



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0141823
(43) 공개일자 2024년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 171/02 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) C09D 7/61 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09D 171/02 (2013.01)
C09D 5/1662 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7029107
(22) 출원일자(국제) 2023년01월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/002450
(87) 국제공개번호 WO 2023/149340
국제공개일자 2023년08월10일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-016446 2022년02월04일 일본(JP)

(71) 출원인
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고

(72) 발명자
오노 히카루
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
아오야마 모토시
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
이와세 다쿠야
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **표면 처리제, 물품, 물품의 제조 방법**

(57) 요약

내산성이 우수한 표면층을 형성할 수 있고, 또한, 장기 보존 안정성이 우수한 표면 처리제, 표면층을 갖는 물품, 및, 물품의 제조 방법의 제공. 본 발명의 표면 처리제는, 플루오로폴리에테르 사슬과 반응성 실릴기를 갖는 함불소에테르 화합물과, 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 이온을 포함하는 표면 처리제로서, 상기 이온의 함유량이 상기 표면 처리제의 전체 질량에 대해 0.05 ~ 2.00 질량ppm 이다.

(52) CPC특허분류

C09D 5/1687 (2013.01)

C09D 7/20 (2018.01)

C09D 7/61 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

플루오로폴리에테르 사슬과 반응성 실릴기를 갖는 함불소에테르 화합물과,

요오드화물 이온 및 브롬화물 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 이온을 포함하는 표면 처리제로서,

상기 이온의 함유량이, 상기 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 0.05 ~ 2.00 질량ppm 인 것을 특징으로 하는 표면 처리제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이온의 함유량이, 상기 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 0.20 ~ 1.50 질량ppm 인, 표면 처리제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 이온의 함유량이, 본 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물의 전체 질량에 대해, 0.5 ~ 20 질량ppm 인, 표면 처리제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플루오로폴리에테르 사슬의 1 개당 분자량이 2,000 ~ 20,000 인, 표면 처리제.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 함불소에테르 화합물이 하기 식 (A1), 하기 식 (A2) 또는 하기 식 (A3) 으로 나타내는 화합물인, 표면 처리제.

$$[R^{f1} - (OR^{f11})_{y1} - O - R^1]_j - L^1 - (R^{11} - T^{11})_{x1}$$

$$\dots (A1)$$

$$(T^{31} - R^{31})_{x3} - L^3 - R^3 - (OR^{f12})_{y2} - O - R^2 - L^2 - ($$

$$R^{21} - T^{21})_{x2} \dots (A2)$$

$$Q^1 [- (OR^{f13})_{y3} - O - R^4 - L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}]_{r1}$$

$$\dots (A3)$$

단,

R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 20 의 플루오로알킬기이며, R^{f11} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f11} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

R^{f11} 은, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f11} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f11} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

R^1 은, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며, R^1 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

L^1 은, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $j+x1$ 개의 유기기로서, R^1 및 R^{11} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,

R^{11} 은, L^1 에 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,

T^{11} 은, $-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$ 이며,

R^{a11} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a11} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a11} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

R^{a12} 는 비가수 분해성기이며, R^{a12} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a12} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

j 는 1 이상의 정수이며,

$z11$ 은 1 ~ 3 의 정수이며,

$x1$ 은 1 이상의 정수이며,

$y1$ 은 1 이상의 정수이며, $y1$ 이 복수 있는 경우, 복수 있는 $y1$ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

R^{f12} 는, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f12} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f12} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며,

L^2 는, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x2$ 개의 유기기로서, R^2 및 R^{21} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,

R^{21} 은, L^2 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,

L^3 은, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x3$ 개의 유기기로서, R^3 및 R^{31} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,

R^{31} 은, L^3 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,

T^{21} 및 T^{31} 은, 각각 독립적으로, $-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$ 이며,

R^{a21} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a21} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a21} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

R^{a22} 는 비가수 분해성기이며, R^{a22} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a22} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

$z21$ 은 1 ~ 3 의 정수이며,

$x2$ 및 $x3$ 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이며,

$y2$ 는 1 이상의 정수이며,

Q^1 은 분기점을 갖는 $r1$ 개의 기이며,

R^{f13} 은, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f13} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f13} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

R^4 는, 각각 독립적으로, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며,

L^4 는, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x4$ 가의 유기기로서, R^4 및 R^{41} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,

R^{41} 은, L^4 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,

T^{41} 은, $-\text{SiR}^{a41}_{z41}\text{R}^{a42}_{3-z41}$ 이며,

R^{a41} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a41} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a41} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

R^{a42} 는 비가수 분해성기이며, R^{a42} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a42} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

$z41$ 은 1 ~ 3 의 정수이며,

$x4$ 는 1 이상의 정수이며,

$y3$ 은 1 이상의 정수이며,

$r1$ 은 3 또는 4 이다.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 액상 매체를 포함하는, 표면 처리제.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 액상 매체가 불소계 유기 용매인, 표면 처리제.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리제로부터 형성된 표면층을 기재 상에 갖는 것으로 하는 물품.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리제를 사용하여, 드라이 코팅법 또는 웨트 코팅법에 의해, 기재 상에 표면층을 형성하는 것을 특징으로 하는 물품의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 표면 처리제, 물품 및 물품의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기재의 표면에 발수발유성, 방오성 등을 부여하기 위해서, 플루오로폴리에테르 사슬과 반응성 실릴기를 갖는 함불소에테르 화합물을 사용한 표면 처리에 의해, 기재의 표면에 함불소에테르 화합물의 축합물로 이루어지는 표

면층을 형성하는 것이 알려져 있다 (특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제5761305호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 최근, 함불소에테르 화합물을 사용하여 형성된 표면층에 대한 요구 성능이 높아지고 있다. 예를 들어, 기재 상에 표면층을 갖는 물품은, 다양한 환경하에서 사용되는 경우가 있으므로, 표면층에는 내산성의 보다 추가적인 향상이 요구되고 있다.
- [0005] 또, 함불소에테르 화합물을 포함하는 표면 처리제를 장기간 보존했을 경우에도, 성능의 저하를 억제할 수 있는 것, 즉, 표면 처리제의 장기 보존 안정성이 우수한 것이 요구되고 있다.
- [0006] 본 발명자들이, 특허문헌 1 에 기재된 표면 처리제를 참고로 하여, 함불소에테르 화합물을 포함하는 표면 처리제를 사용하여 형성된 표면층을 평가한 바, 표면층의 내산성에 개량의 여지가 있는 것을 알아냈다.
- [0007] 그래서, 본 발명은, 내산성이 우수한 표면층을 형성할 수 있고, 또한, 장기 보존 안정성이 우수한 표면 처리제, 표면층을 갖는 물품, 및, 물품의 제조 방법의 제공을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 상기 과제에 대해 예의 검토한 결과, 함불소에테르 화합물과, 소정량의 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 이온을 포함하는 표면 처리제는, 장기 보존 안정성이 우수하고, 또한, 내산성이 우수한 표면층을 형성할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명자들은, 이하의 구성에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.
- [0010] [1] 플루오로폴리에테르 사슬과 반응성 실릴기를 갖는 함불소에테르 화합물과,
- [0011] 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 이온을 포함하는 표면 처리제로서,
- [0012] 상기 이온의 함유량이, 상기 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 0.05 ~ 2.00 질량ppm 인 것을 특징으로 하는, 표면 처리제.
- [0013] [2] 상기 이온의 함유량이, 상기 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 0.20 ~ 1.50 질량ppm 인, [1] 에 기재된 표면 처리제.
- [0014] [3] 상기 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 이온의 함유량이, 본 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물의 전체 질량에 대해, 0.5 ~ 20 질량ppm 인, [1] 또는 [2] 에 기재된 표면 처리제.
- [0015] [4] 상기 플루오로폴리에테르 사슬의 1 개당 분자량이 2,000 ~ 20,000 인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 표면 처리제.
- [0016] [5] 상기 함불소에테르 화합물이 하기 식 (A1), 하기 식 (A2) 또는 하기 식 (A3) 으로 나타내는 화합물인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 표면 처리제.

$$[R^{f1} - (OR^{f11})_{y1} - O - R^1]_{j-L^1} - (R^{11} - T^{11})_{x1} \dots$$

(A 1)

$$(T^{31} - R^{31})_{x3} - L^3 - R^3 - (OR^{f12})_{y2} - O - R^2 - L^2 - (R^{21} - T^{21})_{x2} \dots$$

(A 2)

$$Q^1 [- (OR^{f13})_{y3} - O - R^4 - L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}]_{r1} \dots$$

(A 3)

- [0017]
- [0018] 단,
- [0019] R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 20 의 플루오로알킬기이며, R^{f1} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f1} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0020] R^{f11} 은, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f11} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f11} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0021] R^1 은, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며, R^1 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0022] L^1 은, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $j+x1$ 개의 유기기로서, R^1 및 R^{11} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,
- [0023] R^{11} 은, L^1 에 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,
- [0024] T^{11} 은, $-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$ 이며,
- [0025] R^{a11} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a11} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a11} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0026] R^{a12} 는 비가수 분해성기이며, R^{a12} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a12} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0027] j 는 1 이상의 정수이며,
- [0028] $z11$ 은 1 ~ 3 의 정수이며,
- [0029] $x1$ 은 1 이상의 정수이며,
- [0030] $y1$ 은 1 이상의 정수이며, $y1$ 이 복수 있는 경우, 복수 있는 $y1$ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0031] R^{f12} 는, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f12} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f12} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0032] R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며,
- [0033] L^2 는, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x2$ 개의 유기기로서, R^2 및 R^{21} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,
- [0034] R^{21} 은, L^2 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,

- [0035] L^3 은, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x3$ 개의 유기기로서, R^3 및 R^{31} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,
- [0036] R^{31} 은, L^3 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,
- [0037] T^{21} 및 T^{31} 은, 각각 독립적으로, $-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$ 이며,
- [0038] R^{a21} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a21} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a21} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0039] R^{a22} 는 비가수 분해성기이며, R^{a22} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a22} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0040] $z21$ 은 1 ~ 3 의 정수이며,
- [0041] $x2$ 및 $x3$ 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이며,
- [0042] $y2$ 는 1 이상의 정수이며,
- [0043] Q^1 은 분기점을 갖는 r1 개의 기이며,
- [0044] R^{f13} 은, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f13} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f13} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0045] R^4 는, 각각 독립적으로, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며,
- [0046] L^4 는, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x4$ 개의 유기기로서, R^4 및 R^{41} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,
- [0047] R^{41} 은, L^4 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,
- [0048] T^{41} 은, $-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$ 이며,
- [0049] R^{a41} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a41} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a41} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0050] R^{a42} 는 비가수 분해성기이며, R^{a42} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a42} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0051] $z41$ 은 1 ~ 3 의 정수이며,
- [0052] $x4$ 는 1 이상의 정수이며,
- [0053] $y3$ 은 1 이상의 정수이며,
- [0054] $r1$ 은 3 또는 4 이다.
- [0055] [6] 추가로, 액상 매체를 포함하는, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 표면 처리제.
- [0056] [7] 상기 액상 매체가 불소계 유기 용매인, [6] 에 기재된 표면 처리제.
- [0057] [8] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 표면 처리제로부터 형성된 표면층을 기재 상에 갖는 것을 특징으로 하는, 물품.
- [0058] [9] 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 표면 처리제를 사용하여, 드라이 코팅법 또는 웨트 코팅법에 의해, 기재 상에 표면층을 형성하는 것을 특징으로 하는, 물품의 제조 방법.

발명의 효과

[0059] 본 발명에 의하면, 내산성이 우수한 표면층을 형성할 수 있고, 또한, 장기 보존 안정성이 우수한 표면 처리제, 표면층을 갖는 물품, 및, 물품의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] 본 명세서에 있어서, 식 (g1) 로 나타내는 기를, 기 (g1) 로 기재하는 경우가 있다. 또, 식 (A1) 로 나타내는 화합물을, 화합물 (A1) 로 기재하는 경우가 있다. 다른 식으로 나타내는 화합물 등도 이들에 준한다.

[0061] 플루오로알킬기란, 퍼플루오로알킬기와 파셜플루오로알킬기를 합친 총칭이다. 퍼플루오로알킬기란, 알킬기의 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환된 기를 의미한다. 또 파셜플루오로알킬기란, 수소 원자의 1 개 이상이 불소 원자로 치환되고, 또한, 수소 원자를 1 개 이상 갖는 알킬기이다. 즉 플루오로알킬기는 1 개 이상의 불소 원자를 갖는 알킬기이다.

[0062] 「반응성 실릴기」란, 가수 분해성 실릴기 및 실란올기 (Si-OH) 의 총칭이며, 「가수 분해성 실릴기」란, 가수 분해 반응하여 실란올기를 형성할 수 있는 기를 의미한다.

[0063] 「유기기」란, 치환기를 가지고 있어도 되고, 탄소 사슬 중에 헤테로 원자 또는 다른 결합을 가져도 되는 탄화수소기를 의미한다.

[0064] 「탄화수소기」란, 탄소 원자와 수소 원자로 이루어지는 기이며, 지방족 탄화수소기 (예를 들어, 2 개의 지방족 탄화수소기로는, 직사슬 알킬렌기, 분기를 갖는 알킬렌기, 시클로알킬렌기 등), 방향족 탄화수소기 (예를 들어, 2 개의 방향족 탄화수소기로는, 페닐렌기 등) 및 이들의 조합으로 이루어지는 기이다.

[0065] 「표면층」이란, 기재 상에 형성되는 층을 의미한다.

[0066] 플루오로폴리에테르 사슬의 「분자량」은, ¹H-NMR 및 ¹⁹F-NMR 에 의해, 말단기를 기준으로 하여 옥시플루오로알킬렌 단위의 수 (평균치) 를 구해 산출되는 수평균 분자량이다.

[0067] 수치 범위를 나타내는 「~」는, 그 전후에 기재된 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 것을 의미한다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어느 수치 범위로 기재된 상한치 또는 하한치는, 다른 단계적으로 기재된 수치 범위의 상한치 또는 하한치로 치환해도 된다. 또, 본 명세서에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어느 수치 범위로 기재된 상한치 또는 하한치는, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.

[0068] 「ppm」은 「parts-per-million (10⁻⁶)」을 의미하고, 예를 들어 1.0 질량ppm 은 1.0×10⁻⁶ 질량% 를 나타낸다.

[0069] [표면 처리제]

[0070] 본 발명의 표면 처리제 (이하, 「본 표면 처리제」라고도 한다.) 는, 플루오로폴리에테르 사슬과 반응성 실릴기를 갖는 함불소에테르 화합물과, 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 이온 (이하, 「특정 이온」이라고도 한다.) 을 포함하는 표면 처리제로서, 상기 특정 이온의 함유량이, 상기 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 0.05 ~ 2.00 질량ppm 이다.

[0071] 후술하는 실시예란에서도 나타나 있는 바와 같이, 표면 처리제 중의 특정 이온의 함유량이 0.05 질량ppm 이상이면, 이것을 사용하여 얻어지는 표면층의 내산성이 향상되었다고 추측된다.

[0072] 한편, 표면 처리제 중의 특정 이온의 함유량이 지나치게 많으면, 반응성 실릴기의 반응성이 높아지기 때문에, 표면 처리제를 장기 보존했을 경우에 퍼플루오로폴리에테르 사슬의 말단의 반응성 실릴기가 서로 반응하여 축합이 진행된다. 그 때문에, 장기 보존 후의 표면 처리제를 사용하여 형성된 표면층은, 장기 보존 전의 표면 처리제를 사용하여 형성된 표면층과 비교하여, 마찰 내구성이 저하되었다고 추측된다.

[0073] 이와 같은 문제에 대해, 본 표면 처리제는, 본 표면 처리제 중의 특정 이온의 함유량이 0.05 ~ 2.00 질량ppm 의 범위 내이므로, 장기 보존 안정성이 우수하고, 이것을 사용하여 얻어지는 표면층의 내산성이 향상되었다고 추측된다.

[0074] <함불소에테르 화합물>

- [0075] 함불소에테르 화합물은, 플루오로폴리에테르 사슬과 반응성 실릴기를 갖는다.
- [0076] 함불소에테르 화합물은 플루오로폴리에테르 사슬을 갖기 때문에, 함불소에테르 화합물을 사용하여 얻어지는 표면층은, 발수발유성, 지문 오염 제거성이 우수하다.
- [0077] 함불소에테르 화합물은 반응성 실릴기를 갖는다. 당해 반응성 실릴기는 기재와 강고하게 화학 결합하기 때문에 얻어지는 표면층은 마찰 내구성이 우수하다.
- [0078] 플루오로폴리에테르 사슬은, 2 이상의 옥시플루오로알킬렌 단위를 갖는 기이다.
- [0079] 플루오로폴리에테르 사슬은 수소 원자를 가지고 있어도 된다. 표면층의 마찰 내구성 및 지문 오염 제거성이 보다 우수한 점에서는, 플루오로폴리에테르 사슬의 하기 수식 (I) 로 나타내는 중의 불소 원자의 비율은 60 % 이상이 바람직하고, 80 % 이상이 보다 바람직하고, 실질적으로 100 %, 즉 퍼플루오로폴리에테르 사슬이 더욱 바람직하다. 불소 원자가 60 % 이상이면, 플루오로폴리에테르 사슬의 불소량이 증대하여, 윤향성이나 지문 제거성이 보다 향상된다.
- [0080] 수식 (I) : 불소 원자의 비율 (%) = (불소 원자의 수) / {(불소 원자의 수) + (수소 원자의 수)} × 100
- [0081] 플루오로폴리에테르 사슬의 1 개당 분자량은, 표면층의 지문 오염 제거성 및 윤향성을 양립하는 점에서, 2,000 ~ 20,000 이 바람직하고, 2,500 ~ 15,000 이 보다 바람직하고, 3,000 ~ 10,000 이 더욱 바람직하다. 플루오로폴리에테르 사슬의 분자량이 2,000 이상이면, 플루오로폴리에테르 사슬의 유연성이 향상됨과 함께, 분자 중의 불소량이 증가하여, 윤향성이나 지문 제거성이 보다 향상된다. 한편, 플루오로폴리에테르 사슬의 분자량이 20,000 이하이면, 표면층의 마찰 내구성이 보다 우수하다.
- [0082] 플루오로폴리에테르 사슬은, 구조 (f1) 이 바람직하다.
- [0083] $(OR^f)_y \cdots (f1)$
- [0084] R^f 는, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, 복수 있는 R^f 는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0085] y 는 2 이상의 정수이면 되고, 2 ~ 200 이 바람직하다.
- [0086] $(OR^f)_y$ 는, 하기 식 (f2) 로 나타내는 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0087] $- [(OG^{f1})_{m1} (OG^{f2})_{m2} (OG^{f3})_{m3} (OG^{f4})_{m4} (OG^{f5})_{m5} (OG^{f6})_{m6}] - \cdots (f2)$
- [0088] 단,
- [0089] G^{f1} 은, 탄소수 1 의 플루오로알킬렌기이며,
- [0090] G^{f2} 는, 탄소수 2 의 플루오로알킬렌기이며,
- [0091] G^{f3} 은, 탄소수 3 의 플루오로알킬렌기이며,
- [0092] G^{f4} 는, 탄소수 4 의 플루오로알킬렌기이며,
- [0093] G^{f5} 는, 탄소수 5 의 플루오로알킬렌기이며,
- [0094] G^{f6} 은, 탄소수 6 의 플루오로알킬렌기이며,
- [0095] $m1, m2, m3, m4, m5, m6$ 은, 각각 독립적으로 0 또는 1 이상의 정수를 나타내고,
- [0096] $m1+m2+m3+m4+m5+m6$ 은 2 ~ 200 의 정수가 바람직하다.
- [0097] 또한, 식 (f2) 에 있어서의 $(OG^{f1}) \sim (OG^{f6})$ 의 결합 순서는 임의이다. 식 (f2) 의 $m1 \sim m6$ 은, 각각, $(OG^{f1}) \sim (OG^{f6})$ 의 개수를 나타내는 것이고, 배치를 나타내는 것은 아니다. 예를 들어, $(OG^{f5})_{m5}$ 는, (OG^{f5})

의 수가 m5 개인 것을 나타내고, (OG^{f5})_{m5}의 블록 배치 구조를 나타내는 것은 아니다. 마찬가지로, (OG^{f1}) ~ (OG^{f6})의 기재 순서는, 각각의 단위의 결합 순서를 나타내는 것은 아니다.

[0098] 또 상기 탄소수 3 ~ 6의 플루오로알킬렌기는, 직사슬 플루오로알킬렌기여도 되고, 분기, 또는 고리 구조를 갖는 플루오로알킬렌기여도 된다.

G^{f1}의 구체예로는, -CF₂-, -CHF-를 들 수 있다.

[0099] G^{f2}의 구체예로는, -CF₂CF₂-, -CHF₂CF₂-, -CHFCH

F-, -CH₂CF₂-, -CH₂CHF-등을 들 수 있다.

G^{f3}의 구체예로는, -CF₂CF₂CF₂-, -CF₂CHF₂CF₂-,
-CF₂CH₂CF₂-, -CHF₂CF₂CF₂-, -CHFCH₂CF₂-, -
CHFCH₂CHF-, -CHFCH₂CF₂-, -CH₂CF₂CF₂-, -C
H₂CHF₂CF₂-, -CH₂CH₂CF₂-, -CH₂CF₂CHF-, -CH₂
CHFCHF-, -CH₂CH₂CHF-, -CF(CF₃)-CF₂-, -C
F(CHF₂)-CF₂-, -CF(CH₂F)-CF₂-, -CF(CH₃)-
CF₂-, -CF(CF₃)-CHF-, -CF(CHF₂)-CHF-, -C
F(CH₂F)-CHF-, -CF(CH₃)-CHF-, -CF(CF₃)-
CH₂-, -CF(CHF₂)-CH₂-, -CF(CH₂F)-CH₂-, -C
F(CH₃)-CH₂-, -CH(CF₃)-CF₂-, -CH(CHF₂)-C
F₂-, -CH(CH₂F)-CF₂-, -CH(CH₃)-CF₂-, -CH(
CF₃)-CHF-, -CH(CHF₂)-CHF-, -CH(CH₂F)-C
HF-, -CH(CH₃)-CHF-, -CH(CF₃)-CH₂-, -CH(
CHF₂)-CH₂-, -CH(CH₂F)-CH₂-등을 들 수 있다

[0100] G^{f4}의 구체예로는, -CF₂CF₂CF₂CF₂-, -CHF₂CF₂CF₂
CF₂-, -CH₂CF₂CF₂CF₂-, -CF₂CHF₂CF₂CF₂-, -CH
FCH₂CF₂CF₂-, -CH₂CHF₂CF₂CF₂-, -CF₂CH₂CF₂C
F₂-, -CHFCH₂CF₂CF₂-, -CH₂CH₂CF₂CF₂-, -CHF
CF₂CHF₂CF₂-, -CH₂CF₂CHF₂CF₂-, -CF₂CHFCH₂CF
F₂-, -CHFCH₂CHF₂CF₂-, -CH₂CHFCH₂CF₂-, -C
F₂CH₂CHF₂CF₂-, -CHFCH₂CHF₂CF₂-, -CH₂CH₂CH
FCF₂-, -CF₂CH₂CH₂CF₂-, -CHFCH₂CH₂CF₂-, -C
H₂CH₂CH₂CF₂-, -CHFCH₂CH₂CHF-, -CH₂CH₂CH₂
CHF-, -cycloC₄F₆-등을 들 수 있다

[0101]

G^{f5} 의 구체예로는, $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CHF CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CH_2CHF CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CHF CF_2CF_2CF_2-$, $-CHFCHF CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CH_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CHFCH_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CH_2CH_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CHF CF_2CF_2-$, $-CHF CF_2CHF CF_2CF_2-$, $-CH_2CF_2CHF CF_2CF_2-$, $-CH_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$, $-cycloC_5F_8-$ 등을 들 수 있다

[0102]

G^{f6} 의 구체예로는, $-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CF_2CF_2CHFCHF CF_2CF_2-$, $-CHF CF_2CF_2CF_2CF_2-$, $-CHFCHFCHFCHF CHF-$, $-CHF CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$, $-cycloC_6F_{10}-$ 등을 들 수 있다.

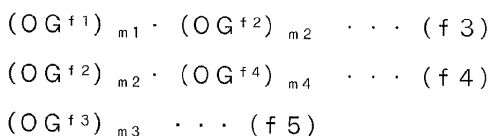
[0103]

[0104]

여기서, $-cycloC_4F_6-$ 는, 퍼플루오로시클로부탄디일기를 의미하고, 그 구체예로는, 퍼플루오로시클로부탄-1,2-디일기, 퍼플루오로시클로부탄-1,3-디일기를 들 수 있다. $-cycloC_5F_8-$ 는, 퍼플루오로시클로펜탄디일기를 의미하고, 그 구체예로는, 퍼플루오로시클로펜탄-1,3-디일기를 들 수 있다. $-cycloC_6F_{10}-$ 는, 퍼플루오로시클로헥산디일기를 의미하고, 그 구체예로는, 퍼플루오로시클로헥산-1,4-디일기를 들 수 있다.

[0105]

$(OR^f)_y$ 는, 발수발유성, 마찰 내구성, 지문 오염 제거성이 보다 우수한 점에서, 그 중에서도, 하기 식 (f3) ~ 하기 식 (f5) 로 나타내는 구조 중 어느 것을 갖는 것이 바람직하고, 알칼리 내성이 보다 우수한 점에서, 하기 식 (f3) 으로 나타내는 구조를 갖는 것이 보다 바람직하고, $(OCF_2)_{m1} \cdot (OCF_2CF_2)_{m2}$ 로 나타내는 구조가 더욱 바람직하다.



[0106]

[0107]

단, 식 (f3) ~ 식 (f5) 의 각 부호는, 상기 식 (f2) 와 동일하다.

[0108]

식 (f3) 및 식 (f4) 에 있어서, (OG^{f1}) 과 (OG^{f2}) , (OG^{f2}) 와 (OG^{f4}) 의 결합 순서는 각각 임의이다. 예를 들어 식 (G2) 에 있어서 (OG^{f1}) 와 (OG^{f2}) 가 교대로 배치되어도 되고, (OG^{f1}) 과 (OG^{f2}) 가 각각 블록에 배치되어도 되고, 또 랜덤이어도 된다. 식 (f5) 에 있어서도 동일하다.

[0109]

식 (f3) 에 있어서, $m1$ 은 1 ~ 30 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 보다 바람직하다. 또 $m2$ 는 1 ~ 30 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 보다 바람직하다.

[0110]

식 (f4) 에 있어서, $m2$ 는 1 ~ 30 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 보다 바람직하다. 또 $m4$ 는 1 ~ 30 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 보다 바람직하다.

[0111]

식 (f5) 에 있어서, $m3$ 은 1 ~ 30 이 바람직하고, 1 ~ 20 이 보다 바람직하다.

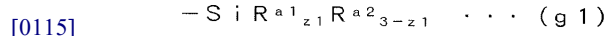
[0112]

상기 플루오로폴리에테르 사슬 $(OR^f)_y$ 중의 불소 원자의 비율 [{불소 원자수 / (불소 원자수 + 수소 원자수)} × 100 (%)] 은, 발수발유성 및 지문 제거성이 우수한 점에서, 60 % 이상이 바람직하고, 70 % 이상이 보다 바람

직하고, 80 % 이상이 더욱 바람직하다.

[0113] 또, 플루오로폴리에테르 사슬 (OR^f)_y 부분의 분자량은, 마찰 내구성의 점에서, 2,000 ~ 20,000 이 바람직하고, 2,500 ~ 15,000 이 보다 바람직하고, 3,000 ~ 10,000 이 더욱 바람직하다.

[0114] 반응성 실릴기는, 기 (g1) 이 바람직하다.



[0116] 단,

[0117] R^{a1} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a1} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a1} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0118] R^{a2} 는 비가수 분해성기이며, R^{a2} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a2} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0119] z1 은 1 ~ 3 의 정수이다.

[0120] R^{a1} 이 수산기인 경우, Si 원자와 함께 실란올 (Si-OH) 기를 구성한다. 또, 가수 분해성기는 가수 분해 반응에 의해 수산기 (즉 실란올기) 가 되는 기이다. 실란올기는, 나아가 분자간에서 반응하여 Si-O-Si 결합을 형성한다. 또, 실란올기는, 기재 (또는 하지층) 의 표면의 수산기 (기재 (또는 하지층) -OH) 와 탈수 축합 반응하여, 화학 결합 (기재 (또는 하지층) -O-Si) 을 형성한다. 함불소에테르 화합물은 기 (g1) 을 1 이상 가짐으로써, 표면층 형성 후의 마찰 내구성이 우수하다.

[0121] R^{a1} 의 가수 분해성기로는, 알콕시기, 아릴옥시기, 할로젠 원자, 아실기, 아실옥시기, 이소시아네이트기 (-NCO) 등을 들 수 있다. 알콕시기로는, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기가 바람직하다. 아실기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 아실기가 바람직하다. 아실옥시기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 아실옥시기가 바람직하다.

[0122] R^{a1} 은, 함불소에테르 화합물의 제조 용이성의 점에서, 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기 또는 할로젠 원자가 바람직하다. R^{a1} 에 있어서의 알콕시기는, 함불소에테르 화합물의 보존 안정성이 우수하고, 반응시의 아웃 가스가 억제되는 점에서, 그 중에서도, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기가 바람직하고, 장기 보존 안정성의 점에서는 에톡시기가 보다 바람직하고, 가수 분해 반응 시간을 단시간으로 하는 점에서는 메톡시기가 보다 바람직하다. 할로젠 원자로는, 그 중에서도 염소 원자가 바람직하다.

[0123] R^{a2} 의 비가수 분해성기로는, 수소 원자 또는 1 개의 탄화수소기 등을 들 수 있다. 탄화수소기로는, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알릴기 등을 들 수 있고, 제조의 용이성 등의 점에서, 알킬기가 바람직하다. 또, 제조의 용이성 등의 점에서, 탄화수소기의 탄소수는, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다.

[0124] z1 은 1 ~ 3 의 정수이면 되고, 기재 (또는 하지층) 와의 밀착성의 점에서, 2 또는 3 이 바람직하고, 3 이 보다 바람직하다.

[0125] 기 (g1) 의 구체예로는, -Si(OCH₃)₃, -SiCH₃(OCH₃)₂, -Si(OCH₂CH₃)₃, -SiCl₃, -Si(OCOCH₃)₃, -Si(NCO)₃ 등을 들 수 있다. 제조에 있어서의 취급 용이성의 점에서, -Si(OCH₃)₃ 이 바람직하다.

[0126] 또한, 1 분자 중에 기 (g1) 이 복수 있는 경우, 당해 복수 있는 기 (g1) 은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0127] 함불소에테르 화합물은, 상기 플루오로폴리에테르 사슬과, 상기 기 (g1) 이 직접 또는 연결기를 개재하여 결합하고 있다. 당해 연결기로는 2 가 이상의 유기기를 들 수 있다.

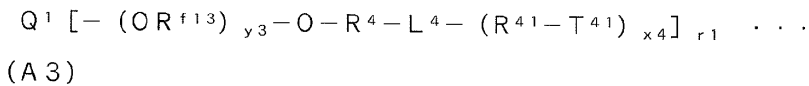
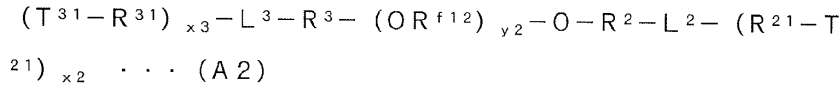
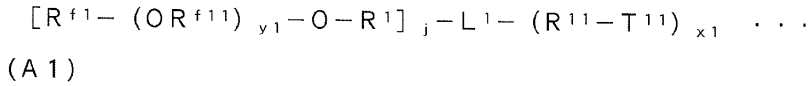
[0128] 함불소에테르 화합물 1 분자 중의 플루오로폴리에테르 사슬의 수는 1 개여도 되고 2 개 이상이어도 된다. 합성의 용이성 등의 점에서, 1 분자 중의 플루오로폴리에테르 사슬의 수는 1 ~ 20 개가 바람직하고, 1 ~ 10 개가 보다 바람직하고, 1 ~ 4 개가 더욱 바람직하다.

[0129] 또, 함불소에테르 화합물 1 분자 중의 기 (g1) 의 수는 1 개여도 되고 2 개 이상이어도 된다. 마찰 내구성과 발수발유성 등을 양립하는 점에서, 기 (g1) 의 수는 1 ~ 32 개가 바람직하고, 1 ~ 18 개가 보다 바람직하다.

고, 2 ~ 12 개가 더욱 바람직하다.

[0130] 또한, 플루오로폴리에테르 사슬이 복수 있는 경우, 복수 있는 플루오로폴리에테르 사슬은 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 기 (g1) 가 복수 있는 경우, 각 기 (g1) 는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0131] 함불소에테르 화합물은 상기 구성을 만족하는 것이면 된다. 합성의 용이성, 화합물의 취급의 용이성 등의 점에서는, 그 중에서도 하기 식 (A1), 하기 식 (A2) 또는 하기 식 (A3) 으로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.



[0132]

[0133] 단,

[0134] R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 20 의 플루오로알킬기이며, R^{f1} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f1} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0135] R^{f11} 은, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f11} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f11} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0136] R^1 은, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며, R^1 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0137] L^1 은, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $j+x1$ 개의 유기기로서, R^1 및 R^{11} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,

[0138] R^{11} 은, L^1 에 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,

[0139] T^{11} 은, $-SiR^{a11}_{z11}R^{a12}_{3-z11}$ 이며,

[0140] R^{a11} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a11} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a11} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0141] R^{a12} 는 비가수 분해성기이며, R^{a12} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a12} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0142] j 는 1 이상의 정수이며,

[0143] $z11$ 은 1 ~ 3 의 정수이며,

[0144] $x1$ 은 1 이상의 정수이며,

[0145] $y1$ 은 1 이상의 정수이며, $y1$ 이 복수 있는 경우, 복수 있는 $y1$ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0146] R^{f12} 는, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f12} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f12} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

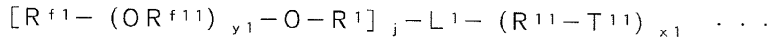
[0147] R^2 및 R^3 은, 각각 독립적으로, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며,

- [0148] L^2 는, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x_2$ 개의 유기기로서, R^2 및 R^{21} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,
- [0149] R^{21} 은, L^2 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,
- [0150] L^3 은, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x_3$ 개의 유기기로서, R^3 및 R^{31} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,
- [0151] R^{31} 은, L^3 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,
- [0152] T^{21} 및 T^{31} 은, 각각 독립적으로, $-\text{SiR}^{a21}_{z21}\text{R}^{a22}_{3-z21}$ 이며,
- [0153] R^{a21} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a21} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a21} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0154] R^{a22} 는 비가수 분해성기이며, R^{a22} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a22} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0155] z_{21} 은 1 ~ 3 의 정수이며,
- [0156] x_2 및 x_3 은 각각 독립적으로 1 이상의 정수이며,
- [0157] y_2 는 1 이상의 정수이며,
- [0158] Q^1 은 분기점을 갖는 r_1 개의 기이며,
- [0159] R^{f13} 은, 탄소수 1 ~ 6 의 플루오로알킬렌기이며, R^{f13} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{f13} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0160] R^4 는, 각각 독립적으로, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이며,
- [0161] L^4 는, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 $1+x_4$ 개의 유기기로서, R^4 및 R^{41} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이며,
- [0162] R^{41} 은, L^4 에 인접하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이며,
- [0163] T^{41} 은, $-\text{SiR}^{a41}_{z41}\text{R}^{a42}_{3-z41}$ 이며,
- [0164] R^{a41} 은 수산기 또는 가수 분해성기로서, R^{a41} 이 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a41} 은 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0165] R^{a42} 는 비가수 분해성기이며, R^{a42} 가 복수 있는 경우, 복수 있는 R^{a42} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,
- [0166] z_{41} 은 1 ~ 3 의 정수이며,
- [0167] x_4 는 1 이상의 정수이며,
- [0168] y_3 은 1 이상의 정수이며,
- [0169] r_1 은 3 또는 4 이다.

[0170] 이하, 각 화합물의 구성에 대해 설명하지만, 동일한 구조를 갖는 부호에 대해서는 그것을 나타내고, 적절히 바꾸어 읽어 참조할 수 있는 것으로 한다.

[0171] (화합물 (A1))

[0172] 화합물 (A1) 은, 하기 식 (A1) 로 나타내는 구조를 갖는다.



(A1)

[0173]

[0174] 단, 식 (A1) 중의 각 부호는 상기 서술한 바와 같다.

[0175] R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 20 의 플루오로알킬기이다. 당해 플루오로알킬기는, 직사슬이어도 되고, 분기 및/또는 고리 구조를 가지고 있어도 된다. 마찰 내구성의 점에서 직사슬 플루오로알킬기가 바람직하고, 합성의 용이성 등의 관점에서, 플루오로알킬기의 탄소수는 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다.

[0176] $(OR^{f11})_{y1}$ 의 R^{f11} , $y1$ 은 각각, 상기 식 (f1) 의 R^f , y 와 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

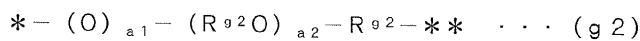
[0177] R^1 은, 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기이다. R^1 에 있어서의 알킬렌기 및 플루오로알킬렌기는 직사슬이어도 되고, 분기 및/또는 고리 구조를 가지고 있어도 된다. 합성의 용이성 등의 점에서 직사슬 또는 분기를 갖는 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기가 바람직하고, 직사슬 혹은 분기로서 메틸기 또는 플루오로메틸기를 갖는 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기가 보다 바람직하다. R^1 의 탄소수는 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다. 또한, R^1 은, L^1 이 단결합인 경우, R^{11} 에 결합한다. 이 경우, R^1 중의 R^{11} 에 결합하는 탄소 원자가 적어도 1 개의 불소 원자 또는 플루오로알킬기와 결합하고 있는 것으로 한다.

[0178] j 는 1 분자 중의 $[R^{f1} - (OR^{f11})_{y1} - O - R^1]$ 의 수를 나타내고, 1 이상의 정수이면 되고, 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 10 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다.

[0179] R^{11} 은, L^1 에 결합하는 원자가 에테르성 산소 원자여도 되고, 탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 가져도 되는 알킬렌기이다.

[0180] R^{11} 에 있어서의 알킬렌기는, 직사슬이어도 되고, 분기 및/또는 고리 구조를 가지고 있어도 된다. 화합물 (A1) 이 표면층을 형성할 때에 조밀하게 배치되기 쉬운 점에서는, 직사슬 또는 분기로서 메틸기를 갖는 알킬렌기가 바람직하고, 직사슬 알킬렌기가 보다 바람직하다.

[0181] R^{11} 은, 구체적으로는 하기 식 (g2) 로 나타낼 수 있다.



[0182]

[0183] 단,

[0184] R^{g2} 는, 탄소수 1 이상의 알킬렌기이며, 복수 있는 R^{g2} 는 서로 동일해도 되고 상이해도 되며,

[0185] $a1$ 은 0 또는 1 이며,

[0186] $a2$ 는 0 이상의 정수이며,

[0187] * 는 L^1 에 결합하는 결합손이며,

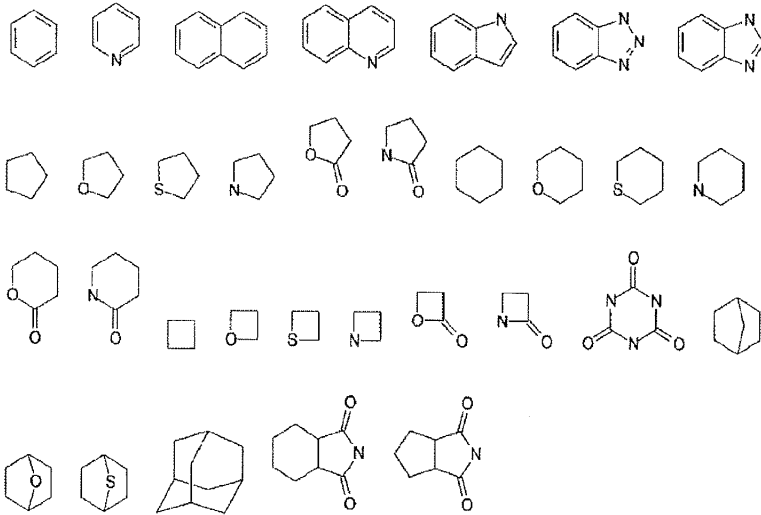
[0188] ** 는 T^{11} 에 결합하는 결합손이다.

[0189] $a1$ 이 0 인 경우에는 결합손 * 를 갖는 원자가 탄소 원자가 되고, $a1$ 이 1 인 경우에는 결합손 * 를 갖는 원자가 산소 원자가 된다. 화합물 (A1) 에 있어서 $a1$ 은 0 또는 1 중 어느 것이어도 되고, 합성 등의 점에서 적절히 선택하면 된다.

- [0190] a2 는 $R^{g2}O$ 의 반복수이고, 표면층으로서의 내구성 등의 점에서, 0 ~ 6 이 바람직하고, 0 ~ 3 이 보다 바람직하고, 0 ~ 1 이 더욱 바람직하다.
- [0191] R^{11} 은, 표면층으로서 발수발유성, 지문 오염 제거성이 보다 우수하고, 마찰 내구성 등의 내구성도 우수한 점에서, 하기 식 (g3) 으로 나타내는 기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0192] $*-(O)_{a1}-R^{g3}-** \cdots (g3)$
- [0193] 단,
- [0194] R^{g3} 은 알킬렌기이며,
- [0195] a1, * 및 ** 는 식 (g2) 와 동일하다.
- [0196] R^{g3} 에 있어서의 알킬렌기는, 직사슬이어도 되고, 분기 및/또는 고리 구조를 가지고 있어도 된다. 화합물 (A1) 이 표면층을 형성할 때에 조밀하게 배치되기 쉬운 점에서는 직사슬 알킬렌기가 바람직하다. 또, R^{g3} 의 탄소수는 1 이상이면 되고, 1 ~ 18 이 바람직하고, 1 ~ 12 가 보다 바람직하고, 1 ~ 6 이 더욱 바람직하다.
- [0197] T^{11} 은 $-SiR^{a11}z1R^{a12}_{3-z11}$ 이며, R^{a11} , R^{a12} , z11 은, 각각 상기 기 (g1) 을 구성하는 R^{a1} , R^{a2} , z1 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.
- [0198] x1 은 1 분자 중의 $R^{11}-T^{11}$ 의 수를 나타내고, 1 이상의 정수이면 되고, 1 ~ 32 가 바람직하고, 1 ~ 18 이 보다 바람직하고, 2 ~ 12 가 더욱 바람직하다.
- [0199] L^1 은, 단결합 또는, N, O, S, Si 를 가지고 있어도 되고, 분기점을 가지고 있어도 되는 j+x1 개의 기로서, R^1 및 R^{11} 에 결합하는 원자는, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이다. 또한 R^1 및 R^{11} 에 결합하는 원자는 동일 원자여도 되고, 상이한 원자여도 된다.
- [0200] L^1 이 단결합인 경우, 식 (A1) 의 R^1 과 R^{11} 은 직접 결합하고, 화합물 (A1) 은 하기 식 (A1') 로 나타낸다.
- [0201] $R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^1-R^{11}-T^{11} \cdots (A1')$
- [0202] 단, 식 (A1') 중의 각 부호는, 식 (A1) 과 동일하다.
- [0203] L^1 이 3 가 이상의 기인 경우, L^1 은 C, N, Si, 고리 구조 및 (j+x1) 개의 오르가노폴리실록산 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 분기점 (이하, 「분기점 P^1 」이라고도 한다.) 을 갖는다.
- [0204] N 이 분기점 P^1 이 되는 경우, 분기점 P^1 은, 예를 들어 $*-N(-**)_2$ 또는 $(*)_2N-**$ 로 나타낸다. 단, * 는 R^1 측의 결합손이며, ** 는 R^{11} 측의 결합손이다.
- [0205] C 가 분기점 P^1 이 되는 경우, 분기점 P^1 은, 예를 들어 $*-C(-**)_3$, $(*)_2C(-**)_2$, $(*)_3C-**$, $*-CR^{29}(-**)_2$, 또는 $(*)_2CR^{29}-**$ 로 나타낸다. 단, * 는 R^1 측의 결합손이며, ** 는 R^{11} 측의 결합손이며, R^{29} 는 1 개의 기이며, 예를 들어, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기 등을 들 수 있다.
- [0206] Si 가 분기점 P^1 이 되는 경우, 분기점 P^1 은, 예를 들어 $*-Si(-**)_3$, $(*)_2Si(-**)_2$, $(*)_3Si-**$, $*-SiR^{29}(-**)_2$, 또는 $(*)_2SiR^{29}-**$ 로 나타낸다. 단, * 는 R^1 측의 결합손이며, ** 는 R^{11} 측의 결합손이며, R^{29} 는 1 개의 기이며, 예를 들어, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기 등을 들 수 있다.
- [0207] 분기점 P^1 을 구성하는 고리 구조로는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점, 및 표면층의 마찰 내구성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 3 ~ 8 원 고리의 지방족 고리, 3 ~ 8 원 고리의 방향족 고리, 3 ~

8 원 고리의 헤테로 고리, 및 이들 고리 중 2 개 이상으로 이루어지는 축합 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종이 바람직하고, 하기 식에 열거되는 고리 구조가 보다 바람직하다. 고리 구조는, 할로젠 원자, 알킬기 (탄소-탄소 원자간에 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 된다.), 시클로알킬기, 알케닐기, 알릴기, 알콕시기, 옥소기 (=O) 등의 치환기를 가져도 된다.

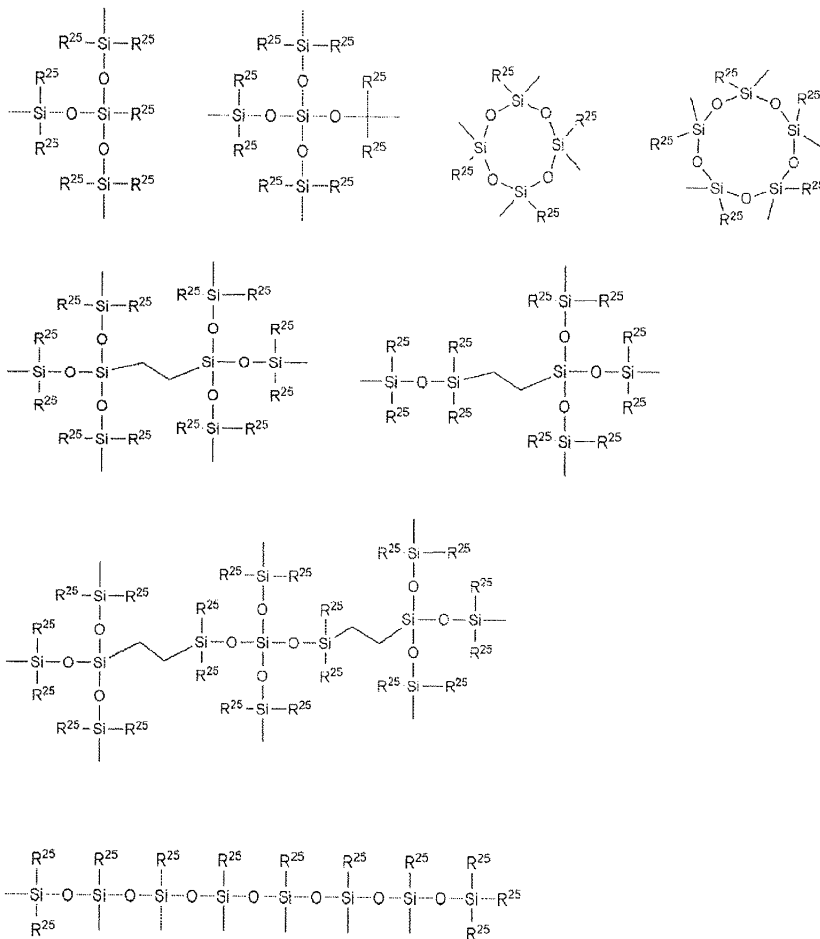
[0208] [화학식 1]



[0209]

[0210] 분기점 P^1 을 구성하는 오르가노폴리실록산 잔기로는, 예를 들어, 하기 기를 들 수 있다. 단, 하기 식에 있어서의 R^{25} 는, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 또는 페닐기이다. R^{25} 의 알킬기 및 알콕시기의 탄소수는, 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 이 보다 바람직하다.

[0211] [화학식 2]



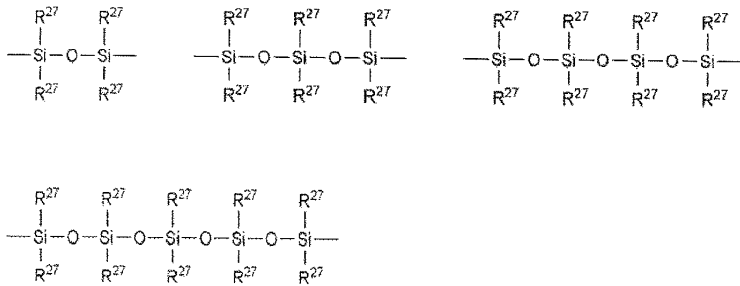
[0212]

[0213] 2 가 이상의 L¹ 은, -C(O)N(R²⁶)-, -N(R²⁶)C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-, -C(O)-, -O-, -N(R²⁶)-, -S-, -OC(O)O-, -NHC(O)O-, -OC(O)NH-, -NHC(O)N(R²⁶)-, -SO₂N(R²⁶)-, -N(R²⁶)SO₂-, -Si(R²⁶)₂-, -OSi(R²⁶)₂-, -Si(CH₃)₂-Ph-Si(CH₃)₂- 및 2 가의 오르가노폴리실록산 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 결합 (이하, 「결합 B¹」 이라고도 한다.) 을 가지고 있어도 된다.

[0214] 단, R²⁶ 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 페닐기이고, Ph 는, 페닐렌기이다. R²⁶ 의 알킬기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다.

[0215] 2 가의 오르가노폴리실록산 잔기로는, 예를 들어, 하기 식의 기를 들 수 있다. 단, 하기 식에 있어서의 R²⁷ 은, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 또는 페닐기이다. R²⁷ 의 알킬기 및 알콕시기의 탄소수는, 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 이 보다 바람직하다.

[0216] [화학식 3]



[0217]

[0218] 결합 B¹ 로는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, -C(O)NR²⁶-, -N(R²⁶)C(O)-, -C(O)-, 및 -NR²⁶- 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 결합이 바람직하고, 표면층의 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, -C(O)NR²⁶-, -N(R²⁶)C(O)- 또는 -C(O)- 가 보다 바람직하다.

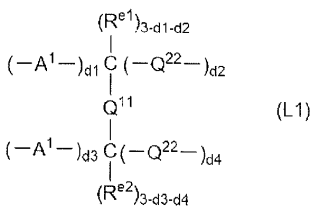
[0219] 2 개의 L¹ 로는, R¹ 및 R¹¹ 에 결합하는 원자가, 각각 독립적으로, N, O, S, Si 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이다. 즉, R¹ 및 R¹¹ 에 인접하는 원자가 각각 결합 B¹ 의 구성 원소이다. 2 개의 L¹ 의 구체예로는, 단결합, 1 개 이상의 결합 B¹ (예를 들어, *-B¹-**, *-B¹-R²⁸-B¹-**) 등을 들 수 있다. 단, R²⁸ 은 단결합 또는 2 개의 유기기이고, * 는 R¹ 측의 결합손이며, ** 는 R¹¹ 측의 결합손이다.

[0220] 3 개 이상의 L¹ 은, R¹ 및 R¹¹ 에 결합하는 원자가, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이다. 즉, R¹ 및 R¹¹ 에 인접하는 원자가 각각 결합 B¹ 또는 분기점 P¹ 의 구성 원소이다. 3 개 이상의 L¹ 의 구체예로는, 1 개 이상의 분기점 P¹ (예를 들어 {(*)_jP¹(-**)_{x1}} , {(*)_jP¹-R²⁸-P¹(-**)_{x1}} 등), 1 개 이상의 분기점 P¹ 과 1 개 이상의 결합 B¹ 의 조합 (예를 들어, {*-B¹-R²⁸-P¹(-**)_{x1}} , {*-B¹-R²⁸-P¹(-R²⁸-B¹-**)_{x1}} 등) 을 들 수 있다. 단, R²⁸ 은 단결합 또는 2 개의 유기기이고, * 는 R¹ 측의 결합손이며, ** 는 R¹¹ 측의 결합손이다.

[0221] 상기 R²⁸ 에 있어서의 2 개의 유기기로는, 예를 들어, 2 개의 지방족 탄화수소기 (알킬렌기, 시클로알킬렌기 등), 2 개의 방향족 탄화수소기 (페닐렌기 등) 등의 탄화수소기를 들 수 있고, 당해 탄화수소기의 탄소-탄소 원자간에 결합 B¹ 을 가지고 있어도 된다. 2 개의 유기기의 탄소수는 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다.

[0222] 상기 L¹ 로는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, 하기 식 (L1) ~ (L7) 중 어느 것으로 나타내는 기가 바람직하다.

[0223] [화학식 4]



[0224]

$$(-A^1-)_{d5} C (R^{e2})_{4-d5-d6} (-Q^{22-})_{d6} \cdots (L2)$$

$$(-A^2-)_{d7} N (-Q^{23-})_{3-d7} \cdots (L3)$$

$$(-A^3-)_{d8} Z^1 (-Q^{24-})_{d9} \cdots (L4)$$

$$(-A^2-)_{d10} S i (R^{e3})_{4-d10-d11} (-Q^{25-})_{d11} \cdots (L5)$$

$$-A^1-Q^{26-} \cdots (L6)$$

$$-A^1-CH (-Q^{22-})-S i (R^{e3})_{3-d12} (-Q^{25-})_{d12} \cdots (L7)$$

[0225]

[0226] 단, 식 (L1) ~ 식 (L7) 에 있어서는, A^1 , A^2 또는 A^3 측이 식 (A1) 의 R^1 과 접속하고, Q^{22} , Q^{23} , Q^{24} , Q^{25} 또는 Q^{26} 측이 R^{11} 에 접속한다.

[0227]

여기서, A^1 은, 단결합, $-B^3-$, $-B^3-R^{30}-$, 또는 $-B^3-R^{30}-B^2-$ 로서, R^{30} 은 알킬렌기, 또는 탄소수 2 이상의 알킬렌기의 탄소-탄소 원자간에 $-C(O)NR^{e6}-$, $-C(O)-$, $-NR^{e6}-$ 또는 $-O-$ 를 갖는 기이며, B^2 는, $-C(O)NR^{e6}-$, $-C(O)-$, $-NR^{e6}-$ 또는 $-O-$ 이며, B^3 은 $-C(O)NR^{e6}-$, $-C(O)-$, 또는 $-NR^{e6}-$ 이며,

[0228]

A^2 는, 단결합 또는 $-B^3-R^{30}-$ 이며,

[0229]

A^3 은, A^3 이 결합하는 Z^1 에 있어서의 원자가 탄소 원자인 경우에는 A^1 이며, A^3 이 결합하는 Z^1 에 있어서의 원자가 질소 원자인 경우에는 A^2 이며,

[0230]

Q^{11} 은, 단결합, $-O-$, 알킬렌기, 또는 탄소수 2 이상의 알킬렌기의 탄소-탄소 원자간에 $-C(O)NR^{e6}-$, $-C(O)-$, $-NR^{e6}-$ 또는 $-O-$ 를 갖는 기이며,

[0231]

Q^{22} 는, 단결합, $-B^3-$, $-R^{30}-B^3-$ 또는 $-B^2-R^{30}-B^3-$ 이며,

[0232]

Q^{23} 은, 단결합 또는 $-R^{30}-B^3-$ 이며,

[0233]

Q^{24} 는, Q^{24} 가 결합하는 Z^1 에 있어서의 원자가 탄소 원자인 경우, Q^{22} 이며, Q^{24} 가 결합하는 Z^1 에 있어서의 원자가 질소 원자인 경우, Q^{23} 이며,

[0234]

Q^{25} 는, 단결합, 또는 $-R^{30}-B^3-$ 이며,

[0235]

Q^{26} 은, 단결합 또는 $-R^{30}-B^3-$ 이며,

[0236]

Z^1 은, A^3 이 직접 결합하는 탄소 원자 또는 질소 원자를 갖고 또한 Q^{24} 가 직접 결합하는 탄소 원자 또는 질소 원자를 갖는 (d8+d9) 개의 고리 구조를 갖는 기이며,

[0237]

R^{e1} 은, 수소 원자 또는 알킬기이며,

[0238]

R^{e2} 는, 수소 원자, 수산기, 알킬기 또는 아실옥시기이며,

[0239]

R^{e3} 은, 알킬기이며,

[0240]

R^{e6} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 페닐기이며,

[0241]

d1 은 0 ~ 3 의 정수이며, d2 는 0 ~ 3 의 정수로서, d1+d2 는 1 ~ 3 의 정수이며,

[0242]

d3 은 0 ~ 3 의 정수이며, d4 는 0 ~ 3 의 정수로서, d3+d4 는 1 ~ 3 의 정수이며,

[0243]

d1+d3 은 1 ~ 5 의 정수이며,

[0244]

d2+d4 는 1 ~ 5 의 정수이며,

- [0245] d5 는 1 ~ 3 의 정수이며, d6 은 1 ~ 3 의 정수로서, d5+d6 은 2 ~ 4 의 정수이며,
- [0246] d7 은 1 또는 2 이며,
- [0247] d8 은 1 이상의 정수이며,
- [0248] d9 는 1 이상의 정수이며,
- [0249] d10 은 1 ~ 3 의 정수이며, d11 은 1 ~ 3 의 정수로서, d10+d11 은 2 ~ 4 의 정수이며,
- [0250] d12 는 1 ~ 3 의 정수이다.

[0251] 또한, A¹ 이 복수 있는 경우, 당해 복수 있는 A¹ 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. A², A³, Q²², Q²³, Q²⁴, Q²⁵, R^{e1}, R^{e2}, R^{e3} 에 대해서도 동일하다.

[0252] 또, d1+d3, d5, d7, d8, d10 이 j 이며, d2+d4, d6, 3-d7, d9, d11, 1+d12 가 x1 이다.

[0253] R³⁰ 의 알킬렌기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점, 및 표면층의 마찰 내구성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다. 단, 탄소-탄소 원자간에 특정한 결합을 갖는 경우의 알킬렌기의 탄소수의 하한치는 2 이다.

[0254] Z¹ 에 있어서의 고리 구조로는, 상기 서술한 고리 구조를 들 수 있고, 바람직한 형태도 동일하다.

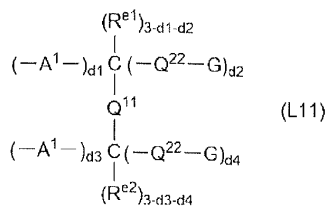
[0255] R^{e1}, R^{e2} 또는 R^{e3} 의 알킬기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다.

[0256] R^{e2} 의 아실옥시기의 알킬기 부분의 탄소수는, 화합물 1 을 제조하기 쉬운 점에서, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다.

[0257] d9 는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점, 및 표면층의 마찰 내구성 및 지문 오염 제거성이 더욱 우수한 점에서, 2 ~ 6 이 바람직하고, 2 ~ 4 가 보다 바람직하고, 2 또는 3 이 더욱 바람직하다.

[0258] 상기 L¹ 의 다른 형태로는, 하기 식 (L11) ~ (L17) 중 어느 것으로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0259] [화학식 5]



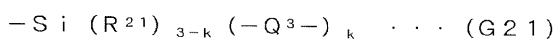
[0260]

- (-A¹-) _{d5} C (R^{e2}) _{4-d5-d6} (-Q²²-G) _{d6} . . . (L12)
- (-A²-) _{d7} N (-Q²³-G) _{3-d7} . . . (L13)
- (-A³-) _{d8} Z¹ (-Q²⁴-G) _{d9} . . . (L14)
- (-A²-) _{d10} S i (R^{e3}) _{4-d10-d11} (-Q²⁵-G) _{d11} . . . (L15)
- A¹-Q²⁶-G . . . (L16)
- A¹-CH (-Q²²-) -S i (R^{e3}) _{3-d12} (-Q²⁵-G) _{d12} . . . (L17)

[0261]

[0262] 단, 식 (L11) ~ 식 (L17) 에 있어서, A¹, A² 또는 A³ 측이 식 (A1) 의 R¹ 과 접속하고, Q²², Q²³, Q²⁴, Q²⁵ 또는 Q²⁶ 측이 R¹¹ 에 접속한다. G 는, 하기 기 (G21) 이며, L¹ 이 갖는 2 이상의 G 는 동일해도 되고 상이해도 된다. G 이외의 부호는, 식 (L11) ~ 식 (L17) 에 있어서의 부호와 동일하다.

[0263]



[0264] 단, 식 (G21) 에 있어서, Si 측이 Q^{22} , Q^{23} , Q^{24} , Q^{25} 또는 Q^{26} 에 접속하고, Q^3 측이 R^{11} 에 접속한다. R^{21} 은, 알킬기이다. Q^3 은, 단결합, 또는 $-R^{31}-B^3-$ 로서, R^{31} 은, 알킬렌기, 또는 탄소수 2 이상의 알킬렌기의 탄소-탄소 원자간에 $-C(O)NR^{32}-$, $-C(O)-$, $-NR^{32}-$ 또는 $-O-$ 를 갖는 기, 또는 $-(OSi(R^{22})_2)_{p11}-O-$ 이며, 2 이상의 Q^3 은 동일해도 되고 상이해도 된다. k 는, 2 또는 3 이다. R^{32} 는, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 페닐기이다. R^{22} 는, 알킬기, 페닐기 또는 알콕시기이며, 2 개의 R^{22} 는 동일해도 되고 상이해도 된다. $p11$ 은, 0 ~ 5 의 정수이며, $p11$ 이 2 이상인 경우, 2 이상의 $(OSi(R^{22})_2)$ 는 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0265] Q^3 의 알킬렌기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점, 및 표면층의 마찰 내구성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다. 단, 탄소-탄소 원자간에 특정한 결합을 갖는 경우의 알킬렌기의 탄소수의 하한치는 2 이다.

[0266] R^{21} 의 알킬기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다.

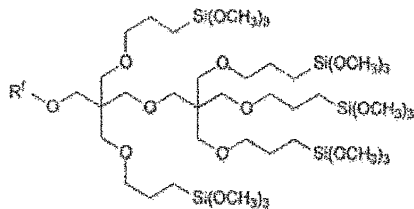
[0267] R^{22} 의 알킬기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다.

[0268] R^{22} 의 알콕시기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물의 보존 안정성이 우수한 점에서, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다.

[0269] $p11$ 은, 0 또는 1 이 바람직하다.

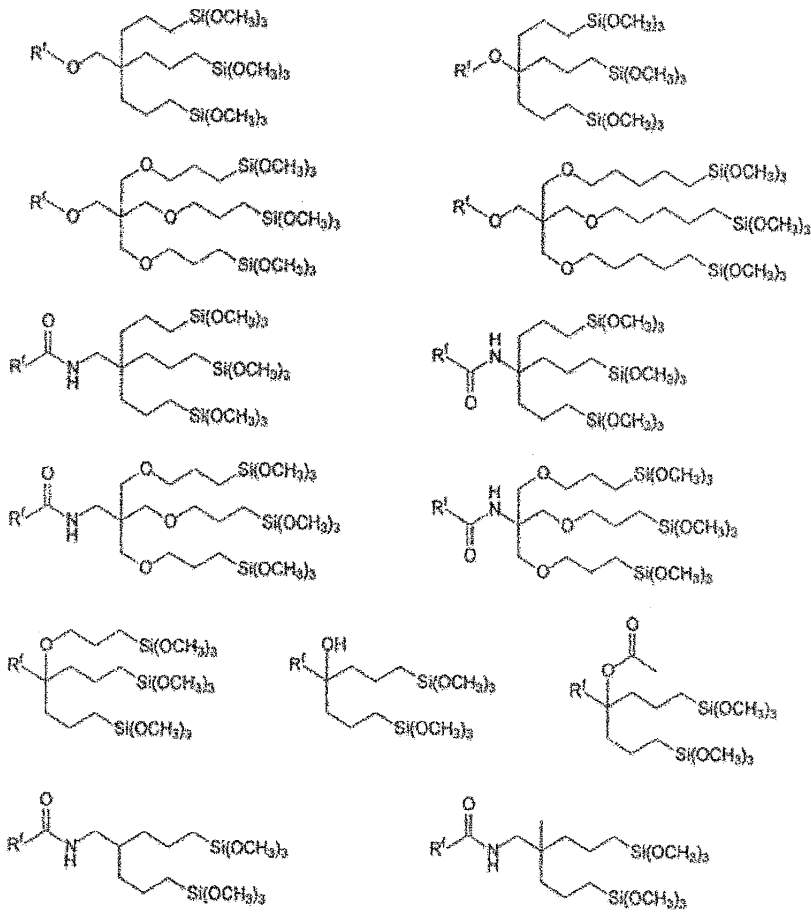
[0270] 화합물 (A1) 로는, 예를 들어, 하기의 것을 들 수 있다. 단 R^f 는 $[R^{f1}-(OR^{f1})_{y1}-O-R^1]$ 이다.

[0271] [화학식 6]



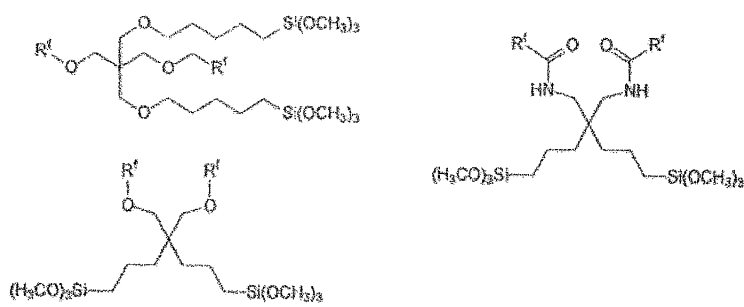
[0272]

[0273] [화학식 7]



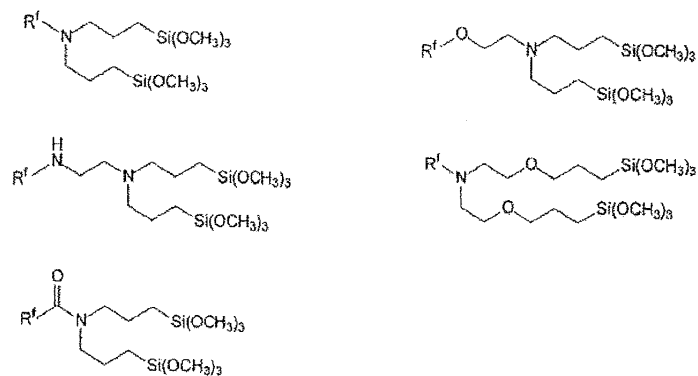
[0274]

[0275] [화학식 8]



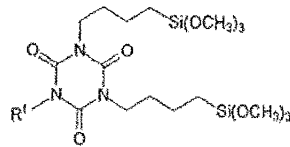
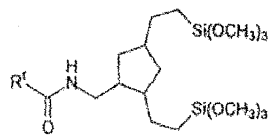
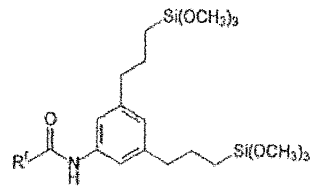
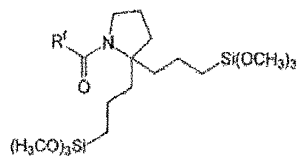
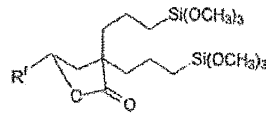
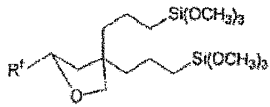
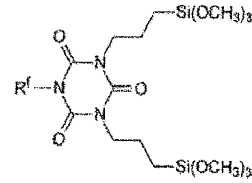
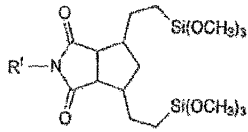
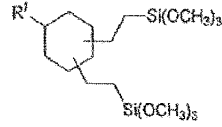
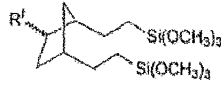
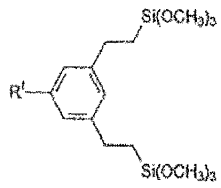
[0276]

[0277] [화학식 9]



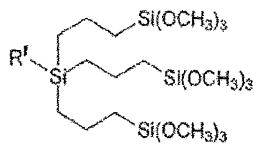
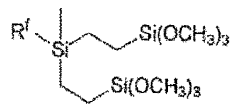
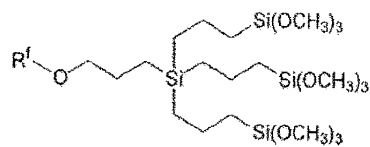
[0278]

[0279] [화학식 10]



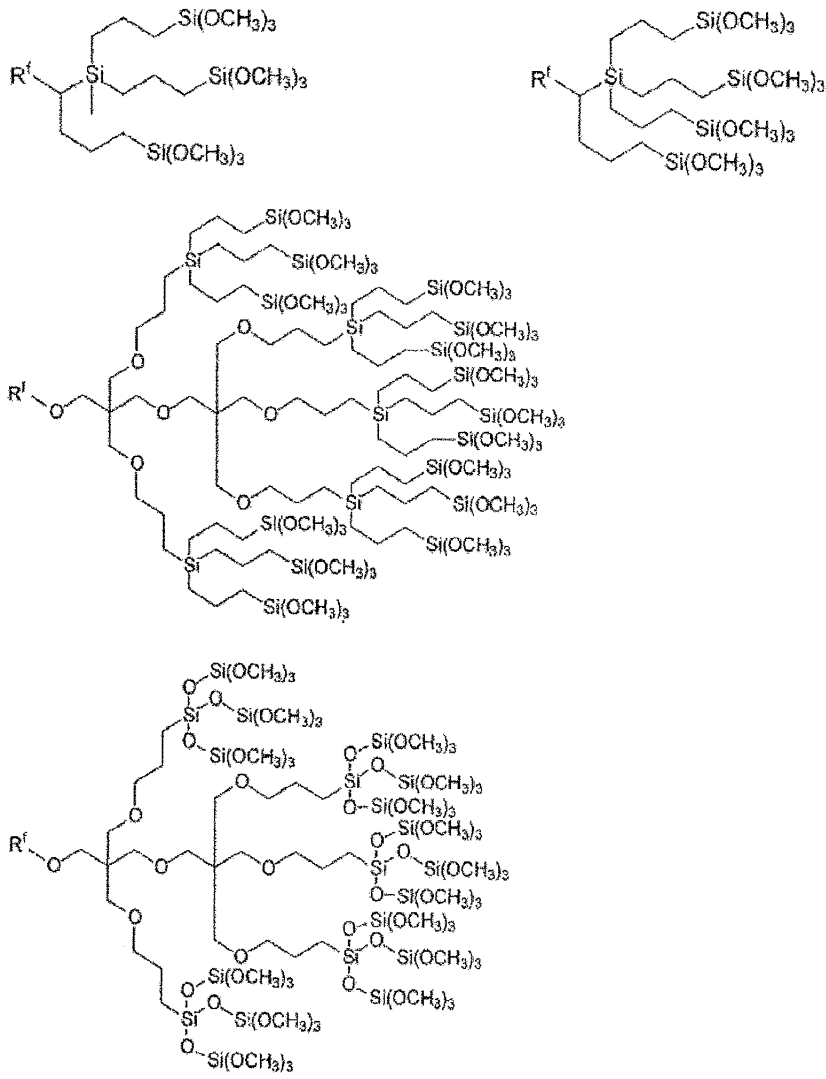
[0280]

[0281] [화학식 11]



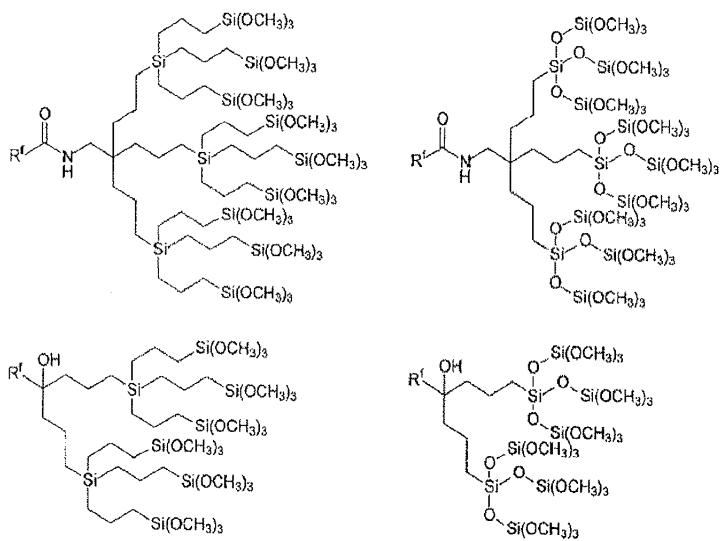
[0282]

[0283] [화학식 12]



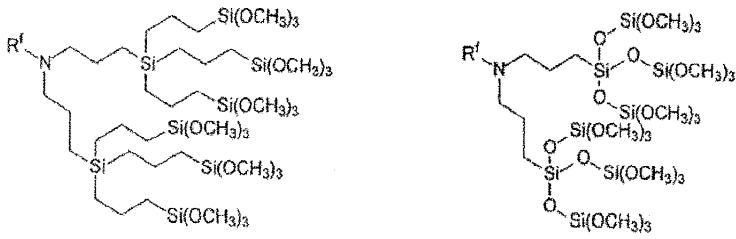
[0284]

[0285] [화학식 13]



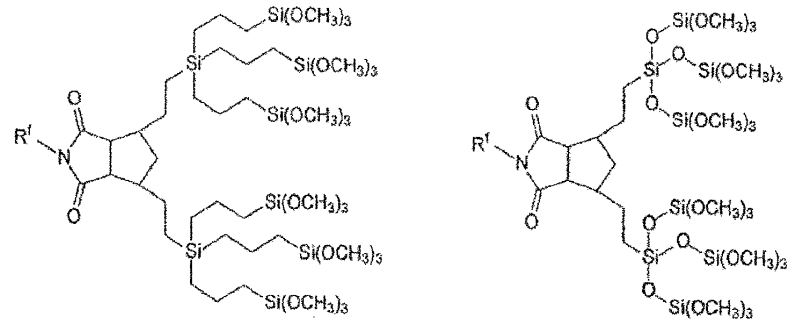
[0286]

[0287] [화학식 14]



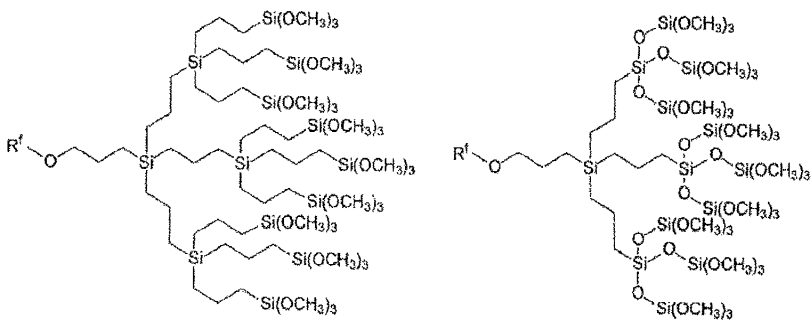
[0288]

[0289] [화학식 15]



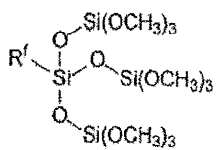
[0290]

[0291] [화학식 16]



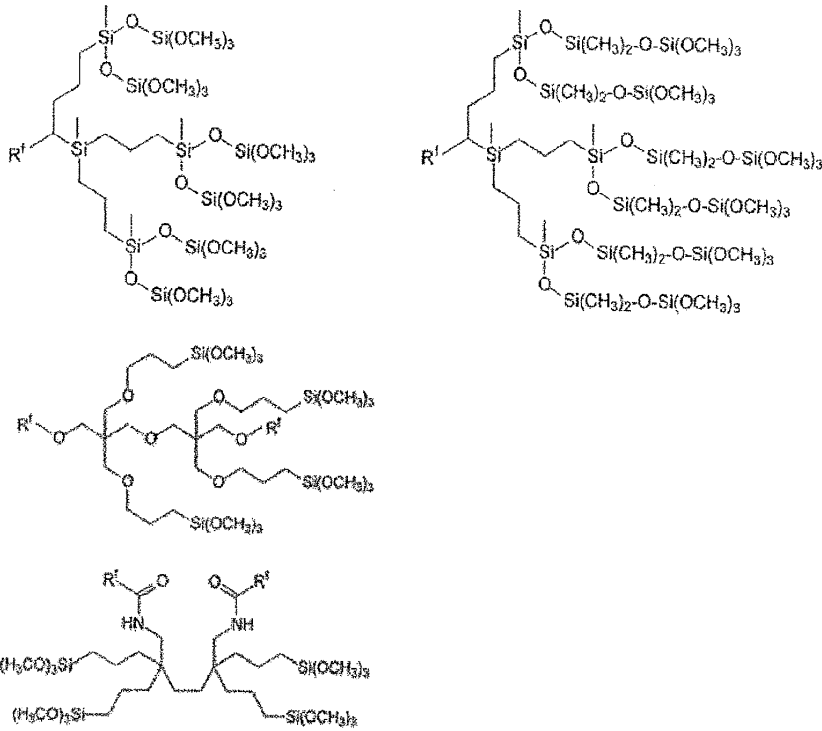
[0292]

[0293] [화학식 17]



[0294]

[0295] [화학식 18]



[0296]

[0297] (화합물 (A2))

[0298] 화합물 (A2) 는, 하기 식 (A2) 로 나타내는 구조를 갖는다.



[0299]

[0300] 단, 식 (A2) 중의 각 부호는 상기 서술한 바와 같다.

[0301] R^{f12} , 및 $(OR^{f12})_{y2}$ 는, 상기 R^{f11} 및 $(OR^{f11})_{y1}$ 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0302] R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 상기 R^1 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

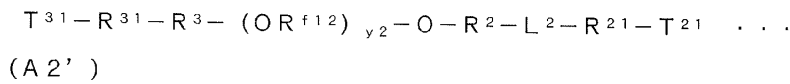
[0303] R^{21} 및 R^{31} 은 상기 R^{11} 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다. 단, 「 L^1 에 결합한다」 는, R^{21} 의 경우에는 「 L^2 에 결합한다」 로 바꾸어 읽고, R^{31} 의 경우에는 「 L^3 에 결합한다」 라고 바꾸어 읽는 것으로 한다. 또, 「 T^{11} 에 결합한다」 는, R^{21} 의 경우에는 「 T^{21} 에 결합한다」 로 바꾸어 읽고, R^{31} 의 경우에는 「 T^{31} 에 결합한다」 라고 바꾸어 읽는 것으로 한다. 또한, L^2 가 단결합인 경우, R^{21} 은 R^2 에 직접 결합한다. 또, L^3 이 단결합인 경우, R^{31} 은 R^3 에 직접 결합한다.

[0304] T^{21} 및 T^{31} 은 각각 독립적으로 $-\text{SiR}^{a21}_{z21}\text{R}^{a22}_{3-z21}$ 이며, R^{a21} , R^{a22} , $z21$ 은, 각각 상기 기 (g1) 을 구성하는 R^{a1} , R^{a2} , $z1$ 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0305] $x2$ 및 $x3$ 은 각각 독립적으로 $x1$ 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0306] L^2 및 L^3 은 각각 독립적으로 상기 L^1 중 j 가 1 인 경우와 동일하다.

[0307] 예를 들어 L^2 및 L^3 이 단결합인 경우에는, 화합물 (A2) 는, 하기 식 (A2') 로 나타낸다.



[0308]

[0309] 단, 식 (A2') 중의 각 부호는, 식 (A2) 와 동일하다.

[0310] L^2 또는 L^3 이 3 가 이상의 기인 경우, 당해 L^2 또는 L^3 은 C, N, Si, 고리 구조 및 $(1+x2)$ 가 또는 $(1+x3)$ 가 의 오르가노폴리실록산 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 분기점 (이하, 「분기점 P^2 」 라고도 한다.) 을 갖는다.

[0311] N 이 분기점 P^2 가 되는 경우, 분기점 P^2 는, 예를 들어 $*-N(-**)_2$ 로 나타낸다. 단, * 는 R^2 또는 R^3 측의 결합손이며, ** 는 R^{21} 또는 R^{31} 측의 결합손이다.

[0312] C 가 분기점 P^2 가 되는 경우, 분기점 P^2 는, 예를 들어 $*-C(-**)_3$, 또는 $*-CR^{29}(-**)_2$ 로 나타낸다. 단, * 는 R^2 또는 R^3 측의 결합손이며, ** 는 R^{21} 또는 R^{31} 측의 결합손이며, R^{29} 는 1 가의 기이며, 예를 들어, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0313] Si 가 분기점 P^2 가 되는 경우, 분기점 P^2 는, 예를 들어 $*-Si(-**)_3$, 또는 $*-SiR^{29}(-**)_2$ 로 나타낸다. 단, * 는 R^2 또는 R^3 측의 결합손이며, ** 는 R^{21} 또는 R^{31} 측의 결합손이며, R^{29} 는 1 가의 기이며, 예를 들어, 수소 원자, 수산기, 알킬기, 알콕시기 등을 들 수 있다.

[0314] 분기점 P^2 를 구성하는 고리 구조, 오르가노폴리실록산 잔기는, 상기 분기점 P^1 과 동일하고 바람직한 양태도 동일하다.

[0315] 또, 2 가 이상의 L^2 또는 L^3 은 각각 독립적으로 상기 결합 B^1 을 가지고 있어도 된다. 결합 B^1 의 양태는 전술한 바와 같고, 바람직한 양태도 동일하다.

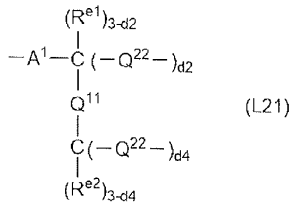
[0316] 2 가의 L^2 또는 L^3 은, R^2 및 R^{21} , 혹은, R^3 및 R^{31} 에 결합하는 원자가, 각각 독립적으로, N, O, S, Si 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이다. 즉, R^2 및 R^{21} , 혹은, R^3 및 R^{31} 에 인접하는 원자가 각각 결합 B^1 의 구성 원소이다. 2 가의 L^2 또는 L^3 의 구체예로는, 단결합, 1 개 이상의 결합 B^1 (예를 들어, $*-B^1-**, *-B^1-R^{28}-B^1-**$) 등을 들 수 있다. 단, R^{28} 은 단결합 또는 2 가의 유기기이며, * 는 R^2 또는 R^3 측의 결합손이며, ** 는 R^{21} 또는 R^{31} 측의 결합손이다.

[0317] 3 가 이상의 L^2 또는 L^3 은, R^2 및 R^{21} , 혹은, R^3 및 R^{31} 에 결합하는 원자가, 각각 독립적으로, N, O, S, Si, 분기점을 구성하는 탄소 원자, 또는 옥소기 (=O) 를 갖는 탄소 원자이다. 즉, R^2 및 R^{21} , 혹은, R^3 및 R^{31} 에 인접하는 원자가 각각 결합 B^1 또는 분기점 P^2 의 구성 원소이다. 3 가 이상의 L^2 또는 L^3 의 구체예로는, 1 개 이상의 분기점 P^2 (예를 들어 $\{*-P^2(-**)_x\}$, $\{*-P^2-R^{28}-P^2(-**)_x\}$ 등), 1 개 이상의 분기점 P^2 와 1 개 이상의 결합 B^1 의 조합 (예를 들어, $\{*-B^1-R^{28}-P^2(-**)_x\}$, $\{*-B^1-R^{28}-P^2(-R^{28}-B^1-**)_x\}$ 등) 을 들 수 있다. 단, x 는, L^2 의 경우에는 x2 이며, L^3 의 경우에는 x3 이다. R^{28} 은 단결합 또는 2 가의 유기기이며, * 는 R^2 또는 R^3 측의 결합손이며, ** 는 R^{21} 또는 R^{31} 측의 결합손이다.

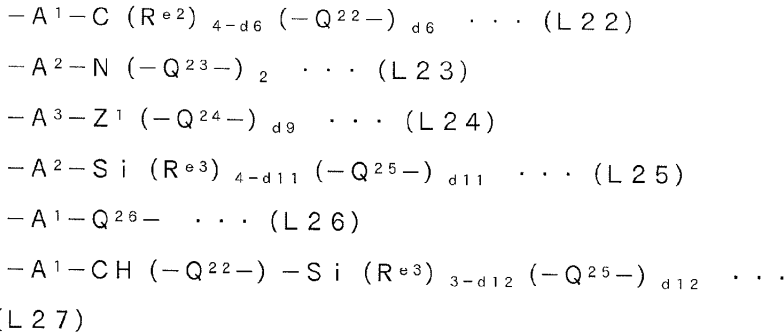
[0318] 상기 R^{28} 의 양태는 전술한 바와 같고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0319] 상기 L^2 또는 L^3 으로는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, 각각 독립적으로 하기 식 (L21) ~ (L27) 중 어느 것으로 나타내는 기가 바람직하다.

[0320] [화학식 19]



[0321]



[0322]

[0323] 단, 식 (L21) ~ 식 (L27) 에 있어서는, A¹, A² 또는 A³ 측이 식 R² 또는 R³ 과 접속하고, Q²², Q²³, Q²⁴, Q²⁵ 또는 Q²⁶ 측이 R²¹ 또는 R³¹ 에 접속한다.

[0324] 여기서, A¹, A², A³, Q¹¹, Q²², Q²³, Q²⁴, Q²⁵, Q²⁶, R^{e1}, R^{e2}R^{e3}, R^{e6} 은 상기 L¹ 로 설명한 것과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0325] Z¹ 은, A³ 이 직접 결합하는 탄소 원자 또는 질소 원자를 갖고 또한 Q²⁴ 가 직접 결합하는 탄소 원자 또는 질소 원자를 갖는 (1+d9) 가의 고리 구조를 갖는 기이며,

[0326] d2 는 0 ~ 3 의 정수이며, d4 는 0 ~ 3 의 정수로서, d2+d4 는 1 ~ 5 의 정수이며,

[0327] d6 은 1 ~ 3 의 정수이며,

[0328] d9 는 1 이상의 정수이며,

[0329] d11 은 1 ~ 3 의 정수이며

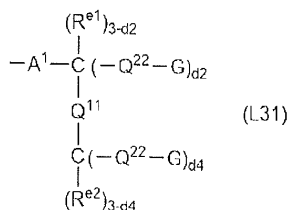
[0330] d12 는 1 ~ 3 의 정수이다.

[0331] 또한, d2+d4, d6, d9, d11, 1+d12 가 x2 또는 x3 이다.

[0332] d9 는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점, 및 표면층의 마찰 내구성 및 지문 오염 제거성이 더욱 우수한 점에서, 2 ~ 6 이 바람직하고, 2 ~ 4 가 보다 바람직하고, 2 또는 3 이 더욱 바람직하다.

[0333] 상기 L² 또는 L³ 의 다른 형태로는, 하기 식 (L31) ~ (L37) 중 어느 것으로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0334] [화학식 20]



[0335]

- $A^1 - C (R^{e2})_{4-d6} (-Q^{22} - G)_{d6} \dots (L32)$
- $A^2 - N (-Q^{23} - G)_2 \dots (L33)$
- $A^3 - Z^1 (-Q^{24} - G)_{d9} \dots (L34)$
- $A^2 - Si (R^{e3})_{4-d11} (-Q^{25} - G)_{d11} \dots (L35)$
- $A^1 - Q^{25} - G \dots (L36)$
- $A^1 - CH (-Q^{22} -) - Si (R^{e3})_{3-d12} (-Q^{25} - G)_{d12} \dots (L37)$

[0336]

[0337]

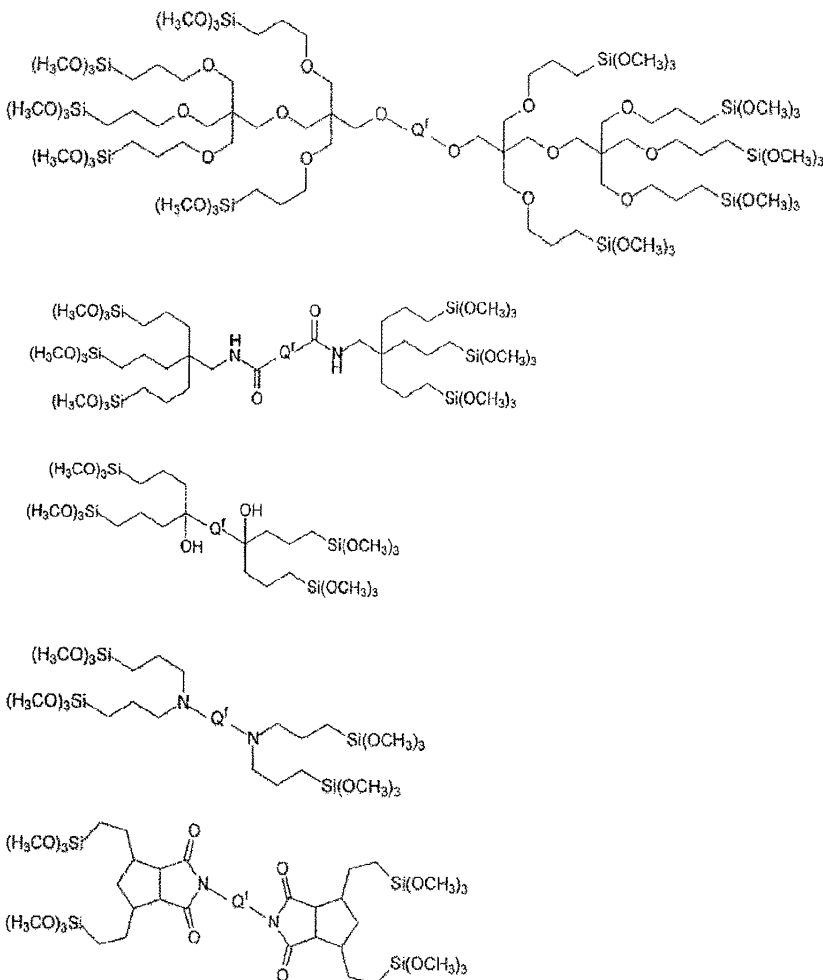
단, 식 (L31) ~ 식 (L37) 에 있어서, A^1 , A^2 또는 A^3 측이 식의 R^2 또는 R^3 과 접속하고, Q^{22} , Q^{23} , Q^{24} , Q^{25} 또는 Q^{26} 측이 R^{21} 또는 R^{31} 에 접속한다. G 는, 상기 기 (G21) 이며, 바람직한 양태도 동일하다. G 이외의 부호는, 식 (L21) ~ 식 (L27) 에 있어서의 부호와 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0338]

화합물 (A2) 로는, 예를 들어, 하기의 것을 들 수 있다. 단 Q^f 는 $-R^3 - (OR^{f12})_{y2} - O - R^2 -$ 이다.

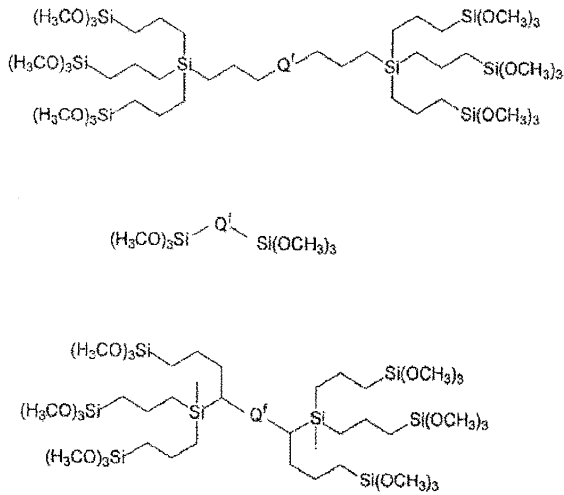
[0339]

[화학식 21]



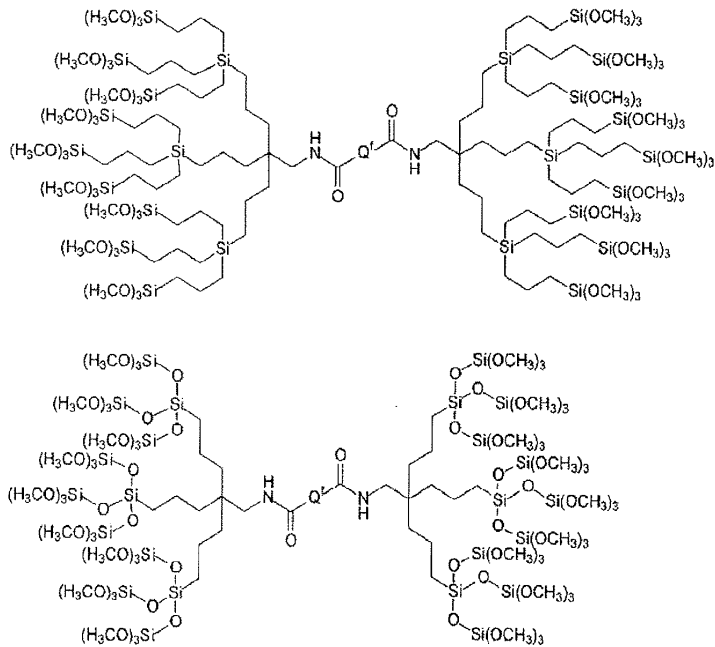
[0340]

[0341] [화학식 22]



[0342]

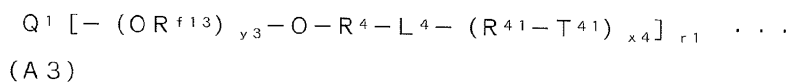
[0343] [화학식 23]



[0344]

[0345] (화합물 (A3))

[0346] 화합물 (A3) 은, 하기 식 (A3) 으로 나타내는 구조를 갖는다.



[0347]

[0348] 단, 식 (A3) 중의 각 부호는 상기 서술한 바와 같다.

[0349] R^{f13} , 및 $(OR^{f13})_{y3}$ 은, 상기 R^{f11} 및 $(OR^{f11})_{y1}$ 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0350] R^4 는 상기 R^1 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0351] R^{41} 은 상기 R^{11} 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다. 단, 「 L^1 에 결합한다」 는, 「 L^4 에 결합한다」 라고 바꾸어 읽는 것으로 한다. 또, 「 T^{11} 에 결합한다」 는, 「 T^{41} 에 결합한다」 라고 바꾸어 읽는 것으로 한다.

또한, L^4 가 단결합인 경우, R^{41} 은 R^4 에 직접 결합한다.

[0352] T^{41} 은, $-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$ 이며, R^{a41} , R^{a42} , $z41$ 은, 각각 상기 기 (g1) 을 구성하는 R^{a1} , R^{a2} , $z1$ 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0353] $x4$ 는 $x1$ 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0354] L^4 는, L^2 또는 L^3 과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0355] Q^1 은 분기점을 갖는 $r1$ 개의 기이며, $r1$ 은 3 또는 4 이다.

[0356] Q^1 을 구성하는 분기점 P^3 으로는, N, C, Si 또는 고리 구조를 들 수 있다. 분기점 P^3 은 1 개여도 되고, 2 개 이상 가지고 있어도 된다.

[0357] N 이 분기점 P^3 이 되는 경우, 분기점 P^1 은, 예를 들어, $N(-*)_3$, $NR^{29}(-*)_2$ 로 나타낸다.

[0358] C 가 분기점 P^3 이 되는 경우, 분기점 P^3 은, 예를 들어 $C(-*)_4$, $CR^{29}(-*)_3$, $C(R^{29})_2(-*)_2$ 등을 들 수 있다.

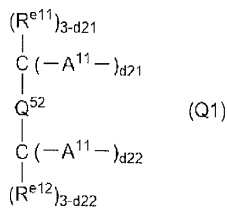
[0359] Si 가 분기점 P^3 이 되는 경우, 분기점 P^3 은, 예를 들어 $Si(-*)_4$, $SiR^{29}(-*)_3$, $Si(R^{29})_2(-*)_2$ 등을 들 수 있다.

단, * 는 OR^{f13} 측의 결합손이며, R^{29} 는 1 개의 기이다. R^{29} 로는, 예를 들어, 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 알킬기, 플루오로알킬기, $R^{41}-T^{41}$ 을 가지지 않는 플루오로폴리에테르 사슬 등을 들 수 있다.

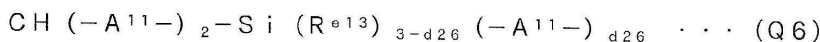
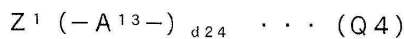
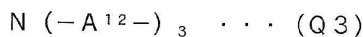
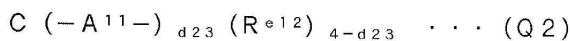
[0360] 분기점 P^3 을 구성하는 고리 구조로는, 분기점 P^1 과 동일한 것을 들 수 있고, 고리 구조의 치환기로서 상기 서술한 치환기 외에, 추가로 불소 원자, 플루오로알킬기, $R^{41}-T^{41}$ 을 가지지 않는 플루오로폴리에테르 사슬을 가지고 있어도 된다.

[0361] 상기 Q^1 로는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, 하기 식 (Q1) ~ (Q8) 중 어느 것으로 나타내는 기가 바람직하다.

[0362] [화학식 24]

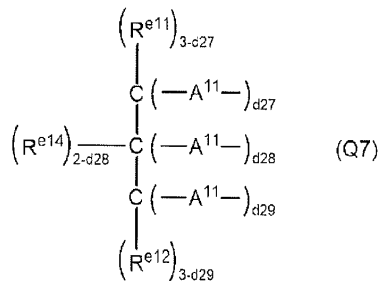


[0363]



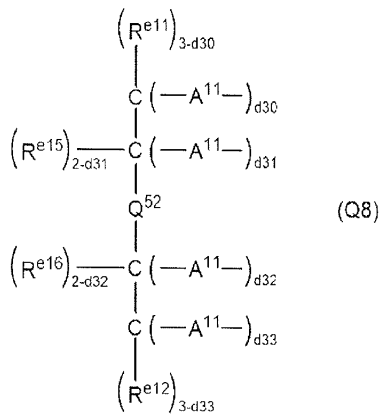
[0364]

[0365] [화학식 25]



[0366]

[0367] [화학식 26]



[0368]

[0369] 단, 식 (Q1) ~ 식 (Q8) 에 있어서는, A^{11} , A^{12} 또는 A^{13} 이 $(\text{OR}^{\text{f}13})$ 과 접속한다.

[0370] 여기서, A^{11} 은, 단결합, $-\text{R}^{40}-$, $-\text{B}^{13}-\text{R}^{40}-$ 로서, R^{40} 은 알킬렌기, 플루오로알킬렌기, 혹은 탄소수 2 이상의 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기의 탄소-탄소 원자간에 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{e}17}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{NR}^{\text{e}17}-$ 또는 $-\text{O}-$ 를 갖는 기이며, B^{13} 은, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{e}6}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{NR}^{\text{e}6}-$ 또는 $-\text{O}-$ 이며,

[0371] A^{12} 는, 단결합, 또는 $-\text{R}^{40}-$ 이며,

[0372] A^{13} 은, A^{13} 이 결합하는 Z^1 에 있어서의 원자가 탄소 원자인 경우에는 A^{11} 이며, A^{13} 이 결합하는 Z^1 에 있어서의 원자가 질소 원자인 경우에는 A^{12} 이며,

[0373] Z^1 은, A^{13} 이 직접 결합하는 탄소 원자 또는 질소 원자를 갖는 r1 개의 고리 구조를 갖는 기이며,

[0374] Q^{52} 는, 단결합, $-\text{O}-$, 알킬렌기, 플루오로알킬렌기, 혹은 탄소수 2 이상의 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기의 탄소-탄소 원자간에 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{\text{e}17}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{NR}^{\text{e}17}-$ 또는 $-\text{O}-$ 를 갖는 기이며,

[0375] $\text{R}^{\text{e}11}$ 은, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 플루오로알킬기, $\text{R}^{41-\text{T}^{41}}$ 을 가지지 않는 플루오로폴리에테르 사슬, 또는 r1 이 3 ~ 4 가 되는 범위에서 $-\text{Q}^{52}-\text{C}(\text{R}^{\text{e}11})_{3-\text{d}21}(-\text{A}^{11}-)_{\text{d}21}$ 의 반복 구조를 갖는 기이며,

[0376] $\text{R}^{\text{e}12}$ 는, 수소 원자, 불소 원자, 수산기, 알킬기, 플루오로알킬기, 또는 $\text{R}^{41-\text{T}^{41}}$ 을 가지지 않는 플루오로폴리에테르 사슬이며,

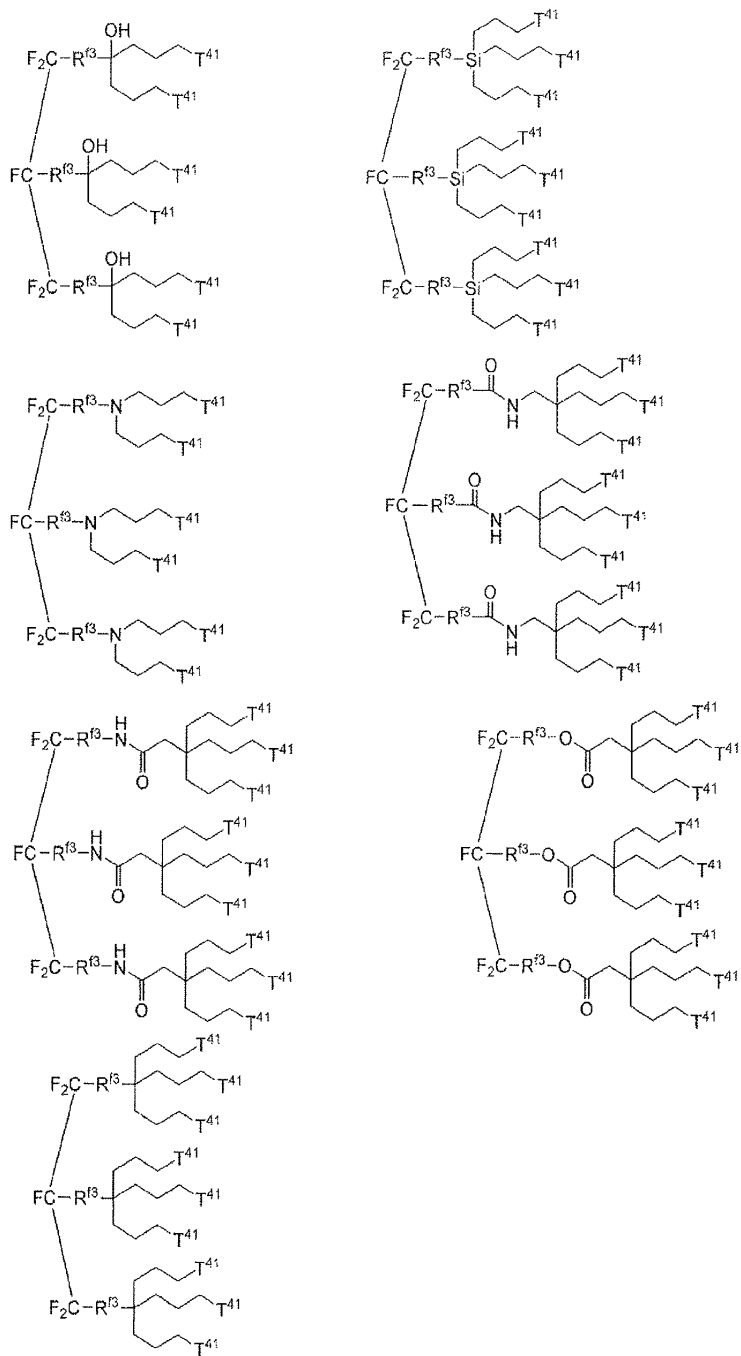
[0377] $\text{R}^{\text{e}13}$ 은, 알킬기 또는 플루오로알킬기이며,

[0378] $\text{R}^{\text{e}14}$, $\text{R}^{\text{e}15}$, 및, $\text{R}^{\text{e}16}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 또는 플루오로알킬기이며,

- [0379] R^{e17} 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 플루오로알킬기 또는 불소 치환되어 있어도 되는 페닐기이며,
- [0380] d21 은 0 ~ 3 의 정수이며, d22 는 0 ~ 3 의 정수로서, d21+d22 는 3 ~ 4 의 정수이며,
- [0381] d23 은 3 또는 4 이며,
- [0382] d24 는 3 또는 4 이며,
- [0383] d25 는 3 또는 4 이며,
- [0384] d26 은 1 또는 2 이며,
- [0385] d27 은 1 ~ 3 의 정수이며,
- [0386] d28 은 1 또는 2 이며,
- [0387] d29 는 1 ~ 3 의 정수이며,
- [0388] d30 은 1 ~ 3 의 정수이며,
- [0389] d31 은 1 또는 2 이며,
- [0390] d32 는 1 또는 2 이며,
- [0391] d33 은 1 ~ 3 의 정수이다.
- [0392] 또한, A^{11} 이 복수 있는 경우, 당해 복수 있는 A^1 은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. A^{12} , A^{13} , R^{e11} , R^{e12} , R^{e13} 에 대해서도 동일하다.
- [0393] R^{40} 의 알킬렌기 또는 플루오로알킬렌기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점, 및 표면층의 마찰 내구성, 내광성 및 내약품성이 더욱 우수한 점에서, 1 ~ 10 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하고, 1 ~ 4 가 더욱 바람직하다. 단, 탄소-탄소 원자간에 특정한 결합을 갖는 경우의 알킬렌기의 탄소수의 하한치는 2 이다.
- [0394] Z^1 에 있어서의 고리 구조로는, 상기 서술한 고리 구조를 들 수 있고, 바람직한 형태도 동일하다.
- [0395] R^{e11} , R^{e12} , R^{e13} , R^{e14} , R^{e15} 및 R^{e16} 에 있어서, 알킬기 또는 플루오로알킬렌기의 탄소수는, 함불소에테르 화합물을 제조하기 쉬운 점에서, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 가 더욱 바람직하다.
- [0396] 화합물 (A3) 으로는, 예를 들어, 하기의 것을 들 수 있다. 단 R^{f3} 은 $(OR^{f13})_{y3}-O-R^4$ 이다.

[0397]

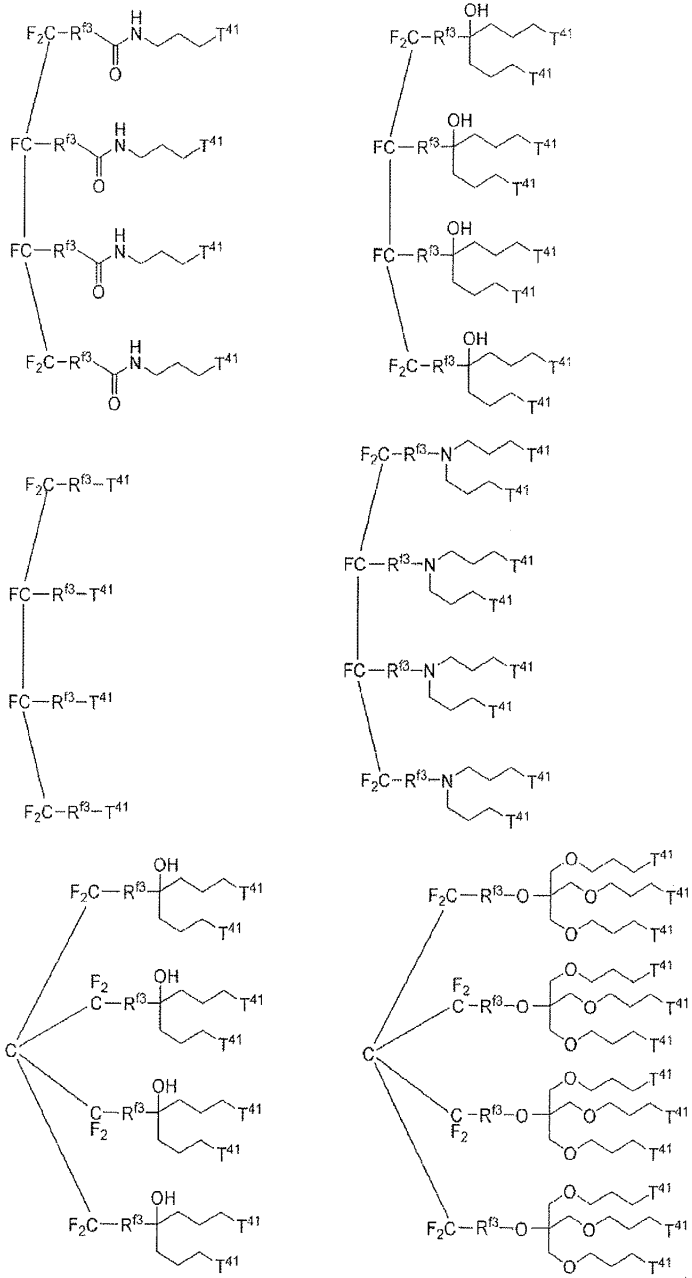
[화학식 27]



[0398]

[0399]

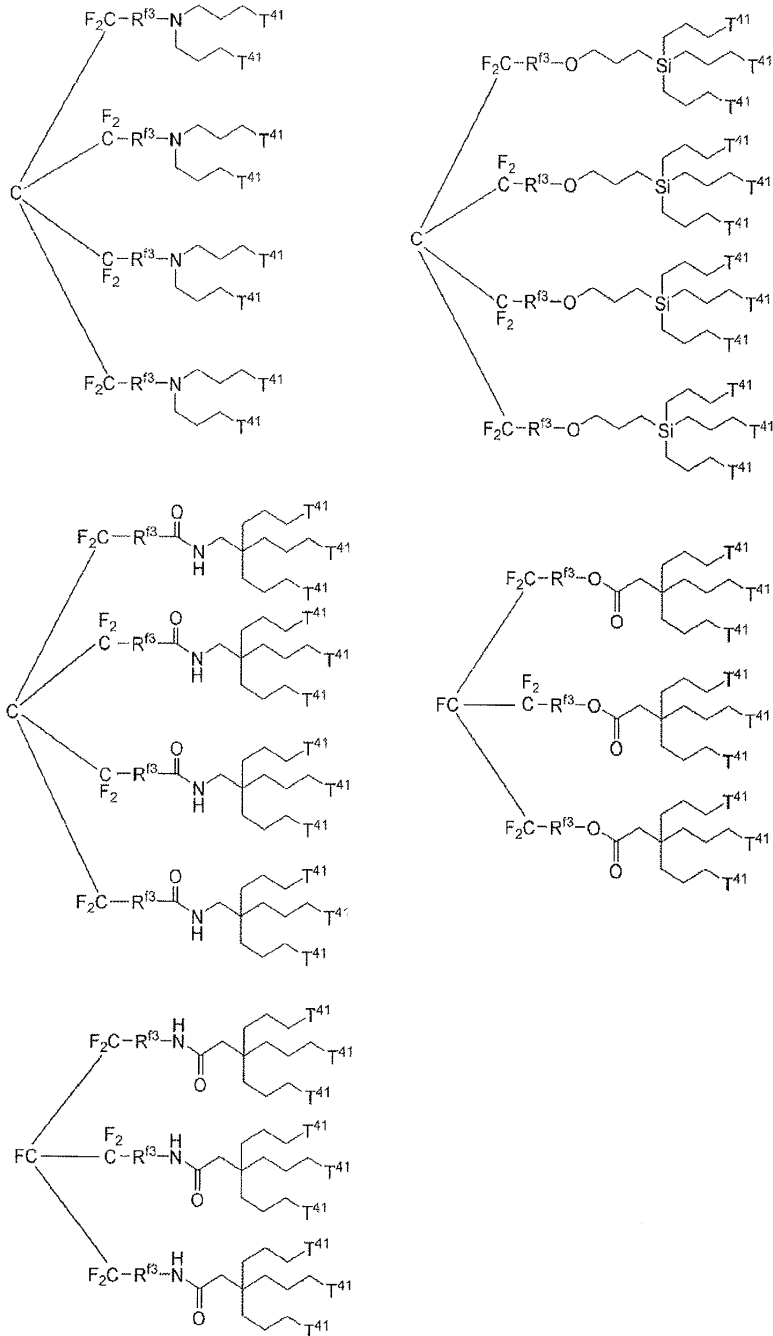
[화학식 28]



[0400]

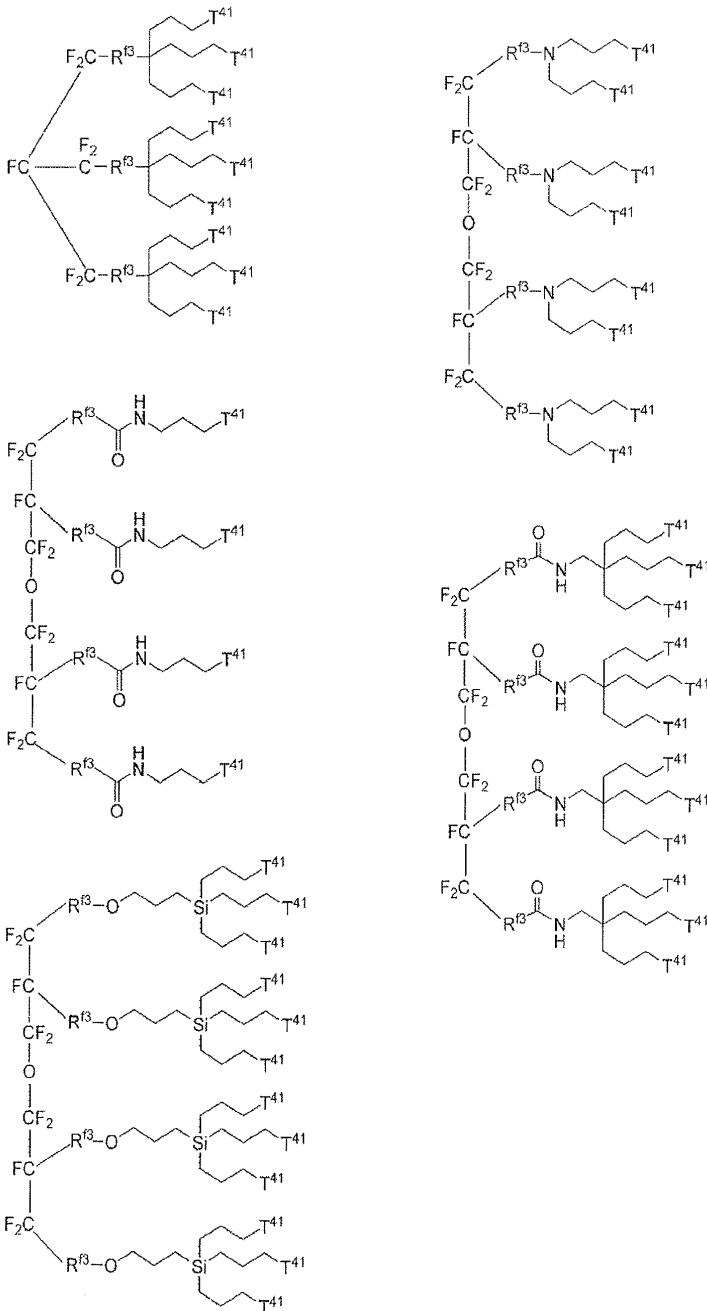
[0401]

[화학식 29]



[0402]

[0403] [화학식 30]



[0404]

[0405] (함유량)

[0406] 함불소에테르 화합물의 함유량은, 본 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 0.01 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 0.03 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하고, 0.05 ~ 30 질량% 가 더욱 바람직하다. 함불소에테르 화합물의 함유량이 상기 범위에 있으면, 표면층의 발수발유성, 마찰 내구성, 지문 오염 제거성, 윤활성, 외관이 보다 우수하다.

[0407] <특정 이온>

[0408] 본 표면 처리제는, 특정 이온을 포함한다. 특정 이온이란, 상기 서술한 바와 같이, 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 이온을 의미한다.

[0409] 본 표면 처리제는, 특정 이온으로서, 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온 중 일방만을 포함하고 있어도 되고, 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온의 양방을 포함하고 있어도 된다.

[0410] 특정 이온의 함유량은, 본 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 0.05 ~ 2.00 질량ppm 이다.

- [0411] 특정 이온의 함유량은, 표면층의 내산성이 보다 우수한 점에서, 0.10 질량ppm 이상이 바람직하고, 0.20 질량ppm 이상이 보다 바람직하다.
- [0412] 특정 이온의 함유량은, 본 표면 처리제의 장기 보존 안정성이 보다 우수한 점에서, 1.90 질량ppm 이하가 바람직하고, 1.50 질량ppm 이하가 보다 바람직하다.
- [0413] 또한, 특정 이온의 함유량이란, 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온 가운데, 일방만을 포함하는 경우에는, 일방만의 함유량을 의미하고, 양방을 포함하는 경우에는 그 합계량을 의미한다.
- [0414] 특정 이온의 함유량은, 본 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물의 전체 질량에 대해, 0.5 ~ 20 질량ppm 이 바람직하고, 1 ~ 19 질량ppm 이 보다 바람직하고, 2 ~ 15 질량ppm 이 더욱 바람직하다. 2 질량ppm 이상이면, 표면층의 내산성이 보다 우수하고, 15 질량ppm 이하이면, 본 표면 처리제의 장기 보존 안정성이 보다 우수하다.
- [0415] 본 표면 처리제에 포함되는 특정 이온의 함유량은, 후술하는 실시예란에 기재된 이온 크로마토그래프법에 의해 측정할 수 있다.
- [0416] 본 표면 처리제 중의 특정 이온의 함유량은, 본 표면 처리제를 제조할 때에 특정 이온 그 자체를 첨가하여 상기 범위 내가 되도록 조절해도 되고, 금속 요오드화물염 (예를 들어, 요오드화칼륨, 요오드화나트륨) 이나 금속 브롬화물염 (예를 들어, 브롬화칼륨, 브롬화나트륨) 을 첨가하여 상기 범위 내가 되도록 조절해도 된다. 또, 특정 이온이 포함되는 중간체를 사용하여 합성을 실시하고, 세정 조건을 조정함으로써 최종 제품에 포함되는 특정 이온의 양을 조정해도 된다.
- [0417] 또, 본 표면 처리제에 포함되는 특정 이온의 함유량은, 요오드화수소산 수용액 또는 브롬화수소산 수용액과 불소계 유기 용매 (예를 들어, C₄F₉OC₂H₅ (3 M 사 제조, 노백 (등록상표) 7200)) 를 혼합한 후, 수분을 제거하여 얻어진 용액 (즉, 특정 이온과 불소계 유기 용매를 포함하는 용액) 을, 본 표면 처리제를 제조할 때에 첨가하는 것으로도, 상기 범위 내가 되도록 조절할 수 있다.
- [0418] 또, 특정 이온이 과잉으로 포함되어 있는 경우에는, 흡착제 (예를 들어, 실리카) 에 의한 흡착이나 수세에 의해 과잉된 특정 이온을 제거하고, 특정 이온의 함유량이 상기 범위 내가 되도록 조절할 수 있다.
- [0419] <다른 성분>
- [0420] 본 표면 처리제는, 상기 함불소에테르 화합물 및 상기 특정 이온 이외의 성분 (이하, 「다른 성분」이라고도 한다.) 을 포함하고 있어도 된다.
- [0421] 다른 성분의 구체예로는, 상기 함불소에테르 화합물 이외의 함불소 화합물 및 하기 불순물 중 적어도 일방의 성분, 액상 매체를 들 수 있다.
- [0422] 다른 함불소 화합물로는, 상기 함불소에테르 화합물의 제조 과정에서 부생하는 함불소 화합물 (이하, 「부생 함불소 화합물」이라고도 한다.), 상기 함불소에테르 화합물과 동일한 용도에 사용되는 공지된 함불소 화합물 등을 들 수 있다.
- [0423] 다른 함불소 화합물로는, 상기 함불소에테르 화합물의 특성을 저하시킬 우려가 적은 화합물이 바람직하다.
- [0424] 다른 함불소 화합물의 함유량은, 함불소에테르 화합물의 특성을 충분히 발휘하는 점에서, 본 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 70 질량% 미만인 바람직하고, 50 질량% 미만인 보다 바람직하고, 20 질량% 미만인 더욱 바람직하고, 10 질량% 미만인 특히 바람직하고, 5 질량% 미만인 가장 바람직하다.
- [0425] 부생 함불소 화합물로는, 함불소에테르 화합물의 합성시에 있어서의 미반응의 함불소 화합물 등을 들 수 있다. 본 조성물이 부생 함불소 화합물을 포함하는 경우, 그 부생 함불소 화합물을 제거, 혹은 그 부생 함불소 화합물량을 저감시키기 위한 정제 공정을 간략화할 수 있다.
- [0426] 공지된 함불소 화합물로는, 예를 들어, 하기 문헌에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0427] 일본 공개특허공보 평11-029585호에 기재된 퍼플루오로폴리에테르 변성 아미노실란,
- [0428] 일본 특허공보 제2874715호에 기재된 규소 함유 유기 함불소 폴리머,
- [0429] 일본 공개특허공보 2000-144097호에 기재된 유기 규소 화합물,

- [0430] 일본 공개특허공보 2000-327772호에 기재된 퍼플루오로폴리에테르 변성 아미노실란,
- [0431] 일본 공표특허공보 2002-506887호에 기재된 불소화실록산,
- [0432] 일본 공표특허공보 2008-534696호에 기재된 유기 실리콘 화합물,
- [0433] 일본 특허공보 제4138936호에 기재된 불소화 변성 수소 함유 중합체,
- [0434] 미국 특허출원 공개 제2010/0129672호 명세서, 국제 공개 제2014/126064호, 일본 공개특허공보 2014-070163호에 기재된 화합물,
- [0435] 국제 공개 제2011/060047호, 국제 공개 제2011/059430호에 기재된 오르가노실리콘 화합물,
- [0436] 국제 공개 제2012/064649호에 기재된 함불소 오르가노실란 화합물,
- [0437] 일본 공개특허공보 2012-72272호에 기재된 플루오로옥시알킬렌기 함유 폴리머,
- [0438] 국제 공개 제2013/042732호, 국제 공개 제2013/121984호, 국제 공개 제2013/121985호, 국제 공개 제2013/121986호, 국제 공개 제2014/163004호, 일본 공개특허공보 2014-080473호, 국제 공개 제2015/087902호, 국제 공개 제2017/038830호, 국제 공개 제2017/038832호, 국제 공개 제2017/187775호에 기재된 함불소에테르 화합물,
- [0439] 일본 공개특허공보 2014-218639호, 국제 공개 제2017/022437호, 국제 공개 제2018/079743호, 국제 공개 제2018/143433호에 기재된 퍼플루오로(폴리)에테르 함유 실란 화합물,
- [0440] 일본 공개특허공보 2015-199906호, 일본 공개특허공보 2016-204656호, 일본 공개특허공보 2016-210854호, 일본 공개특허공보 2016-222859호에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 폴리머 변성 실란,
- [0441] 국제 공개 제2018/216630호, 국제 공개 제2019/039226호, 국제 공개 제2019/039341호, 국제 공개 제2019/039186호, 국제 공개 제2019/044479호, 일본 공개특허공보 2019-44158호, 국제 공개 제2019/044479호, 국제 공개 제2019/163282호에 기재된 함불소에테르 화합물.
- [0442] 또, 함불소 화합물의 시판품으로는, 신에즈 화학공업사 제조의 KY-100 시리즈 (KY-178, KY-185, KY-195 등), AGC 사 제조의 SURECO (등록상표) 2101S 등의 SURECO AF 시리즈, 다이킨공업사 제조의 읍톨 (등록상표) DSX, 읍톨 (등록상표) AES, 읍톨 (등록상표) UF503, 읍톨 (등록상표) UD509 등을 들 수 있다.
- [0443] 본 표면 처리제가 다른 함불소 화합물을 포함하는 경우, 본 표면 처리제 중의 상기 함불소에테르 화합물 및 다른 함불소 화합물의 함유량의 합계에 대한, 다른 함불소 화합물의 함유량은, 60 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하고, 10 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0444] 본 표면 처리제 중의 상기 함불소에테르 화합물 및 다른 함불소 화합물의 함유량의 합계는, 0.01 질량% 이상이 바람직하고, 0.03 질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0445] 상기 함불소에테르 화합물 및 다른 함불소 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면, 표면층의 발수발유성, 마찰 내구성, 지문 오염 제거성, 윤활성, 외관이 우수하다.
- [0446] 본 표면 처리제가 액상 매체를 포함하는 경우, 본 표면 처리제는, 코팅액으로서 사용할 수 있다. 코팅액은, 액상이면 되고, 용액이어도 되고, 분산액이어도 된다.
- [0447] 액상 매체로는, 유기 용매가 바람직하다. 유기 용매는, 불소계 유기 용매여도 되고, 비불소계 유기 용매여도 되고, 양 용매를 포함해도 된다.
- [0448] 불소계 유기 용매로는, 불소화알칸, 불소화 방향족 화합물, 플루오로알킬에테르, 불소화알킬아민, 플루오로알코올 등을 들 수 있다.
- [0449] 불소화알칸으로는, 탄소수 4 ~ 8 의 화합물이 바람직하다. 시판품으로는, C₆F₁₃H (AGC 사 제조, 아사히클린 (등록상표) AC-2000), C₆F₁₃C₂H₅ (AGC 사 제조, 아사히클린 (등록상표) AC-6000), C₂F₅CHFCHFCF₃ (케무어스사 제조, 버트렐 (등록상표) XF) 등을 들 수 있다.
- [0450] 불소화 방향족 화합물의 구체예로는, 헥사플루오로벤젠, 트리플루오로메틸벤젠, 퍼플루오로톨루엔, 비스(트리플루오로메틸)벤젠을 들 수 있다.

- [0451] 플루오로알킬에테르로는, 탄소수 4 ~ 12 의 화합물이 바람직하다. 시판품으로는, $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (AGC 사 제조, 아사히클린 (등록상표) AE-3000), $C_4F_9OCH_3$ (3 M 사 제조, 노백 (등록상표) 7100), $C_4F_9OC_2H_5$ (3 M 사 제조, 노백 (등록상표) 7200), $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ (3 M 사 제조, 노백 (등록상표) 7300) 등을 들 수 있다.
- [0452] 불소화알킬아민의 구체예로는, 퍼플루오로트리프로필아민, 퍼플루오로트리부틸아민을 들 수 있다.
- [0453] 플루오로알코올의 구체예로는, 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 헥사플루오로이소프로판올을 들 수 있다.
- [0454] 비불소계 유기 용매로는, 수소 원자 및 탄소 원자만으로 이루어지는 화합물과 수소 원자, 탄소 원자 및 산소 원자만으로 이루어지는 화합물이 바람직하고, 탄화수소계 유기 용매, 알코올계 유기 용매, 케톤계 유기 용매, 에테르계 유기 용매, 에스테르계 유기 용매를 들 수 있다.
- [0455] 본 표면 처리제가 액상 매체를 포함하는 경우, 본 표면 처리제는, 액상 매체를 60 ~ 99.999 질량% 포함하는 것이 바람직하고, 85 ~ 99.99 질량% 포함하는 것이 바람직하고, 90 ~ 99.9 질량% 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0456] 본 표면 처리제는, 가수 분해성 실틸기의 가수 분해와 축합 반응을 촉진하는 산촉매나 염기성 촉매 등의 공지된 첨가제를 추가로 포함하고 있어도 된다.
- [0457] 첨가제의 함유량은, 본 표면 처리제의 전체 질량에 대해, 10 질량% 이하가 바람직하고, 1 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0458] [물품]
- [0459] 본 발명의 물품 (이하, 「본 물품」이라고도 한다.) 은, 기재와 기재 상에 배치된 표면층을 갖고, 기재와 표면층의 사이에 하지층을 갖는 것이 바람직하다.
- [0460] 표면층은, 상기 서술한 표면 처리제로부터 형성되는 층이며, 상기 함불소에테르 화합물의 축합체를 포함한다.
- [0461] 기재의 재질 및 형상은, 본 물품의 용도 등에 따라 적절히 선택하면 된다. 기재의 재질로는, 유리, 수지, 사파이어, 금속, 세라믹, 돌, 이들의 복합 재료를 들 수 있다. 유리는 화학 강화되어 있어도 된다. 특히, 발수발유성이 요구되는 기재로서, 터치 패널용 기재, 디스플레이용 기재, 전자 기기의 케이스체를 구성하는 기재 등을 들 수 있다. 터치 패널용 기재, 디스플레이용 기재는, 투광성을 갖는다. 「투광성을 갖는다」란, JIS R 3106 : 1998 (ISO 9050 : 1990) 에 준한 수직 입사형 가시광 투과율이 25 % 이상인 것을 의미한다. 터치 패널용 기재의 재료로는, 유리 또는 투명 수지가 바람직하다.
- [0462] 기재는, 하지층이 형성되는 면에, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 플라즈마 그래프트 중합 처리 등의 표면 처리를 실시한 것이어도 된다. 표면 처리를 실시한 표면은, 기재와 하지층의 접촉성이 더욱 우수하고, 그 결과, 표면층의 마찰 내구성이 더욱 향상된다. 표면 처리로는, 표면층의 마찰 내구성이 더욱 우수한 점에서, 코로나 방전 처리 또는 플라즈마 처리가 바람직하다.
- [0463] 하지층은 규소를 포함하는 산화물 (바람직하게는, 산화규소) 을 포함하는 층이 바람직하고, 또 다른 원소를 가지고 있어도 된다. 하지층이 산화규소를 포함함으로써, 상기 함불소에테르 화합물의 반응성 실틸기가 탈수 축합하고, 하지층과의 사이에서 Si-O-Si 결합이 형성되어 마찰 내구성이 우수한 표면층이 형성된다.
- [0464] 하지층 중의 산화규소의 함유량은, 65 질량% 이상이 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 바람직하고, 85 질량% 이상이 더욱 바람직하고, 90 질량% 이상이 특히 바람직하다. 산화규소의 함유량이 하한치 이상이면, 하지층에 있어서 Si-O-Si 결합이 충분히 형성되어, 하지층의 기계 특성이 충분히 확보된다. 산화규소의 함유량은, 다른 원소의 합계의 함유량 (산화물인 경우에는 산화물 환산한 양) 의 합계를 하지층의 질량으로부터 뺀 잔부이다.
- [0465] 표면층의 내구성의 점에서, 하지층 중의 산화물은, 추가로, 알칼리 금속 원소, 알칼리 토금속 원소, 백금족 원소, 붕소, 알루미늄, 인, 티탄, 지르코늄, 철, 니켈, 크롬, 몰리브덴, 및 텅스텐에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 이들 원소를 포함함으로써, 하지층과 상기 함불소에테르 화합물의 결합이 강해져 마찰 내구성이 향상된다.
- [0466] 하지층의 두께는, 1 ~ 200 nm 가 바람직하고, 2 ~ 20 nm 가 보다 바람직하다. 하지층의 두께가 하한치 이상이면, 하지층에 의한 접촉성의 향상 효과가 충분히 얻어지기 쉽다. 하지층의 두께가 상한치 이하이면, 하

지층 자체의 마찰 내구성이 높아진다. 하지층의 두께를 측정하는 방법으로는, 전자 현미경 (SEM, TEM 등)에 의한 하지층의 단면 관찰에 의한 방법이나, 광 간섭 막후계, 분광 엘립소미터, 단차계 등을 사용하는 방법을 들 수 있다.

- [0467] 하지층의 형성 방법은, 예를 들어, 기재의 표면에, 원하는 하지층의 조성을 갖는 증착 재료를 증착하는 방법을 들 수 있다.
- [0468] 증착법은 일례로서 진공 증착법을 들 수 있다. 진공 증착법은, 증착 재료를 진공조 내에서 증발시켜, 기재의 표면에 부착시키는 방법이다.
- [0469] 증착시의 온도 (예를 들어, 진공 증착 장치를 사용할 때에는, 증착 재료를 설치하는 보트의 온도)는, 100 ~ 3000 °C 가 바람직하고, 500 ~ 3000 °C 가 보다 바람직하다.
- [0470] 증착시의 압력 (예를 들어, 진공 증착 장치를 사용할 때에는, 증착 재료를 설치하는 조 내의 절대압)은, 1 Pa 이하가 바람직하고, 0.1 Pa 이하가 보다 바람직하다.
- [0471] 증착 재료를 사용하여 하지층을 형성하는 경우, 1 개의 증착 재료를 사용해도 되고, 상이한 원소를 포함하는 2 개 이상의 증착 재료를 사용해도 된다.
- [0472] 증착 재료의 증발 방법으로는, 고용점 금속제의 저항 가열용 보트 상에서 증착 재료를 용융하고, 증발시키는 저항 가열법, 전자빔을 증착 재료에 조사하고, 증착 재료를 직접 가열하여 표면을 용융하고, 증발시키는 전자총법 등을 들 수 있다. 증착 재료의 증발 방법으로는, 국소적으로 가열할 수 있기 때문에 고용점 물질도 증발할 수 있는 점, 전자빔이 닿지 않는 곳은 저온이기 때문에 용기와 반응이나 불순물의 혼입의 우려가 없는 점에서, 전자총법이 바람직하다. 전자총법에 사용하는 증착 재료로는, 기류가 발생해도 비산하기 어려운 점에서, 용융 입상체 또는 소결체가 바람직하다.
- [0473] 표면층은, 상기 함불소에테르 화합물의 축합체를 포함한다. 함불소에테르 화합물의 축합체는, 함불소에테르 화합물 중의 가수 분해성 실릴기가 가수 분해 반응함으로써 실란올기 (Si-OH) 가 형성되고, 실란올기가 분자간에서 축합 반응하여 Si-O-Si 결합이 형성된 구조, 및, 함불소에테르 화합물 중의 실란올기가 기재 또는 하지층의 표면의 실란올기 또는 Si-OM 기 (단, M 은 알칼리 금속 원소이다.) 와 축합 반응하여 Si-O-Si 결합이 형성된 구조를 포함한다. 또, 표면층은 함불소에테르 화합물 이외의 함불소 화합물의 축합체를 포함하고 있어도 된다. 즉, 표면층은, 반응성 실릴기를 갖는 함불소 화합물을, 함불소 화합물의 반응성 실릴기의 일부 또는 전부가 축합 반응한 상태로 포함한다.
- [0474] 표면층의 두께는, 1 ~ 100 nm 가 바람직하고, 1 ~ 50 nm 가 보다 바람직하다. 표면층의 두께가 하한치 이상이면, 표면층에 의한 효과가 충분히 얻어진다. 표면층의 두께가 상한치 이하이면, 이용 효율이 높다.
- [0475] 표면층의 두께는, 박막 해석용 X 선 회절계로 얻어진 두께이다. 표면층의 두께는, 박막 해석용 X 선 회절계를 사용하여, X 선 반사율법에 의해 반사 X 선의 간섭 패턴을 얻고, 간섭 패턴의 진동 주기로부터 산출할 수 있다.
- [0476] 본 물품은 터치 패널인 것이 바람직하다. 이 경우, 표면층은 터치 패널의 손가락으로 접촉하는 면을 구성하는 부재의 표면에 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0477] [물품의 제조 방법]
- [0478] 본 물품의 제조 방법은, 본 표면 처리제를 사용하여, 드라이 코팅법 또는 웨트 코팅법에 의해, 기재 상에 표면층을 형성하는 방법이다.
- [0479] 본 표면 처리제가 액상 매체를 포함하지 않는 경우, 본 표면 처리제는, 드라이 코팅법에 그대로 사용할 수 있다. 드라이 코팅법으로는, 진공 증착, CVD, 스퍼터링 등의 수법을 들 수 있다. 함불소에테르 화합물의 분해를 억제하는 점, 및 장치의 간편함의 점에서, 진공 증착법을 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0480] 진공 증착에는, 철이나 강 등의 금속 재료로 이루어지는 금속 다공체에 함불소에테르 화합물 및 금속 화합물을 담지시킨 펠릿상 물질을 사용해도 된다. 함불소에테르 화합물 및 금속 화합물을 담지시킨 펠릿상 물질은, 금속 다공체에 액상 매체를 포함하는 본 표면 처리제를 함침하고, 건조시켜 액상 매체를 제거함으로써 제조할 수 있다.
- [0481] 본 표면 처리제가 액상 매체를 포함하는 경우, 본 표면 처리제는, 웨트 코팅법에 바람직하게 사용할 수 있다.

웨트 코팅법으로는, 스펀 코팅법, 와이프 코팅법, 스프레이 코팅법, 스퀴지 코팅법, 딥 코팅법, 다이 코팅법, 잉크젯법, 플로 코팅법, 롤 코팅법, 캐스트법, 랑뮤어·블로제트법, 그라비아 코팅법 등을 들 수 있다.

[0482] 표면층의 마찰 내구성을 향상시키기 위해서, 필요에 따라, 함불소에테르 화합물과 기재 (또는 하지층) 의 반응을 촉진하기 위한 조작을 실시해도 된다. 그 조작으로는, 가열, 가습, 광 조사 등을 들 수 있다. 예를 들어, 수분을 갖는 대기 중에서 표면층이 형성된 기재를 가열하여, 가수 분해성기의 가수 분해 반응, 기재의 표면의 수산기 등과 실란올기의 반응, 실란올기의 축합 반응에 의한 실록산 결합의 생성 등의 반응을 촉진할 수 있다.

[0483] 표면 처리 후, 표면층 중의 화합물로서 다른 화합물이나 기재와 화학 결합하고 있지 않는 화합물은, 필요에 따라 제거해도 된다. 구체적으로는, 표면층에 용매를 흘려 보내는 방법, 용매를 스며들게 한 천으로 닦아내는 방법 등을 들 수 있다.

[0484] 실시예

[0485] 이하, 예를 들어 본 발명을 상세하게 설명한다. 예 2 ~ 7, 예 9 ~ 11, 예 13 ~ 15, 예 18 ~ 20, 예 23 ~ 25, 및 예 28 ~ 30 은 실시예이고, 예 1, 8, 12, 16, 17, 21, 22, 26, 27 및 31 은 비교예이다. 단 본 발명은 이들 예로 한정되지 않는다. 또한, 후술하는 표 중에 있어서의 각 성분의 배합량은, 질량 기준을 나타낸다.

[0486] [특정 이온의 함유량의 측정]

[0487] 요오드화물 이온 함유 용액 중의 요오드화물 이온의 함유량, 브롬화물 이온 함유 용액 중의 브롬화물 이온의 함유량, 및, 표면 처리제 중의 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량은, 하기 이온 크로마토그래프 장치를 사용하여, 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온을 측정하고, 외부 표준법에 의해 구하였다.

[0488] 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량의 측정용 샘플은, 요오드화물 이온 함유 용액, 브롬화물 이온 함유 용액, 또는, 표면 처리제에 초순수를 첨가하여, 수상에 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온을 추출함으로써 조제하였다.

[0489] 장치명 : Dionex ICS-5000 (Thermo SCIENTIFIC)

[0490] 칼럼 : Dionex IonPac AS19

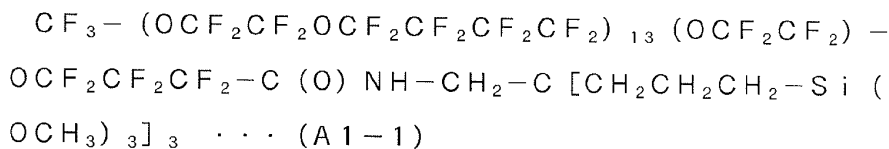
[0491] 온도 : 30 °C

[0492] 유속 : 1.0 mL/min

[0493] 검출기 : 전기 전도도

[0494] [함불소에테르 화합물 A1-1 의 제조]

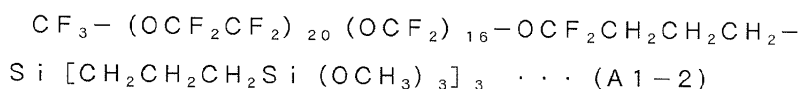
[0495] 일본 특허 제6791146호의 예 11 에 기재된 방법과 동일하게 하여, 화합물 A1-1 을 얻었다.



[0496]

[0497] [함불소에테르 화합물 A1-2 의 제조]

[0498] 일본 특허 제6296200호의 합성예 8 에 기재된 방법과 동일하게 하여, 함불소에테르 화합물 A1-2 를 얻었다.



[0499]

[0500] [함불소에테르 화합물 A1-3 의 제조]

- [0501] 일본 특허 제6296200호 기재된 합성에 8 에 기재된 방법에 따라서, 화합물 A1-3 을 얻었다.
- $$CF_3O(CF_2CF_2O)_{20}(CF_2O)_{16}CF_2CH_2CH_2CH_2Si[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3 \cdots (A1-3)$$
- [0502]
- [0503] [합불소에테르 화합물 A1-4 의 제조]
- [0504] 일본 특허 제6524955호 기재된 실시예 1 에 기재된 방법에 따라서, 화합물 A1-4 를 얻었다.
- $$CF_3O(CF_2CF_2O)_{23}(CF_2O)_{20}C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2[OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3] \cdots (A1-4)$$
- [0505]
- [0506] [표면 처리제 1 의 조제]
- [0507] 함불소에테르 화합물 A1-1 의 1 g 과, 불소계 유기 용매인 $C_4F_9OC_2H_5$ (3 M 사 제조, 노백 (등록상표) 7200) 의 9 g 을 혼합하여, 함불소에테르 화합물 A1-1 의 함유량이 10 질량% 인 표면 처리제 1 을 얻었다.
- [0508] 또한, 표면 처리제 1 중의 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량을 측정하 바, 모두 0 질량ppm 이었다.
- [0509] [표면 처리제 2 의 조제]
- [0510] 불소계 유기 용매인 노백 7200 의 100 g 과, 요오드화수소산 수용액의 3 g 을 혼합하여, 격렬하게 교반한 후, 분액 처리에 의해, 불소계 유기 용매상을 얻었다.
- [0511] 얻어진 불소계 유기 용매상의 90 g 에, 몰레클러시브스의 50 g 을 투입하고, 1 주간 정치한 후, 여과하여, 요오드화물 이온과, 노백 7200 을 포함하는 요오드화물 이온 함유 용액 1 을 얻었다.
- [0512] 얻어진 요오드화물 이온 함유 용액 1 을 사용하여, 상기 서술한 이온 크로마토그래프법에 의해, 요오드화물 이온 함유 용액 1 중의 요오드화물 이온의 함유량을 측정하였다.
- [0513] 다음으로, 함불소에테르 화합물 A1-1 의 1 g 과, 노백 7200 의 4 g 을 혼합하고, 함불소에테르 화합물 A1-1 의 함유량이 20 질량% 인 폴리머 용액 1 을 얻었다.
- [0514] 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물 A1-1 의 함유량이 10 질량% 가 되고, 또한, 표면 처리제 중의 요오드화물 이온의 함유량이 표 1 에 기재된 값이 되도록, 폴리머 용액 1 과, 요오드화물 이온 함유 용액 1 과, 노백 7200 을 혼합하여, 표면 처리제 2 를 얻었다.
- [0515] [표면 처리제 3 ~ 8 의 조제]
- [0516] 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물 A1-1 의 함유량이 10 질량% 가 되고, 또한, 표면 처리제 중의 요오드화물 이온의 함유량이 표 1 에 기재된 값이 되도록, 폴리머 용액 1 과, 요오드화물 이온 함유 용액 1 과, 노백 7200 의 혼합 비율을 적절히 조절한 것 이외에는, 표면 처리제 2 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 3 ~ 8 을 얻었다.
- [0517] [표면 처리제 9 의 조제]
- [0518] 불소계 유기 용매인 노백 7200 의 100 g 과, 브롬화수소산 수용액의 3 g 을 혼합하여, 격렬하게 교반한 후, 분액 처리에 의해, 불소계 유기 용매상을 얻었다.
- [0519] 얻어진 불소계 유기 용매상의 90 g 에, 몰레클러시브스의 50 g 을 투입하고, 1 주간 정치한 후, 여과하고, 브롬화물 이온과 노백 7200 을 포함하는 브롬화물 이온 함유 용액 1 을 얻었다.
- [0520] 얻어진 브롬화물 이온 함유 용액 1 을 사용하여, 상기 서술한 이온 크로마토그래프법에 의해, 브롬화물 이온 함유 용액 1 중의 브롬화물 이온의 함유량을 측정하였다.
- [0521] 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물 A1-1 의 함유량이 10 질량% 가 되고, 또한, 표면 처리제 중의 브롬화물 이온의 함유량이 표 1 에 기재된 값이 되도록, 폴리머 용액 1 과, 브롬화물 이온 함유 용액 1 과, 노백 7200 을 혼합하여, 표면 처리제 9 를 얻었다.
- [0522] [표면 처리제 10 ~ 12 의 조제]

- [0523] 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물 A1-1 의 함유량이 10 질량% 가 되고, 또한, 표면 처리제 중의 브롬화물 이온의 함유량이 표 1 에 기재된 값이 되도록, 폴리머 용액 1 과, 브롬화물 이온 함유 용액 1 과, 노백 7200 의 혼합 비율을 적절히 조절한 것 이외에는, 표면 처리제 9 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 10 ~ 12 를 얻었다.
- [0524] [표면 처리제 13 ~ 16 의 조제]
- [0525] 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물 A1-1 의 함유량이 10 질량% 가 되고, 또한, 표면 처리제 중의 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량이 표 1 에 기재된 값이 되도록, 폴리머 용액 1 과, 요오드화물 이온 함유 용액 1 과, 브롬화물 이온 함유 용액 1 과, 노백 7200 을 혼합하여, 표면 처리제 13 ~ 16 을 얻었다.
- [0526] [표면 처리제 17 의 조제]
- [0527] 함불소에테르 화합물 A1-1 대신에, 함불소에테르 화합물 A1-2 를 사용한 것 이외에는, 표면 처리제 1 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 17 을 얻었다.
- [0528] 또한, 표면 처리제 17 중의 요오드화물 이온 및 브롬화물 이온의 함유량을 측정할 바, 모두 0 질량ppm 이었다.
- [0529] [표면 처리제 18 의 조제]
- [0530] 함불소에테르 화합물 A1-2 의 1 g 과, 노백 7200 의 4 g 을 혼합하고, 함불소에테르 화합물 A1-2 의 함유량이 20 질량% 인 폴리머 용액 2 를 얻었다.
- [0531] 폴리머 용액 1 대신에, 폴리머 용액 2 를 사용한 것 이외에는, 표면 처리제 2 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 18 을 얻었다.
- [0532] [표면 처리제 19 ~ 21 의 조제]
- [0533] 폴리머 용액 1 대신에, 폴리머 용액 2 를 사용한 것 이외에는, 표면 처리제 4, 7 및 8 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 19 ~ 21 을 얻었다.
- [0534] [표면 처리제 예 22 의 조제]
- [0535] 함불소에테르 화합물 A1-3 의 1 g 과, 노백 7200 의 4 g 을 혼합하고, 함불소에테르 화합물 A1-3 의 함유량이 20 질량% 인 폴리머 용액 3 을 얻었다.
- [0536] 폴리머 용액 1 대신에, 폴리머 용액 3 을 사용한 것 이외에는, 표면 처리제 1 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 22 를 얻었다.
- [0537] [표면 처리제 예 23 ~ 26 의 조제]
- [0538] 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물 A1-3 의 함유량이 10 질량% 가 되고, 또한, 표면 처리제 중의 요오드화물 이온의 함유량이 표 1 에 기재된 값이 되도록, 폴리머 용액 1 과, 요오드화물 이온 함유 용액 1 과, 노백 7200 의 혼합 비율을 적절히 조절한 것 이외에는, 표면 처리제 22 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 23 ~ 26 을 얻었다.
- [0539] [표면 처리제 예 27 의 조제]
- [0540] 함불소에테르 화합물 A1-4 의 1 g 과, 노백 7200 의 4 g 을 혼합하고, 함불소에테르 화합물 A1-4 의 함유량이 20 질량% 인 폴리머 용액 4 를 얻었다.
- [0541] 폴리머 용액 1 대신에, 폴리머 용액 4 를 사용한 것 이외에는, 표면 처리제 1 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 27 을 얻었다.
- [0542] [표면 처리제 예 28 ~ 31 의 조제]
- [0543] 표면 처리제 중의 함불소에테르 화합물 A1-4 의 함유량이 10 질량% 가 되고, 또한, 표면 처리제 중의 브롬화물 이온의 함유량이 표 1 에 기재된 값이 되도록, 폴리머 용액 1 과, 브롬화물 이온 함유 용액 1 과, 노백 7200 의 혼합 비율을 적절히 조절한 것 이외에는, 표면 처리제 27 의 조제와 동일하게 하여, 표면 처리제 28 ~ 31 을 얻었다.
- [0544] [예 1 ~ 31]

- [0545] 상기와 같이 하여 얻어진 각 표면 처리제의 0.5 g 을 진공 증착 장치 (ULVAC 사 제조, VTR-350M) 내의 몰리브덴 제 보트에 충전하고, 진공 증착 장치 내를 1×10^{-3} Pa 이하로 배기하였다. 표면 처리제를 배치한 보트를 승온 속도 10 °C/분 이하의 속도로 가열하고, 수정 발진식 막후계에 의한 증착 속도가 1 nm/초를 넘은 시점에서 셔터를 열어 기재 (화학 강화 유리) 의 표면에 대한 성막을 개시시켰다. 막두께가 약 50 nm 가 된 시점에서 셔터를 닫아 기재의 표면에 대한 성막을 종료시켰다. 표면 처리제가 퇴적된 기재를, 200 °C 에서 30 분간 가열 처리하고, 디클로로펜타플루오로프로판 (AGC 사 제조, AK-225) 으로 세정함으로써, 기재의 표면에 표면층을 갖는 예 1 ~ 31 의 각 물품을 얻었다.
- [0546] [장기 보존 안정성 시험]
- [0547] 예 1 ~ 31 의 각 물품의 표면층에 대해, JIS L 0849 : 2013 (ISO 105-X12 : 2001) 에 준거하여 왕복식 트래버스 시험기 (케이엔티사 제조) 를 사용하고, 스틸 울 본스터 (#0000) 를 압력 : 98.07 kPa, 속도 : 320 cm/분으로 왕복시키는 마찰 시험을 실시하고, 마찰 후의 표면층의 물 접촉각이 8° 이하될 때의 왕복 횟수 A 를 기록하였다.
- [0548] 또, 습도 40 % RH, 25 °C 의 조건에서 2 년간 보존한 표면 처리제 1 ~ 31 을 사용한 것 이외에는, 상기 서술한 예 1 ~ 31 에 있어서의 각 물품의 제조 방법과 동일하게 하여, 예 1 ~ 31 에 대응하는 각 물품을 얻었다. 얻어진 각 물품의 표면층에 대해, 상기 마찰 시험을 실시하여, 마찰 후의 표면층의 물 접촉각이 8° 이하될 때의 왕복 횟수 B 를 기록하였다.
- [0549] 얻어진 왕복 횟수 A 및 왕복 횟수 B 에 기초하여, 왕복 횟수 A 에 대한 왕복 횟수 B 의 비율 (왕복 횟수 B/왕복 횟수 A) 을 구하고, 이하의 기준에 따라서 장기 보존 안정성을 평가하였다. 상기 비율이 1.00 에 가까울수록, 표면 처리제의 장기 보존 안정성이 우수하다고 할 수 있다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0550] 또한, 물 접촉각은, 표면층의 표면에 대해, 2 μL 의 증류수를 착적시켜, 접촉각 측정 장치 (교와계면과학사 제조, DM-500) 를 사용하여 측정하고, 표면층의 상이한 5 개 지점에 있어서의 산술 평균치이다. 물 접촉각의 산출에는 2 θ 법을 이용하였다.
- [0551] A (양호) : 비율 (왕복 횟수 B/왕복 횟수 A) 이 0.96 이상, 1.00 이하.
- [0552] B (가능) : 비율 (왕복 횟수 B/왕복 횟수 A) 이 0.90 이상, 0.96 미만.
- [0553] C (불가) : 비율 (왕복 횟수 B/왕복 횟수 A) 이 0.90 미만.
- [0554] [내산성 시험]
- [0555] 예 1 ~ 31 의 각 물품의 표면층에 대해, 상기 서술한 방법으로 표면층의 물 접촉각을 측정하였다.
- [0556] 다음으로, 예 1 ~ 31 의 각 물품을, 60 °C 의 5 N 의 염산에 침지한 후, 수세, 풍건하였다. 그 후, 물품의 표면층에 대해, 상기 서술한 마찰 시험을 왕복 횟수 15000 회의 조건에서 실시하고, 상기 서술한 방법으로 표면층의 물 접촉각을 측정하였다.
- [0557] 염산 침지 전후의 물 접촉각에 기초하여, 이하의 평가 기준에 따라서, 내산성을 평가하였다. 염산 침지 후에 있어서의 물 접촉각의 저하가 작을수록, 산에 의한 표면층의 내구성의 열화가 작고, 내산성이 우수하다.
- [0558] A (양호) : 염산 침지 전후에 있어서의 물 접촉각의 변화가 2 도 이하.
- [0559] B (가능) : 염산 침지 전후에 있어서의 물 접촉각의 변화가 2 도 초과, 5 도 이하.
- [0560] C (불가) : 염산 침지 전후에 있어서의 물 접촉각의 변화가 5 도 초과.

표 1

표 1

	예 1	예 2	예 3	예 4	예 5	예 6	예 7	예 8	예 9	예 10	예 11	예 12	예 13	예 14	예 15	예 16
표면 처리제의 종류	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
함불소 폴리머의 종류	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1	A1-1
표면 처리제 중의 요오드 화물 이온의 함유량 (질량ppm)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.20	1.50	1.90	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.50	0.90	1.20
표면 처리제 중의 비불화물 이온의 함유량 (질량ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.50	1.90	2.20	0.05	0.50	0.90	1.20
내산성	C	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A
장기 보존 안정성	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	B	C	A	A	B	C

표 1 (이어서)

	예 17	예 18	예 19	예 20	예 21	예 22	예 23	예 24	예 25	예 26	예 27	예 28	예 29	예 30	예 31
표면 처리제의 종류	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
함불소 폴리머의 종류	A1-2	A1-2	A1-2	A1-2	A1-2	A1-3	A1-3	A1-3	A1-3	A1-3	A1-4	A1-4	A1-4	A1-4	A1-4
표면 처리제 중의 요오드 화물 이온의 함유량 (질량ppm)	0.00	0.10	0.50	1.90	2.20	0.00	0.10	0.50	1.90	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
표면 처리제 중의 비불화물 이온의 함유량 (질량ppm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.50	1.90	2.20
내산성	C	B	A	A	A	C	B	A	A	A	C	B	A	A	A
장기 보존 안정성	A	A	A	B	C	A	A	A	B	C	A	A	A	B	C

[0561]

[0562]

표 1 에 나타내는 바와 같이, 함불소에테르 화합물과 소정량의 특정 이온을 포함하는 표면 처리제는, 장기 보존 안정성이 우수하고, 또한, 내산성이 우수한 표면층을 형성할 수 있는 것이 확인되었다 (예 2 ~ 7, 예 9 ~ 11, 예 13 ~ 15, 예 18 ~ 20, 예 23 ~ 25, 및, 예 28 ~ 30).

[0563]

이 출원은, 2022년 2월 4일에 출원된 일본 특허출원 2022-16446 을 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 받아들인다.