



(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 201718702 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105128027

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 31 日

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

C09K3/18 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/01 日本

2015-171987

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本(72)發明人：星野泰輝 HOSHINO, TAIKI (JP)；戶田和江 TODA, KAZUE (JP)；石關健二
ISHIZEKI, KENJI (JP)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

含氟醚化合物、含氟醚組成物、塗佈液及物品

(57)摘要

本發明提供一種可形成撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐藥性及耐光性優異之表面層的含氟醚化合物、含氟醚組成物及塗佈液以及具有表面層的物品。一種以 $A^1-O-Q^1-(R^{f11}O)_{m1}-R^{f12}-R^{11}-N[-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}]_2$ 表示之含氟醚化合物。惟， A^1 ：碳數 1~20 之全氟烷基； Q^1 ：單鍵或含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基等； R^{f11} 、 R^{f12} ：全氟氟伸烷基； $m1$ ：2~200 之整數； R^{11} ：單鍵、伸烷基等； R^{12} ：伸烷基等； R^{13} ：1 價烴基等； X^1 ：水解性基； $n1$ ：0~2 之整數。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含氟醚化合物、含氟醚組成物、塗佈液及物品

【技術領域】

【0001】 本發明關於含氟醚化合物、含氟醚組成物、塗佈液及物品。

【先前技術】

【0002】 發明背景

含氟化合物顯示高潤滑性、撥水撥油性等，所以很適合用於表面處理劑。若利用該表面處理劑對基材表面賦予撥水撥油性，便可輕易地拭去基材表面的污垢，提升污垢之除去性。該含氟化合物中，又以具有在全氟烷基鏈中間存在醚鍵(-O-)之聚(氧全氟伸烷基)鏈的含氟醚化合物特別有優異的油脂等污垢之除去性。

【0003】 含有該含氟醚化合物之表面處理劑可用在要求長期維持耐摩擦性及指紋污垢除去性之用途上，例如可作為觸控面板之構成手指觸摸面之構件的表面處理劑來使用，耐摩擦性係指即使以手指反覆摩擦撥水撥油性也不會輕易降低之性能，指紋污垢除去性係指藉由擦拭即可輕易地除去附著於表面之指紋之性能。

【0004】 為了對形成於基材表面之表面層賦予耐摩擦性，例如於含氟醚化合物之末端導入水解性矽基，使含氟醚化合物與基材進行化學鍵結即可。就以形成耐摩擦性優異之表面層為目的之含氟醚化合物而言，已有文獻提出一種於含氟醚化合物之一末端透過源自氮原子之分枝結構而導入有 2 個水解性矽基的含氟醚化合物(專利文獻 1)。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻 1：美國專利提申案公開第 2010/0129672 號說明書

【發明內容】

【0006】 發明概要

發明欲解決之課題

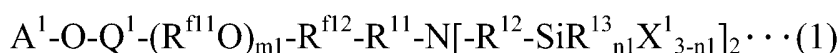
根據本發明人等之見解，因為專利文獻 1 中記載之含氟醚化合物於聚(氧全氟伸烷基)鏈與水解性矽基之間具有極性高且耐藥性及耐光性不夠充分之酯鍵，所以表面層的初始撥水性、耐藥性、耐光性不足。

屋外使用之觸控面板(自動販賣機、導引板等數位看板)、車載觸控面板等在表面層會要求耐光性。

【0007】 本發明目的在於提供一種可形成撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐藥性及耐光性優異之表面層的含氟醚化合物、含氟醚組成物及塗佈液以及具有撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐藥性及耐光性優異之表面層的物品。用以解決課題之手段

【0008】 本發明提供具有下述[1]~[13]之構成之含氟醚化合物、含氟醚組成物、塗佈液及物品。

[1]一種含氟醚化合物，係如下式(1)所示：



惟， A^1 為碳數 1~20 之全氟烷基；

Q^1 為單鍵、含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基、於含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基末端(惟，與 A^1-O 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子之基團、於含有 1 個以上氫原子且碳數 2 以上之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團、或是於含有 1 個以上氫原子且碳數 2 以上之氟伸烷基末端(惟，與 A^1-O 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團；

R^{f1} 及 R^{f12} 分別獨立為全氟伸烷基；

$m1$ 為 2~200 之整數；

$(R^{f1}O)_{m1}$ 可由 2 種以上 $R^{f1}O$ 構成；

R^{11} 為單鍵、伸烷基、於伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或-NH-之基團、於碳數 2 以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團、或是於碳數 2 以上之伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團；

R^{12} 為伸烷基或於碳數 2 以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團；

R^{13} 為氫原子或 1 價烴基；

X^1 為水解性基；

$n1$ 為 0~2 之整數；

2 個 $[-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}]$ 可為不同基團。

【0009】 [2]如[1]之含氟醚化合物，其中前述 R^{f11} 及前述 R^{f12} 分別獨立為碳數 1~6 之全氟伸烷基。

[3]如[1]或[2]之含氟醚化合物，其中前述 R^{f11} 及前述 R^{f12} 分別獨立為不具有分枝結構之全氟伸烷基。

[4]如[1]~[3]中任一項之含氟醚化合物，其中前述 $(R^{f11}O)_{m1}$ 具有 $\{(CF_2O)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}\}$ (惟， $x1$ 、 $x2$ 皆為 1 以上之整數， $x1+x2$ 為 2 以上且 $m1$ 以下之整數，該式表示 $x1$ 個 (CF_2O) 及 $x2$ 個 (CF_2CF_2O) 呈無規配置之結構)。

[5]如[1]~[4]中任一項之含氟醚化合物，其中前述 $(R^{f11}O)_{m1}$ 具有 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{x3}$ (惟， $x3$ 為 1 以上且 $m1/2$ 以下之整數)。

【0010】 [6]如[1]~[5]中任一項之含氟醚化合物，其中前述 Q^1 為單鍵、 $-R^{f5}O$ -或 $-R^{f5}O-R^{f6}O$ -(惟， R^{f5} 、 R^{f6} 分別獨立為具有氫原子之碳數 2~6 之氟伸烷基)。

[7]如[1]~[6]中任一項之含氟醚化合物，其中前述 R^{11} 為選自於由 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2-$ 及 $-CH_2NHCH_2CH_2$ 所構成群組中之基。

[8]如[1]~[7]中任一項之含氟醚化合物，其中前述 R^{12} 為

-CH₂CH₂CH₂-或-CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂-。

[9]如[1]~[8]中任一項之含氟醚化合物，其數量平均分子量為500~20,000。

【0011】 [10]一種含氟醚組成物，其特徵在於含有：如請求項1至9中任一項之含氟醚化合物；及前述式(1)所示含氟醚化合物以外之含氟醚化合物；

並且，相對於含氟醚組成物，前述含氟醚組成物中之前述式(1)所示含氟醚化合物與其他含氟醚化合物之合計比率為80~100質量%，

且相對於前述式(1)所示含氟醚化合物與其他含氟醚化合物之合計，前述其他含氟醚化合物之比率超過0質量%且低於40質量%。

[11]如[10]之含氟醚組成物，其中前述其他含氟醚化合物係選自於由下述含氟醚化合物(2)、下述含氟醚化合物(3)及下述含氟醚化合物(4)所構成群組中之至少1種：

含氟醚化合物(2)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，具有前述-N[-R¹²-SiR¹³_{nl}X¹_{3-nl}]₂之基團鍵結在前述(R^{f11}O)_{ml}兩側者；

含氟醚化合物(3)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，具有前述A¹之基團鍵結在前述(R^{f11}O)_{ml}兩側者；

含氟醚化合物(4)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，前述-N[-R¹²-SiR¹³_{nl}X¹_{3-nl}]₂已被取代成-N[-R¹²-SiR¹³_{nl}X¹_{3-nl}]_{2-t}[-R¹⁵]_t(惟，R¹⁵係加成HSiR¹³_{nl}X¹_{3-nl}後會成為-R¹²-SiR¹³_{nl}X¹_{3-nl}之含不飽和鍵基團或是該含不飽和鍵基團之異構物基團，t為1或2)者。

【0012】 [12]一種塗佈液，其特徵在於含有：如前述[1]~[9]中任一項之含氟醚化合物或如[10]或[11]之含氟醚組成物；及液狀介質。

[13]一種物品，其特徵在於具有一表面層，該表面層係由如前述[1]~[9]中任一項之含氟醚化合物或如[10]或[11]之含氟醚組成物形成。

發明效果

【0013】 利用本發明之含氟醚化合物、含氟醚組成物及塗佈液，可形成一撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐

藥性及耐光性優異之表面層。

本發明之物品具有撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐藥性及耐光性優異之表面層。

【實施方式】

【0014】 用以實施發明之形態

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

本說明書中之以下用語意義如下。

「全氟烷基」意指烷基之氫原子全部被氟原子取代之基。

「氟伸烷基」意指伸烷基之氫原子有 1 個以上被氟原子取代之基。

「全氟伸烷基」意指伸烷基之氫原子全部被氟原子取代之基。

氧全氟伸烷基之化學式係以其氧原子記載於全氟伸烷基之右側表示。

「醚性氧原子」係指於碳-碳原子間形成醚鍵(-O-)之氧原子。

「水解性矽基」係指可藉由水解反應形成矽烷醇基(Si-OH)之基。譬如式(1)中之 $\text{SiR}^{13}_{\text{nl}}\text{X}^1_{3-\text{nl}}$ 。

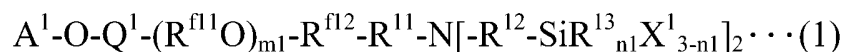
「表面層」係指形成於基材表面之層。

含氟醚化合物之「數量平均分子量」可使用 NMR 分析法並以下述方法算出。

利用 ^1H -NMR 及 ^{19}F -NMR，以末端基為基準，求出氧全氟伸烷基數(平均值)而算出。末端基例如為式(1)中之 A^1 或 $\text{SiR}^{13}_{\text{nl}}\text{X}^1_{3-\text{nl}}$ 。

【0015】 [含氟醚化合物]

本發明之含氟醚化合物(以下亦表記為本化合物)為下式(1)所示化合物(1)。



惟， A^1 為碳數 1~20 之全氟烷基； Q^1 為單鍵、含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基、於含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基末端(惟，與 $\text{A}^1\text{-O}$ 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子之基團、於含有 1 個以上氫原子之碳

數 2 以上之氟伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團、或是於含有 1 個以上氫原子之碳數 2 以上之氟伸烷基末端(惟，與 A^1-O 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團； R^{f1} 及 R^{f2} 分別獨立為全氟伸烷基； $m1$ 為 2~200 之整數； $(R^{f1}O)_{m1}$ 可由 2 種以上 $R^{f1}O$ 所構成； R^{11} 為單鍵、伸烷基、於伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或-NH-之基團、於碳數 2 以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團、或是於碳數 2 以上之伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團； R^{12} 為伸烷基、或是於碳數 2 以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團； R^{13} 為氫原子或 1 價烴基； X^1 為水解性基； $n1$ 為 0~2 之整數；2 個 $[-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}]$ 可為不同基團。

【0016】 (A^1 基)

從表面層之潤滑性及耐摩擦性更為優異的觀點來看， A^1 以碳數 1~10 之全氟烷基為宜，碳數 1~6 之全氟烷基較佳，碳數 1~3 之全氟烷基尤佳。

【0017】 A^1 末端具有 CF_3- ，所以化合物(1)之其中一末端為 CF_3- 且另一末端為水解性矽基。利用該結構之化合物(1)可形成低表面能之表面層，所以該表面層具優異的潤滑性及耐摩擦性。另一方面，就習知之兩末端具有水解性矽基的含氟醚化合物而言，表面層之潤滑性及耐摩擦性不夠充分。

【0018】 (Q^1 基)

Q^1 宜為單鍵、含有 1 個以上氫原子之碳數 1~10 之氟伸烷基、於含有 1 個以上氫原子之碳數 1~10 之氟伸烷基末端(惟，與 A^1-O 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子之基團、於含有 1 個以上氫原子且碳數 2~10 之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團、或是於含有 1 個以上氫原子且碳數 2~10 之氟伸烷基末端(惟，與 A^1-O 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團。

Q^1 不是單鍵時，從表面層外觀優異的觀點來看， Q^1 中之氫原子數

為 1 個以上，且以 2 個以上為宜，3 個以上尤佳。從表面層之撥水撥油性更加優異的觀點來看， Q^1 中之氫原子數宜為 $(Q^1 \text{ 之碳數}) \times 2$ 以下，且以 $(Q^1 \text{ 之碳數})$ 以下尤佳。

藉由 Q^1 具有氫原子，可提高化合物(1)對於液狀介質之溶解性。所以，化合物(1)不易在塗佈液中凝集，而且將之塗佈至基材表面後，在其乾燥期間化合物(1)也不易凝集，所以表面層之外觀更為優異。

就 Q^1 而言，尤宜為單鍵、 $-R^{f5}O-$ 或 $-R^{f5}O-R^{f6}O-$ 。惟， R^{f5} 、 R^{f6} 分別獨立表示具有氫原子之碳數 2~6 之氟伸烷基。 R^{f5} 、 R^{f6} 中之氫原子數宜為 1 或 2。

$R^{f5}O$ 宜為於 A^1-O -鍵結之碳原子上具有氫原子之氧氟伸烷基，且以 $CHFCF_2O$ 尤佳。 $R^{f6}O$ 宜為於 $R^{f5}O$ 鍵結之碳原子上具有氫原子之氧氟伸烷基，可列舉 CH_2CF_2O 、 $CH_2CF_2CF_2O$ 、 $CH_2CF_2CF_2CF_2O$ 等。 $-R^{f5}O-R^{f6}O-$ 可列舉 $-CHFCF_2O-CH_2CF_2O-$ 等。

【0019】 $((R^{f11}O)_{m1})$

從表面層之耐摩擦性及指紋污垢除去性更為優異的觀點來看， R^{f11} 以碳數 1~6 之全氟伸烷基為宜，碳數 1~4 之全氟伸烷基較佳；若從表面層之潤滑性更為優異的觀點來看，則以碳數 1~2 之全氟伸烷基尤佳。

【0020】 化合物(1)具有 $(R^{f11}O)_{m1}$ ，所以氟原子含量多。因此，可形成撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性優異的表面層。

另， R^{f11} 只要為不具分枝結構之全氟伸烷基， $(R^{f11}O)_{m1}$ 即為直鏈結構。藉由該結構之化合物(1)，表面層具優異的耐摩擦性及潤滑性。另一方面，聚(氧全氟伸烷基)鏈具有分枝結構時，表面層之耐摩擦性及潤滑性會略差。

【0021】 $m1$ 為 2~200 之整數，宜為 5~150 之整數，且以 10~100 之整數尤佳。 $m1$ 只要在前述範圍之下限值以上，表面層之撥水撥油性即佳。 $m1$ 只要在前述範圍之上限值以下，表面層之耐摩擦性即佳。亦即，化合物(1)之數量平均分子量如果太大，每單位分子量中存

在之水解性矽基數就會減少而降低耐摩擦性。

【0022】 $(R^{f1}O)_{m1}$ 中存在 2 種以上 $R^{f1}O$ 時，各 $R^{f1}O$ 之鍵結順序不受限定。例如，存在 CF_2O 與 CF_2CF_2O 時， CF_2O 與 CF_2CF_2O 可呈無規、交錯或嵌段配置。

存在 2 種以上 $R^{f1}O$ 意指存在碳數互異之 2 種以上 $R^{f1}O$ 及存在可碳數相同但有無側鏈或側鏈種類(側鏈數或側鏈之碳數等)互異之 2 種以上 $R^{f1}O$ 。

關於 2 種以上 $R^{f1}O$ 之配置，譬如像實施例之含氟醚化合物， $\{(CF_2O)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}\}$ 所示結構係表示 $x1$ 個 (CF_2O) 與 $x2$ 個 (CF_2CF_2O) 呈無規配置。又， $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{x3}$ 所示結構係表示 $x3$ 個 (CF_2CF_2O) 與 $x3$ 個 $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 呈交錯配置。

【0023】 從表面層之耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性更為優異的觀點來看， $(R^{f1}O)_{m1}$ 宜為 $\{(CF_2O)_{m11}(CF_2CF_2O)_{m12}\}$ 、 $(CF_2CF_2O)_{m13}$ 、 $(CF_2CF_2CF_2O)_{m14}$ 、 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m15}$ 及該等之一端或兩端具有 1~4 個其他 $(R^{f1}O)$ 之基團。該等之一端或兩端具有 1~4 個其他 $(R^{f1}O)$ 之基團可列舉如 $(CF_2CF_2O)_2\{(CF_2O)_{m11}(CF_2CF_2O)_{m12}\}$ 、 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{x3}(CF_2CF_2O)$ 等。 $(R^{f1}O)_{m1}$ 尤宜為具有 $\{(CF_2O)_{m11}(CF_2CF_2O)_{m12}\}$ 之基團。

惟， $m11$ 為 1 以上之整數， $m12$ 為 1 以上之整數， $m11+m12$ 為 2~200 之整數且 $m11$ 個 CF_2O 及 $m12$ 個 CF_2CF_2O 之鍵結順序不受限定。 $m13$ 及 $m14$ 分別為 2~200 之整數， $m15$ 為 1~100 之整數。

【0024】 $(R^{f12}$ 基)

從表面層之耐摩擦性及指紋污垢除去性更為優異的觀點來看， R^{f12} 以碳數 1~6 之全氟伸烷基為宜，碳數 1~4 之全氟伸烷基較佳；若從表面層之潤滑性更為優異的觀點來看，則以碳數 1~2 之全氟伸烷基尤佳。

例如， $(R^{f1}O)_{m1}$ 為 $\{(CF_2O)_{m11}(CF_2CF_2O)_{m12}\}$ 及 $(CF_2CF_2O)_{m13}$ 時， R^{f12} 為碳數 1 之全氟伸烷基； $(R^{f1}O)_{m1}$ 為 $(CF_2CF_2CF_2O)_{m14}$ 時， R^{f12} 為碳

數 2 之全氟伸烷基； $(R^{f11}O)_{m1}$ 為 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{m15}$ 時， R^{f12} 為碳數 3 之直鏈全氟伸烷基。另， R^{f11} 為具有分枝之全氟伸烷基時， R^{f12} 有時會變成具有分枝之全氟伸烷基，譬如 R^{f11} 為 $(CF(CF_3)CF_2O)$ 時， R^{f12} 即為 $CF(CF_3)$ 。

只要 R^{f12} 為不具分枝結構之全氟伸烷基，表面層之耐摩擦性及潤滑性即佳。

【0025】 (R^{11} 基)

就 R^{11} 而言，宜為單鍵、碳數 1~10 之伸烷基、於碳數 1~10 之伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或-NH-之基團、於碳數 2~10 之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團、或是於碳數 2~10 之伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團，且以碳數 1~7 之伸烷基、於碳數 2~7 之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團尤佳。從化合物(1)之易製性觀點來看，宜為選自於由 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2-$ 及 $-CH_2NHCH_2CH_2-$ 所構成群組中之基團(惟，左側與 R^{f12} 鍵結)。

R^{11} 不具極性高且耐藥性及耐光性不夠充分的酯鍵，所以表面層之初始撥水性、耐藥性及耐光性佳。

【0026】 (R^{12} 基)

就 R^{12} 而言，宜為碳數 1~10 之伸烷基、或是於碳數 2~10 之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團，且以碳數 1~7 之伸烷基、或是於碳數 2~7 之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團尤佳。從化合物(1)之易製性觀點來看，宜為 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ (惟，右側與 Si 鍵結)。

R^{12} 不具極性高且耐藥性及耐光性不夠充分的酯鍵，所以表面層之初始撥水性、耐藥性及耐光性佳。

從表面層之耐光性優異的觀點來看， R^{12} 以不具醚性氧原子者尤佳。

化合物(1)中之 2 個 R^{12} 可為相同基團，亦可為不同基團。

【0027】 $(SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1})$ 基

$SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}$ 為水解性矽基。

化合物(1)末端具有 2 個水解性矽基。該結構之化合物(1)會與基材牢固地化學鍵結，所以表面層的耐摩擦性優異。

又，化合物(1)僅一末端具有水解性矽基。該結構之化合物(1)很難凝集，所以表面層有優異的外觀。

【0028】 X^1 為水解性基。水解性基係藉由水解反應變成羥基之基。即，化合物(1)末端之 $Si-X^1$ 會因為水解反應而變成矽烷醇基 ($Si-OH$)。矽烷醇基則進一步在分子間起反應而形成 $Si-O-Si$ 鍵。另外，矽烷醇基會與基材表面之羥基(基材- OH)進行脫水縮合反應而形成化學鍵(基材- $O-Si$)。

【0029】 X^1 可列舉烷氧基、鹵素原子、鹽基、異氰酸酯基 ($-NCO$)等。烷氧基以碳數 1~4 之烷氧基為宜。

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

【0030】 R^{13} 為氫原子或 1 價烴基。1 價烴基可列舉烷基、環烷基、烯基、烯丙基等。

R^{13} 宜為 1 價烴基，且以 1 價飽和烴基尤佳。1 價飽和烴基之碳數宜為 1~6，且以 1~3 較佳，1~2 尤佳。 R^{13} 之碳數若在該範圍內，便容易製造化合物(1)。

【0031】 $n1$ 宜為 0 或 1，且以 0 尤佳。藉由 1 個水解性矽基中存在有多數個 X^1 ，可使與基材之密著性更加牢固。

【0032】 $SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}$ 宜為 $Si(OCH_3)_3$ 、 $SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $SiCl_3$ 、 $Si(OCOCH_3)_3$ 、 $Si(NCO)_3$ 。從工業製造之易處

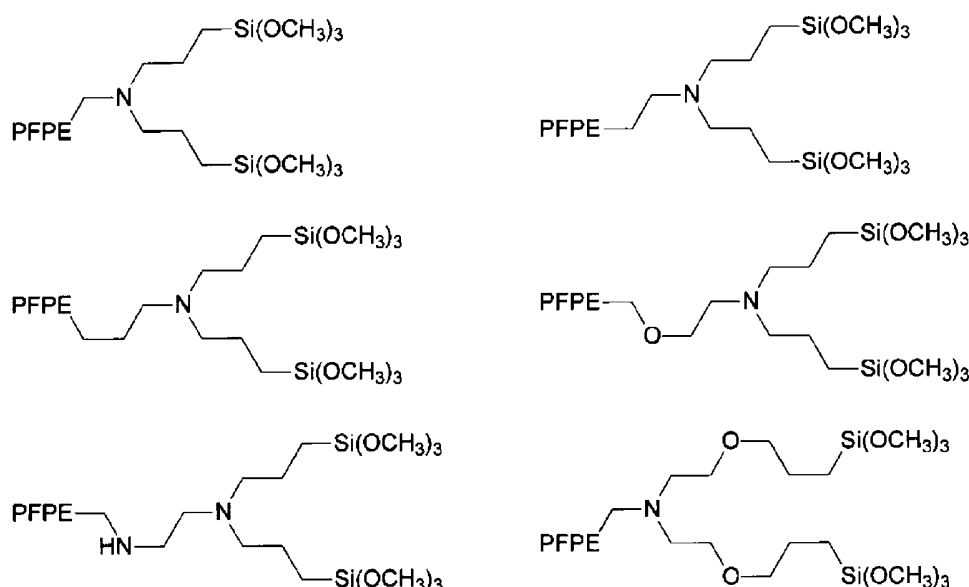
置性觀點來看，以 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 尤佳。

化合物(1)中之 2 個 $\text{SiR}^{13}_{n1}\text{X}^1_{3-n1}$ 可為相同基團，亦可為不同基團。
從化合物(1)之易製性觀點來看，宜為相同基團。

【0033】 (化合物(1)的理想形態)

化合物(1)可列舉如下式化合物。由工業上容易製造、好處置、撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐藥性及耐光性更為優異的觀點來看，以該化合物為宜。

【0034】 [化 1]



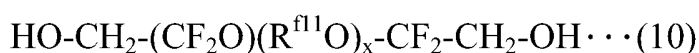
【0035】 惟，PFPE 為多氟聚醚鏈，即 $\text{A}^1\text{-O-Q}^1\text{-(R}^{f11}\text{O)}_{m1}\text{-R}^{f12}$ 。PFPE 之理想形態係將上述之理想 A^1 、 Q^1 、 $(\text{R}^{f11}\text{O)}_{m1}$ 及 R^{f12} 予以組合而成者。

【0036】 (化合物(1)之製造方法)

化合物(1)之製造方法可列舉如下述方法(1)~(3)。

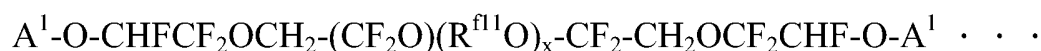
【0037】 <方法(1)>

起始物質係使用市售之下式(10)所示化合物(10)。



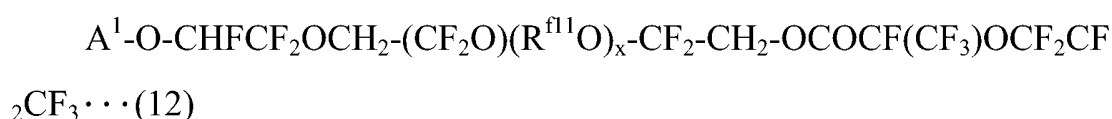
【0038】 在鹼性化合物存在下，使 $\text{A}^1\text{-O-CF=CF}_2$ 對化合物(10)進行反應而獲得下式(11)所示化合物(11)、下式(3A)所示化合物(3A)及

未反應之化合物(10)之混合物。

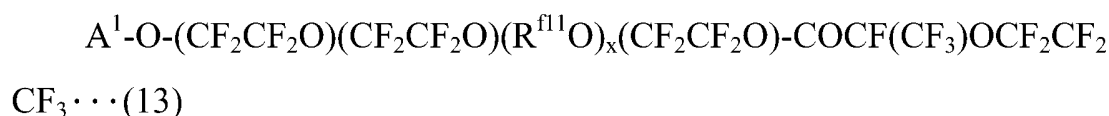


(3A)

【0039】 從混合物單離出化合物(11)，利用化合物(11)與 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$ 之酯化反應而獲得下式(12)所示化合物(12)。該酯化反應亦可為化合物(11)與其他醯氟、醯氯、醯溴、酸酐等之反應。



【0040】 使用氟氣將化合物(12)之氫原子取代成氟原子而獲得下式(13)所示化合物(13)。該氟化步驟可按照例如國際公開第 2000/56694 號中記載之方法等來實施。



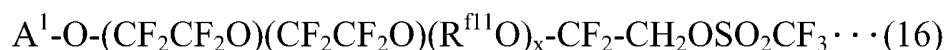
【0041】 使醇類(甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇等；以下表記為 ROH 且 R 為烷基)對化合物(13)起作用而獲得下式(14)所示化合物(14)。



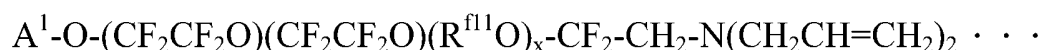
【0042】 使用還原劑(硼氫化鈉、鋁氫化鋰等)使化合物(14)進行氫還原而獲得下式(15)所示化合物(15)。



【0043】 在鹼性化合物存在下，使 CF_3SO_2Cl 對化合物(15)進行反應而獲得下式(16)所示化合物(16)。

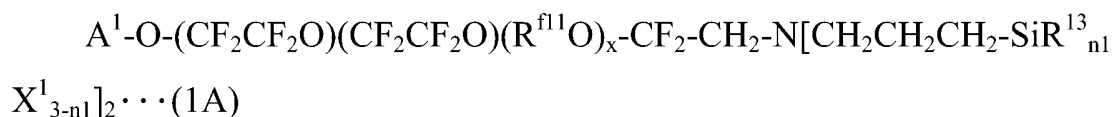


【0044】 在鹼性化合物存在下，使 $HN(CH_2CH=CH_2)_2$ 對化合物(16)進行反應而獲得下式(17)所示化合物(17)。



(17)

【0045】 使化合物(17)與 $\text{HSiR}^{13}_{\text{nl}}\text{X}^1_{3-\text{nl}}$ 進行矽氫化反應而獲得下式(1A)所示化合物(1A)。矽氫化反應宜使用鉑等過渡金屬觸媒或有機過氧化物等自由基產生劑來進行。



另，若將上述式按每一氧全氟伸烷基單元彙整表示，化合物(1A)可以下述表示。

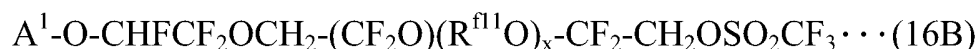


【0046】 <方法(2)>

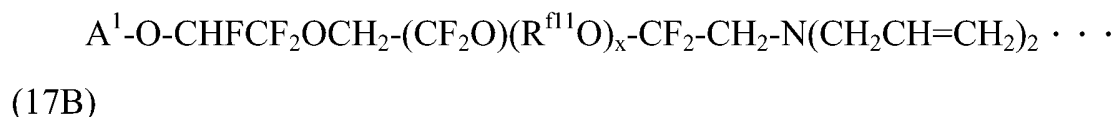
起始物質係使用方法(α)中所製得之化合物(11)。



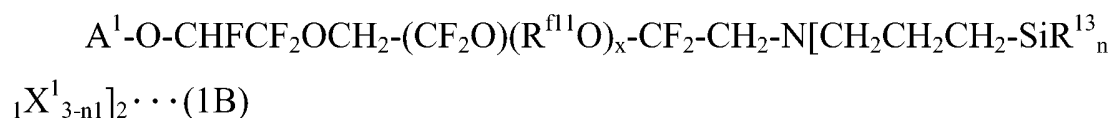
【0047】 在鹼性化合物存在下，使 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 對化合物(11)進行反應而獲得下式(16B)所示化合物(16B)。



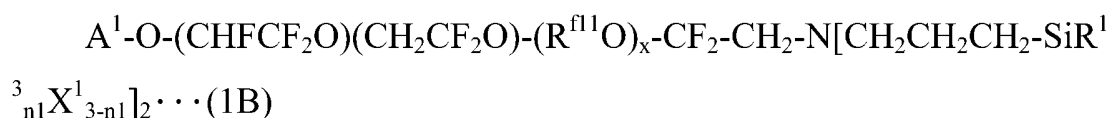
【0048】 在鹼性化合物存在下，使 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 對化合物(16B)進行反應而獲得下式(17B)所示化合物(17B)。



【0049】 使化合物(17B)與 $\text{HSiR}^{13}_{\text{nl}}\text{X}^1_{3-\text{nl}}$ 進行矽氫化反應而獲得下式(1B)所示化合物(1B)。

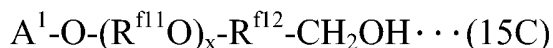


另，若將上述式按每一氧氟伸烷基單元/氧全氟伸烷基單元彙整表示，化合物(1B)可以下述表示。



【0050】 <方法(3)>

起始物質係使用以國際公開第 2013/121984 號中記載之方法等公知方法製得的下式(15C)所示化合物(15C)。



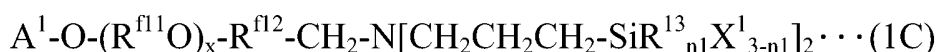
【0051】 在鹼性化合物存在下，使 CF_3SO_2Cl 對化合物(15C)進行反應而獲得下式(16C)所示化合物(16C)。



【0052】 在鹼性化合物存在下，使 $HN(CH_2CH=CH_2)_2$ 對化合物(16C)進行反應而獲得下式(17C)所示化合物(17C)。



【0053】 使化合物(17C)與 $HSiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}$ 進行矽氫化反應而獲得下式(1C)所示化合物(1C)。



【0054】 (本化合物)

本化合物可為 1 種化合物(1)所構成之單一化合物，亦可為 A^1 、 Q^1 、 $(R^{f11}O)_{m1}$ 、 R^{f12} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 $SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}$ 等互異之 2 種以上化合物(1)所構成之混合物。

本發明中，單一化合物之化合物(1)係指除了在 $m1$ 數上具有分布以外其他皆相同之化合物群組。

【0055】 本化合物之數量平均分子量以 500~20,000 為宜，800~10,000 較佳，1,000~8,000 尤佳。數量平均分子量只要在該範圍內，耐摩擦性即佳。

【0056】 [含氟醚組成物]

本發明之含氟醚組成物(以下亦表記為本組成物)為含有化合物(1)與化合物(1)以外之含氟醚化合物的組成物。其他含氟醚化合物可列舉：化合物(1)之製造過程中副生成之含氟醚化合物、可與化合物(1)使用在相同用途上之公知的(尤其是市售的)含氟醚化合物等。其他含氟醚化合物係少有降低化合物(1)特性之虞的化合物，且相對於本組成物中之化合物(1)的相對含量以少有降低化合物(1)特性之虞的量為宜。

其他含氟醚化合物為化合物(1)之製造過程中副生成之含氟醚化合物時，便容易於製造化合物(1)時進行化合物(1)的精製，可簡化精製步驟。其他含氟醚化合物為可與化合物(1)使用在相同用途上之公知的含氟醚化合物時，有時可發揮補充化合物(1)特性等新的作用效果。

【0057】 前述其他含氟醚化合物宜為選自於由下述含氟醚化合物(2)、下述含氟醚化合物(3)及下述含氟醚化合物(4)所構成群組中之至少 1 種。

含氟醚化合物(2)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，具有前述 $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}]_2$ 之基團鍵結在前述 $(R^{f11}O)_{m1}$ 兩側者；

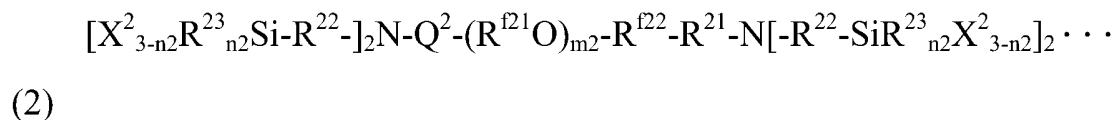
含氟醚化合物(3)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，具有前述 A^1 之基團鍵結在前述 $(R^{f11}O)_{m1}$ 兩側者；

含氟醚化合物(4)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，前述 $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}]_2$ 已被取代成 $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}]_{2-t}[-R^{15}]_t$ (惟， R^{15} 係加成 $HSiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}$ 後會成為 $-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}$ 之含不飽和鍵基團或是該含不飽和鍵基團之異構物基團， t 為 1 或 2) 者。

從少有降低化合物(1)特性之虞的觀點來看，含氟醚化合物(2)宜為後述化合物(2)，含氟醚化合物(3)宜為後述化合物(3)，含氟醚化合物(4)宜為後述化合物(4)。

【0058】 (化合物(2))

化合物(2)為下式(2)所示含氟醚化合物。



惟， Q^2 為單鍵、伸烷基、於伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或 $-NH-$ 之基團、於碳數 2 以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或 $-NH-$ 之基團、於碳數 2 以上之伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或 $-NH-$ 之基團、含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基、於含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或 $-NH-$ 之基

團、於含有 1 個以上氫原子之碳數 2 以上之氟伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團、或是於含有 1 個以上氫原子之碳數 2 以上之氟伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團； R^{f21} 及 R^{f22} 分別獨立為全氟伸烷基； $m2$ 為 2~200 之整數； $(R^{f21}O)_{m2}$ 可由 2 種以上 $R^{f21}O$ 構成； R^{21} 為單鍵、伸烷基、或是於伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或-NH-之基團、於碳數 2 以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團、或是於碳數 2 以上之伸烷基末端(惟，與 N 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團； R^{22} 為伸烷基、或是於碳數 2 以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團； R^{23} 為氫原子或 1 價烴基； X^2 為水解性基； $n2$ 為 0~2 之整數；4 個 $[-R^{22}-SiR^{23}_{n2}X^2_{3-n2}]$ 可不必全部為相同基團。

【0059】 就 Q^2 而言，可列舉與化合物(1)之 R^{11} 或 Q^1 相同者，理想形態亦同。

Q^2 為含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基、或是於含有 1 個以上氫原子之碳數 2 以上之氟伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團時，且於 Q^2 之與 $(R^{f21}O)_{m2}$ 鍵結側之末端不存在醚性氧原子或-NH-時， Q^2 之與 $(R^{f21}O)_{m2}$ 鍵結側之末端之碳原子上會至少鍵結 1 個氫原子。

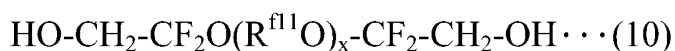
$(R^{f21}O)_{m2}$ 、 R^{f22} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 $SiR^{23}_{n2}X^2_{3-n2}$ 分別可列舉與化合物(1)之 $(R^{f11}O)_{m1}$ 、 R^{f12} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 $SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}$ 相同者，理想形態亦同。

【0060】 (化合物(2)之製造方法)

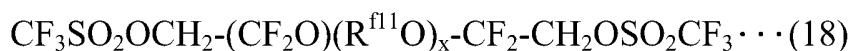
化合物(2)之製造方法可列舉如下述方法(4)。

【0061】 <方法(4)>

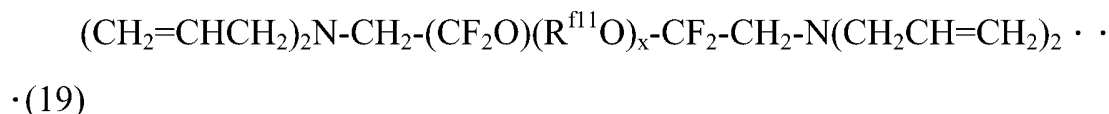
起始物質係使用市售之下式(10)所示化合物(10)。



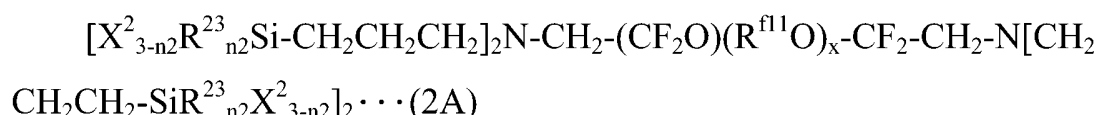
【0062】 在鹼性化合物存在下，使 CF_3SO_2Cl 對化合物(10)進行反應而獲得下式(18)所示化合物(18)。



【0063】 在鹼性化合物存在下，使 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 對化合物(18)進行反應而獲得下式(19)所示化合物(19)。

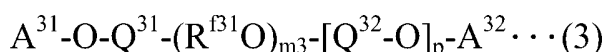


【0064】 使化合物(19)與 $\text{HSiR}^{23}_{\text{n2}}\text{X}^2_{3-\text{n2}}$ 進行矽氫化反應而獲得下式(2A)所示化合物(2A)。



【0065】 (化合物(3))

化合物(3)為下式(3)所示含氟醚化合物。



惟， A^{31} 及 A^{32} 分別獨立為碳數 1~20 之全氟烷基； Q^{31} 為單鍵、含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基、於含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基末端(惟，與 $\text{A}^{31}-\text{O}$ 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子之基團、於含有 1 個以上氫原子之碳數 2 以上之氟伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團、或是於含有 1 個以上氫原子之碳數 2 以上之氟伸烷基末端(惟，與 $\text{A}^{31}-\text{O}$ 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團； Q^{32} 為含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基、或是於含有 1 個以上氫原子之碳數 2 以上之氟伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團； R^{f31} 為全氟伸烷基； m3 為 2~200 之整數； $(\text{R}^{\text{f31}}\text{O})_{\text{m3}}$ 可由 2 種以上 $\text{R}^{\text{f31}}\text{O}$ 構成； Q^{31} 為單鍵時 p 為 0， Q^{31} 為單鍵以外時 p 為 1。

【0066】 A^{31} 、 Q^{31} 、 $(\text{R}^{\text{f31}}\text{O})_{\text{m3}}$ 、 Q^{32} 、 A^{32} 分別可列舉與化合物(1)之 A^1 、 Q^1 、 $(\text{R}^{\text{f31}}\text{O})_{\text{m3}}$ 、 Q^1 (惟，單鍵除外)、 A^1 相同者，理想形態亦同。從可有效利用製造化合物(1)時副生成之化合物的觀點來看，分別與化合物(1)之 A^1 、 Q^1 、 $(\text{R}^{\text{f1}}\text{O})_{\text{m1}}$ 、 Q^1 (惟，單鍵除外)、 A^1 相同為宜。

Q^{31} 為含有 1 個以上氫原子之氟伸烷基、或是於含有 1 個以上氫原子之碳數 2 以上之氟伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團時，

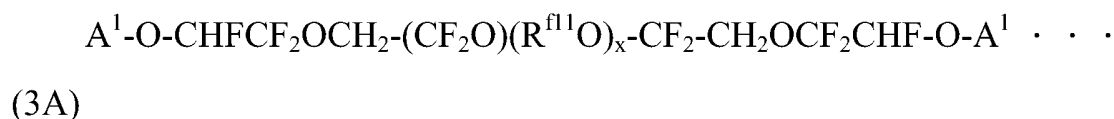
且於 Q^{31} 之與 $(R^{31}O)_{m3}$ 鍵結側之末端不存在醚性氧原子時， Q^{31} 之與 $(R^{31}O)_{m3}$ 鍵結側之末端之碳原子上會至少鍵結 1 個氫原子。

【0067】 (化合物(3)之製造方法)

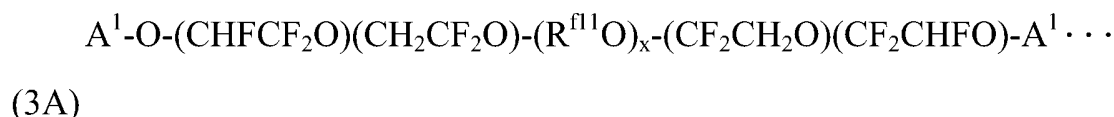
化合物(3)之製造方法可列舉如下述方法(5)及(6)。

【0068】 <方法(5)>

從方法(1)中所得化合物(11)、化合物(3A)及未反應之化合物(10)之混合物單離出化合物(3A)。

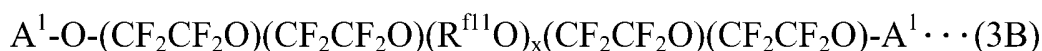


另，若將上述式按每一氧氟伸烷基單元/氧全氟伸烷基單元彙整表示，化合物(3A)可以下述表示。



【0069】 <方法(6)>

以氟氣使化合物(3A)氟化而獲得化合物(3B)。



【0070】 Q^{31} 為單鍵且 p 為 0 之化合物(3)亦可使用市售物。市售物可列舉 FOMBLIN(註冊商標)M、FOMBLIN(註冊商標)Y、FOMBLIN(註冊商標)Z(以上皆 Solvay Solexis 公司製)、Krytox(註冊商標)(杜邦公司製)、Demnum(註冊商標)(大金工業公司製)等。

【0071】 化合物(4)為化合物(1)之 $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]_2$ 被 $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]_2-t[-R^{15}]_t$ 取代之化合物， $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]_2-t[-R^{15}]_t$ 以外之部分與化合物(1)為相同化合物。 R^{15} 係藉由矽氫化反應會成為 $[-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]$ 之基團或其異構物基團， t 為 1 或 2。

如前述，藉由使 $HSiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}$ 加成於末端具有不飽和基之烯基部分的矽氫化反應而生成 $[-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]$ 。例如，使 $HSiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}$ 加成於 $-N(CH_2CH=CH_2)_2$ 而成為 $-N[-CH_2CH_2CH_2-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]_2$ 。此時之

($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)為 R^{15} 。在矽氫化反應中，有時會發生以下副反應：生成 R^{15} 之末端不飽和基異構化到非末端位置、即所謂內烯烴(inner olefine)之烯基。例如， $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 異構化成 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 。於非末端位置具有不飽和基之烯基部分不會與 $\text{HSiR}^{13}_{\text{nl}}\text{X}^1_{3-\text{nl}}$ 反應而殘留。

在製造化合物(1)之矽氫化反應中， R^{15} 未反應而殘留或 R^{15} 異構化時，會副生成末端為 $-\text{N}[-\text{R}^{12}-\text{SiR}^{13}_{\text{nl}}\text{X}^1_{3-\text{nl}}]_2-[\text{R}^{15}]_t$ 之化合物，該化合物即化合物(4)。

【0072】 (本組成物之組成)

本組成物中，本化合物及其他含氟醚化合物之合計比率相對於本組成物佔 80~100 質量%為宜，85~100 質量%尤佳。即，不純物比率佔 20 質量%以下為宜，15 質量%以下尤佳。本化合物及其他含氟醚化合物之比率只要在前述範圍內，表面層之撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐藥性及耐光性即佳。

【0073】 相對於本化合物及其他含氟醚化合物之合計，其他含氟醚化合物之比率宜超過 0 質量%且低於 40 質量%，超過 0 質量%且在 30 質量%以下較佳，超過 0 質量%且在 20 質量%以下尤佳。即，本化合物之比率宜超過 60 質量%且低於 100 質量%，70 質量%以上且低於 100 質量%較佳，80 質量%以上且低於 100 質量%尤佳。本化合物及其他含氟醚化合物之比率只要在前述範圍內，表面層之撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐藥性及耐光性即佳。

【0074】 另外，其他含氟醚化合物含有化合物(2)、化合物(3)及化合物(4)中之至少 1 種時，本組成物之組成如下。

相對於本醚組成物，本醚組成物中之本化合物、化合物(2)、化合物(3)及化合物(4)之合計比率宜超過 60 質量%且在 100 質量%以下，70~100 質量%較佳，80~100 質量%尤佳。即，本化合物、化合物(2)、化合物(3)及化合物(4)以外之含氟醚化合物與不純物之合計比率宜低於 40 質量%，30 質量%以下較佳，20 質量%以下尤佳。

相對於本化合物、化合物(2)、化合物(3)及化合物(4)之合計，化

合物(2)之比率宜為 0 質量%以上且低於 40 質量%，0~30 質量%較佳，0~20 質量%尤佳。化合物(3)及化合物(4)之比率亦與化合物(2)之比率相同。

惟，相對於本化合物、化合物(2)、化合物(3)及化合物(4)之合計，化合物(2)、化合物(3)及化合物(4)之合計比率宜超過 0 質量%且低於 40 質量%，超過 0 質量%且在 30 質量%以下尤佳。

其他含氟醚化合物含有化合物(2)、化合物(3)及化合物(4)中之至少 1 種時，本組成物之組成只要在前述範圍內，表面層之撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、外觀即佳。

【0075】 [塗佈液]

本發明之塗佈液(以下亦表記為本塗佈液)含有本化合物或本組成物及液狀介質。本塗佈液為液狀即可，可為溶液亦可為分散液。

本塗佈液含有本化合物或本組成物即可，亦可含有本化合物製造步驟中所生成之副生成物等不純物。

本化合物或本組成物之濃度在本塗佈液中宜為 0.001~10 質量%，0.1~1 質量%尤佳。

【0076】 液狀介質以有機溶劑為宜。有機溶劑可為氟系有機溶劑亦可為非氟系有機溶劑，或可含有兩溶劑。

【0077】 氟系有機溶劑可列舉氟化烷烴、氟化芳香族化合物、氟烷基醚、氟化烷基胺、氟醇等。

氟化烷烴宜為碳數 4~8 之化合物。市售物可列舉如 C₆F₁₃H(旭硝子公司製、ASAHIKLIN(註冊商標)AC-2000)、C₆F₁₃C₂H₅(旭硝子公司製、ASAHIKLIN(註冊商標)AC-6000)、C₂F₅CHFCHFCF₃(Chemours 公司製、Vertrel(註冊商標)XF)等。

氟化芳香族化合物可列舉如六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、雙(三氟甲基)苯等。

氟烷基醚宜為碳數 4~12 之化合物。市售物可列舉如 CF₃CH₂OCF₂CF₂H(旭硝子公司製、ASAHIKLIN(註冊商標)AE-3000)、

$\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ (3M 公司製、Novec(註冊商標)7100)、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (3M 公司製、Novec(註冊商標)7200)、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$ (3M 公司製、Novec(註冊商標)7300)等。

氟化烷基胺可列舉如全氟三丙胺、全氟三丁胺等。

氟醇可列舉如 2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟異丙醇等。

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

本塗佈液宜含有 90~99.999 質量%之液狀介質，且含 99~99.9 質量%尤佳。

【0078】 本塗佈液除了本化合物及液狀介質以外，可在不損及本發明效果之範圍內含有其他成分。

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

本塗佈液之其他成分比率佔 10 質量%以下為宜，1 質量%以下尤佳。

【0079】 本塗佈液之固體成分濃度宜為 0.001~10 質量%，0.01~1 質量%尤佳。塗佈液之固體成分濃度係從塗佈液於加熱前之質量與在 120℃ 之對流式乾燥機下加熱 4 小時後之質量算出之值。又，本組成物之濃度可從固體成分濃度與本組成物及溶劑等之饋入量算出。

【0080】 [物品]

本發明之物品於基材表面具有本化合物或本組成物所形成之表面層。

【0081】 (表面層)

在本化合物或本組成物中，藉由本化合物中之水解性矽基($\text{SiR}^{13}_{\text{nl}}\text{X}^{1}_{3-\text{nl}}$)進行水解反應而形成矽烷醇基(Si-OH)，該矽烷醇基在分子間反應而形成 Si-O-Si 鍵，或該矽烷醇基與基材表面之羥基(基材

-OH)進行脫水縮合反應而形成化學鍵(基材-O-Si)。即，本發明之表面層係以本化合物之水解性矽基之一部分或全部已進行水解反應之狀態含有本化合物。

【0082】 表面層之厚度宜為1~100nm，1~50nm尤佳。表面層之厚度只要在前述範圍之下限值以上，便容易充分獲得表面處理之效果。表面層之厚度只要在前述範圍之上限值以下，利用效率即高。表面層之厚度可使用薄膜解析用 X 射線繞射計(RIGAKU 公司製、ATX-G)，利用X射線反射率法取得反射X射線之干涉圖案後，從該干涉圖案之振動周期算出。

【0083】 (基材)

本發明之基材只要是有講求賦予撥水撥油性之基材即無特別限定。基材材料可列舉金屬、樹脂、玻璃、藍寶石、陶瓷、石材及該等之複合材料等。玻璃可經化學強化。基材可經以 SiO₂ 等進行表面處理。

基材以觸控面板用基材、顯示器用基材為宜，且以觸控面板用基材尤其適宜。觸控面板用基材具有透光性。「具有透光性」意指 JIS R 3106：1998(ISO 9050：1990)中所規定之垂直入射型可見光透射率為25%以上。觸控面板用基材之材料宜為玻璃或透明樹脂。

【0084】 (物品之製造方法)

本發明之物品例如可以下述方法製造。

·使用本化合物或本組成物並利用乾式塗佈法將基材表面予以處理而獲得本發明物品之方法。

·利用濕式塗佈法將本塗佈液塗佈於基材表面並使其乾燥而獲得本發明物品之方法。

【0085】 <乾式塗佈法>

本化合物及本組成物可直接用於乾式塗佈法。本化合物及本組成物很適合以乾式塗佈法形成密著性優異之表面層。乾式塗佈法可列舉真空蒸鍍、CVD、濺鍍等手法。從抑制本化合物分解及裝置簡便性的

觀點來看，適合利用真空蒸鍍法。

【0086】 <濕式塗佈法>

濕式塗佈法可列舉旋塗法、擦塗法、噴塗法、刮塗法、浸塗法、模塗法、噴墨法、流動施膜法、輥塗法、澆鑄法、朗謬-布洛傑法、凹版塗佈法等。

【0087】 <後處理>

爲了提升表面層之耐摩擦性，可因應需求進行用以促進本化合物與基材之反應的操作。該操作可列舉加熱、加濕、光照射等。譬如，在具有水分之大氣中將形成有表面層之基材加熱，可促進水解性矽基水解成矽烷醇基之水解反應、基材表面之羥基等與矽烷醇基之反應、矽烷醇基之縮合反應所致之矽氧烷鍵之生成等反應。

表面處理後，既爲表面層中之化合物且不與其他化合物或基材化學鍵結之化合物可視需求除去。具體方法可列舉如對表面層沖洗溶劑之方法、以浸潤過溶劑之布擦拭之方法等。

實施例

【0088】 以下以實施例進一步詳細說明本發明，惟本發明不受該等實施例限定。

以下，符號「%」在未特別提及之前提下，表示「質量%」。又，2 種以上化合物(1)所構成之混合物表記爲「化合物」，化合物(1)與其他含氟醚化合物所構成者表記爲「組成物」。

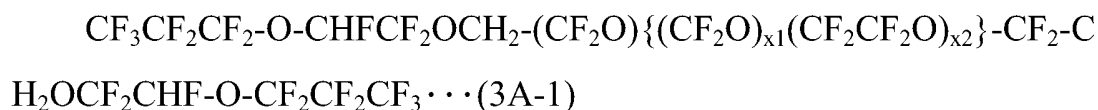
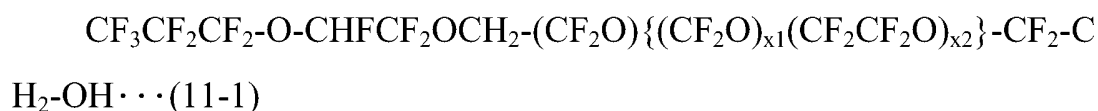
例 1~4、11~14、21~24、26~29、31~33 爲實施例，例 5~10、15~20、25、30、34、35 爲比較例。

【0089】 [例 1：化合物(1A-1)、化合物(3A-1)之製造]

(例 1-1)

於 300mL 之 3 口燒瓶放入 24%KOH 水溶液 24.4g、三級丁醇 33g、化合物 (10-1)(Solvay Solexis 公司製、FLUOROLINK(註冊商標)D4000)220g 並添加 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ (東京化成工業公司製)19.4g。在氮氣體環境下，於 60℃ 下攪拌 8 小時。以稀釋鹽酸水溶

液洗淨 1 次後回收有機相，再以蒸發器進行濃縮而獲得粗生成物 (a)233g。將粗生成物(a)展開於矽膠管柱層析儀中予以分取。展開溶劑依序使用了 $C_6F_{13}CH_2CH_3$ (旭硝子公司製、AC-6000)、AC-6000/ $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (旭硝子公司製、AE-3000)=1/2(質量比)、AE-3000/乙酸乙酯=9/1(質量比)。針對各分液，從 1H -NMR 及 ^{19}F -NMR 之積分值求出末端基之結構及構成單元之單元數(x1、x2)的平均值。藉此得知粗生成物(a)中分別含有 42 莫耳%之化合物(11-1)、49 莫耳%之化合物(3A-1)及 9 莫耳%之化合物(10-1)。獲得化合物(11-1)98.6g(產率：44.8%)及化合物(3A-1)51.9g(產率：23.6%)。



【0090】 化合物(11-1)之 NMR 譜：

1H -NMR(300.4MHz、溶劑：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm)：3.9(2H)、4.2(2H)、5.8~6.0(1H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑：CDCl₃、基準：CFCl₃) δ (ppm)：-52.4~-55.8(42F)、-78.8(1F)、-80.8(1F)、-81.4(1F)、-82.2(3F)、-83.5(1F)、-85.3~-88.2(2F)、-89.4~-91.1(82F)、-130.5(2F)、-145.1(1F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(11-1)之數量平均分子量：4,150。

【0091】 化合物(3A-1)之 NMR 譜：

1H -NMR(300.4MHz、溶劑：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm)：4.2(4H)、5.8~6.0(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑：CDCl₃、基準：CFCl₃) δ (ppm)：-52.4~-55.8(42F)、-78.8(2F)、-80.7(2F)、-82.2(6F)、-85.3~-88.2(4F)、

-89.4~-91.1(84F)、-130.5(4F)、-145.1(2F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(3A-1)之數量平均分子量：4,420。

【0092】 (例 1-2)

於 100mL 之茄形燒瓶放入化合物(11-1)30.0g、氟化鈉粉末 0.9g、二氯五氟丙烷(旭硝子公司製、AK-225)30g 並添加 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 3.5g。在氮氣體環境下，於 50℃ 下攪拌 24 小時。以加壓過濾器除去氟化鈉粉末後，將過剩的 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 及 AK-225 減壓餾去。將所得粗生成物以 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ (旭硝子公司製、AC-2000)稀釋並使其通過矽膠管柱，以蒸發器濃縮所回收之溶液而獲得化合物(12-1)31.8g(產率：98.8%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CHFCH}_2\text{-(CF}_2\text{O)}\{(\text{CF}_2\text{O)}_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x2}\}\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3\cdots(12-1)$

【0093】 化合物(12-1)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：4.2(2H)、4.7(2H)、5.8~6.0(1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-52.4~-55.8(42F)、-78.8~-88.2(17F)、-89.4~-91.1(82F)、-130.3(2F)、-130.5(2F)、-132.5(1F)、-145.1(1F)。

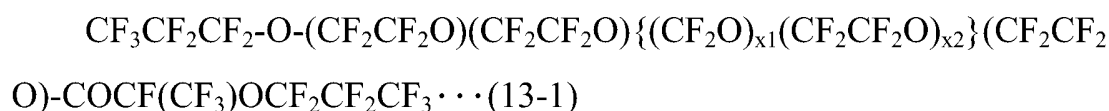
單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(12-1)之數量平均分子量：4,460。

【0094】 (例 1-3)

於 1L 鍍製高壓釜之氣體出口直列設置有保持 20℃ 之冷卻器、NaF 粒充填層及保持 0℃ 之冷卻器。並設置有液體回流管線，該液體回流管線可從保持 0℃ 之冷卻器將凝集之液體送回高壓釜。

於高壓釜中投入 $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (以下亦表記為 CFE-419)750g，並保持 25℃ 同時進行攪拌。於高壓釜中在 25℃ 下噴入 1 小時的氮氣後，在 25℃、流速 2.0L/小時下噴入 1 小時的 20% 氟氣。

接著，在相同流速下噴入 20%氟氣同時耗費 4.3 小時將已於 CFE-419 124g 中溶解有化合物(12-1)31.0g 之溶液注入高壓釜。在相同流速下噴入 20%氟氣，同時將高壓釜內壓加壓至 0.15MPa(表壓)。將 CFE-419 中含有 0.05g/mL 之苯的苯溶液 4mL 注入高壓釜內並從 25℃加熱至 40℃後，關閉高壓釜之苯溶液注入口。攪拌 15 分鐘後再次注入苯溶液 4mL 並保持 40℃，然後關閉注入口。同樣的操作再重複 3 次。苯之注入總量為 0.17g。在相同流速下噴入 20%氟氣並持續攪拌 1 小時。令高壓釜內之壓力為大氣壓並噴入 1 小時的氮氣。以蒸發器將高壓釜之內容物濃縮而獲得化合物(13-1)31.1g(產率 98.5%)。



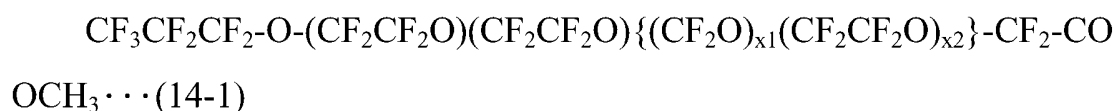
【0095】 化合物(13-1)之 NMR 譜：

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-52.4~-55.7(42F)、-78.8~-88.1(11F)、-89.4~-91.1(92F)、-91.5(2F)、-130.3(2F)、-130.5(2F)、-132.5(1F)。

單元數 $x1$ 之平均值：21，單元數 $x2$ 之平均值：20，化合物(13-1)之數量平均分子量：4,550。

【0096】 (例 1-4)

於四氟乙烯-全氟(烷氧乙基醚)共聚物(以下亦表記為 PFA)製圓底燒瓶放入化合物(13-1)30.0g 及 AK-225 60g。以冰浴冷卻同時攪拌，並在氮氣體環境下從滴下漏斗徐緩地滴下甲醇 2.0g。以氮起泡攪拌 12 小時。以蒸發器將反應混合物濃縮而獲得化合物(14-1)27.6g(產率 98.8%)。



【0097】 化合物(14-1)之 NMR 譜：

^1H -NMR(300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：3.9(3H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：
-52.4~-55.8(42F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(92F)、-130.5(2F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(14-1)
之數量平均分子量：4,230。

【0098】 (例 1-5)

於 100mL 之 3 口茄形燒瓶內，使氯化鋰 0.18g 溶解於乙醇 18.3g。
於其中加入化合物(14-1)25.0g，以冰浴冷卻同時徐緩地滴下已於乙醇
22.5g 中溶解有硼氫化鈉 0.75g 之溶液。解除冰浴，徐緩地升溫至室溫
同時持續攪拌。在室溫下攪拌 12 小時後，滴下鹽酸水溶液直到液性成
為酸性為止。添加 AC-2000 20mL，以水洗淨 1 次並以飽和食鹽水洗淨
1 次後回收有機相。將所回收之有機相以蒸發器濃縮而獲得化合物
(15-1)24.6g(產率 99.0%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)(CF}_2\text{CF}_2\text{O)\{(CF}_2\text{O)}_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x2}\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{OH}\cdots(15-1)$ 。

【0099】 化合物(15-1)之 NMR 譜：

^1H -NMR(300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：
3.9(2H)。

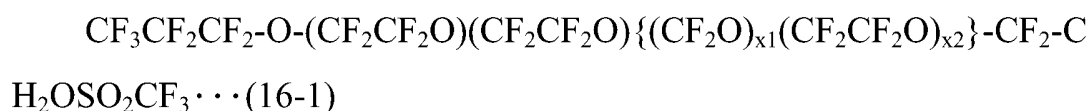
^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：
-52.4~-55.7(42F)、-81.4(1F)、-82.2(3F)、-83.4(1F)、-89.4~-91.1(90F)、
-130.5(2F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(15-1)
之數量平均分子量：4,200。

【0100】 (例 1-6)

於 100mL 之 2 口茄形燒瓶放入化合物(15-1)20.0g、1,3-雙(三氟甲
基)苯(東京化成工業公司製)20.0g、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (和光純藥工業公司
製)1.01g 及三乙胺 1.00g，於氮氣體環境下在室溫下攪拌 4 小時。反應
結束後添加 15g 之 AK-225，並以水及飽和食鹽水各洗淨 1 次後回收有
機相。將所回收之有機相以蒸發器濃縮而獲得化合物(16-1)20.3g(產

率 99%)。



【0101】 化合物(16-1)之 NMR 譜：

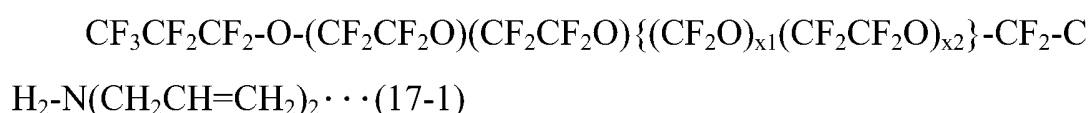
$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：
4.6(2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：
-52.4~-55.7(42F)、-74.1(3F)、-76.1(1F)、-79.5(1F)、-82.2(3F)、
-89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

單元數 $x1$ 之平均值：21，單元數 $x2$ 之平均值：20，化合物(16-1)
之數量平均分子量：4,340。

【0102】 (例 1-7)

於 50mL 之茄形燒瓶內放入化合物(16-1)15.0g、1,3-雙(三氟甲基)
苯(東京化成工業公司製)15.0g、 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (東京化成工業公
司製)2.27g 及三乙胺 0.68g，於氮氣體環境下在 90°C 下攪拌 24 小時。
反應結束後添加 15g 之 AK-225，並以水及飽和食鹽水各洗淨 1 次且回
收有機相後，與矽膠 1.5g 混合再以濾器過濾回收有機相。將所回收之
有機相以蒸發器濃縮而獲得化合物(17-1)14.4g(產率 98%)。



【0103】 化合物(17-1)之 NMR 譜：

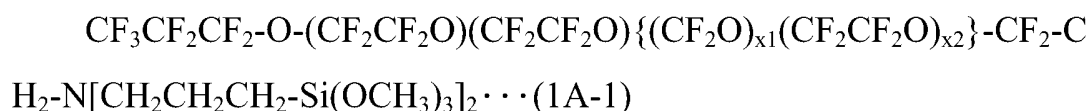
$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：
3.0(2H)、3.2(4H)、5.1(4H)、5.8(2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：
-52.4~-55.7(42F)、-74.4(1F)、-76.6(1F)、-82.2(3F)、
-89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

單元數 $x1$ 之平均值：21，單元數 $x2$ 之平均值：20，化合物(17-1)
之數量平均分子量：4,280。

【0104】 (例 1-8)

於 100mL 之 PFA 製茄形燒瓶放入化合物(17-1)12.0g、鉑/1,3-二乙
烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物之二甲苯溶液(含鉑量：
2%)0.03g、HSi(OCH₃)₃ 1.3g、二甲亞碲 0.01g 及 1,3-雙(三氟甲基)苯
(東京化成工業公司製)0.5g，並在 40℃下攪拌 10 小時。反應結束後減
壓餾去溶劑等，以孔徑 0.2μ m 之膜濾器過濾而獲得組成物(1)11.9g(產
率 92%)，該組成物(1)係由化合物(17-1)之 2 個烯丙基被矽氫化的化
合物(1A-1)及化合物(17-1)之 2 個烯丙基在分子內環化所生成的副生成物
構成。矽氫化之轉化率為 100%，無化合物(17-1)殘留。矽氫化之選擇
率為 81%。



【0105】 化合物(1A-1)之 NMR 譜：

¹H-NMR(300.4MHz、溶劑：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm):0.7(4H)、1.6(4H)、2.6(4H)、3.1(2H)、3.6(18H)。

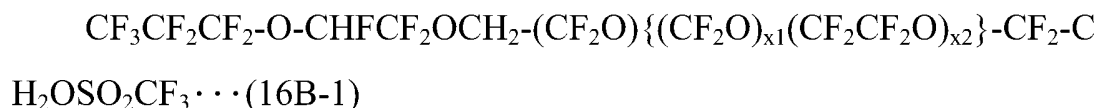
¹⁹F-NMR(282.7MHz、溶劑：CDCl₃、基準：CFCl₃)δ (ppm)：-52.4~-55.7(42F)、-74.4(1F)、-76.6(1F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(1A-1)之數量平均分子量：4,530。

【0106】 [例 2：化合物(1B-1)之製造]

(例 2-1)

將化合物(15-1)變更成例 1-1 所得化合物(11-1)30.0g，1,3-雙(三氟
甲基)苯(東京化成工業公司製)之量變更成 30.0g，CF₃SO₂Cl(和光純藥
工業公司製)之量變更成 1.44g，三乙胺之量變更成 1.45g，除此以外
以與例 1-6 同樣的方式獲得化合物(16B-1)30.6g(產率 99%)。



【0107】 化合物(16B-1)之 NMR 譜：

^1H -NMR(300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：4.2(2H)、4.6(2H)、5.8~6.0(1H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：-51.2~-54.6(42F)、-74.1(3F)、-77.6(1F)、-77.6(2F)、-79.0(1F)、-79.5(1F)、-81.2(3F)、-84.3~-87.2(2F)、-87.9~-91.0(82F)、-129.4(2F)、-144.1(1F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(16B-1)之數量平均分子量：4,280。

【0108】 (例 2-2)

將化合物(16-1)變更成化合物(16B-1)， $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 之量變更成 2.31g，三乙胺之量變更成 0.69g，反應時間變更成 16 小時，除此以外以與例 1-7 同樣的方式獲得化合物(17B-1)14.1g(產率 95%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{-(CF}_2\text{O)}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\cdots(17\text{B-1})$

【0109】 化合物(17B-1)之 NMR 譜：

^1H -NMR(300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：3.0(2H)、3.2(4H)、4.2(2H)、5.1(4H)、5.7~6.0(3H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：-51.2~-54.6(42F)、-73.4(1F)、-75.6(1F)、-77.7(1F)、-79.7(1F)、-81.2(3F)、-84.3~-87.2(2F)、-87.9~-91.0(82F)、-129.4(2F)、-144.1(1F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(17B-1)之數量平均分子量：4,230。

【0110】 (例 2-3)

將化合物(17-1)變更成例 2-2 所得化合物(17B-1)，鉑錯合物溶液之量變更成 0.032g，反應溫度變更成 70°C ，除此以外以與例 1-8 同樣的方式獲得組成物(2)11.7g(產率 92%)，該組成物(2)係由化合物

(17B-1)之 2 個烯丙基被矽氫化的化合物(1B-1)及化合物(17B-1)之 2 個烯丙基在分子內環化所生成的副生成物構成。矽氫化之轉化率為 100%，無化合物(17B-1)殘留。矽氫化之選擇率為 82%。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{-(CF}_2\text{O)}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}\text{-CF}_2\text{-C}$
 $\text{H}_2\text{-N[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3\text{]}_2\cdots(1\text{B-1})$

【0111】 化合物(1B-1)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm):0.7(4H)、1.6(4H)、2.6(4H)、3.1(2H)、3.6(18H)、4.2(2H)、5.8~6.0(1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：-51.2~-54.6(42F)、-73.4(1F)、-75.6(1F)、-77.7(1F)、-79.7(1F)、-81.2(3F)、-84.3~-87.2(2F)、-87.9~-91.0(82F)、-129.4(2F)、-144.1(1F)。

單元數 x_1 之平均值：21，單元數 x_2 之平均值：20，化合物(1B-1)之數量平均分子量：4,470。

【0112】 [例 3：化合物(1C-1)之製造]

(例 3-1)

按照國際公開第 2013/121984 號之實施例 7 中記載之方法獲得化合物(15C-1)。

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x3}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{O}$
 $\text{H}\cdots(15\text{C-1})$ 。

【0113】 化合物(15C-1)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：2.0(1H)、4.0(2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-56.2(3F)、-84.1(54F)、-89.3(54F)、-91.4(2F)、-123.7(2F)、-126.6(52F)、-128.7(2F)。

單元數 x_3 之平均值：13，化合物(15C-1)之數量平均分子量：

4,700。

【0114】 (例 3-2)

將化合物(15-1)變更成例 3-1 所得化合物(15C-1)， $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (和光純藥工業公司製)之量變更成 0.86g，三乙胺之量變更成 1.02g，除此以外以與例 1-6 同樣的方式獲得化合物(16C-1)30.6g(產率 99%)。

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{\text{x}3}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{O}$
 $\text{SO}_2\text{CF}_3\cdots(16\text{C-1})$

【0115】 化合物(16C-1)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：
 4.7(2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：
 -56.3(3F)、-74.0(3F)、-84.0(54F)、-89.2(54F)、-91.4(2F)-122.7(2F)、
 -123.6(2F)、-126.6(52F)。

單元數 x3 之平均值：13，化合物(16C-1)之數量平均分子量：
 4,830。

【0116】 (例 3-3)

將化合物 (16-1) 變更成例 3-2 中所得化合物 (16C-1)， $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 之量變更成 2.08g，三乙胺之量變更成 0.63g，除此以外以與例 1-7 同樣的方式獲得化合物(17C-1)14.6g(產率 98%)。

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{\text{x}3}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-N}$
 $(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\cdots(17\text{C-1})$

【0117】 化合物(17C-1)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：
 3.1(2H)、3.2(4H)、5.1(4H)、5.8(2H)。

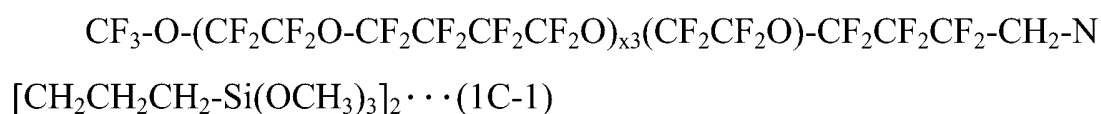
$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：
 -56.3(3F)、-84.0(54F)、-89.2(54F)、-91.4(2F)-120.9(2F)、
 -126.6(54F)。

單元數 x3 之平均值：13，化合物(17C-1)之數量平均分子量：

4,780。

【0118】 (例 3-4)

將化合物(17-1)變更成例 3-3 所得化合物(17C-1)，鉑錯合物溶液之量變更成 0.029g，HSi(OCH₃)₃ 之量變更成 1.2g，除此以外以與例 1-8 同樣的方式獲得組成物(3)11.8g(產率 94%)，該組成物(3)係由化合物(17C-1)之 2 個烯丙基被矽氫化的化合物(1C-1)及化合物(17C-1)之 2 個烯丙基在分子內環化所生成的副生成物構成。矽氫化之轉化率為 100%，無化合物(17C-1)殘留。矽氫化之選擇率為 80%。



【0119】 化合物(1C-1)之 NMR 譜：

¹H-NMR(300.4MHz、溶劑：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm):0.7(4H)、1.6(4H)、2.6(4H)、3.2(2H)、3.6(18H)。

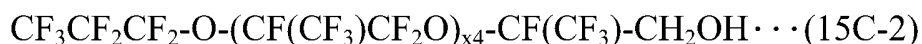
¹⁹F-NMR(282.7MHz、溶劑：CDCl₃、基準：C₆F₆) δ (ppm):-56.3(3F)、-84.0(54F)、-89.2(54F)、-91.4(2F)-120.9(2F)、-126.6(54F)。

單元數 x3 之平均值：13，化合物(1C-1)之數量平均分子量：5,020。

【0120】 [例 4：化合物(1C-2)之製造]

(例 4-1)

將化合物(15-1)變更成化合物(15C-2)(SynQuest Laboratories 製)，CF₃SO₂Cl(和光純藥工業公司製)之量變更成 4.0g，三乙胺之量變更成 4.5g，除此以外以與例 1-6 同樣的方式獲得化合物(16C-2)21.5g(產率 98%)。



【0121】 化合物(16C-2)之 NMR 譜：

¹H-NMR(300.4MHz、溶劑：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm)：

4.9(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：
-74.2(3F)、-78.4~-82.2(38F)、-129.4(2F)、-135.0(1F)、-144.2(6F)。

單元數 x4 之平均值：6，化合物(16C-2)之數量平均分子量：
1,440。

【0122】 (例 4-2)

將化合物(16-1)變更成例 4-1 所得化合物(16C-2)10.0g，1,3-雙(三
氟甲基)苯(東京化成工業公司製)之量變更成 10.0g，
 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 之量變更成 2.67g，三乙胺之量變更成 4.07g，
AK-225 之量變更成 10g，矽膠之量變更成 1.0g，除此以外以與例 1-7
同樣的方式獲得化合物(17C-2)9.5g(產率 98%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_{\text{x4}}\text{-CF(CF}_3\text{)-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{)}_2\cdots$
(17C-2)

【0123】 化合物(17C-2)之 NMR 譜：

^1H -NMR(300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ
(ppm):3.2(6H)、5.1(4H)、5.8(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：
78.4~-82.2(38F)、-129.4(2F)、-131.1(1F)、-144.2(6F)。

單元數 x4 之平均值：6，化合物(17C-2)之數量平均分子量：
1,390。

【0124】 (例 4-3)

將化合物(17-1)變更成例 4-2 所得化合物(17C-2)8.0g，鉑錯合物溶
液之量變更成 0.09g， $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 之量變更成 3.2g，二甲亞砷之量變
更成 0.03g，1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)之量變更成
1.6g，除此以外以與例 1-8 同樣的方式獲得組成物(4)9.0g(產率 96%)，
該組成物(4)係由化合物(17C-2)之 2 個烯丙基被矽氫化的化合物(1C-2)
及化合物(17C-2)之 2 個烯丙基在分子內環化所生成的副生成物構成。
矽氫化之轉化率為 100%，無化合物(17C-2)殘留。矽氫化之選擇率為

82%。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_{x4}\text{-CF(CF}_3\text{)-CH}_2\text{-N[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OC}$
 $\text{H}_3\text{)}_3\text{]}_2\cdots(1\text{C-2})$

【0125】 化合物(1C-2)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm):0.7(4H)、1.6(4H)、2.6(4H)、3.3(2H)、3.6(18H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：-78.4~-82.2(38F)、-129.4(2F)、-131.1(1F)、-144.2(6F)。

單元數 $x4$ 之平均值：6，化合物(1C-2)之數量平均分子量：1,640。

【0126】 [例 5：化合物(4-1)之製造]

(例 5-1)

按照國際公開第 2013/121984 號之實施例 6 中記載之方法獲得化合物(14-2)。

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{x3}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-COOC}$
 $\text{H}_3\cdots(14-2)$ 。

【0127】 化合物(14-2)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：3.9(3H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-56.2(3F)、-84.0(54F)、-89.3(54F)、-91.4(2F)、-119.8(2F)、-126.6(52F)、-127.0(2F)。

單元數 $x3$ 之平均值：13，化合物(14-2)之數量平均分子量：4,730。

【0128】 (例 5-2)

使用化合物(14-2)，按照美國專利提申公開第 2005/0249942 號說明書之段落[0100]~[0104]中記載之方法得到化合物(21-1)後獲得化合物(22-1)。

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{\text{x}3}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CONH}$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdots(21-1)$ 。

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{\text{x}3}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CONH}$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH=CH}_2\cdots(22-1)$ 。

【0129】 (例 5-3)

使用化合物(22-1)，按專利文獻 1 之段落[0121]中記載之方法獲得化合物(4-1)。

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{\text{x}3}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CONH}$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{-N[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3\text{]}_2\cdots(4-1)$ 。

【0130】 化合物(4-1)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz 、 溶 劑 ： CDCl_3 、 基 準 ： TMS) δ (ppm):0.7(4H) 、 1.6(4H) 、 2.4~2.9(10H) 、 3.6(18H) 、 4.4(2H) 。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz 、 溶 劑 ： CDCl_3 、 基 準 ： CFCl_3) δ (ppm) ：
 -56.2(3F) 、 -84.0(54F) 、 -89.3(54F) 、 -91.4(2F) 、 -120.8(2F) 、
 -126.6(52F) 、 -127.2(2F) 。

單元數 x3 之平均值：13，化合物(4-1)之數量平均分子量：
 5,150。

【0131】 [例 6：化合物(4-2)之製造]

(例 6-1)

除了將化合物(14-2)變更成化合物(14-3)(SynQuest Laboratories 製)以外，以與例 5 同樣的方式獲得化合物(4-2)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_{\text{x}4}\text{-CF(CF}_3\text{)-COOCH}_3\cdots(14-3)$

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{O)}_{\text{x}4}\text{-CF(CF}_3\text{)-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{C}$
 $\text{H}_2\text{-N[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3\text{]}_2\cdots(4-2)$

【0132】 化合物(4-2)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz 、 溶 劑 ： CDCl_3 、 基 準 ： TMS) δ (ppm):0.7(4H) 、 1.6(4H) 、 2.4~2.9(10H) 、 3.6(18H) 、 4.5(2H) 。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz 、 溶 劑 ： CDCl_3 、 基 準 ： CFCl_3) δ

(ppm):-78.4~-82.2(38F)、-129.4(2F)、-131.1(1F)、-144.2(6F)。

單元數 x4 之平均值：6，化合物(4-2)之數量平均分子量：1,760。

【0133】 [例 7：化合物(2A-1)之製造]

(例 7-1)

將化合物(15-1)變更成化合物(10-1)30.0g，1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)之量變更成 30.0g，CF₃SO₂Cl(和光純藥工業公司製)之量變更成 2.9g，三乙胺之量變更成 3.0g，除此以外以與例 1-6 同樣的方式獲得化合物(18-1)31.0g(產率 97%)。

CF₃SO₂OCH₂-(CF₂O){(CF₂O)_{x1}(CF₂CF₂O)_{x2}}-CF₂-CH₂OSO₂CF₃···
(18-1)

【0134】 化合物(18-1)之 NMR 譜：

¹H-NMR(300.4MHz、溶劑：CDCl₃、基準：TMS)δ (ppm)：
4.6(2H)。

¹⁹F-NMR(282.7MHz、溶劑：CDCl₃、基準：C₆F₆)δ (ppm)：
-51.2~-54.6(42F)、-74.1(6F)、-77.0(2F)、-79.0(2F)、
-87.5~-91.0(80F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(18-1)之數量平均分子量：4,150。

【0135】 (例 7-2)

將化合物(16-1)變更成例 7-1 所得化合物(18-1)25.0g，1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)之量變更成 25.0g，HN(CH₂CH=CH₂)₂之量變更成 4.68g，三乙胺之量變更成 4.88g，AK-225 之量變更成 25g，矽膠之量變更成 2.5g，除此以外以與例 1-7 同樣的方式獲得化合物(19-1)23.1g(產率 95%)。

(CH₂=CHCH₂)₂N-CH₂-(CF₂O){(CF₂O)_{x1}(CF₂CF₂O)_{x2}}-CF₂-CH₂-N(CH₂CH=CH₂)₂···(19-1)

【0136】 化合物(19-1)之 NMR 譜：

¹H-NMR(300.4MHz、溶劑：CDCl₃、基準：TMS)δ (ppm)：

3.0(4H)、3.2(8H)、5.1(8H)、5.8(4H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：
-51.2~-54.6(42F)、-77.0(2F)、-79.0(2F)、-87.5~-91.0(80F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(19-1)
之數量平均分子量：4,050。

【0137】 (例 7-3)

將化合物(17-1)變更成例 7-2 所得化合物(19-1)20.0g，鉑錯合物溶液之量變更成 0.1g， $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 之量變更成 4.8g，二甲亞砷之量變更成 0.02g，1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)之量變更成 0.8g，除此以外以與例 1-8 同樣的方式獲得組成物(7)21.3g(產率 95%)，該組成物(7)係由化合物(19-1)之 4 個烯丙基被矽氫化的化合物(2A-1)及化合物(19-1)之 2 個烯丙基在分子內環化所生成的副生成物構成。矽氫化之轉化率為 100%，無化合物(19-1)殘留。矽氫化之選擇率為 81%。

$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2\text{O})\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_2\cdots(2\text{A}-1)$

【0138】 化合物(2A-1)之 NMR 譜：

^1H -NMR(300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm):0.7(8H)、1.6(8H)、2.6(8H)、3.0(4H)、3.6(36H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：
-51.2~-54.6(42F)、-77.0(2F)、-79.0(2F)、-87.5~-91.0(80F)。

【0139】 [例 8：化合物(5-1)之製造]

(例 8-1)

於 100mL 之 2 口茄形燒瓶加入例 1-5 所得化合物(15-1)20.0g、硫酸氫四丁銨 0.21g、 $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1.76g 及 30%氫氧化鈉水溶液 2.6g，在 60℃下攪拌 8 小時。反應結束後添加 20g 之 AC-2000，並以稀釋鹽酸水溶液洗淨 1 次後回收有機相。使所回收之有機相通過矽膠管柱，以蒸發器濃縮所回收之溶液而獲得化合物(24-1)19.8g(產率

98.2%)。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}\text{-CF}_2\text{-C}$
 $\text{H}_2\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2\cdots(24-1)$ 。

【0140】 化合物(24-1)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：
 3.7(2H)、4.1(2H)、5.2~5.3(2H)、5.9(1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：
 -52.3~-55.7(42F)、-78.1(1F)、-80.1(1F)、-82.1(3F)、
 -89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

單元數 $x1$ 之平均值：21，單元數 $x2$ 之平均值：20，化合物(24-1)
 之數量平均分子量：4,250。

【0141】 (例 8-2)

將化合物(17-1)變更成例 8-1 所得化合物(24-1)之 5.0g，鉑錯合物
 溶液之量變更成 0.005g， $\text{HSi(OCH}_3)_3$ 之量變更成 0.25g，二甲亞砷之
 量變更成 0.005g，1,3-雙(三氟甲基)苯(東京化成工業公司製)之量變更
 成 0.20g 並將反應時間變更爲 4 小時，除此以外以與例 1-8 同樣的方式
 獲得組成物(8)4.9g(產率 95%)，該組成物(9)係由化合物(24-1)之 1 個烯
 丙基被矽氫化的化合物(5-1)及化合物(24-1)之 1 個烯丙基異構化成內
 烯烴($-\text{CH=CHCH}_3$)的副生成物構成。矽氫化之轉化率爲 100%，無化
 合物(24-1)殘留。矽氫化之選擇率爲 95%。

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O)(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}\text{-CF}_2\text{-C}$
 $\text{H}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3)_3\cdots(5-1)$

【0142】 化合物(5-1)之 NMR 譜：

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

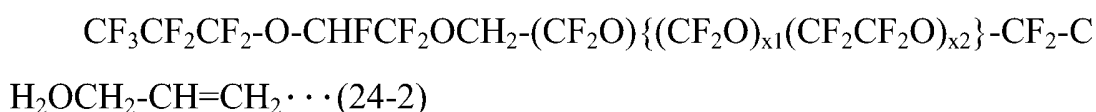
$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：
 -52.4~-55.8(42F)、-78.2(1F)、-80.2(1F)、-82.2(3F)、
 -89.4~-91.1(90F)、-130.5(2F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(5-1)之數量平均分子量：4,370。

【0143】 [例 9：化合物(5-2)之製造]

(例 9-1)

將化合物(15-1)變更成例 1-1 所得化合物(11-1)52.0g，硫酸氫四丁銨之量變更成 0.52g，BrCH₂CH=CH₂ 之量變更成 4.4g，30%氫氧化鈉水溶液之量變更成 6.5g，AC-2000 之量變更成 50g，除此以外以與例 8-1 同樣的方式獲得化合物(24-2)52.4g(產率 99.9%)。



【0144】 化合物(24-2)之 NMR 譜：

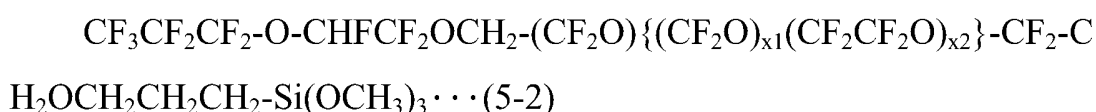
¹H-NMR(300.4MHz、溶劑：CDCl₃、基準：TMS)δ (ppm)：3.7(2H)、4.1(2H)、4.2(2H)、5.2~5.3(2H)、5.8~6.0(2H)。

¹⁹F-NMR(282.7MHz、溶劑：CDCl₃、基準：CFCl₃)δ (ppm)：-52.3~-55.7(42F)、-78.1(1F)、-78.7(1F)、-80.2(1F)、-80.7(1F)、-82.2(3F)、-85.4~-88.2(2F)、-89.4~-91.1(86F)、-130.5(2F)、-145.1(1F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(24-2)之數量平均分子量：4,190。

【0145】 (例 9-2)

除了將化合物(24-1)變更成例 9-1 所得化合物(24-2)以外，以與例 8-2 同樣的方式獲得組成物(9)4.8g(產率 93%)，該組成物(9)係由化合物(24-2)之 1 個烯丙基被矽氫化的化合物(5-2)及化合物(24-2)之 1 個烯丙基異構化成內烯烴(-CH=CHCH₃)的副生成物構成。矽氫化之轉化率為 100%，無化合物(24-2)殘留。矽氫化之選擇率為 94%。



【0146】 化合物(5-2)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：0.7(6H)、1.7(6H)、3.6(11H)、3.8(2H)、4.2(2H)、5.8~6.0(1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： C_6F_6) δ (ppm)：-52.3~-55.7(42F)、-78.2(1F)、-78.7(1F)、-80.3(1F)、-80.7(1F)、-82.2(3F)、-85.4~-88.2(2F)、-89.4~-91.1(82F)、-130.5(2F)、-145.1(1F)。

單元數 x1 之平均值：21，單元數 x2 之平均值：20，化合物(5-2)之數量平均分子量：4,310。

【0147】 [例 10：化合物(6-1)之製造]

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

$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2\text{CF}_2\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{\text{x}3}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3\cdots$ (6-1)。

【0148】 化合物(6-1)之 NMR 譜：

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm):0.6(2H)、1.6(2H)、2.8(1H)、3.3(2H)、3.5(9H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-56.2(3F)、-84.1(54F)、-89.3(54F)、-91.3(2F)、-120.8(2F)、-126.6(52F)、-127.2(2F)。

單元數 x3 之平均值：13，化合物(6-1)之數量平均分子量：4,870。

【0149】 [例 11~20：物品之製造及評估]

使用例 1~10 中所得各化合物或組成物進行基材之表面處理而獲得例 11~20 之物品。以表面處理方法來說，係就各例分別採用下述乾式塗佈法及濕式塗佈法。基材則使用了化學強化玻璃。針對所得物品以下述方法進行評估。結果顯示於表 1 及表 2。

【0150】 (乾式塗佈法)

乾式塗佈係利用真空蒸鍍裝置(ULVAC 公司製、VTR-350M)進行

(真空蒸鍍法)。將例 1~10 中所得各化合物或組成物 0.5g 充填於真空蒸鍍裝置內之鉬製舟皿，並將真空蒸鍍裝置內部排氣至 1×10^{-3} Pa 以下。在升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下之速度下將配置有組成物之舟皿加熱，並在晶體振盪式膜厚計測量到蒸鍍速度超過 $1\text{nm}/\text{秒}$ 之時間點打開擋板，開始對基材表面進行成膜。在膜厚達約 50nm 之時間點關閉擋板，結束對基材表面之成膜。在 200°C 下將堆積有組成物之基材進行加熱處理 30 分鐘後，以 AK-225 洗淨而獲得在基材表面具有表面處理層之物品。

【0151】 (濕式塗佈法)

將例 1~10 中所得各化合物或組成物與作為液狀介質之 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (3M 公司製、Novec(註冊商標)7200)混合，調製出固體成分濃度 0.05% 之塗佈液。將基材浸漬於塗佈液中並放置 30 分鐘後取出基材(浸塗法)。使塗膜在 200°C 下乾燥 30 分鐘後，以 AK-225 洗淨而獲得在基材表面具有表面處理層之物品。

【0152】 (評估方法)

<接觸角之測定方法>

使用接觸角測定裝置(協和界面科學公司製、DM-500)，測定置於表面層表面上之約 $2\mu\text{L}$ 之蒸餾水或正十六烷的接觸角。在表面層表面上不同的 5 處進行測定並算出其平均值。接觸角之算出係使用 2θ 法。

【0153】 <初始接觸角>

針對表面層，以前述測定方法測定初始水接觸角及初始正十六烷接觸角。評估基準如下。

初始水接觸角：

◎(優)： 115° 以上。

○(良)： 110° 以上且低於 115° 。

△(可)： 100° 以上且低於 110° 。

×(不良)：低於 100° 。

初始正十六烷接觸角：

◎(優)：66 度以上。

○(良)：65 度以上且低於 66 度。

△(可)：63 度以上且低於 65 度。

×(不良)：低於 63 度。

【0154】 <耐摩擦性>

針對表面層，依據 JIS L 0849：2013(ISO 105-X12：2001)使用往復式導線試驗機(KNT 公司製)在壓力 98.07kPa、速度 320cm/分下使鋼絲絨 Bonstar(#0000)往復 1 萬次後，測定水接觸角。摩擦後之撥水性(水接觸角)之降低愈小，摩擦所造成的性能降低愈小，則耐摩擦性愈佳。評估基準如下。

◎(優)：往復 1 萬次後之水接觸角變化為 5 度以下。

○(良)：往復 1 萬次後之水接觸角變化超過 5 度且在 10 度以下。

△(可)：往復 1 萬次後之水接觸角變化超過 10 度且在 20 度以下。

×(不良)：往復 1 萬次後之水接觸角變化超過 20 度。

【0155】 <耐鹼性>

耐鹼性試驗：

將物品浸漬於 1 當量濃度 NaOH 水溶液(pH：14)中 5 小時後予以水洗、風乾，並利用前述方法測定水接觸角。試驗後之水接觸角之降低愈小，鹼所造成的性能降低愈小，則耐鹼性愈佳。評估基準如下。

◎(優)：耐鹼性試驗後之水接觸角變化為 5 度以下。

○(良)：耐鹼性試驗後之水接觸角變化超過 5 度且在 10 度以下。

△(可)：耐鹼性試驗後之水接觸角變化超過 10 度且在 20 度以下。

×(不良)：耐鹼性試驗後之水接觸角變化超過 20 度。

【0156】 鹽水噴霧試驗(SST)：

依照 JIS H 8502 進行鹽水噴霧試驗。即，將物品在鹽水噴霧試驗機(Suga Test Instruments Co.,Ltd.製)內暴露在鹽水環境下 300 小時後，

利用前述方法測定水接觸角。試驗後之水接觸角之降低愈小，鹽水所造成的性能降低愈小，則耐鹽水性愈佳。評估基準如下。

◎(優)：鹽水噴霧試驗後之水接觸角變化為 5 度以下。

○(良)：鹽水噴霧試驗後之水接觸角變化超過 5 度且在 10 度以下。

△(可)：鹽水噴霧試驗後之水接觸角變化超過 10 度且在 20 度以下。

×(不良)：鹽水噴霧試驗後之水接觸角變化超過 20 度。

【0157】 <指紋污垢除去性>

將人工指紋液(由油酸與鯊烯所構成之液體)附著於矽橡膠栓之平坦面後，以不織布(旭化成公司製、BEMCOT(註冊商標)M-3)擦拭多餘的油分來備妥指紋印模。將該指紋印模放置於表面層上，在負載 9.8N 下按壓 10 秒鐘。以霧度計測定附有指紋之處的霧度並設為初始值。針對附有指紋之處使用安裝有拭紙的往復式導線試驗機(KNT 公司製)，在負載 4.9N 下進行擦拭。每往復擦拭一次就測定霧度值，並測出霧度從初始值降至 10%以下之擦拭次數。擦拭次數愈少，愈可輕易除去指紋污垢，則指紋污垢擦拭性愈佳。評估基準如下。

◎(優)：擦拭次數為 3 次以下。

○(良)：擦拭次數為 4~5 次。

△(可)：擦拭次數為 6~8 次。

×(不良)：擦拭次數達 9 次以上。

【0158】 <耐光性>

針對表面層，使用桌上型氙弧燈式促進耐光性試驗機(東洋精機公司製、SUNTEST XLS+)在黑板溫度 63℃ 下照射光線(650W/m²、300~700nm)500 小時後，測定水接觸角。促進耐光試驗後之水接觸角的降低愈小，光所造成的性能降低愈小，則耐光性愈佳。評估基準如下。

◎(優)：促進耐光試驗後之水接觸角變化為 5 度以下。

○(良)：促進耐光試驗後之水接觸角變化超過 5 度且在 10 度以下。

△(可)：促進耐光試驗後之水接觸角變化超過 10 度且在 20 度以下。

×(不良)：促進耐光試驗後之水接觸角變化超過 20 度。

【0159】 <潤滑性>

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

◎(優)：動摩擦係數為 0.3 以下。

○(良)：動摩擦係數超過 0.3 且在 0.4 以下。

△(可)：動摩擦係數超過 0.4 且在 0.5 以下。

×(不可)：動摩擦係數超過 0.5。

【0160】 [表 1]

例		11	12	13	14	15
含氟醚 化合物 /組成物	種類	組成物(1): 化合物(1A-1) + 副生成物	組成物(2): 化合物(1B-1) + 副生成物	組成物(3): 化合物(1C-1) + 副生成物	組成物(4): 化合物(1C-2) + 副生成物	化合物(4-1)
	矽氟化轉化率(%)	100	100	100	100	-
	矽氟化選擇率(%)	81	82	80	82	-
乾式 塗佈法	水	◎	○	◎	◎	◎
	正十六烷	◎	◎	◎	◎	◎
	耐摩擦性	○	○	△	△	△
濕式 塗佈法	水	◎	○	◎	◎	◎
	正十六烷	◎	◎	◎	◎	◎
	耐摩擦性	○	○	△	△	△
	耐藥性(鹼)	◎	◎	○	○	×
	耐藥性(鹽水)	◎	◎	◎	○	△
	指紋污垢除去性	◎	◎	◎	○	◎
	耐光性	○	○	○	○	×
潤滑性		◎	◎	○	△	○

【0161】 [表 2]

例		16	17	18	19	20
含氟醚 化合物 /組成物	種類	化合物(4-2)	組成物(7): 化合物(2A-1) +副生成物	組成物(8): 化合物(5-1) +副生成物	組成物(9): 化合物(5-2) +副生成物	化合物(6-1)
	矽氟化轉化率(%)	—	100	100	100	—
	矽氟化選擇率(%)	—	81	95	94	—
乾式 塗佈法	初始接觸角	水	△	◎	○	◎
		正十六烷	△	◎	◎	◎
	耐摩擦性	×	×	×	×	×
濕式 塗佈法	初始接觸角	水	△	◎	○	◎
		正十六烷	△	◎	◎	◎
	耐摩擦性	△	×	×	×	×
	耐藥性(鹼)	×	○	◎	◎	○
	耐藥性(鹽水)	×	○	◎	◎	◎
	指紋污垢除去性	○	×	◎	◎	◎
	耐光性	×	×	△	△	△
	潤滑性	△	△	◎	◎	◎

【0162】 例 11~14 係使用不具酯鍵且於一末端具有 2 個水解性矽基之本化合物，其等之撥水撥油性、耐摩擦性、耐藥性、指紋污垢除去性、潤滑性及耐光性相當優異。

例 15、16 係使用具有酯鍵且於一末端具有 2 個水解性矽基之化合物(4-1)、(4-2)，其等之耐藥性及耐光性很差。吾等認為，耐藥性很差的理由是因為具有水解性高之酯鍵所致。耐光性很差的理由則認為是因為具有鍵結能小的酯鍵所致。

例 17 係使用兩末端具有 2 個水解性矽基之化合物(2A-1)，其耐摩擦性、指紋污垢除去性及耐光性很差。吾等認為，指紋擦拭性很差的理由係因為未反應之末端基使表面物性降低所致。耐摩擦性很差的理由則認為係因為兩末端被固定於基材所致。

例 18~20 係使用含有於一末端僅具有 1 個水解性矽基之化合物(5-1)或化合物(5-2)的組成物或者使用化合物(6-1)，其等之耐摩擦性很差。吾等認為，耐摩擦性很差的理由係因為與基材之反應性基只有 1 個使得與基材之密著性不夠充分所致。

【0163】 [例 21~35：物品之製造及評估]

準備了例 1-1 中被單離之化合物(3A-1)。

準備了例 2-3 所得化合物(1B-1)。

準備了例 7-3 所得化合物(2A-1)。

【0164】 以表 3 所示比率將化合物(1B-1)、化合物(2A-1)、化合物(3A-1)混合調製出組成物。使用各組成物，利用上述濕式塗佈法製造出物品。針對物品測定接觸角並且評估耐摩擦性及潤滑性。結果顯示於表 3。

【0165】 [表 3]

例	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
化合物(3A-1) (%)	0	0	0	0	0	5	10	20	30	40	5	10	15	25	30
化合物(1B-1) (%)	95	90	80	70	60	95	90	80	70	60	90	80	70	50	40
化合物(2A-1) (%)	5	10	20	30	40	0	0	0	0	0	5	10	15	25	30
初始接觸角	水	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
正十六烷	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
耐摩擦性	◎	◎	○	△	x	○	○	○	△	x	◎	◎	○	x	x
潤滑性	◎	◎	○	△	x	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△

【0166】 從例 21~25 得知，於一末端具有 2 個水解性矽基之本

化合物添加兩末端具有 2 個水解性矽基之化合物(2A-1)時，化合物(2A-1)之比率只要低於 40 質量%，表面層即具有實用上的性能。隨著化合物(2A-1)比率增加，有耐摩擦性及潤滑性降低之傾向。

從例 26~30 得知，於一末端具有 2 個水解性矽基之本化合物添加兩末端不具水解性矽基之化合物(3A-1)時，化合物(3A-1)之比率只要低於 40 質量%，表面層即具有實用上的性能。隨著化合物(3A-1)比率增加，有耐摩擦性降低之傾向。

從例 31~35 得知，於一末端具有 2 個水解性矽基之本化合物同時添加兩末端具有 2 個水解性矽基之化合物(2A-1)及兩末端不具水解性矽基之化合物(3A-1)時，化合物(2A-1)及化合物(3A-1)之合計比率只要低於 40 質量%，表面層即具有實用上的性能。隨著化合物(2A-1)及化合物(3A-1)之合計比率增加，有耐摩擦性降低之傾向。

產業上之可利用性

【0167】 本發明之含氟醚化合物適合使用於對觸控面板中構成手指觸摸之面之構件等的基材表面賦予撥水撥油性的表面處理。

另外，在此係援引已於 2015 年 9 月 1 日提申之日本專利申請案 2015-171987 號之說明書、申請專利範圍及摘要之全部內容並納入作為本發明說明書之揭示。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

含氟醚化合物、含氟醚組成物、塗佈液及物品

【中文】

本發明提供一種可形成撥水撥油性、耐摩擦性、指紋污垢除去性、潤滑性、耐藥性及耐光性優異之表面層的含氟醚化合物、含氟醚組成物及塗佈液以及具有表面層的物品。

一種以 $A^1-O-Q^1-(R^{f1}O)_{m1}-R^{f2}-R^{11}-N[-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}]_2$ 表示之含氟醚化合物。惟， A^1 ：碳數1~20之全氟烷基； Q^1 ：單鍵或含有1個以上氫原子之氟伸烷基等； R^{f1} 、 R^{f2} ：全氟氟伸烷基； $m1$ ：2~200之整數； R^{11} ：單鍵、伸烷基等； R^{12} ：伸烷基等； R^{13} ：1價烴基等； X^1 ：水解性基； $n1$ ：0~2之整數。

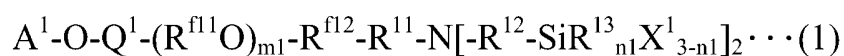
【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】
(無)

【特徵化學式】
(無)

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種含氟醚化合物，係如下式(1)所示：



惟， A^1 為碳數1~20之全氟烷基；

Q^1 為單鍵、含有1個以上氫原子之氟伸烷基、於含有1個以上氫原子之氟伸烷基末端(惟，與 A^1-O 鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子之基團、於含有1個以上氫原子且碳數2以上之氟伸烷基的碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團、或是於含有1個以上氫原子且碳數2以上之氟伸烷基末端(惟，與 A^1-O 鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子之基團；

R^{f11} 及 R^{f12} 分別獨立為全氟伸烷基；

$m1$ 為2~200之整數；

$(R^{f11}O)_{m1}$ 可由2種以上 $R^{f11}O$ 構成；

R^{11} 為單鍵、伸烷基、於伸烷基末端(惟，與N鍵結側之末端除外)具有醚性氧原子或-NH-之基團、於碳數2以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團、或是於碳數2以上之伸烷基末端(惟，與N鍵結側之末端除外)及碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團；

R^{12} 為伸烷基或於碳數2以上之伸烷基之碳-碳原子間具有醚性氧原子或-NH-之基團；

R^{13} 為氫原子或1價烴基；

X^1 為水解性基；

$n1$ 為0~2之整數；

2個 $[-R^{12}-SiR^{13}_{n1}X^1_{3-n1}]$ 可為不同基團。

【第2項】 如請求項1之含氟醚化合物，其中前述 R^{f11} 及前述 R^{f12} 分別獨立為碳數1~6之全氟伸烷基。

- 【第3項】 如請求項 1 或 2 之含氟醚化合物，其中前述 R^{f1} 及前述 R^{f12} 分別獨立為不具有分枝結構之全氟伸烷基。
- 【第4項】 如請求項 1 至 3 中任一項之含氟醚化合物，其中前述 $(R^{f1}O)_{m1}$ 具有 $\{(CF_2O)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}\}$ (惟， $x1$ 、 $x2$ 皆為 1 以上之整數， $x1+x2$ 為 2 以上且 $m1$ 以下之整數，該式表示 $x1$ 個 (CF_2O) 及 $x2$ 個 (CF_2CF_2O) 呈無規配置之結構)。
- 【第5項】 如請求項 1 至 4 中任一項之含氟醚化合物，其中前述 $(R^{f1}O)_{m1}$ 具有 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{x3}$ (惟， $x3$ 為 1 以上且 $m1/2$ 以下之整數)。
- 【第6項】 如請求項 1 至 5 中任一項之含氟醚化合物，其中前述 Q^1 為單鍵、 $-R^{f5}O-$ 或 $-R^{f5}O-R^{f6}O-$ (惟， R^{f5} 、 R^{f6} 分別獨立為具有氫原子之碳數 2~6 之氟伸烷基)。
- 【第7項】 如請求項 1 至 6 中任一項之含氟醚化合物，其中前述 R^{11} 為選自於由 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2CH_2-$ 及 $-CH_2NHCH_2CH_2-$ 所構成群組中之基。
- 【第8項】 如請求項 1 至 7 中任一項之含氟醚化合物，其中前述 R^{12} 為 $-CH_2CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 。
- 【第9項】 如請求項 1 至 8 中任一項之含氟醚化合物，其數量平均分子量為 500~20,000。
- 【第10項】 一種含氟醚組成物，其特徵在於含有：
- 如請求項 1 至 9 中任一項之含氟醚化合物；及
- 前述式(1)所示含氟醚化合物以外之含氟醚化合物；
- 並且，相對於含氟醚組成物，前述含氟醚組成物中之前述式(1)所示含氟醚化合物與其他含氟醚化合物之合計比率為 80~100 質量%；且
- 相對於前述式(1)所示含氟醚化合物與其他含氟醚化合物之合計，前述其他含氟醚化合物之比率超過 0 質量%且低於 40 質量%。

【第11項】如請求項 10 之含氟醚組成物，其中前述其他含氟醚化合物係選自於由下述含氟醚化合物(2)、下述含氟醚化合物(3)及下述含氟醚化合物(4)所構成群組中之至少 1 種；

含氟醚化合物(2)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，具有前述 $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]_2$ 之基團鍵結在前述 $(R^{f1}O)_{ml}$ 兩側者；

含氟醚化合物(3)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，具有前述 A^1 之基團鍵結在前述 $(R^{f1}O)_{ml}$ 兩側者；

含氟醚化合物(4)：前述式(1)所示含氟醚化合物中，前述 $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]_2$ 已被取代成 $-N[-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}]_2-t[-R^{15}]_t$ (惟， R^{15} 係加成 $HSiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}$ 後會成為 $-R^{12}-SiR^{13}_{nl}X^1_{3-nl}$ 之含不飽和鍵基團或是該含不飽和鍵基團之異構物基團， t 為 1 或 2) 者。

【第12項】一種塗佈液，其特徵在於含有：如請求項 1 至 9 中任一項之含氟醚化合物或如請求項 10 或 11 之含氟醚組成物；及液態介質。

【第13項】一種物品，其特徵在於具有一表面層，該表面層係由如請求項 1 至 9 中任一項之含氟醚化合物或如請求項 10 或 11 之含氟醚組成物形成。