



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118510847 A

(43) 申请公布日 2024.08.16

(21) 申请号 202280087636.7

(22) 申请日 2022.12.23

(30) 优先权数据

2022-000442 2022.01.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047649 2022.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/132276 JA 2023.07.13

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 盐田英史

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C08L 71/00 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

G23C 14/12 (2006.01)

G23C 14/24 (2006.01)

权利要求书2页 说明书45页

(54) 发明名称

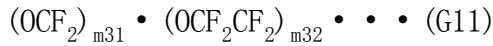
组合物、组合物的制造方法、涂布液、物品及
物品的制造方法

(57) 摘要

本发明提供能够形成润滑性优异的表面层的组合物、组合物的制造方法、涂布液、物品及物品的制造方法。本发明的组合物是包含2种以上的具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物的组合物,前述含氟醚化合物中,至少2种具有包含下式(G11)所示的结构氟聚醚链,将 $m_{31}/m_{32}=M$ 最大的含氟醚化合物设为化合物A、将前述M最小的含氟醚化合物设为化合物B时,前述化合物A的 $M(=M_A)$ 与前述化合物B的 $M(=M_B)$ 之比(M_A/M_B)为1.35以上。 $(OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}} \cdot \dots$ (G11)式(G11)中, m_{31} 是指 (OCF_2) 的个数,为2以上的整数, m_{32} 是指 (OCF_2CF_2) 的个数,为2以上的整数。

1. 一种组合物,其包含2种以上的具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物,所述含氟醚化合物中的至少2种具有包含下式(G11)所示结构的氟聚醚链,将 $m_{31}/m_{32}=M$ 最大的含氟醚化合物设为化合物A、将所述M最小的含氟醚化合物设为化合物B时,

所述化合物A的 $M(=M_A)$ 与所述化合物B的 $M(=M_B)$ 之比(M_A/M_B)为1.35以上,



式(G11)中,

m_{31} 是指 (OCF_2) 的个数,为2以上的整数,

m_{32} 是指 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的个数,为2以上的整数。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述 M_A 为1.00以上。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,所述 M_B 小于1.00。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,所述 M_A/M_B 为1.50以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,所述 M_A/M_B 为2.00以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的组合物,其中,所述 M_A/M_B 为4.00以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的组合物,其中,所述化合物A及所述化合物B的含量相对于所述组合物的总质量分别为0.1质量%以上。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的组合物,其中,所述化合物A的含量相对于所述化合物B的含量的质量比为0.01~100。

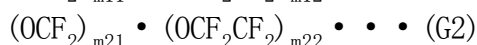
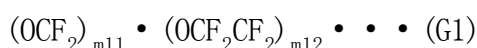
9. 一种组合物的制造方法,所述组合物包含2种以上的具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物,

所述含氟醚化合物中,第1化合物含有具有下式(G1)所示结构的氟聚醚链,

所述含氟醚化合物中,第2化合物含有具有下式(G2)所示结构的氟聚醚链,

下式(G1)中的 m_{11} 与下式(G2)中的 m_{21} 不同、和/或下式(G1)中的 m_{12} 与下式(G2)中的 m_{22} 不同,

将所述第1化合物与所述第2化合物混合,



式(G1)中, m_{11} 是指所述第1化合物中的 (OCF_2) 的平均个数,为2以上的正数; m_{12} 是指所述第1化合物中的 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的平均个数,为2以上的正数,

式(G2)中, m_{21} 是指所述第2化合物中的 (OCF_2) 的平均个数,为2以上的正数; m_{22} 是指所述第2化合物中的 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的平均个数,为2以上的正数。

10. 根据权利要求9所述的组合物的制造方法,其中,将构成所述第1化合物的化合物中 $m_{11}/m_{12}=M$ 最大的化合物与构成所述第2化合物的化合物中 $m_{21}/m_{22}=M$ 最大的化合物进行比较,将所述M的值较大的化合物设为化合物A时,

所述化合物A的 $M(=M_A)$ 为1.00以上。

11. 根据权利要求9或10所述的组合物的制造方法,其中,将构成所述第1化合物的化合物中 $m_{11}/m_{12}=M$ 最小的化合物与构成所述第2化合物的化合物中 $m_{21}/m_{22}=M$ 最小的化合物进行比较,将所述M的值较小的化合物设为化合物B时,

所述化合物B的 $M(=M_B)$ 小于1.00。

12. 根据权利要求11所述的组合物的制造方法,其中,所述第1化合物包含所述化合物A,所述第2化合物包含所述化合物B。
13. 根据权利要求12所述的组合物的制造方法,其中,所述 M_A/M_B 为1.35以上。
14. 根据权利要求12或13所述的组合物的制造方法,其中,所述 M_A/M_B 为1.50以上。
15. 根据权利要求12~14中任一项所述的组合物的制造方法,其中,所述 M_A/M_B 为2.00以上。
16. 根据权利要求12~15中任一项所述的组合物的制造方法,其中,所述 M_A/M_B 为4.00以上。
17. 根据权利要求12~16中任一项所述的组合物的制造方法,其中,所述第1化合物及所述第2化合物的含量相对于所述组合物的总质量分别为0.1质量%以上。
18. 根据权利要求12~17中任一项所述的组合物的制造方法,其中,所述第1化合物的含量相对于所述第2化合物的含量的质量比为0.01~100。
19. 一种涂布液,其特征在于,包含权利要求1~8中任一项所述的组合物和液体介质。
20. 一种物品,其特征在于,在基材上具有由权利要求1~8中任一项所述的组合物或权利要求19所述的涂布液形成的表面层。
21. 根据权利要求20所述的物品,其中,所述物品为触摸面板,在构成所述触摸面板的手指触摸面的构件的表面具有所述表面层。
22. 一种物品的制造方法,其特征在于,使用权利要求1~8中任一项所述的组合物或权利要求19所述的涂布液,通过干式涂布法或湿式涂布法在基材上形成表面层。

组合物、组合物的制造方法、涂布液、物品及物品的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物、组合物的制造方法、涂布液、物品及物品的制造方法。

背景技术

[0002] 已知为了对基材的表面赋予拒水拒油性、防污性等,通过使用具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物的表面处理,在基材的表面形成包含含氟醚化合物的缩合物的表面层(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特许第5761305号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 近年来,对使用含氟醚化合物形成的表面层的要求性能变高。例如,应用于构成表面层的手指触摸面的构件的情况下,要求润滑性(手指触摸时的光滑性)优异的表面层。

[0008] 本发明人等发现,对使用专利文献1中记载那样的含氟醚化合物形成的表面层进行评价时,表面层的润滑性尚有改良的余地。

[0009] 因此,本发明的课题在于,提供能够形成润滑性优异的表面层的组合物、组合物的制造方法、涂布液、物品及物品的制造方法。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等针对上述课题进行了深入研究,结果发现:通过使组合物中包含的含氟醚化合物的至少2种具有包含 $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ 所示结构的氟聚醚链、且 $m31/m32 = M$ 最大的化合物A与前述M最小的化合物B的M之比为1.35以上,能够形成润滑性优异的表面层,从而完成了本发明。

[0012] 另外,上述组合物例如可以通过将具有 $(OCF_2)_{m11} \cdot (OCF_2CF_2)_{m12}$ 所示结构的氟聚醚链的第1化合物与具有 $(OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22}$ 所示结构的氟聚醚链的第2化合物混合来进行制备。

[0013] 即,发明人等发现通过以下构成能够解决上述课题。

[0014] [1]一种组合物,其包含2种以上的具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物,

[0015] 前述含氟醚化合物中的至少2种具有包含下式(G11)所示结构的氟聚醚链,

[0016] 将 $m31/m32 = M$ 最大的含氟醚化合物设为化合物A、将前述M最小的含氟醚化合物设为化合物B时,

[0017] 前述化合物A的 $M(=M_A)$ 与前述化合物B的 $M(=M_B)$ 之比 (M_A/M_B) 为1.35以上。

[0018] $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32} \cdot \dots \cdot (G11)$

[0019] 式(G11)中,

- [0020] m31是指 (OCF_2) 的个数,为2以上的整数,
- [0021] m32是指 (OCF_2CF_2) 的个数,为2以上的整数。
- [0022] [2]根据[1]所述的组合物,其中,前述 M_A 为1.00以上。
- [0023] [3]根据[1]或[2]所述的组合物,其中,前述 M_B 小于1.00。
- [0024] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的组合物,其中,前述 M_A/M_B 为1.50以上。
- [0025] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的组合物,其中,前述 M_A/M_B 为2.00以上。
- [0026] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的组合物,其中,前述 M_A/M_B 为4.00以上。
- [0027] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的组合物,其中,前述化合物A及前述化合物B的含量相对于前述组合物的总质量分别为0.1质量%以上。
- [0028] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的组合物,其中,前述化合物A的含量相对于前述化合物B的含量的质量比为0.01~100。
- [0029] [9]一种组合物的制造方法,所述组合物包含2种以上的具有氟聚醚链和反应性甲基硅烷基的含氟醚化合物,
- [0030] 前述含氟醚化合物中,第1化合物含有具有下式(G1)所示结构的氟聚醚链,
- [0031] 前述含氟醚化合物中,第2化合物含有具有下式(G2)所示结构的氟聚醚链,
- [0032] 下式(G1)中的m11与下式(G2)中的m21不同、和/或下式(G1)中的m12与下式(G2)中的m22不同,
- [0033] 将前述第1化合物与前述第2化合物混合。
- [0034] $(OCF_2)_{m11} \cdot (OCF_2CF_2)_{m12} \cdot \cdot \cdot (G1)$
- [0035] $(OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22} \cdot \cdot \cdot (G2)$
- [0036] 式(G1)中,m11是指前述第1化合物中的 (OCF_2) 的平均个数,为2以上的正数。m12是指前述第1化合物中的 (OCF_2CF_2) 的平均个数,为2以上的正数。
- [0037] 式(G2)中,m21是指前述第2化合物中的 (OCF_2) 的平均个数,为2以上的正数。m22是指前述第2化合物中的 (OCF_2CF_2) 的平均个数,为2以上的正数。
- [0038] [10]根据[9]所述的组合物的制造方法,其中,将构成前述第1化合物的化合物中 $m11/m12=M$ 最大的化合物与构成前述第2化合物的化合物中 $m21/m22=M$ 最大的化合物进行比较,将前述M的值较大的化合物设为化合物A时,
- [0039] 前述化合物A的 $M(=M_A)$ 为1.00以上。
- [0040] [11]根据[9]或[10]所述的组合物的制造方法,其中,将构成前述第1化合物的化合物中 $m11/m12=M$ 最小的化合物与构成前述第2化合物的化合物中 $m21/m22=M$ 最小的化合物进行比较,将前述M的值较小的化合物设为化合物B时,
- [0041] 前述化合物B的 $M(=M_B)$ 小于1.00。
- [0042] [12]根据[11]所述的组合物的制造方法,其中,
- [0043] 前述第1化合物包含前述化合物A,
- [0044] 前述第2化合物包含前述化合物B。
- [0045] [13]根据[12]所述的组合物的制造方法,其中,前述 M_A/M_B 为1.35以上。
- [0046] [14]根据[12]或[13]所述的组合物的制造方法,其中,前述 M_A/M_B 为1.50以上。
- [0047] [15]根据[12]~[14]中任一项所述的组合物的制造方法,其中,前述 M_A/M_B 为2.00以上。

[0048] [16]根据[12]~[15]中任一项所述的组合物的制造方法,其中,前述 M_A/M_B 为4.00以上。

[0049] [17]根据[12]~[16]中任一项所述的组合物的制造方法,其中,前述第1化合物及前述第2化合物的含量相对于前述组合物的总质量分别为0.1质量%以上。

[0050] [18]根据[12]~[17]中任一项所述的组合物的制造方法,其中,前述第1化合物的含量相对于前述第2化合物的含量的质量比为0.01~100。

[0051] [19]一种涂布液,其特征在于,包含[1]~[8]中任一项所述的组合物和液体介质。

[0052] [20]一种物品,其特征在于,在基材上具有由[1]~[8]中任一项所述的组合物或[19]所述的涂布液形成的表面层。

[0053] [21]根据[20]所述的物品,其中,前述物品为触摸面板,在构成前述触摸面板的手指触摸面的构件的表面具有前述表面层。

[0054] [22]一种物品的制造方法,其特征在于,使用[1]~[8]中任一项所述的组合物或[19]所述的涂布液,通过干式涂布法或湿式涂布法在基材上形成表面层。

[0055] 发明的效果

[0056] 根据本发明,可以提供:能够形成润滑性优异的表面层的组合物、组合物的制造方法、涂布液、物品及物品的制造方法。

具体实施方式

[0057] 本发明中的术语的含义如下所述。

[0058] 本说明书中,有时将式(g1)所示的基团记为基团(g1)。另外,有时将式(G1)所示的结构记为结构(G1)。另外,有时将式(1-1)所示的化合物记为化合物(1-1)。其他式所示的化合物等也基于此。

[0059] 氟烷基为将全氟烷基和部分氟烷基合起来的总称。全氟烷基是指烷基的氢原子全部被氟原子取代的基团。另外,部分氟烷基是指氢原子的1个以上被氟原子取代、并且具有1个以上氢原子的烷基。即,氟烷基为具有1个以上氟原子的烷基。

[0060] “反应性甲硅烷基”为水解性甲硅烷基及硅烷醇基(Si-OH)的总称,“水解性甲硅烷基”是指能进行水解反应从而形成硅烷醇基的基团。

[0061] “有机基团”是指任选具有取代基、且任选在碳链中具有杂原子或其他键的烃基。

[0062] “烃基”为由碳原子和氢原子形成的基团,为由脂肪族烃基(例如,作为2价的脂肪族烃基,为直链亚烷基、具有支链的亚烷基、亚环烷基等)、芳香族烃基(例如,作为2价的芳香族烃基,为亚苯基等)及它们的组合形成的基团。

[0063] “表面层”是指在基材上形成的层。

[0064] 氟聚醚链的“分子量”为利用 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{19}\text{F-NMR}$,以末端基团为基准求出氧氟亚烷基单元的数量(平均值)而算出的数均分子量。

[0065] 表示数值范围的“~”是指包含记载于其前后的数值作为下限值及上限值。

[0066] 本说明书中,在 $\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{-O}$ 这样的包含被2个氧原子夹持的氟原子的亚烷基结构中,解释为存在包含被2个氧原子夹持的部分结构和氧原子的重复单元(上述情况下为“ OCF_2CH_2 ”)。

[0067] [组合物]

[0068] 本发明的组合物(以下也称为“本组合物”)包含2种以上的具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物,

[0069] 前述含氟醚化合物中,至少2种具有包含下式(G11)所示结构的氟聚醚链,

[0070] 将 $m_{31}/m_{32}=M$ 最大的含氟醚化合物设为化合物A、将前述M最小的含氟醚化合物设为化合物B时,

[0071] 前述化合物A的 $M(=M_A)$ 与前述化合物B的 $M(=M_B)$ 之比(M_A/M_B)为1.35以上。

[0072] $(OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}} \cdot \dots$ (G11)

[0073] 式(G11)中,

[0074] m_{31} 是指 (OCF_2) 的个数,为2以上的整数,

[0075] m_{32} 是指 (OCF_2CF_2) 的个数,为2以上的整数。

[0076] 利用本组合物,能够形成润滑性优异的表面层。该理由的详细尚不明确,但推测是基于以下的理由。

[0077] 使用包含2种以上的 (OCF_2) 所示结构的平均个数或 (OCF_2CF_2) 所示结构的平均个数彼此不同的含氟醚化合物的本组合物形成表面层的情况下,有上述结构的平均个数不同的含氟醚化合物间的分子链之间的填充(packing)变差的倾向(即,上述分子链在基材上难以紧密地排列)。进而, (OCF_2) 的个数相对于 (OCF_2CF_2) 的个数的比率M最大的上述化合物A与该比率M最小的上述化合物B中,该比率M的比(上述 M_A/M_B)为1.35以上时,显著表现出该倾向。其结果,推测各分子链的自由度提高,表面层的表面自由能变高,表面层的润滑性变高。

[0078] 本组合物作为用于在基材上形成赋予拒水拒油性、耐摩擦性、指纹污渍去除性的表面层的表面处理剂是适合的。

[0079] <含氟醚化合物>

[0080] 含氟醚化合物具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基,本组合物中包含2种以上。对于本组合物,该2种以上的含氟醚化合物中,至少2种具有包含上述式(G11)所示结构的氟聚醚链,进而可以包含具有其他氟聚醚链的含氟醚化合物。

[0081] 含氟醚化合物具有氟聚醚链,因此,使用本组合物得到的表面层的拒水拒油性、指纹污渍去除性优异。

[0082] 含氟醚化合物具有反应性甲硅烷基。反应性甲硅烷基与基材或基底层牢固地化学键合,因此,使用本组合物得到的表面层的耐摩擦性等耐久性优异。

[0083] 氟聚醚链为具有2个以上的氧氟亚烷基单元的基团。

[0084] 氟聚醚链可以具有氢原子。从使表面层的耐摩擦性及指纹污渍去除性更优异的方面出发,氟聚醚链的下述数学式(I)所示中的氟原子的比例优选60%以上,更优选80%以上,进一步优选实质上100%、即全氟聚醚链。氟原子为60%以上时,氟聚醚链的氟量增大,润滑性、指纹去除性进一步改善。

[0085] 数学式(I): 氟原子的比例(%) = (氟原子数) / {(氟原子数) + (氢原子数)} × 100

[0086] 从兼顾表面层的指纹污渍去除性及润滑性的观点出发,平均1个氟聚醚链的分子量优选2,000~20,000,更优选2,500~15,000,进一步优选3,000~10,000。氟聚醚链的分子量为2,000以上时,氟聚醚链的柔软性改善,并且分子中的氟量增加,润滑性、指纹去除性进一步改善。另一方面,氟聚醚链的分子量为20,000以下时,表面层的耐摩擦性更加优异。

[0087] 氟聚醚链优选结构(f1)。

CHF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-、-CHFCHFCHFCHFCHFCHF-、-CHF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂-、-CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂-、-cycloC₆F₁₀-等。

[0110] 此处,-cycloC₄F₆-是指全氟环丁烷二基,作为其具体例,可以举出全氟环丁烷-1,2-二基。-cycloC₅F₈-是指全氟环戊烷二基,作为其具体例,可以举出全氟环戊烷-1,3-二基。-cycloC₆F₁₀-是指全氟环己烷二基,作为其具体例,可以举出全氟环己烷-1,4-二基。

[0111] 对于(OR^{f11})_{y1},从拒水拒油性、耐摩擦性、指纹污渍去除性更优异的方面出发,其中优选具有下式(f3)~下式(f5)所示结构中的任意者。

[0112] (OG^{f1})_{m1} · (OG^{f2})_{m2} · · · (f3)

[0113] (OG^{f2})_{m2} · (OG^{f4})_{m4} · · · (f4)

[0114] (OG^{f3})_{m3} · · · (f5)

[0115] 其中,式(f3)~式(f5)的各符号与上述式(f2)同样。

[0116] 式(f3)及式(f4)中,(OG^{f1})与(OG^{f2})、(OG^{f2})与(OG^{f4})的键合顺序各自是任意的。例如式(f3)中(OG^{f1})与(OG^{f2})可以交替地配置,(OG^{f1})与(OG^{f2})也可以各自嵌段地配置,另外也可以无规地配置。式(f4)中也同样。

[0117] 式(f3)中,m1优选1~50,更优选1~30,进一步优选1~20。另外,m2优选1~50,更优选1~30,进一步优选1~20。

[0118] 式(f4)中,m2优选1~50,更优选1~30,进一步优选1~20。另外,m4优选1~5,更优选1~30,进一步优选1~20。

[0119] 式(f5)中,m3优选1~50,更优选1~30,进一步优选1~20。

[0120] 从拒水拒油性及指纹去除性优异的方面出发,上述氟聚醚链(OR^{f11})_{y1}中的氟原子的比例[{氟原子数/(氟原子数+氢原子数)} × 100(%)] 优选60%以上,更优选70%以上,进一步优选80%以上。

[0121] 另外,从耐摩擦性的方面出发,氟聚醚链(OR^{f11})_{y1}部分的分子量优选2,000~20,000,更优选2,500~15,000,进一步优选3,000~10,000。

[0122] 反应性甲硅烷基优选基团(g1)。

[0123] -SiR^{a1}_{z1}R^{a2}_{3-z1} · · · (g1)

[0124] 其中,

[0125] R^{a1}为羟基或水解性基团,存在多个R^{a1}时,存在的多个R^{a1}任选彼此相同或不同,

[0126] R^{a2}为非水解性基团,存在多个R^{a2}时,存在的多个R^{a2}任选彼此相同或不同,

[0127] z1为1~3的整数。

[0128] R^{a1}为羟基时,与Si原子一起构成硅烷醇(Si-OH)基。另外,水解性基团为通过水解反应成为羟基(即硅烷醇基)的基团。硅烷醇基进一步在分子间进行反应而形成Si-O-Si键。另外,硅烷醇基与基材(或基底层)的表面的羟基(基材(或基底层)-OH)进行脱水缩合反应,形成化学键(基材(或基底层)-O-Si)。含氟醚化合物通过具有1个以上的基团(g1),从而表面层形成后的耐摩擦性优异。

[0129] 作为R^{a1}的水解性基团,可以举出烷氧基、芳氧基、卤素原子、酰基、酰氧基、异氰酸酯基(-NCO)等。作为烷氧基,优选碳数1~4的烷氧基。作为酰基,优选碳数1~6的酰基。作为酰氧基,优选碳数1~6的酰氧基。

[0130] 对于R^{a1},从含氟醚化合物的制造容易度的方面出发,其中优选碳数1~4的烷氧基

或卤素原子。对于 R^{a1} 中的烷氧基,从含氟醚化合物的保存稳定性优异、抑制反应时的排气的方面出发,其中,优选碳数1~4的烷氧基,从长期保存稳定性的方面出发,更优选乙氧基,从使水解反应时间为短时间的方面出发,更优选甲氧基。作为卤素原子,其中优选氯原子。

[0131] 作为 R^{a2} 的非水解性基团,可以举出氢原子或1价的烃基等。作为烃基,可以举出烷基、环烷基、烯基、烯丙基等,从制造的容易性等方面出发,优选烷基。另外,从制造的容易性等方面出发,烃基的碳数优选1~6,更优选1~3,进一步优选1~2。

[0132] $z1$ 为1~3的整数即可,从与基材(或基层)的密合性的方面出发,优选2或3,更优选3。

[0133] 作为基团(g1)的具体例,可以举出 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $-\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{SiCl}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{NCO})_3$ 等。从制造中的处理容易性的方面出发,优选 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

[0134] 需要说明的是,1分子中存在多个基团(g1)时,该存在的多个基团(g1)任选相同或不同。

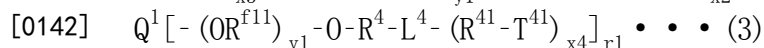
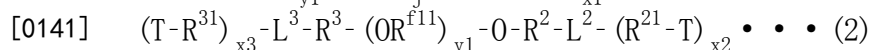
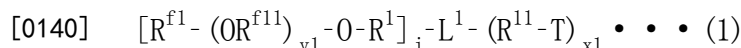
[0135] 含氟醚化合物的上述氟聚醚链与上述基团(g1)直接或借助连接基团进行键合。作为该连接基团,可以举出2价以上的有机基团,具体而言,可以举出后述的式(1-1)的 L^1 、式(1-2)的 L^2 及 L^3 、式(1-3)的 L^4 。

[0136] 1分子含氟醚化合物中的氟聚醚链的数量可以为1个,也可以为2个以上。从合成的容易性等方面出发,1分子中的氟聚醚链的数量优选1~20个,更优选1~10个,进一步优选1~4个。

[0137] 另外,1分子含氟醚化合物中的基团(g1)的数量可以为1个,也可以为2个以上。从兼顾耐摩擦性和拒水拒油性等的方面出发,基团(g1)的数量优选1~32个,更优选1~18个,进一步优选2~12个。

[0138] 需要说明的是,存在多个氟聚醚链时,存在的多个氟聚醚链可以相同,也可以不同。另外,存在多个基团(g1)时,存在的多个基团(g1)可以相同,也可以不同。

[0139] 对于含氟醚化合物,例如可以举出下述式(1)、下述式(2)或下述式(3)所示的化合物等。



[0143] 其中,

[0144] $(\text{OR}^{f11})_{y1}$ 如前述,

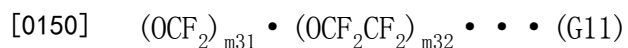
[0145] T为前述 $-\text{SiR}^{a1}_{z1}\text{R}^{a2}_{3-z1}$,

[0146] 其他符号与后述的式(1-1)、式(1-2)、及式(1-3)中的符号同样。

[0147] 含氟醚化合物的含量相对于本组合物的总质量优选0.01~100质量%,更优选0.10~99.99质量%、进一步优选1.00~99.00质量%。如果含氟醚化合物的含量为上述范围,则表面层的拒水拒油性、耐摩擦性、指纹污渍去除性、润滑性、外观更优异。

[0148] (具有包含式(G11)所示结构的氟聚醚链的含氟醚化合物(化合物A及化合物B))

[0149] 本组合物包含选自上述含氟醚化合物中的2种以上的化合物。进而,对于本组合物,存在的多个含氟醚化合物中,至少2种具有包含下式(G11)所示结构的氟聚醚链。



[0151] 式(G11)中,

[0152] m_{31} 是指 (OCF_2) 的个数,为2以上的整数,

[0153] m_{32} 是指 (OCF_2CF_2) 的个数,为2以上的整数。

[0154] 以下,有时将具有包含式(G11)所示结构的氟聚醚链的含氟醚化合物称为“化合物(G11)”。

[0155] 上述式(G11)表示包含碳数为1~2的全氟亚烷基的氟聚醚链。式(G11)的氟聚醚链通过包含碳数为1~2的氟亚烷基,从而柔软性优异、耐摩擦性、润滑性优异。另外,(G11)的氟聚醚链由于包含全氟亚烷基,因此,拒水拒油性、指纹污渍去除性优异。

[0156] 进而,本组合物包含具有(G11)所示的结构且 (OCF_2CF_2) 与 (OCF_2) 的比率不同的2种以上的含氟醚化合物。 (OCF_2CF_2) 与 (OCF_2) 的比率不同的含氟醚化合物由于在醚键的位置产生偏差,因此,不易产生堆叠。由此,在表面层中也能维持氟聚醚链的柔软性,润滑性进一步提高。

[0157] 其中,在 $m_{31}/m_{32}=M$ 最大(即, (OCF_2) 的比率最大)的化合物A与该M最小(即, (OCF_2) 的比率最小)的化合物B的组合中,通过使化合物A的 $M(=M_A)$ 与前述化合物B的 $M(=M_B)$ 之比 (M_A/M_B) 为1.35以上,上述润滑性进一步提高。

[0158] 式(G11)中, (OCF_2) 与 (OCF_2CF_2) 的键合顺序是任意的。例如,式(G11)中, (OCF_2) 与 (OCF_2CF_2) 可以交替配置, (OCF_2) 与 (OCF_2CF_2) 可以各自嵌段配置,还可以无规配置。

[0159] m_{31} 为2以上的整数,优选2~100的整数,更优选3~80的整数,进一步优选4~60的整数。

[0160] m_{32} 为2以上的整数,优选2~100的整数,更优选3~80的整数,进一步优选4~60的整数。

[0161] m_{31}/m_{32} 的值M优选0.3~10.0,更优选0.4~8.0,进一步优选0.5~6.0。

[0162] 需要说明的是,化合物(G11)的1分子中存在2个以上的氟聚醚链时,上述M的计算中, m_{31} 表示分子中的 (OCF_2) 的合计个数, m_{32} 表示分子中的 (OCF_2CF_2) 的合计个数。

[0163] 化合物(G11)中的 (OCF_2) 的个数及 (OCF_2CF_2) 的个数通过 ^{19}F -NMR进行测定。

[0164] 化合物(G11)中的氟聚醚链任选包含除 (OCF_2) 及 (OCF_2CF_2) 以外的氧氟亚烷基单元(以下,也称为“其他氧氟亚烷基单元”)。

[0165] 作为其他氧氟亚烷基单元的具体例,可以举出上述式(f2)中的 $(OG^{f1})_{m1}$ (其中, G^{f1} 为 $-CF_2-$ 的情况除外。)、 $(OG^{f2})_{m2}$ (其中, G^{f2} 为 $-CF_2CF_2-$ 的情况除外。)、 $(OG^{f3})_{m3}$ 、 $(OG^{f4})_{m4}$ 、 $(OG^{f5})_{m5}$ 、 $(OG^{f6})_{m6}$ 。 $G^{f1} \sim G^{f6}$ 及 $m1 \sim m6$ 的定义如上所述。

[0166] 化合物(G11)只要满足上述构成即可。从合成的容易性、化合物的处理容易性等观点出发,其中优选为下式(1-1)、下式(1-2)或下式(1-3)所示的化合物。

[0167] $[R^{f1} - (OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}} - O - R^1]_j - L^1 - (R^{11} - T^{11})_{x1} \cdot \cdot \cdot (1-1)$

[0168] $(T^{31} - R^{31})_{x3} - L^3 - R^3 - (OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}} - O - R^2 - L^2 - (R^{21} - T^{21})_{x2} \cdot \cdot \cdot (1-2)$

[0169] $Q^1 [- (OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}} - O - R^4 - L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}]_{r1} \cdot \cdot \cdot (1-3)$

[0170] 其中,

[0171] R^{f1} 为碳数1~20的氟烷基,存在多个 R^{f1} 时,存在的多个 R^{f1} 任选彼此相同或不同,

[0172] $(OCF_2)_{m_{31}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{32}}$ 如上所述,

[0173] R^1 为亚烷基或氟亚烷基,存在多个 R^1 时,存在的多个 R^1 任选彼此相同或不同(其中,

R^1 为氟亚烷基时, R^1 为除 $-CF_2-$ 及 $-CF_2CF_2-$ 以外的氟亚烷基。)、 L^1 为单键、或任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $j+x1$ 价的有机基团,与 R^1 及 R^{11} 键合的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子,

[0174] R^{11} 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中与 L^1 键合的原子任选为醚性氧原子,

[0175] T^{11} 为 $-SiR^{a11}{}_{z11}R^{a12}{}_{3-z11}$,

[0176] R^{a11} 为羟基或水解性基团,存在多个 R^{a11} 时,存在的多个 R^{a11} 任选彼此相同或不同,

[0177] R^{a12} 为非水解性基团,存在多个 R^{a12} 时,存在的多个 R^{a12} 任选彼此相同或不同,

[0178] j 为1以上的整数,

[0179] $z11$ 为1~3的整数,

[0180] $x1$ 为1以上的整数,

[0181] R^2 及 R^3 各自独立地为亚烷基或氟亚烷基(其中, R^2 或 R^3 为氟亚烷基时,该 R^2 或 R^3 为除 $-CF_2-$ 及 $-CF_2CF_2-$ 以外的氟亚烷基。),

[0182] L^2 为单键、或任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x2$ 价的有机基团,与 R^2 及 R^{21} 键合的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子,

[0183] R^{21} 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中与 L^2 邻接的原子任选为醚性氧原子,

[0184] L^3 为单键、或任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x3$ 价的有机基团,与 R^3 及 R^{31} 键合的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子,

[0185] R^{31} 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中与 L^3 邻接的原子任选为醚性氧原子,

[0186] T^{21} 及 T^{31} 各自独立地为 $-SiR^{a21}{}_{z21}R^{a22}{}_{3-z21}$,

[0187] R^{a21} 为羟基或水解性基团,存在多个 R^{a21} 时,存在的多个 R^{a21} 任选彼此相同或不同,

[0188] R^{a22} 为非水解性基团,存在多个 R^{a22} 时,存在的多个 R^{a22} 任选彼此相同或不同,

[0189] $z21$ 为1~3的整数,

[0190] $x2$ 及 $x3$ 各自独立地为1以上的整数,

[0191] Q^1 为具有分支点的 $r1$ 价的基团,

[0192] R^4 各自独立地为亚烷基或氟亚烷基(其中, R^4 为氟亚烷基时, R^4 为除 $-CF_2-$ 及 $-CF_2CF_2-$ 以外的氟亚烷基。),

[0193] L^4 为单键、或任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x4$ 价的有机基团,与 R^4 及 R^{41} 键合的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子,

[0194] R^{41} 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中与 L^4 邻接的原子任选为醚性氧原子,

[0195] T^{41} 为 $-SiR^{a41}{}_{z41}R^{a42}{}_{3-z41}$,

[0196] R^{a41} 为羟基或水解性基团,存在多个 R^{a41} 时,存在的多个 R^{a41} 任选彼此相同或不同,

[0197] R^{a42} 为非水解性基团,存在多个 R^{a42} 时,存在的多个 R^{a42} 任选彼此相同或不同,

[0198] z41为1~3的整数,

[0199] x4为1以上的整数,

[0200] r1为3或4。

[0201] 以下,针对各化合物的构成进行说明,针对具有同样结构的符号示出其内容,可以适当替换而参照。

[0202] • 化合物(1-1)

[0203] 化合物(1-1)具有下述式(1-1)所示的结构。

[0204] $[R^{f1} - (OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32} - O - R^1]_j - L^1 - (R^{11} - T^{11})_{x1} \cdot \cdot \cdot (1-1)$

[0205] 其中,式(1-1)中的各符号如上所述。

[0206] R^{f1} 为碳数1~20的氟烷基。该氟烷基可以为直链,也可以具有支链和/或环结构。从耐摩擦性的方面出发,优选直链氟烷基,从合成的容易性等方面出发,氟烷基的碳数优选1~6,更优选1~3。

[0207] $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ 如上所述。

[0208] R^1 为亚烷基或氟亚烷基。其中, R^1 为氟亚烷基时, R^1 为除 $-CF_2-$ 及 $-CF_2CF_2-$ 以外的氟亚烷基。

[0209] R^1 中的亚烷基及氟亚烷基可以为直链,也可以具有支链和/或环结构。从合成的容易性等方面出发,优选直链或具有支链的亚烷基或氟亚烷基,更优选直链或具有甲基或氟甲基作为支链的亚烷基或氟亚烷基。 R^1 中的碳数优选1~6,更优选1~3。需要说明的是, L^1 为单键时, R^1 与 R^{11} 键合。该情况下,设为 R^1 中的与 R^{11} 键合的碳原子与至少1个氟原子或氟烷基键合。

[0210] j表示1分子中的 $[R^{f1} - (OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32} - O - R^1]$ 的数量,为1以上的整数即可,优选1~20,更优选1~10,进一步优选1~4。

[0211] R^{11} 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中与 L^1 键合的原子任选为醚性氧原子。

[0212] R^{11} 中的亚烷基可以为直链,也可以具有支链和/或环结构。从本组合物形成表面层时容易被紧密配置的方面出发,优选直链或具有甲基作为支链的亚烷基,更优选直链亚烷基。

[0213] R^{11} 具体而言可以由下式(g2)表示。

[0214] $* - (O)_{a1} - (R^{g2}O)_{a2} - R^{g2} - ** \cdot \cdot \cdot (g2)$

[0215] 其中,

[0216] R^{g2} 为碳数1以上的亚烷基,存在多个的 R^{g2} 任选彼此相同或不同,

[0217] a1为0或1,

[0218] a2为0以上的整数,

[0219] *为与 L^1 键合的连接键,

[0220] **为与 T^{11} 键合的连接键。

[0221] a1为0时,具有连接键*的原子为碳原子,a1为1时,具有连接键*的原子为氧原子。化合物(1-1)中,a1可以为0或1中的任一者,从合成等的方面出发,适宜选择即可。

[0222] a2为 $R^{g2}O$ 的重复数,从作为表面层的耐久性等的方面出发,优选0~6,更优选0~3,进一步优选0~1。

[0223] 从作为表面层的拒水拒油性、指纹污渍去除性更优异、耐摩擦性等耐久性也优异的方面出发, R^{11} 进一步优选下式 (g3) 所示的基团。

[0224] $*-(O)_{a1}-R^{g3}-** \cdots (g3)$

[0225] 其中,

[0226] R^{g3} 为亚烷基,

[0227] $a1$ 、*及**与式 (g2) 同样。

[0228] R^{g3} 中的亚烷基可以为直链, 也可以具有支链和/或环结构。从化合物 (1-1) 形成表面层时容易被紧密配置的方面出发, 优选直链亚烷基。另外, R^{g3} 的碳数为 1 以上即可, 优选 1 ~ 18, 更优选 1 ~ 12, 进一步优选 1 ~ 6。

[0229] T^{11} 为 $-\text{SiR}^{a11}_{z11}\text{R}^{a12}_{3-z11}$, R^{a11} 、 R^{a12} 、 $z11$ 分别与构成上述基团 (g1) 的 R^{a1} 、 R^{a2} 、 $z1$ 同样, 优选的方式也同样。

[0230] $x1$ 表示 1 分子中的 $-R^{11}-T^{11}$ 的数量, 为 1 以上的整数即可, 优选 1 ~ 32, 更优选 1 ~ 18, 进一步优选 2 ~ 12。

[0231] L^1 为单键、或任选具有 N、O、S、Si 且任选具有分支点的 $j+x1$ 价的基团, 与 R^1 及 R^{11} 键合的原子各自独立地为 N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基 (=O) 的碳原子。需要说明的是, 与 R^1 及 R^{11} 键合的原子可以为同一原子, 也可以为不同的原子。

[0232] L^1 为单键时, 式 (1-1) 的 R^1 与 R^{11} 直接键合, 化合物 (1-1) 由下式 (1-1') 表示。

[0233] $R^{f1}-(\text{OCF}_2)_{m31} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m32}-\text{O}-R^1-R^{11}-T^{11} \cdots (1-1')$

[0234] 其中, 式 (1-1') 中的各符号与式 (1-1) 同样。

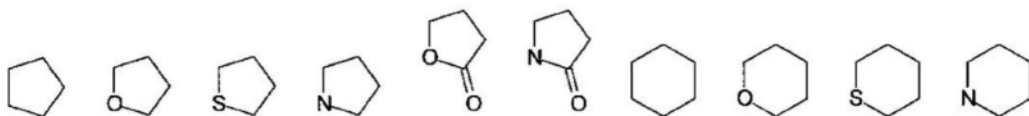
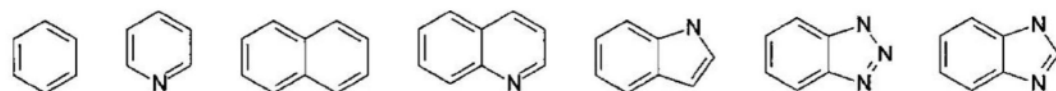
[0235] L^1 为 3 价以上的基团时, L^1 具有选自 C、N、Si、环结构及 $(j+x1)$ 价的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少 1 种分支点 (以下, 也称为“分支点 P^1 ”)。

[0236] N 成为分支点 P^1 时, 分支点 P^1 例如由 $*-\text{N}(-**)_2$ 或 $(*)_2\text{N}-**$ 表示。其中, * 为 R^1 侧的连接键, ** 为 R^{11} 侧的连接键。

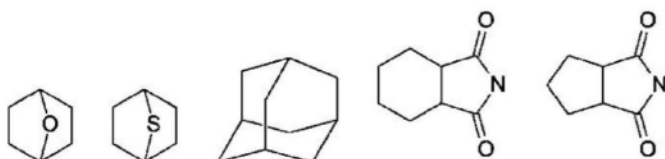
[0237] C 成为分支点 P^1 时, 分支点 P^1 例如由 $*-\text{C}(-**)_3$ 、 $(*)_2\text{C}(-**)_2$ 、 $(*)_3\text{C}-**$ 、 $*-\text{CR}^{29}(-**)_2$ 、或 $(*)_2\text{CR}^{29}-**$ 表示。其中, * 为 R^1 侧的连接键, ** 为 R^{11} 侧的连接键, R^{29} 为 1 价的基团, 例如可以举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基等。

[0238] Si 成为分支点 P^1 时, 分支点 P^1 例如由 $*-\text{Si}(-**)_3$ 、 $(*)_2\text{Si}(-**)_2$ 、 $(*)_3\text{Si}-**$ 、 $*-\text{SiR}^{29}(-**)_2$ 、或 $(*)_2\text{SiR}^{29}-**$ 表示。其中, * 为 R^1 侧的连接键, ** 为 R^{11} 侧的连接键, R^{29} 为 1 价的基团, 例如可以举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基等。

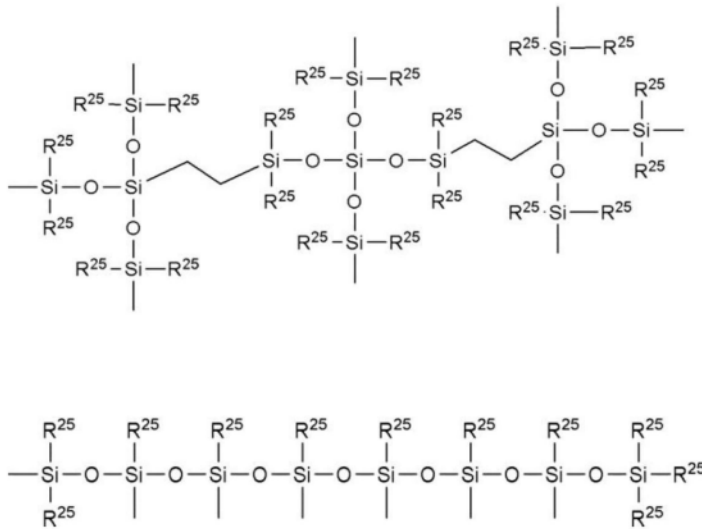
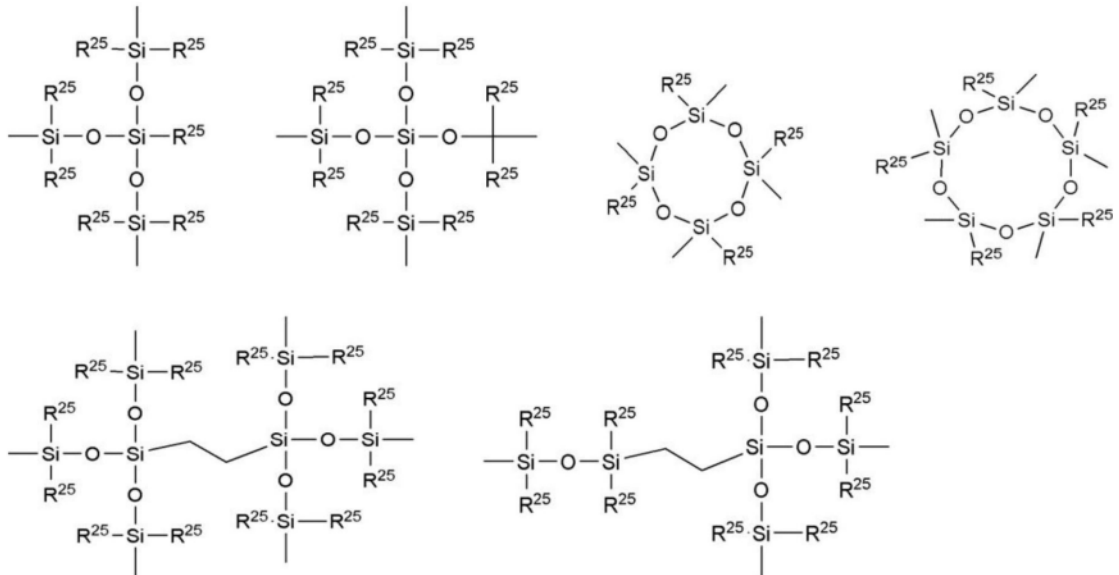
[0239] 作为构成分支点 P^1 的环结构, 从容易制造化合物 (1-1) 的方面和表面层的耐摩擦性、耐光性及耐化学药品性更加优异的方面出发, 优选为选自自由 3 ~ 8 元环的脂肪族环、3 ~ 8 元环的芳香族环、3 ~ 8 元环的杂环、及由这些环中的 2 个以上形成的稠环组成的组中的 1 种, 更优选为下式举出的环结构。环结构可以具有卤素原子、烷基 (任选在碳-碳原子间包含醚性氧原子)、环烷基、烯基、烯丙基、烷氧基、氧代基 (=O) 等取代基。



[0240]



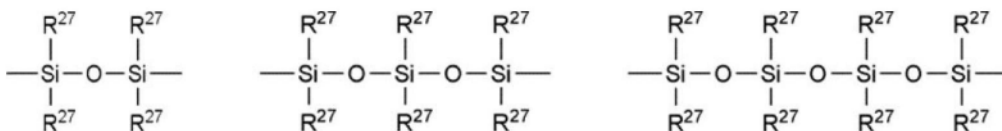
[0241] 作为构成分支点 P^1 的有机聚硅氧烷残基,例如可以举出下述基团。其中,下式中的 R^{25} 为氢原子、烷基、烷氧基、或苯基。 R^{25} 的烷基及烷氧基的碳数优选1~10,更优选1。



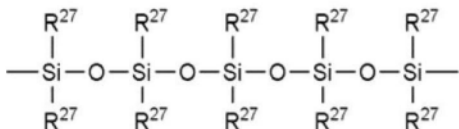
[0243] 2价以上的 L^1 可以具有选自由 $-C(O)N(R^{26})-$ 、 $-N(R^{26})C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-N(R^{26})-$ 、 $-S-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-NHC(O)O-$ 、 $-OC(O)NH-$ 、 $-NHC(O)N(R^{26})-$ 、 $-SO_2N(R^{26})-$ 、 $-N(R^{26})SO_2-$ 、 $-Si(R^{26})_2-$ 、 $-OSi(R^{26})_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-Ph-Si(CH_3)_2-$ 及2价的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少1种键(以下,也称为“键B¹”)。

[0244] 其中, R^{26} 为氢原子、碳数1~6的烷基或苯基,Ph为亚苯基。从容易制造化合物(1-1)的方面出发, R^{26} 的烷基的碳数优选1~6、更优选1~3、进一步优选1~2。

[0245] 作为2价的有机聚硅氧烷残基,例如可以举出下式的基团。其中,下式中的 R^{27} 为氢原子、烷基、烷氧基、或苯基。 R^{27} 的烷基及烷氧基的碳数优选1~10,更优选1。



[0246]



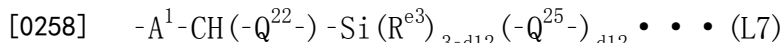
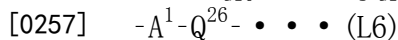
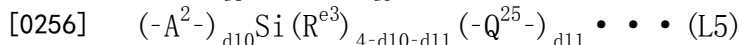
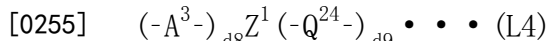
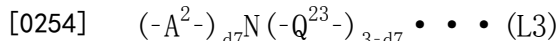
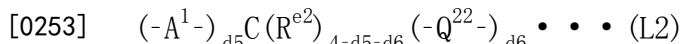
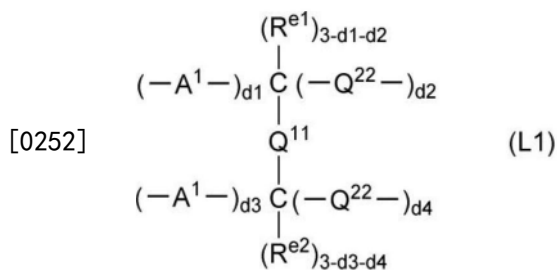
[0247] 作为键 B^1 ,从容易制造化合物(1-1)的方面出发,优选选自由 $-C(O)NR^{26}-$ 、 $-N(R^{26})C(O)-$ 、 $-C(O)-$ 、及 $-NR^{26}-$ 组成的组中的至少1种键,从表面层的耐光性及耐化学药品性更优异的方面出发,更优选 $-C(O)NR^{26}-$ 、 $-N(R^{26})C(O)-$ 或 $-C(O)-$ 。

[0248] 作为2价的 L^1 ,与 R^1 及 R^{11} 键合的原子各自独立地为N、O、S、Si或具有氧代基(=O)的碳原子。即,与 R^1 及 R^{11} 邻接的原子各自为键 B^1 的构成元素。作为2价的 L^1 的具体例,可以举出单键、1个以上的键 B^1 (例如, $*-B^1-**-*$ 、 $*-B^1-R^{28}-B^1-**-*$)等。其中, R^{28} 为单键或2价的有机基团,*为 R^1 侧的连接键,**为 R^{11} 侧的连接键。

[0249] 作为3价以上的 L^1 ,与 R^1 及 R^{11} 键合的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子。即,与 R^1 及 R^{11} 邻接的原子各自为键 B^1 或分支部点 P^1 的构成元素。作为3价以上的 L^1 的具体例,可以举出1个以上的分支部点 P^1 (例如 $\{(*-)_j P^1(-**)_x\}$ 、 $\{(*-)_j P^1-R^{28}-P^1(-**)_x\}$ 等)、1个以上的分支部点 P^1 与1个以上的键 B^1 的组合(例如 $\{*-B^1-R^{28}-P^1(-**)_x\}$ 、 $\{*-B^1-R^{28}-P^1(-R^{28}-B^1-**-*)_x\}$ 等)。其中, R^{28} 为单键或2价的有机基团,*为 R^1 侧的连接键,**为 R^{11} 侧的连接键。

[0250] 作为上述 R^{28} 中的2价的有机基团,例如可以举出2价的脂肪族烃基(亚烷基、亚环烷基等)、2价的芳香族烃基(亚苯基等)等烃基,任选在该烃基的碳-碳原子间具有键 B^1 。2价的有机基团的碳数优选1~10、更优选1~6、进一步优选1~4。

[0251] 作为上述 L^1 ,从容易制造化合物(1-1)的方面出发,优选由下式(L1)~(L7)中的任意者表示的基团。



[0259] 其中,式(L1)~式(L7)中, A^1 、 A^2 或 A^3 侧与式(1-1)的 R^1 连接, Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 或 Q^{26} 侧

与R¹¹连接。

[0260] 此处,A¹为单键、-B³-、-B³-R³⁰-、-B³-R³⁰-B²-、-R³³-、或-R³³-B²-,

[0261] R³⁰为亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、-NR^{e6}-或-O-的基团,B²为-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、-NR^{e6}-或-O-,B³为-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、或-NR^{e6}-,R³³为R¹侧末端为O原子的氧亚烷基,任选在该氧亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、-NR^{e6}-或-O-,

[0262] A²为单键、-C(O)-、-B³-R³⁰-、或-R³³-,

[0263] A³所键合的Z¹中的原子为碳原子时,A³为A¹,A³所键合的Z¹中的原子为氮原子时,A³为A²,

[0264] Q¹¹为单键、-O-、亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、-NR^{e6}-或-O-的基团,

[0265] Q²²为单键、-B³-、-R³⁰-B³-或-B²-R³⁰-B³-,

[0266] Q²³为单键或-R³⁰-B³-,

[0267] Q²⁴所键合的Z¹中的原子为碳原子时,Q²⁴为Q²²,Q²⁴所键合的Z¹中的原子为氮原子时,Q²⁴为Q²³,

[0268] Q²⁵为单键或-R³⁰-B³-,

[0269] Q²⁶为单键或-R³⁰-B³-,

[0270] Z¹为(d8+d9)价的具有环结构的基团,所述环结构具有A³所直接键合的碳原子或氮原子、且具有Q²⁴所直接键合的碳原子或氮原子,

[0271] R^{e1}为氢原子或烷基,

[0272] R^{e2}为氢原子、羟基、烷基或酰氧基,

[0273] R^{e3}为羟基或烷基,

[0274] R^{e6}为氢原子、碳数1~6的烷基或苯基,

[0275] d1为0~3的整数,d2为0~3的整数,d1+d2为1~3的整数,

[0276] d3为0~3的整数,d4为0~3的整数,d3+d4为1~3的整数,

[0277] d1+d3为1~5的整数,

[0278] d2+d4为1~5的整数,

[0279] d5为1~3的整数,d6为1~3的整数,d5+d6为2~4的整数,

[0280] d7为1或2,

[0281] d8为1以上的整数,

[0282] d9为1以上的整数,

[0283] d10为1~3的整数,d11为1~3的整数,d10+d11为2~4的整数,

[0284] d12为1~3的整数。

[0285] 需要说明的是,存在多个A¹时,该存在的多个A¹任选彼此相同或不同。关于A²、A³、Q²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵、R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}也同样。

[0286] 另外,d1+d3、d5、d7、d8、d10为j,d2+d4、d6、3-d7、d9、d11、1+d12为x1。

[0287] 从容易制造化合物(1-1)的方面和表面层的耐摩擦性、耐光性及耐化学药品性更优异的方面出发,R³⁰的亚烷基的碳数、及R³³的氧亚烷基的碳数优选1~10、更优选1~6、进一步优选1~4。其中,在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳数的下限值为2。

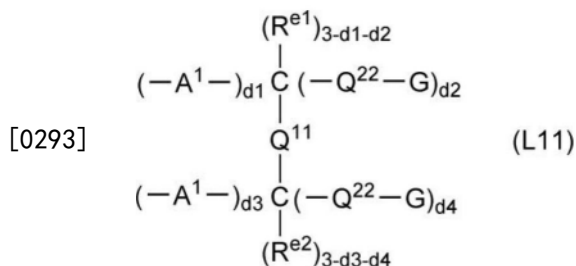
[0288] 作为Z¹中的环结构,可以举出上述环结构,优选的方式也同样。

[0289] 从容易制造化合物(1-1)的方面出发,R^{e1}、R^{e2}或R^{e3}的烷基的碳数优选1~6、更优选1~3、进一步优选1~2。

[0290] 从容易制造化合物(1-1)的方面出发,R^{e2}的酰氧基的烷基部分的碳数优选1~6、更优选1~3、进一步优选1~2。

[0291] 从容易制造化合物(1-1)的方面和表面层的耐摩擦性及指纹污渍去除性更优异的方面出发,d9优选2~6、更优选2~4、进一步优选2或3。

[0292] 作为上述L¹的其他方式,可以举出下式(L11)~(L17)中的任意者表示的基团。



[0294] $(-\text{A}^1-)_{\text{d5}} \text{C} (\text{R}^{\text{e2}})_{4-\text{d5}-\text{d6}} (-\text{Q}^{22}-\text{G})_{\text{d6}} \cdots$ (L12)

[0295] $(-\text{A}^2-)_{\text{d7}} \text{N} (-\text{Q}^{23}-\text{G})_{3-\text{d7}} \cdots$ (L13)

[0296] $(-\text{A}^3-)_{\text{d8}} \text{Z}^1 (-\text{Q}^{24}-\text{G})_{\text{d9}} \cdots$ (L14)

[0297] $(-\text{A}^2-)_{\text{d10}} \text{Si} (\text{R}^{\text{e3}})_{4-\text{d10}-\text{d11}} (-\text{Q}^{25}-\text{G})_{\text{d11}} \cdots$ (L15)

[0298] $-\text{A}^1-\text{Q}^{26}-\text{G} \cdots$ (L16)

[0299] $-\text{A}^1-\text{CH}(-\text{Q}^{22}-) -\text{Si} (\text{R}^{\text{e3}})_{3-\text{d12}} (-\text{Q}^{25}-\text{G})_{\text{d12}} \cdots$ (L17)

[0300] 其中,式(L11)~式(L17)中,A¹、A²或A³侧与式(1-1)的R¹连接,Q²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵或Q²⁶侧与R¹¹连接。G为下述的基团(G21),L¹所具有的2个以上的G任选相同或不同。G以外的符号与式(L1)~式(L7)中的符号相同。

[0301] $-\text{Si} (\text{R}^{21})_{3-\text{k}} (-\text{Q}^3-)_{\text{k}} \cdots$ (G21)

[0302] 其中,式(G21)中,Si侧与Q²²、Q²³、Q²⁴、Q²⁵或Q²⁶连接,Q³侧与R¹¹连接。R²¹为烷基。Q³为单键、或-R³¹-B³-,R³¹为亚烷基、或在碳数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR³²-、-C(O)-、-NR³²-或-O-的基团、或-(OSi(R²²)₂)_{p11}-O-,2个以上的Q³任选相同或不同。k为2或3。R³²为氢原子、碳数1~6的烷基或苯基。R²²为烷基、苯基或烷氧基,2个R²²任选相同或不同。p11为0~5的整数,p11为2以上时,2个以上的(OSi(R²²)₂)任选相同或不同。

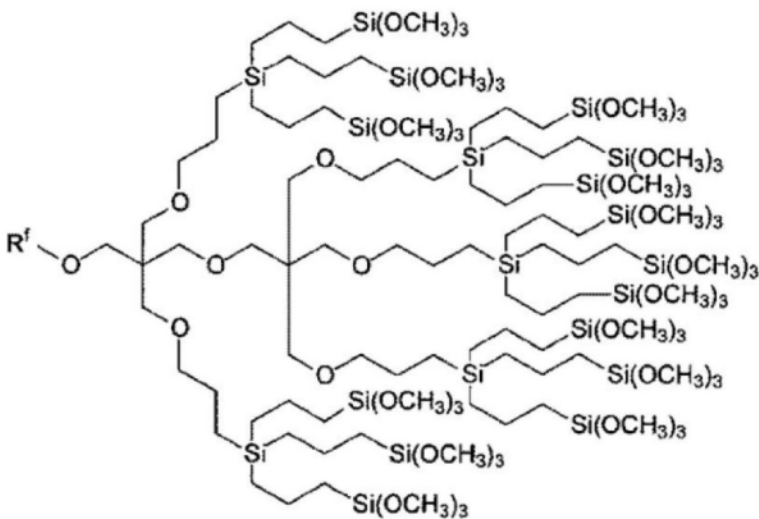
[0303] 从容易制造化合物(1-1)的方面和表面层的耐摩擦性、耐光性及耐化学药品性更优异的方面出发,Q³的亚烷基的碳数优选1~10、更优选1~6、进一步优选1~4。其中,在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳数的下限值为2。

[0304] 从容易制造化合物(1-1)的方面出发,R²¹的烷基的碳数优选1~6、更优选1~3、进一步优选1~2。

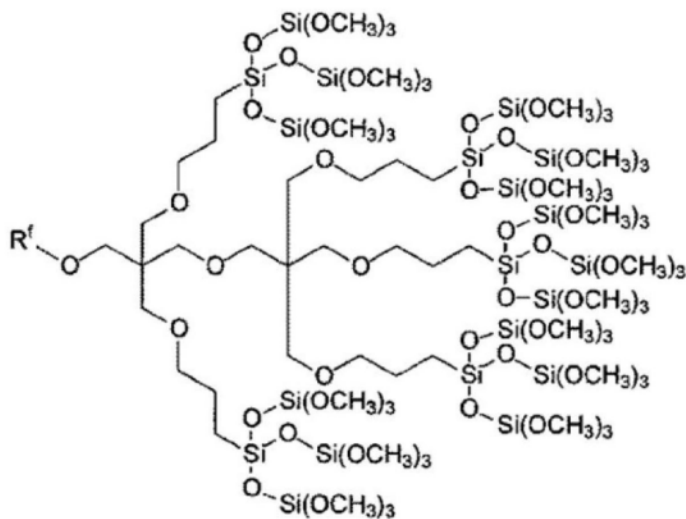
[0305] 从容易制造化合物(1-1)的方面出发,R²²的烷基的碳数优选1~6、更优选1~3、进一步优选1~2。

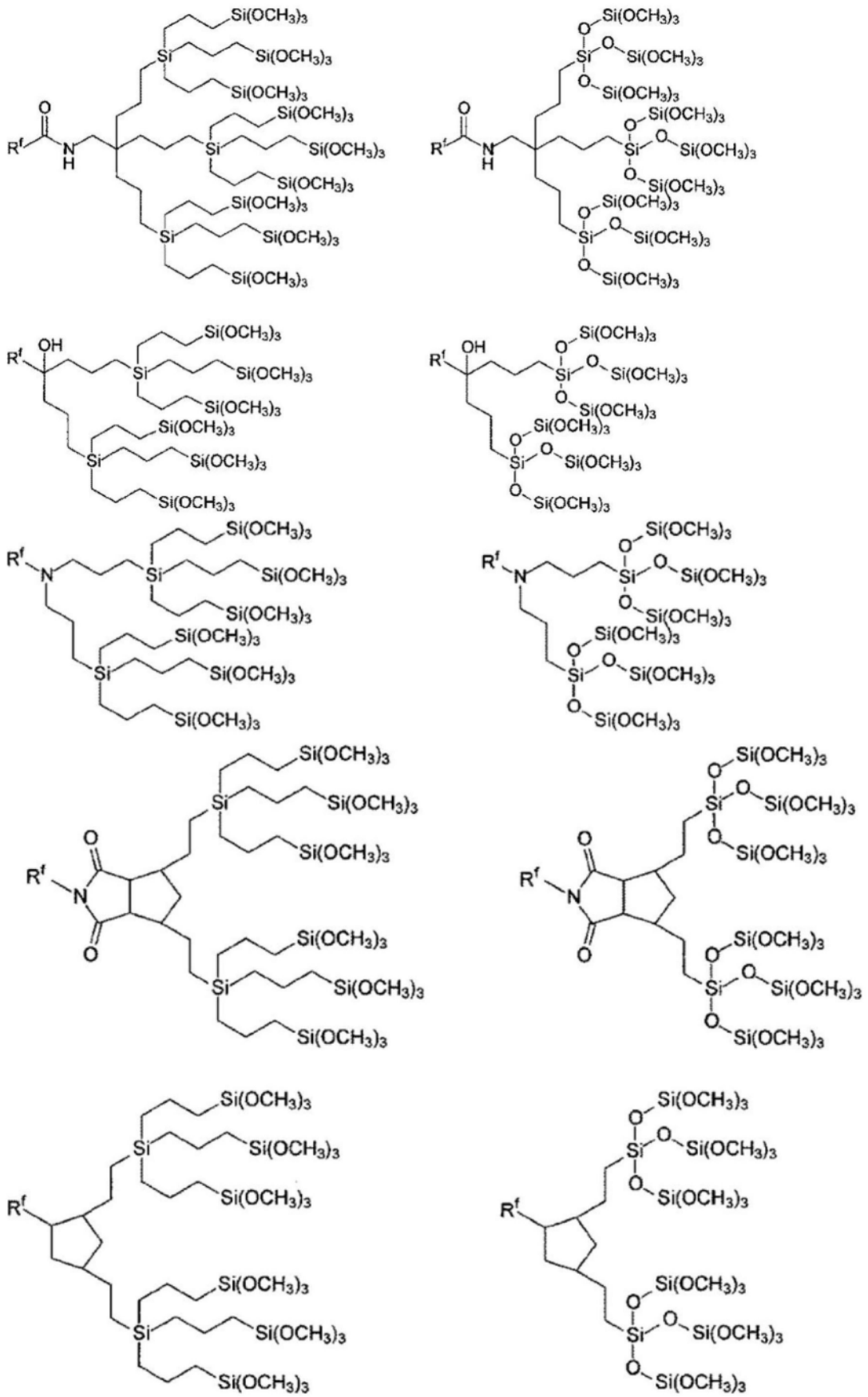
[0306] 从化合物(1-1)的保存稳定性优异的方面出发,R²²的烷氧基的碳数优选1~6、更优选1~3、进一步优选1~2。

[0307] p11优选0或1。

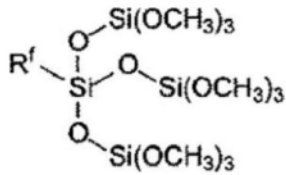
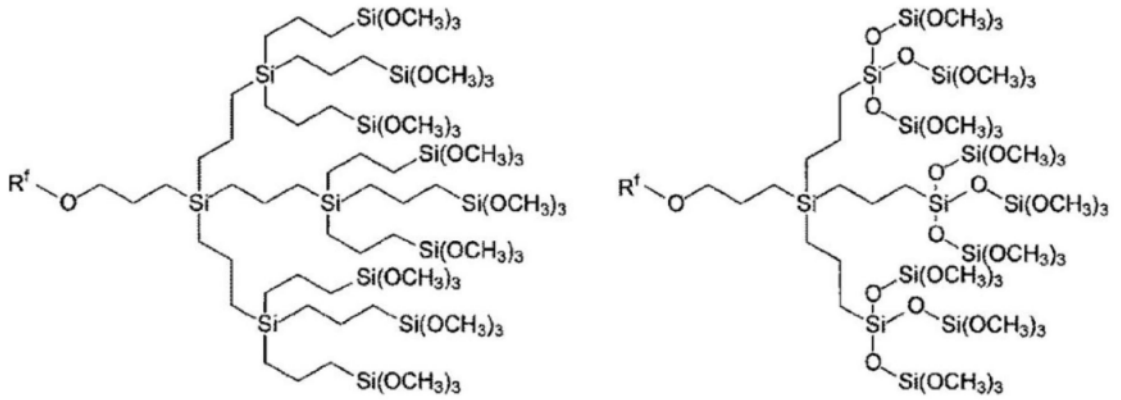


[0313]

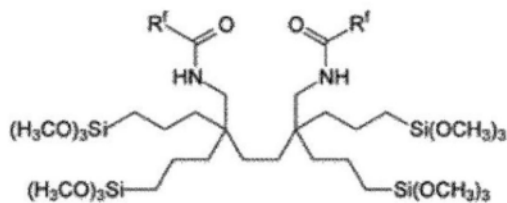
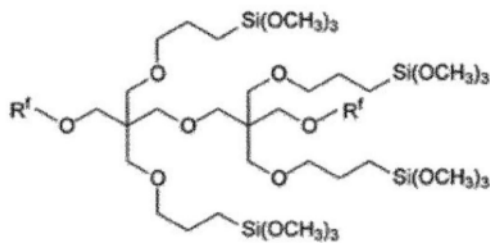
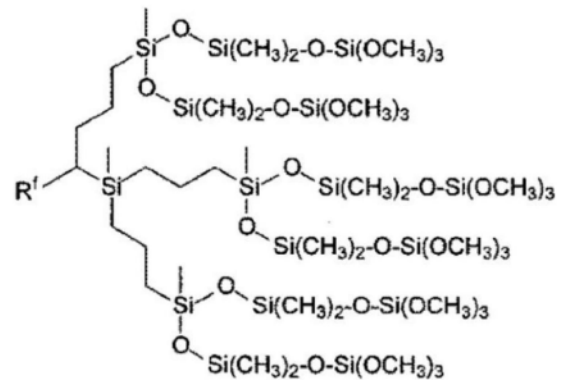
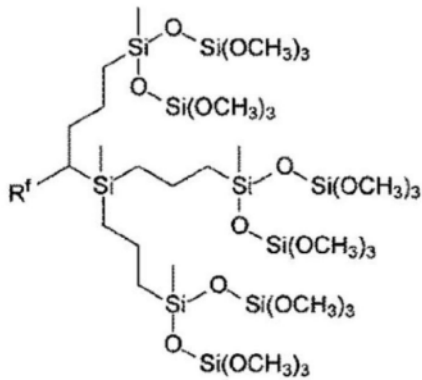




[0314]



[0315]



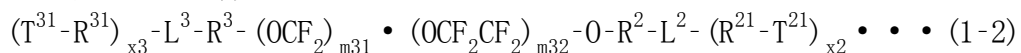
[0316]

• 化合物(1-2)

[0317]

化合物(1-2)具有下述式(1-2)所示的结构。

[0318]



[0319]

其中,式(1-2)中的各符号如上所述。

[0320]

(OCF₂)_{m31} • (OCF₂CF₂)_{m32}如上所述。

[0321]

R²及R³各自独立地与上述R¹同样,优选的方式也同样。

[0322]

R²¹及R³¹与上述R¹¹同样,优选的方式也同样。其中,“与L¹键合”在R²¹的情况下替换

为“与 L^2 键合”，在 R^{31} 的情况下替换为“与 L^3 键合”。另外，“与 T^{11} 键合”在 R^{21} 的情况下替换为“与 T^{21} 键合”，在 R^{31} 的情况下替换为“与 T^{31} 键合”。需要说明的是， L^2 为单键时， R^{21} 与 R^2 直接键合。另外， L^3 为单键时， R^{31} 与 R^3 直接键合。

[0323] T^{21} 及 T^{31} 各自独立地为 $-\text{SiR}^{a21}_{z21}\text{R}^{a22}_{3-z21}$ ， R^{a21} 、 R^{a22} 、 $z21$ 各自与构成上述基团(g1)的 R^{a1} 、 R^{a2} 、 $z1$ 同样，优选的方式也相同。

[0324] $x2$ 及 $x3$ 各自独立地与 $x1$ 同样，优选的方式也相同。

[0325] L^2 及 L^3 各自独立地与上述 L^1 中的 j 为1的情况同样。

[0326] 例如 L^2 及 L^3 为单键时，化合物(1-2)由下式(1-2')表示。

[0327] $T^{31}-R^{31}-R^3-(\text{OCF}_2)_{m31} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m32}-\text{O}-R^2-L^2-R^{21}-T^{21} \cdot \cdot \cdot (1-2')$

[0328] 其中，式(1-2')中的各符号与式(1-2)同样。

[0329] L^2 或 L^3 为3价以上的基团时，该 L^2 或 L^3 具有选自C、N、Si、环结构及 $(1+x2)$ 价或 $(1+x3)$ 价的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少1种分支点(以下，也称为“分支点 P^2 ”)。

[0330] N成为分支点 P^2 时，分支点 P^2 例如由 $*-\text{N}(-**)_2$ 表示。其中， $*$ 为 R^2 或 R^3 侧的连接键， $**$ 为 R^{21} 或 R^{31} 侧的连接键。

[0331] C成为分支点 P^2 时，分支点 P^2 例如由 $*-\text{C}(-**)_3$ 、或 $*-\text{CR}^{29}(-**)_2$ 表示。其中， $*$ 为 R^2 或 R^3 侧的连接键， $**$ 为 R^{21} 或 R^{31} 侧的连接键， R^{29} 为1价的基团，可以举出例如氢原子、羟基、烷基、烷氧基等。

[0332] Si成为分支点 P^2 时，分支点 P^2 例如由 $*-\text{Si}(-**)_3$ 、或 $*-\text{SiR}^{29}(-**)_2$ 表示。其中， $*$ 为 R^2 或 R^3 侧的连接键， $**$ 为 R^{21} 或 R^{31} 侧的连接键， R^{29} 为1价的基团，例如可以举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基等。

[0333] 构成分支点 P^2 的环结构、有机聚硅氧烷残基与上述分支点 P^1 同样，优选的方式也相同。

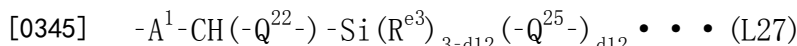
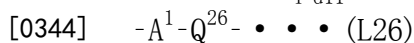
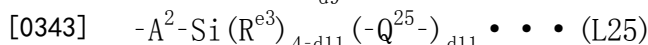
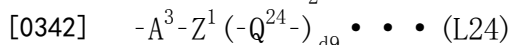
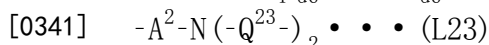
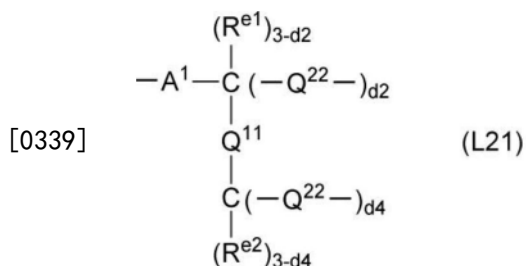
[0334] 另外，2价以上的 L^2 或 L^3 各自独立地任选具有上述键 B^1 。键 B^1 的方式如前所述，优选的方式也相同。

[0335] 2价的 L^2 或 L^3 中，与 R^2 及 R^{21} 、或与 R^3 及 R^{31} 键合的原子各自独立地为N、O、S、Si或具有氧代基(=O)的碳原子。即，与 R^2 及 R^{21} 、或与 R^3 及 R^{31} 邻接的原子各自为键 B^1 的构成元素。作为2价的 L^2 或 L^3 的具体例，可以举出单键、1个以上的键 B^1 (例如， $*-\text{B}^1-**-B^1-\text{R}^{28}-\text{B}^1-**$)等。其中， R^{28} 为单键或2价的有机基团， $*$ 为 R^2 或 R^3 侧的连接键， $**$ 为 R^{21} 或 R^{31} 侧的连接键。

[0336] 3价以上的 L^2 或 L^3 中，与 R^2 及 R^{21} 、或与 R^3 及 R^{31} 键合的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子。即，与 R^2 及 R^{21} 、或与 R^3 及 R^{31} 邻接的原子各自为键 B^1 或分支点 P^2 的构成元素。作为3价以上的 L^2 或 L^3 的具体例，可以举出1个以上的分支点 P^2 (例如 $\{*-P^2(-**)_x\}$ 、 $\{*-P^1-\text{R}^{28}-P^1-**_{x1}\}$ 等)、1个以上的分支点 P^2 与1个以上的键 B^1 的组合(例如 $\{*-B^1-\text{R}^{28}-P^1(-**)_x\}$ 、 $\{*-B^1-\text{R}^{28}-P^1(-\text{R}^{28}-\text{B}^1-**)_x\}$ 等)。其中，在 L^2 的情况下， x 为 $x2$ ，在 L^3 的情况下， x 为 $x3$ 。 R^{28} 为单键或2价的有机基团， $*$ 为 R^2 或 R^3 侧的连接键， $**$ 为 R^{21} 或 R^{31} 侧的连接键。

[0337] 上述 R^{28} 的方式如前所述，优选的方式也相同。

[0338] 作为上述 L^2 或 L^3 ，从容易制造化合物(1-2)的方面出发，各自独立地优选下式(L21)~(L27)中的任意者所示的基团。



[0346] 其中,式(L21)~式(L27)中, A^1 、 A^2 或 A^3 侧与式 R^2 或 R^3 连接, Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 或 Q^{26} 侧与 R^{21} 或 R^{31} 连接。

[0347] 此处, A^1 、 A^2 、 A^3 、 Q^{11} 、 Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 、 Q^{26} 、 $\text{R}^{\text{e}1}$ 、 $\text{R}^{\text{e}2}$ 、 $\text{R}^{\text{e}3}$ 、 $\text{R}^{\text{e}6}$ 与上述 L^1 中说明的情况同样,优选的方式也同样。

[0348] Z^1 为具有 $(1+\text{d}9)$ 价的环结构的基团,所述环结构具有 A^3 所直接键合的碳原子或氮原子、并且具有 Q^{24} 所直接键合的碳原子或氮原子,

[0349] $\text{d}2$ 为0~3的整数, $\text{d}4$ 为0~3的整数, $\text{d}2+\text{d}4$ 为1~5的整数,

[0350] $\text{d}6$ 为1~3的整数,

[0351] $\text{d}9$ 为1以上的整数,

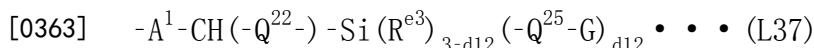
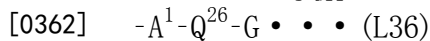
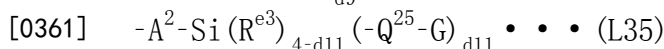
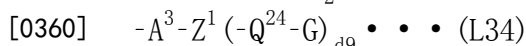
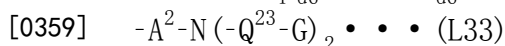
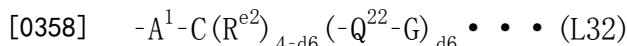
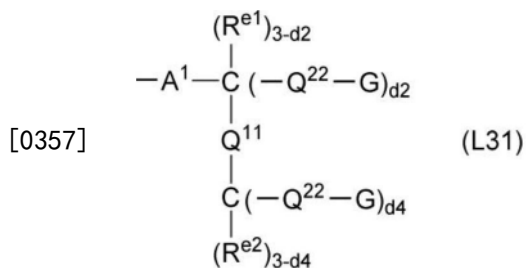
[0352] $\text{d}11$ 为1~3的整数,

[0353] $\text{d}12$ 为1~3的整数。

[0354] 需要说明的是, $\text{d}2+\text{d}4$ 、 $\text{d}6$ 、 $\text{d}9$ 、 $\text{d}11$ 、 $1+\text{d}12$ 为 $\text{x}2$ 或 $\text{x}3$ 。

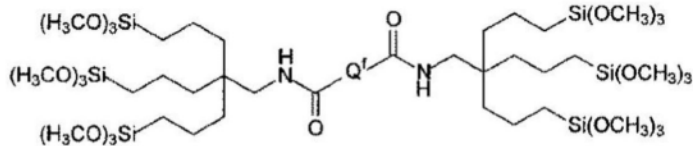
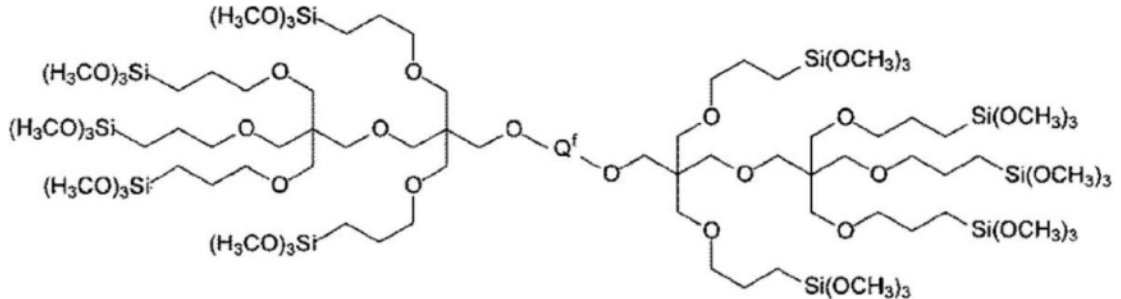
[0355] 从容易制造化合物(1-2)的方面和表面层的耐摩擦性及指纹污渍去除性更优异的方面出发, $\text{d}9$ 优选2~6、更优选2~4、进一步优选2或3。

[0356] 作为上述 L^2 或 L^3 的其他方式,可以举出下式(L31)~(L37)中的任意者所示的基团。

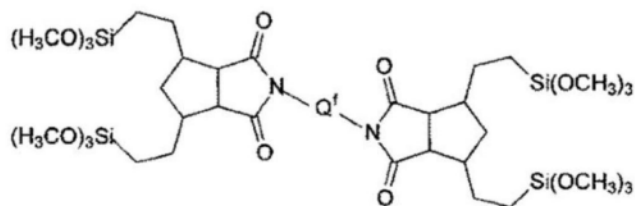
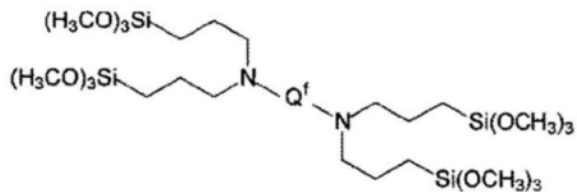
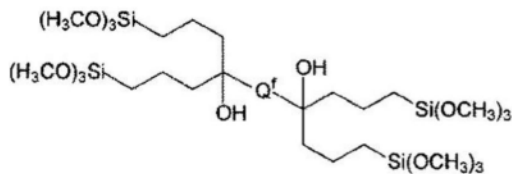


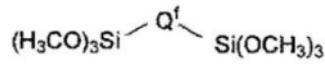
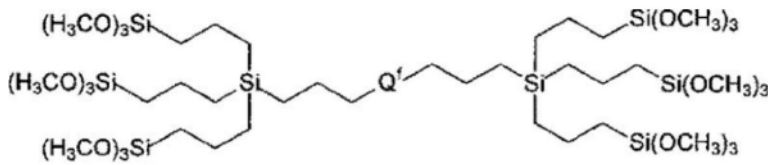
[0364] 其中,式(L31)~式(L37)中, A^1 、 A^2 或 A^3 侧与式的 R^2 或 R^3 连接, Q^{22} 、 Q^{23} 、 Q^{24} 、 Q^{25} 或 Q^{26} 侧与 R^{21} 或 R^{31} 连接。 G 为上述基团(G21),优选的方式也同样。 G 以外的符号与式(L21)~式(L27)中的符号相同,优选的方式也同样。

[0365] 作为化合物(1-2),例如可以举出下述化合物。其中, Q^f 为 $-R^3-(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}-O-R^2-$ 。

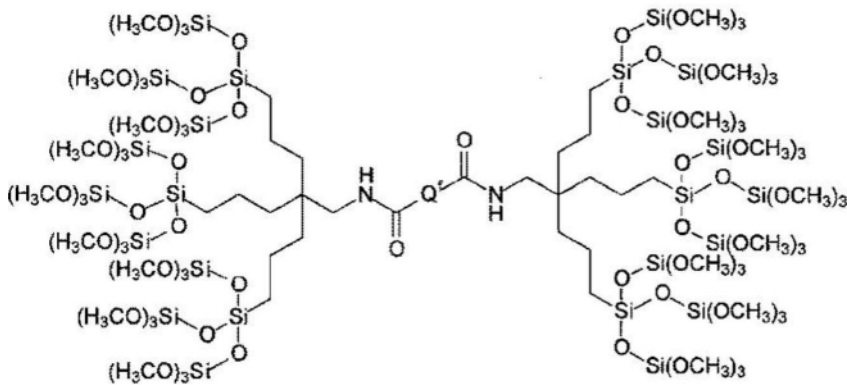
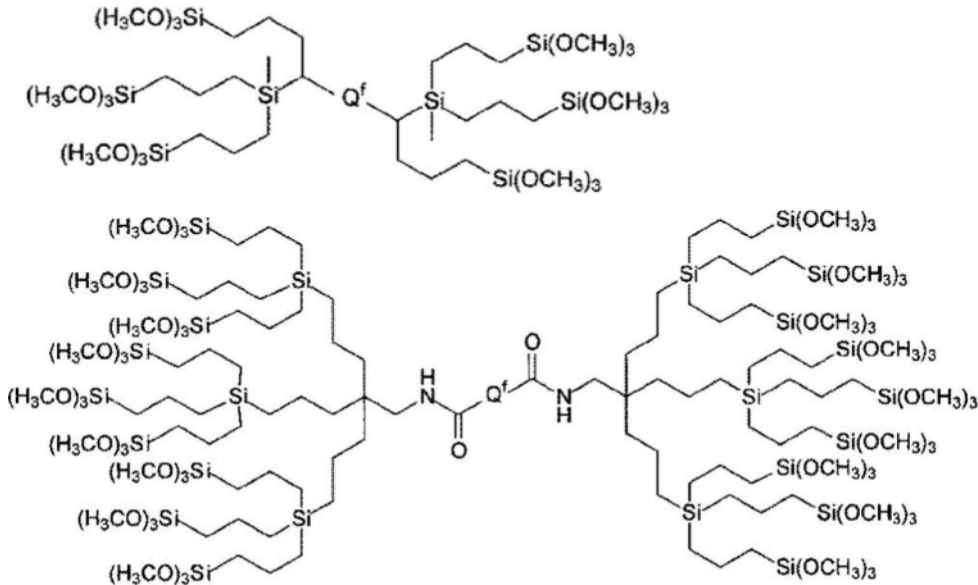


[0366]





[0367]



[0368] • 化合物 (1-3)

[0369] 化合物 (1-3) 具有下述式 (1-3) 所示的结构。

[0370] $Q^1[-(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32} -O-R^4-L^4-(R^{41}-T^{41})_{x4}]_{r1} \cdot \cdot \cdot (1-3)$ 其中,式 (1-3) 中的各符号如上所述。

[0371] $(OCF_2)_{m31} \cdot (OCF_2CF_2)_{m32}$ 如上所述。

[0372] R^4 与上述 R^1 同样,优选的方式也相同。

[0373] R^{41} 与上述 R^{11} 同样,优选的方式也相同。其中,“与 L^1 键合”替换为“与 L^4 键合”。另外,“与 T^{11} 键合”替换为“与 T^{41} 键合”。需要说明的是, L^4 为单键时, R^{41} 与 R^4 直接键合。

[0374] T^{41} 为 $-\text{SiR}^{a41}_{z41}\text{R}^{a42}_{3-z41}$, R^{a41} 、 R^{a42} 、 $z41$ 分别与构成上述基团(g1)的 R^{a1} 、 R^{a2} 、 $z1$ 同样, 优选的方式也同样。

[0375] $x4$ 与 $x1$ 同样, 优选的方式也同样。

[0376] L^4 与 L^2 或 L^3 同样, 优选的方式也同样。

[0377] Q^1 为具有分支点的 $r1$ 价的基团, $r1$ 为3或4。

[0378] 作为构成 Q^1 的分支点 P^3 , 可以举出N、C、Si或环结构。分支点 P^3 可以为1个, 也可以具有2个以上。

[0379] N成为分支点 P^3 时, 分支点 P^1 例如由 $N(-*)_3$ 、 $\text{NR}^{29}(-*)_2$ 表示。

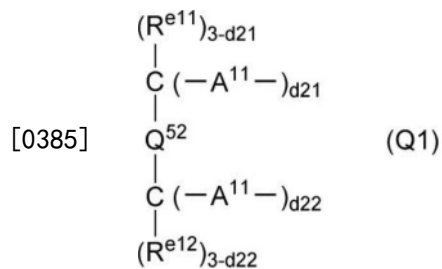
[0380] C成为分支点 P^3 时, 分支点 P^3 例如可以举出 $C(-*)_4$ 、 $\text{CR}^{29}(-*)_3$ 、 $\text{C}(\text{R}^{29})_2(-*)_2$ 等。

[0381] Si成为分支点 P^3 时, 分支点 P^3 例如可以举出 $\text{Si}(-*)_4$ 、 $\text{SiR}^{29}(-*)_3$ 、 $\text{Si}(\text{R}^{29})_2(-*)_2$ 等。

[0382] 其中,*为 $(\text{OCF}_2)_{m31} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m32}$ 侧的连接键, R^{29} 为1价的基团。作为 R^{29} , 例如可以举出氢原子、氟原子、羟基、烷基、氟烷基、不具有 R^{41} - T^{41} 的氟聚醚链等。

[0383] 作为构成分支点 P^3 的环结构, 可以举出与分支点 P^1 同样的环结构, 作为环结构的取代基, 除了上述取代基之外, 还可以具有氟原子、氟烷基、不具有 R^{41} - T^{41} 的氟聚醚链。

[0384] 作为上述 Q^1 , 从容易制造化合物(1-3)的方面出发, 优选下式(Q1)~(Q8)中任一项所示的基团。



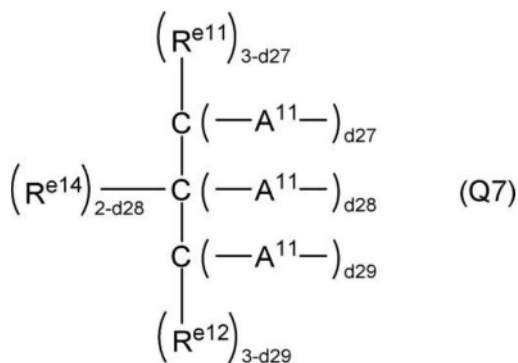
[0386] $\text{C}(-\text{A}^{11}-)_{d23}(\text{R}^{e12})_{4-d23} \cdot \cdot \cdot$ (Q2)

[0387] $\text{N}(-\text{A}^{12}-)_3 \cdot \cdot \cdot$ (Q3)

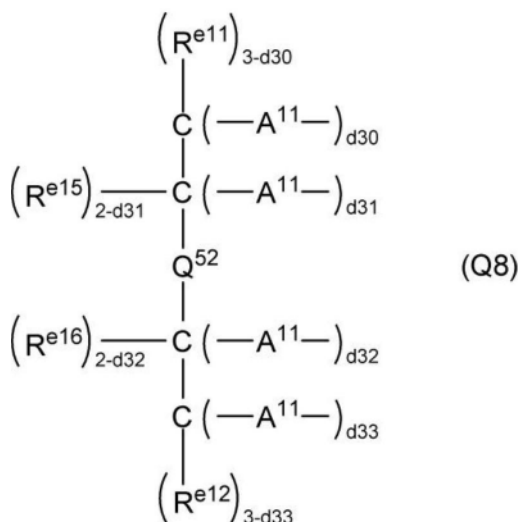
[0388] $\text{Z}^1(-\text{A}^{13}-)_{d24} \cdot \cdot \cdot$ (Q4)

[0389] $\text{Si}(-\text{A}^{12}-)_{d25}(\text{R}^{e13})_{4-d25} \cdot \cdot \cdot$ (Q5)

[0390] $\text{CH}(-\text{A}^{11}-)_2-\text{Si}(\text{R}^{e13})_{3-d26}(-\text{A}^{11}-)_{d26} \cdot \cdot \cdot$ (Q6)



[0391]



[0392] 其中,式(Q1)~式(Q8)中, A^{11} 、 A^{12} 或 A^{13} 与 $(\text{OCF}_2)_{\text{m}31} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m}32}$ 连接。

[0393] 此处, A^{11} 为单键、 $-\text{R}^{40}-$ 、 $-\text{B}^{13}-\text{R}^{40}-$, R^{40} 为亚烷基、氟亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基或氟亚烷基的碳-碳原子间具有 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{e}17}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^{\text{e}17}-$ 或 $-\text{O}-$ 的基团, B^{13} 为 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{e}6}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^{\text{e}6}-$ 或 $-\text{O}-$,

[0394] A^{12} 为单键、或 $-\text{R}^{40}-$,

[0395] 在 A^{13} 所键合的 Z^1 中的原子为碳原子时, A^{13} 为 A^{11} ,在 A^{13} 所键合的 Z^1 中的原子为氮原子时, A^{13} 为 A^{12} ,

[0396] Z^1 为具有r1价的环结构的基团,所述环结构具有 A^{13} 所直接键合的碳原子或氮原子,

[0397] Q^{52} 为单键、 $-\text{O}-$ 、亚烷基、氟亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基或氟亚烷基的碳-碳原子间具有 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{e}17}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^{\text{e}17}-$ 或 $-\text{O}-$ 的基团,

[0398] $\text{R}^{\text{e}11}$ 为氢原子、氟原子、烷基、氟烷基、不具有 $\text{R}^{41}-\text{T}^{41}$ 的氟聚醚链、或在r1为3~4的范围内具有 $-\text{Q}^{52}-\text{C}(\text{R}^{\text{e}11})_{3\text{-d}21}(-\text{A}^{11}-)_{\text{d}21}$ 的重复结构的基团,

[0399] $\text{R}^{\text{e}12}$ 为氢原子、氟原子、羟基、烷基、氟烷基、或不具有 $\text{R}^{41}-\text{T}^{41}$ 的氟聚醚链,

[0400] $\text{R}^{\text{e}13}$ 为烷基或氟烷基,

[0401] $\text{R}^{\text{e}14}$ 、 $\text{R}^{\text{e}15}$ 、及 $\text{R}^{\text{e}16}$ 各自独立地为氢原子、氟原子、烷基、或氟烷基,

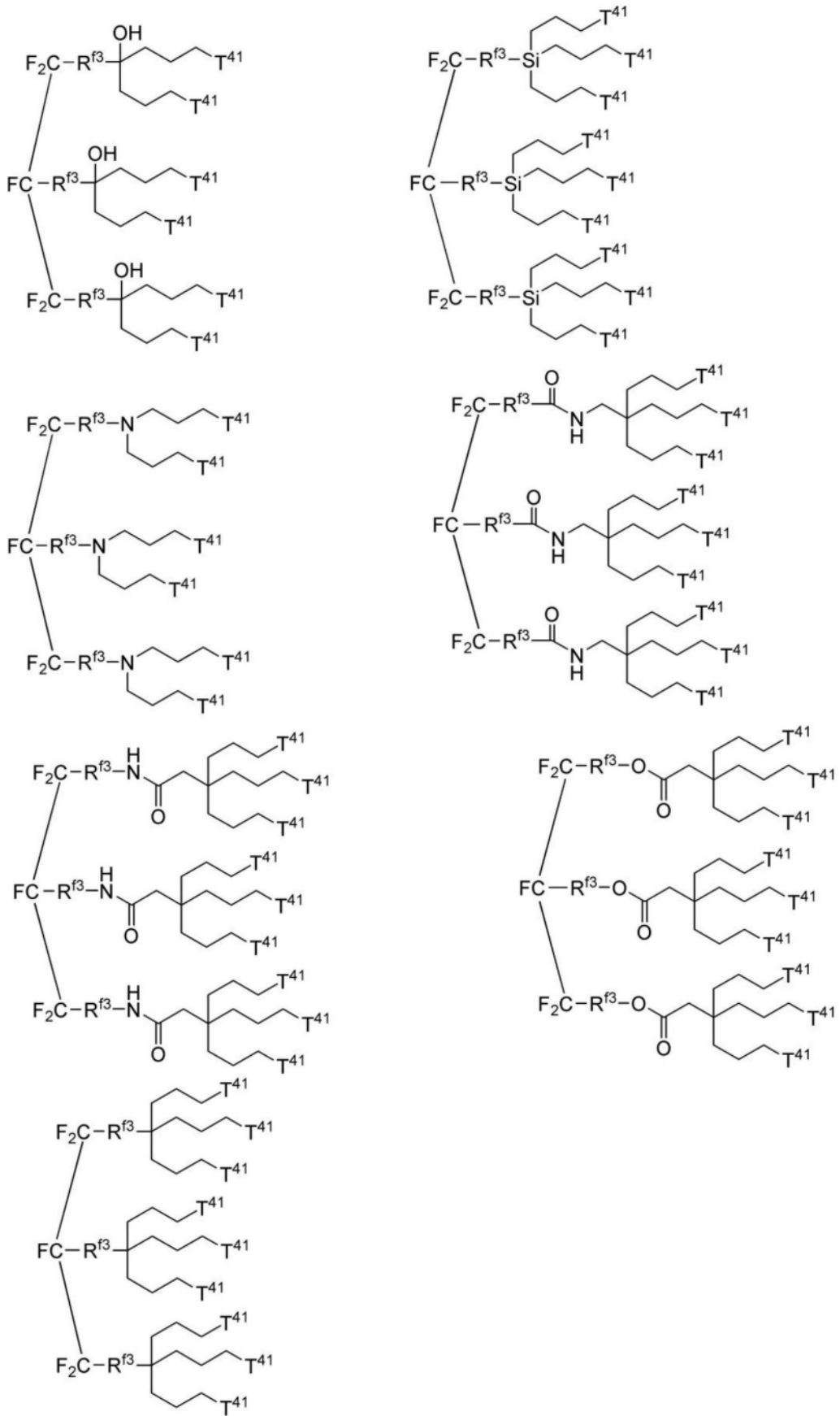
[0402] $\text{R}^{\text{e}17}$ 为氢原子、碳数1~6的烷基、氟烷基或任选被氟取代的苯基,

[0403] d21为0~3的整数,d22为0~3的整数,d21+d22为3~4的整数,

[0404] d23为3或4,

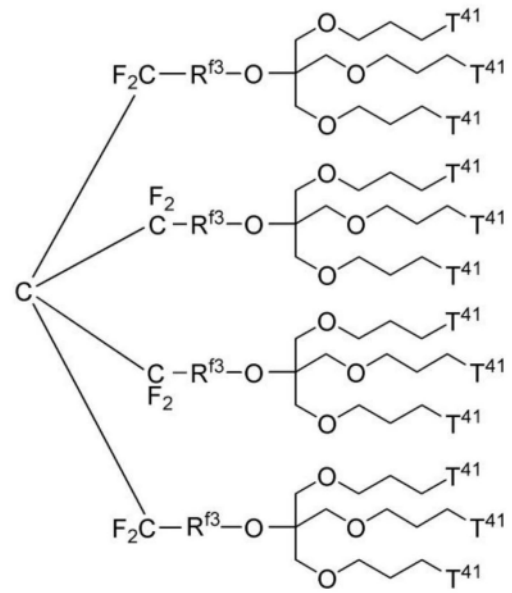
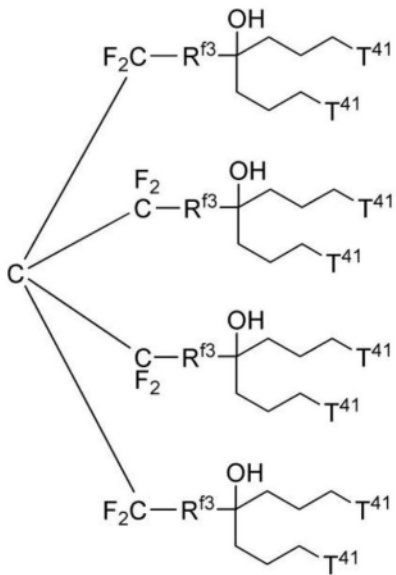
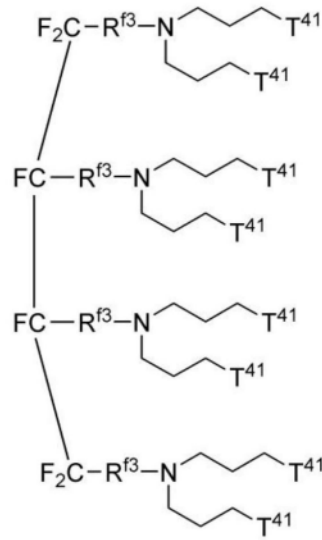
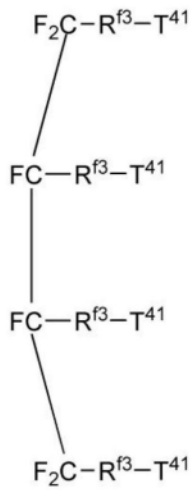
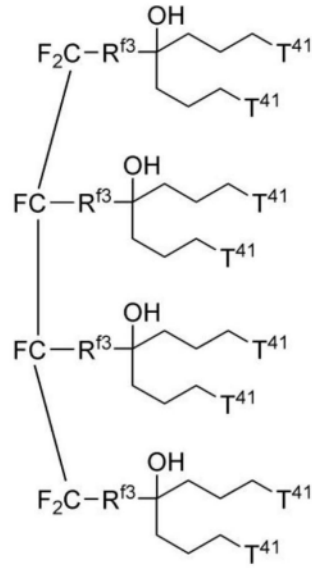
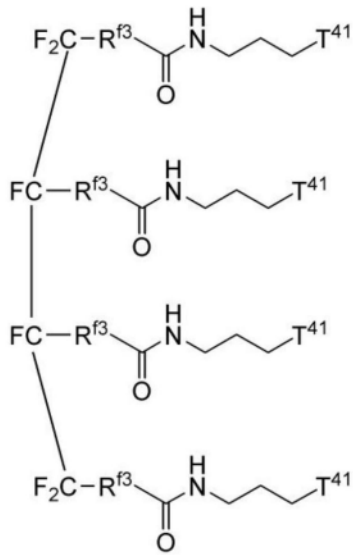
[0405] d24为3或4,

- [0406] d25为3或4,
- [0407] d26为1或2,
- [0408] d27为1~3的整数,
- [0409] d28为1或2,
- [0410] d29为1~3的整数,
- [0411] d30为1~3的整数,
- [0412] d31为1或2,
- [0413] d32为1或2,
- [0414] d33为1~3的整数。
- [0415] 需要说明的是,存在多个A¹¹时,存在的多个A¹¹彼此任选相同或不同。关于A¹²、A¹³、R^{e11}、R^{e12}、R^{e13}也同样。
- [0416] 从容易制造化合物(1-3)的方面和表面层的耐摩擦性、耐光性及耐化学药品性更优异的方面出发,R⁴⁰的亚烷基或氟亚烷基的碳数优选1~10,更优选1~6,进一步优选1~4。其中,在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳数的下限值为2。
- [0417] 作为Z¹中的环结构,可以举出上述环结构,优选的方式也同样。
- [0418] R^{e11}、R^{e12}、R^{e13}、R^{e14}、R^{e15}及R^{e16}中,从容易制造化合物(1-3)的方面出发,烷基或氟亚烷基的碳数优选1~6、更优选1~3、进一步优选1~2。
- [0419] 作为化合物(1-3),例如可以举出下述化合物。其中,R^{f3}为 $(\text{OCF}_2)_{m31} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{m32} - \text{O}-\text{R}^4$ 。

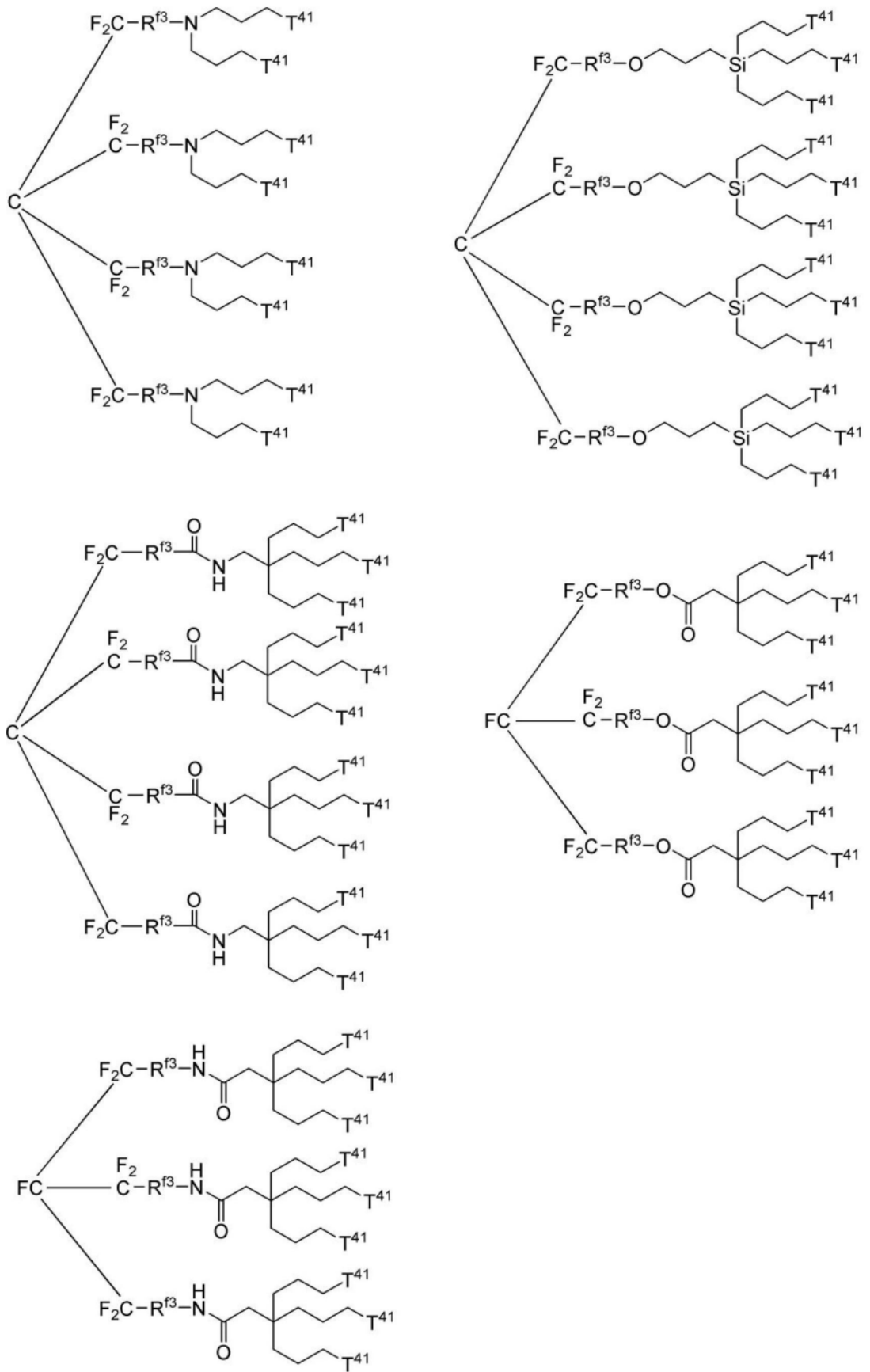


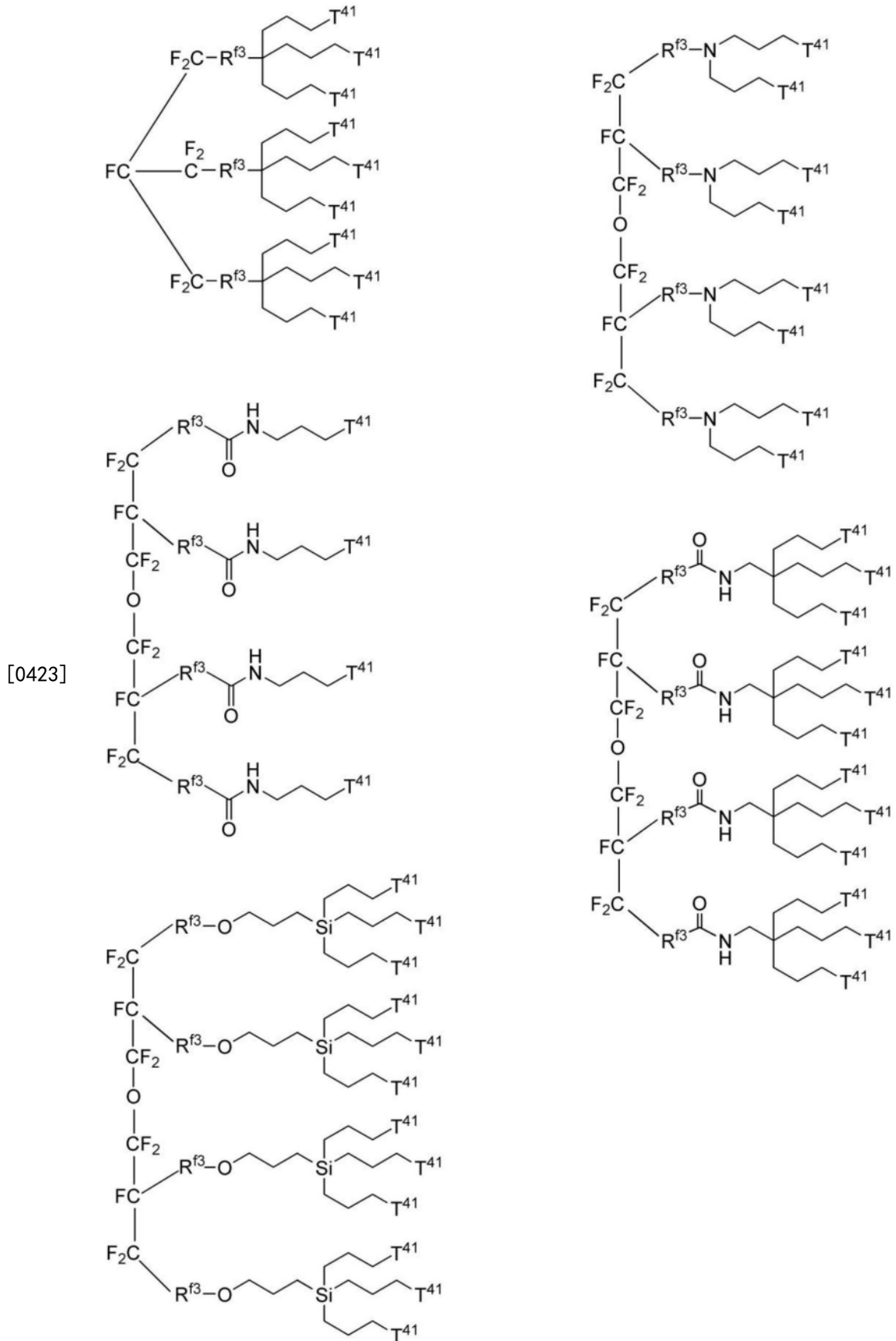
[0420]

[0421]



[0422]





[0425] 化合物(G11)的含量相对于本组合物的总质量优选99.9质量%以下、更优选99.5质量%以下。

[0426] (化合物A及化合物B)

[0427] 本组合物包含选自上述化合物(G11)中的2种以上的化合物。从其中确定 $m_{31}/m_{32} = M$ 最大的化合物A与前述M最小的化合物B。具体而言,首先,通过液相色谱法将各化合物分离,分离本组合物中的各化合物。

[0428] 接着,针对分离的各化合物,通过 ^{19}F -NMR测定(OCF_2)的个数及(OCF_2CF_2)的个数,求出各化合物中的比例M。

[0429] 基于如此求出的各化合物的比例M的值,将比例M最大的化合物设为化合物A,将比例M最小的化合物设为化合物B。能够获得本组合物的原料的情况下,也可以根据原料确定。

[0430] 通过组合上述化合物A的M(= M_A)与上述化合物B的M(= M_B)之比(M_A/M_B)为1.35以上的化合物,能够形成润滑性优异的表面层。从润滑性的方面出发,其中,上述 M_A/M_B 优选1.50以上、更优选2.00以上、进一步优选4.00以上。 M_A/M_B 的上限没有特别限定,通常为30以下、优选20以下、更优选10以下。

[0431] M_A 的值没有特别限定,从润滑性的方面出发,优选1.00以上、更优选1.10以上、进一步优选1.15以上。另外,从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发,优选20以下、更优选15以下、进一步优选10以下。

[0432] M_B 的值没有特别限定,从润滑性的方面出发,优选小于1.00、更优选0.98以下、进一步优选0.95以下。

[0433] 其中,优选 M_A 为1.00以上且 M_B 小于1.00。该情况下,化合物A的氟聚醚链中(OCF_2)的比率高,化合物B的氟聚醚链中(OCF_2CF_2)的比率高,容易在醚键的位置产生偏差,更不易产生堆叠,润滑性进一步提高。

[0434] 另外,在表面层的润滑性更优异的方面, M_A 与 M_B 的差的绝对值优选1~8、更优选1.5~7、进一步优选2~6。

[0435] 本组合物中的化合物A及化合物B的含量各自独立地相对于前述组合物的总质量优选为0.1质量%以上、更优选0.5质量%以上、进一步优选1.0%以上。通过分别包含0.1质量%以上的化合物A及化合物B,润滑性进一步改善。化合物A及化合物B的含量的上限没有特别限定,各自独立地相对于前述组合物的总质量优选99.9质量%以下、更优选99.5质量%以下。其中,化合物A及化合物B的合计含量相对于组合物总量为100质量%以下。

[0436] 另外,对于化合物A与化合物B的比率,从润滑性的方面出发,化合物A的含量相对于化合物B的含量的质量比(A/B)优选0.01~100、更优选5~80、进一步优选10~70。如果上述质量比为下限值以上,则耐摩擦性更优异,如果上述质量比为上限值以下,则润滑性更优异。

[0437] 对于化合物A及化合物B,关于结构(G11)以外的结构除了具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基之外,没有特别限制。作为化合物A与化合物B的组合,可以举出各自独立地具有上述分支点 P^1 且N、C或Si成为分支点 P^1 的化合物的组合。

[0438] 其中,化合物A及化合物B各自独立地优选具有式(1-1)的结构的化合物,其中更优选 L^1 为式(L2)、式(L3)或式(L5),进一步优选 A^1 及 A^2 为单键、 $-\text{B}^3-\text{R}^{30}-$ 、或 $-\text{R}^{33}-$ 的化合物。化合物(1-2)、化合物(1-3)中也同样。

[0439] 作为化合物A和化合物B均为式(1-1)所示的化合物的组合,可以举出下述结构1~4的不同结构的化合物的组合、相同结构中的氟聚醚链不同的化合物的组合。

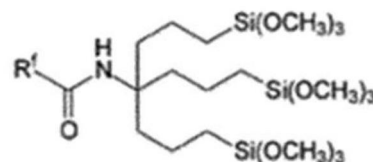
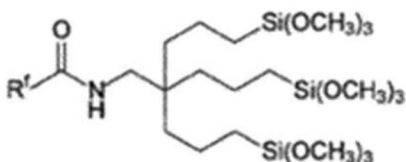
[0440] 结构1:式(1-1)中 L^1 为式(L2)、 d_6 为3、 A^1 为 $-B^3-R^{30}$ 、 B^3 为 $-C(O)NR^{e6}$ 、 R^{30} 为亚烷基的化合物,

[0441] 结构2:式(1-1)中 L^1 为式(L3)、 A^2 为 $-C(O)-$ 的化合物,

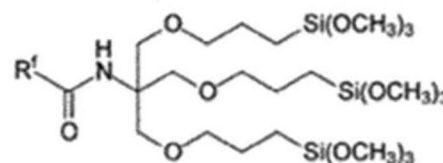
[0442] 结构3:式(1-1)中 L^1 为式(L5)、 d_{11} 为2、 R^{e3} 为羟基、 A^2 为单键或 $-R^{33}$ -的化合物,

[0443] 结构4:式(1-1)中 L^1 为式(L5)、 d_{11} 为3、 A^2 为单键或 $-R^{33}$ -的化合物。

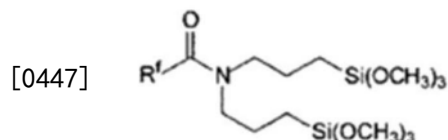
[0444] 作为结构1,可以举出下述化合物。



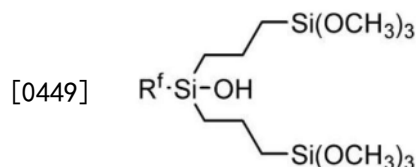
[0445]



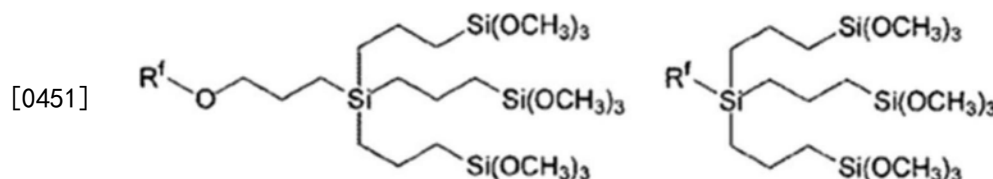
[0446] 作为结构2,可以举出下述化合物。



[0448] 作为结构3,可以举出下述结构。



[0450] 作为结构4,可以举出下述结构。



[0452] 作为结构1与结构2的组合,可以举出结构1与结构3的组合、结构1与结构4的组合、结构2与结构3的组合、结构2与结构4的组合、结构3与结构4的组合。

[0453] 对于化合物A与化合物B,从表面层的耐摩擦性及拒水拒油性的至少一者更优异的方面出发,优选除了氟聚醚链中的重复单元数不同之外具有类似的化学结构。具体而言,优选化合物A和化合物B均为式(1-1)所示化合物的组合的第1方式、均为式(1-2)所示化合物的组合的第2方式、均为式(1-3)所示化合物的组合的第3方式。

[0454] 其中,从表面层的耐摩擦性及拒水拒油性的至少一者更优异的方面出发,优选第1方式,进而更优选化合物A与化合物B的 L^1 相同的化合物的组合。

[0455] <其他成分>

[0456] 本组合物可以包含除上述含氟醚化合物以外的含氟化合物及下述杂质中的至少一者。作为杂质,可以举出上述含氟醚化合物及其他含氟化合物的制造上不可避免的化合物等。需要说明的是,本组合物不含后述的液体介质。

[0457] 作为其他含氟化合物,可以举出上述含氟醚化合物的制造过程中副产的含氟化合物(以下,也称为“副产含氟化合物”)、可以用于与上述含氟醚化合物同样用途的公知的含氟化合物等。

[0458] 作为其他含氟化合物,优选使上述含氟醚化合物的特性降低的担心少的化合物。

[0459] 作为副产含氟化合物,可以举出上述含氟醚化合物的合成时的未反应的含氟化合物等。本组合物包含副产含氟化合物时,可以简化用于去除该副产含氟化合物、或用于减少该副产含氟化合物量的纯化工序。

[0460] 作为公知的含氟化合物,例如可以举出下述文献中记载的化合物。

[0461] 日本特开平11-029585号公报中记载的全氟聚醚改性氨基硅烷、

[0462] 日本特许第2874715号公报中记载的含硅有机含氟聚合物、

[0463] 日本特开2000-144097号公报中记载的有机硅化合物、

[0464] 日本特开2000-327772号公报中记载的全氟聚醚改性氨基硅烷、

[0465] 日本特表2002-506887号公报中记载的氟化硅氧烷、

[0466] 日本特表2008-534696号公报中记载的有机硅化合物、

[0467] 日本特许第4138936号公报中记载的氟化改性含氢聚合物、

[0468] 美国专利申请公开第2010/0129672号说明书、国际公开第2014/126064号、日本特开2014-070163号公报中记载的化合物、

[0469] 国际公开第2011/060047号、国际公开第2011/059430号中记载的有机硅化合物、

[0470] 国际公开第2012/064649号中记载的含氟有机硅烷化合物、

[0471] 日本特开2012-72272号公报中记载的含氟氧亚烷基的聚合物、

[0472] 国际公开第2013/042732号、国际公开第2013/121984号、国际公开第2013/121985号、国际公开第2013/121986号、国际公开第2014/163004号、日本特开2014-080473号公报、国际公开第2015/087902号、国际公开第2017/038830号、国际公开第2017/038832号、国际公开第2017/187775号中记载的含氟醚化合物、

[0473] 日本特开2014-218639号公报、国际公开第2017/022437号、国际公开第2018/079743号、国际公开第2018/143433号中记载的含有全氟(聚)醚的硅烷化合物、

[0474] 日本特开2015-199906号公报、日本特开2016-204656号公报、日本特开2016-210854号公报、日本特开2016-222859号公报中记载的含有氟聚醚基的聚合物改性硅烷、

[0475] 国际公开第2018/216630号、国际公开第2019/039226号、国际公开第2019/039341号、国际公开第2019/039186号、国际公开第2019/044479号、日本特开2019-44158号公报、国际公开第2019/044479号、国际公开第2019/163282号中记载的含氟醚化合物。

[0476] 另外,作为含氟化合物的市售品,可以举出信越化学工业株式会社制的KY-100系列(KY-178、KY-185、KY-195等)、AGC公司制的SURECO(注册商标)2101S等SURECO AF系列、大金工业株式会社制的Optool(注册商标)DSX、Optool(注册商标)AES、Optool(注册商标)UF503、Optool(注册商标)UD509等。

[0477] 本组合物包含上述其他含氟化合物时,从能够充分发挥上述含氟醚化合物的特性

的方面出发,其他含氟化合物的含量相对于本组合物的总质量优选小于50质量%,更优选小于30质量%,进一步优选小于10质量%。

[0478] <本组合物的制造方法>

[0479] 本组合物的制造方法(以下也称为本制造方法)为包含2种以上具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物的组合物的制造方法,其中,

[0480] 前述含氟醚化合物中,第1化合物含有具有下式(G1)所示结构的氟聚醚链,

[0481] 前述含氟醚化合物中,第2化合物含有具有下式(G2)所示结构的氟聚醚链,

[0482] 下式(G1)中的 m_{11} 与下式(G2)中的 m_{21} 不同、和/或下式(G1)中的 m_{12} 与下式(G2)中的 m_{22} 不同,

[0483] 将前述第1化合物与前述第2化合物混合。

[0484] $(OCF_2)_{m_{11}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{12}} \cdot \dots (G1)$

[0485] $(OCF_2)_{m_{21}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{22}} \cdot \dots (G2)$

[0486] 式(G1)中, m_{11} 是指前述第1化合物中的 (OCF_2) 的平均个数,为2以上的正数。 m_{12} 是指前述第1化合物中的 (OCF_2CF_2) 的平均个数,为2以上的正数。

[0487] 式(G2)中, m_{21} 是指前述第2化合物中的 (OCF_2) 的平均个数,为2以上的正数。 m_{22} 是指前述第2化合物中的 (OCF_2CF_2) 的平均个数,为2以上的正数。

[0488] 根据上述本制造方法,能够以简易的方法适宜地制造上述本组合物。

[0489] 本组合物可以通过将上述第1化合物、上述第2化合物及根据需要使用的其他含氟化合物混合而得到。

[0490] (第1化合物)

[0491] 第1化合物是本组合物的原料上述含氟醚化合物的一种,包含上述反应性甲硅烷基和具有下述结构(G1)的氟聚醚链。

[0492] $(OCF_2)_{m_{11}} \cdot (OCF_2CF_2)_{m_{12}} \cdot \dots (G1)$

[0493] 其中,

[0494] m_{11} 是指第1化合物中的 (OCF_2) 的平均个数,为2以上的正数,

[0495] m_{12} 是指第1化合物中的 (OCF_2CF_2) 的平均个数,为2以上的正数。

[0496] 第1化合物为前述本组合物的原料化合物,可以为单体,也可以为包含2种以上的含氟醚化合物的组合物。

[0497] 式(G1)中, (OCF_2) 与 (OCF_2CF_2) 的键合顺序是任意的。例如,式(G1)中 (OCF_2) 与 (OCF_2CF_2) 可以交替配置, (OCF_2) 与 (OCF_2CF_2) 可以各自嵌段地配置,还可以无规地配置。

[0498] m_{11} 为2以上的正数,优选2~100的正数,更优选3~80的正数,进一步优选4~60的正数。

[0499] m_{12} 为2以上的正数,优选2~100的正数,更优选3~80的正数,进一步优选4~60的正数。

[0500] m_{11}/m_{12} 的值优选1.0~10.0,更优选1.5~8.0,进一步优选2.0~6.0。

[0501] 第1化合物中的 (OCF_2) 的平均个数及 (OCF_2CF_2) 的平均个数通过 ^{19}F -NMR进行测定。

[0502] 第1化合物中的氟聚醚链可以包含除 (OCF_2) 及 (OCF_2CF_2) 以外的氧氟亚烷基单元(以下,也称为“其他氧氟亚烷基单元”)。

[0503] 作为其他氧氟亚烷基单元的具体例,可以举出上述式(f2)中的 $(OG^{f1})_{m_1}$ (其中, G^{f1}

为 $-\text{CF}_2-$ 的情况除外。)、 $(\text{OG}^{\text{f}2})_{\text{m}2}$ (其中, $\text{G}^{\text{f}2}$ 为 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 的情况除外。)、 $(\text{OG}^{\text{f}3})_{\text{m}3}$ 、 $(\text{OG}^{\text{f}4})_{\text{m}4}$ 、 $(\text{OG}^{\text{f}5})_{\text{m}5}$ 、 $(\text{OG}^{\text{f}6})_{\text{m}6}$ 、 $\text{G}^{\text{f}1} \sim \text{G}^{\text{f}6}$ 及 $\text{m}1 \sim \text{m}6$ 的定义如上所述。

[0504] 第1化合物只要满足上述构成即可。从合成的容易性、化合物的处理容易性等方面出发,其中,优选下式(1-1)、下式(1-2)或下式(1-3)所示的化合物。

[0505] $[\text{R}^{\text{f}1} - (\text{OCF}_2)_{\text{m}11} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m}12} - \text{O} - \text{R}^1]_{\text{j}} - \text{L}^1 - (\text{R}^{\text{f}11} - \text{T}^{\text{f}11})_{\text{x}1} \cdot \cdot \cdot (1-1)$

[0506] $(\text{T}^{\text{f}31} - \text{R}^{\text{f}31})_{\text{x}3} - \text{L}^3 - \text{R}^3 - (\text{OCF}_2)_{\text{m}11} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m}12} - \text{O} - \text{R}^2 - \text{L}^2 - (\text{R}^{\text{f}21} - \text{T}^{\text{f}21})_{\text{x}2} \cdot \cdot \cdot (1-2)$

[0507] $\text{Q}^1 [- (\text{OCF}_2)_{\text{m}11} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m}12} - \text{O} - \text{R}^4 - \text{L}^4 - (\text{R}^{\text{f}41} - \text{T}^{\text{f}41})_{\text{x}4}]_{\text{r}1} \cdot \cdot \cdot (1-3)$

[0508] 其中,

[0509] $(\text{OCF}_2)_{\text{m}11}$ 及 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m}12}$ 与前述式(G1)同样,其他各符号与前述式(G11)同样。

[0510] 从表面层的润滑性更优异的方面出发,第1化合物的含量相对于本组合物的总质量优选0.1质量%以上、更优选0.5质量%以上、进一步优选1.0质量%以上。

[0511] 第1化合物的含量相对于本组合物的总质量优选99.9质量%以下、更优选99.5质量%以下。

[0512] (第2化合物)

[0513] 第2化合物为上述含氟醚化合物的一种,包含上述反应性甲硅烷基和具有下述结构(G2)的氟聚醚链。

[0514] $(\text{OCF}_2)_{\text{m}21} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{\text{m}22} \cdot \cdot \cdot (G2)$

[0515] 其中,

[0516] $\text{m}21$ 是指第2化合物中的 (OCF_2) 的平均个数,为2以上的正数,

[0517] $\text{m}22$ 是指第2化合物中的 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的平均个数,为2以上的正数。

[0518] 第2化合物为前述本组合物的原料化合物,可以为单体,也可以为包含2种以上的含氟醚化合物的组合物。

[0519] 本制造方法中,式(G1)中的 $\text{m}11$ 与式(G2)中的 $\text{m}21$ 不同、和/或式(G1)中的 $\text{m}12$ 与式(G2)中的 $\text{m}22$ 不同。 $\text{m}11$ 与 $\text{m}21$ 不同的情况下, $\text{m}12$ 与 $\text{m}22$ 任选相同或不同, $\text{m}12$ 与 $\text{m}22$ 不同的情况下, $\text{m}11$ 与 $\text{m}21$ 任选相同或不同。

[0520] 式(G2)中, (OCF_2) 与 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的键合顺序是任意的。例如,式(G2)中 (OCF_2) 与 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 可以交替配置, (OCF_2) 与 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 可以各自嵌段地配置,还可以无规地配置。

[0521] $\text{m}21$ 为2以上的正数,为2以上的正数,优选2~100的正数,更优选3~80的正数,进一步优选4~60的正数。

[0522] $\text{m}22$ 为2以上的正数,优选2~100的正数,更优选3~80的正数,进一步优选4~60的正数。

[0523] $\text{m}21/\text{m}22$ 的值优选1.0~10.0,更优选1.5~8.0,进一步优选2.0~6.0。

[0524] 第2化合物中的 (OCF_2) 的平均个数及 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的平均个数通过与第1化合物同样的方法进行测定。

[0525] 第2化合物中的氟聚醚链可以包含上述其他氧氟亚烷基单元。

[0526] 从表面层的润滑性更优异的方面出发,第1化合物与第2化合物优选至少式(G1)中的 $\text{m}11/\text{m}12$ 的值与式(G2)中的 $\text{m}21/\text{m}22$ 的值彼此不同。

[0527] 在表面层的润滑性更优异的方面, $\text{m}11/\text{m}12$ 与 $\text{m}21/\text{m}22$ 之差的绝对值优选1~8、更优选1.5~7、进一步优选2~6。

[0528] 第2化合物只要满足上述构成即可。从合成的容易性、化合物的处理容易性等方面出发,其中优选下式(2-1)、下式(2-2)或下式(2-3)所示的化合物。

[0529] $[R^{f2}-(OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22}-O-R^5]_{j1}-L^5-(R^{12}-T^{12})_{x11} \cdot \cdot \cdot (2-1)$

[0530] $(T^{32}-R^{32})_{x13}-L^7-R^7-(OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22}-O-R^6-L^6-(R^{22}-T^{22})_{x12} \cdot \cdot \cdot (2-2)$

[0531] $Q^2[-(OCF_2)_{m21} \cdot (OCF_2CF_2)_{m22}-O-R^8-L^8-(R^{42}-T^{42})_{x14}]_{r2} \cdot \cdot \cdot (2-3)$

[0532] 其中,

[0533] $(OCF_2)_{m21}$ 及 $(OCF_2CF_2)_{m22}$ 与前述式(G2)同样,其他符号与前述式(G11)同样。

[0534] 从表面层的润滑性更优异的方面出发,第2化合物的含量相对于本组合物的总质量优选0.1质量%以上、更优选0.5质量%以上、进一步优选1.0质量%以上。

[0535] 第2化合物的含量相对于本组合物的总质量优选99.9质量%以下、更优选99.5质量%以下。

[0536] 上述式(G1)中的 $m11/m12$ 的值比上述式(G2)中的 $m21/m22$ 的值小时,第1化合物的含量相对于第2化合物的含量的质量比(第1化合物的含量/第2化合物的含量)优选0.01~100、更优选5~80、进一步优选10~70。如果上述质量比为下限值以上,则耐摩擦性更优异,如果上述质量比为上限值以下,则润滑性更优异。

[0537] 从制备容易形成润滑性优异的表面层的本组合物的方面出发,本制造方法优选的是,

[0538] 将构成前述第1化合物的化合物中 $m11/m12=M$ 最大的化合物与构成前述第2化合物的化合物中 $m21/m22=M$ 最大的化合物进行比较,将前述M的值较大的化合物设为化合物A时,

[0539] 前述化合物A的 $M(=M_A)$ 为1.00以上。

[0540] 从制备容易形成润滑性优异的表面层的本组合物的方面出发,本制造方法优选的是,

[0541] 将构成前述第1化合物的化合物中 $m11/m12=M$ 最小的化合物与构成前述第2化合物的化合物中 $m21/m22=M$ 最小的化合物进行比较,将前述M的值较小的化合物设为化合物B时,

[0542] 前述化合物B的 $M(=M_B)$ 小于1.00。

[0543] 从制备容易形成润滑性优异的表面层的本组合物的方面出发,本制造方法优选的是,前述第1化合物包含前述化合物A,前述第2化合物包含前述化合物B。

[0544] 另外,从制备容易形成润滑性优异的表面层的本组合物的方面出发,前述 M_A 与前述 M_B 之比优选1.35以上、更优选1.50以上、进一步优选2.00以上、特别优选4.00以上。

[0545] [涂布液]

[0546] 本发明的涂布液(以下,也称为“本涂布液”)包含本组合物和液体介质。本涂布液只要为液体即可,可以为溶液,也可以为分散液。

[0547] 本涂布液只要包含本组合物即可,也可以包含在含氟醚化合物的制造工序中生成的副产物等杂质。

[0548] 本组合物的含量相对于本涂布液的总质量优选0.001~40质量%、优选0.01~20质量%、更优选0.1~10质量%。

[0549] 作为液体介质,优选有机溶剂。有机溶剂可以为氟系有机溶,可以为非氟系有机溶

剂,也可以包含两溶剂。

[0550] 作为氟系有机溶剂的具体例,可以举出氟代烷烃、氟代芳香族化合物、氟烷基醚、氟代烷基胺、氟醇。

[0551] 作为氟代烷烃的具体例,优选碳数4~8的化合物。作为市售品,可以举出 $C_6F_{13}H$ (AGC公司制、ASAHIKIN (注册商标) AC-2000)、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (AGC社制、ASAHIKIN (注册商标) AC-6000)、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ (Chemours公司制、Vertrel (注册商标) XF) 等。

[0552] 作为氟代芳香族化合物的具体例,可以举出六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、双(三氟甲基)苯。

[0553] 作为氟烷基醚,优选碳数4~12的化合物。作为市售品,可以举出 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (AGC公司制、ASAHIKIN (注册商标) AE-3000)、 $C_4F_9OCH_3$ (3M公司制、Novec (注册商标) 7100)、 $C_4F_9OC_2H_5$ (3M公司制、Novec (注册商标) 7200)、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ (3M公司制、Novec (注册商标) 7300) 等。

[0554] 作为氟代烷基胺的具体例,可以举出全氟三丙基胺、全氟三丁基胺。

[0555] 作为氟醇的具体例,可以举出2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟异丙醇。

[0556] 作为非氟系有机溶剂,优选仅包含氢原子及碳原子的化合物、仅包含氢原子、碳原子及氧原子的化合物,可以举出烃系有机溶剂、醇系有机溶剂、酮系有机溶剂、醚系有机溶剂、酯系有机溶剂。

[0557] 本涂布液优选包含液体介质60~99.999质量%、优选包含85~99.99质量%、更优选包含90~99.9质量%。

[0558] 本涂布液除了包含本组合物和液体介质以外,还可以在不损害本发明效果的范围内包含除它们以外的其他成分。

[0559] 作为其他成分,例如可以举出促进水解性甲硅烷基的水解和缩合反应的酸催化剂、碱性催化剂等公知的添加剂。

[0560] 本涂布液中的其他成分的含量优选10质量%以下、更优选1质量%以下。

[0561] 本组合物与其他成分的合计的浓度(以下,也称为“固体成分浓度”)优选0.001~40质量%、更优选0.01~20质量%、进一步优选0.01~10质量%、特别优选0.01~1质量%。涂布液的固体成分浓度为根据加热前的涂布液的质量和利用120℃的对流式干燥机加热4小时后的质量算出的值。

[0562] [物品]

[0563] 本发明的物品(以下,也称为“本物品”)具有基材和配置在基材上的表面层,优选在基材与表面层之间具有基底层。

[0564] 表面层为由本组合物或本涂布液形成的层,包含上述含氟醚化合物的缩合物。

[0565] 基材的材质及形状根据本物品的用途等适宜选择即可。作为基材的材质,可以举出玻璃、树脂、蓝宝石、金属、陶瓷、石、它们的复合材料。玻璃可以进行了化学强化。特别是作为要求拒水拒油性的基材,可以举出触摸面板用基材、显示器用基材、构成电子设备的壳体的基材等。触摸面板用基材、显示器用基材具有透光性。“具有透光性”是指依据JIS R3106:1998 (ISO 9050:1990)的垂直入射型可见光透射率为25%以上。作为触摸面板用基材的材料,优选玻璃或透明树脂。

[0566] 基材可以对设置基底层的表面实施电晕放电处理、等离子体处理、等离子体接枝聚

合处理等表面处理。实施了表面处理的表面与基材和基层的粘接性更优异,其结果,表面层的耐摩擦性进一步提高。作为表面处理,从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发,优选电晕放电处理或等离子体处理。

[0567] 基层层优选为包含含硅的氧化物(优选硅氧化物)的层,还可以含有其他元素。通过使基层层包含硅氧化物,上述含氟醚化合物的反应性甲硅烷基脱水缩合,与基层层之间形成Si-O-Si键,形成磨耗耐久性优异的表面层。

[0568] 基层层中的硅氧化物的含量优选65质量%以上、更优选80质量%以上、进一步优选85质量%以上、特别优选90质量%以上。硅氧化物的含量为下限值以上时,在基层层充分形成Si-O-Si键,可充分确保基层层的机械特性。硅氧化物的含量为将其他元素的合计含量(氧化物的情况下,为氧化物换算的量)的合计从基层层的质量中去掉后的剩余部分。

[0569] 从表面层的耐久性的方面,基层层中的氧化物优选还含有选自碱金属元素、碱土金属元素、铂族元素、硼、铝、磷、钛、锆、铁、镍、铬、钼、及钨中的1种以上元素。通过含有这些元素,从而基层层与含氟醚化合物的键合变强,耐摩擦性提高。

[0570] 基层层的厚度优选1~200nm、更优选2~20nm。基层层的厚度为下限值以上时,容易充分获得基于基层层的粘接性改善效果。基层层的厚度为上限值以下时,基层层自身的耐摩擦性变高。作为测定基层层的厚度的方法,可以举出基于利用电子显微镜(SEM、TEM等)的基层层的截面观察的方法、光干涉膜厚计、椭偏仪、高度差计等的方法。

[0571] 基层层的形成方法例如可以举出对基材的表面蒸镀具有期望的基层层的组成的蒸镀材料的方法等。

[0572] 对于蒸镀法,作为一例,可以举出真空蒸镀法。真空蒸镀法为使蒸镀材料在真空槽内蒸发并使其附着于基材的表面的方法。

[0573] 蒸镀时的温度(例如,使用真空蒸镀装置时为设置蒸镀材料的舟皿的温度)优选100~3000℃、更优选250~3000℃。

[0574] 蒸镀时的压力(例如,使用真空蒸镀装置时为设置蒸镀材料的槽内的绝对压)优选1Pa以下、更优选0.1Pa以下。

[0575] 使用蒸镀材料形成基层层的情况下,可以使用1种蒸镀材料,也可以使用2种以上包含不同元素的蒸镀材料。

[0576] 作为蒸镀材料的蒸发方法,可以举出:在高熔点金属制的电阻加热用舟皿上将蒸镀材料熔融并使其蒸发的电阻加热法;对蒸镀材料照射电子束而将蒸镀材料直接加热使表面熔融、蒸发的电子枪法等。作为蒸镀材料的蒸发方法,从能够局部加热因此高熔点物质也能够蒸发的方面、由于未照射电子束的部位为低温而无需担心与容器的反应或杂质的混入的方面出发,优选电子枪法。作为电子枪法中使用的蒸镀材料,从即使产生气流也不易飞散的方面出发,优选熔融粒状体或烧结体。

[0577] 表面层包含上述含氟醚化合物的缩合物。含氟醚化合物的缩合物包含:通过使含氟醚化合物中的水解性甲硅烷基发生水解反应从而形成硅烷醇基(Si-OH)、硅烷醇基在分子间进行缩合反应而形成有Si-O-Si键的结构;及含氟醚化合物中的硅烷醇基与基材或基层层的表面的硅烷醇基或Si-OM基(其中,M为碱金属元素。)进行缩合反应而形成有Si-O-Si键的结构。另外,表面层可以包含除含氟醚化合物以外的含氟化合物的缩合物。即,表面层以含氟化合物的反应性甲硅烷基的一部分或全部进行了缩合反应的状态包含具有反应性

甲硅烷基的含氟化合物。

[0578] 表面层的厚度优选1~100nm、更优选1~50nm。表面层的厚度为下限值以上时,可充分得到由表面层带来的效果。表面层的厚度为上限值以下时,利用效率高。

[0579] 表面层的厚度为利用薄膜解析用X射线衍射计得到的厚度。对于表面层的厚度,可以使用薄膜解析用X射线衍射计,通过X射线反射率法得到反射X射线的干涉图案,根据干涉图案的振动周期算出。

[0580] 本物品优选为触摸面板。该情况下,表面层优选形成于构成触摸面板的手指触摸面的构件的表面。

[0581] [物品的制造方法]

[0582] 本物品的制造方法为使用本组合物或本涂布液、通过干式涂布法或湿式涂布法在基材上形成表面层的方法。

[0583] 本组合物可以直接用于干式涂布法。本组合物适于通过干式涂布法形成密合性优异的表面层。作为干式涂布法,可以举出真空蒸镀、CVD、溅射等方法。从抑制含氟醚化合物的分解的方面、及装置的简便性的方面出发,可以适合利用真空蒸镀法。

[0584] 真空蒸镀可以使用在由铁、钢等金属材料形成的金属多孔体上负载有本组合物的粒料状物质。负载有本组合物的粒料状物质可以通过将本组合物的溶液浸渗于金属多孔体并进行干燥而去除液体介质来制造。作为本组合物的溶液,可以使用本涂布液。

[0585] 本涂布液可以适合用于湿式涂布法。作为湿式涂布法,可以举出旋转涂布法、揩涂法、喷涂法、刮板涂布法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、Langmuir-Blodgett法、凹版涂布法等。

[0586] 为了提高表面层的耐摩擦性,根据需要可以进行用于促进含氟醚化合物与基材(或基层)的的操作。作为该操作,可以举出加热、加湿、光照射等。例如,在具有水分的大气中对形成有表面层的基材进行加热,能够促进水解性基团的水解反应、基材的表面的羟基等与硅烷醇基的反应、基于硅烷醇基的缩合反应的硅氧烷键的生成等反应。

[0587] 表面处理,表面层中的未与其他化合物、基材进行化学键合的化合物可以根据需要去除。作为具体的方法,例如可以举出对表面层溢流(日文:かけ流す)溶剂的方法、用浸渗有溶剂的布擦拭的方法等。

[0588] 实施例

[0589] 以下,举出例子详细地说明本发明。例1~9、及例15~17为实施例,例10~14为比较例。但本发明不限于这些例子。需要说明的是,后述的表中的各成分的配混量表示质量基准。

[0590] [化合物X1的制造]

[0591] 与日本特许第5761305号的合成例15中记载的方法同样地得到化合物X1。

[0592] $\text{CF}_3 - (\text{OCF}_2)_{16} \cdot (\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{15} - \text{OCF}_2\text{CH}_2 - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} (\text{OCH}_3)_3]_3 \cdot \cdot \cdot$
(X1)

[0593] 式(X1)中,对 (OCF_2) 及 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的括号标记的数值分别是指化合物X1中的 (OCF_2) 及 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的平均个数。

[0594] 化合物X1中的 (OCF_2) 及 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的平均个数通过 ^{19}F -NMR求出。

[0595] 另外,通过液相色谱法,将化合物X1中的 (OCF_2) 的个数及 $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ 的个数中的至

少一者彼此不同的化合物分离,针对分离后的各化合物,通过¹⁹F-NMR测定(OCF₂)的个数及(OCF₂CF₂)的个数,求出各化合物中的比例M。将构成化合物X1的化合物中的比例M的最大值和最小值记于表1。

[0596] [化合物X2~X6的制造]

[0597] 变更使用的原料的全氟聚醚改性烯丙氧基体,使得(OCF₂)及(OCF₂CF₂)的平均个数变为如下所述,除此之外,与化合物X1的制造同样地得到化合物X2~X6。

[0598] $CF_3 - (OCF_2)_{18} \cdot (OCF_2CF_2)_{14} - OCF_2CH_2 - OCH_2CH_2CH_2 - Si [CH_2CH_2CH_2 - Si (OCH_3)_3]_3 \cdot \cdot \cdot$
(X2)

[0599] $CF_3 - (OCF_2)_{17} \cdot (OCF_2CF_2)_{14} - OCF_2CH_2 - OCH_2CH_2CH_2 - Si [CH_2CH_2CH_2 - Si (OCH_3)_3]_3 \cdot \cdot \cdot$
(X3)

[0600] $CF_3 - (OCF_2)_{24} \cdot (OCF_2CF_2)_{11} - OCF_2CH_2 - OCH_2CH_2CH_2 - Si [CH_2CH_2CH_2 - Si (OCH_3)_3]_3 \cdot \cdot \cdot$
(X4)

[0601] $CF_3 - (OCF_2)_{30} \cdot (OCF_2CF_2)_7 - OCF_2CH_2 - OCH_2CH_2CH_2 - Si [CH_2CH_2CH_2 - Si (OCH_3)_3]_3 \cdot \cdot \cdot$
(X5)

[0602] $CF_3 - (OCF_2)_{14} \cdot (OCF_2CF_2)_{17} - OCF_2CH_2 - OCH_2CH_2CH_2 - Si [CH_2CH_2CH_2 - Si (OCH_3)_3]_3 \cdot \cdot \cdot$
(X6)

[0603] 式(X2)~(X6)中,对(OCF₂)及(OCF₂CF₂)的括号标记的数值分别是指化合物X2~X6中的(OCF₂)及(OCF₂CF₂)的平均个数。

[0604] 与日本特开2015-199906的实施例1中记载的方法同样地得到化合物Y1。

[0605] $CF_3 - (OCF_2)_{16} \cdot (OCF_2CF_2)_{18} - OCF_2 - C(OH) [CH_2CH_2CH_2 - Si (OCH_3)_3]_2 \cdot \cdot \cdot$ (Y1)

[0606] 式(Y1)中,对(OCF₂)及(OCF₂CF₂)的括号标记的数值分别是指化合物Y1中的(OCF₂)及(OCF₂CF₂)的平均个数。

[0607] 化合物X2~X6及化合物Y1中的(OCF₂)及(OCF₂CF₂)的平均个数利用与化合物X1同样的方法求出。

[0608] 另外,针对化合物X2~X6及化合物Y1中的比例M的最大值及最小值,也利用与化合物X1同样的方法求出。

[0609] [表1]

[0610] 表1

	mA	mB	比例M的最小值	比例M的最大值
化合物X1	16	15	0.94	1.21
化合物X2	18	14	1.13	1.46
化合物X3	17	14	1.07	1.38
化合物X4	24	11	1.92	2.50
化合物X5	30	7	3.63	5.17
化合物X6	14	17	0.72	0.94
化合物Y1	16	18	0.79	1.00

[0612] 表1中,“mA”是指各化合物中的(OCF₂)的平均个数,“mB”是指各化合物中的(OCF₂CF₂)的平均个数。

[0613] [组合物1~11的制造]

[0614] 按照表2所记载的组成混合含氟醚化合物,得到组合物1~11。

[0615] [表2]

[0616] 表2

[0617]

	种类	质量%
组合物1	化合物X1	50
	化合物X2	50
	合计	100
组合物2	化合物X1	50
	化合物X3	50
	合计	100
组合物3	化合物X1	50
	化合物X4	50
	合计	100
组合物4	化合物X1	50
	化合物X5	50
	合计	100
组合物5	化合物X1	30
	化合物X2	70
	合计	100
组合物6	化合物X1	30
	化合物X3	70
	合计	100
组合物7	化合物X1	30
	化合物X4	70
	合计	100
组合物8	化合物X1	30
	化合物X5	70
	合计	100
组合物9	化合物Y1	50
	化合物X5	50
	合计	100
组合物10	化合物X1	70
	化合物X5	30
	合计	100
组合物11	化合物X6	50
	化合物X2	50
	合计	100

[0618] [例1~例8、及例15~17]

[0619] 在真空蒸镀装置内配置基材(无碱玻璃(EAGLE XG:制品名、Corning公司制、50mm×50mm、厚0.5mm)),对真空蒸镀装置内进行排气直至成为 5×10^{-3} Pa以下的压力。以与基材的一个主面相对的方式在距离1000mm的位置,通过电阻加热将容纳有表3中记载的各组合物的蒸镀用容器加热到300℃,使组合物进行真空蒸镀,在基材上的组合物的厚度成为10nm的时刻结束制膜。之后,将堆积有组合物的基材在温度200℃下加热(后处理)30分钟,得到带表面层的基材(物品)。

[0620] [例9]

[0621] 将表1记载的组合物与作为液体介质的 $C_4F_9OC_2H_5$ (Novec-7200:制品名、3M公司制)混合,制备涂布剂中的组合物的含量为0.1质量%的涂布液。准备无碱玻璃(EAGLE XG:制品名、Corning公司制、50mm×50mm、厚0.5mm)作为基材。

[0622] 使用Nordson公司制喷涂机以涂附量6.0g/秒对基材的一个主面喷涂涂布剂后,使

在基材上形成的涂布剂的涂膜在120℃下干燥10分钟,得到带表面层的基材(物品)。表面层的厚度为10nm。

[0623] [例10~12]

[0624] 使用表1中记载的化合物代替组合物,除此之外,与例1~8同样地得到带表面层的基材(物品)。

[0625] [例13~14]

[0626] 使用表1记载的化合物代替组合物,除此之外,与例9同样地得到带表面层的基材(物品)。

[0627] 使用例1~17的带表面层的基材,实施以下的评价试验。

[0628] <初始水接触角>

[0629] 使用接触角测定装置(协和界面科学株式会社制、DM-500)对置于表面层的表面的约2 μ L蒸馏水的接触角进行测定。在表面层的表面的不同的5个部位进行测定,算出其平均值,作为初始接触角。接触角的计算使用2 θ 法。基于得到的初始接触角的值,按照以下的评价基准评价拒水性。

[0630] A(优良):115度以上。

[0631] B(良):110度以上且小于115度。

[0632] C(可):100度以上且小于110度。

[0633] D(不可):小于100度。

[0634] <耐摩擦性(钢丝棉)>

[0635] 针对表面层,基于JIS L0849:2013(ISO 105-X12:2001),使用往复式横动试验仪(KNT株式会社制),使钢丝棉BONSTAR(#0000)以压力:98.07kPa、速度:320cm/分钟往返1万次后,测定水接触角。摩擦后的拒水性(水接触角)的降低越小,则摩擦所引起的性能降低越小,耐摩擦性越优异。评价基准如下。

[0636] A(优良):1万次往返后的水接触角的变化为2度以下。

[0637] B(良):1万次往返后的水接触角的变化超过2度且为5度以下。

[0638] C(可):1万次往返后的水接触角的变化超过5度且为10度以下。

[0639] D(不可):1万次往返后的水接触角的变化超过10度。

[0640] <耐摩擦性(橡皮擦)>

[0641] 针对表面层,基于JIS L0849:2013(ISO 105-X12:2001),使用往复式横动试验仪(KNT株式会社制),使Rubber Eraser(Minoan公司制)以载荷:4.9N、速度:60次每分钟(rpm)往返3万次后,测定水接触角。摩擦后的拒水性(水接触角)的降低越小,则摩擦所引起的性能的降低越小,耐摩擦性越优异。评价基准如下所述。

[0642] A(优良):1万次往返后的水接触角的变化为2度以下。

[0643] B(良):1万次往返后的水接触角的变化超过2度且为5度以下。

[0644] C(可):1万次往返后的水接触角的变化超过5度且为10度以下。

[0645] D(不可):1万次往返后的水接触角的变化超过10度。

[0646] <润滑性>

[0647] 使用载荷可变式摩擦磨损试验系统H(新东科学株式会社制、HHS2000),在接触面积:3cm \times 3cm、载荷:0.98N的条件下测定表面层相对于人工皮肤(Idemitsu Technofine

Co.,Ltd制、PBZ13001)的动摩擦系数。动摩擦系数越小,润滑性越优异。

[0648] [表3]

[0649]

表3

例	组合物、或化合物的种类	M _B	M _A	M _A /M _B	表面层形成方法	初始水接触角	耐摩擦性(橡皮擦)	耐摩擦性(钢丝棉)	润滑性
例1	组合物1	0.94	1.46	1.56	真空蒸镀	A	A	A	0.020
例2	组合物2	0.94	1.38	1.48	真空蒸镀	A	A	A	0.021
例3	组合物3	0.94	2.50	2.67	真空蒸镀	A	A	A	0.019
例4	组合物4	0.94	5.17	5.51	真空蒸镀	A	A	A	0.017
例5	组合物5	0.94	1.46	1.56	真空蒸镀	A	A	A	0.019
例6	组合物6	0.94	1.38	1.48	真空蒸镀	A	A	A	0.020
例7	组合物7	0.94	2.50	2.67	真空蒸镀	A	A	A	0.018
例8	组合物8	0.94	5.17	5.51	真空蒸镀	A	A	A	0.016
例9	组合物1	0.94	1.46	1.56	喷涂	A	A	A	0.021
例10	化合物X1	0.94	1.21	1.30	真空蒸镀	A	A	A	0.022
例11	化合物X2	1.13	1.46	1.29	真空蒸镀	A	A	A	0.022
例12	化合物X3	1.07	1.38	1.30	真空蒸镀	A	A	A	0.022
例13	化合物X1	0.94	1.21	1.30	喷涂	A	A	A	0.025
例14	化合物X2	1.13	1.46	1.29	喷涂	A	A	A	0.025
例15	组合物9	0.79	5.17	6.54	真空蒸镀	A	A	A	0.017
例16	组合物10	0.94	5.17	5.51	真空蒸镀	A	A	A	0.020
例17	组合物11	0.72	1.46	2.02	真空蒸镀	A	A	A	0.018

[0650] 如表3所示,确认了:在包含(OCF₂)与(OCF₂CF₂)的比率不同的2种以上的含氟醚化合物、将(OCF₂)的比率最大的化合物A与(OCF₂CF₂)的比率最大的化合物B组合且化合物A的(OCF₂)和(OCF₂CF₂)的比M_A与化合物B的(OCF₂)和(OCF₂CF₂)的比M_B之比(M_A/M_B)为1.35以上时,动摩擦系数变低,能够形成润滑性优异的表面层(例1~9、及例15~17)。

[0651] 本申请以2022年1月5日申请的日本申请特愿2022-442为基础主张优先权,将其公开的全部内容并入此处。