



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110402271 B

(45) 授权公告日 2023.04.14

(21) 申请号 201880017366.6

(72) 发明人 星野泰辉 小林大介

(22) 申请日 2018.03.01

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110402271 A

专利代理人 董庆 胡烨

(43) 申请公布日 2019.11.01

(51) Int.CI.

C08L 71/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 65/336 (2006.01)

2017-050558 2017.03.15 JP

C09D 171/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09K 3/18 (2006.01)

2019.09.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/007781 2018.03.01

(56) 对比文件

WO 2017/038830 A1, 2017.03.09

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 特开2014-218639 A, 2014.11.20

W02018/168497 JA 2018.09.20

JP 特开2016-17176 A, 2016.02.01

(73) 专利权人 AGC株式会社

JP 特开2016-17176 A, 2016.02.01

地址 日本东京

CN 106065070 A, 2016.11.02

审查员 朱颖

权利要求书2页 说明书33页

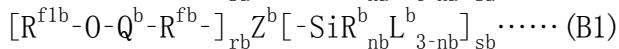
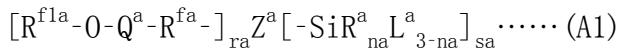
(54) 发明名称

含氟醚组合物、涂布液和物品

(57) 摘要

本发明提供能形成润滑性和耐久性优良的表面层的含氟醚组合物和涂布液、以及具有润滑性和耐久性优良的表面层的物品。含氟醚组合物包含含氟醚化合物(A)和含氟醚化合物(B),所述含氟醚化合物(A)是具有含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链和由下式(I)表示的基团的化合物,所述含氟醚化合物(B)是具有不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链和所述由式(I)表示的基团的化合物,-SiR<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>……(I);其中,L是羟基或水解性基团,R是氢原子或1价的烃基。

1. 一种含氟醚组合物，其特征在于，包含由下式(A1)表示的含氟醚化合物(A1)和由下式(B1)表示的含氟醚化合物(B1)，



其中， $R^{f1a}$ 和 $R^{f1b}$ 为全氟烷基，

$Q^a$ 和 $Q^b$ 是单键、包含1个以上的氢原子的氧基氟代亚烷基、或2~5个的该氧基氟代亚烷基结合而成的聚氧基氟代亚烷基，构成该聚氧基氟代亚烷基的氧基氟代亚烷基可以全部相同也可不同，

$R^{fa}$ 是包含 $(CF_2O)$ 单元的聚(氧基全氟亚烷基)链，

$R^{fb}$ 是不含 $(CF_2O)$ 单元的聚(氧基全氟亚烷基)链，

$Z^a$ 是 $(ra+sa)$ 价连接基团，且是 $-Q^{32a}-[C(O)N(R^{33a})]_{pa}-R^{34a}-C[-R^{35a}-]_{sa}$ ，

$Q^{32a}$ 是碳数1~20的氟代亚烷基、或在碳数2~20的氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团，其中，一端与醚性氧原子结合、另一端与 $R^{fa}$ 结合的氟代亚烷基是全氟亚烷基的情况除外，

$R^{33a}$ 为氢原子或碳数1~6的烷基，

$pa$ 为1，

$R^{34a}$ 是单键、碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的末端即与 $C[-R^{35a}-SiR_{na}^a L_{3-na}^a]_{sa}$ 结合侧的末端具有醚性氧原子的基团、在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团、或在碳数2~6的亚烷基的末端即与 $C[-R^{35a}-SiR_{na}^a L_{3-na}^a]_{sa}$ 结合侧的末端和碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团，

$R^{35a}$ 是碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的除与Si结合侧的末端外的末端具有醚性氧原子的基团、或在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团，

$sa$ 个 $[-R^{35a}-SiR_{na}^a L_{3-na}^a]$ 可以相同也可不同，

$Z^b$ 是 $(rb+sb)$ 价连接基团，且是 $-Q^{32b}-[C(O)N(R^{33b})]_{pb}-R^{34b}-C[-R^{35b}-]_{sb}$ ，

$Q^{32b}$ 是碳数1~20的氟代亚烷基、或在碳数2~20的氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团，其中，一端与醚性氧原子结合、另一端与 $R^{fb}$ 结合的氟代亚烷基是全氟亚烷基的情况除外，

$R^{33b}$ 为氢原子或碳数1~6的烷基，

$pb$ 为1，

$R^{34b}$ 是单键、碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的末端即与 $C[-R^{35b}-SiR_{nb}^b L_{3-nb}^b]_{sb}$ 结合侧的末端具有醚性氧原子的基团、在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团、或在碳数2~6的亚烷基的末端即与 $C[-R^{35b}-SiR_{nb}^b L_{3-nb}^b]_{sb}$ 结合侧的末端和碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团，

$R^{35b}$ 是碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的除与Si结合侧的末端外的末端具有醚性氧原子的基团、或在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团，

$sb$ 个 $[-R^{35b}-SiR_{nb}^b L_{3-nb}^b]$ 可以相同也可不同，

$L^a$ 和 $L^b$ 是羟基或水解性基团，

$R^a$ 和 $R^b$ 是氢原子或1价烃基，

$na$ 和 $nb$ 是0~2的整数，

na为0或1时的(3-na)个L<sup>a</sup>可以相同也可不同, nb为0或1时的(3-nb)个L<sup>b</sup>可以相同也可不同,

na为2时的na个R<sup>a</sup>可以相同也可不同, nb为2时的nb个R<sup>b</sup>可以相同也可不同,

ra和rb是1以上的整数, ra为2以上时的ra个[R<sup>f1a</sup>-0-Q<sup>a</sup>-R<sup>f1a</sup>-]可以相同也可不同, rb为2以上时的rb个[R<sup>f1b</sup>-0-Q<sup>b</sup>-R<sup>f1b</sup>-]可以相同也可不同,

sa和sb是2以上的整数, sa个[-SiR<sub>na</sub><sup>a</sup>L<sub>3-na</sub><sup>a</sup>]可以相同也可不同, sb个[-SiR<sub>nb</sub><sup>b</sup>L<sub>3-nb</sub><sup>b</sup>]可以相同也可不同。

2. 如权利要求1所述的含氟醚组合物, 其特征在于, 所述包含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链是包含(CF<sub>2</sub>O)单元和(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

3. 如权利要求1或2所述的含氟醚组合物, 其特征在于, 所述不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链是包含选自(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元、(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元和(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元的至少1种单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

4. 如权利要求1或2所述的含氟醚组合物, 其特征在于, 所述不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链是包含(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

5. 如权利要求1或2所述的含氟醚组合物, 其特征在于, sa和sb中的至少一方是3以上的整数。

6. 如权利要求1或2所述的含氟醚组合物, 其特征在于, sa和sb的双方是3以上的整数。

7. 如权利要求1或2所述的含氟醚组合物, 其特征在于, 所述含氟醚化合物(A1)的数均分子量为2000~20000。

8. 如权利要求1或2所述的含氟醚组合物, 其特征在于, 所述含氟醚化合物(B1)的数均分子量为2000~20000。

9. 如权利要求1或2所述的含氟醚组合物, 其特征在于, 相对于所述含氟醚化合物(A1)和所述含氟醚化合物(B1)的合计, 包含10~80质量%的所述含氟醚化合物(A1)。

10. 一种涂布液, 其特征在于, 包含权利要求1~9中任一项所述的含氟醚组合物和液态介质。

11. 一种物品, 其特征在于, 具有由权利要求1~9中任一项所述的含氟醚组合物形成的表面层。

## 含氟醚组合物、涂布液和物品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含氟醚组合物、涂布液和物品。

### 背景技术

[0002] 含氟化合物呈现高润滑性和斥水斥油性等，因此被用于表面处理剂等。例如，如果使用该表面处理剂在基材的表面形成表面层，则可赋予润滑性、斥水斥油性等，容易拭去基材表面的污迹，污迹除去性得到提高。在含氟化合物中，具有在全氟烷基链的中途存在醚键(-O-)的聚(氧基全氟亚烷基)链的含氟醚化合物对油脂等污迹的除去性优良。

[0003] 作为含氟醚化合物，提出了具有水解性甲硅烷基的含氟醚化合物。这样的含氟醚化合物在要求长期维持即使用手指反复摩擦斥水斥油性也不易降低的性能(耐摩擦性)和通过擦拭能够容易地除去附着于表面的指纹的性能(指纹污迹除去性)的用途中，例如用作构成触摸面板的手指接触面的部件的表面处理剂。

[0004] 为了提高润滑性，提出了在具有水解性甲硅烷基的含氟醚化合物中掺合含氟油、即不具有水解性甲硅烷基的非反应性的含氟醚化合物而得的含氟醚组合物(例如专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本专利特开2014-65884号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 但是，本发明人发现，由如上所述的含氟醚组合物形成的表面层在用手指等反复摩擦时，润滑性、斥水斥油性等性能容易降低(耐久性降低)。因此，难以以高水平同时实现润滑性和耐久性这两种特性。

[0010] 本发明的目的是提供能够形成润滑性和耐久性优良的表面层的含氟醚组合物和涂布液、以及具有润滑性和耐久性优良的表面层的物品。

[0011] 解决技术问题所采用的技术方案

[0012] 本发明提供具有下述的[1]～[15]的构成的含氟醚组合物、涂布液和物品。

[0013] [1]一种含氟醚组合物，其特征是，包含含氟醚化合物(A)和含氟醚化合物(B)，所述含氟醚化合物(A)是具有含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链和由下式(I)表示的基团的化合物，所述含氟醚化合物(B)是具有不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链和所述由式(I)表示的基团的化合物，

[0014] -SiR<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>……(I)

[0015] 其中，L是羟基或水解性基团，

[0016] R是氢原子或1价烃基，

[0017] n是0～2的整数，

[0018] n是0或1时,(3-n)个L可以相同也可不同,

[0019] n是2时,n个R可以相同也可不同,

[0020] 所述含氟醚化合物(A)和所述含氟醚化合物(B)各自具有的所述由式(I)表示的基团可以相同也可不同。

[0021] [2]如[1]所述的含氟醚组合物,其中,所述含氟醚化合物(A)和所述含氟醚化合物(B)均为由下式(A/B)表示的含氟醚化合物,其中,所述含氟醚化合物(A)中的R<sup>f</sup>是包含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链,所述含氟醚化合物(B)中的R<sup>f</sup>是不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链,

[0022] [R<sup>f1</sup>-O-Q-R<sup>f</sup>-]<sub>r</sub>Z[-SiR<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>]<sub>s</sub>……(A/B)

[0023] 其中,R<sup>f1</sup>是全氟烷基,

[0024] Q是单键、包含1个以上的氢原子的氧基氟代亚烷基、或2~5个该氧基氟代亚烷基结合而成的聚氧基氟代亚烷基,构成该聚氧基氟代亚烷基的氧基氟代亚烷基可以全部相同也可不同,

[0025] R<sup>f</sup>是聚(氧基全氟亚烷基)链,

[0026] Z是(r+s)价连接基团,

[0027] -SiR<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>是所述由式(I)表示的基团,

[0028] r为2以上时,r个[R<sup>f1</sup>-O-Q-R<sup>f</sup>-]是相同的基团,

[0029] s为2以上时,s个由式(I)表示的基团是相同的基团,

[0030] r和s分别是1以上的整数,r+s为3~8。

[0031] [3]如[1]或[2]所述的含氟醚组合物,其中,所述包含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链是包含(CF<sub>2</sub>O)单元和(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0032] [4]如[1]~[3]中任一项所述的含氟醚组合物,其中,所述不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链是包含选自(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元、(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元和(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元的至少1种单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0033] [5]如[1]~[4]中任一项所述的含氟醚组合物,其中,所述不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链是包含(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0034] [6]如[1]~[5]中任一项所述的含氟醚组合物,其中,所述含氟醚化合物(A)和所述含氟醚化合物(B)的至少一方具有3个以上的所述由式(I)表示的基团。

[0035] [7]如[1]~[5]中任一项所述的含氟醚组合物,其中,所述含氟醚化合物(A)和所述含氟醚化合物(B)的双方均具有2个以上的所述由式(I)表示的基团。

[0036] [8]如[1]~[5]中任一项所述的含氟醚组合物,其中,所述含氟醚化合物(A)和所述含氟醚化合物(B)的双方均具有3个以上的所述由式(I)表示的基团。

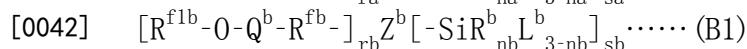
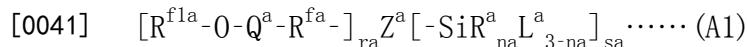
[0037] [9]如[1]~[8]中任一项所述的含氟醚组合物,其中,所述含氟醚化合物(A)的数均分子量为2000~20000。

[0038] [10]如[1]~[9]中任一项所述的含氟醚组合物,其中,所述含氟醚化合物(B)的数均分子量为2000~20000。

[0039] [11]如[1]~[10]中任一项所述的含氟醚组合物,其中,相对于所述含氟醚化合物(A)和所述含氟醚化合物(B)的合计,包含10~80质量%的所述含氟醚化合物(A)。

[0040] [12]一种含氟醚组合物,其特征是,包含由下式(A1)表示的含氟醚化合物(A1)和

由下式(B1)表示的含氟醚化合物(B1)，



[0043] 其中， $R^{f1a}$ 和 $R^{f1b}$ 为全氟烷基，

[0044]  $Q^a$ 和 $Q^b$ 是单键、包含1个以上的氢原子的氧基氟代亚烷基、或2~5个的该氧基氟代亚烷基结合而成的聚氧基氟代亚烷基，构成该聚氧基氟代亚烷基的氧基氟代亚烷基可以全部相同也可不同，

[0045]  $R^{fa}$ 是包含 $(CF_2)_0$ 单元的聚(氧基全氟亚烷基)链，

[0046]  $R^{fb}$ 是不含 $(CF_2)_0$ 单元的聚(氧基全氟亚烷基)链，

[0047]  $Z^a$ 是 $(ra+sa)$ 价连接基团，

[0048]  $Z^b$ 是 $(rb+sb)$ 价连接基团，

[0049]  $L^a$ 和 $L^b$ 是羟基或水解性基团，

[0050]  $R^a$ 和 $R^b$ 是氢原子或1价烃基，

[0051]  $na$ 和 $nb$ 是0~2的整数，

[0052]  $na$ 为0或1时的 $(3-na)$ 个 $L^a$ 可以相同也可不同， $nb$ 为0或1时的 $(3-nb)$ 个 $L^b$ 可以相同也可不同，

[0053]  $na$ 为2时的 $na$ 个 $R^a$ 可以相同也可不同， $nb$ 为2时的 $nb$ 个 $R^b$ 可以相同也可不同，

[0054]  $ra$ 和 $rb$ 是1以上的整数， $ra$ 为2以上时的 $ra$ 个 $[R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa-}]$ 可以相同也可不同， $rb$ 为2以上时的 $rb$ 个 $[R^{f1b}-O-Q^b-R^{fb-}]$ 可以相同也可不同，

[0055]  $sa$ 和 $sb$ 是1以上的整数， $sa$ 为2以上时的 $sa$ 个 $[-SiR_{na}^a L_{3-na}^a]$ 可以相同也可不同， $sb$ 为2以上时的 $sb$ 个 $[-SiR_{nb}^b L_{3-nb}^b]$ 可以相同也可不同。

[0056] [13]如[12]所述的含氟醚组合物，其中，相对于所述含氟醚化合物(A1)和所述含氟醚化合物(B1)的合计，包含10~80质量%的所述含氟醚化合物(A1)。

[0057] [14]一种涂布液，其特征是，包含上述[1]~[13]中任一项所述的含氟醚组合物和液态介质。

[0058] [15]一种物品，其特征是，具有由上述[1]~[13]中任一项所述的含氟醚组合物形成的表面层。

[0059] 发明效果

[0060] 根据本发明的含氟醚组合物和涂布液，能形成润滑性和耐久性优良的表面层。

[0061] 本发明的物品具有润滑性和耐久性优良的表面层。

## 具体实施方式

[0062] 本说明书中，将式(I)所示的化合物记为化合物(I)。以其他式表示的化合物也同样如此记载。

[0063] 本说明书中的以下用语的含义如下所述。

[0064] “水解性甲硅烷基”是指能够通过水解反应来形成硅烷醇基(Si-OH)的基团。例如，式(I)中的L是作为水解性基团的基团。

[0065] 氧基全氟亚烷基的化学式以其氧原子位于全氟亚烷基的右侧的方式表示。

[0066] “表面层”是指在基材的表面形成的层。

[0067] 涂布涂布液后“进行干燥”是指将涂布液涂布在基材上，在该基材上形成涂布液的涂膜后，将液态介质从该涂膜蒸发除去。

[0068] (含氟醚组合物)

[0069] 本发明的含氟醚组合物(以下也记为“本组合物”)包含含氟醚化合物(A)(以下也记为“化合物(A)”)和含氟醚化合物(B)(以下也记为“化合物(B)”)。本组合物如下所述，不含液态介质。本组合物可以由化合物(A)和化合物(B)构成，还可以如下所述包含除化合物(A)和化合物(B)以外的其他含氟醚化合物、或除化合物(A)、化合物(B)和其他含氟醚化合物以外的杂质。

[0070] 化合物(A)具有包含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链(以下也记为“A链”)、和基团(I)。

[0071] 化合物(B)具有不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链(以下也记为“B链”)、和基团(I)。化合物(B)不具有A链。

[0072] -SiR<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>……(I)

[0073] 其中，L是羟基或水解性基团，

[0074] R是氢原子或1价烃基，

[0075] n是0～2的整数，

[0076] n是0或1时，(3-n)个L可以相同也可不同，

[0077] n是2时，n个R可以相同也可不同，

[0078] 化合物(A)和化合物(B)各自具有的基团(I)可以相同也可不同。

[0079] 化合物(A)、化合物(B)分别还可具有基团(II)。化合物(A)和化合物(B)的两者都具有基团(II)的情况下，各自具有的基团(II)可以相同也可不同。

[0080] R<sup>f1</sup>-O-Q……(II)

[0081] 其中，

[0082] R<sup>f1</sup>是全氟烷基，

[0083] Q是单键、包含1个以上的氢原子的氧基氟代亚烷基、或2～5个氧基氟代亚烷基结合而成的聚氧基氟代亚烷基。构成该聚氧基氟代亚烷基的氧基氟代亚烷基可以全部相同也可不同。

[0084] (A链)

[0085] 作为A链，可例举下式(a1)所示的包含(CF<sub>2</sub>O)单元和(R<sup>f2</sup>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0086] { (CF<sub>2</sub>O)<sub>m1</sub> (R<sup>f2</sup>O)<sub>m2</sub> } ……(a1)

[0087] 其中，R<sup>f2</sup>是碳数2以上的全氟亚烷基，

[0088] m1是1以上的整数，m2是0以上的整数，且(m1+m2)是2～200的整数，

[0089] m2为1以上时，m1个CF<sub>2</sub>O和m2个R<sup>f2</sup>O的结合顺序没有限定，

[0090] m2为2以上时，(R<sup>f2</sup>O)<sub>m2</sub>可以由碳数不同的2种以上的R<sup>f2</sup>O构成。

[0091] R<sup>f2</sup>可以是支链状或直链状，从表面层的润滑性更优良的角度考虑，优选直链状。

[0092] 从表面层的耐久性和润滑性更优良的角度考虑，R<sup>f2</sup>的碳数优选为2～6，更优选为2～4，从表面层的润滑性更优良的角度考虑，特别优选2。

[0093] (m1+m2)是2～200的整数。因此，m1为1时，m2的最小值为1，存在至少1个(R<sup>f2</sup>O)。<sub>m1</sub>

为2以上时,m2的最小值为0,(R<sup>f2</sup>O)可以存在、也可不存在。(m1+m2)优选为10~150的整数,特别优选为20~100的整数。如果(m1+m2)在上述范围的下限值以上,则表面层的润滑性优良。如果(m1+m2)在上述范围的上限值以下,则表面层的耐久性优良。即,如果化合物(A)的数均分子量过大,则每单位分子量中存在的基团(I)的数量减少,耐久性降低。

[0094] m1和m2的比(m1/m2)优选为100/0~30/70,特别优选为90/10~40/60。在上述的范围内,m1的比例越高,则存在表面层的润滑性越优良的倾向。

[0095] 在(CF<sub>2</sub>O)<sub>m1</sub>(R<sup>f2</sup>O)<sub>m2</sub>中,m2为1以上时,即、存在碳数不同的2种以上的氧基全氟亚烷基时,各氧基全氟亚烷基(m1个CF<sub>2</sub>O和m2个R<sup>f2</sup>O)的结合顺序没有限定。例如,各氧基全氟亚烷基可以是无规配置、交替配置、嵌段配置中的任一种。特别优选(CF<sub>2</sub>O)单元和(R<sup>f2</sup>O)单元是无规配置。

[0096] m2为2以上时,(R<sup>f2</sup>O)<sub>m2</sub>可以由碳数不同的2种以上的R<sup>f2</sup>O构成。此外,m2个R<sup>f2</sup>O的结合顺序没有限定。

[0097] 作为A链的具体形态,可例举以下的(a2)~(a6)等。

[0098] (CF<sub>2</sub>O)<sub>m01</sub>……(a2)

[0099] { (CF<sub>2</sub>O)<sub>m11</sub> (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m12</sub> } ……(a3)

[0100] { (CF<sub>2</sub>O)<sub>m11</sub> (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m12</sub> } ……(a4)

[0101] { (CF<sub>2</sub>O)<sub>m11</sub> (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m12</sub> } ……(a5)

[0102] { (CF<sub>2</sub>O)<sub>m11</sub> (CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>m12</sub> } ……(a6)

[0103] 其中,m01是2~200的整数,m11是1以上的整数,m12是1以上的整数,(m11+m12)是2~200的整数。

[0104] m01、(m11+m12)各自的优选范围与(m1+m2)相同。

[0105] m11和m12的比(m11/m12)优选为99/1~30/70,特别优选为90/10~40/60。

[0106] 上述的A链中,优选(a3)~(a5),特别优选(a3)。

[0107] A链优选是包含(CF<sub>2</sub>O)单元和(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元的上述(a3),特别优选(CF<sub>2</sub>O)单元和(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元无规配置的上述(a3)。

[0108] (B链)

[0109] 作为B链,可例举下式(b1)所示的包含至少1种(R<sup>f3</sup>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0110] (R<sup>f3</sup>O)<sub>m3</sub>……(b1)

[0111] 其中,R<sup>f3</sup>是碳数2以上的全氟亚烷基,

[0112] m3是2~200的整数,

[0113] (R<sup>f3</sup>O)<sub>m3</sub>是由碳数不同的2种以上的R<sup>f3</sup>O构成的基团,

[0114] (R<sup>f3</sup>O)<sub>m3</sub>由碳数不同的2种以上的R<sup>f3</sup>O构成时,各R<sup>f3</sup>O的结合顺序没有限定。

[0115] R<sup>f3</sup>可以是支链状或直链状,从表面层的润滑性更优良的角度考虑,优选直链状。

[0116] 从表面层的耐久性和润滑性更优良的角度考虑,R<sup>f3</sup>的碳数优选为2~6。

[0117] m3是2~200的整数,优选为10~150的整数,特别优选为15~100的整数。如果m3在上述范围的下限值以上,则表面层的润滑性优良。如果m3在上述范围的上限值以下,则表面层的耐久性优良。即,如果化合物(B)的数均分子量过大,则每单位分子量中存在的基团(I)的数量减少,耐久性降低。

[0118]  $(R^{f^3}O)_{m_3}$  由碳数不同的2种以上的 $R^{f^3}O$ 构成时,各 $R^{f^3}O$ 的结合顺序没有限定。例如,各 $R^{f^3}O$ 可以是无规配置、交替配置、嵌段配置中的任一种。

[0119] 作为 $(R^{f^3}O)_{m_3}$ 由碳数不同的2种以上的 $R^{f^3}O$ 构成时的B链,优选下式(b2)所示的链。

[0120]  $\{ (CF_2CF_2O)_{m_4} (R^{f^4}O)_{m_5} \} \cdots \cdots \quad (b2)$

[0121] 其中, $R^{f^4}$ 是碳数3~6的全氟亚烷基,

[0122]  $m_4$ 是1以上的整数,

[0123]  $m_5$ 是1以上的整数,

[0124]  $(m_4+m_5)$ 是2~200的整数,

[0125]  $m_4$ 个 $CF_2CF_2O$ 和 $m_5$ 个 $R^{f^4}O$ 的结合顺序没有限定。

[0126] 作为 $R^{f^4}$ ,优选 $CF_2CF_2CF_2CF_2O$ 。

[0127]  $(m_4+m_5)$ 的优选范围与 $m_3$ 相同。

[0128]  $m_4$ 和 $m_5$ 的比( $m_4/m_5$ )优选为90/10~10/90,特别优选为70/30~30/70。在上述的范围内, $m_4$ 的比例越高,则存在润滑性越优良的倾向。在上述的范围内, $m_5$ 的比例越高,则存在耐久性越优良的倾向。

[0129] 作为 $\{ (CF_2CF_2O)_{m_4} (R^{f^4}O)_{m_5} \}$ 的一个优选形态,可例举 $\{ (CF_2CF_2O)_{m_{41}} - (R^{f^4}O)_{m_{51}} \}_{m_6}$ 。其中, $m_{41}$ 是1~3的整数, $m_{51}$ 是1~3的整数, $m_6$ 是1以上的整数, $(m_{41}+m_{51}) \times m_6$ 是2~200的整数。该聚(氧基全氟亚烷基)链由1个以上的由1~3个 $(CF_2CF_2O)$ 构成的单元和由1~3个 $(R^{f^3}O)$ 构成的单元串联连接而成的单元构成。 $(m_{41}+m_{51}) \times m_6$ 的优选范围与 $(m_4+m_5)$ 相同。 $m_{41}$ 和 $m_{51}$ 分别优选为1。

[0130] 另外, $\{ (CF_2CF_2O)_{m_{41}} - (R^{f^4}O)_{m_{51}} \}_{m_6}$ 可以视为将 $\{ (CF_2CF_2O)_{m_{41}} - (R^{f^4}O)_{m_{51}} \}$ 作为单元的聚(氧基全氟亚烷基)链,也可以视为 $(CF_2CF_2O)_{m_{41}}$ 单元和 $(R^{f^4}O)_{m_{51}}$ 单元交替排列而成的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0131] B链优选为包含选自 $(CF_2CF_2O)$ 单元、 $(CF_2CF_2CF_2O)$ 单元和 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 单元的至少1种单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。特别优选是包含 $(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0132] 作为优选的B链的具体形态,可例举以下的(b3)~(b5)等。

[0133]  $(CF_2CF_2O)_{m_{13}} \cdots \cdots \quad (b3)$

[0134]  $(CF_2CF_2CF_2O)_{m_{14}} \cdots \cdots \quad (b4)$

[0135]  $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m_{15}} \cdots \cdots \quad (b5)$

[0136] 其中, $m_{13}$ 和 $m_{14}$ 分别是2~200的整数, $m_{15}$ 是1~100的整数。

[0137] (b5)是包含 $(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 单元的聚(氧基全氟亚烷基)链,并且该聚(氧基全氟亚烷基)链也可视为 $(CF_2CF_2O)$ 单元和 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 单元交替地结合而成的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0138] (基团(I))

[0139] 基团(I)中,L是羟基或水解性基团。

[0140] 水解性基团是通过水解反应形成羟基的基团。即,L是水解性基团的情况下,基团(I)的Si-L通过水解反应而变为硅烷醇基(Si-OH)。

[0141] 作为水解性基团,可例举烷氧基、卤原子、酰基、异氰酸酯基(-NCO)等。烷氧基的碳数优选为1~4。酰基的碳数优选为2~5。

[0142] 从容易制造化合物(A)的角度考虑,L优选为碳数1~4的烷氧基或卤原子。作为卤原子,特别优选氯原子。作为L,从涂布时逸气(日文:アウトガス)少、化合物(A)的保存稳定性优良的角度考虑,优选碳数1~4的烷氧基,在需要化合物(A)具有长期保存稳定性时特别优选乙氧基,在使涂布后的反应时间为短时间时特别优选甲氧基。

[0143] R是氢原子或1价烃基。

[0144] 作为1价烃基,可例举烷基、环烷基等饱和烃基、链烯基、烯丙基等,优选饱和烃基。

[0145] 从容易制造化合物(A)的角度考虑,1价烃基的碳数优选为1~6,更优选1~3,特别优选1~2。

[0146] n优选为0或1,特别优选为0。通过在1个基团(I)中存在多个L,从而与基材的粘接性变得更牢固,表面层的耐久性更优良。

[0147] n是0或1时,(3-n)个L可以相同也可不同,例如,可以是一部分L为水解性基团、其余的L为羟基。

[0148] 作为基团(I),优选Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、SiCl<sub>3</sub>、Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>及Si(NCO)<sub>3</sub>。从工业制造上的操作容易度的角度考虑,特别优选Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。

[0149] (基团(II))

[0150] 在基团(II)中,R<sup>f1</sup>是全氟烷基。

[0151] 从表面层的润滑性和耐久性更优良的角度考虑,R<sup>f1</sup>中的全氟烷基的碳数优选为1~20,更优选为1~10,进一步优选为1~6,特别优选为1~3。

[0152] 全氟烷基可以是支链状或直链状,优选为直链状。作为直链状的全氟烷基,可例举例如CF<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>等。

[0153] Q是单键、包含1个以上的氢原子的氧基氟代亚烷基、或2~5个(优选2~4个)氧基氟代亚烷基结合而成的聚氧基氟代亚烷基。聚氧基氟代亚烷基中,多个氧基氟代亚烷基通常串联结合。

[0154] 通过使Q为含有氢原子的氧基氟代亚烷基或2~5个该氧基氟代亚烷基结合而成的聚氧基氟代亚烷基,从而化合物(A)和化合物(B)在液态介质中的溶解性提高。因此,由于在涂布液中化合物(A)和化合物(B)不易凝聚,并且在涂布至基材的表面之后,在干燥过程中化合物(A)和化合物(B)不易凝聚,因此表面层的外观更加优良。

[0155] 氧基氟代亚烷基的碳数优选为1~6,更优选为2~6,进一步优选为2~4,特别优选为2或3。

[0156] 从表面层的外观优良的角度考虑,氧基氟代亚烷基中的氢原子数在1个以上,优选在2个以上,特别优选在3个以上。从表面层的斥水斥油性更优良的角度考虑,氧基氟代亚烷基中的氢原子数优选在(Q的碳数)×2个以下,特别优选在(Q的碳数)个以下。

[0157] 氧基氟代亚烷基可以是支链状或直链状,从表面层的润滑性更优良的角度考虑,优选直链状。

[0158] 聚氧基氟代亚烷基中,2~5个氧基氟代亚烷基可以全部相同,也可不同。

[0159] 从容易制造化合物(A)和化合物(B)的角度考虑,Q优选为单键、或选自-CHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>CHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCHFCF<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-和-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-的基团(其中,左侧与R<sup>f1</sup>-O结合)。

[0160] 化合物(A)所具有的A链、化合物(B)所具有的B链分别可以是1个,也可以是2个以上。从制造的容易度和操作的容易度的角度考虑,优选1~3个。

[0161] 化合物(A)具有2个以上的A链的情况下,各A链可以相同也可不同。化合物(B)具有2个以上的B链的情况下,各B链可以相同也可不同。

[0162] 化合物(A)、化合物(B)各自具有的基团(I)可以是1个,也可以是2个以上。从通过增加与基材的结合而表面层的耐久性变得更优良的角度考虑,优选2个以上,特别优选3个以上。从通过提高与基材结合的分子密度而表面层的耐久性变得更优良的角度考虑,优选10个以下,更优选5个以下,特别优选4个以下。

[0163] 因此,化合物(A)、化合物(B)各自具有的基团(I)优选为1~10个,更优选为2~5个,特别优选为3~4个。

[0164] 化合物(A)、化合物(B)具有2个以上的基团(I)的情况下,各基团(I)可以相同也可不同。从容易制造化合物(A)、化合物(B)的角度考虑,优选是全部相同的基团。

[0165] 在A链、B链的一侧末端优选结合有基团(II)。即,化合物(A)优选还具有与A链的一侧末端结合的基团(II)。化合物(B)优选还具有与B链的一侧末端结合的基团(II)。藉此,表面层的润滑性变得更加优良。

[0166] 化合物(A)、化合物(B)各自的数均分子量(Mn)优选为2000~20000,更优选为3000~15000,特别优选为4000~12000。如果化合物(A)、化合物(B)的数均分子量在上述范围的下限值以上,则表面层的润滑性更加优良。如果化合物(A)、化合物(B)的数均分子量在上述范围的下限值以上,则表面层的耐久性更加优良。

[0167] 数均分子量(Mn)可根据下述的实施例中记载的测定方法进行测定。

[0168] 化合物(A)、化合物(B)只要分别具有A链或B链与基团(I),就无特别限定。例如,可以从以下的文献中记载的公知的含氟醚化合物中适当选择。

[0169] 日本专利特开2013-91047号公报、日本专利特开2014-80473号公报、国际公开第2013/042732号、国际公开第2013/042733号、国际公开第2013/121984号、国际公开第2013/121985号、国际公开第2013/121986号、国际公开第2014/163004号、国际公开第2014/175124号、国际公开第2015/087902号、日本专利特开2013-227279号公报、日本专利特开2013-241569号公报、日本专利特开2013-256643号公报、日本专利特开2014-15609号公报、日本专利特开2014-37548号公报、日本专利特开2014-65884号公报、日本专利特开2014-210258号公报、日本专利特开2014-218639号公报、日本专利特开2015-200884号公报、日本专利特开2015-221888号公报、国际公开第2013/146112号、国际公开第2013/187432号、国际公开第2014/069592号、国际公开第2015/099085号、国际公开第2015/166760号、日本专利特开2013-144726号公报、日本专利特开2014-77836号公报、日本专利特开2013-117012号公报、日本专利特开2014-214194号公报、日本专利特开2014-198822号公报、日本专利特开2015-129230号公报、日本专利特开2015-196723号公报、日本专利特开2015-13983号公报、日本专利特开2015-199915号公报、日本专利特开2015-199906号公报等。

[0170] 本组合物中,化合物(A)可以是由1种化合物(A)构成的单一化合物,也可以是由2种以上的化合物(A)构成的混合物。

[0171] 在本说明书中,除了聚(氧基全氟亚烷基)链中的氧基全氟亚烷基的重复数的数量具有分布以外的同一化合物组的含氟醚化合物视为单一化合物。例如,在聚(氧基全氟亚烷

基)链是 $(CF_2O)_{m1}(R^{f2}O)_{m2}$ 的化合物(A)的情况下,除m1和m2具有分布以外的同一化合物组视为作为单一化合物的含氟醚化合物。

[0172] (化合物(A)和化合物(B)的优选组合)

[0173] 本组合物的一个优选形态中,化合物(A)和化合物(B)的至少一方具有3个以上的基团(I),更优选具有3~5个的基团(I)。如果至少一方具有3个以上的基团(I),则表面层的耐久性更优良。

[0174] 仅任一方具有3个以上的基团(I)的情况下,另一方所具有的基团(I)的数量为1或2个,从耐久性的角度考虑,优选2个。

[0175] 本组合物的另一个优选形态中,化合物(A)和化合物(B)的双方都具有2个以上、更优选3个以上、进一步优选3~5个的基团(I)。如果双方都具有2个以上的基团(I),则表面层的耐久性更优良。

[0176] 在通过干法涂布法形成表面层的情况下,优选化合物(A)的数均分子量(Mn)与化合物(B)的数均分子量(Mn)之差小。干法涂布法的情况下,存在分子量越小的化合物越先蒸发而蒸镀在基材上的倾向。数均分子量(Mn)之差越小,则在所形成的表面层中越不易发生化合物(A)和化合物(B)的分布不均。

[0177] 化合物(A)的数均分子量(Mn)与化合物(B)的数均分子量(Mn)之差优选在3000以下,特别优选在2000以下。

[0178] 在通过湿法涂布法形成表面层的情况下,即使化合物(A)的数均分子量(Mn)与化合物(B)的数均分子量(Mn)之间存在差值,在所形成的表面层上也不易发生化合物(A)和化合物(B)的分布不均,因此对它们的差值无特别限定。

[0179] 作为本组合物中的化合物(A)与化合物(B)的优选组合的例子,可例举以下的组合。

[0180] 组合例1:具有1个A链且具有3个基团(I)的化合物(A)与具有1个B链且具有3个基团(I)的化合物(B)的组合。

[0181] 组合例2:具有2个A链且具有4个基团(I)的化合物(A)与具有2个B链且具有4个基团(I)的化合物(B)的组合。

[0182] 组合例3:具有1个A链且具有5个基团(I)的化合物(A)与具有1个B链且具有5个基团(I)的化合物(B)的组合。

[0183] 这些组合中,化合物(A)优选具有与A链的一侧末端结合的基团(II)。此外,化合物(B)优选具有与B链的一侧末端结合的基团(II)。

[0184] 化合物(A)和化合物(B)均优选由下式(A/B)表示的含氟醚化合物。下式(A/B)中,化合物(A)的R<sup>f</sup>是包含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链,化合物(B)的R<sup>f</sup>是不含(CF<sub>2</sub>O)单元的聚(氧基全氟亚烷基)链。

[0185]  $[R^{f1}-O-Q-R^f]_r Z[-SiR_nL_{3-n}]_s \dots \dots (A/B)$

[0186] 上述式(A/B)中,R<sup>f1</sup>是上述R<sup>f1</sup>,Q是上述Q,-SiR<sub>n</sub>L<sub>3-n</sub>是上述由式(I)表示的基团。Z是(r+s)价连接基团。r是1以上的整数,是与上述的化合物(A)和化合物(B)中的聚(氧基全氟亚烷基)链的数量相当的数。s是1以上的整数,是与上述的化合物(A)和化合物(B)中的基团(I)的数量相当的数。

[0187] 基于上述的聚(氧基全氟亚烷基)链的数量和基团(I)的数量,r+s优选为2~13,更

优选3~8,特别优选4~7。作为(r+s)价连接基团的Z,可例举后述的由Z<sup>a</sup>、Z<sup>b</sup>表示的基团。

[0188] 进一步,r为2以上的情况下,r个[R<sup>f1</sup>-O-Q-R<sup>f</sup>-]优选为相同的基团,s为2以上的情况下,s个由式(I)表示的基团优选为相同的基团。

[0189] (优选形态)

[0190] 作为本组合物的一种优选形态,可例举化合物(A)是由下式(A1)表示的含氟醚化合物(A1)(以下也记为“化合物(A1)”)、化合物(B)是由式(B1)表示的含氟醚化合物(B1)(以下也记为“化合物(B1)”)的形态。即、本形态的组合物包含化合物(A1)和化合物(B1)。

[0191] [R<sup>f1a</sup>-O-Q<sup>a</sup>-R<sup>f1a</sup>-]<sub>ra</sub>Z<sup>a</sup>[-SiR<sup>a</sup><sub>na</sub>L<sup>a</sup><sub>3-na</sub>]<sub>sa</sub>……(A1)

[0192] [R<sup>f1b</sup>-O-Q<sup>b</sup>-R<sup>f1b</sup>-]<sub>rb</sub>Z<sup>b</sup>[-SiR<sup>b</sup><sub>nb</sub>L<sup>b</sup><sub>3-nb</sub>]<sub>sb</sub>……(B1)

[0193] 其中,R<sup>f1a</sup>和R<sup>f1b</sup>为全氟烷基,

[0194] Q<sup>a</sup>和Q<sup>b</sup>是单键、包含1个以上的氢原子的氧基氟代亚烷基、或2~5个的该氧基氟代亚烷基结合而成的聚氧基氟代亚烷基,构成该聚氧基氟代亚烷基的氧基氟代亚烷基可以全部相同也可不同,

[0195] R<sup>f1a</sup>是A链,

[0196] R<sup>f1b</sup>是B链,

[0197] Z<sup>a</sup>是(ra+sa)价连接基团,

[0198] Z<sup>b</sup>是(rb+sb)价连接基团,

[0199] L<sup>a</sup>和L<sup>b</sup>是羟基或水解性基团,

[0200] R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>是氢原子或1价烃基,

[0201] na和nb是0~2的整数,

[0202] na为0或1时的(3-na)个L<sup>a</sup>、nb为0或1时的(3-nb)个L<sup>b</sup>分别可以相同也可不同,

[0203] na为2时的na个R<sup>a</sup>、nb为2时的nb个R<sup>b</sup>分别可以相同也可不同,

[0204] ra和rb是1以上的整数,ra为2以上时的ra个[R<sup>f1a</sup>-O-Q<sup>a</sup>-R<sup>f1a</sup>-]可以相同也可不同,rb为2以上时的rb个[R<sup>f1b</sup>-O-Q<sup>b</sup>-R<sup>f1b</sup>-]可以相同也可不同,

[0205] sa和sb是1以上的整数,sa为2以上时的sa个[-SiR<sup>a</sup><sub>na</sub>L<sup>a</sup><sub>3-na</sub>]可以相同也可不同,sb为2以上时的sb个[-SiR<sup>b</sup><sub>nb</sub>L<sup>b</sup><sub>3-nb</sub>]可以相同也可不同。

[0206] R<sup>f1a</sup>和R<sup>f1b</sup>分别与上述基团(II)中的R<sup>f1</sup>相同,优选的形态也相同。

[0207] ra为2以上时ra个R<sup>f1a</sup>的碳数优选相同,从容易制造的角度考虑,优选是相同的基团,即、碳数相同且化学结构也相同的基团。碳数相同且化学结构相同的基团是指例如当ra为2时,2个R<sup>f1a</sup>是CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>(不是2个R<sup>f1a</sup>的碳数虽相同但化学结构不同的CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sup>-</sup>的组合)。

[0208] rb为2以上时rb个R<sup>f1b</sup>的碳数优选相同,从容易制造的角度考虑,优选是相同的基团,即、碳数相同且化学结构也相同的基团。

[0209] Q<sup>a</sup>和Q<sup>b</sup>与上述基团(II)中的Q相同,优选形态也相同。

[0210] R<sup>f1a</sup>的A链、R<sup>f1b</sup>的B链分别与前述相同,优选的形态也相同。

[0211] L<sup>a</sup>和L<sup>b</sup>与上述基团(I)中的L相同,优选形态也相同。

[0212] R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>与上述基团(I)中的R相同,优选形态也相同。

[0213] na和nb与上述基团(I)中的n相同,优选形态也相同。

[0214] ra和rb的优选值分别与化合物(A)所具有的A链、化合物(B)所具有的B链的各自优

选的数值相同。即,ra和rb分别优选为1~3的整数。

[0215] s1和s2的优选值与化合物(A)、化合物(B)各自具有的基团(I)的优选数值相同。即,s1和s2分别优选为1~10的整数,更优选为2~5的整数,特别优选为3~4的整数。

[0216] 作为Z<sup>a</sup>,可例举例如(ra+sa)价的取代或无取代的烃基、在取代或无取代的烃基的碳-碳原子间或/和末端具有烃基以外的基团或原子的(ra+sa)价的基团、(ra+sa)价的有机聚硅氧烷基等。

[0217] 作为Z<sup>b</sup>,可例举除价数是(rb+sb)价以外,与Z<sup>a</sup>相同的基团。

[0218] 作为无取代的烃基,可例举例如直链状或支链状的饱和烃基、芳香族烃环式基(例如从苯环、萘环等芳香族烃环除去(ra+sa)个或(rb+sb)个氢原子后的基团)、由直链状或支链状的饱和烃基和芳香族烃环式基的组合构成的基团(例如在上述芳香族烃环式基上结合作为取代基的烷基而得的基团、在上述饱和烃基的碳原子间或/和末端具有亚苯基等亚芳基的基团等)、由2个以上的芳香族烃环式基的组合构成的基团等。其中,优选直链状或支链状的饱和烃基。无取代的烃基的碳数优选在20以下。

[0219] 取代的烃基是烃基的氢原子的一部分或全部被取代基取代而得的基团。作为取代基,可例举例如羟基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤原子、氨基、硝基、氰基、氨基羰基等。

[0220] 作为在烃基的碳-碳原子间或/和末端具有的烃基以外的基团或原子,可例举例如醚性氧原子(-O-)、硫醚性硫原子(-S-)、氮原子(-N<)、硅原子(>Si<)、碳原子(>C<)、-N(R<sup>15</sup>)<sup>-</sup>、-C(O)N(R<sup>15</sup>)<sup>-</sup>、-OC(O)N(R<sup>15</sup>)<sup>-</sup>、-Si(R<sup>16</sup>)(R<sup>17</sup>)<sup>-</sup>、有机聚硅氧烷基、-C(O)<sup>-</sup>、-C(O)-O-、-C(O)-S-等。其中,R<sup>15</sup>是氢原子、烷基或苯基,R<sup>16</sup>~R<sup>17</sup>分别独立地为烷基或苯基。烷基的碳数优选为1~6。

[0221] 有机聚硅氧烷基可以是直链状,或分支链状,或环状。

[0222] <化合物(A1)的优选形态>

[0223] 作为化合物(A1),从表面层的耐摩擦性和指纹污迹除去性更优良的角度考虑,优选以下的选自化合物(A11)、化合物(A12)和化合物(A13)的至少1种。

[0224] [化合物(A11)]

[0225] 化合物(A11)由下式(A11)表示。

[0226] R<sup>f1a</sup>-O-Q<sup>a</sup>-R<sup>fa</sup>-Q<sup>32a</sup>-[C(O)N(R<sup>33a</sup>)]<sub>pa</sub>-R<sup>34a</sup>-C[-R<sup>35a</sup>-SiR<sub>na</sub><sup>a</sup>L<sub>3-na</sub><sup>a</sup>]<sub>3</sub>……(A11)

[0227] 其中,R<sup>f1a</sup>、Q<sup>a</sup>、R<sup>fa</sup>、R<sup>a</sup>、L<sup>a</sup>和na分别具有与上述相同的定义,

[0228] Q<sup>32a</sup>是碳数1~20的氟代亚烷基、或在碳数2~20的氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团(其中,一端与醚性氧原子结合、另一端与R<sup>fa</sup>结合的氟代亚烷基是全氟亚烷基的情况除外),

[0229] R<sup>33a</sup>为氢原子或碳数1~6的烷基,

[0230] pa为0或1,

[0231] R<sup>34a</sup>是单键、碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的末端(是与C[-R<sup>34a</sup>-SiR<sub>na</sub><sup>a</sup>L<sub>3-na</sub><sup>a</sup>]<sub>3</sub>结合侧的末端)具有醚性氧原子的基团、在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团、或在碳数2~6的亚烷基的末端(是与C[-R<sup>34a</sup>-SiR<sub>na</sub><sup>a</sup>L<sub>3-na</sub><sup>a</sup>]<sub>3</sub>结合侧的末端)和碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团,

[0232] R<sup>35a</sup>是碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的末端(其中,与Si结合侧的末端除外)具有

醚性氧原子的基团、或在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团，

[0233] 3个[-R<sup>34a</sup>-SiR<sub>na</sub>L<sub>3-na</sub>]可以相同也可不同。

[0234] 化合物(A11)是上述的式(A1)中,ra为1、sa为3、Z<sup>a</sup>为-Q<sup>32a</sup>-[C(0)N(R<sup>33a</sup>)]<sub>pa</sub>-R<sup>34a</sup>-C[-R<sup>35a</sup>-]<sub>3</sub>的化合物。

[0235] 其中,优选R<sup>fa</sup>中的(CF<sub>2</sub>O)的数量为4个以上、且Q<sup>32a</sup>中的(CF<sub>2</sub>O)的数量为0~3个。

[0236] Q<sup>32a</sup>中,作为碳数1~20的氟代亚烷基,优选全氟亚烷基、及包含1个以上的氢原子的氟代亚烷基。从表面层的耐摩擦性和润滑性的角度考虑,氟代亚烷基优选为直链状。

[0237] 作为在碳数2~20的氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团,可例举例如下述的(i i)基团。

[0238] 作为Q<sup>32a</sup>,优选碳数1~20的全氟亚烷基、包含1个以上的氢原子的碳数1~20的氟代亚烷基、以及在包含1个以上的氢原子的碳数2~20的氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团。

[0239] 在pa是0、R<sup>fa</sup>是{(CF<sub>2</sub>O)<sub>m11</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m12</sub>}的情况下,Q<sup>32a</sup>典型地是碳数1的全氟亚烷基。

[0240] 在pa为1的情况下,作为Q<sup>32a</sup>,可例举下述的基团。

[0241] (i)全氟亚烷基。

[0242] (ii)在与R<sup>fa</sup>结合侧具有R<sup>F</sup>CH<sub>2</sub>O(其中,R<sup>F</sup>为碳数1~6的全氟亚烷基)、在与C(0)N(R<sup>33a</sup>)结合侧具有包含1个以上的氢原子的氟代亚烷基(在碳-碳原子间可以具有醚性氧原子)的基团。

[0243] 作为(ii)的Q<sup>32a</sup>,从表面层的耐久性和润滑性、容易制造化合物(A11)的角度考虑,优选下述的基团。

[0244] -R<sup>F</sup>CH<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CHFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-R<sup>F</sup>CH<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CHFCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-R<sup>F</sup>CH<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CHFCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-R<sup>F</sup>CH<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CHFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-。

[0245] 在[C(0)N(R<sup>33a</sup>)]<sub>pa</sub>基中的pa为0和1的情况下,含氟醚化合物的特性几乎不发生变化。当pa为1时具有酰胺键,但由于在Q<sup>32a</sup>的与[C(0)N(R<sup>33a</sup>)]结合侧的末端的碳原子结合至少1个的氟原子,因此酰胺键的极性变小,表面层的斥水斥油性不易降低。能够从容易制造的角度来选择pa为0或1。

[0246] 作为[C(0)N(R<sup>33a</sup>)]<sub>pa</sub>基中的R<sup>33a</sup>,从容易制造化合物(A11)的角度考虑,优选氢原子。

[0247] 在R<sup>33a</sup>为烷基的情况下,作为烷基,优选碳数1~4的烷基。

[0248] 当pa为0时,作为R<sup>34a</sup>,从容易制造化合物(A11)的角度考虑,优选选自单键、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-和-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-的基团(其中,左侧与Q<sup>32a</sup>结合)。

[0249] 当pa为1时,作为R<sup>34a</sup>,从容易制造化合物(A11)的角度考虑,优选选自单键、-CH<sub>2</sub>-和-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-的基团。

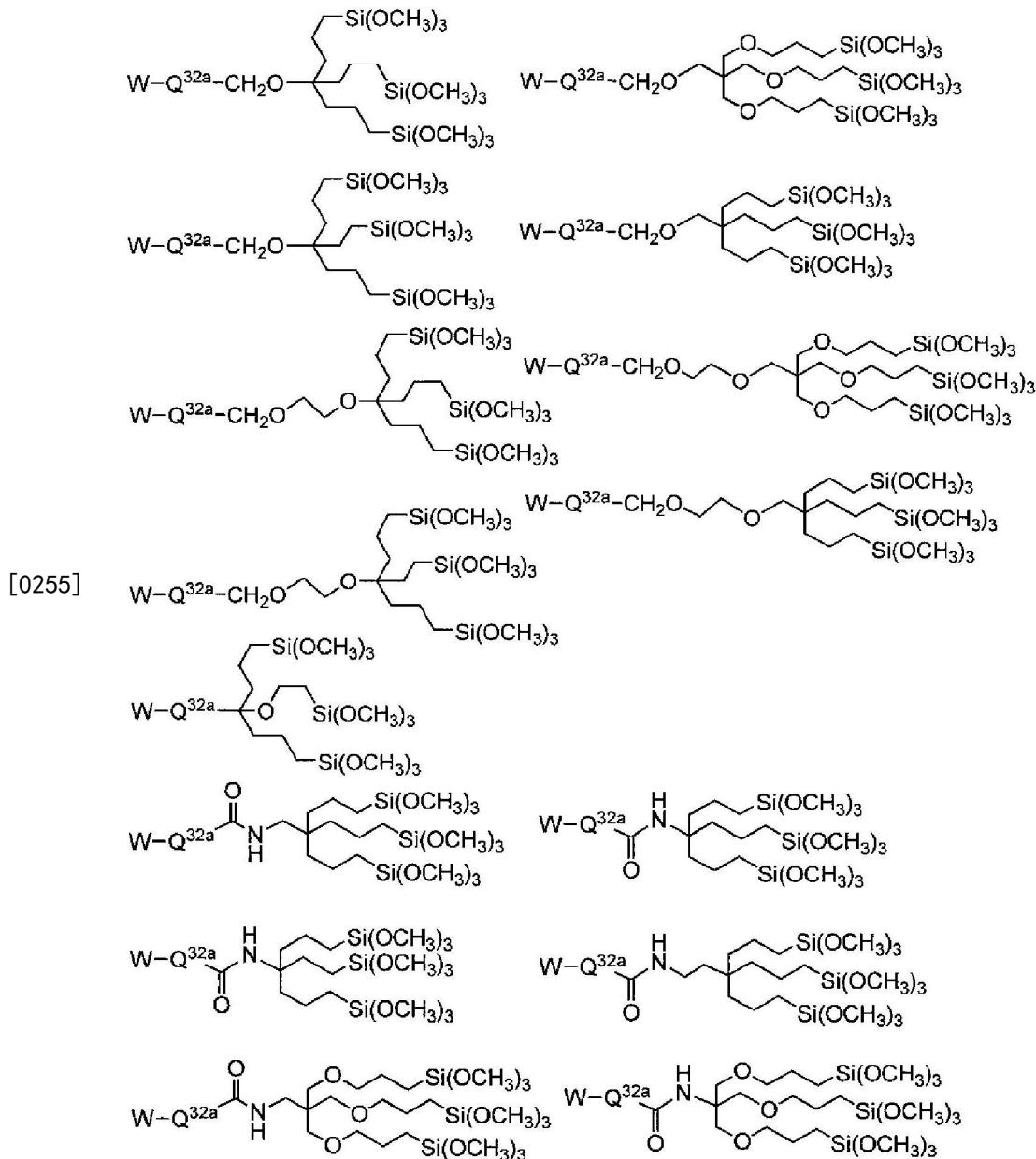
[0250] 作为R<sup>35a</sup>,从容易制造化合物(A11)的角度考虑,优选选自-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-的基团(其中,右侧与Si结合)。

[0251] 作为R<sup>35a</sup>,从表面层的耐光性优良的角度考虑,特别优选不具有醚性氧原子的基团。对于在室外使用的触摸面板(自动售货机、指示板等的电子标识)、车载触摸面板等,要求斥水斥油层具有耐光性。

[0252] 化合物(A11)中的3个R<sup>35a</sup>可以相同也可不同。

[0253] 作为化合物(A11),可例举例如下式的化合物。从在工业上容易制造、容易操作、表面层的斥水斥油性、耐摩擦性、指纹污迹除去性、润滑性和外观更为优良的角度考虑,优选该化合物。

[0254] [化1]



[0255] 其中,这些式中的W是R<sup>f1a</sup>-O-Q<sup>a</sup>-R<sup>f1a</sup>。W的优选形态是将上述优选的R<sup>f1a</sup>、Q<sup>a</sup>和R<sup>f1a</sup>组合而得的形态。Q<sup>32a</sup>的优选范围如上所述。

[0256] [化2]

[0257] 化合物(A12)由下式(A12)表示。

[0258] R<sup>f1a</sup>-O-Q<sup>a</sup>-R<sup>f1a</sup>-R<sup>42a</sup>-R<sup>43a</sup>-N[-R<sup>44a</sup>-SiR<sup>a</sup><sub>na</sub>L<sup>a</sup><sub>3-na</sub>]<sub>2</sub>……(A12)

[0259] 其中,R<sup>f1a</sup>、Q<sup>a</sup>、R<sup>f1a</sup>、R<sup>a</sup>、L<sup>a</sup>和na分别具有与上述相同的定义,

[0260] R<sup>42a</sup>是碳数1~6的全氟亚烷基,

[0262]  $R^{43a}$ 是单键、碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的末端(其中,与N结合侧的末端除外)具有醚性氧原子或-NH-的基团、在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子或-NH-的基团、或在碳数2~6的亚烷基的末端(其中,与N结合侧的末端除外)和碳-碳原子间具有醚性氧原子或-NH-的基团,

[0263]  $R^{44a}$ 是碳数1~6的亚烷基、或在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子或-NH-的基团,

[0264] 2个[- $R^{44a}$ -SiR<sub>na</sub>L<sub>3-na</sub>]可以相同也可不同。

[0265] 化合物(A12)是在上述的(A1)中,ra为1、sa为2、Z<sup>a</sup>为-R<sup>42a</sup>-R<sup>43a</sup>-N[-R<sup>44a</sup>-]<sub>2</sub>的化合物。

[0266] R<sup>42a</sup>优选是直链状的全氟亚烷基。如果R<sup>42a</sup>是直链状的全氟亚烷基,则表面层的耐摩擦性和润滑性更优良。

[0267] 在R<sup>fa</sup>是{(CF<sub>2</sub>O)<sub>m11</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m12</sub>}的情况下,R<sup>42a</sup>典型地是碳数1的全氟亚烷基。

[0268] 作为R<sup>43a</sup>,从容易制造化合物(A12)的角度考虑,优选选自-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-和-CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-的基团(其中,左侧与R<sup>42a</sup>结合)。

[0269] R<sup>43a</sup>不具有极性高且耐化学品性和耐光性不充分的酯键,因此表面层的初期的斥水性、耐化学品性和耐光性优良。

[0270] 作为R<sup>44a</sup>,从容易制造化合物(A12)的角度考虑,优选-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (其中,右侧与Si结合)。

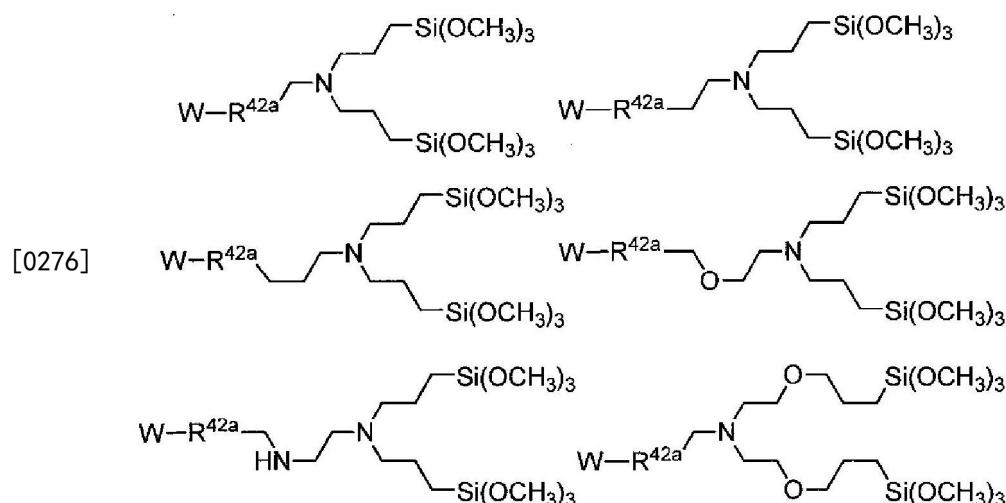
[0271] R<sup>44a</sup>不具有极性高且耐化学品性和耐光性不充分的酯键,因此表面层的初期的斥水性、耐化学品性和耐光性优良。

[0272] 作为R<sup>44a</sup>,从表面层的耐光性优良的角度考虑,特别优选不具有醚性氧原子的基团。

[0273] 化合物(A12)中的2个R<sup>44a</sup>可以相同也可不同。

[0274] 作为化合物(A12),可例举例如下式的化合物。从工业上容易制造、容易操作、斥水斥油性、耐摩擦性、指纹污迹除去性、润滑性、耐化学品性和耐光性更为优良的角度考虑,优选该化合物。

[0275] [化2]



[0277] 其中,这些式中的W是R<sup>f1a</sup>-O-Q<sup>a</sup>-R<sup>fa</sup>-。W的优选形态是将上述优选的R<sup>f1a</sup>、Q<sup>a</sup>和R<sup>fa</sup>组

合而得的形态。 $R^{42a}$ 的优选范围如上所述。

[0278] [化合物(A13)]

[0279] 化合物(A13)由下式(A13)表示。

[0280]  $[R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-R^{51a}-R^{52a}-O-]_{ea}Z^{3a}[-O-R^{53a}-SiR_{na}^aL_{3-na}]_{fa} \dots \dots \quad (A13)$

[0281] 其中, $R^{f1a}$ 、 $Q^a$ 、 $R^{fa}$ 、 $R^a$ 、 $L^a$ 和 $na$ 分别具有与上述相同的定义,

[0282]  $R^{51a}$ 是碳数1~6的全氟亚烷基,

[0283]  $R^{52a}$ 是碳数1~6的亚烷基,

[0284]  $Z^{3a}$ 是 $(ea+fa)$ 价的烃基、或在烃基的碳原子-碳原子间具有1个以上的醚性氧原子的碳数2以上且为 $(ea+fa)$ 价的基团,

[0285]  $R^{53a}$ 是碳数1~20的亚烷基,

[0286]  $ea$ 是1以上的整数,

[0287]  $fa$ 是1以上的整数,

[0288]  $(ea+fa)$ 为3以上,

[0289]  $ea$ 为2以上时, $ea$ 个 $[R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-R^{51a}-R^{52a}-O-]$ 可以相同也可不同,

[0290]  $fa$ 为2以上时, $fa$ 个 $[-O-R^{53a}-SiR_{na}^aL_{3-na}]$ 可以相同也可不同。

[0291] 化合物(A13)是在上述的(A1)中, $ra$ 为 $ea$ 、 $sa$ 为 $fa$ 、 $Z^a$ 为 $[-R^{51a}-R^{52a}-O-]_{ea}Z^{3a}[-O-R^{53a}-]_{fa}$ 的化合物。

[0292]  $ea$ 优选为1~3的整数。 $fa$ 优选为1~10的整数,更优选为2~5的整数,特别优选为3~4的整数。

[0293] 在例如 $R^{fa}$ 为 $\{(CF_2O)_{m11}(CF_2CF_2O)_{m12}\}$ 的情况下, $R^{51a}$ 为 $-CF_2-$ 。

[0294]  $R^{51a}$ 优选为直链状。如果 $R^{51a}$ 是直链状的化合物(A13),则能够形成耐摩擦性和润滑性更优良的表面层。

[0295] 作为 $R^{52a}$ ,从容易制造化合物(A13)的角度考虑,优选碳数1~4的亚烷基,特别优选为 $-CH_2-$ 。

[0296] 作为 $R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-R^{51a}-$ 基,从表面层的斥水斥油性、耐久性、指纹污迹除去性、润滑性、及外观也更优良的角度和容易制造化合物(A13)的角度考虑,优选基团( $R^f-1$ )和基团( $R^f-2$ )。

[0297]  $R^{f11}O\{(CF_2O)_{m21}(CF_2CF_2O)_{m22}\}CF_2-(R^f-1)$

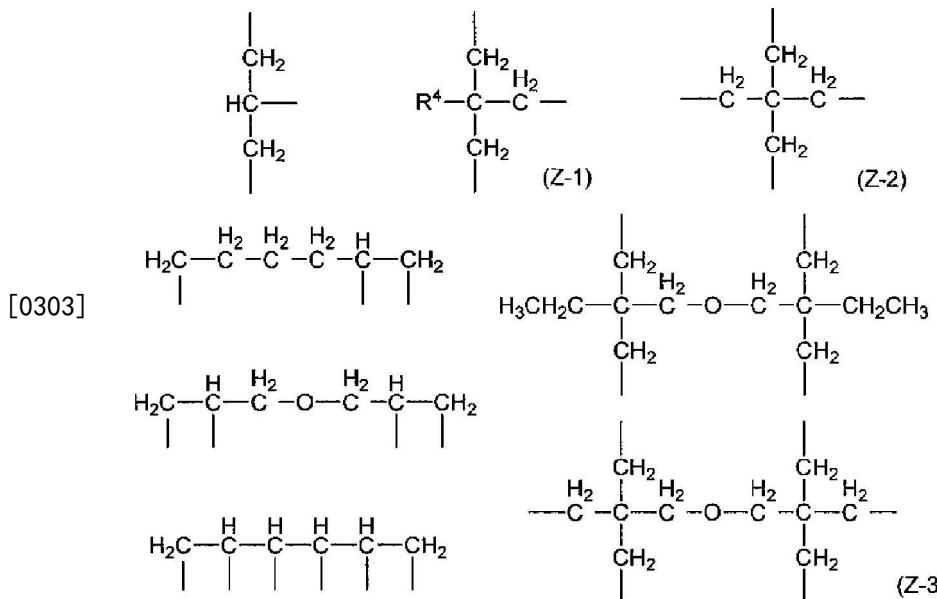
[0298]  $R^{f11}OCHFCF_2OCH_2CF_2O\{(CF_2O)_{m21}(CF_2CF_2O)_{m22}\}CF_2-(R^f-2)$

[0299] 其中, $R^{f11}$ 是碳数1~20的直链状的全氟烷基; $m21$ 和 $m22$ 分别是1以上的整数, $m21+m22$ 是2~200的整数, $m21$ 个的 $CF_2O$ 和 $m22$ 个的 $CF_2CF_2O$ 的结合顺序无限定。

[0300] 作为 $Z^{3a}$ ,可例举从具有 $(ea+fa)$ 个羟基的多元醇除去羟基后的残基。

[0301] 作为 $Z^{3a}$ 的具体例,可例举例如下式的基团。作为 $Z^{3a}$ ,从羟基的反应性优良的角度考虑,优选从具有伯羟基的多元醇除去羟基后的残基,从原料的入手容易性的角度考虑,特别优选基团(Z-1)、基团(Z-2)及基团(Z-3)。其中, $R^4$ 是烷基,优选为甲基或乙基。

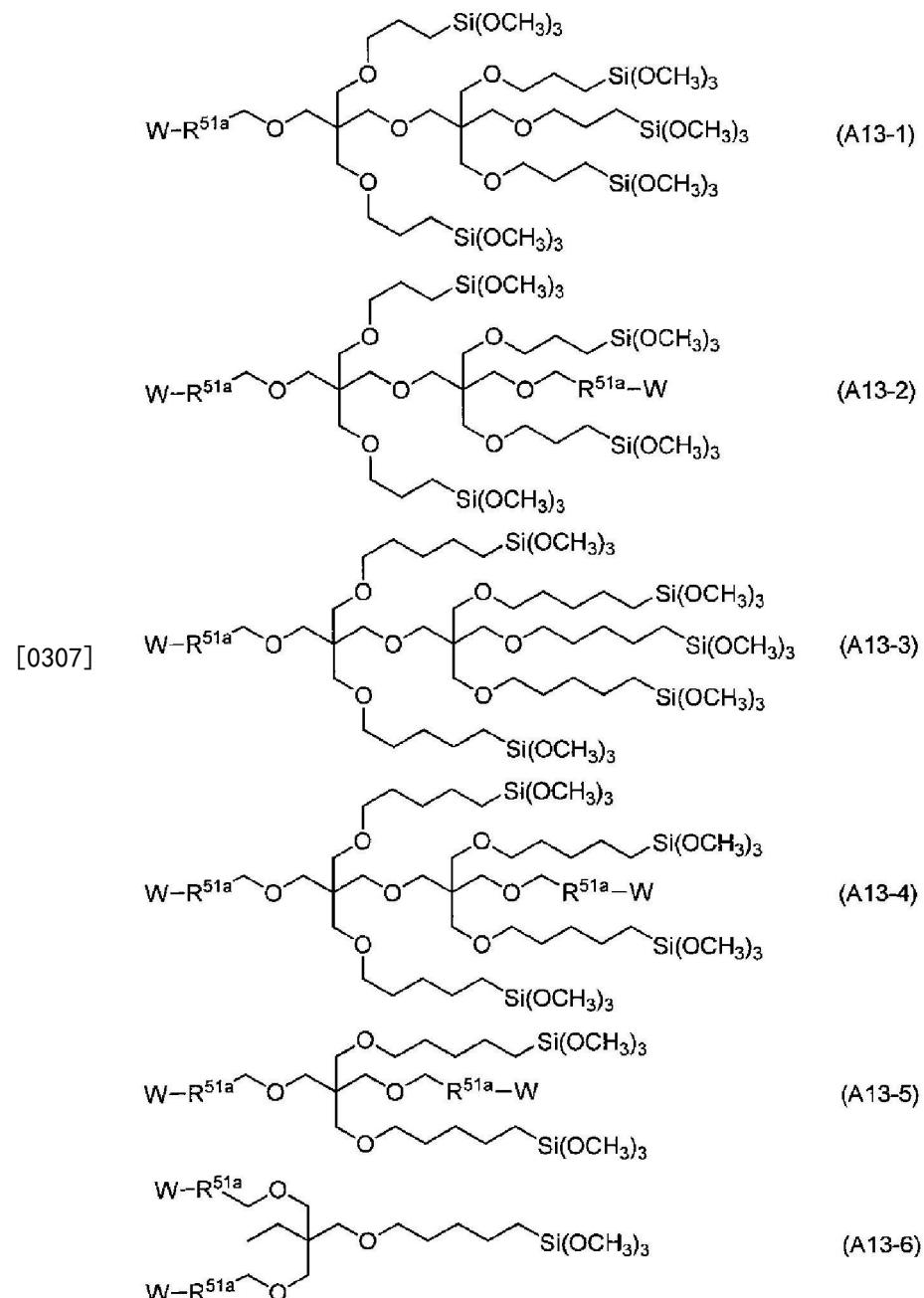
[0302] [化3]



[0304] 作为 $\text{R}^{53a}$ ,从容易制造化合物(A13)的角度考虑,优选碳数3~14的亚烷基。进一步,在下述的化合物(A13)的制造中的氢化硅烷化时,从不易生成烯丙基( $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ )的一部分或全部异构化为内烯烃( $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ )而成的副产物的角度考虑,特别优选为碳数4~10的亚烷基。

[0305] 作为化合物(A13),可例举例如下式的化合物(A13-1)~化合物(A13-6)。从在工业上容易制造、容易操作、表面层的斥水斥油性、耐摩擦性、指纹污迹除去性、润滑性和外观更为优良的角度考虑,优选该化合物。

[0306] [化4]



[0308] 其中,这些式中的W是R<sup>f1a</sup>-0-Q<sup>a</sup>-R<sup>f1a</sup>。W的优选形态是将上述优选的R<sup>f1a</sup>、Q<sup>a</sup>和R<sup>f1a</sup>组合而得的形态。R<sup>51a</sup>的优选形态如上所述。

[0309] <化合物(B1)的优选形态>

[0310] 作为化合物(B1),从表面层的耐摩擦性和指纹污迹除去性更优良的角度考虑,优选以下的化合物(B11)、化合物(B12)和化合物(B13)。

[0311] [化合物(B11)]

[0312] 化合物(B11)由下式(B11)表示。

[0313] R<sup>f1b</sup>-0-Q<sup>b</sup>-R<sup>f1b</sup>-Q<sup>32b</sup>-[C(O)N(R<sup>33b</sup>)]<sub>pb</sub>-R<sup>34b</sup>-C[-R<sup>35b</sup>-SiR<sub>nb</sub>L<sub>3-nb</sub>]<sub>3</sub>……(B11)

[0314] 其中,R<sup>f1b</sup>、Q<sup>b</sup>、R<sup>f1b</sup>、R<sup>b</sup>、L<sup>b</sup>和nb分别具有与上述相同的定义,

[0315] Q<sup>32b</sup>是碳数1~20的氟代亚烷基、或在碳数2~20的氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团(其中,一端与醚性氧原子结合、另一端与R<sup>f1b</sup>结合的氟代亚烷基是全氟亚

烷基的情况除外) ,

[0316]  $R^{33b}$  为氢原子或碳数1~6的烷基,

[0317]  $p_b$  为0或1,

[0318]  $R^{34b}$  是单键、碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的末端(是与 $C[-R^{34b}-SiR_{nb}L_{3-nb}]_3$ 结合侧的末端)具有醚性氧原子的基团、在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团、或在碳数2~6的亚烷基的末端(是与 $C[-R^{34b}-SiR_{nb}L_{3-nb}]_3$ 结合侧的末端)和碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团,

[0319]  $R^{35b}$  是碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的末端(其中,与Si结合侧的末端除外)具有醚性氧原子的基团、或在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团,

[0320] 3个 $[-R^{34b}-SiR_{nb}L_{3-nb}]$  可以相同也可不同。

[0321] 化合物(B11)是在上述的式(B1)中,  $r_b$  为1,  $s_b$  为3,  $Z^b$  为 $-Q^{32b}-[C(O)N(R^{33b})]_{p_b}-R^{34b}-C[-R^{35b}]_3$  的化合物。

[0322]  $Q^{32b}$  中的氟代亚烷基、在氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团分别与上述式(A11)中的 $Q^{32a}$  中的氟代亚烷基、在氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团相同。

[0323]  $Q^{32b}$  中的 $(CF_2O)$  的数量优选为0~3个。

[0324] 在 $p_1$  为0且 $R^{fb}$  为 $(CF_2CF_2O)_{m13}$  的情况下,  $Q^{32b}$  典型地是碳数为1的全氟亚烷基。在 $p_1$  为0且 $R^{fb}$  为 $(CF_2CF_2CF_2O)_{m14}$  的情况下,  $Q^{32b}$  典型地是碳数为2的全氟亚烷基。在 $p_1$  为0且 $R^{fb}$  为 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m15}$  的情况下,  $Q^{32b}$  典型地是碳数为3的直链的全氟亚烷基。

[0325]  $R^{33b}$ 、 $p_b$ 、 $R^{34b}$ 、 $R^{35b}$  分别与上述式(A11)中的 $R^{33a}$ 、 $p_a$ 、 $R^{34a}$ 、 $R^{35a}$  相同, 优选的形态也相同。

[0326] [化合物(B12)]

[0327] 化合物(B12)由下式(B12)表示。

[0328]  $R^{f1b}-O-Q^b-R^{fb}-R^{42b}-R^{43b}-N[-R^{44b}-SiR_{nb}L_{3-nb}]_2 \cdots \cdots \quad (B12)$

[0329] 其中,  $R^{f1b}$ 、 $Q^b$ 、 $R^{fb}$ 、 $R^b$ 、 $L^b$  和  $nb$  分别具有与上述相同的定义,

[0330]  $R^{42a}$  是碳数1~6的全氟亚烷基,

[0331]  $R^{43a}$  是单键、碳数1~6的亚烷基、在该亚烷基的末端(其中,与N结合侧的末端除外)具有醚性氧原子或-NH-的基团、在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子或-NH-的基团、或在碳数2~6的亚烷基的末端(其中,与N结合侧的末端除外)和碳-碳原子间具有醚性氧原子或-NH-的基团,

[0332]  $R^{44a}$  是碳数1~6的亚烷基、或在碳数2~6的亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子或-NH-的基团,

[0333] 2个 $[-R^{44}-SiR_nL_{3-n}]$  可以相同也可不同。

[0334] 化合物(B12)是在上述的式(B1)中,  $r_b$  为1,  $s_b$  为2,  $Z^b$  为 $-R^{42b}-R^{43b}-N[-R^{44b}]_2$  的化合物。

[0335]  $R^{42b}$ 、 $R^{43b}$ 、 $R^{44b}$  分别与上述式(A12)中的 $R^{42a}$ 、 $R^{43a}$ 、 $R^{44a}$  相同。

[0336] 但是, 在 $R^{fb}$  为 $(CF_2CF_2O)_{m13}$  的情况下,  $R^{42b}$  典型地是碳数为1的全氟亚烷基。在 $R^{fb}$  为 $(CF_2CF_2CF_2O)_{m14}$  的情况下,  $R^{42b}$  典型地是碳数为2的全氟亚烷基。在 $R^{fb}$  为 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)_{m15}$  的情况下,  $Q^{32b}$  典型地是碳数为3的直链的全氟亚烷基。

- [0337] [化合物(B13)]
- [0338] 化合物(B13)由下式(B13)表示。
- [0339]  $[R^{f1b}-O-Q^b-R^{fb}-R^{51b}-R^{52b}-O-]_{eb}Z^{3b}[-O-R^{53b}-SiR_{nb}^bL_{3-nb}^b]_f \dots\dots (B13)$
- [0340] 其中,  $R^{f1b}$ 、 $Q^b$ 、 $R^{fb}$ 、 $R^b$ 、 $L^b$ 和nb分别具有与上述相同的定义,
- [0341]  $R^{51b}$ 是碳数1~6的全氟亚烷基,
- [0342]  $R^{52b}$ 是碳数1~6的亚烷基,
- [0343]  $Z^{3b}$ 是( $eb+fb$ )价的烃基、或在烃基的碳原子-碳原子间具有1个以上的醚性氧原子的碳数2以上且为( $eb+fb$ )价的基团,
- [0344]  $R^{53b}$ 是碳数1~20的亚烷基,
- [0345]  $eb$ 是1以上的整数,
- [0346]  $fb$ 是1以上的整数,
- [0347] ( $eb+fb$ )为3以上,
- [0348]  $eb$ 为2以上时, $eb$ 个 $[R^{f1b}-O-Q^b-R^{fb}-R^{51b}-R^{52b}-O-]$ 可以相同也可不同,
- [0349]  $fb$ 为2以上时, $fb$ 个 $[-O-R^{53b}-SiR_{nb}^bL_{3-nb}^b]$ 可以相同也可不同。
- [0350] 化合物(B13)是在上述的式(B1)中,rb为eb,sb为fb,Z<sup>b</sup>为 $[-R^{51b}-R^{52b}-O-]_{eb}Z^{3b}[-O-R^{53b}-]_{fb}$ 的化合物。
- [0351]  $R^{51b}$ 、 $R^{52b}$ 、 $Z^{3b}$ 、 $R^{53b}$ 、 $eb$ 、 $fb$ 分别与上述式(A13)中的 $R^{51a}$ 、 $R^{52a}$ 、 $Z^{3a}$ 、 $R^{53a}$ 、ea、fa相同。
- [0352] 作为 $R^{f1b}-O-Q^b-R^{fb}-R^{51b}-R^{52b}-$ 基,从表面层的斥水斥油性、耐久性、指纹污迹除去性、润滑性、及外观也更优良的角度和容易制造化合物(A13)的角度考虑,优选基团( $R^f-3$ )。
- [0353]  $R^{f11}O(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)_{m25}CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$  ( $R^f-3$ )
- [0354] 其中,  $R^{f11}$ 是碳数1~20的直链状的全氟烷基;  $m25$ 是1~100的整数。
- [0355] (其他含氟醚化合物)
- [0356] 本组合物可以由化合物(A)和化合物(B)构成,还可以包含除化合物(A)和化合物(B)以外的其他含氟醚化合物。
- [0357] 作为其他含氟醚化合物,可例举例如具有聚(氧基全氟亚烷基)链、但不具有基团(I)的含氟醚化合物(以下也记为化合物(C))。该聚(氧基全氟亚烷基)链可以是A链,也可以是B链。
- [0358] 作为化合物(C),可例举例如化合物(C1)。
- [0359]  $A^{31}-O-Q^{51}-(R^{F3}O)_{m30}-[Q^{52}-O]_{p3}-A^{32} \dots\dots (C1)$
- [0360] 其中,  $A^{31}$ 和 $A^{32}$ 分别独立地是碳数1~20的全氟烷基;  $Q^{51}$ 是单键、包含1个以上的氢原子的不具有分支结构的碳数1~6的氟代亚烷基、在包含1个以上的氢原子的不具有分支结构的碳数1~6的氟代亚烷基的末端(其中,与 $A^{31}-O$ 结合侧的末端除外)具有醚性氧原子的基团、在包含1个以上的氢原子的不具有分支结构的碳数2~6的氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团、或在包含1个以上的氢原子的不具有分支结构的碳数2~6的氟代亚烷基的末端(其中,与 $A^{31}-O$ 结合侧的末端除外)和碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团(其中,氧数为10以下);  $Q^{52}$ 是包含1个以上的氢原子的不具有分支结构的碳数1~20的氟代亚烷基、或在包含1个以上的氢原子的不具有分支结构的碳数2~6的氟代亚烷基的碳-碳原子间具有醚性氧原子的基团(其中,氧数为10以下);  $R^{F3}$ 是不具有分支结构的碳数1~6的全氟亚烷基;  $m30$ 是2~200的整数;  $(R^{F3}O)_{m30}$ 可以由碳数不同的2种以上的 $R^{F3}O$ 构成;  $p3$ 在 $Q^{51}$ 为单键

时为0,在Q<sup>51</sup>为单键以外的情况下为1。

[0361] 化合物(C1)可使用通过公知的制造方法制造的化合物,也可以使用市售品。例如,作为Q<sup>51</sup>为单键、p3为0的化合物(C1)的市售品,可例举FOMBLIN(注册商标)M、FOMBLIN(注册商标)Y、FOMBLIN(注册商标)Z(以上为苏维苏立克士公司(ソルベイソレクシス社)制)、Krytox(注册商标)(杜邦公司制)、DEMNUM(注册商标)(大金工业株式会社制)等。

[0362] 本组合物还可以包含除化合物(A)、化合物(B)和其他含氟醚化合物以外的杂质。作为除化合物(A)、化合物(B)和其他含氟醚化合物以外的杂质,可例举化合物(A)、化合物(B)和其他含氟醚化合物的制造中不可避免的化合物等。

[0363] (本组合物的组成)

[0364] 本组合物中,化合物(A)的含量相对于化合物(A)和化合物(B)的合计(化合物(A)/[化合物(A)+化合物(B)]的质量比例)优选为10~80质量%,特别优选为20~50质量%。化合物(A)的含量如果在上述范围内越高,则表面层的润滑性越优良。化合物(A)的含量如果在上述范围内越低(即、化合物(B)的含量相对于化合物(A)和化合物(B)的合计越高),则表面层的耐久性越优良。

[0365] 本组合物中,化合物(A)和化合物(B)的总量相对于本组合物的总质量优选在50质量%以上,特别优选在80质量%以上。上限无特别限定,也可为100质量%。

[0366] (涂布液)

[0367] 本发明的涂布液(以下也记为本涂布液)含有本组合物和液态介质。本涂布液为液态即可,可以是溶液,也可以是分散液。

[0368] 本涂布液只要含有本组合物即可,也可含有在化合物(A)、化合物(B)等的制造工序中生成的副产物等杂质。

[0369] 本组合物的浓度在本涂布液中优选为0.001~50质量%,更优选为0.05~30质量%,进一步优选为0.05~10质量%,特别优选为0.1~1质量%。

[0370] 作为液态介质,优选有机溶剂。有机溶剂可以是氟类有机溶剂,也可以是非氟类有机溶剂,也可以包含这两种溶剂。

[0371] 作为氟类有机溶剂,可例举氟代烷烃、氟代芳香族化合物、氟代烷基醚、氟代烷基胺、氟代醇等。

[0372] 作为氟代烷烃,优选碳数4~8的化合物。作为市售品,可例举例如C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>H(AGC株式会社制,ASAHIKLIN(注册商标)AC-2000)、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(AGC株式会社制,ASAHIKLIN(注册商标)AC-6000)、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CHFCHFCF<sub>3</sub>(科幕公司(ケマーズ社)制、Vertrel(注册商标)XF)等。

[0373] 作为氟代芳香族化合物,可例举例如六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、双(三氟甲基)苯等。

[0374] 作为氟烷基醚,优选碳数4~12的化合物。作为市售品,可例举例如CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H(AGC株式会社制,ASAHIKLIN(注册商标)AE-3000)、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>(3M公司制,Novec(注册商标)7100)、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(3M公司制,Novec(注册商标)7200)、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF(OCH<sub>3</sub>)C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(3M公司制,Novec(注册商标)7300)等。

[0375] 作为氟代烷基胺,可例举例如全氟三丙胺、全氟三丁胺等。

[0376] 作为氟代醇,可例举例如2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟异丙醇等。

[0377] 作为非氟类有机溶剂,优选仅由氢原子和碳原子构成的化合物、仅由氢原子、碳原

子和氧原子构成的化合物,可例举烃类有机溶剂、醇类有机溶剂、酮类有机溶剂、醚类有机溶剂、酯类有机溶剂。

[0378] 本涂布液优选包含50~99.999质量%的液态介质,更优选包含70~99.5质量%、进一步优选包含90~99.5质量%、特别优选包含99~99.9质量%的液态介质。

[0379] 本涂布液除了本组合物和介质以外,在不损害本发明的效果的范围内也可含有其他成分。

[0380] 作为其他成分,可例举例如促进水解性甲硅烷基的水解和缩合反应的酸催化剂和碱性催化剂等公知的添加剂。

[0381] 本涂布液中的其他成分的含量优选在10质量%以下,特别优选在1质量%以下。

[0382] 本涂布液的固体成分浓度优选为0.001~50质量%,更优选为0.05~30质量%,进一步优选为0.05~10质量%,特别优选为0.01~1质量%。

[0383] 涂布液的固体成分浓度是根据加热前的涂布液的质量和用120℃的对流式干燥机加热4小时后的质量计算的值。

[0384] 本组合物的浓度能够通过固体成分浓度、本组合物和溶剂等的加入量算出。

[0385] (物品)

[0386] 本发明的物品在基材表面具有由本组合物形成的表面层。

[0387] (表面层)

[0388] 本组合物中,当化合物(A)和化合物(B)中的基团(I)中的L是水解性基团的情况下,基团(I)通过水解反应而形成硅烷醇基(Si-OH),该硅烷醇基在分子间反应而形成Si-O-Si键,或该硅烷醇基与基材表面的羟基(基材-OH)进行脱水缩合反应,形成化学键(基材-O-Si)。因此,表面层以化合物(A)和化合物(B)各自的基团(I)的一部分或全部发生水解反应的状态而包含化合物(A)和化合物(B)。在基团(I)中的L是羟基的情况下,不经过水解反应而进行上述反应。

[0389] 表面层的厚度优选为1~100nm,特别优选1~50nm。表面层的厚度如果在所述范围的下限值以上,则容易充分获得表面处理的效果。表面层的厚度如果在所述范围的上限值以下,则利用效率高。表面层的厚度可通过使用薄膜解析用X射线衍射仪(理学株式会社(RIGAKU社)制,ATX-G),由X射线反射率法得到反射X射线的干涉图案,从该干涉图案的振动周期算出。

[0390] (基材)

[0391] 本发明中的基材只要是需要赋予润滑性和斥水斥油性的基材即可,无特别限定。作为基材的材料,可例举金属、树脂、玻璃、蓝宝石、陶瓷、石及它们的复合材料等。玻璃也可经化学强化。在基材的表面上也可形成SiO<sub>2</sub>膜等基底膜。

[0392] 作为基材,较好是触摸面板用基材、显示器用基材及眼镜镜片用基材,特别优选为触摸面板用基材。触摸面板用基材具有透光性。“具有透光性”是指,按照JIS R 3106:1998(ISO 9050:1990)的垂直入射型可见光透射率在25%以上。作为触摸面板用基材的材料,优选玻璃及透明树脂。

[0393] (物品的制造方法)

[0394] 本发明的物品例如可通过以下方法制造。

[0395] • 通过使用了本组合物的干法涂布法处理基材的表面以得到本发明的物品的方

法。

[0396] • 通过湿法涂布法将本涂布液涂布于基材的表面并干燥以得到本发明的物品的方法。

[0397] <干法涂布法>

[0398] 本组合物可直接用于干法涂布法。本组合物适于通过干法涂布法形成密合性优良的表面层。

[0399] 作为干法涂布法,可例举真空蒸镀法、CVD法、溅射法等。从抑制化合物(A)和化合物(B)的分解的角度、以及装置的简易度的角度考虑,特别优选真空蒸镀法。在真空蒸镀时,可以使用在铁或钢等的金属多孔体中含浸本组合物或本涂布液而得的颗粒状物质。

[0400] 真空蒸镀时的温度优选为20~300℃,特别优选30~200℃。

[0401] 真空蒸镀时的压力优选在 $1 \times 10^{-1}$ Pa以下,特别优选在 $1 \times 10^{-2}$ Pa以下。

[0402] <湿法涂布法>

[0403] 作为湿法涂布法,可例举旋涂法、擦涂(日文:ワイプコート)法、喷涂法、刮板涂布(日文:スキーージーコート)法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、铸涂法、朗缪尔-布洛尔杰特法、凹版涂布法等。

[0404] <后处理>

[0405] 为了提高表面层的耐摩擦性,根据需要也可进行用于促进化合物(A)和化合物(B)与基材的反应的操作。作为该操作,可例举加热、加湿、光照等。

[0406] 例如,在含有水分的大气中加热形成有表面层的基材,能够促进水解性甲硅烷基向硅烷醇基的水解反应、基材表面的羟基与硅烷醇基的反应、硅烷醇基的缩合反应带来的硅氧烷键的生成等反应。

[0407] 表面处理后,未与作为表面层中的化合物的其他化合物及基材化学结合的化合物可根据需要除去。作为具体方法,可例举例如用溶剂冲洗表面层的方法、用浸有溶剂的布擦拭表面层的方法等。

[0408] [作用效果]

[0409] 本组合物和本涂布液中因为包含化合物(A)和化合物(B),所以能够形成润滑性和耐久性优良的表面层。即,通过使用本组合物或本涂布液在基材的表面上形成表面层,能够赋予优良的初期润滑性、斥水斥油性等特性,并且可获得即使反复摩擦该表面这些特性也不容易降低的优良的耐久性。此外,因为即使反复摩擦表面,斥水斥油性不容易降低,所以可获得能够容易地除去基材表面的指纹污迹的性能(指纹污迹除去性)。

[0410] 化合物(A)因为在A链中包含(CF<sub>2</sub>O)单元,所以润滑性优良。另一方面,与不含(CF<sub>2</sub>O)单元的情况相比,耐久性较差。化合物(B)因为在B链中不含(CF<sub>2</sub>O)单元,所以耐久性优良。另一方面,与包含(CF<sub>2</sub>O)单元的情况相比,润滑性较差。将它们组合后,可充分维持各自优良的特性,能够同时实现优良的润滑性和耐久性。作为其理由,认为通过润滑性高的成分(化合物(A))可使用于磨损的力分散,进一步提高了耐久性高的成分(化合物(B))的耐久性。

[0411] (用途)

[0412] 因此,由此得到的具有表面层的基材适合用作构成触摸面板的构件。

[0413] 但是,本组合物、本涂布液和物品的用途并不限定于触摸面板。例如可以用于触摸

面板以外的显示输入装置；透明的玻璃制或透明的塑料制(丙烯酸酯、聚碳酸酯等)构件的表面保护涂层、厨房用防污涂层；电子设备、热交换器、电池等的斥水防湿涂层和防污涂层、化妆用具防污涂层；导电并需要斥液的部件上的涂层；热交换器的斥水、防水和滑水涂层；振动筛和活塞内部等的表面低摩擦涂层等。

[0414] 作为更具体的使用实例，可例举显示器的前表面保护板、防反射板、偏振板、防眩板、或者在它们的表面上实施了防反射膜处理的物品、移动电话、便携式信息终端等设备的触摸板或触摸屏显示器等具有用人的手指或手掌进行图像上的操作的显示输入装置的各种设备、卫生间、浴室、盥洗室、厨房等水周围的装饰建筑材料、配线板用防水涂层、热交换机的斥水防水涂层、太阳能电池的斥水涂层、印刷电路板的防水斥水涂层、电子设备框体及电子部件用的防水斥水涂层、输电线的绝缘性改善涂层、各种滤器的防水和斥水涂层、电磁波吸收材料及吸音材料的防水性涂层、浴室、厨房设备、化妆用具用防污涂层、热交换器的斥水、防水和滑水涂层、振动筛或活塞内部等的表面低摩擦涂层、机械设备、真空设备部件、轴承部件、汽车部件、工具等的表面保护涂层等。

[0415] 实施例

[0416] 以下，通过实施例详细说明本发明，但本发明不限定于此。以下，只要没有特别限定，“%”表示“质量%”。

[0417] 例1～5、7～11、13～17、19～23、25～29、42～49、52～59、61～65是实施例，例6、12、18、24、30～41、50～51、60、66～67是比较例。

[0418] [物性及评价]

[0419] (数均分子量)

[0420] 利用<sup>1</sup>H-NMR和<sup>19</sup>F-NMR，以末端基为基准求出氧基全氟亚烷基的数量(平均值)，从而算出含氟醚化合物的数均分子量。末端基例如是基团(I)或基团(II)。

[0421] (水接触角)

[0422] 使用接触角测定装置(协和界面科学株式会社(協和界面科学社)制，DM-701)测定位于表面层的表面的约2μL的蒸馏水的接触角(水接触角)。对表面层的表面的5处不同的位置进行测定，算出其平均值。使用2θ法计算出接触角。水接触角越大，则斥水性越优良。

[0423] (润滑油)

[0424] 使用荷重变动型摩擦磨耗试验系统(新东科学株式会社(新東科学社)制，HHS2000)，以接触面积3cm×3cm、荷重0.98N的条件测定了表面层相对于人工皮肤(出光泰克诺法因株式会社(出光テクノファイン社)制，PBZ13001)的动摩擦系数。动摩擦系数越小，则润滑性越优良。

[0425] (耐久性1(维持接触角100°以上的次数))

[0426] 对于表面层，按照JIS L0849:2013(ISO 105-X12:2001)的标准使用往返式横向试验机(KNT株式会社(ケイエヌテ一社)制)，以压力98.07kPa、速度320cm/分钟的条件使钢丝绒BONSTAR(#0000)往返。每往返1000次测定水接触角，求出可维持在水接触角100°以上的上限次数(维持接触角100°以上的次数)。该次数越多，则表面层越不易因摩擦而磨损，耐久性越优良。

[0427] (耐久性2(动摩擦系数的不易降低度))

[0428] 在上述<耐久性1>的条件下使钢丝绒BONSTAR往返3000次后，在与上述<润滑性>相

同的条件下测定动摩擦系数。动摩擦系数的变化越小，则最外表面越不容易因摩擦而磨损，耐久性越优良。

[0429] (原料)

- [0430] (A-1) : 由下述的制造例A-1得到的组合物(A-1)。
- [0431] (A-2) : 由下述的制造例A-2得到的组合物(A-2)。
- [0432] (A-3) : 由下述的制造例A-3得到的组合物(A-3)。
- [0433] (A-4) : 由下述的制造例A-4得到的组合物(A-4)。
- [0434] (A-5) : 由下述的制造例A-5得到的组合物(A-5)。
- [0435] (B-1) : 由下述的制造例B-1得到的化合物(B-1)。
- [0436] (B-2) : 由下述的制造例B-2得到的化合物(B-2)。
- [0437] (B-3) : 由下述的制造例B-3得到的化合物(B-3)。
- [0438] (B-4) : 由下述的制造例B-4得到的化合物(B-4)。
- [0439] (B-5) : 由下述的制造例B-5得到的化合物(B-5)。
- [0440] (B-6) : 将东丽道康宁公司制的“2634涂布剂(2634コーティング)”的溶剂蒸馏除去后使用。

[0441]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{21}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

[0442] (C-1) : 由 $\text{CF}_3\text{O}\{\text{(CF}_2\text{O)}_{r1}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{r2}\}\text{CF}_3$ 表示的含氟醚化合物( $r1/r2=20/21$ ) (苏维苏立克士公司制“FOMBLIN M03”)。

[0443] 将上述(A-1)～(A-5)、(B-1)～(B-5)、(C-1)所具有的聚(氧基全氟亚烷基)链的重复单元、聚(氧基全氟亚烷基)链的数量(以下也记为PEPE数)、基团(I)的数量和数均分子量(Mn)示于表1中。

[0444] 另外,(A-1)～(A-5)和(C-1)中的重复单元“(CF<sub>2</sub>O)(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)”表示(CF<sub>2</sub>O)单元和(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)单元无规配置而成的聚(氧基全氟亚烷基)链。

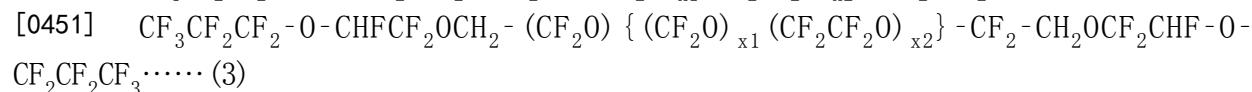
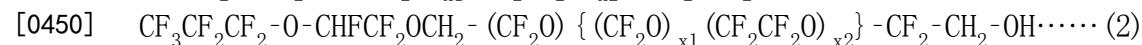
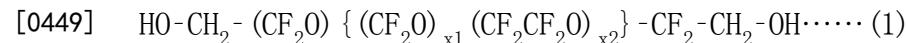
[0445] [表1]

[0446]	重复单元	PEPE数	基(I)数	Mn
A-1	(CF <sub>2</sub> O)(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	1	4,370
A-2	(CF <sub>2</sub> O)(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	2	4,530
A-3	(CF <sub>2</sub> O)(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	3	4,720
A-4	(CF <sub>2</sub> O)(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	5	5,390
A-5	(CF <sub>2</sub> O)(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	2	4	9,390
B-1	(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	1	4,870
B-2	(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	2	5,020
B-3	(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	3	5,400
B-4	(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	5	5,890
B-5	(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O-CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	2	4	10,380
B-6	(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	1	3,960
C-1	(CF <sub>2</sub> O)(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O)	1	0	3,910

[0447] (制造例A-1)

[0448] 在300mL的三口烧瓶中添加24.4g的24%KOH水溶液、33g叔丁醇、220g化合物(1)

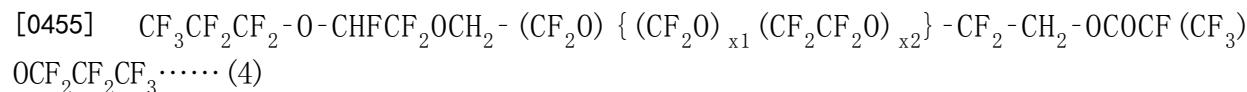
(苏维苏立克士公司制,FLUOROLINK(注册商标)D4000),并添加19.4g的CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>(东京化成工业株式会社制)。在氮气气氛下于60℃下搅拌了8小时。用稀盐酸水溶液清洗1次后,回收有机相,用蒸发器进行浓缩,得到233g的粗生成物。用硅胶柱色谱展开粗生成物,进行了分离。作为展开溶剂,依次使用了C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>(AGC株式会社制,AC-6000)、AC-6000/CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H(AGC株式会社制,AE-3000)=1/2(质量比)、AE-3000/乙酸乙酯=9/1(质量比)。对于各级分(日文:フラクション),由<sup>1</sup>H-NMR和<sup>19</sup>F-NMR的积分值算出末端基团的结构和结构单元的单元数(x1、x2)的平均值。可知在粗生成物中,化合物(2)、化合物(3)和化合物(1)的含量分别为42摩尔%、49摩尔%和9摩尔%。得到了98.6g的化合物(2)(收率:44.8%)和51.9g的化合物(3)(收率:23.6%)。



[0452] 化合物(2):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4150。

[0453] 化合物(3):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4420。

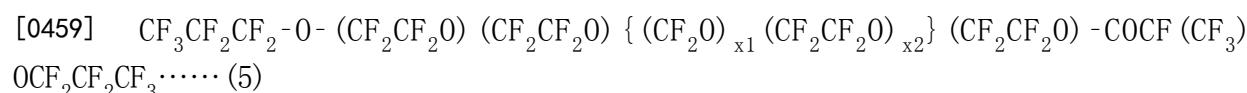
[0454] 在100mL的茄形烧瓶中添加30.0g的化合物(2)、0.9g的氟化钠粉末、30g的二氯五氟丙烷(AGC株式会社制,AK-225),并添加了3.5g的CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COF。在氮气气氛下于50℃下搅拌了24小时。用加压过滤器除去氟化钠粉末后,将过量的CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COF和AK-225减压蒸馏除去。用C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>H(AGC株式会社制,AC-2000)将所得的粗生成物稀释并通过硅胶柱,用蒸发器将回收的溶液浓缩,得到了31.8g的化合物(4)(收率98.8%)。



[0456] 化合物(4):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4460。

[0457] 在1L的镍制高压釜的气体出口以串联的方式设置保持为20℃的冷却器、NaF颗粒填充层、以及保持为0℃的冷却器。设置了使从保持为0℃的冷却器凝聚的液体返回高压釜的液体返送管线。

[0458] 向高压釜中投入750g的ClCF<sub>2</sub>CFC1CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl(以下也记为CFE-419),一边保持于25℃一边进行了搅拌。向高压釜中于25℃吹入氮气1小时后,以25℃、流速2.0L/小时吹入1小时的20%的氟气。一边以相同的流速吹入20%氟气,一边用4.3小时向高压釜中注入将31.0g的化合物(4)溶解于124g的CFE-419中而得的溶液。一边以相同的流速吹入20%氟气,一边将高压釜的内压加压至0.15MPa(表压)。在高压釜内,一边注入CFE-419中包含0.05g/mL的苯的苯溶液4mL一边将其自25℃加热至40℃,关闭高压釜的苯溶液注入口。搅拌15分钟后,再次一边注入4mL的苯溶液一边将其温度保持为40℃,关闭注入口。进一步重复3次同样的操作。苯的注入总量为0.17g。一边以相同的流速吹入20%氟气,一边继续搅拌1小时。将高压釜内的压力设为大气压,吹入1小时的氮气。用蒸发器将高压釜的内容物浓缩,得到了31.1g的化合物(5)(收率98.5%)。



[0460] 化合物(5):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4550。

[0461] 向四氟乙烯-全氟(烷氧基乙烯基醚)共聚物(以下也记为PFA)制圆底烧瓶中添加30.0g的化合物(5)和60g的AK-225。用冰浴冷却的同时进行搅拌,在氮气气氛下,自滴液漏斗慢慢滴加2.0g的甲醇。用氮气鼓泡的同时搅拌了12小时。用蒸发器将反应混合物浓缩,得到了27.6g的化合物(6)(收率98.8%)。

[0462]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\{\text{(CF}_2\text{O)}_{x1}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{COOCH}_3\cdots\cdots$  (6)

[0463] 化合物(6):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4230。

[0464] 在100mL的三口茄形烧瓶内,使0.18g的氯化锂溶解于18.3g的乙醇中。向其中加入25.0g的化合物(6)并用冰浴冷却,同时慢慢滴加了将0.75g的硼氢化钠溶解于22.5g的乙醇而得的溶液。移除冰浴,一边慢慢升温至室温一边继续搅拌。在室温下搅拌12小时后,滴加盐酸水溶液直至酸碱度变为酸性。添加20mL的AC-2000,用水清洗1次,用饱和食盐水清洗1次,回收了有机相。用蒸发器将回收的有机相浓缩,得到了24.6g的化合物(7)(收率99.0%)。

[0465]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\{\text{(CF}_2\text{O)}_{x1}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OH}\cdots\cdots$  (7)

[0466] 化合物(7):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4200。

[0467] 在100mL的两口茄形烧瓶中添加20.0g的化合物(7)、0.21g的硫酸氢四丁基铵、1.76g的 $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 和2.6g的30%氢氧化钠水溶液,在60℃下搅拌了8小时。反应结束后,添加20g的AC-2000,用稀盐酸水溶液清洗1次,回收了有机相。使回收的有机相通过硅胶柱,用蒸发器将回收的溶液浓缩,得到了19.8g的化合物(8)(收率98.2%)。

[0468]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\{\text{(CF}_2\text{O)}_{x1}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2$

[0469]  $\text{CH}=\text{CH}_2\cdots\cdots$  (8)

[0470] 化合物(8):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4250。

[0471] 在100mL的PFA制茄形烧瓶中添加5.0g的化合物(8)、0.005g的铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的二甲苯溶液(铂含量:2%)、0.25g的 $\text{HSi(OCH}_3)_3$ 、0.005g的二甲亚砜、0.20g的1,3-双(三氟甲基)苯(东京化成工业株式会社制),在40℃下搅拌了4小时。反应结束后,减压蒸馏除去溶剂等,用孔径0.2μm的膜滤器过滤,得到了4.9g的由化合物(8)的1个烯丙基被氢化硅烷化而得的化合物(9)和化合物(8)的1个烯丙基异构化为内烯烃(-CH=CHCH<sub>3</sub>)而得的副产物构成的组合物(A-1)(收率95%)。氢化硅烷化的转化率为100%,无化合物(8)残留。氢化硅烷化的选择率为95%。

[0472]  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\{\text{(CF}_2\text{O)}_{x1}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si(OCH}_3)_3\cdots\cdots$  (9)

[0473] 化合物(9)的NMR谱:

[0474] <sup>1</sup>H-NMR(300.4MHz,溶剂: $\text{CDCl}_3$ ,基准:TMS)δ(ppm):0.7(6H)、1.7(6H)、3.6(11H)、3.8(2H)。

[0475] <sup>19</sup>F-NMR(282.7MHz,溶剂: $\text{CDCl}_3$ ,基准: $\text{C}_6\text{F}_6$ )δ(ppm):-52.4~-55.8(42F)、-78.2(1F)、-80.2(1F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

[0476] 单元数x1的平均值:21,单元数x2的平均值:20,化合物(9)的数均分子量:4370。

[0477] (制造例A-2)

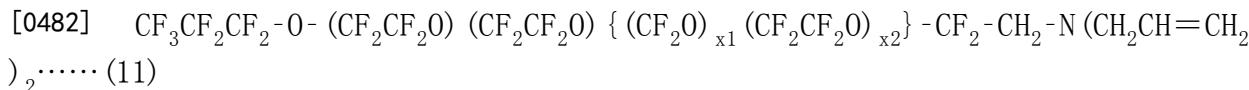
[0478] 向100mL的两口茄形烧瓶中加入20.0g在制造例A-1中得到的化合物(7)、20.0g的1,3-双(三氟甲基)苯(东京化成工业株式会社制)、1.01g的 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (和光纯药工业株式会

社制) 和1.00g的三乙胺,在氮气氛下、在室温搅拌了4小时。反应结束后,添加15g的AK-225,用水和饱和食盐水各清洗1次,回收了有机相。用蒸发器将回收的有机相浓缩,得到了20.3g的化合物(10)(收率99%)。



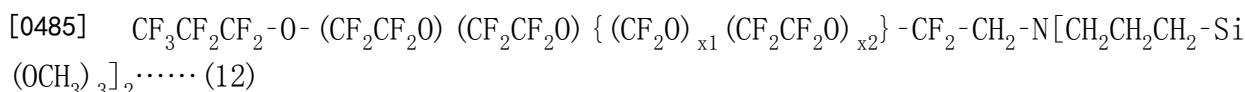
[0480] 化合物(10):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4340。

[0481] 向50mL的茄形烧瓶内中添加15.0g的化合物(10)、15.0g的1,3-双(三氟甲基)苯(东京化成工业株式会社制)、2.27g的 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (东京化成工业株式会社制)、和0.68g的三乙胺,在氮气氛下、在90℃搅拌了24小时。反应结束后,添加15g的AK-225,用水和饱和食盐水各清洗1次,回收了有机相,之后与1.5g的硅胶混合,通过过滤器过滤回收了有机相。用蒸发器将回收的有机相浓缩,得到了14.4g的化合物(11)(收率98%)。



[0483] 化合物(11):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4280。

[0484] 在100mL的PFA制茄形烧瓶中添加12.0g的化合物(11)、0.03g的铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的二甲苯溶液(铂含量:2%)、1.3g的 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、0.01g的二甲亚砜、0.5g的1,3-双(三氟甲基)苯(东京化成工业株式会社制),在40℃下搅拌了10小时。反应结束后,减压蒸馏除去溶剂等,用孔径0.2μm的膜滤器过滤,得到了11.9g的由化合物(11)的2个烯丙基被氢化硅烷化而得的化合物(12)和化合物(11)的2个烯丙基在分子内环化而生成的副产物构成的组合物(A-2)(收率92%)。氢化硅烷化的转化率为100%,无化合物(11)残留。氢化硅烷化的选择率为81%。



[0486] 化合物(12)的NMR谱:

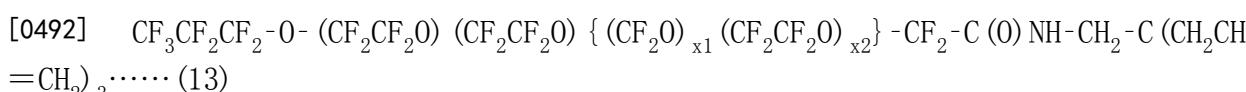
[0487]  $^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz,溶剂: $\text{CDCl}_3$ ,基准:TMS)  $\delta$ (ppm):0.7(4H)、1.6(4H)、2.6(4H)、3.1(2H)、3.6(18H)。

[0488]  $^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz,溶剂: $\text{CDCl}_3$ ,基准: $\text{CFC}_1_3$ )  $\delta$ (ppm):-52.4~-55.7(42F)、-74.4(1F)、-76.6(1F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

[0489] 单元数x1的平均值:21,单元数x2的平均值:20,化合物(12)的数均分子量:4530。

[0490] (制造例A-3)

[0491] 在50mL的茄形瓶中添加5.0g的在制造例A-1中得到的化合物(6)和0.2g的 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ ,搅拌了12小时。由NMR确认了化合物(6)全部转化为化合物(13)。另外,生成了作为副产物的甲醇。用9.0g的AE-3000稀释所得的溶液,用硅胶柱色谱(展开溶剂:AE-3000)进行纯化,得到了4.4g的化合物(13)(收率85%)。



[0493] 化合物(13):单元数x1的平均值为21,单元数x2的平均值为20,数均分子量为4360。

[0494] 在10mL的PFA制样品管中添加4g的化合物(13)、0.4mg的铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的二甲苯溶液(铂含量:2%)、0.33g的HSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、0.01g的二甲亚砜、0.2g的1,3-双(三氟甲基)苯(东京化成工业株式会社制),在40℃下搅拌了10小时。反应结束后,减压蒸馏除去溶剂等,用1.0μm孔径的膜滤器进行过滤,得到4.3g的化合物(A-3)(收率100%)。

[0495] CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O){(CF<sub>2</sub>O)<sub>x1</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x2</sub>}-CF<sub>2</sub>-C(0)NH-CH<sub>2</sub>-C[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>……(A-3)

[0496] 化合物(A-3)的NMR谱:

[0497] <sup>1</sup>H-NMR(300.4MHz,溶剂:CDCl<sub>3</sub>,基准:TMS)δ(ppm):0.75(6H)、1.3~1.6(12H)、3.4(2H)、3.7(27H)。

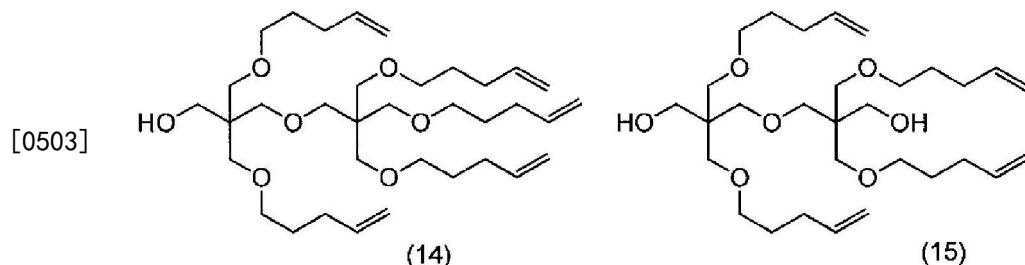
[0498] <sup>19</sup>F-NMR(282.7MHz,溶剂:CDCl<sub>3</sub>,基准:CFCI<sub>3</sub>)δ(ppm):-52.4~-55.8(42F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(92F)、-130.8(2F)。

[0499] 单元数x1的平均值:21,单元数x2的平均值:20,化合物(A-3)的数均分子量:4720。

[0500] (制造例A-4)

[0501] 向300mL的三口烧瓶内添加了15.0g的双季戊四醇(ACROS公司制)、29.5g的48%NaOH水溶液、150g的二甲亚砜。加热至40℃,添加39.5g的5-溴-1-戊烯(东京化成工业株式会社制),搅拌了4小时。用稀盐酸水溶液清洗1次,加入200g环戊基甲基醚,回收了有机相。用蒸发器浓缩回收的溶液,得到了29.4g粗生成物。将粗生成物在硅胶柱色谱中展开,分离得到5.3g化合物(14)和6.0g化合物(15)。

[0502] [化5]



[0504] 向50mL的两口茄形烧瓶内投入了1.0g的化合物(14)、0.4g的2,6-二甲基吡啶、5g的AE-3000。用冰浴冷却的同时进行搅拌,在氮气气氛下缓慢滴加0.5g的三氟甲磺酸酐。进一步搅拌1小时,用稀盐酸水溶液清洗1次,回收有机相。用蒸发器浓缩回收的溶液,得到了粗生成物。将粗生成物在硅胶柱色谱中展开,分离得到了化合物(14)的HO-转化为CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>的化合物(16)1.2g。

[0505] 向50mL的茄形烧瓶中添加1.0g化合物(16)、6.6g由国际公开第2015/087902号的制造例6中记载的方法得到的化合物(17)、2.7g碳酸铯、6.6g的1,3-双(三氟甲基)苯,在80℃回流条件下搅拌了4小时。添加10g的AE-3000,用稀盐酸水溶液清洗1次,回收了有机相。用蒸发器浓缩回收的溶液,得到了粗生成物。将粗生成物在硅胶柱色谱中展开,分离得到了化合物(16)的CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化为CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O{(CF<sub>2</sub>O)<sub>m21</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m22</sub>}CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-的化合物(18)6.6g。

[0506] CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O{(CF<sub>2</sub>O)<sub>m21</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m22</sub>}CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH……(17)

[0507] 在100mL的PFA制茄形烧瓶中添加6.0g的化合物(18)、0.03g的铂/1,3-二乙烯基-

1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的二甲苯溶液(铂含量:2%)、1.2g的三甲氧基硅烷(东京化成工业株式会社制)、0.01g的二甲亚砜和0.9g的1,3-双(三氟甲基)苯,在40℃下搅拌了4小时。将溶剂等减压蒸馏除去,用0.2μm孔径的膜滤器进行过滤,得到了6.4g的化合物(18)的5个烯丙基被氢化硅烷化而得的化合物(A-4)。氢化硅烷化的转化率为100%,无化合物(18)残留。氢化硅烷化的选择率为100%。

[0508] 这里,化合物(A-4)是上述化合物(A13-3)的W-R<sup>51a</sup>-为式(R<sup>f</sup>-1)所示的基团的化合物。

[0509] (制造例A-5)

[0510] 除了使用制造例A-4中得到的化合物(15)来代替化合物(14)以外,与制造例A-4同样地得到了化合物(15)的2个HO-全部转化为CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>的化合物(19)。接着,除了使用化合物(19)来代替化合物(16)以外,与制造例A-4(3)同样地得到了化合物(19)的2个CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>全部转化为CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O{(CF<sub>2</sub>O)<sub>m21</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m22</sub>}CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-而得的化合物(20)。接着,除了使用化合物(20)代替化合物(18)以外,与制造例A-4同样地得到了化合物(20)的4个烯丙基被氢化硅烷化的化合物(A-5)6.4g。

[0511] 这里,化合物(A-5)是上述化合物(A13-4)的W-R<sup>51a</sup>-为式(R<sup>f</sup>-1)所示的基团的化合物。

[0512] (制造例B-1)

[0513] 根据国际公开第2013/121984号的实施例6记载的方法,得到了化合物(B1-1)。

[0514] CF<sub>3</sub>-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>……(B-1)

[0515] 化合物(B-1):单元数x3的平均值为13、数均分子量为4870。

[0516] (制造例B-2)

[0517] 根据国际公开第2013/121984号的实施例7记载的方法,得到了化合物(21)。

[0518] CF<sub>3</sub>-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH……(21)

[0519] 化合物(21):单元数x3的平均值为13、数均分子量为4700。

[0520] 除了将化合物(7)改为化合物(21)、将CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl(和光纯药工业株式会社制)的量改为0.86g、将三乙胺的量改为1.02g以外,与制造例A-2同样地得到了30.6g的化合物(22)(收率99%)。

[0521] CF<sub>3</sub>-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>……(22)

[0522] 化合物(22):单元数x3的平均值为13、数均分子量为4830。

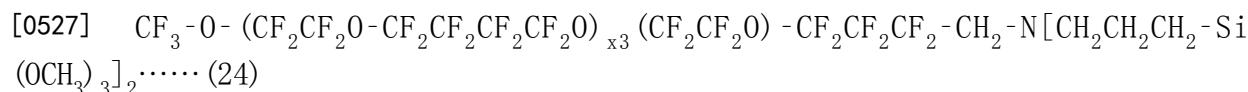
[0523] 除了将化合物(10)改为化合物(22)、将HN(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>的量改为2.08g、将三乙胺的量改为0.63g以外,与制造例A-2同样地得到了14.6g的化合物(23)(收率98%)。

[0524] CF<sub>3</sub>-O-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>x3</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>……(23)

[0525] 化合物(23):单元数x3的平均值为13、数均分子量为4780。

[0526] 除了将化合物(11)改为化合物(23)、将铂络合物溶液的量改为0.029g、将HSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>的量改为1.2g以外,与制造例A-2同样地得到了11.8g由化合物(23)的2个烯丙基被氢化硅烷化而得的化合物(24)和化合物(23)的2个烯丙基在分子内环化而生成的副产物构成的组合物(B-2)(收率94%)。氢化硅烷化的转化率为100%,无化合物(23)残留。氢化硅烷

化的选择率为80%。



[0528] 化合物(24)的NMR谱:

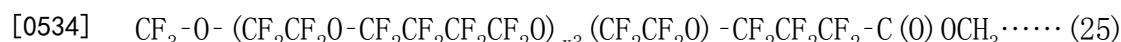
[0529]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz, 溶剂:  $\text{CDCl}_3$ , 基准:TMS)  $\delta$  (ppm) : 0.7 (4H)、1.6 (4H)、2.6 (4H)、3.2 (2H)、3.6 (18H)。

[0530]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz, 溶剂:  $\text{CDCl}_3$ , 基准:  $\text{C}_6\text{F}_6$ )  $\delta$  (ppm) : -56.3 (3F)、-84.0 (54F)、-89.2 (54F)、-91.4 (2F)、-120.9 (2F)、-126.6 (54F)。

[0531] 单元数x3的平均值为13, 化合物(24)的数均分子量为5020。

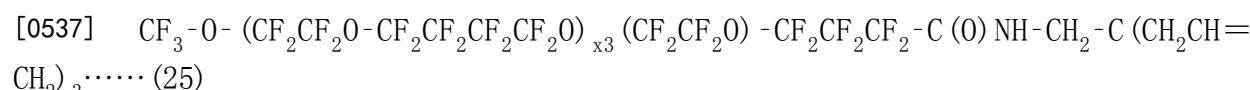
[0532] (制造例B-3)

[0533] 根据国际公开第2013/121984号的实施例6记载的方法, 得到了化合物(25)。



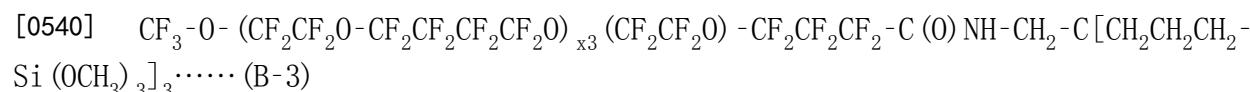
[0535] 化合物(25): 单元数x3的平均值为13、数均分子量为4700。

[0536] 除了将化合物(6)改为9.0g的化合物(25)、将 $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{CH=CH}_2\text{)}_3$ 的量改为0.45g以外, 与制造例A-3同样地得到了7.6g的化合物(26) (收率84%)。



[0538] 化合物(26): 单元数x3的平均值为13、数均分子量为4800。

[0539] 除了将化合物(13)改为6.0g的化合物(26)、将铂络合物溶液的量改为0.07g、将 $\text{HSi(OCH}_3)_3$ 的量改为0.78g、将二甲亚砜的量改为0.02g、将1,3-双(三氟甲基)苯(东京化成工业株式会社制)的量改为0.49g以外, 与制造例A-3同样地得到了6.7g的化合物(B-3) (收率100%)。



[0541] 化合物(B-3)的NMR谱:

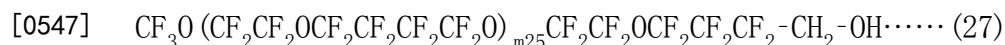
[0542]  $^1\text{H-NMR}$  (300.4MHz, 溶剂:  $\text{CDCl}_3$ , 基准: TMS)  $\delta$  (ppm) : 0.75 (6H)、1.3~1.6 (12H)、3.4 (2H)、3.7 (27H)。

[0543]  $^{19}\text{F-NMR}$  (282.7MHz, 溶剂:  $\text{CDCl}_3$ , 基准:  $\text{CFCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : -55.2 (3F)、-82.1 (54F)、-88.1 (54F)、-90.2 (2F)、-119.6 (2F)、-125.4 (52F)、-126.2 (2F)。

[0544] 单元数x3的平均值为13, 化合物(B-3)的数均分子量为5400。

[0545] (制造例B-4)

[0546] 除了使用由国际公开第2013/121984号的实施例7中记载的方法得到的化合物(27) (m25的平均值: 13、数均分子量: 4700) 来代替化合物(17)以外, 与制造例A-4同样地得到了化合物(16)的 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -转化为 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m25}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 的化合物(28)。接着, 除了使用化合物(28)代替化合物(18)以外, 与制造例A-4同样地得到了化合物(28)的5个烯丙基被氢化硅烷化而得的化合物(B-4) 6.3g。



[0548] 这里, 化合物(B-4)是上述化合物(A13-3)的W-R<sup>51a</sup>-为式(R<sup>f</sup>-3)所示的基团的化合物。

[0549] (制造例B-5)

[0550] 除了使用化合物(27)来代替化合物(17)以外,与制造例A-5同样地得到了化合物(19)的2个CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>全部转化为CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O{(CF<sub>2</sub>O)<sub>m21</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>m22</sub>}CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-而得的化合物(29)。接着,除了使用化合物(29)代替化合物(18)以外,与制造例A-4同样地得到了化合物(29)的4个烯丙基被氢化硅烷化而得的化合物(B-5)6.1g。

[0551] 这里,化合物(B-5)是上述化合物(A13-4)的W-R<sup>51a</sup>-为式(R<sup>f</sup>-3)所示的基团的化合物。

[0552] (例1)

[0553] 将50质量份的(A-1)和50质量份的(B-1)混合,制备了组合物。使用该组合物,通过下述的干法涂布法进行基材的表面处理,得到了例1的物品。使用化学强化玻璃作为基材。对于所得的物品,评价了耐久性1(维持接触角100°以上的次数)、润滑性和耐久性2(动摩擦系数的不易降低度)。结果示于表3~5中。

[0554] (干法涂布法)

[0555] 干法涂布法通过使用真空蒸镀装置(昭和真空株式会社(昭和真空社)制、SGC-22WA)进行(真空蒸镀法)。将35mg的组合物填充在真空蒸镀装置内的钼制舟皿内,将真空蒸镀装置内抽真空至5×10<sup>-3</sup>pa以下。对配置了组合物的舟皿进行加热,使组合物堆积至基材的表面,藉此在基材的表面形成了蒸镀膜。在温度25℃、湿度40%的条件下将形成了蒸镀膜的基材放置一晚,得到了在基材表面具有表面层的物品。

[0556] (例2~40)

[0557] 除了如表2所示改变使用的化合物的种类和组合以外,与例1同样地制备组合物,形成表面层、得到物品,对所得的物品进行了评价。在组合了2种化合物的例中,各化合物的质量比全都为50:50。结果示于表3~5中。

[0558] [表2]

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	无
A-1	例1	例2	例3	例4	例5	例61	例6
A-2	例7	例8	例9	例10	例11	例62	例12
A-3	例13	例14	例15	例16	例17	例63	例18
A-4	例19	例20	例21	例22	例23	例64	例24
A-5	例25	例26	例27	例28	例29	例65	例30
无	例31	例32	例33	例34	例35	例66	-
C-1	例36	例37	例38	例39	例40	例67	-

[0560] 耐久性1(维持接触角100°以上的次数)

[0561] [表3]

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	无
A-1	4,000	7,000	9,000	8,000	10,000	4,000	3,000
A-2	5,000	8,000	12,000	10,000	13,000	5,000	6,000
A-3	7,000	11,000	14,000	12,000	13,000	6,000	11,000
A-4	7,000	10,000	13,000	12,000	18,000	5,000	10,000
A-5	9,000	12,000	14,000	13,000	22,000	7,000	14,000

无	3,000	8,000	13,000	11,000	18,000	2,000	-
C-1	2,000	6,000	8,000	7,000	8,000	2,000	-

[0563] 润滑性(动摩擦系数)

[0564] [表4]

[0565]

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	无
A-1	0.20	0.21	0.21	0.23	0.22	0.20	0.19
A-2	0.20	0.22	0.23	0.23	0.23	0.20	0.19
A-3	0.21	0.22	0.23	0.25	0.24	0.20	0.20
A-4	0.23	0.24	0.25	0.26	0.25	0.21	0.23
A-5	0.22	0.23	0.25	0.25	0.23	0.22	0.21
无	0.37	0.37	0.38	0.39	0.37	0.38	-
C-1	0.19	0.20	0.20	0.21	0.20	0.20	-

[0566] 耐久性2(动摩擦系数的不易降低度)

[0567] [表5]

[0568]

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	无
A-1	0.28	0.23	0.23	0.24	0.24	0.29	0.33
A-2	0.24	0.23	0.23	0.23	0.24	0.25	0.22
A-3	0.23	0.23	0.23	0.25	0.24	0.25	0.21
A-4	0.24	0.24	0.25	0.26	0.26	0.26	0.23
A-5	0.23	0.24	0.25	0.25	0.24	0.25	0.21
无	0.37	0.37	0.38	0.40	0.37	0.44	-
C-1	0.72	0.42	0.39	0.43	0.35	0.66	-

[0569] 组合了化合物(A)和化合物(B)的例1~5、7~11、13~17、19~23、25~29的组合物与组合了化合物(B)和不具有基团(I)的化合物(C-1)的例36~40的组合物相比,耐久性和润滑性优异。此外,与单独使用化合物(B)的例31~35相比,润滑性优良。此外,随着化合物(A)和化合物(B)各自具有的基团(I)的数量增多,可观察到耐久性提高的倾向。

[0570] (例41~50)

[0571] 除了如表6所示改变(A-3)和(B-3)的混合比(质量比)以外,与例15同样地制备了组合物,通过上述干法涂布法形成基材的表面层,得到物品,对所得的物品进行了评价。结果示于表6。

[0572] 此外,使用各组合物,通过下述的湿法涂布法,进行基材的表面处理,得到了物品。使用化学强化玻璃作为基材。对于所得的物品,评价了耐久性1和润滑性。结果示于表7。

[0573] (湿法涂布法)

[0574] 将例41~50中得到的各组合物与作为液态介质的C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(3M公司制,Novec(注册商标)7200)混合,制备了固体成分浓度为0.05%的涂布液。将基材浸渍于涂布液中,放置30分钟后,将基材提起(浸涂法)。通过在120℃下将涂膜干燥30分钟,用AK-225清洗,从而得到了在基材表面上具有表面处理层的物品。

[0575] [表6]

[0576]

	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50
A-3	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
B-3	100	90	80	70	60	50	40	30	20	0
耐久性1	13,000	14,000	15,000	15,000	14,000	14,000	13,000	13,000	12,000	11,000
润滑性	0.38	0.29	0.26	0.25	0.25	0.23	0.22	0.22	0.20	0.20

[0577] [表7]

[0578]

	例41	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50
A-3	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
B-3	100	90	80	70	60	50	40	30	20	0
耐久性1	13,000	14,000	15,000	15,000	14,000	14,000	13,000	13,000	12,000	11,000
润滑性	0.38	0.29	0.26	0.25	0.25	0.23	0.22	0.22	0.20	0.20

[0579] (例51~60)

[0580] 除了如表8所示改变(A-4)和(B-4)的混合比(质量比)以外,与例22同样地制备了组合物,通过上述干法涂布法形成基材的表面层,得到物品,对所得的物品进行了评价。结果示于表8。

[0581] [表8]

[0582]

	例51	例52	例53	例54	例55	例56	例57	例58	例59	例60
A-4	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
B-4	100	90	80	70	60	50	40	30	20	0
耐久性1	11,000	12,000	13,000	13,000	13,000	12,000	12,000	11,000	11,000	10,000
润滑性	0.39	0.31	0.28	0.27	0.26	0.26	0.24	0.23	0.23	0.23

[0583] 通过同时使用化合物(A)和化合物(B),与单独使用各化合物的情况相比,能够以更高的水平同时实现润滑性和耐久性这两种特性。当化合物(A)/化合物(B)的质量比在20/80~50/50的范围内时,耐久性和润滑性特别优良。

[0584] 产业上利用的可能性

[0585] 本组合物和本涂布液可用于要求赋予润滑性及斥水斥油性的各种用途。例如可以用于触摸面板等显示输入装置;透明的玻璃制或透明的塑料制构件的表面保护涂层、厨房用防污涂层;电子设备、热交换器、电池等的斥水防湿涂层和防污涂层、化妆用具防污涂层;导电并需要斥液的部件上的涂层;热交换器的斥水、防水和滑水涂层;振动筛和活塞内部等的表面低摩擦涂层等。

[0586] 这里引用2017年3月15日提出申请的日本专利申请2017-050558号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。