



(10) 授权公告号 CN 114040936 B

(45) 授权公告日 2024.05.31

(21) 申请号 202080047616.8

(22) 申请日 2020.09.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114040936 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(30) 优先权数据
2019-176062 2019.09.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/034141 2020.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/059981 JA 2021.04.01

(73) 专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 池内秀幸 内藤真人 松井元志
野村孝史

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 程采

(51) Int.Cl.
C08G 65/338 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)
C08G 65/333 (2006.01)
C08G 65/326 (2006.01)
C09D 171/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102612526 A, 2012.07.25
CN 104203998 A, 2014.12.10
CN 110248983 A, 2019.09.17
CN 1914183 A, 2007.02.14
US 2007179263 A1, 2007.08.02
WO 2017200105 A1, 2017.11.23

审查员 杜克利

权利要求书4页 说明书34页

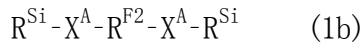
(54) 发明名称

含氟代聚醚基的硅烷化合物

(57) 摘要

本发明涉及式(1a)或式(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物。式中,各符号的含义与说明书中的记载相同。 $R^{F1}-X^A-R^{Si}$ (1a) $R^{Si}-X^A-R^{F2}-X^A-R^{Si}$ (1b)。

1. 一种含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于,
该含氟代聚醚基的硅烷化合物由式(1a)或式(1b)表示,



式中,

R^{F1} 在每次出现时分别独立地为 $Rf^1-R^F-O_q-$;

R^{F2} 为 $-Rf_p^2-R^F-O_q-$;

Rf^1 在每次出现时分别独立地为可以被1个或1个以上的氟原子取代的 C_{1-16} 烷基;

Rf^2 为可以被1个或1个以上的氟原子取代的 C_{1-6} 亚烷基;

R^F 在每次出现时分别独立地为2价的氟代聚醚基;

p为0或1;

q在每次出现时分别独立地为0或1;

X^A 在每次出现时分别独立地为 $-X_{r1}^1-W-X_{r2}^2-$ 所示的基团;

X^1 为2价的有机基团;

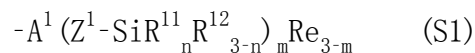
W为具有2个以上的N原子的5元杂环、或者具有至少1个N原子和至少1个除N原子外的杂原子的5元杂环;

X^2 为2价的有机基团;

r1为0或1;

r2为0或1;

R^{Si} 在每次出现时分别独立地由式(S1)表示,



A^1 为C或Si;

Z^1 在每次出现时分别独立地为2价的有机基团;

R^{11} 在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团;

R^{12} 在每次出现时分别独立地为氢原子或1价的有机基团;

n在每次出现时分别独立地为1~3的整数;

R^e 在每次出现时分别独立地为氢原子、羟基或1价的有机基团;

m在每次出现时分别独立地为2或3。

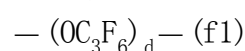
2. 如权利要求1所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于,

R^F 在每次出现时分别独立地为式: $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-$ 所示的基团,

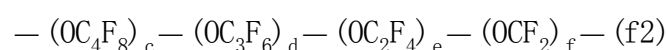
式中,a、b、c、d、e和f分别独立地为0~200的整数,a、b、c、d、e和f之和为1以上,标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

3. 如权利要求1或2所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于,

R^F 在每次出现时分别独立地由下述式(f1)、(f2)、(f3)、(f4)或(f5)表示,



式(f1)中,d为1~200的整数;

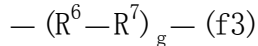


式(f2)中,c和d分别独立地为0以上30以下的整数,e和f分别独立地为1以上200以下的

整数,

c、d、e和f之和为2以上,

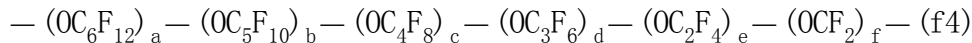
标注角标c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的;



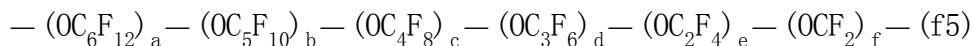
式(f3)中, R^6 为 OCF_2 或 OC_2F_4 ,

R^7 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 和 OC_6F_{12} 的基团,或者为从这些基团中独立地选择的2个或3个基团的组合,

g为2~100的整数;



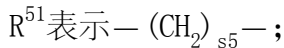
式(f4)中,e为1以上200以下的整数,a、b、c、d和f分别独立地为0以上200以下的整数,a、b、c、d、e和f之和至少为1,并且,标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的;



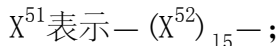
式(f5)中,f为1以上200以下的整数,a、b、c、d和e分别独立地为0以上200以下的整数,a、b、c、d、e和f之和至少为1,并且,标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

4.如权利要求1或2所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于,所述除N原子外的杂原子为O原子。

5.如权利要求1或2所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于, X^1 和 X^2 在每次出现时分别独立地为 $-(R^{51})_{p5}-(X^{51})_{q5}-$ 所示的2价的有机基团,式中,



s5为1~20的整数;



X^{52} 在每次出现时分别独立地表示选自 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-CONR^{54}-$ 、 $-O-CONR^{54}-$ 和 $-NR^{54}-$ 中的基团;

R^{54} 在每次出现时分别独立地表示氢原子、苯基或 C_{1-6} 烷基;

15为1~10的整数;

p5为0或1;

q5为0或1;

其中,标注p5或q5并用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的。

6.如权利要求1或2所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于, X^1 和 X^2 在每次出现时分别独立地为 C_{1-20} 亚烷基。

7.如权利要求1或2所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于,r1为0、并且r2为1。

8.如权利要求1或2所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于,r1为0、r2为1、 X^2 为 $-(CH_2)_{s5}-$ 、并且s5为1~3的整数。

9.如权利要求1或2所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其特征在于, Z^1 为 C_{1-6} 亚烷基、 $-(CH_2)_{z1}-O-(CH_2)_{z2}-$ 或 $-(CH_2)_{z3}-$ 亚苯基 $-(CH_2)_{z4}-$,

式中, $z_1 \sim z_4$ 分别独立地为 0 ~ 6 的整数。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物, 其特征在于, m 为 3。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物, 其特征在于, n 为 3。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物, 其特征在于, 该含氟代聚醚基的硅烷化合物由式 (1a) 表示,

R^F 为 C_{1-3} 全氟烷基,

R^F 由下述式 (f4) 表示,

$$-(OC_6F_{12})_a - (OC_5F_{10})_b - (OC_4F_8)_c - (OC_3F_6)_d - (OC_2F_4)_e - (OCF_2)_f - (f4)$$

式中, e 为 1, a 、 b 、 c 和 f 为 0, d 为 15 ~ 50 的整数, 并且, 标注 a 、 b 、 c 、 d 、 e 或 f 并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的,

q 为 0,

X^A 为 $-W-CH_2-$ 所示的基团;

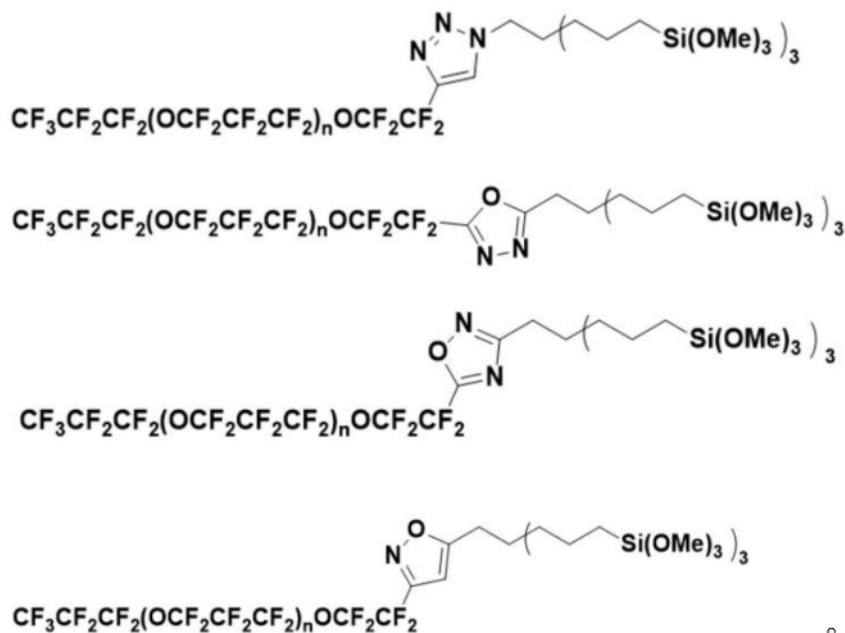
W 的环结构所含的杂原子为 3 个以下;

A^1 为 C;

Z^1 为 C_{1-3} 亚烷基;

n 为 3。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物, 其特征在于, 其为以下式中的任一式所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物,



14. 一种表面处理剂, 其特征在于, 含有权利要求 1 ~ 13 中任一项所述的式 (1a) 或式 (1b) 所示的至少一种的氟代聚醚化合物。

15. 如权利要求 14 所述的表面处理剂, 其特征在于, 还含有选自含氟油、硅油和催化剂中的 1 种或 1 种以上的其它成分。

16. 如权利要求14或15所述的表面处理剂,其特征在于,还含有溶剂。
17. 如权利要求14或15所述的表面处理剂,其特征在于,所述表面处理剂用作防污性涂敷剂或防水性涂敷剂。
18. 如权利要求14或15所述的表面处理剂,其特征在于,所述表面处理剂用于真空蒸镀。
19. 一种粒料,其特征在于,含有权利要求14~18中任一项所述的表面处理剂。
20. 一种物品,其特征在于,包括基材和在该基材的表面上由权利要求1~13中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物或权利要求14~18中任一项所述的表面处理剂形成的层。
21. 如权利要求20所述的物品,其特征在于,所述物品为光学部件。

含氟代聚醚基的硅烷化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟代聚醚基的硅烷化合物。

背景技术

[0002] 已知将某些种类的含氟硅烷化合物用于基材的表面处理时,能够提供优异的拨水性、拨油性、防污性等。由含有含氟硅烷化合物的表面处理剂得到的层(以下又称“表面处理层”)作为所谓的功能性薄膜,被施加于例如玻璃、塑料、纤维、建筑资材等多种多样的基材。

[0003] 作为这样的含氟化合物,已知分子主链具有全氟聚醚基、且分子末端或末端部具有与Si原子结合的能够水解的基团的含全氟聚醚基的硅烷化合物(专利文献1~2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-218639号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2017-082194号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

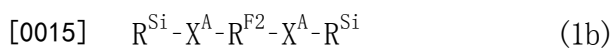
[0009] 关于上述这样的含聚醚基的硅烷化合物,希望有助于形成具有更好的摩擦耐久性的表面处理层。

[0010] 用于解决课题的技术方案

[0011] 本发明提供以下的[1]~[23]。

[0012] [1]一种含氟代聚醚基的硅烷化合物,

[0013] 该含氟代聚醚基的硅烷化合物由式(1a)或式(1b)表示,



[0016] [式中,

[0017] R^{F1} 在每次出现时分别独立地为 $R^{F1}-R^F-O_q-$;

[0018] R^{F2} 为 $-R^{F2}_p-R^F-O_q-$;

[0019] R^{F1} 在每次出现时分别独立地为可以被1个或1个以上的氟原子取代的 C_{1-16} 烷基;

[0020] R^{F2} 为可以被1个或1个以上的氟原子取代的 C_{1-6} 亚烷基;

[0021] R^F 在每次出现时分别独立地为2价的氟代聚醚基;

[0022] p为0或1;

[0023] q在每次出现时分别独立地为0或1;

[0024] X^A 在每次出现时分别独立地为 $-X^1_{r1}-W-X^2_{r2}-$ 所示的基团;

[0025] X^1 为2价的有机基团;

[0026] W为包含N原子的5元杂环;

[0027] X^2 为2价的有机基团;

- [0028] r1为0或1;
- [0029] r2为0或1;
- [0030] R^{Si} 在每次出现时分别独立地由式(S1)表示,
- [0031] $-A^1(Z^1-Si R^{11}R^{12}_{3-n})_m R^e_{3-m}$ (S1)
- [0032] A^1 为C或Si;
- [0033] Z^1 在每次出现时分别独立地为2价的有机基团;
- [0034] R^{11} 在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团;
- [0035] R^{12} 在每次出现时分别独立地为氢原子或1价的有机基团;
- [0036] n在每次出现时分别独立地为1~3的整数;
- [0037] R^e 在每次出现时分别独立地为氢原子、羟基或1价的有机基团;
- [0038] m在每次出现时分别独立地为2或3。]
- [0039] [2]如[1]所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中,
- [0040] R^F 在每次出现时分别独立地为式: $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f$ —所示的基团。
- [0041] [式中,a、b、c、d、e和f分别独立地为0~200的整数,a、b、c、d、e和f之和为1以上,标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]
- [0042] [3]如[1]或[2]所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中, R^F 在每次出现时分别独立地由下述式(f1)、(f2)、(f3)、(f4)或(f5)表示。
- [0043] $-(OC_3F_6)_d$ —(f1)
- [0044] [式中,d为1~200的整数。]
- [0045] $-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f$ —(f2)
- [0046] [式中,c和d分别独立地为0以上30以下的整数,e和f分别独立地为1以上200以下的整数,
- [0047] c、d、e和f之和为2以上,
- [0048] 标注角标c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]
- [0049] $-(R^6-R^7)_g$ —(f3)
- [0050] [式中, R^6 为 OCF_2 或 OC_2F_4 ,
- [0051] R^7 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 和 OC_6F_{12} 的基团,或者为从这些基团中独立地选择的2个或3个基团的组合,
- [0052] g为2~100的整数。]
- [0053] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f$ —(f4)
- [0054] [式中,e为1以上200以下的整数,a、b、c、d和f分别独立地为0以上200以下的整数,a、b、c、d、e和f之和至少为1,并且,标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]
- [0055] $-(OC_6F_{12})_a-(OC_5F_{10})_b-(OC_4F_8)_c-(OC_3F_6)_d-(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f$ —(f5)
- [0056] [式中,f为1以上200以下的整数,a、b、c、d和e分别独立地为0以上200以下的整数,a、b、c、d、e和f之和至少为1,并且,标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]
- [0057] [4]如[1]~[3]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中,W为具有2个以

上的杂原子的5元杂环。

[0058] [5]如[4]所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中,上述2个以上的杂原子为2个以上的N原子。

[0059] [6]如[4]所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中,上述2个以上的杂原子为至少1个N原子和至少1个除N原子外的杂原子。

[0060] [7]如[6]所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中,上述除N原子外的杂原子为0原子。

[0061] [8]如[1]~[7]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中, X^1 和 X^2 在每次出现时分别独立地为 $-(R^{51})_{p5}-(X^{51})_{q5}-$ 所示的2价的有机基团。

[0062] [式中,

[0063] R^{51} 表示 $-(CH_2)_{s5}-$;

[0064] $s5$ 为1~20的整数;

[0065] X^{51} 表示 $-(X^{52})_{15}-$;

[0066] X^{52} 在每次出现时分别独立地表示选自 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-CONR^{54}-$ 、 $-O-$ 、 $CONR^{54}-$ 和 $-NR^{54}-$ 中的基团;

[0067] R^{54} 在每次出现时分别独立地表示氢原子、苯基或 C_{1-6} 烷基;

[0068] 15 为1~10的整数;

[0069] $p5$ 为0或1;

[0070] $q5$ 为0或1;

[0071] 其中,标注 $p5$ 或 $q5$ 并用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的。]

[0072] [9]如[1]~[8]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中, X^1 和 X^2 在每次出现时分别独立地为 C_{1-20} 亚烷基。

[0073] [10]如[1]~[9]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中, $r1$ 为0、并且 $r2$ 为1。

[0074] [11]如[1]~[10]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中, $r1$ 为0、 $r2$ 为1、 X^2 为 $-(CH_2)_{s5}-$ 、并且 $s5$ 为1~3的整数。

[0075] [12]如[1]~[11]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中, Z^1 为 C_{1-6} 亚烷基、 $-(CH_2)_{z1}-O-(CH_2)_{z2}-$ 或 $-(CH_2)_{z3}-$ 亚苯基 $-(CH_2)_{z4}-$,式中, $z1$ ~ $z4$ 分别独立地为0~6的整数。

[0076] [13]如[1]~[12]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中, m 为3。

[0077] [14]如[1]~[13]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物,其中, n 为3。

[0078] [15]一种由以下式表示的化合物。

[0079] $R^3-CH_2-X^3-A^3(Z^3-CH=CH_2)_3$

[0080] [式中,

[0081] R^3 为甲酰基、羧基、叠氮基、乙炔基、 $NH_2NHC(=O)-$ 或 $(CH_3)_3COC(=O)NHNHC(=O)-$;

[0082] X^3 为单键或2价的有机基团;

[0083] A^3 为C或Si;

[0084] Z^3 为2价的有机基团。]

[0085] [16]一种表面处理剂,含有[1]~[14]中任一项所述的式(1a)或式(1b)所示的至少一种的氟代聚醚化合物。

[0086] [17]如[16]所述的表面处理剂,还含有选自含氟油、硅油和催化剂中的1种或1种以上的其它成分。

[0087] [18]如[16]或[17]所述的表面处理剂,其中,还含有溶剂。

[0088] [19]如[16]~[18]中任一项所述的表面处理剂,其用作防污性涂敷剂或防水性涂敷剂。

[0089] [20]如[16]~[19]中任一项所述的表面处理剂,其用于真空蒸镀。

[0090] [21]一种粒料,其含有[16]~[20]中任一项所述的表面处理剂。

[0091] [22]一种物品,包括基材和在该基材的表面上由[1]~[14]中任一项所述的含氟代聚醚基的硅烷化合物或[16]~[20]中任一项所述的表面处理剂形成的层。

[0092] [23]如[22]所述的物品,其为光学部件。

[0093] 发明效果

[0094] 根据本发明,能够提供有助于形成具有良好摩擦耐久性的表面处理层的含氟代聚醚基的硅烷化合物。

具体实施方式

[0095] 在本说明书中使用的情况下,“1价的有机基团”是指含有碳的1价的基团。作为1价的有机基团,没有特别限定,可以为烃基或其衍生物。烃基的衍生物是指在烃基的末端或分子链中具有1个或1个以上的N、O、S、Si、酰胺、磺酰基、硅氧烷、羰基、羧基等的基团。其中,在仅表示为“有机基团”的情况下,意味着1价的有机基团。

[0096] 另外,“2价的有机基团”是指含有碳的2价基团。作为该2价的有机基团,没有特别限定,可以列举从有机基团进一步脱离了1个氢原子的2价的基团。

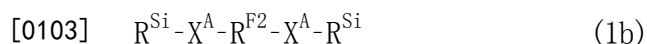
[0097] 在本说明书中使用的情况下,“烃基”是指含有碳和氢、并且从烃中脱离了1个氢原子的基团。作为该烃基,没有特别限定,可以列举可以被1个或1个以上的取代基取代的C₁₋₂₀烃基,例如脂肪族烃基、芳香族烃基等。上述“脂肪族烃基”可以是直链状、支链状或环状的任意种,可以是饱和或不饱和的任意种。另外,烃基可以包含1个或1个以上的环结构。

[0098] 在本说明书中使用的情况下,作为“烃基”的取代基,没有特别限定,可以列举例如选自:卤原子、可以被1个或1个以上的卤原子取代的、C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₃₋₁₀环烷基、C₃₋₁₀不饱和环烷基、5~10元的杂环基、5~10元的不饱和杂环基、C₆₋₁₀芳基和5~10元的杂芳基中的1个或1个以上的基团。

[0099] 在本说明书中,“能够水解的基团”在本说明书中使用时是指能够发生水解反应的基团,即,能够通过水解反应从化合物的主骨架脱离的基团。作为能够水解的基团的例子,可以列举—OR^h、—OCOR^h、—O—N=CR^h₂、—NR^h₂、—NHR^h、卤素(这些式中,R^h表示取代或非取代的C₁₋₄烷基)等。

[0100] (含氟代聚醚基的硅烷化合物)

[0101] 本实施方式的含氟代聚醚基的硅烷化合物由以下的式(1a)或式(1b)表示。



CF_2)—和— $(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{C}_2\text{F}_5))$ —的任意种,优选为— $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ —。— (OC_3F_6) —可以是— $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ —、— $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)$ —和— $(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))$ —的任意种,优选为— $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ —。另外,— (OC_2F_4) —可以是— $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ —和— $(\text{OCF}(\text{CF}_3))$ —的任意种,优选为— $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)$ —。

[0122] 在一个实施方式中, R^{F} 在每次出现时分别独立地由以下式(f1)、(f2)、(f3)、(f4)或(f5)表示。

[0123] — $(\text{OC}_3\text{F}_6)_d$ — (f1)

[0124] [式中,d为1~200的整数。]

[0125] — $(\text{OC}_4\text{F}_8)_c$ — $(\text{OC}_3\text{F}_6)_d$ — $(\text{OC}_2\text{F}_4)_e$ — $(\text{OCF}_2)_f$ — (f2)

[0126] [式中,c和d分别独立地为0以上30以下的整数,e和f分别独立地为1以上200以下的整数,

[0127] c、d、e和f之和为2以上,

[0128] 标注角标c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0129] — $(\text{R}^6-\text{R}^7)_g$ — (f3)

[0130] [式中, R^6 为 OCF_2 或 OC_2F_4 ,

[0131] R^7 为选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 和 OC_6F_{12} 中的基团,或者为从这些基团中独立地选择的2个或3个基团的组合,

[0132] g为2~100的整数。]

[0133] — $(\text{OC}_6\text{F}_{12})_a$ — $(\text{OC}_5\text{F}_{10})_b$ — $(\text{OC}_4\text{F}_8)_c$ — $(\text{OC}_3\text{F}_6)_d$ — $(\text{OC}_2\text{F}_4)_e$ — $(\text{OCF}_2)_f$ — (f4)

[0134] [式中,e为1以上200以下的整数,a、b、c、d和f分别独立地为0以上200以下的整数,并且,a、b、c、d、e和f之和至少为1,另外,标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0135] — $(\text{OC}_6\text{F}_{12})_a$ — $(\text{OC}_5\text{F}_{10})_b$ — $(\text{OC}_4\text{F}_8)_c$ — $(\text{OC}_3\text{F}_6)_d$ — $(\text{OC}_2\text{F}_4)_e$ — $(\text{OCF}_2)_f$ — (f5)

[0136] [式中,f为1以上200以下的整数,a、b、c、d和e分别独立地为0以上200以下的整数,并且,a、b、c、d、e和f之和至少为1,另外,标注a、b、c、d、e或f并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。]

[0137] 上述式(f1)中,d优选5~200的整数,更优选10~100的整数,进一步优选15~50的整数,例如25~35的整数。上述式(f1)优选— $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_d$ —或— $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_d$ —所示的基团,更优选— $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_d$ —所示的基团。

[0138] 上述式(f2)中,e和f分别独立地优选5以上200以下的整数,更优选10~200的整数。另外,c、d、e和f之和优选为5以上,更优选10以上,例如可以为15以上或20以上。在一个实施方式中,上述式(f2)优选— $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_c$ — $(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_d$ — $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_e$ — $(\text{OCF}_2)_f$ —所示的基团。在另一实施方式中,式(f2)可以是— $(\text{OC}_2\text{F}_4)_e$ — $(\text{OCF}_2)_f$ —所示的基团。

[0139] 上述式(f3)中, R^6 优选 OC_2F_4 。上述(f3)中, R^7 优选选自 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 的基团、或者为从这些基团中独立地选择的2个或3个基团的组合,更优选选自 OC_3F_6 和 OC_4F_8 的基团。作为从 OC_2F_4 、 OC_3F_6 和 OC_4F_8 中独立地选择的2个或3个基团的组合,没有特别限定,可以列举例如— $\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6$ —、— $\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8$ —、— $\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4$ —、— $\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6$ —、— $\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_4\text{F}_8$ —、— $\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_4\text{F}_8$ —、— $\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_3\text{F}_6$ —、— $\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4$ —、— $\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6$ —、— $\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8$ —、— $\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4$ —、— $\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6$ —、— $\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4$ —、—

$\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_3\text{F}_6-$ 、 $-\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6\text{OC}_2\text{F}_4-$ 和 $-\text{OC}_4\text{F}_8\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4-$ 等。上述式(f3)中,g优选3以上的整数,更优选5以上的整数。上述g优选50以下的整数。上述式(f3)中, OC_2F_4 、 OC_3F_6 、 OC_4F_8 、 OC_5F_{10} 和 OC_6F_{12} 可以是直链或支链的任意种,优选直链。在该实施方式中,上述式(f3)优选 $-(\text{OC}_2\text{F}_4-\text{OC}_3\text{F}_6)_g-$ 或 $-(\text{OC}_2\text{F}_4-\text{OC}_4\text{F}_8)_g-$ 。

[0140] 上述式(f4)中,e优选为1以上100以下的整数,更优选5以上100以下的整数。a、b、c、d、e和f之和优选为5以上,更优选10以上,例如10以上100以下。

[0141] 上述式(f5)中,f优选为1以上100以下的整数,更优选5以上100以下的整数。a、b、c、d、e和f之和优选为5以上,更优选10以上,例如10以上100以下。

[0142] 在一个实施方式中,上述 R^{F} 为上述式(f1)所示的基团。

[0143] 在一个实施方式中,上述 R^{F} 为上述式(f2)所示的基团。

[0144] 在一个实施方式中,上述 R^{F} 为上述式(f3)所示的基团。

[0145] 在一个实施方式中,上述 R^{F} 为上述式(f4)所示的基团。

[0146] 在一个实施方式中,上述 R^{F} 为上述式(f5)所示的基团。

[0147] 在上述 R^{F} 中,e相对于f之比(以下称为“e/f比”)为0.1~10,优选0.2~5,更优选0.2~2,进一步优选0.2~1.5。通过使e/f比为10以下,由该化合物得到的表面处理层的滑动性、摩擦耐久性和化学耐性(例如,对于(人的)汗液的耐久性)进一步提高。e/f比越小,表面处理层的滑动性和摩擦耐久性越高。另一方面,通过使e/f比在0.1以上,能够进一步提高化合物的稳定性。e/f比越大,化合物的稳定性越高。本实施方式中,f为1以上的整数。

[0148] 在一个实施方式中,e/f比优选0.2~0.9,更优选0.2~0.85,进一步优选0.2~0.8。

[0149] 在一个实施方式中,从耐热性的观点出发,上述e/f比优选0.4以上,更优选0.4~1.5。

[0150] 在一个实施方式中,从耐热性的观点出发,上述e/f比例例如为0.9~5.0,可以为0.9~2.0,也可以为0.9~1.5。上述e/f比的下限值优选1.0以上,可以为例如1.1以上、1.3以上。

[0151] 上述 $\text{R}^{\text{F}1}$ 和 $\text{R}^{\text{F}2}$ 部分的数均分子量没有特别限定,例如为500~30,000,优选1,500~30,000,更优选2,000~10,000。在本说明书中, $\text{R}^{\text{F}1}$ 和 $\text{R}^{\text{F}2}$ 的数均分子量是通过 ^{19}F -NMR测得的值。

[0152] 在另一实施方式中, $\text{R}^{\text{F}1}$ 和 $\text{R}^{\text{F}2}$ 部分的数均分子量为500~30,000,优选1,000~20,000,更优选2,000~15,000,进一步更优选2,000~10,000,例如可以为3,000~8,000。

[0153] X^{A} 在每次出现时分别独立地为 $-\text{X}_{\text{r}1}^1-\text{W}-\text{X}_{\text{r}2}^2-$ 所示的基团。其中,在 X^{A} 中, X^1 的左侧与 $\text{R}^{\text{F}1}$ 或 $\text{R}^{\text{F}2}$ 结合, X^2 的右侧与 R^{Si} 结合。

[0154] 通过具有上述这样的 X^{A} ,由本实施方式的含氟代聚醚基的硅烷化合物形成的表面处理层的摩擦耐久性特别好。可以认为这是由于杂环之间发生 $\pi-\pi$ 堆积,有助于表面处理层的结构稳定化,并且杂环所含的杂原子能够经由表面处理层中所存在的水分子等与氟代聚醚基(即, R^{F} 所示的基团)形成氢键,从而使表面处理层的结构稳定化。

[0155] X^1 为2价的有机基团。

[0156] 在一个实施方式中,作为 X^1 可以列举例如式: $-(\text{R}^{\text{S}1})_{\text{p}5}-(\text{X}^{\text{S}1})_{\text{q}5}-$ 所示的2价的有

机基团。

[0157] 式中,

[0158] R^{51} 为 $-(CH_2)_{s5}-$,

[0159] $s5$ 为1~20的整数,优选1~6的整数,更优选1~3的整数,进一步更优选1或2,

[0160] X^{51} 表示 $-(X^{52})_{15}-$,

[0161] X^{52} 在每次出现时分别独立地表示选自 $-O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-CONR^{54}-$ 、 $-O-$ 、 $CONR^{54}-$ 和 $-NR^{54}-$ 中的基团,优选表示选自 $-OC(O)-$ 、 $-NR^{54}CO-$ 和 $-NR^{54}CO-O-$ 中的基团,

[0162] R^{54} 在每次出现时分别独立地表示氢原子、苯基或 C_{1-6} 烷基(优选甲基),优选氢原子,

[0163] 15为1~10的整数,优选1~5的整数,更优选1~3的整数,

[0164] $p5$ 为0或1,

[0165] $q5$ 为0或1,

[0166] 其中,标注 $p5$ 或 $q5$ 并用括号括起来的各重复单元的存在顺序是任意的, $p5$ 和 $q5$ 中的至少一方可以为1,

[0167] 在此, X^1 (典型地为 X^1 的氢原子)可以被选自氟原子、 C_{1-3} 烷基和 C_{1-3} 氟代烷基中的1个或1个以上的取代基取代。在优选的实施方式中, X^1 未被这些基团取代。

[0168] 上述 X^1 可以分别独立地为 $-(R^{51})_{p5}-(X^{51})_{q5}-R^{52}-$ 。 R^{52} 是单键或 $-(CH_2)_{t5}-$,优选 $-(CH_2)_{t5}-$ 。 $t5$ 为1~20的整数,优选2~6的整数,更优选2~3的整数。在此, X^1 (典型地为 X^1 的氢原子)可以被选自氟原子、 C_{1-3} 烷基和 C_{1-3} 氟代烷基中的1个或1个以上的取代基取代。在优选的实施方式中, X^1 未被这些基团取代。

[0169] 优选上述 X^1 分别独立地为:

[0170] C_{1-20} 亚烷基、

[0171] $-R^{51}-X^{52}-R^{52}-$ 、

[0172] $-X^{52}-R^{52}-$ 、或

[0173] $-X^{52}-$ 。

[0174] 式中, R^{51} 、 R^{52} 和 X^{52} 的含义分别同上。

[0175] 在优选的实施方式中,上述 X^1 可以分别独立地为:

[0176] C_{1-20} 亚烷基、

[0177] $-(CH_2)_{s5}-X^{52}-$ 、或

[0178] $-(CH_2)_{s5}-X^{52}-(CH_2)_{t5}-$ 。

[0179] [式中,

[0180] X^{52} 为 $-O-$ 、 $-CONR^{54}-$ 或 $-O-CONR^{54}-$,优选 $-CONR^{54}-$ 或 $-O-CONR^{54}-$,

[0181] R^{54} 在每次出现时分别独立地表示氢原子、苯基或 C_{1-6} 烷基,优选表示氢原子或甲基,

[0182] $s5$ 为1~20的整数,

[0183] $t5$ 为1~20的整数。]

[0184] 上述之中,优选 X^1 由 $-(CH_2)_{s5}-$ 表示,

[0185] $s5$ 为1~20的整数,优选1~6的整数,更优选1~3的整数,进一步更优选1或2,例如

可以为1。

[0186] 上述 X^1 分别独立地可以被选自氟原子、 C_{1-3} 烷基和 C_{1-3} 氟代烷基(优选 C_{1-3} 全氟烷基)中的1个或1个以上的取代基取代。在一个实施方式中, X^1 为非取代。

[0187] 在一个实施方式中, X^1 可以分别独立地为除 $-O-C_{1-6}$ 亚烷基以外的基团。

[0188] 作为上述 X^1 的具体例,可以列举例如:

- [0189] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、
 [0190] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、
 [0191] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、
 [0192] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4-$ 、
 [0193] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5-$ 、
 [0194] $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6-$ 、
 [0195] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2-$ 、
 [0196] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0197] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0198] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、
 [0199] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0200] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0201] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、
 [0202] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0203] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0204] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2-$ 、
 [0205] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0206] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0207] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、
 [0208] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0209] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、
 [0210] $-\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-$ 、
 [0211] $-\text{CH}_2-$ 、
 [0212] $-(\text{CH}_2)_2-$ 、
 [0213] $-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 [0214] $-(\text{CH}_2)_4-$ 、
 [0215] $-(\text{CH}_2)_5-$ 、
 [0216] $-(\text{CH}_2)_6-$ 、
 [0217] $-\text{CO}-$ 、
 [0218] $-\text{CONH}-$ 、
 [0219] $-\text{CONH}-\text{CH}_2-$ 、
 [0220] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-$ 、
 [0221] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
 [0222] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_4-$ 、

- [0223] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_5-$ 、
- [0224] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0225] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-$ 、
- [0226] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0227] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0228] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_4-$ 、
- [0229] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_5-$ 、
- [0230] $-\text{CON}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0231] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)-$ 、
- [0232] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0233] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0234] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_4-$ 、
- [0235] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_5-$ 、
- [0236] $-\text{CON}(\text{Ph})-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0237] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0238] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0239] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0240] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0241] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_5\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0242] $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0243] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)-$ 、
- [0244] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0245] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0246] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_4-$ 、
- [0247] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_5-$ 、
- [0248] $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0249] $-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0250] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)-$ 、
- [0251] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0252] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0253] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$ 、
- [0254] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_5-$ 、
- [0255] $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_6-$ 、
- [0256] $-\text{OCH}_2-$ 、
- [0257] $-\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、
- [0258] $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、
- [0259] $-\text{OCFHCF}_2-$ 等。
- [0260] X^2 为2价的有机基团。
- [0261] X^2 可以是记作 X^1 的结构。其中,与 X^1 不同, X^2 中,左侧与W结合,右侧与 R^{Si} 结合。

[0262] 上述之中,优选 X^2 由 $-(CH_2)_{s5}-$ 表示,

[0263] $s5$ 为1~20的整数,优选1~6的整数,更优选1~3的整数,进一步更优选1或2,例如可以为1。

[0264] $r1$ 为0或1。在一个实施方式中, $r1$ 为0。在另一实施方式中, $r1$ 为1。

[0265] $r2$ 为0或1。在一个实施方式中, $r2$ 为0。在另一实施方式中, $r2$ 为1。

[0266] 在一个实施方式中, $r1$ 和 $r2$ 中任一方为1。

[0267] 在优选的实施方式中, $r1$ 为0、并且 $r2$ 为1。

[0268] 在优选的实施方式中, $r1$ 为0、 $r2$ 为1、并且 X^2 为 $-(CH_2)_{s5}-$ 。这里, $s5$ 为1~3的整数,优选1。

[0269] W 是含有 N 原子的5元杂环。该环结构可以被取代基取代。即, W 是由包含 N 原子的5个原子构成的环结构(5元环)。通过具有上述这样的结构,构成 W 的原子间的键长、键角等在适当的范围内,作为其结果,可以认为能够使 W 的结构稳定地存在。而且,具有上述这样的结构的 W 不易受水解的影响,从这方面考虑,在稳定性的方面也是有利的。

[0270] 作为上述取代基,可以列举例如氟原子、 C_{1-3} 烷基和 C_{1-3} 氟代烷基(优选 C_{1-3} 全氟烷基)。

[0271] 在一个实施方式中, W 为非取代。

[0272] 优选 W 为具有2个以上的杂原子的5元杂环。换言之, W 为由5个原子构成的环结构(5元环),该5个原子之中,2个以上为杂原子,该杂原子之中至少1个为 N 原子。

[0273] 在一个实施方式中,上述2个以上的杂原子为2以上的 N 原子。

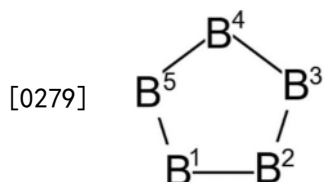
[0274] 在一个实施方式中,上述2个以上的杂原子为至少1个 N 原子和至少1个除 N 原子外的杂原子。作为除 N 原子外的杂原子,可以列举例如 O 原子、 S 原子等,优选列举 O 原子。

[0275] W 的环结构所含的杂原子优选4个以下,更优选3个以下。

[0276] W 可以具有不饱和键。换言之, W 为含有 N 原子的5元杂环,该杂环具有不饱和键。

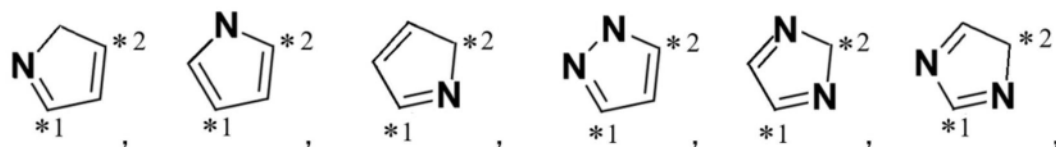
[0277] 在一个实施方式中, W 可以在环结构内具有2个双键。在此,作为双键,可以列举例如碳碳双键、碳氮双键。

[0278] 在一个实施方式中, W 为由以下 $B^1 \sim B^5$ 这5个原子构成的5元环结构。 $B^1 \sim B^5$ 在每次出现时分别独立地为选自 C 、 N 和 O 的1个原子, $B^1 \sim B^5$ 之中的1~3个、优选2~3个分别独立地为 N 或 O 。但是, $B^1 \sim B^5$ 之中,任意1个为 N 。在 W 中, B^1 原子与 X^1 结合($r1=0$ 的情况下,与 R^{F1} 或 R^{F2} 结合), B^3 原子与 X^2 结合($r2=0$ 的情况下,与 R^{Si} 结合)。优选 B^2 和 B^5 的至少一方为 N 或 O 。优选 W 中存在1~2个、更优选存在2个不饱和键。

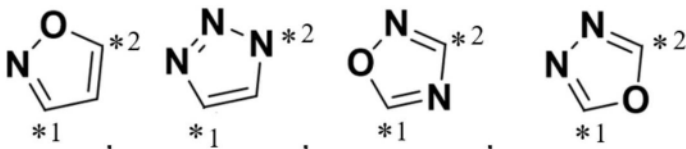


[0280] 在本实施方式中,与 $B^1 \sim B^5$ 的各原子结合的氢原子可以被取代。

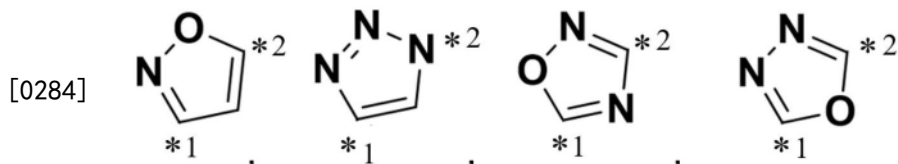
[0281] 作为 W ,具体能够列举以下的结构。其中,以下标注有“*1”的原子与 X^1 (例如 $-(CH_2)_{s5}-$)结合($r1=0$ 的情况下,与 R^{F1} 或 R^{F2} 结合),标注有“*2”的原子与 X^2 (例如 $-(CH_2)_{s5}-$)结合($r2=0$ 的情况下,与 R^{Si} 结合)。



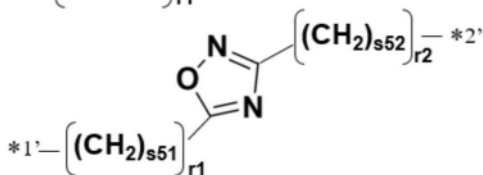
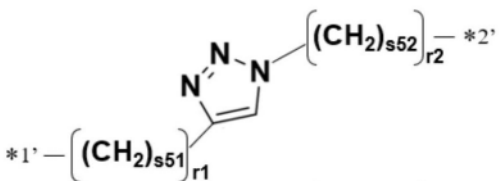
[0282]



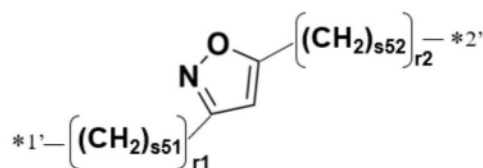
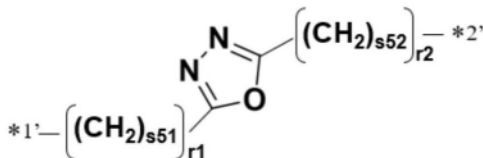
[0283] 上述之中,优选以下的结构。



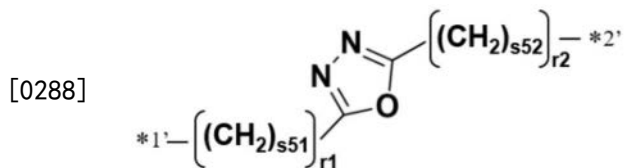
[0285] 在一个实施方式中, X^A 由以下结构表示。其中,以下“*1'”和“*2'”是价键,“*1'”与 R^{F1} 或 R^{F2} 结合,“*2'”与 R^{Si} 结合。



[0286]



[0287] 优选 X^A 由以下结构表示。其中,以下“*1'”和“*2'”是价键,“*1'”与 R^{F1} 或 R^{F2} 结合,“*2'”与 R^{Si} 结合。



[0289] 上述 s_{51} 和 s_{52} 在每次出现时分别独立地为 1 ~ 3 的整数,优选 1 或 2; r_1 为 0 或 1,优选 0; r_2 为 0 或 1,优选 1; 但是,优选 r_1 和 r_2 中的任意一方为 1。

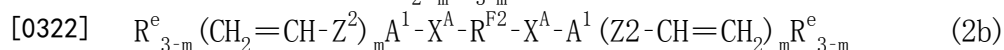
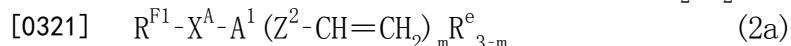
- [0290] 在一个实施方式中, r_1 为0或1, r_2 为1, 优选 r_1 为0、并且 r_2 为1。
- [0291] R^{Si} 在每次出现时分别独立地由式(S1)表示。
- [0292] $-A^1(Z^1-SiR_n^{11}R_{3-n}^{12})_mR_{3-m}^e$ (S1)
- [0293] A^1 为C或Si。在一个实施方式中, A^1 为C。在一个实施方式中, A^1 为Si。
- [0294] Z^1 在每次出现时分别独立地为2价的有机基团。以下, 记作 Z^1 的结构左侧与 A^1 结合, 右侧与 $(SiR_n^{11}R_{3-n}^{12})$ 结合。
- [0295] 在优选的实施方式中, Z^1 不包括与 Z^1 所结合的Si原子形成硅氧烷键的情况。
- [0296] 作为 Z^1 中的2价的有机基团, 优选:
- [0297] C_{1-6} 亚烷基、
- [0298] $-(CH_2)_{z_1}-O-(CH_2)_{z_2}-$ (式中, z_1 为0~6的整数, 例如1~6的整数, z_2 为0~6的整数, 例如1~6的整数, 优选 z_1 与 z_2 的合计为1以上)、或
- [0299] $-(CH_2)_{z_3}-$ 亚苯基 $-(CH_2)_{z_4}-$ (式中, z_3 为0~6的整数, 例如1~6的整数, z_4 为0~6的整数, 例如1~6的整数, 优选 z_3 与 z_4 的合计为1以上)。
- [0300] 该 C_{1-6} 亚烷基可以是直链的, 也可以是支链的, 优选是直链的。这些基团可以被例如选自氟原子、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基和 C_{2-6} 炔基中的1个或1个以上的取代基取代, 但优选为非取代。
- [0301] 在优选的实施方式中, Z^1 为 C_{1-6} 亚烷基或 $-(CH_2)_{z_3}-$ 亚苯基 $-(CH_2)_{z_4}-$, 优选—亚苯基 $-(CH_2)_{z_4}-$ 。 Z^1 为该基团的情况下, 能够得到更高的耐光性, 尤其是紫外线耐受性。优选 z_3 为0~6的整数, z_4 为1~6的整数。
- [0302] 在另一优选的实施方式中, 上述 Z^1 为 C_{1-3} 亚烷基。在一个实施方式中, Z^1 可以为 $-CH_2CH_2CH_2-$ 。在另一实施方式中, Z^1 可以为 $-CH_2CH_2-$ 。
- [0303] R^{11} 在每次出现时分别独立地为羟基或能够水解的基团, 优选能够水解的基团。
- [0304] R^{12} 在每次出现时分别独立地为氢原子或1价的有机基团。该1价的有机基团为除上述能够水解的基团外的1价的有机基团。
- [0305] 上述 R^{12} 中, 1价的有机基团优选 C_{1-20} 烷基, 更优选 C_{1-6} 烷基, 进一步优选甲基。
- [0306] n 在每次出现时分别独立地为1~3的整数, 优选2或3, 更优选3。
- [0307] 在优选的实施方式中, n 为3。
- [0308] R^e 在每次出现时分别独立地为氢原子、羟基或1价的有机基团。其中, R^e 为除 $(Z^1-SiR_n^{11}R_{3-n}^{12})$ 所示的基团外的结构。
- [0309] 在一个实施方式中, R^e 为羟基。
- [0310] 在一个实施方式中, R^e 为1价的有机基团。
- [0311] 在 R^e 中, 作为上述1价的有机基团, 优选列举 C_{1-20} 烷基, 更优选 C_{1-6} 烷基, 进一步优选甲基。
- [0312] m 在每次出现时分别独立地为2或3, 优选3。
- [0313] 在优选的实施方式中, m 为3。
- [0314] 在一个实施方式中, 本实施方式的含氟代聚醚基的硅烷化合物由式(1a)表示。
- [0315] 在一个实施方式中, 本实施方式的含氟代聚醚基的硅烷化合物由式(1b)表示。
- [0316] (制造方法)
- [0317] 式(1a)或(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物能够通过组合公知的方法来制

造。

[0318] 在以下的实施方式中,示出适于制造式(1a)或(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物的方法的一例。但式(1a)或(1b)所示的化合物的制造方法并不限于以下方法。

[0319] 在本实施方式中,式(1a)或(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物的制造方法可以包括以下的工序(I)。

[0320] 工序(I):将式(2a)或(2b)所示的化合物硅烷化,形成式(1a)或(1b)所示的化合物。 Z^2 是碳原子数比 Z^1 少2个的基团,换言之, $Z^2-CH_2CH_2$ 对应于 Z^1 。



[0323] 式(2a)和(2b)中, R^{F1} 、 R^{F2} 、 A^1 、 R^e 、 m 的含义分别与式(1a)和(1b)中的 R^{F1} 、 R^{F2} 、 A^1 、 R^e 、 m 相同。 X^A 与式(1a)和(1b)中的记载同样,为 $-X^1_{r1}-W-X^2_{r2}$ 所示的基团, X^1 、 X^2 、 W 、 $r1$ 和 $r2$ 的含义分别与式(1a)或(1b)中的 X^1 、 X^2 、 W 、 $r1$ 和 $r2$ 相同。

[0324] 硅烷化反应能够采用公知的方法进行。作为公知的方法,可以列举例如日本特开2014-218639号公报或日本特开2017-82194号公报所记载的方法。

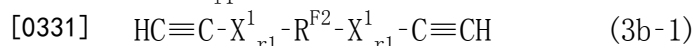
[0325] 而且,本实施方式的方法可以包括以下的工序(II)。

[0326] 工序(II):通过进行加成反应和缩合反应中的至少一方,形成含有N原子的5元杂环W,形成式(2a)或(2b)所示的化合物。

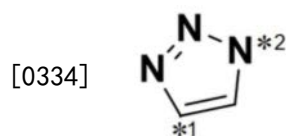
[0327] 作为上述工序(II)的加成反应和缩合反应,具体可以列举加成反应、2个化合物间的缩合反应、1个化合物的分子内缩合反应等,更具体能够列举以下工序(II-1)~(II-4)所示的反应。

[0328] 工序(II-1):

[0329] 使式(3a-1)或(3b-1)所示的化合物与式(3c-1)所示的化合物反应,形成环结构。



[0333] 上述反应中,作为环W,形成以下的结构。标注有“*1”的原子与 X^1 结合($r1=0$ 的情况下,与 R^{F1} 或 R^{F2} 结合),标注有“*2”的原子与 X^2 结合($r2=0$ 的情况下,与 R^A 结合)。



[0335] 上述反应可以在适当的催化剂的存在下在适当的溶剂中进行。作为适当的催化剂,没有特别限定,可以列举例如碘化铜、溴化铜、氯化铜、硫酸铜等铜催化剂、以及L-抗坏血酸钠等还原剂等。作为适当的溶剂,没有特别限定,可以列举例如不含氟溶剂(二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、乙醇等)、含氟溶剂(例如六氟间二甲苯、氢氟烃、氢氯氟烃(例如AK-225,AGC株式会社制)、全氟聚醚)等。这些溶剂可以单独使用,或者也可以组合使用2种以上。在组合使用2种以上的情况下,优选将不含氟溶剂和含氟溶剂组合使用。

[0336] 上述工序可以在例如-78~200℃进行,但没有特别限定。上述工序中的反应时间

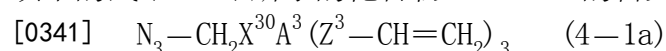
没有特别限定,例如可以为0.1~168小时。上述工序中的反应压力没有特别限定,例如可以为0~100MPa(表压),为了简便可以为常压。

[0337] 式(3c-1)所示的化合物例如可以通过将 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{X}^{30}\text{A}^3(\text{Z}^3\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 重氮化来合成。 CH_2X^{30} 所示的基团、 A^3 、 Z^3 分别对应于式(3c-1)中的 X^2 、 A^1 、 Z^2 。

[0338] 重氮化反应能够采用常规方法进行,例如,能够采用与三氟甲磺酰基叠氮反应的方法。

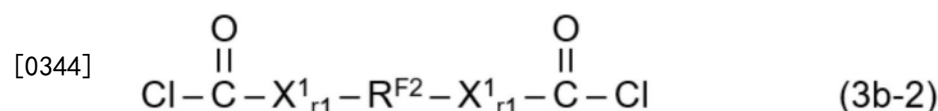
[0339] 如上所述,式(3c-1)所示的化合物可以是在合成本发明的式(1a)或(1b)所示的化合物时有用的中间体。

[0340] 作为本发明的一个实施方式,提供式(3c-1)所示的化合物。换言之,本发明提供以下的式(4-1a)所示的化合物。 X^{30} 、 A^3 、 Z^3 的含义分别同上。

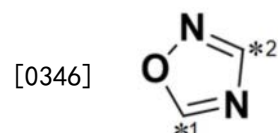


[0342] 工序(II-2):

[0343] 使式(3a-2)或(3b-2)所示的化合物与式(3c-2)所示的化合物反应,形成环结构。



[0345] 上述反应中,作为环W,形成以下结构。标注有“*1”的原子与 X^1 结合($\text{r}1=0$ 的情况下,与 $\text{R}^{\text{F}1}$ 或 $\text{R}^{\text{F}2}$ 结合),标注有“*2”的原子与 X^2 结合($\text{r}2=0$ 的情况下,与 R^{A} 结合)。

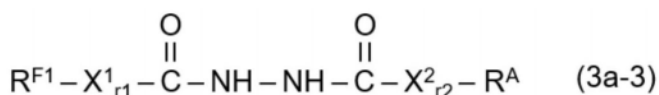


[0347] 上述反应可以在适当的催化剂的存在下在适当的溶剂中进行。作为适当的催化剂,没有特别限定,可以列举例如三氟甲磺酸酐、三氟乙酸酐、甲磺酰氯、五氧化二磷、氯氧磷、亚硫酸酐等脱水剂等。作为适当的溶剂,没有特别限定,可以列举例如含氟溶剂(例如六氟间二甲苯、氢氟烃、氢氯氟烃(例如AK-225,AGC株式会社制)、全氟聚醚)等。

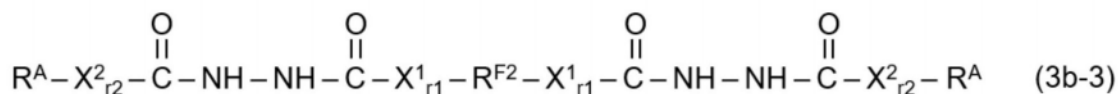
[0348] 上述工序可以在例如-78~200℃进行,但没有特别限定。上述工序中的反应时间没有特别限定,例如可以为0.1~168小时。上述工序中的反应压力没有特别限定,例如为0~100MPa(表压),为了简便可以为常压。

[0349] 工序(II-3):

[0350] 使式(3a-3)或(3b-3)所示的化合物在分子内缩合,形成环结构。



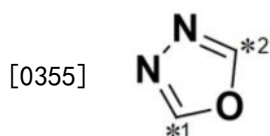
[0351]



[0352] 上述反应可以在适当的催化剂的存在下在适当的溶剂中进行。作为适当的催化剂,没有特别限定,可以列举例如三氟乙酸酐、五氧化二磷、氯氧磷、亚硫酰氯等脱水剂等。作为适当的溶剂,没有特别限定,可以列举例如含氟溶剂(例如六氟间二甲苯、氢氟烃、氢氯氟烃(例如AK-225,AGC株式会社制)、全氟聚醚)等。

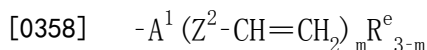
[0353] 上述工序可以在例如 $-78 \sim 200^\circ\text{C}$ 进行,但没有特别限定。上述工序中的反应时间没有特别限定,例如可以为 $0.1 \sim 168$ 小时。上述工序中的反应压力没有特别限定,例如为 $0 \sim 100\text{MPa}$ (表压),为了简便可以为常压。

[0354] 上述反应中,作为环W,形成以下结构。标注有“*1”的原子与 X^1 结合($r_1=0$ 的情况下,与 $\text{R}^{\text{F}1}$ 或 $\text{R}^{\text{F}2}$ 结合),标注有“*2”的原子与 X^2 结合($r_2=0$ 的情况下,与 R^{A} 结合)。



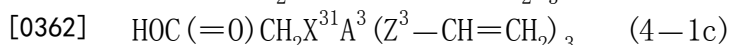
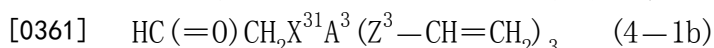
[0356] 式(3a-1)~(3c-1)、(3a-2)~(3c-2)和(3a-3)~(3b-2)中, $\text{R}^{\text{F}1}$ 、 $\text{R}^{\text{F}2}$ 、 X^1 、 X^2 、 r_1 和 r_2 的含义分别与式(2a)或(2b)的 $\text{R}^{\text{F}1}$ 、 $\text{R}^{\text{F}2}$ 、 X^1 、 X^2 、 r_1 和 r_2 的相同。

[0357] R^{A} 为以下式所示的结构。 R^{A} 中的 A^1 、 Z^2 、 R^{e} 和 m 的含义分别与式(2a)或(2b)的 A^1 、 Z^2 、 R^{e} 和 m 相同。

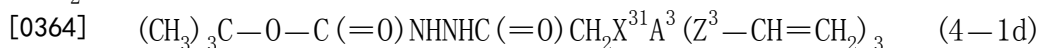


[0359] 上述式(3a-3)或式(3b-3)所示的化合物例如可以通过包括以下反应的方法来合成,但没有特别限定。其中,在式(4-1b)~(4-1e)中,对于式(3a-3)或式(3b-3)的 R^{A} 所示的结构的 m 为3的情况进行了说明,但并不是将 m 限定于3。

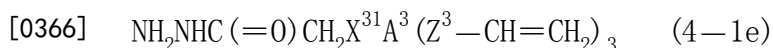
[0360] (4a):将式(4-1b)所示的化合物氧化,合成式(4-1c)所示的化合物;



[0363] (4b):使式(4-1c)所示的化合物与叔丁氧基碳基肼(即, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NHNH}_2$)反应,合成式(4-1d)所示的化合物;



[0365] (4c):由式(4-1d)所示的化合物合成式(4-1e)所示的化合物;



[0367] (4d):向式(4-1e)所示的化合物导入具有 R^{F} 所示的基团的化合物。

[0368] 上述式(4-1b)~(4-1e)的 A^3 和 Z^3 分别与式(3a-3)和(3b-3)的 A^1 和 Z^2 相对应。

[0369] 上述 X^{31} 为单键或2价的有机基团。 X^{31} 在一个实施方式中为单键。 X^{31} 在一个实施方式中为2价的有机基团。

[0370] 上述 $-\text{CH}_2-\text{X}^{\text{31}}-$ 所示的基团与式(1a)或(1b)的 X^{A} (即 $-\text{X}_{\text{r}1}^1-\text{W}-\text{X}_{\text{r}2}^2-$)所含的 X^2 所示的基团相对应。

[0371] 在一个实施方式中, $-\text{CH}_2-\text{X}^{31}-$ 所示的基团可以是 $-(\text{R}^{51})_{\text{p}5}-(\text{X}^{51})_{\text{q}5}-$ 所示的2价的有机基团。 R^{51} 、 $\text{p}5$ 、 X^{51} 、 $\text{q}5$ 的含义分别同上。 $-\text{CH}_2-\text{X}^{31}-$ 所示的基团优选由 $-(\text{CH}_2)_{\text{s}5}-$ 表示。这里, $\text{s}5$ 为1~20的整数, 优选1~6的整数, 更优选1~3的整数, 进一步更优选1或2, 例如可以为1。

[0372] 上述反应(4a)例如能够在室温进行, 但没有特别限定。反应时间没有特别限定, 例如可以为1~5小时。反应压力没有特别限定, 例如可以为0~100MPa(表压), 为了简便可以为常压。

[0373] 反应(4a)可以在例如氢氧化钠等碱金属氢氧化物和氧化银等氧化剂的存在下进行。碱金属氢氧化物和氧化剂的添加量可以适当调节。

[0374] 上述反应(4b)例如能够在室温进行, 但没有特别限定。反应时间没有特别限定, 例如可以为1~10小时。反应压力没有特别限定, 例如可以为0~100MPa(表压), 为了简便可以为常压。

[0375] 反应(4b)可以在例如三乙胺等胺化合物和1-[双(二甲基氨基)亚甲基]-1H-1,2,3-三唑并[4,5-b]吡啶鎓3-氧化物六氟磷酸盐(HATU)等缩合剂的存在下进行。上述反应(4b)可以依照需要进一步添加N,N-二甲基-4-氨基吡啶(DMAP)。这些化合物的添加量可以适当调节。

[0376] 上述反应(4c)例如可以在冰浴中进行, 但没有特别限定。反应时间没有特别限定, 例如可以为1~10小时。反应压力没有特别限定, 例如可以为0~100MPa(表压), 为了简便可以为常压。

[0377] 反应(4c)是从式(4-1d)所示的化合物脱去作为保护基的叔丁氧基羰基(即, 脱保护)的反应。上述反应(4c)能够在例如二氯甲烷和三氟乙酸的存在下进行。这些化合物的添加量可以适当调节。

[0378] 上述反应(4d)例如可以在冰浴中进行, 但没有特别限定。反应时间没有特别限定, 例如可以为1~50小时。反应压力没有特别限定, 例如可以为0~100MPa(表压), 为了简便可以为常压。

[0379] 作为反应(4d)中的具有 R^{F} 所示的基团的化合物, 能够列举 $\text{R}^{\text{F}1}\text{COOH}$ 、 $\text{HO}(\text{C}=\text{O})\text{R}^{\text{F}2}\text{COOH}$ 或这些化合物的酰氯。 $\text{R}^{\text{F}1}$ 、 $\text{R}^{\text{F}2}$ 的含义分别同上。这些化合物的添加量可以适当调节。

[0380] 上述式(4-1b)所示的化合物例如能够通过包含以下工序(4-11)的方法得到。

[0381] $\text{HC}(\text{=O})\text{CH}_2\text{X}^{31}\text{A}^3(\text{Z}^3-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (4-1b)

[0382] 工序(4-11): 使式(4-11b)所示的化合物与一碳增加剂反应后, 在酸性气氛下进行水解反应。

[0383] $\text{HC}(\text{=O})\text{X}^{31}\text{A}^3(\text{Z}^3-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (4-11b)

[0384] 上述工序(4-11)例如可以是以下这样的工序。

[0385] 使用甲氧基甲基三苯基氯化磷作为一碳增加剂, 由式(4-11b)所示的化合物合成式(4-11c)所示的化合物, 之后, 使式(4-11c)所示的化合物发生水解反应。

[0386] $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}-\text{X}^{31}\text{A}^3(\text{Z}^3-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (4-11c)

[0387] 式(4-11b)和(4-11c)中, X^{31} 、 A^3 、 Z^3 的含义分别同上。

[0388] 上述工序(4-11)所表示的反应能够在常规条件下进行。反应温度没有特别限定, 例如可以在室温进行。反应时间没有特别限定, 例如可以为1~168小时。反应压力没有特别

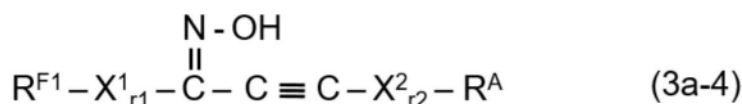
限定,例如可以为0~100MPa(表压),为了简便可以为常压。

[0389] 如上所述,式(4-1b)~(4-1e)所示的化合物可以是在合成本发明的式(1a)或(1b)所示的化合物时有用的中间体。

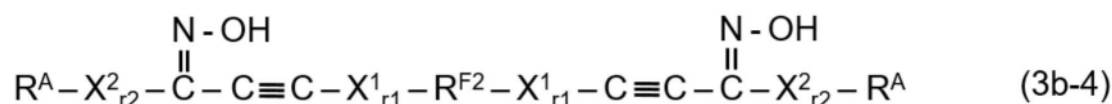
[0390] 作为本发明的一个实施方式,提供式(4-1b)、(4-1c)、(4-1d)或(4-1e)所示的化合物。

[0391] 工序(II-4):

[0392] 使式(3a-4)或(3b-4)所示的化合物在分子内缩合,形成环结构。



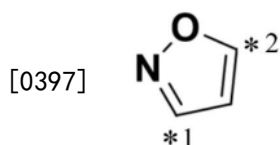
[0393]



[0394] 上述反应可以在适当的催化剂的存在下在适当的溶剂中进行。作为适当的催化剂,没有特别限定,能够列举例如AuCl₃、路易斯酸催化剂、盐酸等酸催化剂等。作为适当的溶剂,没有特别限定,可以列举例如含氟溶剂(例如六氟间二甲苯、氢氟烃、氢氯氟烃(例如AK-225,AGC株式会社制)、全氟聚醚)等。

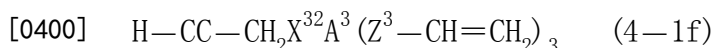
[0395] 上述工序可以在例如-78~200℃进行,但没有特别限定。上述工序中的反应时间没有特别限定,例如可以为0.1~168小时。上述工序中的反应压力没有特别限定,例如可以为0~100MPa(表压),为了简便可以为常压。

[0396] 上述反应中,作为环W,形成以下结构。标注有“*1”的原子与X¹结合(r₁=0的情况下,与R^{F1}或R^{F2}结合),标注有“*2”的原子与X²结合(r₂=0的情况下,与R^A结合)。



[0398] 上述式(3a-4)或(3b-4)所示的化合物例如能够通过包括以下反应的方法得到。其中,式(4-1f)中“-CC-”表示碳原子间通过三键结合的结构。在式(4-1f)中,对于式(3a-4)或式(3b-4)的R^A所示的结构的情况进行了说明,但并不是将m限定于3。

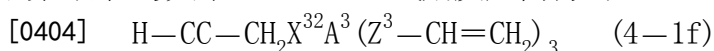
[0399] 向式(4-1f)所示的化合物导入具有R^F所示的基团的化合物。



[0401] 式(4-1f)中的A³、Z³分别与式(3a-4)和(3b-4)中的A¹、Z²相对应。X³²为单键或2价的有机基团,例如可以是记作X³¹的结构。

[0402] 上述的反应例如可以通过以下方式进行:使作为具有R^F所示的基团的化合物的R^{F1}COOH、HOC(=O)R^{F2}COOH或这些化合物的酰氯与式(4-1f)所示的化合物反应,之后,在酸或碱性条件下与羟胺进行反应。R^{F1}、R^{F2}的含义分别同上。

[0403] 上述式(4-1f)所示的化合物例如可以通过使OHC-CH₂X³²A³(Z³-CH=CH₂)₃所示的化合物与大平-Bestmann试剂反应而得到。

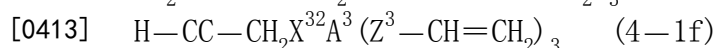
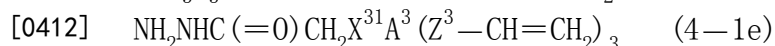
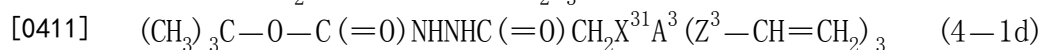
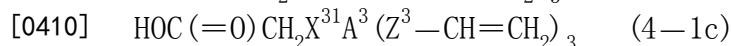
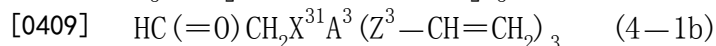
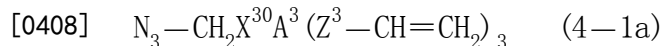


[0405] 大平-Bestmann试剂是指(1-重氮-2-氧丙基)磷酸二甲酯。上述反应能够在例

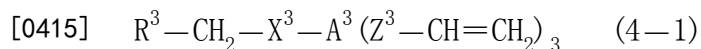
如碳酸钾和甲醇的存在下进行。

[0406] 如上所述,式(4-1f)所示的化合物可以是在合成本发明的式(1a)或(1b)所示的化合物时有用的中间体。在本发明的一个实施方式中,提供式(4-1f)所示的化合物。

[0407] 在一个实施方式中,本发明提供式(4-1a)、(4-1b)、(4-1c)、(4-1d)、(4-1e)或(4-1f)所示的化合物。式中,各符号分别如上所述。



[0414] 即,作为本发明的一个实施方式,提供以下的式(4-1)所示的化合物。



[0416] 上述式(4-1)中,

[0417] R^3 为甲酰基、羧基、叠氮基(即 N_3-)、乙炔基、 $\text{NH}_2\text{NHC}(=\text{O})-$ 或 $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(=\text{O})\text{NHNHC}(=\text{O})-$;

[0418] X^3 为单键或2价的有机基团,具体而言在式(4-1a)~(4-1f)中为 X^{30} 、 X^{31} 或 X^{32} 所示的基团;

[0419] A^3 为C或Si,优选C;

[0420] Z^3 分别独立地为2价的有机基团。

[0421] (组合物)

[0422] 以下,对于本发明的组合物(例如,表面处理剂)进行说明。

[0423] 本发明的组合物(例如,表面处理剂)含有式(1a)或式(1b)所示的至少1种的含氟代聚醚基的硅烷化合物。

[0424] 在一个实施方式中,本发明的组合物(例如,表面处理剂)可以含有式(1a)和式(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物。

[0425] 在一个实施方式中,本发明的组合物(例如,表面处理剂)中所含的式(1a)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物相对于式(1a)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物和式(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物之比(摩尔比)的下限值优选0.001、更优选0.002、进一步优选0.005、进一步更优选0.01、特别优选0.02,特别可以为0.05。式(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物相对于式(1a)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物和式(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物之比(摩尔比)的上限值优选0.35、更优选0.30、进一步优选0.20、更进一步优选0.15或可以为0.10。式(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物相对于式(1a)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物和式(1b)所示的含氟代聚醚基的硅烷化合物之比(摩尔比)优选0.001以上0.30以下、更优选0.001以上0.20以下、进一步优选0.002以上0.20以下、更进一步优选0.005以上0.20以下、特别优选0.01以上0.20以下、例如0.02以上0.20以下(具体而言0.15以下)或0.05以上0.20以下(具体而言0.15以下)。通过上述范围含有,本发明的组合物有助于形成摩擦耐久性良好的固化层。

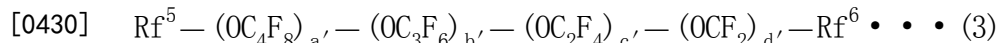
[0426] 本发明的组合物(例如,表面处理剂)能够对基材赋予拨水性、拨油性、防污性、表

面滑动性、摩擦耐久性,适合用作防污性涂敷剂或防水性涂敷剂,但没有特别限定。

[0427] 本发明的组合物(例如,表面处理剂)中,可以进一步含有溶剂、可以理解含氟油的(非反应性的)氟代聚醚化合物,优选全氟(聚)醚化合物(以下统称为“含氟油”)、可以理解含硅油的(非反应性的)有机硅化合物(以下称为“硅油”)、催化剂、表面活性剂、阻聚剂、敏化剂等。

[0428] 作为上述溶剂,例如可以列举:己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿物油精等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、萘、溶剂石脑油等芳香族烃类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁基、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇甲醚乙酸酯、乙酸卡必醇酯、草酸二乙酯、丙酮酸乙酯、2-羟基丁酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯等酯类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、2-己酮、环己酮、甲基氨基酮、2-庚酮等酮类;乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂丁酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚、乙二醇单烷基醚等二醇醚类;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、3-戊醇、辛醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、叔戊醇等醇类;乙二醇、丙二醇等二醇类;四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷等环状醚类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类;甲基溶纤剂、溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二乙二醇单甲醚等醚醇类;二乙二醇单乙醚乙酸酯;1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷、二甲基亚砜、1,1-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷(HCFC225)、ZEORORA H、HFE7100、HFE7200、HFE7300等含氟溶剂等。或者可以列举这些中的2种以上的混合溶剂等。

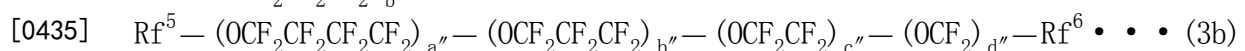
[0429] 作为含氟油,没有特别限定,例如可以列举以下通式(3)所示的化合物(全氟(聚)醚化合物)。



[0431] 式中,Rf⁵表示可以被1个或1个以上的氟原子取代的碳原子数1~16的烷基(优选C₁₋₁₆的全氟烷基),Rf⁶表示可以被1个或1个以上的氟原子取代的碳原子数1~16烷基(优选C₁₋₁₆全氟烷基)、氟原子或氢原子,Rf⁵和Rf⁶更优选分别独立地为C₁₋₃全氟烷基。

[0432] a'、b'、c'和d'分别表示构成聚合物的主骨架的全氟(聚)醚的4种重复单元数,相互独立地为0以上300以下的整数,并且,a'、b'、c'和d'之和至少为1,优选1~300,更优选20~300。标注角标a'、b'、c'或d'并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。这些重复单元之中,-(OC₄F₈)-可以是-(OCF₂CF₂CF₂CF₂)-、-(OCF(CF₃)CF₂CF₂)-、-(OCF₂CF(CF₃)CF₂)-、-(OCF₂CF₂CF(CF₃))-、-(OC(CF₃)₂CF₂)-、-(OCF₂C(CF₃)₂)-、-(OCF(CF₃)CF(CF₃))-、-(OCF(C₂F₅)CF₂)-和(OCF₂CF(C₂F₅))-中的任意种,优选-(OCF₂CF₂CF₂CF₂)-。-(OC₃F₆)-可以是-(OCF₂CF₂CF₂)-、-(OCF(CF₃)CF₂)-和(OCF₂CF(CF₃))-中的任意种,优选-(OCF₂CF₂CF₂)-。-(OC₂F₄)-可以是-(OCF₂CF₂)-和(OCF(CF₃))-中的任意种,优选-(OCF₂CF₂)-。

[0433] 作为以上通式(3)所示的全氟(聚)醚化合物的例子,可以列举以下通式(3a)所示的化合物和式(3b)中的任一种所示的化合物(可以为1种或2种以上的混合物)。



[0436] 这些式中, Rf^5 和 Rf^6 如上所述;式(3a)中, b'' 为1以上100以下的整数;式(3b)中, a'' 和 b'' 分别独立地为0以上30以下的整数, c'' 和 d'' 分别独立地为1以上300以下的整数。标注角标 a'' 、 b'' 、 c'' 、 d'' 并用括号括起来的各重复单元的存在顺序在式中是任意的。

[0437] 另外,从另外的观点出发,含氟油可以是通式 Rf^3-F (式中, Rf^3 为 C_{5-16} 的全氟烷基)所示的化合物。另外,也可以是氯三氟乙烯低聚物。

[0438] 上述含氟油可以具有500~10,000的平均分子量。含氟油的分子量可以利用GPC测定。

[0439] 含氟油相对于本发明的组合物(例如,表面处理剂)可以含有例如0~50质量%、优选0~30质量%、更优选0~5质量%。在一个实施方式中,本发明的组合物实质上不含含氟油。实质上不含含氟油是指完全不含含氟油、或者也可以含有极微量的含氟油。

[0440] 含氟油有助于提高由本发明的组合物(例如,表面处理剂)形成的层的表面滑动性。

[0441] 作为上述硅油,可以使用例如硅氧烷键在2,000以下的直链状或环状的硅油。直链状的硅油可以是所谓的普通硅油(Straight silicone)和改性硅油。作为普通硅油,可以列举二甲基硅油、甲基苯基硅油、甲基氢硅油。作为改性硅油,可以列举利用烷基、芳烷基、聚醚、高级脂肪酸酯、氟代烷基、氨基、环氧基、羧基、醇等将普通硅油改性而得到的硅油。环状的硅油例如可以列举环状二甲基硅氧烷硅油等。

[0442] 本发明的组合物(例如,表面处理剂)中,该硅油相对于上述本发明的含氟代聚醚基的硅烷化合物的合计100质量份(2种以上时为它们的合计,下同)可以含有例如0~300质量份,优选50~200质量份。

[0443] 硅油有助于提高由本发明的组合物(例如,表面处理剂)形成的层的表面滑动性。

[0444] 作为上述催化剂,可以列举酸(例如乙酸、三氟乙酸等)、碱(例如氨、三乙胺、二乙胺等)、过渡金属(例如Ti、Ni、Sn等)等。

[0445] 催化剂能够促进本发明的含氟代聚醚基的硅烷化合物的水解和脱水缩合,能够促进由本发明的组合物(例如,表面处理剂)形成的层的形成。

[0446] 作为其它成分,除上述成分以外,还可以列举例如四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷等。

[0447] 本发明的组合物能够作为进行基材的表面处理的表面处理剂使用。

[0448] (粒料)

[0449] 本发明的表面处理剂能够浸渗在多孔物质、例如多孔的陶瓷材料、金属纤维、例如将钢丝绒固定成绵状的产品中,制成粒料。该粒料例如能够用于真空蒸镀。

[0450] (物品)

[0451] 以下,对本发明的物品进行说明。

[0452] 本发明的物品包括:基材、和在该基材的表面由本发明的含氟代聚醚基的硅烷化合物或含有含氟代聚醚基的硅烷化合物的表面处理剂(以下,代表性地将它们简称为“本发明的表面处理剂”)形成的层(表面处理层)。

[0453] 能够用于本发明的基材可以由例如玻璃、树脂(天然或合成树脂,可以是例如一般的塑料材料,可以是板状、膜、其它的形态)、金属、陶瓷、半导体(硅、锗等)、纤维(织物、无纺布等)、毛皮、皮革、木材、陶瓷器、石材等、建筑部件等任意的适当的材料构成。

[0454] 例如,在想要制造的物品是光学部件时,构成基材表面的材料可以是光学部件用材料,例如玻璃或透明塑料等。另外,在想要制造的物品是光学部件时,也可以在基材的表面(最外层)形成某种层(或膜),例如硬涂层或防反射层等。防反射层可以使用单层防反射层和多层防反射层的任一种。作为能够用于防反射层的无机物的例子,可以列举 SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_5 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SnO_2 、 MgF_2 、 WO_3 等。这些无机物可以单独使用或组合这些中的2种以上(例如作为混合物)使用。在采用多层防反射层的情况时,优选其最外层使用 SiO_2 和/或 SiO 。在想要制造的物品是触摸屏用的光学玻璃部件时,基材(玻璃)的表面的一部分可以具有透明电极,例如使用了氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌等的薄膜。另外,基材可以根据其具体的样式等具有绝缘层、粘接层、保护层、装饰框层(I-CON)、雾化膜层、硬涂膜层、偏光膜、相位差膜和液晶显示模块等。

[0455] 基材的形状没有特别限定。另外,应形成由本发明的表面处理剂形成的层的基材的表面区域只要是基材表面的至少一部分即可,可以根据想要制造的地物的用途和具体的样式等适当确定。

[0456] 作为该基材,可以至少其表面部分由原本就具有羟基的材料构成。作为该材料,可以列举玻璃,还可以列举表面形成有自然氧化膜或热氧化膜的金属(特别是贱金属)、陶瓷、半导体等。或者,如树脂等那样,在虽然具有羟基但不充分的情况、或者原本就不具有羟基的情况下,可以对基材实施某些预处理,从而在基材的表面导入羟基或使其增加。作为该预处理的例子,可以列举等离子体处理(例如电晕放电)或离子束照射。等离子体处理还适合用于在基材表面导入羟基或使羟基增加、并且使基材表面清洁化(去除异物等)。另外,作为该预处理的另外的例子,可以列举:利用LB法(Langmuir-Blodgett法)或化学吸附法等,预先在基材表面以单分子膜的形态形成具有碳-碳不饱和键基的界面吸附剂的膜,之后,在含有氧或氮等的气氛下使不饱和键断开的方法。

[0457] 另外或者作为该基材,可以至少其表面部分由含有具有1个以上的其它的反应性基团、例如Si-H基的有机硅化合物、或烷氧基硅烷的材料构成。

[0458] 接着,在该基材的表面形成上述本发明的表面处理剂的层,对该层依照需要进行后处理,由此,由本发明的表面处理剂形成层。

[0459] 本发明的表面处理剂的层形成能够通过覆盖该表面的方式应用上述表面处理剂来实施。覆盖方法没有特别限定。例如,能够使用湿润覆盖法和干燥覆盖法。

[0460] 作为湿润覆盖法的例子,可以列举浸涂、旋涂、流涂、喷涂、辊涂、凹版涂敷和类似的方法。

[0461] 作为干燥覆盖法的例子,可以列举蒸镀(通常为真空蒸镀)、溅射、CVD和类似的方法。作为蒸镀法(通常为真空蒸镀法)的具体例子,可以列举电阻加热、电子束、利用了微波等的高频加热、离子束和类似的方法。作为CVD方法的具体例,可以列举等离子体-CVD、光学CVD、热CVD和类似的方法。

[0462] 而且,也能够利用常压等离子体法进行覆盖。

[0463] 在使用湿润覆盖法的情况下,本发明的表面处理剂可以利用溶剂稀释后应用于基材表面。从本发明的表面处理剂的稳定性和溶剂的挥发性的观点出发,优选使用下列溶剂:碳原子数5~12的全氟脂肪族烃(例如全氟己烷、全氟甲基环己烷和全氟-1,3-二甲基环

己烷);多氟芳香族烃(例如双(三氟甲基)苯);多氟脂肪族烃(例如 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ (例如旭硝子株式会社制的ASAHIKLIN(注册商标)AC-6000)、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷(例如日本ZEON株式会社生产的ZEORORA(注册商标)H);氢氟醚(HFE)(例如全氟丙基甲基醚($C_3F_7OCH_3$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7000)、全氟丁基甲基醚($C_4F_9OCH_3$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7100)、全氟丁基乙基醚($C_4F_9OC_2H_5$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7200)、全氟己基甲基醚($C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$)(例如住友3M株式会社生产的Novec(商标)7300)等的烷基全氟烷基醚(全氟烷基和烷基可以是直链或支链状)、或者 $CF_3CH_2OCF_2CHF_2$ (例如旭硝子株式会社生产的ASAHIKLIN(注册商标)AE-3000))等。这些溶剂能够单独使用,或者以2种以上的混合物的形式使用。其中,优选氢氟醚,特别优选全氟丁基甲基醚($C_4F_9OCH_3$)和/或全氟丁基乙基醚($C_4F_9OC_2H_5$)。

[0464] 使用干燥覆盖法时,本发明的表面处理剂能够直接用于干燥覆盖法,或者使用上述溶剂稀释后用于干燥覆盖法。

[0465] 表面处理剂的层形成优选以本发明的表面处理剂与用于水解和脱水缩合的催化剂在层中共存的方式来实施。简便起见,在利用湿润覆盖法时,可以在将本发明的表面处理剂利用溶剂稀释后、即将应用于基材表面之前,在本发明的表面处理剂的稀释液中添加催化剂。在利用干燥覆盖法时,可以将添加了催化剂的本发明的表面处理剂直接进行蒸镀(通常为真空蒸镀)处理,或者使用在铁或铜等的金属多孔体中渗浸有添加了催化剂的本发明的表面处理剂的粒料状物质进行蒸镀(通常为真空蒸镀)处理。

[0466] 催化剂能够使用任意适当的酸或碱。作为酸催化剂,能够使用例如乙酸、甲酸、三氟乙酸等。另外,作为碱催化剂,能够使用例如氨、有机胺类等。

[0467] 如上所述,在基材的表面形成来自本发明的表面处理剂的层,制造本发明的物品。由此得到的上述层具有高表面滑动性和高摩擦耐久性两者。另外,上述层除了具有高摩擦耐久性之外,也依赖于所使用的表面处理剂的组成,还能够具有拨水性、拨油性、防污性(例如防止指纹等污垢的附着)、防水性(防止水浸入电子部件等)、表面滑动性(或润滑性、例如指纹等污垢的拭去性、对于手指的优异的触感)等,适合用作功能性薄膜。

[0468] 即,本发明还涉及最外层具有来自本发明的表面处理剂的层的光学材料。

[0469] 作为光学材料,除了后面例示的显示器等相关的光学材料之外,还优选列举多种多样的光学材料,例如:阴极射线管(CRT,例如电脑显示器)、液晶显示器、等离子体显示器、有机EL显示器、无机薄膜EL点阵显示器、背投型显示器、荧光显示管(VFD)、场发射显示器(FED,Field Emission Display)等的显示器或这些显示器的保护板、或者在它们的表面实施了防反射膜处理的材料。

[0470] 具有由本发明得到的层的物品可以为光学部件,但没有特别限定。光学部件的例子可以列举下列物品:眼镜等的透镜;PDP、LCD等的显示器的前保护板、防反射板、偏光板、防眩板;便携式电话、便携式信息终端等设备的触屏片;蓝光(Blu-ray(注册商标))光盘、DVD光盘、CD-R、MO等光盘的盘面;光纤;钟表的显示面等。

[0471] 另外,具有由本发明得到的层的物品也可以是医疗器械或医疗材料。

[0472] 并且,具有由本发明得到的层的物品也可以是汽车的内外装饰材料,例如车灯罩、侧反光镜、侧窗、内部装饰膜、中控板、仪表盘、照相机透镜罩等。

[0473] 上述层的度没有特别限定。为光学部件的情况下,从光学性能、表面滑动性、摩擦

耐久性和防污性的观点出发,上述层的厚度优选为1~50nm、1~30nm、优选1~15nm的范围。

[0474] 以上,对实施方式进行了说明,但应当理解在不脱离请求保护的范围的宗旨和范围内,能够进行方式和细节的各种变更。

[0475] 实施例

[0476] 下面,对于本发明通过实施例进行说明,但本发明不受以下实施例所限定。其中,在本实施例中,以下所示的化学式均表示平均组成。以下,“Me”表示CH₃,“Boc”表示叔丁氧基羰基。

[0477] (实施例1)

[0478] (合成例1-1)Weinreb酰胺的合成

[0479] 将CF₃CF₂CF₂(OCF₂CF₂CF₂)_nOCF₂CF₂COOH(n为25) 10.9g(2.73mmol)溶解于经过简单脱水的六氟间二甲苯(mXHF) 18mL后,在该溶液中依次添加二甲基甲酰胺(DMF) 40μl(0.514mmol)和亚硫酰氯1.4mL(19.3mmol),之后,在室温搅拌10分钟。之后,将加入了上述反应液的容器放入油浴,在100℃搅拌5小时。5小时后,通过将所得到的反应溶液浓缩干固,得到了作为酰氯的CF₃CF₂CF₂(OCF₂CF₂CF₂)_nOCF₂CF₂COCl。

[0480] 将上述所得到的酰氯溶解于经过简单脱水的AK225(AGC制) 16mL和脱水氯仿6mL的混合溶剂后,在该溶液中添加N,O-二甲基羟胺的盐酸盐。接着,在室温下,历时10分钟滴入吡啶2.7mL(33.5mmol)后,将上述溶液在60℃搅拌2日。2日后,将所得到的反应溶液利用1N HCl 10mL清洗2次后,使用水10mL清洗1次。利用铺有2cm二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤清洗后的反应溶液,将滤液浓缩干固。将通过浓缩干固得到的生成物溶解于10mL的AK225,之后,将该溶液利用过滤器进行过滤。通过将滤液浓缩干固,得到了下式所示的Weinreb酰胺 10.15g(收率93%)。



[0482] (n为25)

[0483] ¹H NMR(mXHF, 400MHz) δ: 3.55(s, 3H), 4.06(s, 3H);

[0484] ¹⁹F NMR(mXHF, 400MHz) δ: -84.14--84.16, -85.60--85.89, -86.60, -120.44, -131.39--131.49, -132.40

[0485] (合成例1-2)醛的合成

[0486] 将合成例1-1中所得到的Weinreb酰胺4.54g(1.14mmol)溶解于经过简单脱水的10mL的氢氟醚(3M公司制,NOVEC HFE-7200)后,将反应溶液冷却至-78℃。接着,历时30分钟缓慢滴入1mol/L的氢化二异丁基铝(DIBAL-H) 2.38mL(2.38mmol)后,将反应溶液一边从-78℃自然升温至室温,一边搅拌8.5小时。8.5小时后,向反应溶液加入10mL的1N HCl,搅拌30分钟后,通过分液去除水相。

[0487] 之后,使用水10mL和饱和食盐水10mL清洗HFE7200相,之后,使用硫酸钠30g干燥。接着,将干燥后的HFE7200溶液利用桐山漏斗过滤后,进行浓缩干固。将通过浓缩干固得到的生成物4.9g溶解于全氟己烷10mL后,依次利用1N HCl 10mL、水10mL进行清洗。接着,将全氟己烷溶液依次利用甲醇10mL、氯仿10mL进行清洗。通过将清洗后的全氟己烷溶液浓缩干固,得到了下式所示的醛4.39g(收率97%)。



[0489] (n为25)

[0490] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -83.62--83.70, -84.12--84.26, -85.45--85.97, -86.58--86.73, -128.16--128.27, -128.51--128.61, -131.48--132.00, -132.40

[0491] (合成例1-3) 炔的合成

[0492] 将合成例1-2中所得到的醛2g (0.5mmol) 溶解于经过简单脱水的HFE7200 3mL和脱水甲醇1.5mL的混合溶剂后, 添加碳酸钾0.306g (2.22mmol)。之后, 添加大平-Bestmann试剂0.2ml (1.33mmol), 在室温搅拌过夜。次日早晨, 向反应溶液中加入全氟己烷20mL, 利用氯仿10mL清洗2次。使用铺有2cm二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤清洗后的反应溶液, 将滤液浓缩干固, 得到下式所示的炔2g (收率100%)。



[0494] (n为25)

[0495] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 3.16 (t, 1H);

[0496] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -84.12--84.16, -85.59--85.96, -86.90, -89.99, -105.58, -131.40--131.63, -132.39

[0497] (合成例1-4)

[0498] 将叠氮化钠3.92g (60.3mmol) 悬浊于脱水乙腈6mL后, 将反应溶液冷却至0℃。冷却后, 历时10分钟向该溶液中滴入三氟甲磺酰氯1.4mL (13.3mmol), 在冰浴中搅拌3小时。3小时后, 向反应溶液中加入二氯甲烷20mL和水10mL, 搅拌5分钟。5分钟后, 取出二氯甲烷相, 再次使用水10mL清洗, 由此得到了三氟甲磺酰基叠氮的二氯甲烷溶液。

[0499] 将 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 1.1g (6.65mmol)、碳酸钾1.38g (9.98mmol) 溶解于甲醇40mL和水20mL的混合溶剂后, 添加五水合硫酸铜0.166g (0.665mmol)。接着, 历时10分钟向该溶液中滴入上述所合成的三氟甲磺酰基叠氮的二氯甲烷溶液后, 在室温搅拌2小时。2小时后, 将反应溶液利用饱和氯化铵水溶液10mL、水10mL清洗, 进行浓缩干固。将通过浓缩干固得到的生成物溶解于乙酸乙酯1mL和己烷10mL的混合溶剂后, 利用铺有2cm二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤该溶液, 将滤液浓缩干固, 由此得到了下式所示的化合物1.06g (收率84%)。

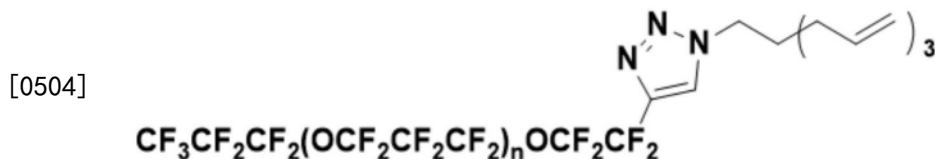


[0501] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 2.00-2.05 (m, 6H), 3.16 (s, 2H), 4.90-5.15 (m, 6H), 5.73-5.90 (m, 3H)

[0502] (合成例1-5) 三唑的合成

[0503] 将合成例1-3中所得到的炔1.3827g (0.346mmol) 溶解于由AK2253mL、二甲基亚砜(DMSO) 1.5mL和水0.5mL构成的混合溶剂。向所得到的溶液中依次添加合成例1-4中所得到的化合物0.132g (0.691mmol)、L-抗坏血酸钠0.0137g (0.0691mmol) 和五水合硫酸铜0.0086g (0.0346mmol), 在室温搅拌过夜。次日早晨, 向反应液添加AK225 10mL后, 利用水10mL清洗, 进行浓缩干固。将通过浓缩干固得到的生成物溶解于全氟己烷20mL后, 利用氯仿

10mL清洗2次,使用硫酸钠10g进行干燥。接着,将该溶液利用桐山漏斗过滤,将滤液浓缩干固后,利用使用了二氧化硅凝胶的快速柱色谱进行提纯,由此得到了下式所示的三唑0.883g(收率64%)。



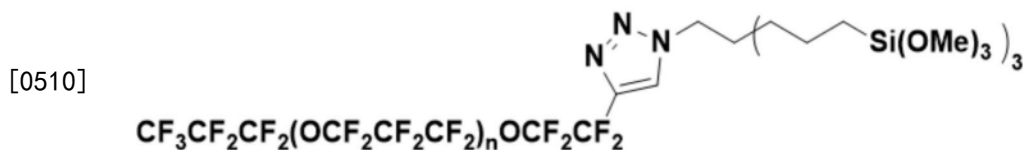
[0505] (n为25)

[0506] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 2.35-2.40 (m, 6H), 4.57 (s, 2H), 5.42-5.54 (m, 6H), 6.16-6.27 (m, 3H)

[0507] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -84.12--84.16, -85.50--86.00, -86.58, --86.59, -89.04--89.11, -114.53, -131.39--131.96, -132.39

[0508] (合成例1—6) 三唑的加氢硅烷化

[0509] 将合成例1—5中所得到的三唑0.883g (0.221mmol) 溶解于经过简单脱水的mXHF 1.2mL后,依次添加卡斯特 (Karstedt) 催化剂60 μ l (0.277 $\times 10^{-2}$ mmol)、苯胺10 μ l (0.11mmol)。在室温搅拌30分钟后,向反应溶液中添加三甲氧基硅烷0.2mL (1.57mmol),在室温搅拌2小时。2小时后,添加经过简单脱水的HFE7200 1.5mL。向该反应溶液中添加活性碳0.04g,在室温搅拌30分钟。30分钟后,利用过滤器过滤后,将滤液浓缩干固,由此得到了下式所示的三唑的加氢硅烷体0.93g(收率100%)。



[0511] (n为25)

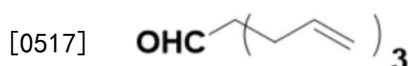
[0512] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 0.96-1.00 (m, 6H), 1.55-1.65 (m, 6H), 1.90-1.98 (m, 6H), 4.57 (s, 2H)

[0513] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -84.14--84.16, -85.50--86.00, -86.58, --86.59, -88.59--88.64, -114.50--114.30, -131.39--131.96, -132.39

[0514] (实施例2)

[0515] (合成例2—1)

[0516] 将 $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 3.6g (21.7mmol) 和活化后的分子筛4 \AA 36g悬浊于二氯甲烷50mL中后,将重铬酸吡啶盐(PDC) 12.21g (32.5mmol) 分3次添加。在室温搅拌5小时后,使用铺有2cm二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤该溶液,将滤液浓缩干固,由此得到了下式所示的化合物3.47g(收率98%)。

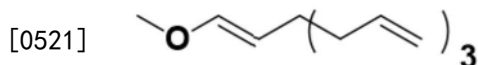


[0518] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ : 2.26-2.29 (m, 6H), 5.00-5.11 (m, 6H), 5.66-5.80 (m, 3H), 9.52 (s, 1H)。

[0519] (合成例2—2) 甲氧基化合物的合成

[0520] 将甲氧基甲基三苯基氯化磷17.5g (51.1mmol) 溶解于四氢呋喃(THF) 60mL。之后,

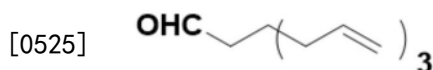
加入叔丁氧基钾 (t-BuOK) 6.5g (58.0mmol), 将该溶液在室温搅拌1小时。1小时后, 添加合成例2-1中所得到的化合物5.6g (34.1mmol), 将该溶液在室温搅拌4小时。4小时后, 向反应溶液中加入乙酸乙酯120mL, 用水40mL清洗2次后, 利用硫酸钠30g进行干燥。接着, 将干燥后的溶液利用桐山漏斗过滤, 将滤液浓缩干固。之后, 利用使用二氧化硅凝胶的快速柱色谱进行提纯, 由此得到了作为E体与Z体的混合物的甲氧基化合物 (E体由下式表示) 6.26g (收率95%)。



[0522] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 2.05-2.09 (m, 6H), 2.20-2.25 (m, 6H), 3.50-3.54 (m, 6H), 3.99-4.02 (m, 1H), 4.60-4.67 (m, 1H), 5.00-5.10 (m, 12H), 5.75-5.80 (m, 6H), 6.15-6.19 (m, 1H)

[0523] (合成例2-3)

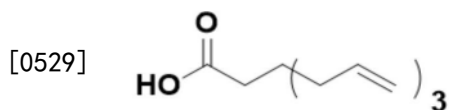
[0524] 将合成例2-2中所得到的甲氧基化合物1.26g (6.55mmol) 溶解于THF 6mL后, 向该溶液加入6N HCl 3mL, 在室温搅拌7小时。7小时后, 向反应溶液中添加乙酸乙酯和己烷的混合溶液 (乙酸乙酯:己烷=1:4) 20mL, 利用水100mL清洗2次后, 使用硫酸钠20g进行干燥。接着, 将干燥后的溶液利用桐山漏斗过滤, 将滤液浓缩干固, 由此得到了下式所示的增加了一个碳的化合物1.04g (收率97%)。



[0526] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 2.15-2.17 (m, 6H), 2.30 (s, 2H), 5.00-5.13 (m, 6H), 5.76-5.90 (m, 3H), 9.84 (s, 1H)

[0527] (合成例2-4) 羧酸的合成

[0528] 将合成例2-3中所得到的化合物0.35g (1.96mmol) 溶解于水10mL后, 依次添加氢氧化钠0.392g (9.81mmol)、氧化银0.477g (2.06mmol), 在室温搅拌2.5小时。2.5小时后, 向反应溶液中加入二乙醚10mL并搅拌5分钟后, 利用桐山漏斗过滤。通过分液处理去除滤液的二乙醚相后, 向水相中加入1N HCl 10mL, 使其成为酸性后, 利用二乙醚10mL萃取3次。将该二乙醚溶液依次利用水10mL、饱和食盐水10mL清洗后, 使用硫酸钠30g进行干燥。接着, 将该溶液利用桐山漏斗过滤, 将滤液浓缩干固, 由此得到了下式所示的羧酸0.324g (收率85%)。

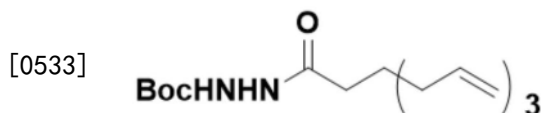


[0530] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 2.14-2.18 (m, 6H), 2.26 (s, 2H), 5.05-5.15 (m, 6H), 5.75-5.90 (m, 3H)

[0531] (合成例2-5)

[0532] 将合成例2-4中所得到的羧酸0.667g (3.43mmol) 溶解于脱水乙腈5mL后, 依次添加三乙胺1mL (7.21mmol)、叔丁氧基羰基肼 (即Boc肼) 0.491g (3.61mmol)、1-[双(二甲氨基)亚甲基]-1H-1,2,3-三唑并[4,5-b]吡啶鎓3-氧化物六氟磷酸盐 (HATU) 1.57g (4-12mmol)。在室温搅拌4小时后, 添加N,N-二甲基-4-氨基吡啶 (DMAP) 6.67×10^{-2} g (0.546mmol), 搅拌过夜。次日早晨, 将反应溶液浓缩后, 向反应溶液中加入二乙醚20mL, 依次利用饱和碳酸氢钠水溶液10mL、水10mL、饱和食盐水10mL清洗后, 利用硫酸钠30g干燥。接

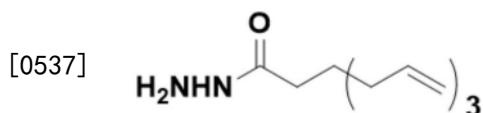
着,将该溶液利用桐山漏斗过滤,将滤液浓缩干固后,利用使用二氧化硅凝胶的快速柱色谱进行提纯,由此得到了叔丁氧基羰基酰肼(即Boc酰肼)0.892g(收率84%)。



[0534] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 1.46 (s, 9H), 2.09 (s, 2H), 2.15-2.20 (m, 6H), 4.90-5.14 (m, 6H), 5.75-5.90 (m, 3H), 6.43 (br s, 1H), 7.21 (br s, 1H)

[0535] (合成例2-6) 酰肼的合成

[0536] 将合成例2-5中所得到的Boc酰肼5.1g (16.5mmol) 溶解于二氯甲烷15mL后,浸于冰浴中,搅拌10分钟。10分钟后,向该溶液添加三氟乙酸(TFA) 15mL后搅拌5小时。5小时后,进行浓缩干固,之后,在通过浓缩干固得到的生成物中加入氯仿20mL和饱和碳酸氢钠水溶液20mL,搅拌5分钟。将水相去除,利用饱和食盐水10mL清洗后,使用硫酸钠30g进行干燥。最后,将干燥后的溶液使用桐山漏斗过滤,进行浓缩干固后,利用使用二氧化硅凝胶的快速柱色谱进行提纯,由此得到了下式所示的酰肼2.66g(收率77%)。

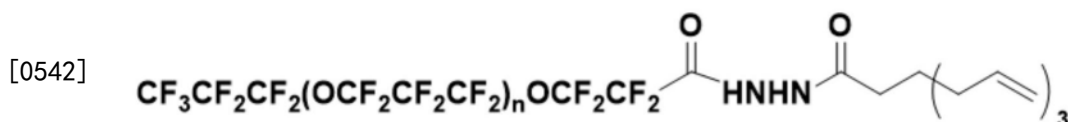


[0538] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 2.02 (s, 2H), 2.14-2.18 (m, 6H), 3.85 (br s, 2H), 5.03-5.20 (m, 6H), 5.82-5.88 (m, 3H), 6.70 (br s, 1H)

[0539] (合成例2-7) 酰肼的合成

[0540] 将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ (n 为25) 4.0g (1mmol) 溶解于经过简单脱水的mXHF 14mL后,依次添加DMF 15.6 μ l (0.2mmol)、亚硫酰氯0.58mL (8mmol),在室温搅拌10分钟。10分钟后,将反应溶液浸于油浴中,在100 $^\circ\text{C}$ 搅拌5小时。5小时后,将反应溶液浓缩干固,由此得到酰氯。

[0541] 将合成例2-6中所得到的酰肼0.312g (1.5mmol) 溶解于经过简单脱水的mXHF 2mL后,依次添加活化后的分子筛4 \AA 0.4g、三乙胺0.418ml (3mmol)。将该反应溶液浸于冰浴中10分钟后,缓缓滴入将上述所得到的酰氯溶解于经过简单脱水的mXHF 4mL而得到的溶液。搅拌过夜后,利用桐山漏斗过滤反应溶液,进行浓缩干固。向通过浓缩干固得到的生成物中加入全氟己烷20mL后,利用二氯甲烷10mL清洗2次后,进行浓缩干固。利用使用二氧化硅凝胶的快速柱色谱将通过浓缩干固得到的生成物提纯,由此得到了下式所示的酰肼4.02g(收率96%)。



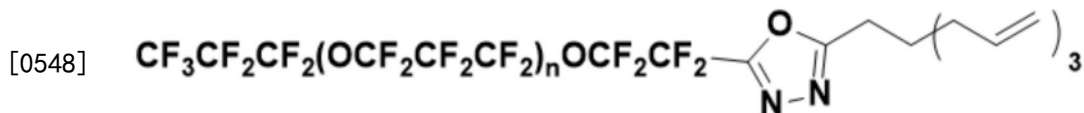
[0543] ($n=25$)

[0544] $^1\text{H NMR}$ (mXHF, 400MHz) δ : 2.50-2.55 (m, 8H), 5.44-5.50 (m, 6H), 6.17-6.27 (m, 3H);

[0545] $^{19}\text{F NMR}$ (mXHF, 400MHz) δ : -84.14, -85.49--85.59, -86.50--86.59, -87.42, -125.63, -131.39--131.47, -132.39。

[0546] (合成例2-8) 环化体的合成

[0547] 将合成例2—7中所得到的酰肼0.73g (0.175mmol) 溶解于经过简单脱水的mXHF 3mL后,依次添加三乙胺80 μ l (0.574mmol)、甲苯酰氯0.1g (0.525mmol),在室温搅拌过夜。次日早晨,向反应溶液中加入全氟己烷20mL后,使用氯仿10mL清洗2次。接着,使用水10mL和甲醇10mL清洗,进行浓缩干固。将通过浓缩干固得到的生成物溶解于五氟丙醇(5FP)与HFE7200的混合溶剂(5FP:HFE7200=1:8.5)95mL中,利用铺有3cm氨基二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤该溶液,进行浓缩干固,由此得到了下式所示的环化体0.7g (收率96%)。



[0549] (n=25)

[0550] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 2.36-2.51 (m, 6H), 3.18 (s, 2H), 5.41-5.45 (m, 6H), 6.13-6.20 (m, 3H);

[0551] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -84.14, -85.59, -86.58, -87.71, -117.94, -131.36--131.47, -132.39

[0552] (合成例2—9) 环化体的加氢硅烷化

[0553] 将按照合成例2—8的方法得到的环化体0.99g (0.248mmol) 溶解于经过简单脱水的mXHF 1.5mL后,依次添加卡斯特催化剂50 μ l (0.23×10^{-2} mmol)、苯胺10 μ l (0.11mmol)。在室温搅拌30分钟后,添加三甲氧基硅烷0.25mL (1.96mmol),在室温搅拌2小时。2小时后,添加经过简单脱水的HFE7200 1.5mL。向该反应溶液中添加活性炭0.035g,在室温搅拌30分钟。30分钟后,利用过滤器进行过滤后,进行浓缩干固,由此得到了下式所示的1,3,4-噁二唑的加氢硅烷体0.969g (收率98%)。



[0555] (n=25)

[0556] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 0.98-1.08 (m, 6H), 1.73-1.77 (m, 6H), 1.91-1.95 (m, 6H), 3.17 (s, 2H), 3.93-4.12 (m, 27H);

[0557] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -84.14, -85.00--86.00, -86.58, -87.71, -117.94, -131.36--131.47, -132.39

[0558] (实施例3)

[0559] (合成例3—1)

[0560] 将HOCH₂C(CH₂CH=CH₂)₃ 1.5g (9.02mmol) 溶解于脱水二氯甲烷20mL后,浸于冰浴中,依次添加吡啶1.02mL (12.6mmol)、三氟甲磺酸酐(Tf₂O) 1.92g (11.7mmol)。2小时后,利用1N HCl 10mL清洗后,利用水10mL进行清洗。接着,利用饱和食盐水10mL清洗后,使用硫酸钠30g进行干燥。最后,将该溶液利用桐山漏斗过滤后进行浓缩干固,由此得到了三氟甲磺酰化体2.69g (收率100%)。

[0561] 将该三氟甲磺酰化体溶解于脱水DMSO 5mL后,添加氰化钠2.21g (45.1mmol),在浴温100 $^{\circ}$ C的油浴中搅拌过夜。次日早晨,向反应溶液中加入水50mL和二乙醚20mL,搅拌5分钟后,去除水相,之后,利用水10mL再次清洗。之后,使用饱和食盐水10mL清洗后,使用硫酸钠30g进行干燥。最后,将该溶液利用桐山漏斗过滤、浓缩干固后,利用使用二氧化硅凝胶的快

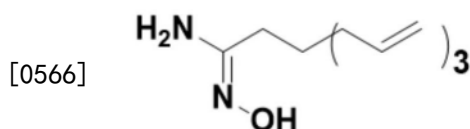
速柱色谱进行提纯,由此得到了下式所示的化合物1.58g(收率100%)。



[0563] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 2.03-2.28 (m, 8H), 5.10-5.20 (m, 6H), 5.70-5.90 (m, 3H)

[0564] (合成例3-2)

[0565] 将合成例3-1中所得到的化合物0.311g (1.78mmol) 溶解于脱水DMSO 15mL后,浸于冰浴中,依次添加三乙胺4.95mL (35.5mmol)、羟胺盐酸盐2.47g (35.5mmol) 并搅拌。10分钟后,浸于浴温40°C的油浴中,搅拌过夜。次日早晨,向反应溶液中加入水200mL和二乙醚20mL,搅拌5分钟后,去除水相,之后,利用水20mL再次清洗。接着,利用饱和食盐水10mL清洗后,使用硫酸钠30g进行干燥。最后,将该溶液利用桐山漏斗过滤、浓缩干固后,利用使用二氧化硅凝胶的快速柱色谱进行提纯,由此得到了E体与Z体的混合物(E体由下式表示) 0.181g(收率49%)。

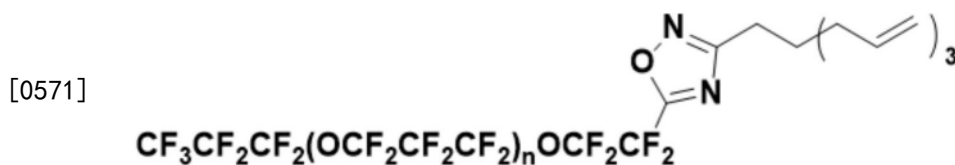


[0567] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 2.10-2.20 (m, 8H), 4.98 (br s, 1H), 5.05-5.15 (m, 6H), 5.80-5.92 (m, 3H)

[0568] (合成例3-3) 环化体的合成

[0569] 将 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ (n为25) 2.16g (0.54mmol) 溶解于经过简单脱水的mXHF 3mL后,依次添加DMF 15.6 μl (0.2mmol)、亚硫酰氯0.58mL (8mmol), 在室温搅拌10分钟。10分钟后,浸于油浴中,在100°C搅拌5小时。5小时后,将反应溶液浓缩干固,由此得到酰氯。

[0570] 将合成例3-2中所得到的化合物0.18g (0.864mmol) 溶解于脱水DMF 4mL后,浸于水浴并搅拌。10分钟后,加入三乙胺0.241mL (1.73mmol) 后,历时5分钟添加将上述所得到的酰氯溶解于经过简单脱水的mXHF 2mL中而得到的溶液。1小时后,浸于浴温100°C的油浴中并搅拌过夜。次日早晨,向反应溶液中加入全氟己烷20mL后,使用氯仿10mL清洗2次。接着,利用甲醇10mL清洗,进行浓缩干固。将通过浓缩干固得到的生成物溶解于mXHF 20mL,利用铺有3cm二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤该溶液,进行浓缩干固,由此得到了下式所示的环化体1.238g(收率57%)。



[0572] (n=25)

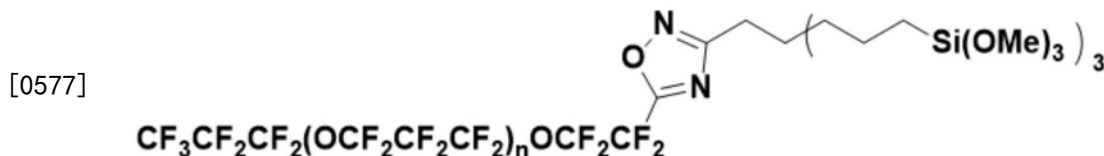
[0573] $^1\text{H NMR}$ (mXHF, 400MHz) δ : 2.30-2.47 (m, 6H), 3.08 (s, 2H), 5.30-5.46 (m, 6H), 6.10-6.25 (m, 3H);

[0574] $^{19}\text{F NMR}$ (mXHF, 400MHz) δ : -84.10--84.16, -85.40--85.60, -86.50--86.69, -88.15--88.39, -118.33--118.51, -131.35--131.96, -132.40

[0575] (合成例3-4) 环化体的加氢硅烷化

[0576] 将按照与合成例3-3同样的方法得到的环化体1.552g (0.388mmol) 溶解于经过简

单脱水的mXHF 1.7mL后,依次添加卡斯特催化剂67 μ l (0.31×10^{-2} mmol)、苯胺14 μ l (0.155mmol)。在室温搅拌30分钟后,添加三甲氧基硅烷0.371mL (2.91mmol),在室温搅拌2小时。2小时后,添加经过简单脱水的HFE7200 1.5mL。向该反应溶液中添加活性碳0.055g,在室温搅拌30分钟。30分钟后,利用过滤器进行过滤后,进行浓缩干固,由此得到了下式所示的1,2,4-噁二唑的加氢硅烷体1.6g (收率100%)。



[0578] (n=25)

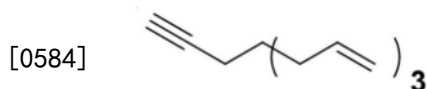
[0579] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 0.98-1.08 (m, 6H), 1.73-1.77 (m, 6H), 1.91-1.95 (m, 6H), 3.17 (s, 2H), 3.93-4.12 (m, 27H);

[0580] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -84.06--84.21, -85.00--85.78, -86.50--86.68, -87.84--88.06, -118.42, -131.24--131.48, -132.40

[0581] (实施例4)

[0582] (合成例4-1)

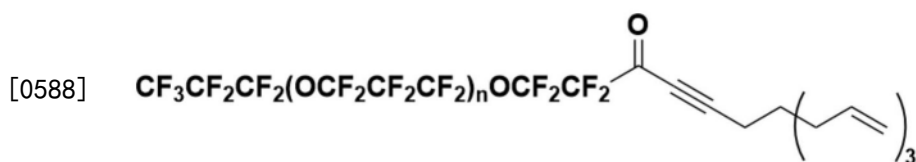
[0583] 将OHC-CH₂C(CH₂CH=CH₂)₃ 0.59g (3.31mmol) 溶解于脱水甲醇10mL后,依次添加碳酸钾2.02g (14.6mmol)、大平-Bestmann试剂1.09mL (7.29mmol),在室温搅拌3小时。3小时后,向反应溶液中添加二乙醚20mL,利用水100mL清洗2次后,利用饱和食盐水10mL清洗,利用硫酸钠20g干燥。之后,将该溶液利用桐山漏斗过滤、浓缩干固。将残渣溶解于己烷40mL后,利用铺有3cm二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤该溶液,将滤液浓缩干固,由此得到了下式所示的化合物0.6g (收率100%)。



[0585] ^1H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ : 1.99 (s, 1H), 2.00-2.15 (m, 8H), 5.00-5.20 (m, 6H), 5.75-5.85 (m, 3H)

[0586] (合成例4-2) 炔酮 (alkynone) 的合成

[0587] 将合成例4-1中所得到的化合物0.2g (1.15mmol) 溶解于脱水THF 3mL后,将该溶液浸入装有干冰和丙酮的冰浴中,将内温冷却至-78 $^{\circ}$ C。冷却后,历时10分钟向该溶液滴入n-BuLi (1.66mol/L) 0.795mL (1.32mmol),一边自然升温一边搅拌1小时。1小时后,将内温再次冷却至-78 $^{\circ}$ C后,历时5分钟滴入将实施例1中所得到的Weinreb酰胺2.3g (0.574mmol) 溶解于经过简单脱水的HFE 7200 2mL而得到的溶液。滴入后,一边自然升温一边搅拌过夜。次日早晨,向反应溶液中加入全氟己烷20mL和1N HCl 20mL,搅拌30分钟后,通过分液去除水相。接着,将全氟己烷相利用水10mL清洗后,利用甲醇10mL清洗后,利用氯仿10mL清洗2次,进行浓缩干固。将通过浓缩凝固得到的生成物溶解于全氟己烷:mXHF=10:1的混合溶剂160mL中。利用铺有3cm二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤该溶液,将滤液浓缩干固,由此得到了下式所示的炔酮0.997g (收率43%)。



[0589] (n为25)

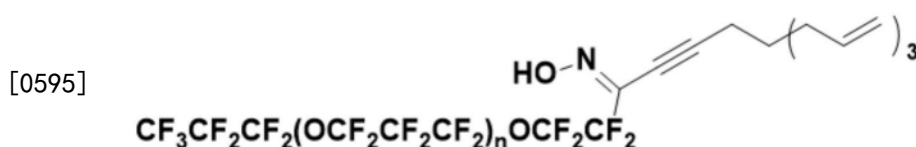
[0590] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 2.40-2.50 (m, 6H), 2.67 (s, 2H), 5.40-5.47 (m, 6H), 6.07-6.20 (m, 3H);

[0591] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -83.98--84.25, -85.40--85.60, -86.58, -87.22, -123.66, -131.35--131.66, -132.39

[0592] (合成例4—3) 肟的合成

[0593] 将合成例4—2中所得到的炔酮0.5g (0.125mmol) 溶解于AK2253mL、DMSO 2mL后,依次添加羟胺盐酸盐0.087g (1.25mmol)、乙酸钠0.103g (1.25mmol),在浴温43℃搅拌过夜。次日早晨,利用水10mL清洗2次后,使用硫酸钠20g进行干燥。接着,将该溶液利用桐山漏斗过滤后,进行浓缩干固,由此得到了作为E体与Z体的混合物的肟的粗产品(Z体由下式表示)0.51g (收率100%)。

[0594] 所得到的肟的粗产品未经提纯,直接用于后面的反应。

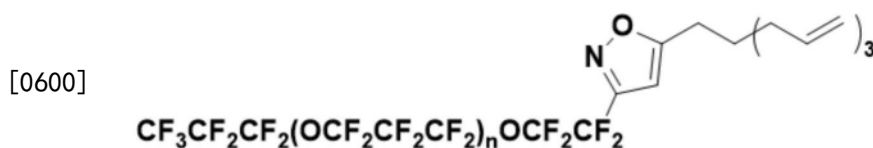


[0596] (n为25)

[0597] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 2.40-2.50 (m, 6H), 2.65 (s, 2H), 5.40-5.50 (m, 6H), 6.10-6.25 (m, 3H), 7.00 (s, 1H)。

[0598] (合成例4—4) 环化体的合成

[0599] 将合成例4—3中所得到的肟的粗产品0.68g (0.17mmol) 溶解于经过简单脱水的AK225 3mL和超脱水氯仿0.5mL后,添加AuCl₃0.0052g (0.017mmol),在室温搅拌过夜。次日早晨,利用水10mL清洗后,使用硫酸钠20g进行干燥。接着,溶解于mXHF 5mL,利用铺有3cm二氧化硅凝胶的桐山漏斗过滤该溶液,利用mXHF 60mL萃取后,进行浓缩干固,由此得到了下式所示的环化体0.41g (收率60%)。



[0601] (n为25)

[0602] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 2.37-2.50 (m, 6H), 3.00 (s, 2H), 5.40-5.46 (m, 6H), 6.10-6.30 (m, 3H), 7.00 (s, 1H);

[0603] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -84.15--84.17, -85.00--86.00, -87.00, -88.55, -117.50--117.70, -131.27--131.98, -132.42。

[0604] (合成例4—5) 环化体的加氢硅烷化

[0605] 将合成例4—4中所得到的环化体0.4g (0.1mmol) 溶解于经过简单脱水的mXHF 0.6mL后,依次添加卡斯特催化剂11 μ l (0.5 \times 10⁻³mmol)、苯胺3.6 μ l (0.04mmol)。在室温搅

拌30分钟后,添加三甲氧基硅烷0.102mL (0.8mmol),在室温搅拌3小时。3小时后,添加经过简单脱水的HFE7200 0.6mL。向该反应溶液添加活性碳0.076g,在室温搅拌30分钟。30分钟后,利用过滤器进行过滤后,进行浓缩干固,由此得到了下式所示的异噁唑的加氢硅烷体0.38g (收率95%)。



[0607] (n为25)

[0608] ^1H NMR (mXHF, 400MHz) δ : 0.98-1.08 (m, 6H), 1.60-1.77 (m, 6H), 1.91-1.95 (m, 6H), 2.96 (s, 2H), 3.90-4.10 (m, 27H), 7.21 (s, 1H);

[0609] ^{19}F NMR (mXHF, 400MHz) δ : -84.00, -85.00--86.00, -88.52, -117.36, -131.40--131.69, -132.42。

[0610] (表面处理剂的制备)

[0611] 将实施例2 (即合成例2—9) 中所得到的含氟代聚醚基的硅烷化合物以浓度达到1质量%的方式溶解于氢氟醚 (3M公司制, NOVEC HFE—7200), 制备表面处理剂。

[0612] (表面处理层的形成)

[0613] 将上述制得的表面处理剂分别真空蒸镀于厚度0.5mm、71.5mm×149.0mm的实施了化学强化、表面研磨的Gorilla玻璃3 (康宁公司制) 上。具体而言, 将表面处理剂 (0.05g) 分别填充至真空蒸镀装置内的电阻加热舟, 将真空蒸镀装置内排气至压力 3.0×10^{-3} Pa以下。之后, 在上述Gorilla玻璃3上形成5nm的二氧化硅膜, 将电阻加热舟升温, 由此在化学强化玻璃上进行成膜。接着将带有蒸镀膜的化学强化玻璃在温度150℃的气氛下静置30分钟, 之后放冷至室温, 在基材上形成表面处理层, 得到带有表面处理层的玻璃基材。

[0614] <静态接触角>

[0615] (初始评价)

[0616] 首先, 作为初始评价, 在表面处理层形成后其表面未接触过任何物质的状态下, 测定水的静态接触角。

[0617] (摩擦耐久性试验)

[0618] 将形成有表面处理层的样品物品水平配置, 使后述的摩擦头与表面处理层的表面接触 (接触面为直径1cm的圆), 在其上施加5N的载重, 之后, 在施加了载重的状态下使摩擦头以40mm/秒的速度往返。将摩擦头最大往返10,000次, 分别测定往返次数 (摩擦次数) 每1000次后的水的静态接触角 (°)。水的静态接触角的测定值低于80°时结束测试。将结果示于下述表1。

[0619] • 摩擦头

[0620] 利用浸渍了具有以下所示组成的人工汗的棉花覆盖以下所示的有机硅橡胶加工品的表面 (直径1cm), 将其用作摩擦头。

[0621] 人工汗的组成:

[0622] 无水磷酸氢二钠: 2g

[0623] 氯化钠: 20g

[0624] 85%乳酸: 2g

[0625] 组氨酸盐酸盐:5g

[0626] 蒸馏水:1Kg

[0627] 有机硅橡胶加工品:

[0628] 将TIGERS POLYMER制的有机硅橡胶塞SR-51加工成直径1cm、厚度1cm的圆柱状。

[0629] [表1]

	0次	1000次	2000次	3000次	4000次	5000次	6000次
实施例2	113	109	105	99	92	84	79

[0631] 产业上的可利用性

[0632] 本发明的表面处理剂适合用于在各种各样的基材、特别是需求透过性的光学部件的表面上形成表面处理层。