



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119013351 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 22

(21) 申请号 202380034215.2

(22) 申请日 2023.04.05

(30) 优先权数据

2022-069122 2022.04.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/014036 2023.04.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/204024 JA 2023.10.26

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 内田贵司 酒匈隆介

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 杜丽利

(51) Int. Cl.

C08L 71/00 (2006.01)

C09D 171/00 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

权利要求书4页 说明书31页

(54) 发明名称

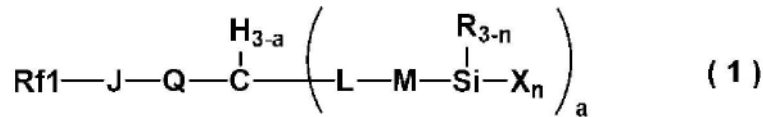
含有氟聚醚基的聚合物组合物、涂布剂和物品、以及物品的表面改性方法

(57) 摘要

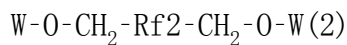
以特定比例含有(I)在单末端具有氟代氧烷基且在另一单末端具有反应性官能团的特定结构的聚合物、和(I I)在分子内具有氟代氧亚烷基且在两末端具有反应性官能团、不具有极性基团的特定结构的聚合物的含有氟聚醚基的聚合物组合物可形成拒水拒油性、磨损耐久性优异、且由于高摩擦系数而具有滑动抑制性的固化被膜。

1. 含有氟聚醚基的聚合物组合物,其包含:(I)由下述通式(1)表示的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物;和(II)由下述通式(2)表示的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物,

[化1]



式中,Rf1为具有 $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_b-$ 的重复单元的氟代氧烷基,其中重复单元 $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ 为支链结构,b为2~200的整数,J为单键或羰基,Q为单键、或-NH-基或可含有包含氮原子的基团的碳原子数1~4的亚烷基,L独立地为单键或二价的杂原子,M独立地为可具有硅原子和/或硅氧烷键的二价烃基,X独立地为羟基或水解性基团,R独立地为碳原子数1~4的烷基或苯基,n对于每个与硅原子键合的单元独立地为1~3的整数,a为2或3,

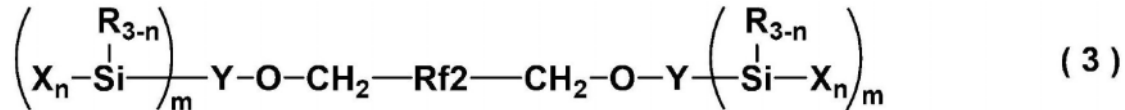


式中,Rf2为包含由 $-(\text{C}_c\text{F}_{2c}\text{O})-$ 表示的单元、不具有支链的直链状的氟代氧亚烷基,其中 $\text{C}_c\text{F}_{2c}\text{O}$ 单元为直链结构,c为1~6的整数,W独立地为在末端具有含有羟基的甲硅烷基或水解性甲硅烷基、不具有极性基团的一价的基团,

其中,(I)成分与(II)成分的合计中的(I)成分的含量为65~95质量%。

2. 根据权利要求1所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物,其中,(II)成分由下述通式(3)表示,

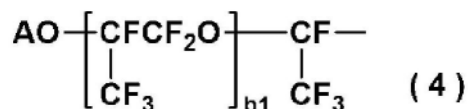
[化2]



式中,Rf2为包含由 $-(\text{C}_c\text{F}_{2c}\text{O})-$ 表示的单元、不具有支链的直链状的氟代氧亚烷基,其中 $\text{C}_c\text{F}_{2c}\text{O}$ 单元为直链结构,c为1~6的整数,R独立地为碳原子数1~4的烷基或苯基,X独立地为羟基或水解性基团,n对于每个与硅原子键合的单元独立地为1~3的整数,Y独立地为2~6价的烃基,可具有硅原子和/或硅氧烷键,m独立地为1~5的整数。

3. 根据权利要求1所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物,其中,所述式(1)的Rf1为由下述通式(4)表示的氟代氧烷基,

[化3]

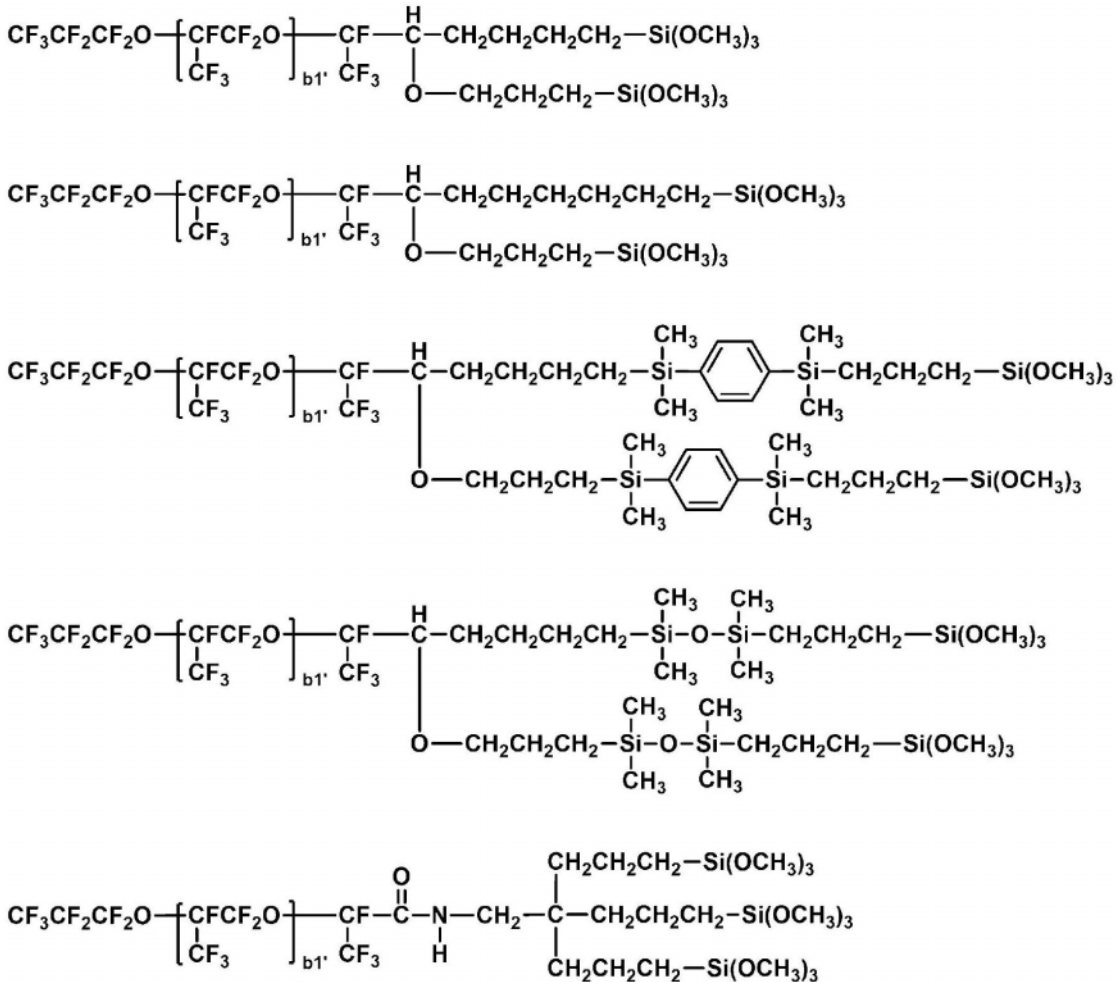


式中,A为氟原子、氢原子、或末端是 $-\text{CF}_3$ 基的氟烷基,b1为1~200的整数。

4. 根据权利要求1所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物,其中,在所述式(1)中,X独立地为选自羟基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数2~10的烷氧基烷氧基、碳原子数1~10的酰氧基、碳原子数2~10的烯氧基和卤素基团中的基团。

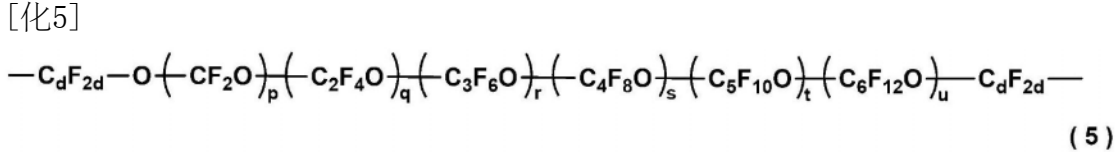
5. 根据权利要求1所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物,其中,由式(1)表示的聚合物选自由下述式表示的聚合物,

[化4]



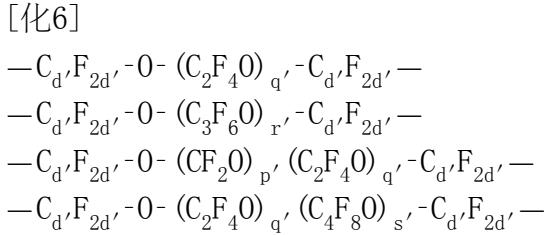
式中,b1' 为1~199的整数。

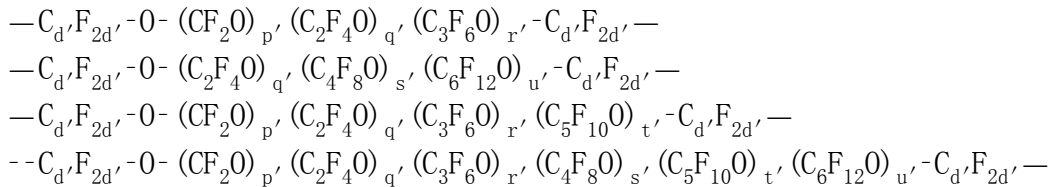
6. 根据权利要求1所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物,其中,所述式(2)的Rf2由下述式(5)表示,



式中,d对于每个单元独立地为0~5的整数,p,q,r,s,t,u各自为0~200的整数,p+q+r+s+t+u=10~250的整数,这些各单元为直链状,另外,在带有p,q,r,s,t,u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

7. 根据权利要求1所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物,其中,所述式(2)的Rf2选自由下述式表示的聚合物,



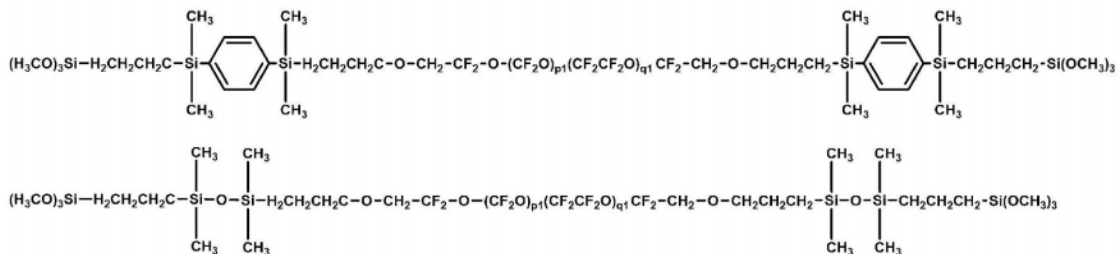
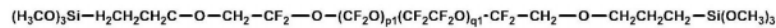


式中, p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 各自为 1~200 的整数, p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 的合计为 10~250, 这些各单元为直链状, 另外, 在带有 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, d' 对于每个单元独立地为 0~5 的整数, 这些各单元为直链状。

8. 根据权利要求 2 所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 在所述式 (3) 中, X 独立地为选自羟基、碳原子数 1~10 的烷氧基、碳原子数 2~10 的烷氧基烷氧基、碳原子数 1~10 的酰氧基、碳原子数 2~10 的烯氧基和卤素基团中的基团。

9. 根据权利要求 2 所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 由所述式 (3) 表示的聚合物选自由下述式表示的聚合物,

[化 7]



式中, $p1$ 、 $q1$ 各自为 1~199 的整数, $p1$ 、 $q1$ 的合计为 10~200。

10. 涂布剂, 其包含根据权利要求 1~9 中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物。

11. 物品, 其具有包含根据权利要求 10 所述的涂布剂的固化物的层。

12. 根据权利要求 11 所述的物品, 其表面的动摩擦系数在以下所述的计量条件下为 0.13 以上, 磨损耐久次数在以下所述的试验条件下为 5000 次以上,

[动摩擦系数计量条件]

采用按照 ASTM D1894 的方法的测定

载荷: 100gf

冲程: 100mm

拉伸速度: 500mm/分钟

接触面积: $1 \times 3\text{cm}^2$

摩擦材料: 无纺布 (BEMCOT (旭化成公司制造))

试验环境条件: 25°C、相对湿度 50%

[磨损耐久试验条件]

使用往复磨损试验机的钢丝棉磨损耐久性的评价

摩擦材料: 钢丝棉 #0000 (Bonstar)

载荷: 1kgf

往复距离: 40mm

往复速度: 每分钟 60 次往复

试验环境条件:25℃、相对湿度50%

每摩擦往复2500次,计量摩擦磨损部分的水接触角,将保持水接触角100度以上的磨损往复次数设为磨损耐久次数。

13. 物品的表面改性方法,其包括如下工序:采用干法或湿法,在物品的整个表面或部分表面将包含根据权利要求1~9中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物的涂布剂涂布、固化以形成层。

含有氟聚醚基的聚合物组合物、涂布剂和物品、以及物品的表面改性方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含含有氟聚醚基的聚合物(在分子内具有氟代氧烷基或氟代氧亚烷基的化合物)的组合物,具体地,涉及能够形成拒水拒油性、耐磨损性、滑动抑制性优异的固化被膜的含有氟聚醚基的聚合物组合物、和包含该组合物的涂布剂、以及具有包含该涂布剂的固化物的层的物品、进而涉及包括将该涂布剂涂布、固化以形成层的工序的物品的表面改性方法。

背景技术

[0002] 近年来,以移动电话的显示器为首,画面的触摸面板化正在加速。但是,触摸面板是画面裸露的状态,手指、脸颊等直接接触的机会多,容易附着皮脂等污垢成为了问题。因此,为了改善外观、视觉辨认性,使显示器的表面难以附着指纹的技术、容易去除污垢的技术的要求逐年提高,希望开发能够满足这些要求的材料。最近,不仅是显示器表面,在壳体容易附着皮脂等污垢也成为了问题,希望在显示器、壳体都设置拒水拒油层。但是,以往的拒水拒油层的拒水拒油性高,污垢擦除性优异,但在使用中存在防污性能劣化的问题。

[0003] 一般地,含有氟聚醚基的化合物由于其表面自由能非常小,因此具有拒水拒油性、耐化学品性、润滑性、脱模性、防污性等。利用其性质,在工业上广泛地用于纸、纤维等的拒水拒油防污剂、磁记录介质的润滑剂、精密设备的防油剂、脱模剂、化妆料、保护膜等。但是,其性质同时也意味着对于其他基材的非粘合性、非密合性,即使能够在基材表面涂布,也难以使其被膜密合。

[0004] 另一方面,作为使玻璃、布等的基材表面与有机化合物结合的物质,众所周知硅烷偶联剂,作为各种基材表面的涂布剂,被广泛地利用。硅烷偶联剂在1分子中具有有机官能团和反应性甲硅烷基(一般为烷氧基甲硅烷基等水解性甲硅烷基)。水解性甲硅烷基利用空气中的水分等,发生自缩合反应,形成被膜。该被膜通过水解性甲硅烷基与玻璃、金属等的表面化学地、物理地结合,从而成为具有耐久性的牢固的被膜。

[0005] 因此,公开了组合物,其中,通过使用在含有氟聚醚基的化合物中引入了水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物,从而容易与基材表面密合,并且在基材表面能够形成具有拒水拒油性、耐化学品性、润滑性、脱模性、防污性等的被膜(专利文献1~6:日本特表2008-534696号公报、日本特表2008-537557号公报、日本特开2012-072272号公报、日本特开2012-157856号公报、日本特开2013-136833号公报、日本特开2015-199906号公报)。

[0006] 用含有在该含有氟聚醚基的化合物中引入了水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的组合物进行了表面处理的玻璃基材表面等的固化被膜(防污涂布薄膜层)的对于钢丝棉的磨损耐久性优异,滑动性高。触摸面板显示器表面的防污涂布薄膜层除了防止污垢的性能以外,也重视触摸面板使用时的使用感(滑动良好,触感光滑)。使用感的良好与摩擦系数低相关(专利文献6:日本特开2015-199906号公报)。

[0007] 另一方面,在便携电子设备终端的壳体表面等,摩擦系数低有时也不利。即,如果

摩擦系数低,则在终端使用时发生掉落、振动等的可能性升高。因此,保持防污性能、耐久性、同时控制摩擦系数在将防污涂布薄膜层应用于以便携电子设备终端为首的各种用途上变得重要(专利文献7:日本特开2019-131808号公报)。

[0008] 但是,在将防污涂布薄膜层的摩擦系数控制得高的情况下,磨损耐久性不充分。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特表2008-534696号公报

[0012] 专利文献2:日本特表2008-537557号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2012-072272号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2012-157856号公报

[0015] 专利文献5:日本特开2013-136833号公报

[0016] 专利文献6:日本特开2015-199906号公报

[0017] 专利文献7:日本特开2019-131808号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

[0019] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供能够形成拒水拒油性、耐磨损性优异、具有高摩擦系数的固化被膜的含有氟聚醚基的聚合物组合物、和包含该组合物的涂布剂、以及具有包含该涂布剂的固化物的层的物品、进而提供包括将该涂布剂涂布、固化以形成层的工序的物品的表面改性方法。

[0020] 用于解决课题的手段

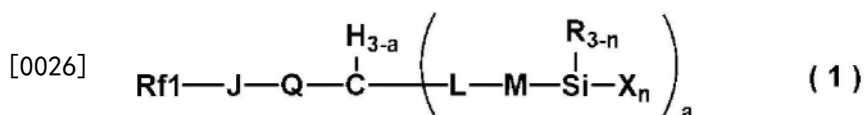
[0021] 本发明人为了实现上述目的,深入研究,结果发现:在上述含有氟聚醚基的聚合物组合物中,通过将后述的特定的两种含有氟聚醚基的聚合物彼此以特定比例组合使用,从而将该聚合物和/或其部分(水解)缩合物并用而成的含有氟聚醚基的聚合物组合物(特别是包含该组合物的涂布剂)可形成拒水拒油性、磨损耐久性优异并且由于高摩擦系数而具有滑动抑制性的固化被膜,完成了本发明。

[0022] 因此,本发明提供下述的含有氟聚醚基的聚合物组合物、涂布剂和物品以及物品的表面改性方法。

[0023] [1]

[0024] 含有氟聚醚基的聚合物组合物,其包含:(I)由下述通式(1)表示的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物;和(I I)由下述通式(2)表示的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物,

[0025] [化1]



[0027] 式中,Rf1为具有 $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_b-$ (重复单元 $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ 为支链结构,b为2~200的整数。)的重复单元的氟代氧烷基,J为单键或羰基,Q为单键、或-NH-基或可含有包含氮原子的基团的碳原子数1~4的亚烷基,L独立地为单键或二价的杂原子,M独立地为可具有硅原子和/或硅氧

烷键的二价烃基, X独立地为羟基或水解性基团, R独立地为碳原子数1~4的烷基或苯基, n对于每个与硅原子键合的单元独立地为1~3的整数, a为2或3,

[0028] $W-O-CH_2-Rf_2-CH_2-O-W$ (2)

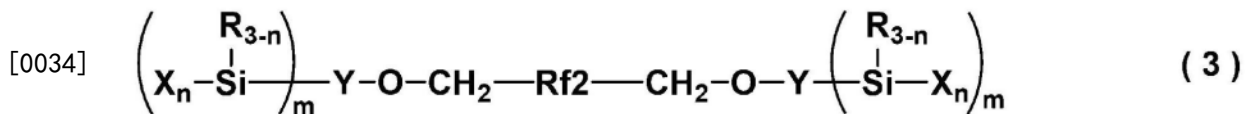
[0029] 式中, Rf₂为包含由-(C_cF_{2c}O)-(C_cF_{2c}O单元为直链结构, c为1~6的整数。)表示的单元、不具有支链的直链状的氟代氧亚烷基, W独立地为在末端具有含有羟基的甲硅烷基或水解性甲硅烷基、不具有极性基团的一价的基团,

[0030] 其中, (I)成分与(I I)成分的合计中的(I)成分的含量为65~95质量%。

[0031] [2]

[0032] 根据[1]所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, (I I)成分由下述通式(3)表示,

[0033] [化2]

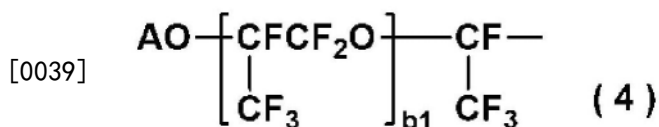


[0035] 式中, Rf₂为包含由-(C_cF_{2c}O)-(C_cF_{2c}O单元为直链结构, c为1~6的整数。)表示的单元、不具有支链的直链状的氟代氧亚烷基, R独立地为碳原子数1~4的烷基或苯基, X独立地为羟基或水解性基团, n对于每个与硅原子键合的单元独立地为1~3的整数, Y独立地为2~6价的烃基, 可具有硅原子和/或硅氧烷键, m独立地为1~5的整数。

[0036] [3]

[0037] 根据[1]或[2]所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 所述式(1)的Rf₁为由下述通式(4)表示的氟代氧烷基,

[0038] [化3]



[0040] 式中, A为氟原子、氢原子、或末端是-CF₃基的氟烷基, b₁为1~200的整数。

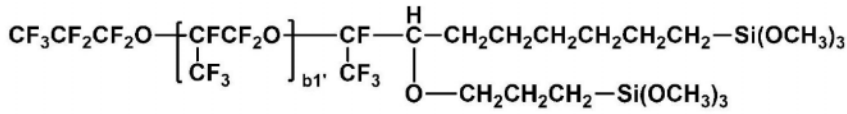
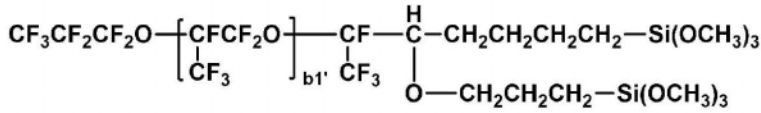
[0041] [4]

[0042] 根据[1]~[3]中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 在所述式(1)中, X独立地为选自羟基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数2~10的烷氧基烷氧基、碳原子数1~10的酰氧基、碳原子数2~10的烯氧基和卤素基团中的基团。

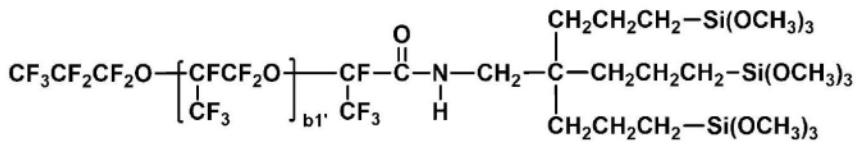
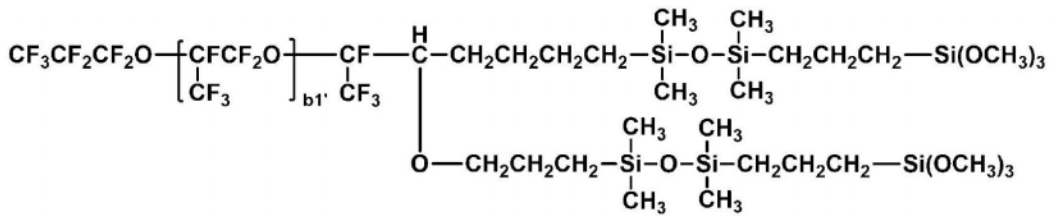
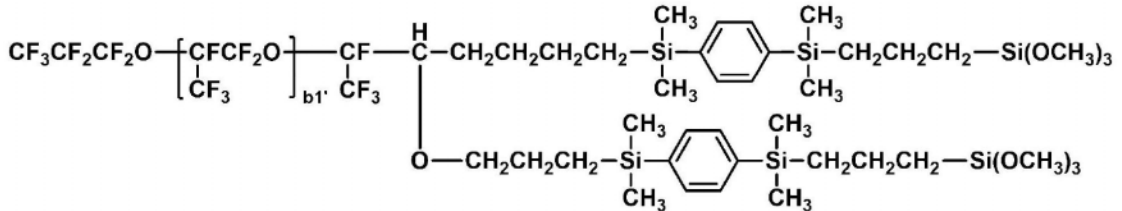
[0043] [5]

[0044] 根据[1]~[4]中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 由式(1)表示的聚合物选自由下述式表示的聚合物,

[0045] [化4]



[0046]

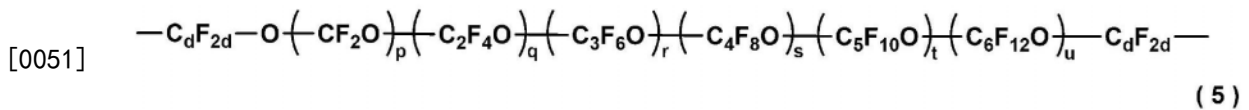


[0047] 式中, b1' 为1 ~ 199的整数。

[0048] [6]

[0049] 根据[1] ~ [5]中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 所述Rf2由下述式(5)表示,

[0050] [化5]

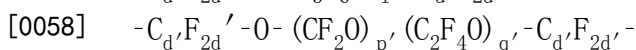
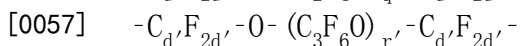
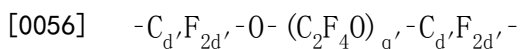


[0052] 式中, d对于每个单元独立地为0 ~ 5的整数, p、q、r、s、t、u各自为0 ~ 200的整数, p+q+r+s+t+u=10 ~ 250的整数, 这些各单元为直链状, 另外, 在带有p、q、r、s、t、u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

[0053] [7]

[0054] 根据[1] ~ [6]中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 所述Rf2选自由下述式表示的聚合物,

[0055] [化6]



[0059] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(C_2F_4O)_{q'}(C_4F_8O)_{s'}-C_{d'}F_{2d'}-$

[0060] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(CF_2O)_{p'}(C_2F_4O)_{q'}(C_3F_6O)_{r'}-C_{d'}F_{2d'}-$

[0061] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(C_2F_4O)_{q'}(C_4F_8O)_{s'}(C_6F_{12}O)_{u'}-C_{d'}F_{2d'}-$

[0062] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(CF_2O)_{p'}(C_2F_4O)_{q'}(C_3F_6O)_{r'}(C_5F_{10}O)_{t'}-C_{d'}F_{2d'}-$

[0063] $-C_{d'}F_{2d'}-O-(CF_2O)_{p'}(C_2F_4O)_{q'}(C_3F_6O)_{r'}(C_4F_8O)_{s'}(C_5F_{10}O)_{t'}(C_6F_{12}O)_{u'}-C_{d'}F_{2d'}-$

[0064] 式中, p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 各自为 1~200 的整数, p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 的合计为 10~250, 这些各单元为直链状, 另外, 在带有 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 和 u' 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, d' 对于每个单元独立地为 0~5 的整数, 这些各单元为直链状。

[0065] [8]

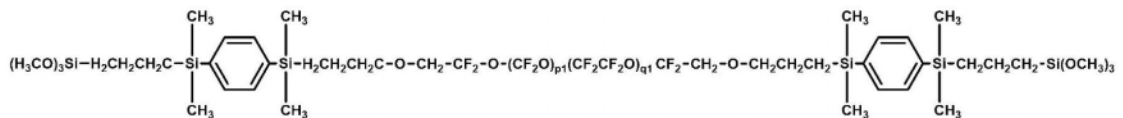
[0066] 根据[2]~[7]中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 在所述式(3)中, X独立地为选自羟基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数2~10的烷氧基烷氧基、碳原子数1~10的酰氧基、碳原子数2~10的烯氧基和卤素基团中的基团。

[0067] [9]

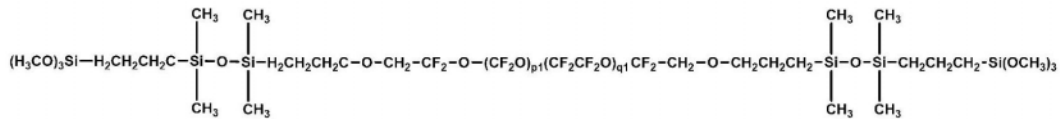
[0068] 根据[2]~[8]中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物, 其中, 由所述式(3)表示的聚合物选自由下述式表示的聚合物,

[0069] [化7]

[0070] $(H_3CO)_3Si-H_2CH_2CH_2C-O-CH_2-CF_2-O-(CF_2O)_{p1}(CF_2O)_{q1}-CF_2-CH_2-O-CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$



[0071]



[0072] 式中, p_1 、 q_1 各自为 1~199 的整数, p_1 、 q_1 的合计为 10~200。

[0073] [10]

[0074] 涂布剂, 其包含根据[1]~[9]中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物。

[0075] [11]

[0076] 物品, 其具有包含根据[10]所述的涂布剂的固化物的层。

[0077] [12]

[0078] 根据[11]所述的物品, 其表面的动摩擦系数在以下所述的计量条件下为 0.13 以上, 磨损耐久次数在以下所述的试验条件下为 5000 次以上,

[0079] [动摩擦系数计量条件]

[0080] 采用按照 ASTM D1894 的方法的测定

[0081] 载荷: 100gf

[0082] 冲程: 100mm

[0083] 拉伸速度: 500mm/分钟

[0084] 接触面积: $1 \times 3 \text{cm}^2$

[0085] 摩擦材料: 无纺布 (BEMCOT (旭化成公司制造))

[0086] 试验环境条件: 25℃、相对湿度 50%

[0087] [磨损耐久试验条件]

[0088] 使用往复磨损试验机的钢丝棉磨损耐久性的评价

[0089] 摩擦材料:钢丝棉#0000 (Bons tar)

[0090] 载荷:1kgf

[0091] 往复距离:40mm

[0092] 往复速度:每分钟60次往复

[0093] 试验环境条件:25℃、相对湿度50%

[0094] 每摩擦往复2500次,计量摩擦磨损部分的水接触角,将保持水接触角100度以上的磨损往复次数设为磨损耐久次数。

[0095] [13]

[0096] 物品的表面改性方法,其包括如下工序:在物品的整个表面或一部分表面,采用干法或湿法,将包含根据[1]~[9]中任一项所述的含有氟聚醚基的聚合物组合物的涂布剂涂布、固化以形成层。

[0097] 发明的效果

[0098] 根据本发明的含有氟聚醚基的聚合物组合物,能够形成拒水拒油性优异、虽然摩擦系数高但显示高磨损耐久性的固化被膜,由此具有包含本发明的组合物(特别是包含该组合物的涂布剂)的固化物的层的物品(例如便携电子设备终端等)的拒水拒油性、磨损耐久性优异,具有高滑动抑制性。

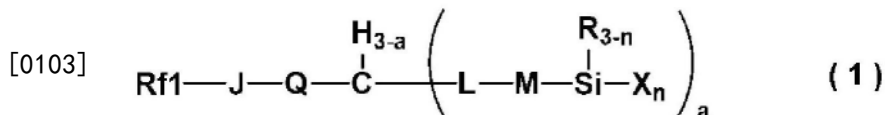
具体实施方式

[0099] 本发明中,所谓“部分(水解)缩合物”,为部分缩合物或部分水解缩合物。

[0100] 本发明的含有氟聚醚基的聚合物组合物以特定比例含有特定的两种含有氟聚醚基的聚合物而成,对于各个该含有氟聚醚基的聚合物,作为其一者的(I)成分为在分子内具有氟代氧烷基且在该聚合物的单末端具有反应性官能团的聚合物,作为另一者的(I I)成分为在分子内具有氟代氧亚烷基、在该聚合物的两末端具有反应性官能团的聚合物。

[0101] 在本发明的含有氟聚醚基的聚合物组合物中,作为(I)成分的在分子内具有氟代氧烷基且在该聚合物的单末端具有反应性官能团的聚合物为由下述通式(1)表示的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物。

[0102] [化8]



[0104] (式中,Rf1为具有 $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_b-$ (重复单元 $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ 为支链结构,b为2~200的整数。)的重单元的氟代氧烷基,J为单键或羰基,Q为单键、或-NH-基或可含有包含氮原子的基团的碳原子数1~4的亚烷基,L独立地为单键或二价的杂原子(优选醚键中的氧原子),M独立地为可具有硅原子和/或硅氧烷键的二价烃基,X独立地为羟基或水解性基团,R独立地为碳原子数1~4的烷基或苯基,n对于每个与硅原子键合的单元独立地为1~3的整数,a为2或3。)

[0105] 在本发明的含有氟聚醚基的聚合物组合物中,作为(I I)成分的在分子内具有氟代氧亚烷基、在该聚合物的两末端具有反应性官能团的聚合物为由下述通式(2)表示的含

有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物。

[0106] $W-O-CH_2-Rf_2-CH_2-O-W(2)$

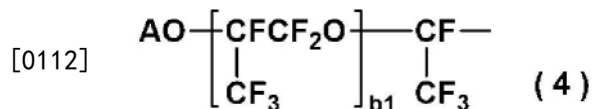
[0107] (式中,Rf₂为包含由 $-(C_cF_{2c}O)-(C_cF_{2c}O$ 单元为直链结构,c为1~6的整数。)表示的单元、不具有支链的直链状的氟代氧亚烷基,W独立地为在末端具有含有羟基的甲硅烷基或水解性甲硅烷基、不具有极性基团的一价的基团。)

[0108] 在本发明的含有氟聚醚基的聚合物组合物中,(I)成分与(I I)成分的合计中的(I)成分的含量为65~95质量%,优选为65~90质量%,更优选为65~85质量%。如果(I)成分与(I I)成分的合计中的(I)成分的含量不到65质量%,则固化被膜的摩擦系数和磨损耐久性降低,如果比95质量%多,则虽然摩擦系数高,但固化被膜的磨损耐久性降低。

[0109] 上述式(1)的含有氟聚醚基的聚合物为氟代氧烷基与烷氧基甲硅烷基等水解性甲硅烷基或者含有羟基的甲硅烷基经由连接基团键合而成的结构,在分子内存在2个以上烷氧基甲硅烷基等水解性甲硅烷基或者含有羟基的甲硅烷基。另外,其特征在于,通过主链结构由 $-(C_3F_6O)_b-$ (重复单元 C_3F_6O 为支链结构,b为2~200的整数。)所示的基团构成,从而摩擦系数高(不易滑动)。

[0110] 在上述式(1)中,Rf₁为包含由 $-(C_3F_6O)_b-$ (重复单元 C_3F_6O 为由 $-CF(CF_3)CF_2O-$ 表示的支链结构(即,六氟环氧丙烷开环的重复单元结构),b为2~200的整数,优选为3~100的整数。)表示的基团(六氟环氧丙烷的重复结构)作为主要结构的氟代氧烷基,优选为由下述通式(4)表示的氟代氧烷基。

[0111] [化9]



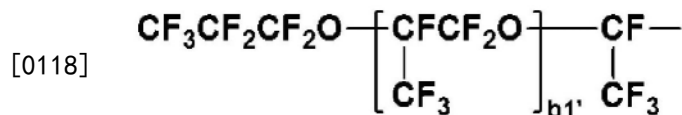
[0113] (式中,A为氟原子、氢原子、或末端为 $-CF_3$ 基的氟烷基,b₁为1~200的整数。)

[0114] 在上述式(4)中,A为氟原子、氢原子、或末端为 $-CF_3$ 基的氟烷基,作为末端为 $-CF_3$ 基的氟烷基,可列举出 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 CF_3CF_2- 、 CF_3- 、 CF_3OCF_2CFH- 、 $CF_3CF_2CF_2OCF_2CFH-$ 、 $CF_3OCF_2CF_2OCF_2CFH-$ 等,优选为 $CF_3CF_2CF_2-$ 。

[0115] b₁为1~200的整数,优选为3~100的整数,更优选为5~50的整数。如果b₁比上述上限值小,则密合性、固化性良好,而且容易处理,如果比上述下限值大,则能够充分地发挥氟代氧烷基的特征,因此优选。

[0116] 作为Rf₁,具体地,能够例示下述的基团。

[0117] [化10]

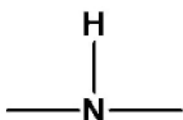
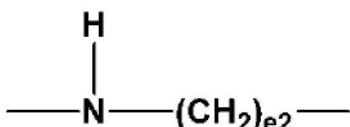


[0119] (式中,b₁'为1~199的整数,优选为3~100的整数。)

[0120] 上述式(1)中,J为单键或羰基($-C(=O)-$)。

[0121] 上述式(1)中,Q为单键、或 $-NH-$ 基或可含有包含氮原子的基团的碳原子数1~4的亚烷基,作为Q的单键以外的具体实例,可列举出以下的基团。应予说明,优选左侧的键合端与J键合,右侧的键合端与碳原子键合。

[0122] [化11]

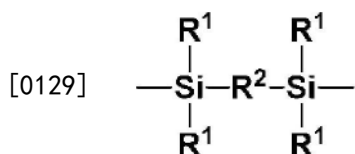
[0123] $\text{---(CH}_2\text{)}_{e1}\text{---}$ [0124] (式中, e_1 为1~4的整数, 优选为1或2, e_2 为1~4的整数, 优选为1、2或3。)

[0125] 在上述式(1)中, L独立地为单键或二价的杂原子, 作为二价的杂原子, 可列举出氧原子、氮原子、硫原子, 优选为氧原子(醚键中的氧原子)。作为L, 优选为单键或氧原子。

[0126] 在上述式(1)中, M独立地为可具有硅原子和/或硅氧烷键的二价烃基, 作为M, 具体地, 可列举出亚丙基、亚丁基、六亚甲基等碳原子数3~10的亚烷基、包含亚苯基等碳原子数6~8的亚芳基的碳原子数3~10的亚烷基(例如碳原子数8~16的亚烷基-亚芳基等)、碳原子数3~10的亚烷基相互经由硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、在硅原子数2~10个、优选2~5个的直链状的二价的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数2~10的亚烷基的二价的基团等, 优选为碳原子数3~10的亚烷基、包含亚苯基的碳原子数3~10的亚烷基、碳原子数3~10的亚烷基相互经由硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、在二价的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数2~10的亚烷基的二价的基团, 更优选为碳原子数3~6的亚烷基、碳原子数3~10的亚烷基相互经由硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团。

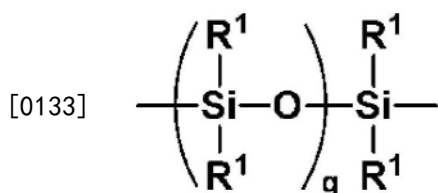
[0127] 其中, 作为硅亚烷基结构、硅亚芳基结构, 能够例示下述所示的结构。

[0128] [化12]

[0130] (式中, R^1 为甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数1~4的烷基、苯基等碳原子数6~10的芳基, R^1 可相同也可不同。 R^2 为亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)等碳原子数1~6的亚烷基、亚苯基等碳原子数6~10的亚芳基。)

[0131] 另外, 作为硅原子数2~10个、优选2~5个的直链状的二价的有机聚硅氧烷残基, 能够例示下述所示的基团。

[0132] [化13]

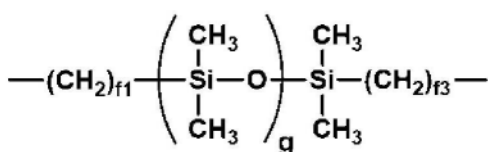
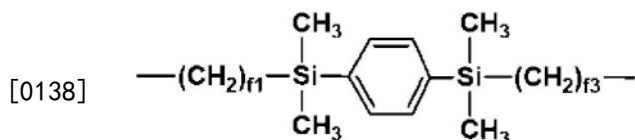
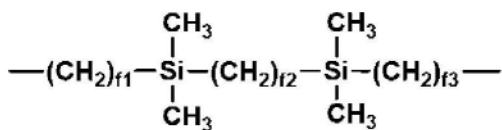


[0134] (式中, R^1 与上述相同。 g 为1~9的整数, 优选为1~4的整数。)

[0135] 作为M, 可列举出由下述式表示的基团。

[0136] [化14]

[0137] $-(CH_2)_{f1}-$



[0139] (式中, $f1$ 为3~10的整数, 优选为3~6的整数, $f2$ 为1~6的整数, 优选为2~4的整数, $f3$ 为3~10的整数, 优选为3~6的整数, g 为1~9的整数, 优选为1~4的整数。)

[0140] 作为M的具体实例, 例如可列举出下述的基团。应予说明, 优选左侧的键合端与L键合, 右侧的键合端与硅原子键合。

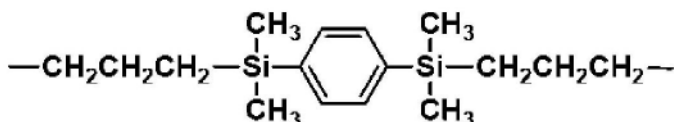
[0141] [化15]

[0142] $-CH_2CH_2CH_2-$

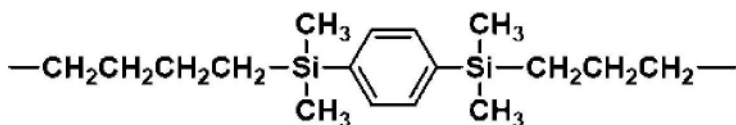
[0143] $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0144] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

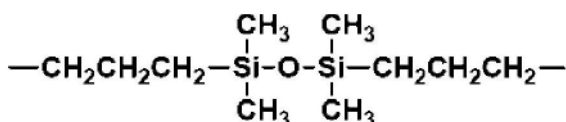
[0145] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$



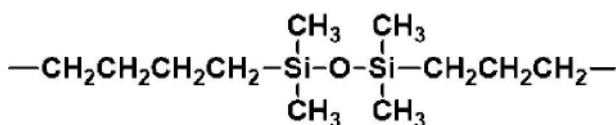
[0146]



[0147] [化16]



[0148]



[0149] 上述式(1)中, X独立地为羟基或水解性基团, 具体地, 可列举出羟基、甲氧基、乙氧

基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等碳原子数1~10的烷氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基等碳原子数2~10的烷氧基烷氧基、乙酰氧基等碳原子数1~10的酰氧基、异丙烯氧基等碳原子数2~10的烯氧基、氯基、溴基、碘基等卤素基团等。其中,优选甲氧基、乙氧基、异丙烯氧基、氯基。

[0150] 另外,R独立地为碳原子数1~4的甲基、乙基、丙基、丁基等烷基、或苯基,其中优选甲基。

[0151] n对于每个与硅原子键合的单元,独立地为1~3的整数,优选为2或3,从反应性、对于基材的密合性的观点出发,更优选3。

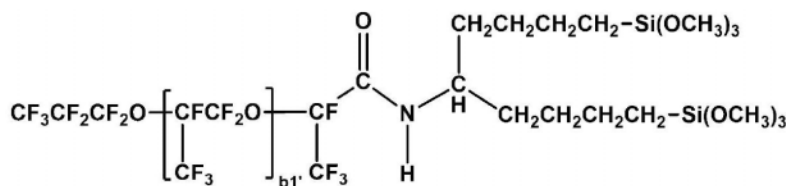
[0152] 在上述式(1)中,作为-SiX_n(R)_{3-n},优选三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、三丙氧基甲硅烷基、三(异丙氧基)甲硅烷基、三丁氧基甲硅烷基、三(异丁氧基)甲硅烷基、三(仲丁氧基)甲硅烷基、三(叔丁氧基)甲硅烷基等三烷氧基甲硅烷基。

[0153] 在上述式(1)中,a为2或3。

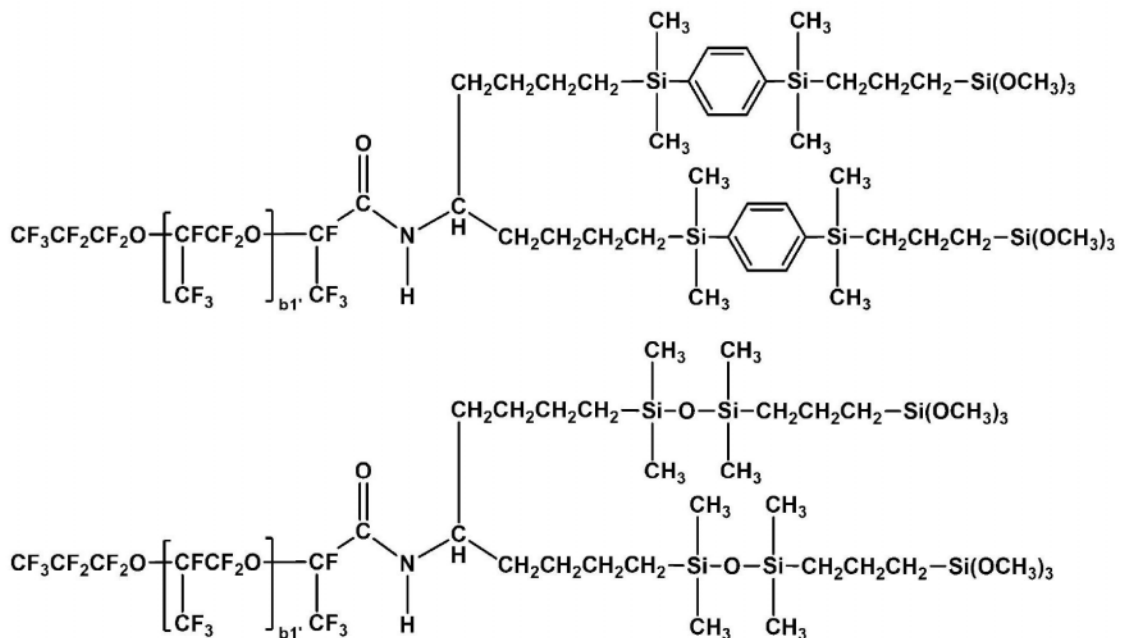
[0154] 应予说明,在上述式(1)中,在1分子中存在2个或3个的L中,优选全部为单键,或者1个L为氧原子,剩余的1个或2个L为单键,特别地,在a为2时,优选在1分子中存在2个的L中的一个L为氧原子,另一个L为单键,在a为3时,优选在1分子中存在3个的L全部为单键。

[0155] 作为由上述式(1)表示的含有氟聚醚基的聚合物,能够例示由下述式表示的聚合物。

[0156] [化17]

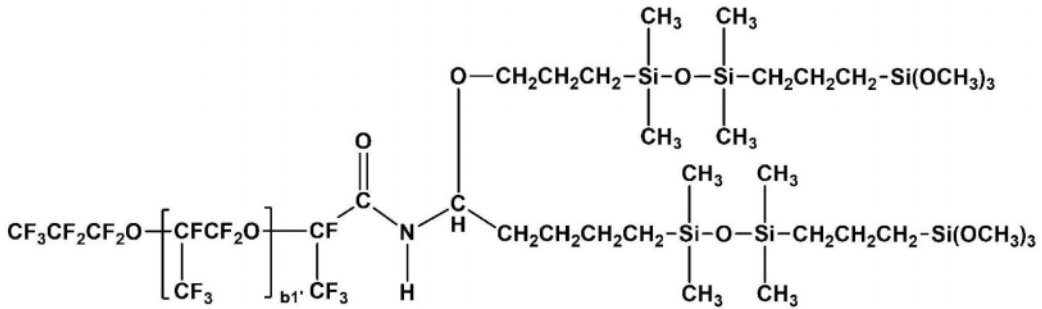
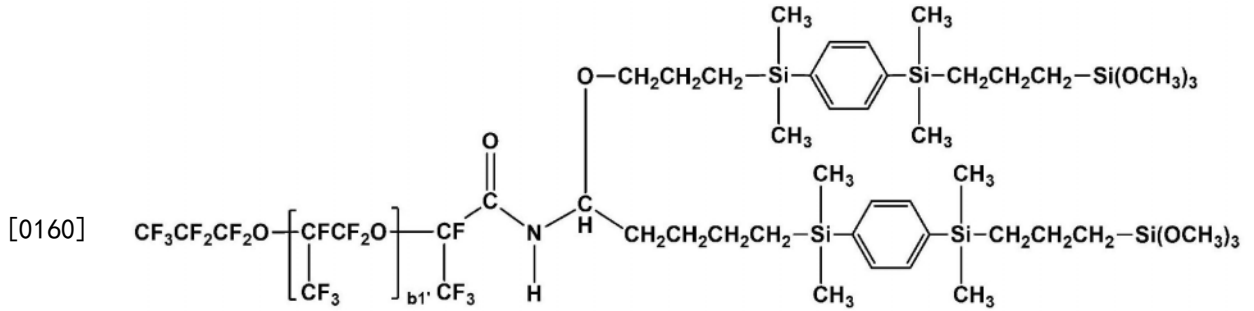
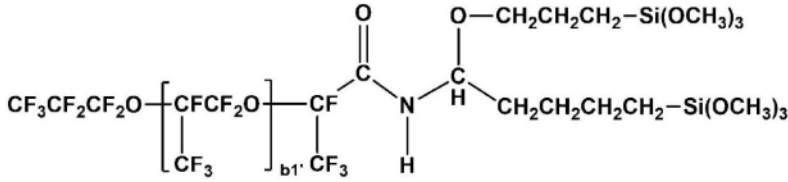


[0157]



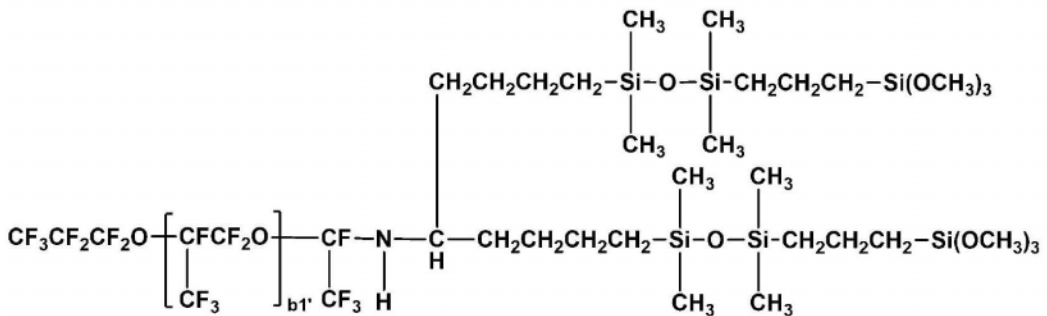
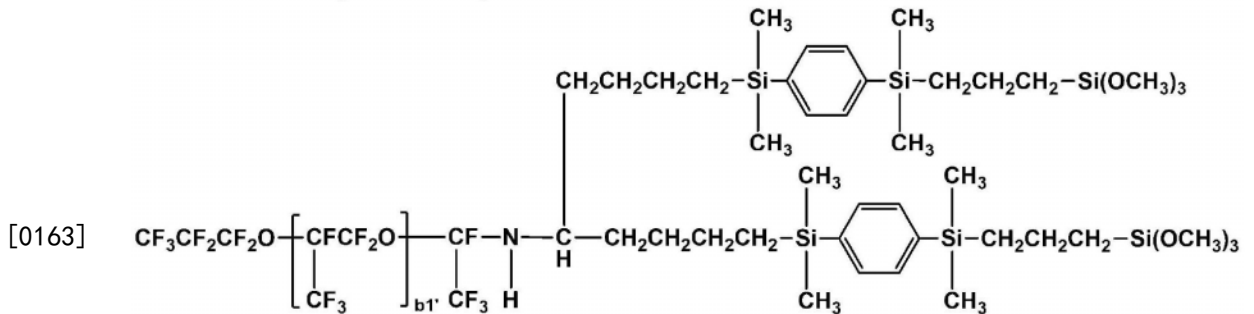
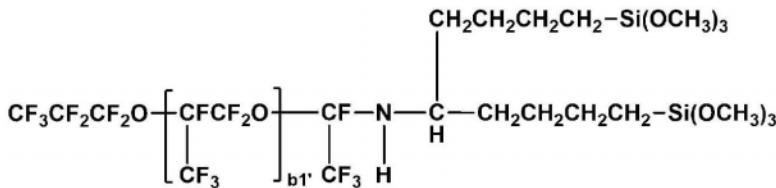
[0158] (式中,b1'为1~199的整数。)

[0159] [化18]



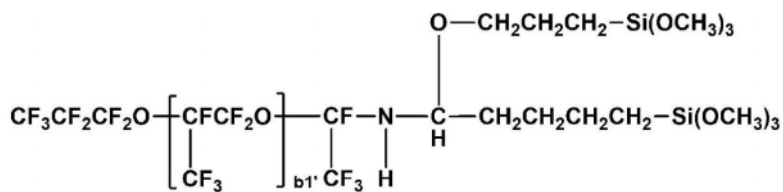
[0161] (式中, b₁' 为1~199的整数。)

[0162] [化19]

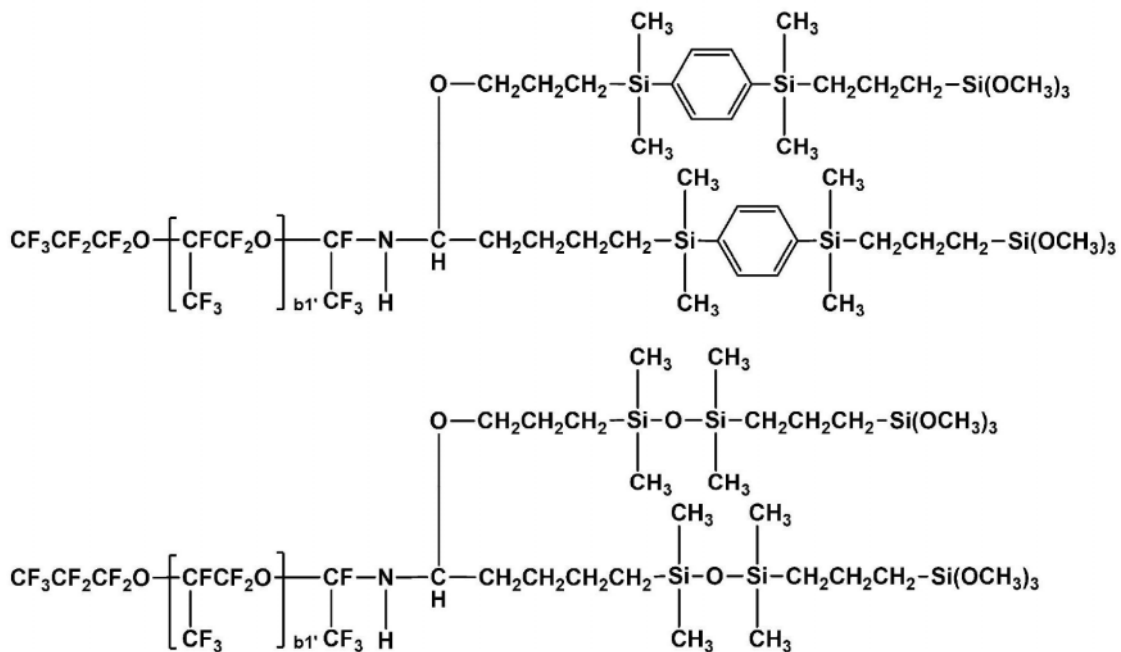


[0164] (式中, b₁' 为1~199的整数。)

[0165] [化20]

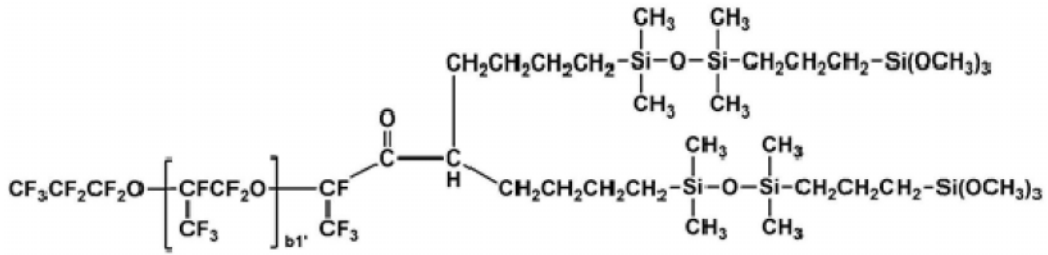
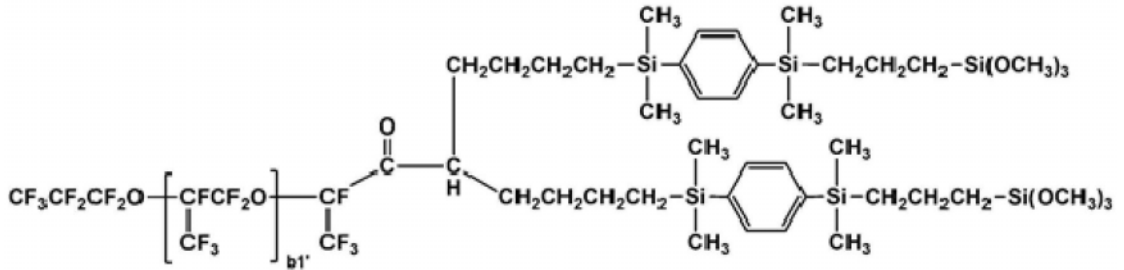
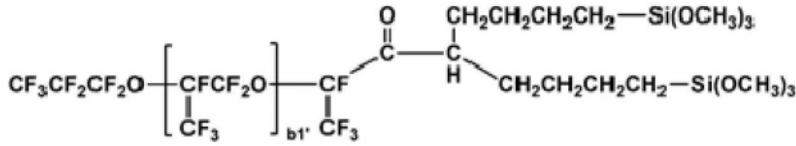


[0166]

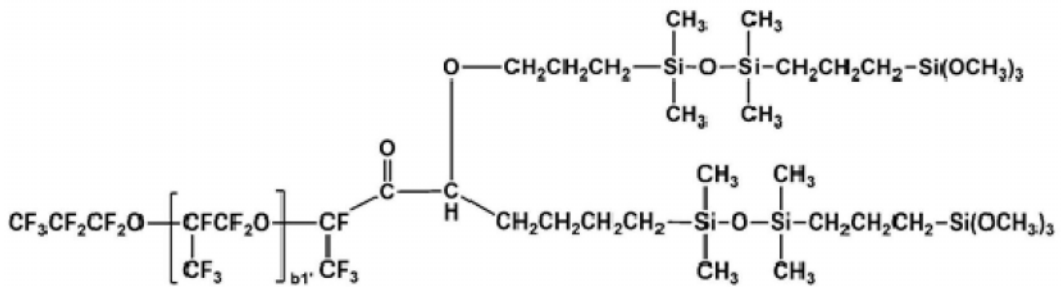
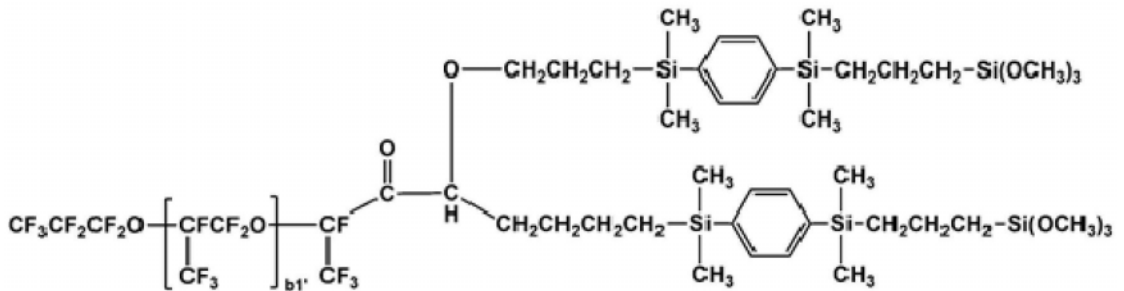
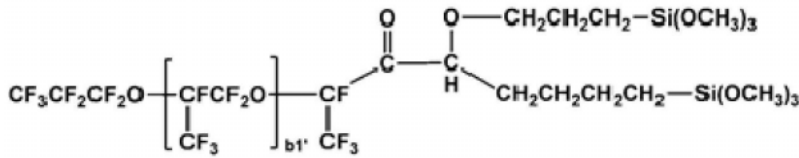


[0167] (式中, b1' 为1~199的整数。)

[0168] [化21]

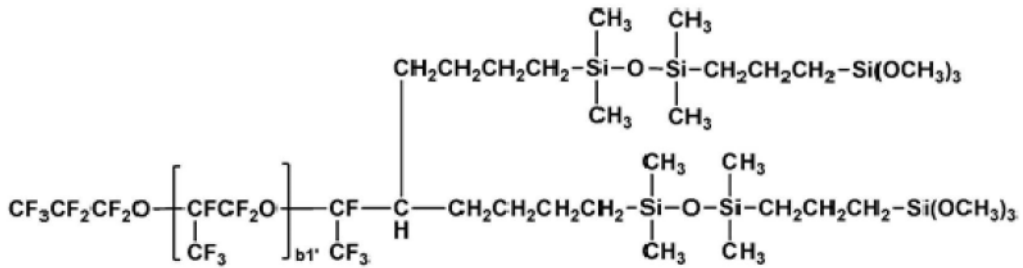
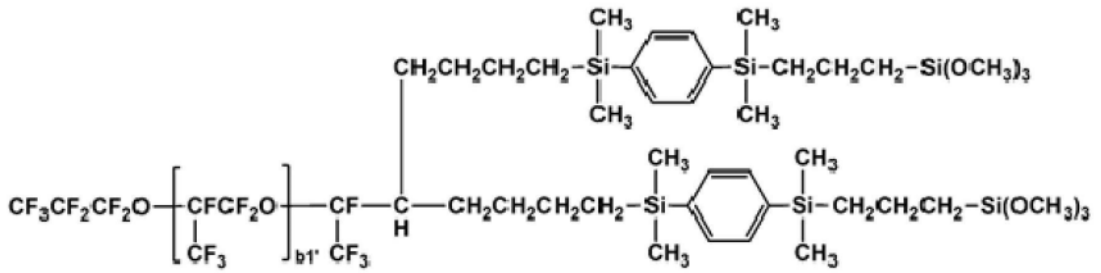
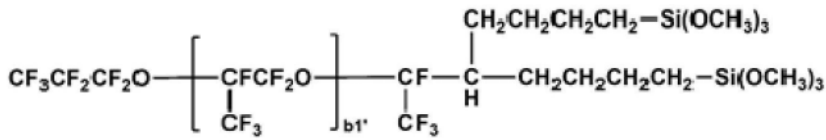


[0169]

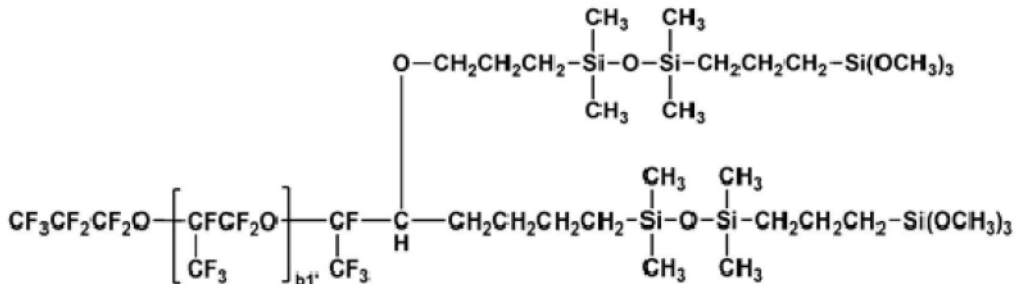
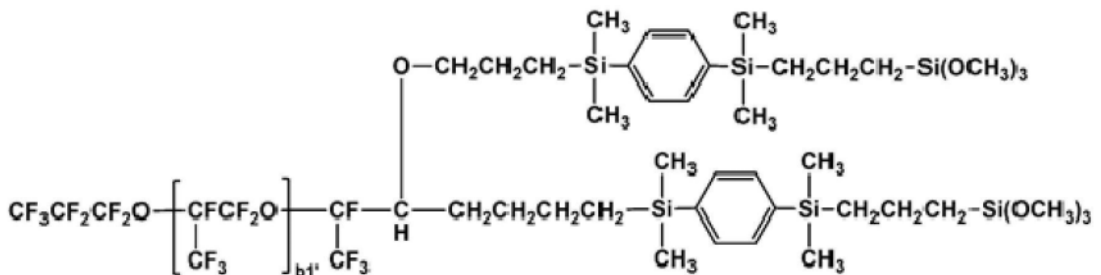
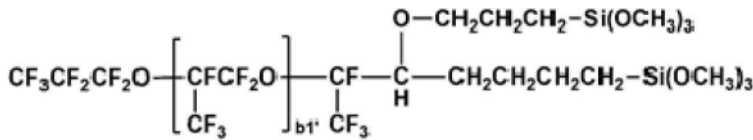


[0170] (式中, b1' 为1~199的整数。)

[0171] [化22]



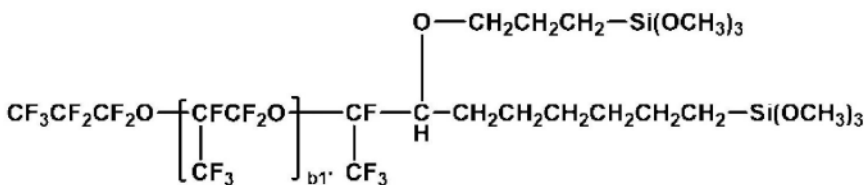
[0172]



[0173] (式中, b1' 为1~199的整数。)

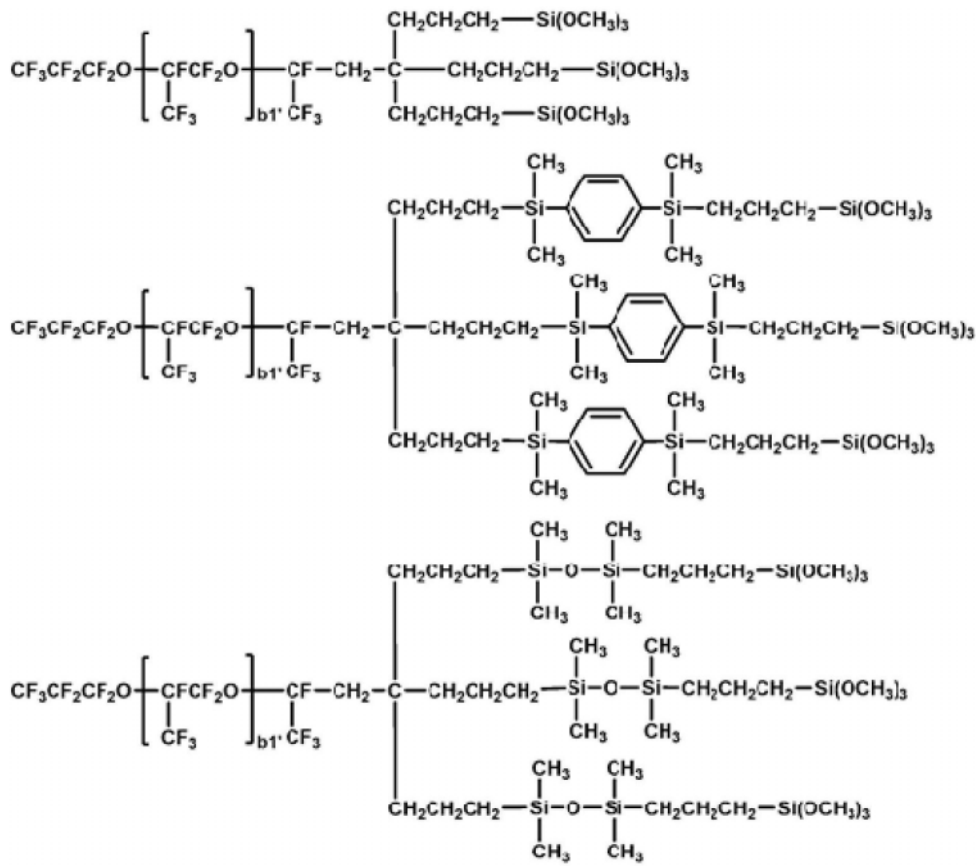
[0174] [化23]

[0175]

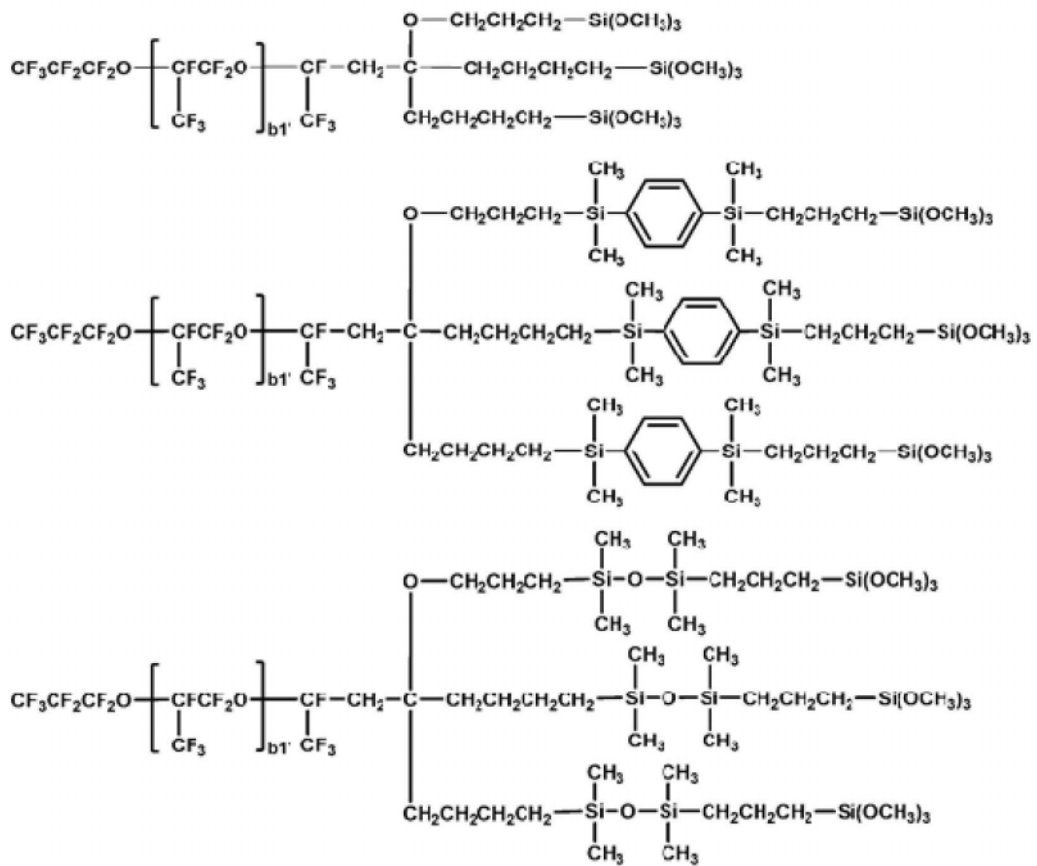


[0176] (式中, b1' 为1~199的整数。)

[0177] [化24]

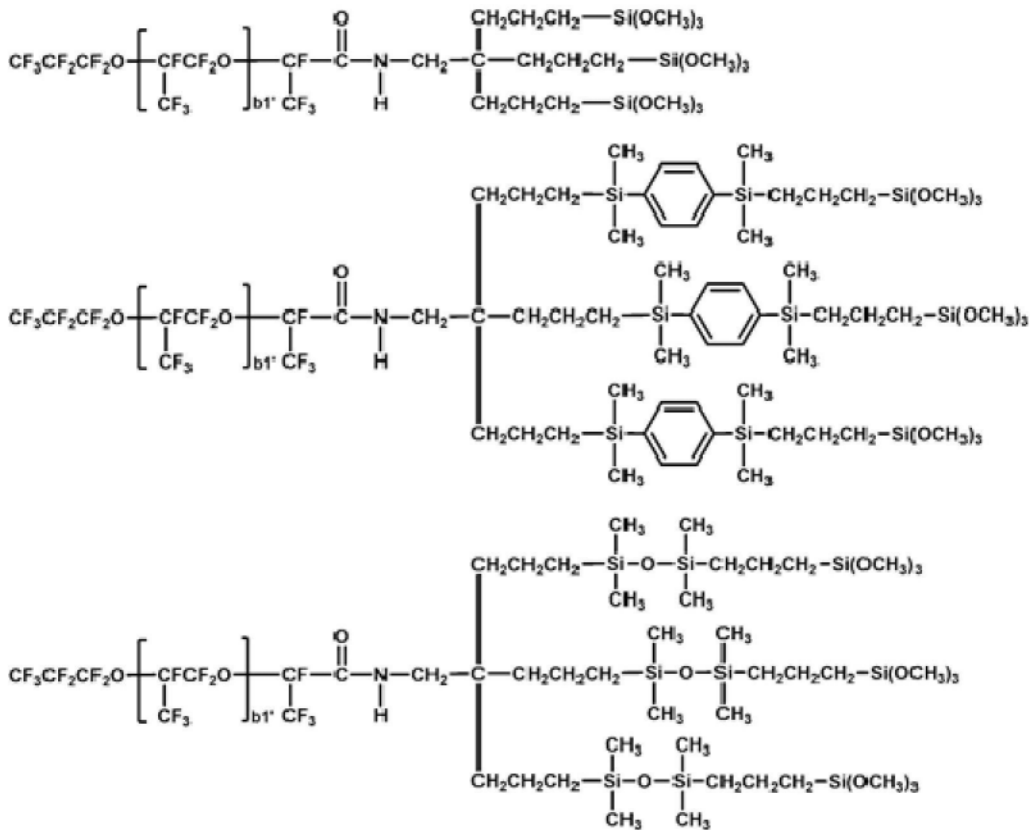


[0178]

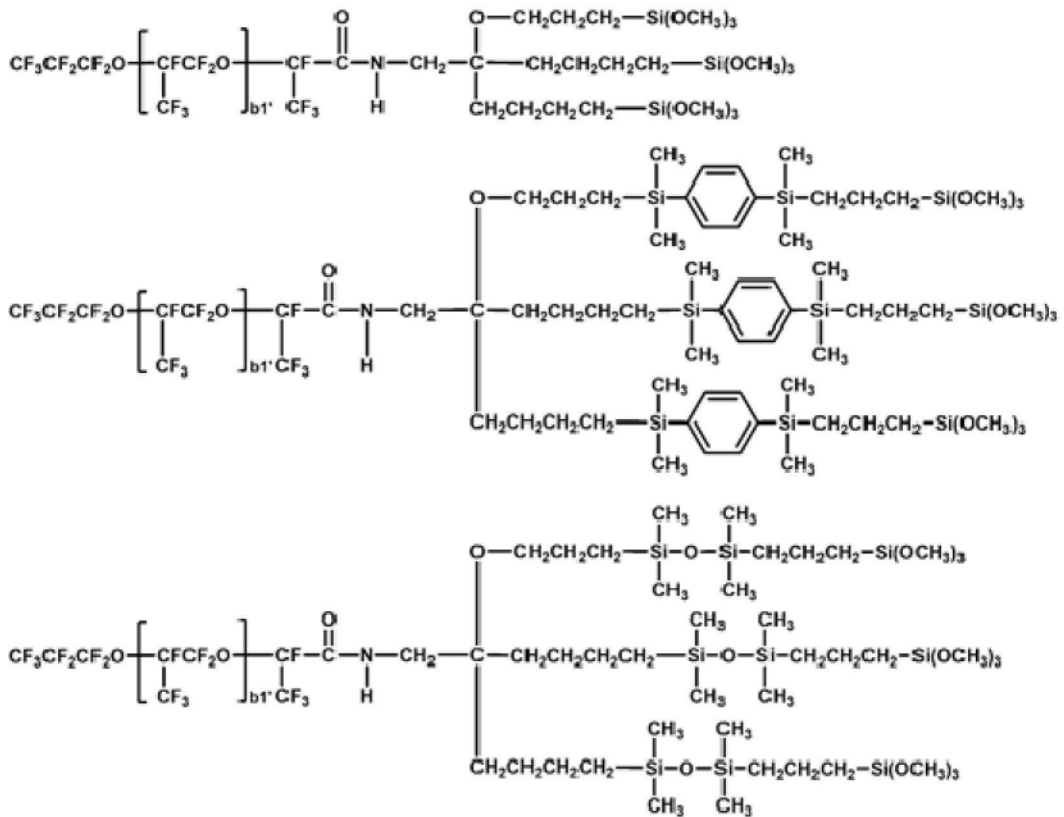


[0182] (式中, b1' 为1~199的整数。)

[0183] [化26]



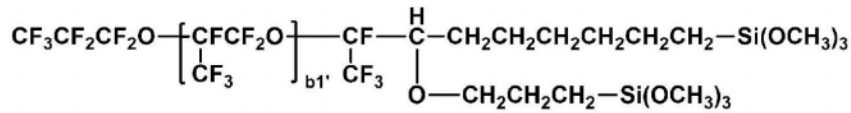
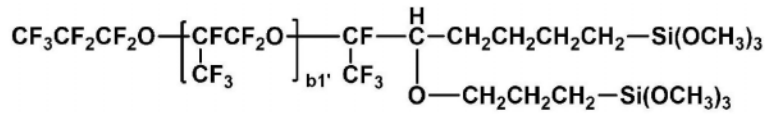
[0184]



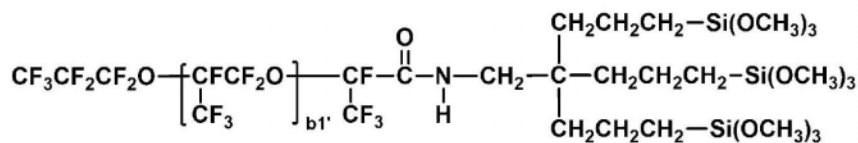
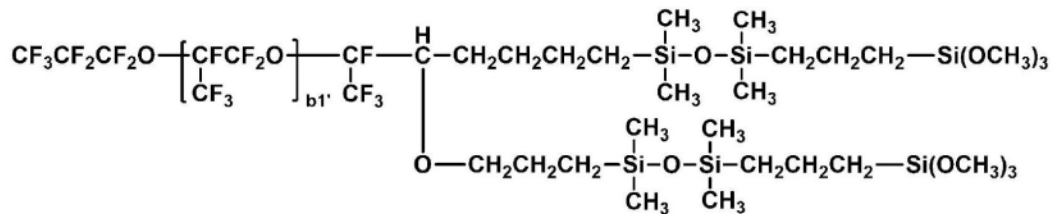
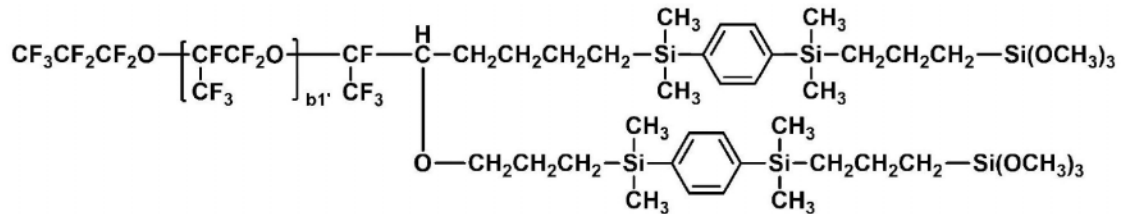
[0185] (式中, b1' 为1~199的整数。)

[0186] 作为由上述式(1)表示的含有氟聚醚基的聚合物,优选由下述式表示的聚合物。

[0187] [化27]



[0188]



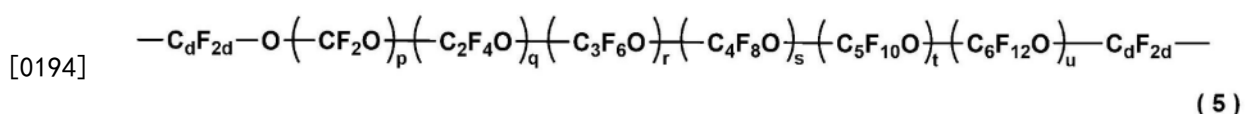
[0189] (式中, b1' 为1~199的整数。)

[0190] 上述式(2)的含有氟聚醚基的聚合物为氟代氧亚烷基与烷氧基甲硅烷基等水解性甲硅烷基或者含有羟基的甲硅烷基经由不具有极性基团的连接基团键合而成的结构,在两末端各自存在1个以上、在分子内存在合计2个以上的烷氧基甲硅烷基等水解性甲硅烷基或者含有羟基的甲硅烷基,并且除了该水解性甲硅烷基或者含有羟基的甲硅烷基以外,在分子内不具有极性基团、具体地不具有羰基、-NH-基、酰胺基、羟基等,成为了更简单的键合方式。

[0191] 在上述式(2)中, Rf2是包含由式:-(C_cF_{2c}O)-(C_cF_{2c}O单元为直链结构, c为1~6的整数。)表示的单元、不具有支链的直链状的氟代氧亚烷基。通过使用不具有支链的直链状的氟代氧亚烷基,从而得到固化被膜的高磨损耐久性。

[0192] 作为Rf2的氟代氧亚烷基,优选由下述式(5)表示的基团。

[0193] [化28]



[0195] (式中, d对于每个单元独立地为0~5的整数, p、q、r、s、t、u各自为0~200的整数, p

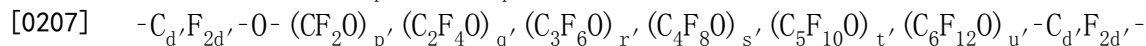
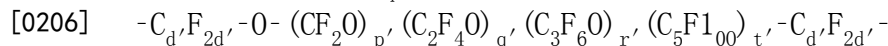
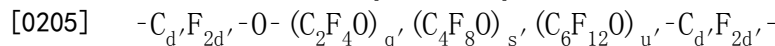
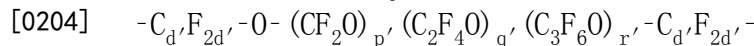
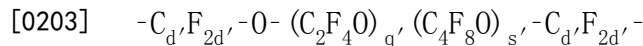
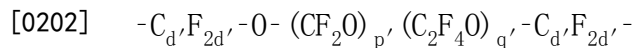
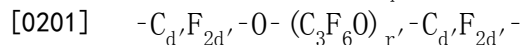
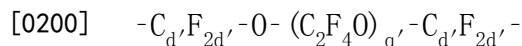
+q+r+s+t+u=10~250的整数,这些各单元为直链状。另外,在带有p、q、r、s、t、u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0196] 在上述式(5)中,d对于每个单元独立地为0~5的整数,优选为0~2的整数,更优选为1或2。

[0197] 另外,p、q、r、s、t、u各自为0~200的整数,优选地,p为10~150的整数,q为10~150的整数,r为0~20的整数,s为0~20的整数,t为0~20的整数,u为0~20的整数,p+q+r+s+t+u为10~250的整数,优选为20~150的整数。如果p+q+r+s+t+u比上述上限值小,则基材与固化被膜的密合性、合成时的反应性良好,如果比上述下限值大,则固化被膜的拒水拒油性、磨损耐久性良好。这些各单元为直链状。另外,在带有p、q、r、s、t、u的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

[0198] 作为这样的Rf2的氟代氧亚烷基,例如能够用下述结构表示。

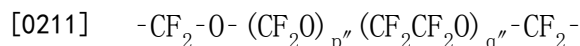
[0199] [化29]



[0208] (式中,p'、q'、r'、s'、t'和u'各自为1~200的整数,p'、q'、r'、s'、t'和u'的合计为10~250,这些各单元为直链状。另外,在带有p'、q'、r'、s'、t'和u'的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。d'对于每个单元独立地为0~5的整数,这些各单元为直链状。)

[0209] 作为Rf2,能够优选使用下述的基团。

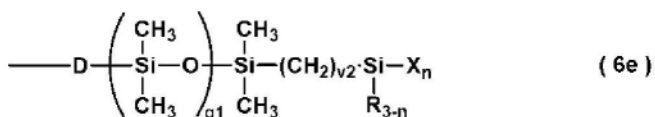
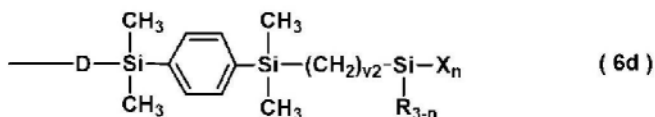
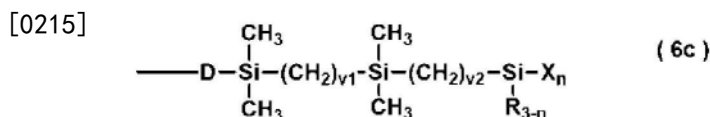
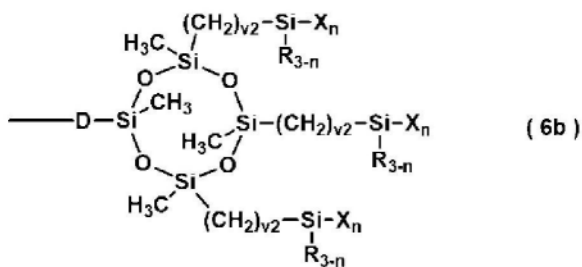
[0210] [化30]



[0212] (式中,p''和q''各自为1~199的整数,并且p''+q''之和为10~200的整数,式中的重复单元(CF₂CF₂O)和(CF₂O)的排列是无规的。)

[0213] 在上述式(2)中,W独立地为在末端具有含有羟基的甲硅烷基或水解性甲硅烷基、不具有极性基团的一价的基团,优选为由在末端的含有羟基的甲硅烷基或水解性甲硅烷基、和将该甲硅烷基与O基(醚键氧原子)连接的不具有极性基团(羰基、-NH-基、酰胺基、羟基等)的连接基团构成的一价的基团,作为这样的W,例如可列举出由下述式(6a)~(6e)表示的基团。

[0214] [化31]



[0216] (式中,X、R、n与上述相同。D为碳原子数1~20的可被氟取代的二价的有机基团,v1为2~6的整数,v2独立地为2~10的整数,g1为1~9的整数。)

[0217] 在上述式(6a)~(6e)中,D为碳原子数1~20、优选碳原子数2~8的可被氟取代的二价的有机基团,优选为碳原子数1~20、更优选碳原子数2~8的可被氟取代的二价烃基,作为二价烃基,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)、六亚甲基、八亚甲基等亚烷基、亚苯基等亚芳基、或这些基团的2种以上的组合(亚烷基-亚芳基等)等、这些基团的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的基团等。作为D,优选亚乙基、亚丙基、亚丁基、六亚甲基、亚苯基。

[0218] 在上述式(6a)~(6e)中,v1为2~6的整数,优选为2~4的整数,v2独立地为2~10的整数,优选为3~6的整数,g1为1~9的整数,优选为1~4的整数。

[0219] 作为这样的W,具体地能够例示下述所示的基团。

[0220] [化32]

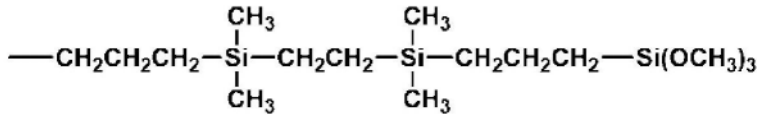
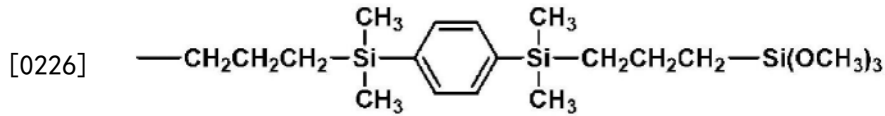
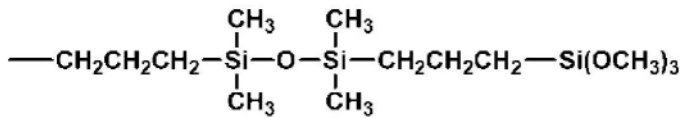
[0221] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0222] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0223] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

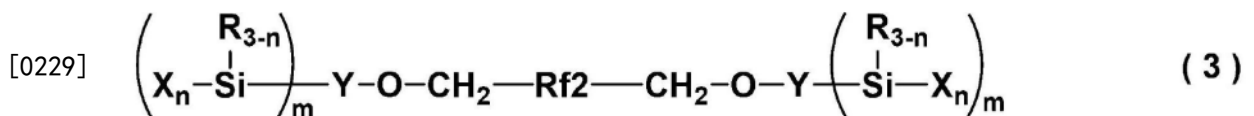
[0224] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0225] [化33]



[0227] 作为上述式(2)的含有氟聚醚基的聚合物,更优选为由下述通式(3)表示的聚合物。

[0228] [化34]



[0230] (式中,Rf₂、R、X、n与上述相同,Y独立地为2~6价的烃基,可具有硅原子和/或硅氧烷键。m独立地为1~5的整数。)

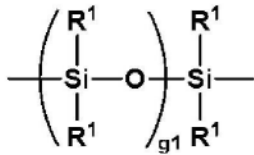
[0231] 在上述式(3)中,Y独立地为2~6价、优选2~4价、更优选二价的烃基,可具有硅原子和/或硅氧烷键,通过在分子中不含极性基团,从而能够形成拒水拒油性优异的涂膜。

[0232] 作为Y,具体地,可列举出亚丙基、亚丁基、六亚甲基等碳原子数3~10的亚烷基、包含亚苯基等碳原子数6~8的亚芳基的碳原子数2~10的亚烷基(例如碳原子数8~16的亚烷基-亚芳基等)、碳原子数2~10的亚烷基相互经由硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、在硅原子数2~10个、优选2~5个的直链状、支链状或环状的2~6价的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数2~10的亚烷基的2~6价的基团等,优选为碳原子数3~10的亚烷基、包含亚苯基的碳原子数2~10的亚烷基、碳原子数2~10的亚烷基相互经由硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的支链状或环状的2~4价的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数2~10的亚烷基的2~4价的基团,更优选为碳原子数3~6的亚烷基。

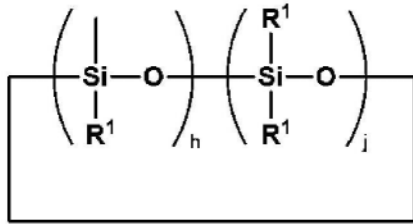
[0233] 其中,作为硅亚烷基结构、硅亚芳基结构,能够例示与式(1)的M中例示的结构同样的结构。

[0234] 另外,作为硅原子数2~10个、优选2~5个的直链状、支链状或环状的2~6价的有机聚硅氧烷残基,能够例示下述所示的基团。

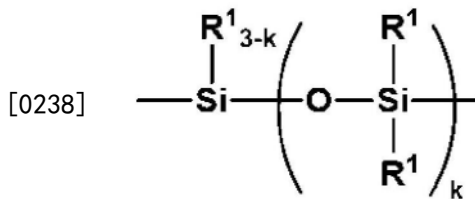
[0235] [化35]



[0236]



[0237] [化36]

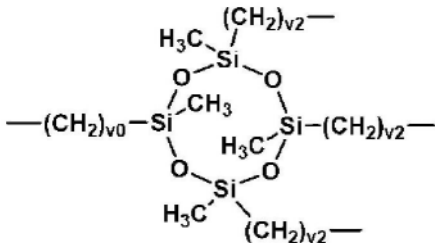


[0239] (式中,R¹与上述相同。g₁为1~9的整数,优选为1~4的整数,h为2~6,优选为2~4的整数,j为0~8的整数,优选为0或1,h+j为3~10的整数,优选为3~5的整数,k为1~3的整数,优选为2或3。)

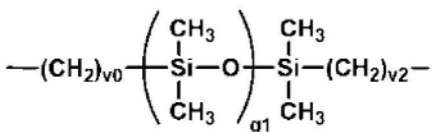
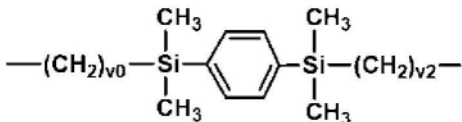
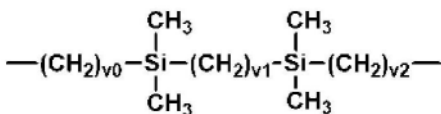
[0240] 作为Y,可列举出由下述式表示的基团。

[0241] [化37]

[0242] $-(\text{CH}_2)_v-$



[0243]



[0244] (式中,v₁、v₂、g₁与上述相同。v为3~10的整数,优选为3~6的整数,v₀为2~10的

整数,优选为3~6的整数。)

[0245] 作为Y的具体实例,例如可列举出下述的基团。

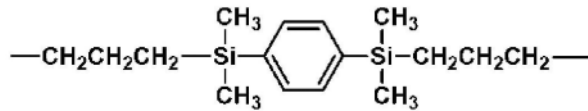
[0246] [化38]

[0247] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

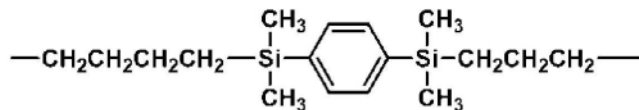
[0248] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0249] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

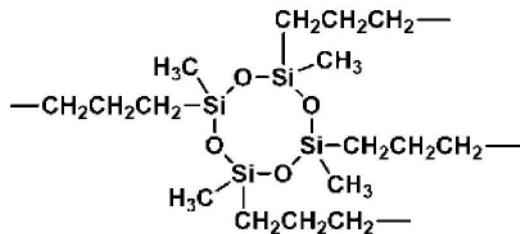
[0250] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$



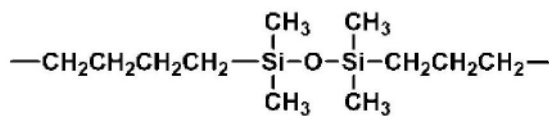
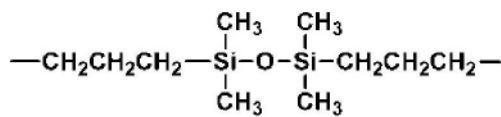
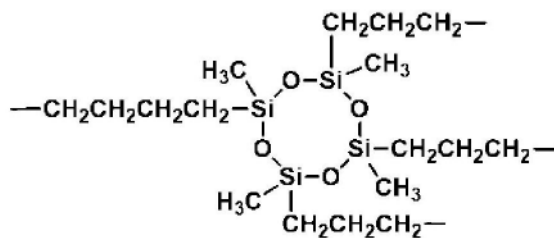
[0251]



[0252] [化39]



[0253]

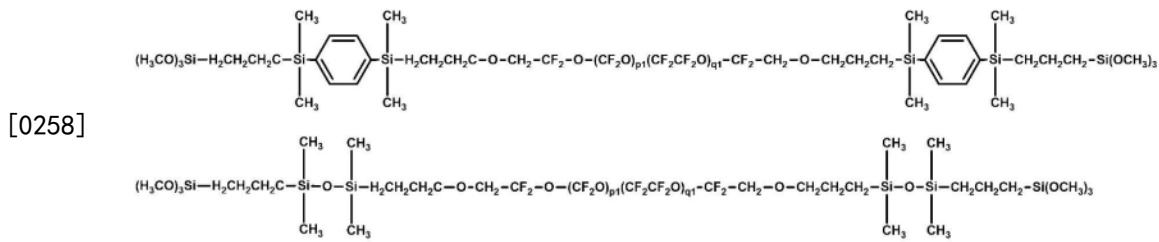


[0254] m独立地为1~5的整数,如果不到1,则与基材的密合性降低,如果为6以上,则末端烷氧基值过高,对性能产生不良影响,因此优选为1~3的整数,特别优选1。

[0255] 作为由上述式(3)表示的含有氟聚醚基的聚合物,能够例示由下述式表示的聚合物。

[0256] [化40]

[0257] $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



[0259] (式中,p₁、q₁各自为1~199的整数,p₁、q₁的合计为10~200。)

[0260] 本发明提供含有上述式(1)所示的含有氟聚醚基的聚合物与上述式(2)所示的含有氟聚醚基的聚合物、特别是式(3)所示的含有氟聚醚基的聚合物以特定比例构成的含有氟聚醚基的聚合物组合物的涂布剂。该涂布剂可包含使上述式(1)和上述式(2)所示的含有氟聚醚基的聚合物的羟基、或使该含有氟聚醚基的聚合物的末端水解性基团预先采用公知的方法部分地水解而成的羟基缩合而得到的部分(水解)缩合物。

[0261] 在涂布剂中,根据需要,可添加水解缩合催化剂,例如有机锡化合物(二甲氧基二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等)、有机钛化合物(钛酸四正丁酯等)、有机酸(醋酸、甲磺酸、氟改性羧酸等)、无机酸(盐酸、硫酸等)。这些中,特别优选醋酸、钛酸四正丁酯、二月桂酸二丁基锡、氟改性羧酸等。

[0262] 水解缩合催化剂的添加量为催化剂量,通常相对于含有氟聚醚基的聚合物组合物100质量份,为0.01~5质量份,特别为0.1~1质量份。

[0263] 该涂布剂可包含适当的溶剂。作为这样的溶剂,能够例示氟改性脂肪族烃系溶剂(全氟庚烷、全氟辛烷等)、氟改性芳族烃系溶剂(1,3-双(三氟甲基)苯等)、氟改性醚系溶剂(甲基全氟丁基醚、乙基全氟丁基醚、全氟(2-丁基四氢呋喃)等)、氟改性烷基胺系溶剂(全氟三丁胺、全氟三戊胺等)、烃系溶剂(石油精、甲苯、二甲苯等)、酮系溶剂(丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)。这些中,从溶解性、润湿性等方面考虑,优选氟改性的溶剂,特别优选1,3-双(三氟甲基)苯、全氟(2-丁基四氢呋喃)、全氟三丁胺、乙基全氟丁基醚。

[0264] 就上述溶剂而言,可将其2种以上混合,优选使含有氟聚醚基的聚合物及其部分(水解)缩合物均匀地溶解。应予说明,在溶剂中溶解的含有氟聚醚基的聚合物组合物(含有氟聚醚基的聚合物及其部分(水解)缩合物)的最佳浓度因处理方法而异,只要是容易称量的量即可,在直接涂布的情况下,相对于溶剂和含有氟聚醚基的聚合物组合物(含有氟聚醚基的聚合物及其部分(水解)缩合物)的合计100质量份,优选为0.01~10质量份,特别优选为0.05~5质量份,在进行蒸镀处理的情况下,相对于溶剂和含有氟聚醚基的聚合物组合物(含有氟聚醚基的聚合物及其部分(水解)缩合物)的合计100质量份,优选为1~100质量份,特别优选为3~30质量份。

[0265] 本发明的涂布剂能够采用刷涂、浸渍、喷射、蒸镀处理等公知的方法施予基材。蒸镀处理时的加热方法可为电阻加热方式,也可为电子束加热方式,并无特别限定。另外,固化温度因固化方法而异,例如,在直接涂布(刷涂、浸渍、喷射等)的情况下,优选在25~200℃、特别为25~80℃下进行30分钟~36小时、特别是1~24小时。另外,在采用蒸镀处理施予的情况下,优选在20~200℃、特别是25~80℃的温度范围中进行30分钟~36小时、特别是30分钟~24小时。另外,可在加湿下使其固化。固化被膜的膜厚根据基材的种类适当地选择,通常为0.1~100nm,特别是1~20nm。另外,例如就喷涂而言,如果在预先添加有水分的氟系溶剂中稀释,水解,即生成了Si-OH后进行喷涂,则涂布后的固化快。

[0266] 应予说明,膜厚能够采用例如分光反射率测定法、X射线反射率测定法、椭圆偏振光谱测定法、荧光X射线测定法等手段测定。

[0267] 对用本发明的涂布剂处理的基材并无特别限制,可以是纸、布、金属及其氧化物、玻璃、塑料、陶瓷、石英等各种材质的基材。本发明的涂布剂能够对上述基材赋予拒水拒油性、耐钢丝棉磨损性。特别地,能够适合用作经SiO₂处理的玻璃、膜的涂布剂。

[0268] 作为用本发明的涂布剂处理的物品,可列举出汽车导航、移动电话、智能手机、数码相机、数码摄像机、PDA、便携音频播放器、汽车音频、游戏机、眼镜镜片、照相机透镜、透镜滤光器、太阳镜、胃镜等医疗用器械、复印机、PC、液晶显示器、有机EL显示器、等离子体显示器、触摸面板显示器、保护膜、减反射膜等光学物品。另外,从难以滑动的观点出发,也能够对移动电话、智能手机、PC等的壳体进行处理。就本发明的涂布剂而言,能够防止指纹和皮脂附着于上述物品,进而赋予防擦伤性(耐磨损性),因此特别可用作移动电话、智能手机、PC的壳体等的拒水拒油层。

[0269] 另外,本发明的涂布剂也可用作浴缸、洗脸池这样的卫生产品的防污涂料、汽车、电车、飞机等的窗玻璃或强化玻璃、前照灯罩等的防污涂料、外壁用建材的拒水拒油涂料、厨房用建材的防油污用涂料、电话亭的防污和防贴纸、涂鸦的涂料、美术品等的赋予防止指纹附着的涂料、CD、DVD等的防止指纹附着涂料、模具用脱模剂或涂料添加剂、树脂改性剂、无机填充剂的流动性改性剂或分散性改性剂、胶带、膜等的拒水拒油剂。进而,从难以滑动的观点出发,也可用于建筑材料,特别是地板材料、墙壁材料的防污涂料。

[0270] 根据本发明,通过在物品的整个表面或一部分表面,采用干法(蒸镀处理)或湿法(刷涂、浸渍、喷射等),将包含本发明的含有氟聚醚基的聚合物组合物的涂布剂涂布、固化以形成层,从而能够将物品的表面改性。

[0271] 就具有包含本发明的涂布剂的固化物的层的物品而言,物品的表面的动摩擦系数在以下记载的计量条件下,优选为0.13以上,更优选为0.18以上。在动摩擦系数不到0.13时,由于固化被膜的表面过滑,因此有时经涂布的物品保持、固定变得不充分。应予说明,本发明中,为了使物品的表面的动摩擦系数为上述的值以上,在本发明的包含含有氟聚醚基的聚合物组合物的涂布剂中,能够通过使由上述式(1)表示的含有氟聚醚基的聚合物为65质量%以上而实现。

[0272] [动摩擦系数计量条件]

[0273] 采用按照ASTM D1894的方法的测定

[0274] 载荷:100gf

[0275] 冲程:100mm

[0276] 拉伸速度:500mm/分钟

[0277] 接触面积:1×3cm²

[0278] 摩擦材料:无纺布(BEMCOT(旭化成公司制造))

[0279] 试验环境条件:25℃、相对湿度50%

[0280] 就具有包含本发明的涂布剂的固化物的层的物品而言,物品的表面的磨损耐久次数在以下记载的试验条件下,优选为5000次以上,更优选为7500次以上。应予说明,在本发明中,为了使物品的表面的磨损耐久次数为上述的值以上,在本发明的包含含有氟聚醚基的聚合物组合物的涂布剂中,能够通过使由上述式(2)表示的含有氟聚醚基的聚合物为10

质量%以上而实现。

[0281] [磨损耐久试验条件]

[0282] 使用往复磨损试验机的钢丝棉磨损耐久性的评价

[0283] 摩擦材料:钢丝棉#0000 (Bons tar)

[0284] 载荷:1kgf

[0285] 往复距离:40mm

[0286] 往复速度:每分钟60次往复

[0287] 试验环境条件:25℃、相对湿度50%

[0288] 每摩擦往复2500次,计量摩擦磨损部分的水接触角,将保持水接触角100度以上的磨损往复次数设为磨损耐久次数。

[0289] 实施例

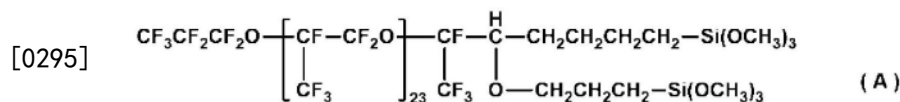
[0290] 以下示出实施例和比较例,对本发明更详细地说明,但本发明并不受下述实施例限定。应予说明,下述式中,膜厚是采用使用分光椭偏仪的椭圆偏振光谱测定法测定的值。

[0291] [实施例1~54、比较例1~39]

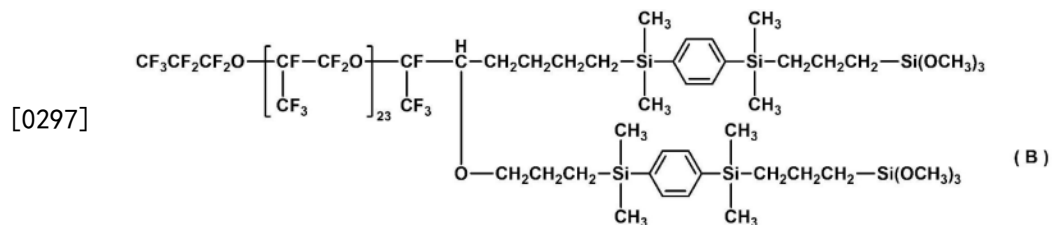
[0292] 涂布剂的制备和固化被膜的形成

[0293] 将作为(I)成分的、由下述式(A)、(B)、(C)表示的结构的含有氟聚醚基的聚合物,与

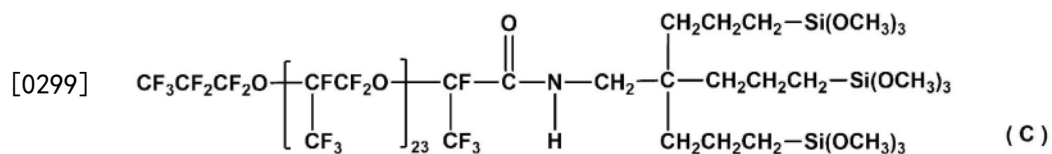
[0294] [化41]



[0296] [化42]

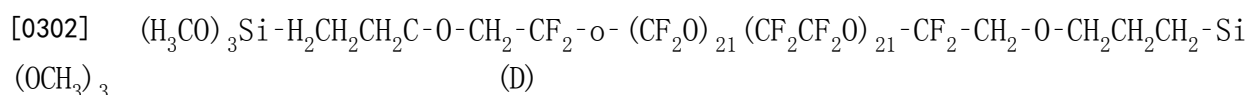


[0298] [化43]

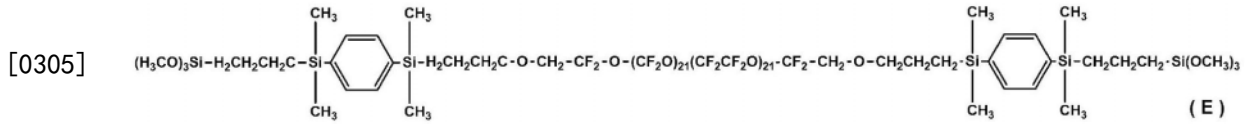


[0300] 作为(II)成分的、由下述式(D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)表示的结构的含有氟聚醚基的聚合物

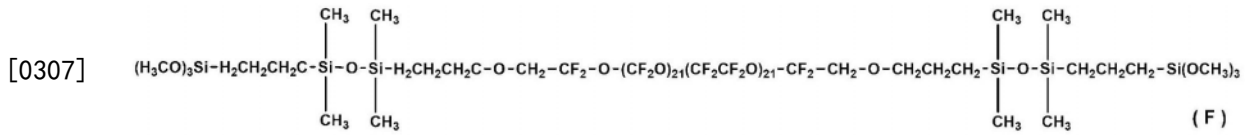
[0301] [化44]



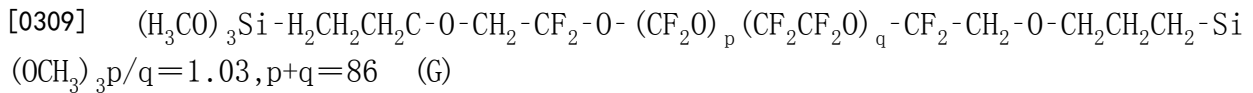
[0304] [化45]



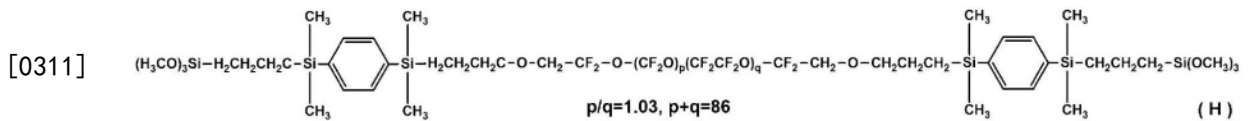
[0306] [化46]



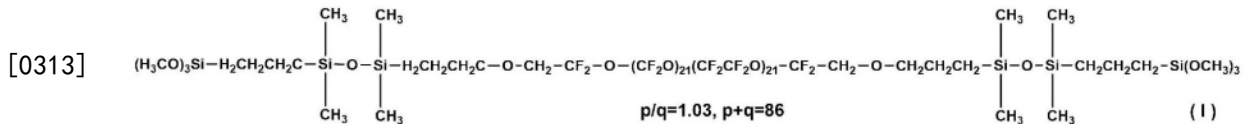
[0308] [化47]



[0310] [化48]



[0312] [化49]



[0314] 以表1、2、3中所示的比例混合,得到含有氟聚醚基的聚合物组合物。使该聚合物组合物以浓度成为20质量%的方式溶解于Novec7200(3M公司制造、乙基全氟丁基醚)而制备涂布剂。对于在最表面用10nm的 SiO_2 处理过的玻璃(Corning公司制造Gor il 1a),将各涂布剂 $6\mu\text{l}$ 真空蒸镀(处理条件为压力: $3.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 、加热温度: 500°C),在 80°C 、相对湿度80%的气氛下放置30分钟后,在 25°C 、相对湿度50%的气氛下使其固化12小时以上,形成膜厚13nm的固化被膜。

[0315] [初期拒水性的评价]

[0316] 对于上述制作的形成有固化被膜的玻璃,使用接触角计Drop Mas ter(协和界面科学公司制造),测定固化被膜的对于水的接触角(拒水性)(液滴: $2\mu\text{l}$ 、温度: 25°C 、相对湿度:50%)。将结果(初期水接触角)示于表1、2、3。

[0317] 在初期,实施例、比较例都显示出 110° 以上的良好的拒水性。

[0318] [滑动性的评价]

[0319] 对于上述制作的形成有固化被膜的玻璃,作为滑动性的评价,采用下述所示的方法,评价对于无纺布的动摩擦系数。形成有固化被膜的玻璃的对于无纺布的动摩擦系数按照ASTM D1894,使用表面性测定机TYPE:14FW(新东科学公司制造),在载荷100gf、拉伸速度500mm/分钟条件下测定。作为评价的指标,将动摩擦系数为0.23以上记为◎(优),将0.18以上且不到0.23记为○(良),将0.13以上且不到0.18记为△(可),将不到0.13记为×(不可),示于表1、2、3。试验环境条件为 25°C 、相对湿度50%。

[0320] 滑动性

[0321] 载荷:100gf

[0322] 冲程:100mm

- [0323] 接触面积: $1 \times 3 \text{cm}^2$
- [0324] 无纺布: BEMCOT (旭化成公司制造)
- [0325] [耐磨损性的评价]
- [0326] 钢丝棉磨损耐久性的评价
- [0327] 对于上述得到的具有防污涂布薄膜层(固化被膜)的基材,使用往复磨损试验机(Type40、新东科学公司制造),在以下的条件下试验。
- [0328] 摩擦材料: 钢丝棉#0000 (Bons tar)
- [0329] 载荷: 1kgf
- [0330] 往复距离: 40mm
- [0331] 往复速度: 每分钟60次往复
- [0332] 总摩擦往复次数: 10000次
- [0333] 每摩擦往复2500次, 计量摩擦磨损部分的水接触角。将保持水接触角 100° 以上的磨损往复次数设为钢丝棉磨损耐久次数, 将钢丝棉磨损耐久次数为10000次以上记为◎(优), 将7500次以上且不到10000次记为○(良), 将5000次以上且不到7500次记为△(可), 将不到5000次记为×(不可), 示于表1、2、3。试验环境条件为 25°C 、相对湿度50%。
- [0334] [表1]

	(I)成分	相对于(I)与 (II)的合计的 (I)的比例	(II)成分	相对于(I)与 (II)的合计的 (II)的比例	初期 水接触角 (°)	动摩擦 系数	耐磨损性
比较例1	式(A)	100%	—	—	115	⊙	×
实施例1	式(A)	90%	式(D)	10%	113	○	△
实施例2	式(A)	80%	式(D)	20%	113	○	○
实施例3	式(A)	70%	式(D)	30%	112	○	○
比较例2	式(A)	60%	式(D)	40%	112	△	⊙
比较例3	式(A)	50%	式(D)	50%	112	×	⊙
实施例4	式(A)	90%	式(E)	10%	112	○	△
实施例5	式(A)	80%	式(E)	20%	112	○	○
实施例6	式(A)	70%	式(E)	30%	112	○	⊙
比较例4	式(A)	60%	式(E)	40%	111	△	○
比较例5	式(A)	50%	式(E)	50%	111	×	○
实施例7	式(A)	90%	式(F)	10%	113	○	△
实施例8	式(A)	80%	式(F)	20%	112	○	○
实施例9	式(A)	70%	式(F)	30%	112	○	⊙
比较例6	式(A)	60%	式(F)	40%	112	△	○
比较例7	式(A)	50%	式(F)	50%	111	×	○
实施例10	式(A)	90%	式(G)	10%	112	○	○
实施例11	式(A)	80%	式(G)	20%	112	○	○
实施例12	式(A)	70%	式(G)	30%	112	△	⊙
比较例8	式(A)	60%	式(G)	40%	112	×	⊙
比较例9	式(A)	50%	式(G)	50%	111	×	⊙
实施例13	式(A)	90%	式(H)	10%	112	○	○
实施例14	式(A)	80%	式(H)	20%	112	○	⊙
实施例15	式(A)	70%	式(H)	30%	111	△	⊙
比较例10	式(A)	60%	式(H)	40%	111	×	⊙
比较例11	式(A)	50%	式(H)	50%	111	×	○
实施例16	式(A)	90%	式(I)	10%	113	○	○
实施例17	式(A)	80%	式(I)	20%	112	○	⊙
实施例18	式(A)	70%	式(I)	30%	112	△	⊙
比较例12	式(A)	60%	式(I)	40%	112	×	⊙
比较例13	式(A)	50%	式(I)	50%	112	×	○

[0335]

[0336] [表2]

	(I)成分	相对于(I)与 (II)的合计的 (I)的比例	(II)成分	相对于(I)与 (II)的合计的 (II)的比例	初期 水接触角 (°)	动摩擦 系数	耐磨损性
比较例14	式(B)	100%	—	—	113	◎	×
实施例19	式(B)	90%	式(D)	10%	113	○	△
实施例20	式(B)	80%	式(D)	20%	113	○	○
实施例21	式(B)	70%	式(D)	30%	112	○	○
比较例15	式(B)	60%	式(D)	40%	111	△	◎
比较例16	式(B)	50%	式(D)	50%	111	×	◎
实施例22	式(B)	90%	式(E)	10%	112	○	△
实施例23	式(B)	80%	式(E)	20%	111	○	○
实施例24	式(B)	70%	式(E)	30%	111	○	◎
比较例17	式(B)	60%	式(E)	40%	111	△	○
比较例18	式(B)	50%	式(E)	50%	110	×	○
实施例25	式(B)	90%	式(F)	10%	112	○	△
实施例26	式(B)	80%	式(F)	20%	112	○	○
实施例27	式(B)	70%	式(F)	30%	111	○	◎
比较例19	式(B)	60%	式(F)	40%	111	△	○
比较例20	式(B)	50%	式(F)	50%	111	×	○
实施例28	式(B)	90%	式(G)	10%	112	○	○
实施例29	式(B)	80%	式(G)	20%	112	○	○
实施例30	式(B)	70%	式(G)	30%	112	△	◎
比较例21	式(B)	60%	式(G)	40%	111	×	◎
比较例22	式(B)	50%	式(G)	50%	111	×	◎
实施例31	式(B)	90%	式(H)	10%	113	○	○
实施例32	式(B)	80%	式(H)	20%	113	○	◎
实施例33	式(B)	70%	式(H)	30%	112	△	◎
比较例23	式(B)	60%	式(H)	40%	112	×	◎
比较例24	式(B)	50%	式(H)	50%	112	×	○
实施例34	式(B)	90%	式(I)	10%	113	○	○
实施例35	式(B)	80%	式(I)	20%	113	○	◎
实施例36	式(B)	70%	式(I)	30%	113	△	◎
比较例25	式(B)	60%	式(I)	40%	112	×	◎
比较例26	式(B)	50%	式(I)	50%	112	×	○

[0337]

[0338] [表3]

[0339]

	(I)成分	相对于(I)与 (II)的合计的 (I)的比例	(II)成分	相对于(I)与 (II)的合计的 (II)的比例	初期 水接触角 (°)	动摩擦 系数	耐磨损性
比较例27	式(C)	100%	—	—	114	⊙	×
实施例37	式(C)	90%	式(D)	10%	114	○	△
实施例38	式(C)	80%	式(D)	20%	113	○	○
实施例39	式(C)	70%	式(D)	30%	113	○	⊙
比较例28	式(C)	60%	式(D)	40%	112	△	⊙
比较例29	式(C)	50%	式(D)	50%	111	×	○
实施例40	式(C)	90%	式(E)	10%	113	○	△
实施例41	式(C)	80%	式(E)	20%	112	○	○
实施例42	式(C)	70%	式(E)	30%	112	○	⊙
比较例30	式(C)	60%	式(E)	40%	111	△	○
比较例31	式(C)	50%	式(E)	50%	111	×	△
实施例43	式(C)	90%	式(F)	10%	113	○	△
实施例44	式(C)	80%	式(F)	20%	112	○	○
实施例45	式(C)	70%	式(F)	30%	112	○	⊙
比较例32	式(C)	60%	式(F)	40%	112	△	○
比较例33	式(C)	50%	式(F)	50%	111	×	△
实施例46	式(C)	90%	式(G)	10%	113	○	○
实施例47	式(C)	80%	式(G)	20%	113	○	○
实施例48	式(C)	70%	式(G)	30%	113	△	⊙
比较例34	式(C)	60%	式(G)	40%	112	×	○
比较例35	式(C)	50%	式(G)	50%	112	×	○
实施例49	式(C)	90%	式(H)	10%	113	○	○
实施例50	式(C)	80%	式(H)	20%	113	○	○
实施例51	式(C)	70%	式(H)	30%	113	△	⊙
比较例36	式(C)	60%	式(H)	40%	112	×	○
比较例37	式(C)	50%	式(H)	50%	112	×	○
实施例52	式(C)	90%	式(I)	10%	113	○	○
实施例53	式(C)	80%	式(I)	20%	113	○	⊙
实施例54	式(C)	70%	式(I)	30%	113	△	⊙
比较例38	式(C)	60%	式(I)	40%	112	×	○
比较例39	式(C)	50%	式(I)	50%	112	×	○

[0340] 在单独使用(I)成分的含有氟聚醚基的聚合物的情况下,虽然动摩擦系数良好,但耐磨损性不充分。除了(I)成分的含有氟聚醚基的聚合物以外,还以实施例所示的比例使用作为(I I)成分的、在分子内具有氟代氧亚烷基、在该聚合物的两末端具有反应性官能团、不具有极性基团的含有氟聚醚基的聚合物的情况下,动摩擦系数、耐磨损性都良好。发现了如下倾向:如果相对于(I)成分的(I I)成分的混合比率升高,则动摩擦系数与耐磨损性降低。