

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7126891号
(P7126891)

(45)発行日 令和4年8月29日(2022.8.29)

(24)登録日 令和4年8月19日(2022.8.19)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 65/46 (2006.01)

C 0 8 G 65/46

C 0 7 C 41/38 (2006.01)

C 0 7 C 41/38

C 0 7 C 43/13 (2006.01)

C 0 7 C 43/13

Z

C 0 8 G 65/48 (2006.01)

C 0 8 G 65/48

請求項の数 9 (全37頁)

(21)出願番号 特願2018-134231(P2018-134231)

(22)出願日 平成30年7月17日(2018.7.17)

(65)公開番号 特開2019-35069(P2019-35069A)

(43)公開日 平成31年3月7日(2019.3.7)

審査請求日 令和1年11月25日(2019.11.25)

審判番号 不服2020-10514(P2020-10514/J
1)

審判請求日 令和2年7月28日(2020.7.28)

(31)優先権主張番号 特願2017-157126(P2017-157126)

(32)優先日 平成29年8月16日(2017.8.16)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000000044

A G C 株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

(74)代理人 110001634弁理士法人志賀国際特許事
務所

(72)発明者 富依 勇佑

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

A G C 株式会社内

(72)発明者 遠田 豊和

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

A G C 株式会社内

(72)発明者 日高 未央

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

A G C 株式会社内

(72)発明者 伊藤 昌宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素エーテル化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

液体の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物（ただし、前記処理対象物は液状媒体を含まない。）を、前記液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、前記溶解用液状媒体に溶解したものと溶解しなかったものとに分離し、前記溶解用液状媒体に溶解しなかったものを回収することを特徴とし、

前記含フッ素エーテル化合物が、下記式1で表される化合物であり、

前記溶解用液状媒体のハンセン溶解度パラメータの分散項 dD が、 $14 \sim 18$ であり、
水素結合項 dH は、 $0 \sim 10$ であり、極性項 dP は $2 \sim 8$ であり、

前記溶解用液状媒体に溶解したもののピークトップの分子量が、前記溶解用液状媒体に溶解しなかったもののピークトップの分子量の 88.14% 以下である、含フッ素エーテル化合物の製造方法。

$$A^1-O-[(R^{f1}O)m_1(R^{1}O)m_2]-B^1 \quad \text{式1}$$

ただし、 A^1 は、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 20$ のフルオロアルキル基または B^1 であり； R^{f1} は、炭素数 $1 \sim 6$ のフルオロアルキレン基であり； R^1 は、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキレン基であり； m_1 は、2以上の整数であり； m_2 は、0以上の整数であり； m_1+m_2 は、 $2 \sim 200$ の整数であり； $(R^{f1}O)m_1$ は、2種以上の $R^{f1}O$ からなるものであってもよく； $(R^1O)m_2$ は、 m_2 が2以上の整数のときに2種以上の R^1O からなるものであってもよく； B^1 は、 $-R^{f2}CH_2-OR^2$ 、 $-R^{f2}$

—C(O)OR²、—R^{f2}—C(O)N(R²)₂または—R^{f2}—C(O)Xであり；R^{f2}は、炭素数1～6のアルキレン基または炭素数1～6のフルオロアルキレン基であり；R²は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり；Xは、ハロゲン原子である。

【請求項2】

前記処理対象物と前記溶解用液状媒体とを混合し、前記一部の含フッ素エーテル化合物が前記溶解用液状媒体に溶解した溶液と、前記溶解用液状媒体に溶解しなかった前記処理対象物の残部とを分離し、前記溶解用液状媒体に溶解しなかったものを回収することによって、前記処理対象物から前記一部の含フッ素エーテル化合物を分離する、請求項1に記載の製造方法。

10

【請求項3】

前記液体の含フッ素エーテル化合物が、前記液体の含フッ素エーテル化合物の1種として環状含フッ素エーテル化合物を含み、

前記環状含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、前記処理対象物から前記環状含フッ素エーテル化合物を分離する、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、前記処理対象物から前記一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を分離する、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項5】

20

前記液体の含フッ素エーテル化合物が、前記液体の含フッ素エーテル化合物の1種として環状含フッ素エーテル化合物を含み、

前記環状含フッ素エーテル化合物と前記環状含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物のうち一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物とを溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、前記処理対象物から前記環状含フッ素エーテル化合物および前記一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を分離する、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項6】

前記一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物が、低分子量領域の含フッ素エーテル化合物である、請求項4または5に記載の製造方法。

【請求項7】

30

前記液体の含フッ素エーテル化合物が、環状含フッ素エーテル化合物を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。

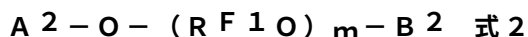
【請求項8】

末端に—OR²、—C(O)OR²、—C(O)N(R²)₂または—C(O)Xを有する前記含フッ素エーテル化合物から、前記末端に連結基を介して加水分解性シリル基を有する加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物を得る、請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項9】

前記加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物が、下式2で表される化合物である、請求項8に記載の製造方法。

40



ただし、

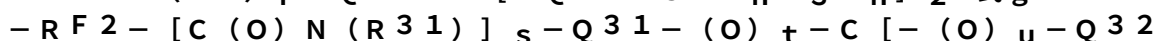
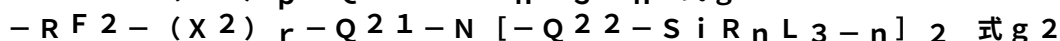
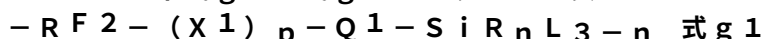
A²は、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基またはB²であり、

R^{f1}は、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であり、

mは、2～200の整数であり、

(R^{f1}O)_mは、2種以上のR^{f1}Oからなるものであってもよく、

B²は、下式g1～式g7のいずれかで表される基である。



50

$-SiR_nL_{3-n}]_3$ 式 g 3
 $-RF_2-Q_4^1-Si[-Q_4^2-SiR_nL_{3-n}]_3$ 式 g 4
 $-RF_2-[C(O)N(R^5)]_v-Q_5^1-Z[-Q_5^2-SiR_nL_{3-n}]_w$
 式 g 5
 $-RF_2-Q_6^1-G(R^6)[-Q_6^2-SiR_nL_{3-n}]_2$ 式 g 6
 $-RF_2-Q_7^1-[CH_2C(R^7)(-Q_7^2-SiR_nL_{3-n})]_y-R^7$
 2 式 g 7

ただし、

RF_2 は、炭素数 1～6 のペルフルオロアルキレン基であり、

R は、水素原子または 1 価の炭化水素基であり、

L は、加水分解性基であり、

n は、0～2 の整数である。

式 g 1 において、

X^1 は、エーテル性酸素原子または $-C(O)N(R^1)-$ (ただし、 N は Q^1 に結合する。) であり、

R^1 は、水素原子またはアルキル基であり、

p は、0 または 1 であり、

Q^1 は、アルキレン基、炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくはシルフェニレン骨格を有する基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間もしくは $(X^1)_p$ と結合する側の末端に 2 価のオルガノポリシロキサン残基もしくはジアルキルシリレン基を有する基である。

式 g 2 において、

X^2 は、エーテル性酸素原子、 $-NH-$ または $-C(O)N(R^2)-$ (ただし、 N は Q^{21} に結合する。) であり、

R^2 は、水素原子またはアルキル基であり、

r は、0 または 1 (ただし、 Q^{21} が単結合の場合は 0 である。) であり、

Q^{21} は、単結合、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ もしくは $-OC(O)-$ を有する基であり、

Q^{22} は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子、 $-NH-$ もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、

2 個の $[-Q^{22}-SiR_nL_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 3 において、

R^{31} は、水素原子またはアルキル基であり、

s は、0 または 1 であり、

Q^{31} は、単結合、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

t は、0 または 1 (ただし、 Q^{31} が単結合の場合は 0 である。) であり、

u は、0 または 1 であり、

Q^{32} は、アルキレン基、炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくはシルフェニレン骨格を有する基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間もしくは $(O)_u$ と結合する側の末端に $-C(O)N(R^{32})-$ 、2 価のオルガノポリシロキサン残基もしくはジアルキルシリレン基を有する基であり、

R^{32} は、水素原子またはアルキル基であり、

3 個の $[-(O)_u-Q^{32}-SiR_nL_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 4 において、

Q^{41} は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

10

20

30

40

50

Q 4 2 は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、

3 個の $[-Q 4 2 - SiR_nL_3 - n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 5 において、

R 5 は、水素原子またはアルキル基であり、

v は、0 または 1 であり、

Q 5 1 は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

Z は、 $(w + 1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基であり、

Q 5 2 は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、

w は、2 ～ 7 の整数であり、

w 個の $[-Q 5 2 - SiR_nL_3 - n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 6 において、

Q 6 1 は、単結合、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

G は、炭素原子またはケイ素原子であり、

R 6 は、水酸基またはアルキル基であり、

Q 6 2 は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、

2 個の $[-Q 6 2 - SiR_nL_3 - n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 7 において、

Q 7 1 は、単結合、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、

R 7 1 は、水素原子またはアルキル基であり、

Q 7 2 は、単結合またはアルキレン基であり、

R 7 2 は、水素原子またはハロゲン原子であり、

y は、1 ～ 10 の整数であり、

2 ～ 10 個の $[-Q 7 2 - SiR_nL_3 - n]$ は、同一であっても異なってもよい。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素エーテル化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ペルフルオロポリエーテル（以下、「PFPE」と記す。）鎖を有し、かつ末端に加水分解性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物は、高い潤滑性、撥水撥油性等を示す表面層を基材の表面に形成できるため、表面処理剤に好適に用いられる。

【0003】

表面処理剤に用いる含フッ素エーテル化合物の製造方法としては、 $CF_2 = CFCF_2CF_2CF_2CH_2OH$ を出発物質として、 $(CF_2CH_2FCF_2CF_2CF_2CH_2O)$ 単位を有するポリフルオロポリエーテル鎖を有する中間体の含フッ素エーテル化合物を製造し、さらには $(CF_2CF_2O - CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 単位を有する PFPE 鎖を有する中間体を製造し、最終的には目的物質である、PFPE 鎖を有し、かつ末端に加水分解性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物を製造する方法が開示されている（特許文献 1）。

【0004】

中間体の含フッ素エーテル化合物を精製する方法としては、シリカゲルを用いたクロマトグラフィによる方法が提案されている（特許文献 2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2013/121986号

特表2015-535017号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者の知見によれば、特許文献1に記載の製造方法において、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を多量化して中間体の含フッ素エーテル化合物を得る際、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の二量体である環状含フッ素エーテル化合物（以下、「環化体」とも記す。）等の副生成物が副生する。また、目的の分子量の含フッ素エーテル化合物の他に、低分子量の含フッ素エーテル化合物（以下、「低分子量子体」と記す。）や高分子量の含フッ素エーテル化合物（以下、「高分子量子体」と記す。）が生成する。

10

【0007】

環化体、低分子量子体、高分子量子体等は下記の問題を有するため、精製によって目的の含フッ素エーテル化合物と、環化体、低分子量子体、高分子量子体等とを分離する必要がある。

- ・環化体は、後段の反応（エステル化反応、アミド化反応、ハロゲン化反応、ヒドロシリル化反応等）を阻害するおそれがある。

20

- ・環化体が表面処理剤に残留すると、環化体は基材に付着しないため、基材の表面に部分的に表面層が形成されない部分が生じる。

- ・低分子量子体が表面処理剤に残留すると、低分子量子体は耐摩擦性が不十分なため、表面層の耐摩擦性が低下する。

- ・高分子量子体が表面処理剤に残留すると、高分子量子体はたとえば真空蒸着をする際に飛びにくいため、均一な表面層を形成しにくい。

【0008】

また、本発明者の知見によれば、特許文献2に記載のシリカゲルを用いたクロマトグラフィによる方法には、下記の問題がある。

- ・目的の含フッ素エーテル化合物と環化体とは相対移動距離が近いため、環化体を分離しにくい。

30

- ・目的の含フッ素エーテル化合物と、環化体、低分子量子体、高分子量子体等を分離するのに時間がかかり、生産性が悪い。

- ・液状媒体を多量に消費するため、生産コストが高くなる。

- ・シリカゲルを用いているため、生産コストが高くなる。

- ・シリカゲルに目的の含フッ素エーテル化合物が吸着するため、目的の含フッ素エーテル化合物の収率が悪い。

【0009】

本発明は、目的の含フッ素エーテル化合物と、目的の含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物とを分離しやすく、かつ目的の含フッ素エーテル化合物を高収率および低コストで生産性よく製造できる含フッ素エーテル化合物の製造方法の提供を目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、下記〔1〕～〔12〕の構成を有する含フッ素エーテル化合物の製造方法を提供する。

〔1〕液体の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物（ただし、前記処理対象物は液状媒体を含まない。）を、前記液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、前記溶解用液状媒体に溶解したものと溶解しなかったものとに分離することを特徴とする含フッ素エーテル化合物の製造方法。

50

〔２〕前記処理対象物と前記溶解用液状媒体とを混合し、前記一部の含フッ素エーテル化合物が前記溶解用液状媒体に溶解した溶液と、前記溶解用液状媒体に溶解しなかった前記処理対象物の残部とを分離することによって、前記処理対象物から前記一部の含フッ素エーテル化合物を分離する、〔１〕の製造方法。

〔３〕前記液体の含フッ素エーテル化合物が、前記液体の含フッ素エーテル化合物の１種として環状含フッ素エーテル化合物を含み、前記環状含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、前記処理対象物から前記環状含フッ素エーテル化合物を分離する、〔１〕または〔２〕の製造方法。

〔４〕前記液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、前記処理対象物から前記一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を分離する、〔１〕または〔２〕の製造方法。

10

〔５〕前記液体の含フッ素エーテル化合物が、前記液体の含フッ素エーテル化合物の１種として環状含フッ素エーテル化合物を含み、前記環状含フッ素エーテル化合物と前記環状含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物のうち一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物とを溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、前記処理対象物から前記環状含フッ素エーテル化合物および前記一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を分離する、〔１〕または〔２〕の製造方法。

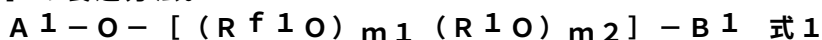
〔６〕前記一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物が、低分子量領域の含フッ素エーテル化合物である、〔４〕または〔５〕の製造方法。

〔７〕前記溶解用液状媒体のハンセン溶解度パラメータの分散項 dD が $12 \sim 20$ であり、水素結合項 dH が $0 \sim 28$ である、〔１〕～〔６〕のいずれかの製造方法。

20

〔８〕前記液体の含フッ素エーテル化合物が、末端に $-OR^2$ 、 $-C(O)OR^2$ 、 $-C(O)N(R^2)_2$ または $-C(O)X$ (ただし、 R^2 は水素原子または炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基であり、 X はハロゲン原子である。) を有する極性基含有含フッ素エーテル化合物を含む、〔１〕～〔７〕のいずれかの製造方法。

〔９〕前記極性基含有含フッ素エーテル化合物が、下式 １ で表される化合物である、〔８〕の製造方法。



ただし、 A^1 は、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $1 \sim 20$ のフルオロアルキル基または B^1 であり； R^{f1} は、炭素数 $1 \sim 6$ のフルオロアルキレン基であり； R^1 は、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキレン基であり； m_1 は、 2 以上の整数であり； m_2 は、 0 以上の整数であり； m_1+m_2 は、 $2 \sim 200$ の整数であり； $(R^{f1}O)m_1$ は、 2 種以上の $R^{f1}O$ からなるものであってもよく； $(R^1O)m_2$ は、 m_2 が 2 以上の整数のときに 2 種以上の R^1O からなるものであってもよく； B^1 は、 $-R^{f2}CH_2-OR^2$ 、 $-R^{f2}-C(O)OR^2$ 、 $-R^{f2}-C(O)N(R^2)_2$ または $-R^{f2}-C(O)X$ であり； R^{f2} は、炭素数 $1 \sim 6$ のアルキレン基または炭素数 $1 \sim 6$ のフルオロアルキレン基であり； R^2 は、水素原子または炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基であり； X は、ハロゲン原子である。

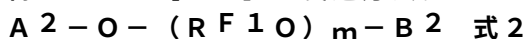
30

〔１０〕前記液体の含フッ素エーテル化合物が、環状含フッ素エーテル化合物をさらに含む、〔８〕または〔９〕の製造方法。

40

〔１１〕末端に $-OR^2$ 、 $-C(O)OR^2$ 、 $-C(O)N(R^2)_2$ または $-C(O)X$ を有する前記含フッ素エーテル化合物から、前記末端に連結基を介して加水分解性シリル基を有する加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物を得る、〔８〕～〔１０〕のいずれかの製造方法。

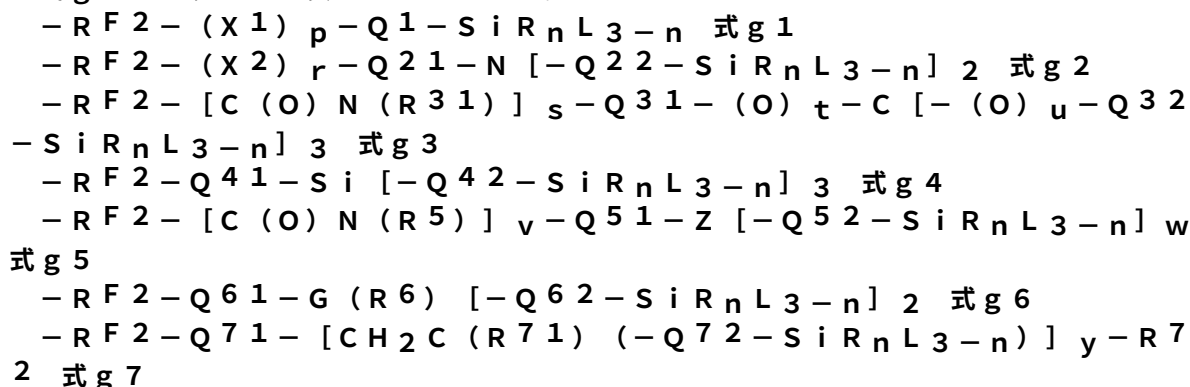
〔１２〕前記加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物が、下式 ２ で表される化合物である、〔１１〕の製造方法。



ただし、 A^2 は、炭素数 $1 \sim 20$ のペルフルオロアルキル基または B^2 であり； R^{F1} は、炭素数 $1 \sim 6$ のペルフルオロアルキレン基であり； m は、 $2 \sim 200$ の整数であり； $(R^{F1}O)_m$ は、 2 種以上の $R^{F1}O$ からなるものであってもよく； B^2 は、下式 $g1$

50

～式 g 7 のいずれかで表される基である。



ただし、 $R^F 2$ は、炭素数 1～6 のペルフルオロアルキレン基であり； R は、水素原子または 1 価の炭化水素基であり； L は、加水分解性基であり； n は、0～2 の整数である。

式 g 1 において、 X^1 は、エーテル性酸素原子または $-C(O)N(R^1)-$ （ただし、 N は Q^1 に結合する。）であり、 R^1 は、水素原子またはアルキル基であり、 p は、0 または 1 であり、 Q^1 は、アルキレン基、炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくはシルフェニレン骨格を有する基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間もしくは $(X^1)_p$ と結合する側の末端に 2 価のオルガノポリシロキサン残基もしくはジアルキルシリレン基を有する基である。

式 g 2 において、 X^2 は、エーテル性酸素原子、 $-NH-$ または $-C(O)N(R^2)-$ （ただし、 N は Q^{21} に結合する。）であり、 R^2 は、水素原子またはアルキル基であり、 r は、0 または 1（ただし、 Q^{21} が単結合の場合は 0 である。）であり、 Q^{21} は、単結合、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ もしくは $-OC(O)-$ を有する基であり、 Q^{22} は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子、 $-NH-$ もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、2 個の $[-Q^{22} - SiR_n L_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 3 において、 R^{31} は、水素原子またはアルキル基であり、 s は、0 または 1 であり、 Q^{31} は、単結合、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 t は、0 または 1（ただし、 Q^{31} が単結合の場合は 0 である。）であり、 u は、0 または 1 であり、 Q^{32} は、アルキレン基、炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくはシルフェニレン骨格を有する基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間もしくは $(O)_u$ と結合する側の末端に $-C(O)N(R^{32})-$ 、2 価のオルガノポリシロキサン残基もしくはジアルキルシリレン基を有する基であり、 R^{32} は、水素原子またはアルキル基であり、3 個の $[-(O)_u - Q^{32} - SiR_n L_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 4 において、 Q^{41} は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 Q^{42} は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、3 個の $[-Q^{42} - SiR_n L_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 5 において、 R^5 は、水素原子またはアルキル基であり、 v は、0 または 1 であり、 Q^{51} は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 Z は、 $(w+1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基であり、 Q^{52} は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、 w は、2～7 の整数であり、 w 個の $[-Q^{52} - SiR_n L_{3-n}]$ は、同一であっても異なってもよい。

10

20

30

40

50

式 g 6 において、 Q^6_1 は、単結合、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 G は、炭素原子またはケイ素原子であり、 R^6 は、水酸基またはアルキル基であり、 Q^6_2 は、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは 2 個のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、2 個の $[-Q^6_2-SiR_nL_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式 g 7 において、 Q^7_1 は、単結合、アルキレン基、または炭素数 2 以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 R^7_1 は、水素原子またはアルキル基であり、 Q^7_2 は、単結合またはアルキレン基であり、 R^7_2 は、水素原子またはハロゲン原子であり、 y は、1～10 の整数であり、2～10 個の $[-Q^7_2-SiR_nL_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法によれば、目的の含フッ素エーテル化合物と、目的の含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物とを分離しやすく、かつ目的の含フッ素エーテル化合物を高収率および低コストで生産性よく製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法の一例を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0013】

本明細書において、式 1 で表される化合物を化合物 1 と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

また、式 g 1 で表される基を基 g 1 と記す。他の式で表される基も同様に記す。

本明細書における以下の用語の意味は、以下の通りである。

「含フッ素エーテル化合物」は、炭素原子に結合したフッ素原子およびエーテル性酸素原子を有する化合物を意味する。

オキシフルオロアルキレン基またはオキシアルキレン基の化学式は、その酸素原子をフルオロアルキレン基またはオキシアルキレン基の右側に記載して表す。

「エーテル性酸素原子」とは、炭素－炭素原子間においてエーテル結合 ($-O-$) を形成する酸素原子を意味する。

30

「加水分解性シリル基」とは、加水分解反応してシラノール基 ($Si-OH$) を形成し得る基を意味する。たとえば、式 1 中の SiR_nL_3-n である。

「表面層」とは、基材の表面に形成される層を意味する。

「ハンセン溶解度パラメータ」は、ヒルデブランド (Hildebrand) によって導入された溶解度パラメータを、ハンセン (Hansen) が分散項 dD 、極性項 dP 、水素結合項 dH の 3 成分に分割し、3 次元空間に示したものである。分散項 dD は、分散力のよる効果を示す。極性項 dP は、双極子間力による効果を示す。水素結合項 dH は、水素結合力の効果を示す。ハンセン溶解度パラメータの定義および計算方法は、下記の文献に記載されている。

40

Charles M. Hansen 著、「Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook」、CRC プレス、2007 年。

ハンセン溶解度パラメータの文献値が知られていない液状媒体については、コンピュータソフトウェア (Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)) を用いて、その化学構造から簡便にハンセン溶解度パラメータを推算できる。本発明においては、データベースに登録されている液状媒体についてはその値を、登録されていない液状媒体については HSPiP バージョン 3 による推算値を用いる。また、混合液状媒体については、各液状媒体のハンセン溶解度パラメータを体積平均した値を用いる。

含フッ素エーテル化合物の「数平均分子量」は、NMR 分析法を用い、下記の方法で算

50

出される。

$^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ によって、末端基を基準にしてオキシフルオロアルキレン基の数（平均値）を求めて算出される。末端基は、たとえば式2中のA²のペルフルオロアルキル基またはB²の $\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$ である。

【0014】

〔含フッ素エーテル化合物の製造方法〕

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法は、液体の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物（ただし、処理対象物は液状媒体を含まない。）を、液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、溶解用液状媒体に溶解したものと溶解しなかったものとに分離する方法である。

10

【0015】

本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法としては、処理対象物と溶解用液状媒体とを混合し、一部の含フッ素エーテル化合物が溶解用液状媒体に溶解した溶液と、溶解用液状媒体に溶解しなかった処理対象物の残部とを分離することによって、処理対象物から一部の含フッ素エーテル化合物を分離する方法が好ましい。

【0016】

図1は、本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法の一例を示すフロー図である。なお、本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法は、図示例のフローの方法に限定されない。

液体の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物および溶解用液状媒体を攪拌槽1に入れ、攪拌機等を用いて攪拌することによって、処理対象物と溶解用液状媒体とを混合する。混合時には、界面活性剤等の添加剤を添加してもよい。

20

処理対象物と溶解用液状媒体とを混合した後、混合物を分離槽2に移し、液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の含フッ素エーテル化合物が溶解用液状媒体に溶解した溶液と処理対象物の残部とが二層に分離するまで静置する。二層に分離した後、溶液と処理対象物の残部とをそれぞれ回収する。

回収された溶液を蒸留装置3に移し、蒸留によって一部の含フッ素エーテル化合物と溶解用液状媒体とに分離する。回収された溶解用液状媒体は、攪拌槽1に戻して再利用してもよい。回収された一部の含フッ素エーテル化合物は、必要に応じて処理対象物として攪拌槽1に戻してもよい。

30

回収された処理対象物の残部は、必要に応じて処理対象物として攪拌槽1に戻してもよい。

【0017】

処理対象物と溶解用液状媒体とを攪拌によって混合する時間は、溶解用液状媒体の種類、一部の含フッ素エーテル化合物の種類または分子量等に応じて適宜決定すればよい。

処理対象物と溶解用液状媒体とを混合する際の温度（以下、「混合時温度」と記す。）は、液体の含フッ素エーテル化合物および溶解用液状媒体が液体を維持できる温度であればよい。

処理対象物と溶解用液状媒体との比率は、溶解用液状媒体の種類、一部の含フッ素エーテル化合物の種類または分子量等に応じて適宜決定すればよい。

40

溶液と処理対象物の残部とを分離する際の温度（以下、「分離時温度」と記す。）は、液体の含フッ素エーテル化合物および溶解用液状媒体が液体を維持できる温度であればよい。

溶液から一部の含フッ素エーテル化合物および溶解用液状媒体を回収する際には、蒸留、カラムクロマトグラフィ、膜分離、吸着剤透過、ろ過等の1種または2種以上の組み合わせを採用してもよい。

【0018】

（処理対象物）

処理対象物は、液体の含フッ素エーテル化合物を含む。処理対象物は、液体の含フッ素エーテル化合物以外の成分（以下、「他の成分」とも記す。）を含んでいてもよい。ただ

50

し、処理対象物は液状媒体を含まない。

他の成分としては、液体の含フッ素エーテル化合物を合成するときに用いた、含フッ素エーテル化合物以外の原材料（触媒等に用いた金属化合物等に由来する金属塩等）、液体の含フッ素エーテル化合物を合成するときに副生した、含フッ素エーテル化合物以外の副生成物等が挙げられる。

【0019】

液体の含フッ素エーテル化合物は、混合時温度および分離時温度において液体のものである。液体の含フッ素エーテル化合物が混合時温度および分離時温度において液体であれば、処理対象物と溶解用液状媒体との混合、および一部の含フッ素エーテル化合物が溶解用液状媒体に溶解した溶液と処理対象物の残部との分離が容易になる。

10

【0020】

液体の含フッ素エーテル化合物は、含フッ素ポリエーテル鎖を有する直鎖状または分岐鎖状の分子であり、分子鎖の末端同士が分子内で結合した環状構造を有しない含フッ素エーテル化合物（以下、「鎖状含フッ素エーテル化合物」とも記す。）を少なくとも含むことが好ましい。含フッ素ポリエーテル鎖は、1つ以上の水素原子を有するポリフルオロポリエーテル鎖であってもよく、炭素原子に結合する水素原子のすべてがフッ素原子に置換されたPFPE鎖であってもよい。

液体の含フッ素エーテル化合物は、鎖状含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物（以下、「他の含フッ素エーテル化合物」とも記す。）を含んでいてもよい。

【0021】

20

鎖状含フッ素エーテル化合物の詳細については、後述する。

他の含フッ素エーテル化合物としては、液体の含フッ素エーテル化合物を合成するときに副生する含フッ素エーテル化合物（以下、「副生含フッ素エーテル化合物」とも記す。）、液体の含フッ素エーテル化合物を合成するときに原材料として用いた含フッ素エーテル化合物（単量体等）、単量体を合成したときに残存した含フッ素エーテル化合物等が挙げられる。

副生含フッ素エーテル化合物としては、原材料の単量体が複数縮合した環化体（たとえば、二量体、二十量体）、原材料の単量体の不飽和基に水素原子やフッ素原子が付加した飽和体等が挙げられる。

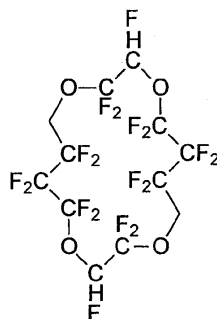
【0022】

30

原材料の単量体が $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である場合、環化体としては、下式で表される化合物が挙げられる。

【0023】

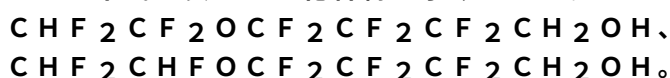
【化1】



40

【0024】

原材料の単量体が $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である場合、飽和体としては、下式で表される化合物が挙げられる。



【0025】

原材料の単量体が $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ である場合、単量体を

50

合成したときに残存した含フッ素エーテル化合物としては、下式で表される化合物が挙げられる。



【0026】

(目的の含フッ素エーテル化合物)

本発明の製造方法において処理対象物から得ることを目的とする含フッ素エーテル化合物としては、下記のものが挙げられる。

・処理対象物に含まれる液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の含フッ素エーテル化合物が溶解用液状媒体に溶解した溶液と、溶解用液状媒体に溶解しなかった処理対象物の残部とを分離して得られた処理対象物の残部に含まれる液体の含フッ素エーテル化合物。

10

・処理対象物に含まれる液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の含フッ素エーテル化合物が溶解用液状媒体に溶解した溶液と、溶解用液状媒体に溶解しなかった処理対象物の残部とを分離して得られた溶液に含まれる一部の含フッ素エーテル化合物。

【0027】

これらの含フッ素エーテル化合物のいずれを目的の含フッ素エーテル化合物とするかについては、処理条件（溶解用液状媒体の種類、混合時温度、分離時温度、混合時間、分離時間等）、目的の含フッ素エーテル化合物に要求される分子量、純度等に応じて適宜決定すればよい。

【0028】

20

(一部の含フッ素エーテル化合物)

溶解用液状媒体に溶解させる一部の含フッ素エーテル化合物としては、副生含フッ素エーテル化合物、および液体の含フッ素エーテル化合物に含まれる一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物のいずれか一方または両方が挙げられる。

一部の含フッ素エーテル化合物として溶解用液状媒体に溶解させる副生含フッ素エーテル化合物としては、環化体が好ましい。

【0029】

一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物は、液体の含フッ素エーテル化合物のうち、溶解用液状媒体に溶解する成分である。一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物の分子量範囲は、溶解用液状媒体の種類、混合時温度、分離時温度、混合時間、分離時間等によって変化する。一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物の分子量範囲は、目的の含フッ素エーテル化合物の分子量に応じて適宜設定すればよい。

30

一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物は、低分子量体であっても、高分子量体であっても、目的の分子量の含フッ素エーテル化合物であってもよい。

【0030】

一部の含フッ素エーテル化合物が、環化体である場合、本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法としては、下記方法Ⅰが挙げられる。

方法Ⅰ：環化体を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、処理対象物から環化体を分離する方法。

【0031】

40

一部の含フッ素エーテル化合物が、一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物である場合、本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法としては、下記方法ⅠⅠが挙げられる。

方法ⅠⅠ：一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、処理対象物から一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を分離する方法。

【0032】

方法ⅠⅠとしては、具体的には下記の方法が挙げられる。

方法ⅠⅠa：低分子量体を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、低分子量体が含まれる溶液と、低分子量体以外の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物の残部とを分離する方法。

方法ⅠⅠb：高分子量体を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、高分子量体が含まれる

50

溶液と、高分子量体以外の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物の残部とを分離する方法。

方法ⅠⅠc：高分子量体以外の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、高分子量体以外の含フッ素エーテル化合物が含まれる溶液と、高分子量体が含まれる処理対象物の残部を得る方法。

方法ⅠⅠd：低分子量体以外の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、低分子量体以外の含フッ素エーテル化合物が含まれる溶液と、低分子量体が含まれる処理対象物の残部を得る方法。

【0033】

処理対象物から低分子量体および高分子量体を分離して目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を得る場合、下記のように方法ⅠⅠa～方法ⅠⅠdのうち2つの方法を併用することになる。

- ・方法ⅠⅠaによって得られた高分子量体および目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物の残部から、方法ⅠⅠbによって目的の分子量の含フッ素エーテル化合物が含まれる処理対象物の残部を得る。

- ・方法ⅠⅠaによって得られた高分子量体および目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物の残部から、方法ⅠⅠcによって目的の分子量の含フッ素エーテル化合物が含まれる溶液の残部を得る。

- ・方法ⅠⅠbによって得られた低分子量体および目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物の残部から、方法ⅠⅠaによって目的の分子量の含フッ素エーテル化合物が含まれる処理対象物の残部を得る。

- ・方法ⅠⅠbによって得られた低分子量体および目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物の残部から、方法ⅠⅠdによって目的の分子量の含フッ素エーテル化合物が含まれる溶液を得る。

- ・方法ⅠⅠcによって得られた低分子量体および目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を含む溶液から、溶解用液状媒体を除去し、次いで方法ⅠⅠaによって目的の分子量の含フッ素エーテル化合物が含まれる処理対象物の残部を得る。

- ・方法ⅠⅠcによって得られた低分子量体および目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を含む溶液から、溶解用液状媒体を除去し、次いで方法ⅠⅠdによって目的の分子量の含フッ素エーテル化合物が含まれる溶液を得る。

- ・方法ⅠⅠdによって得られた高分子量体および目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を含む溶液から、溶解用液状媒体を除去し、次いで方法ⅠⅠbによって目的の分子量の含フッ素エーテル化合物が含まれる処理対象物の残部を得る。

- ・方法ⅠⅠdによって得られた高分子量体および目的の分子量の含フッ素エーテル化合物を含む溶液から、溶解用液状媒体を除去し、次いで方法ⅠⅠcによって目的の分子量の含フッ素エーテル化合物が含まれる溶液を得る。

【0034】

一部の含フッ素エーテル化合物が、環化体および一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物である場合、本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法としては、下記方法ⅠⅠⅠが挙げられる。

方法ⅠⅠⅠ：環化体と環化体以外の含フッ素エーテル化合物のうち一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物とを溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、処理対象物から環化体および一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を分離する方法。

環化体の分子量と一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物の分子量にもよるが、通常であれば方法ⅠⅠⅠで処理対象物から分離できるのは、環化体と低分子量体である。

【0035】

(液状媒体)

溶解用液状媒体は、混合時温度および分離時温度において液体のものである。溶解用液状媒体が混合時温度および分離時温度において液体であれば、処理対象物と溶解用液状媒体との混合、および一部の含フッ素エーテル化合物が溶解用液状媒体に溶解した溶液と処

10

20

30

40

50

理対象物の残部との分離が容易になる。

【0036】

液状媒体としては、水、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒は、含フッ素有機溶媒であっても、非フッ素有機溶媒であってもよい。

含フッ素有機溶媒としては、フッ素化アルカン、塩素化フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコール等が挙げられる。

フッ素化アルカンとしては、炭素数4～8の化合物が好ましい。市販品としては、 $C_6F_{13}H$ （旭硝子社製、アサヒクリン（登録商標）AC-2000）、 $C_6F_{13}C_2H_5$ （旭硝子社製、アサヒクリン（登録商標）AC-6000）、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ （ケマーズ社製、バートレル（登録商標）XF）等が挙げられる。

塩素化フッ素化アルカンとしては、ジクロロペンタフルオロプロパン（旭硝子社製、アサヒクリン（登録商標）AK-225）等が挙げられる。

フッ素化芳香族化合物としては、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等が挙げられる。

フルオロアルキルエーテルとしては、炭素数4～12の化合物が好ましい。市販品としては、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ （旭硝子社製、アサヒクリン（登録商標）AE-3000）、 $C_4F_9OCH_3$ （3M社製、ノベック（登録商標）7100）、 $C_4F_9OC_2H_5$ （3M社製、ノベック（登録商標）7200）、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$ （3M社製、ノベック（登録商標）7300）等が挙げられる。

フッ素化アルキルアミンとしては、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン等が挙げられる。

フルオロアルコールとしては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられる。

【0037】

非フッ素有機溶媒としては、塩素化アルカン、炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、エステル、含窒素化合物、含硫黄化合物等が挙げられる。

塩素化アルカンとしては、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1, 1, 1-トリクロロエチレン等が挙げられる。

炭化水素としては、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカン、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。

アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゾイルアルコール等が挙げられる。

ケトンとしては、アセトン、エチルメチルケトン等が挙げられる。

エーテルとしては、テトラヒドロフラン（以下、「THF」とも記す。）、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル等が挙げられる。

エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

含窒素化合物としては、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、トリエチルアミン等が挙げられる。

含硫黄化合物としては、エチルメチルスルフィド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0038】

溶解用液状媒体としては、ハンセン溶解度パラメータの分散項 d_D が12～20であり、水素結合項 d_H が0～28である液状媒体が好ましく、分散項 d_D が14～18であり、水素結合項 d_H が0～25である液状媒体が特に好ましい。ハンセン溶解度パラメータの分散項 d_D および水素結合項 d_H が前記範囲内であれば、目的の含フッ素エーテル化合物が得られる。溶解用液状媒体の極性項 d_P は、0～10が好ましい。

表1に主な液状媒体の分散項 d_D 、水素結合項 d_H および極性項 d_P を示す。

【0039】

10

20

30

40

50

【表 1】

液状媒体	分散項 dD	水素結合項 dH	極性項 dP
四塩化炭素	17.8	0.6	0
ヘキサン	14.9	0	0
ヘプタン	15.3	0	0
シクロヘキサン	16.8	0.2	0
ベンゼン	18.4	2	0
1, 1, 1-テトラクロロエチレン	16.8	2	4.3
ヘキサン+アセトン(体積比率 80/20)	15	1.4	2.1
ヘキサン+トルエン(体積比率 40/60)	16.4	0.8	0.6
シクロヘキサン+1, 4-ジオキサン(体積比率 85/15)	16.3	1.5	0.3
クロロホルム	17.8	5.7	3.1
メタノール	14.7	22.3	12.3
エタノール	15.8	19.4	8.8
1-プロパノール	16	17.4	6.8
ブタノール	16	15.8	5.7
シクロヘキサン+水(体積比率 77/23)	16.5	9.9	3.7
キシレン+1-プロパノール(体積比率 52/48)	16.8	10	3.8
ヘプタン+エタノール(体積比率 52/48)	15.5	9.3	4.2
AK-225	14.9	1	3.5
n-ヘキサン+ベンジルアルコール(体積比率 52/48)	16.6	6.6	3
塩化メチレン	17	7.1	7.3
1, 1-ジクロロエタン	16.5	3	7.8
1, 2-ジクロロエタン	18	4.1	7.4
ヘプタン+ベンゾイルアルコール(体積比率 52/48)	16.8	6.6	3
シクロヘキサン+2-ブタノール(体積比率 80/20)	16.6	3.1	1.1
クロロホルム+アセトン(体積比率 50/50)	16.7	6.4	6.8

【0040】

溶解用液状媒体は、溶解用液状媒体に溶解させる一部の含フッ素エーテル化合物に応じて適宜選択すればよい。溶解用液状媒体は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0041】

一部の含フッ素エーテル化合物が環化体である場合の溶解用液状媒体としては、環化体以外の含フッ素エーテル化合物に比べ、環化体を比較的溶解しやすい液状媒体が好ましい。一部の含フッ素エーテル化合物が環化体である場合の溶解用液状媒体としては、処理対象物に含まれる環化体を選択的に低減できる点から、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、1, 1, 1-テトラクロロエチレン、AK-225、またはこれらのうちの2種以上の混合液状媒体が好ましい。ヘキサンとアセトンの混合液状媒体、ヘキサンとトルエンの混合液状媒体、シクロヘキサンと1, 4-ジオキサンの混合液状媒体も好ましい。ヘキサンとアセトンの体積比は、99:1~60:40が好ましい。ヘキサンとトルエンの体積比は、99:1~30:70が好ましい。シクロヘキサンと1, 4-ジオキサンの体積比は、99:1~60:40が好ましい。

一部の含フッ素エーテル化合物が環化体である場合の溶解用液状媒体の分散項dDは、処理対象物に含まれる環化体を選択的に低減できる点から、14~20が好ましく、水素結合項dHは、0~6が好ましい。極性項dPは0~5が好ましい。

【0042】

一部の含フッ素エーテル化合物が低分子量体である場合の溶解用液状媒体としては、低分子量体以外の含フッ素エーテル化合物に比べ、低分子量体を比較的溶解しやすい液状媒体が好ましい。液状媒体が低分子量体である場合の溶解用液状媒体としては、処理対象物に含まれる低分子量体を選択的に低減できる点から、ヘキサン、クロロホルム、メタノール、エタノール、1-プロパノール、ブタノール、またはこれらのうちの2種以上の混合

液状媒体が好ましい。シクロヘキサンと水の混合液状媒体、キシレンと1-プロパノールの混合液状媒体、ヘプタンとエタノールの混合液状媒体、n-ヘキサンとベンジルアルコールの混合液状媒体も好ましい。シクロヘキサンと水の体積比は、60:40~80:20が好ましい。キシレンと1-プロパノールの体積比は、40:60~55:45が好ましい。ヘプタンとエタノールの体積比は、40:60~55:45が好ましい。n-ヘキサンとベンジルアルコールの体積比は、70:30~40:60が好ましい。

一部の含フッ素エーテル化合物が低分子量体である場合の溶解用液状媒体の分散項dDは、処理対象物に含まれる低分子量体を選択的に低減できる点から、14~18が好ましく、水素結合項dHは、0~25が好ましく、0~23が特に好ましい。極性項dPは3.5~9が好ましい。

【0043】

一部の含フッ素エーテル化合物が高分子量体である場合の溶解用液状媒体としては、低分子量体以外の含フッ素エーテル化合物に比べ、低分子量体を比較的溶解しやすい液状媒体が好ましい。液状媒体が低分子量体である場合の溶解用液状媒体としては、処理対象物に含まれる低分子量体を選択的に低減できる点から、クロロホルムとアセトンの混合液状媒体が好ましい。クロロホルムとアセトンの体積比は、60:40~40:60が好ましい。

一部の含フッ素エーテル化合物が高分子量体である場合の溶解用液状媒体の分散項dDは、処理対象物に含まれる低分子量体を選択的に低減できる点から、15~20が好ましく、水素結合項dHは、0~25が好ましい。極性項dPは5~8が好ましい。

【0044】

一部の含フッ素エーテル化合物が環化体および低分子量体である場合の溶解用液状媒体としては、処理対象物に含まれる環化体および低分子量体を選択的に低減できる点から、塩化メチレン、クロロホルム、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、またはこれらのうちの2種以上の混合液状媒体が好ましい。ヘプタンとベンゾイルアルコール、シクロヘキサンと2-ブタノール、THFと酢酸メチルの混合液状媒体も好ましい。ヘプタンとベンゾイルアルコールの体積比は、40:60~60:40が好ましい。シクロヘキサンと2-ブタノールの体積比は、70:30~90:10が好ましい。THFと酢酸メチルの体積比は、60:40~40:60が好ましい。

一部の含フッ素エーテル化合物が環化体および低分子量体である場合の溶解用液状媒体の分散項dDは、処理対象物に含まれる環化体および低分子量体を選択的に低減できる点から、14~18が好ましく、水素結合項dHは、0~10が好ましい。極性項dPは2~8が好ましい。

【0045】

環化体を溶解し得る溶解用液状媒体と、一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体とが異なる場合で、かつ一部の含フッ素エーテル化合物が環化体および一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物である場合は、方法Iを行った後に方法IIを行う、または方法IIを行った後に方法Iを行うことが好ましい。

環化体を溶解し得る溶解用液状媒体と、一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体とが同じ場合で、かつ一部の含フッ素エーテル化合物が環化体および一部の分子量領域の含フッ素エーテル化合物である場合は、方法Iを行った後に方法IIを行っても、方法IIを行った後に方法Iを行っても、方法IIIのみを行ってもよい。

【0046】

(作用機序)

以上説明した本発明の含フッ素エーテル化合物の製造方法にあつては、液体の含フッ素エーテル化合物を含む処理対象物（ただし、処理対象物は液状媒体を含まない。）を、液体の含フッ素エーテル化合物のうち一部の含フッ素エーテル化合物を溶解し得る溶解用液状媒体を用いて、溶解用液状媒体に溶解したものと溶解しなかったものとに分離しているため、従来のシリカゲルを用いたクロマトグラフィに比べ、目的の含フッ素エーテル化合

10

20

30

40

50

物とこれ以外の含フッ素エーテル化合物とを分離しやすい。

また、従来のシリカゲルを用いたクロマトグラフィに比べ、目的の含フッ素エーテル化合物とこれ以外の含フッ素エーテル化合物とを分離するのに時間がかからず、生産性がよい。

また、従来のシリカゲルを用いたクロマトグラフィに比べ、液状媒体の使用量を低減でき、またシリカゲルを用いないため、生産コストが低くなる。

また、シリカゲルを用いないため、従来のシリカゲルを用いたクロマトグラフィに比べ、目的の含フッ素エーテル化合物のロスが少なく、目的の含フッ素エーテル化合物の収率が高い。

【0047】

〔鎖状含フッ素エーテル化合物〕

鎖状含フッ素エーテル化合物としては、後述する極性基含有含フッ素エーテル化合物、後述する加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物等が挙げられる。処理対象物に含まれる鎖状含フッ素エーテル化合物としては、加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物の中間体として有用であり、また本発明の効果が発揮されやすい点から、極性基含有含フッ素エーテル化合物が好ましい。

【0048】

（極性基含有含フッ素エーテル化合物）

極性基含有含フッ素エーテル化合物は、末端に $-OR^2$ 、 $-C(O)OR^2$ 、 $-C(O)N(R^2)_2$ または $-C(O)X$ （ただし、 R^2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 X はハロゲン原子である。）（以下、これらの基をまとめて「極性基」とも記す。）を有する。

【0049】

極性基含有含フッ素エーテル化合物は、含フッ素ポリエーテル鎖の一方の末端に連結基を介して極性基を有していてもよく、含フッ素ポリエーテル鎖の両方の末端に連結基を介して極性基を有していてもよい。極性基含有含フッ素エーテル化合物としては、含フッ素ポリエーテル鎖の一方の末端側のみに極性基を有する化合物が好ましい。

【0050】

極性基含有含フッ素エーテル化合物としては、含フッ素ポリエーテル鎖の一端が炭素数1～20のアルキル基または炭素数1～20のフルオロアルキル基であり、含フッ素ポリエーテル鎖の他端に連結基を介して極性基が結合している化合物が好ましい。

【0051】

連結基としては、公知の含フッ素エーテル化合物において、含フッ素ポリエーテル鎖と極性基とを連結している公知の連結基が挙げられる。公知の連結基は、構造が変更されてもよい。連結基としてどのような構造の基を採用するかは、当業者の技術常識の範囲において適宜決定すればよい。

【0052】

極性基含有含フッ素エーテル化合物は、単一化合物であっても、含フッ素ポリエーテル鎖、末端基、連結基等が異なる2種以上の混合物であってもよい。

極性基含有含フッ素エーテル化合物の数平均分子量は、2,000～10,000が好ましく、2,100～9,000がより好ましく、2,400～8,000が特に好ましい。

【0053】

極性基含有含フッ素エーテル化合物としては、加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物の中間体として有用である点から、化合物1が好ましい。

$A^1-O-[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]-B^1$ 式1

ただし、 A^1 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のフルオロアルキル基または B^1 であり； R^f1 は、炭素数1～6のフルオロアルキレン基であり； R^1 は、炭素数1～6のアルキレン基であり； $m1$ は、2以上の整数であり； $m2$ は、0以上の整数であり； $m1+m2$ は、2～200の整数であり； $(R^f1O)_{m1}$ は、2種以上の R^f

10

20

30

40

50

$1O$ からなるものであってもよく； $(R^1O)_{m2}$ は、 $m2$ が2以上の整数のときに2種以上の R^1O からなるものであってもよく； B^1 は、 $-R^f2CH_2-OR^2$ 、 $-R^f2-C(O)OR^2$ 、 $-R^f2-C(O)N(R^2)_2$ または $-R^f2-C(O)X$ であり； R^f2 は、炭素数1～6のアルキレン基または炭素数1～6のフルオロアルキレン基であり； R^2 は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり； X は、ハロゲン原子である。

【0054】

$[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]$ において、 $m1$ 個の (R^f1O) と $m2$ 個の (R^1O) との結合順序は限定されず、ランダム、ブロック、交互のいずれに配置されてもよい。

$m1+m2$ は、5～150の整数が好ましく、10～100の整数が特に好ましい。

【0055】

$[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]$ としては、化合物1を製造しやすい点から、下記のもの好ましい。

$CHF CF_2O-CH_2CF_2O\{(CF_2O)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}\}$ 、

$CF_2CF_2O-CF_2CF_2O\{(CF_2O)_{x1}(CF_2CF_2O)_{x2}\}$ 、

$(CF_2CHFO-CF_2CF_2CF_2CH_2O)_{x3}CF_2CHFO$ 、

$(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{x3}CF_2CF_2O$ 、

$(CF_2CF_2O)_{x4}$ 、

$(CF_2CF_2CF_2O)_{x5}$ 、

$(CH_2O-CH_2CF_2CF_2CF_2CH_2O)_{x6}CH_2O$ 、

$(CF_2CHFO-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2O)_{x7}CF_2CHFO$ 、

$(CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{x6}CF_2O$ 、

$(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)_{x7}CF_2CF_2O$ 。

ただし、 $x1$ および $x2$ は、それぞれ1以上の整数であり、 $x1+x2$ は、2～198の整数であり、 $x3$ 、 $x6$ および $x7$ は、それぞれ1～199の整数であり、 $x4$ および $x5$ は、それぞれ2～200の整数である。

【0056】

A^1 は、炭素数1～20のアルキル基または炭素数1～20のフルオロアルキル基が好ましい。アルキル基およびフルオロアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。 A^1 がアルキル基またはフルオロアルキル基である場合の A^1 の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。

【0057】

B^1 が分子内に2つある場合には、同一であっても異なってもよい。

R^f2 は、直鎖状でも分岐状でもよい。 R^f2 としては、化合物1を製造しやすい点から、 $-CF_2CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ が好ましい。

R^2 がアルキル基の場合、アルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキル基の炭素数は、1～3が好ましい。

X としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、塩素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【0058】

以下、 B^1 が $-R^f2CH_2-OR^2$ である化合物1を化合物1a、 B^1 が $-R^f2-C(O)OR^2$ である化合物1を化合物1b、 B^1 が $-R^f2-C(O)N(R^2)_2$ である化合物1を化合物1c、 B^1 が $-R^f2-C(O)X$ である化合物1を化合物1dと記す。

$A^1-O-[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]-R^f2CH_2-OR^2$ 式1a、

$A^1-O-[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]-R^f2-C(O)OR^2$ 式1b、

$A^1-O-[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]-R^f2-C(O)N(R^2)_2$ 式1c、

$A^1-O-[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]-R^f2-C(O)X$ 式1d。

【0059】

極性基含有含フッ素エーテル化合物は、表面処理剤として用いられている公知の含フッ素エーテル化合物の中間体と同様の製造方法によって製造できる。

【0060】

$[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]$ が $(CF_2CHFOCF_2CF_2CF_2CH_2O) \times 3CF_2CHFO$ 、または $(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O) \times 3CF_2CF_2O$ である化合物1a～化合物1dは、たとえば、以下のようにして製造できる。

【0061】

化合物1a-1は、 R^8OH と $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CH_2OH$ とを出発物質として、特許文献1に記載の方法によって製造できる。ただし、 R^8 は、炭素数1～20のアルキル基または炭素数1～20のフルオロアルキル基である。

$R^8-O-(CF_2CHFO-CF_2CF_2CF_2CH_2O) \times 3CF_2CHFO-CF_2CF_2CF_2CH_2-OH$ 式1a-1

【0062】

化合物1b-1は、特許文献1に記載の方法にしたがい、化合物1a-1と $FC(O)R^F9$ とを反応させて末端水酸基を保護した後にフッ素ガスを用いてフッ素化を行って化合物1e-1を得た後、金属フッ化物の存在下、化合物1e-1にアルコール(HOR^2a)を反応させることによって製造できる。ただし、 R^F8 は、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基であり、 R^F9 は、ペルフルオロアルキル基（好ましくは炭素数1～20）または炭素数2以上のペルフルオロアルキル基（好ましくは炭素数2～20）の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 R^2a は、炭素数1～10のアルキル基である。

$R^F8-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O) \times 3CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2-OC(O)R^F9$ 式1e-1

$R^F8-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O) \times 3CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2-C(O)OR^2a$ 式1b-1

【0063】

化合物1a-2は、化合物1b-1を水素還元することによって製造できる。

$R^F8-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O) \times 3CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CH_2-OH$ 式1a-2

【0064】

化合物1c-1は、化合物1b-1にアンモニア、1級アミンまたは2級アミンを反応させることによって製造できる。

$R^F8-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O) \times 3CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2-C(O)N(R^2)_2$ 式1c-1

【0065】

化合物1d-1は、特許文献1に記載の方法にしたがい、化合物1e-1に金属フッ化物(NaF 、 CsF 、 KF 、 AgF 等)を反応させることによって製造できる。

$R^F8-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O) \times 3CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2-C(O)F$ 式1d-1

【0066】

処理対象物に含まれる極性基含有含フッ素エーテル化合物としては、後段の反応（エステル化反応、アミド化反応、ハロゲン化反応、ヒドロシリル化反応等）を阻害する環化体等の副生成物を、一連の反応工程の初期の段階で除去できる点から、化合物1a-1が好ましい。

【0067】

$[(R^f1O)_{m1}(R^1O)_{m2}]$ が $CHFCF_2OCH_2CF_2O\{(CF_2O) \times 1(CF_2CF_2O) \times 2\}$ 、または $CF_2CF_2OCF_2CF_2O\{(CF_2O) \times 1(CF_2CF_2O) \times 2\}$ である化合物1a～化合物1dは、たとえば、以下のようにして入手または製造できる。

10

20

30

40

50

【0068】

化合物1a-3は、ソルベイソレクシス社製のFLUOROLINK（登録商標）D4000として入手できる。

$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 式1a-3

【0069】

化合物1a-4は、国際公開第2017/038832号に記載の方法にしたがい、化合物1a-3と $\text{RF}_8-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ とを反応させることによって製造できる。

$\text{RF}_8-\text{O}-\text{CHF}\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 式1a-4

【0070】

化合物1b-2は、国際公開第2017/038832号に記載の方法にしたがい、化合物1a-4と $\text{FC}(\text{O})\text{RF}_9$ とを反応させて末端水酸基を保護した後にフッ素ガスを用いてフッ素化を行って化合物1e-2を得た後、金属フッ化物の存在下、化合物1e-2にアルコール(HOR^2a)を反応させることによって製造できる。

$\text{RF}_8-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OC}(\text{O})\text{RF}_9$ 式1e-2

$\text{RF}_8-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{OR}^2\text{a}$ 式1b-2

【0071】

化合物1a-5は、化合物1b-2を水素還元することによって製造できる。

$\text{RF}_8-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 式1a-5

【0072】

化合物1c-2は、化合物1b-2にアンモニア、1級アミンまたは2級アミンを反応させることによって製造できる。

$\text{RF}_8-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)_2$ 式1c-2

【0073】

化合物1d-2は、化合物1e-2に金属フッ化物(NaF 、 CsF 、 KF 、 AgF 等)を反応させることによって製造できる。

$\text{RF}_8-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}-\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{F}$ 式1d-2

【0074】

(加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物)

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物は、極性基含有含フッ素エーテル化合物の $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)_2$ または $-\text{C}(\text{O})\text{X}$ を有する末端に、連結基を介して加水分解性シリル基を導入したものである。

【0075】

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物は、含フッ素ポリエーテル鎖の一方の末端に連結基を介して加水分解性シリル基を有していてもよく、含フッ素ポリエーテル鎖の両方の末端に連結基を介して加水分解性シリル基を有していてもよい。加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物としては、表面層における耐摩擦性がさらに優れる点からは、含フッ素ポリエーテル鎖の一方の末端側のみに加水分解性シリル基を有することが好ましい。

【0076】

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物における含フッ素ポリエーテル鎖は、表面層における初期の撥水撥油性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、PFPE鎖であることが好ましい。

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物としては、表面層における初期の撥水

10

20

30

40

50

撥油性、耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、P F P E 鎖の一端が炭素数 1 ～ 2 0 のペルフルオロアルキル基であり、P F P E 鎖の他端に連結基を介して加水分解性シリル基が結合している化合物が好ましい。

【 0 0 7 7 】

連結基としては、表面処理剤として用いられる公知の加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物において、P F P E 鎖と加水分解性シリル基とを連結している公知の連結基が挙げられる。公知の連結基は、構造が変更されてもよい。連結基としてどのような構造の基を採用するかは、当業者の技術常識の範囲において適宜決定すればよい。

連結基に結合する加水分解性シリル基の数は、本発明の効果を十分に発揮できる点から、1 ～ 1 0 が好ましく、1 ～ 3 がより好ましく、2 または 3 が特に好ましい。

10

【 0 0 7 8 】

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物は、単一化合物であってもよく、含フッ素ポリエーテル鎖、末端基、連結基等が異なる 2 種以上の混合物であってもよい。

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物の数平均分子量は、2, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0 が好ましい。数平均分子量が前記範囲内であれば、表面層における耐摩擦性がさらに優れる。加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物の数平均分子量は、2, 1 0 0 ～ 9, 0 0 0 がより好ましく、2, 4 0 0 ～ 8, 0 0 0 が特に好ましい。

【 0 0 7 9 】

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物は、含フッ素ポリエーテル鎖を有するため、フッ素原子の含有量が多い。そのため、加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物は、初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性および指紋汚れ除去性に優れる表面層を形成できる。

20

【 0 0 8 0 】

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物による表面処理においては、加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物中の加水分解性シリル基 (S i R n L 3 - n) が加水分解反応することによってシラノール基 (S i - O H) が形成され、シラノール基が分子間で反応して S i - O - S i 結合が形成され、またはシラノール基が基材の表面の水酸基 (基材 - O H) と脱水縮合反応して化学結合 (基材 - O - S i) が形成される。すなわち、本発明における表面層は、加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物を、加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物加水分解性シリル基の一部または全部が加水分解反応し、かつ脱水縮合反応した状態で含む。

30

【 0 0 8 1 】

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物としては、初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる表面層を形成できる点から、化合物 2 が好ましい。

A 2 - O - (R F 1 O) m - B 2 式 2

ただし、A 2 は、炭素数 1 ～ 2 0 のペルフルオロアルキル基または B 2 であり；R F 1 は、炭素数 1 ～ 2 0 のペルフルオロアルキレン基であり；m は、2 ～ 2 0 0 の整数であり；(R F 1 O) m は、2 種以上の R F 1 O からなるものであってもよく；B 2 は、基 g 1 ～ 基 g 7 のいずれかである。

40

- R F 2 - (X 1) p - Q 1 - S i R n L 3 - n 式 g 1

- R F 2 - (X 2) r - Q 2 1 - N [- Q 2 2 - S i R n L 3 - n] 2 式 g 2

- R F 2 - [C (O) N (R 3 1)] s - Q 3 1 - (O) t - C [- (O) u - Q 3 2 - S i R n L 3 - n] 3 式 g 3

- R F 2 - Q 4 1 - S i [- Q 4 2 - S i R n L 3 - n] 3 式 g 4

- R F 2 - [C (O) N (R 5)] v - Q 5 1 - Z [- Q 5 2 - S i R n L 3 - n] w 式 g 5

- R F 2 - Q 6 1 - G (R 6) [- Q 6 2 - S i R n L 3 - n] 2 式 g 6

- R F 2 - Q 7 1 - [C H 2 C (R 7 1) (- Q 7 2 - S i R n L 3 - n)] y - R 7 2 式 g 7

50

ただし、 $R^F 2$ は、炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であり； R は、水素原子または1価の炭化水素基であり； L は、加水分解性基であり； n は、0～2の整数である。

式g1において、 X^1 は、エーテル性酸素原子または $-C(O)N(R^1)-$ （ただし、 N は Q^1 に結合する。）であり、 R^1 は、水素原子またはアルキル基であり、 p は、0または1であり、 Q^1 は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくはシルフェニレン骨格を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間もしくは $(X^1)_p$ と結合する側の末端に2価のオルガノポリシロキサン残基もしくはジアルキルシリレン基を有する基である。

式g2において、 X^2 は、エーテル性酸素原子、 $-NH-$ または $-C(O)N(R^2)-$ （ただし、 N は Q^{21} に結合する。）であり、 R^2 は、水素原子またはアルキル基であり、 r は、0または1（ただし、 Q^{21} が単結合の場合は0である。）であり、 Q^{21} は、単結合、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子、 $-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ もしくは $-OC(O)-$ を有する基であり、 Q^{22} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子、 $-NH-$ もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、2個の $[-Q^{22}-SiR_nL_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式g3において、 R^{31} は、水素原子またはアルキル基であり、 s は、0または1であり、 Q^{31} は、単結合、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 t は、0または1（ただし、 Q^{31} が単結合の場合は0である。）であり、 u は、0または1であり、 Q^{32} は、アルキレン基、炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくはシルフェニレン骨格を有する基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間もしくは $(O)_u$ と結合する側の末端に $-C(O)N(R^{32})-$ 、2価のオルガノポリシロキサン残基もしくはジアルキルシリレン基を有する基であり、 R^{32} は、水素原子またはアルキル基であり、3個の $[-(O)_u-Q^{32}-SiR_nL_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式g4において、 Q^{41} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 Q^{42} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、3個の $[-Q^{42}-SiR_nL_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式g5において、 R^5 は、水素原子またはアルキル基であり、 v は、0または1であり、 Q^{51} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 Z は、 $(w+1)$ 価のオルガノポリシロキサン残基であり、 Q^{52} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、 w は、2～7の整数であり、 w 個の $[-Q^{52}-SiR_nL_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式g6において、 Q^{61} は、単結合、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 G は、炭素原子またはケイ素原子であり、 R^6 は、水酸基またはアルキル基であり、 Q^{62} は、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは2価のオルガノポリシロキサン残基を有する基であり、2個の $[-Q^{62}-SiR_nL_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

式g7において、 Q^{71} は、単結合、アルキレン基、または炭素数2以上のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 R^{71} は、水素原子またはアルキル基であり、 Q^{72} は、単結合またはアルキレン基であり、 R^{72} は、水素原子またはハロゲン原子であり、 y は、1～10の整数であり、2～10個の $[-Q^{72}-SiR_nL_3-n]$ は、同一であっても異なってもよい。

【0082】

(R F 1 O)_mにおいて、m個の(R F 1 O)の結合順序は限定されず、ランダム、ブロック、交互のいずれに配置されてもよい。

mは、5～150の整数が好ましく、10～100の整数が特に好ましい。

【0083】

(R F 1 O)_mとしては、表面層における初期の撥水撥油性、耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点からは、下記のものが好ましい。

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{x1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x2}\}$ 、

$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x3}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 、

$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x4}$ 、

$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x5}$ 、

$(\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x6}\text{CF}_2\text{O}$ 、

$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{x7}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ 。

ただし、x1およびx2は、それぞれ1以上の整数であり、x1+x2は、2～198の整数であり、x3、x6およびx7は、それぞれ1～199の整数であり、x4およびx5は、それぞれ2～200の整数である。

【0084】

A²は、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基またはB²である。表面層における耐摩擦性がさらに優れる点からは、炭素数1～20のペルフルオロアルキル基が好ましい。ペルフルオロアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。A²がペルフルオロアルキル基である場合のA²の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、炭素数1～3が特に好ましい。

A²としては、CF₃-、CF₃CF₂-、CF₃CF₂CF₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-、CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-等が挙げられる。

A²としては、表面層における初期の撥水撥油性、耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点からは、CF₃-、CF₃CF₂-、CF₃CF₂CF₂-が好ましい。

【0085】

B²が分子内に2つある場合には、同一であっても異なってもよい。

R F 2は、直鎖状でも分岐状でもよい。R F 2としては、化合物2を製造しやすい点から、-CF₂CF₂CF₂-、-CF₂-、-CF₂CF₂-が好ましい。

【0086】

Lの加水分解性基は、加水分解反応により水酸基となる基である。

Lとしては、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、イソシアナート基(-NCO)等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が特に好ましい。

Lとしては、工業的な製造が容易な点から、炭素数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子が好ましい。Lとしては、塗布時のアウトガスが少なく、化合物2の保存安定性に優れる点から、炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、化合物2の長期の保存安定性が必要な場合にはエトキシ基が特に好ましく、塗布後の反応時間を短時間とする場合にはメトキシ基が特に好ましい。

【0087】

Rの1価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルケニル基、これらの2種以上を組み合わせた基等が挙げられる。

Rとしては、1価の炭化水素基が好ましく、1価の飽和炭化水素基が特に好ましい。1価の飽和炭化水素基の炭素数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。

Rとしては、合成が簡便である点から、炭素数が1～6のアルキル基が好ましく、炭素数が1～3のアルキル基がより好ましく、炭素数が1～2のアルキル基が特に好ましい。

【0088】

10

20

30

40

50

n は、0 または 1 が好ましく、0 が特に好ましい。分子中に L が複数存在することによって、基材の表面との結合がより強固になる。

n が 1 以下である場合、1 分子中に存在する複数の L は互いに同じであっても異なってもよい。原材料の入手容易性や製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。

【0089】

加水分解性シリル基 ($\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$) としては、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{SiCl}_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{NCO})_3$ が好ましい。工業的な製造における取扱いやすさの点から、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が特に好ましい。

【0090】

以下、B² が基 g₁ である化合物 2 を化合物 2 a、B² が基 g₂ である化合物 2 を化合物 2 b、B² が基 g₃ である化合物 2 を化合物 2 c、B² が基 g₄ である化合物 2 を化合物 2 d、B² が基 g₅ である化合物 2 を化合物 2 e、B² が基 g₆ である化合物 2 を化合物 2 f、B² が基 g₂ である化合物 2 を化合物 2 g と記す。

$\text{A}^2-\text{O}-(\text{RF}^1\text{O})_m-\text{RF}^2-(\text{X}^1)_p-\text{Q}^1-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$ 式 2 a、
 $\text{A}^2-\text{O}-(\text{RF}^1\text{O})_m-\text{RF}^2-(\text{X}^2)_r-\text{Q}^2_1-\text{N}[-\text{Q}^2_2-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}]_2$ 式 2 b、

$\text{A}^2-\text{O}-(\text{RF}^1\text{O})_m-\text{RF}^2-[\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^3_1)]_s-\text{Q}^3_1-(\text{O})_t-\text{C}[-(\text{O})_u-\text{Q}^3_2-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}]_3$ 式 2 c、

$\text{A}^2-\text{O}-(\text{RF}^1\text{O})_m-\text{RF}^2-\text{Q}^4_1-\text{Si}[-\text{Q}^4_2-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}]_3$ 式 2 d、

$\text{A}^2-\text{O}-(\text{RF}^1\text{O})_m-\text{RF}^2-[\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^5)]_v-\text{Q}^5_1-\text{Z}[-\text{Q}^5_2-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}]_w$ 式 2 e、

$\text{A}^2-\text{O}-(\text{RF}^1\text{O})_m-\text{RF}^2-\text{Q}^6_1-\text{G}(\text{R}^6)[- \text{Q}^6_2-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}]_2$ 式 2 f、

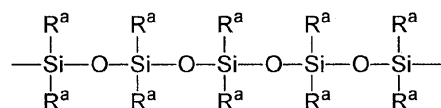
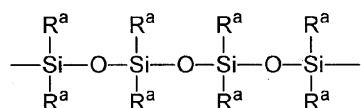
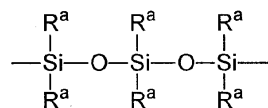
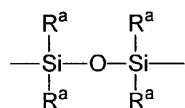
$\text{A}^2-\text{O}-(\text{RF}^1\text{O})_m-\text{RF}^2-\text{Q}^7_1-[\text{CH}_2\text{C}(\text{R}^7_1)(-\text{Q}^7_2-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n})]_y-\text{R}^7_2$ 式 2 g。

【0091】

基 g₁ ~ 基 g₆ における 2 価のオルガノポリシロキサン残基としては、下式の基が挙げられる。ただし、下式における R^a は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、またはフェニル基である。R^a のアルキル基およびアルコキシ基の炭素数は、1 ~ 10 が好ましく、1 が特に好ましい。

【0092】

【化 2】



【0093】

基 g₁、基 g₃ におけるシルフェニレン骨格は、 $-\text{Si}(\text{R}^b)_2\text{PhSi}(\text{R}^b)_2-$ (ただし、Ph はフェニレン基であり、R^b は 1 価の有機基である。) で表される基である。R^b は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

基 g₁、基 g₃ におけるジアルキルシリレン基は、 $-\text{Si}(\text{R}^c)_2-$ (ただし、R^c はアルキル基である。) で表される基である。R^c は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0094】

化合物2aにおけるR¹としては、水素原子または炭素数1～4のアルキル基が好ましく、化合物2aを製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

Q¹としては、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数2～10のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくはシルフェニレン骨格を有する基、または炭素数2～10のアルキレン基の炭素-炭素原子間もしくは(X¹)_pと結合する側の末端に2価のオルガノポリシロキサン残基もしくはジアルキルシリレン基を有する基が好ましい。Q¹としては、化合物2aを製造しやすい点から、(X¹)_pが単結合の場合は、-CH₂OCH₂CH₂CH₂-、-CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂OCH₂CH₂CH₂Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂CH₂CH₂-が好ましく、(X¹)_pが-O-の場合は、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂-が好ましく、(X¹)_pが-C(O)N(R¹)-の場合は、炭素数2～6のアルキレン基が好ましい(ただし、右側がSiに結合する。))。

10

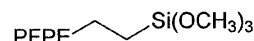
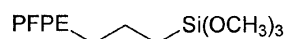
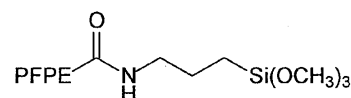
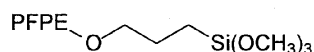
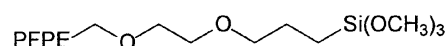
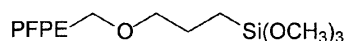
【0095】

化合物2aの具体例としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、PFPEは、PFPE鎖、すなわち-O-(RF¹O)_m-の一端にB²を有する場合はA²-O-(RF¹O)_m-RF²-であり、-O-(RF¹O)_m-の両端にB²を有する場合は-RF²-O-(RF¹O)_m-RF²-である。PFPEの好ましい形態は、前記した好ましいA²、(RF¹O)_mおよびRF²を組み合わせたものとなる。

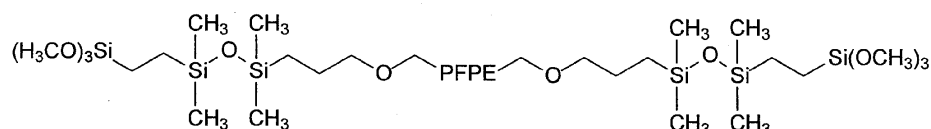
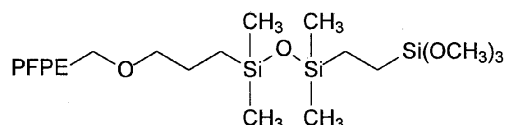
20

【0096】

【化3】



30



40

【0097】

化合物2bにおける(X²)_rとしては、化合物2bを製造しやすい点から、単結合が好ましい。

R²としては、水素原子または炭素数1～4のアルキル基が好ましく、化合物2bを製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

Q²¹としては、(X²)_rが単結合の場合は、炭素数1～10のアルキレン基、または炭素数2～10のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは-NH-を有する基が好ましく、化合物2bを製造しやすい点から、-CH₂-、-CH₂C

50

H_2- 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ が特に好ましい（ただし、右側がNに結合する。）。

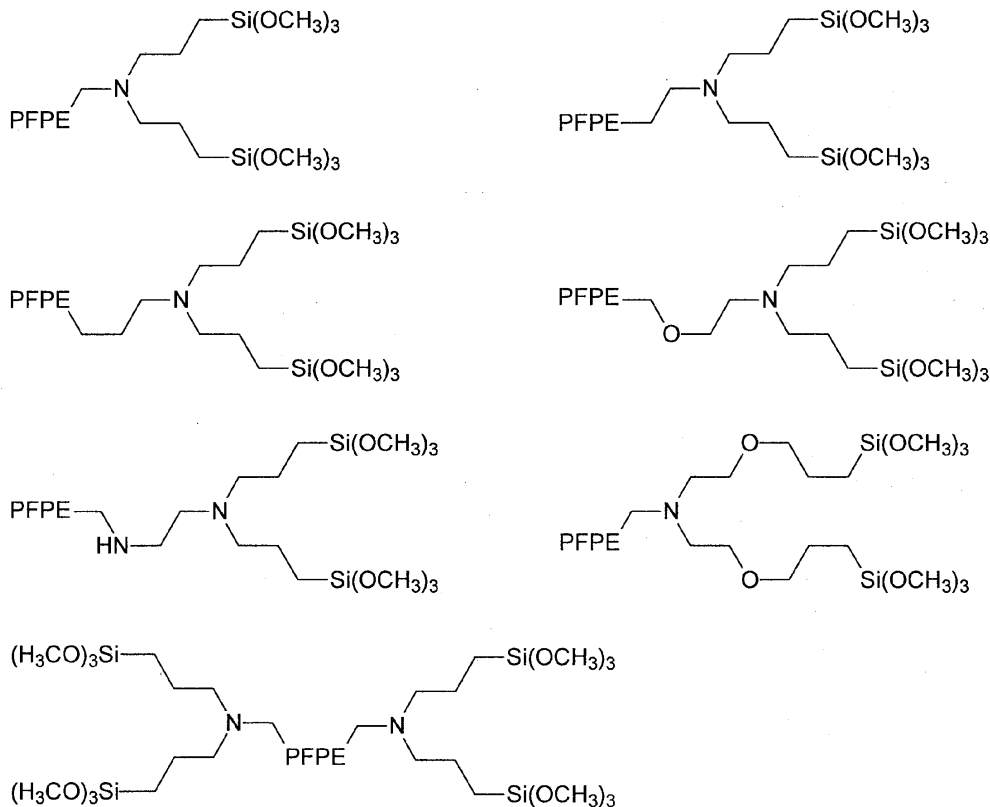
Q22としては、炭素数1～10のアルキレン基、または炭素数2～10のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは $-\text{NH}-$ を有する基が好ましく、化合物2bを製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が特に好ましい（ただし、右側がSiに結合する。）。

【0098】

化合物2bの具体例としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、PFPEは、化合物2aのPFPEと同様であり、好ましい形態も同様である。

【0099】

【化4】



【0100】

化合物2cにおけるR31としては、化合物2cを製造しやすい点から、水素原子が好ましい。R31のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

$-\text{Q}31-$ としては、炭素数1～10のアルキレン基、または炭素数2～10のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基が好ましい。 $-\text{Q}31-(\text{O})_t-$ としては、化合物2cの製造のしやすさの点から、sが0の場合は、単結合、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ が好ましく（ただし、左側がR^f7に結合する。）、sが1の場合は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい。

R32としては、水素原子または炭素数1～4のアルキル基が好ましく、化合物2cを製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

Q32としては、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数2～10のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくはシルフェニレン骨格を有する基、または炭素数2～10のアルキレン基の炭素-炭素原子間もしくは $(\text{O})_u$ と結合する側の末端に $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}32)-$ 、2価のオルガノポリシロキサン残基もしくはジアルキルシリレン基を有する基が好ましい。 $-(\text{O})_u-\text{Q}32-$ としては、化合物2cの製造のしやすさの点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}$

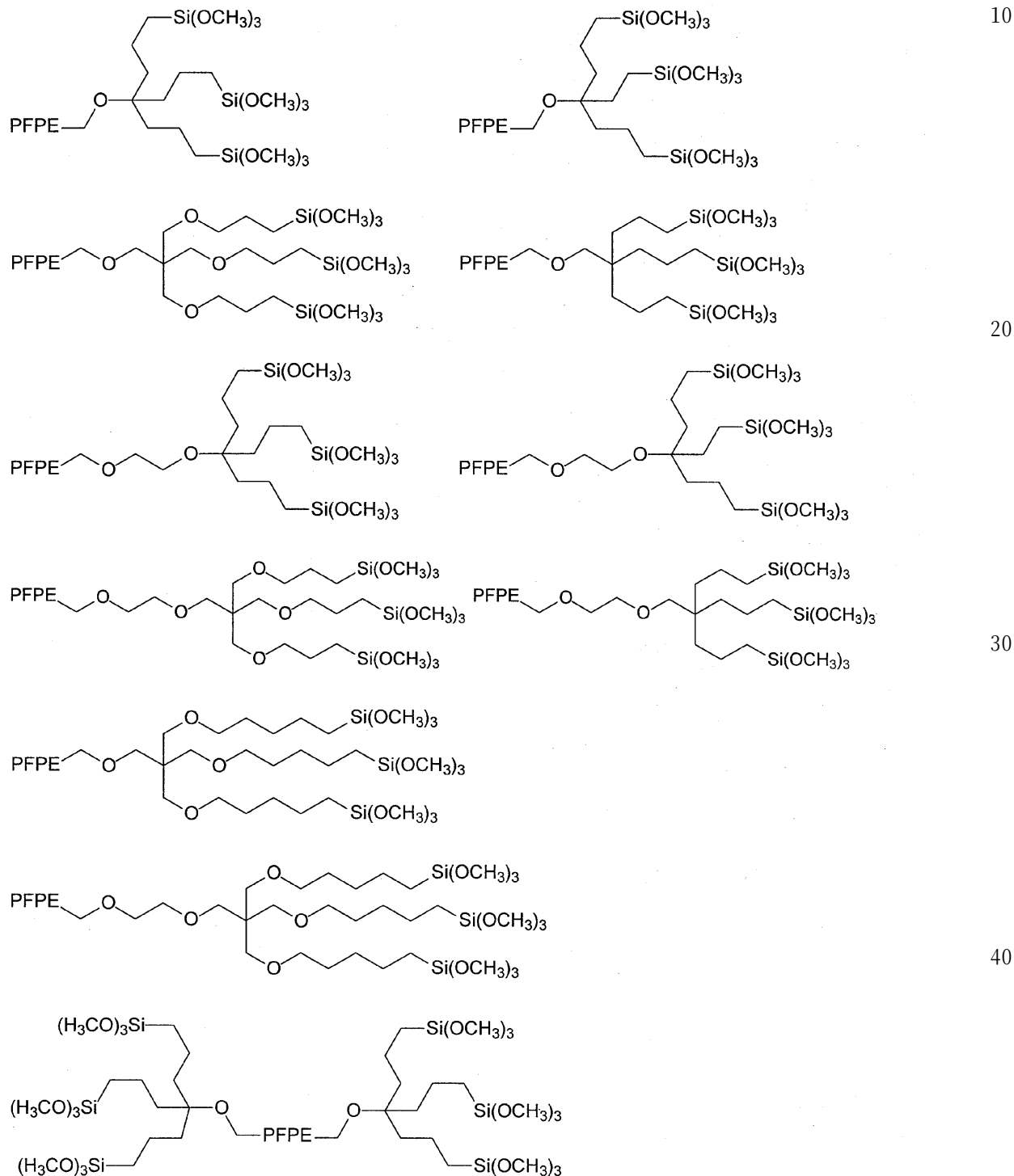
H_2- 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい（ただし、右側がSiに結合する。）。

【0101】

化合物2cの具体例としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、PFPEは、化合物2aのPFPEと同様であり、好ましい形態も同様である。

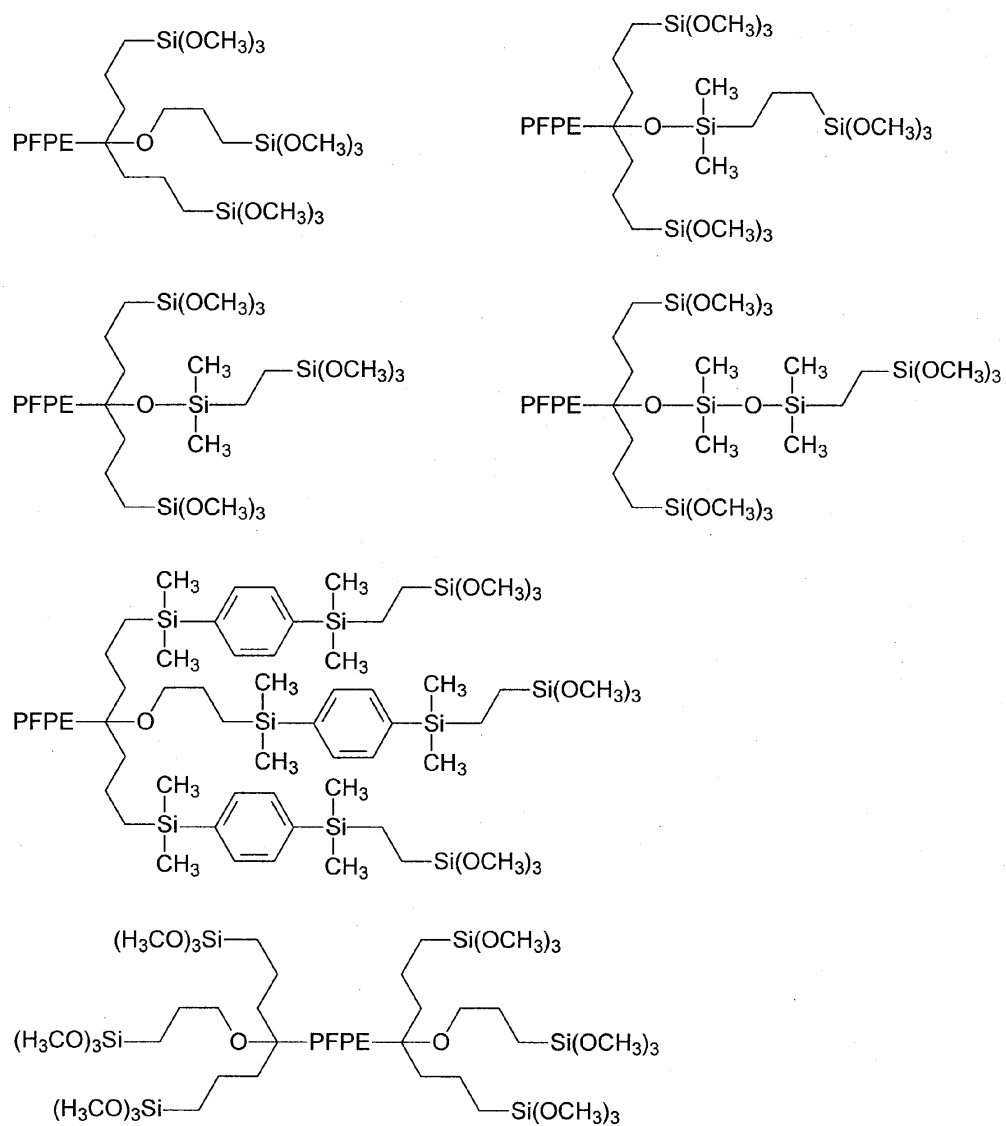
【0102】

【化5】



【0103】

【化 6】



10

20

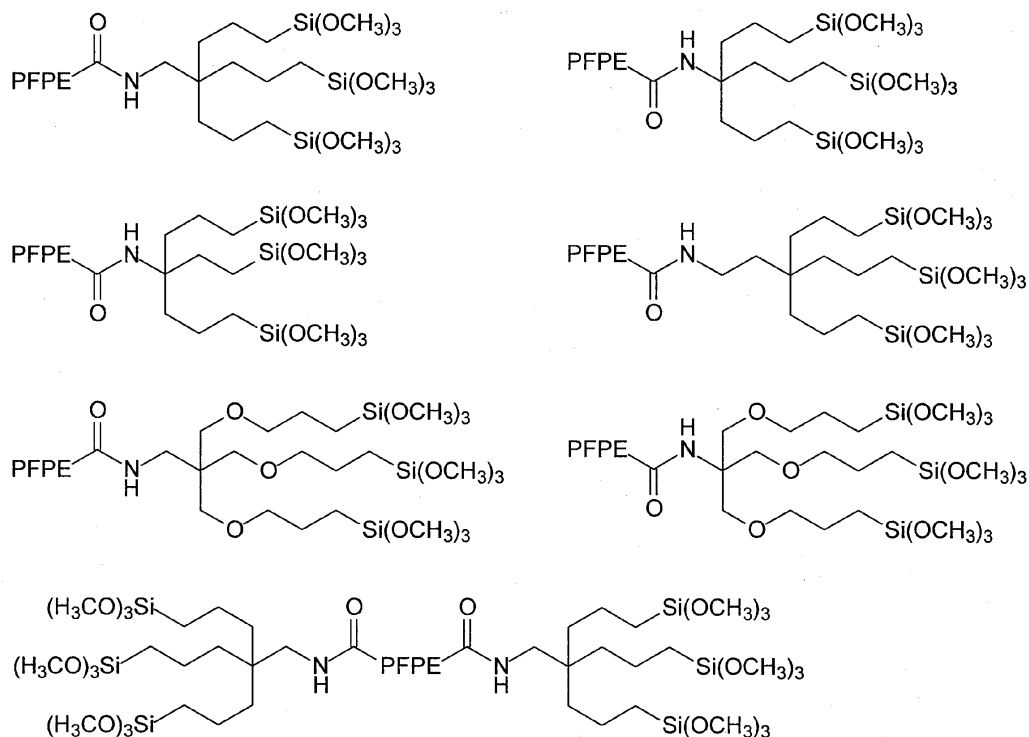
30

【 0 1 0 4】

40

50

【化 7】



10

20

【0105】

化合物 2 d における Q 4 1 としては、炭素数 1～10 のアルキレン基、または炭素数 2～10 のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基が好ましく、化合物 2 d を製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい（ただし、右側が Si に結合する。）。

Q 4 2 としては、炭素数 1～10 のアルキレン基、または炭素数 2～10 のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基が好ましく、化合物 2 d を製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい（ただし、右側が $\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$ に結合する。）。

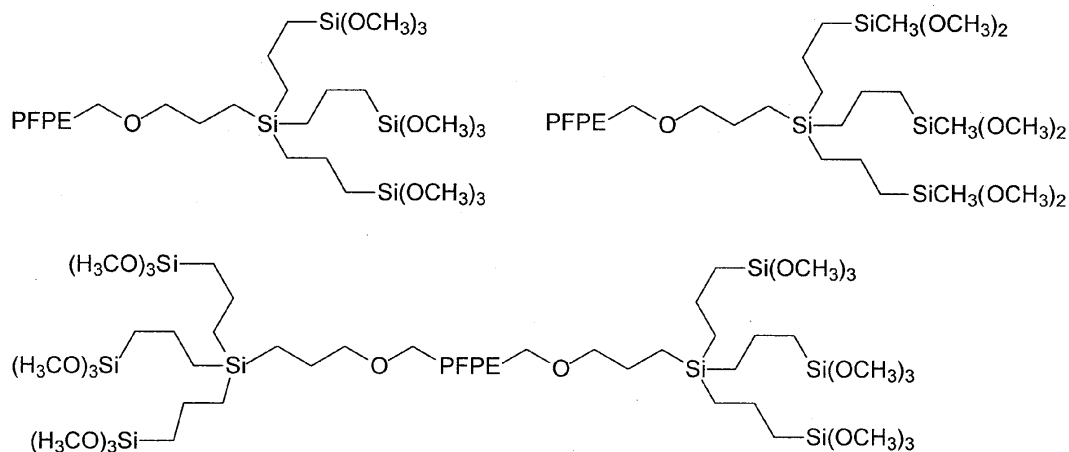
30

【0106】

化合物 2 d の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、PFPE は、化合物 2 a の PFPE と同様であり、好ましい形態も同様である。

【0107】

【化 8】



40

50

【0108】

化合物 2 e における R⁵ としては、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、化合物 2 e を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

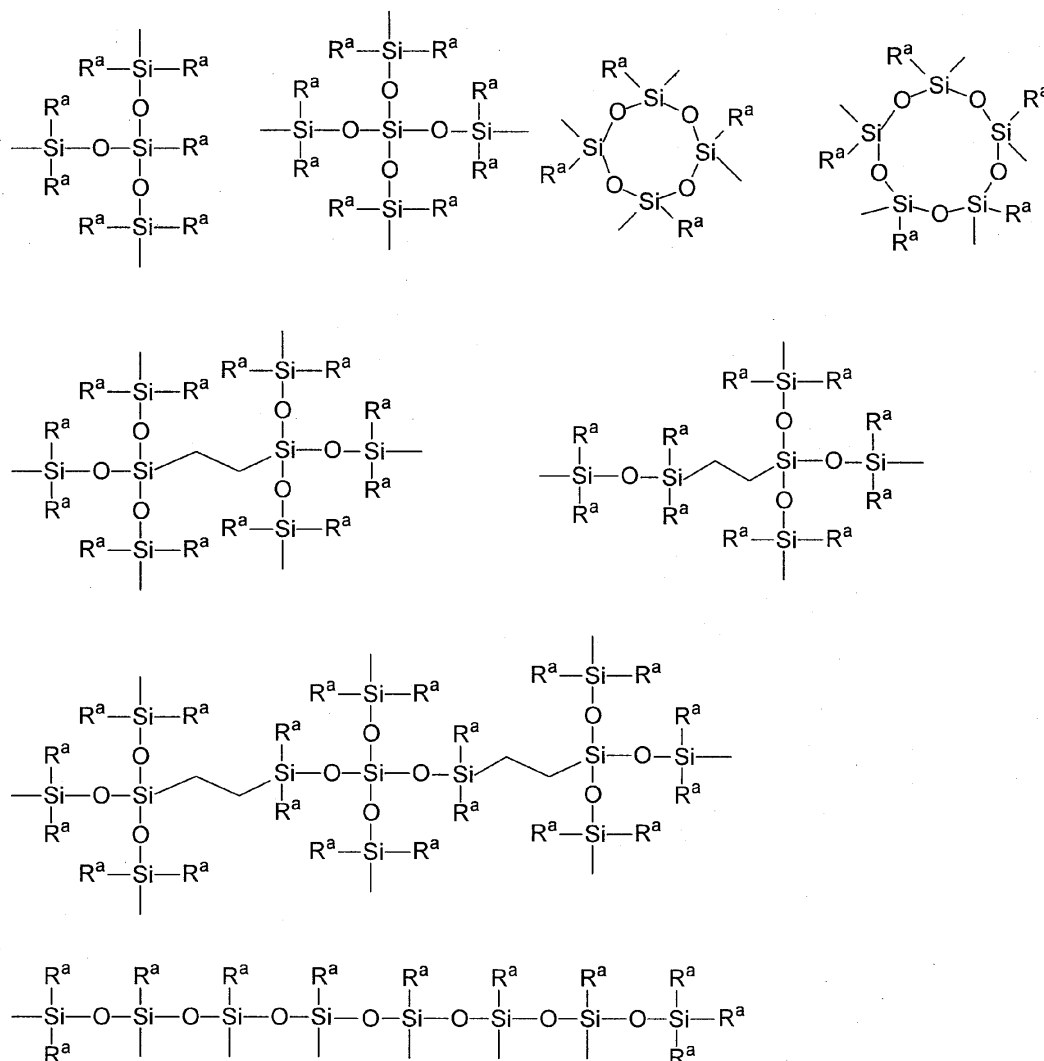
Q⁵ 1 としては、炭素数 1～10 のアルキレン基、または炭素数 2～10 のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基が好ましく、化合物 2 e を製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい（ただし、右側が Z に結合する。）。

Q⁵ 2 としては、炭素数 1～10 のアルキレン基、または炭素数 2～10 のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは 2 価のオルガノポリシロキサン残基を有する基が好ましく、化合物 2 e を製造しやすい点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましい。

Z の (w+1) 価のオルガノポリシロキサン残基としては、下記の基が挙げられる。ただし、下式における R^a は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、またはフェニル基である。R^a のアルキル基およびアルコキシ基の炭素数は、1～10 が好ましく、1 が特に好ましい。

【0109】

【化 9】



【0110】

化合物 2 f における Q⁶ 1 としては、単結合、炭素数 1～10 のアルキレン基、または炭素数 2～10 のアルキレン基の炭素－炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基が好

ましく、化合物 2 f を製造しやすい点から、単結合が好ましい。

G (R⁶) としては、化合物 2 f を製造しやすい点から、C (OH) または Si (R^{6a}) (ただし、R^{6a} はアルキル基である。炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 が特に好ましい。) が好ましい。

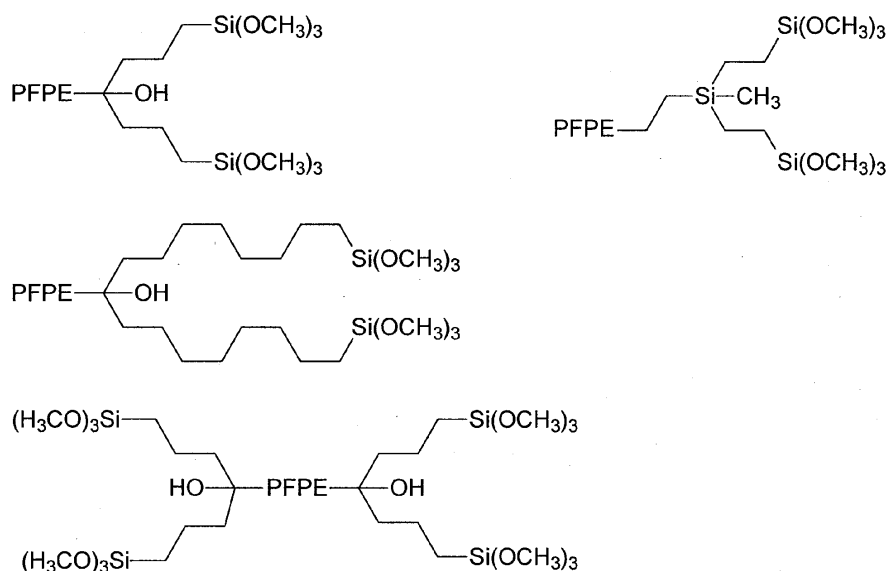
Q 6 2 としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、または炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基が好ましく、化合物 2 f を製造しやすい点から、-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂- が好ましい。

【0111】

化合物 2 f の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、PFPE は、化合物 2 a の PFPE と同様であり、好ましい形態も同様である。

【0112】

【化10】



【0113】

化合物 2 g における Q 7 1 としては、単結合、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、または炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基の炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基が好ましく、化合物 2 g を製造しやすい点から、単結合が好ましい。

R 7 1 としては、水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、化合物 2 g を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。R 7 1 のアルキル基としては、メチル基が好ましい。

Q 7 2 としては、単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基が好ましく、化合物 2 g を製造しやすい点から、単結合または -CH₂- が好ましい。

R 7 2 としては、化合物 2 g を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

【0114】

化合物 2 g の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、PFPE は、化合物 2 a の PFPE と同様であり、好ましい形態も同様である。

【0115】

10

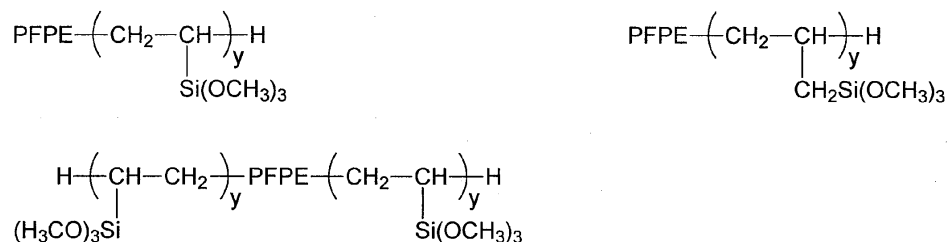
20

30

40

50

【化 1 1】



【0 1 1 6】

加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物は、表面処理剤として用いられている公知の加水分解性シリル基含有含フッ素エーテル化合物と同様の製造方法によって製造できる。

公知の製造方法としては、たとえば、下記の方法が挙げられる。

・末端に $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)_2$ または $-\text{C}(\text{O})\text{X}$ を有する極性基含有含フッ素エーテル化合物の末端に、公知の方法によって炭素-炭素不飽和二重結合を導入して不飽和二重結合末端含フッ素エーテル化合物を得た後、不飽和二重結合末端含フッ素エーテル化合物と $\text{HSiR}_n\text{L}_{3-n}$ とをヒドロシリル化反応させる方法。

・ヨウ素末端含フッ素エーテル化合物を開始剤として $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{SiR}_n\text{L}_{3-n}$ 等を重合させる方法。

【0 1 1 7】

化合物 2 a～化合物 2 g は、たとえば、以下のようにして製造できる。

化合物 2 a は、たとえば、特許文献 1 または特開 2 0 1 2 - 0 7 2 2 7 2 号等に記載の方法にしたがい、化合物 1 a - 2、化合物 1 a - 5、化合物 1 b - 1、化合物 1 b - 2、化合物 1 d - 1、化合物 1 d - 2 等を出発物質として製造できる。

化合物 2 b は、たとえば、国際公開第 2 0 1 7 / 0 3 8 8 3 2 号に記載の方法にしたがい、化合物 1 a - 2、化合物 1 a - 5 等を出発物質として製造できる。

【0 1 1 8】

化 5 に示す化合物 2 c は、たとえば、国際公開第 2 0 1 7 / 0 3 8 8 3 0 号に記載の方法にしたがい、化合物 1 a - 2、化合物 1 a - 5 等を出発物質として製造できる。

化 6 に示す化合物 2 c は、たとえば、特開 2 0 1 6 - 2 0 4 6 5 6 号公報に記載の方法にしたがい、化合物 1 b - 1、化合物 1 b - 2 等を出発物質として製造できる。

化 7 に示す化合物 2 c は、たとえば、国際公開第 2 0 1 7 / 0 3 8 8 3 0 号に記載の方法にしたがい、化合物 1 b - 1、化合物 1 b - 2 等を出発物質として製造できる。

【0 1 1 9】

化合物 2 d は、たとえば、特開 2 0 1 6 - 0 3 7 5 4 1 号公報または国際公開第 2 0 1 6 / 1 2 1 2 1 1 号に記載の方法にしたがい、化合物 1 a - 2、化合物 1 a - 5 等を出発物質として製造できる。

化合物 2 e は、たとえば、特開 2 0 1 2 - 0 7 2 2 7 2 号公報に記載の方法にしたがい、化合物 1 a - 2、化合物 1 a - 5 等を出発物質として製造できる。

G(R⁶)がC(OH)である化合物 2 f は、たとえば、特開 2 0 1 6 - 0 3 7 5 4 1 号公報に記載の方法にしたがい、化合物 1 b - 1、化合物 1 b - 2 等を出発物質として製造できる。

【0 1 2 0】

化合物 2 g は、たとえば、化合物 1 d - 1、化合物 1 d - 2 等をヨウ素化剤(LiI、ヨウ素/炭酸カリウム等)を用いてヨウ素化して末端の $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ を $-\text{I}$ に変換した後、国際公開第 2 0 1 6 / 1 2 1 2 1 1 号に記載の方法にしたがい、ヨウ素末端含フッ素エーテル化合物を開始剤として、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等を重合させることによって製造できる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0121】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下、「%」は特に断りのない限り「質量%」である。

例1は製造例であり、例2-1、例2-3、例2-4、例3-1、例3-4、例3-6、例4-6は実施例であり、例2-2、例3-2、例3-3、例3-5、例7は参考例である。

【0122】

【評価】

10

(数平均分子量)

含フッ素エーテル化合物の数平均分子量は、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ によって、末端基を基準にしてオキシフルオロアルキレン基の数(平均値)を求めることによって算出した。

【0123】

(環化体の含有量)

処理対象物または処理対象物の残部中の環化体の含有量は、ガスクロマトグラフィ(GC)によって求めた。なお、例2、3における環化体は、化1に示す化合物である。

【0124】

(分子量分布)

20

処理対象物、ならびに回収された溶液および処理対象物の残部の分子量分布は、GPC法によってポリスチレン換算で求めた。

【0125】

【例1】

特許文献1の例1-1と同様にして $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を得た。これを用い、特許文献1の例6-1を参照して化合物1-1および副生成物を含む処理対象物を得た。なお、処理対象物は、化合物1-1を得る反応を行った後、分液処理し、水洗し、有機相を回収してエバポレータで濃縮して得た。処理対象物は液状媒体を含んでいない。

$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CHFO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CF}_2\text{CHFO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 式1-1

30

単位数 x 3の平均値：15、化合物1-1の数平均分子量：4,480。

【0126】

【例2】

(例2-1)

処理対象物の10mLおよびクロロホルムの50mLをバイアル瓶に入れ、メカニカルスターを用いて毎分400回転、温度25℃で30秒間攪拌した。混合物を静置し、処理対象物の一部がクロロホルムに溶解した溶液からなる上層と、クロロホルムに溶解しなかった処理対象物の残部からなる下層との二層に分離させた。処理対象物の残部を回収し、回収された処理対象物の残部をGCで分析し、処理対象物の残部中の環化体の含有量を求めた。

40

回収された処理対象物の残部を再び処理対象物として用い、同様の精製操作を合計で5回繰り返した。精製操作を行う前の処理対象物中の環化体の含有量、各回の精製操作後の、処理対象物の残部中の環化体の含有量を表2に示す。

【0127】

(例2-2～例2-4)

クロロホルムを以下に示す液状媒体に変更した以外は、例2-1と同様にして精製操作を行った。例2-2： n -ヘキサン、例2-3：四塩化炭素、例2-4：AK-225。結果を表2に示す。

【0128】

50

【表 2】

精製操作の回数		0	1	2	3	4	5
処理対象物／ 処理対象物の残部 中の環化体含有量 (質量%)	例2-1	5	2	1	0.79	0.4	0.26
	例2-2	5	4.5	4.2	3.9	3.5	3.3
	例2-3	5	1.8	0.8	0.4	0.1	nd
	例2-4	5	0.3	nd	nd	nd	nd

nd: 検出限界未満

【0129】

精製操作によって処理対象物の残部に含まれる環化体を低減できた。

ただし、例2-2のn-ヘキサンは環化体の溶解性が低いため、精製操作の繰り返し回数を増やす必要がある。例2-4のAK-225は、目的の含フッ素エーテル化合物および環化体の溶解性が高いため、目的の含フッ素エーテル化合物の収率がやや低下する。

【0130】

[例3]

例2-4の5回目の精製操作で得た処理対象物の残部を処理対象物とした。

処理対象物の分子量分布を求めた。分子量分布のピークトップの分子量を表3に示す。

図1に示すフローの装置を組み立てた。この装置を用い、環化体が検出限界未満の処理対象物について、目的の分子量の化合物1-1と低分子量体とを分離した。

【0131】

(例3-1)

処理対象物の10mLおよびクロロホルムの300mLを攪拌槽に入れ、毎分50回転、温度25℃で6時間攪拌した。混合物を分離槽に移し、静置して、処理対象物の一部がクロロホルムに溶解した溶液からなる上層と、クロロホルムに溶解しなかった処理対象物の残部からなる下層との二層に分離させた。溶液および処理対象物の残部を回収し、それぞれの分子量分布を求めた。また、処理対象物に対する溶液中の溶解物の割合、対象処理物に対する処理対象物の残部の割合を求めた。結果を表3に示す。

【0132】

(例3-2～例3-4)

クロロホルムを以下に示す液状媒体に変更した以外は、例3-1と同様にして精製操作を行った。例3-2：メタノール、例3-3：n-ヘキサン、例3-4：n-ヘキサン：ベンジルアルコール＝52：48（体積比率）。結果を表3に示す。

【0133】

[例4]

例2-4の5回目の精製操作で得た処理対象物の残部を処理対象物とした。例3と同じ装置を用い、環化体が検出限界未満の処理対象物について、目的の分子量の化合物1-1と高分子量体とを分離した。

クロロホルムをクロロホルム：アセトン＝50：50（体積比率）に変更した以外は、例3-1と同様にして精製操作を行った。結果を表3に示す。

【0134】

10

20

30

40

50

【表 3】

	溶液		処理対象物の残部	
	溶液中の溶解物 ／対象処理物 [%]	ピークトップの 分子量	処理対象物の残 部／対象処理物 [%]	ピークトップの 分子量
処理対象物	—	—	100	4, 480
例 3-1	30	3, 790	70	4, 300
例 3-2	18	3, 370	82	4, 480
例 3-3	9	3, 110	91	4, 430
例 3-4	20	3, 410	80	4, 370
例 4	74	4, 130	26	4, 180

10

【0135】

(例 3-5)

日本特許第 5761305 号公報の合成例 11 記載の平均組成 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{15}(\text{CF}_2\text{O})_{16}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を用いて例 3-3 (n-ヘキサン) と同様の操作を行った。その結果、溶液中の溶解物／対象処理物は 18%、ピークトップの分子量は 1, 100 であり、処理対象物の残部／対象処理物は 82%、ピークトップの分子量は 2, 980 のように分離した。

20

【0136】

(例 3-6)

特開 2016-132719 号公報の実施例 4 に記載の化合物 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{20}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を用いて例 3-4 (n-ヘキサンとベンジルアルコールの混合液状媒体) と同様の操作を行った。その結果、溶液中の溶解物／対象処理物は 24%、ピークトップの分子量は 1, 550 であり、処理対象物の残部／対象処理物は 76%、ピークトップの分子量は 2, 850 のように分離した。

【0137】

例 3-1～例 3-4 においては、精製操作によって、目的の分子量の化合物 1-1 を含む処理対象物の残部と、低分子量体を含む溶液とを分離できた。

30

分子量分布を狭くしたい場合、例 3-1 が最も好ましく、次いで例 3-4、例 3-2、例 3-3 の順に好ましい。例 3-3 の n-ヘキサンは低分子量体の溶解性が低いため、低分子量体の低減量がやや少ない。

例 3-5、例 3-6 においては、精製操作によって、目的の分子量の化合物を含む処理対象物の残部と、低分子量体を含む溶液とを分離できた。

例 4 においては、精製操作によって目的の分子量の化合物 1-1 を含む処理対象物の残部と高分子量体を含む溶液とを分離できた。

【0138】

[例 5]

例 2-4 の 5 回目の精製操作で得た処理対象物の残部を用い、国際公開第 2017/38830 号の例 11 に記載の方法と同様にして化合物 2-1 を得た。

40

$\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_3$ 式 2-1

単位数 x 3 の平均値：15、化合物 2-1 の数平均分子量：5, 570。

【0139】

[例 6]

例 2-4 の 5 回目の精製操作で得た処理対象物の残部を用い、国際公開第 2017/38832 号の例 3 に記載の方法と同様にして化合物 2-2 を得た。

$\text{CF}_3-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$

50

$\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_2$ 式 2-2

単位数 $\times 3$ の平均値：15、化合物 2-2 の数平均分子量：4,780。

【0140】

【例 7】

例 3-5 で得た処理対象物の残部から国際公開第 2015/087902 号の【0110】に記載の手法を参考にして $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{15}(\text{CF}_2\text{O})_{16}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を得て、日本特許第 5761305 号公報の合成例 15 の手法を用いて、分子量 3,560 の $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{15}(\text{CF}_2\text{O})_{16}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]_3$ を合成した。

10

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明の製造方法で得られた含フッ素エーテル化合物は、潤滑性や撥水撥油性の付与が求められている各種の用途に用いることができる。たとえばタッチパネル等の表示入力装置；透明なガラス製または透明なプラスチック製部材の表面保護コート、キッチン用防汚コート；電子機器、熱交換器、電池等の撥水防湿コートや防汚コート、トイレタリー用防汚コート；導通しながら撥液が必要な部材へのコート；熱交換機の撥水・防水・滑水コート；振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦コート等に用いることができる。より具体的な使用例としては、ディスプレイの前面保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板、あるいはそれらの表面に反射防止膜処理を施したもの、携帯電話、携帯情報端末等の機器のタッチパネルシートやタッチパネルディスプレイ等人の指あるいは手のひらで画面上の操作を行う表示入力装置を有する各種機器、トイレ、風呂、洗面所、キッチン等の水周りの装飾建材、配線板用防水コーティング熱交換機の撥水・防水コート、太陽電池の撥水コート、プリント配線板の防水・撥水コート、電子機器筐体や電子部品用の防水・撥水コート、送電線の絶縁性向上コート、各種フィルタの防水・撥水コート、電波吸収材や吸音材の防水性コート、風呂、厨房機器、トイレタリー用防汚コート、熱交換機の撥水・防水・滑水コート、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦コート、機械部品、真空機器部品、ベアリング部品、自動車部品、工具等の表面保護コートが挙げられる。

20

【符号の説明】

30

【0142】

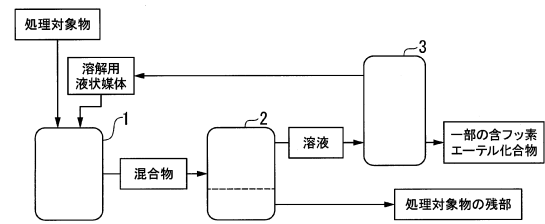
1 攪拌槽、2 分離槽、3 蒸留装置。

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

合議体

審判長 細井 龍史

審判官 土橋 敬介

審判官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 3 5 7 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C08G

C07C