

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137992 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 3/10 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 14/08* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C23C 14/58* (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01)

田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社
内 Tokyo (JP). 富依 勇佑(**TOMIYORI Yusuke**);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番
1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050404

(22) 国際出願日: 2019年12月23日(23.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-242722 2018年12月26日(26.12.2018) JP

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

(72) 発明者: 周 莅霖(**ZHOU Lilin**); 〒1008405 東京
都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株
式会社内 Tokyo (JP). 岩橋 万江美(**IWAHASHI
Maemi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁
目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 小
平 広和(**KODAIRA Hirokazu**); 〒1008405 東京
都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式
会社内 Tokyo (JP). 石関 健二(**ISHIZEKI Kenji**);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番
1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 小林 大介
(**KOBAYASHI Daisuke**); 〒1008405 東京都千代

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

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** SUBSTRATE WITH WATER AND OIL-REPELLENT LAYER, VAPOR DEPOSITION MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING SUBSTRATE WITH WATER AND OIL-REPELLENT LAYER

(54) 発明の名称: 撥水撥油層付き基材、蒸着材料および撥水撥油層付き基材の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a substrate with a water and oil-repellent layer having excellent abrasion resistance; a vapor deposition material; and a method for producing a substrate with a water and oil-repellent layer. A substrate with a water and oil-repellent layer according to the present invention has a substrate, a base layer, and a water and oil-repellent layer, in this order, wherein the water and oil-repellent layer is composed of a condensate of a fluorine-containing compound having a reactive silyl group, the base layer contains an oxide including silicon and an alkaline earth metal element, and the ratio of the molar concentration of alkaline earth metal in the base layer to the molar concentration of silicon in the base layer is 0.005-5.

(57) 要約: 撥水撥油層の耐摩耗性に優れた撥水撥油層付き基材、蒸着材料および撥水撥油層付き基材の製造方法の提供。本発明の撥水撥油層付き基材は、基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材であって、撥水撥油層は反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなり、下地層が、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、下地層中のケイ素のモル濃度に対する、下地層中のアルカリ土類金属のモル濃度の比が、0.005～5である。

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

撥水撥油層付き基材、蒸着材料および撥水撥油層付き基材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、撥水撥油層付き基材、蒸着材料および撥水撥油層付き基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 基材の表面に撥水撥油性、指紋汚れ除去性、潤滑性（指で触った際の滑らかさ）等を付与するために、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖および加水分解性シリル基を有する含フッ素化合物を用いた表面処理によって、基材の表面に含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を形成することが知られている。

[0003] また、撥水撥油層には、耐摩耗性が求められることから、基材と撥水撥油層との間の接着性を改良するために、これらの間に下地層が設けられる。たとえば、特許文献1および2には、基材と撥水撥油層との間に、蒸着によって酸化ケイ素層を設けることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-218639号公報

特許文献2：特開2012-72272号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、撥水撥油層に対する要求性能がより高くなっており、たとえば、耐摩耗性により優れた撥水撥油層が求められている。

本発明者らが、特許文献1および2に記載の下地層（酸化ケイ素層）を有する撥水撥油層付き基材を評価したところ、撥水撥油層の耐摩耗性に改善の余地があることを知見した。

[0006] 本発明は、上記問題に鑑みてなされ、撥水撥油層の耐摩耗性に優れた撥水撥油層付き基材、蒸着材料および撥水撥油層付き基材の製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、下地層中のケイ素のモル濃度に対する、下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が所定範囲内である下地層を用いれば、撥水撥油層の耐摩耗性に優れた撥水撥油層付き基材が得られることを見出し、本発明に至った。

[0008] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1] 基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材であって、

前記撥水撥油層は反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなり、

前記下地層が、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、

前記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、前記下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.005～5である、撥水撥油層付き基材。

[2] アルカリ土類金属元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、

[1] の撥水撥油層付き基材。

[3] 前記酸化物が、さらに、アルカリ金属元素を含む、[1] または [2] の撥水撥油層付き基材。

[4] ケイ素のモル濃度に対するアルカリ金属元素の合計モル濃度の比が、1.0以下である、[3] の撥水撥油層付き基材。

[5] 前記含フッ素化合物が、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖および反応性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物である、[1] ～ [4] の

いずれかの撥水撥油層付き基材。

[0009] [6] ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、ケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.02～6である、蒸着材料。

[7] アルカリ土類金属元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、[6]の蒸着材料。

[8] 前記酸化物が、さらに、アルカリ金属元素を含む、[6]または[7]の蒸着材料。

[9] ケイ素のモル濃度に対するアルカリ金属元素の合計モル濃度の比が、1.0以下である、[8]の蒸着材料。

[10] 前記酸化物が、さらに、ニッケル、鉄、チタン、ジルコニウム、モリブデン、および、タングステンからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を含み、

ケイ素のモル濃度に対する、前記金属元素の合計モル濃度の比が、0.01以下である、[6]～[9]のいずれかの蒸着材料。

[11] 溶融体、焼結体または造粒体である、[6]～[10]のいずれかの蒸着材料。

[12] 蒸着材料が、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層の下地層の形成に使用する蒸着材料である、[6]～[11]のいずれかの蒸着材料。

[0010] [13] 基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材の製造方法であって、

[6]～[12]のいずれかの蒸着材料を用いた蒸着法によって、前記基材上に、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、前記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、前記下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.005～5である前記下地層を形成し、

次いで、前記下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合

物からなる前記撥水撥油層を形成する、撥水撥油層付き基材の製造方法。

[14] 基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材の製造方法であって、

ケイ素を含む化合物と、アルカリ土類金属元素を含む化合物と、液状媒体と、を含むコーティング液を用いたウェットコーティング法によって、前記基材上に、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、前記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、前記下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.005～5である前記下地層を形成し、

次いで、前記下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる前記撥水撥油層を形成する、撥水撥油層付き基材の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、撥水撥油層の耐摩耗性に優れた撥水撥油層付き基材、蒸着材料および撥水撥油層付き基材の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の撥水撥油層付き基材の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書において、式(1)で表される単位を「単位(1)」と記す。他の式で表される単位も同様に記す。式(2)で表される基を「基(2)」と記す。他の式で表される基も同様に記す。式(3)で表される化合物を「化合物(3)」と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

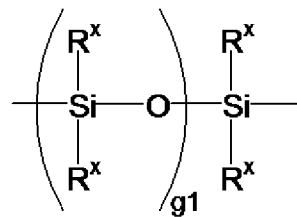
本明細書において、「アルキレン基がA基を有していてもよい」という場合、アルキレン基は、アルキレン基中の炭素－炭素原子間にA基を有していてもよいし、アルキレン基－A基のように末端にA基を有していてもよい。

[0014] 本発明における用語の意味は以下の通りである。

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

しく、1～4の整数が特に好ましい。

[0015] [化1]



[0016] 「シルフェニレン骨格基」とは、 $-\text{Si}(\text{R}^y)_2\text{PhSi}(\text{R}^y)_2-$ （ただし、Phはフェニレン基であり、 R^y は1価の有機基である。）で表される基である。 R^y としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～10）が好ましい。

「ジアルキルシリレン基」は、 $-\text{Si}(\text{R}^z)_2-$ （ただし、 R^z はアルキル基（好ましくは炭素数1～10）である。）で表される基である。

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

[0017] 下地層中の各元素の含有量は、特に断りのない限り、イオンスパッタリングを用いたX線光電子分光法（XPS）による深さ方向分析によって測定した値である。XPS分析で与えられる各元素の含有量はモル濃度（モル％）である。具体的には、XPS分析において、イオンスパッタリングにより得られた縦軸モル濃度（モル％）の深さ方向プロファイルから、各元素における下地層中の平均モル濃度（モル％）を求め、この値を各元素のモル濃度（モル％）とする。なお、深さ方向プロファイルの測定ピッチは、膜厚既知のシリコンウェハ上熱酸化膜（ SiO_2 膜）のスputタレートを用いて算出した換算深さとして、1nm以下が好ましい。

蒸着材料中の各元素の含有量は、特に断りのない限り、湿式分析によって測定した値である。湿式分析で与えられる各元素の含有量は質量パーセント濃度（質量％）である。アルカリ金属元素の測定には原子吸光法、それ以外の元素の測定には誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法またはICP

質量分析法を用い、検量線(マトリックスマッチング)法により定量する。なお、湿式分析によって得られた各元素の質量%と各元素の原子量 (g/mol) から、各元素同士のモル濃度の比を求めることができる。計算に用いる原子量は以下の通りである。

Siの原子量 (g/mol) : 28.09

Liの原子量 (g/mol) : 6.941

Naの原子量 (g/mol) : 22.99

Kの原子量 (g/mol) : 39.10

Rbの原子量 (g/mol) : 85.47

Csの原子量 (g/mol) : 132.9

Mgの原子量 (g/mol) : 24.31

Caの原子量 (g/mol) : 40.08

Srの原子量 (g/mol) : 87.62

Baの原子量 (g/mol) : 137.3

Niの原子量 (g/mol) : 58.69

Feの原子量 (g/mol) : 55.85

Tiの原子量 (g/mol) : 47.88

Zrの原子量 (g/mol) : 91.22

Moの原子量 (g/mol) : 95.94

Wの原子量 (g/mol) : 183.8

[0018] 図1における寸法比は、説明の便宜上、実際のものとは異なったものである。

[0019] [撥水撥油層付き基材]

本発明の撥水撥油層付き基材は、基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材であって、上記撥水撥油層は反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる。

また、上記下地層が、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、上記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、上記下地層中のアルカリ

土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.005～5である。

[0020] 本発明の撥水撥油層付き基材は、撥水撥油層の耐摩耗性に優れる。この理由の詳細は明らかになっていないが、以下の理由によると推測される。

ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む下地層の表面は、アルカリ土類金属元素によってアルカリ性を示し、高い反応性を示すアニオン性基（ $-\text{Si}-\text{O}^-$ ）が多く存在する。このアニオン性基は、撥水撥油層の反応性シリル基の加水分解反応および脱水縮合反応を促進する。これにより、下地層と撥水撥油層との接合点である $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が増加して、得られる撥水撥油層の耐摩耗性が向上したと推測される。

[0021] 図1は、本発明の撥水撥油層付き基材の一例を模式的に示す断面図である。撥水撥油層付き基材10は、基材12と、基材12の一方の表面に形成された下地層14と、下地層14の表面に形成された撥水撥油層16と、を有する。

図1の例では、基材12と下地層14とが接しているが、これに限定されず、撥水撥油層付き基材は、基材12と下地層14との間に、図示しない他の層を有していてもよい。また、図1の例では、下地層14と撥水撥油層16とが接しているが、撥水撥油層付き基材は、下地層14と撥水撥油層16との間に図示しない他の層を有していてもよい。

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

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

[0022] (基材)

基材としては、撥水撥油性の付与ができるので、撥水撥油性の付与が求め

られている基材が特に好ましい。基材の材料の具体例としては、金属、樹脂、ガラス、サファイア、セラミック、石、および、これらの複合材料が挙げられる。ガラスは化学強化されていてもよい。

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

また基材としては、下記の例が挙げられる。建材、装飾建材、インテリア用品、輸送機器（たとえば、自動車）、看板・掲示板、飲用器・食器、水槽、観賞用器具（たとえば、額、箱）、実験器具、家具、アート・スポーツ・ゲームに使用する、ガラス製品または樹脂製品。携帯電話（たとえば、スマートフォン）、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン等の機器における外装部分（表示部を除く）に使用する、ガラス製品または樹脂製品。基材の形状は、板状、フィルム状でもよい。

[0023] 基材は、一方の表面または両面が、コロナ放電処理、プラズマ処理、プラズマグラフト重合処理等の表面処理が施された基材であってもよい。表面処理が施された表面は、基材と下地層との接着性がより優れ、その結果、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる。そのため、基材の下地層と接する側の表面に表面処理を施すことが好ましい。

[0024] （下地層）

下地層は、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含む層である。

アルカリ土類金属元素の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられ、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが好ましく、マグネシウムおよびカルシウムが特に好ましい。アルカリ

土類金属元素は、1種のみが含まれていても2種以上が含まれていてもよい。

[0025] 下地層に含まれる酸化物は、上記元素（ケイ素およびアルカリ土類金属元素）単独の酸化物の混合物（たとえば、酸化ケイ素と、アルカリ土類金属元素の酸化物と、の混合物）であってもよいし、上記元素を2種以上含む複合酸化物であってもよいし、上記元素単独の酸化物と複合酸化物との混合物であってもよい。

[0026] 下地層中の酸化物の含有量は、下地層の全質量に対して、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、80質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、100質量%（下地層の全てが酸化物であること）が特に好ましい。

下地層中の酸素の含有量は、下地層中の全元素に対する酸素原子のモル濃度（モル%）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、40～70モル%が好ましく、50～70モル%がより好ましく、60～70モル%が特に好ましい。下地層中の酸素の含有量は、イオンスパッタリングを用いたXPSによる深さ方向分析によって測定される。

[0027] 下地層中のケイ素の含有量は、下地層中の酸素を除く全元素に対するケイ素のモル濃度（モル%）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、16～99.6モル%が好ましく、30～99.4モル%がより好ましく、40～99.1モル%が特に好ましい。

下地層中のケイ素の含有量は、下地層中の酸素を除く全元素に対するケイ素の質量パーセント濃度（質量%）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、10～99.6質量%が好ましく、15～99.5質量%がより好ましく、20～99.2質量%が特に好ましい。

[0028] 下地層中のケイ素のモル濃度に対する、下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比は、0.005～5であり、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、0.005～2.00が好ましく、0.007～2.00が特に好ましい。

下地層中のアルカリ土類金属元素の含有量の合計は、下地層中の酸素を除く全元素に対するアルカリ土類金属元素の合計モル濃度（モル％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、0.4～84モル％が好ましく、0.6～70モル％がより好ましく、0.9～60モル％が特に好ましい。

下地層中のアルカリ土類金属元素の含有量は、下地層中の酸素を除く全元素に対するアルカリ土類金属元素の合計質量パーセント濃度（質量％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、0.4～90質量％が好ましく、0.5～85質量％がより好ましく、0.8～80質量％が特に好ましい。

なお、アルカリ土類金属元素の含有量とは、1種類のアルカリ土類金属元素を含む場合には1種類の元素の含有量を意味し、2種類以上のアルカリ土類金属元素を含む場合には各元素の含有量の合計を意味する。

[0029] 下地層に含まれる酸化物は、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、さらに、アルカリ金属元素を含んでいてもよい。

アルカリ金属元素の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられ、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、ナトリウム、カリウム、リチウムが好ましく、ナトリウムが特に好ましい。アルカリ金属元素としては、2種以上が含まれていてもよい。

アルカリ金属元素は、1種類のアルカリ金属元素単独の酸化物として存在していてもよいし、1種類以上のアルカリ金属元素と上記元素（ケイ素またはアルカリ土類金属元素）との複合酸化物として存在していてもよい。

下地層に含まれる酸化物がアルカリ金属元素を含む場合、下地層中のケイ素のモル濃度に対する、下地層中のアルカリ金属元素の合計モル濃度の比は、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、1.0以下が好ましく、0.001～0.5が特に好ましい。

下地層に含まれる酸化物がアルカリ金属元素を含む場合、下地層中のアルカリ金属元素の含有量は、下地層中の酸素を除く全元素に対するアルカリ金

属元素の合計モル濃度（モル％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、30モル％以下が好ましく、20モル％以下がより好ましく、0.1～15モル％が特に好ましい。

下地層に含まれる酸化物がアルカリ金属元素を含む場合、下地層中のアルカリ金属元素の含有量は、下地層中の酸素を除く全元素に対するアルカリ金属元素の質量パーセント濃度（質量％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、40質量％以下が好ましく、30質量％以下がより好ましく、0.1～20質量％が特に好ましい。

なお、アルカリ金属元素の含有量とは、1種類のアルカリ金属元素を含む場合には1種類の元素の含有量を意味し、2種類以上のアルカリ金属元素を含む場合には各元素の含有量の合計を意味する。

[0030] 下地層は、含まれる成分が均一に分布する層（以下、「均質層」ともいう。）であっても、含まれる成分が不均一に分布する層（以下、「不均質層」ともいう。）であってもよい。不均質層の具体例としては、層中で成分の濃度勾配（層が形成する面の水平方向または垂直方向）が生じている場合（グラデーション構造）、連続的に存在する成分中に不連続的に他の成分が存在している場合（海島構造）が挙げられる。具体的には、酸化ケイ素（シリカ）に対して、アルカリ土類金属元素を含む化合物等（原料としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸カルシウム等）の濃度が表面（基材とは反対側の面）に行くにしたがい高くなる例、シリカマトリックス中に上記アルカリ土類金属元素を含む化合物等の濃度が高い部分が点在する例、シリカと上記アルカリ土類金属元素化合物等がチェッカーパターンを形成する例が挙げられる。

下地層は、単層であっても複層であってもよいが、プロセスの観点から単層が好ましい。

下地層は、表面に凹凸を有していてもよい。

[0031] 下地層の厚みは、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ がより好ましく、 $2 \sim 20 \text{ nm}$ が特に好ましい。下地層の厚みが上記下限値以上であれば、下地層による撥水撥油層の接着性がより向上して、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる。下地層の厚みが上記上限値以下であれば、下地層自体の耐摩耗性が優れる。

下地層の厚みは、透過電子顕微鏡（TEM）による下地層の断面観察によって測定される。

[0032] （撥水撥油層）

撥水撥油層は、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる。

反応性シリル基とは、加水分解性シリル基およびシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）を意味する。加水分解性シリル基の具体例としては、後述の式（2）で表される基のLが加水分解性基である基が挙げられる。

加水分解性シリル基は、加水分解反応により $\text{Si}-\text{OH}$ で表されるシラノール基となる。シラノール基は、さらにシラノール基間で脱水縮合反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成する。また、シラノール基は、下地層に含まれる酸化物に由来するシラノール基と脱水縮合反応して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成できる。すなわち、反応性シリル基の少なくとも一部が加水分解性シリル基である場合、撥水撥油層は、含フッ素化合物の反応性シリル基が加水分解反応および脱水縮合反応した縮合物を含む。反応性シリル基のすべてがシラノール基である場合は、撥水撥油層は、含フッ素化合物のシラノール基が脱水縮合反応した縮合物を含む。含フッ素化合物が有する反応性シリル基としては、その少なくとも一部が加水分解性シリル基であることが好ましい。

[0033] 撥水撥油層の厚みは、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ が特に好ましい。撥水撥油層の厚みが下限値以上であれば、撥水撥油層による効果が十分に得られる。撥水撥油層の厚みが上記上限値以下であれば、利用効率が高い。

撥水撥油層の厚みは、薄膜解析用X線回折計を用いて、X線反射率法（X

R R) によって反射X線の干渉パターンを得て、この干渉パターンの振動周期から算出できる。

[0034] <反応性シリル基を有する含フッ素化合物>

反応性シリル基を有する含フッ素化合物は、撥水撥油層の撥水撥油性が優れる点から、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖および反応性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物が好ましい。

[0035] ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖は、式（1）で表される単位を複数含む。



[0036] Xは、1個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基である。

フルオロアルキレン基の炭素数は、撥水撥油層の耐候性および耐食性がより優れる点から、2～6が好ましく、2～4が特に好ましい。

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

フルオロアルキレン基におけるフッ素原子の数としては、撥水撥油層の耐食性がより優れる点から、炭素原子の数の1～2倍が好ましく、1.7～2倍が特に好ましい。

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

[0037] 単位（1）の具体例としては、 $-\text{OCHF}-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}-$ 、 $-\text{OCHFCF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$

F_2CF_2- が挙げられる。

[0038] ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖中に含まれる単位（１）の繰り返し数 m は 2 以上であり、2～200 の整数がより好ましく、5～150 の整数がさらに好ましく、5～100 の整数が特に好ましく、10～50 の整数が最も好ましい。

ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖は、2 種以上の単位（１）を含んでもよい。2 種以上の単位（１）としては、たとえば、炭素数の異なる 2 種以上の単位（１）、炭素数が同じであっても側鎖の有無や側鎖の種類が異なる 2 種以上の単位（１）、炭素数が同じであってもフッ素原子の数が異なる 2 種以上の単位（１）が挙げられる。

2 種以上の（OX）の結合順序は限定されず、ランダム、交互、ブロックに配置されてもよい。

ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖は、指紋汚れ除去性の優れた膜とするために、オキシペルフルオロアルキレン基である単位（１）を主とするポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖であることが好ましい。（OX） $_m$ で表されるポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖において、単位（１）の全数 m 個に対するオキシペルフルオロアルキレン基である単位（１）の数の割合は、50～100% であることが好ましく、80～100% であることがより好ましく、90～100% が特に好ましい。

ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖としては、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖、および、片末端または両末端に水素原子を有するオキシフルオロアルキレン単位をそれぞれ 1 個または 2 個有するポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖がより好ましい。

[0039] ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖が有する（OX） $_m$ としては、 $(OC_{m_a}H_{(2-m_a)}F_{(2-m_a)})_{m_{11}}(OC_2H_{m_b}F_{(4-m_b)})_{m_{12}}(OC_3H_{m_c}F_{(6-m_c)})_{m_{13}}(OC_4H_{m_d}F_{(8-m_d)})_{m_{14}}(OC_5H_{m_e}F_{(10-m_e)})_{m_{15}}(OC_6H_{m_f}F_{(12-m_f)})_{m_{16}}$ が好ましい。

m_a は 0 または 1 であり、 m_b は 0～3 の整数であり、 m_c は 0～5 の整

数であり、 m_d は0～7の整数であり、 m_e は0～9の整数であり、 m_f は0～11の整数である。

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

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

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

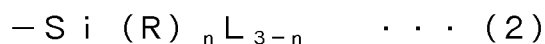
また、 $C_3H_{m_c}F_{(6-m_c)}$ 、 $C_4H_{m_d}F_{(8-m_d)}$ 、 $C_5H_{m_e}F_{(10-m_e)}$ および $C_6H_{m_f}F_{(12-m_f)}$ は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から直鎖状が好ましい。

[0040] なお、上記式は単位の種類とその数を表すものであり、単位の配列を表すものではない。すなわち、 $m_{11} \sim m_{16}$ は単位の数を表すものであり、たとえば、 $(OCH_{m_a}F_{(2-m_a)})_{m_{11}}$ は、 $(OCH_{m_a}F_{(2-m_a)})$ 単位が m_{11} 個連続したブロックを表すものではない。同様に、 $(OCH_{m_a}F_{(2-m_a)}) \sim (OC_6H_{m_f}F_{(12-m_f)})$ の記載順は、その記載順にそれらが配列していることを表すものではない。

上記式において、 $m_{11} \sim m_{16}$ の2以上が0でない場合（すなわち、 $(OX)_m$ が2種以上の単位から構成されている場合）、異なる単位の配列は、ランダム配列、交互配列、ブロック配列およびそれら配列の組合せのいずれであってもよい。

さらに、上記各単位も、また、その単位が2以上含まれている場合、それらの単位は異なってもよい。たとえば、 m_{11} が2以上の場合、複数の $(OCH_{m_a}F_{(2-m_a)})$ は同一であっても異なってもよい。

[0041] 反応性シリル基としては、式(2)で表される基が好ましい。



[0042] 含フッ素エーテル化合物が有する基(2)の数は、1個以上であり、撥水

撥油層の耐摩擦性がより優れる点で、2個以上が好ましく、2～10個がより好ましく、2～5個がさらに好ましく、2または3個が特に好ましい。

基(2)が1分子中に複数ある場合、複数ある基(2)は、同じであっても異なってもよい。原料の入手容易性や含フッ素エーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。

[0043] Rは、1価の炭化水素基であり、1価の飽和炭化水素基が好ましい。Rの炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。

[0044] Lは、加水分解性基または水酸基である。

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

[0045] 加水分解性基の具体例としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イソシアナート基($-\text{NCO}$)が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。アリールオキシ基としては、炭素数3～10のアリールオキシ基が好ましい。ただしアリールオキシ基のアリール基としては、ヘテロアリール基を含む。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。アシル基としては、炭素数1～6のアシル基が好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数1～6のアシルオキシ基が好ましい。

Lとしては、含フッ素エーテル化合物の製造がより容易である点から、炭素数1～4のアルコキシ基およびハロゲン原子が好ましい。Lとしては、塗布時のアウトガスが少なく、含フッ素エーテル化合物の保存安定性がより優れる点から、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、含フッ素エーテル化合物の長期の保存安定性が必要な場合にはエトキシ基が特に好ましく、塗布

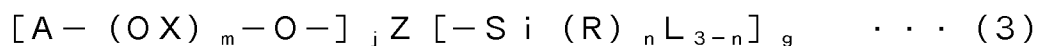
後の反応時間を短時間とする場合にはメトキシ基が特に好ましい。

[0046] n は、0～2の整数である。

n は、0または1が好ましく、0が特に好ましい。 L が複数存在することによって、撥水撥油層の基材への密着性がより強固になる。

n が1以下である場合、1分子中に存在する複数の L は同じであっても異なってもよい。原料の入手容易性や含フッ素エーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。 n が2である場合、1分子中に存在する複数の R は同じであっても異なってもよい。原料の入手容易性や含フッ素エーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。

[0047] 含フッ素エーテル化合物としては、撥水撥油層の撥水撥油性および耐摩擦性により優れる点で、式(3)で表される化合物が好ましい。



[0048] A は、ペルフルオロアルキル基または $-Q [-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ である。

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

ペルフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。

ただし、 A が $-Q [-Si(R)_n L_{3-n}]_k$ である場合、 j は1である。

[0049] ペルフルオロアルキル基としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF(CF_3)-$ 等が挙げられる。

ペルフルオロアルキル基としては、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ が好ましい。

[0050] Q は、 $(k+1)$ 価の連結基である。後述するように、 k は1～10の整数である。よって、 Q としては、2～11価の連結基が挙げられる。

Qとしては、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、2～8価のオルガノポリシロキサン残基、および、基（g 2-1）～基（g 2-9）および基（g 3-1）～基（g 3-9）が挙げられる。

[0051] R、L、n、Xおよびmの定義は、上述の通りである。

[0052] Zは、（j + g）価の連結基である。

Zは、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、2～8価のオルガノポリシロキサン残基、および、基（g 2-1）～基（g 2-9）および基（g 3-1）～基（g 3-9）が挙げられる。

[0053] jは、1以上の整数であり、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、1～5の整数が好ましく、化合物（3）を製造しやすい点から、1が特に好ましい。

gは、1以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、2～4の整数が好ましく、2または3がより好ましく、3が特に好ましい。

[0054] 化合物（3）としては、撥水撥油層の初期水接触角および耐摩擦性により優れる点から、化合物（3-11）、化合物（3-21）および化合物（3-31）が好ましい。これらの中でも、化合物（3-11）および化合物（3-21）は撥水撥油層の初期水接触角に特に優れ、化合物（3-31）は、撥水撥油層の耐摩擦性に特に優れる。

[0055]
$$R^{f1} - (OX)_m - O - Y^{11} [-Si(R)_n L_{3-n}]_{g1} \cdots (3-11)$$

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

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

[0056] 式(3-11)中、X、m、R、nおよびLはそれぞれ、式(3)におけるX、m、R、nおよびLの定義と同義である。

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

Y^{11} は、 $(g1 + 1)$ 価の連結基であり、その具体例は式(3)中のZと同じである。

$g1$ は、2以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、2～15の整数が好ましく、2～4の整数がより好ましく、2または3がさらに好ましく、3が特に好ましい。

[0057] 式(3-21)中、X、m、R、nおよびLはそれぞれ、式(3)におけるX、m、R、nおよびLの定義と同義である。

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

$j2$ は、2以上の整数であり、2～6の整数が好ましく、2～4の整数がより好ましい。

Y^{21} は、 $(j2 + g2)$ 価の連結基であり、その具体例は式(3)中のZと同じである。

$g2$ は、2以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、2～15の整数が好ましく、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましく、4が特に好ましい。

[0058] 式(3-31)中、X、m、R、nおよびLはそれぞれ、式(3)におけるX、m、R、nおよびLの定義と同義である。

$k3$ は、1以上の整数であり、1～4の整数が好ましく、2または3がより好ましく、3が特に好ましい。

Y^{32} は、 $(k3 + 1)$ 価の連結基であり、その具体例は式(3)中のQと同じである。

Y^{31} は、 $(g3 + 1)$ 価の連結基であり、その具体例は式(3)中のZと同じである。

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

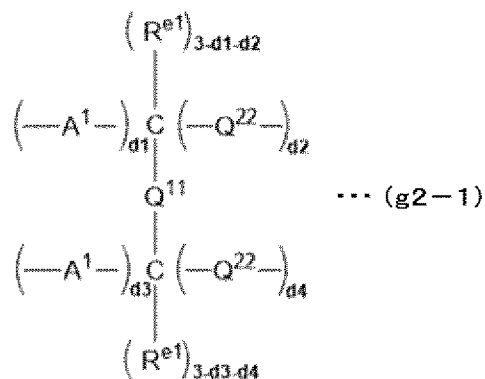
[0059] 式(3-11)における Y^{11} は、基(g_2-1) (ただし、 $d_1+d_3=1$ (つまり、 d_1 または d_3 が0である。))、 $g_1=d_2+d_4$ 、 $d_2+d_4 \geq 2$ である。)、基(g_2-2) (ただし、 $e_1=1$ 、 $g_1=e_2$ 、 $e_2 \geq 2$ である。)、基(g_2-3) (ただし、 $g_1=2$ である。)、基(g_2-4) (ただし、 $h_1=1$ 、 $g_1=h_2$ 、 $h_2 \geq 2$ である。)、基(g_2-5) (ただし、 $i_1=1$ 、 $g_1=i_2$ 、 $i_2 \geq 2$ である。)、基(g_2-7) (ただし、 $g_1=i_3+1$ である。)、基(g_2-8) (ただし、 $g_1=i_4$ 、 $i_4 \geq 2$ である。)、または、基(g_2-9) (ただし、 $g_1=i_5$ 、 $i_5 \geq 2$ である。)であってもよい。

式(3-21)における Y^{21} は、基(g_2-1) (ただし、 $j_2=d_1+d_3$ 、 $d_1+d_3 \geq 2$ 、 $g_2=d_2+d_4$ 、 $d_2+d_4 \geq 2$ である。)、基(g_2-2) (ただし、 $j_2=e_1$ 、 $e_1=2$ 、 $g_2=e_2$ 、 $e_2=2$ である。)、基(g_2-4) (ただし、 $j_2=h_1$ 、 $h_1 \geq 2$ 、 $g_2=h_2$ 、 $h_2 \geq 2$ である。)、または、基(g_2-5) (ただし、 $j_2=i_1$ 、 $i_1=2$ 、 $g_2=i_2$ 、 $i_2=2$ である。)であってもよい。

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

[0060]

[化2]



- [0061] $(-A^1-)_{e1} C (R^{e2})_{4-e1-e2} (-Q^{22}-)_{e2} \dots (g2-2)$
 $-A^1-N (-Q^{23}-)_2 \dots (g2-3)$
 $(-A^1-)_{h1} Z^1 (-Q^{24}-)_{h2} \dots (g2-4)$
 $(-A^1-)_{i1} Si (R^{e3})_{4-i1-i2} (-Q^{25}-)_{i2} \dots (g2-5)$
 $)$
 $-A^1-Q^{26}- \dots (g2-6)$
 $-A^1-CH (-Q^{22}-) - Si (R^{e3})_{3-i3} (-Q^{25}-)_{i3} \dots (g2-7)$
 $-A^1-[CH_2 C (R^{e4}) (-Q^{27}-)]_{i4} - R^{e5} \dots (g2-8)$
 $)$
 $-A^1-Z^a (-Q^{28}-)_{i5} \dots (g2-9)$

[0062] ただし、式 (g2-1) ~ 式 (g2-9) においては、A¹側が (OX)_m に接続し、Q²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵、Q²⁶、Q²⁷およびQ²⁸側が [-Si (R)_nL_{3-n}] に接続する。

[0063] A¹は、単結合、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -OC(O)O-, -NHC(O)O-, -NHC(O)NR⁶-, -O-または-SO₂NR⁶-を有する基であり、各式中、A¹が2以上存在する場合、2以上のA¹は同一であっても異なってもよい。アルキレン基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

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

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

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

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

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

R^6 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。

Q^{27} は、単結合またはアルキレン基である。

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

[0064] Z^1 は、 A^1 が直接結合する炭素原子または窒素原子を有しかつ Q^{24} が直接

結合する炭素原子または窒素原子を有する $h_1 + h_2$ 価の環構造を有する基である。

[0065] R^{e1} は、水素原子またはアルキル基であり、各式中、 R^{e1} が 2 以上存在する場合、2 以上の R^{e1} は同一であっても異なってもよい。

R^{e2} は、水素原子、水酸基、アルキル基またはアシルオキシ基である。

R^{e3} は、アルキル基である。

R^{e4} は、水素原子またはアルキル基であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。各式中、 R^{e4} を 2 以上存在する場合、2 以上の R^{e4} は同一であっても異なってもよい。

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

[0066] d_1 は、0～3 の整数であり、1 または 2 が好ましい。 d_2 は、0～3 の整数であり、1 または 2 が好ましい。 $d_1 + d_2$ は、1～3 の整数である。

d_3 は、0～3 の整数であり、0 または 1 が好ましい。 d_4 は、0～3 の整数であり、2 または 3 が好ましい。 $d_3 + d_4$ は、1～3 の整数である。

$d_1 + d_3$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては 1～5 の整数であり、1 または 2 が好ましく、 Y^{11} 、 Y^{31} および Y^{32} においては 1 である。

$d_2 + d_4$ は、 Y^{11} または Y^{21} においては 2～5 の整数であり、4 または 5 が好ましく、 Y^{31} および Y^{32} においては 3～5 の整数であり、4 または 5 が好ましい。

$e_1 + e_2$ は、3 または 4 である。 e_1 は、 Y^{11} においては 1 であり、 Y^{21} においては 2～3 の整数であり、 Y^{31} および Y^{32} においては 1 である。 e_2 は、 Y^{11} または Y^{21} においては 2 または 3 であり、 Y^{31} および Y^{32} においては 2 または 3 である。

h_1 は、 Y^{11} においては 1 であり、 Y^{21} においては 2 以上の整数（2 が好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては 1 である。 h_2 は、 Y^{11} または Y^{21} においては 2 以上の整数（2 または 3 が好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては 1 以上の整数（2 または 3 が好ましい）である。

$i_1 + i_2$ は、 Y^{11} においては 3 または 4 であり、 Y^{12} においては 4 であり、 Y^{31} および Y^{32} においては 3 または 4 である。 i_1 は、 Y^{11} においては 1 であり、 Y^{21} においては 2 であり、 Y^{31} および Y^{32} においては 1 である。 i_2 は、 Y^{11} においては 2 または 3 であり、 Y^{12} においては 2 であり、 Y^{31} および Y^{32} においては 2 または 3 である。

i_3 は、2 または 3 である。

i_4 は、 Y^{11} においては 2 以上（2～10 の整数が好ましく、2～6 の整数が特に好ましい）であり、 Y^{31} および Y^{32} においては 1 以上（1～10 の整数が好ましく、1～6 の整数が特に好ましい）である。

i_5 は、2 以上であり、2～7 の整数であることが好ましい。

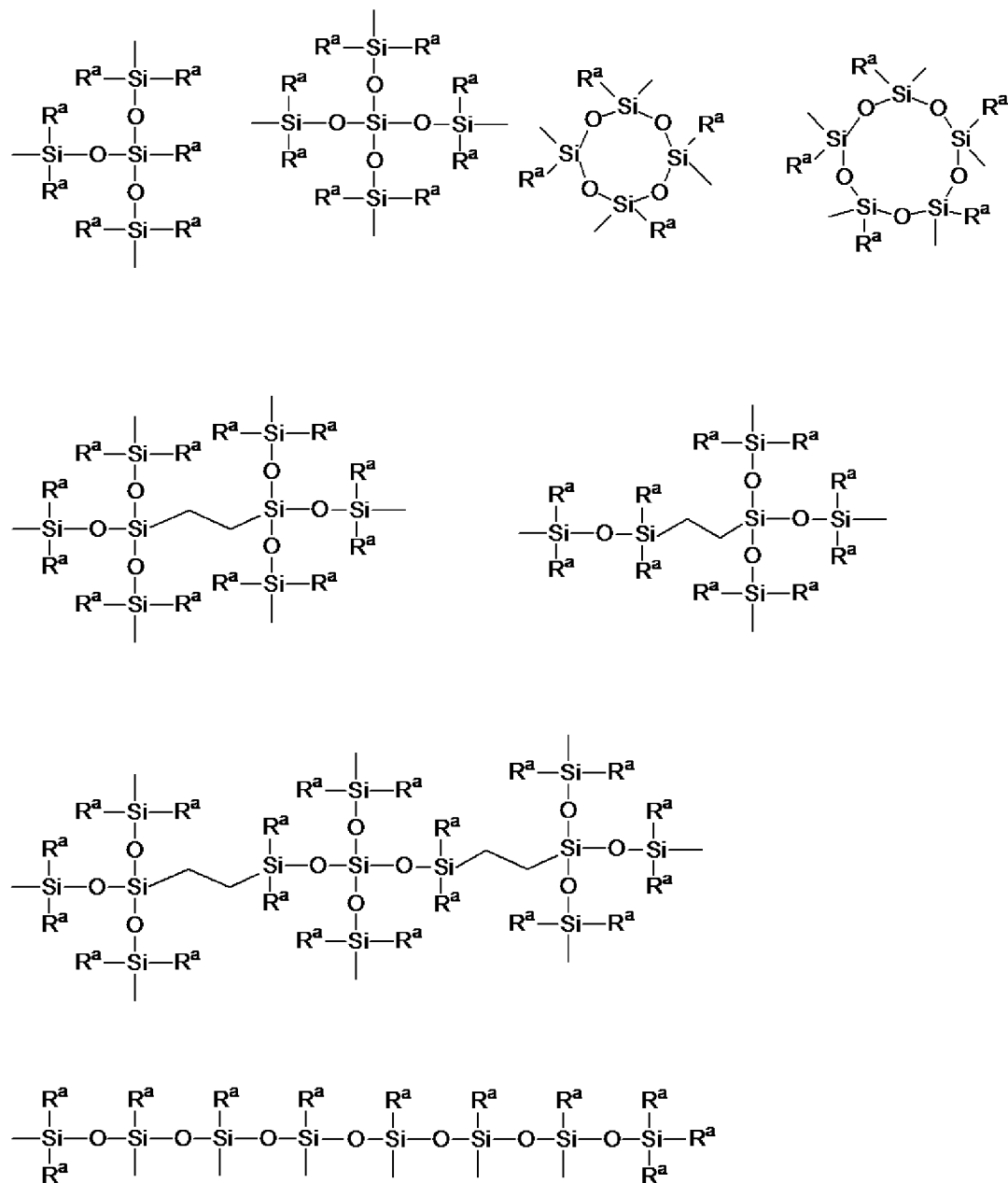
[0067] Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 、 Q^{26} 、 Q^{27} 、 Q^{28} のアルキレン基の炭素数は、化合物（3-11）、化合物（3-21）および化合物（3-31）を製造しやすい点、および撥水撥油層の耐摩擦性、耐光性および耐薬品性がさらに優れる点から、1～10 が好ましく、1～6 がより好ましく、1～4 が特に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は 2 である。

[0068] Z^1 における環構造としては、上述した環構造が挙げられ、好ましい形態も同様である。なお、 Z^1 における環構造には A^1 や Q^{24} が直接結合するため、環構造にたとえばアルキレン基が連結して、そのアルキレン基に A^1 や Q^{24} が連結することはない。

Z^a は、 $(i_5 + 1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基であり、下記の基が好ましい。ただし、下式における R^a は、アルキル基（好ましくは炭素数 1～10）、または、フェニル基である。

[0069]

[化3]



[0070] R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}またはR^{e4}のアルキル基の炭素数は、化合物（3-11）、化合物（3-21）および化合物（3-31）を製造しやすい点から、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。

R^{e2}のアシルオキシ基のアルキル基部分の炭素数は、化合物（3-11）、化合物（3-21）および化合物（3-31）を製造しやすい点から、1

～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2が特に好ましい。

h1は、化合物(3-11)、化合物(3-21)および化合物(3-31)を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。

h2は、化合物(3-11)、化合物(3-21)および化合物(3-31)を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2または3が特に好ましい。

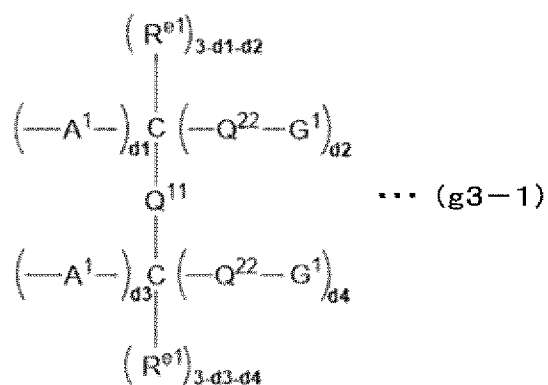
[0071] Y^{11} の他の形態としては、基(g3-1) (ただし、 $d_1 + d_3 = 1$ (つまり、 d_1 または d_3 が0である。))、 $g_1 = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ である。)、基(g3-2) (ただし、 $e_1 = 1$ 、 $g_1 = e_2 \times r_1$ である。)、基(g3-3) (ただし、 $g_1 = 2 \times r_1$ である。)、基(g3-4) (ただし、 $h_1 = 1$ 、 $g_1 = h_2 \times r_1$ である。)、基(g3-5) (ただし、 $i_1 = 1$ 、 $g_1 = i_2 \times r_1$ である。)、基(g3-6) (ただし、 $g_1 = r_1$ である。)、基(g3-7) (ただし、 $g_1 = r_1 \times (i_3 + 1)$ である。)、基(g3-8) (ただし、 $g_1 = r_1 \times i_4$ である。)、基(g3-9) (ただし、 $g_1 = r_1 \times i_5$ である。)が挙げられる。

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

Y^{31} および Y^{32} の他の形態としては、基(g3-1) (ただし、 $g_3 = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ 、 $k_3 = d_2 \times r_1 + d_4 \times r_1$ である。)、基(g3-2) (ただし、 $g_3 = e_2 \times r_1$ 、 $k_3 = e_2 \times r_1$ である。)、基(

g 3-3) (ただし、 $g_3 = 2 \times r_1$ 、 $k_3 = 2 \times r_1$ である。)、基 (g 3-4) (ただし、 $g_3 = h_2 \times r_1$ 、 $k_3 = h_2 \times r_1$ である。)、基 (g 3-5) (ただし、 $g_3 = i_2 \times r_1$ 、 $k_3 = i_2 \times r_1$ である。)、基 (g 3-6) (ただし、 $g_3 = r_1$ 、 $k_3 = r_1$ である。)、基 (g 3-7) (ただし、 $g_3 = r_1 \times (i_3 + 1)$ 、 $k_3 = r_1 \times (i_3 + 1)$ である。)、基 (g 3-8) (ただし、 $g_3 = r_1 \times i_4$ 、 $k_3 = r_1 \times i_4$ である。)、基 (g 3-9) (ただし、 $g_3 = r_1 \times i_5$ 、 $k_3 = r_1 \times i_5$ である。)が挙げられる。

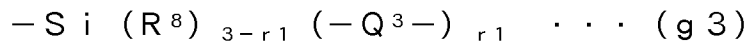
[0072] [化4]



[0073] $(-A^1-)_{e1} C (R^{e2})_{4-e1-e2} (-Q^{22}-G^1)_{e2} \dots (g3-2)$
 $)$
 $-A^1-N (-Q^{23}-G^1)_2 \dots (g3-3)$
 $(-A^1-)_{h1} Z^1 (-Q^{24}-G^1)_{h2} \dots (g3-4)$
 $(-A^1-)_{i1} S i (R^{e3})_{4-i1-i2} (-Q^{25}-G^1)_{i2} \dots (g3-5)$
 $)$
 $-A^1-Q^{26}-G^1 \dots (g3-6)$
 $-A^1-CH (-Q^{22}-G^1) - S i (R^{e3})_{3-i3} (-Q^{25}-G^1)_{i3} \dots (g3-7)$
 $-A^1-[CH_2 C (R^{e4}) (-Q^{27}-G^1)]_{i4} - R^{e5} \dots (g3-8)$
 $-A^1-Z^a (-Q^{28}-G^1)_{i5} \dots (g3-9)$

[0074] ただし、式 (g 3-1) ~ 式 (g 3-9) においては、A¹側が (OX)_m に接続し、G¹側が [-Si(R)_nL_{3-n}] に接続する。

[0075] G¹は、基 (g 3) であり、各式中、G¹が2以上存在する場合、2以上のG¹は同一であっても異なってもよい。G¹以外の符号は、式 (g 2-1) ~ 式 (g 2-9) における符号と同じである。



ただし、式 (g 3) においては、Si側がQ²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵、Q²⁶、Q²⁷およびQ²⁸に接続し、Q³側が [-Si(R)_nL_{3-n}] に接続する。

R⁸は、アルキル基である。Q³は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間に-C(O)NR⁶-, -C(O)-, -NR⁶-または-O-を有する基、または-(OSi(R⁹)₂)_p-O-であり、2以上のQ³は同一であっても異なってもよい。r₁は、2または3である。R⁶は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基である。R⁹は、アルキル基、フェニル基またはアルコキシ基であり、2個のR⁹は同一であっても異なってもよい。pは、0~5の整数であり、pが2以上の場合、2以上の(OSi(R⁹)₂)は同一であっても異なってもよい。

[0076] Q³のアルキレン基の炭素数は、化合物(3-11)、化合物(3-21)および化合物(3-31)を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性、耐光性および耐薬品性がさらに優れる点から、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~4が特に好ましい。ただし、炭素-炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は2である。

R⁸のアルキル基の炭素数は、化合物(3-11)、化合物(3-21)および化合物(3-31)を製造しやすい点から、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3がさらに好ましく、1~2が特に好ましい。

R⁹のアルキル基の炭素数は、化合物(3-11)、化合物(3-21)および化合物(3-31)を製造しやすい点から、1~10が好ましく、1~6がより好ましく、1~3がさらに好ましく、1~2が特に好ましい。

R⁹のアルコキシ基の炭素数は、化合物(3-11)、化合物(3-21)

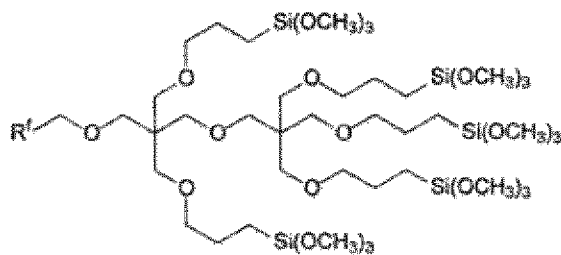
および化合物（３－３１）の保存安定性に優れる点から、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましく、１～２が特に好ましい。

p は、０または１が好ましい。

[0077] 化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。下式の化合物は、工業的に製造しやすく、取扱いやすく、撥水撥油層の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、耐薬品性、耐光性および耐薬品性がより優れ、なかでも耐光性が特に優れる点から好ましい。下式の化合物における R^f は、上述した式（３－１１）における $R^{f1} - (OX)_m - O -$ または式（３－２１）における $R^{f2} - (OX)_m - O -$ と同様であり、好適態様も同様である。下式の化合物における Q^f は、式（３－３１）における $-(OX)_m - O -$ と同様であり、好適態様も同様である。

[0078] Y^{11} が基（g ２－１）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

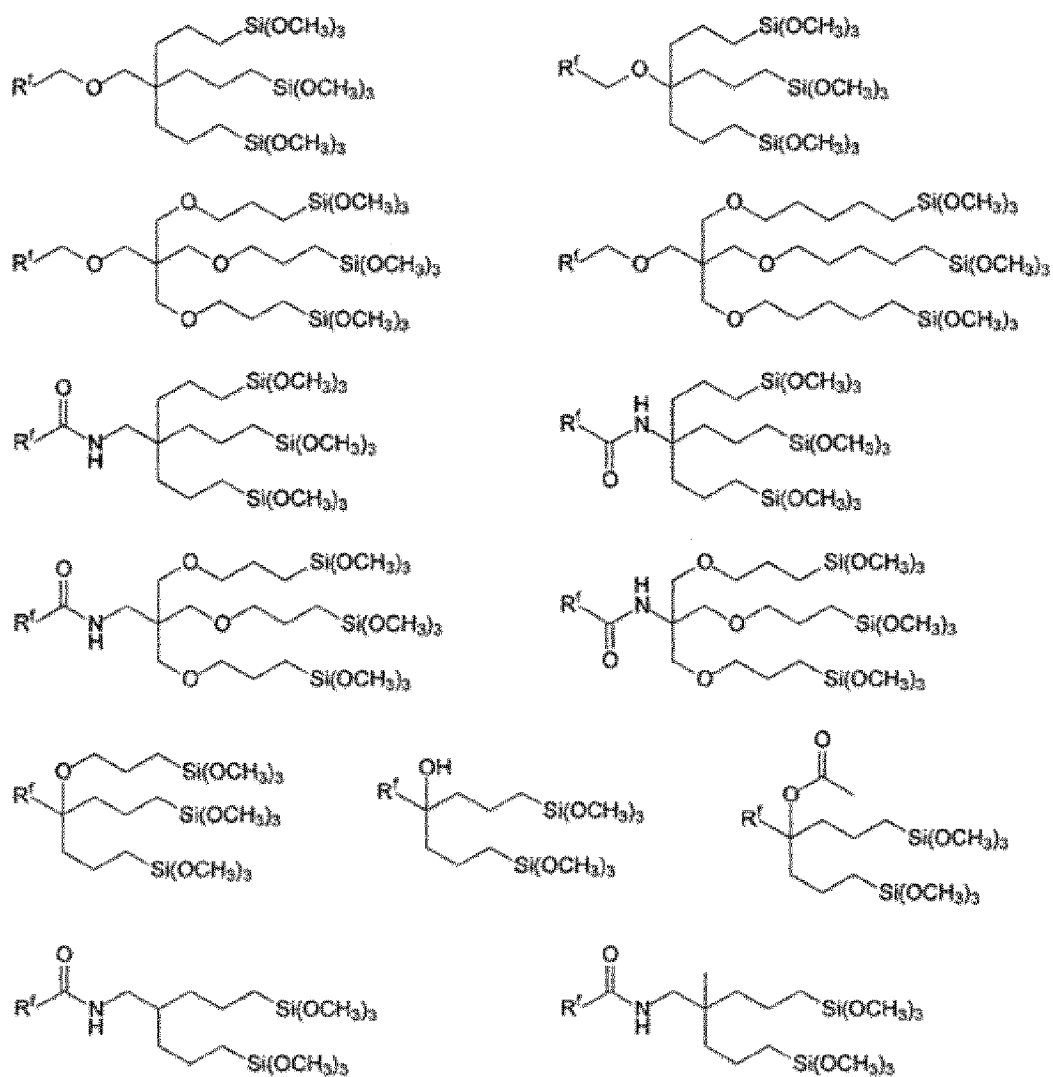
[0079] [化５]



[0080] Y^{11} が基（g ２－２）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0081]

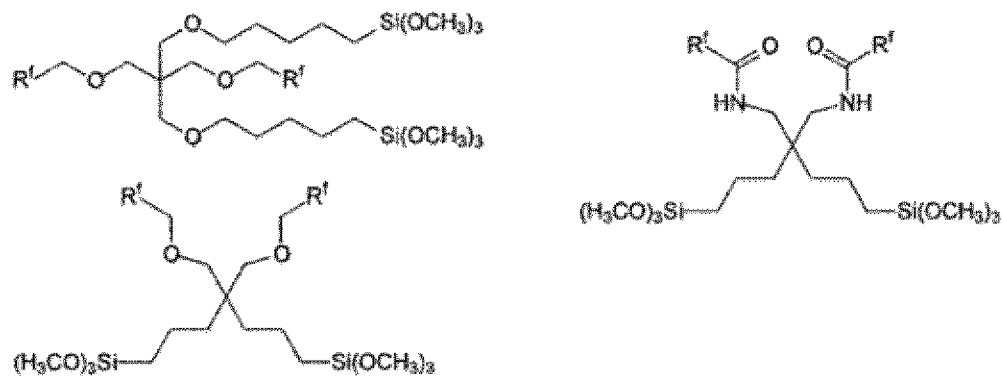
[化6]



[0082] Y^{21} が基 (g 2-2) である化合物 (3-21) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

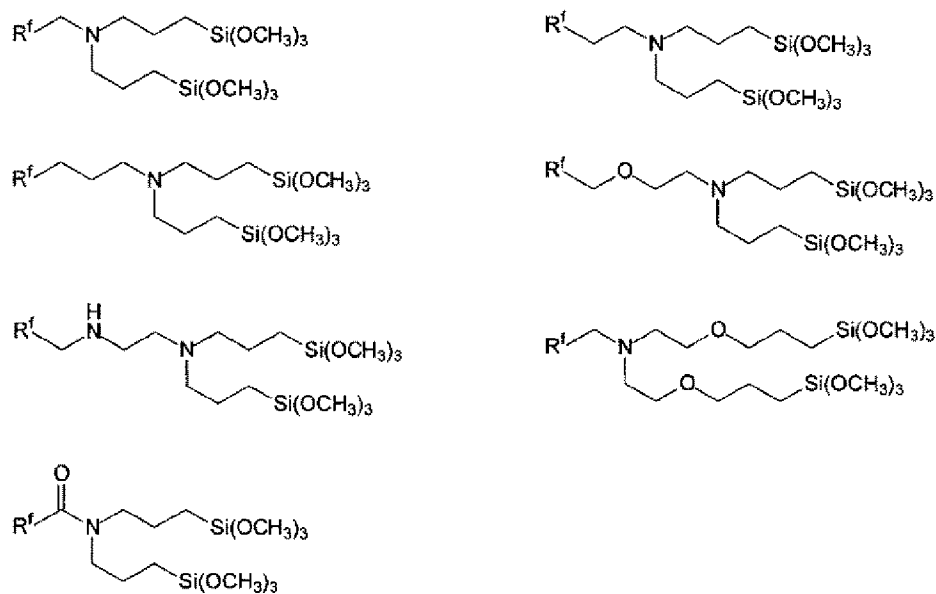
[0083]

[化7]



[0084] Y¹¹が基 (g 2-3) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

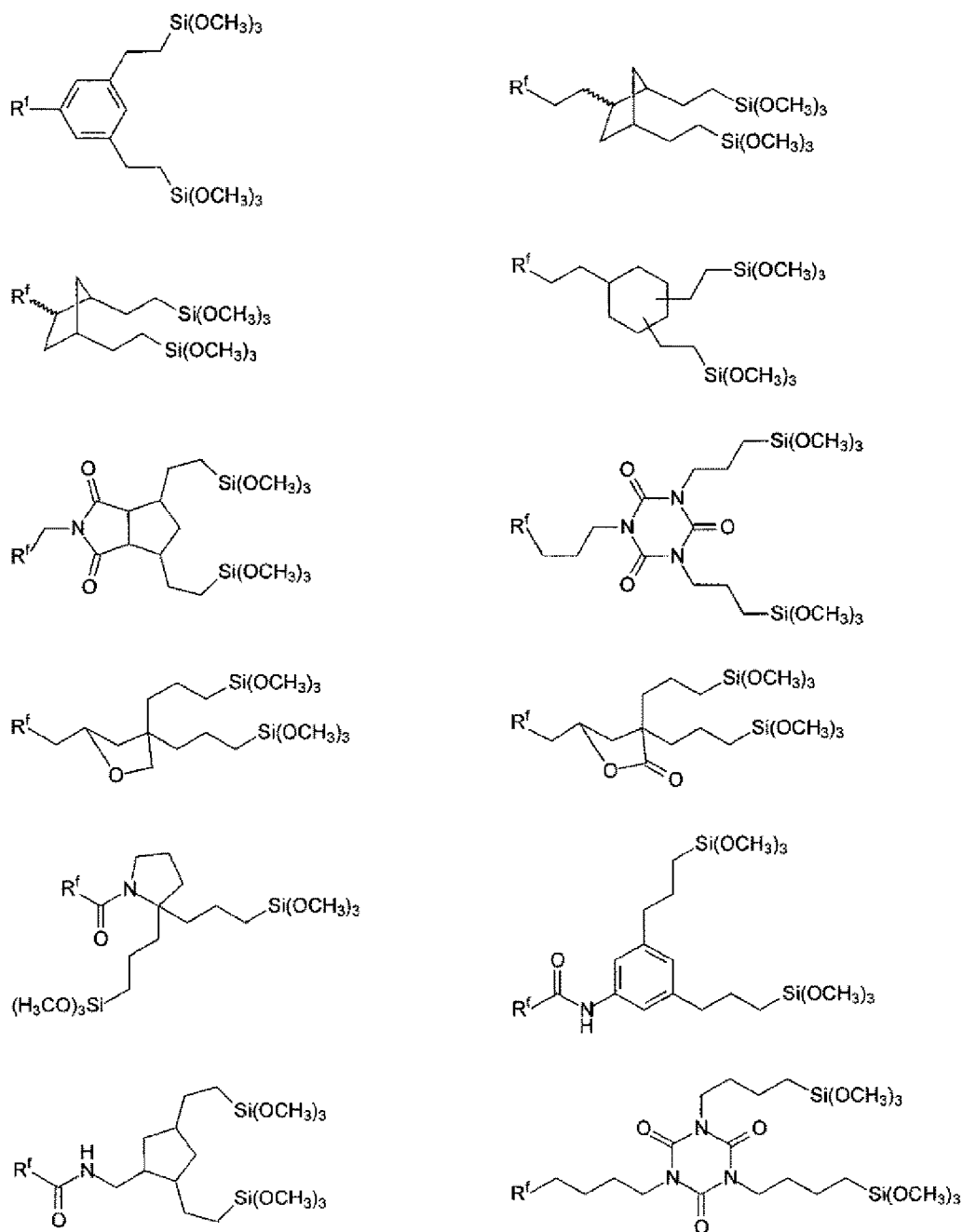
[0085] [化8]



[0086] Y¹¹が基 (g 2-4) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0087]

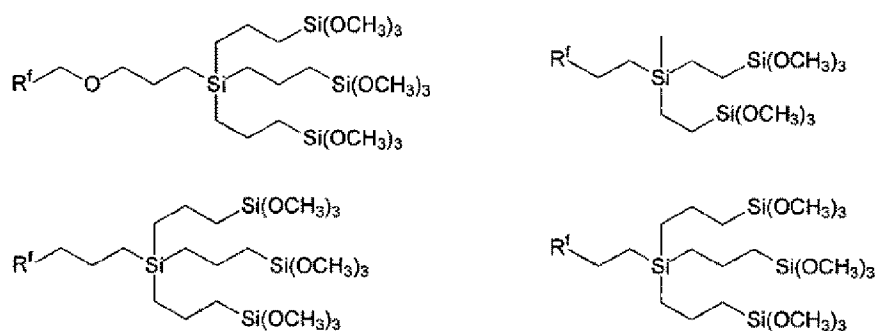
[化9]



[0088] Y^{11} が基 (g 2-5) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0089]

[化10]



[0090] Y^{11} が基 (g 2-7) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

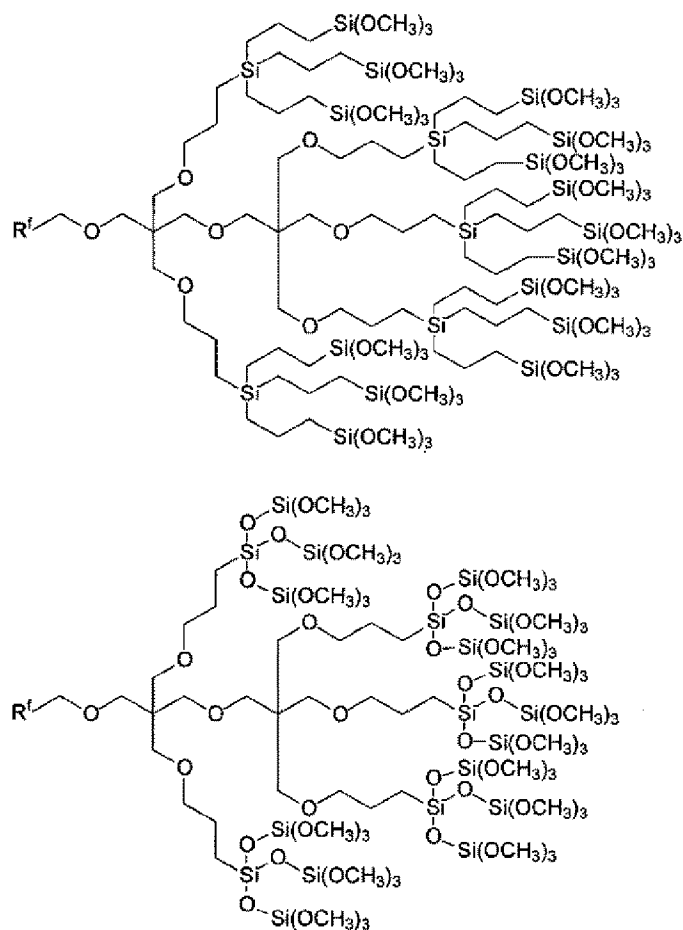
[0091] [化11]



[0092] Y^{11} が基 (g 3-1) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0093]

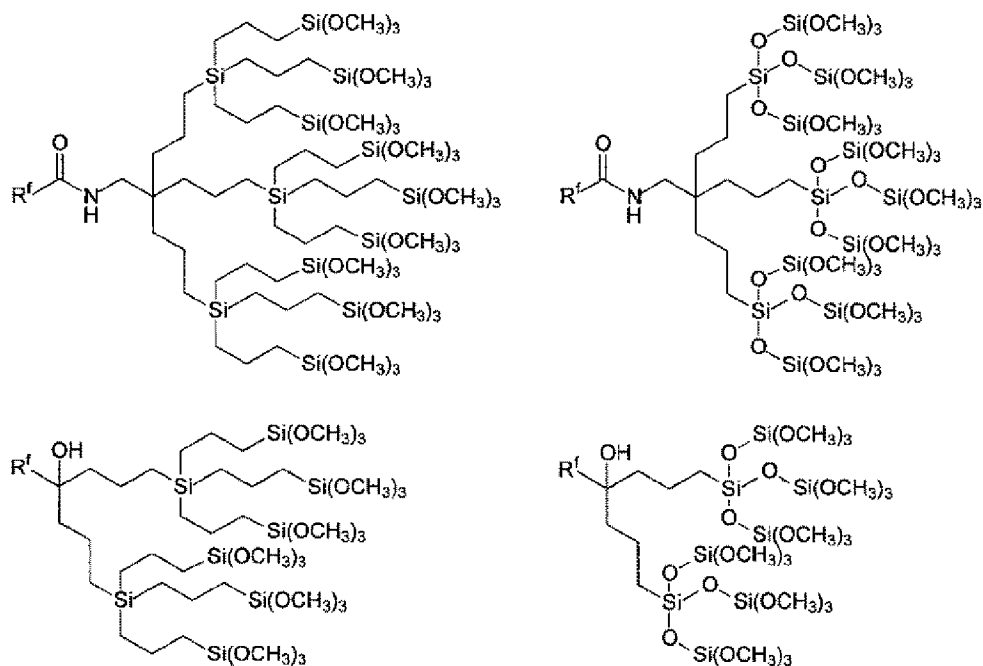
[化12]



[0094] Y^{11} が基 (g 3-2) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

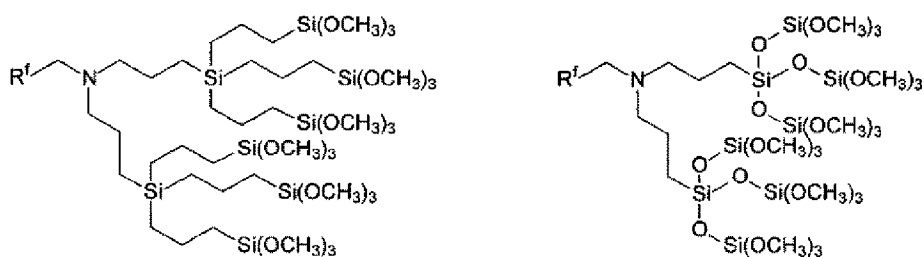
[0095]

[化13]



[0096] Y^{11} が基 (g 3-3) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

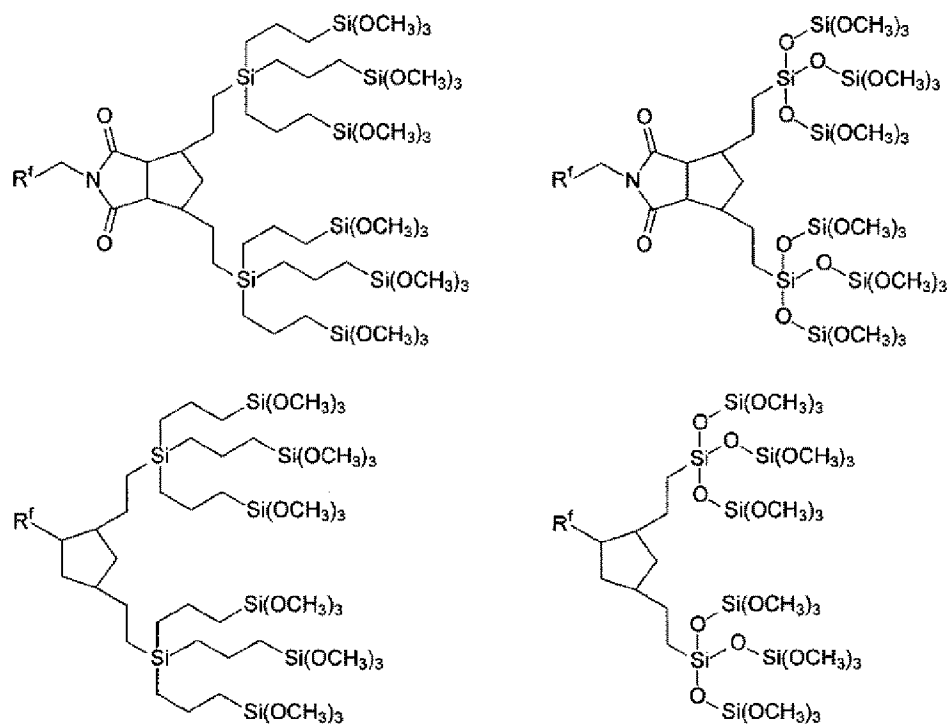
[0097] [化14]



[0098] Y^{11} が基 (g 3-4) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

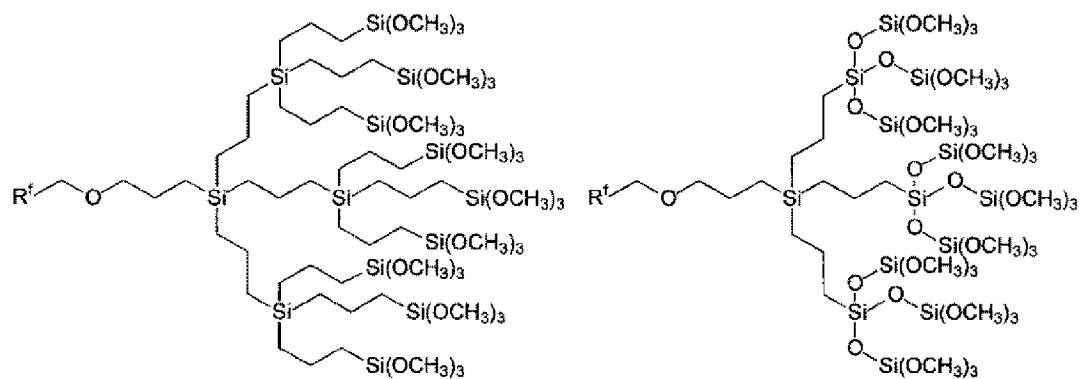
[0099]

[化15]



[0100] Y^{11} が基 (g 3-5) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

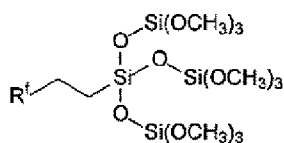
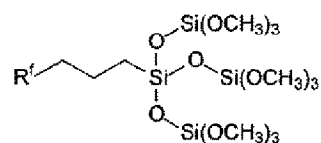
[0101] [化16]



[0102] Y^{11} が基 (g 3-6) である化合物 (3-11) としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

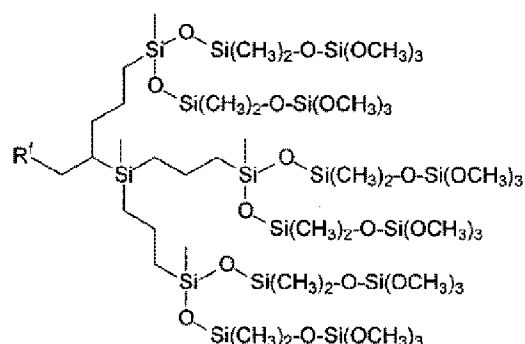
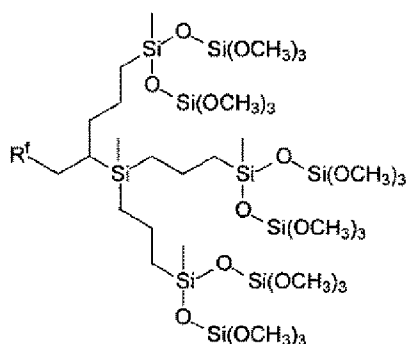
[0103]

[化17]



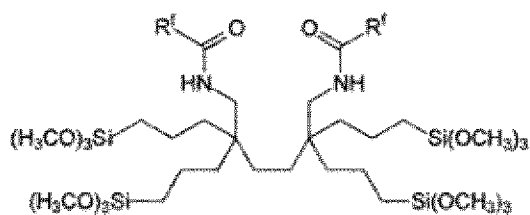
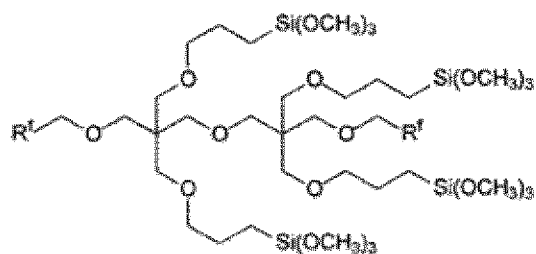
[0104] Y¹¹が基(g 3-7)である化合物(3-11)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0105] [化18]



[0106] Y²¹が基(g 2-1)である化合物(3-21)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

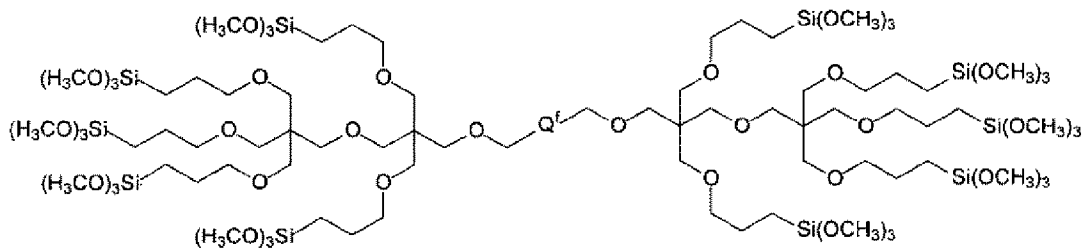
[0107] [化19]



[0108] Y³¹およびY³²が基(g 2-1)である化合物(3-31)としては、た

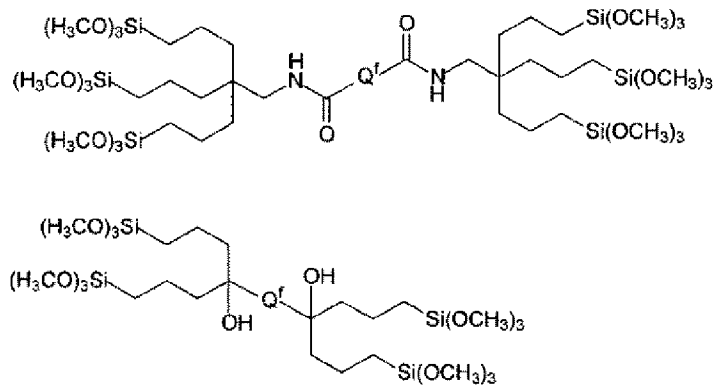
例えば、下式の化合物が挙げられる。

[0109] [化20]



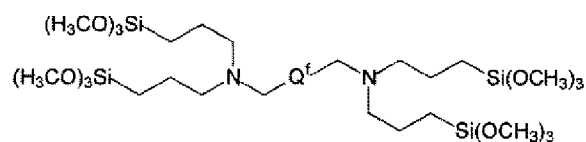
[0110] Y^{31} および Y^{32} が基(g 2-2)である化合物(3-31)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0111] [化21]



[0112] Y^{31} および Y^{32} が基(g 2-3)である化合物(3-31)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

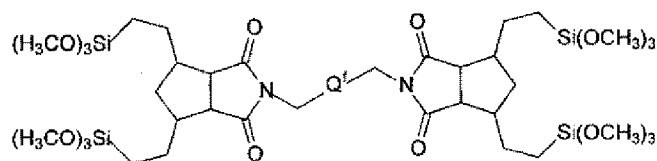
[0113] [化22]



[0114] Y^{31} および Y^{32} が基(g 2-4)である化合物(3-31)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

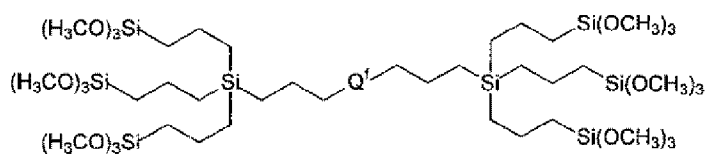
[0115]

[化23]



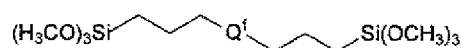
[0116] Y^{31} および Y^{32} が基(g 2-5)である化合物(3-31)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0117] [化24]



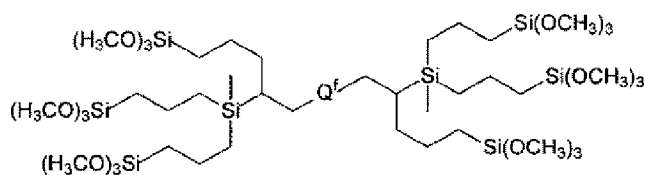
[0118] Y^{31} および Y^{32} が基(g 2-6)である化合物(3-31)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0119] [化25]



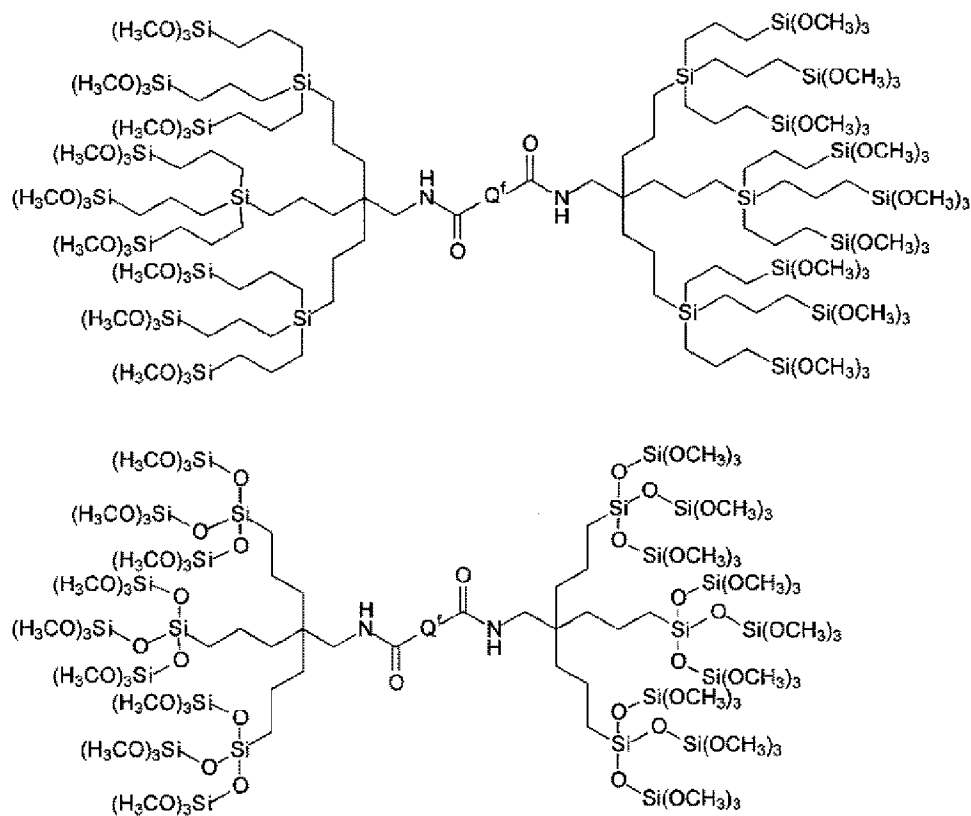
[0120] Y^{31} および Y^{32} が基(g 2-7)である化合物(3-31)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0121] [化26]

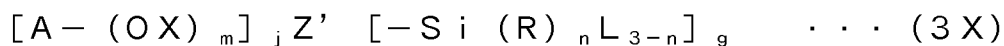


[0122] Y^{31} および Y^{32} が基(g 3-2)である化合物(3-31)としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

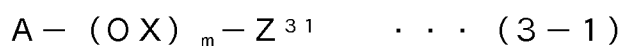
[0123] [化27]



[0124] 含フッ素エーテル化合物としては、膜の撥水撥油性および耐摩擦性により優れる点で、式（3 X）で表される化合物もまた好ましい。



[0125] 化合物(3X)は、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、式(3-1)で表される化合物が好ましい。



式(3-1)中、A、Xおよびmの定義は、式(3)中の各基の定義と同義である。

[0126] Z' は (j + g) 価の連結基である。

Z' は、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、酸素原子、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、2～8価のオルガノポリシロキサン残基、および、式(3-1A)、式(3-1B)、式(3-1C)の基である。

3-1A-1) ~ (3-1A-6) から Si (R)_nL_{3-n}を除いた基が挙げられる。

[0127] Z³¹は、基 (3-1A) または基 (3-1B) である。

$-Q^a-X^{31}(-Q^b-Si(R)_nL_{3-n})_h(-R^{31})_i \cdots (3-1A)$

$-Q^c-[CH_2C(R^{32})(-Q^d-Si(R)_nL_{3-n})]_y-R^{33} \cdots (3-1B)$

[0128] Q^aは、単結合または2価の連結基である。

2価の連結基としては、たとえば、2価の炭化水素基、2価の複素環基、-O-、-S-、-SO₂-、-N(R^d)-、-C(O)-、-Si(R^a)₂-および、これらを2種以上組み合わせた基が挙げられる。ここで、R^aは、アルキル基（好ましくは炭素数1~10）、または、フェニル基である。R^dは、水素原子またはアルキル基（好ましくは炭素数1~10）である。

上記2価の炭化水素基としては、2価の飽和炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基が挙げられる。2価の飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、たとえば、アルキレン基が挙げられる。2価の飽和炭化水素基の炭素数は1~20が好ましい。また、2価の芳香族炭化水素基は、炭素数5~20が好ましく、たとえば、フェニレン基が挙げられる。アルケニレン基としては、炭素数2~20のアルケニレン基が好ましく、アルキニレン基としては、炭素数2~20のアルキニレン基が好ましい。

なお、上記これらを2種以上組み合わせた基としては、たとえば、-OC(O)-、-C(O)N(R^d)-、エーテル性酸素原子を有するアルキレン基、-OC(O)-を有するアルキレン基、アルキレン基-Si(R^a)₂-フェニレン基-Si(R^a)₂が挙げられる。

[0129] X³¹は、単結合、アルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子または2~8価のオルガノポリシロキサン残基である。

なお、上記アルキレン基は、-O-、シルフェニレン骨格基、2価のオル

ガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。
アルキレン基は、 $-O-$ 、シルフェニレン骨格基、2価のオルガノポリシロキサン残基およびジアルキルシリレン基からなる群から選択される基を複数有していてもよい。

X^{31} で表されるアルキレン基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10が特に好ましい。

2～8価のオルガノポリシロキサン残基としては、2価のオルガノポリシロキサン残基、および、後述する $(w+1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基が挙げられる。

[0130] Q^b は、単結合または2価の連結基である。

2価の連結基の定義は、上述した Q^a で説明した定義と同義である。

[0131] R^{31} は、水酸基またはアルキル基である。

アルキル基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1が特に好ましい。

[0132] X^{31} が単結合またはアルキレン基の場合、 h は1、 i は0であり、

X^{31} が窒素原子の場合、 h は1～2の整数であり、 i は0～1の整数であり、 $h+i=2$ を満たし、

X^{31} が炭素原子またはケイ素原子の場合、 h は1～3の整数であり、 i は0～2の整数であり、 $h+i=3$ を満たし、

X^{31} が2～8価のオルガノポリシロキサン残基の場合、 h は1～7の整数であり、 i は0～6の整数であり、 $h+i=1\sim7$ を満たす。

$(-Q^b-S^i(R)_nL_{3-n})$ が2個以上ある場合は、2個以上の $(-Q^b-S^i(R)_nL_{3-n})$ は、同一であっても異なってもよい。 R^{31} が2個以上ある場合は、2個以上の $(-R^{31})$ は、同一であっても異なってもよい。

[0133] Q^c は、単結合、または、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基であり、化合物を製造しやすい点から、単結合が好ましい。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、1～1

Oが好ましく、2～6が特に好ましい。

[0134] R^{32} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

アルキル基としては、メチル基が好ましい。

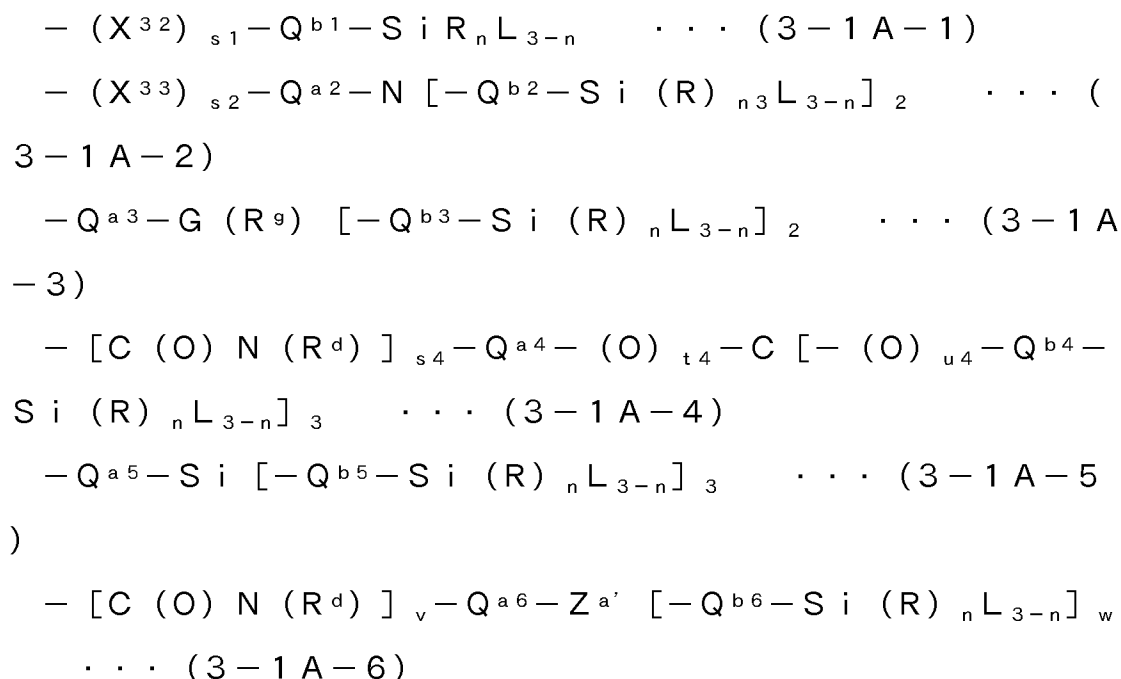
[0135] Q^d は、単結合またはアルキレン基である。アルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6が特に好ましい。化合物を製造しやすい点から、 Q^d は、単結合または $-CH_2-$ が好ましい。

[0136] R^{33} は、水素原子またはハロゲン原子であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

[0137] y は、1～10の整数であり、1～6の整数が好ましい。

2個以上の $[CH_2C(R^{32})(-Q^d-Si(R)_nL_{3-n})]$ は、同一であっても異なってもよい。

[0138] 基(3-1A)としては、基(3-1A-1)～(3-1A-6)が好ましい。



なお、式(3-1A-1)～(3-1A-6)中、R、L、および、 n の定義は、上述した通りである。

[0139] X^{32} は、 $-O-$ 、または、 $-C(O)N(R^d)-$ である(ただし、式中の

Nは Q^{b1} に結合する)。

R^d の定義は、上述した通りである。

s_1 は、0または1である。

[0140] Q^{b1} は、アルキレン基である。なお、アルキレン基は、 $-O-$ 、シルフェニレン骨格基、2価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。アルキレン基は、 $-O-$ 、シルフェニレン骨格基、2価のオルガノポリシロキサン残基およびジアルキルシリレン基からなる群から選択される基を複数有していてもよい。

なお、アルキレン基が $-O-$ 、シルフェニレン骨格基、2価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有する場合、炭素原子-炭素原子間にこれらの基を有することが好ましい。

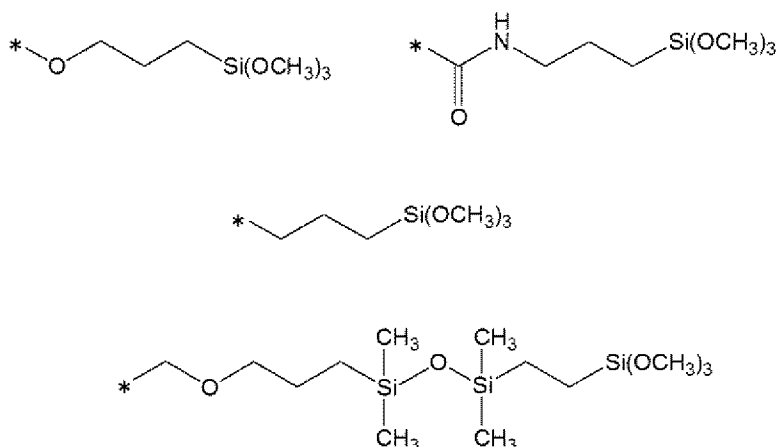
[0141] Q^{b1} で表されるアルキレン基の炭素数は、1~10が好ましく、2~6が特に好ましい。

[0142] Q^{b1} としては、 s_1 が0の場合は、 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2-$ が好ましい。 $(X^{32})_{s1}$ が $-O-$ の場合は、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ が好ましい。 $(X^{32})_{s1}$ が $-C(O)N(R^d)-$ の場合は、炭素数2~6のアルキレン基が好ましい(ただし、式中のNは Q^{b1} に結合する)。 Q^{b1} がこれらの基であると化合物が製造しやすい。

[0143] 基(3-1A-1)の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、*は、 $(OX)_m$ との結合位置を表す。

[0144]

[化28]



[0145] X^{33} は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、または、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^d)-$ である。

R^d の定義は、上述した通りである。

[0146] Q^{a2} は、単結合、アルキレン基、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、または、炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ もしくは $-\text{NH}-$ を有する基である。

Q^{a2} で表されるアルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6が特に好ましい。

Q^{a2} で表される炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ または $-\text{NH}-$ を有する基の炭素数は、2～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

[0147] Q^{a2} としては、化合物を製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ が好ましい（ただし、右側がNに結合する。）。

[0148] s_2 は、0または1（ただし、 Q^{a2} が単結合の場合は0である。）である。化合物を製造しやすい点から、0が好ましい。

[0149] Q^{b2} は、アルキレン基、または、炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子-炭素原子間に、2価のオルガノポリシロキサン残基、エーテル性酸素原子

もしくは—NH—を有する基である。

Q^{b2} で表されるアルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

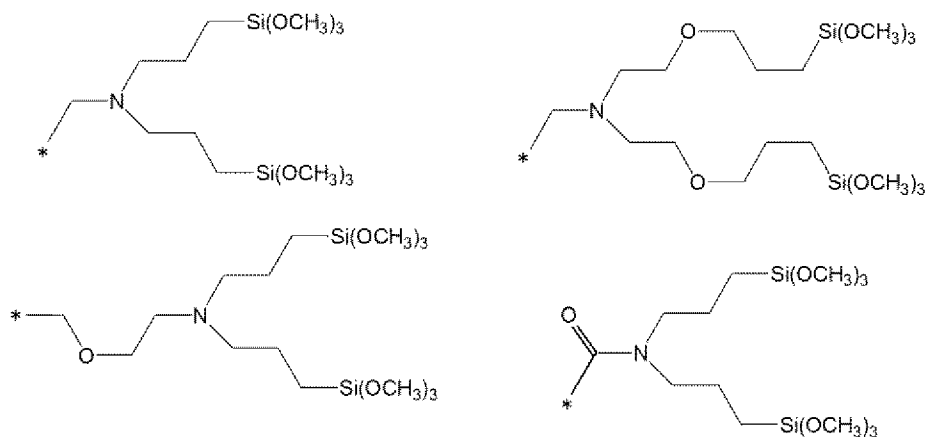
Q^{b2} で表される炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子—炭素原子間に、2価のオルガノポリシロキサン残基、エーテル性酸素原子または—NH—を有する基の炭素数は、2～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

[0150] Q^{b2} としては、化合物を製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい（ただし、右側がSiに結合する）。

[0151] 2個の $[-Q^{b2}-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

[0152] 基(3-1A-2)の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、*は、 $(\text{OX})_m$ との結合位置を表す。

[0153] [化29]



[0154] Q^{a3} は、単結合、または、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基であり、化合物を製造しやすい点から、単結合が好ましい。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

[0155] Gは、炭素原子またはケイ素原子である。

R^g は、水酸基またはアルキル基である。 R^g で表されるアルキル基の炭素

数は、1～4が好ましい。

G (R^g) としては、化合物を製造しやすい点から、C (OH) または Si (R^{ga}) (ただし、R^{ga}はアルキル基である。アルキル基の炭素数は1～10が好ましく、メチル基が特に好ましい。) が好ましい。

[0156] Q^{b3}は、アルキレン基、または、炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

Q^{b3}で表されるアルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

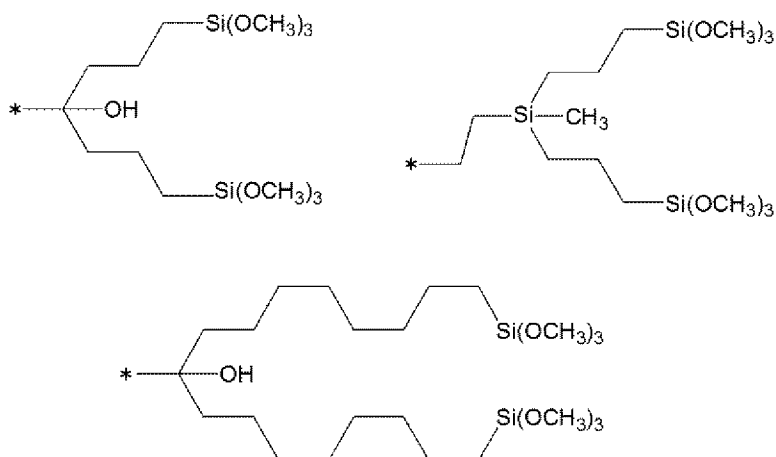
Q^{b3}で表される炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、2～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

Q^{b3}としては、化合物を製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい。

[0157] 2個の $[-\text{Q}^{\text{b3}}-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

[0158] 基 (3-1A-3) の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、*は、 $(\text{OX})_m$ との結合位置を表す。

[0159] [化30]



[0160] 式 (3-1A-4) 中の R^d の定義は、上述した通りである。

s_4 は、0 または 1 である。

Q^{a4} は、単結合、または、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基である。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、1 ～ 10 が好ましく、2 ～ 6 が特に好ましい。

t_4 は、0 または 1（ただし、 Q^{a4} が単結合の場合は 0 である。）である。

$-Q^{a4}-(O)_{t_4}-$ としては、化合物を製造しやすい点から、 s_4 が 0 の場合は、単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OC$
 H_2- が好ましく（ただし、左側が $(OX)_m$ に結合する。）、 s_4 が 1 の場合は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ が好ましい。

[0161] Q^{b4} は、アルキレン基であり、上記アルキレン基は $-O-$ 、 $-C(O)N$
 $(R^d)-$ (R^d の定義は、上述した通りである。)、シルフェニレン骨格基、2 価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。

なお、アルキレン基が $-O-$ またはシルフェニレン骨格基を有する場合、炭素原子-炭素原子間に $-O-$ またはシルフェニレン骨格基を有することが好ましい。また、アルキレン基が $-C(O)N(R^d)-$ 、ジアルキルシリレン基または 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する場合、炭素原子-炭素原子間または $(O)_{u_4}$ と結合する側の末端にこれらの基を有することが好ましい。

Q^{b4} で表されるアルキレン基の炭素数は、1 ～ 10 が好ましく、2 ～ 6 が特に好ましい。

[0162] u_4 は、0 または 1 である。

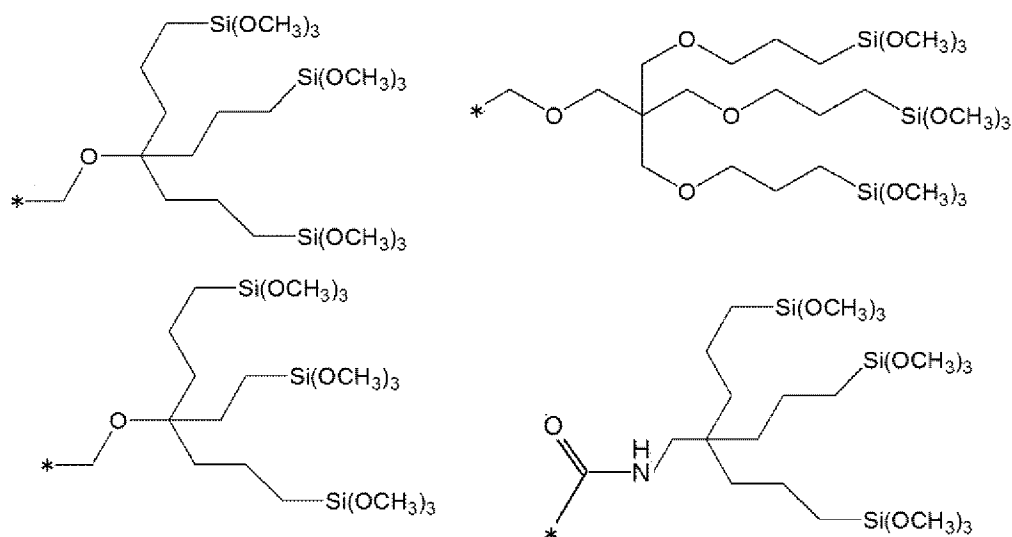
$-(O)_{u_4}-Q^{b4}-$ としては、化合物を製造しやすい点から、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OSi(CH_3)_2C$

$\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい（ただし、右側がSiに結合する。）。

[0163] 3個の $[-(\text{O})_{u4}-\text{Q}^{b4}-\text{Si}(\text{R})_n\text{L}_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

[0164] 基(3-1A-4)の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、*は、 $(\text{OX})_m$ との結合位置を表す。

[0165] [化31]



[0166] Q^{a5} は、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基である。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

Q^{a5} としては、化合物を製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい（ただし、右側がSiに結合する。）。

[0167] Q^{b5} は、アルキレン基、または、炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子—炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

Q^{b5} で表されるアルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、2～6が

特に好ましい。

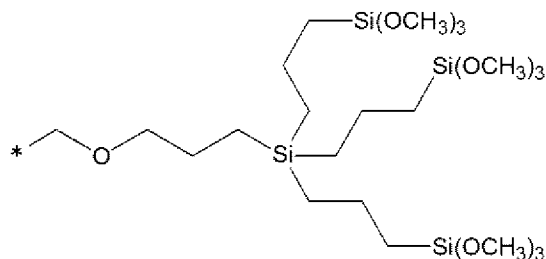
Q^{b5} で表される炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子-炭素原子間にエーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、2～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

Q^{b5} としては、化合物を製造しやすい点から、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ が好ましい（ただし、右側が $Si(R)_nL_{3-n}$ に結合する。）。

[0168] 3個の $[-Q^{b5}-Si(R)_nL_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

[0169] 基(3-1A-5)の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、*は、 $(OX)_m$ との結合位置を表す。

[0170] [化32]



[0171] 式(3-1A-6)中の R^d の定義は、上述の通りである。

v は、0または1である。

[0172] Q^{a6} は、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基である。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

Q^{a6} としては、化合物を製造しやすい点から、 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ が好ましい（ただし、右側が $Z^{a'}$ に結合する。）。

[0173] $Z^{a'}$ は、 $(w+1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基である。

w は、2以上であり、2～7の整数であることが好ましい。

$(w+1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基としては、前述した(i5+

1) 価のオルガノポリシロキサン残基と同じ基が挙げられる。

[0174] Q^{b6} は、アルキレン基、または、炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

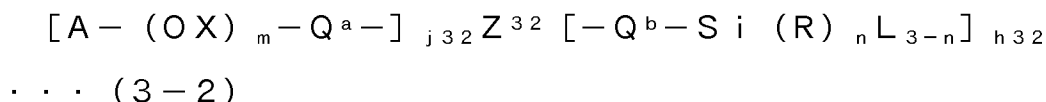
Q^{b6} で表されるアルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

Q^{b6} で表される炭素数2以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子または2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、2～10が好ましく、2～6が特に好ましい。

Q^{b6} としては、化合物を製造しやすい点から、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ が好ましい。

[0175] w 個の $[-Q^{b6}-Si(R)_{n3}L_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

[0176] 化合物(3X)は、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、式(3-2)で表される化合物もまた好ましい。



式(3-2)中、A、X、m、 Q^a 、 Q^b 、R、およびLの定義は、式(3-1)中および式(3-1A)中の各基の定義と同義である。

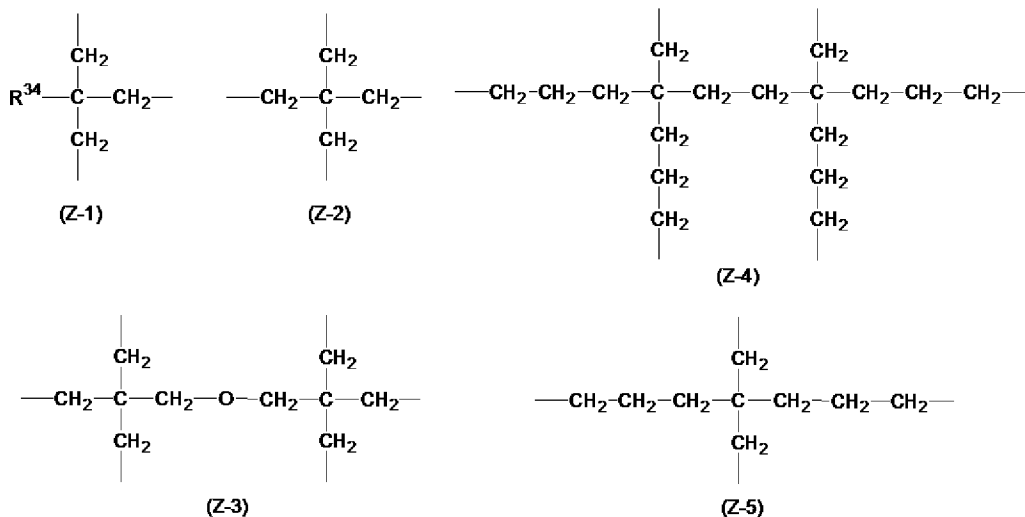
[0177] Z^{32} は、($j32+h32$)価の炭化水素基、または、炭化水素基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する炭素数2以上で($j32+h32$)価の炭化水素基である。

Z^{32} としては、1級の水酸基を有する多価アルコールから水酸基を除いた残基が好ましい。

Z^{32} としては、原料の入手容易性の点から、式(Z-1)～式(Z-5)で表される基が好ましい。ただし、 R^{34} は、アルキル基であり、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0178]

[化33]



[0179] j 3 2 は 2 以上の整数であり、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、2～5の整数が好ましい

h 3 2 は 1 以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、2～4の整数が好ましく、2または3がより好ましい。

[0180] 含フッ素エーテル化合物の具体例としては、たとえば、下記の文献に記載のものが挙げられる。

特開平 1 1 - 0 2 9 5 8 5 号公報および特開 2 0 0 0 - 3 2 7 7 7 2 号公報に記載のパーフルオロポリエーテル変性アミノシラン、

特許第 2 8 7 4 7 1 5 号公報に記載のケイ素含有有機含フッ素ポリマー、

特開 2 0 0 0 - 1 4 4 0 9 7 号公報に記載の有機ケイ素化合物、

特表 2 0 0 2 - 5 0 6 8 8 7 号公報に記載のフッ素化シロキサン、

特表 2 0 0 8 - 5 3 4 6 9 6 号公報に記載の有機シリコン化合物、

特許第 4 1 3 8 9 3 6 号公報に記載のフッ素化変性水素含有重合体、

米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 2 9 6 7 2 号明細書、国際公開第 2 0 1 4 / 1 2 6 0 6 4 号、特開 2 0 1 4 - 0 7 0 1 6 3 号公報に記載の化合物、

国際公開第 2 0 1 1 / 0 6 0 0 4 7 号および国際公開第 2 0 1 1 / 0 5 9 4 3 0 号に記載のオルガノシリコン化合物、

国際公開第 2 0 1 2 / 0 6 4 6 4 9 号に記載の含フッ素オルガノシラン化

合物、

特開 2012-72272 号公報に記載のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー、

国際公開第 2013/042732 号、国際公開第 2013/121984 号、国際公開第 2013/121985 号、国際公開第 2013/121986 号、国際公開第 2014/163004 号、特開 2014-080473 号公報、国際公開第 2015/087902 号、国際公開第 2017/038830 号、国際公開第 2017/038832 号、国際公開第 2017/187775 号、国際公開第 2018/216630 号、国際公開第 2019/039186 号、国際公開第 2019/039226 号、国際公開第 2019/039341 号、国際公開第 2019/044479 号、国際公開第 2019/049753 号、国際公開第 2019/163282 号および特開 2019-044158 号公報、に記載の含フッ素エーテル化合物、

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

国際公開第 2018/169002 号に記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、

国際公開第 2019/151442 号に記載のフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、

国際公開第 2019/151445 号に記載の（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、

国際公開第 2019/098230 号に記載のパーフルオロポリエーテル基含有化合物、

特開 2015-199906 号公報、特開 2016-204656 号公報、特開 2016-210854 号公報および特開 2016-222859 号公報に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、

国際公開第2019/039083号および国際公開第2019/049754号に記載の含フッ素化合物。

[0181] 含フッ素エーテル化合物の市販品としては、信越化学工業社製のKY-100シリーズ（KY-178、KY-185、KY-195等）、AGC社製のAfluid（登録商標）S550、ダイキン工業社製のオプツール（登録商標）DSX、オプツール（登録商標）AES、オプツール（登録商標）UF503、オプツール（登録商標）UD509等が挙げられる。

[0182] [撥水撥油層付き基材の製造方法]

本発明の撥水撥油層付き基材は、蒸着法またはウェットコーティング法によって得られた下地層を有するのが好ましい。以下において、本発明の撥水撥油層付き基材の製造方法の好適態様を実施態様毎に説明する。

[0183] (第1実施態様)

本発明の撥水撥油層付き基材の製造方法の第1実施態様は、下地層を蒸着法で形成する態様である。

具体的には、第1実施態様としては、基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材の製造方法であって、蒸着材料（後述）を用いた蒸着法によって、上記基材上に、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、上記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、上記下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.005～5である上記下地層を形成し、次いで、上記下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物（以下、「含フッ素化合物」ともいう。）の縮合物からなる上記撥水撥油層を形成する方法が挙げられる。

基材、下地層および撥水撥油層については、上述の本発明の撥水撥油層付き基材で説明した通りであるので、その説明を省略する。

[0184] 蒸着材料を用いた蒸着法の具体例としては、真空蒸着法が挙げられる。真空蒸着法は、蒸着材料を真空槽内で蒸発させ、基材の表面に付着させる方法である。

蒸着時の温度（たとえば、真空蒸着装置を用いる際には、蒸着材料を設置

するボートの温度)は、100～3000℃が好ましく、500～3000℃が特に好ましい。

蒸着時の圧力(たとえば、真空蒸着装置を用いる際には、蒸着材料を設置する槽内の圧力)は、1 Pa以下が好ましく、0.1 Pa以下が特に好ましい。

蒸着材料を用いて下地層を形成する場合、1つの蒸着材料を用いてもよいし、異なる元素を含む2つ以上の蒸着材料を用いてもよい。

[0185] 蒸着材料の蒸発方法の具体例としては、高融点金属製抵抗加熱用ボート上で蒸着材料を溶融し、蒸発させる抵抗加熱法、電子ビームを蒸着材料に照射し、蒸着材料を直接加熱して表面を溶融し、蒸発させる電子銃法が挙げられる。蒸着材料の蒸発方法としては、局所的に加熱できるため高融点物質も蒸発できる点、電子ビームが当たっていないところは低温であるため容器との反応や不純物の混入のおそれがない点から、電子銃法が好ましい。

蒸着材料の蒸発方法としては、複数のボートを用いてもよく、単独のボートに全ての蒸着材料を入れて用いてもよい。蒸着方法は、共蒸着であってもよく、交互蒸着等でもよい。具体的には、シリカとアルカリ土類金属元素源(酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸カルシウム等)を同一のボートに混合して用いる例、シリカと上記アルカリ土類金属元素源とを別々のボートに入れて共蒸着する例、同様に別々のボートに入れて交互蒸着する例が挙げられる。蒸着の条件、順番等は下地層の構成により適宜選択される。

蒸着時に、蒸着されることが望ましくない領域や部分(たとえば基材の裏面等)の汚染を防止するために、当該蒸着されることが望ましくない領域や部分を保護フィルムでカバーする方法が挙げられる。

蒸着後、膜質向上の観点から加湿処理の追加が好ましい。加湿処理時の温度は25～160℃が好ましい、相対湿度は40%以上が好ましい、処理時間は1時間以上が好ましい。

[0186] 撥水撥油層は、含フッ素化合物または含フッ素化合物と液状媒体とを含む組成物（以下、「組成物」ともいう。）を用いて、ドライコーティングおよびウェットコーティングのいずれの製造方法でも形成できる。

組成物に含まれる液状媒体の具体例としては、水、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒の具体例としては、フッ素系有機溶媒および非フッ素系有機溶媒が挙げられる。有機溶媒は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0187] フッ素系有機溶媒の具体例としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコールが挙げられる。

フッ素化アルカンは、炭素数4～8の化合物が好ましく、たとえば、 $C_6F_{13}H$ （AC-2000：製品名、AGC社製）、 $C_6F_{13}C_2H_5$ （AC-6000：製品名、AGC社製）、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ （バートレル：製品名、デュポン社製）が挙げられる。

フッ素化芳香族化合物の具体例としては、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、1,3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1,4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンが挙げられる。

フルオロアルキルエーテルは、炭素数4～12の化合物が好ましく、たとえば、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ （AE-3000：製品名、AGC社製）、 $C_4F_9OCH_3$ （ノベック-7100：製品名、3M社製）、 $C_4F_9OC_2H_5$ （ノベック-7200：製品名、3M社製）、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ （ノベック-7300：製品名、3M社製）が挙げられる。

フッ素化アルキルアミンの具体例としては、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミンが挙げられる。

フルオロアルコールの具体例としては、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノールが挙げられる。

[0188] 非フッ素系有機溶媒としては、水素原子および炭素原子のみからなる化合物、および、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物が好ましく、具体的には、炭化水素系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、アルコール系有機溶媒が挙げられる。

炭化水素系有機溶媒の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンが挙げられる。

ケトン系有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。

エーテル系有機溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

エステル系有機溶媒の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。

アルコール系有機溶媒の具体例としては、イソプロピルアルコール、エタノール、n-ブタノールが挙げられる。

[0189] 組成物中の含フッ素化合物の含有量は、組成物の全質量に対して、0.01～50質量%が好ましく、1～30質量%が特に好ましい。

組成物中の液状媒体の含有量は、組成物の全質量に対して、50～99.99質量%が好ましく、70～99質量%が特に好ましい。

[0190] 撥水撥油層は、たとえば、以下の方法で製造できる。

- ・含フッ素化合物を用いたドライコーティング法によって下地層の表面を処理して、下地層の表面に撥水撥油層を形成する方法。

- ・ウェットコーティング法によって組成物を下地層の表面に塗布し、乾燥させて、下地層の表面に撥水撥油層を形成する方法。

[0191] ドライコーティング法の具体例としては、真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法が挙げられる。これらの中でも、含フッ素化合物の分解を抑える点、および、装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着時には、鉄や鋼等の金属多孔体に、含フッ素化合物を担持させた、または組成物を含浸させ乾燥した、ペレット状物質を使用してもよい。

[0192] ウェットコーティング法の実例としては、スピンコート法、ワイプコート法、スプレーコート法、スキージーコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、フローコート法、ロールコート法、キャスト法、ラングミュア・プロジェクト法、グラビアコート法が挙げられる。

[0193] 組成物をウェットコーティングした後の乾燥温度は、20～200℃が好ましく、80～160℃が特に好ましい。

[0194] 撥水撥油層の耐摩耗性を向上させるために、必要に応じて、反応性シリル基を有する含フッ素化合物と下地層との反応を促進するための操作を行ってもよい。該操作としては、加熱、加湿、光照射等が挙げられる。たとえば、水分を有する大気中で撥水撥油層が形成された下地層付き基材を加熱して、反応性シリル基のシラノール基への加水分解反応、シラノール基の縮合反応によるシロキサン結合の生成、下地層の表面のシラノール基と含フッ素化合物のシラノール基との縮合反応等の反応を促進できる。

表面処理後、撥水撥油層中の化合物であって他の化合物や酸化ケイ素層と化学結合していない化合物は、必要に応じて除去してもよい。具体的な方法としては、たとえば、撥水撥油層に溶媒をかけ流す方法、溶媒をしみ込ませた布でふき取る方法、撥水撥油層表面を酸洗浄する方法等が挙げられる。

[0195] <蒸着材料>

本発明の蒸着材料は、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、ケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.02～6である。

本発明において、蒸着材料とは、蒸着に使用する材料を意味する。本発明の蒸着材料は、上述の撥水撥油層付き基材における下地層の形成に好適に使用される。

[0196] 蒸着材料に含まれるアルカリ土類金属元素の好適態様は、下地層と同様であるので、その説明を省略する。

[0197] 蒸着材料に含まれる酸化物は、上記元素（ケイ素およびアルカリ土類金属元素）単独の酸化物の混合物（たとえば、酸化ケイ素と、アルカリ土類金属

元素の酸化物と、の混合物)であってもよいし、上記元素を2種以上含む複合酸化物であってもよいし、上記元素単独の酸化物と複合酸化物との混合物であってもよい。

[0198] 蒸着材料中の酸化物の含有量は、蒸着材料の全質量に対して、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、80質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、100質量%(蒸着材の全てが酸化物であること)が特に好ましい。

蒸着材料中の酸素の含有量は、蒸着材料中の全元素に対する酸素原子のモル濃度(モル%)として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、40~70モル%が好ましく、50~70モル%がより好ましく、60~70モル%が特に好ましい。蒸着材料中の酸素の含有量は、蒸着材料を十分に粉砕し、ペレット化したものについて、XPS分析などによって測定される。

[0199] 蒸着材料中のケイ素の含有量は、蒸着材料中の酸素を除く全元素に対するケイ素のモル濃度(モル%)として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、14~99モル%が好ましく、22~97モル%がより好ましく、30~94モル%が特に好ましい。

蒸着材料中のケイ素の含有量は、蒸着材料中の酸素を除く全元素に対するケイ素の質量パーセント濃度(質量%)として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、10~99質量%が好ましく、15~97質量%がより好ましく、20~95質量%が特に好ましい。

[0200] 蒸着材料中のケイ素のモル濃度に対する、蒸着材料中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比は、0.02~6であり、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、0.02~2.00が好ましく、0.05~2.00が特に好ましい。

蒸着材料中のアルカリ土類金属元素の含有量の合計は、蒸着材料中の酸素を除く全元素に対するアルカリ土類金属元素の合計モル濃度(モル%)として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、0.5~40モル%が好ましく、1~35モル%がより好ましく、2~30モル%が特に好ましい。

蒸着材料中のアルカリ土類金属元素の含有量の合計は、蒸着材料中の下地層中の酸素を除く全元素に対するアルカリ土類金属元素の合計質量パーセント濃度（質量％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、1～90質量％が好ましく、3～85質量％がより好ましく、5～80質量％が特に好ましい。

[0201] 蒸着材料に含まれる酸化物は、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、さらに、アルカリ金属元素を含んでいてもよい。アルカリ金属元素の好適態様は、下地層と同様であるので、その説明を省略する。

アルカリ金属元素は、1種類のアルカリ金属元素単独の酸化物として存在していてもよいし、1種類以上のアルカリ金属元素と上記元素（ケイ素またはアルカリ土類金属元素）との複合酸化物として存在していてもよい。

蒸着材料に含まれる酸化物がアルカリ金属元素を含む場合、蒸着材料のケイ素のモル濃度に対する、蒸着材料のアルカリ金属元素の合計モル濃度の比は、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、1.0以下が好ましく、0.001～0.5が特に好ましい。

蒸着材料に含まれる酸化物がアルカリ金属元素を含む場合、蒸着材料中のアルカリ金属元素の含有量は、蒸着材料中の酸素を除く全元素に対するアルカリ金属元素の合計モル濃度（モル％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、30モル％以下が好ましく、20モル％以下がより好ましく、0.1～15モル％が特に好ましい。

蒸着材料に含まれる酸化物がアルカリ金属元素を含む場合、蒸着材料中のアルカリ金属元素の含有量は、蒸着材料中の酸素を除く全元素に対するアルカリ金属元素の質量パーセント濃度（質量％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、40質量％以下が好ましく、30質量％以下がより好ましく、0.1～20質量％が特に好ましい。

[0202] 蒸着材料に含まれる酸化物は、蒸着によって得られる下地層に含まれない範囲で、さらに、ニッケル、鉄、チタン、ジルコニウム、モリブデン、および、タングステンからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素（以

下、「元素Ⅰ」と記す。）を含んでいてもよい。

元素Ⅰは、１種類の元素単独の酸化物として存在していてもよいし、１種類以上の元素Ⅰと上記元素（ケイ素またはアルカリ土類金属元素）との複合酸化物として存在していてもよい。

蒸着材料に含まれる酸化物が元素Ⅰを含む場合、蒸着材料のケイ素のモル濃度に対する、蒸着材料の元素Ⅰの合計モル濃度の比は、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、０．０１以下が好ましく、０．００１以下が特に好ましい。

蒸着材料に含まれる酸化物が元素Ⅰを含む場合、蒸着材料中の元素Ⅰの含有量は、蒸着材料中の蒸着材料中の酸素を除く全元素に対する元素Ⅰの合計モル濃度（モル％）として、１モル％以下が好ましく、０．１モル％以下が特に好ましい。蒸着材料中の元素Ⅰの含有量が１モル％以下であれば、蒸着によって得られる下地層に上記元素Ⅰが含まれにくい、または、下地層に含まれてもその量が少ないので撥水撥油層および下地層の性能に対する影響が少ない。

元素Ⅰの含有量とは、１種類の元素Ⅰを含む場合には１種類の元素の含有量を意味し、２種類以上の元素Ⅰを含む場合には各元素の含有量の合計を意味する。

[0203] 蒸着材料の形態の具体例としては、粉体、溶融体、焼結体、造粒体、破砕体が挙げられ、取り扱い性の観点から、溶融体、焼結体、造粒体が好ましい。

ここで、溶融体とは、蒸着材料の粉体を高温で溶融させた後、冷却固化して得られた固形物を意味する。焼結体とは、蒸着材料の粉体を焼成して得られた固形物を意味し、必要に応じて、蒸着材料の粉体の代わりに、粉体をプレス形成して成形体を用いてもよい。造粒体とは、蒸着材料の粉体と液状媒体（たとえば、水、有機溶媒）とを混練して粒子を得た後、粒子を乾燥させて得られた固形物を意味する。

[0204] 蒸着材料は、たとえば、以下の方法で製造できる。

・酸化ケイ素の粉体と、アルカリ土類金属元素の酸化物の粉体と、を混合して、蒸着材料の粉体を得る方法。

・上記蒸着材料の粉体および水を混練して粒子を得た後、粒子を乾燥させて、蒸着材料の造粒体を得る方法。

造粒時の収率を上げるために、また造粒体中の元素分布を均一化させるために、原料の酸化ケイ素粉体の直径は $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。 $100\mu\text{m}$ 以上の酸化ケイ素粉体を原料とする場合、粉砕してから使用することが好ましい。造粒体の強度を上げるために、また焼結体を得る際の焼成時の固着を避けるために、乾燥温度は 60°C 以上が好ましい。一方、水分を完全に除去するために減圧状態（絶対圧力が 50kPa 以下）での乾燥が好ましい。

・ケイ素を含む粉体（たとえば、酸化ケイ素からなる粉体、珪砂、シリカゲル）と、アルカリ土類金属元素を含む粉体（たとえば、アルカリ土類金属元素の酸化物の粉体、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、水酸化物）と、水と、を混合した混合物を乾燥させた後、乾燥後の混合物、この混合物をプレス成形した成形体、または前記造粒体を焼成して、焼結体を得る方法。

焼成後の焼結体の吸湿性を下げるために、焼成温度は 900°C 以上が好ましく、 1000°C 以上がより好ましい。焼結体運搬時、搬送容器（包装袋）の破損を防ぎ、容器由来の汚染を防ぐために、突起部が無い粒子が好ましく、球状粒子がより好ましい。突起部を除去するために突起部除去プロセスの追加が好ましい。

・ケイ素を含む粉体（たとえば、酸化ケイ素からなる粉体、珪砂、シリカゲル）と、アルカリ土類金属元素を含む粉体（たとえば、アルカリ土類金属元素の酸化物の粉体、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、水酸化物）と、を高温で溶融させた後、溶融物を冷却固化して、溶融体を得る方法。

[0205]（第2実施態様）

本発明の撥水撥油層付き基材の製造方法の第2実施態様は、下地層をウェットコーティング法で形成する態様である。

具体的には、第2実施態様としては、基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材の製造方法であって、ケイ素を含む化合物と、アルカリ土類金属元素を含む化合物と、液状媒体と、を含むコーティング液を用いたウェットコーティング法によって、上記基材上に、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、上記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、上記下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.005～5である上記下地層を形成し、次いで、上記下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる上記撥水撥油層を形成する方法が挙げられる。

基材、下地層および撥水撥油層については、上述の本発明の撥水撥油層付き基材で説明した通りであるので、その説明を省略する。

[0206] 下地層を形成するためのウェットコーティング法の具体例は、第1実施態様における撥水撥油層をウェットコーティング法で形成する場合と同様であるので、その説明を省略する。

コーティング液をウェットコーティングした後、塗膜を乾燥させるのが好ましい。塗膜の乾燥温度は、20～200℃が好ましく、80～160℃が特に好ましい。

[0207] 第2実施態様における撥水撥油層の形成方法は、第1実施態様における撥水撥油層の形成方法と同様であるので、その説明を省略する。

また、第2実施形態においても、第1実施形態で説明した撥水撥油層の耐摩耗性を向上させるための操作を実施してもよい。

[0208] <下地層の形成に使用するコーティング液>

下地層の形成に使用するコーティング液は、ケイ素を含む化合物と、アルカリ土類金属元素を含む化合物と、液状媒体と、を含む。

[0209] ケイ素化合物の具体例としては、酸化ケイ素、ケイ酸、ケイ酸の部分縮合物、アルコキシシラン、アルコキシシランの部分加水分解縮合物が挙げられる。

ケイ素化合物の含有量は、下地層中のケイ素の含有量が上述の範囲内にな

るように適宜設定すればよい。

[0210] アルカリ土類金属元素を含む化合物の具体例としては、アルカリ土類金属元素の酸化物、アルカリ土類金属元素のアルコキシド、アルカリ土類金属元素の炭酸塩、アルカリ土類金属元素の硫酸塩、アルカリ土類金属元素の硝酸塩、アルカリ土類金属元素のシュウ酸塩、アルカリ土類金属元素の水酸化物が挙げられる。

アルカリ土類金属元素を含む化合物の含有量は、下地層中のケイ素のモル濃度に対するアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が上述の範囲内になるように適宜設定すればよい。

[0211] コーティング液は、さらに、アルカリ金属元素を含む化合物を含んでいてもよい。

アルカリ金属元素を含む化合物は、アルカリ金属元素の酸化物、アルカリ金属元素のアルコキシド、アルカリ金属元素の炭酸塩、アルカリ金属元素の硫酸塩、アルカリ金属元素の硝酸塩、アルカリ金属元素のシュウ酸塩、アルカリ金属元素の水酸化物が挙げられる。

アルカリ金属元素を含む化合物の含有量は、下地層中のケイ素のモル濃度に対するアルカリ金属元素の合計モル濃度の比が上述の範囲内になるように適宜設定すればよい。

[0212] コーティング液に含まれる液状媒体の具体例は、第1実施態様における撥水撥油層の形成で挙げた液状媒体と同様であるので、その説明を省略する。

液状媒体の含有量は、下地層の形成に使用するコーティング液の全質量に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.1～10質量%が特に好ましい。

実施例

[0213] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。例1～例9、例14は実施例であり、例10～例13は比較例である。

[0214] [物性および評価]

(下地層中の各元素の含有量)

C₆₀イオンスパッタリングを用いたX線光電子分光法(XPS)によって、各元素のモル濃度(モル%)の深さ方向プロファイルを取得した。ここで、XPS分析にて検出された全元素に対する撥水撥油層由来のフッ素のモル濃度(モル%)が、撥水撥油層付き基材の深さ方向プロファイルの表面側から考えて、フッ素のモル濃度が10モル%以下になる点を起点Aとした。また、XPS分析にて検出された全元素に対する基材のみに存在する任意の元素のモル濃度(モル%)が、基材中のモル濃度(モル%)の30%をはじめて超える点を終点Bとした。この起点Aから終点Bまでを下地層と定義し、下地層中におけるケイ素のモル濃度(モル%)の平均値に対する、対象元素のモル濃度(モル%)の平均値の比を算出した。なお、XPSによって下地層中のアルカリ土類金属元素およびアルカリ金属元素の深さ方向プロファイルを取得する際には、C₆₀イオンスパッタリングを用いることが好ましい。また、基材のみに存在する任意の元素としてアルミニウムを選択した。下地層にアルミニウムが含まれず、かつ基材にアルミニウムが含まれる場合は、基材のみに存在する任意の元素としてアルミニウムを選択することが好ましい。

<装置>

X線光電子分光分析装置：アルバック・ファイ社製のESCA-5500

<測定条件>

X線源：単色化AlK α 線

光電子検出角度：試料面に対して75度

パスエネルギー：117.4 eV

ステップエネルギー：0.5 eV / step

スパッタイオン：加速電圧10 kVのC₆₀イオン

スパッタ銃のラスターサイズ：3×3 mm²

スパッタの間隔：0.4分

スパッタ銃のシリコンウェハ上熱酸化膜(SiO₂膜)のスパッタレート：

2. 20 nm/分

測定ピッチ：0.88 nm（シリコンウェハ上熱酸化膜換算）

[0215]（蒸着材料中の各元素の含有量）

蒸着材料の3～10 gを事前に十分に粉砕し、試料を微粉状態にし、ケイ素およびアルカリ土類金属元素・アルカリ金属元素の分析に供した。

<ケイ素>

ジルコニアルツボに水酸化ナトリウムを0.5～1.0 gとり、バーナーで融解させ、放冷させた。微粉砕した試料100 mgを、この水酸化ナトリウムの上に加え、燃焼温度600℃程度のバーナーで1分間融解させた。放冷後、ビーカーもしくはプラスチック容器にルツボごと入れた。純水をルツボに加え、加熱溶解させた。ビーカーもしくはプラスチック容器に溶解させた溶液を移し、6 M塩酸を20 mL一気に加えた。100 mLに定容し、希釈後、ICP発光分光分析法（測定装置 PS3520 UVDD II：製品名、日立ハイテクサイエンス社製）にてケイ素の含有量（質量%）を定量した。定量には、検量線（マトリックスマッチング）法を用いた。

<アルカリ土類金属元素・アルカリ金属元素>

微粉砕した試料100 mgを、フッ酸－過塩素酸を用いて分解し、ケイ素を除去した後、硝酸または塩酸で溶液化した。100 mLに定容し、希釈後、アルカリ土類金属元素の含有量（質量%）は、ICP発光分光分析法（測定装置 PS3520 UVDD II：製品名、日立ハイテクサイエンス社製）で定量した。アルカリ金属元素の含有量（質量%）は、原子吸光法（測定装置 ZA3300：製品名、日立ハイテクサイエンス社製）で定量した。定量には、検量線（マトリックスマッチング）法を用いた。

そして、ケイ素の含有量（質量%）に対する、対象元素の含有量（質量%）の比（質量比）を算出し、各元素の原子量を用いて質量比からモル比を求めた。

[0216]（耐摩耗性1）

撥水撥油層について、JIS L0849：2013（ISO 105－

× 1 2 : 2 0 0 1) に準拠して往復式トラバース試験機 (ケイエヌテ社製) を用い、スチールウールボンスター (番手 : # 0 0 0 0、寸法 : 5 mm × 1 0 mm × 1 0 mm) を荷重 : 9. 8 N、速度 : 8 0 r p m で往復させた。往復 4, 0 0 0 回のスチールウール摩耗した後に、撥水撥油層の水の接触角を測定し、以下の評価基準にしたがって耐摩耗性を評価した。摩耗後の水の接触角の低下が小さいほど摩耗による性能の低下が小さく、耐摩耗性に優れる。

◎ : 水の接触角が 1 0 5 度以上

○ : 水の接触角が 1 0 0 度以上 1 0 5 度未満

× : 水の接触角が 1 0 0 度未満

[0217] (耐摩耗性 2)

耐摩耗性 1 と同様に行った。ただし往復回数を 1 2, 0 0 0 回とした。

◎ : 水の接触角が 1 0 5 度以上

○ : 水の接触角が 1 0 0 度以上 1 0 5 度未満

× : 水の接触角が 1 0 0 度未満

[0218] (耐摩耗性 3)

耐摩耗性 1 と同様に行った。ただし往復回数を 1 6, 0 0 0 回とした。

◎ : 水の接触角が 1 0 0 度以上

○ : 水の接触角が 9 0 度以上 1 0 0 度未満

△ : 水の接触角が 8 0 度以上 9 0 度未満

× : 水の接触角が 8 0 度未満

[0219] (耐水性)

6 0 °C、0. 1 質量%の水酸化ナトリウム水溶液に撥水撥油層付き基材を浸漬し、1 8 時間後取り出し、純水で基材表面に残った液を拭き取り、高圧空気で基材表面を乾燥し、撥水撥油層の水の接触角を測定した。浸漬乾燥後の水の接触角の低下が小さいほど浸漬による性能の低下が小さく、耐水性に優れる。

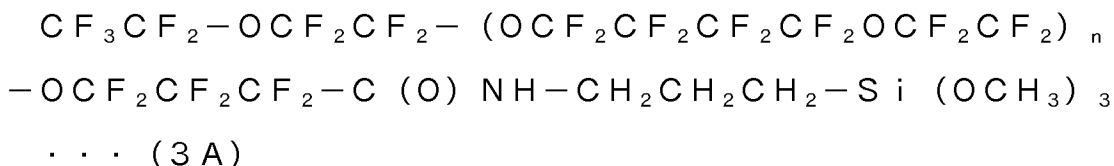
○ : 水の接触角が 1 0 0 度以上

×：水の接触角が100度未満

[0220] [含フッ素化合物の合成]

[合成例1]

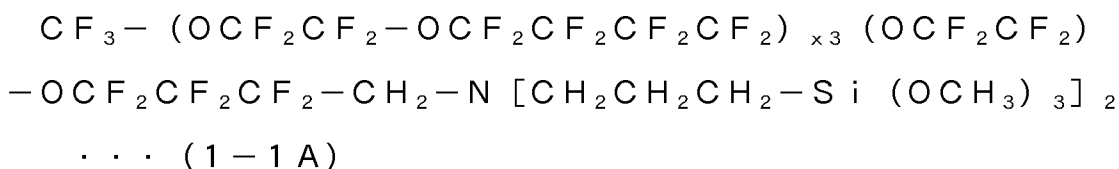
国際公開第2014/126064号に記載の化合物(i i - 2)の製造方法を参考にして、化合物3Aを得た。



単位数nの平均値：13、化合物3Aの数平均分子量：4,920。

[0221] [合成例2]

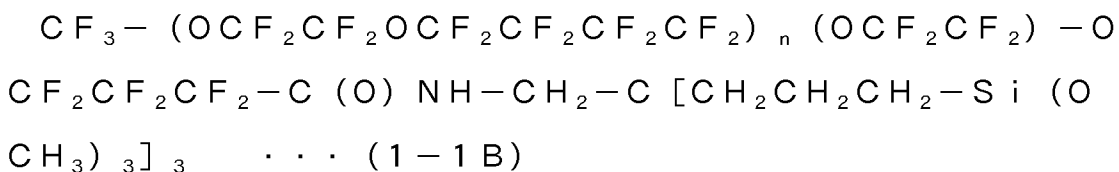
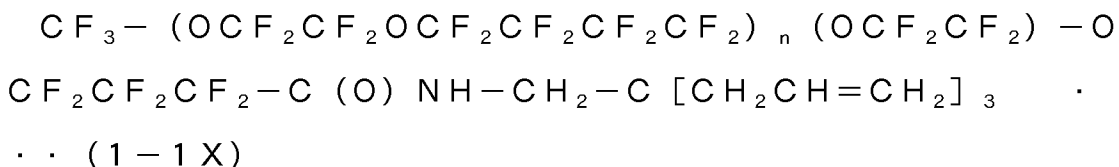
国際公開第2017/038832号の例3に記載の方法にしたがい、化合物(1-1A)を得た。



単位数×3の平均値：13、化合物(1-1A)のMn：5,020

[0222] [合成例3]

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

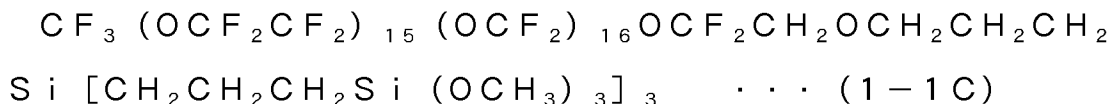


単位数nの平均値：13、化合物(1-1B)のMn：5,400

[0223] [合成例4]

特許第5761305号の合成例15に記載の方法にしたがい、化合物(

1-1C)を得た。



化合物(1-1C)のMn: 3,600

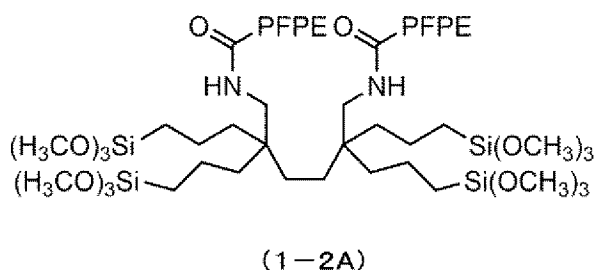
[0224] [合成例5]

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

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

化合物(1-2A)のMn: 10,100

[0225] [化34]



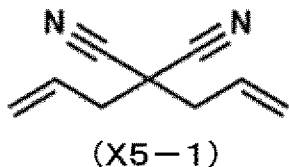
[0226] [合成例6]

化合物(1-2B)を以下の手順にて合成した。

[0227] 窒素置換した反応器内に、窒素置換ボックス中で秤量したNaHの21.8gを脱水したTHF(テトラヒドロフラン)100gに投入し、氷浴中で攪拌し、脱水したTHFのマロノニトリルを溶解させた50質量%マロノニトリル溶液の40gを添加した後、臭化アリの80.6gを加え、氷浴中で4時間攪拌した。希塩酸水溶液を加え反応停止後、水および飽和食塩水で洗浄し、有機相を回収した。回収した溶液をエバポレータで濃縮し、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィに展開して化合物(X5-1)の42gを分取した。

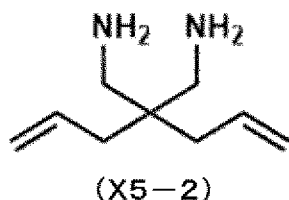
[0228]

[化35]



[0229] 窒素置換した容量300mLのナスフラスコ内に、 LiAlH_4 の31.1g、脱水したTHFの100gを加え、氷浴で0℃になるまで攪拌した。化合物(X5-1)の40gをゆっくりと滴下した。薄層クロマトグラフィにて化合物(X5-1)の消失を確認後、反応粗液に $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ をゆっくり加えてクエンチした後、セライトでろ過して、水および飽和食塩水にて洗浄した。回収した有機層を減圧留去して、カラムクロマトグラフィにて精製し、化合物(X5-2)の32.5gを得た。

[0230] [化36]

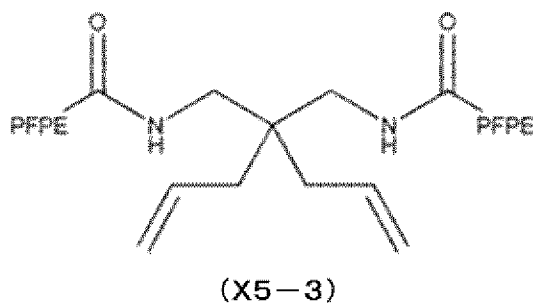


[0231] 50mLのナスフラスコに、化合物(X5-2)の0.4gおよび $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{13}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ の27gを加え、12時間攪拌した。NMRから、化合物(X5-2)がすべて化合物(X5-3)に変換していることを確認した。また、副生物であるメタノールが生成していた。得られた溶液をAE-3000の9.0gで希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(展開溶媒: AE-3000)で精製し、化合物(X5-3)の16.3g(収率66%)を得た。

なお、下式中、PFPEは、 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_{13}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ である。

[0232]

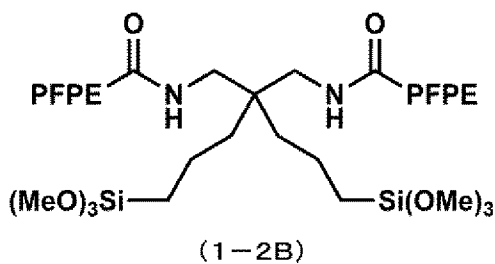
[化37]



[0233] 100 mLのPFA製ナスフラスコに、化合物(X5-3)の5.0 g、白金／1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量:2%)の0.5 g、HSi(OCH₃)₃の0.3 g、ジメチルスルホキシドの0.02 gおよび1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(東京化成工業社製)の5.0 gを入れ、40℃で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、孔径0.2 μmのメンブランフィルタでろ過し、化合物(X5-3)の2つアリル基がヒドロシリル化された化合物(1-2B)を得た。ヒドロシリル化の転化率は100%であり、化合物(X5-3)は残存していなかった。

なお、下式中、PFPEは、CF₃(OCF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂CF₂)₁₃OCF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂-である。

[0234] [化38]



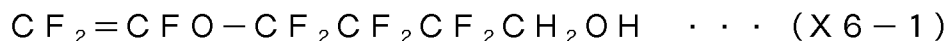
[0235] 化合物(1-2B)のM_n: 9,800

[0236] [合成例7]

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

[0237] (合成例7-1)

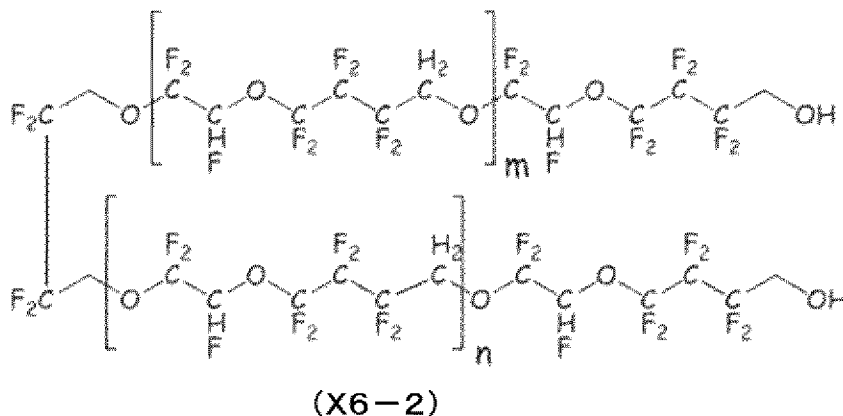
国際公開第2013-121984号の実施例の例1-1に記載の方法にしたがって化合物(X6-1)を得た。



[0238] (合成例7-2)

200 mL のナスフラスコに、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ の 16.2 g、炭酸カリウムの 13.8 g を入れ、120℃で攪拌し、化合物(X4-1)の278 gを加えて120℃で2時間攪拌した。25℃に戻し、AC-2000 (製品名、AGC社製、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$) および塩酸をそれぞれ50 g 入れ、分液し、有機相を濃縮した。得られた反応粗液をカラムクロマトグラフィにて精製し、化合物(X6-2)の117.7 g (収率40%)を得た。

[0239] [化39]



[0240] 化合物(X6-2)のNMRスペクトル；

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：テトラメチルシラン(TMS)) δ (ppm) : 6.0 (12H)、4.6 (20H)、4.2 (4H)、4.1 (4H)。

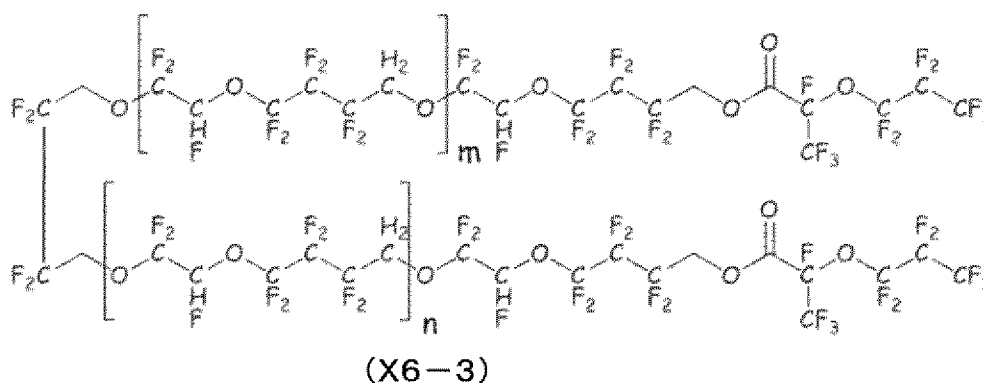
^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -85 (24F)、-90 (24F)、-120 (20F)、-122 (4F)、-123 (4F)、-126 (24F)、-144 (12F)

単位数 $m+n$ の平均値 : 10。

[0241] (合成例 7-3)

還流冷却器を接続した 50 mL のナスフラスコに、合成例 7-2 で得た化合物 (X6-2) の 20 g、フッ化ナトリウムの粉末 2.4 g、AC-2000 の 20 g、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の 18.8 g を加えた。窒素雰囲気下、50℃で 24 時間攪拌した。室温に冷却した後、加圧ろ過機でフッ化ナトリウム粉末を除去した後、過剰の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ と AC-2000 を減圧留去し、化合物 (X6-3) の 24 g (収率 100%) を得た。

[0242] [化40]



[0243] 化合物 (X6-3) の NMR スペクトル ;

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

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

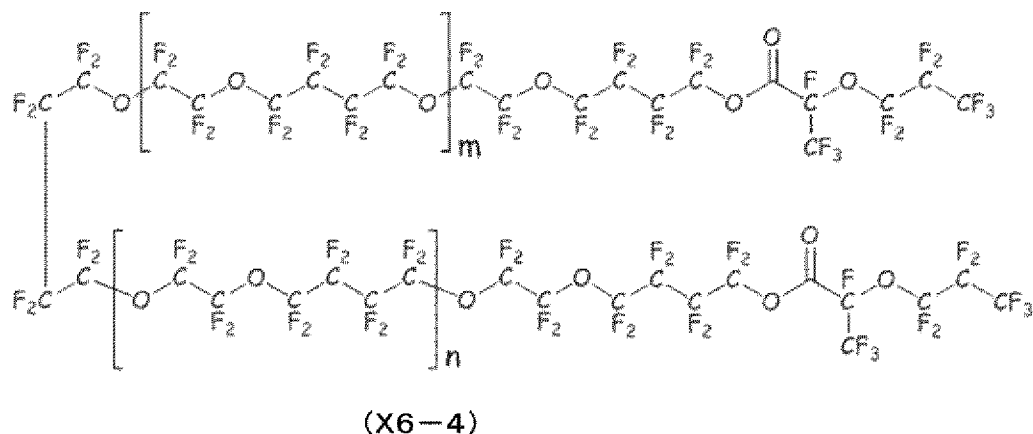
単位数 $m+n$ の平均値 : 10。

[0244] (合成例 7-4)

500 mL のニッケル製反応器に、 $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (以下、「CFE-419」と記す。) の 250 mL を入れ、窒素ガス

をバブリングした。酸素ガス濃度が十分に下がった後、窒素ガスで希釈された20体積%のフッ素ガスを1時間バブリングした。合成例7-3で得た化合物(X6-3)のCFE-419溶液(濃度:10質量%、化合物(X6-3):24g)を6時間かけて投入した。フッ素ガスの導入速度(mol/時間)と化合物(X6-3)中の水素原子の導入速度(mol/時間)との比は2:1になるように制御した。化合物(X6-3)の投入が終わった後、ベンゼンのCFE-419溶液(濃度:0.1質量%、ベンゼン:0.1g)を断続的に投入した。ベンゼンの投入が終わった後、フッ素ガスを1時間バブリングし、最後に窒素ガスで反応器内を十分に置換した。溶媒を除去し、化合物(X6-4)の25.3g(収率90%)を得た。

[0245] [化41]



[0246] 化合物(X6-4)のNMRスペクトル;

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3)

δ (ppm): -79 (4F)、-81 (6F)、-82 (6F)、-83 (48F)、-87 (44F)、-124 (48F)、-129 (4F)、-131 (2F)。

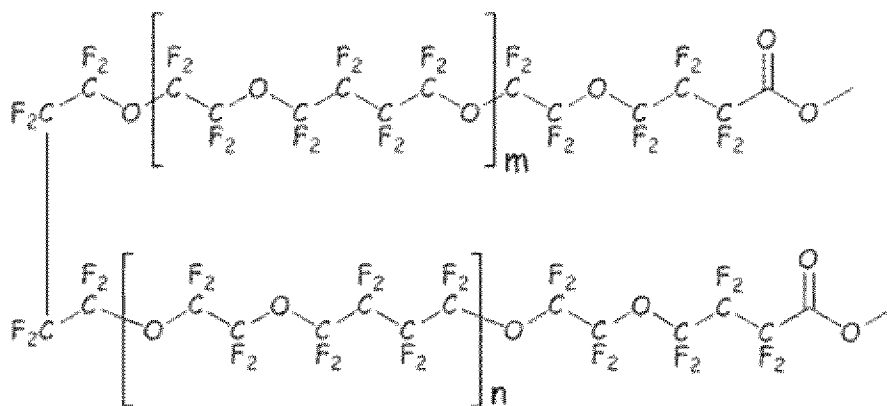
単位数 $m+n$ の平均値: 10。

[0247] (合成例7-5)

50 mL のナスフラスコに、合成例7-4で得た化合物(X6-4)の25.3g、フッ化ナトリウムの2.2g、AC-2000の25 mLを入れ、氷浴中で撹拌した。メタノールの1.7gを入れ、25℃で1時間撹拌し

た。ろ過した後、ろ液をカラムクロマトグラフィにて精製した。化合物（X 6－5）の15 g（収率80％）を得た。

[0248] [化42]



(X6－5)

[0249] 化合物（X 6－5）のNMRスペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ （300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：テトラメチルシラン（TMS）） δ （ppm）：4.2（6H）。

$^{19}\text{F-NMR}$ （282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3 ）
 δ （ppm）：-83（44F）、-87（44F）、-119（4F）、
 -124（44F）。

単位数 $m+n$ の平均値：10。

[0250]（合成例7－6）

50 mL のナスフラスコに、合成例7－5で得た化合物（X 6－5）の15 g、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ の3.2 g、AC-2000 の15 mL を入れ、0℃で24時間撹拌した。反応粗液をカラムクロマトグラフィにて精製し、目的物が含まれる留分3種にわけた。そのうち化合物（X 6－6）は合わせて11.2 g（収率70％）を得た。3種のそれぞれの留分を（C 4－6 a）、（C 4－6 b）、（C 4－6 c）とした。また（C 4－6 c）を再びカラムクロマトグラフィにて精製し、留分（C 4－6 d）を得た。

留分（C 4－6 a）～（C 4－6 c）には、化合物（X 6－6）および化

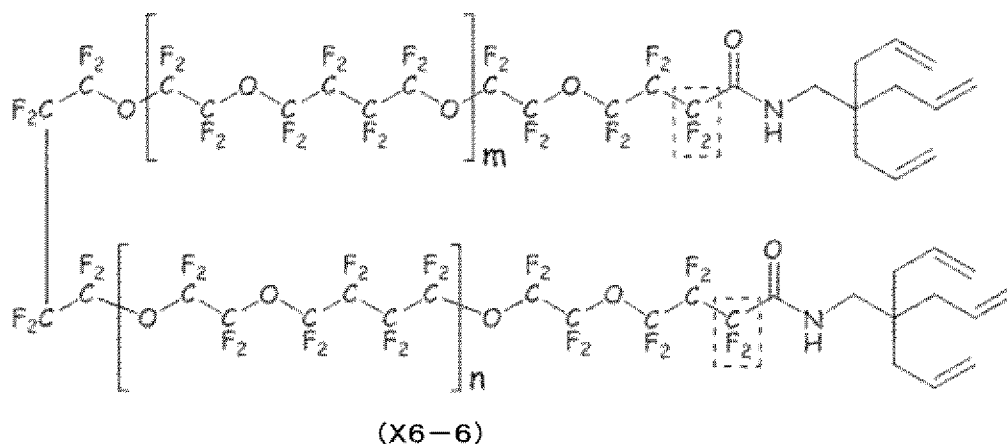
合物（X 6－7）が含まれていた。そして、各留分を用いて ^{19}F －NMRによって、比（ CF_3/CF_2 ）を求めた。なお、比における CF_3 は、化合物（X 6－7）の一方の末端にある $-\text{CF}_3$ 基（式中の点線枠内の $-\text{CF}_3$ 基）のモル数を意味し、 ^{19}F －NMRでは $-85 \sim -87$ ppmに観測される。また、比における CF_2 は、化合物（X 6－7）の一方の末端近傍にある $-\text{CF}_2-$ 基（式中の点線枠内の $-\text{CF}_2-$ 基）と、化合物（X 6－6）の両末端の近傍にある $-\text{CF}_2-$ 基（式中の点線枠内の $-\text{CF}_2-$ 基）と、の合計モル数を意味し、 ^{19}F －NMRでは -120 ppmに観測される。留分（C 4－6 d）では化合物（X 6－7）が非検出であることを確認した。

留分（C 4－6 a）における $\text{CF}_3/\text{CF}_2=0.11$

留分（C 4－6 b）における $\text{CF}_3/\text{CF}_2=0.06$

留分（C 4－6 c）における $\text{CF}_3/\text{CF}_2=0.05$

[0251] [化43]



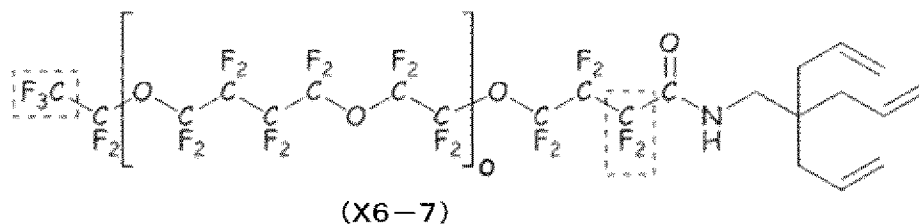
[0252] 化合物（X 6－6）のNMRスペクトル；

^1H －NMR（300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：テトラメチルシラン（TMS）） δ （ppm）：6.1（6H）、5.2（12H）、3.4（4H）、2.1（12H）。

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

単位数 $m+n$ の平均値：10。

[0253] [化44]



[0254] (合成例 7-7)

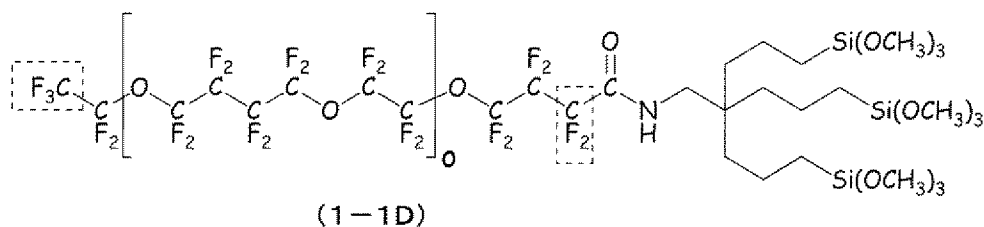
50 mL のナスフラスコに、合成例 7-6 で得た留分 (C4-6a) の 1 g、トリメトキシシランの 0.21 g、アニリンの 0.001 g、AC-6000 の 1.0 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の 0.0033 g を入れ、25℃で一晩攪拌した。溶媒等を減圧留去し、混合物 (M1) の 1.2 g (収率 100%) を得た。

なお、混合物 (M1) には、化合物 (1-1D) および化合物 (1-3A) が含まれていた。

混合物 (M1) を用いて、 ^{19}F -NMR によって合成例 7-6 と同様の手法で比 (CF_3/CF_2) を求めた。式中の点線枠内の基は、 ^{19}F -NMR の測定対象とした基である。

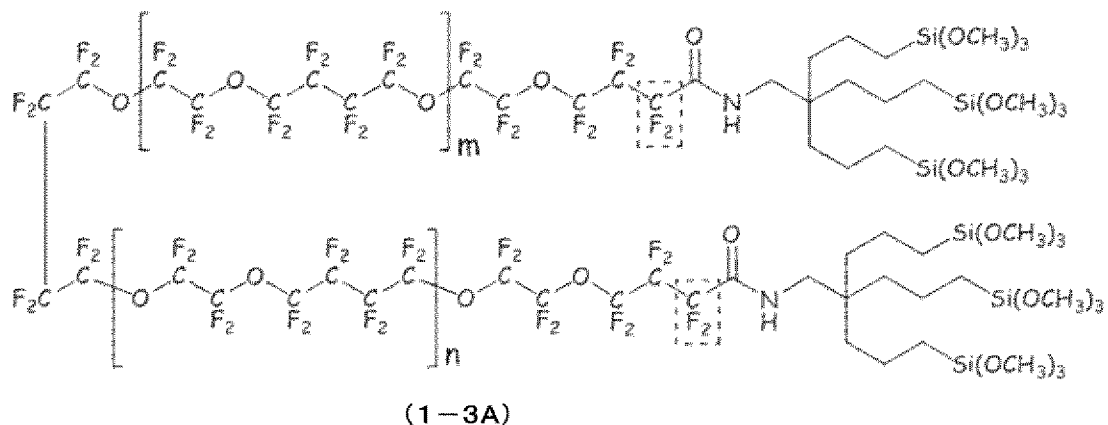
混合物 (M1) における $\text{CF}_3/\text{CF}_2 = 0.11$

[0255] [化45]



[0256]

[化46]



[0257] 化合物 (1-3A) のNMRスペクトル；

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

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

単位数 $m+n$ の平均値：10、化合物 (1-3A) の M_n : 5,200

[0258] 留分 (C4-6d) を原料にし、合成例7-7と同様の手法にて、化合物 (1-3A) の分子量違いである化合物 (1-4A) を得た。なお、化合物 (1-4A) は $^{19}\text{F-NMR}$ では-85~-87 ppmに観測されるピークは非検出であった。

単位数 $m+n$ の平均値：9、化合物 (1-4A) の M_n : 4,900

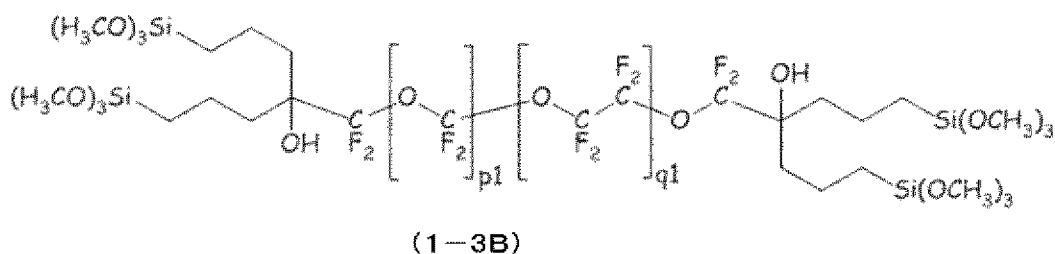
[0259] 国際公開第2017/038830号の例11-3の合成例を参考に、50 mLのナスフラスコに、化合物 (1-1X) (合成例3記載) と留分 (C4-6c) を1:1 (質量比) で混合した混合物の5 g、トリメトキシシランの0.60 g、アニリンの0.005 g、AC-6000の5.0 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の0.01 gを入れ、25℃で一晩攪拌した。溶媒等を減圧留去し、混合物 (M4) の5.1 gを得た。

なお、混合物（M4）には、化合物（1-1B）および化合物（1-3A）が含まれていた。

[0260] [合成例 8]

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

[0261] [化47]



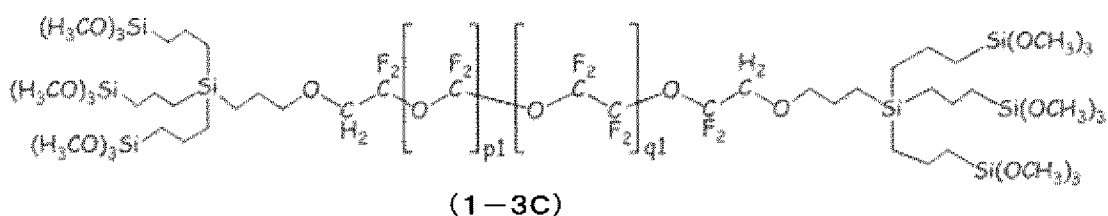
[0262] 上記式 (1-3B) において、 $p_1 : q_1 \div 47 : 53$ 、 $p_1 + q_1 \div 43$ である。

化合物 (1-3B) のMn : 4, 800

[0263] [合成例 9]

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

[0264] [化48]



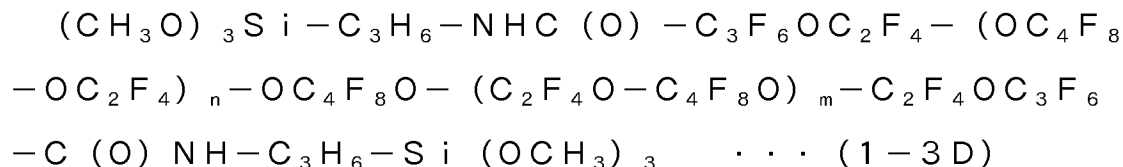
[0265] 上記式 (1-3C) において、 $p_1/q_1 = 1.0$ 、 $p_1 + q_1 \div 45$ である。

化合物 (1-3C) のMn : 5, 390

[0266] [合成例 10]

上記「合成例 7-5」にしたがって得られた化合物 (X 6-5) の 10 g を AC-6000 の 15 mL を用いて、反応粗液をカラムクロマトグラフィにて精製した。精製物を NMR 分析し、 CF_3 由来のピークが検出されないこ

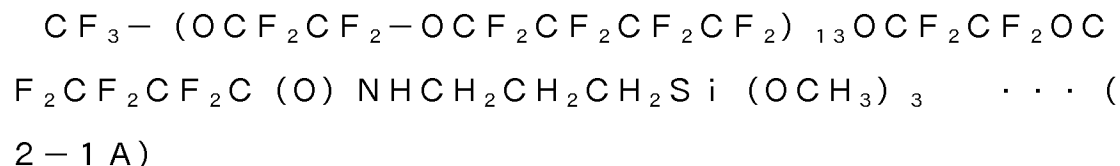
とを確認した。100 mL 丸底コフラスコ内に、化合物 X 6-5 の 5 g、3-アミノプロピルトリメトキシシランを 0.61 g 入れ室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、未反応物ならびに副生物を減圧留去し、化合物 (1-3 D) を得た。



化合物 (1-3 D) の Mn : 5, 390

[0267] [合成例 11]

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



化合物 (2-1 A) の Mn : 4, 870

[混合物]

混合物 (M4) は、化合物 (1-3 A) と化合物 (1-1 B) とを 50 質量%ずつ含む混合物である。混合物 (M5) は、化合物 (1-2 B) と化合物 (1-4 A) とを 50 質量%ずつ含む。混合物 (M6) は、化合物 (1-1 A) の 30 質量%と化合物 (1-3 B) の 70 質量%とを含む。混合物 (M7) は、化合物 (1-1 A) の 60 質量%と化合物 (1-3 C) の 40 質量%とを含む。

[0268] [例 1]

アイリッヒインテンシブミキサー EL-1 (日本アイリッヒ社製、以下、「EL-1」という。) に、酸化マグネシウム (和光純薬工業社製、MgO) の 127 g と、アモルファスシリカ SC5500-SQ (商品名、アドマテックス社製) の 127 g とを添加し、2400 rpm で 30 秒間攪拌混合した。攪拌速度を 4800 rpm に変更し、攪拌しながら蒸留水 45 g を加

え、さらに4800rpmで60秒間攪拌した。最後に600rpmで5分間攪拌した。得られた粒子をEL-1から取り出して、150℃で30分間真空乾燥して造粒体を得た後、造粒体を1、150℃で1時間焼成して焼結体1を得た。

真空蒸着装置（アルバック機工社製VTR-350M）内のモリブデン製ボートに蒸着材料（蒸着源）として焼結体1の10gと、化合物3Aの0.5gを配置した。真空蒸着装置内にガラス基材（AGC社製Dragontrail（登録商標））を配置し、真空蒸着装置内を 5×10^{-3} Pa以下の圧力になるまで排気した。

焼結体1を載せたボートを2、000℃になるまで加熱し、ガラス基材に真空蒸着させ、厚み10nmの下地層を形成した。

さらに、化合物3Aを載せたボートを700℃になるまで加熱し、下地層の表面に化合物3Aを真空蒸着して、厚み10nmの撥水撥油層を形成した。このようにして、例1の撥水撥油層付き基材を得た。

[0269] [例2～例5]

焼結体中のケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が表1に記載の値になるように、酸化マグネシウムおよびアモルファスシリカの使用量を調整して得られた焼結体を用いた以外は、例1と同様にして、例2～例5の撥水撥油層付き基材を形成した。

[0270] [例6]

蒸着材料の製造時の焼結温度を表1に記載の通りに変更し、焼結体中のケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素のモル濃度の比が表1に記載の値になるように、酸化マグネシウムおよびアモルファスシリカの使用量を調整して得られた焼結体を用いた以外は、例1と同様にして、例6の撥水撥油層付き基材を形成した。

[0271] [例7]

酸化マグネシウムの代わりに酸化カルシウム（和光純薬工業社製、CaO）を用い、焼結体中のケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の

合計モル濃度の比が表 1 に記載の値になるように、酸化カルシウムおよびアモルファスシリカの使用量を調整して得られた焼結体を用いた以外は、例 1 と同様にして、例 7 の撥水撥油層付き基材を形成した。

[0272] [例 8]

酸化マグネシウムの代わりに酸化ストロンチウム（高純度化学研究所社製、 SrO ）を用い、焼結体中のケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が表 1 に記載の値になるように、酸化ストロンチウムおよびアモルファスシリカの使用量を調整して得られた焼結体を用いた以外は、例 1 と同様にして、例 8 の撥水撥油層付き基材を形成した。

[0273] [例 9]

酸化マグネシウムの代わりに酸化バリウム（和光純薬工業社製、 BaO ）を用い、焼結体中のケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が表 1 に記載の値になるように、酸化バリウムおよびアモルファスシリカの使用量を調整して得られた焼結体を用いた以外は、例 1 と同様にして、例 9 の撥水撥油層付き基材を形成した。

[0274] [例 10]

真空蒸着装置（アルバック機工社製 VTR-350M）内のモリブデン製ボートに蒸着材料（蒸着源）として酸化ケイ素（キャノンオプトロン社製）の 30 g と、化合物 3A の 5 g を配置した。真空蒸着装置内にガラス基材を配置し、真空蒸着装置内を $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の圧力になるまで排気した。

酸化ケイ素を載せたボートを 2,000℃ になるまで加熱し、ガラス基材に真空蒸着させ、厚み 10 nm の下地層を形成した。

さらに、化合物 3A を載せたボートを 700℃ になるまで加熱し、下地層の表面に化合物 3A を真空蒸着して、厚み 10 nm の撥水撥油層を形成した。このようにして、例 10 の撥水撥油層付き基材を得た。

[0275] [例 11～例 12]

焼結体中のケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が表 1 に記載の値になるように、酸化マグネシウムおよびアモル

ァスシリカの使用量を調整して得られた焼結体を用いた以外は、例 1 と同様にして、例 1 1 ～例 1 2 の撥水撥油層付き基材を形成した。

[0276] [例 1 3]

真空蒸着装置（アルバック機工社製 V T R - 3 5 0 M）内のモリブデン製ボートに蒸着材料（蒸着源）として酸化マグネシウム（豊島製作所社製）の 2 0 g と、化合物 3 A の 5 g を配置した。真空蒸着装置内にガラス基材を配置し、真空蒸着装置内を 5×10^{-3} P a 以下の圧力になるまで排気した。

酸化マグネシウムを載せたボートを 2, 0 0 0 °C になるまで加熱し、ガラス基材に真空蒸着させ、厚み 1 0 n m の下地層を形成した。

さらに、化合物 3 A を載せたボートを 7 0 0 °C になるまで加熱し、下地層の表面に化合物 3 A を真空蒸着して、厚み 1 0 n m の撥水撥油層を形成した。このようにして、例 1 3 の撥水撥油層付き基材を得た。

[0277] [例 1 4]

0. 5 質量%のオルトケイ酸テトラエチル（和光純薬工業社製）のイソプロピルアルコール溶液の 1 2 2 g に、0. 1 質量%の $Mg(OCH_3)_2$ のメタノール溶液（Sigma-Aldrich 社製）の 2 0 g を加え、1 0 分間攪拌し、下地層形成用のコーティング液を得た。

ガラス基材（Dragontrail（登録商標）、AGC 社製）の一方の表面を、高周波電源（CG102A：製品名、春日電機社製）を用いて 8 0 V、3. 5 A の条件下でコロナ放電処理した。

ガラス基材のコロナ放電処理した面に下地層形成用のコーティング液を、スピンコート法によって回転数：3, 0 0 0 r p m、回転時間：2 0 秒間の条件にて塗布し、ウェット膜を形成した後、ウェット膜を 3 0 0 °C で 3 0 分間焼成して、下地層付き基材を形成した（下地層の厚み 1 0 n m）。

真空蒸着装置（V T R - 3 5 0 M：製品名、アルバック機工社製）内のモリブデン製ボートに、蒸着材料（蒸着源）として化合物 3 A の 0. 5 g を配置した。真空蒸着装置内に下地層付き基材を配置し、真空蒸着装置内を 5×10^{-3} P a 以下の圧力になるまで排気した。ボートを 7 0 0 °C になるまで加

熱し、下地層の表面に化合物 3 A を真空蒸着して、厚み 10 nm の撥水撥油層を形成した。このようにして、例 14 の撥水撥油層付き基材を得た。

[例 15 ~ 34]

表 1、2 に記載の含フッ素化合物および下地層形成用の材料を用いて試料を作成した。

[0278] 上記各例について、上述の物性の測定および評価試験を行った。評価結果を表 1、2 に示す。

なお、表中、「アルカリ土類金属元素／ケイ素（モル比）」は、蒸着材料、コーティング液または下地層中のケイ素のモル濃度に対する、蒸着材料、コーティング液または下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比を意味する。

[0279]

[表1]

	含フッ素化合物	下地層形成用の材料					下地層	評価結果			
		原料種	形態	蒸着材料 形成時の 焼成温度	対象元素 (アルカリ土類 金属元素)/ ケイ素 (モル比)	対象元素 (アルカリ土類 金属元素)/ ケイ素 (モル比)		耐摩耗性 1	耐摩耗性 2	耐摩耗性 3	耐水性
例1	3A	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150℃	0.08	0.046	◎			○
例2	3A			焼結体	1150℃	0.02	0.006	○	×	×	○
例3	3A			焼結体	1150℃	0.38	0.152	◎	×	×	○
例4	3A			焼結体	1150℃	1.00	0.489	◎			○
例5	3A	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150℃	3.50	2.021	○			○
例6	3A			焼結体	1500℃	1.00	0.555	◎	×	×	○
例7	3A			焼結体	1150℃	0.38	0.163	◎	×	×	○
例8	3A			焼結体	1150℃	0.38	0.185	◎	×	×	○
例9	3A	SiO ₂	BaO	焼結体	1150℃	0.38	0.361	◎	×	×	○
例10	3A			—	市販蒸着源	—	0.00	0.000	×	×	×
例11	3A	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150℃	0.01	0.002	×			○
例12	3A	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150℃	28.50	7.324	×			×
例13	3A	MgO	—	市販蒸着源	—	—	—	×			×
例14	3A	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	Mg(OCH ₃) ₂	コーティング液	—	0.08	0.079	◎	×	×	○
例15	3A	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150℃	5.32	4.250	○	×	×	○
例16	3A	SiO ₂ とMgOの 2層蒸着	—	市販蒸着源	—	—	0.225	◎	×	×	○

[0280] [表2]

	含フッ素化合物	下地層形成用の材料				下地層	評価結果			
		原料種	形態	蒸着材料形成時の焼成温度	対象元素(アルカリ類/金属元素)/ケイ素(モル比)		耐摩耗性 ₁	耐摩耗性 ₂	耐摩耗性 ₃	耐水性
例17	2-1A	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.040	×	×	○
例18	1-3D	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.034	×	×	○
例19	1-1A	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	Mg(OCH ₃) ₂	コーティング液	—	0.16	0.110	◎	○	○
例20	1-1A	アモルファスシリカ	CaO	焼結体	1150°C	0.20	0.021	◎	○	○
例21	1-1B	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.032	◎	○	○
例22	1-1B	アモルファスシリカ	SrO	焼結体	1150°C	0.20	0.009	◎	○	○
例23	1-1C	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.028	◎	○	○
例24	1-2A	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	Mg(OCH ₃) ₂	コーティング液	—	0.16	0.120	◎	○	○
例25	1-2B	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.043	◎	○	○
例26	1-2B	アモルファスシリカ	CaO	焼結体	1150°C	0.20	0.021	◎	○	○
例27	1-4A	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.034	○	○	○
例28	1-3B	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	Mg(OCH ₃) ₂	コーティング液	—	0.16	0.125	○	○	○
例29	1-3C	アモルファスシリカ	CaO	焼結体	1150°C	0.20	0.019	○	◎	○
例30	M1	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.035	○	◎	○
例31	M5	アモルファスシリカ	CaO	焼結体	1150°C	0.20	0.020	◎	○	○
例32	M4	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.038	◎	◎	○
例33	M6	アモルファスシリカ	CaO	焼結体	1150°C	0.20	0.019	◎	◎	○
例34	M7	アモルファスシリカ	MgO	焼結体	1150°C	0.16	0.033	◎	○	○

[0281] 表 1、2 に示す通り、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、下地層中のケイ素のモル濃度に対する、下地層中のアルカリ土類金属のモル濃度の比が、0.005～5である下地層を用いれば、撥水撥油層の耐摩耗性に優れた撥水撥油層付き基材が得られるのが確認された。

産業上の利用可能性

[0282] 本発明の撥水撥油層付き基材は、撥水撥油性の付与が求められている各種の用途に用いることができる。たとえば、タッチパネル等の表示入力装置、透明なガラス製または透明なプラスチック製部材、メガネ用等のレンズ、キッチン用防汚部材、電子機器、熱交換器、電池等の撥水防湿部材や防汚部材、トイレタリー用防汚部材、導通しながら撥液が必要な部材、熱交換機の撥水・防水・滑水用部材、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦用部材等に用いることができる。より具体的な使用例としては、ディスプレイの前面保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板、またはそれらの表面に反射防止膜処理を施したものの、携帯電話（たとえば、スマートフォン）、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン等の機器のタッチパネルシートやタッチパネルディスプレイ等の人の指または手のひらで画面上の操作を行う表示入力装置を有する各種機器（たとえば、表示部等に使用するガラスまたはフィルム、ならびに、表示部以外の外装部分に使用するガラスまたはフィルム）が挙げられる。上記以外にも、トイレ、風呂、洗面所、キッチン等の水周りの装飾建材、配線板用防水部材、熱交換機の撥水・防水・滑水用部材、太陽電池の撥水部材、プリント配線板の防水・撥水用部材、電子機器筐体や電子部品用の防水・撥水用部材、送電線の絶縁性向上用部材、各種フィルタの防水・撥水用部材、電波吸収材や吸音材の防水用部材、風呂、厨房機器、トイレタリー用の防汚部材、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦用部材、機械部品、真空機器部品、ベアリング部品、自動車等の輸送機器用部品、工具等の表面保護用部材が挙げられる。

なお、2018年12月26日に出願された日本特許出願2018-242722号の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面の全内容をここに

引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

- [0283] 1 0 撥水撥油層付き基材
 1 2 基材
 1 4 下地層
 1 6 撥水撥油層

請求の範囲

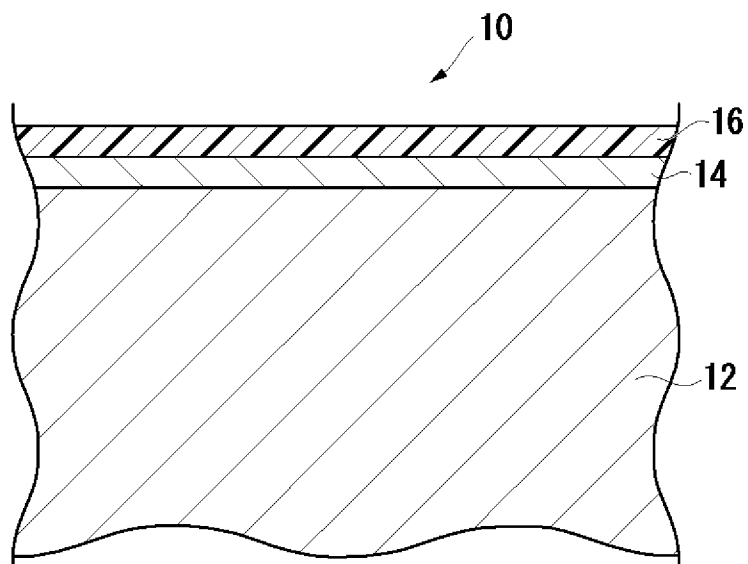
- [請求項1] 基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材であって、
- 前記撥水撥油層は反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなり、
- 前記下地層が、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、
- 前記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、前記下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.005～5である、撥水撥油層付き基材。
- [請求項2] アルカリ土類金属元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、請求項1に記載の撥水撥油層付き基材。
- [請求項3] 前記酸化物が、さらに、アルカリ金属元素を含む、請求項1または2に記載の撥水撥油層付き基材。
- [請求項4] ケイ素のモル濃度に対するアルカリ金属元素の合計モル濃度の比が、1.0以下である、請求項3に記載の撥水撥油層付き基材。
- [請求項5] 前記含フッ素化合物が、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖および反応性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の撥水撥油層付き基材。
- [請求項6] ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、
- ケイ素のモル濃度に対する、アルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、0.02～6である、蒸着材料。
- [請求項7] アルカリ土類金属元素が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、請求項6に記載の蒸着材料。
- [請求項8] 前記酸化物が、さらに、アルカリ金属元素を含む、請求項6または7に記載の蒸着材料。

- [請求項9] ケイ素のモル濃度に対するアルカリ金属元素の合計モル濃度の比が、 1.0 以下である、請求項8に記載の蒸着材料。
- [請求項10] 前記酸化物が、さらに、ニッケル、鉄、チタン、ジルコニウム、モリブデン、および、タングステンからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を含み、
ケイ素のモル濃度に対する、前記金属元素の合計モル濃度の比が、 0.01 以下である、請求項6～9のいずれか1項に記載の蒸着材料。
- [請求項11] 溶融体、焼結体または造粒体である、請求項6～10のいずれか1項に記載の蒸着材料。
- [請求項12] 蒸着材料が、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層の下地層の形成に使用する蒸着材料である、請求項6～11のいずれか1項に記載の蒸着材料。
- [請求項13] 基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材の製造方法であって、
請求項6～12のいずれか1項に記載の蒸着材料を用いた蒸着法によって、前記基材上に、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸化物を含み、前記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、前記下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、 $0.005 \sim 5$ である前記下地層を形成し、
次いで、前記下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる前記撥水撥油層を形成する、撥水撥油層付き基材の製造方法。
- [請求項14] 基材と、下地層と、撥水撥油層とをこの順で有する撥水撥油層付き基材の製造方法であって、
ケイ素を含む化合物と、アルカリ土類金属元素を含む化合物と、液状媒体と、を含むコーティング液を用いたウェットコーティング法によって、前記基材上に、ケイ素およびアルカリ土類金属元素を含む酸

化物を含み、前記下地層中のケイ素のモル濃度に対する、前記下地層中のアルカリ土類金属元素の合計モル濃度の比が、 $0.005 \sim 5$ である前記下地層を形成し、

次いで、前記下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる前記撥水撥油層を形成する、撥水撥油層付き基材の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B05D3/10(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C17/42(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i, C23C14/58(2006.01)i

FI: B32B27/00101, C23C14/06Q, C23C14/08K, C23C14/24E, C23C14/58B, C03C17/42, B05D3/10E, B05D7/24302L, B05D7/24303B, B05D7/24302Y, B32B9/00A, B32B27/30D, C09K3/18104

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)

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D3/10, B05D7/24, C03C17/42, C09K3/18, C23C14/06, C23C14/08, C23C14/24, C23C14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-158820 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 23.08.2012 (2012-08-23), claims, examples	6-7, 11 1-5, 8-10, 12-14
A	JP 9-143690 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 03.06.1997 (1997-06-03), claims, examples	1-14
A	JP 2006-35806 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 09.02.2006 (2006-02-09), claims, examples	1-14
A	JP 2013-155399 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15.08.2013 (2013-08-15), claims, examples	1-14
A	WO 2016/190047 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 01.12.2016 (2016-12-01), claims, examples	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29.01.2020

Date of mailing of the international search report
10.02.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-194784 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 28.07.1998 (1998-07-28), claims, examples	1-14
A	JP 2016-182751 A (KYOCERA DISPLAY CORP.) 20.10.2016 (2016-10-20), claims, examples	1-14
P, A	WO 2018/235778 A1 (AGC INC.) 27.12.2018 (2018-12-27), claims, examples	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050404

JP 2012-158820 A	23.08.2012	CN 102628158 A
JP 9-143690 A	03.06.1997	(Family: none)
JP 2006-35806 A	09.02.2006	(Family: none)
JP 2013-155399 A	15.08.2013	(Family: none)
WO 2016/190047 A1	01.12.2016	KR 10-2018-0001556 A CN 107614257 A
JP 10-194784 A	28.07.1998	US 6001485 A claims, examples EP 842908 A1 KR 10-1998-0042554 A
JP 2016-182751 A	20.10.2016	(Family: none)
WO 2018/235778 A1	27.12.2018	JP 2019-116097 A US 2019/0217580 A1 claims, examples CN 109803823 A TW 201906800 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 3/10(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C03C 17/42(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/24(2006.01)i; C23C 14/58(2006.01)i FI: B32B27/00 101; C23C14/06 Q; C23C14/08 K; C23C14/24 E; C23C14/58 B; C03C17/42; B05D3/10 E; B05D7/24 302L; B05D7/24 303B; B05D7/24 302Y; B32B9/00 A; B32B27/30 D; 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）） B32B1/00-43/00; B05D3/10; B05D7/24; C03C17/42; C09K3/18; C23C14/06; C23C14/08; C23C14/24; C23C14/58 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年																												
日本国実用新案公報	1922-1996年																																					
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																																					
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																																					
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																																					
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-158820 A（三菱マテリアル株式会社）23.08.2012（2012-08-23） 特許請求の範囲、実施例</td> <td>6-7, 11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-5, 8-10, 12-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 9-143690 A（凸版印刷株式会社）03.06.1997（1997-06-03） 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-35806 A（松下電器産業株式会社）09.02.2006（2006-02-09） 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-155399 A（旭硝子株式会社）15.08.2013（2013-08-15） 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/190047 A1（ダイキン工業株式会社）01.12.2016（2016-12-01） 請求の範囲、実施例</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 10-194784 A（日本板硝子株式会社）28.07.1998（1998-07-28） 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> ☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。 <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2012-158820 A（三菱マテリアル株式会社）23.08.2012（2012-08-23） 特許請求の範囲、実施例	6-7, 11	A	特許請求の範囲、実施例	1-5, 8-10, 12-14	A	JP 9-143690 A（凸版印刷株式会社）03.06.1997（1997-06-03） 特許請求の範囲、実施例	1-14	A	JP 2006-35806 A（松下電器産業株式会社）09.02.2006（2006-02-09） 特許請求の範囲、実施例	1-14	A	JP 2013-155399 A（旭硝子株式会社）15.08.2013（2013-08-15） 特許請求の範囲、実施例	1-14	A	WO 2016/190047 A1（ダイキン工業株式会社）01.12.2016（2016-12-01） 請求の範囲、実施例	1-14	A	JP 10-194784 A（日本板硝子株式会社）28.07.1998（1998-07-28） 特許請求の範囲、実施例	1-14	* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																				
X	JP 2012-158820 A（三菱マテリアル株式会社）23.08.2012（2012-08-23） 特許請求の範囲、実施例	6-7, 11																																				
A	特許請求の範囲、実施例	1-5, 8-10, 12-14																																				
A	JP 9-143690 A（凸版印刷株式会社）03.06.1997（1997-06-03） 特許請求の範囲、実施例	1-14																																				
A	JP 2006-35806 A（松下電器産業株式会社）09.02.2006（2006-02-09） 特許請求の範囲、実施例	1-14																																				
A	JP 2013-155399 A（旭硝子株式会社）15.08.2013（2013-08-15） 特許請求の範囲、実施例	1-14																																				
A	WO 2016/190047 A1（ダイキン工業株式会社）01.12.2016（2016-12-01） 請求の範囲、実施例	1-14																																				
A	JP 10-194784 A（日本板硝子株式会社）28.07.1998（1998-07-28） 特許請求の範囲、実施例	1-14																																				
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																					
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																					
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																					
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献																																					
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																						
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																						
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																																					
29.01.2020	10.02.2020																																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 相田 元 4S 3647 電話番号 03-3581-1101 内線 3474																																					

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-182751 A (京セラディスプレイ株式会社) 20.10.2016 (2016 - 10 - 20) 特許請求の範囲、実施例	1-14
P, A	WO 2018/235778 A1 (A G C株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) 請求の範囲、実施例	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/050404

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-158820	A	23.08.2012	CN	102628158	A	
JP	9-143690	A	03.06.1997	(ファミリーなし)			
JP	2006-35806	A	09.02.2006	(ファミリーなし)			
JP	2013-155399	A	15.08.2013	(ファミリーなし)			
WO	2016/190047	A1	01.12.2016	KR	10-2018-0001556	A	
				CN	107614257	A	
JP	10-194784	A	28.07.1998	US	6001485	A	
				Claims, Examples			
				EP	842908	A1	
				KR	10-1998-0042554	A	
JP	2016-182751	A	20.10.2016	(ファミリーなし)			
WO	2018/235778	A1	27.12.2018	JP	2019-116097	A	
				US	2019/0217580	A1	
				Claims, Examples			
				CN	109803823	A	
				TW	201906800	A	