



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471237 A

(43) 申请公布日 2012.05.23

(21) 申请号 201080029104.5	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2010.06.21	<i>C07C 235/08</i> (2006.01)
(30) 优先权数据	<i>C03C 17/32</i> (2006.01)
2009-155563 2009.06.30 JP	<i>C08F 20/24</i> (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日	<i>C09D 4/02</i> (2006.01)
2011.12.28	<i>C09D 5/16</i> (2006.01)
(86) PCT申请的申请数据	<i>C09K 3/00</i> (2006.01)
PCT/JP2010/060495 2010.06.21	<i>C09K 3/18</i> (2006.01)
(87) PCT申请的公布数据	
W02011/001846 JA 2011.01.06	
(71) 申请人 旭硝子株式会社	
地址 日本东京	
(72) 发明人 白川大祐 牛头佳幸 星野泰辉	
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司	
31100	
代理人 胡烨	

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

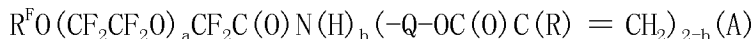
表面处理剂、物品及含氟醚化合物

(57) 摘要

本发明提供可形成斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜的表面处理剂及表面处理用组合物,使用该表面处理剂或该表面处理用组合物对物品进行表面处理的方法,经过该表面处理的物品,以及可作为表面处理剂的新的含氟醚化合物。含有下式 (A) 表示的化合物 (A) 的表面处理剂,  $R^F O(CF_2CF_2O)_a CF_2C(O)N(H)_b(-Q-OC(O)C(R) = CH_2)_{2-b}(A)$ ,  $R^F$  是碳数 1 ~ 20 的全氟 1 价饱和烷基等,  $a$  为 1 ~ 200 的整数,  $b$  为 0 或 1,  $Q$  为碳数 1 ~ 6 的亚烷基等,  $R$  为氢原子或碳数 1 ~ 3 的烷基。

CN 102471237 A

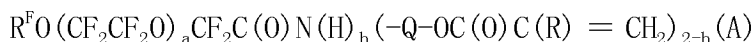
1. 表面处理剂,其特征在于,含有下式 (A) 表示的化合物 (A),



式中,  $\text{R}^{\text{F}}$  是碳数 1 ~ 20 的全氟 1 价饱和烃基或碳原子 - 碳原子间插入了醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的全氟 1 价饱和烃基,且是不存在  $-\text{OCF}_2\text{O}-$  结构的基团,  $a$  为 1 ~ 200 的整数,  $b$  为 0 或 1,  $\text{Q}$  为碳数 1 ~ 6 的亚烷基或  $-\text{Ph}-(\text{CH}_2)_c-$ , 其中,  $\text{Ph}$  为 1,4- 亚苯基,  $c$  为 0 或 1,  $\text{R}$  为氢原子或碳数 1 ~ 3 的烷基。

2. 如权利要求 1 所述的表面处理剂,其特征在于,所述表面处理剂为指纹除去性能赋予剂。

3. 表面处理用组合物,其特征在于,包含下式 (A) 表示的化合物 (A) 和有机溶剂,



式中,  $\text{R}^{\text{F}}$  是碳数 1 ~ 20 的全氟 1 价饱和烃基或碳原子 - 碳原子间插入了醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的全氟 1 价饱和烃基,且是不存在  $-\text{OCF}_2\text{O}-$  结构的基团,  $a$  为 1 ~ 200 的整数,  $b$  为 0 或 1,  $\text{Q}$  为碳数 1 ~ 6 的亚烷基或  $-\text{Ph}-(\text{CH}_2)_c-$ , 其中,  $\text{Ph}$  为 1,4- 亚苯基,  $c$  为 0 或 1,  $\text{R}$  为氢原子或碳数 1 ~ 3 的烷基。

4. 如权利要求 3 所述的表面处理用组合物,其特征在于,所述有机溶剂包含氟类有机溶剂。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的表面处理用组合物,其特征在于,相对于 100 质量份所述有机溶剂,包含 0.001 ~ 50 质量份的所述化合物 (A)。

6. 物品的表面处理方法,其特征在于,将权利要求 1 或 2 所述的表面处理剂涂布于基材的表面,然后使化合物 (A) 固化而形成涂膜,或者将权利要求 3 ~ 5 中任一项所述的表面处理用组合物涂布于基材的表面,使有机溶剂干燥,然后使化合物 (A) 固化而形成涂膜。

7. 如权利要求 6 所述的表面处理方法,其特征在于,所述基材为透明基材。

8. 如权利要求 7 所述的表面处理方法,其特征在于,所述透明基材的材料为玻璃或聚碳酸酯。

9. 如权利要求 6 ~ 8 中任一项所述的表面处理方法,其特征在于,对所述基材的表面赋予指纹除去性能。

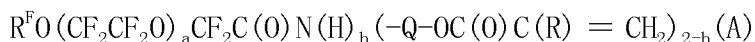
10. 物品,其特征在于,具备将权利要求 1 或 2 所述的表面处理剂涂布于基材的表面后使化合物 (A) 固化而形成的涂膜,或者具备将权利要求 3 ~ 5 中任一项所述的表面处理用组合物涂布于基材的表面、使有机溶剂干燥后使化合物 (A) 固化而形成的涂膜。

11. 如权利要求 10 所述的物品,其特征在于,所述基材为透明基材。

12. 如权利要求 11 所述的物品,其特征在于,所述透明基材的材料为玻璃或聚碳酸酯。

13. 如权利要求 10 ~ 12 中任一项所述的物品,其特征在于,表面具有指纹除去性能。

14. 下式 (A) 表示的化合物 (A),



式中,  $\text{R}^{\text{F}}$  是碳数 1 ~ 20 的全氟 1 价饱和烃基或碳原子 - 碳原子间插入了醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的全氟 1 价饱和烃基,且是不存在  $-\text{OCF}_2\text{O}-$  结构的基团,  $a$  为 1 ~ 200 的整数,  $b$  为 0 或 1,  $\text{Q}$  为碳数 1 ~ 6 的亚烷基或  $-\text{Ph}-(\text{CH}_2)_c-$ , 其中,  $\text{Ph}$  为 1,4- 亚苯基,  $c$  为 0 或 1,  $\text{R}$  为氢原子或碳数 1 ~ 3 的烷基。

## 表面处理剂、物品及含氟醚化合物

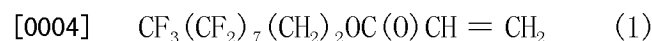
### 技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理剂、用该表面处理剂对物品进行表面处理的方法、实施了该表面处理的物品及可作为该表面处理剂的新的含氟醚化合物。

### 背景技术

[0002] 含氟化合物被用作斥水斥油剂等表面处理剂。通过将该化合物涂布于无机基材（金属、玻璃等）、树脂基材（聚碳酸酯等）的表面并形成涂膜，可获得具备斥水斥油性等的物品。作为该化合物，已知具备全氟烷基和（甲基）丙烯酰氧基（以下记为聚合性基团）的化合物。作为该化合物，可例举例如以下的化合物

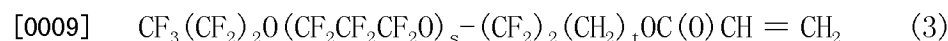
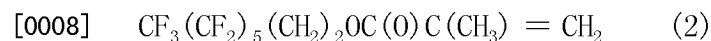
[0003] (1)（参照非专利文献 1）。



[0005] 如果将化合物 (1) 涂布于基材的表面后进行紫外线照射或加热处理，则通过聚合性基团的聚合反应而生成聚合物。聚合物被基材上的羟基或其它的极性基团吸引，全氟烷基排列在大气侧。其结果是，由化合物 (1) 形成的涂膜发挥斥水性。

[0006] 但是，有化合物 (1) 因热或酸的作用而分解、分解生成物对环境产生负荷的报道。其结果是，很难获得该化合物 (1)。

[0007] 近年，作为替代该化合物 (1) 的化合物，提出了下述化合物 (2)、化合物 (3)、化合物 (4) 的化合物。化合物 (3) 中的  $s$  为 8 ~ 13 的整数， $t$  为 1 ~ 3 的整数。化合物 (4) 中的  $u$  为 1 ~ 200 的整数（专利文献 1、非专利文献 1）。



[0011] 但是，据本发明者推测，由于化合物 (2) 的全氟烷基部分的碳数较少，因此结晶性变低，在实际使用时无法发挥足够的斥水斥油性和油污除去性。

[0012] 化合物 (3) 中存在  $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$  部分的结构，因此很难合成。例如由于很难进行制造时的分子量的调节，因此生成物的分子量分布变大，除了不饱和基团数为 1 个的目标化合物以外还生成不饱和基团数为 0 或 2 个的化合物，因此将其直接用作为表面处理剂时，存在性能不稳定等问题。

[0013] 化合物 (4) 由于水解性高，因此即使形成了涂膜，也会因为酸或碱的影响而发生分解，存在性能下降的问题。特别是用作为含碱成分的玻璃的表面处理剂时，存在斥水斥油性能下降的问题。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献 1：日本专利特表 2007-536393 号公报

[0017] 非专利文献 1：山边正显、松尾仁编，《氟类材料的开发》，株式会社 CMC，普及版第 1 次印刷，1997 年 9 月 10 日，151 ~ 166 页（山边正顯、松尾仁編、「フッ素系材料の開発」、株

式会社シーエムシー、普及版第1刷、1997年9月10日、p. 151 ~ 166)

[0018] 发明的揭示

[0019] 发明需要解决的课题

[0020] 本发明提供可形成斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜的表面处理剂,可形成斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜的表面处理用组合物,在物品上由该表面处理剂或表面处理用组合物形成斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜的方法,具备该涂膜的物品,以及可作为表面处理剂的新的含氟醚化合物。

[0021] 用于解决课题的方法

[0022] 本发明是下述 [1] ~ [14] 的发明。

[0023] [1] 表面处理剂,其特征在于,含有下式 (A) 表示的化合物 (A),

[0024]  $R^F O(CF_2CF_2O)_a CF_2C(O)N(H)_b(-Q-OC(O)C(R) = CH_2)_{2-b} (A)$

[0025] 式中, $R^F$  是碳数 1 ~ 20 的全氟 1 价饱和烷基或碳原子-碳原子间插入了醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的全氟 1 价饱和烷基,且是不存在  $-OCF_2O-$  结构的基团,a 为 1 ~ 200 的整数,b 为 0 或 1,Q 为碳数 1 ~ 6 的亚烷基或  $-Ph-(CH_2)_c-$ ,其中,Ph 为 1,4-亚苯基,c 为 0 或 1,R 为氢原子或碳数 1 ~ 3 的烷基。

[0026] [2] 上述 [1] 的表面处理剂,所述表面处理剂为指纹除去性能赋予剂。

[0027] [3] 表面处理用组合物,其特征在于,包含下式 (A) 表示的化合物 (A) 和有机溶剂,

[0028]  $R^F O(CF_2CF_2O)_a CF_2C(O)N(H)_b(-Q-OC(O)C(R) = CH_2)_{2-b} (A)$

[0029] 式中, $R^F$  是碳数 1 ~ 20 的全氟 1 价饱和烷基或碳原子-碳原子间插入了醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的全氟 1 价饱和烷基,且是不存在  $-OCF_2O-$  结构的基团,a 为 1 ~ 200 的整数,b 为 0 或 1,Q 为碳数 1 ~ 6 的亚烷基或  $-Ph-(CH_2)_c-$ ,其中,Ph 为 1,4-亚苯基,c 为 0 或 1,R 为氢原子或碳数 1 ~ 3 的烷基。

[0030] [4] 上述 [3] 的表面处理用组合物,所述有机溶剂包含氟类有机溶剂。

[0031] [5] 上述 [3] 或 [4] 的表面处理用组合物,相对于 100 质量份所述有机溶剂,包含 0.001 ~ 50 质量份的所述化合物 (A)。

[0032] [6] 物品的表面处理方法,其特征在于,将 [1] 或 [2] 的表面处理剂涂布于基材的表面,然后使化合物 (A) 固化而形成涂膜,或者将 [3] ~ [5] 的表面处理用组合物涂布于基材的表面,使有机溶剂干燥,然后使化合物 (A) 固化而形成涂膜。

[0033] [7] 上述 [6] 的表面处理方法,所述基材为透明基材。

[0034] [8] 上述 [7] 的表面处理方法,所述透明基材的材料为玻璃或聚碳酸酯。

[0035] [9] 上述 [6] ~ [8] 的表面处理方法,对所述基材的表面赋予指纹除去性能。

[0036] [10] 物品,其特征在于,具备将 [1] 或 [2] 的表面处理剂涂布于基材的表面后使化合物 (A) 固化而形成的涂膜,或者具备将 [3] ~ [5] 的表面处理用组合物涂布于基材的表面、使有机溶剂干燥后使化合物 (A) 固化而形成的涂膜。

[0037] [11] 上述 [10] 的物品,所述基材为透明基材。

[0038] [12] 上述 [11] 的物品,所述透明基材的材料为玻璃或聚碳酸酯。

[0039] [13] 上述 [10] ~ [12] 的物品,表面具有指纹除去性能。

[0040] [14] 下式 (A) 表示的化合物 (A),

[0041]  $R^F O(CF_2CF_2O)_a CF_2C(O)N(H)_b(-Q-OC(O)C(R) = CH_2)_{2-b}(A)$

[0042] 式中,  $R^F$  是碳数 1 ~ 20 的全氟 1 价饱和烃基或碳原子 - 碳原子间插入了醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的全氟 1 价饱和烃基, 且是不存在  $-OCF_2O-$  结构的基团,  $a$  为 1 ~ 200 的整数,  $b$  为 0 或 1,  $Q$  为碳数 1 ~ 6 的亚烷基或  $-\text{Ph}-(\text{CH}_2)_c-$ , 其中,  $\text{Ph}$  为 1,4- 亚苯基,  $c$  为 0 或 1,  $R$  为氢原子或碳数 1 ~ 3 的烷基。

[0043] 发明的效果

[0044] 本发明的表面处理剂可形成斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜。

[0045] 本发明的表面处理用组合物可形成斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜。

[0046] 通过本发明的物品的表面处理方法, 可在物品表面形成斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜。

[0047] 本发明的物品具备斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜。

[0048] 本发明可提供能够用作为表面处理剂的新的含氟醚化合物。

[0049] 实施发明的最佳方式

[0050] 本说明书中, 将式 (A) 表示的化合物记为化合物 (A)。以其它式表示的化合物也同样记载。

[0051] 本说明书中, 全氟 1 价饱和烃基是指 1 价饱和烃基的与碳原子结合的氢原子全部取代为氟原子的基团。1 价饱和烃基是指由碳原子和氢原子形成, 且不具备碳 - 碳不饱和键的基团。作为全氟 1 价饱和烃基, 可以是直链结构, 也可以是分支结构, 还可以是环状结构, 也可以是一部分具备分支结构及环状结构的结构。本发明中, 全氟 1 价饱和烃基优选直链结构的基团。即, 全氟 1 价饱和烃基优选直链的全氟烷基。全氟 1 价饱和烃基的碳数较好为 1 ~ 20, 更好为 1 ~ 16, 从易获得的角度考虑, 进一步更好为 1 ~ 3, 碳数最好为 1 ~ 2。

[0052] 作为全氟 1 价饱和烃基的具体例, 可例举  $CF_3(CF_2)_m-$ 、 $C_y^F-(CF_2)_n-$ 、 $A_d^F-(CF_2)_n-$ , 优选  $CF_3(CF_2)_m-$ 。

[0053] 其中,  $m$  为 0 ~ 19 的整数, 较好是 0 ~ 15 的整数, 特好是 0 ~ 6 的整数。 $C_y^F$  是全氟环己基。 $A_d^F$  是全氟金刚烷基 (ペルフルオロアダマンチル基)。  $n$  为 0 ~ 15 的整数。

[0054] 本说明书中, 碳原子 - 碳原子间插入了醚性氧原子的全氟 1 价饱和烃基是指所述全氟 1 价饱和烃基的碳原子 - 碳原子间插入了醚性氧原子的基团。全氟 1 价饱和烃基中不存在  $-OCF_2O-$  结构。不存在  $-OCF_2O-$  结构是指通过通常的分析方法 ( $^{19}\text{F}$ -NMR 等) 无法检出该结构的存在。碳原子 - 碳原子间具有醚性氧原子时, 被插入的氧原子的数目较好为 1 ~ 7, 更好为 1 ~ 4。氧原子的插入位置为碳原子 - 碳原子的单键之间, 存在于氧原子之间的碳数为 2 个以上。

[0055] < 化合物 (A) >

[0056] 化合物 (A) 是下式表示的化合物。

[0057]  $R^F O(CF_2CF_2O)_a CF_2C(O)N(H)_b(-Q-OC(O)C(R) = CH_2)_{2-b}(A)$

[0058]  $a$  为  $-(CF_2CF_2O)-$  单元的数目, 为 1 ~ 200 的整数, 较好为 2 ~ 100 的整数, 更好为

3 ~ 50 的整数,特好为 5 ~ 25 的整数。

[0059] b 为 0 或 1。b 较好为 1。

[0060] Q 为碳数 1 ~ 6 的亚烷基或  $-\text{Ph}-(\text{CH}_2)_c-$ , 其中, Ph 为 1,4- 亚苯基, c 为 0 或 1。Q 较好为碳数 1 ~ 6 的亚烷基。

[0061] Q 为亚烷基时,优选为直链亚烷基。亚烷基的碳数较好为 1 ~ 3。Q 为以  $-\text{Ph}-(\text{CH}_2)_c-$  表示的基团时的 c 较好为 0。

[0062] R 为氢原子或碳数 1 ~ 3 的烷基。R 较好为氢原子或甲基。

[0063] 作为  $\text{R}^f$ , 较好为碳数 1 ~ 20 的全氟烷基,更好为碳数 1 ~ 16 的全氟烷基,特好为碳数 1 ~ 4 的全氟烷基。另外,  $\text{R}^f$  优选为直链基团。

[0064] 作为  $\text{R}^f$ , 较好为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_m-$ , 更好为  $\text{CF}_3-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2-$  或  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-$ 。作为  $\text{R}^f$ , 从斥水斥油性的角度考虑,较好为  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-$ , 从作为化合物 (A) 的制备工序之一的直接液相氟化的收率的角度考虑,较好为  $\text{CF}_3-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2-$ 。

[0065] 化合物 (A) 是不存在  $-\text{OCF}_2\text{O}-$  结构的化合物。由于不存在  $-\text{OCF}_2\text{O}-$  结构,因此即使在酸催化剂的存在下且置于高温条件下,其耐劣化性也很好。因此,  $\text{R}^f$  是具有醚性氧原子的基团时,最好按照  $\text{R}^f$  的键末端部分的结构不为  $-\text{OCF}_2-$  的条件来进行结构设计。

[0066] 化合物 (A) 可以是 1 种化合物,也可以是 2 种以上的化合物的混合物。作为该混合物,可例举含有  $\text{R}^f$  或 a 不同的 2 种以上的化合物的混合物。该混合物中的 a 的平均值较好为 5 ~ 20。

[0067] 化合物 (A) 的分子量较好为 600 ~ 2500,更好为 800 ~ 1500。

[0068] 化合物 (A) 为 2 种以上的化合物的混合物时,化合物 (A) 的数均分子量较好为 600 ~ 2500,更好为 800 ~ 1500。化合物 (A) 为 2 种以上的化合物的混合物时,化合物 (A) 的分子量分布 (Mw/Mn) 较好为 1.05 ~ 1.3,更好为 1.05 ~ 1.15。

[0069] 化合物 (A) 的分子量及分子量分布如果在该范围内,则化合物 (A) 的粘度低,蒸发成分少,溶于溶剂时的均一性良好。化合物 (A) 的数均分子量及分子量分布可通过凝胶渗透色谱法测定。

[0070] 以下示出了化合物 (A) 的具体例:

[0071]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、

[0072]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ 、

[0073]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 、

[0074]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ 、

[0075]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{PhOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、

[0076]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{PhOC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ 、

[0077]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhOC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 、

[0078]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{PhOC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$ 。

[0079] (化合物 (A) 的制造方法)

[0080] 化合物 (A) 可通过下述工序 (a) ~ (f) 制备。

[0081] 式中的  $\text{R}^1$  是与  $\text{R}^f$  相同的基团,或是  $\text{R}^f$  的氟原子的一部分或全部被氢原子取代了的基团,较好为烷基或碳原子 - 碳原子间插入了醚性氧原子的烷基。 $\text{R}^b$  是 1 价全氟有机基团,较好为全氟烷基或碳原子 - 碳原子间插入了醚性氧原子的全氟烷基。 $\text{R}^c$  是烷基。其它

符号的含义与化合物 (A) 的表述中的含义相同, 优选形态也相同。

[0082] 工序 (a): 使化合物 (D1) 和化合物 (D2) 反应而获得化合物 (D3) 的工序。

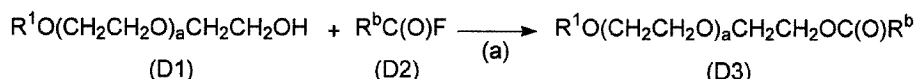
[0083] 作为化合物 (D1), 易获得 a 的数值不同的 2 种以上的混合物。化合物 (D1) 为混合物时, 工序 (a) 以后获得的化合物也为  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$  单元的数目不同的 2 种以上的混合物。

[0084] 化合物 (D1) 可通过使环氧乙烷开环聚合于  $\text{R}^1\text{OH}$  而容易地合成。

[0085] 可用被全氟化的酰氯或与醇反应生成酯键的被全氟化的化合物替代化合物 (D2)。

[0086] [化 1]

[0087]

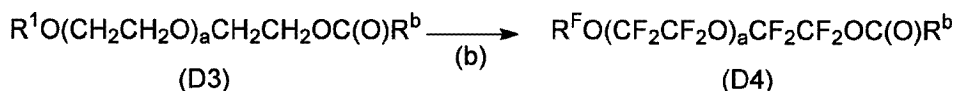


[0088] 工序 (b): 将化合物 (D3) 全氟化而获得化合物 (D4) 的工序。

[0089] 作为全氟化, 可例举在液相中导入氟气进行反应的直接液相氟化等。

[0090] [化 2]

[0091]

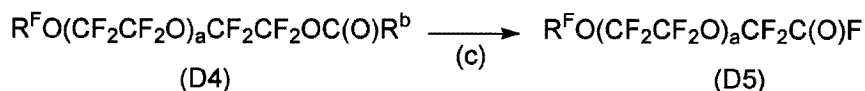


[0092] 工序 (c): 进行化合物 (D4) 中的酯键的分解反应而获得化合物 (D5) 的工序。

[0093] 分解反应较好是在氟化铯、氟化钾或氟化钠的存在下进行。

[0094] [化 3]

[0095]



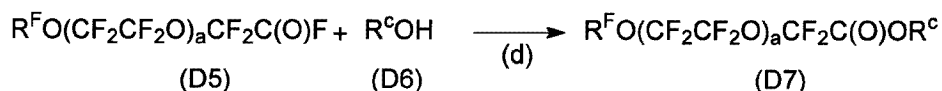
[0096] 工序 (d): 使化合物 (D5) 和化合物 (D6) 进行酯化反应而获得化合物 (D7) 的工序。

[0097] 酯化反应可按照公知的方法 (例如, 美国专利第 3810874 号说明书中记载的方法) 来实施。

[0098] 化合物 (D7) 也可以通过化合物 (D4) 和化合物 (D6) 的酯交换反应而获得。

[0099] [化 4]

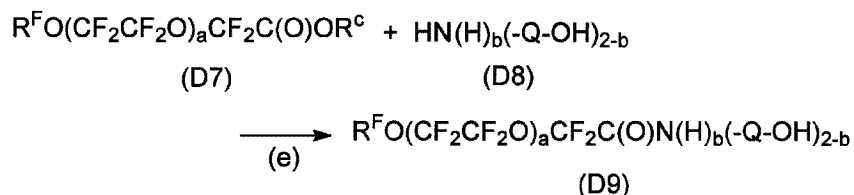
[0100]



[0101] 工序 (e): 使化合物 (D7) 和化合物 (D8) 进行酯-酰胺交换反应而获得化合物 (D9) 的工序。

[0102] [化 5]

[0103]



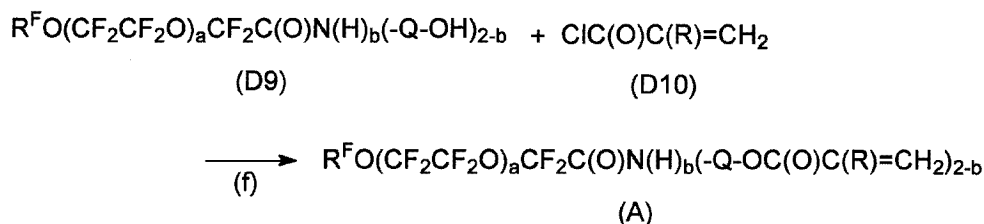
[0104] 工序 (f): 通过在化合物 (D9) 中滴加胺类及化合物 (D10) 而获得化合物 (A) 的工

序。

[0105] 作为胺类,优选使用三乙胺、吡啶。

[0106] [化6]

[0107]



[0108] 化合物 (D1)、化合物 (D2)、化合物 (D6)、化合物 (D8)、化合物 (D10) 是公知化合物或由公知化合物通过公知的制造方法可获得的化合物。

[0109] <表面处理剂>

[0110] 本发明中,表面处理剂是指仅由化合物 (A) 形成的试剂,或含有化合物 (A) 和化合物 (A) 以外的成分的试剂,且是用于表面处理的试剂。表面处理剂不含有机溶剂。

[0111] 化合物 (A) 是其本身可用作为表面处理剂(润滑剂、防污剂、斥水斥油剂、指纹除去性能赋予剂、易洗涤性赋予剂、脱模剂、表面改性剂等)的化合物,可通过热或光(例如,紫外线、可见光等)形成牢固的聚合物,从而实现表面处理效果的长期化。

[0112] 本发明的化合物 (A) 中由于不存在  $-\text{OCF}_2\text{O}-$  结构,因此即使在酸催化剂的存在下且置于高温条件下也可形成耐劣化性良好的涂膜。另外,由于含有全氟聚醚基,因此可形成斥水斥油性、平滑性良好的涂膜。

[0113] 化合物 (A) 的  $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a$  结构是不存在使分子的运动性下降的  $\text{CF}_3$  基的亚烷基氧基结构。因此,化合物 (A) 本身的分子的运动性变高,由该化合物形成的涂膜可成为油污除去性良好的涂膜。

[0114] 此外,由于具备酰胺键,因此可形成耐碱性良好的涂膜。另外,由于酰胺键促进浸涂后的预取向,因此可提高聚合后的斥水斥油性。即,酰胺键由于其极性的缘故,可通过吸附于涂布物(特别是金属材料)而使得全氟聚醚基向表面方向取向,从而实现理想的低表面能。

[0115] 本发明的表面处理剂可含有化合物 (A) 以外的其它成分。作为其它成分,可例举添加剂。

[0116] (添加剂)

[0117] 作为添加剂,优选以提高由表面处理剂形成的涂膜的耐久性、功能的持续性等为目的而添加的试剂,可例举硅溶胶、超微粒子金属氧化物(氧化铝、氧化镁、氧化锆等)、各种树脂(环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂等)等。

[0118] 作为以提高涂膜形成的作业性为目的而添加的添加剂,可例举表面活性剂。表面活性剂的添加量相对于组合物的总质量较好为 0.01 ~ 5 质量%。

[0119] 作为促进固化的添加量,在使表面处理剂热固化时可使用热固化促进剂,在使表面处理剂光固化时可使用光聚合引发剂。作为热固化促进剂,可例举过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯等过氧化物,偶氮二异丁腈等偶氮化合物等。作为光聚合引发剂,可例举乙酰苯类光聚合引发剂、苯偶姻醚类光聚合引发

剂、苯偶酰缩酮类光聚合引发剂、二苯酮和苯偶酰等酮类聚合引发剂等。促进固化的添加剂的添加量相对于组合物的总质量较好为 0.01 ~ 5 质量%。

[0120] 添加剂可单独使用 1 种也可 2 种以上组合使用。

[0121] < 表面处理用组合物 >

[0122] 本发明中,表面处理用组合物是指含有化合物 (A) 和有机溶剂且用于表面处理的组合物。

[0123] 本发明的表面处理用组合物以化合物 (A) 和有机溶剂为必需成分,但可含有化合物 (A) 和有机溶剂以外的成分。作为其它成分,可例举添加剂。

[0124] (有机溶剂)

[0125] 本发明的表面处理用组合物的含有有机溶剂的形态可以是溶液、悬浮液或乳化液中任一种,优选溶液。

[0126] 作为有机溶剂,可例举氟类有机溶剂或非氟类有机溶剂,从不燃烧的安全性的角度及可制备表面张力低、膜厚不均的程度小的均一的膜的角度考虑,优选氟类有机溶剂。

[0127] 例如作为氟类有机溶剂,可例举全氟胺类(全氟三丙胺、全氟三丁胺等)、全氟链烷类(Vertrel(杜邦公司制)等)等。作为氟类有机溶剂,优选溶解性高、环境负荷小的含氟醚,特别是从沸点和溶解性的角度考虑,优选  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (旭硝子株式会社制,产品名:AE-3000)。该溶剂具有适合于涂布(例如浸涂工序中的涂布)的沸点。

[0128] 作为非氟类有机溶剂,可例举烃类、醇类、酮类、醚类、酯类、氯化烃类等。

[0129] 有机溶剂可单独使用 1 种也可使用 2 种以上混合而成的混合溶剂。混合溶剂中存在共沸组成时,优选以该组成使用。

[0130] 含有有机溶剂的表面处理用组合物中,较好是相对于 100 质量份有机溶剂含有 0.01 ~ 50 质量份的化合物 (A)。

[0131] (添加剂)

[0132] 本发明的表面处理用组合物可含有添加剂。

[0133] 添加剂与可用于上述表面处理剂的添加剂相同。

[0134] < 用途 >

[0135] 作为本发明的表面处理剂及表面处理用组合物(以下记为表面处理剂等)的用途,可例举通过涂布等方法对基材表面进行处理来改变基材表面的性质的表面改性剂、抗蚀用防反射膜等。另外,本发明的表面处理剂等可直接使用,也可作为其它的表面处理剂的添加剂使用。作为添加剂使用时的量,以使化合物 (A) 的量相对于其它表面处理剂的总质量(100 质量份)达到 0.01 ~ 5 质量份为宜。

[0136] 作为表面改性剂,可例举润滑剂、防污剂、斥水斥油剂、指纹除去性能赋予剂、易洗涤性赋予剂、脱模性赋予剂、电线被覆材料等表面改性剂。

[0137] 由本发明的表面处理剂等形成的涂膜的斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好,可使摩擦系数下降。因此,本发明的表面处理剂等适合用作为光学构件的防反射性、指纹除去性能的赋予剂。

[0138] 以上所述的本发明的表面处理剂等由于含有化合物 (A) 作为必需成分,因此可形成斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜。

[0139] < 物品 >

[0140] 本发明的物品是具备将本发明的表面处理剂涂布于基材表面后使其固化而形成的涂膜的物品。

[0141] 或者,本发明的物品是具备将本发明的表面处理用组合物涂布于基材表面后使有机溶剂干燥、再使其固化而形成的涂膜的物品。

[0142] 作为基材的材料,可例举玻璃、石材、金属、树脂等。

[0143] 本发明的表面处理剂等用作为指纹除去性能赋予剂时,较好是透明基材,优选玻璃或聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯。

[0144] 用于光学用途时的基材较好是透明基材,优选玻璃或聚碳酸酯。

[0145] 作为脱模性赋予剂时的基材优选金属基材或聚硅氧烷。

[0146] 作为金属基材,优选不锈钢或镍。

[0147] 作为涂布方法,可例举辊涂法、浇注法、浸涂法、旋涂法、喷涂法、流涂法、刷涂法、水上浇注法、模涂法、朗缪尔-布洛杰特(Langmuir-Blodgett)法、真空蒸镀法等。从可形成均一的涂膜的角度考虑,优选旋涂法、浸涂法或真空蒸镀法,从大量生产的角度考虑,优选喷涂法、流涂法、刷涂法或模涂法。通过旋涂法、浸涂法进行涂布时,优选使用含有机溶剂的组合物。

[0148] 表面处理剂等为含有机溶剂的表面处理用组合物时,作为有机溶剂,最好选择具备适合于涂布方法的沸点的有机溶剂。

[0149] 含有机溶剂的组合物中的化合物(A)及其它成分的浓度优选根据涂膜的厚度来进行调整。例如,形成膜厚250nm的涂膜时的含有机溶剂的组合物的总质量(100质量份)中的组合物(A)和其它成分的量较好为1.5~3.0质量份。

[0150] 表面处理剂等的涂布可在进行基材表面的预处理后进行。作为预处理方法,可例举利用氢氟酸、盐酸等的酸处理,利用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液等的碱处理,利用氟化铈、氧化铈等的研磨处理等。

[0151] 被涂布于基材的表面处理剂等通过热或光而固化。热固化时,从固化中基材不劣化的角度考虑,优选在100~150℃使其固化。光固化时,优选在常温下用5~10分钟使其固化。由于可不考虑基材的耐热性来选择基材,因此更好是光固化。另外,光固化时,本发明的表面处理剂等由于即使不使用固化剂也能够固化,因此可形成无固化剂残留的涂膜。

[0152] 采用表面处理剂等而形成的涂膜是牢固的被膜,与基材具备高密合性。另外,该涂膜的透明性良好,折射率低,耐热性和耐化学品性良好。涂膜的厚度优选为0.001~50 $\mu\text{m}$ 。利用本发明的表面处理剂等可形成单分子膜。

[0153] 作为具备该涂膜的物品的具体例,可例举透明光学构件(透镜等)、模具(印刷用模具等)、半导体金属配线(金配线等)、显示构件(触摸屏等)等。

[0154] 作为本发明的化合物(A)的用途,除了表面处理剂以外,可例举半导体元件用粘接剂、各种材料用添加剂等。

[0155] 对于以上所述的本发明的物品,由于用本发明的表面处理剂等基材表面形成了涂膜,因此具备斥水斥油性、油污除去性、耐碱性、耐热性良好且具有低摩擦系数的涂膜。

## 实施例

[0156] 以下,例举实施例对本发明详细进行说明,但本发明并不限于该实施例。

[0157] 例 1、3、6 为实施例,例 2、4、5、7 为比较例。

[0158] ( 缩略符号 )

[0159] TMS :四甲基硅烷, R-113 : $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ , R-225 :二氯五氟丙烷, L :升,  $\text{R}^f$  : $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

[0160] ( 接触角 )

[0161] 将 5 滴约  $2\ \mu\text{L}$  的水滴或十六烷置于物品的涂膜的表面,测定接触角,求出 5 个值的平均值。

[0162] ( 水滚落角 )

[0163] 将物品保持水平,在该物品的涂膜的表面滴加  $50\ \mu\text{L}$  的水滴后,慢慢地将物品倾斜,测定水滴开始滚落时的物品与水平面的角度(滚落角)。滚落角越小,水滴滑落性越好。

[0164] ( 耐碱性 )

[0165] 将物品在 pH13 的氢氧化钠水溶液中浸渍 2 小时及 24 小时。水洗物品并干燥后测定了物品的涂膜的表面的水接触角及水滚落角。

[0166] ( 耐磨损性 )

[0167] 用旋转式摩擦测定机(日本豪登(Heidon)株式会社制),以荷重 100g、50 转 / 分钟的条件测定了物品的涂膜的表面的摩擦系数。

[0168] ( 油污除去性 )

[0169] 用油酸通过人工方法使物品的涂膜的表面附着了油污后,一边对  $4\text{cm}^2$  的面积施加 100g 的荷重一边用纤维素制无纺布(旭化成株式会社制,BEMCOT M-3)擦拭 1 次,目视判断油污除去的难易程度。评定标准如下所述。

[0170] ○ ( 良好 ) :可完全擦除油污。

[0171] △ ( 略好 ) :残留油污的擦拭痕迹。

[0172] × ( 不足 ) :无法拭去油污。

[0173] [ 例 1 ]

[0174] [ 例 1-1 ] 化合物 (D3-1) 的制备例 :

[0175] 在 500mL 的烧瓶中加入 25g 下述化合物 (D1-1) (市售的聚氧乙烯二醇单甲醚, a 的平均值 :7.3)、20g 的 R-225 及 1.2g 氟化钠,在将内温保持为  $10^\circ\text{C}$  以下的同时剧烈搅拌,使氮气鼓泡。在将烧瓶内温保持为  $5^\circ\text{C}$  以下的同时用 3.0 小时在其中滴加 46.6g 下述化合物 (D2-1)。滴加结束后于  $50^\circ\text{C}$  搅拌 12 小时,室温下搅拌 24 小时,回收粗液。减压过滤粗液后用真空干燥机 ( $50^\circ\text{C}$ 、667Pa) 对回收液干燥 12 小时,获得粗液。将粗液溶于 100mL 的 R-225,用 1000mL 饱和碳酸氢钠水溶液洗涤 3 次,回收有机相。在有机相中加入 1.0g 硫酸镁,搅拌 12 小时后加压过滤,除去硫酸镁,用蒸发器从回收液馏去 R-225,获得了室温下为液体的化合物 56.1g。该化合物的 NMR 分析结果是,确认为下述化合物 (D3-1) (实施例中 a 的平均值 :7.3)。

[0176]  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (D1-1)、

[0177]  $\text{FC}(\text{O})\text{R}^f$  (D2-1)、

[0178]  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^f$  (D3-1)。

[0179] 化合物 (D3-1) 的 NMR 谱 :

[0180]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂 : $\text{CDCl}_3$ 、标准 :TMS)  $\delta$  (ppm) :4.2, 4.35, 4.4, 4.75。

[0181]  $^{19}\text{F}$ -NMR(282.7MHz、溶剂:  $\text{CDCl}_3$ 、标准:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -79.5, -80.0, -82.5 ~ -85.0, -128.0 ~ -129.2, -131.5, -144.5。

[0182] [例 1-2] 化合物 (D4-1) 的制备例:

[0183] 在 3000mL 的哈斯特洛伊耐蚀镍基合金制高压釜内加入 1560g 的 R-113 并搅拌, 将温度保持为 25℃。在高压釜的气体出口串联设置了温度保持为 20℃ 的冷凝器、氟化钠颗粒填充层及温度保持为 -20℃ 的冷凝器。此外, 设置了用于将由温度保持为 -20℃ 的冷凝器凝集的液体返送至反应釜的液体返送管道。

[0184] 向高压釜内吹入氮气 1.0 小时后, 以 24.8L/h 的流速吹入用氮气稀释为 10% 的氟气 (以下称为 10% 氟气) 1 小时。接着, 在以同样的流速向高压釜内吹入 10% 氟气的同时, 用 30 小时注入将 27.5g 化合物 (D3-1) 溶于 1350g 的 R-113 而得的溶液。然后, 在以同样的流速向高压釜内吹入 10% 氟气的同时注入 12mL 的 R-113。此时, 将内温变为 40℃。接着, 注入溶解了 1 质量% 苯的 R-113 溶液 6mL。再吹入氟气 1.0 小时后吹入氮气 1.0 小时。

[0185] 反应结束后通过真空干燥 (60℃, 6.0 小时) 馏去溶剂, 获得了 45.4g 室温下呈液体的化合物。该化合物的 NMR 分析结果是, 确认化合物 (D3-1) 的氢原子的总数的 99.9% 被氟原子取代了的下述化合物 (D4-1) 为主要成分。

[0186]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^f$  (D4-1)。

[0187] 化合物 (D4-1) 的 NMR 谱:

[0188]  $^1\text{H}$ -NMR(300.4MHz、溶剂: R-113、标准: TMS、内标: 硝基苯)  $\delta$  (ppm) : 5.9 ~ 6.4。

[0189]  $^{19}\text{F}$ -NMR(282.7MHz、溶剂: R-113、标准:  $\text{CFCl}_3$ 、内标: 六氟苯)  $\delta$  (ppm) : 12.7, -54.9, -77.5 ~ -80.0, -81.5, -82.2, -84.5, -87.5, -89.7, -129, -131.5, -135.0 ~ -139.0, -144.5。

[0190] [例 1-3] 化合物 (D5-1) 的制备例:

[0191] 用氮气充分置换投入了搅拌子的 50mL 的茄形烧瓶内部。在茄形烧瓶中加入 5.0g 的 1,1,3,4-四氯六氟丁烷、0.05g 氟化钾及 2.0g 化合物 (D4-1), 剧烈搅拌, 将温度保持为 120℃。在茄形烧瓶出口串联设置温度保持为 20℃ 的冷凝器及干冰-乙醇冷凝管, 用氮气密封茄形烧瓶出口。

[0192] 8 小时后, 将茄形烧瓶内温降至室温, 再于冷凝管上设置真空泵, 将系统内部保持为减压状态, 馏去溶剂和副产物。3 小时后, 获得了 0.86g 室温下呈液体的化合物。该化合物的 NMR 分析结果是, 确认化合物 (D4-1) 的酯键的总数的 99% 被氟原子取代了的下述化合物 (D5-1) 为主要的生成物。

[0193]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$  (D5-1)。

[0194] 化合物 (D5-1) 的 NMR 谱:

[0195]  $^1\text{H}$ -NMR(300.4MHz、溶剂: R-113、标准: TMS、内标: 硝基苯)  $\delta$  (ppm) : 5.9 ~ 6.4。

[0196]  $^{19}\text{F}$ -NMR(282.7MHz、溶剂: R-113、标准:  $\text{CFCl}_3$ 、内标: 六氟苯)  $\delta$  (ppm) : 12.7, -54.9, -78.1, -87.5, -89.7, -135.0 ~ -139.0。

[0197] [例 1-4] 化合物 (D7-1) 的制备例 (1):

[0198] 在加入了 40g 化合物 (D5-1) 的 500mL 茄形烧瓶内加入 20.0g 的 R-113, 在将内温保持为 25℃ 的同时剧烈搅拌。在将茄形烧瓶内温保持为 25℃ 以上的同时慢慢地在其中滴加 20.0g 的化合物 (D6-1)。

[0199] 8 小时后停止搅拌, 加压过滤粗液, 除去氟化钾。然后, 用蒸发器从回收液完全除去

R-113 及过剩的化合物 (D6-1), 获得 43g 室温下呈液状的化合物。该化合物的 NMR 分析结果是, 确认化合物 (D5-1) 的全部的酰氟被酯化了的下述化合物 (D7-1) 为主要的生成物。

[0200]  $\text{HOCH}_2\text{CH}_3$  (D6-1)、

[0201]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (D7-1)。

[0202] 化合物 (D7-1) 的 NMR 谱:

[0203]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂:R-113、标准:TMS、内标:硝基苯)  $\delta$  (ppm): 1.27, 4.27, 5.9 ~ 6.4。

[0204]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂:R-113、标准: $\text{CFCl}_3$ 、内标:六氟苯)  $\delta$  (ppm): -54.9, -78.5, -87.5, -89.7, -135.0 ~ -139.0。

[0205] [例 1-5] 化合物 (D7-1) 的制备例 (2):

[0206] 用氮气充分置换投入了搅拌子的 300mL 的茄形烧瓶内部。在茄形烧瓶中加入 40g 的化合物 (D6-1)、5.6g 氟化钠及 50g 的 R-225。在茄形烧瓶内滴加 43.5g 的化合物 (D4-1) 后, 一边于室温下鼓泡一边剧烈搅拌。用氮气密封茄形烧瓶出口。

[0207] 8 小时后, 在冷凝管设置真空泵将系统内部保持为减压状态, 馏去过剩的化合物 (D6-1) 及通过酯交换生成的  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^f$ 。24 小时后获得 26.8g 室温下呈液体的化合物。该化合物的 NMR 分析结果是, 确认化合物 (D4-1) 的全部酯基被酯交换了的化合物 (D7-1) 为主要的生成物。

[0208] 化合物 (D7-1) 的 NMR 谱:

[0209]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂:R-113、标准:TMS、内标:硝基苯)  $\delta$  (ppm): 1.27, 4.27, 5.9 ~ 6.4。

[0210]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂:R-113、标准: $\text{CFCl}_3$ 、内标:六氟苯)  $\delta$  (ppm): -54.9, -78.5, -87.5, -89.7, -135.0 ~ -139.0。

[0211] [例 1-6] 化合物 (D9-1) 的制备例:

[0212] 用氮气充分置换投入了搅拌子的 300mL 的茄形烧瓶内部。在茄形烧瓶中投入了 30g 的化合物 (D7-1) 后, 通过冰冷将系统内部保持为  $5^\circ\text{C}$  以下, 慢慢滴加 4g 化合物 (D8-1) (关东化学株式会社制, Cas, 141-43-5) 用 40g 的 R-225 稀释而得的溶液。然后, 于室温搅拌 12 小时, 将反应液投入饱和碳酸氢钠水溶液 300mL, 水洗 3 次。在分离为 2 层后回收的有机相中加入 1.0g 硫酸镁, 搅拌 12 小时后通过加压过滤除去硫酸镁, 用蒸发器从回收液馏去 R-225, 获得了 24.8g 室温下呈液体的化合物。该化合物的 NMR 分析结果是, 确认化合物 (D7-1) 的全部酯基被交换为酰胺基的化合物 (D9-1) 为主要的生成物。

[0213]  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (D8-1)、

[0214]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  (D9-1)。

[0215] 化合物 (D9-1) 的 NMR 谱:

[0216]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂:R-113、标准:TMS、内标:硝基苯)  $\delta$  (ppm): 2.75, 3.62, 5.9 ~ 6.4。

[0217]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂:R-113、标准: $\text{CFCl}_3$ 、内标:六氟苯)  $\delta$  (ppm): -54.9, -79.8, -87.5, -89.7, -135.0 ~ -139.0。

[0218] [例 1-7] 化合物 (A-1) 的制备例:

[0219] 在烧瓶中加入 25g 化合物 (D9-1)、20g 的 R-225 及 3.0g 三乙胺 (关东化学株式

会社制), 将内温保持为 10℃ 以下的同时剧烈搅拌, 使氮气鼓泡。在将烧瓶内温保持为 5℃ 以下的同时用 1.0 小时在其中滴加 3.0g 化合物 (D10-1) (关东化学株式会社制, Cas, 920-46-7)。滴加结束后于 50℃ 搅拌 12 小时, 再于室温搅拌 24 小时, 回收粗液。然后, 于室温下搅拌 12 小时, 将反应液投入饱和碳酸氢钠水溶液 300mL, 水洗 3 次。在分离为 2 层后回收的有机相中加入 1.0g 硫酸镁, 搅拌 12 小时后通过加压过滤除去硫酸镁, 用蒸发器从回收液馏去 R-225, 获得了 24.8g 室温下呈液体的化合物。该化合物的 NMR 分析结果是, 确认化合物 (D9-1) 的全部羟基被衍生为酯的下述化合物 (A-1) 为主要的生成物。

[0220]  $\text{ClC(O)C(CH}_3\text{)} = \text{CH}_2$  (D10-1)、

[0221]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{C(O)N(H)}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3\text{)} = \text{CH}_2)$  (A-1)。

[0222] 化合物 (A-1) 的 NMR 谱:

[0223]  $^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶剂:R-113、标准:TMS、内标:硝基苯)  $\delta$  (ppm): 2.75, 3.29, 3.62, 6.5。

[0224]  $^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶剂:R-113、标准:CFCl<sub>3</sub>、内标:六氟苯)  $\delta$  (ppm): -54.9, -79.8, -87.5, -89.7, -135.0 ~ -139.0。

[0225] [例 2]

[0226] [例 2-1] 化合物 (D11-1) 的制备例:

[0227] 用氮气充分置换投入了搅拌子的 300mL 的茄形烧瓶内部。在茄形烧瓶中加入了 30g 的 2-丙醇、50.0g 的 R-225 及 4.1g 的 NaBH<sub>4</sub>。用氮气密封茄形烧瓶出口。滴加 26.2g 化合物 (D7-1) 用 30g 的 R-225 稀释而得的溶液后, 于室温下剧烈搅拌。

[0228] 8 小时后, 在冷凝管设置真空泵将系统内部保持为减压状态, 馏去溶剂。24 小时后在茄形烧瓶内加入 100g 的 R-225, 在进行搅拌的同时滴加 500g 的 0.2 摩尔/L 的盐酸水溶液。滴加后, 维持 6 小时的搅拌。用 500g 蒸馏水对有机相水洗 3 次, 分离为 2 层回收有机相。在有机相中加入 1.0g 硫酸镁, 搅拌 12 小时后通过加压过滤除去硫酸镁, 用蒸发器从回收液馏去 R-225, 获得了 24.8g 室温下呈液体的化合物。该化合物的 NMR 分析结果是, 确认化合物 (D7-1) 的全部酯基被还原的化合物 (D11-1) 为主要的生成物。

[0229]  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_a\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (D11-1)。

[0230] 化合物 (D11-1) 的 NMR 谱:

[0231]  $^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶剂:R-113、标准:TMS、内标:硝基苯)  $\delta$  (ppm): 2.6, 3.92, 5.9 ~ 6.4。

[0232]  $^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶剂:R-113、标准:CFCl<sub>3</sub>、内标:六氟苯)  $\delta$  (ppm): -54.9, -79.8, -87.5, -89.7, -135.0 ~ -139.0。

[0233] [例 2-2] 化合物 (B-1) 的制备:

[0234] 在 500mL 烧瓶中加入 25g 化合物 (D11-1)、20g 的 R-225 及 3.0g 三乙胺 (关东化学株式会社制), 将内温保持为 10℃ 以下的同时剧烈搅拌, 使氮气鼓泡。在将烧瓶内温保持为 5℃ 以下的同时用 1.0 小时在其中滴加 3.0g 化合物 (D10-1)。滴加结束后于 50℃ 搅拌 12 小时, 再于室温搅拌 24 小时, 回收粗液。然后, 于室温下搅拌 12 小时, 将反应液投入饱和碳酸氢钠水溶液 300mL, 水洗 3 次。在分离为 2 层后回收的有机相中加入 1.0g 硫酸镁, 搅拌 12 小时后通过加压过滤除去硫酸镁, 用蒸发器从回收液馏去 R-225, 获得了 24.8g 室温下呈液体的化合物。该化合物的 NMR 分析结果是, 确认化合物 (D11-1) 的全部羟基被衍生为酯

的下述化合物 (B-1) 为主要的生成物。



[0236] 化合物 (B-1) 的 NMR 谱：

[0237]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz、溶剂：R-113、标准：TMS、内标：硝基苯)  $\delta$  (ppm) :3.29, 3.83, 6.5。

[0238]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz、溶剂：R-113、标准： $\text{CFCl}_3$ 、内标：六氟苯)  $\delta$  (ppm) : -54.9, -79.8, -87.5, -89.7, -135.0 ~ -139.0。

[0239] [例 3]

[0240] 用 R-225 稀释化合物 (A-1), 形成 0.05 质量%的 R-225 溶液, 将其投入浸涂浴中。在将装置内温调整为 20℃的同时浸渍试验盘 (直径: 2.5 英寸) 30 秒, 用升降机以 6mm/秒的恒定速度将其提起。于室温使溶剂挥发后用紫外线照射装置 (UVP 公司制, UV Crosslinker CX-2000) 对涂布有化合物 (A-1) 的试验盘照射紫外线, 形成了涂膜。紫外线的波长为 184nm、253nm 的混合波长, 照射时间为 15 秒。将形成有涂膜的试验盘在 R-225 中浸渍 30 秒进行清洗。

[0241] 对于清洗后的试验盘, 测定初始的接触角及水滚落角, 然后评价了耐碱性。结果示于表 1 及表 2。

[0242] 此外, 对于同样制造的试验盘, 测定其摩擦系数。另外, 还评价了油污除去性。结果示于表 3。

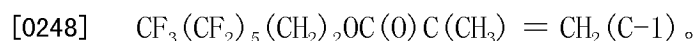
[0243] 作为基材的试验盘, 采用 HDD 用衬底盘 (玻璃制, 铝制) 及 CD 用盘 (聚碳酸酯 (PC) 制) 这 3 种。

[0244] [例 4]

[0245] 除了将化合物 (A-1) 变为化合物 (B-1) 以外, 与例 3 同样地制作试验盘, 进行了各测定及评价。结果示于表 1 ~ 3。

[0246] [例 5]

[0247] 除了将化合物 (A-1) 变为下述化合物 (C-1) (旭硝子株式会社制, FA-X) 以外, 与例 3 同样地制作试验盘, 进行了各测定及评价。结果示于表 1 ~ 3。



[0249] [表 1]

玻璃 基材	化合物	接触角(度)		水转 落角 (度)	耐碱性(2小时)		耐碱性(24小时)	
		水	十六烷		水接触角 (度)	水滚落角 (度)	水接触角 (度)	水滚落角 (度)
[0250] 仅有基材	—	23	17	>30	22	>30	20	>30
例 3	A-1	112	65	18	109	19	100	21
例 4	B-1	107	63	19	105	20	50	>30
例 5	C-1	116	68	17	107	18	85	24

[0251] [表 2]

铝基材	化合物	接触角(度)		水转 落角 (度)	耐碱性(2小时)		耐碱性(24小时)	
		水	十六烷		水接触角 (度)	水滚落角 (度)	水接触角 (度)	水滚落角 (度)
[0252] 仅有基材	—	24	18	>30	24	>30	20	>30
例 3	A-1	119	64	11	118	12	103	18
例 4	B-1	111	63	13	108	15	45	>30
例 5	C-1	115	67	10	102	15	70	22

[0253] [表 3]

	化合物	摩擦系数			油污除去性		
		玻璃基材	铝基材	PC 基材	玻璃基材	铝基材	PC 基材
[0254] 仅有基材	—	1.23	1.42	2.52	×	×	×
例 3	A-1	0.48	0.31	0.58	○	○	○
例 4	B-1	0.50	0.49	0.61	○	△	△
例 5	C-1	8.79	9.91	1.84	×	×	×

[0255] 由化合物 (A-1) 形成的涂膜显现出高斥水斥油性,耐碱性 (2 小时、24 小时) 良好,摩擦系数低,油污除去性良好。但是,由化合物 (B-1) 形成的涂膜的耐碱性 (24 小时) 差,斥水斥油性显著下降。认为其是酯键的部分因碱而水解了的化合物。

[0256] 由化合物 (C-1) 形成的涂膜的耐碱性 (24 小时) 差,摩擦系数高,油污除去性不够。

[0257] [例 6]

[0258] 在氮气气氛 (100mL/分钟) 下,以 10°C/分钟的比例从 25°C 升温至 500°C,通过在差示热天平上测定 25mg 化合物 (A1-1) 的质量减少的方法进行了稳定性试验。其结果是,无质量减少,几乎恒定。

[0259] 使 0.5g 作为酸催化剂的  $\gamma$ -氧化铝微粉 (日挥化学株式会社制, N-611N) 存在,进行了 25mg 化合物 (A-1) 的稳定性试验。其结果是,质量减少图形与无酸催化剂时一样,显现出优良的稳定性。

[0260] [例 7]

[0261] 用公知的全氟聚醚 (日本爱基蒙特公司 (アウジメント社) 制, Fomblin ZDiOL4000), 通过同样的方法进行了稳定性试验。其结果是,该醚在  $\gamma$ -氧化铝微粉的存在下于 250°C 全部瞬间分解,形成为低分子量化合物,气化。

[0262] 产业上利用的可能性

[0263] 本发明的表面处理剂可作为提供润滑剂、防污剂、斥水斥油剂、指纹除去性能赋予剂、易洗涤性赋予剂、脱模剂、表面改性剂等的表面处理剂。

[0264] 这里引用 2009 年 6 月 30 日提出申请的日本专利申请 2009-155563 号的说明书、权利要求书及摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。