



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0043365
(43) 공개일자 2020년04월27일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 65/336</i> (2006.01) <i>C08G 65/332</i> (2006.01)
 <i>C08G 65/333</i> (2006.01) <i>C08G 65/334</i> (2006.01)
 <i>C09D 171/02</i> (2006.01) <i>C09D 183/12</i> (2006.01)
 <i>C09K 3/18</i> (2006.01) <i>G06F 3/041</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 65/336</i> (2013.01)
 <i>C08G 65/332</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7000618
 (22) 출원일자(국제) 2018년08월13일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2020년01월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/030221
 (87) 국제공개번호 WO 2019/039341
 국제공개일자 2019년02월28일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2017-159697 2017년08월22일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 에이지씨 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고</p> <p>(72) 발명자
 호시노 다이키
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
 에이지씨 가부시키키가이샤 나이
 무로타니 에이스케
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
 에이지씨 가부시키키가이샤 나이
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리어나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **함불소 에테르 화합물, 함불소 에테르 조성물, 코팅액, 물품 및 그 제조 방법**

(57) 요약

초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 형성할 수 있는 함불소 에테르 화합물, 함불소 에테르 조성물 및 코팅액, 표면층을 갖는 물품 및 그 제조 방법의 제공. A-O-(R^{f1}O)_m-R^{f2}-SO₂N(R¹)(R²) 로 나타내는 함불소 에테르 화합물. 단, A 는 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬기, R^{f1} 은 플루오로알킬렌기, m 은 2 ~ 500 의 정수, R^{f2} 는 플루오로알킬렌기, R¹ 은 적어도 1 개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1 개의 유기기, R² 는 수소 원자, 1 개의 유기기 또는 적어도 1 개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1 개의 유기기, R¹ 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수와 R² 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수의 합계가 2 이상이다.

(52) CPC특허분류

C08G 65/333 (2013.01)

C08G 65/334 (2013.01)

C09D 171/02 (2013.01)

C09D 183/12 (2013.01)

C09K 3/18 (2013.01)

G06F 3/041 (2013.01)

(72) 발명자

마츠우라 게이코

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시키키가이샤 나이

우노 마코토

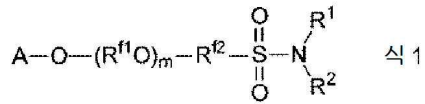
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 1 로 나타내는 화합물인, 함불소 에테르 화합물.



단,

A 는, 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬기이고,

R^{f1} 은, 플루오로알킬렌기이고,

m 은, 2 ~ 500 의 정수이고,

$(R^{f1}O)_m$ 은, 탄소수가 상이한 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 로 이루어지는 것이어도 되고,

R^{f2} 는, 플루오로알킬렌기이고,

R^1 은, 적어도 1 개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1 개의 유기기이고,

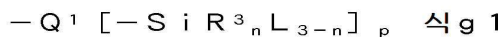
R^2 는, 수소 원자, 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 적어도 1 개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1 개의 유기기이고,

R^1 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수와 R^2 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수의 합계가 2 이상이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 1 개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1 개의 유기기가, 하기 식 g1 로 나타내는 기인, 함불소 에테르 화합물.



단,

Q^1 은, (p + 1) 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고,

R^3 은, 수소 원자 또는 1 개의 탄화수소기이고,

L 은, 가수분해성기이고,

n 은, 0 ~ 2 의 정수이고,

p 는, 1 이상의 정수이고,

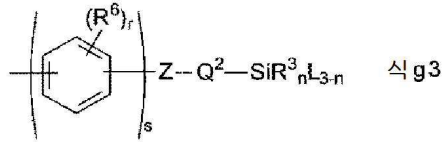
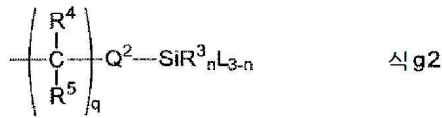
p 가 2 이상인 경우, p 개의 $[-SiR^3_nL_{3-n}]$ 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 식 g1 로 나타내는 기가, 하기 식 g2 로 나타내는 기 또는 하기 식 g3 으로 나타내는 기인, 함불소 에테르

화합물.



단,

R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Q^2-SiR^3_n L_{3-n}$ 이고,

q 는, 0 ~ 10 의 정수이고,

q 가 2 이상인 경우, q 개의 $(CR^{4,5})$ 는, 동일해도 되고 상이해도 되고,

R^6 은, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Z-Q^2-SiR^3_n L_{3-n}$ 이고,

r 은, 0 ~ 4 의 정수이고,

r 이 2 이상인 경우, r 개의 R^6 은, 동일해도 되고 상이해도 되고,

s 는, 1 또는 2 이고,

s 가 2 인 경우, 2 개의 $(\phi(R^6)_r)$ (단, ϕ 는 벤젠 고리이다) 은, 동일해도 되고 상이해도 되고,

Z 는, 단결합, $-C(O)N(R^7)-$ 또는 $-C(O)O-$ 이고,

R^7 은, 수소 원자 또는 알킬기이고,

Q^2 는, 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌기이고,

R^3 은, 수소 원자 또는 1 개의 탄화수소기이고,

L 은, 가수분해성기이고,

n 은, 0 ~ 2 의 정수이고,

복수의 $-Q^2-SiR^3_n L_{3-n}$ 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 R^1 및 상기 R^2 가 모두 상기 식 g1 로 나타내는 기 (단, p 는 1 ~ 3 의 정수이다) 인, 함불소 에테르 화합물.

청구항 5

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 R^1 이, 상기 식 g1 로 나타내는 기 (단, p 는 2 또는 3 이다) 이고,

상기 R^2 가, 수소 원자 또는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 인, 함불소 에테르 화합물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 에테르 화합물의 1 종 이상과, 다른 함불소 에테르 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 함불소 에테르 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 에테르 화합물 또는 제 6 항에 기재된 함불소 에테르 조성물과,

액상 매체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 코팅액.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 에테르 화합물 또는 제 6 항에 기재된 함불소 에테르 조성물로 형성된 표면층을 기재의 표면에 갖는 것을 특징으로 하는, 물품.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

터치 패널의 손가락으로 닿는 면을 구성하는 부재의 표면에 상기 표면층을 갖는, 물품.

청구항 10

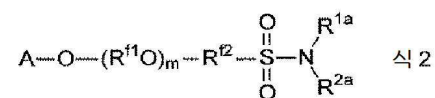
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 에테르 화합물 또는 제 6 항에 기재된 함불소 에테르 조성물을 사용한 드라이 코팅법에 의해 기재의 표면을 처리하고, 상기 함불소 에테르 화합물 또는 상기 함불소 에테르 조성물로 형성된 표면층을 상기 기재의 표면에 형성하는 것을 특징으로 하는, 물품의 제조 방법.

청구항 11

웨이 코팅법에 의해 제 7 항에 기재된 코팅액을 기재의 표면에 도포하고, 건조시켜, 상기 함불소 에테르 화합물 또는 상기 함불소 에테르 조성물로 형성된 표면층을 상기 기재의 표면에 형성하는 것을 특징으로 하는, 물품의 제조 방법.

청구항 12

하기 식 2 로 나타내는 화합물인, 함불소 에테르 화합물.



단,

A 는, 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬기이고,

R^{f1} 은, 플루오로알킬렌기이고,

m 은, 2 ~ 500 의 정수이고,

$(R^{f1}O)_m$ 은, 탄소수가 상이한 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 로 이루어지는 것이어도 되고,

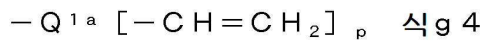
R^{f2} 는, 플루오로알킬렌기이고,

R^{1a} 는, 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고,
 R^{2a} 는, 수소 원자, 1 개의 유기기 (단, ω -알케닐기를 갖는 것 및 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고,
 R^{1a} 에 있어서의 ω -알케닐기의 수와 R^{2a} 에 있어서의 ω -알케닐기의 수의 합계가 2 이상이다.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기가, 하기 식 g4 로 나타내는 기인, 함불소 에테르 화합물.



단,

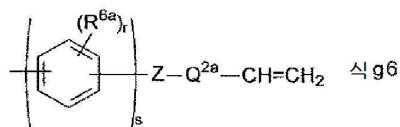
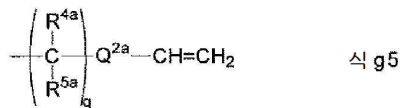
Q^{1a} 는, 단결합 (단, p 가 1 일 때에 한한다) 또는 (p + 1) 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고,

p 는, 1 이상의 정수이다.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 식 g4 로 나타내는 기가, 하기 식 g5 로 나타내는 기 또는 하기 식 g6 으로 나타내는 기인, 함불소 에테르 화합물.



단,

R^{4a} 및 R^{5a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Q^{2a}-CH=CH_2$ 이고,

q 는, 0 ~ 10 의 정수이고,

q 가 2 이상인 경우, q 개의 ($CR^{4a}R^{5a}$) 는, 동일해도 되고 상이해도 되고,

R^{6a} 는, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Z-Q^{2a}-CH=CH_2$ 이고,

r 은, 0 ~ 4 의 정수이고,

r 이 2 이상인 경우, r 개의 R^{6a} 는, 동일해도 되고 상이해도 되고,

s 는, 1 또는 2 이고,

s 가 2 인 경우, 2 개의 $(\phi(R^{6a})_r)$ (단, ϕ 는 벤젠 고리이다) 은, 동일해도 되고 상이해도 되고,

Z 는, 단결합, $-C(O)N(R^7)-$ 또는 $-C(O)O-$ 이고,

R^7 은, 수소 원자 또는 알킬기이고,

Q^{2a} 는, 단결합 또는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기이고,

복수의 Q^{2a} 는, 동일해도 되고 상이해도 된다.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 R^{1a} 및 상기 R^{2a} 가 모두 상기 식 g4 로 나타내는 기 (단, p 는 1 ~ 3 의 정수이다) 인, 함불소 에테르 화합물.

청구항 16

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 R^{1a} 가, 상기 식 g4 로 나타내는 기 (단, p 는 2 또는 3 이다) 이고,

상기 R^{2a} 가, 수소 원자 또는 1 개의 유기기 (단, ω -알케닐기를 갖는 것 및 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 인, 함불소 에테르 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 함불소 에테르 화합물, 함불소 에테르 조성물, 코팅액, 물품 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 갖는 함불소 에테르 화합물은, 높은 윤활성, 발수 발유성 등을 나타내는 표면층을 기재의 표면에 형성할 수 있기 때문에, 표면 처리제에 바람직하게 사용된다. 함불소 에테르 화합물을 포함하는 표면 처리제는, 표면층이 손가락으로 반복해서 마찰되어도 발수 발유성이 잘 저하되지 않는 성능 (내마찰성) 및 닦아내기에 의해 표면층에 부착된 지문을 용이하게 제거할 수 있는 성능 (지문 오염 제거성) 이 장기간 유지되는 것이 요구되는 용도, 예를 들어, 터치 패널의 손가락으로 닿는 면을 구성하는 부재, 안경 렌즈, 웨어러블 단말의 디스플레이의 표면 처리제로서 사용된다.

[0003] 내마찰성 및 지문 오염 제거성이 우수한 표면층을 기재의 표면에 형성할 수 있는 함불소 에테르 화합물로는, 하기의 것이 제안되어 있다.

[0004] 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 일방의 말단에 질소 원자에 의한 분기를 개재하여 2 개의 가수분해성 실릴기를 도입한 함불소 에테르 화합물 (특허문헌 1, 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2017/038832호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2000-327772호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 최근에는, 터치 패널의 손가락으로 닿는 면을 구성하는 부재 등의 표면층에는, 추가적인 내마찰성, 내광성 및 내약품성의 향상이 요구되는 경우가 있다. 그 때문에, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 표면층을 형성할 수 있는 함불소 에테르 화합물이 필요한 경우가 있다.
- [0007] 본 발명은, 초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 형성할 수 있는 함불소 에테르 화합물, 함불소 에테르 화합물을 포함하는 함불소 에테르 조성물 및 코팅액, 초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 갖는 물품 및 그 제조 방법의 제공을 목적으로 한다.
- [0008] 또, 본 발명은, 표면 처리제에 바람직하게 사용되는 함불소 에테르 화합물의 중간체로서 유용한 함불소 에테르 화합물의 제공을 목적으로 한다.

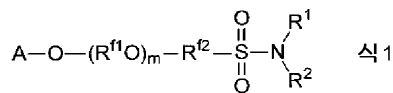
과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은, 하기 [1] ~ [16]의 구성을 갖는 함불소 에테르 화합물, 함불소 에테르 조성물, 코팅액, 물품, 물품의 제조 방법, 함불소 에테르 화합물의 다른 양태를 제공한다.

- [0010] [1] 하기 식 1로 나타내는 화합물인, 함불소 에테르 화합물.

- [0011] [화학식 1]

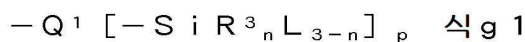
- [0012]



- [0013] 단, A는, 탄소수 1 ~ 20의 퍼플루오로알킬기이고, R^{f1} 은, 플루오로알킬렌기이고, m은, 2 ~ 500의 정수(整數)이고, $(R^{f1}O)_m$ 은, 탄소수가 상이한 2종 이상의 $R^{f1}O$ 로 이루어지는 것이어도 되고, R^{f2} 는, 플루오로알킬렌기이고, R^1 은, 적어도 1개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1가의 유기기이고, R^2 는, 수소 원자, 1가의 유기기(단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 적어도 1개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1가의 유기기이고, R^1 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수와 R^2 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수의 합계가 2 이상이다.

- [0014] [2] 상기 적어도 1개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1가의 유기기가, 하기 식 g1로 나타내는 기인, [1]의 함불소 에테르 화합물.

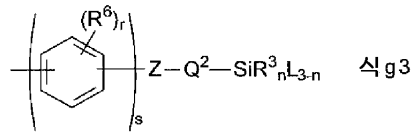
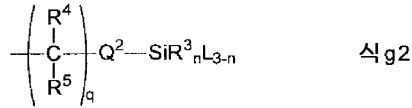
- [0015]



- [0016] 단, Q^1 은, (p + 1)가의 유기기(단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다)이고, R^3 은, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이고, L은, 가수분해성기이고, n은, 0 ~ 2의 정수이고, p는, 1 이상의 정수이고, p가 2 이상인 경우, p개의 $[-SiR^3L_{3-n}]$ 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.

- [0017] [3] 상기 식 g1로 나타내는 기가, 하기 식 g2로 나타내는 기 또는 하기 식 g3으로 나타내는 기인, [2]의 함불소 에테르 화합물.

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] 단, R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Q^2-SiR^3_n L_{3-n}$ 이고, q 는, 0 ~ 10 의 정수이고, q 가 2 이상인 경우, q 개의 $(CR^4 R^5)$ 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, R^6 은, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Z-Q^2-SiR^3_n L_{3-n}$ 이고, r 은, 0 ~ 4 의 정수이고, r 이 2 이상인 경우, r 개의 R^6 은, 동일해도 되고 상이해도 되고, s 는, 1 또는 2 이고, s 가 2 인 경우, 2 개의 $(\phi(R^6)_r)$ (단, ϕ 는 벤젠 고리이다) 은, 동일해도 되고 상이해도 되고, Z 는, 단결합, $-C(O)N(R^7)-$ 또는 $-C(O)O-$ 이고, R^7 은, 수소 원자 또는 알킬기이고, Q^2 는, 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌기이고, R^3 은, 수소 원자 또는 1 개의 탄화수소기이고, L 은, 가수분해성기이고, n 은, 0 ~ 2 의 정수이고, 복수의 $-Q^2-SiR^3_n L_{3-n}$ 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0021] [4] 상기 R^1 및 상기 R^2 가, 모두 상기 식 g1 로 나타내는 기 (단, p 는 1 ~ 3 의 정수이다) 인, [2] 또는 [3] 의 함불소 에테르 화합물.

[0022] [5] 상기 R^1 이, 상기 식 g1 로 나타내는 기 (단, p 는 2 또는 3 이다) 이고, 상기 R^2 가, 수소 원자 또는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 인, [2] 또는 [3] 의 함불소 에테르 화합물.

[0023] [6] 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 함불소 에테르 화합물의 1 종 이상과, 다른 함불소 에테르 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 함불소 에테르 조성물.

[0024] [7] 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 함불소 에테르 화합물 또는 [6] 의 함불소 에테르 조성물과, 액상 매체를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅액.

[0025] [8] 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 함불소 에테르 화합물 또는 [6] 의 함불소 에테르 조성물로 형성된 표면층을 기재의 표면에 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

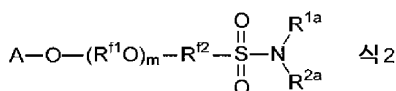
[0026] [9] 터치 패널의 손가락으로 닿는 면을 구성하는 부재의 표면에 상기 표면층을 갖는, [8] 의 물품.

[0027] [10] 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 함불소 에테르 화합물 또는 [6] 의 함불소 에테르 조성물을 사용한 드라이 코팅법에 의해 기재의 표면을 처리하고, 상기 함불소 에테르 화합물 또는 상기 함불소 에테르 조성물로 형성된 표면층을 상기 기재의 표면에 형성하는 것을 특징으로 하는 물품의 제조 방법.

[0028] [11] 웨트 코팅법에 의해 [7] 의 코팅액을 기재의 표면에 도포하고, 건조시켜, 상기 함불소 에테르 화합물 또는 상기 함불소 에테르 조성물로 형성된 표면층을 상기 기재의 표면에 형성하는 것을 특징으로 하는 물품의 제조 방법.

[0029] [12] 하기 식 2 로 나타내는 화합물인, 함불소 에테르 화합물.

[0030] [화학식 3]

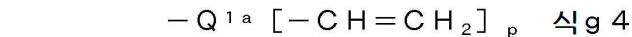


[0031]

[0032] 단, A 는, 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬기이고, R^{f1} 은, 플루오로알킬렌기이고, m 은, 2 ~ 500 의 정수이

고, $(R^{f1}O)_m$ 은, 탄소수가 상이한 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 로 이루어지는 것이어도 되고, R^{f2} 는, 플루오로알킬렌기이고, R^{1a} 는, 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고, R^{2a} 는, 수소 원자, 1 개의 유기기 (단, ω -알케닐기를 갖는 것 및 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고, R^{1a} 에 있어서의 ω -알케닐기의 수와 R^{2a} 에 있어서의 ω -알케닐기의 수의 합계가 2 이상이다.

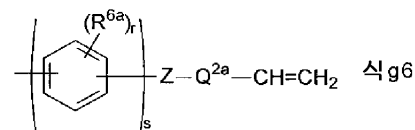
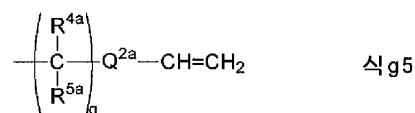
[0033] [13] 상기 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기가, 하기 식 g4 로 나타내는 기인, [12] 의 함불소 에테르 화합물.



[0035] 단, Q^{1a} 는, 단결합 (단, p 가 1 일 때에 한한다) 또는 (p + 1) 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고, p 는, 1 이상의 정수이다.

[0036] [14] 상기 식 g4 로 나타내는 기가 하기 식 g5 로 나타내는 기 또는 하기 식 g6 으로 나타내는 기인, [13] 의 함불소 에테르 화합물.

[0037] [화학식 4]



[0038] 단, R^{4a} 및 R^{5a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Q^{2a}-CH=CH_2$ 이고, q 는, 0 ~ 10 의 정수이고, q 가 2 이상인 경우, q 개의 $(CR^{4a}R^{5a})$ 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, R^{6a} 는, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Z-Q^{2a}-CH=CH_2$ 이고, r 은, 0 ~ 4 의 정수이고, r 이 2 이상인 경우, r 개의 R^{6a} 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, s 는, 1 또는 2 이고, s 가 2 인 경우, 2 개의 $(\phi(R^{6a}))_r$ (단, ϕ 는 벤젠 고리이다) 은, 동일해도 되고 상이해도 되고, Z 는, 단결합, $-C(O)N(R^7)-$ 또는 $-C(O)O-$ 이고, R^7 은, 수소 원자 또는 알킬기이고, Q^{2a} 는, 단결합 또는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기이고, 복수의 Q^{2a} 는, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0040] [15] 상기 R^{1a} 및 상기 R^{2a} 가, 모두 상기 식 g4 로 나타내는 기 (단, p 는 1 ~ 3 의 정수이다) 인, [13] 또는 [14] 의 함불소 에테르 화합물.

[0041] [16] 상기 R^{1a} 가 상기 식 g4 로 나타내는 기 (단, p 는 2 또는 3 이다) 이고, 상기 R^{2a} 가, 수소 원자 또는 1 개의 유기기 (단, ω -알케닐기를 갖는 것 및 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 인, [13] 또는 [14] 의 함불소 에테르 화합물.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 함불소 에테르 화합물에 의하면, 초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 형성할 수 있다.

[0043] 본 발명의 함불소 에테르 조성물에 의하면, 초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 형성할 수 있다.

품성이 우수한 표면층을 형성할 수 있다.

[0044] 본 발명의 코팅액에 의하면, 초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 형성할 수 있다.

[0045] 본 발명의 물품은, 초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 갖는다.

[0046] 본 발명의 물품의 제조 방법에 의하면, 초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 갖는 물품을 제조할 수 있다.

[0047] 본 발명의 함불소 에테르 화합물의 다른 양태는, 표면 처리제에 바람직하게 사용되는 함불소 에테르 화합물의 중간체로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 본 명세서에 있어서, 식 1 로 나타내는 화합물을 화합물 1 로 기재한다. 다른 식으로 나타내는 화합물도 동일하게 기재한다.

[0049] 또, 식 g1 로 나타내는 기를 기 g1 로 기재한다. 다른 식으로 나타내는 기도 동일하게 기재한다.

[0050] 본 명세서에 있어서의 이하의 용어의 의미는 이하와 같다.

[0051] 옥시플루오로알킬렌 단위의 화학식은, 그 산소 원자를 플루오로알킬렌기의 우측에 기재하여 나타내는 것으로 한다.

[0052] 「가수분해성 실릴기」란, 가수분해 반응하여 실란올기 (Si-OH) 를 형성할 수 있는 기를 의미하고, 식 g1 중의 $\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$ 이다.

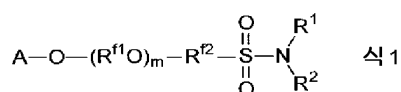
[0053] 「표면층」이란, 기재의 표면에 형성되는 층을 의미한다.

[0054] 함불소 에테르 화합물의 「수평균 분자량」은, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{19}\text{F-NMR}$ 에 의해, 말단기를 기준으로 하여 옥시퍼플루오로알킬렌 단위의 수 (평균값) 를 구하여 산출된다. 말단기는, 예를 들어 식 1 중의 A 또는 가수분해성 실릴기이다.

[0055] [함불소 에테르 화합물]

[0056] 본 발명의 함불소 에테르 화합물은, 화합물 1 이다.

[0057] [화학식 5]



[0059] 단, A 는, 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬기이고, R^{f1} 은, 플루오로알킬렌기이고, m 은, 2 ~ 500 의 정수이고, $(\text{R}^{\text{f1}}\text{O})_m$ 은, 탄소수가 상이한 2 종 이상의 $\text{R}^{\text{f1}}\text{O}$ 로 이루어지는 것이어도 되고, R^{f2} 는, 플루오로알킬렌기이고, R^1 은, 적어도 1 개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1 개의 유기기이고, R^2 는, 수소 원자, 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 적어도 1 개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1 개의 유기기이고, R^1 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수와 R^2 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수의 합계가 2 이상이다.

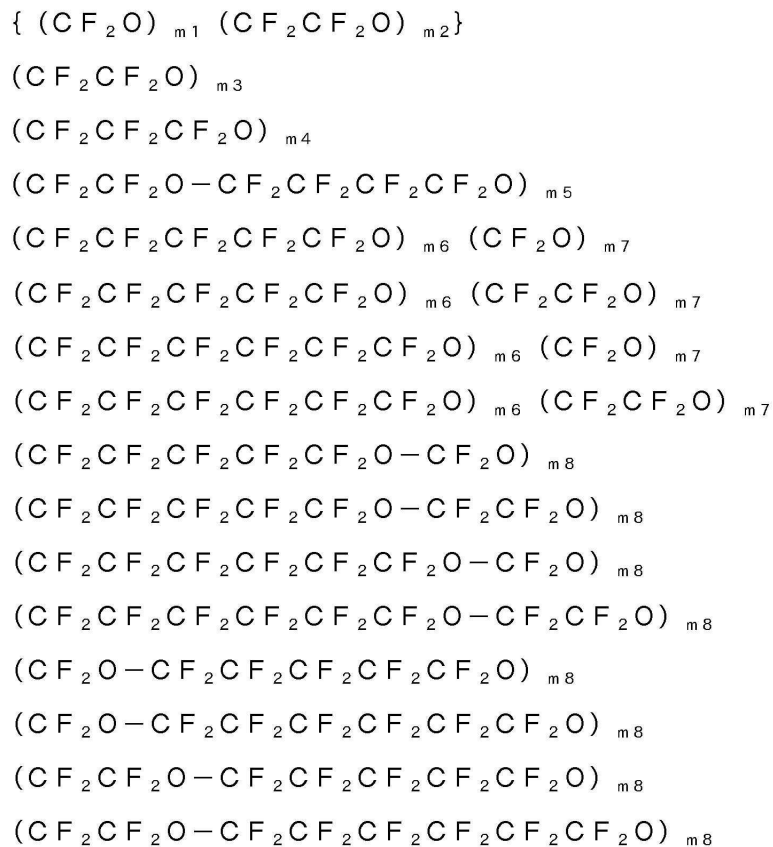
[0060] A 의 탄소수는, 화합물 1 에 의해 형성되는 표면층의 윤활성 및 내마찰성이 더욱 우수한 점에서, 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 1 ~ 3 이 특히 바람직하다.

[0061] R^{f1} 의 탄소수는, 표면층의 내마찰성 및 지문 오염 제거성이 더욱 우수한 점에서, 1 ~ 6 이 바람직하다.

[0062] R^{f1} 로는, 표면층의 내마찰성 및 윤활성이 더욱 우수한 점에서, 직사슬의 플루오로알킬렌기가 바람직하다.

- [0063] R^{f1} 로는, 표면층의 내마찰성 및 윤활성이 더욱 우수한 점에서, 퍼플루오로알킬렌기가 바람직하다. 퍼플루오로알킬렌기 이외의 R^{f1} 로는, 수소 원자를 1 ~ 4 개와 불소 원자를 2 개 이상을 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 폴리플루오로알킬렌기가 바람직하고, 수소 원자를 1 또는 2 개와 불소 원자를 2 개 이상을 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 폴리플루오로알킬렌기가 보다 바람직하다.
- [0064] 전체 R^{f1} 중 퍼플루오로알킬렌기의 비율은, 표면층의 내마찰성 및 윤활성이 더욱 우수한 점에서, 60 몰% 이상이 바람직하고, 80 몰% 이상이 보다 바람직하고, 100 몰% 가 특히 바람직하다.
- [0065] m 은, 2 ~ 200 이 바람직하고, 5 ~ 150 의 정수가 보다 바람직하고, 10 ~ 100 의 정수가 특히 바람직하다. m 이 상기 범위의 하한값 이상이면, 표면층의 발수 발유성이 더욱 우수하다. m 이 상기 범위의 상한값 이하이면, 표면층의 내마찰성이 더욱 우수하다. 즉, 화합물 1 의 수평균 분자량이 지나치게 크면, 단위 분자량당 존재하는 가수분해성 실릴기의 수가 감소하고, 표면층의 내마찰성이 저하된다.
- [0066] $(R^{f1}O)_m$ 에 있어서, 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 가 존재하는 경우, 각 $R^{f1}O$ 의 결합 순서는 한정되지 않는다. 예를 들어, CF_2O 와 CF_2CF_2O 가 존재하는 경우, CF_2O 와 CF_2CF_2O 가 랜덤, 교호, 블록으로 배치되어도 된다.
- [0067] 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 가 존재한다는 것은, 탄소수가 상이한 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 가 존재하는 것, 수소 원자수가 상이한 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 가 존재하는 것, 수소 원자의 위치가 상이한 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 가 존재하는 것, 및 탄소수가 동일해도 측사슬의 유무나 측사슬의 종류 (측사슬의 수나 측사슬의 탄소수 등) 가 상이한 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 가 존재하는 것을 말한다.
- [0068] 2 종 이상의 $R^{f1}O$ 의 배치에 대해서는, 예를 들어, $\{(CF_2O)_{m1}(CF_2CF_2O)_{m2}\}$ 로 나타내는 구조는, $m1$ 개의 (CF_2O) 와 $m2$ 개의 (CF_2CF_2O) 가 랜덤하게 배치되어 있는 것을 나타낸다. 또, $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m5}$ 로 나타내는 구조는, $m5$ 개의 (CF_2CF_2O) 와 $m5$ 개의 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 가 교대로 배치되어 있는 것을 나타낸다.

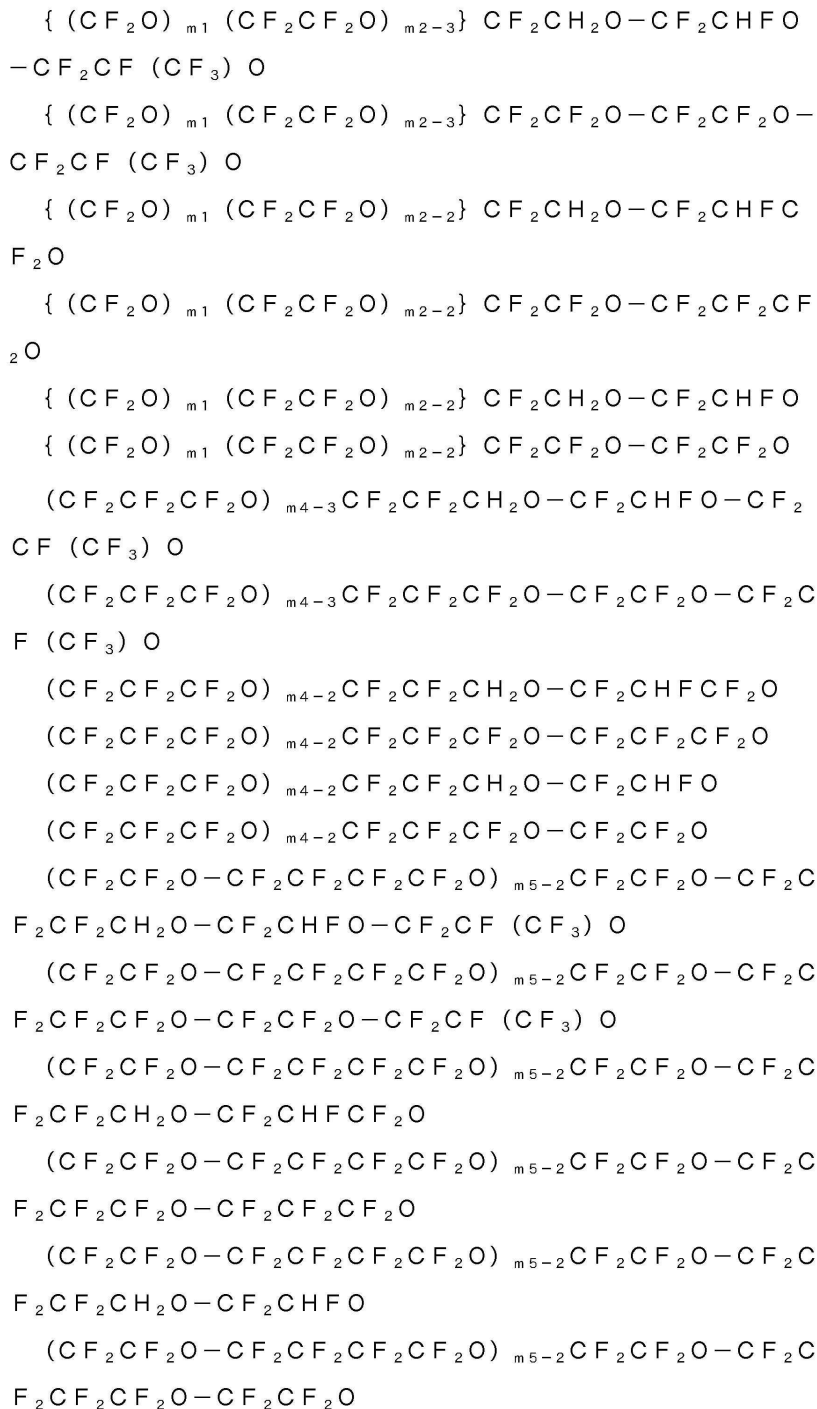
[0069] $(R^{f1}O)_m$ 으로는, $(R^{f1}O)_m$ 의 적어도 일부에 하기의 구조를 갖는 것이 바람직하다.



[0070]

[0071] 단, $m1$ 은 1 이상의 정수이고, $m2$ 는 1 이상의 정수이고, $m1 + m2$ 는 2 ~ 500 의 정수이고, $m3$ 및 $m4$ 는, 각각, 2 ~ 500 의 정수이고, $m5$ 는, 1 ~ 250 의 정수이고, $m6$ 및 $m7$ 은, 각각 1 이상의 정수이고, $m6 + m7$ 은, 2 ~ 500 의 정수이고, $m8$ 은, 1 ~ 250 의 정수이다.

[0072] $(R^{f1})_m$ 으로는, 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점에서, 하기의 것이 바람직하다.



[0073]

[0074] 단, $m2-3$, $m2-2$, $m4-3$, $m4-2$ 및 $m5-2$ 가 1 이상의 정수가 되도록, $m2$, $m4$ 및 $m5$ 의 수는 선택된다.

[0075] R^{f2} 의 탄소수는, 표면층의 내마찰성 및 지문 오염 제거성이 더욱 우수한 점에서, 1 ~ 8 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 특히 바람직하다.

[0076] R^{f2} 로는, 표면층의 내마찰성 및 윤활성이 더욱 우수한 점에서, 퍼플루오로알킬렌기가 바람직하다.

[0077] R^{f2} 의 구조는, 화합물 1 을 제조할 때의 원료 및 합성 방법에 의존한다.

[0078] R^{f2} 로는, 원료를 입수하기 쉬운 점에서, $-CF_2CF_2-$ 가 바람직하다.

- [0079] R^1 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수와 R^2 에 있어서의 가수분해성 실릴기의 수의 합계는, 화합물 1을 제조하기 쉬운 점 및 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 2 ~ 6이 바람직하고, 2 ~ 4가 보다 바람직하고, 2 또는 3이 특히 바람직하다. 가수분해성 실릴기의 수가 상기 범위의 하한값 이상이면, 화합물 1이 강고하게 기재의 표면에 결합하여, 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수하다. 가수분해성 실릴기의 수가 상기 범위의 상한값 이하이면, 원료를 입수하기 쉬워져, 화합물 1을 제조하기 쉽다. 또, 화합물 1의 가수분해성 실릴기층의 말단이 부피가 커지지 않기 때문에, 기재의 표면에 있어서의 화합물 1의 밀도가 비교적 높아진다. 그 결과, 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수하다.
- [0080] R^2 에 있어서의 1개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다)의 탄소수는, 1 ~ 8이 바람직하고, 1 ~ 6이 보다 바람직하고, 1 ~ 4가 특히 바람직하다.
- [0081] R^2 가 적어도 1개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1개의 유기기가 아닌 경우, R^2 로는, 원료를 입수하기 쉬운 점에서, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 및 메틸기가 특히 바람직하다.
- [0082] 적어도 1개의 가수분해성 실릴기를 갖는 1개의 유기기로는, 본 발명의 효과가 발휘되기 쉬운 점에서, 기 g1이 바람직하다.
- [0083] $-Q^1[-SiR^3_nL_{3-n}]_p$ 식 g1
- [0084] 단, Q^1 은, (p + 1)개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다)이고, R^3 은, 수소 원자 또는 1개의 탄화수소기이고, L은, 가수분해성기이고, n은, 0 ~ 2의 정수이고, p는, 1 이상의 정수이고, p가 2 이상인 경우, p개의 $[-SiR^3_nL_{3-n}]$ 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0085] p는, 화합물 1을 제조하기 쉬운 점 및 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 1 ~ 3이 바람직하다.
- [0086] Q^1 에 있어서의 유기기로는, 표면층의 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 포화 탄화수소기 혹은 방향족 탄화수소기, 또는 이들을 조합한 기가 바람직하다. Q^1 의 탄소수는, 2 ~ 20이 바람직하고, 2 ~ 12가 특히 바람직하다.
- [0087] $SiR^3_nL_{3-n}$ 은, 가수분해성 실릴기이다.
- [0088] 화합물 1은, 말단에 가수분해성 실릴기를 2개 이상 갖는다. 말단에 가수분해성 실릴기를 2개 이상 갖는 화합물 1은 기재와 강고하게 화학 결합하기 때문에, 표면층은 내마찰성이 우수하다.
- [0089] 또, 화합물 1은, 일방의 말단에만 가수분해성 실릴기를 갖는다. 일방의 말단에만 가수분해성 실릴기를 갖는 화합물 1은 잘 응집되지 않기 때문에, 표면층은 외관이 우수하다.
- [0090] L은, 가수분해성기이다. 가수분해성기는, 가수분해 반응에 의해 수산기가 되는 기이다. 즉, 화합물 1의 말단의 Si-L은, 가수분해 반응에 의해 실란올기(Si-OH)가 된다. 실란올기는, 또한 분자 사이에서 반응하여 Si-O-Si 결합을 형성한다. 또, 실란올기는, 기재의 표면의 수산기(기재-OH)와 탈수 축합 반응하여, 화학 결합(기재-O-Si)을 형성한다.
- [0091] L로는, 알콕시기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이소시아네이트기 등을 들 수 있다. 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기가 바람직하다. 할로젠 원자로는, 염소 원자가 특히 바람직하다.
- [0092] L로는, 화합물 1의 제조를 하기 쉬운 점에서, 알콕시기 또는 할로젠 원자가 바람직하다. L로는, 도포시의 아웃 가스가 적고, 화합물 1의 보존 안정성이 우수한 점에서, 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기가 바람직하고, 화합물 1의 장기의 보존 안정성이 필요한 경우에는 에톡시기가 특히 바람직하고, 도포 후의 반응 시간을 단시간으로 하는 경우에는 메톡시기가 특히 바람직하다.
- [0093] R^3 은, 수소 원자 또는 1개의 탄화수소기이다. 1개의 탄화수소기로는, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아릴기 등을 들 수 있다.
- [0094] R^3 으로는, 1개의 탄화수소기가 바람직하고, 1개의 포화 탄화수소기가 특히 바람직하다. 1개의 포화 탄

화수소기의 탄소수는, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 특히 바람직하다. R^3 의 탄소수가 이 범위이면, 화합물 1 을 제조하기 쉽다.

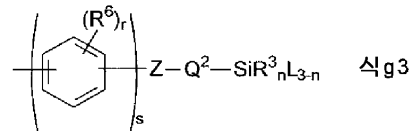
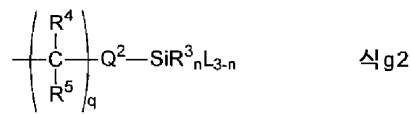
[0095] n 은, 0 또는 1 이 바람직하고, 0 이 특히 바람직하다. 1 개의 가수분해성 실릴기에 L 이 복수 존재함으로써, 기재와의 밀착성이 보다 강고해진다.

[0096] $SiR_n^3L_{3-n}$ 으로는, $Si(OCH_3)_3$, $SiCH_3(OCH_3)_2$, $Si(OCH_2CH_3)_3$, $SiCl_3$, $Si(OCOCH_3)_3$, $Si(NCO)_3$ 이 바람직하다. 공업적인 제조에 있어서의 취급하기 쉽다는 점에서, $Si(OCH_3)_3$ 이 특히 바람직하다.

[0097] 화합물 1 중의 2 개 이상의 $SiR_n^3L_{3-n}$ 은, 동일해도 되고 상이해도 된다. 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점에서, 동일한 기인 것이 바람직하다.

[0098] 기 g1 로는, 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점 및 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 기 g2 또는 기 g3 이 바람직하다.

[0099] [화학식 6]



[0100]

[0101] 단, R^4 및 R^5 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Q^2-SiR_n^3L_{3-n}$ 이고, q 는, 0 ~ 10 의 정수이고, q 가 2 이상인 경우, q 개의 (CR^4R^5) 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, R^6 은, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 $-Z-Q^2-SiR_n^3L_{3-n}$ 이고, r 은, 0 ~ 4 의 정수이고, r 이 2 이상인 경우, r 개의 R^6 은, 동일해도 되고 상이해도 되고, s 는, 1 또는 2 이고, s 가 2 인 경우, 2 개의 $(\phi R^6)_r$ (단, ϕ 는 벤젠 고리이다) 은, 동일해도 되고 상이해도 되고, Z 는, 단결합, $-C(O)N(R^7)-$ 또는 $-C(O)O-$ 이고, R^7 은, 수소 원자 또는 알킬기이고, Q^2 는, 탄소수 2 ~ 10 의 알킬렌기이고, R^3 은, 수소 원자 또는 1 개의 탄화수소기이고, L 은, 가수분해성기이고, n 은, 0 ~ 2 의 정수이고, 복수의 $-Q^2-SiR_n^3L_{3-n}$ 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0102] R^4 및 R^5 에 있어서의 1 개의 유기기로는, 탄소수 1 ~ 4 의 1 개의 유기기가 특히 바람직하다.

[0103] $-Q^2-SiR_n^3L_{3-n}$ 이 아닌 경우의 R^4 및 R^5 로는, 원료를 입수하기 쉬운 점에서, 각각 독립적으로, 수소 원자 및 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 및 메틸기가 특히 바람직하다.

[0104] q 는, 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점 및 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 0 ~ 2 의 정수가 바람직하다.

[0105] R^6 에 있어서의 1 개의 유기기로는, 탄소수 1 ~ 4 의 1 개의 유기기가 특히 바람직하다.

[0106] $-Z-Q^2-SiR_n^3L_{3-n}$ 이 아닌 경우의 R^6 으로는, 원료를 입수하기 쉬운 점에서, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0107] r 은, 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점 및 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 0 ~ 2 의 정수가 바람직하고, 0 또는 1 이 보다 바람직하고, 0 이 특히 바람직하다.

[0108] s 는, 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점 및 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 1 이 바람직하다.

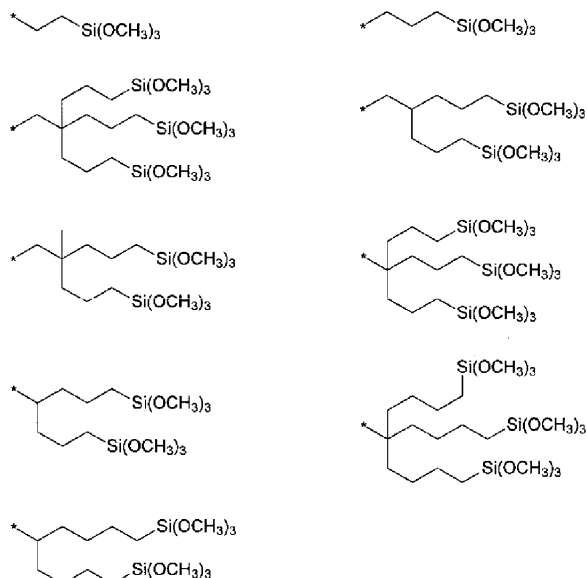
[0109] Z 는, 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 단결합이 바람직하다.

[0110] R⁷ 로는, 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점에서, 수소 원자가 바람직하다. R⁷ 의 알킬기의 탄소수는, 1 ~ 3 이 바람직하고, 1 이 특히 바람직하다.

[0111] Q^2 의 탄소수는, 2 ~ 6 이 바람직하고, 2 ~ 4 가 특히 바람직하다.

[0112] 기 g2 로는, 예를 들어, 하기 식의 기를 들 수 있다. 단, 식 중의 * 는 결합손을 나타낸다.

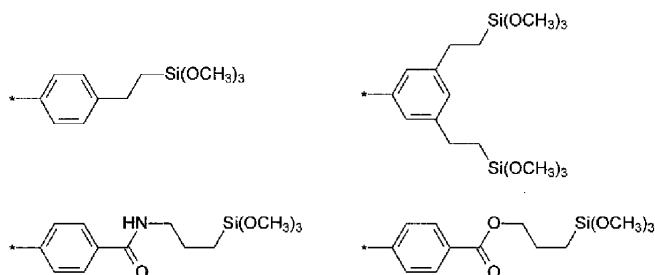
[0113] [화학식 7]



[0114]

[0115] 기 g3 으로는, 예를 들어, 하기 식의 기를 들 수 있다. 단, 식 중의 * 는 결합손을 나타낸다.

[0116] [화학식 8]



[0117]

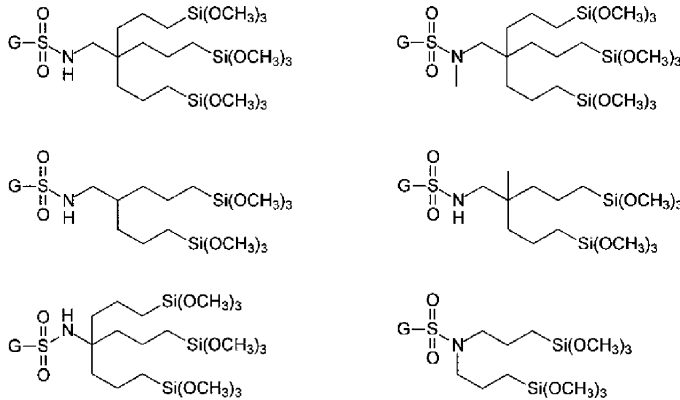
[0118] R^1 및 R^2 의 조합으로는, 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 하기의 조합이 바람직하다.

[0119] $\cdot R^1$ 및 R^2 가 모두 기 g_1 (단, 식 g_1 중의 p 는 1 ~ 3 의 정수이다) 이다.

[0120] $\cdot R^1$ 이 기 g_1 (단, 식 g_1 중의 p 는 2 또는 3 이다) 이고, R^2 가, 수소 원자 또는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실험기를 갖는 것을 제외한다) 이다.

[0121] 화합물 1 로는, 예를 들어, 하기 식의 화합물을 들 수 있다. 하기 식의 화합물은, 공업적으로 제조하기 쉽고, 취급하기 쉽고, 표면층의 발수 발유성, 내마찰성, 지문 오염 제거성, 윤활성, 내약품성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서 바람직하다.

[0122] [화학식 9]



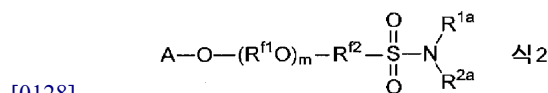
[0123]

[0124] 단, G 는 폴리플루오로폴리에테르 사슬, 즉 $A-O-(R^{f1}O)_m-R^{f2}-$ 이다. G 의 바람직한 형태는, 상기 서술한 바람직한 A, $(R^{f1}O)_m$ 및 R^{f2} 를 조합한 것이 된다.

[0125] (화합물 1 의 제조 방법)

[0126] 화합물 1 은, 화합물 2 와 $HSiR_n^3L_{3-n}$ 을 하이드로실릴화 반응시키는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0127] [화학식 10]



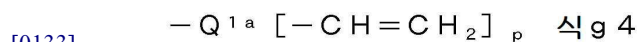
[0128]

[0129] 단, R^{1a} 는, 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고, R^{2a} 는, 수소 원자, 1 개의 유기기 (단, ω -알케닐기를 갖는 것 및 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이고, R^{1a} 에 있어서의 ω -알케닐기의 수와 R^{2a} 에 있어서의 ω -알케닐기의 수의 합계가 2 이상이다. R^{1a} 및 R^{2a} 는, 하이드로실릴화 후에 화합물 1 에 있어서의 R^1 및 R^2 가 된다.

[0130] A, $(R^{f1}O)_m$ 및 R^{f2} 는, 화합물 1 에서 설명한 A, $(R^{f1}O)_m$ 및 R^{f2} 와 동일하고, 바람직한 형태도 동일하다.

[0131] R^{1a} 에 있어서의 ω -알케닐기의 수와 R^{2a} 에 있어서의 ω -알케닐기의 수의 합계는, 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점 및 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 2 ~ 6 이 바람직하고, 2 ~ 4 가 보다 바람직하고, 2 또는 3 이 특히 바람직하다. ω -알케닐기의 수가 상기 범위의 하한값 이상이면, 화합물 2 로부터 얻어지는 화합물 1 이 강고하게 기재의 표면에 결합하여, 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수하다. ω -알케닐기의 수가 상기 범위의 상한값 이하이면, 원료를 입수하기 쉬워져, 화합물 2 를 제조하기 쉽다. 또, 화합물 2 로부터 얻어지는 화합물 1 의 가수분해성 실릴기층의 말단이 부피가 커지지 않기 때문에, 기재의 표면에 있어서의 화합물 1 의 밀도가 비교적 높아진다. 그 결과, 표면층의 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수하다.

[0132] 적어도 1 개의 ω -알케닐기를 갖는 1 개의 유기기로는, 바람직한 화합물 1 이 얻어지는 점에서, 기 g4 가 바람직하다.



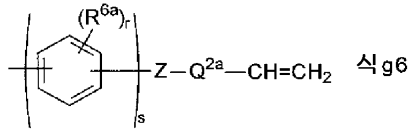
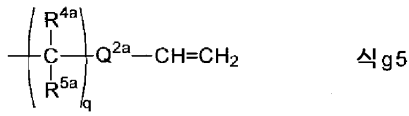
[0133]

[0134] 단, Q^{1a} 는, 단결합 (단, p 가 1 일 때에 한한다) 또는 (p + 1) 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이다. 기 g4 는, 하이드로실릴화 후에 기 g1 에 있어서의 Q^1 이 된다.

[0135] p 는, 기 g1 에서 설명한 p 와 동일하고, 바람직한 형태도 동일하다.

[0136] 기 g4 로는, 바람직한 화합물 1 이 얻어지는 점에서, 기 g5 또는 기 g6 이 바람직하다.

[0137] [화학식 11]



[0138]

[0139] 단, R^{4a} 및 R^{5a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 -Q^{2a}-CH=CH₂ 이고, q 가 2 이상인 경우, q 개의 (CR^{4a}R^{5a}) 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, R^{6a} 는, 탄소수 1 ~ 6 의 1 개의 유기기 (단, 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 또는 -Z-Q^{2a}-CH=CH₂ 이고, r 이 2 이상인 경우, r 개의 R^{6a} 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, s 가 2 인 경우, 2 개의 (φ(R^{6a}))_r (단, φ 는 벤젠 고리이다) 은, 동일해도 되고 상이해도 되고, Q^{2a} 는, 단결합 또는 탄소수 1 ~ 8 의 알킬렌기이고, 복수의 Q^{2a} 는, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0140] R^{4a}, R^{5a} 및 R^{6a} 는, 하이드로실릴화 후에 기 g2 또는 기 g3 에 있어서의 R⁴, R⁵ 및 R⁶ 이 된다. -Q^{2a}-CH=CH₂ 는, 하이드로실릴화 후에 기 g2 또는 기 g3 에 있어서의 Q² 가 된다.

[0141] q, r, s 및 Z 는, 기 g2 또는 기 g3 에서 설명한 q, r, s 및 Z 와 동일하고, 바람직한 형태도 동일하다.

[0142] R^{1a} 및 R^{2a} 의 조합으로는, 바람직한 화합물 1 이 얻어지는 점에서, 하기의 조합이 바람직하다.

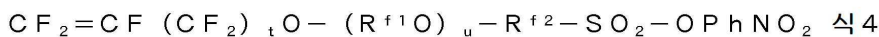
[0143] ·R^{1a} 및 R^{2a} 가 모두 기 g4 (단, 식 g4 중의 p 는 1 ~ 3 의 정수이다) 이다.

[0144] ·R^{1a} 가 기 g4 (단, 식 g4 중의 p 는 2 또는 3 이다) 이고, R^{2a} 가, 수소 원자 또는 1 개의 유기기 (단, ω-알케닐기를 갖는 것 및 가수분해성 실릴기를 갖는 것을 제외한다) 이다.

[0145] (화합물 2 의 제조 방법)

[0146] 방법 i : 화합물 2 는, 예를 들어, 하기와 같이 하여 제조할 수 있다.

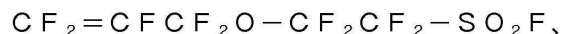
[0147] 아민의 존재하에, 화합물 3 과 -SO₂F 의 보호기가 되는 화합물 (예를 들어, p-니트로페놀) 을 반응시켜 화합물 4 를 얻는다.



[0148]

[0149] 단, Ph 는, 페닐렌기이고, t 는, 0 또는 1 이고, u 는, 0 ~ 5 의 정수이고, u 가 2 이상인 경우, (R^{f1}O)_u 는, 탄소수가 상이한 2 종 이상의 R^{f1}O 로 이루어지는 것이어도 된다.

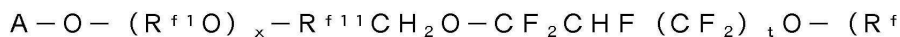
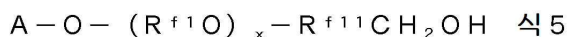
[0150] 화합물 3 으로는, 반응성 및 입수성의 점에서, 하기 식의 화합물이 바람직하다.



[0151] $\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$.

[0152] 화합물 3 은, D. J. Vaughn 저, "Du Pont Innovation", 제43권, 제3호, 1973년, p.10 에 기재된 방법, 미국 특허 제4358412호 명세서의 실시예에 기재된 방법 등에 의해 제조할 수 있다.

[0153] 염기성 화합물의 존재하에, 화합물 4 와 화합물 5 를 반응시켜 화합물 6 을 얻는다.

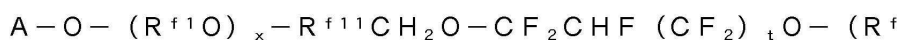
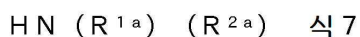


[0154] $^1\text{O})_u-\text{R}^{\text{f}2}-\text{SO}_2-\text{OPhNO}_2 \quad \text{식 6}$

[0155] 단, x 는 1 이상의 정수이고, x + 2 + u 는, 500 이하인 정수이고, $\text{R}^{\text{f}11}$ 은, 탄소수 1 ~ 5 의 퍼플루오로알킬렌기이고, x 가 2 이상인 경우, $(\text{R}^{\text{f}1}\text{O})_x$ 는, 탄소수가 상이한 2 종 이상의 $\text{R}^{\text{f}1}\text{O}$ 로 이루어지는 것이어도 된다.

[0156] 화합물 5 는, 국제 공개 제2009/008380호, 국제 공개 제2013/121984호, 국제 공개 제2013/121986호, 국제 공개 제2015/087902호, 국제 공개 제2017/038830호, 국제 공개 제2017/038832호 등에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0157] 화합물 6 과 화합물 7 을 반응시켜 화합물 21 을 얻는다.

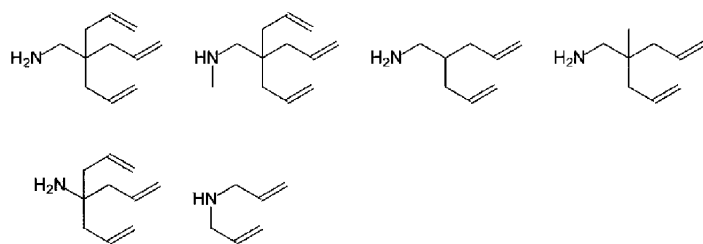


[0158] $^1\text{O})_u-\text{R}^{\text{f}2}-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{\text{1a}})(\text{R}^{\text{2a}}) \quad \text{식 21}$

[0159] 식 21 은, 옥시플루오로알킬렌기를 하나로 정리하면, 식 2 로 바꾸어 쓸 수 있다.

[0160] 화합물 7 로는, 예를 들어, 하기 식의 화합물을 들 수 있다.

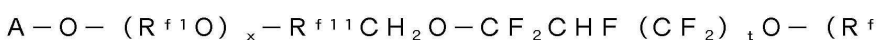
[0161] [화학식 12]



[0162]

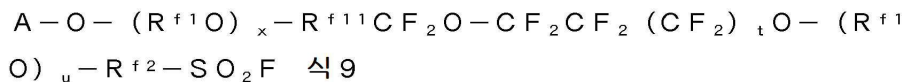
[0163] 방법 ii : 화합물 2 는, $\text{R}^{\text{f}1}$ 및 $\text{R}^{\text{f}2}$ 가 퍼플루오로알킬렌기인 경우, 예를 들어, 하기와 같이 하여 제조할 수 있다.

[0164] 화합물 6 과 KF 를 반응시켜 화합물 8 을 얻는다.



[0165] $^1\text{O})_u-\text{R}^{\text{f}2}-\text{SO}_2\text{F} \quad \text{식 8}$

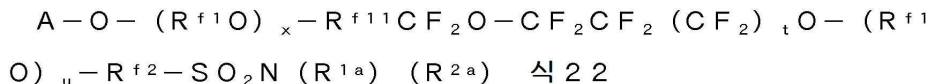
[0166] 화합물 8 을 불소화 처리하여 화합물 9 를 얻는다.



[0167]

[0168] 단, R^{f1} , R^{f11} 및 R^{f2} 는, 퍼플루오로알킬렌기이다.

[0169] 아민의 존재하에, 화합물 9 와 화합물 7 을 반응시켜 화합물 22 를 얻는다.

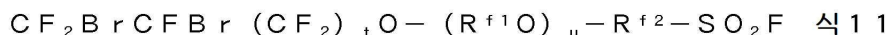


[0170]

[0171] 식 22 는, 옥시퍼플루오로알킬렌기를 하나로 정리하면, 식 2 로 바꾸어 쓸 수 있다.

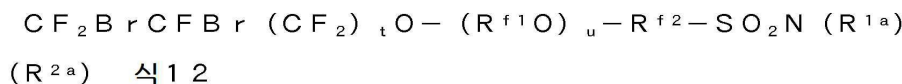
[0172] 방법 iii : 화합물 2 는, 하기의 합성 루트로도 제조할 수 있다.

[0173] Journal of Fluorine Chemistry, 제125권, 2004년, p.1231 에 기재된 방법에 따라, 화합물 3 으로부터 화합물 11 을 얻는다.



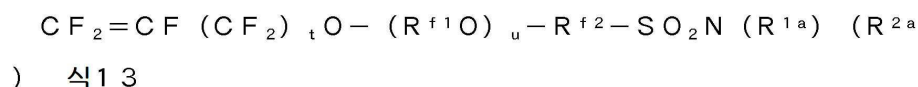
[0174]

[0175] 화합물 11 과 화합물 7 을 반응시켜 화합물 12 를 얻는다.



[0176]

[0177] 화합물 12 로부터 탈브롬에 의해 화합물 13 을 얻는다.



[0178]

[0179] 염기성 화합물의 존재하에, 화합물 13 과 화합물 5 를 반응시켜 화합물 21 을 얻는다.

[0180] 이상 설명한 화합물 1 에 있어서는, 하기의 이유로부터, 초기의 발수 발유성, 지문 오염 제거성, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 형성할 수 있다.

[0181] 화합물 1 은, A 가 말단에 CF_3^- 를 갖기 때문에, 화합물 1 의 일방의 말단이 CF_3^- 가 되고, 타방의 말단이 가수분해성 실릴기가 된다. 일방의 말단이 CF_3^- 이고, 타방의 말단이 가수분해성 실릴기인 화합물 1 에 의하면, 저표면 에너지의 표면층을 형성할 수 있기 때문에, 표면층은 윤활성 및 내마찰성이 우수하다. 한편, 양 말단에 가수분해성 실릴기를 갖는 함불소 에테르 화합물에서는, 표면층의 윤활성 및 내마찰성이 불충분하다.

[0182] 화합물 1 은, $(R^{f1}O)_m$ 을 갖기 때문에, 불소 원자의 함유량이 많다. 그 때문에, 화합물 1 은, 초기 발수 발유성, 내마찰성, 지문 오염 제거성이 우수한 표면층을 형성할 수 있다.

[0183] 화합물 1 은, 폴리플루오로폴리에테르 사슬의 일방의 말단에 SO_2N 을 갖는 연결기를 개재하여 복수의 가수분해성 실릴기가 도입되어 있기 때문에, 폴리플루오로폴리에테르 사슬과 가수분해성 실릴기 사이의 결합이 마찰, 광, 약품 등에 의해 잘 절단되지 않는다. 그 때문에, 화합물 1 은, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 우수한 표면층을 형성할 수 있다.

[0184] [함불소 에테르 조성물]

[0185] 본 발명의 함불소 에테르 조성물(이하, 「본조성물」이라고도 기재한다)은, 화합물 1 의 1 종 이상과, 다른 함불소 에테르 화합물을 포함한다.

[0186] 다른 함불소 에테르 화합물로는, 화합물 1 의 제조 공정에서 부생하는 함불소 에테르 화합물(이하, 「부생 함불소 에테르 화합물」이라고도 기재한다), 화합물 1 과 동일한 용도에 사용되는 공지된 함불소 에테르 화합물

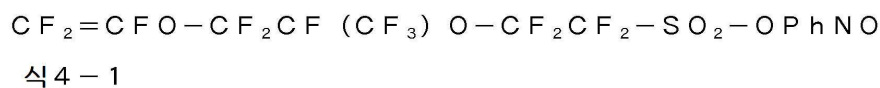
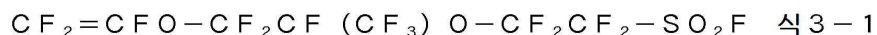
등을 들 수 있다.

- [0187] 다른 함불소 에테르 화합물로는, 화합물 1의 특성을 저하시킬 우려가 적은 화합물이 바람직하다.
- [0188] 부생 함불소 에테르 화합물로는, 미반응의 화합물 2, 화합물 5 ~ 8, 및 화합물 1의 제조에 있어서의 하이드로 실릴화시에, 알릴기의 일부가 이너 올레핀으로 이성화된 함불소 에테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0189] 공지된 함불소 에테르 화합물로는, 시판되는 함불소 에테르 화합물 등을 들 수 있다. 본조성물이 공지된 함불소 에테르 화합물을 포함하는 경우, 화합물 1의 특성을 보충하는 등의 새로운 작용 효과가 발휘되는 경우가 있다.
- [0190] 화합물 1의 함유량은, 본조성물 중, 60 질량% 이상 100 질량% 미만인 바람직하고, 70 질량% 이상 100 질량% 미만이 보다 바람직하고, 80 질량% 이상 100 질량% 미만이 특히 바람직하다.
- [0191] 다른 함불소 에테르 화합물의 함유량은, 본조성물 중, 0 질량% 초과 40 질량% 이하가 바람직하고, 0 질량% 초과 30 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0 질량% 초과 20 질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0192] 화합물 1의 함유량 및 다른 함불소 에테르 화합물의 함유량의 합계는, 본조성물 중, 80 ~ 100 질량%가 바람직하고, 85 ~ 100 질량%가 특히 바람직하다.
- [0193] 화합물 1의 함유량 및 다른 함불소 에테르 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면, 표면층의 초기의 발수 발유성, 내마찰성, 지문 오염 제거성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수하다.
- [0194] 본조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에 있어서, 화합물 1 및 다른 함불소 에테르 화합물 이외의 성분을 포함하고 있어도 된다.
- [0195] 다른 성분으로는, 화합물 1이나 공지된 함불소 에테르 화합물의 제조 공정에서 생성된 부생물(단, 부생 함불소 에테르 화합물을 제외한다), 미반응의 원료 등의 제조상 불가피한 화합물을 들 수 있다.
- [0196] 또, 가수분해성 실릴기의 가수분해와 축합 반응을 촉진하는 산 촉매나 염기성 촉매 등의 첨가제를 들 수 있다. 산 촉매로는, 염산, 질산, 아세트산, 황산, 인산, 술폰산, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산 등을 들 수 있다. 염기성 촉매로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아 등을 들 수 있다.
- [0197] 다른 성분의 함유량은, 본조성물 중, 0 ~ 10 질량%가 바람직하고, 0 ~ 1 질량%가 특히 바람직하다.
- [0198] [코팅액]
- [0199] 본 발명의 코팅액(이하, 「본코팅액」이라고도 기재한다)은, 화합물 1 또는 본조성물과 액상 매체를 포함한다. 본코팅액은, 용액이어도 되고 분산액이어도 된다.
- [0200] 액상 매체로는, 유기 용매가 바람직하다. 유기 용매는, 함불소 유기 용매이어도 되고 비불소 유기 용매이어도 되고, 양용매를 포함해도 된다.
- [0201] 함불소 유기 용매로는, 불소화 알칸, 불소화 방향족 화합물, 플루오로알킬에테르, 불소화 알킬아민, 플루오로알코올 등을 들 수 있다.
- [0202] 불소화 알칸으로는, 탄소수 4 ~ 8의 화합물이 바람직하다. 시판품으로는, C₆F₁₃H(아사히 글라스사 제조, 아사히클린(등록상표) AC-2000), C₆F₁₃C₂H₅(아사히 글라스사 제조, 아사히클린(등록상표) AC-6000), C₂F₅CHFCHFCF₃(케무어스사 제조, 버트렐(등록상표) XF) 등을 들 수 있다.
- [0203] 불소화 방향족 화합물로는, 헥사플루오로벤젠, 트리플루오로메틸벤젠, 퍼플루오로톨루엔, 비스(트리플루오로메틸)벤젠 등을 들 수 있다.
- [0204] 플루오로알킬에테르로는, 탄소수 4 ~ 12의 화합물이 바람직하다. 시판품으로는, CF₃CH₂OCF₂CF₂H(아사히 글라스사 제조, 아사히클린(등록상표) AE-3000), C₄F₉OCH₃(3 M 사 제조, 노백(등록상표) 7100), C₄F₉OC₂H₅(3 M 사 제조, 노백(등록상표) 7200), C₂F₅CF(OCH₃)C₃F₇(3 M 사 제조, 노백(등록상표) 7300) 등을 들 수 있다.
- [0205] 불소화 알킬아민으로는, 퍼플루오로트리프로필아민, 퍼플루오로트리부틸아민 등을 들 수 있다.
- [0206] 플루오로알코올로는, 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 헥사플루오로이소프로판올

등을 들 수 있다.

- [0207] 비불소 유기 용매로는, 수소 원자 및 탄소 원자만으로 이루어지는 화합물과, 수소 원자, 탄소 원자 및 산소 원자만으로 이루어지는 화합물이 바람직하고, 탄화수소, 알코올, 케톤, 에테르, 에스테르를 들 수 있다.
- [0208] 액상 매체는, 2 종 이상을 혼합한 혼합 매체이어도 된다.
- [0209] 화합물 1 또는 본조성물의 함유량은, 본코팅액 중, 0.001 ~ 10 질량% 가 바람직하고, 0.01 ~ 1 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0210] 액상 매체의 함유량은, 본코팅액 중, 90 ~ 99.999 질량% 가 바람직하고, 99 ~ 99.99 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0211] [물품]
- [0212] 본 발명의 물품 (이하, 「본물품」 이라고도 기재한다) 은, 화합물 1 또는 본조성물로 형성된 표면층을 기재의 표면에 갖는다.
- [0213] 표면층은, 화합물 1 을, 화합물 1 의 가수분해성 실릴기의 일부 또는 전부가 가수분해 반응하고, 또한 탈수 축합 반응한 상태로 포함한다.
- [0214] 표면층의 두께는, 1 ~ 100 nm 가 바람직하고, 1 ~ 50 nm 가 특히 바람직하다. 표면층의 두께가 상기 범위의 하한값 이상이면, 표면 처리에 의한 효과가 충분히 얻어지기 쉽다. 표면층의 두께가 상기 범위의 상한값 이하이면, 이용 효율이 높다. 표면층의 두께는, 박막 해석용 X 선 회절계 (RIGAKU 사 제조, ATX-G) 를 사용하여, X 선 반사율법에 의해 반사 X 선의 간섭 패턴을 얻고, 간섭 패턴의 진동 주기로부터 산출할 수 있다.
- [0215] 기재로는, 발수 발유성의 부여가 요구되고 있는 기재를 들 수 있다. 기재의 재료로는, 금속, 수지, 유리, 사파이어, 세라믹, 돌, 이들의 복합 재료를 들 수 있다. 유리는 화학 강화되어 있어도 된다. 기재의 표면에는 SiO₂ 막 등의 하지막이 형성되어 있어도 된다.
- [0216] 기재로는, 터치 패널용 기재, 디스플레이용 기재, 안경 렌즈가 바람직하고, 터치 패널용 기재가 특히 바람직하다. 터치 패널용 기재의 재료로는, 유리 또는 투명 수지가 바람직하다.
- [0217] [물품의 제조 방법]
- [0218] 본물품은, 예를 들어, 하기 방법으로 제조할 수 있다.
- [0219] · 화합물 1 또는 본조성물을 사용한 드라이 코팅법에 의해 기재의 표면을 처리하여, 화합물 1 또는 본조성물로 형성된 표면층을 기재의 표면에 형성하는 방법.
- [0220] · 웨트 코팅법에 의해 본코팅액을 기재의 표면에 도포하고, 건조시켜, 화합물 1 또는 본조성물로 형성된 표면층을 기재의 표면에 형성하는 방법.
- [0221] 드라이 코팅법으로는, 진공 증착, CVD, 스퍼터링 등의 수법을 들 수 있다. 화합물 1 의 분해를 억제하는 점, 및 장치의 간편함의 점에서, 진공 증착법이 바람직하다. 진공 증착시에는, 철, 강 등의 금속 다공체에 화합물 1 또는 본조성물을 함침시킨 펠릿상 물질을 사용해도 된다. 본코팅액을 철, 강 등의 금속 다공체에 함침시키고, 액상 매체를 건조시켜, 화합물 1 또는 본조성물이 함침한 펠릿상 물질을 사용해도 된다.
- [0222] 웨트 코팅법으로는, 스핀 코팅법, 와이프 코팅법, 스프레이 코팅법, 스퀴지 코팅법, 딥 코팅법, 다이 코팅법, 잉크젯법, 플로우 코팅법, 롤 코팅법, 캐스트법, 랭뮤어 · 블로젯법, 그라비아 코팅법 등을 들 수 있다.
- [0223] 실시예
- [0224] 이하에 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서 「%」 는 특별히 언급하지 않는 한 「질량%」 이다. 또한, 예 1 ~ 5, 8 ~ 11 은 실시예이고, 예 6, 7, 12, 13 은 비교예이다.
- [0225] [예 1]
- [0226] (예 1-1)
- [0227] 1,000 ml 의 가지형 플라스크에, p-니트로페놀의 16.4 g, 트리에틸아민의 16.2 g, 디메틸아미노피리딘의 0.066 g, 디클로로펜타플루오로프로판 (아사히 글라스사 제조, AK-225) 의 300 ml 를 넣고, 병행하 교반하였다.

그 후, 국제 공개 제2011/013577호의 실시예에 기재된 화합물 3-1 의 50 g 을 천천히 첨가하고, 25 ℃ 에서 5 시간 교반하였다. 트리에틸아민의 16.2 g 을 추가로 첨가하고, 15 시간 교반하였다. 용매를 증류 제거하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 4-1 의 39 g (수율 65 %) 을 얻었다.



[0228]

[0229]

화합물 4-1 의 NMR 스펙트럼 ;

^1H -NMR (300, 4MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: 테트라메틸실란 (TMS)) δ (ppm) : 7.5 (2H), 8.4 (2H) .

^{19}F -NMR (282, 7MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3) δ (ppm) : -78 (2F), -79 (3F), -84 (2F), -112 (3F), -121 (1F), -134 (1F), -144 (1F) .

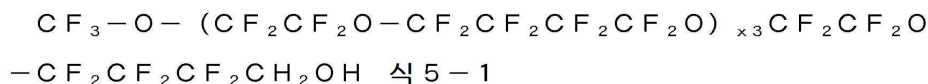
[0230]

[0231]

(예 1-2)

[0232]

국제 공개 제2017/038832호의 실시예의 예 3 에 기재된 방법에 따라 화합물 5-1 을 얻었다.



[0233]

[0234]

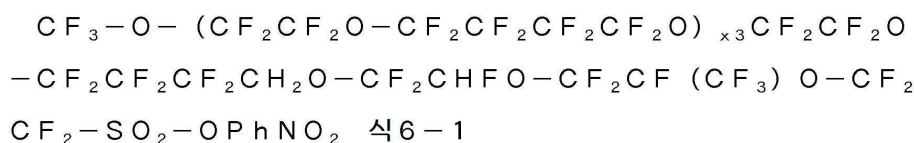
단위수 x3 의 평균값 : 12, 화합물 5-1 의 수평균 분자량 : 3,800.

[0235]

(예 1-3)

[0236]

500 ml 의 가지형 플라스크에, 예 1-2 에서 얻은 화합물 5-1 의 100 g, 예 1-1 에서 얻은 화합물 4-1 의 15.0 g, 2-메틸-2-프로판올의 11.7 g, 48 질량% 의 수산화칼륨 수용액의 3.4 g, 물의 3.4 g 을 넣고, 70 ℃ 에서 20 시간 교반하였다. 25 ℃ 로 냉각시키고, 메탄올을 넣고, 충분히 교반한 후, AC-6000 을 넣고, 충분히 교반하였다. AC-6000 층을 회수하고, 용매를 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 6-1 의 8.44 g (수율 7.4 %) 을 얻었다.



[0237]

[0238]

화합물 6-1 의 NMR 스펙트럼 ;

^1H -NMR (300, 4MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ (ppm) : 7.5 (2H), 8.4 (2H), 6.0 (1H), 4.5 (2H) .

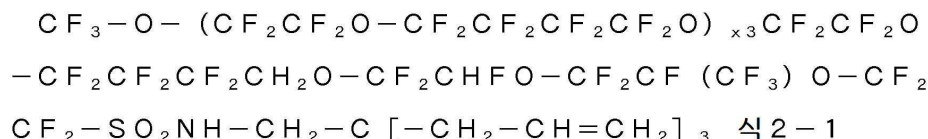
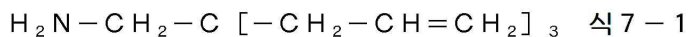
^{19}F -NMR (282, 7MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3) δ (ppm) : -55 (3F), -78 (2F), -79 (3F), -83 (50F), -85 (1F), -88 (50F), -90 (4F), -112 (2F), -120 (2F), -125 (48F), -126 (2F), -144 (2F) .

[0239]

[0240] 단위수 x3 의 평균값 : 12.

[0241] (예 1-4)

[0242] 100 ml 의 가지형 플라스크에, 예 1-3 에서 얻은 화합물 6-1 의 5.0 g, 1,3-디(트리플루오로메틸)벤젠의 6 ml, 화합물 7-1 의 0.37 g 을 넣고, 가열 환류로 하룻밤 교반하였다. 25 ℃ 로 냉각시키고, 메탄올을 넣고, 충분히 교반한 후, AC-6000 을 넣고, 충분히 교반하였다. AC-6000 층을 회수하고, 용매를 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 2-1 의 4.6 g (수율 92 %) 을 얻었다.



[0243]

[0244] 화합물 2-1 의 NMR 스펙트럼 ;

1H -NMR (300.4 MHz, 용매: $CDCl_3$, 기준: TMS) δ (ppm) : 6.0 (4H), 5.0 (6H), 4.5 (2H), 2.6 (2H), 1.9 (6H) .

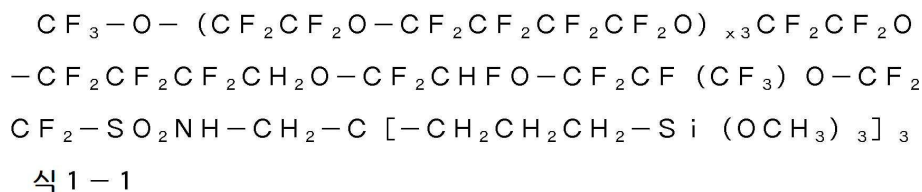
^{19}F -NMR (282.7 MHz, 용매: $CDCl_3$, 기준: $CFCI_3$) δ (ppm) : -55 (3F), -78 (2F), -79 (3F), -83 (50F), -85 (1F), -88 (50F), -90 (4F), -116 (2F), -120 (2F), -125 (48F), -126 (2F), -144 (2F) .

[0245]

[0246] 단위수 x3 의 평균값 : 12.

[0247] (예 1-5)

[0248] 50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 1-4 에서 얻은 화합물 2-1 의 1.0 g, 트리메톡시실란의 0.11 g, 아닐린의 0.0011 g, AC-6000 의 1.0 g, 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물의 0.0033 g 을 넣고, 25 ℃ 에서 하룻밤 교반하였다. 그 후 농축하여, 화합물 1-1 의 1.0 g (수율 100 %) 을 얻었다.



[0249]

[0250] 화합물 1-1 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ (ppm) : 6.0 (1H), 4.5 (2H), 4.0 (27H), 2.6 (2H), 1.3 (12H), 0.7 (6H) .

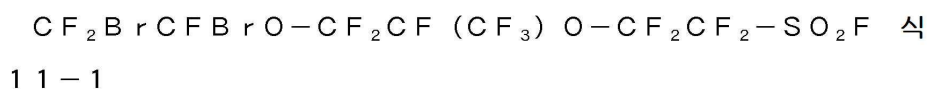
$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3) δ (ppm) : -55 (3F), -78 (2F), -79 (3F), -83 (50F), -85 (1F), -88 (50F), -90 (4F), -116 (2F), -120 (2F), -125 (48F), -126 (2F), -144 (2F) .

[0251]
[0252] 단위수 x3 의 평균값 : 12, 화합물 1-1 의 수평균 분자량 : 4,700.

[0253] [예 2]

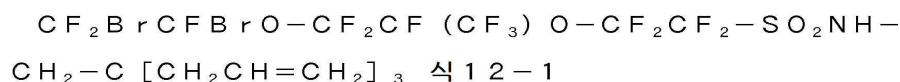
[0254] (예 2-1)

[0255] Journal of Fluorine Chemistry, 제125권, 2004년, p.1231 에 기재된 방법에 따라, 화합물 11-1 을 얻었다.



[0256]
[0257] (예 2-2)

[0258] 100 ml 의 가지형 플라스크에, 예 2-1 에서 얻은 화합물 11-1 의 10 g, 피리딘의 13 g, 예 1-4 에서도 사용한 화합물 7-1 의 3 g 을 넣고, 100 °C 에서 20 시간 교반하였다. 그 후 물을 첨가하고, 10 분간 교반한 후에 염화메틸렌으로 2 층 분리하고, 유기층을 회수하고, 용매를 증류 제거하였다. 얻어진 조액을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 화합물 12-1 의 4.2 g (수율 34 %) 을 얻었다.



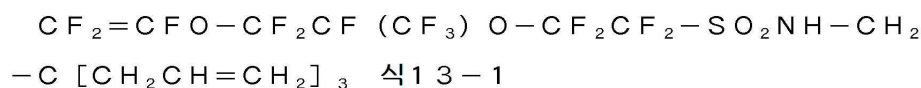
[0259]
[0260] 화합물 12-1 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ (ppm) : 6.0 (3H), 5.1 (6H), 3.2 (2H), 2.1 (6H) .

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3) δ (ppm) : -70 (1F), -78 (5F), -81 (1F), -116 (2F), -145 (1F) .

[0261]
[0262] (예 2-3)

[0263] 100 ml 의 가지형 플라스크에, 아연 분말의 0.70 g, 예 2-2 에서 얻은 화합물 12-1 의 4.28 g, 아세토니트릴의 16 g 을 넣고, 60 °C 에서 2 시간 교반하였다. 그 후 고체를 여과하고, 용매를 증류 제거하여, 화합물 13-1 의 3.3 g (수율 99 %) 을 얻었다.



[0264]

[0265] 화합물 13-1 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (300. 4MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ
(ppm) : 6. 0 (3H) , 5. 1 (6H) , 3. 2 (2H) , 2. 1 (6H) .

$^{19}\text{F-NMR}$ (282. 7MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3)
 δ (ppm) : -78 (2F) , -79 (3F) , -84 (2F) , -113 (1F) , -116 (2F) , -122 (1F) , -135 (1F) , -145 (1F)

[0266]

[0267] (예 2-4)

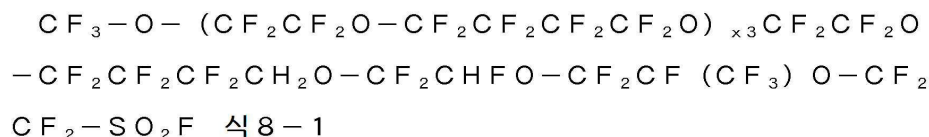
[0268] 50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 1-2 에서 얻은 화합물 5-1 의 2.46 g, 예 2-3 에서 얻은 화합물 13-1 의 0.37 g, 2-메틸-2-프로판올의 0.23 g, 48 질량% 의 수산화칼륨 수용액의 0.08 g, 물의 0.08 g 을 넣고, 70 °C 에서 48 시간 교반하였다. 25 °C 로 냉각시키고, 메탄올을 넣고, 충분히 교반한 후, AC-6000 을 넣고, 충분히 교반하였다. AC-6000 층을 회수하고, 용매를 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 2-1 의 2.55 g (수율 91 %) 을 얻었다.

[0269] 이하, 예 2-4 에서 얻은 화합물 2-1 을 사용해도, 예 1-5 와 동일하게 하여 화합물 1-1 을 얻을 수 있다.

[0270] [예 3]

[0271] (예 3-1)

[0272] 50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 1-3 과 동일하게 하여 얻은 화합물 6-1 의 15 g, KF 의 0.40 g, N,N-디메틸포름아미드의 10 ml 를 넣고, 80 °C 에서 8 시간 교반하였다. 고체를 여과 분리하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 화합물 8-1 의 12.1 g (수율 85 %) 을 얻었다.



[0273]

[0274] 화합물 8-1 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (300. 4MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ
(ppm) : 6. 0 (1H) , 4. 5 (2H) .

$^{19}\text{F-NMR}$ (282. 7MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3)
 δ (ppm) : +45 (1F) , -55 (3F) , -78 (2F) , -79 (3F) , -83 (50F) , -85 (1F) , -88 (50F) , -90 (4F) , -112 (2F) , -120 (2F) , -125 (48F) , -126 (2F) , -144 (2F) .

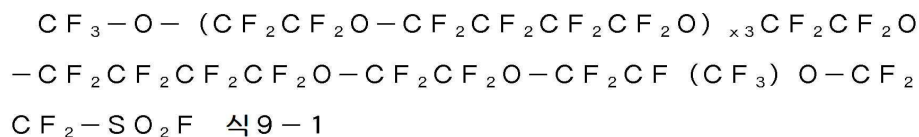
[0275]

[0276] 단위수 x3 의 평균값 : 12.

[0277] (예 3-2)

[0278] 500 ml 의 니켈제 반응기에, $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (CFE-419) 의 250 ml 를 넣고, 질소를 버블링하였다. 산소 농도가 충분히 내려간 후, 20 % 불소 가스 (질소로 희석) 를 1 시간 버블링하였다. 배기 가스는 알칼리로 중화시켰다. 예 3-1 에서 얻은 화합물 8-1 의 CFE-419 용액 (20 질량%, 화합물 8-1 의 질량 12 g) 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 불소 도입 속도 (mol/시간) 와 화합물 8-1 중의 H 원자 도입 속도 (mol/시간) 의

비는 2 : 1 이 되도록 제어하였다. 화합물 8-1 의 첨가가 끝난 후, 벤젠 0.5 g 의 CFE-419 용액 (0.1 질량 %) 을 단속적으로 투입하였다. 벤젠의 투입이 끝난 후, 불소 가스를 1 시간 버블링하고, 마지막에 질소 가스로 반응 용기 내를 충분히 치환하였다. 용매를 증류 제거하여, 화합물 9-1 의 10.5 g 얻었다.



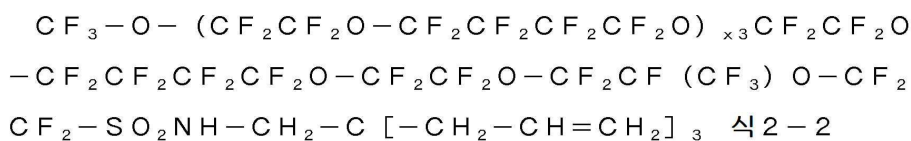
화합물 9-1 의 NMR 스펙트럼 ;

^{19}F -NMR (282.7 MHz, 용매 : CDCl_3 , 기준 : CFCl_3)
 δ (ppm) : +45 (1F), -55 (3F), -78 (2F), -79 (3F), -83 (50F), -85 (1F), -88 (50F), -90 (4F), -112 (2F), -125 (48F), -126 (2F), -144 (1F) .

단위수 $\times 3$ 의 평균값 : 12.

(예 3-3)

50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 3-2 에서 얻은 화합물 9-1 의 6.0 g, 1,3-디(트리플루오로메틸)벤젠의 7.0 ml, 트리에틸아민의 0.45 g, 화합물 7-1 의 0.45 g 을 넣고, 가열 환류로 하룻밤 교반하였다. 메탄올을 넣고, 충분히 교반한 후, AC-6000 을 넣고, 충분히 교반하였다. AC-6000 층을 회수하고, 용매를 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 2-2 의 5.4 g (수율 90 %) 을 얻었다.



화합물 2-2 의 NMR 스펙트럼 ;

^1H -NMR (300.4 MHz, 용매 : CDCl_3 , 기준 : TMS) δ
 (ppm) : 6.0 (3H), 5.0 (6H), 2.6 (2H), 1.9 (6H) .

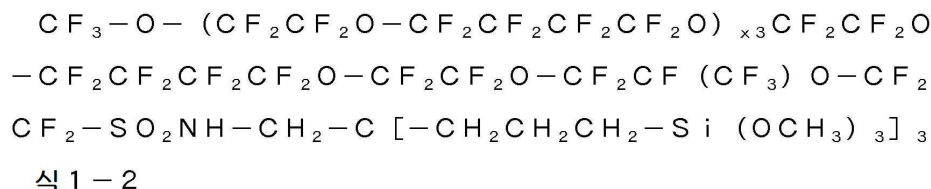
^{19}F -NMR (282.7 MHz, 용매 : CDCl_3 , 기준 : CFCl_3)
 δ (ppm) : -55 (3F), -78 (2F), -79 (3F), -83 (50F), -85 (1F), -88 (50F), -90 (4F), -116 (2F), -125 (48F), -126 (2F), -144 (1F)

°

단위수 $\times 3$ 의 평균값 : 12.

(예 3-4)

50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 3-3 에서 얻은 화합물 2-2 의 1 g, 트리메톡시실란의 0.11 g, 아닐린의 0.0011 g, AC-6000 의 1.0 g, 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물의 0.0033 g 을 넣고, 25 °C 에서 하룻밤 교반하였다. 그 후 농축하여, 화합물 1-2 의 1.0 g (수율 100 %) 을 얻었다.



[0291]

[0292]

화합물 1-2 의 NMR 스펙트럼 ;

^1H -NMR (300.4MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ (ppm) : 4.0 (27H) 2.6 (2H) , 1.3 (12H) , 0.7 (6H) .

^{19}F -NMR (282.7MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3) δ (ppm) : -55 (3F) , -78 (2F) , -79 (3F) , -83 (50F) , -85 (1F) , -88 (50F) , -90 (4F) , -116 (2F) , -125 (48F) , -126 (2F) , -144 (1F)

[0293]

[0294]

단위수 x3 의 평균값 : 12, 화합물 1-2 의 수평균 분자량 : 4,700.

[0295]

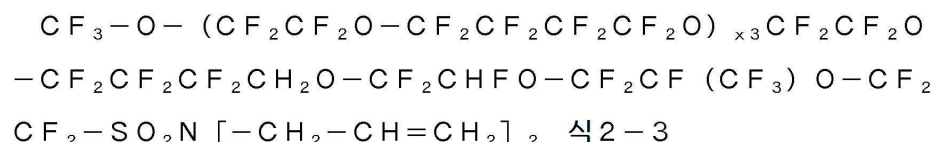
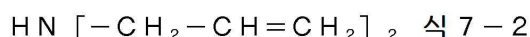
[예 4]

[0296]

(예 4-1)

[0297]

100 ml 의 가지형 플라스크에, 예 1-3 과 동일하게 하여 얻은 화합물 6-1 의 4.0 g, 1,3-디(트리플루오로메틸)벤젠의 5.0 ml, 화합물 7-2 (도쿄 화학 공업사 제조, D0069) 의 0.18 g 을 넣고, 가열 환류로 하룻밤 교반하였다. 25 °C 로 냉각시키고, 메탄올을 넣고, 충분히 교반한 후, AC-6000 을 넣고, 충분히 교반하였다. AC-6000 층을 회수하고, 용매를 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 2-3 의 3.5 g (수율 90 %) 을 얻었다.



[0298]

[0299]

화합물 2-3 의 NMR 스펙트럼 ;

^1H -NMR (300.4MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ (ppm) : 6.0 (3H) , 5.2 (4H) , 4.5 (2H) , 3.3 (4H) .

^{19}F -NMR (282.7MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3) δ (ppm) : -55 (3F) , -78 (2F) , -79 (3F) , -83 (50F) , -85 (1F) , -88 (50F) , -90 (4F) , -116 (2F) , -120 (2F) , -125 (48F) , -126 (2F) , -144 (2F) .

[0300]

[0301]

단위수 x3 의 평균값 : 12.

[0302] (예 4-2)

[0303] 50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 4-1 에서 얻은 화합물 2-3 의 1.0 g, 트리메톡시실란의 0.083 g, 아닐린의 0.001 g, AC-6000 의 1.0 g, 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물의 0.0033 g 을 넣고, 25 ℃ 에 서 하룻밤 교반하였다. 그 후 농축하여, 화합물 1-3 의 1.0 g (수율 100 %) 을 얻었다.

[0304]

[0305] 화합물 1-3 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ (ppm) : 6.0 (1H), 4.5 (2H), 4.0 (18H), 3.3 (4H), 1.5 (4H), 0.7 (4H) .

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3) δ (ppm) : -55 (3F), -78 (2F), -79 (3F), -83 (50F), -85 (1F), -88 (50F), -90 (4F), -116 (2F), -120 (2F), -125 (48F), -126 (2F), -144 (2F) .

[0306]

[0307] 단위수 x3 의 평균값 : 12, 화합물 1-3 의 수평균 분자량 : 4,700.

[0308] [예 5]

[0309] (예 5-1)

[0310] 50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 3-2 와 동일하게 하여 얻은 화합물 9-1 의 3.0 g, 1,3-디(트리플루오로메틸)벤젠의 3.5 ml, 트리에틸아민의 0.21 g, 화합물 7-2 의 0.14 g 을 넣고, 가열 환류로 하룻밤 교반하였다. 메탄올을 넣고, 충분히 교반한 후, AC-6000 을 넣고, 충분히 교반하였다. AC-6000 층을 회수하고, 용매를 증류 제거한 후, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 2-4 의 2.6 g (수율 90 %) 을 얻었다.

$\text{CF}_3\text{-O-}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{\text{x}3}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-}$
 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O-CF}_2$
 $\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{N}[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2]_2$ 식2-4

[0311]

[0312] 화합물 2-4 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ (ppm) : 6.0 (2H), 5.0 (4H), 1.9 (4H) .

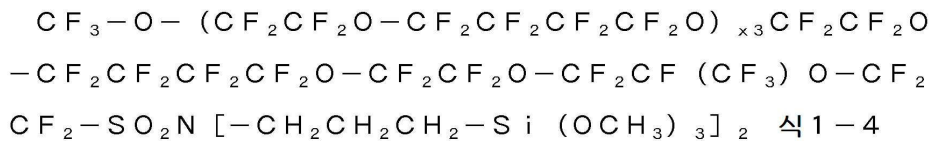
$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3) δ (ppm) : -55 (3F), -78 (2F), -79 (3F), -83 (50F), -85 (1F), -88 (50F), -90 (4F), -116 (2F), -125 (48F), -126 (2F), -144 (1F)

[0313] .

[0314] 단위수 x3 의 평균값 : 12.

[0315] (예 5-2)

[0316] 50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 5-1 에서 얻은 화합물 2-4 의 1.0 g, 트리메톡시실란의 0.084 g, 아닐린의 0.0010 g, AC-6000 의 1.0 g, 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물의 0.0033 g 을 넣고, 25 ℃ 에서 하룻밤 교반하였다. 그 후 농축하여, 화합물 1-4 의 1.0 g (수율 100 %) 을 얻었다.



[0317]

[0318] 화합물 1-4 의 NMR 스펙트럼 ;

$^1\text{H}-\text{NMR}$ (300.4 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: TMS) δ
(ppm) : 4.0 (18H), 3.3 (4H), 1.5 (4H), 0.7 (4H) .

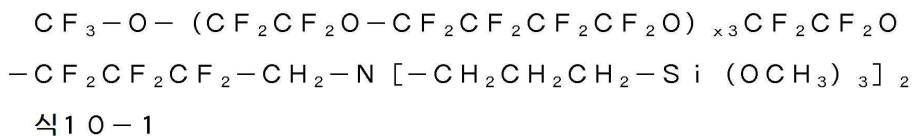
$^{19}\text{F}-\text{NMR}$ (282.7 MHz, 용매: CDCl_3 , 기준: CFCl_3)
 δ (ppm) : -55 (3F), -78 (2F), -79 (3F), -83 (50F), -85 (1F), -88 (50F), -90 (4F), -116 (2F), -125 (48F), -126 (2F), -144 (1F)

[0319] °

[0320] 단위수 x3 의 평균값 : 12, 화합물 1-4 의 수평균 분자량 : 4,700.

[0321] [예 6]

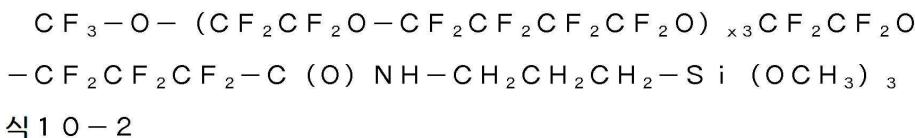
[0322] 국제 공개 제2017/038832호의 실시예의 예 3 에 기재된 방법에 따라 화합물 10-1 을 얻었다.



[0323]

[0324] [예 7]

[0325] 국제 공개 제2013/121984호의 실시예 6 에 기재된 방법에 따라 화합물 10-2 를 얻었다.



[0326]

[0327] [예 8 ~ 13 : 물품의 제조 및 평가]

[0328] 예 1 및 3 ~ 7 에서 얻은 각 화합물을 사용하여 기재를 표면 처리하여, 예 8 ~ 13 의 물품을 얻었다. 표면 처리 방법으로서, 각 예에 대해 하기의 드라이 코팅법 및 웨트 코팅법을 각각 사용하였다. 기재로는 화학 강화 유리를 사용하였다. 얻어진 물품에 대해, 하기 방법으로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0329] (드라이 코팅법)

[0330] 드라이 코팅은, 진공 증착 장치 (ULVAC 사 제조, VTR-350M) 를 사용하여 실시하였다 (진공 증착법). 예 1 및 3 ~ 7 에서 얻은 각 화합물의 0.5 g 을 진공 증착 장치의 물리브덴제 보트에 충전하고, 진공 증착 장치 내를 1×10^{-3} Pa 이하로 배기하였다. 화합물을 배치한 보트를 승온 속도 10 ℃ / 분 이하의 속도로 가열하고,

수정 발진식 막후계에 의한 증착 속도가 1 nm/초를 초과한 시점에서 셔터를 열어 기재의 표면에 대한 제막(製膜)을 개시시켰다. 막두께가 약 50 nm 가 된 시점에서 셔터를 닫아 기재의 표면에 대한 제막을 종료시켰다. 화합물이 퇴적된 기재를, 200 °C 에서 30 분간 가열 처리하고, AK-225 로 세정하여 기재의 표면에 표면층을 갖는 물품을 얻었다.

[0331] (웨트 코팅법)

[0332] 예 1 및 3 ~ 7 에서 얻은 각 화합물과, 매체로서의 $C_4F_9OC_2H_5$ (3 M 사 제조, 노백(등록상표) 7200) 를 혼합하여, 고형분 농도 0.05 % 의 코팅액을 조제하였다. 코팅액에 기재를 담핑하고, 30 분간 방치 후, 기재를 꺼어올렸다(딤 코트법). 도막을 200 °C 에서 30 분간 건조시키고, AK-225 로 세정하여 기재의 표면에 표면층을 갖는 물품을 얻었다.

[0333] (평가 방법)

[0334] <접촉각의 측정 방법>

[0335] 표면층의 표면에 둔, 약 2 μ l 의 증류수 또는 n-헥사데칸의 접촉각을, 접촉각 측정 장치(교와 계면 과학사 제조, DM-500) 를 사용하여 측정하였다. 표면층의 표면에 있어서의 상이한 5 지점에서 측정하고, 그 평균값을 산출하였다. 접촉각의 산출에는 2 θ 법을 사용하였다.

[0336] <초기 접촉각>

[0337] 표면층에 대해, 초기 물 접촉각 및 초기 n-헥사데칸 접촉각을 상기 측정 방법으로 측정하였다. 평가 기준은 하기와 같다.

[0338] 초기 물 접촉각 :

[0339] ◎ (우수) : 115 도 이상.

[0340] ○ (양호) : 110 도 이상 115 도 미만.

[0341] △ (가) : 100 도 이상 110 도 미만.

[0342] × (불가) : 100 도 미만.

[0343] 초기 n-헥사데칸 접촉각 :

[0344] ◎ (우수) : 66 도 이상.

[0345] ○ (양호) : 65 도 이상 66 도 미만.

[0346] △ (가) : 63 도 이상 65 도 미만.

[0347] × (불가) : 63 도 미만.

[0348] <내광성>

[0349] 표면층에 대해, 탁상형 크세논 아크 램프식 촉진 내광성 시험기(토요 정기사 제조, SUNTEST XLS+) 를 사용하여, 블랙 패널 온도 : 63 °C 에서, 광선 (650 W/m², 300 ~ 700 nm) 을 1,000 시간 조사한 후, 물 접촉각을 측정하였다. 촉진 내광 시험 후의 물 접촉각의 저하가 작을수록 광에 의한 성능의 저하가 작고, 내광성이 우수하다. 평가 기준은 하기와 같다.

[0350] ◎ (우수) : 촉진 내광 시험 후의 물 접촉각의 변화가 2 도 이하.

[0351] ○ (양호) : 촉진 내광 시험 후의 물 접촉각의 변화가 2 도 초과 5 도 이하.

[0352] △ (가) : 촉진 내광 시험 후의 물 접촉각의 변화가 5 도 초과 10 도 이하.

[0353] × (불가) : 촉진 내광 시험 후의 물 접촉각의 변화가 10 도 초과.

[0354] <내마찰성 (스틸 울)>

[0355] 표면층에 대해, JIS L0849 : 2013 (ISO 105-X12 : 2001) 에 준거하여 왕복식 트레이버스 시험기(케이엔티사 제조) 를 사용하여, 스틸 울 본스타(#0000) 를 압력 : 98.07 kPa, 속도 : 320 cm/분으로 1 만회 왕복시킨 후, 물 접촉각을 측정하였다. 마찰 후의 발수성(물 접촉각) 의 저하가 작을수록 마찰에 의한 성능의 저하가 작고,

내마찰성이 우수하다. 평가 기준은 하기와 같다.

[0356] ◎ (우수) : 1 만회 왕복 후의 물 접촉각의 변화가 2 도 이하.

[0357] ○ (양호) : 1 만회 왕복 후의 물 접촉각의 변화가 2 도 초과 5 도 이하.

[0358] △ (가) : 1 만회 왕복 후의 물 접촉각의 변화가 5 도 초과 10 도 이하.

[0359] × (불가) : 1 만회 왕복 후의 물 접촉각의 변화가 10 도 초과.

[0360] <내약품성 (내알칼리성)>

[0361] 물품을, 1 규정의 수산화나트륨 수용액 (pH = 14) 에 5 시간 침지시킨 후, 수세, 바람 건조시켜, 물 접촉각을 측정하였다. 시험 후에 있어서의 물 접촉각의 저하가 작을수록 알칼리에 의한 성능의 저하가 작고, 내알칼리성이 우수하다. 평가 기준은 하기와 같다.

[0362] ◎ (우수) : 내알칼리성 시험 후의 물 접촉각의 변화가 2 도 이하.

[0363] ○ (양호) : 내알칼리성 시험 후의 물 접촉각의 변화가 2 도 초과 5 도 이하.

[0364] △ (가) : 내알칼리성 시험 후의 물 접촉각의 변화가 5 도 초과 10 도 이하.

[0365] × (불가) : 내알칼리성 시험 후의 물 접촉각의 변화가 10 도 초과.

[0366] <내약품성 (내염수성)>

[0367] JIS H8502 에 준거하여 염수 분무 시험을 실시하였다. 즉, 물품을, 염수 분무 시험기 (스가 시험기사 제조) 내에서 300 시간 염수 분위기에 노출시킨 후, 물 접촉각을 측정하였다. 시험 후에 있어서의 물 접촉각의 저하가 작을수록 염수에 의한 성능의 저하가 작고, 내염수성이 우수하다. 평가 기준은 하기와 같다.

[0368] ◎ (우수) : 염수 분무 시험 후의 물 접촉각의 변화가 2 도 이하.

[0369] ○ (양호) : 염수 분무 시험 후의 물 접촉각의 변화가 2 도 초과 5 도 이하.

[0370] △ (가) : 염수 분무 시험 후의 물 접촉각의 변화가 5 도 초과 10 도 이하.

[0371] × (불가) : 염수 분무 시험 후의 물 접촉각의 변화가 10 도 초과.

[0372] <지문 오염 제거성>

[0373] 인공 지문액 (올레산과 스퀴알렌으로 이루어지는 액) 을, 실리콘 고무 마개의 평탄면에 부착시킨 후, 여분의 유분을 부직포 (아사히 화성사 제조, 벵코트 (등록상표) M-3) 로 닦아내고, 지문의 스탬프를 준비하였다. 지문 스탬프를 표면층 상에 싣고, 하중 : 9.8 N 으로 10 초간 가압하였다. 지문이 부착된 지점의 헤이즈를 헤이즈미터로 측정하고, 초기값으로 하였다. 지문이 부착된 지점에 대해, 티슈 페이퍼를 장착한 왕복식 트래버스 시험기 (케이엔티사 제조) 를 사용하여, 하중 : 4.9 N 으로 닦아냈다. 닦아내기 1 왕복마다 헤이즈의 값을 측정하고, 헤이즈가 초기값으로부터 10 % 이하가 되는 닦아내기 횟수를 측정하였다. 닦아내기 횟수가 적을수록 지문 오염을 용이하게 제거할 수 있어, 지문 오염 닦아냄성이 우수하다. 평가 기준은 하기와 같다.

[0374] ◎ (우수) : 닦아내기 횟수가 3 회 이하.

[0375] ○ (양호) : 닦아내기 횟수가 4 ~ 5 회.

[0376] △ (가) : 닦아내기 횟수가 6 ~ 8 회.

[0377] × (불가) : 닦아내기 횟수가 9 회 이상.

표 1

예			8	9	10	11	12	13
함불소 에테르 화합물			화합물 1-1	화합물 1-2	화합물 1-3	화합물 1-4	화합물 10-1	화합물 10-2
드라이 코팅법	초기 접착각	물	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		n-헥사데칸	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	내광성		○	○	○	○	x	△
	내마찰성		○	◎	○	◎	△	x
웨트 코팅법	초기 접착각	물	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		n-헥사데칸	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	내광성		○	○	○	○	x	△
	내마찰성		○	◎	○	◎	△	x
	내약품성	내알칼리성	○	○	○	○	x	x
		내염수성	◎	◎	◎	◎	○	○
	지문 오염 제거성		◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0378]

[0379]

화합물 1 을 사용한 예 8 ~ 11 은, 초기의 발수 발유성, 내마찰성, 지문 오염 제거성, 내광성 및 내약품성이 우수한 것을 확인하였다.

[0380]

종래의 함불소 에테르 화합물을 사용한 예 12, 13 은, 내마찰성, 내광성 및 내약품성이 떨어졌다.

[0381]

산업상 이용가능성

[0382]

본 발명의 함불소 에테르 화합물은, 윤활성이나 발수 발유성의 부여가 요구되고 있는 각종 용도에 사용할 수 있다. 예를 들어 터치 패널 등의 표시 입력 장치, 투명한 유리재 또는 투명한 플라스틱재 부재의 표면 보호 코트, 키친용 방오 코트, 전자 기기, 열교환기, 전지 등의 발수 방습 코트나 방오 코트, 토일리트리용 방오 코트, 도통하면서 발액이 필요한 부재에 대한 코트, 열교환기의 발수·방수·활수 코트, 진동체나 실린더 내부 등의 표면 저마찰 코트 등에 사용할 수 있다. 보다 구체적인 사용예로는, 디스플레이의 전면 보호판, 반사 방지판, 편광판, 안티 글레이판, 혹은 그들 표면에 반사 방지막 처리를 실시한 것, 휴대 전화, 휴대 정보 단말 등의 기기의 터치 패널 시트나 터치 패널 디스플레이 등 사람의 손가락 혹은 손바닥으로 화면 상의 조작을 실시하는 표시 입력 장치를 갖는 각종 기기, 화장실, 목욕탕, 세면소, 키친 등의 배수 설비의 장식 건재, 배선판용 방수 코팅 열교환기의 발수·방수 코트, 태양 전지의 발수 코트, 프린트 배선판의 방수·발수 코트, 전자 기기 케이싱이나 전자 부품용의 방수·발수 코트, 송전선의 절연성 향상 코트, 각종 필터의 방수·발수 코트, 전파 흡수재나 흡음재의 방수성 코트, 목욕탕, 주방 기기, 토일리트리용 방오 코트, 열교환기의 발수·방수·활수 코트, 진동체나 실린더 내부 등의 표면 저마찰 코트, 기계 부품, 진공 기기 부품, 베어링 부품, 자동차 부품, 공구 등의 표면 보호 코트를 들 수 있다.

[0383]

또한, 2017년 08월 22일에 출원된 일본 특허출원 2017-159697호의 명세서, 특허청구의 범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.