

(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
2013年11月14日(14.11.2013)

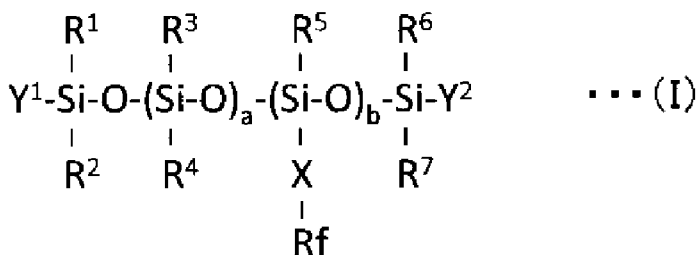


(10) 国際公開番号
WO 2013/168589 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01) C09D 183/08 (2006.01)
C08G 81/00 (2006.01) C09D 183/12 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062263
 - (22) 国際出願日: 2013年4月25日(25.04.2013)
 - (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 2012-109425 2012年5月11日(11.05.2012) JP
 - (71) 出願人: ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).
 - (72) 発明者: 大下 真介(OHSHITA, Shinsuke). 吉田知弘(YOSHIDA, Tomohiro).
 - (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SURFACE TREATMENT AGENT FOR OPTICAL MEMBER AND OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 光学部材用表面処理剤および光学部材



(57) Abstract: Provided is a novel surface treatment agent for an optical member, including a fluoropolyether group-containing silicone compound indicated by general formula (I), that is water-repellant, oil-repellant, and stain resistant, and is capable of forming a layer having high surface lubricity. (In the formula: R¹-R⁷ each independently indicate an alkyl group or an aryl group; R_f is a fluoropolyether group; X is a divalent organic group; a is 1-10,000; b is 0-100; the order for each repeating unit in parentheses is arbitrary in the formula and Y¹ and Y² are hydroxyl groups or hydrolyzable groups, when b is not 0; and, when b is 0, Y¹ is a group indicated by R_f-X- and Y² is a hydroxyl group or a hydrolyzable group.)

(57) 要約: 一般式 (I) で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物を含む、撥水性、撥油性、防汚性を有し、かつ、高い表面滑り性を有する層を形成することのできる新規な光学部材用表面処理剤を提供する。(式中、R¹~R⁷は、それぞれ独立してアルキル基またはアリアル基であり、R_fはフルオロポリエーテル基であり、Xは2価の有機基であり、aは1以上10,000以下、bは0以上100以下であり、bが0でないときは、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、かつ、Y¹およびY²は水酸基または加水分解可能な基であり、bが0であるときは、Y¹はR_f-X-で表される基であり、Y²は水酸基または加水分解可能な基である。)



WO 2013/168589 A1

明 細 書

発明の名称：光学部材用表面処理剤および光学部材

技術分野

[0001] 本発明は、光学部材用表面処理剤に関する。また、本発明は、かかる表面処理剤を使用して得られる光学部材に関する。

背景技術

[0002] ある種の含フッ素シラン化合物は、基材の表面処理に用いると、優れた撥水性、撥油性、防汚性を提供し得ることが知られている。含フッ素シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層（以下、表面処理層とも言う）は、いわゆる機能性薄膜として、例えばガラス、プラスチック、繊維、建築資材など種々多様な基材に施されている。

[0003] そのような含フッ素シラン化合物として、パーフルオロポリエーテル基を分子主鎖に有し、Si原子に結合した加水分解可能な基を分子末端または末端部に有するパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物が知られている（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との間および化合物間で反応することにより結合して、表面処理層を形成し得る。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特表2008-534696号公報
特許文献2：国際公開第97/07155号
特許文献3：米国特許第6,265,515号明細書
特許文献4：特開2007-177079号公報
特許文献5：特開平8-109580号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層は、上記のような機能を薄膜でも発揮し得ることから、光透過性ないし透明性が求められるメガネやタッチパネルなどの光学部材に好適に利用されている。とりわけ、これら用途においては、撥水性、撥油性、指紋等の汚れが付着するのを防止する防汚性に加えて、指紋等の汚れが付着しても容易に拭き取ることができる表面滑り性が求められる。
- [0006] 更に、近年、スマートフォンやタブレット型端末が急速に普及する中、タッチパネルの用途においては、ユーザが指でディスプレイパネルに触れて操作した際に優れた触感（使用感）を提供することが望まれている。このため、従来よりも一層高い表面滑り性を実現することが求められている。
- [0007] しかしながら、従来のパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を含む表面処理剤から得られる層では、光学部材に対して、次第に高まる表面滑り性向上の要求に応えるには、もはや必ずしも十分とは言えない。
- [0008] 本発明は、光学部材の表面処理に使用されるものとして新規な表面処理剤を提供することを目的とする。また、本発明は、かかる表面処理剤を使用して得られる光学部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

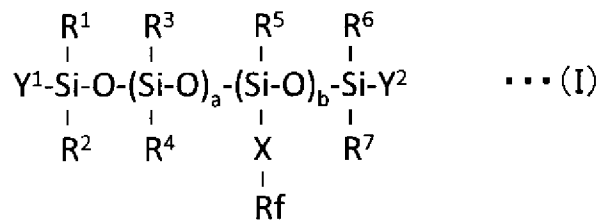
- [0009] 防汚剤等に使用可能な化合物としては、シロキサン骨格を分子主鎖に有し、かつ CF_3- で表される基を分子側鎖に有するフルオロアルキル基含有シリコン化合物が知られている（特許文献3～4を参照のこと）。しかしながら、かかる化合物は、光学部材に求められる撥水性、撥油性、防汚性の点で十分ではない。
- [0010] 一方、繊維処理の分野においては、アミノ基含有ポリシロキサンと、フッ化カルボン酸アルキルエステル化合物および／または（メタ）アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物（パーフルオロアルキル基および／またはパーフルオロポリエーテル基を含む）とを反応させて得られる反応生成物を主成分として含有する繊維処理用組成物が知られている（特許文献5を参照のこと）。しかしながら、かかる繊維処理用組成物の主成分である反応生成物を

、光学部材の表面処理に使用することについては全く知られていない。

[0011] 本発明者らは、シロキサン骨格を分子主鎖に有し、フルオロポリエーテル基を分子側鎖（または片末端）に有し、かつ、反応性シリル基を分子両末端（または片末端）に有するフルオロアルキル基含有シリコーン化合物が、光学部材の表面処理に特段適することを独自に見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 本発明の1つの要旨によれば、下記一般式（I）：

[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立してアルキル基またはアリール基であり、 R_f はフルオロポリエーテル基であり、 X は2価の有機基であり、 a は1以上10、000以下、 b は0以上100以下であり、 b が0でないときは、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、かつ、 Y^1 および Y^2 は水酸基または加水分解可能な基であり、 b が0であるときは、 Y^1 は R_f-X で表される基であり、 Y^2 は水酸基または加水分解可能な基である。）

で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコーン化合物を含む、光学部材用表面処理剤が提供される。

[0013] 上記一般式（I）で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコーン化合物は、シロキサン骨格と、シロキサン骨格を成すSi原子に（2価の有機基Xを介して）結合したフルオロポリエーテル基（ R_f- ）と、シロキサン骨格の末端を成すSi原子に直接結合した水酸基または加水分解可能な基（ $-Y^1$ および $-Y^2$ のうち少なくとも $-Y^2$ ）とを有する。フルオロポリエーテル基（ R_f- ）は、撥水性および撥油性ひいては防汚性に寄与する。また、シロキサン骨格は、表面滑り性に寄与する。更に、Si原子に直接結合した水

酸基または加水分解可能な基（ $-Y^1$ および $-Y^2$ のうち少なくとも $-Y^2$ ）は、摩擦耐久性に寄与する。本発明の光学部材用表面処理剤は、かかるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物を含み、かつ、光学部材の表面処理に使用されるものである。撥水性、撥油性および防汚性を有し、かつ、高い表面滑り性を有し、摩擦耐久性を有する層（表面処理層）を光学部材（より詳細には、その基材）に施すことが可能となる。更に、本発明の光学部材用表面処理剤は、これら機能を薄膜でも発揮することができ、光学部材（より詳細には、その基材）の光透過性ないし透明性を実質的に維持することができる。

[0014] 上記一般式（1）において、 R^f は、好ましくはパーフルオロポリエーテル基であるが、フッ素原子の一部が水素原子または他のハロゲン原子に置換されていてもよい。パーフルオロポリエーテル基は、撥水性および撥油性ひいては防汚性を一層高めることができる。

例えば、 R^f は以下の式：



（式中、 R^g 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のアルキル基であり、 k 、 l 、 m および n は、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、 k 、 l 、 m および n の和は少なくとも1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。）

で表されるパーフルオロポリエーテル基であってよい。

より詳細には、 R^f は以下の式：



（式中、 l' は1以上200以下の整数である。）

で表されるパーフルオロポリエーテル基であってよい。

[0015] 上記一般式（1）において、 X は以下の式：



（式中、 s は0以上10以下の整数であり、 t は2以上10以下の整数であ

る。)

で表される基であってよい。

[0016] 本発明の更にもう1つの要旨によれば、基材と、該基材の表面に、上記光学部材用表面処理剤より形成された層（表面処理層）とを含む光学部材もまた提供される。かかる光学部材における層は、撥水性、撥油性、防汚性を有し、かつ、高い表面滑り性を有する。

[0017] 本発明の光学部材において、上記基材は、例えばガラスまたは透明プラスチックであり得る。なお、本発明において「透明」とは、一般的に透明と認識され得るものであればよいが、例えば、ヘイズ値3%以下のものを意味する。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、光学部材の表面処理に使用されるものとして新規な表面処理剤が提供され、この表面処理剤に含まれる化合物は、シロキサン骨格と、シロキサン骨格を成すSi原子に（間接的に）結合したフルオロポリエーテル基と、シロキサン骨格の末端を成すSi原子に直接結合した水酸基または加水分解可能な基とを有し、これにより、撥水性、撥油性、防汚性を有し、かつ、高い表面滑り性を有し、摩擦耐久性を有する層（表面処理層）を光学部材に施すことができ、光学部材（より詳細には、その基材）の光透過性ないし透明性を実質的に維持することができる。更に、本発明によれば、かかる表面処理剤を適用した光学部材もまた提供される。

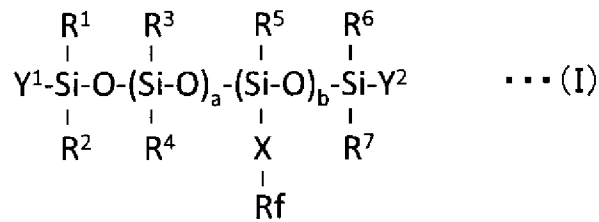
発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の光学部材用表面処理剤およびこれを適用して得られる光学部材について詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0020] ・フルオロポリエーテル基含有シリコン化合物

本発明の光学部材用表面処理剤は、下記一般式（1）で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物を含む。

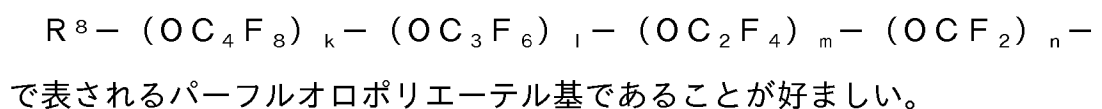
[化2]



[0021] 上記一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、置換または非置換のアルキル基あるいは置換または非置換のアリール基である。かかる置換または非置換のアルキル基は、好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~12を有する。置換または非置換のアリール基は、好ましくは炭素数 6~20、より好ましくは炭素数 6~12を有する。アルキル基の置換基としては、塩素原子などのハロゲン原子が挙げられる。アリール基の置換基としては、塩素原子などのハロゲン原子や、また、例えばメチル基などの炭素数 1~10のアルキル基が挙げられる。 $R^1 \sim R^7$ の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基およびドデシル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基などの置換アルキル基；フェニル基およびナフチル基などの非置換アリール基；4-クロロフェニル基および2-メチルフェニル基などの置換アリール基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0022] 上記一般式 (I) 中、 R_f はフルオロポリエーテル基である。 R_f は、エーテル結合鎖に関して、直鎖状、分枝状および環状構造をとり得るが、直鎖状であることが好ましい。また、 R_f は、パーフルオロポリエーテル基であることが好ましいが、フッ素原子の一部が水素原子または他のハロゲン原子に置換されていてもよい。

[0023] より詳細には、 R_f は以下の式：



この式中、 R^8 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（例えば直鎖状または分枝状のアルキル基であり、

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てもよい炭素数1～3の直鎖状または分枝状のアルキル基である。好ましくは、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アルキル基は、末端炭素原子が CF_2H —であり他のすべての炭素原子がフッ素により全置換されているフルオロアルキル基、またはパーフルオロアルキル基であり、より好ましくはパーフルオロアルキル基 (CF_3 —、 C_2F_5 —、 C_3F_7 —) である。

k 、 l 、 m および n 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200以下、好ましくは1以上100以下の整数であって、 k 、 l 、 m および n の和は少なくとも1、好ましくは1以上100以下である。また、添字 k 、 l 、 m および 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、便宜上、式中では特定の順序で記載したが、これら繰り返し単位の結合順序はこれに限定されず、任意である。これら繰り返し単位のうち、 $-(\text{OC}_4\text{F}_8)-$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))-$ 、 $-(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3))-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{C}_2\text{F}_5)\text{CF}_2)-$ および $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5))-$ のいずれであってもよく、好ましくは $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ である。 $-(\text{OC}_3\text{F}_6)-$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)-$ および $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))-$ のいずれであってもよいが、好ましくは $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ である。 $-(\text{OC}_2\text{F}_4)-$ は、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)-$ および $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))-$ のいずれであってもよいが、好ましくは $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)-$ である。

かかるパーフルオロポリエーテル基を有する化合物は、優れた撥水性および撥油性ひいては防汚性（例えば指紋等の汚れの付着を防止する）を発現し得る。

[0024] 具体的には、R f は以下の式：



で表されるパーフルオロポリエーテル基であってよい。式中、 l' は1以上200以下の整数、好ましくは1以上100以下の整数である。この場合、パーフルオロポリエーテル基は直鎖状構造を有し、分枝状構造を有する場合に比べて高い摩擦耐久性を得ることができ、また、合成が容易であるという利点もある。

[0025] 上記一般式(1)中、Xは、R f とシロキサン骨格を成すS i との間を結合する連結基である。Xは、2価の有機基であればよく、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12を有する。

[0026] より詳細には、Xは以下の式：



で表される基であってよい。この式中、sは0または1以上10以下の整数、好ましくは0であり、tは2以上10以下の整数である。かかる式で表される基の例には、 $-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などが含まれる(但し、式の左端がR f に結合し、式の右端がS i に結合するものとする)。

[0027] しかしながら、Xはこれに限定されず、R f とシロキサン骨格を成すS i との間を結合する限り、任意の適切な2価の有機基を適用し得る。

[0028] 上記一般式(1)中、 Y^1 および Y^2 は(後述するbがゼロであるときを除き)水酸基または加水分解可能な基である。加水分解可能な基の例としては、 $-\text{OA}$ 、 $-\text{OCA}$ 、 $-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{A})_2$ 、 $-\text{N}(\text{A})_2$ 、 $-\text{NHA}$ 、ハロゲン(これら式中、Aは、置換または非置換の炭素数1~20、好ましくは炭素数1~12のアルキル基を示す)などが挙げられ、好ましくは $-\text{OA}$ (アルコキシ基)である。Aの例には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基などの非置換アルキル基；クロロメチル基、ブromoメチル基などの置換アルキル基が含まれる。それらの中でも、アルキル基、特に非置換アルキル基が好ましく、メチル基がより好

ましい。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。

本発明の化合物において、シロキサン骨格の末端を成す S_i に結合した水酸基または加水分解可能な基 (Y^1 および Y^2) は、基材との間および化合物間で反応することにより結合し得、かかる基を有する化合物は、(例えば後述するシリコンオイルや含フッ素オイルに比べて) 優れた摩擦耐久性を発現し得る。

[0029] 上記一般式 (1) 中、 a は 1 以上 10,000 以下、好ましくは 1 以上 1000 以下、 b は 0 以上 100 以下、好ましくは 0 以上 50 以下、例えば 1 以上 50 以下である。1 つの化合物のみに着目すれば、 a および b は整数であるが、本発明の光学部材用表面処理剤は上記一般式 (1) で表される複数の化合物の混合物を含んでいてよく、この場合、 a および b は、かかる混合物の平均組成を表す実数であり得る。また、添字 a 、 b 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、便宜上、式中では特定の順序で記載したが、これら繰り返し単位の結合順序はこれに限定されず、任意である。

かかるシロキサン骨格を有する化合物は、優れた表面滑り性 (または潤滑性、例えば指紋等の汚れの拭き取り性や、指に対する優れた触感) を発現し得る。

[0030] 上記一般式 (1) 中、 b がゼロであるときは、 Y^1 および Y^2 のいずれか一方 (Y^1) が R_f-X- で表される基であり、他方 (Y^2) が水酸基または加水分解可能な基であればよい。かかる化合物も、シロキサン骨格と、シロキサン骨格を成す S_i 原子に (2 価の有機基 X を介して) 結合したフルオロポリエーテル基 (R_f-) と、シロキサン骨格の末端を成す S_i 原子に直接結合した水酸基または加水分解可能な基 ($-Y^2$) とを有する。

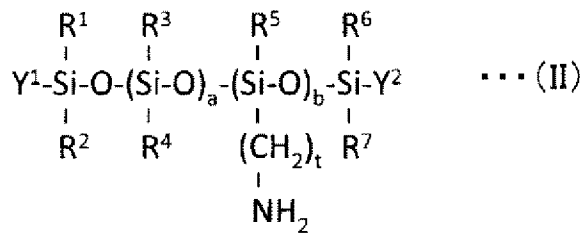
[0031] 以上、一般式 (1) で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物について説明した。かかる化合物は、例えば 1000~20000 の平均分子量を有することが好ましい。これにより、溶媒に対する高い溶解性が得られ、また、合成が容易であるという利点もある。なお、本発明において

「平均分子量」は数平均分子量を言う。

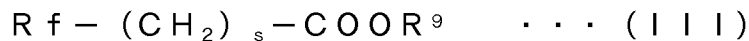
[0032] かかるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物は、任意の適切な方法によって製造可能である。

[0033] 例えば、上記一般式（I）で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物は、以下の一般式（II）：

[化3]



（式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 a 、 b 、 t 、 Y^1 、 Y^2 は上記の通りである（但し、 b がゼロである場合は Y^1 はHである）。）で表される化合物を、以下の一般式（III）：



（式中、 R^f および s は上記の通りであり、 R^g は水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。）で表される化合物とアミド結合形成反応に付すことにより得ることができる。

この例により得られるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物について、一般式（I）中、 X は以下の式：



（式中、 s および t は上記の通りであり、式の左端が R^f に結合し、式の右端が Si に結合するものとする）で表される基となる。

[0034] このアミド結合形成反応は、無溶媒で、または溶媒中で進行させてよい。かかる溶媒の例としては、パーフルオロ脂肪族炭化水素、含フッ素置換基を有する芳香族炭化水素（例えば1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）、ヒドロフルオロエーテルなどが挙げられ、これらを単独で、または2種以上を組み合わせ用い得る。アミド結合形成反応は、例えば20～130℃で、簡便には常圧下で実施され得る。アミド結合形成反応を実施する場

合には、シリコン化合物にパーフルオロポリエーテル化合物を滴下することが、副生成物の発生を抑える観点から好ましい。

[0035] 以上、一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物について、1つの製造例を挙げて説明したが、本発明に利用可能なフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物はこの例によって製造されたものに限定されるものではない。

[0036] 本発明の化合物は、下記するように表面処理剤において有用であるが、これに限定されず、例えば潤滑剤、相溶化剤としても用いることができる。

[0037] ・光学部材用表面処理剤

本発明の光学部材用表面処理剤（または表面処理組成物、以下、単に表面処理剤とも言う）は、上述したフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物を含むものであればよい。

[0038] 表面処理剤は、フルオロポリエーテル基含有シリコン化合物を主成分または有効成分として含んでいけばよい。ここで、「主成分」とは、表面処理剤中の含量が50%を超える成分を言い、「有効成分」とは、表面処理すべき基材上に残留して表面処理層を形成し、何らかの機能（撥水性、撥油性、防汚性、表面滑り性、摩擦耐久性など）を発現させ得る成分を意味する。

[0039] 本発明の表面処理剤は、上述のフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物を含んでおり、撥水性、撥油性、防汚性を有し、かつ、高い表面滑り性を有し、摩擦耐久性を有する表面処理層を形成することができるので、光学部材に対して、防汚性コーティング剤として好適に利用される。

[0040] 更に、本発明の表面処理剤は、シリコンオイルとして理解され得る（例えば非フッ素系）シリコン化合物（以下、本発明のフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物と区別する趣旨で、「シリコンオイル」と言う）を含んでいてもよい。シリコンオイルは、表面処理層の表面滑り性を一層向上させるのに寄与する。

[0041] 本発明の表面処理剤中、上記一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物100質量部に対して、シリコンオイルは、例

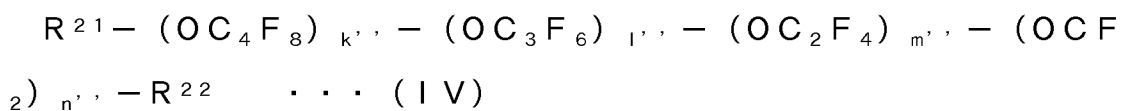
例えば0～80質量部、好ましくは0～40質量部で含まれ得る。

[0042] かかるシリコンオイルとしては、例えばシロキサン結合が2000以下の直鎖状または環状のシリコンオイルを用い得る。直鎖状のシリコンオイルは、いわゆるストレートシリコンオイルおよび変性シリコンオイルであってよい。ストレートシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイルが挙げられる。変性シリコンオイルとしては、ストレートシリコンオイルを、アルキル、アラルキル、ポリエーテル、高級脂肪酸エステル、フルオロアルキル、アミノ、エポキシ、カルボキシル、アルコールなどにより変性したものが挙げられる。環状のシリコンオイルは、例えば環状ジメチルシロキサンオイルなどが挙げられる。

[0043] また、本発明の表面処理剤は、含フッ素オイルとして理解され得る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を含んでいてもよい（以下、本発明のフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物と区別する趣旨で、「含フッ素オイル」と言う）。含フッ素オイルは、表面処理層の表面滑り性を一層向上させるのに寄与する。

[0044] 本発明の表面処理剤中、上記一般式（I）で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物100質量部に対して、含フッ素オイルは、例えば0～80質量部、好ましくは0～40質量部で含まれ得る。

[0045] かかる含フッ素オイルとしては、以下の一般式（IV）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、 R^{21} は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し、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てもよい炭素数1～3のアルキル基である。好ましくは、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アルキル基は、末端炭素原子が CF_2H であり他のすべての炭素原子が

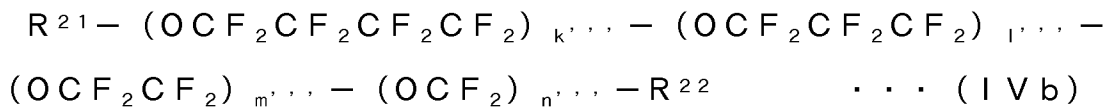
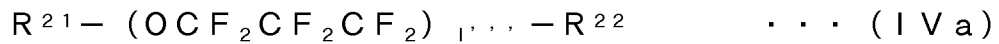
フッ素により全置換されているフルオロアルキル基、またはパーフルオロアルキル基であり、より好ましくはパーフルオロアルキル基である。

R^{22} は、水素原子、フッ素原子、または1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し、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てもよい炭素数1～3のアルキル基である。好ましくは、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アルキル基は、末端炭素原子が CF_2H- であり他のすべての炭素原子がフッ素により全置換されているフルオロアルキル基、またはパーフルオロアルキル基であり、より好ましくはパーフルオロアルキル基である。

k'' 、 l'' 、 m'' および n'' 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、例えば1以上300以下の整数であって、 k'' 、 l'' 、 m'' および n'' の和は少なくとも1、好ましくは1～100である。添字 k'' 、 l'' 、 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く、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。

[0046] 上記一般式(IV)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 (IV a) および (IV b) のいずれかで示される化合物 (1種または2種以上の混合物であってよい) が挙げられる。



これら式中、 R^{21} および R^{22} は上記の通りであり；式 (IV a) 中、 l' は1以上100以下の整数であり；式 (IV b) 中、 k' および l' はそれぞれ独立して1以上30以下の整数であり、 m' および n' はそれぞれ独立して1以上300以下の整数である。添字 k' 、 l' 、 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る。))

[0047] 一般式 (IV a) で示される化合物および一般式 (IV b) 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 (IV a) で示される化合物よりも、一般式 (IV b) 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 (IV a) で表される化合物と、一般式 (IV b) で表される化合物とを、質量比1 : 1 ~ 1 : 30で使用することが好ましい。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剤を得ることができる。

[0048] また、別の観点から、含フッ素オイルは、一般式 $R_f - F$ (式中、 R_f は上記の通りで、好ましくはパーフルオロポリエーテル基である) で表される化合物であってよい。 $R_f - F$ で表される化合物は、上記一般式 (I) で表される各化合物と高い親和性が得られる点で好ましい。

[0049] 含フッ素オイルは、好ましくは1000~30000、より好ましくは3000~30000の平均分子量を有する。これにより、高い表面滑り性を得ることができる。

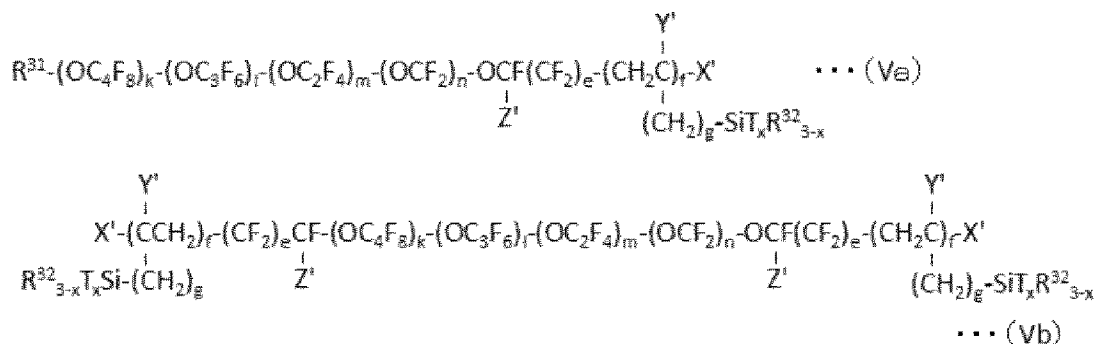
[0050] また、本発明の表面処理剤は、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物を含んでいてもよい。パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物は

、表面処理層の撥水性、撥油性、防汚性、表面滑り性、摩擦耐久性に寄与し、とりわけ摩擦耐久性向上に寄与し得る。

[0051] 本発明の表面処理剤中、上記一般式(1)で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物100質量部に対して、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物は、例えば0~80質量部、好ましくは0~40質量部で含まれ得る。

[0052] かかるパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物としては、以下の一般式(Va)および(Vb)のいずれかで示される化合物(1種または2種以上の混合物であってよい)が挙げられる。

[化4]



これら式中、R³¹は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1~16のアルキル基を表し、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てもよい炭素数1~3のアルキル基である。好ましくは、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アルキル基は、末端炭素原子がCF₂Hであり他のすべての炭素原子がフッ素により全置換されているフルオロアルキル基、またはパーフルオロアルキル基であり、より好ましくはパーフルオロアルキル基である。

k、l、mおよびn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200以下の整数、例えば1以上200以下の整数であって、k、l、mおよびnの和は少なくとも1、好ましくは1~100である。添字k、l、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。

eは0または1である。

fは1以上10以下の整数である。

gは0以上2以下の整数である。

X'は水素原子またはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子は、好ましくはヨウ素原子、塩素原子、フッ素原子である。

Y'は水素原子または低級アルキル基を表す。低級アルキル基は、好ましくは炭素数1~20のアルキル基である。

Z'はフッ素原子または低級フルオロアルキル基を表す。低級フルオロアルキル基は、例えば炭素数1~3のフルオロアルキル基、好ましくは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基、より好ましくはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、更に好ましくはトリフルオロメチル基である。

TおよびR³²はSiに結合した基である。

Tは水酸基または加水分解可能な基を表す。加水分解可能な基の例としては、 $-OA$ 、 $-OCA$ 、 $-O-N=C(A)_2$ 、 $-N(A)_2$ 、 $-NHA$ 、ハロゲン（これら式中、Aは、置換または非置換の炭素数1~3のアルキル基を示す）などが挙げられる。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。

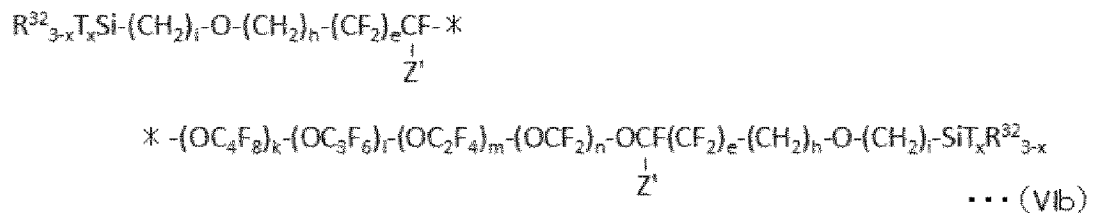
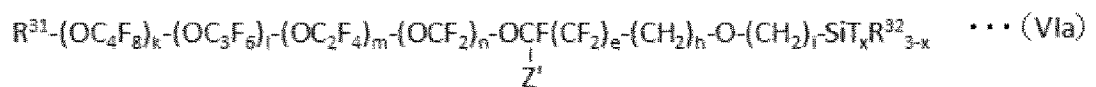
R³²は水素原子または炭素数1～22のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1～22のアルキル基、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基である。

xは1、2または3である。

なお、式中、X'、Y'、Z'、T、R³²、e、f、g、xは複数存在するが、互いに同じであっても、異なってもよい。

[0053] また、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の別の例として、以下の一般式(VIa)および(VIb)のいずれかで示される化合物(1種または2種以上の混合物であってよい)が挙げられる。

[化5]



これら式中、R³¹は、1個またはそれ以上のフッ素原子により置換されていてもよい炭素数1～16のアルキル基を表し、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てもよい炭素数1～3のアルキル基である。好ましくは、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アルキル基は、末端炭素原子がCF₂Hであり他のすべての炭素原子がフッ素により全置換されているフルオロアルキル基、またはパーフルオロアルキル基であり、より好ましくはパーフルオロアルキル基である。

k、l、mおよびn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200以下の整数、例えば1以上200以下の整数であって、k、l、mおよびnの和は少なくとも1、好ましくは1～100である。添字k、l、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。

eは0または1である。

hは1または2である。

iは2以上20以下の整数である。

Z'はフッ素原子または低級フルオロアルキル基を表す。低級フルオロアルキル基は、例えば炭素数1~3のフルオロアルキル基、好ましくは炭素数1~3のパーフルオロアルキル基、より好ましくはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、更に好ましくはトリフルオロメチル基である。

TおよびR³²はS_iに結合した基である。

Tは水酸基または加水分解可能な基を表す。加水分解可能な基の例としては、 $-OA$ 、 $-OCA$ 、 $-O-N=C(A)_2$ 、 $-N(A)_2$ 、 $-NHA$ 、ハロゲン（これら式中、Aは、置換または非置換の炭素数1~3のアルキル基を示す）などが挙げられる。水酸基は、特に限定されないが、加水分解可能な基が加水分解して生じたものであってよい。

R³²は水素原子または炭素数1~22のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~22のアルキル基、より好ましくは炭素数1~3のアルキル基である。

xは1、0または3である。

なお、式中、 Z' 、 T 、 $R^{3,2}$ 、 e 、 h 、 i 、 x は複数存在するが、互いに同じであっても、異なってもよい。

[0054] 上記一般式 (V a)、(V b)、(V I a)、(V I b) 中、 $-(OC_4F_8)_k - (OC_3F_6)_l - (OC_2F_4)_m - (OCF_2)_n -$
 $-(OCF_2CF_2CF_2)_{l'}$ -

(式中、 l' は1以上200以下の整数、好ましくは1以上100以下の整数である。)

または

$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{k'} - (OCF_2CF_2CF_2)_{l'} - (OCF_2CF_2)_{m'}$ - $(OCF_2)_{n'}$ -

(式中、 k' および l' は1以上30以下の整数であり、 m' および n' は1以上300以下の整数であり、添字 k' 、 l' 、 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る。)

であってよい。

また、代表的には、 Z' はフッ素原子であり、 e は1である。

[0055] パーフフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の分子量は、特に限定されないが、例えば1000~12000の平均分子量を有してよい。かかる範囲の中でも、2000~10000の平均分子量を有することが、撥水性、撥油性、表面滑り性（例えば指紋拭き取り性）および摩擦耐久性の観点から好ましい。

[0056] 本発明の表面処理剤は、基材に対して非反応性である化合物（例えばシリコーンオイルおよび／または含フッ素オイル）と、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物の双方を含んでもよい。この場合、本発明の表面処理剤中、上記一般式 (I) で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコーン化合物100質量部に対して、基材に対して非反応性である化合物は、例えば0~80質量部、好ましくは0~40質量部で含まれ得、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物は、例えば0~80質量部、好ましくは

0～40質量部で含まれ得る。

[0057] ・光学部材

次に、かかる表面処理剤を使用して得られる光学部材について説明する。本発明の光学部材は、基材と、該基材の表面において上述の表面処理剤より形成された層（表面処理層）とを含む。この光学部材は、例えば以下のようにして製造できる。

[0058] まず、基材を準備する。本発明に使用可能な基材について、基材の表面を構成する材料は、光学部材用材料、例えばガラスまたは透明プラスチックなどであってよい。また、基材の表面（最外層）に何らかの層（または膜）、例えばハードコート層や反射防止層などが形成されていてよい。反射防止層には、単層反射防止層および多層反射防止層のいずれを使用してもよい。反射防止層に使用可能な無機物の例としては、 SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_5 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SnO_2 、 MgF_2 、 WO_3 などが挙げられる。これらの無機物は、単独で、またはこれらの2種以上を組み合わせ（例えば混合物として）使用してよい。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。光学部材が、タッチパネル用の光学ガラス部品である場合、透明電極、例えば酸化インジウムスズ（ITO）や酸化インジウム亜鉛などを用いた薄膜を、基材（ガラス）の表面の一部に有していてもよい。また、基材は、その具体的仕様等に応じて、絶縁層、粘着層、保護層、装飾枠層（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。

[0059] 基材の形状は特に限定されない。また、表面処理層を形成すべき基材の表面領域は、基材表面の少なくとも一部であればよく、製造すべき光学部材の用途および具体的仕様等に応じて適宜決定され得る。

[0060] かかる基材としては、少なくともその表面部分が、水酸基を元々有する材料から成るものであってよい。かかる材料としては、ガラスが挙げられ、ま

た、表面に自然酸化膜または熱酸化膜が形成されるものが挙げられる。あるいは、樹脂等のように、水酸基を有していても十分でない場合や、水酸基を元々有していない場合には、基材に何らかの前処理を施すことにより、基材の表面に水酸基を導入したり、増加させたりすることができる。かかる前処理の例としては、プラズマ処理（例えばコロナ放電）や、イオンビーム照射が挙げられる。プラズマ処理は、基材表面に水酸基を導入または増加させ得ると共に、基材表面を清浄化する（異物等を除去する）ためにも好適に利用され得る。また、かかる前処理の別の例としては、炭素炭素不飽和結合基を有する界面吸着剤をLB法（ラングミュアープロジェクト法）や化学吸着法等によって、基材表面に予め単分子膜の形態で形成し、その後、酸素や窒素等を含む雰囲気下にて不飽和結合を開裂する方法が挙げられる。

[0061] またあるいは、かかる基材としては、少なくともその表面部分が、別の反応性基、例えばSi-H基を1つ以上有するシリコン化合物や、アルコキシシランを含む材料から成るものであってもよい。

[0062] 次に、かかる基材の表面に、上記の表面処理剤の膜を形成し、この膜を必要に応じて後処理し、これにより、表面処理剤から表面処理層を形成する。

[0063] 表面処理剤の膜形成は、上記の表面処理剤を基材の表面に対して、該表面を被覆するように適用することによって実施できる。被覆方法は、特に限定されない。例えば、湿潤被覆法および乾燥被覆法を使用できる。

[0064] 湿潤被覆法の例としては、浸漬コーティング、スピコーティング、フローコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティングおよび類似の方法が挙げられる。

[0065] 乾燥被覆法の例としては、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。真空蒸着法の具体例としては、抵抗加熱、電子ビーム、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。

[0066] 更に、常圧プラズマ法による被覆も可能である。

- [0067] 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：炭素数5～12のパーフルオロ脂肪族炭化水素（例えば、パーフルオロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサンおよびパーフルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン）；ポリフルオロ芳香族炭化水素（例えば、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）；ポリフルオロ脂肪族炭化水素；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（ $C_3F_7OCH_3$ ）、パーフルオロブチルメチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）、パーフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$ ）、パーフルオロヘキシルメチルエーテル（ $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ ）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））など。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。なかでも、ヒドロフルオロエーテルが好ましく、パーフルオロブチルメチルエーテル（ $C_4F_9OCH_3$ ）および／またはパーフルオロブチルエチルエーテル（ $C_4F_9OC_2H_5$ ）が特に好ましい。
- [0068] 膜形成は、膜中で表面処理剤が、加水分解および脱水縮合のための触媒と共に存在するように実施することが好ましい。簡便には、湿潤被覆法による場合、表面処理剤を溶媒で希釈した後、基材表面に適用する直前に、表面処理剤の希釈液に触媒を添加してよい。乾燥被覆法による場合には、触媒添加した表面処理剤をそのまま真空蒸着処理するか、あるいは鉄や銅などの金属多孔体に、触媒添加した表面処理剤を含浸させたペレット状物質を用いて真空蒸着処理をしてもよい。
- [0069] 触媒には、任意の適切な酸または塩基を使用できる。酸触媒としては、例えば、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸などを使用できる。また、塩基触媒としては、例えばアンモニア、有機アミン類などを使用できる。
- [0070] 次に、必要に応じて、膜を後処理する。この後処理は、特に限定されないが、例えば、水分供給および乾燥加熱を逐次的に実施するものであってよく

、より詳細には、以下のようにして実施してよい。なお、上記一般式(1)で表される化合物の Y^1 および Y^2 が全て水酸基である場合には、水分供給は必ずしも要しない。

- [0071] 上記のようにして基材表面に表面処理剤を膜形成した後、この膜(以下、前駆体膜とも言う)に水分を供給する。水分の供給方法は、特に限定されず、例えば、前駆体膜(および基材)と周囲雰囲気との温度差による結露や、水蒸気(スチーム)の吹付けなどの方法を使用してよい。
- [0072] 前駆体膜に水分が供給されると、表面処理剤中のフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物(および存在する場合には、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物)のSiに結合した加水分解可能な基に水が作用し、当該化合物を速やかに加水分解させることができると考えられる。
- [0073] 水分の供給は、例えば0~500℃、好ましくは100℃以上で、300℃以下の雰囲気下にて実施し得る。このような温度範囲において水分を供給することにより、加水分解を進行させることが可能である。このときの圧力は特に限定されないが、簡便には常圧とし得る。
- [0074] 次に、該前駆体膜を該基材の表面で、60℃を超える乾燥雰囲気下にて加熱する。乾燥加熱方法は、特に限定されず、前駆体膜を基材と共に、60℃を超え、好ましくは100℃を超える温度であって、例えば500℃以下、好ましくは300℃以下の温度で、かつ不飽和水蒸気圧の雰囲気下に配置すればよい。このときの圧力は特に限定されないが、簡便には常圧とし得る。
- [0075] このような雰囲気下では、フルオロポリエーテル基含有シリコン化合物(および存在する場合には、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物)間では、加水分解後のSiに結合した基(または水酸基)同士が速やかに脱水縮合する。また、かかる化合物と基材との間では、当該化合物の加水分解後のSiに結合した基(または水酸基)と、基材表面に存在する反応性基との間で速やかに反応し、基材表面に存在する反応性基が水酸基である場合には脱水縮合する。(なお、このように結合した化合物間に、存在する場合には、シリコンオイルおよび/または含フッ素オイルが混在することとな

る。)この結果、フルオロポリエーテル基含有シリコン化合物(および存在する場合には、パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物)間で結合が形成され、また、当該化合物と基材との間で結合が形成される(および存在する場合には、シリコンオイルおよび/または含フッ素オイルがフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物(およびパーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物)に対する親和性により保持または捕捉される)。

[0076] 上記の水分供給および乾燥加熱は、過熱水蒸気を用いることにより連続的に実施してもよい。

[0077] 過熱水蒸気は、飽和水蒸気を沸点より高い温度に加熱して得られるガスであって、常圧下では、100℃を超え、一般的には500℃以下、例えば300℃以下の温度で、かつ、沸点を超える温度への加熱により不飽和水蒸気圧となったガスである。前駆体膜を形成した基材を過熱水蒸気に曝すと、まず、過熱水蒸気と、比較的低温の前駆体膜との間の温度差により、前駆体膜表面にて結露が生じ、これによって前駆体膜に水分が供給される。やがて、過熱水蒸気と前駆体膜との間の温度差が小さくなるにつれて、前駆体膜表面の水分は過熱水蒸気による乾燥雰囲気中で気化し、前駆体膜表面の水分量が次第に低下する。前駆体膜表面の水分量が低下している間、即ち、前駆体膜が乾燥雰囲気下にある間、基材の表面の前駆体膜は過熱水蒸気と接触することによって、この過熱水蒸気の温度(常圧下では100℃を超える温度)に加熱されることとなる。従って、過熱水蒸気を用いれば、前駆体膜を形成した基材を過熱水蒸気に曝すだけで、水分供給と乾燥加熱とを連続的に実施することができる。

[0078] 以上のようにして後処理が実施され得る。かかる後処理は、摩擦耐久性を一層向上させるために実施され得るが、本発明の光学部材を製造するのに必須でないことに留意されたい。例えば、表面処理剤を基材表面に適用した後、そのまま静置しておくだけでもよい。

[0079] 上記のようにして、基材の表面に、表面処理剤の膜に由来する表面処理層が形成され、本発明の光学部材が製造される。これにより得られる表面処理

層は、撥水性、撥油性、防汚性（例えば指紋等の汚れの付着を防止する）、表面滑り性（または潤滑性、例えば指紋等の汚れの拭き取り性や、指に対する優れた触感）、摩擦耐久性などを有し得、機能性薄膜として好適に利用され得る。

[0080] 光学部材の例には、次のものが挙げられる：眼鏡などのレンズ；PDP、LCD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。

[0081] 表面処理層の厚さは、特に限定されない。光学部材における表面処理層の厚さは、1～30nm、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。

[0082] 以上、本発明の光学部材用表面処理剤を使用して得られる光学部材について詳述した。なお、本発明の光学部材用表面処理剤の使用法ないし光学部材の製造方法などは、上記で例示したものに限定されない。

実施例

[0083] 本発明の光学部材用表面処理剤およびそれを使用して得られる光学部材について、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。

[0084] （実施例）

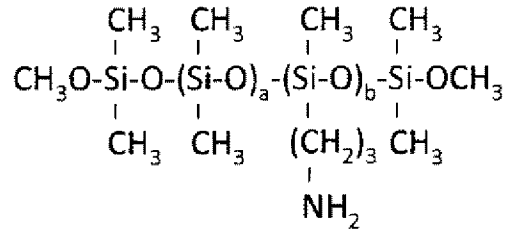
実施例1～3として、それぞれ下記の合成例1～3にてフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物を合成し、更に、これらより得られた各化合物を用いて光学部材用表面処理剤を調製し、表面処理層を形成した。

[0085] ・合成例1

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ろうとおよび窒素ガス導入管を取り付けた200mLの4つ口フラスコに、平均組成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{10}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ で表されるパーフルオロポリエーテル変性アルキルエステル10gと、*m*-キシレンヘキサフルライド（溶媒）30gとを仕込んだ。80℃に

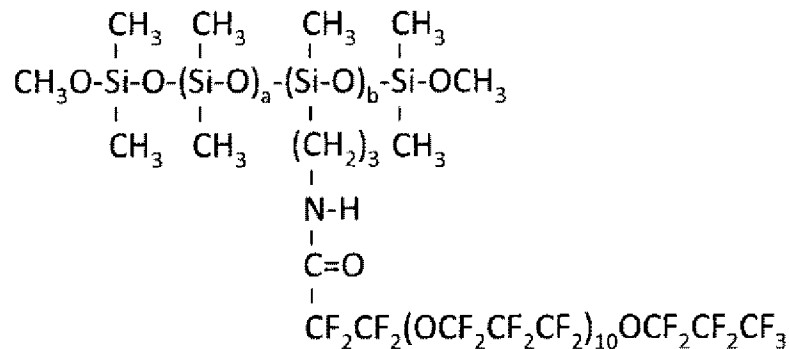
昇温した後、これに以下の平均組成

[化6]



(式中、aは7であり、bは2である。)で表されるアミノ基含有ポリシロキサン5.9gを攪拌下に窒素ガスを導入しながら1時間で滴下した。滴下終了後、更に80℃で2時間攪拌し、続いて減圧下で溶媒などを留去して、以下の式で表される化合物1を得た。

[化7]

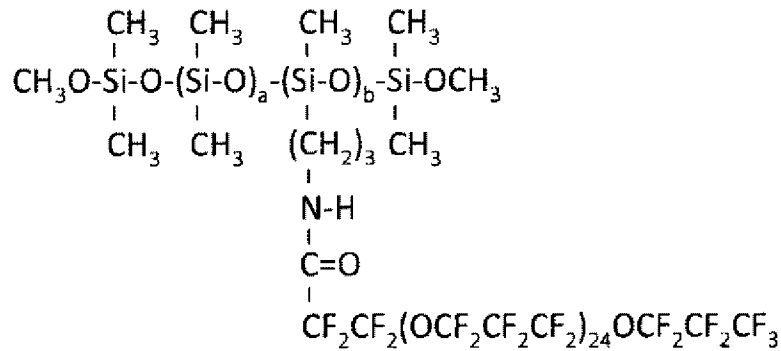


(式中、aは7であり、bは2である。)

[0086] ・合成例2

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ろうとおよび窒素ガス導入管を取り付けた200mLの4つ口フラスコに、平均組成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{24}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ で表されるパーフルオロポリエーテル変性アルキルエステル20.5gと、m-キシレンヘキサフロライド(溶媒)60gとを仕込んだ。80℃に昇温した後、これに合成例1で使用したのと同じアミノ基含有ポリシロキサン3.9gを攪拌下に窒素ガスを導入しながら1時間で滴下した。滴下終了後、更に80℃で3時間攪拌し、続いて減圧下で溶媒などを留去して、以下の式で表される化合物2を得た。

[化8]

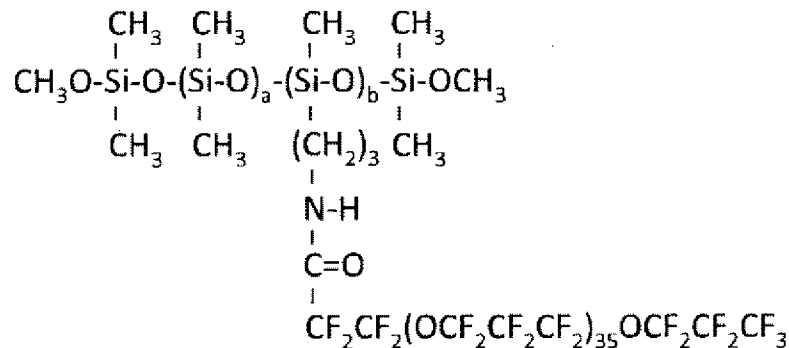


(式中、aは7であり、bは2である。)

[0087] ・合成例3

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ろうとおよび窒素ガス導入管を取り付けた200 mLの4つ口フラスコに、平均組成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{35}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ で表されるパーフルオロポリエーテル変性アルキルエステル31 gと、*m*-キシレンヘキサフロライド(溶媒)60 gとを仕込んだ。80°Cに昇温した後、これに合成例1で使用したのと同じアミノ基含有ポリシロキサン7.6 gを攪拌下に窒素ガスを導入しながら1時間で滴下した。滴下終了後、更に80°Cで5時間攪拌し、続いて減圧下で溶媒などを留去して、以下の式で表される化合物3を得た。

[化9]



(式中、aは7であり、bは2である。)

[0088] ・表面処理剤の調製

上記合成例1~3で得た化合物1~3(パーフルオロポリエーテル基含有

シリコン化合物)を、濃度20wt%になるように、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンにそれぞれ溶解させて、表面処理剤1~3を調製した。

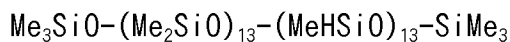
[0089] ・表面処理層の形成

上記で調製した各表面処理剤を「ゴリラ」ガラス(コーニング社製)上に真空蒸着した。真空蒸着の処理条件は、圧力 3.0×10^{-3} Paとし、「ゴリラ」ガラス(コーニング社製)1枚あたり、各表面処理剤1mgを蒸着させた。その後、蒸着膜付き「ゴリラ」ガラス(コーニング社製)を、温度20°Cおよび湿度65%の雰囲気下で24時間静置した。これにより、蒸着膜が硬化して、表面処理層が形成された。

[0090] (比較例)

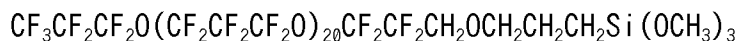
化合物1~3に代えて、比較例1~2では以下の対照化合物1~2を使用し、比較例3では以下の組成物1を使用したこと以外は、上記実施例と同様にして、表面処理剤を調製し、表面処理層を形成した。

・対照化合物1



(記号Meはメチル基を表す。)

・対照化合物2



・組成物1

対照化合物1と対照化合物2を1:1の質量比で混合した組成物。

[0091] (評価)

上記実施例および比較例により得られた「ゴリラ」ガラス(コーニング社製)上の表面処理層の表面をエタノールを含浸させたウエスで拭き取った後、表面処理層について、撥水撥油性、動摩擦係数(表面滑り性)、油性インク拭き取り性、指での使用感を下記の通り評価/測定した。これらの結果を表1に示す。

[0092] [撥水撥油性]

接触角計（協和界面科学株式会社製、「DropMaster」）を用いて、上記にて作製した「ゴリラ」ガラス（コーニング社製）上の表面処理層の水（1 μ L）に対する接触角およびノルマルヘキサデカン（1 μ L）に対する接触角を測定した。

[0093] [動摩擦係数（表面滑り性）]

表面性測定機（「トライボギア TYPE：14FW」、新東科学株式会社製）を用いて、摩擦子として鋼球を用いて、ASTM D1894に準拠し、動摩擦係数（-）を測定した。

[0094] [油性インク拭き取り性]

油性マーキングペン（ゼブラ株式会社製、「ハイマッキー」（登録商標））を用いて油性インクを表面処理層の表面に塗り、これをパルプ製ウエス（日本製紙クレシア株式会社製、「キムワイプ」（登録商標））で拭き取る操作（手でウエスを処理表面に押し当てて一方向に滑らせる操作）を行って、油性インクの拭き取り性（拭き取り易さ）を下記指標に従って目視により評価した。

A：1回の拭き取り操作で簡単に完全にインクを拭き取れる

B：1回の拭き取り操作では少しインクが残る

C：1回の拭き取り操作では半分ほどインクが残る

D：1回の拭き取り操作ではインクを全く拭きとれない

[0095] [指での使用感]

官能評価の専門パネラー20名が、処理表面を指で触り、その使用感を次の基準で評価し、その平均を求めた。

4：非常に良い

3：良い

2：普通

1：悪い

[0096]

[表1]

	撥水性	撥油性	動摩擦 係数	油性インク 拭き取り性	指での 使用感
	対水接触角 (°)	対n-ヘキサン接触角 (°)			
実施例 1	105	53	0.05	B	3.3
実施例 2	108	61	0.04	A	3.3
実施例 3	112	64	0.03	A	3.4
比較例 1	110	40	0.02	D	3.5
比較例 2	115	67	0.07	A	1.9
比較例 3	112	50	0.05	C	3.2

[0097] 表 1 から理解されるように、本発明のフルオロポリエーテル基含有シリコーン化合物を用いた実施例 1～3 では、対照化合物 1（ポリオルガノシリコーン化合物）を用いた比較例 1 に準じる程度に小さい動摩擦係数（高い表面滑り性）および優れた指での使用感が得られると共に、対照化合物 2（パーフルオロポリエーテル基含有シラン化合物）を用いた比較例 2 に準じる程度に高い撥油性（大きい接触角）および優れた油性インク拭き取り性が得られた。本発明のフルオロポリエーテル基含有シリコーン化合物を用いた実施例 1～3 では、対照化合物 1 および 2 を単に混合した組成物 1 を使用した比較例 3 よりも、撥油性が高く（接触角が大きく）、動摩擦係数が小さく（表面滑り性が高く）、油性インク拭き取り性および指での使用感に優れていた。また、本発明のフルオロポリエーテル基含有シリコーン化合物を用いた実施例 1～3 では、十分に高い撥水性が得られた。

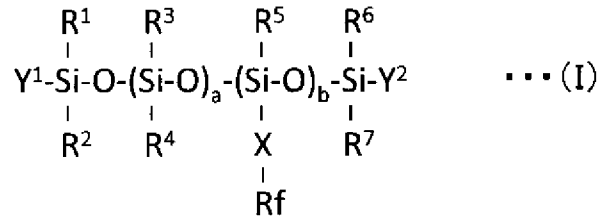
産業上の利用可能性

[0098] 本発明は、光学部材（より詳細には、その基材）の表面に表面処理層を形成するために利用される。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (I) :

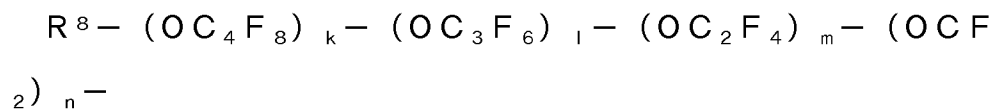
[化1]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立してアルキル基またはアリール基であり、 R_f はフルオロポリエーテル基であり、 X は2価の有機基であり、 a は1以上10、000以下、 b は0以上100以下であり、 b が0でないときは、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、かつ、 Y^1 および Y^2 は水酸基または加水分解可能な基であり、 b が0であるときは、 Y^1 は R_f-X で表される基であり、 Y^2 は水酸基または加水分解可能な基である。)

で表されるフルオロポリエーテル基含有シリコン化合物を含む、光学部材用表面処理剤。

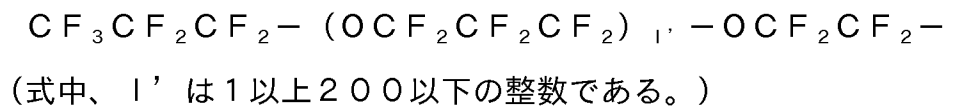
[請求項2] 前記一般式 (I) において、 R_f は以下の式：



(式中、 R^8 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のアルキル基であり、 k 、 l 、 m および n は、それぞれ独立して0以上200以下の整数であって、 k 、 l 、 m および n の和は少なくとも1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。)

で表されるパーフルオロポリエーテル基である、請求項1に記載の表面処理剤。

[請求項3] 前記一般式 (I) において、 R_f は以下の式：



で表されるパーフルオロポリエーテル基である、請求項 2 に記載の表面処理剤。

[請求項4] 前記一般式 (1) において、X は以下の式：



(式中、 s は 0 以上 10 以下の整数であり、 t は 2 以上 10 以下の整数である。)

で表される基である、請求項 1～3 のいずれかに記載の表面処理剤。

[請求項5] 基材と、該基材の表面に、請求項 1～4 のいずれかに記載の光学部材用表面処理剤より形成された層とを含む光学部材。

[請求項6] 前記基材が、ガラスまたは透明プラスチックである、請求項 5 に記載の光学部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K3/18(2006.01)i, C08G77/46(2006.01)i, C08G81/00(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, C09D183/12(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C09K3/18, C08G77/00-77/62, 81/00-85/00, C09D1/00-7/14, 101/00-201/10</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2013</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2013</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2013</td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP 2011-201941 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; examples (Family: none)	1-6												
A	JP 2003-113244 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 April 2003 (18.04.2003), claims; examples (Family: none)	1-6												
A	JP 2010-138112 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims; examples & US 2010/0147191 A1 & EP 2196488 A1	1-6												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:		"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:														
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"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													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family													
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 25 July, 2013 (25.07.13)		Date of mailing of the international search report 06 August, 2013 (06.08.13)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062263

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 2007-197425 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims; examples & US 2007/0149746 A1 & EP 1801144 A2 & KR 10-2007-0068276 A	1-6
A	JP 8-109580 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 April 1996 (30.04.1996), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2007-177079 A (Dow Corning Toray Co., Ltd. et al.), 12 July 2007 (12.07.2007), claims; paragraph [0023]; examples & WO 2007/077981 A1	1-6
A	JP 2008-534696 A (Daikin Industries, Ltd. et al.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; examples & US 2009/0208728 A1 & WO 2006/107083 A2 & KR 10-2007-0118285 A & CN 101151269 A	1-6
P,A	JP 2012-211257 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), comparative examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K3/18(2006.01)i, C08G77/46(2006.01)i, C08G81/00(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D183/08(2006.01)i, C09D183/12(2006.01)i		
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)) Int.Cl. C09K3/18, C08G77/00-77/62, 81/00-85/00, C09D1/00-7/14, 101/00-201/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-201941 A (信越化学工業株式会社) 2011. 10. 13, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-113244 A (信越化学工業株式会社) 2003. 04. 18, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-138112 A (信越化学工業株式会社) 2010. 06. 24, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2010/0147191 A1 & EP 2196488 A1	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25. 07. 2013	国際調査報告の発送日 06. 08. 2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 坂井 哲也 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3553

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-197425 A (信越化学工業株式会社) 2007. 08. 09, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2007/0149746 A1 & EP 1801144 A2 & KR 10-2007-0068276 A	1-6
A	JP 8-109580 A (信越化学工業株式会社) 1996. 04. 30, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-177079 A (東レ・ダウコーニング株式会社 外1名) 2007. 07. 12, 特許請求の範囲, 段落[0023], 実施例 & WO 2007/077981 A1	1-6
A	JP 2008-534696 A (ダイキン工業株式会社 外1名) 2008. 08. 28, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2009/0208728 A1 & WO 2006/107083 A2 & KR 10-2007-0118285 A & CN 101151269 A	1-6
P, A	JP 2012-211257 A (信越化学工業株式会社) 2012. 11. 01, 比較例 (ファミリーなし)	1-6