(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112770849 B
(45)授权公告日 2022.09.13

(21)申请号 201980063028.0
(22)申请日 2019.09.05
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112770849 A
(43)申请公布日 2021.05.07
(30)优先权数据
2018-185830 2018.09.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/035033 2019.09.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/066533 JA 2020.04.02
(73)专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 能势雅聪
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 崔仁娜
(51)Int.Cl.
B05D 7/24(2006.01)
B32B 17/06(2006.01)
C03C 17/30(2006.01)
C03C 23/00(2006.01)
C09D 171/00(2006.01)
C09K 3/18(2006.01)
(56)对比文件
WO 2018056410 A1,2018.03.29
CN 107556470 A,2018.01.09
CN 106680905 A,2017.05.17
CN 106432686 A,2017.02.22
CN 103834001 A,2014.06.04
US 2014234543 A1,2014.08.21
JP 2012157856 A,2012.08.23
审查员 刘菲菲

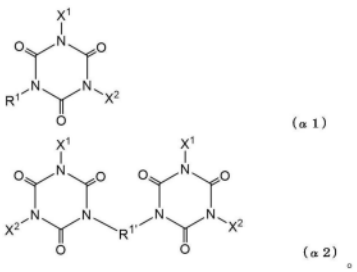
权利要求书4页 说明书65页 附图1页

(54)发明名称

表面处理方法和表面处理物品

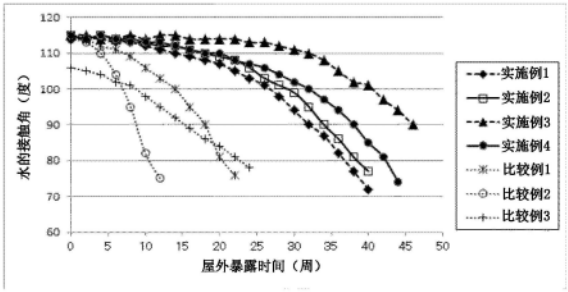
(57)摘要

本发明提供一种物品的制造方法，该物品包括基材、和在该基材的表面上由含有含聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂形成的层，上述含聚醚基的硅烷化合物是(α)下述式(α1)或式(α2)所示的化合物，上述制造方法包括利用湿润被覆法将上述表面处理剂应用于基材表面的步骤。(式中，各符号的含义与说明书中相同。)



(α1)

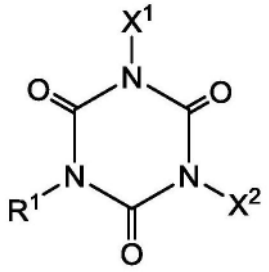
(α2)。



CN 112770849 B

1.一种物品的制造方法，该物品包括基材、和在该基材的表面上由含有含聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂形成的层，该制造方法的特征在于：

所述含聚醚基的硅烷化合物为(α)下述式(α1)所示的化合物，



（α1）

式(α1)中，

R^1为$CF_3CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{m14}-CF_2CF_2CH_2-$或$CF_3O-(CF_2CF_2O)_{m15}(CF_2O)_{m16}-CF_2CH_2-$，式中，m14为10～200的整数，m15和m16分别为5～200的整数，各重复单元的存在顺序是任意的，

X^1独立地为$-L^2-Si(OR^6)_3$，

X^2独立地为$-L^2-Si(OR^6)_3$，

L^2独立地为$-CH_2-$、$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$或$-C_4H_8$，

R^6独立地为碳原子数1～4的烷基，

所述制造方法包括利用湿润被覆法将所述表面处理剂应用于基材表面的步骤。

2.如权利要求1所述的制造方法，其特征在于：

所述湿润被覆法为选自浸涂、旋涂、流涂、喷涂、辊涂和凹版涂布的方法。

3.如权利要求1或2所述的制造方法，其特征在于：

所述湿润被覆法为喷涂。

4.如权利要求1或2所述的制造方法，其特征在于：

在将表面处理剂应用于基材表面之前，包括对所述基材进行大气压等离子体处理的步骤。

5.如权利要求4所述的制造方法，其特征在于：

所述大气压等离子体处理中所使用的放电气体与反应气体的流量比为1:5～5:1。

6.如权利要求4所述的制造方法，其特征在于：

所述大气压等离子体处理中所使用的放电气体为氩气或氮气。

7.如权利要求4所述的制造方法，其特征在于：

所述大气压等离子体处理中所使用的反应气体为氧气。

8.如权利要求4所述的制造方法，其特征在于：

所述大气压等离子体处理的输出为700～800W。

9.如权利要求1或2所述的制造方法，其特征在于：

所述表面处理剂还包含下述式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)、(D2)或(E1)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物，

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\alpha'}\text{-}X^{101}\text{-}((CH_2C)_t\text{-}R^{13})_{\alpha}\quad \text{(A1)}$$
(其中 R^{12} 与 $X^{102}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}$ 连接)

$$(R^{13}\text{-}(CCH_2)_t)_{\alpha}\text{-}X^{101}\text{-}PFPE\text{-}X^{101}\text{-}((CH_2C)_t\text{-}R^{13})_{\alpha}\quad \text{(A2)}$$
(R^{12} 与 $R^{15}_{3-n}R^{14}_nSi\text{-}X^{102}$ 连接；R^{12} 与 $X^{102}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}$ 连接)

$(Rf\text{-}PFPE)_{\beta'}\text{-}X^{105}\text{-}(SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_{\beta}$ … (B1)

$(R^{15}_{3-n}R^{14}_nSi)_{\beta}\text{-}X^{105}\text{-}PFPE\text{-}X^{105}\text{-}(SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_{\beta}$ … (B2)

$(Rf\text{-}PFPE)_{\gamma'}\text{-}X^{107}\text{-}(SiR^{a3}_kR^{b3}_lR^{c3}_m)_{\gamma}$ … (C1)

$(R^{c3}_mR^{b3}_lR^{a3}_kSi)_{\gamma}\text{-}X^{107}\text{-}PFPE\text{-}X^{107}\text{-}(SiR^{a3}_kR^{b3}_lR^{c3}_m)_{\gamma}$ … (C2)

$(Rf\text{-}PFPE)_{\delta'}\text{-}X^{109}\text{-}(CR^{d3}_k,R^{e3}_l,R^{f3}_{m'})_{\delta}$ … (D1)

$(R^{f3}_{m'},R^{e3}_l,R^{d3}_k,C)_{\delta}\text{-}X^{109}\text{-}PFPE\text{-}X^{109}\text{-}(CR^{d3}_k,R^{e3}_l,R^{f3}_{m'})_{\delta}$ … (D2)

$(Rf\text{-}PFPE\text{-}G^5)_{a5}\text{-}Z^5\text{-}((O\text{-}R^{16})_{c5}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_{b5}$ … (E1)

式中，

Rf分别独立地为可以被1个或1个以上的氟原子取代的碳原子数1～16的烷基，

PFPE为$\text{-}(OC_6F_{12})_{a1}\text{-}(OC_5F_{10})_{b1}\text{-}(OC_4F_8)_{c1}\text{-}(OC_3F_6)_{d1}\text{-}(OC_2F_4)_{e1}\text{-}(OCF_2)_{f1}\text{-}$所示的基团，式中，a1、b1、c1、d1、e1和f1分别独立地为0以上200以下的整数，a1、b1、c1、d1、e1和f1之和为5以上，标注a1、b1、c1、d1、e1或f1并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的，

R^{14}在每次出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1～22的烷基，

R^{15}在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团，

R^{13}在每次出现时分别独立地为氢原子或卤原子，

R^{12}在每次出现时分别独立地为氢原子或低级烷基，

n在每个$(-SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})$单元中独立地为0～3的整数，

其中，在式(A1)、(A2)、(B1)和(B2)中至少存在1个R^{15}；

X^{101}分别独立地为单键或2～10价的有机基团；

X^{102}在每次出现时分别独立地为单键或2价的有机基团，

t分别独立地为1～10的整数，

α分别独立地为1～9的整数；

α′为1～9的整数；

X^{105}分别独立地为单键或2～10价的有机基团；

β分别独立地为1～9的整数；

β′为1～9的整数；

X^{107}分别独立地为单键或2～10价的有机基团；

γ分别独立地为1～9的整数；

γ′为1～9的整数；

R^{a3}在每次出现时分别独立地为$-Z^3-SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$，

Z^3在每次出现时分别独立地为氧原子或2价的有机基团，

R^{71}在每次出现时分别独立地为$R^{a'}$，

$R^{a'}$的含义与R^{a3}相同，

R^{a3}中，经由Z^3基连结成直链状的Si最多为5个，

R^{72}在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团，

R^{73}在每次出现时分别独立地为氢原子或低级烷基，

p在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

q在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

r在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

其中，在每个$-Z^3-SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$中，p、q和r之和为3，在式(C1)和(C2)中至少存在1个R^{72}；

R^{b3}在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团，

R^{c3}在每次出现时分别独立地为氢原子或低级烷基，

k在每次出现时分别独立地为1～3的整数，

l在每次出现时分别独立地为0～2的整数；

m在每次出现时分别独立地为0～2的整数；

其中，标注γ并用括号括起来的单元中，k、l和m之和为3；

X^{109}分别独立地为单键或2～10价的有机基团；

δ分别独立地为1～9的整数；

δ′为1～9的整数，

R^{d3}在每次出现时分别独立地为$-Z^{3'}-CR^{81}_{p'}R^{82}_{q'}R^{83}_{r'}$，

$Z^{3'}$在每次出现时分别独立地为氧原子或2价的有机基团，

R^{81}在每次出现时分别独立地为$R^{d3''}$，

$R^{d3''}$的含义与R^{d3}相同，

R^{d3}中，经由$Z^{3'}$基连结成直链状的C最多为5个，

R^{82}为$-Y^3-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j}$，

Y^3在每次出现时分别独立地为2价的有机基团，

R^{85}在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团，

R^{86}在每次出现时分别独立地为氢原子或低级烷基，

j在每个$(-Y^3-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j})$单元中独立地为1～3的整数，

R^{83}在每次出现时分别独立地为氢原子、羟基或低级烷基，

p′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

q′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

r′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

R^{e3}在每次出现时分别独立地为$-Y^3-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j}$，

R^{f3}在每次出现时分别独立地为氢原子、羟基或低级烷基，

k′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

l′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

m′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

其中，式(D1)和(D2)中，至少1个q′为2或3、或者至少1个l′为2或3；

G^5为－R^{17}－O－、－R^{17}－CONH－、－CONH－或单键，

R^{17}为亚烷基，

Z^5为(a5+b5)价的烃基、或在烃基的碳原子－碳原子间具有1个以上醚性氧原子的碳原子数2以上的(a5+b5)价基团，

R^{16}为亚烷基，

a5为1以上的整数，

b5为1以上的整数，

其中，(a5+b5)为3以上，

c5为0或1。

10.如权利要求1或2所述的制造方法，其特征在于：

所述表面处理剂还包含具有OCF_2单元的含氟代聚醚基的硅烷化合物。

11.如权利要求1或2所述的制造方法，其特征在于：

所述基材为玻璃基材。

12.如权利要求1或2所述的制造方法，其特征在于：

所述物品是在屋外使用的玻璃。

13.如权利要求1或2所述的制造方法，其特征在于：

所述物品是车载玻璃。

表面处理方法和表面处理物品

技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理方法和表面处理物品。

背景技术

[0002] 为了对玻璃基材等基材赋予拨水性等的功能性,已知利用包含含氟硅烷化合物的表面处理剂对基材进行处理,从而在基材表面形成表面处理层的技术。

[0003] 作为在基材表面形成有表面处理层的物品的用途的示例,可以列举车载用、建材用等。在这样的用途中,需求污垢、水滴等不在该表面附着、或者即使在附着的情况下也容易除去的功能。例如,作为车载用、建材用途中对基材表面进行了表面处理的物品,专利文献1中公开了在玻璃基材上干式涂布具有反应性基团的有机金属化合物而形成基底层、并在该基底层上涂布氟代醚高分子Si化合物而形成拨水层的、车载用玻璃。专利文献1记载了玻璃基材的拨水性、滑动性优异。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2010/125964号

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

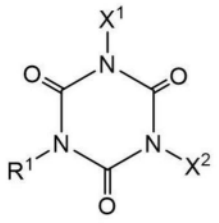
[0008] 作为基材表面具有表面处理层的物品,除了需求专利文献1所记载的拨水性等之外,特别是在屋外使用的用途中,例如作为车载玻璃使用时,还需求高耐候性和高紫外线耐受性(以下也称为“耐UV性”)等。但是,在专利文献1中,这些功能还不能说是令人满意的。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供一种不仅具有优异的耐候性和耐UV性、还具有充分的拨水性、拨油性、滑动性、摩擦耐久性、耐药品性的物品及其制造方法。

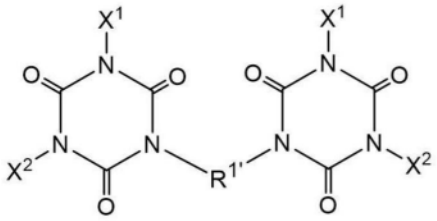
[0010] 用于解决技术问题的技术手段

[0011] 本发明包括以下方式。

[0012] [1]一种物品的制造方法,该物品包括基材、和在该基材的表面上由含有含聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂形成的层,上述含聚醚基的硅烷化合物为(α)下述式(α1)或式(α2)所示的化合物,

[0013] 

(α1)



(α2)

[0014] (式中，

[0015] R^1为包含聚醚链的一价的有机基团，

[0016] $R^{1'}$为包含聚醚链的二价的有机基团，

[0017] 上述聚醚链为式：－$(OC_6F_{12})_{m11}$－$(OC_5F_{10})_{m12}$－$(OC_4F_8)_{m13}$－$(OC_3X^{10}{}_6)_{m14}$－$(OC_2F_4)_{m15}$－$(OCF_2)_{m16}$－所示的链(式中，m11、m12、m13、m14、m15和m16独立地为0或1以上的整数，X^{10}独立地为H、F或Cl，各重复单元的存在顺序是任意的)，

[0018] X^1独立地为含硅烷反应性交联基团，

[0019] X^2独立地表示一价基团)，

[0020] 上述制造方法包括利用湿润被覆法将上述表面处理剂应用于基材表面的步骤。

[0021] [2]如上述[1]所述的制造方法，其中，上述湿润被覆法为选自浸涂、旋涂、流涂、喷涂、辊涂和凹版涂布的方法。

[0022] [3]如上述[1]或[2]所述的制造方法，其中，上述湿润被覆法为喷涂。

[0023] [4]如上述[1]～[3]中任一项所述的制造方法，其中，在将表面处理剂应用于基材表面之前，包括对上述基材进行大气压等离子体处理的步骤。

[0024] [5]如上述[4]所述的制造方法，其中，上述大气压等离子体处理中所使用的放电气体与反应气体的流量比为1:5～5:1。

[0025] [6]如上述[4]或[5]中任一项所述的制造方法，其中，上述大气压等离子体处理中所使用的放电气体为氩气或氮气。

[0026] [7]如上述[4]～[6]中任一项所述的制造方法，其中，上述大气压等离子体处理中所使用的反应气体为氧气。

[0027] [8]如上述[4]～[7]中任一项所述的制造方法，其中，上述大气压等离子体处理的输出为700～800W。

[0028] [9]上述[1]～[8]中任一项所述的制造方法，其中，上述表面处理剂还包含下述式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)、(D2)或(E1)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物，

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\alpha'}\text{-}X^{101}\text{-}((CH_2C)_t\text{-}R^{13})_{\alpha}\quad \begin{matrix} R^{12} \\ | \\ X^{102}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n} \end{matrix} \qquad \cdots (A1)$$

$$\begin{matrix} (R^{13}\text{-}(CCH_2)_t)_{\alpha}\text{-}X^{101}\text{-}PFPE\text{-}X^{101}\text{-}((CH_2C)_t\text{-}R^{13})_{\alpha} \\ R^{15}_{3-n}R^{14}_nSi\text{-}X^{102} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad X^{102}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R^{12} \\ | \end{matrix} \qquad \cdots (A2)$$

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\beta'}\text{-}X^{105}\text{-}(SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_{\beta} \qquad \cdots (B1)$$

$$(R^{15}_{3-n}R^{14}_nSi)_{\beta}\text{-}X^{105}\text{-}PFPE\text{-}X^{105}\text{-}(SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_{\beta} \qquad \cdots (B2)$$

[0029]

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\gamma'}\text{-}X^{107}\text{-}(SiR^{a3}_kR^{b3}_lR^{c3}_m)_{\gamma} \qquad \cdots (C1)$$

$$(R^{c3}_mR^{b3}_lR^{a3}_kSi)_{\gamma}\text{-}X^{107}\text{-}PFPE\text{-}X^{107}\text{-}(SiR^{a3}_kR^{b3}_lR^{c3}_m)_{\gamma} \qquad \cdots (C2)$$

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\delta'}\text{-}X^{109}\text{-}(CR^{d3}_{k'}R^{e3}_{l'}R^{f3}_{m'})_{\delta} \qquad \cdots (D1)$$

$$(R^{f3}_{m'}R^{e3}_{l'}R^{d3}_{k'}C)_{\delta}\text{-}X^{109}\text{-}PFPE\text{-}X^{109}\text{-}(CR^{d3}_{k'}R^{e3}_{l'}R^{f3}_{m'})_{\delta} \qquad \cdots (D2)$$

$$(Rf\text{-}PFPE\text{-}G^5)_{a5}\text{-}Z^5\text{-}((O\text{-}R^{16})_{c5}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_{b5} \qquad \cdots (E1)$$

[0030] [式中，

[0031] Rf分别独立地为可以被1个或1个以上的氟原子取代的碳原子数1～16的烷基，

[0032] PFPE为－$(OC_6F_{12})_{a1}$－$(OC_5F_{10})_{b1}$－$(OC_4F_8)_{c1}$－$(OC_3F_6)_{d1}$－$(OC_2F_4)_{e1}$－$(OCF_2)_{f1}$－所示的基团(式中，a1、b1、c1、d1、e1和f1分别独立地为0以上200以下的整数，标注a1、b1、c1、d1、e1或f1并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的)，

[0033] R^{14}在每次出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1～22的烷基，

[0034] R^{15}在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团，

[0035] R^{13}在每次出现时分别独立地为氢原子或卤原子，

[0036] R^{12}在每次出现时分别独立地为氢原子或低级烷基，

[0037] n在每个$(-SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})$单元中独立地为0～3的整数，

[0038] 其中，在式(A1)、(A2)、(B1)和(B2)中至少存在1个R^{15}；

[0039] X^{101}分别独立地为单键或2～10价的有机基团；

[0040] X^{102}在每次出现时分别独立地为单键或2价的有机基团，

[0041] t分别独立地为1～10的整数，

[0042] α分别独立地为1～9的整数；

[0043] α′为1～9的整数；

[0044] X^{105}分别独立地为单键或2～10价的有机基团；

[0045] β分别独立地为1～9的整数；

[0046] β′为1～9的整数；

[0047] X^{107}分别独立地为单键或2～10价的有机基团；

[0048] γ分别独立地为1～9的整数；

[0049] γ′为1～9的整数；

[0050] R^{a3}在每次出现时分别独立地为$-Z^3-SiR^{71}{}_pR^{72}{}_qR^{73}{}_r$，

[0051] Z^3在每次出现时分别独立地为氧原子或2价的有机基团，

[0052] R^{71}在每次出现时分别独立地为$R^{a'}$，

[0053] $R^{a'}$的含义与R^{a3}相同，

[0054] R^{a3}中，经由Z^3基连结成直链状的Si最多为5个，

[0055] R^{72}在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团，

[0056] R^{73}在每次出现时分别独立地为氢原子或低级烷基，

[0057] p在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0058] q在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0059] r在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0060] 其中，在每个$-Z^3-SiR^{71}{}_pR^{72}{}_qR^{73}{}_r$中，p、q和r之和为3，在式(C1)和(C2)中至少存在1个R^{72}；

[0061] R^{b3}在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团，

[0062] R^{c3}在每次出现时分别独立地为氢原子或低级烷基，

[0063] k在每次出现时分别独立地为1～3的整数，

[0064] l在每次出现时分别独立地为0～2的整数；

[0065] m在每次出现时分别独立地为0～2的整数；

[0066] 其中，标注γ并用括号括起来的单元中，k、l和m之和为3；

[0067] X^{109}分别独立地为单键或2～10价的有机基团；

[0068] δ分别独立地为1～9的整数；

[0069] δ′为1～9的整数，

[0070] R^{d3}在每次出现时分别独立地为$-Z^{3'}-CR^{81}{}_{p'}R^{82}{}_{q'}R^{83}{}_{r'}$，

[0071] $Z^{3'}$在每次出现时分别独立地为氧原子或2价的有机基团，

[0072] R^{81}在每次出现时分别独立地为$R^{d3''}$，

[0073] $R^{d3''}$的含义与R^{d3}相同，

[0074] R^{d3}中，经由$Z^{3'}$基连结成直链状的C最多为5个，

[0075] R^{82}为$-Y^3-SiR^{85}{}_jR^{86}{}_{3-j}$，

[0076] Y^3在每次出现时分别独立地为2价的有机基团，

[0077] R^{85}在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团，

[0078] R^{86}在每次出现时分别独立地为氢原子或低级烷基，

[0079] j在每个$(-Y^3-SiR^{85}{}_jR^{86}{}_{3-j})$单元中独立地为1～3的整数，

[0080] R^{83}在每次出现时分别独立地为氢原子、羟基或低级烷基，

[0081] p′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0082] q′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0083] r′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0084] R^{e3}在每次出现时分别独立地为$-Y^3-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j}$，

[0085] R^{f3}在每次出现时分别独立地为氢原子、羟基或低级烷基，

[0086] k′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0087] l′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0088] m′在每次出现时分别独立地为0～3的整数，

[0089] 其中，式中，至少1个q′为2或3、或者至少1个l′为2或3；

[0090] G^5为$-R^{17}-O-$、$-R^{17}-CONH-$、$-CONH-$或单键，

[0091] R^{17}为亚烷基，

[0092] Z^5为(a5+b5)价的烃基、或在烃基的碳原子－碳原子间具有1个以上醚性氧原子的碳原子数2以上的(a5+b5)价基团，

[0093] R^{16}为亚烷基，

[0094] a5为1以上的整数，

[0095] b5为1以上的整数，

[0096] 其中，(a5+b5)为3以上，

[0097] c5为0或1。]

[0098] [10]如上述[1]～[9]中任一项所述的制造方法，其中，上述表面处理剂还包含具有OCF_2单元的含氟代聚醚基的硅烷化合物。

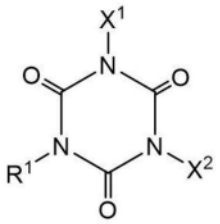
[0099] [11]如上述[1]～[10]中任一项所述的制造方法，其中，上述基材为玻璃基材。

[0100] [12]如上述[1]～[11]中任一项所述的制造方法，其中，上述物品是在屋外使用的玻璃。

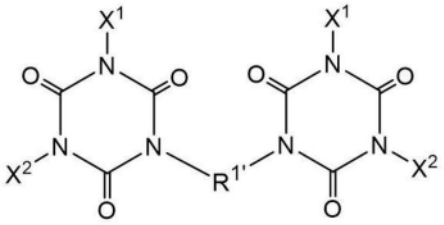
[0101] [13]如上述[1]～[12]中任一项所述的制造方法，其中，上述物品是车载玻璃。

[0102] [14]一种物品，其包括基材、和在该基材的表面上由含有含聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂形成的层，上述含聚醚基的硅烷化合物为(α)下述式(α1)或式(α2)所示的化合物，

[0103]



(α1)



(α2)

[0104] (式中，

[0105] R^1为包含聚醚链的一价的有机基团，

[0106] $R^{1'}$为包含聚醚链的二价的有机基团，

[0107] 上述聚醚链为式：$-(OC_6F_{12})_{m11}-(OC_5F_{10})_{m12}-(OC_4F_8)_{m13}-(OC_3X^{10}{}_6)_{m14}-(OC_2F_4)_{m15}-(OCF_2)_{m16}-$所示的链(式中，m11、m12、m13、m14、m15和m16独立地为0或1以上的整数，X^{10}独立地为H、F或Cl，各重复单元的存在顺序是任意的)，

[0108] X^1独立地为含硅烷反应性交联基团，

[0109] X^2独立地表示一价基团。)

[0110] [15]如上述[14]所述的物品，其是用于在屋外使用的物品。

[0111] [16]如上述[14]或[15]所述的物品，其为车辆用、船舶用或航空器用的物品。

[0112] [17]如上述[14]～[16]中任一项所述的物品，基材为玻璃。

[0113] 发明效果

[0114] 根据本发明的物品的制造方法，能够提供不仅具有优异的耐候性和耐UV性、还具有充分的拨油性、滑动性、摩擦耐久性、耐药品性的物品。本发明的物品除了具有优异的耐候性和耐UV性之外，还具有充分的拨油性、滑动性、摩擦耐久性、耐药品性，由此，在暴露于各种环境、例如紫外线、风雨、擦拭等造成的摩擦的屋外用途中，也能够长期维持拨水性和拨油性等防污性。本发明的物品特别适合于屋外用途，例如建材、车载品、特别是车载玻璃。

附图说明

[0115] 图1表示拨水基材1～7的试验例9的评价结果。

具体实施方式

[0116] 本发明提供一种物品的制造方法，该物品包括基材、和在该基材的表面上由含有含聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂形成的层。

[0117] 以下对本发明的物品的制造方法进行具体说明。

[0118] 首先，准备基材。本发明中能够使用的基材优选可以由至少其表面部分具有羟基的材料构成。该羟基可以是构成基材的材料本身所具有的，也可以是另外导入的。另外，作为该基材，可以由至少其表面部分包含具有1个以上其他的反应性基团、例如Si－H基的有机硅化合物、或烷氧基硅烷的材料构成。

[0119] 上述基材例如可以由玻璃、金属(可以为铝、铜、铁等的金属单质或合金等的复合体)等任意的适当材料构成。

[0120] 在一个方式中，上述基材为玻璃或蓝宝石玻璃。

[0121] 作为上述玻璃，优选表面具有官能团(羟基、氨基、巯基等)的无机玻璃或有机玻璃、钠钙硅酸盐玻璃等含碱玻璃。可以列举硼硅酸玻璃等无碱玻璃等。并且，玻璃可以为夹层玻璃、强化玻璃等。

[0122] 作为上述玻璃，例如优选钠钙玻璃、碱铝硅酸盐玻璃、硼硅酸玻璃、无碱玻璃、水晶玻璃、石英玻璃，特别优选经过化学强化的钠钙玻璃、经过化学强化的碱铝硅酸盐玻璃和经过化学结合的硼硅酸玻璃。

[0123] 作为上述玻璃，可以为车辆用、船舶用、航空器用或建筑用等用途中使用的市售的钠钙玻璃。

[0124] 上述基材的形状没有特别限定。另外，需要形成表面处理层的基材的表面区域只要为基材表面的至少一部分即可，可以根据需要制造的物品的用途和具体的样式等适当确定。

[0125] 在一个方式中，作为玻璃，优选建筑用窗玻璃或汽车用窗玻璃等所使用的浮法玻璃、特别是其顶面、或轧平玻璃(roll-out glass)等各种无机质的具有透明性的板状玻璃。另外，该玻璃为无色或着色、以及其种类或色调、与其他功能性膜的另一面上的组合、形状等没有特别限定。并且，该玻璃除了可以为弯曲板状玻璃之外，也可以为各种强化玻璃或增强玻璃，可以以平板或单板使用，或者还可以以多层玻璃或夹层玻璃的方式使用。

[0126] 在对上述基材应用表面处理剂之前，可以对上述基材实施前处理。作为该前处理的示例，可以列举等离子体处理、离子束照射。

[0127] 在优选的方式中，上述前处理可以为等离子体处理。该等离子体处理也适合用于向基材表面导入与表面处理剂的反应点或使其增加，并且将基材表面净化(除去异物等)。

[0128] 上述等离子体处理在大气压下、减压下或真空下均可进行，优选上述等离子体处理为大气压等离子体处理，更具体为大气压等离子体CVD法。

[0129] 关于上述大气压等离子体处理所使用的装置和条件，只要是能够使基材表面形成为预期状态的装置和条件，就没有特别限定。

[0130] 在优选的方式中，上述大气压等离子体处理能够使用射流式大气压等离子体放电处理装置或直流式大气压等离子体放电处理装置进行。上述大气压等离子体处理优选为射流式大气压等离子体放电处理装置。

[0131] 上述射流式的大气压等离子体放电处理装置是具备等离子体放电处理部、具有两个电源的电场施加部、气体供给部、电极温度调节部的装置。这样的大气压等离子体放电处理装置例如可以为国际公开第2010/125964号中记载的装置。

[0132] 在上述大气压等离子体放电处理装置中，在第一电极(例如转辊电极)与第二电极(例如方筒型固定电极组)之间的放电空间(即对置电极之间)内，由第一电源向第一电极施加频率ω1、电场强度V1、电流I1的第一高频电场。并且由分别对应的各第二电源向第二电极施加频率ω2、电场强度V2、电流I2的第二高频电场。另外，在大气压等离子体放电处理装置中，也可以将转辊电极作为第二电极、将方筒型固定电极组作为第一电极。

[0133] 上述第一电极与第一电源连接，第二电极与第二电源连接。优选第一电源施加高于第二电源的高频电场强度(V1＞V2)。并且，频率具有成为ω1＜ω2的能力。

[0134] 在一个方式中，电流可以为I1＜I2。第一高频电场的电流I1优选为0.3～20mA/cm^2、更优选为1.0～20mA/cm^2。并且，第二高频电场的电流I2优选为10～100mA/cm^2、更优选为20～100mA/cm^2。

[0135] 作为上述大气压等离子体放电处理装置所设置的第一电源(具体为高频电源)，适合使用下述表中记载的电源。

[0136] [表1]

[0137]

制造商	频率	产品名
神钢电机	3kHz	SPG3-4500
神钢电机	5kHz	SPG5-4500
春日电机	15kHz	AGI-023

神钢电机	50kHz	SPG50-4500
HAIDEN LABORATORY	100kHz*	PHF-6k
PEARL KOGYO	200kHz	CF-2000-200k
PEARL KOGYO	400kHz	CF-2000-400k

[0138] 作为上述大气压等离子体放电处理装置所设置的第二电源(具体为高频电源),适合使用下述表中记载的电源。

[0139] [表2]

[0140]

制造商	频率	产品名
PEARL KOGYO	800kHz	CF-2000-800k
PEARL KOGYO	2MHz	CF-2000-2M
PEARL KOGYO	13.56MHz	CF-5000-13M
PEARL KOGYO	27MHz	CF-2000-27M
PEARL KOGYO	150MHz	CF-2000-150M

[0141] 其中,在上述电源中,*标记为HAIDEN LABORATORY的脉冲高频电源(连续模式、100kHz)。此外为仅能够施加连续正弦波的高频电源。

[0142] 在本发明中,优选大气压等离子体放电处理装置中使用施加这样的电场而能够保持均匀且稳定的放电状态的电极。

[0143] 在上述大气压等离子体处理中,关于在对置的电极之间施加的电力,向第二电极(第二高频电场)供给1W/cm^2以上的电力(功率密度),激发放电气体而产生等离子体,对薄膜形成气体赋予能量,形成薄膜。作为向第二电极供给的电力的上限值,优选为50W/cm^2、更优选为20W/cm^2。下限值优选为1.2W/cm^2。其中,放电面积(cm^2)是指在电极中发生放电的范围的面积。

[0144] 另外,通过也向第一电极(第一高频电场)供给1W/cm^2以上的电力(功率密度),能够维持第二高频电场的均匀性、并且提升功率密度。由此,能够生成更均匀的高密度等离子体,能够兼顾进一步的制膜速度的提升和膜质的提升。优选为5W/cm^2以上。向第一电极供给的电力的上限值优选为50W/cm^2。

[0145] 作为上述高频电场的波形,没有特别限定。有称为连续模式的连续正弦波状的连续振荡模式、和称为脉冲模式的断续地进行ON/OFF的断续振荡模式等,采用任一种模式均可,但在至少第二电极侧(第二高频电场)为连续正弦波时能够获得更致密且优质的膜,因而优选。

[0146] 在上述大气压等离子体处理中,在管理膜质时,也可以通过控制第二电源侧的电力来实现。

[0147] 作为上述大气压等离子体处理中能够应用的大气压等离子体放电处理装置,例如可以列举Creating Nano Tech.Inc.制的Si-Plasma(注册商标)、Enercon Industries公司制的Dyne-A-Mite IT等。并且,除了上述装置以外,例如还可以列举日本特开2004－68143号公报、日本特开2003－49272号公报、国际公开第02/48428号小册子等中记载的大气压等离子体放电处理装置。

[0148] 上述大气压等离子体处理所使用的放电气体例如可以为不活泼气体,例如可以为氦、氖、氩、氪、氙、氡、氮等,优选为氦、氩、氮,更优选为氩。

[0149] 上述大气压等离子体处理所使用的反应气体例如为氧、臭氧、过氧化氢、二氧化碳、一氧化碳、氢、甲烷、乙炔、一氧化碳、二氧化碳、氨、一氧化二氮、氧化氮、二氧化氮、氧、水(水蒸气)、氟、氟化氢、三氟乙醇、三氟甲苯、硫化氢、二氧化硫、二硫化碳、氯等,优选为氧。

[0150] 在一个方式中,上述大气压等离子体处理可以在硅化合物的存在下进行,即,可以使硅化合物与上述反应气体和放电气体共存地进行。通过在硅化合物的存在下进行大气压等离子体处理,能够获得表面处理层的功能、特别是耐候性和摩擦耐久性优异的表面处理层。

[0151] 通过适当选择分解气体,能够得到各种硅碳化物、硅氮化物、硅氧化物、硅卤化物、硅硫化物。

[0152] 在一个方式中,使用上述硅化合物作为原料化合物,通过反应气体使用氧,能够得到硅氧化物;另外,通过反应气体使用二氧化碳,生成硅碳氧化物。

[0153] 作为上述硅化合物,例如可以列举硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、四叔丁氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、(3,3,3－三氟丙基)三甲氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、双(二甲基氨基)二甲基硅烷、双(二甲基氨基)甲基乙烯基硅烷、双(乙基氨基)二甲基硅烷、N,O－双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、双(三甲基甲硅烷基)碳二亚胺、二乙基氨基三甲基硅烷、二甲基氨基二甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、六甲基环三硅氮烷、七甲基二硅氮烷、九甲基三硅氮烷、八甲基环四硅氮烷、四-二甲基氨基硅烷、四异氰酸基硅烷、四甲基二硅氮烷、三(二甲基氨基)硅烷、三乙氧基氟硅烷、烯丙基二甲基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、苄基三甲基硅烷、双(三甲基甲硅烷基)乙炔、1,4－双三甲基甲硅烷基－1,3－丁二炔、二叔丁基硅烷、1,3－二硅杂丁烷、双(三甲基甲硅烷基)甲烷、环戊二烯基三甲基硅烷、苯基二甲基硅烷、苯基三甲基硅烷、炔丙基三甲基硅烷、四甲基硅烷、三甲基甲硅烷基乙炔、1－(三甲基甲硅烷基)－1－丙炔、三(三甲基甲硅烷基)甲烷、三(三甲基甲硅烷基)硅烷、乙烯基三甲基硅烷、六甲基二硅烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、六甲基环四硅氧烷、M硅酸盐51等。

[0154] 上述大气压等离子体处理中使用的放电气体与反应气体的组合优选为氩气与氧气。

[0155] 上述大气压等离子体处理中使用的放电气体与反应气体的流量比可以为1:5～5:1、优选为1:3～3:1、更优选为2:3～3:2。

[0156] 上述大气压等离子体处理中的处理压力可以为20kPa～110kPa左右、优选为90kPa～105kPa。

[0157] 上述大气压等离子体处理的输出功率例如为700～800W、优选为720～770W。

[0158] 下面,在该基材的表面形成表面处理剂的膜,根据需要对该膜进行后处理,由此由表面处理剂形成表面处理层。

[0159] 本发明的制造方法所使用的表面处理剂包含在异氰脲酸骨架上具有氟代聚醚基和含硅烷反应性交联基团的化合物(以下也称为“化合物α”)。

[0160] 在本说明书中使用时,“烃基”是指含有碳和氢的基团,是指从烃脱去1个氢原子而得到的基团。作为该烃基,没有特别限定,可以列举可以被1个或1个以上的取代基取代的碳

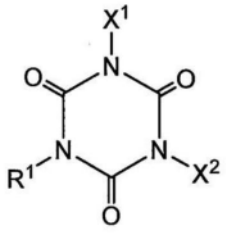
原子数1～20的烃基，例如脂肪族烃基、芳香族烃基等。上述“脂肪族烃基”可以是直链状、支链状或环状的任意一种，可以是饱和或不饱和的任意一种。另外，烃基可以含有1个或1个以上的环结构。其中，该烃基可以在其末端或分子链中具有1个或1个以上的N、O、S、Si、酰胺、磺酰基、硅氧烷、羰基、羰氧基等。

[0161] 在本说明书中使用时，作为“烃基”的取代基，没有特别限定，可以列举例如：卤原子；可以被1个或1个以上卤原子取代的、选自C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基、C_{2-6}炔基、C_{3-10}环烷基、C_{3-10}不饱和环烷基、5～10元的杂环基、5～10元的不饱和杂环基、C_{6-10}芳基和5～10元的杂芳基中的1个或1个以上的基团。

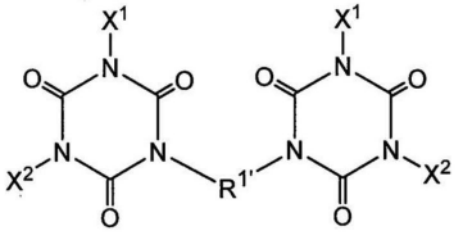
[0162] 在本说明书中使用时，“有机基团”是指含碳的基团。作为有机基团，没有特别限定，可以为烃基。另外，“2～10价的有机基团”是指含碳的2～10价基团。作为这样的2～10价的有机基团，没有特别限定，可以列举从烃基进一步脱去1～9个氢原子而得到的2～10价的基团。例如，作为2价的有机基团，没有特别限定，可以列举从烃基进一步脱去1个氢原子而得到的2价的基团。

[0163] 在一个方式中，上述化合物α可以为下述式(α1)或式(α2)所示的化合物。

[0164]



(α1)



(α2)

[0165] (式中，

[0166] R^1为包含聚醚链的一价的有机基团，

[0167] $R^{1'}$为包含聚醚链的二价的有机基团，

[0168] 上述聚醚链为式：$-(OC_6F_{12})_{m11}-(OC_5F_{10})_{m12}-(OC_4F_8)_{m13}-(OC_3X^{10}{}_6)_{m14}-(OC_2F_4)_{m15}-(OCF_2)_{m16}-$所示的链(式中m11、m12、m13、m14、m15和m16独立地为0或1以上的整数，X^{10}独立地为H、F或Cl，各重复单元的存在顺序是任意的)，

[0169] X^1独立地为含硅烷反应性交联基团，

[0170] X^2独立地表示一价基团。)

[0171] 作为R^1，优选包含聚醚链的一价的有机基团(但不包括含氨酯键的基团)。

[0172] 作为$R^{1'}$，优选包含聚醚链的二价的有机基团(但不包括含氨酯键的基团)。

[0173] 作为X^{10}，优选F。

[0174] 优选m11～m16分别为0～200的整数，更优选为0～100的整数。m11～m16的合计优选为1以上，更优选为5以上，进一步优选为10以上。m11～m16的合计优选为200以下，更优选为100以下。m11～m16的合计优选为10～200，更优选为10～100。

[0175] 在上述聚醚链中，各重复单元可以为直链状，也可以为支链状，优选为直链状。例

如，－(OC_6F_{12})－可以为－($OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$)－、－($OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2$)－、－($OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2$)－、－($OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2$)－、－($OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2$)－、－($OCF_2CF_2CF_2CF_2CF(CF_3)$)－等，优选为－($OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$)－。－($OC_5F_{10}$)－可以为－($OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$)－、－($OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2$)－、－($OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2$)－、－($OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2$)－、－($OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3)$)－等，优选为－($OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$)－。－($OC_4F_8$)－可以为－($OCF_2CF_2CF_2CF_2$)－、－($OCF(CF_3)CF_2CF_2$)－、－($OCF_2CF(CF_3)CF_2$)－、－($OCF_2CF_2CF(CF_3)$)－、－($OC(CF_3)_2CF_2$)－、－($OCF_2C(CF_3)_2$)－、－($OCF(CF_3)CF(CF_3)$)－、－($OCF(C_2F_5)CF_2$)－和－($OCF_2CF(C_2F_5)$)－的任一种，优选为－($OCF_2CF_2CF_2CF_2$)－。－($OC_3F_6$)－可以为－($OCF_2CF_2CF_2$)－、－($OCF(CF_3)CF_2$)－和－($OCF_2CF(CF_3)$)－的任一种，优选为－($OCF_2CF_2CF_2$)－。另外，－($OC_2F_4$)－可以为－($OCF_2CF_2$)－和－($OCF(CF_3)$)－的任一种，优选为－($OCF_2CF_2$)－。

[0176] 在一个方式中，上述聚醚链为－$(OC_3F_6)_{m14}$－(式中，m14为1～200的整数)所示的链。上述聚醚链优选为－$(OCF_2CF_2CF_2)_{m14}$－(式中，m14为1～200的整数)所示的链或－$(OCF(CF_3)CF_2)_{m14}$－(式中，m14为1～200的整数)所示的链。在一个方式中，上述聚醚链为－$(OCF_2CF_2CF_2)_{m14}$－(式中，m14为1～200的整数)所示的链。在另一方式中，上述聚醚链为－$(OCF(CF_3)CF_2)_{m14}$－(式中，m14为1～200的整数)所示的链。m14优选为5～200的整数，更优选为10～200的整数。

[0177] 在另一方式中，上述聚醚链为－$(OC_4F_8)_{m13}$－$(OC_3F_6)_{m14}$－$(OC_2F_4)_{m15}$－$(OCF_2)_{m16}$－(式中，m13和m14分别为0～30的整数，m15和m16分别为1～200的整数。m13～m16的合计为5以上。各重复单元的存在顺序是任意的)所示的链。优选m15和m16分别为5～200的整数，更优选为10～200的整数。m13～m16的合计优选为10以上。上述聚醚链优选为－$(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m13}$－$(OCF_2CF_2CF_2)_{m14}$－$(OCF_2CF_2)_{m15}$－$(OCF_2)_{m16}$－。在一个方式中，上述聚醚链可以为－$(OC_2F_4)_{m15}$－$(OCF_2)_{m16}$－(式中，m15和m16分别为1～200的整数。各重复单元的存在顺序是任意的)所示的链。优选m15和m16分别为5～200的整数，更优选为10～200的整数。

[0178] 在又一方式中，上述聚醚链为－$(R^{m1}-R^{m2})_{m17}$－所示的基团。式中，R^{m1}为OCF_2或OC_2F_4，优选为OC_2F_4。式中，R^{m2}为选自OC_2F_4、OC_3F_6、OC_4F_8、OC_5F_{10}和OC_6F_{12}中的基团，或者为从这些基团中独立地选择的2个或3个基团的组合。优选R^{m1}为选自OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8的基团、选自OC_3F_6、OC_4F_8、OC_5F_{10}和OC_6F_{12}中的基团、或者为从这些基团中独立地选择的2个或3个基团的组合。作为从OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8中独立地选择的2个或3个基团的组合，没有特别限定，例如可以列举－$OC_2F_4OC_3F_6$－、－$OC_2F_4OC_4F_8$－、－$OC_3F_6OC_2F_4$－、－$OC_3F_6OC_3F_6$－、－$OC_3F_6OC_4F_8$－、－$OC_4F_8OC_4F_8$－、－$OC_4F_8OC_3F_6$－、－$OC_4F_8OC_2F_4$－、－$OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6$－、－$OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8$－、－$OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4$－、－$OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6$－、－$OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4$－、－$OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4$－、－$OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6$－、－$OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4$－和－$OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4$－等。上述m17为2以上的整数，优选为3以上的整数，更优选为5以上的整数，并且为100以下的整数，优选为50以下的整数。上述式中，OC_2F_4、OC_3F_6、OC_4F_8、OC_5F_{10}和OC_6F_{12}为直链或支链的任一种均可，优选为直链。该方式中，聚醚链优选为－$(OC_2F_4-OC_3F_6)_{m17}$－或－$(OC_2F_4-OC_4F_8)_{m17}$－。

[0179] 在又一方式中，上述聚醚链为－$(OC_6F_{12})_{m11}$－$(OC_5F_{10})_{m12}$－$(OC_4F_8)_{m13}$－$(OC_3F_6)_{m14}$－$(OC_2F_4)_{m15}$－$(OCF_2)_{m16}$－(式中，m15为1以上200以下的整数，m11、m12、m13、m14和m16分别独立地为0以上200以下的整数，m11、m12、m13、m14、m15和m16之和至少为1，并且标

注m11、m12、m13、m14、m15或m16并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的)所示的基团。m15优选为1以上100以下、更优选5以上100以下的整数。m11、m12、m13、m14、m15和m16之和优选为5以上,更优选为10以上,例如为10以上100以下。

[0180] 在又一方式中,上述聚醚链为$-(OC_6F_{12})_{m11}-(OC_5F_{10})_{m12}-(OC_4F_8)_{m13}-(OC_3F_6)_{m14}-(OC_2F_4)_{m15}-(OCF_2)_{m16}-$(式中,m16为1以上200以下的整数,m11、m12、m13、m14和m15分别独立地为0以上200以下的整数,m11、m12、m13、m14、m15和m16之和至少为1,并且标注m11、m12、m13、m14、m15或m16并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的)所示的基团。m16优选为1以上100以下、更优选5以上100以下的整数。m11、m12、m13、m14、m15和m16之和优选为5以上,更优选为10以上,例如为10以上100以下。

[0181] 在上述聚醚链,m15与m16之比(以下称为"m15/m16比")为0.1～10,优选为0.2～5,更优选为0.2～2,进一步优选为0.2～1.5,更进一步优选为0.2～0.85。通过使m15/m16比在10以下,表面处理层的滑动性、摩擦耐久性和耐化学品性(例如对于人工汗液的耐久性)进一步提高。m15/m16比越小,上述表面处理层的滑动性和摩擦耐久性越高。另一方面,通过使m15/m16比在0.1以上,能够进一步提升化合物的稳定性。m15/m16比越大,化合物的稳定性越高。

[0182] 上述聚醚链可以为选自下述式:

[0183] 式:$-(OCF_2CF_2CX^{11}{}_2)_{n11}(OCF_2CF(CF_3))_{n12}(OCF_2CF_2)_{n13}(OCF_2)_{n14}(OC_4F_8)_{n15}-$所示的链(式中,n11、n12、n13、n14和n15独立地为0或1以上的整数,X^{11}独立地为H、F或Cl,各重复单元的存在顺序是任意的)、和

[0184] 式:$-(OCF_2-R^{11})_f-$所示的链(式中,R^{11}为选自OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8中的基团,f为2～100的整数)中的至少1种链。

[0185] 作为X^{11},优选F。

[0186] 优选n11～n15分别为0～200的整数。n11～n15的合计优选为2以上,更优选为5～300,进一步优选为10～200,特别优选为10～100。

[0187] R^{11}为选自OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8的基团、或者为从这些基团中独立地选择的2个或3个基团的组合。作为从OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8中独立地选择的2个或3个基团的组合,没有特别限定,例如可以列举$-OC_2F_4OC_3F_6-$、$-OC_2F_4OC_4F_8-$、$-OC_3F_6OC_2F_4-$、$-OC_3F_6OC_3F_6-$、$-OC_3F_6OC_4F_8-$、$-OC_4F_8OC_4F_8-$、$-OC_4F_8OC_3F_6-$、$-OC_4F_8OC_2F_4-$、$-OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6-$、$-OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8-$、$-OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4-$、$-OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6-$、$-OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4-$、$-OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4-$、$-OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6-$、$-OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4-$和$-OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4-$等。上述f为2～100的整数、优选为2～50的整数。上述式中,OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8为直链或支链的任一种均可,优选为直链。在该方式中,式:$-(OC_2F_4-R^{11})_f-$优选为式:$-(OC_2F_4-OC_3F_6)_f-$或式:$-(OC_2F_4-OC_4F_8)_f-$。

[0188] 在上述异氰脲酸化合物中,聚醚链部分的数均分子量没有特别限定,例如为500～30,000、优选为1,500～30,000、更优选为2,000～10,000。上述数均分子量为通过$^{19}F-NMR$测得的值。

[0189] 在另一方式中,聚醚链部分的数均分子量可以为500～30,000、优选为1,000～20,000、更优选为2,000～15,000、进一步优选为2,000～10,000、例如为3,000～6,000。

[0190] 在另一方式中,聚醚链部分的数均分子量可以为4,000～30,000、优选为5,000～

10,000、更优选为6,000～10,000。

[0191] 作为R^1,优选为式:$R^3-(OR^2)_a-L-$所示的一价的有机基团。

[0192] (式中,$(OR^2)_a$为上述聚醚链,

[0193] R^3为烷基或氟代烷基,

[0194] L为单键或二价的连结基。)

[0195] 作为$R^{1'}$,优选为式:$-L'-(OR^2)_a-L-$所示的一价的有机基团。

[0196] (式中,$(OR^2)_a$为上述聚醚链,

[0197] L独立地为单键或二价的连结基,

[0198] L′独立地为单键或二价的连结基,

[0199] L与式(α2)的右侧的异氰脲酸环键合,L′与左侧的异氰脲酸环键合。)

[0200] 作为R^3的碳原子数,优选为1～16,更优选为1～8。

[0201] 作为R^3,可以为直链,也可以为支链,优选为直链或支链的碳原子数1～16的烷基或氟代烷基,更优选为直链或支链的碳原子数1～8的烷基或氟代烷基,进一步优选为直链或支链的碳原子数1～6的烷基或氟代烷基,更进一步优选为直链或支链的碳原子数1～3的烷基或氟代烷基,特别优选为直链的碳原子数1～3的烷基或氟代烷基。

[0202] R^3优选为碳原子数1～16的氟代烷基,更优选为CF_2H-C_{1-15}氟代亚烷基或碳原子数1～16的全氟烷基,进一步优选为碳原子数1～16的全氟烷基。

[0203] 碳原子数1～16的全氟烷基可以为直链,也可以为支链,优选为直链或支链的碳原子数1～6、特别是碳原子数1～3的全氟烷基,更优选为直链的碳原子数1～3的全氟烷基,具体为$-CF_3$、$-CF_2CF_3$或$-CF_2CF_2CF_3$。

[0204] L是与式(α1)的异氰脲酸环直接键合的单键或二价的连结基。作为L,优选单键、亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的二价基团,更优选为单键、碳原子数1～10的亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的碳原子数1～10的二价烃基。

[0205] 作为L,更优选为式:$-(CX^{121}X^{122})_o-(L^1)_p-(CX^{123}X^{124})_q-$所示的基团。

[0206] (式中,X^{121}～X^{124}独立地为H、F、OH、或$-OSi(OR^{125})_3$(在此,3个R^{125}独立地为碳原子数1～4的烷基),

[0207] L^1为$-C(=O)NH-$、$-NHC(=O)-$、$-O-$、$-C(=O)O-$、$-OC(=O)-$、$-OC(=O)O-$、或$-NHC(=O)NH-$(各键的左侧与$CX^{121}X^{122}$键合),

[0208] o为0～10的整数,

[0209] p为0或1,

[0210] q为1～10的整数。)

[0211] 作为L′,更优选为$-(CX^{126}X^{127})_r-(CX^{121}X^{122})_o-(L^1)_p-(CX^{123}X^{124})_q-$所示的基团。

[0212] (式中,X^{121}～X^{124}、L^1、o、p和q的含义与上述L中的规定相同,

[0213] X^{126}和X^{127}独立地为H、F或Cl,优选为F,

[0214] r为1～6的整数,

[0215] $-(CX^{126}X^{127})_r-$与$(OR^2)_a$键合,$(CX^{123}X^{124})_q$与异氰脲酸环键合。)

[0216] 作为L^1,优选$-O-$或$-C(=O)O-$。

[0217] 作为L,特别优选为

[0218] 式:$-(CF_2)_{m11}-(CH_2)_{m12}-O-(CH_2)_{m13}-$所示的基团(式中,m11为1～3的整数、m12

为1～3的整数、m13为1～3的整数)、式:－$(CF_2)_{m14}$－$(CH_2)_{m15}$－O－$CH_2CH(OH)$－$(CH_2)_{m16}$－所示的基团(式中,m14为1～3的整数、m15为1～3的整数、m16为1～3的整数)、

[0219] 式:－$(CF_2)_{m17}$－$(CH_2)_{m18}$－所示的基团(式中,m17为1～3的整数、m18为1～3的整数)、或

[0220] 式:－$(CF_2)_{m19}$－$(CH_2)_{m20}$－O－$CH_2CH(OSi(OCH_3)_3)$－$(CH_2)_{m21}$－所示的基团(式中,m19为1～3的整数、m20为1～3的整数、m21为1～3的整数)。

[0221] 作为L,没有特别限定,具体可以列举－C_2H_4－、－C_3H_6－、－C_4H_8－O－CH_2－、－CO－O－CH_2－$CH(OH)$－CH_2－、－$(CF_2)_n$－(n为0～4的整数)、－CH_2－、－C_4H_8－、－$(CF_2)_n$－$(CH_2)_m$－(n、m独立地均为0～4的整数)、－$CF_2CF_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_2$－、－$CF_2CF_2CH_2OCH_2CH(OSi(OCH_3)_3)CH_2$－等。

[0222] X^1为一价的含硅烷反应性交联基团。

[0223] 上述含硅烷反应性交联基团有助于与基材的粘接性。上述交联性基团也可以与上述基材的材料发生化学反应。

[0224] 在一个方式中,作为上述含硅烷反应性交联基团,优选为式:－L^2－$\{Si(R^a)_s(R^b)_t(R^c)_u(R^d)_v\}_n$所示的基团。

[0225] (式中,L^2为单键或二价的连结基,

[0226] R^a、R^b和R^c相同或不同,为氢、卤素、碳原子数1～10的烷氧基、碳原子数1～10的氨基、碳原子数1～10的乙酰氧基、碳原子数3～10的烯丙基、或碳原子数3～10的缩水甘油基。

[0227] R^d相同或不同地为－O－、－NH－、－C≡C－或硅烷键。

[0228] s、t和u相同或不同地为0或1,v为0～3的整数,n为1～20的整数。在n为1时,s+t+u为3,v为0。在n为2～20时,s+t+u相同或不同,为0～2;v相同或不同,为0～2,在v为1以上的整数时,至少2个Si经由R^d连接成直链、梯子型、环状或多环状。)

[0229] R^a、R^b和R^c是与Si键合的1价基团。R^d是与2个Si键合的2价基团。

[0230] R^a、R^b和R^c相同或不同,至少1个为氢、卤素、碳原子数1～10的烷氧基或碳原子数1～10的氨基,除此之外,还优选为碳原子数1～10的乙酰氧基、碳原子数3～10的烯丙基或碳原子数3～10的缩水甘油基,更优选为碳原子数1～4的烷氧基。在n为2～20时,s+t+u相同或不同,为0～2,v优选为0～2。

[0231] 在R^a、R^b和R^c中,作为卤素,优选Cl、Br或I,更优选为Cl。

[0232] 在R^a、R^b和R^c中,烷氧基的碳原子数优选为1～5。上述烷氧基可以为链状,也可以为环状,还可以为支链状。另外,氢原子可以被氟原子等取代。作为烷氧基,优选甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基,更优选甲氧基或乙氧基。

[0233] R^d相同或不同,为－O－、－NH－、－C≡C－或硅烷键。作为R^d,优选－O－、－NH－或－C≡C－。R^d为与2个Si键合的2价基团,通过R^d,2个以上的硅原子可以经由R^d键合成直链、梯子型、环状或多环状。在n为2以上的整数的情况下,硅原子彼此可以键合。

[0234] 在一个方式中,X^1为式:－L^2－$\{Si(R^a)_s(R^b)_t(R^c)_u(R^{d'})_v\}_n$所示的含硅烷反应性交联基团。

[0235] (式中,L^2为单键或二价的连结基,

[0236] R^a、R^b和R^c相同或不同,为氢、卤素、碳原子数1～10的烷氧基、碳原子数1～10的氨基、碳原子数1～10的乙酰氧基、碳原子数3～10的烯丙基或碳原子数3～10的缩水甘油基,

[0237] $R^{d'}$相同或不同，为－Z－$SiR^{d1}_{p'}R^{d2}_{q'}R^{d3}_{r'}$所示的基团，

[0238] （式中，Z相同或不同，为单键或二价的连结基，

[0239] R^{d1}相同或不同，为$R^{d''}$，

[0240] $R^{d''}$的含义与$R^{d'}$相同，

[0241] $R^{d'}$中经由Z基连结成直链状的Si最多为5个，

[0242] R^{d2}相同或不同，为羟基或能够水解的基团，

[0243] R^{d3}相同或不同，为氢原子或低级烷基，

[0244] p′相同或不同，为0～3的整数，

[0245] q′相同或不同，为0～3的整数，

[0246] r′相同或不同，为0～3的整数，

[0247] 其中，p′、q′和r′之和为3），

[0248] s、t和u相同或不同，为0或1，

[0249] v为0～3的整数，

[0250] n为1～20的整数。）

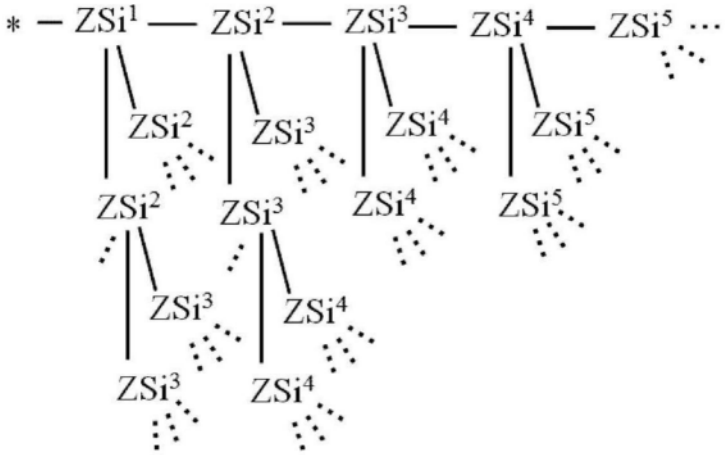
[0251] 式中，Z相同或不同，表示单键或二价的连结基。

[0252] 作为Z，具体可以列举－C_2H_4－、－C_3H_6－、－CO－O－CH_2－CH(OH)－CH_2－、－CH_2－、－C_4H_8－等。

[0253] 式中，R^{d1}相同或不同，表示$R^{d''}$。$R^{d''}$的含义与$R^{d'}$相同。

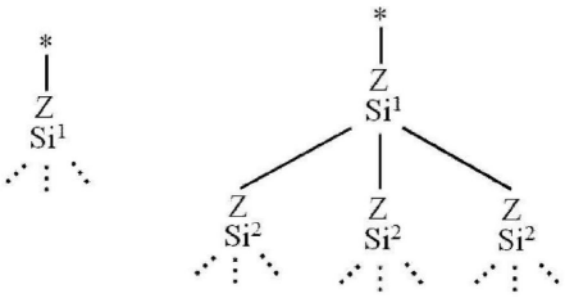
[0254] $R^{d'}$中，经由Z基连结成直链状的Si最多为5个。即，在上述$R^{d'}$中至少存在1个R^{d1}的情况下，$R^{d'}$中经由Z基连结成直链状的Si原子存在2个以上，但这些经由Z基连结成直链状的Si原子数最多为5个。其中，“$R^{d'}$中经由Z基连结成直链状的Si原子数”等于$R^{d'}$中连结成直链状的－Z－Si－的重复数。

[0255] 例如，下面表示$R^{d'}$中Si原子经由Z基连结的一例。

[0256] 

[0257] 在上述式中，＊表示与主链的Si结合的部位，…表示结合有ZSi以外的规定的基团，即在Si原子的3根键全部为…的情况下，表示ZSi的重复结束的部位。另外，Si的右上角的数字表示从＊开始数起经由Z基连结成直链状的Si的出现数。即，ZSi重复以Si^2结束的链中，“$R^{d'}$中经由Z基连结成直链状的Si原子数”为2个，同样，ZSi重复以Si^3、Si^4和Si^5结束的链中，“$R^{d'}$中经由Z基连结成直链状的Si原子数”分别为3、4和5个。另外，如上述式可知，在$R^{d'}$中虽然存在多条ZSi链，但不需要它们都为相同的长度，可以分别是任意的长度。

[0258] 在优选的方式中，如下所述，“$R^{d'}$中经由Z基连结成直链状的Si原子数”在所有链中为1个(左式)或2个(右式)。

[0259] 

[0260] 在一个方式中，$R^{d'}$中经由Z基连结成直链状的Si原子数为1个或2个，优选为1个。

[0261] 式中，R^{d2}相同或不同，表示羟基或能够水解的基团。羟基没有特别限定，可以为能够水解的基团发生水解而生成的基团。

[0262] 优选R^{d2}为－OR(式中，R为取代或非取代的C_{1-3}烷基，更优选为甲基)。

[0263] 式中，R^{d3}相同或不同，表示氢原子或低级烷基。该低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基、更优选为碳原子数1～6的烷基、进一步优选为甲基。

[0264] 式中，p′相同或不同，为0～3的整数；q′相同或不同，为0～3的整数；r′相同或不同，为0～3的整数。其中，p′、q′和r′之和为3。

[0265] 在优选的方式中，在R^{d}中的末端的$R^{d'}$(不存在$R^{d'}$时为R^{d})中，上述q′优选为2以上、例如为2或3、更优选为3。

[0266] 在优选的方式中，R^{d}在末端部可以具有至少1个$-Si(-Z-SiR^{d2}_{q'}R^{d3}_{r'})_2$或$-Si(-Z-SiR^{d2}_{q'}R^{d3}_{r'})_3$，优选具有$-Si(-Z-SiR^{d2}_{q'}R^{d3}_{r'})_3$。式中，$(-Z-SiR^{d2}_{q'}R^{d3}_{r'})$单元优选为$(-Z-SiR^{d2}_{3})$。在更优选的方式中，优选$R^{d}$的末端部均为$-Si(-Z-SiR^{d2}_{q'}R^{d3}_{r'})_3$，更优选为$-Si(-Z-SiR^{d2}_{3})_3$。与末端部的各Si键合的$R^{d2}$越多，与基材的密合性越高，越能够获得优异的耐久性。

[0267] 在优选的方式中，式中，具有羟基或能够水解的基团的Si原子数在式(α1)中优选为1～6个、更优选为2～4个、进一步优选为3个，在式(α2)中优选为2～12个、更优选为4～8个、进一步优选为6个。

[0268] 在优选的方式中，v为3，R^{d}分别独立地为$-Z-SiR^{d2}_{q'}R^{d3}_{r'}$。

[0269] L^2是与式(α1)的环直接键合的单键或二价的连结基。作为L^2，优选单键、亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的二价基团，更优选为单键、碳原子数1～10的亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的碳原子数1～10的二价烃基。

[0270] 作为L^2，具体可以列举$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-C_4H_8-O-CH_2-$、$-CO-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$、$-CH_2-$、$-C_4H_8-$等。

[0271] 作为上述含硅烷反应性交联基团，可以列举$-L^2-SiR^5_3$、$-L^2-Si(OR^6)_3$、$-L^2-Si(NR^6_2)_3$、$-L^2-Si(OCOR^6)_3$(各式中，L^2如上所述，R^5为卤原子，R^6独立地为碳原子数1～4的烷基)。

[0272] 在一个方式中，作为上述含硅烷反应性交联基团，优选式：$-L^6-\{C(R^{a6})_{s6}(R^{b6})_{t6}(R^{c6})_{u6}(R^{d6})_{v6}\}_{n6}$所示的基团。

[0273] (式中，L^6为单键或二价的连结基，

[0274] R^{a6}、R^{b6}和R^{c6}相同或不同，为氢、卤素、碳原子数1～10的烷氧基、碳原子数1～10的氨基、碳原子数1～10的乙酰氧基、碳原子数3～10的烯丙基、碳原子数3～10的缩水甘油基、$OCOR^{67}$(式中，R^{67}为碳原子数1～6的烷基)、OH或$-Y^6-SiR^{65}_{j6}R^{66}_{3-j6}$，

[0275] R^{d6}相同或不同，为－O－、－NH－、－C≡C－或$-Z^6-CR^{61}_{p6}R^{62}_{q6}R^{63}_{r6}$，

[0276] Z^6相同或不同，为氧原子或2价的有机基团，

[0277] 式中，R^{61}相同或不同，表示$R^{d6'}$，

[0278] $R^{d6'}$的含义与R^{d6}相同，

[0279] R^{d6}中经由Z^6基连结成直链状的C最多为5个，

[0280] R^{62}相同或不同，为$-Y^6-SiR^{65}_{j6}R^{66}_{3-j6}$，

[0281] Y^6相同或不同，为2价的有机基团，

[0282] R^{65}相同或不同，为羟基或能够水解的基团，

[0283] R^{66}相同或不同，为氢原子或低级烷基，

[0284] j6在每个$(-Y^6-SiR^{65}_{j6}R^{66}_{3-j6})$单元中独立地为1～3的整数，

[0285] R^{63}相同或不同，为氢原子或低级烷基，

[0286] p6相同或不同，为0～3的整数，

[0287] q6相同或不同，为0～3的整数，

[0288] r6相同或不同，为0～3的整数，

[0289] s6、t6和u6相同或不同，为0或1，v6为0～3的整数，n6为1～20的整数，

[0290] 其中，式中，至少存在2个$(-Y^6-SiR^{65}_{j6}R^{66}_{3-j6})$。

[0291] L^6是与式(α1)或式(α2)的环直接键合的单键或二价的连结基。作为L^6，优选单键、亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的二价基团，更优选单键、碳原子数1～10的亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的碳原子数1～10的二价烃基。

[0292] 作为L^6，具体可以列举$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-C_4H_8-O-CH_2-$、$-CO-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$、$-CH_2-$、$-C_4H_8-$等。

[0293] 作为R^a、R^b、R^c、R^{a6}、R^{b6}和R^{c6}中，作为卤素，优选Cl、Br或I，更优选Cl。

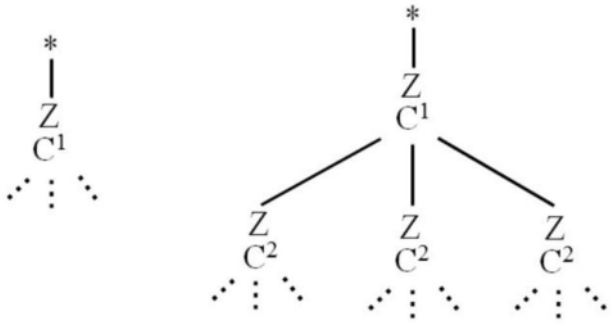
[0294] 在R^a、R^b、R^c、R^{a6}、R^{b6}和R^{c6}中，烷氧基的碳原子数优选为1～5。上述烷氧基可以为链状，也可以为环状，还可以为支链状。并且，氢原子可以被氟原子等取代。作为烷氧基，优选甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基，更优选甲氧基或乙氧基。

[0295] 上述Z^6优选为C_{1-6}亚烷基、$-(CH_2)_g-O-(CH_2)_h-$(式中，g为0～6的整数、例如1～6的整数，h为0～6的整数、例如1～6的整数)或－亚苯基$-(CH_2)_i-$(式中，i为0～6的整数)，更优选为C_{1-3}亚烷基。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代。

[0296] 式中，R^{61}在每次出现时分别独立地表示$R^{d6'}$。$R^{d6'}$的含义与R^{d6}相同。

[0297] R^{d6}中经由Z^6基连结成直链状的C最多为5个。即。在上述R^{d6}中至少存在1个R^{61}的情况下，R^{d6}中经由Z^6基连结成直链状的Si原子存在2个以上，但该经由Z^6基连结成直链状的C原子数最多为5个。其中“R^{d6}中经由Z^6基连结成直链状的C原子数”等于R^{d6}中连结成直链状的$-Z^6-C-$的重复数。

[0298] 在优选的方式中，如下所述，“R^{d6}中经由Z^6基连结成直链状的C原子数”在所有链中为1个(左式)或2个(右式)。

[0299] 

[0300] 在一个方式中，R^{d6}中经由Z^6基连结成直链状的C原子数为1个或2个，优选为1个。

[0301] 式中，R^{62}表示$-Y^6-SiR^{65}_{j6}R^{66}_{3-j6}$。

[0302] Y^6在每次出现时分别独立地表示2价的有机基团。

[0303] 在优选的方式中，Y^6为C_{1-6}亚烷基、$-(CH_2)_{g'}-O-(CH_2)_{h'}-$(式中，g′为0～6的整数、例如1～6的整数，h′为0～6的整数、例如1～6的整数)或－亚苯基－$(CH_2)_{i'}-$(式中，i′为0～6的整数)。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代。

[0304] 在一个方式中，Y^6可以为C_{1-6}亚烷基或－亚苯基－$(CH_2)_{i'}-$。在Y为上述基团的情况下，光耐受性、特别紫外线耐受性进一步提升。

[0305] 上述R^{65}在每次出现时分别独立地表示羟基或能够水解的基团。作为上述“能够水解的基团”，可以列举与上述相同的基团。

[0306] 优选R^{65}为－OR(式中，R表示取代或非取代的C_{1-3}烷基，更优选表示乙基或甲基，特别是甲基)。

[0307] 上述R^{66}在每次出现时分别独立地表示氢原子或低级烷基。该低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基、更优选为碳原子数1～6的烷基、进一步优选为甲基。

[0308] j6在每个$(-Y-SiR^{65}_{j6}R^{66}_{3-j6})$单元中独立地表示1～3的整数，优选为2或3、更优选为3。

[0309] 上述R^{63}在每次出现时分别独立地表示氢原子或低级烷基。该低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基、更优选为碳原子数1～6的烷基、进一步优选为甲基。

[0310] 式中，p6在每次出现时分别独立地为0～3的整数；q6在每次出现时分别独立地为0～3的整数；r6在每次出现时分别独立地为0～3的整数。其中，p6、q6和r6之和为3。

[0311] 在优选的方式中，R^{d6}中的末端的R^{d6}′(不存在R^{d6}′时为R^{d6}本身)中，上述q6优选为2以上，例如为2或3，更优选为3。

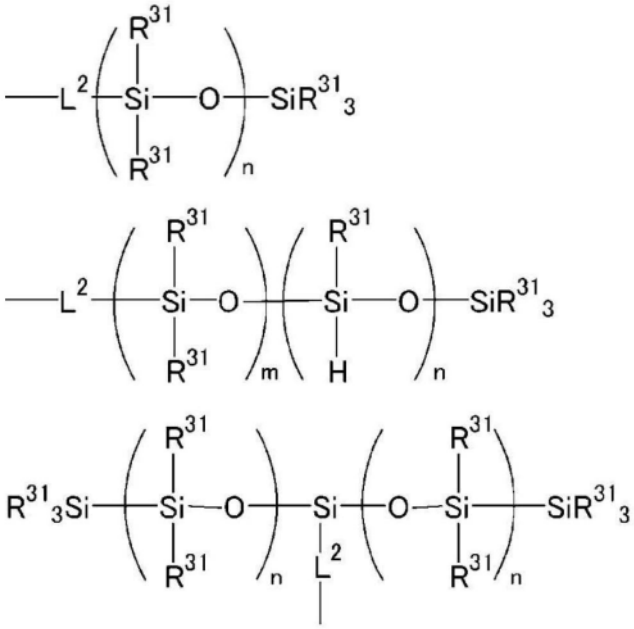
[0312] 在一个方式中，X^1基为式：$-L^2-\{Si(R^a)_s(R^b)_t(R^c)_u(R^d)_v\}_n$、或$-L^6-\{C(R^{a6})_{s6}(R^{b6})_{t6}(R^{c6})_{u6}(R^{d6})_{v6}\}_{n6}$所示的基团(式中，各符号的含义同上)。

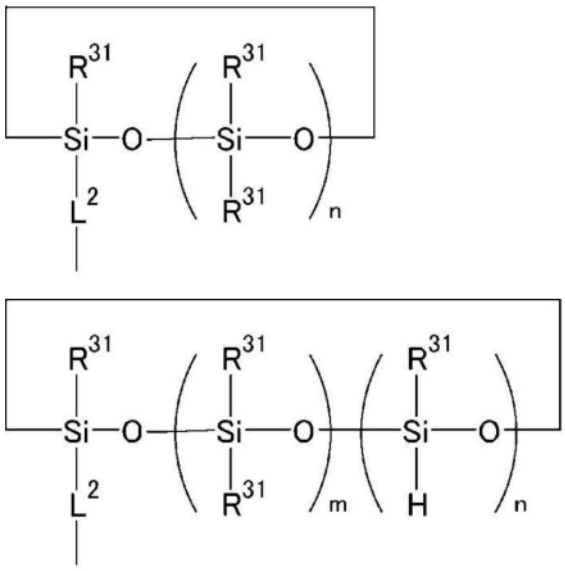
[0313] 在一个方式中，X^2可以独立地为上述包含聚醚链的一价的有机基团。上述有机基团的优选基团与R^1相同。

[0314] 在另一方式中，X^2可以独立地为上述含硅烷反应性交联基团。

[0315] 在另一方式中，X^2可以独立地为选自有机硅残基、倍半硅氧烷残基和硅氮烷基中的至少1种基团。

[0316] 作为上述有机硅残基，可以列举下列基团。

[0317] 

[0318] 

[0319] 各式中，L^2为单键或二价的连结基，n为1～20的整数，m为0～10的整数，R^{31}分别独立地为一价基团，各基团所具有的R^{31}中，至少1个是反应性基团。

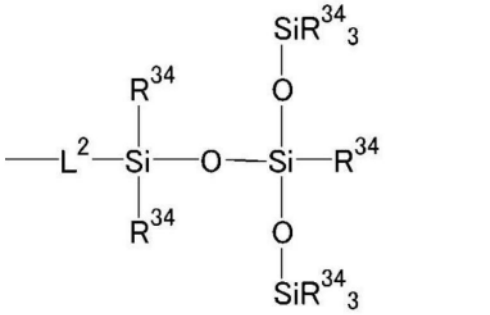
[0320] 各基团所包含的多个R^{31}分别独立地为一价基团，可以为上述反应性基团，也可以为上述反应性基团以外的基团。其中，各基团所包含的多个R^{31}中，至少1个是上述反应性基团。

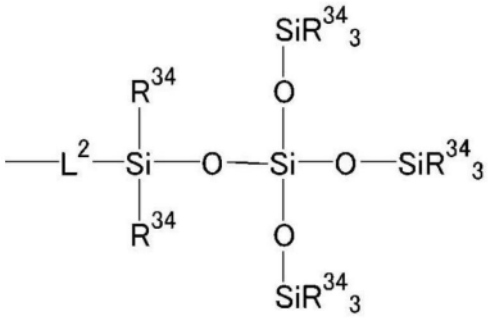
[0321] 上述反应性基团，优选选自H、卤原子或－OR^{32}（R^{32}为碳原子数1～4的烷基或碳原子数6～20的芳基）、－L^3－SiR^5_3（L^3为单键或碳原子数1～10的亚烷基、R^5为卤原子）、－L^3－$Si(OR^6)_3$（L^3如上所述，R^6独立地为碳原子数1～4的烷基）、－L^3－$Si(NR^6_2)_3$（L^3和R^6如上所述）、－L^3－$Si(OCOR^6)_3$（L^3和R^6如上所述）以及包含这些任意基团的基团中的至少1种。

[0322] 作为上述反应性基团以外的基团，优选选自烷基、卤代烷基、烷基酯基、卤代烷基酯基、烷基醚基、卤代烷基醚基、烷基酰胺基、卤代烷基酰胺基、尿基（uril）、卤代尿基、脲基、卤代脲基、－$CONR^kCOR^l$（R^k和R^l独立地为H、烷基或卤代烷基）、含糖链的基团、亚烷基聚醚基、芳烃基、卤代芳烃基、含杂环的基团、芳基和卤代芳基中的至少1种。

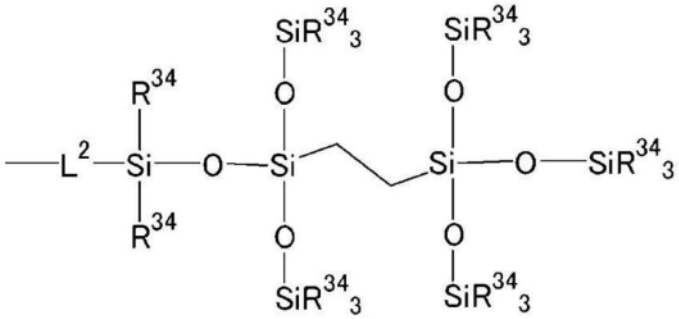
[0323] L^2是与式(α1)或式(α2)的环直接键合的单键或二价的连结基。L^2的优选基团如上所述。

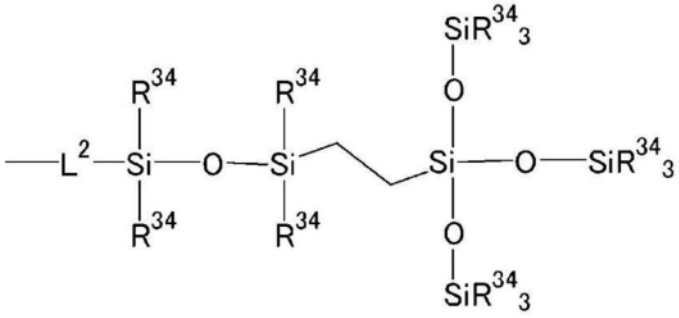
[0324] 作为上述有机硅残基,还可以列举下列基团。

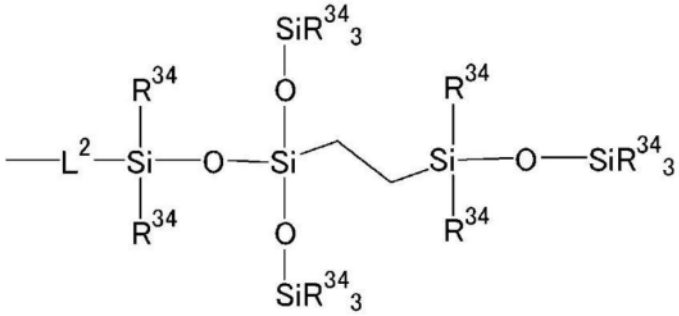


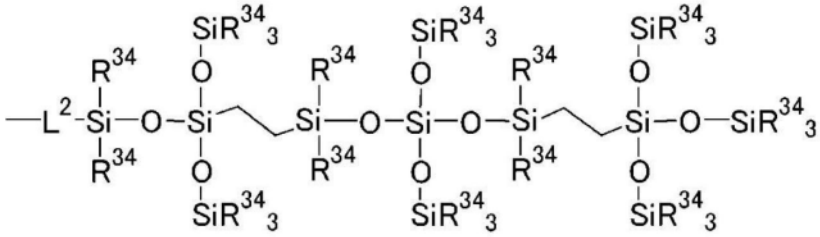


[0325]

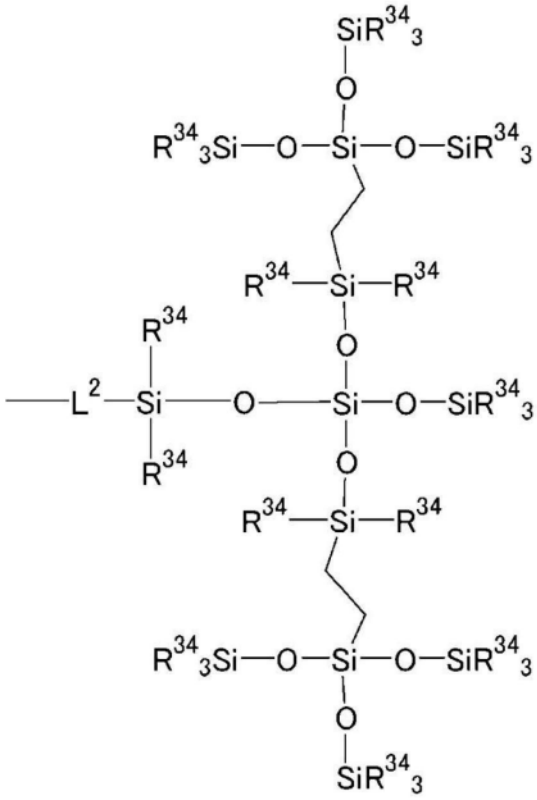


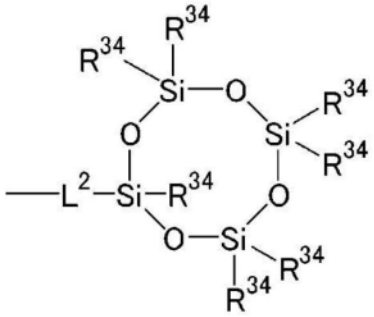


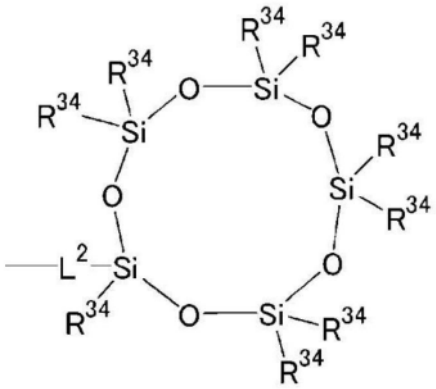




[0326]





[0327] 

[0328] 各式中，L^2为单键或二价的连结基，R^{34}分别独立地为一价基团，各基团所具有的R^{34}中，至少1个是反应性基团。

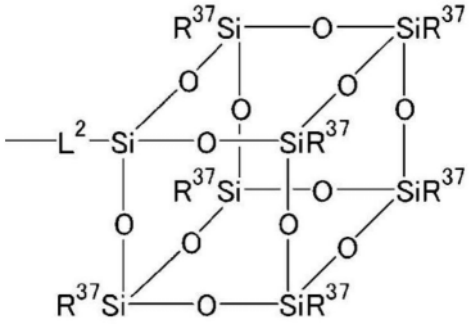
[0329] 各基团所含的多个R^{34}分别独立地为一价基团，可以是上述反应性基团，也可以是上述反应性基团以外的基团。其中，各基团所含的多个R^{34}中，至少1个是上述反应性基团。

[0330] 作为上述反应性基团，优选选自－H、－OR^{35}（R^{35}为碳原子数1～4的烷基）、卤原子、－OH、－O－$CR^{35}=CH_2$（R^{35}如上所述）、－$OCOR^{35}$（R^{35}如上所述）、－$OCOOR^j$（R^j为烷基或卤代烷基）、－NR^{35}_2（R^{35}如上所述）以及包含这些任意基团的基团中的至少1种。

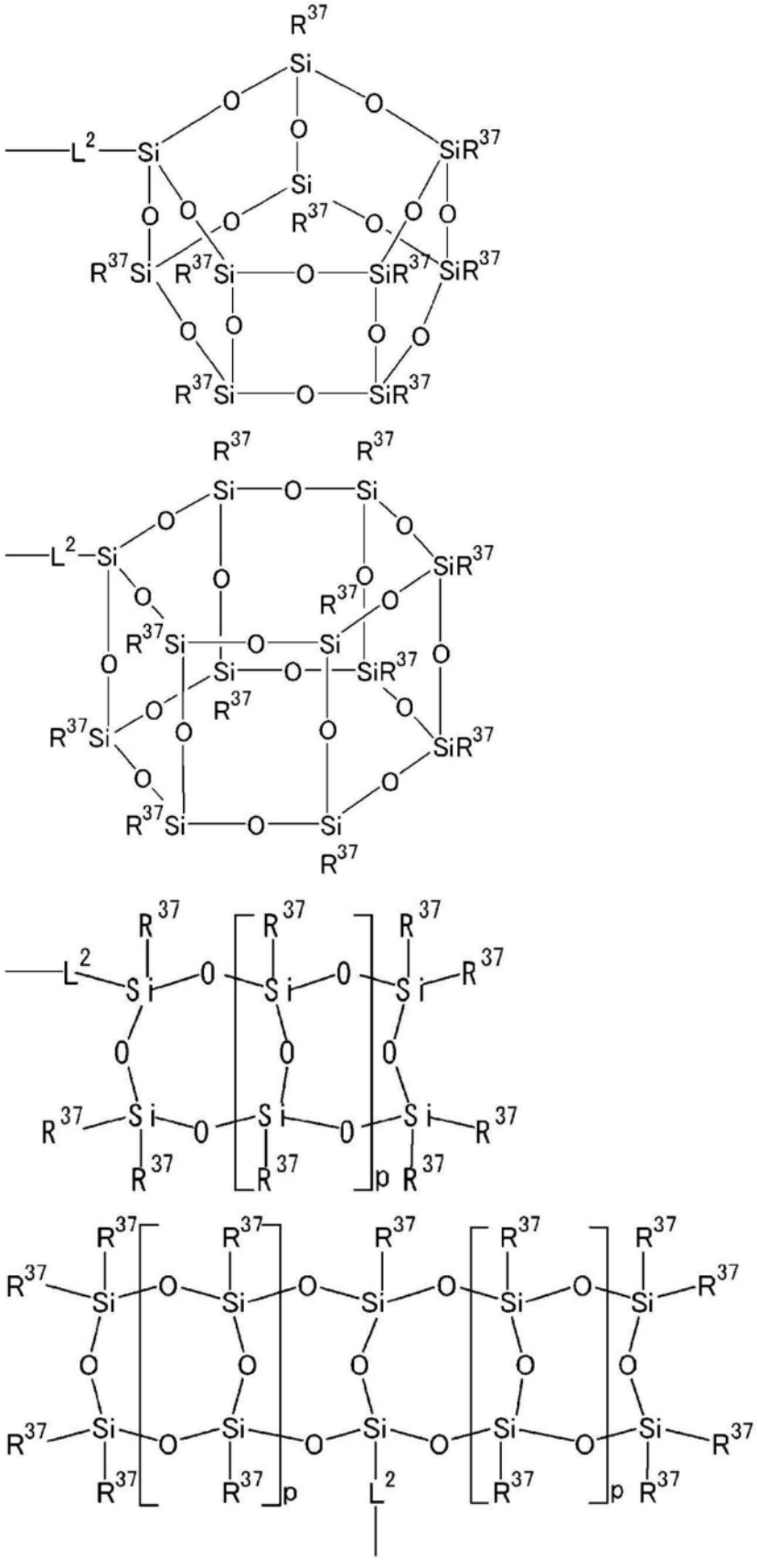
[0331] 作为上述反应性基团以外的基团，优选选自烷基、卤代烷基、烷基酯基、卤代烷基酯基、烷基醚基、卤代烷基醚基、烷基酰胺基、卤代烷基酰胺基、尿基、卤代尿基、脲基、卤代脲基、－$CONR^kCOR^l$（R^k和R^l独立地为H、烷基或卤代烷基）、含糖链的基团、亚烷基聚醚基、芳烃基、卤代芳烃基、含杂环的基团、芳基和卤代芳基中的至少1种。

[0332] L^2是与式(α1)或式(α2)的环直接键合的单键或二价的连结基。L^2的优选基团如上所述。

[0333] 作为上述倍半硅氧烷残基，可以列举下列基团。

[0334] 

[0335]



[0336] 各式中，L^2为单键或二价的连结基，R^{37}分别独立地为一价基团，各基团所具有的R^{37}中，至少1个是反应性基团，p独立地为0～5000的整数。

[0337] 各基团所含的多个R^{37}分别独立地为一价基团，可以是上述反应性基团，也可以是

上述反应性基团以外的基团。其中，各基团所含的多个R^{37}中，至少1个是上述反应性基团。

[0338] 作为上述反应性基团，优选选自－H、－OR^{35}（R^{35}为碳原子数1～4的烷基）、卤原子、－OH、－O－$CR^{35}=CH_2$（R^{35}如上所述）、－$OCOR^{35}$（R^{35}如上所述）、－$OCOOR^j$（R^j为烷基或卤代烷基）、－NR^{35}_2（R^{35}如上所述）以及包含这些任意基团的基团中的至少1种。

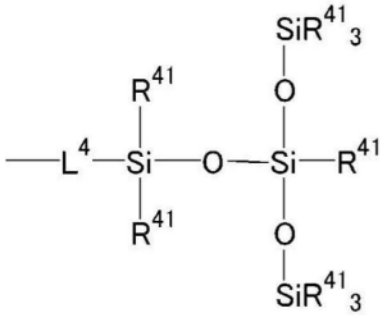
[0339] 作为上述反应性基团以外的基团，优选选自烷基、卤代烷基、烷基酯基、卤代烷基酯基、烷基醚基、卤代烷基醚基、烷基酰胺基、卤代烷基酰胺基、尿基、卤代尿基、脲基、卤代脲基、－$CONR^kCOR^l$（R^k和R^l独立地为H、烷基或卤代烷基）、含糖链的基团、亚烷基聚醚基、芳烃基、卤代芳烃基、含杂环的基团、芳基和卤代芳基中的至少1种。

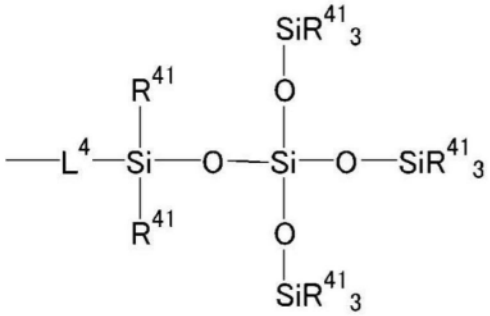
[0340] L^2是与式(α1)或式(α2)的环直接键合的单键或二价的连结基。L^2的优选基团如上所述。

[0341] X^2可以为不同于上述的包含聚醚链的一价的有机基团、含硅烷反应性交联基团、有机硅残基、倍半硅氧烷残基和硅氮烷基的基团。

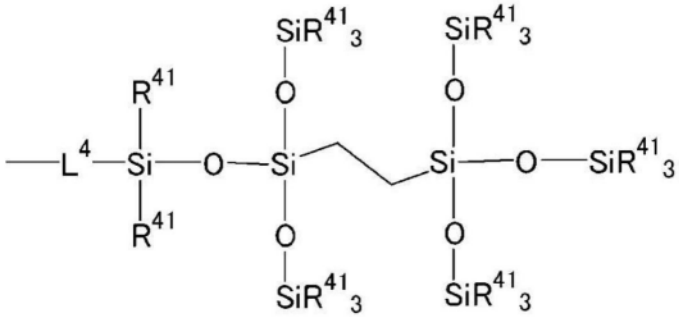
[0342] 即，X^2可以独立地为选自H、烷基、卤代烷基、烷基酯基、卤代烷基酯基、烷基醚基、卤代烷基醚基、烷基酰胺基、卤代烷基酰胺基、尿基、卤代尿基、脲基、卤代脲基、－$OCOOR^j$（R^j为烷基或卤代烷基）、－$CONR^kCOR^l$（R^k和R^l独立地为H、烷基或卤代烷基）、含糖链的基团、亚烷基聚醚基、芳烃基、卤代芳烃基、含杂环的基团、芳基、卤代芳基、有机硅残基（但不包括具有反应性基团的基团）和倍半硅氧烷残基（但不包括具有反应性基团的基团）中的至少1种。

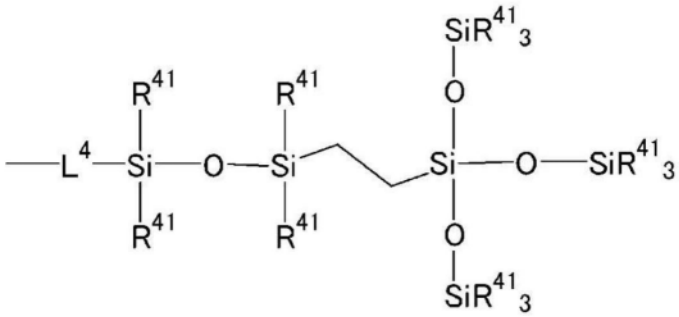
[0343] 作为上述有机硅残基（但不包括具有反应性基团的基团），可以列举下列基团。其中，上述反应性基团是作为能够构成R^{37}的反应性基团例示的基团。

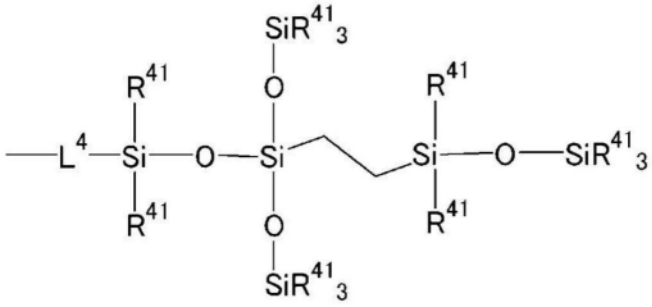




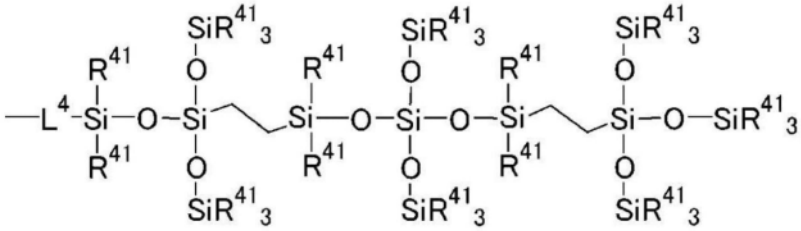
[0344]

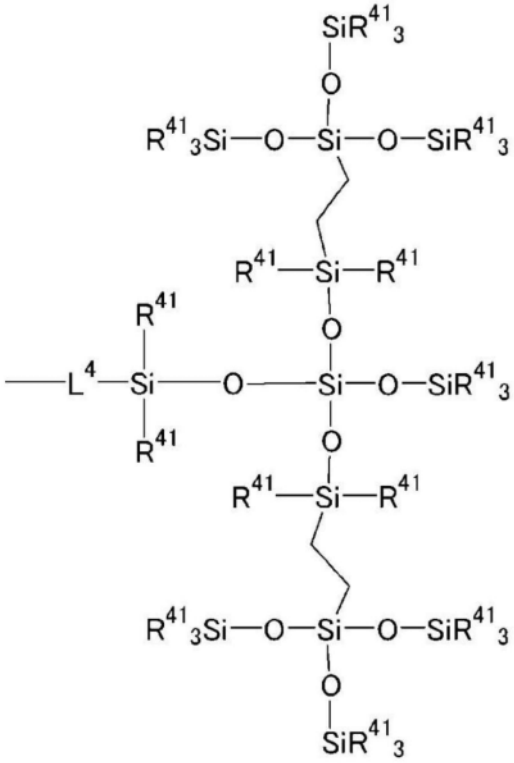


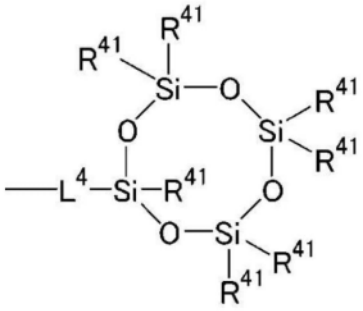


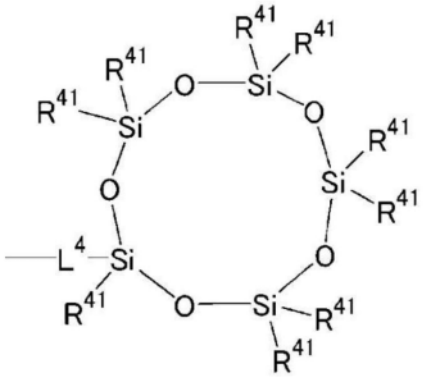


[0345]









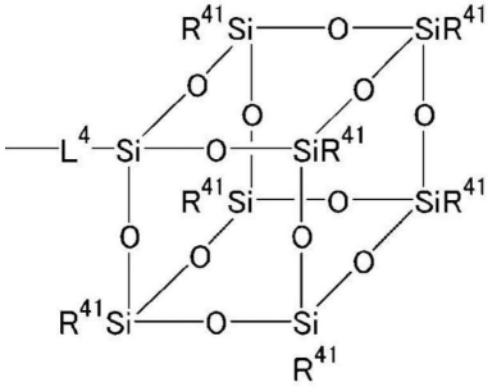
[0346] 各式中，L^4为单键或二价的连结基，R^{41}分别独立地为一价的反应性基团以外的基团。

[0347] 作为上述反应性基团以外的基团，优选选自烷基、卤代烷基、烷基酯基、卤代烷基酯基、烷基醚基、卤代烷基醚基、烷基酰胺基、卤代烷基酰胺基、尿基、卤代尿基、脲基、卤代脲基、－$CONR^kCOR^1$（R^k和R^1独立地为H、烷基或卤代烷基）、含糖链的基团、亚烷基聚醚基、芳烃基、卤代芳烃基、含杂环的基团、芳基和卤代芳基中的至少1种。

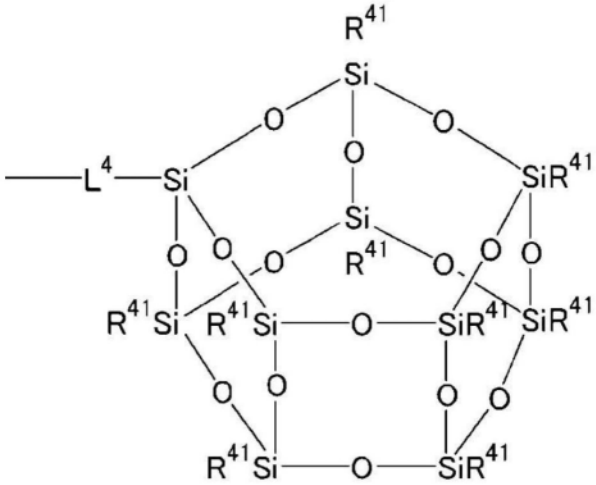
[0348] L^4是与式(α1)或式(α2)的环直接键合的单键或二价的连结基。作为L^4，优选单键、亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的二价基团，更优选单键、碳原子数1～10的亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的碳原子数1～10的二价烃基。

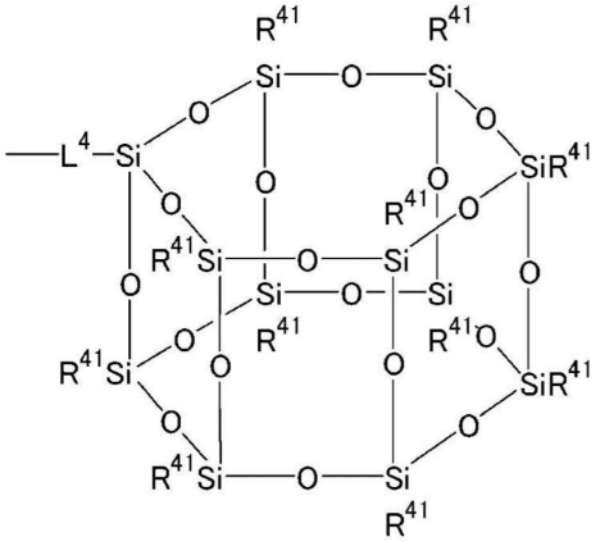
[0349] 作为L^4，具体可以列举－C_2H_4－、－C_3H_6－、－C_4H_8－O－CH_2－、－CO－O－CH_2－CH(OH)－CH_2－等。

[0350] 作为上述倍半硅氧烷残基(但不包括具有反应性基团的基团)，可以列举下列基团。其中，上述反应性基团是作为能够构成R^{37}的反应性基团例示的基团。

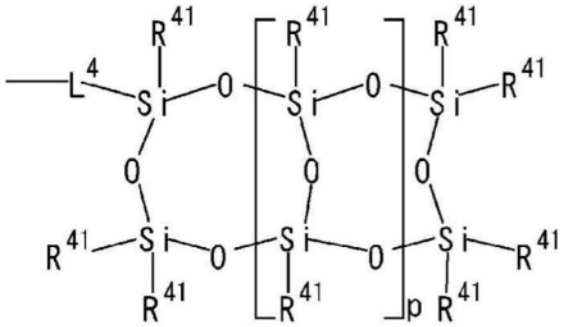


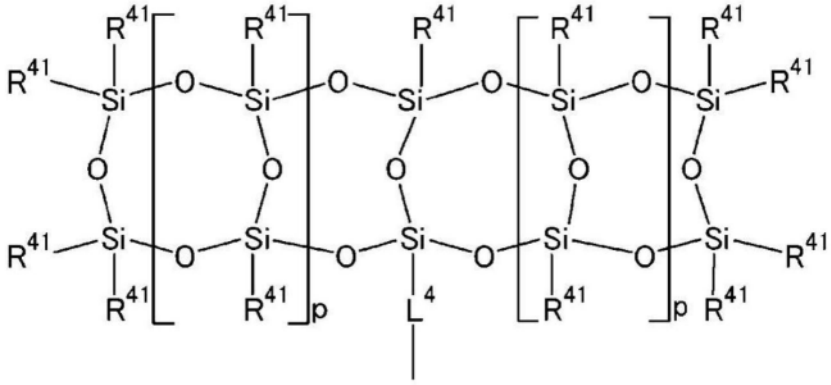
[0351]





[0352]



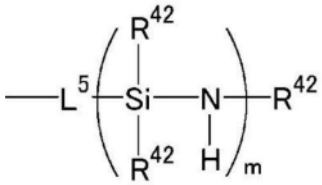


[0353] 各式中，L^4为单键或二价的连结基，R^{41}分别独立地为一价的反应性基团以外的基团，p独立地为0～5000的整数。

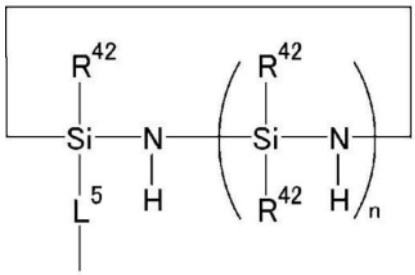
[0354] 作为上述反应性基团以外的基团，优选选自烷基、卤代烷基、烷基酯基、卤代烷基酯基、烷基醚基、卤代烷基醚基、烷基酰胺基、卤代烷基酰胺基、尿基、卤代尿基、脲基、卤代脲基、－$CONR^kCOR^1$（R^k和R^1独立地为H、烷基或卤代烷基）、含糖链的基团、亚烷基聚醚基、芳烃基、卤代芳烃基、含杂环的基团、芳基和卤代芳基中的至少1种。

[0355] L^4是与式(α1)或式(α2)的环直接键合的单键或二价的连结基。L^4的优选基团如上所述。

[0356] 作为上述硅氮烷基，可以列举下列基团。



[0357]

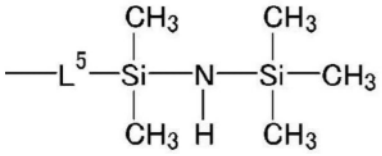


[0358] 各式中，L^5为单键或二价的连结基，m为2～100的整数，n为100以下的整数，R^{42}分别独立地为H、碳原子数1～10的烷基、烯基、碳原子数5～12的环烷基、碳原子数6～10的芳基、烷基甲硅烷基、烷基氰基、碳原子数1～4的烷氧基。

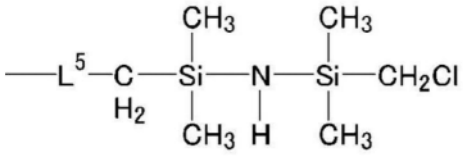
[0359] L^5是与式(α1)或式(α2)的环直接键合的单键或二价的连结基。作为L^5，优选单键、亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的二价基团，更优选单键、碳原子数1～10的亚烷基、或包含选自醚键和酯键中的至少1种键的碳原子数1～10的二价烃基。

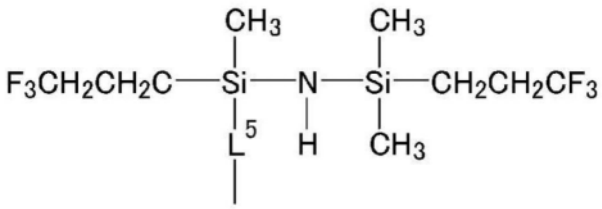
[0360] 作为L^5，具体可以列举$-C_2H_4-$、$-C_3H_6-$、$-C_4H_8-O-CH_2-$、$-CO-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$等。

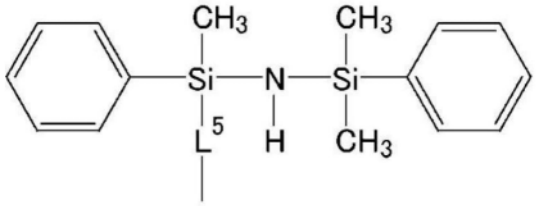
[0361] 作为上述硅氮烷基，具体可以列举下列基团。

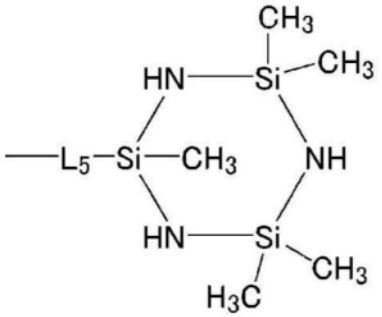


[0362]

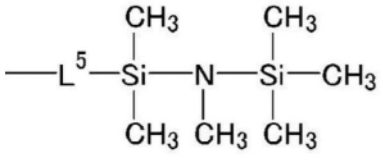


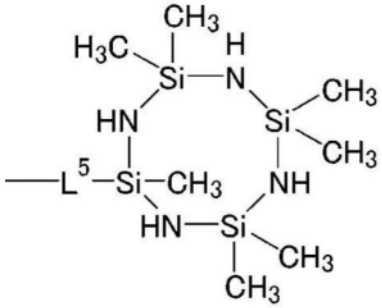






[0363]





[0364] 在上述化合物中，R^1的平均分子量没有特别限定，为500～30,000、优选为1,500～30,000、更优选为2,000～10,000。

[0365] 上述化合物可以具有5×10^2～1×10^5的平均分子量，但没有特别限定。其中，从耐UV性和摩擦耐久性的观点考虑，优选具有2,000～30,000、更优选2,500～12,000的平均分子量。其中，本发明中，“平均分子量”是指数均分子量，“平均分子量”是通过^{19}F－NMR测得的值。

[0366] 在一个方式中，化合物α是上述式(α1)所示的化合物。

[0367] 在另一方式中，化合物α可以是上述式(α1)所示的化合物与式(α2)所示的化合物的混合物。该混合物中，式(α1)所示的化合物相对于式(α1)所示的化合物与式(α2)所示的化合物的合计优选为1mol％以上、更优选为10mol％以上、进一步优选为50mol％以上、更进一步优选为80mol％以上、例如为90mol％以上、95mol％以上或99mol％以上，上限没有特别限定，可以小于100mol％、例如为99mol％以下、95mol％以下、90mol％以下、85mol％以下或80mol％以下。

[0368] 本发明的表面处理剂中，上述化合物α可以含有0.01质量％～99.9质量％、优选0.1质量％～50质量％、更优选0.1质量％～30质量％、进一步优选0.1质量％～20质量％、例如1质量％～30质量％或5质量％～20质量％。并且，本发明的表面处理剂中，上述化合物

α相对于除溶剂外的成分(也包括化合物α)可以为100摩尔%(即仅含有化合物α),也可以为1摩尔%～99.9摩尔%、优选10摩尔%～99摩尔%、更优选30摩尔%～99摩尔%、进一步优选50摩尔%～98摩尔%、例如60摩尔%～95摩尔%、70摩尔%～95摩尔%或80摩尔%～95摩尔%。

[0369] 上述的异氰脲酸化合物可以通过例如国际公开第2018/056410号中记载的方法制造。

[0370] 在一个方式中,上述表面处理剂可以还含有化合物α以外的含全氟聚醚基的硅烷化合物(以下也称为"化合物β")。

[0371] 上述化合物β具有全氟聚醚基、和具有羟基或能够水解的基团的Si。但是,如上所述,化合物β不包括属于化合物α的化合物。

[0372] 在一个方式中,上述全氟聚醚基为下述式$-(OC_6F_{12})_{a1}-(OC_5F_{10})_{b1}-(OC_4F_8)_{c1}-(OC_3F_6)_{d1}-(OC_2F_4)_{e1}-(OCF_2)_{f1}-$所示的基团。式中,a1、b1、c1、d1、e1和f1分别独立地为0以上200以下的整数,标注a1、b1、c1、d1、e1或f1并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

[0373] 在优选的方式中,a1、b1、c1、d1和e1分别独立地为为0以上100以下的整数,f1为1以上200以下的整数。优选a1、b1、c1、d1、e1和f1之和为5以上,更优选为10以上,例如为10以上100以下。

[0374] 全氟聚醚基中的重复单元可以为直链状,也可以为支链状,优选为直链状。例如$-(OC_6F_{12})-$可以为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$、$-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$、$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$等,优选为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$。$-(OC_5F_{10})-$可以为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF(CF_3)CF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF_2CF(CF_3)CF_2CF_2)-$、$-(OCF_2CF_2CF(CF_3)CF_2)-$、$-(OCF_2CF_2CF_2CF(CF_3))-$等,优选为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)-$。$-(OC_4F_8)-$可以为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$、$-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$、$-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$、$-(OC(CF_3)_2CF_2)-$、$-(OCF_2C(CF_3)_2)-$、$-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$、$-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$和$-(OCF_2CF(C_2F_5))-$的任一种,优选为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$。$-(OC_3F_6)-$可以为$-(OCF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF(CF_3)CF_2)-$和$-(OCF_2CF(CF_3))-$的任一种,优选为$-(OCF_2CF_2CF_2)-$。另外,$-(OC_2F_4)-$可以为$-(OCF_2CF_2)-$和$-(OCF(CF_3))-$的任一种,优选为$-(OCF_2CF_2)-$。

[0375] 另一方式中,全氟聚醚基分别独立地为$-(OC_4F_8)_{c2}-(OC_3F_6)_{d2}-(OC_2F_4)_{e2}-(OCF_2)_{f2}-$(式中,c2和d2分别独立地为0以上30以下的整数,e2和f2分别独立地为1以上200以下、优选5以上200以下、更优选10以上200以下的整数,标注角标c2、d2、e2或f2并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的)。优选全氟聚醚基分别独立地为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{c2}-(OCF_2CF_2CF_2)_{d2}-(OCF_2CF_2)_{e2}-(OCF_2)_{f2}-$。一个方式中,PFPE可以分别独立地为$-(OC_2F_4)_{e2}-(OCF_2)_{f2}-$(式中,e2和f2分别独立地为1以上200以下、优选5以上200以下、更优选10以上200以下的整数,标注角标e2或f2并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的)。

[0376] 在又一方式中,全氟聚醚基分别独立地为$-(R^{106}-R^{107})_{q1}-$所示的基团。式中,R^{106}为OCF_2或OCF_2。式中,R^{107}为选自OC_2F_4、OC_3F_6、OC_4F_8、OC_5F_{10}和OC_6F_{12}中的基团、或者从这些基团

中独立地选择的2个或3个基团的组合。优选R^{107}为选自OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8中的基团、或者从这些基团中独立地选择的2个或3个基团的组合。作为从OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8中独立地选择的2个或3个基团的组合，没有特别限定，例如可以列举$-OC_2F_4OC_3F_6-$、$-OC_2F_4OC_4F_8-$、$-OC_3F_6OC_2F_4-$、$-OC_3F_6OC_3F_6-$、$-OC_3F_6OC_4F_8-$、$-OC_4F_8OC_4F_8-$、$-OC_4F_8OC_3F_6-$、$-OC_4F_8OC_2F_4-$、$-OC_2F_4OC_2F_4OC_3F_6-$、$-OC_2F_4OC_2F_4OC_4F_8-$、$-OC_2F_4OC_3F_6OC_2F_4-$、$-OC_2F_4OC_3F_6OC_3F_6-$、$-OC_2F_4OC_4F_8OC_2F_4-$、$-OC_3F_6OC_2F_4OC_2F_4-$、$-OC_3F_6OC_2F_4OC_3F_6-$、$-OC_3F_6OC_3F_6OC_2F_4-$和$-OC_4F_8OC_2F_4OC_2F_4-$等。上述q1为2～100的整数、优选为2～50的整数。上述式中，OC_2F_4、OC_3F_6、OC_4F_8、OC_5F_{10}和OC_6F_{12}为直链或支链的任一种均可，优选为直链。在该方式中，全氟聚醚基优选分别独立地为$-(OCF_2-OC_3F_6)_{q1}-$或$-(OCF_2-OC_4F_8)_{q1}-$。

[0377] 在优选的方式中，上述化合物β的全氟聚醚基具有至少1个、优选5个以上、更优选10个以上的OCF_2单元。

[0378] 具有羟基或能够水解的基团的Si中的“能够水解的基团”是指能够通过水解反应从化合物的主骨架脱离的基团。作为能够水解的基团的例子，可以列举－OR、－OCOR、－O－N＝CR_2、－NR_2、－NHR、卤素(这些式中，R表示取代或非取代的碳原子数1～4的烷基)等，优选为－OR(即烷氧基)。R的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基；氯甲基等取代烷基。这些之中，优选烷基、特别是非取代烷基，更优选甲基或乙基。羟基没有特别限定，可以是能够水解的基团水解而生成的羟基。

[0379] 在一个方式中，化合物(β)可以为下述式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)、(D2)或(E1)所示的化合物。

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\alpha'}\text{-}X^{101}\text{-}((CH_2C)_t\text{-}R^{13})_\alpha \quad \begin{matrix}R^{12}\\ |\\ X^{102}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}\end{matrix} \qquad \cdots (A1)$$

$$\begin{matrix}R^{12}\\ |\\ (R^{13}\text{-}(CCH_2)_t)_\alpha\text{-}X^{101}\text{-}PFPE\text{-}X^{101}\text{-}((CH_2C)_t\text{-}R^{13})_\alpha\\ |\\ R^{15}_{3-n}R^{14}_nSi\text{-}X^{102} \qquad\qquad X^{102}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}\end{matrix} \qquad \cdots (A2)$$

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\beta'}\text{-}X^{105}\text{-}(SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_\beta \qquad \cdots (B1)$$

$$(R^{15}_{3-n}R^{14}_nSi)_\beta\text{-}X^{105}\text{-}PFPE\text{-}X^{105}\text{-}(SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_\beta \qquad \cdots (B2)$$

[0380]

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\gamma'}\text{-}X^{107}\text{-}(SiR^{a3}_kR^{b3}_lR^{c3}_m)_\gamma \qquad \cdots (C1)$$

$$(R^{c3}_mR^{b3}_lR^{a3}_kSi)_\gamma\text{-}X^{107}\text{-}PFPE\text{-}X^{107}\text{-}(SiR^{a3}_kR^{b3}_lR^{c3}_m)_\gamma \qquad \cdots (C2)$$

$$(Rf\text{-}PFPE)_{\delta'}\text{-}X^{109}\text{-}(CR^{d3}_{k'}R^{e3}_{l'}R^{f3}_{m'})_\delta \qquad \cdots (D1)$$

$$(R^{f3}_{m'}R^{e3}_{l'}R^{d3}_{k'}C)_\delta\text{-}X^{109}\text{-}PFPE\text{-}X^{109}\text{-}(CR^{d3}_{k'}R^{e3}_{l'}R^{f3}_{m'})_\delta \qquad \cdots (D2)$$

$$(Rf\text{-}PFPE\text{-}G^5)_{a5}\text{-}Z^5\text{-}((O\text{-}R^{16})_{c5}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n})_{b5} \qquad \cdots (E1)$$

[0381] 上述式中，Rf分别独立地表示可以被1个或1个以上的氟原子取代的碳原子数1～16的烷基。

[0382] 上述可以被1个或1个以上的氟原子取代的碳原子数1～16的烷基中的“碳原子数1～16的烷基”可以为直链，也可以为支链，优选为直链或支链的碳原子数1～6、特别是碳原子数1～3的烷基，更优选为直链的碳原子数1～3的烷基。

[0383] 上述Rf优选为可以被1个或1个以上的氟原子取代的碳原子数1～16的烷基，更优选为CF_2H-C_{1-15}氟代亚烷基或碳原子数1～16的全氟烷基，进一步优选为碳原子数1～16的全氟烷基。

[0384] 该碳原子数1～16的全氟烷基可以为直链，也可以为支链，优选为直链或支链的碳原子数1～6、特别是碳原子数1～3的全氟烷基，更优选为直链的碳原子数1～3的全氟烷基，具体可以为$-CF_3$、$-CF_2CF_3$或$-CF_2CF_2CF_3$。

[0385] 上述式中，PFPE表示全氟聚醚基。全氟聚醚基如上所述。

[0386] 上述式中，R^{14}在每次出现时分别独立地表示氢原子或碳原子数1～22的烷基，优选表示碳原子数1～4的烷基。

[0387] 上述式中，R^{15}在每次出现时分别独立地表示羟基或能够水解的基团。

[0388] 在本说明书中使用时，上述“能够水解的基团”意指能够通过水解反应从化合物的主骨架脱离的基团。作为能够水解的基团的例子，可以列举－OR、－OCOR、－O－N＝CR_2、－NR_2、－NHR、卤素(这些式中，R表示取代或非取代的碳原子数1～4的烷基)等，优选为－OR(即烷氧基)。R的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基；氯甲基等取代烷基。这些之中，优选烷基、特别是非取代烷基，更优选甲基或乙基。羟基没有特别限定，可以是能够水解的基团水解而生成的羟基。

[0389] 上述式中，R^{13}在每次出现时分别独立地表示氢原子或卤原子。卤原子优选为碘原子、氯原子或氟原子，更优选为氟原子。

[0390] 上述式中，R^{12}在每次出现时分别独立地表示氢原子或低级烷基。低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基，更优选为碳原子数1～6的烷基，例如可以列举甲基、乙基、丙基等。

[0391] 上述式中，n在每个(－$SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}$)单元中独立地为0～3的整数，优选为0～2的整数，更优选为0。其中，式中，所有的n不同时为0。换言之，式中，至少存在1个R^{15}。

[0392] 上述式中，t分别独立地为1～10的整数。优选的方式中，t为1～6的整数。另一优选的方式中，t为2～10的整数，优选为2～6的整数。

[0393] 上述式中，X^{102}在每次出现时分别独立地表示单键或2价的有机基团。X^{102}优选为碳原子数1～20的亚烷基，更优选为－$(CH_2)_u$－(式中，u为0～2的整数)。

[0394] 上述式中，R^{a3}在每次出现时分别独立地表示－Z^3－$SiR^{71}_pR^{72}_qR^{73}_r$。

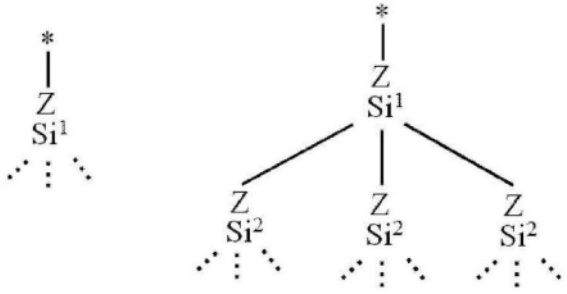
[0395] 上述Z^3优选为2价的有机基团。在优选的方式中，上述Z^3不包括与式(C1)或式(C2)中的分子主链的末端的Si原子(R^{a3}所键合的Si原子)形成硅氧烷键的基团。

[0396] 上述Z^3优选为C_{1-6}亚烷基、－$(CH_2)_g$－O－$(CH_2)_h$－(式中，g为1～6的整数，h为1～6的整数)或－亚苯基－$(CH_2)_i$－(式中，i为0～6的整数)，更优选为C_{1-3}亚烷基，特别优选为C_{2-3}亚烷基，例如为－CH_2CH_2－。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代。

[0397] 式中，R^{71}在每次出现时分别独立地表示$R^{a'}$。$R^{a'}$的含义与R^{a3}相同。

[0398] R^{a3}中，经由Z^3基连结成直链状的Si最多为5个。即，在上述R^{a3}中至少存在1个R^{71}的情况下，R^{a3}中经由Z基连结成直链状的Si原子存在2个以上，但该经由Z^3基连结成直链状的Si原子数最多为5个。其中，“R^{a3}中经由Z^3基连结成直链状的Si原子数”等于R^{a3}中连结成直链状的－Z^3－Si－的重复数。

[0399] 在优选的方式中，“R^{a3}中经由Z^3基连结成直链状的Si原子数”在所有链中为1个(左式)或2个(右式)。换言之，在式(C1)和(C2)中与X^{107}键合的包含Si的－Si－R^{a3}部分中，左式连结有2个Si、右式连结有3个Si。

[0400] 

[0401] 在优选的方式中，“R^{a3}中经由Z^3基连结成直链状的Si原子数”在所有的链中为1个或2个，优选为1个。

[0402] 在优选的方式中，k为3，“R^{a3}中经由Z^3基连结成直链状的Si原子数”在所有的链中为1个。

[0403] 式中，R^{72}在每次出现时分别独立地表示羟基或能够水解的基团。

[0404] 优选R^{72}为－OR(式中，R表示取代或非取代的C_{1-3}烷基，更优选表示甲基)。

[0405] 式中，R^{73}在每次出现时分别独立地表示氢原子或低级烷基。该低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基，更优选为碳原子数1～6的烷基。进一步优选为甲基。

[0406] 式中，p在每次出现时分别独立地为0～3的整数，q在每次出现时分别独立地为0～3的整数，r在每次出现时分别独立地为0～3的整数。并且，p、q和r之和为3。

[0407] 在优选的方式中，R^{a3}中的末端的$R^{a3'}$(不存在$R^{a3'}$时为R^{a3}本身)中，上述q优选为2以上，例如为2或3，更优选为3。

[0408] 在优选的方式中，R^{a3}在末端部可以具有至少1个$-Si(-Z^3-SiR^{72}_qR^{73}_r)_2$或$-Si(-Z^3-SiR^{72}_qR^{73}_r)_3$，优选具有$-Si(-Z^3-SiR^{72}_qR^{73}_r)_3$。式中，$(-Z^3-SiR^{72}_qR^{73}_r)$单元优选为$(-Z^3-SiR^{72}_3)$。在更优选的方式中，$R^a$的末端部可以全部为$-Si(-Z^3-SiR^{72}_qR^{73}_r)_3$，优选为$-Si(-Z^3-SiR^{72}_3)_3$。

[0409] 在上述式(C1)和(C2)中，至少存在1个R^{72}。

[0410] 上述式中，R^{b3}在每次出现时分别独立地表示羟基或能够水解的基团。

[0411] 上述R^{b3}优选为羟基、－OR、－OCOR、$-O-N=C(R)_2$、$-N(R)_2$、－NHR、卤素(这些式中，R表示取代或非取代的碳原子数1～4的烷基)，优选为－OR。R包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基等非取代烷基；氯甲基等的取代烷基。这些之中，优选烷基、特别是非取代烷基，更优选为甲基或乙基。羟基没有特别限定，可以是能够水解的基团水解而生成的羟基。更优选R^c为－OR(式中，R表示取代或非取代的C_{1-3}烷基，更优选表示甲基)。

[0412] 上述式中，R^{c3}在每次出现时分别独立地表示氢原子或低级烷基。该低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基，更优选为碳原子数1～6的烷基，进一步优选为甲基。

[0413] 式中，k在每次出现时分别独立地为0～3的整数，l在每次出现时分别独立地为0～3的整数，m在每次出现时分别独立地为0～3的整数。其中，k、l和m之和为3。

[0414] 上述式中，R^{d3}在每次出现时分别独立地表示$-Z^{3'}-CR^{81}_{p'}R^{82}_{q'}R^{83}_{r'}$。

[0415] 式中，$Z^{3'}$在每次出现时分别独立地表示氧原子或2价的有机基团。

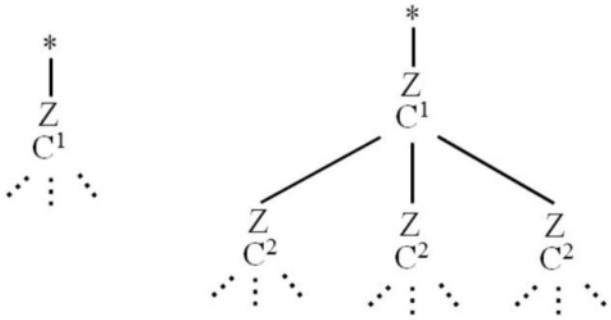
[0416] 上述$Z^{3'}$优选为C_{1-6}亚烷基、$-(CH_2)_g-O-(CH_2)_h-$(式中，g为0～6的整数，例如为1～6的整数，h为0～6的整数，例如为1～6的整数)或－亚苯基$-(CH_2)_i-$(式中，i为0～6的整数)，更优选为C_{1-3}亚烷基，进一步优选为C_{2-3}亚烷基，例如为CH_2CH_2。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代。

[0417] 式中，R^{81}在每次出现时分别独立地表示$R^{d3''}$。$R^{d3''}$的含义与R^{d3}相同。

[0418] R^{d3}中，经由$Z^{3'}$基连结成直链状的C最多为5个。即，在上述R^{d3}中至少存在1个R^{81}的情况下，R^{d3}中经由$Z^{3'}$基连结成直链状的Si原子存在2个以上，但该经由$Z^{3'}$基连结成直链状的C原子数最多为5个。其中，“R^{d3}中经由$Z^{3'}$基连结成直链状的C原子数”等于R^{d3}中连结成直链状的$-Z^{3'}-C-$的重复数。

[0419] 在优选的方式中，如上所述，“R^{d3}中经由$Z^{3'}$基连结成直链状的C原子数”在所有的

链中为1个(左式)或2个(右式)。

[0420] 

[0421] 在一个方式中,R^{d3}中经由$Z^{3'}$基连结成直链状的C原子数为1个或2个,优选为1个。

[0422] 式中,R^{82}表示$-Y^3-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j}$。

[0423] Y^3在每次出现时分别独立地表示2价的有机基团。

[0424] 在优选的方式中,Y^3为C_{1-6}亚烷基、$-(CH_2)_{g'}-O-(CH_2)_{h'}-$(式中,g'为0～6的整数、例如为1～6的整数,h'为0～6的整数、例如为1～6的整数)或-亚苯基-$(CH_2)_{i'}-$(式中,i'为0～6的整数)。这些基团可以被选自例如氟原子、C_{1-6}烷基、C_{2-6}烯基和C_{2-6}炔基中的1个或1个以上的取代基取代。

[0425] 一个方式中,Y^3可以为C_{1-6}亚烷基或-亚苯基-$(CH_2)_{i'}-$。在Y^3为上述基团的情况下,光耐受性、特别是紫外线耐受性进一步提升。

[0426] 上述R^{85}在每次出现时分别独立地表示羟基或能够水解的基团。作为上述"能够水解的基团",可以列举与上述同样的基团。

[0427] 优选R^{85}为-OR(式中,R表示取代或非取代的C_{1-3}烷基,更优选表示乙基或甲基,特别优选表示甲基)。

[0428] 上述R^{86}在每次出现时分别独立地表示氢原子或低级烷基。该低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基,更优选为碳原子数1～6的烷基,进一步优选为甲基。

[0429] j在每个$(-Y^3-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j})$单元中独立地表示1～3的整数,优选为2或3,更优选为3。

[0430] 上述R^{83}在每次出现时分别独立地表示氢原子、羟基或低级烷基。R^{83}优选在每次出现时分别独立地表示氢原子或低级烷基。该低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基,更优选为碳原子数1～6的烷基,进一步优选为甲基。

[0431] 式中,p'在每次出现时分别独立地为0～3的整数,q'在每次出现时分别独立地为0～3的整数,r'在每次出现时分别独立地为0～3的整数。其中,p'、q'和r'之和为3。

[0432] 在优选的方式中,在R^{d3}中的末端的$R^{d3''}$(在不存在$R^{d3''}$时为R^{d3}本身)中,上述q'优选为2以上,例如为2或3,更优选为3。

[0433] 上述式中,R^{e3}在每次出现时分别独立地表示$-Y^3-SiR^{85}_jR^{86}_{3-j}$。在此,$Y^3$、$R^{85}$、$R^{86}$和j的含义与上述$R^{82}$中的记载相同。

[0434] 上述式中,R^{f3}在每次出现时分别独立地表示氢原子、羟基或低级烷基。优选R^{f3}在每次出现时分别独立地表示氢原子或低级烷基。该低级烷基优选为碳原子数1～20的烷基、更优选为碳原子数1～6的烷基、进一步优选为甲基。

[0435] 式中,k'在每次出现时分别独立地为0～3的整数,l'在每次出现时分别独立地为0～3的整数,m'在每次出现时分别独立地为0～3的整数。其中,k'、l'和m'之和为3。

[0436] 在一个方式中，至少1个k′为2或3，优选为3。

[0437] 在一个方式中，k′为2或3，优选为3。

[0438] 在一个方式中，l′为2或3，优选为3。

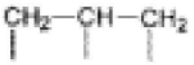
[0439] 上述式(D1)和(D2)中，至少1个q′为2或3、或者至少1个l′为2或3。即，式中至少存在2个－Y^3－$SiR^{85}_jR^{86}_{3-j}$基。

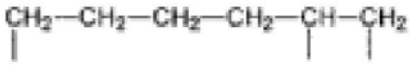
[0440] 上述式中，G^5为－R^{17}－O－、－R^{17}－CONH－、－CONH－或单键。G^5从耐光性优异的观点考虑优选为－R^{17}－CONH－或－CONH－，从耐药品性优异的观点考虑优选为－R^{17}－O－。

[0441] 上述R^{17}为亚烷基。从容易制造的观点考虑，R^{17}优选为碳原子数1～4的亚烷基，特别优选为－CH_2－。

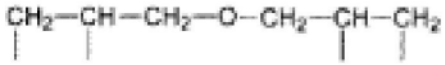
[0442] 上述式中，Z^5为(a5+b5)价的烃基、或者在烃基的碳原子－碳原子间具有1个以上醚性氧原子的碳原子数2以上的(a5+b5)价基团。在G^5为－R^{17}－O－且c5为1的情况下，Z^5是从具有(a5+b5)个羟基的多元醇除去羟基后的残基。

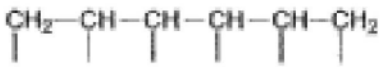
[0443] 在一个方式中，Z^5可以为以下基团。





[0444]



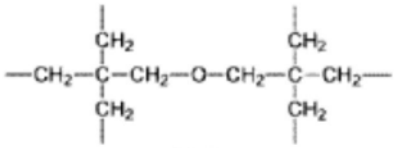


[0445] 从羟基的反应性优异的观点考虑，Z^5优选为从具有伯羟基的多元醇除去羟基后的残基。从原料容易入手的观点考虑，Z^5特别优选为下述式(Z－1)所示的基团、下述式(Z－2)所示的基团、下述式(Z－3)所示的基团、下述式(Z－4)所示的基团或下述式(Z－5)所示的基团。其中，R^4为烷基，优选为甲基或乙基。



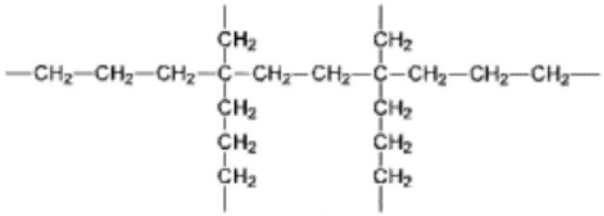
(Z-1)

(Z-2)

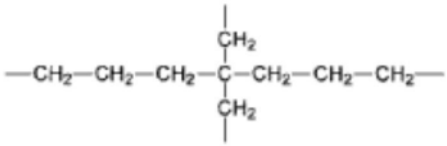


(Z-3)

[0446]



(Z-4)



(Z-5)

[0447] 上述式中，R^{16}为亚烷基。从容易制造的观点考虑，R^{16}优选为碳原子数4～14的亚烷基。另外，从在制造的加氢硅烷化时不易生成部分或全部烯丙基(－$CH_2CH=CH_2$)异构化为内烯烃(－$CH=CHCH_3$)的副产物的观点考虑，特别优选碳原子数4～10的亚烷基。

[0448] 上述式中，a5为1以上的整数。b5为1以上的整数。(a5+b5)为3以上。a5为1时b5为4以上，a5为2以上时b5为1以上。a5为2以上时a5个[Rf－PFPE－G^5]可以相同也可以不同。b5为2以上时b5个[$(O-R^{16})_{c5}-SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}$]可以相同或不同。c5为0或1。

[0449] a5优选为1～10，特别优选为1～4。若a5在下限值以上，则表面处理层的拨水拨油性、耐摩擦性、指纹污垢除去性、润滑性优异。若a5在上限值以下，则表面处理层的外观优异。(a5+b5)优选为3～15，特别优选为3～12。

[0450] a5为1时b5为4以上，优选为4～10，特别优选为4～5。a5为1时若b5不在4以上，则表面处理层的耐摩擦性变得不充分。若b5在上限值以下，则表面处理层的外观、化合物的稳定性优异。

[0451] a5为2以上的整数时b5为1以上的整数，优选为1～10的整数，特别优选为1～4的整数。若a5为2以上的整数，则表面处理层的润滑性优异，因而表面处理层不易受到摩擦力。因此，即使b5为1，表面处理层的耐摩擦性也优异。若b5在上限值以下，则表面处理层的外观、化合物的稳定性优异。

[0452] c5为0或1。c5从化合物的耐光性优异的观点考虑优选为0，从化合物容易制造的观点出发优选为1。

[0453] 上述式中，X^{101}分别独立地表示单键或2～10价的有机基团。该X^{101}可以理解为在式(A1)和(A2)所示的化合物中将主要提供拨水性和表面滑动性等的全氟聚醚部(即Rf－PFPE部或－PFPE－部)、和提供与基材的结合能的硅烷部(即标注α且用括号括起来的基团)连结

的连接基。因此，该X^{101}只要能够使式(A1)和(A2)所示的化合物稳定存在即可，可以为单键也可以为任意的有机基团。

[0454] 上述式中，α为1～9的整数，α′为1～9的整数。这些α和α′可以与X^{101}的价数相应地变化。在式(A1)中，α和α′之和与X^{101}的价数相同。例如，在X^{101}为10价的有机基团时，α和α′之和为10，例如可以α为9且α′为1、α为5且α′为5、或α为1且α′为9。另外，在X^{101}为单键或2价的有机基团时，α和α′为1。在式(A2)中，α为从X^{101}的价数减去1而得到的值。

[0455] 上述X^{101}优选为2～7价、更优选2～4价、进一步优选2价的有机基团。

[0456] 在一个方式中，X^{101}为2～4价的有机基团，α为1～3、α′为1。

[0457] 在另一方式中，X^{101}为2价的有机基团，α为1，α′为1。此时，式(A1)和(A2)由下述式(A1′)和(A2′)表示。

$$Rf\text{-}PFPE\text{-}X^{101}\text{-}(CH_2C(R^{12})(X^{102}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}))_t\text{-}R^{13} \quad \cdots (A1')$$

[0458]

$$R^{15}_{3-n}R^{14}_nSi\text{-}X^{102}(R^{12})(CCH_2)_t\text{-}X^{101}\text{-}PFPE\text{-}X^{101}\text{-}(CH_2C(R^{12})(X^{102}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}))_t\text{-}R^{13} \quad \cdots (A2')$$

[0459] 上述式中，X^{105}分别独立地表示单键或2～10价的有机基团。该X^{105}可以理解为在式(B1)和(B2)所示的化合物中将主要提供拨水性和表面滑动性等的全氟聚醚部(Rf－PFPE部或－PFPE－部)、和提供与基材的结合能的硅烷部(具体为$-SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}$)连结的连接基。因此，该X^{105}只要能够使式(B1)和(B2)所示的化合物稳定存在即可，可以为单键也可以为任意的有机基团。

[0460] 上述式中的β为1～9的整数，β′为1～9的整数。这些β和β′根据X^{105}的价数而确定，在式(B1)中，β和β′之和与X^{105}的价数相同。例如，在X^{105}为10价的有机基团时，β和β′之和为10，例如可以β为9且β′为1、β为5且β′为5、或β为1且β′为9。另外，在X^{105}为单键或2价的有机基团时，β和β′为1。在式(B2)中，β为从X^{105}的价数减去1而得到的值。

[0461] 上述X^{105}优选为2～7价、更优选2～4价、进一步优选2价的有机基团。

[0462] 在一个方式中，X^{105}为2～4价的有机基团，β为1～3，β′为1。

[0463] 在另一方式中，X^{105}为2价的有机基团，β为1，β′为1。此时，式(B1)和(B2)由下述式(B1′)和(B2′)表示。

[0464] $Rf\text{-}PFPE\text{-}X^{105}\text{-}SiR^{14}_nR^{1}5_{3-n}$ …(B1')

[0465] $R^{15}_{3-n}R^{14}_nSi\text{-}X^{105}\text{-}PFPE\text{-}X^{105}\text{-}SiR^{14}_nR^{15}_{3-n}$ …(B2')

[0466] 上述式中，X^{107}分别独立地表示单键或2～10价的有机基团。该X^{107}可以理解为在式(C1)和(C2)所示的化合物中将主要提供拨水性和表面滑动性等的全氟聚醚部(Rf-PFPE部或-PFPE-部)、和提供与基材的结合能的硅烷部(具体为$-SiR^{a3}_kR^{b3}_lR^{c3}_m$基)连结的连接基。因此，该$X^{107}$只要能够使式(C1)和(C2)所示的化合物稳定存在即可，可以为单键也可以为任意的有机基团。

[0467] 上述式中，γ为1～9的整数，γ′为1～9的整数。这些γ和γ′根据X^{107}的价数而确定，在式(C1)中，γ和γ′之和与X^{107}的价数相同。例如，在X^{107}为10价的有机基团时，γ和γ′

之和为10，例如可以γ为9且γ′为1、γ为5且γ′为5、或γ为1且γ′为9。另外，在X^{107}为单键或2价的有机基团时，γ和γ′为1。在式(C2)中，γ为从X^{107}的价数减去1而得到的值。

[0468] 上述X^{107}优选为2～7价、更优选2～4价、进一步优选2价的有机基团。

[0469] 在一个方式中，X^{107}为2～4价的有机基团，γ为1～3，γ′为1。

[0470] 在另一方式中，X^{107}为2价的有机基团，γ为1，γ′为1。此时，式(C1)和(C2)由下述式(C1′)和(C2′)表示。

[0471] $Rf\text{-}PFPE\text{-}X^{107}\text{-}SiR^{a3}_{k}R^{b3}_{l}R^{c3}_{m}$ …(C1')

[0472] $R^{c3}_{m}R^{b3}_{l}R^{a3}_{k}Si\text{-}X^{107}\text{-}PFPE\text{-}X^{107}\text{-}SiR^{a3}_{k}R^{b3}_{l}R^{c3}_{m}$ …(C2')

[0473] 上述式中，X^{109}分别独立地表示单键或2～10价的有机基团。该X^{109}可以理解为在式(D1)和(D2)所示的化合物中将主要提供拨水性和表面滑动性等的全氟聚醚部(即Rf-PFPE部或-PFPE-部)、和提供与基材的结合能的部分(即标注6且用括号括起来的基团)连结的连接基。因此，该X^{109}只要能够使式(D1)和(D2)所示的化合物稳定存在即可，可以为单键也可以为任意的有机基团。

[0474] 上述式中，δ为1～9的整数，δ′为1～9的整数。这些δ和δ′可以与X^{109}的价数相应地变化。在式(D1)中，δ和δ′之和与X^{109}的价数相同。例如，在X^{109}为10价的有机基团时，6和δ′之和为10，例如可以δ为9且δ′为1、δ为5且δ′为5、或δ为1且δ′为9。另外，在X^{109}为2价的有机基团时，δ和δ′为1。在式(D2)中，δ为从X^{109}的价数减去1而得到的值。

[0475] 上述X^{109}优选为2～7价、更优选2～4价、进一步优选2价的有机基团。

[0476] 在一个方式中，X^{109}为2～4价的有机基团，δ为1～3，6′为1。

[0477] 在另一方式中，X^{109}为2价的有机基团，δ为1，δ′为1。此时，式(D1)和(D2)由下述式(D1′)和(D2′)表示。

[0478] $Rf\text{-}PFPE\text{-}X^{109}\text{-}CR^{d3}_{k}R^{e3}_{l}R^{f3}_{m}$ …(D1')

[0479] $R^{f3}_{m}R^{e3}_{l}R^{d3}_{k}C\text{-}X^{109}\text{-}PFPE\text{-}X^{109}\text{-}CR^{d3}_{k}R^{e3}_{l}R^{f3}_{m}$ …(D2')

[0480] 在优选的方式中，上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}没有特别限定，例如可以分别独立地为下述式：$-(R^{31})_{p1}-(X^{a})_{q1}-$所示的2价基团。

[0481] [式中：

[0482] R^{31}表示单键、$-(CH_2)_{s'}-$或者邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基，优选为$-(CH_2)_{s'}-$，

[0483] s′为1～20的整数、优选为1～6的整数、更优选为1～3的整数、进一步优选为1或2，

[0484] X^{a}表示－$(X^{b})_{l'}$－，

[0485] X^{b}在每次出现时分别独立地表示选自－O－、－S－、邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基、－C(O)O－、－Si$(R^{33})_2$－、－(Si$(R^{33})_2$O)$_{m''}$－Si$(R^{33})_2$－、－$CONR^{34}$－、－O－$CONR^{34}$－、－NR^{34}－和－$(CH_2)_{n'}$－中的基团，

[0486] R^{33}在每次出现时分别独立地表示苯基、C_{1-6}烷基或C_{1-6}烷氧基，优选为苯基或C_{1-6}烷基，更优选为甲基，

[0487] R^{34}在每次出现时分别独立地表示氢原子、苯基或C_{1-6}烷基(优选为甲基)，

[0488] m″在每次出现时分别独立地为1～100的整数，优选为1～20的整数，

[0489] n′在每次出现时分别独立地为1～20的整数，优选为1～6的整数，更优选为1～3的整数，

[0490] l′为1～10的整数，优选为1～5的整数，更优选为1～3的整数，

[0491] p1为0或1，

[0492] q1为0或1，

[0493] 在此，p1和q1的至少一方为1，标注p1或q1并用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的。]

[0494] 在此，R^{31}和X^{a}(典型地为R^{31}和X^{a}的氢原子)可以被选自氟原子、C_{1-3}烷基和C_{1-3}氟代烷基中的1个或1个以上的取代基取代。

[0495] 在一个方式中，上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}分别独立地可以为$-(R^{31})_{p1}-(X^{a})_{q1}-$所示的2价基团。

[0496] [式中：

[0497] R^{31}表示$-(CH_2)_{s'}-$，

[0498] s′为1～20的整数，

[0499] X^{a}表示$-(X^{b})_{l'}-$，

[0500] X^{b}在每次出现时分别独立地表示选自$-O-$、$-CONR^{34}-$、$-O-CONR^{34}-$和$-(CH_2)_{n'}-$中的基团，

[0501] R^{34}在每次出现时分别独立地表示氢原子、苯基或C_{1-6}烷基，

[0502] n′在每次出现时分别独立地为1～20的整数，

[0503] l′为1～10的整数，

[0504] p1为0或1，

[0505] q1为0或1，

[0506] 在此，p1和q1的至少一方为1，标注p1或q1并用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的。]

[0507] 在此，R^{31}和X^{a}(典型地为R^{31}和X^{a}的氢原子)可以被选自氟原子、C_{1-3}烷基和C_{1-3}氟代烷基中的1个或1个以上的取代基取代。、

[0508] 优选上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}分别独立地为$-(R^{31})_{p1}-(X^{a})_{q1}-R^{32}-$。$R^{32}$表示单键、$-(CH_2)_{t'}-$或者邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基，优选为$-(CH_2)_{t'}-$。t′为1～20的整数，优选为2～6的整数，更优选为2～3的整数。在此，R^{32}(典型地为R^{32}的氢原子)可以被选自氟原子、C_{1-3}烷基和C_{1-3}氟代烷基中的1个或1个以上的取代基取代。

[0509] 优选上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}分别独立地为：

[0510] 单键、

[0511] $-X^{f}-C_{1-20}$亚烷基、

[0512] $-X^{f}-R^{31}-X^{c}-R^{32}-$、或

[0513] $-X^{f}-X^{d}-R^{32}-$。

[0514] [式中，R^{31}和R^{32}的含义同上，

[0515] X^{f}为单键或碳原子数1～6，优选为碳原子数1～4、更优选碳原子数1～2的全氟亚烷基、例如二氟亚甲基。]

[0516] 更优选上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}分别独立地为：

[0517] 单键、

[0518] $-X^{f}-C_{1-20}$亚烷基、

[0519] $-X^{f}-(CH_2)_{s'}-X^{c}-$、

[0520] $-X^{f}-(CH_2)_{s'}-X^{c}-(CH_2)_{t'}-$

[0521] $-X^{f}-X^{d}-$、或

[0522] $-X^{f}-X^{d}-(CH_2)_{t'}-$。

[0523] [式中,X^{f}、s′和t′的含义同上。]

[0524] 上述式中,X^{c}表示:

[0525] $-O-$、

[0526] $-S-$、

[0527] $-C(O)O-$、

[0528] $-CONR^{34}-$、

[0529] $-O-CONR^{34}-$、

[0530] $-Si(R^{33})_2-$、

[0531] $-(Si(R^{33})_2O)_{m''}-Si(R^{33})_2-$、

[0532] $-O-(CH_2)_{u'}-(Si(R^{33})_2O)_{m''}-Si(R^{33})_2-$、

[0533] $-O-(CH_2)_{u'}-Si(R^{33})_2-O-Si(R^{33})_2-CH_2CH_2-Si(R^{33})_2-O-Si(R^{33})_2-$、

[0534] $-O-(CH_2)_{u'}-Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2-$、

[0535] $-CONR^{34}-(CH_2)_{u'}-(Si(R^{33})_2O)_{m''}-Si(R^{33})_2-$、

[0536] $-CONR^{34}-(CH_2)_{u'}-N(R^{34})-$、或

[0537] $-CONR^{34}-$(邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基)$-Si(R^{33})_2-$。

[0538] [式中,R^{33}、R^{34}和m″的含义同上,

[0539] u′为1～20的整数,优选为2～6的整数,更优选为2～3的整数。]

[0540] X^{c}优选为$-O-$。

[0541] 上述式中,X^{d}表示:

[0542] $-S-$、

[0543] $-C(O)O-$、

[0544] $-CONR^{34}-$、

[0545] $-O-CONR^{34}-$、

[0546] $-CONR^{34}-(CH_2)_{u'}-(Si(R^{33})_2O)_{m''}-Si(R^{33})_2-$、

[0547] $-CONR^{34}-(CH_2)_{u'}-N(R^{34})-$、或

[0548] $-CONR^{34}-$(邻亚苯基、间亚苯基或对亚苯基)$-Si(R^{33})_2-$。

[0549] [式中,各符号的含义同上。]

[0550] 更优选上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}分别独立地可以为:

[0551] 单键、

[0552] $-X^{f}-C_{1-20}$亚烷基、

[0553] $-X^{f}-(CH_2)_{s'}-X^{c}-(CH_2)_{t'}-$、或

[0554] $-X^{f}-X^{d}-(CH_2)_{t'}-$。

[0555] [式中,各符号的含义同上。]

[0556] 在优选的方式中,上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}分别独立地可以为:

[0557] 单键、

[0558] $-X^{f}-C_{1-20}$亚烷基、

[0559] $-X^f-(CH_2)_{s'}-X^c-$、或

[0560] $-X^f-(CH_2)_{s'}-X^c-(CH_2)_{t'}-$。

[0561] [式中，

[0562] X^c为－O－、$-CONR^{34}-$或$-O-CONR^{34}-$，

[0563] R^{34}在每次出现时分别独立地表示氢原子、苯基或C_{1-6}烷基，

[0564] s′为1～20的整数，

[0565] t′为1～20的整数。]

[0566] 在一个方式中，上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}分别独立地为：

[0567] 单键、

[0568] $-X^f-C_{1-20}$亚烷基、

[0569] $-X^f-(CH_2)_{s'}-O-(CH_2)_{t'}-$、

[0570] $-X^f-(CH_2)_{s'}-(Si(R^{33})_2O)_{m''}-Si(R^{33})_2-(CH_2)_{t'}-$、

[0571] $-X^f-(CH_2)_{s'}-O-(CH_2)_{u'}-(Si(R^{33})_2O)_{m''}-Si(R^{33})_2-(CH_2)_{t'}-$、或

[0572] $-X^f-(CH_2)_{s'}-O-(CH_2)_{t'}-Si(R^{33})_2-(CH_2)_{u'}-Si(R^{33})_2-(C_vH_{2v})-$。

[0573] [式中，X^f、R^{33}、m″、s′、t′和u′的含义同上，v为1～20的整数，优选为2～6的整数，更优选为2～3的整数。]

[0574] 上述式中，$-(C_vH_{2v})-$可以为直链，也可以为支链，例如可以为$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、$-CH(CH_3)CH_2-$。

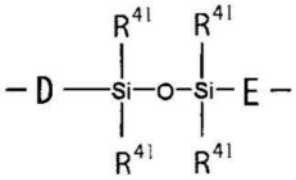
[0575] 上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}基可以分别独立地被选自氟原子、C_{1-3}烷基和C_{1-3}氟代烷基(优选C_{1-3}全氟烷基)中的1个或1个以上的取代基取代。

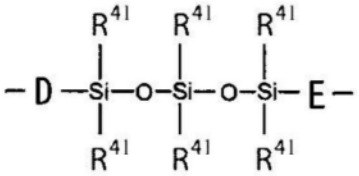
[0576] 并且，上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}的各式的左侧与PFPE基键合。

[0577] 上述式中，对于式(A1)、(B1)、(C1)和(D1)，X^f优选为单键；对式(A2)、(B2)、(C2)和(D2)，X^f优选为碳原子数1～6、优选碳原子数1～4、更优选碳原子数1～2的全氟亚烷基，例如为二氟亚甲基。

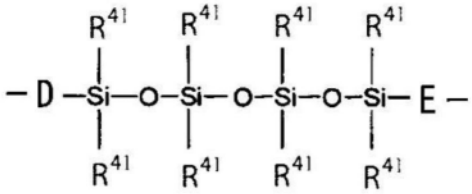
[0578] 在一个方式中，X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}基可以分别独立地为$-O-C_{1-6}$亚烷基以外的基团。

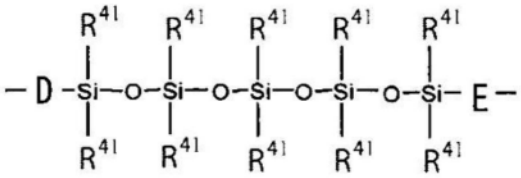
[0579] 在另一方式中，作为X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}基，例如可以列举下列基团：

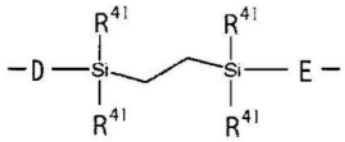




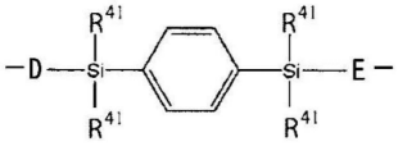
[0580]

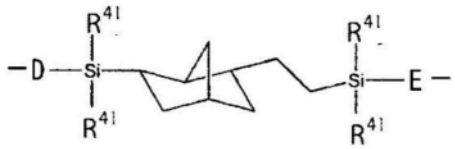






[0581]





[0582] [式中，R^{41}分别独立地为氢原子、苯基、碳原子数1～6的烷基或C_{1-6}烷氧基，优选为甲基；

[0583] D为选自：

[0584] $-CH_2O(CH_2)_2-$、

[0585] $-CH_2O(CH_2)_3-$、

[0586] $-CF_2O(CH_2)_3-$、

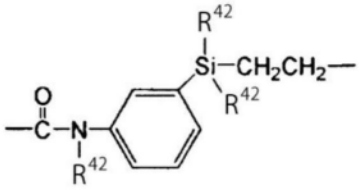
[0587] $-(CH_2)_2-$、

[0588] $-(CH_2)_3-$、

[0589] $-(CH_2)_4-$、

[0590] $-CONH-(CH_2)_3-$、

[0591] $-CON(CH_3)-(CH_2)_3-$、

[0592] $-CON(Ph)-(CH_2)_3-$(式中,Ph表示苯基)、和  中的基团(式中,R^{42}分别独立地表示氢原子、C_{1-6}的烷基或C_{1-6}的烷氧基,优选表示甲基或甲氧基,更优选表示甲基),

[0593] E为$-(CH_2)_n-$(n为2～6的整数),

[0594] D与分子主链的PFPE键合,E与和PFPE相反的基团键合。]

[0595] 作为上述X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}的具体例,例如可以列举:

[0596] 单键、

[0597] $-CH_2OCH_2-$、

[0598] $-CH_2O(CH_2)_2-$、

[0599] $-CH_2O(CH_2)_3-$、

[0600] $-CH_2O(CH_2)_6-$、

[0601] $-CF_2-CH_2-O-CH_2-$、

[0602] $-CF_2-CH_2-O-(CH_2)_2-$、

[0603] $-CF_2-CH_2-O-(CH_2)_3-$、

[0604] $-CF_2-CH_2-O-(CH_2)_6-$、

[0605] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0606] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0607] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0608] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0609] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{10}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0610] $-CH_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{20}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0611] $-CH_2OCF_2CHFOCF_2-$、

[0612] $-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2-$、

[0613] $-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_2-$、

[0614] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2-$、

[0615] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2-$、

[0616] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$、

[0617] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$、

[0618] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2-$、

[0619] $-CH_2OCH_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CF_2-$、

[0620] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2-$、

[0621] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2-$、

[0622] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF_2CF_2CF_2-$、

[0623] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2-$、

[0624] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2-$、

[0625] $-CH_2OCH_2CHFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CF_2-$、

[0626] $-CH_2OCF_2CHFOCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2-$、

[0627] $-CH_2OCH_2(CH_2)_7CH_2Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0628] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2(CH_2)_3-$、

[0629] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_2OSi(OCH_2CH_3)_2(CH_2)_3-$、

[0630] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0631] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_2OSi(OCH_2CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0632] $-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-$、

[0633] $-CH_2-$、

[0634] $-(CH_2)_2-$、

[0635] $-(CH_2)_3-$、

[0636] $-(CH_2)_4-$、

[0637] $-(CH_2)_5-$、

[0638] $-(CH_2)_6-$、

[0639] $-CF_2-CH_2-$、

[0640] $-CF_2-(CH_2)_2-$、

[0641] $-CF_2-(CH_2)_3-$、

[0642] $-CF_2-(CH_2)_4-$、

[0643] $-CF_2-(CH_2)_5-$、

[0644] $-CF_2-(CH_2)_6-$、

[0645] $-CO-$、

[0646] $-CONH-$、

[0647] $-CONH-CH_2-$、

[0648] $-CONH-(CH_2)_2-$、

[0649] $-CONH-(CH_2)_3-$、

[0650] $-CONH-(CH_2)_6-$、

[0651] $-CF_2CONHCH_2-$、

[0652] $-CF_2CONH(CH_2)_2-$、

[0653] $-CF_2CONH(CH_2)_3-$、

[0654] $-CF_2CONH(CH_2)_6-$、

[0655] $-CON(CH_3)-(CH_2)_3-$、

[0656] $-CON(Ph)-(CH_2)_3-$(式中,Ph表示苯基)、

[0657] $-CON(CH_3)-(CH_2)_6-$、

[0658] $-CON(Ph)-(CH_2)_6-$(式中,Ph表示苯基)、

[0659] $-CF_2-CON(CH_3)-(CH_2)_3-$、

[0660] $-CF_2-CON(Ph)-(CH_2)_3-$(式中,Ph表示苯基)、

[0661] $-CF_2-CON(CH_3)-(CH_2)_6-$、

[0662] $-CF_2-CON(Ph)-(CH_2)_6-$(式中,Ph表示苯基)、

[0663] $-CONH-(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$、

[0664] $-CONH-(CH_2)_6NH(CH_2)_3-$、

[0665] $-CH_2O-CONH-(CH_2)_3-$、

[0666] $-CH_2O-CONH-(CH_2)_6-$、

[0667] $-S-(CH_2)_3-$、

[0668] $-(CH_2)_2S(CH_2)_3-$、

[0669] $-CONH-(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0670] $-CONH-(CH_2)_3Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0671] $-CONH-(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_2Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0672] $-CONH-(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_3Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0673] $-CONH-(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{10}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0674] $-CONH-(CH_2)_3Si(CH_3)_2O(Si(CH_3)_2O)_{20}Si(CH_3)_2(CH_2)_2-$、

[0675] $-C(O)O-(CH_2)_3-$、

[0676] $-C(O)O-(CH_2)_6-$、

[0677] $-CH_2-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-$、

[0678] $-CH_2-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-CH(CH_3)-$、

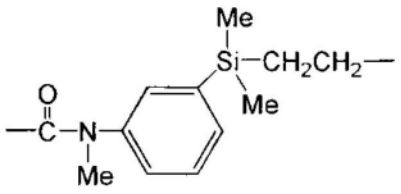
[0679] $-CH_2-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-$、

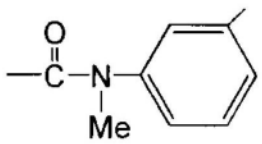
[0680] $-CH_2-O-(CH_2)_3-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-CH(CH_3)-CH_2-$、

[0681] $-OCH_2-$、

[0682] $-O(CH_2)_3-$、

[0683] $-OCFHCF_2-$、

[0684] 

、


等。

[0685] 在又一方式中,X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}分别独立地为式:$-(R^{18})_x-(CFR^{17})_y-(CH_2)_z-$所示的基团。式中,x、y和z分别独立地为0～10的整数,x、y和z之和为1以上,用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

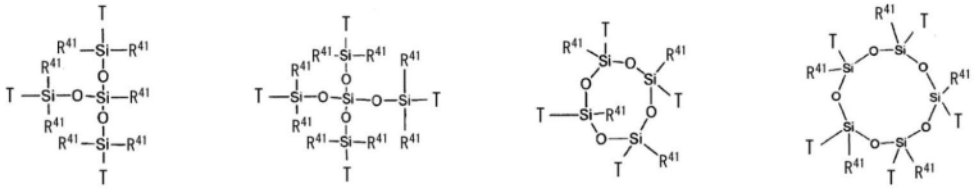
[0686] 上述式中,R^{18}在每次出现时分别独立地为氧原子、亚苯基、亚咔唑基、$-NR^{26}-$(式中,R^{26}表示氢原子或有机基团)或2价的有机基团。优选R^{18}为氧原子或2价的极性基团。

[0687] 作为上述“2价的极性基团”,没有特别限定,可以列举$-C(O)-$、$-C(=NR^{27})-$和$-C(O)NR^{27}-$(这些式中,R^{27}表示氢原子或低级烷基)。该“低级烷基”例如可以为碳原子数1～6的烷基,例如甲基、乙基、正丙基,它们可以被1个或1个以上的氟原子取代。

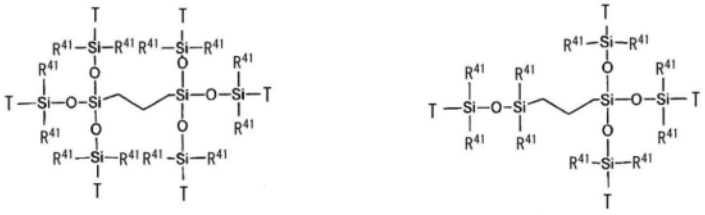
[0688] 上述式中,R^{17}在每次出现时分别独立地为氢原子、氟原子或低级氟代烷基,优选为氟原子。该“低级氟代烷基”例如为碳原子数1～6、优选碳原子数1～3的氟代烷基,优选为碳

原子数1～3的全氟烷基，更优选为三氟甲基、五氟乙基，进一步优选为三氟甲基。

[0689] 在又一方式中，作为X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}基的示例，可以列举下列基团：



[0690]





[0691] [式中，

[0692] R^{41}分别独立地为氢原子、苯基、碳原子数1～6的烷基或C_{1-6}烷氧基，优选为甲基；

[0693] 在各X^{101}基中，T中的任意几个为与分子主链的PFPE键合的以下基团：

[0694] $-CH_2O(CH_2)_2-$、

[0695] $-CH_2O(CH_2)_3-$、

[0696] $-CF_2O(CH_2)_3-$、

[0697] $-(CH_2)_2-$、

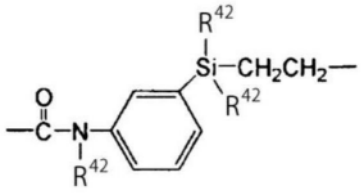
[0698] $-(CH_2)_3-$、

[0699] $-(CH_2)_4-$、

[0700] $-CONH-(CH_2)_3-$、

[0701] $-CON(CH_3)-(CH_2)_3-$、

[0702] $-CON(Ph)-(CH_2)_3-$(式中，Ph表示苯基)、或

[0703]  [式中，R^{42}分别独立地表示氢原子、C_{1-6}的烷基或C_{1-6}的烷氧基，优选表示甲基或甲氧基，更优选表示甲基]，

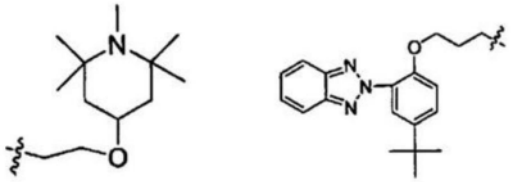
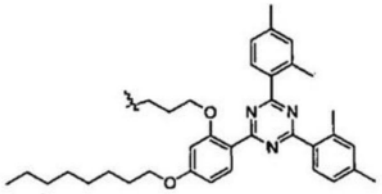
[0704] 其他的T的几个为与分子主链的和PFPE相反的基团(即，在式(A1)、(A2)、(D1)和(D2)中为碳原子，另外在下述式(B1)、(B2)、(C1)和(C2)中为Si原子，在存在的情况下，剩余的T分别独立地为甲基、苯基、C_{1-6}烷氧基或自由基捕捉基或紫外线吸收基。

[0705] 自由基捕捉基只要是能够捕获由于光照射产生的自由基的基团即可，没有特别限定，例如可以列举二苯甲酮类、苯并三唑类、苯甲酸酯类、水杨酸苯酯类、巴豆酸类、丙二酸

酯类、有机丙烯酸酯类、受阻胺类、受阻酚类或三嗪类的残基。

[0706] 紫外线吸收基只要是能够吸收紫外线的基团即可，没有特别限定，例如可以列举苯并三唑类、羟基二苯甲酮类、取代和未取代苯甲酸或水杨酸化合物的酯类、丙烯酸酯或肉桂酸烷氧酯类、草酰胺类、草酰替苯胺类、苯并噁嗪酮类、苯并噁唑类的残基。

[0707] 在优选的方式中，作为优选的自由基捕捉基或紫外线吸收基，可以列举：

[0708] 、或。

[0709] 在该方式中，X^{101}、X^{105}、X^{107}和X^{109}可以分别独立地为3～10价的有机基团。

[0710] 本发明的表面处理剂中，相对于式(A1)、(B1)、(C1)、(D1)和(E1)所示的化合物(以下也称为“(1)成分”)与式(A2)、(B2)、(C2)和(D2)所示的化合物(以下也称为“(2)成分”)的合计，式(A2)、(B2)、(C2)和(D2)所示的化合物为0.1摩尔％以上35摩尔％以下。相对于(2)成分，式(A2)、(B2)、(C2)和(D2)所示的化合物的含量的下限，优选为0.1摩尔％、更优选为0.2摩尔％、进一步优选为0.5摩尔％、更进一步优选为1摩尔％、特别优选为2摩尔％、尤其是5摩尔％。相对于(2)成分，式(A2)、(B2)、(C2)和(D2)所示的化合物的含量的上限优选为35摩尔％、更优选为30摩尔％、进一步优选为20摩尔％、更进一步优选为15摩尔％或10摩尔％。相对于(2)成分，式(A2)、(B2)、(C2)和(D2)所示的化合物优选为0.1摩尔％以上30摩尔％以下、更优选为0.1摩尔％以上20摩尔％以下、进一步优选为0.2摩尔％以上10摩尔％以下、更进一步优选为0.5摩尔％以上10摩尔％以下、特别优选为1摩尔％以上10摩尔％以下、例如2摩尔％以上10摩尔％以下或5摩尔％以上10摩尔％以下。通过使(2)成分在该范围内，能够进一步提升摩擦耐久性。

[0711] 上述表面处理剂中，(1)成分与(2)成分的组合优选为式(A1)所示的化合物与式(A2)所示的化合物的组合、式(B1)所示的化合物与式(B2)所示的化合物的组合、式(C1)所示的化合物与式(C2)所示的化合物的组合、式(D1)所示的化合物与式(D2)所示的化合物的组合。

[0712] 式(A1)和式(A2)所示的化合物中，优选t为2以上、更优选2～10的整数，进一步优选为2～6的整数。通过使t为2以上，具有R^{15}的Si原子存在多个，能够获得更高的耐久性。

[0713] 式(C1)和式(C2)所示化合物中，优选k为2或3，更优选为3。

[0714] 优选的方式中，式(C1)和式(C2)所示的化合物在末端具有－Si－$(Z-SiR^{72}_3)_2$或－Si－$(Z-SiR^{72}_3)_3$结构，更优选具有－Si－$(Z-SiR^{72}_3)_3$结构。通过使末端为这种结构，能够获得更高的耐久性。

[0715] 式(D1)和式(D2)所示化合物中，优选l′为2或3，更优选为3。

[0716] 优选的方式中，式(D1)和式(D2)所示的化合物在末端具有－C－$(Y-SiR^{85}_3)_2$或－Si－$(Y-SiR^{85})_3$结构，更优选具有－Si－$(Y-SiR^{85})_3$结构。通过使末端为这样的结构，能够获得更高的耐久性。

[0717] 在一个方式中，化合物(β)为上述式(A1)、(B1)、(C1)、(D1)或(E1)所示的化合物。

[0718] 在一个方式中，化合物(β)为上述式(A2)、(B2)、(C2)或(D2)所示的化合物。

[0719] 在一个方式中，化合物(β)为上述式(A1)、(A2)、(C1)、(C2)、(D1)、(D2)或(E1)所示的化合物。这些化合物可以在末端具有多个具备羟基或能够水解的基团的Si，因而能够获得更高的摩擦耐久性。

[0720] 在一个方式中，化合物(β)为上述(C1)、(C2)、(D1)、(D2)或(E1)所示的化合物。

[0721] 在一个方式中，化合物(β)为上述(C1)、(C2)、(D1)或(D2)所示的化合物。

[0722] 在一个方式中，化合物(β)为上述式(A1)和(A2)所示的化合物。

[0723] 在一个方式中，化合物(β)为上述式(B1)和(B2)所示化合物。

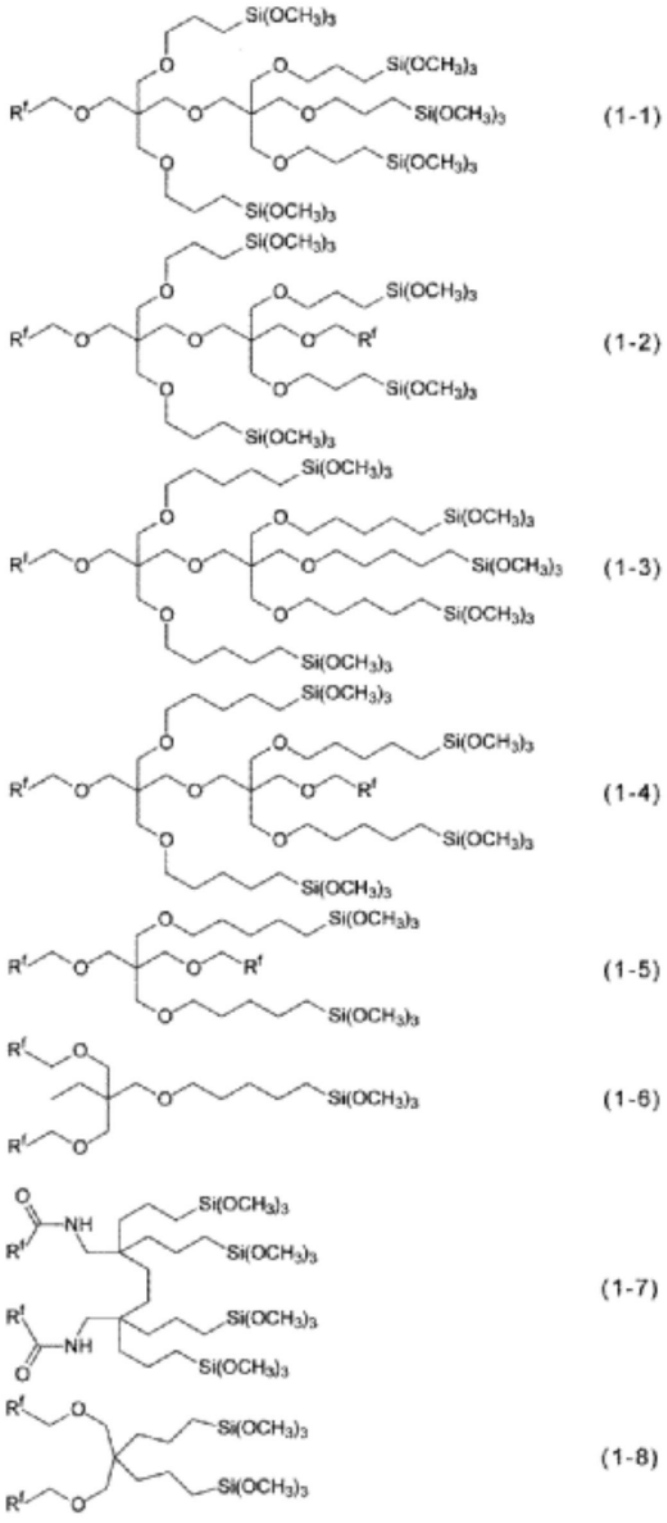
[0724] 在一个方式中，化合物(β)为上述式(C1)和(C2)所示的化合物。通过作为化合物(β)使用上述式(C1)和(C2)所示的化合物，摩擦耐久性和表面滑动性提升。并且与上述化合物(α)那样的包含异氰脲酸骨架的化合物的混合性提高。

[0725] 在一个方式中，化合物(β)为上述式(D1)和(D2)所示的化合物。

[0726] 在一个方式中，化合物(β)为上述式(E1)所示的化合物。

[0727] 作为优选的化合物(E1)，例如可以列举下式化合物(1－1)～(1－8)。该化合物从工业上容易制造、容易操作、表面处理层的拨水拨油性、耐摩擦性、指纹污垢除去性、润滑性、外观更优异的观点考虑优选。

[0728]



[0729] 本发明中使用的化合物(β)的数均分子量优选为1,000～30,000,更优选为1,500～30,000,进一步优选为2,000～10,000。

[0730] 本发明的表面处理剂中,化合物(α)与化合物(β)的重量比优选为1:99～99:1,更优选为5:95～90:10,进一步优选为30:70～90:10,更进一步优选为30:70～70:30。通过使化合物(α)与化合物(β)的重量比在该范围内,能够兼备优异的紫外线耐久性和表面滑动性、磨耗耐久性、例如橡皮耐久性、钢丝绒耐久性等。

[0731] 在一个方式中,化合物(α)的数均分子量与化合物(β)的数均分子量之比优选为9:

1～1:9,更优选为7:3～3:7,进一步优选为6:4～4:6。

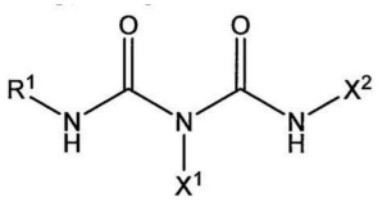
[0732] 在一个方式中,化合物(α)的数均分子量大于化合物(β)的数均分子量。在化合物(α)的数均分子量大于化合物(β)的数均分子量时、优选数均分子量比存在7:3～6:4(化合物(α):化合物(β))的关系时,动摩擦系数下降,能够提升表面滑动性。

[0733] 在另一方式中,化合物(α)的数均分子量在化合物(β)的数均分子量以下。在化合物(α)的数均分子量在化合物(β)的数均分子量以下时、优选数均分子量比为5:5～2:8(化合物(α):化合物(β))时,动摩擦系数下降,能够提升表面滑动性,还能够提升耐磨耗性。

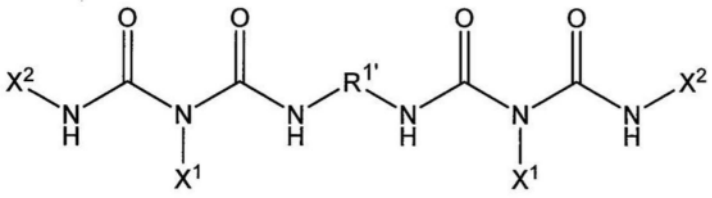
[0734] 上述式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)、(D2)和(E1)所示的化合物可以按照公知的方法制造。

[0735] 本发明的表面处理剂除了可以含有化合物(α)和化合物(β)以外,还可以含有其他的硅烷化合物。

[0736] 作为其他的硅烷化合物,可以列举:式(α1)所示的化合物和式(α2)所示的化合物的异氰脲酸环开环而形成的、式(α1′)所示的化合物和式(α2′)所示的化合物;以及除了全氟聚醚基不具有OCF_2单元以外,具有与式(A1)、(A2)、(B1)、(B2)、(C1)、(C2)、(D1)、(D2)和(E1)相同结构的硅烷化合物。

[0737] 

(α1′)



(α2′)

[0738] (式中,各符号的含义与式(α1)和式(α2)相同。)

[0739] 上述不具有OCF_2单元的全氟聚醚基例如可以列举$-(OC_6F_{12})_{m11}-(OC_5F_{10})_{m12}-(OC_4F_8)_{m13}-(OC_3X^{10}{}_6)_{m14}-(OC_2F_4)_{m15}-$所示的化合物(式中,各符号的含义与上述聚醚链相同)。

[0740] 上述不具有OCF_2单元的全氟聚醚基可以为下述式:$-(OC_3X^{10}{}_6)_{m14}-$(式中,m14和X^{11}的含义同上,优选X^{11}为F)所示的基团、和下述式:$-(OC_2F_4-R^{11})_f-$(式中,R^{11}为选自OC_2F_4、OC_3F_6和OC_4F_8中的基团,f为2～100的整数)所示的基团。

[0741] $-(OC_3X^{10}{}_6)_{m14}-$优选为$-(OC_3F_6)_{m14}-$,更优选为$-(OCF(CF_3)CF_2)_{m14}-$或$-(OCF_2CF_2CF_2)_{m14}-$,特别优选为$-(OCF_2CF_2CF_2)_{m14}-$。

[0742] 这些其他的硅烷化合物在表面处理剂中含有或不含有均可,在含有的情况下,相对于化合物(α)的合计100mol份,优选为0.01～20mol份、更优选为0.1～15mol份、例如为1～10mol份或3～5mol份。

[0743] 在一个方式中,本发明的表面处理剂除了含有上述化合物(α)和化合物(β)之外,还可以含有来源于该化合物合成的化合物、例如$R^1-OSO_2CF_3$或$CF_3SO_2O-R^{1'}-OSO_2CF_3$所示的化合物。

[0744] 在一个方式中，本发明的表面处理剂除了含有上述化合物(α)和化合物(β)之外，还可以含有发生溶胶－凝胶反应的硅烷化合物(以下也称为“溶胶－凝胶化合物”)。作为该溶胶－凝胶化合物，可以列举例如氟代烷基硅烷化合物、脂肪族硅烷化合物、烷氧基硅烷化合物、异氰酸酯硅烷化合物、氨基硅烷化合物等。该溶胶－凝胶化合物可以为1种或2种以上。

[0745] 作为上述氟代烷基硅烷化合物，例如为下述式：$B(CF_2)_rCH_2CH_2Si(CH_3)_{3-s}X_s$所示的化合物(式中，B为$-CF_3$或$-CH_2CH_2Si(CH_3)_{3-t}X_t$，X为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等烷氧基、或氯基或异氰酸酯基等1价的能够水解的基团，t为1～3的整数，r为0～12的整数，s为1～3的整数)。

[0746] 例如，氟代烷基硅烷化合物可以使用：

[0747] $CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$、$CF_3(CF_2)_{11}CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$、$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$CF_3CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$、$CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CH_2)_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCH_3Cl_2$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCH_3(OCH_3)_2$等单末端具有水解性基团的氟代烷基硅烷；或

[0748] $Cl_3SiCH_2CH_2(CF_2)_{12}CH_2CH_2SiCl_3$、$Cl_2(CH_3)SiCH_2CH_2(CF_2)_{12}CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$、$Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_{12}CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$Cl_3SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2SiCl_3$、$Cl_2(CH_3)SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$、$Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_{10}CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$Cl_3SiCH_2CH_2(CF_2)_8CH_2CH_2SiCl_3$、$Cl_2(CH_3)SiCH_2CH_2(CF_2)_8CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$、$Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_8CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$Cl_3SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2SiCl_3$、$Cl_2(CH_3)SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$、$Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2(CF_2)_6CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$、$Cl_3SiCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2SiCl_3$、$Cl_2(CH_3)SiCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$、$Cl(CH_3)_2SiCH_2CH_2CF_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl$等两末端具有水解性基团的氟代烷基硅烷。

[0749] 作为上述脂肪族硅烷化合物，例如有$CH_3(CH_2)_5Si(OCH_3)_3$、$CH_3(CH_2)_5SiCl_3$、$CH_3(CH_2)_{11}Si(OC_2H_5)_3$、$(CH_3)_2CHCH_2Si(OCH_3)_3$等。优选列举$CH_3(CH_2)_5Si(OCH_3)_3$(正己基三甲氧基硅烷)、$CH_3(CH_2)_{11}Si(OC_2H_5)_3$(正十二烷基三乙氧基硅烷)、$(CH_3)_2CHCH_2Si(OCH_3)_3$(异丁基三甲氧基硅烷)等。

[0750] 作为上述烷氧基硅烷化合物，例如可以列举低级烷氧基硅烷化合物，例如$Si(OC_2H_5)_4$、$Si(OCH_3)_4$、$CH_3Si(OCH_3)_3$、$Si(OC_3H_7)_4$等，只要是发生水解的硅烷化合物即可。其中，该烷氧基硅烷化合物是上述化合物(α)和化合物(β)以外的化合物。

[0751] 作为上述异氰酸酯硅烷化合物，例如有$(CH_3)_3SiNCO$、$(CH_3)_3Si(NCO)_3$、$CH_3Si(NCO)_3$、$CH_2=CHSi(NCO)_3$、苯基－$Si(NCO)_3$、$Si(NCO)_4$、$C_2H_5OSi(NCO)_3$等。优选列举$CH_3Si(NCO)_3$(甲基甲硅烷基三异氰酸酯)或该$CH_3Si(NCO)_3$等。

[0752] 上述氨基硅烷化合物可以列举3－氨丙基三乙氧基硅烷、N－(2－氨乙基)3－氨丙基三甲氧基硅烷、N－(2－氨乙基)3－氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N－苯基－3－氨丙基三甲氧基硅烷等。

[0753] 包含上述溶胶－凝胶化合物的表面处理剂中，可以含有酸催化剂0.1～5份、优选

0.5～3份。作为该酸催化剂，有硝酸、盐酸、硫酸等无机酸类；草酸、六氟戊二酸等二羧酸类；对甲苯磺酸、三氟乙酸等有机酸类等。酸催化剂优选为草酸、硝酸等。

[0754] 包含上述溶胶－凝胶化合物的表面处理剂可以利用有机溶剂稀释。作为这样的有机溶剂，只要能够使上述氟代烷基硅烷化合物等均匀分散溶解就没有特别限定，有乙醇、丁醇、异丙醇等低级醇类；丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类；甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等溶纤剂类；二甲苯、甲苯等芳香族烃类；正己烷、正庚烷等脂肪族烃类；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类等。

[0755] 本发明的表面处理剂可以含有能够理解为含氟油的(非反应性的)氟代聚醚化合物、优选全氟(聚)醚化合物(以下称为“含氟油”)。在含有该含氟油时，能够进一步提升使用表面处理剂形成的表面处理层的表面滑动性。

[0756] 作为上述含氟油，没有特别限定，例如可以列举以下通式(3)所示的化合物(全氟聚醚化合物)。

[0757] $Rf^1-(OC_4F_8)_{a'}-(OC_3F_6)_{b'}-(OC_2F_4)_{c'}-(OCF_2)_{d'}-Rf^2$…(3)

[0758] 式中，Rf^1表示可以被1个或1个以上的氟原子取代的C_{1-16}的烷基(优选C_{1-16}的全氟烷基)，Rf^2表示可以被1个或1个以上的氟原子取代的C_{1-16}的烷基(优选C_{1-16}的全氟烷基)、氟原子或氢原子，Rf^1和Rf^2更优选分别独立地为C_{1-3}的全氟烷基。

[0759] a′、b′、c′和d′分别表示构成聚合物主骨架的全氟聚醚的4种重复单元数，彼此独立地为0以上300以下的整数，a′、b′、c′和d′之和至少为1，优选为1～300，更优选为20～300。标注角标a′、b′、c′或d′并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。这些重复单元中，$-(OC_4F_8)-$可以为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF(CF_3)CF_2CF_2)-$、$-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)-$、$-(OCF_2CF_2CF(CF_3))-$、$-(OC(CF_3)_2CF_2)-$、$-(OCF_2C(CF_3)_2)-$、$-(OCF(CF_3)CF(CF_3))-$、$-(OCF(C_2F_5)CF_2)-$和$-(OCF_2CF(C_2F_5))-$的任一种，优选为$-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)-$。$-(OC_3F_6)-$可以为$-(OCF_2CF_2CF_2)-$、$-(OCF(CF_3)CF_2)-$和$-(OCF_2CF(CF_3))-$的任一种，优选为$-(OCF_2CF_2CF_2)-$。$-(OC_2F_4)-$可以为$-(OCF_2CF_2)-$和$-(OCF(CF_3))-$的任一种，优选为$-(OCF_2CF_2)-$。

[0760] 作为上述通式(3)所示的全氟聚醚化合物的示例，可以列举以下通式(3a)和(3b)的任一式所示的化合物(可以为1种或2种以上的混合物)。

[0761] $Rf^1-(OCF_2CF_2CF_2)_{b''}-Rf^2$ …(3a)

[0762] $Rf^1-(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{a''}-(OCF_2CF_2CF_2)_{b''}-(OCF_2CF_2)_{c''}-(OCF_2)_{d''}-Rf^2$ …(3b)

[0763] 这些式中，Rf^1和Rf^2如上所述；在式(3a)中，b″为1以上100以下的整数；在式(3b)中，a″和b″分别独立地为0以上30以下、例如1以上30以下的整数，c″和d″分别独立地为1以上300以下的整数。标注角标a″、b″、c″、d″并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

[0764] 上述含氟油可以具有1,000～30,000的数均分子量。由此，能够获得高的表面滑动性。

[0765] 本发明的表面处理剂中，含氟油可以含有也可以不含有，在含有的情况下，相对于上述含全氟聚醚基的化合物的合计100质量份(分别在2种以上的情况下为它们的合计，下同)，例如可以含有0.1～500质量份、优选1～400质量份、更优选5～300质量份。

[0766] 通式(3a)所示的化合物和通式(3b)所示的化合物分别可以单独使用，也可以组合

使用。与使用通式(3a)所示的化合物相比，使用通式(3b)所示的化合物时能够获得更高的表面滑动性，因而优选。在将它们组合使用的情况下，通式(3a)所示的化合物与通式(3b)所示的化合物的质量比优选为1:1～1:30，更优选为1:1～1:10。根据这种质量比，能够得到表面滑动性与摩擦耐久性的平衡优异的表面处理层。

[0767] 在一个方式中，含氟油含有通式(3b)所示的1种或1种以上的化合物。在该方式中，表面处理剂中的含氟代(聚)醚基的化合物的合计与式(3b)所示的化合物的质量比优选为10:1～1:10，更优选为4:1～1:4。

[0768] 在一个方式中，式(3a)所示的化合物的平均分子量优选为2,000～8,000。

[0769] 在一个方式中，式(3b)所示的化合物的平均分子量优选为8,000～30,000。

[0770] 在另一方式中，式(3b)所示的化合物的平均分子量优选为3,000～8,000。

[0771] 在优选的方式中，在利用真空蒸镀法形成表面处理层的情况下，含氟油的平均分子量可以大于化合物(α)的平均分子量和化合物(β)的平均分子量。通过为这样的平均分子量，能够获得更优异的摩擦耐久性和表面滑动性。

[0772] 另外，从其他观点考虑，含氟油可以为通式Rf^3－F(式中，Rf^3为C_{5-16}全氟烷基)所示的化合物。并且，也可以为氯三氟乙烯低聚物。Rf^3－F所示的化合物和氯三氟乙烯低聚物与末端为C_{1-16}全氟烷基且在上述分子末端具有碳－碳不饱和键的含氟化合物所示的化合物能够获得高的亲和性，在这一点上是优选的。

[0773] 在本发明的表面处理剂含有可以理解为上述(d)硅油的(非反应性的)有机硅化合物(以下称为“硅油”)的情况下，能够进一步提升使用表面处理剂形成的表面处理层的表面滑动性。

[0774] 作为上述硅油，例如，可以使用硅氧烷键为2,000以下的直链状或环状的硅油。直链状的硅油可以为所谓线性硅油和改性硅油。作为线性硅油，可以列举二甲基硅油、甲基苯基硅油、甲基含氢硅油。作为改性硅油，可以列举利用烷基、芳烷基、聚醚、高级脂肪酸酯、氟代烷基、氨基、环氧基、羧基、醇等对线性硅油进行改性而得的硅油。环状的硅油例如可以列举环状二甲基硅氧烷油等。

[0775] 本发明的表面处理剂中，相对于化合物(α)的平均分子量和化合物(β)的合计100质量份(2种以上时为它们的合计、下同)，该硅油的含量例如为0～300质量份，优选为0～200质量份。

[0776] 如上所述，本发明的表面处理剂可以含有催化剂、溶剂、醇、过渡金属、卤化物离子、分子结构内包含具有非共用电子对的原子的化合物等。

[0777] 作为上述催化剂，可以列举酸(例如乙酸、三氟乙酸等)、碱(例如氨、三乙胺、二乙胺等)、过渡金属(例如Ti、Ni、Sn等)等。

[0778] 催化剂促进上述硅烷化合物的水解和脱水缩合，促进被覆层的形成。

[0779] 作为上述过渡金属，可以列举铂、钌、铑等。

[0780] 作为上述卤化物离子，可以列举氯化物离子等。

[0781] 上述分子结构内包含具有非共用电子对的原子的化合物优选包含选自氮原子、氧原子、磷原子和硫原子中的至少1种原子，更优选包含硫原子或氮原子。

[0782] 上述分子结构内包含具有非共用电子对的原子的化合物优选在分子结构内包含选自氨基、酰胺基、亚磺酰基、P＝O基、S＝O基和磺酰基中的至少1种官能团，更优选包含选

自P=O基和S=O基中的至少1种官能团。

[0783] 上述分子结构内包含具有非共用电子对的原子的化合物优选为选自脂肪族胺化合物、芳香族胺化合物、磷酸酰胺化合物、酰胺化合物、脲化合物和亚砜化合物中的至少1种化合物，更优选为选自脂肪族胺化合物、芳香族胺类、磷酸酰胺、脲化合物和亚砜化合物中的至少1种化合物，特别优选为选自亚砜化合物、脂肪族胺化合物和芳香族胺化合物中的至少1种化合物，进一步优选为亚砜化合物。

[0784] 作为上述脂肪族胺化合物，例如可以列举二乙胺、三乙胺等。作为上述芳香族胺化合物，例如可以列举苯胺、吡啶等。作为上述磷酸酰胺化合物，例如可以列举六甲基磷酰胺等。作为上述酰胺化合物，例如可以列举N,N－二乙基乙酰胺、N,N－二乙基甲酰胺、N,N－二甲基乙酰胺、N－甲基甲酰胺、N,N－二甲基甲酰胺、N－甲基吡咯烷酮等。作为上述脲化合物，可以列举四甲基脲等。作为上述亚砜化合物，可以列举二甲基亚砜(DMSO)、四亚甲基亚砜、甲基苯基亚砜、二苯基亚砜等。这些化合物中，优选使用二甲基亚砜或四亚甲基亚砜。

[0785] 作为上述醇，例如可以列举碳原子数1～6的醇化合物。

[0786] 作为上述溶剂，例如可以使用以下溶剂：C_{5-12}的全氟脂肪族烃(例如全氟己烷、全氟甲基环己烷和全氟－1,3－二甲基环己烷)；多氟芳香族烃(例如双(三氟甲基)苯)；多氟脂肪族烃(例如$C_6F_{13}CH_2CH_3$(例如旭硝子株式会社生产的Asahiklin(注册商标)AC－6000)、1,1,2,2,3,3,4－七氟环戊烷(例如日本Zeon株式会社生产的Zeorora(注册商标)H)；氢氟烃(HFC)(例如1,1,1,3,3－五氟丁烷(HFC－365mfc))；氢氯氟烃(例如HCFC－225(Asahiklin(注册商标)AK225))；氢氟醚(HFE)(例如全氟丙基甲基醚($C_3F_7OCH_3$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标名)7000)、全氟丁基甲基醚($C_4F_9OCH_3$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标名)7100)、全氟丁基乙基醚($C_4F_9OC_2H_5$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标名)7200)、全氟己基甲基醚($C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标名)7300)等烷基全氟烷基醚(全氟烷基和烷基可以为直链或支链状)、或者$CF_3CH_2OCF_2CHF_2$(例如旭硝子株式会社生产的Asahiklin(注册商标)AE－3000))、1,2－二氯－1,3,3,3－四氟－1－丙烯(例如三井杜邦氟化学株式会社生产的Vertrel(注册商标)Sion)等。这些溶剂可以单独使用，或者将2种以上组合作为混合物使用。并且，例如为了调节含全氟聚醚基的硅烷化合物的溶解性等，也可以与其他的溶剂混合。

[0787] 作为其他的成分，除了上述成分以外，还可以列举例如四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、3－氨丙基三甲氧基硅烷、3－环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷等。

[0788] 在本发明的表面处理剂中，上述化合物(α)和化合物(β)的浓度的合计优选为0.001～1质量％，优选为0.005～0.5质量％，更优选为0.01～0.2质量％。

[0789] 在基材表面形成表面处理剂的膜的方法没有特别限定。例如可以使用湿润被覆法。

[0790] 作为湿润被覆法的例子，可以列举浸涂、旋涂、流涂、喷涂、辊涂、凹版涂布以及类似的方法，优选喷涂。本发明的方法所使用的包含化合物α的表面处理剂不易引起喷雾器喷嘴的堵塞，因而适合喷涂。

[0791] 膜形成优选以本发明的表面处理剂与用于水解和脱水缩合的催化剂一起存在于膜中的方式实施。简言之，在利用湿润被覆法的情况下，将本发明的表面处理剂利用溶剂稀

释后、即将应用于基材表面之前，可以在本发明的表面处理剂的稀释液中添加催化剂。

[0792] 从表面处理剂的稳定性和溶剂的挥发性的观点考虑，将上述表面处理剂稀释的溶剂优选使用如下溶剂：碳原子数5～12的全氟脂肪族烃(例如全氟己烷、全氟甲基环己烷和全氟－1,3－二甲基环己烷)；多氟芳香族烃(例如双(三氟甲基)苯)；多氟脂肪族烃(例如$C_6F_{13}CH_2CH_3$(例如旭硝子株式会社生产的Asahiklin(注册商标)AC－6000)、1,1,2,2,3,3,4－七氟环戊烷(例如日本Zeon株式会社生产的Zeorora(注册商标)H)；氢氟醚(HFE)(例如全氟丙基甲基醚($C_3F_7OCH_3$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7000)、全氟丁基甲基醚($C_4F_9OCH_3$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7100)、全氟丁基乙基醚($C_4F_9OC_2H_5$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7200)、全氟己基甲基醚($C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7300)等的烷基全氟烷基醚(全氟烷基和烷基可以为直链或支链状)、或者$CF_3CH_2OCF_2CHF_2$(例如旭硝子株式会社生产的Asahiklin(注册商标)AE－3000))等。这些溶剂可以单独使用，或者作为2种以上的混合物使用。其中，优选氢氟醚，特别优选全氟丁基甲基醚($C_4F_9OCH_3$)和/或全氟丁基乙基醚($C_4F_9OC_2H_5$)。上述稀释溶剂可以回收再利用。例如可以使处理装置形成密闭体系，利用冷凝器、蒸馏装置等仅回收作为挥发成分的溶剂。

[0793] 催化剂可以使用任意适当的酸或碱。作为酸催化剂，例如可以使用乙酸、甲酸、三氟乙酸等。另外，作为碱催化剂，例如可以列举氨、有机胺类等。

[0794] 作为上述后处理，例如可以列举热处理。热处理的温度没有特别限定，例如可以为60～250℃、优选100℃～180℃。热处理的时间没有特别限定，例如可以为30分钟～5小时、优选1～3小时。

[0795] 另外，在后处理中，例如可以逐步实施水分供给和干燥加热，进一步详细而言可以如下所述实施。

[0796] 另外，后处理并不是必须的工序，也可以不进行后处理。在不进行后处理的情况下，在形成表面处理剂的膜之后，优选静置8小时以上、优选12小时以上、更优选15小时以上。静置中的温度可以为室温，例如为20～35℃。

[0797] 如上所述在基材表面形成本发明的表面处理剂的膜后，向该膜(以下也称为“前体层”)供给水分。水分的供给方法没有特别限定，例如可以使用利用前体层(和基材)与周围气氛的温度差引起的结露、或吹送水蒸气(蒸汽)等的方法。

[0798] 可以认为在向前体层供给水分时，水与本发明的表面处理剂中的含氟代(聚)醚基的硅烷化合物的Si所键合的能够水解的基团发生作用，能够使该化合物迅速地水解。

[0799] 水分的供给例如可以在0～250℃、优选60℃以上、进一步优选100℃以上、优选180℃以下、进一步优选150℃以下的气氛下实施。通过在这种温度范围内供给水分，能够使水解进行。此时的压力没有特别限定，简便地可以设定为常压。

[0800] 接着，在该基材的表面在超过60℃的干燥气氛下对该前体层进行加热。干燥加热方法没有特别限定，将前体层与基材一起放置在超过60℃、优选超过100℃的温度、例如为250℃以下、优选180℃以下的温度且不饱和水蒸气压的气氛下即可。此时的压力没有特别限定，简便地可以设定为常压。

[0801] 在这种气氛下，在化合物间，水解后的Si所键合的基团彼此之间迅速发生脱水缩合。此外，在该化合物与基材之间，在该化合物的水解后的Si所键合的基团与在基材表面存

在的反应性基团之间迅速发生反应，在存在于基材表面的反应性基团为羟基的情况下发生脱水缩合。结果，在化合物之间形成键，并且在该化合物与基材之间形成键。

[0802] 上述水分供给和干燥加热可通过使用过热水蒸气来连续地实施。

[0803] 过热水蒸气是将饱和水蒸气加热至高于沸点的温度而得到的气体，是在常压下通过超过100℃、通常为250℃以下、例如180℃以下的温度且超过沸点的温度的加热形成不饱和水蒸气压的气体。将形成有前体层的基材暴露在过热水蒸气中时，首先，由于过热水蒸气与温度较低的前体层之间的温度差，在前体层表面生成结露，由此向前体层供给水分。不久，随着过热水蒸气与前体层之间的温度差减小，前体层表面的水分在过热水蒸气所形成干燥气氛中气化，前体层表面的水分量逐渐减少。在前体层表面的水分量减少的过程、即前体层处于干燥气氛下的过程中，基材的表面的前体层与过热水蒸气接触，从而被加热至该过热水蒸气的温度(常压下为超过100℃的温度)。因此，如果使用过热水蒸气，仅通过将形成有前体层的基材暴露在过热水蒸气中，就能够连续地实施水分供给和干燥加热。

[0804] 可以如上所述实施后处理。该后处理可以为了提高表面处理层的耐久性而实施，但请注意该后处理对于制造本发明的物品而言并不是必须的。例如，也可以在将本发明的表面处理剂应用于基材表面后仅直接静置。

[0805] 如上所述操作，形成包括基材、和在该基材的表面由含有含聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂形成的层的物品。

[0806] 表面处理层的厚度没有特别限定。在光学部件的情况下，从光学性能、表面滑动性、摩擦耐久性和防污性的观点考虑，表面处理层的厚度优选为1～50nm、更优选1～30nm、进一步优选1～15nm的范围。

[0807] 本发明还提供具有由本发明制造方法制得的表面处理层的物品。

[0808] 本发明的物品包括基材、和在该基材的表面由含有含聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂形成的层。由本发明的制造方法得到的物品的表面处理层除了具有优异的耐候性和耐UV性之外，还具有充分的拨油性、滑动性、摩擦耐久性、耐药品性、例如耐盐水性。

[0809] 因此，本发明的物品能够有效地用于即使在风雨或附着污染物质等的屋外的恶劣的环境条件下长期使用也需要维持耐磨耗性、拨水性、防污性的用途。

[0810] 优选的方式中，本发明的物品能够用于玻璃，特别是建筑用玻璃、车辆用、船舶用或航空器用等的玻璃或者镜玻璃、例如汽车用玻璃、汽车用车门后视镜或汽车用翼子板后视镜等、或者车载摄像机所使用的玻璃等。

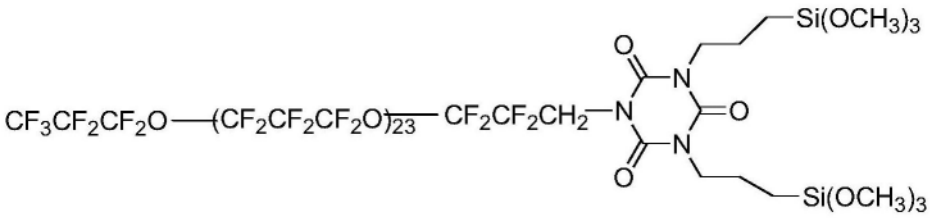
[0811] 实施例

[0812] 下面列举实施例对本发明进行说明，但本发明并不仅限于这些实施例。其中，在本实施例中，以下所示的化学式均表示平均组成，构成全氟聚醚的重复单元((CF$_2$CF$_2$CF$_2$O)、(CF$_2$CF$_2$O)、(CF$_2$O)等)的存在顺序是任意的。

[0813] 合成例1

[0814] 按照专利文献1中记载的方法，合成以下的化合物(A)。在通过该合成得到的生成物(A)中含有以下所示的化合物(B)～(I)。

[0815] 化合物(A)

[0816] 

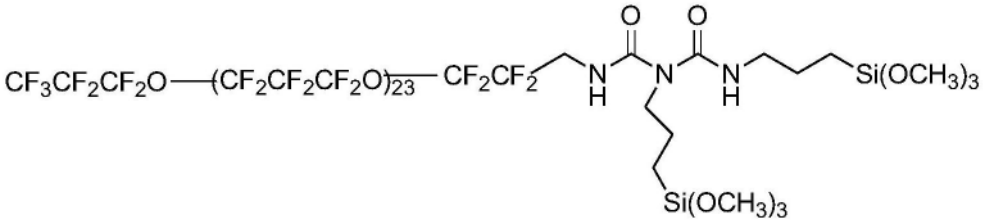
[0817] 化合物(B)

[0818] $CF_3CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{23}-CF_2CF_2CH_2OSi(OCH_3)_3$

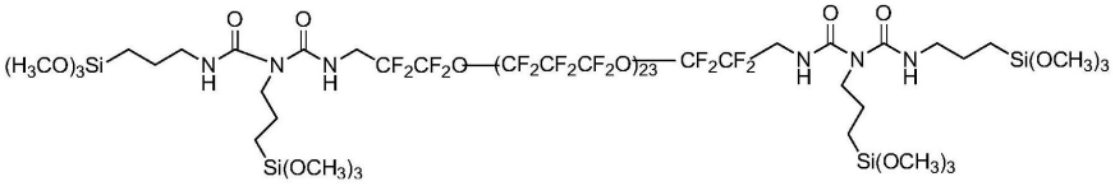
[0819] 化合物(C)

[0820] $(H_3CO)_3SiOCH_2CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{23}-CF_2CF_2CH_2OSi(OCH_3)_3$

[0821] 化合物(D)

[0822] 

[0823] 化合物(E)

[0824] 

[0825] 化合物(F)

[0826] $CF_3CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{23}-CF_2CF_2CF_3$

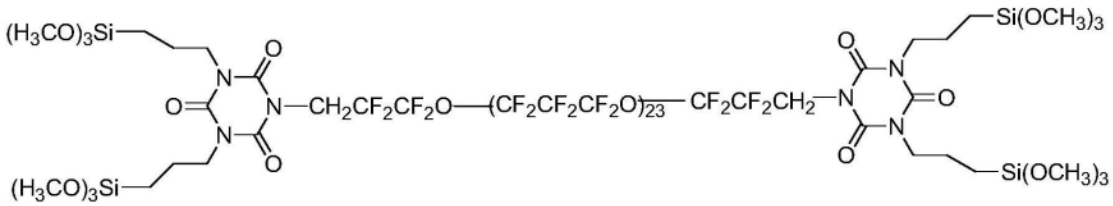
[0827] 化合物(G)

[0828] $CF_3CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{23}-CF_2CF_2CH_2OSO_2CF_3$

[0829] 化合物(H)

[0830] $CF_3SO_3CH_2CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{23}-CF_2CF_2CH_2OSO_2CF_3$

[0831] 化合物(I)

[0832] 

[0833] 关于生成物(A)的组成(摩尔比),化合物(A)为61%、化合物(B)为2%、化合物(D)为2%、化合物(E)为2%、化合物(F)为20%、化合物(I)为13%。

[0834] 将合成例1中得到的生成物(A)溶解在氢氟醚(3M公司生产、Novec HFE7200)中,使生成物(A)的浓度达到0.1wt%,制成试液(A)。

[0835] 合成例2

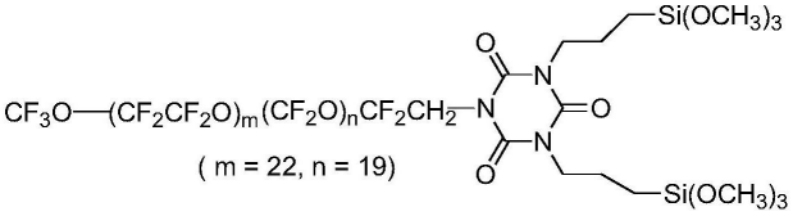
[0836] 接着，按照公报WO2018/056410所记载的方法，也进行精制工序，由此合成以下的以化合物(A)为主成分的生成物(B)。关于生成物(B)的组成(摩尔比)，化合物(A)为91％、化合物(B)为4％、化合物(D)为5％。

[0837] 将合成例2中得到的生成物(B)溶解在氢氟醚(3M公司生产、Novec HFE7200)中，使生成物(B)的浓度达到浓度0.1wt％，制成试液(B)。

[0838] 合成例3

[0839] 接着，按照公报WO2018/056410所记载的方法，合成以以下化合物(J)为主成分的含PFPE化合物(C)。

[0840] 化合物(J)

[0841] 

[0842] 化合物(K)

[0843] $CF_3O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2CH_2OSi(OCH_3)_3$

[0844] (m＝22,n＝19)

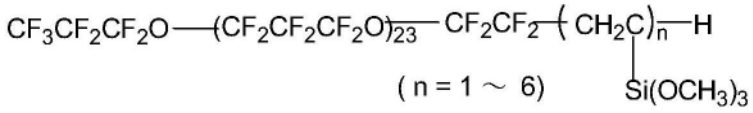
[0845] 关于含PFPE化合物(C)的组成(摩尔比)，化合物(J)为95％、化合物(K)为5％。

[0846] 将合成例3中得到的含PFPE化合物(C)溶解在氢氟醚(3M公司生产、Novec HFE7200)中，使浓度达到0.1wt％，制成试液(C)。

[0847] 对照化合物的试剂(D)

[0848] 作为对照化合物，将以下的化合物(L)溶解在氢氟醚(3M公司生产、Novec HFE7200)中，使浓度达到0.1wt％，制成试液(D)。

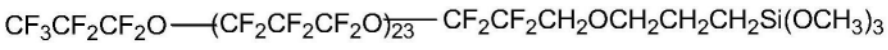
[0849] 化合物(L)

[0850] 

[0851] 对照化合物的试剂(E)

[0852] 作为对照化合物，将以下的化合物(M)溶解在氢氟醚(3M公司生产、Novec HFE7200)中，使浓度达到0.1wt％，制成试液(E)。

[0853] 化合物(M)

[0854] 

[0855] 对照化合物的试剂(F)

[0856] 作为对照化合物，将以下的化合物(N)溶解在氢氟醚(3M公司生产、Novec HFE7200)中，使浓度达到0.1wt％，制成试液(F)。

[0857] 化合物(N)

[0858] $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

[0859] 实施例1

[0860] • 拨水基材1的形成

[0861] 利用水和醇清洗厚度2.0mm的浮法玻璃(透明)基板(平面尺寸70mm×150mm)的顶面,进行干燥,得到拨水层形成用的基材1。

[0862] 大气压等离子体清洗

[0863] 使用大气压等离子体放电处理装置(Creating Nano Tech.Inc.制、Si-Plasma^{R}),以下述条件对上述基材1的顶面进行大气压等离子体处理,进行清洗和活性化。

[0864] <气体条件>

[0865] 放电气体:氩气(Ar)、反应气体:氧气(O_2)

[0866] <等离子体照射条件>

[0867] 等离子体功率:744W(在740～750W的范围控制输出功率)

[0868] Ar流:34L/分钟(以30～40L/分钟控制流量)

[0869] O_2流:34L/分钟(以30～40L/分钟控制流量)

[0870] PCW(冷却水):2.6L/分钟(以2.0～3.0L/分钟控制流量)

[0871] 使等离子体照射面与基材的顶面之间的距离在0.5～3.0mm的范围内,进行等离子体照射。

[0872] ·拨水层的形成

[0873] 接着,立即使用市售的搭载有2流体喷嘴的喷涂装置,将上述制备的试液(A)以喷头速度70mm/sec均匀地喷涂于基材的表面。以试液(A)的涂布量在基材的每单位m^2达到50g的方式进行处理。之后,将基材取出,在大气中以室温静置24小时,由此得到拨水基材1。

[0874] 实施例2

[0875] ·拨水基材2的形成

[0876] 试液(A)中以相对于含PFPE化合物(A)为100wt ppm的比例添加三氟乙酸,进行喷涂,除此以外,与实施例1同样操作,得到拨水基材2。

[0877] 实施例3

[0878] ·拨水基材3的形成

[0879] 除了使用试液(B)代替试液(A)以外,与实施例1同样操作,得到拨水基材3。

[0880] 实施例4

[0881] ·拨水基材4的形成

[0882] 除了使用试液(C)代替试液(A)以外,与实施例1同样操作,得到拨水基材4。

[0883] 比较例1

[0884] ·拨水基材5的形成

[0885] 除了使用试液(D)代替试液(A)以外,与实施例1同样操作,得到拨水基材5。

[0886] 比较例2

[0887] ·拨水基材6的形成

[0888] 除了使用试液(E)代替试液(A)以外,与实施例1同样操作,得到拨水基材6。

[0889] 比较例3

[0890] ·拨水基材7的形成

[0891] 使用试液(F)代替试液(A),添加相对于化合物(N)为100wt ppm比例的三氟乙酸,进行喷涂,除此以外,与实施例1同样操作,得到拨水基材7。

[0892] 对所得到的各基材(拨水基材1～7)进行下述评价。

[0893] ＜初始特性＞

[0894] (试验例1)

[0895] • 水的静态接触角的测定

[0896] 水的静态接触角使用全自动接触角计DropMaster700(协和界面科学株式会社制)按照以下方法进行测定。通过从微量注射器向水平放置的基板滴加水2μL,利用视频显微镜拍摄滴下1秒后的静止画面而求出。关于水的静态接触角的测定值,测定基材的表面处理层的不同的5点,算出其平均值而使用。对拨水基材1～7测定初始值,将结果示于表3。

[0897] (试验例2)

[0898] • 水的动态接触角(滑落性)的测定

[0899] 使用与试验例1相同的装置,按照以下方法测定。从微量注射器向水平放置的基板滴加水20μL,一边以倾斜角度1.6度/秒倾斜,一边测定水刚刚开始滑落的角度。关于水的动态接触角的测定值,测定基材的表面处理层的不同的3点,算出其平均值而使用。将对拨水基材1～7测得的结果示于表3。

[0900] (试验例3)

[0901] • 表面滑动性评价(动摩擦系数(COF)的测定)

[0902] 对在上述的拨水基材1～7的表面形成的表面处理层测定动摩擦系数。具体而言,使用表面性测定机(Labthink公司制FPT－1),使用纸作为摩擦件,依照ASTM D4917测定动摩擦系数(一)。具体而言,将形成有表面处理层的基材水平配置,使摩擦纸(2cm×2cm)与表面处理层的露出上表面接触,在其上施加200gf的荷重,之后,在施加了荷重的状态下使摩擦纸以500mm/秒的速度平衡移动,测定动摩擦系数。将结果示于表3。

[0903] (试验例4)

[0904] • 雾度的测定

[0905] 对于上述拨水基材1～7,测定雾度和平均透射率。具体而言,使用雾度计(东洋精机制作所株式会社制、HAZE－GARDII),按照基于ASTM的测定方法测定基材上的不同的3点,算出其平均值而使用。将测定结果示于表3。

[0906] (试验例5)

[0907] • 平均透射率(%)的测定

[0908] 对于上述的拨水基材1～7,测定平均透射率。具体而言,使用日立分光光度计U－4100(日立高新技术株式会社制)测定基材上的不同的3点,算出其平均值而使用。本发明中所说的可见光区域的平均透射率定义为:将400～700nm的可见光区域的透射率至少每隔5nm进行测定,将测得的可见光区域的各透射率累积,求取其平均值。将测定结果示于表3。

[0909] 下述表3表示拨水基材1～7的初始特性的评价结果。

[0910] [表3]

[0911]

		水的静态接触角	水的动态接触角	动摩擦系数	雾度	平均透射率
	拨水基材No.	（度）	（度）	（－）	（%）	（%）
实施例1	1	114	9	0.07	0.26	92.6
实施例2	2	115	9	0.07	0.25	92.7
实施例3	3	115	8	0.07	0.18	93.0
实施例4	4	115	8	0.03	0.24	92.9
比较例1	5	115	9	0.07	0.34	92.4
比较例2	6	114	10	0.07	0.41	91.9
比较例3	7	106	不滑落	0.20	0.53	91.6

[0912] (试验例6)

[0913] •耐盐水性评价

[0914] 对于上述的拨水基材1～7,实施盐水喷雾试验。具体而言,将各基材固定在复合循环试验机CYP－90Z(Suga Test Instruments Co.,Ltd.制)的内部,将槽内温度恒定维持在47度,以低于0.1MPaG的喷雾压力以雾状喷射5wt％的盐水(将一级氯化钠稀释在纯水中而得到的溶液)并维持该状态。从开始起每100小时取出基材,利用纯水冲洗基材整体,之后,对于表面处理层,使KimWipe(商品名、十条Kimberly公司生产)充分地浸透纯水往复擦拭5次后,再使另外的KimWipe充分地浸透乙醇往复擦拭5次,使其干燥。之后立即测定水的静态接触角。试验最终持续进行至900小时,将各种基材的最后接触角超过100度时的累积盐水喷雾时间、和该接触角最后超过80度时的累积盐水喷雾时间示于表4。

[0915] (试验例7)

[0916] •钢丝绒(SW)摩擦耐久性评价

[0917] 对于上述拨水基材1～7,实施钢丝绒摩擦耐久性评价。具体而言,将形成有表面处理层的基材水平配置,使钢丝绒(型号#0000、尺寸5mm×10mm×10mm)与基材的表面处理层接触,在其上施加1,000gf的荷重,之后,以施加了荷重的状态使钢丝绒以140mm/秒的速度往复。往复次数每2000次测定水的静态接触角(度),在接触角的测定值低于100度的时刻停止评价。将最后接触角超过100度时的往复次数示于表4。(表中符号“－”为未测定)

[0918] (试验例8)

[0919] •促进耐候性的评价

[0920] 对于上述的拨水基材1～7,进行促进耐候性试验。促进耐候性试验是如下所述进行UVB照射的试验。UVB照射中,使用UVB－313灯(Q－Lab公司制、310nm时辐射照度为0.63W/m^2),将灯与基材的表面处理层的距离设为5cm,以载置有基材的板的温度为63℃进行。UVB照射连续地进行,但在测定水的静态接触角时,将基材暂时取出。对于照射规定时间UVB后的表面处理层,使KimWipe(商品名、十条Kimberly公司生产)充分地浸透纯水往复擦拭5次后,再使另外的KimWipe充分地浸透乙醇往复擦拭5次,使其干燥。之后立即测定水的静态接触角。评价从开始照射UVB起每24小时进行,直至水的静态接触角低于90度。将最后接触角超过90度时的累积UVB照射时间示于表4。

[0921] 下述表4表示拨水基材1～7的试验例6～8的评价结果。

[0922] [表4]

[0923]

	拨水基材 No.	耐盐水性（小时）		SW 摩擦耐久性	促进耐候性
		接触角＞100 度	接触角＞80 度	（次）	（小时）
实施例 1	1	528	648	6000	576
实施例 2	2	576	672	8000	600
实施例 3	3	648	792	12000	672
实施例 4	4	504	624	14000	528
比较例 1	5	216	288	6000	96
比较例 2	6	120	192	＜2000	72
比较例 3	7	72	144	＜100	168

[0924] (试验例9)

[0925] • 耐候性的评价(屋外暴露试验)

[0926] 对于上述的拨水基材1～7,进行屋外暴露试验。具体而言,按照JIS Z2381,在大阪府摄津市的建筑物的屋顶上设置暴露试验场,将各基材以南向、仰角30度分别各固定设置3片,测定初始的接触角,之后,从开始起每2周将基材每次取出测定。作为取出的基材的测定方法,对于表面处理层,使KimWipe(商品名、十条Kimberly公司生产)充分地浸透纯水往复擦拭5次后,再使另外的KimWipe充分地浸透乙醇往复擦拭5次,使其干燥。之后立即测定水的静态接触角,算出各基材3片的测定值的平均值而使用。评价期限从开始起持续46周,但对于水的静态接触角低于80度的基材,在该时刻结束。将测定结果示于表5和图1。

[0927] 下述表5表示拨水基材1～7的试验例9的评价结果。另外,图1表示拨水基材1～7的试验例9的评价结果。

[0928] [表5]

[0929]

	水的静态接触角（度）						
屋外暴露时间	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3
（周）	拨水基材1	拨水基材2	拨水基材3	拨水基材4	拨水基材5	拨水基材6	拨水基材7
0	114	115	115	115	115	114	106
2	114	114	115	114	114	113	105
4	114	115	114	115	112	110	104
6	113	114	114	114	111	104	102
8	113	114	115	113	109	95	101
10	112	113	114	113	106	82	98
12	111	112	115	113	103	75	95
14	110	112	115	112	100		92
16	109	111	114	111	95		89
18	108	110	114	110	90		86
20	107	109	114	110	81		84
22	105	108	114	108	76		81
24	103	106	113	107			78
26	101	103	113	106			
28	98	101	112	104			
30	94	99	111	102			
32	90	95	110	100			
34	87	90	108	97			
36	82	86	105	94			
38	77	81	102	90			
40	72	77	101	85			
42			97	81			
44			94	74			
46			90				

[0930] 根据表3的结果可以理解,使用含有本发明的合成例1～3中得到的含全氟聚醚基的硅烷化合物(化合物(α))的组成物的表面处理剂处理过的基材(实施例1～4)表现出优异

的拨水性、水的滑落性、表面滑动性、雾度和透射性。另外，根据表4和5、以及图1的结果可以理解，实施例1～4的基材表现出优异的耐盐水性、摩擦耐久性、耐UV性和耐候性。即，可以确认这些基材能够长时间保持拨水性、防污性。另一方面，使用了含有其他的含氟硅烷化合物代替化合物α的组成物的表面处理剂(比较例1～3)与上述实施例1～4的基材相比，雾度、透射性、耐盐水性、摩擦耐久性和耐候性差。并且，对于比较例3而言，滑落性和表面滑动性也差。因此，本发明的处理基材适合用于车载用、船舶用或航空器用等的玻璃或者镜玻璃、例如汽车用玻璃、汽车用车门后视镜或汽车用翼子板后视镜等的玻璃、或者车载摄像机所使用的玻璃、建筑用玻璃、屋外显示屏玻璃、其他屋外用途的基材。

[0931] 产业上的可利用性

[0932] 本发明的制造方法适合用于制造主要在屋外环境下使用的物品，本发明的物品特别适合屋外的用途。

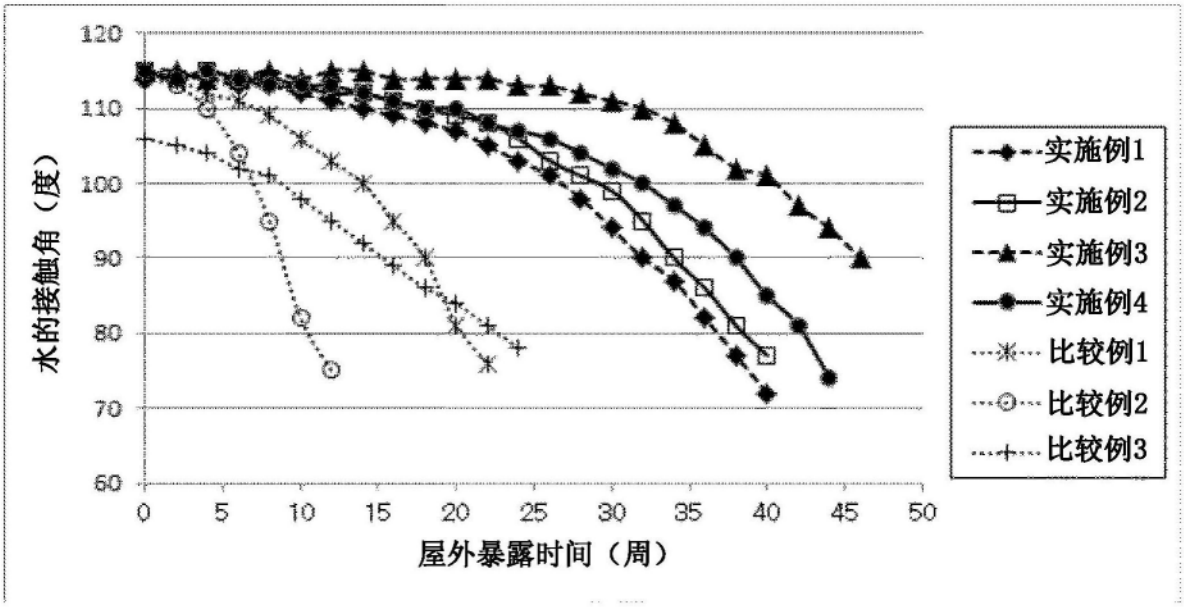

120
110
100
90
80
70
60
水的接触角（度）
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
屋外暴露时间（周）
实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
比较例1
比较例2
比较例3

图1