



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202523735 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：113130467

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08G65/336 (2006.01)

C08L71/00 (2006.01)

C09K3/18 (2006.01)

(30)優先權：2023/08/28 日本

2023-137926

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：茂木美希 MOGI, MIKI (JP) ; 酒匂隆介 SAKOH, RYUSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 85 頁

(54)名稱

含氟醚組成物、表面處理劑及物品

(57)摘要

以 CF_3O -與 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$ -之莫耳比($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$ -/ CF_3O -)成為 0.01 以上 0.17 以下之量含有末端具有 CF_3O -或 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$ -之特定結構的含有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物的含氟醚組成物，可形成具有撥水撥油性，且具有優異之防污性、耐熱性、表面剝離性及橡皮擦磨耗耐久性之硬化被膜。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含氟醚組成物、表面處理劑及物品

【中文】

以 $\text{CF}_3\text{O}-$ 與 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-$ 之莫耳比 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-/\text{CF}_3\text{O}-$) 成為 0.01 以上 0.17 以下之量含有末端具有 $\text{CF}_3\text{O}-$ 或 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-$ 之特定結構的含有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物的含氟醚組成物，可形成具有撥水撥油性，且具有優異之防污性、耐熱性、表面剝離性及橡皮擦磨耗耐久性之硬化被膜。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含氟醚組成物、表面處理劑及物品

【技術領域】

【0001】本發明係關於含有含氟聚醚基之聚合物(分子內具有氟聚醚基之化合物)的含氟醚組成物，詳細而言，係關於含氟醚組成物、包含該含氟醚組成物之表面處理劑，以及經該表面處理劑表面處理之物品，該含氟醚組成物包含具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物，其可形成具有撥水撥油性，且具有優異之防污性、耐熱性、表面剝離性及橡皮擦磨耗耐久性之硬化被膜。

【先前技術】

【0002】近年來，以智慧型手機為首，顯示器之觸控面板化加速。然而，觸控面板為畫面露出的狀態，與手指或臉頰等直接接觸的機會多，有容易沾附皮脂等污垢的問題。因此，為了使外觀或視認性良好，於顯示器之表面難以沾附指紋的技術或容易去除污垢的技術的需求逐年增高，期望開發能滿足此等要求之材料。特別是由於觸控面板顯示器之表面容易附著指紋污垢，故期望設置撥水撥油層。然而，以往之撥水撥油層雖撥水撥油性高，污垢拭去性優異，但有使用中防污性能劣化之問題。

【0003】一般而言，含氟聚醚基之化合物，其表面自由能量非常小，因此具有撥水撥油性、耐藥品性、潤滑性、離型性、防污性等。利用其性質，工業上廣泛利用於紙、纖維等之撥水撥油防污劑、磁紀錄媒體之潤滑劑、精密機器之防油劑、脫模劑、化妝料、保護膜等。然而，其性質同時意味著對於其他基材之非黏著性、非密著性，即使可塗佈於基材表面，亦難使其被膜密著。

【0004】另一方面，作為使玻璃或布等之基材表面與有機化合物結合者，眾所周知有矽烷耦合劑，廣泛被利用作為各種基材表面之塗層劑。矽烷耦合劑，係1分子中具有有機官能基與反應性矽烷基(一般而言為烷氧基矽烷基等之水解性矽烷基)。水解性矽烷基，藉由空氣中之水分等引起自我縮合反應而形成被膜。該被膜，藉由水解性矽烷基與玻璃或金屬等之表面進行化學性結合而成為具有耐久性之堅固的被膜。

【0005】因此，揭示有組成物，其有藉由使用於含氟聚醚基之化合物導入水解性矽烷基而成之含氟聚醚基之聚合物，可形成容易與基材表面密著，且於基材表面具有撥水撥油性、耐藥品性、潤滑性、離型性、防污性等之被膜(專利文獻1~6：日本特表2008-534696號公報、日本特表2008-537557號公報、日本特開2012-072272號公報、日本特開2012-157856號公報、日本特開2013-136833號公報、日本特開2015-199906號公報)。

【0006】特別是報導有作為形成耐熱性提升之被膜的

方法，包含碳數3~13之脂環式結構的有機基為熱安定的結構，包含此有機基之含氟醚化合物耐熱性提升(專利文獻7：國際公開第2021/054202號)。然而，由於必須導入特有之有機基，故即使提升其他性能亦難以使其兼顧。

此外，作為本發明相關之以往技術，與上述文獻一同舉例下述文獻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特表2008-534696號公報

[專利文獻2]日本特表2008-537557號公報

[專利文獻3]日本特開2012-072272號公報

[專利文獻4]日本特開2012-157856號公報

[專利文獻5]日本特開2013-136833號公報

[專利文獻6]日本特開2015-199906號公報

[專利文獻7]國際公開第2021/054202號

[專利文獻8]日本專利第6451279號公報

[專利文獻9]日本專利第6119656號公報

[專利文獻10]日本專利第6828744號公報

[專利文獻11]日本專利第6524955號公報

[專利文獻12]日本專利第6521091號公報

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

本發明為鑑於上述事情而成者，其目的在於提供一種含氟醚組成物、包含該含氟醚組成物之表面處理劑，以及經該表面處理劑表面處理之物品，該含氟醚組成物包含具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物，其可形成具有撥水撥油性，且具有優異之防污性、耐熱性、表面剝離性及橡皮擦磨耗耐久性之硬化被膜。

[解決課題之手段]

【0009】本發明者們，為了解決上述目的，新發現藉由考慮含氟聚醚基之化合物所含之氟聚醚基，特別是與末端之氟氧基烷基鄰接之氟氧基亞甲基與氟氧基伸乙基的組成物中之莫耳比，包含含有於該含氟聚醚基之化合物中導入水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物之含氟組成物的表面處理劑，可形成具有撥水撥油性、耐熱性、磨耗耐久性高之性能的硬化被膜。

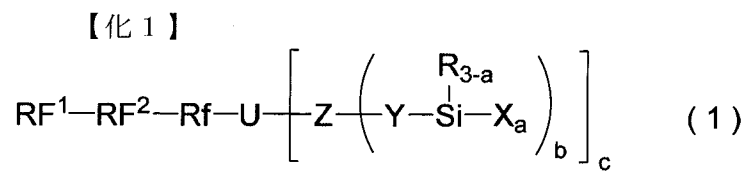
【0010】本發明者們進一步深入研究的結果，發現包含含有後述末端基之氟氧基甲基與氟氧基乙基之莫耳比為特定範圍之平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物之含氟醚組成物的表面處理劑，可形成具有撥水撥油性，且具有優異之防污性、耐熱性、表面剝離性及橡皮擦磨耗耐久性之硬化被膜，終至完成本發明。

【0011】因此，本發明提供下述之含氟醚組成物、表

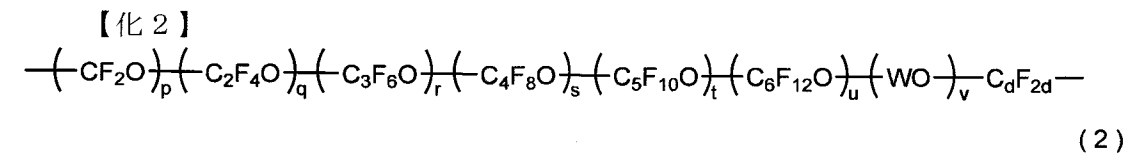
面處理劑及物品。

[1]

一種含氟醚組成物，其包含下述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物；



[式中，RF¹為CF₃O-或CF₃CF₂O-，CF₃O-與CF₃CF₂O-之莫耳比(CF₃CF₂O-/CF₃O-)為0.01以上0.17以下。RF²為-CF₂O-或-CF₂CF₂O-，Rf為下述式(2)



(式中，W為包含1個以上之氫原子的氟伸烷基。d為1~6之整數，p、q、r、s、t、u、v分別為0~450之整數，且p+q+r+s+t+u+v=10~450，此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀。又，附有p、q、r、s、t、u、v之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)

所示之2價氟聚醚基，U為單鍵或2~5價之有機基，Z獨立地為單鍵，或碳原子、矽原子、氮原子、-SiR'=(R'為碳數1~4之烷基)或3~9價之有機基，Y獨立地為可具有選自氟原子、矽原子及矽氧烷鏈中之1種或2種以上的2價烴基，R獨立地為碳數1~4之烷基或苯基，X獨立地為烴基或水解性基，a在每個鍵結於矽原子之單位中獨立為2或3，b

獨立地為1~8之整數，c為1~4之整數]。

[2]

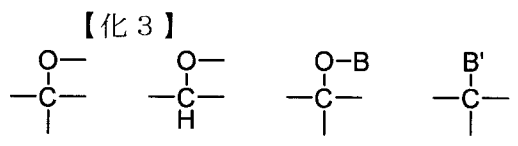
如[1]中記載之含氟醚組成物，其中前述式(1)之 RF^2 中， $-CF_2O-$ 與 $-CF_2CF_2O-$ 之莫耳比($-CF_2CF_2O-/-CF_2O-$)為1.05以上1.2以下。

[3]

如[1]或[2]中記載之含氟醚組成物，其中前述式(1)中，X為選自由羥基、碳數1~10之烷氧基、碳數2~10之烷氧基取代烷氧基、碳數2~10之醯氧基、碳數2~10之烯基氧基及鹵素基所成群組中者。

[4]

如[1]~[3]中任一項記載之含氟醚組成物，其中前述式(1)中，U為單鍵、羰基、醯胺基、下述式所示之基



(式中，B為氫原子、碳數1~20之1價烴基或1價聚醚基，B'為氫原子或碳數1~20之1價烴基)，

或可包含選自氧原子、硫原子、羥基、聚醚基、二有機亞矽基、矽原子數2~100個之直鏈狀之2價有機聚矽氧烷殘基、矽伸烷基、矽伸芳基、2級胺基、3級胺基、醚基、羰基、醯胺基，及酯基中之1種或2種以上之原子或基的碳數1~20之2~5價之烴基。

[5]

如[1]~[4]中任一項記載之含氟醚組成物，其中前述式

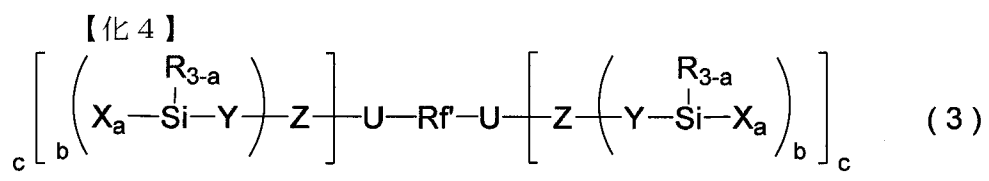
(1)中，Z為單鍵、碳原子、矽原子、氮原子、矽原子數3~13個之直鏈狀、分支狀或環狀之3~8價之有機聚矽氧烷殘基、3價之異三聚氰酸基，或3價之含三吡環之基。

[6]

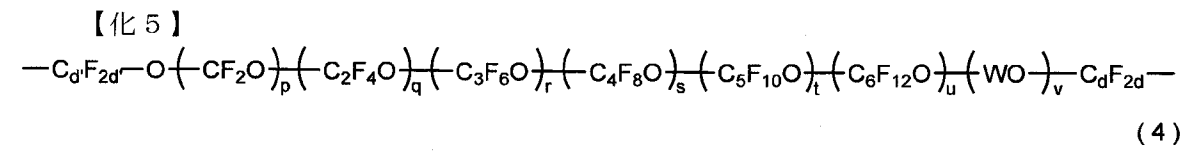
如[1]~[5]中任一項記載之含氟醚組成物，其中前述式(1)中，Y為選自由碳數1~10之伸烷基、含氟原子之碳數1~10之伸烷基、含碳數6~8之伸芳基之碳數1~10之伸烷基、碳數1~10之伸烷基相互透過矽伸烷基結構或矽伸芳基結構鍵結之2價基，及於矽原子數2~10個之直鏈狀或矽原子數3~10個之分支狀或環狀之2價有機聚矽氧烷殘基的鍵結處鍵結有碳數2~10之伸烷基的2價基所成群組中之基。

[7]

如[1]~[6]中任一項記載之含氟醚組成物，其中進而於該組成物中含有25質量%以下之下述一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物。



[式中，U、Z、Y、R、X、a、b、c獨立地與上述相同，Rf'為下述式(4)]



(式中，W、d、p、q、r、s、t、u、v、

$p+q+r+s+t+u+v$ 與上述相同。 d' 為1~6之整數。此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀。又，附有 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)

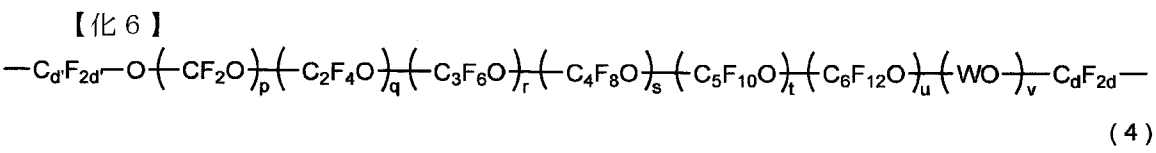
所示之2價氟聚醚基)]。

[8]

如[1]~[7]中任一項記載之含氟醚組成物，其中進而於該組成物中含有30質量%以下之下述一般式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物；



[式中，A獨立地為氟原子、氫原子，或末端為 CF_3- 、 CF_2H- 、 CF_3CF_2- 或 CF_3CFH- 且可包含氧原子之1價含氟烴基。 Rf' 為下述式(4)



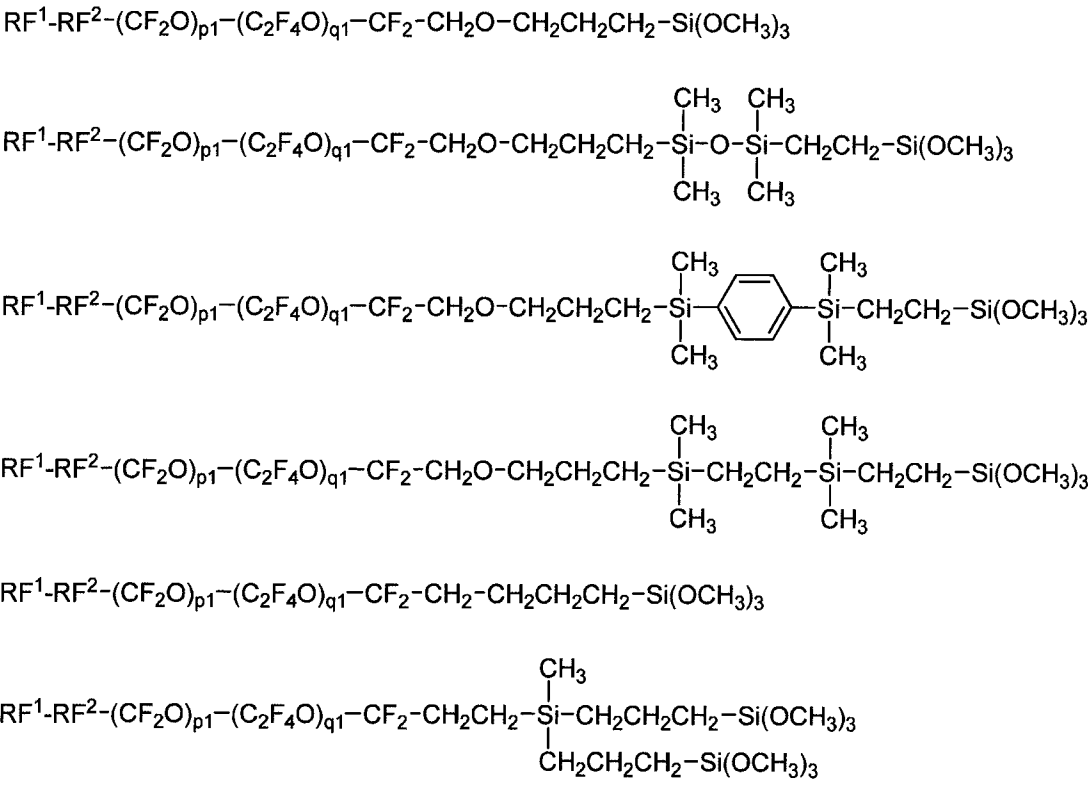
(式中，W、d、p、q、r、s、t、u、v、 $p+q+r+s+t+u+v$ 與上述相同。 d' 為1~6之整數。此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀。又，附有 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

所示之2價氟聚醚基]。

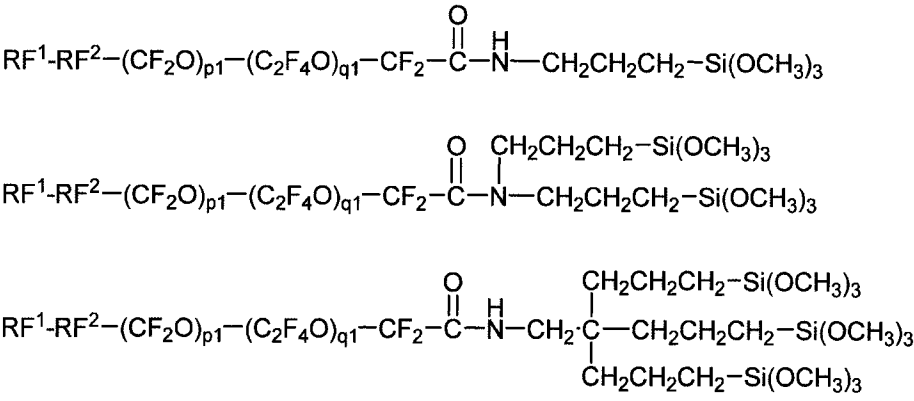
[9]

如[1]~[8]中任一項記載之含氟醚組成物，其中前述式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物，為選自下述式所示者中之至少1種；

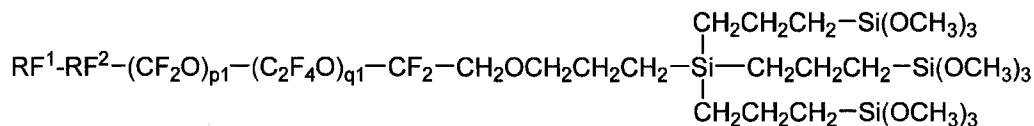
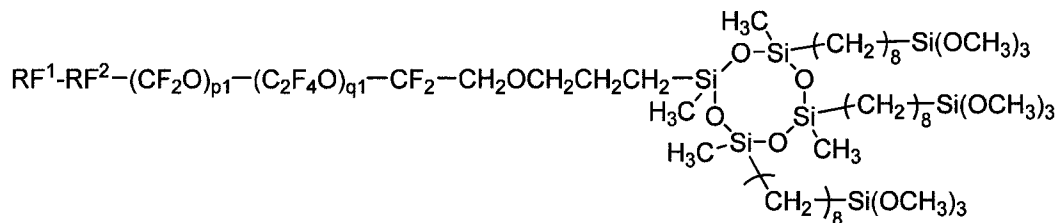
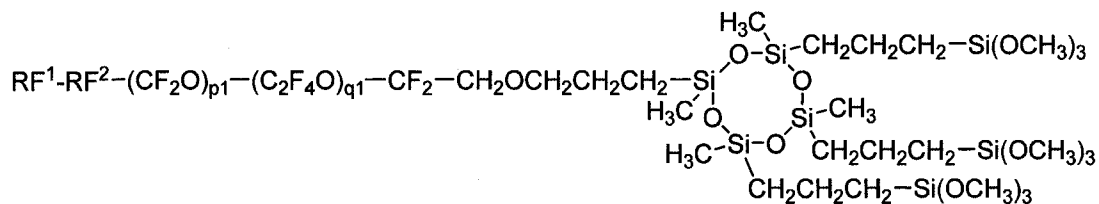
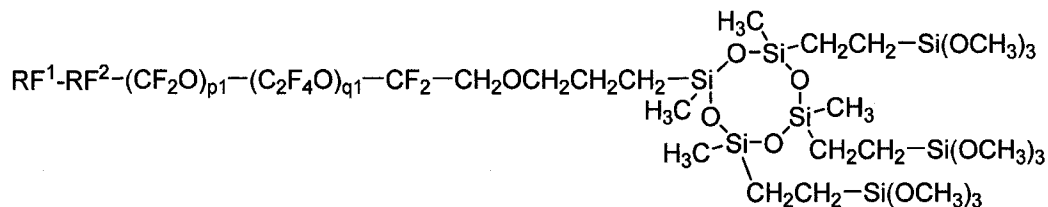
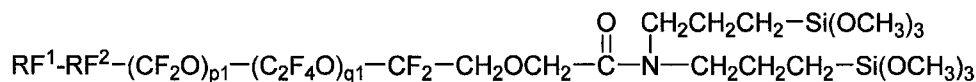
【化 7】



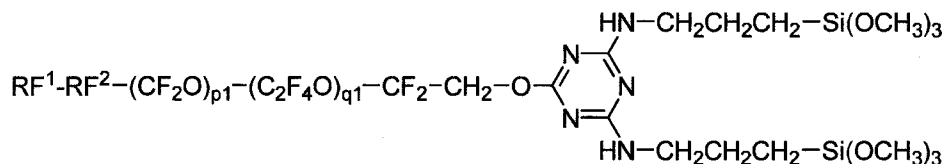
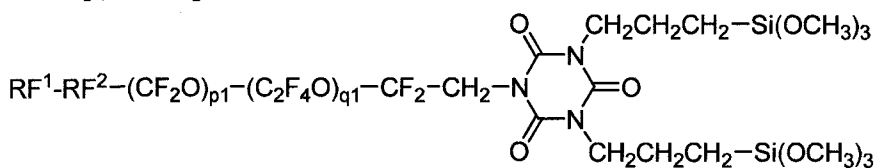
【化 8】



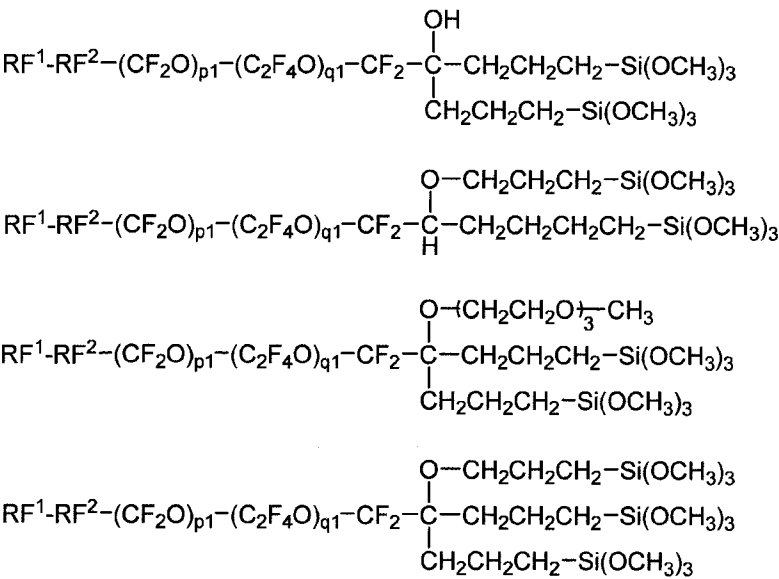
【化9】



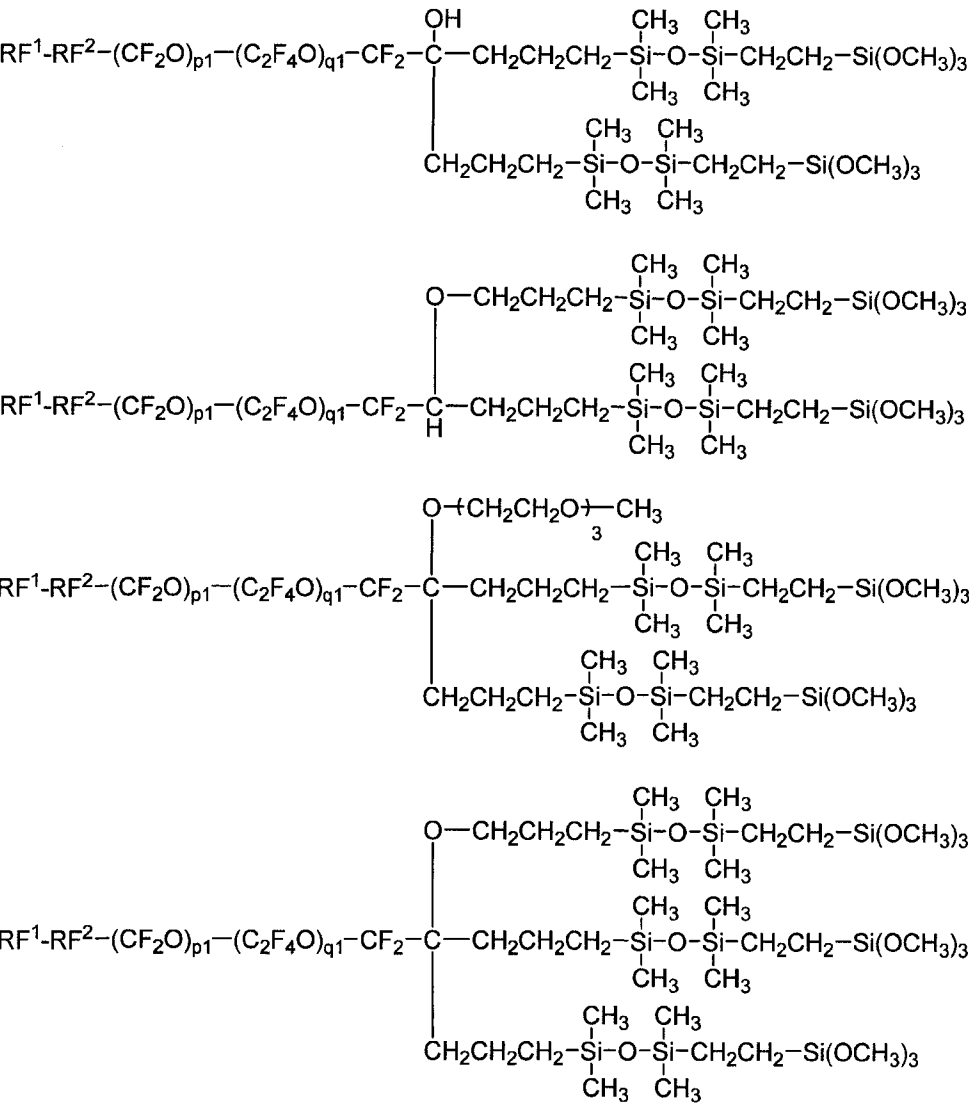
【化 1 0】



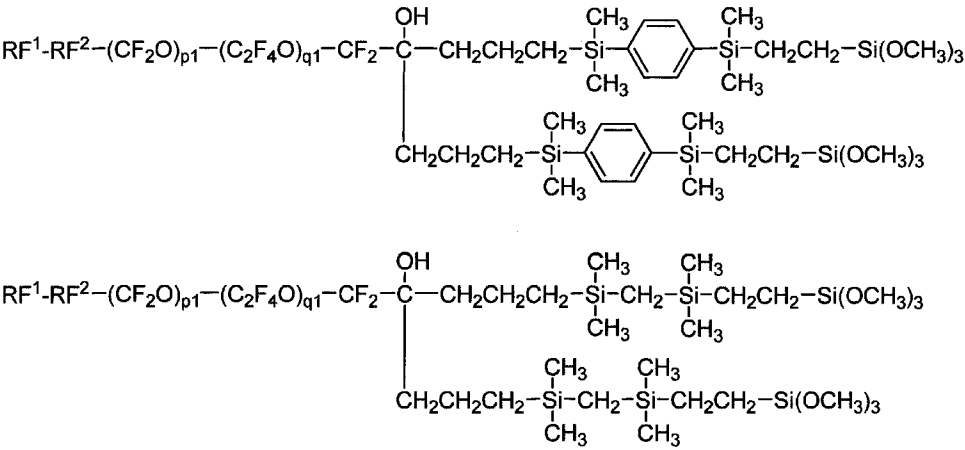
【化 1 1】



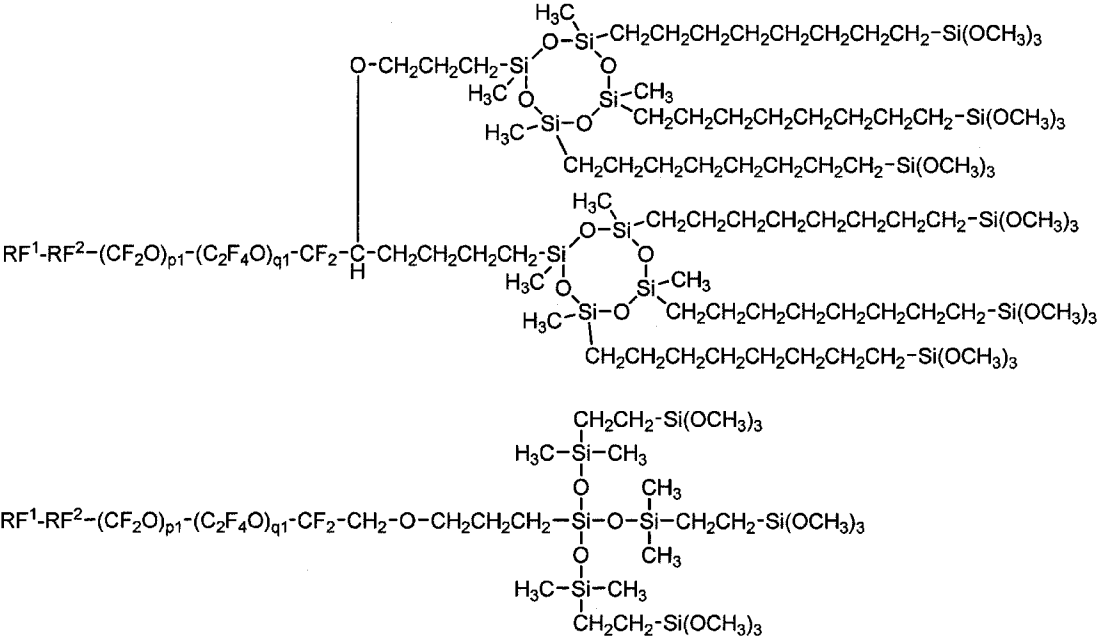
【化 1 2】



【化 1 3】



【化 1 4】



(式中， RF^1 、 RF^2 與上述相同， $p1$ 為5~440之整數， $q1$ 為5~250之整數，且 $p1+q1$ 為20~450之整數，附有 $p1$ 與 $q1$ 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

[10]

一種表面處理劑，其包含如[1]~[9]中任一項記載之含氟醚組成物。

[11]

一種經如[10]中記載之表面處理劑表面處理之物品。

[發明效果]

【0012】本發明之含氟醚組成物，為包含考慮末端基之氟氧基甲基與氟氧基乙基之莫耳比的上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物者，經包含該含氟醚組成物之表面處理劑表面處理的物品，撥水撥油性之外，防污性、耐熱性、表面剝離性、橡皮擦磨耗耐久性的特性亦提升。

【實施方式】

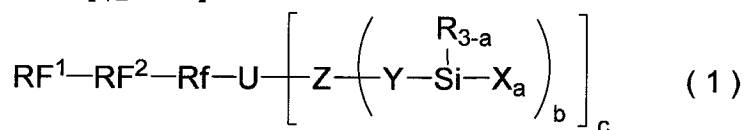
【0013】本發明中，具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物，或是含氟醚組成物之數平均分子量(Mn)，可由 ^{19}F -NMR分析之特性波峰強度比率算出。

【0014】又，本發明中，所謂具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的「部分(水解)縮合物」，使具有矽醇基之含氟聚醚基之聚合物的羥基，或使預先藉由公知的方法將具有水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的水解性基部分水解而成的羥基部分縮合而得者。

【0015】本發明之含氟醚組成物(含氟聚醚基之聚合物組成物)，為包含下述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部

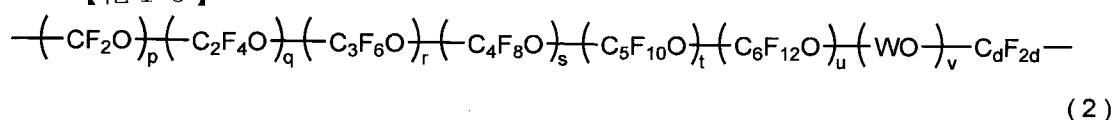
分(水解)縮合物者。

【化 1 5】



[式中， RF^1 為 CF_3O- 或 CF_3CF_2O- ， CF_3O- 與 CF_3CF_2O- 之莫耳比(CF_3CF_2O-/CF_3O-)為0.01以上0.17以下。 RF^2 為 $-CF_2O-$ 或 $-CF_2CF_2O-$ ， Rf 為下述式(2)

【化 1 6】



(式中， W 為包含1個以上之氫原子的氟伸烷基。 d 為1~6之整數， p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 分別為0~450之整數，且 $p+q+r+s+t+u+v=10\sim450$ ，此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀。又，附有 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)

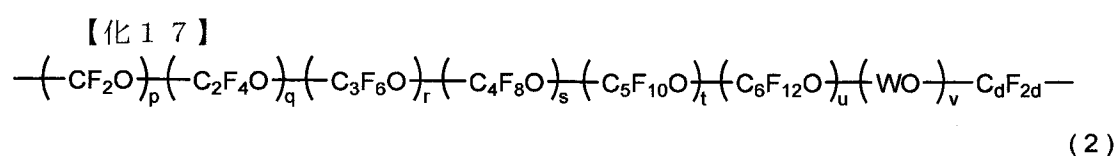
所示之2價氟聚醚基， U 為單鍵或2~5價之有機基， Z 獨立地為單鍵，或碳原子、矽原子、氮原子、 $-SiR'=(R'$ 為碳數1~4之烷基)或3~9價之有機基， Y 獨立地為可具有選自氟原子、矽原子及矽氧烷鏈中之1種或2種以上的2價烴基， R 獨立地為碳數1~4之烷基或苯基， X 獨立地為烴基或水解性基， a 在每個鍵結於矽原子之單位中獨立為2或3， b 獨立地為1~8之整數， c 為1~4之整數]。

【0016】上述式(1)中， RF^1 為 CF_3O- 或 CF_3CF_2O- ， CF_3O- 與 CF_3CF_2O- 之莫耳比(CF_3CF_2O-/CF_3O-)為0.01以上

0.17 以下，更佳為 0.04 以上 0.16 以下。上述莫耳比未達 0.01 時所得硬化被膜無法維持高耐熱性。又，若超過 0.17 則所得硬化被膜之防污性能與橡皮擦磨耗耐久性降低。若上述莫耳比為 0.01 以上 0.17 以下之範圍則所得硬化被膜同時表現防污性、耐熱性、表面剝離性、橡皮擦磨耗耐久性之所有要求特性。此外，上述莫耳比可由 ^{19}F -NMR 分析之特性波峰強度比率算出。

【0017】上述式(1)中，以 RF^2 為 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ ， $-\text{CF}_2\text{O}-$ 與 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 之莫耳比 ($-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-/-\text{CF}_2\text{O}-$) 為 1.05 以上 1.2 以下較佳，1.1 以上且未達 1.2 更佳。上述莫耳比未達 1.05 有所得硬化被膜之耐熱性降低之情形，若超過 1.2 則有所得硬化被膜表面中之剝離性降低之情形。上述莫耳比可由 ^{19}F -NMR 分析之特性波峰強度比率算出。

【0018】上述式(1)中， Rf 為下述式(2)所示之 2 價氟聚醚基。



(式中， W 為包含 1 個以上之氫原子的氟伸烷基。 d 為 1~6 之整數， p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 分別為 0~450 之整數，且 $p+q+r+s+t+u+v=10\sim450$ ，此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀。又，附有 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

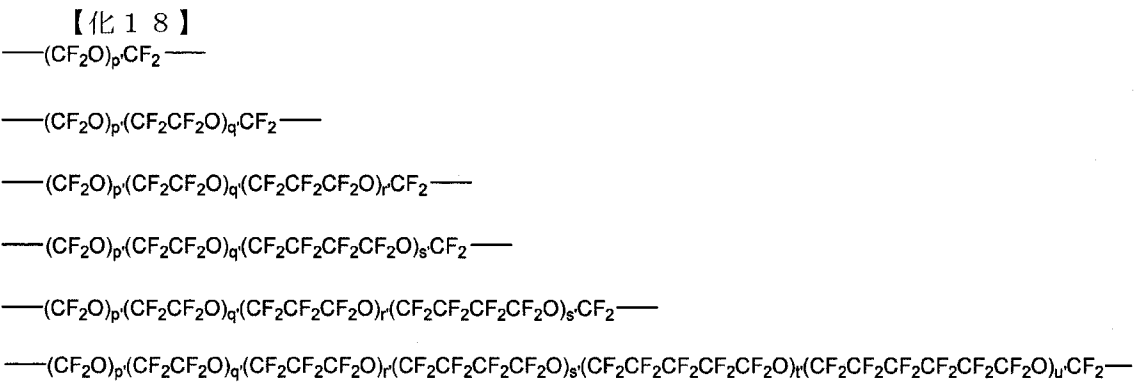
【0019】上述式(2)中， W 為包含 1 個以上之氫原子的

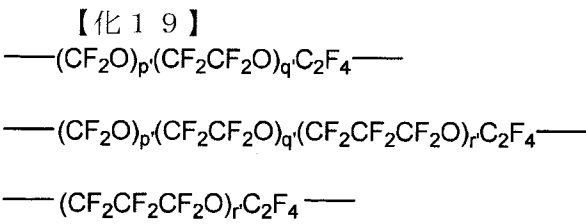
氟伸烷基，可例示例如 CF_2 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_8 、 C_5F_{10} 、 C_6F_{12} 等之各全氟伸烷基中，氟原子之 1 個或 2 個經氫原子取代而成者等。

【0020】上述式(2)中， d 為 1~6 之整數，較佳為 1~3 之整數，更佳為 1 或 2。

又， p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 分別為 0~450 之整數，較佳為 p 為 5~440 之整數， q 為 5~250 之整數， r 為 0~180 之整數， s 為 0~100 之整數， t 為 0~100 之整數， u 為 0~100 之整數， v 為 0~100 之整數， $p+q+r+s+t+u+v$ 為 10~450，較佳為 20~200， $p+q$ 為 20~450，特別是以 20~200 較佳。若 $p+q+r+s+t+u+v$ 小於上述上限值則密著性或硬化性良好，若大於上述下限值則可充分發揮氟聚醚基之特徵故較佳。各單位可為直鏈狀亦可為分支狀。又，附有 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結。

【0021】作為 Rf ，具體而言，可例示下述者。

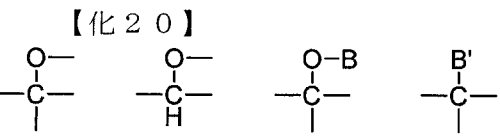




(式中，p'、q'、r'分別為1以上之整數，其上限與上述p、q、r之上限相同，此等p'、q'、r'之合計為20~450。又，附有p'、q'、r'之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

【0022】上述式(1)中，RF¹-RF²-Rf-所示之氟聚醚基之數平均分子量，以1,000~50,000較佳，更佳為2,000~20,000。該數平均分子量未達1,000時氟量不足，有使得硬化被膜之防污性降低之情形，若超過50,000則有使得硬化被膜之表面物性變得不安定之情形。此外，本發明中，數平均分子量(Mn)，可藉由以氟系溶劑作為展開溶劑之凝膠滲透層析(GPC)分析或¹⁹F-NMR等之手段算出。

【0023】上述式(1)中，U為單鍵或2~5價之有機基，較佳為單鍵、羰基、醯胺基、下述式所示之基



(式中，B為氫原子、碳數1~20之1價烴基或1價聚醚基，B'為氫原子或碳數1~20之1價烴基)

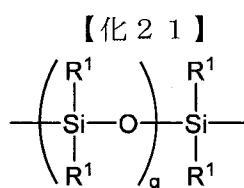
或可包含選自氧原子、硫原子、羥基、聚醚基、二甲基亞矽基等之二有機亞矽基、矽原子數2~100個，較佳為2~50個之直鏈狀之2價有機聚矽氧烷殘基、矽伸烷基、矽

伸芳基、2級胺基、3級胺基、醚基、羰基、醯胺基，及酯基中之1種或2種以上之原子或基的碳數1~20之2~5價，較佳為2~4價之烴基。

【0024】此處，上述式中，作為B、B'之碳數1~20之1價烴基，可例示甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基等之直鏈狀烷基、異丙基、異丁基、三級丁基、新戊基、1,1,2-三甲基丙基(texyl)等之分支狀烷基、環戊基、環己基等之環狀烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基等之烯基、苯基、甲苯基等之芳基、苄基、苯乙基等之芳烷基等。

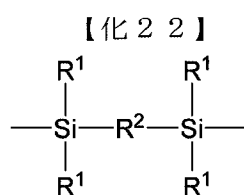
又，作為B之1價聚醚基，以 $-(C_{e1}H_{2e1}O)_e-CH_3$ ($e1$ 為1~6之整數， e 為1~30之整數)所示者較佳。

【0025】作為2~5價之烴基可包含之矽原子數2~100個，較佳為2~50個之直鏈狀之2價有機聚矽氧烷殘基，可例示下述所示者。



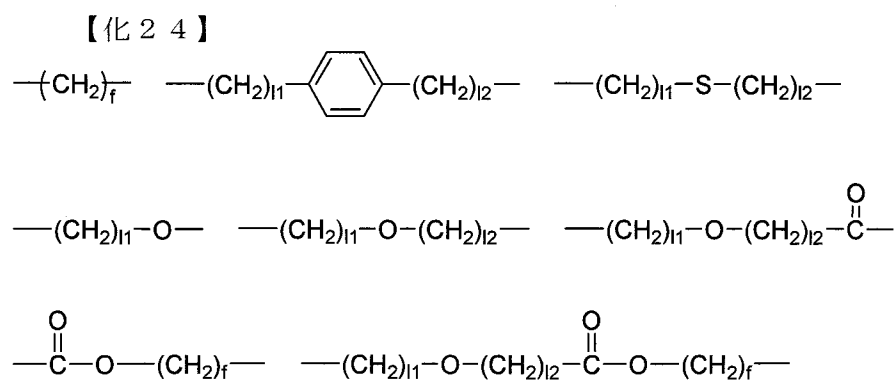
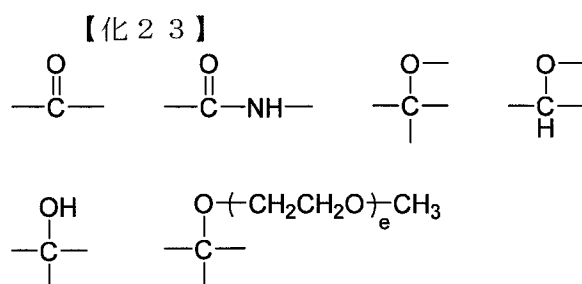
(式中， R^1 為甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數1~4之烷基，或苯基等之碳數6~10之芳基， R^1 可相同亦可不同。 g 為1~99之整數，較佳為1~49之整數)。

【0026】又，作為矽伸烷基、矽伸芳基，可例示下述所示者。

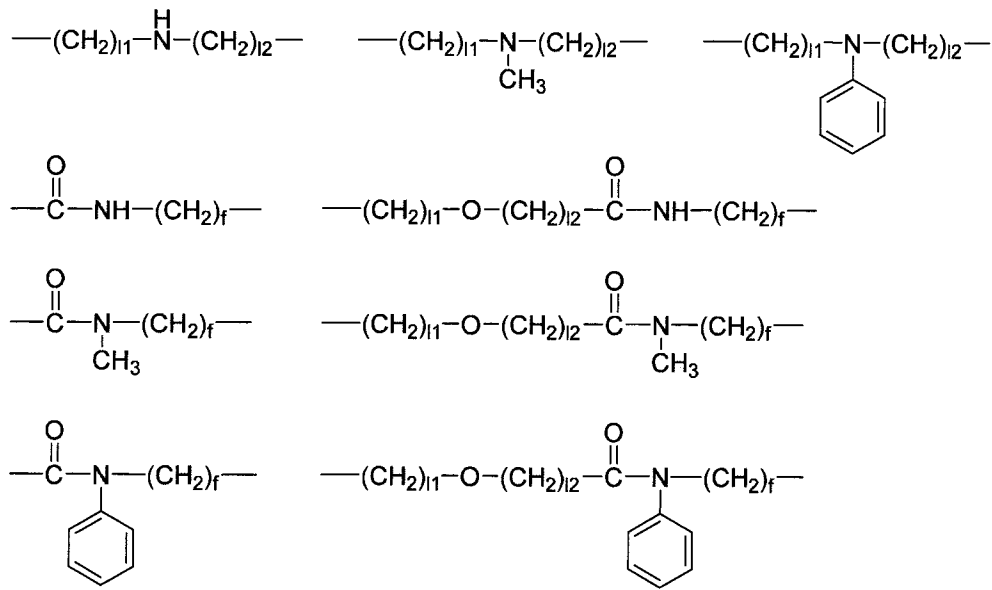


(式中， R^1 與上述相同， R^2 為亞甲基、仲乙基、仲丙基、仲丁基等之碳數1~4之伸烷基，或伸苯基等之碳數6~10之伸芳基)。

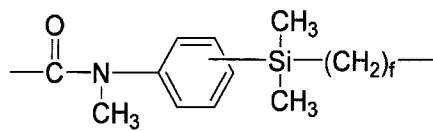
【0027】作為如此之U，在單鍵之外，亦可舉例如下述之基。此外，以左側之鍵結處與Rf鍵結，其以外之鍵結處與Z鍵結較佳。



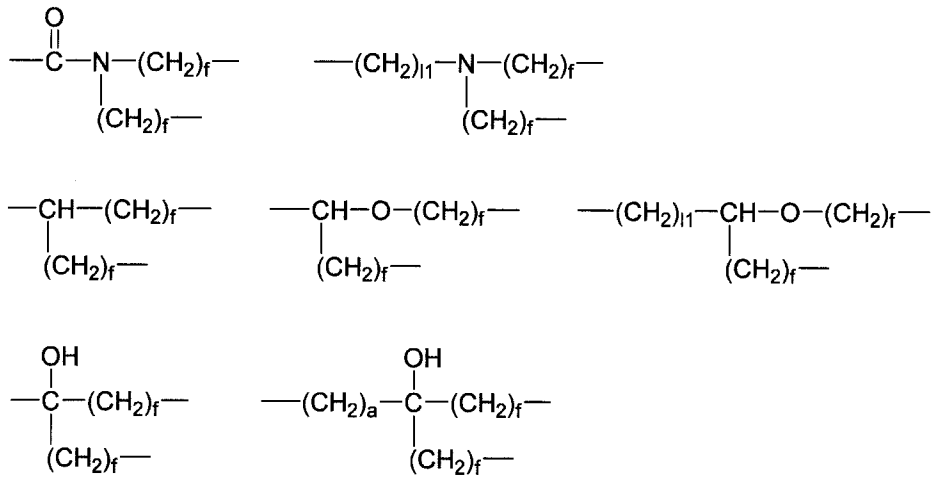
【化 2 5】



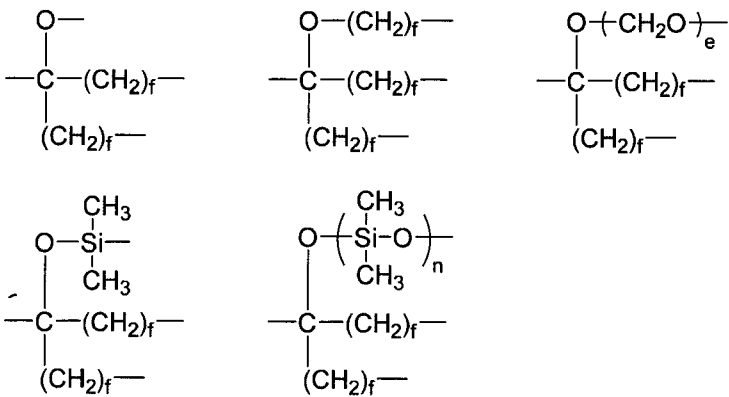
【化 2 6】



【化 2 7】



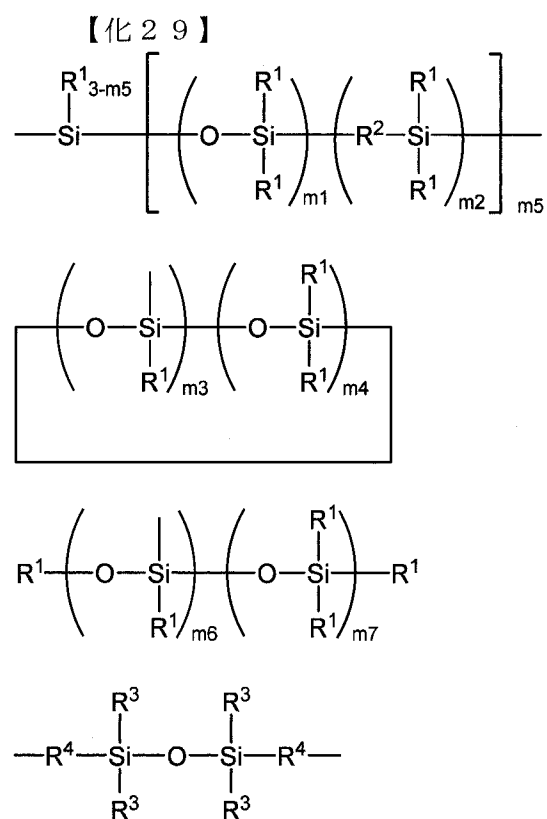
【化 2 8】



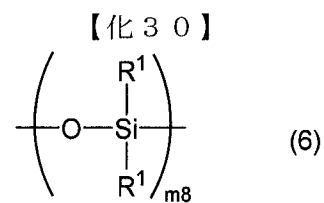
(式中，f獨立地為1~4之整數，11、12為1~4之整數，n為1~100之整數，e為1~30之整數)。

【0028】上述式(1)中，Z獨立地為單鍵，或碳原子、矽原子、氮原子、-SiR'=(R'為碳數1~4之甲基、乙基等之烷基)，或3~9價，較佳為3~7價之有機基，較佳為單鍵或碳原子、矽原子、氮原子、矽原子數3~13個、特別是矽原子數3~5個之直鏈狀、分支狀或環狀之3~8價之有機聚矽氧烷殘基、3價之異三聚氰酸基或3價之含三吡環之基。

【0029】此處，作為矽原子數3~13個，特別是矽原子數3~5個之直鏈狀、分支狀或環狀之3~8價之有機聚矽氧烷殘基，可例示下述一般式所示者。

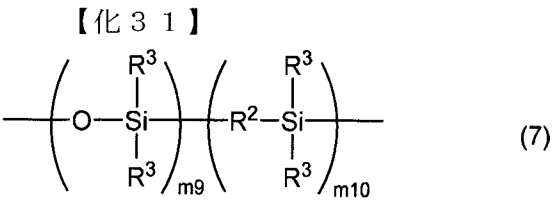


[式中，R¹、R²與上述相同，R¹、R²分別可相同亦可不同。R³獨立地為R¹或下述一般式(6)



(式中， R^1 與上述相同， R^1 可相同亦可不同。 $m8$ 為1~6之整數，較佳為1，左側之鍵結處與Si鍵結)

所示之基， R^3 之至少1個為式(6)。 R^4 獨立地為單鍵或下述一般式(7)

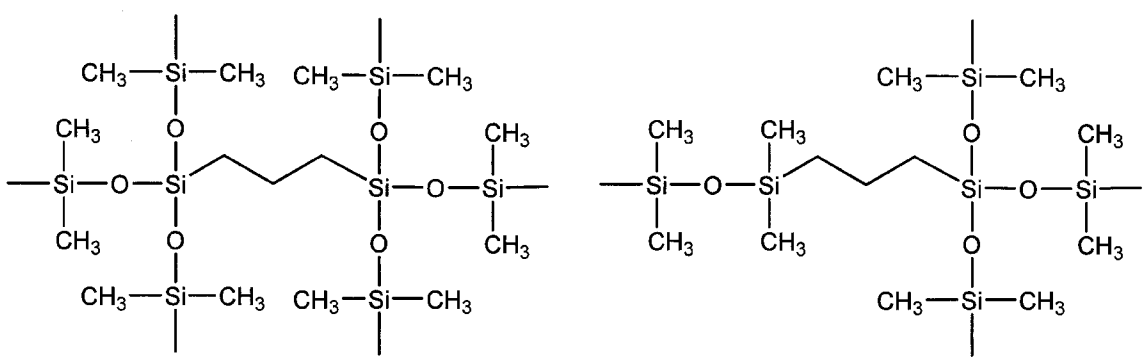
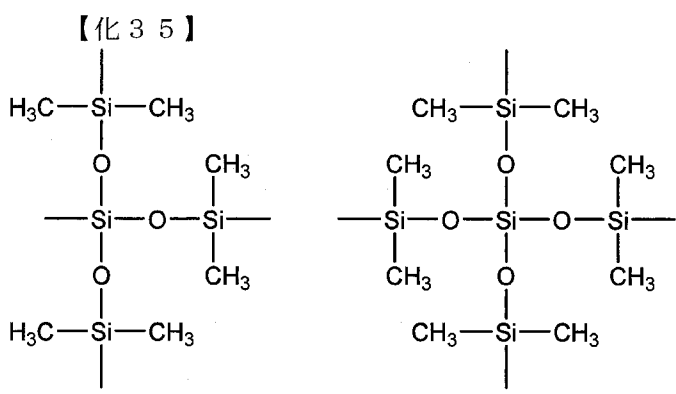
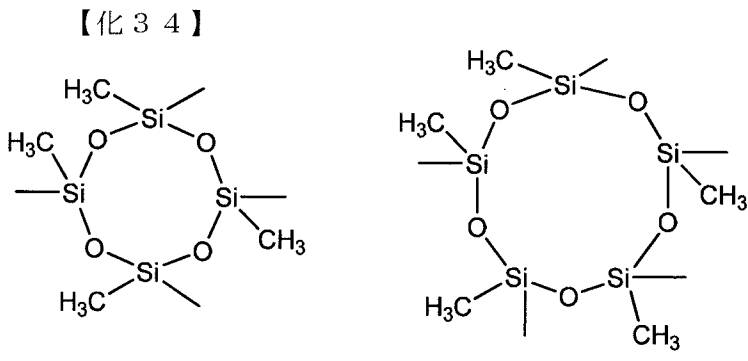
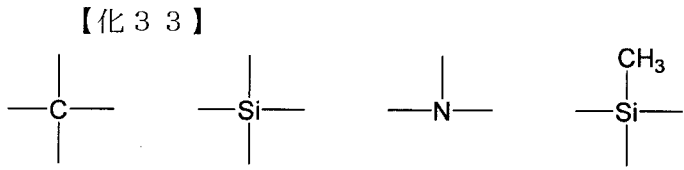
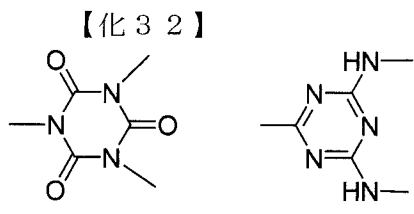


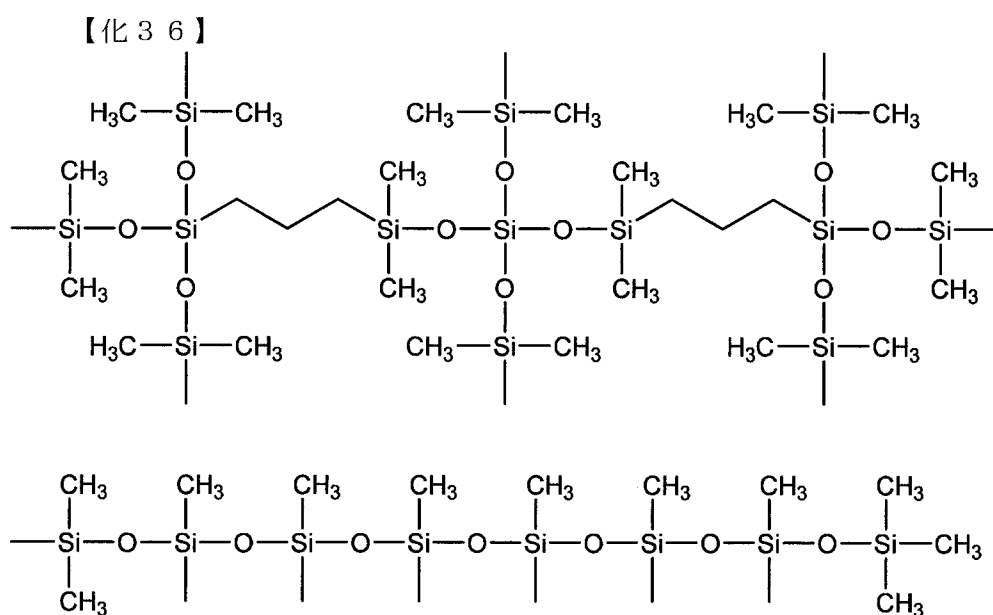
(式中， R^2 、 R^3 與上述相同， R^2 、 R^3 分別可相同亦可不同。 $m9$ 為0~6之整數，較佳為0~3之整數，更佳為0或1， $m10$ 為0~6之整數，較佳為0~2之整數，更佳為0或1， $m9+m10 \neq 0$ 。括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結。左側之鍵結處與Si鍵結)

所示之基。 $m1$ 為1~9之整數，較佳為1~4之整數， $m2$ 為0~9之整數，較佳為0~3之整數， $m3$ 為2~6之整數，較佳為3~5之整數、 $m4$ 為0~8之整數，較佳為0或1，且 $m3+m4$ 為3~10之整數，較佳為3~5之整數， $m5$ 為2或3， $m6$ 為3~9之整數，較佳為3~7之整數， $m7$ 為0~9之整數，較佳為0~3之整數，括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結。惟，各別之有機聚矽氧烷殘基的矽原子數為3~13個]。

【0030】作為如此之Z，在單鍵之外，亦可舉例例如

下述之基。此外，以左側之鍵結處與U鍵結，其以外之鍵結處與Y鍵結較佳。



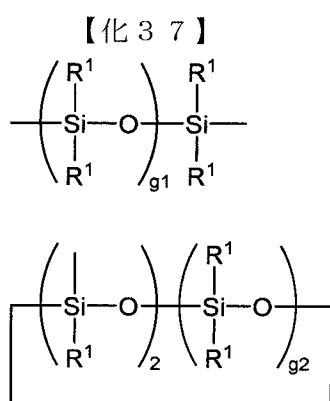


【0031】上述式(1)中，b獨立地為1~8之整數，較佳為1~6之整數，更佳為1~3之整數，c為1~4之整數，較佳為1~3之整數，更佳為1或2。

【0032】上述式(1)中，Y獨立地為可具有選自氟原子、矽原子及矽氧烷鍵中之1種或2種以上的2價烴基，作為可具有選自氟原子、矽原子及矽氧烷鍵中之1種或2種以上的2價烴基，為選自由碳數1~10之亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、伸辛基等之伸烷基、含氟原子之碳數1~10之伸烷基、含碳數6~8之伸芳基之碳數1~10之伸烷基(碳數7~18之伸烷基，伸芳基)、碳數1~10之伸烷基相互透過矽伸烷基結構或矽伸芳基結構鍵結之2價基，及於矽原子數2~10個之直鏈狀或矽原子數3~10個之分支狀或環狀之2價有機聚矽氧烷殘基的鍵結處鍵結有碳數2~10之伸烷基的2價基所成群組中之基。此等之中以碳數1~10，較佳為2~5，更佳為2或3之伸烷基較佳。

【0033】此處，作為矽伸烷基、矽伸芳基，可例示與U所示者相同者。

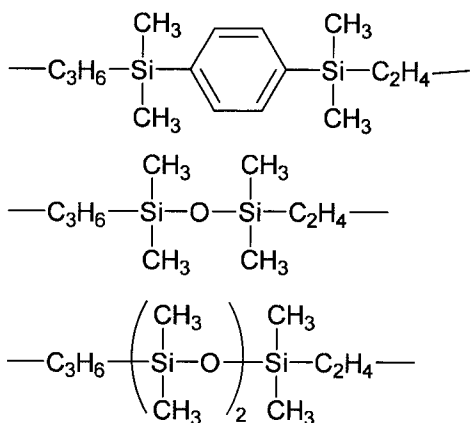
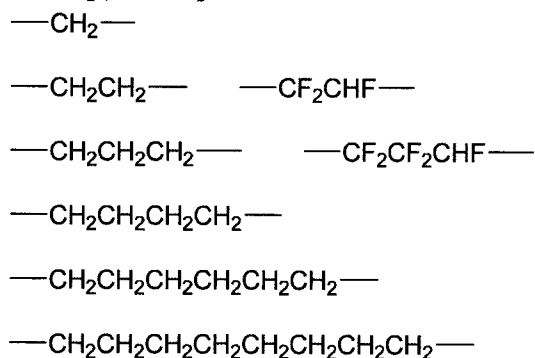
又，作為矽原子數2~10個之直鏈狀或矽原子數3~10個之分支狀或環狀之2價有機聚矽氧烷殘基，可例示下述所示者。



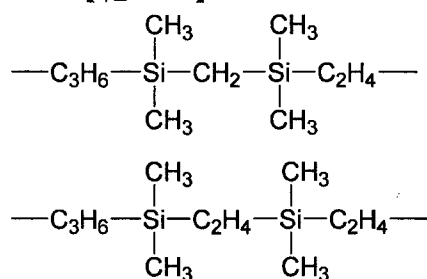
(式中， R^1 與上述相同， R^1 可相同亦可不同。 $g1$ 為1~9之整數，較佳為1~3之整數， $g2$ 為1~8之整數，較佳為1~3之整數)。

【0034】作為Y，具體而言，可例示下述所示者。此外，下述之結構中，以左側之鍵結處與Z鍵結、右側之鍵結處與Si鍵結較佳。

【化 3 8】



【化 3 9】



【0035】上述式(1)中，X為可彼此相異之羥基或水解性基。作為如此之X，可舉例羥基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基、tert-丁氧基等之碳數1~10之烷氧基、甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基等之碳數2~10之烷氧基取代烷氧基、乙醯氧基、丙醯氧基等之碳數2~10之醯氧基、乙烯基氧基、烯丙基氧基、丙烯氧基、異丙烯氧基等

之碳數 2~10 之烯基氧基、氯基、溴基、碘基等之鹵素基等。其中以甲氧基、乙氧基、異丙烯氧基、氯基為適宜。

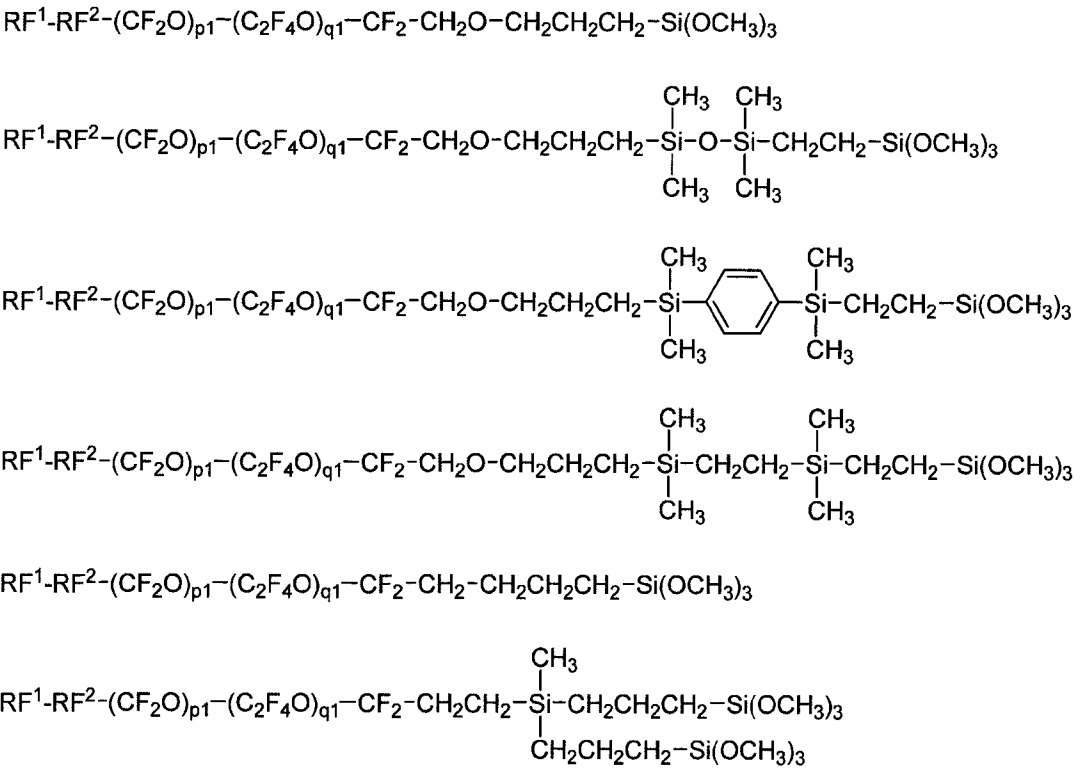
【0036】上述式(1)中，R 獨立地為甲基、乙基、丙基、丁基等之碳數 1~4 之烷基或苯基，其中以甲基、乙基為適宜。

【0037】上述式(1)中，a 在每個鍵結於矽原子之單位中獨立為 2 或 3，由反應性、對基材之密著性的觀點來看以 3 較佳。

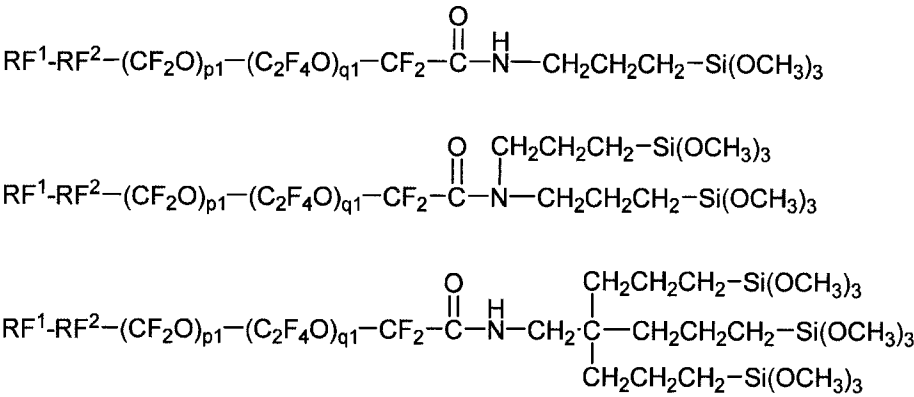
【0038】作為上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物，可舉例下述結構。藉由變更上述式(1)之 R_f 、U、Z、Y、R、X、a 之組合，可獲得如數之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物。此外，下述式中， RF^1 、 RF^2 與上述相同， p_1 為 5~440 之整數、 q_1 為 5~250 之整數，且 p_1+q_1 為 20~450 之整數，附有 p_1 與 q_1 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結。

【0039】

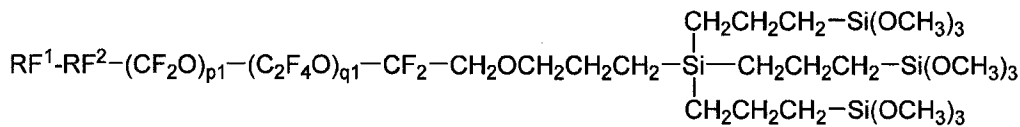
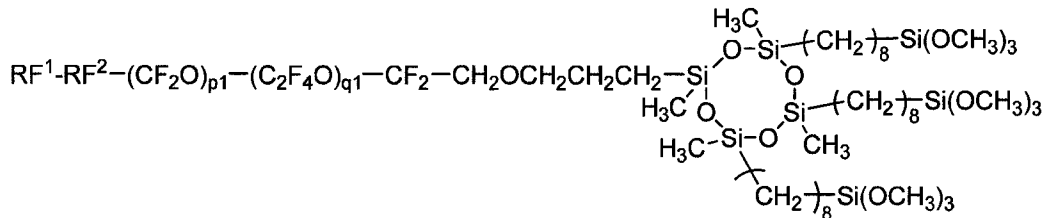
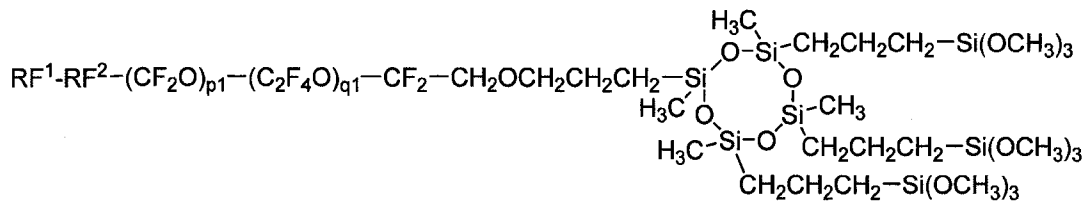
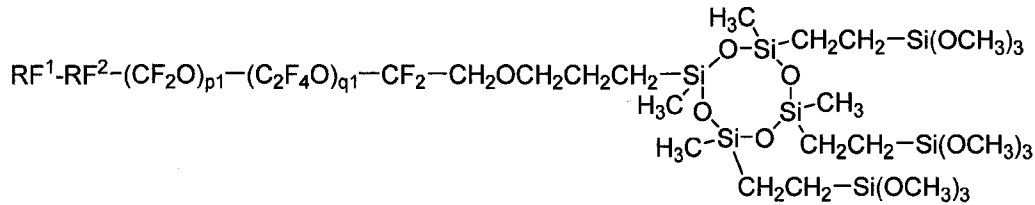
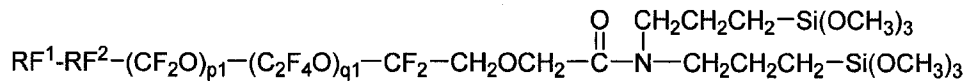
【化 4 0】



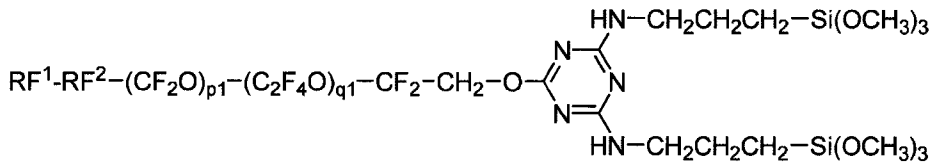
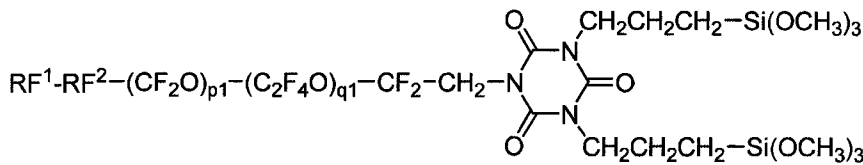
【化 4 1】



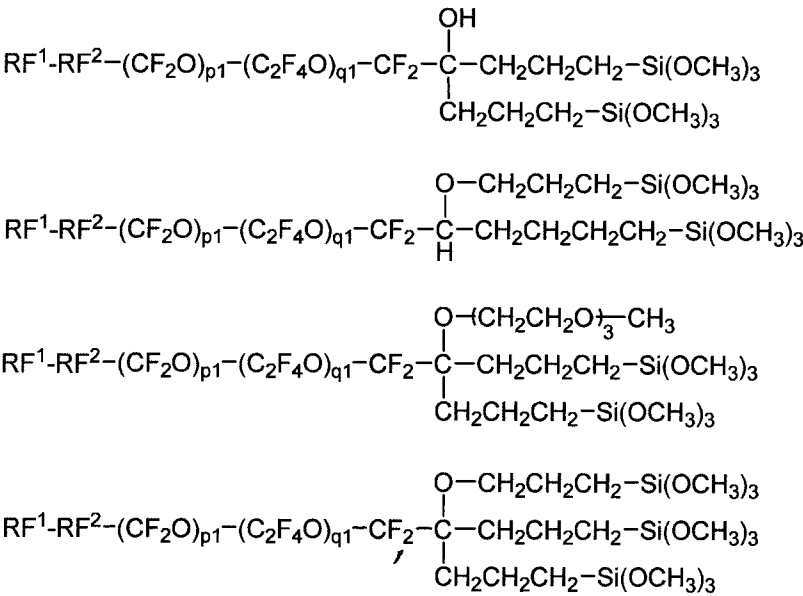
【化 4 2】



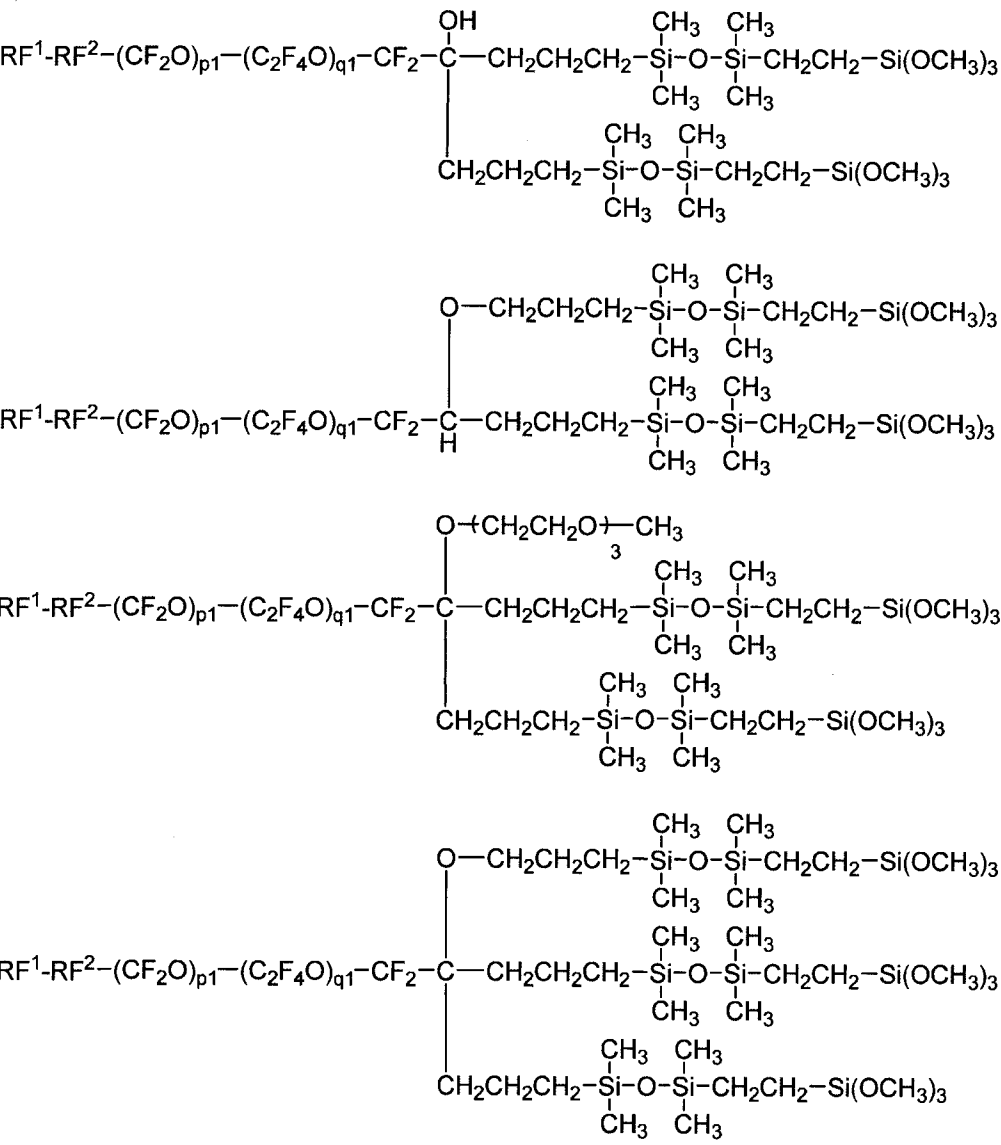
【化 4 3】



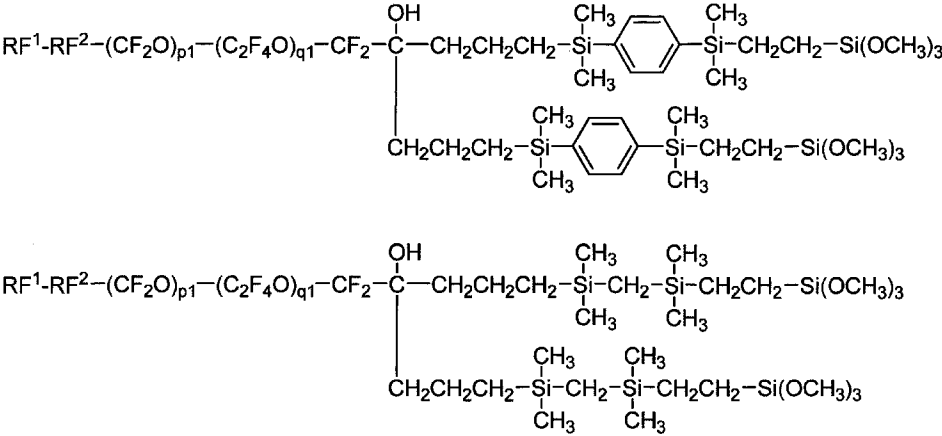
【化 4 4】



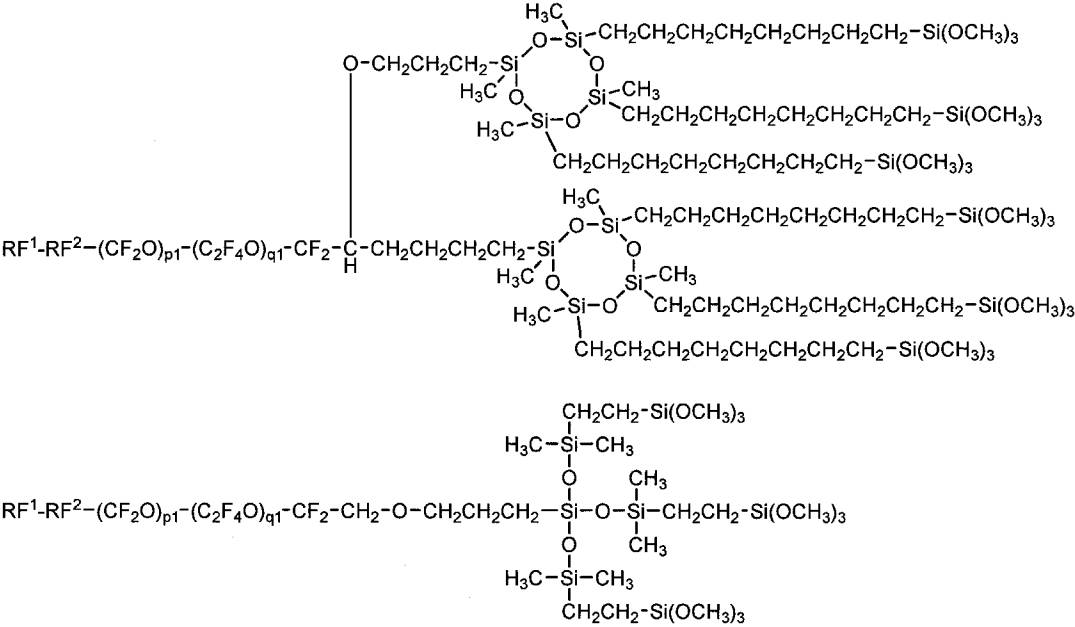
【化 4 5】



【化 4 6】



【化 4 7】



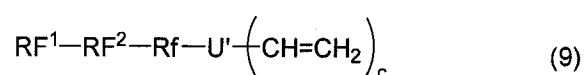
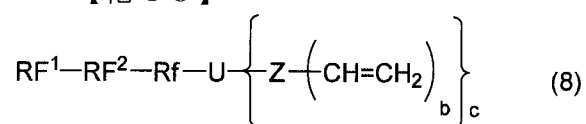
【 0040】作為上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製方法，可例示例如日本專利第6451279號公報、日本專利第6119656號公報、日本專利第6828744號公報、日本專利第6524955號公報、日本專利第6521091號公報等，進而可舉例如下述之方法。

[調製方法 1]

使具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物，溶解於溶劑，例如 1,3-雙(三氟甲基)苯等之氟系溶劑中，混合具有 SiH 基與矽醇基或水解性矽烷基(鹵化矽烷基或烷氧基矽烷基等)之有機矽化合物，在氫矽烷化反應觸媒，例如氯化鉑酸/乙炔基矽氧烷錯合物之甲苯溶液存在下，以 40~120℃，較佳為 60~100℃，更佳為約 80℃ 之溫度，使其熟成 1~72 小時，較佳為 10~36 小時，更佳為約 12 小時。此外，具有 SiH 基與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物中，作為水解性矽烷基使用具有鹵素原子之有機矽化合物時，之後，亦可將矽烷基上之取代基(鹵素原子)，變更成為其他水解性基之例如甲氧基等之烷氧基等。

【0041】此處，上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製中，作為具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物，可例示下述平均組成式(8)或(9)所示之具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物。

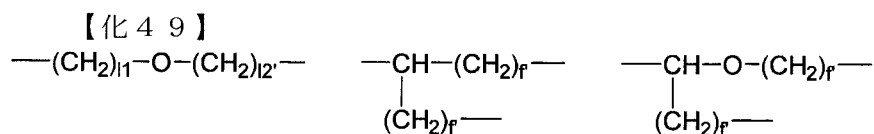
【化 4 8】



[式中，RF¹、RF²、Rf、U、Z、b、c 與上述相同，U' 為可含醚基之碳數 1~18 之 2~5 價，較佳為 2 或 3 價之烴基)。

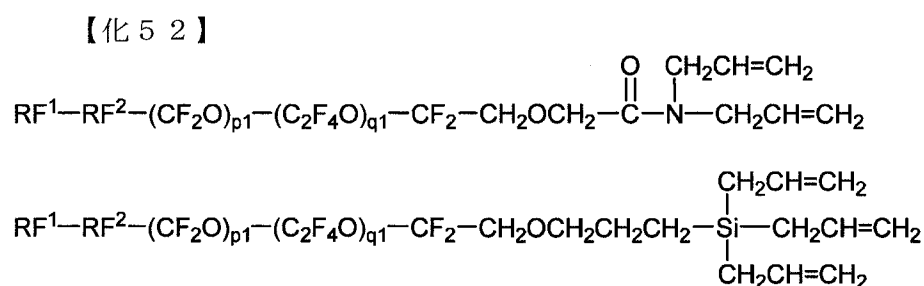
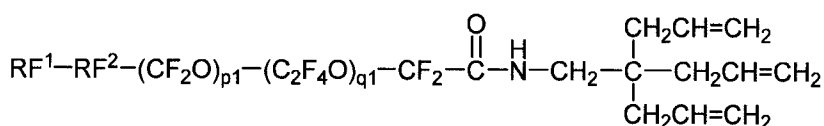
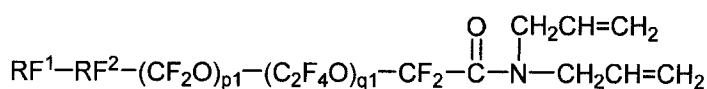
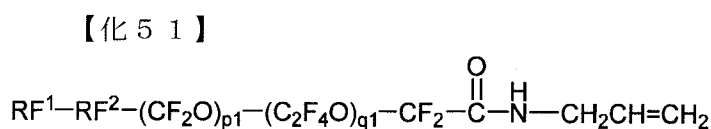
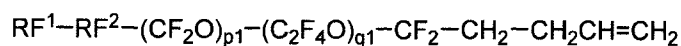
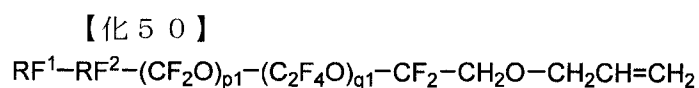
【0042】上述平均組成式(9)中，U' 為可含醚基之碳數 1~18 之 2~5 價，較佳為 2 或 3 價之烴基，具體而言可例示

下述所示者。

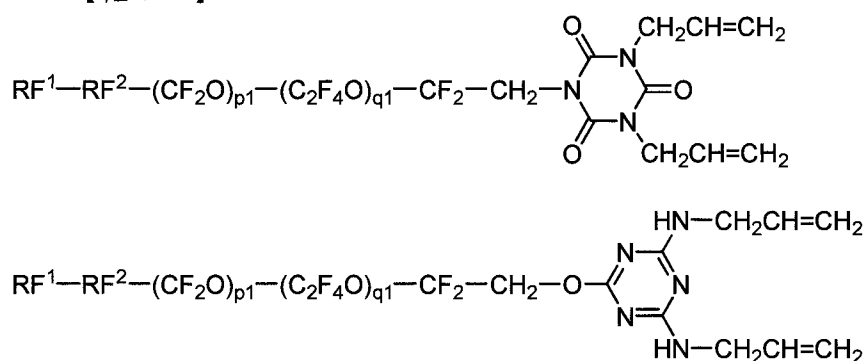


(式中，11 為 1~4 之整數，12' 為 0~2 之整數，f' 獨立地為 0~2 之整數)。

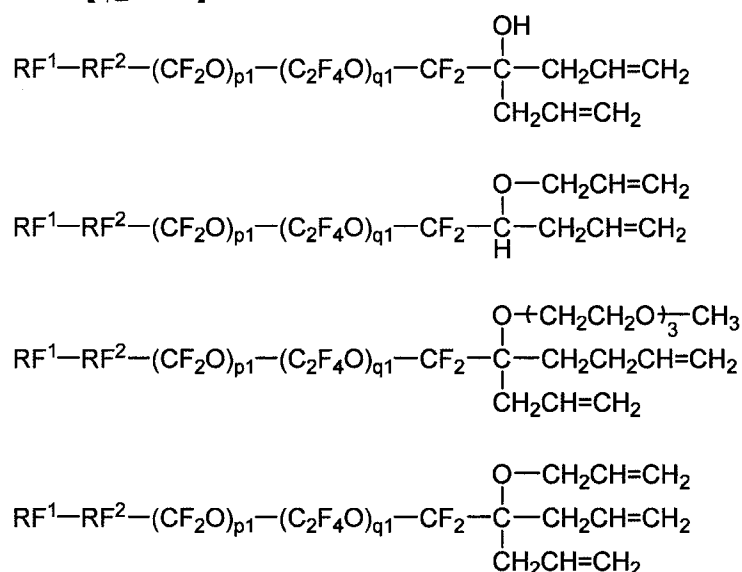
【0043】作為上述平均組成式(8)所示之具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物，可舉例例如以下者。



【化 5 3】



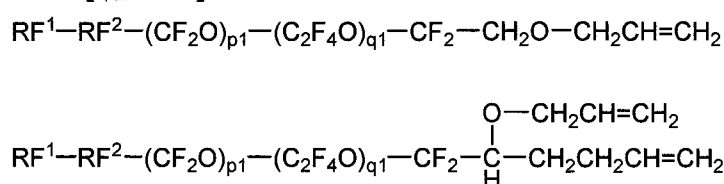
【化 5 4】



(式中， RF^1 、 RF^2 、 $p1$ 、 $q1$ 、 $p1+q1$ 與上述相同，附有 $p1$ 與 $q1$ 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

【0044】又，作為上述平均組成式(9)所示之具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物，可舉例例如以下者。

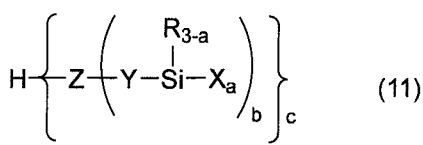
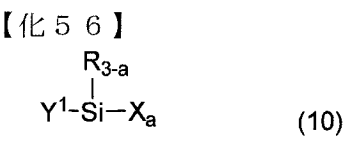
【化 5 5】



(式中， RF^1 、 RF^2 、 $p1$ 、 $q1$ 、 $p1+q1$ 與上述相同，附有

p1與q1之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

【0045】作為上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製中，具有SiH基與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物，可例示下述一般式(10)或(11)所示之化合物。



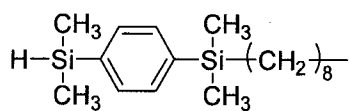
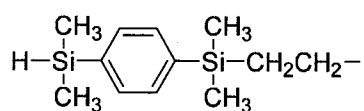
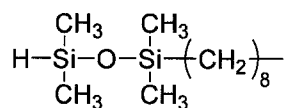
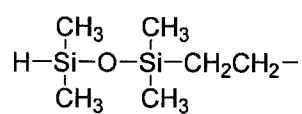
(式中，Z、Y、R、X、a、b、c與上述相同。Y¹為氫原子，或可具有選自氟原子、矽原子及矽氧烷鍵中之1種或2種以上的1價烴基)。

【0046】上述式(10)中，Y¹為氫原子，或可具有選自矽原子及矽氧烷鍵中之1種或2種以上的1價烴基，以氫原子、氫原子與碳數1~10之伸烷基透過矽伸烷基結構或矽伸芳基結構鍵結的1價基，及於矽原子數2~10個之直鏈狀或矽原子數3~10個之分支狀或環狀之2價有機聚矽氧烷殘基的鍵結處鍵結有氫原子與碳數2~10之伸烷基的1價基較佳。

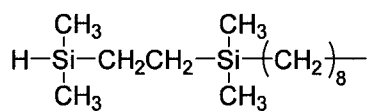
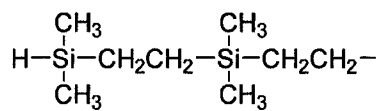
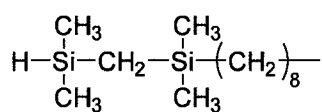
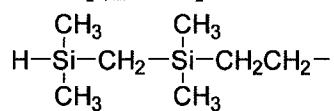
【0047】作為Y¹具體而言，可例示下述之基。

【化 5 7】

H—

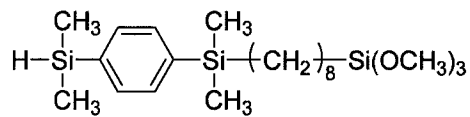
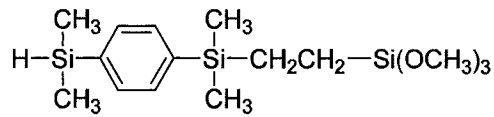
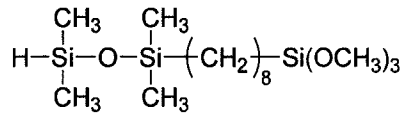
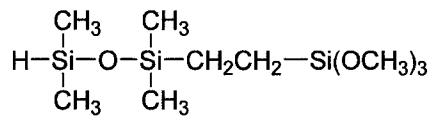
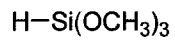


【化 5 8】

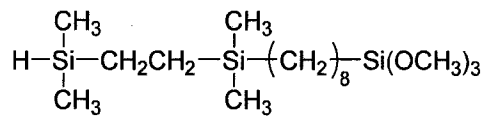
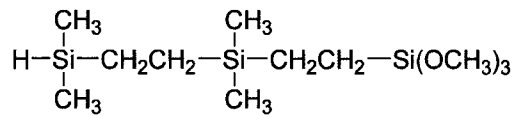
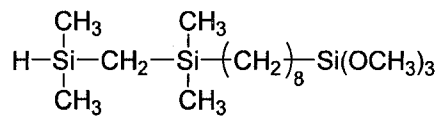
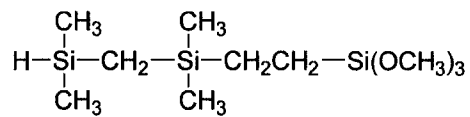


【0048】作為上述一般式(10)所示之化合物，可舉例如以下者。

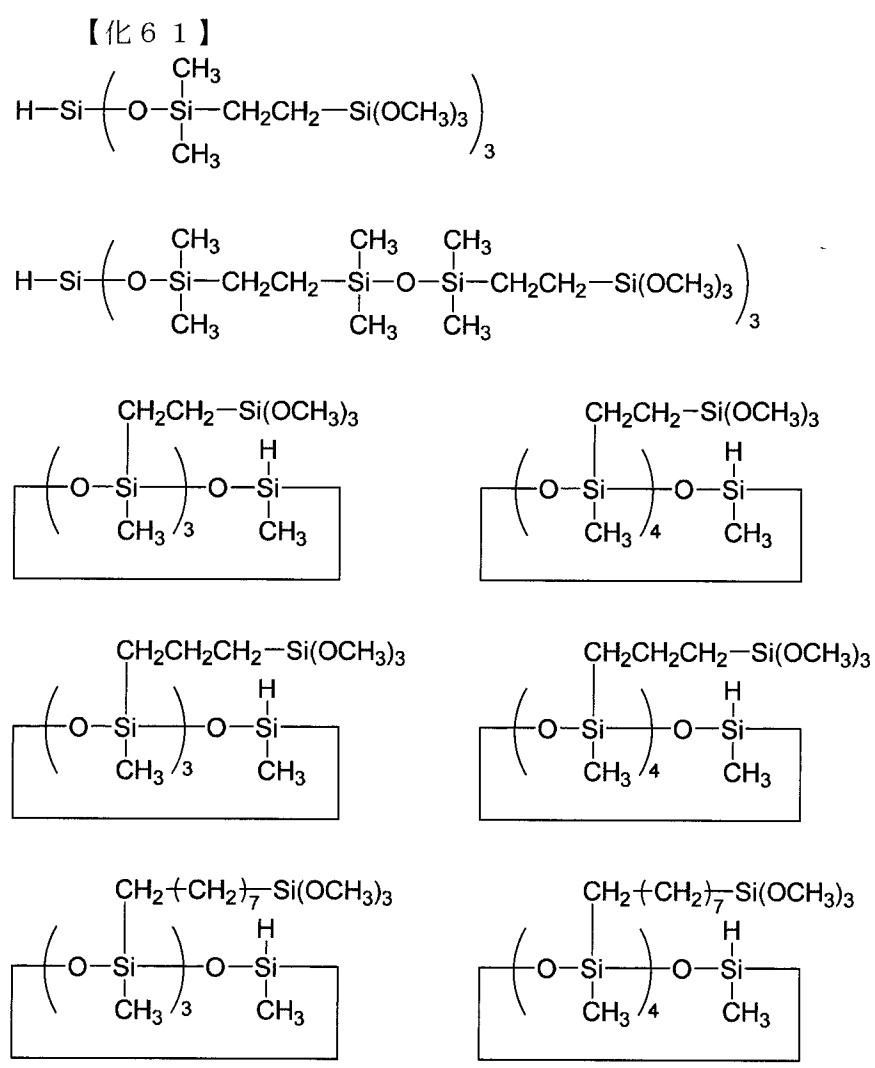
【化 5 9】



【化 6 0】



【0049】又，作為上述一般式(11)所示之化合物，可舉例例如以下者。



【0050】上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製中，使具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物與具有SiH基與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物反應時，有機矽化合物的使用量，可相對於含氟聚醚基之聚合物中之烯烴部位(烯基)1當量而言，以該有機矽化合物中之SiH基成為1~4當量，更佳為成為1~2.5當量，進而佳為成為約1.2當量之方式使用。

【0051】此外，作為具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚

基之聚合物，使用上述平均組成式(8)所示之具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物時，作為具有SiH基與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物，使用上述一般式(10)所示之化合物，而作為具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物，使用上述平均組成式(9)所示之具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物時，作為具有SiH基與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物，使用上述一般式(11)所示之化合物。

【0052】上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製中，作為溶劑，可舉例例如氟系溶劑。作為氟系溶劑，可舉例1,3-雙(三氟甲基)苯、三氟甲基苯、甲基九氟丁基醚、甲基九氟異丁基醚、乙基九氟丁基醚、乙基九氟異丁基醚、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-2-(三氟甲基)戊烷等之氫氟醚(HFE)系溶劑(3M公司製，商品名：Novec系列)、以完全氟化之化合物構成的全氟系溶劑(3M公司製，商品名：Fluorinert系列)等。

溶劑之使用量，相對於具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物100質量份而言，可使用10~300質量份，較佳為30~150質量份、進而佳為約50質量份。

【0053】上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製中，作為氫矽烷化反應觸媒，可舉例例如以下者。可舉例鉑黑、氯化鉑酸、氯化鉑酸之醇改質物、氯化鉑酸兩烯烴、醛、乙

烯基矽氧烷、乙炔醇類等之錯合物等、肆(三苯基膦)鈀、氯參(三苯基膦)銻等之鉑族金屬系觸媒。較佳為乙烯基矽氧烷配位化合物等之鉑系化合物。

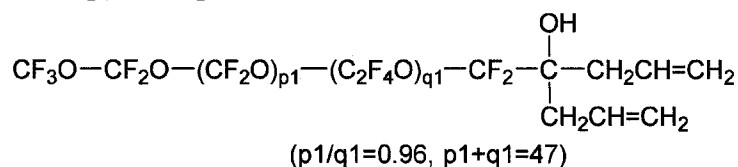
氫矽烷化反應觸媒之使用量，相對於具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物之質量而言，以過渡金屬換算(質量)計成為0.01~100ppm，更佳為成為0.1~50ppm之量來使用。

【0054】此外，分子中具有SiH基與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物中，作為水解性矽烷基使用具有鹵素原子之有機矽化合物時，之後，亦可將矽烷基上之取代基(鹵素原子)，變換成作為其他水解性基之例如甲氧基等之烷氧基等，作為此將矽烷基上之取代基(鹵素原子)變換成其他水解性基時可使用之試藥，可舉例例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等之碳數1~10之醇等。

此使用量，相對於具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物與分子中具有SiH基與矽醇基或水解性矽烷基(鹵化矽烷基或烷氧基矽烷基等)之有機矽化合物的加成反應生成物100質量份而言，可使用10~200質量份，更佳為40~100質量份、進而佳為65質量份。

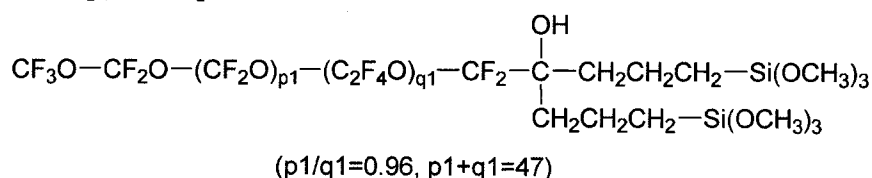
【0055】例如，作為具有烯烴部位(烯基)之含氟聚醚基之聚合物，使用下述式所示之化合物

【化 6 2】



，作為具有 SiH 基與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物，使用三甲氧基矽烷之情形中，可獲得下述式所示之化合物。

【化 6 3】



【0056】作為上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製方法，其他可舉例如下述之方法。

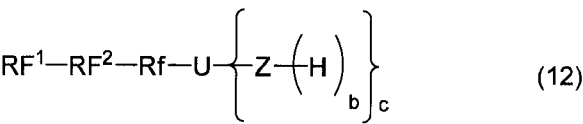
[調製方法 2]

使具有 SiH 基之含氟聚醚基之聚合物，溶解於溶劑，例如 1,3-雙(三氟甲基)苯等之氟系溶劑中，混合例如具有烯烴部位(烯基)與矽醇基或水解性矽烷基(鹵化矽烷基或烷氧基矽烷基等)之有機矽化合物，在氫矽烷化反應觸媒，例如氯化鉑酸/乙炔基矽氧烷錯合物之甲苯溶液存在下，以 40~120℃，較佳為 60~100℃，更佳為約 80℃ 之溫度，使其熟成 1~72 小時，較佳為 10~36 小時，更佳為約 12 小時。此外，具有 SiH 基與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物中，作為水解性矽烷基使用具有鹵素原子之有機矽化合

物時，之後，亦可將矽烷基上之取代基(鹵素原子)，變更成作為其他水解性基之例如甲氧基等之烷氧基等。

【0057】作為具有SiH基之含氟聚醚基之聚合物，可例示下述平均組成式(12)所示之化合物。

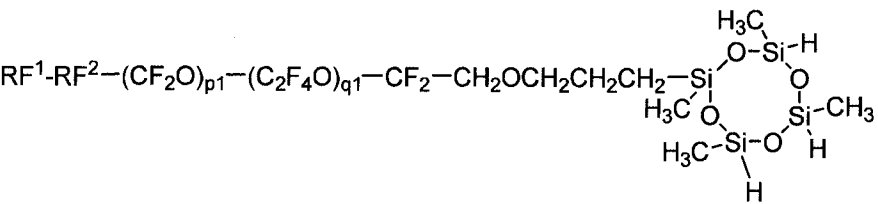
【化6 4】



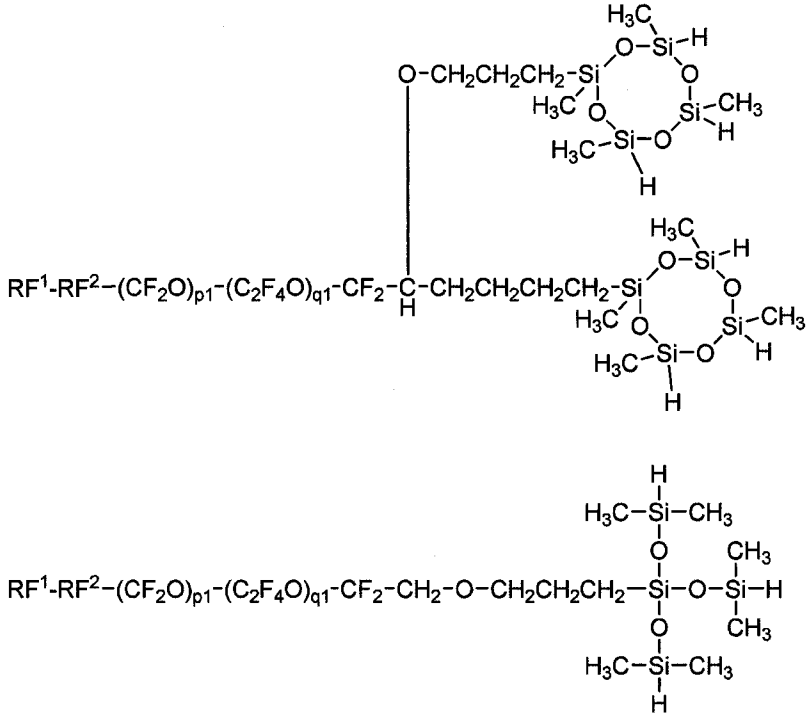
(式中，RF¹、RF²、Rf、U、Z、b、c與上述相同)。

【0058】作為上述平均組成式(12)所示之化合物，可舉例例如以下者。

【化6 5】

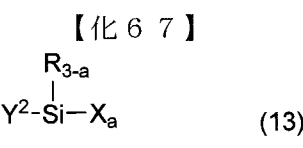


【化6 6】



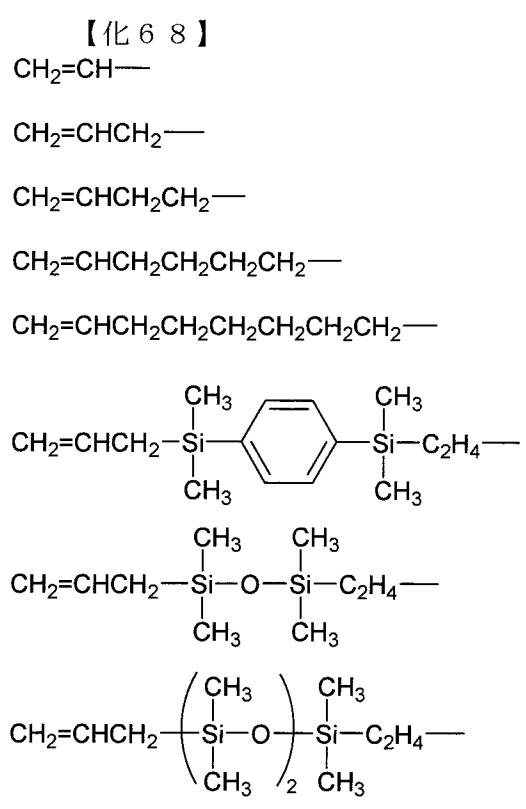
(式中， RF^1 、 RF^2 、 $p1$ 、 $q1$ 、 $p1+q1$ 與上述相同，附有 $p1$ 與 $q1$ 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

【0059】作為具有烯烴部位(烯基)與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物，可例示下述一般式(13)所示之化合物。

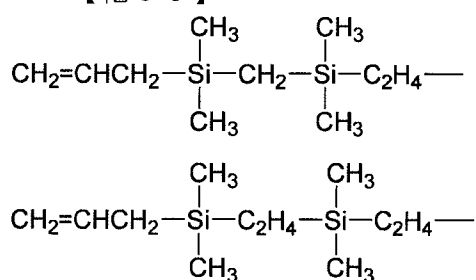


(式中， R 、 X 、 a 與上述相同。 Y^2 於末端具有烯基，為可具有選自氟原子、矽原子及矽氧烷鍵中之1種或2種以上的1價烴基)。

【0060】上述式(13)中， Y^2 於末端具有烯基，為可具有選自氟原子、矽原子及矽氧烷鍵中之1種或2種以上的1價烴基，可例示下述式所示者。

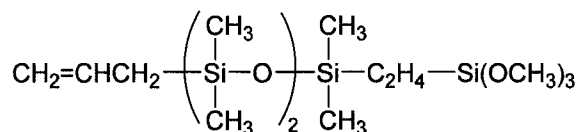
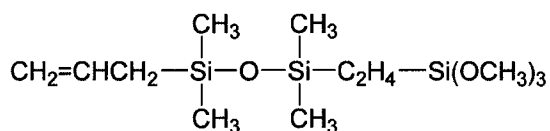
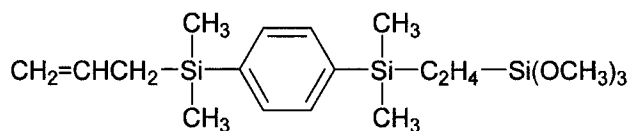
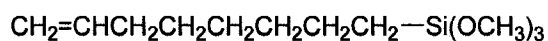
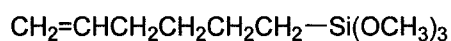
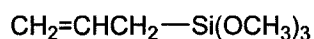
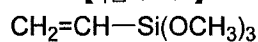


【化 6 9】

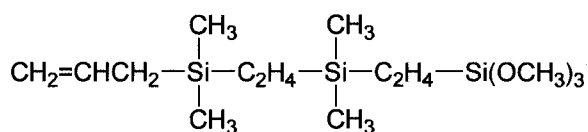
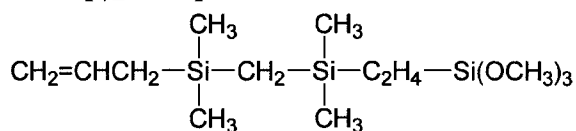


【0061】作為上述一般式(13)所示之化合物，可舉例如以下者。

【化 7 0】



【化 7 1】



【0062】上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇

基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製[調製方法2]中，使具有SiH基之含氟聚醚基之聚合物與具有烯烴部位(烯基)與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物反應時，有機矽化合物之使用量，可相對於含氟聚醚基之聚合物中之SiH基1當量而言，以該有機矽化合物中之烯烴部位(烯基)成為1~4當量，更佳為成為1~2.5當量、進而佳為成為約1.2當量之方式使用。

【0063】上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製[調製方法2]中，作為溶劑，可舉例例如氟系溶劑。作為氟系溶劑，可例示與調製方法1所例示者相同者。

溶劑之使用量，相對於具有SiH基之含氟聚醚基之聚合物100質量份而言，可使用10~300質量份，較佳為30~150質量份，進而佳為約50質量份。

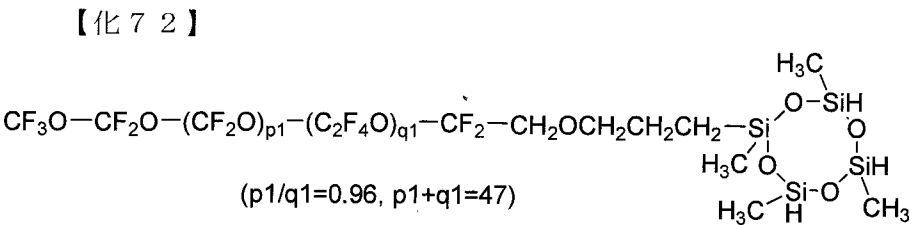
【0064】上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物的調製[調製方法2]中，作為氫矽烷化反應觸媒，可例示與調製方法1所例示者相同者。較佳為乙基矽氧烷配位化合物等之鉑系化合物。

氫矽烷化反應觸媒之使用量，相對於具有SiH基之含氟聚醚基之聚合物的質量而言，以過渡金屬換算(質量)計成為0.01~100ppm，更佳為成為0.1~50ppm之量來使用。

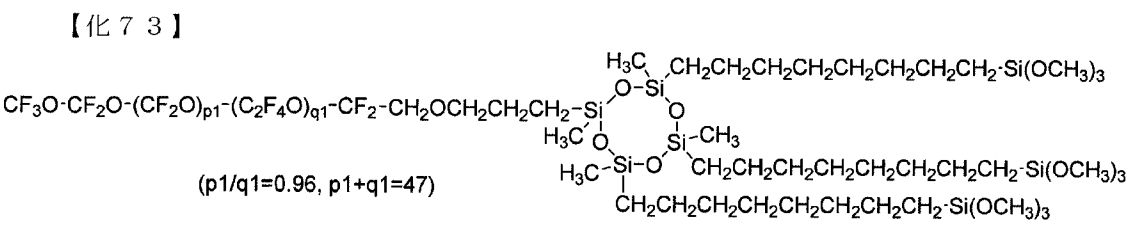
【0065】此外，具有烯烴部位(烯基)與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物中，作為水解性矽烷基使用具有

鹵素原子之有機矽化合物時，之後，亦可將矽烷基上之取代基(鹵素原子)，變換成作為其他水解性基之例如甲氧基等之烷氧基等，作為此將矽烷基上之取代基(鹵素原子)變換成其他水解性基時可使用之試藥，可例示與調製方法1所例示者相同者。又，使用量亦可設為與調製方法1相同。

【0066】例如，作為具有SiH基之含氟聚醚基之聚合物，使用下述式所示之化合物

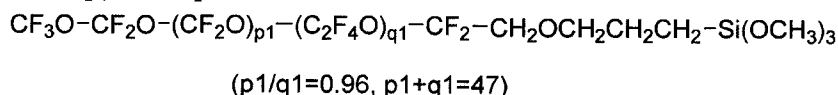


，作為具有烯烴部位(烯基)與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物，使用 KBM-1083(7-辛烯基三甲氧基矽烷、信越化學工業股份有限公司製)之情形中，可獲得下述式所示之化合物。



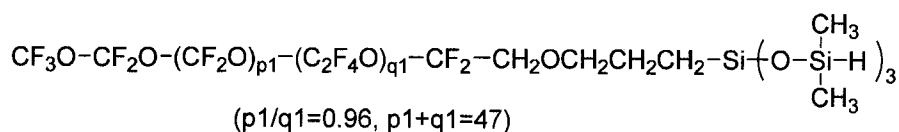
【0067】又，亦可舉例下述方法。例如，使用下述式所示之化合物

【化 7 4】



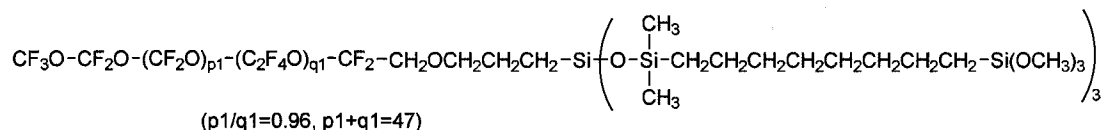
，使用 1,1,3,3-四甲基二矽氧烷進行共水解之情形中，可獲得下述式所示之化合物。

【化 7 5】



【0068】作為具有 SiH 基之含氟聚醚基之聚合物，使用上述式所示之化合物，作為具有烯烴部位(烯基)與矽醇基或水解性矽烷基之有機矽化合物，使用 KBM-1083(7-辛烯基三甲氧基矽烷、信越化學工業股份有限公司製)之情形中，可獲得下述式所示之化合物。

【化 7 6】

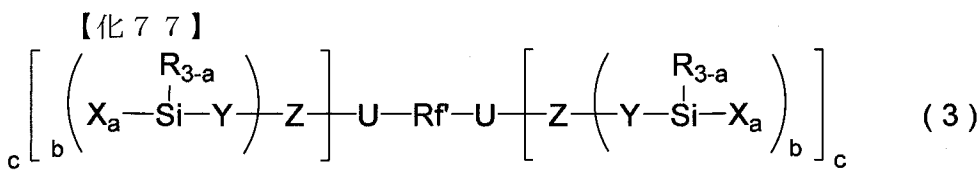


【0069】上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物之數平均分子量，以 1,000~53,000 較佳，更佳為 2,000~23,000，進而佳為 2,500~13,000，特佳為 3,000~8,300。該數平均分子量未達 1,000 時有所得硬化被膜之防污性降低之情形，若超過 53,000 則有所得硬化被膜之表面物性變得不安定之情形。為了成為上述數平均分子量，可藉由將上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水

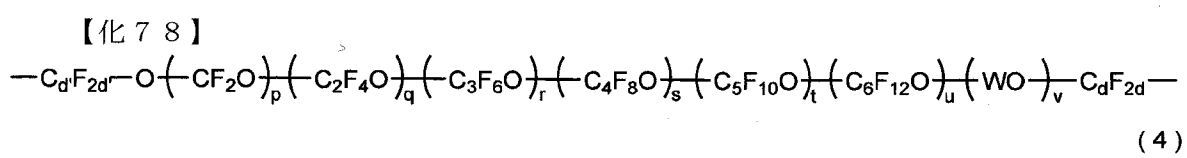
解)縮合物進行精餾或分子蒸餾而得。

【0070】本發明之含氟醚組成物(含氟聚醚基之聚合物組成物)中，上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物之摻含量，於含氟醚組成物(特別是含氟聚醚基之聚合物之合計量)中，以70~100質量%較佳，80~100質量%更佳。未達70質量%時耐熱性降低，有無法獲得兼具防污性、耐熱性、表面剝離性、橡皮擦磨耗耐久性之硬化被膜之情形。

【0071】本發明之含氟醚組成物中，進而視需要，可摻合下述一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物(兩末端官能性含氟聚醚基之聚合物)。藉此可獲得耐熱性更提升之效果。



[式中，U、Z、Y、R、X、a、b、c獨立地與上述相同，Rf'為下述式(4)



(式中，W、d、p、q、r、s、t、u、v、p+q+r+s+t+u+v與上述相同。d'為1~6之整數。此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀。又，附有p、q、r、s、t、u、v

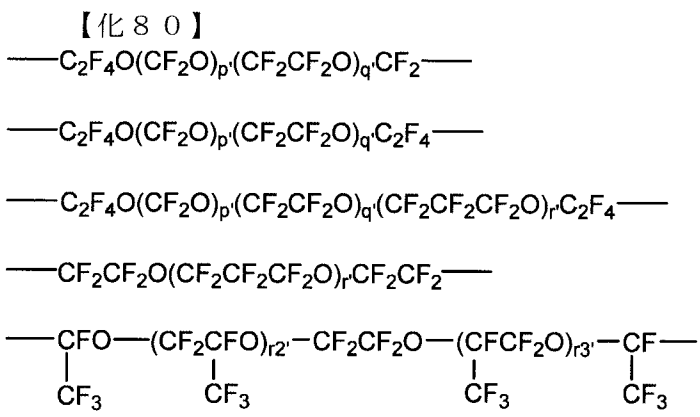
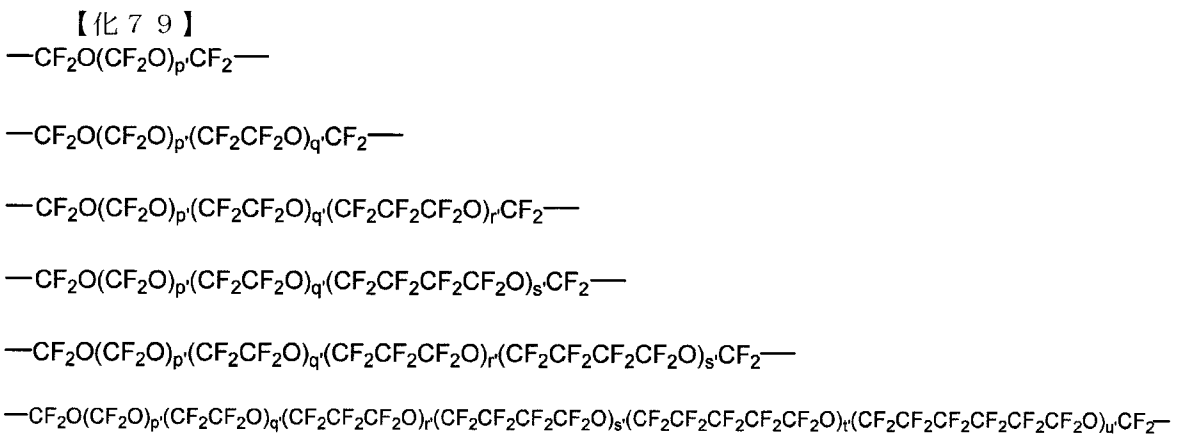
之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)

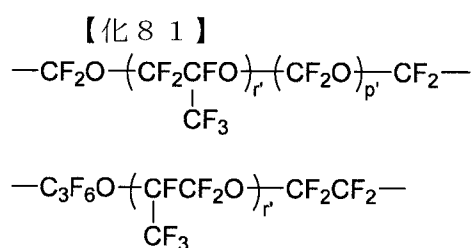
所示之2價氟聚醚基)]。

【0072】上述式(3)中，Rf’為上述式(4)所示之2價氟聚醚基，式(4)中之W、d、p、q、r、s、t、u、v、p+q+r+s+t+u+v可例示與上述式(1)中之Rf所例示者相同者。

【0073】上述式(4)中，d’為1~6之整數，較佳為1~3之整數，更佳為1或2。

【0074】作為Rf’，具體而言，可例示下述者。



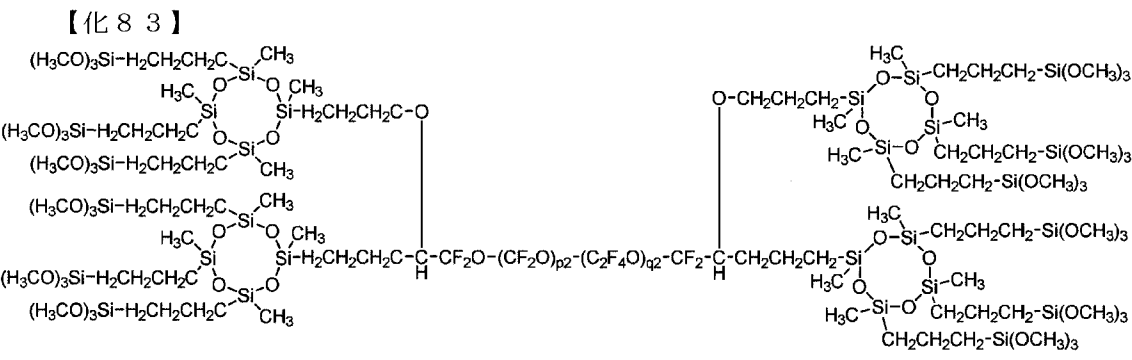
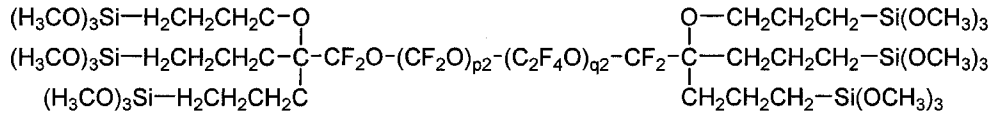
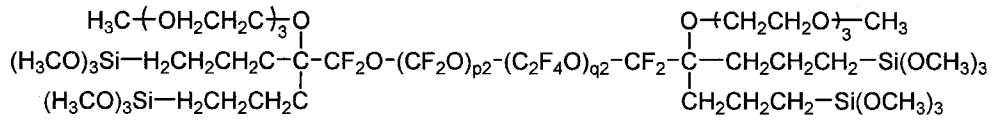
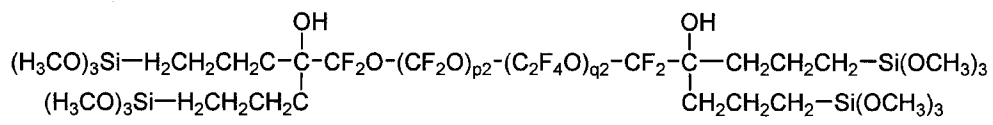
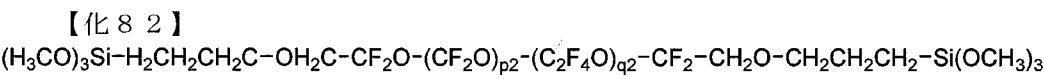


(式中， p' 、 q' 、 r' 分別為1以上之整數，其上限與上述 p 、 q 、 r 之上限相同，此等 p' 、 q' 、 r' 之合計為20~450。 r_2' 、 r_3' 分別為1以上之整數， r_2' 與 r_3' 之合計為35~180。又，附有 p' 、 q' 、 r' 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

【0075】上述式(4)中， R_f' 所示之氟聚醚基之數平均分子量，以1,000~50,000較佳，更佳為2,000~20,000。該數平均分子量未達1,000時氟量不足，有使得硬化被膜之防污性降低之情形，若超過50,000則有使得硬化被膜之表面物性變得不安定之情形。

【0076】此外，一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物，上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物中之 U 、 Z 、 Y 、 R 、 X 、 a 、 b 、 c ，或 R_f 中之 W 、 d 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 $p+q+r+s+t+u+v$ 可為相同者亦可為不同者。

【0077】作為一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物(兩末端官能性含氟聚醚基之聚合物)，可舉例下述者。



(式中，p2為5~440之整數，q2為5~250之整數，且p2+q2為20~450之整數，附有p2與q2之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

【0078】上述一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物之數平均分子量，以1,000~56,000較佳，更佳為2,000~26,000，進而佳為2,600~16,000，特佳為3,100~14,000。該數平均分子量未達1,000時有所得硬化被膜之防污性降低之情形，若超過56,000則有所得硬化被膜之表面物性變得不安定之情形。為了成為上述數平均分子量，可藉將由上述一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或

水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物進行精餾或分子蒸餾而得。

【0079】本發明之含氟醚組成物(含氟聚醚基之聚合物組成物)中，一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物(兩末端官能性含氟聚醚基之聚合物)之摻含量，於含氟醚組成物(特別是含氟聚醚基之聚合物之合計量)中，以0~25質量%，特別是為0~15質量%較佳。若超過25質量%則表面剝離性降低，有無法獲得兼具防污性、耐熱性、表面剝離性、橡皮擦磨耗耐久性之硬化被膜之情形。此外，摻合時，於含氟醚組成物(特別是含氟聚醚基之聚合物之合計量)中，以設為5質量%以上，特別是設為8質量%以上較佳。

【0080】本發明之含氟醚組成物中，進而視需要，可摻合下述一般式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物(無官能性氟聚醚聚合物。藉此可使表面剝離性更提升。



(式中，Rf'與上述相同。A獨立地為氟原子、氫原子，或末端為CF₃-、CF₂H-、CF₃CF₂-或CF₃CFH-且可包含氧原子之1價含氟烴基)。

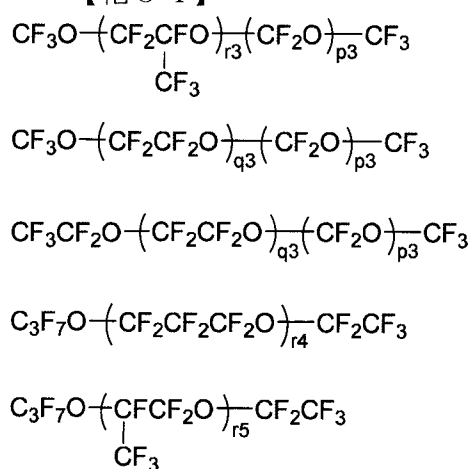
【0081】上述式(5)中，Rf'與上述式(3)中之Rf'相同，可例示與Rf'所例示者(式(4)所示之2價氟聚醚基)相同者。此外，Rf'可與式(3)之Rf'相同亦可不同。

【0082】上述式(5)中，A獨立地為氟原子、氫原子，

或末端為 $\text{CF}_3\text{-}$ 、 $\text{CF}_2\text{H-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-}$ 或 $\text{CF}_3\text{CFH-}$ 且可包含氧原子之1價含氟烴基，具體而言，可例示氟原子、氫原子、 $\text{CF}_3\text{-}$ 、 $\text{CF}_2\text{H-}$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_3\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFH-}$ 、 $\text{CF}_3\text{O-}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O-}$ 等。

【0083】作為一般式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物(無官能性氟聚醚聚合物)，可舉例下述者。

【化84】



(式中， p_3 、 q_3 、 r_3 各自獨立地為0~450之整數，且 p_3 、 q_3 、 r_3 之合計為20~450， r_4 、 r_5 分別為20~450之整數。附有 p_3 、 q_3 、 r_3 之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)。

【0084】上述一般式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物之數平均分子量，以1,000~50,000較佳，更佳為2,000~20,000，進而佳為2,500~10,000，特佳為3,000~8,000。該數平均分子量未達1,000時有所得硬化被膜中之上述式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物在加熱環境下揮發之情形，若超過50,000則有所得硬化被膜之表面物性變得不安定之情形。為了成為上述數平均分子量，可藉

由將上述一般式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物進行精餾或分子蒸餾而得。

【0085】本發明之含氟醚組成物(含氟聚醚基之聚合物組成物)中，一般式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物(無官能性含氟聚醚基之聚合物)之摻含量，於含氟醚組成物(特別是含氟聚醚基之聚合物之合計量)中，以0~30質量%，特別是以0~20質量%為宜。若超過30質量%則橡皮擦磨耗耐久性降低，有無法獲得兼具防污性、耐熱性、表面剝離性、橡皮擦磨耗耐久性之硬化被膜之情形。此外，摻合時，於含氟醚組成物(特別是含氟聚醚基之聚合物之合計量)中，以設為0.1質量%以上，特別是設為1質量%以上較佳。

【0086】本發明之含氟醚組成物，可藉由將上述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物，及視需要之一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物，或一般式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物的指定量依據常規方法均勻地混合來調製。

【0087】本發明之含氟醚組成物，以該組成物之數平均分子量為1,000~56,000較佳，更佳為2,000~26,000，進而佳為2,500~16,000，特佳為3,000~8,600。該數平均分子量未達1,000時由所得硬化被膜之防污性或耐熱性降低之情情，若超過56,000則有所得硬化被膜之表面物性變得不

安定之情形。為了成為上述數平均分子量，可藉由將含氟醚組成物進行精餾或分子蒸餾而得。

【0088】本發明，進而提供包含上述含氟醚組成物之表面處理劑。

表面處理劑中，亦可視需要添加水解縮合觸媒，例如，有機錫化合物(二丁基錫二甲氧化物、二月桂酸二丁基錫等)、有機鈦化合物(四n-丁基鈦酸酯等)、有機酸(乙酸、甲磺酸、氟改質羧酸等)、無機酸(鹽酸、硫酸等)。此等之中，特別以乙酸、四n-丁基鈦酸酯、二月桂酸二丁基錫、氟改質羧酸等為宜。

水解縮合觸媒之添加量為觸媒量，通常相對於含氟醚組成物(特別是該組成物中之具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物)100質量份而言為0.01~5質量份，特別是為0.1~1質量份。

【0089】該表面處理劑，亦可包含合適的溶劑。作為如此之溶劑，可例示氟改質脂肪族烴系溶劑(全氟庚烷、全氟辛烷、十三氟辛烷、六氟丙烯三聚物等)、氟改質芳香族烴系溶劑(1,3-雙(三氟甲基)苯等)、氟改質醚系溶劑(甲基全氟丁基醚、甲基全氟己基醚、乙基全氟丁基醚、全氟(2-丁基四氫呋喃)、甲基全氟庚烯基醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚、1,1,2,2-四氟乙基甲基醚、六氟異丙基甲基醚等)、氟改質烷胺系溶劑(全氟三丁胺、全氟三戊胺等)、烴系溶劑(石油醚、甲苯、二甲苯等)、酮系溶劑(丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等)。此等之中，由溶

解性、濕潤性等之點來看，以經氟改質之溶劑為宜，特別是，以1,3-雙(三氟甲基)苯、全氟(2-丁基四氫呋喃)、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-2,2,2-三氟乙基醚較佳。

【0090】上述溶劑亦可將其2種以上混合，使含氟醚組成物均勻地溶解較佳。此外，溶解於溶劑之含氟醚組成物的最適濃度，依據處理方法而不同，雖為容易秤量之量即可，但直接塗佈之情形，以相對於溶劑與含氟醚組成物之合計100質量份而言為0.01~10質量份，特別是0.05~5質量份較佳，蒸鍍處理之情形，以相對於溶劑與含氟醚組成物之合計100質量份而言為1~100質量份，特別是3~30質量份較佳。

【0091】本發明之表面處理劑。可藉由刷毛塗佈、浸漬、噴霧、蒸鍍處理等公知的方法施用於基材。蒸鍍處理時之加熱方法，可為電阻加熱方式或電子束加熱方式之任一者，並無特別限定。又，硬化溫度，雖依據硬化方法而不同，但例如，直接塗佈(刷毛塗佈、浸漬、噴霧等)之情形，以設為以25~200℃，特別是以25~150℃進行30分鐘~36小時，特別是1~18小時較佳。進而，以蒸鍍處理施用之情形，以設為以20~200℃之範圍進行1~24小時為宜。又，亦可在加濕下使其硬化。又，例如在噴霧塗佈中若稀釋於預先添加水分之氟系溶劑中，在水解，亦即生成Si-OH後進行噴霧塗佈則塗佈後之硬化快。

【0092】硬化被膜之膜厚，雖可依據基材之種類適當

地選定，但通常為0.1~100 nm，特別是1~20 nm。此外，膜厚，可藉由例如分光反射率測定法、X光反射率測定法、分光橢圓偏光儀測定法、螢光X光測定法等之手段來測定。

【0093】以本發明之表面處理劑處理之基材無特別限制，可為紙、布、金屬及其氧化物、玻璃、塑膠、陶瓷、石英等各種材質者。本發明之表面處理劑可賦予前述基材撥水撥油性。特別是可適合使用作為經SiO₂處理之玻璃或薄膜之表面處理劑。

【0094】作為經本發明之表面處理劑處理之物品，可舉例汽車導航、手機、智慧型手機、數位相機、數位攝影機、PDA、可攜式音訊撥放器、汽車音響、遊戲機器、鏡片、相機鏡頭、鏡頭濾鏡、太陽眼鏡、胃鏡等之醫療用器械、影印機、PC、液晶顯示器、有機EL顯示器、電漿顯示器、觸控面板顯示器、保護膜、防反射膜等之光學物品。本發明之表面處理劑，可防止於前述物品附著指紋及皮脂，進而可賦予防刮擦性，故特別是作為透鏡、觸控面板顯示器、防反射膜等之撥水撥油層為有用。

【0095】又，本發明之表面處理劑，作為如浴缸、洗臉台之衛浴產品的防污塗佈、汽車、火車、飛機等之窗玻璃或強化玻璃、頭燈罩等之防污塗佈、外壁用建材之撥水撥油塗佈、廚房用建材之防油污垢用塗佈、電話亭之防污及防貼紙/塗鴉塗佈、美術品等之賦予防指紋附著之塗佈、光碟、DVD等之防指紋附著塗佈、模具用脫模劑或是

塗料添加劑、樹脂改質劑、無機質填充劑之流動性改質劑或分散性改質劑、帶材、薄膜等之潤滑性提升劑亦為有用。

【0096】特別是，本發明之表面處理劑，可獲得撥水撥油性，進而防污性、耐熱性、表面剝離性、橡皮擦磨耗耐久性優異之硬化被膜。

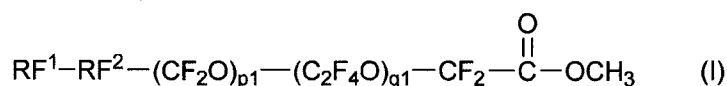
[實施例]

【0097】以下，雖顯示合成例、實施例及比較例更詳細地說明本發明，但本發明不受下述實施例所限定。又，下述式中，附有p1與q1、p2與q2、p3與q3之括弧內所示之各重複單位為隨機地鍵結者。進而，膜厚為藉由使用分光橢圓偏光計之分光橢圓偏光儀測定法所測定之值。

【0098】含氟聚醚基之聚合物及含氟醚組成物之數平均分子量(Mn)，為基於¹H-NMR分析及¹⁹F-NMR分析由含氟聚醚基之聚合物之末端結構與主鏈結構之特性波峰強度比率所算出之值。又，RF¹莫耳比(CF₃CF₂O-/CF₃O-)及RF²莫耳比(-CF₂CF₂O-/CF₂O-)、p1、q1、p2、q2、p3、q3中，由¹⁹F-NMR分析之特性波峰強度比率算出。

【0099】準備具有下述表1之組成的下述平均組成式(I)所示之原料聚合物A~G。

【化85】



【0100】

【表 1】

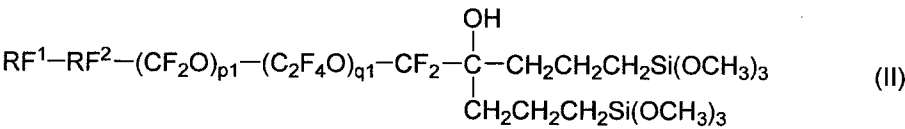
原料聚合物	RF ¹ 莫耳比 (CF ₃ CF ₂ O— /CF ₃ O—)	RF ² 莫耳比 (—CF ₂ CF ₂ O— /—CF ₂ O—)	數平均分子量 (p1, q1)
A	0.013	1.18	4,500 (p1/q1=0.91、 p1+q1=45)
B	0.034	1.15	4,500 (p1/q1=0.93、 p1+q1=45)
C	0.052	1.10	4,500 (p1/q1=0.94、 p1+q1=46)
D	0.12	1.13	4,500 (p1/q1=0.96、 p1+q1=47)
E	0.17	1.07	4,500 (p1/q1=1.00、 p1+q1=48)
F	0.25	1.11	4,500 (p1/q1=1.20、 p1+q1=49)
G	0.005	0.09	4,500 (p1/q1=0.86、 p1+q1=47)

【0101】

[合成例 1]

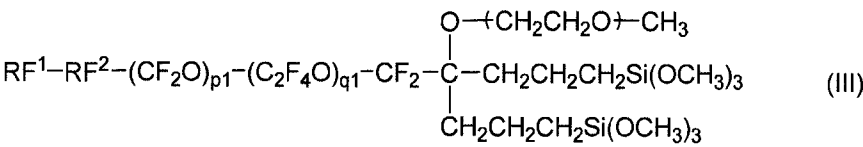
參考日本專利第 6451279 號公報，以具有表 1 之組成的平均組成式 (I) 所示之原料聚合物 A、B、C、G 作為出發原料，分別合成具有下述表 2 之組成的下述平均組成式 (II) 所示之單末端官能性含氟聚醚基之聚合物 (表 2 中之 A-II、B-II、C-II、G-II)。

【化 8 6】



合物 C、F 作為出發原料，分別合成具有下述表 2 之組成的下述平均組成式 (III) 所示之單末端官能性含氟聚醚基之聚合物 (表 2 中之 C-III、F-III)。

【化 8 7】

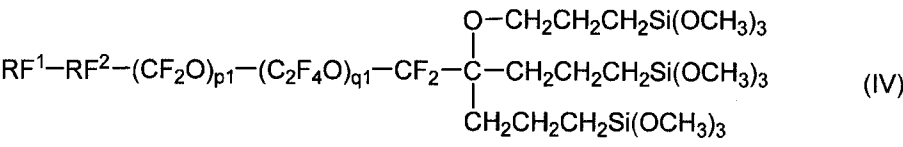


【 0103】

[合成例 3]

參考日本專利第 6119656 號公報、日本專利第 6524955 號公報，以具有表 1 之組成的平均組成式 (I) 所示之原料聚合物 B 作為出發原料，合成具有下述表 2 之組成的下述平均組成式 (IV) 所示之單末端官能性含氟聚醚基之聚合物 (表 2 中之 B-IV)。

【化 8 8】

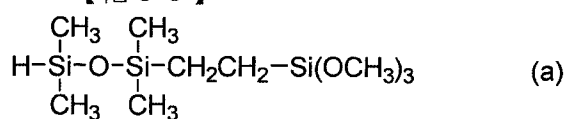


【 0104】

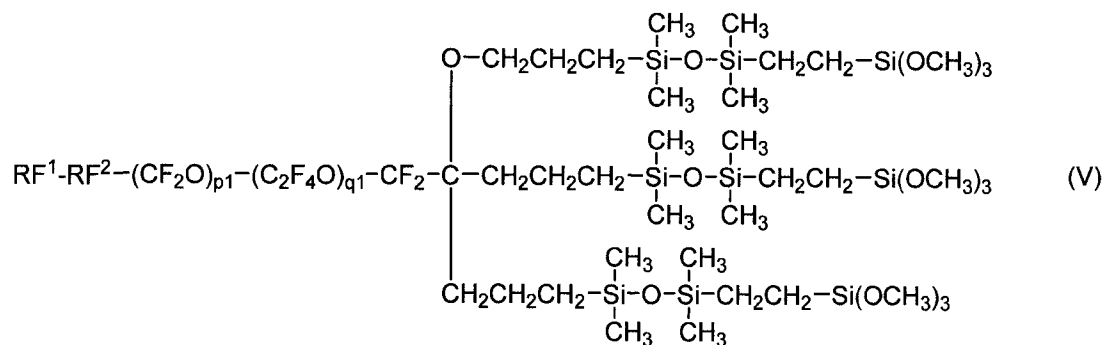
[合成例 4]

參考日本專利第 6119656 號公報、日本專利第 6524955 號公報，以具有表 1 之組成的平均組成式 (I) 所示之原料聚合物 E、F 作為出發原料，作為分子中具有 SiH 基及水解性末端基之有機矽化合物使用下述式 (a) 所示之化合物，分別合成具有下述表 2 之組成的下述平均組成式 (V) 所示之單末端官能性含氟聚醚基之聚合物 (表 2 中之 E-V、F-V)。

【化 8 9】



【化 9 0】

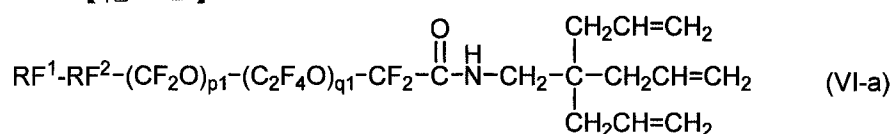


【0105】

[合成例 5]

將具有表 1 之組成的平均組成式 (I) 所示之原料聚合物 A 30 g、1,3-三氟甲基苯 30 g、2,2-二烯丙基-4-戊烯-1-胺 6.0 g 於 50℃ 攪拌 5 小時。之後，將溶劑及未反應物減壓餾去後，得到液狀之生成物 25 g。所得之生成物，藉由 ^1H -NMR，確認為下述平均組成式 (VI-a) 所示之化合物。此外，式 (VI-a) 中之 RF^1 莫耳比及 RF^2 莫耳比，與原料聚合物 A 中之 RF^1 莫耳比及 RF^2 莫耳比相同。

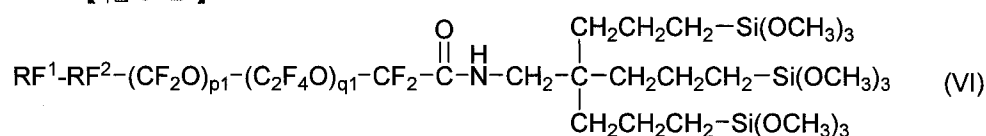
【化 9 1】



【0106】將上述平均組成式 (VI-a) 所示之化合物 25 g、1,3-三氟甲基苯 10 g、三甲氧基矽烷 2.0 g、氯化鉑酸 / 乙烯基矽氧烷錯合物之甲苯溶液 0.015 g (作為 Pt 單體含有

4.5×10^{-8} 莫耳)混合，於 80°C 使其熟成 3 小時。之後，將溶劑及未反應物減壓餾去後，得到液狀之生成物 25 g。所得之生成物，藉由 $^1\text{H-NMR}$ ，確認為下述平均組成式 (VI) 所示之單末端官能性含氟聚醚基之聚合物。此外，式 (VI) 中之 RF^1 莫耳比及 RF^2 莫耳比，與原料聚合物 A 中之 RF^1 莫耳比及 RF^2 莫耳比相同。又，數平均分子量為 5,071。

【化 9 2】

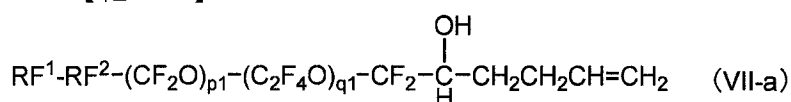


【0107】

[合成例 6]

將具有表 1 之組成的平均組成式 (I) 所示之原料聚合物 D 100 g、3-丁烯基鎂溴化物 130ml、ASAHIKLIN AC6000 200 g、PF5060 100 g 之混合液於 50°C 攪拌 6 小時。之後，將溶劑及未反應物減壓餾去後，得到液狀之生成物 93g。所得之生成物，藉由 $^1\text{H-NMR}$ ，確認為下述平均組成式 (VII-a) 所示之化合物。此外，式 (VII-a) 中之 RF^1 莫耳比及 RF^2 莫耳比，與原料聚合物 D 中之 RF^1 莫耳比及 RF^2 莫耳比相同。

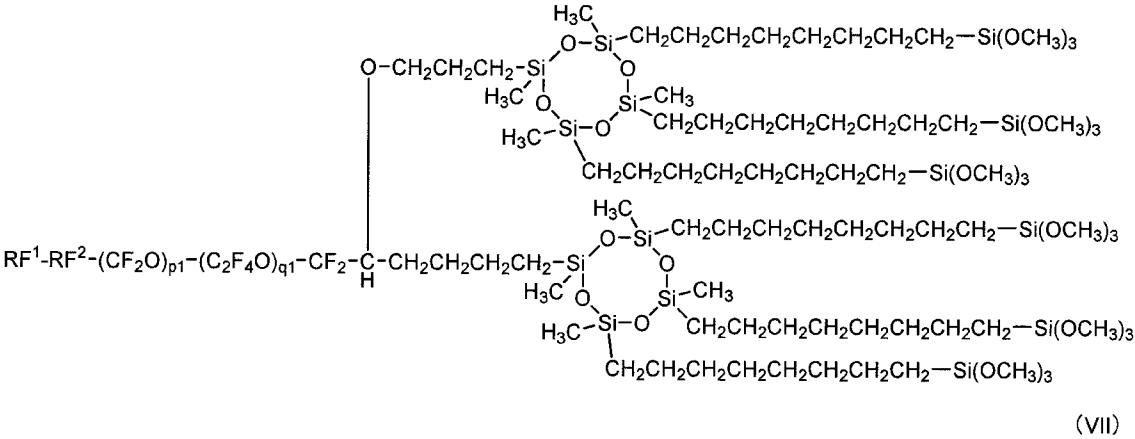
【化 9 3】



【0108】將上述平均組成式 (VII-a) 所示之化合物 80 g、烯丙基溴化物 8.8g、四丁基銨碘化物 0.14 g 混合，添加

【0110】將上述平均組成式(VII-c)所示之化合物 50 g、1,3-雙(三氟甲基)苯 100 g、7-辛烯基三甲氧基矽烷 17.5 g，及鉑-1,3-二乙烯基-四甲基二矽氧烷錯合物(氯化鉑酸/乙烯基矽氧烷錯合物)之甲苯溶液 8.0×10^{-2} g(作為 Pt 單體含有 2.4×10^{-7} mol)混合，於 80℃ 攪拌 24 小時。之後，將溶劑及未反應物減壓餾去後，得到液狀之生成物 30 g。所得之生成物，藉由 $^1\text{H-NMR}$ ，確認為下述平均組成式(VII)所示之單末端官能性含氟聚醚基之聚合物。此外，式(VII)中之 RF^1 莫耳比及 RF^2 莫耳比，與原料聚合物 D 中之 RF^1 莫耳比及 RF^2 莫耳比相同。又，數平均分子量為 6,490。

【化 9 6】

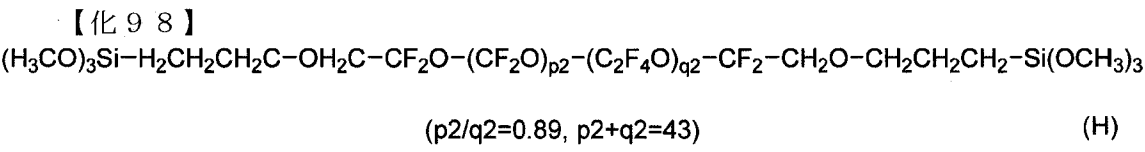
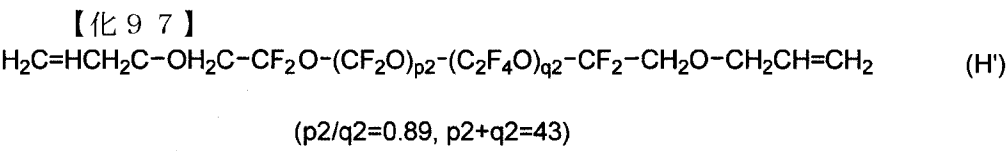


【0111】

[合成例 7]

將下述一般式(H')所示之化合物 100 g、1,3-雙(三氟甲基)苯 50 g、三甲氧基矽烷 7.0 g，及鉑-1,3-二乙烯基-四甲基二矽氧烷錯合物(氯化鉑酸/乙烯基矽氧烷錯合物)之甲苯溶液 8.0×10^{-2} g(作為 Pt 單體含有 2.4×10^{-7} mol)混合，於 80℃ 攪拌 24 小時。之後，將溶劑及未反應物減壓餾去後，得到

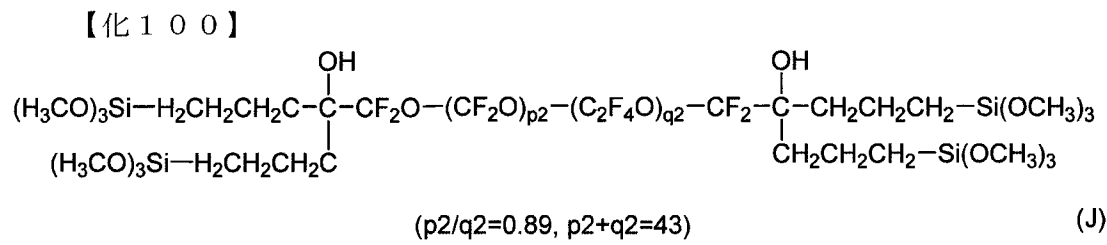
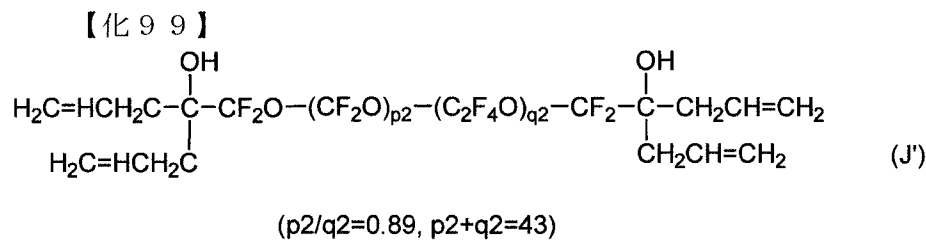
液狀之生成物 90 g。所得之生成物，藉由 ¹H-NMR，確認
為下述一般式 (H) 所示之兩末端官能性含氟聚醚基之聚合
物 H。此外，數平均分子量為 4,720。



【 0112】

[合成例 8]

參考日本專利第 6451279 號公報，以下述一般式 (J') 所
示之化合物作為出發原料，合成下述一般式 (J) 所示之兩末
端官能性含氟聚醚基之聚合物 J。此外，數平均分子量為
4,510。

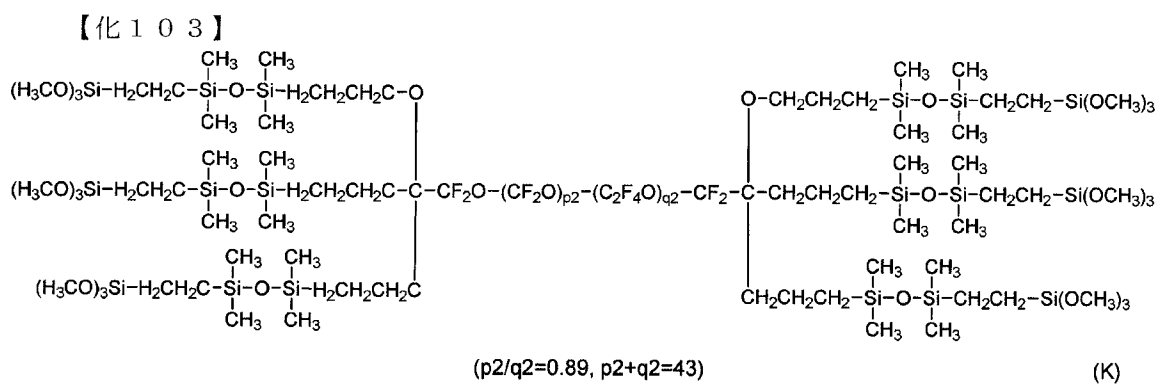
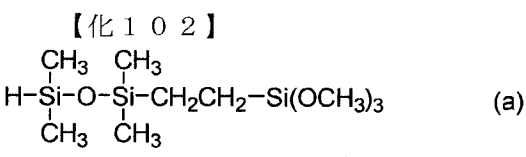
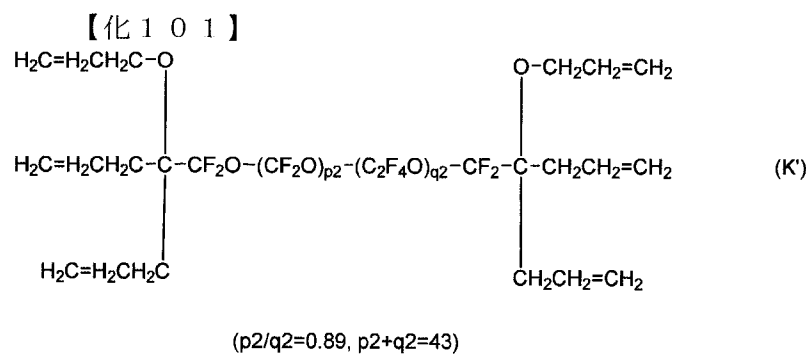


【 0113】

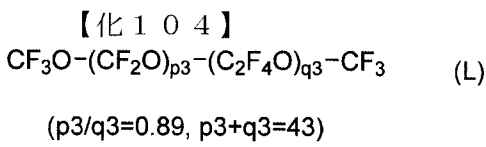
[合成例 9]

參考日本專利第 6524955 號公報，以下述一般式 (K')

所示之化合物作為出發原料，作為分子中具有SiH基及水解性末端基之有機矽化合物使用下述式(a)所示之化合物，合成下述一般式(K)所示之兩末端官能性含氟聚醚基之聚合物K。此外，數平均分子量為4,630。



【0114】作為無官能性氟聚醚聚合物，準備下述一般式(L)所示之無官能性含氟聚醚基之聚合物L(數平均分子量4,300)。



【0115】

單末端官能性含氟聚醚基之聚合物

合成例 1-6 中所得之單末端官能性含氟聚醚基之聚合物一覽表示於表 2。例如，單末端官能性含氟聚醚基之聚合物 A-II，表示為以具有表 1 之組成的平均組成式 (I) 所示之原料聚合物 A 作為出發原料而得之具有上述平均組成式 (II) 所示之結構的單末端官能性含氟聚醚基之聚合物。

【 0116 】

【表 2】

單末端官能基性 含氟聚醚基之聚 合物	RF ¹ 莫耳比 (CF ₃ CF ₂ O— ／CF ₃ O—)	RF ² 莫耳比 (—CF ₂ CF ₂ O— ／—CF ₂ O—)	數平均分子量 (p1, q1)
A-II	0.013	1.18	4,836 (p1／q1=0.91、 p1+q1=45)
A-VI	0.013	1.18	5,071 (p1／q1=0.91、 p1+q1=45)
B-II	0.034	1.15	4,900 (p1／q1=0.93、 p1+q1=45)
B-IV	0.034	1.15	5,020 (p1／q1=0.93、 p1+q1=45)
C-II	0.052	1.10	4,850 (p1／q1=0.94、 p1+q1=46)
C-III	0.052	1.10	4,913 (p1／q1=0.94、 p1+q1=46)
D-VII	0.12	1.13	6,490 (p1／q1=0.96、 p1+q1=47)
E-V	0.17	1.07	5,502 (p1／q1=1.00、 p1+q1=48)
F-III	0.25	1.11	4,910 (p1／q1=1.20、 p1+q1=49)
F-V	0.25	1.11	5,490 (p1／q1=1.20、 p1+q1=49)
G-II	0.005	0.09	4,855 (p1／q1=0.86、 p1+q1=47)

【 0117 】 於稀釋使用下述溶劑。

Novec 7200(3M公司製，乙基全氟丁基醚)、
Novec 7300(3M公司製，甲基全氟己基醚)、

ASAHIKLIN AC-6000(AGC股份有限公司製，十三氟辛烷)、

Opteon SF10(三井・Chemours Fluoroproducts股份有限公司製，甲基全氟庚烯基醚)、

六氟丙烯三聚物(富士軟片和光純藥股份有限公司製)、

六氟異丙基甲基醚(東京化成工業股份有限公司製)

【0118】

[實施例1~19、比較例1~4]

上述合成例中所得之聚合物中，以表3所示之組成，單末端官能性含氟聚醚基之聚合物、兩末端官能性含氟聚醚基之聚合物及無官能性含氟聚醚基之聚合物之混合物即含氟醚組成物以溶劑稀釋成為20質量%，調製表面處理劑。

【0119】

【表 3】

實施例 /比較例	單末端官能性 含氟聚醚基之 聚合物	兩末端官能性 含氟聚醚基之 聚合物	無官能性含 氟聚醚基之 聚合物	數平均 分子量	溶劑
實施例 1	A-II			4,836	Novec7200
實施例 2	A-II			4,836	Novec7300
實施例 3	A-VI			5,071	Novec7200
實施例 4	A-VI			5,071	六氟異丙基 甲基醚
實施例 5	B-II			4,900	Novec7200
實施例 6	B-II			4,900	AC6000
實施例 7	B-IV			5,020	Novec7200
實施例 8	B-IV			5,020	OpteonSF10
實施例 9	C-II			4,850	Novec7300
實施例 10	C-III			4,913	Novec7200
實施例 11	D-VII			6,490	Novec7200
實施例 12	D-VII			6,490	六氟丙烯三聚物
實施例 13	E-V			5,502	Novec7200
實施例 14	E-V			5,502	六氟異丙基 甲基醚
實施例 15	C-II	J (混合物中 含有10質量%)	L (混合物中 含有1質量%)	4,810	Novec7200
實施例 16	C-III	H (混合物中 含有10質量%)	L (混合物中 含有10質量%)	4,770	AC6000
實施例 17	E-V	K (混合物中 含有15質量%)		5,360	OpteonSF10
實施例 18	B-IV		L (混合物中 含有17質量%)	4,990	Novec7200
實施例 19	B-II	J (混合物中 含有25質量%)	L (混合物中 含有2質量%)	5,040	Novec7300
比較例 1	F-III			4,910	Novec7200
比較例 2	F-V			5,490	六氟異丙 基甲基醚
比較例 3	F-V	K (混合物中 含有10質量%)	L (混合物中 含有3質量%)	5,390	六氟丙烯 三聚物
比較例 4	G-II			4,855	Novec7200

【0120】

表面處理劑之調製及硬化被膜之形成

使用實施例 1~19、比較例 1~4 中調製之表面處理劑，

製作硬化被膜。於最表面被覆處理厚度 10 nm 之 SiO_2 的玻璃(康寧公司製, Gorilla V)上, 將各表面處理劑真空蒸鍍(處理條件為壓力: $3.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 加熱溫度: 700°C), 在 25°C 、相對濕度 50% 之氣體環境下使其硬化 12 小時形成膜厚 10 nm 之硬化被膜。

【0121】

撥水撥油性之評估

[初期水接觸角之測定]

對於形成有上述製作之硬化被膜的玻璃, 使用接觸角計 Drop Master(協和界面科學股份有限公司製), 測定硬化被膜之對水的接觸角(撥水性)(液滴: $2\mu\text{l}$ 、溫度: 25°C 、相對濕度: 40%)。結果(初期水接觸角)表示於表 4。

【0122】

防污性之評估

[麥克筆擦除性評估]

對於形成有上述製作之硬化被膜的玻璃, 以 Pentel Pen 50 (Pentel 股份有限公司製)描繪 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 之正方形, 塗滿後使墨水乾燥, 以衛生紙(Kami 商事股份有限公司製)進行擦除。評估至擦除墨水為止之擦拭次數。

(評估基準)

A: 擦拭次數 4 次以下

B: 擦拭次數 5 次以上

將以上述評估基準評估之結果表示於表 4。

【 0123 】

耐熱性之評估

[加熱後之水接觸角之測定]

對於形成有上述製作之硬化被膜的玻璃，以溫度 250℃、24 小時加熱後，以中性洗劑 Mama Lemon(獅王股份有限公司製)洗淨，以上述[初期水接觸角之測定]記載之條件測定對水之接觸角(液滴：2μl、溫度：25℃、相對濕度：40%)。試驗環境條件為 25℃、相對濕度 40%。

(評估基準)

A：[初期水接觸角之測定]與[加熱後之水接觸角]之接觸角的差為未達 6°

B：[初期水接觸角之測定]與[加熱後之水接觸角]之接觸角的差為 6°以上且未達 10°

C：[初期水接觸角之測定]與[加熱後之水接觸角]之接觸角的差為 10°以上

將以上述評估基準評估之結果表示於表 4。

【 0124 】

剝離性之評估

對於形成有上述製作之硬化被膜的玻璃，貼上聚酯系黏著膠帶 No.31B(日東電工股份有限公司製)，在以 1 kgf 之荷重進行壓接的狀態下靜置 3 日。之後，以 Autograph AGS-X10 n(股份有限公司島津製作所製)評估剝離力。試驗環境條件為溫度 25℃、相對濕度 50%、十字頭速度 300

mm/min、試驗片形狀寬度19mm。

(評估基準)

A：剝離力未達0.08 N

B：剝離力為0.08 N以上且未達0.11 N

C：剝離力為0.11 N以上

將以上述評估基準評估之結果表示於表4。

【0125】橡皮擦磨耗耐久性之評估

對於形成有上述製作之硬化被膜的玻璃，使用往返式磨耗試驗機(TriboGear，新東科學股份有限公司製)，與上述同樣地測定以下述條件摩擦3,000次後之硬化被膜之對水之接觸角，作為耐磨耗性之評估。試驗環境條件為25℃、相對濕度40%。

(磨耗條件)

橡皮擦：rubber eraser(minoan公司製)

移動距離(單次)：40 mm

移動速度：2,400 mm/min

荷重：1 kgf/6mm²Φ

(評估基準)

A：[初期水接觸角之測定]與[磨耗後之水接觸角]之接觸角的差為未達6°

B：[初期水接觸角之測定]與[磨耗後之水接觸角]之接觸角的差為6°以上且未達11°

C：[初期水接觸角之測定]與[磨耗後之水接觸角]之接觸角的差為11°以上

將以上述評估基準評估之結果表示於表4。

【0126】

【表4】

實施例 /比較例	撥水撥油性	防污性	耐熱性	剝離性	橡皮擦磨耗 耐久性
	初期水接觸角 (°)	至擦除墨水為止 之擦拭次數	加熱後之 水接觸角	剝離值	磨耗後之 水接觸角
實施例1	114	A	B	B	A
實施例2	114	A	B	B	A
實施例3	113	A	B	B	A
實施例4	113	A	B	B	A
實施例5	114	A	B	B	A
實施例6	114	A	B	A	A
實施例7	113	A	B	A	A
實施例8	113	A	B	B	A
實施例9	114	A	B	A	A
實施例10	113	A	B	A	A
實施例11	112	A	A	A	B
實施例12	112	A	A	A	B
實施例13	113	A	A	A	B
實施例14	113	A	A	A	B
實施例15	111	A	A	B	B
實施例16	110	A	A	A	A
實施例17	111	A	A	A	B
實施例18	112	A	B	B	A
實施例19	111	A	B	C	B
比較例1	114	B	A	A	C
比較例2	114	B	A	A	C
比較例3	111	B	A	C	C
比較例4	115	A	C	C	A

【0127】

[實施例20~25、比較例5、6]

上述合成例中所得之聚合物中，以表5所示之組成，

單末端官能性含氟聚醚基之聚合物、兩末端官能性含氟聚醚基之聚合物及無官能性含氟聚醚基之聚合物之混合物即含氟醚組成物以溶劑稀釋成為0.1質量%，調製表面處理劑。

【0128】

【表5】

實施例 /比較例	單末端官 能性含氟 聚醚基之 聚合物	兩末端官能 性含氟聚醚 基之聚合物	無官能性含 氟聚醚基之 聚合物	數平均 分子量	溶劑
實施例20	B-II			4,900	Novec7200
實施例21	C-II	J (混合物中 含有8質量%)		4,825	Novec7300
實施例22	C-III			4,913	AC6000
實施例23	C-III	H (混合物中 含有15質量%)		4,880	OpteonSF10
實施例24	D-VII		L (混合物中 含有5質量%)	6,371	六氟異丙 基甲基醚
實施例25	E-V			5,502	六氟丙烯 三聚物
比較例5	F-III			4,910	Novec7200
比較例6	G-II			4,855	Novec7300

【0129】

表面處理劑之調製及硬化被膜之形成

使用實施例20~25、比較例5、6調製之表面處理劑，製作硬化被膜。於經電漿處理洗淨之化學強化玻璃(康寧公司製，Gorilla V)的表面使用噴霧塗佈裝置(股份有限公司T&K製，NST-51)，進行噴霧塗佈。之後，在25℃、相對濕度50%之氣體環境下使其硬化12小時形成膜厚10 nm之硬化被膜，得到試驗體。

【0130】 實施例20~25、比較例5、6之評估方法，實

施與實施例 1~19、比較例 1~4 相同之評估項目。將結果(初期接觸角、至擦除墨水為止之擦拭次數、加熱後之水接觸角、剝離值)表示於表 6。

【0131】

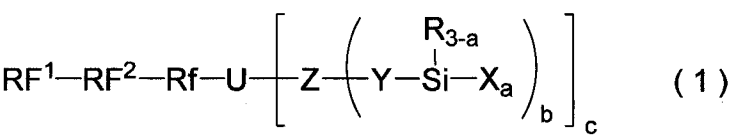
【表 6】

實施例 /比較例	撥水撥油性	防污性	耐熱性	剝離性	橡皮擦磨耗 耐久性
	初期水接觸角 (°)	至擦除墨水為止 之擦拭次數	加熱後之 水接觸角	剝離值	磨耗後之 水接觸角
實施例 20	116	A	B	B	A
實施例 21	114	A	B	B	A
實施例 22	116	A	B	A	A
實施例 23	113	A	A	B	A
實施例 24	115	A	A	A	B
實施例 25	115	A	A	B	B
比較例 5	114	B	A	A	C
比較例 6	116	A	C	C	A

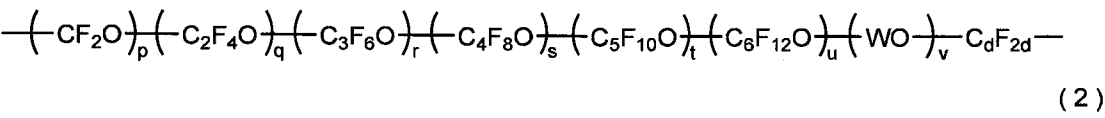
【0132】由上述結果，比較例 1~3、5 中，加熱後水接觸角的降低與初期水接觸角相比保持未達 6°(亦即，水接觸角保持 100°以上)，但至擦除墨水為止之擦拭次數增加，進而橡皮擦磨耗後之水接觸角大大降低。比較例 4、6 中，墨水可快速擦除，橡皮擦磨耗後之水接觸角的降低保持未達 6°(亦即，水接觸角保持 100°以上)，但耐熱性弱，剝離值亦高。另一方面，實施例 1~25 中，藉由將單末端官能性含氟聚醚基之聚合物之末端基的 CF₃CF₂O-與 CF₃O-之莫耳比率調整成 0.01 以上 0.17 以下之範圍內，可在撥水撥油性，與防污性、耐熱性、表面剝離性及橡皮擦磨耗耐久性之 4 特性上得到良好的結果。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種含氟醚組成物，其包含下述平均組成式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物，



[式中，RF¹為CF₃O-或CF₃CF₂O-，CF₃O-與CF₃CF₂O-之莫耳比(CF₃CF₂O-/CF₃O-)為0.01以上0.17以下；RF²為-CF₂O-或-CF₂CF₂O-，Rf為下述式(2)



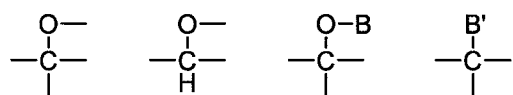
(式中，W為包含1個以上之氫原子的氟伸烷基；d為1~6之整數，p、q、r、s、t、u、v分別為0~450之整數，且p+q+r+s+t+u+v=10~450，此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀；又，附有p、q、r、s、t、u、v之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)

所示之2價氟聚醚基，U為單鍵或2~5價之有機基，Z獨立地為單鍵，或碳原子、矽原子、氮原子、-SiR'=(R'為碳數1~4之烷基)或3~9價之有機基，Y獨立地為可具有選自氟原子、矽原子及矽氧烷鍵中之1種或2種以上的2價烴基，R獨立地為碳數1~4之烷基或苯基，X獨立地為烴基或水解性基，a在每個鍵結於矽原子之單位中獨立為2或3，b獨立地為1~8之整數，c為1~4之整數]。

【請求項2】如請求項1之含氟醚組成物，其中前述式(1)之 RF^2 中， $-CF_2O-$ 與 $-CF_2CF_2O-$ 之莫耳比($-CF_2CF_2O-/ -CF_2O-$)為1.05以上1.2以下。

【請求項3】如請求項1之含氟醚組成物，其中前述式(1)中，X為選自由羥基、碳數1~10之烷氧基、碳數2~10之烷氧基取代烷氧基、碳數2~10之醯氧基、碳數2~10之烯基氧基及鹵素基所成群組中者。

【請求項4】如請求項1之含氟醚組成物，其中前述式(1)中，U為單鍵、羰基、醯胺基、下述式所示之基



(式中，B為氫原子、碳數1~20之1價烴基或1價聚醚基，B'為氫原子或碳數1~20之1價烴基)，

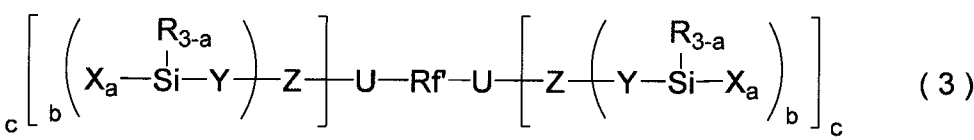
或可包含選自氧原子、硫原子、烴基、聚醚基、二有機亞矽基、矽原子數2~100個之直鏈狀之2價有機聚矽氧烷殘基、矽伸烷基、矽伸芳基、2級胺基、3級胺基、醚基、羰基、醯胺基，及酯基中之1種或2種以上之原子或基的碳數1~20之2~5價之烴基。

【請求項5】如請求項1之含氟醚組成物，其中前述式(1)中，Z為單鍵、碳原子、矽原子、氮原子、矽原子數3~13個之直鏈狀、分支狀或環狀之3~8價之有機聚矽氧烷殘基、3價之異三聚氰酸基，或3價之含三吡環之基。

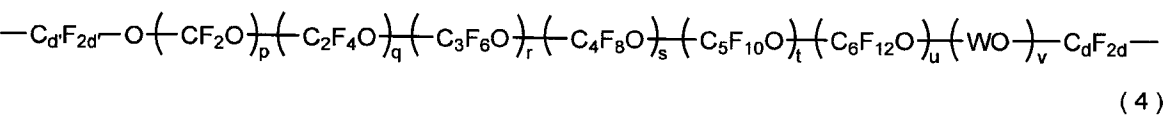
【請求項6】如請求項1之含氟醚組成物，其中前述式(1)中，Y為選自由碳數1~10之伸烷基、含氟原子之碳數

1~10之伸烷基、含碳數6~8之伸芳基之碳數1~10之伸烷基、碳數1~10之伸烷基相互透過矽伸烷基結構或矽伸芳基結構鍵結之2價基，及於矽原子數2~10個之直鏈狀或矽原子數3~10個之分支狀或環狀之2價有機聚矽氧烷殘基的鍵結處鍵結有碳數2~10之伸烷基的2價基所成群組中之基。

【請求項7】如請求項1之含氟醚組成物，其中進而於該組成物中含有25質量%以下之下述一般式(3)所示之兩末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物及/或其部分(水解)縮合物，



[式中，U、Z、Y、R、X、a、b、c獨立地與上述相同，Rf'為下述式(4)



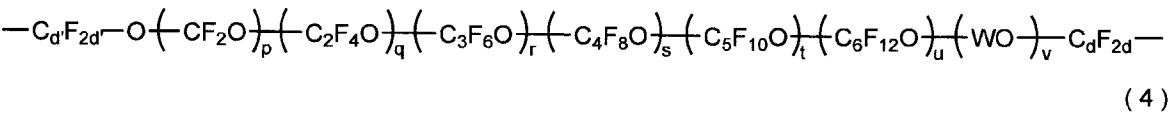
(式中，W、d、p、q、r、s、t、u、v、p+q+r+s+t+u+v與上述相同；d'為1~6之整數；此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀；又，附有p、q、r、s、t、u、v之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)

所示之2價氟聚醚基)]。

【請求項8】如請求項1之含氟醚組成物，其中進而於該組成物中含有30質量%以下之下述一般式(5)所示之含氟聚醚基之聚合物，

$A-Rf'-A \qquad (5)$

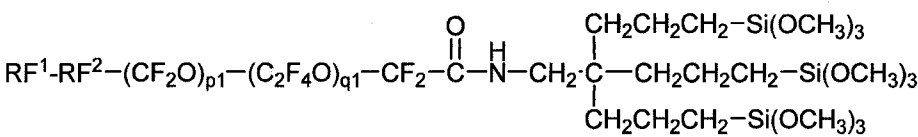
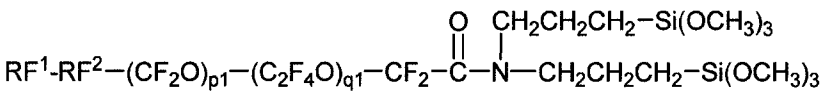
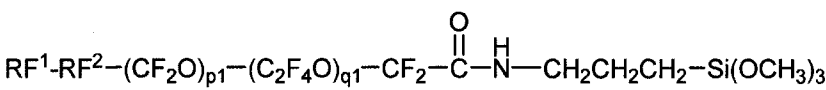
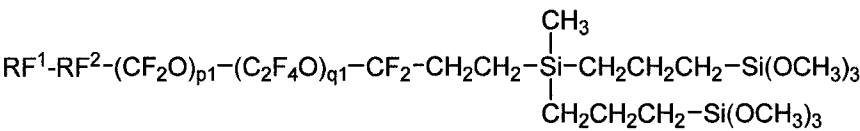
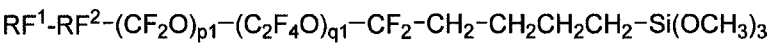
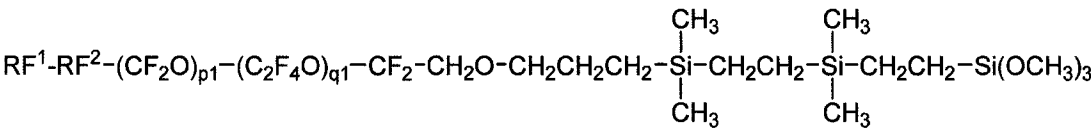
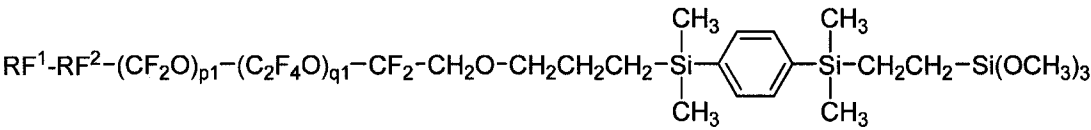
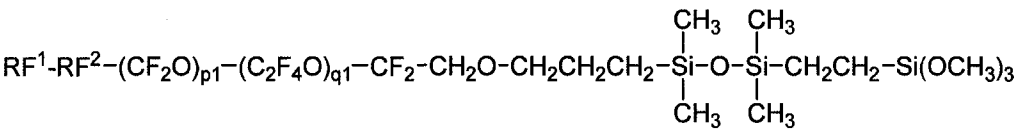
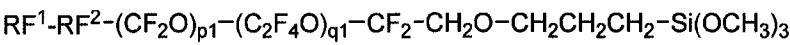
[式中，A獨立地為氟原子、氫原子，或末端為CF₃-、CF₂H-、CF₃CF₂-或CF₃CFH-且可包含氧原子之1價含氟烴基；Rf'為下述式(4)

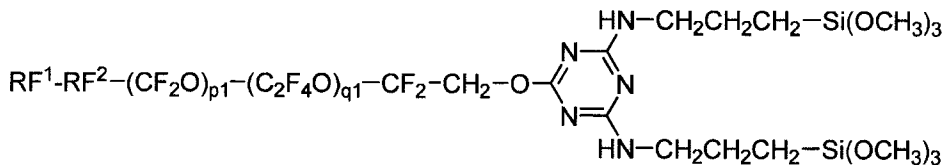
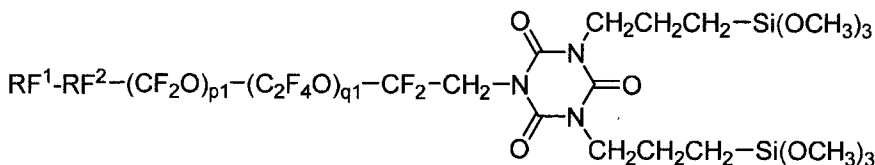
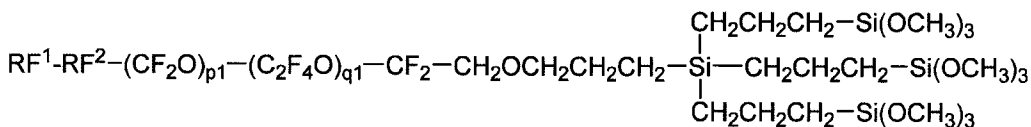
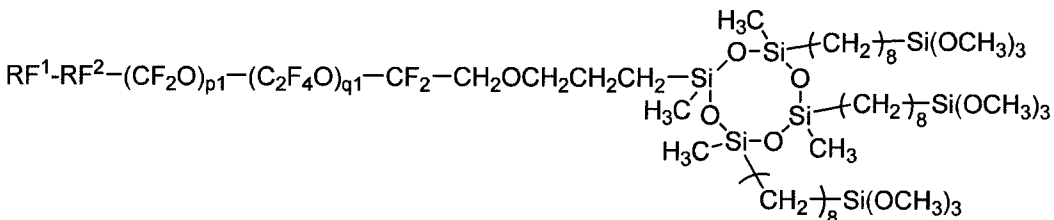
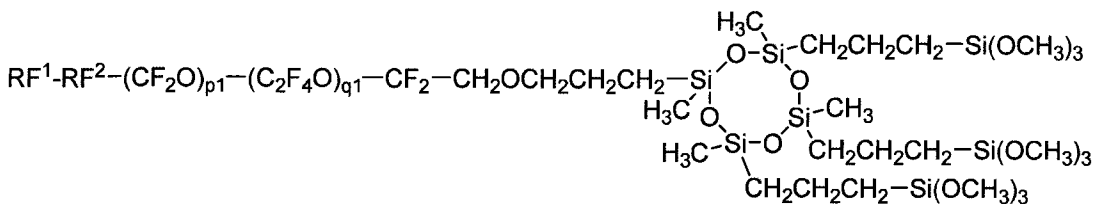
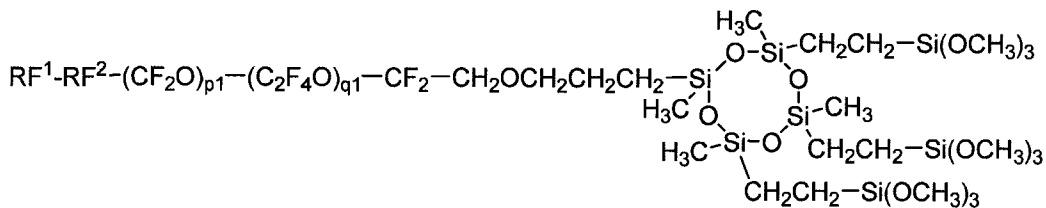
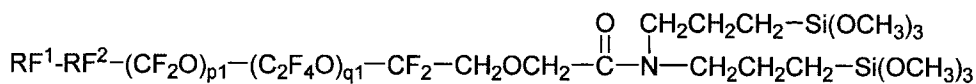


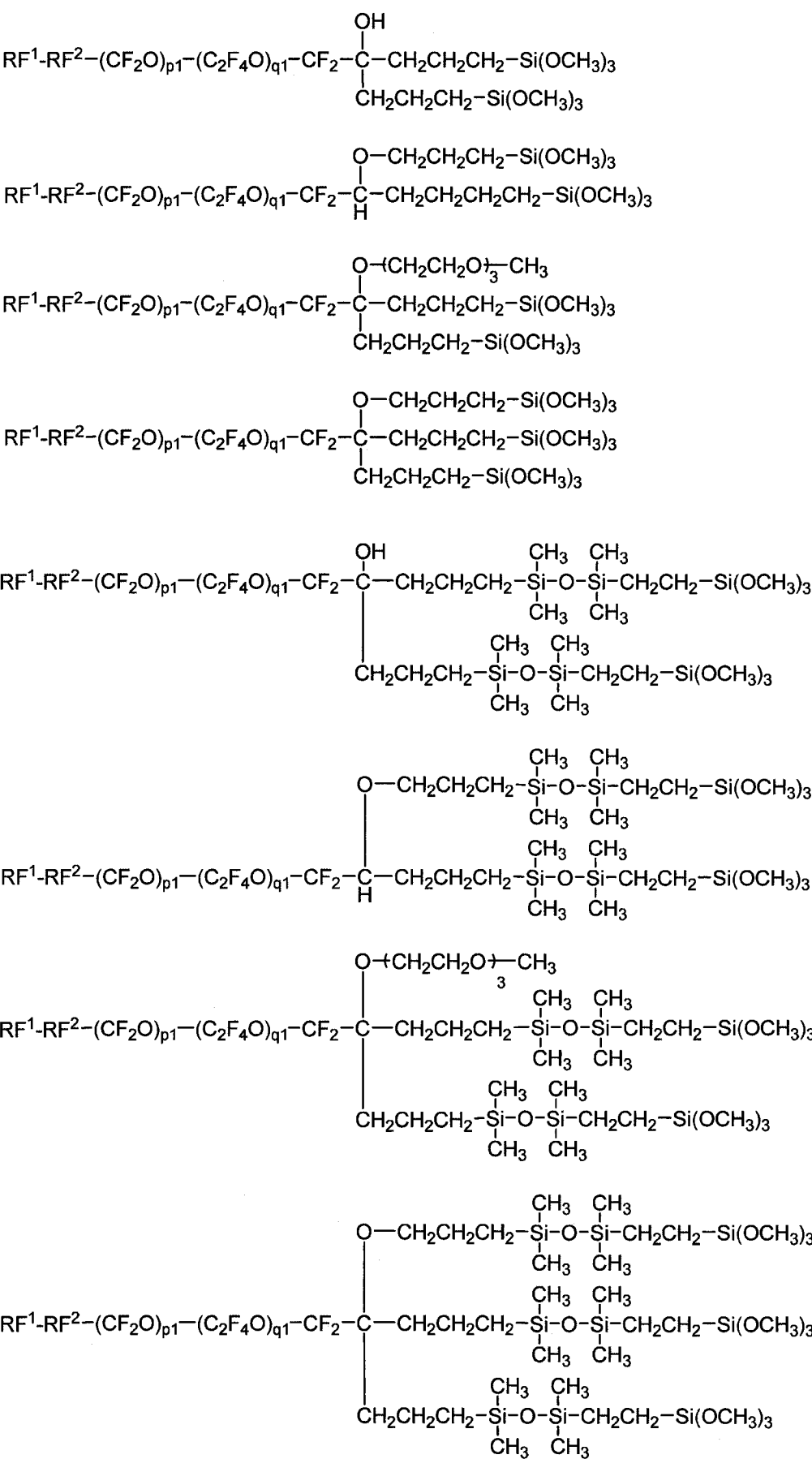
(式中，W、d、p、q、r、s、t、u、v、p+q+r+s+t+u+v與上述相同；d'為1~6之整數；此等各單位可為直鏈狀亦可為分支狀；又，附有p、q、r、s、t、u、v之括弧內所示之各重複單位可隨機地鍵結)

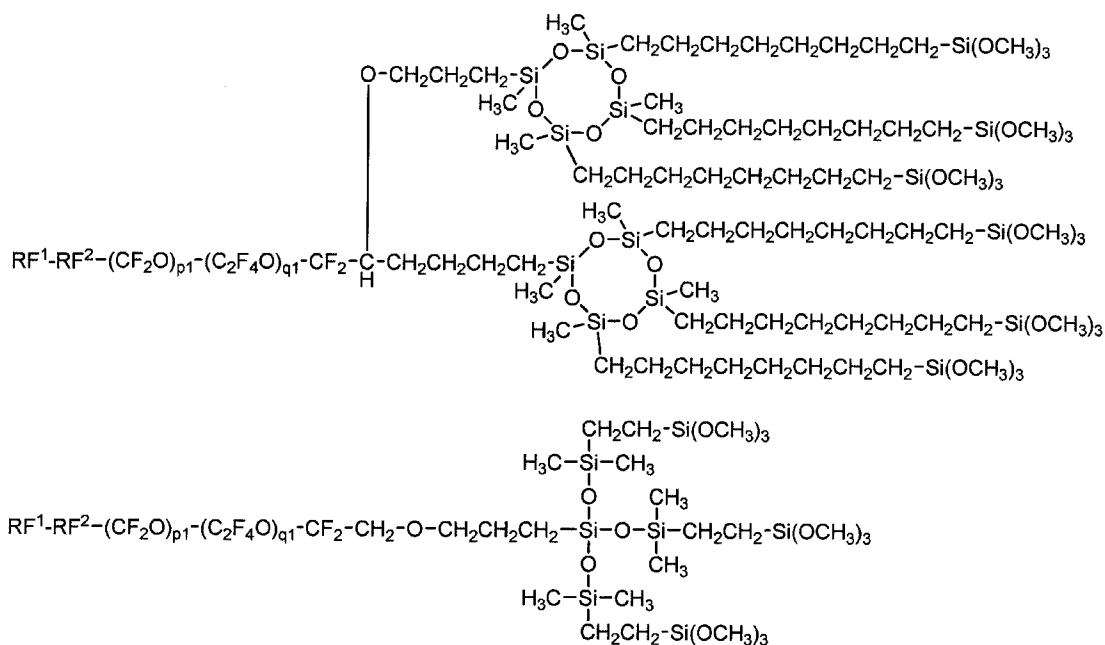
所示之2價氟聚醚基]。

【請求項9】如請求項1之含氟醚組成物，其中前述式(1)所示之單末端具有矽醇基或水解性矽烷基之含氟聚醚基之聚合物為選自下述式所示者中之至少1種，









【請求項11】一種經如請求項10之表面處理劑表面處理之物品。