

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6350734号
(P6350734)

(45) 発行日 平成30年7月4日(2018.7.4)

(24) 登録日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(51) Int. Cl.	F 1		
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00	Z
B 3 2 B 17/00 (2006.01)	B 3 2 B	17/00	
C 0 3 C 17/42 (2006.01)	C 0 3 C	17/42	
C 0 9 D 5/16 (2006.01)	C 0 9 D	5/16	
C 0 9 K 3/18 (2006.01)	C 0 9 K	3/18	1 0 2
請求項の数 18 (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2017-227375 (P2017-227375)
 (22) 出願日 平成29年11月28日(2017.11.28)
 (65) 公開番号 特開2018-94918 (P2018-94918A)
 (43) 公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)
 審査請求日 平成29年11月28日(2017.11.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-241421 (P2016-241421)
 (32) 優先日 平成28年12月13日(2016.12.13)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002853
 ダイキン工業株式会社
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
 梅田センタービル
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100132252
 弁理士 吉田 環
 (72) 発明者 三橋 尚志
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
 梅田センタービル ダイキン工業株式会社
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚性物品

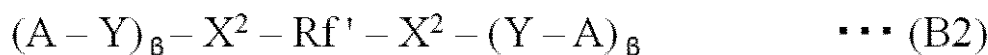
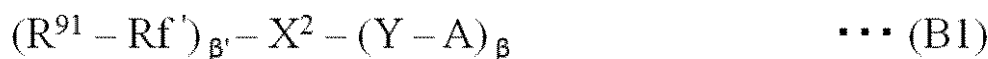
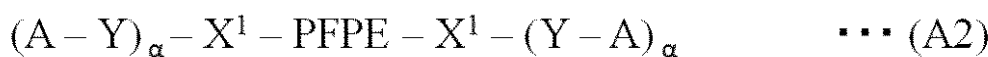
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、ダイヤモンドライクカーボン層と、該ダイヤモンドライクカーボン層上に表面処理剤より形成された防汚性被覆層とを含んで成る防汚性物品であって、

表面処理剤は、下記式(A1)、(A2)、(B1)および(B2)のいずれかで表される1種またはそれ以上の含フッ素化合物を含む、防汚性物品。

【化1】



[式中:]

A は、各出現においてそれぞれ独立して、炭素 - 窒素不飽和結合を有する基、または脱離基を表し；

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

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

P F P E は、それぞれ独立して、 $-(OC_6F_{12})_a - (OC_5F_{10})_b - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f -$ を表し、ここに、a、b、c、d、e および f は、それぞれ独立して 0 以上 200 以下の整数であって、a、b、c、d、e および f の和は少なくとも 1 であり、a、b、c、d、e または f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり；

X¹ は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表し；

は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり；

' は、それぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり；

X² は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表し；

は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり；

' は、それぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり；

R^{9 1} は、フッ素原子、 $-CHF_2$ または $-CF_3$ を表し；

R f ' は、各出現においてそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキレン基を表す。]

【請求項 2】

炭素 - 窒素不飽和結合または脱離基は、含フッ素化合物の分子鎖の末端部に存在する、請求項 1 に記載の防汚性物品。

【請求項 3】

脱離基は、金属原子を含む官能基、ハロゲン原子およびアニオン性脱離基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 1 または 2 に記載の防汚性物品。

【請求項 4】

脱離基は、ハロゲン原子である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の防汚性物品。

【請求項 5】

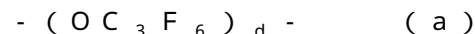
炭素 - 窒素不飽和結合を有する基は、シアノ基、オキシム誘導体基、またはニトロ基である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の防汚性物品。

【請求項 6】

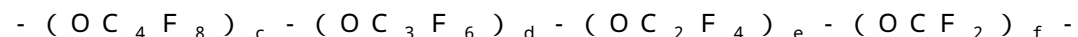
R f が、炭素数 1 ~ 16 のパーフルオロアルキル基である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の防汚性物品。

【請求項 7】

P F P E が、各出現において独立して、下記式 (a)、(b) または (c)：



[式中、d は 1 ~ 200 の整数である。]



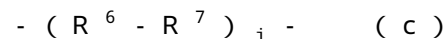
(b)

[式中、c および d は、それぞれ独立して、0 以上 30 以下の整数であり；

e および f は、それぞれ独立して、1 以上 200 以下の整数であり；

c、d、e および f の和は、10 以上 200 以下の整数であり；

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



[式中、R⁶ は、OCF₂ または OC₂F₄ であり；

R⁷ は、OC₂F₄、OC₃F₆、OC₄F₈、OC₅F₁₀ および OC₆F₁₂ から選択される基であるか、あるいは、これらの基から選択される 2 または 3 つの基の組み合わせであり；

j は、2 ~ 100 の整数である。]

である、請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の防汚性物品。

【請求項 8】

X^1 および X^2 が、それぞれ独立して、2 価の有機基であり、 _1 および _2 が 1 であり、 _3 および _4 が 1 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の防汚性物品。

【請求項 9】

X^1 および X^2 が、それぞれ独立して、 $-(R^{31})_p$ 、 $-(X^a)_q$ 、

[式中：

R^{31} は、単結合、 $-(CH_2)_s$ 、 o -、 m - もしくは p - フェニレン基を表し；

s は、1 ~ 20 の整数であり；

X^a は、 $-(X^b)_1$ を表し；

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

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

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

m は、各出現において、それぞれ独立して、1 ~ 100 の整数であり；

n は、各出現において、それぞれ独立して、1 ~ 20 の整数であり；

l は、1 ~ 10 の整数であり；

p は、0 または 1 であり；

q は、0 または 1 であり；

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

で表される基である、請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の防汚性物品。

【請求項 10】

R^{91} が、フッ素原子または CF_3 である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の防汚性物品。

【請求項 11】

含フッ素化合物が、式 (A1) および (A2) のいずれかで表される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の防汚性物品。

【請求項 12】

含フッ素化合物が、式 (B1) および (B2) のいずれかで表される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の防汚性物品。

【請求項 13】

表面処理剤が、含フッ素オイル、シリコンオイル、および触媒から選択される 1 種またはそれ以上の他の成分をさらに含有する、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の防汚性物品。

【請求項 14】

含フッ素オイルが、式 (3)：

$Rf^5 - (OC_4F_8)_a$ 、 $-(OC_3F_6)_b$ 、 $-(OC_2F_4)_c$ 、 $-(OCF_2)_d$ 、 Rf^6 …… (3)

[式中：

Rf^5 は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 アルキル基を表し；

Rf^6 は、1 個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数 1 ~ 16 アルキル基、フッ素原子または水素原子を表し；

a 、 b 、 c および d は、ポリマーの主骨格を構成するパーフルオロ (ポリ) エ

10

20

30

40

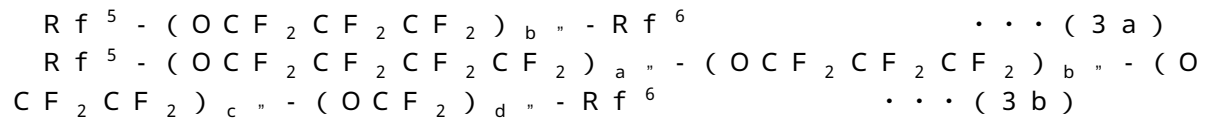
50

ーテルの4種の繰り返し単位数をそれぞれ表し、互いに独立して0以上300以下の整数であって、 a' 、 b' 、 c' および d' の和は少なくとも1であり、添字 a' 、 b' 、 c' または d' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である]

で表される1種またはそれ以上の化合物である、請求項13に記載の防汚性物品。

【請求項15】

含フッ素オイルが、式(3a)または(3b)：



10

[式中：

Rf^5 は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16アルキル基を表し；

Rf^6 は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16アルキル基、フッ素原子または水素原子を表し；

式(3a)において、 b は1以上100以下の整数であり；

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

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

20

で表される1種またはそれ以上の化合物である、請求項13または14に記載の防汚性物品。

【請求項16】

基材がガラスまたはサファイアガラスである、請求項1~15のいずれかに記載の防汚性物品。

【請求項17】

ガラスが、ソーダ石灰ガラス、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、クリスタルガラスおよび石英ガラスから成る群から選択されるガラスである、請求項16に記載の防汚性物品。

【請求項18】

30

前記物品が光学部材である、請求項1~17のいずれかに記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防汚性物品、より詳細には、基材と、ダイヤモンドライクカーボン層と、含フッ素化合物を含む表面処理剤より形成された防汚性被覆層とを含む防汚性物品に関する。

【背景技術】

【0002】

ある種の含フッ素化合物は、基材の表面処理に用いると、優れた撥水性、撥油性、防汚性などを提供し得ることが知られている。含フッ素化合物を含む表面処理剤から得られる層(以下、「表面処理層」とも言う)は、いわゆる機能性薄膜として、例えばガラス、プラスチック、繊維、建築資材など種々多様な基材に施されている。

40

【0003】

そのような含フッ素化合物として、パーフルオロポリエーテル基を分子主鎖に有し、Si原子に結合した加水分解可能な基を分子末端または末端部に有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物が知られている(特許文献1~2を参照のこと)。このパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤を基材に適用すると、Si原子に結合した加水分解可能な基が基材のSi-OH基との間および化合物間で反応して、-Si-O-Si-結合を形成することにより、表面処理層を形成し得る。

50

【0004】

また別の含フッ素化合物として、パーフルオロポリエーテル基またはパーフルオロアルキレン基を分子主鎖に有し、さらに分子末端に -OH、-SH、-NR¹¹₂ (R¹¹ は水素原子または低級アルキル基) 等を含む化合物が知られている(特許文献3)。特許文献3には、上記のような含フッ素化合物を用いて基材の表面にダイヤモンドライクカーボンを介して表面処理層を形成することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2008-534696号公報

10

【特許文献2】国際公開第97/07155号

【特許文献3】特開2016-52779号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1~2に記載されている表面処理層は、-Si-O-Si-結合により基材と結合しており、酸またはアルカリ環境下、特にアルカリ環境下では、この結合が加水分解により切断され、耐久性が低下し得る。特に、酸およびアルカリ環境に曝されやすい物品、例えば人の汗が付着し得る物品(例えば、タッチパネル等)に用いられる場合により顕著な問題となり得る。

20

【0007】

特許文献3に記載されている表面処理層は、基材とダイヤモンドライクカーボン層を介して-C-O-結合、-C-N-結合、-C-S-結合等で結合しており、-Si-O-Si-結合を有していないため、酸およびアルカリ耐性を有する。しかし、本発明者等の検討により、特許文献3に記載の表面処理層を有する物品では、次第に高まる摩擦耐久性向上の要求に十分に答えることができないことがあることがわかった。

【0008】

本発明は、高い酸およびアルカリ耐性を有し、さらにより良好な摩擦耐久性を有する表面処理層(即ち、防汚性被覆層)を有する新規な防汚性物品を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

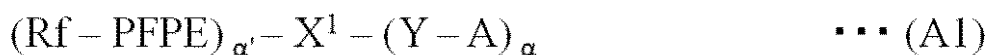
【0009】

本発明の要旨によれば、

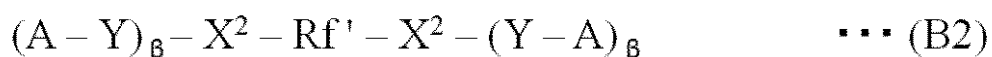
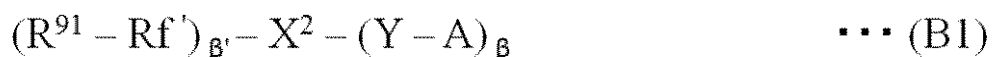
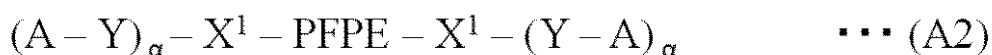
基材と、ダイヤモンドライクカーボン層と、該ダイヤモンドライクカーボン層上に表面処理剤より形成された防汚性被覆層とを含んで成る防汚性物品であって、

表面処理剤は、下記式(A1)、(A2)、(B1)および(B2)のいずれかで表される1種またはそれ以上の含フッ素化合物を含む、防汚性物品が提供される。

【化1】



40



50

[式中 :

A は、各出現においてそれぞれ独立して、炭素 - 炭素不飽和結合を有する基、炭素 - 窒素不飽和結合を有する基、または脱離基を表し ;

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

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

P F P E は、それぞれ独立して、 $-(OC_6F_{12})_a - (OC_5F_{10})_b - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f -$ を表し、ここに、a、b、c、d、e および f は、それぞれ独立して 0 以上 200 以下の整数であって、a、b、c、d、e および f の和は少なくとも 1 であり、a、b、c、d、e または f を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり ;

X¹ は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表し ;

は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり ;

' は、それぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり ;

X² は、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 価の有機基を表し ;

は、各出現においてそれぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり ;

' は、それぞれ独立して、1 ~ 9 の整数であり ;

R^{9 1} は、フッ素原子、 $-CHF_2$ または $-CF_3$ を表し ;

R f ' は、各出現においてそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 のパーフルオロアルキレン基を表す。]

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、酸およびアルカリ耐性を有し、さらに摩擦耐久性の良好な表面処理剤を有する新規な防汚性物品を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の防汚性物品について説明する。

【0012】

本発明の防汚性物品は、基材と、ダイヤモンドライクカーボン層と、防汚性被覆層とを含んで成る。

【0013】

本発明に使用可能な基材は、特に限定されず、例えば、無機材料（例えば、ガラス、サファイアガラス）、樹脂（天然または合成樹脂、例えば一般的なプラスチック材料、具体的にはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等）、金属（アルミニウム、銅、鉄等の金属単体または合金等の複合体）、セラミックス、半導体（シリコン、ゲルマニウム等）、繊維（織物、不織布等）、毛皮、皮革、木材、陶磁器、石材等、建築部材等、任意の適切な材料で構成され得る。

【0014】

好ましい基材は、ガラスまたはサファイアガラスであり得る。ガラスとしては、ソーダライムガラス、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、クリスタルガラス、石英ガラスが好ましく、化学強化したソーダライムガラス、化学強化したアルカリアルミノケイ酸塩ガラス、および化学結合したホウ珪酸ガラスが特に好ましい。

【0015】

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

【0016】

基材の表面（最外層）には、他の層（または膜）が形成されていてもよく、例えばハードコート層や反射防止層などが形成されていてもよい。反射防止層には、単層反射防止層

10

20

30

40

50

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

10

【0017】

上記ダイヤモンドライクカーボン層は、基材の上に位置する。ダイヤモンドライクカーボン層は、直接基材の上に形成されていてもよく、あるいは、上記した他の層、例えばハードコート層または反射防止層などを介して形成されていてもよい。

【0018】

本発明においてダイヤモンドライクカーボンとは、ダイヤモンド結合（炭素同士の sp^3 混成軌道による結合）とグラファイト結合（炭素同士の sp^2 混成軌道による結合）の両方の結合が混在しているアモルファス構造を有するカーボンを意味する。また、ダイヤモンドライクカーボンは、炭素以外の原子、例えば水素、酸素、珪素、窒素、アルミニウム、硼素、磷等を含んでいてもよい。

20

【0019】

ダイヤモンドライクカーボン層の厚みは、特に限定されないが、例えば $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 、より好ましくは $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ であり得る。

【0020】

ダイヤモンドライクカーボン層は、例えば、化学蒸着（CVD）法、例えば熱CVD法、プラズマCVD法等、または物理蒸着（PVD）法、例えば真空蒸着法、スパッタ法等により形成することができる。

【0021】

ダイヤモンドライクカーボン層は、下記する表面処理剤に含まれる含フッ素化合物との結合能を有し、また、物品の硬度、耐摩擦性等を向上させる。

30

【0022】

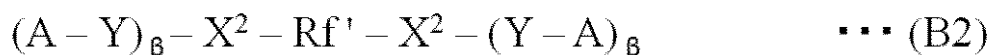
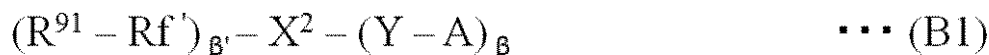
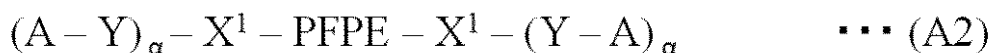
上記防汚性被覆層は、含フッ素化合物、例えばパーフルオロポリエーテル基またはパーフルオロアルキル基含有化合物を含む表面処理剤を用いて、ダイヤモンドライクカーボン層上に形成される。

【0023】

上記含フッ素化合物は、下記式（A1）、（A2）、（B1）および（B2）：



40



50

のいずれかで表される 1 種またはそれ以上の化合物である。

【 0 0 2 4 】

上記含フッ素化合物は、表面処理剤 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 質量部、より好ましくは 1 0 ~ 5 0 質量部含まれる。

【 0 0 2 5 】

一の態様において、上記含フッ素化合物としては、式 (A 1) または (B 1) のいずれかで表される 1 またはそれ以上の化合物を含む。例えば、式 (A 1) で表される化合物は、上記含フッ素化合物の合計量 1 0 0 質量部に対し、最大 1 0 0 質量部含まれることが好ましく、9 0 質量部以下含まれることがより好ましい。式 (B 1) で表される化合物は、上記合計量 1 0 0 質量部に対して、最大 1 0 0 質量部含まれることが好ましく、9 0 質量部以下含まれることがより好ましい。このようなフッ素化合物を含む表面処理剤は、防汚性被覆層の酸およびアルカリ性耐性、摩擦耐久性の向上に特に寄与し得る。

10

【 0 0 2 6 】

別の態様において、上記含フッ素化合物としては、式 (A 1)、(A 2)、(B 1) または (B 2) のいずれかで表される 1 またはそれ以上の化合物を含む。例えば、式 (A 1) で表される化合物は、上記含フッ素化合物の合計量 1 0 0 質量部に対して、最大 9 9 . 9 質量部含まれることが好ましく、9 0 質量部以下含まれることがより好ましい。式 (A 2) で表される化合物は、上記合計量 1 0 0 質量部に対し、最大 5 0 質量部含まれることが好ましく、2 0 質量部以下含まれることがより好ましい。式 (B 1) で表される化合物は、上記合計量 1 0 0 質量部に対して、最大 9 9 . 9 質量部含まれることが好ましく、9 0 質量部以下含まれることがより好ましい。式 (B 2) で表される化合物は、上記合計量 1 0 0 質量部に対して、最大 5 0 質量部含まれることが好ましく、2 0 質量部以下含まれることがより好ましい。

20

【 0 0 2 7 】

以下、上記式 (A 1)、(A 2)、(B 1) および (B 2) について説明する。

【 0 0 2 8 】

なお、本明細書において用いられる場合、「2 ~ 1 0 価の有機基」とは、炭素を含有する 2 ~ 1 0 価の基を意味する。かかる 2 ~ 1 0 価の有機基としては、特に限定されるものではないが、炭化水素基からさらに 1 ~ 9 個の水素原子を脱離させた 2 ~ 1 0 価の基が挙げられる。例えば、2 価の有機基としては、特に限定されるものではないが、炭化水素基からさらに 1 個の水素原子を脱離させた 2 価の基が挙げられる。

30

【 0 0 2 9 】

本明細書において用いられる場合、「炭化水素基」とは、炭素および水素を含む基を意味する。かかる炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、1 つまたはそれ以上の置換基により置換されていてもよい、炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。上記「脂肪族炭化水素基」は、直鎖状、分枝鎖状または環状のいずれであってもよく、飽和または不飽和のいずれであってもよい。また、炭化水素基は、1 つまたはそれ以上の環構造を含んでいてもよい。なお、かかる炭化水素基は、その末端または分子鎖中に、1 つまたはそれ以上の N、O、S、Si、アミド、スルホニル、シロキサン、カルボニル、カルボニルオキシ等を有していてもよい。

40

【 0 0 3 0 】

本明細書において用いられる場合、「炭化水素基」の置換基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン原子；1 個またはそれ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい、C₁₋₆ アルキル基、C₂₋₆ アルケニル基、C₂₋₆ アルキニル基、C₃₋₁₀ シクロアルキル基、C₃₋₁₀ 不飽和シクロアルキル基、5 ~ 1 0 員のヘテロシクリル基、5 ~ 1 0 員の不飽和ヘテロシクリル基、C₆₋₁₀ アリール基、5 ~ 1 0 員のヘテロアリール基から選択される 1 個またはそれ以上の基が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

式 (A 1) および (A 2) :

【化2】



【0032】

上記式(A1)および(A2)中、Rfは、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表す。

10

【0033】

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

【0034】

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

20

【0035】

該炭素数1～16のパーフルオロアルキル基は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、好ましくは、直鎖または分枝鎖の炭素数1～6、特に炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であり、より好ましくは直鎖の炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、具体的には $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、または $-CF_2CF_2CF_3$ である。

【0036】

上記式中、PFPEは、各出現においてそれぞれ独立して、
 $-(OC_6F_{12})_a - (OC_5F_{10})_b - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f -$
 で表される基である。PFPEは、パーフルオロ(ポリ)エーテル基に該当する。式中、a、b、c、d、eおよびfは、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、a、b、c、d、eおよびfの和は少なくとも1である。好ましくは、a、b、c、d、eおよびfは、それぞれ独立して、0以上100以下の整数である。好ましくは、a、b、c、d、eおよびfの和は5以上であり、より好ましくは10以上、例えば10以上100以下である。a、b、c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意である。

30

【0037】

これら繰り返し単位は、直鎖状であっても、分枝鎖状であってもよいが、好ましくは直鎖状である。例えば、 $-(OC_6F_{12})-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$ 等であってもよいが、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_5F_{10})-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$ 等であってもよいが、好ましくは $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$ である。 $-(OC_4F_8)-$ は、 $-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$ 、 $-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$ 、 $-(OC(CF_3)_2CF_2)-$ 、 $-(OCF_2C(CF_3)_2)-$ 、 $-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$ 、 $-(OCF(C_2F_5))$

40

50

CF_2) - および - ($OCF_2CF(C_2F_5)$) - のいずれであってもよいが、好ましくは - ($OCF_2CF_2CF_2CF_2$) - である。 - (OC_3F_6) - は、 - ($OCF_2CF_2CF_2$) - 、 - ($OCF(CF_3)CF_2$) - および - ($OCF_2CF(CF_3)$) - のいずれであってもよいが、好ましくは - ($OCF_2CF_2CF_2$) - である。また、 - (OC_2F_4) - は、 - (OCF_2CF_2) - および - ($OCF(CF_3)$) - のいずれであってもよいが、好ましくは - (OCF_2CF_2) - である。

【0038】

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

10

【0039】

別の態様において、PFPEは、 - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f - (式中、cおよびdは、それぞれ独立して0以上30以下の整数であり、eおよびfは、それぞれ独立して1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数であり、添字c、d、eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である) である。好ましくは、PFPEは、 - ($OCF_2CF_2CF_2CF_2$)_c - ($OCF_2CF_2CF_2$)_d - (OCF_2CF_2)_e - (OCF_2)_f - である。一の態様において、PFPEは、 - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f - (式中、eおよびfは、それぞれ独立して1以上200以下、好ましくは5以上200以下、より好ましくは10以上200以下の整数であり、添字eまたはfを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である) であってもよい。

20

【0040】

さらに別の態様において、PFPEは、 - ($R^6 - R^7$)_j - で表される基である。式中、 R^6 は、 OCF_2 または OC_2F_4 であり、好ましくは OC_2F_4 である。式中、 R^7 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} および OC_6F_{12} から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される2または3つの基の組み合わせである。好ましくは、 R^7 は、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から選択される基であるか、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} および OC_6F_{12} から選択される基であるか、あるいは、これらの基から独立して選択される2または3つの基の組み合わせである。 OC_2F_4 、 OC_3F_6 および OC_4F_8 から独立して選択される2または3つの基の組み合わせとしては、特に限定されないが、例えば - $OC_2F_4OC_3F_6$ - 、 - $OC_2F_4OC_4F_8$ - 、 - $OC_3F_6OC_2F_4$ - 、 - $OC_3F_6OC_3F_6$ - 、 - $OC_3F_6OC_4F_8$ - 、 - $OC_4F_8OC_4F_8$ - 、 - $OC_4F_8OC_3F_6$ - 、 - $OC_4F_8OC_2F_4$ - 、 - $OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6$ - 、 - $OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8$ - 、 - $OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4$ - 、 - $OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6$ - 、 - $OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4$ - 、 - $OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4$ - 、 - $OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4$ - 、 および - $OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4$ - 等が挙げられる。上記jは、2~100の整数、好ましくは2~50の整数である。上記式中、 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} および OC_6F_{12} は、直鎖または分枝鎖のいずれであってもよく、好ましくは直鎖である。この態様において、PFPEは、好ましくは、 - ($OC_2F_4 - OC_3F_6$)_j - または - ($OC_2F_4 - OC_4F_8$)_j - である。

30

40

【0041】

50

上記態様において、上記 j は、2 以上、好ましくは 3 以上、より好ましくは 5 以上であり、100 以下、好ましくは 50 以下の整数であってもよい。

【0042】

上記 PFPE において、 f に対する e の比（以下、「 e/f 比」という）は、0.1 以上 1.0 以下であり、好ましくは 0.2 以上 5 以下であり、より好ましくは 0.2 以上 2 以下であり、さらに好ましくは 0.2 以上 1.5 以下であり、さらにより好ましくは 0.2 以上 0.85 以下である。 e/f 比を 1.0 以下にすることにより、この化合物から得られる防汚性被覆層の滑り性、摩擦耐久性および耐ケミカル性（例えば、人工汗に対する耐久性）がより向上する。 e/f 比がより小さいほど、防汚性被覆層の滑り性および摩擦耐久性はより向上する。一方、 e/f 比を 0.1 以上にすることにより、化合物の安定性をより高めることができる。 e/f 比がより大きいほど、化合物の安定性はより向上する。

10

【0043】

Rf-PFPE 部分または -PFPE- 部分の数平均分子量は、特に限定されるものではないが、500 ~ 30,000、好ましくは 1,000 ~ 20,000、より好ましくは 2,000 ~ 15,000、さらに好ましくは 2,000 ~ 10,000 である。上記数平均分子量は、 ^{19}F -NMR により測定される値とする。

【0044】

別の態様において、Rf-PFPE-部分または -PFPE-部分の数平均分子量は、4,000 ~ 30,000、好ましくは 5,000 ~ 10,000 であり得る。

【0045】

別の態様において、Rf-PFPE-部分または -PFPE-部分の数平均分子量は、2,000 ~ 10,000、好ましくは 2,000 ~ 5,000 であり得る。

20

【0046】

上記 X^1 は、それぞれ独立して、単結合または 2 ~ 10 個の有機基を表す。当該 X^1 は、式 (A1) および (A2) で表される化合物において、主に撥水性および表面滑り性を提供するパーフルオロポリエーテル部 (Rf-PFPE 部または -PFPE-部) と、ダイヤモンドライクカーボン層との結合能を有する部分（具体的には、-Y-A）とを連結するリンカーと解される。従って、当該 X^1 は、式 (A1) および (A2) で表される化合物が安定に存在し得るものであれば、いずれの有機基であってもよい。

【0047】

上記式中の a は、1 ~ 9 の整数であり、 b は、1 ~ 9 の整数である。これら a および b は、 X^1 の価数に応じて決定され、式 (A1) において、 a および b の和は、 X^1 の価数の値である。例えば、 X^1 が 10 個の有機基である場合、 a および b の和は 10 であり、例えば a が 9 かつ b が 1、 a が 5 かつ b が 5、または a が 1 かつ b が 9 となり得る。また、 X^1 が 2 個の有機基である場合、 a および b は 1 である。式 (A2) において、 a は X^1 の価数の値から 1 を引いた値である。

30

【0048】

上記 X^1 は、好ましくは 2 ~ 7 個、より好ましくは 2 ~ 4 個、さらに好ましくは 2 個の有機基である。

【0049】

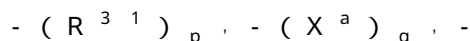
一の態様において、 X^1 は 2 ~ 4 個の有機基であり、 a は 1 ~ 3 であり、 b は 1 である。

40

【0050】

別の態様において、 X^1 は 2 個の有機基であり、 a は 1 であり、 b は 1 である。

上記 X^1 の例としては、特に限定するものではないが、例えば、下記式：



[式中：

$R^{3,1}$ は、単結合、 $-(CH_2)_s-$ または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表し、好ましくは $-(CH_2)_s-$ であり、

s は、1 ~ 20 の整数、好ましくは 1 ~ 6 の整数、より好ましくは 1 ~ 3 の整数、さ

50

らにより好ましくは1または2であり、

X^a は、 $-(X^b)_1$ 、 $-$ を表し、

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

R^{33} は、各出現においてそれぞれ独立して、フェニル基、 C_{1-6} アルキル基または C_{1-6} アルコキシ基を表し、好ましくはフェニル基または C_{1-6} アルキル基であり、より好ましくはメチル基であり、

R^{34} は、各出現においてそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基または C_{1-6} アルキル基(好ましくはメチル基)を表し、

m' は、各出現において、それぞれ独立して、1~100の整数、好ましくは1~20の整数であり、

n' は、各出現において、それぞれ独立して、1~20の整数、好ましくは1~6の整数、より好ましくは1~3の整数であり、

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

p' は、0または1であり、

q' は、0または1であり、

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

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

【0051】

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

【0052】

好ましくは、上記 X^1 は、

C_{1-20} アルキレン基、

$-R^{31}-X^c-R^{32}-$ 、または

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

[式中、 R^{31} および R^{32} は、上記と同意義である。]

であり得る。

【0053】

より好ましくは、上記 X^1 は、

C_{1-20} アルキレン基、

$-(CH_2)_s$ 、 $-X^c-$ 、

$-(CH_2)_s$ 、 $-X^c-(CH_2)_t$ 、

$-X^d-$ 、または

$-X^d-(CH_2)_t$ 、

[式中、 s' および t' は、上記と同意義である。]

である。

【0054】

上記式中、 X^c は、

$-O-$ 、

10

20

30

40

50

- S - 、
 - C (O) O - 、
 - C O N R ^{3 4} - 、
 - O - C O N R ^{3 4} - 、
 - S i (R ^{3 3}) ₂ - 、
 - (S i (R ^{3 3}) ₂ O) _m , - S i (R ^{3 3}) ₂ - 、
 - O - (C H ₂) _u , - (S i (R ^{3 3}) ₂ O) _m , - S i (R ^{3 3}) ₂ - 、
 - O - (C H ₂) _u , - S i (R ^{3 3}) ₂ - O - S i (R ^{3 3}) ₂ - C H ₂ C H ₂ - S i
 (R ^{3 3}) ₂ - O - S i (R ^{3 3}) ₂ - 、
 - O - (C H ₂) _u , - S i (O C H ₃) ₂ O S i (O C H ₃) ₂ - 、
 - C O N R ^{3 4} - (C H ₂) _u , - (S i (R ^{3 3}) ₂ O) _m , - S i (R ^{3 3}) ₂ - 、
 - C O N R ^{3 4} - (C H ₂) _u , - N (R ^{3 4}) - 、または
 - C O N R ^{3 4} - (o - 、 m - または p - フェニレン) - S i (R ^{3 3}) ₂ -
 [式中、R ^{3 3} 、R ^{3 4} および m ' は、上記と同意義であり、
 u ' は 1 ~ 2 0 の整数、好ましくは 2 ~ 6 の整数、より好ましくは 2 ~ 3 の整数である
 。] を表す。X ^c は、好ましくは - O - である。

【 0 0 5 5 】

上記式中、X ^d は、

- S - 、
 - C (O) O - 、
 - C O N R ^{3 4} - 、
 - C O N R ^{3 4} - (C H ₂) _u , - (S i (R ^{3 3}) ₂ O) _m , - S i (R ^{3 3}) ₂ - 、
 - C O N R ^{3 4} - (C H ₂) _u , - N (R ^{3 4}) - 、または
 - C O N R ^{3 4} - (o - 、 m - または p - フェニレン) - S i (R ^{3 3}) ₂ -
 [式中、各記号は、上記と同意義である。]
 を表す。

【 0 0 5 6 】

より好ましくは、上記 X ¹ は、

C _{1 - 2 0} アルキレン基、
 - (C H ₂) _s , - X ^c - (C H ₂) _t , - 、または
 - X ^d - (C H ₂) _t , -
 [式中、各記号は、上記と同意義である。]
 であり得る。

【 0 0 5 7 】

さらにより好ましくは、上記 X ¹ は、

C _{1 - 2 0} アルキレン基、
 - (C H ₂) _s , - O - (C H ₂) _t , - 、
 - (C H ₂) _s , - (S i (R ^{3 3}) ₂ O) _m , - S i (R ^{3 3}) ₂ - (C H ₂) _t , -
 、
 - (C H ₂) _s , - O - (C H ₂) _u , - (S i (R ^{3 3}) ₂ O) _m , - S i (R ^{3 3})
₂ - (C H ₂) _t , - 、または
 - (C H ₂) _s , - O - (C H ₂) _t , - S i (R ^{3 3}) ₂ - (C H ₂) _u , - S i (R
^{3 3}) ₂ - (C _v H _{2v}) -
 [式中、R ^{3 3} 、m ' 、s ' 、t ' および u ' は、上記と同意義であり、v は 1 ~ 2 0 の
 整数、好ましくは 2 ~ 6 の整数、より好ましくは 2 ~ 3 の整数である。]
 である。

【 0 0 5 8 】

上記式中、- (C _v H _{2v}) - は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよく、例えば、-
 C H ₂ C H ₂ - 、 - C H ₂ C H ₂ C H ₂ - 、 - C H (C H ₃) - 、 - C H (C H ₃) C H
₂ - であり得る。

【0059】

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

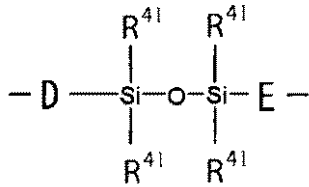
【0060】

一の態様において、X¹基は、-O-C₁₋₆アルキレン基以外であり得る。

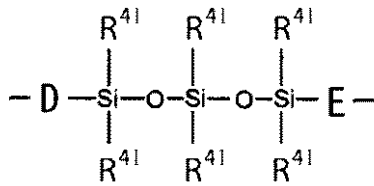
【0061】

別の態様において、X¹基としては、例えば下記の基が挙げられる：

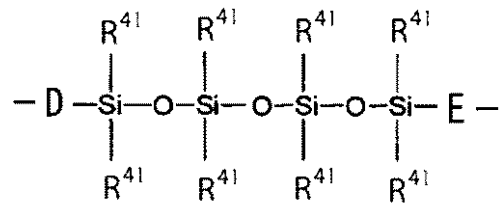
【化3】



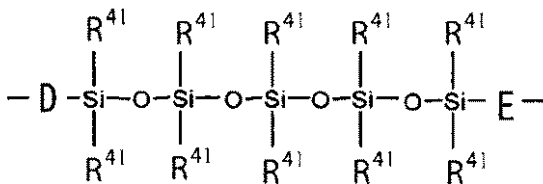
10



20

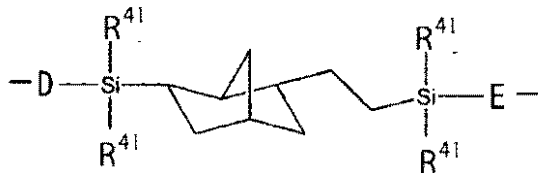
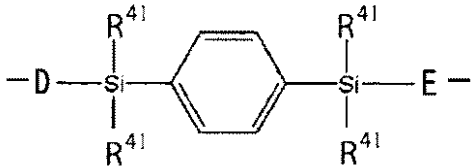
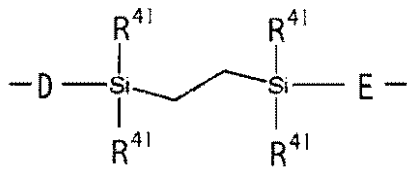


30



40

【化4】

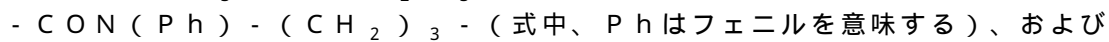
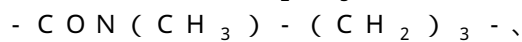
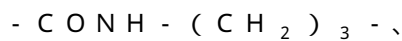
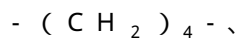
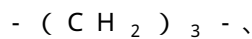
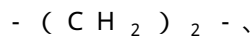
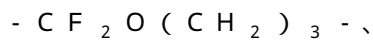
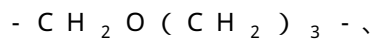
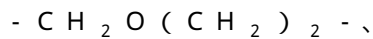


10

20

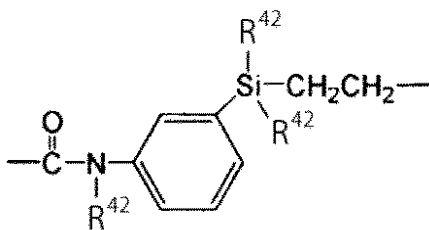
[式中、 R^{41} は、それぞれ独立して、水素原子、フェニル基、炭素数1～6のアルキル基、または C_{1-6} アルコキシ基、好ましくはメチル基であり；

Dは、



30

【化5】



40

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

から選択される基であり、

Eは、 $\text{---}(\text{CH}_2)_{n_e}\text{---}$ (n_e は2～6の整数)であり、

Dは、分子主鎖のPFPEに結合し、Eは、PFPEと反対の基に結合する。]

【0062】

上記 X^1 の具体的な例としては、例えば：

50

- CH₂O(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃-、
- CH₂O(CH₂)₆-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₃Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₁₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂O(Si(CH₃)₂O)₂₀Si(CH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂-、
- CH₂OCF₂CHFOCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CF₂CF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂OCF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂OCF₂CF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂-、
- CH₂OCH₂CHF₂OCF₂(CF₃)CF₂OCF₂CF₂CF₂-
- CH₂OCH₂(CH₂)₇CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₃-、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₂OSi(OCH₂CH₃)₂(CH₂)₃-、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₂OSi(OCH₃)₂(CH₂)₂-、
- CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₂OSi(OCH₂CH₃)₂(CH₂)₂-、
- (CH₂)₂-、
- (CH₂)₃-、
- (CH₂)₄-、
- (CH₂)₅-、
- (CH₂)₆-、
- CO-、
- CONH-、
- CONH-CH₂-、
- CONH-(CH₂)₂-、
- (CH₂)₂-Si(CH₃)₂-(CH₂)₂-、
- CONH-(CH₂)₃-、

10

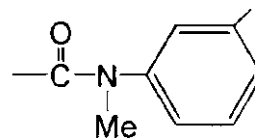
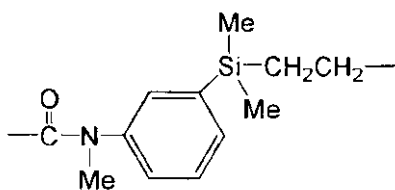
20

30

40

50

- CON(CH₃) - (CH₂)₃ - 、
 - CON(Ph) - (CH₂)₃ - (式中、Phはフェニルを意味する)、
 - CONH - (CH₂)₆ - 、
 - CON(CH₃) - (CH₂)₆ - 、
 - CON(Ph) - (CH₂)₆ - (式中、Phはフェニルを意味する)、
 - CONH - (CH₂)₂ NH(CH₂)₃ - 、
 - CONH - (CH₂)₆ NH(CH₂)₃ - 、
 - CH₂O - CONH - (CH₂)₃ - 、
 - CH₂O - CONH - (CH₂)₆ - 、
 - S - (CH₂)₃ - 、 10
 - (CH₂)₂ S(CH₂)₃ - 、
 - CONH - (CH₂)₃ Si(CH₃)₂ OSi(CH₃)₂ (CH₂)₂ - 、
 - CONH - (CH₂)₃ Si(CH₃)₂ OSi(CH₃)₂ OSi(CH₃)₂ (CH₂)₂ - 、
 - CONH - (CH₂)₃ Si(CH₃)₂ O(Si(CH₃)₂ O)₂ Si(CH₃)₂ (CH₂)₂ - 、
 - CONH - (CH₂)₃ Si(CH₃)₂ O(Si(CH₃)₂ O)₃ Si(CH₃)₂ (CH₂)₂ - 、
 - CONH - (CH₂)₃ Si(CH₃)₂ O(Si(CH₃)₂ O)₁₀ Si(CH₃)₂ (CH₂)₂ - 、 20
 - CONH - (CH₂)₃ Si(CH₃)₂ O(Si(CH₃)₂ O)₂₀ Si(CH₃)₂ (CH₂)₂ - 、
 - C(O)O - (CH₂)₃ - 、
 - C(O)O - (CH₂)₆ - 、
 - CH₂ - O - (CH₂)₃ - Si(CH₃)₂ - (CH₂)₂ - Si(CH₃)₂ - (CH₂)₂ - 、
 - CH₂ - O - (CH₂)₃ - Si(CH₃)₂ - (CH₂)₂ - Si(CH₃)₂ - CH(CH₃) - 、
 - CH₂ - O - (CH₂)₃ - Si(CH₃)₂ - (CH₂)₂ - Si(CH₃)₂ - (CH₂)₃ - 、 30
 - CH₂ - O - (CH₂)₃ - Si(CH₃)₂ - (CH₂)₂ - Si(CH₃)₂ - CH(CH₃) - CH₂ - 、
 - OCH₂ - 、
 - O(CH₂)₃ - 、
 - OCFHCF₂ - 、
- 【化6】



などが挙げられる。

【0063】

さらに別の態様において、X¹は、式： $-(R^{16})_x - (CFR^{17})_y - (CH_2)_z -$ で表される基である。式中、x、yおよびzは、それぞれ独立して、0～10の整数であり、x、yおよびzの和は1以上であり、括弧でくくられた各繰り返し単位の存在

順序は式中において任意である。

【0064】

上記式中、 R^{16} は、各出現においてそれぞれ独立して、酸素原子、フェニレン、カルバゾリレン、 $-NR^{18}-$ (式中、 R^{18} は、水素原子または有機基を表す) または2価の有機基である。好ましくは、 R^{16} は、酸素原子または2価の極性基である。

【0065】

上記「2価の極性基」としては、特に限定されないが、 $-C(O)-$ 、 $-C(=NR^{19})-$ 、および $-C(O)NR^{19}-$ (これらの式中、 R^{19} は、水素原子または低級アルキル基を表す) が挙げられる。当該「低級アルキル基」は、例えば、炭素数1~6のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピルであり、これらは、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい。

10

【0066】

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

【0067】

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

20

【0068】

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

【0069】

別の好ましい態様において、 X^1 は、 $-O-CFR^{20}-(CF_2)_e-$ である。

30

【0070】

上記 R^{20} は、それぞれ独立して、フッ素原子または低級フルオロアルキル基を表す。ここで低級フルオロアルキル基は、例えば炭素数1~3のフルオロアルキル基、好ましくは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基、より好ましくはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、更に好ましくはトリフルオロメチル基である。

【0071】

上記 e' は、それぞれ独立して、0または1である。

【0072】

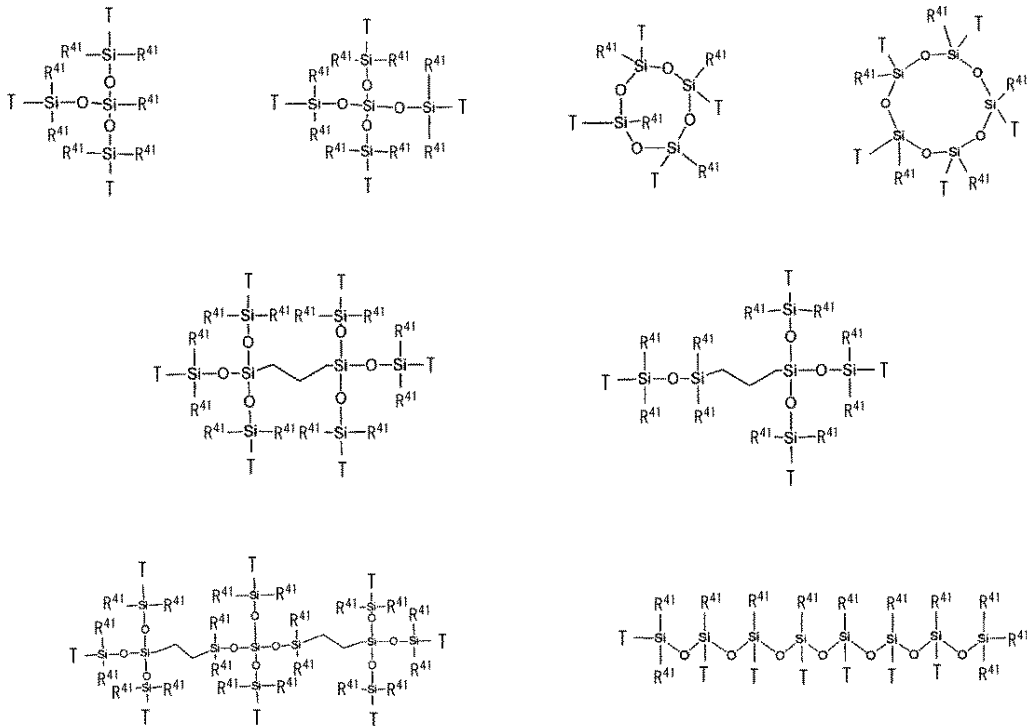
一的具体例において、 R^{20} はフッ素原子であり、 e' は1である。

【0073】

さらに別の態様において、 X^1 基の例として、下記の基が挙げられる：

40

【化 7】



10

20

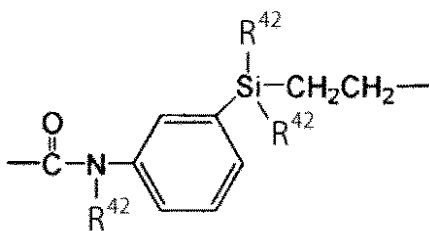
[式中、

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

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

- $CH_2O(CH_2)_2-$ 、
- $CH_2O(CH_2)_3-$ 、
- $CF_2O(CH_2)_3-$ 、
- $(CH_2)_2-$ 、
- $(CH_2)_3-$ 、
- $(CH_2)_4-$ 、
- $CONH(CH_2)_3-$ 、
- $CON(CH_3)(CH_2)_3-$ 、
- $CON(Ph)(CH_2)_3-$ (式中、Ph はフェニルを意味する)、または

【化 8】



40

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

50

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

【0074】

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

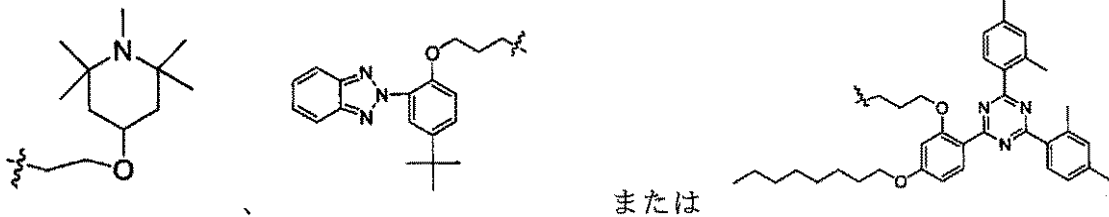
【0075】

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

【0076】

好ましい態様において、好ましいラジカル捕捉基または紫外線吸収基としては、

【化9】



が挙げられる。

【0077】

この態様において、 X^1 は、それぞれ独立して、3~10価の有機基であり得る。

【0078】

上記Yは、各出現においてそれぞれ独立して、単結合または2価の有機基を表す。好ましくは、Yは、単結合、または炭化水素基（好ましくは置換されていてもよい C_{1-6} アルキレン基）であり得る。

【0079】

上記Aは、各出現においてそれぞれ独立して、炭素-炭素不飽和結合を有する基、炭素-窒素不飽和結合を有する基、または脱離基を表す。

【0080】

上記したように、ダイヤモンドライクカーボンは、ダイヤモンド結合（炭素同士の sp^3 混成軌道による結合）とグラファイト結合（炭素同士の sp^2 混成軌道による結合）とを有する。 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NR^{11}R^{11}$ （ R^{11} は水素原子または低級アルキル基）等を含むフッ素化合物を含む表面処理剤では、 $-C-O-$ 結合、 $-C-S-$ 結合、 $-C-N-$ 結合等によってダイヤモンドライクカーボン層と含フッ素化合物とが結合されると考えられる。これらの結合は、ダイヤモンドライクカーボンの sp^2 混成軌道を有する部分との結合であると考えられている。

【0081】

これに対し、本発明の物品の表面処理層（防汚性被覆層）の形成に用いる含フッ素化合物では、炭素-炭素不飽和結合を有する基に含まれる炭素原子（より具体的には上記炭素-炭素不飽和結合を構成していた炭素原子）、または脱離基と結合していた炭素原子が、ダイヤモンドライクカーボンと結合すると考えられる。本発明の物品の防汚性被覆層は、上記のような $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NR^{11}R^{11}$ 等を有する表面処理剤を用いた場合と同等の酸およびアルカリ耐性を有し、さらに良好な摩擦耐久性を有する。本発明では、ダイヤモ

10

20

30

40

50

ンドライクカーボン層と含フッ素化合物との結合が、ダイヤモンドライクカーボンの sp^2 混成軌道だけでなく sp^3 混成軌道を介していると考えられ、その結果、結合がより強固となり、酸およびアルカリ耐性だけではなく、耐摩擦性も良好になると考えられる。

【0082】

上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、炭素 - 炭素不飽和結合を少なくとも1つ有し、好ましくは1つ有する。炭素 - 炭素不飽和結合は、含フッ素化合物の分子鎖の末端部に存在することが好ましい。炭素 - 炭素不飽和結合は、例えば、二重結合または三重結合であり、好ましくは二重結合である。

【0083】

上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、2 ~ 20の炭素原子を含むことが好ましく、2 ~ 12の炭素原子を含むことがより好ましく、2 ~ 6の炭素原子を含むことがさらに好ましい。

10

【0084】

上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、例えば脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられ、特に脂肪族炭化水素基である。上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、直鎖状、分枝鎖状または環状のいずれであってもよく、例えば直鎖状または分枝鎖状である。また、上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、1つまたはそれ以上の環構造を含んでいてもよい。例えば、上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、末端に炭素 - 炭素二重結合を有する炭素数2 ~ 6のアルケニル基である。

【0085】

上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、1つまたはそれ以上の置換基により置換されていてもよい。置換基は、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、特に、フッ素原子、塩素原子、より具体的には、フッ素原子）、であることが好ましく、塩素原子、フッ素原子であることがさらに好ましく、フッ素原子であることが特に好ましい。

20

【0086】

上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、例えば、その分子鎖中に、1つまたはそれ以上のN、O、S、Si、アミド、スルホニル、シロキサン、カルボニル、カルボニルオキシ等を有し得、特に、O（酸素原子）、アミドを有し得る。

【0087】

上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、プロピレン基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、イソプロペニル基；エチニル基、プロピニル基；アリルエーテル基（ $CH_2 = CH - CH_2 - O -$ ）、アクリル基（ $CH_2 = CH - CO - O -$ ）、アクリルアミド基（ $CH_2 = CH - CO - NH -$ ）、アリルエステル基（ $CH_2 = CH - O - CO -$ ）を挙げることができる。好ましくは、上記炭素 - 炭素不飽和結合を有する基は、アリルエーテル基、プロピレン基、ビニル基であり、より好ましくはアリルエーテル基、プロピレン基である。

30

【0088】

上記炭素 - 窒素不飽和結合を有する基としては、例えば、シアノ基（ $NC -$ ）、オキシム誘導体基（ $R_n - O - N = C -$ ）[R_n ：プロトン、アルキル基、アシル基、アクリロイル基、プロパルギル基、メシル基、スルホニル基、リン酸基、トシル基]、ニトロ基（ $O_2N = C -$ ）、イソシアネート基（ $O = N = C -$ ）を挙げることができる。好ましくは、上記炭素 - 窒素不飽和結合を有する基は、シアノ基（ $NC -$ ）、スルホニルオキシム基（例えば、 $Me - SO_2 - O - N = C -$ ）、ニトロ基（ $O_2N = C -$ ）、イソシアネート基（ $O = N = C -$ ）であり、より好ましくはシアノ基（ $NC -$ ）、ニトロ基（ $O_2N = C -$ ）、イソシアネート基（ $O = N = C -$ ）である。

40

【0089】

上記炭素 - 窒素不飽和結合は、含フッ素化合物の分子鎖の末端部に存在することが好ましい。

【0090】

50

上記脱離基は、金属原子を含む官能基、ハロゲン原子およびアニオン性脱離基からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。本明細書において、脱離基とは、炭素原子に直接結合された基 A_1 であって、 $C - A_1$ 結合の電子対を取り込んで容易に脱離することができる基を示す。特に、脱離基は、脱離能の大きな基であることが好ましく、 S_N2 反応において求核剤によって置換され得る官能基であることが好ましい。上記脱離基は、好ましくは30以下の解離定数 (pK_a) を有する官能基であり、より好ましくは10以下の解離定数を有する官能基である。上記解離定数は、ジメチルスルホキシド中において、25度で測定した値である。

【0091】

上記金属原子を含む官能基としては、トリメチルシリル基、チタンアルコキシド基、チタンアシレート基を挙げることができる。

10

【0092】

一の態様において、金属原子を含む官能基は、遷移金属を含む官能基である。

【0093】

上記ハロゲン原子としては、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、特に脱離能が良好な観点からは、ヨウ素原子である。

【0094】

上記アニオン性脱離基としては、例えば、 $R_5OSO_3^-$ または $R_5SO_3^-$ の構造をもつ硫黄誘導体を挙げることができる(式中、 R_5 は、置換されていてもよい炭素数1~12の炭化水素基を示し、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子を挙げること

20

【0095】

上記脱離基は、含フッ素化合物の分子鎖の末端部に存在することが好ましい。

【0096】

一の態様において、 A が脱離基である場合、 Y は1つまたはそれ以上の置換基により置換されていてもよい C_{1-6} アルキレン基である。置換基は、例えばハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、特に、フッ素原子)である。 Y は、好ましくはパーフルオロアルキレン基である。

30

【0097】

上記式(A1)および(A2)で表される化合物の数平均分子量は、特に限定されないが、例えば1,000~40,000、好ましくは2,000~32,000、より好ましくは2,000~20,000、さらにより好ましくは2,500~12,000であり得る。上記数平均分子量は、 ^{19}F -NMRと 1H -NMRにより測定される値とする。

【0098】

一の態様において、上記式(A1)および(A2)で表される化合物の重量平均分子量 M_w は3000以上6000未満であり、上記化合物の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.2以下である。重量平均分子量、分子量分布は、例えば、GPC(ゲル濾過クロマトグラフィー)測定に基づいて求められる。

40

【0099】

上記式(A1)および(A2)で表される化合物は、例えば、 R_f -PFPE-部分に対応するパーフルオロポリエーテル誘導体を原料として、末端に水酸基を導入した後、 $-Y-A$ 部分に対応する基、例えば末端にハロゲン化アルキルを有する化合物とWilliamson反応に付すこと等により得ることができる。

【0100】

また、 $Y-A$ 部分が前駆体基である化合物を合成し、この前駆体基を、当該分野で公知

50

すこと等により得ることができる。

【0110】

また、Y - A部分が前駆体基である化合物を合成し、この前駆体基を、当該分野で公知の方法により、Y - A基に変換することにより、製造することができる。

【0111】

好ましい態様において、含フッ素化合物は、式(A1)および式(A2)のいずれかで表される1種またはそれ以上の化合物である。より好ましくは、含フッ素化合物は、式(A1)で表される1種またはそれ以上の化合物である。

【0112】

別の好ましい態様において、含フッ素化合物は、式(B1)および式(B2)のいずれかで表される1種またはそれ以上の化合物である。より好ましくは、含フッ素化合物は、式(B1)で表される1種またはそれ以上の化合物である。

【0113】

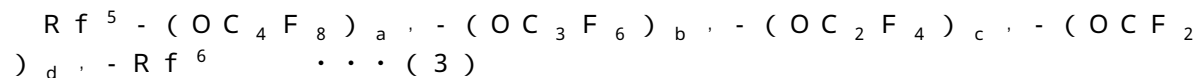
防汚性被覆層の形成に用いられる表面処理剤は、溶媒で希釈されていてもよい。このような溶媒としては、特に限定するものではないが、例えば、パーフルオロヘキサン、 $CF_3CF_2CHCl_2$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_3$ 、 $CF_3CHFCHFC_2F_5$ 、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロオクタン、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン(ゼオローラH(商品名)等)、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ 、 $C_6F_{13}CH=CH_2$ 、キシレンヘキサフルオリド、パーフルオロベンゼン、メチルペンタデカフルオロヘプチルケトン、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、 $HCF_2CF_2CH_2OH$ 、メチルトリフルオロメタンスルホネート、トリフルオロ酢酸および $CF_3O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CF_3$ [式中、mおよびnは、それぞれ独立して0以上1000以下の整数であり、mまたはnを付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は式中において任意であり、但しmおよびnの和は1以上である。]、1,1-ジクロロ-2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン、1,2-ジクロロ-1,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン、1,1-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン、1,1,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペン、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテンからなる群から選択される溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、単独で、または、2種以上の混合物として用いることができる。

【0114】

防汚性被覆層の形成に用いられる表面処理剤は、含フッ素化合物に加え、他の成分を含んでいてもよい。かかる他の成分としては、特に限定されるものではないが、例えば、含フッ素オイルとして理解され得る(非反応性の)フルオロポリエーテル化合物、好ましくはパーフルオロ(ポリ)エーテル化合物(以下、「含フッ素オイル」と言う)、シリコンオイルとして理解され得る(非反応性の)シリコン化合物(以下、「シリコンオイル」と言う)、触媒などが挙げられる。

【0115】

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



式中、 Rf^5 は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16アルキル基(好ましくは、 C_{1-16} のパーフルオロアルキル基)を表し、 Rf^6 は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16アルキル基(好ましくは、 C_{1-16} パーフルオロアルキル基)、フッ素原子または水素原子を表し、 Rf^5 および Rf^6 は、より好ましくは、それぞれ独立して、 C_{1-3} パーフルオロアルキル基である。

10

20

30

40

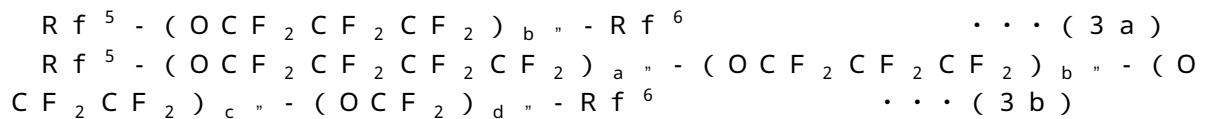
50

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

10

【0116】

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



20

これら式中、 Rf^5 および Rf^6 は上記の通りであり；式(3a)において、 b'' は1以上100以下の整数であり；式(3b)において、 a'' および b'' は、それぞれ独立して0以上30以下の整数であり、 c'' および d'' はそれぞれ独立して1以上300以下の整数である。添字 a'' 、 b'' 、 c'' 、 d'' を付して括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は、式中において任意である。

【0117】

上記含フッ素オイルは、1,000~30,000の平均分子量を有してよい。これにより、高い表面滑り性を得ることができる。

30

【0118】

上記表面処理剤中、含フッ素オイルは、上記含フッ素化合物の合計100質量部(それぞれ、2種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様)に対して、例えば0~500質量部、好ましくは0~400質量部、より好ましくは5~300質量部で含まれ得る。

【0119】

一般式(3a)で示される化合物および一般式(3b)で示される化合物は、それぞれ単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。一般式(3a)で示される化合物よりも、一般式(3b)で示される化合物を用いるほうが、より高い表面滑り性が得られるので好ましい。これらを組み合わせて用いる場合、一般式(3a)で表される化合物と、一般式(3b)で表される化合物との質量比は、1:1~1:30が好ましく、1:1~1:10がより好ましい。かかる質量比によれば、表面滑り性と摩擦耐久性のバランスに優れた表面処理層を得ることができる。

40

【0120】

一の態様において、含フッ素オイルは、一般式(3b)で表される1種またはそれ以上の化合物を含む。かかる態様において、表面処理剤中の含フッ素化合物の合計と、式(3b)で表される化合物との質量比は、10:1~1:10であることが好ましく、4:1~1:4であることがより好ましい。

【0121】

好ましい態様において、真空蒸着法により防汚性被覆層を形成する場合には、含フッ素化合物の平均分子量よりも、含フッ素オイルの平均分子量を大きくしてもよい。このよう

50

な平均分子量とすることにより、より優れた摩擦耐久性と表面滑り性を得ることができる。

【0122】

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

【0123】

含フッ素オイルは、防汚性被覆層の表面滑り性を向上させるのに寄与する。

10

【0124】

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

20

【0125】

本発明の表面処理剤中、かかるシリコンオイルは、上記含フッ素化合物の合計 100 質量部 (2 種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様) に対して、例えば 0 ~ 300 質量部、好ましくは 0 ~ 200 質量部で含まれ得る。

【0126】

シリコンオイルは、防汚性被覆層の表面滑り性を向上させるのに寄与する。

【0127】

上記触媒としては、遷移金属 (例えば Ti、Ni、Sn 等) 等が挙げられる。

【0128】

触媒は、含フッ素化合物とダイヤモンドライクカーボンとの反応を促進し、防汚性被覆層の形成を促進する。

30

【0129】

本発明の表面処理剤中、触媒は、上記含フッ素化合物の合計 100 質量部 (2 種以上の場合にはこれらの合計、以下も同様) に対して、例えば 0.001 ~ 20 質量部、好ましくは 0.001 ~ 5 質量部で含まれ得る。

【0130】

本発明の表面処理剤は、多孔質物質、例えば多孔質のセラミック材料、金属繊維、例えばスチールウールを綿状に固めたものに含浸させて、ペレットとすることができる。当該ペレットは、例えば、真空蒸着に用いることができる。

【0131】

上記表面処理剤を、基材上のダイヤモンドライクカーボン層の表面に適用し、必要に応じて後処理することにより、防汚性被覆層を形成することができる。表面処理剤の適用方法は、特に限定されない。例えば、湿潤被覆法および乾燥被覆法を使用できる。

40

【0132】

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

【0133】

乾燥被覆法の例としては、蒸着 (通常、真空蒸着)、スパッタリング、CVD および類似の方法が挙げられる。蒸着法 (通常、真空蒸着法) の具体例としては、抵抗加熱、電子

50

ビーム、マイクロ波等を用いた高周波加熱、イオンビームおよび類似の方法が挙げられる。CVD方法の具体例としては、プラズマ-CVD、光学CVD、熱CVDおよび類似の方法が挙げられる。

【0134】

更に、常圧プラズマ法による被覆も可能である。

【0135】

湿潤被覆法を使用する場合、表面処理剤は、溶媒で希釈されてから基材表面に適用され得る。表面処理剤の安定性および溶媒の揮発性の観点から、次の溶媒が好ましく使用される： $C_5 - 1_2$ のパーフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサンおよびパーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン）；ポリフルオロ芳香族炭化水素（例えば、ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン）；ポリフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AC-6000）、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン（例えば、日本ゼオン株式会社製のゼオローラ（登録商標）H）；ハイドロフルオロカーボン（HFC）（例えば、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc））；ハイドロクロロフルオロカーボン（例えば、HFC-225（アサヒクリン（登録商標）AK225））；ヒドロフルオロエーテル（HFE）（例えば、パーフルオロプロピルメチルエーテル（ $C_3F_7OCH_3$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標名）7000）、パーフルオロブチルメチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標名）7100）、パーフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標名）7200）、パーフルオロヘキシルメチルエーテル（ $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ ）（例えば、住友スリーエム株式会社製のNovec（商標名）7300）などのアルキルパーフルオロアルキルエーテル（パーフルオロアルキル基およびアルキル基は直鎖または分枝状であってよい）、あるいは $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ （例えば、旭硝子株式会社製のアサヒクリン（登録商標）AE-3000）、1,2-ジクロロ-1,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン（例えば、三井・デュポンフロロケミカル社製のパートル（登録商標）サイオン）など。これらの溶媒は、単独で、または、2種以上を組み合わせることで混合物として用いることができる。さらに、例えば、含フッ素化合物の溶解性を調整する等のために、別の溶媒と混合することもできる。

【0136】

一の態様において、Aとして炭素-炭素不飽和結合を有する基を有する含フッ素化合物を含む表面処理剤の適用に、蒸着法を用いることができる。具体的には、表面処理剤の適用に、高周波加熱（特に、抵抗加熱、電子ビーム）を用いる方法を用いることができ、より具体的には、抵抗加熱を用いることができる。

【0137】

別の態様において、Aとして脱離基を有する含フッ素化合物を含む表面処理剤の適用に、蒸着法を用いることができる。具体的には、表面処理剤の適用に、高周波加熱（特に、抵抗加熱、電子ビーム）を用いる方法を用いることができ、より具体的には、電子ビームを用いることができる。

【0138】

乾燥被覆法を使用する場合、表面処理剤は、そのまま乾燥被覆法に付してもよく、または、上記した溶媒で希釈してから乾燥被覆法に付してもよい。例えば、表面処理剤をそのまま蒸着（通常、真空蒸着）処理するか、あるいは鉄や銅などの金属多孔体またはセラミック多孔体に、表面処理剤を含浸させたペレット状物質を用いて蒸着（通常、真空蒸着）処理をしてもよい。

【0139】

上記後処理としては、例えば、熱処理が挙げられる。熱処理の温度は、特に限定されないが、例えば、60~250、好ましくは100~180であってよい。熱処理

10

20

30

40

50

の時間は、特に限定されないが、例えば30分～5時間、好ましくは1～3時間であってもよい。

【0140】

防汚性被覆層の厚さは、特に限定されない。光学部材の場合、防汚性被覆層の厚さは、1～50nm、好ましくは1～30nm、より好ましくは1～15nmの範囲であることが、光学性能、表面滑り性、摩擦耐久性および防汚性の点から好ましい。

【0141】

上記のようにして、ダイヤモンドライクカーボン層の表面に、表面処理剤を用いて防汚性被覆層（表面処理層）が形成され、本発明の防汚性物品が製造される。

【0142】

好ましい態様において、本発明の防汚性物品は、光学部材であり得る。光学部材の例としては、次のものが挙げられる：眼鏡などのレンズ；陰極線管（CRT；例、TV、パソコンモニター）、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機薄膜ELドットマトリクスディスプレイ、背面投写型ディスプレイ、蛍光表示管（VFD）、電界放出ディスプレイ（FED；Field Emission Display）などのディスプレイの前面保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板；携帯電話、携帯情報端末などの機器のタッチパネルシート；ブルーレイ（Blu-ray（登録商標））ディスク、DVDディスク、CD-R、MOなどの光ディスクのディスク面；光ファイバーなど。

【0143】

また、本発明の防汚性物品は、医療機器または医療材料であってもよい。

【0144】

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

【実施例】

【0145】

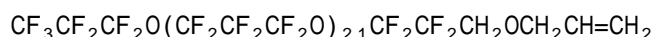
本発明について、以下の実施例を通じてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0146】

（実施例1）

化学強化ガラス（コーニング社製、「ゴリラ」ガラス、厚さ0.7mm）上に、プラズマCVD装置によりプラズマを発生させ（原料ガス：メタン、プラズマ発生条件：圧力 1.0×10^{-3} Pa、メタン流量20sccm）、ダイヤモンドライクカーボン層を形成した。続いて、真空蒸着装置で、ダイヤモンドライクカーボン層の上に、下記の平均組成を有するアリルエーテル基含有パーフルオロポリエーテル化合物（A）を、化学強化ガラス1枚（55mm×100mm）あたり0.4mg、抵抗加熱により真空蒸着した。その後、蒸着膜付き化学強化ガラスを、温度150℃で1時間加熱処理し、室温で100分以上放冷した後、処理表面の余分な防汚薬剤をエタノールでふき取り、防汚性被覆層を作成した。

・アリルエーテル基含有パーフルオロポリエーテル化合物（A）

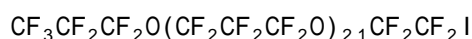


【0147】

（実施例2）

化合物（A）に代えて、下記の平均組成を有するヨウ素含有パーフルオロポリエーテル化合物（B）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、防汚性被覆層を形成した。

・ヨウ素含有パーフルオロポリエーテル化合物（B）



【0148】

（比較例1）

10

20

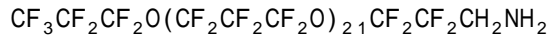
30

40

50

化合物(A)に代えて、下記の平均組成を有するアミノ基含有パーフルオロポリエーテル化合物(C)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、防汚性被覆層を形成した。

・アミノ基含有パーフルオロポリエーテル化合物(C)

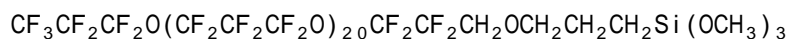


【0149】

(比較例2)

化学強化ガラス(コーニング社製、「ゴリラ」ガラス、厚さ0.7mm)の表面に、電子線蒸着方式により二酸化ケイ素を7nmの厚さで蒸着させて二酸化ケイ素膜を形成し、下記の平均組成を有するシラン基含有パーフルオロポリエーテル化合物(D)を、化学強化ガラス1枚(55mm×100mm)あたり0.4mg、抵抗加熱により真空蒸着させた。その後、蒸着膜付き化学強化ガラスを、温度150℃で100分以上加熱処理し、室温で1時間以上放冷した後、処理表面の余分な防汚薬剤をエタノールでふき取り、防汚性被覆層を作成した。

・シラン基含有パーフルオロポリエーテル化合物(D)



【0150】

・人工汗耐久性評価

上記の実施例1および2ならびに比較例1および2にてダイヤモンドライクカーボン層に形成された防汚性被覆層について、人工汗耐久性を評価した。具体的には、防汚性被覆層を形成した基材表面に、下記に示す組成の人工汗を約1g静置させた。上記状態で、65%湿度90%の加温加湿条件下において、24時間、48時間、96時間、168時間静置後に、表面を蒸留水、エタノールで洗浄し、その後、以下に示す方法を用いて水の静的接触角(度)を測定した。接触角の測定値が100度未満となった時点で評価を中止した。結果を表1に示す。

(人工汗の組成)

無水リン酸水素二ナトリウム：2g

塩化ナトリウム：20g

85%乳酸：2g

ヒスチジン塩酸塩：5g

蒸留水：1Kg

【0151】

【表1】

接触期間(時間)	接触角(度)			
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
0	113	112	112	114
24	112	111	110	112
48	112	110	110	107
96	112	109	108	104
168	111	109	107	97

【0152】

・水の静的接触角の測定

実施例および比較例で得られた防汚性被覆層の水の静的接触角を測定した。水の静的接触角の測定は、接触角測定装置(協和界面科学社製)を用いて、水1μLにて21℃、湿度65%の環境下で実施した。

【0153】

・摩擦耐久性評価

上記の実施例1、2、比較例1および2にて基材表面に形成された表面処理層(即ち、防汚性被覆層)について、消しゴム摩擦耐久試験により、摩擦耐久性を評価した。具体的には、表面処理層を形成したサンプル物品を水平配置し、消しゴム(コクヨ株式会社製、

10

20

30

40

50

K E S H I - 7 0、平面寸法 1 c m × 1 . 6 c m) を表面処理層の表面に接触させ、その上に 5 0 0 g f の荷重を付与し、その後、荷重を加えた状態で消しゴムを 2 0 m m / 秒の速度で往復させた。往復回数 5 0 0 回毎に水の静的接触角 (度) を測定し、接触角の測定値が 1 0 0 度未満となるまで測定を繰り返した。接触角の測定結果を、表 2 に示す (表中、記号「 - 」は測定せず) 。

【 0 1 5 4 】

【表 2】

摩擦回数 (回)	接触角 (度)			
	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
0	113	112	112	114
500	110	108	101	111
1000	107	102	95	108
1500	104	100	—	103
2000	102	92	—	99
2500	98	—	—	—

10

【 0 1 5 5 】

表 1 および表 2 の結果から理解されるように、実施例 1 および 2 の防汚性被覆層は、優れた耐汗性と優れた耐摩擦性の両方を示すことが確認された。これは、基材表面のダイヤモンドライクカーボン層と、含フッ素化合物間の結合が、ダイヤモンドライクカーボンの $s p^2$ 軌道だけでなく、 $s p^3$ 軌道を介して結合しているため、結合がより強固となり、耐汗性だけでなく、耐摩擦性も付与されたためと考えられる。

20

【 0 1 5 6 】

一方で、比較例 1 は、ダイヤモンドライクカーボン層と含フッ素化合物との結合が、ダイヤモンドライクカーボンの $s p^2$ 軌道を介してのみ結合しているため、耐摩擦性が劣ると考えられる。比較例 2 では、ダイヤモンドライクカーボン層と含フッ素化合物 (D) との結合が、 $S i - O - S i$ 結合であるため、人工汗のアルカリ環境では、加水分解を受けやすいと考えられる。

【産業上の利用可能性】

30

【 0 1 5 7 】

本発明は、種々多様な基材、特に光学部材の表面に、防汚性被覆層を形成するために好適に利用され得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/18 1 0 3

(72)発明者 中井 康裕
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 春日 淳一

(56)参考文献 国際公開第2016/021408(WO,A1)
特開平10-091936(JP,A)
特開平10-105950(JP,A)
国際公開第2016/035765(WO,A1)
Yanru Liu et al, Surface & Coatings Technology, 2012年 8月 8日, Vol 208, P 51-56

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y