(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118660946 A
(43)申请公布日 2024.09.17

(21)申请号 202380019809.6
(22)申请日 2023.01.26
(30)优先权数据
2022-016446 2022.02.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/002450 2023.01.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/149340 JA 2023.08.10
(71)申请人 AGC株式会社
地址 日本
(72)发明人 大野光 青山元志 岩瀬卓也
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李恩华
(51)Int.Cl.
C09K 3/18(2006.01)
C08G 65/336(2006.01)
C09D 171/02(2006.01)
C09D 183/04(2006.01)
C23C 14/12(2006.01)
C23C 14/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书43页

(54)发明名称

表面处理剂、物品、物品的制造方法

(57)摘要

本发明提供能够形成耐酸性优异的表面层且长期保存稳定性优异的表面处理剂、具有表面层的物品以及物品的制造方法。本发明的表面处理剂包含:具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物;以及选自由碘化物离子和溴化物离子组成的组中的1种以上的离子,上述离子的含量相对于上述表面处理剂的总质量为0.05~2.00质量ppm。

CN 118660946 A

1.一种表面处理剂,其特征在于,其包含:

具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物;以及

选自由碘化物离子和溴化物离子组成的组中的1种以上的离子,

所述离子的含量相对于所述表面处理剂的总质量为0.05～2.00质量ppm。

2.根据权利要求1所述的表面处理剂,其中,所述离子的含量相对于所述表面处理剂的总质量为0.20～1.50质量ppm。

3.根据权利要求1或2所述的表面处理剂,其中,所述选自由碘化物离子和溴化物离子组成的组中的1种以上的离子的含量相对于该表面处理剂中的含氟醚化合物的总质量为0.5～20质量ppm。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的表面处理剂,其中,平均每1个所述氟聚醚链的分子量为2,000～20,000。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的表面处理剂,其中,所述含氟醚化合物为下式(A1)、下式(A2)或下式(A3)所显示的化合物,

$[R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^{1}]_{j}-L^{1}-(R^{11}-T^{11})_{x1}$ • • • (A1)

$(T^{31}-R^{31})_{x3}-L^{3}-R^{3}-(OR^{f12})_{y2}-O-R^{2}-L^{2}-(R^{21}-T^{21})_{x2}$ • • • (A2)

$Q^{1}[-(OR^{f13})_{y3}-O-R^{4}-L^{4}-(R^{41}-T^{41})_{x4}]_{r1}$ • • • (A3)

其中,

R^{f1}为碳原子数1～20的氟烷基,存在多个R^{f1}时,存在的多个R^{f1}任选彼此相同或不同,

R^{f11}为碳原子数1～6的氟亚烷基,存在多个R^{f11}时,存在的多个R^{f11}任选彼此相同或不同,

R^{1}为亚烷基或氟亚烷基,存在多个R^{1}时,存在的多个R^{1}任选彼此相同或不同,

L^{1}为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的j+x1价的有机基团,键合于R^{1}和R^{11}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子,

R^{11}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,键合于L^{1}的原子任选为醚性氧原子,

T^{11}为$-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$,

R^{a11}为羟基或水解性基团,存在多个R^{a11}时,存在的多个R^{a11}任选彼此相同或不同,

R^{a12}为非水解性基团,存在多个R^{a12}时,存在的多个R^{a12}任选彼此相同或不同,

j为1以上的整数,

z11为1～3的整数,

x1为1以上的整数,

y1为1以上的整数,存在多个y1时,存在的多个y1任选彼此相同或不同,

R^{f12}为碳原子数1～6的氟亚烷基,存在多个R^{f12}时,存在的多个R^{f12}任选彼此相同或不同,

R^{2}和R^{3}各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,

L^{2}为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x2价的有机基团,键合于R^{2}和R^{21}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子,

R^{21}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与L^{2}相邻的原子任选为醚性氧原子,

L^3为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x3价的有机基团,键合于R^3和R^{31}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子,

R^{31}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与L^3相邻的原子任选为醚性氧原子,

T^{21}和T^{31}各自独立地为$-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$,

R^{a21}为羟基或水解性基团,存在多个R^{a21}时,存在的多个R^{a21}任选彼此相同或不同,

R^{a22}为非水解性基团,存在多个R^{a22}时,存在的多个R^{a22}任选彼此相同或不同,

z21为1~3的整数,

x2和x3各自独立地为1以上的整数,

y2为1以上的整数,

Q^1为具有分支点的r1价的基团,

R^{f13}为碳原子数1~6的氟亚烷基,存在多个R^{f13}时,存在的多个R^{f13}任选彼此相同或不同,

R^4各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,

L^4为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x4价的有机基团,键合于R^4和R^{41}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子,

R^{41}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与L^4相邻的原子任选为醚性氧原子,

T^{41}为$-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$,

R^{a41}为羟基或水解性基团,存在多个R^{a41}时,存在的多个R^{a41}任选彼此相同或不同,

R^{a42}为非水解性基团,存在多个R^{a42}时,存在的多个R^{a42}任选彼此相同或不同,

z41为1~3的整数,

x4为1以上的整数,

y3为1以上的整数,

r1为3或4。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的表面处理剂,其还包含液体介质。

7.根据权利要求6所述的表面处理剂,其中,所述液体介质为氟系有机溶剂。

8.一种物品,其特征在于,在基材上具有由权利要求1~7中任一项所述的表面处理剂形成的表面层。

9.一种物品的制造方法,其特征在于,使用权利要求1~7中任一项所述的表面处理剂,通过干式涂布法或湿式涂布法在基材上形成表面层。

表面处理剂、物品、物品的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理剂、物品以及物品的制造方法。

背景技术

[0002] 已知为了对基材的表面赋予拒水拒油性、防污性等,通过使用了具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物的表面处理,在基材的表面形成由含氟醚化合物的缩合物形成的表面层(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特许第5761305号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 近年来,对使用含氟醚化合物形成的表面层的要求性能变高。例如,在基材上具有表面层的物品有时在多种环境下使用,因此对表面层要求进一步提高耐酸性。

[0008] 另外,要求即使在长期保存包含含氟醚化合物的表面处理剂的情况下也能够抑制性能的降低,即,表面处理剂的长期保存稳定性优异。

[0009] 本发明人等参考专利文献1中记载的表面处理剂,对使用包含含氟醚化合物的表面处理剂形成的表面层进行了评价,结果发现表面层的耐酸性存在改进的空间。

[0010] 因此,本发明的课题在于提供能够形成耐酸性优异的表面层且长期保存稳定性优异的表面处理剂、具有表面层的物品以及物品的制造方法。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等对上述课题进行了深入研究,结果发现包含含氟醚化合物和规定量的选自由碘化物离子和溴化物离子组成的组中的1种以上的离子的表面处理剂的长期保存稳定性优异,且能够形成耐酸性优异的表面层,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明人等发现通过以下的构成能够解决上述课题。

[0014] [1]一种表面处理剂,其特征在于,其包含:

[0015] 具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物;以及

[0016] 选自由碘化物离子和溴化物离子组成的组中的1种以上的离子,

[0017] 上述离子的含量相对于上述表面处理剂的总质量为0.05~2.00质量ppm。

[0018] [2]根据[1]所述的表面处理剂,其中,上述离子的含量相对于上述表面处理剂的总质量为0.20~1.50质量ppm。

[0019] [3]根据[1]或[2]所述的表面处理剂,其中,前述选自由碘化物离子和溴化物离子组成的组中的1种以上的离子的含量相对于该表面处理剂中的含氟醚化合物的总质量为0.5~20质量ppm。

[0020] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的表面处理剂,其中,平均每1个前述氟聚醚链的

分子量为2,000～20,000。

[0021] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的表面处理剂,其中,前述含氟醚化合物为下式(A1)、下式(A2)或下式(A3)所显示的化合物,

[0022] $[R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^{1}]_{j}-L^{1}-(R^{11}-T^{11})_{x1}$ ・・・(A1)

[0023] $(T^{31}-R^{31})_{x3}-L^{3}-R^{3}-(OR^{f12})_{y2}-O-R^{2}-L^{2}-(R^{21}-T^{21})_{x2}$ ・・・(A2)

[0024] $Q^{1}[-(OR^{f13})_{y3}-O-R^{4}-L^{4}-(R^{41}-T^{41})_{x4}]_{r1}$ ・・・(A3)

[0025] 其中,

[0026] R^{f1}为碳原子数1～20的氟烷基,存在多个R^{f1}时,存在的多个R^{f1}任选彼此相同或不同,

[0027] R^{f11}为碳原子数1～6的氟亚烷基,存在多个R^{f11}时,存在的多个R^{f11}任选彼此相同或不同,

[0028] R^{1}为亚烷基或氟亚烷基,存在多个R^{1}时,存在的多个R^{1}任选彼此相同或不同,

[0029] L^{1}为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的j+x1价的有机基团,键合于R^{1}和R^{11}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子,

[0030] R^{11}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,键合于L^{1}的原子任选为醚性氧原子,

[0031] T^{11}为$-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$,

[0032] R^{a11}为羟基或水解性基团,存在多个R^{a11}时,存在的多个R^{a11}任选彼此相同或不同,

[0033] R^{a12}为非水解性基团,存在多个R^{a12}时,存在的多个R^{a12}任选彼此相同或不同,

[0034] j为1以上的整数,

[0035] z11为1～3的整数,

[0036] x1为1以上的整数,

[0037] y1为1以上的整数,存在多个y1时,存在的多个y1任选彼此相同或不同,

[0038] R^{f12}为碳原子数1～6的氟亚烷基,存在多个R^{f12}时,存在的多个R^{f12}任选彼此相同或不同,

[0039] R^{2}和R^{3}各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,

[0040] L^{2}为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x2价的有机基团,键合于R^{2}和R^{21}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子,

[0041] R^{21}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与L^{2}相邻的原子任选为醚性氧原子,

[0042] L^{3}为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x3价的有机基团,键合于R^{3}和R^{31}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子,

[0043] R^{31}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与L^{3}相邻的原子任选为醚性氧原子,

[0044] T^{21}和T^{31}各自独立地为$-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$,

[0045] R^{a21}为羟基或水解性基团,存在多个R^{a21}时,存在的多个R^{a21}任选彼此相同或不同,

[0046] R^{a22}为非水解性基团,存在多个R^{a22}时,存在的多个R^{a22}任选彼此相同或不同,

[0047] z21为1～3的整数,

[0048] x2和x3各自独立地为1以上的整数,

[0049] y2为1以上的整数,

[0050] Q^1为具有分支点的r1价的基团,

[0051] R^{f13}为碳原子数1～6的氟亚烷基,存在多个R^{f13}时,存在的多个R^{f13}任选彼此相同或不同,

[0052] R^4各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,

[0053] L^4为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x4价的有机基团,键合于R^4和R^{41}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子,

[0054] R^{41}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与L^4相邻的原子任选为醚性氧原子,

[0055] T^{41}为$-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$,

[0056] R^{a41}为羟基或水解性基团,存在多个R^{a41}时,存在的多个R^{a41}任选彼此相同或不同,

[0057] R^{a42}为非水解性基团,存在多个R^{a42}时,存在的多个R^{a42}任选彼此相同或不同,

[0058] z41为1～3的整数,

[0059] x4为1以上的整数,

[0060] y3为1以上的整数,

[0061] r1为3或4。

[0062] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的表面处理剂,其还包含液体介质。

[0063] [7]根据[6]所述的表面处理剂,其中,前述液体介质为氟系有机溶剂。

[0064] [8]一种物品,其特征在于,在基材上具有由上述[1]～[7]中任一项所述的表面处理剂形成的表面层。

[0065] [9]一种物品的制造方法,其特征在于,使用上述[1]～[7]中任一项所述的表面处理剂,通过干式涂布法或湿式涂布法在基材上形成表面层。

[0066] 发明的效果

[0067] 根据本发明,可以提供能够形成耐酸性优异的表面层且长期保存稳定性优异的表面处理剂、具有表面层的物品以及物品的制造方法。

具体实施方式

[0068] 本说明书中,有时将式(g1)所示的基团记为基团(g1)。另外,有时将式(A1)所示的化合物记为化合物(A1)。其它式子所示的化合物等也依据这些。

[0069] 氟烷基是将全氟烷基和部分氟烷基合起来的总称。全氟烷基是指烷基的氢原子全部被氟原子取代的基团。另外,部分氟烷基是指氢原子的1个以上被氟原子取代且具有1个以上氢原子的烷基。即,氟烷基为具有1个以上氟原子的烷基。

[0070] “反应性甲硅烷基”是指水解性甲硅烷基和硅烷醇基(Si-OH)的总称,“水解性甲硅烷基”是指能够进行水解反应而形成硅烷醇基的基团。

[0071] “有机基团”是指可以具有取代基、也可以在碳链中具有杂原子或其它键的烃基。

[0072] “烃基”是由碳原子和氢原子形成的基团,是由脂肪族烃基(例如,作为2价的脂肪族烃基的直链亚烷基、具有支链的亚烷基、亚环烷基等)、芳香族烃基(例如,作为2价的芳香族烃基的亚苯基等)以及它们的组合形成的基团。

[0073] “表面层”是指在基材上形成的层。

[0074] 氟聚醚链的“分子量”是通过^{1}H-NMR和^{19}F-NMR以末端基团为基准求出氧氟亚烷基单元的数量(平均值)而算出的数均分子量。

[0075] 表示数值范围的“~”是指包含其前后记载的数值作为下限值和上限值。在本说明书中阶段性记载的数值范围中,在某个数值范围中记载的上限值或下限值也可以替换为其它阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,在本说明书中记载的数值范围中,在某个数值范围中记载的上限值或下限值也可以替换为实施例所示的值。

[0076] “ppm”是指“百万分率(parts-per-million)(10^{-6})”,例如1.0质量ppm表示1.0×10^{-6}质量%。

[0077] [表面处理剂]

[0078] 本发明的表面处理剂(以下也称为“该表面处理剂”。)包含:具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基的含氟醚化合物;以及选自由碘化物离子和溴化物离子组成的组中的1种以上的离子(以下也称为“特定离子”。),上述特定离子的含量相对于上述表面处理剂的总质量为0.05~2.00质量ppm。

[0079] 如后述的实施例栏所示,推测表面处理剂中的特定离子的含量为0.05质量ppm以上时,使用其所得到的表面层的耐酸性得到提高。

[0080] 另一方面,若表面处理剂中的特定离子的含量过多,则反应性甲硅烷基的反应性变高,因此在长期保存表面处理剂的情况下,全氟聚醚链的末端的反应性甲硅烷基相互反应而进行缩合。因此,推测使用长期保存后的表面处理剂形成的表面层与使用长期保存前的表面处理剂形成的表面层相比,摩擦耐久性降低。

[0081] 针对这样的问题,推测该表面处理剂中的特定离子的含量在0.05~2.00质量ppm的范围内,因此该表面处理剂的长期保存稳定性优异,提高了使用其所得到的表面层的耐酸性。

[0082] <含氟醚化合物>

[0083] 含氟醚化合物具有氟聚醚链和反应性甲硅烷基。

[0084] 含氟醚化合物具有氟聚醚链,因此使用含氟醚化合物得到的表面层的拒水拒油性、指纹污垢去除性优异。

[0085] 含氟醚化合物具有反应性甲硅烷基。该反应性甲硅烷基与基材牢固地化学键合,因此得到的表面层的摩擦耐久性优异。

[0086] 氟聚醚链为具有2个以上氧氟亚烷基单元的基团。

[0087] 氟聚醚链可以具有氢原子。从表面层的摩擦耐久性和指纹污垢去除性更优异的观点出发,氟聚醚链的下述数学式(I)所示中的氟原子的比例优选为60%以上、更优选为80%以上,进一步优选实质上为100%、即全氟聚醚链。如果氟原子为60%以上,则氟聚醚链的氟量增大,润滑性、指纹去除性进一步提高。

[0088] 数式(I):氟原子的比例(%)=(氟原子数)/{(氟原子数)+(氢原子数)}×100

[0089] 从兼顾表面层的指纹污垢去除性和润滑性的观点出发,平均每1个氟聚醚链的分

子量优选为2,000～20,000、更优选为2,500～15,000、进一步优选为3,000～10,000。如果氟聚醚链的分子量为2,000以上,则氟聚醚链的柔软性提高,并且分子中的氟量增加,润滑性、指纹去除性进一步提高。另一方面,如果氟聚醚链的分子量为20,000以下,则表面层的摩擦耐久性更优异。

[0090] 氟聚醚链优选为结构(f1)。

[0091] $(OR^f)_y$・・・(f1)

[0092] R^f为碳原子数1～6的氟亚烷基,多个R^f任选彼此相同或不同。

[0093] y为2以上的整数即可,优选为2～200。

[0094] $(OR^f)_y$优选具有下述式(f2)所示的结构。

[0095] $-[(OG^{f1})_{m1}(OG^{f2})_{m2}(OG^{f3})_{m3}(OG^{f4})_{m4}(OG^{f5})_{m5}(OG^{f6})_{m6}]$-・・・(f2)

[0096] 其中,

[0097] G^{f1}为碳原子数1的氟亚烷基,

[0098] G^{f2}为碳原子数2的氟亚烷基,

[0099] G^{f3}为碳原子数3的氟亚烷基,

[0100] G^{f4}为碳原子数4的氟亚烷基,

[0101] G^{f5}为碳原子数5的氟亚烷基,

[0102] G^{f6}为碳原子数6的氟亚烷基,

[0103] m1、m2、m3、m4、m5、m6各自独立地表示0或1以上的整数,

[0104] m1+m2+m3+m4+m5+m6优选为2～200的整数。

[0105] 需要说明的是,式(f2)中的(OG^{f1})～(OG^{f6})的键合顺序是任意的。式(f2)的m1～m6分别表示(OG^{f1})～(OG^{f6})的个数,并不表示配置。例如,$(OG^{f5})_{m5}$表示(OG^{f5})的数量为m5个,不表示$(OG^{f5})_{m5}$的嵌段配置结构。同样地,(OG^{f1})～(OG^{f6})的记载顺序并不表示各个单元的键合顺序。

[0106] 另外,上述碳原子数3～6的氟亚烷基可以是直链氟亚烷基,也可以是具有支链或环结构的氟亚烷基。

[0107] 作为G^{f1}的具体例,可列举出$-CF_2-$、-CHF-。

[0108] 作为G^{f2}的具体例,可列举出$-CF_2CF_2-$、$-CHFCF_2-$、-CHFCHF-、$-CH_2CF_2-$、$-CH_2CHF-$等。

[0109] 作为G^{f3}的具体例,可列举出$-CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CHFCF_2-$、$-CF_2CH_2CF_2-$、$-CHFCF_2CF_2-$、$-CHFCHFCF_2-$、-CHFCHFCHF-、$-CHFCH_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CHFCF_2-$、$-CH_2CH_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CHF-$、$-CH_2CHFCHF-$、$-CH_2CH_2CHF-$、$-CF(CF_3)-CF_2-$、$-CF(CHF_2)-CF_2-$、$-CF(CH_2F)-CF_2-$、$-CF(CH_3)-CF_2-$、$-CF(CF_3)-CHF-$、$-CF(CHF_2)-CHF-$、$-CF(CH_2F)-CHF-$、$-CF(CH_3)-CHF-$、$-CF(CF_3)-CH_2-$、$-CF(CHF_2)-CH_2-$、$-CF(CH_2F)-CH_2-$、$-CF(CH_3)-CH_2-$、$-CH(CF_3)-CF_2-$、$-CH(CHF_2)-CF_2-$、$-CH(CH_2F)-CF_2-$、$-CH(CH_3)-CF_2-$、$-CH(CF_3)-CHF-$、$-CH(CHF_2)-CHF-$、$-CH(CH_2F)-CHF-$、$-CH(CH_3)-CHF-$、$-CH(CF_3)-CH_2-$、$-CH(CHF_2)-CH_2-$、$-CH(CH_2F)-CH_2-$等。

[0110] 作为G^{f4}的具体例,可列举出$-CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CHFCF_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CHFCF_2CF_2-$、$-CHFCHFCF_2CF_2-$、$-CH_2CHFCF_2CF_2-$、$-CF_2CH_2CF_2CF_2-$、$-CHFCH_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CH_2CF_2CF_2-$、$-CHFCF_2CHFCF_2-$、$-CH_2CF_2CHFCF_2-$、$-CF_2CHFCHFCF_2-$、$-CHFCHFCHFCF_2-$、$-CH_2CHFCHFCF_2-$、$-CF_2CH_2CHFCF_2-$、$-CHFCH_2CHFCF_2-$、$-CH_2CH_2CHFCF_2-$、$-CF_2CH_2CH_2CF_2-$、$-CHFCH_2CH_2CF_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CF_2-$、$-CHFCH_2CH_2CHF-$、$-CH_2CH_2CH_2CHF-$、$-cycloC_4F_6-$等。

[0111] 作为G^{f5}的具体例,可列举出$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CHFCF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CHFCF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CHFCF_2CF_2CF_2-$、$-CHFCHFCF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CH_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CHFCH_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CHFCF_2CF_2-$、$-CHFCF_2CHFCF_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CHFCF_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$-cycloC_5F_8-$等。

[0112] 作为G^{f6}的具体例,可列举出$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CHFCHFCF_2CF_2-$、$-CHFCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CHFCHFCHFCHFCHFCHF-$、$-CHFCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$-CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$-cycloC_6F_{10}-$等。

[0113] 此处,$-cycloC_4F_6-$是指全氟环丁烷二基,作为其具体例,可列举出全氟环丁烷-1,2-二基、全氟环丁烷-1,3-二基。$-cycloC_5F_8-$是指全氟环戊烷二基,作为其具体例,可列举出全氟环戊烷-1,3-二基。$-cycloC_6F_{10}-$是指全氟环己烷二基,作为其具体例,可列举出全氟环己烷-1,4-二基。

[0114] 对于$(OR^f)_y$,从拒水拒油性、摩擦耐久性、指纹污垢去除性更优异的观点出发,其中,优选具有下式(f3)~下式(f5)所示的结构中的任一者,从耐碱性更优异的观点出发,更优选具有下式(f3)所示的结构,进一步优选为$(OCF_2)_{m1}\cdot(OCF_2CF_2)_{m2}$所示的结构。

[0115] $(OG^{f1})_{m1}\cdot(OG^{f2})_{m2}\cdot\cdot\cdot$(f3)

[0116] $(OG^{f2})_{m2}\cdot(OG^{f4})_{m4}\cdot\cdot\cdot$(f4)

[0117] $(OG^{f3})_{m3}\cdot\cdot\cdot$(f5)

[0118] 其中,式(f3)~式(f5)的各符号与上述式(f2)相同。

[0119] 在式(f3)和式(f4)中,(OG^{f1})与(OG^{f2})、(OG^{f2})与(OG^{f4})的键合顺序分别为任意的键合顺序。例如在式(G2)中,(OG^{f1})与(OG^{f2})可交替地配置,(OG^{f1})与(OG^{f2})可分别嵌段地配置,也可无规地配置。在式(f5)中也同样。

[0120] 在式(f3)中,m1优选为1~30、更优选为1~20。另外,m2优选为1~30、更优选为1~20。

[0121] 在式(f4)中,m2优选为1~30、更优选为1~20。另外,m4优选为1~30、更优选为1~20。

[0122] 在式(f5)中,m3优选为1~30、更优选为1~20。

[0123] 从拒水拒油性和指纹去除性优异的观点出发,上述氟聚醚链$(OR^f)_y$中的氟原子的比例[{氟原子数/(氟原子数+氢原子数)}×100(%)]优选为60%以上、更优选为70%以上、进一步优选为80%以上。

[0124] 另外,从摩擦耐久性的观点出发,氟聚醚链$(OR^f)_y$部分的分子量优选为2,000~20,000、更优选为2,500~15,000、进一步优选为3,000~10,000。

[0125] 反应性甲硅烷基优选为基团(g1)。

[0126] $-SiR^{a1}_{z1}R^{a2}_{3-z1}\cdot\cdot\cdot$(g1)

[0127] 其中,

[0128] R^{a1}为羟基或水解性基团,存在多个R^{a1}时,存在的多个R^{a1}任选彼此相同或不同,

[0129] R^{a2}为非水解性基团,存在多个R^{a2}时,存在的多个R^{a2}任选彼此相同或不同,

[0130] z1为1~3的整数。

[0131] R^{a1}为羟基时,与Si原子一同构成硅烷醇(Si-OH)基。另外,水解性基团是通过水解反应而成为羟基(即硅烷醇基)的基团。硅烷醇基进一步在分子间反应而形成Si-O-Si键。另

外,硅烷醇基与基材(或基底层)的表面的羟基(基材(或基底层)-OH)发生脱水缩合反应,形成化学键(基材(或基底层)-O-Si)。含氟醚化合物通过具有1个以上的基团(g1),使得表面层形成后的摩擦耐久性优异。

[0132] 作为R^{a1}的水解性基团,可列举出烷氧基、芳氧基、卤素原子、酰基、酰氧基、异氰酸酯基(-NCO)等。作为烷氧基,优选为碳原子数1~4的烷氧基。作为酰基,优选为碳原子数1~6的酰基。作为酰氧基,优选为碳原子数1~6的酰氧基。

[0133] 对于R^{a1},从含氟醚化合物的制造容易性的观点出发,其中,优选为碳原子数1~4的烷氧基或卤素原子。对于R^{a1}中的烷氧基,从含氟醚化合物的保存稳定性优异、抑制反应时的排气的观点出发,其中,优选碳原子数1~4的烷氧基,从长期的保存稳定性的观点出发,更优选乙氧基,从使水解反应时间为短时间的观点出发,更优选甲氧基。作为卤素原子,其中优选氯原子。

[0134] 作为R^{a2}的非水解性基团,可列举出氢原子或1价烃基等。作为烃基,可列举出烷基、环烷基、烯基、烯丙基等,从制造的容易性等观点出发,优选烷基。另外,从制造的容易性等观点出发,烃基的碳原子数优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1~2。

[0135] z1只要为1~3的整数即可,从与基材(或基底层)的密接性的观点出发,优选为2或3、更优选为3。

[0136] 作为基团(g1)的具体例,可列举出$-Si(OCH_3)_3$、$-SiCH_3(OCH_3)_2$、$-Si(OCH_2CH_3)_3$、$-SiCl_3$、$-Si(OCOCH_3)_3$、$-Si(NCO)_3$等。从制造中的处理容易度的观点出发,优选$-Si(OCH_3)_3$。

[0137] 需要说明的是,1分子中存在多个基团(g1)时,存在的该多个基团(g1)任选相同或不同。

[0138] 对于含氟醚化合物,上述氟聚醚链与上述基团(g1)直接键合或经由连接基团键合。作为该连接基团,可列举出2价以上的有机基团。

[0139] 含氟醚化合物1分子中的氟聚醚链的数量可以是1个,也可以是2个以上。从合成的容易性等观点出发,1分子中的氟聚醚链的数量优选为1~20个、更优选为1~10个、进一步优选为1~4个。

[0140] 另外,含氟醚化合物1分子中的基团(g1)的数量可以是1个,也可以是2个以上。从兼顾摩擦耐久性和拒水拒油性等的观点出发,基团(g1)的数量优选为1~32个、更优选为1~18个、进一步优选为2~12个。

[0141] 需要说明的是,存在多个氟聚醚链时,存在的多个氟聚醚链任选相同或不同。另外,存在多个基团(g1)时,各基团(g1)任选相同或不同。

[0142] 含氟醚化合物只要满足上述构成即可。从合成的容易性、化合物的处理的容易性等观点出发,其中优选为下式(A1)、下式(A2)或下式(A3)所示的化合物。

[0143] $[R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^1]_j-L^1-(R^{11}-T^{11})_{x1}$ ・・・(A1)

[0144] $(T^{31}-R^{31})_{x3}-L^3-R^3-(OR^{f12})_{y2}-O-R^2-L^2-(R^{21}-T^{21})_{x2}$ ・・・(A2)

[0145] $Q^1[-(OR^{f13})_{y3}-O-R^4-L^4-(R^{41}-T^{41})_{x4}]_{r1}$ ・・・(A3)

[0146] 其中,

[0147] R^{f1}为碳原子数1~20的氟烷基,存在多个R^{f1}时,存在的多个R^{f1}任选彼此相同或不同,

[0148] R^{f11}为碳原子数1~6的氟亚烷基,存在多个R^{f11}时,存在的多个R^{f11}任选彼此相同或

不同，

[0149] R^1为亚烷基或氟亚烷基，存在多个R^1时，存在的多个R^1任选彼此相同或不同，

[0150] L^1为单键，或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的j+x1价的有机基团，键合于R^1和R^{11}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子，

[0151] R^{11}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基，其中，键合于L^1的原子任选为醚性氧原子，

[0152] T^{11}为$-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$，

[0153] R^{a11}为羟基或水解性基团，存在多个R^{a11}时，存在的多个R^{a11}任选彼此相同或不同，

[0154] R^{a12}为非水解性基团，存在多个R^{a12}时，存在的多个R^{a12}任选彼此相同或不同，

[0155] J为1以上的整数，

[0156] z11为1～3的整数，

[0157] x1为1以上的整数，

[0158] y1为1以上的整数，存在多个y1时，存在的多个y1任选彼此相同或不同，

[0159] R^{f12}为碳原子数1～6的氟亚烷基，存在多个R^{f12}时，存在的多个R^{f12}任选彼此相同或不同，

[0160] R^2和R^3各自独立地为亚烷基或氟亚烷基，

[0161] L^2为单键，或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x2价的有机基团，键合于R^2和R^{21}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子，

[0162] R^{21}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基，其中，与L^2相邻的原子任选为醚性氧原子，

[0163] L^3为单键，或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x3价的有机基团，键合于R^3和R^{31}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子，

[0164] R^{31}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基，其中，与L^3相邻的原子任选为醚性氧原子，

[0165] T^{21}和T^{31}各自独立地为$-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$，

[0166] R^{a21}为羟基或水解性基团，存在多个R^{a21}时，存在的多个R^{a21}任选彼此相同或不同，

[0167] R^{a22}为非水解性基团，存在多个R^{a22}时，存在的多个R^{a22}任选彼此相同或不同，

[0168] z21为1～3的整数，

[0169] x2和x3各自独立地为1以上的整数，

[0170] y2为1以上的整数，

[0171] Q^1为具有分支点的r1价的基团，

[0172] R^{f13}为碳原子数1～6的氟亚烷基，存在多个R^{f13}时，存在的多个R^{f13}任选彼此相同或不同，

[0173] R^4各自独立地为亚烷基或氟亚烷基，

[0174] L^4为单键，或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的1+x4价的有机基团，键合于R^4和R^{41}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原

子，

[0175] R^{41}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基，其中，与L^4相邻的原子任选为醚性氧原子，

[0176] T^{41}为$-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$，

[0177] R^{a41}为羟基或水解性基团，存在多个R^{a41}时，存在的多个R^{a41}任选彼此相同或不同，

[0178] R^{a42}为非水解性基团，存在多个R^{a42}时，存在的多个R^{a42}任选彼此相同或不同，

[0179] z41为1～3的整数，

[0180] x4为1以上的整数，

[0181] y3为1以上的整数，

[0182] r1为3或4。

[0183] 以下，对各化合物的构成进行说明，对于具有同样结构的符号示出其内容，可以适当替换参照。

[0184] (化合物(A1))

[0185] 化合物(A1)具有下述式(A1)所示的结构。

[0186] $[R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^1]_j-L^1-(R^{11}-T^{11})_{x1}$ ・・・(A1)

[0187] 其中，式(A1)中的各符号如上所述。

[0188] R^{f1}为碳原子数1～20的氟烷基。该氟烷基可以是直链，也可以具有支链和/或环结构。从摩擦耐久性的观点出发，优选直链氟烷基，从合成的容易性等观点出发，氟烷基的碳原子数优选为1～6、更优选为1～3。

[0189] $(OR^{f11})_{y1}$的R^{f11}、y1分别与上述式(f1)的R^f、y相同，优选方式也相同。

[0190] R^1为亚烷基或氟亚烷基。R^1中的亚烷基和氟亚烷基可以是直链，也可以具有支链和/或环结构。从合成的容易性等观点出发，优选直链或具有支链的亚烷基或氟亚烷基、更优选直链或具有甲基或氟甲基作为支链的亚烷基或氟亚烷基。R^1的碳数优选为1～6、更优选为1～3。需要说明的是，当L^1为单键时，R^1键合于R^{11}。此时，设为R^1中的键合于R^{11}的碳原子与至少1个氟原子或氟烷基键合。

[0191] j表示1分子中的$[R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^1]$的数量，为1以上的整数即可，优选为1～20、更优选为1～10、进一步优选为1～4。

[0192] R^{11}为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基，其中，键合于L^1的原子任选为醚性氧原子。

[0193] R^{11}中的亚烷基可以是直链，也可以具有支链和/或环结构。从化合物(A1)在形成表面层时容易紧密配置的观点出发，优选直链或具有甲基作为支链的亚烷基，更优选直链亚烷基。

[0194] R^{11}具体而言可以由下式(g2)表示。

[0195] $*-(O)_{a1}-(R^{g2}O)_{a2}-R^{g2}-**$ ・・・(g2)

[0196] 其中，

[0197] R^{g2}为碳原子数1以上的亚烷基，存在的多个R^{g2}任选彼此相同或不同，

[0198] a1为0或1，

[0199] a2为0以上的整数，

[0200] *为键合于L^1的连接键，

[0201] **为键合于T^{11}的连接键。

[0202] a1为0时,具有连接键*的原子成为碳原子,a1为1时,具有连接键*的原子成为氧原子。在化合物(A1)中,a1可以是0或1中的任一者,从合成等观点出发适当选择即可。

[0203] a2为$R^{g2}O$的重复数,从作为表面层的耐久性等观点出发,优选为0～6、更优选为0～3、进一步优选为0～1。

[0204] 从作为表面层的拒水拒油性、指纹污垢去除性更优异、摩擦耐久性等耐久性也优异的观点出发,R^{11}进一步优选为下式(g3)所示的基团。

[0205] $*-(O)_{a1}-R^{g3}-**\cdots(g3)$

[0206] 其中,

[0207] R^{g3}为亚烷基,

[0208] a1、*和**与式(g2)相同。

[0209] R^{g3}中的亚烷基可以是直链,也可以具有支链和/或环结构。从化合物(A1)在形成表面层时容易紧密配置的观点出发,优选直链亚烷基。另外,R^{g3}的碳数为1以上即可,优选为1～18、更优选为1～12、进一步优选为1～6。

[0210] T^{11}为$-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$,$R^{a11}$、$R^{a12}$、z11分别与构成上述基团(g1)的$R^{a1}$、$R^{a2}$、z1相同,优选方式也相同。

[0211] x1表示1分子中的$R^{11}-T^{11}$的数量,为1以上的整数即可,优选为1～32、更优选为1～18、进一步优选为2～12。

[0212] L^1为单键,或为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的j+x1价的基团,键合于R^1和R^{11}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子。需要说明的是,键合于R^1和R^{11}的原子可以为同一原子,也可以为不同的原子。

[0213] L^1为单键时,式(A1)的R^1与R^{11}直接键合,化合物(A1)由下式(A1')表示。

[0214] $R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^1-R^{11}-T^{11}\cdots(A1')$

[0215] 其中,式(A1')中的各符号与式(A1)相同。

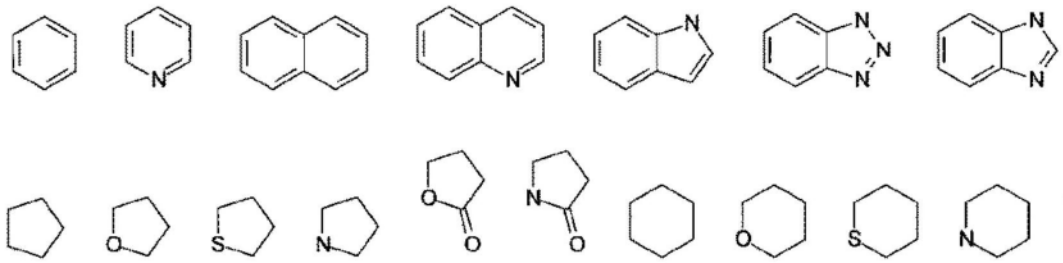
[0216] L^1为3价以上的基团时,L^1具有选自由C、N、Si、环结构以及(j+x1)价的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少一种分支点(以下,也称为"分支点P^1")。

[0217] 在N成为分支点P^1的情况下,分支点P^1例如由$*-N(-**)_2$或$(*-)_2N-**$表示。其中,*为R^1侧的连接键,**为R^{11}侧的连接键。

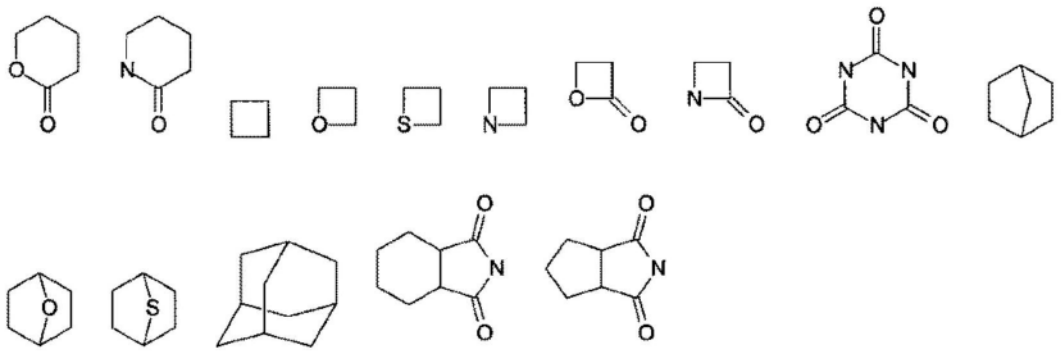
[0218] 在C成为分支点P^1的情况下,分支点P^1例如由$*-C(-**)_3$、$(*-)_2C(-**)_2$、$(*-)_3C-**$、$*-CR^{29}(-**)_2$或$(*-)_2CR^{29}-**$表示。其中,*为R^1侧的连接键,**为R^{11}侧的连接键,R^{29}为1价的基团,例如可列举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基等。

[0219] 在Si成为分支点P^1的情况下,分支点P^1例如由$*-Si(-**)_3$、$(*-)_2Si(-**)_2$、$(*-)_3Si-**$、$*-SiR^{29}(-**)_2$或$(*-)_2SiR^{29}-**$表示。其中,*为R^1侧的连接键,**为R^{11}侧的连接键,R^{29}为1价的基团,例如可列举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基等。

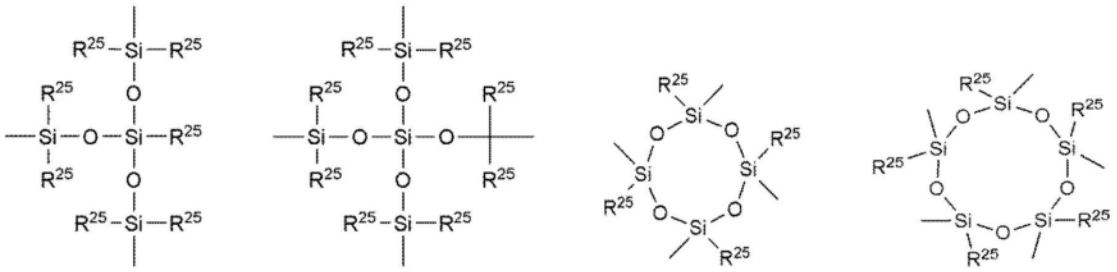
[0220] 作为构成分支点P^1的环结构,从容易制造含氟醚化合物的观点、以及表面层的摩擦耐久性、耐光性和耐化学药品性更优异的观点出发,优选为选自由3～8元环的脂肪族环、3～8元环的芳香族环、3～8元环的杂环、以及由这些环中的2个以上形成的稠环组成的组中的1种,更优选为下式中列举的环结构。环结构可以具有卤素原子、烷基(可以在碳-碳原子间包含醚性氧原子)、环烷基、烯基、烯丙基、烷氧基、氧代基(=O)等取代基。

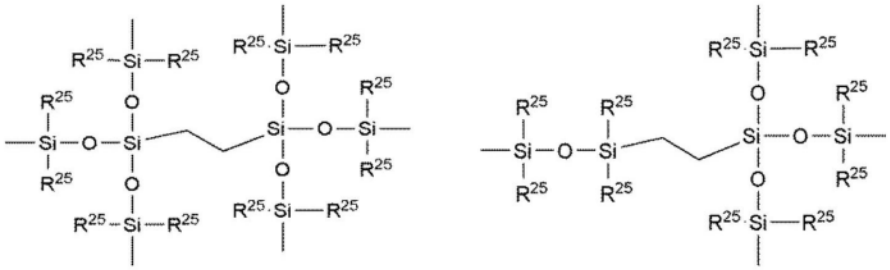


[0221]

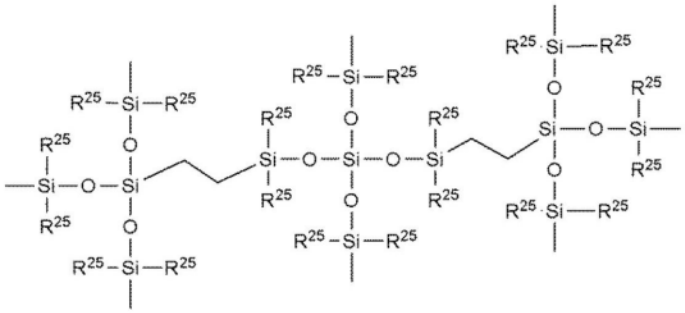


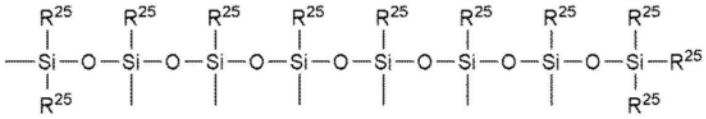
[0222] 作为构成分支点P^1的有机聚硅氧烷残基,例如可列举出以下基团。其中,下式中的R^{25}为氢原子、烷基、烷氧基或苯基。R^{25}的烷基和烷氧基的碳数优选为1～10,更优选为1。





[0223]

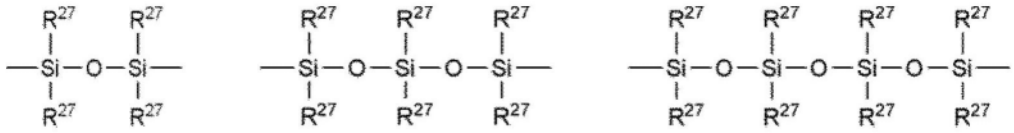




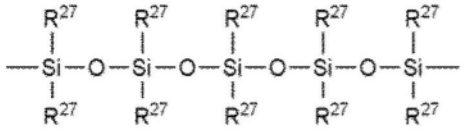
[0224] 2价以上的L^1可以具有选自由-C(O)N(R^{26})-、-N(R^{26})C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-、-C(O)-、-O-、-N(R^{26})-、-S-、-OC(O)O-、-NHC(O)O-、-OC(O)NH-、-NHC(O)N(R^{26})-、-SO_2N(R^{26})-、-N(R^{26})SO_2-、-Si(R^{26})$_2$-、-OSi(R^{26})$_2$-、-Si(CH_3)$_2$-Ph-Si(CH_3)$_2$-以及2价的的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少一种键(以下也可称为“键B^1”)。

[0225] 其中,R^{26}为氢原子、碳原子数1～6的烷基或苯基,Ph为亚苯基。从容易制造含氟醚化合物的观点出发,R^{26}的烷基的碳原子数优选为1～6、更优选为1～3、进一步优选为1～2。

[0226] 作为2价的有机聚硅氧烷残基,例如可列举出下式的基团。其中,下式中的R^{27}为氢原子、烷基、烷氧基或苯基。R^{27}的烷基和烷氧基的碳数优选为1～10、更优选为1。



[0227]



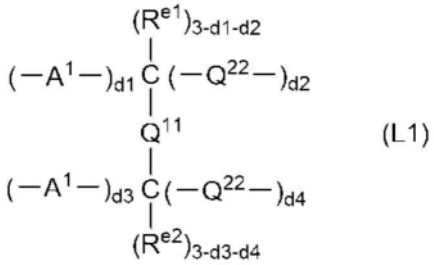
[0228] 从容易制造含氟醚化合物的观点出发,作为键B^1,优选为选自由-C(O)NR^{26}-、-N(R^{26})C(O)-、-C(O)-以及-NR^{26}-组成的组中的至少一种键,从表面层的耐光性和耐化学药品性更优异的观点出发,更优选-C(O)NR^{26}-、-N(R^{26})C(O)-或-C(O)-。

[0229] 作为2价的L^1,键合于R^1和R^{11}的原子各自独立地为N、O、S、Si或具有氧代基(=O)的碳原子。即,与R^1和R^{11}相邻的原子分别为键B^1的构成元素。作为2价的L^1的具体例,可列举出单键、1个以上的键B^1(例如,*-B^1-**、*-B^1-R^{28}-B^1-**)等。其中,R^{28}为单键或2价的有机基团,*为R^1侧的连接键,**为R^{11}侧的连接键。

[0230] 对于3价以上的L^1,键合于R^1和R^{11}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子或具有氧代基(=O)的碳原子。即,与R^1和R^{11}相邻的原子分别为键B^1或分支点P^1的构成元素。作为3价以上的L^1的具体例,可列举出1个以上的分支点P^1(例如{(*-)$_j$$P^1$(-**)$_{x1}$}、{(*-)$_j$$P^1$-$R^{28}$-$P^1$(-**)$_{x1}$}等)、1个以上的分支点$P^1$与1个以上的键$B^1$的组合(例如{*-$B^1$-$R^{28}$-$P^1$(-**)$_{x1}$}、{*-$B^1$-$R^{28}$-$P^1$(-$R^{28}$-$B^1$-**)$_{x1}$}等)。其中,$R^{28}$为单键或2价的有机基团,*为$R^1$侧的连接键,**为$R^{11}$侧的连接键。

[0231] 作为上述R^{28}中的2价的有机基团,例如可列举出2价的脂肪族烃基(亚烷基、亚环烷基等)、2价的芳香族烃基(亚苯基等)等烃基,该烃基的碳-碳原子间可以具有键B^1。2价的有机基团的碳数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~4。

[0232] 从容易制造含氟醚化合物的观点出发,作为上述L^1,优选下式(L1)~(L7)中的任一者所示的基团。

[0233]  (L1)

[0234] (-A^1-)$_{d5}$C(R^{e2})$_{4-d5-d6}$(-Q^{22}-)$_{d6}$ • • • (L2)

[0235] (-A^2-)$_{d7}$N(-Q^{23}-)$_{3-d7}$ • • • (L3)

[0236] (-A^3-)$_{d8}$$Z^1$(-$Q^{24}$-)$_{d9}$ • • • (L4)

[0237] (-A^2-)$_{d10}$Si(R^{e3})$_{4-d10-d11}$(-Q^{25}-)$_{d11}$ • • • (L5)

[0238] -A^1-Q^{26}- • • • (L6)

[0239] -A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})$_{3-d12}$(-Q^{25}-)$_{d12}$ • • • (L7)

[0240] 其中,在式(L1)~式(L7)中,A^1、A^2或A^3侧与式(A1)的R^1连接,Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}或Q^{26}侧

与R^{11}连接。

[0241] 此处,A^1为单键、-B^3-、-B^3-R^{30}-或-B^3-R^{30}-B^2-,R^{30}为亚烷基或在碳原子数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、-NR^{e6}-或-O-的基团,B^2为-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、-NR^{e6}-或-O-,B^3为-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-或-NR^{e6}-,

[0242] A^2为单键或-B^3-R^{30}-,

[0243] 当A^3所键合的Z^1中的原子为碳原子时,A^3为A^1,当A^3所键合的Z^1中的原子为氮原子时,A^3为A^2,

[0244] Q^{11}为单键、-O-、亚烷基或在碳原子数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、-NR^{e6}-或-O-的基团,

[0245] Q^{22}为单键、-B^3-、-R^{30}-B^3-或-B^2-R^{30}-B^3-,

[0246] Q^{23}为单键或-R^{30}-B^3-,

[0247] 当Q^{24}所键合的Z^1中的原子为碳原子时,Q^{24}为Q^{22},当Q^{24}所键合的Z^1中的原子为氮原子时,Q^{24}为Q^{23},

[0248] Q^{25}为单键或-R^{30}-B^3-,

[0249] Q^{26}为单键或-R^{30}-B^3-,

[0250] Z^1为(d8+d9)价的具有环结构的基团,所述(d8+d9)价的具有环结构的基团具有A^3所直接键合的碳原子或氮原子且具有Q^{24}所直接键合的碳原子或氮原子,

[0251] R^{e1}为氢原子或烷基,

[0252] R^{e2}为氢原子、羟基、烷基或酰氧基,

[0253] R^{e3}为烷基,

[0254] R^{e6}为氢原子、碳原子数1~6的烷基或苯基,

[0255] d1为0~3的整数,d2为0~3的整数,d1+d2为1~3的整数,

[0256] d3为0~3的整数,d4为0~3的整数,d3+d4为1~3的整数,

[0257] d1+d3为1~5的整数,

[0258] d2+d4为1~5的整数,

[0259] d5为1~3的整数,d6为1~3的整数,d5+d6为2~4的整数,

[0260] d7为1或2,

[0261] d8为1以上的整数,

[0262] d9为1以上的整数,

[0263] d10为1~3的整数,d11为1~3的整数,d10+d11为2~4的整数,

[0264] d12为1~3的整数。

[0265] 需要说明的是,存在多个A^1时,存在的该多个A^1任选彼此相同或不同。关于A^2、A^3、Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}、R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}也同样。

[0266] 另外,d1+d3、d5、d7、d8、d10为j,d2+d4、d6、3-d7、d9、d11、1+d12为x1。

[0267] 从容易制造含氟醚化合物的观点、以及表面层的摩擦耐久性、耐光性和耐化学药品性更优异的观点出发,R^{30}的亚烷基的碳数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~4。其中,在碳-碳原子间具有规定的键时的亚烷基的碳数的下限值为2。

[0268] 作为Z^1中的环结构,可列举出上述环结构,优选的方式也相同。

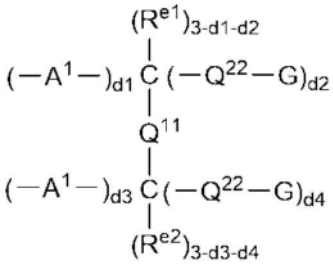
[0269] 从容易制造含氟醚化合物的观点出发,R^{e1}、R^{e2}或R^{e3}的烷基的碳原子数优选为1~

6、更优选为1～3、进一步优选为1～2。

[0270] 从容易制造化合物1的观点出发，R^{e2}的酰氧基的烷基部分的碳数优选为1～6、更优选为1～3、进一步优选为1～2。

[0271] 从容易制造含氟醚化合物的观点、以及表面层的摩擦耐久性和指纹污垢去除性更优异的观点出发，d9优选为2～6、更优选为2～4、进一步优选为2或3。

[0272] 作为上述L^1的其它方式，可列举出下式(L11)～(L17)中的任一者所示的基团。

[0273] 

(L11)

[0274] $(-A^1-)_{d5}C(R^{e2})_{4-d5-d6}(-Q^{22}-G)_{d6}$ • • • (L12)

[0275] $(-A^2-)_{d7}N(-Q^{23}-G)_{3-d7}$ • • • (L13)

[0276] $(-A^3-)_{d8}Z^1(-Q^{24}-G)_{d9}$ • • • (L14)

[0277] $(-A^2-)_{d10}Si(R^{e3})_{4-d10-d11}(-Q^{25}-G)_{d11}$ • • • (L15)

[0278] $-A^1-Q^{26}-G$ • • • (L16)

[0279] $-A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-d12}(-Q^{25}-G)_{d12}$ • • • (L17)

[0280] 其中，在式(L11)～式(L17)中，A^1、A^2或A^3侧与式(A1)的R^1连接，Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}或Q^{26}侧与R^{11}连接。G为下述基团(G21)，L^1所具有的2个以上的G任选相同或不同。G以外的符号与式(L11)～式(L17)中的符号相同。

[0281] $-Si(R^{21})_{3-k}(-Q^3-)_k$ • • • (G21)

[0282] 其中，在式(G21)中，Si侧与Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}或Q^{26}连接，Q^3侧与R^{11}连接。R^{21}为烷基。Q^3为单键、或$-R^{31}-B^3-$，R^{31}为亚烷基、或在碳原子数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR^{32}-、-C(O)-、-NR^{32}-或-O-的基团、或为$-(OSi(R^{22})_2)_{p11}-O-$，2个以上的$Q^3$任选相同或不同。k为2或3。$R^{32}$为氢原子、碳数1～6的烷基或苯基。$R^{22}$为烷基、苯基或烷氧基，2个$R^{22}$任选相同或不同。p11为0～5的整数，p11为2以上时，2个以上$(OSi(R^{22})_2)$任选相同或不同。

[0283] 从容易制造含氟醚化合物的观点、以及表面层的摩擦耐久性、耐光性和耐化学药品性更优异的观点出发，Q^3的亚烷基的碳原子数优选为1～10、更优选为1～6、进一步优选为1～4。其中，在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳原子数的下限值为2。

[0284] 从容易制造含氟醚化合物的观点出发，R^{21}的烷基的碳原子数优选为1～6、更优选为1～3、进一步优选为1～2。

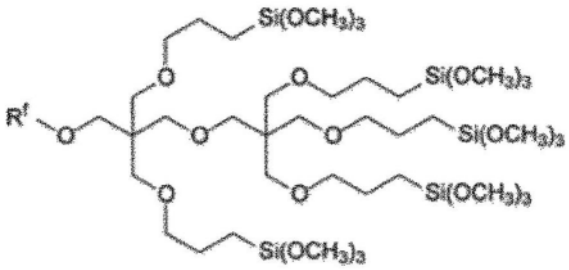
[0285] 从容易制造含氟醚化合物的观点出发，R^{22}的烷基的碳原子数优选为1～6、更优选为1～3、进一步优选为1～2。

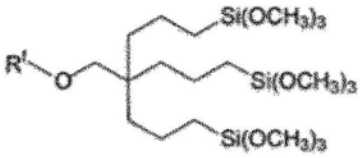
[0286] 从含氟醚化合物的保存稳定性优异的观点出发，R^{22}的烷氧基的碳原子数优选为1～6、更优选为1～3、进一步优选为1～2。

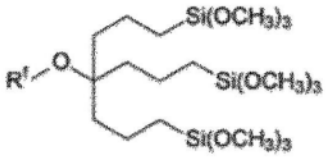
[0287] p11优选为0或1。

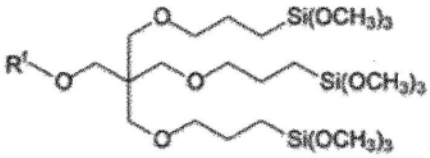
[0288] 作为化合物(A1)，例如可列举出下述化合物。其中，R^f为$[R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^1]$。

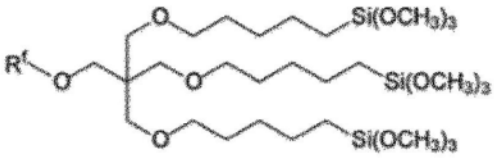
[0289]

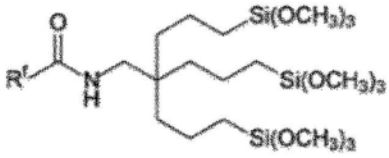


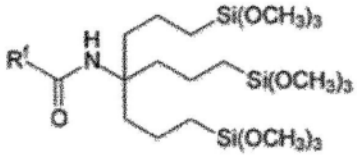


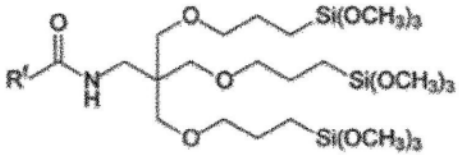


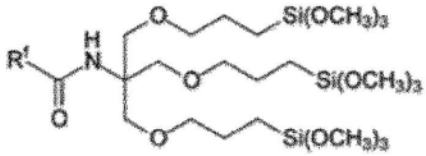




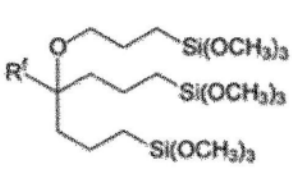


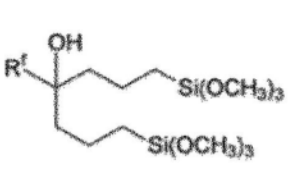


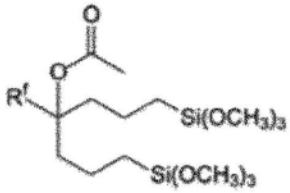


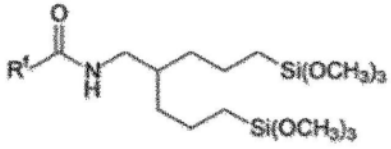


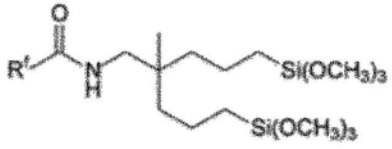
[0290]

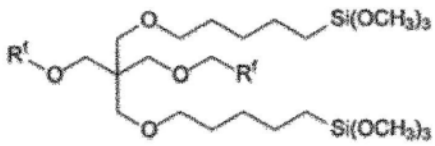


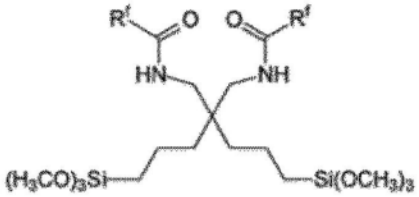


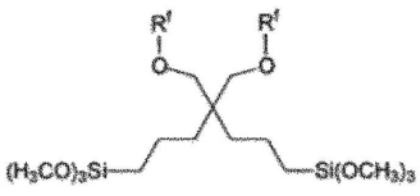




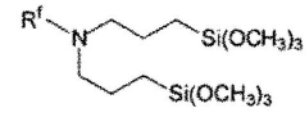


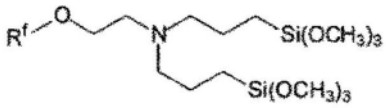


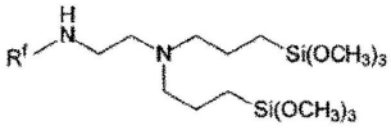


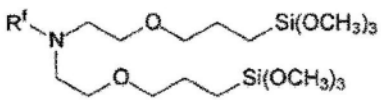


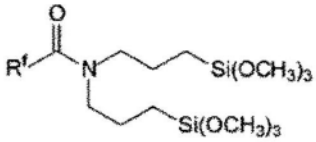
[0291]

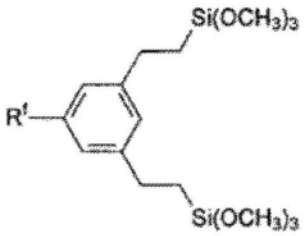


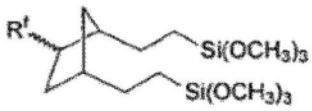


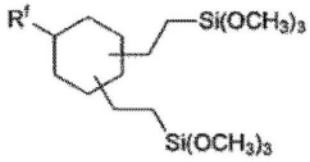


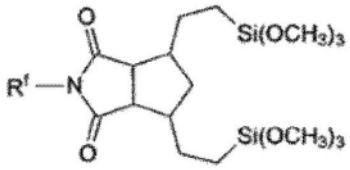


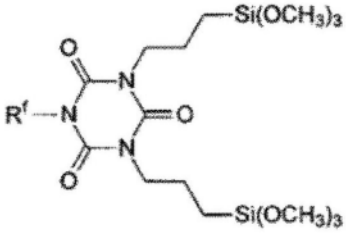




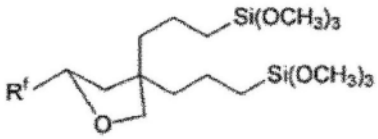


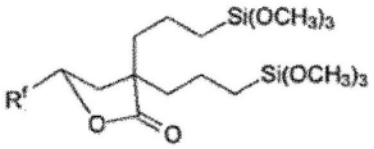


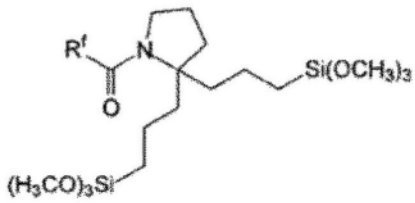


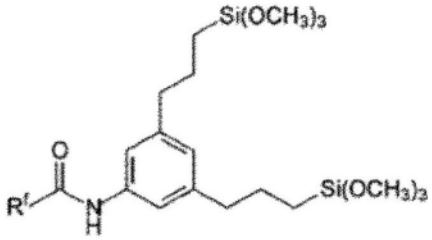


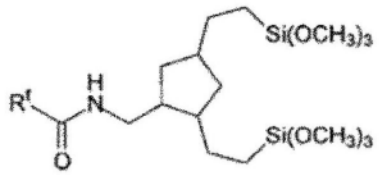
[0292]

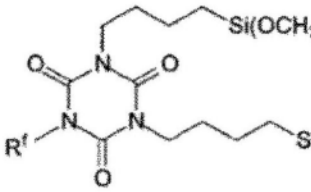


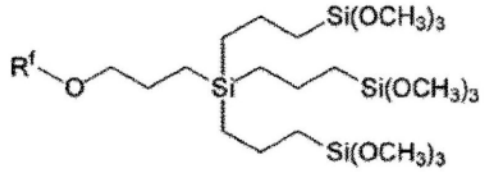


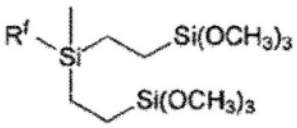


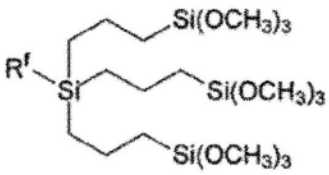


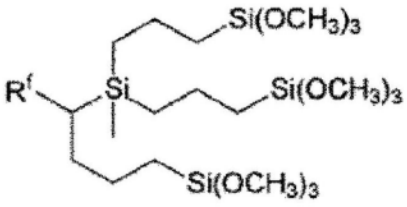


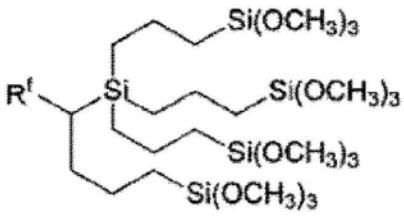




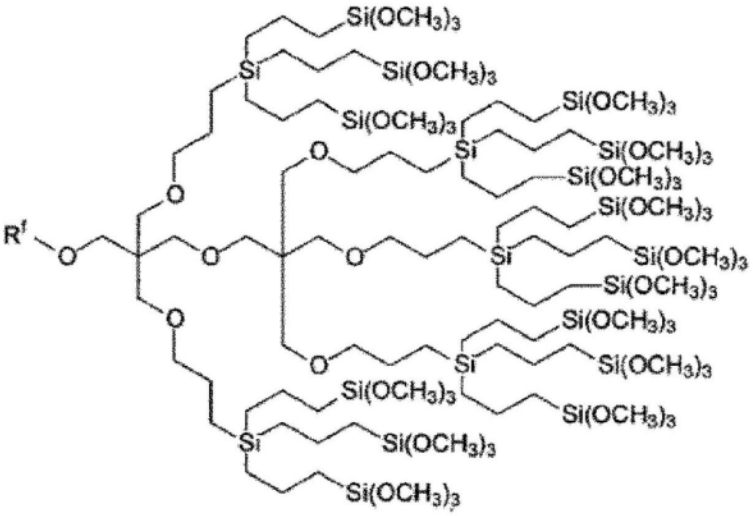


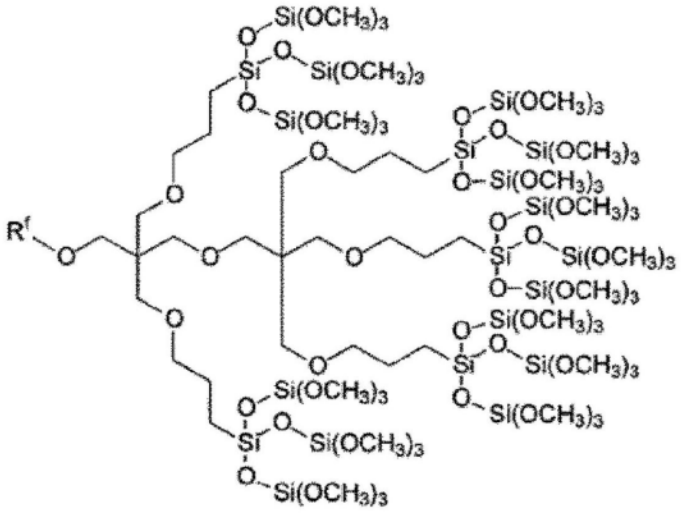




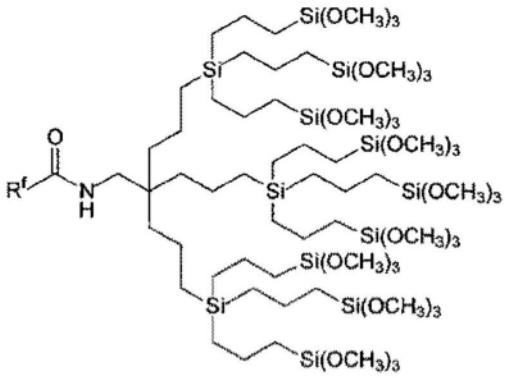


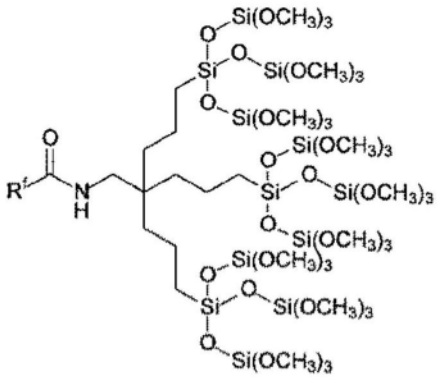
[0293]

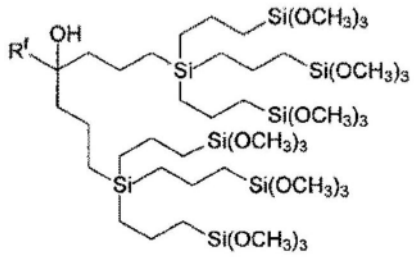


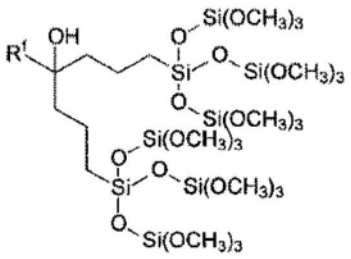


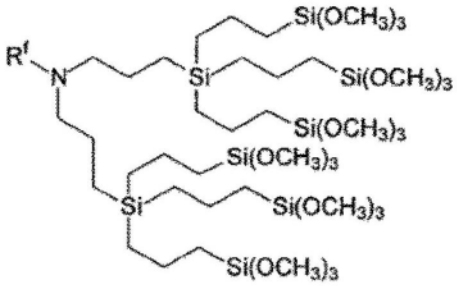
[0294]

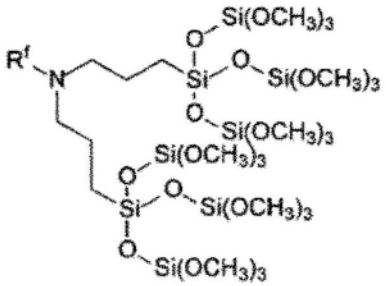




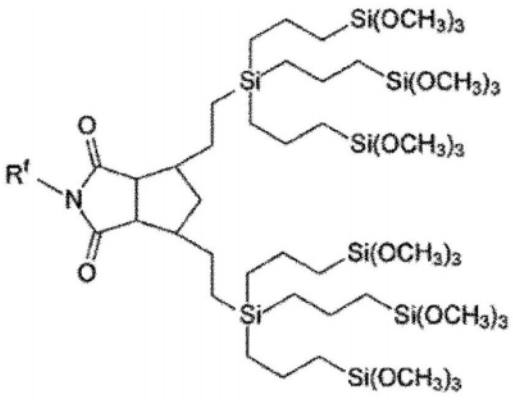


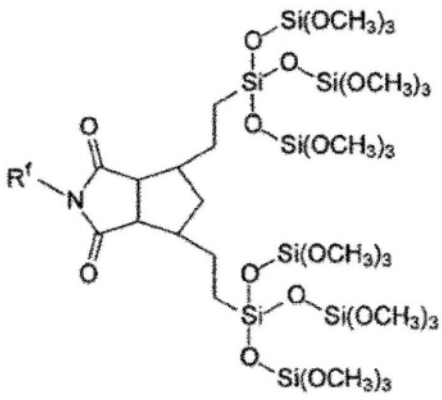


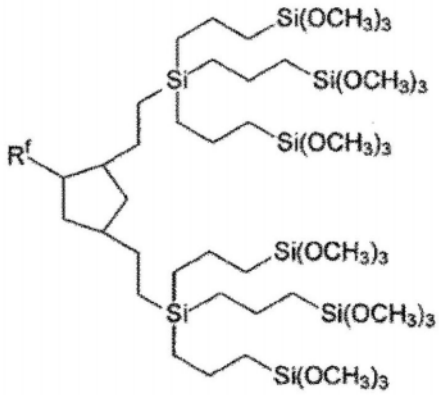


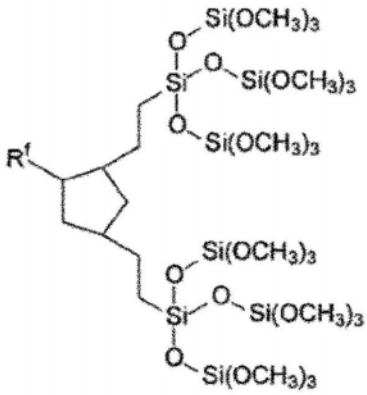


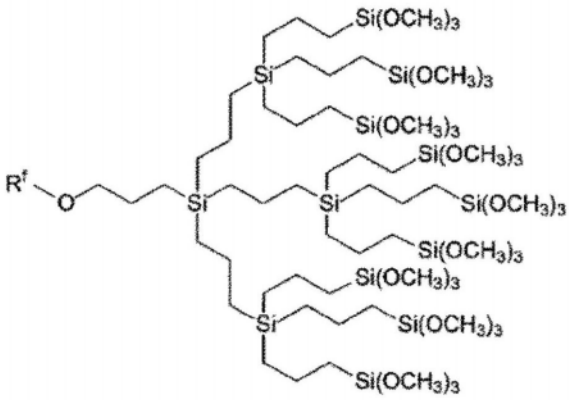
[0295]

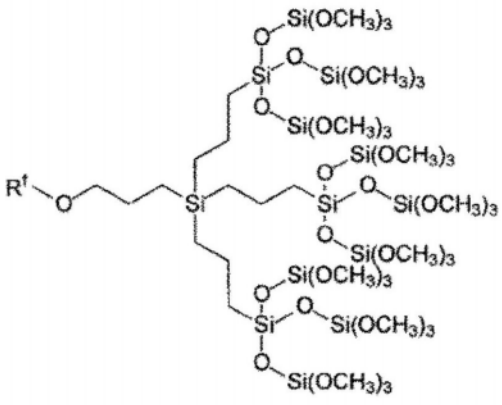


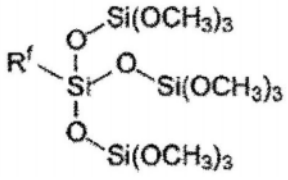


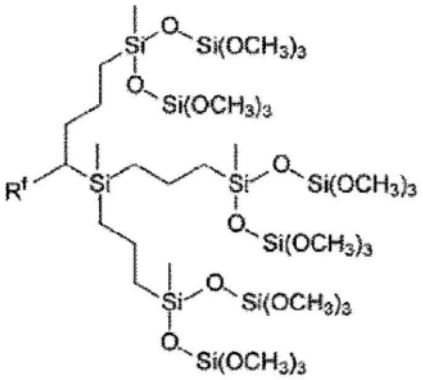


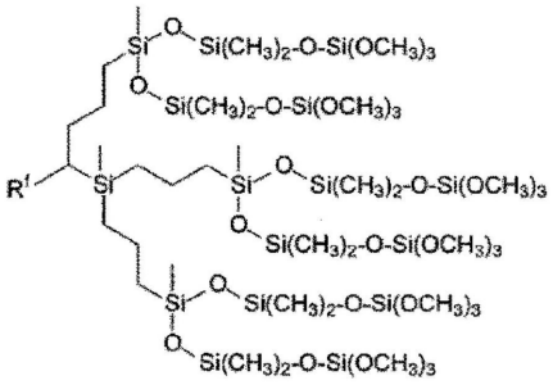




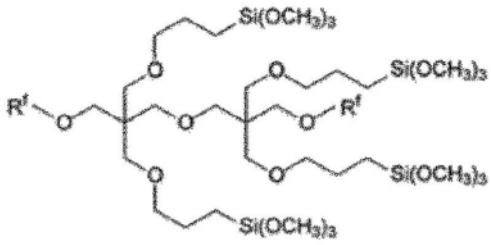


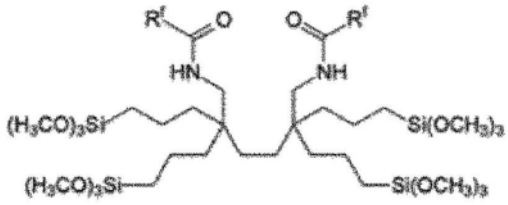






[0296]





[0297] (化合物(A2))

[0298] 化合物(A2)具有下述式(A2)所示的结构。

[0299] $(T^{31}\text{-}R^{31})_{x3}\text{-}L^{3}\text{-}R^{3}\text{-}(OR^{f12})_{y2}\text{-}O\text{-}R^{2}\text{-}L^{2}\text{-}(R^{21}\text{-}T^{21})_{x2}$ • • • (A2)

[0300] 其中,式(A2)中的各符号如上所述。

[0301] R^{f12}和$(OR^{f12})_{y2}$与上述R^{f11}和$(OR^{f11})_{y1}$相同,优选方式也相同。

[0302] R^{2}和R^{3}各自独立地与上述R^{1}相同,优选方式也相同。

[0303] R^{21}和R^{31}与上述R^{11}相同,优选方式也相同。其中,“键合于L^{1}”在R^{21}的情况下替换为“键合于L^{2}”,在R^{31}的情况下替换为“键合于L^{3}”。另外,“键合于T^{11}”在R^{21}的情况下替换为“键合于T^{21}”,在R^{31}的情况下替换为“键合于T^{31}”。需要说明的是,L^{2}为单键时,R^{21}直接键合于R^{2}。另外,L^{3}为单键时,R^{31}直接键合于R^{3}。

[0304] T^{21}和T^{31}各自独立地为$-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$,$R^{a21}$、$R^{a22}$、z21分别与构成上述基团(g1)的$R^{a1}$、$R^{a2}$、z1相同,优选方式也相同。

[0305] x2和x3各自独立地与x1相同,优选方式也相同。

[0306] L^{2}和L^{3}各自独立地与上述L^{1}中j为1的情况相同。

[0307] 例如L^{2}和L^{3}为单键时,化合物(A2)由下式(A2')表示。

[0308] $T^{31}\text{-}R^{31}\text{-}R^{3}\text{-}(OR^{f12})_{y2}\text{-}O\text{-}R^{2}\text{-}L^{2}\text{-}R^{21}\text{-}T^{21}$ • • • (A2')

[0309] 其中,式(A2')中的各符号与式(A2)相同。

[0310] 在L^{2}或L^{3}为3价以上的基团时,该L^{2}或L^{3}具有选自由C、N、Si、环结构以及(1+x2)价或(1+x3)价的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少一种分支点(以下,也称为“分支点P^{2}”)。

[0311] 在N成为分支点P^2的情况下,分支点P^2例如由*-N(-**)$_2$表示。其中,*为R^2或R^3侧的连接键,**为R^{21}或R^{31}侧的连接键。

[0312] 在C成为分支点P^2时,分支点P^2例如由*-C(-**)$_3$或*-CR^{29}(-**)$_2$表示。其中,*为R^2或R^3侧的连接键,**为R^{21}或R^{31}侧的连接键,R^{29}为1价基团,例如可列举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基等。

[0313] Si成为分支点P^2时,分支点P^2例如由*-Si(-**)$_3$或*-SiR^{29}(-**)$_2$表示。其中,*为R^2或R^3侧的连接键,**为R^{21}或R^{31}侧的连接键,R^{29}为1价基团,例如可列举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基等。

[0314] 构成分支点P^2的环结构、有机聚硅氧烷残基与上述分支点P^1相同,优选方式也相同。

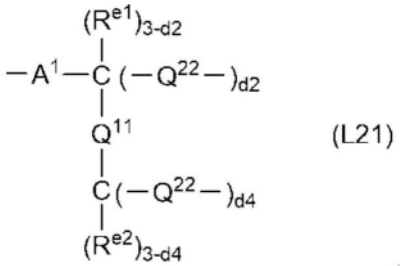
[0315] 另外,2价以上的L^2或L^3也可以各自独立地具有上述键B^1。键B^1的方式如上所述,优选方式也相同。

[0316] 对于2价的L^2或L^3,键合于R^2和R^{21}、或者R^3和R^{31}的原子各自独立地为N、O、S、Si或具有氧代基(=O)的碳原子。即,与R^2和R^{21}、或R^3和R^{31}相邻的原子分别为键B^1的构成元素。作为2价的L^2或L^3的具体例,可列举出单键、1个以上的键B^1(例如,*-B^1-**、*-B^1-R^{28}-B^1-**)等。其中,R^{28}为单键或2价的有机基团,*为R^2或R^3侧的连接键,**为R^{21}或R^{31}侧的连接键。

[0317] 对于3价以上的L^2或L^3,键合于R^2和R^{21}、或者R^3和R^{31}的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、或具有氧代基(=O)的碳原子。即,与R^2和R^{21}、或R^3和R^{31}相邻的原子分别为键B^1或分支点P^2的构成元素。作为3价以上的L^2或L^3的具体例,可列举出1个以上的分支点P^2(例如{*-P^2(-**)$_x$}、{*-P^2-R^{28}-P^2(-**)$_x$}等)、1个以上的分支点P^2与1个以上的键B^1的组合(例如{*-B^1-R^{28}-P^2(-**)$_x$}、{*-B^1-R^{28}-P^2(-R^{28}-B^1-**)$_x$}等。其中,x在L^2的情况下为x2,在L^3的情况下为x3。R^{28}为单键或2价的有机基团,*为R^2或R^3侧的连接键,**为R^{21}或R^{31}侧的连接键。

[0318] 上述R^{28}的方式如上所述,优选方式也相同。

[0319] 作为上述L^2或L^3,从容易制造含氟醚化合物的观点出发,优选各自独立地为下式(L21)~(L27)中的任一者所示的基团。

[0320]

(L21)

[0321] -A^1-C(R^{e2})$_{4-d6}$(-Q^{22}-)$_{d6}$・・・(L22)

[0322] -A^2-N(-Q^{23}-)$_2$・・・(L23)

[0323] -A^3-Z^1(-Q^{24}-)$_{d9}$・・・(L24)

[0324] -A^2-Si(R^{e3})$_{4-d11}$(-Q^{25}-)$_{d11}$・・・(L25)

[0325] -A^1-Q^{26}-・・・(L26)

[0326] -A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})$_{3-d12}$(-Q^{25}-)$_{d12}$・・・(L27)

[0327] 其中,式(L21)~式(L27)中,A^1、A^2或A^3侧与式R^2或R^3连接,Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}或Q^{26}侧与

R^{21}或R^{31}连接。

[0328] 此处,A^1、A^2、A^3、Q^{11}、Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}、Q^{26}、R^{e1}、$R^{e2}R^{e3}$、R^{e6}与上述L^1中说明的相同,优选的方式也相同。

[0329] Z^1为(1+d9)价的具有环结构的基团,所述(1+d9)价的具有环结构的基团具有A^3所直接键合的碳原子或氮原子且具有Q^{24}所直接键合的碳原子或氮原子,

[0330] d2为0~3的整数,d4为0~3的整数,d2+d4为1~5的整数,

[0331] d6为1~3的整数,

[0332] d9为1以上的整数,

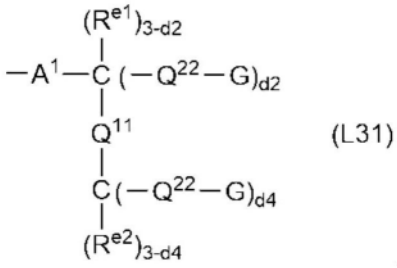
[0333] d11为1~3的整数,

[0334] d12为1~3的整数。

[0335] 需要说明的是,d2+d4、d6、d9、d11、1+d12为x2或x3。

[0336] 从容易制造含氟醚化合物的观点、以及表面层的摩擦耐久性和指纹污垢去除性更优异的观点出发,d9优选为2~6、更优选为2~4、进一步优选为2或3。

[0337] 作为上述L^2或L^3的其它方式,可列举出下式(L31)~(L37)的任一者所示的基团。

[0338] 

(L31)

[0339] $-A^1-C(R^{e2})_{4-d6}(-Q^{22}-G)_{d6}$ • • • (L32)

[0340] $-A^2-N(-Q^{23}-G)_2$ • • • (L33)

[0341] $-A^3-Z^1(-Q^{24}-G)_{d9}$ • • • (L34)

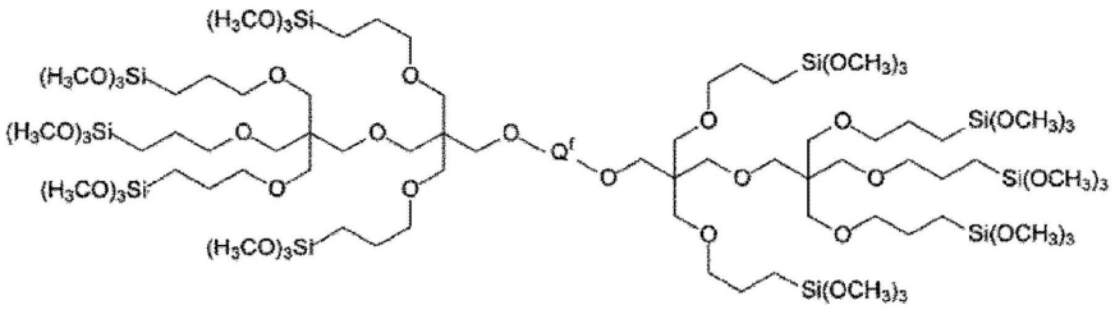
[0342] $-A^2-Si(R^{e3})_{4-d11}(-Q^{25}-G)_{d11}$ • • • (L35)

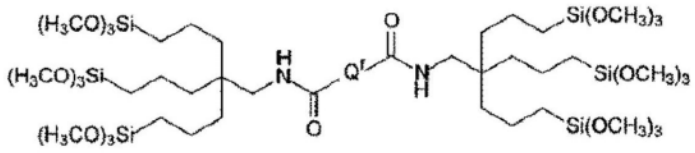
[0343] $-A^1-Q^{26}-G$ • • • (L36)

[0344] $-A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-d12}(-Q^{25}-G)_{d12}$ • • • (L37)

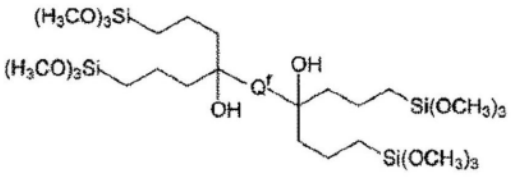
[0345] 其中,在式(L31)~式(L37)中,A^1、A^2或A^3侧与式的R^2或R^3连接,Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}或Q^{26}侧与R^{21}或R^{31}连接。G为上述基团(G21),优选方式也相同。G以外的符号与式(L21)~式(L27)中的符号相同,优选方式也相同。

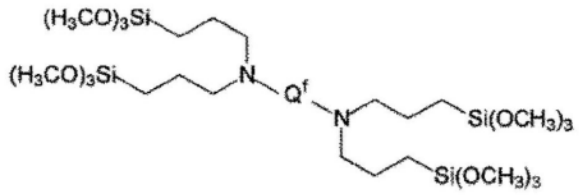
[0346] 作为化合物(A2),例如可列举出下述化合物。其中,Q^f为$-R^3-(OR^{f12})_{y2}-O-R^2-$。

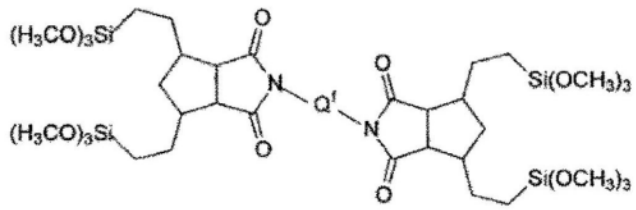


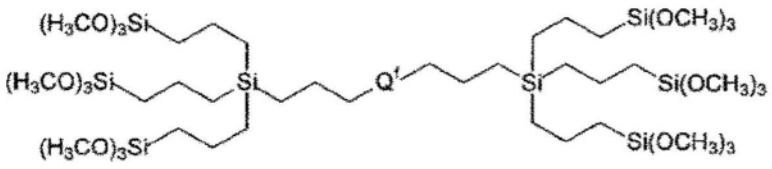


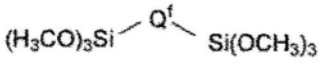
[0347]

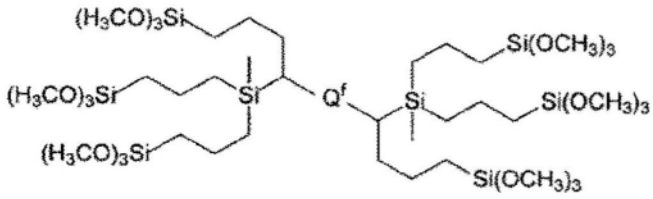




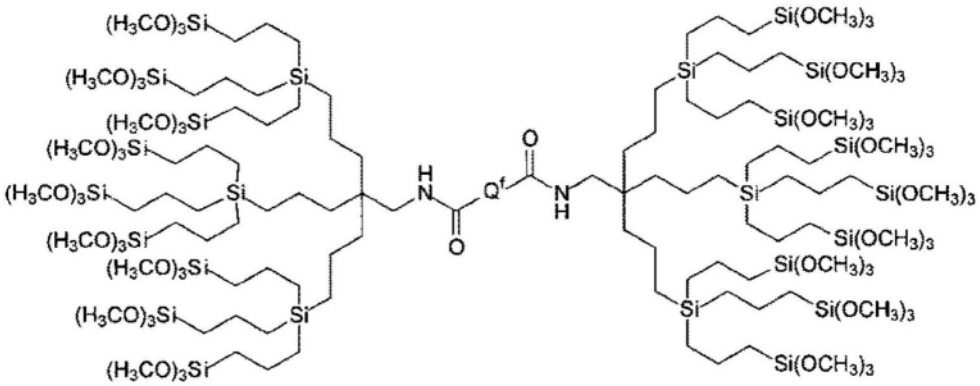


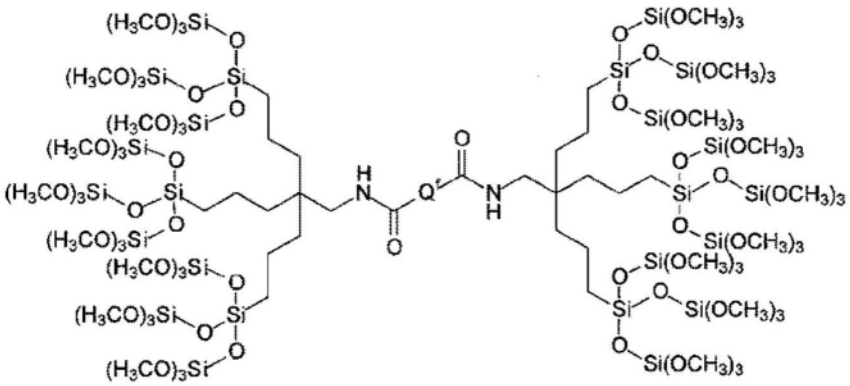






[0348]





[0349] (化合物(A3))

[0350] 化合物(A3)具有下述式(A3)所示的结构。$Q^1[-(OR^{f13})_{y3}-O-R^4-L^4-(R^{41}-T^{41})_{x4}]_{r1}$ • • • (A3)

[0351] 其中,式(A3)中的各符号如上所述。

[0352] R^{f13}和$(OR^{f13})_{y3}$与上述R^{f11}和$(OR^{f11})_{y1}$相同,优选方式也相同。

[0353] R^4与上述R^1相同,优选方式也相同。

[0354] R^{41}与上述R^{11}相同,优选方式也相同。其中,“键合于L^{1}”替换为“键合于L^{4}”。另外,“键合于T^{11}”替换为“键合于T^{41}”。需要说明的是,L^{4}为单键时,R^{41}直接键合于R^{4}。

[0355] T^{41}为$-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$,$R^{a41}$、$R^{a42}$、z41分别与构成上述基团(g1)的$R^{a1}$、$R^{a2}$、z1相同,优选方式也相同。

[0356] x4与x1相同,优选方式也相同。

[0357] L^{4}与L^{2}或L^{3}相同,优选方式也相同。

[0358] Q^{1}为具有分支点的r1价的基团,r1为3或4。

[0359] 作为构成Q^{1}的分支点P^{3},可列举出N、C、Si或环结构。分支点P^{3}可以为1个,也可以具有2个以上。

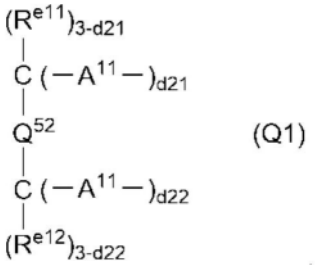
[0360] 在N成为分支点P^{3}时,分支点P^{1}例如由$N(-*)_3$、$NR^{29}(-*)_2$表示。

[0361] 在C成为分支点P^{3}时,分支点P^{3}例如可列举出$C(-*)_4$、$CR^{29}(-*)_3$、$C(R^{29})_2(-*)_2$等。

[0362] 在Si成为分支点P^{3}时,分支点P^{3}例如可列举出$Si(-*)_4$、$SiR^{29}(-*)_3$、$Si(R^{29})_2(-*)_2$等。其中,*为OR^{f13}侧的连接键,R^{29}为1价基团。作为R^{29},例如可列举出氢原子、氟原子、羟基、烷基、氟烷基、不具有R^{41}-T^{41}的氟聚醚链等。

[0363] 作为构成分支点P^{3}的环结构,可列举出与分支点P^{1}同样的环结构,作为环结构的取代基,除了上述取代基以外,还可以具有氟原子、氟烷基、不具有R^{41}-T^{41}的氟聚醚链。

[0364] 作为上述Q^{1},从容易制造含氟醚化合物的观点出发,优选下式(Q1)~(Q8)中的任一者所示的基团。

[0365]


(Q1)

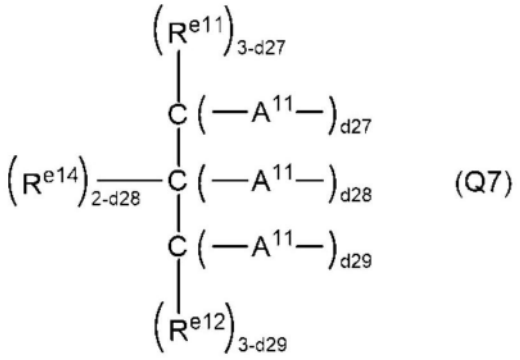
[0366] $C(-A^{11}-)_{d23}(R^{e12})_{4-d23}$ • • • (Q2)

[0367] $N(-A^{12}-)_3$ • • • (Q3)

[0368] $Z^{1}(-A^{13}-)_{d24}$ • • • (Q4)

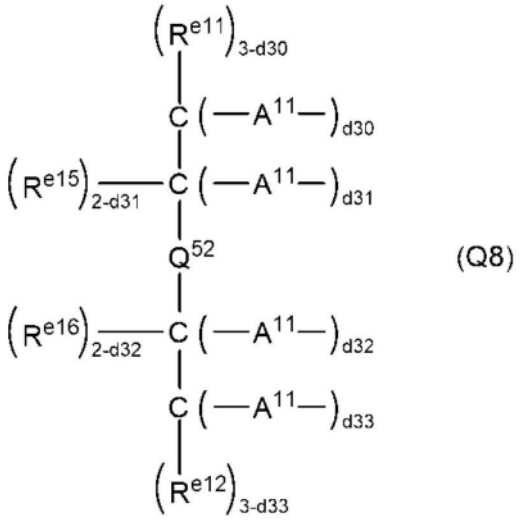
[0369] $Si(-A^{12}-)_{d25}(R^{e13})_{4-d25}$ • • • (Q5)

[0370] $CH(-A^{11}-)_2$-$Si(R^{e13})_{3-d26}(-A^{11}-)_{d26}$ • • • (Q6)



(Q7)

[0371]



(Q8)

[0372] 其中,在式(Q1)～式(Q8)中,A^{11}、A^{12}或A^{13}与(OR^{f13})连接。

[0373] 此处,A^{11}为单键、-R^{40}-、-B^{13}-R^{40}-,R^{40}为亚烷基、氟亚烷基、或者碳原子数2以上的亚烷基或在氟亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR^{e17}-、-C(O)-、-NR^{e17}-或-O-的基团,B^{13}为-C(O)NR^{e6}-、-C(O)-、-NR^{e6}-或-O-,

[0374] A^{12}为单键或-R^{40}-,

[0375] 当A^{13}所键合的Z^1中的原子为碳原子时,A^{13}为A^{11},当A^{13}所键合的Z^1中的原子为氮原子时,A^{13}为A^{12},

[0376] Z^1为r1价的具有环结构的基团,所述r1价的具有环结构的基团具有A^{13}所直接键合的碳原子或氮原子,

[0377] Q^{52}为单键、-O-、亚烷基、氟亚烷基,或者在碳原子数2以上的亚烷基或氟亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR^{e17}-、-C(O)-、-NR^{e17}-或-O-的基团,

[0378] R^{e11}为氢原子、氟原子、烷基、氟烷基、不具有R^{41}～T^{41}的氟聚醚链、或在r1成为3～4的范围内具有-Q^{52}-$C(R^{e11})_{3-d21}(-A^{11}-)_{d21}$的重复结构的基团,

[0379] R^{e12}为氢原子、氟原子、羟基、烷基、氟烷基、或不具有R^{41}-T^{41}的氟聚醚链,

[0380] R^{e13}为烷基或氟烷基,

[0381] R^{e14}、R^{e15}和R^{e16}各自独立地为氢原子、氟原子、烷基或氟烷基,

[0382] R^{e17}为氢原子、碳原子数1～6的烷基、氟烷基或可被氟取代的苯基,

[0383] d21为0～3的整数,d22为0～3的整数,d21+d22为3～4的整数,

[0384] d23为3或4,

[0385] d24为3或4,

[0386] d25为3或4,

[0387] d26为1或2,

[0388] d27为1～3的整数,

[0389] d28为1或2,

[0390] d29为1～3的整数,

[0391] d30为1～3的整数,

[0392] d31为1或2,

[0393] d32为1或2,

[0394] d33为1～3的整数。

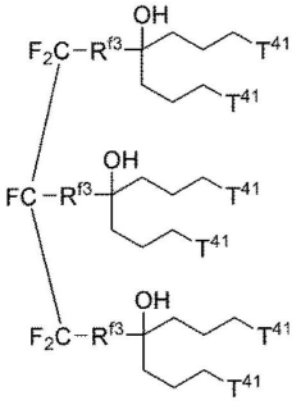
[0395] 需要说明的是,存在多个A^{11}时,存在的该多个A^{1}任选彼此相同或不同。关于A^{12}、A^{13}、R^{e11}、R^{e12}、R^{e13}也同样。

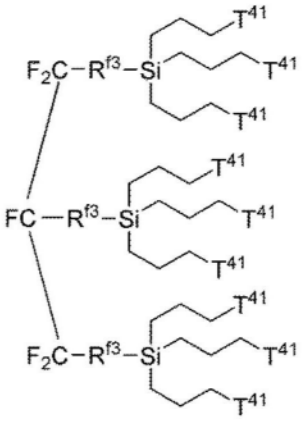
[0396] 对于R^{40}的亚烷基或氟亚烷基的碳原子数,从容易制造含氟醚化合物的观点、及表面层的摩擦耐久性、耐光性及耐化学药品性更优异的观点出发,优选为1～10,优选为1～6、进一步优选为1～4。其中,在碳-碳原子间具有规定的键时的亚烷基的碳原子数的下限值为2。

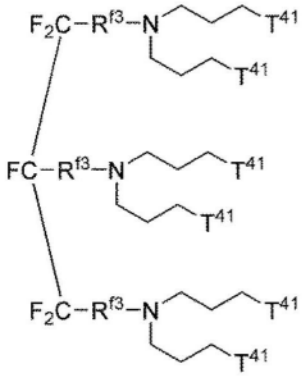
[0397] 作为Z^{1}中的环结构,可列举出上述环结构,优选方式也相同。

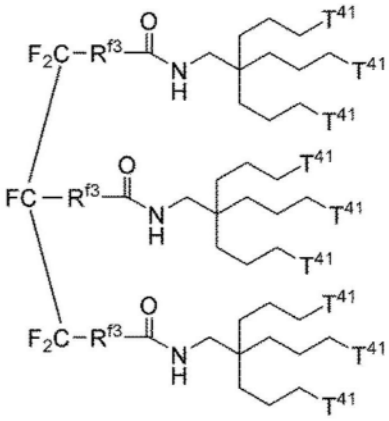
[0398] 从容易制造含氟醚化合物的观点出发,在R^{e11}、R^{e12}、R^{e13}、R^{e14}、R^{e15}和R^{e16}中,烷基或氟亚烷基的碳原子数优选为1～6、更优选为1～3、进一步优选为1～2。

[0399] 作为化合物(A3),例如可列举出下述化合物。其中,R^{f3}为$(OR^{f13})_{y3}$-O-R^{4}。

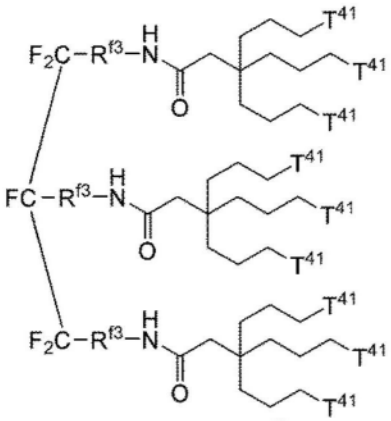


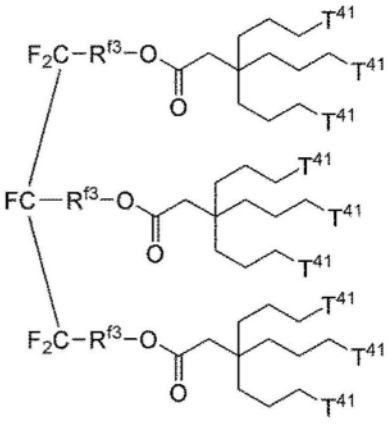


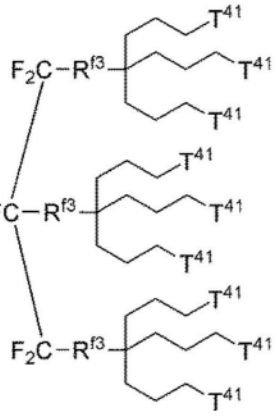


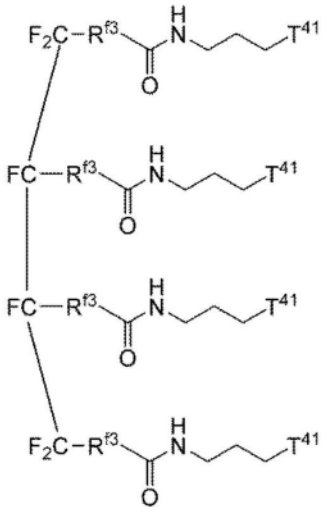


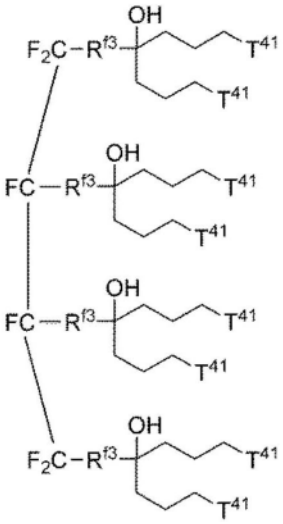
[0400]



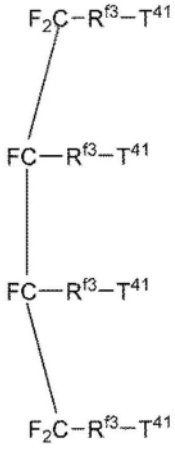


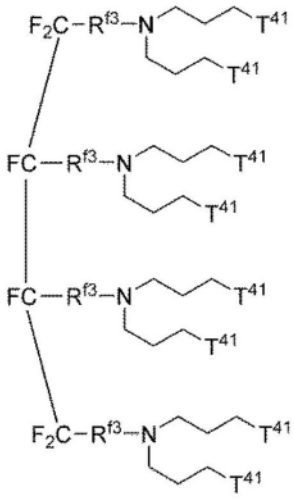


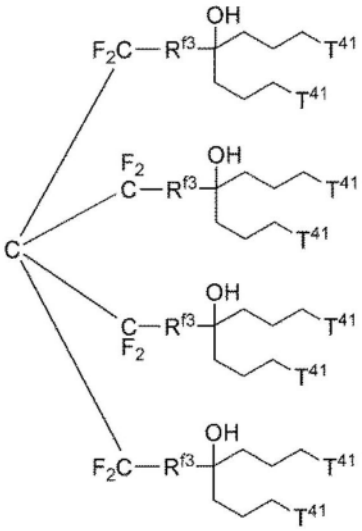


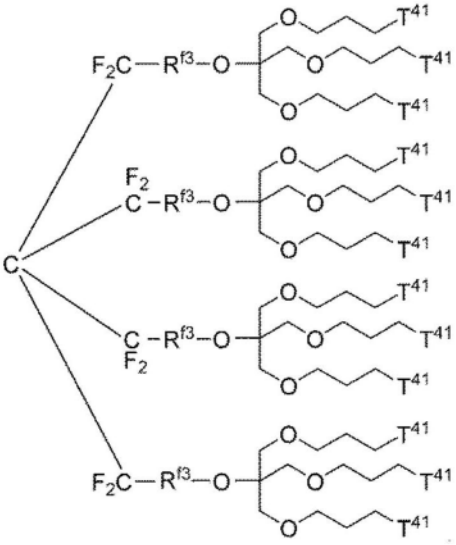


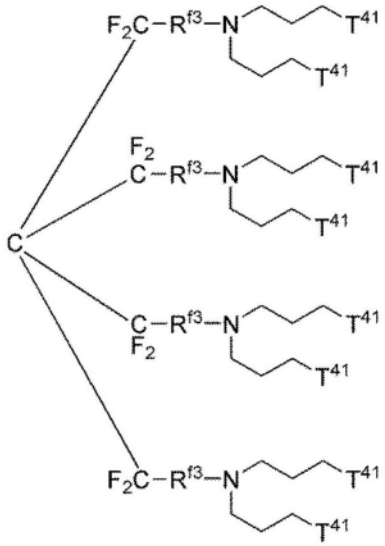
[0401]

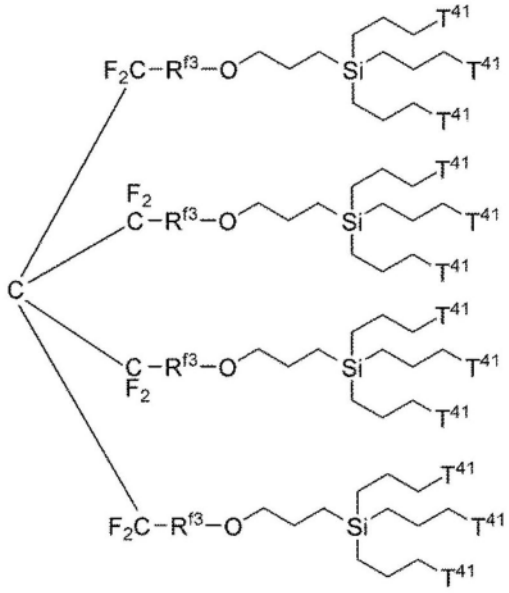




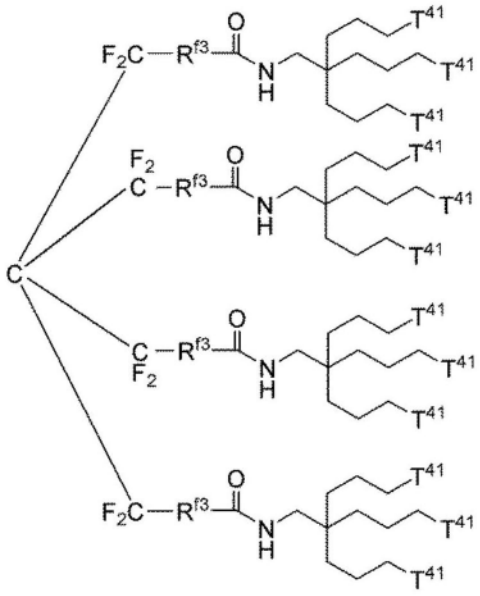


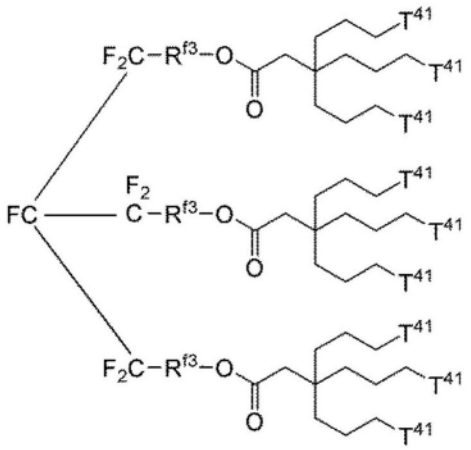


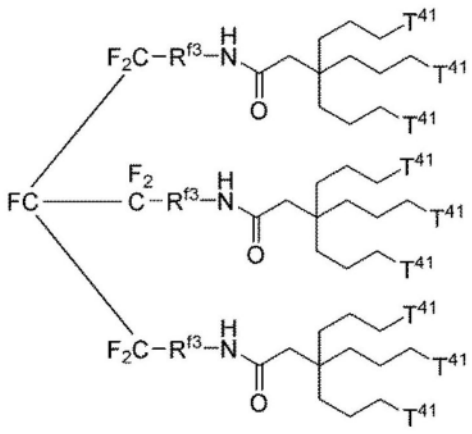




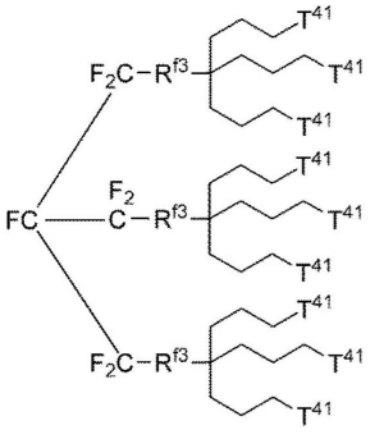
[0402]

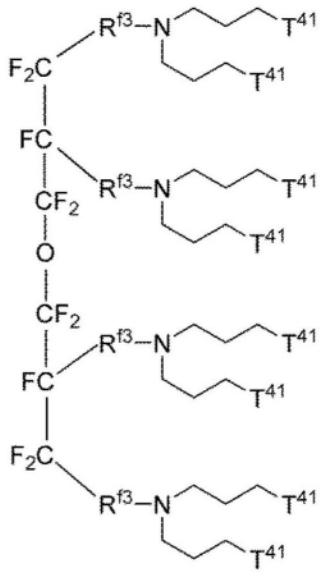


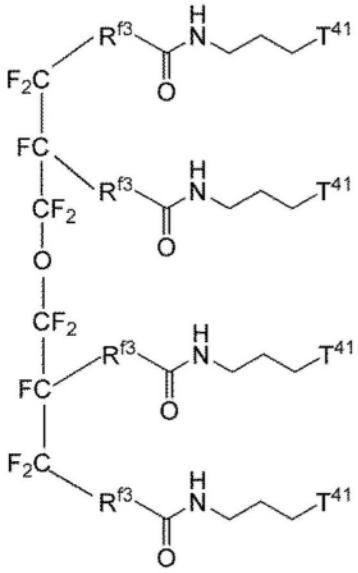


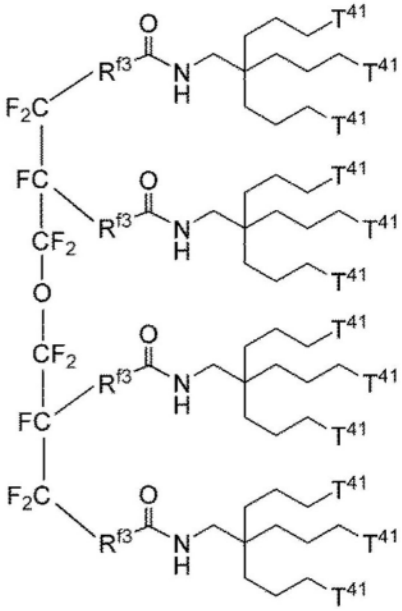


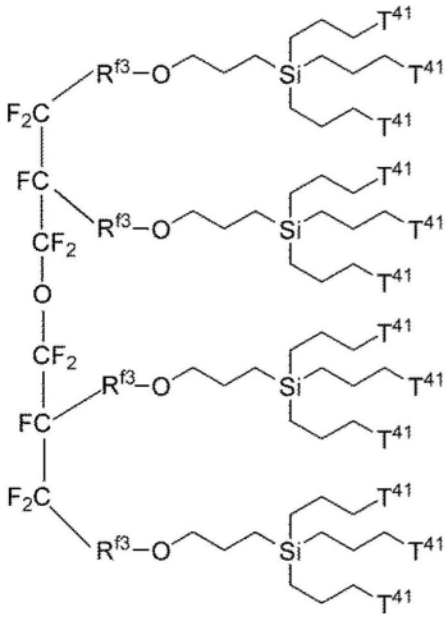
[0403]











[0404] (含量)

[0405] 相对于本表面处理剂的总质量,含氟醚化合物的含量优选为0.01～50质量%、更

优选为0.03～40质量％、进一步优选为0.05～30质量％。含氟醚化合物的含量为上述范围时，表面层的拒水拒油性、摩擦耐久性、指纹污垢去除性、润滑性、外观更优异。

[0406] ＜特定离子＞

[0407] 该表面处理剂包含特定离子。特定离子是指如上所述，选自由碘化物离子和溴化物离子组成的组中的1种以上的离子。

[0408] 对于该表面处理剂，作为特定离子可以仅包含碘化物离子和溴化物离子中的一者，也可以包含碘化物离子和溴化物离子这两者。

[0409] 特定离子的含量相对于该表面处理剂的总质量为0.05～2.00质量ppm。

[0410] 从表面层的耐酸性更优异的观点出发，特定离子的含量优选为0.10质量ppm以上、更优选为0.20质量ppm以上。

[0411] 从该表面处理剂的长期保存稳定性更优异的观点出发，特定离子的含量优选为1.90质量ppm以下、更优选为1.50质量ppm以下。

[0412] 需要说明的是，对于特定离子的含量，在碘化物离子和溴化物离子中，仅包含一者的情况下，特定离子的含量是指仅一者的含量，包含两者的情况下，是指其合计量。

[0413] 特定离子的含量相对于该表面处理剂中的含氟醚化合物的总质量优选为0.5～20质量ppm、更优选为1～19质量ppm、进一步优选为2～15质量ppm。若为2质量ppm以上，则表面层的耐酸性更优异，若为15质量ppm以下，该表面处理剂的长期保存稳定性更优异。

[0414] 该表面处理剂中所含的特定离子的含量可以通过后述的实施例栏所记载的离子色谱法进行测定。

[0415] 本表面处理剂中的特定离子的含量可以通过在制造该表面处理剂时添加特定离子本身而调节至上述范围内，也可以通过添加金属碘化物盐(例如碘化钾、碘化钠)、金属溴化物盐(例如溴化钾、溴化钠)而调节至上述范围内。另外，也可以使用含有特定离子的中间体进行合成，通过调整洗涤条件来调整最终制品中所含的特定离子的量。

[0416] 另外，该表面处理剂中所含的特定离子的含量也可以通过在制造该表面处理剂时添加将氢碘酸水溶液或氢溴酸水溶液与氟系有机溶剂(例如，$C_4F_9OC_2H_5$(3M公司制、Novec(注册商标)7200))混合后去除水分而得到的溶液(即，包含特定离子和氟系有机溶剂的溶液)来调节为上述范围内。

[0417] 另外，在过量地含有特定离子的情况下，可以通过利用吸附剂(例如二氧化硅)的吸附、水洗来去除过量的特定离子，将特定离子的含量调节至上述范围内。

[0418] ＜其它成分＞

[0419] 该表面处理剂可以包含除上述含氟醚化合物和上述特定离子以外的成分(以下也称为“其它成分”)。

[0420] 作为其它成分的具体例，可列举出上述含氟醚化合物以外的含氟化合物和下述杂质中的至少一种成分、液体介质。

[0421] 作为其它含氟化合物，可列举出在上述含氟醚化合物的制造过程中副产的含氟化合物(以下也称为“副产含氟化合物”)、用于与上述含氟醚化合物同样的用途的公知的含氟化合物等。

[0422] 作为其它含氟化合物，优选使上述含氟醚化合物的特性降低的风险小的化合物。

[0423] 从充分发挥含氟醚化合物的特性的观点出发，相对于该表面处理剂的总质量，其

它含氟化合物的含量优选小于70质量%、更优选小于50质量%、进一步优选小于20质量%、特别优选小于10质量%、最优选小于5质量%。

[0424] 作为副产的含氟化合物,可列举出含氟醚化合物的合成时的未反应的含氟化合物等。在本组合物包含副产含氟化合物的情况下,能够简化用于去除该副产含氟化合物、或者减少该副产含氟化合物量的纯化工序。

[0425] 作为公知的含氟化合物,例如可列举出下述文献中记载的含氟化合物。

[0426] 日本特开平11-029585号公报中记载的全氟聚醚改性氨基硅烷、

[0427] 日本特许第2874715号公报中记载的含硅有机含氟聚合物、

[0428] 日本特开2000-144097号公报中记载的有机硅化合物、

[0429] 日本特开2000-327772号公报中记载的全氟聚醚改性氨基硅烷、

[0430] 日本特表2002-506887号公报中记载的氟化硅氧烷、

[0431] 日本特表2008-534696号公报中记载的有机硅化合物、

[0432] 日本特许第4138936号公报中记载的氟化改性含氢聚合物、

[0433] 美国专利申请公开第2010/0129672号说明书、国际公开第2014/126064号、日本特开2014-070163号公报中记载的化合物、

[0434] 国际公开第2011/060047号、国际公开第2011/059430号中记载的有机硅化合物、

[0435] 国际公开第2012/064649号中记载的含氟有机硅烷化合物、

[0436] 日本特开2012-72272号公报中记载的含氟氧亚烷基的聚合物、

[0437] 国际公开第2013/042732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、日本特开2014-080473号公报、国际公开第2015/087902号、国际公开第2017/038830号、国际公开第2017/038832号、国际公开第2017/187775号中记载的含氟醚化合物、

[0438] 日本特开2014-218639号公报,国际公开第2017/022437号、国际公开第2018/079743号、国际公开第2018/143433号中记载的含全氟(聚)醚的硅烷化合物、

[0439] 日本特开2015-199906号公报、日本特开2016-204656号公报,日本特开2016-210854号公报、日本特开2016-222859号公报中记载的含氟聚醚基的聚合物改性硅烷、

[0440] 国际公开第2018/216630号、国际公开第2019/039226号、国际公开第2019/039341号、国际公开第2019/039186号、国际公开第2019/044479号、日本特开2019-44158号公报、国际公开第2019/044479号、国际公开第2019/163282号中记载的含氟醚化合物。

[0441] 另外,作为含氟化合物的市售品,可列举出信越化学工业公司制的KY-100系列(KY-178、KY-185、KY-195等)、AGC公司制的SURECO(注册商标)2101S等SURECO AF系列、大金工业公司制的OPTOOL(注册商标)DSX、OPTOOL(注册商标)AES、OPTOOL(注册商标)UF 503、OPTOOL(注册商标)UD 509等。

[0442] 在该表面处理剂包含其它含氟化合物的情况下,相对于该表面处理剂中的上述含氟醚化合物和其它含氟化合物的含量的合计,其它含氟化合物的含量优选为60质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0443] 该表面处理剂中的上述含氟醚化合物和其它含氟化合物的含量的合计优选为0.01质量%以上、更优选为0.03质量%以上。

[0444] 若上述含氟醚化合物和其它含氟化合物的含量在上述范围内,则表面层的拒水拒

油性、摩擦耐久性、指纹污垢去除性、润滑性、外观优异。

[0445] 该表面处理剂包含液体介质时,该表面处理剂可以作为涂布液使用。涂布液只要为液态即可,可以为溶液,也可以为分散液。

[0446] 作为液体介质,优选有机溶剂。有机溶剂可以是氟系有机溶剂,也可以是非氟系有机溶剂,还可以包含两种溶剂。

[0447] 作为氟系有机溶剂,可列举出氟代烷烃、氟代芳香族化合物、氟代烷基醚、氟代烷基胺、氟代醇等。

[0448] 作为氟代烷烃,优选碳原子数4～8的化合物。作为市售品,可列举出$C_6F_{13}H$(AGC公司制、Asahiklin(注册商标)AC-2000)、$C_6F_{13}C_2H_5$(AGC公司制、Asahiklin(注册商标)AC-6000)、$C_2F_5CHFCHFCF_3$(Chemours公司制、Vertrel(注册商标)XF)等。

[0449] 作为氟化芳香族化合物的具体例,可列举出六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、双(三氟甲基)苯。

[0450] 作为氟代烷基醚,优选碳原子数4～12的化合物。作为市售品,可列举出$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$(AGC公司制、Asahiklin(注册商标)AE-3000)、$C_4F_9OCH_3$(3M公司制、Novec(注册商标)7100)、$C_4F_9OC_2H_5$(3M公司制、Novec(注册商标)7200)、$C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$(3M公司制、Novec(注册商标)7300)等。

[0451] 作为氟代烷基胺的具体例,可列举出全氟三丙胺、全氟三丁胺。

[0452] 作为氟代醇的具体例,可列举出2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟异丙醇。

[0453] 作为非氟系有机溶剂,优选仅由氢原子和碳原子形成的化合物、以及仅由氢原子、碳原子和氧原子形成的化合物,可列举出烃系有机溶剂、醇系有机溶剂、酮系有机溶剂、醚系有机溶剂、酯系有机溶剂。

[0454] 该表面处理剂包含液体介质时,该表面处理剂优选包含液体介质60～99.999质量%、优选包含85～99.99质量%、更优选包含90～99.9质量%。

[0455] 该表面处理剂可以进一步包含促进水解性甲硅烷基的水解和缩合反应的酸催化剂、碱性催化剂等公知的添加剂。

[0456] 相对于该表面处理剂的总质量,添加剂的含量优选为10质量%以下、更优选为1质量%以下。

[0457] [物品]

[0458] 本发明的物品(以下也称为“本物品”)优选具有基材和配置于基材上的表面层,在基材与表面层之间具有基底层。

[0459] 表面层是由上述表面处理剂形成的层,包含上述含氟醚化合物的缩合物。

[0460] 基材的材质和形状根据本物品的用途等适宜选择即可。作为基材的材质,可列举出玻璃、树脂、蓝宝石、金属、陶瓷、石、它们的复合材料。玻璃可以进行化学强化。特别是,作为要求拒水拒油性的基材,可列举出触摸面板用基材、显示器用基材、构成电子设备的壳体的基材等。触摸面板用基材、显示器用基材具有透光性。“具有透光性”是指依据JIS R3106:1998(ISO 9050:1990)的垂直入射型可见光透射率为25%以上。作为触摸面板用基材的材料,优选玻璃或透明树脂。

[0461] 基材可以是对设置基底层的面实施了电晕放电处理、等离子体处理、等离子体接

枝聚合处理等表面处理的基材。对于实施了表面处理的表面,基材与基底层的粘接性更优异,其结果,表面层的摩擦耐久性进一步提高。作为表面处理,从表面层的摩擦耐久性更优异的方面出发,优选电晕放电处理或等离子体处理。

[0462] 基底层优选包含含硅的氧化物(优选硅氧化物)的层,也可以进一步具有其它元素。通过基底层包含硅氧化物,上述含氟醚化合物的反应性甲硅烷基脱水缩合,与基底层之间形成Si-O-Si键,形成摩擦耐久性优异的表面层。

[0463] 基底层中的硅氧化物的含量优选为65质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为85质量%以上、特别优选为90质量%以上。若硅氧化物的含量为下限值以上,则在基底层中充分形成Si-O-Si键,充分确保基底层的机械特性。硅氧化物的含量是从基底层的质量中去除其它元素的合计含量(氧化物的情况下为氧化物换算的量)的合计后的余量。

[0464] 从表面层的耐久性的观点出发,基底层中的氧化物优选进一步包含选自碱金属元素、碱土金属元素、铂族元素、硼、铝、磷、钛、锆、铁、镍、铬、钼和钨中的1种以上的元素。通过包含这些元素,基底层与上述含氟醚化合物的结合变强,摩擦耐久性提高。

[0465] 基底层的厚度优选为1~200nm、更优选为2~20nm。若基底层的厚度为下限值以上,则容易充分获得由基底层带来的粘接性的提高效果。若基底层的厚度为上限值以下,则基底层自身的摩擦耐久性变高。作为测定基底层的厚度的方法,可列举出利用电子显微镜(SEM、TEM等)观察基底层的截面的方法、使用光干涉膜厚计、光谱椭偏仪、阶差仪等的方法。

[0466] 基底层的形成方法例如可列举出在基材的表面蒸镀具有所期望的基底层的组成的蒸镀材料的方法等。

[0467] 作为蒸镀法的一例,可列举出真空蒸镀法。真空蒸镀法是使蒸镀材料在真空槽内蒸发并附着于基材的表面的方法。

[0468] 蒸镀时的温度(例如,使用真空蒸镀装置时,设置蒸镀材料的舟皿的温度)优选为100~3000℃、更优选为500~3000℃。

[0469] 蒸镀时的压力(例如,在使用真空蒸镀装置时,设置蒸镀材料的槽内的绝对压力)优选为1Pa以下、更优选为0.1Pa以下。

[0470] 在使用蒸镀材料形成基底层的情况下,可以使用一种蒸镀材料,也可以使用含有不同元素的两种以上的蒸镀材料。

[0471] 作为蒸镀材料的蒸发方法,可列举出在高熔点金属制的电阻加热用舟皿上使蒸镀材料熔融并蒸发的电阻加热法、对蒸镀材料照射电子束并直接加热蒸镀材料而使表面熔融并蒸发的电子枪法等。作为蒸镀材料的蒸发方法,从由于能够局部加热而够使高熔点物质蒸发的观点、由于电子束未照射的部位为低温而不存在与容器反应或混入杂质的担忧的观点出发,优选电子枪法。作为用于电子枪法的蒸镀材料,从即使产生气流也难以飞散的观点出发,优选熔融粒状体或烧结体。

[0472] 表面层包含上述含氟醚化合物的缩合物。含氟醚化合物的缩合物包含:通过含氟醚化合物中的水解性甲硅烷基进行水解反应而形成硅烷醇基(Si-OH)、硅烷醇基在分子间进行缩合反应而形成有Si-O-Si键的结构、以及含氟醚化合物中的硅烷醇基与基材或基底层的表面的硅烷醇基或Si-OM基(其中,M为碱金属元素)进行缩合反应而形成有Si-O-Si键的结构。另外,表面层可以包含含氟醚化合物以外的含氟化合物的缩合物。即,表面层以含氟化合物的反应性甲硅烷基的一部分或全部进行了缩合反应的状态包含具有反应性甲硅

烷基的含氟化合物。

[0473] 表面层的厚度优选为1～100nm、更优选为1～50nm。若表面层的厚度为下限值以上,则可充分获得表面层带来的效果。若表面层的厚度为上限值以下,则利用率高。

[0474] 表面层的厚度是用薄膜解析用X射线衍射计得到的厚度。表面层的厚度可以使用薄膜解析用X射线衍射计,通过X射线反射率法得到反射X射线的干涉图案,由干涉图案的振动周期算出。

[0475] 本物品优选为触摸面板。该情况下,表面层优选形成于构成触摸面板的手指接触面的构件的表面。

[0476] [物品的制造方法]

[0477] 本物品的制造方法是使用该表面处理剂,通过干式涂布法或湿式涂布法在基材上形成表面层的方法。

[0478] 该表面处理剂不含液体介质时,该表面处理剂可以直接用于干式涂布法。作为干式涂布法,可列举出真空蒸镀、CVD、溅射等方法。从抑制含氟醚化合物的分解的方面和装置的简便性的方面出发,可以优选地利用真空蒸镀法。

[0479] 在真空蒸镀中,也可以使用在由铁、钢等金属材料形成的金属多孔体上担载含氟醚化合物和金属化合物而成的粒料状物质。担载有含氟醚化合物和金属化合物的粒料状物质可以通过将包含液体介质的该表面处理剂浸渍于金属多孔体并干燥以去除液体介质来制造。

[0480] 在该表面处理剂包含液体介质的情况下,该表面处理剂可以适用于湿式涂布法。作为湿式涂布法,可列举出旋涂法、擦拭涂布法、喷涂法、刮涂法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、朗缪尔-布劳杰特(Langmuir-Blodgett)法、凹版涂布法等。

[0481] 为了提高表面层的摩擦耐久性,可以根据需要进行用于促进含氟醚化合物与基材(或基底层)的反应的操作。作为该操作,可列举出加热、加湿、光照射等。例如,在具有水分的大气中对形成有表面层的基材进行加热,能够促进水解性基团的水解反应、基材的表面的羟基等与硅烷醇基的反应、基于硅烷醇基的缩合反应的硅氧烷键的生成等反应。

[0482] 表面处理后,表面层中的未与其它化合物、基材化学键合的化合物可以根据需要进行去除。作为具体例,可列举出在表面层溢流溶剂的方法、用渗入了溶剂的布擦拭的方法等。

[0483] 实施例

[0484] 以下举例详细地说明本发明。例2～7、例9～11、例13～15、例18～20、例23～25和例28～30为实施例,例1、8、12、16、17、21、22、26、27和31为比较例。但是,本发明并不限定于这些例子。需要说明的是,后述表中的各成分的配混量表示质量基准。

[0485] [特定离子的含量的测定]

[0486] 含碘化物离子的溶液中的碘化物离子的含量、含溴化物离子的溶液中的溴化物离子的含量以及表面处理剂中的碘化物离子和溴化物离子的含量使用下述离子色谱仪装置测定碘化物离子和溴化物离子,通过外部标准法求出。

[0487] 碘化物离子和溴化物离子的含量的测定用样品通过在含碘化物离子的溶液、含溴化物离子的溶液或表面处理剂中加入超纯水,将碘化物离子和溴化物离子提取到水相中而制备。

[0488] 装置名:Dionex ICS-5000(Themo SCIENTIFIC)

[0489] 柱:Dionex IonPac AS19

[0490] 温度:30℃

[0491] 流速:1.0mL/分钟

[0492] 检测器:电导率

[0493] [含氟醚化合物A1-1的制造]

[0494] 与日本特许第6791146号的例11所述的方法同样地,得到化合物A1-1。

[0495] $CF_3-(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{13}(OCF_2CF_2)-OCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-C[CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3]_3$・・・(A1-1)

[0496] [含氟醚化合物A1-2的制造]

[0497] 与日本特许第6296200号的合成例8所述的方法同样地,得到含氟醚化合物A1-2。

[0498] $CF_3-(OCF_2CF_2)_{20}(OCF_2)_{16}-OCF_2CH_2CH_2CH_2-Si[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$・・・(A1-2)

[0499] [含氟醚化合物A1-3的制造]

[0500] 根据日本特许第6296200号记载的合成例8所述的方法,得到化合物A1-3。

[0501] $CF_3O(CF_2CF_2O)_{20}(CF_2O)_{16}CF_2CH_2CH_2CH_2Si[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$・・・(A1-3)

[0502] [含氟醚化合物A1-4的制造]

[0503] 根据日本特许第6524955号记载的实施例1所述的方法,得到化合物A1-4。

[0504] $CF_3O(CF_2CF_2O)_{23}(CF2O)_{20}C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2[OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]$・・・(A1-4)

[0505] [表面处理剂1的制备]

[0506] 将1g的含氟醚化合物A1-1与9g的作为氟系有机溶剂的$C_4F_9OC_2H_5$(3M公司制、Novec(注册商标)7200)混合,得到含氟醚化合物A1-1的含量为10质量%的表面处理剂1。

[0507] 需要说明的是,测定表面处理剂1中的碘化物离子和溴化物离子的含量,结果均为0质量ppm。

[0508] [表面处理剂2的制备]

[0509] 将100g的作为氟系有机溶剂的Novec7200和3g的氢碘酸水溶液混合,剧烈搅拌后,通过分液处理得到氟系有机溶剂相。

[0510] 在得到的氟系有机溶剂相90g中投入50g的分子筛,静置1周后进行过滤,得到包含碘化物离子和Novec7200的含碘化物离子的溶液1。

[0511] 使用得到的含碘化物离子的溶液1,通过上述离子色谱法测定含碘化物离子的溶液1中的碘化物离子的含量。

[0512] 接着,将1g的含氟醚化合物A1-1与4g的Novec7200的混合,得到含氟醚化合物A1-1的含量为20质量%的聚合物溶液1。

[0513] 以表面处理剂中的含氟醚化合物A1-1的含量成为10质量%且表面处理剂中的碘化物离子的含量成为表1所记载的值的方式将聚合物溶液1、含碘化物离子的溶液1以及Novec7200混合,得到表面处理剂2。

[0514] [表面处理剂3~8的制备]

[0515] 以表面处理剂中的含氟醚化合物A1-1的含量成为10质量%且表面处理剂中的碘化物离子的含量成为表1所记载的值的方式适当调节聚合物溶液1、含碘化物离子的溶液1

以及Novec7200的混合比例,除此以外,与表面处理剂2的制备同样地,得到表面处理剂3～8。

[0516] [表面处理剂9的制备]

[0517] 将100g的作为氟系有机溶剂的Novec7200与3g的氢溴酸水溶液混合,剧烈搅拌后,通过分液处理得到氟系有机溶剂相。

[0518] 在得到的氟系有机溶剂相90g中投入50g的分子筛,静置1周后进行过滤,得到包含溴化物离子和Novec7200的含溴化物离子的溶液1。

[0519] 使用得到的含溴化物离子的溶液1,通过上述离子色谱法测定含溴化物离子的溶液1中的溴化物离子的含量。

[0520] 以表面处理剂中的含氟醚化合物A1-1的含量成为10质量%且表面处理剂中的溴化物离子的含量成为表1所记载的值的方式将聚合物溶液1、含溴化物离子的溶液1以及Novec7200混合,得到表面处理剂9。

[0521] [表面处理剂10～12的制备]

[0522] 以表面处理剂中的含氟醚化合物A1-1的含量成为10质量%且表面处理剂中的溴化物离子的含量成为表1所记载的值的方式适当调节聚合物溶液1、含溴化物离子的溶液1以及Novec7200的混合比例,除此以外,与表面处理剂9的制备同样地,得到表面处理剂10～12。

[0523] [表面处理剂13～16的制备]

[0524] 以表面处理剂中的含氟醚化合物A1-1的含量成为10质量%且表面处理剂中的碘化物离子和溴化物离子的含量成为表1所记载的值的方式将聚合物溶液1、含碘化物离子的溶液1、含溴化物离子的溶液1以及Novec7200混合,得到表面处理剂13～16。

[0525] [表面处理剂17的制备]

[0526] 除了使用含氟醚化合物A1-2代替含氟醚化合物A1-1以外,与表面处理剂1的制备同样地,得到表面处理剂17。

[0527] 需要说明的是,测定表面处理剂17中的碘化物离子和溴化物离子的含量,结果均为0质量ppm。

[0528] [表面处理剂18的制备]

[0529] 将1g的含氟醚化合物A1-2与4g的Novec7200混合,得到含氟醚化合物A1-2的含量为20质量%的聚合物溶液2。

[0530] 除了使用聚合物溶液2代替聚合物溶液1以外,与表面处理剂2的制备同样地,得到表面处理剂18。

[0531] [表面处理剂19～21的制备]

[0532] 除了使用聚合物溶液2代替聚合物溶液1以外,与表面处理剂4、7和8的制备同样地,得到表面处理剂19～21。

[0533] [表面处理剂例22的制备]

[0534] 将1g的含氟醚化合物A1-3和4g的Novec7200混合,得到含氟醚化合物A1-3的含量为20质量%的聚合物溶液3。

[0535] 除了使用聚合物溶液3代替聚合物溶液1以外,与表面处理剂1的制备同样地,得到表面处理剂22。

[0536] [表面处理剂例23～26的制备]

[0537] 以表面处理剂中的含氟醚化合物A1-3的含量成为10质量％且表面处理剂中的碘化物离子的含量成为表1所记载的值的方式适当调节聚合物溶液1、含碘化物离子的溶液1以及Novec7200的混合比例,除此以外,与表面处理剂22的制备同样地,得到表面处理剂23～26。

[0538] [表面处理剂例27的制备]

[0539] 将1g的含氟醚化合物A1-4与4g的Novec7200混合,得到含氟醚化合物A1-4的含量为20质量％的聚合物溶液4。

[0540] 除了使用聚合物溶液4代替聚合物溶液1以外,与表面处理剂1的制备同样地,得到表面处理剂27。

[0541] [表面处理剂例28～31的制备]

[0542] 以表面处理剂中的含氟醚化合物A1-4的含量成为10质量％且表面处理剂中的溴化物离子的含量成为表1所记载的值的方式适当调节聚合物溶液1、含溴化物离子的溶液1以及Novec7200的混合比例,除此以外,与表面处理剂27的制备同样地,得到表面处理剂28～31。

[0543] [例1～31]

[0544] 将如上所述得到的各表面处理剂0.5g填充到真空蒸镀装置(ULVAC公司制、VTR-350M)内的钼制舟皿中,将真空蒸镀装置内排气至1×10^{-3}Pa以下。将配置有表面处理剂的舟皿以升温速度10℃/分钟以下的速度进行加热,在利用石英振荡式膜厚计得到的蒸镀速度超过1nm/秒的时刻打开闸门,开始在基材(化学强化玻璃)的表面成膜。在膜厚达到约50nm的时刻关闭闸门,结束对基材表面的成膜。将堆积有表面处理剂的基材在200℃下加热处理30分钟,用二氯五氟丙烷(AGC公司制、AK-225)洗涤,由此得到在基材的表面具有表面层的例1～31的各物品。

[0545] [长期保存稳定性试验]

[0546] 对于例1～31的各物品的表面层,依据JIS L0849:2013(ISO 105-X12:2001),使用往复式横动试验机(KNT Corporation制),实施使钢珠试验机(#0000)以压力:98.07kPa、速度:320cm/分钟往复的摩擦试验,记录摩擦后的表面层的水接触角降低8°时的往复次数A。

[0547] 另外,除了使用在湿度40％RH、25℃的条件下保存2年的表面处理剂1～31以外,与上述例1～31中的各物品的制造方法同样地得到与例1～31对应的各物品。对得到的各物品的表面层实施上述摩擦试验,记录摩擦后的表面层的水接触角降低8°时的往复次数B。

[0548] 基于得到的往复次数A和往复次数B,求出往复次数B相对于往复次数A的比率(往复次数B/往复次数A),按照以下的基准评价长期保存稳定性。上述比率越接近1.00,可以说表面处理剂的长期保存稳定性越优异。将评价结果示于表1。

[0549] 需要说明的是,水接触角是对表面层的表面滴加2μL的蒸馏水,使用接触角测定装置(协和界面科学株式会社制、DM-500)进行测定的表面层的不同的5个位置的算术平均值。水接触角的计算使用2θ法。

[0550] A(良):比率(往复次数B/往复次数A)为0.96以上且1.00以下。

[0551] B(可):比率(往复次数B/往复次数A)为0.90以上且小于0.96。

[0552] C(不可):比率(往复次数B/往复次数A)小于0.90。

[0553] [耐酸性试验]

[0554] 对于例1～31的各物品的表面层,利用上述方法测定表面层的水接触角。

[0555] 接着,将例1～31的各物品浸渍于60℃的5N的盐酸后,进行水洗、风干。然后,对于物品的表面层,在往复次数15000次的条件下实施上述摩擦试验,利用上述方法测定表面层的水接触角。

[0556] 基于盐酸浸渍前后的水接触角,按照以下的评价基准评价耐酸性。盐酸浸渍后的水接触角的降低越小,由酸引起的表面层的耐久性的劣化越小,耐酸性越优异。

[0557] A(良):盐酸浸渍前后的水接触角的变化为2度以下。

[0558] B(可):盐酸浸渍前后的水接触角的变化超过2度且为5度以下。

[0559] C(不可):盐酸浸渍前后的水接触角的变化超过5度。

[0560] [表1]

[0561]

表1

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16
表面处理剂的种类	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
含氟聚合物的种类	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1
表面处理剂中的碘化物离子的含量(质量ppm)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.20	1.50	1.90	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.50	0.90	1.20
表面处理剂中的溴化物离子的含量(质量ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.50	1.90	2.20	0.05	0.50	0.90	1.20
耐酸性	C	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A
长期保存稳定性	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	B	C	A	A	B	C

表1(接续)

	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例30	例31
表面处理剂的种类	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
含氟聚合物的种类	A1-2	A1-2	A1-2	A1-2	A1-2	A1-3	A1-3	A1-3	A1-3	A1-3	A1-4	A1-4	A1-4	A1-4	A1-4
表面处理剂中的碘化物离子的含量(质量ppm)	0.00	0.10	0.50	1.90	2.20	0.00	0.10	0.50	1.90	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
表面处理剂中的溴化物离子的含量(质量ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.50	1.90	2.20
耐酸性	C	B	A	A	A	C	B	A	A	A	C	B	A	A	A
长期保存稳定性	A	A	A	B	C	A	A	A	B	C	A	A	A	B	C

[0562] 如表1所示,确认了包含含氟醚化合物和规定量的特定离子的表面处理剂长期保存稳定性优异、且能够形成耐酸性优异的表面层(例2～7、例9～11、例13～15、例18～20、例23～25以及例28～30)。

[0563] 该申请要求主张2022年2月4日申请的日本申请特愿2022-16446的优先权,将其公开的内容引入至此。