



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I831741 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：107107431

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08L71/00 (2006.01)

C08G65/336 (2006.01)

C09D5/16 (2006.01)

C09D171/00 (2006.01)

(30)優先權：2017/03/15 日本

2017-050558

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：星野泰輝 HOSHINO, TAIKI (JP)；小林大介 KOBAYASHI, DAISUKE (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201706331A

JP 2016-17176A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 73 頁

(54)名稱

含氟醚組成物、塗佈液及物品

(57)摘要

本發明提供一種可形成潤滑性及耐久性優異之表面層的含氟醚組成物及塗佈液，以及具有潤滑性及耐久性優異之表面層的物品。一種含氟醚組成物，含有含氟醚化合物(A)與含氟醚化合物(B)；前述含氟醚化合物(A)為具有含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈及下式(I)所示基團的化合物，前述含氟醚化合物(B)為具有不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈及前述式(I)所示基團的化合物。-SiR_nL_{3-n}...(I)；惟，L 為羥基或水解性基，R 為氫原子或 1 價烴基。



公告本

I831741

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含氟醚組成物、塗佈液及物品

【中文】

本發明提供一種可形成潤滑性及耐久性優異之表面層的含氟醚組成物及塗佈液，以及具有潤滑性及耐久性優異之表面層的物品。

一種含氟醚組成物，含有含氟醚化合物(A)與含氟醚化合物(B)；前述含氟醚化合物(A)為具有含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈及下式(I)所示基團的化合物，前述含氟醚化合物(B)為具有不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈及前述式(I)所示基團的化合物。-SiR_nL_{3-n}... (I)；惟，L為羟基或水解性基，R為氫原子或1價烷基。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含氟醚組成物、塗佈液及物品

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種含氟醚組成物、塗佈液及物品。

【先前技術】

【0002】發明背景

含氟化合物可展現高潤滑性、撥水撥油性等，所以可用於表面處理劑等。譬如，若利用表面處理劑於基材表面形成表面層，即可賦予潤滑性、撥水撥油性等，便容易拭去基材表面的污垢，提升污垢去除性。含氟化合物中又以含氟醚化合物具有優異的油脂等污垢去除性，該含氟醚化合物於全氟烷基鏈當中具有存在醚鍵(-O-)的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

【0003】有文獻提議以具有水解性矽基者作為含氟醚化合物。這種含氟醚化合物可用在要求長期維持耐摩擦性及指紋污垢去除性之用途上，例如可用於觸控面板之構成手指觸摸面之構件的表面處理劑，耐摩擦性係指即使以手指反覆摩擦也不易降低撥水撥油性的性能，指紋污垢去除性係指藉由擦拭即可輕易去除附著於表面之指紋的性能。

【0004】為了提高潤滑性，有文獻提出一種於具水解性矽基之含氟醚化合物摻合含氟油即不具水解性矽基之非

反應性含氟醚化合物的含氟醚組成物(譬如專利文獻1)。

【0005】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：日本特開2014-65884號公報

【發明內容】

【0006】 發明概要

發明欲解決之課題

但，據本發明人研究可知，藉由上述含氟醚組成物形成之表面層在以手指等反覆摩擦後，潤滑性、撥水撥油性等性能很容易降低(耐久性低)。所以，潤滑性及耐久性兩特性很難同時維持高水平。

【0007】 本發明目的在於提供一種可形成潤滑性及耐久性優異之表面層的含氟醚組成物及塗佈液，以及具有潤滑性及耐久性優異之表面層的物品。

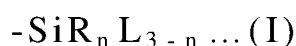
用以解決課題之手段

【0008】 本發明提供一種具有以下[1]~[15]之構成的含氟醚組成物、塗佈液及物品。

[1]一種含氟醚組成物，其特徵在於含有含氟醚化合物(A)與含氟醚化合物(B)；

前述含氟醚化合物(A)為具有含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈及下式(I)所示基團之化合物；

前述含氟醚化合物(B)為具有不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈及前述式(I)所示基團的化合物。



惟，L為羥基或水解性基；

R為氫原子或1價烴基；

n為0~2之整數；

n為0或1時，(3-n)個L可相同亦可互異；

n為2時，n個R可相同亦可互異；

其中，前述含氟醚化合物(A)及前述含氟醚化合物(B)各自所具有的前述式(I)所示基團可相同亦可互異。

【0009】[2]如[1]之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(A)與前述含氟醚化合物(B)皆為下式(A/B)所示含氟醚化合物；

前述含氟醚化合物(A)中之 R^f 為含 (CF_2O) 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈，

前述含氟醚化合物(B)中之 R^f 則為不含 (CF_2O) 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈。



惟， R^{f1} 為全氟烷基；

Q為單鍵、含1個以上氫原子之氧氟伸烷基或由2~5個該氧氟伸烷基鍵結而成之聚氧氟伸烷基，且構成該聚氧氟伸烷基之氧氟伸烷基可全部相同亦可互異；

R^f 為聚(氧全氟伸烷基)鏈；

Z為(r+s)價連結基；

$-SiR_n L_{3-n}$ 為前述式(I)所示基團；

r為2以上時，r個 $[R^{f1}-O-Q-R^f-]$ 為相同基團；

s為2以上時，s個式(I)所示基團為相同基團；

r 及 s 分別為1以上之整數且 $r+s$ 為3~8。

【0010】[3]如[1]或[2]之含氟醚組成物，其中前述含 (CF_2O) 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈係含有 (CF_2O) 單元與 (CF_2CF_2O) 單元的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

[4]如[1]~[3]中任一項之含氟醚組成物，其中前述不含 (CF_2O) 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈係含有選自 (CF_2CF_2O) 單元、 $(CF_2CF_2CF_2O)$ 單元及 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 單元中之至少1種單元的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

[5]如[1]~[4]中任一項之含氟醚組成物，其中前述不含 (CF_2O) 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈係含 $(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 單元的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

[6]如[1]~[5]中任一項之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(A)及前述含氟醚化合物(B)至少一者具有3個以上前述式(I)所示基團。

[7]如[1]~[5]中任一項之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(A)及前述含氟醚化合物(B)兩者具有2個以上前述式(I)所示基團。

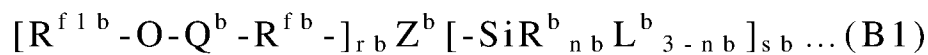
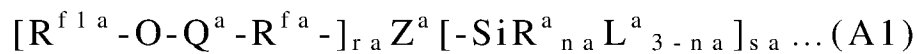
[8]如[1]~[5]中任一項之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(A)及前述含氟醚化合物(B)兩者具有3個以上前述式(I)所示基團。

[9]如[1]~[8]中任一項之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(A)之數量平均分子量為2,000~20,000。

[10]如[1]~[9]中任一項之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(B)之數量平均分子量為2,000~20,000。

[11]如[1]~[10]中任一項之含氟醚組成物，其含有相對於前述含氟醚化合物(A)與前述含氟醚化合物(B)之合計量為10~80質量%之前述含氟醚化合物(A)。

【0011】 [12]一種含氟醚組成物，其特徵在於含有下式(A1)所示含氟醚化合物(A1)與下式(B1)所示含氟醚化合物(B1)。



惟， R^{f1a} 及 R^{f1b} 為全氟烷基；

Q^a 及 Q^b 為單鍵、含1個以上氫原子之氧氟伸烷基或由2~5個該氧氟伸烷基鍵結而成之聚氧氟伸烷基，且構成該聚氧氟伸烷基之氧氟伸烷基可全部相同亦可互異；

R^{fa} 為含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈；

R^{fb} 為不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈；

Z^a 為(ra+sa)價連結基；

Z^b 為(rb+sb)價連結基；

L^a 及 L^b 為羥基或水解性基；

R^a 及 R^b 為氫原子或1價烴基；

na及nb為0~2之整數；

na為0或1時之(3-na)個 L^a 、nb為0或1時之(3-nb)個 L^b 分別可相同亦可互異；

na為2時之na個 R^a 、nb為2時之nb個 R^b 分別可相同亦

可互異；

r_a 及 r_b 為 1 以上之整數， r_a 為 2 以上時 r_a 個 $[R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-]$ 可相同亦可互異， r_b 為 2 以上時 r_b 個 $[R^{f1b}-O-Q^b-R^{fb}-]$ 可相同亦可互異；

s_a 及 s_b 為 1 以上之整數， s_a 為 2 以上時 s_a 個 $[-SiR^a_{na}L^a_{3-na}]$ 可相同亦可互異， s_b 為 2 以上時 s_b 個 $[-SiR^b_{nb}L^b_{3-nb}]$ 可相同亦可互異。

[13]如[12]之含氟醚組成物，其含有相對於前述含氟醚化合物(A1)與前述含氟醚化合物(B1)之合計量為10~80質量%之前述含氟醚化合物(A1)。

[14]一種塗佈液，其特徵在於含有如前述[1]~[13]中任一項之含氟醚組成物及液態介質。

[15]一種物品，其特徵在於具有由如前述[1]~[13]中任一項之含氟醚組成物形成的表面層。

【0012】發明效果

利用本發明之含氟醚組成物及塗佈液，可形成潤滑性及耐久性優異的表面層。

本發明之物品具有潤滑性及耐久性優異的表面層。

【實施方式】

【0013】用以實施發明之形態

在本說明書中，式(1)所示化合物表記為化合物(1)。以其他式表示之化合物亦以同樣方式表記。

本說明書中之以下用語意義如下。

「水解性矽基」係指可藉由水解反應形成矽烷醇基

(Si-OH)之基。譬如，式(I)中之L為水解性基之基。

氧全氟伸烷基之化學式係將其氧原子記載於全氟伸烷基之右側來表示。

「表面層」係指形成於基材表面之層。

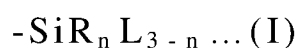
塗佈塗佈液後予以「乾燥」意指將塗佈液塗佈於基材於該基材上形成塗佈液之塗膜後，使液態介質從該塗膜蒸發去除。

【0014】[含氟醚組成物]

本發明之含氟醚組成物(以下亦表記為本組成物)含有含氟醚化合物(A)(以下亦表記為化合物(A))及含氟醚化合物(B)(以下亦表記為化合物(B))。本組成物如後述不含液態介質。本組成物可由化合物(A)及化合物(B)構成，亦可如後述含有化合物(A)及化合物(B)以外之其他含氟醚化合物或化合物(A)、化合物(B)及其他含氟醚化合物以外的不純物。

化合物(A)具有含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈(以下亦表記為A鏈)及基(I)。

化合物(B)具有不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈(以下亦表記為B鏈)及基(I)。化合物(B)不具有A鏈。



惟，L為羥基或水解性基；

R為氫原子或1價羥基；

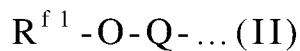
n為0~2之整數；

n為0或1時，(3-n)個L可相同亦可互異；

n 為2時， n 個 R 可相同亦可互異；

化合物(A)及化合物(B)各自所具有之基(I)可相同亦可互異。

【0015】化合物(A)、化合物(B)更可各自具有基(II)。化合物(A)及化合物(B)兩者具有基(II)時，各自所具有之基(II)可相同亦可互異。



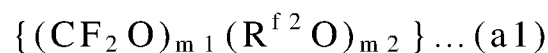
惟，

R^{f1} 為全氟烷基；

Q 為單鍵、含1個以上氫原子之氧氟伸烷基或由2~5個該氧氟伸烷基鍵結而成之聚氧氟伸烷基。構成該聚氧氟伸烷基之氧氟伸烷基可全部相同亦可互異。

【0016】(A鏈)

A鏈可舉如下式(a1)所示含有 (CF_2O) 單元與 $(R^{f2}O)$ 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈。



惟， R^{f2} 為碳數2以上之全氟伸烷基；

$m1$ 為1以上之整數， $m2$ 為0以上之整數，且 $(m1+m2)$ 為2~200之整數；

$m2$ 為1以上時， $m1$ 個 CF_2O 及 $m2$ 個 $R^{f2}O$ 之鍵結順序不限；

$m2$ 為2以上時 $(R^{f2}O)_{m2}$ 亦可由碳數不同之2種以上 $R^{f2}O$ 構成。

【0017】 R^{f2} 可為分枝狀亦可為直鏈狀，若從表面層

之潤滑性更佳的觀點來看，宜為直鏈狀。

若從表面層之持久性及潤滑性更佳的觀點來看， R^{f2} 之碳數宜為2~6且2~4較佳；若從表面層之潤滑性更佳的觀點來看，則2尤佳。

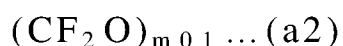
【0018】 $(m1+m2)$ 為2~200之整數。因此， $m1$ 為1時 $m2$ 之最小值為1，即至少存在1個 $(R^{f2}O)$ 。 $m1$ 為2以上時 $m2$ 之最小值為0， $(R^{f2}O)$ 可存在亦可不存在。 $(m1+m2)$ 宜為10~150之整數，且20~100之整數尤佳。 $(m1+m2)$ 只要在前述範圍之下限值以上，表面層之潤滑性即佳。 $(m1+m2)$ 只要在前述範圍之上限值以下，表面層之持久性即佳。即，化合物(A)之數量平均分子量若太大，每單元分子量中存在之基(I)數便會減少而降低持久性。

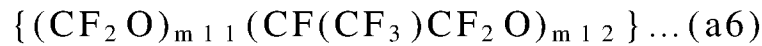
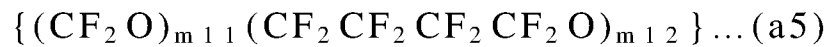
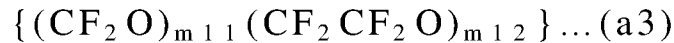
【0019】 $m1$ 與 $m2$ 之比 $(m1/m2)$ 宜為100/0~30/70，且90/10~40/60尤佳。在前述範圍內 $m1$ 之比率愈高，表面層之潤滑性有愈佳之傾向。

【0020】在 $(CF_2O)_{m1}(R^{f2}O)_{m2}$ 中， $m2$ 為1以上時亦即存在碳數不同之2種以上氧全氟伸烷基時，各氧全氟伸烷基($m1$ 個 CF_2O 及 $m2$ 個 $R^{f2}O$)之鍵結順序不限。譬如，各氧全氟伸烷基可為無規、交錯、嵌段中之任一配置。尤其， (CF_2O) 單元與 $(R^{f2}O)$ 單元宜為無規配置。

$m2$ 為2以上時， $(R^{f2}O)_{m2}$ 亦可由碳數不同之2種以上 $R^{f2}O$ 構成。又， $m2$ 個 $R^{f2}O$ 之鍵結順序不限。

【0021】A鏈的具體態樣可列舉以下(a2)~(a6)等。





惟， m_{01} 為2~200之整數， m_{11} 為1以上之整數， m_{12} 為1以上之整數， $(m_{11}+m_{12})$ 為2~200之整數。

m_{01} 、 $(m_{11}+m_{12})$ 各自的理想範圍與 (m_1+m_2) 相同。

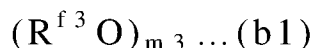
m_{11} 與 m_{12} 之比 (m_{11}/m_{12}) 宜為99/1~30/70，且90/10~40/60尤佳。

上述中，(a3)~(a5)為宜，(a3)尤佳。

A鏈宜為含有 (CF_2O) 單元與 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元之上述(a3)，且以 (CF_2O) 單元與 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元無規配置之上述(a3)尤佳。

【0022】(B鏈)

B鏈可舉如下式(b1)所示含有至少1種 (R^{f3}O) 單元之(氧全氟伸烷基)鏈。



惟， R^{f3} 為碳數2以上之全氟伸烷基；

m_3 為2~200之整數；

$(\text{R}^{f3}\text{O})_{m_3}$ 可由碳數不同之2種以上 R^{f2}O 構成；

$(\text{R}^{f3}\text{O})_{m_3}$ 由碳數不同之2種以上 R^{f2}O 構成時，各 R^{f2}O 之鏈結順序不限。

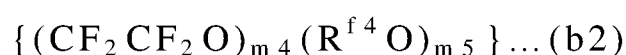
【0023】 R^{f3} 可為分枝狀亦可為直鏈狀，若從表面層之潤滑性更佳的觀點來看，宜為直鏈狀。

若從表面層之耐久性與潤滑性更佳之觀點來看， R^{f3} 之碳數宜為2~6。

【0024】 $m3$ 為2~200之整數，宜為10~150之整數，且以15~100之整數尤佳。 $m3$ 只要在前述範圍之下限值以上，表面層之潤滑性即佳。 $m3$ 只要在前述範圍之上限值以下，表面層之耐久性即佳。即，化合物(B)之數量平均分子量若太大，每單元分子量中存在之基(I)數便會減少而降低耐久性。

【0025】 $(R^{f3}O)_{m3}$ 由碳數不同之2種以上 $R^{f2}O$ 構成時，各 $R^{f3}O$ 之鍵結順序不限。譬如，各 $R^{f3}O$ 可為無規、交錯、嵌段中之任一配置。

【0026】 $(R^{f3}O)_{m3}$ 由碳數不同之2種以上 $R^{f2}O$ 構成時，B鏈宜為下式(b2)所示之物。



惟， R^{f4} 為碳數3~6之全氟伸烷基，

$m4$ 為1以上之整數，

$m5$ 為1以上之整數，

$(m4+m5)$ 為2~200之整數，

且 $m4$ 個 CF_2CF_2O 及 $m5$ 個 $R^{f4}O$ 之鍵結順序不限。

【0027】 R^{f4} 宜為 $CF_2CF_2CF_2CF_2$ 。

$(m4+m5)$ 的理想範圍與 $m3$ 相同。

$m4$ 與 $m5$ 之比($m4/m5$)宜為90/10~10/90，且70/30~30/70尤佳。在前述範圍內 $m4$ 之比率愈高，潤滑性有愈佳之傾向。在前述範圍內 $m5$ 之比率愈高，耐久性有愈

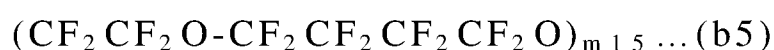
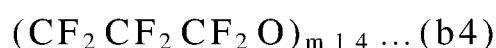
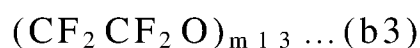
佳之傾向。

【0028】 $\{(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m4}(\text{R}^{f4}\text{O})_{m5}\}$ 的理想態樣之一可舉如 $\{(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m41}-(\text{R}^{f4}\text{O})_{m51}\}_{m6}$ 。惟， $m41$ 為1~3之整數， $m51$ 為1~3之整數， $m6$ 為1以上之整數，且 $(m41+m51)\times m6$ 為2~200之整數。該聚(氧全氟伸烷基)鏈係由1個以上由1~3個 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 構成之單元與由1~3個 (R^{f3}O) 構成之單元直列連結而成的單元所構成。 $(m41+m51)\times m6$ 的理想範圍與 $(m4+m5)$ 相同。 $m41$ 及 $m51$ 宜各自為1。

另， $\{(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m41}-(\text{R}^{f4}\text{O})_{m51}\}_{m6}$ 亦可視為以 $\{(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m41}-(\text{R}^{f4}\text{O})_{m51}\}$ 為單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈，或可視為 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m41}$ 單元與 $(\text{R}^{f4}\text{O})_{m51}$ 單元交錯配列而成的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

【0029】B鏈宜為含有選自 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元及 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元中之至少1種單元的聚(氧全氟伸烷基)鏈。尤宜為含有 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

B鏈的理想具體態樣可列舉以下(b3)~(b5)等。



惟， $m13$ 及 $m14$ 分別為2~200之整數， $m15$ 為1~100之整數。

(b5)係含有(CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈，又該聚(氧全氟伸烷基)鏈亦可視為(CF₂CF₂O)單元與(CF₂CF₂CF₂CF₂O)單元交錯鍵結而成之聚(氧全氟伸烷基)鏈。

【0030】(基(I))

在基(I)中，L為羥基或水解性基。

水解性基係會藉由水解反應變成羥基之基。即，L為水解性基時，基(I)之Si-L會藉由水解反應變成矽烷醇基(Si-OH)。

水解性基可列舉烷氧基、鹵素原子、醯基、異氰酸酯基(-NCO)等。烷氧基之碳數宜為1~4。醯基之碳數宜為2~5。

【0031】從化合物(A)之易製性觀點來看，L宜為碳數1~4之烷氧基或鹵素原子。鹵素原子以氯原子尤佳。從塗佈時之逸氣少且化合物(A)之保存穩定性優異的觀點來看，L以碳數1~4之烷氧基為佳；而需要化合物(A)具長期保存穩定性時以乙氧基尤佳，欲縮短塗佈後之反應時間時則以甲氧基尤佳。

【0032】R為氫原子或1價烴基。

1價烴基可舉如烷基、環烷基等飽和烴基、烯基、烯丙基等，且以飽和烴基為宜。

在化合物(A)易製的觀點下，1價烴基之碳數宜為1~6，且1~3較佳，1~2尤佳。

【0033】n宜為0或1，且以0尤佳。藉由1個基(I)中存

在多個L，可更加牢固與基材之接著性，表面層之耐久性更佳。

n為0或1時，(3-n)個L可相同亦可互異。譬如，亦可部分L為水解性基且剩餘的L為羥基。

【0034】基(I)宜為 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 SiCl_3 、 $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 及 $\text{Si}(\text{NCO})_3$ 。從工業製造之易處置性觀點來看，以 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 尤佳。

【0035】(基(II))

在基(II)中， R^{f1} 為全氟烷基。

若從表面層之潤滑性及耐久性更為優異的觀點來看， R^{f1} 中之全氟烷基碳數宜為1~20，且1~10較佳，1~6更佳，1~3尤佳。

全氟烷基可為分枝狀亦可為直鏈狀，且以直鏈狀為佳。直鏈狀全氟烷基可舉如 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 等。

【0036】Q為單鍵、含1個以上氫原子之氧氟伸烷基或由2~5個(宜2~4個)該氧基氟伸烷基鍵結而成之聚氧基氟伸烷基。在聚氧基氟伸烷基中，多個氧基氟伸烷基通常呈直列鍵結。

Q若為含氫原子之氧基氟伸烷基或由2~5個該氧基氟伸烷基鍵結而成之聚氧基氟伸烷基，即可提高化合物(A)及化合物(B)對液態介質的溶解性。所以，化合物(A)及化合物(B)不易在塗佈液中凝聚，而且將之塗佈於基材表面後，在其乾燥期間化合物(A)及化合物(B)也不易凝聚，所以表面層

之外觀更為優異。

氧氟伸烷基之碳數宜為1~6，且2~6較佳，2~4更佳，2或3尤佳。

從表面層外觀優異的觀點來看，氧氟伸烷基中之氫原子數為1個以上，且宜為2個以上，3個以上尤佳。若從表面層之撥水撥油性更佳的觀點來看，氧氟伸烷基中之氫原子數宜為(Q之碳數)×2個以下，且(Q之碳數)個以下尤佳。

氧氟伸烷基可為分枝狀亦可為直鏈狀，若從表面層之潤滑性更佳的觀點來看，宜為直鏈狀。

在聚氧氟伸烷基中，2~5個氧氟伸烷基可全部相同亦可互異。

從化合物(A)及化合物(B)之易製性觀點來看，Q宜為單鍵或選自於由 $-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 及 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 所構成群組中之基團(惟，左側與 $\text{R}^{\text{f}1}-\text{O}$ 鍵結)。

【0037】化合物(A)所具之A鏈、化合物(B)所具之B鏈分別可為1個亦可為2個以上。從易製性及易處置性的觀點來看，宜1~3個。

化合物(A)具有2個以上A鏈時，各A鏈可相同亦可互

異。化合物(B)具有2個以上B鏈時，各B鏈可相同亦可互異。

【0038】化合物(A)、化合物(B)各自所具有之基(I)可為1個亦可為2個以上。若從藉由增加與基材之鍵結而有較佳的表面層耐久性的觀點來看，宜為2個以上，且3個以上尤佳。若從藉由提高與基材鍵結之分子密度而有較佳的表面層耐久性的觀點來看，宜為10個以下，且5個以下較佳，4個以下尤佳。

因此，化合物(A)、化合物(B)各自所具有之基(I)宜為1~10個，且2~5個較佳，3~4個尤佳。

化合物(A)、化合物(B)具有2個以上基(I)時，各基(I)可相同亦可互異。在化合物(A)、化合物(B)之易製性的觀點下，宜全為相同基團。

【0039】宜於A鏈、B鏈之一末端鍵結有基(II)。即，化合物(A)宜進一步具有鍵結於A鏈之一末端的基(II)。化合物(B)宜進一步具有鍵結於B鏈之一末端的基(II)。藉此，可使表面層之潤滑性更為優異。

【0040】化合物(A)、化合物(B)之數量平均分子量(Mn)分別宜為2,000~20,000，且3,000~15,000較佳，4,000~12,000尤佳。化合物(A)、化合物(B)之數量平均分子量只要在前述範圍之下限值以上，表面層之潤滑性便更為優異。化合物(A)、化合物(B)之數量平均分子量只要在前述範圍之下限值以上，表面層之耐久性便更為優異。

數量平均分子量(Mn)可藉由後述實施例中所述測定方法測定。

【0041】化合物(A)、化合物(B)只要分別具有A鏈或B鏈與具有基(I)即無特別限定。譬如，可從下列文獻中所述公知的含氟醚化合物中適當選擇。

日本特開2013-91047號公報、日本特開2014-80473號公報、國際公開第2013/042732號、國際公開第2013/042733號、國際公開第2013/121984號、國際公開第2013/121985號、國際公開第2013/121986號、國際公開第2014/163004號、國際公開第2014/175124號、國際公開第2015/087902號、日本特開2013-227279號公報、日本特開2013-241569號公報、日本特開2013-256643號公報、日本特開2014-15609號公報、日本特開2014-37548號公報、日本特開2014-65884號公報、日本特開2014-210258號公報、日本特開2014-218639號公報、日本特開2015-200884號公報、日本特開2015-221888號公報、國際公開第2013/146112號、國際公開第2013/187432號、國際公開第2014/069592號、國際公開第2015/099085號、國際公開第2015/166760號、日本特開2013-144726號公報、日本特開2014-77836號公報、日本特開2013-117012號公報、日本特開2014-214194號公報、日本特開2014-198822號公報、日本特開2015-129230號公報、日本特開2015-196723號公報、日本特開2015-13983號公報、日本特開2015-199915號公報、日本特開2015-199906號公報等。

【0042】在本組成物中，化合物(A)可為由1種化合物

(A)構成之單一化合物，亦可為由2種以上化合物(A)構成之混合物。

在本說明書中，除了聚(氧全氟伸烷基)鏈中之氧全氟伸烷基之重複數的數值具有分布以外其餘皆同的化合物群之含氟醚化合物係視為單一化合物。譬如，聚(氧全氟伸烷基)鏈為 $(\text{CF}_2\text{O})_{m1}(\text{R}^{\text{f}2}\text{O})_{m2}$ 之化合物(A)時，除了 $m1$ 及 $m2$ 具有分布以外其餘皆同的化合物群係視作單一化合物之含氟醚化合物。

【0043】(化合物(A)及化合物(B)的理想組合)

本組成物之理想態樣之一係化合物(A)及化合物(B)至少一者具有3個以上基(I)，且較宜具有3~5個。若至少一者具有3個以上基(I)，表面層之耐久性便較為優異。

僅其中一者具有3個以上基(I)時，另一者所具之基(I)數為1或2個，從耐久性觀點來看則宜為2個。

【0044】本組成物之另一理想態樣係化合物(A)及化合物(B)兩者具有2個以上基(I)，且較宜具有3個以上，更宜具有3~5個。兩者若皆具有2個以上基(I)，表面層之耐久性便較為優異。

【0045】藉由乾式塗佈法形成表面層時，化合物(A)之數量平均分子量(M_n)與化合物(B)之數量平均分子量(M_n)之差宜少。在乾式塗佈法的情況下，有分子量小者先蒸發而蒸鍍至基材上之傾向。數量平均分子量(M_n)之差愈少，愈不易於形成之表面層產生化合物(A)及化合物(B)的分布不均。

化合物(A)之數量平均分子量(M_n)與化合物(B)之數量平均分子量(M_n)之差宜為3,000以下，且2,000以下尤佳。

藉由濕式塗佈法形成表面層時，化合物(A)之數量平均分子量(M_n)與化合物(B)之數量平均分子量(M_n)之間即使有差，也不易於形成之表面層產生化合物(A)及化合物(B)的分布不均，故該等之差無特別限定。

【0046】本組成物中之化合物(A)與化合物(B)的理想組合例可舉如下列組合。

組合例1：具1個A鏈且具3個基(I)之化合物(A)與具1個B鏈且具3個基(I)之化合物(B)的組合。

組合例2：具2個A鏈且具4個基(I)之化合物(A)與具2個B鏈且具4個基(I)之化合物(B)的組合。

組合例3：具1個A鏈且具5個基(I)之化合物(A)與具1個B鏈且具5個基(I)之化合物(B)的組合。

在該等各組合中，化合物(A)宜具有鍵結於A鏈之一末端的基(II)。又，化合物(B)宜具有鍵結於B鏈之一末端的基(II)。

【0047】化合物(A)與化合物(B)宜皆為下式(A/B)所示含氟醚化合物。在下式(A/B)中，化合物(A)之 R^f 為含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈，化合物(B)之 R^f 為不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈。



在上述式(A/B)中， R^{f1} 為前述 R^f ，Q為前述Q，且

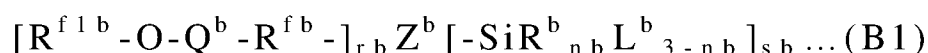
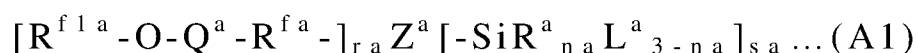
$-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$ 為前述式(I)所示基團。Z 為 $(r+s)$ 價連結基。r 為 1 以上之整數且係相當於前述化合物(A)及化合物(B)中之聚(氧全氟伸烷基)鏈數之數。s 為 1 以上之整數且係相當於前述化合物(A)及化合物(B)中之基(I)數之數。

根據前述聚(氧全氟伸烷基)鏈數及基(I)數， $r+s$ 宜為 2~13，且 3~8 較佳，4~7 尤佳。 $(r+s)$ 價連結基之 Z 可列舉後述 Z^a 、 Z^b 所示基團。

此外，r 為 2 以上時，r 個 $[\text{R}^{f1}-\text{O}-\text{Q}-\text{R}^f-]$ 宜為相同基團；s 為 2 以上時，s 個式(I)所示基團宜為相同基團。

【0048】(理想態樣)

本組成物之理想態樣之一可列舉化合物(A)為下式(A1)所示含氟醚化合物(A1)(以下亦表記為化合物(A1))且化合物(B)為式(B1)所示含氟醚化合物(B1)(以下亦表記為化合物(B1))的態樣。即，本態樣之組成物含有化合物(A1)與化合物(B1)。



惟， R^{f1a} 及 R^{f1b} 為全氟烷基；

Q^a 及 Q^b 為單鍵、含 1 個以上氫原子之氧氟伸烷基或由 2~5 個該氧氟伸烷基鍵結而成之聚氧氟伸烷基，且構成該聚氧氟伸烷基之氧氟伸烷基可全部相同亦可互異；

R^{fa} 為 A 鏈；

R^{fb} 為 B 鏈；

Z^a 為 $(ra+sa)$ 價連結基；

Z^b 為 $(rb+sb)$ 價連結基；

L^a 及 L^b 為羥基或水解性基；

R^a 及 R^b 為氫原子或1價羥基；

na 及 nb 為0~2之整數；

na 為0或1時之 $(3-na)$ 個 L^a 、 nb 為0或1時之 $(3-nb)$ 個 L^b 分別可相同亦可互異；

na 為2時之 na 個 R^a 、 nb 為2時之 nb 個 R^b 分別可相同亦可互異；

ra 及 rb 為 1 以上之整數， ra 為 2 以上時 ra 個 $[R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-]$ 可相同亦可互異， rb 為 2 以上時 rb 個 $[R^{f1b}-O-Q^b-R^{fb}-]$ 可相同亦可互異；

sa 及 sb 為 1 以上之整數， sa 為 2 以上時 sa 個 $[-SiR^a_{na}L^a_{3-na}]$ 可相同亦可互異， sb 為 2 以上時 sb 個 $[-SiR^b_{nb}L^b_{3-nb}]$ 可相同亦可互異。

【0049】 R^{f1a} 及 R^{f1b} 分別與前述基(II)中之 R^{f1} 相同，理想態樣亦同。

ra 為2以上時， ra 個 R^{f1a} 宜碳數相同，若從易製性觀點來看，宜為相同基團即碳數相同且化學結構相同的基團。碳數相同且化學結構相同的基團意指，譬如當 ra 為2時，為2個 R^{f1a} 為 $CF_3CF_2CF_2-$ (非為2個 R^{fa} 之碳數相同但化學結構不同之 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF(CF_3)-$ 之組合)。

rb 為2以上時， rb 個 R^{f1b} 宜碳數相同，從易製性觀點來看，宜為相同基團即碳數相同且化學結構相同的基團。

【0050】 Q^a 及 Q^b 與前述基(II)中之 Q 相同，理想態樣

亦同。

R^{fa} 之A鏈、 R^{fb} 之B鏈分別同前述，理想態樣亦同。

L^a 及 L^b 與前述基(I)中之L相同，理想態樣亦同。

R^a 及 R^b 與前述基(I)中之R相同，理想態樣亦同。

na 及 nb 與前述基(I)中之n相同，理想態樣亦同。

ra 及 rb 的理想值分別與化合物(A)所具之A鏈、化合物(B)所具之B鏈各自的理想數相同。即， ra 及 rb 分別宜為1~3之整數。

$s1$ 及 $s2$ 的理想值與化合物(A)、化合物(B)各自所具有之基(I)的理想數相同。即， $s1$ 及 $s2$ 分別宜為1~10之整數，且2~5之整數較佳，3~4之整數尤佳。

【0051】 Z^a 可舉如 $(ra+sa)$ 價取代或無取代之烴基、於取代或無取代之烴基之碳-碳原子間或/及末端具有烴基以外之基或具有原子之 $(ra+sa)$ 價基、 $(ra+sa)$ 價有機聚矽氧基等。

Z^b 可舉如除了價數為 $(rb+sb)$ 價以外其餘與 Z^a 相同之物。

【0052】無取代之烴基可舉如直鏈狀或分枝狀飽和烴基、芳香族烴環式基(譬如從苯環、萘環等芳香族烴環去除 $(ra+sa)$ 個或 $(rb+sb)$ 個氫原子之基)、由直鏈狀或分枝狀飽和烴基與芳香族烴環式基之組合所構成之基(譬如於前述芳香族烴環式基鏈結有烷基作為取代基之基、於前述飽和烴基之碳原子間或/及末端具有伸苯基等伸芳基之基等)、由2個以上芳香族烴環式基之組合所構成之基等。該

等中又以直鏈狀或分枝狀飽和烴基為宜。無取代之烴基之碳數宜為20以下。

取代之烴基係烴基之氫原子的一部分或全部被取代基取代之基。取代基可舉如烴基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子、胺基、硝基、氰基、胺基羰基等。

【0053】於烴基之碳-碳原子間或/及末端具有烴基以外之基或原子可舉如醚性氧原子(-O-)、硫醚性硫原子(-S-)、氮原子(-N<)、矽原子(>Si<)、碳原子(>C<)、-N(R¹⁵)-、-C(O)N(R¹⁵)-、-OC(O)N(R¹⁵)-、-Si(R¹⁶)(R¹⁷)-、有機聚矽氧基、-C(O)-、-C(O)-O-、-C(O)-S-等。惟，R¹⁵為氫原子、烷基或苯基，R¹⁶~R¹⁷分別獨立為烷基或苯基。烷基碳數宜為1~6。

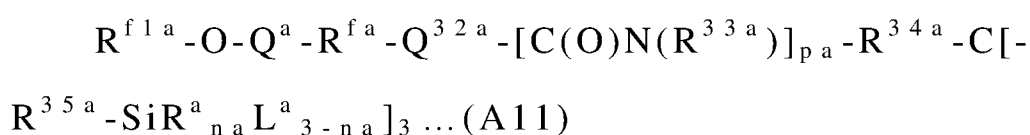
有機聚矽氧基可為直鏈狀，可為分枝鏈狀，亦可為環狀。

【0054】<化合物(A1)的理想形態>

從表面層之耐摩擦性及指紋污垢去除性更為優異的觀點來看，化合物(A1)宜選自於由以下化合物(A11)、化合物(A12)及化合物(A13)所構成群組中之至少1種化合物。

【0055】「化合物(A11)」

化合物(A11)以下式(A11)表示。



惟，R^{f1a}、Q^a、R^{fa}、R^a、L^a及na分別與前述同義，

$Q^{3\ 2\ a}$ 為碳數1~20之氟伸烷基或於碳數2~20之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基(惟，一端與醚性氧原子鍵結且另一端與 $R^{f\ a}$ 鍵結之氟伸烷基為全氟伸烷基的情況除外)，

$R^{3\ 3\ a}$ 為氫原子或碳數1~6之烷基，

p_a 為0或1，

$R^{3\ 4\ a}$ 為單鍵、碳數1~6之伸烷基、於該伸烷基末端(惟，與 $C[-R^{3\ 4\ a}-SiR_{n\ a}L_{3-n\ a}]_3$ 鍵結側之末端)具有醚性氧原子之基、於碳數2~6之伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基、或於碳數2~6之伸烷基末端(惟，與 $C[-R^{3\ 4\ a}-SiR_{n\ a}L_{3-n\ a}]_3$ 鍵結側之末端)及碳-碳原子間具有醚性氧原子之基，

$R^{3\ 5\ a}$ 為碳數1~6之伸烷基、於該伸烷基末端(惟，與Si鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子之基、或於碳數2~6之伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基，

3個 $[-R^{3\ 4\ a}-SiR_{n\ a}L_{3-n\ a}]$ 可相同亦可互異。

【0056】化合物(A11)係上述式(A1)中， r_a 為1、 s_a 為3且 Z^a 為 $-Q^{3\ 2\ a}-[C(O)N(R^{3\ 3\ a})]_{p\ a}-R^{3\ 4\ a}-C[-R^{3\ 5\ a}-]_3$ 之化合物。

惟，以 $R^{f\ a}$ 中之 (CF_2O) 數為4個以上，且 $Q^{3\ 2\ a}$ 中之 (CF_2O) 數為0~3個為佳。

【0057】在 $Q^{3\ 2\ a}$ 中，碳數1~20之氟伸烷基宜為全氟伸烷基及含1個以上氫原子之氟伸烷基。從表面層之耐摩擦性及潤滑性的觀點來看，氟伸烷基宜為直鏈狀。

於碳數2~20之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基可舉如後述(ii)之基。

$Q^{3\ 2\ a}$ 宜為碳數1~20之全氟伸烷基、含1個以上氫原子之碳數1~20之氟伸烷基及於含1個以上氫原子之碳數2~20之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基。

【0058】 p_a 為 0 且 $R^{f\ a}$ 為 $\{(CF_2O)_{m\ 1\ 1}(CF_2CF_2O)_{m\ 1\ 2}\}$ 時， $Q^{3\ 2\ a}$ 典型上為碳數1之全氟伸烷基。

p_a 為1時， $Q^{3\ 2\ a}$ 可列舉下述基。

(i)全氟伸烷基。

(ii)於與 $R^{f\ a}$ 鍵結側具有 R^FCH_2O (惟， R^F 為碳數1~6之全氟伸烷基)且於與 $C(O)N(R^{3\ 3\ a})$ 鍵結側具有含1個以上氫原子之氟伸烷基(亦可於碳-碳原子間具有醚性氧原子)之基。

【0059】 (ii)之 $Q^{3\ 2\ a}$ 若從表面層之耐久性及潤滑性、化合物(A11)之易製性的觀點來看，宜為下述基。

$-R^FCH_2O-CF_2CHFOCF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-R^FCH_2O-CF_2CHFCF_2OCF_2CF_2-$ 、
 $-R^FCH_2O-CF_2CHFCF_2OCF_2CF_2CF_2-$ 、
 $-R^FCH_2O-CF_2CHFOCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2-$ 。

【0060】 $[C(O)N(R^{3\ 3\ a})]_{p_a}$ 基中之 p_a 為0與1時，含氟醚化合物之特性幾乎不變。 p_a 為1時具有醯胺鍵，由於 $Q^{3\ 2\ a}$ 之與 $[C(O)N(R^{3\ 3\ a})]$ 鍵結側之末端的碳原子上至少鍵結有1個氟原子，所以醯胺鍵之極性變小，表面層之撥水撥油

性不易降低。 p_a 為0或為1可從易製性觀點來抉擇。

從化合物(A11)之易製性觀點來看， $[C(O)N(R^{33a})]_{p_a}$ 基中之 R^{33a} 宜為氫原子。

R^{33a} 為烷基時，烷基宜為碳數1~4之烷基。

【0061】 p_a 為0時，從化合物(A11)之易製性觀點來看， R^{34a} 宜為單鍵或選自於由 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2O-$ 及 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2-$ 所構成群組中之基團(惟，左側與 Q^{32} 鍵結)。

p_a 為1時，從化合物(A11)之易製性觀點來看， R^{34a} 宜為單鍵或選自於由 $-CH_2-$ 及 $-CH_2CH_2-$ 所構成群組中之基團。

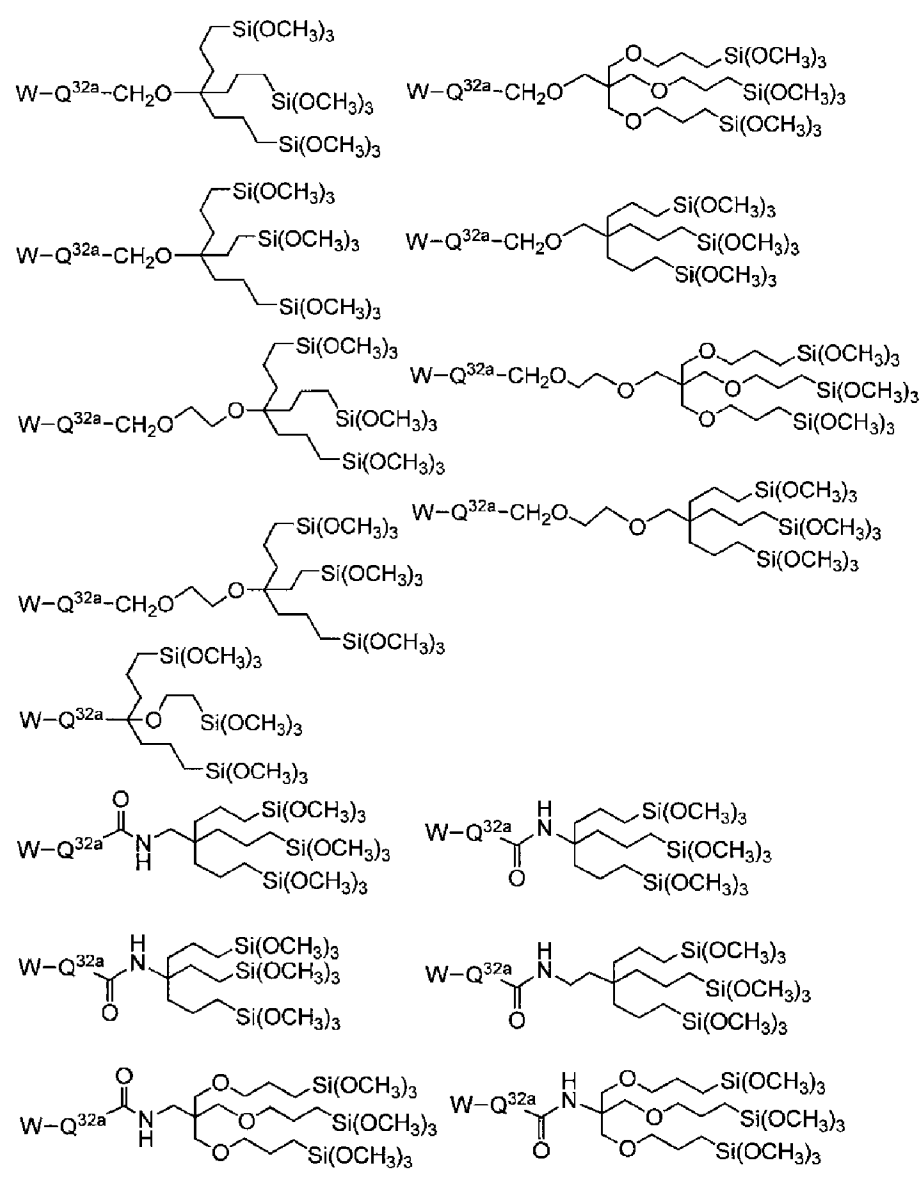
【0062】從化合物(A11)之易製性觀點來看， R^{35a} 宜為選自於由 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 所構成群組中之基團(惟，右側與Si鍵結)。

從表面層之耐光性優異的觀點來看， R^{35a} 尤宜為不具醚性氧原子之物。就屋外使用之觸控面板(自動販賣機、導覽板等數位標示)、車載觸控面板等而言，對撥水撥油層講究耐光性。

化合物(A11)中之3個 R^{35a} 可相同亦可互異。

【0063】化合物(A11)可舉如下式化合物。由工業上容易製造、好處置、且表面層之撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢去除性、潤滑性、外觀更為優異的觀點來看，該化合物甚是理想。

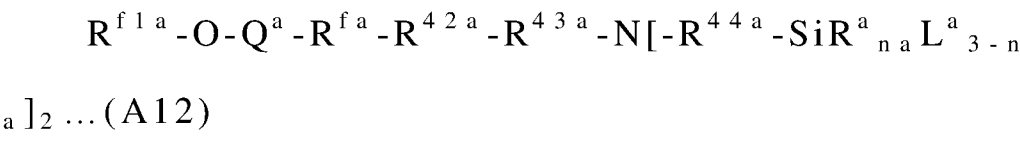
【0064】[化學式 1]



【0065】惟，該等式中之W為R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}。W的理想形態係將上述理想的R^{f1a}、Q^a及R^{fa}予以組合而成者。Q^{32a}的理想範圍如同上述。

【0066】「化合物(A12)」

化合物(A12)以下式(A12)表示。



惟， R^{f1a} 、 Q^a 、 R^{fa} 、 R^a 、 L^a 及 na 分別與前述同義， R^{42a} 為碳數1~6之全氟伸烷基，

R^{43a} 為單鍵、碳數1~6之伸烷基、於該伸烷基末端(惟，與N鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或-NH-之基、於碳數2~6之伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基、或於碳數2~6之伸烷基末端(惟，與N鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基，

R^{44a} 為碳數1~6之伸烷基、或於碳數2~6之伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基，

2個 $[-R^{44a}-SiR_{na}L_{3-na}]$ 可相同亦可互異。

【0067】化合物(A12)係上述式(A1)中 ra 為1、 sa 為2且 Z^a 為 $-R^{42a}-R^{43a}-N[-R^{44a}-]_2$ 之化合物。

【0068】 R^{42a} 宜為直鏈狀全氟伸烷基。 R^{42} 若為直鏈狀全氟伸烷基，表面層之耐摩擦性及潤滑性便更為優異。

當 R^{fa} 為 $\{(CF_2O)_{m11}(CF_2CF_2O)_{m12}\}$ 時， R^{42a} 典型上為碳數1之全氟伸烷基。

【0069】從化合物(A12)之易製性觀點來看， R^{43a} 宜為選自於由 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2-$ 及 $-CH_2NHCH_2CH_2-$ 所構成群組中之基團(惟，左側與 R^{42a} 鍵結)。

R^{43a} 不具極性高且耐藥性及耐光性不足的酯鍵，所以表面層之初始撥水性、耐藥性及耐光性佳。

【0070】從化合物(A12)之易製性觀點來看， R^{44a} 宜為 $-CH_2CH_2CH_2-$ 及 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ (惟，右側

與Si鍵結)。

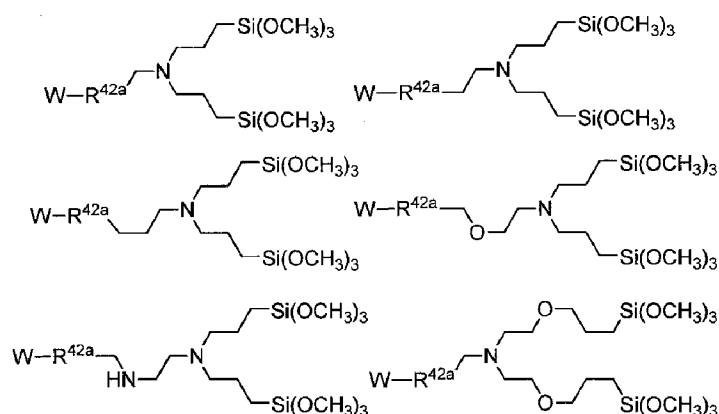
R^{44a} 不具極性高且耐藥性及耐光性不足的酯鍵，所以表面層之初始撥水性、耐藥性及耐光性佳。

從表面層之耐光性優異的觀點來看， R^{44a} 尤宜為不具醚性氧原子之物。

化合物(A12)中之2個 R^{44a} 可相同亦可互異。

【0071】化合物(A12)可舉如下式化合物。由工業上容易製造、好處置、撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢去除性、潤滑性、耐藥性及耐光性更為優異的觀點來看，以該化合物為宜。

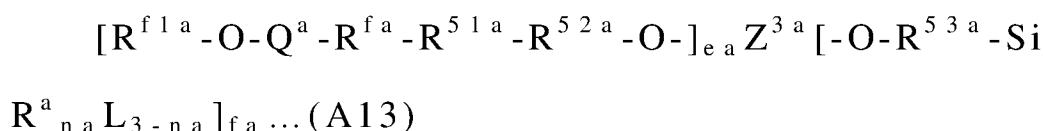
【0072】[化學式 2]



【0073】惟，該等式中之W為 $R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}$ 。W的理想形態係將上述理想的 R^{f1a} 、 Q^a 及 R^{fa} 予以組合而成者。 R^{42a} 的理想範圍如同上述。

【0074】「化合物(A13)」

化合物(A13)以下式(A13)表示。



惟， R^{f1a} 、 Q^a 、 R^{fa} 、 R^a 、 L^a 及 na 分別與前述同義，
 R^{51a} 為碳數1~6之全氟伸烷基，
 R^{52a} 為碳數1~6之伸烷基，
 Z^{3a} 為 $(ea+fa)$ 價烴基、或於烴基之碳原子-碳原子間具有1個以上醚性氧原子且碳數2以上的 $(ea+fa)$ 價基團，
 R^{53a} 為碳數1~20之伸烷基，
 ea 為1以上之整數，
 fa 為1以上之整數，
 $(ea+fa)$ 為3以上，
 並且， ea 為2以上時， ea 個 $[R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-R^{51a}-R^{52a}-O-]$ 可相同亦可互異，
 fa 為2以上時， fa 個 $[-O-R^{53a}-SiR^{na}L^{3-na}]$ 可相同亦可互異。

【0075】化合物(A13)係上述式(A1)中 ra 為 ea 、 sa 為 fa 且 Z^a 為 $-R^{51a}-R^{52a}-O-]_{ea}Z^{3a}[-O-R^{53a}-]_{fa}$ 之化合物。

【0076】 ea 宜為1~3之整數。 fa 宜為1~10之整數，且2~5之整數較佳，3~4之整數尤佳。

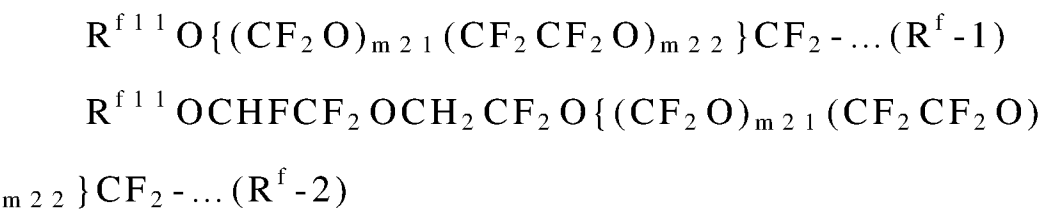
【0077】譬如當 R^{fa} 為 $\{(CF_2O)_{m11}(CF_2CF_2O)_{m12}\}$ 時， R^{51a} 為 $-CF_2-$ 。

R^{51a} 宜為直鏈狀。 R^{51a} 為直鏈狀之化合物(A13)可形成耐摩擦性及潤滑性較為優異的表面層。

【0078】從化合物(A13)之易製性觀點來看， R^{52a} 宜為碳數1~4之伸烷基，且 $-CH_2-$ 尤佳。

【0079】從表面層之撥水撥油性、耐久性、指紋污垢

去除性、潤滑性且外觀也更為優異的觀點及化合物(A13)之易製性的觀點來看， $R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-R^{51a}$ -基宜為基(R^f-1)及基(R^f-2)。

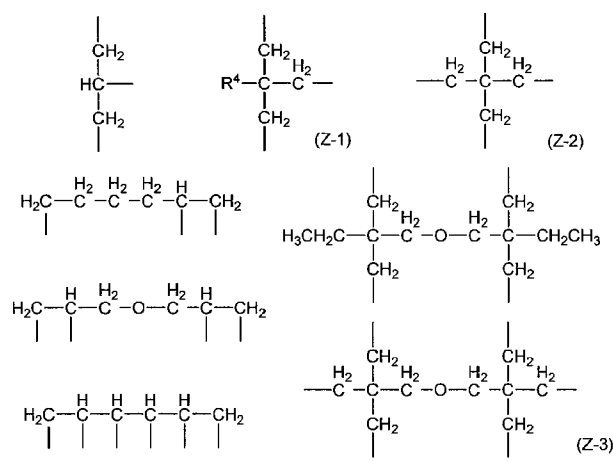


惟， R^{f11} 為碳數1~20的直鏈狀全氟烷基； $m21$ 及 $m22$ 分別為1以上之整數， $m21+m22$ 為2~200之整數，並且 $m21$ 個 CF_2O 及 $m22$ 個 CF_2CF_2O 之鏈結順序不限。

【0080】 Z^{3a} 可舉如從具有(ea+fa)個羥基之多元醇去除羥基後的殘基。

Z^{3a} 之具體例可舉如下式基團。從羥基之反應性優異的觀點來看， Z^{3a} 宜為從具有1級羥基之多元醇去除羥基後的殘基；從原料之易入手性觀點來看，則以基(Z-1)、基(Z-2)及基(Z-3)尤佳。惟， R^4 為烷基，且宜為甲基或乙基。

【0081】[化學式 3]

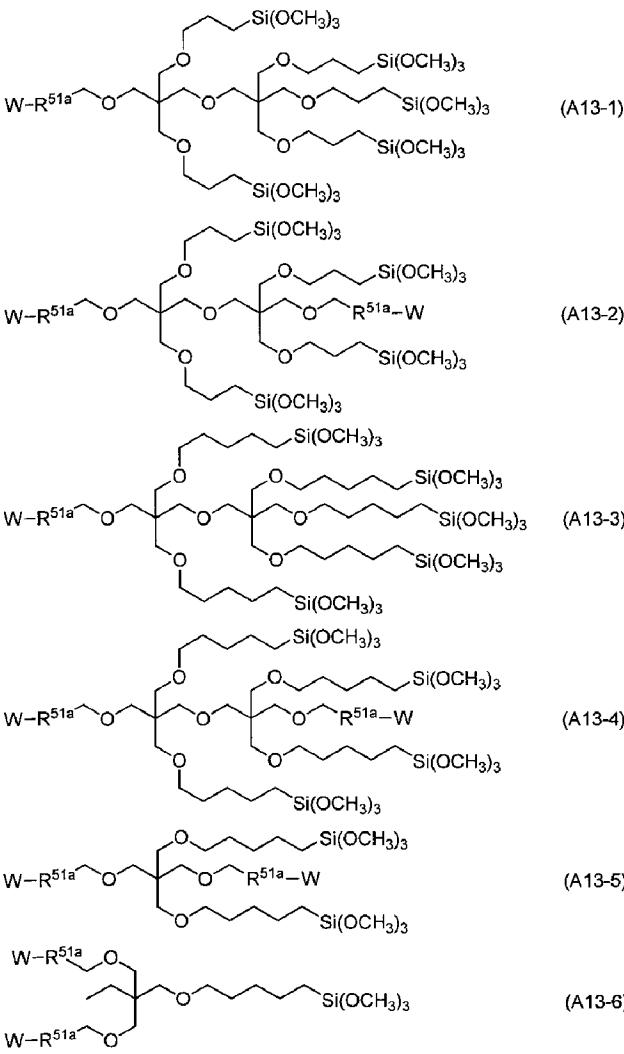


【0082】從化合物(A13)之易製性觀點來看， R^{53a} 宜

為碳數3~14之伸烷基。此外，從後述之化合物(A13)於製造中矽氫化時不易生成一部分或全部的烯丙基(-CH₂CH=CH₂)異構化成內烯烴(-CH=CHCH₃)之副產物的觀點來看，以碳數4~10之伸烷基尤佳。

【0083】化合物(A13)可舉如下式化合物(A13-1)~化合物(A13-6)。由工業上容易製造、好處置、且表面層之撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢去除性、潤滑性、外觀更為優異的觀點來看，該化合物甚是理想。

【0084】[化學式 4]



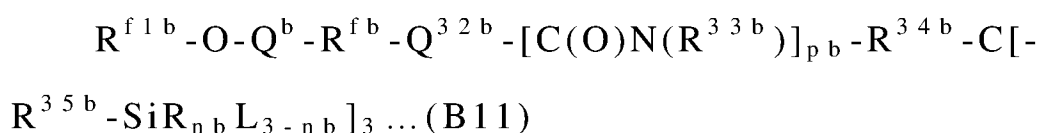
【0085】惟，該等式中之W為 $R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-$ 。W的理想形態係將上述理想的 R^{f1a} 、 Q^a 及 R^{fa} 予以組合而成者。 R^{51a} 的理想形態如同上述。

【0086】〈化合物(B1)的理想形態〉

從表面層之耐摩擦性及指紋污垢去除性更為優異的觀點來看，化合物(B1)宜為以下化合物(B11)、化合物(B12)及化合物(B13)。

【0087】「化合物(B11)」

化合物(B11)以下式(B11)表示。



惟， R^{f1b} 、 Q^b 、 R^{fb} 、 R^b 、 L^b 及 nb 分別與前述同義， Q^{32b} 為碳數1~20之氟伸烷基或於碳數2~20之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基(惟，一端與醚性氧原子鍵結且另一端與 R^{fb} 鍵結之氟伸烷基為全氟伸烷基的情況除外)，

R^{33b} 為氫原子或碳數1~6之烷基，

pb 為0或1，

R^{34b} 為單鍵、碳數1~6之伸烷基、於該伸烷基末端(惟，與 $C[-R^{34b}-SiR_{nb}L_{3-nb}]_3$ 鍵結側之末端)具有醚性氧原子之基、於碳數2~6之伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基、或於碳數2~6之伸烷基末端(惟，與 $C[-R^{34b}-SiR_{nb}L_{3-nb}]_3$ 鍵結側之末端)及碳-碳原子間具有醚性氧原子之基，

$R^{3\ 5\ b}$ 為碳數1~6之伸烷基、於該伸烷基末端(惟，與Si鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子之基、或於碳數2~6之伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基，

3個 $[-R^{3\ 4\ b}-SiR_{n\ b}L_{3-n\ b}]$ 可相同亦可互異。

【0088】化合物(B11)係上述式(B1)中 rb 為1、 sb 為3且 Z^b 為 $-Q^{3\ 2\ b}-[C(O)N(R^{3\ 3\ b})]_{p\ b}-R^{3\ 4\ b}-C[-R^{3\ 5\ b}-]_3$ 之化合物。

【0089】 $Q^{3\ 2\ b}$ 中之氟伸烷基、於氟伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子之基分別同於前述式(A11)中之 $Q^{3\ 2\ a}$ 的氟伸烷基、於氟伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子之基。

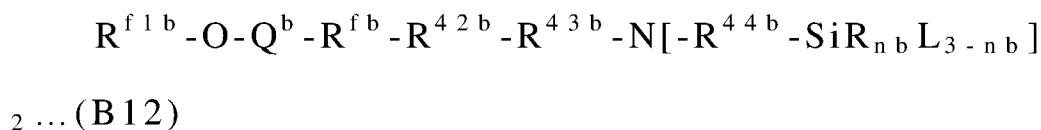
$Q^{3\ 2\ b}$ 中之 (CF_2O) 數宜為0~3個。

當 $p1$ 為0且 $R^{f\ b}$ 為 $(CF_2CF_2O)_{m\ 1\ 3}$ 時， $Q^{3\ 2\ b}$ 典型上為碳數1之全氟伸烷基。 $p1$ 為0且 $R^{f\ b}$ 為 $(CF_2CF_2CF_2O)_{m\ 1\ 4}$ 時， $Q^{3\ 2\ b}$ 典型上為碳數2之全氟伸烷基。 $p1$ 為0且 $R^{f\ b}$ 為 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m\ 1\ 5}$ 時， $Q^{3\ 2\ b}$ 則典型上為碳數3之直鏈全氟伸烷基。

$R^{3\ 3\ b}$ 、 pb 、 $R^{3\ 4\ b}$ 、 $R^{3\ 5\ b}$ 分別同於前述式(A11)中之 $R^{3\ 3\ a}$ 、 pa 、 $R^{3\ 4\ a}$ 、 $R^{3\ 5\ a}$ ，理想態樣亦同。

【0090】「化合物(B12)」

化合物(B12)以下式(B12)表示。



惟， $R^{f\ 1\ b}$ 、 Q^b 、 $R^{f\ b}$ 、 R^b 、 L^b 及 nb 分別與前述同義，

$R^{4\ 2\ a}$ 為碳數1~6之全氟伸烷基，

$R^{4\ 3\ a}$ 為單鍵、碳數1~6之伸烷基、於該伸烷基末端(惟，與N鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或-NH-之基、於碳數2~6之伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基、或於碳數2~6之伸烷基末端(惟，與N鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基，

$R^{4\ 4\ a}$ 為碳數1~6之伸烷基、或於碳數2~6之伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基，

2個 $[-R^{4\ 4} - SiR_n L_{3-n}]$ 可相同亦可互異。

【0091】化合物(B12)係上述式(B1)中rb為1、sb為2且 Z^b 為 $-R^{4\ 2\ b} - R^{4\ 3\ b} - N[-R^{4\ 4\ b} -]_2$ 之化合物。

【0092】 $R^{4\ 2\ b}$ 、 $R^{4\ 3\ b}$ 、 $R^{4\ 4\ b}$ 分別同於前述式(A12)中之 $R^{4\ 2\ a}$ 、 $R^{4\ 3\ a}$ 、 $R^{4\ 4\ a}$ 。

惟， R^{fb} 為 $(CF_2 CF_2 O)_{m\ 1\ 3}$ 時， $R^{4\ 2\ b}$ 典型上為碳數1之全氟伸烷基。 R^{fb} 為 $(CF_2 CF_2 CF_2 O)_{m\ 1\ 4}$ 時， $R^{4\ 2\ b}$ 典型上為碳數2之全氟伸烷基。 R^{fb} 為 $(CF_2 CF_2 O - CF_2 CF_2 CF_2 CF_2 O)_{m\ 1\ 5}$ 時， $R^{4\ 2\ b}$ 則典型上為碳數3之直鏈全氟伸烷基。

【0093】「化合物(B13)」

化合物(B13)以下式(B13)表示。

$[R^{f\ 1\ b} - O - Q^b - R^{fb} - R^{5\ 1\ b} - R^{5\ 2\ b} - O -]_{e\ b} Z^{3\ b} [-O - R^{5\ 3\ b} - SiR_{n\ b}^b L_{3-n\ b}^b]_f \dots$ (B13)

惟， $R^{f\ 1\ b}$ 、 Q^b 、 R^{fb} 、 R^b 、 L^b 及nb分別與前述同義，

$R^{5\ 1\ b}$ 為碳數1~6之全氟伸烷基，

$R^{5\ 2\ b}$ 為碳數1~6之伸烷基，

$Z^{3\ b}$ 為 $(eb+fb)$ 價烴基、或於烴基之碳原子-碳原子間具有1個以上醚性氧原子且碳數2以上的 $(eb+fb)$ 價基團，

$R^{5\ 3\ b}$ 為碳數1~20之伸烷基，

eb 為1以上之整數，

fb 為1以上之整數，

$(eb+fb)$ 為3以上，

eb 為2以上時， eb 個 $[R^{f\ 1\ b}-O-Q-R^{f\ b}-R^{5\ 1\ b}-R^{5\ 2\ b}-O-]$ 可相同亦可互異，

fb 為2以上時， fb 個 $[-O-R^{5\ 3\ b}-SiR^{b\ n\ b}L^{b\ 3-n\ b}]$ 可相同亦可互異。

【0094】化合物(B13)係上述式(B1)中 rb 為 eb 、 sb 為 fb 且 Z^b 為 $[-R^{5\ 1\ b}-R^{5\ 2\ b}-O-]_{eb}Z^{3\ b}[-O-R^{5\ 3\ b}-]_{fb}$ 之化合物。

【0095】 $R^{5\ 1\ b}$ 、 $R^{5\ 2\ b}$ 、 $Z^{3\ b}$ 、 $R^{5\ 3\ b}$ 、 eb 、 fb 分別同於前述式(A13)中之 $R^{5\ 1\ a}$ 、 $R^{5\ 2\ a}$ 、 $Z^{3\ a}$ 、 $R^{5\ 3\ a}$ 、 ea 、 fa 。

從表面層之撥水撥油性、耐久性、指紋污垢去除性、潤滑性且外觀也更優異的觀點及化合物(B13)之易製性觀點來看， $R^{f\ 1\ b}-O-Q^b-R^{f\ b}-R^{5\ 1\ b}-R^{5\ 2\ b}$ -基宜為基 (R^f-3) 。

$R^{f\ 1\ 1}O(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m\ 2\ 5}CF_2CF_2O$
 $CF_2CF_2CF_2-\dots(R^f-3)$

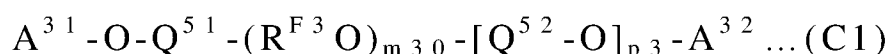
惟， $R^{f\ 1\ 1}$ 為碳數1~20的直鏈狀全氟烷基； $m\ 2\ 5$ 為1~100之整數。

【0096】(其他含氟醚化合物)

本組成物可由化合物(A)及化合物(B)構成，亦可更含有化合物(A)及化合物(B)以外的其他含氟醚化合物。

其他含氟醚化合物可舉如具有聚(氧全氟伸烷基)鏈且不具基(I)之含氟醚化合物(以下亦表記為化合物(C))。該聚(氧全氟伸烷基)鏈可為A鏈亦可為B鏈。

【0097】化合物(C)可舉如化合物(C1)。



惟， $A^{3\ 1}$ 及 $A^{3\ 2}$ 分別獨立為碳數1~20之全氟烷基； $Q^{5\ 1}$ 為單鍵、含1個以上氫原子且不具分枝結構之碳數1~6之氟伸烷基、於含1個以上氫原子且不具分枝結構之碳數1~6之氟伸烷基末端(惟，與 $A^{3\ 1}-O$ 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子之基、於含1個以上氫原子且不具分枝結構之碳數2~6之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基、或於含1個以上氫原子且不具分枝結構之碳數2~6之氟伸烷基末端(惟，與 $A^{3\ 1}-O$ 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子之基(惟，氧數為10以下)； $Q^{5\ 2}$ 為含1個以上氫原子且不具分枝結構之碳數1~20之氟伸烷基、或於含1個以上氫原子且不具分枝結構之碳數2~6之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基(惟，氧數為10以下)； $R^{F\ 3}$ 為不具分枝結構之碳數1~6之全氟伸烷基； $m\ 3\ 0$ 為2~200之整數； $(R^{F\ 3}O)_{m\ 3\ 0}$ 亦可由碳數不同之2種以上 $R^{F\ 3}O$ 構成； $Q^{5\ 1}$ 為單鍵時 $p\ 3$ 為0， $Q^{5\ 1}$ 為單鍵以外時 $p\ 3$ 則為1。

【0098】化合物(C1)可使用利用公知製造方法製得之物，亦可使用市售物。譬如， $Q^{5\ 1}$ 為單鍵且 $p\ 3$ 為0之化合

物(C1)的市售物可列舉 FOMBLIN(註冊商標)M、FOMBLIN(註冊商標)Y、FOMBLIN(註冊商標)Z(以上 Solvay Solexis 公司製)、Krytox(註冊商標)(杜邦公司製)、DEMNUM(註冊商標)(大金工業公司製)等。

【0099】本組成物亦可含有化合物(A)、化合物(B)及其他含氟醚化合物以外的不純物。化合物(A)、化合物(B)及其他含氟醚化合物以外的不純物可列舉化合物(A)、化合物(B)及其他含氟醚化合物於製造上無法避免之化合物等。

【0100】(本組成物之組成)

在本組成物中，化合物(A)相對於化合物(A)與化合物(B)之合計量的含量(化合物(A)/[化合物(A)+化合物(B)]的質量比率)宜為10~80質量%，且20~50質量%尤佳。化合物(A)的含量在前述範圍內值愈高，表面層之潤滑性即較佳。化合物(A)的含量在前述範圍內值愈低(即化合物(B)相對於化合物(A)與化合物(B)之合計量的含量愈高)，表面層之耐久性即較佳。

【0101】在本組成物中，化合物(A)及化合物(B)之合計量相對於本組成物之總質量宜為50質量%以上，且80質量%以上尤佳。上限無特別限定，亦可為100質量%。

【0102】[塗佈液]

本發明之塗佈液(以下亦表記為本塗佈液)含有本組成物與液態介質。本塗佈液只要為液態即可，可為溶液或可為分散液。

本塗佈液含有本組成物即可，亦可含有化合物(A)、化合物(B)等在製造步驟中所生成之副產物等不純物。

本組成物之濃度在本塗佈液中宜為0.001~50質量%，且0.05~30較佳，0.05~10質量%更佳，0.1~1質量%尤佳。

【0103】液態介質以有機溶劑為宜。有機溶劑可為氟系有機溶劑亦可為非氟系有機溶劑，或可含有兩溶劑。

【0104】氟系有機溶劑可舉如氟化烷烴、氟化芳香族化合物、氟烷基醚、氟化烷基胺、氟醇等。

氟化烷烴以碳數4~8之化合物為宜。市售物可舉如 $C_6F_{13}H$ (旭硝子公司製、ASAHIKLIN(註冊商標)AC-2000)、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (旭硝子公司製、ASAHIKLIN(註冊商標)AC-6000)、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ (Chemours公司製、Vertrel(註冊商標)XF)等。

氟化芳香族化合物可舉例如六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、雙(三氟甲基)苯等。

氟烷基醚宜為碳數4~12之化合物。市售物可舉如 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (旭硝子公司製、ASAHIKLIN(註冊商標)AE-3000)、 $C_4F_9OCH_3$ (3M公司製、Novec(註冊商標)7100)、 $C_4F_9OC_2H_5$ (3M公司製、Novec(註冊商標)7200)、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ (3M公司製、Novec(註冊商標)7300)等。

氟化烷基胺可舉例如全氟三丙胺、全氟三丁胺等。

氟醇則可舉例如2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟異丙醇等。

非氟系有機溶劑以僅由氫原子及碳原子構成之化合物和僅由氫原子、碳原子及氧原子構成之化合物為宜，可列舉烴系有機溶劑、醇系有機溶劑、酮系有機溶劑、醚系有機溶劑、酯系有機溶劑。

本塗佈液宜含有50~99.999質量%之液態介質，且含70~99.5質量%較佳，含90~99.5質量%更佳，含99~99.9質量%尤佳。

【0105】本塗佈液除了含有本組成物及介質以外，亦可在不損及本發明效果之範圍內含有其他成分。

其他成分可舉如可促進水解性矽基之水解與縮合反應之酸觸媒或鹼性觸媒等公知添加劑。

在本塗佈液中，其他成分含量宜為10質量%以下，1質量%以下尤佳。

【0106】本塗佈液之固體成分濃度宜為0.001~50質量%，且0.05~30較佳，0.05~10質量%更佳，0.01~1質量%尤佳。

塗佈液之固體成分濃度係從加熱前之塗佈液質量與以120℃之對流式乾燥機加熱4小時後之質量算出之值。

本組成物之濃度可從固體成分濃度與本組成物及溶劑等之饋入量算出。

【0107】[物品]

本發明之物品於基材表面具有由本組成物形成之表

面層。

【0108】(表面層)

在本組成物中，化合物(A)及化合物(B)中之基(I)的L為水解性基時，係藉由基(I)行水解反應形成矽烷醇基(Si-OH)，然後該矽烷醇基在分子間反應形成Si-O-Si鍵，或該矽烷醇基與基材表面之羥基(基材-OH)行脫水縮合反應而形成化學鍵(基材-O-Si)。因此，表面層係在化合物(A)及化合物(B)各自之基(I)的一部分或全部經水解反應後之狀態下含有化合物(A)及化合物(B)。而基(I)中之L為羥基時，則係未經水解反應即進行上述反應。

【0109】表面層厚度宜為1~100nm，1~50nm尤佳。表面層厚度只要在前述範圍之下限值以上，便能輕易地充分獲得表面處理之效果。表面層厚度只要在前述範圍之上限值以下，利用效率即高。表面層厚度可使用薄膜解析用X射線繞射計(RIGAKU公司製、ATX-G)，利用X射線反射率法取得反射X射線之干涉圖案後，從該干涉圖案之振動周期算出。

【0110】(基材)

本發明之基材只要是有講求賦予潤滑性及撥水撥油性之基材即無特別限定。基材材料可列舉金屬、樹脂、玻璃、藍寶石、陶瓷、石材及該等之複合材料。玻璃可業經化學強化。亦可於基材表面形成有SiO₂膜等基底膜。

基材以觸控面板用基材、顯示器用基材及眼用鏡片(ophthalmic lens)為宜，且以觸控面板用基材尤佳。觸控

面板用基材具有透光性。「具有透光性」意指JIS R3106：1998(ISO 9050：1990)中所規定之垂直入射型可見光透射率為25%以上。觸控面板用基材之材料宜為玻璃及透明樹脂。

【0111】(物品之製造方法)

本發明之物品例如可以下述方法製造。

- ・藉由使用本組成物的乾式塗佈法來處理基材表面而獲得本發明物品的方法。

- ・藉由濕式塗佈法將本塗佈液塗佈於基材表面後使其乾燥而獲得本發明物品的方法。

【0112】<乾式塗佈法>

本組成物可直接用於乾式塗佈法。本組成物很適合用來以乾式塗佈法形成密著性優異的表面層。

乾式塗佈法可列舉真空蒸鍍法、CVD法、濺鍍法等。從抑制化合物(A)及化合物(B)分解的觀點及裝置簡便性的觀點來看，以真空蒸鍍法尤佳。真空蒸鍍時，亦可使用鐵或鋼等金屬多孔體中浸潤有本組成物或本塗佈液的顆粒狀物質。

【0113】真空蒸鍍時的溫度宜為20~300℃，且30~200℃尤佳。

真空蒸鍍時的壓力宜為 1×10^{-1} Pa以下，且 1×10^{-2} Pa以下尤佳。

【0114】<濕式塗佈法>

濕式塗佈法可舉如旋塗法、擦塗法、噴塗法、刮塗法、

浸塗法、模塗法、噴墨法、流動施膜法、輥塗法、澆鑄法、朗謬-布洛傑法及凹版塗佈法等。

【0115】<後處理>

為了提升表面層之耐摩擦性，可因應需求施行用以促進化合物(A)及化合物(B)與基材之反應的操作。該操作可列舉加熱、加濕、光照射等。

譬如，在具有水分之大氣中將形成有表面層之基材加熱，可促進水解性矽基水解成矽烷醇基之水解反應、基材表面之羥基等與矽烷醇基之反應、藉由矽烷醇基之縮合反應而生成矽氧烷鍵等反應。

表面處理後，可視需求去除既為表面層中之化合物且未與其他化合物或基材行化學鍵結的化合物。具體方法可列舉如對表面層沖洗溶劑之方法、以浸潤過溶劑之布擦拭之方法等。

【0116】[作用效果]

本組成物及本塗佈液含有化合物(A)及化合物(B)，因此可形成潤滑性及耐久性優異的表面層。即，藉由使用本組成物或本塗佈液於基材表面形成表面層，可賦予優異的初始潤滑性、撥水撥油性等特性，同時可獲得即使該表面經反覆摩擦該等特性也不易降低之優異的耐久性。又，即使表面經反覆摩擦，撥水撥油性也不易降低，因此可獲得可輕易去除基材表面之指紋污垢的性能(指紋污垢去除性)。

化合物(A)於A鏈含有(CF₂O)單元，故潤滑性佳。另

一方面，比起不含(CF₂O)單元之情況，耐久性較差。化合物(B)於B鏈不含(CF₂O)單元，故耐久性佳。另一方面，比起含有(CF₂O)單元之情況，潤滑性較差。故將該等組合時，可充分維持各自的優異特性，兼具良好的潤滑性及耐久性。關於該理由，吾等認為是因為潤滑性高的成分(化合物(A))分散了磨耗之力，從而提高耐久性高之成分(化合物(B))的耐久性。

【0117】[用途]

因此，依上述製得之具有表面層的基材適合作為構成觸控面板的構件。

惟，本組成物、本塗佈液及物品之用途不限於觸控面板。譬如，可用於觸控面板以外之顯示輸入裝置；透明的玻璃製或透明塑膠製(丙烯酸、聚碳酸酯等)構件的表面保護塗料、廚房用防污塗料；電子機器、熱交換器、電池等撥水防濕塗料或防污塗料、浴廁用防污塗料；用於需要傳導並同時撥液之構件上的塗料；熱交換機之撥水、防水、滑水塗料；振動篩或氣缸內部等之表面低摩擦塗料等。

較具體的使用例可舉如顯示器之前面保護板、抗反射板、偏光板、防眩板或於該等表面施行有抗反射膜處理之物、行動電話、攜帶式資訊端末等機器之觸控面板板件或觸控面板顯示器等具有可以人的手指或手掌在畫面上進行操作之顯示輸入裝置的各種機器、廁所、浴室、洗手台、廚房等水槽的裝飾建材、配線板用防水塗佈熱交換機之撥水防水塗料、太陽電池之撥水塗料、印刷配線板之防水撥

水塗料、電子機器殼體或電子零件用之防水撥水塗料、輸電線之絕緣性提升塗料、各種濾器之防水撥水塗料、電波吸收材或吸音材之防水性塗料、浴室、廚房機器、浴廁用防污塗料、熱交換機之撥水、防水、滑水塗料、振動篩或氣缸內部等之表面低摩擦塗料、機械零件、真空機器零件、軸承零件、汽車零件、工具等之表面保護塗料等。

實施例

【0118】以下，以實施例詳細說明本發明，惟本發明不受該等限定。以下，符號「%」在未特別說明之前提下，表示「質量%」。

例1~5、7~11、13~17、19~23、25~29、42~49、52~59、61~65為實施例，例6、12、18、24、30~41、50~51、60、66~67為比較例。

【0119】[物性及評估]

(數量平均分子量)

含氟醚化合物之數量平均分子量係藉由¹H-NMR及¹⁹F-NMR，以末端基為基準求出氧全氟伸烷基數(平均值)來算出。末端基譬如為基(I)或基(II)。

【0120】(水接觸角)

使用接觸角測定裝置(協和界面科學公司製、DM-701)，在20℃下測定停留在表面層表面之約2μL之蒸餾水的接觸角(水接觸角)。在表面層表面上不同的5處進行測定並算出其平均值。接觸角之算出採用2θ法。水接觸角愈大，撥水性愈佳。

【0121】(潤滑性)

使用負載變動型摩擦磨耗試驗系統(新東科學公司製、HHS2000)，在接觸面積：3cm×3cm且負載：0.98N之條件下測定表面層對人工皮膚(出光精密科技公司製、PBZ13001)的動摩擦係數。動摩擦係數愈小，則潤滑性愈佳。

【0122】(耐久性1(接觸角100°以上的維持次數))

針對表面層，依據JIS L0849：2013(ISO 105-X12：2001)使用往復式移動摩擦試驗機(KNT公司製)在壓力98.07kPa、速度320cm/分鐘下使Bonstar鋼絲絨(#0000)往復。每往復千次即測定水接觸角，求出可維持水接觸角100°以上的上限次數(接觸角100°以上的維持次數)。該次數愈多，表面層愈不易因摩擦而受損，耐久性愈佳。

【0123】(耐久性2(動摩擦係數的降低難度))

在前述<耐久性1>之條件下使Bonstar鋼絲絨往復3千次後，在與前述<潤滑性>相同條件下測定動摩擦係數。動摩擦係數變化愈小，最表面愈不易因摩擦而受損，耐久性愈佳。

【0124】[原料]

(A-1)：後述製造例A-1中所得組成物(A-1)。

(A-2)：後述製造例A-2中所得組成物(A-2)。

(A-3)：後述製造例A-3中所得化合物(A-3)。

(A-4)：後述製造例A-4中所得化合物(A-4)。

(A-5)：後述製造例A-5中所得化合物(A-5)。

【0125】(B-1)：後述製造例B-1中所得化合物(B-1)。

(B-2)：後述製造例B-2中所得組成物(B-2)。

(B-3)：後述製造例B-3中所得化合物(B-3)。

(B-4)：後述製造例B-4中所得化合物(B-4)。

(B-5)：後述製造例B-5中所得化合物(B-5)。

(B-6)：餾去Dow Corning Toray Co. Ltd.製「2634 Coating」之溶劑後再行使用。
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{21}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

【0126】(C-1)： $\text{CF}_3\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{r1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{r2}\}\text{CF}_3$
 所示含氟醚化合物($r1/r2=20/21$)(Solvay Solexis公司製「FOMBLIN M03」)。

【0127】前述(A-1)~(A-5)、(B-1)~(B-5)、(C-1)具有之聚(氧全氟伸烷基)鏈的重複單元、聚(氧全氟伸烷基)鏈數量(以下亦表記為PEPE數量)、基(I)數及數量平均分子量(Mn)列於表1。

另，(A-1)~(A-5)及(C-1)中之重複單元「 $(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 」表示 (CF_2O) 單元與 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元無規配置而成的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

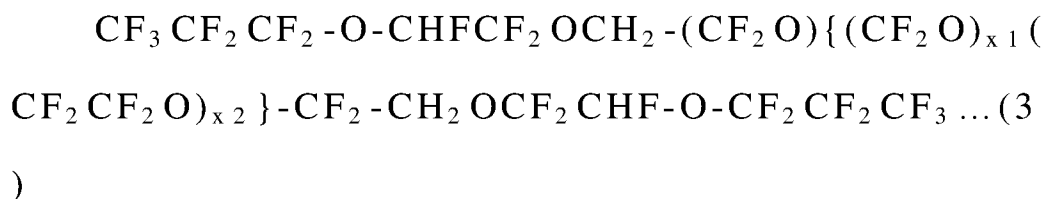
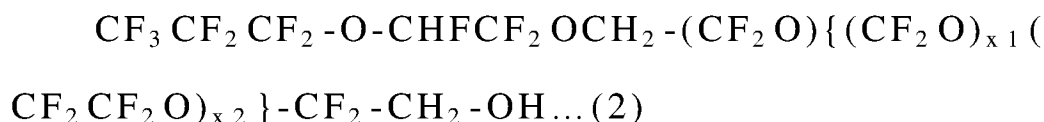
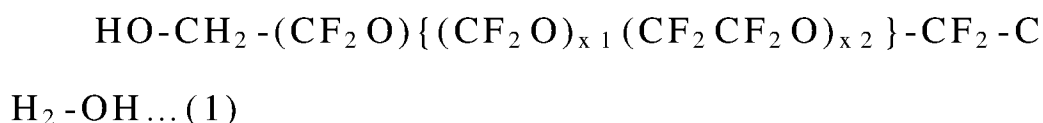
【0128】[表 1]

	重複單元	PEPE數	基(I)數	Mn
A-1	(CF ₂ O)(CF ₂ CF ₂ O)	1	1	4,370
A-2	(CF ₂ O)(CF ₂ CF ₂ O)	1	2	4,530
A-3	(CF ₂ O)(CF ₂ CF ₂ O)	1	3	4,720
A-4	(CF ₂ O)(CF ₂ CF ₂ O)	1	5	5,390
A-5	(CF ₂ O)(CF ₂ CF ₂ O)	2	4	9,390
B-1	(CF ₂ CF ₂ O-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ O)	1	1	4,870
B-2	(CF ₂ CF ₂ O-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ O)	1	2	5,020
B-3	(CF ₂ CF ₂ O-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ O)	1	3	5,400
B-4	(CF ₂ CF ₂ O-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ O)	1	5	5,890
B-5	(CF ₂ CF ₂ O-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ O)	2	4	10,380
B-6	(CF ₂ CF ₂ O-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ O)	1	1	3,960
C-1	(CF ₂ O)(CF ₂ CF ₂ O)	1	0	3,910

【0129】[製造例A-1]

於300mL之3口燒瓶放入24%KOH水溶液24.4g、三級丁醇33g、化合物(1)(Solvay Solexis公司製、FLUOROLINK(註冊商標)D4000)220g，並添加CF₃CF₂CF₂-O-CF=CF₂(東京化成工業公司製)19.4g。在氮氣環境下，於60℃下攪拌8小時。以稀釋鹽酸水溶液洗淨1次後回收有機相，再以蒸發器進行濃縮而獲得粗產物233g。將粗產物展開於矽膠管柱層析儀，進行分餾。展開溶劑係依序使用了C₆F₁₃CH₂CH₃(旭硝子公司製、AC-6000)、AC-6000/CF₃CH₂OCF₂CF₂H(旭硝子公司製、AE-3000)=1/2(質量比)、AE-3000/乙酸乙酯=9/1(質量比)。針對各分液，從¹H-NMR及¹⁹F-NMR之積分值求出末端基之結構及構成單元之單元數(x1、x2)的平均值。可知，粗產物中分別含有42莫耳%之化合物(2)、49莫耳%

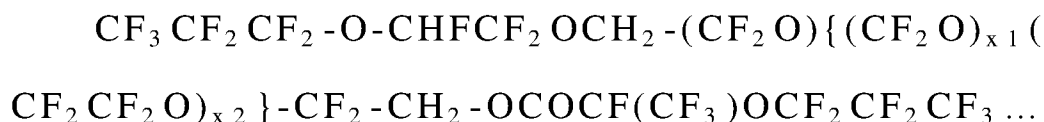
之化合物(3)及9莫耳%之化合物(1)。而獲得化合物(2)98.6g(產率:44.8%)及化合物(3)51.9g(產率:23.6%)。



化合物(2): 單元數x1之平均值21, 單元數x2之平均值20, 數量平均分子量4,150。

化合物(3): 單元數x1之平均值21, 單元數x2之平均值20, 數量平均分子量4,420。

【0130】於100mL茄形燒瓶放入化合物(2)30.0g、氟化鈉粉末0.9g、二氯五氟丙烷(旭硝子公司製、AK-225)30g, 並添加 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 3.5g。在氮氣環境下, 於50°C下攪拌24小時。以加壓過濾器去除氟化鈉粉末後, 減壓餾去過剩的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 及AK-225。以 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ (旭硝子公司製、AC-2000)稀釋所得粗產物並使其通過矽膠管柱, 以蒸餾器將回收之溶液濃縮後獲得化合物(4)31.8g(產率98.8%)。



(4)

化合物(4)：單元數x1之平均值21，單元數x2之平均值20，數量平均分子量4,460。

【0131】於1L鎳製高壓釜的氣體出口直列設置經保持在20℃之冷卻器、NaF粒充填層及經保持在0℃之冷卻器。並設置液體回送管路，該液體回送管路可使來自經保持在0℃之冷卻器的已凝聚液返回高壓釜。

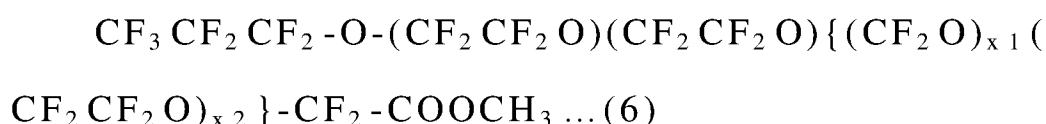
於高壓釜中投入 $\text{ClCF}_2\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (以下亦表記為CFE-419)750g，保持在25℃並同時進行攪拌。於高壓釜中在25℃下噴入1小時的氮氣後，在25℃、流速2.0L/小時下噴入1小時的20%氟氣。在相同流速下噴吹20%氟氣，同時耗4.3小時於高壓釜注入124g之CFE-419中溶解有化合物(4)31.0g的溶液。在相同流速下噴吹20%氟氣，同時將高壓釜內壓加壓至0.15MPa(錶壓)。於高壓釜內一邊從25℃加熱至40℃並一邊注入CFE-419中含有苯0.05g/mL之苯溶液4mL後，關閉高壓釜之苯溶液注入口。攪拌15分鐘後，於保持40℃下再次注入苯溶液4mL，然後關閉注入口。同樣的操作進一步重複3次。苯之注入總量為0.17g。在相同流速下噴吹20%氟氣並持續攪拌1小時。使高壓釜內之壓力成為大氣壓，並噴吹氮氣1小時。以蒸餾器濃縮高壓釜之內容物而獲得化合物(5)31.1g(產率98.5%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)(CF}_2\text{CF}_2\text{O)\{(CF}_2\text{O)\}_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)\}_{x2}\}(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-COCF(CF}_3\text{)OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3\text{...}$

(5)

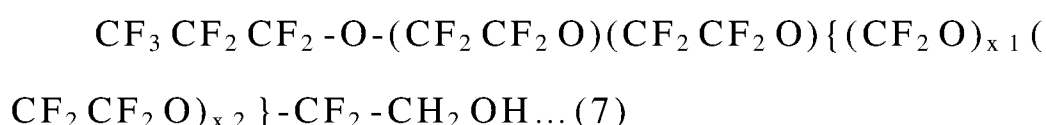
化合物(5)：單元數x1之平均值21，單元數x2之平均值20，數量平均分子量4,550。

【0132】於四氟乙烯-全氟(烷氧基乙烯基醚)共聚物(以下亦表記為PFA)製圓底燒瓶中放入化合物(5)30.0g及AK-225 60g。以冰浴冷卻並同時攪拌，並在氮氣環境下從滴下漏斗徐緩地滴下甲醇2.0g。一邊以氮起泡一邊攪拌12小時。以蒸發器將反應混合物濃縮而獲得化合物(6)27.6g(產率98.8%)。



化合物(6)：單元數x1之平均值21，單元數x2之平均值20，數量平均分子量4,230。

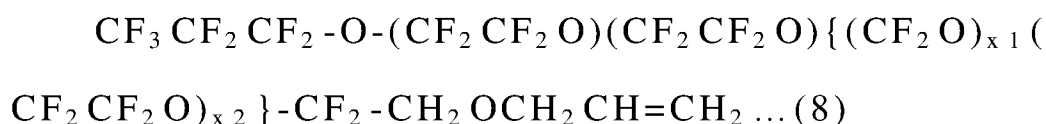
【0133】在100mL之3口茄形燒瓶內使氯化鋰0.18g溶解於乙醇18.3g中。於其中加入化合物(6)25.0g，以冰浴冷卻並同時徐緩地滴下乙醇22.5g中溶解有硼氫化鈉0.75g之溶液。解除冰浴，徐緩地升溫至室溫同時持續攪拌。在室溫下攪拌12小時後，滴下鹽酸水溶液直到液性成為酸性為止。添加AC-2000 20mL，以水洗淨1次並以飽和食鹽水洗淨1次後回收有機相。以蒸餾器將回收之有機相濃縮而獲得化合物(7)24.6g(產率99.0%)。



化合物(7)：單元數x1之平均值21，單元數x2之平均

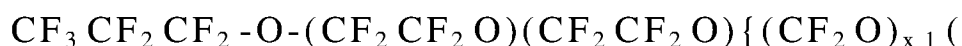
值20，數量平均分子量4,200。

【0134】於 100mL 之 2 口 茄 形 燒 瓶 加 入 化 合 物 (7)20.0g、硫酸氫四丁銨0.21g、 $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1.76g 及30%氫氧化鈉水溶液2.6g，在60℃下攪拌8小時。反應結束後添加20g之AC-2000，並以稀釋鹽酸水溶液洗淨1次後回收有機相。使回收之有機相通過矽膠管柱並以蒸餾器將所回收之溶液濃縮而獲得化合物(8)19.8g(產率98.2%)。



化合物(8)：單元數x1之平均值21，單元數x2之平均值20，數量平均分子量4,250。

【0135】於 100mL 之 PFA 製 茄 形 燒 瓶 放 入 化 合 物 (8)5.0g、鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物的二甲苯溶液(鉑含量：2%)0.005g、 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 0.25g、二甲亞碲0.005g及1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)0.20g，在40℃下攪拌4小時。反應結束後減壓餾去溶劑等，以孔徑0.2μm之膜濾器過濾而獲得組成物(A-1)4.9g(產率95%)，該組成物(A-1)係由化合物(8)之1個烯丙基被矽氫化的化合物(9)、及化合物(8)之1個烯丙基異構化成內烯烴($-\text{CH}=\text{CHCH}_3$)的副產物構成。矽氫化之轉化率為100%，無化合物(8)殘留。矽氫化之選擇率為95%。



$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \dots (9)$

【0136】化合物(9)之NMR譜；

^1H -NMR(300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：0.7(6H)、1.7(6H)、3.6(11H)、3.8(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：-52.4~-55.8(42F)、-78.2(1F)、-80.2(1F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

單元數x1之平均值：21，單元數x2之平均值：20，化合物(9)之數量平均分子量：4,370。

【0137】[製造例A-2]

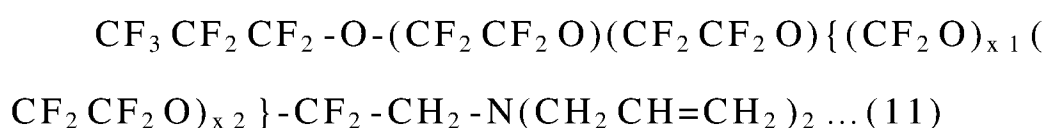
於100mL之2口茄形燒瓶放入製造例A-1中所得化合物(7)20.0g、1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)20.0g、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (和光純藥工業公司製)1.01g及三乙胺1.00g，於氮氣環境下在室溫下攪拌4小時。反應結束後添加15g之AK-225，並以水及飽和食鹽水各洗淨1次後回收有機相。以蒸餾器將回收之有機相濃縮而獲得化合物(10)20.3g(產率99%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3 \dots (10)$

化合物(10)：單元數x1之平均值21，單元數x2之平均值20，數量平均分子量4,340。

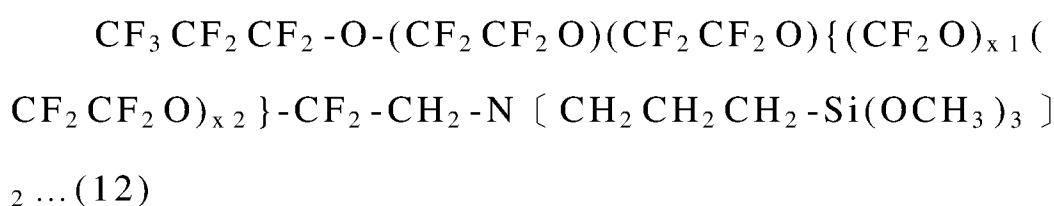
【0138】於50mL茄形燒瓶內放入化合物(10)15.0g、1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司

製)15.0g、 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (東京化成工業公司製)2.27g及三乙胺0.68g，於氮氣環境下在90℃下攪拌24小時。反應結束後添加15g之AK-225，並以水及飽和食鹽水各洗淨1次且回收有機相後，與矽膠1.5g混合再以濾器過濾並回收有機相。以蒸餾器將回收之有機相濃縮而獲得化合物(11)14.4g(產率98%)。



化合物(11)：單元數x1之平均值21，單元數x2之平均值20，數量平均分子量4,280。

【0139】於100mL之PFA製茄形燒瓶放入化合物(11)12.0g、鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物的二甲苯溶液(鉑含量：2%)0.03g、 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 1.3g、二甲亞碲0.01g及1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)0.5g，在40℃下攪拌10小時。反應結束後減壓餾去溶劑等，以孔徑0.2μm之膜濾器過濾而獲得組成物(A-2)11.9g(產率92%)，該組成物(A-2)係由化合物(11)之2個烯丙基被矽氫化的化合物(12)、及化合物(11)之2個烯丙基在分子內環化而生成的副產物構成。矽氫化之轉化率為100%，無化合物(11)殘留。矽氫化之選擇率為81%。



【0140】化合物(12)之NMR譜；

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： TMS) δ (ppm)：0.7(4H)、1.6(4H)、2.6(4H)、3.1(2H)、3.6(18H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCI_3) δ (ppm)：-52.4~-55.7(42F)、-74.4(1F)、-76.6(1F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

單元數x1之平均值：21，單元數x2之平均值：20，化合物(12)之數量平均分子量：4,530。

【0141】[製造例A-3]

於50mL茄形燒瓶放入製造例A-1中所得化合物(6)5.0g及 $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)_3$ 0.2g並攪拌12小時。從NMR確認化合物(6)全部轉換成化合物(13)。且，有生成出副產物之甲醇。以9.0g之AE-3000將所得溶液稀釋後以矽膠管柱層析儀(展開溶劑：AE-3000)純化而獲得化合物(13)4.4g(產率85%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)(CF}_2\text{CF}_2\text{O)\{ (CF}_2\text{O)}_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x2}\}-\text{CF}_2\text{-C(O)NH-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)_3\text{...}$
(13)

化合物(13)：單元數x1之平均值21，單元數x2之平均值20，數量平均分子量4,360。

【0142】於10mL之PFA製試樣管放入化合物(13)4g、鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物的二甲苯溶液(鉑含量：2%)0.4mg、 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 0.33g、二甲亞碲0.01g、1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司

製)0.2g並在40℃下攪拌10小時。反應結束後減壓餾去溶劑等並以1.0μm孔徑之膜濾器過濾而獲得化合物(A-3)4.3g(產率100%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)(CF}_2\text{CF}_2\text{O)\{ (CF}_2\text{O)}_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x2}\text{-CF}_2\text{-C(O)NH-CH}_2\text{-C[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3\text{]}_3\text{... (A-3)}$

【0143】化合物(A-3)之NMR譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：0.75(6H)、1.3~1.6(12H)、3.4(2H)、3.7(27H)。

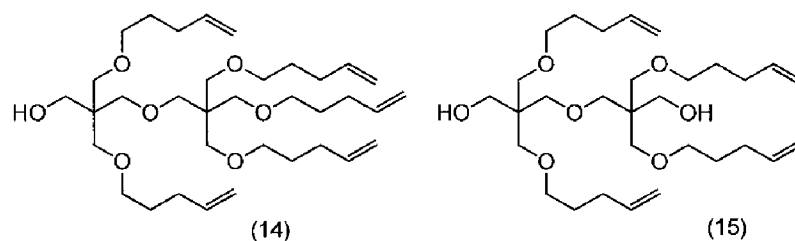
$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-52.4~-55.8(42F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(92F)、-130.8(2F)。

單元數x1之平均值：21，單元數x2之平均值：20，化合物(A-3)之數量平均分子量：4,720。

【0144】[製造例A-4]

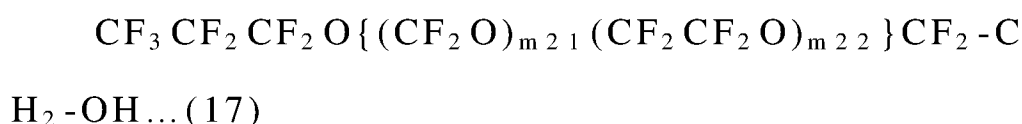
於300mL之3口燒瓶內放入二新戊四醇(ACROS公司製)15.0g、48%NaOH水溶液29.5g、二甲亞碲150g。加熱至40℃並添加5-溴-1-戊烯(東京化成工業公司製)39.5g後，攪拌4小時。以稀鹽酸水溶液洗淨1次後，添加環戊基甲基醚200g，回收有機相。以蒸餾器將回收之溶液濃縮而獲得粗產物29.4g。將粗產物展開於矽膠管柱層析儀，分餾出化合物(14)5.3g及化合物(15)6.0g。

【0145】[化學式5]



【0146】於 50mL 之 2 口茄形燒瓶內放入化合物 (14) 1.0g、2,6-二甲吡啶 0.4g、AE-3000 5g。以冰浴冷卻並同時攪拌，在氮氣環境下徐緩地滴下三氟甲磺酸酐 0.5g。進一步攪拌 1 小時後，以稀鹽酸水溶液洗淨 1 次，回收有機相。以蒸餾器將回收之溶液濃縮而獲得粗產物。將粗產物展開於矽膠管柱層析儀，分餾出化合物 (14) 之 HO- 轉換成 CF_3SO_3 - 的化合物 (16) 1.2g。

【0147】於 50mL 茄形燒瓶放入化合物 (16) 1.0g、以國際公開第 2015/087902 號之製造例 6 中所述方法取得的化合物 (17) 6.6g、碳酸鉀 2.7g、1,3-雙(三氟甲基)苯 6.6g，並在 80℃ 回流條件下攪拌 4 小時。加入 10g 之 AE-3000 後，以稀鹽酸水溶液洗淨 1 次，回收有機相。以蒸餾器將回收之溶液濃縮而獲得粗產物。將粗產物展開於矽膠管柱層析儀，分餾出化合物 (16) 之 CF_3SO_3 - 轉換成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{m21}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m22}\}\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ - 的化合物 (18) 6.6g。



【0148】於 100mL 之 PFA 製茄形燒瓶放入化合物 (18) 6.0g、鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合

物的二甲苯溶液(鉑含量：2%)0.03g、三甲氧矽烷(東京化成工業公司製)1.2g、二甲亞碲0.01g及1,3-雙(三氟甲基)苯0.9g，在40℃下攪拌4小時。將溶劑等減壓餾去後以孔徑0.2μm之膜濾器過濾而獲得化合物(18)之5個烯丙基被矽氫化的化合物(A-4)6.4g。矽氫化之轉化率為100%，無化合物(18)殘留。矽氫化之選擇率為100%。

在此，化合物(A-4)係前述化合物(A13-3)之 $W-R^{51a}$ -為式(R^f -1)所示基團的化合物。

【0149】[製造例A-5]

除了使用製造例A-4中所得化合物(15)替代化合物(14)以外，以與製造例A-4同樣方式獲得化合物(15)之2個HO-全部轉換成 CF_3SO_3 -的化合物(19)。接著，除了使用化合物(19)替代化合物(16)以外，以與製造例A-4(3)同樣方式獲得化合物(19)之2個 CF_3SO_3 -全部轉換成 $CF_3CF_2CF_2O\{(CF_2O)_{m21}(CF_2CF_2O)_{m22}\}CF_2-CH_2-O$ -的化合物(20)。接下來除了使用化合物(20)替代化合物(18)以外，以與製造例A-4同樣方式獲得化合物(20)之4個烯丙基被矽氫化的化合物(A-5)6.4g。

在此，化合物(A-5)係前述化合物(A13-4)之 $W-R^{51a}$ -為式(R^f -1)所示基團的化合物。

【0150】[製造例B-1]

按照國際公開第2013/121984號之實施例6中記載之方法獲得化合物(B-1)。

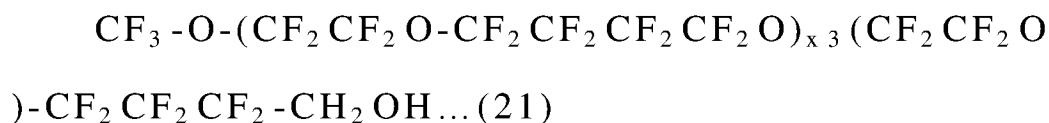




化合物(B-1)：單元數x3之平均值13，數量平均分子量4,870。

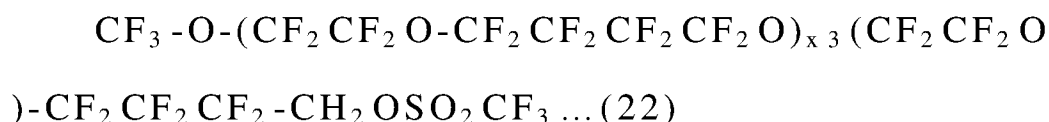
【0151】 [製造例B-2]

按照國際公開第2013/121984號之實施例7中記載之方法獲得化合物(21)。



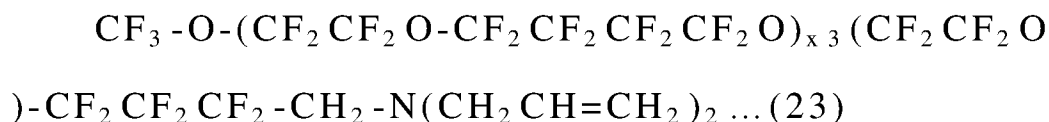
化合物(21)：單元數x3之平均值13，數量平均分子量4,700。

【0152】 將化合物(7)改成化合物(21)·CF₃SO₂Cl(和光純藥工業公司製)之量改成0.86g、三乙胺之量改成1.02g，除此以外以與製造例A-2同樣方式獲得化合物(22)30.6g(產率99%)。



化合物(22)：單元數x3之平均值13，數量平均分子量4,830。

【0153】 將化合物(10)改成化合物(22)、HN(CH₂CH=CH₂)₂之量改成2.08g、三乙胺之量改成0.63g，除此以外以與製造例A-2同樣方式獲得化合物(23)14.6g(產率98%)。



化合物(23)：單元數x3之平均值13，數量平均分子量4,780。

【0154】將化合物(11)改成化合物(23)、鉑錯合物溶液之量改成0.029g、 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 之量改成1.2g，除此以外以與製造例A-2同樣方式獲得組成物(B-2)11.8g(產率94%)，該組成物(B-2)係由化合物(23)之2個烯丙基被矽氫化的化合物(24)、及化合物(23)之2個烯丙基在分子內環化而生成的副產物構成。矽氫化之轉化率為100%，無化合物(23)殘留。矽氫化之選擇率為80%。

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x3}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-N[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3)_3\text{]}_2\text{... (24)}$

【0155】化合物(24)之NMR譜；

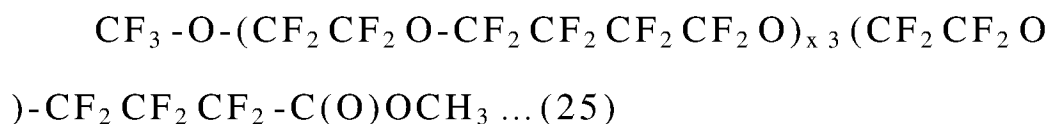
$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：0.7(4H)、1.6(4H)、2.6(4H)、3.2(2H)、3.6(18H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：-56.3(3F)、-84.0(54F)、-89.2(54F)、-91.4(2F)-120.9(2F)、-126.6(54F)。

單元數x3之平均值：13，化合物(24)之數量平均分子量：5,020。

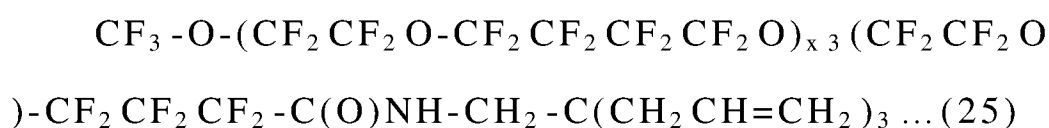
【0156】[製造例B-3]

按照國際公開第2013/121984號之實施例6中記載之方法獲得化合物(25)。



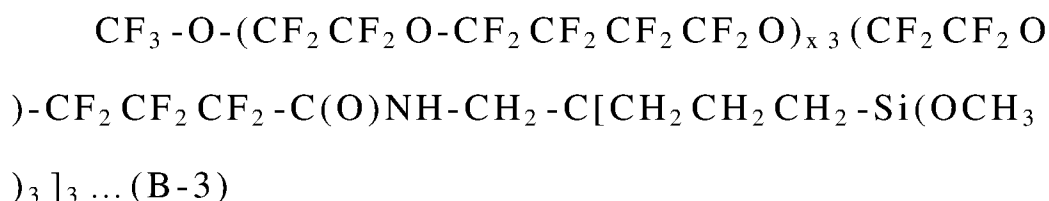
化合物(25)：單元數x3之平均值13，數量平均分子量4,700。

【0157】將化合物(6)改成化合物(25)9.0g、 $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{CH=CH}_2)_3$ 之量改成0.45g，除此以外以與製造例A-3同樣方式獲得化合物(26)7.6g(產率84%)。



化合物(26)：單元數x3之平均值13，數量平均分子量4,800。

【0158】將化合物(13)改成化合物(26)6.0g、鉑錯合物溶液之量改成0.07g、 $\text{HSi(OCH}_3)_3$ 之量改成0.78g、二甲亞碲之量改成0.02g、1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)之量改成0.49g，除此以外以與製造例A-3同樣方式獲得化合物(B-3)6.7g(產率100%)。



【0159】化合物(B-3)之NMR譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：0.75(6H)、1.3~1.6(12H)、3.4(2H)、3.7(27H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：

CFCI_3) δ (ppm)：-55.2(3F)、-82.1(54F)、-88.1(54F)、-90.2(2F)、-119.6(2F)、-125.4(52F)、-126.2(2F)。

單元數 $\times 3$ 之平均值：13，化合物(B-3)之數量平均分子量：5,400。

【0160】[製造例B-4]

除了使用以國際公開第2013/121984號之實施例7所述方法製得之化合物(27)(m_{25} 之平均值：13，數量平均分子量：4,700)替代化合物(17)以外，以與製造例A-4同樣方式獲得化合物(16)之 CF_3SO_3 -轉換成 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m_{25}}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 的化合物(28)。接下來除了使用化合物(28)替代化合物(18)以外，以與製造例A-4同樣方式獲得化合物(28)之5個烯丙基被矽氫化的化合物(B-4)6.3g。

$\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m_{25}}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-OH... (27)}$

在此，化合物(B-4)係前述化合物(A13-3)之 W-R^{51a} -為式(R^f -3)所示基團的化合物。

【0161】[製造例B-5]

除了使用化合物(27)替代化合物(17)以外，以與製造例A-5同樣方式獲得化合物(19)之2個 CF_3SO_3 -全部轉換成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{m_{21}}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{m_{22}}\}\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 的化合物(29)。接下來除了使用化合物(29)替代化合物(18)以外，以與製造例A-4同樣方式獲得化合物(29)之4個烯丙基被矽氫化的化合物(B-5)6.1g。

在此，化合物(B-5)係前述化合物(A13-4)之 $W-R^{51a}$ -
為式(R^f -3)所示基團的化合物。

【0162】 [例1]

將50質量份(A-1)與50質量份(B-1)混合調製出組成物。使用該組成物，利用下述乾式塗佈法進行基材表面處理而製得例1之物品。基材係使用化學強化玻璃。針對所得物品評估耐久性1(接觸角 100° 以上的維持次數)、潤滑性及耐久性2(動摩擦係數的降低難度)。結果列於表3~5。

【0163】 (乾式塗佈法)

乾式塗佈係利用真空蒸鍍裝置(昭和真空公司製、SGC-22WA)進行(真空蒸鍍法)。將組成物35mg充填於真空蒸鍍裝置內之鉬製舟皿後，將真空蒸鍍裝置內排氣至 5×10^{-3} Pa以下。將配置有組成物之舟皿加熱使組成物堆積於基材表面，藉以於基材表面形成蒸鍍膜。將形成有蒸鍍膜之基材在溫度： 25°C 、濕度：40%之條件下放置一晚而製得基材表面具有表面層之物品。

【0164】 [例2~40]

除了將所用化合物之種類及組合變更成表2所示外，以與例1同樣方式調製組成物、形成表面層而製得物品並評估所得物品。在組合2種化合物之例中，各化合物之質量比全部為50：50。結果列於表3~5。

【0165】[表 2]

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

【0166】耐久性1(接觸角100°以上の維持次數)

[表 3]

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

【0167】潤滑性(動摩擦係數)

[表 4]

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

【0168】 耐久性2(動摩擦係數的降低難度)

[表 5]

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

【0169】 比起化合物(B)與不具基(I)之化合物(C-1)組合的例36~40之組成物，化合物(A)與化合物(B)組合之例1~5、7~11、13~17、19~23、25~29的組成物之耐久性及潤滑性較佳。又，比起單單使用化合物(B)的例31~35，潤滑性較佳。另，隨著化合物(A)及化合物(B)各自所具有之基(I)數增多，可見耐久性提升之傾向。

【0170】 (例41~50)

除了將(A-3)與(B-3)之混合比(質量比)改成如表6所示以外，以與例15同樣方式調製組成物並利用前述乾式塗佈法形成基材之表面層而製得物品，並評估所得物品。結果列於表6。

又，使用各組成物，利用下述濕式塗佈法進行基材之表面處理而製得物品。基材則使用化學強化玻璃。針對所得物品評估耐久性1及潤滑性。結果列於表7。

【0171】 (濕式塗佈法)

將例 41~50 中所得各組成物與作為液態介質之 $C_4F_9OC_2H_5$ (3M公司製、Novec(註冊商標)7200)混合，

調製出固體成分濃度0.05%之塗佈液。將基材浸漬於塗佈液中放置30分鐘後取出基材(浸塗法)。使塗膜在120℃下乾燥30分鐘後，以AK-225洗淨而獲得在基材表面具有表面處理層之物品。

【0172】[表 6]

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

【0173】[表 7]

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

【0174】(例51~60)

除了將(A-4)與(B-4)之混合比(質量比)改成表8所示以外，以與例22同樣方式調製組成物並利用前述乾式塗佈法形成基材之表面層而製得物品，並評估所得物品。結果列於表8。

【0175】[表 8]

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

【0176】比起各化合物單獨使用之情況，藉由併用化合物(A)與化合物(B)更能在較高水平下兼具潤滑性及耐久性兩特性。化合物(A)/化合物(B)之質量比為

20/80~50/50之範圍內時，耐久性及潤滑性尤佳。

產業上之可利用性

【0177】本組成物及本塗佈液可用於要求賦予潤滑性及撥水撥油性的各種用途上。譬如，可用於觸控面板等顯示輸入裝置；透明玻璃製或透明塑膠製構件的表面保護塗料、廚房用防污塗料；電子機器、熱交換器、電池等之撥水防濕塗料或防污塗料、浴廁用防污塗料；用於需要傳導並同時撥液之構件上的塗料；熱交換機之撥水、防水、滑水塗料；振動篩或氣缸內部等之表面低摩擦塗料等。

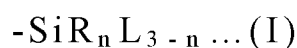
另，在此係援引已於2017年03月15日提申之日本專利申請案2017-050558號之說明書、申請專利範圍及摘要之全部內容並納入作為本發明說明書之揭示。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種含氟醚組成物，其特徵在於含有含氟醚化合物(A)與含氟醚化合物(B)；

前述含氟醚化合物(A)為具有含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈及3個以上之下式(I)所示基團的化合物；

前述含氟醚化合物(B)為具有不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈及3個以上之前述式(I)所示基團的化合物；



惟，L為羥基或水解性基；

R為氫原子或1價烴基；

n為0~2之整數；

n為0或1時，(3-n)個L可相同亦可互異；

n為2時，n個R可相同亦可互異；

其中，前述含氟醚化合物(A)及前述含氟醚化合物(B)各自所具有的前述式(I)所示基團可相同亦可互異。

【第2項】 如請求項1之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(A)與前述含氟醚化合物(B)皆為下式(A/B)所示含氟醚化合物；

前述含氟醚化合物(A)中之R^f為含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈，

前述含氟醚化合物(B)中之R^f為不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈；



惟， R^{f1} 為全氟烷基；

Q 為單鍵、含 1 個以上氫原子之氧氟伸烷基或由 2~5 個該氧氟伸烷基鍵結而成之聚氧氟伸烷基，且構成該聚氧氟伸烷基之氧氟伸烷基可全部相同亦可互異；

R^f 為聚(氧全氟伸烷基)鏈；

Z 為 $(r+s)$ 價連結基；

$-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$ 為前述式(I)所示基團；

r 為 2 以上時，r 個 $[\text{R}^{f1}-\text{O}-\text{Q}-\text{R}^f-]$ 為相同基團；

s 個式(I)所示基團為相同基團；

r 為 1 以上之整數，s 為 3 以上之整數，且 $r+s$ 為 4~8。

【第3項】 如請求項1或2之含氟醚組成物，其中前述含 (CF_2O) 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈係含有 (CF_2O) 單元與 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

【第4項】 如請求項1或2之含氟醚組成物，其中前述不含 (CF_2O) 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈係含有選自 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元及 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元中之至少 1 種單元的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

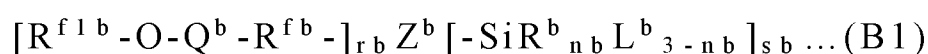
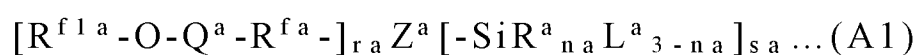
【第5項】 如請求項1或2之含氟醚組成物，其中前述不含 (CF_2O) 單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈係含 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 單元的聚(氧全氟伸烷基)鏈。

【第6項】 如請求項1或2之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(A)之數量平均分子量為 2,000~20,000。

【第7項】 如請求項1或2之含氟醚組成物，其中前述含氟醚化合物(B)之數量平均分子量為2,000~20,000。

【第8項】 如請求項1或2之含氟醚組成物，其含有相對於前述含氟醚化合物(A)與前述含氟醚化合物(B)之合計量為10~80質量%之前述含氟醚化合物(A)。

【第9項】 一種含氟醚組成物，其特徵在於含有下式(A1)所示含氟醚化合物(A1)與下式(B1)所示含氟醚化合物(B1)；



惟， R^{f1a} 及 R^{f1b} 為全氟烷基；

Q^a 及 Q^b 為單鍵、含1個以上氫原子之氧氟伸烷基或由2~5個該氧氟伸烷基鍵結而成之聚氧氟伸烷基，且構成該聚氧氟伸烷基之氧氟伸烷基可全部相同亦可互異；

R^{fa} 為含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈；

R^{fb} 為不含(CF₂O)單元之聚(氧全氟伸烷基)鏈；

Z^a 為(ra+sa)價連結基；

Z^b 為(rb+sb)價連結基；

L^a 及 L^b 為羥基或水解性基；

R^a 及 R^b 為氫原子或1價烴基；

na 及 nb 為0~2之整數；

na 為0或1時之(3-na)個 L^a 、 nb 為0或1時之(3-nb)個 L^b 分別可相同亦可互異；

na 為2時之 na 個 R^a 、 nb 為2時之 nb 個 R^b 分別可相同亦

可互異；

r_a 及 r_b 為 1 以上之整數， r_a 為 2 以上時 r_a 個 $[R^{f1a}-O-Q^a-R^{fa}-]$ 可相同亦可互異， r_b 為 2 以上時 r_b 個 $[R^{f1b}-O-Q^b-R^{fb}-]$ 可相同亦可互異；

s_a 及 s_b 為 3 以上之整數， s_a 個 $[-SiR^{a_{na}}L^{a_3-na}]$ 可相同亦可互異， s_b 個 $[-SiR^{b_{nb}}L^{b_3-nb}]$ 可相同亦可互異。

【第10項】如請求項9之含氟醚組成物，其含有相對於前述含氟醚化合物(A1)與前述含氟醚化合物(B1)之合計量為10~80質量%之前述含氟醚化合物(A1)。

【第11項】一種塗佈液，其特徵在於含有如請求項1或9之含氟醚組成物及液態介質。

【第12項】一種附表面層之物品，其特徵在於：具有由如請求項1或9之含氟醚組成物形成的表面層。