



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119790105 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 08

(21) 申请号 202380062469.5

(22) 申请日 2023.08.17

(30) 优先权数据

2022-141131 2022.09.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/029680 2023.08.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/053354 JA 2024.03.14

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 酒冈隆介 茂木美希 山根祐治

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 杜丽利

(51) Int.Cl.

C08L 71/02 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

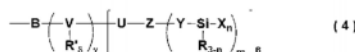
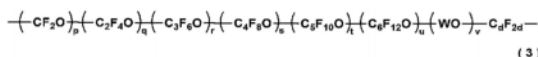
权利要求书24页 说明书99页

(54) 发明名称

含氟组合物、表面处理剂和物品

(57) 摘要

含有以特定比例包含 (A) 下式 (1) 的聚合物和/或其部分 (水解) 缩合物和 (B) 下式 (2) 的聚合物和/或其部分 (水解) 缩合物的含氟组合物的表面处理剂能够形成拒水拒油性、耐磨损性优异、并且滑动性、耐化学品性、耐热性优异的固化覆膜。[Rf为式 (3) 的基团, (W为包含H的氟亚烷基, d为1~6, p、q、r、s、t、u、v为0~450, p~v的合计为10~450。), Rf'为氟烷基, A为式 (4) 的基团。(B为单键或二价的基团, V为3~8价的基团, R'为H、OH、烷基、苯基、含有氧亚烷基的基团、烷氧基或卤素, U为单键或二价的基团, Z为单键或3~8价的基团, Y为二价的基团, R为烷基或苯基, X为OH或水解性基团, n为1~3, m为1~7, β为1~6, γ为0或1, δ为0~6。)] Rf'OCF₂CF₂O—Rf-A(1) Rf'OCF₂O-Rf-A(2)

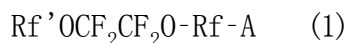


1. 含氟组合物, 是包含下述 (A) 成分和 (B) 成分的含氟组合物, (A) 成分与 (B) 成分的摩尔比 (A)/(B) 为 1.2~4.0,

(A) 由下述通式 (1) 表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分 (水解) 缩合物

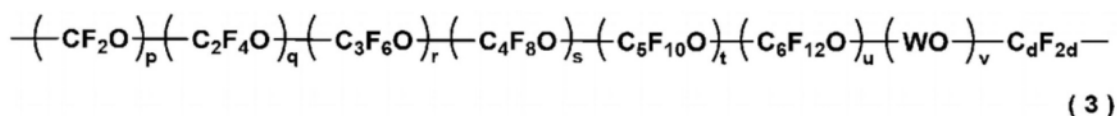
(B) 由下述通式 (2) 表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分 (水解) 缩合物

[化1]



式中, Rf 为由下述通式 (3) 表示的二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基,

[化2]

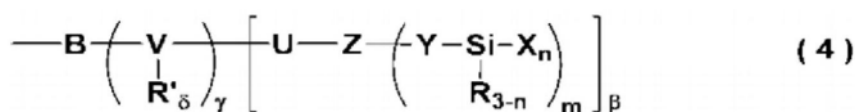


式中, W 为包含 1 个以上的氢原子的氟亚烷基, d 为 1~6 的整数, p、q、r、s、t、u、v 各自独立地为 0~450 的整数, $p+q+r+s+t+u+v=10\sim450$, 这些各单元可为直链状, 也可为分支状, 另外, 在带有 p、q、r、s、t、u、v 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合,

Rf' 为末端是 -CF₃ 基的氟烷基,

A 为由下述式 (4) 表示的一价的基团,

[化3]



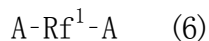
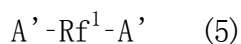
式中, B 为单键或二价的有机基团, V 为碳原子、硅原子、氮原子、或 3~8 价的有机基团, R' 独立地为氢原子、羟基、碳原子数 1~4 的烷基、苯基、具有氧亚烷基的基团、碳原子数 1~4 的烷氧基或卤素基, U 独立地为单键或二价的有机基团, Z 独立地为单键、或碳原子、硅原子、氮原子、或 3~8 价的有机基团, Y 独立地为可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的二价的烃基, R 独立地为碳原子数 1~4 的烷基或苯基, X 独立地为羟基或水解性基团, n 在键合的每个硅原子上独立地为 1~3 的整数, m 独立地为 1~7 的整数, β 为 1~6 的整数, γ 为 0 或 1, δ 为 0~6 的整数, 在 γ 为 0 的情况下, β 为 1, 在 γ 为 1 的情况下, β 与 δ 的合计为 2~7 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的含氟组合物, 其还包含下述 (C) 成分和/或 (D) 成分,

(C) 由下述通式 (5) 表示的含有氟聚醚基的聚合物

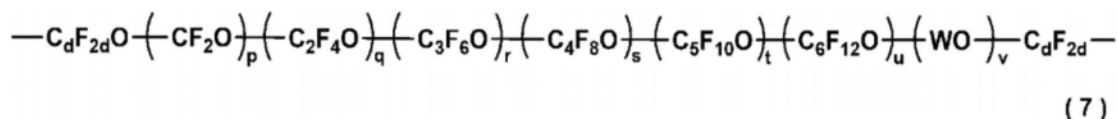
(D) 由下述通式 (6) 表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分 (水解) 缩合物

[化4]



式中, Rf¹ 为由下述式 (7) 表示的二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基,

[化5]



式中,W为包含1个以上的氢原子的氟亚烷基,d在每个单元独立地为1~6的整数,p、q、r、s、t、u、v各自独立地为0~450的整数,p+q+r+s+t+u+v=10~450,这些各单元可为直链状,也可为分支状,另外,在带有p、q、r、s、t、u、v的括弧内所示的各重复单元可无规地键合,

A' 为氟原子,

A独立地与上述相同。

3.根据权利要求1所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的B为单键,选自碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互介由二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团,和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团、羰基和酰氨基中的可包含氧原子、硫原子、仲胺、叔胺、酮、酰胺、硫代酰胺和酯基中的至少任一个的二价的基团。

4.根据权利要求1所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的 γ 为1,式(4)的V为选自碳原子、硅原子、氮原子、 —C(0—)= 、硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的3~6价的有机聚硅氧烷残基、三价的异氰脲酸基、和三价的含有三嗪环的基团中的任一个。

5.根据权利要求1所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的Y为选自可包含氧原子或硫原子的碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互或亚烷基与亚芳基介由二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团中的基团。

6.根据权利要求1所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的U为选自单键、可包含氧原子和硫原子的碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互介由二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团中的任一个。

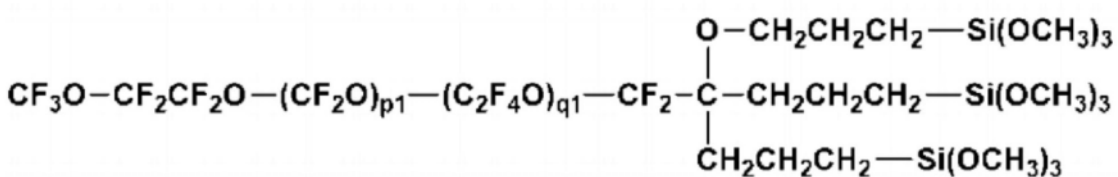
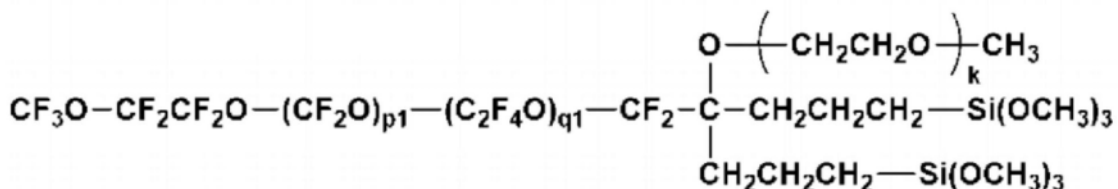
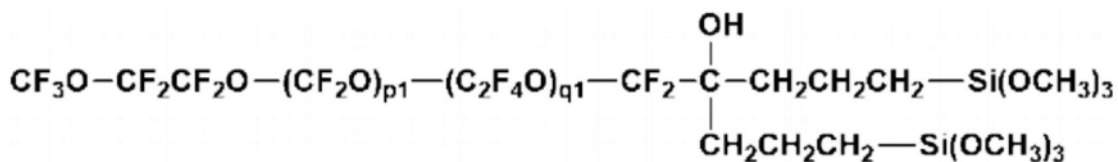
7.根据权利要求1所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的Z为选自单键、碳原子、硅原子、氮原子、 —C(0—)= 、硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的3~6价的有机聚硅氧烷残基、三价的异氰脲酸基、和三价的含有三嗪环的基团中的任一个。

8.根据权利要求1所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的X为选自羟基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数2~10的烷氧基烷氧基、碳原子数1~10的酰氧基、碳原子数2~10的烯氧基和卤素基中的基团。

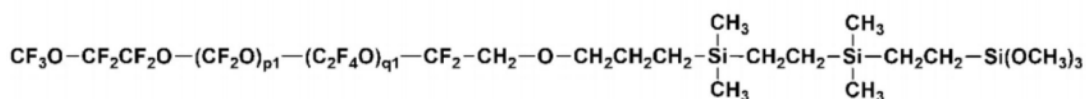
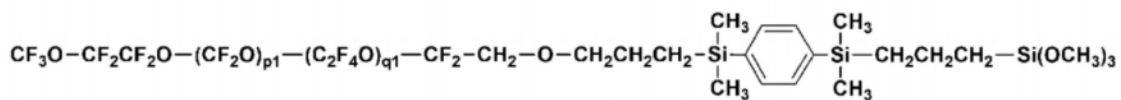
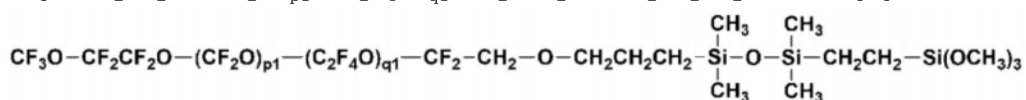
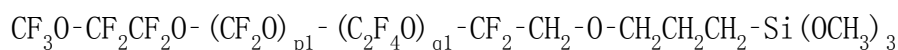
9.根据权利要求1所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,A相同。

10.根据权利要求1所述的含氟组合物,其中,由所述式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物为选自由下述式表示的聚合物中的至少一种,

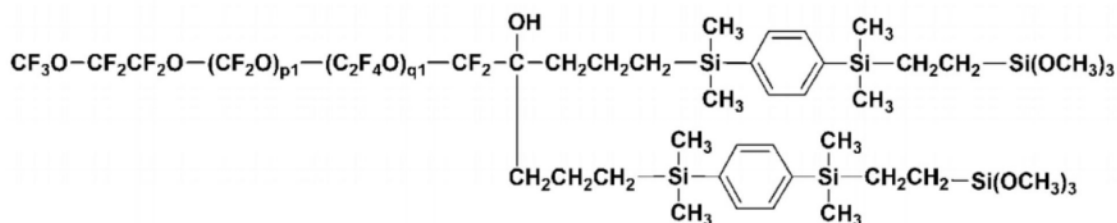
[化6]



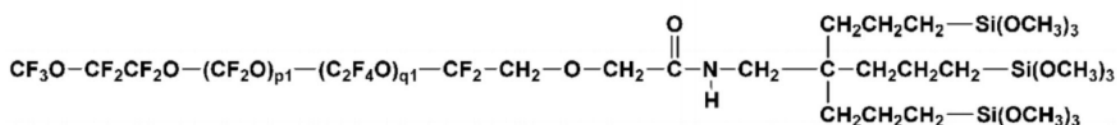
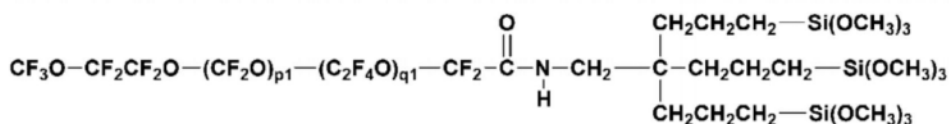
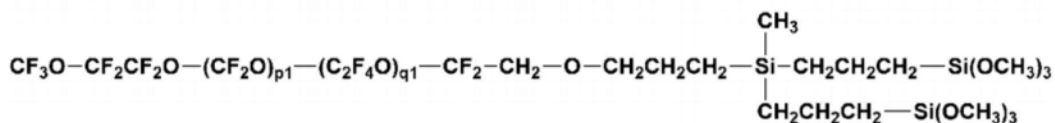
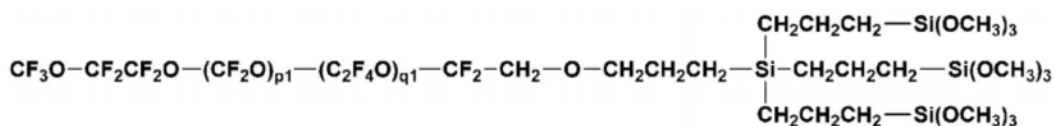
[化7]



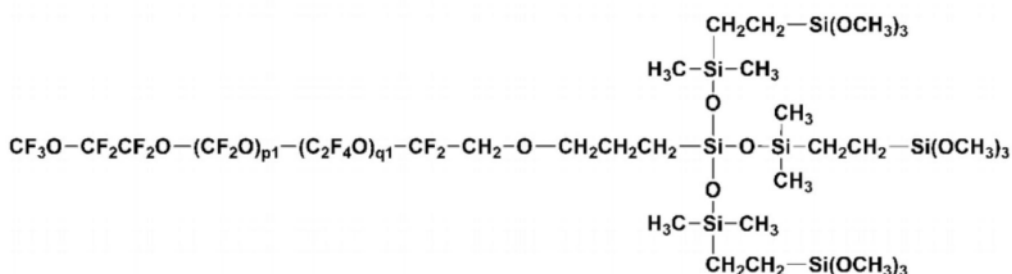
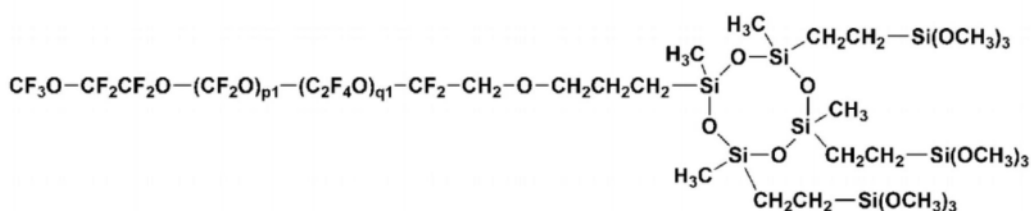
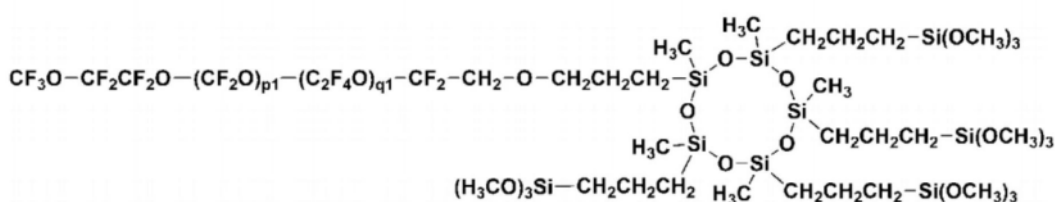
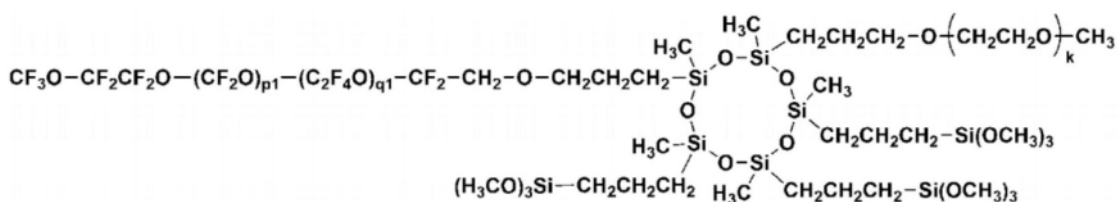
[化8]


$$\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

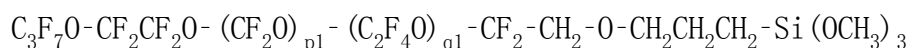
5

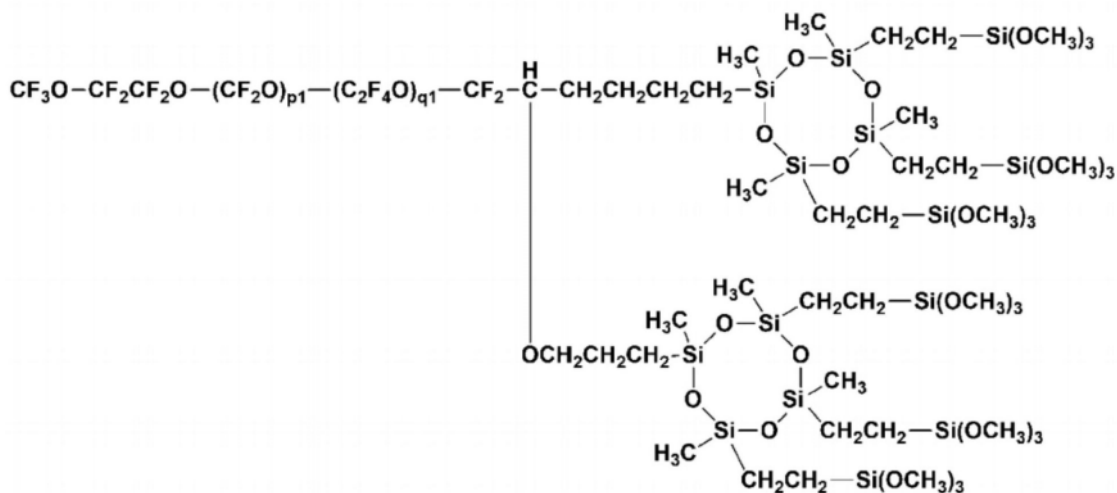
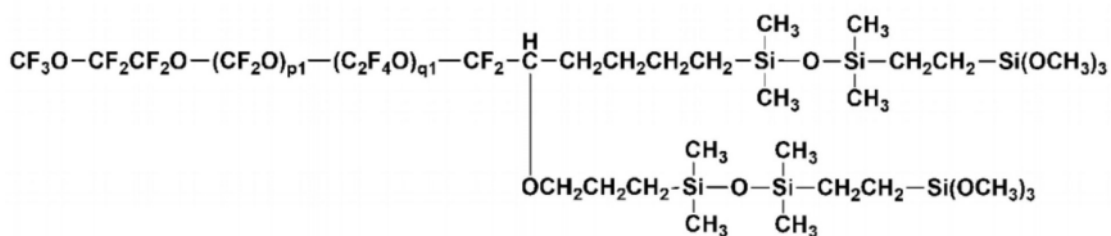
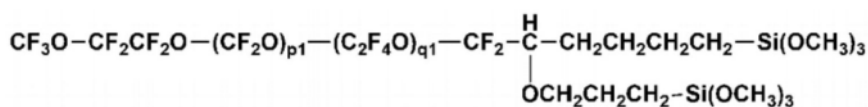
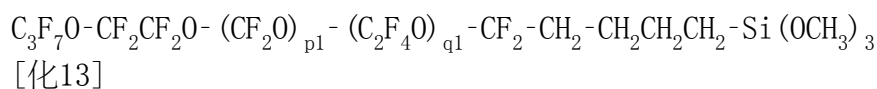
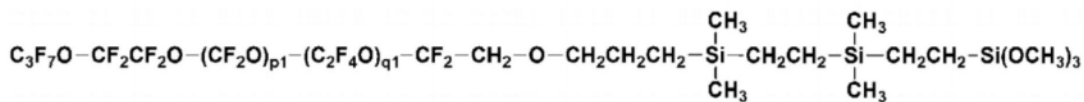
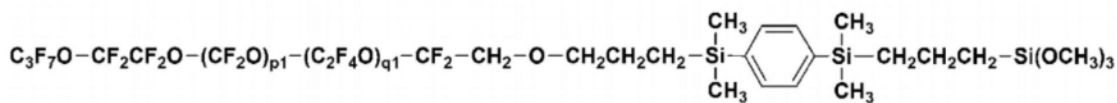
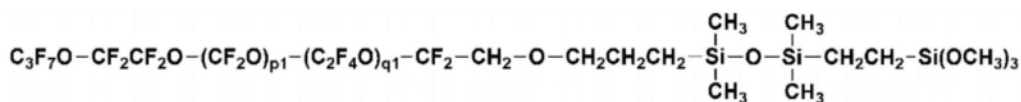


[化11]

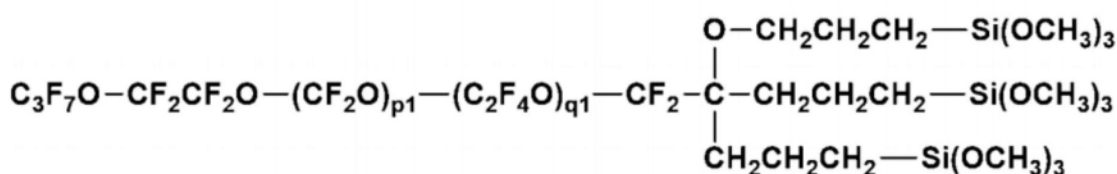
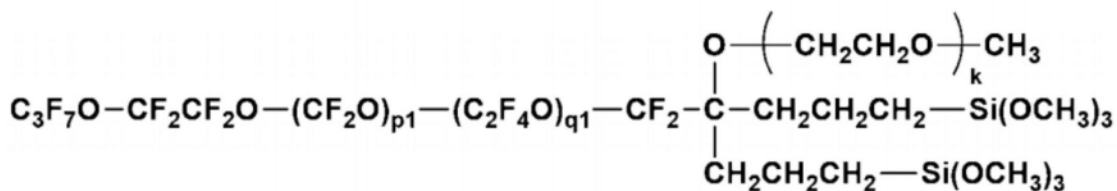
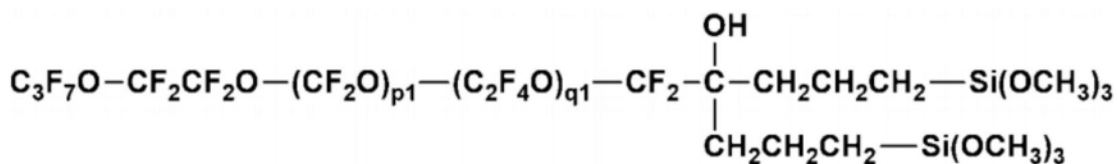


[化12]

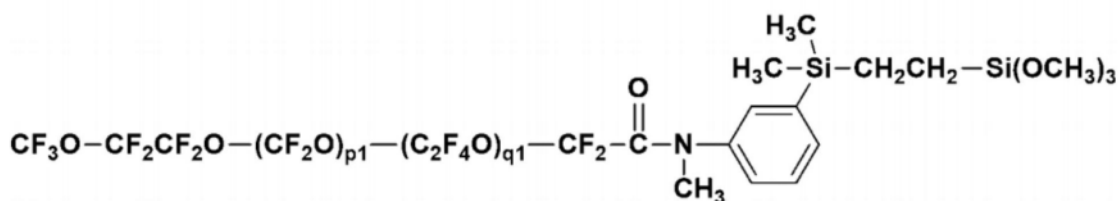
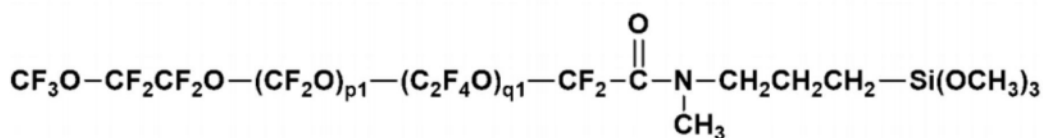
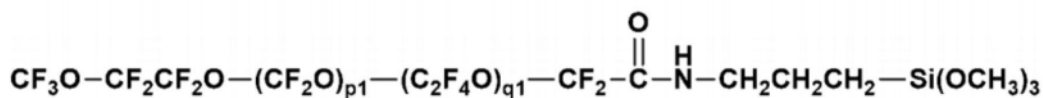
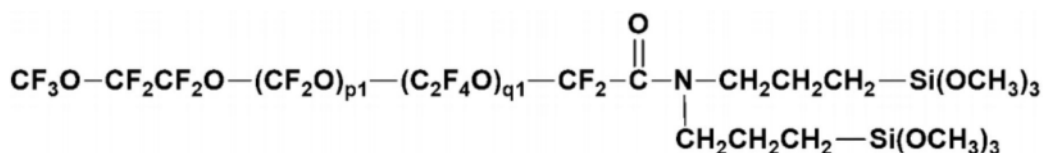




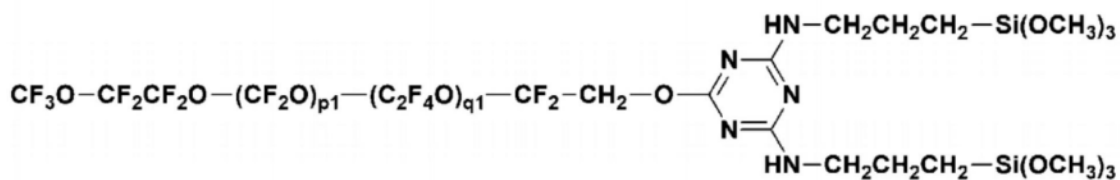
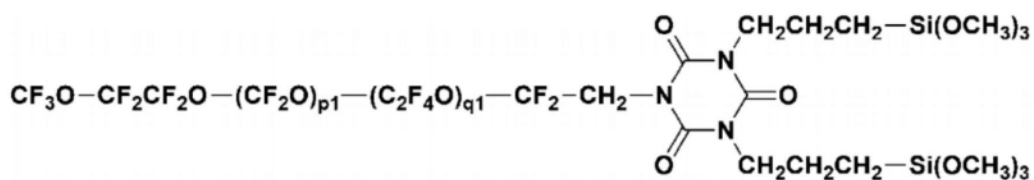
[化14]



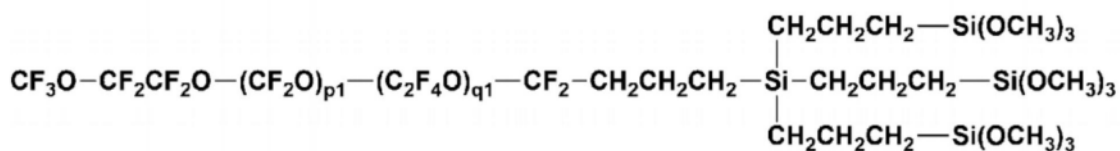
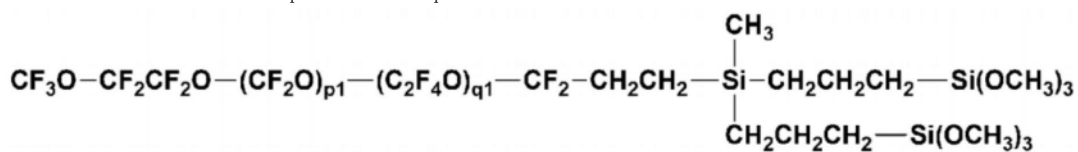
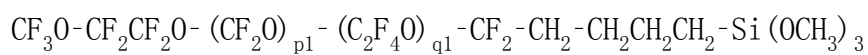
[化15]



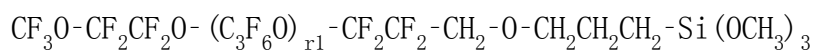
[化16]

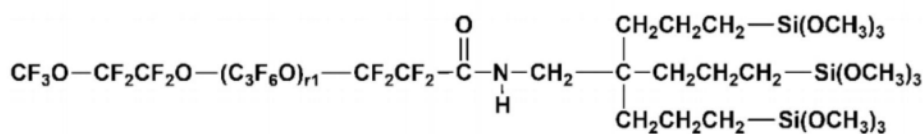
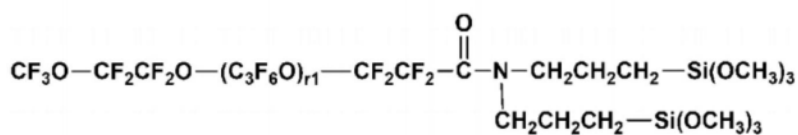
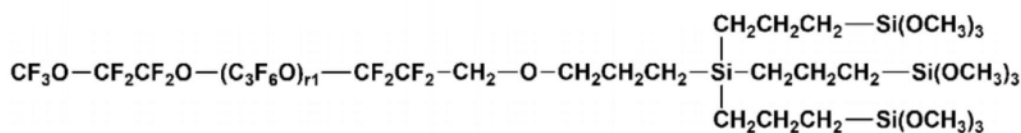
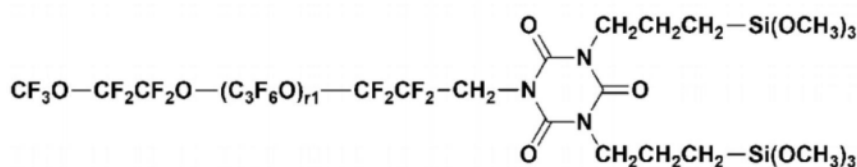
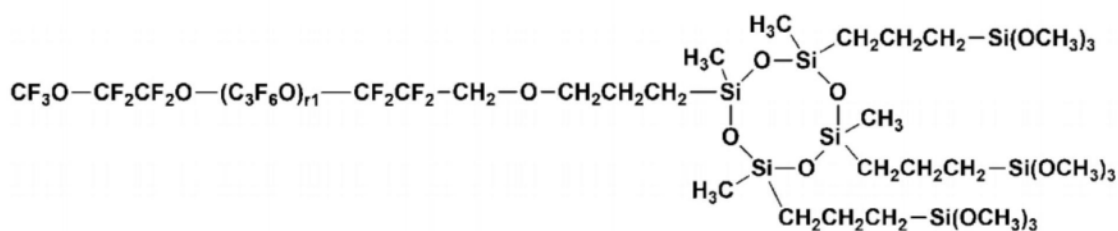
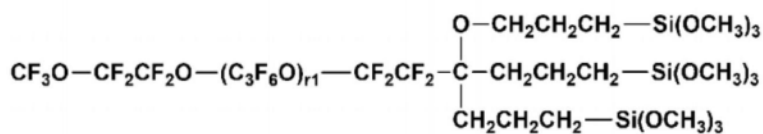
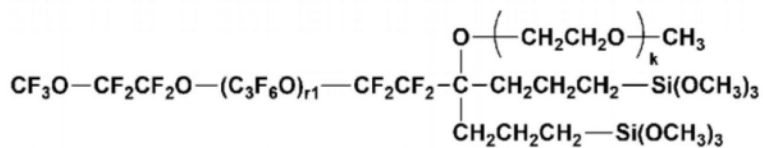
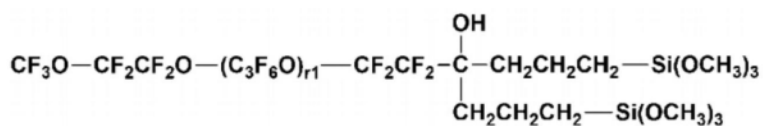


[化17]

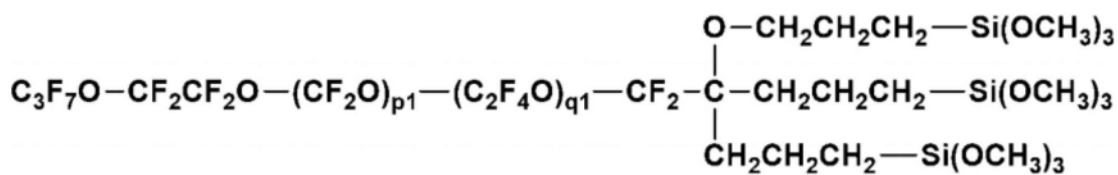
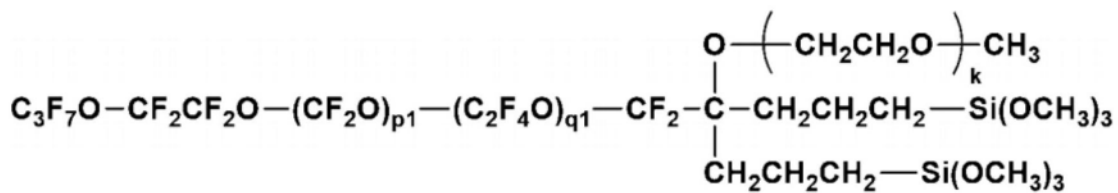
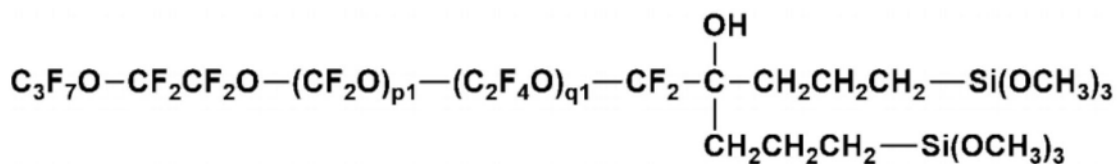


[化18]

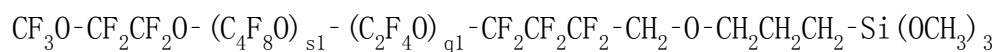


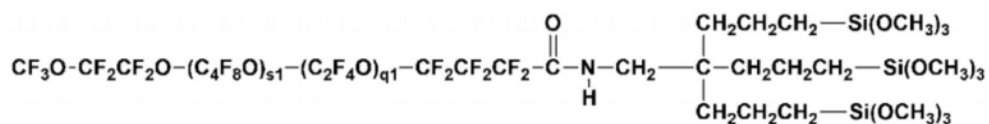
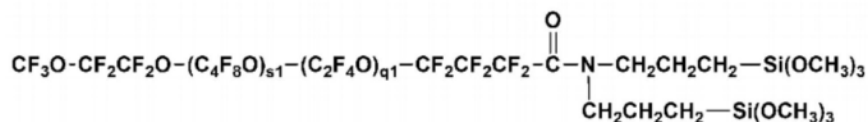
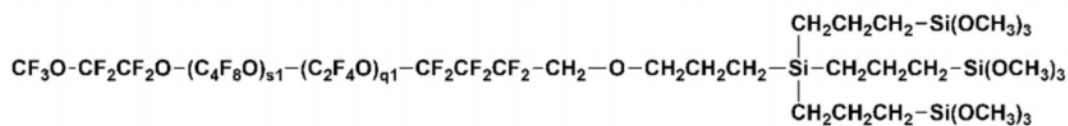
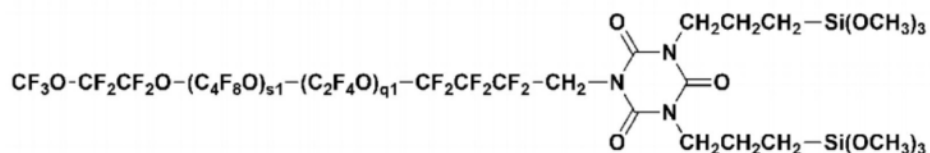
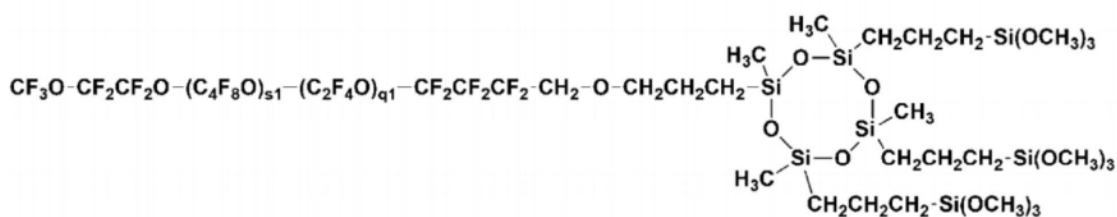
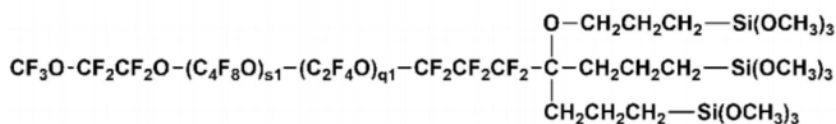
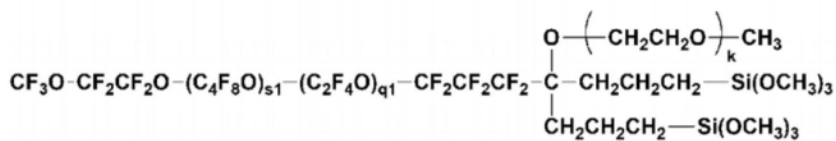
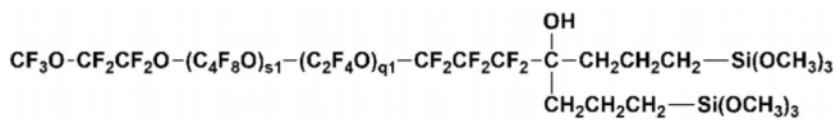


[化19]

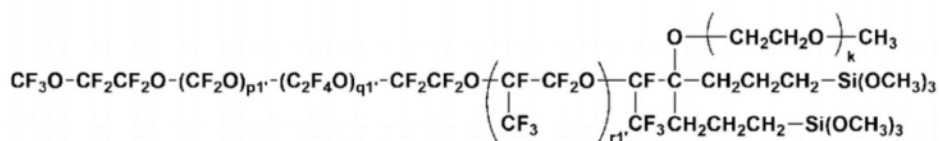
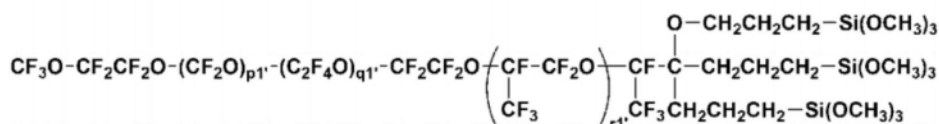
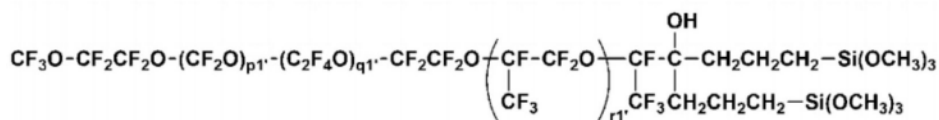
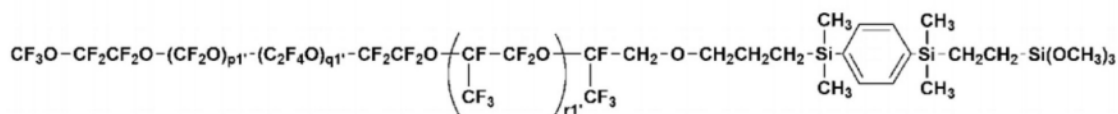
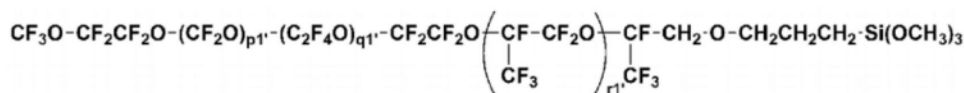


[化20]

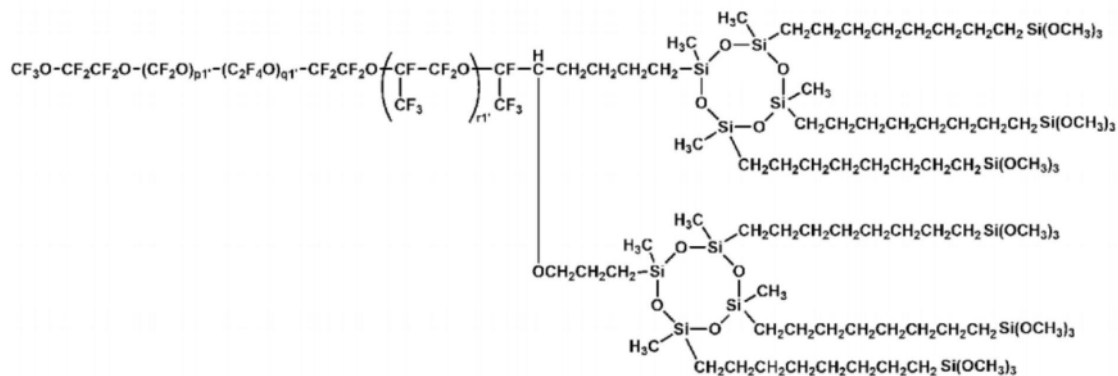
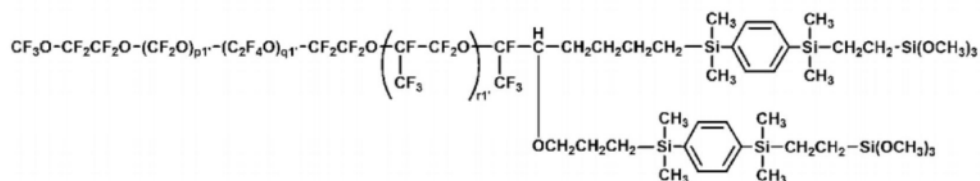
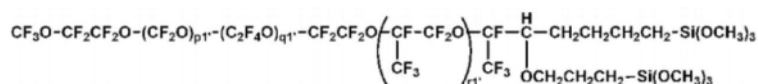


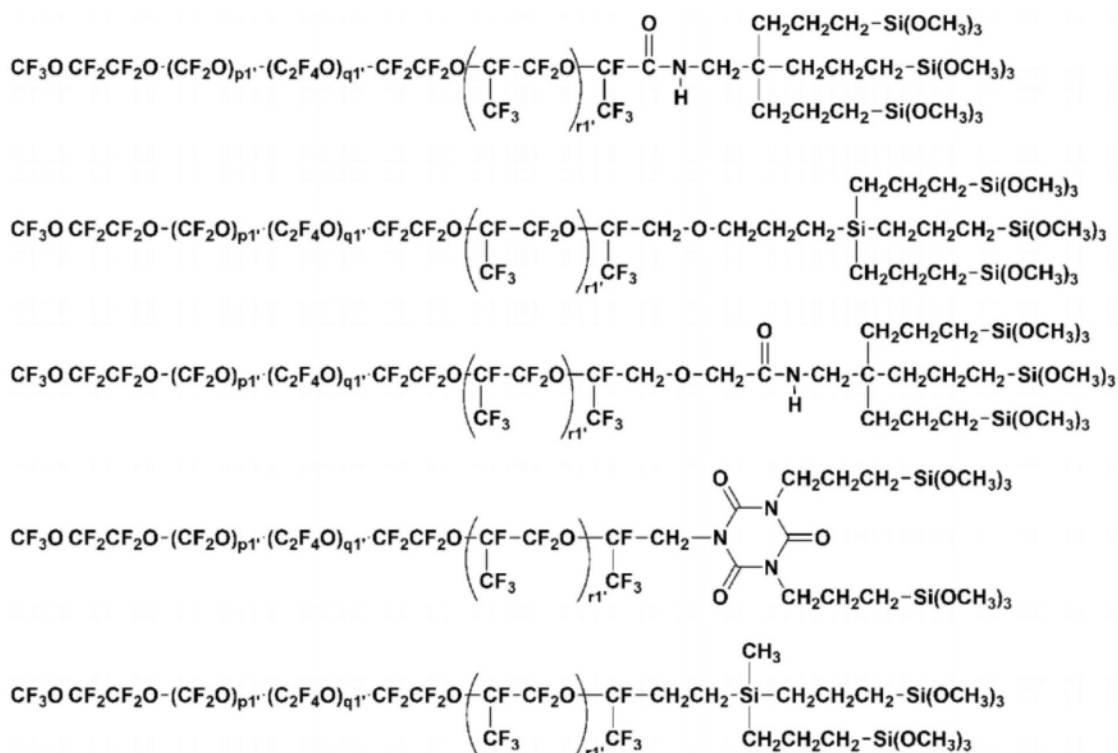


[化21]

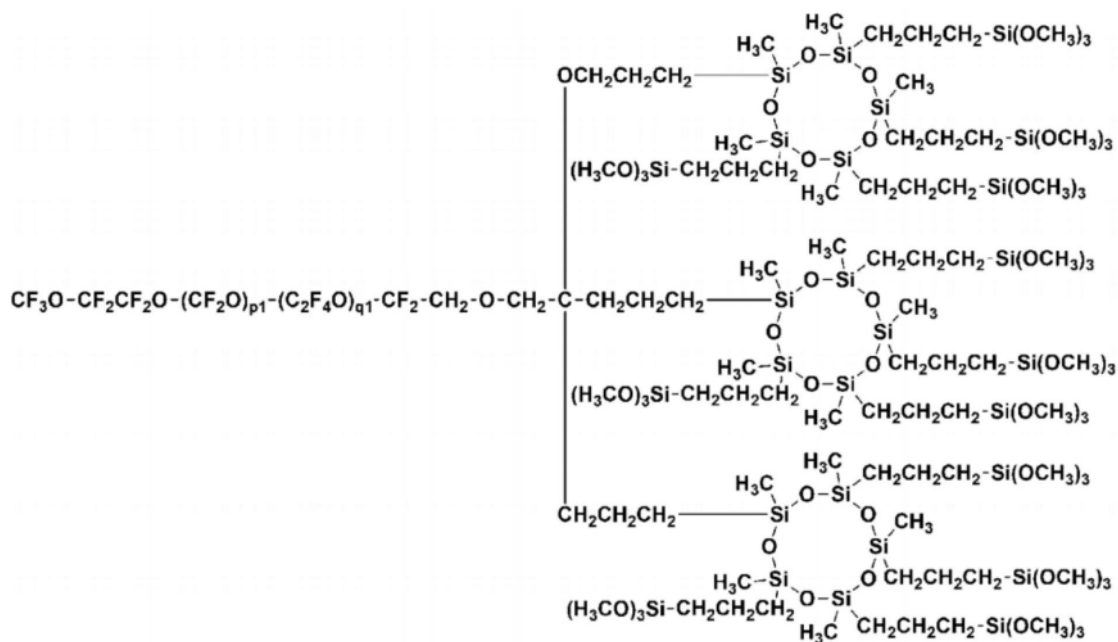


[化22]





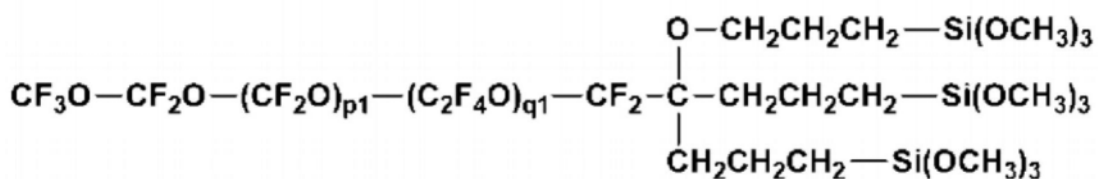
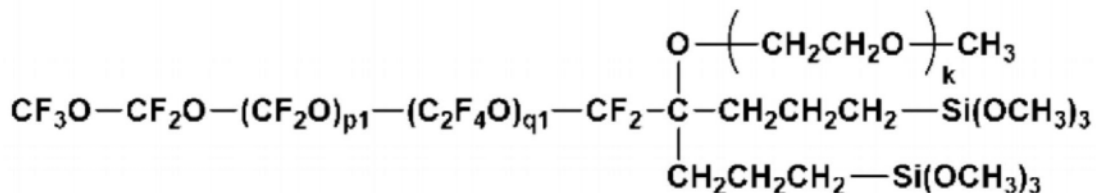
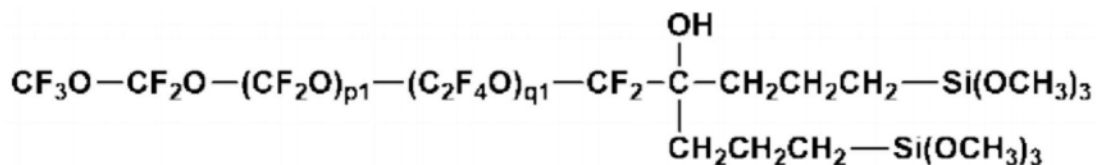
[化24]



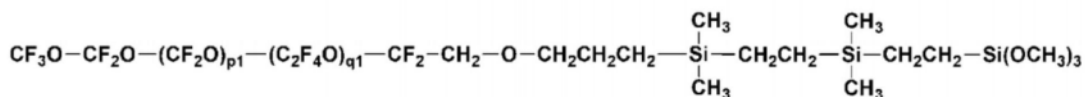
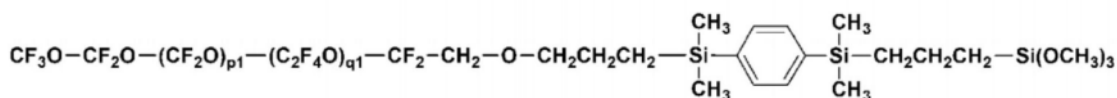
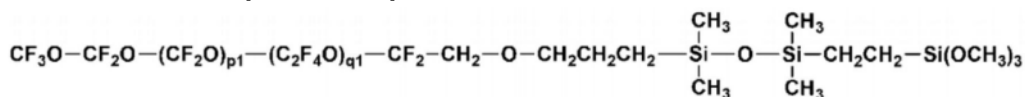
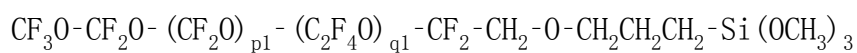
式中, p_1, q_1, r_1, s_1 各自独立地为1以上的整数, 不过, 各式中的 p_1, q_1, r_1, s_1 的合计为10~200, 另外, p_1', q_1', r_1' 各自独立地为1以上的整数, 不过, 各式中的 p_1', q_1', r_1' 的合计为9~199, 带有 $p_1, q_1, r_1, s_1, p_1', q_1'$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, k 为1~20的整数。

11. 根据权利要求1所述的含氟组合物, 其中, 由所述式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物为选自下述式表示的聚合物中的至少一种,

[化25]

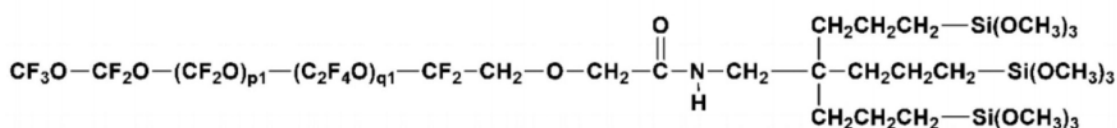
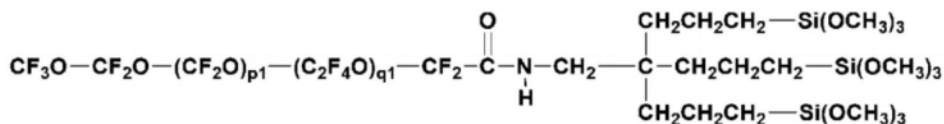
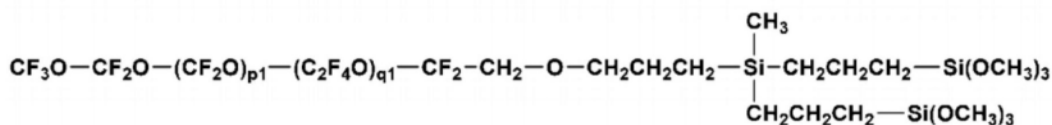
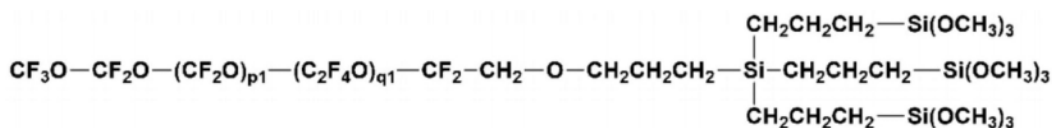


[化26]

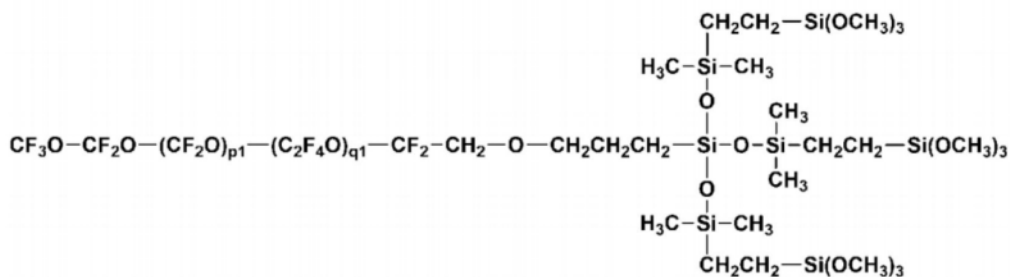
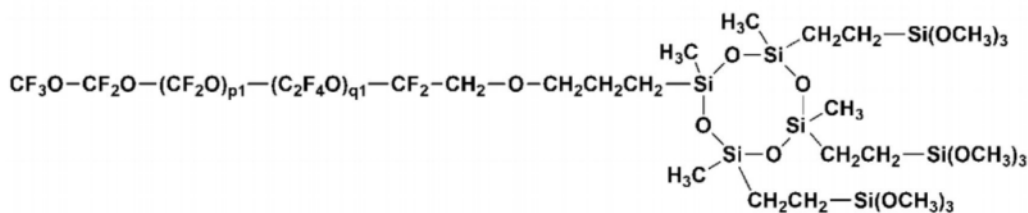
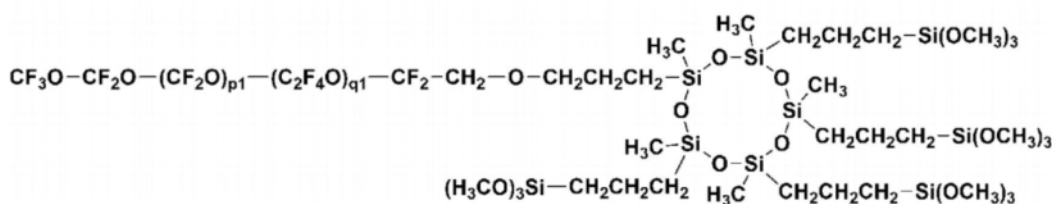
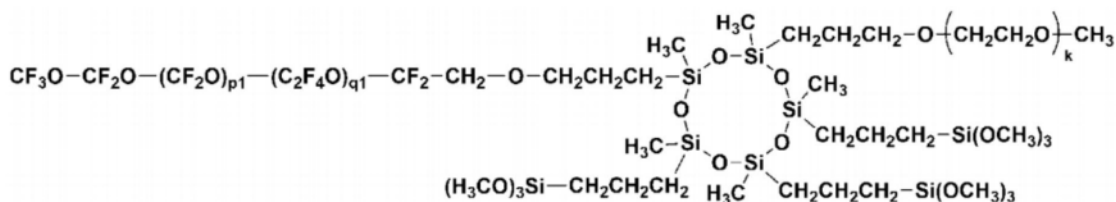


[化27]

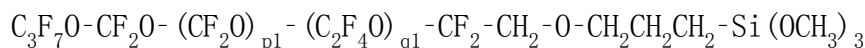
[化29]

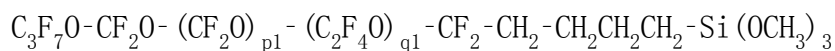
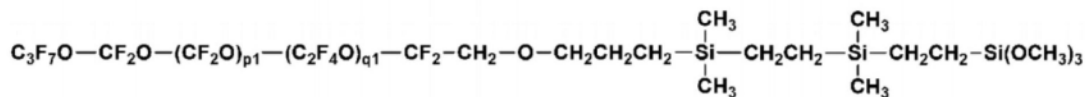
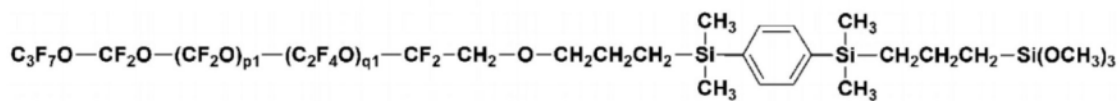
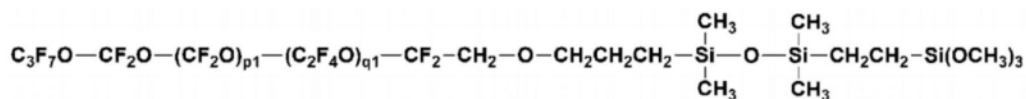


[化30]

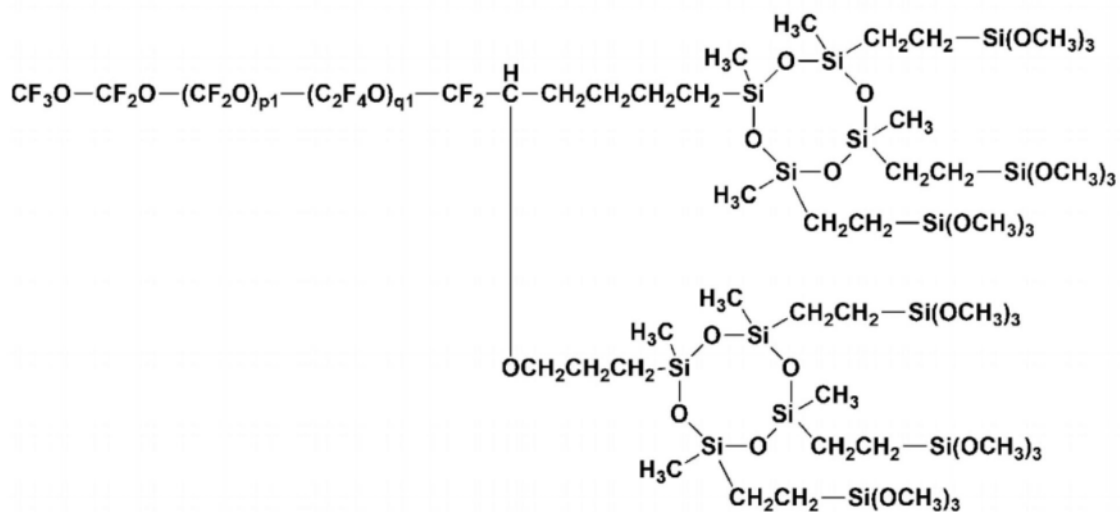
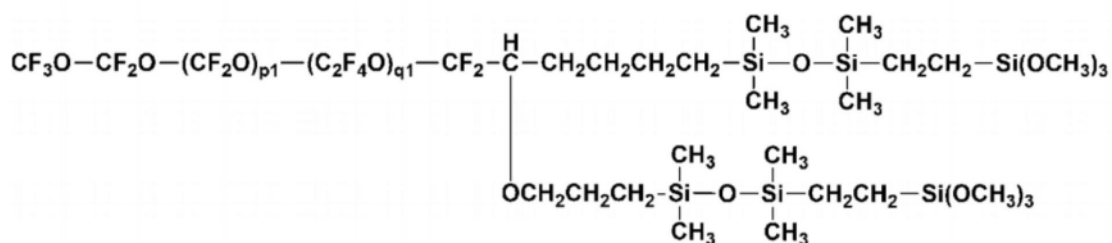
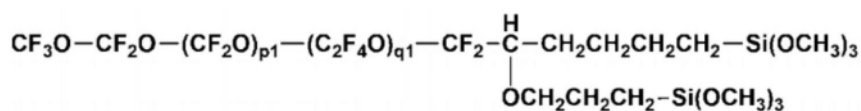


[化31]

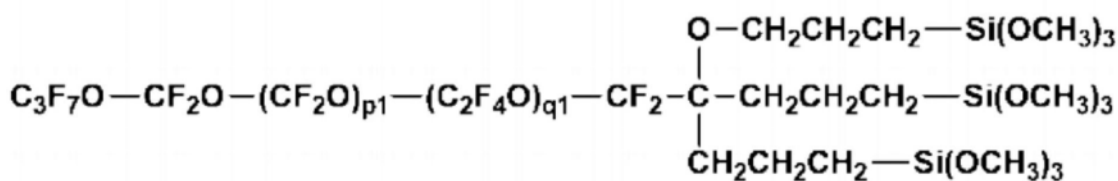
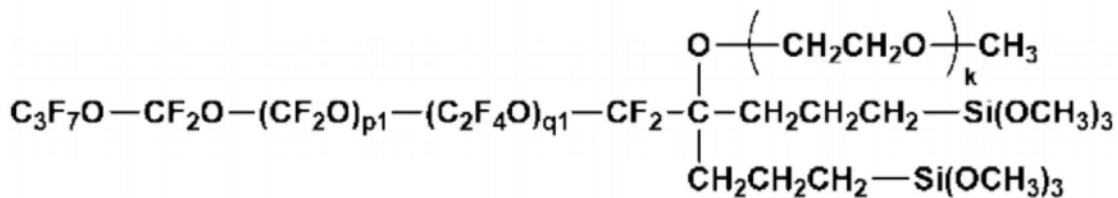
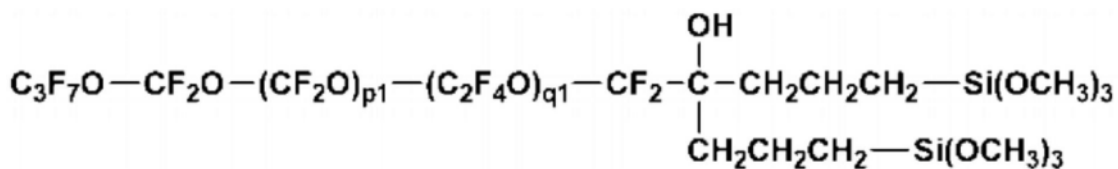




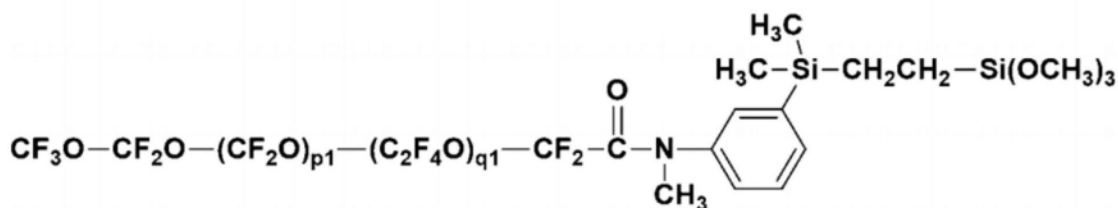
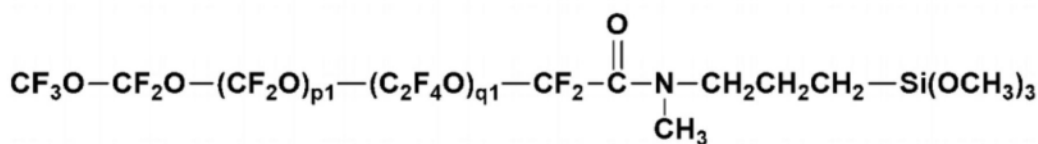
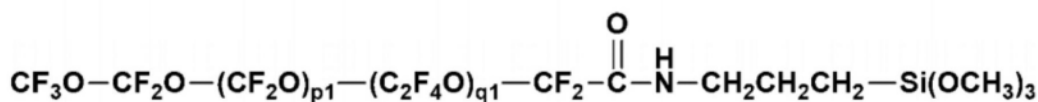
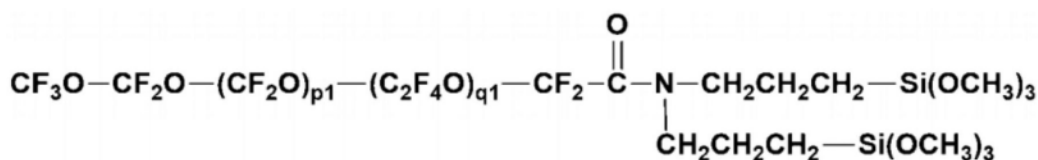
[化32]



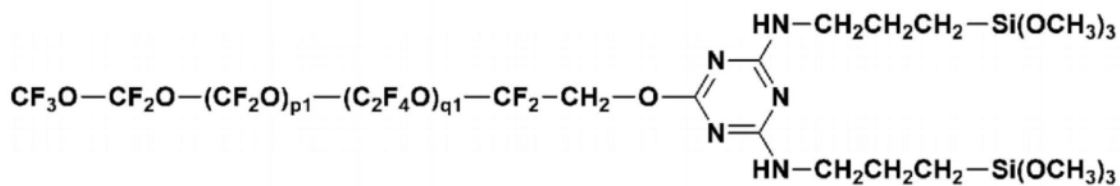
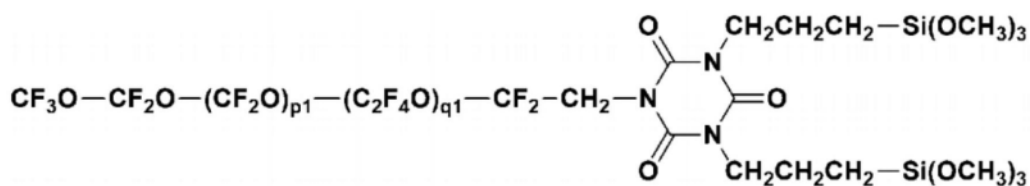
[化33]



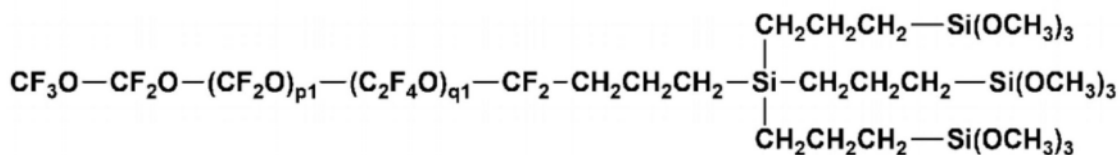
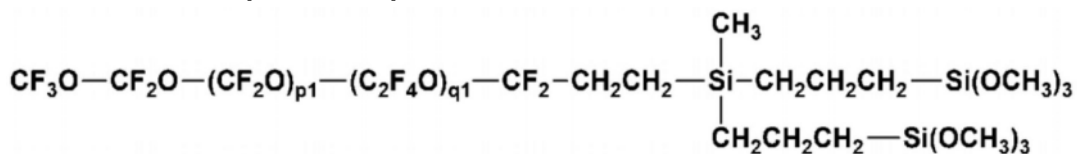
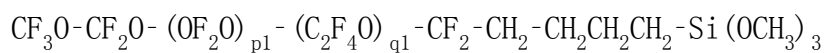
[化34]



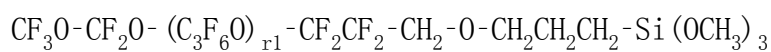
[化35]

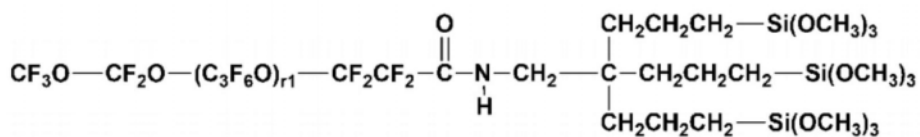
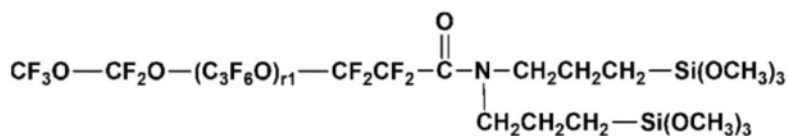
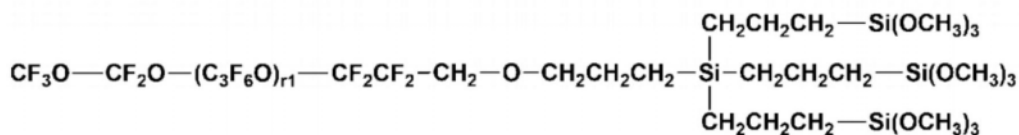
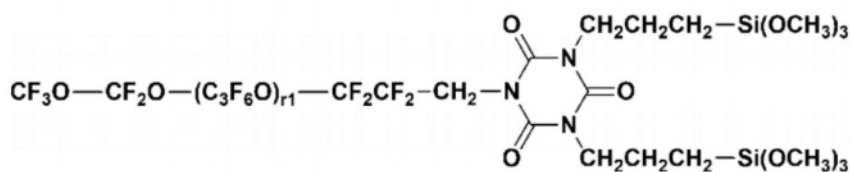
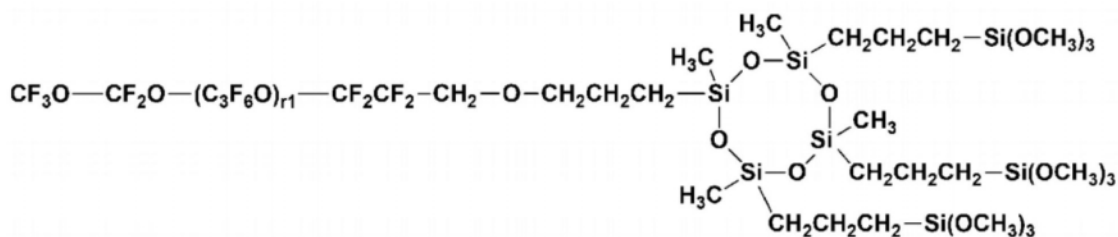
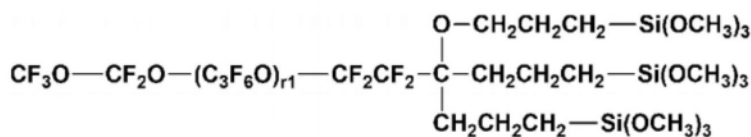
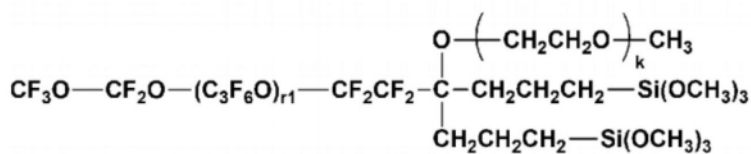
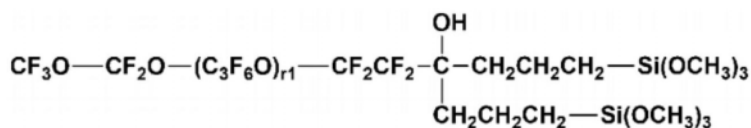


[化36]

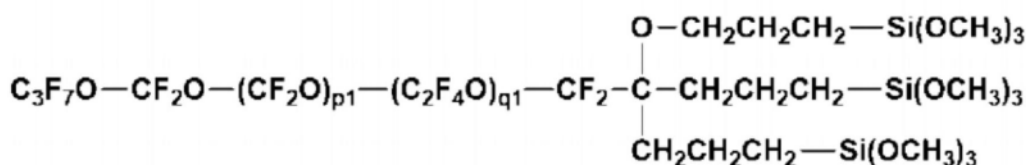
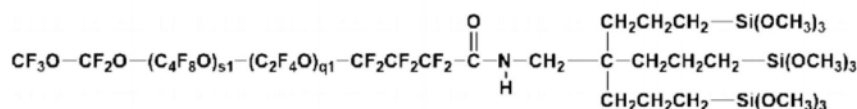


[化37]

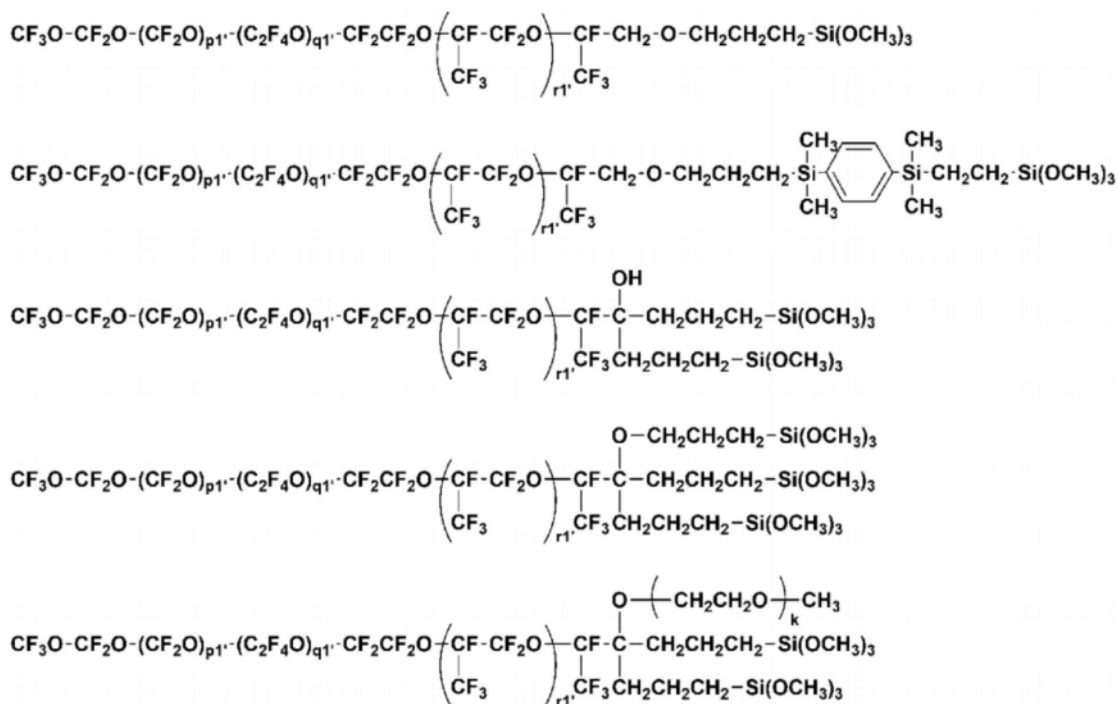




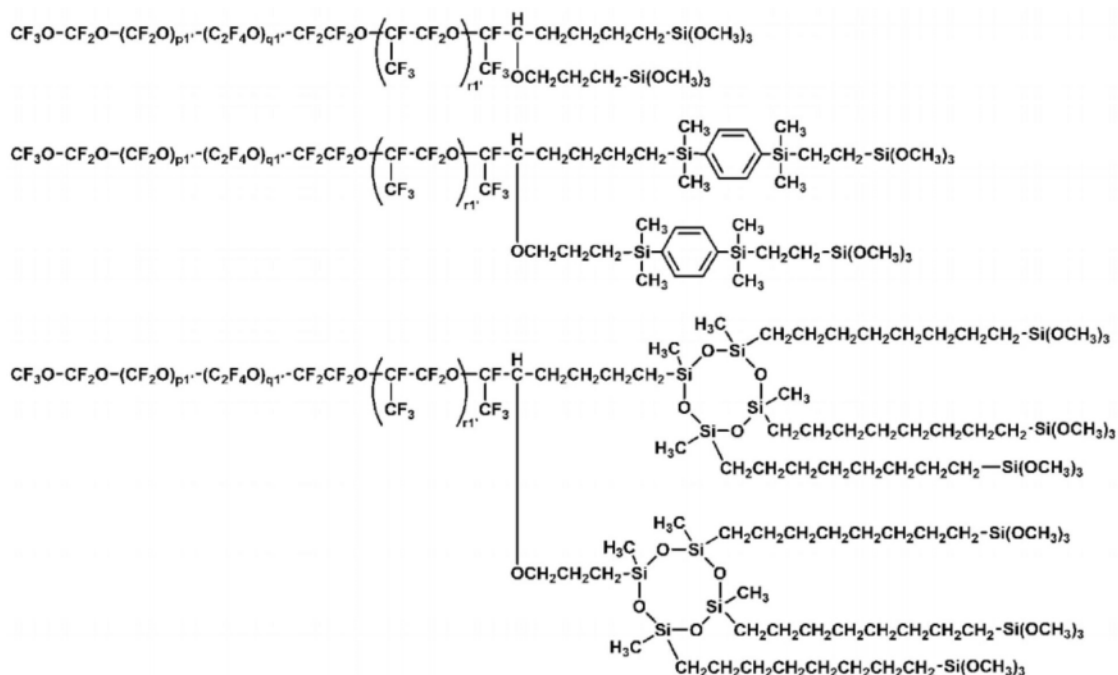
[化38]


$$\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_{51}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$$


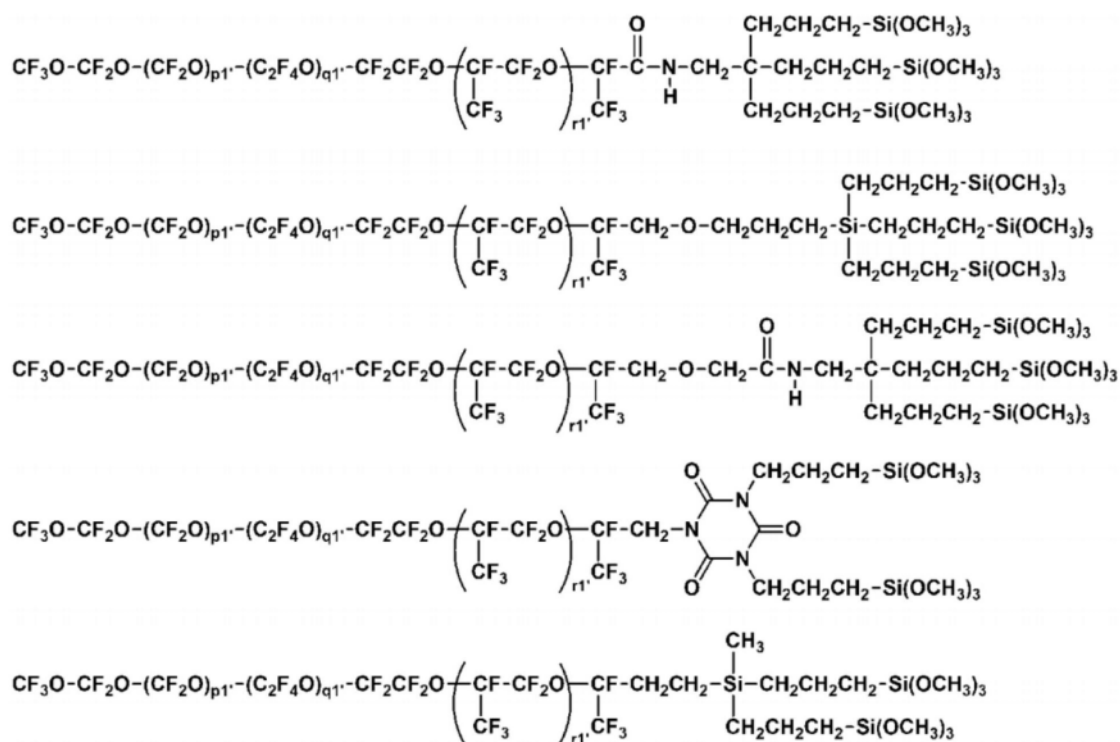
[化40]



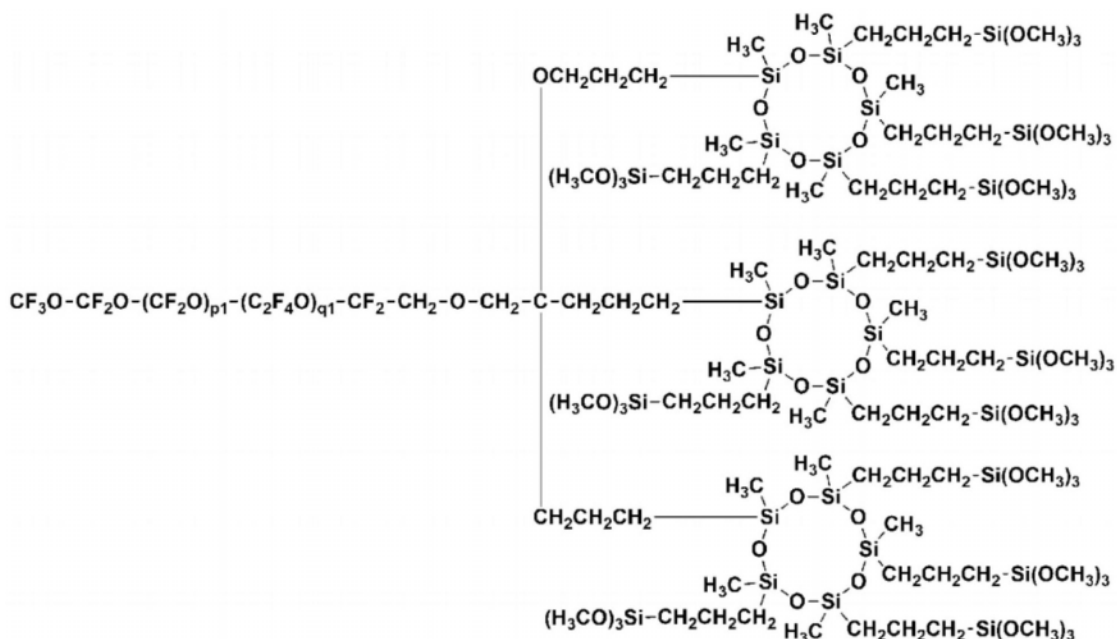
[化41]



[化42]



[化43]



式中, p_1, q_1, r_1, s_1 各自独立地为1以上的整数, 不过, 各式中的 p_1, q_1, r_1, s_1 的合计为10~200, 另外, p_1', q_1', r_1' 各自独立地为1以上的整数, 不过, 各式中的 p_1', q_1', r_1' 的合计为9~199, 在带有 $p_1, q_1, r_1, s_1, p_1', q_1'$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, k 为1~20的整数。

12. 表面处理剂,其含有根据权利要求1~11中任一项所述的含氟组合物。
13. 用根据权利要求12所述的表面处理剂表面处理过的物品。
14. 根据权利要求13所述的物品,其为光学物品。
15. 根据权利要求13所述的物品,其为触摸面板显示器。

16. 根据权利要求13所述的物品,其为减反射膜。
17. 根据权利要求13所述的物品,其中,基材为 SiO_2 处理玻璃。
18. 根据权利要求13所述的物品,其中,基材为钢化玻璃。
19. 根据权利要求13所述的物品,其中,基材为透镜基材。
20. 根据权利要求13所述的物品,其中,基材为石英基板。

含氟组合物、表面处理剂和物品

技术领域

[0001] 本发明涉及包含含有氟聚醚基的聚合物(在分子内具有一价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基的化合物)的含氟组合物,详细地说,涉及形成拒水拒油性、耐磨损性、滑动性、耐化学品性、耐热性优异的覆膜的包含具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物的含氟组合物、含有该含氟组合物的表面处理剂、以及用该表面处理剂进行了表面处理的物品。

背景技术

[0002] 近年来,以移动电话为首,显示器的触摸面板化正在加速。但是,触摸面板是画面裸露的状态,手指、脸颊等直接接触的机会多,容易附着皮脂等污垢成为问题。因此,为了改善外观、可视性,使显示器的表面难以附着指纹的技术、容易去除污垢的技术的要求逐年提高,希望开发能够满足这些要求的材料。特别地,触摸面板显示器的表面容易附着指纹污垢,因此希望设置拒水拒油层。但是,以往的拒水拒油层的拒水拒油性高,污垢擦除性优异,但在使用中存在防污性能劣化的问题。

[0003] 一般地,含有氟聚醚基的化合物由于其表面自由能非常小,因此具有拒水拒油性、耐化学品性、润滑性、脱模性、防污性等。利用其性质,在工业上广泛利用于纸·纤维等的拒水拒油防污剂、磁记录介质的润滑剂、精密设备的拒油剂、脱模剂、化妆料、保护膜等。但是,其性质同时意味着对其他基材的非粘着性、非密合性,即使能够在基材表面涂布,也难以使其覆膜密合。

[0004] 另一方面,作为使玻璃、布等的基材表面与有机化合物结合的物质,众所周知硅烷偶联剂,作为各种基材表面的涂布剂被广泛利用。硅烷偶联剂在一分子中具有有机官能团和反应性甲硅烷基(一般为烷氧基甲硅烷基等水解性甲硅烷基)。水解性甲硅烷基利用空气中的水分等引起自缩合反应而形成覆膜。该覆膜通过水解性甲硅烷基与玻璃、金属等的表面化学方式、物理方式结合而成为具有耐久性的牢固的覆膜。

[0005] 因此,公开了通过使用在含有氟聚醚基的化合物中引入水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物从而可形成容易与基材表面密合、并且在基材表面可形成具有拒水拒油性、耐化学品性、润滑性、脱模性、防污性等的覆膜的组合物(专利文献1~6:日本特表2008-534696号公报、日本特表2008-537557号公报、日本特开2012-072272号公报、日本特开2012-157856号公报、日本特开2013-136833号公报、日本特开2015-199906号公报)。

[0006] 用含有在该含有氟聚醚基的化合物中引入了水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的组合物表面处理过的透镜、减反射膜等固化覆膜的滑动性、脱模性优异,对于钢丝绒的磨损耐久性优异。

[0007] 含有在该含有氟聚醚基的化合物中引入了水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的组合物的用途发展在扩展,内装显示器等车载用途的发展也在扩展。在车载用途中使用的情况下,需要作为触感的滑动性,另一方面,需要对于碱性的清洗液的耐久性(耐化学品性)、暴露于日光下、高温的状态下的耐久性(耐热性)。

[0008] 在含有在该含有氟聚醚基的化合物中引入了水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的组合物中,尚未达到满足滑动性、耐化学品性、耐热性的全部。

[0009] 再有,作为与本发明关联的现有技术,与上述的文献一起可列举出下述文献。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特表2008-534696号公报

[0013] 专利文献2:日本特表2008-537557号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2012-072272号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2012-157856号公报

[0016] 专利文献5:日本特开2013-136833号公报

[0017] 专利文献6:日本特开2015-199906号公报

[0018] 专利文献7:国际公开第2017/212850号

发明内容

[0019] 发明要解决的课题

[0020] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供能够形成拒水拒油性、耐磨损性优异、并且滑动性、耐化学品性、耐热性优异的固化覆膜的包含具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物的含氟组合物、含有该含氟组合物的表面处理剂、以及用该表面处理剂表面处理过的物品。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 本发明人为了解决上述目的而深入研究,结果发现:通过将以规定的比例包含后述的由通式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物和后述的由通式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物的含氟组合物用于表面处理剂,从而包含该聚合物和/或其部分(水解)缩合物的表面处理剂可形成拒水拒油性、耐磨损性优异、并且滑动性、耐化学品性、耐热性优异的固化覆膜,完成了本发明。

[0023] 因此,本发明提供包含下述含有氟聚醚基的聚合物(在分子内具有一价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基的化合物)的含氟组合物、表面处理剂和物品。

[0024] [1]含氟组合物,是包含下述(A)成分和(B)成分的含氟组合物,(A)成分与(B)成分的摩尔比(A)/(B)为1.2~4.0,

[0025] (A)由下述通式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物

[0026] (B)由下述通式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物

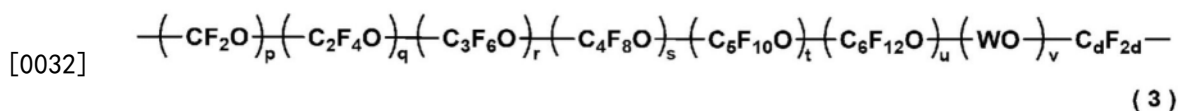
[0027] [化1]

[0028]
$$\text{Rf}'\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{Rf}-\text{A} \quad (1)$$

[0029]
$$\text{Rf}'\text{OCF}_2\text{O}-\text{Rf}-\text{A} \quad (2)$$

[0030] [式中,Rf为由下述通式(3)表示的二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基,

[0031] [化2]

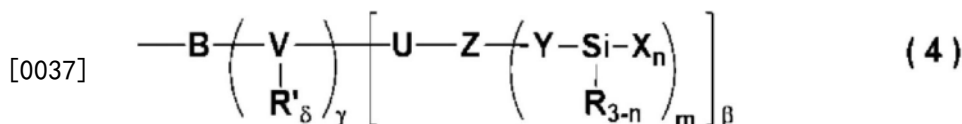


[0033] (式中,W为包含1个以上的氢原子的氟亚烷基。d为1~6的整数,p、q、r、s、t、u、v各自独立地为0~450的整数,p+q+r+s+t+u+v=10~450,这些各单元可为直链状,也可分为支状。另外,在带有p、q、r、s、t、u、v的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0034] Rf' 为末端是-CF₃基的氟烷基,

[0035] A为由下述式(4)表示的一价的基团。

[0036] [化3]



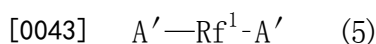
[0038] (式中,B为单键或二价的有机基团,V为碳原子、硅原子、氮原子、或3~8价的有机基团,R'独立地为氢原子、羟基、碳原子数1~4的烷基、苯基、具有氧亚烷基的基团、碳原子数1~4的烷氧基或卤素基,U独立地为单键或二价的有机基团,Z独立地为单键、或碳原子、硅原子、氮原子、或3~8价的有机基团,Y独立地为可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的二价的烃基,R独立地为碳原子数1~4的烷基或苯基,X独立地为羟基或水解性基团,n在键合的每个硅原子上独立地为1~3的整数,m独立地为1~7的整数,β为1~6的整数,γ为0或1,δ为0~6的整数,在γ为0的情况下,β为1,在γ为1的情况下,β与δ的合计为2~7的整数。)]

[0039] [2]根据[1]所述的含氟组合物,其还包含下述(C)成分和/或(D)成分,

[0040] (C)由下述通式(5)表示的含有氟聚醚基的聚合物

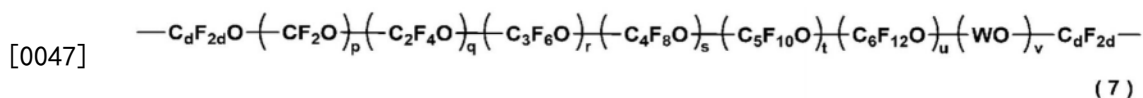
[0041] (D)由下述通式(6)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物

[0042] [化4]



[0045] [式中,Rf¹为由下述式(7)表示的二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基,

[0046] [化5]



[0048] (式中,W为包含1个以上的氢原子的氟亚烷基。d在每个单元独立地为1~6的整数,p、q、r、s、t、u、v各自独立地为0~450的整数,p+q+r+s+t+u+v=10~450,这些各单元可为直链状,也可分为支状。另外,在带有p、q、r、s、t、u、v的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0049] A' 为氟原子,

[0050] A独立地与上述相同。]

[0051] [3]根据[1]所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的B为单键、选自碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互介由二有机亚

甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团、羰基和酰氨基中的可包含氧原子、硫原子、仲胺、叔胺、酮、酰胺、硫代酰胺和酯基中的至少任一个的二价的基团。

[0052] [4]根据[1]所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的 γ 为1,式(4)的V为选自碳原子、硅原子、氮原子、 $-C(O-)=$ 、硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的3~6价的有机聚硅氧烷残基、三价的异氰脲酸基、和三价的含有三嗪环的基团中的任一个。

[0053] [5]根据[1]所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的Y为选自可包含氧原子或硫原子的碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互或亚烷基与亚芳基介由二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团中的基团。

[0054] [6]根据[1]所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的U为选自单键、可包含氧原子和硫原子的碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互介由二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团中的任一个。

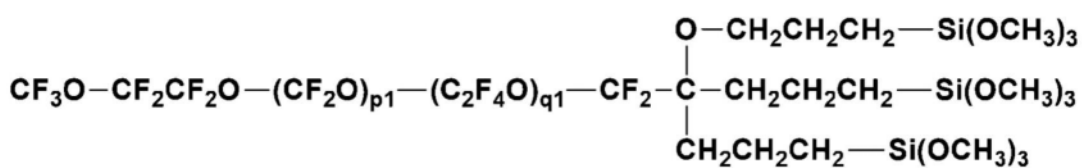
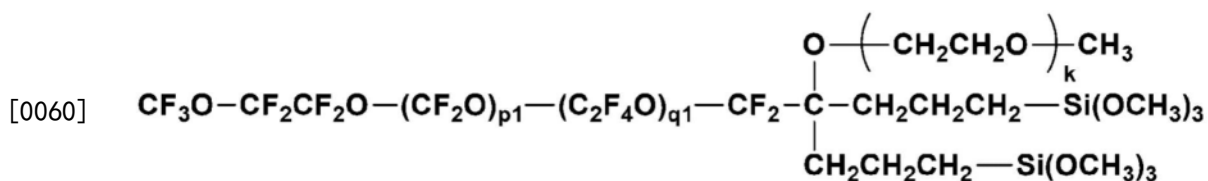
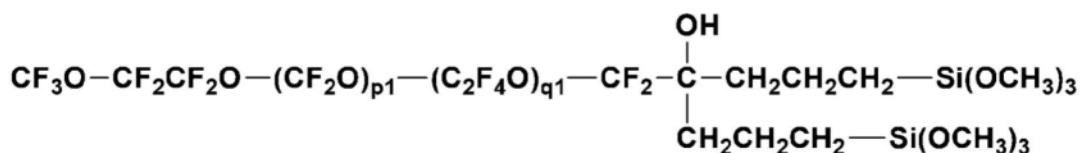
[0055] [7]根据[1]所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的Z为选自单键、碳原子、硅原子、氮原子、 $-C(O-)=$ 、硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的3~6价的有机聚硅氧烷残基、三价的异氰脲酸基、和三价的含有三嗪环的基团中的任一个。

[0056] [8]根据[1]所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,式(4)的X为选自羟基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数2~10的烷氧基烷氧基、碳原子数1~10的酰氧基、碳原子数2~10的烯氧基和卤素基中的基团。

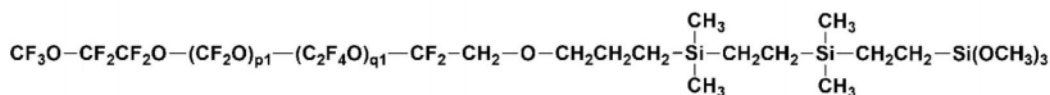
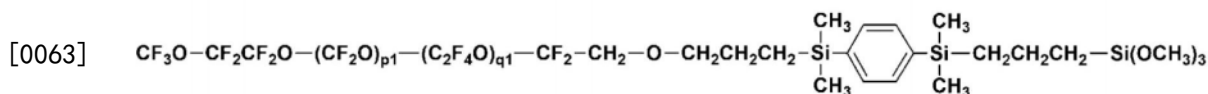
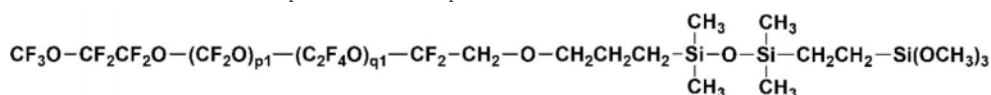
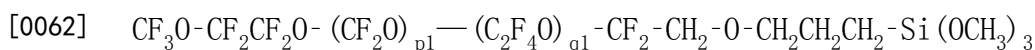
[0057] [9]根据[1]所述的含氟组合物,其中,在所述式(1)、(2)中,A相同。

[0058] [10]根据[1]所述的含氟组合物,其中,由所述式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物为选自由下述式表示的聚合物中的至少一种,

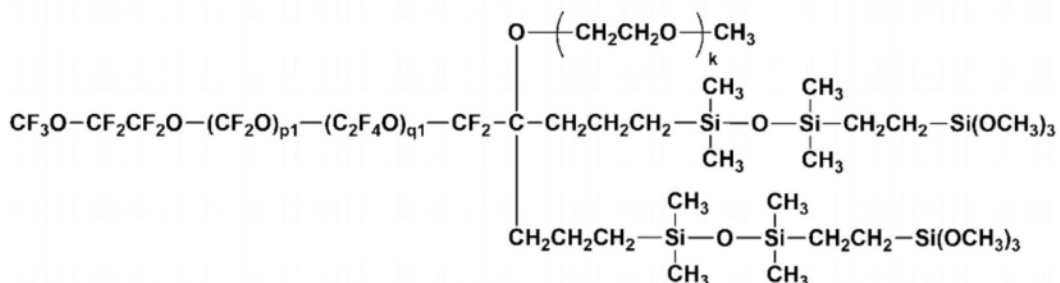
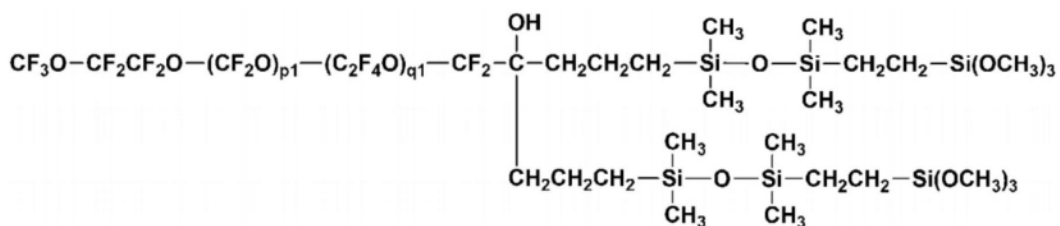
[0059] [化6]



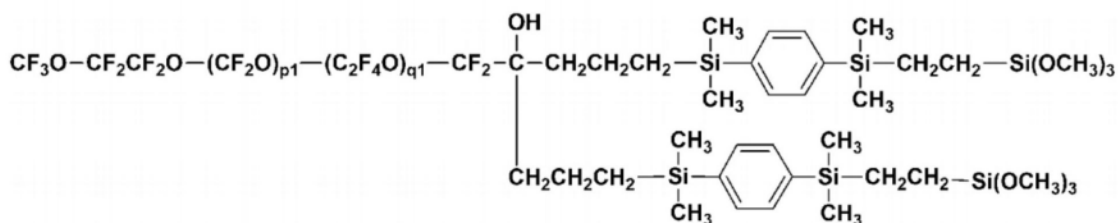
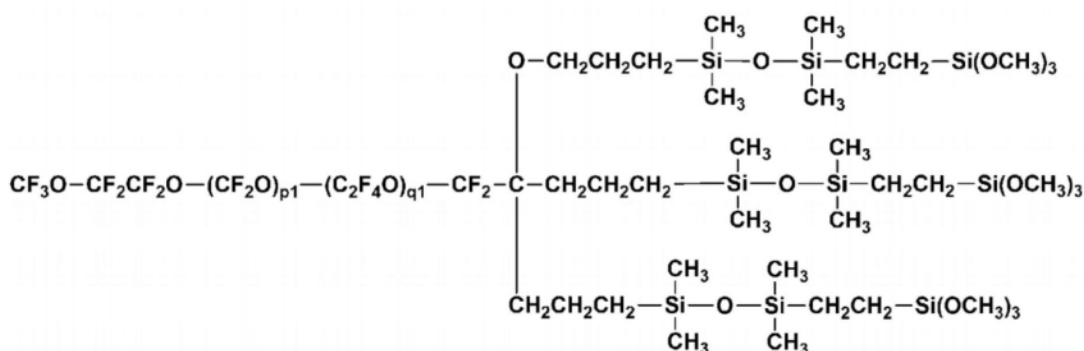
[0061] [化7]



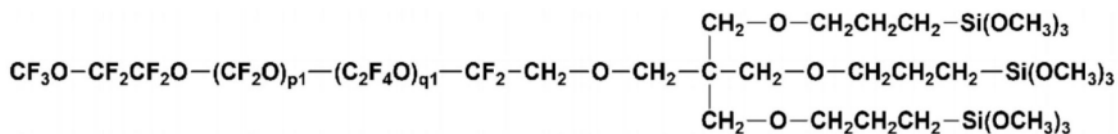
[0064] [化8]



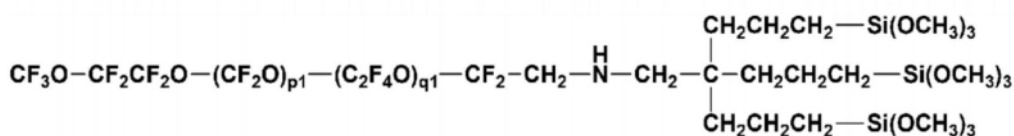
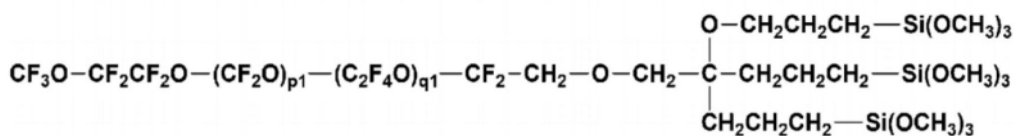
[0065]



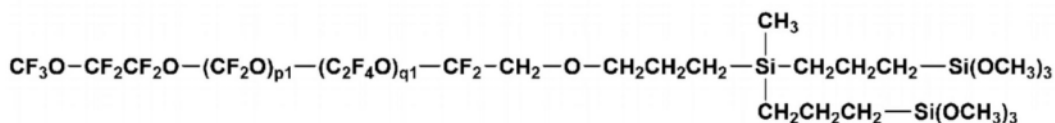
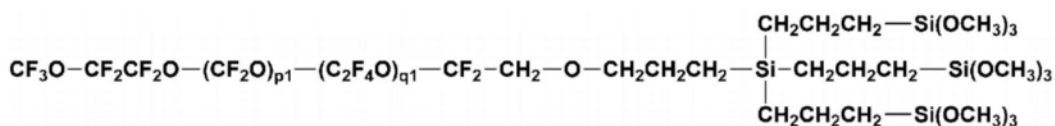
[0066] [化9]



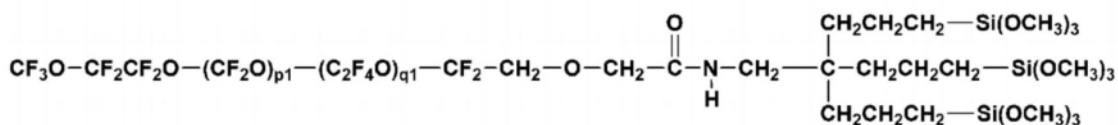
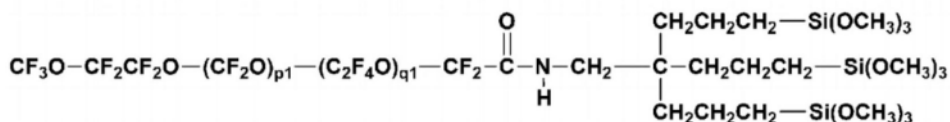
[0067]



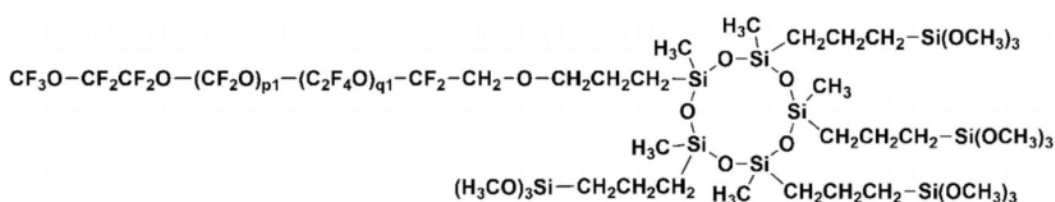
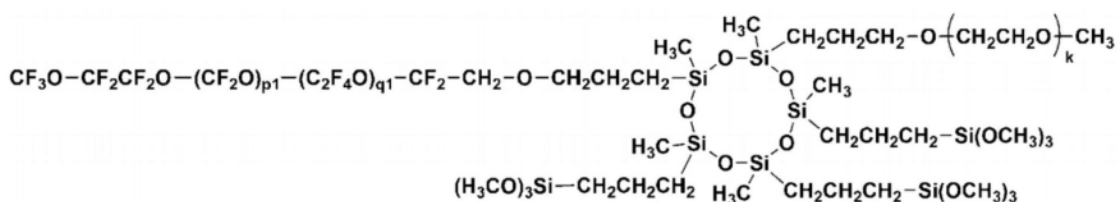
[0068] [化10]



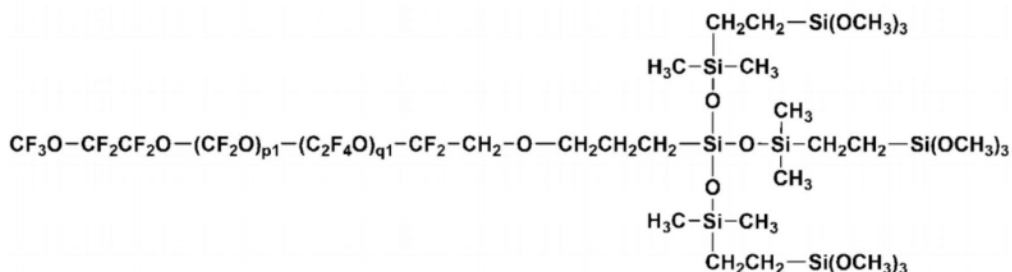
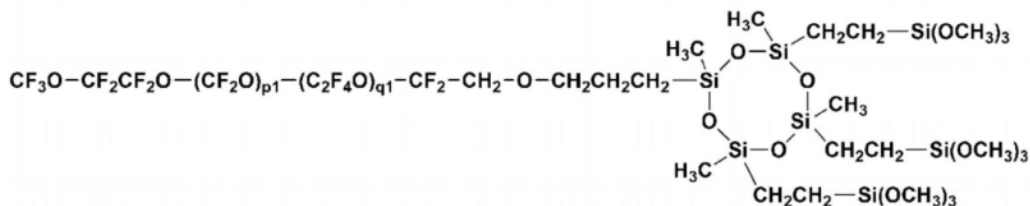
[0069]



[0070] [化11]

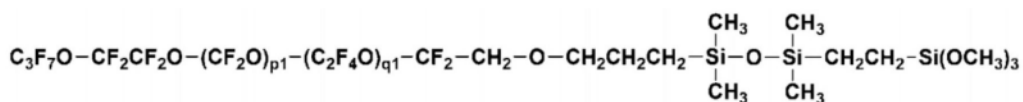


[0071]

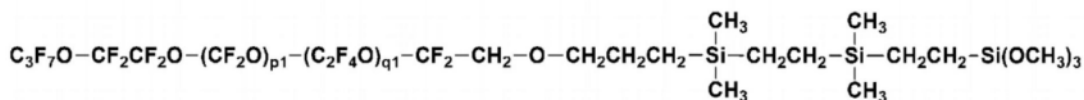
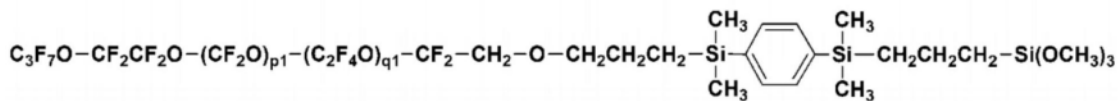


[0072] [化12]

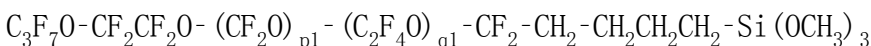
[0073] $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



[0074]

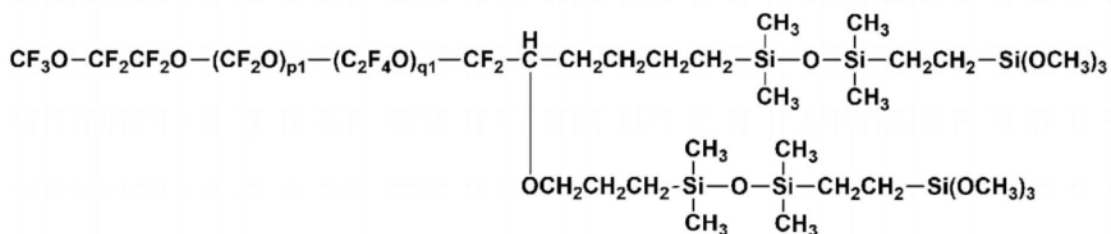
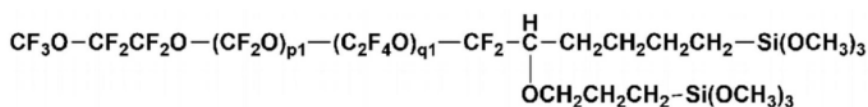


[0075]

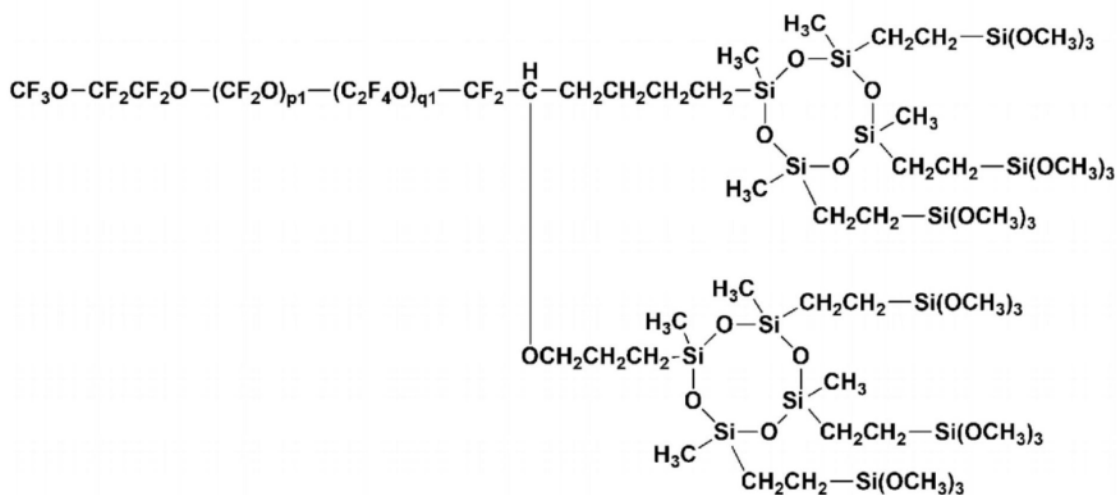


[0076]

[化13]

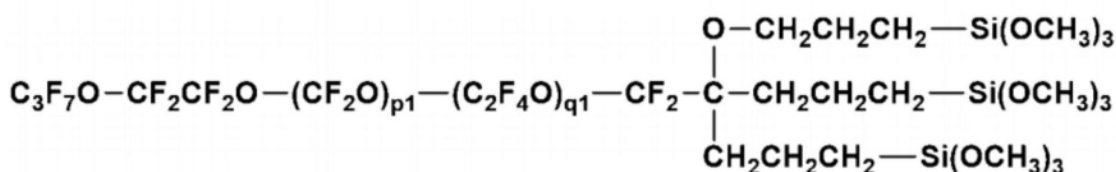
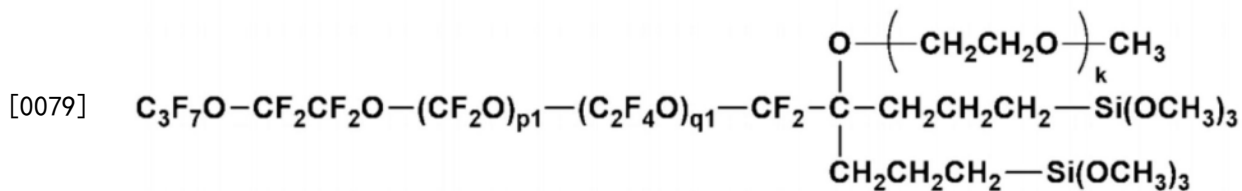
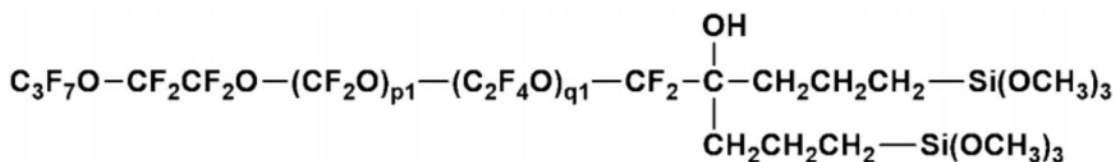


[0077]

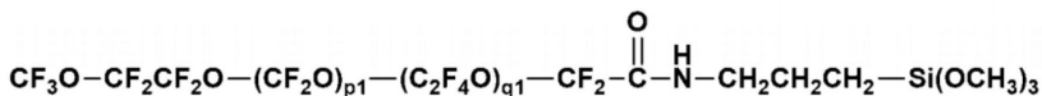
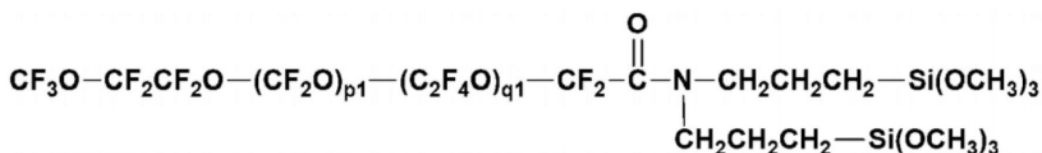


[0078]

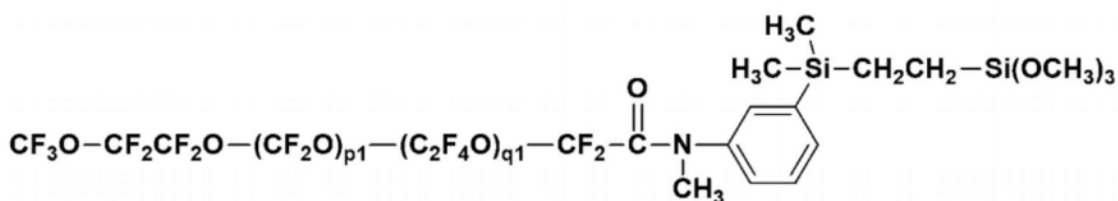
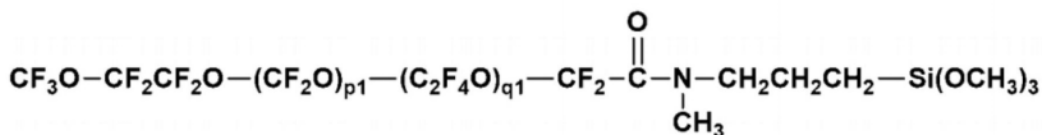
[化14]



[0080] [化15]

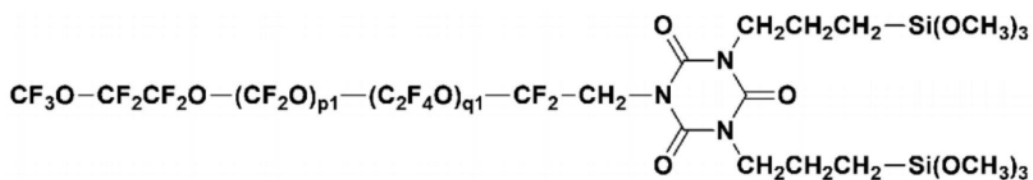


[0081]

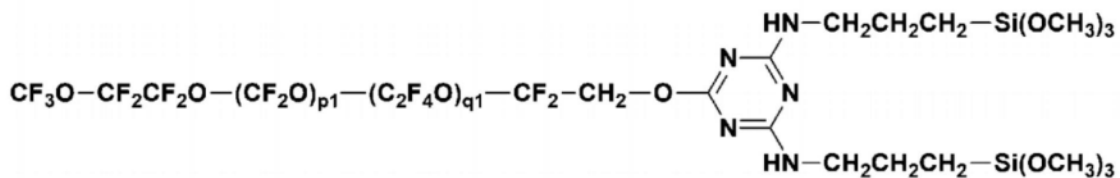


[0082] [化16]

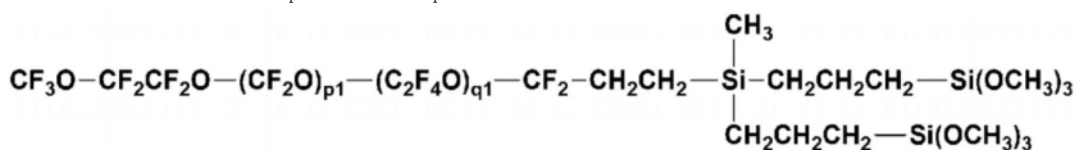
[0083]



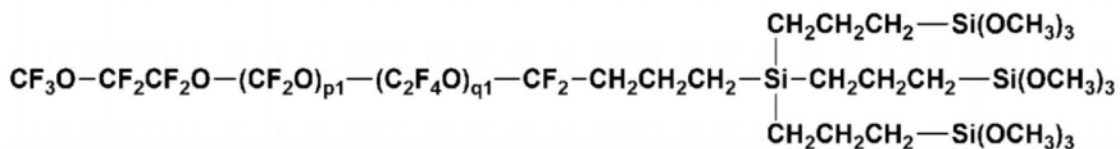
[0084] [化17]

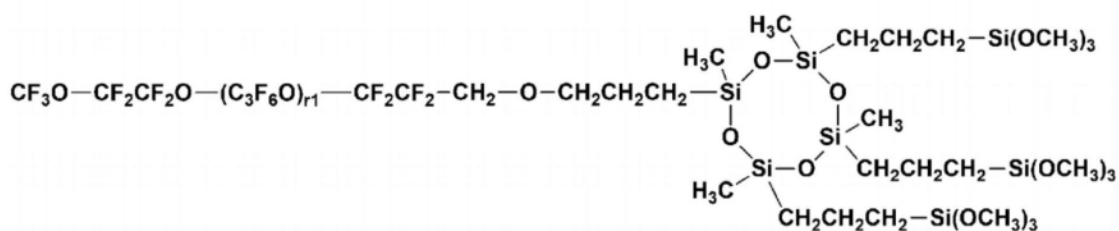
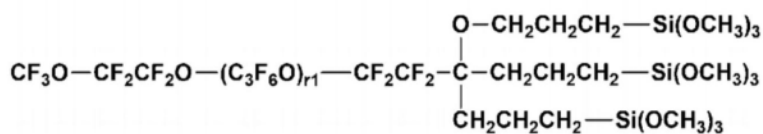
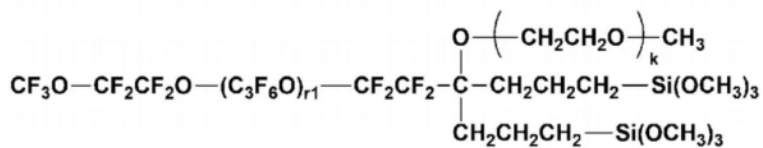
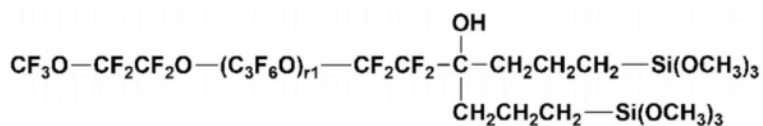
[0085] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 

[0086]

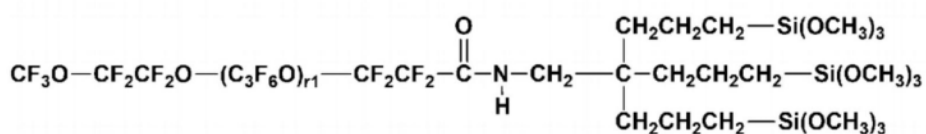
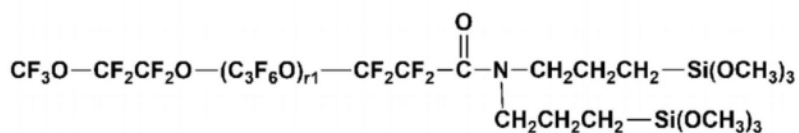
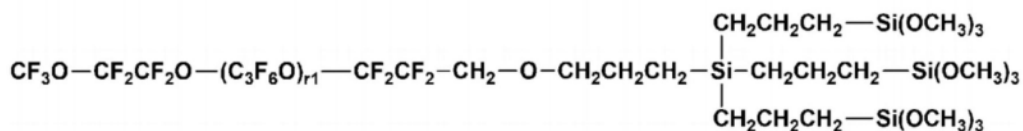
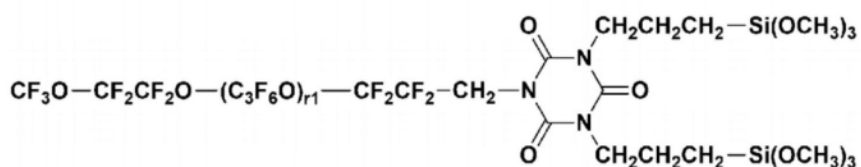


[0087] [化18]

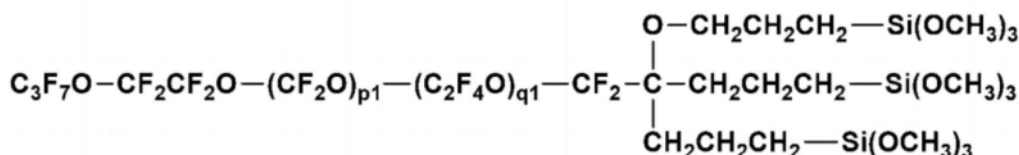
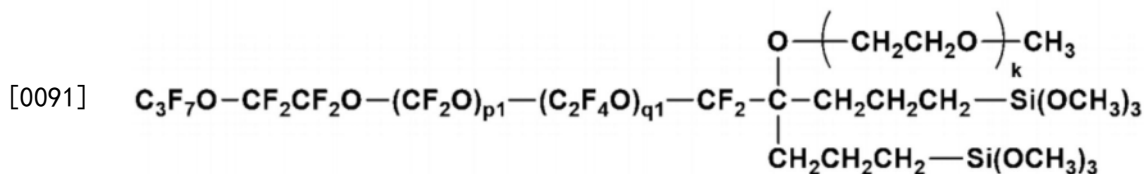
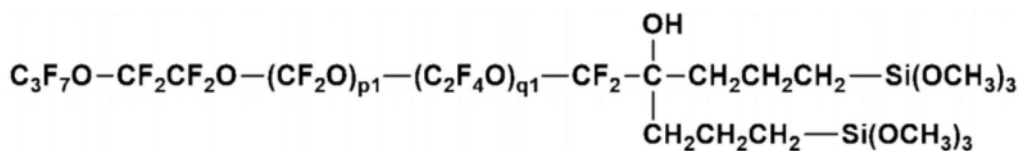
[0088] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r1}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 



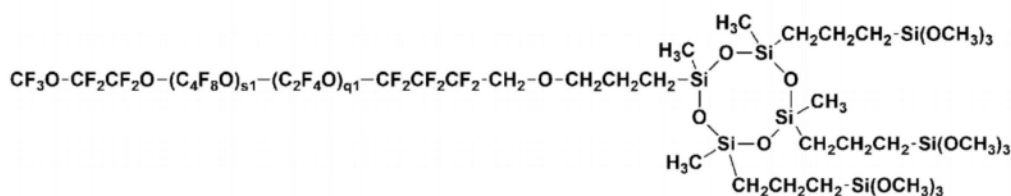
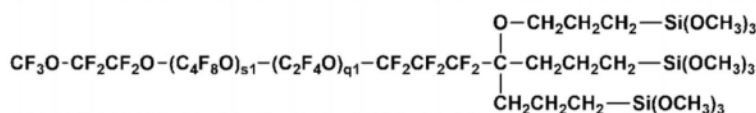
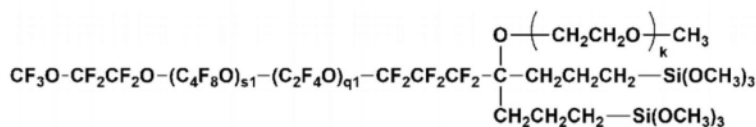
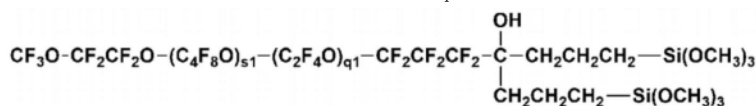
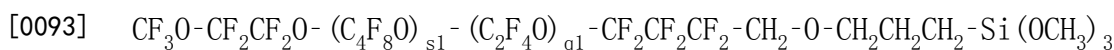
[0089]



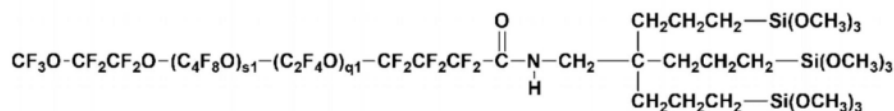
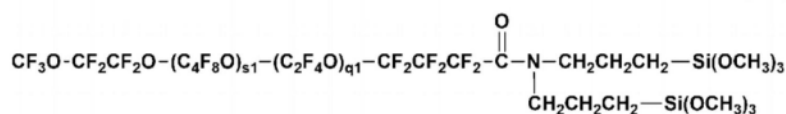
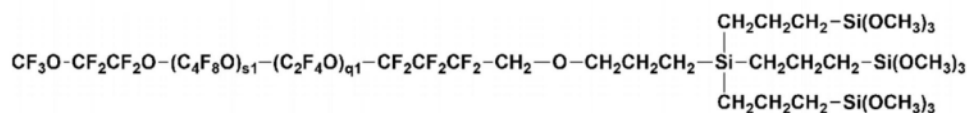
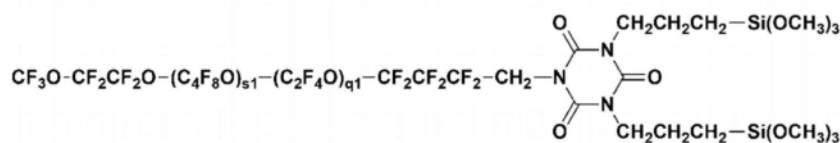
[0090] [化19]

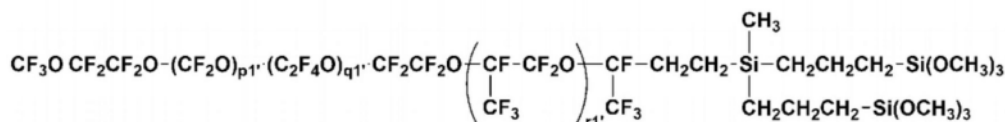
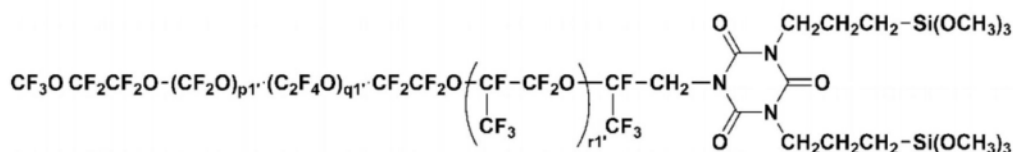
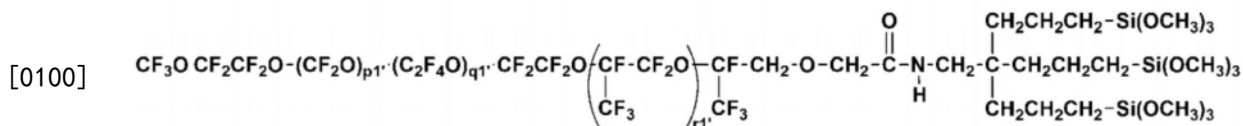
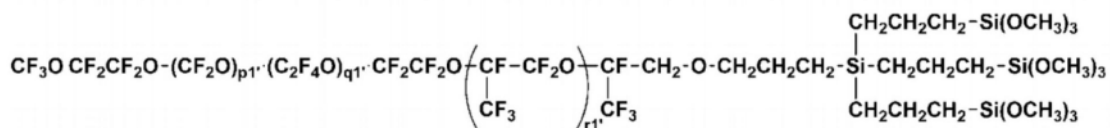
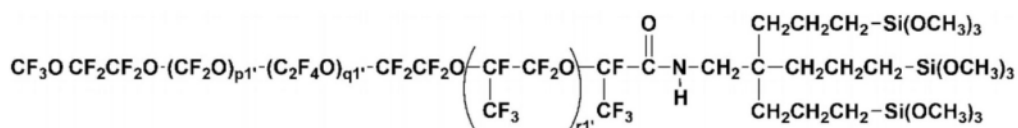


[0092] [化20]

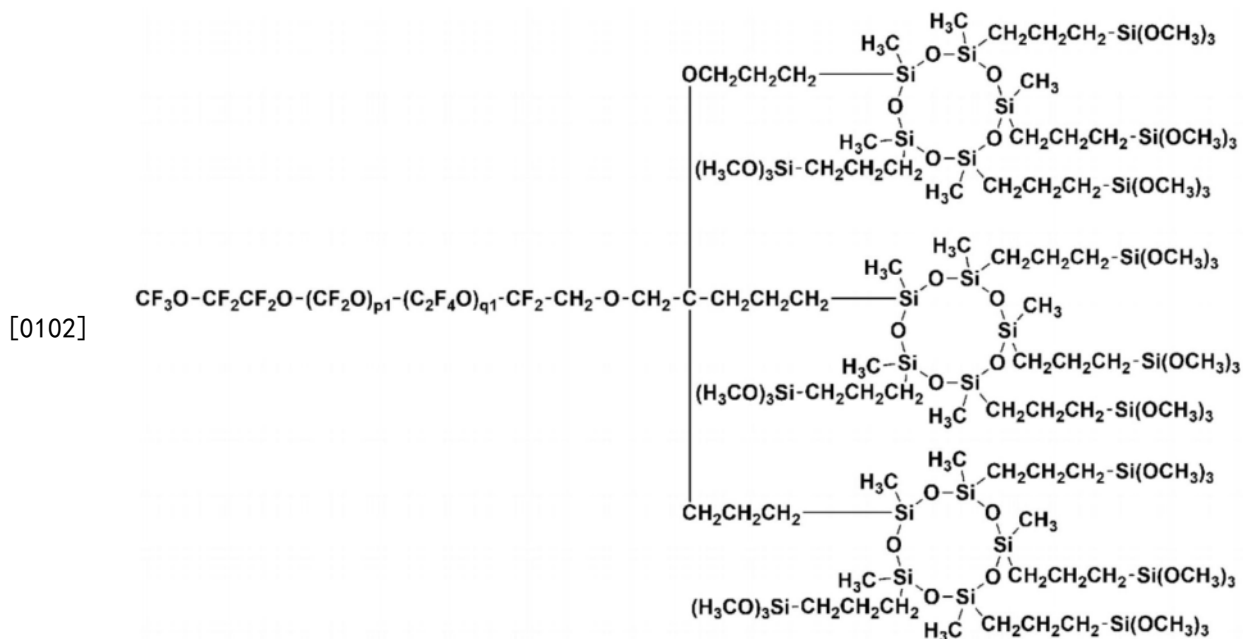


[0094]





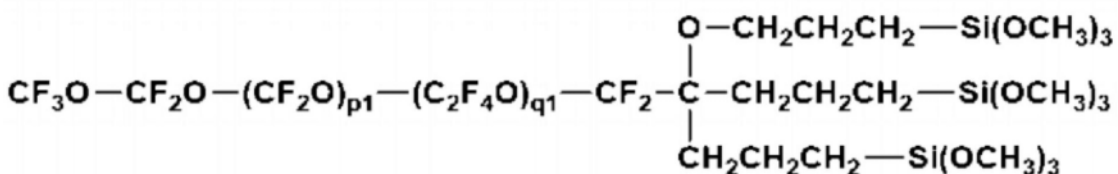
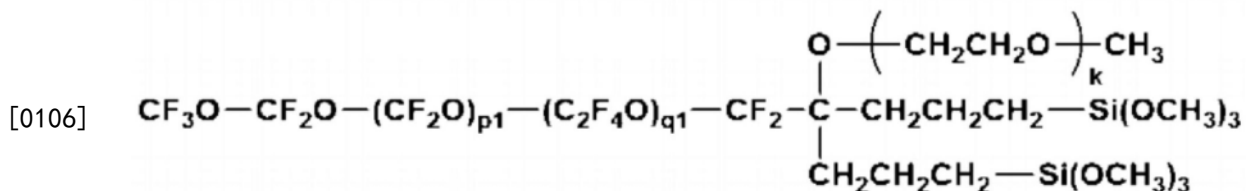
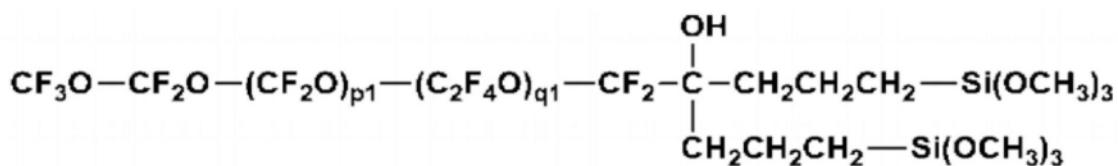
[0101] [化24]



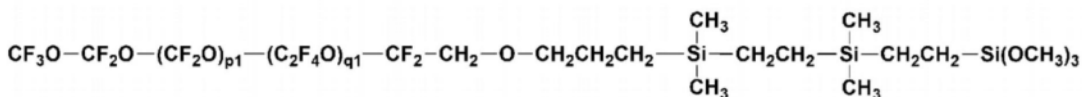
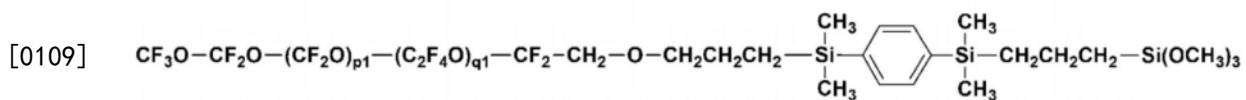
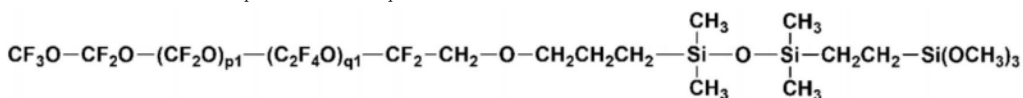
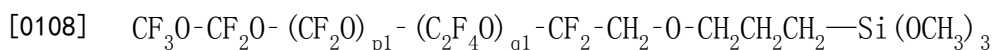
[0103] (式中, p_1, q_1, r_1, s_1 各自独立地为1以上的整数, 不过, 各式中的 p_1, q_1, r_1, s_1 的合计为10~200。另外, p_1', q_1', r_1' 各自独立地为1以上的整数, 不过, 各式中的 p_1', q_1', r_1' 的合计为9~199。带有 $p_1, q_1, r_1, s_1, p_1', q_1'$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, k 为1~20的整数。)

[0104] [11]根据[1]所述的含氟组合物,其中,由所述式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物为选自由下述式表示的聚合物中的至少一种,

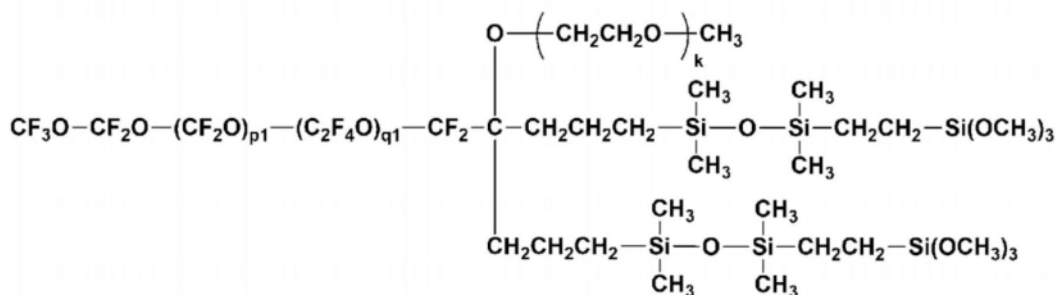
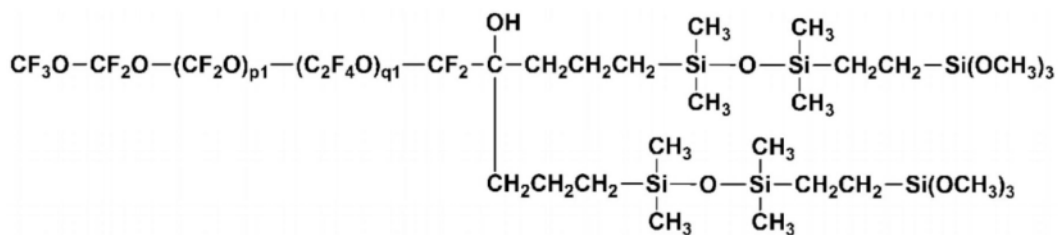
[0105] [化25]



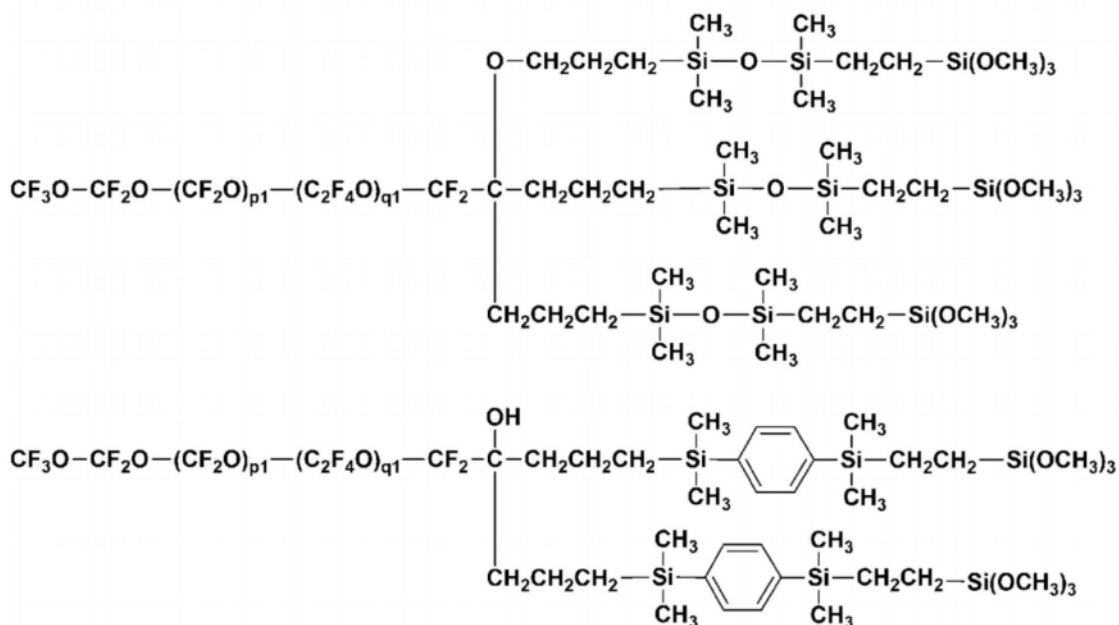
[0107] [化26]



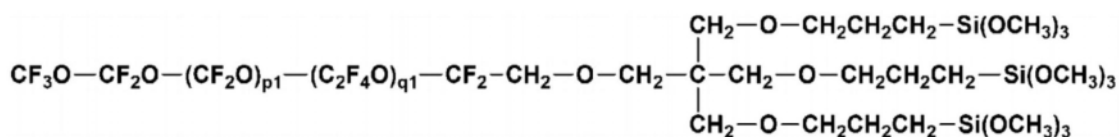
[0110] [化27]



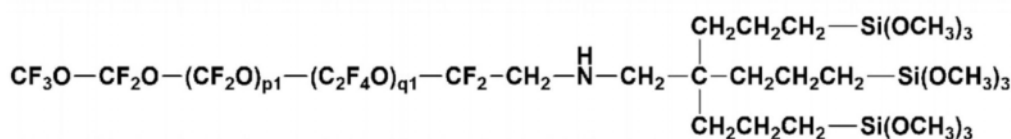
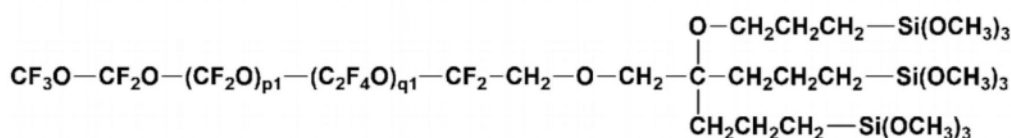
[0111]



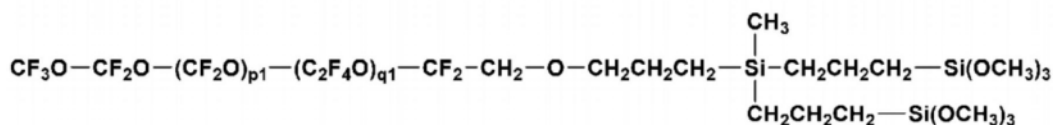
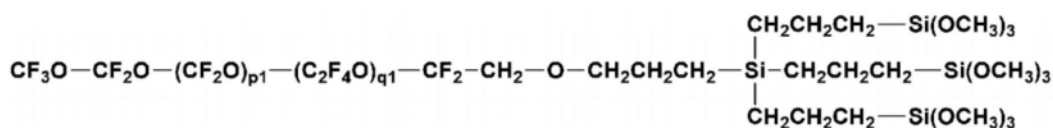
[0112] [化28]



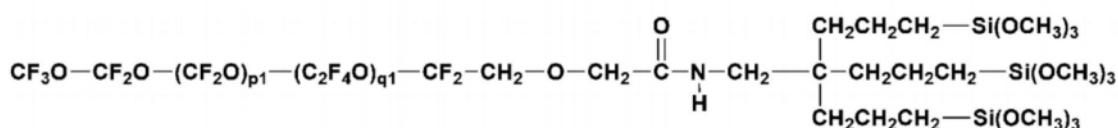
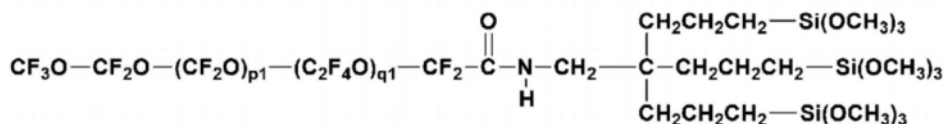
[0113]



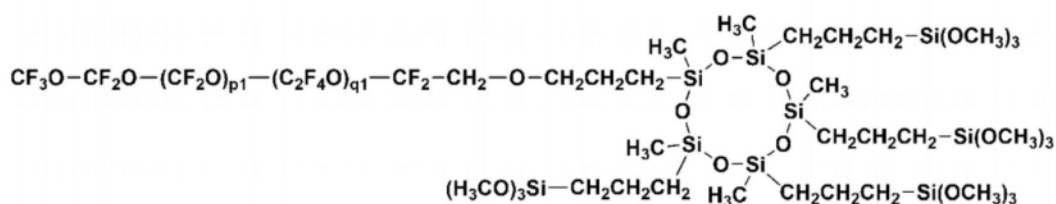
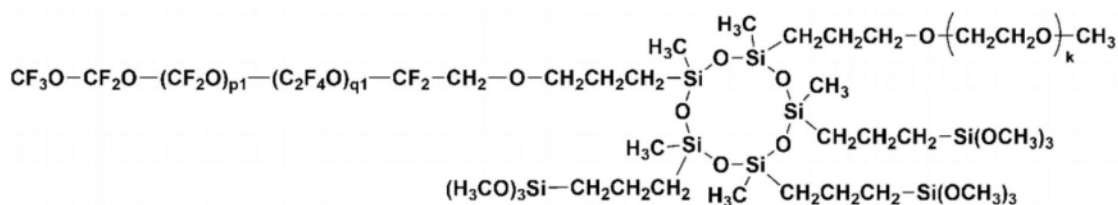
[0114] [化29]



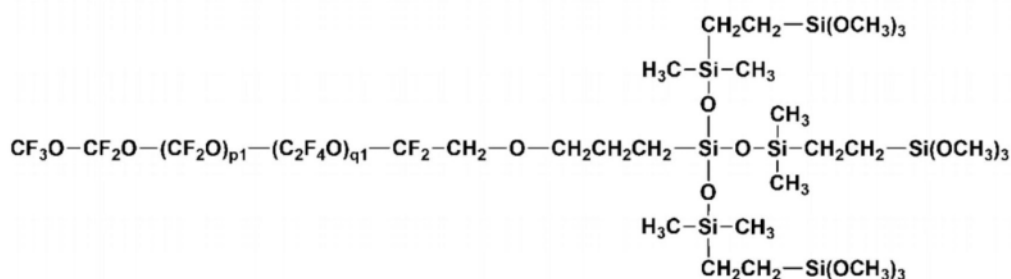
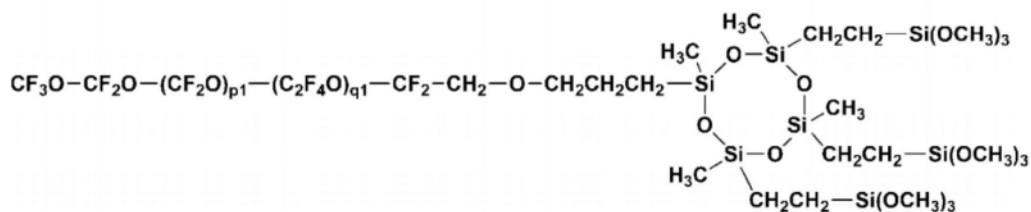
[0115]



[0116] [化30]



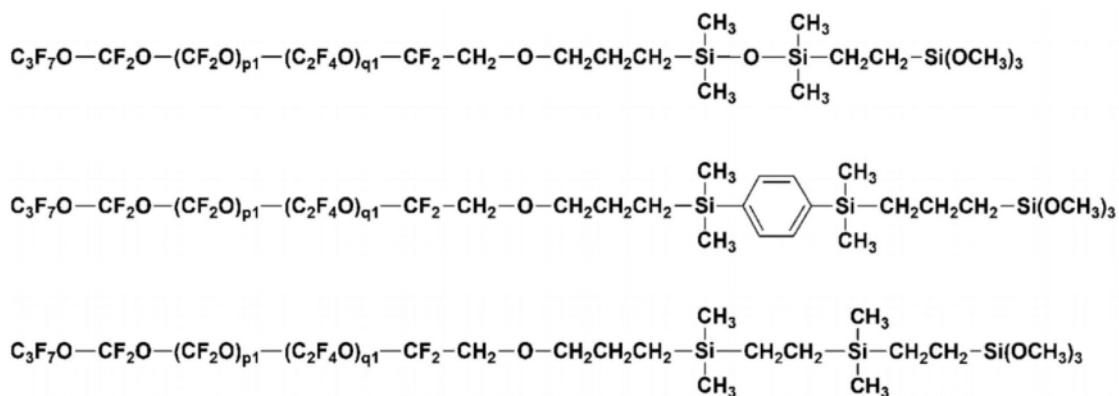
[0117]



[0118] [化31]

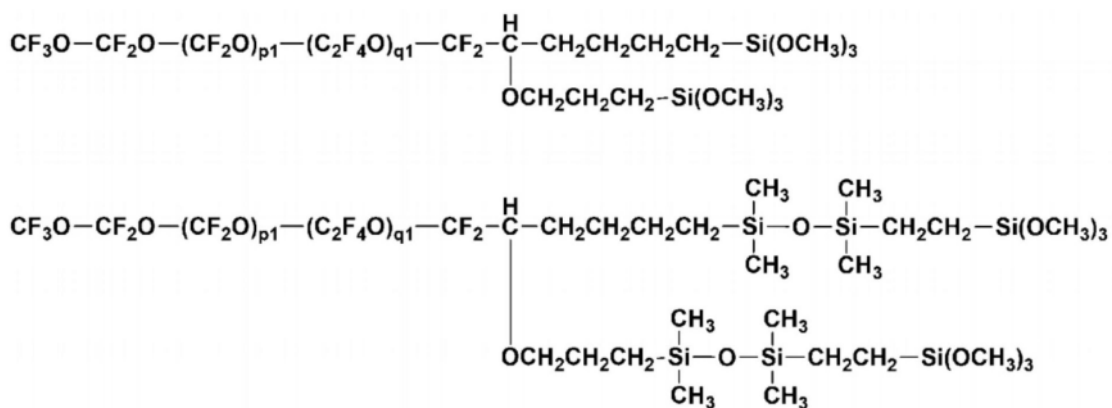
[0119] $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

[0120]

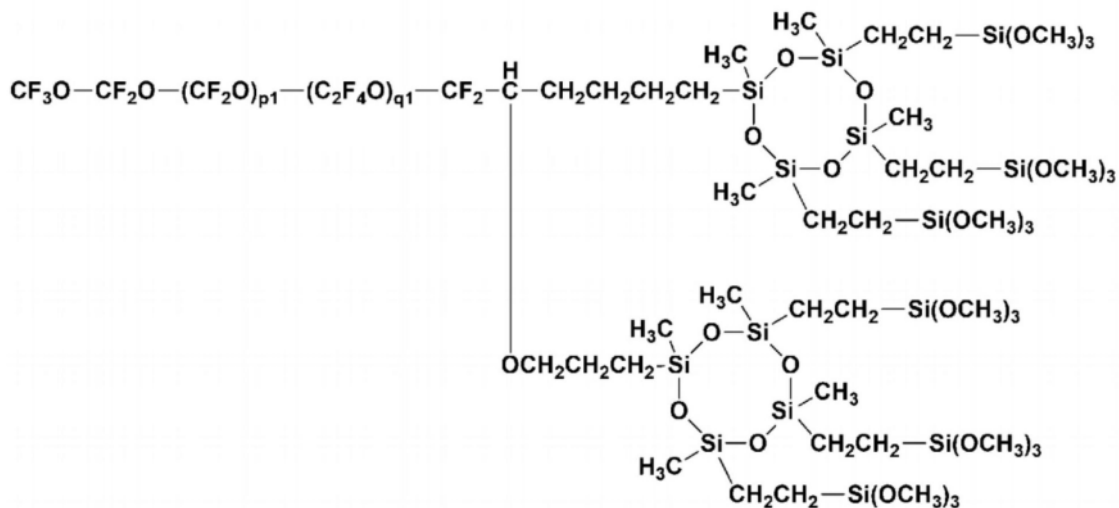


[0121]

[化32]

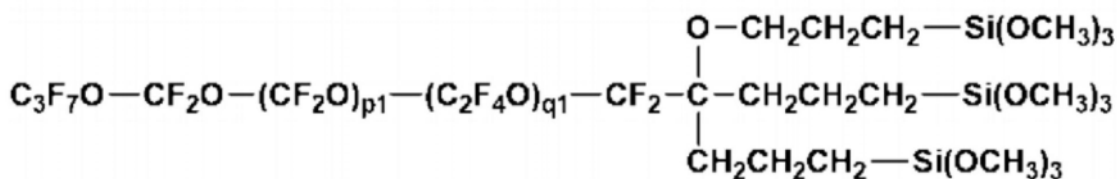
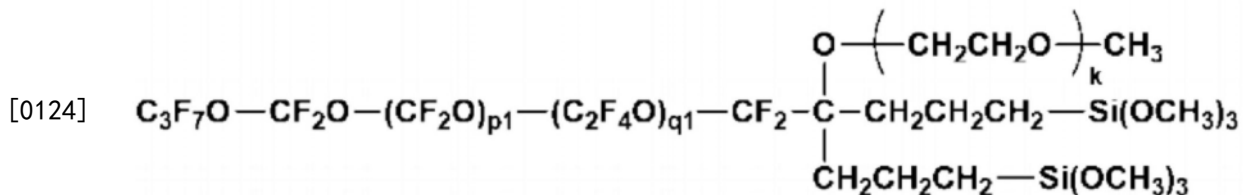
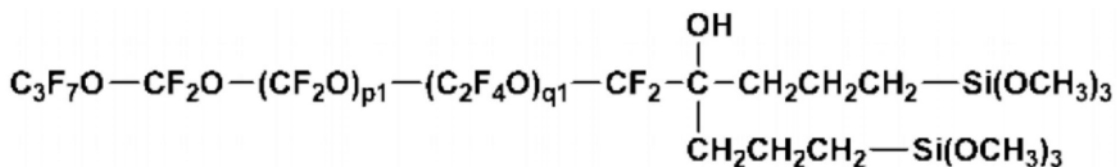


[0122]

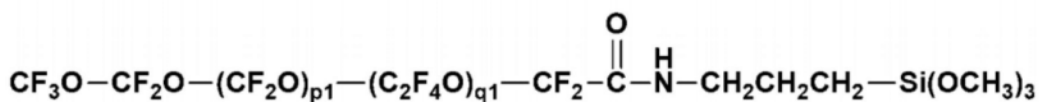
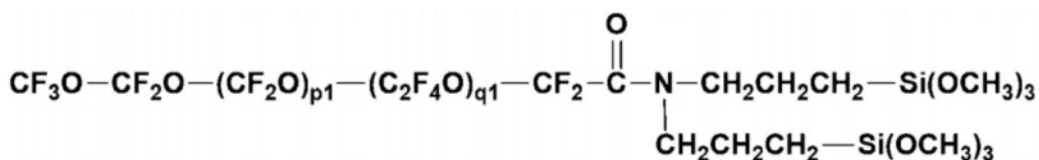


[0123]

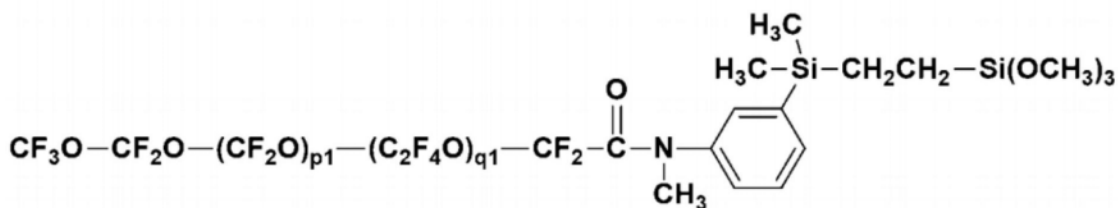
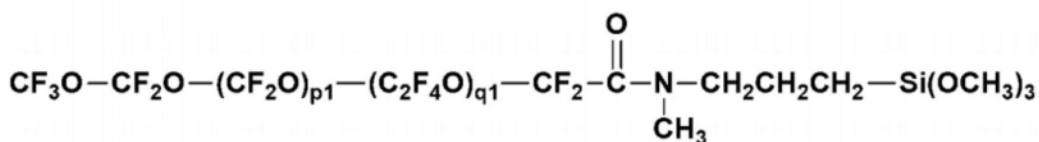
[化33]



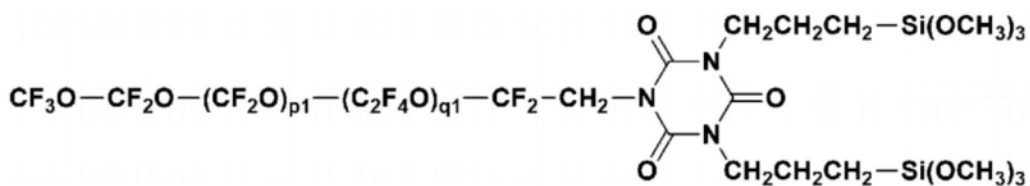
[0125] [化34]



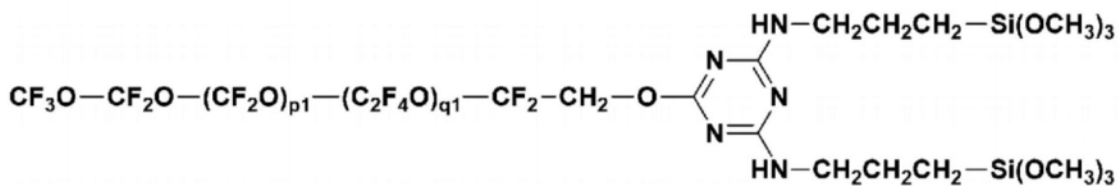
[0126]



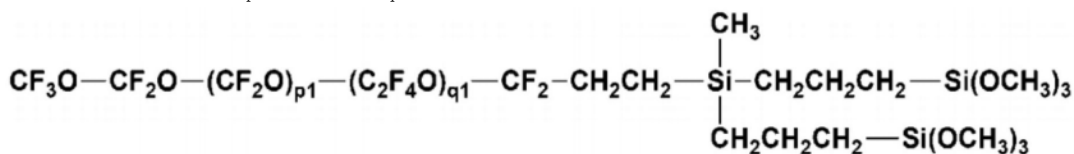
[0127] [化35]



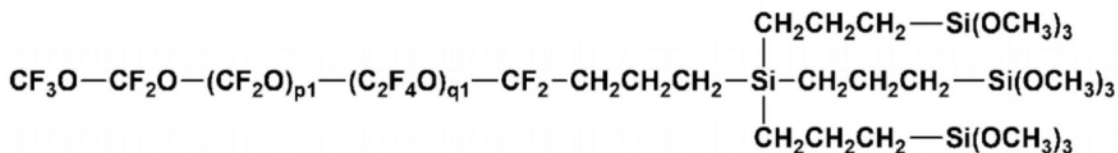
[0128]



[0129] [化36]

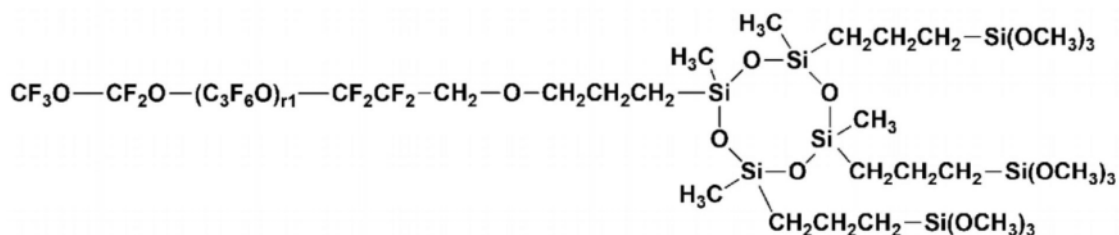
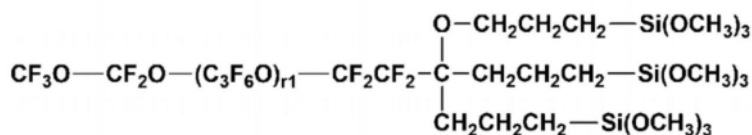
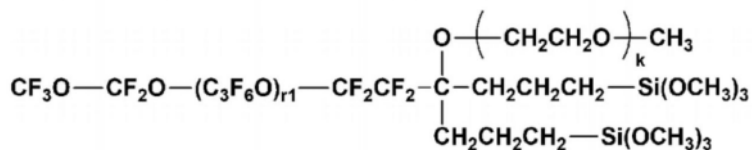
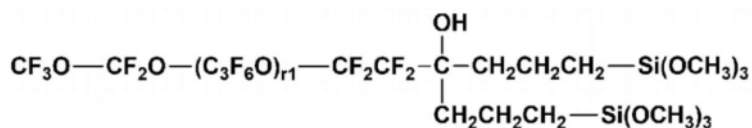
[0130] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 

[0131]

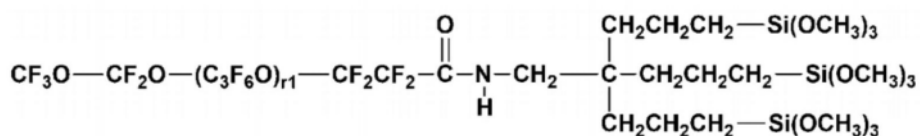
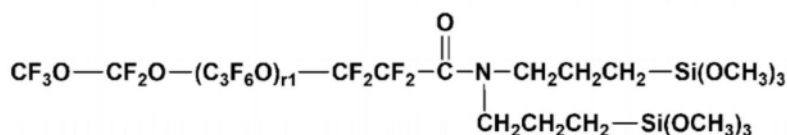
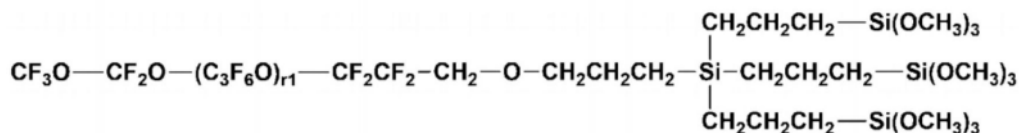
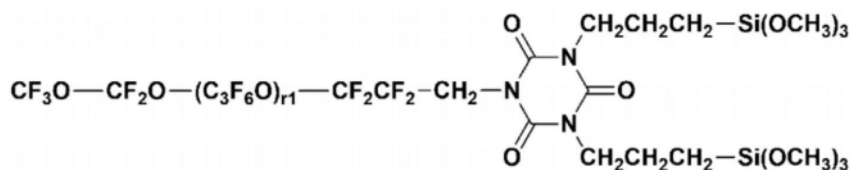


[0132] [化37]

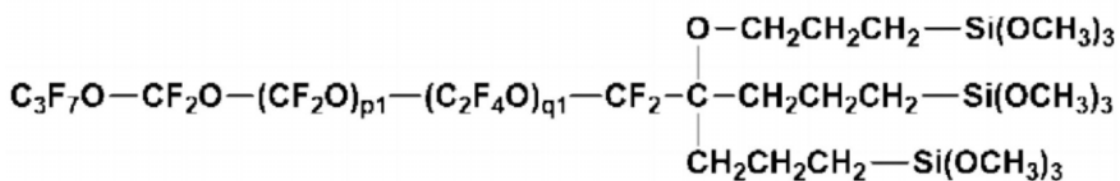
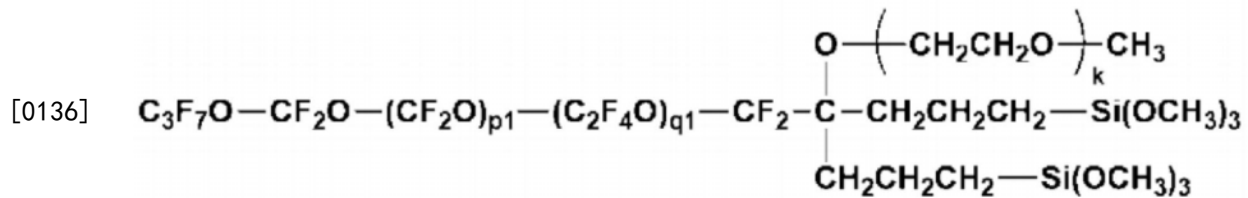
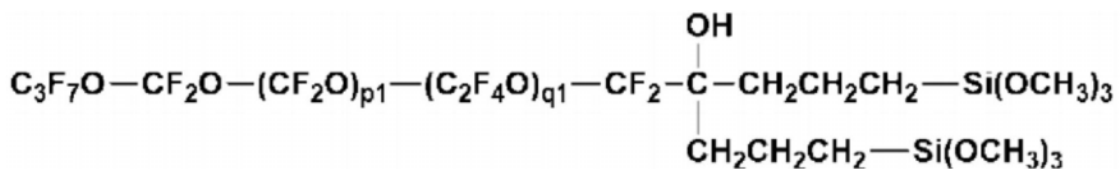
[0133] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r1}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



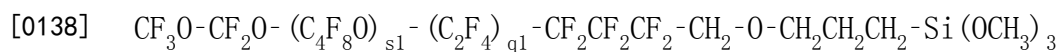
[0134]

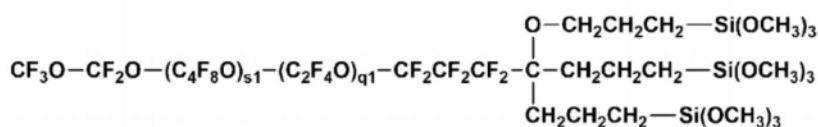
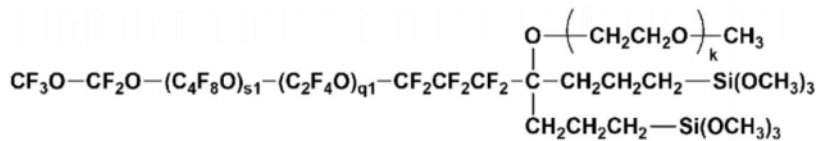
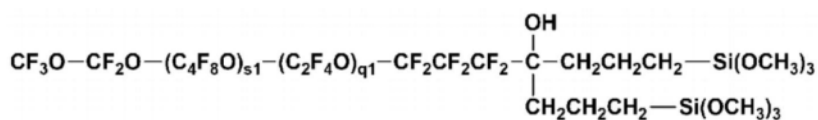


[0135] [化38]

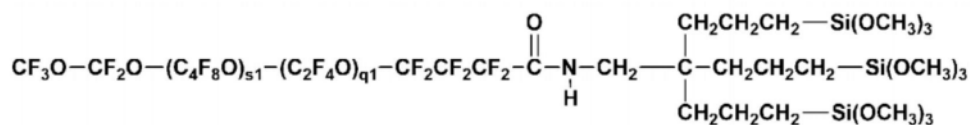
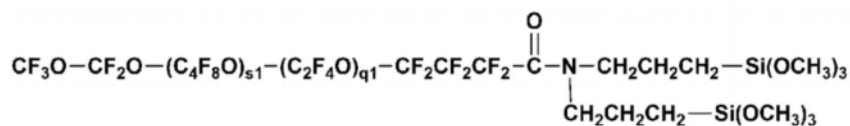
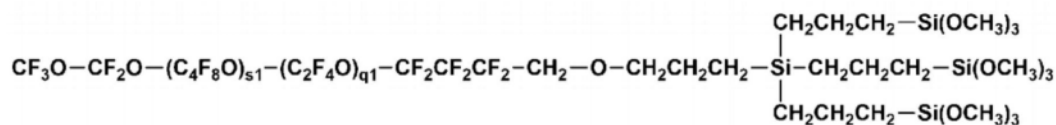
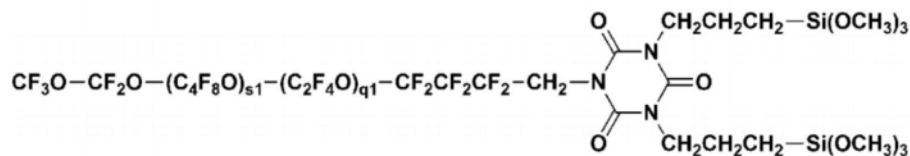
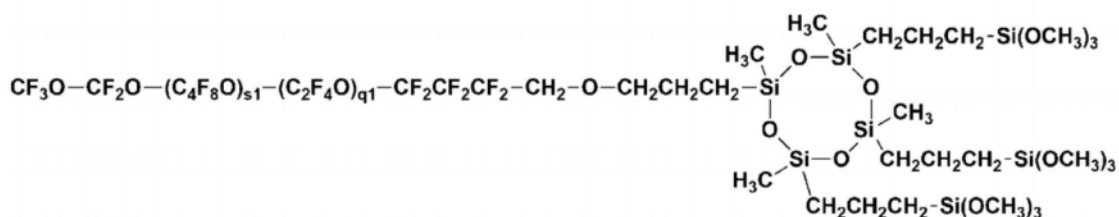


[0137] [化39]



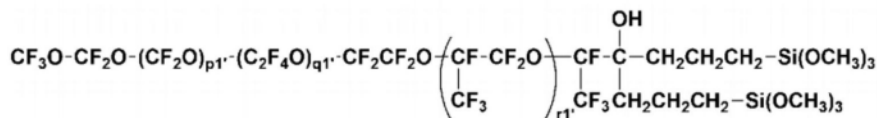


[0139]

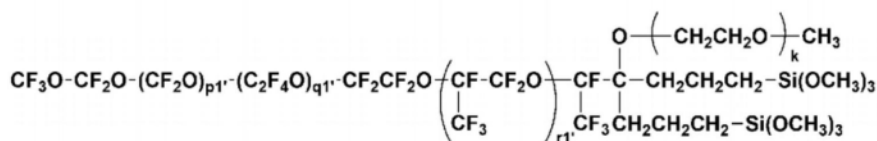


[0140]

[化40]

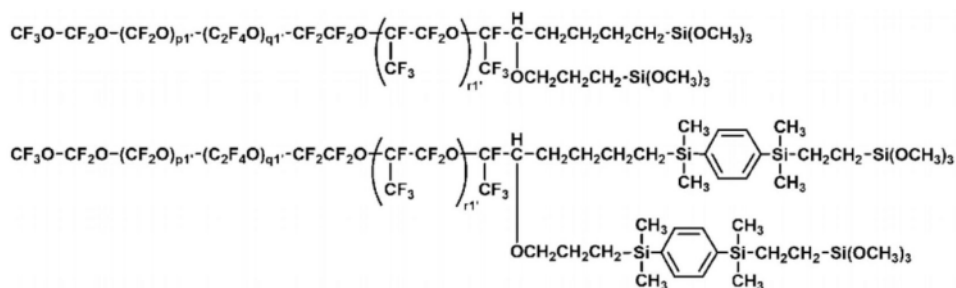


[0141]

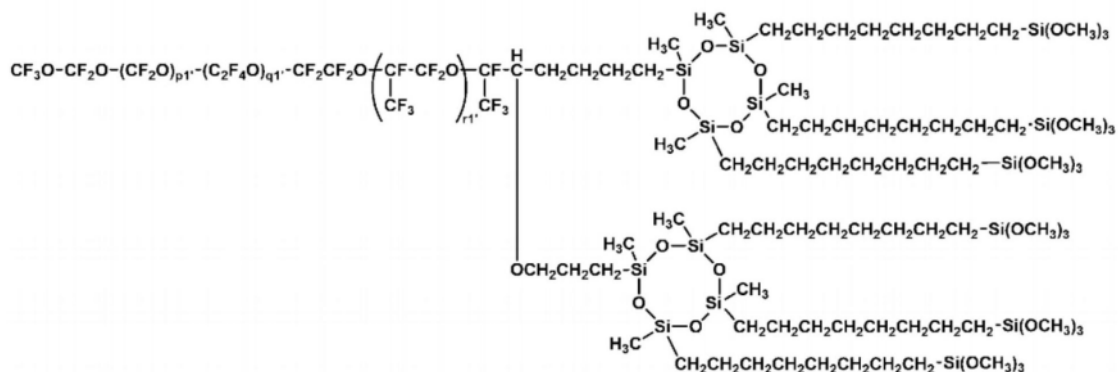


[0142]

[化41]

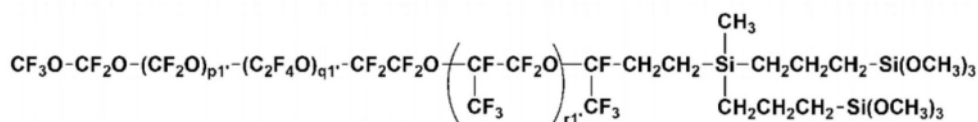
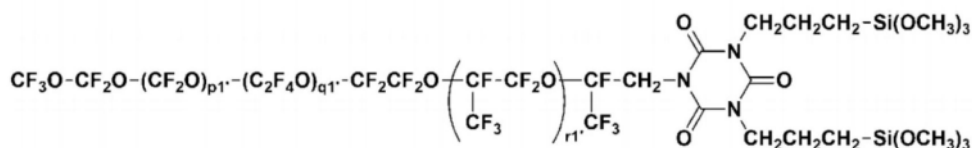
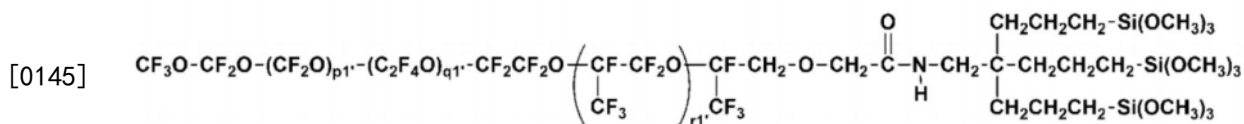
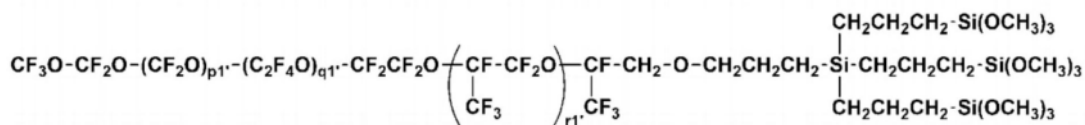
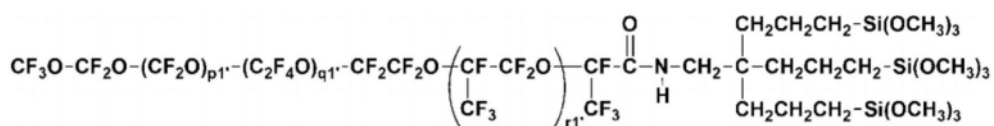


[0143]

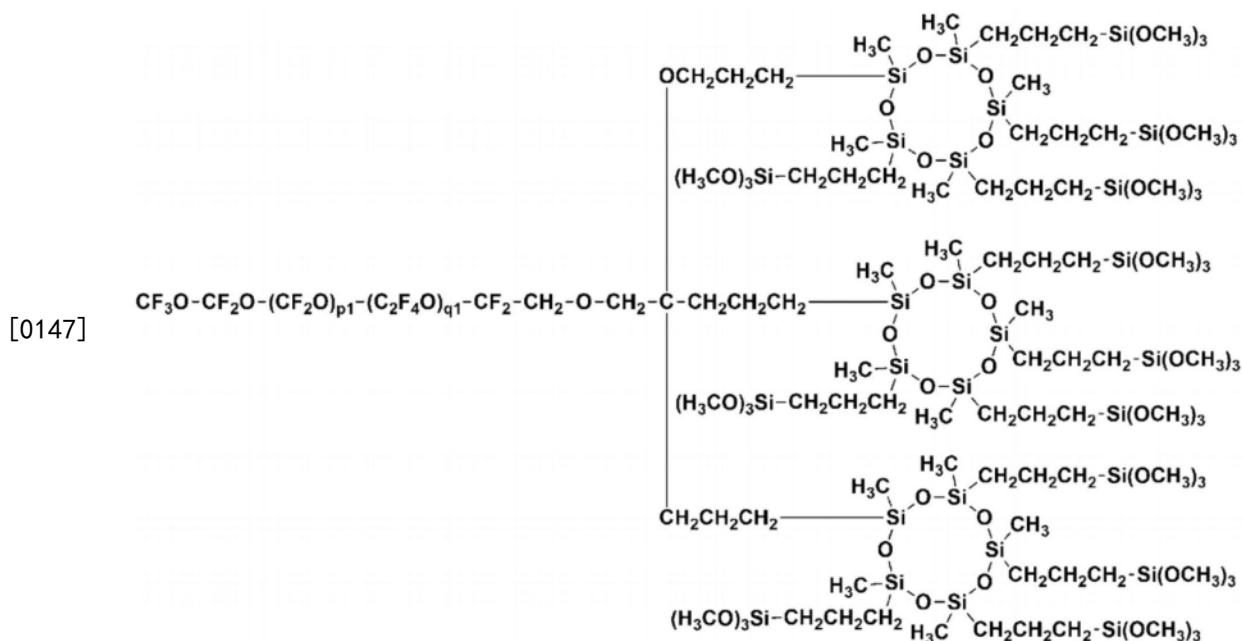


[0144]

[化42]



[0146] [化43]



[0148] (式中, p_1, q_1, r_1, s_1 各自独立地为1以上的整数, 不过, 各式中的 p_1, q_1, r_1, s_1 的合计为10~200, 另外, p_1', q_1', r_1' 各自独立地为1以上的整数, 不过, 各式中的 p_1', q_1', r_1' 的合计为9~199。在带有 $p_1, q_1, r_1, s_1, p_1', q_1'$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合, k 为1~20的整数。)

[0149] [12]表面处理剂,其含有根据[1]~[11]中任一项所述的含氟组合物。

[0150] [13]用根据[12]所述的表面处理剂表面处理过的物品。

[0151] [14]根据[13]所述的物品,其为光学物品。

[0152] [15]根据[13]所述的物品,其为触摸面板显示器。

- [0153] [16]根据[13]所述的物品,其为减反射膜。
- [0154] [17]根据[13]所述的物品,其中,基材为SiO₂处理玻璃。
- [0155] [18]根据[13]所述的物品,其中,基材为钢化玻璃。
- [0156] [19]根据[13]所述的物品,其中,基材为透镜基材。
- [0157] [20]根据[13]所述的物品,其中,基材为石英基板。
- [0158] 发明的效果
- [0159] 根据本发明,通过以规定的比例使用后述的由通式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物和后述的由通式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物,从而抑制主链受到碱性的清洗液等化学品、热而分解,由此采用包含含有该聚合物和/或其部分(水解)缩合物的含氟组合物的表面处理剂进行了表面处理的物品的拒水拒油性、耐磨损性、滑动性、耐化学品性和耐热性优异。

具体实施方式

[0160] 本说明书中所谓“约(数值)”,是四舍五入表示的数值(概数),在其表示的数值的低一位不是“0”的情况下,还包含直至将其低一位四舍五入以成为其表示的数值的数值范围。例如,“约3当量”是指2.5当量以上且3.4当量以下,“约0.02当量”是指0.015当量以上且0.024当量以下。另外,在其表示的数值的低一位为“0”的情况下,包含直至将其低一位四舍五入以成为其表示的数值的数值范围。例如,“约80℃”是指75℃以上且84℃以下。

[0161] 本发明的含氟组合物是含氟组合物,包含由下述通式(1)表示的具有硅烷醇基(与硅原子键合的羟基)或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物即(A)成分与由下述通式(2)表示的具有硅烷醇基(与硅原子键合的羟基)或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物即(B)成分作为在分子内具有氟聚醚基(一价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基)和反应性官能团的含有氟聚醚基的聚合物,(A)成分与该(B)成分的摩尔比(A)/(B)为1.2~4.0。

[0162] 再有,式(1)的OCF₂CF₂ORf与式(2)的OCF₂ORf的结构的不同能够通过测定¹⁹F-NMR而确认。

[0163] (A)由下述通式(1)

[0164] [化44]

[0165] Rf'OCF₂CF₂O-RF-A (1)

[0166] 表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物、

[0167] (B)由下述通式(2)

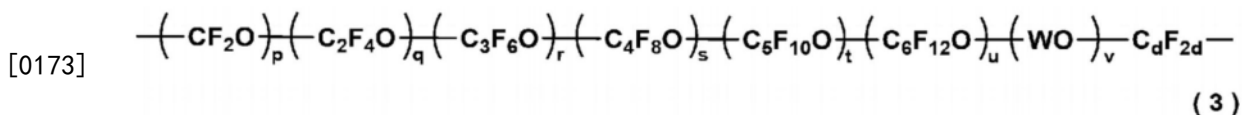
[0168] [化45]

[0169] Rf'OCF₂O-Rf-A (2)

[0170] 表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物

[0171] [式中,Rf为由下述通式(3)

[0172] [化46]

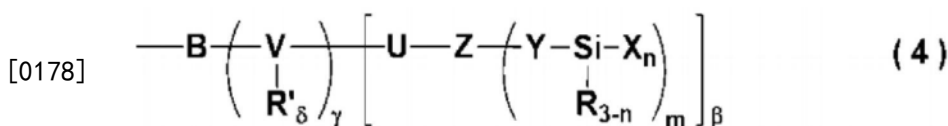


[0174] (式中,W为包含1个以上的氢原子的氟亚烷基。d为1~6的整数,p、q、r、s、t、u、v各自独立地为0~450的整数,p+q+r+s+t+u+v=10~450,这些各单元可为直链状,也可分为支状。另外,在带有p、q、r、s、t、u、v的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)表示的二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基,

[0175] Rf' 为末端是-CF₃基的氟烷基,

[0176] A为由下述式(4)

[0177] [化47]



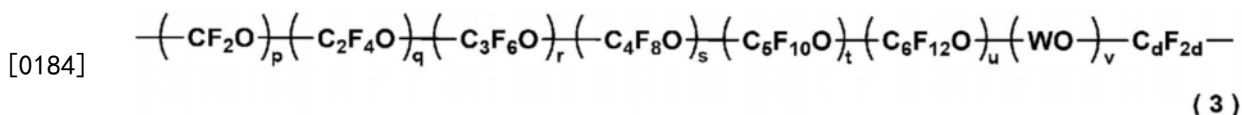
[0179] (式中,B为单键或二价的有机基团,V为碳原子、硅原子、氮原子、或3~8价的有机基团,R' 独立地为氢原子、羟基、碳原子数1~4的烷基、苯基、具有氧亚烷基的基团、碳原子数1~4的烷氧基或卤素基,U独立地为单键或二价的有机基团,Z独立地为单键、或碳原子、硅原子、氮原子、或3~8价的有机基团,Y独立地为可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的二价的烃基,R独立地为碳原子数1~4的烷基或苯基,X独立地为羟基或水解性基团,n在键合的每个硅原子上独立地为1~3的整数,m独立地为1~7的整数,β为1~6的整数,γ为0或1,δ为0~6的整数,在γ为0的情况下,β为1,在γ为1的情况下,β与δ的合计为2~7的整数。)

[0180] 表示的一价的基团。]

[0181] 本发明通过以规定的比例使用作为(A)成分的由上述通式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物、和作为(B)成分的由上述通式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物,从而抑制主链受到碱性的清洗液等化学品、热(二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基Rf)而分解,由此采用包含含有该聚合物和/或其部分(水解)缩合物的含氟组合物的表面处理剂进行了表面处理的物品的特征在于,拒水拒油性、耐磨损性、滑动性、耐化学品性和耐热性优异。

[0182] 上述式(1)、(2)中,Rf为由下述通式(3)表示的二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基。

[0183] [化48]



[0185] (式中,W为包含1个以上的氢原子的氟亚烷基。d为1~6的整数,p、q、r、s、t、u、v各自独立地为0~450的整数,p+q+r+s+t+u+v=10~450,这些各单元可为直链状,也可分为支状。另外,在带有p、q、r、s、t、u、v的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0186] 上述式(3)中,W为包含1个以上的氢原子的氟亚烷基,例如能够例示在CF₂、C₂F₄、

C_3F_6 、 C_4F_8 、 C_5F_{10} 、 C_6F_{12} 等各全氟亚烷基中氟原子的一个或两个被氢原子替代的基团等。

[0187] 上述式(3)中,d为1~6的整数,优选为1或2。

[0188] 另外,p、q、r、s、t、u、v各自独立地为0~450的整数,优选地,p为0~100的整数,q为0~100的整数,r为0~100的整数,s为0~100的整数,t为0~100的整数,u为0~100的整数,v为0~100的整数,p+q+r+s+t+u+v为10~450,优选为10~200,更优选为10~100。如果p+q+r+s+t+u+v比上述上限值小,则密合性、固化性良好,如果比上述下限值大,则能够充分地发挥氟聚醚基的特征,因此优选。

[0189] 在上述式(3)中,各单元可为直链状,也可为分支状。另外,在带有p、q、r、s、t、u、v的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

[0190] 作为Rf,具体地,能够例示下述的基团。再有,在下述的结构中,左侧的键合端与 OCF_2O 或 OCF_2CF_2O 键合,右侧的键合端与A键合。

[0191] [化49]

[0192] $-(CF_2O)_pCF_2-$

[0193] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_qCF_2-$

[0194] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_sCF_2-$

[0195] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_rCF_2-$

[0196] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_rCF_2CF_2-$

[0197] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2O)_rCF_2-$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CF_3 \quad \quad CF_3$

[0198] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_sCF_2-$

[0199] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_sCF_2-$

[0200] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_tCF_2-$

[0201] $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_t$
 $(CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_uCF_2-$

[0202] [化50]

[0203] $-(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2O)_sCF_2-$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CF_3 \quad \quad CF_3$

[0204] [化51]

[0205] $-(CF_2CF_2O)_qCF_2-$

[0206] $-(CF_2CF_2CF_2O)_rCF_2CF_2-$

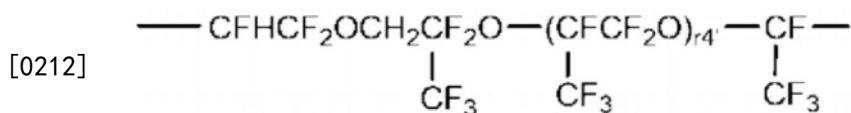
[0207] $-(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_sCF_2CF_2CF_2-$

[0208] $-(CF_2CF_2O)_qCF_2CF_2CF_2-$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CF_3 \quad \quad CF_3$

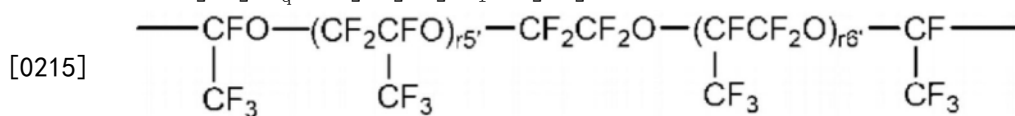
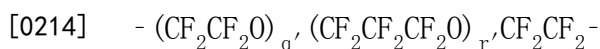
[0209] $-CF_2CFHOCH_2CF_2O(CF_2O)_{p2}(CF_2CF_2O)_{q2}CF_2-$

[0210] $-CF_2CFHOCH_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_{r4}CF_2CF_2-$

[0211] $-CFHCF_2OCH_2CF_2CF_2CF_2O(CF_2CF_2O)_{q2}(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{s2}CF_2CF_2CF_2-$



[0213] [化52]

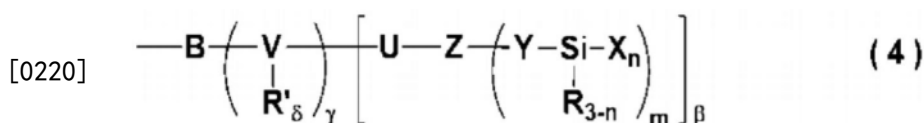


[0216] (式中, p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' 、 r_2' 、 r_3' 各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~195的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,各式中的 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' 、 r_2' 、 r_3' 的合计为10~200。 p_2' 、 q_2' 、 r_4' 、 s_2' 、 r_5' 、 r_6' 各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~197的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,各式中的 p_2' 、 q_2' 、 r_4' 、 s_2' 、 r_5' 、 r_6' 的合计为8~198。另外,在带有 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' 、 r_2' 、 r_3' 、 p_2' 、 q_2' 、 s_2' 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0217] 上述式(1)、(2)中, R_f' 是末端为 $-\text{CF}_3$ 基的氟烷基,优选为 $-\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 基。

[0218] 上述式(1)、(2)中,A为由下述式(4)表示的一价的基团。再有,上述式(1)、(2)的A可相同也可不同,从(A)成分与(B)成分的相容性、和使本发明的含氟组合物固化而成的固化覆膜的基材密合性的方面出发,优选A相同。

[0219] [化53]



[0221] (式中,B为单键或二价的有机基团,V为碳原子、硅原子、氮原子、或3~8价的有机基团, R' 独立地为氢原子、羟基、碳原子数1~4的烷基、苯基、具有氧亚烷基的基团、碳原子数1~4的烷氧基或卤素基,U独立地为单键或二价的有机基团,Z独立地为单键、或碳原子、硅原子、氮原子、或3~8价的有机基团,Y独立地为可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的二价的烃基, R 独立地为碳原子数1~4的烷基或苯基,X独立地为羟基或水解性基团,n在键合的每个硅原子上独立地为1~3的整数,m独立地为1~7的整数, β 为1~6的整数, γ 为0或1, δ 为0~6的整数,在 γ 为0的情况下, β 为1,在 γ 为1的情况下, β 与 δ 的合计为2~7的整数。)

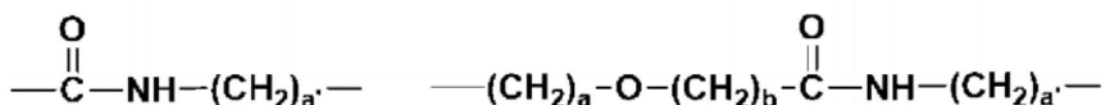
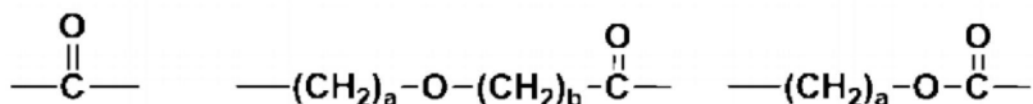
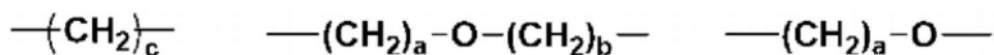
[0222] 在上述式(4)中,B为单键或二价的有机基团,是将 R_f 基与V基(或Z基或Y基)连接的连接基团。该二价的有机基团优选为选自碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互介由二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团、羰基、和酰氨基中的二价的基团,该二价的有机基团可包含氧原子、硫原子、仲胺、叔胺、酮、酰胺、硫代酰胺和酯基的至少任一个。

[0223] 其中,作为二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构、硅亚芳基结构和有机聚硅氧烷残基等的与硅原子键合的基团,优选碳原子数1~8、优选1~4的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基

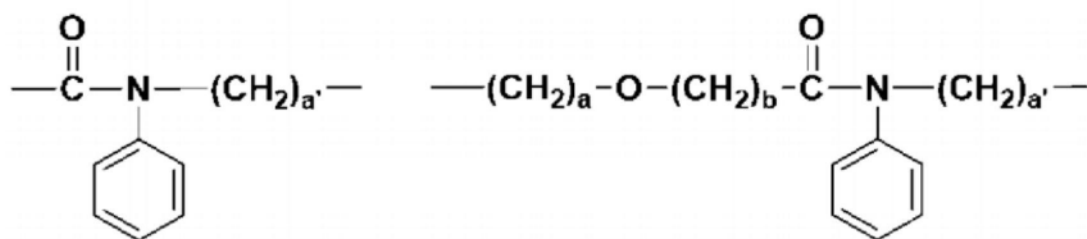
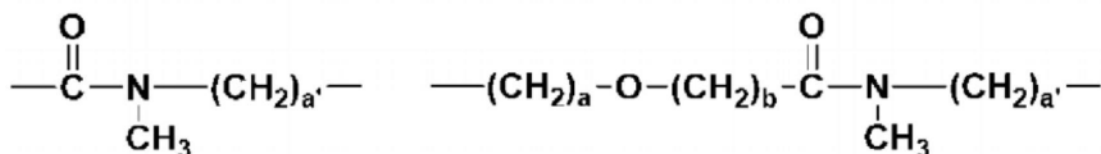
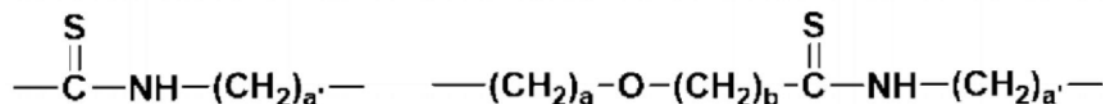
等,或苯基。另外,硅亚烷基结构中的亚烷基优选碳原子数2~6、优选2~4的亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)等。

[0224] 作为这样的B,除了单键以外,例如可列举出下述的基团。再有,在下述的结构中,左侧的键合端与Rf键合,右侧的键合端与V(或Z或Y)键合。

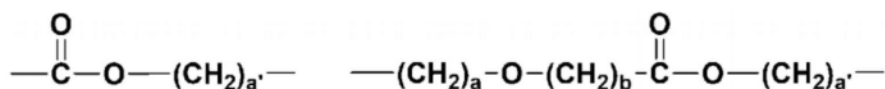
[0225] [化54]



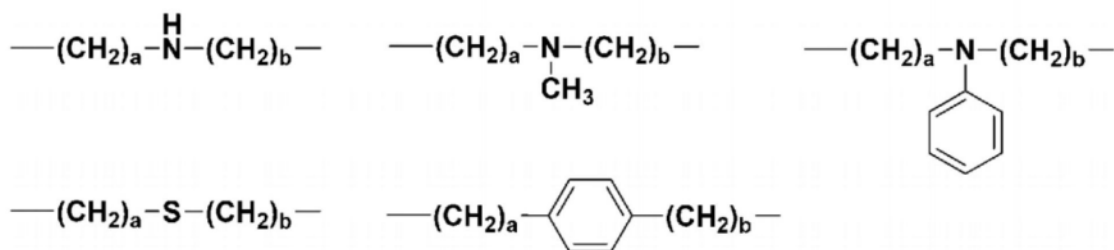
[0226]



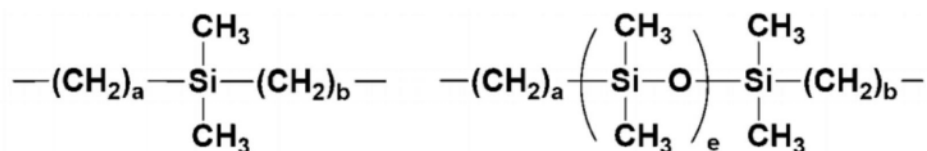
[0227] [化55]



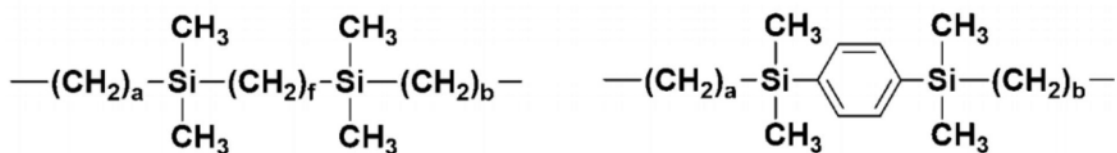
[0228]



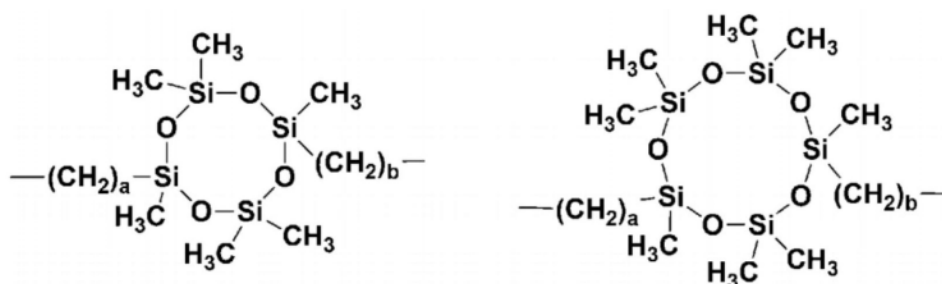
[0229] [化56]



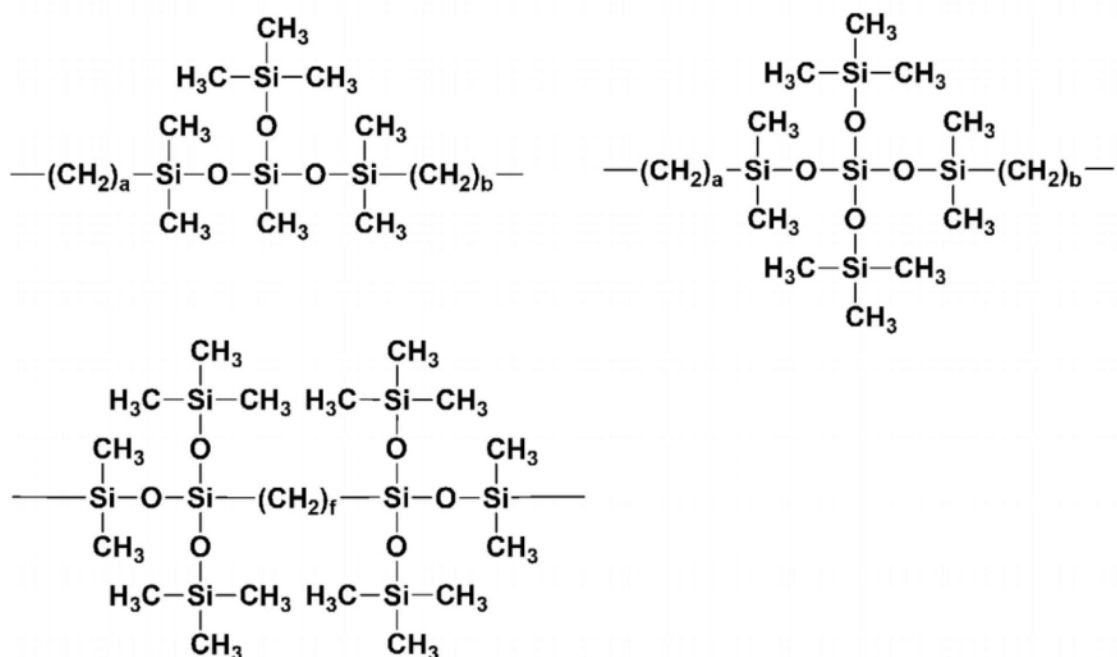
[0230]



[0231] [化57]



[0232]



[0233] (式中, f为2~4的整数, a、a'、b各自为1~4的整数, c为1~10的整数, e为1~9的整数。)

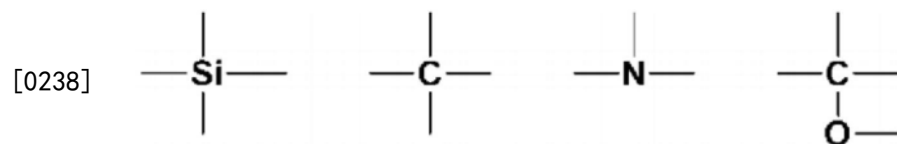
[0234] 上述式(4)中, V为碳原子、硅原子、氮原子、或3~8价的有机基团, 优选为碳原子、硅原子、氮原子、-C(0-)=、硅原子数2~10个、特别是硅原子数2~8个的直链状或硅原子数3~10个、特别是硅原子数3~8个的分支状或环状的3~6价的有机聚硅氧烷残基、三价的异氰脲酸基、或三价的含有三嗪环的基团等3~8价的有机基团。另外, 在该有机聚硅氧烷残基中可包含将两个硅原子用亚烷基键合的硅亚烷基结构、即Si-(CH₂)_x-Si(所述式中, x为2~6

的整数)。

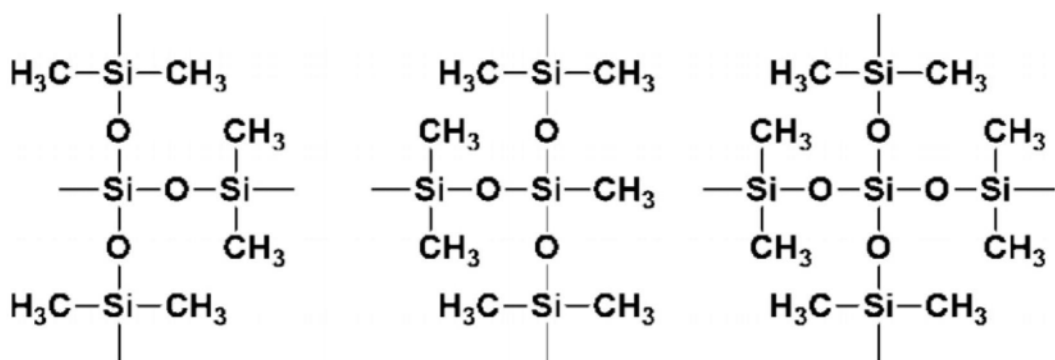
[0235] 该有机聚硅氧烷残基可具有碳原子数1~8、优选1~4的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基等、或苯基。

[0236] 作为这样的V,可列举出下述所示的基团。再有,在下述的结构中,左侧的键合端与B(或Rf)键合,其以外的键合端与U(或Y)或者R'键合。

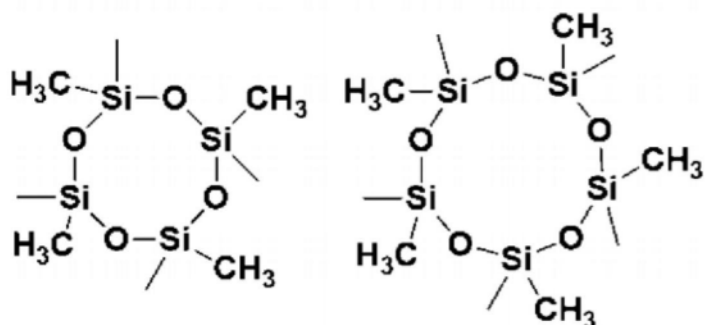
[0237] [化58]



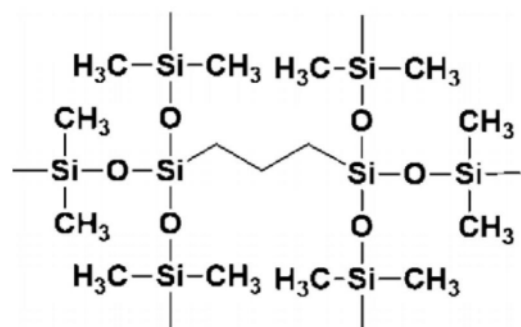
[0239] [化59]

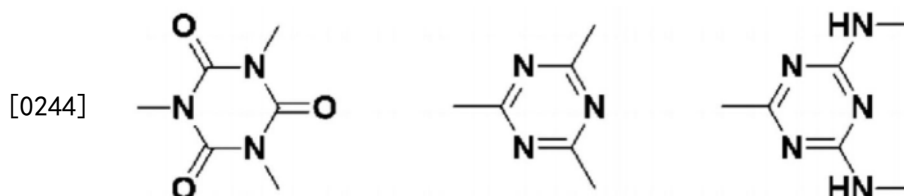


[0241] [化60]



[0243] [化61]





[0245] 上述式(4)中, R' 独立地为氢原子、羟基、碳原子数1~4的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基等、苯基、具有氧亚烷基的基团、碳原子数1~4的烷氧基如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等或氟、氯、溴、碘等卤素基, 优选为氢原子、羟基、甲基、具有氧亚烷基的基团。

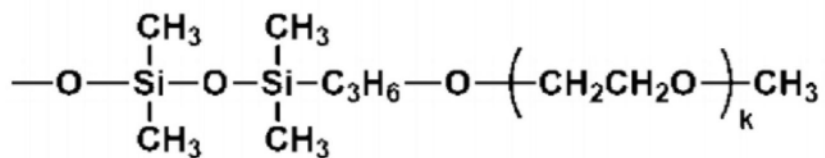
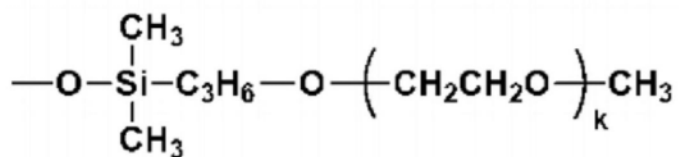
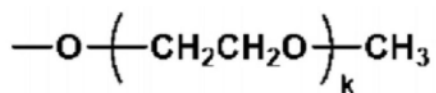
[0246] 具有氧亚烷基的基团能够由 $-W'(- (LO)_k - R'')$ 表示。

[0247] 其中, W' 为单键、氧原子、 X' 或作为 X' 与氧原子的组合的二价或三价的基团, X' 为包含可具有氮原子、硅原子、硅氧烷基、硅亚烷基键或硅亚芳基键的碳原子数1~20的二价烃基的二价或三价的基团, 该硅原子优选具有碳原子数1~8、优选1~4的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基等、或苯基, 可具有羟基或水解性基团。另外, 硅亚烷基键中的亚烷基优选碳原子数2~6、优选2~4的亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)等。

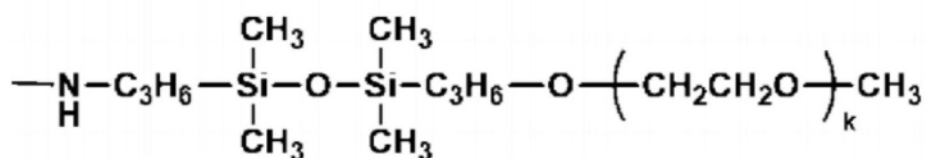
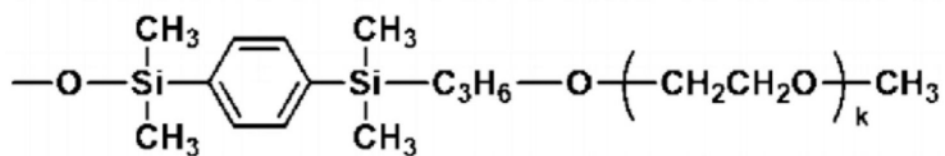
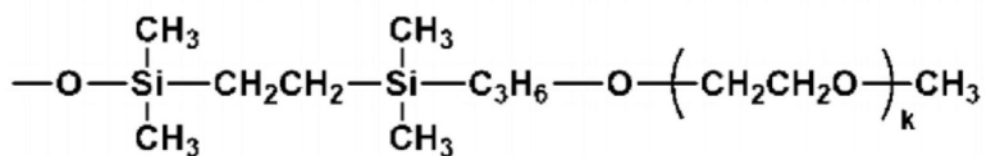
[0248] L 独立地为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等碳原子数1~4的亚烷基, 碳原子数可单一, 也可混合。 k 为1~20的整数, 优选为1~10的整数。 R'' 为甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数1~4的烷基、或苯基, 其中优选甲基。 f' 为1或2。

[0249] 作为具有氧亚烷基的基团, 例如可列举出以下的基团。

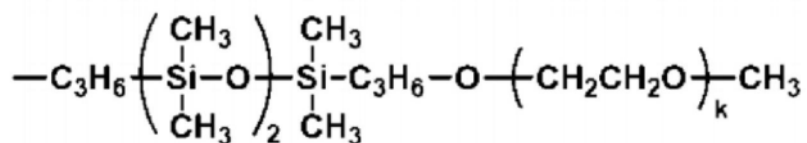
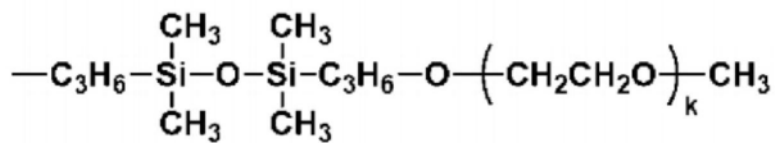
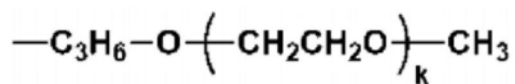
[0250] [化62]



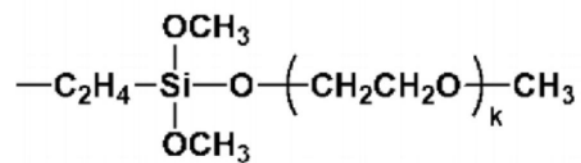
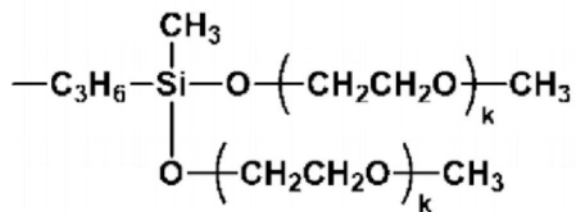
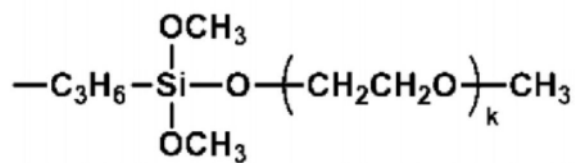
[0251]



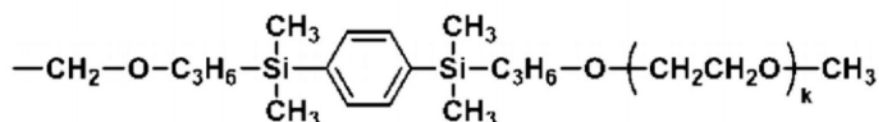
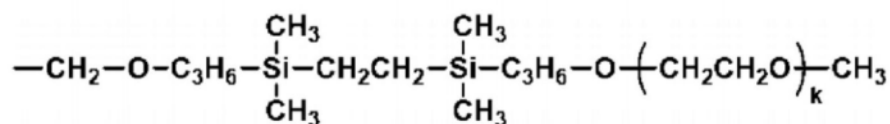
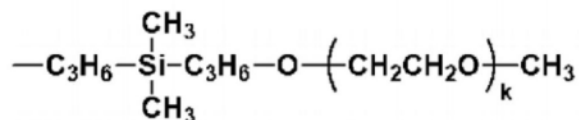
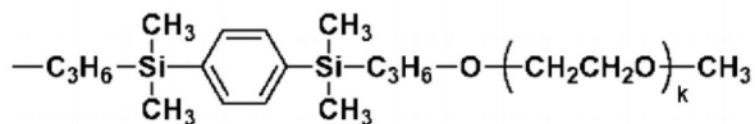
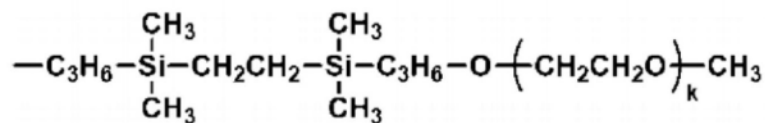
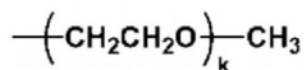
[0252] [化63]



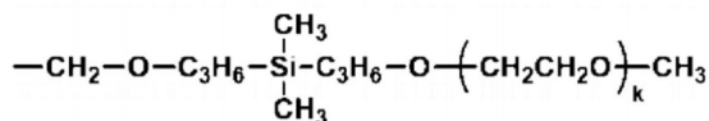
[0253]



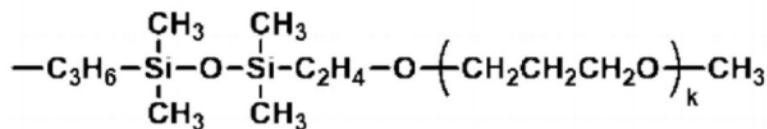
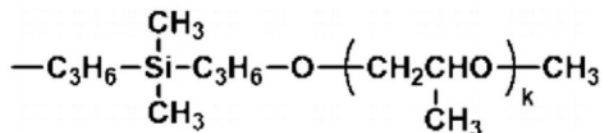
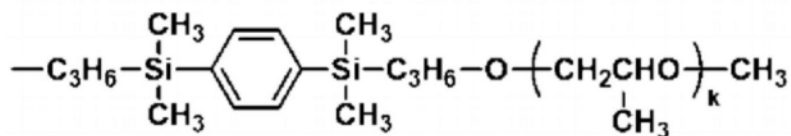
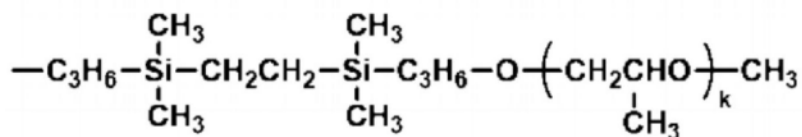
[0254] [化64]



[0255]



[化 65]



[0256] (式中,k与上述相同。)

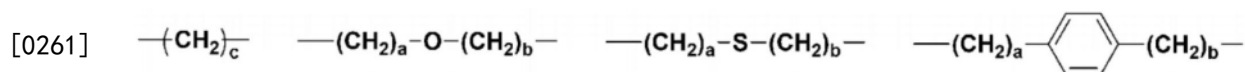
[0257] 上述式(4)中,U独立地为单键或二价的有机基团,是连接V基与Z基的连接基团。因

此,在 γ 为0(即,不存在V基)和/或Z基为单键的情况下,U优选为单键。作为该二价的有机基团,具体地,优选为选自碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互介由二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团中的基团,该二价的有机基团可包含氧原子、硫原子。

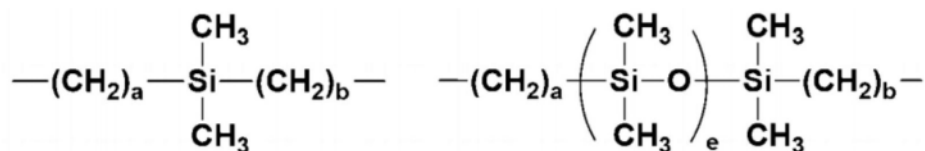
[0258] 其中,作为二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构、硅亚芳基结构和有机聚硅氧烷残基等与硅原子键合的基团,优选碳原子数1~8、优选1~4的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基等、或苯基。另外,硅亚烷基结构中的亚烷基优选碳原子数2~6、优选2~4的亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)等。

[0259] 作为这样的U,除了单键以外,例如可列举出下述的基团。再有,在下述的结构中,左侧的键合端与V键合,右侧的键合端与Z键合。

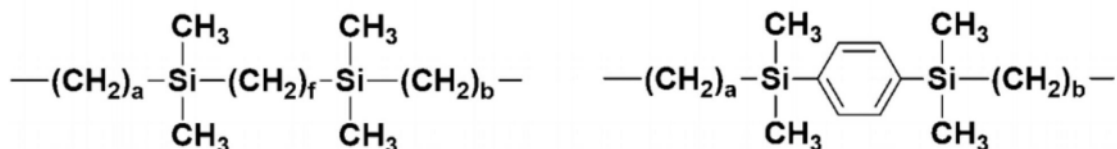
[0260] [化66]



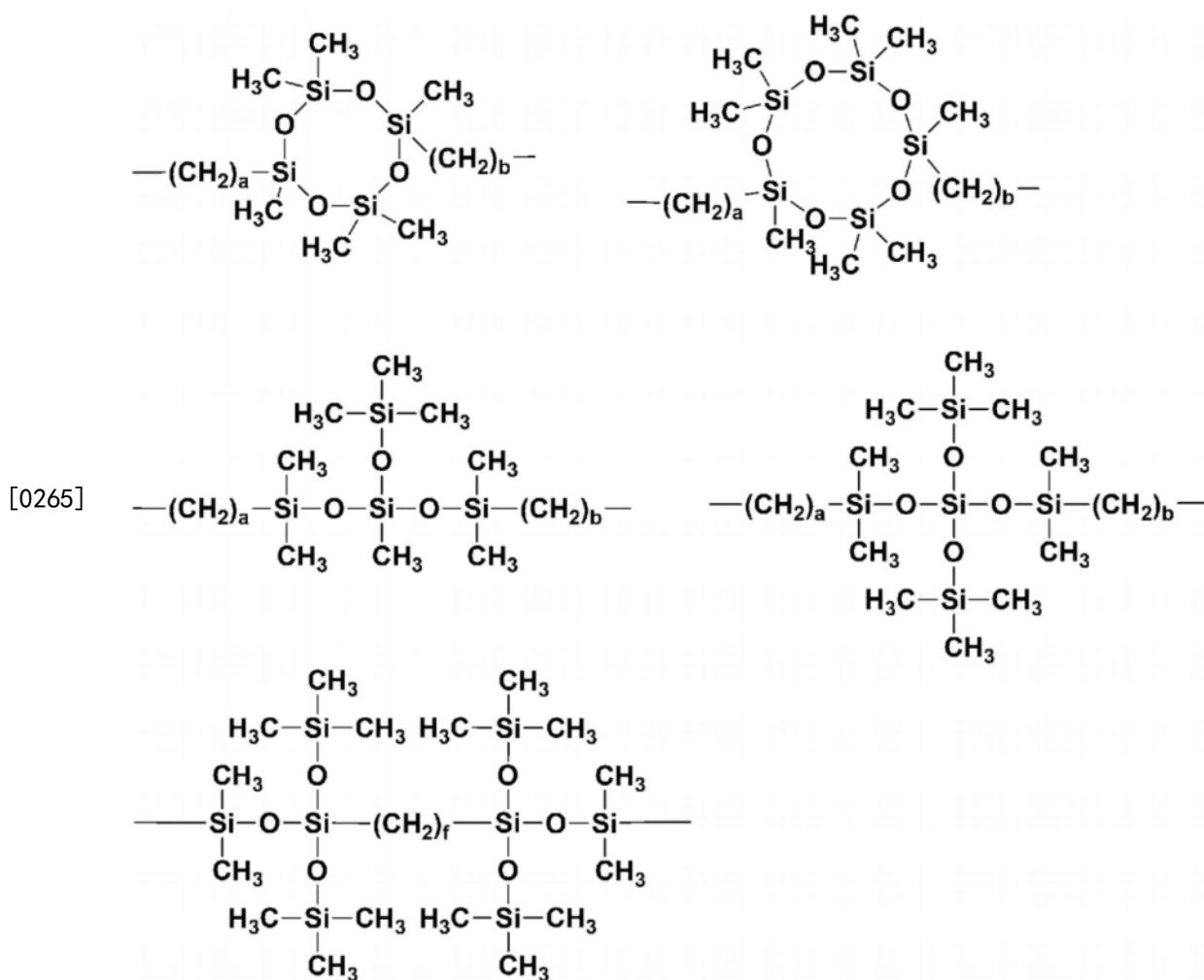
[0262] [化67]



[0263]



[0264] [化68]



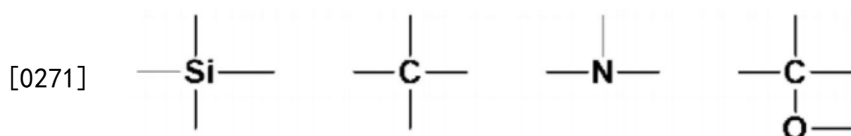
[0266] (式中, f 为 2 ~ 4 的整数, a 、 b 各自为 1 ~ 4 的整数, c 为 1 ~ 10 的整数, e 为 1 ~ 9 的整数。)

[0267] 上述式 (4) 中, Z 独立地为单键、或碳原子、硅原子、氮原子、或 3 ~ 8 价的有机基团, 优选为单键、碳原子、硅原子、氮原子、 $-C(O-)=$ 、硅原子数 2 ~ 10 个、特别是硅原子数 2 ~ 8 个的直链状或硅原子数 3 ~ 10 个、特别是硅原子数 3 ~ 8 个的分支状或环状的 3 ~ 6 价的有机聚硅氧烷残基、三价的异氰脲酸基、或三价的含有三嗪环的基团等 3 ~ 8 价的有机基团。另外, 在该有机聚硅氧烷残基中可包含两个硅原子用亚烷基键合的硅亚烷基结构、即 $Si-(CH_2)_x-Si$ (所述式中, x 为 2 ~ 6 的整数)。

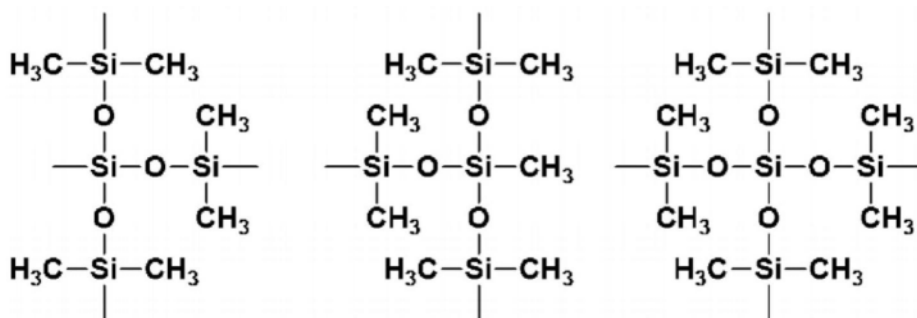
[0268] 该有机聚硅氧烷残基可具有碳原子数 1 ~ 8、优选 1 ~ 4 的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基等、或苯基。

[0269] 作为这样的 Z , 除了单键以外, 可列举出下述所示的基团。再有, 在下述的结构中, 左侧的键合端与 U (或 B 或 R_f) 键合, 其以外的键合端与 Y 键合。

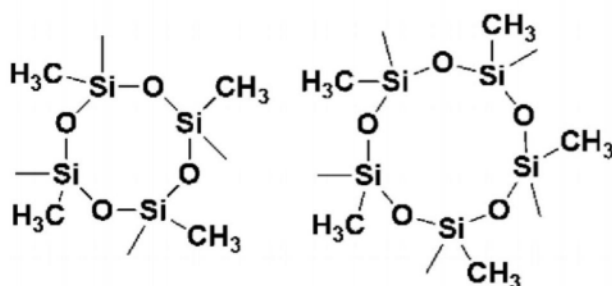
[0270] [化 69]



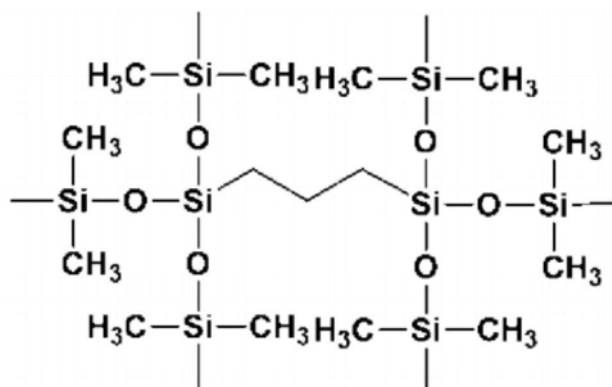
[0272] [化 70]



[0273]

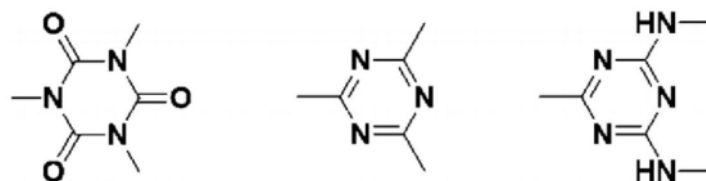


[0274] [化71]



[0275]

[0276] [化72]



[0277]

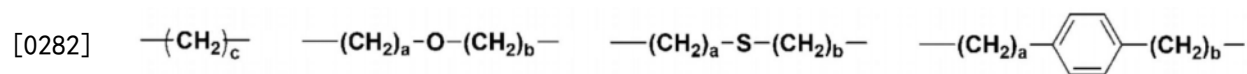
[0278] 上述式(4)中,Y独立地为可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的、优选碳原子数1~20的二价的烃基,是将Z基(或V基、B基或Rf基)与Si基连接的连接基团。作为该二价的烃基,具体地,优选为选自可包含氧原子或硫原子的碳原子数1~10的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基相互或亚烷基与亚芳基介由二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团中的基团。

[0279] 其中,作为二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构、硅亚芳基结构和有机聚硅氧烷残基等与硅原子键合的基团,优选碳原子数1~8、优选1~4的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基等、或苯基。另外,硅亚烷基结构中的亚烷基优选碳原子数2~6、优选2~4的亚乙基、亚丙基(三

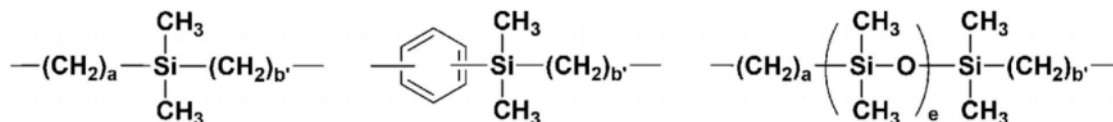
亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)等。

[0280] 作为这样的Y,例如可列举出下述的基团。再有,在下述的结构中,左侧的键合端与Z(或V、B或Rf)键合,右侧的键合端与Si键合。

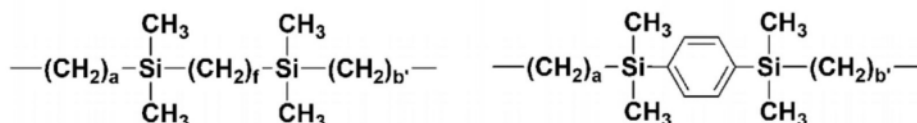
[0281] [化73]



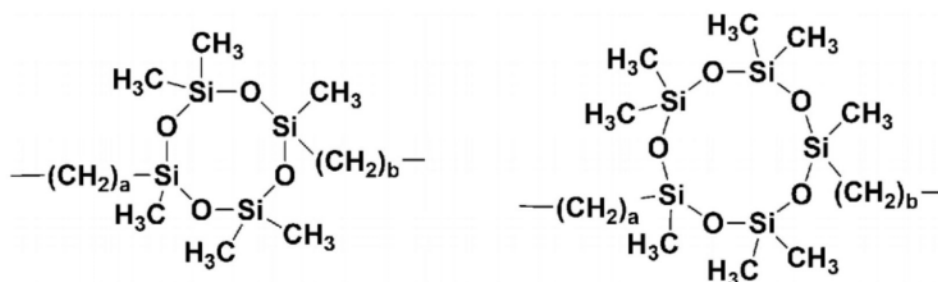
[0283] [化74]



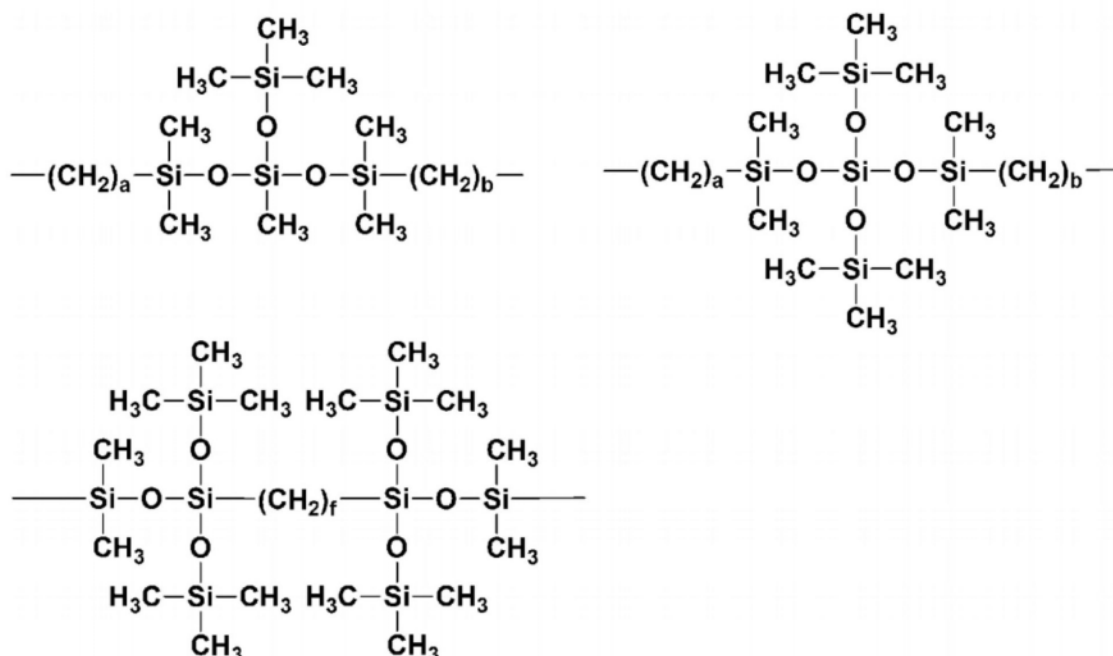
[0284]



[0285] [化75]



[0286]



[0287] (式中,f为2~4的整数,a、b各自为1~4的整数,b'、c各自为1~10的整数,e为1~9的整数。)

[0288] 上述式(4)中,R独立地为碳原子数1~4的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基等、或苯

基,其中优选甲基。

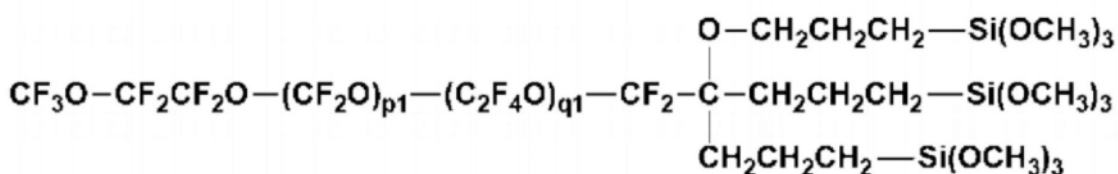
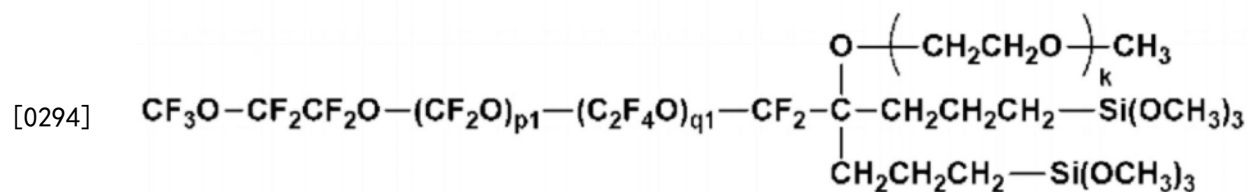
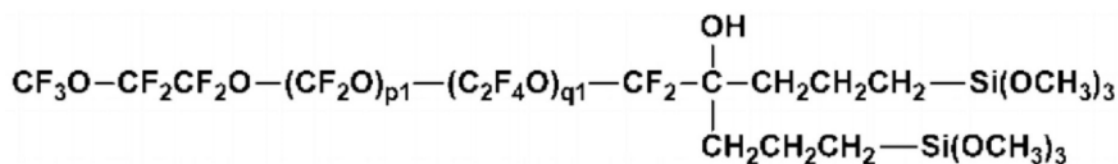
[0289] 另外,X独立地为羟基或水解性基团,作为这样的X,可列举出羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基等碳原子数1~10的烷氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基等碳原子数2~10的烷氧基烷氧基、乙酰氧基等碳原子数1~10的酰氧基、异丙烯氧基等碳原子数2~10的烯氧基、氯基、溴基、碘基等卤素基等。其中,优选甲氧基、乙氧基、异丙烯氧基、氯基。

[0290] 上述式(4)中, β 为1~6的整数,优选为1或2, γ 为0或1, δ 为0~6的整数,优选为0、1或2。再有,在 γ 为0的情况下, β 为1,在 γ 为1的情况下, β 与 δ 的合计为满足2~7的整数(即,V的价数-1)的数。

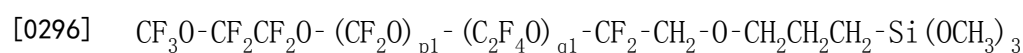
[0291] 另外,n在键合的每个硅原子上独立地为1~3的整数,优选为2或3,m独立地为1~7的整数,优选为1~4的整数,更优选为1或3。

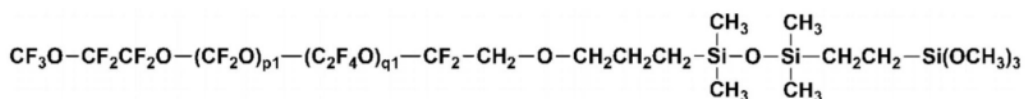
[0292] 作为由上述式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的结构,可列举出下述结构。通过改变上述式(1)的Rf、Rf'、A(上述式(4)的B、V、R'、U、Z、Y、R、X、 β 、 γ 、 δ 、m、n)的组合,从而得到多种具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物。

[0293] [化76]

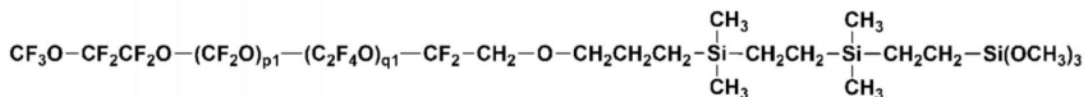
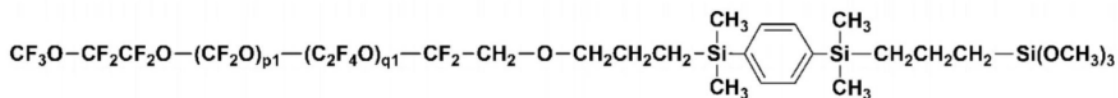


[0295] [化77]



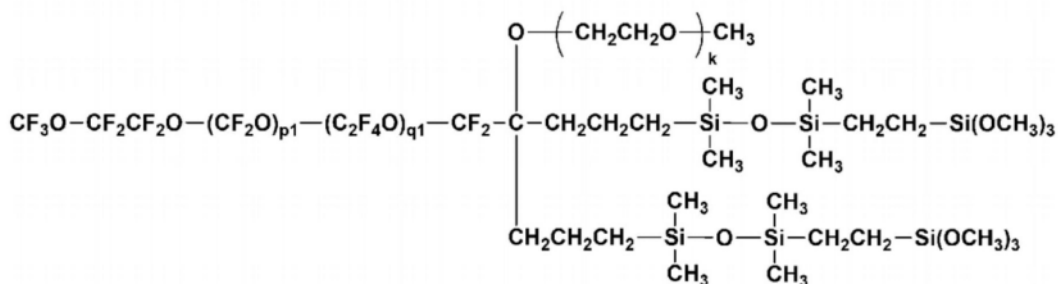
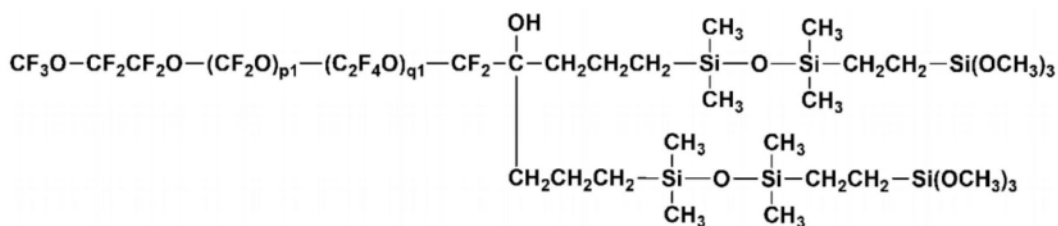


[0297]

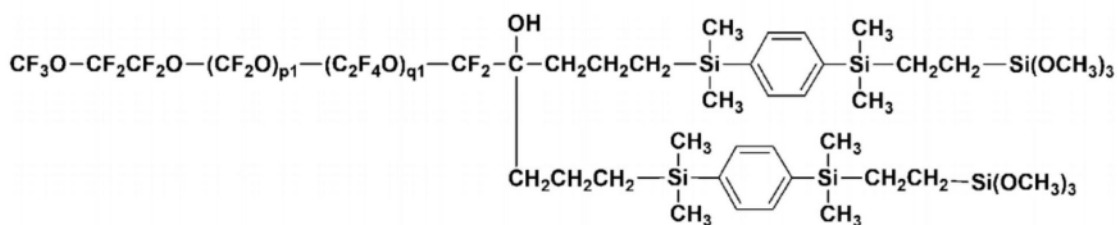
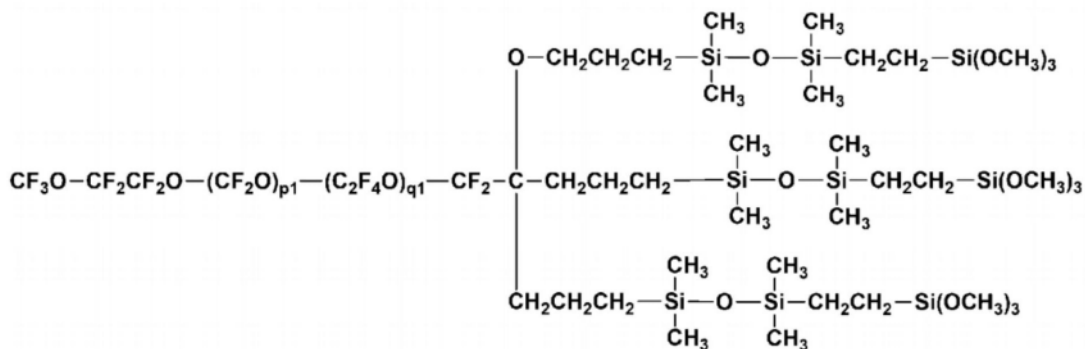


[0298]

[化78]

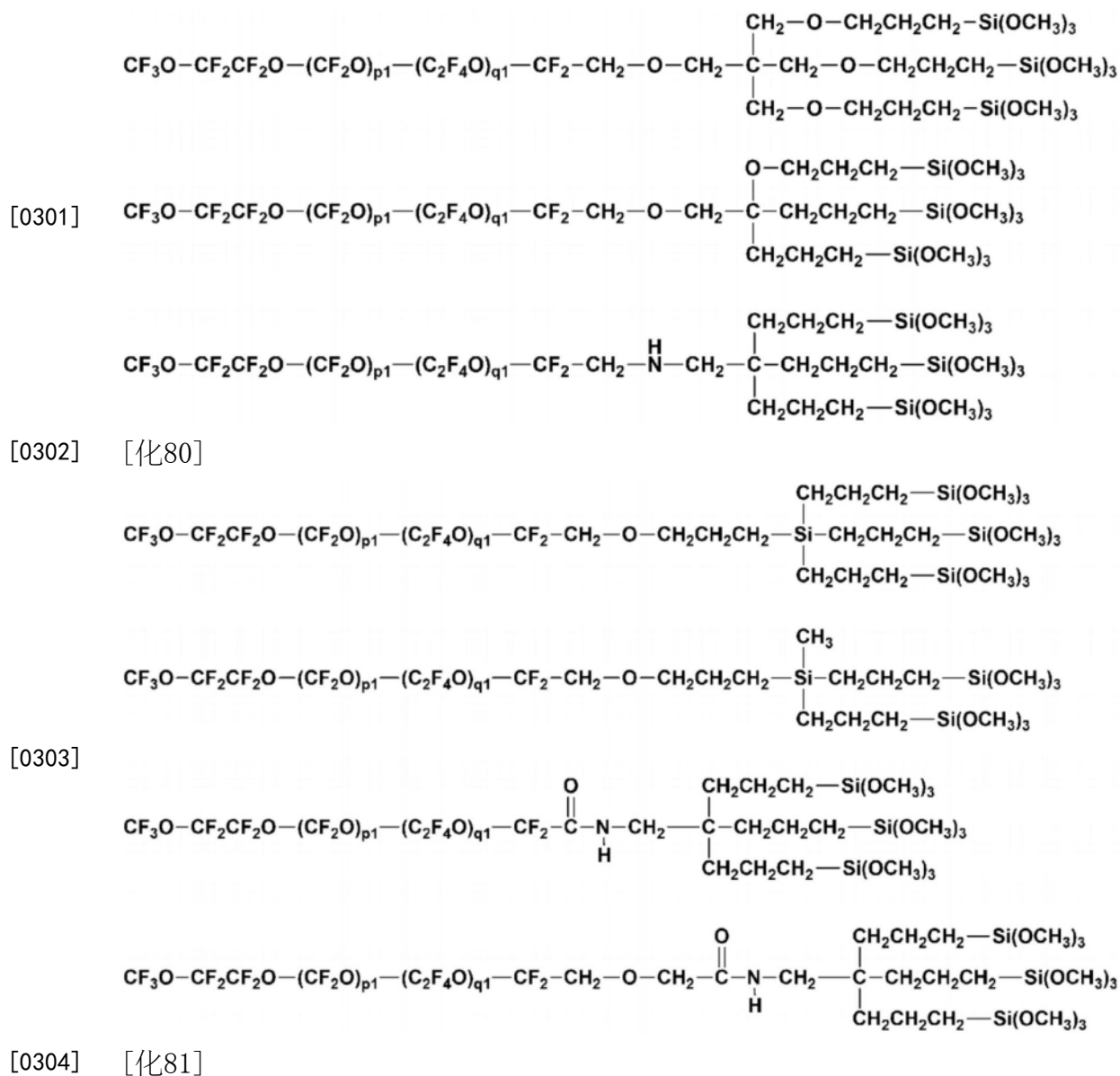


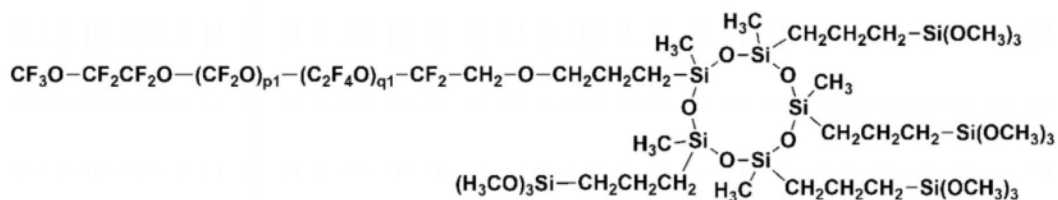
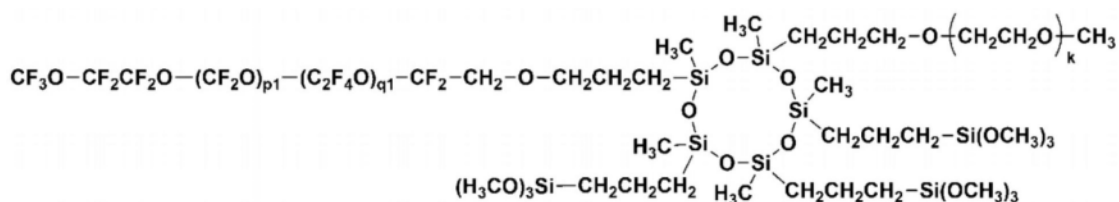
[0299]



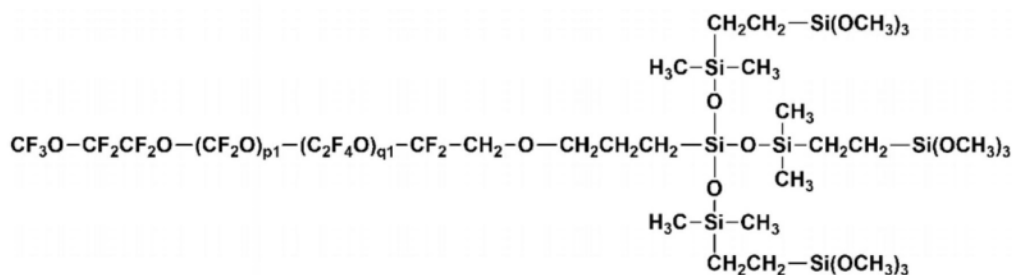
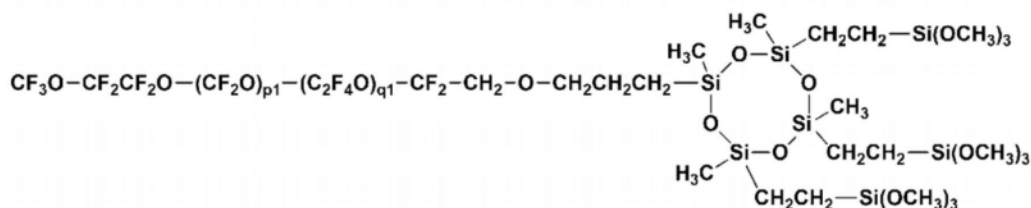
[0300]

[化79]



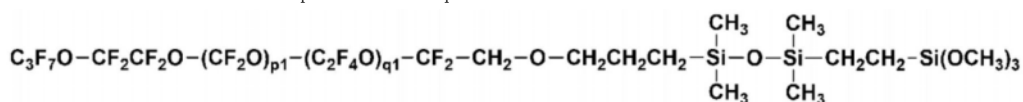


[0305]

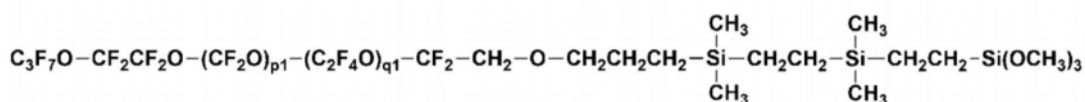
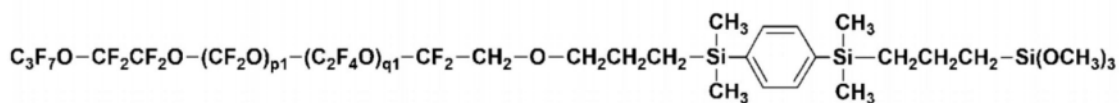


[0306] [化82]

[0307] $C_3F_7O-CF_2CF_2O-(CF_2O)_{p1}-(C_2F_4O)_{q1}-CF_2-CH_2-O-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$

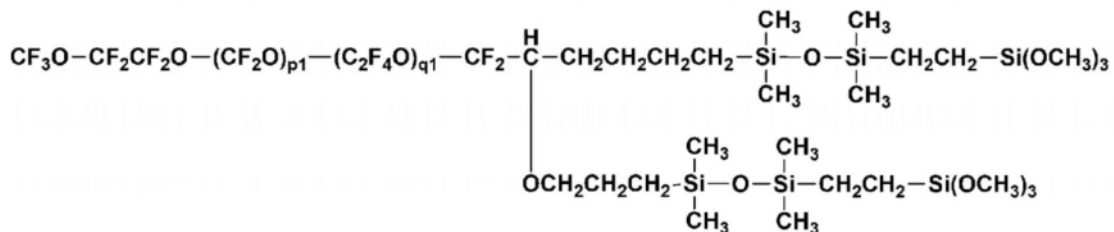
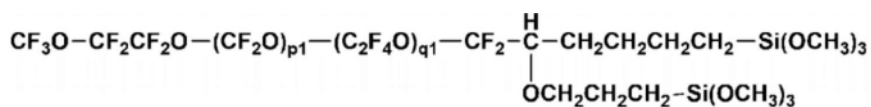


[0308]

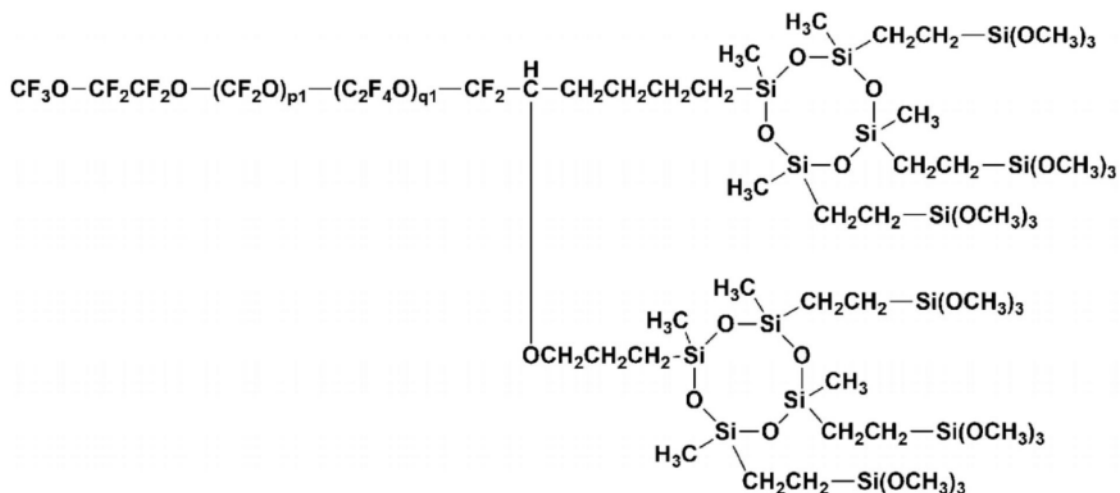


[0309] $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

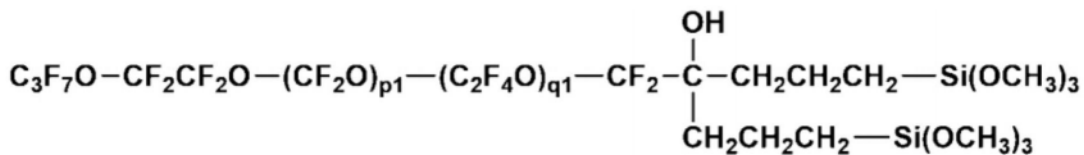
[0310] [化83]



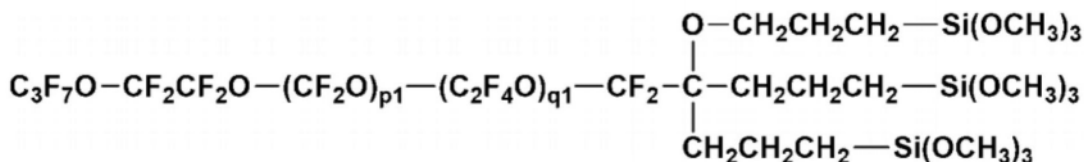
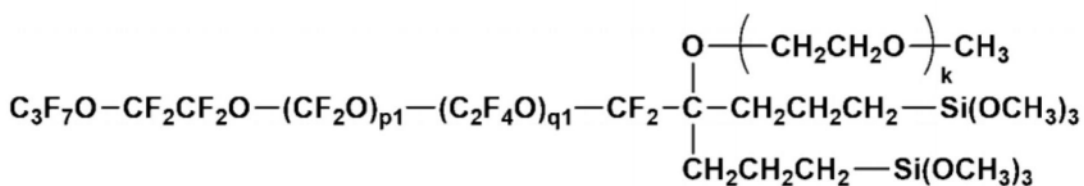
[0311]



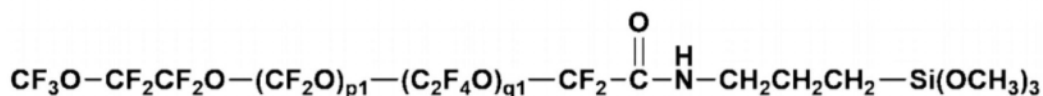
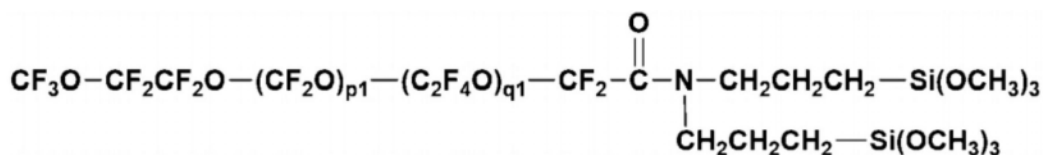
[0312] [化84]



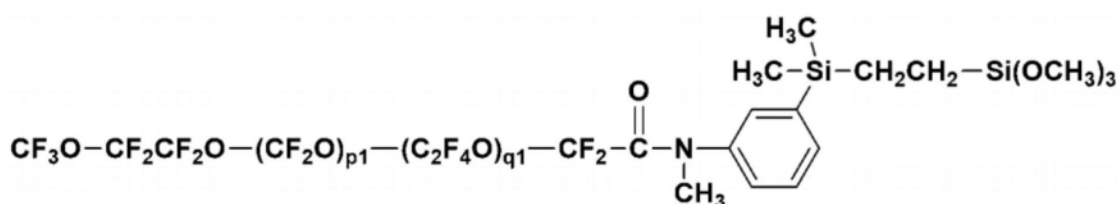
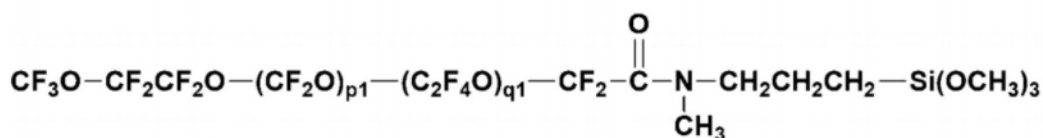
[0313]



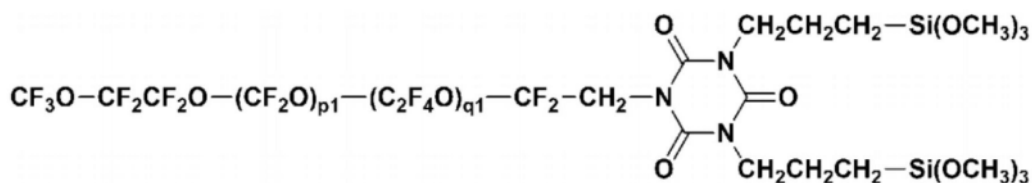
[0314] [化85]



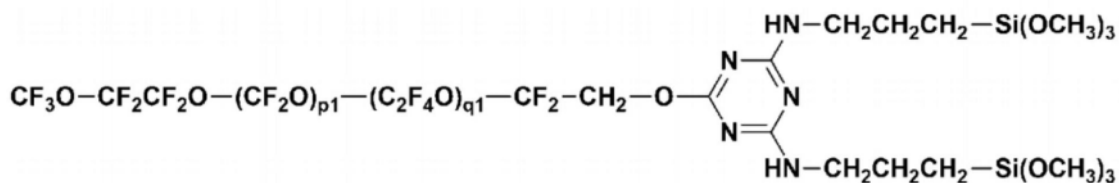
[0315]



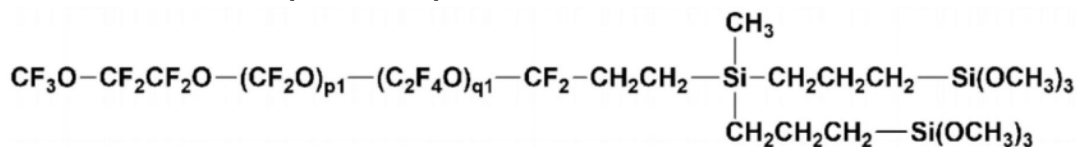
[0316] [化86]



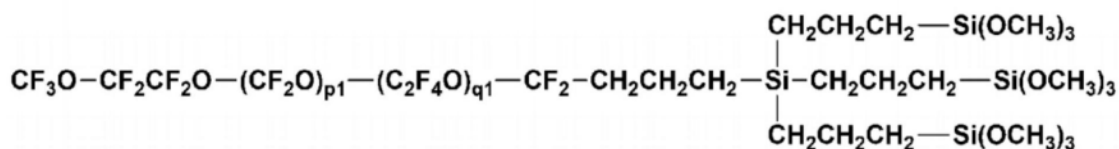
[0317]



[0318] [化87]

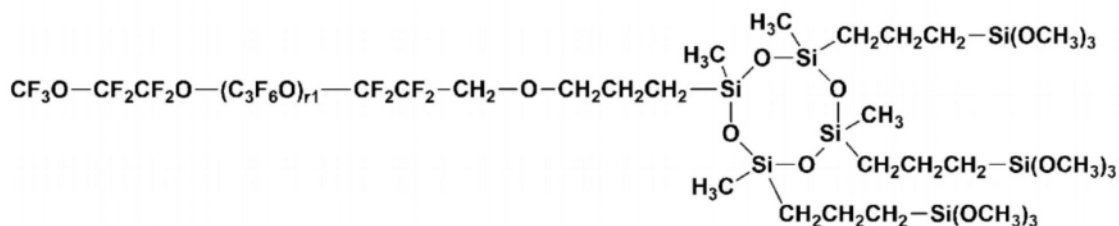
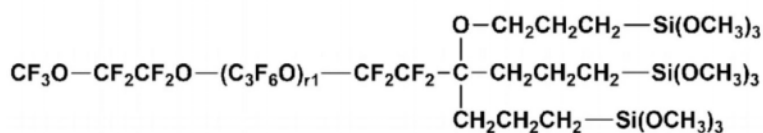
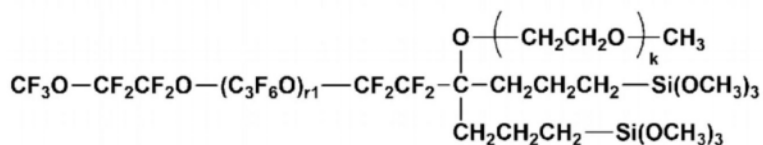
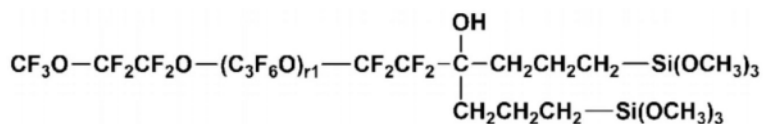
[0319] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 

[0320]

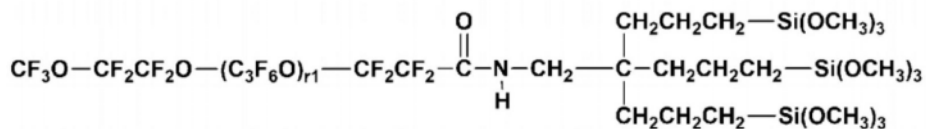
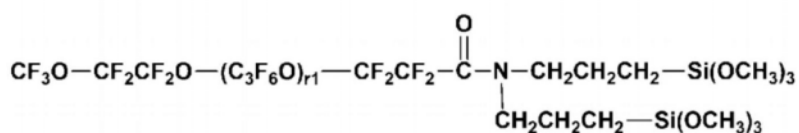
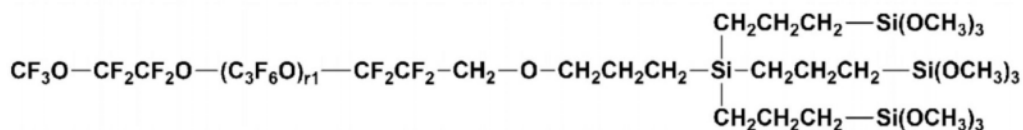
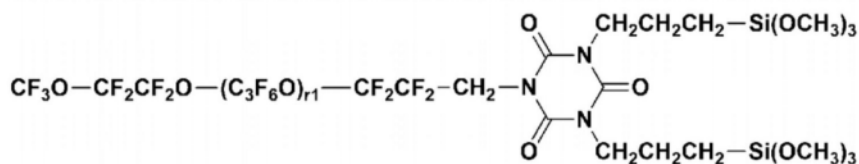


[0321] [化88]

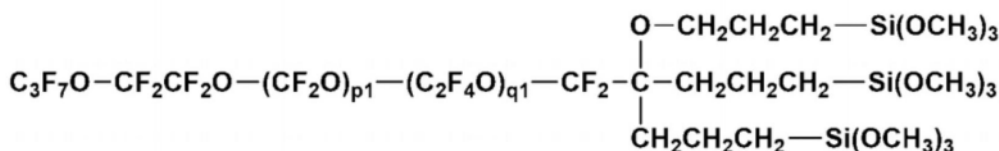
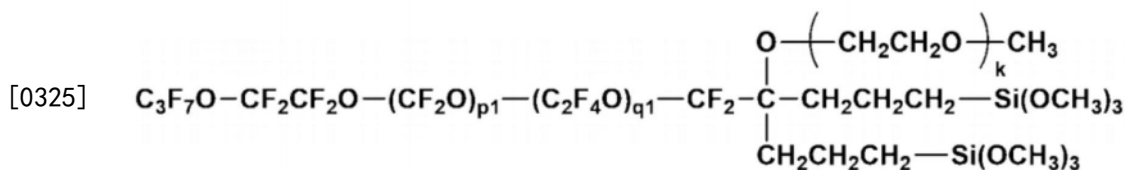
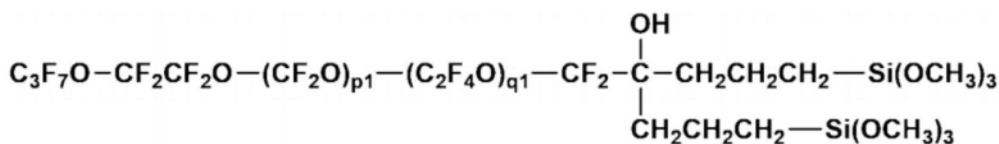
[0322] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r1}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



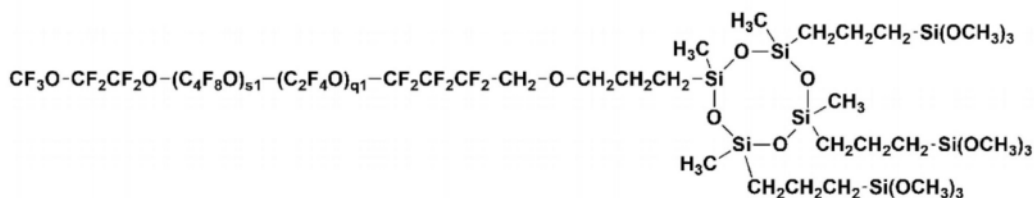
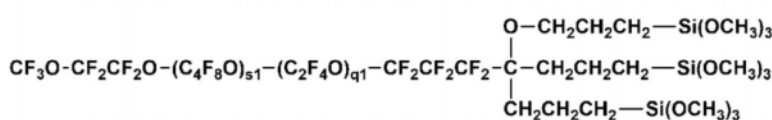
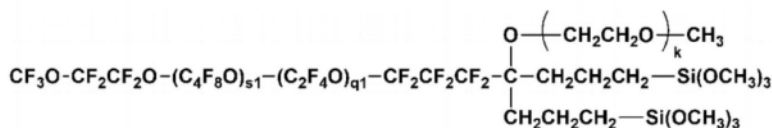
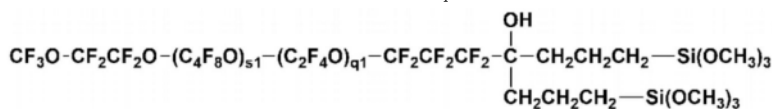
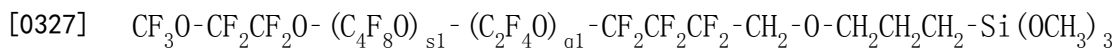
[0323]



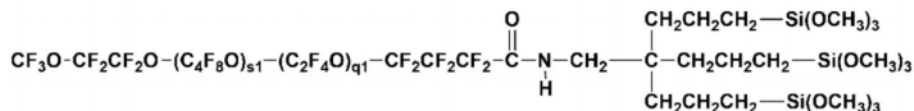
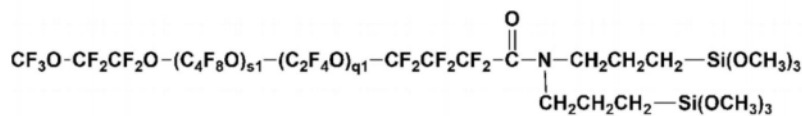
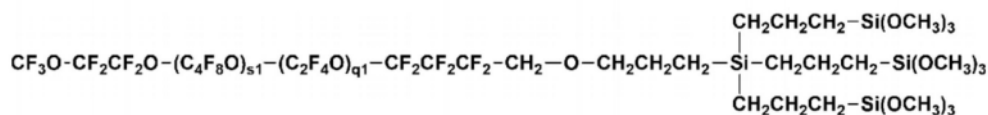
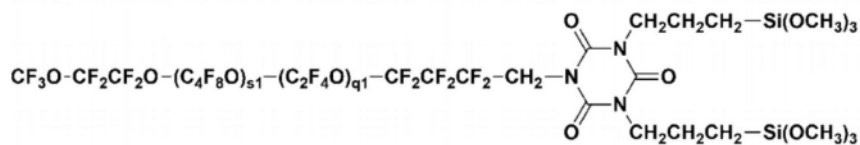
[0324] [化89]

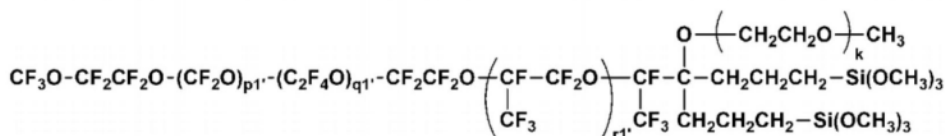
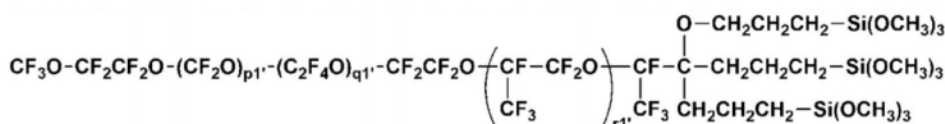
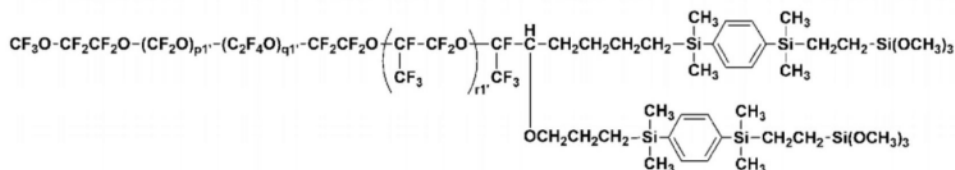


[0326] [化90]



[0328]



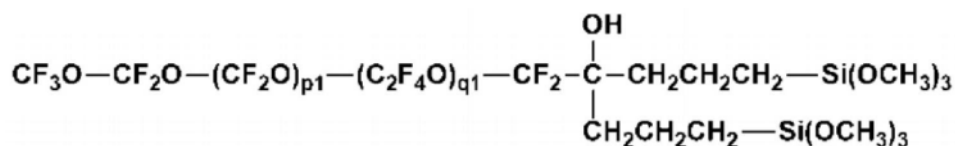
$$\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1'}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1'}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\left(\text{CF}-\text{CF}_2\text{O}\right)_{r1'}-\text{CF}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}\left(\text{OCH}_3\right)_3$$
$$\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1'}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1'}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\left(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}\right)_{r1'}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\left(\text{CF}-\text{CF}_2\text{O}\right)_{r1}-\text{CF}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

$$\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1'}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1'}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\left(\begin{array}{c} \text{CF}-\text{CF}_2\text{O} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}\right)_{r1'}-\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CF}-\text{C} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$$

The diagram shows a linear polyether chain segment consisting of two repeating units: a tetrafluoroethylene unit (-CF=CF-) and a tetrahydrofuran unit (-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-). The chain is terminated by a hydrogen atom (H) at one end and a trifluoromethyl group (CF_3) at the other.

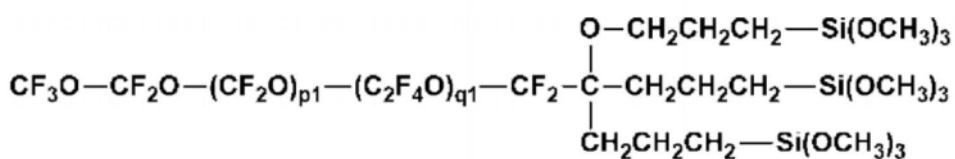
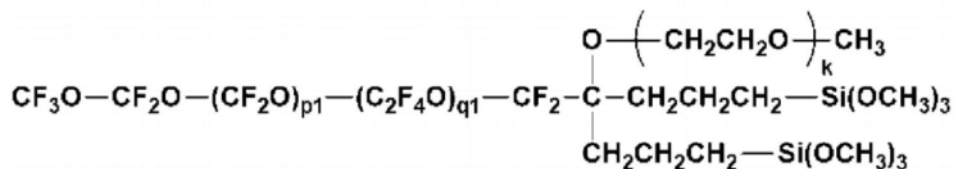
The diagram illustrates a dendritic dendronized polymer architecture. It features a central core where multiple linear polyether chains are covalently bonded. Each branch of the dendron consists of a linear polyether chain segment, which is further functionalized with terminal groups such as hydroxyl (-OH), methoxy (-OCH_3), or trifluoromethyl (-CF_3) groups, creating a highly branched, tree-like structure.

74

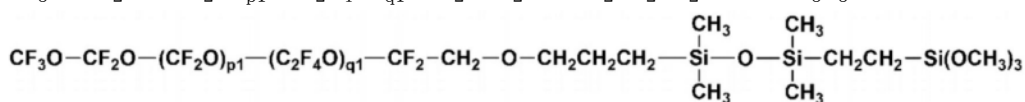
[0339] [化95]



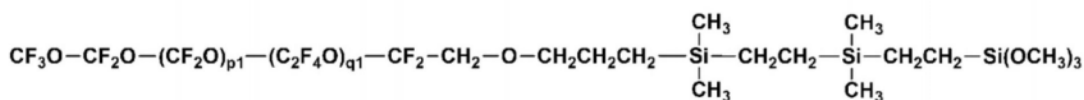
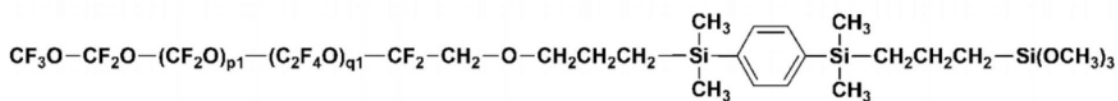
[0340]



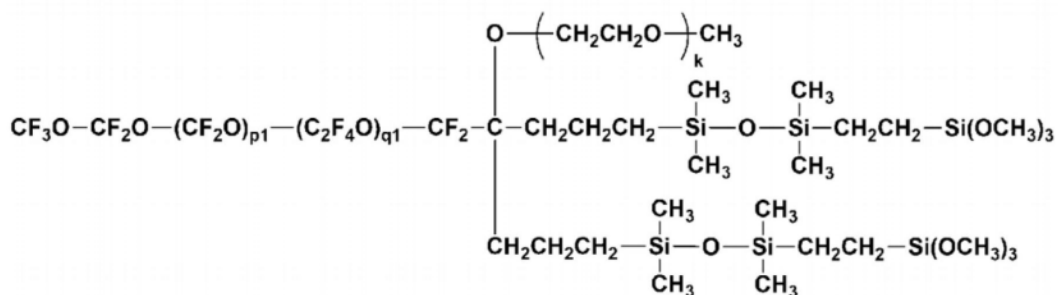
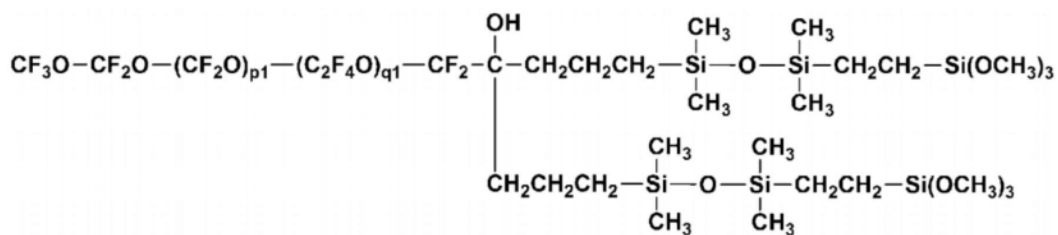
[0341] [化96]

[0342] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 

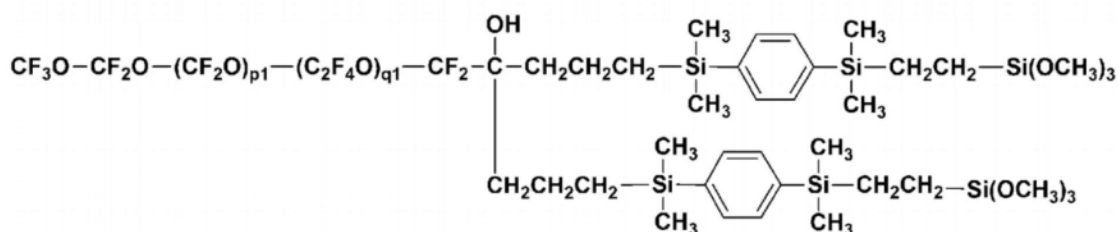
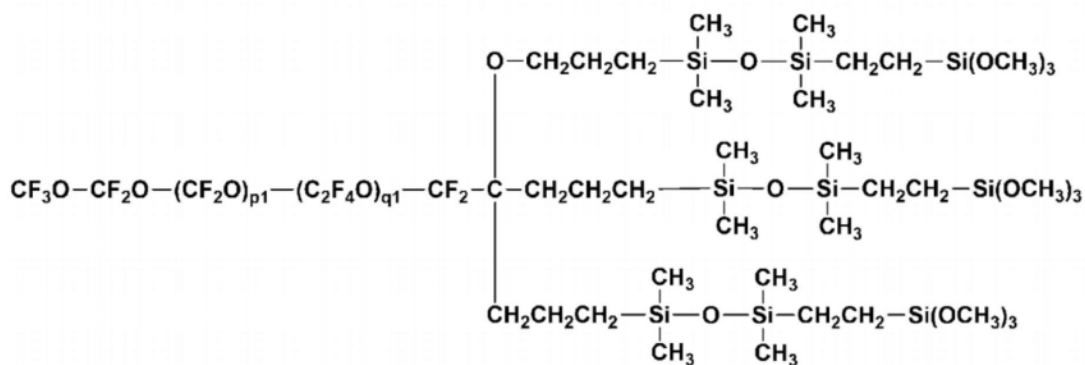
[0343]



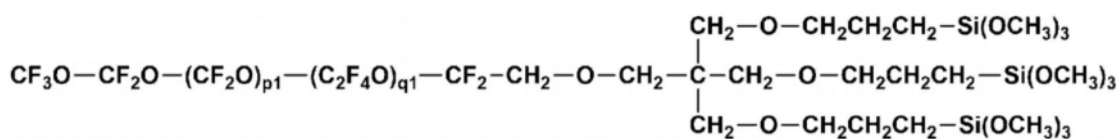
[0344] [化97]



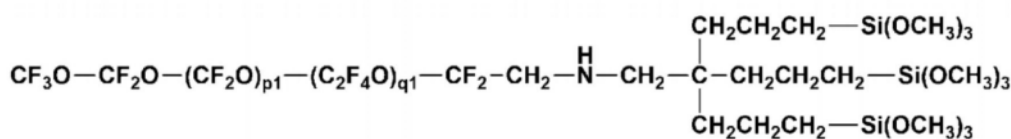
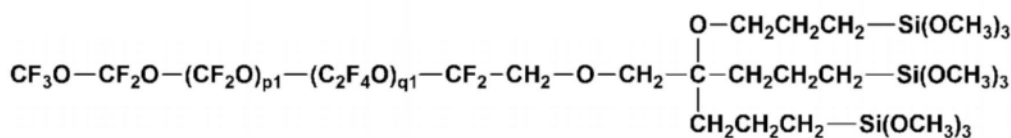
[0345]



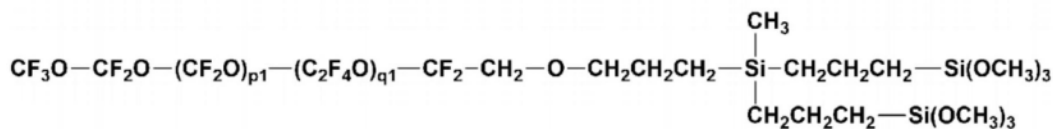
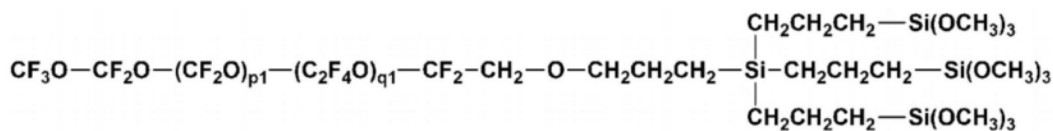
[0346] [化98]



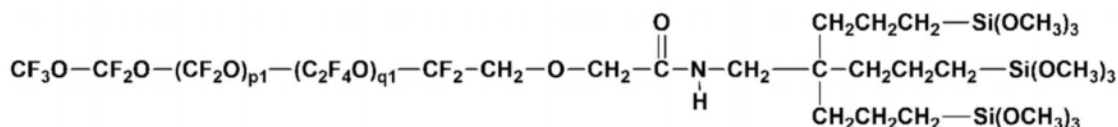
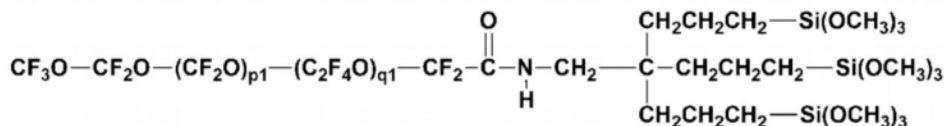
[0347]



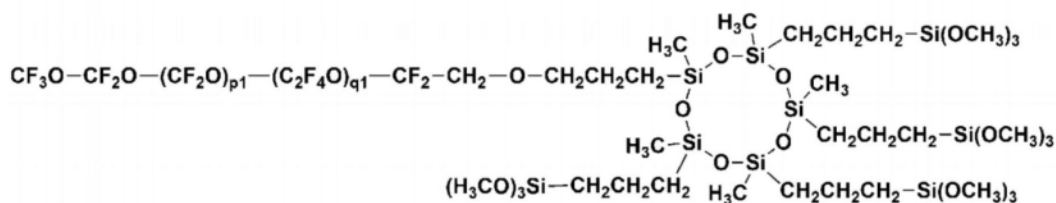
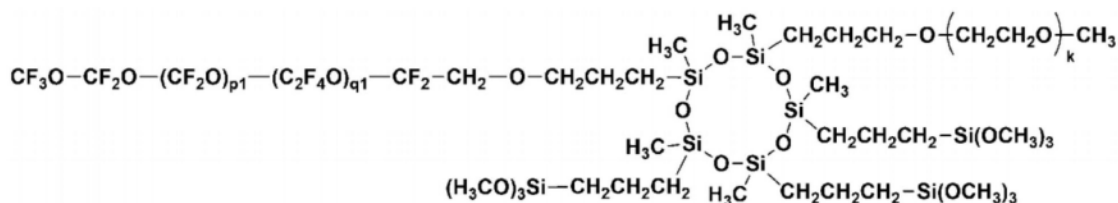
[0348] [化99]



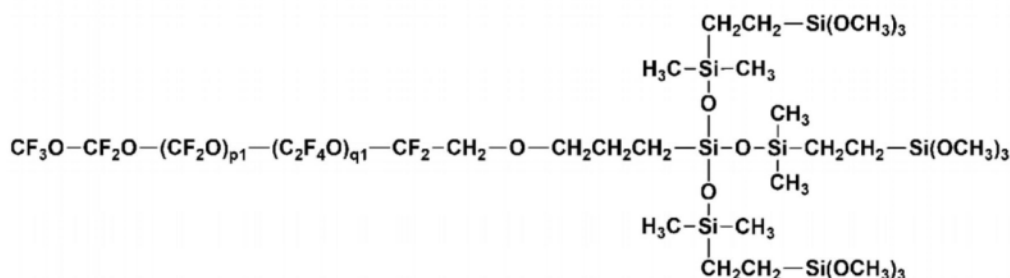
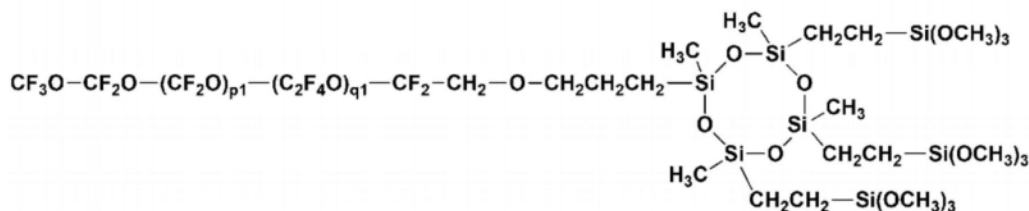
[0349]



[0350] [化100]

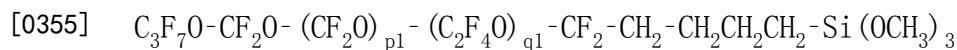
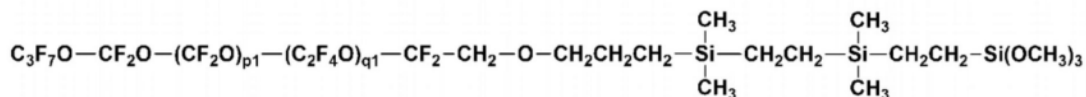
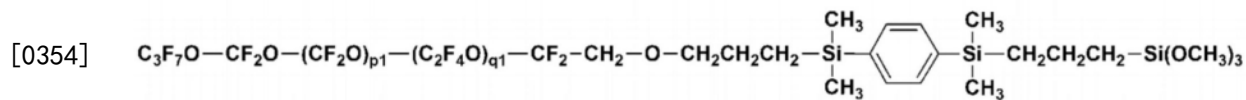
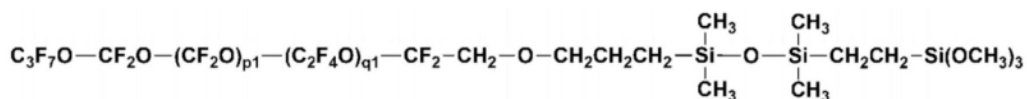


[0351]

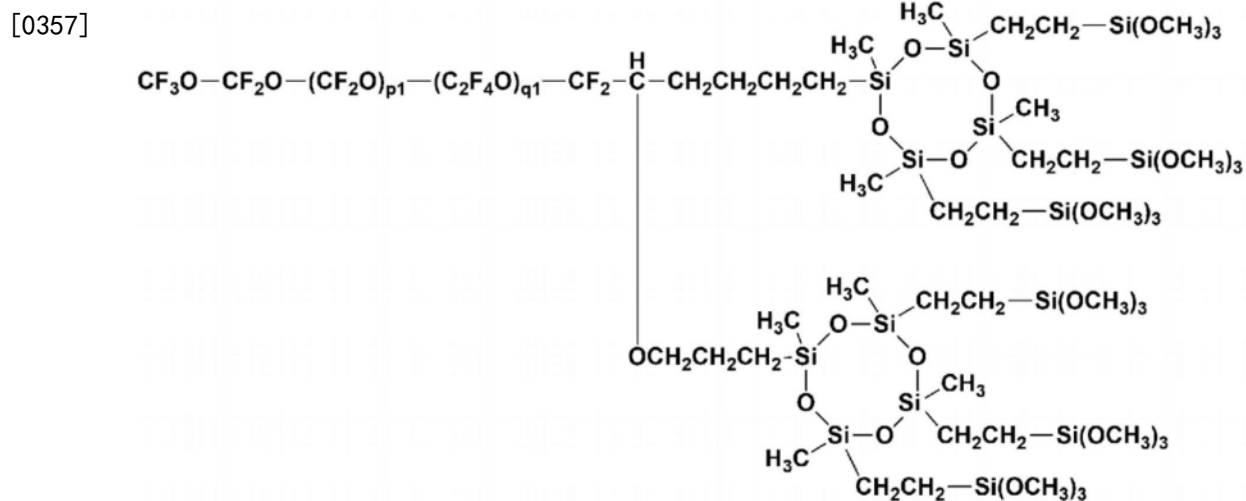
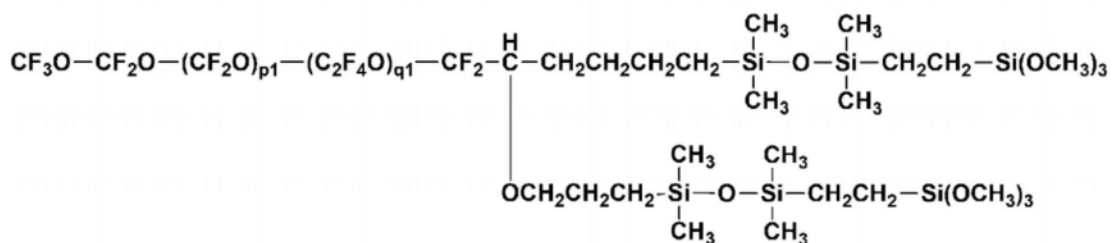
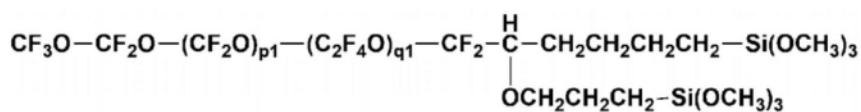


[0352] [化101]

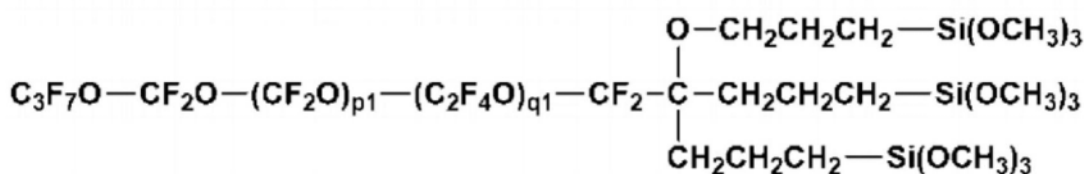
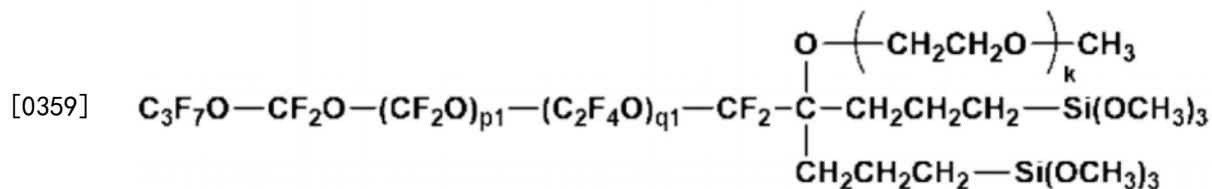
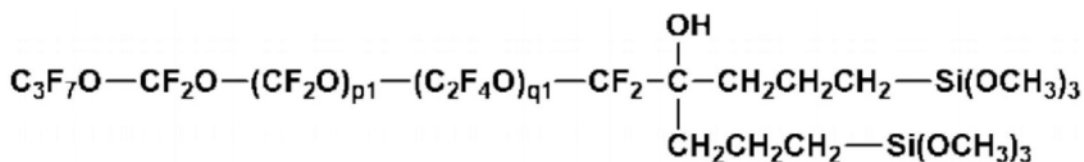
[0353] $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



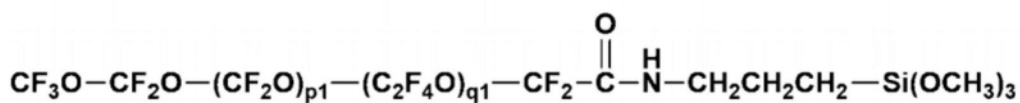
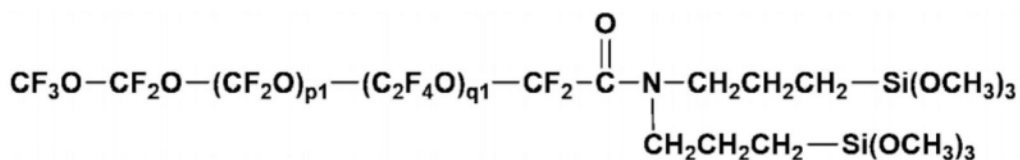
[0356] [化102]



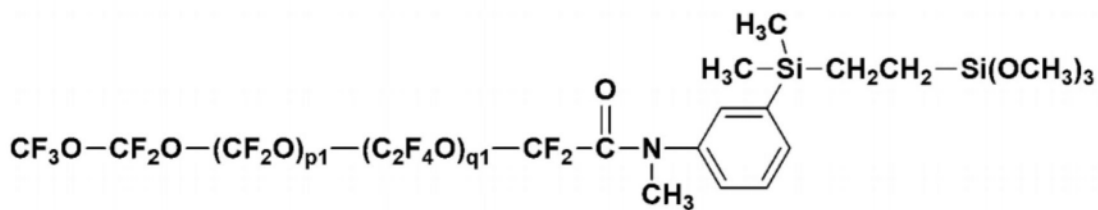
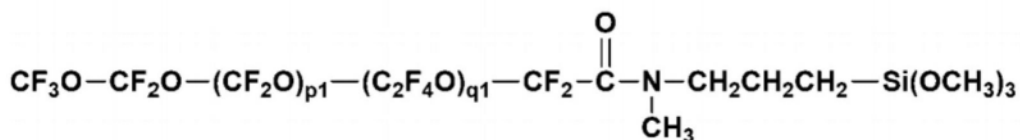
[0358] [化103]



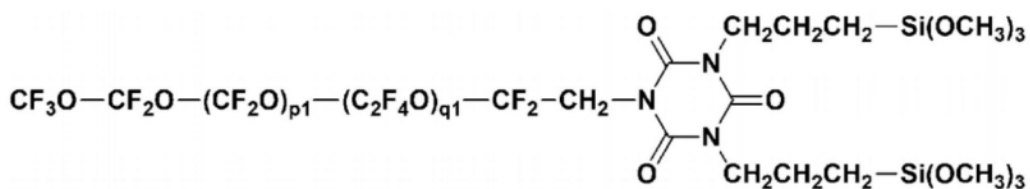
[0360] [化104]



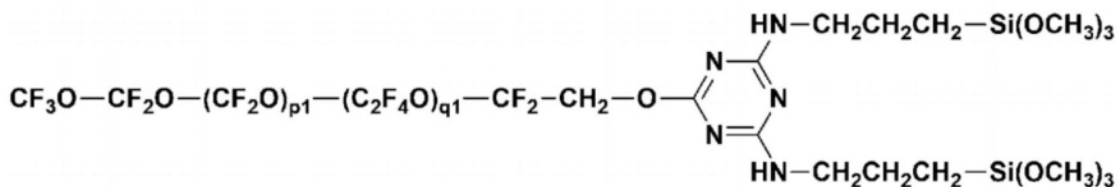
[0361]



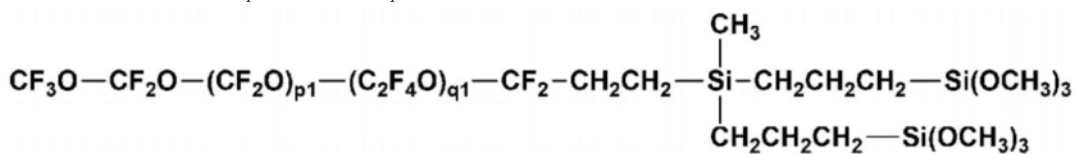
[0362] [化105]



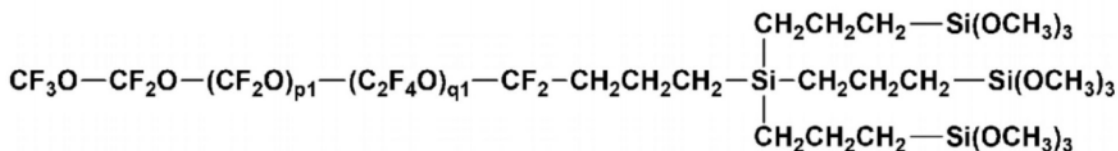
[0363]



[0364] [化106]

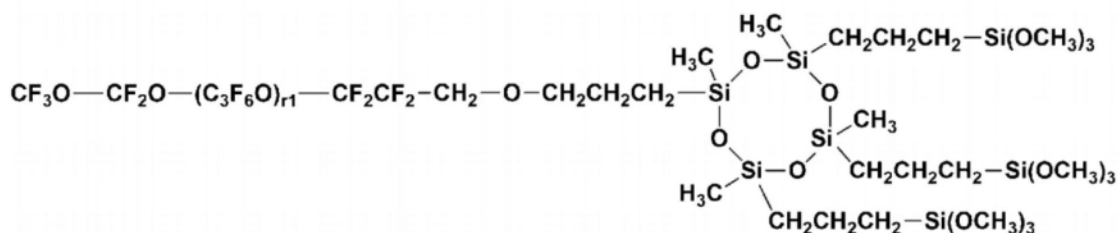
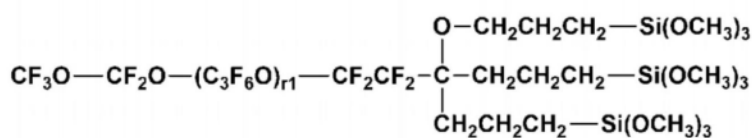
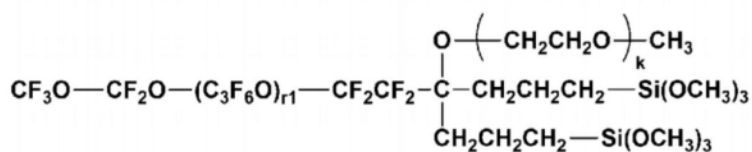
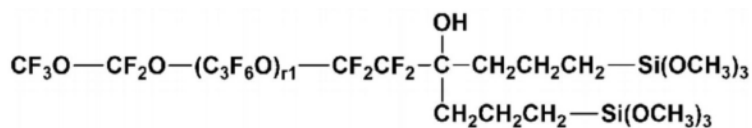
[0365] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 

[0366]

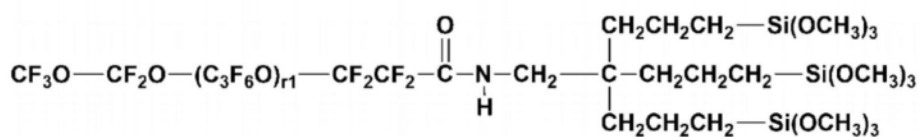
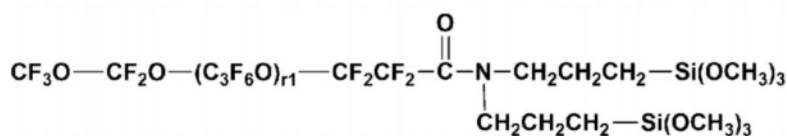
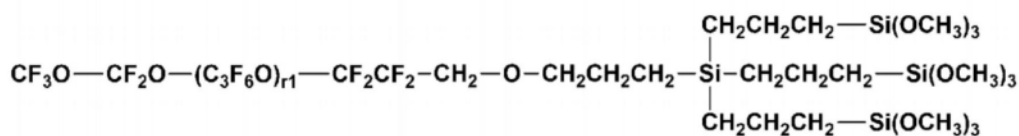
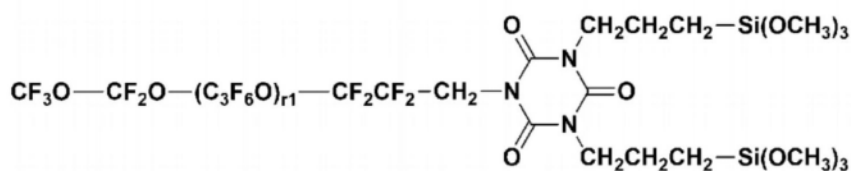


[0367] [化107]

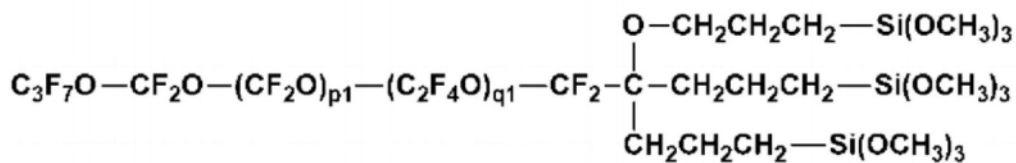
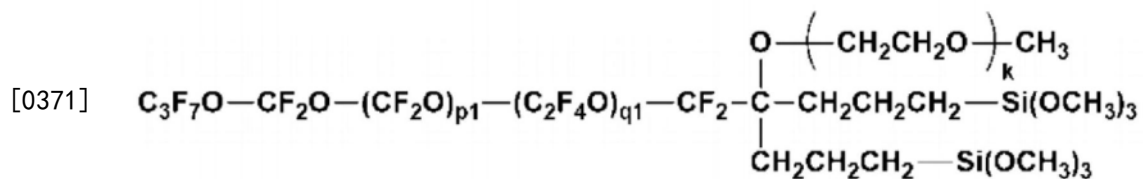
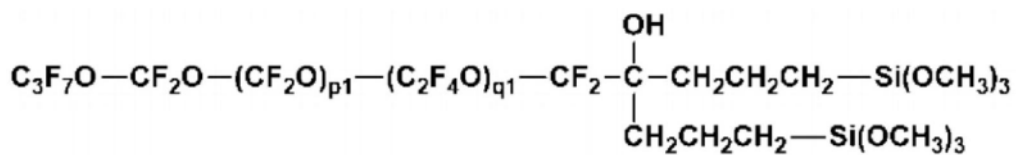
[0368] $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r1}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$



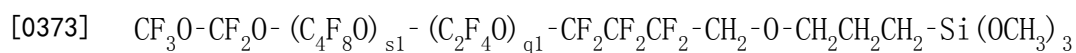
[0369]

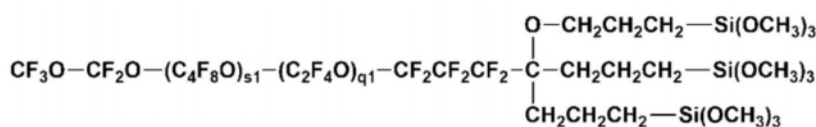
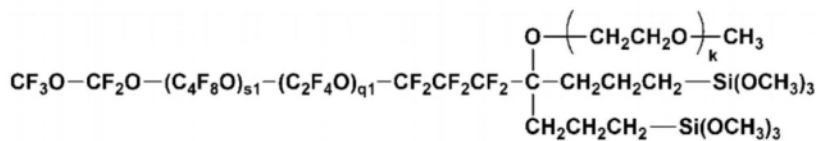
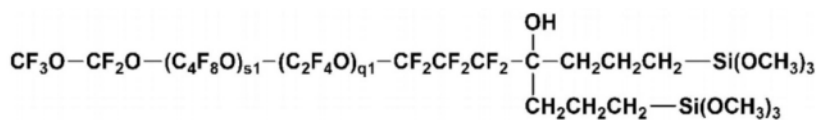


[0370] [化108]

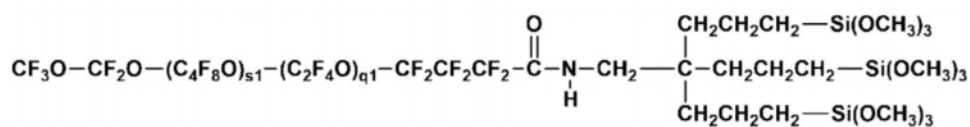
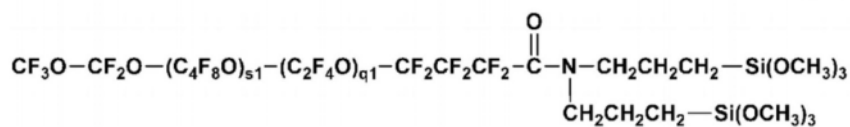
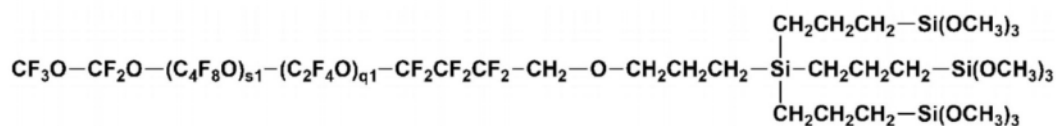
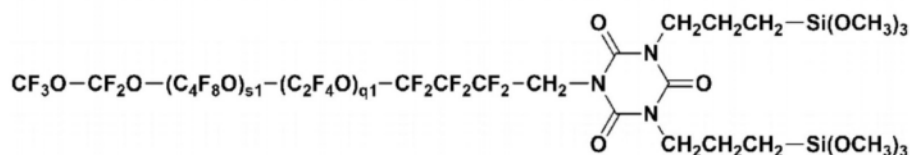
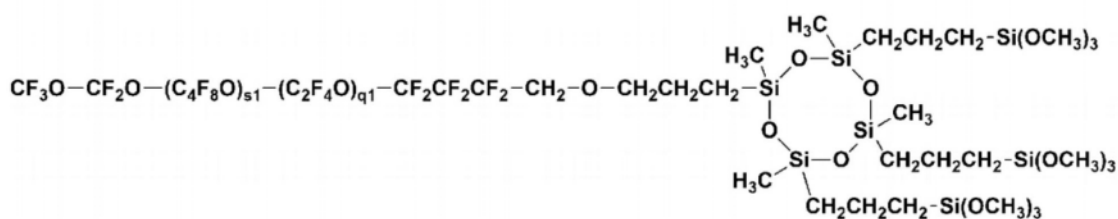


[0372] [化109]

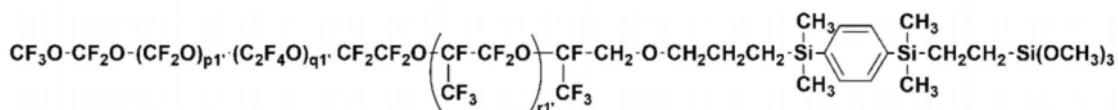
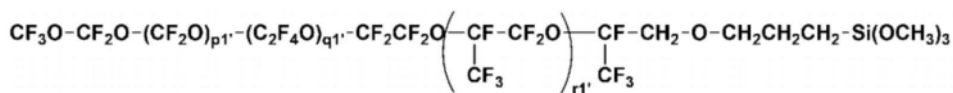




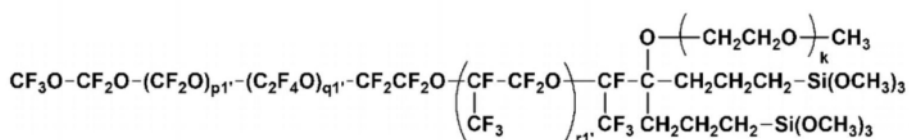
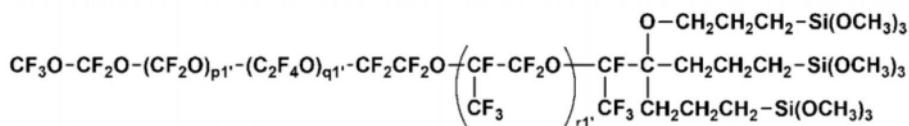
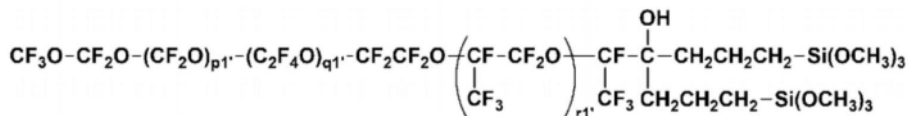
[0374]



[0375] [化110]

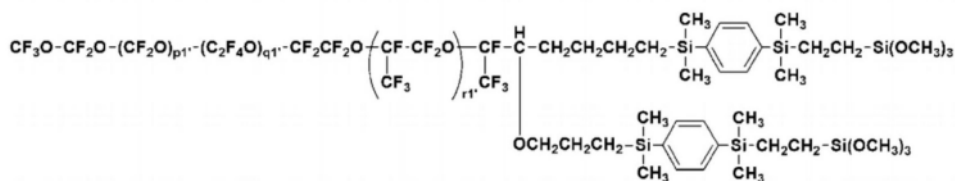
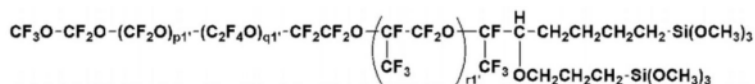


[0376]

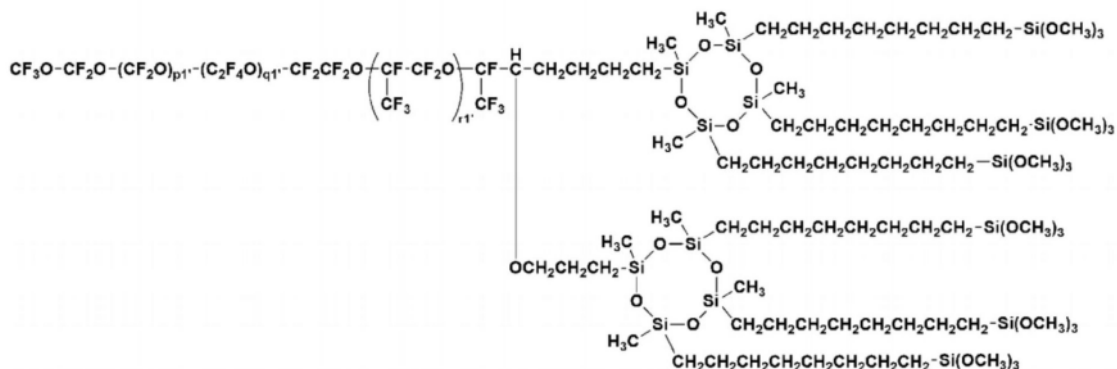


[0377]

[化111]

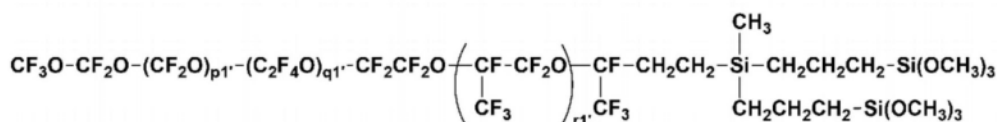
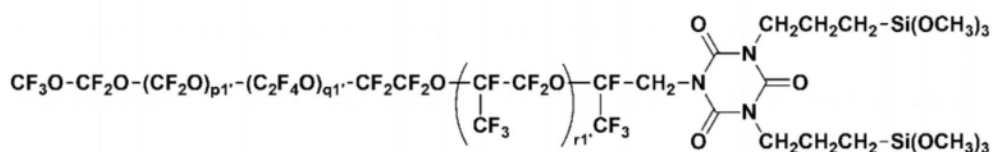
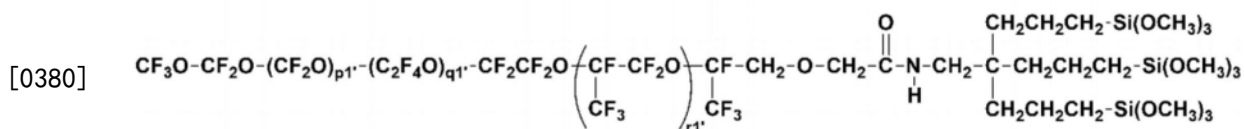
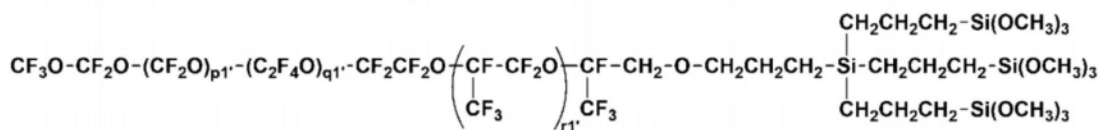
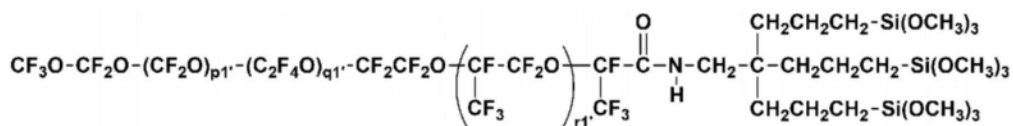


[0378]

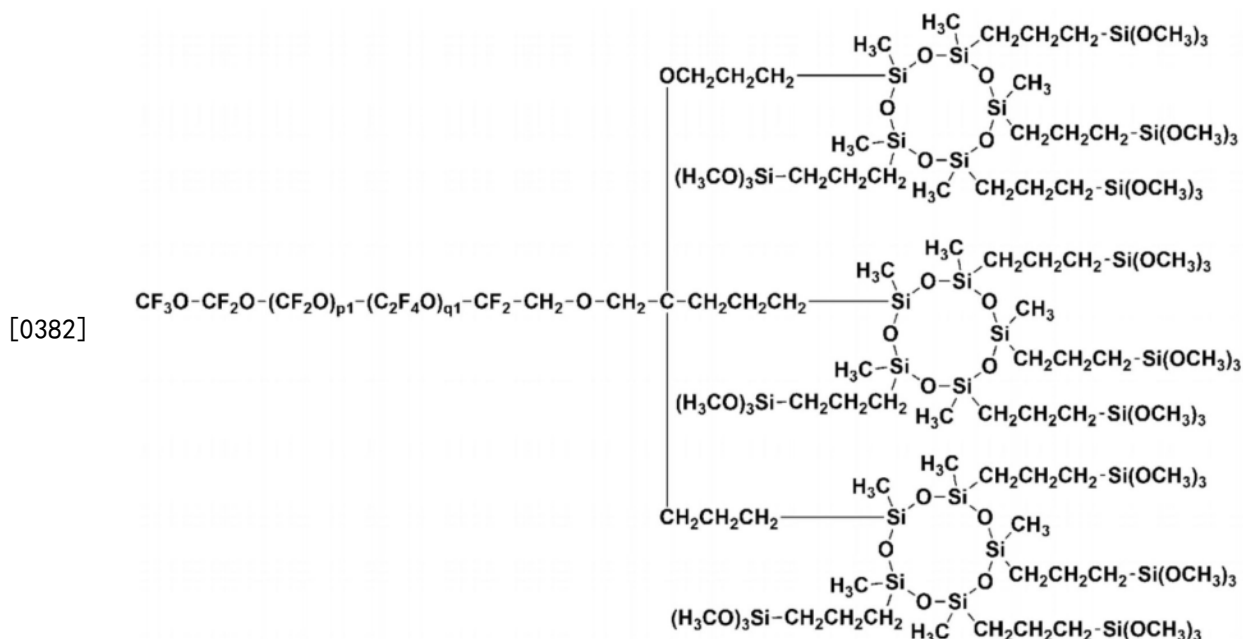


[0379]

[化112]



[0381] [化113]



[0383] (式中,p1、q1、r1、s1各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~199的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,不过,各式中的p1、q1、r1、s1的合计为10~200。另外,p1'、q1'、r1'各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~197的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,不过,各式中的p1'、q1'、r1'的合计为9~199。在带有p1、q1、r1、s1、p1'、q1'的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。k为1~20的整数。)

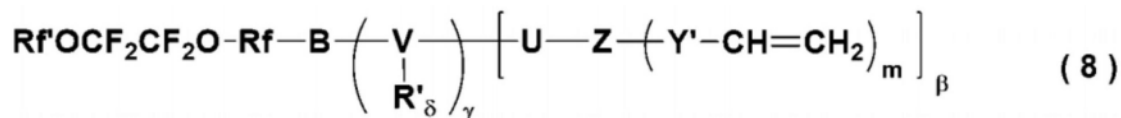
[0384] 作为由上述式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备方法,例如可列举出下述的方法。

[0385] 使在分子链单末端具有一个以上的烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物溶解于溶

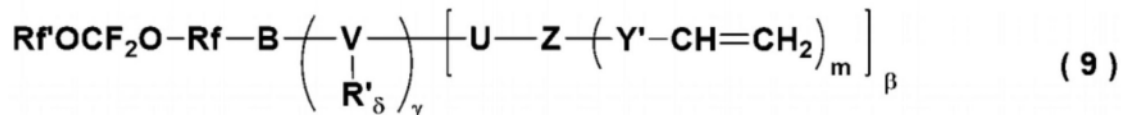
剂例如1,3-双(三氟甲基)苯等氟系溶剂中,将例如在三氯硅烷、三烷氧基硅烷等在分子中具有SiH基和硅烷醇基(与硅原子键合的羟基)或水解性甲硅烷基(卤素原子、烷氧基等键合的甲硅烷基)的有机硅化合物混合,在氢化硅烷化反应催化剂例如氯铂酸/乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液存在下、40~120℃、优选60~100℃、更优选约80℃的温度下熟化1~72小时、优选20~36小时、更优选约24小时。再有,作为在分子中具有SiH基和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物,使用了三氯硅烷等含有SiH基的卤代(有机)硅化合物的情况下,然后,可将甲硅烷基上的取代基(卤素原子)变换为作为其他水解性基团的烷氧基等例如甲氧基等。

[0386] 其中,在由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中,作为由式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中使用的在分子链单末端具有一个以上的烯基部位的含有氟聚醚基的聚合物,能够例示由下述通式(8)表示的在分子链单末端具有一个以上的烯基部位的含有氟聚醚基的聚合物,作为由式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中使用的在分子链单末端具有一个以上的烯基部位的含有氟聚醚基的聚合物,能够例示由下述通式(9)表示的在分子链单末端具有一个以上的烯基部位的含有氟聚醚基的聚合物。

[0387] [化114]



[0388]

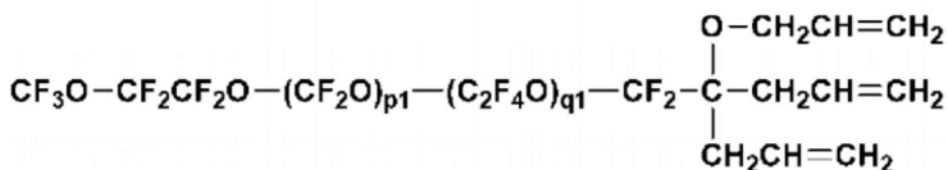
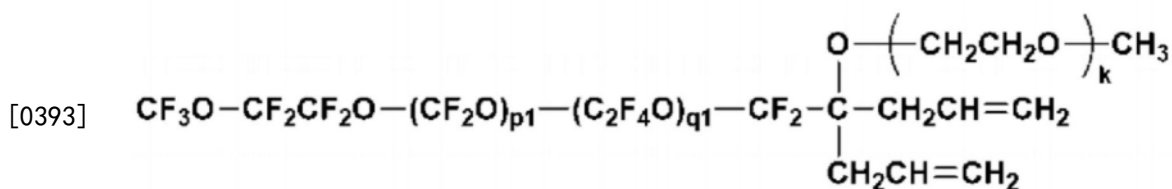
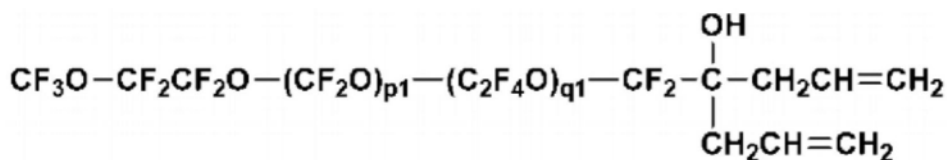


[0389] [式中,Rf、Rf'、B、V、R'、U、Z、β、γ、δ、m与上述相同,Y'独立地为单键、或可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的二价的烃基。]

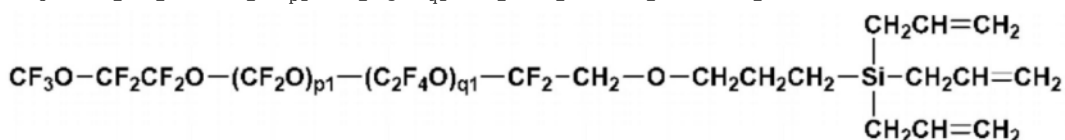
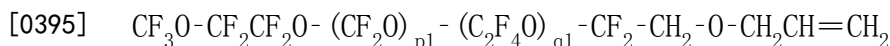
[0390] 在上述式(8)、(9)中,Y'独立地为单键、或可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的、优选碳原子数1~18的二价的烃基,作为该二价的烃基,具体地,优选为选自可包含氧原子或硫原子的碳原子数1~8的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基或亚芳基与二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端键合有碳原子数1~8的亚烷基的二价的基团中的基团。作为Y',优选为碳原子数1~6的直链亚烷基。

[0391] 作为由上述式(8)表示的在分子链单末端具有一个以上的烯基部位的含有氟聚醚基的聚合物,例如可列举出以下的聚合物。

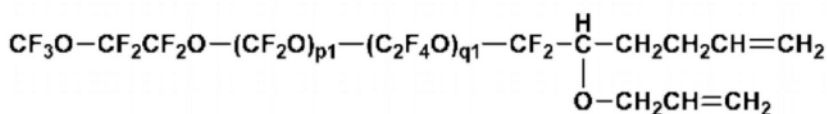
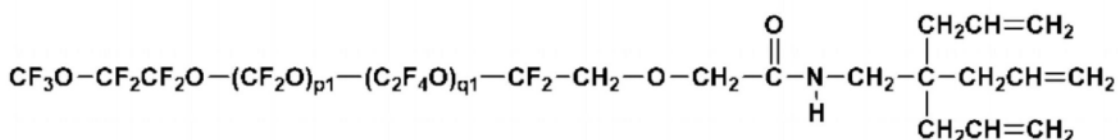
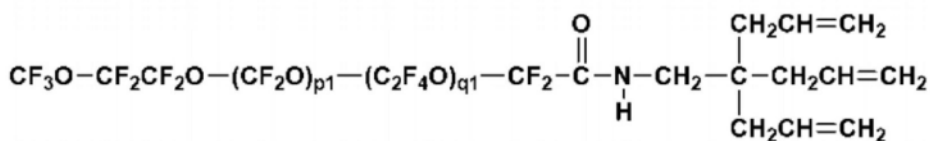
[0392] [化115]



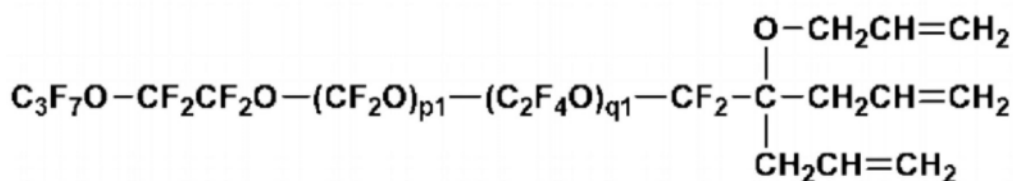
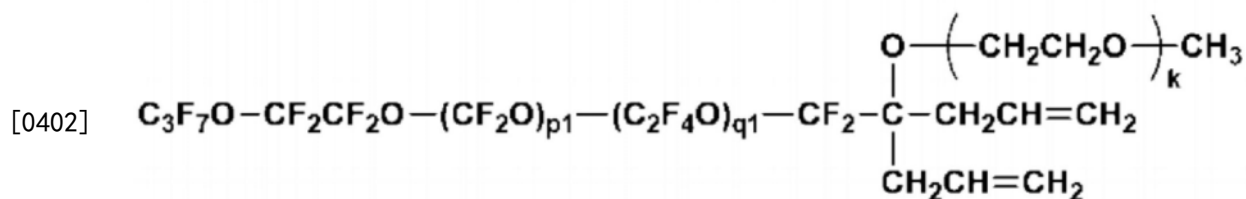
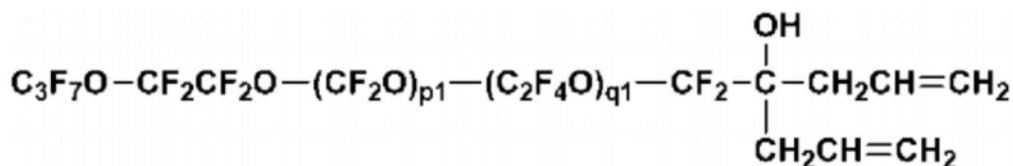
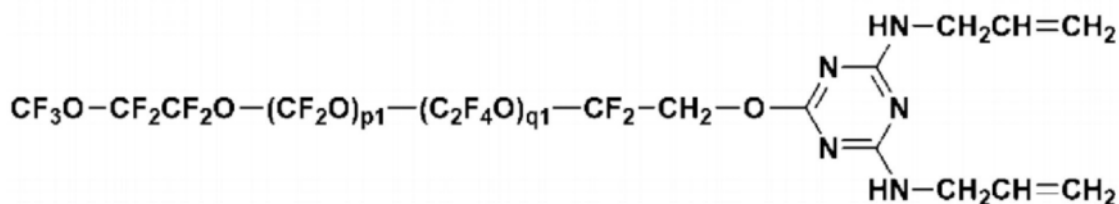
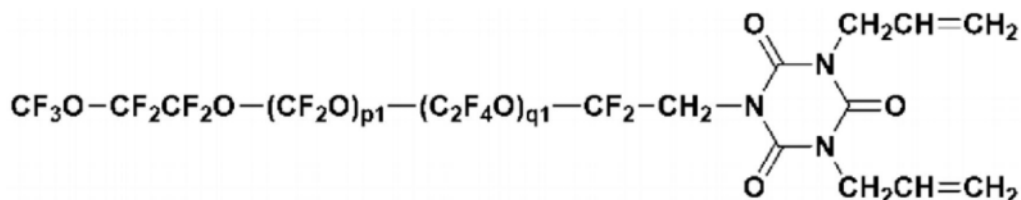
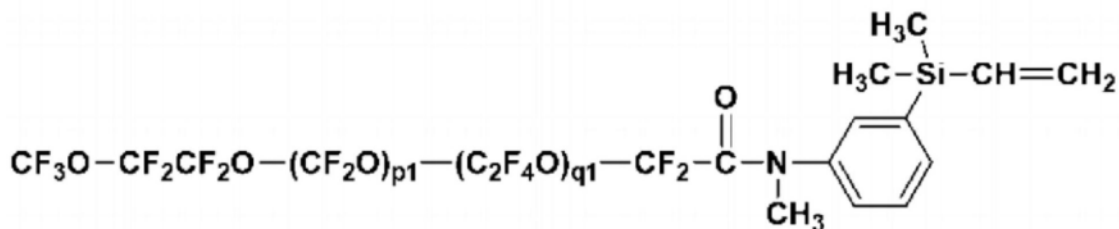
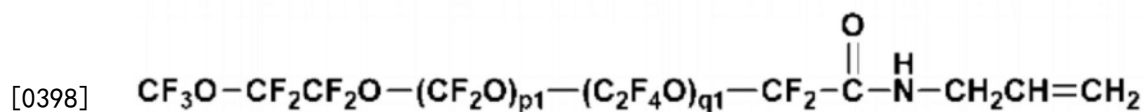
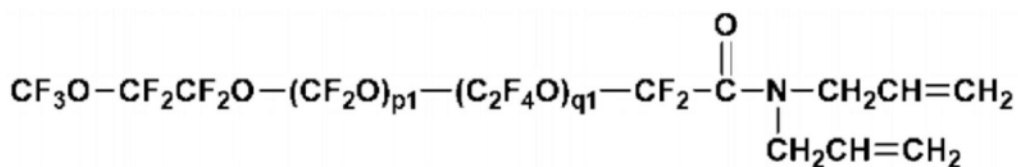
[0394] [化116]



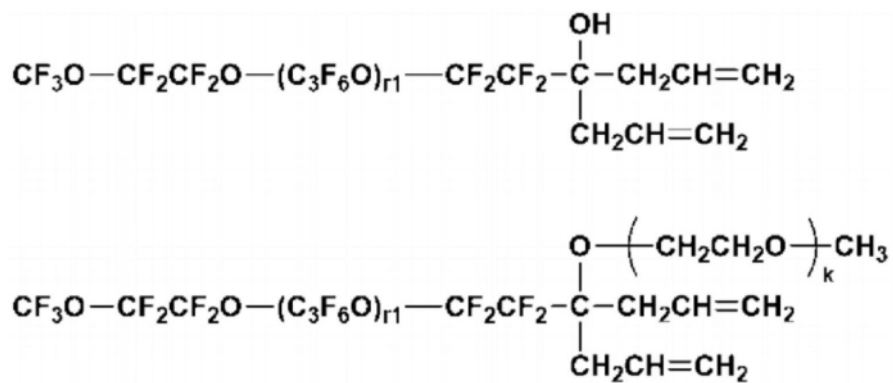
[0396]



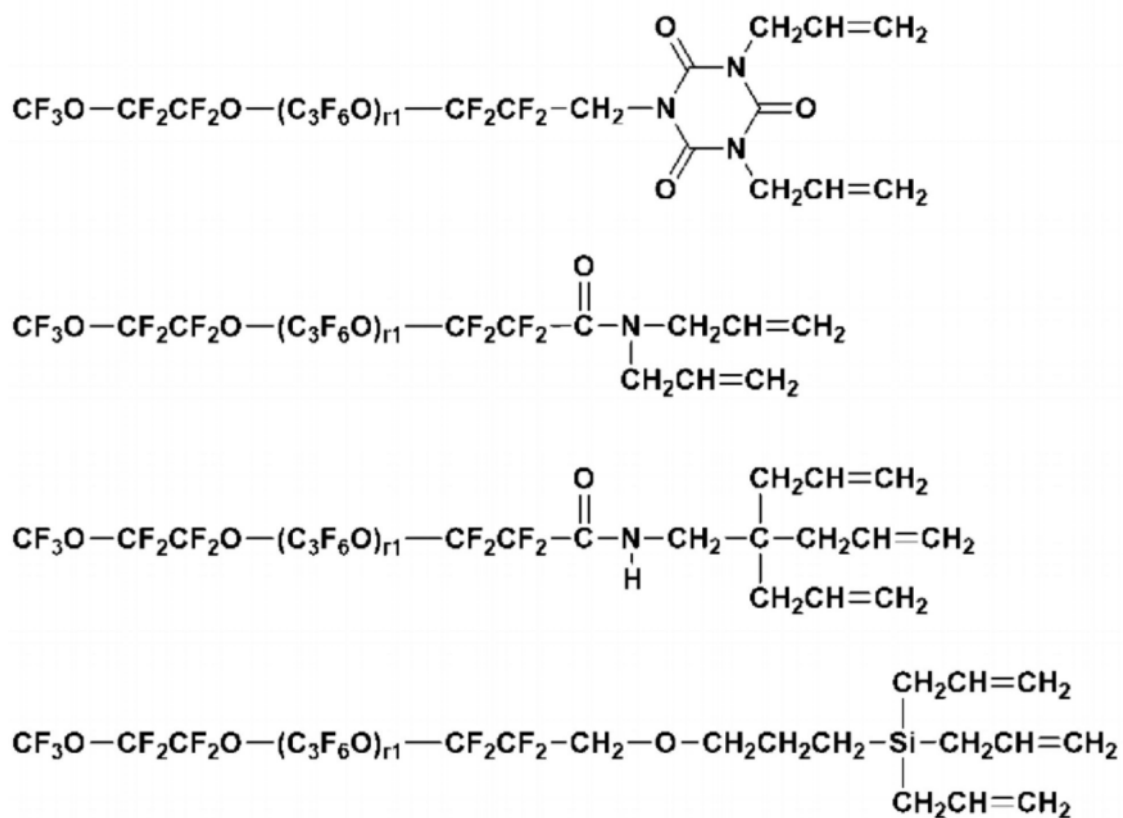
[0397] [化117]



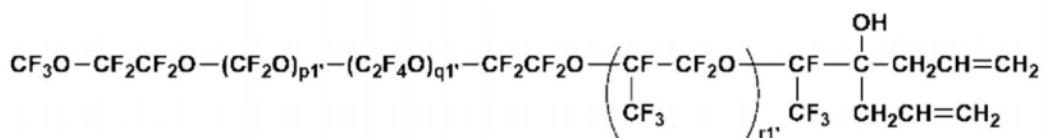
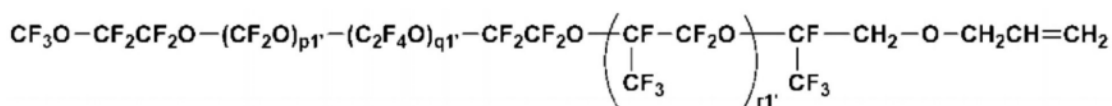
[0403] [化120]



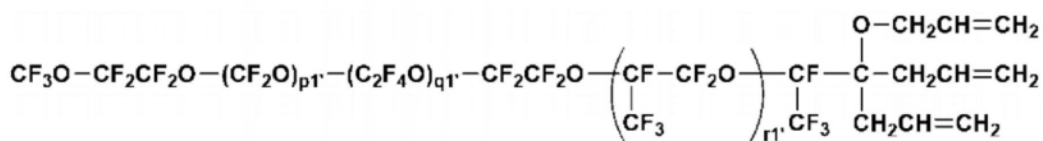
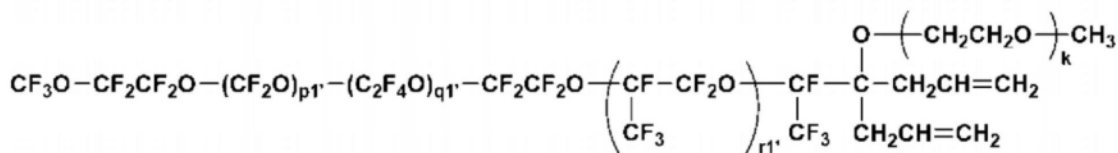
[0404]



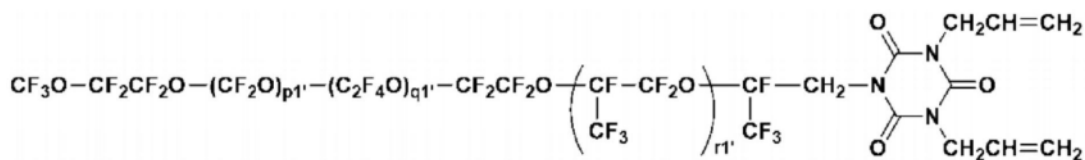
[0405] [化121]



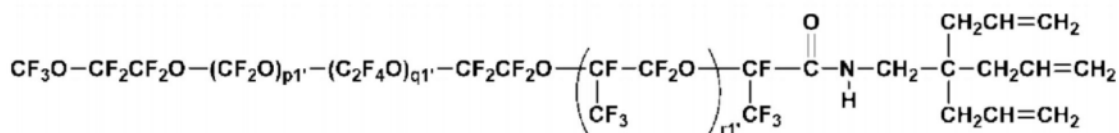
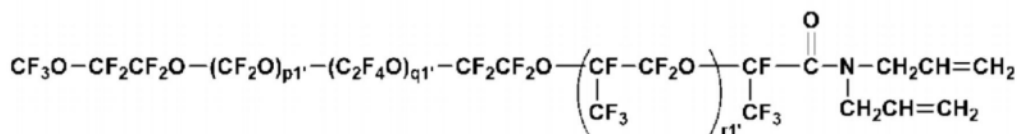
[0406]



[0407] [化122]

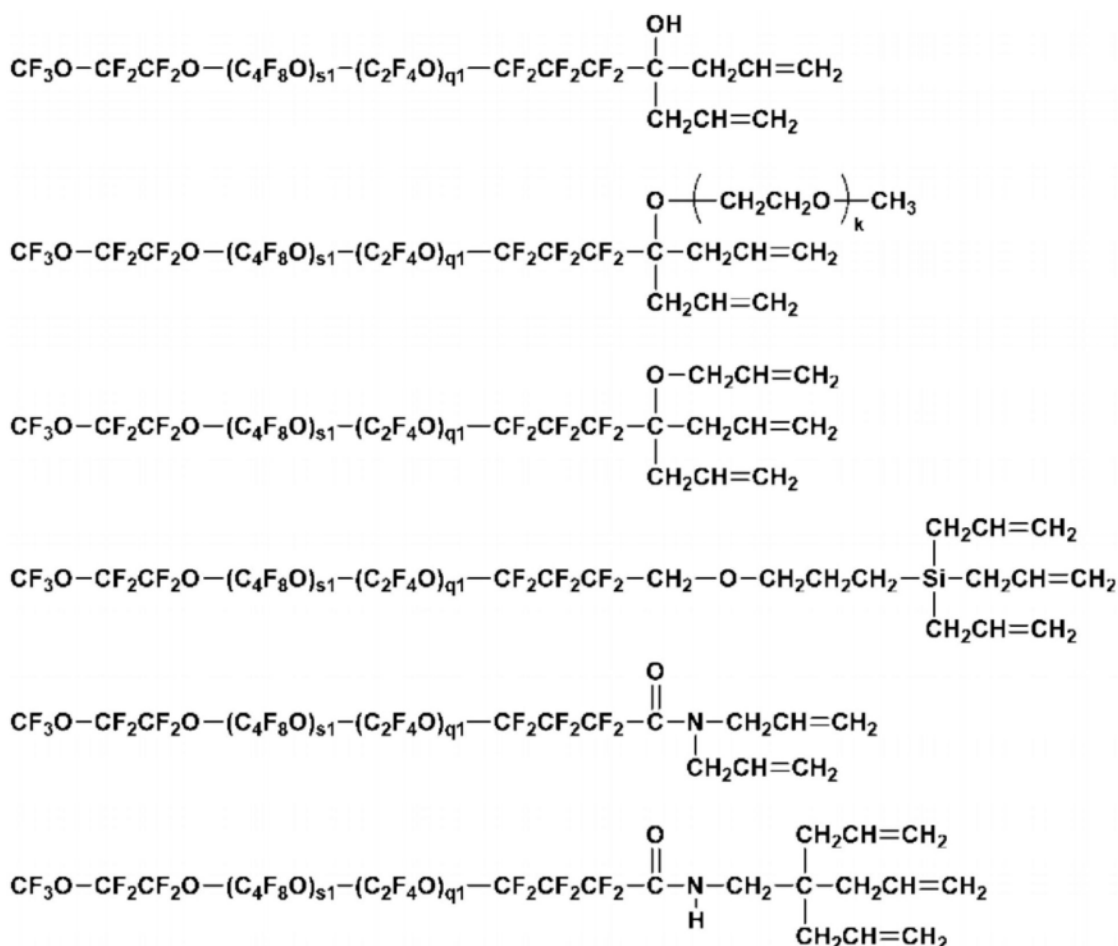


[0408]



[0409] [化123]

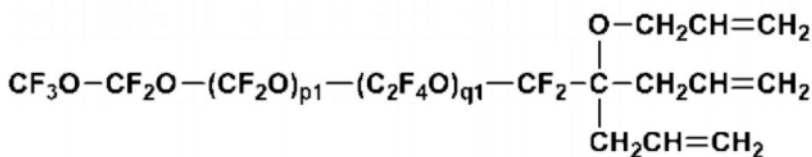
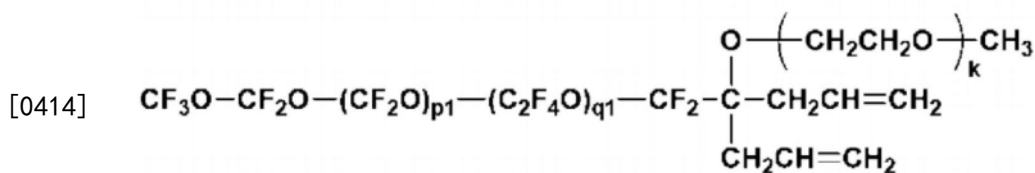
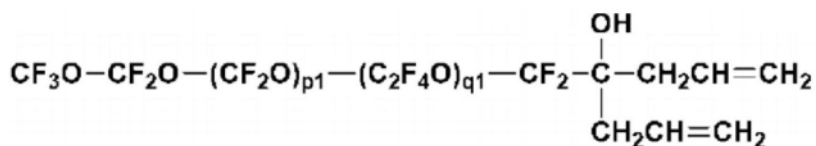
[0410]



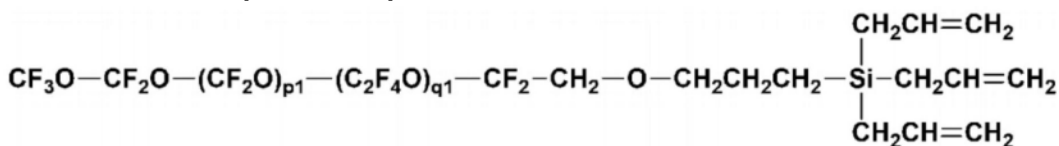
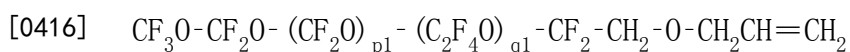
[0411] (式中, $p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~199的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,不过,各式中的 $p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 的合计为10~200。另外, $p1'$ 、 $q1'$ 、 $r1'$ 各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~197的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,不过,各式中的 $p1'$ 、 $q1'$ 、 $r1'$ 的合计为9~199。在带有 $p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 、 $p1'$ 、 $q1'$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。 k 为1~20的整数。)

[0412] 作为由上述式(9)表示的在分子链单末端具有一个以上烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物,例如可列举出以下的聚合物。

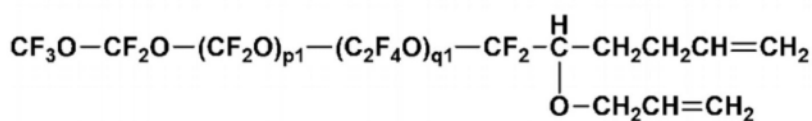
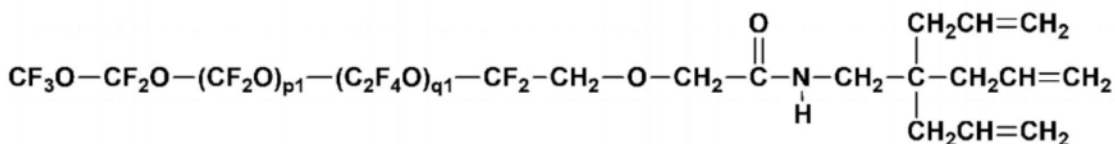
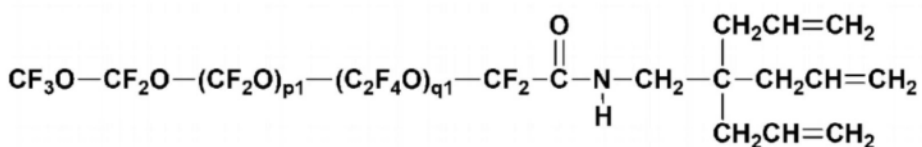
[0413] [化124]



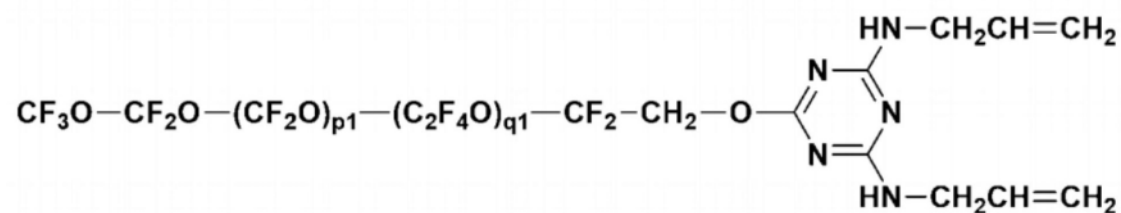
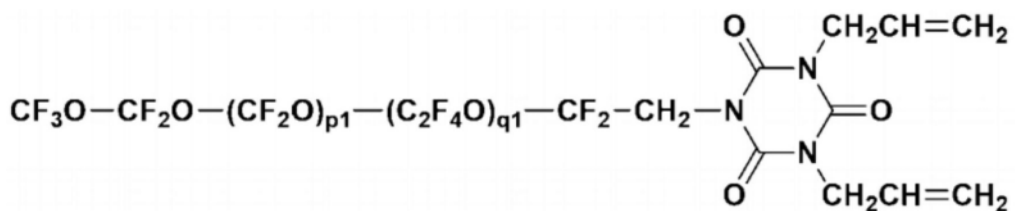
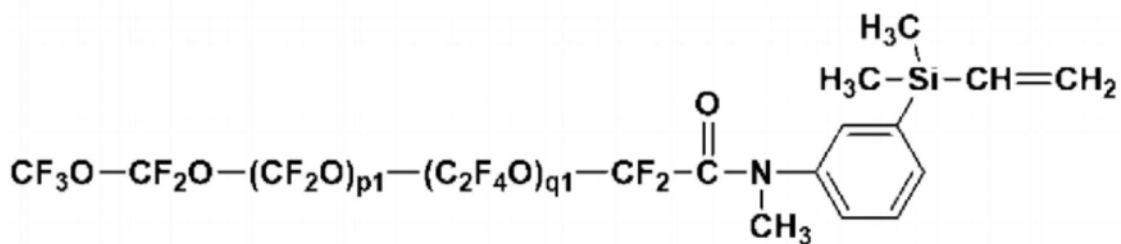
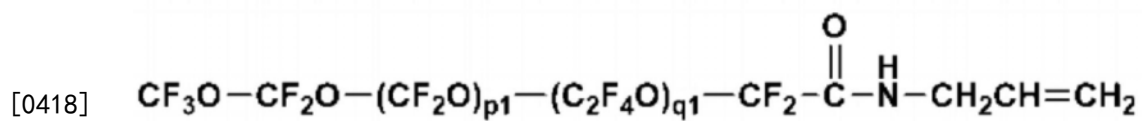
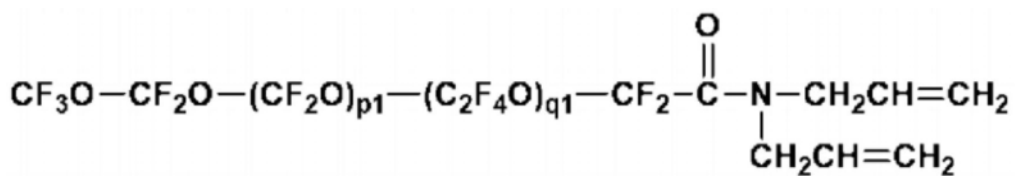
[0415] [化125]

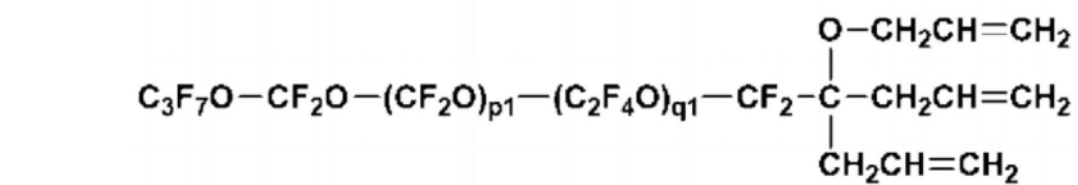
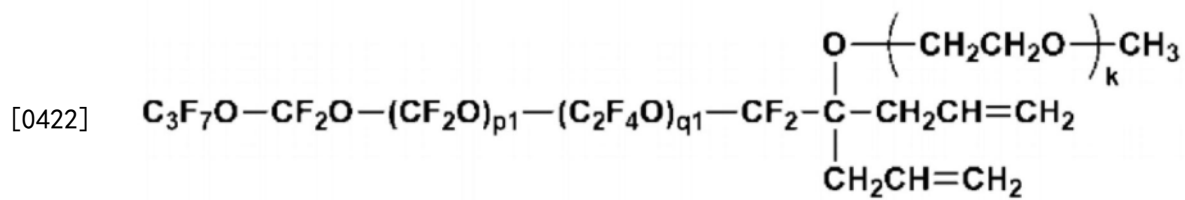
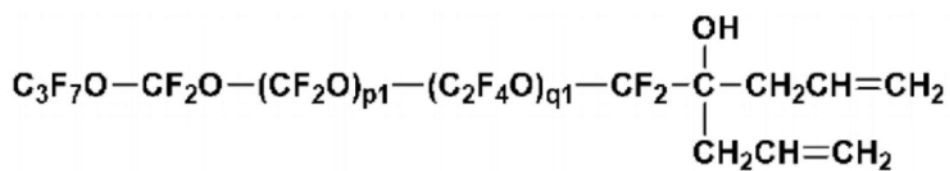


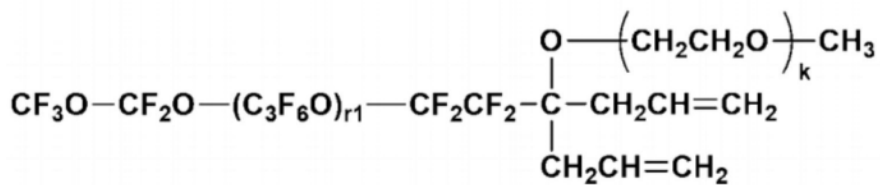
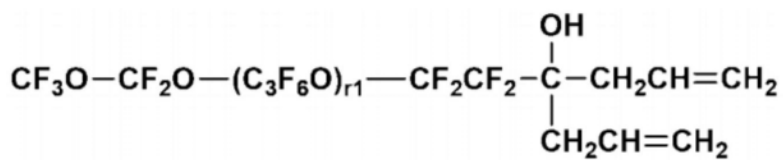
[0417]



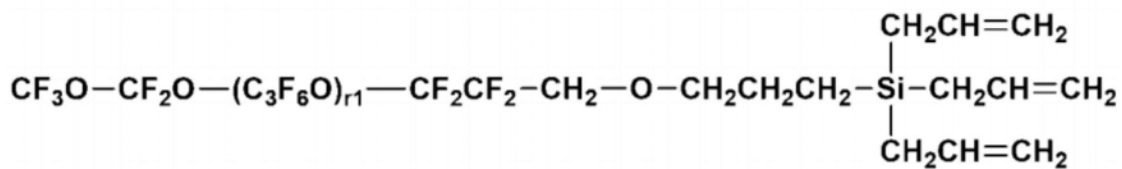
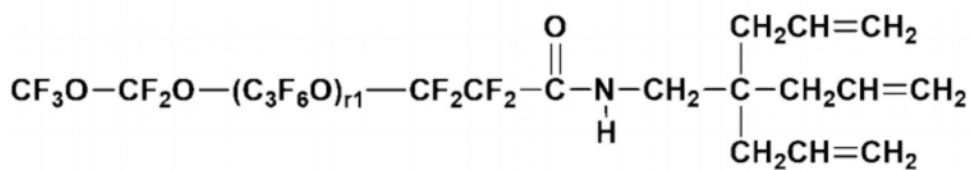
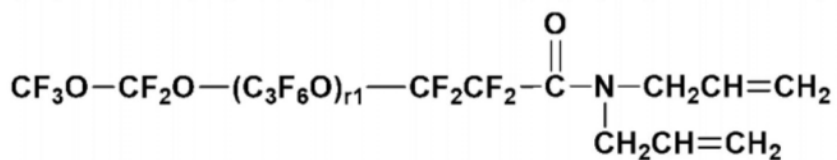
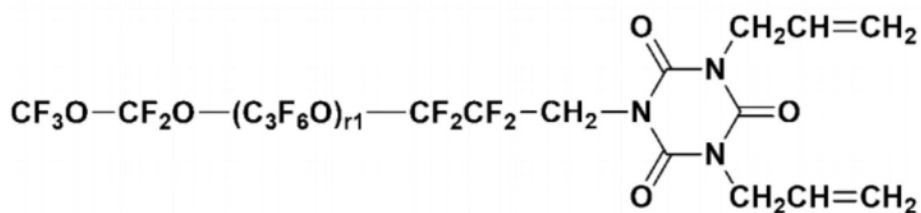
[化126]



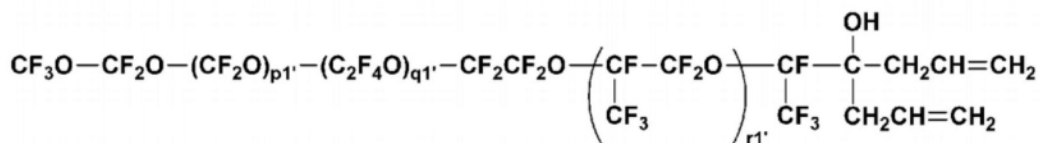
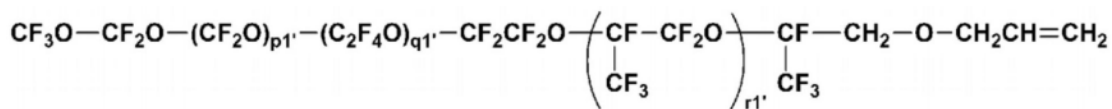




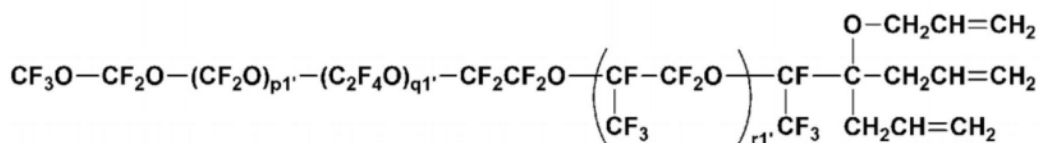
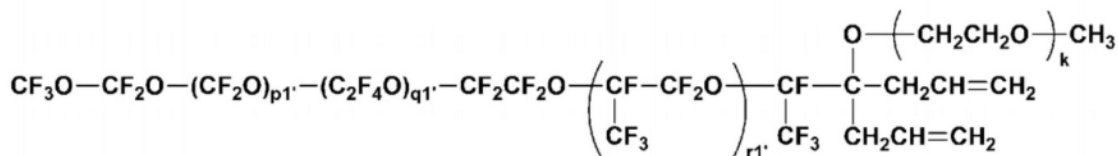
[0424]



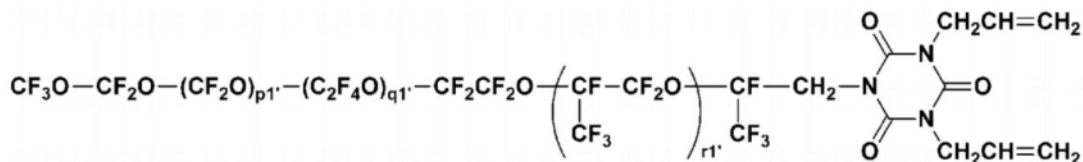
[0425] [化130]



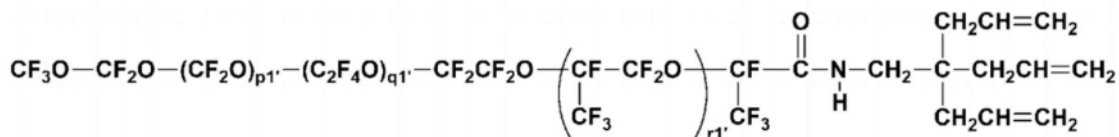
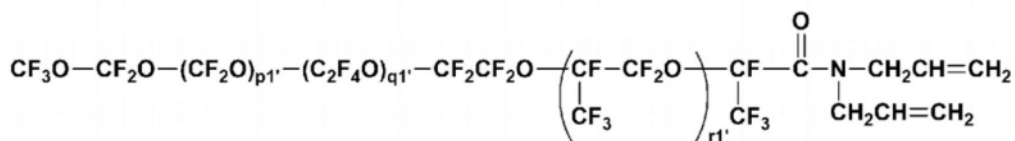
[0426]



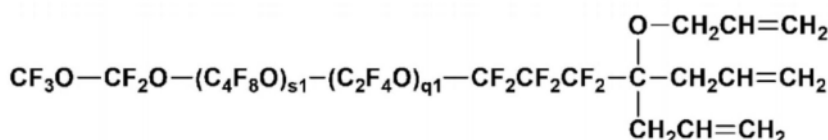
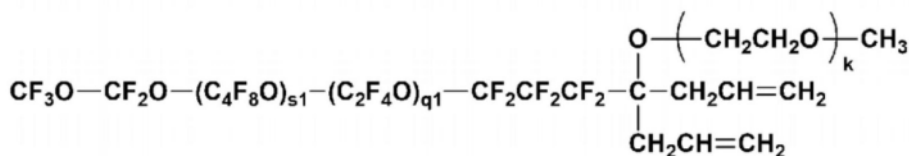
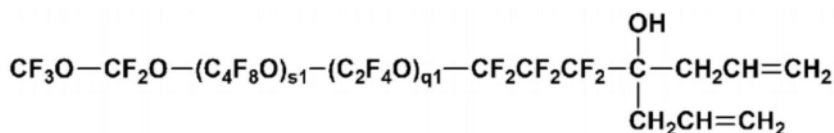
[0427] [化131]



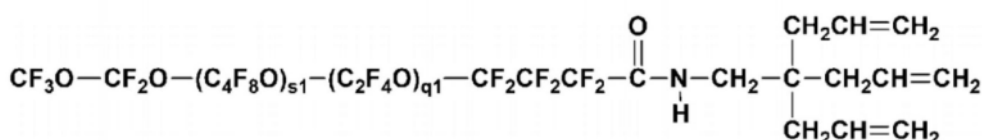
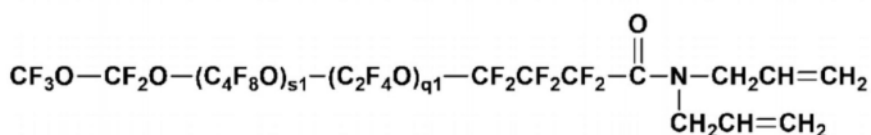
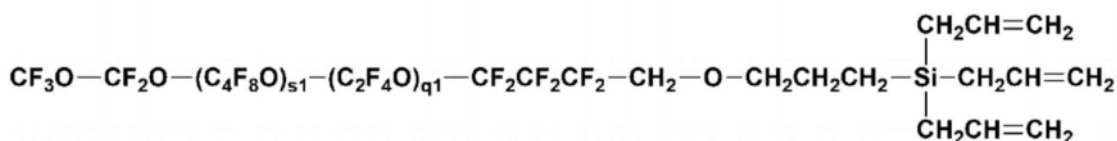
[0428]



[0429] [化132]



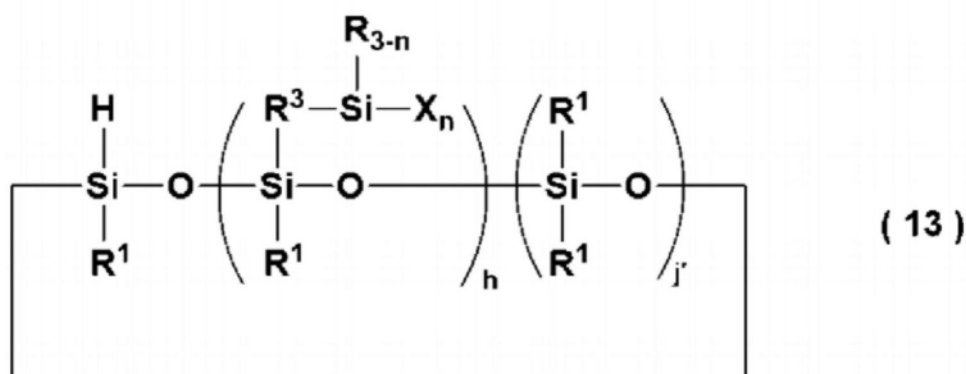
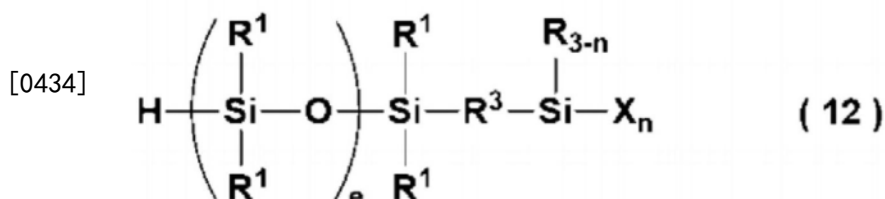
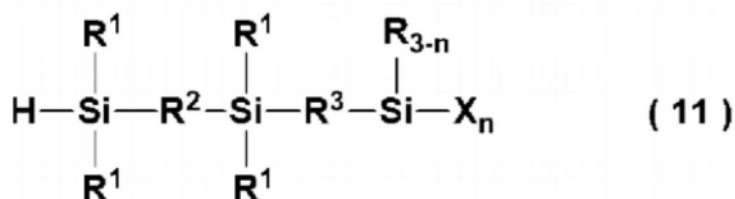
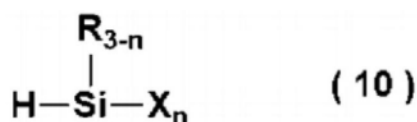
[0430]



[0431] (式中, $p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~199的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,不过,各式中的 $p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 的合计为10~200。另外, $p1'$ 、 $q1'$ 、 $r1'$ 各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~197的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,不过,各式中的 $p1'$ 、 $q1'$ 、 $r1'$ 的合计为9~199。在带有 $p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 、 $p1'$ 、 $q1'$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。 k 为1~20的整数。)

[0432] 在由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中,作为在分子中具有SiH基和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物,优选由下述通式(10)~(13)表示的化合物。

[0433] [化133]



[0435] (式中,R、X、n与上述相同。 R^1 独立地为碳原子数1~8的烷基或碳原子数6~10的芳基, R^2 为碳原子数1~4的亚烷基或碳原子数6~10的亚芳基, R^3 为碳原子数2~8的二价烃基,h为1, j' 为1~8的整数, $h+j'$ 为2~9的整数。在式(13)中,在括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0436] 其中, R^1 为甲基、乙基、丙基、丁基等碳原子数1~8、更优选1~4的烷基、苯基等碳原子数6~10的芳基, R^1 可相同也可不同。

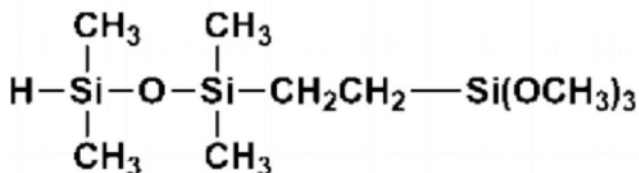
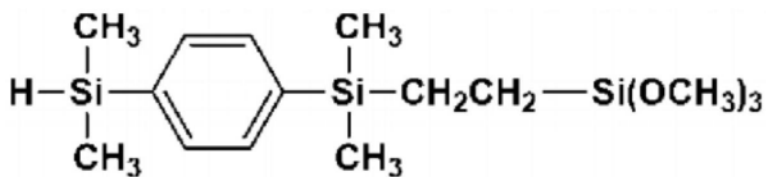
[0437] R^2 为亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)等碳原子数1~4的亚烷基、亚苯基等碳原子数6~10的亚芳基。

[0438] 另外,作为 R^3 的碳原子数2~8、优选2或3的二价烃基,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)、六亚甲基、八亚甲基等亚烷基、亚苯基等亚芳基、或这些基团的2种以上的组合(亚烷基-亚芳基等)等,这些中,优选亚乙基、三亚甲基。

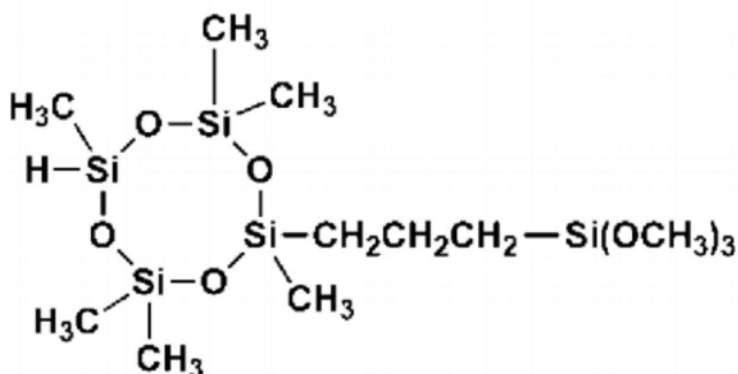
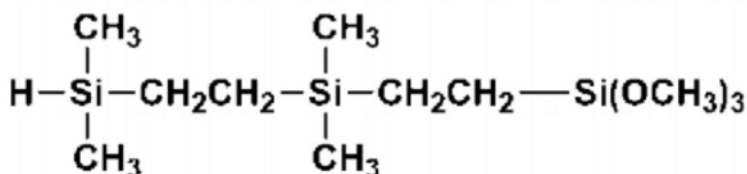
[0439] 作为这样的在分子中具有SiH基和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物,例如可列举出以下的化合物。可列举出三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷、三异丙氧基硅烷、三丁氧基硅烷、三异丙氧基硅烷、三乙酰氧基硅烷、三氯硅烷、三溴硅烷、三

碘硅烷、或者以下的硅烷或硅氧烷化合物等、这些的(部分)水解物等。

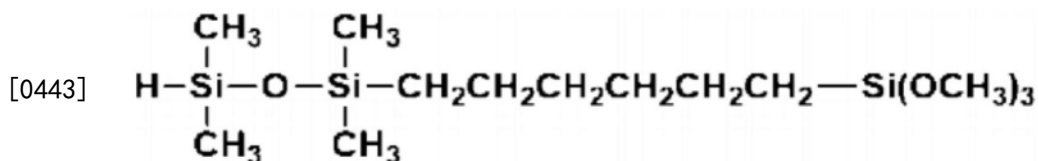
[0440] [化134]



[0441]



[0442] [化135]



[0444] 在由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中,使在分子链单末端具有一个以上的烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物与在分子中具有SiH基和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物反应时的、在分子中具有SiH基和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物的使用量相对于在分子链单末端具有一个以上的烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物的烯烃部位1当量,能够以成为1~4当量、更优选1.5~4当量的方式使用。

[0445] 在由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中,作为溶剂,例如可列举出氟系溶剂。作为氟系溶剂,可列举出1,3-双(三氟甲基)

苯、三氟甲基苯、甲基九氟丁基醚、甲基九氟异丁基醚、乙基九氟丁基醚、乙基九氟异丁基醚、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-2-(三氟甲基)戊烷等氢氟醚(HFE)系溶剂(3M公司制、商品名:Novec系列)、由完全氟化的化合物构成的全氟系溶剂(3M公司制、商品名:Fluorinert系列)等。

[0446] 溶剂的使用量相对于在分子链单末端具有一个以上的烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物100质量份,能够使用10~300质量份,优选50~150质量份,更优选50~100质量份。

[0447] 在由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中,作为氢化硅烷化反应催化剂,可列举出例如以下的催化剂。可列举出铂黑、氯铂酸、氯铂酸的醇改性物、氯铂酸与烯烃、醛、乙烯基硅氧烷、炔属醇类等的络合物等、四(三苯基膦)钯、三(三苯基膦)氯化铑等铂族金属系催化剂。优选为乙烯基硅氧烷配位化合物等铂系化合物。

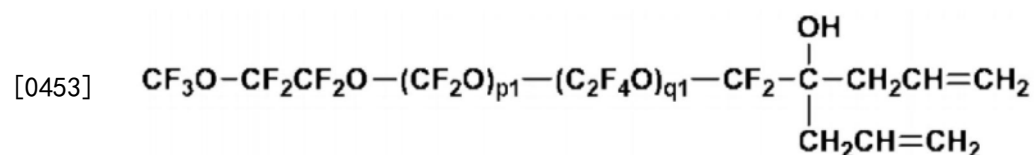
[0448] 氢化硅烷化反应催化剂的使用量相对于在分子链单末端具有一个以上的烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物的质量,以过渡金属换算(质量)计,以成为0.1~100ppm、更优选1~50ppm的量使用。

[0449] 再有,作为在分子中具有SiH基和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物,使用了三氯硅烷等含有SiH基的卤代(有机)硅化合物的情况下,然后,可将甲硅烷基上的取代基(卤素原子)变换为例如甲氧基等烷氧基等作为其他水解性基团,作为将该甲硅烷基上的取代基(卤素原子)变换为其他水解性基团时能够使用的试剂,例如可列举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等碳原子数1~10的醇等。

[0450] 其使用量相对于在分子链单末端具有一个以上的烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物与含有SiH基的卤代(有机)硅化合物的加成反应生成物100质量份,能够使用10~200质量份,更优选40~100质量份,进一步优选约65质量份。

[0451] 例如,使用由下述式

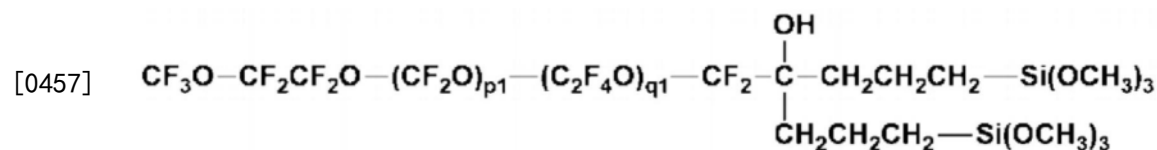
[0452] [化136]



[0454] (式中,p1、q1、p1和q1的合计与上述相同。另外,在带有p1、q1的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0455] 表示的化合物作为由式(8)表示的在分子链单末端具有一个以上的烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物,使用三甲氧基硅烷作为在分子中具有SiH基和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物的情况下,得到由下述式表示的化合物。

[0456] [化137]

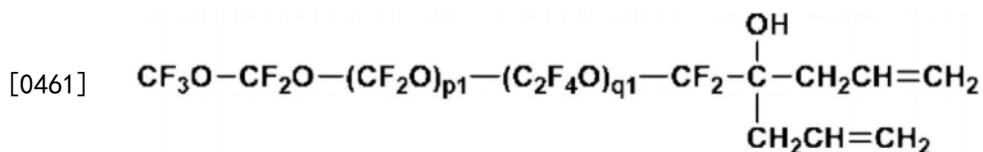


[0458] (式中,p1、q1、p1和q1的合计与上述相同。另外,在带有p1、q1的括弧内所示的各重

复单元可无规地键合。)

[0459] 例如,使用由下述式

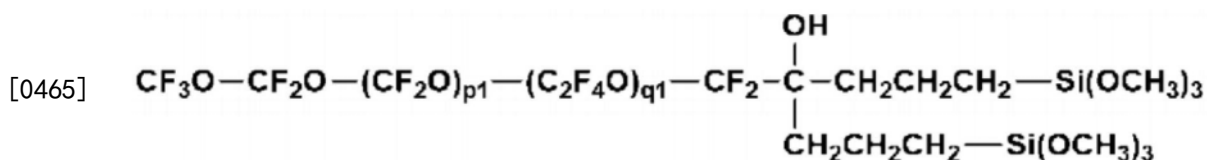
[0460] [化138]



[0462] (式中, $p1$ 、 $q1$ 、 $p1$ 和 $q1$ 的合计与上述相同。另外,在带有 $p1$ 、 $q1$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0463] 表示的化合物作为由式(9)表示的在分子链单末端具有一个以上的烯烃部位的含有氟聚醚基的聚合物,使用三甲氧基硅烷作为在分子中具有SiH基和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物的情况下,得到由下述式表示的化合物。

[0464] [化139]



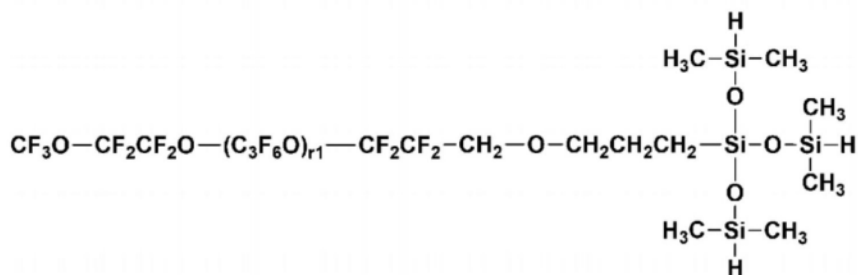
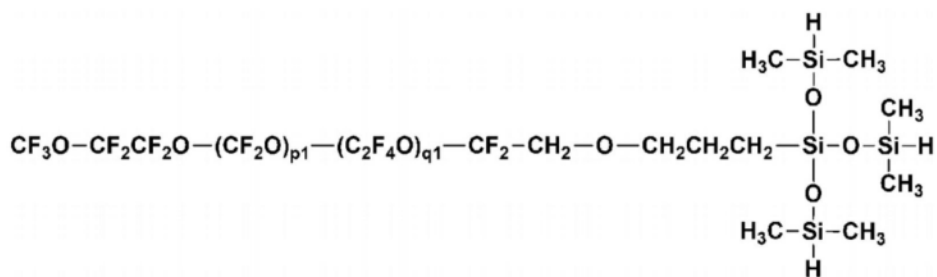
[0466] (式中, $p1$ 、 $q1$ 、 $p1$ 和 $q1$ 的合计与上述相同。另外,在带有 $p1$ 、 $q1$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0467] 作为由上述式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备方法的另一方法,例如可列举出下述的方法。

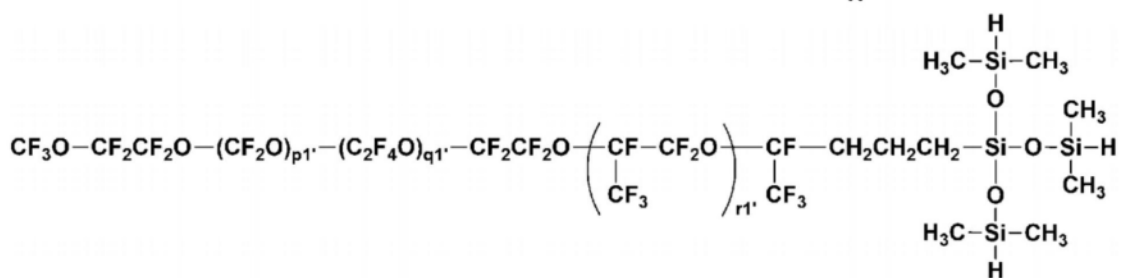
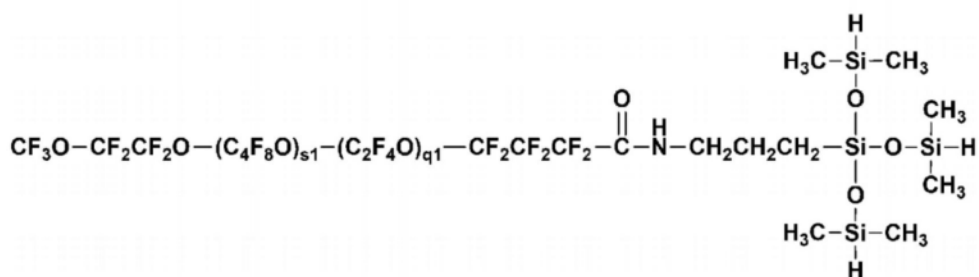
[0468] 将在分子链单末端具有一个以上的SiH基的含有氟聚醚基的聚合物作为原料,例如使用在分子链单末端具有三个SiH基的含有氟聚醚基的聚合物和在分子中具有烯烃部位和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物,溶解于溶剂例如1,3-双(三氟甲基)苯等氟系溶剂中,在氢化硅烷化反应催化剂例如氯铂酸/乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液存在下,在40~120℃、优选60~100℃、更优选约80℃的温度下熟化1~72小时、优选20~36小时、更优选约24小时。再有,上述在分子中具有烯烃部位和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物也能够使用不同的2种化合物,这种情况下,通过阶段性地加成,能够制造式(1)中的Y部分不同的化合物。

[0469] 其中,在由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备方法的另一方法中,作为由式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中使用的在分子链单末端具有一个以上的SiH基的含有氟聚醚基的聚合物,例如可列举出以下的聚合物。

[0470] [化140]

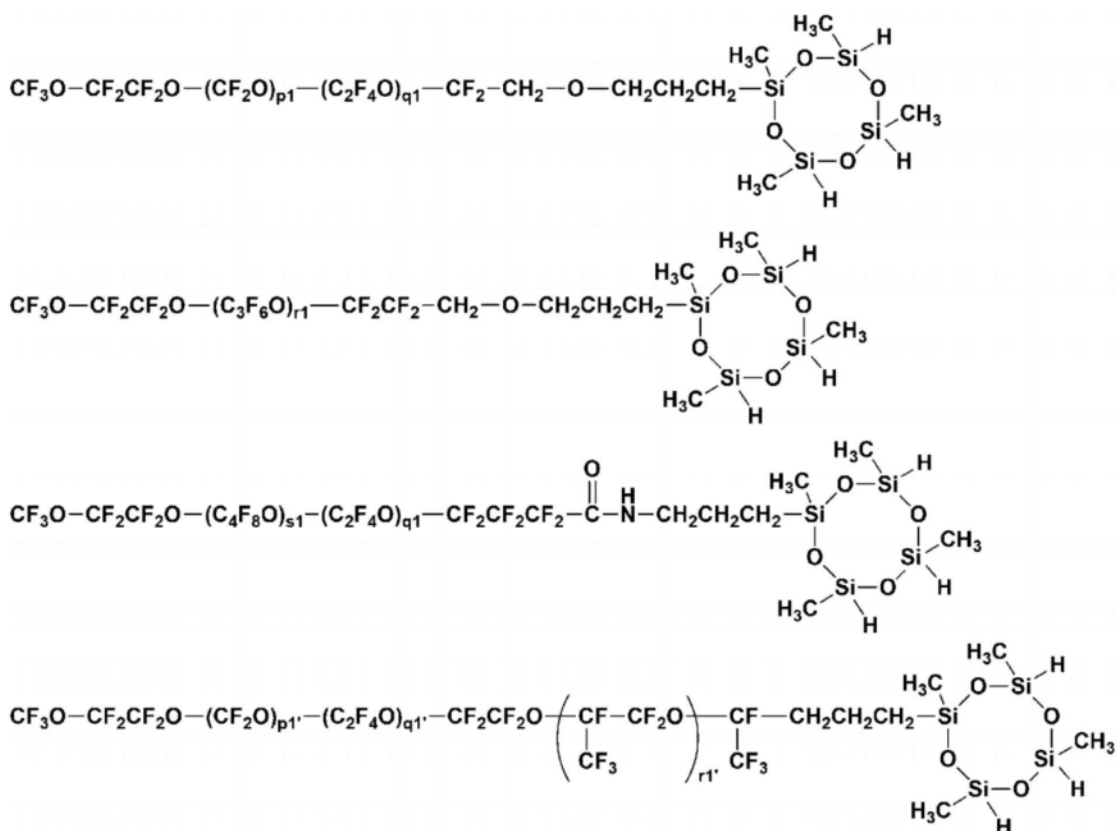


[0471]



[0472] [化141]

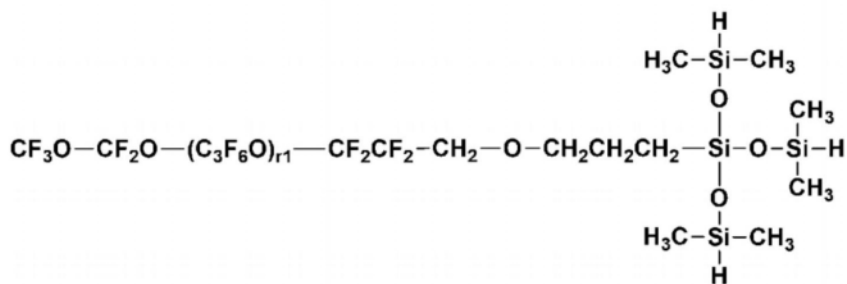
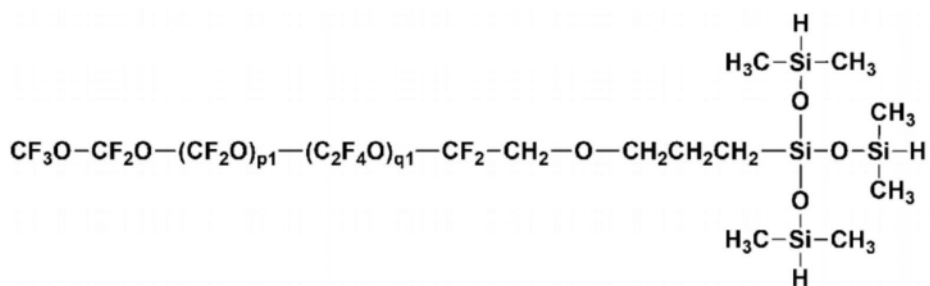
[0473]



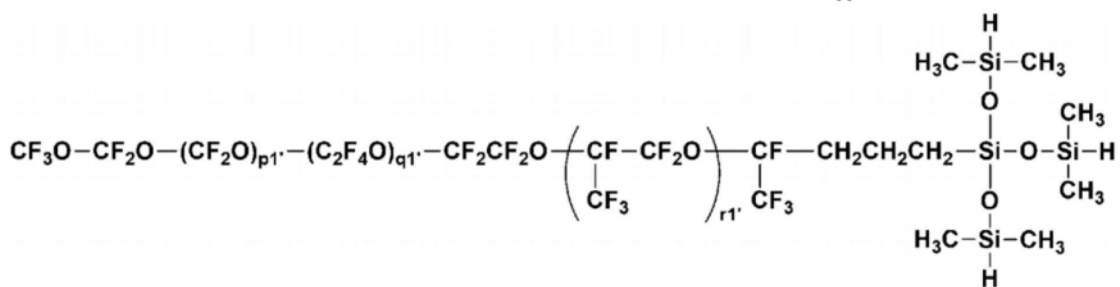
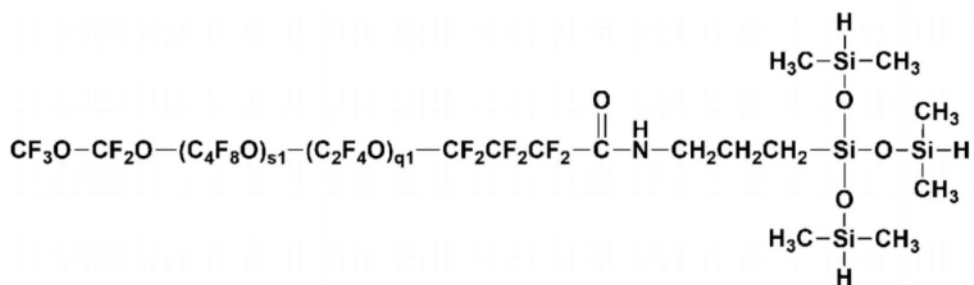
[0474] (式中, p_1 、 q_1 、 r_1 、 s_1 各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~199的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,不过,各式中的 p_1 、 q_1 、 r_1 、 s_1 的合计为10~200。另外, p_1' 、 q_1' 、 r_1' 各自独立地为1以上的整数,优选各自独立地为1~197的整数,更优选各自独立地为2~100的整数,不过,各式中的 p_1' 、 q_1' 、 r_1' 的合计为9~199。在带有 p_1 、 q_1 、 r_1 、 s_1 、 p_1' 、 q_1' 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0475] 另外,在由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备方法的另一方法中,作为由式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备中使用的在分子链单末端具有一个以上的SiH基的含有氟聚醚基的聚合物,例如可列举出以下的聚合物。

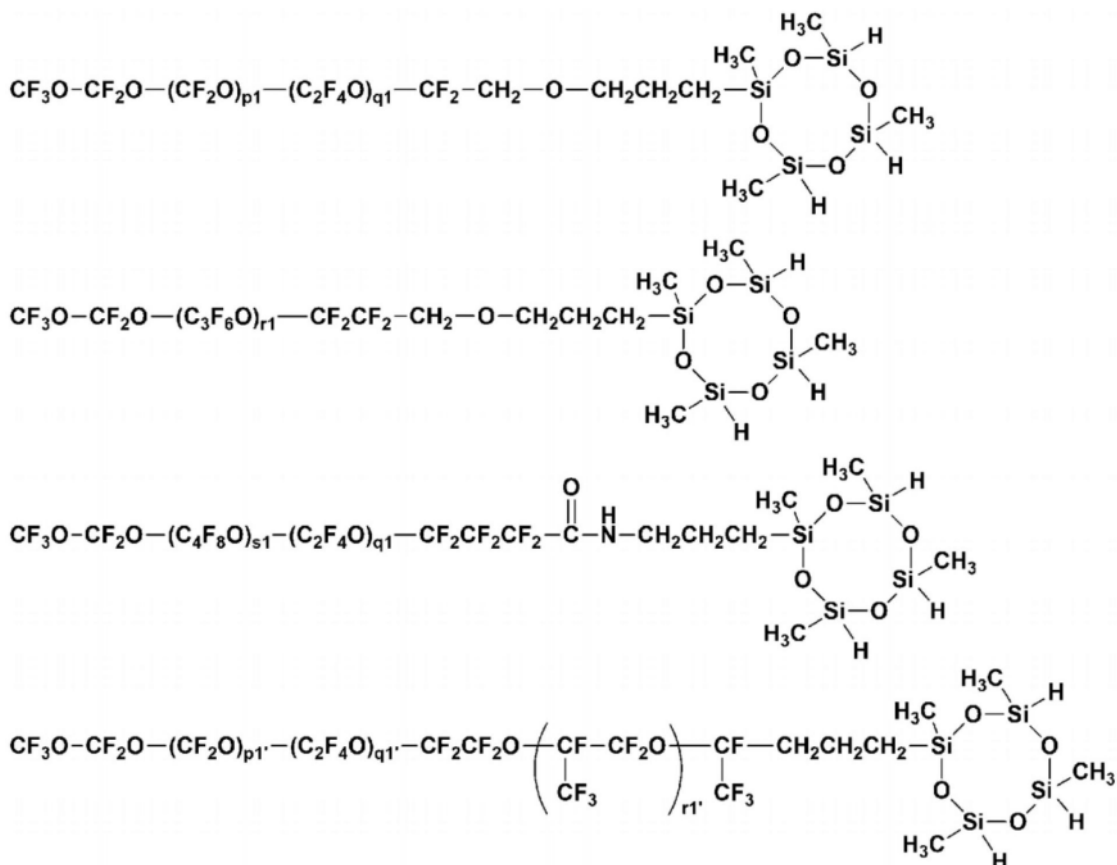
[0476] [化142]



[0477]



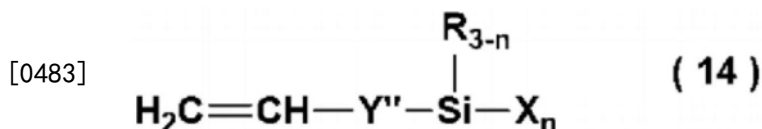
[0478] [化143]



[0480] (式中, p_1, q_1, r_1, s_1 各自独立地为1以上的整数, 优选各自独立地为1~199的整数, 更优选各自独立地为2~100的整数, 不过, 各式中的 p_1, q_1, r_1, s_1 的合计为10~200。另外, p_1', q_1', r_1' 各自独立地为1以上的整数, 优选各自独立地为1~197的整数, 更优选各自独立地为2~100的整数, 不过, 各式中的 p_1', q_1', r_1' 的合计为9~199。在带有 $p_1, q_1, r_1, s_1, p_1', q_1'$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0481] 在由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备方法的另一方法中,作为与在分子链单末端具有一个以上的SiH基的含有氟聚醚基的聚合物反应的、在分子中具有烯烃部位和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物,优选由下述通式(14)表示的化合物。

[0482] [化144]



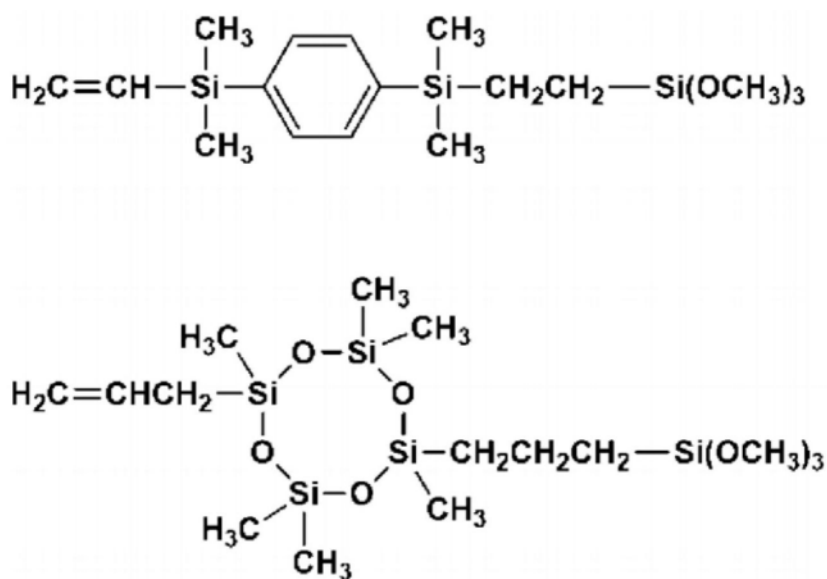
[0484] (式中,R、X、n与上述相同。Y'为单键、或可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的二价的烃基。)

[0485] 在上述式(14)中, Y¹为单键、或可具有选自氧原子、硫原子、硅原子和硅氧烷键中的至少一个的、优选碳原子数1~18的二价的烃基, 作为该二价的烃基, 具体地, 优选为选自可包含氧原子或硫原子的碳原子数1~8的亚烷基、包含碳原子数6~8的亚芳基的亚烷基、亚烷基与二有机亚甲硅烷基、硅亚烷基结构或硅亚芳基结构键合的二价的基团、和在硅原子数2~10个的直链状或硅原子数3~10个的分支状或环状的有机聚硅氧烷残基的键合端

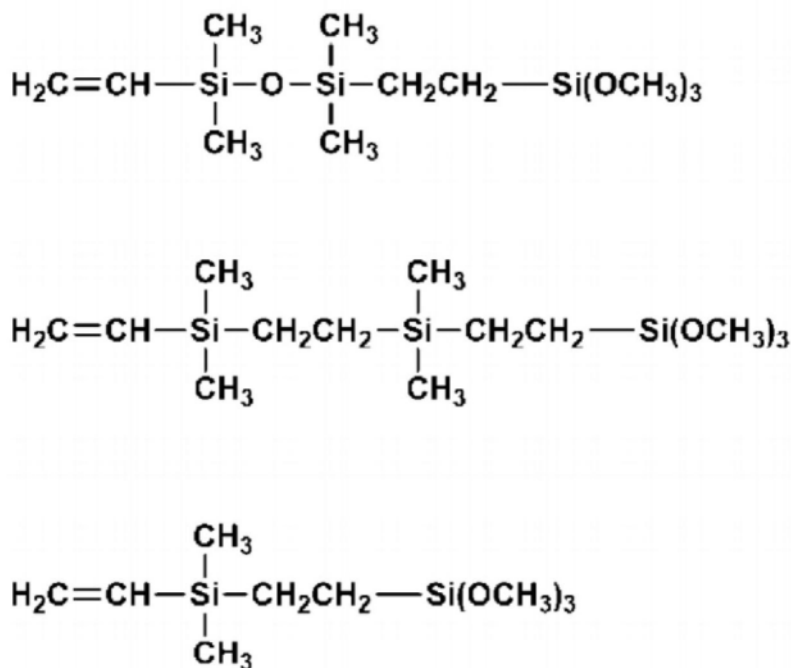
键合有碳原子数1~10的亚烷基的二价的基团中的基团。作为Y”，优选为单键或碳原子数1~6的直链亚烷基。

[0486] 作为这样的在分子中具有烯烃部位和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物,例如可列举出以下的化合物。可列举出乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、己烯基三甲氧基硅烷、辛烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、己烯基三乙氧基硅烷、辛烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、烯丙基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、烯丙基三丁氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、烯丙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三溴硅烷、乙烯基三碘硅烷、以及以下的硅烷或硅氧烷化合物等、和它们的(部分)水解物等。

[0487] [化145]



[0488]



[0489] 在分子中具有烯烃部位和硅烷醇基或水解性甲硅烷基的有机硅化合物的使用量相对于在分子链单末端具有一个以上的SiH基的含有氟聚醚基的聚合物中的SiH基1当量,能够以成为1~4当量、更优选1.5~2.5当量、进一步优选约2当量的方式使用。

[0490] 作为由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备方法的另一方法中使用的氢化硅烷化反应催化剂,能够例示与上述的制备方法中例示的氢化硅烷化反应催化剂同样的催化剂,作为配混量,相对于在分子链单末端具有一个以上的SiH基的含有氟聚醚基的聚合物的质量,以过渡金属换算(质量)计,能够以成为0.1~100ppm、更优选成为0.3~50ppm的量使用。

[0491] 作为由式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的制备方法的另一方法中使用的溶剂,能够例示与上述的制备方法中例示的溶剂同样的溶剂,作为配混量,相对于在分子链单末端具有一个以上的SiH基的含有氟聚醚基的聚合物100质量份,能够使用10~300质量份,优选50~150质量份,更优选约100质量份。

[0492] 本发明的含氟组合物包含上述的由式(1)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物即(A)成分、和上述的由式(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物即(B)成分。

[0493] 其中,“部分(水解)缩合物”为使由通式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基的含有氟聚醚基的聚合物的羟基、或将由通式(1)、(2)表示的具有水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物的水解性基团预先采用公知的方法部分地水解而成的羟基部分地缩合而得到的产物。

[0494] 在本发明的含氟组合物中,(A)成分与(B)成分的摩尔比(A)/(B)为1.2~4.0,优选为1.2~3.2,更优选为1.2~2.5。如果(A)/(B)不到1.2,则使本发明的含氟组合物固化而成的固化覆膜的耐化学品性、耐热性的任一者或两者降低,不能兼顾各自的耐久性,如果(A)/(B)超过4.0,则该固化覆膜的滑动性降低。不过,在包含后述的(C)成分的情况下,有时即使(A)/(B)超过4.0,也保持滑动性,但耐化学品性、耐热性的任一者或两者降低,不能兼顾各自的耐久性。

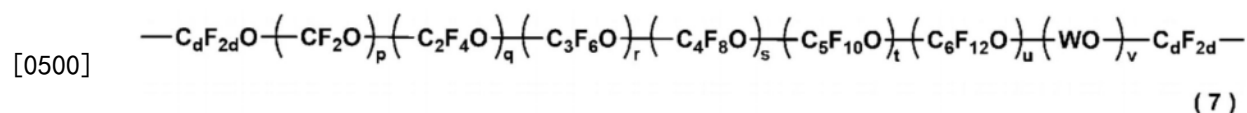
[0495] 在本发明的含氟组合物中,进而,作为(C)成分,可包含由下述通式(5)表示的含有氟聚醚基的聚合物。

[0496] [化146]

[0497] $A'-Rf^1-A'$ (5)

[0498] [式中, Rf^1 为由下述式(7)表示的二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基,

[0499] [化147]



[0501] (式中,W与上述相同。 d 在每个单元独立地与上述相同, $p,q,r,s,t,u,v,p+q+r+s+t+u+v$ 与上述相同,这些各单元可为直链状,也可为分支状。另外,在带有 p,q,r,s,t,u,v 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0502] A' 为氟原子。]

[0503] 上述式(5)中, Rf^1 为由式(7)表示的二价的含有氟代氧亚烷基的聚合物残基。

[0504] 上述式(7)中, W 、 d 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 $p+q+r+s+t+u+v$ 与上述相同, 这些各单元可为直链状, 也可为分支状。另外, 在带有 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

[0505] 作为 Rf^1 , 具体地, 能够例示下述的基团。

[0506] [化148]

[0507] $-CF_2O(CF_2O)_pCF_2-$

[0508] $-CF_2O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_qCF_2-$

[0509] $-CF_2O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_rCF_2-$

[0510] $-CF_2O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_sCF_2-$

[0511] $-CF_2O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_sCF_2-$

[0512] $-CF_2O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s(CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_t(CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_uCF_2-$

[0513] $-CF_2CF_2O(CF_2CF_2CF_2O)_rCF_2CF_2-$

[0514]
$$\begin{array}{ccccccc} \text{---CFO---} & (CF_2CFO)_{r7'} & \text{---CF}_2CF_2O\text{---} & (CF_2CF_2O)_{r8'} & \text{---CF---} \\ | & | & & | & | \\ CF_3 & CF_3 & & CF_3 & CF_3 \end{array}$$

[0515] [化149]

[0516]
$$\begin{array}{ccc} \text{---CF}_2O\text{---} & (CF_2CF_2O)_r & \text{---CF---} \\ & | & | \\ & CF_3 & CF_3 \end{array}$$

[0517] $-C_2F_4O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_qC_2F_4-$

[0518] $-C_2F_4O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_rC_2F_4-$

[0519] (式中, p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' 各自独立地为1以上的整数, 优选各自独立地为1~195的整数, 更优选各自独立地为2~100的整数, 各式中的 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' 的合计为10~200。 $r7'$ 、 $r8'$ 各自独立地为1以上的整数, 优选各自独立地为1~199的整数, 更优选各自独立地为2~100的整数, $r7'$ 与 $r8'$ 的合计为9~199。另外, 在带有 p' 、 q' 、 r' 、 s' 、 t' 、 u' 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0520] 作为由式(5)表示的含有氟聚醚基的聚合物, 能够例示下述所示的聚合物。

[0521] [化150]

[0522] $CF_3O-(CF_2O)_{p1}-(C_2F_4O)_{q1}-CF_3$

[0523] (式中, $p1$ 、 $q1$ 、 $p1$ 和 $q1$ 的合计与上述相同。另外, 在带有 $p1$ 、 $q1$ 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0524] 在配混(C)成分的情况下, 其含有量相对于(A)成分和(B)成分的合计100质量份, 优选为0.1~500质量份, 更优选为1~100质量份, 进一步优选为5~50质量份。如果超过500质量份, 有时将本发明的含氟组合物固化而成的固化覆膜的耐久性(耐磨损性)降低。

[0525] 在本发明的含氟组合物中, 进而, 作为(D)成分, 可包含由下述通式(6)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物。

[0526] [化151]

[0527] $A-Rf^1-A$ (6)

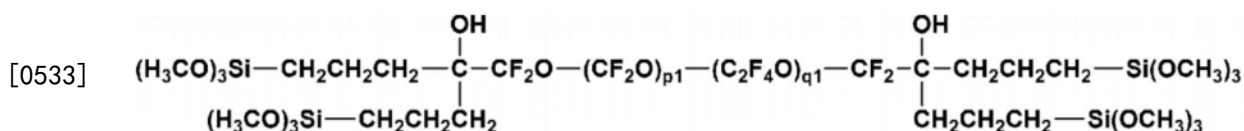
[0528] (式中, Rf^1 、A与上述相同。)

[0529] 上述式(6)中,Rf¹为由上述的式(7)表示的含有二价的氟代氧亚烷基的聚合物残基,能够例示与上述式(5)的Rf¹中例示的基团同样的基团。

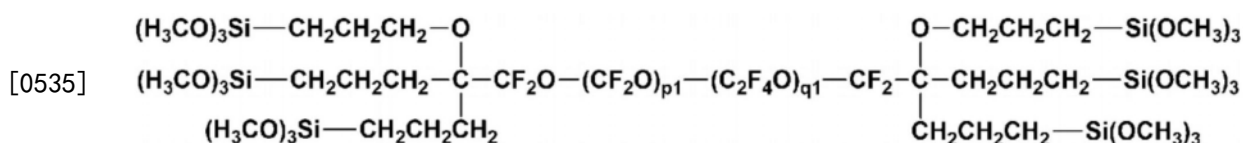
[0530] 另外,A为由上述的式(4)表示的一价的基团,能够例示与上述式(1)、(2)的A中例示的基团相同的基团。再有,两末端的A可相同也可不同,另外,可与式(1)、(2)的A相同,也可不同。

[0531] 作为由式(6)表示的含有氟聚醚基的聚合物,能够例示由下述所示的聚合物。

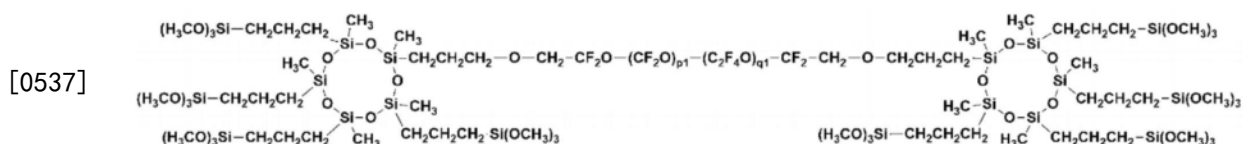
[0532] [化152]



[0534] [化153]



[0536] [化154]



[0538] (式中, p_1 、 q_1 、 p_1 和 q_1 的合计与上述相同。另外,在带有 p_1 、 q_1 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0539] 在配混(D)成分的情况下,其含量相对于(A)成分和(B)成分的合计100质量份,优选为0.1~500质量份,更优选为1~100质量份,进一步优选为5~50质量份。如果超过500质量份,有时使本发明的含氟组合物固化而成的固化覆膜表面的滑动性降低。

[0540] 本发明的含氟组合物可进一步包含由上述式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物合成时的未反应原料、反应中间体。

[0541] 本发明的含氟组合物能够通过将上述的(A)、(B)成分、根据需要使用的(C)、(D)成分和上述其他成分采用常规方法均匀地混合而得到。

[0542] 其中,含氟组合物中的(A)、(B)成分的合计量(即,由通式(1)、(2)表示的具有硅烷醇基或水解性甲硅烷基的含有氟聚醚基的聚合物和/或其部分(水解)缩合物的含量)优选为50~100质量%,更优选为60~100质量%,进一步优选为80~100质量%。

[0543] 本发明还提供含有上述的含氟组合物的表面处理剂。

[0544] 在表面处理剂中,根据需要,可添加水解缩合催化剂,例如有机锡化合物(二甲氧基二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等)、有机钛化合物(钛酸四正丁酯等)、有机酸(醋酸、甲磺酸、氟改性羧酸等)、无机酸(盐酸、硫酸等)。这些中,特别优选醋酸、钛酸四正丁酯、二月桂酸二丁基锡、氟改性羧酸等。

[0545] 水解缩合催化剂的添加量为催化量,通常,相对于含氟组合物(特别地,上述(A)、(B)和(D)成分的合计)100质量份,为0.01~5质量份,特别为0.1~1质量份。

[0546] 该表面处理剂可包含适当的溶剂。作为这样的溶剂,能够例示氟改性脂肪族烃系溶剂(全氟庚烷、全氟辛烷、十三氟辛烷等)、氟改性芳族烃系溶剂(1,3-双(三氟甲基)苯等)、氟改性醚系溶剂(甲基全氟丁基醚、甲基全氟己基醚、乙基全氟丁基醚、全氟(2-丁基四氢呋喃)、甲基全氟庚基醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚等)、氟改性烷基胺系溶剂(全氟三丁胺、全氟三戊胺等)、烃系溶剂(石油精、甲苯、二甲苯等)、酮系溶剂(丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)。这些中,在溶解性、润湿性等方面,优选氟改性的溶剂,特别优选1,3-双(三氟甲基)苯、全氟(2-丁基四氢呋喃)、全氟三丁胺、乙基全氟丁基醚、甲基全氟己基醚、十三氟辛烷、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚。

[0547] 上述溶剂可将其2种以上混合,优选使含氟组合物均匀地溶解。再有,在溶剂中溶解的含氟组合物的最佳浓度因处理方法而异,只要是容易称量的量即可,在直接涂布的情况下,相对于溶剂和含氟组合物的合计(特别是溶剂和上述(A)~(D)成分的合计)100质量份,该含氟组合物(特别是上述(A)~(D)成分的合计)优选为0.01~10质量份,特别优选为0.05~5质量份,在进行蒸镀处理的情况下,相对于溶剂和含氟组合物的合计(特别是溶剂和上述(A)~(D)成分的合计)100质量份,该含氟组合物(特别是上述(A)~(D)成分的合计)优选为0.01~40质量份,特别优选为0.1~30质量份。

[0548] 本发明的表面处理剂能够采用毛刷涂布、浸渍、喷涂、蒸镀处理等公知的方法施予基材。蒸镀处理时的加热方法可为电阻加热方式,也可为电子束加热方式,并无特别限定。另外,固化温度因固化方法而异,例如,在直接涂布(毛刷涂布、浸渍、喷涂等)的情况下,优选在25~200℃、特别是25~150℃下进行30分钟~36小时、特别是1~24小时。另外,在采用蒸镀处理施予的情况下,优选在20~200℃的范围进行1~24小时。另外,可在加湿下使其固化。固化覆膜的膜厚根据基材的种类适当地选择,通常为0.1~100nm,特别是1~20nm。再有,膜厚能够采用例如分光反射率测定法、X射线反射率测定法、分光椭圆术测定法、荧光X射线测定法等手段测定。另外,例如就喷涂而言,如果在预先添加了水分的氟系溶剂中稀释,水解,即生成了Si-OH后进行喷涂,则涂布后的固化快。

[0549] 对用本发明的表面处理剂处理的基材并无特别限制,可为纸、布、金属及其氧化物、玻璃、塑料、陶瓷、石英等各种材质的基材。本发明的表面处理剂能够对上述基材赋予拒水拒油性。特别地,能够适合作为SiO₂处理过的玻璃(SiO₂处理玻璃)、钢化玻璃、透镜基材、石英基板膜的表面处理剂使用。

[0550] 作为用本发明的表面处理剂处理的物品,可列举出汽车导航、移动电话、智能手机、数码相机、数码摄像机、PDA、便携音频播放器、汽车音频、游戏机、眼镜镜片、照相机镜片、透镜滤光片、太阳镜、胃镜等医疗用器械、复印机、PC、液晶显示器、有机EL显示器、等离子体显示器、触摸屏显示器、保护膜、减反射膜等光学物品。本发明的表面处理剂由于能够防止指纹和皮脂附着于所述物品,进而能够赋予防划伤性,因此特别是可用作触摸面板显示器、减反射膜等的拒水拒油层。

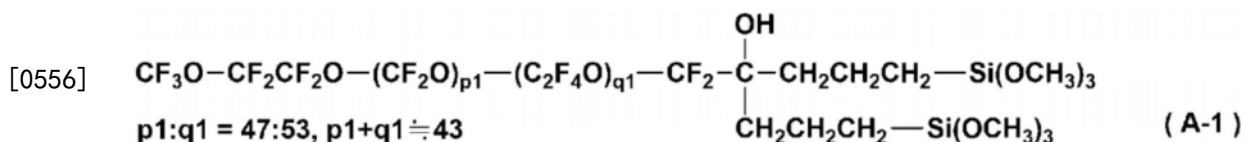
[0551] 另外,本发明的表面处理剂也可用作浴槽、洗面台这样的卫生制品的防污涂料、汽车、电车、航空器等的窗玻璃或钢化玻璃、前照灯罩等的防污涂料、外壁用建材的拒水拒油涂料、厨房用建材的防油污用涂料、电话箱的防污和防贴纸/防涂鸦涂料、美术品等的赋予指纹附着防止性的涂料、CD、DVD等的指纹附着防止涂料、模具用脱模剂或涂料添加剂、树脂改性剂、无机填充剂的流动性改性剂或分散性改性剂、胶带、膜等的润滑性提高剂。

[0552] 实施例

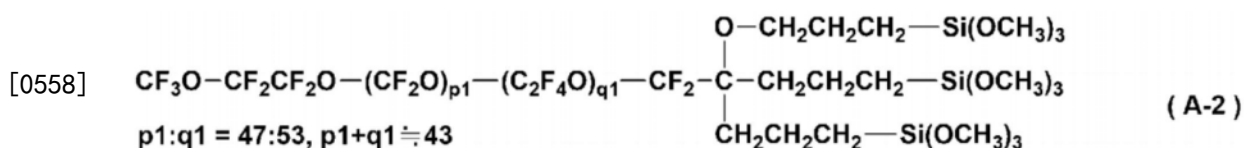
[0553] 以下示出实施例和比较例,对本发明更详细地说明,本发明并不受下述实施例限定。应予说明,含有氟代氧亚烷基的聚合物残基中的各氟代氧亚烷基单元的重复数是采用¹⁹F-NMR算出的数均值。另外,在下述式中,在带有p1和q1、p1'和q1'的括弧内所示的各重复单元无规地键合。在下述的例子中,wt %表示质量%。进而,膜厚为采用使用了分光椭圆仪的分光椭圆术测定法测定的值。

[0554] 作为(A)成分,使用了下述所示的化合物。

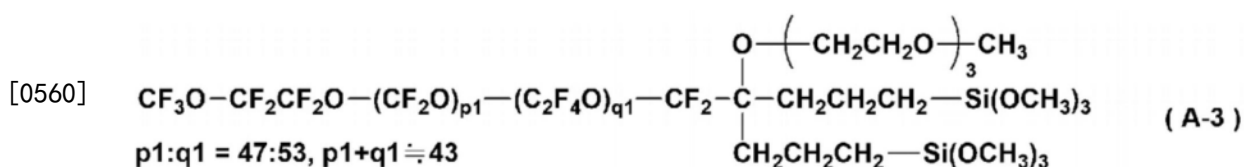
[0555] [化155]



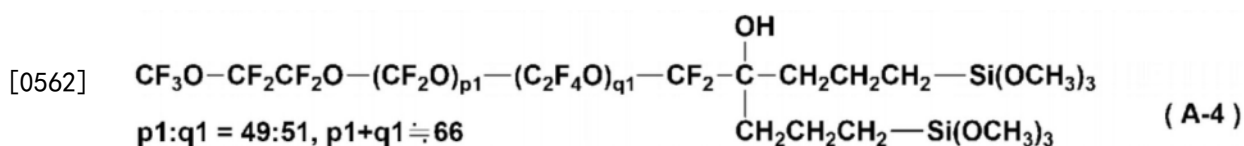
[0557] [化156]



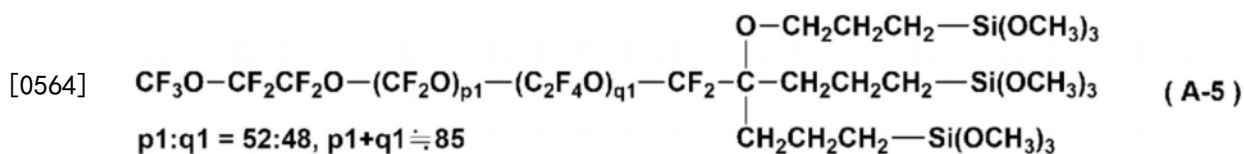
[0559] [化157]



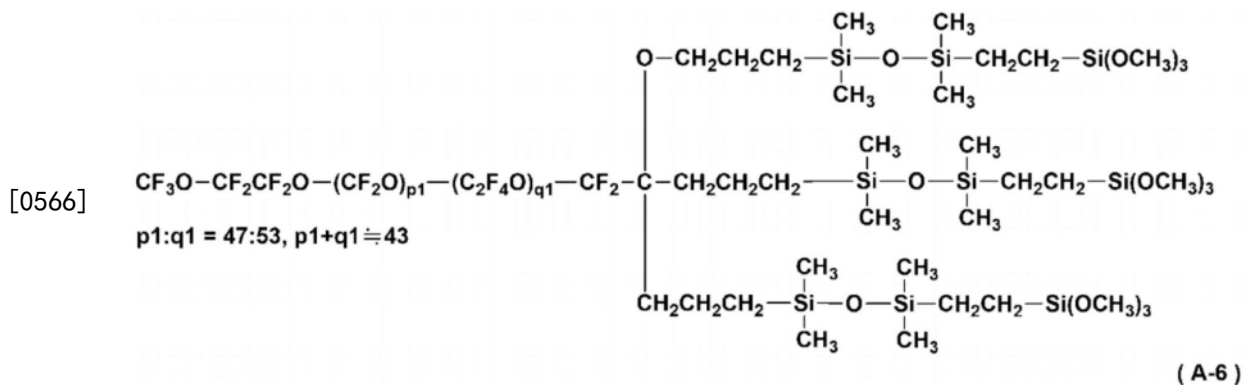
[0561] [化158]



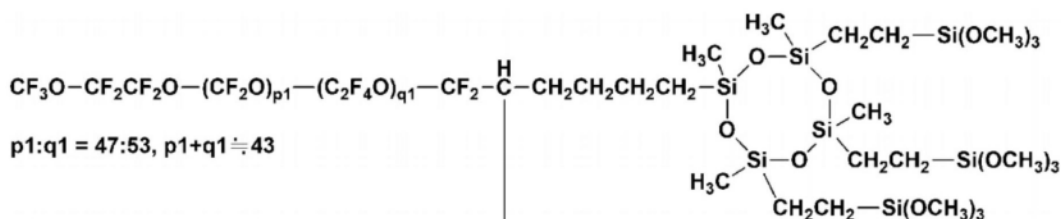
[0563] [化159]



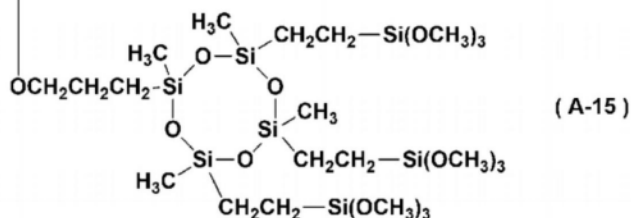
[0565] [化160]



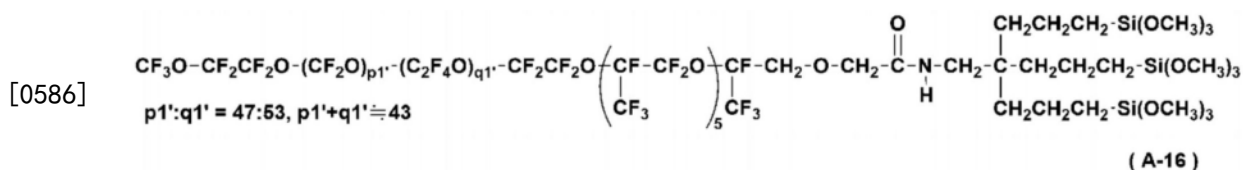
[0583] [化169]



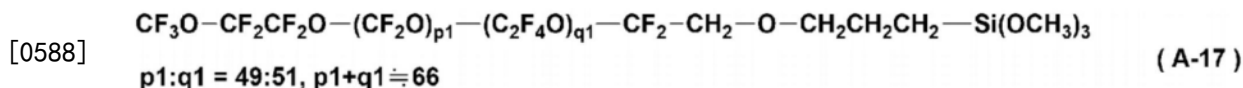
[0584]



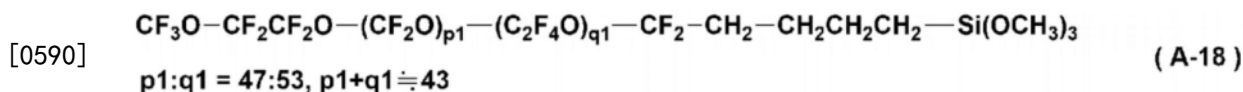
[0585] [化170]



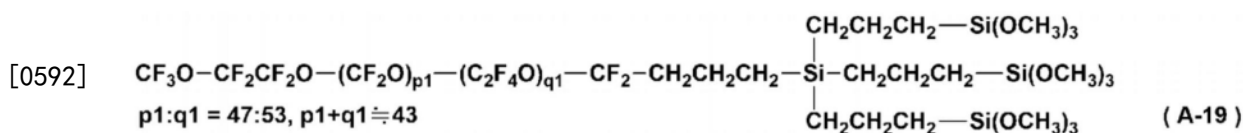
[0587] [化171]



[0589] [化172]

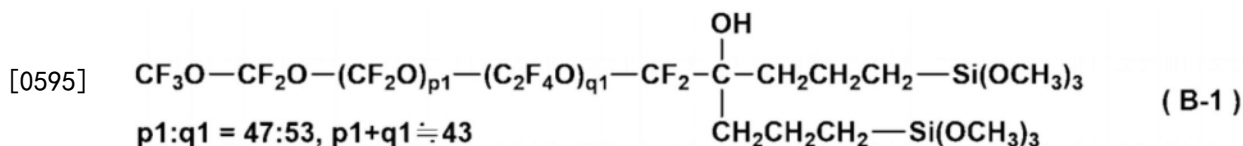


[0591] [化173]

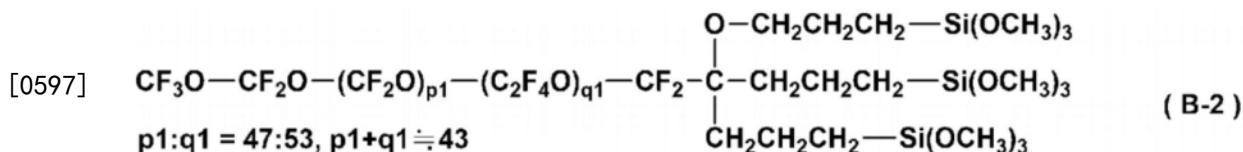


[0593] 作为(B)成分,使用了下述所示的化合物。

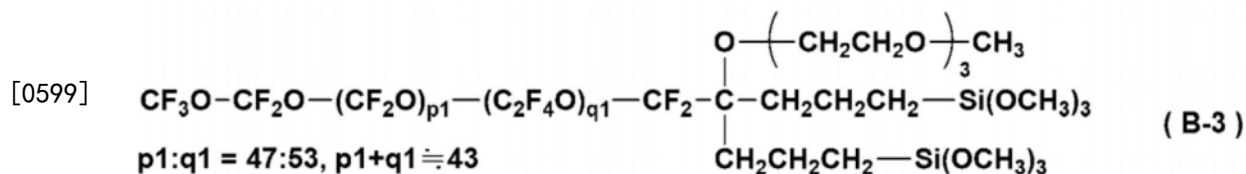
[0594] [化174]



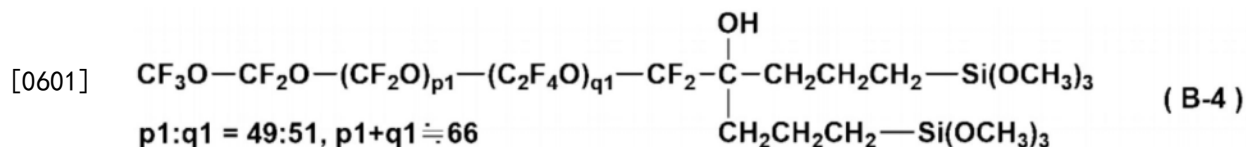
[0596] [化175]



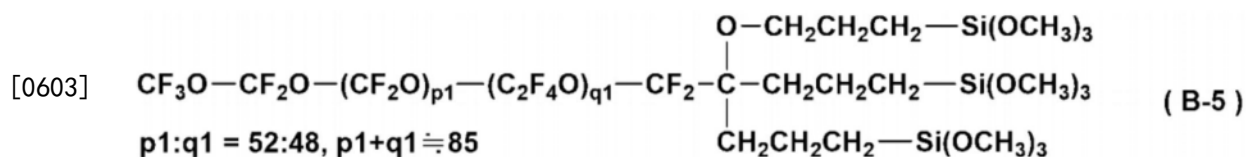
[0598] [化176]



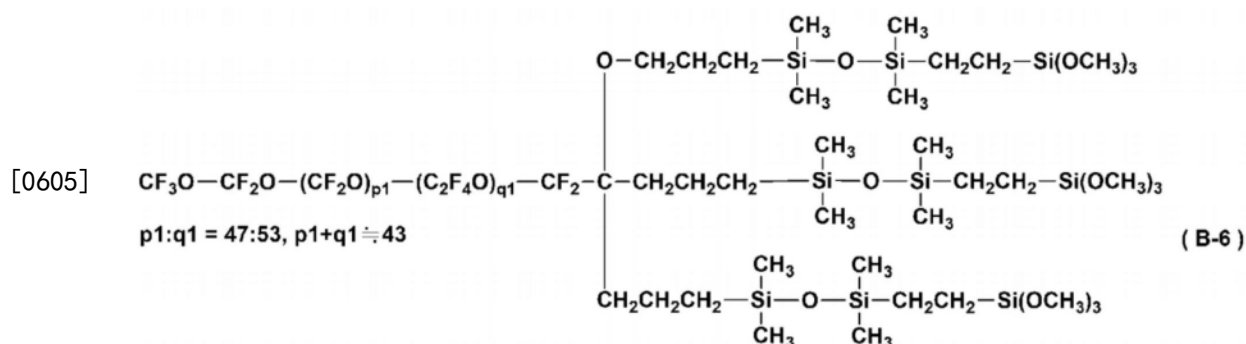
[0600] [化177]



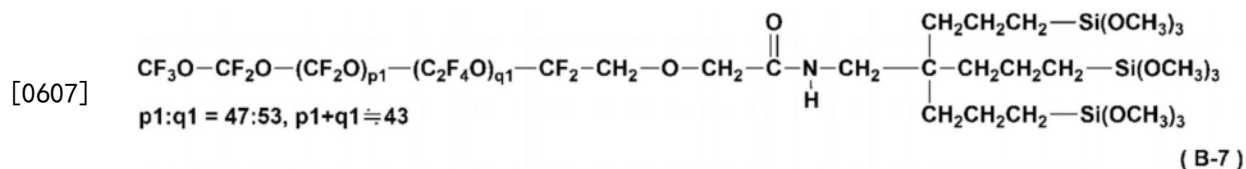
[0602] [化178]



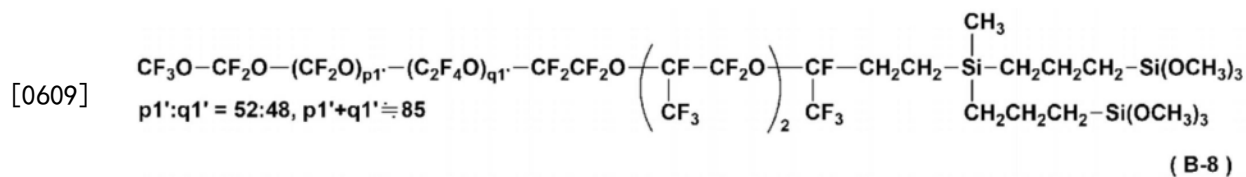
[0604] [化179]



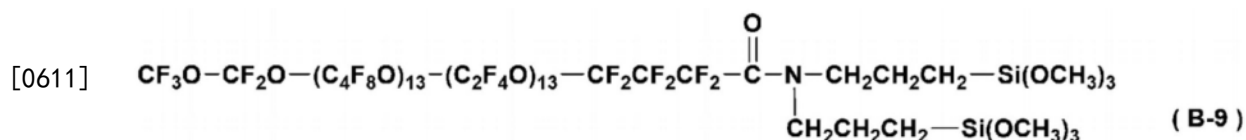
[0606] [化180]



[0608] [化181]

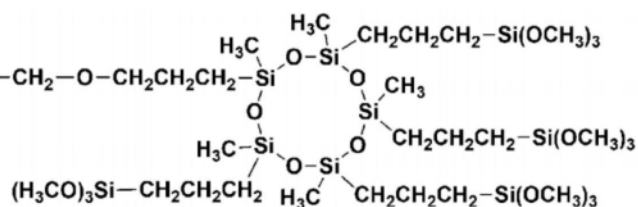


[0610] [化182]



[0612] [化183]

[0613]

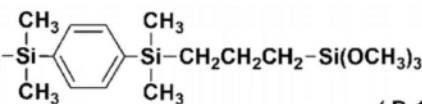
 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
 $p1:q1 = 47:53, p1+q1 \doteq 43$


(B-10)

[0614]

[化184]

[0615]

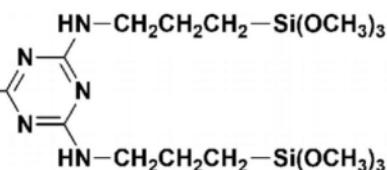
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
 $p1:q1 = 47:53, p1+q1 \doteq 43$


(B-11)

[0616]

[化185]

[0617]

 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$
 $p1:q1 = 49:51, p1+q1 \doteq 66$


(B-12)

[0618]

[化186]

[0619]

 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1'}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1'}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\left(\text{CF}-\text{CF}_2\text{O}\right)_2-\text{CF}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $p1':q1' = 47:53, p1'+q1' \doteq 43$

(B-13)

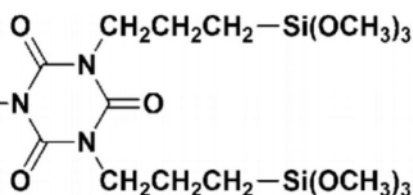
[0620]

[化187]

[0621]

 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{24}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-$

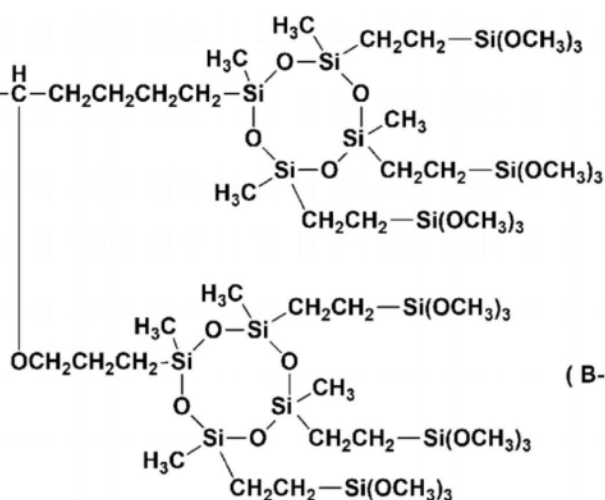
(B-14)



[0622]

[化188]

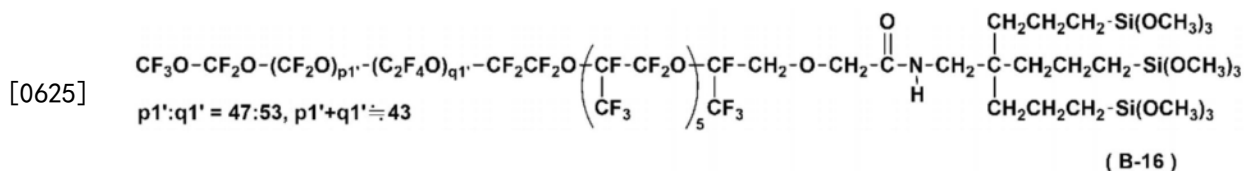
[0623]

 $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_{p1}-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{q1}-\text{CF}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
 $p1:q1 = 47:53, p1+q1 \doteq 43$


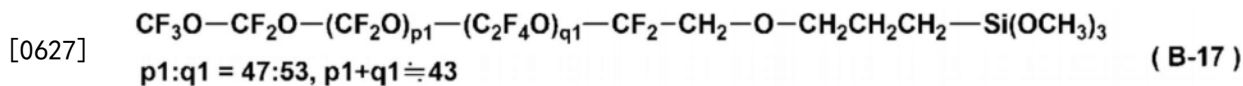
(B-15)

[0624]

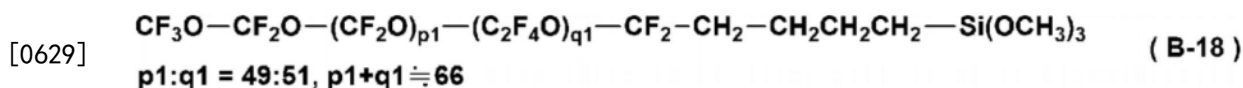
[化189]



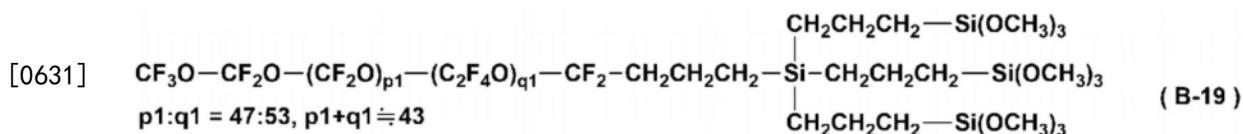
[0626] [化190]



[0628] [化191]

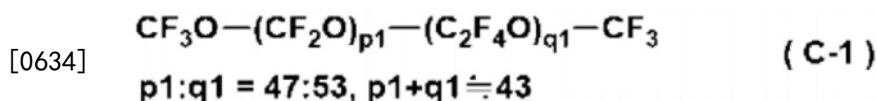


[0630] [化192]

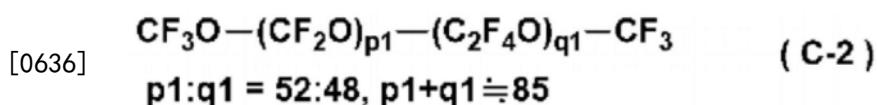


[0632] 作为(C)成分,使用了下述所示的化合物。

[0633] [化193]

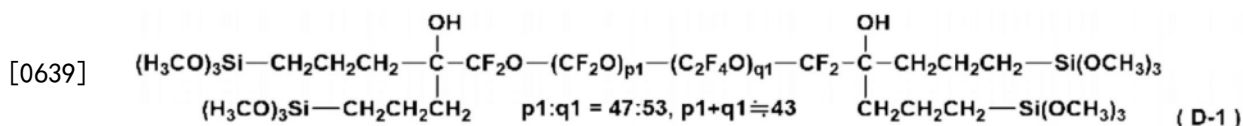


[0635] [化194]

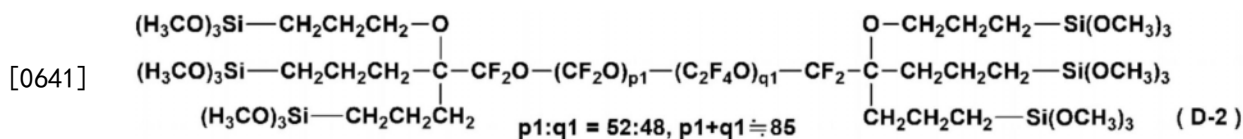


[0637] 作为(D)成分,使用了下述所示的化合物。

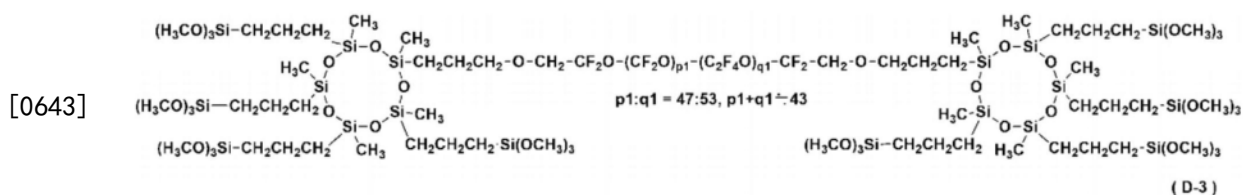
[0638] [化195]



[0640] [化196]



[0642] [化197]



[0644] 稀释时,使用了下述溶剂。

[0645] Novec 7200 (3M公司制、乙基全氟丁基醚)、

- [0646] Novec 7300 (3M公司制、甲基全氟己基醚)、
 [0647] ASAHIKLIN AC-6000 (AGC公司制、十三氟辛烷)、
 [0648] ASAHIKLIN AE-3000 (AGC公司制、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚)、
 [0649] Opteon SF10 (Chemours-Mitsui Fluoroproducts Co., Ltd. 制、甲基全氟庚烷基醚)

[0650] [实施例1~7、比较例1~7]

[0651] 将上述 (A) ~ (D) 成分的混合物 (含氟组合物) 用稀释溶剂稀释, 以使按照固体成分 (即, (A) ~ (D) 成分的合计质量) 计成为 20wt% (质量%), 制备了表面处理剂。以表1的组成比 (其中, (A) 成分与 (B) 成分的配混比率为摩尔比) 准备上述 (A) ~ (D) 成分的混合物 (含氟组合物)。

[0652] [表1]

[0653]

	溶剂	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)/(B) 摩尔比	
实施例 1	Novec7200	A-1	B-1			2.0	
实施例 2	Novec7200	A-1	B-1			3.0	
实施例 3	Novec7200	A-1	B-1			3.6	
实施例 4	Novec7200	A-1	B-1			1.5	
实施例 5	Novec7200	A-1	B-1	C-1		2.0	C-1 含有率: 混合物中 20wt%
实施例 6	Novec7200	A-1	B-1		D-1	1.8	D-1 含有率: 混合物中 20wt%
实施例 7	Novec7200	A-1	B-1	C-1	D-1	2.0	C-1 含有率: 混合物中 10wt% D-1 含有率: 混合物中 10wt%
比较例 1	Novec7200	A-1	B-1			1.0	
比较例 2	Novec7200	A-1	B-1			4.2	
比较例 3	Novec7200	A-1	B-1	C-1		1.0	C-1 含有率: 混合物中 20wt%
比较例 4	Novec7200	A-1	B-1		D-1	1.1	D-1 含有率: 混合物中 20wt%
比较例 5	Novec7200	A-1	B-1	C-1	D-1	1.0	C-1 含有率: 混合物中 10wt% D-1 含有率: 混合物中 10wt%
比较例 6	Novec7200	A-1				—	
比较例 7	Novec7200		B-1			—	

[0654] [实施例8~14、比较例8~12]

[0655] 将上述 (A) ~ (D) 成分的混合物 (含氟组合物) 用稀释溶剂稀释, 以使按固体成分 (即, (A) ~ (D) 成分的合计质量) 计算成为 0.1wt% (质量%), 制备了表面处理剂。以表2的组成比 (其中, (A) 成分与 (B) 成分的配混比率为摩尔比) 准备上述 (A) ~ (D) 成分的混合物 (含氟组合物)。

[0656] [表2]

[0657]

	溶剂	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)/(B) 摩尔比	
实施例 8	AC6000	A-5	B-5			1.9	
实施例 9	AC6000	A-5	B-5			3.0	
实施例 10	AC6000	A-5	B-5			3.5	
实施例 11	AC6000	A-5	B-5			1.4	
实施例 12	AC6000	A-5	B-5	C-2		1.9	C-2 含有率: 混合物中 20wt%
实施例 13	AC6000	A-5	B-5		D-2	1.9	D-2 含有率: 混合物中 20wt%
实施例 14	AC6000	A-5	B-5	C-2	D-2	2.3	C-2 含有率: 混合物中 10wt% D-2 含有率: 混合物中 10wt%
比较例 8	AC6000	A-5	B-5			0.9	
比较例 9	AC6000	A-5	B-5			4.1	
比较例 10	AC6000	A-5	B-5	C-2	D-2	1.0	C-2 含有率: 混合物中 10wt% D-2 含有率: 混合物中 10wt%
比较例 11	AC6000	A-5				—	
比较例 12	AC6000		B-5			—	

[0658] [实施例15~20、比较例13~17]

[0659] 将上述 (A) ~ (D) 成分的混合物 (含氟组合物) 用稀释溶剂稀释, 以使按照固体成分 (即, (A) ~ (D) 成分的合计质量) 计成为 20wt% (质量%), 制备了表面处理剂。以表 3 的组成比 (其中, (A) 成分与 (B) 成分的配混比率为摩尔比) 准备上述 (A) ~ (D) 成分的混合物 (含氟组合物)。

[0660] [表3]

[0661]

	溶剂	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)/(B) 摩尔比	
实施例 15	AE3000	A-10	B-10			2.0	
实施例 16	AE3000	A-10	B-10			3.6	
实施例 17	AE3000	A-10	B-10			1.6	
实施例 18	AE3000	A-10	B-10	C-1		2.0	C-1 含有率: 混合物中 20wt%
实施例 19	AE3000	A-10	B-10		D-3	2.0	D-3 含有率: 混合物中 20wt%
实施例 20	AE3000	A-10	B-10	C-1	D-3	2.1	C-1 含有率: 混合物中 10wt% D-3 含有率: 混合物中 10wt%
比较例 13	AE3000	A-10	B-10			1.1	
比较例 14	AE3000	A-10	B-10			4.1	
比较例 15	AE3000	A-10	B-10	C-1		4.1	C-1 含有率: 混合物中 20wt%
比较例 16	AE3000	A-10	B-10		D-3	4.1	D-3 含有率: 混合物中 20wt%
比较例 17	AE3000	A-10	B-10	C-1	D-3	4.1	C-1 含有率: 混合物中 10wt% D-3 含有率: 混合物中 10wt%

[0662] [实施例21~39、比较例18~22]

[0663] 将上述 (A)、(B) 成分的混合物 (含氟组合物) 用稀释溶剂稀释, 以使按照固体成分 (即, (A) 成分和 (B) 成分的合计质量) 计成为 20wt% (质量%), 制备了表面处理剂。以表 4 的组成比 (摩尔比) 准备上述 (A)、(B) 成分的混合物 (含氟组合物)。

[0664] [表4]

[0665]

	溶剂	(A)	(B)	(A)/(B) 摩尔比
实施例21	AE3000	A-2	B-2	2.0
实施例22	Novec7200	A-3	B-3	2.1
实施例23	Novec7300	A-4	B-4	1.8
实施例24	AE3000	A-6	B-6	2.0
实施例25	Novec7200	A-7	B-7	1.9
实施例26	Opteon SF10	A-8	B-8	2.0
实施例27	Novec7300	A-9	B-9	2.2
实施例28	Novec7200	A-11	B-11	1.5
实施例29	Opteon SF10	A-12	B-12	2.0
实施例30	AE3000	A-13	B-13	2.1
实施例31	Novec7200	A-14	B-14	2.7
实施例32	Novec7200	A-15	B-15	1.9
实施例33	Opteon SF10	A-16	B-16	3.0
实施例34	Novec7200	A-17	B-17	3.5

实施例35	Novec7300	A-18	B-18	2.0
实施例36	Novec7200	A-19	B-19	1.9
实施例37	Novec7200	A-1	B-11	2.6
实施例38	Novec7200	A-3	B-14	1.6
实施例39	Novec7300	A-9	B-16	2.1
比较例18	AE3000	A-2	B-2	1.1
比较例19	Novec7200	A-7	B-7	1.0
比较例20	Novec7300	A-9	B-9	1.1
比较例21	Novec7200	A-14	B-14	4.2
比较例22	AE3000	A-1	B-11	1.1

[0666] 固化覆膜的形成

[0667] 使用实施例1~39、比较例1~22中制备的表面处理剂,制作了固化覆膜。在最表面用SiO₂以厚度10nm被覆处理过的玻璃(康宁公司制Gorilla)真空蒸镀各表面处理剂(处理条件为压力:2.0×10⁻²Pa、加热温度:700℃),在25℃、相对湿度50%的气氛下固化12小时,形成有膜厚10nm的固化覆膜。

[0668] 拒水拒油性的评价

[0669] [初期拒水拒油性的评价]

[0670] 对于上述制作的形成有固化覆膜的玻璃,使用接触角计Drop Master(协和界面科学株式会社制),测定了固化覆膜的对于纯水(液滴:2μl)和油酸(液滴:7μl)的接触角(拒水拒油性)(温度:25℃、相对湿度:40%)。将结果示于表5~8。

[0671] 在初期,实施例、比较例都显示出良好的拒水性。

[0672] [拒水拒油性评价标准]

[0673] 水接触角110°以上且油酸接触角70°以上:A

[0674] 水接触角不到110°或油酸接触角不到70°:B

[0675] 滑动性的评价

[0676] 对于上述制作的形成有固化覆膜的玻璃,在下述条件下测定动摩擦系数,进行了滑动性的评价。试验环境条件为25℃、相对湿度40%。将结果示于表5~8。

[0677] [动摩擦系数的测定]

[0678] 摩擦材料:BEMCOT

[0679] 接触面积:3cm²

[0680] 移动距离(单程):10mm

[0681] 移动速度:500mm/分钟

[0682] 载荷:100gf/3cm²

[0683] 试验数:5(算出5张玻璃的平均值)

[0684] 平均值0.02~0.03:A

[0685] 平均值大于0.03:B

[0686] 耐磨损性的评价

[0687] 对于上述制作的形成有固化覆膜的玻璃,使用摩擦测试仪(新东科学株式会社制),与上述同样地测定了在下述条件下摩擦后的固化覆膜的对于水的接触角(拒水性),进

行了耐磨损性的评价。试验环境条件为25℃,相对湿度为40%。将结果示于表5~8。

[0688] [钢丝绒磨损条件]

[0689] 钢丝绒:Bonster#0000

[0690] 接触面积:1cm²

[0691] 移动距离(单程):40mm

[0692] 移动速度:4800mm/分钟

[0693] 载荷:1kgf/6mm φ

[0694] 磨损次数:3000次

[0695] [耐磨损性评价标准]

[0696] 磨损次数3000次后、水接触角

[0697] 110°以上:A

[0698] 不到110°:B

[0699] 耐化学品性的评价

[0700] 对于上述制作的形成有固化覆膜的玻璃,在下述条件下浸渍于碱溶液后,在上述[钢丝绒磨损条件]记载的条件下实施了钢丝绒磨损试验。试验环境条件为25℃,相对湿度为40%。将结果示于表5~8。

[0701] [化学品浸渍条件]

[0702] 碱:氢氧化钠

[0703] 浓度:0.4wt%

[0704] 温度:55℃

[0705] 时间:4小时

[0706] [耐化学品性评价标准]

[0707] 磨损次数3000次后、水接触角

[0708] 110°以上:A

[0709] 不到110°:B

[0710] 耐热性的评价

[0711] 对于上述制作的形成有固化覆膜的玻璃,在下述条件下实施了加热后,在上述[钢丝绒磨损条件]记载的条件下实施了钢丝绒磨损试验。试验环境条件为25℃、相对湿度40%。将结果(磨损后水接触角)示于表5~8。

[0712] [加热条件]

[0713] 温度:200℃

[0714] 时间:30分钟

[0715] [耐热性评价标准]

[0716] 磨损次数3000次后、水接触角

[0717] 110°以上:A

[0718] 不到110°:B

[0719] 实施例1~39、比较例1、3、5、7、8、10、12、13、15、17、18~20、22的表面处理剂的拒水拒油性、滑动性、初期磨损耐久性优异。另一方面,对于(A)/(B)的摩尔比比4.0大的比较例2、9、14~17、21、只有(A)成分的比较例6、11,虽然发挥拒水拒油性、初期磨损耐久性,但

滑动性、耐化学品性和耐热性的至少任一个差。另外,在(A)/(B)的摩尔比比1.2小的比较例1、3~5、8、10、13、18~20、22、只有(B)成分的比较例7、12中,对于比较例1、3、5、7、8、10、12、13、18~20、22,如上所述,拒水拒油性、滑动性、初期磨损耐久性优异,但未能兼具耐化学品性和耐热性,对于比较例4,滑动性和耐化学品性差。而对于实施例1~39,结果是拒水拒油性、滑动性、初期磨损耐久性优异,并且能够兼具耐化学品性和耐热性。

[0720] [表5]

[0721]

	拒水拒油性	滑动性	耐磨损性	耐化学品性	耐热性
实施例1	A	A	A	A	A
实施例2	A	A	A	A	A
实施例3	A	A	A	A	A
实施例4	A	A	A	A	A
实施例5	A	A	A	A	A
实施例6	A	A	A	A	A
实施例7	A	A	A	A	A
比较例1	A	A	A	A	B
比较例2	A	B	A	A	A
比较例3	A	A	A	B	B
比较例4	A	B	A	B	A
比较例5	A	A	A	B	B
比较例6	A	B	A	A	A
比较例7	A	A	A	B	B

[0722] [表6]

[0723]

	拒水拒油性	滑动性	耐磨损性	耐化学品性	耐热性
实施例8	A	A	A	A	A
实施例9	A	A	A	A	A
实施例10	A	A	A	A	A
实施例11	A	A	A	A	A
实施例12	A	A	A	A	A
实施例13	A	A	A	A	A
实施例14	A	A	A	A	A
比较例8	A	A	A	A	B
比较例9	A	B	A	A	A
比较例10	A	A	A	B	B
比较例11	A	B	A	A	A
比较例12	A	A	A	B	B

[0724] [表7]

[0725]

	拒水拒油性	滑动性	耐磨损性	耐化学品性	耐热性
实施例15	A	A	A	A	A

实施例16	A	A	A	A	A
实施例17	A	A	A	A	A
实施例18	A	A	A	A	A
实施例19	A	A	A	A	A
实施例20	A	A	A	A	A
比较例13	A	A	A	A	B
比较例14	A	B	A	A	A
比较例15	A	A	A	A	B
比较例16	A	B	A	B	A
比较例17	A	A	A	B	B

[0726] [表8]

[0727]

	拒水拒油性	滑动性	耐磨损性	耐化学品性	耐热性
实施例21	A	A	A	A	A
实施例22	A	A	A	A	A
实施例23	A	A	A	A	A
实施例24	A	A	A	A	A
实施例25	A	A	A	A	A
实施例26	A	A	A	A	A
实施例27	A	A	A	A	A
实施例28	A	A	A	A	A
实施例29	A	A	A	A	A
实施例30	A	A	A	A	A
实施例31	A	A	A	A	A
实施例32	A	A	A	A	A
实施例33	A	A	A	A	A
实施例34	A	A	A	A	A
实施例35	A	A	A	A	A
实施例36	A	A	A	A	A
实施例37	A	A	A	A	A
实施例38	A	A	A	A	A
实施例39	A	A	A	A	A
比较例18	A	A	A	B	B
比较例19	A	A	A	B	B
比较例20	A	A	A	B	B
比较例21	A	B	A	A	A
比较例22	A	A	A	B	B