(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119698451 A
(43)申请公布日 2025.03.25

(21)申请号 202380058448.6
(22)申请日 2023.08.10
(30)优先权数据
2022-128447 2022.08.10 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/029314 2023.08.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/034668 JA 2024.02.15
(71)申请人 大金工业株式会社
地址 日本
(72)发明人 片冈真奈美 内藤真人
久保田大贵 高野真也 松井元志
山口史彦 野村孝史
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 王磊
(51)Int.Cl.
C09K 3/18(2006.01)
C07F 7/18(2006.01)
C08L 83/00(2006.01)
G02B 1/14(2006.01)
G02B 1/18(2006.01)

权利要求书6页 说明书64页

(54)发明名称

表面处理剂

(57)摘要

本发明提供一种含有(成分A)包含长链烷基结构的硅烷偶联剂和(成分B)包含硅氧烷结构的硅烷偶联剂的组合物。

CN 119698451 A

1.一种组合物,其特征在于,含有:

成分A:包含长链烷基结构的硅烷偶联剂、和

成分B:包含硅氧烷结构的硅烷偶联剂。

2.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,

成分A为以下式(1A)所示的化合物或式(1B)所示的化合物,

R^{A}-X^{A}-R^{Si} (1A)

式(1A)中,

R^{A}为直链的碳原子数7以上的烷基,

X^{A}为2价基团,

R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

R^{S}-X^{B}-R^{Si} (1B)

式(1B)中,

R^{S}为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

X^{B}为包含碳原子数7以上的亚烷基的2价有机基团,

R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。

3.如权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,

成分B为以下式(1B)所示的化合物、或者以下式(1C)或(2C)所示的化合物,

R^{S}-X^{B}-R^{Si} (1B)

式(1B)中,

R^{S}为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

X^{B}为包含碳原子数7以上的亚烷基的2价有机基团,

R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

$R^{SO1}{}_{\alpha}$-X^{C}-$R^{Si}{}_{\beta}$ (1C)

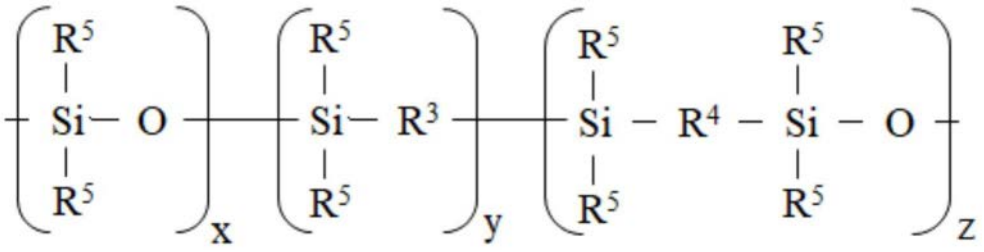
$R^{Si}{}_{\gamma}$-X^{C}-R^{SO2}-X^{C}-$R^{Si}{}_{\gamma}$ (2C)

式(1C)和(2C)中,

R^{SO1}分别独立地为R^{1}-R^{SO}-$SiR^{2}{}_{2}$-,

R^{SO2}为-R^{SO}-$SiR^{2}{}_{2}$-,

R^{SO}分别独立地为以下式所示的基团:



式中,

R^{3}分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^{6}-O-R^{6}-、-R^{8}-R^{7}-R^{8}-、-R^{8}-R^{7}-R^{9}-R^{7}-R^{8}-、-R^{8}-R^{7}-R^{9}-R^{6}-R^{9}-R^{7}-R^{8}-或-R^{9}-R^{6}-R^{9}-R^{7}-R^{9}-R^{6}-R^{9}-,

R^{4}分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^{6}-O-R^{6}-、-R^{8}-R^{7}-R^{8}-、-R^{8}-R^{7}-R^{9}-R^{7}-R^{8}-、-R^{8}-R^{7}-R^{9}-R^{6}-R^{9}-R^{7}-R^{8}-或-R^{9}-R^{6}-R^{9}-R^{7}-R^{9}-R^{6}-R^{9}-,

R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基，
R^7分别独立地为可以被取代的亚芳基，
R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基，
R^9分别独立地为单键或氧原子，
R^5分别独立地为烃基，
x为0～200的整数，
y为0～200的整数，
z为0～200的整数，
x+y+z为1以上，
标注x、y或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的，
R^1为烃基，
R^2分别独立地为烃基，
R^{Si}分别独立地为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团，
X^C分别独立地为2～10价的有机基团，
α为1～9的整数，
β为1～9的整数，
γ分别独立地为1～9的整数。

4.如权利要求2或3所述的组合物,其特征在于，
R^S为以下基:R^{43}-$(SiR^{44}_2O)_n$-SiR^{44}_2-所示的基团，
式中，
R^{43}为C_{1-12}烷基或A基所示的基团，

$$R^{51}_{na}R^{52}_{3-na}Si-(O)_z- \quad (A)$$

式中，
R^{51}分别独立地为-$(R^{54}$-$OSiR^{53}_2)_{ma}$-R^{53}所示的基团，
R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基，
R^{53}分别独立地为烃基或$R^{1'}$，
$R^{51'}$的含义与R^{51}相同，
ma分别独立地为1～5的整数，
其中,R^{51}中,$R^{51'}$的数量为20以下，
R^{52}分别独立地为或烃基，
na为1～3，
z为0或1，
R^{44}分别独立地为C_{1-12}烷基，
n为0～1500。

5.如权利要求2或3所述的组合物,其特征在于，
R^S为A基所示的基团，

$$R^{51}_{na}R^{52}_{3-na}Si-(O)_z- \quad (A)$$

式中，
R^{51}分别独立地为-$(R^{54}$-$OSiR^{53}_2)_{ma}$-R^{53}所示的基团，

R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基，

R^{53}分别独立地为烃基或$R^{1'}$，

$R^{51'}$的含义与R^{51}相同，

ma分别独立地为1～5的整数，

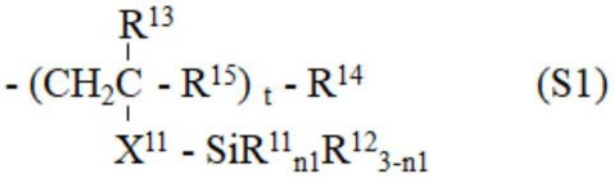
其中，R^{51}中，$R^{51'}$的数量为20以下，

R^{52}分别独立地为或烃基，

na为1～3，

z为0或1。

6.如权利要求2～5中任一项所述的组合物，其特征在于，R^{Si}为以下式(S1)、(S2)、(S3)、(S4)或(S5)所示的基团，



(S1)

$-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$ (S2)

$-SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1}$ (S3)

$-CR^{d1}_{k2}R^{e1}_{l2}R^{f1}_{m2}$ (S4)

$-NR^{g1}R^{h1}$ (S5)

式中，

R^{11}分别独立地为羟基或水解性基团，

R^{12}分别独立地为1价的有机基团，

n1在每个$(SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1})$单元中分别独立地为0～3的整数，

X^{11}分别独立地为单键或2价的有机基团，

R^{13}分别独立地为氢原子或1价的有机基团，

t分别独立地为2以上的整数，

R^{14}分别独立地为氢原子、卤原子或$-X^{11}-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$，

R^{15}分别独立地为单键、氧原子、碳原子数1～6的亚烷基或碳原子数1～6的亚烷氧基，

R^{a1}分别独立地为$-Z^{1}-SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1}$；

Z^{1}分别独立地为2价的有机基团，

R^{21}分别独立地为$-Z^{1'}-SiR^{21'}_{p1},R^{22'}_{q1},R^{23'}_{r1'}$；

R^{22}分别独立地为羟基或水解性基团，

R^{23}分别独立地为1价的有机基团，

p1分别独立地为0～3的整数，

q1分别独立地为0～3的整数，

r1分别独立地为0～3的整数，

$Z^{1'}$分别独立地为2价的有机基团，

$R^{21'}$分别独立地为$-Z^{1"}-SiR^{22"}_{q1"}R^{23"}_{r1"}$；

$R^{22'}$分别独立地为羟基或水解性基团，

$R^{23'}$分别独立地为1价的有机基团，

p1’分别独立地为0～3的整数，
q1’分别独立地为0～3的整数，
r1’分别独立地为0～3的整数，
$Z^{1"}$分别独立地为2价的有机基团，
$R^{22"}$分别独立地为羟基或水解性基团，
$R^{23"}$分别独立地为1价的有机基团，
q1”分别独立地为0～3的整数，
r1”分别独立地为0～3的整数，
R^{b1}分别独立地为羟基或水解性基团，
R^{c1}分别独立地为1价的有机基团，
k1分别独立地为0～3的整数，
l1分别独立地为0～3的整数，
m1分别独立地为0～3的整数，
其中,式(S3)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子，
R^{d1}分别独立地为$-Z^{2}-CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2}$，
Z^{2}分别独立地为单键、氧原子或2价的有机基团，
R^{31}分别独立地为$-Z^{2'}-CR^{32'}_{q2'}R^{33'}_{r2'}$，
R^{32}分别独立地为$-Z^{3}-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$，
R^{33}分别独立地为氢原子、羟基或1价的有机基团，
p2分别独立地为0～3的整数，
q2分别独立地为0～3的整数，
r2分别独立地为0～3的整数，
$Z^{2'}$分别独立地为单键、氧原子或2价的有机基团，
$R^{32'}$分别独立地为$-Z^{3}-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$，
$R^{33'}$分别独立地为氢原子、羟基或1价的有机基团，
q2’分别独立地为0～3的整数，
r2’分别独立地为0～3的整数，
Z^{3}分别独立地为单键、氧原子或2价的有机基团；
R^{34}分别独立地为羟基或水解性基团，
R^{35}分别独立地为1价的有机基团，
n2分别独立地为0～3的整数，
R^{e1}分别独立地为$-Z^{3}-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$，
R^{f1}分别独立地为氢原子、羟基或1价的有机基团，
k2分别独立地为0～3的整数，
l2分别独立地为0～3的整数，
m2分别独立地为0～3的整数，
其中,式(S4)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子，
R^{g1}和R^{h1}分别独立地为$-Z^{4}-SiR^{l1}_{n1}R^{l2}_{3-n1}$、$-Z^{4}-SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1}$或$-Z^{4}-CR^{d1}_{k2}R^{e1}_{l2}R^{f1}_{m2}$，
Z^{4}分别独立地为单键、氧原子或2价的有机基团，

其中,式(S5)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子。

7.如权利要求2～6中任一项所述的组合物,其特征在于,

X^A为单键、或者包含-CO-、-COO-、-NR^{41}-、-$CONR^{41}$-、-$OCONR^{41}$-、-NR^{41}-CO-NR^{41}-、-O-或-S-的2价基团,

R^{41}为氢原子或C_{1-6}烷基。

8.如权利要求2～7中任一项所述的组合物,其特征在于,

X^B为进一步包含-CO-、-COO-、-NR^{41}-、-$CONR^{41}$-、-$OCONR^{41}$-、-NR^{41}-CO-NR^{41}-、-O-或-S-的2价有机基团。

9.如权利要求2～8中任一项所述的组合物,其特征在于,

式(1B)的X^B中的亚烷基的碳原子数比R^S中的Si原子数多。

10.如权利要求2～9中任一项所述的组合物,其特征在于,

式(1B)的X^B中的亚烷基的碳原子数为R^S中的Si原子数的2.5倍以上。

11.如权利要求2～10中任一项所述的组合物,其特征在于,

式(1B)的X^B中的亚烷基的碳原子数比R^S中的主链的原子数多。

12.如权利要求2～11中任一项所述的组合物,其特征在于,

式(1B)的X^B中的亚烷基的碳原子数为R^S中的主链的原子数的2.0倍以上。

13.如权利要求3～12中任一项所述的组合物,其特征在于,

X^C为以下式:-$(R^{51})_{p5}$-$(X^{51})_{q5}$-所示的2价的有机基团,

式中,

R^{51}为-$(CH_2)_{s5}$-或者邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基,

s5为1～20的整数,

X^{51}为-$(X^{52})_{15}$-,

X^{52}分别独立地为选自-O-、-S-、邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基、-CO-、-C(O)O-、-$CONR^{54}$-、-O-$CONR^{54}$-、-NR^{54}-和-$(CH_2)_{n5}$-中的基团,

R^{54}分别独立地为氢原子或1价的有机基团,

n5分别独立地为1～20的整数,

15为1～10的整数,

p5为0或1,

q5为0或1,

在此,p5和q5的至少一者为1,标注p5或q5并用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的。

14.如权利要求3～12中任一项所述的组合物,其特征在于,

成分A中的X^A或X^B与成分B中的X^B或X^C具有相同结构。

15.如权利要求14所述的组合物,其特征在于,

X^A、X^B和X^C包含酰胺键。

16.如权利要求1～15中任一项所述的组合物,其特征在于,

成分A与成分B的混合比以质量比计为1:99～99:1。

17.如权利要求1～16中任一项所述的组合物,其特征在于,

成分A和成分B的至少一者仅包含长链烷基结构或硅氧烷结构的一者。

18.如权利要求1～17中任一项所述的组合物,其特征在于,

还含有选自$R^{81}OR^{82}$、$R^{83}_{n8}C_6H_{6-n8}$、$R^{84}R^{85}R^{86}Si-(O-SiR^{87}R^{88})_{m8}-R^{89}$和$(OSiR^{87}R^{88})_{m9}$所示的化合物的溶剂,

式中,

R^{81}～R^{89}分别独立地为碳原子数1～10个的一价的有机基团,

m8为1～6的整数,

m9为3～8的整数,

n8为0～6的整数。

19.如权利要求18所述的组合物,其特征在于,

所述溶剂为$R^{84}R^{85}R^{86}Si-(O-SiR^{87}R^{88})_{m8}-R^{89}$。

20.如权利要求18或19所述的组合物,其特征在于,

所述溶剂为六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷或十甲基环五硅氧烷。

21.一种表面处理剂,其特征在于,

含有权利要求1～20中任一项所述的组合物。

22.如权利要求21所述的表面处理剂,其特征在于,

还含有成分A或成分B的化合物的缩合物。

23.如权利要求21或22所示的表面处理剂,其特征在于,

其为真空蒸镀用的表面处理剂。

24.如权利要求21或22所示的表面处理剂,其特征在于,

其为湿润覆盖用的表面处理剂。

25.一种粒料,其特征在于,

含有权利要求21～24中任一项所述的表面处理剂。

26.一种物品,其特征在于,

包括基材、和在该基材上由权利要求21～24中任一项所述的表面处理剂形成的层。

27.如权利要求26所述的物品,其特征在于,

在所述基材与所述层之间包括含氧化硅的中间层。

28.如权利要求27所述的物品,其特征在于,

所述中间层含有碱金属原子。

29.如权利要求28所述的物品,其特征在于,

所述碱金属原子的至少一部分为钠原子。

30.如权利要求26～29中任一项所述的物品,其特征在于,

其为光学部件。

31.如权利要求26～29中任一项所述的物品,其特征在于,

其为显示器。

表面处理剂

技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理剂。

背景技术

[0002] 已知某些种类的硅烷化合物用于基材的表面处理时,能够提供优异的拨水拨油性(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2019-44179号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的技术问题

[0007] 本发明的目的在于提供一种能够形成兼备摩擦耐久性和指纹拭去性这两者的表面处理层的表面处理剂。

[0008] 解决技术问题的技术手段

[0009] 本发明包括以下方式。

[0010] [1]一种组合物,其含有(成分A)包含长链烷基结构的硅烷偶联剂和(成分B)包含硅氧烷结构的硅烷偶联剂。

[0011] [2]如上述[1]所述的组合物,其中,成分A为以下式(1A)所示的化合物或式(1B)所示的化合物。

[0012] R^{A}-X^{A}-R^{Si} (1A)

[0013] [式中,

[0014] R^{A}为直链的碳原子数7以上的烷基,

[0015] X^{A}为2价基团,

[0016] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。]

[0017] R^{S}-X^{B}-R^{Si} (1B)

[0018] [式中,

[0019] R^{S}为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

[0020] X^{B}为包含碳原子数7以上的亚烷基的2价有机基团,

[0021] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。]

[0022] [3]如上述[1]~[3]中任一项所述的组合物,其中,成分B为以下式(1B)所示的化合物、或者以下式(1C)或(2C)所示的化合物。

[0023] R^{S}-X^{B}-R^{Si} (1B)

[0024] [式中,

[0025] R^{S}为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

[0026] X^{B}为包含碳原子数7以上的亚烷基的2价有机基团,

[0027] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。]

[0028] $R^{SO1}{}_{\alpha}$-X^{C}-$R^{Si}{}_{\beta}$ (1C)

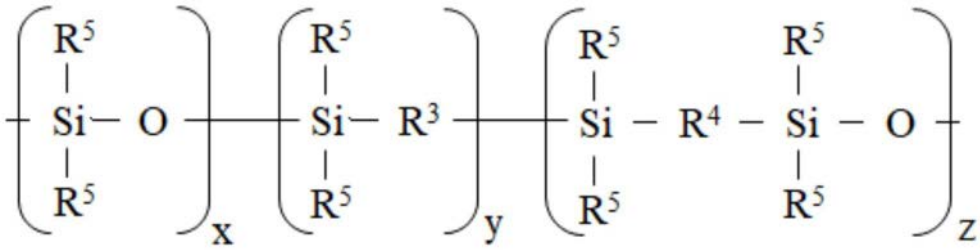
[0029] $R^{Si}{}_{\gamma}$-X^{C}-R^{SO2}-X^{C}-$R^{Si}{}_{\gamma}$ (2C)

[0030] [式中,

[0031] R^{SO1}分别独立地为R^{1}-R^{SO}-$SiR^{2}{}_{2}$-,

[0032] R^{SO2}为-R^{SO}-$SiR^{2}{}_{2}$-,

[0033] R^{SO}分别独立地为以下式所示的基团:

[0034] 

[0035] (式中,

[0036] R^{3}分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^{6}-O-R^{6}-、-R^{8}-R^{7}-R^{8}-、-R^{8}-R^{7}-R^{9}-R^{7}-R^{8}-、-R^{8}-R^{7}-R^{9}-R^{6}-R^{9}-R^{7}-R^{8}-或-R^{9}-R^{6}-R^{9}-R^{7}-R^{9}-R^{6}-R^{9}-,

[0037] R^{4}分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^{6}-O-R^{6}-、-R^{8}-R^{7}-R^{8}-、-R^{8}-R^{7}-R^{9}-R^{7}-R^{8}-、-R^{8}-R^{7}-R^{9}-R^{6}-R^{9}-R^{7}-R^{8}-或-R^{9}-R^{6}-R^{9}-R^{7}-R^{9}-R^{6}-R^{9}-,

[0038] R^{6}分别独立地为C_{1-6}亚烷基,

[0039] R^{7}分别独立地为可以被取代的亚芳基,

[0040] R^{8}分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基,

[0041] R^{9}分别独立地为单键或氧原子,

[0042] R^{5}分别独立地为烃基,

[0043] x为0～200的整数,

[0044] y为0～200的整数,

[0045] z为0～200的整数,

[0046] x+y+z为1以上,

[0047] 标注x、y、或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。)

[0048] R^{1}为烃基,

[0049] R^{2}分别独立地为烃基,

[0050] R^{Si}分别独立地为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

[0051] X^{C}分别独立地为2～10价的有机基团,

[0052] α为1～9的整数,

[0053] β为1～9的整数,

[0054] γ分别独立地为1～9的整数。]

[0055] [4]如上述[2]或[3]所述的组合物,其中,

[0056] R^{S}为以下式:R^{43}-$(SiR^{44}{}_{2}O)_{n}$-$SiR^{44}{}_{2}$-所示的基团。

[0057] [式中,

[0058] R^{43}为C_{1-12}烷基或式A所示的基团,

[0059] $R^{51}{}_{na}R^{52}{}_{3-na}Si-(O)_z-$ (A)

[0060] [式中,

[0061] R^{51}分别独立地为$-(R^{54}-OSiR^{53}{}_2)_{ma}-R^{53}$所示的基团,

[0062] R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0063] R^{53}分别独立地为烃基或$R^{1'}$,

[0064] $R^{51'}$的含义与R^{51}相同,

[0065] ma分别独立地为1～5的整数,

[0066] 其中,R^{51}中,$R^{51'}$的数量为20以下,

[0067] R^{52}分别独立地为或烃基,

[0068] na为1～3,

[0069] z为0或1。]

[0070] R^{44}分别独立地为C_{1-12}烷基,

[0071] n为0～1500。]

[0072] [5]如上述[2]或[3]所述的组合物,其中,

[0073] R^S为A基所示的基团。

[0074] $R^{51}{}_{na}R^{52}{}_{3-na}Si-(O)_z-$ (A)

[0075] [式中,

[0076] R^{51}分别独立地为$-(R^{54}-OSiR^{53}{}_2)_{ma}-R^{53}$所示的基团,

[0077] R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0078] R^{53}分别独立地为烃基或$R^{1'}$,

[0079] $R^{51'}$的含义与R^{51}相同,

[0080] ma分别独立地为1～5的整数,

[0081] 其中,R^{51}中,$R^{51'}$的数量为20以下,

[0082] R^{52}分别独立地为或烃基,

[0083] na为1～3,

[0084] z为0或1。]

[0085] [6]如上述[2]～[5]中任一项所述的组合物,其中,

[0086] R^{Si}为以下式(S1)、(S2)、(S3)、(S4)或(S5)所示的基团。

[0087] $$-(CH_2C(R^{13})(X^{11}-SiR^{11}{}_{n1}R^{12}{}_{3-n1})-R^{15})_t-R^{14} \quad (S1)$$

[0088] $-SiR^{11}{}_{n1}R^{12}{}_{3-n1}$ (S2)

[0089] $-SiR^{a1}{}_{k1}R^{b1}{}_{l1}R^{c1}{}_{m1}$ (S3)

[0090] $-CR^{d1}{}_{k2}R^{e1}{}_{l2}R^{f1}{}_{m2}$ (S4)

[0091] $-NR^{g1}R^{h1}$ (S5)

[0092] [式中,

[0093] R^{11}分别独立地为羟基或水解性基团,

[0094] R^{12}分别独立地为1价有机基团,

[0095] n1在每个$(SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1})$单元中分别独立地为0～3的整数，

[0096] X^{11}分别独立地为单键或2价有机基团，

[0097] R^{13}分别独立地为氢原子或1价有机基团，

[0098] t分别独立地为2以上的整数，

[0099] R^{14}分别独立地为氢原子、卤原子或$-X^{11}-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$，

[0100] R^{15}分别独立地为单键、氧原子、碳原子数1～6的亚烷基或碳原子数1～6的亚烷氧基，

[0101] R^{a1}分别独立地为$-Z^{1}-SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1}$；

[0102] Z^{1}分别独立地为2价有机基团，

[0103] R^{21}分别独立地为$-Z^{1'}-SiR^{21'}_{p1'}R^{22'}_{q1'}R^{23'}_{r1'}$；

[0104] R^{22}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0105] R^{23}分别独立地为1价有机基团，

[0106] p1分别独立地为0～3的整数，

[0107] q1分别独立地为0～3的整数，

[0108] r1分别独立地为0～3的整数，

[0109] $Z^{1'}$分别独立地为2价有机基团，

[0110] $R^{21'}$分别独立地为$-Z^{1''}-SiR^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''}$；

[0111] $R^{22'}$分别独立地为羟基或水解性基团，

[0112] $R^{23'}$分别独立地为1价有机基团，

[0113] p1'分别独立地为0～3的整数，

[0114] q1'分别独立地为0～3的整数，

[0115] r1'分别独立地为0～3的整数，

[0116] $Z^{1''}$分别独立地为2价有机基团，

[0117] $R^{22''}$分别独立地为羟基或水解性基团，

[0118] $R^{23''}$分别独立地为1价有机基团，

[0119] q1"分别独立地为0～3的整数，

[0120] r1"分别独立地为0～3的整数，

[0121] R^{b1}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0122] R^{c1}分别独立地为1价有机基团，

[0123] k1分别独立地为0～3的整数，

[0124] l1分别独立地为0～3的整数，

[0125] m1分别独立地为0～3的整数，

[0126] 其中，式(S3)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子，

[0127] R^{d1}分别独立地为$-Z^{2}-CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2}$，

[0128] Z^{2}分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团，

[0129] R^{31}分别独立地为$-Z^{2'}-CR^{32'}_{q2'}R^{33'}_{r2'}$，

[0130] R^{32}分别独立地为$-Z^{3}-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$，

[0131] R^{33}分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团，

[0132] p2分别独立地为0～3的整数，

[0133] q2分别独立地为0～3的整数，

[0134] r2分别独立地为0～3的整数，

[0135] $Z^{2'}$分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团，

[0136] $R^{32'}$分别独立地为$-Z^{3}-SiR^{34}{}_{n2}R^{35}{}_{3-n2}$，

[0137] $R^{33'}$分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团，

[0138] q2'分别独立地为0～3的整数，

[0139] r2'分别独立地为0～3的整数，

[0140] Z^{3}分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团；

[0141] R^{34}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0142] R^{35}分别独立地为1价有机基团，

[0143] n2分别独立地为0～3的整数，

[0144] R^{e1}分别独立地为$-Z^{3}-SiR^{34}{}_{n2}R^{35}{}_{3-n2}$，

[0145] R^{f1}分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团，

[0146] k2分别独立地为0～3的整数，

[0147] l2分别独立地为0～3的整数，

[0148] m2分别独立地为0～3的整数。

[0149] 其中，式(S4)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子，

[0150] R^{g1}和R^{h1}分别独立地为$-Z^{4}-SiR^{l1}{}_{n1}R^{l2}{}_{3-n1}$、$-Z^{4}-SiR^{a1}{}_{k1}R^{b1}{}_{l1}R^{c1}{}_{m1}$或$-Z^{4}-CR^{d1}{}_{k2}R^{e1}{}_{l2}R^{f1}{}_{m2}$，

[0151] Z^{4}分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团，

[0152] 其中，式(S5)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子。]

[0153] [7]如上述[2]或[4]所述的组合物，其中，X^{A}为单键、或者包含-CO-、-COO-、$-NR^{41}-$、$-CONR^{41}-$、$-OCONR^{41}-$、$-NR^{41}-CO-NR^{41}-$、-O-或-S-的2价基团，

[0154] R^{41}为氢原子或C_{1-6}烷基。

[0155] [8]如上述[2]～[6]中任一项所述的组合物，其中，X^{B}为进一步包含-CO-、-COO-、$-NR^{41}-$、$-CONR^{41}-$、$-OCONR^{41}-$、$-NR^{41}-CO-NR^{41}-$、-O-或-S-的2价有机基团。

[0156] [9]如上述[2]～[6]中任一项所述的组合物，其中，式(1B)的X^{B}中的亚烷基的碳原子数比R^{S}中的Si原子数多。

[0157] [10]如上述[2]～[6]中任一项所述的组合物，其中，式(1B)的X^{B}中的亚烷基的碳原子数为R^{S}中的Si原子数的2.5倍以上。

[0158] [11]如上述[2]～[6]中任一项所述的组合物，其中，式(1B)的X^{B}中的亚烷基的碳原子数比R^{S}中的主链的原子数多。

[0159] [12]如上述[2]～[6]中任一项所述的组合物，其中，式(1B)的X^{B}中的亚烷基的碳原子数为R^{S}中的主链的原子数的2.0倍以上。

[0160] [13]如上述[5]或[6]所述的组合物，其中，X^{C}为以下式：$-(R^{51})_{p5}-(X^{51})_{q5}-$所示的2价有机基团。

[0161] [式中，

[0162] R^{51}为$-(CH_2)_{s5}-$或者邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基，

[0163] s5为1～20的整数，

[0164] X^{51}为$-(X^{52})_{15}-$，

[0165] X^{52}分别独立地为选自-O-、-S-、邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基、-CO-、-C(O)O-、-$CONR^{54}$-、-O-$CONR^{54}$-、-NR^{54}-和-$(CH_2)_{n5}$-中的基团，

[0166] R^{54}分别独立地为氢原子或1价有机基团，

[0167] n5分别独立地为1～20的整数，

[0168] l5为1～10的整数，

[0169] p5为0或1，

[0170] q5为0或1，

[0171] 在此，p5和q5的至少一者为1，标注p5或q5并用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的。]

[0172] [14]如上述[5]～[13]中任一项所述的组合物，其中，成分A中的X^A或X^B与成分B中的X^B或X^C具有相同结构。

[0173] [15]如上述[4]～[14]中任一项所述的组合物，其中，X^A、X^B和X^C包含酰胺键。

[0174] [16]如上述[4]～[15]中任一项所述的组合物，其中，成分A与成分B的混合比以质量比计为1:99～99:1。

[0175] [17]如上述[1]～[16]中任一项所述的组合物，其中，成分A和成分B的至少一者仅包含长链烷基结构或硅氧烷结构的一者。

[0176] [18]如上述[1]～[16]中任一项所述的组合物，其中，还含有选自$R^{81}OR^{82}$、$R^{83}{}_{n8}C_6H_{6-n8}$、$R^{84}R^{85}R^{86}Si$-$(O-SiR^{87}R^{88})_{m8}$-R^{89}和$(OSiR^{87}R^{88})_{m9}$所示的化合物的溶剂。

[0177] [式中，

[0178] R^{81}～R^{89}分别独立地为碳原子数1～10个的一价的有机基团，

[0179] m8为1～6的整数，

[0180] m9为3～8的整数，

[0181] n8为0～6的整数。]

[0182] [19]如上述[18]所述的组合物，其中，上述溶剂为$R^{84}R^{85}R^{86}Si$-$(O-SiR^{87}R^{88})_{m8}$-R^{89}。

[0183] [20]如上述[19]或[20]所述的组合物，其中，上述溶剂为六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷或十甲基环五硅氧烷。

[0184] [21]一种含有上述[1]～[21]中任一项所述的组合物的表面处理剂。

[0185] [22]如上述[22]所述的表面处理剂，其中，还含有成分A或成分B的化合物的缩合物。

[0186] [23]如上述[22]或[23]所述的表面处理剂，其为真空蒸镀用的表面处理剂。

[0187] [24]如上述[22]或[23]所述的表面处理剂，其为湿润覆盖用的表面处理剂。

[0188] [25]一种含有上述[22]～[24]中任一项所述的表面处理剂的粒料。

[0189] [26]一种物品，其包括基材、和在该基材上由上述[21]～[24]中任一项所述的表面处理剂形成的层。

[0190] [27]如上述[26]所述的物品，其中，在上述基材与上述层之间包括含氧化硅的中间层。

[0191] [28]如上述[27]所述的物品，其中，上述中间层含有碱金属原子。

[0192] [29]如上述[28]所述的物品，其中，上述碱金属原子的至少一部分为钠原子。

[0193] [30]如上述[26]～[29]中任一项所述的物品，其为光学部件。

[0194] [31]如上述[26]～[29]中任一项所述的物品,其为显示器。

[0195] 发明效果

[0196] 根据本发明,提供一种能够形成兼备摩擦耐久性和指纹拭去性双方的表面处理层的表面处理剂。

具体实施方式

[0197] 在本说明书中使用时,“1价有机基团”是指含有碳的1价基团。作为1价有机基团,没有特别限定,可以为烃基或其衍生物。烃基的衍生物是指在烃基的末端或分子链中具有1个或1个以上的N、O、S、Si、酰胺基、磺酰基、硅氧烷、羰基、羰氧基等的基团。其中,在简记作“有机基团”时,意指1价有机基团。另外,“2价有机基团”是指含有碳的2价基团。作为这样的2价有机基团,可以列举例如从有机基团进一步脱去了1个氢原子的2价基团。3价以上的有机基团也同样,意指从有机基团脱去了规定数目的氢原子的基团。

[0198] 在本说明书中使用时,“烃基”是含有碳和氢的基团,是指从烃脱去了氢原子的基团。作为这样的烃基,没有特别限定,可以列举C_{1-20}烃基,例如脂肪族烃基、芳香族烃基等。上述“脂肪族烃基”可以为直链状、支链状或环状中的任意种,也可以为饱和或不饱和中的任意种。另外,烃基也可以包含1个或1个以上的环结构。烃基还可以被1个或1个以上的取代基取代。

[0199] 在本说明书中使用时,作为“烃基”的取代基,没有特别限定,例如可以列举选自卤原子、可以被1个或1个以上的卤原子取代的、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基、C_{2-6}炔基、C_{3-10}环烷基、C_{3-10}不饱和环烷基、5～10元杂环基、5～10元不饱和杂环基、C_{6-10}芳基和5～10元环的杂芳基中的1个或1个以上的基团。

[0200] 在本说明书中使用时,“水解性基团”是指能够发生水解反应的基团,即,是指能够通过水解反应而从化合物的主骨架脱离的基团。作为水解性基团的例子,可以列举$-OR^h$、$-OCOR^h$、-O-N=CR^h_2、$-NR^h_2$、$-NHR^h$、-NCO、卤素(这些式子中,R^h表示取代或非取代的碳原子数1～4的烷基)等,优选为$-OR^h$(即烷氧基)。R^h的例子包括:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基;氯甲基等取代烷基。这些之中,优选烷基、特别优选非取代烷基、更优选甲基或乙基。

[0201] (组合物)

[0202] 本发明的组合物含有:(成分A)包含长链烷基结构的硅烷偶联剂和(成分B)包含硅氧烷结构的硅烷偶联剂。

[0203] (成分A)

[0204] 本发明的组合物所含的成分A是包含长链烷基结构的硅烷偶联剂。

[0205] 在本说明书中,硅烷偶联剂是指具有键合有羟基或水解性基团的Si原子的化合物。

[0206] 上述长链烷基结构意指碳原子数为7以上的烷基或亚烷基。长链烷基结构可以存在于硅烷偶联剂分子的任意部位。

[0207] 成分A的硅烷偶联剂也可以包含长链烷基结构以外的任意结构。

[0208] 在一个方式中,成分A为以下式(1A)所示的化合物或式(1B)所示的化合物。

[0209] R^A-X^A-R^{Si} (1A)

[0210] [式中,

[0211] R^A为直链的碳原子数7以上的烷基,

[0212] X^A为2价基团,

[0213] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。]

[0214] R^S-X^B-R^{Si} (1B)

[0215] [式中,

[0216] R^S为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

[0217] X^B为包含碳原子数7以上的亚烷基的2价有机基团,

[0218] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。]

[0219] (式(1A)所示的化合物)

[0220] 式(1A):

[0221] R^A-X^A-R^{Si} (1A)

[0222] [式中,

[0223] R^A为直链的碳原子数7以上的烷基,

[0224] X^A为2价基团,

[0225] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。]

[0226] R^A为直链的碳原子数7以上的烷基。

[0227] 在一个方式中,在X^A中与R^A键合的原子是碳原子以外的原子的情况下,R^A的碳原子数的下限优选为10、更优选为16、进一步优选为19、例如可以为21或23。碳原子数的上限优选为32、更优选为28、例如可以为26或23。R^A可以优选为直链的C_{10-32}烷基、更优选C_{16-22}烷基。

[0228] 在一个方式中,在X^A中与R^A键合的原子是碳原子的情况下,R^A的碳原子数的下限优选为9、更优选为15、进一步优选为18、例如可以为20或22。碳原子数的上限优选为31、更优选为27、例如可以为25或22。R^A可以优选为直链的C_{9-31}烷基、更优选C_{15-21}烷基。

[0229] X^A可以理解为是将主要提供拨水性等功能的烷基部分(R^A)和提供与基材的结合性能的硅烷部分(R^{Si})连接的连接基。因此,只要式(1A)所示的化合物能够稳定存在,X^A就没有特别限定。

[0230] X^A为单键、或者包含-CO-、-COO-、-NR^{41}-、-$CONR^{41}$-、-$OCONR^{41}$-、-NR^{41}-CO-NR^{41}-、-O-或-S-的2价基团,R^{41}为氢原子或C_{1-6}烷基。

[0231] R^{41}中的C_{1-6}烷基可以为直链也可以为支链。在一个方式中,上述C_{1-6}烷基为直链。在另一方式中,上述C_{1-6}烷基为支链。上述C_{1-6}烷基优选为C_{1-4}烷基、更优选为C_{1-3}烷基、进一步优选为甲基或乙基、特别优选为甲基。

[0232] 在一个方式中,R^{41}为氢原子。

[0233] 在一个方式中,X^A为单键。

[0234] 在另一方式中,X^A为包含-CO-、-NR^{41}-、-COO-、-$CONR^{41}$-、-$OCONR^{41}$-、-NR^{41}-CO-NR^{41}-、-O-或-S-的2价基团。

[0235] 上述2价基团优选为以下式:-X^{11A}-X^{12A}-所示的基团。

[0236] [式中,

[0237] X^{11A}为-CO-、-COO-、-NR^{41}-、-$CONR^{41}$-、-$OCONR^{41}$-、-NR^{41}-CO-NR^{41}-、-O-或-S-,

[0238] R^{41}为氢原子或C_{1-6}烷基，

[0239] X^{12A}为单键或C_{1-6}亚烷基。]

[0240] X^{11A}优选为-CO-、-$CONR^{41}$-或-$OCONR^{41}$-。R^{41}优选为氢原子。

[0241] 在一个方式中，X^{12A}为单键。

[0242] 在另一方式中，X^{12A}为或C_{1-6}亚烷基。

[0243] X^{12A}中的或C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链。在一个方式中，上述C_{1-6}亚烷基为直链。在另一方式中，上述C_{1-6}亚烷基为支链。上述C_{1-6}亚烷基优选为C_{1-4}亚烷基、更优选为C_{1-3}亚烷基。

[0244] -X^{11A}-X^{12A}-优选为-CO-、-$CONR^{41}$-X^{12A}-。R^{41}优选为氢原子。X^{12A}优选为C_{1-6}亚烷基。

[0245] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。

[0246] 在优选的方式中，R^{Si}为以下式(S1)、(S2)、(S3)、(S4)或(S5)所示的基团。

[0247] $$-(CH_2C(X^{11}-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1})-R^{15})_t-R^{14} \quad (S1)$$

[0248] $$-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1} \quad (S2)$$

[0249] $$-SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1} \quad (S3)$$

[0250] $$-CR^{d1}_{k2}R^{e1}_{l2}R^{f1}_{m2} \quad (S4)$$

[0251] $$-NR^{g1}R^{h1} \quad (S5)$$

[0252] [式中，

[0253] R^{11}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0254] R^{12}分别独立地为1价有机基团，

[0255] n1在每个($SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$)单元中分别独立地为0～3的整数，

[0256] X^{11}分别独立地为单键或2价有机基团，

[0257] R^{13}分别独立地为氢原子或1价有机基团，

[0258] t分别独立地为2以上的整数，

[0259] R^{14}分别独立地为氢原子、卤原子或-X^{11}-$SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$，

[0260] R^{15}分别独立地为单键、氧原子、碳原子数1～6的亚烷基或碳原子数1～6的亚烷氧基，

[0261] R^{a1}分别独立地为-Z^1-$SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1}$；

[0262] Z^1分别独立地为2价有机基团，

[0263] R^{21}分别独立地为-$Z^{1'}$-$SiR^{21'}_{p1},R^{22'}_{q1},R^{23'}_{r1'}$；

[0264] R^{22}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0265] R^{23}分别独立地为1价有机基团，

[0266] p1分别独立地为0～3的整数，

[0267] q1分别独立地为0～3的整数，

[0268] r1分别独立地为0～3的整数，

[0269] $Z^{1'}$分别独立地为2价有机基团，

[0270] $R^{21'}$分别独立地为-$Z^{1''}$-$SiR^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''}$；

[0271] $R^{22'}$分别独立地为羟基或水解性基团，

[0272] $R^{23'}$分别独立地为1价有机基团，

[0273] p1’分别独立地为0～3的整数，

[0274] q1’分别独立地为0～3的整数，

[0275] r1’分别独立地为0～3的整数，

[0276] $Z^{1"}$分别独立地为2价有机基团，

[0277] $R^{22"}$分别独立地为羟基或水解性基团，

[0278] $R^{23"}$分别独立地为1价有机基团，

[0279] q1”分别独立地为0～3的整数，

[0280] r1”分别独立地为0～3的整数，

[0281] R^{b1}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0282] R^{c1}分别独立地为1价有机基团，

[0283] k1分别独立地为0～3的整数，

[0284] l1分别独立地为0～3的整数，

[0285] m1分别独立地为0～3的整数，

[0286] 其中,式(S3)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子，

[0287] R^{d1}分别独立地为$-Z^2-CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2}$，

[0288] Z^2分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团，

[0289] R^{31}分别独立地为$-Z^{2'}-CR^{32'}_{q2'}R^{33'}_{r2'}$，

[0290] R^{32}分别独立地为$-Z^3-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$，

[0291] R^{33}分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团，

[0292] p2分别独立地为0～3的整数，

[0293] q2分别独立地为0～3的整数，

[0294] r2分别独立地为0～3的整数，

[0295] $Z^{2'}$分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团，

[0296] $R^{32'}$分别独立地为$-Z^3-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$，

[0297] $R^{33'}$分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团，

[0298] q2’分别独立地为0～3的整数，

[0299] r2’分别独立地为0～3的整数，

[0300] Z^3分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团；

[0301] R^{34}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0302] R^{35}分别独立地为1价有机基团，

[0303] n2分别独立地为0～3的整数，

[0304] R^{e1}分别独立地为$-Z^3-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$，

[0305] R^{f1}分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团，

[0306] k2分别独立地为0～3的整数，

[0307] l2分别独立地为0～3的整数，

[0308] m2分别独立地为0～3的整数。

[0309] 其中,式(S4)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子，

[0310] R^{g1}和R^{h1}分别独立地为-Z^4-$SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$、-$Z^4$-$SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1}$或-$Z^4$-$CR^{d1}_{k2}R^{e1}_{l2}R^{f1}_{m2}$，

[0311] Z^4分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团，

[0312] 其中，式(S5)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子。]

[0313] 上述式中，R^{11}分别独立地为羟基或水解性基团。

[0314] R^{11}优选分别独立地为水解性基团。

[0315] R^{11}优选分别独立地为-OR^h、-OCOR^h、-O-N=CR^h_2、-NR^h_2、-NHR^h、-NCO或卤素(这些式子中，R^h表示取代或非取代的C_{1-4}烷基)，更优选为-OR^h(即烷氧基)。作为R^h，可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基；氯甲基等取代烷基。这些之中，优选烷基、特别优选非取代烷基、更优选甲基或乙基。在一个方式中，R^h为甲基；在另一方式中，R^h为乙基。

[0316] 上述式中，R^{12}分别独立地为1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基团的1价有机基团。

[0317] R^{12}中，1价有机基团优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基、进一步优选为甲基。

[0318] 上述式中，n1在每个($SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$)单元中分别独立地为0～3的整数。其中，在式(S1)中存在至少2个n1为1～3的($SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$)单元。换言之，在式(S1)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子。

[0319] n1在每个($SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$)单元中分别独立地优选为1～3的整数、更优选为2～3、进一步优选为3。

[0320] 上述式中，X^{11}分别独立地为单键或2价有机基团。这样的2价有机基团优选为-R^{28}-O_x-R^{29}-(式中，R^{28}和R^{29}分别独立地为单键或C_{1-20}亚烷基，x为0或1)。这样的C_{1-20}亚烷基可以为直链也可以为支链，优选为直链。这样的C_{1-20}亚烷基优选为C_{1-10}亚烷基、更优选为C_{1-6}亚烷基、进一步优选为C_{1-3}亚烷基。

[0321] 在一个方式中，X^{11}分别独立地为-C_{1-6}亚烷基-O-C_{1-6}亚烷基-或-O-C_{1-6}亚烷基-。

[0322] 在优选的方式中，X^{11}分别独立地为单键或直链的C_{1-6}亚烷基，优选为单键或直链的C_{1-3}亚烷基，更优选为单键或直链的C_{1-2}亚烷基，进一步优选为直链的C_{1-2}亚烷基。

[0323] 上述式中，R^{13}分别独立地为氢原子或1价有机基团。这样的1价有机基团优选为C_{1-20}烷基。

[0324] 在优选的方式中，R^{13}分别独立地为氢原子或直链的C_{1-6}烷基，优选为氢原子或直链的C_{1-3}烷基，优选为氢原子或甲基。

[0325] 上述式中，R^{15}分别独立地为单键、氧原子、碳原子数1～6的亚烷基或碳原子数1～6的亚烷氧基。

[0326] 在一个方式中，R^{15}分别独立地为氧原子、碳原子数1～6的亚烷基或碳原子数1～6的亚烷氧基。

[0327] 在优选的方式中，R^{15}为单键。

[0328] 上述式中，t分别独立地为2以上的整数。

[0329] 在优选的方式中，t分别独立地为2～10的整数、优选为2～6的整数。

[0330] 上述式中，R^{14}分别独立地为氢原子、卤原子或-X^{11}-$SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$。这样的卤原子优选为碘原子、氯原子或氟原子，更优选为氟原子。在优选的方式中，R^{14}为氢原子。

[0331] 在一个方式中，式(S1)为以下式(S1-a)。

[0332] $$-(CH_2C(R^{13})(X^{11}-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1})-CH_2O)_{t1}-(CH_2C(R^{13})(X^{11}-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1})-O)_{t2}-X^{11}-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1} \quad (S1\text{-}a)$$

[0333] [式中,

[0334] R^{11}、R^{12}、R^{13}、X^{11}和n1的含义与上述式(S1)的记载相同,

[0335] t1和t2分别独立地为1以上的整数、优选为1～10的整数、更优选为2～10的整数、例如1～5的整数或2～5的整数,

[0336] 标注t1和t2并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0337] 在优选的方式中,式(S1)为以下式(S1-b)。

[0338] $$-(CH_2C(R^{13})(X^{11}-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}))_t-H \quad (S1\text{-}b)$$

[0339] [式中,R^{11}、R^{12}、R^{13}、X^{11}、n1和t的含义与上述式(S1)的记载相同。]

[0340] R^{a1}分别独立地为$-Z^1-SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1}$。

[0341] Z^1分别独立地为氧原子或2价有机基团。其中,以下记作Z^1的结构的右侧与$(SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1})$键合。

[0342] 在优选的方式中,Z^1为2价有机基团。

[0343] 在优选的方式中,不包括Z^1与Z^1所键合的Si原子形成硅氧烷键的情况。优选在式(S2)中(Si-Z^1-Si)不含硅氧烷键。

[0344] Z^1优选为C_{1-6}亚烷基、$-(CH_2)_{z1}-O-(CH_2)_{z2}-$(式中,z1为0～6的整数、例如1～6的整数,z2为0～6的整数、例如1～6的整数)或$-(CH_2)_{z3}-$亚苯基$-(CH_2)_{z4}-$(式中,z3为0～6的整数、例如1～6的整数,z4为0～6的整数、例如1～6的整数)。这样的C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代,但优选非取代。

[0345] 在优选的方式中,Z^1为C_{1-6}亚烷基或$-(CH_2)_{z3}-$亚苯基$-(CH_2)_{z4}-$、优选为-亚苯基$-(CH_2)_{z4}-$。

[0346] 在另一优选的方式中,Z^1为C_{1-3}亚烷基。在一个方式中,Z^1可以为$-CH_2CH_2CH_2-$。在另一方式中,Z^1可以为$-CH_2CH_2-$。

[0347] R^{21}分别独立地为$-Z^{1'}-SiR^{21'}_{p1'}R^{22'}_{q1'}R^{23'}_{r1'}$。

[0348] $Z^{1'}$分别独立地为氧原子或2价有机基团。其中,以下记作$Z^{1'}$的结构的右侧与$(SiR^{21'}_{p1'}R^{22'}_{q1'}R^{23'}_{r1'})$键合。

[0349] 在优选的方式中,$Z^{1'}$为2价有机基团。

[0350] 在优选的方式中,不包括$Z^{1'}$与$Z^{1'}$所键合的Si原子形成硅氧烷键的情况。优选在式(S2)中(Si-$Z^{1'}$-Si)不含硅氧烷键。

[0351] $Z^{1'}$优选为C_{1-6}亚烷基、$-(CH_2)_{z1'}-O-(CH_2)_{z2'}-$(式中,z1'为0～6的整数、例如1～6的整数,z2'为0～6的整数、例如1～6的整数)或$-(CH_2)_{z3'}-$亚苯基$-(CH_2)_{z4'}-$(式中,z3'为0～6的整数、例如1～6的整数,z4'为0～6的整数、例如1～6的整数)。这样的C_{1-6}亚烷基可以为直

链也可以为支链,优选为直链。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代,优选非取代。

[0352] 在优选的方式中,$Z^{1'}$为C_{1-6}亚烷基或-$(CH_2)_{z3'}$-亚苯基-$(CH_2)_{z4'}$-,优选为-亚苯基-$(CH_2)_{z4'}$-。

[0353] 在另一优选的方式中,$Z^{1'}$为C_{1-3}亚烷基。在一个方式中,$Z^{1'}$可以为-$CH_2CH_2CH_2$-。在另一方式中,$Z^{1'}$可以为-CH_2CH_2-。

[0354] 上述$R^{21'}$分别独立地为-$Z^{1''}$-$SiR^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''}$。

[0355] 上述$Z^{1''}$分别独立地为氧原子或2价有机基团。其中,以下记作$Z^{1''}$的结构的右侧与$(SiR^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''})$键合。

[0356] 在优选的方式中,$Z^{1''}$为2价有机基团。

[0357] 在优选的方式中,不包括$Z^{1''}$与$Z^{1''}$所键合的Si原子形成硅氧烷键的情况。优选在式(S2)中(Si-$Z^{1''}$-Si)不含硅氧烷键。

[0358] $Z^{1''}$优选为C_{1-6}亚烷基、-$(CH_2)_{z1''}$-O-$(CH_2)_{z2''}$-(式中,z1''为0~6的整数、例如1~6的整数,z2''为0~6的整数、例如1~6的整数)或-$(CH_2)_{z3''}$-亚苯基-$(CH_2)_{z4''}$-(式中,z3''为0~6的整数、例如1~6的整数,z4''为0~6的整数、例如1~6的整数)。这样的C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代,优选非取代。

[0359] 在优选的方式中,$Z^{1''}$为C_{1-6}亚烷基或-$(CH_2)_{z3''}$-亚苯基-$(CH_2)_{z4''}$-,优选为-亚苯基-$(CH_2)_{z4''}$-。在$Z^{1''}$为这样的基团的情况下,耐光性、特别是耐紫外线性能够进一步提高。

[0360] 在另一优选的方式中,$Z^{1''}$为C_{1-3}亚烷基。在一个方式中,$Z^{1''}$可以为-$CH_2CH_2CH_2$-。在另一方式中,$Z^{1''}$可以为-CH_2CH_2-。

[0361] 上述$R^{22''}$分别独立地为羟基或水解性基团。

[0362] 上述$R^{22''}$优选分别独立地为水解性基团。

[0363] 上述$R^{22''}$优选分别独立地为-OR^h、-$OCOR^h$、-O-N=CR^h_2、-NR^h_2、-NHR^h或-NCO(这些式子中,R^h表示取代或非取代的C_{1-4}烷基),更优选为-OR^h(即烷氧基)。作为R^h,可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基;氯甲基等取代烷基。这些之中,优选烷基、特别优选非取代烷基、更优选甲基或乙基。在一个方式中,R^h为甲基;在另一方式中,R^h为乙基。

[0364] $R^{23''}$分别独立地为1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基团的1价有机基团。

[0365] 在$R^{23''}$中,1价有机基团优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基、进一步优选为甲基。

[0366] q1''分别独立地为0~3的整数,上述r1''分别独立地为0~3的整数。其中,q1''与r1''的合计在$(SiR^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''})$单元中为3。

[0367] q1''在每个$(SiR^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''})$单元中分别独立地优选为1~3的整数、更优选为2~3、进一步优选为3。

[0368] $R^{22'}$分别独立地为羟基或水解性基团。

[0369] $R^{22'}$优选分别独立地为水解性基团。

[0370] $R^{22'}$优选分别独立地为-OR^h、-$OCOR^h$、-O-N=CR^h_2、-NR^h_2、-NHR^h或-NCO(这些式子中,R^h表示取代或非取代的C_{1-4}烷基),更优选为-OR^h(即烷氧基)。作为R^h,可以列举甲基、乙基、

正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基;氯甲基等取代烷基。这些之中,优选烷基、特别优选非取代烷基、更优选甲基或乙基。在一个方式中,R^h为甲基;在另一方式中,R^h为乙基。

[0371] $R^{23'}$分别独立地为1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基团的1价有机基团。

[0372] 在$R^{23'}$中,1价有机基团优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基、进一步优选为甲基。

[0373] p1'分别独立地为0~3的整数,q1'分别独立地为0~3的整数,r1'分别独立地为0~3的整数。其中,p'、q1'和r1'的合计在$(SiR^{21'}_{p1},R^{22'}_{q1},R^{23'}_{r1},)$单元中为3。

[0374] 在一个方式中,p1'为0。

[0375] 在一个方式中,p1'在每个$(SiR^{21'}_{p1},R^{22'}_{q1},R^{23'}_{r1},)$单元中分别独立地为1~3的整数、2~3的整数或3。在优选的方式中,p1'为3。

[0376] 在一个方式中,q1'在每个$(SiR^{21'}_{p1},R^{22'}_{q1},R^{23'}_{r1},)$单元中分别独立地为1~3的整数、优选为2~3的整数、更优选为3。

[0377] 在一个方式中,p1'为0,q1'在每个$(SiR^{21'}_{p1},R^{22'}_{q1},R^{23'}_{r1},)$单元中分别独立地为1~3的整数、优选为2~3的整数、进一步优选为3。

[0378] R^{22}分别独立地为羟基或水解性基团。

[0379] R^{22}优选分别独立地为水解性基团。

[0380] R^{22}优选分别独立地为$-OR^h$、$-OCOR^h$、$-O-N=CR^h_2$、$-NR^h_2$、$-NHR^h$或-NCO(这些式子中,R^h表示取代或非取代的C_{1-4}烷基),更优选为$-OR^h$(即烷氧基)。作为R^h,可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基;氯甲基等取代烷基。这些之中,优选烷基、特别优选非取代烷基、更优选甲基或乙基。在一个方式中,R^h为甲基;在另一方式中,R^h为乙基。

[0381] 上述R^{23}分别独立地为1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基团的1价有机基团。

[0382] 在R^{23}中,1价有机基团优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基、进一步优选为甲基。

[0383] 上述p1分别独立地为0~3的整数,q1分别独立地为0~3的整数,r1分别独立地为0~3的整数。其中,p1、q1和r1的合计在$(SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1})$单元中为3。

[0384] 在一个方式中,p1为0。

[0385] 在一个方式中,p1在每个$(SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1})$单元中分别独立地为1~3的整数、2~3的整数或3。在优选的方式中,p1为3。

[0386] 在一个方式中,q1在每个$(SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1})$单元中分别独立地为1~3的整数、优选为2~3的整数、更优选为3。

[0387] 在一个方式中,p1为0,q1在每个$(SiR^{21}_{p1}R^{22}_{q1}R^{23}_{r1})$单元中分别独立地为1~3的整数、优选为2~3的整数、进一步优选为3。

[0388] 式中,R^{b1}分别独立地为羟基或水解性基团。

[0389] R^{b1}优选分别独立地为水解性基团。

[0390] R^{b1}优选分别独立地为$-OR^h$、$-OCOR^h$、$-O-N=CR^h_2$、$-NR^h_2$、$-NHR^h$或-NCO(这些式子中,R^h表示取代或非取代的C_{1-4}烷基),更优选为$-OR^h$(即烷氧基)。作为R^h,可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基;氯甲基等取代烷基。这些之中,优选烷基、特别优选非取代烷基、更优选甲基或乙基。在一个方式中,R^h为甲基;在另一方式中,R^h为乙基。

[0391] 式中,R^{c1}分别独立地为1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基

团的1价有机基团。

[0392] 在R^{c1}中,1价有机基团优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基、进一步优选为甲基。

[0393] k1分别独立地为0～3的整数,l1分别独立地为0～3的整数,m1分别独立地为0～3的整数。其中,k1、l1和m1的合计在$(SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1})$单元中为3。

[0394] 在一个方式中,k1在每个$(SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1})$单元中分别独立地为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3。在优选的方式中,k1为3。

[0395] 在式(S2)中存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子。

[0396] 在优选的方式中,在式(S2)的末端部分存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子。

[0397] 在优选的方式中,式(S2)所示的基团具有$-Z^1-SiR^{22}_{q1}R^{23}_{r1}$(式中,q1为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3,r1为0～2的整数)、$-Z^{1'}-SiR^{22'}_{q1'}R^{23'}_{r1'}$(式中,q1'为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3,r1'为0～2的整数)或$-Z^{1''}-SiR^{22''}_{q1''}R^{23''}_{r1''}$(式中,q1"为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3,r1"为0～2的整数)中的任意1种。Z^1、$Z^{1'}$、$Z^{1''}$、R^{22}、R^{23}、$R^{22'}$、$R^{23'}$、$R^{22''}$和$R^{23''}$的含义同上。

[0398] 在优选的方式中,在式(S2)中存在$R^{21'}$的情况下,至少1个、优选全部的$R^{21'}$中,q1"为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3。

[0399] 在优选的方式中,在式(S2)中存在R^{21}的情况下,至少1个、优选全部的R^{21}中,p1'为0,q1'为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3。

[0400] 在优选的方式中,在式(S2)中存在R^{a1}的情况下,至少1个、优选全部的R^{a1}中,p1为0,q1为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3。

[0401] 在优选的方式中,在式(S2)中,k1为2或3、优选为3,p1为0,q1为2或3、优选为3。

[0402] R^{d1}分别独立地为$-Z^2-CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2}$。

[0403] Z^2分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团。其中,以下记作Z^2的结构的右侧与$(CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2})$键合。

[0404] 在优选的方式中,Z^2为2价有机基团。

[0405] 在优选的方式中,Z^2不含硅氧烷键。

[0406] Z^2优选为C_{1-6}亚烷基、$-(CH_2)_{z5}-O-(CH_2)_{z6}-$(式中,z5为0～6的整数、例如1～6的整数,z6为0～6的整数、例如1～6的整数)或$-(CH_2)_{z7}-$亚苯基$-(CH_2)_{z8}-$(式中,z7为0～6的整数、例如1～6的整数,z8为0～6的整数、例如1～6的整数)。这样的C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代,优选非取代。

[0407] 在优选的方式中,Z^2为C_{1-6}亚烷基或$-(CH_2)_{z7}-$亚苯基$-(CH_2)_{z8}-$,优选为-亚苯基$-(CH_2)_{z8}-$。在Z^2为这样的基团的情况下,耐光性、特别是耐紫外线性能够进一步提高。

[0408] 在另一优选的方式中,上述Z^2为C_{1-3}亚烷基。在一个方式中,Z^2可以为$-CH_2CH_2CH_2-$。在另一方式中,Z^2可以为$-CH_2CH_2-$。

[0409] R^{31}分别独立地为$-Z^{2'}-CR^{32'}_{q2'}R^{33'}_{r2'}$。

[0410] $Z^{2'}$分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团。其中,以下记作$Z^{2'}$的结构的右侧与$(CR^{32'}_{q2'}R^{33'}_{r2'})$键合。

[0411] 在优选的方式中,$Z^{2'}$不含硅氧烷键。

[0412] $Z^{2'}$优选为C_{1-6}亚烷基、-$(CH_2)_{z5'}$-O-$(CH_2)_{z6'}$-(式中,z5'为0～6的整数、例如1～6的整数,z6'为0～6的整数、例如1～6的整数)或-$(CH_2)_{z7'}$-亚苯基-$(CH_2)_{z8'}$-(式中,z7'为0～6的整数、例如1～6的整数,z8'为0～6的整数、例如1～6的整数)。这样的C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代,优选非取代。

[0413] 在优选的方式中,$Z^{2'}$为C_{1-6}亚烷基或-$(CH_2)_{z7'}$-亚苯基-$(CH_2)_{z8'}$-,优选为-亚苯基-$(CH_2)_{z8'}$-。在$Z^{2'}$为这样的基团的情况下,耐光性、特别是耐紫外线性能够进一步提高。

[0414] 在另一优选的方式中,上述$Z^{2'}$为C_{1-3}亚烷基。在一个方式中,$Z^{2'}$可以为-$CH_2CH_2CH_2$-。在另一方式中,$Z^{2'}$可以为-CH_2CH_2-。

[0415] $R^{32'}$分别独立地为-Z^3-$SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$。

[0416] Z^3分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团。其中,以下记作Z^3的结构的右侧与$(SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2})$键合。

[0417] 在一个方式中,Z^3为氧原子。

[0418] 在一个方式中,Z^3为2价有机基团。

[0419] 在优选的方式中,Z^3不含硅氧烷键。

[0420] Z^3优选为C_{1-6}亚烷基、-$(CH_2)_{z5''}$-O-$(CH_2)_{z6''}$-(式中,z5''为0～6的整数、例如1～6的整数,z6''为0～6的整数、例如1～6的整数)或-$(CH_2)_{z7''}$-亚苯基-$(CH_2)_{z8''}$-(式中,z7''为0～6的整数、例如1～6的整数,z8''为0～6的整数、例如1～6的整数)。这样的C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代,优选非取代。

[0421] 在优选的方式中,Z^3为C_{1-6}亚烷基或-$(CH_2)_{z7''}$-亚苯基-$(CH_2)_{z8''}$-,优选为-亚苯基-$(CH_2)_{z8''}$-。在Z^3为这样的基团的情况下,耐光性、特别是耐紫外线性能够进一步提高。

[0422] 在另一优选的方式中,上述Z^3为C_{1-3}亚烷基。在一个方式中,Z^3可以为-$CH_2CH_2CH_2$-。在另一方式中,Z^3可以为-CH_2CH_2-。

[0423] R^{34}分别独立地为羟基或水解性基团。

[0424] R^{34}优选分别独立地为水解性基团。

[0425] R^{34}优选分别独立地为-OR^h、-$OCOR^h$、-O-N=CR^h_2、-NR^h_2、-NHR^h、-NCO或卤素(这些式子中,R^h表示取代或非取代的C_{1-4}烷基),更优选为-OR^h(即烷氧基)。作为R^h,可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基;氯甲基等取代烷基。这些之中,优选烷基、特别优选非取代烷基、更优选甲基或乙基。在一个方式中,R^h为甲基;在另一方式中,R^h为乙基。

[0426] R^{35}分别独立地为1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基团的1价有机基团。

[0427] 在R^{35}中,1价有机基团优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基、进一步优选为甲基。

[0428] n2在每个$(SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2})$单元中分别独立地为0～3的整数。其中,在式(S3)的末端部分存在至少2个n2为1～3的$(SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2})$单元。换言之,在式(S3)的末端部分存在至少2个键合有羟基或水解性基团的Si原子。

[0429] n2在每个$(SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2})$单元中分别独立地优选为1～3的整数、更优选为2～3、进一步优选为3。

[0430] $R^{33'}$分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基团的1价有机基团。

[0431] 在$R^{33'}$中,1价有机基团优选为C_{1-20}烷基或$-(C_sH_{2s})_{t1}-(O-C_sH_{2s})_{t2}$(式中,s为1～6的整数、优选为2～4的整数,t1为1或0、优选为0,t2为1～20的整数、优选为2～10的整数、更优选为2～6的整数),更优选为C_{1-20}烷基,进一步优选为C_{1-6}烷基,特别优选为甲基。

[0432] 在一个方式中,$R^{33'}$为羟基。

[0433] 在另一方式中,$R^{33'}$为1价有机基团、优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基。

[0434] 上述q2'分别独立地为0～3的整数,上述r2'分别独立地为0～3的整数。其中,q2'和r2'的合计在$(CR^{32'}_{q2'}R^{33'}_{r2'})$单元中为3。

[0435] q2'在每个$(CR^{32'}_{q2'}R^{33'}_{r2'})$单元中分别独立地优选为1～3的整数、更优选为2～3、进一步优选为3。

[0436] R^{32}分别独立地为$-Z^3-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$。该$-Z^3-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$的含义与上述$R^{32'}$中的记载相同。

[0437] R^{33}分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基团的1价有机基团。

[0438] 在R^{33}中,1价有机基团优选为C_{1-20}烷基或$-(C_sH_{2s})_{t1}-(O-C_sH_{2s})_{t2}$(式中,s为1～6的整数、优选为2～4的整数,t1为1或0、优选为0,t2为1～20的整数、优选为2～10的整数、更优选为2～6的整数),更优选为C_{1-20}烷基,进一步优选为C_{1-6}烷基,特别优选为甲基。

[0439] 在一个方式中,R^{33}为羟基。

[0440] 在另一方式中,R^{33}为1价有机基团、优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基。

[0441] p2分别独立地为0～3的整数,q2分别独立地为0～3的整数,r2分别独立地为0～3的整数。其中,p2、q2和r2的合计在$(CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2})$单元中为3。

[0442] 在一个方式中,p2为0。

[0443] 在一个方式中,p2在每个$(CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2})$单元中分别独立地为1～3的整数、2～3的整数或3。在优选的方式中,p2为3。

[0444] 在一个方式中,q2在每个$(CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2})$单元中分别独立地为1～3的整数、优选为2～3的整数、更优选为3。

[0445] 在一个方式中,p2为0,q2在每个$(CR^{31}_{p2}R^{32}_{q2}R^{33}_{r2})$单元中分别独立地为1～3的整数、优选为2～3的整数、进一步优选为3。

[0446] R^{e1}分别独立地为$-Z^3-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$。该$-Z^3-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$的含义与上述$R^{32'}$中的记载相同。

[0447] R^{f1}分别独立地为氢原子、羟基或1价有机基团。这样的1价有机基团是不包括上述水解性基团的1价有机基团。

[0448] 在R^{f1}中,1价有机基团优选为C_{1-20}烷基或$-(C_sH_{2s})_{t1}-(O-C_sH_{2s})_{t2}$(式中,s为1～6的整数、优选为2～4的整数,t1为1或0、优选为0,t2为1～20的整数、优选为2～10的整数、更优选为2～6的整数),更优选为C_{1-20}烷基,进一步优选为C_{1-6}烷基,特别优选为甲基。

[0449] 在一个方式中,R^{f1}为羟基。

[0450] 在另一方式中,R^{f1}为1价有机基团、优选为C_{1-20}烷基、更优选为C_{1-6}烷基。

[0451] k2分别独立地为0～3的整数,l2分别独立地为0～3的整数,m2分别独立地为0～3

的整数。其中,k2、l2和m2的合计在$(CR^{d1}_{k2}R^{e1}_{l2}R^{f1}_{m2})$单元中为3。

[0452] 在一个方式中,n2为1～3、优选2或3、更优选3的$(SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2})$单元在式(S3)的各末端部分存在2个以上、例如2～27个、优选2～9个、更优选2～6个、进一步优选2～3个、特别优选3个。

[0453] 在优选的方式中,在式(S3)中存在$R^{32'}$的情况下,至少1个、优选全部的$R^{32'}$中,n2为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3。

[0454] 在优选的方式中,在式(S3)中存在R^{32}的情况下,至少1个、优选全部的R^{32}中,n2为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3。

[0455] 在优选的方式中,在式(S3)中存在R^{e1}的情况下,至少1个、优选全部的R^{a1}中,n2为1～3的整数、优选为2或3、更优选为3。

[0456] 在优选的方式中,在式(S3)中,k2为0,l2为2或3、优选为3,n2为2或3、优选为3。

[0457] R^{g1}和R^{h1}分别独立地为$-Z^4-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$、$-Z^4-SiR^{a1}_{k1}R^{b1}_{l1}R^{c1}_{m1}$、$-Z^4-CR^{d1}_{k2}R^{e1}_{l2}R^{f1}_{m2}$。在此,$R^{11}$、$R^{12}$、$R^{a1}$、$R^{b2}$、$R^{c1}$、$R^{d1}$、$R^{e1}$、$R^{f1}$、n1、k1、l1、m1、k2、l2和m2的含义同上。

[0458] 在优选的方式中,R^{g1}和R^{h1}分别独立地为$-Z^4-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$。

[0459] 上述Z^4分别独立地为单键、氧原子或2价有机基团。其中,以下记作Z^4的结构的右侧与$(SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1})$键合。

[0460] 在一个方式中,Z^4为氧原子。

[0461] 在一个方式中,Z^4为2价有机基团。

[0462] 在优选的方式中,Z^4不含硅氧烷键。

[0463] Z^4优选为C_{1-6}亚烷基、$-(CH_2)_{z5"}-O-(CH_2)_{z6"}-$(式中,z5"为0～6的整数、例如1～6的整数,z6"为0～6的整数、例如1～6的整数)或$-(CH_2)_{z7"}-$亚苯基$-(CH_2)_{z8"}-$(式中,z7"为0～6的整数、例如1～6的整数,z8"为0～6的整数、例如1～6的整数)。这样的C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代,优选非取代。

[0464] 在优选的方式中,Z^4为C_{1-6}亚烷基或$-(CH_2)_{z7"}-$亚苯基$-(CH_2)_{z8"}-$,优选为$-$亚苯基$-(CH_2)_{z8"}-$。在Z^3为这样的基团的情况下,耐光性、特别是耐紫外线性能够进一步提高。

[0465] 在另一优选的方式中,上述Z^4为C_{1-3}亚烷基。在一个方式中,Z^4可以为$-CH_2CH_2CH_2-$。在另一方式中,Z^4可以为$-CH_2CH_2-$。

[0466] 在一个方式中,式(S1)、(S2)、(S3)和(S4)不含硅氧烷键。

[0467] 在一个方式中,R^{Si}为式(S2)、(S3)、或(S4)所示的基团。

[0468] 在一个方式中,R^{Si}为式(S3)、(S4)或(S5)所示的基团。

[0469] 在一个方式中,R^{Si}为式(S1)所示的基团。在优选的方式中,n1为1～3、优选为2～3、进一步优选为3。

[0470] 在一个方式中,R^{Si}为式(S2)所示的基团。在优选的方式中,式(S2)为$-SiR^{a1}_2R^{c1}$或$-SiR^{a1}_3$,R^{a1}为$-Z^1-SiR^{22}_{q1}R^{23}_{r1}$,$Z^1$为$C_{1-6}$亚烷基、$-(CH_2)_{z1}-O-(CH_2)_{z2}-$(式中,z1为0～6的整数、例如1～6的整数,z2为0～6的整数、例如1～6的整数)或$-(CH_2)_{z3}-$亚苯基$-(CH_2)_{z4}-$(式中,z3为0～6的整数、例如1～6的整数,z4为0～6的整数、例如1～6的整数)、优选为C_{1-6}亚烷基,q1为1～3、优选为2～3、进一步优选为3。

[0471] 在一个方式中,R^{Si}为式(S3)所示的基团。在优选的方式中,式(S3)为$-CR^{e1}_2R^{f1}$或-

CR^{e1}_3，R^{e1}为$-Z^3-SiR^{34}_{n2}R^{35}_{3-n2}$，$Z^3$为$C_{1-6}$亚烷基、$-(CH_2)_{z5"}-O-(CH_2)_{z6"}-$(式中，z5"为0～6的整数、例如1～6的整数，z6"为0～6的整数、例如1～6的整数)或$-(CH_2)_{z7"}-$亚苯基$-(CH_2)_{z8"}-$(式中，z7"为0～6的整数、例如1～6的整数，z8"为0～6的整数、例如1～6的整数)、优选为C_{1-6}亚烷基，n2为1～3、优选为2～3、进一步优选为3。

[0472] 在一个方式中，R^{Si}为式(S4)所示的基团。在优选的方式中，R^{g1}和R^{h1}为$-Z^4-SiR^{11}_{n1}R^{12}_{3-n1}$，$Z^4$为$C_{1-6}$亚烷基、$-(CH_2)_{z5"}-O-(CH_2)_{z6"}-$(式中，z5"为0～6的整数、例如1～6的整数，z6"为0～6的整数、例如1～6的整数)或$-(CH_2)_{z7"}-$亚苯基$-(CH_2)_{z8"}-$(式中，z7"为0～6的整数、例如1～6的整数，z8"为0～6的整数、例如1～6的整数)、优选为C_{1-6}亚烷基，n1为1～3、优选为2～3、进一步优选为3。

[0473] 式(1A)所示的化合物例如可以通过使以下式(1Aa)所示的化合物与以下式(1Ab)所示的化合物反应而得到。

[0474] $R^A-X^{Aa}-R^i$ (1Aa)

[0475] [式中，

[0476] R^A为直链的碳原子数7以上的烷基，

[0477] X^{Aa}为2价有机基团，

[0478] R^i为$-R^{61}$、$-CONR^{61}_2$、$-SiR^{61}_3$或$-CR^{61}_3$，

[0479] R^{61}为末端具有双键的C_{2-6}烯基。]

[0480] $HSiR^{63}_mR^{64}_{3-m}$ (1Ab)

[0481] [式中，

[0482] R^{63}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0483] R^{64}分别独立地为1价有机基团，

[0484] m为1～3。]

[0485] 作为另外的方法，可以通过使上述式(1Aa)所示的化合物与以下式(1Ac)所示的化合物反应后，再与醇类(例如甲醇、乙醇、异丙醇等)反应而得到。

[0486] $HSiCl_mR^{64}_{(3-m)}$式(1Ac)

[0487] [式中，

[0488] R^{64}分别独立地为1价有机基团，

[0489] m为1～3。]

[0490] (式(1B)所示的化合物)

[0491] 式(1B)：

[0492] $R^S-X^B-R^{Si}$ (1B)

[0493] [式中，

[0494] R^S为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团，

[0495] X^B为包含碳原子数7以上的亚烷基的2价有机基团，

[0496] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。]

[0497] R^S为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。

[0498] 包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团也可以包含直接键合有羟基或水解性基团的Si原子。

[0499] 在一个方式中，包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团

不含直接键合有羟基或水解性基团的Si原子。

[0500] 在另一方式中,包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团包含1个以上的直接键合有羟基或水解性基团的Si原子。

[0501] 在一个方式中,R^S为以下基:

[0502] R^{43}-$(SiR^{44}_2O)_n$-SiR^{44}_2-所示的基团。

[0503] [式中,

[0504] R^{43}为C_{1-12}烷基或A基所示的基团,

[0505] $R^{51}_{na}R^{52}_{3-na}Si$-$(O)_z$- (A)

[0506] [式中,

[0507] R^{51}分别独立地为-$(R^{54}$-$OSiR^{53}_2)_{ma}$-R^{53}所示的基团,

[0508] R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0509] R^{53}分别独立地为烃基或$R^{1'}$,

[0510] $R^{51'}$的含义与R^{51}相同,

[0511] ma分别独立地为1~5的整数,

[0512] 其中,R^{51}中$R^{51'}$的数量为20以下,

[0513] R^{52}分别独立地为或烃基,

[0514] na为1~3,

[0515] z为0或1。]

[0516] R^{44}分别独立地为C_{1-12}烷基,

[0517] n为0~1500。]

[0518] R^{43}中的C_{1-12}烷基可以为直链也可以为支链。在一个方式中,上述C_{1-12}烷基为直链。在另一方式中,上述C_{1-12}烷基为支链。上述C_{1-12}烷基优选为C_{1-6}烷基、更优选为C_{1-3}烷基、进一步优选为甲基或乙基、特别优选为甲基。

[0519] A基中的R^{51}分别独立地为-$(R^{54}$-$SiR^{53}_2)_{ma}$-R^{53}所示的基团。

[0520] R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基。

[0521] R^{54}中的C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链。上述C_{1-6}亚烷基可以优选为C_{1-4}亚烷基、更优选为C_{2-4}亚烷基。

[0522] 在一个方式中,R^{54}为O。

[0523] 在一个方式中,一部分R^{54}为O、其它的R^{54}为C_{1-6}亚烷基。

[0524] R^{53}分别独立地为烃基或$R^{1'}$。

[0525] R^{53}中的上述烃基优选为烷基或芳基。

[0526] 上述烷基可以为直链也可以为支链。上述烷基优选为碳原子数1~6的烷基、更优选为碳原子数1~4的烷基。上述烷基特别优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基或叔丁基。

[0527] 上述芳基可以为单环式也可以为多环式。上述芳基优选为碳原子数6~20的芳基、更优选为碳原子数6~10的芳基。上述芳基特别优选为苯基。

[0528] R^{53}优选为烷基、更优选为碳原子数1~4的烷基。

[0529] $R^{51'}$的含义与R^{51}相同。即,$R^{51'}$为-$(R^{54}$-$SiR^{53}_2)_{ma}$-R^{53}。其中,R^{51}中,$R^{51'}$的数量为20以下、优选为10以下、更优选为6以下、进一步优选为3以下。

[0530] 在一个方式中,R^{53}分别独立地为烃基或$R^{1'}$。

[0531] 在优选的方式中,R^{53}分别独立地为烃基。

[0532] 在一个方式中,R^{53}为$-(R^{54'}-SiR^{53'}_2)_{ma'}-R^{53'}$。

[0533] [式中,

[0534] $R^{53'}$分别独立地为烃基或$-(R^{54}-SiR^{53}_2)_{ma}-R^{53}$,

[0535] 至少1个$R^{53'}$为$-(R^{54}-SiR^{53}_2)_{ma}-R^{53}$,

[0536] R^{53}分别独立地为或烃基,

[0537] R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0538] ma分别独立地为1～5的整数,

[0539] $R^{54'}$分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0540] ma'分别独立地为1～5的整数。]

[0541] 在另一方式中,在一个方式中,R^{53}为$-(R^{54'}-SiR^{53'}_2)_{ma'}-R^{53'}$。

[0542] [式中,

[0543] $R^{53'}$分别独立地为烃基或$-(R^{54"}-SiR^{54"}_2)_{ma"}-R^{53"}$,

[0544] 至少1个$R^{53'}$为$-(R^{54"}-SiR^{53"}_2)_{ma"}-R^{53"}$,

[0545] $R^{53"}$分别独立地为烃基或$-(R^{54}-SiR^{53}_2)_{ma}-R^{53}$,

[0546] 至少1个$R^{53"}$为$-(R^{54}-SiR^{53}_2)_{ma}-R^{53}$,

[0547] R^{53}分别独立地为或烃基,

[0548] R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0549] ma分别独立地为1～5的整数,

[0550] $R^{54"}$分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0551] ma"分别独立地为1～5的整数,

[0552] $R^{54'}$分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0553] ma'分别独立地为1～5的整数。]

[0554] ma分别独立地为1～5的整数、优选为1或2。

[0555] R^{52}分别独立地为烃基。

[0556] R^{52}中的上述烃基可以优选为烷基或芳基。

[0557] 上述烷基可以为直链也可以为支链。上述烷基优选为碳原子数1～6的烷基、更优选为碳原子数1～4的烷基。上述烷基特别优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基或叔丁基。

[0558] 上述芳基可以为单环式也可以为多环式。上述芳基优选为碳原子数6～20的芳基、更优选为碳原子数6～10的芳基。上述芳基特别优选为苯基。

[0559] R^{52}优选为烷基、更优选为碳原子数1～4的烷基。

[0560] na为1～3。在一个方式中,na为2。在另一方式中,na为3。其中,在存在$R^{51'}$的情况下,na在每个$(R^{54}-SiR^{53}_2)_{ma}$中独立地选择。

[0561] z为0或1。在一个方式中,z为0。在另一方式中,z为1。

[0562] R^{51}中Si-O键存在2个以上、优选3个以上、更优选4个以上、进一步优选6个以上、例如8以上、9以上、10以上、12以上。

[0563] 在优选的方式中,在A基中,

[0564] R^{51}分别独立地为$-(R^{54}-SiR^{53}_2)_{ma}-R^{53}$所示的基团,

[0565] R^{54}分别独立地为氧原子或C_{1-6}亚烷基,

[0566] R^{53}分别独立地为烃基(优选碳原子数1～4的烷基)或$R^{51'}$,优选为烃基(优选碳原子数1～4的烷基),

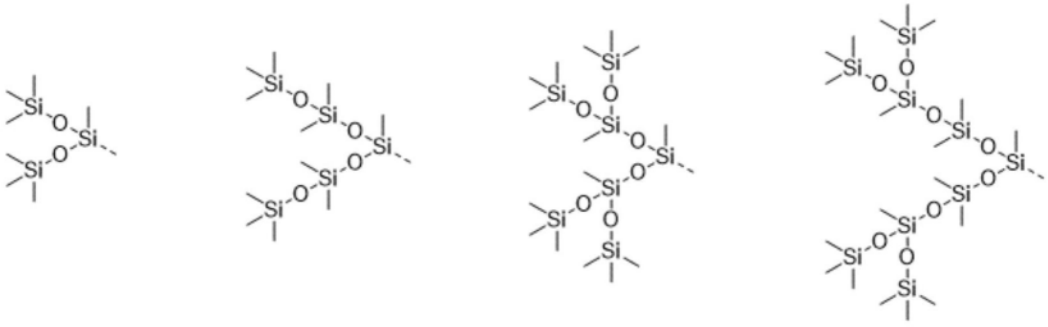
[0567] $R^{51'}$的含义与R^{51}相同,

[0568] ma为1或2,

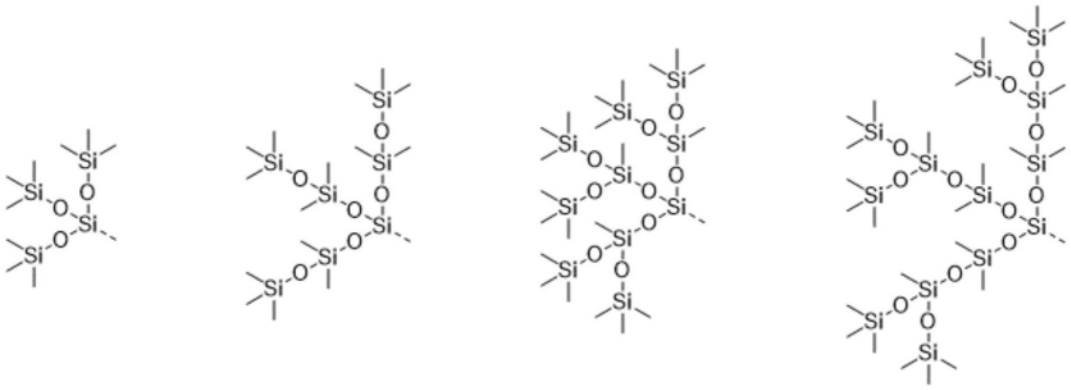
[0569] R^{52}分别独立地为烃基、优选碳原子数1～4的烷基,

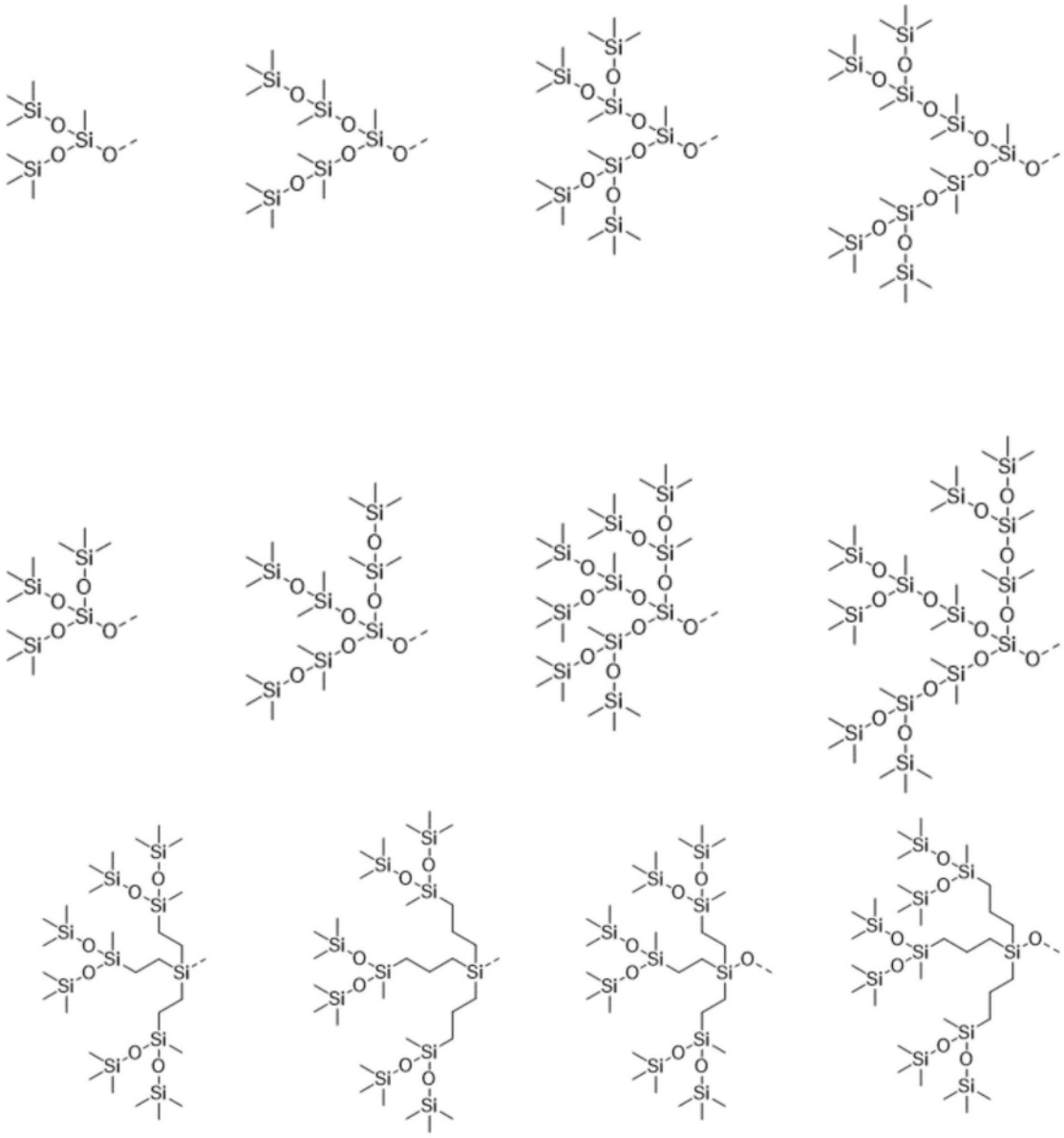
[0570] na为1～3。

[0571] 作为A基的例子,没有限定,可以列举以下基团。



[0572]



[0573] 

[0574] R^{44}中的C_{1-12}烷基可以为直链也可以为支链。在一个方式中，上述C_{1-12}烷基为直链。在另一方式中，上述C_{1-12}烷基为支链。上述C_{1-12}烷基优选为C_{1-6}烷基、更优选为C_{1-3}烷基、进一步优选为甲基或乙基、特别优选为甲基。

[0575] 在作为成分A利用的情况下，n优选为0～1500、更优选为0～500、进一步优选为0～10。例如，n优选为1～1500、更优选为1～500、进一步优选为1～10。进一步更优选n为0、1或2。

[0576] 在优选的方式中，R^{43}为甲基，R^{44}为甲基，n为1或2。

[0577] 在一个方式中，R^{S}可以为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子、且不含硅氧烷键的1价有机基团。

[0578] 在一个方式中，R^{S}为以下式：$-SiR^{45}_{3}$所示的基团。

[0579] [式中，

[0580] R^{45}分别独立地为C_{1-6}烷基或$-SiR^{46}_{3}$，

[0581] R^{46}分别独立地为C_{1-6}烷基。]

[0582] R^{45}中的C_{1-6}烷基可以为直链也可以为支链。在一个方式中，上述C_{1-6}烷基为直链。

在另一方式中,上述C_{1-6}烷基为支链。上述C_{1-6}烷基优选为C_{1-4}烷基。

[0583] R^{46}中的C_{1-12}烷基可以为直链也可以为支链。在一个方式中,上述C_{1-12}烷基为直链。在另一方式中,上述C_{1-12}烷基为支链。上述C_{1-12}烷基优选为C_{1-6}烷基、更优选为C_{1-3}烷基、进一步优选为甲基或乙基、特别优选为甲基。

[0584] 上述SiR^{45}_3可以优选为$-Si(CH_3)_3$、$-Si(CH_2CH_3)_3$、$-Si(CH(CH_3)_2)_3$、$-Si(CH_3)(CH_3)(C(CH_3)_3))$、$-Si(Si(CH_3)_3$或$-Si(Si(CH_2CH_3)_3$。

[0585] 在一个方式中,R^S为A基。

[0586] X^B为包含碳原子数11以上的亚烷基的2价有机基团。

[0587] X^B为除了包含碳原子数11以上的亚烷基之外、还包含-CO-、-COO-、$-NR^{41}$-、$-CONR^{41}$-、$-OCONR^{41}$-、$-NR^{41}-CO-NR^{41}$-、-O-、-S-、$-O-(CH_2)_x-CONR^{41}$-或$-O-(CH_2)_x$-CO-的2价有机基团,R^{41}为氢原子或C_{1-6}烷基,x为1~20的整数。

[0588] X^B优选为以下式:$-X^{10B}-X^{11B}-X^{12B}$-所示的基团。

[0589] [式中,

[0590] X^{10B}为碳原子数11以上的亚烷基,

[0591] X^{11B}为单键、-CO-、-COO-、$-NR^{41}$-、$-CONR^{41}$-、$-OCONR^{41}$-、$-NR^{41}-CO-NR^{41}$-、-O-、-S-、$-O-(CH_2)_x-CONR^{41}$-或$-O-(CH_2)_x$-CO-,

[0592] R^{41}为氢原子或C_{1-6}烷基,

[0593] x为1~20的整数,

[0594] X^{12B}为单键或C_{1-6}亚烷基。]

[0595] X^B和X^{10B}中的亚烷基的碳原子数可以优选为12以上、更优选为16以上、进一步优选为18以上、进一步更优选为22以上。X^B和X^{10B}中的亚烷基的碳原子数可以优选为60以下、更优选为40以下、进一步优选为30以下、进一步更优选为24以下。X^B和X^{10B}中的亚烷基的碳原子数可以优选为11~60、更优选为12~40、进一步优选为18~30。

[0596] X^B和X^{10B}中的亚烷基可以为直链也可以为支链。上述亚烷基优选为直链。

[0597] X^{10B}优选为-CO-、-COO-、$-NR^{41}$-、$-CONR^{41}$-、$-OCONR^{41}$-、$-NR^{41}-CO-NR^{41}$-、-O-、-S-、$-O-(CH_2)_x-CONR^{41}$-或$-O-(CH_2)_x$-CO-,更优选为-CO-、$-CONR^{41}$-或$-OCONR^{41}$-,进一步优选为$-CONR^{41}$-。R^{41}优选为氢原子,x为1~20的整数。

[0598] 在一个方式中,X^{12B}为单键。

[0599] 在另一方式中,X^{12B}为或C_{1-6}亚烷基。

[0600] X^{12B}中的或C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链。在一个方式中,上述C_{1-6}亚烷基为直链。在另一方式中,上述C_{1-6}亚烷基为支链。上述C_{1-6}亚烷基优选为C_{1-4}亚烷基、更优选为C_{1-3}亚烷基。

[0601] 在一个方式中,X^B中的亚烷基的碳原子数大于R^S中的Si原子数。通过使X^B中的亚烷基的碳原子数大于R^S中的Si原子数,能够进一步提高所得到的表面处理层的摩擦耐久性。

[0602] 在优选的方式中,X^B中的亚烷基的碳原子数可以为R^S中的Si原子数的2.5倍以上、优选为3.0倍以上、进一步优选为3.5倍以上。并且,X^B中的亚烷基的碳原子数为R^S中的Si原子数的优选50倍以下、例如可以为30倍以下、20倍以下或10倍以下。

[0603] 在一个方式中,X^B中的亚烷基的碳原子数大于R^S中的主链的原子数。通过使X^B中的亚烷基的碳原子数大于R^S中的主链的原子数,能够进一步提高所得到的表面处理层的摩擦

耐久性。

[0604] 在优选的方式中,X^B中的亚烷基的碳原子数可以为R^S中的主链的原子数的2.0倍以上、优选为2.5倍以上、更优选为3.0倍以上、进一步优选为4.0倍以上。并且,X^B中的亚烷基的碳原子数为R^S中的主链的原子数的优选30倍以下、例如可以为20倍以下、10倍以下、6.0倍以下。

[0605] 在此,R^S中的主链意指从X^B所键合的R^S中的Si原子起原子(但不包括氢原子)数最多的原子链。例如,在$Si(CH_3)_3OSi(CH_3)_2$-时,R^S中的主链的原子数为4个;在$Si(CH_3)_3OSi(CH_3)_3OSi(CH_3)_2$-时,$R^S$中的主链的原子数为6个;在$Si(Si(CH_3)_3)_3$-时为3个。

[0606] 式(1B)中,R^{Si}是包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。R^{Si}的含义与式(1A)所涉及的R^{Si}相同。

[0607] 式(1B)所示的化合物例如可以通过以下方法制造。

[0608] 首先,使不饱和羧酸或不饱和羧酸酯、例如式:$CH_2=CH-R^{71}-COOR^{72}$[式中,R^{71}为碳原子数9以上的亚烷基,R^{72}为氢原子或C_{1-3}烷基]所示的化合物与硅烷化合物、例如式:$R^3-(SiR^4_2O)_n-SiR^4_2-H$[式中,$R^3$为$C_{1-12}$烷基,$R^4$分别独立地为$C_{1-12}$烷基,n为0~1500]所示的化合物反应,可以得到式:$R^3-(SiR^4_2O)_n-SiR^4_2-CH_2CH_2-R^{71}-COOR^{72}$所示的化合物。接着,使所得到的化合物与末端具有碳-碳双键的胺衍生物、例如式:NH_2-R^{73}[式中,R^{73}为$-R^{74}-CH=CH_2$或$-R^{75}(-R^{74}-CH=CH_2)_3$,$R^{74}$为单键或$C_{1-6}$亚烷基,$R^{75}$为$-R^{76}-C$,$R^{74}$为单键或$C_{1-6}$亚烷基]所示的化合物反应,可以得到$R^3-(SiR^4_2O)_n-SiR^4_2-CH_2CH_2-R^{71}-CONH_2-R^{74}-CH=CH_2$或$R^3-(SiR^4_2O)_n-SiR^4_2-CH_2CH_2-R^{71}-CONH_2-R^{75}(-R^{74}-CH=CH_2)_3$所示的化合物。最后,使上述所得到的化合物与例如式:$HSi(R^{76})_3$[式中,R^{76}为水解性基团。]所示的化合物反应,由此能够得到式(1B)所示的化合物。

[0609] (成分B)

[0610] 本发明的组合物所含的成分B为包含硅氧烷结构的硅烷偶联剂。

[0611] 上述硅氧烷结构意指2个硅经由氧而键合的结构(-Si-O-Si-)。硅氧烷结构可以存在于硅烷偶联剂分子的任意部位。

[0612] 成分B的硅烷偶联剂也可以包含硅氧烷结构以外的任意结构。

[0613] 在一个方式中,成分B为以下式(1B)所示的化合物、或者以下式(1C)或(2C)所示的化合物。

[0614] $R^S-X^B-R^{Si}$ (1B)

[0615] [式中,

[0616] R^S为包含1个以上的不直接键合羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

[0617] X^B为包含碳原子数7以上的亚烷基的2价有机基团,

[0618] R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。]

[0619] ${R^{S01}}_{\alpha}-X^C-{R^{Si}}_{\beta}$ (1C)

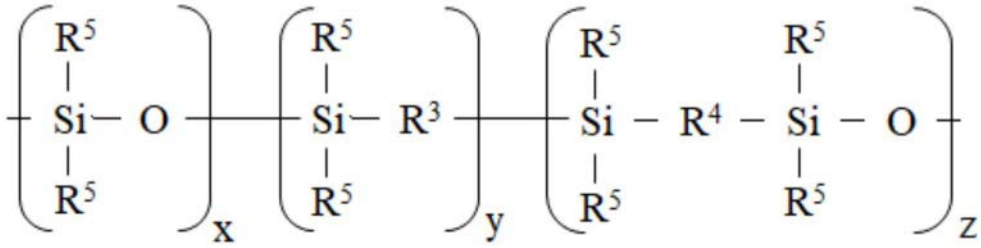
[0620] ${R^{Si}}_{\gamma}-X^C-R^{S02}-X^C-{R^{Si}}_{\gamma}$ (2C)

[0621] [式中,

[0622] R^{S01}分别独立地为$R^1-R^{S0}-SiR^2_2-$,

[0623] R^{S02}为$-R^{S0}-SiR^2_2-$,

[0624] R^{S0}分别独立地为以下式所示的基团,

[0625] 

[0626] (式中,

[0627] R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[0628] R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[0629] R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基,

[0630] R^7分别独立地为可以被取代的亚芳基,

[0631] R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基,

[0632] R^9分别独立地为单键或氧原子,

[0633] R^5分别独立地为烃基,

[0634] x为0～200的整数,

[0635] y为0～200的整数,

[0636] z为0～200的整数,

[0637] x+y+z为1以上,

[0638] 标注x、y或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。)

[0639] R^1为烃基,

[0640] R^2分别独立地为烃基,

[0641] R^{Si}分别独立地为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团,

[0642] X^C分别独立地为2～10价的有机基团,

[0643] α为1～9的整数,

[0644] β为1～9的整数,

[0645] γ分别独立地为1～9的整数。]

[0646] 关于上述式(1B),其含义与成分A中记载的式(1B)相同。

[0647] 其中,在作为成分B利用的情况下,式(1B)中的n为10～500、更优选为10～100。

[0648] (式(1C)或(2C)所示的化合物)

[0649] 式(1C)或(2C):

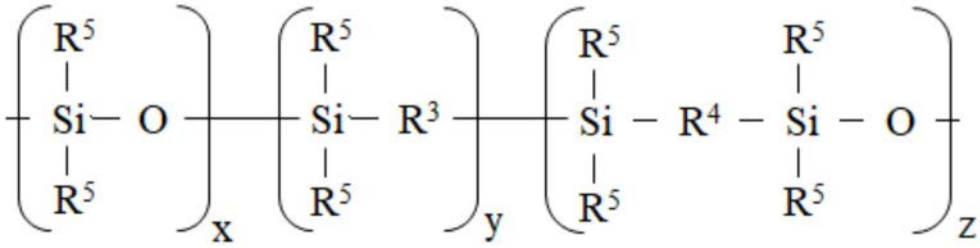
[0650] $R^{SO1}{}_{\alpha}$-X^C-$R^{Si}{}_{\beta}$ (1C)

[0651] $R^{Si}{}_{\gamma}$-X^C-R^{SO2}-X^C-$R^{Si}{}_{\gamma}$ (2C)

[0652] R^{SO1}分别独立地为R^1-R^{SO}-$SiR^2{}_2$-,

[0653] R^{SO2}为-R^{SO}-$SiR^2{}_2$-。

[0654] R^{SO}分别独立地为以下式所示的基团。

[0655] 

[0656] [式中,

[0657] R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[0658] R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[0659] R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基,

[0660] R^7分别独立地为可以被取代的亚苯基或亚萘基,

[0661] R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基,

[0662] R^9分别独立地为单键或氧原子,

[0663] R^5分别独立地为烃基,

[0664] x为0～200的整数,

[0665] y为0～200的整数,

[0666] z为0～200的整数,

[0667] x+y+z为1以上,

[0668] 标注x、y或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0669] R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,优选为C_{1-12}亚烷基或-R^6-O-R^6-。

[0670] R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-。

[0671] 在一个方式中,R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基或-R^6-O-R^6-。

[0672] 在另一方式中,R^4分别独立地为-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-。

[0673] 在一个方式中,R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基或-R^6-O-R^6-,R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基或-R^6-O-R^6-。

[0674] 在另一方式中,R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基或-R^6-O-R^6-,R^4分别独立地为-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-。

[0675] 上述C_{1-12}亚烷基可以为直链也可以为支链。C_{1-12}亚烷基优选为直链。

[0676] 上述C_{1-12}亚烷基优选为C_{2-8}亚烷基、更优选为C_{2-6}亚烷基。

[0677] R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基。上述C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链。C_{1-6}亚烷基优选为直链。

[0678] 上述C_{1-6}亚烷基优选为C_{2-4}亚烷基、更优选为C_{2-3}亚烷基。

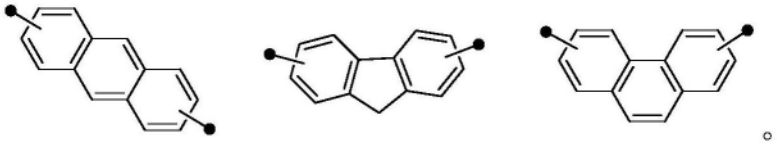
[0679] 在优选的方式中,在包含多个R^6的基团中,所有的R^6为相同基团。

[0680] R^7分别独立地为可以被取代的亚芳基。

[0681] 在一个方式中,R^7分别独立地为:



[0682]



[0683] 在一个方式中,R^7为亚苯基。

[0684] 在另一方式中,R^7为亚萘基。

[0685] 上述亚芳基可以具有取代基。取代基数没有特别限定,例如为1～4个、优选为1或2个。

[0686] 在一个方式中,上述亚苯基和亚萘基可以具有取代基。取代基数没有特别限定,例如为1～4个、优选为1或2个。作为被取代的亚苯基,优选为2,5-取代亚苯基。

[0687] 上述亚芳基所涉及的取代基分别独立地为$-R^{41}-R^{42}$。

[0688] R^{41}为单键、氧原子或硫原子,优选为单键或氧原子,更优选为氧原子。

[0689] R^{42}为可以被卤素取代的C_{1-12}烷基、$-(O-R^{43})_p$、$-R^{44}-R^{45}$、$-R^{44}-OR^{46}$。

[0690] 上述卤素为氟、氯、溴或碘,优选为氟。

[0691] R^{42}中的C_{1-12}烷基可以为直链也可以为支链。

[0692] R^{43}为C_{1-6}亚烷基、优选为C_{2-4}亚烷基。这样的亚烷基可以为直链也可以为支链。

[0693] R^{44}为C_{1-12}亚烷基、优选为C_{1-6}亚烷基。这样的亚烷基可以为直链也可以为支链。

[0694] R^{45}为$-CH=CH_2$或$-OCOCH=CH_2$。

[0695] R^{46}为氢原子或C_{1-6}烷基。这样的烷基可以为直链也可以为支链。C_{1-6}烷基优选为C_{1-3}烷基、更优选为C_{1-2}烷基、进一步优选为甲基。

[0696] R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基。这样的C_{1-6}亚烷基可以为直链也可以为支链。

[0697] 在一个方式中,R^8为单键。

[0698] 在另一方式中,R^8为C_{1-6}亚烷基。

[0699] R^9分别独立地为单键或氧原子。

[0700] 在一个方式中,R^9为单键。

[0701] 在另一方式中,R^9为氧原子。

[0702] R^5分别独立地为烃基。这样的烃基可以被取代。

[0703] R^5分别独立地优选为非取代烃基或被卤原子取代的烃基。这样的卤原子优选为氟原子。

[0704] R^5分别独立地优选为可以被卤原子取代的C_{1-18}烷基或芳基,更优选为C_{1-18}烷基或芳基。

[0705] 上述C_{1-18}烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。C_{1-18}烷基优选为C_{1-10}烷基、更优选为C_{1-6}烷基、进一步优选为C_{1-4}烷基、进一步更优选为甲基。

[0706] 上述芳基优选为苯基。

[0707] 在一个方式中,R^5分别独立地为C_{1-6}烷基、优选为C_{1-4}烷基、更优选为甲基。

[0708] 在另一方式中,R^5为苯基。

[0709] 在另一方式中,R^5分别独立地为甲基或苯基,优选为甲基。

[0710] x为0～200的整数、优选为0～100的整数、更优选为1～100的整数、进一步优选为5～50的整数、进一步更优选为10～30的整数。

[0711] 在一个方式中,x为0。

[0712] 在一个方式中,x为1～200、优选为1～100的整数、更优选为5～50的整数、进一步优选为10～30的整数。

[0713] y为0～200的整数、优选为0～100的整数、更优选为1～100的整数、进一步优选为5～50的整数、进一步更优选为10～30的整数。

[0714] 在一个方式中,y为0。

[0715] 在一个方式中,y为1～200、优选为1～100的整数、更优选为5～50的整数、进一步优选为10～30的整数。

[0716] z为0～200的整数、优选为0～100的整数、更优选为1～100的整数、进一步优选为5～50的整数、进一步更优选为10～30的整数。

[0717] 在一个方式中,z为0。

[0718] 在一个方式中,z为1～200、优选为1～100的整数、更优选为5～50的整数、进一步优选为10～30的整数。

[0719] 在一个方式中,y为0且z为0。

[0720] R^{SO}可以为无规聚合物,也可以为嵌段聚合物。

[0721] R^1为烃基或A基。A基的含义与上述R^S中记载的A基相同。

[0722] R^2分别独立地为烃基。

[0723] R^1和R^2中的烃基可以被取代。

[0724] R^1和R^2分别独立地优选为非取代烃基或被卤原子取代的烃基。这样的卤原子优选为氟原子。

[0725] R^1和R^2分别独立地优选为可以被卤原子取代的C_{1-18}烷基或芳基,更优选为C_{1-18}烷基或芳基。

[0726] 上述C_{1-18}烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。C_{1-18}烷基优选为C_{1-10}烷基、更优选为C_{1-6}烷基、进一步优选为C_{1-4}烷基、进一步更优选为甲基。

[0727] 上述芳基优选为苯基。

[0728] 在一个方式中,R^1和R^2分别独立地为C_{1-6}烷基、优选为C_{1-4}烷基、更优选为甲基。

[0729] 在另一方式中,R^1和R^2为苯基。

[0730] 在另一方式中,R^1和R^2分别独立地为甲基或苯基,优选为甲基。

[0731] 式(1C)中,R^{Si}为包含键合有羟基或水解性基团的Si原子的1价基团。R^{Si}的含义与式(1A)所涉及的R^{Si}相同。

[0732] X^C可以理解为将主要提供拨水性等功能的硅氧烷部或硅杂亚烷烃(silalkylene)部(R^{SO1}或R^{SO2})与提供和基材的结合能力的硅烷部(R^{Si})连接的连接基。因此,只要式(1C)和(2C)所示的化合物能够稳定存在,该X^C可以为任意基团。

[0733] 在式(1C)中,α为1～9的整数,β为1～9的整数。这些α和β可以对应于X^C的价数而变化。α与β之和等于X^C的价数。例如,在X^C为10价有机基团的情况下,α与β之和为10,例如可以α

为9且β为1、α为5且β为5或α为1且β为9。另外,在X^C为2价有机基团的情况下,α和β为1。

[0734] 在式(2C)中,γ为1～9的整数。γ可以对应于X^C的价数而变化。即,γ为X^C的价数减去1而得到的值。

[0735] X^C分别独立地为单键或2～10价的有机基团。

[0736] X^C中的2～10价的有机基团优选为2～8价的有机基团。在一个方式中,这样的2～10价的有机基团优选为2～4价的有机基团,更优选为2价有机基团。在另一方式中,这样的2～10价的有机基团优选为3～8价的有机基团,更优选为3～6价的有机基团。

[0737] 在一个方式中,X^C为单键或2价有机基团,α、β及γ为1。

[0738] 在一个方式中,X^C为3～6价的有机基团,α为1,β为2～5,γ为2～5。

[0739] 在一个方式中,X^C为3价的有机基团,α为1,β为2。

[0740] 在X^C为单键或2价有机基团的情况下,式(1C)和(2C)由以下式(1C')和(2C')表示。

[0741] $R^{SO1}-X^C-R^{Si}$ (1C')

[0742] $R^{Si}-X^C-R^{SO2}-X^C-R^{Si}$ (2C')

[0743] 在一个方式中,X^C为2价有机基团。

[0744] 在一个方式中,作为X^C,例如可以列举以下式:

[0745] $-(R^{51})_{p5}-(X^{51})_{q5}-$所示的2价有机基团。

[0746] [式中,

[0747] R^{51}为单键、$-(CH_2)_{s5}-$或者邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基,优选为$-(CH_2)_{s5}-$,

[0748] s5为1～20的整数、优选为1～15的整数、更优选为1～10的整数、进一步更优选为1～6的整数、例如为1～3的整数,或者为1～20的整数、优选为4～15的整数、更优选为7～13的整数,

[0749] X^{51}为$-(X^{52})_{15}-$,

[0750] X^{52}分别独立地为选自-O-、-S-、邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基、-CO-、-C(O)O-、$-CONR^{54}-$、$-O-CONR^{54}-$、$-NR^{54}-$和$-(CH_2)_{n5}-$的基团,

[0751] R^{54}分别独立地为氢原子或1价有机基团,优选为氢原子、苯基、C_{1-6}烷基(优选为甲基)或含碳原子数1～10的氧亚烷基的基团,

[0752] n5分别独立地为1～20的整数、优选为1～15的整数、更优选为1～10的整数、进一步更优选为1～6的整数、例如为1～3的整数,

[0753] 15为1～10的整数、优选为1～5的整数、更优选为1～3的整数,

[0754] p5为0或1,

[0755] q5为0或1,

[0756] 在此,p5和q5的至少一者为1,标注p5或q5并用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的。]

[0757] 在此,X^C(典型地是X^C的氢原子)可以被选自氟原子、C_{1-3}烷基和C_{1-3}氟代烷基中的1个或1个以上的取代基取代。在优选的方式中,X^C不被这些基团取代。

[0758] 上述的含碳原子数1～10的氧亚烷基的基团是含有$-O-C_{1-10}$亚烷基-的基团,例如为$-R^{55}-(-O-C_{1-10}$亚烷基$)_n-R^{56}$(式中,R^{55}为单键或2价有机基团、优选为C_{1-6}亚烷基,n为任意的整数、优选为2～10的整数,R^{56}为氢原子或1价有机基团、优选为C_{1-6}烷基)。上述亚烷基可以为直链也可以为支链。

[0759] 在优选的方式中,X^C分别独立地为-$(R^{51})_{p5}$-$(X^{51})_{q5}$-R^{52}-。R^{52}为单键、-$(CH_2)_{t5}$-或者邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基,优选为-$(CH_2)_{t5}$-。t5为1～20的整数、优选为2～6的整数、更优选为2～3的整数。在此,R^{52}(典型地是R^{52}的氢原子)可以被选自氟原子、C_{1-3}烷基和C_{1-3}氟代烷基中的1个或1个以上的取代基取代。在优选的方式中,R^{56}不被这些基团取代。

[0760] 优选X^C可以分别独立地为:

[0761] C_{1-20}亚烷基、

[0762] -R^{51}-X^{53}-R^{52}-、或。

[0763] [式中,R^{51}和R^{52}的含义同上,

[0764] X^{53}为:

[0765] -O-、

[0766] -S-、

[0767] -CO-、

[0768] -C(O)O-、

[0769] -$CONR^{54}$-、

[0770] -O-$CONR^{54}$-、

[0771] -O-$(CH_2)_{u5}$-$CONR^{54}$-、

[0772] -O-$(CH_2)_{u5}$-CO-、或

[0773] -$CONR^{54}$-$(CH_2)_{u5}$-N(R^{54})-。

[0774] (式中,R^{54}的含义同上,

[0775] u5为1～20的整数、优选为2～6的整数、更优选为2～3的整数)]

[0776] 更优选X^C分别独立地为:

[0777] C_{1-20}亚烷基、

[0778] -$(CH_2)_{s5}$-X^{53}-、

[0779] -X^{53}-$(CH_2)_{t5}$-、或

[0780] -$(CH_2)_{s5}$-X^{53}-$(CH_2)_{t5}$-。

[0781] [式中,X^{53}、s5和t5的含义同上。]

[0782] 在优选的方式中,X^C可以分别独立地为:

[0783] C_{1-20}亚烷基、

[0784] -$(CH_2)_{s5}$-X^{53}-、

[0785] -X^{53}-$(CH_2)_{t5}$-、或

[0786] -$(CH_2)_{s5}$-X^{53}-$(CH_2)_{t5}$-。

[0787] [式中,

[0788] X^{53}为-O-、-CO-、-$CONR^{54}$-、-O-$CONR^{54}$-、-O-$(CH_2)_{u5}$-$CONR^{54}$-或-O-$(CH_2)_{u5}$-CO-,

[0789] R^{54}分别独立地为氢原子、苯基、C_{1-6}烷基(优选甲基)或含碳原子数1～10的氧亚烷基的基团,

[0790] s5、t5和u5的含义同上。]

[0791] 在优选的方式中,X^C可以分别独立地为:

[0792] -$(CH_2)_{s5}$-O-$(CH_2)_{t5}$-、

[0793] -$(CH_2)_{s5}$-$CONR^{54}$-$(CH_2)_{t5}$-、

[0794] $-(CH_2)_{s5}-O-(CH_2)_{u5}-CO-$、或

[0795] $-(CH_2)_{s5}-O-(CH_2)_{u5}-CONR^{54}-(CH_2)_{t5}-$。

[0796] [式中,

[0797] R^{54}分别独立地为氢原子、苯基、C_{1-6}烷基(优选甲基)或含碳原子数1～10的氧亚烷基的基团,

[0798] s5、t5和u5的含义同上。]

[0799] 在优选的方式中,X^C为C_{1-20}亚烷基或$-(CH_2)_{s5}-CONH-(CH_2)_{t5}-$。

[0800] 在一个方式中,X^C为C_{1-20}亚烷基。

[0801] 在另一方式中,X^C为$-(CH_2)_{s5}-CONH-(CH_2)_{t5}-$。

[0802] X^C可以分别独立地被选自氟原子、C_{1-3}烷基和C_{1-3}氟代烷基(优选C_{1-3}全氟烷基)中的1个或1个以上的取代基取代。在一个方式中,X^C为非取代。

[0803] 其中,上述X^C的各式的左侧与R^{S1}或R^{S2}键合,右侧与R^H键合。

[0804] 在一个方式中,本发明的硅烷化合物是式(1C)所示的硅烷化合物。

[0805] 在一个方式中,本发明的硅烷化合物是式(2C)所示的硅烷化合物。

[0806] 上述式(1C)或(2C)所示的硅烷化合物可以具有5×10^2～1×10^5的数均分子量,但没有特别限定。从磨损耐久性的观点出发,上述式(1C)或(2C)所示的硅烷化合物优选具有1,000～30,000、更优选1,500～10,000的数均分子量。其中,该"数均分子量"为通过^{1}H-NMR测得的值。

[0807] 上述硅烷化合物例如可以通过使具有硅氧烷或硅杂亚烷烃结构的化合物与具有水解性硅烷基的化合物反应而得到。

[0808] 聚硅杂亚烷烃的合成例如已知利用硅杂环丁烷的开环聚合的方法(日本特开2015-54945号公报)。

[0809] 作为上述合成所使用的单体,可以使用硅杂环烷烃(环状硅杂亚烷烃)。例如可以列举1,1-二甲基硅杂环丁烷、1,1-二甲基硅杂环戊烷、1,1-二甲基硅杂环己烷、4,4-二甲基-1-氧杂-4-硅杂环己烷、1-乙基-1-甲基硅杂环丁烷、1-甲基-1-丙基硅杂环丁烷、1-丁基-1-甲基硅杂环丁烷、1-己基-1-甲基硅杂环丁烷、1-甲基-1-辛基硅杂环丁烷等。

[0810] 聚硅杂亚烷烃硅氧烷的合成例如已知利用1,2-双(氯二甲基甲硅烷基)乙烷的缩聚或2,2,5,5-四甲基-2,5-二硅杂-1-氧杂环戊烷的开环聚合的方法(Org.Lett.,Vol.8,No.21,2006,4683)。

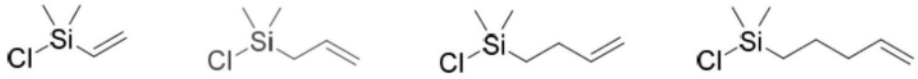
[0811] 作为上述缩聚所使用的单体,可以使用二氯硅烷化合物或二烷氧基硅烷化合物。例如可以列举1,2-双(氯二甲基甲硅烷基)乙烷、1,3-双(氯二甲基甲硅烷基)丙烷、1,6-双(氯二甲基甲硅烷基)己烷、1,8-双(氯二甲基甲硅烷基)辛烷、1,2-双(甲氧基二甲基甲硅烷基)乙烷、1,3-双(甲氧基二甲基甲硅烷基)丙烷、1,6-双(甲氧基二甲基甲硅烷基)己烷、1,8-双(甲氧基二甲基甲硅烷基)辛烷等。

[0812] 作为上述开环聚合所使用的单体,可以使用环状硅杂亚烷烃硅氧烷化合物。例如可以列举2,2,5,5-四甲基-2,5-二硅杂-1-氧杂环戊烷、2,2,6,6-四甲基-2,6-二硅杂-1-氧杂环己烷、2,2,4,4,6,6,8,8-八甲基-2,4,6,8-四硅杂-1,5-二氧杂环辛烷等。

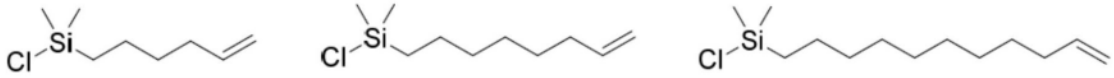
[0813] 在上述开环聚合或缩聚之后,通过使所得到的聚硅杂亚烷烃或聚硅杂亚烷烃硅氧烷与具有反应性硅烷基的化合物反应,能够在具有硅杂亚烷烃结构的化合物的末端导入烯

烃。作为具有反应性硅烷基的化合物,可以使用单氯硅烷化合物。

[0814] 作为上述单氯硅烷化合物,例如可以列举以下所示的末端具有烯烃结构的单氯硅烷化合物。



[0815]



[0816] 接着,使以下式(1Ca-1)或(2Ca-1)所示的化合物与式(4C)所示的化合物反应,得到以下式(1Ca-2)或(2Ca-2)所示的化合物。

[0817] R^{S1}-R^{61}-CH=CH_2 (1Ca-1)

[0818] CH_2=CH-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-CH=CH_2 (2Ca-1)

[0819] [式中,

[0820] R^{S1}和R^{S2}的含义与式(1C)和(2C)中的R^{S1}和R^{S2}相同,R^{61}为单键或二价有机基团。]

[0821] $HSiR^{60}{}_3$ (4C)

[0822] [式中,R^{60}分别独立地为卤原子(例如I、Br、Cl、F等)或C_{1-6}烷氧基。]

[0823] R^{S1}-R^{61}-CH_2CH_2-$SiR^{60}{}_3$ (1Ca-2)

[0824] $R^{60}{}_3Si$-CH_2CH_2-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-CH_2CH_2-$SiR^{60}{}_3$ (2Ca-2)

[0825] [式中,各符号的含义同上。]

[0826] 接着,通过使式(1Ca-2)或(2Ca-2)所示的化合物与以下式(5C)所示的化合物反应,得到以下式(1Ca-3)或(2Ca-3)所示的化合物。

[0827] Hal-J-R^{62}-CH=CH_2 (5C)

[0828] [式中,

[0829] Hal为卤原子(例如I、Br、Cl、F等),

[0830] J为Mg、Cu、Pd或Zn,

[0831] R^{62}为价键或C_{1-12}亚烷基。]

[0832] R^{S1}-$R^{61'}$-$Si(R^{62}$-CH=$CH_2)_3$ (1Ca-3)

[0833] $(CH=CH_2$-$R^{62})_3Si$-$R^{61'}$-R^{S2}-$R^{61'}$-$Si(R^{62}$-CH=$CH_2)_3$(2Ca-3)

[0834] [式中,

[0835] $R^{61'}$为二价有机基团,

[0836] 其它符号的含义同上。]

[0837] 接着,通过使式(1Ca-3)或(2Ca-3)所示的化合物与以下式(6C)所示的化合物反应,能够得到式(1C-1)或(2C-1)所示的硅烷化合物。

[0838] $HSiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m}$ (6C)

[0839] [式中,

[0840] R^{63}分别独立地为羟基或水解性基团,

[0841] R^{64}分别独立地为1价有机基团,

[0842] m为1~3。]

[0843] R^{S1}-$R^{61'}$-$Si(R^{62'}$-$SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m})_3$ (1C-1)

[0844] $(R^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m}Si\text{-}R^{62'})_3Si\text{-}R^{61'}\text{-}R^{S2}\text{-}R^{61'}\text{-}Si(R^{62'}\text{-}SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m})_3$ (2C-2)

[0845] [式中,

[0846] $R^{62'}$为$C_{2\text{-}14}$亚烷基,

[0847] 其它符号的含义同上。]

[0848] 作为另外的方法,通过使上述所得到的聚硅杂亚烷烃或聚硅杂亚烷烃硅氧烷与具有反应性硅烷基的化合物反应,能够在具有硅杂亚烷烃结构的化合物的末端导入羰基。

[0849] 具有反应性硅烷基的化合物例如为式:$R^{74}Si(R^{71})_2\text{-}R^{72}\text{-}COOR^{73}$所示的化合物。

[0850] [式中,

[0851] R^{71}分别独立地为可以被卤原子取代的、$C_{1\text{-}12}$烷基、优选$C_{1\text{-}6}$烷基、更优选$C_{1\text{-}3}$烷基、进一步优选甲基,

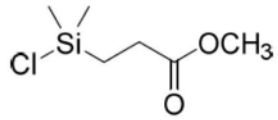
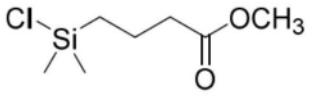
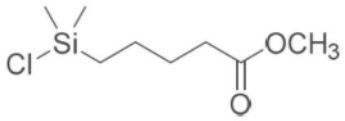
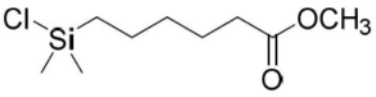
[0852] R^{72}为可以被卤原子取代的$C_{2\text{-}12}$亚烷基、优选$C_{3\text{-}5}$亚烷基,

[0853] R^{73}为氢原子或可以被卤原子取代的、$C_{1\text{-}3}$烷基、优选甲基或乙基、更优选甲基,

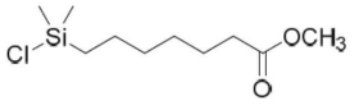
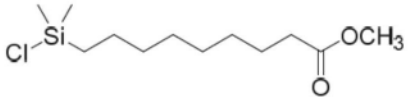
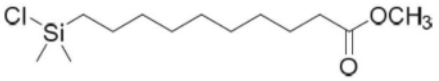
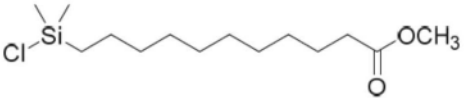
[0854] R^{74}为卤原子、羟基或水解性基团,优选为卤原子或羟基,更优选为氯原子或羟基。]

[0855] 上述烷基可以为直链也可以为支链。上述烷基优选非取代。上述亚烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。上述亚烷基优选非取代。上述卤原子例如为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子,优选为氯原子。

[0856] 具体而言,作为上述具有反应性硅烷基的化合物,可以列举以下所示的包括末端具有酯结构的单氯硅烷的化合物。

[0857]

[0858] 接着,使以下式(1Cb-1)或(2Cb-1)所示的化合物与式(7C)所示的化合物反应,得到以下式(1Cb-2)或(2Cb-2)所示的化合物。

[0859] $R^{S1}\text{-}R^{61}\text{-}COOR^{65}$ (1Cb-1)

[0860] $R^{65}OCO\text{-}R^{61}\text{-}R^{S2}\text{-}R^{61}\text{-}COOR^{65}$ (2Cb-1)

[0861] [式中,R^{S1}和R^{S2}的含义与式(1C)和(2C)中的R^{S1}和R^{S2}相同,R^{61}为单键或二价有机基

团,R^{65}为氢原子或C_{1-6}烷基。]

[0862] $NH_2-R^{66}-C(R^{62}-CH=CH_2)_3$ (7C)

[0863] [式中,

[0864] R^{62}为单键或C_{1-12}亚烷基,

[0865] R^{66}为单键或C_{1-12}亚烷基。]

[0866] $R^{S1}-R^{61}-CONH-R^{66}-C(R^{62}-CH=CH_2)_3$(1Cb-2)

[0867] $(CH=CH_2-R^{62})_3C-R^{66}-NHCO-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-CONH-R^{66}-C(R^{62}-CH=CH_2)_3$(2Cb-2)

[0868] [式中,各符号的含义同上。]

[0869] 接着,通过使式(1Cb-2)或(2Cb-2)所示的化合物与以下式(6C)所示的化合物反应,能够得到式(1C-2)或(2C-2)所示的硅烷化合物。

[0870] $HSiR^{63}_mR^{64}_{3-m}$(6C)

[0871] [式中,

[0872] R^{63}分别独立地为羟基或水解性基团,

[0873] R^{64}分别独立地为1价有机基团,

[0874] m为1~3。]

[0875] $R^{S1}-R^{61}-CONH-R^{66}-C(R^{62'}-SiR^{63}_mR^{64}_{3-m})_3$(1C-2)

[0876] $(R^{63}_mR^{64}_{3-m}Si-R^{62'})_3C-R^{66}-NHCO-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-CONH-R^{66}-C(R^{62'}-SiR^{63}_mR^{64}_{3-m})_3$(2C-2)

[0877] [式中,

[0878] $R^{62'}$为C_{2-14}亚烷基,

[0879] 其它符号的含义同上。]

[0880] 作为另外的方法,使以下式(1Cb-1)或(2Cb-1)所示的化合物与式(8C)所示的化合物反应,得到以下式(1Cc-2)或(2Cc-2)所示的化合物。

[0881] $R^{S1}-R^{61}-COOR^{65}$ (1Cb-1)

[0882] $R^{65}OCO-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-COOR^{65}$ (2Cb-1)

[0883] [式中,

[0884] R^{S1}和R^{S2}的含义与式(1C)和(2C)中的R^{S1}和R^{S2}相同,

[0885] R^{61}为C_{1-12}亚烷基,

[0886] R^{65}为氢原子或C_{1-6}烷基。]

[0887] $HN(R^{62}-CH=CH_2)_2$(8C)

[0888] [式中,

[0889] R^{62}为C_{1-12}亚烷基。]

[0890] $R^{S1}-R^{61}-CON(R^{62}-CH=CH_2)_2$(1Cc-2)

[0891] $(CH=CH_2-R^{62})_2NCO-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-CON(R^{62}-CH=CH_2)_2$(2Cc-2)

[0892] [式中,各符号的含义同上。]

[0893] 接着,通过使式(1Cc-2)或(2c-2)所示的化合物与以下式(6C)所示的化合物反应,能够得到式(1C-3)或(2C-3)所示的硅烷化合物。

[0894] $HSiR^{63}_mR^{64}_{3-m}$(6C)

[0895] [式中,

[0896] R^{63}分别独立地为羟基或水解性基团,

[0897] R^{64}分别独立地为1价有机基团，

[0898] m为1～3。]

[0899] R^{S1}-R^{61}-CON($R^{62'}$-Si$R^{63}_{m}R^{64}_{3-m}$)$_2$(1C-3)

[0900] ($R^{63}_{m}R^{64}_{3-m}$Si-$R^{62'}$)$_2$NCO-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-CON($R^{62'}$-Si$R^{63}_{m}R^{64}_{3-m}$)$_2$(2C-3)

[0901] [式中，

[0902] $R^{62'}$为C_{2-14}亚烷基，

[0903] 其它符号的含义同上。]

[0904] 作为另外的方法，使以下式(1Cb-1)或(2Cb-1)所示的化合物与M-R^{62}-CH＝CH_2[式中，M为含金属基团、例如Li、卤素-Mg或Zn，R^{62}为C_{1-12}亚烷基]所示的化合物，得到以下式(1Cd-2)或(2Cd-2)所示的化合物。

[0905] R^{S1}-R^{61}-COOR^{65} (1b-1)

[0906] R^{65}OCO-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-COOR^{65} (2Cb-1)

[0907] [式中，

[0908] R^{S1}和R^{S2}的含义与式(1C)和(2C)中的R^{S1}和R^{S2}相同，

[0909] R^{61}为C_{1-12}亚烷基，

[0910] R^{65}为氢原子或C_{1-6}烷基。]

[0911] R^{S1}-R^{61}-C(OH)(R^{62}-CH＝CH_2)$_2$(1Cd-2)

[0912] (CH＝CH_2-R^{62})$_2$(OH)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OH)(R^{62}-CH＝CH_2)$_2$(2Cd-2)

[0913] [式中，各符号的含义同上。]

[0914] 接着，通过使式(1Cd-2)或(2Cd-2)所示的化合物与以下式(6C)所示的化合物反应，能够得到式(1C-4)或(2C-4)所示的硅烷化合物。

[0915] HSi$R^{63}_{m}R^{64}_{3-m}$(6C)

[0916] [式中，

[0917] R^{63}分别独立地为羟基或水解性基团，

[0918] R^{64}分别独立地为1价有机基团，

[0919] m为1～3。]

[0920] R^{S1}-R^{61}-C(OH)($R^{62'}$-Si$R^{63}_{m}R^{64}_{3-m}$)$_2$(1C-4)

[0921] ($R^{63}_{m}R^{64}_{3-m}$Si-$R^{62'}$)$_2$(OH)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OH)($R^{62'}$-Si$R^{63}_{m}R^{64}_{3-m}$)$_2$(2C-4)

[0922] [式中，

[0923] $R^{62'}$为C_{2-14}亚烷基，

[0924] 其它各符号的含义同上。]

[0925] 作为另外的方法，使以下式(1Cd-2)或(2Cd-2)所示的化合物与烯烃化材料、例如R^{69}-R^{68}-CH＝CH_2[式中，R^{68}为C_{1-12}亚烷基，R^{69}为卤原子、例如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子、优选为溴原子]所示的化合物反应，得到以下式(1Ce-1)或(2Ce-1)所示的化合物。

[0926] R^{S1}-R^{61}-C(OH)(R^{62}-CH＝CH_2)$_2$ (1Cd-2)

[0927] (CH＝CH_2-R^{62})$_2$(OH)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OH)(R^{62}-CH＝CH_2)$_2$ (2Cd-2)

[0928] [式中，各符号的含义同上。]

[0929] R^{S1}-R^{61}-C(OR^{68}-CH＝CH_2)(R^{62}-CH＝CH_2)$_2$ (1Ce-1)

[0930] (CH＝CH_2-R^{62})$_2$(CH＝CH_2-R^{68}O)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OR^{68}-CH＝CH_2)(R^{62}-CH＝CH_2)$_2$

(2Ce-1)

[0931] [式中,各符号的含义同上。]

[0932] 接着,通过使式(1Ce-1)或(2Ce-1)所示的化合物与以下式(6C)所示的化合物反应,能够得到式(1C-5)或(2C-5)所示的硅烷化合物。

[0933] $HSiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m}$ (6C)

[0934] [式中,

[0935] R^{63}分别独立地为羟基或水解性基团,

[0936] R^{64}分别独立地为1价有机基团,

[0937] m为1~3。]

[0938] $R^{S1}-R^{61}-C(OR^{62'}-SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m})(R^{62'}-SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m})_2$(1C-5)

[0939] $(R^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m}Si-R^{62'})_2(SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m}-R^{62'}O)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OR^{62'}-SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m})(R^{62'}-SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m})_2$(2C-5)

[0940] [式中,

[0941] $R^{62'}$分别独立地为C_{2-14}亚烷基,

[0942] 其它各符号的含义同上。]

[0943] 作为另外的方法,使以下式(1Cd-2)或(2Cd-2)所示的化合物与聚醚基导入剂、例如$R^{78}-R^{75}-(OR^{76})_x-R^{77}$[式中,$R^{75}$为$C_{1-6}$亚烷基,$R^{76}$为$C_{1-6}$亚烷基,$R^{77}$为氢原子、羟基或$C_{1-6}$烷基,$R^{78}$为卤原子、例如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子、优选为氯原子,x为0~20的整数]所示的化合物反应,得到以下式(1Cf-1)或(2Cf-1)所示的化合物。

[0944] $R^{S1}-R^{61}-C(OH)(R^{62}-CH=CH_2)_2$(1Cd-2)

[0945] $(CH=CH_2-R^{62})_2(OH)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OH)(R^{62}-CH=CH_2)_2$(2Cd-2)

[0946] [式中,各符号的含义同上。]

[0947] $R^{S1}-R^{61}-C(OR^{79})(R^{62}-CH=CH_2)_2$(1Cf-2)

[0948] $(CH=CH_2-R^{62})_2(R^{79}O)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OR^{79})(R^{62}-CH=CH_2)_2$(2Cf-2)

[0949] [式中,

[0950] R^{79}为$-R^{75}-(OR^{76})_x-R^{77}$,

[0951] 其它各符号的含义同上。]

[0952] 接着,通过使式(1Cf-1)或(2Cf-1)所示的化合物与以下式(6C)所示的化合物反应,能够得到式(1C-6)或(2C-6)所示的硅烷化合物。

[0953] $HSiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m}$(6C)

[0954] [式中,

[0955] R^{63}分别独立地为羟基或水解性基团,

[0956] R^{64}分别独立地为1价有机基团,

[0957] m为1~3。]

[0958] $R^{S1}-R^{61}-C(OR^{79})(R^{62'}-SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m})_2$(1C-6)

[0959] $(R^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m}Si-R^{62'})_2(R^{79}O)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OR^{79})(R^{62'}-SiR^{63}{}_mR^{64}{}_{3-m})_2$(2C-6)

[0960] [式中,

[0961] $R^{62'}$分别独立地为C_{2-14}亚烷基,

[0962] 其它各符号的含义同上。]

[0963] 本发明中,作为式(1C)或(2C)所示的至少1种硅烷化合物的制造中间体,提供以下化合物。其中,以下式中,与式(1C)和(2C)相同的符号表示与式(1C)和(2C)中相同的含义,具有同样的方式。

[0964] 式(1Ca-3)或(2Ca-3)所示的化合物:

[0965] R^{S1}-$R^{61'}$-Si(R^{62}-CH=CH_2)$_3$(1Ca-3)

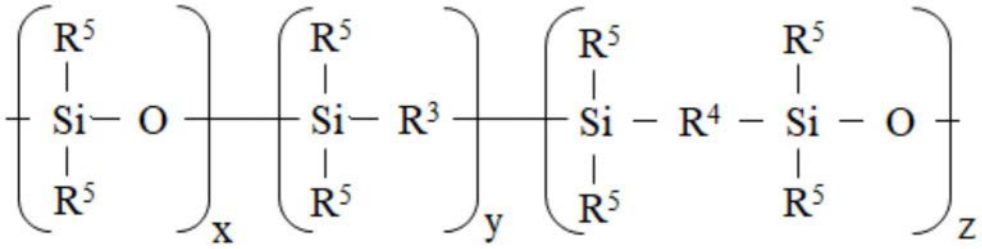
[0966] (CH=CH_2-R^{62})$_3$Si-$R^{61'}$-R^{S2}-$R^{61'}$-Si(R^{62}-CH=CH_2)$_3$(2Ca-3)。

[0967] [式中,

[0968] R^{S1}分别独立地为R^1-R^S-SiR^2_2-,

[0969] R^{S2}为-R^S-SiR^2_2-,

[0970] R^S分别独立地为以下式所示的基团:

[0971] 

[0972] (式中,

[0973] R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[0974] R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[0975] R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基,

[0976] R^7分别独立地为可以被取代的亚苯基或亚萘基,

[0977] R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基,

[0978] R^9分别独立地为单键或氧原子,

[0979] R^5分别独立地为烃基,

[0980] x为0~200的整数,

[0981] y为0~200的整数,

[0982] z为0~200的整数,

[0983] y+z为1以上,

[0984] 标注x、y或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。)

[0985] R^1为烃基,

[0986] R^2分别独立地为烃基,

[0987] R^{62}为单键或C_{1-12}亚烷基,

[0988] $R^{61'}$为二价有机基团。]

[0989] 式(1Cb-1)或(2Cb-1)所示的化合物:

[0990] R^{S1}-R^{61}-COOR^{65} (1Cb-1)

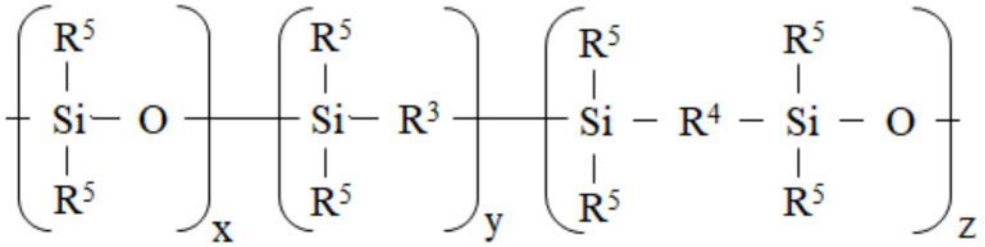
[0991] R^{65}OCO-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-COOR^{65} (2Cb-1)。

[0992] [式中,

[0993] R^{S1}分别独立地为R^1-R^S-SiR^2_2-，

[0994] R^{S2}为-R^S-SiR^2_2-，

[0995] R^S分别独立地为以下式所示的基团：

[0996] 

，

[0997] (式中，

[0998] R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-，

[0999] R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-，

[1000] R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基，

[1001] R^7分别独立地为可以被取代的亚苯基或亚萘基，

[1002] R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基，

[1003] R^9分别独立地为单键或氧原子，

[1004] R^5分别独立地为烃基，

[1005] x为0～200的整数，

[1006] y为0～200的整数，

[1007] z为0～200的整数，

[1008] y+z为1以上，

[1009] 标注x、y或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。)

[1010] R^1为烃基，

[1011] R^2分别独立地为烃基，

[1012] R^{61}为单键或二价有机基团，

[1013] R^{65}为氢原子或C_{1-6}烷基。]

[1014] 式(1Cb-2)或(2Cb-2)所示的化合物：

[1015] R^{S1}-R^{61}-$CONR^{67}$-R^{66}-$C(R^{62}$-$CH=CH_2)_3$ (1Cb-2)

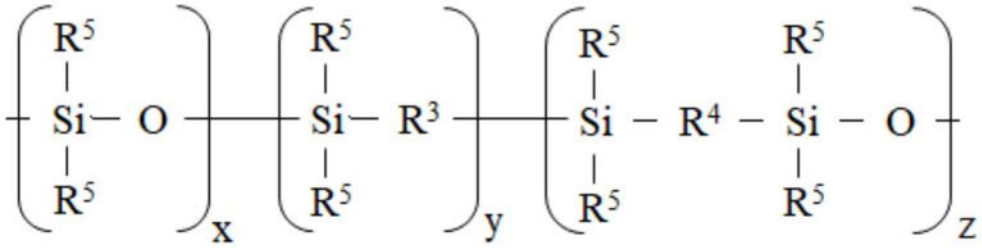
[1016] $(CH=CH_2$-$R^{62})_3C$-R^{66}-$NR^{67}CO$-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-$CONR^{67}$-R^{66}-$C(R^{62}$-$CH=CH_2)_3$ (2Cb-2)。

[1017] [式中，

[1018] R^{S1}分别独立地为R^1-R^S-SiR^2_2-，

[1019] R^{S2}为-R^S-SiR^2_2-，

[1020] R^S分别独立地为以下式所示的基团，

[1021] 

[1022] (式中,

[1023] R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[1024] R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[1025] R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基,

[1026] R^7分别独立地为可以被取代的亚芳基,

[1027] R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基,

[1028] R^9分别独立地为单键或氧原子,

[1029] R^5分别独立地为烃基,

[1030] x为0～200的整数,

[1031] y为0～200的整数,

[1032] z为0～200的整数,

[1033] y+z为1以上,

[1034] 标注x、y或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。)

[1035] R^1为烃基,

[1036] R^2分别独立地为烃基,

[1037] R^{61}为单键或二价有机基团(优选C_{1-12}亚烷基),

[1038] R^{62}为单键或C_{1-12}亚烷基,

[1039] R^{66}为单键或C_{1-12}亚烷基,

[1040] R^{67}为氢原子、C_{1-18}烷基、芳基或聚醚基。]

[1041] 式(1Cc-2)或(2Cc-2)所示的化合物:

[1042] R^{S1}-R^{61}-CON(R^{62}-CH=CH_2)$_2$(1Cc-2)

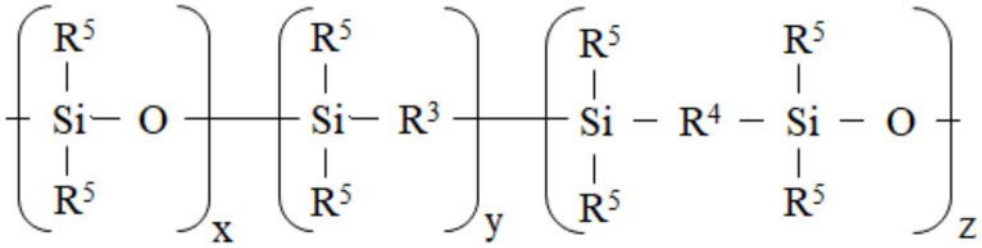
[1043] (CH=CH_2-R^{62})$_2$NCO-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-CON(R^{62}-CH=CH_2)$_2$(2Cc-2)。

[1044] [式中,

[1045] R^{S1}分别独立地为R^1-R^S-SiR^2_2-,

[1046] R^{S2}为-R^S-SiR^2_2-,

[1047] R^S分别独立地为以下式所示的基团:

[1048] 

[1049] (式中,

[1050] R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[1051] R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[1052] R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基,

[1053] R^7分别独立地为可以被取代的亚芳基,

[1054] R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基,

[1055] R^9分别独立地为单键或氧原子,

[1056] R^5分别独立地为烃基,

[1057] x为0～200的整数,

[1058] y为0～200的整数,

[1059] z为0～200的整数,

[1060] y+z为1以上,

[1061] 标注x、y或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。)

[1062] R^1为烃基,

[1063] R^2分别独立地为烃基,

[1064] R^{61}为单键或二价有机基团(优选C_{1-12}亚烷基),

[1065] R^{62}为单键或C_{1-12}亚烷基。]

[1066] 式(1Cd-2)或(2Cd-2)所示的化合物:

[1067] R^{S1}-R^{61}-C(OH)(R^{62}-CH=CH_2)$_2$(1Cd-2)

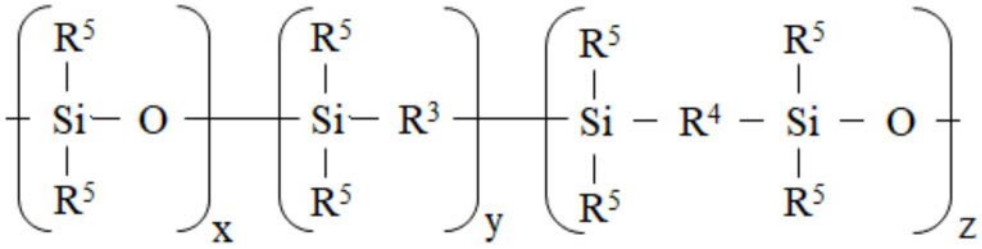
[1068] (CH=CH_2-R^{62})$_2$(OH)C-R^{61}-R^{S2}-R^{61}-C(OH)(R^{62}-CH=CH_2)$_2$(2Cd-2)。

[1069] [式中,

[1070] R^{S1}分别独立地为R^1-R^S-SiR^2_2-,

[1071] R^{S2}为-R^S-SiR^2_2-,

[1072] R^S分别独立地为以下式所示的基团:

[1073] 

[1074] (式中,

[1075] R^3分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[1076] R^4分别独立地为C_{1-12}亚烷基、-R^6-O-R^6-、-R^8-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^7-R^8-、-R^8-R^7-R^9-R^6-R^9-R^7-R^8-或-R^9-R^6-R^9-R^7-R^9-R^6-R^9-,

[1077] R^6分别独立地为C_{1-6}亚烷基,

[1078] R^7分别独立地为可以被取代的亚芳基,

[1079] R^8分别独立地为单键或C_{1-6}亚烷基,

[1080] R^9分别独立地为单键或氧原子,

[1081] R^5分别独立地为烃基,

[1082] x为0～200的整数,

[1083] y为0～200的整数,

[1084] z为0～200的整数,

[1085] y+z为1以上,

[1086] 标注x、y或z并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。)

[1087] R^1为烃基,

[1088] R^2分别独立地为烃基,

[1089] R^{61}为单键或二价有机基团(优选C_{1-12}亚烷基),

[1090] R^{62}为单键或C_{1-12}亚烷基。]

[1091] 上述式中,R^{61}为二价有机基团。在一个方式中,R^{61}为单键。在另一方式中,R^{61}为二价有机基团。作为上述二价有机基团,优选为C_{0-12}亚烷基-CONH-C_{0-12}亚烷基或C_{1-12}亚烷基。

[1092] 上述式中,$R^{61'}$为二价有机基团。在一个方式中,$R^{61'}$为C_{0-12}亚烷基-CONH-C_{2-14}亚烷基或C_{2-14}亚烷基。

[1093] 上述式中,R^{62}为单键或C_{1-12}亚烷基。

[1094] 上述式中,R^{65}为氢原子或C_{1-6}烷基。

[1095] 上述式中,R^{66}为氢原子或C_{1-6}烷基。

[1096] R^{67}为氢原子、C_{1-18}烷基、芳基或聚醚基。

[1097] 对本发明的组合物进行说明。

[1098] 在一个方式中,本发明的组合物含有式(1C)或(2C)所示的至少1种硅烷化合物。

[1099] 在一个方式中,本发明的组合物中,硅烷化合物为式(1C)所示的化合物。

[1100] 在另一方式中,本发明的组合物中,硅烷化合物为式(2C)所示的化合物。

[1101] 在另一方式中,本发明的组合物中,硅烷化合物为式(1C)所示的化合物和式(2C)所示的化合物。

[1102] 本发明的组合物中,相对于式(1C)所示的化合物和式(2C)所示的化合物的合计,式(2C)所示的化合物优选为0.1摩尔%以上35摩尔%以下。相对于式(1C)所示的化合物和式(2C)所示的化合物的合计,式(2C)所示的化合物的含量的下限优选为0.1摩尔%、更优选为0.2摩尔%、进一步优选为0.5摩尔%、进一步更优选为1摩尔%、特别优选为2摩尔%、尤其可以为5摩尔%。相对于式(1C)所示的化合物和式(2C)所示的化合物的合计,式(2C)所示的化合物的含量的上限可以优选为35摩尔%、更优选为30摩尔%、进一步优选为20摩尔%、

进一步更优选为15摩尔%或10摩尔%。相对于式(1C)所示的化合物和式(2C)所示的化合物的合计,式(2C)所示的化合物优选为0.1摩尔%以上30摩尔%以下、更优选为0.1摩尔%以上20摩尔%以下、进一步优选为0.2摩尔%以上10摩尔%以下、进一步更优选为0.5摩尔%以上10摩尔%以下、特别优选为1摩尔%以上10摩尔%以下、例如为2摩尔%以上10摩尔%以下或者5摩尔%以上10摩尔%以下。

[1103] 在一个方式中,上述的式(1C)或(2C)所示的化合物的含量相对于组合物整体优选为0.1~99.0质量%、更优选为1.0~80.0质量%、进一步优选为5.0~60.0质量%、特别优选为10.0~50.0质量%、例如可以为10.0~30.0质量%或者10.0~30.0质量%。

[1104] 在另一方式中,上述的式(1C)或(2C)所示的化合物的含量相对于组合物整体可以优选为0.001~30质量%、更优选为0.01~10质量%、进一步优选为0.05~5质量%、特别优选为0.05~2质量%。

[1105] 在一个方式中,本发明的组合物含有本发明的硅烷化合物以及本发明的硅烷化合物的至少一部分缩合而成的缩合物中的至少1种。

[1106] 在一个方式中,成分A中的X^A或X^B与成分B中的X^B或X^C具有相同结构。在优选的方式中,X^A、X^B和X^C具有含酰胺键的相同结构。

[1107] 在本发明的组合物中,成分A与成分B的质量比(成分A:成分B)可以优选为1:99~99:1、更优选为10:90~90:10、进一步优选为20:80~80:20、例如为50:50~80:20。

[1108] 在一个方式中,优选成分A为式(1A)所示的化合物、成分B为式(1B)所示的化合物的组合。

[1109] 在一个方式中,优选成分A为式(1A)所示的化合物、成分B为式(1C)所示的化合物的组合。

[1110] 在一个方式中,优选成分A为式(1A)所示的化合物、成分B为式(2C)所示的化合物的组合。

[1111] 在一个方式中,优选成分A为式(1B)所示的化合物、成分B为式(1B)所示的化合物的组合。

[1112] 在一个方式中,优选成分A为式(1B)所示的化合物、成分B为式(1C)所示的化合物的组合。

[1113] 在一个方式中,优选成分A为式(1B)所示的化合物、成分B为式(2C)所示的化合物的组合。

[1114] 在本发明的组合物所含的成分A和成分B中,末端的R^{Si}可以相同也可以不同。

[1115] 本发明的组合物可以含有2种以上的成分A。并且,本发明的组合物可以含有2种以上的成分B。本发明的组合物可以含有2种以上的成分A和2种以上的成分B,也可以任意一者为2种以上、任意一者为1种。

[1116] 在一个方式中,在本发明的组合物中,以质量基准计,成分A的含量大于成分B的含量。通过使成分A多于成分B,所得到的表面处理层的耐久性进一步提高。

[1117] 在另一方式中,在本发明的组合物中,以质量基准计,成分B的含量大于成分A的含量。通过使成分B多于成分A,所得到的表面处理层的指纹拭去性进一步提高。

[1118] 本发明的表面处理剂可以含有溶剂、能够理解为有机硅油的(非反应性的)有机硅化合物(以下称为“硅油”)、胺化合物、醇类、催化剂、表面活性剂、阻聚剂、敏化剂等。

[1119] 在一个方式中,本发明的表面处理剂含有R^{90}-OH所示的化合物。

[1120] R^{90}为1价有机基团,优选为C_{1-20}烷基或C_{3-20}亚烷基,这些基团可以被1个以上的取代基取代。作为取代基,例如可以列举羟基、-OR^{91}(在此,R^{91}为C_{1-10}烷基、优选C_{1-3}烷基、例如甲基)。

[1121] 在一个方式中,本发明的表面处理剂可以含有选自$R^{81}OR^{82}$、$R^{83}{}_{n8}C_6H_{6-n8}$、$R^{84}R^{85}R^{86}Si-(O-SiR^{87}R^{88})_{m8}-R^{89}$和$(OSiR^{87}R^{88})_{m9}$所示的化合物中的溶剂。

[1122] [式中,

[1123] R^{81}~R^{89}分别独立地为碳原子数为1~10个的一价有机基团,

[1124] m8为1~6的整数,

[1125] m9为3~8的整数,

[1126] n8为0~6的整数。]

[1127] 上述碳原子数为1~10个的一价有机基团可以为直链也可以为支链,还可以包含环状结构。

[1128] 在一个方式中,上述碳原子数为1~10个的一价有机基团可以包含氧原子、氮原子或卤原子。

[1129] 在另一方式中,上述碳原子数为1~10个的一价有机基团不含卤原子。

[1130] 在优选的方式中,上述碳原子数为1~10个的一价有机基团为可以被卤素取代的烃基、优选为不被卤素取代的烃基。

[1131] 在一个方式中,上述烃基为直链。

[1132] 在另一方式中,上述烃基为支链。

[1133] 在另一方式中,上述烃基包含环状结构。

[1134] 在一个方式中,上述溶剂为$R^{81}OR^{82}$。

[1135] R^{81}和R^{82}分别独立地优选为碳原子数1~8的烃基、更优选C_{1-6}的烷基或C_{5-8}的环烷基。

[1136] 在一个方式中,上述溶剂为$R^{83}{}_{n8}C_6H_{6-n8}$。

[1137] C_6H_{6-n8}为n8价的苯环。即,$R^{83}{}_{n8}C_6H_{6-n8}$为被n8个R^{83}取代的苯。

[1138] R^{83}分别独立地可以为卤素或可以被卤素取代的C_{1-6}的烷基。

[1139] n8优选为1~3的整数。

[1140] 在一个方式中,上述溶剂为$R^{84}R^{85}R^{86}Si-(O-SiR^{87}R^{88})_{m8}-R^{89}$。

[1141] 在一个方式中,上述溶剂为$(OSiR^{87}R^{88})_{m9}$。$(OSiR^{87}R^{88})_{m9}$为多个$OSiR^{87}R^{88}$单元以环状结合而形成的环状硅氧烷。

[1142] R^{84}~R^{89}分别独立地为氢原子或C_{1-6}的烷基、优选为C_{1-6}的烷基、更优选为C_{1-3}的烷基、进一步优选为甲基。

[1143] m8优选为1~6的整数、更优选为1~5的整数、进一步优选为1~2。

[1144] m9优选为3~6的整数、更优选为3~5的整数。

[1145] 在一个方式中,作为上述溶剂,例如可以列举:己烷、环已烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿油精等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、萘、溶剂石脑油等芳香族烃类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇甲基醚乙酸酯、乙酸卡必醇酯、草酸二乙酯、丙酮酸乙酯、乙基-2-羟基丁酸酯、乙酰乙酸

乙酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯等酯类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、2-己酮、环己酮、甲基氨基酮、2-庚酮等酮类;乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单烷基醚等二醇醚类;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、3-戊醇、辛醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、叔戊醇等醇类;乙二醇、丙二醇等二醇类;四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷等环状醚类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类;甲基溶纤剂、溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二乙二醇单甲基醚等醚醇类;二乙二醇单乙基醚乙酸酯;环戊基甲基醚等醚类;六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷、十四甲基六硅氧烷等硅氧烷类;1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷、二甲亚砜、1,1-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷(HCFC225)、ZEORORAH、1,3-双(三氟甲基)苯、HFE7100、HFE7200、HFE7300、CF_3CH_2OH、$CF_3CF_2CH_2OH$、$(CF_3)_2CHOH$等含氟溶剂等。或者可以列举它们的2种以上的混合溶剂等。其中,优选脂肪族烃类、酯类、二醇醚类、醇类、醚醇类、硅氧烷类。例如优选己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿油精、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、二乙二醇单甲基醚、六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷、十四甲基六硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、八甲基环五硅氧烷。

[1146] 作为硅油,没有特别限定,例如可以列举以下的通式(3a)所示的化合物。

[1147] $R^{1a}-(SiR^{3a}_2-O)_{a1}-SiR^{3a}_2-R^{1a}\cdots(3a)$

[1148] [式中,R^{1a}分别独立地为氢原子或烃基,

[1149] R^{3a}分别独立地为氢原子或烃基,

[1150] a1为2~3000。]

[1151] 上述R^{3a}分别独立地为氢原子或烃基。该烃基可以被取代。

[1152] R^{3a}分别独立地优选为非取代烃基或被卤原子取代的烃基。该卤原子优选为氟原子。

[1153] R^{3a}分别独立地优选为可以被卤原子取代的C_{1-6}烷基或芳基、更优选为C_{1-6}烷基或芳基。

[1154] 上述C_{1-6}烷基可以为直链也可以为支链,优选为直链。C_{1-6}烷基优选为C_{1-3}烷基、更优选为甲基。

[1155] 上述芳基优选为苯基。

[1156] 在一个方式中,R^{3a}分别独立地为C_{1-6}烷基、优选为C_{1-3}烷基、更优选为甲基。

[1157] 在另一方式中,R^{3a}为苯基。

[1158] 在另一方式中,R^{3a}为甲基或苯基、优选为甲基。

[1159] 上述R^{1a}分别独立地为氢原子或烃基,含义与上述R^{3a}相同。

[1160] R^{1a}分别独立地优选为可以被卤原子取代的C_{1-6}烷基或芳基、更优选为C_{1-6}烷基或芳基。

[1161] 在一个方式中,R^{1a}分别独立地为C_{1-6}烷基、优选为C_{1-3}烷基、更优选为甲基。

[1162] 在另一方式中,R^{1a}为苯基。

[1163] 在另一方式中,R^{1a}为甲基或苯基、优选为甲基。

[1164] 上述a1为2～1500。a1优选为5以上、更优选为10以上、进一步优选为15以上、例如可以为30以上或50以上。a1优选为1000以下、更优选为500以下、进一步优选为200以下、进一步更优选为150以下、例如可以为100以下或80以下。

[1165] a1可以优选为5～1000、更优选为10～500、进一步优选为15～200、进一步更优选为15～150。

[1166] 作为另外的硅油,可以列举以下(3b)所示的化合物。

[1167] R^{1a}-R^{S2}-R^{3a}…(3b)

[1168] [式中,

[1169] R^{1a}分别独立地为烃基,

[1170] R^{3a}分别独立地为烃基,

[1171] R^{S2}的含义式(2)的记载相同。]

[1172] 上述硅油可以具有500～1000000、优选1000～100000的平均分子量。硅油的分子量可以使用GPC测定。

[1173] 作为上述硅油,可以使用例如-$(SiR^{3a}_2-O)_{a1}$—的a1为30以下的直链状或环状的硅油。直链状的硅油可以为所谓的普通硅油和改性硅油。作为普通硅油,可以列举二甲基硅油、甲基苯基硅油、甲基含氢硅油。作为改性硅油,可以列举利用烷基、芳烷基、聚醚、高级脂肪酸酯、氟代烷基、氨基、环氧基、羧基、醇等将普通硅油改性而得到的硅油。环状的硅油可以列举例如环状二甲基硅氧烷油等。

[1174] 相对于本发明的组合物,上述硅油可以含有例如0～50质量%、优选0.001～30质量%、更优选0.1～5质量%。

[1175] 本发明的组合物中,相对于上述本发明的化合物的合计100质量份(2种以上时为它们的合计、下同),该硅油可以含有例如0～300质量份、优选0～100质量份、更优选0～50质量份、进一步优选0～10质量份。

[1176] 硅油有助于提高表面处理层的表面滑动性。

[1177] 作为上述醇类,可以列举例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、3-戊醇、辛醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、叔戊醇。通过在组合物中添加这些醇类,能够提升组合物的稳定性。

[1178] 作为上述催化剂,可以列举酸(例如乙酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、磺酸、对甲苯磺酸、三氟乙酸等)、碱(例如氢氧化钠、氢氧化钾、氨、三乙胺、二乙胺等)、过渡金属(例如Ti、Ni、Sn、Zr、Al、B、Si、Ta、Nb、Mo、W、Cr、Hf、V等)、分子结构内具有非共用电子对的含硫化合物或含氮化合物(例如亚砜化合物、脂肪族胺化合物、芳香族胺化合物、磷酸酰胺化合物、酰胺化合物、脲化合物)等。

[1179] 作为上述脂肪族胺化合物,例如可以列举二乙胺、三乙胺等。作为上述芳香族胺化合物,例如可以列举苯胺、吡啶等。

[1180] 在优选的方式中,以M—R(式中,M为过渡金属原子,R为水解性基团)所示的过渡金属化合物的形式含有上述过渡金属。通过使过渡金属化合物成为过渡金属与水解性基团结

合而成的化合物,能够更有效地使表面处理层含有过渡金属原子,能够进一步提高表面处理层的摩擦耐久性和耐药品性。

[1181] 上述水解性基团是指与上述化合物所涉及的水解性基团同样能够发生水解反应的基团,即是指能够通过水解反应从过渡金属原子脱离的基团。作为水解性基团的例子,可以列举$-OR^m$、$-OCOR^m$、$-O-N=CR^m_2$、$-NR^m_2$、$-NHR^m$、-NCO、卤素(这些式子中,R^m表示取代或非取代的C_{1-4}烷基)等。

[1182] 在优选的方式中,上述水解性基团为$-OR^m$,优选为甲氧基或乙氧基。通过使用烷氧基作为水解性基团,能够更有效地使表面处理层含有过渡金属原子,能够进一步提高表面处理层的摩擦耐久性和耐药品性。

[1183] 在一个方式中,上述水解性基团可以与上述化合物所含的水解性基团相同。通过使化合物和过渡金属化合物中的水解性基团成为相同的基团,即使在这样的水解性基团彼此交换的情况下,也能够减小其影响。

[1184] 在另一方式中,上述水解性基团也可以与上述的化合物所含的水解性基团不同。通过使化合物和过渡金属化合物中的水解性基团不同,能够控制水解的反应性。

[1185] 在一个方式中,上述水解性基团和上述化合物所含的水解性基团在组合物中可以彼此替换。

[1186] 在优选的方式中,上述过渡金属化合物为$Ta(OR^m)_5$(式中,R^m为取代或非取代的C_{1-4}烷基),优选为$Ta(OCH_2CH_3)_5$或$Si(OR^m)_{1-m1}R^{m'}_{m1}$(式中,$R^m$为取代或非取代的$C_{1-4}$烷基,$R^{m'}$为$C_{1-4}$烷基,m1为0或1),可以优选为四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷或二甲基二甲氧基硅烷。

[1187] 相对于组合物整体,上述催化剂的含量例如可以为0.0002质量%以上。相对于组合物整体,上述催化剂的含量优选为0.02质量%以上、更优选为0.04质量%以上。相对于组合物整体,上述催化剂的含量例如可以为10质量%以下、特别是1质量%以下。本发明的组合物通过含有上述浓度的上述催化剂,有助于形成耐久性更好的表面处理层。

[1188] 上述催化剂的含量相对于本发明的化合物优选为0~10质量%、更优选为0~5质量%、特别优选为0~1质量%。

[1189] 催化剂促进本发明的化合物的水解和脱水缩合,促进由本发明的组合物形成的层的形成。

[1190] 作为其它成分,除了上述成分以外,例如还可以列举四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷等。

[1191] 本发明的组合物中,除了上述成分以外,作为杂质,例如可以含有微量的Pt、Rh、Ru、1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷、三苯基膦、NaCl、KCl、硅烷的缩合物等。

[1192] 在一个方式中,本发明的组合物用于干燥覆盖法,优选用于真空蒸镀。

[1193] 在一个方式中,本发明的组合物用于湿润覆盖法,优选用于浸涂。

[1194] 可以将本发明的组合物浸渗在多孔物质、例如多孔的陶瓷材料、将金属纤维例如钢丝棉固定为棉絮状而成的物质中,制成粒料。该粒料例如可以用于真空蒸镀。

[1195] 本发明的组合物优选用作表面处理剂或用作表面处理剂的成分。

[1196] 以下,对本发明的物品进行说明。

[1197] 本发明的物品包括基材和在该基材表面上由本发明的表面处理剂形成的层(表面处理层)。

[1198] 本发明中能够使用的基材例如可以由玻璃、树脂(天然或合成树脂,例如可以是通常的塑料材料)、金属、陶瓷、半导体(硅、锗等)、纤维(织物、无纺布等)、毛皮、皮革、木材、陶瓷器、石材等、建筑材料等、卫生用品、任意合适的材料构成。

[1199] 例如在所要制造的物品为光学部件的情况下,构成基材表面的材料可以为光学部件用材料、例如玻璃或透明塑料等。另外,在所要制造的物品为光学部件的情况下,也可以在基材表面(最外层)形成某种层(或膜)、例如硬涂层或防反射层等。防反射层可以使用单层防反射层和多层防反射层中的任意种。作为防反射层能够使用的无机物的例子,可以列举SiO_2、SiO、ZrO_2、TiO_2、TiO、Ti_2O_3、Ti_2O_5、Al_2O_3、Ta_2O_5、Ta_3O_5,Nb_2O_5、HfO_2、Si_3N_4、CeO_2、MgO、Y_2O_3、SnO_2、MgF_2、WO_3等。这些无机物可以单独使用,或者将它们的2种以上组合(例如以混合物的形式)使用。在形成多层防反射层的情况下,优选在其最外层使用SiO_2和/或SiO。在所要制造的物品为触摸面板用的光学玻璃部件的情况下,可以在基材(玻璃)表面的一部分具有透明电极,例如使用氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌等的薄膜。另外,在基材中,根据其具体规格等,还可以具有绝缘层、粘合层、保护层、装饰框层(I—CON)、雾化膜层、硬涂膜层、偏光膜、相位差膜和液晶显示模块等。

[1200] 上述基材的形状没有特别限定,例如可以为板状、膜、其它形态。另外,要形成表面处理层的基材的表面区域只要是基材表面的至少一部分即可,可以根据所要制造的物品的用途和具体规格等适当确定。

[1201] 在一个方式中,作为这样的基材,可以是至少其表面部分由本来就具有羟基的材料形成的基材。作为这样的材料,可以列举玻璃,还可以列举在表面形成自然氧化膜或热氧化膜的金属(特别是贱金属)、陶瓷、半导体等。或者,如树脂等那样,在即使具有羟基但不充分的情况、或者在本来不具有羟基的情况下,通过对基材实施某种前处理,能够向基材的表面导入羟基或使羟基增加。作为这样的前处理的例子,可以列举等离子体处理(例如电晕放电)或离子束照射。为了能够向基材表面导入羟基或使羟基增加并对基材表面进行净化(除去异物等),也可以适合利用等离子体处理。另外,作为这样的前处理的其它例子,可以列举如下的方法:利用LB法(Langmuir-Blodgett法)或化学吸附法等,将具有碳-碳不饱和键基团的表面吸附剂在基材表面预先以单分子膜的形态形成,之后,在含有氧气、氮气等的气氛下使不饱和键断开。

[1202] 在另一方式中,作为这样的基材,还可以是至少其表面部分由具有1个以上的其它反应性基团、例如Si—H基的有机硅化合物或含有烷氧基硅烷的材料形成的基材。

[1203] 在优选的方式中,上述基材为玻璃。作为这样的玻璃,优选蓝宝石玻璃、钠钙玻璃、碱铝硅酸盐玻璃、硼硅酸玻璃、无碱玻璃、水晶玻璃、石英玻璃,特别优选化学强化后的钠钙玻璃、化学强化后的碱铝硅酸盐玻璃和化学键合后的硼硅酸玻璃。

[1204] 在一个方式中,本发明的物品可以在玻璃与表面处理层之间具有含氧化硅的中间层。通过设置这样的中间层,玻璃与表面处理层的密合性提高,耐久性提高。

[1205] 在优选的方式中,上述中间层除了含有氧化硅之外,还可以含有碱金属。

[1206] 作为上述碱金属,例如可以列举锂、钠、钾等。上述碱金属优选为钠。

[1207] 中间层的厚度没有特别限定,优选为1～200nm、特别优选为1～20nm。通过使中间

层的厚度在上述范围的下限值以上,利用中间层来提高粘接性的效果更大。

[1208] 中间层中的碱金属原子浓度可以利用各种表面分析装置、例如TOF－SIMS、XPS、XRF等测定。

[1209] 在整个中间层中碱金属原子占所有原子的比例可以通过利用离子溅射的XPS深度方向分析而获得,通过交替反复进行利用XPS的测定和使用内置于XPS装置的离子枪的利用离子溅射的表面蚀刻来进行。

[1210] 在中间层中,关于距与表面处理层接触的面的深度为1nm以下的区域内的碱金属浓度的平均值,在通过利用离子溅射的TOF－SIMS(飞行时间型二次离子质谱法)深度方向分析得到碱金属原子的浓度在深度方向上的分布曲线后,算出该分布曲线上的碱金属原子浓度的平均值而求得。利用离子溅射的TOF－SIMS深度方向分析通过交替反复进行利用TOF－SIMS的测定和使用内置于TOF－SIMS装置的离子枪的利用离子溅射的表面蚀刻来进行。

[1211] 通过在上述基材的表面形成上述的本发明的表面处理剂的层,再根据需要对该层进行后处理,由本发明的表面处理剂形成层,由此能够制造本发明的物品。

[1212] 本发明的表面处理剂的层形成可以通过以覆盖基材表面的方式对该表面施用上述表面处理剂来实施。覆盖方法没有特别限定。例如,可以使用湿润覆盖法和干燥覆盖法。

[1213] 作为湿润覆盖法的例子,可以列举浸涂、旋涂、流涂、喷涂、辊涂、凹版涂布、揩涂(wipe coating)、刮涂(squeegee coat)法、模涂、喷墨、浇铸法、Langmuir-Blodgett法及类似的方法。

[1214] 作为干燥覆盖法的例子,可以列举蒸镀(通常为真空蒸镀)、溅射、CVD及类似的方法。作为蒸镀法(通常为真空蒸镀法)的具体例,可以列举电阻加热、电子束、使用微波等的高频加热、离子束及类似的方法。作为CVD方法的具体例,可以列举等离子体－CVD、光学CVD、热CVD及类似的方法。

[1215] 另外,也可以是利用常压等离子体法的覆盖。

[1216] 在使用湿润覆盖法的情况下,本发明的表面处理剂可以用溶剂稀释后施用于基材表面。从本发明的组合物的稳定性和溶剂的挥发性的观点考虑,优选使用以下的溶剂:己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿油精等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、萘、溶剂石脑油等芳香族烃类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇甲基醚乙酸酯、乙酸卡必醇酯、草酸二乙酯、丙酮酸乙酯、乙基-2-羟基丁酸酯、乙酰乙酸乙酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯等酯类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、2-己酮、环己酮、甲基氨基酮、2-庚酮等酮类;乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单烷基醚等二醇醚类;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、3-戊醇、辛醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、叔戊醇等醇类;乙二醇、丙二醇等二醇类;四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷等环状醚类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等的酰胺类;甲基溶纤剂、溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二乙二醇单甲基醚等醚醇类;二乙二醇单乙基醚乙酸酯;多氟芳香族烃(例如1,3-双(三氟甲基)苯);多氟脂肪族烃(例如$C_6F_{13}CH_2CH_3$

(例如旭硝子株式会社生产的ASAHIKLIN(注册商标)AC-6000)、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷(例如ZEON CORPORATION生产的ZEORORA(注册商标)H);氢氟醚(HFE)(例如全氟丙基甲基醚($C_3F_7OCH_3$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7000)、全氟丁基甲基醚($C_4F_9OCH_3$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7100)、全氟丁基乙基醚($C_4F_9OC_2H_5$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7200)、全氟已基甲基醚($C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$)(例如例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7300)等的烷基全氟烷基醚(全氟烷基和烷基可以为直链或支链状)、或者$CF_3CH_2OCF_2CHF_2$(例如旭硝子株式会社生产的ASAHIKLIN(注册商标)AE-3000))、环戊基甲基醚等的醚醇类;六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、八甲基环五硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷、十四甲基六硅氧烷等硅氧烷类等。这些溶剂可以单独使用或者以2种以上的混合物的形式使用。其中,优选脂肪族烃类、酯类、二醇醚类、醇类、醚醇类、硅氧烷类。例如特别优选己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿油精、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丁基醚、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、二乙二醇单甲基醚、六甲基二硅氧烷、六乙基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、十二甲基五硅氧烷、十四甲基六硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、八甲基环五硅氧烷。

[1217] 在使用干燥覆盖法的情况下,本发明的表面处理剂可以直接供于干燥覆盖法,或者也可以在用上述的溶剂稀释后供于干燥覆盖法。

[1218] 表面处理剂的层形成优选以本发明的表面处理剂与用于水解和脱水缩合的催化剂共存于层中的方式实施。简言之,在利用湿润覆盖法的情况下,可以在将本发明的表面处理剂用溶剂稀释后,在即将施用于基材表面之前,向本发明的表面处理剂的稀释液中添加催化剂。在利用干燥覆盖法的情况下,可以对添加催化剂后的本发明的表面处理剂直接进行蒸镀(通常为真空蒸镀)处理,或者将添加催化剂后的本发明的表面处理剂浸渗在铁或铜等金属多孔体中,得到粒料状物质,使用所得到的粒料状物质进行蒸镀(通常为真空蒸镀)处理。

[1219] 催化剂可以使用任意适当的酸或碱、过渡金属(例如Ti、Ni、Sn、Zr、Al、B等)、分子结构内具有非共用电子对的含硫化合物、或含氮化合物(例如亚砜化合物、脂肪族胺化合物、芳香族胺化合物、磷酸酰胺化合物、酰胺化合物、脲化合物)等。作为酸催化剂,例如可以使用乙酸、甲酸、三氟乙酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、磺酸、甲磺酸、对甲苯磺酸等。另外,作为碱催化剂,例如可以使用氨、氢氧化钠、氢氧化钾、三乙胺、二乙胺等有机胺类等。过渡金属、脂肪族胺化合物和芳香族胺化合物可以列举与上述相同的物质。

[1220] 本发明的物品所包括的表面处理层具有高的磨损耐久性和指纹拭去性双方。另外,上述表面处理层除了高的磨损耐久性以外,虽然也根据所使用的表面处理剂的组成而不同,但还能够具有拨水性、拨油性、防污性(例如防止附着指纹等污渍)、防水性(防止水向电子部件等浸入)、表面滑动性(或润滑性,例如指纹等污渍的拭去性、优异的手指触感)、耐药品性等,适合作为功能性薄膜利用。

[1221] 因此,本发明还涉及最外层具有上述表面处理层的光学材料。

[1222] 作为光学材料,除了下述所例示那样的显示器等相关的光学材料以外,还优选列举多种多样的光学材料,例如:阴极射线管(CRT,例如电脑显示器)、液晶显示器、等离子体

显示器、有机EL显示器、无机薄膜EL点阵显示器、背面投影型显示器、荧光显示管(VFD)、场发射显示器(FED,Field Emission Display)等显示器或这些显示器的保护板、或者对这些的表面实施了防反射膜处理的材料。

[1223] 本发明的物品没有特别限定,可以为光学部件。光学部件的例子可以列举如下:眼镜等的镜片;PDP、LCD等的显示器的前面保护板、防反射板、偏光板、防眩板;手机、便携式信息终端等设备的触摸面板片材;蓝光(Blu—ray(注册商标))光盘、DVD光盘、CD—R、MO等光盘的盘面;光纤;钟表的显示面等。

[1224] 另外,本发明的物品也可以为医疗设备或医疗材料。另外,具有利用本发明得到的层的物品还可以为汽车内外装材料。外装材料的例子可以列举如下:窗、灯罩、车外摄像头盖。内装材料的例子可以列举如下:仪表板盖、导航系统触摸面板、装饰内装材料。

[1225] 上述层的厚度没有特别限定。在为光学部件的情况下,从光学性能、磨损耐久性和防污性的观点考虑,优选上述层的厚度可以为例如1～50nm、优选为1～30nm、更优选为1～15nm的范围。

[1226] 作为进行用于测定表面处理层的原子组成和构成原子比率的X射线光电子能谱法的装置,可以使用XPS、ULVAC-PHI公司制的PHI5000VersaProbeII。作为XPS分析的测定条件,X射线源可以将单色化AlKα射线设为25W,光电子检测面积设为1400μm×300μm,光电子检测角设为20度～90度的范围(例如20度、45度、90度),通过能设为23.5eV等,溅射可以使用气体团簇离子束、Ar离子等。通过上述装置、测定条件观测C1s、O1s、Si2p的峰面积,算出碳、氧、硅的原子比,由此能够求出表面处理层和中间层的组成。

[1227] 并且,还能够实施深度方向的分析。作为XPS分析的测定条件,X射线源可以以25W使用单色化AlKα射线,光电子检测面积设为1400μm×300μm,光电子检测角设为20度～90度的范围(例如20度、45度、90度),通过能设为23.5eV等,溅射离子使用Ar离子、气体团簇离子、C60离子等。通过溅射进行1～100nm蚀刻,也能够得到各蚀刻后的深度时的涂膜中的组成。

[1228] 通过调整上述XPS分析的光电子检测角,能够适当调整检测深度。例如,通过设定为接近20度的浅角度,能够使检测深度为3nm左右;而通过设定为接近90度的深角度,能够使检测深度为数10nm左右。

[1229] 上述的含氧化硅的中间层可以通过在基材的表面施用氧化硅前体而形成。在中间层含有碱金属的情况下,上述中间层可以通过在基材的表面施用含有氧化硅前体和碱金属源的组合物而形成。

[1230] 作为上述氧化硅前体,可以列举硅酸、硅酸的部分缩合物、碱金属硅酸盐、具有与硅原子键合的水解性基团的硅烷化合物、该硅烷化合物的部分水解缩合物等。硅酸或其部分缩合物能够脱水缩合而形成氧化硅;碱金属硅酸盐能够利用酸或阳离子交换树脂而形成硅酸或其部分缩合物,使所生成的硅酸或其部分缩合物脱水缩合,能够形成氧化硅。作为具有与硅原子键合的水解性基团的硅烷化合物中的水解性基团,可以列举烷氧基、氯原子等。使该硅烷化合物的水解性基团水解而形成羟基,使所生成的硅烷醇化合物脱水缩合,能够形成氧化硅。作为具有与硅原子键合的水解性基团的硅烷化合物,可以列举四烷氧基硅烷、烷基三烷氧基硅烷等烷氧基硅烷或四氯硅烷等。

[1231] 作为上述碱金属源,可以列举碱金属氢氧化物、水溶性碱金属盐等。作为水溶性碱

金属盐,可以列举碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属盐酸盐、碱金属硝酸盐等。作为碱金属源,优选碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐。

[1232] 其中,碱金属硅酸盐能够作为氧化硅前体和碱金属源使用。碱金属硅酸盐虽然能够经过硅酸而形成氧化硅,但此时所生成的氧化硅中会残留少量的碱金属。因此,通过调整残留的碱金属的量,能够得到含有规定量的碱金属原子的氧化硅。

[1233] 上述中间层的厚度没有特别限定,例如为1～50nm、优选为1～30nm、更优选为2～15nm、进一步优选为3～10nm的范围。

[1234] 以上,对本发明的化合物、组合物和物品进行了详细说明。但本发明的化合物、组合物和物品等并不限定于上述所例示的示例。

[1235] 实施例

[1236] 以下,在实施例中对本发明进行说明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[1237] 合成例1

[1238] 将硬脂酰氯(5g)、烯丙胺(2.5mL)和二氯甲烷(15mL)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷稀释,用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$C_{17}H_{35}$-$CONHCH_2CH=CH_2$(5.0g)。

[1239] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.85-0.88(m,3H),1.23-27(m,28H),1.60-1.70(m,2H),2.15-2.22(m,2H),3.85-3.89(m,2H),5.01-5.15(m,2H),5.78-5.86(m,1H)。

[1240] 将$C_{17}H_{35}$-$CONHCH_2CH=CH_2$(5g)、甲苯(70mL)、卡斯特(Karstedt)催化剂的二甲苯溶液(2%、3.5mL)、苯胺(0.5g)和三甲氧基硅烷(5.9mL)混合,以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到$C_{17}H_{35}$-$CONH-CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$(化合物a-1,6.3g)。

[1241] 化合物a-1

[1242] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.53-0.65(m,2H)0.85-0.91(m,3H),1.24-27(m,28H),1.60-1.648(m,4H),2.12-2.24(m,2H),3.21-3.26(m,2H)3.56-3.60(m,9H)。

[1243] 合成例2

[1244] 将硬脂酰氯(5g)、二烯丙胺(3.2g)和二氯甲烷(15mL)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷稀释,用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$C_{17}H_{35}$-$CON(CH_2CH=CH_2)_2$(4.8g)。

[1245] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.81-0.83(m,3H),1.21-24(m,28H),1.54-1.60(m,2H),2.24-2.27(m,2H),3.82-3.94(m,4H),5.05-5.23(m,4H),5.68-5.84(m,2H)。

[1246] 将$C_{17}H_{35}$-$CON(CH_2CH=CH_2)_2$(3g)、甲苯(20mL)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、1.8mL)、苯胺(0.3g)和三甲氧基硅烷(6.3mL)混合,以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到$C_{17}H_{35}$-$CON\{CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3\}_2$(化合物a-2,5.2g)。

[1247] 化合物a-2

[1248] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.52-0.67(m,4H),0.83-0.92(m,3H),1.22-26(m,28H),1.56-1.65(m,6H),2.20-2.26(m,2H),3.15-3.27(m,4H),3.53-3.67(m,18H)。

[1249] 合成例3

[1250] 将硬脂酰氯(5g)、2,2-二烯丙基-4-戊烯-1-胺(5.5g)和二氯甲烷(15mL)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷稀释,用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$C_{17}H_{35}$-$CONHCH_2(CH_2CH=CH_2)_3$(7.0g)。

[1251] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.84-0.88(m,3H),1.23-27(m,28H),1.57-59(m,2H),2.24-2.27(m,2H),3.82-3.94(m,4H)5.05-5.14(m,6H),5.51-5.60(m,1H),5.80-5.93

(m,3H)。

[1252] 将$C_{17}H_{35}$-$CONHCH_2(CH_2CH=CH_2)_3$(3.5g)、甲苯(40mL)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、1.8mL)、苯胺(0.3mL)和三甲氧基硅烷(2.1mL)混合。将混合物以室温搅拌过夜后,进行减压浓缩,从而得到$C_{17}H_{35}$-$CONH-CH_2C\{CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3\}_3$(化合物a-3,7g)。

[1253] 化合物a-3

[1254] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.43-0.6(m,6H),0.83-0.85(m,3H),1.24-27(m,28H),1.59-1.648(m,8H),2.11-2.32(m,2H),3.08-3.19(m,6H)3.53-3.56(m,9H)。

[1255] 合成例4

[1256] 将二十三酸(2.16g)、烯丙胺(1.47g)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(1.85g)、4-二甲基氨基吡啶(83.2mg)和二氯甲烷(21.6g)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷稀释,用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$CH_3(CH_2)_{21}CONHCH_2CH=CH_2$(1.39g)。

[1257] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.86-0.90(m),1.25-1.29(m),1.62-1.67(m),2.17-2.21(m),3.87-3.91(m)3.87-3.91(m),5.12-5.21(m),5.44(m),5.79-5.89(m)。

[1258] 分别添加1.0g上述所得到的$CH_3(CH_2)_{21}CONHCH_2CH=CH_2$、甲苯3.0g、吡啶0.1mL、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.3mL)后,加入三甲氧基硅烷1.0mL,以室温搅拌过夜。之后进行纯化,从而得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的$CH_3(CH_2)_{21}CONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$(化合物a-4,1.10g)。

[1259] 化合物a-4

[1260] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.014-0.146(m),0.49-0.59(m),0.63-0.69(m),0.86-0.95(m),1.16-1.40(m),1.47-1.67(m),2.12-2.17(m),3.19-3.27(m),3.57-3.64(m)。

[1261] 合成例5

[1262] 将硬脂胺(2.02g)、(3-异氰酸酯基丙基)三甲氧基硅烷(1.70mL)和二氯甲烷(14.8mL)混合,以室温搅拌过夜。之后进行减压浓缩,从而得到$CH_3(CH_2)_{17}NHCONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$(化合物a-5,3.3g)。

[1263] 化合物a-5

[1264] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.62-0.71(m),0.86-0.89(t),1.21-1.28(m),1.46-1.49(m),1.54-1.65(m),3.13-3.15(m),3.48-3.58(m)。

[1265] 合成例6

[1266] 将硬脂醇(2.00g)、(3-异氰酸酯基丙基)三甲氧基硅烷(1.70mL)、二月桂酸二丁基锡(58.9mg)和二氯甲烷(14.8mL)混合,以室温搅拌过夜。之后进行减压浓缩,用六甲基二硅氧烷清洗,从而得到$CH_3(CH_2)_{17}OCONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$(化合物a-6,3.0g)。

[1267] 化合物a-6

[1268] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.61-0.70(m),0.85-0.88(t),1.21-1.28(m),1.56-1.64(m),3.10-3.16(m),3.47-3.73(m),4.00-4.03(t)。

[1269] 合成例7

[1270] 在2-十六烷基硬脂酸(1g)中加入亚硫酰氯(2.8g)和二甲基甲酰胺(1滴),以60℃搅拌2小时后进行减压浓缩。在残渣中加入甲苯(10mL)、三乙胺(0.22g)、双[3-(三甲氧基甲

硅烷基)丙基]胺(0.74g),搅拌18小时。加入氯仿,用水清洗3次后,用无水硫酸钠将有机层干燥,进行过滤、减压浓缩,得到$\{CH_3(CH_2)_{15}\}_2CCONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$(化合物a-7、1.44g、无色液体)。

[1271] 化合物a-7

[1272] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.56-0.62(m,4H),0.88(t,6H,J=6.9Hz),1.24-1.32(m,56H),1.59-1.74(m,8H),2.47-2.54(m,1H),3.23(t,2H,J=7.8Hz),3.30(t,2H,J=7.5Hz),3.55(s,9H),3.58(s,9H)。

[1273] 合成例8

[1274] 将R-COOH(7.2g)、烯丙胺(0.4g)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(1.36g)、4-二甲基氨基吡啶(60mg)和二氯甲烷(30mL)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷稀释,用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$R-CONHCH_2CH=CH_2$(7.0g)。其中,R为$(CH_3)_3Si-(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_{10}-$。重复单元数n的平均值为19。

[1275] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.01-0.30(m),0.49-0.53(m,2H),1.20-1.40(m,14H),1.55-1.68(m,2H),2.13-2.35(m,2H)3.86-3.89(m,2H),5.05-5.23(m,2H),5.68-5.84(m,1H)。

[1276] 将$R-CONHCH_2CH=CH_2$(5g)、甲苯(20mL)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.7mL)、苯胺(0.12g)和三甲氧基硅烷(1.20mL)混合,以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到$R-CONH-CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$(化合物b-1,4.7g)。其中,R为$(CH_3)_3Si-(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_{10}-$。重复单元数n的平均值为19。

[1277] 化合物b-1

[1278] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.01-0.30(m),0.509-0.55(m,2H),1.23-1.44(m,14H),1.49-1.60(m,4H),2.13-2.35(m,2H),3.17-3.25(m,2H),3.55-59(m,9H)。

[1279] 合成例9

[1280] 将R-COOH(10g)、二烯丙胺(2.01g)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(1.98g)、4-二甲基氨基吡啶(84mg)和二氯甲烷(30mL)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷稀释,用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$R-CON(CH_2CH=CH_2)_2$(9.00g)。其中,R为$(CH_3)_3Si-(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_{10}-$。重复单元数n的平均值为19。

[1281] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.25-0.30(m),1.45-1.59(m,2H),1.20-1.40(m,14H),1.55-1.68(m,2H),2.30(t,2H,7.2Hz),3.86(d,2H,5.2Hz),3.98(d,2H,6.0Hz),5.05-5.23(m,4H),5.68-5.84(m,2H)。

[1282] 13C NMR(CDCl3,133MHz)δ[ppm]:0.2,1.0,1.8,18.3,23.2,25.4,29.4,29.5,29.6,33.1,33.5,47.8,49.1,116.5,117.0,133.0,133.5,173.2。

[1283] 将$R-CON(CH_2CH=CH_2)_2$(2g)、甲苯(10mL)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.20mL)、苯胺(32mg)和三甲氧基硅烷(1.00mL)混合,以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到$R-CON\{CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3\}_2$(化合物b-2,2.23g)。其中,R为$(CH_3)_3Si-(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_{10}-$。重复单元数n的平均值为19。

[1284] 化合物b-2

[1285] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.20-0.31(m),0.42-0.65(m,6H),1.10-1.40(m,14H),1.63-1.71(m,6H),2.26(t,2H,7.2Hz),3.19(t,2H,7.6Hz),3.27(t,2H,7.6Hz),3.45-

3.65(m,18H)。

[1286] 13C NMR(CDCl3,133MHz)δ[ppm]:0.2,1.0,1.7,6.3,6.4,18.2,20.8,22.3,23.2,25.6,29.4,29.5,29.6,33.2,33.4,48.2,50.2,50.48,50.53,172.8。

[1287] 合成例10

[1288] 将R-COOH(10g)、2,2-二烯丙基-4-戊烯-1-胺(1.71g)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(1.98g)、4-二甲基氨基吡啶(84mg)和二氯甲烷(30mL)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷将混合液稀释,利用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到R-CONHCH$_2$C(CH$_2$CH=CH$_2$)$_3$(8.88g)。其中,R为(CH$_3$)$_3$Si-(OSi(CH$_3$)$_2$)$_n$-(CH$_2$)$_{10}$-。重复单元数n的平均值为19。

[1289] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.20-0.25(m),1.45-1.59(m,2H),1.20-1.48(m,14H),1.53-1.65(m,2H),2.03(d,2H,7.6Hz),2.16(t,2H,7.6Hz),3.20(d,2H,6.4Hz),5.05-5.14(m,6H),5.51-5.60(m,1H),5.80-5.93(m,3H)。

[1290] 13C NMR(CDCl3,133MHz)δ[ppm]:0.2,1.0,1.8,18.3,23.2,29.3,29.4,29.6,30.3,33.5,37.1,40.0,40.1,45.0,118.1,134.2,172.9。

[1291] 将R-CONH-CH$_2$C(CH$_2$CH=CH$_2$)$_3$(2g)、甲苯(10mL)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.29mL)、苯胺(46mg)和三甲氧基硅烷(1.43mL)混合。将混合物以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到R-CONH-CH$_2$C{CH$_2$CH$_2$CH$_2$Si(OCH$_3$)$_3$}$_3$(化合物b-3,2.21g)。其中,R为(CH$_3$)$_3$Si-(OSi(CH$_3$)$_2$)$_n$-(CH$_2$)$_{10}$-。重复单元数n的平均值为19。

[1292] 化合物b-3

[1293] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.2-0.21(m),0.41-0.65(m,8H),1.10-1.50(m,26H),1.55-1.65(m,2H),2.14(t,2H,7.2Hz),3.09(d,2H,6.0Hz),3.45-3.62(m,27H),5.67-5.75(m,1H)。

[1294] 13C NMR(CDCl3,133MHz)δ[ppm]:0.1,1.0,1.7,9.5,16.1,18.2,23.2,26.0,29.4,29.4,29.6,30.2,33.4,37.0,38.1,39.1,43.6,50.4,173.0。

[1295] 合成例11

[1296] 分别添加10-甲基十一碳烯酸甲酯0.21g、甲苯0.96g、吡啶0.1mL、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.2mL)后,加入8.33g的CH$_3$CH$_2$CH$_2$CH$_2$(Si(CH$_3$)$_2$O)$_n$Si(CH$_3$)$_2$H,以室温搅拌过夜。之后进行纯化,从而得到含聚二甲基硅氧烷基的化合物CH$_3$CH$_2$CH$_2$CH$_2$(Si(CH$_3$)$_2$O)$_n$Si(CH$_3$)$_2$(CH$_2$)$_{10}$COOMe(8.18g)。重复单元数n的平均值为60。

[1297] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.10-0.31(m),0.51-0.57(m),0.87-0.91(t),1.24-1.36(m),1.61-1.65(m),2.29-2.32(t)。

[1298] 将2.50g上述所得到的CH$_3$CH$_2$CH$_2$CH$_2$(Si(CH$_3$)$_2$O)$_n$Si(CH$_3$)$_2$(CH$_2$)$_{10}$COOMe、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯0.24g、烯丙胺1.06g混合,以80℃搅拌4小时。之后,用盐酸和水清洗后进行减压浓缩,从而得到CH$_3$CH$_2$CH$_2$CH$_2$(Si(CH$_3$)$_2$O)$_n$Si(CH$_3$)$_2$(CH$_2$)$_{10}$CONHCH$_2$CH=CH$_2$(2.24g)。重复单元数n的平均值为60。

[1299] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.08-0.22(m),0.52-0.56(m),0.87-0.90(t),1.23-1.32(m),1.59-1.72(m),2.17-2.21(t),3.88-3.91(t),5.12-5.20(m),5.80-5.89(m)。

[1300] 分别添加2.0g上述所得到的CH$_3$CH$_2$CH$_2$CH$_2$(Si(CH$_3$)$_2$O)$_n$Si(CH$_3$)$_2$(CH$_2$)$_{10}$CONHCH$_2$CH

$=CH_2$、甲苯2.0g、吡啶0.1mL、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.2mL)后,加入三甲氧基硅烷0.5mL,以室温搅拌过夜。之后进行纯化,从而得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的$CH_3CH_2CH_2CH_2(Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_2(CH_2)_{10}CONHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$(化合物b-4,1.93g)。重复单元数n的平均值为60。

[1301] 化合物b-4

[1302] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.11-0.22(m),0.52-0.59(m),0.63-0.67(m),0.87-0.90(t),1.26-1.33(m),1.62(m),2.13-2.17(t),3.54-3.62(m)。

[1303] 合成例12

[1304] 将$R-CH_2OH$(201g,信越化学株式会社、X—22—170DX)、丙酮(400mL)、饱和碳酸氢钠水溶液(100mL)混合,用冰水冷却至0℃。在0℃对混合液进行搅拌,并加入溴化钾(1.02g)、TEMPO(0.210g)。搅拌10分钟后加入三氯异氰尿酸(19.9g)。逐渐升温至室温并搅拌过夜。在混合液中加入异丙醇(200mL),将挥发成分减压浓缩。在浓缩液中加水(300mL),用二氯甲烷萃取,干燥后减压蒸馏除去溶剂,从而得到R-COOH(180g)。

[1305] R为$CH_3CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2-(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_3-OCH_2-$。重复单元数n的平均值为57。

[1306] ^1H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:-0.11-0.27(m),0.52-0.58(m,4H),0.89(t,J=7.1Hz,3H),1.28-1.33(m,4H),1.66-1.70(m,2H),3.54(t,J=6.9Hz,2H),4.11(s,2H)。

[1307] 将上述所得到的R-COOH(2.04g)、烯丙胺(0.11mL)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(0.30g)、4-二甲基氨基吡啶(6mg)和二氯甲烷(4.0g)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷将混合液稀释,利用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$R-CONHCH_2CH_2CH=CH_2$(1.50g)。其中,R为$CH_3CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2-(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_3-OCH_2-$,重复单元数n的平均值为57。

[1308] ^1H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:-0.01-0.22(m),0.52-0.89(m),0.86(t),1.25-1.33(m),1.60-1.69(m),3.46-3.49(t),3.91-3.95(m),5.14-5.23(m),5.80-5.91(m),6.65(brs)。

[1309] 将所得到的$R-CONHCH_2CH_2CH=CH_2$(1.4g)、甲苯(1.4g)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.2mL)、吡啶(0.1mL)和三甲氧基硅烷(0.13mL)混合。将混合物以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到$R-CONH-CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$(化合物b-5,1.52g)。其中,R为$CH_3CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_3-OCH_2-$,重复单元数n的平均值为57。

[1310] 化合物b-5

[1311] ^1H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:-0.01-0.22(m),0.51-0.59(m),0.88(t),1.25-1.34(m),1.55-1.68(m),3.54-3.64(m)。

[1312] 合成例13

[1313] 将合成例12中得到的R-COOH(2.11g)、二烯丙胺(0.18mL)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(0.14g)、4-二甲基氨基吡啶(6mg)和二氯甲烷(4.0g)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷将混合液稀释,利用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$R-CON(CH_2CH=CH_2)_2$(1.88g)。其中,R为$CH_3CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2-(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_3-OCH_2-$,重复单元数n的平均值为57。

[1314] ^1H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:-0.08-0.30(m),0.51-0.56(m),0.88(t),1.25-

1.35(m),1.61-1.67(m),3.47(t),3.91-3.99(m),4.14(s),5.12-5.21(m),5.71-5.81(m)。

[1315] 将所得到的R-CON($CH_2CH=CH_2$)$_2$(1.70g)、甲苯(1.70g)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.2mL)、吡啶(0.1mL)和三甲氧基硅烷(0.32mL)混合。将混合物以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到R-CON{$CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$}$_2$(化合物b-6,1.97g)。其中,R为$CH_3CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_3-OCH_2-$,重复单元数n的平均值为57。

[1316] 化合物b-6

[1317] ^{1}H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:-0.11-0.22(m),0.49-0.62(m),0.88(t),1.25-1.37(m),1.62-1.66(m),3.54-3.62(m)。

[1318] 合成例14

[1319] 将上述所得到的R-COOH(10g)、2,2-二烯丙基-4-戊烯-1-胺(1.71g)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(1.98g)、4-二甲基氨基吡啶(84mg)和二氯甲烷(30mL)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷将混合液稀释,利用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到R-CONH-$CH_2C(CH_2CH=CH_2)_3$(8.88g)。其中,R为$CH_3CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2-(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_3-OCH_2-$,重复单元数n的平均值为57。

[1320] ^{1}H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:-0.10-0.30(m),0.52-0.59(m,4H),0.88(t,J=6.9Hz,3H),1.26-1.33(m,4H),1.61-1.69(m,2H),2.05(d,J=7.3Hz,6H),3.22(d,J=6.4Hz,2H),3.47(t,J=6.6Hz,2H),3.93(s,2H),5.08-5.13(m,6H),5.82-5.92(m,3H),6.75(brs,1H)。

[1321] 将所得到的R-CONH-$CH_2C(CH_2CH=CH_2)_3$(5g)、甲苯(5mL)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、0.24mL)、苯胺(38mg)和三甲氧基硅烷(1.19mL)混合。将混合物以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到R-CONH-CH_2C{$CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$}$_3$(化合物b-7,4.8g)。其中,R为$CH_3CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2(OSi(CH_3)_2)_n-(CH_2)_3-OCH_2-$,重复单元数n的平均值为57。

[1322] 化合物b-7

[1323] ^{1}H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:-0.13-0.32(m),0.54-0.63(m,10H),0.90(t,J=7.1Hz,3H),1.23-1.37(m,16H),1.62-1.69(m,2H),3.17(d,J=5.9Hz,2H),3.47-3.50(m,2H),3.56-3.63(m,27H),3.94(s,2H),6.54(brs,1H)。

[1324] 合成例15

[1325] 分别添加22-二十三烯酸3.02g、甲苯26mL、甲醇17mL后,滴加三甲基硅基重氮甲烷20mL,以室温搅拌3小时。之后进行减压浓缩,从而得到3.11g的$CH_2=CH(CH_2)_{20}COOMe$。

[1326] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:1.249-1.649(m),2.005-2.061(m),2.279-2.316(t),1.567-1.622(m),3.662(s),4.904-5.015(m),5.760-5.862(m)。

[1327] 添加0.897g上述所得到的化合物$CH_2=CH(CH_2)_{20}COOMe$、甲苯5.0mL、卡斯特催化剂的二甲苯溶液0.158g后,用冰浴冷却,滴加1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷0.7mL。以60℃搅拌7小时后进行纯化,从而得到1.17g的$Si(CH_3)_3OSi(CH_3)_2(CH_2)_{22}COOMe$。

[1328] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.028-0.120(m),0.483-0.522(t),1.229-1.258(m),1.256-1.285(m),1.601-1.638(m),2.267-2.322(t),3.667(s)。

[1329] 分别添加0.86g上述所得到的化合物$Si(CH_3)_3OSi(CH_3)_2(CH_2)_{22}COOMe$、甲苯1.0mL、烯丙胺0.60g、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯0.252g后,以75℃搅拌6小时。之后用盐酸水溶液清洗,利用硫酸镁进行脱水处理,进行减压浓缩,从而得到$Si(CH_3)_3OSi(CH_3)_2(CH_2)$

$_{22}CONHCH_2CH=CH_2$(0.79g)。

[1330] ^1H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:0.011-0.123(m),0.478-0.517(m),1.203-1.368(m),1.598-1.671(m),2.168-2.206(t),3.872-3.901(t),5.115-5.205(m),5.479(s),5.792-5.889(m)。

[1331] 分别添加0.79g上述所得到的化合物$Si(CH_3)_3OSi(CH_3)_2(CH_2)_{22}CONHCH_2CH=CH_2$、甲苯15.0mL、吡啶0.05mL、卡斯特催化剂的二甲苯溶液0.6mL后,加入三甲氧基硅烷1.0mL,以室温搅拌过夜。之后进行纯化,从而得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的$Si(CH3)_3OSi(CH_3)_2(CH_2)_{22}CONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$(化合物b-8,0.91g)。

[1332] 化合物b-8

[1333] ^1H NMR($CDCl_3$,400MHz)δ[ppm]:0.005-0.202(m),0.472-0.591(m),0.623-0.664(m),1.245-1.282(m),1.576-1.669(m),2.119-2.158(t),3.216-3.265(m),3.534-3.614(m)。

[1334] 合成例16

[1335] 分别添加三乙基硅烷醇0.84g、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯0.22g、四氢呋喃50mL后,加入2,2,5,5-四甲基-1,2,5-氧杂二硅氧烷(oxadisilolane)23.5mL,以30℃搅拌3小时。加入吡啶2.96g和5-(氯二甲基甲硅烷基)戊酸甲酯5.21g,以室温搅拌12小时后,用饱和碳酸氢钠水溶液清洗,再利用硅胶柱进行纯化,从而得到$(CH_3CH_2)_3SiO(Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOMe$(3.35g)。重复单元数n的平均值为20。

[1336] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.04-0.19(m),0.36-0.44(m),0.47-0.59(m),0.90-94(t),1.30-1.44(m),1.61-1.69(m),2.29-2.34(m),3.66-3.67(m)。

[1337] 将3.0g上述所得到的$(CH_3CH_2)_3SiO(Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOMe$、四氢呋喃6g、水25g、氢氧化锂混合,以50℃搅拌过夜。之后用盐酸清洗,进行减压浓缩,从而得到$(CH_3CH_2)_3SiO(Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$。接着,分别将4-[2,2-二(2-丙烯基)]戊烯胺1.28g、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐1.49g、二氯甲烷6.5g混合,以室温搅拌过夜。之后进行纯化,从而得到$(CH_3CH_2)_3SiO(Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_2CONHCH_2C(CH_2CH=CH_2)_3$(3.23g)。重复单元数n的平均值为60。

[1338] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.05-0.05(m),0.34-0.40(m),0.43-0.51(m),0.87-0.90(t),1.07-1.15(m),1.18-1.35(m),1.58-1.77(m),2.14-2.20(m),2.24-2.32(m),5.01-5.08(m),5.74-5.88(m)。

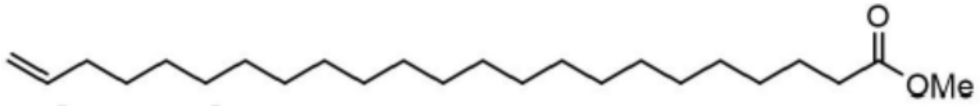
[1339] 分别添加1.01g上述所得到的化合物$(CH_3CH_2)_3SiO(Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_2CONHCH_2C(CH_2CH=CH_2)_3$、甲苯1、74g、吡啶0.05mL、卡斯特催化剂的二甲苯溶液0.10g后,加入三甲氧基硅烷0.4mL,以室温搅拌过夜。之后进行纯化,从而得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的$(CH_3CH_2)_3SiO(Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2CH_2CONHCH_2C(CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3)_3$(化合物c－1,1.08g)。

[1340] 化合物c－1

[1341] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:-0.06-0.18(m),0.36-0.47(m),0.49-0.62(m),0.90-0.94(t),1.15-1.40(m),1.62-1.80(m),2.14-2.23(m),3.48-3.62(m)。

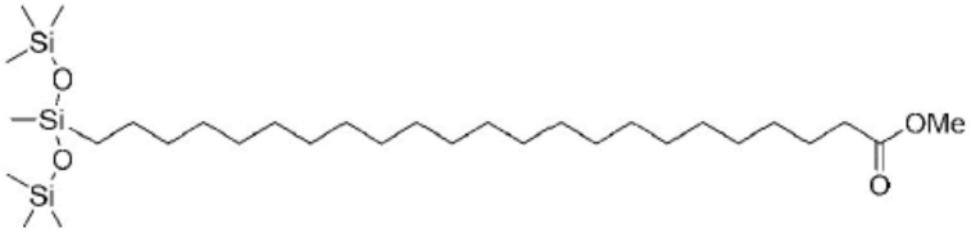
[1342] 合成例17

[1343] 分别添加22-二十三烯酸3.02g、甲苯26mL、甲醇17mL后,滴加三甲基硅基重氮甲烷20mL,以室温搅拌3小时。之后,进行减压浓缩,从而得到以下化合物3.11g。

[1344] 

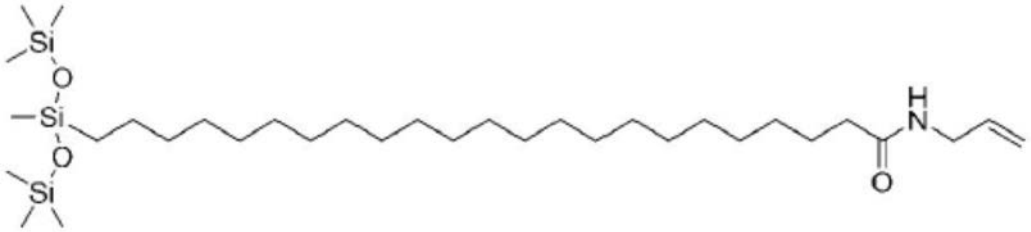
[1345] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:1.249-1.649(m),2.005-2.061(m),2.279-2.316(t),1.567-1.622(m),3.662(s),4.904-5.015(m),5.760-5.862(m)。

[1346] 分别添加上述所得到的化合物0.50g、甲苯10.0mL、吡啶0.05mL和含有2%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的Pt配合物的二甲苯溶液0.3mL后,滴加1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷1.2mL。以室温搅拌17小时后进行纯化,从而得到以下化合物0.87g。

[1347] 

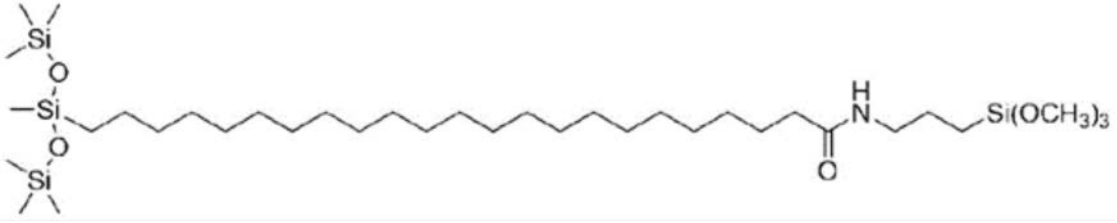
[1348] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.033-0.241(m),0.438-0.550(m),1.191-1.413(m),1.607-1.642(m),2.242-2.325(m),3.669(s)。

[1349] 分别添加上述所得到的化合物0.86g、烯丙胺5.0mL、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯0.20g后,以75℃搅拌3小时。之后用盐酸水溶液清洗,利用硫酸镁进行脱水处理,进行减压浓缩,从而得到以下化合物0.72g。

[1350] 

[1351] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.076-0.128(m),0.413-0.465(t),1.183-1.1.404(m),1.604-1.677(m),2.173-2.248(t),3.841-3.942(m),5.122-5.210(m),5.809-5.877(m)。

[1352] 分别添加上述所得到的化合物0.72g、甲苯6.0mL、吡啶0.04mL、含有2%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的Pt配合物的二甲苯溶液0.26mL后,加入三甲氧基硅烷1.4mL,以室温搅拌过夜。之后进行纯化,从而得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的以下化合物(b-9,0.48g)。

[1353] 

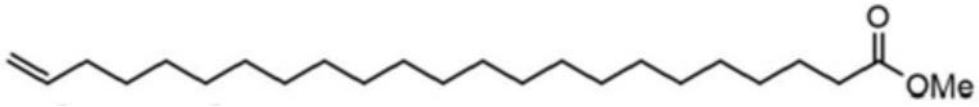
[1354] 化合物b-9

[1355] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.054-0.149(m),0.425-0.464(t),0.628-0.681

(m),1.181-1.402(m),1.544-1.768(m),2.125-2.164(t),3.558-3.646(m)。

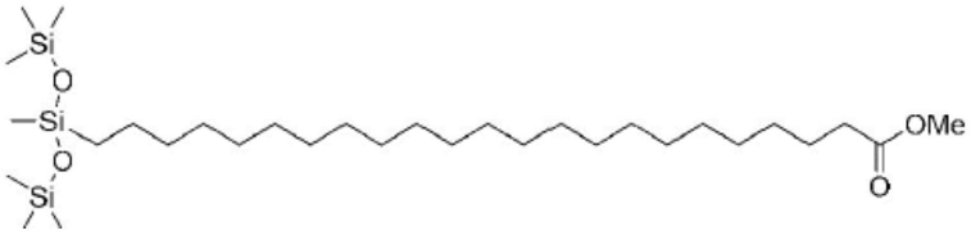
[1356] 合成例18

[1357] 分别添加22-二十三烯酸3.02g、甲苯26mL、甲醇17mL后,滴加三甲基硅基重氮甲烷20mL,以室温搅拌3小时。之后进行减压浓缩,从而得到以下化合物3.11g。

[1358] 

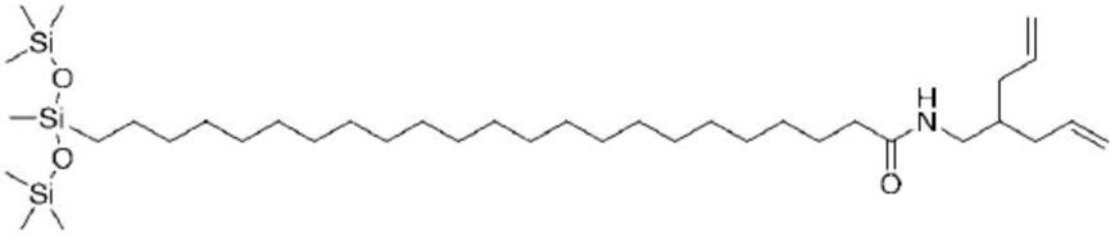
[1359] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:1.249-1.649(m),2.005-2.061(m),2.279-2.316(t),1.567-1.622(m),3.662(s),4.904-5.015(m),5.760-5.862(m)。

[1360] 分别添加上述所得到的化合物0.50g、甲苯10.0mL、吡啶0.05mL和含有2%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的Pt配合物的二甲苯溶液0.3mL后,滴加1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷1.2mL。以室温搅拌17小时后进行纯化,从而得到以下化合物0.87g。

[1361] 

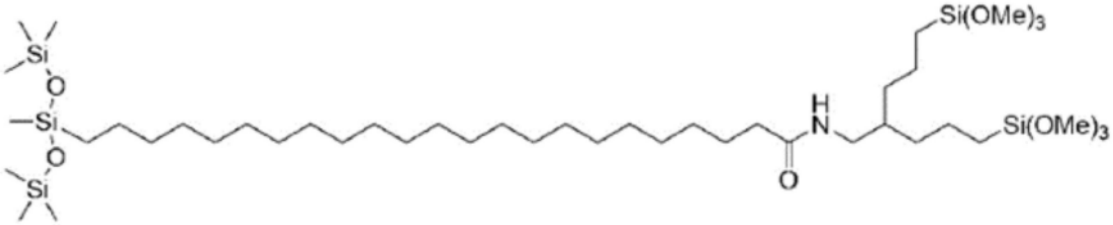
[1362] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.033-0.241(m),0.438-0.550(m),1.191-1.413(m),1.607-1.642(m),2.242-2.325(m),3.669(s)。

[1363] 分别添加上述所得到的化合物1.8g、2-烯丙基戊-4-烯-1-胺2.01mL、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯0.43g后,以75℃搅拌3小时。之后用盐酸水溶液清洗、再利用硫酸镁进行脱水处理,进行减压浓缩,从而得到以下化合物1.92g。

[1364] 

[1365] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.076-0.128(m),0.413-0.465(t),1.183-1.1.404(m),1.604-1.677(m),1.704-1.769(m),1.994-2.093(m),2.103-2.285(m),3.161-3.328(t),4.997-5.195(m),5.397-5.595(s),5.708-5.975(m)。

[1366] 分别添加上述所得到的化合物0.47g、甲苯3.5mL、吡啶0.014mL、含有2%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的Pt配合物的二甲苯溶液0.1mL后,加入三甲氧基硅烷0.52mL,以室温搅拌3小时。之后进行纯化,从而得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的以下化合物(化合物b-10,0.48g)。

[1367] 

[1368] 化合物b-10

[1369] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.054-0.149(m),0.425-0.464(t),0.628-0.681(t),1.181-1.402(m),1.544-1.768(m),2.125-2.164(t),3.135-3.203(t),3.558-3.646(m),5.449-5.528(s)。

[1370] 合成例19

[1371] 将二十三酸(2.16g)、二烯丙胺(1.47g)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳化二亚胺盐酸盐(1.85g)、4-二甲基氨基吡啶(83.2mg)和二氯甲烷(21.6g)混合,以室温搅拌过夜。用二氯甲烷稀释,用盐酸和水清洗后,进行减压浓缩,从而得到$CH_3(CH_2)_{21}$-CON$(CH_2CH=CH_2)_2$(1.39g)。

[1372] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.86-0.90(m),1.25-1.29(m),1.62-1.67(m),2.17-2.21(m),3.87-3.91(m)3.87-3.91(m),5.12-5.21(m),5.44(m),5.79-5.89(m)。

[1373] 将$CH_3(CH_2)_{21}$-CON$(CH_2CH=CH_2)_2$(3g)、甲苯(20mL)、卡斯特催化剂的二甲苯溶液(2%、1.8mL)、苯胺(0.3g)和三甲氧基硅烷(6.3mL)混合,以室温搅拌过夜后进行减压浓缩,从而得到$CH_3(CH_2)_{21}$-CON$\{CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3\}_2$(化合物a-10,5.2g)。

[1374] 化合物a-9

[1375] 1H NMR(CDCl3,400MHz)δ[ppm]:0.83-0.92(m,3H),1.22-26(m,28H),1.56-1.65(m,6H),2.20-2.26(m,2H),3.15-3.27(m,4H),3.53-3.67(m,18H)。

[1376] ＜表面处理剂的制备＞

[1377] 如表1所示,将化合物A、化合物B和溶剂混合,制备固态成分浓度20wt%的表面处理剂1～34。也存在部分不完全溶解的情况,以悬浊液的形式使用。

[1378] [表1]

[1379]

表面处理剂名称	化合物A	化合物B	混合比wt/wt	溶剂
表面处理剂1	a-1	b-1	80/20	乙醇/六甲基二硅氧烷
表面处理剂2	a-1	b-2	80/20	乙醇/六甲基二硅氧烷
表面处理剂3	a-2	b-1	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂4	a-2	b-2	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂5	a-3	b-1	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂6	a-1	b-3	80/20	乙醇/六甲基二硅氧烷
表面处理剂7	a-4	b-1	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂8	a-1	b-8	80/20	乙醇/六甲基二硅氧烷
表面处理剂9	a-1	b-4	80/20	乙醇/六甲基二硅氧烷
表面处理剂10	a-2	b-5	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂11	a-2	b-6	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂12	a-2	b-7	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂13	a-5	b-1	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂14	a-6	b-1	80/20	六甲基二硅氧烷
表面处理剂15	a-1	b-1	50/50	乙醇/六甲基二硅氧烷
表面处理剂16	a-1	c-1	80/20	乙醇/六甲基二硅氧烷
表面处理剂17	a-7	b-1	80/20	乙醇/六甲基二硅氧烷

表面处理剂18	a-1	-	100/0	乙醇
表面处理剂19	a-2	-	100/0	六甲基二硅氧烷
表面处理剂20	-	b-1	0/100	六甲基二硅氧烷
表面处理剂21	-	b-2	0/100	六甲基二硅氧烷
表面处理剂22	-	b-8	0/100	六甲基二硅氧烷
表面处理剂23	a-4	b-9	20/80	庚烷
表面处理剂24	a-4	b-9	50/50	庚烷
表面处理剂25	a-4	b-9	80/20	庚烷
表面处理剂26	a-9	b-9	50/50	庚烷
表面处理剂27	a-1	b-9	50/50	庚烷
表面处理剂28	a-2	b-9	50/50	庚烷
表面处理剂29	a-4	b-10	50/50	庚烷
表面处理剂30	a-9	b-10	50/50	庚烷
表面处理剂31	a-1	b-10	50/50	庚烷
表面处理剂32	a-2	b-10	50/50	庚烷
表面处理剂33	b-10	b-9	50/50	庚烷
表面处理剂34	b-10	b-9	70/30	庚烷
表面处理剂35	-	b-9	0/100	庚烷
表面处理剂36	-	b-10	0/100	庚烷

[1380] ＜含Na中间层形成材料＞

[1381] 将氢氧化钠(富士胶片和光纯药株式会社生产)2.2g溶于蒸馏水24g,得到8.4质量%的氢氧化钠水溶液。将该8.4质量%的氢氧化钠水溶液24g与MS凝胶(M.S.GEL D-100-60A(AGC Si-Tech Co.,Ltd.生产))20g混合,使氢氧化钠水溶液吸收到MS凝胶中。将吸收了氢氧化钠水溶液的MS凝胶以25℃干燥8小时后,利用片剂成型机(4MPa、1分钟)成型,再以1000℃烧制1小时,得到成型体1(粒料)。

[1382] ＜表面处理层的形成＞

[1383] (SiO_2中间层)

[1384] 将上述制得的表面处理剂真空蒸镀在化学强化玻璃(康宁公司生产、Gorilla玻璃、厚度0.7mm)上。具体而言,在真空蒸镀装置内的钼制舟内填充表面处理剂0.1g,将真空蒸镀装置内排气至压力3.0×10^{-3}Pa以下。之后,形成7nm厚的二氧化硅膜,再以电阻加热方式对舟进行加热,由此,形成表面处理层。之后,在烘箱内进行150℃、2小时的加热处理,从而得到表面处理层。

[1385] (含Na的SiO_2中间层)

[1386] 将上述制得的表面处理剂真空蒸镀在化学强化玻璃(康宁公司生产、Gorilla玻璃、厚度0.7mm)上。具体而言,在真空蒸镀装置内的钼制舟内填充表面处理剂0.1g,将真空蒸镀装置内排气至压力3.0×10^{-3}Pa以下。之后,使用成型体1以电子射线蒸镀方式蒸镀,形成7nm厚的含Na的二氧化硅膜,再以电阻加热方式对舟进行加热,由此,形成表面处理层。之

后,在烘箱内进行150℃、2小时的加热处理,从而得到表面处理层。

[1387] ＜评价＞

[1388] [耐磨损性评价]

[1389] (接触角测定)

[1390] 接触角的测定在25℃环境下使用全自动接触角计DropMaster700(协和界面科学株式会社制)。具体而言,将具有测定对象的表面处理层的基材水平静置,由微量注射器向其表面滴加水,用视频显微镜拍摄滴加1秒后的静止画面,由此测定静态接触角。静态接触角在基材的表面处理层的不同的5处测定,采用算出的平均值。

[1391] (耐磨损性试验后的评价)

[1392] 使所形成的表面处理层接触以下摩擦件,在其上施加5N的负荷,在施加了负荷的状态下使摩擦件以40mm/秒的速度往复。测定摩擦次数为400次时的水的静态接触角(°)。测定基准如下所示。

[1393] 90°以上:◎(优秀)

[1394] 70°以上且小于90°:○(良好)

[1395] 50°以上且小于70°:△(尚可)

[1396] 小于50°:×(不良)

[1397] •摩擦件

[1398] 使用以下所示的硅橡胶加工品的表面被浸渍于以下所示组成的人工汗液后的棉片覆盖的产品作为摩擦件。

[1399] 人工汗液的组成:

[1400] 无水磷酸氢二钠:2g

[1401] 氯化钠:20g

[1402] 85%乳酸:2g

[1403] 组氨酸盐酸盐:5g

[1404] 蒸馏水:1Kg

[1405] 硅橡胶加工品:

[1406] 将TIGERS POLYMER CORPORATION生产、硅橡胶塞SR-51加工成直径1cm、厚度1cm的圆柱状。

[1407] [油墨除去性评价]

[1408] 在形成表面处理层后,擦拭表面上的多余成分,作为评价样品。使用油性签字笔(马克极粗黑色:制品名、斑马株式会社生产)在评价样品的表面层上划线后,将Bemcot M-3II作为摩擦件,以移动速度:70rpm、负荷:100g/3cm^{2}的条件摩擦10次后,目视观察油性油墨(线)的附着状态,按照以下标准评价油墨除去性(初期的油墨除去性)。

[1409] ◎(优秀):油性油墨的除去率为90%以上。

[1410] ○(良好):油性油墨的除去率为60%以上且小于90%。

[1411] △(尚可):油性油墨的除去率为30%以上且小于60%。

[1412] ×(不良):油性油墨的除去率小于30%。

[1413] [表2]

[1414]

	表面处理剂	基底层	评价结果	
			400 次磨损后接触角	油墨除去性
实施例 1	表面处理剂 1	氧化硅膜	△	○
实施例 2	表面处理剂 2	氧化硅膜	○	○
实施例 3	表面处理剂 3	氧化硅膜	○	○
比较例 1	表面处理剂 20	氧化硅膜	×	◎
比较例 2	表面处理剂 21	氧化硅膜	×	◎
实施例 4	表面处理剂 1	含 Na 二氧化硅膜	○	○
实施例 5	表面处理剂 2	含 Na 二氧化硅膜	◎	○
实施例 6	表面处理剂 3	含 Na 二氧化硅膜	◎	○
实施例 7	表面处理剂 4	含 Na 二氧化硅膜	◎	○
实施例 8	表面处理剂 5	含 Na 二氧化硅膜	◎	◎
实施例 9	表面处理剂 6	含 Na 二氧化硅膜	◎	○
实施例 10	表面处理剂 7	含 Na 二氧化硅膜	△	○
实施例 11	表面处理剂 8	含 Na 二氧化硅膜	○	○
实施例 12	表面处理剂 9	含 Na 二氧化硅膜	△	◎
实施例 13	表面处理剂 10	含 Na 二氧化硅膜	◎	◎
实施例 14	表面处理剂 11	含 Na 二氧化硅膜	◎	◎
实施例 15	表面处理剂 12	含 Na 二氧化硅膜	◎	◎
实施例 16	表面处理剂 13	含 Na 二氧化硅膜	△	○
实施例 17	表面处理剂 14	含 Na 二氧化硅膜	○	○
实施例 18	表面处理剂 15	含 Na 二氧化硅膜	◎	◎
实施例 19	表面处理剂 16	含 Na 二氧化硅膜	◎	○
实施例 20	表面处理剂 17	含 Na 二氧化硅膜	◎	○
比较例 3	表面处理剂 18	含 Na 二氧化硅膜	○	△
比较例 4	表面处理剂 19	含 Na 二氧化硅膜	○	×
比较例 5	表面处理剂 20	含 Na 二氧化硅膜	×	◎
比较例 6	表面处理剂 21	含 Na 二氧化硅膜	×	◎
比较例 7	表面处理剂 22	含 Na 二氧化硅膜	×	○
实施例 21	表面处理剂 23	含 Na 二氧化硅膜	○	○
实施例 22	表面处理剂 24	含 Na 二氧化硅膜	○	○
实施例 23	表面处理剂 25	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
实施例 24	表面处理剂 26	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
实施例 25	表面处理剂 27	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
实施例 26	表面处理剂 28	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
实施例 27	表面处理剂 29	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
实施例 28	表面处理剂 30	含 Na 二氧化硅膜	◎	◎
实施例 29	表面处理剂 31	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
实施例 30	表面处理剂 32	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
实施例 31	表面处理剂 33	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
实施例 32	表面处理剂 34	含 Na 二氧化硅膜	○	◎
比较例 8	表面处理剂 35	含 Na 二氧化硅膜	×	◎
比较例 9	表面处理剂 36	含 Na 二氧化硅膜	△	◎

[1415] 产业上的可利用性

[1416] 本发明的表面处理剂能够适用于各种各样的用途。