四捨五入されてその表示される数値となる数値範囲までを含む。例えば、「約80℃」とは、75℃以上84℃以下のことをいう。

また、本明細書において「部分（加水分解）縮合物」とは、部分縮合物又は部分加水分解縮合物のことであり、下記一般式（1）で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーの1種又は2種以上を部分的に縮合又は加水分解縮合して生成する、分子中に残存加水分解性基及び／又は残存水酸基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノシロキサンオリゴマーを

意味する。

[0014] 本発明の含フッ素コーティング剤組成物は、(A) 後述する一般式(1)で表される多価ポリシロキサン構造(3価以上のポリシロキサン構造)と末端にケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基とを有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び/又はその部分(加水分解)縮合物と、(B) ポリシラザンとを含み、(A)成分と(B)成分との混合質量比が0.1 : 99.9 ~ 95 : 5、好ましくは0.5 : 99.5 ~ 90 : 10であることを特徴とする。

[0015] これらの成分を上述した特定の配合割合で混合することで、基材密着性が向上し、撥水撥油性、及び耐摩耗性、特に耐布摩耗性に優れる硬化被膜を形成し得る表面処理剤を与えることができる。上記配合割合において、(A)成分が多すぎると基材への密着性に劣り、結果的に摩耗耐久性に優れた硬化被膜が得られず、(A)成分が少なすぎても、摩耗耐久性に優れた硬化被膜が得られない。

[0016] (A)成分

(A)成分は、下記一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び/又はその部分(加水分解)縮合物であり、該フルオロポリエーテル基含有ポリマーは、多価ポリシロキサン構造(3価以上のポリシロキサン構造)と末端にケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基とを有するものである。



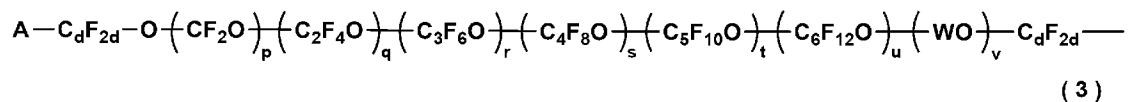
(式中、 R_f は1価又は2価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基であり、 Q は単結合又は2価の有機基であり、 V は独立に多価ポリシロキサン構造と末端にケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基とを有する1価の基であり、 α は1又は2である。)

[0017] (A)成分が上述した一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び/又はその部分(加水分解)縮合物である場合、表面が摩耗された場合も防汚性を喪失しづらいような耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成

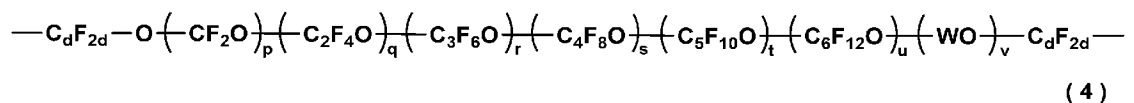
し得る表面処理剤が得られる。これは、(A)成分のフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分(加水分解)縮合物が複数の水酸基及び／又は加水分解性基を有することに起因してポリシラザンとの反応点が増加し強固に密着するために、表面が摩耗された場合も(A)成分由来のフルオロポリエーテル基含有ポリマーの喪失が抑制され、耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成できると推測できる。また、(A)成分のフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分(加水分解)縮合物が多価のポリシロキサンを含有することに起因してポリシラザンとの相溶性が向上し、(A)成分由来のフルオロポリエーテル基含有ポリマーが硬化被膜の最表面のみならず硬化被膜の全体にわたって存在し、仮に表面が摩耗され膜厚が減少した場合も(A)成分由来のフルオロポリエーテル基含有ポリマーが表面に存在し得ることから、防汚性が維持され耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成できると推測される。

[0018] 上記式(1)において、R fは1価又は2価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基であり、 α が1の場合(即ち、R fが1価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基の場合)は下記一般式(3)で表される1価のフルオロポリエーテル基であることが好ましく、 α が2の場合(即ち、R fが2価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基の場合)は下記一般式(4)で表される2価のフルオロポリエーテル基であることが好ましい。

[0019] [化7]



[化8]



(上記各式中、Aは水素原子、フッ素原子、又は非置換もしくはフッ素置換の炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、Wは1個以上の水素原子を含む炭素数1~6のフルオロアルキレン基である。dは単位毎に独立して1~

3の整数であり、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v はそれぞれ0～200の整数で、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v の合計は3～200であり、これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[0020] 上記式(3)において、 A は水素原子、フッ素原子、又は非置換もしくはフッ素置換の炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、好ましくは、水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～6のフルオロアルキル基であり、更に好ましくはフッ素原子、又は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である。

上記式(3)において、 A がフッ素原子、又は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である場合、硬化被膜が形成された後もフルオロポリエーテル基は高い分子運動性を有するため、特に撥液性、防汚性、耐摩耗性に優れた硬化被膜が得られる。

[0021] 上記式(3)、(4)において、 W は1個以上の水素原子を含む炭素数1～6のフルオロアルキレン基であり、例えば、 CF_2 単位、 C_2F_4 単位、 C_3F_6 単位、 C_4F_8 単位、 C_5F_{10} 単位、 C_6F_{12} 単位等の各パーフルオロアルキレン基において、フッ素原子の1個又は2個が水素原子で置換されたもの等が例示できる。

[0022] 上記式(3)、(4)において、 d は単位毎に独立して1～3の整数であり、好ましくは1又は2である。

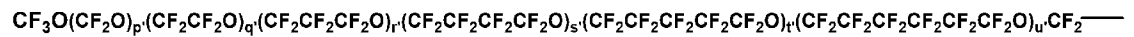
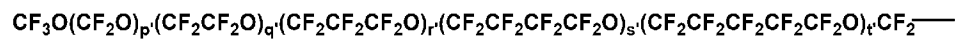
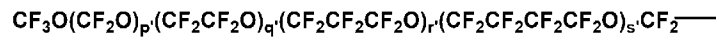
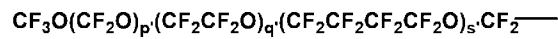
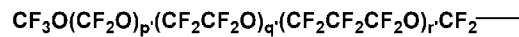
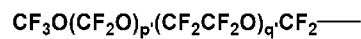
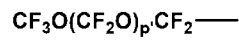
また、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v はそれぞれ0～200の整数、好ましくは、 p は0～100の整数、 q は0～100の整数、 r は0～100の整数、 s は0～100の整数、 t は0～100の整数、 u は0～100の整数、 v は0～100の整数であり、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v の合計は3～200、好ましくは10～100である。 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v の合計が上記上限値より小さければ得られる硬化被膜の密着性や硬化性が良好であり、上記下限値より大きければフルオロポリエーテル基の特徴を十分に発揮することができるので好ましい。

なお、 r 、 s 、 t 、 u 、 v がいずれも0である場合、 p 、 q はそれぞれ5～100の整数で、 p と q の合計は10～105、特に15～60であることが好ましい。

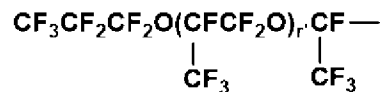
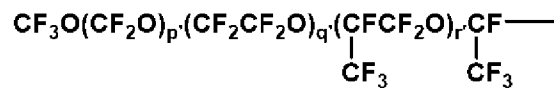
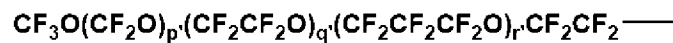
[0023] 上記式(3)、(4)において、各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。

[0024] Rfとして、具体的には、下記のを例示することができる。

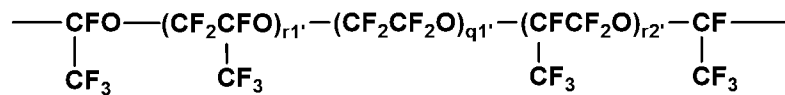
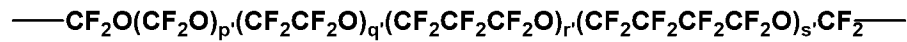
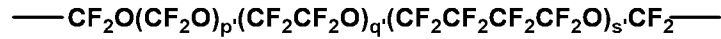
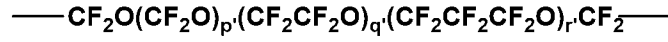
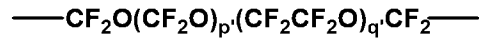
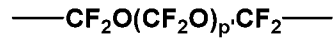
[化9]



[化10]



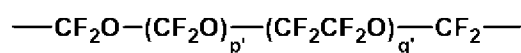
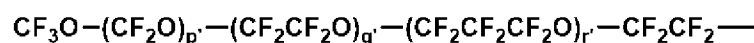
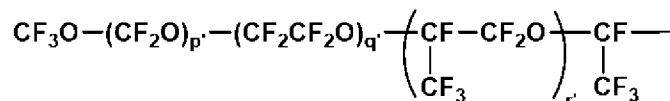
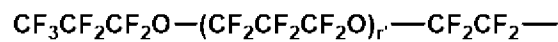
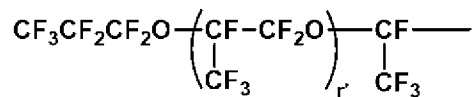
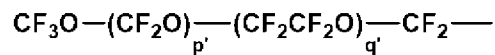
[化11]



(式中、 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' 、 $q1'$ 、 $r1'$ 、 $r2'$ はそれぞれ1以上の整数であり、各式における p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' 、 $q1'$ 、 $r1'$ 、 $r2'$ の合計は3～200である。また、 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[0025] Rfとしては、下記に示すものが好ましい。

[化12]

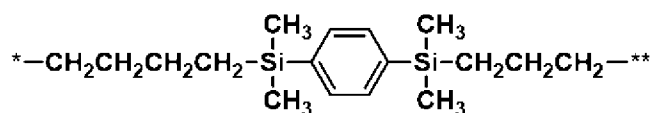
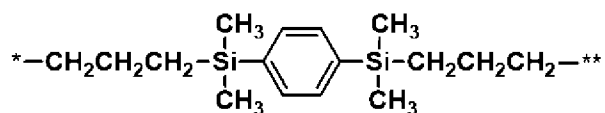
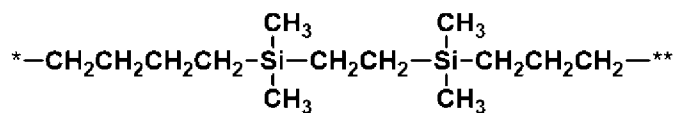
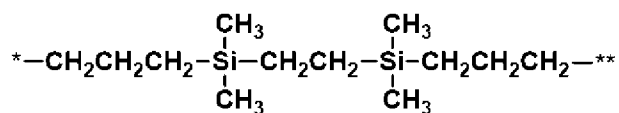
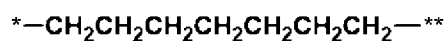
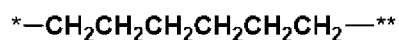
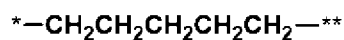
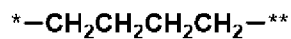
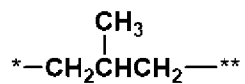
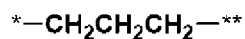
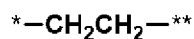
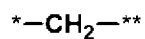


(式中、 p' 、 q' 、 r' 及び各式におけるこれらの合計は上記と同じであり、 p' 、 q' 、 r' が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

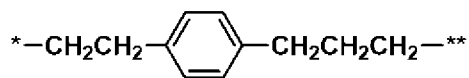
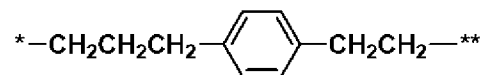
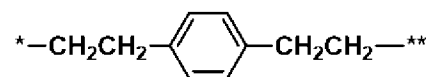
[0026] R f の分子量は、該当する構造部分の数平均分子量が、400～40,000、好ましくは2,000～25,000の範囲に含まれていればよく、その分子量分布（又は重合度分布）については特に限定されるものではない。なお、本発明において、分子量（又は重合度もしくは繰り返し単位の数）は、フッ素系溶剤を展開溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析によるポリスチレン換算の数平均分子量（又は数平均重合度）として求めることができるが、好適には、 $^1\text{H-NMR}$ 分析及び $^{19}\text{F-NMR}$ 分析に基づくフルオロポリエーテル基含有ポリマーの末端構造と主鎖構造との特性ピーク強度比率から算出される数平均分子量（又は数平均重合度）である（以下、同じ）。

[0027] 上記式（1）において、Qは、単結合又は2価の有機基であり、好ましくは、単結合、又は酸素原子、窒素原子及びケイ素原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、更に好ましくは単結合である。酸素原子、窒素原子及びケイ素原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基としては下記のもので例示できる。

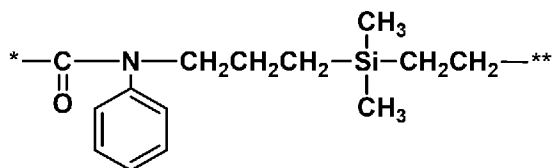
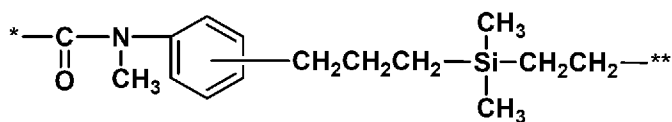
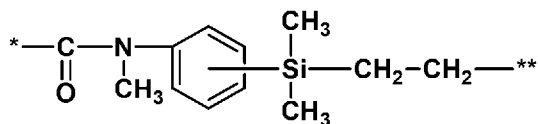
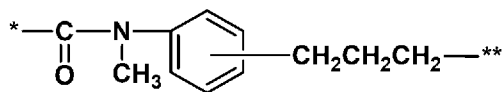
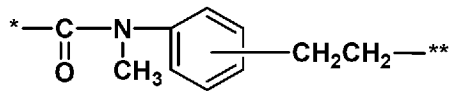
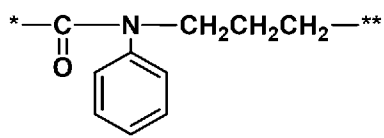
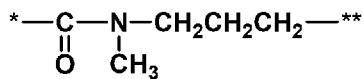
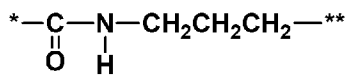
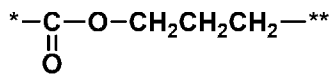
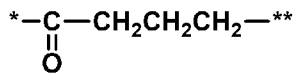
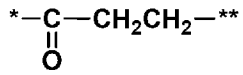
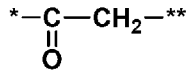
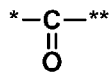
[化13]



[化14]



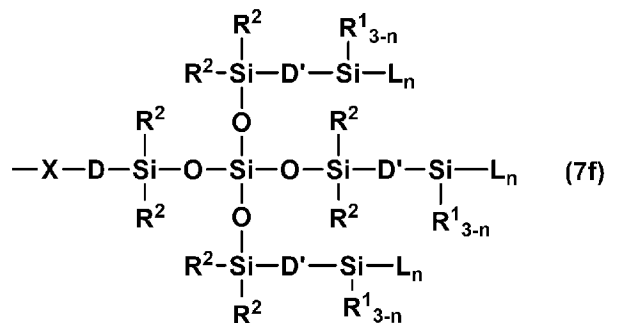
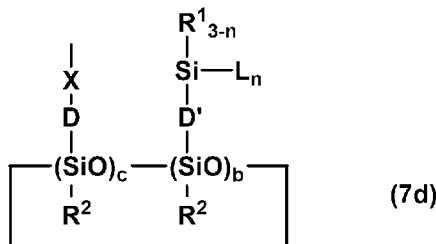
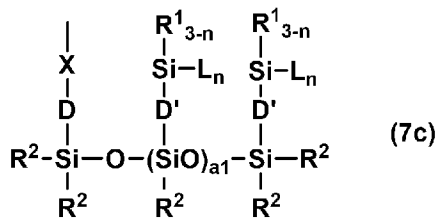
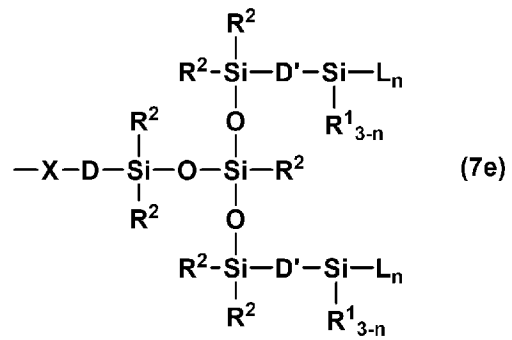
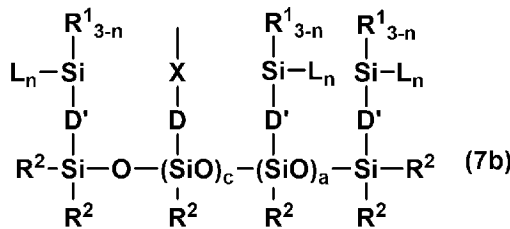
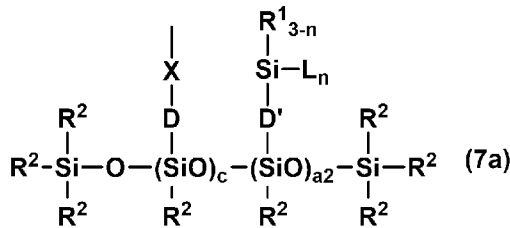
[化15]



(式中、*は上記式(1)中のR f と結合する結合手であり、**は上記式(1)中の炭素原子と結合する結合手である。)

[0028] 上記式(1)において、Vは、独立に多価ポリシロキサン構造と末端にケイ素原子に結合した水酸基(即ち、ヒドロキシシリル基、シラノール基又は水酸基含有シリル基)及び/又は加水分解性シリル基とを有する1価の基であり、好ましくは、末端にケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基を有し、これらの末端基とCH基とを連結する多価ポリシロキサン構造(即ち、3価以上、好ましくは3~10価のポリシロキサン構造)を有する連結基からなる1価の基であり、末端にケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基が複数個(具体的には2~9個、特に2~7個)導入された1価の有機基がより好ましく、このようなVとしては、例えば、下記一般式(7a)~(7f)で表される基が挙げられる。

[化16]



(式中、Xは独立に単結合又は2価のヘテロ原子であり、D及びD'はそれぞれ独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基であり、R¹は独立に炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基であり、R²は独立に炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、aは0~6の整数であり、a₁は1~6の整数であり、a₂は2~7の整数であり、bは2~9の整数であり、cは1である。a、a₂、cが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。Lは独立に水酸基又は加水分解性基であり、nは結合するケイ素原子毎に独立して1~3の整数である。)

[0029] 上記式(7a)~(7f)において、Xは単結合又は2価のヘテロ原子であり、2価のヘテロ原子としては酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは、式(1)において、分子鎖の各末端(即ち、 $\alpha=1$ の場合、分子鎖の片末端、 $\alpha=2$ の場合、分子鎖の両末端)にそれぞれ2個ずつ存在するVのうち、片方のV中のXが単結合で、他方のV中のXが2価のヘテロ原子、特に酸素原子であることが望ましい。

[0030] 上記式(7a)~(7f)において、D及びD'はそれぞれ独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでもよい炭素数1~20、より好ましくは炭素数2~10の2価の炭化水素基であり、2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、又はこれらの基の2種以上の組み合わせ(アルキレン・アリーレン基等)等が挙げられる。D及びD'としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、フェニレン基が好ましい。

[0031] 上記式(7a)~(7f)において、R¹は炭素数1~4のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、又はフェニル基であり、中でもメチル基が好適である。

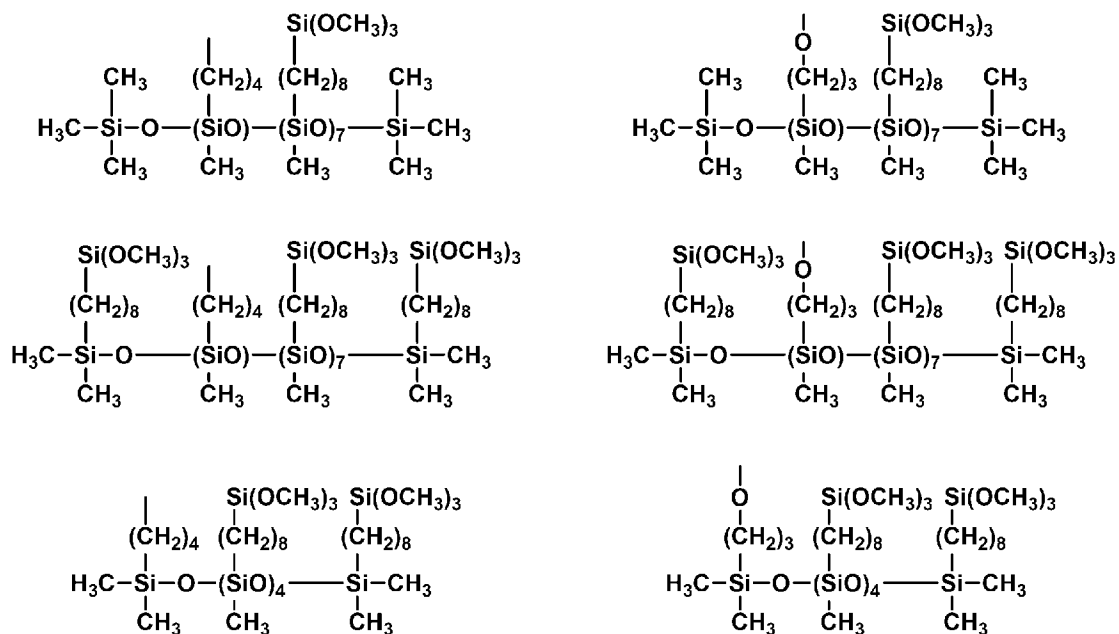
Lは互いに異なっていてよい水酸基又は加水分解性基である。このようなLとしては、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～10のアルコキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基などの炭素数2～10のアルコキシアルコキシ基、アセトキシ基などの炭素数1～10のアシロキシ基、イソプロペノキシ基などの炭素数2～10のアルケニルオキシ基、クロル基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基などが挙げられる。中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロペノキシ基、クロル基が好適である。

[0032] 上記式(7a)～(7f)において、 R^2 は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～20のアルキル基、フェニル基等の炭素数6～10のアリール基であり、 R^2 は同一でも異なってもよく、中でもメチル基が好適である。

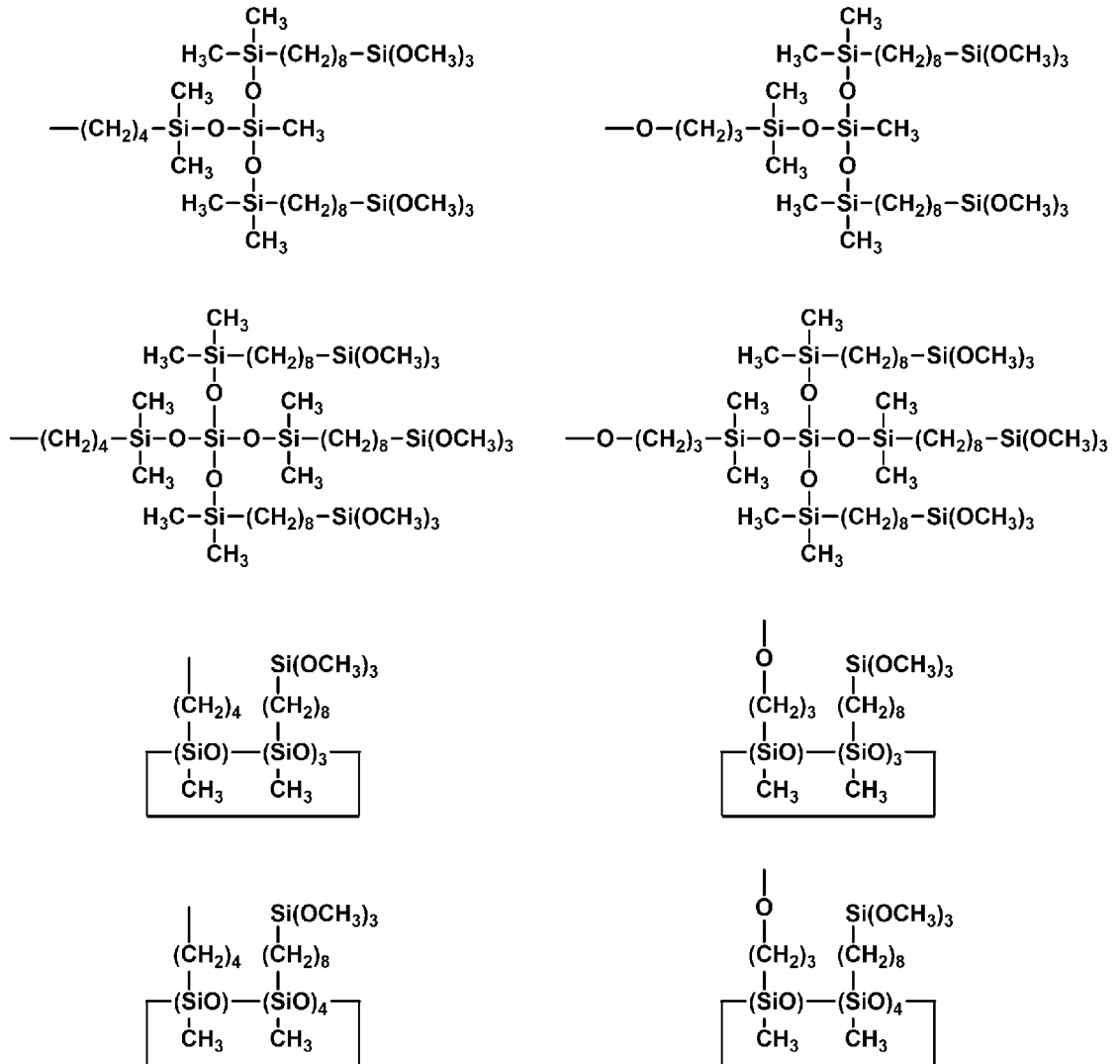
[0033] 上記式(7a)～(7f)において、nは結合するケイ素原子毎に独立して1～3の整数、好ましくは2又は3であり、反応性、基材に対する密着性の観点から3がより好ましい。aは0～6、好ましくは2～6の整数であり、 a_1 は1～6、好ましくは2～6の整数であり、 a_2 は2～7、好ましくは3～7の整数であり、bは2～9、好ましくは3～5の整数である。

[0034] このようなVとして、具体的には、下記に示すものが例示できる。

[化17]



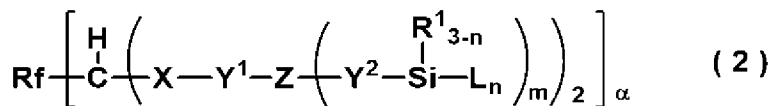
[化18]



[0035] 上記式（1）において、 α は1又は2であり、好ましくは1である。

[0036] （A）成分のフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、更に好ましくは下記一般式（2）で表されるものである。

[化19]



（式中、 Rf 、 X 、 R^1 、 L 、 n 、 α は上記と同じであり、 Y^1 は独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、 Z は独立に多価

ポリシロキサン構造を有する ($m+1$) 価の連結基であり、 Y^2 は独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基であり、 m は独立に2~9の整数である。)

[0037] 上記式(2)において、 R^f 、 α は上述した式(1)の R^f 、 α と同じであり、上記と同様のものが例示できる。また、 R^1 、 L 、 n は上述した式(7a)~(7f)の R^1 、 L 、 n と同じであり、上記と同様のものが例示できる。

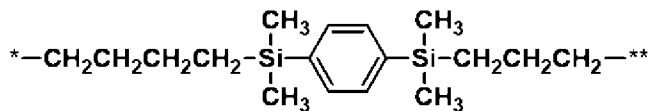
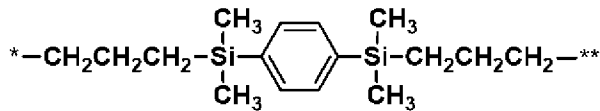
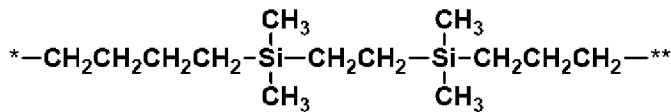
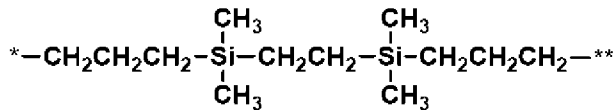
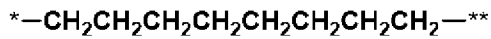
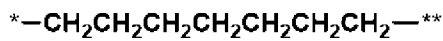
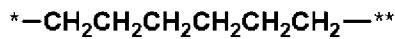
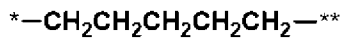
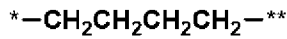
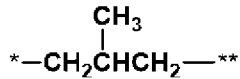
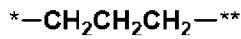
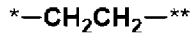
上記式(2)において、 X は上述した式(7a)~(7f)の X と同じであり、好ましくは、分子鎖の各末端(即ち、 $\alpha=1$ の場合、分子鎖の片末端、 $\alpha=2$ の場合、分子鎖の両末端)にそれぞれ2個ずつ存在する X のうち、片方の X が酸素原子であり、かつ、他方の X が単結合であることが望ましい。

[0038] 上記式(2)において、 Y^1 は、独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基である。 Y^1 として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10のアルキレン基、フェニレン基等の炭素数6~20のアリーレン基、これらの基の2種以上の組み合わせ(例えば、炭素数6~8のアリーレン基を含む炭素数2~10のアルキレン基(炭素数8~18のアルキレン・アリーレン基)等)や、これらの基にアミド結合(例えば、非置換アミド結合、 N -メチル置換アミド結合、 N -フェニル置換アミド結合)、ウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、ジオルガノシリレン基(例えば、ジメチルシリレン基等のジアルキルシリレン基)、シルアリーレン結合(例えば、シルフェニレン結合)及びシルアルキレン結合(例えば、シルエチレン結合)から選ばれる1種又は2種以上の結合を連結又は介在させたものが例示でき、好まし

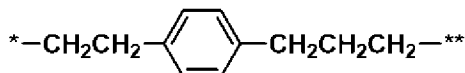
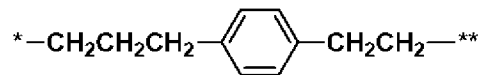
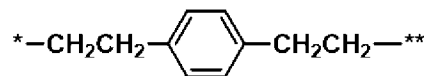
くは炭素数2～10のアルキレン基、炭素数6～8のアリーレン基を含む炭素数2～10のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数3～6の直鎖アルキレン基である。

[0039] Y¹の具体例としては、例えば、下記の基が挙げられる。

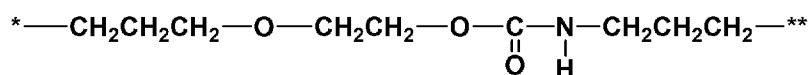
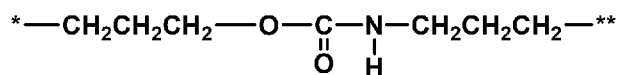
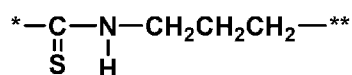
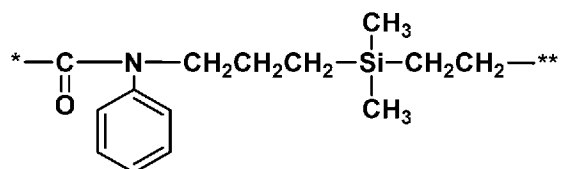
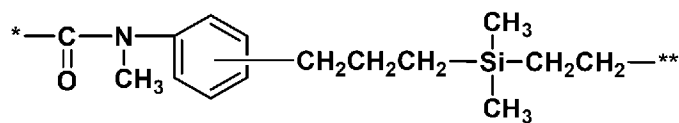
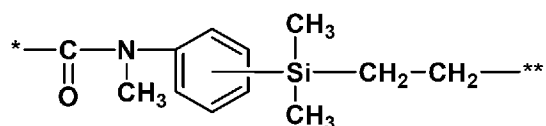
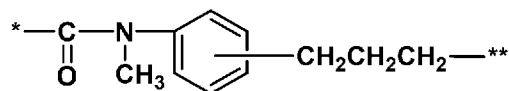
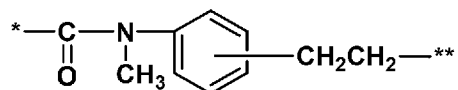
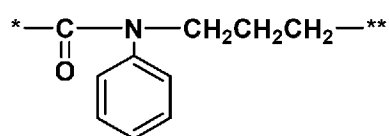
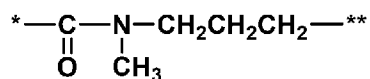
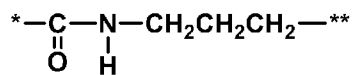
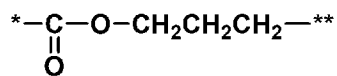
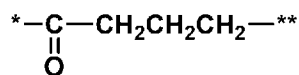
[化20]



[化21]



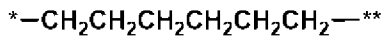
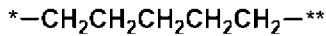
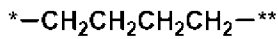
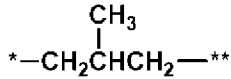
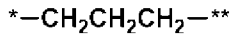
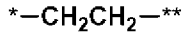
[化22]



(式中、*は上記式(2)中のXと結合する結合手であり、**は上記式(2)中のZと結合する結合手である。)

[0040] Y¹としては、下記に示すものがより好ましい。

[化23]

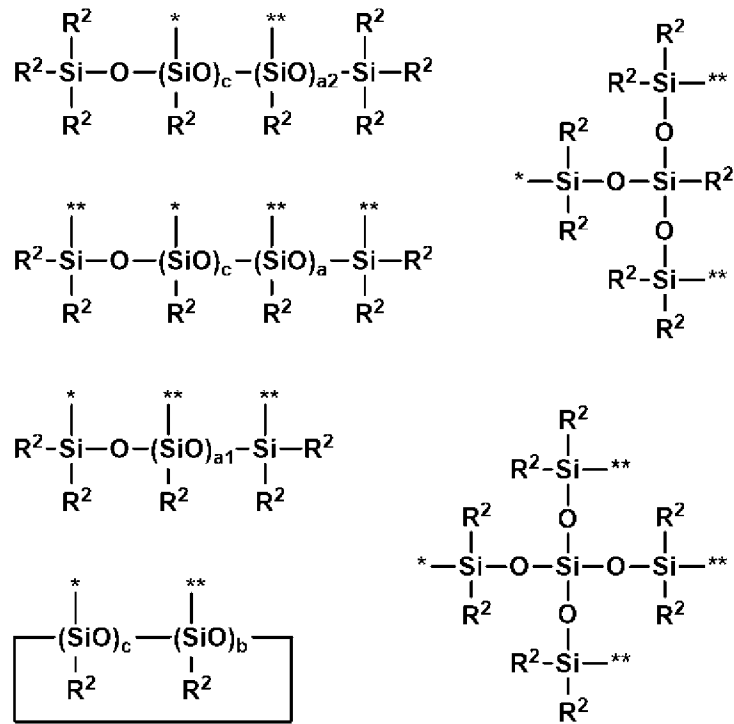


(式中、*は式(2)中のXと結合する結合手であり、**は式(2)中のZと結合する結合手である。)

[0041] 前記式(2)において、Zは、独立に多価ポリシロキサン構造(即ち、3価以上、好ましくは3~10価のポリシロキサン構造)を有する(m+1)価、即ち、3~10価の連結基であり、好ましくは、ケイ素原子数3~10個の直鎖状、分岐状又は環状の3~10価のオルガノポリシロキサン残基である。

[0042] Zの具体例としては、例えば、下記の基が挙げられる。

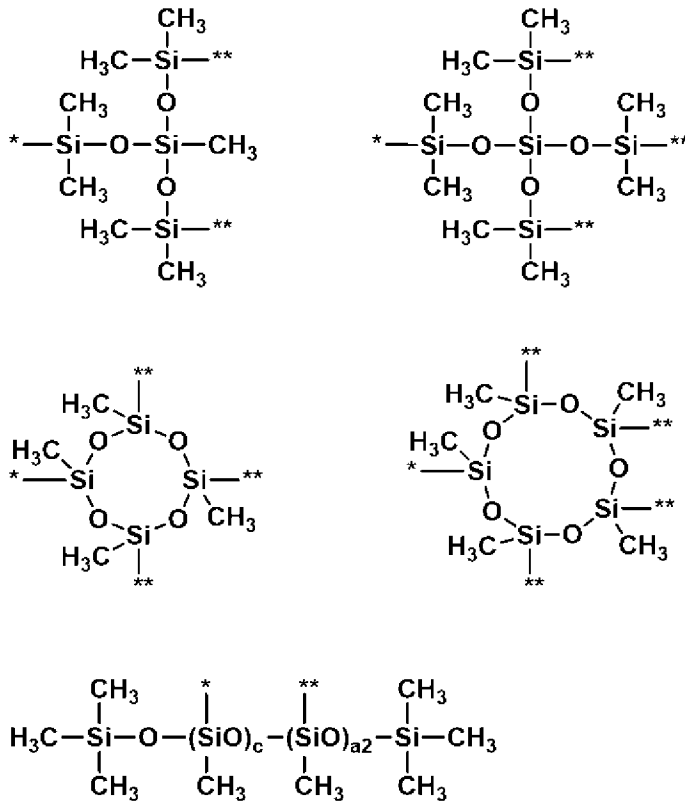
[化24]



(式中、R²、a、a₁、a₂、b、cは上記と同じであり、a、a₂、cが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。
 *は式(2)中のY¹と結合する結合手であり、**は式(2)中のY²と結合する結合手である。)

[0043] Zとしては、下記に示すものが好ましい。

[化25]



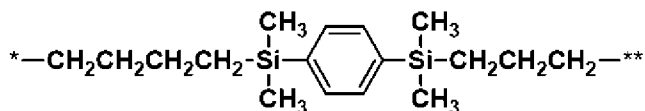
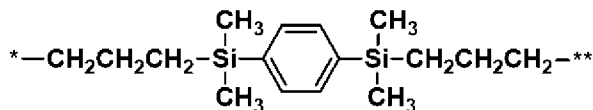
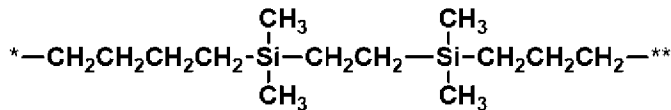
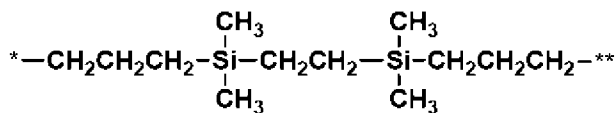
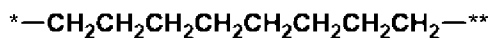
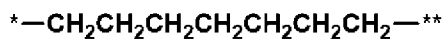
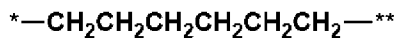
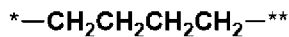
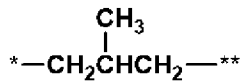
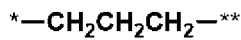
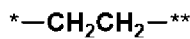
(式中、 a 、 c は上記と同じであり、 a 、 c が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。*は式(2)中の Y^1 と結合する結合手であり、**は式(2)中の Y^2 と結合する結合手である。)

[0044] 上記式(2)において、 Y^2 は独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基である。 Y^2 として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10のアルキレン基、フェニレン基等の炭素数6~20のアリーレン基、これらの基の2種以上の組み合わせ(例えば、炭素数6~8のアリーレン基を含む炭素数2~10のアルキレン基(炭素数8~18のアルキレン・アリーレン基)等)や、これらの基にアミド結合(例えば、非置換アミド結合、N-メチル置換アミド結合、N-フェニル置換アミド結合)、ウレタン結合、エーテル結合、カルボニル

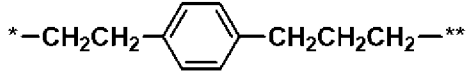
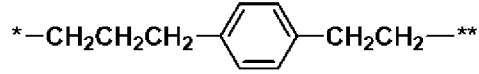
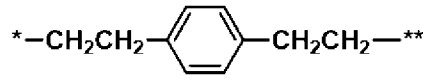
結合、エステル結合、ジオルガノシリレン基（例えば、ジメチルシリレン基等のジアルキルシリレン基）、シルアリーレン結合（例えば、シルフェニレン結合）及びシルアルキレン結合（例えば、シルエチレン結合）から選ばれる1種又は2種以上の結合を連結又は介在させたものが例示でき、好ましくは炭素数2～10のアルキレン基、炭素数6～8のアリーレン基を含む炭素数2～10のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数3～8の直鎖アルキレン基である。

[0045] Y²の具体例としては、例えば、下記の基が挙げられる。

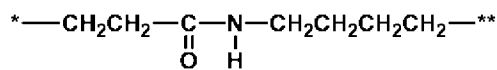
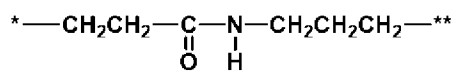
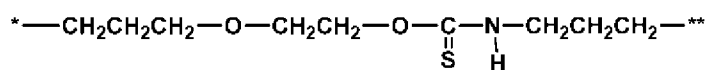
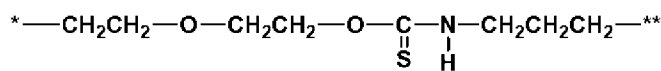
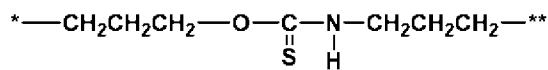
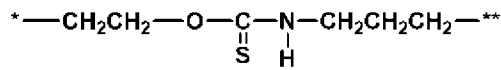
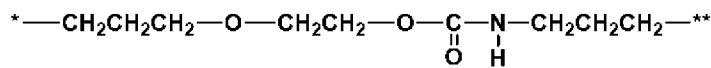
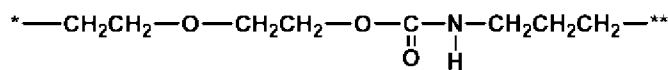
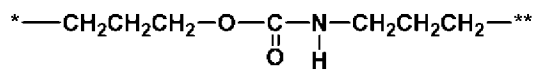
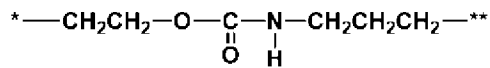
[化26]



[化27]



[化28]

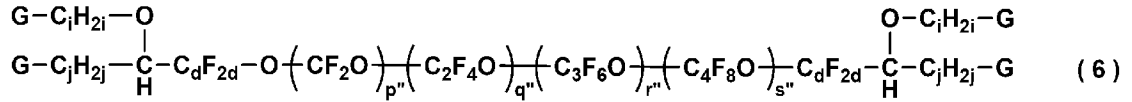
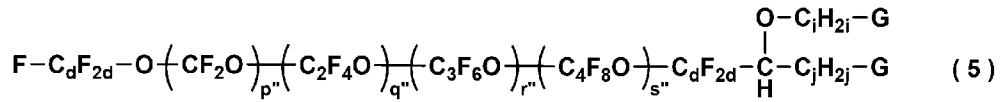


(式中、*は一般式(2)中のZと結合する結合手であり、**は一般式(2)中のケイ素原子と結合する結合手である。)

[0046] 上記式(2)において、mは独立に2~9の整数であり、好ましくは2~7の整数であり、より好ましくは2~5の整数である。mが10以上だと末端のケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基の数が多すぎて撥水性や防汚性に悪影響を与える。

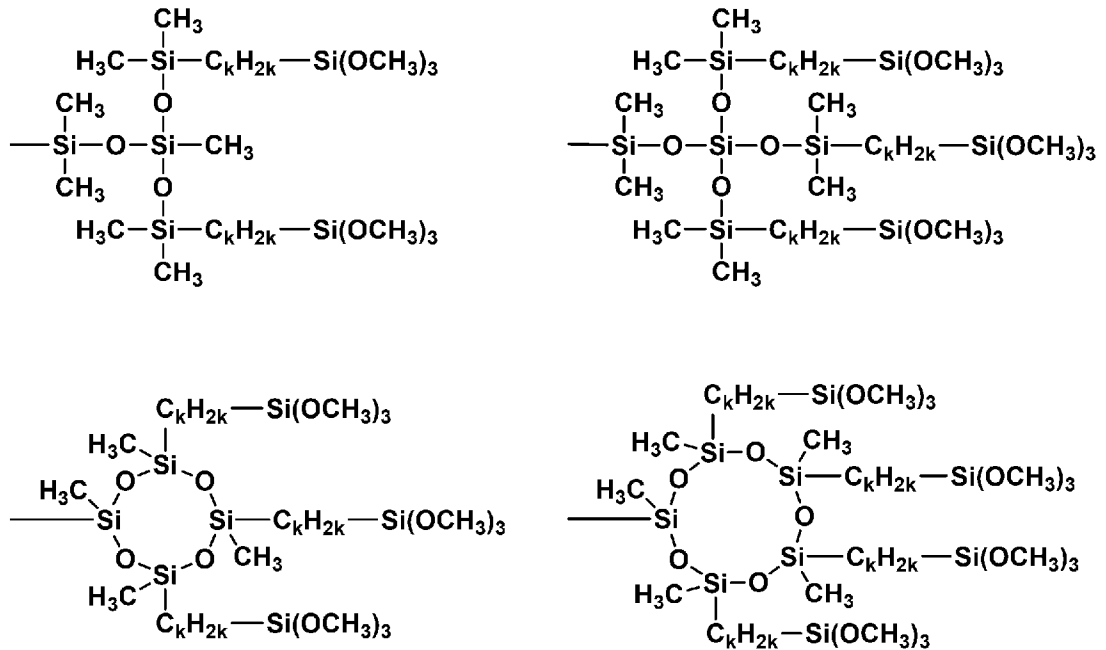
[0047] 上記式(2)で表される(A)成分のフルオロポリエーテル基含有ポリマーとしては、下記一般式(5)、(6)で表されるものが好ましい。

[化29]



[式中、dは単位毎に独立して1～3の整数であり、p”、q”、r”、s”はそれぞれ0～200、好ましくは0～100の整数で、各式におけるp”、q”、r”、s”の合計は3～200、好ましくは10～100であり、また、p”、q”、r”、s”が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。i、jはそれぞれ単位毎に独立して2～10の整数である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。Gは独立に下記式のいずれかで表されるものである。

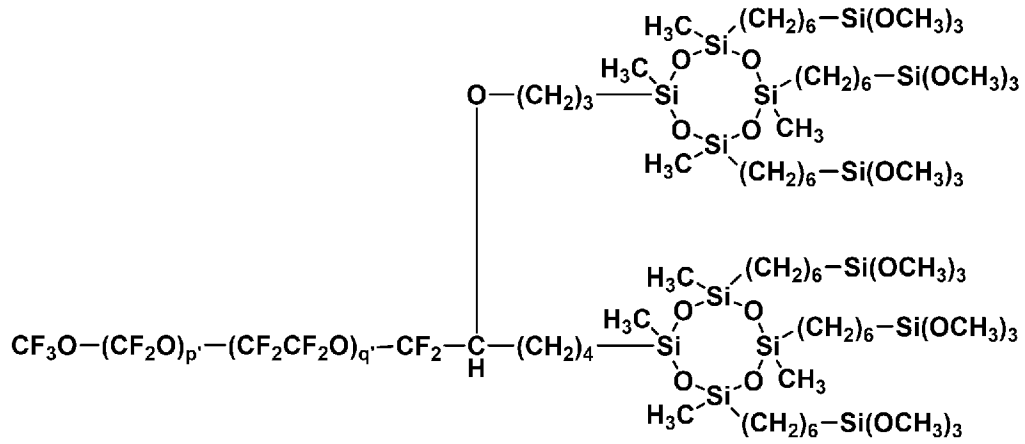
[化30]



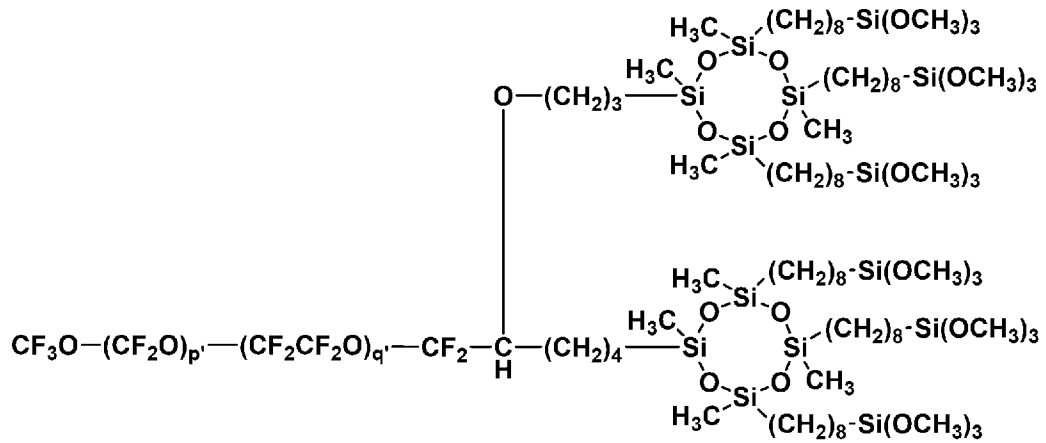
(式中、kは単位毎に独立して2～8の整数である。)

[0048] 上記式(2)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、具体的には、下記式で表されるものが例示できる。

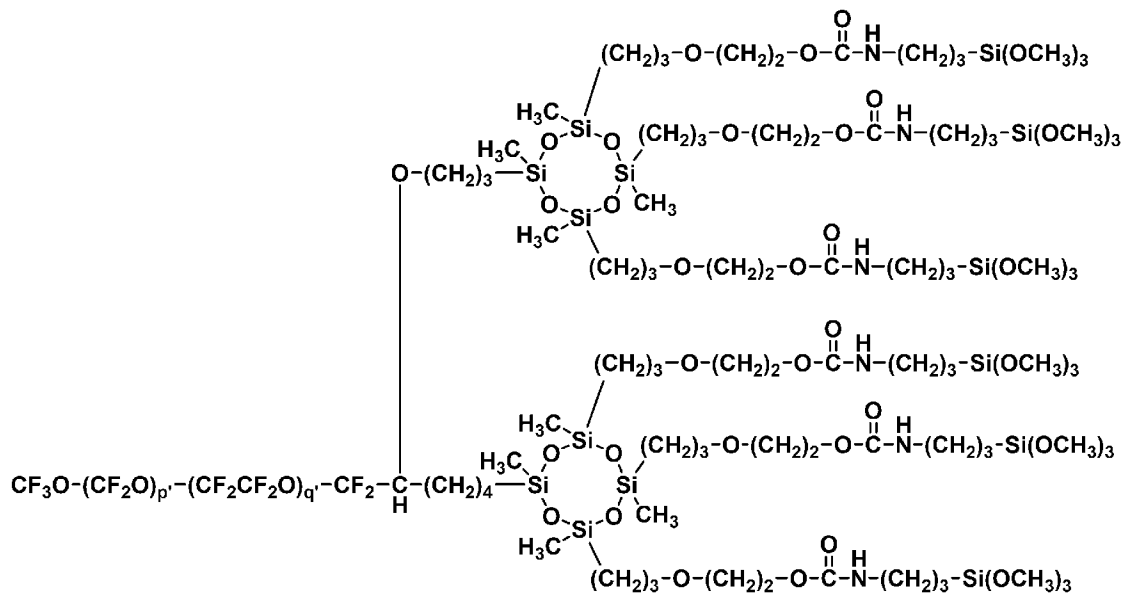
[化31]



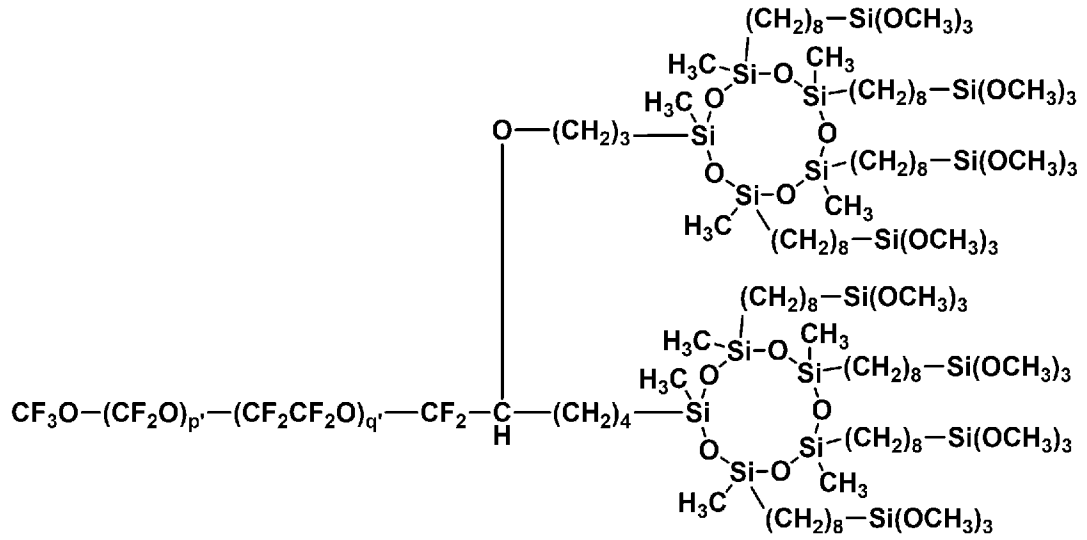
[化32]



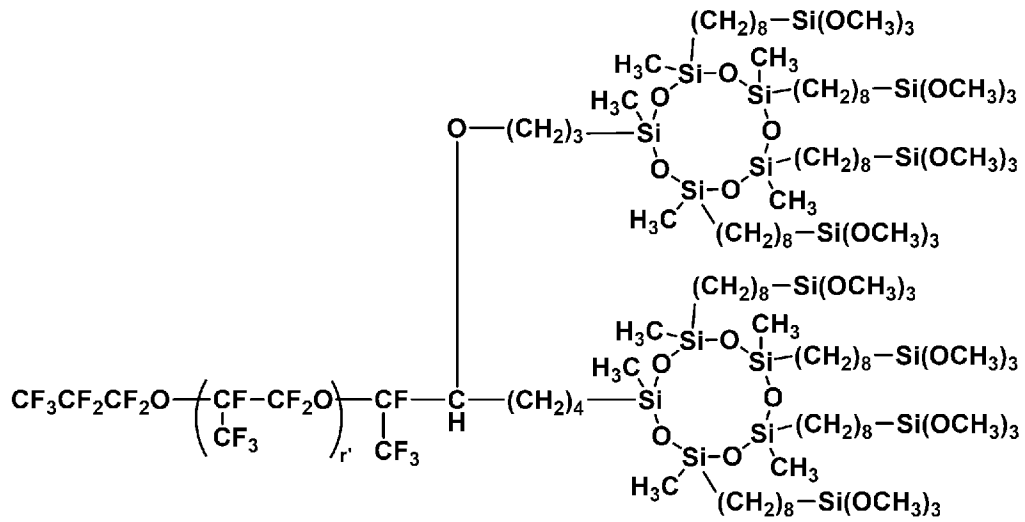
[化33]



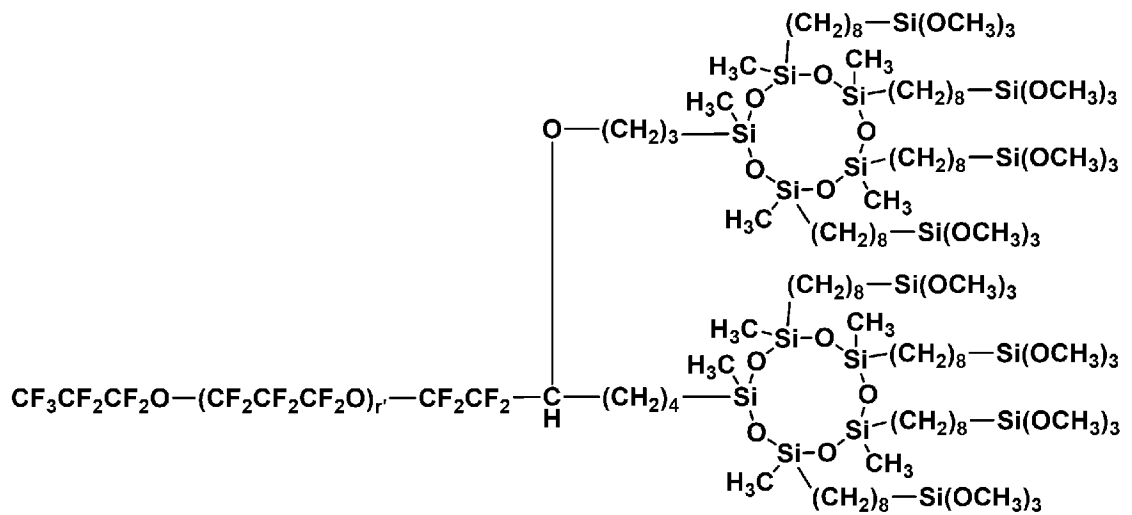
[化34]



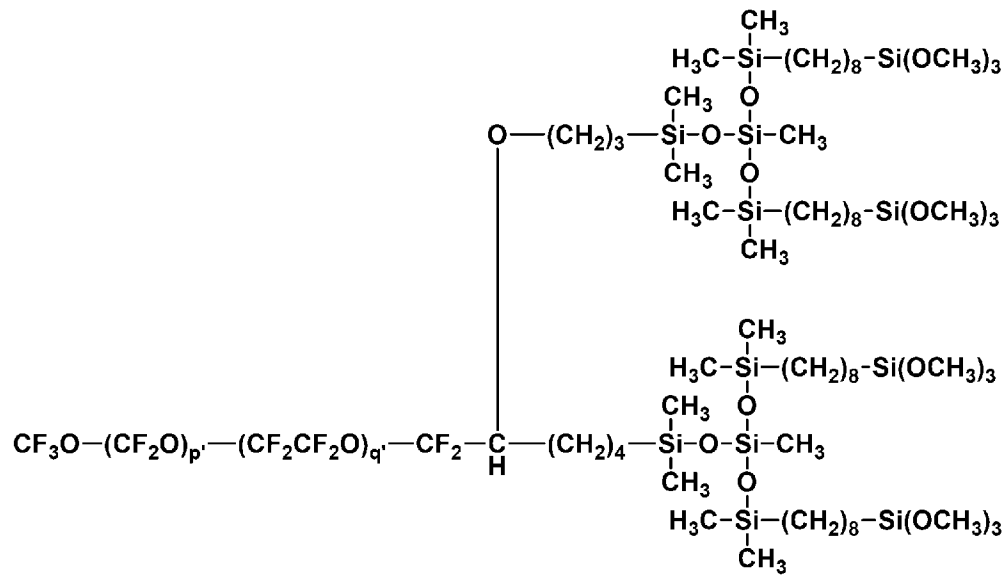
[化35]



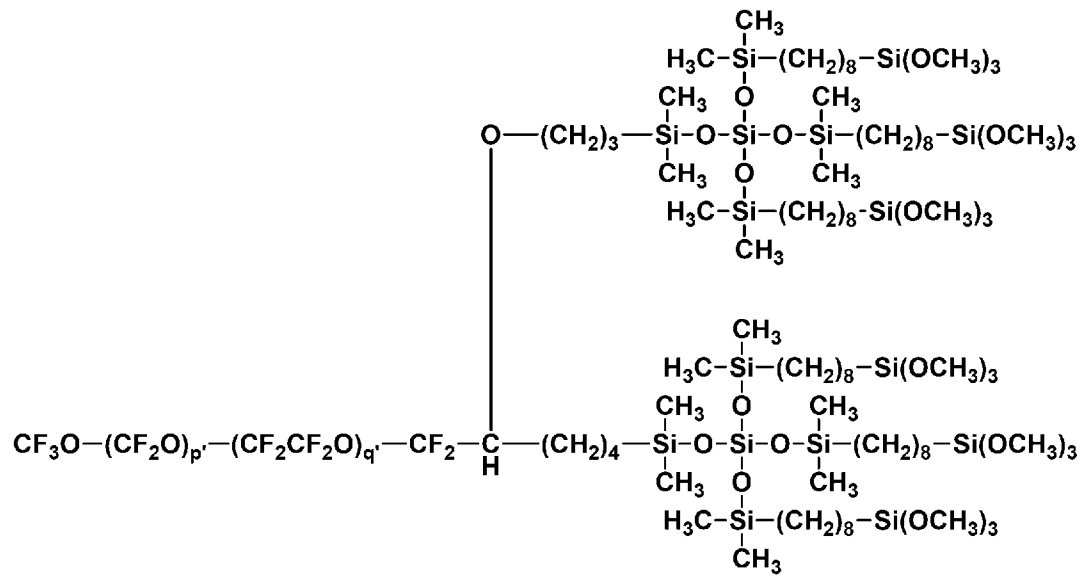
[化36]



[化37]



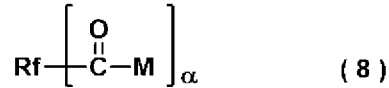
[化38]



[0049] 上記式（２）で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーの調製方法としては、例えば、下記のような方法が挙げられる。

[0050] まず、下記一般式（８）

[化42]

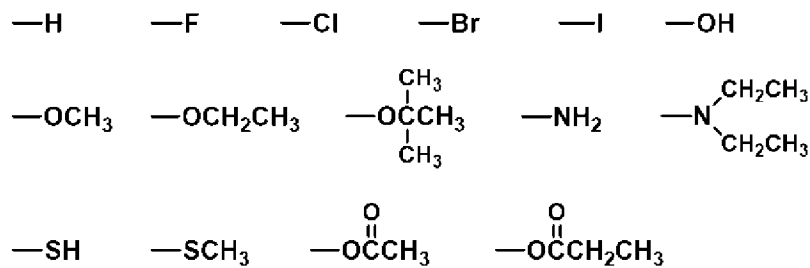


（式中、R f、 α は上記と同じであり、Mは脱離可能な1価の基である。）
 で表されるカルボニル基を末端に有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、末端に脂肪族不飽和二重結合（オレフィン部位）を有し、かつ、 β 水素原子（即ち、金属原子の β 位の炭素原子に結合した水素原子）を有する有機金属試薬とを、好ましくは溶剤の存在下に反応させる。

[0051] 上記式（８）において、Mは脱離可能な1価の基であり、例えば、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、チオール基、アルキルチオ基、アシル基などが挙げられる。

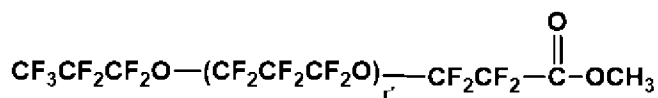
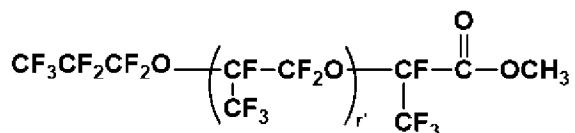
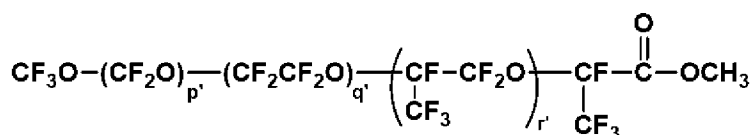
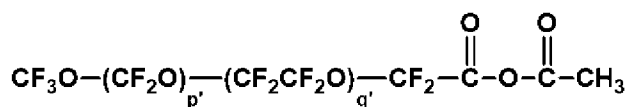
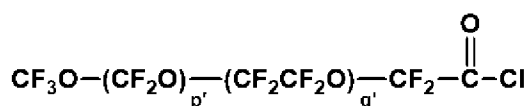
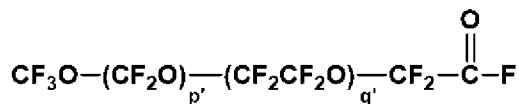
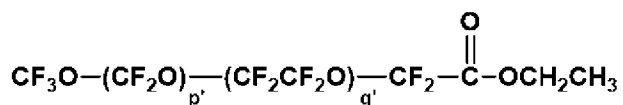
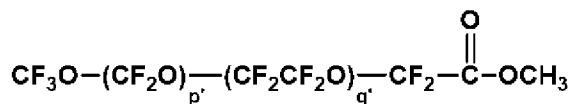
このようなMとしては、例えば下記の基が挙げられる。

[化43]

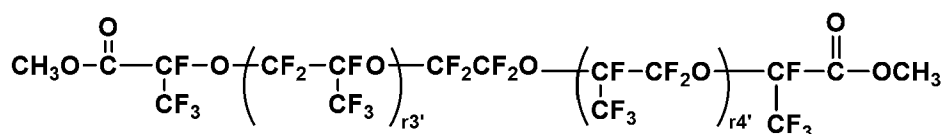
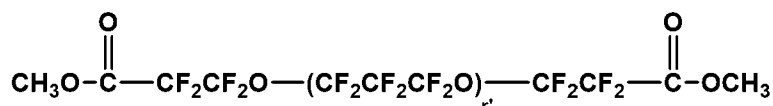
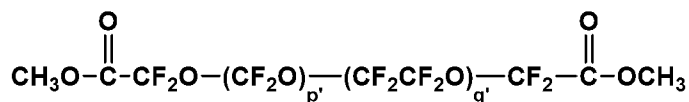


[0052] 上記式（８）で表されるカルボニル基を末端に有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、具体的には、下記に示すものが例示できる。

[化44]



[化45]

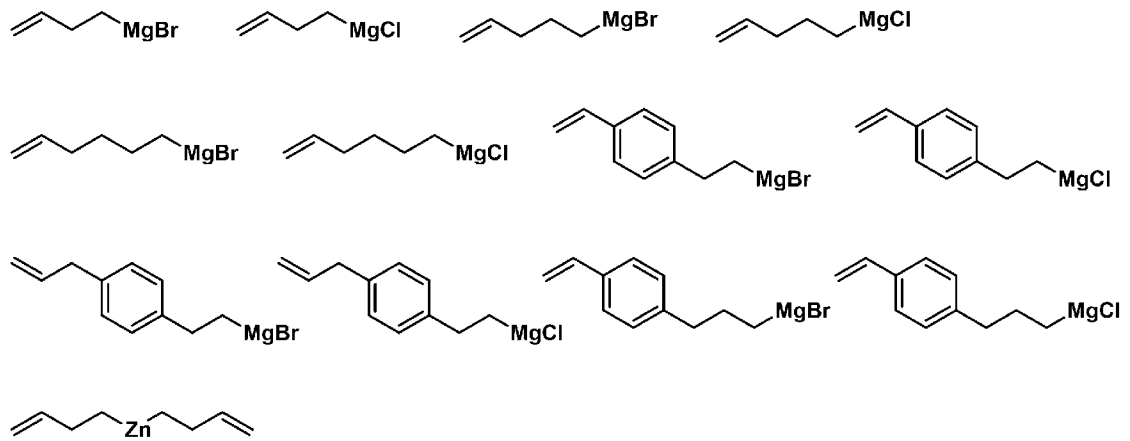


(式中、 p' 、 q' 、 r' 、及び各式におけるこれらの合計は上記と同じで

あり、 p' 、 q' 、 r' が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。 r_3' 、 r_4' はそれぞれ 1 以上の整数であり、 r_3' と r_4' の合計は 2～199 である。)

[0053] 上記末端に脂肪族不飽和二重結合を有し、かつ、 β 水素原子を有する有機金属試薬として、具体的には、有機リチウム試薬、グリニャール試薬、有機亜鉛試薬、有機ホウ素試薬、有機スズ試薬などが挙げられ、特に扱い易さの点から、グリニャール試薬、有機亜鉛試薬を用いることが好ましい。このような有機金属試薬としては、特に以下のものが好適に使用できる。

[化46]



[0054] 末端に脂肪族不飽和二重結合を有し、かつ、 β 水素原子を有する有機金属試薬の使用量は、上記式(8)で表されるカルボニル基を末端に有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性末端基(脱離可能な1価の基) 1当量に対して、2～5当量、より好ましくは2.5～3.5当量、更に好ましくは約3当量用いることが好ましい。

[0055] 上記式(8)で表されるカルボニル基を末端に有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、末端に脂肪族不飽和二重結合を有し、かつ、 β 水素原子を有する有機金属試薬との反応には、溶剤を用いることができる。このとき用いる溶剤は、特に限定されないが、反応化合物がフッ素化合物である点からフッ素系溶剤を用いることが好ましい。フッ素系溶剤としては、1,3-ビストリフルオロメチルベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、AGC社から販売されているパーフルオロ系溶剤(アサヒクリンAC2000、ア

サヒクリンAC6000など)、3M社から販売されているハイドロフルオロエーテル(HFE)系溶剤(NOVEC7100: $C_4F_9OCH_3$ 、NOVEC7200: $C_4F_9OC_2H_5$ 、NOVEC7300: $C_2F_5-CF(OCH_3)-CF(CF_3)_2$ など)、同じく3M社から販売されているパーフルオロ系溶剤(PF5080、PF5070、PF5060など)等が挙げられる。フッ素系溶剤は単独で使用しても混合して使用してもよい。

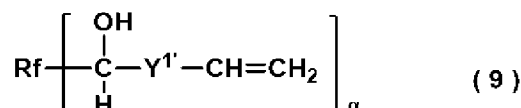
また、溶剤としては、上記フッ素系溶剤以外に有機溶剤を用いることができる。有機溶剤として、テトラヒドロフラン(THF)、モノエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系溶剤を用いることができる。有機溶剤は単独で使用してもフッ素系溶剤と混合して使用してもよい。

溶剤の使用量は、上記式(8)で表されるカルボニル基を末端に有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー100質量部に対して、10~600質量部、好ましくは50~400質量部、更に好ましくは200~350質量部用いることができる。

[0056] 上記式(8)で表されるカルボニル基を末端に有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、末端に脂肪族不飽和二重結合を有し、かつ、 β 水素原子を有する有機金属試薬との反応条件としては、0~80℃、好ましくは45~70℃、より好ましくは約50℃で、1~12時間、好ましくは5~7時間とすることができる。

[0057] 上記条件により反応を行った後、反応を停止し、分液操作により水層とフッ素溶剤層を分離する。得られたフッ素溶剤層を更に有機溶剤で洗浄し、溶剤を留去することで、下記一般式(9)で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーが得られる。

[化47]

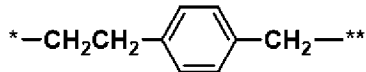
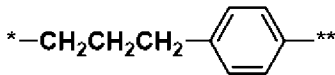
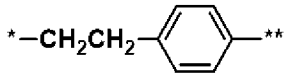
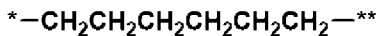
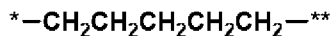
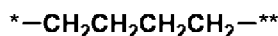
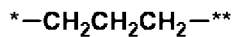
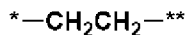


(式中、R_f、αは上記と同じであり、Y¹は独立に単結合、又は酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1～18の2価の炭化水素基である。)

[0058] ここで、上記式(9)において、Y¹は独立に単結合、又は酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1～18、特に2～12の2価の炭化水素基であり、具体的には、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等の炭素数1～18のアルキレン基、フェニレン基等の炭素数6～8のアリーレン基を含むアルキレン基(例えば、炭素数7～18のアルキレン・アリーレン基等)などが挙げられる。Y¹として、好ましくは炭素数1～4の直鎖アルキレン基である。

[0059] このようなY¹としては、例えば、下記の基が挙げられる。

[化48]



(式中、*は式(9)中のR_fに結合する炭素原子と結合する結合手であり、**は式(9)中のビニル基と結合する結合手である。)

[0060] 式(9)で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、具体的には、下記に示すものが例示できる。

(式中、 p' 、 q' 、 r' 、 r_3' 、 r_4' 、及び各式におけるこれらの合計は上記と同じであり、 p' 、 q' 、 r' が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[0061] 次に、上記で得られた式(9)で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、オレフィン導入剤とを、塩基の存在下、必要により反応性を向上させる添加剤や溶剤を用い、 $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは約 50°C の温度で、 $1\sim 48$ 時間、好ましくは $10\sim 40$ 時間、より好ましくは約 24 時間熟成させる。

[0062] ここで、上記式(9)で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと反応させるオレフィン導入剤としては、例えば、ハロゲン化物などを用いることができ、具体的には、アリルブロミド、アリルクロリド、 3 -ブテニルブロミドなどが挙げられる。

オレフィン導入剤の使用量は、上記式(9)で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性末端基(水酸基)1当量に対して、 $1\sim 15$ 当量、より好ましくは $3\sim 6$ 当量、更に好ましくは約 4 当量用いることができる。

[0063] 上記式(9)で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとオレフィン導入剤との反応に用いる塩基としては、例えば、アミン類やアルカリ金属系塩基などを用いることができ、具体的には、アミン類では、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、DBU、イミダゾールなどが挙げられる。アルカリ金属系塩基では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、アルキルリチウム、*tert*-ブトキシカリウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、カリウムビス(トリメチルシリル)アミドなどが挙げられる。

塩基の使用量は、上記式(9)で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィ

ン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性末端基（水酸基）1当量に対して、1～20当量、より好ましくは4～8当量、更に好ましくは約6当量用いることができる。

[0064] 上記式（9）で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとオレフィン導入剤との反応には、反応性を向上させる添加剤として、テトラブチルアンモニウムハライド、アルカリ金属系ハライドなどを用いてもよい。添加剤として、具体的には、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、クラウンエーテルなどが挙げられる。これら添加剤は、反応系中でオレフィン導入剤と触媒的にハロゲン交換することで反応性を向上させ、またクラウンエーテルは金属に配位することで反応性を向上させる。

添加剤の使用量は、上記式（9）で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性末端基（水酸基）1当量に対して、0.005～0.1当量、より好ましくは0.01～0.05当量、更に好ましくは約0.02当量用いることができる。

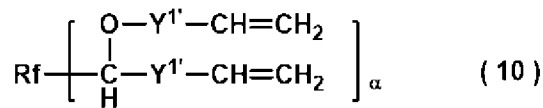
[0065] 上記式（9）で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとオレフィン導入剤との反応には、溶剤を用いてもよい。溶剤は必ずしも用いる必要はないが、用いられる溶剤としては、フッ素系溶剤として、1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどの含フッ素芳香族炭化水素系溶剤、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-（トリフルオロメチル）ペンタンなどのハイドロフルオロエーテル（HFE）系溶剤（3M社製、商品名：Novecシリーズ）、完全フッ素化された化合物で構成されているパーフルオロ系溶剤（3M社製、商品名：フロリナートシリーズ）などが挙げられる。更に、有機溶剤として、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、

テトラヒドロフラン（THF）などを用いることができる。

溶剤を用いる場合の使用量は、上記式（9）で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー100質量部に対して、10～300質量部、好ましくは30～150質量部、更に好ましくは約50質量部用いることができる。

[0066] 上記式（9）で表される分子鎖末端に水酸基とオレフィン部位を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとオレフィン導入剤との反応により、下記一般式（10）で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーが得られる。

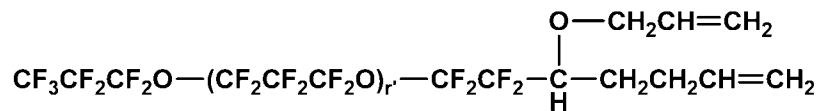
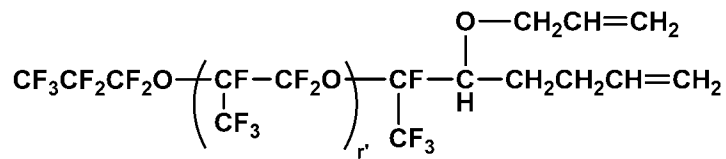
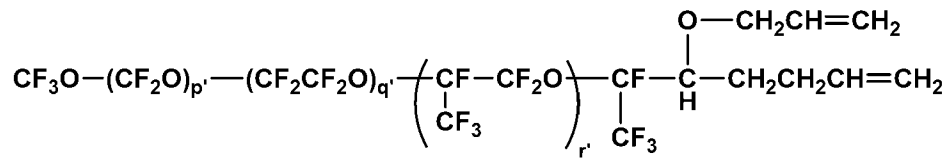
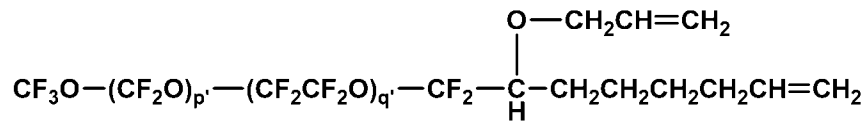
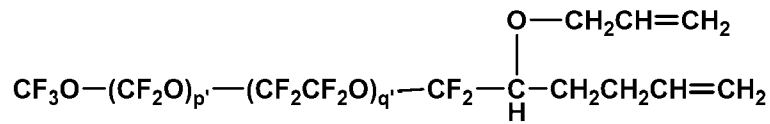
[化51]



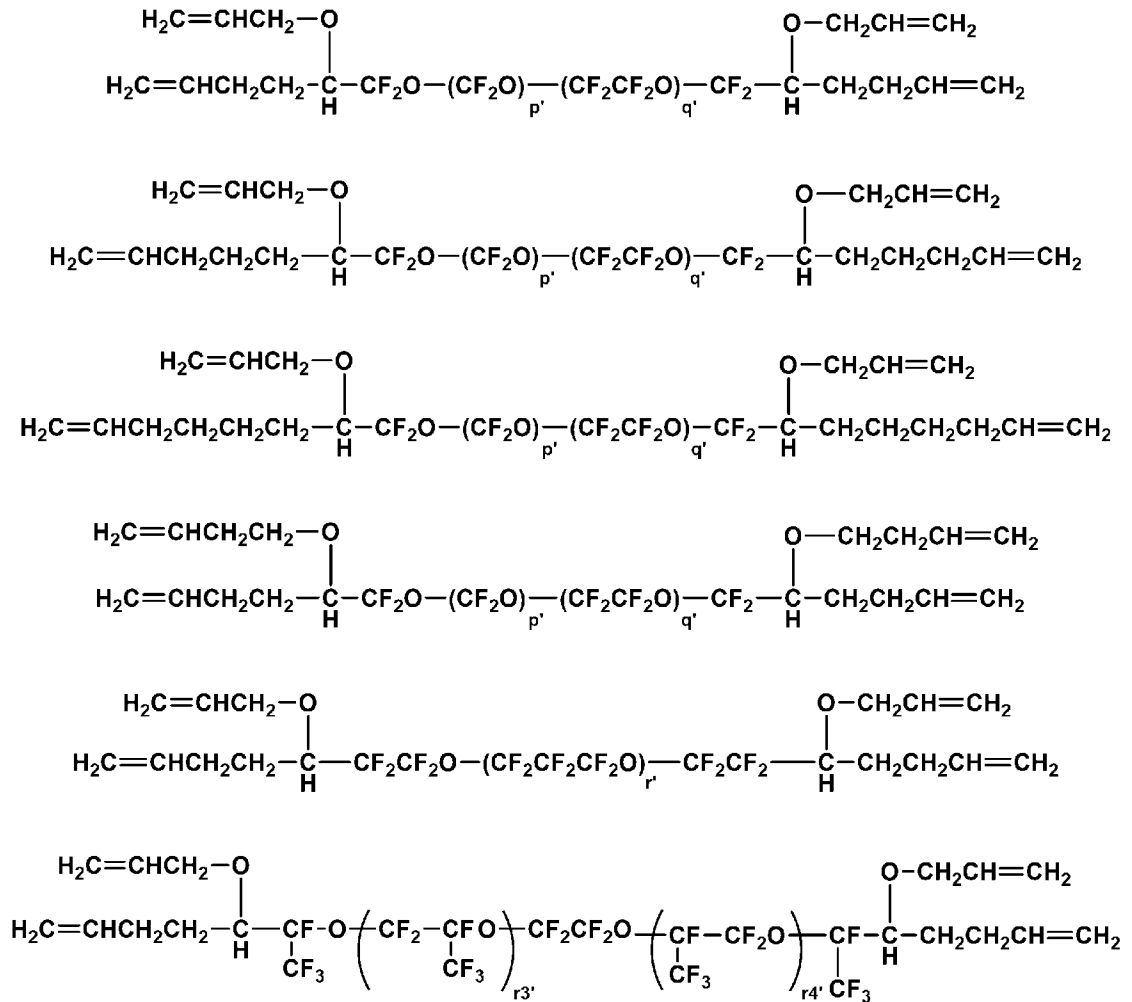
（式中、Rf、Y¹、αは上記と同じである。複数のY¹は同一であっても異なってもよい。）

[0067] 式（10）で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、好ましくは下記に示すものが例示できる。

[化52]



[化53]



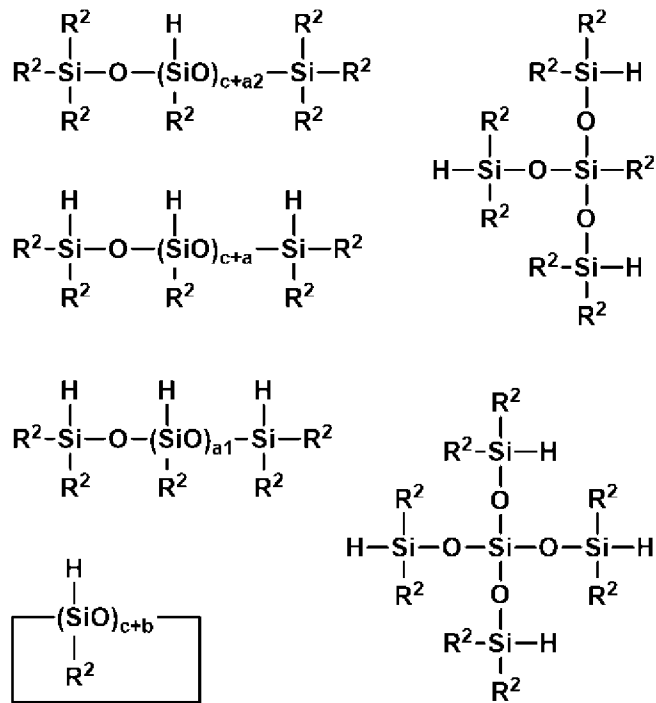
(式中、 p' 、 q' 、 r' 、 r_3' 、 r_4' 、及び各式におけるこれらの合計は上記と同じであり、 p' 、 q' 、 r' が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[0068] 次に、上記で得られた式(10)で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーを、溶剤、例えば1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンなどのフッ素系溶剤に溶解させ、2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン等の分子中にSiH基を3個以上有する有機ケイ素化合物を混合し、ヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40~120℃、好ましくは60~100℃、より好ましくは約80℃の温度で、1~72時間、好ましくは20~36時間、より好ましくは約24時間熟成さ

せる。

[0069] ここで、上記式(10)で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと反応させる分子中にSiH基を3個以上有する有機ケイ素化合物としては、下記式で表される化合物が好ましい。

[化54]



(式中、 R^2 、 a 、 a_1 、 a_2 、 b 、 c は上記と同じである。)

[0070] このような分子中にSiH基を3個以上有する有機ケイ素化合物としては、例えば、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、メチルトリス(ジメチルシロキシ)シラン、テトラキス(ジメチルシリルオキシ)シラン、1, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 19, 19-テトラデカメチルデカシロキサンなどの化合物が挙げられる。

[0071] 上記式(10)で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にSiH基を3個以上有する有機ケイ素化合物とを付加反応させる際の、分子中にSiH基を3個以上有する有機ケイ素化合物の使用量は、分子鎖末端にオレフィン部位を2個有する

フルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性末端基（末端オレフィン部位）1当量に対して、2～10当量、より好ましくは3～6当量、更に好ましくは約5当量用いることができる。

[0072] 上記式（10）で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にSiH基を3個以上有する有機ケイ素化合物との反応において、用いられる溶剤としてはフッ素系溶剤が好ましく、フッ素系溶剤としては、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、メチルノナフルオロブチルエーテル、メチルノナフルオロイソブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロイソブチルエーテル、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-（トリフルオロメチル）ペンタンなどのハイドロフルオロエーテル（HFE）系溶剤（3M社製、商品名：Novecシリーズ）、完全フッ素化された化合物で構成されているパーフルオロ系溶剤（3M社製、商品名：フロリナートシリーズ）などが挙げられる。

溶剤の使用量は、上記式（10）で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー100質量部に対して、10～300質量部、好ましくは50～200質量部、更に好ましくは100～150質量部用いることができる。

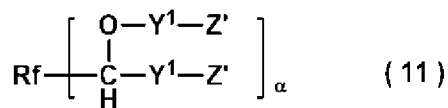
[0073] 上記式（10）で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にSiH基を3個以上有する有機ケイ素化合物との反応において、ヒドロシリル化反応触媒としては、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール類等との錯体等、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等の白金族金属系触媒が挙げられる。好ましくはビニルシロキサン配位化合物等の白金系化合物である。

ヒドロシリル化反応触媒の使用量は、上記式（10）で表される分子鎖末

端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの質量に対して、遷移金属換算（質量）で好ましくは0.01～100ppm、より好ましくは0.1～50ppmとなる量で使用する。

[0074] 上記式（10）で表される分子鎖末端にオレフィン部位を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にSiH基を3個以上有する有機ケイ素化合物の反応により、下記一般式（11）で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーが得られる。

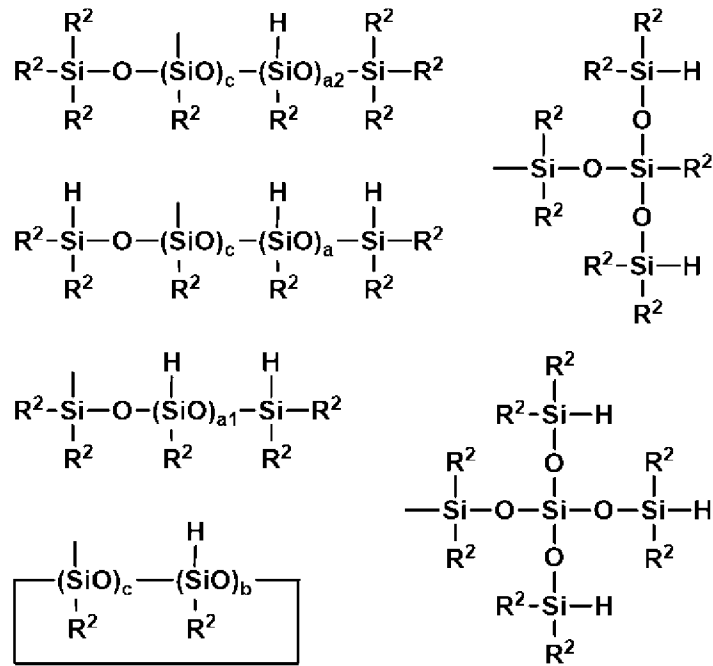
[化55]



（式中、Rf、Y¹、αは上記と同じであり、Z'は独立にSiH基を2個以上有する1価の基である。）

[0075] ここで、上記式（11）において、Z'はSiH基を2個以上有する1価の基であり、ケイ素原子数3～10個の直鎖状、分岐状又は環状のオルガノポリシロキサン残基を有する1価の基であることが好ましく、Z'の具体例としては、下記の基が挙げられる。

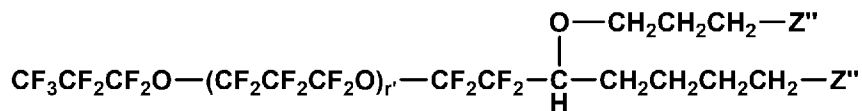
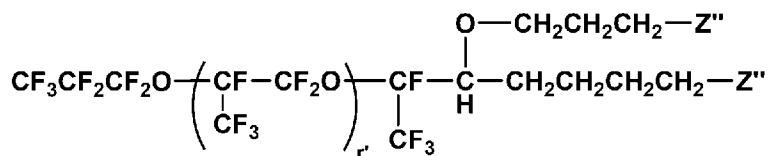
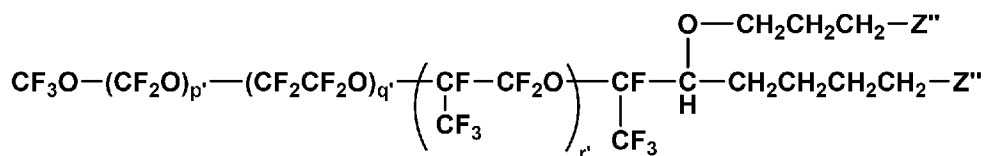
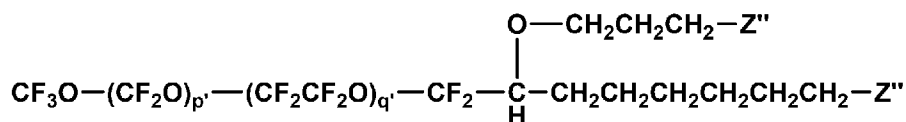
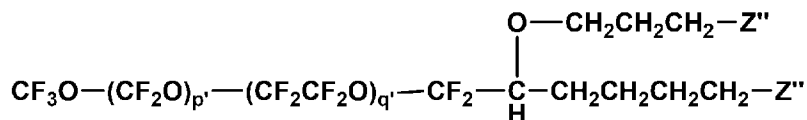
[化56]



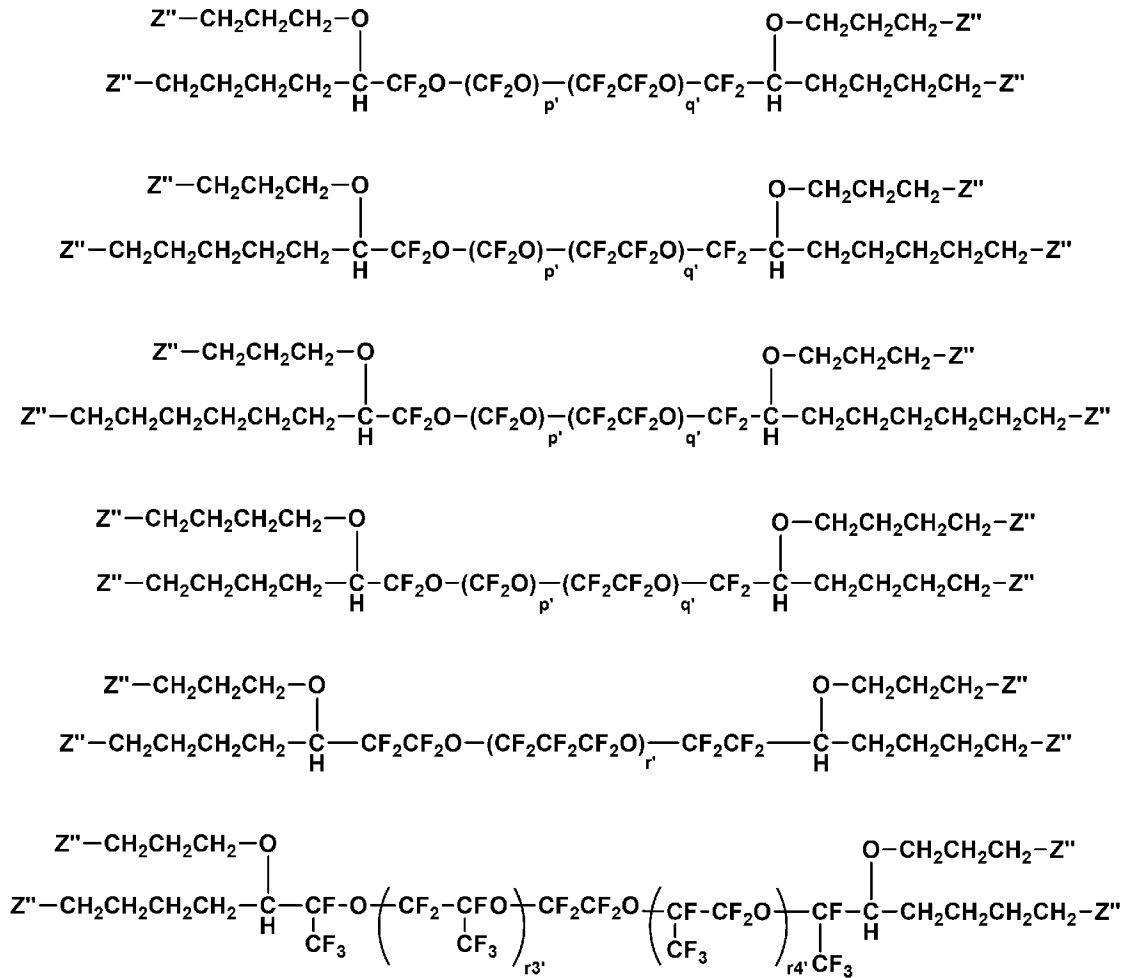
(式中、R²、a、a₁、a₂、b、cは上記と同じであり、a、a₂、cが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[0076] 式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、好ましくは下記に示すものが例示できる。

[化57]

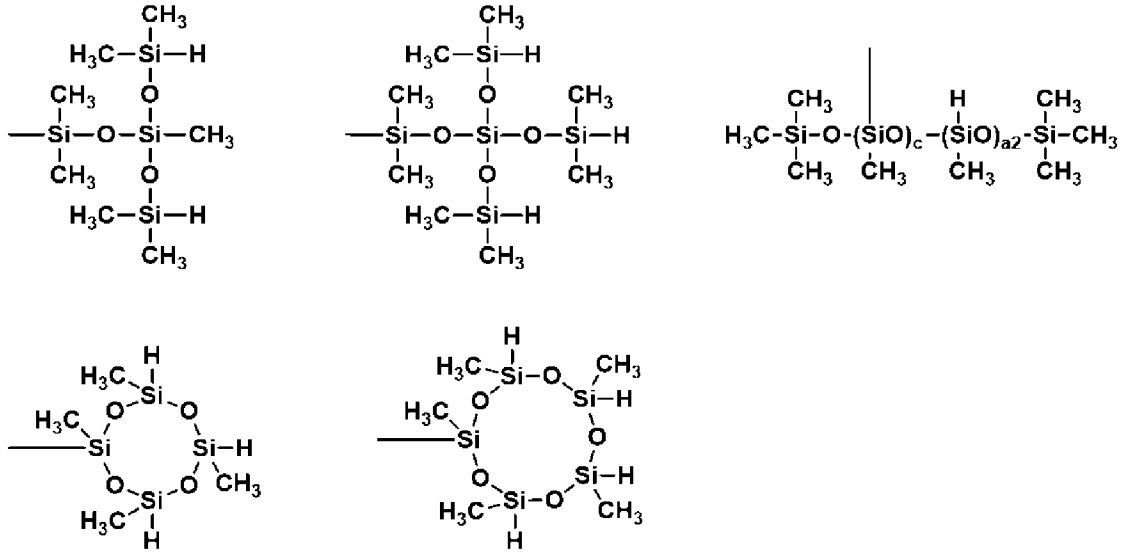


[化58]



[式中、p'、q'、r'、r3'、r4'、及び各式におけるこれらの合計は上記と同じであり、p'、q'、r'が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。Z''は独立に下記式のいずれかで表されるものである。

[化59]

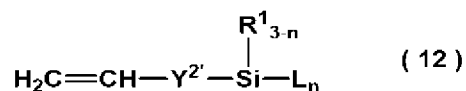


(式中、a 2、cは上記と同じであり、a 2、cが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[0077] 次いで、上記で得られた式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーを、溶剤、例えば1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンなどのフッ素系溶剤に溶解させ、7-オクテニルトリメトキシシランや、7-オクテニルトリクロロシラン等の分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基(ハロゲン化シリル基やアルコキシシリル基等)を有する有機ケイ素化合物を混合し、ヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40~120℃、好ましくは60~100℃、より好ましくは約80℃の温度で、1~72時間、好ましくは20~36時間、より好ましくは約24時間熟成させることにより、上記式(2)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーが得られる。なお、分子中にオレフィン部位と加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物において、加水分解性シリル基としてハロゲン原子を有する有機ケイ素化合物を用いた場合は、その後、シリル基上の置換基(ハロゲン原子)を、他の加水分解性基として、例えばメトキシ基などのアルコキシ基等に変換してもよい。

[0078] ここで、上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと反応させる分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式(12)で表される化合物が好ましい。

[化60]

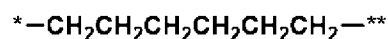
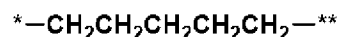
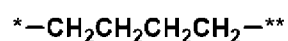
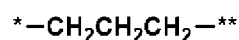
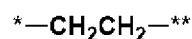
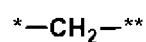


(式中、R¹、L、nは上記と同じであり、Y^{2'}は単結合、又は酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでもよい炭素数1～18の2価の炭化水素基である。)

[0079] 上記式(12)中、Y^{2'}は単結合、又は酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでもよい炭素数1～18の2価の炭化水素基であり、具体的には、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等の炭素数1～18のアルキレン基、フェニレン基等の炭素数6～8のアリーレン基を含むアルキレン基(例えば、炭素数7～18のアルキレン・アリーレン基等)などが挙げられる。Y^{2'}として、好ましくは炭素数1～6のアルキレン基である。

[0080] Y^{2'}としては、例えば、下記の基が挙げられる。

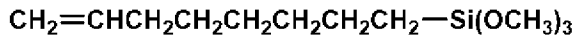
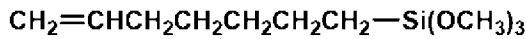
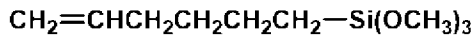
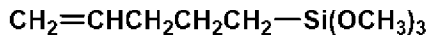
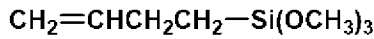
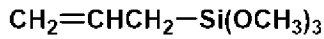
[化61]



(式中、*は式(12)中のビニル基と結合する結合手であり、**は式(12)中のケイ素原子と結合する結合手である。)

[0081] このような分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、下記に示すものなどが挙げられる。

[化62]



[0082] 上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物とを付加反応させる際の、分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物の使用量は、SiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性末端基(Si-H部位)1当量に対して、0.9~5当量、より好ましくは0.95~3当量、更に好ましくは0.98~1.4当量用いることができる。

[0083] 上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物との反応において、用いられる溶剤としてはフッ素系溶剤が好ましく、フッ素系溶剤としては、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、メチルノナフルオロブチルエー

テル、メチルノナフルオロイソブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロイソブチルエーテル、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-(トリフルオロメチル)ペンタンなどのハイドロフルオロエーテル(HFE)系溶剤(3M社製、商品名:Novacシリーズ)、完全フッ素化された化合物で構成されているパーフルオロ系溶剤(3M社製、商品名:フロリナートシリーズ)などが挙げられる。

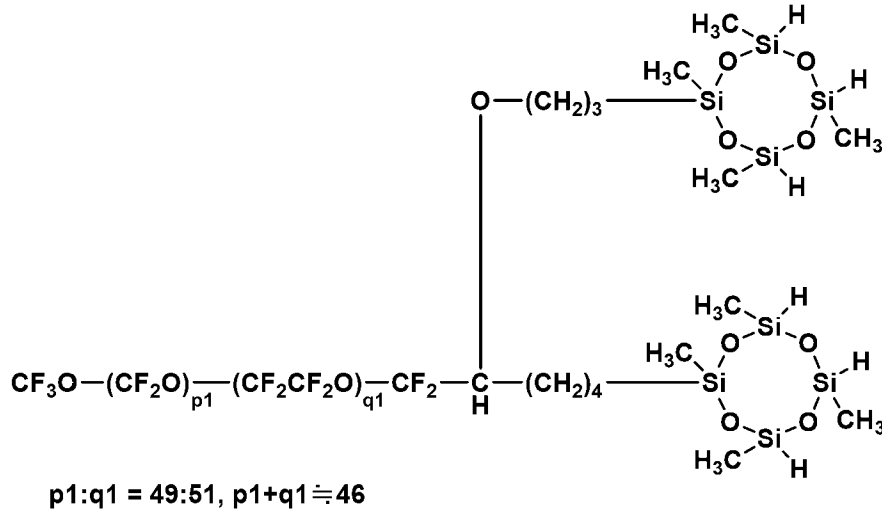
溶剤の使用量は、上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー100質量部に対して、10~300質量部、好ましくは50~200質量部、更に好ましくは約150質量部用いることができる。

[0084] 上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物との反応において、ヒドロシリル化反応触媒としては、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン、アセチレンアルコール類等との錯体等、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等の白金族金属系触媒が挙げられる。好ましくはビニルシロキサン配位化合物等の白金系化合物である。

ヒドロシリル化反応触媒の使用量は、上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの質量に対して、遷移金属換算(質量)で好ましくは0.01~100ppm、より好ましくは0.1~50ppmとなる量で使用する。

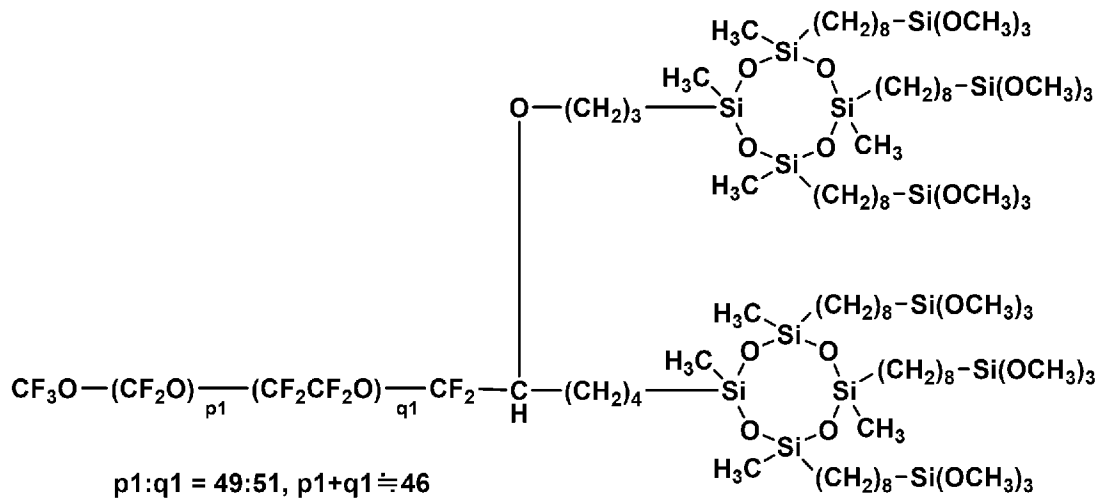
[0085] 例えば、分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、下記式で表される化合物

[化63]



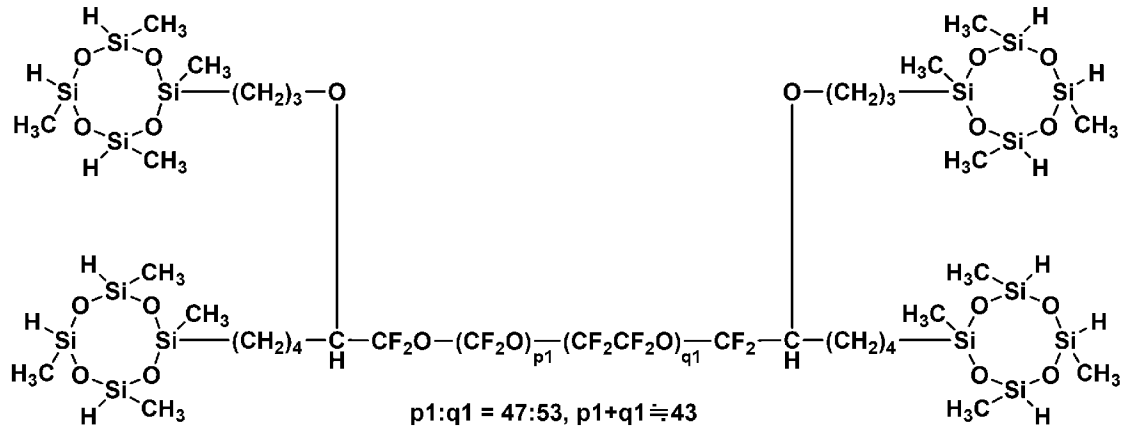
を使用し、分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物として、7-オクテニルトリメトキシシランを使用した場合には、下記式で表される化合物が得られる。

[化64]



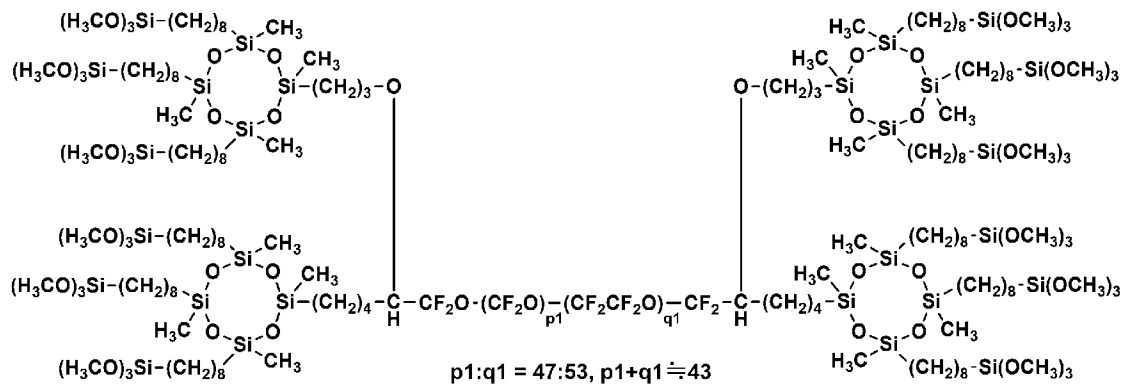
[0086] また、例えば、分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、下記式で表される化合物

[化65]



を使用し、分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物として、7-オクテニルトリメトキシシランを使用した場合には、下記式で表される化合物が得られる。

[化66]



[0087] その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで目的の化合物である上記式（2）で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーを得ることができる。

[0088] また、上記式（2）で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーの調製方法の別法としては、例えば下記のような方法が挙げられる。

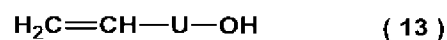
上記式（11）で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有す

る有機ケイ素化合物との反応において、分子中にオレフィン部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物に代えて、分子中にオレフィン部位と末端水酸基を有するアルコールを用いる。

上記で得られた式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーを、溶剤、例えば1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンなどのフッ素系溶剤に溶解させ、分子中にオレフィン部位と末端水酸基を有するアルコールを混合し、ヒドロシリル化反応触媒、例えば塩化白金酸／ビニルシロキサン錯体のトルエン溶液存在下、40～120℃、好ましくは60～100℃、より好ましくは約80℃の温度で、0.5～24時間、好ましくは1～20時間、より好ましくは1.5～16時間熟成させる。

[0089] ここで、上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと反応させる分子中にオレフィン部位と末端水酸基を有するアルコールとしては、下記一般式(13)で表される化合物が好ましい。

[化67]



(式中、Uは単結合、又は炭素数1～10の2価の炭化水素基である。)

[0090] 上記式(13)中、Uは単結合、又は酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1～10の2価の炭化水素基であり、好ましくは酸素原子を介在してもよい炭素数1～6のアルキレン基である。

[0091] このような分子中にオレフィン部位と末端水酸基を有するアルコールとしては、例えば、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、テトラメチレングリコールモノアリルエーテル、テトラメチレングリコールモノビニルエーテルなどが挙げられる。

[0092] 上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にオレフィン部位と末端水酸基を有するアルコールとを付加反応させる際の、分子中にオレフィン部位と末端水酸基を有するアルコールの使用量は、SiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性末端基(Si-H部位)1当量に対して、1~5当量、より好ましくは1~3当量、更に好ましくは1~2当量用いることができる。

[0093] 上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にオレフィン部位と末端水酸基を有するアルコールとの反応において、用いられる溶剤としてはフッ素系溶剤が好ましく、フッ素系溶剤としては、上記で例示したものと同様のものを挙げるができる。

溶剤の使用量は、上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー100質量部に対して、10~300質量部、好ましくは50~200質量部、更に好ましくは約150質量部用いることができる。

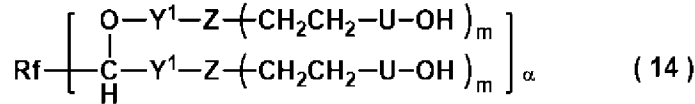
[0094] 上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にオレフィン部位と末端水酸基を有するアルコールとの反応において、ヒドロシリル化反応触媒としては、上記で例示したものと同様のものを挙げるができる。好ましくはビニルシロキサン配位化合物等の白金系化合物である。

ヒドロシリル化反応触媒の使用量は、上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの質量に対して、遷移金属換算(質量)で好ましくは0.01~100ppm、より好ましくは0.1~50ppmとなる量で使用する。

[0095] 上記式(11)で表される分子鎖末端にSiH基を2個以上有する1価の基を2個有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にオレフィ

ン部位と末端水酸基を有するアルコールの反応により、下記一般式（14）で表される分子鎖末端にOH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーが得られる。

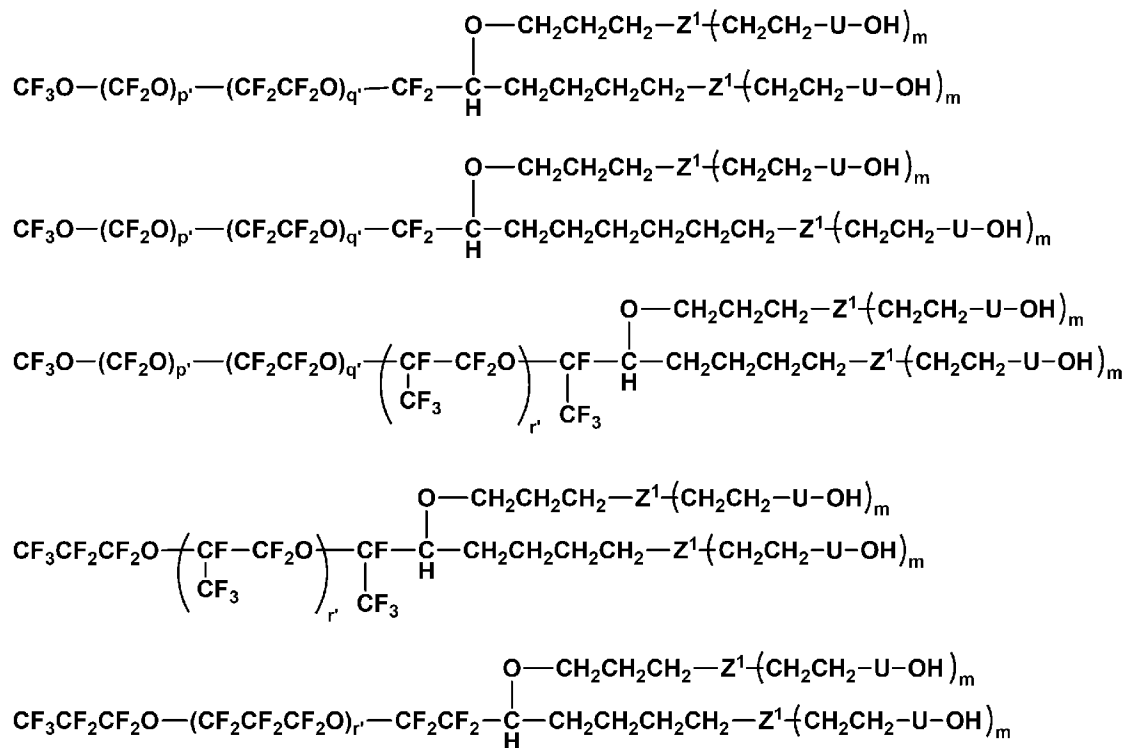
[化68]



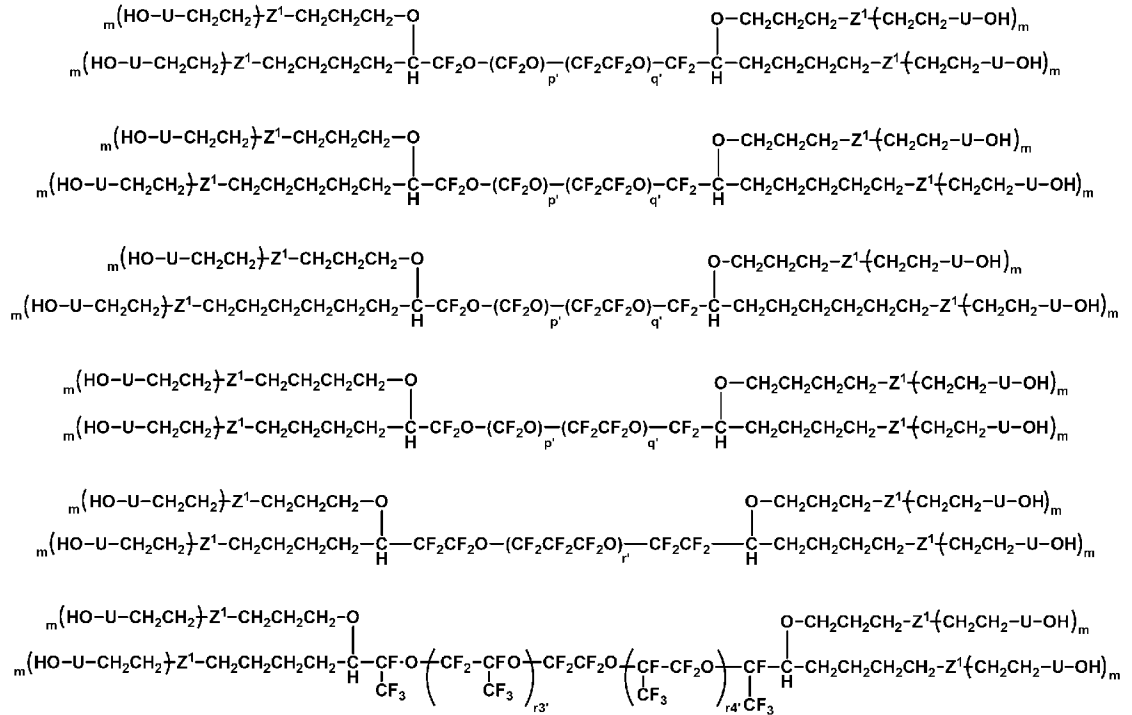
（式中、Rf、Y¹、Z、U、m、αは上記と同じである。）

[0096] 式（14）で表される分子鎖末端にOH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーとして、好ましくは下記に示すものが例示できる。

[化69]

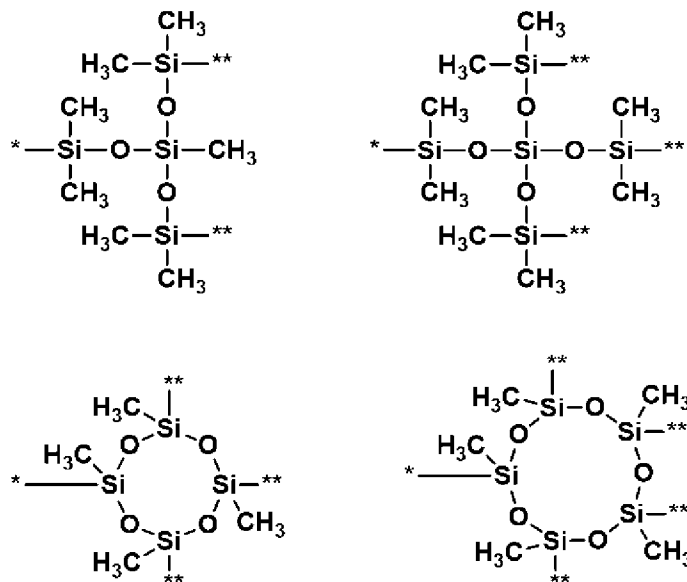


[化70]



[式中、U、m、p'、q'、r'、r3'、r4'、及び各式におけるこれらの合計は上記と同じであり、p'、q'、r' が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。Z¹は独立に下記式のいずれかで表されるものである。

[化71]

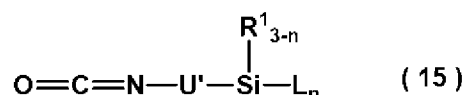


(式中、**はmで括られた単位中の末端炭素原子と結合する結合手であり、*は残りの炭素原子と結合する結合手である。)]

[0097] 次いで、上記で得られた式(14)で表される分子鎖末端にOH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、3-(イソシアナトプロピル)トリメトキシシラン等の分子中にイソシアネート部位とケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物とを、溶剤、例えば1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンなどのフッ素系溶剤に溶解させて混合し、ルイス酸触媒、例えばテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン存在下、20~80℃、好ましくは40~60℃、より好ましくは約50℃の温度で、1~24時間、好ましくは1~10時間、より好ましくは約3時間熟成させることにより、上記式(2)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーが得られる。なお、分子中にイソシアネート部位と加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物において、加水分解性シリル基としてハロゲン原子を有する有機ケイ素化合物を用いた場合は、その後、シリル基上の置換基(ハロゲン原子)を、他の加水分解性基として、例えばメトキシ基などのアルコキシ基等に変換してもよい。

[0098] ここで、上記式(14)で表される分子鎖末端にOH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと反応させる分子中にイソシアネート部位とケイ素原子に結合した水酸基及び/又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物としては、下記一般式(15)で表される化合物が好ましい。

[化72]



(式中、R¹、L、nは上記と同じであり、U'は単結合、又は炭素数1~10の2価の炭化水素基である。)

[0099] 上記式(15)中、U'は単結合、又は炭素数1~10の2価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数1~6のアルキレン基である。

[0100] このような分子中にイソシアネート部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、3-（イソシアナトプロピル）トリメトキシシラン、3-（イソシアナトプロピル）トリエトキシシラン、3-（イソシアナトプロピル）トリクロロシランなどが挙げられる。

[0101] 上記式（14）で表される分子鎖末端にOH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にイソシアネート部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物とを付加反応させる際の、分子中にイソシアネート部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物の使用量は、OH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーの反応性末端基（OH基）1当量に対して、1～5当量、より好ましくは1～3当量、更に好ましくは1～2当量用いることができる。

[0102] 上記式（14）で表される分子鎖末端にOH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にイソシアネート部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物の反応において、用いられる溶剤としてはフッ素系溶剤が好ましく、フッ素系溶剤としては、上記で例示したものと同様のものを挙げることができる。

溶剤の使用量は、上記式（14）で表される分子鎖末端にOH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー100質量部に対して、10～300質量部、好ましくは50～200質量部、更に好ましくは100～150質量部用いることができる。

[0103] 上記式（14）で表される分子鎖末端にOH基を4個以上有するフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、分子中にイソシアネート部位とケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基を有する有機ケイ素化合物との反応において、ルイス酸触媒としては、例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオ

クタン酸第1錫などのアルキル錫エステル化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン〔別名：オルトチタン酸テトラキス(2-エチルヘキシル)〕、ジプロポキシビス(アセチルアセトナ)チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール等のチタン酸エステル又はチタンキレート化合物、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジブトキシビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムキレート化合物等が挙げられる。これらのルイス酸触媒は1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

ルイス酸触媒の使用量は、反応成分の全合計質量に対して、0.01~2質量%、好ましくは0.04~1質量%とすることができる。

[0104] その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで目的の化合物である上記式(2)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーを得ることができる。

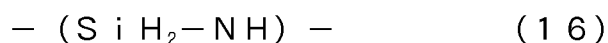
[0105] (A)成分は、上述した一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー末端に存在するヒドロキシシリル基の水酸基を部分的に縮合させるか、又は該フルオロポリエーテル基含有ポリマー末端に存在する加水分解性シリル基の加水分解性基を予め公知の方法により部分的に加水分解した水酸基を縮合させて得られる部分(加水分解)縮合物を含んでいてもよい。

また、(A)成分は、1種単独でも2種以上の混合物でもよい。

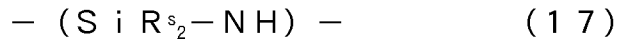
[0106] (B)成分

本発明の含フッ素コーティング剤組成物は、上述した(A)成分のフルオロポリエーテル基含有ポリマーに、(B)成分としてポリシラザンを上述した特定の比率で併用配合するものである。

[0107] この(B)成分のポリシラザンとしては、好適には、下記一般式(16)



を基本単位とするパーヒドロポリシラザン、及び／又は下記一般式（17）



（式中、 R^s は独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、又はビニル基であり、但し、 R^s が全て水素原子である場合を除く。）

を基本単位とする有機ポリシラザンである。

[0108] ここで、 R^s は独立に水素原子、炭素数1～8のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、又はビニル基であり、中でもメチル基が好適である。なお、 R^s は全てが水素原子とはならない。

[0109] （B）成分のポリシラザンの重合度は、800～8,000程度であることが好ましく、1,000～5,000程度であることがより好ましい。なお、この重合度は、通常、トルエンを展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析による標準ポリスチレン換算の重量平均重合度として測定することができる。

[0110] （B）成分のポリシラザンの具体例としては、パーヒドロポリシラザンでは、登録商標「トレスマイル」として、型式ANAX系、ANP系、ANL系などでサンワ化学（株）から市販されており、これらの商品も各種固形分濃度の有機溶剤溶液として入手して使用することもできる。また、有機ポリシラザンでは、登録商標「トレスマイル」として、型式HTA1500系、HTT1800系などでサンワ化学（株）から市販されており、これらの商品も各種固形分濃度の有機溶剤溶液として入手して使用することもできる。

[0111] なお、（B）成分のポリシラザンは、予め有機溶剤に溶解したポリシラザン溶液の形態で（A）成分と特定の混合質量比となるように配合してもよい。

[0112] 本発明の含フッ素コーティング剤組成物は、（A）成分と（B）成分とを混合することにより調製できるが、（A）成分を合成するための原料に、予め（B）成分を含ませた状態で（A）成分を合成させてもよい。

[0113] 本発明の含フッ素コーティング剤組成物は、上記一般式（1）で表される多価ポリシロキサン構造（3価以上のポリシロキサン構造）と末端にケイ素

原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基とを有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー（特には上記一般式（2）で表される多価ポリシロキサン構造（3価以上のポリシロキサン構造）と末端に水酸基含有シリル基及び／又は加水分解性シリル基とを有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー）及び／又はその部分（加水分解）縮合物と、ポリシラザンとを、特定の配合割合で混合しているものである。この組成物を表面処理剤に用いた場合に、ポリシラザンは基材と密着し、更にポリシラザン層上の水酸基と、該フルオロポリエーテル基含有ポリマーの水酸基又は加水分解性基部分が反応することにより、表面処理剤としての密着性を強固にする。

- [0114] 含フッ素コーティング剤組成物には、必要に応じて、加水分解縮合触媒、例えば、有機錫化合物（ジブチル錫ジメトキシド、ジラウリン酸ジブチル錫など）、有機チタン化合物（テトラ n -ブチルチタネートなど）、有機酸（酢酸、メタンスルホン酸、フッ素変性カルボン酸など）、無機酸（塩酸、硫酸など）を添加してもよい。これらの中では、特に酢酸、テトラ n -ブチルチタネート、ジラウリン酸ジブチル錫、フッ素変性カルボン酸などが望ましい。

加水分解縮合触媒の添加量は触媒量であり、通常、（A）成分のフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分（加水分解）縮合物100質量部に対して0.01～5質量部、特に0.1～1質量部である。

- [0115] 含フッ素コーティング剤組成物は、（A）成分の一般式（1）で表される多価のポリシロキサンと加水分解性基を有するフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分（加水分解）縮合物及び（B）成分のポリシラザンを溶解させるための適当な溶剤を含んでもよい。このような溶剤としては、フッ素変性脂肪族炭化水素系溶剤（パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタンなど）、フッ素変性芳香族炭化水素系溶剤（1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンなど）、フッ素変性エーテル系溶剤（メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）など）、フッ素変性アルキルアミン系

溶剤（パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリペンチルアミンなど）、炭化水素系溶剤（石油ベンジン、トルエン、キシレンなど）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、エーテル系溶剤（ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど）、エステル系溶剤（酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシルなど）の溶剤を例示することができる。本発明においては、エーテル系溶剤が好ましく、ジブチルエーテル、アニソールが特に好ましい。

[0116] 上記溶剤はその2種以上を混合してもよく、(A)成分（フルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分（加水分解）縮合物）及び（B）成分（ポリシラザン）を均一に溶解させることが好ましい。なお、溶剤に溶解させる（A）成分（フルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分（加水分解）縮合物）及び（B）成分（ポリシラザンの最適濃度は、処理方法により異なり、秤量し易い量であればよいが、溶剤、（A）成分（フルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分（加水分解）縮合物）及び（B）成分（ポリシラザン）の合計100質量部に対して0.01～50質量部、特に0.05～25質量部であることが好ましい。

[0117] [表面処理剤]

本発明は、更に、上述した（A）成分の一般式（1）で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分（加水分解）縮合物と、（B）ポリシラザンとを含み、（A）成分と（B）成分との混合質量比が0.1：99.9～95：5である含フッ素コーティング剤組成物を含有する表面処理剤を提供する。本発明において、表面処理剤は、上記含フッ素コーティング剤組成物からなることが好ましい。

[0118] 本発明の表面処理剤は、刷毛塗り、ディッピング、スピンコート、スプレーなど公知の方法で基材に施与することができる。また、硬化温度は、硬化

方法によって異なるが、例えば、直接塗工（刷毛塗り、ディッピング、スピンコート、スプレー等）の場合は、25～200℃、特に50～150℃にて30分～36時間、特に1～24時間とすることが好ましい。また、加湿下で硬化させてもよい。

[0119] 本発明の表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜の膜厚は、基材の種類により適宜選定されるが、通常0.1～100nm、特に1～20nmである。なお、膜厚は、例えば、分光反射率測定法、エックス線反射率測定法、分光エリプソメトリー測定法、蛍光エックス線測定法等の手段により測定できる。

[0120] 本発明の表面処理剤で処理される基材は特に制限されず、紙、布、ジュラルミンなどの金属及びその酸化物、ガラス、ポリメチルメタクリレート樹脂（PMMA）、ポリカーボネート樹脂（PC）、ABS樹脂などのプラスチック、セラミック、石英など各種材質のものであってよい。本発明の表面処理剤は、前記基材に撥水撥油性、及び耐摩耗性、特に耐布摩耗性を付与することができる。

[0121] 本発明の表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜を表面に有する物品としては、カーナビゲーション、携帯電話、スマートフォン、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、PDA、ポータブルオーディオプレーヤー、カーオーディオ、ゲーム機器、眼鏡レンズ、カメラレンズ、レンズフィルター、サングラス、胃カメラ等の医療用器機、複写機、PC、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、タッチパネルディスプレイ、保護フィルム、反射防止フィルムなどの光学物品が挙げられる。本発明の表面処理剤は、前記物品に指紋及び皮脂が付着するのを防止し、更に傷つき防止性を付与することができるため、特にタッチパネルディスプレイ、また、樹脂や金属に対して密着性が良いことから、スマートフォンの筐体部分の撥水撥油層として有用である。

[0122] また、本発明の表面処理剤は、浴槽、洗面台のようなサニタリー製品の防汚コーティング、自動車、電車、航空機などの窓ガラス又は強化ガラス、へ

ッドランプカバー等の防汚コーティング、外壁用建材の撥水撥油コーティング、台所用建材の油汚れ防止用コーティング、電話ボックスの防汚及び貼り紙・落書き防止コーティング、美術品などの指紋付着防止付与のコーティング、コンパクトディスク、DVDなどの指紋付着防止コーティング、金型用に離型剤あるいは塗料添加剤、樹脂改質剤、無機質充填剤の流動性改質剤又は分散性改質剤、テープ、フィルムなどの潤滑性向上剤としても有用である。

実施例

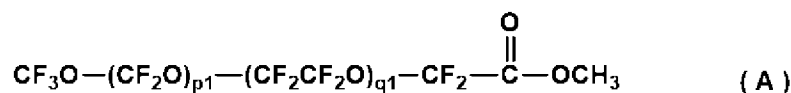
[0123] 以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。なお、下記の例示において、式中のフルオロポリエーテル基における括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。更に、膜厚は分光エリプソメーターを用いた分光エリプソメトリー測定法により測定した値である。

[0124] [(A) 成分の合成]

[合成例 1]

反応容器に、3-ブテニルマグネシウムブロミド 272 ml (0.5 M THF 溶液: $1.4 \times 10^{-1} \text{ mol}$) を入れ、攪拌した。続いて、下記式 (A)

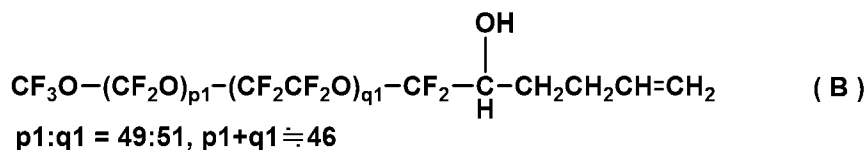
[化73]



$p1:q1 = 49:51, p1+q1 \doteq 46$

で表される化合物 200 g ($4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、アサヒクリン AC6000 400 g、PF5060 200 g の混合液を反応容器内に滴下した後、50°C で 6 時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (B)

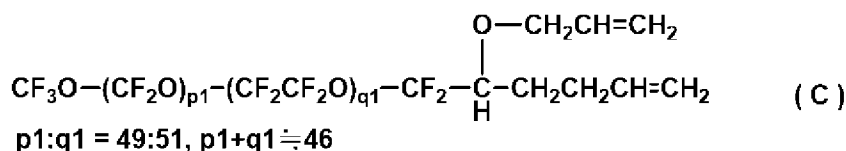
[化74]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 193 g を得た。

- [0125] 反応容器に、上記で得られた式 (B) で表される化合物 100 g ($2.3 \times 10^{-2} \text{mol}$)、アリルブロミド 11 g ($9.2 \times 10^{-2} \text{mol}$)、テトラブチルアンモニウムヨード 0.17 g ($4.6 \times 10^{-4} \text{mol}$) を混合した。続いて、30質量%水酸化ナトリウム水溶液 18 g ($1.4 \times 10^{-1} \text{mol}$) を添加した後、50°Cで24時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (C)

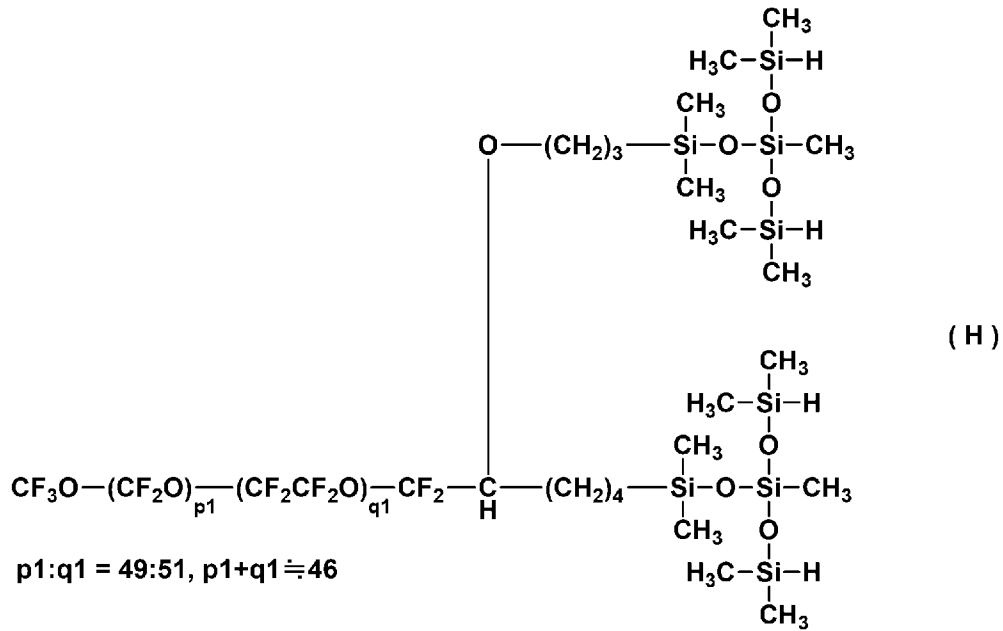
[化75]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 97 g を得た。

- [0126] 反応容器に、上記で得られた式 (C) で表される化合物 80 g ($1.8 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン 43 g ($1.8 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $2.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、80°Cで24時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (D)

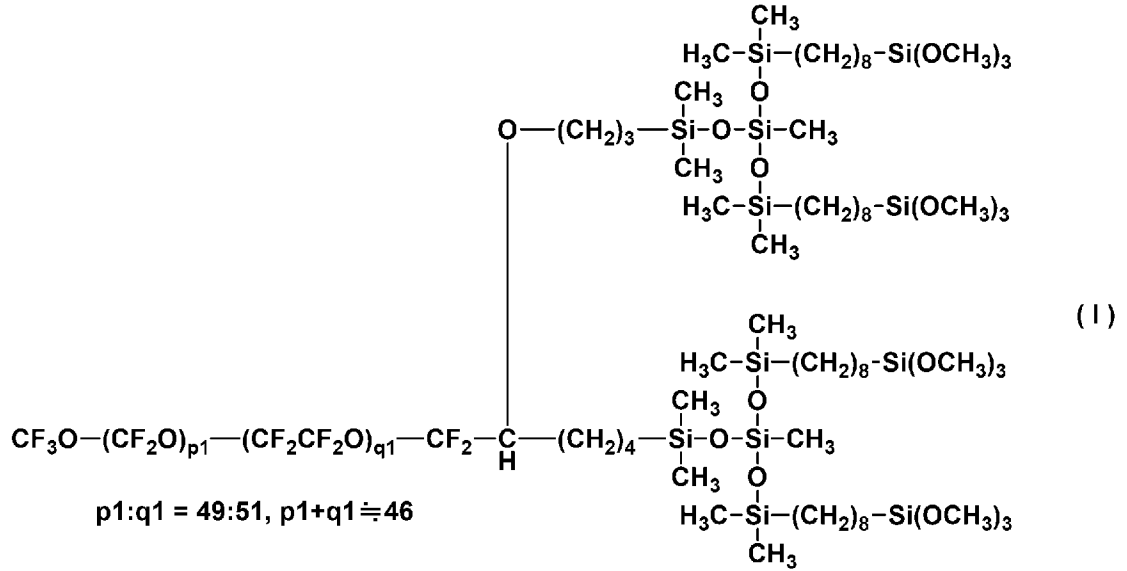
[化82]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0131] 反応容器に、上記で得られた式 (H) で表される化合物 80 g ($1.6 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、7-オクテニルトリメトキシシラン 19 g ($8.2 \times 10^{-2} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $2.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、 80°C で 24 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (I)

[化83]

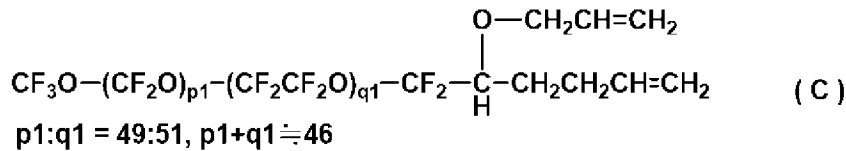


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0132] [合成例 4]

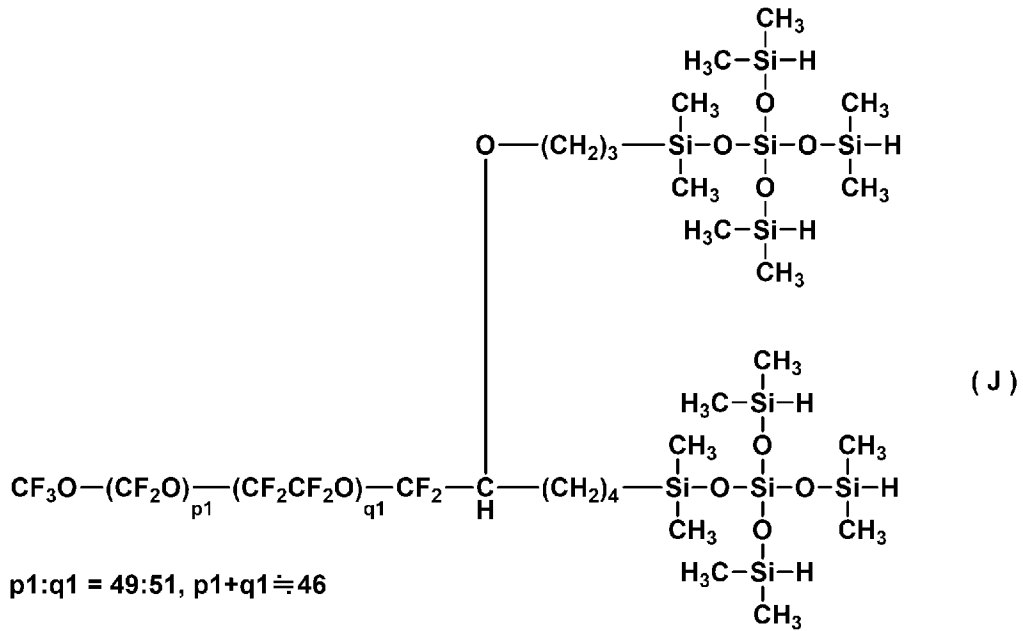
反応容器に、合成例 1 と同様にして得られた下記式 (C)

[化84]



で表される化合物 80 g (1.8 × 10⁻² mol)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、テトラキス(ジメチルシリルオキシ)シラン 59 g (1.8 × 10⁻¹ mol)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 8.0 × 10⁻² g (Pt 単体として 2.4 × 10⁻⁷ mol を含有)を混合し、80℃で24時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (J)

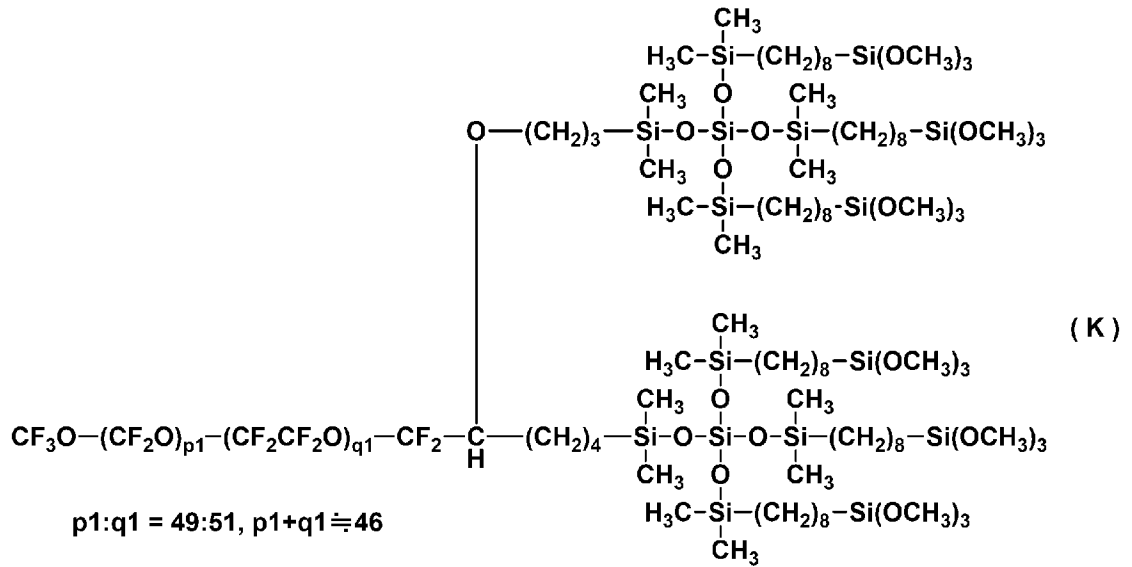
[化85]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー84gを得た。

[0133] 反応容器に、上記で得られた式(J)で表される化合物80g ($1.6 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン120g、7-オクテニルトリメトキシシラン29g ($1.2 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt単体として $2.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有)を混合し、80℃で24時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式(K)

[化86]

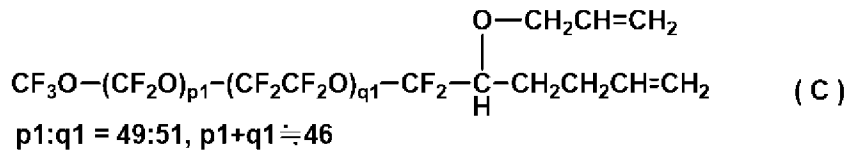


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0134] [合成例 5]

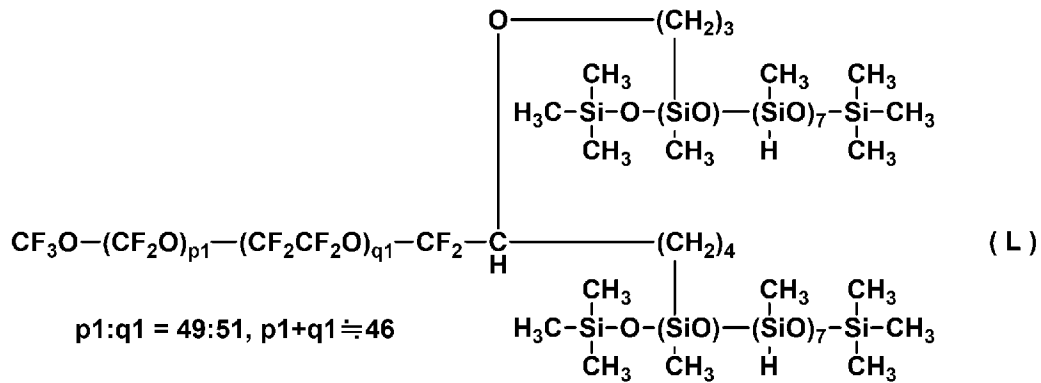
反応容器に、合成例 1 と同様にして得られた下記式 (C)

[化87]



で表される化合物 80 g (1.8 × 10⁻² mol)、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、1, 1, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 19, 19-テトラデカメチルデカシロキサン 116 g (1.8 × 10⁻¹ mol)、及び白金-1, 3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 8.0 × 10⁻² g (Pt 単体として 2.4 × 10⁻⁷ mol を含有)を混合し、80 °C で 24 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (L)

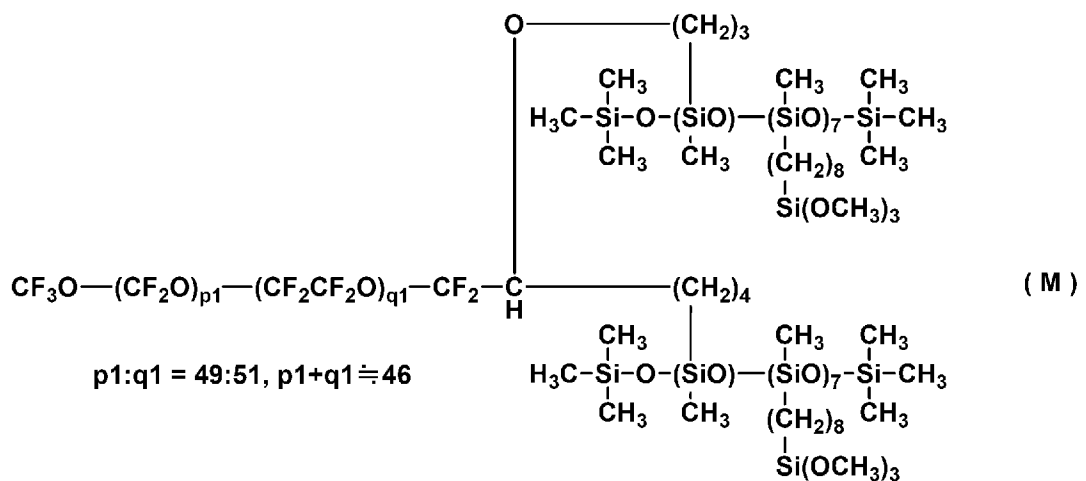
[化88]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0135] 反応容器に、上記で得られた式 (L) で表される化合物 80 g ($1.4 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、7-オクテニルトリメトキシシラン 59 g ($2.5 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $2.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、 80°C で 24 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (M)

[化89]

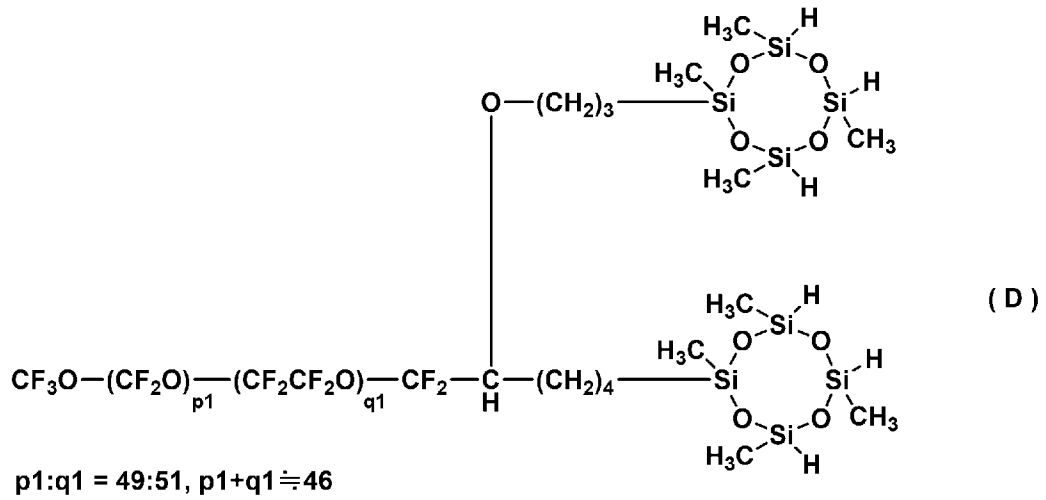


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0136] [合成例 6]

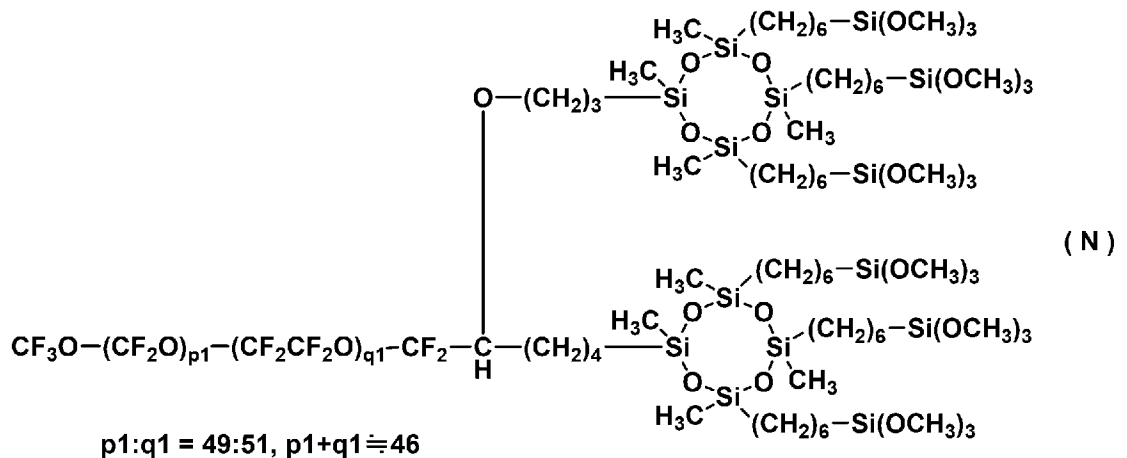
反応容器に、合成例 1 と同様にして得られた下記式 (D)

[化90]



で表される化合物 80 g ($1.6 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、5-ヘキセニルトリメトキシシラン 26 g ($1.3 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $2.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、 80°C で 24 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (N)

[化91]

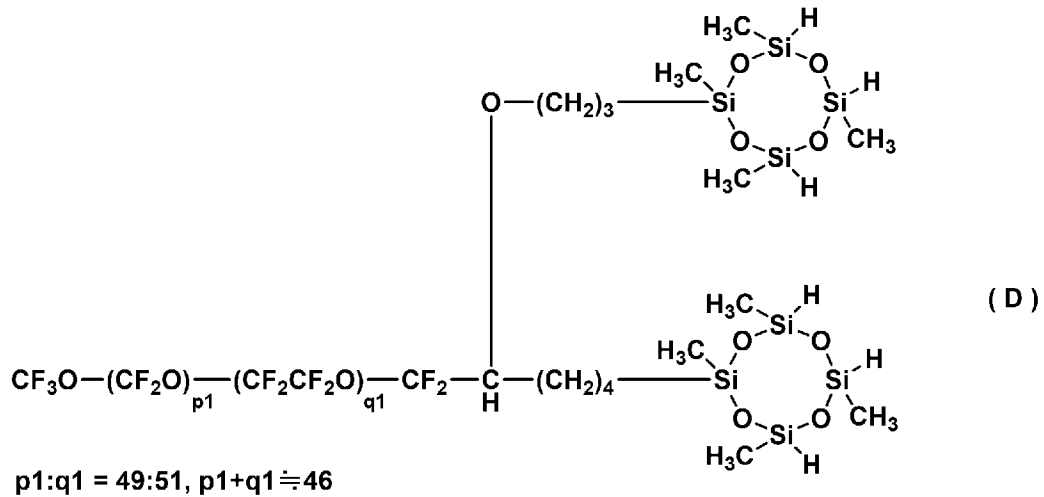


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0137] [合成例 7]

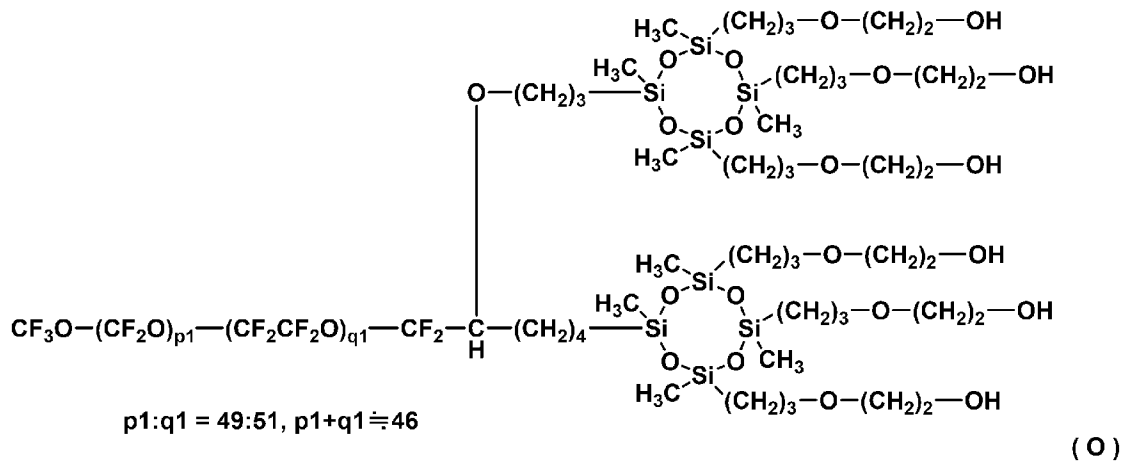
反応容器に、合成例 1 と同様にして得られた下記式 (D)

[化92]



で表される化合物 80 g ($1.6 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、エチレングリコールモノアリアルエーテル 16 g ($1.6 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及び白金-1, 3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $2.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、80°C で 2 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (O)

[化93]

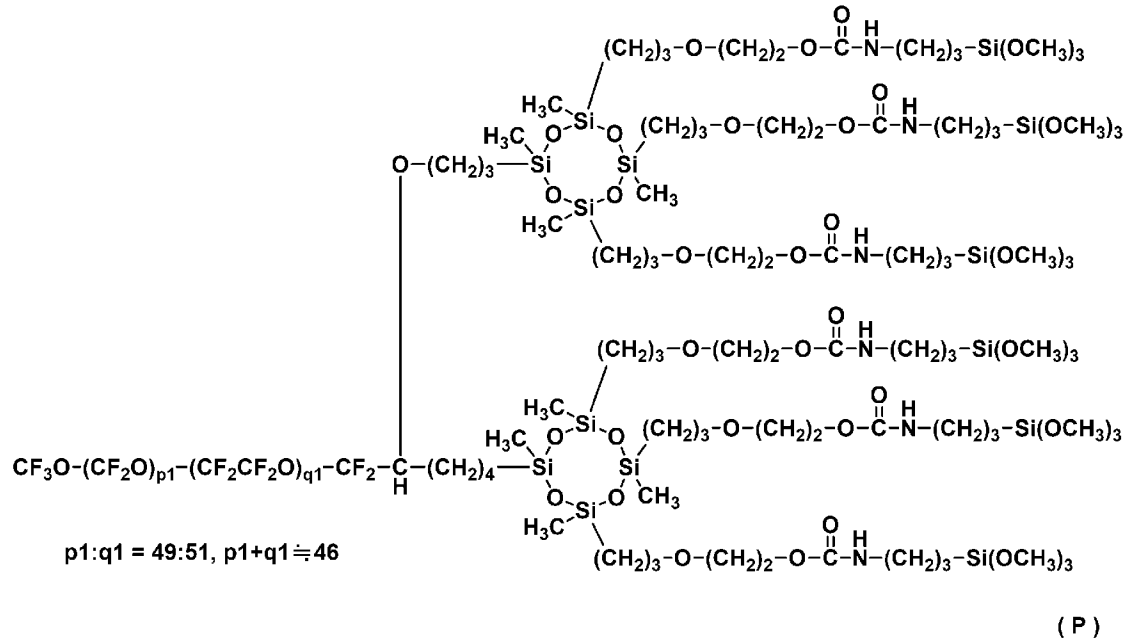


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0138] 反応容器に、上記で得られた式 (O) で表される化合物 80 g ($1.4 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 80 g、3-

(イソシアナトプロピル)トリメトキシシラン 26 g ($1.3 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及びテトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン $4.8 \times 10^{-2} \text{g}$ ($8.5 \times 10^{-5} \text{mol}$)を混合し、50°Cで3時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式(P)

[化94]

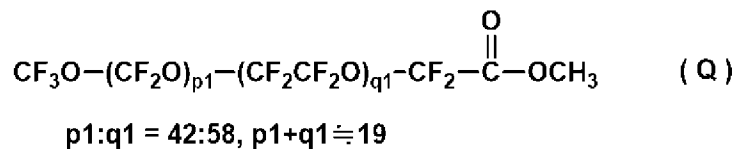


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0139] [合成例 8]

反応容器に、3-ブテニルマグネシウムブロミド 600 ml (0.5M THF 溶液: $3.0 \times 10^{-1} \text{mol}$) を入れ、攪拌した。続いて、下記式(Q)

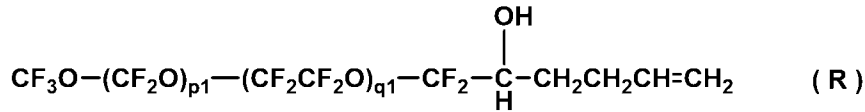
[化95]



で表される化合物 200 g ($1.0 \times 10^{-1} \text{mol}$)、アサヒクリン AC6000 400 g、PF5060 200 g の混合液を反応容器内に滴下した後、50°Cで6時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトン

で洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (R)

[化96]

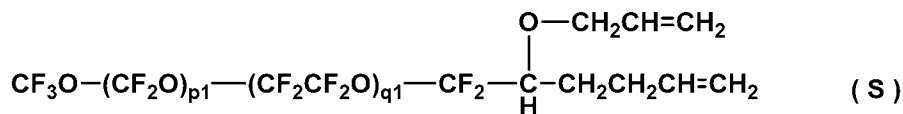


$$p1:q1 = 42:58, p1+q1 \doteq 19$$

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 193 g を得た。

[0140] 反応容器に、上記で得られた式 (R) で表される化合物 100 g ($4.9 \times 10^{-2} \text{mol}$)、アシルブロミド 24 g ($2.0 \times 10^{-1} \text{mol}$)、テトラブチルアンモニウムヨード 0.36 g ($9.8 \times 10^{-4} \text{mol}$) を混合した。続いて、30質量%水酸化ナトリウム水溶液 39 g ($2.9 \times 10^{-1} \text{mol}$) を添加した後、50°Cで24時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (S)

[化97]

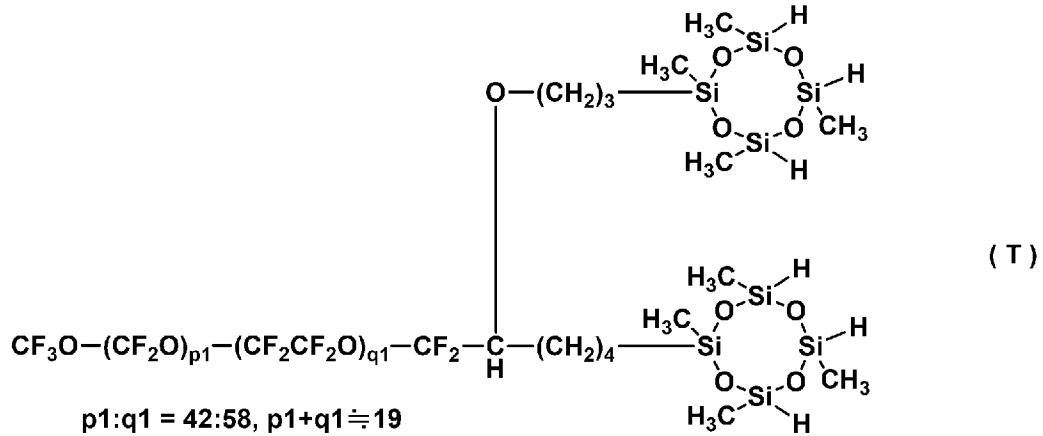


$$p1:q1 = 42:58, p1+q1 \doteq 19$$

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 97 g を得た。

[0141] 反応容器に、上記で得られた式 (S) で表される化合物 80 g ($3.9 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン 94 g ($3.9 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt単体として $2.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、80°Cで24時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (T)

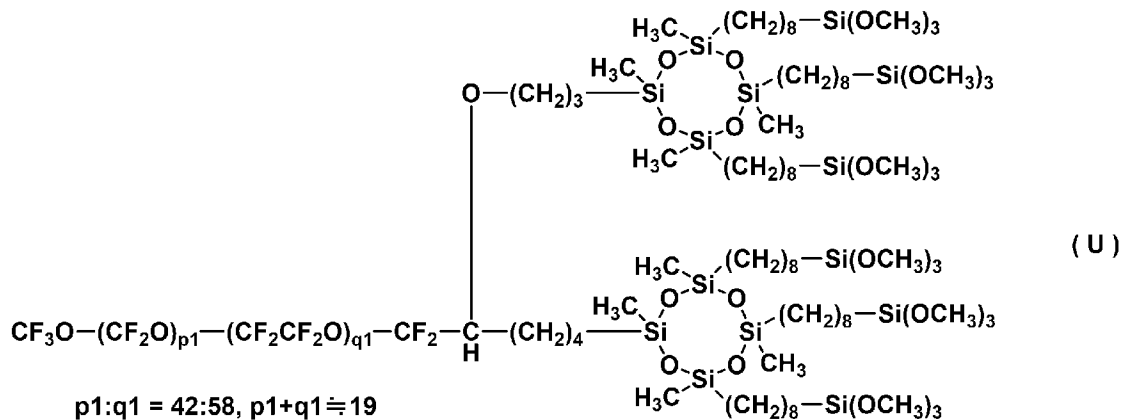
[化98]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0142] 反応容器に、上記で得られた式 (T) で表される化合物 80 g ($3.1 \times 10^{-2} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、7-オクテニルトリメトキシシラン 56 g ($2.4 \times 10^{-1} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $8.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $2.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有)を混合し、80℃で24時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (U)

[化99]



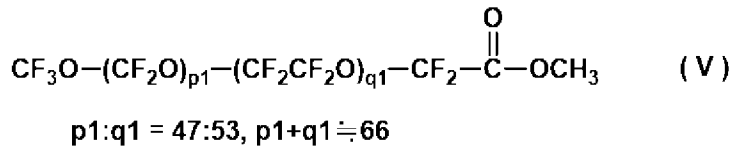
で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0143] [合成例 9]

反応容器に、3-ブテニルマグネシウムブロミド 182 ml (0.5 M THF 溶液: $9.1 \times 10^{-2} \text{mol}$) を入れ、攪拌した。続いて、下記式 (V)

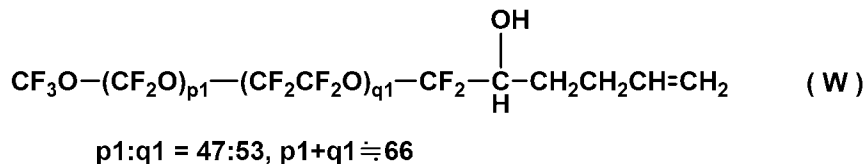
)

[化100]



で表される化合物 200 g (3.2 × 10⁻² mol)、アサヒクリン AC6000 400 g、PF5060 200 g の混合液を反応容器内に滴下した後、50℃で6時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (W)

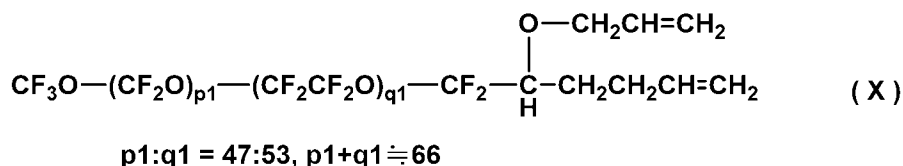
[化101]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 193 g を得た。

[0144] 反応容器に、上記で得られた式 (W) で表される化合物 100 g (1.6 × 10⁻² mol)、アリルブロミド 8 g (6.6 × 10⁻² mol)、テトラブチルアンモニウムヨード 0.12 g (3.2 × 10⁻⁴ mol) を混合した。続いて、30質量%水酸化ナトリウム水溶液 13 g (9.8 × 10⁻² mol) を添加した後、50℃で24時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (X)

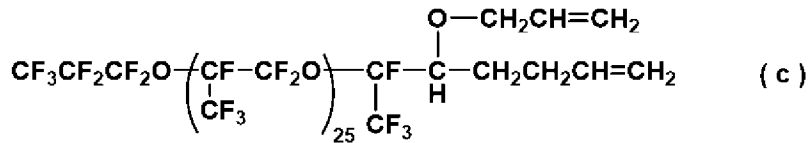
[化102]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 96 g を得た。

[0148] 反応容器に、上記で得られた式 (b) で表される化合物 20 g ($4.4 \times 10^{-3} \text{mol}$)、アリルブロミド 2.2 g ($1.8 \times 10^{-2} \text{mol}$)、テトラブチルアンモニウムヨード 0.03 g ($8.1 \times 10^{-5} \text{mol}$) を混合した。続いて、30質量%水酸化ナトリウム水溶液 3.5 g ($2.6 \times 10^{-2} \text{mol}$) を添加した後、50°C で 24 時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (c)

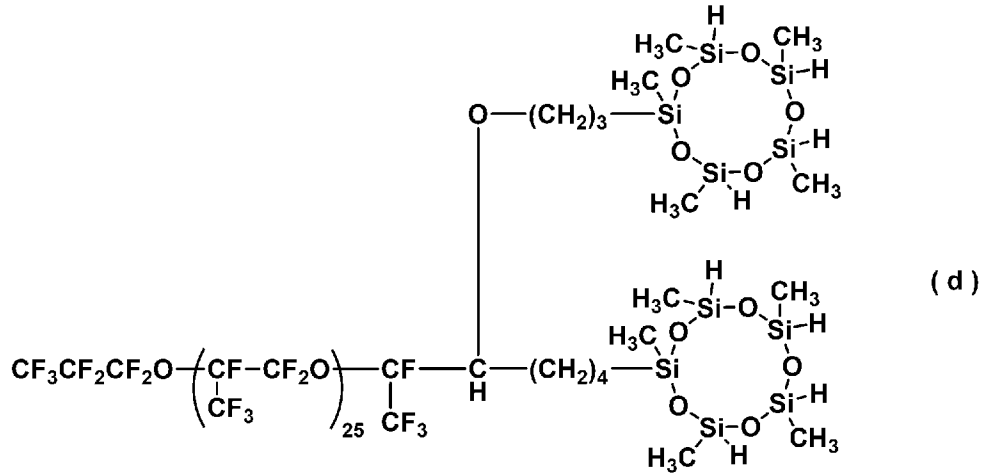
[化107]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 19 g を得た。

[0149] 反応容器に、上記で得られた式 (c) で表される化合物 10 g ($2.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 15 g、2,4,6,8,10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン 6.6 g ($2.2 \times 10^{-2} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $1.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $3.0 \times 10^{-8} \text{mol}$ を含有) を混合し、80°C で 24 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (d)

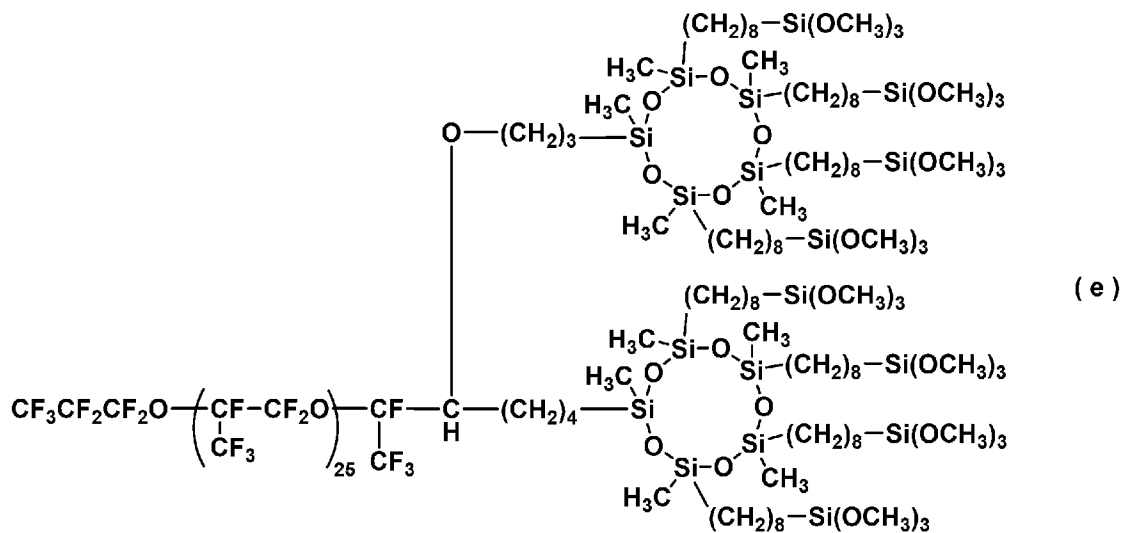
[化108]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 11 g を得た。

[0150] 反応容器に、上記で得られた式 (d) で表される化合物 10 g ($1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 15 g、7-オクテニルトリメトキシシラン 4.6 g ($2.0 \times 10^{-2} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $1.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $3.0 \times 10^{-8} \text{mol}$ を含有) を混合し、80°C で 24 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (e)

[化109]

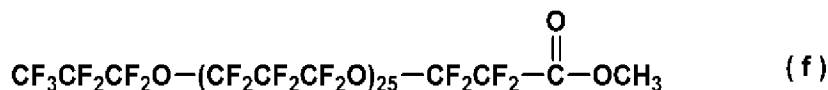


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 8 g を得た。

[0151] [合成例 1 1]

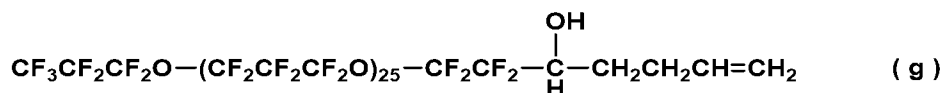
反応容器に、3-ブテニルマグネシウムブロミド 132 ml (0.5 M THF 溶液: $6.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を入れ、攪拌した。続いて、下記式 (f)

[化110]



で表される化合物 100 g ($2.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、アサヒクリン AC6000 200 g、PF5060 100 g の混合液を反応容器内に滴下した後、50°C で 6 時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (g)

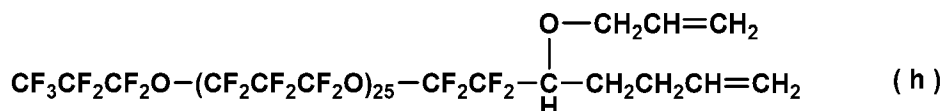
[化111]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 96 g を得た。

[0152] 反応容器に、上記で得られた式 (g) で表される化合物 20 g ($4.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$)、アリルブロミド 2.2 g ($1.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、テトラブチルアンモニウムヨード 0.03 g ($8.1 \times 10^{-5} \text{ mol}$) を混合した。続いて、30 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 3.5 g ($2.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$) を添加した後、50°C で 24 時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (h)

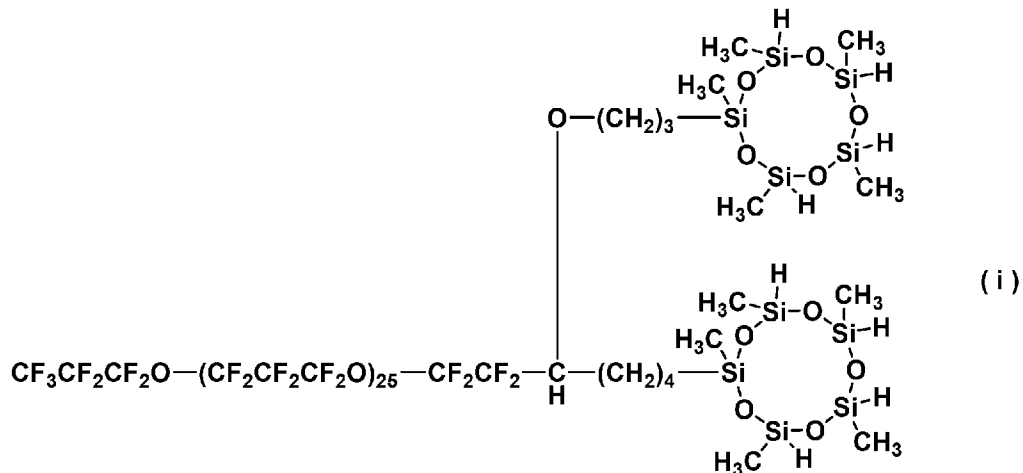
[化112]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 19 g を得た。

[0153] 反応容器に、上記で得られた式 (h) で表される化合物 10 g ($2.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 15 g、2,4,6,8,10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン 6.6 g ($2.2 \times 10^{-2} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $1.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $3.0 \times 10^{-8} \text{mol}$ を含有)を混合し、80°Cで24時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (i)

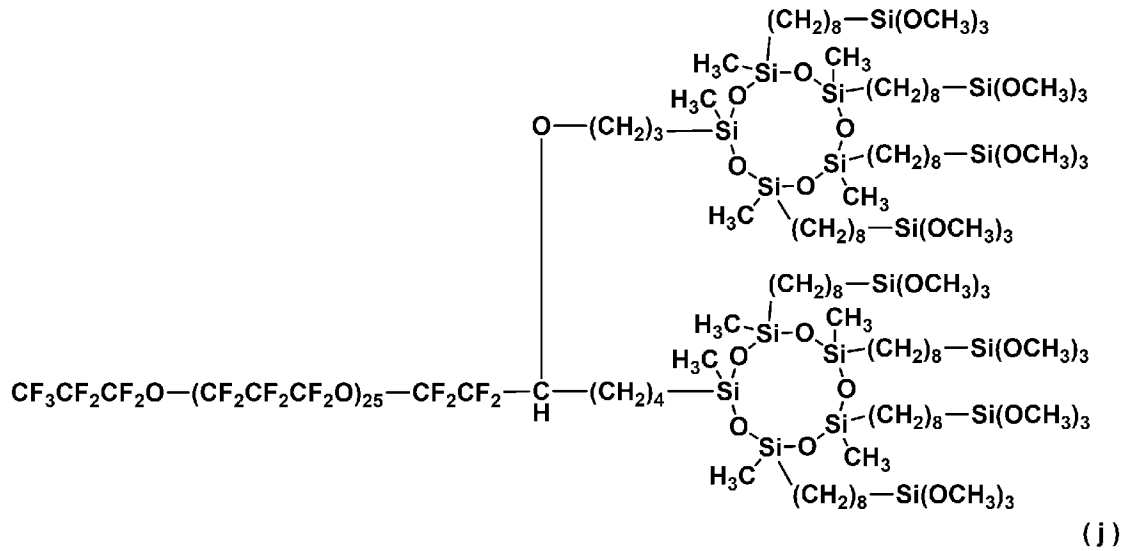
[化113]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 12 g を得た。

[0154] 反応容器に、上記で得られた式 (i) で表される化合物 10 g ($1.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 15 g、7-オクテニルトリメトキシシラン 4.6 g ($2.0 \times 10^{-2} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $1.0 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $3.0 \times 10^{-8} \text{mol}$ を含有)を混合し、80°Cで24時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (j)

[化114]

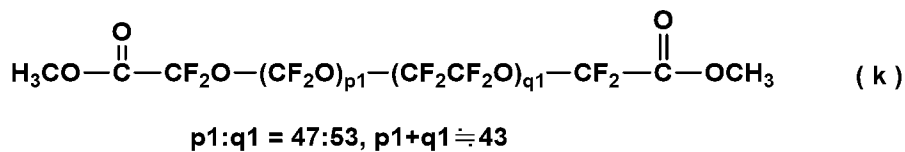


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 12 g を得た。

[0155] [合成例 1 2]

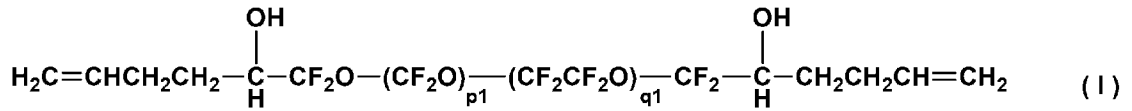
反応容器に、3-ブテニルマグネシウムブロミド 282 ml (0.5 M THF 溶液: $1.4 \times 10^{-1} \text{ mol}$) を入れ、攪拌した。続いて、下記式 (k)

[化115]



で表される化合物 100 g ($2.4 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、アサヒクリン AC6000 200 g、PF5060 100 g の混合液を反応容器内に滴下した後、50℃で6時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (l)

[化116]

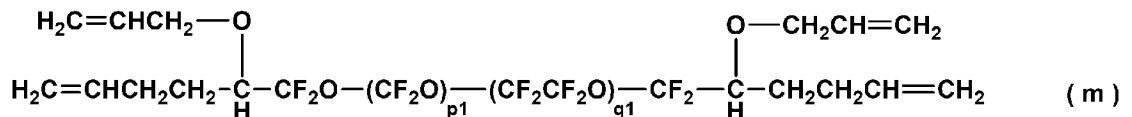


$$p_1:q_1 = 47:53, p_1+q_1 \doteq 43$$

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 94 g を得た。

- [0156] 反応容器に、上記で得られた式 (1) で表される化合物 20 g ($4.7 \times 10^{-3} \text{mol}$)、アリルブロミド 4.6 g ($3.8 \times 10^{-2} \text{mol}$)、テトラブチルアンモニウムヨード 0.06 g ($1.6 \times 10^{-4} \text{mol}$) を混合した。続いて、30質量%水酸化ナトリウム水溶液 7.5 g ($5.6 \times 10^{-2} \text{mol}$) を添加した後、50°C で 24 時間加熱した。加熱終了後、室温まで冷却し、塩酸水溶液を滴下した。分液操作により、下層であるフッ素化合物層を回収後、アセトンで洗浄した。洗浄後の下層であるフッ素化合物層を再び回収し、減圧下、残存溶剤を留去することで、下記式 (m)

[化117]

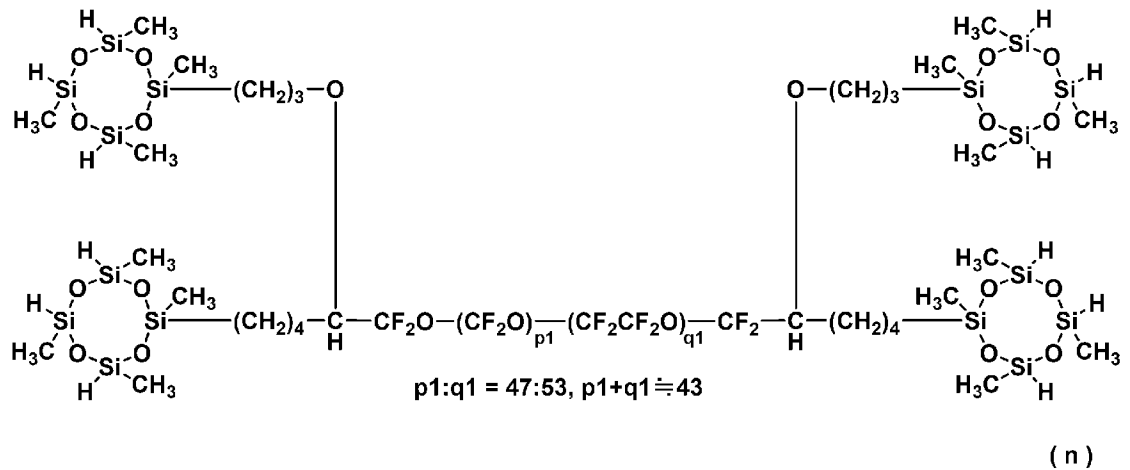


$$p_1:q_1 = 47:53, p_1+q_1 \doteq 43$$

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 21 g を得た。

- [0157] 反応容器に、上記で得られた式 (m) で表される化合物 20 g ($4.6 \times 10^{-3} \text{mol}$)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 30 g、2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン 22 g ($9.1 \times 10^{-2} \text{mol}$)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 $4.8 \times 10^{-2} \text{g}$ (Pt 単体として $1.4 \times 10^{-7} \text{mol}$ を含有) を混合し、80°C で 24 時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (n)

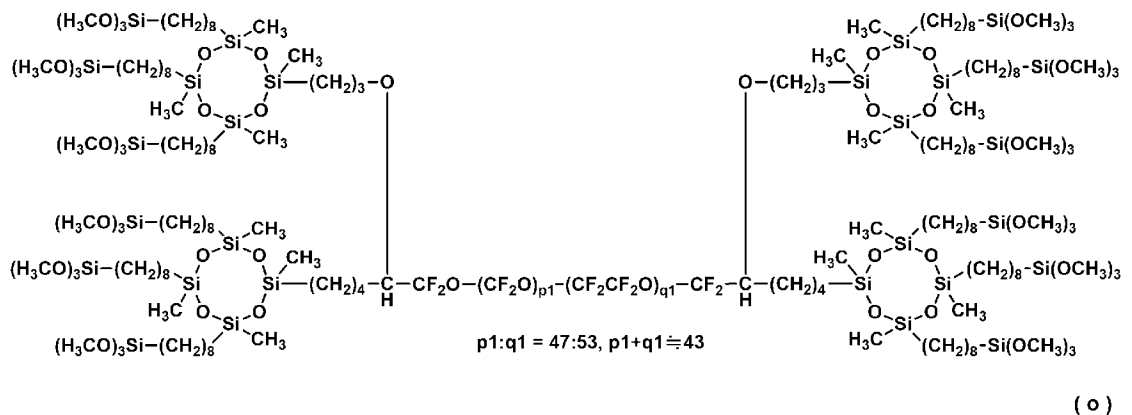
[化118]



で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 22 g を得た。

[0158] 反応容器に、上記反応を繰り返して得られた式 (n) で表される化合物 80 g (1.5×10^{-2} mol)、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 120 g、7-オクテニルトリメトキシシラン 53 g (2.3×10^{-1} mol)、及び白金-1,3-ジビニル-テトラメチルジシロキサン錯体(塩化白金酸/ビニルシロキサン錯体)のトルエン溶液 8.0×10^{-2} g (Pt 単体として 2.4×10^{-7} mol を含有)を混合し、80℃で24時間熟成させた。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (o)

[化119]



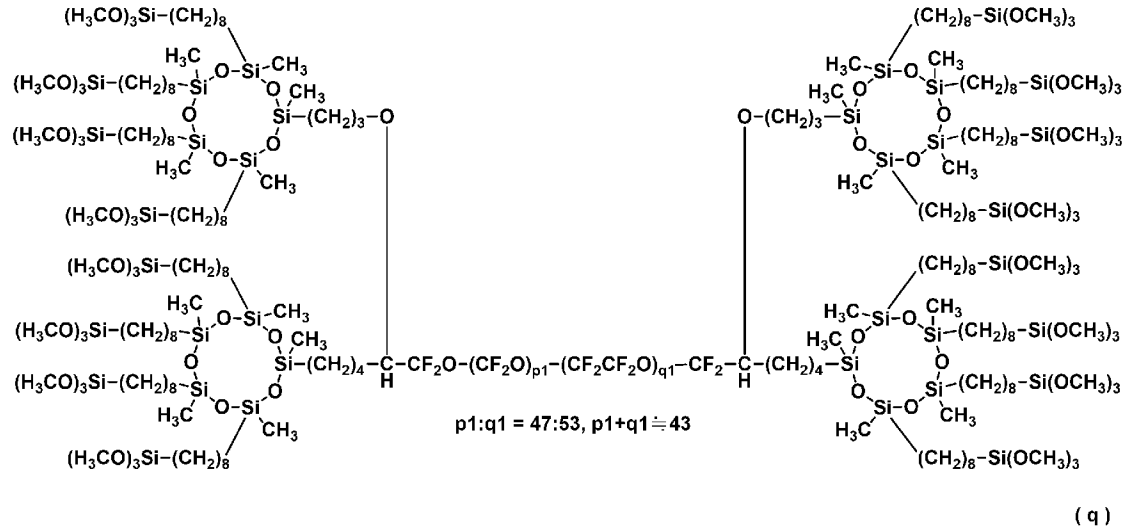
で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0159] [合成例 13]

反応容器に、合成例 12 と同様にして得られた下記式 (m)

。その後、溶剤及び未反応物を減圧留去することで、下記式 (q)

[化122]

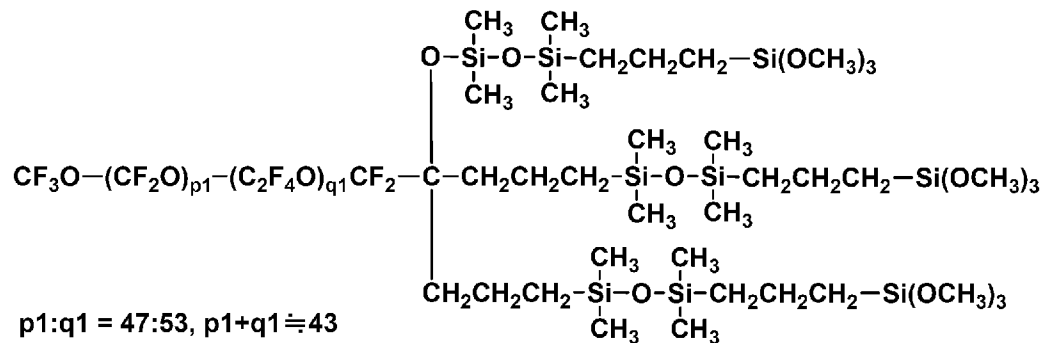


で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー 84 g を得た。

[0161] また、比較用に、フルオロポリエーテル基含有ポリマーとして [化合物 X]、[化合物 XY] を準備した。

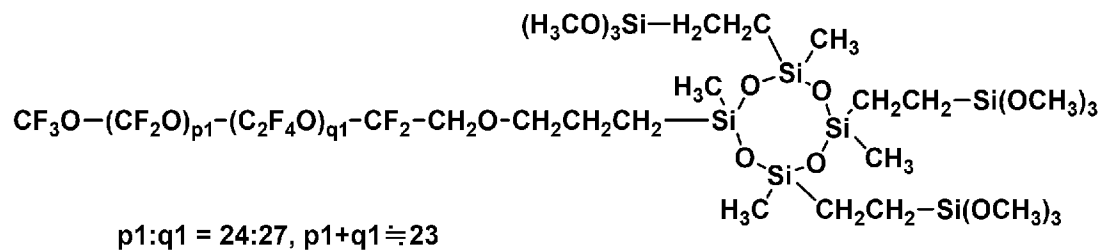
[0162] [化合物 XX]

[化123]



[0163] [化合物 XY]

[化124]



[0164] (B)成分のポリシラザンとして、パーヒドロポリシラザン (PHPS) の20質量%ジブチルエーテル溶液であるトレスマイルANAX 120-20 (サンワ化学製)、及び有機ポリシラザン (OPS) の100質量%品であるトレスマイルHTT1800 (サンワ化学製)を用いた。なお、表1に記載されたPHPSは溶剤を除いた質量である。

[0165] [実施例1~21、比較例1~4]

表面処理剤の調製及び硬化被膜の形成

表1に示す混合割合で、上記合成例1~13で調製した(A)成分のフルオロポリエーテル基含有ポリマー、及び比較用である[化合物XX]及び[化合物XY]のフルオロポリエーテル基含有ポリマーを、(B)成分のポリシラザンと混合した。また、表1に示す固形分率((A)成分と(B)成分の含有率)となるように溶剤としてジブチルエーテルを配合し、表面処理剤(含フッ素コーティング剤組成物)を作製した。基材(ポリメチルメタクリレート樹脂(PMMA)、ポリカーボネート樹脂(PC)、ABS樹脂、又はジュラルミン)に、各表面処理剤をスピンコートした。塗工条件は、回転速度1,000rpm、回転時間30秒とした。塗工直後から150℃で12時間硬化させて膜厚約100nm程度の硬化被膜を形成した。

[0166] 実施例1~21及び比較例1~4の硬化被膜を下記の方法により評価した。いずれの試験も、25℃、相対湿度50%RHで実施した。

[0167] 撥水撥油性の評価

[初期撥水撥油性の評価]

上記にて作製した硬化被膜を形成した基材について、接触角計Drop Master (協和界面科学社製)を用いて、硬化被膜の水、又はオレイン酸に対する接触角(撥水撥油性)を測定した(液滴:2 μ l、温度:25℃、相対湿度:40%)。なお、接触角は、2 μ lの液滴をサンプル表面に着滴させた後、1秒後に測定した。結果(初期水接触角、初期オレイン酸接触角)を表2に示す。

初期においては、実施例、比較例共に良好な撥水撥油性を示した。

[0168] [耐摩耗性の評価]

上記にて作製した硬化被膜を形成した基材について、布（ベンコット）に対する耐摩耗性を、トライボギアTYPE：30S（新東科学社製）を用いて測定した。

下記条件で耐布摩耗試験を行い、8,000回擦った後の硬化被膜の水に対する接触角（撥水性）を上記と同様にして測定し、耐摩耗性の評価とした。結果（摩耗後水接触角）を表2に示す。

耐布摩耗性

布：BEMCOT M-311（旭化成社製）

接触面積：10mm×30mm

移動距離（片道）20mm

移動速度3,600mm/分

荷重：0.5kgf/cm²

[0169]

[表1]

	(A) 成分	(B) 成分	(A) + (B)成分 中の(A)成分の割合 (質量%)	表面処理剤の 固形分率 (質量%)	基材
実施例1	(E)	PHPS	50	4	PMMA
実施例2	(G)	PHPS	50	4	PMMA
実施例3	(I)	PHPS	50	4	PMMA
実施例4	(K)	PHPS	50	4	PMMA
実施例5	(M)	PHPS	50	4	PMMA
実施例6	(N)	PHPS	50	4	PMMA
実施例7	(P)	PHPS	50	4	PMMA
実施例8	(U)	PHPS	50	4	PMMA
実施例9	(Z)	PHPS	50	4	PMMA
実施例10	(e)	PHPS	50	4	PMMA
実施例11	(j)	PHPS	50	4	PMMA
実施例12	(o)	PHPS	50	4	PMMA
実施例13	(q)	PHPS	50	4	PMMA
実施例14	(E)	PHPS	1	20	PMMA
実施例15	(E)	PHPS	90	0.4	PMMA
実施例16	(E)	OPS	1	20	PMMA
実施例17	(E)	OPS	50	4	PMMA
実施例18	(E)	OPS	90	0.4	PMMA
実施例19	(E)	PHPS	50	4	PC
実施例20	(E)	PHPS	50	4	ジュラルミン
実施例21	(E)	PHPS	50	4	ABS
比較例1	(XX)	PHPS	50	4	ジュラルミン
比較例2	(XX)	PHPS	50	4	PMMA
比較例3	(XY)	PHPS	50	4	ジュラルミン
比較例4	(XY)	PHPS	50	4	PMMA

* (A) + (B) 成分中の (A) 成分の割合、及び表面処理剤の固形分率は、(A)、(B) 成分の溶剤を除いた質量から求めた値である。

[0170]

[表2]

	初期水接触角 (°)	初期オレイン酸接触角 (°)	摩耗後水接触角 (°)
実施例1	112	71	108
実施例2	111	70	108
実施例3	112	71	106
実施例4	110	70	102
実施例5	109	69	103
実施例6	112	71	105
実施例7	108	69	100
実施例8	107	64	104
実施例9	113	72	104
実施例10	113	72	102
実施例11	113	72	102
実施例12	108	69	106
実施例13	106	66	105
実施例14	110	69	106
実施例15	113	72	109
実施例16	110	70	105
実施例17	112	70	106
実施例18	112	71	105
実施例19	112	70	107
実施例20	112	70	103
実施例21	112	70	103
比較例1	110	69	83
比較例2	110	68	77
比較例3	106	66	81
比較例4	107	66	69

[0171] 実施例1～21の表面処理剤は、一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーと、ポリシラザンを特定の配合割合で混合したことから、実施例1～21の表面処理剤の硬化被膜は、布摩耗回数8,000回後も水接触角100°以上を保ち、優れた耐摩耗性を発揮した。一方で比較例1～4の表面処理剤は、フルオロポリエーテル基含有ポリマーの加水分解性基の個数が、一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーと比べて少ないため、比較例1～4の表面処理剤の硬化被膜は、布摩耗回数

8, 000回後に水接触角は大幅に低下し、耐摩耗性に劣っていた。

請求の範囲

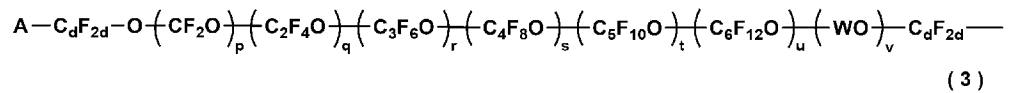
[請求項1] (A) 下記一般式 (1) で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び／又はその部分 (加水分解) 縮合物と、(B) ポリシラザンとを含み、(A) 成分と (B) 成分との混合質量比が 0.1 : 99.9 ~ 95 : 5 である含フッ素コーティング剤組成物。



(式中、 R_f は 1 価又は 2 価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基であり、 Q は単結合又は 2 価の有機基であり、 V は独立に多価ポリシロキサン構造と末端にケイ素原子に結合した水酸基及び／又は加水分解性シリル基とを有する 1 価の基であり、 α は 1 又は 2 である。)

[請求項2] 前記式 (1) の α が 1 であり、 R_f が下記一般式 (3) で表される 1 価のフルオロポリエーテル基である請求項 1 に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

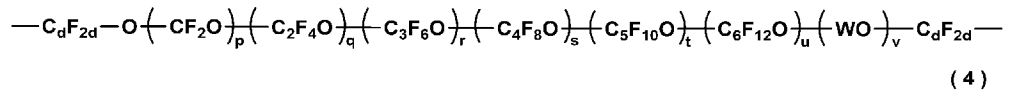
[化1]



(式中、 A は水素原子、フッ素原子、又は非置換もしくはフッ素置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であり、 W は 1 個以上の水素原子を含む炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキレン基である。 d は単位毎に独立して 1 ~ 3 の整数であり、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v はそれぞれ 0 ~ 200 の整数で、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v の合計は 3 ~ 200 であり、これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[請求項3] 前記式 (1) の α が 2 であり、 R_f が下記一般式 (4) で表される 2 価のフルオロポリエーテル基である請求項 1 に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[化2]

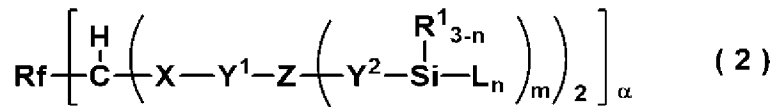


(式中、Wは1個以上の水素原子を含む炭素数1～6のフルオロアルキレン基であり、dは単位毎に独立して1～3の整数であり、p、q、r、s、t、u、vはそれぞれ0～200の整数で、p、q、r、s、t、u、vの合計は3～200であり、これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、p、q、r、s、t、u、vが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[請求項4]

(A) 成分が、下記一般式(2)

[化3]

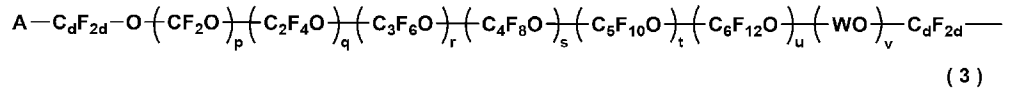


(式中、Rfは1価又は2価のフルオロポリエーテル基含有ポリマー残基であり、Xは独立に単結合又は2価のヘテロ原子であり、Y¹は独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、Zは独立に多価ポリシロキサン構造を有する(m+1)価の連結基であり、Y²は独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる1種又は2種以上を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、R¹は独立に炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基であり、Lは独立に水酸基又は加水分解性基であり、nは結合するケイ素原子毎に独立して1～3の整数であり、mは独立に2～9の整数であり、αは1又は2である。)

で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマー及び/又はその部分(加水分解)縮合物である請求項1に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[請求項5] 前記式(2)の α が1であり、Rfが下記一般式(3)で表される1価のフルオロポリエーテル基である請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

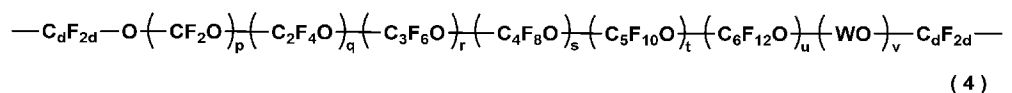
[化4]



(式中、Aは水素原子、フッ素原子、又は非置換もしくはフッ素置換の炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、Wは1個以上の水素原子を含む炭素数1~6のフルオロアルキレン基である。dは単位毎に独立して1~3の整数であり、p、q、r、s、t、u、vはそれぞれ0~200の整数で、p、q、r、s、t、u、vの合計は3~200であり、これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、p、q、r、s、t、u、vが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[請求項6] 前記式(2)の α が2であり、Rfが下記一般式(4)で表される2価のフルオロポリエーテル基である請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[化5]



(式中、Wは1個以上の水素原子を含む炭素数1~6のフルオロアルキレン基であり、dは単位毎に独立して1~3の整数であり、p、q、r、s、t、u、vはそれぞれ0~200の整数で、p、q、r、s、t、u、vの合計は3~200であり、これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、p、q、r、s、t、u、vが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。)

[請求項7] 前記式(2)において、 $\alpha=1$ のとき、分子鎖の片末端に2個存在

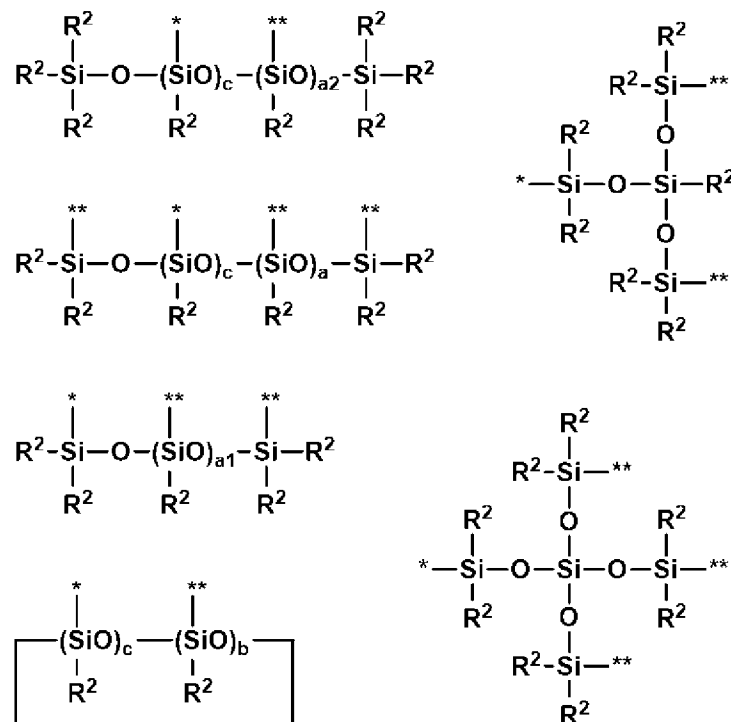
し、 $\alpha = 2$ のとき、分子鎖の両末端にそれぞれ2個ずつ（分子中に4個）存在するXのうち、各末端ごとに片方のXが酸素原子であり、かつ、他方のXが単結合である請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[請求項8] 前記式（2）において、 Y^1 が独立に炭素数2～10のアルキレン基、又は炭素数6～8のアリーレン基を含む炭素数2～10のアルキレン基である請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[請求項9] 前記式（2）において、Zがケイ素原子数3～10個の直鎖状、分岐状又は環状の3～10価のオルガノポリシロキサン残基である請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[請求項10] 前記式（2）において、Zが下記式のいずれかで表されるものである請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[化6]



（式中、*は一般式（2）中の Y^1 と結合する結合手であり、**は一般式（2）中の Y^2 と結合する結合手である。 R^2 は独立に炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、aは0～6の整数であり、a1は

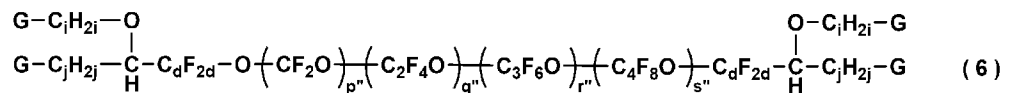
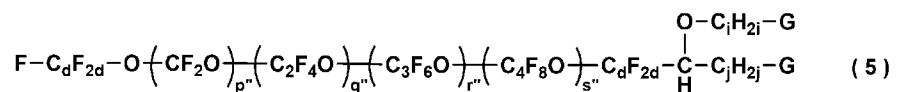
1～6の整数であり、a²は2～7の整数であり、bは2～9の整数であり、cは1である。a、a²、cが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。）

[請求項11] 前記式(2)において、Y²が独立に炭素数2～10のアルキレン基、又は炭素数6～8のアリーレン基を含む炭素数2～10のアルキレン基である請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[請求項12] 前記式(2)において、Lが独立に水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコキシアルコキシ基、炭素数1～10のアシロキシ基、炭素数2～10のアルケニルオキシ基及びハロゲン基からなる群より選ばれる基である請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

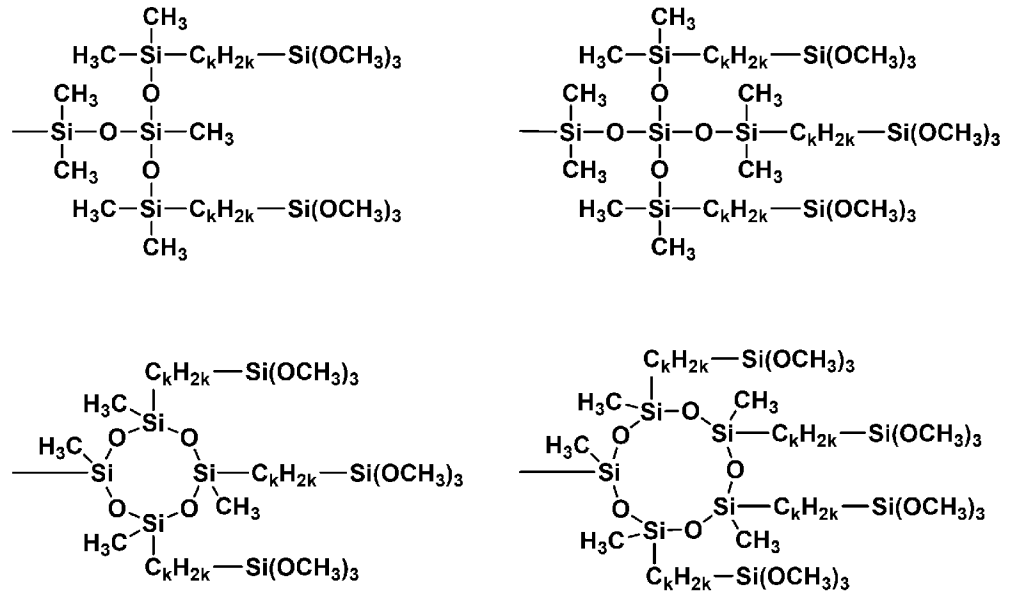
[請求項13] 式(2)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーが、下記一般式(5)及び(6)で表されるフルオロポリエーテル基含有ポリマーから選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[化7]



[式中、dは単位毎に独立して1～3の整数であり、p''、q''、r''、s''はそれぞれ0～200の整数で、各式におけるp''、q''、r''、s''の合計は3～200であり、また、p''、q''、r''、s''が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。i、jはそれぞれ単位毎に独立して2～10の整数である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。Gは独立に下記式のいずれかで表されるものである。

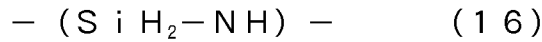
[化8]



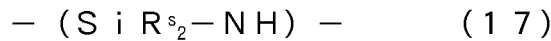
(式中、k は単位毎に独立して2～8の整数である。)

[請求項14]

(B) 成分が、下記一般式(16)



を基本単位とするパーヒドロポリシラザン、及び/又は下記一般式(17)



(式中、R^sは独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、又はビニル基であり、但し、R^sが全て水素原子である場合を除く。)

を基本単位とする有機ポリシラザンである請求項1に記載の含フッ素コーティング剤組成物。

[請求項15]

請求項1～14のいずれか1項に記載の含フッ素コーティング剤組成物を含有する表面処理剤。

[請求項16]

請求項15に記載の表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜。

[請求項17]

請求項16に記載の表面処理剤の硬化物からなる硬化被膜を表面に有する物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 183/14</i> (2006.01)i; <i>C08G 65/336</i> (2006.01)i; <i>C09D 171/00</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/18</i> (2006.01)i FI: C09D183/14; C08G65/336; C09D171/00; C09K3/18 104		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D183/14; C08G65/336; C09D171/00; C09K3/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/210420 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 21 October 2021 (2021-10-21) claims 1-7, paragraphs [0008], [0036], examples 1-5	1-17
Y	WO 2020/166488 A1 (AGC INC.) 20 August 2020 (2020-08-20) claims 1-15, paragraphs [0012]-[0013], [0034], [0045], [0081]-[0082], [0086], examples 14-16, 29, 32, tables 1, 3	1-17
Y	JP 2022-59417 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 April 2022 (2022-04-13) claims 1-8, paragraphs [0007], [0021], [0025], examples 5-8, table 1	1-2, 14-17
Y	WO 2019/065035 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 04 April 2019 (2019-04-04) claims 1-13, paragraph [0015], examples 1-10	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 January 2024		Date of mailing of the international search report 13 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/043641

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/210420	A1	21 October 2021	EP 4137547 A1 claims 1-7, paragraphs [0008], [0036], examples 1-5 CN 115397932 A	
WO	2020/166488	A1	20 August 2020	US 2021/0348024 A1 claims 1-15, paragraphs [0046]-[0047], [0102], [0129], [0190]-[0192], [0199]-[0205], examples 14-16, 29, 32, tables 1, 3 CN 113439111 A	
JP	2022-59417	A	13 April 2022	CN 114276741 A claims 1-8, paragraphs [0017], [0093]-[0095], [0115]-[0120], examples 5-8, table 1	
WO	2019/065035	A1	04 April 2019	CN 111148804 A claims 1-13, paragraph [0102], examples 1-10	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 183/14(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i; C09D 171/00(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i FI: C09D183/14; C08G65/336; C09D171/00; C09K3/18 104		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09D183/14; C08G65/336; C09D171/00; C09K3/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2021/210420 A1 (信越化学工業株式会社) 21.10.2021 (2021 - 10 - 21) 請求項1 - 7、[0008]、[0036]、実施例1 - 5	1-17
Y	WO 2020/166488 A1 (AGC株式会社) 20.08.2020 (2020 - 08 - 20) 請求項1 - 15、[0012] - [0013]、[0034]、[0045]、 [0081] - [0082]、[0086]、例14 - 16, 29, 32、表 1, 3	1-17
Y	JP 2022-59417 A (信越化学工業株式会社) 13.04.2022 (2022 - 04 - 13) 請求項1 - 8、[0007]、[0021]、[0025]、実施例5 - 8、表 1	1-2, 14-17
Y	WO 2019/065035 A1 (信越化学工業株式会社) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04) 請求項1 - 13、[0015]、実施例1 - 10	1-17
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	29.01.2024	国際調査報告の発送日 13.02.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 井上 明子 4Z 2566 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/043641

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/210420 A1	21.10.2021	EP 4137547 A1 請求項1-7、[0008]、[0036]、実施例1-5 CN 115397932 A	
WO 2020/166488 A1	20.08.2020	US 2021/0348024 A1 請求項1-15、[0046] - [0047]、[0102]、[0129]、[0190] - [0192]、[0199] - [0205]、例14-16, 29, 32、表1, 3 CN 113439111 A	
JP 2022-59417 A	13.04.2022	CN 114276741 A 請求項1-8、[0017]、[0093] - [0095]、[0115] - [0120]、実施例5-8、表1	
WO 2019/065035 A1	04.04.2019	CN 111148804 A 請求項1-13、[0102]、実施例1-10	