



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110054769 B

(45) 授权公告日 2021.01.05

(21) 申请号 201910256966.4

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(22) 申请日 2016.07.13

代理人 龙淳

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110054769 A

(51) Int.CI.

C08G 65/336 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.07.26

C09D 5/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 171/02 (2006.01)

2015-152468 2015.07.31 JP

C09K 3/18 (2006.01)

2015-181146 2015.09.14 JP

C07F 7/18 (2006.01)

2015-215019 2015.10.30 JP

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

201680021431.3 2016.07.13

CN 105482099 A, 2016.04.13

(73) 专利权人 大金工业株式会社

CN 103068922 A, 2013.04.24

地址 日本大阪府

EP 2399570 A1, 2011.12.28

(72) 发明人 三桥尚志 高野真由子 并川敬

CN 101646683 A, 2010.02.10

野村孝史

审查员 张茜

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物

(57) 摘要

一种式(1a)或式(1b)： $(Rf - PFPE)_{\beta} - X - (CR_{k}^a R_{1}^b R_{m}^c)_{\alpha} \cdots \cdots$ (1a) $(R_{m}^c R_{1}^b R_{k}^a C)_{\alpha} - X - PFPE - X - (CR_{k}^a R_{1}^b R_{m}^c)_{\alpha} \cdots \cdots$ (1b) [式中, 各记号的含义与说明书中的记载相同。]所示的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物。

1. 一种含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物,其特征在于:

其由式(1a")所示:

Rf-PFPE-X-CR^b₃... (1a")

式中:

Rf表示碳原子数1~3的全氟烷基;

PFPE为式:

—(OC₄F₈)_a—(OC₃F₆)_b—(OC₂F₄)_c—(OCF₂)_d—

所示的基团,该式中,

a和b分别独立地为0以上30以下的整数,c和d分别独立地为5以上200以下的整数,a、b、c和d之和为10以上,c相对于d的比为0.9以下,标注下标a、b、c或d且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的;

X表示下述式:—R³¹—X^c—R³¹—或—X^d—R³¹—所示的基团,

式中,R³¹分别独立地表示—(CH₂)_s—,其中,s'为1~3的整数;

X^c为—0—或—CONR³⁴—,

X^d为—CONR³⁴—,

R³⁴在各个出现处分别独立地表示氢原子或甲基;

R^b在各个出现处分别独立地表示—Y—SiR⁵₃;

Y表示C_{1~6}亚烷基;

R⁵为—OR,该R为甲基或乙基。

2. 如权利要求1所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物,其特征在于:

PFPE为式:—(OCF₂CF₂CF₂CF₂)_a—(OCF₂CF₂CF₂)_b—(OCF₂CF₂)_c—(OCF₂)_d—所示的基团,

式中,a和b分别独立地为0以上30以下的整数,c和d分别独立地为5以上200以下的整数,a、b、c和d之和为10以上,c相对于d的比为0.9以下,标注下标a、b、c或d且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的。

3. 如权利要求1所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物,其特征在于:

PFPE为式:—(OCF₂CF₂)_c—(OCF₂)_d—所示的基团,

式中,c和d分别独立地为5以上200以下的整数,c和d之和为10以上,c相对于d的比为0.9以下,标注下标c或d且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的。

4. 如权利要求1所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物,其特征在于:

c相对于d的比为0.2以上0.9以下。

5. 如权利要求1所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物,其特征在于:

c相对于d的比为0.3以上0.9以下。

6. 一种含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物,其特征在于:

其由式(1a")所示:

Rf-PFPE-X-CR^b₃... (1a")

式中:

Rf表示碳原子数1~3的全氟烷基;

PFPE为式:—(OCF₂CF₂CF₂)_b—所示的基团,该式中,b为5以上200以下的整数;

X表示下述式:—R³¹—X^c—R³¹—或—X^d—R³¹—所示的基团,

式中, R^{31} 分别独立地表示 $-(CH_2)_{s'}-$, 其中, s' 为 1~3 的整数;

X^c 为 $-O-$ 或 $-CONR^{34}-$,

X^d 为 $-CONR^{34}-$,

R^{34} 在各个出现处分别独立地表示氢原子或甲基;

R^b 在各个出现处分别独立地表示 $-Y-SiR_3^5$;

Y 表示 C_{1-6} 亚烷基;

R^5 为 $-OR$, 该 R 为甲基或乙基。

7. 如权利要求1或6所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物, 其特征在于:

Rf 为 $-CF_3$ 。

8. 如权利要求1或6所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物, 其特征在于:

X 为下述式: $-X^d-R^{31}-$ 所示的基团,

式中:

R^{31} 为 $-(CH_2)_{s'}-$, 其中, s' 为 1~3 的整数;

X^d 为 $-CONR^{34}-$,

R^{34} 在各个出现处分别独立地表示氢原子或甲基。

9. 如权利要求1或6所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物, 其特征在于:

s' 为 1。

10. 如权利要求1或6所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物, 其特征在于:

R^{34} 为氢原子。

11. 如权利要求1或6所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物, 其特征在于:

Y 为 $-CH_2CH_2CH_2-$ 。

12. 如权利要求1或6所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物, 其特征在于:

R^5 为 $-OCH_3$ 。

13. 如权利要求1或6所述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物, 其特征在于:

其具有 2,500~12,000 的数均分子量。

14. 一种表面处理剂, 其特征在于:

其含有权利要求1~13中任一项所述的式(1a") 所示的至少1种的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物。

15. 如权利要求14所述的表面处理剂, 其特征在于:

其还含有选自含氟油、硅油和催化剂中的1种或1种以上的其他成分。

16. 如权利要求15所述的表面处理剂, 其特征在于:

含氟油为式(3)所示的1种或1种以上的化合物:

$R^{21}-(OC_4F_8)_a-(OC_3F_6)_b-(OC_2F_4)_c-(OCF_2)_d-R^{22}\dots(3)$

式中:

R^{21} 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;

R^{22} 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、氟原子或氢原子;

a' 、 b' 、 c' 和 d' 分别表示构成聚合物的主骨架的4种全氟(聚)醚的重复单元数, 相互独立地为0以上300以下的整数, a' 、 b' 、 c' 和 d' 之和至少为1, 标注下标 a' 、 b' 、 c' 或 d' 且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的。

17. 如权利要求15所述的表面处理剂,其特征在于:

含氟油为式(3a)或(3b)所示的1种或1种以上的化合物:

$R^{21} - (OCF_2CF_2CF_2)_{b''} - R^{22} \dots$ (3a)

$R^{21} - (OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{a''} - (OCF_2CF_2CF_2)_{b''} - (OCF_2CF_2)_{c''} - (OCF_2)_{d''} - R^{22} \dots$ (3b)

式中:

R^{21} 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;

R^{22} 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、氟原子或氢原子;

式(3a)中, b'' 为1以上100以下的整数;

式(3b)中, a'' 和 b'' 分别独立地为0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;

标注下标 a'' 、 b'' 、 c'' 或 d'' 且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的。

18. 如权利要求14所述的表面处理剂,其特征在于:

其还包含溶剂。

19. 如权利要求14所述的表面处理剂,其特征在于:

其作为防污性涂敷剂或防水性涂敷剂使用。

20. 如权利要求14所述的表面处理剂,其特征在于:

其用于真空蒸镀。

21. 一种含有权利要求14所述的表面处理剂的粒料。

22. 一种包含基材和在该基材的表面由权利要求1~13中任一项所述的化合物或权利要求14~20中任一项所述的表面处理剂形成的层的物品。

23. 如权利要求22所述的物品,其特征在于:

所述物品为光学部件。

24. 如权利要求22所述的物品,其特征在于:

所述物品为显示器。

含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物

[0001] 本案是申请日为2016年7月13日、申请号为201680021431.3 (PCT/JP2016/070721)、发明名称为含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物。

背景技术

[0003] 已知某些种类的含氟硅烷化合物用于基材的表面处理时,能够提供优异的拨水性、拨油性、防污性等。由包含含氟硅烷化合物的表面处理剂得到的层(以下也称为“表面处理层”)作为所谓功能性薄膜被施加在例如玻璃、塑料、纤维、建材等各种各样的基材。

[0004] 作为这样的含氟化合物,已知在分子主链具有全氟聚醚基、在分子末端或末端部具有结合在Si原子的能够水解的基团的含有全氟聚醚基的硅烷化合物(参照专利文献1~2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2008-534696号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第97/07155号

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 为了长期对基材提供所要求的功能,对于表面处理层要求高的耐久性。由包含含有全氟聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂得到的层即使为薄膜也能够发挥如上所述的功能,因此适合用于要求透光性以及透明性的眼镜或触摸面板等光学部件,特别是在这些用途中,要求摩擦耐久性的进一步提高。

[0011] 然而,如上所述的由包含现有的含有全氟聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂得到的层,对于应对逐渐变高的摩擦耐久性提高的要求而言,已经不能说一定是充分令人满意的。

[0012] 本发明的目的在于,提供一种新型的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物,其能够形成具有拨水性、拨油性、防污性、并且具有高的摩擦耐久性的层。

[0013] 用于解决技术问题的方法

[0014] 本发明的发明人进行深入研究的结果发现,通过使用具有多个能够水解的基团的Si原子的含有全氟聚醚基的硅烷化合物,能够提高表面处理层的摩擦耐久性,从而完成了本发明。

[0015] 即,根据本发明的第一要点,提供式(1a)或式(1b)所示的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物:

[0016] $(Rf-PFPE)_\beta-X-(CR^{a_k}R^b_1R^c_m)_\alpha \cdots \quad (1a)$

[0017] $(R^c_m R^b_1 R^a_k C)_a - X - PFPE - X - (CR^a_k R^b_1 R^c_m)_a \cdots$ (1b)

[0018] [式中：

[0019] Rf在各个出现处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；

[0020] PFPE在各个出现处分别独立地表示式：

[0021] $- (OC_4F_8)_a - (OC_3F_6)_b - (OC_2F_4)_c - (OCF_2)_d -$

[0022] 所示的基团

[0023] (式中，a、b、c和d分别独立地为0~200的整数，a、b、c和d之和至少为1，标注下标a、b、c或d且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的。)；

[0024] X分别独立地表示单键或2~10价的有机基；

[0025] a分别独立地为1~9的整数；

[0026] β为1~9的整数；

[0027] R^a在各个出现处分别独立地表示 $-Z - CR^1_p R^2_q R^3_r$ ；

[0028] Z在各个出现处分别独立地表示氧原子或2价的有机基；

[0029] R¹在各个出现处分别独立地表示R^{a'}；

[0030] R^{a'}的含义与R^a相同；

[0031] R^a中，经由Z基连结成直链状的C最多为5个；

[0032] R²在各个出现处分别独立地表示 $-Y - SiR^5_n R^6_{3-n}$ ；

[0033] Y在各个出现处分别独立地表示2价的有机基；

[0034] R⁵在各个出现处分别独立地表示羟基或能够水解的基团；

[0035] R⁶在各个出现处分别独立地表示氢原子或低级烷基；

[0036] n在每个 $(-Y - SiR^5_n R^6_{3-n})$ 单元中独立地表示1~3的整数；

[0037] R³在各个出现处分别独立地表示氢原子或低级烷基；

[0038] p在各个出现处分别独立地为0~3的整数；

[0039] q在各个出现处分别独立地为0~3的整数；

[0040] r在各个出现处分别独立地为0~3的整数；

[0041] R^b在各个出现处分别独立地表示 $-Y - SiR^5_n R^6_{3-n}$ ；

[0042] R^c在各个出现处分别独立地表示氢原子或低级烷基；

[0043] k在各个出现处分别独立地为0~3的整数；

[0044] 1在各个出现处分别独立地为0~3的整数；

[0045] m在各个出现处分别独立地为0~3的整数；

[0046] 其中，式中，至少1个q为2或3或者至少1个1为2或3。]。

[0047] 根据本发明的第二要点，提供含有上述的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物的表面处理剂。

[0048] 根据本发明的第三要点，提供含有上述的表面处理剂的粒料。

[0049] 根据本发明的第四要点，提供一种包含基材、和在该基材的表面由上述的含有全氟聚醚基的硅烷化合物或上述的表面处理剂形成的层的物品。

[0050] 发明的效果

[0051] 根据本发明，提供一种新型的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物。另外，提供一种能

够使用本发明的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物得到的表面处理剂。通过使用它们,能够形成具有拨水性、拨油性、防污性、并且具有优异的耐光性的表面处理层。

具体实施方式

[0052] 以下,对本发明的化合物进行说明。

[0053] 在本说明书中使用时,“烃基”为包含碳和氢的基团,是指从烃脱离1个氢原子后的基团。作为这种烃基,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、支链状或环状中的任意种,也可以是饱和或不饱和的任意种。另外,烃基也可以包含1个或1个以上的环结构。此外,这种烃基也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、羧基等。

[0054] 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;选自可以被1个或1个以上的卤原子取代的、C_{1~6}烷基、C_{2~6}烯基、C_{2~6}炔基、C_{3~10}环烷基、C_{3~10}不饱和环烷基、5~10元杂环基、5~10元的不饱和杂环基、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。

[0055] 在本说明书中使用时,“有机基”是指含有碳的基团。作为有机基,没有特别限定,可以是烃基。另外,“2~10价的有机基”是指含有碳的2~10价的基团。作为这种2~10价的有机基,没有特别限定,可以列举从烃基进一步脱离1~9个氢原子的2~10价的基团。例如,作为2价的有机基,没有特别限定,可以列举从烃基进一步脱离1个氢原子的2价的基团。

[0056] 本发明提供式(1a)或式(1b)所示的含有全氟(聚)醚基(以下,也称为“PFPE”)的硅烷化合物(以下,也称为“本发明的含有PFPE的硅烷化合物”)。

[0057] (Rf-PFPE) _β-X- (CR^a_kR^b₁R^c_m) _α… (1a)

[0058] (R^c_mR^b₁R^a_kC) _α-X-PFPE-X- (CR^a_kR^b₁R^c_m) _α… (1b)

[0059] 上述式中,Rf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。

[0060] 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的烃基,特别优选为碳原子数1~3的烷基,更优选为直链的碳原子数1~3的烷基。

[0061] 上述Rf优选为被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CF₂H—C_{1~15}氟代亚烷基,进一步优选为碳原子数1~16的全氟烷基。

[0062] 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的全氟烷基,特别优选为碳原子数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、具体而言为—CF₃、—CF₂CF₃或—CF₂CF₂CF₃。

[0063] 上述式中,PFPE为—(OC₄F₈)_a—(OC₃F₆)_b—(OC₂F₄)_c—(OCF₂)_d—,对应于全氟(聚)醚基。其中,a、b、c和d分别独立地为0或1以上的整数,a、b、c和d之和至少为1。优选a、b、c和d分别独立地为0以上200以下的整数,例如为1~200的整数,更优选分别独立地为0以上100以下的整数,例如为1~200的整数。另外,优选a、b、c和d之和为5以上,更优选为10以上,例如为10以上200以下。另外,标注a、b、c或d且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的。这些重复单元中,—(OC₄F₈)—可以为—(OCF₂CF₂CF₂CF₂)—、—(OCF(CF₃)CF₂CF₂)—、—(OCF₂CF(CF₃)CF₂)—、—(OCF₂CF₂CF(CF₃))—、—(OC(CF₃)₂CF₂)—、—(OCF₂C

$(CF_3)_2$ —、— $(OCF(CF_3)CF(CF_3))$ —、— $(OCF(C_2F_5)CF_2)$ —和— $(OCF_2CF(C_2F_5))$ —中的任意单元, 优选为— $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$ —。— (OC_3F_6) —可以为— $(OCF_2CF_2CF_2)$ —、— $(OCF(CF_3)CF_2)$ —和— $(OCF_2CF(CF_3))$ —中的任意单元, 优选为— $(OCF_2CF_2CF_2)$ —。另外, — (OC_2F_4) —可以为— (OCF_2CF_2) —和— $(OCF(CF_3))$ —中的任意单元, 优选为— (OCF_2CF_2) —。

[0064] 在一种方式中, PFPE为— $(OC_3F_6)_b$ — (式中, b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), 优选为— $(OCF_2CF_2CF_2)_b$ — (式中, b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) 或— $(OCF(CF_3)CF_2)_b$ — (式中, b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), 更优选为— $(OCF_2CF_2CF_2)_b$ — (式中, b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)。

[0065] 在其他的方式中, PFPE为— $(OC_4F_8)_a$ — $(OC_3F_6)_b$ — $(OC_2F_4)_c$ — $(OCF_2)_d$ — (式中, a和b分别独立地为0以上30以下的整数, c和d分别独立地为1以上200以下、优选为5以上200以下、更优选为10以上200以下的整数, 标注下标a、b、c或d且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的), 优选为— $(OCF_2CF_2CF_2CF_2)_a$ — $(OCF_2CF_2CF_2)_b$ — $(OCF_2CF_2)_c$ — $(OCF_2)_d$ —。在一种方式中, PFPE也可以为— $(OC_2F_4)_c$ — $(OCF_2)_d$ — (式中, c和d分别独立地为1以上200以下、优选为5以上200以下、更优选为10以上200以下的整数, 标注下标c或d且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的)。

[0066] 在一种方式中, 在上述— $(OC_4F_8)_a$ — $(OC_3F_6)_b$ — $(OC_2F_4)_c$ — $(OCF_2)_d$ —中, c相对于d的比(以下, 称为“c/d比”)的下限为0.2, 优选为0.3, c/d比的上限为1.5, 优选为1.3, 更优选为1.1, 进一步优选可以为0.9。通过将c/d比设为1.5以下, 由该化合物得到的表面处理层的滑性和摩擦耐久性更加提高。c/d比越小, 表面处理层的滑性和摩擦耐久性越提高。另一方面, 通过将c/d比设为0.2以上, 能够更加提高化合物的稳定性。c/d比越大, 化合物的稳定性越高。

[0067] 在另一方式中, PFPE为— $(OC_2F_4-R^8)_n$ —所示的基团。式中, R^8 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 中的基团、或者为独立于这些基团而选择的2或3个基团的组合。作为独立于 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 而选择的2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n”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 可以为直链或支链的任意种, 优选为直链。在该方式中, PFPE优选为— $(OC_2F_4-OC_3F_6)_n$ —或— $(OC_2F_4-OC_4F_8)_n$ —。

[0068] 上述式中, X分别独立地表示单键或2~10价的有机基。在式(1a)和(1b)所示的化合物中, 该X理解为连结主要提供拨水性和表面滑性等的全氟聚醚部分(即, $Rf-PFPE$ 部分或—PFPE一部分)和提供与基材的结合能力的部分(即, 标注 α 且用括号括起来的基团)的连接基(linker)。由此, 该X只要是能够使式(1a)和(1b)所示的化合物稳定存在的基团, 则可以是任意有机基。

[0069] 上述式中, α 为1~9的整数, β 为1~9的整数。这些 α 和 β 能够对应于X的价数而变化。在式(1a)中, α 和 β 之和与X的价数相同。例如, X为10价的有机基时, α 和 β 之和为10, 例如可以是 α 为9并且 β 为1、 α 为5并且 β 为5、或 α 为1并且 β 为9。另外, X为2价的有机基时, α 和 β 为1。在式

(1b) 中, α 是从 X 的价数减 1 得到的值。

[0070] 上述 X 优选为 2~7 价, 更优选为 2~4 价, 进一步优选为 2 价的有机基。

[0071] 在一种方式中, X 为 2~4 价的有机基, α 为 1~3, β 为 1。

[0072] 在其他的方式中, X 为 2 价的有机基, α 为 1, β 为 1。此时, 式 (1a) 和 (1b) 由下述式 (1a') 和 (1b') 表示。

[0073] $Rf-PFPE-X-CR^{a_k}R^{b_1}R^{c_m}\dots$ (1a')

[0074] $R^{c_m}R^{b_1}R^{a_k}C-X-PFPE-X-CR^{a_k}R^{b_1}R^{c_m}\dots$ (1b')

[0075] 作为上述 X 的例, 没有特别限定, 例如可以列举下述式所示的 2 价的基团:

[0076] $-(R^{31})_{p'}-(X^a)_{q'}-$

[0077] [式中:

[0078] R^{31} 分别独立地表示单键、 $-(CH_2)_s-$ 或者邻、间或对亚苯基, 优选为 $-(CH_2)_s-$,

[0079] s' 为 1~20 的整数, 优选为 1~6 的整数, 更优选为 1~3 的整数, 进一步更优选为 1 或 2,

[0080] X^a 表示 $-(X^b)_l-$,

[0081] X^b 在各个出现处分别独立地表示选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、邻、间或对亚苯基、 $-C(0)O-$ 、 $-Si(R^{33})_2-$ 、 $-(Si(R^{33})_2O)_m-$ $Si(R^{33})_2-$ 、 $-CONR^{34}-$ 、 $-O-CNR^{34}-$ 、 $-NR^{34}-$ 和 $-(CH_2)_n-$ 中的基团,

[0082] R^{33} 在各个出现处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,

[0083] R^{34} 在各个出现处分别独立地表示氢原子、苯基或 C_{1-6} 烷基 (优选为甲基),

[0084] m' 在各个出现处分别独立地为 1~100 的整数, 优选为 1~20 的整数,

[0085] n' 在各个出现处分别独立地为 1~20 的整数, 优选为 1~6 的整数, 更优选为 1~3 的整数,

[0086] l' 为 1~10 的整数, 优选为 1~5 的整数, 更优选为 1~3 的整数,

[0087] p' 为 0、1 或 2,

[0088] q' 为 0 或 1,

[0089] 其中, p' 和 q' 的至少一方至少为 1, 标注 p' 或 q' 且用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的]。其中, R^{31} 和 X^a (典型的为 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。

[0090] 优选上述 X 可以为

[0091] C_{1-20} 亚烷基、

[0092] $-R^{31}-X^c-R^{31}-$ 或

[0093] $-X^d-R^{31}-$

[0094] [式中, R^{31} 的含义与上述相同。]。

[0095] 更优选为上述 X 为

[0096] C_{1-20} 亚烷基、

[0097] $-(CH_2)_s-X^c-$ 、

[0098] $-(CH_2)_s-X^c-(CH_2)_t-$

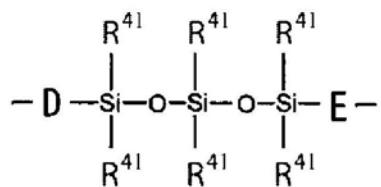
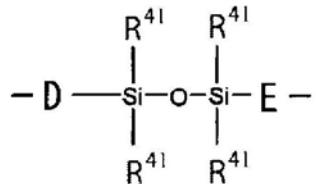
[0099] $-X^d-$ 或

- [0100] $-X^d - (CH_2)_t -$
- [0101] [式中, s' 和 t' 的含义与上述相同。]。
- [0102] 上述式中, X^c 表示
- [0103] $-O -$ 、
- [0104] $-S -$ 、
- [0105] $-C(0)O -$ 、
- [0106] $-CONR^{34} -$ 、
- [0107] $-O -CONR^{34} -$ 、
- [0108] $-Si(R^{33})_2 -$ 、
- [0109] $-(Si(R^{33})_2O)_m -Si(R^{33})_2 -$ 、
- [0110] $-O - (CH_2)_u - (Si(R^{33})_2O)_m -Si(R^{33})_2 -$ 、
- [0111] $-O - (CH_2)_u - Si(R^{33})_2 - O - Si(R^{33})_2 - CH_2CH_2 - Si(R^{33})_2 - O - Si(R^{33})_2 -$ 、
- [0112] $-O - (CH_2)_u - Si(OCH_3)_2OSi(OCH_3)_2 -$ 、
- [0113] $-CONR^{34} - (CH_2)_u - (Si(R^{33})_2O)_m -Si(R^{33})_2 -$ 、
- [0114] $-CONR^{34} - (CH_2)_u - N(R^{34}) -$ 、或
- [0115] $-CONR^{34} -$ (邻、间或对亚苯基) $-Si(R^{33})_2 -$
- [0116] [式中, R^{33} 、 R^{34} 和 m' 的含义与上述相同,
- [0117] u' 为 1~20 的整数, 优选为 2~6 的整数, 更优选为 2~3 的整数。]。 X^c 优选为 $-O -$ 。
- [0118] 上述式中, X^d 表示
- [0119] $-S -$ 、
- [0120] $-C(0)O -$ 、
- [0121] $-CONR^{34} -$ 、
- [0122] $-CONR^{34} - (CH_2)_u - (Si(R^{33})_2O)_m -Si(R^{33})_2 -$ 、
- [0123] $-CONR^{34} - (CH_2)_u - N(R^{34}) -$ 、或
- [0124] $-CONR^{34} -$ (邻、间或对亚苯基) $-Si(R^{33})_2 -$
- [0125] [式中, 各记号的含义与上述相同。]。
- [0126] 更优选上述 X 可以为
- [0127] C_{1-20} 亚烷基、
- [0128] $-(CH_2)_s - X^c - (CH_2)_t -$ 、或
- [0129] $-X^d - (CH_2)_t -$
- [0130] [式中, 各记号的含义与上述相同。]。
- [0131] 进一步更优选为上述 X 为
- [0132] C_{1-20} 亚烷基、
- [0133] $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_t -$ 、
- [0134] $-(CH_2)_s - (Si(R^{33})_2O)_m -Si(R^{33})_2 - (CH_2)_t -$ 、
- [0135] $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_u - (Si(R^{33})_2O)_m -Si(R^{33})_2 - (CH_2)_t -$ 、或
- [0136] $-(CH_2)_s - O - (CH_2)_t - Si(R^{33})_2 - (CH_2)_u - Si(R^{33})_2 - (C_vH_{2v}) -$
- [0137] [式中, R^{33} 、 m' 、 s' 、 t' 和 u' 的含义与上述相同, v 为 1~20 的整数, 优选为 2~6 的整数, 更优选为 2~3 的整数。]。

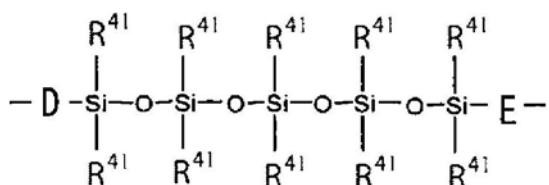
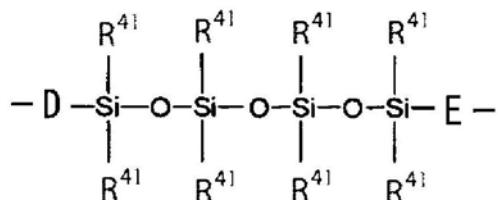
[0138] 上述式中, $-(C_vH_{2v})-$ 可以为直链, 也可以为支链, 例如可以为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 。

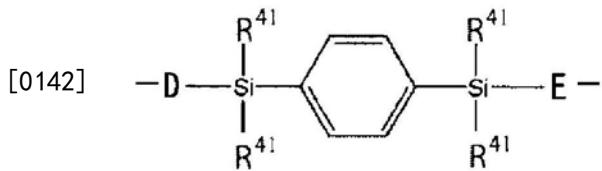
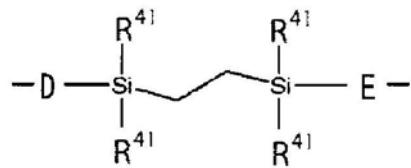
[0139] 上述X基可以被选自氟原子、C₁–3烷基和C₁–3氟代烷基(优选为C₁–3全氟烷基)中的1个或1个以上的取代基取代。

[0140] 在其他的方式中, 作为X基, 例如可以列举下述基团:



[0141]





[0143] [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;

[0144] D 为选自

[0145] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、

[0146] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、

[0147] $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、

[0148] $-(\text{CH}_2)_2-$ 、

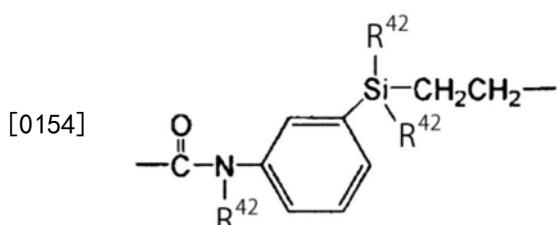
[0149] $-(\text{CH}_2)_3-$ 、

[0150] $-(\text{CH}_2)_4-$ 、

[0151] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、

[0152] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、

[0153] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$ (式中, Ph 是指苯基)、和



[0155] (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。) 中的基团,

[0156] E 为 $-(\text{CH}_2)_n-$ (n 为 2~6 的整数),

[0157] D 与分子主链的 PFPE 结合, E 结合于与 PFPE 相反侧的基团。]

[0158] 作为上述 X 的具体例, 例如可以列举:

[0159] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、

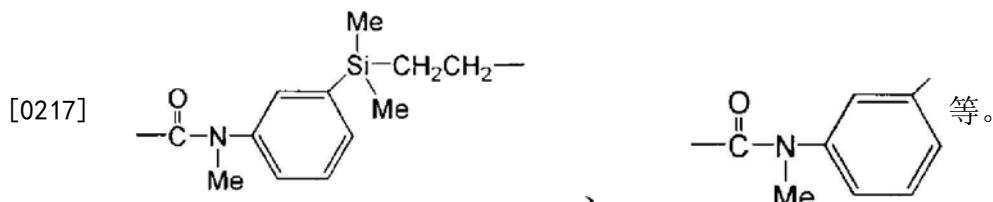
[0160] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、

[0161] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6-$ 、

[0162] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、

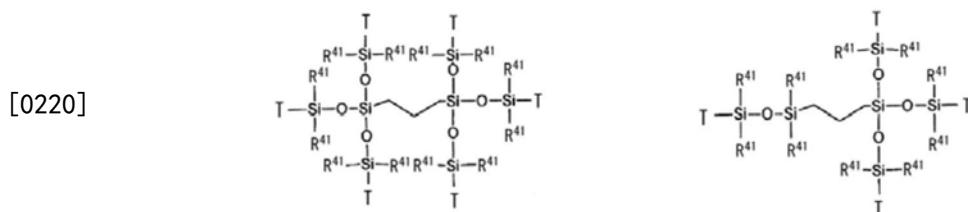
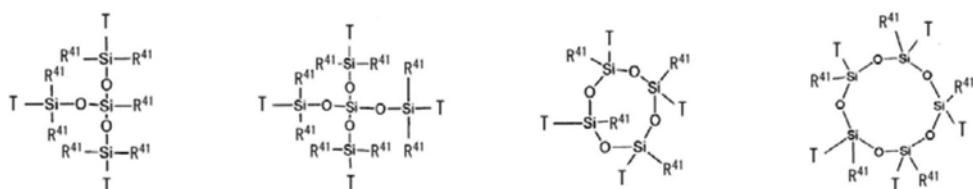
- [0163] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0164] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0165] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0166] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0167] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0168] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2-$ 、
- [0169] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0170] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0171] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、
- [0172] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0173] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0174] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、
- [0175] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0176] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0177] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2-$ 、
- [0178] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0179] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0180] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、
- [0181] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0182] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
- [0183] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0184] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0185] $-(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0186] $-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0187] $-(\text{CH}_2)_4-$ 、
- [0188] $-(\text{CH}_2)_5-$ 、
- [0189] $-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0190] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0191] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0192] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$ (式中,Ph是指苯基)、
- [0193] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0194] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0195] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_6-$ (式中,Ph是指苯基)、
- [0196] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0197] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0198] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0199] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0200] $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0201] $-(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3-$ 、

- [0202] $-\text{CONH}-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 、
 [0203] $-\text{CONH}-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 、
 [0204] $-\text{CONH}-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 、
 [0205] $-\text{CONH}-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 、
 [0206] $-\text{CONH}-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{10}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 、
 [0207] $-\text{CONH}-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_{20}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 、
 [0208] $-\text{C(O)-O-}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 [0209] $-\text{C(O)-O-}(\text{CH}_2)_6-$ 、
 [0210] $-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}(\text{CH}_2)_2-$ 、
 [0211] $-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH(CH}_3)-$ 、
 [0212] $-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 [0213] $-\text{CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH(CH}_3)\text{-CH}_2-$ 、
 [0214] $-\text{OCH}_2-$ 、
 [0215] $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 [0216] $-\text{OCF}_3\text{CF}_2-$ 、



[0218] 在其他的方式中, X分别独立地可以为3~10价的有机基。

[0219] 在该方式中, 作为X基的例, 可以列举下述的基团:

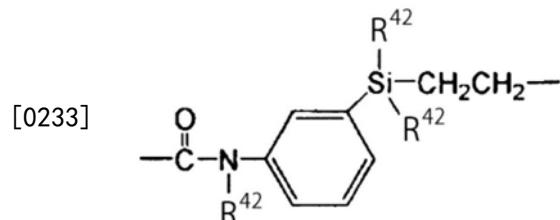


[0221] [式中,

[0222] R^{41} 分别独立地为氢原子、苯基、碳原子数1~6的烷基、或C₁~6烷氧基优选为甲基;

[0223] 在各X基中,T中任意的某些为与式(1a)和(1b)的分子主链的PFPE结合的以下的基团:

- [0224] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0225] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0226] $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0227] $-(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0228] $-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0229] $-(\text{CH}_2)_4-$ 、
- [0230] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0231] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0232] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$ (式中,Ph是指苯基)、或



[0234] [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。], 其他的某些T为结合于分子主链的与PFPE相反侧的基团(即, 在式(1a)和(1b)中 $-\text{CR}^a_k\text{R}^b_1\text{R}^c_m$)的 $-(\text{CH}_2)_n-$ (n 为2~6的整数), 在存在的情况下剩余分别独立地为甲基、苯基或 C_{1-6} 烷氧基。

[0235] 上述式中, R^a 在各个出现处分别独立地表示 $-\text{Z}-\text{CR}^1_p\text{R}^2_q\text{R}^3_r$ 。

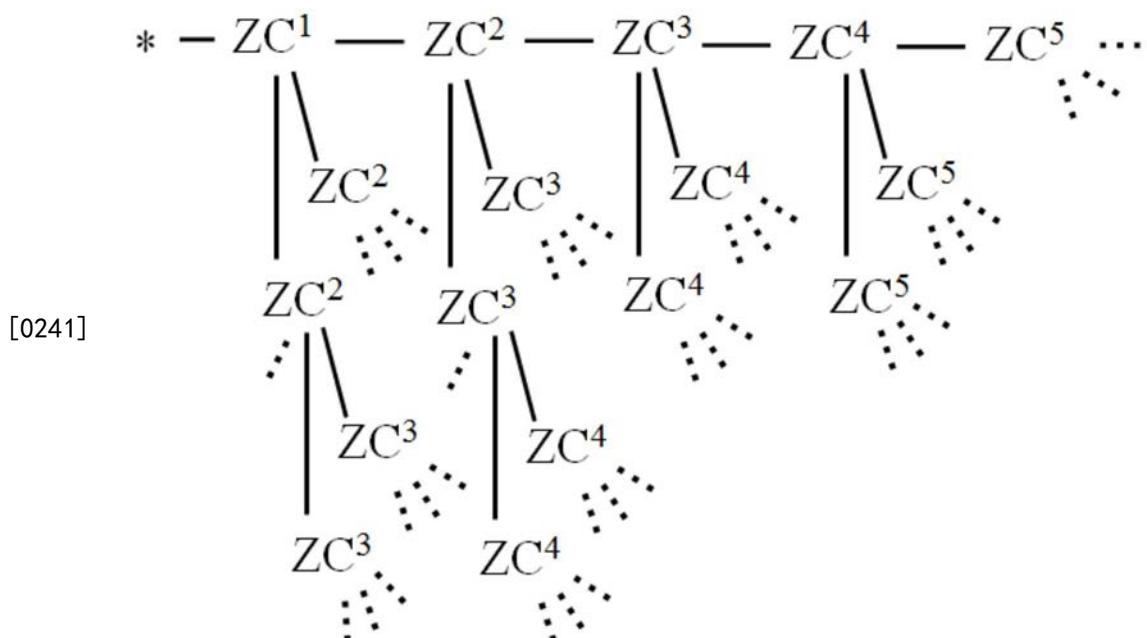
[0236] 式中, Z 在各个出现处分别独立地表示氧原子或2价的有机基。

[0237] 上述 Z 优选为 C_{1-6} 亚烷基、 $-(\text{CH}_2)_g-0-(\text{CH}_2)_h-$ (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 $-(\text{CH}_2)_i-$ (式中, i 为0~6的整数), 更优选为 C_{1-3} 亚烷基。这些基团例如可以被选自氟原子、 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。

[0238] 式中, R^1 在各个出现处分别独立地表示 $\text{R}^{a'}$ 。 $\text{R}^{a'}$ 的含义与 R^a 相同。

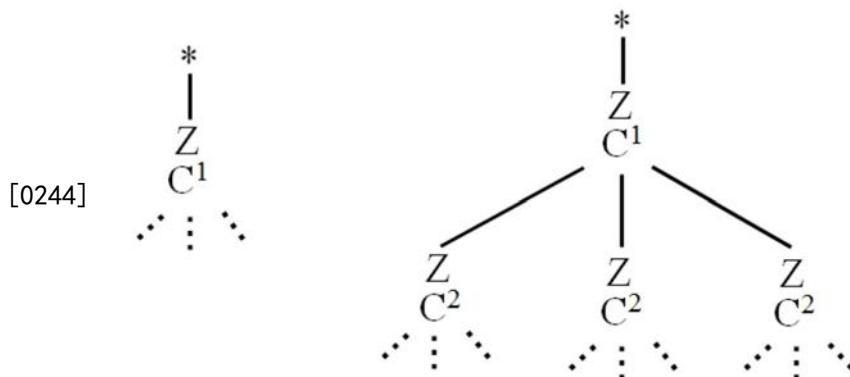
[0239] R^a 中, 经由 Z 基连结成直链状的C最多为5个。即, 在上述 R^a 中, 至少存在1个 R^1 时, R^a 中存在2个以上经由 Z 基连结成直链状的C原子, 但是这种经由 Z 基连结成直链状的C原子的数最多为5个。此外, “ R^a 中的经由 Z 基连结成直链状的C原子的数”与在 R^a 中连结成直链状的 $-\text{Z}-\text{C}-$ 的重复数相等。

[0240] 例如, 下述中示出在 R^a 中经由 Z 基连结C原子的一例。



[0242] 在上述式中, *是指与主链的C结合的部位, …意味着结合有ZC以外的规定的基本团, 即, C原子的3个价键全部为…的情况意味着ZC的重复的结束部位。另外, C的右上角的数字意味着从*开始计数的经由Z基连结成直链状的C的出现数。即, 以C²结束ZC重复的链中, “R^a中的经由Z基连结成直链状的C原子的数”为2个, 同样, 以C³、C⁴和C⁵结束ZC重复的链中, “R^a中的经由Z基连结成直链状的C原子的数”分别为3、4和5个。此外, 如从上述式可以明确得知, 在R^a中存在多个ZC链, 但它们不必全部是相同的长度, 分别可以是任意的长度。

[0243] 在优选方式中, 如下述所示, “R^a中的经由Z基连结成直链状的C原子的数”在所有的链中为1个(左式)或2个(右式)。



[0245] 在一种方式中, R^a中的经由Z基连结成直链状的C原子的数为1个或2个, 优选为1个。

[0246] 式中, R²表示-Y-SiR⁵_nR⁶_{3-n}。

[0247] Y在各个出现处分别独立地表示2价的有机基。

[0248] 在优选方式中, Y为C₁₋₆亚烷基、-(CH₂)_{g'}-0-(CH₂)_{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-(CH₂)_{i'}-(式中, i'为0~6的整数)。这些基团例如可以被选自氟原子、C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基和C₂₋₆炔基中的1个或1个以上的取代基取代。

[0249] 在一种方式中, Y可以是C₁₋₆亚烷基、-0-(CH₂)_{h'}-或-亚苯基-(CH₂)_{i'}-. Y是上

述的基团时,耐光性、特别是耐紫外线性能能够变得更高。

[0250] 上述R⁵在各个出现处分别独立地表示羟基或能够水解的基团。

[0251] 在本说明书中使用时,上述“能够水解的基团”是指能够发生水解反应的基团。作为能够水解的基团的例,可以列举-OR、-OCOR、-O-N=C(R)₂、-N(R)₂、-NHR、卤素取代基(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(烷氧基)。R的例中,包含甲基、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。这些中,优选烷基、特别优选非取代烷基、更优选甲基或乙基。羟基没有特别限定,可以为能够水解的基团水解而生成的基团。

[0252] 优选R⁵为-OR(式中,R表示取代或非取代的C₁~3烷基、更优选表示乙基或甲基、特别是表示甲基)。

[0253] 上述R⁶在各个出现处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。

[0254] n在每个(-Y-SiR⁵_nR⁶_{3-n})单元中独立地表示1~3的整数,优选表示2或3,更优选表示3。

[0255] 上述R³在各个出现处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。

[0256] 式中,p在各个出现处分别独立地为0~3的整数;q在各个出现处分别独立地为0~3的整数;r在各个出现处分别独立地为0~3的整数。其中,p、q和r之和为3。

[0257] 在优选方式中,在R^a中的末端的R^{a'}(不存在R^{a'}时为R^a)中,上述q优选为2以上,例如为2或3,更优选为3。

[0258] 上述式中,R^b在各个出现处分别独立地表示-Y-SiR⁵_nR⁶_{3-n}。其中,Y、R⁵、R⁶和n与上述R²中记载的含义相同。

[0259] 上述式中,R^c在各个出现处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。

[0260] 式中,k在各个出现处分别独立地为0~3的整数;l在各个出现处分别独立地为0~3的整数;m在各个出现处分别独立地为0~3的整数。其中,k、l和m之和为3。

[0261] 在一种方式中,至少1个k为2或3,优选为3。

[0262] 在一种方式中,k为2或3,优选为3。

[0263] 在一种方式中,l为2或3,优选为3。

[0264] 上述式(1a)和(1b)中,至少1个q为2或3或者至少1个l为2或3。即,式中存在至少2个-Y-SiR⁵_nR⁶_{3-n}基。

[0265] 在上述式(1a)或式(1b)所示的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物中,Rf-PFPE部分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。

[0266] 上述式(1a)或式(1b)所示的本发明的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物没有特别限定,可以具有5×10²~1×10⁵的平均分子量。该范围内,从摩擦耐久性的观点考虑,优选具有2,000~32,000、更优选具有2,500~12,000的平均分子量。此外,在本发明中“平均分子量”是指数均分子量,将通过¹⁹F-NMR测得的值作为“平均分子量”。

[0267] 式(1a)或式(1b)所示的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物能够通过组合公知的方

法来制造。例如,虽然并不限定,X为2价的式(1a')所示的化合物能够通过如下操作制造。

[0268] 向HO—X—C(YOH)₃(式中,X和Y分别独立地为2价的有机基。)所示的多元醇导入含有双键的基团(优选为烯丙基)和卤素取代基(优选为溴),得到Hal—X—C(Y—O—R—CH=CH₂)₃(式中,Hal为卤素取代基,例如为Br,R为二价的有机基,例如为亚烷基。)所示的含有双键的卤化物。接下来,使末端的卤素取代基与R^{PFPE}—OH(式中,R^{PFPE}为含有全氟聚醚基的基团。)所示的含有全氟聚醚基的醇发生反应,得到R^{PFPE}—O—X—C(Y—O—R—CH=CH₂)₃。接下来,使末端的—CH=CH₂、HSiCl₃和醇或HSiR⁵₃发生反应,能够得到R^{PFPE}—O—X—C(Y—O—R—CH₂—CH₂—SiR⁵₃)₃。

[0269] 制造本发明的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物时的反应条件,只要是本领域技术人员则能够适当调整为优选范围。

[0270] 接下来,对本发明的表面处理剂进行说明。

[0271] 本发明的表面处理剂含有式(1a)或式(1b)所示的至少1种含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物。

[0272] 本发明的表面处理剂能够对基材赋予拨水性、拨油性、防污性、表面滑性、摩擦耐久性,虽然没有特别限定,能够适合作为防污性涂敷剂或防水性涂敷剂使用。

[0273] 在一种方式中,本发明的表面处理剂所含的式(1a)或式(1b)所示的化合物是X为2价的有机基、 α 和 β 为1的化合物。

[0274] 在一种方式中,本发明的表面处理剂所含的式(1a)或式(1b)所示的化合物的1为3、n为3。

[0275] 在一种方式中,本发明的表面处理剂所含的含有全氟聚醚基的硅烷化合物由式(1a)表示。

[0276] 上述表面处理剂也可以包含除式(1a)或式(1b)所示的化合物以外的其他成分。作为这种其他成分,没有特别限定,例如可以列举可被理解为含氟油的(非反应性的)氟代聚醚化合物、优选为全氟(聚)醚化合物(以下,称为“含氟油”)、可被理解为硅油的(非反应性的)有机硅化合物(以下,称为“硅油”)、催化剂等。

[0277] 作为上述含氟油,没有特别限定,例如可以列举以下的通式(3)所示的化合物(全氟(聚)醚化合物)。

[0278] R²¹—(OC₄F₈)_{a'}—(OC₃F₆)_{b'}—(OC₂F₄)_{c'}—(OCF₂)_{d'}—R²²•••(3)

[0279] 式中,R²¹表示可以被1个或1个以上的氟原子取代的C₁₋₁₆的烷基(优选为C₁₋₁₆的全氟烷基),R²²表示可以被1个或1个以上的氟原子取代的C₁₋₁₆的烷基(优选为C₁₋₁₆的全氟烷基)、氟原子或氢原子,R²¹和R²²更优选分别独立为C₁₋₃的全氟烷基。

[0280] a'、b'、c'和d'分别表示构成聚合物的主骨架的4种的全氟(聚)醚的重复单元数,相互独立地为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。标注下标a'、b'、c'或d'且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的。这些重复单元中,—(OC₄F₈)—可以为—(OCF₂CF₂CF₂CF₂)—、—(OCF(CF₃)CF₂CF₂)—、—(OCF₂CF(CF₃)CF₂)—、—(OCF₂CF₂CF(CF₃))—、—(OC(CF₃)₂CF₂)—、—(OCF₂C(CF₃)₂)—、—(OCF(CF₃)CF(CF₃))—、—(OCF(C₂F₅)CF₂)—和—(OCF₂CF(C₂F₅))—中的任意种,优选为—(OCF₂CF₂CF₂CF₂)—。—(OC₃F₆)—可以为—(OCF₂CF₂CF₂)—、—(OCF(CF₃)CF₂)—和—(OCF₂CF(CF₃))—中的任意种,优选为—(OCF₂CF₂CF₂)—。—(OC₂F₄)—可以为—(OCF₂CF₂)—和—(OCF(CF₃))—中的任意种,优选为—(OCF₂CF₂)—。

(CF₃))一中的任意种,优选为—(OCF₂CF₂)—。

[0281] 作为上述通式(3)所示的全氟(聚)醚化合物的例,可以列举以下的通式(3a)和(3b)中的任一项所示的化合物(可以为1种或2种以上的混合物)。

[0282] R²¹—(OCF₂CF₂CF₂)_{b”}—R²²••• (3a)

[0283] R²¹—(OCF₂CF₂CF₂CF₂)_{a”}—(OCF₂CF₂CF₂)_{b”}—(OCF₂CF₂)_{c”}—(OCF₂)_{d”}—R²²••• (3b)

[0284] 这些式中,R²¹和R²²如上所述;式(3a)中,b”为1以上100以下的整数;式(3b)中,a”和b”分别独立地为0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。标注下标a”、b”、c”、d”且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的。

[0285] 上述含氟油可以具有1,000~30,000的平均分子量。由此,能够得到高的表面滑性。

[0286] 本发明的表面处理剂中,相对于上述本发明的含有PFPE的硅烷化合物的合计100质量份(2种以上的情况下为它们的合计,以下也相同),含氟油例如可以以0~500质量份、优选以0~400质量份、更优选以25~400质量份包含。

[0287] 通式(3a)所示的化合物和通式(3b)所示的化合物可以分别单独使用,也可以组合使用。与通式(3a)所示的化合物相比,使用通式(3b)所示的化合物时能够得到更高的表面滑性,因而优选。在组合这些使用的情况下,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。通过这种质量比,能够得到表面滑性和摩擦耐久性的平衡优异的表面处理层。

[0288] 在一种方式中,含氟油包含通式(3b)所示的1种或1种以上的化合物。在这种方式中,表面处理剂中的式(1a)或式(1b)所示的化合物和式(3b)所示的化合物的质量比优选为4:1~1:4。

[0289] 在一种优选方式中,本发明的表面处理剂包含PFPE为—(OCF₂CF₂CF₂)_b—(b为1~200的整数)的式(1a)或式(1b)所示的化合物、和式(3b)所示的化合物。使用这种表面处理剂,利用湿润包覆法或真空蒸镀法、优选利用真空蒸镀法形成表面处理层,由此能够得到优异的表面滑性和摩擦耐久性。

[0290] 在一种更优选方式中,本发明的表面处理剂包含PFPE为—(OC₄F₈)_a—(OC₃F₆)_b—(OC₂F₄)_c—(OCF₂)_d—(式中,a和b分别独立地为0以上30以下、优选为0以上10以下的整数,c和d分别独立地为1以上200以下的整数,a、b、c和d之和为10以上200以下的整数。标注下标a、b、c或d且用括号括起来的各重复单元在式中的存在顺序是任意的)所示的化合物和式(3b)所示的化合物。使用这种表面处理剂,利用湿润包覆法或真空蒸镀法、优选利用真空蒸镀形成表面处理层,由此能够得到更优异的表面滑性和摩擦耐久性。

[0291] 在这些方式中,式(3a)所示的化合物的数均分子量优选为2,000~8,000。

[0292] 在这些方式中,式(3b)所示的化合物的数均分子量优选为2,000~30,000。式(3b)所示的化合物的数均分子量,在利用干燥包覆法、例如真空蒸镀法形成表面处理层时,优选为8,000~30,000,在利用湿润包覆法、例如喷雾处理形成表面处理层时,优选为2,000~10,000,特别优选为3,000~5,000。

[0293] 在优选方式中,在利用真空蒸镀法形成表面处理层时,可以使含氟油的平均分子量大于式(1a)或式(1b)所示的化合物的平均分子量。通过设为这样的式(1a)或式(1b)所示的化合物和含氟油的平均分子量,能够得到更优异的表面滑性和摩擦耐久性。

[0294] 另外,从其他的观点考虑,含氟油可以为通式Rf'—F(式中,Rf'为C₅₋₁₆的全氟烷基。)所示的化合物。Rf'—F所示的化合物由于能够得到与Rf为C₁₋₁₆的全氟烷基的上述式(1a)或式(1b)所示的化合物的高亲和性,因此优选。

[0295] 含氟油有助于提高表面处理层的表面滑性。

[0296] 作为上述硅油,例如能够使用硅氧烷键为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的普通硅油(straight silicone oil)和改性硅油。作为普通硅油,可以列举二甲基硅油、甲基苯基硅油、甲基含氢硅油。作为改性硅油,可以列举利用烷基、芳烷基、聚醚、高级脂肪酸酯、氟代烷基、氨基、环氧、羧基、醇等对普通硅油进行改性而得到的物质。环状的硅油例如可以列举环状二甲基硅氧烷油等。

[0297] 本发明的表面处理剂中,相对于上述本发明的含有PFPE的硅烷化合物的合计100质量份(2种以上的情况下为它们的合计,以下也相同),这种硅油例如可以以0~300质量份、优选以50~200质量份包含。

[0298] 硅油有助于提高表面处理层的表面滑性。

[0299] 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、三乙基胺、二乙基胺等)、过渡金属(例如Ti、Ni、Sn等)等。

[0300] 催化剂促进本发明的含有PFPE的硅烷化合物的水解和脱水缩合,促进表面处理层的形成。

[0301] 作为其他成分,除上述以外,例如还可以列举四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、3—氨基丙基三甲氧基硅烷、3—环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷等。

[0302] 能够将本发明的表面处理剂含浸在多孔物质、例如多孔的陶瓷材料、金属纤维、例如将钢丝绵固定为绵状的物质中而制成粒料。该粒料例如能够用于真空蒸镀。

[0303] 接下来,对本发明的物品进行说明。

[0304] 本发明的物品包含基材、和在该基材的表面由本发明的含有PFPE的硅烷化合物或表面处理剂(以下,代表它们简称为“本发明的表面处理剂”)形成的层(表面处理层)。该物品能够通过例如如下操作制造。

[0305] 首先,准备基材。能够用于本发明的基材例如能够由玻璃、树脂(天然或合成树脂、例如可以为一般的塑料材料,可以为板状、膜、其他形态)、金属(可以为铝、铜、铁等金属单体或合金等复合体)、陶瓷、半导体(硅、锗等)、纤维(织物、无纺布等)、毛皮、皮革、木材、陶瓷器、石材等、建筑部件等任意合适的材料构成。

[0306] 例如,在所要制造的物品为光学部件时,构成基材的表面的材料可以为光学部件用材料、例如可以为玻璃或透明塑料等。另外,在所要制造的物品为光学部件时,也可以在基材的表面(最外层)形成有某种层(或膜)、例如硬涂层、反射防止层等。反射防止层可以使用单层反射防止层和多层反射防止层中的任意种。作为能够用于反射防止层的无机物的例,可以列举SiO₂、SiO、ZrO₂、TiO₂、TiO、Ti₂O₃、Ti₂O₅、Al₂O₃、Ta₂O₅、CeO₂、MgO、Y₂O₃、SnO₂、MgF₂、WO₃等。这些无机物也可以单独、或组合它们的2种以上(例如以混合物的形式)使用。在设为多层反射防止层时,优选在其最外层使用SiO₂和/或SiO。在所要制造的物品为触摸面板用的光学玻璃部品时,也可以在基材(玻璃)的表面的一部分具有透明电极、例如使用氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌等的薄膜。另外,基材根据其具体的规格等可以具有绝缘层、粘合层、保护层、装饰框层(I-CON)、雾化膜层、硬涂膜层、偏光膜、相位差膜、和液晶显示组件等。

[0307] 基材的形状没有特别限定。另外,要形成表面处理层的基材的表面区域,可以是基材表面的至少一部分,能够根据所要制造的物品的用途和具体的规格等适当决定。

[0308] 作为这种基材,也可以是至少其表面部分由本身具有羟基的材料形成的基材。作为这种材料,可以列举玻璃,另外,可以列举在表面形成自然氧化膜或热氧化膜的金属(特别是贱金属)、陶瓷、半导体等。或者,在如树脂等那样、虽然具有羟基但不充分的情况、或本身不具有羟基的情况下,能够通过对基材实施某种预处理导入或者增加在基材表面的羟基。作为这种预处理的示例,可以列举等离子体处理(例如电晕放电)、离子束照射。等离子体处理能够在基材表面导入或增加羟基,并且还能够适合用于对基材表面进行清净化(除去异物等)。另外,作为这种预处理的其他的示例,可以列举利用LB法(朗缪尔-布洛尔杰特法,Langmuir-Blogett method)、化学吸附法等,将具有碳-碳不饱和键的界面吸附剂预先以单分子膜的形态形成在基材表面,之后,在包含氧、氮等的气氛下使不饱和键开裂的方法。

[0309] 另外或者,作为这种基材,也可以为至少其表面部分由包含具有1个以上其他的反应性基、例如Si-H基的有机硅化合物、烷氧基硅烷的材料形成的基材。

[0310] 接下来,在这种基材的表面形成上述本发明的表面处理剂的膜,根据需要对该膜进行后处理,由此,由本发明的表面处理剂形成表面处理层。

[0311] 本发明的表面处理剂的膜形成,能够通过对基材的表面,以包覆该表面的方式适用上述表面处理剂来实施。包覆方法没有特别限定。例如能够使用湿润包覆法和干燥包覆法。

[0312] 作为湿润包覆法的示例,可以列举浸渍涂敷、旋涂、流涂、喷涂、辊涂、凹版涂敷和类似的方法。

[0313] 作为干燥包覆法的示例,可以列举蒸镀(通常、真空蒸镀)、溅射、CVD和类似的方法。作为蒸镀法(通常、真空蒸镀法)的具体例,可以列举电阻加热、电子束、利用微波等的高频加热、离子束和类似的方法。作为CVD方法的具体例,可以列举等离子体CVD、光学CVD、热CVD和类似的方法。

[0314] 另外,也能够进行利用常压等离子体法的包覆。

[0315] 使用湿润包覆法时,本发明的表面处理剂能够利用溶剂稀释后适用于基材表面。从本发明的表面处理剂的稳定性和溶剂的挥发性的观点考虑,优选使用以下溶剂: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);聚氟代芳香族烃(例如,双(三氟甲基)苯);聚氟代脂肪族烃(例如,C₆F₁₃CH₂CH₃(例如,旭硝子株式会社制的ASAHIKLIN(注册商标)AC-6000)、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷(例如,日本ZEON株式会社制的ZEOROLA(注册商标)H);氢氟醚(HFE)(例如,全氟丙基甲基醚(C₃F₇0CH₃)(例如,住友3M株式会社制的Novec(商标)7000)、全氟丁基甲基醚(C₄F₉0CH₃)(例如,住友3M株式会社制的Novec(商标)7100)、全氟丁基乙基醚(C₄F₉0C₂H₅)(例如,住友3M株式会社制的Novec(商标)7200)、全氟己基甲基醚(C₂F₅CF(0CH₃)C₃F₇)(例如,住友3M株式会社制的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CF₃CH₂OCF₂CHF₂(例如,旭硝子株式会社制的ASAHIKLIN(注册商标)AE-3000))等。这些溶剂能够单独或以2种以上的混合物的形式。其中优选氢氟醚,特别优选全氟丁基甲基醚(C₄F₉0CH₃)和/或全氟丁基乙基醚(C₄F₉0C₂H₅)。

[0316] 利用干燥包覆法时,本发明的表面处理剂可以原样直接用于干燥包覆法、或也可以利用上述溶剂稀释后用于干燥包覆法。

[0317] 膜形成优选以本发明的表面处理剂和用于水解和脱水缩合的催化剂在膜中共同存在的方式实施。简便起见,利用湿润包覆法时,可以在将本发明的表面处理剂利用溶剂稀释后,在即将适用于基材表面前,向本发明的表面处理剂的稀释液添加催化剂。利用干燥包覆法时,也可以将添加有催化剂的本发明的表面处理剂原样直接进行蒸镀(通常为真空蒸镀)处理、或者使用使添加有催化剂的本发明的表面处理剂含浸于铁、铜等的金属多孔体而得到的粒料状物质进行蒸镀(通常为真空蒸镀)处理。

[0318] 催化剂能够使用任意合适的酸或碱。作为酸催化剂,例如能够使用乙酸、甲酸、三氟乙酸等。另外,作为碱催化剂,例如能够使用氨、有机胺类等。

[0319] 接下来,根据需要对膜进行后处理。该后处理没有特别限定,例如可以是依次实施水分供给和干燥加热的处理,更详细而言,可以通过如下操作实施。

[0320] 通过如上述操作在基材表面将本发明的表面处理剂膜形成后,向该膜(以下,也称为“前体膜”)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膜(和基材)与周围气氛的温度差的结露或喷水蒸气(蒸汽)等方法。

[0321] 认为,向前体膜供给水分时,水作用于与本发明表面处理剂中的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物的Si结合的能够水解的基团,能够将该化合物迅速水解。

[0322] 水分的供给能够在设为例如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。通过在这样的温度范围中供给水分,能够进行水解。此时的压力没有特别限定,简便起见,可以设为常压。

[0323] 接下来,将该前体膜在该基材的表面在超过60℃的干燥气氛下进行加热。干燥加热方法没有特别限定,将前体膜与基材一同配置在超过60℃、优选超过100℃的温度、例如250℃以下、优选180℃以下的温度并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,简便起见可以设为常压。

[0324] 在这样的气氛下,在本发明的含有PFPE的硅烷化合物间,水解后的与Si结合的基团(在上述式(1a)或式(1b)的任一项所示的化合物中R¹全部为羟基时为该羟基。以下也相同)彼此迅速脱水缩合。另外,在这种化合物与基材之间,在该化合物的水解后的与Si结合的基团和存在于基材表面的反应性基团之间,迅速发生反应,在存在于基材表面的反应性基团为羟基时发生脱水缩合。其结果,在本发明的含有PFPE的硅烷化合物间形成结合,另外,在该化合物与基材之间形成结合。

[0325] 上述的水分供给和干燥加热也可以通过利用过热水蒸气而连续实施。

[0326] 过热水蒸气是将饱和水蒸气加热为高于沸点的温度而得到的气体,是通过加热至在常压下超过100℃、一般为250℃以下、例如为180℃以下的温度、并且超过沸点的温度而成为不饱和水蒸气压的气体。将形成有前体膜的基材暴露于过热水蒸气时,首先,由于过热水蒸气与比较低温的前体膜之间的温度差而在前体膜表面发生结露,由此向前体膜供给水分。不久,随着过热水蒸气与前体膜之间的温度差变小,前体膜表面的水分在由过热水蒸气导致的干燥气氛中气化,前体膜表面的水分量逐渐下降。在前体膜表面的水分量下降的期间,即,前体膜处于干燥气氛下的期间,基材的表面的前体膜通过与过热水蒸气接触,而被加热至该过热水蒸气的温度(常压下超过100℃的温度)。由此,如果使用过热水蒸气,则能

够仅通过将形成有前体膜的基材暴露于过热水蒸气,来连续实施水分供给和干燥加热。

[0327] 如上操作能够实施后处理。这种后处理可以为了进一步提高摩擦耐久性实施,但并不是制造本发明的物品时必需进行的操作。例如,在将本发明的表面处理剂适用于基材表面后,仅原样静置也可以。

[0328] 如上述操作,在基材的表面形成来源于本发明的表面处理剂的膜的表面处理层,从而制造本发明的物品。由此得到的表面处理层具有高的表面滑性和高的摩擦耐久性双方。另外,该表面处理层除了具有高的摩擦耐久性以外,虽然也根据所使用的表面处理剂的组成,但还能够具有拨水性、拨油性、防污性(防止例如指纹等污渍的附着)、防水性(防止水浸入电子部品等)、表面滑性(或润滑性、例如指纹等污渍的擦拭性、对于手指的优异的触感)等,能够适合用作功能性薄膜。

[0329] 即本发明还涉及在最外层具有上述固化物的光学材料。

[0330] 作为光学材料,除了如后述所例示那样的有关显示器等的光学材料以外,还多种可以优选列举多样的光学材料:例如,阴极线管(CRT;例如,电脑监视器)、液晶显示器、等离子体显示器、有机EL显示器、无机薄膜EL点阵显示器、背面投影型显示器、荧光显像管(VFD)、场致发射显示器(FED;Field Emission Display)等显示器或这些显示器的保护板、或在它们的表面实施反射防止膜处理而得到的材料。

[0331] 具有通过本发明得到的表面处理层的物品没有特别限定,可以是光学部件。作为光学部件的例,可以列举如下部件:眼镜等的透镜;PDP、LCD等显示器的前表面保护板、反射防止板、偏光板、防炫板;移动电话、移动信息终端等机器的触摸面板片;蓝光(Blu-ray(注册商标))盘、DVD盘、CD-R、MO等的光盘的盘面;光纤;钟表的显示面等。

[0332] 另外,具有通过本发明得到的表面处理层的物品也可以为医疗机器或医疗材料。

[0333] 表面处理层的厚度没有特别限定。为光学部件时,从光学性能、表面滑性、摩擦耐久性和防污性的方面考虑优选表面处理层的厚度为1~50nm、1~30nm、优选为1~15nm的范围。

[0334] 以上,对能够使用本发明的表面处理剂而得到的物品进行了详述。此外,本发明的表面处理剂的用途、使用方法以及物品的制造方法等不限定于上述例示。

[0335] 实施例

[0336] 对于本发明的表面处理剂,通过以下的实施例进行更具体的说明,但本发明不限定于这些实施例。此外,在本实施例中,构成全氟聚醚的4种重复单元(CF_2O)、(CF_2CF_2O)、($CF(CF_3)CF_2O$)、($CF_2CF_2CF_2O$)和($CF_2CF_2CF_2CF_2O$)的存在顺序是任意的。

[0337] 合成例1

[0338] 在安装了回流冷却器、温度计和搅拌机的100mL的4口烧瓶中,装入NaH4.62g和四丁基溴化铵0.41g后,加入1,3—双(三氟甲基)苯23g、1,4—二溴丁烷42g和季戊四醇三烯丙基醚10g并在65℃搅拌,之后,分离精制,得到下述的季戊四醇三烯丙基醚溴加合物(A)5.23g。

[0339] •季戊四醇三烯丙基醚溴加合物(A):

[0340] $BrCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2C(CH_2OCH_2CH=CH_2)_3$

[0341] 合成例2

[0342] 在安装了回流冷却器、温度计和搅拌机的100mL的4口烧瓶中,装入平均组成以

$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}(\text{CF}_2\text{O})_{16}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (其中, 混合物中还含有微量包含 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 和/或 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 的重复单元的化合物, 但由于是极少量所以不考虑) 表示的全氟聚醚改性醇体 8.96g、1,3—双(三氟甲基)苯 51g 和 KOH 0.39g, 在 70°C 搅拌。接下来, 加入合成例 1 中得到的、季戊四醇三烯丙基醚溴加合物 (A) 3.60g、和四丁基溴化铵 0.14g, 在 70°C 搅拌后, 分离精制, 得到末端具有烯丙基的下述含有全氟聚醚基的烯丙基体 (B) 4.86g。

[0343] • 含有全氟聚醚基的烯丙基体 (B) :

[0344] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}(\text{CF}_2\text{O})_{16}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$

[0345] 合成例 3

[0346] 在安装了回流冷却器、温度计和搅拌机的 50mL 的 4 口烧瓶中, 装入合成例 2 中合成的含有全氟聚醚基的烯丙基体 (B) 3.33g、1,3—双(三氟甲基)苯 7.24g 和三乙酰氧基甲基硅烷 0.01g, 搅拌 30 分钟。接下来, 加入三氯硅烷 1.16g、和包含 2% 的 1,3—二乙烯基—1,1,3,3—四甲基二硅氧烷的 Pt 配位化合物的二甲苯溶液 0.03ml 后, 在 60°C 搅拌 3 小时。之后, 在减压下将挥发成分蒸馏除去, 加入甲醇 0.13g 和原甲酸三甲酯 5.25g 的混合溶液后, 在 50°C 搅拌, 之后, 分离精制, 得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的下述含有全氟聚醚基的硅烷化合物 (C) 3.12g。

[0347] • 含有全氟聚醚基的硅烷化合物 (C) :

[0348] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}(\text{CF}_2\text{O})_{16}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_3$

[0349] 合成例 4

[0350] 在安装了回流冷却器、温度计和搅拌机的 100mL 的 4 口烧瓶中, 装入平均组成以 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 表示的全氟聚醚改性醇体 8.5g、1,3—双(三氟甲基)苯 45g 和 KOH 0.33g, 在 70°C 搅拌。接下来, 加入合成例 1 中得到的、季戊四醇三烯丙基醚溴加合物 (A) 3.10g、和四丁基溴化铵 0.12g, 在 70°C 搅拌后, 分离精制, 得到末端具有烯丙基的下述含有全氟聚醚基的烯丙基体 (D) 4.81g を得た。

[0351] • 含有全氟聚醚基的烯丙基体 (D) :

[0352] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$

[0353] 合成例 5

[0354] 在安装了回流冷却器、温度计和搅拌机的 50mL 的 4 口烧瓶中, 装入合成例 4 中合成的、含有全氟聚醚基的烯丙基体 (D) 4.5g、1,3—双(三氟甲基)苯 8.87g、和三乙酰氧基甲基硅烷 0.01g, 搅拌 30 分。接下来, 加入三氯硅烷 1.42g、和包含 2% 的 1,3—二乙烯基—1,1,3,3—四甲基二硅氧烷的 Pt 配位化合物的二甲苯溶液 0.04ml 后, 在 60°C 搅拌 3 小时。之后, 在减压下蒸馏除去挥发成分, 加入甲醇 0.16g 和原甲酸三甲酯 6.44g 的混合溶液后, 在 50°C 搅拌后, 分离精制, 得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的下述含有全氟聚醚基的硅烷化合物 (E) 4.36g。

[0355] • 含有全氟聚醚基的硅烷化合物 (E) :

[0356] $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_3$

[0357] 合成例 6

[0358] 在安装了回流冷却器、温度计和搅拌机的 50mL 的 4 口烧瓶中, 装入含有全氟聚醚基的烯丙基体 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}(\text{CF}_2\text{O})_{16}\text{CF}_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (其中, 混合物中还含有微量包含 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 和/或 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 的重复单元的化合物, 但由于是极少量所

以不考虑)5.0g、1,3—双(三氟甲基)苯9.0g、和三乙酰氧基甲基硅烷0.01g,搅拌30分。接下来,加入三氯硅烷1.50g、和包含2%的1,3—二乙烯基—1,1,3,3—四甲基二硅氧烷的Pt配位化合物的二甲苯溶液0.05ml后,在60℃搅拌3小时。之后,减压下蒸馏除去挥发成分,加入甲醇0.20g和原甲酸三甲酯7.0g的混合溶液后,在50℃搅拌后,分离精制,得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的下述的含有全氟聚醚基的硅烷化合物(F)5.32g。

[0359] • 含有全氟聚醚基的硅烷化合物(F) :

[0360] CF3O(CF2CF2O)20(CF2O)16CF2C[OCH2CH2CH2Si(OMe)3][CH2CH2CH2Si(OMe)3]2

[0361] 合成例7

[0362] 在安装了回流冷却器、温度计和搅拌机的50mL的4口烧瓶中,装入含有全氟聚醚基的烯丙氧基体CF3CF2CF2O(CF2CF2CF2O)20CF2CF2C(OCH2CH=CH2)(CH2CH=CH2)24.0g、1,3—双(三氟甲基)苯7.2g、和三乙酰氧基甲基硅烷0.01g,搅拌30分。接下来,加入三氯硅烷1.20g、和包含2%的1,3—二乙烯基—1,1,3,3—四甲基二硅氧烷的Pt配位化合物的二甲苯溶液0.04ml后,在60℃搅拌3小时。之后,在减压下蒸馏除去挥发成分,加入甲醇0.16g和原甲酸三甲酯5.6g的混合溶液后,在50℃搅拌后,分离精制,得到末端具有三甲氧基甲硅烷基的下述的含有全氟聚醚基的硅烷化合物(G)4.4g。

[0363] • 含有全氟聚醚基的硅烷化合物(G) :

[0364] CF3CF2CF2O(CF2CF2CF2O)20CF2CF2C[OCH2CH2CH2Si(OMe)3][CH2CH2CH2Si(OMe)3]2

[0365] 实施例1

[0366] 将上述合成例3中得到的化合物(C)以成为浓度20wt%的方式溶解于氢氟醚(3M社制、Novec HFE7200)中,制备表面处理剂1。

[0367] 将上述所制备的表面处理剂1真空蒸镀在化学强化玻璃(Corning社制、“Gorilla”玻璃、厚度0.7mm)上。将真空蒸镀的处理条件设为压力 3.0×10^{-3} Pa,在化学强化玻璃表面形成7nm的二氧化硅膜,接下来,对化学强化玻璃每1枚(55mm×100mm)蒸镀表面处理剂2mg(即,含有0.4mg化合物(C))。之后,将带蒸镀膜的化学强化玻璃在温度20℃和湿度65%的气氛下静置24小时。

[0368] 实施例2

[0369] 替代化合物(C),使用上述合成例5中得到的化合物(E),除此以外,与实施例1同样操作,制备表面处理剂,形成表面处理层。

[0370] 实施例3

[0371] 替代化合物(C),使用上述合成例6中得到的化合物(F),除此以外,与实施例1同样操作,制备表面处理剂,形成表面处理层。

[0372] 实施例4

[0373] 替代化合物(C),使用上述合成例7中得到的化合物(G),除此以外,与实施例1同样操作,制备表面处理剂,形成表面处理层。

[0374] 实施例5

[0375] 替代化合物(C),使用下述所示的含有全氟聚醚基的硅烷化合物(H),除此以外,与实施例1同样操作,制备表面处理剂,形成表面处理层。

[0376] • 含有全氟聚醚基的硅烷化合物(H) :

[0377] CF3O(CF2CF2O)20(CF2O)16CF2C[OC(0)NHCH2CH2CH2Si(OMe)3][CH2CH2CH2Si(OMe)3]2

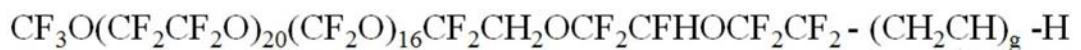
[0378] 比较例1~3

[0379] 替代化合物(C), 使用下述对照化合物1~3, 除此以外, 与实施例1同样操作, 制备表面处理剂, 形成表面处理层。

[0380] • 对照化合物1

[0381] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}(\text{CF}_2\text{O})_{16}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0382] • 对照化合物2



[0383]



[0384] (式中, g为1~6的整数)

[0385] • 对照化合物3



[0386]



[0387] (式中, g为1~6的整数)

[0388] • 摩擦耐久性评价

[0389] 对于通过上述实施例和比较例在基材表面形成的表面处理层, 测定水的静态接触角。水的静态接触角利用接触角测定装置(协和界面科学社制)实施, 水为1μL。

[0390] 首先, 作为初期评价, 在形成表面处理层后、其表面尚未接触任何物质的状态下, 测定水的静态接触角(摩擦次数0次)。之后, 作为摩擦耐久性评价, 实施钢丝绵摩擦耐久性评价。具体而言, 将形成有表面处理层的基材水平配置, 使钢丝绵(支数#0000、尺寸5mm×10mm×10mm)与表面处理层的露出上表面接触, 对其上赋予1,000gf的负荷, 之后, 在施加了负荷的状态下使钢丝绵以140mm/秒的速度往返。往返次数每2500次时测定水的静态接触角(度), 在接触角的测定值成为低于100度的时刻中止评价。将结果示于表1(表中, 记号“-”表示未测定)。

[0391] [表1]

磨耗次数 (次)	接触角 (度)				
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
0	113.1	113.8	113.4	113.0	113.2
2500	112.7	112.5	112.1	111.9	111.7
5000	112.3	111.4	112.0	109.5	108.8
7500	112.0	111.2	110.6	109.2	108.4
10000	112.3	108.2	107.1	107.5	107.4
12500	112.2	106.4	105.9	106.2	104.2
15000	111.1	106.1	104.7	104.0	103.8
17500	110.9	104.9	104.8	103.7	103.5
20000	109.6	104.5	103.9	102.6	102.4
22500	108.3	102.7	102.4	102.2	101.9

磨耗次数 (次)	接触角 (度)				
	比较例 1	比较例 2	比较例 3		
0	113.0	112.8	113.6		
2500	104.0	110.9	108.2		
5000	74.3	110.4	92.5		
7500	—	107.2	—		
10000	—	105.5	—		
12500	—	104.2	—		
15000	—	95.0	—		
17500	—	—	—		
20000	—	—	—		
22500	—	—	—		

[0393] 如由上述的结果可以理解,确认到了与使用了不具有本发明结构的化合物的比较例1~3相比较,使用了具有从主链的碳原子分支的多个Si(OMe)₃基的本发明的含有全氟聚醚基的硅烷化合物的实施例1~5的摩擦耐久性提高了。

[0394] 本发明能够适合用于在各种各样的基材、特别是在要求透过性的光学部件的表面形成表面处理层。