



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120019117 A

(43) 申请公布日 2025.05.16

(21) 申请号 202380072025.X

(22) 申请日 2023.10.11

(30) 优先权数据

2022-164546 2022.10.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/036909 2023.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/080313 JA 2024.04.18

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 岩濑卓也 大野光 青山元志

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C08L 71/00 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C09D 171/02 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

权利要求书3页 说明书48页

(54) 发明名称

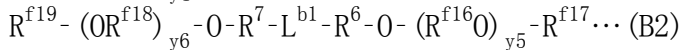
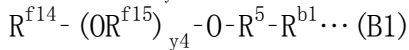
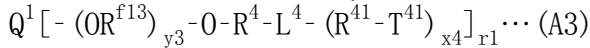
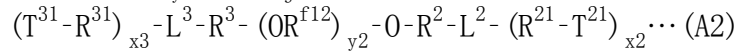
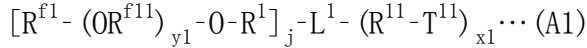
组合物、带表面层的基材、带表面层的基材  
的制造方法

(57) 摘要

提供一种能够形成耐磨耗性优异的表面层的组合物、带表面层的基材以及带表面层的基材的制造方法。一种组合物,其包含第1成分和第2成分,所述第1成分由选自由式(A1)所示的化合物、式(A2)所示的化合物和式(A3)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物构成,所述第2成分由选自由式(B1)所示的化合物和式(B2)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物构成。

1. 一种组合物,其包含第1成分和第2成分,所述第1成分由选自由式(A1)所示的化合物、式(A2)所示的化合物和式(A3)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物构成,

所述第2成分由选自由式(B1)所示的化合物和式(B2)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物构成,



式(A1)中,

$R^{f1}$ 为碳数1~20的氟烷基,存在多个 $R^{f1}$ 时,存在的多个 $R^{f1}$ 任选彼此相同或不同,

$R^{f11}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f11}$ 时,存在的多个 $R^{f11}$ 任选彼此相同或不同,

$R^1$ 为亚烷基或氟亚烷基,存在多个 $R^1$ 时,存在的多个 $R^1$ 任选彼此相同或不同,

$L^1$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $j+x1$ 价的基团,键合于 $R^1$ 和 $R^{11}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基(=O)的碳原子,

$R^{11}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,键合于 $L^1$ 的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{11}$ 时,存在的多个 $R^{11}$ 任选彼此相同或不同,

$T^{11}$ 为 $-\text{SiR}^{a11}_{z11}\text{R}^{a12}_{3-z11}$ ,存在多个 $T^{11}$ 时,存在的多个 $T^{11}$ 任选彼此相同或不同,

$R^{a11}$ 为羟基或水解性基团,存在多个 $R^{a11}$ 时,存在的多个 $R^{a11}$ 任选彼此相同或不同,

$R^{a12}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a12}$ 时,存在的多个 $R^{a12}$ 任选彼此相同或不同,

$j$ 为1以上的整数, $j$ 为1时, $y1$ 为2以上的整数,或者 $R^1$ 为氟亚烷基,

$z11$ 为1~3的整数,

$x1$ 为1以上的整数,

$y1$ 为1以上的整数,存在多个 $y1$ 时,存在的多个 $y1$ 任选彼此相同或不同,

式(A2)中,

$R^{f12}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f12}$ 时,存在的多个 $R^{f12}$ 任选彼此相同或不同,

$R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,

$L^2$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x2$ 价的基团,键合于 $R^2$ 和 $R^{21}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,

$L^3$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x3$ 价的基团,键合于 $R^3$ 和 $R^{31}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,

$R^{21}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^2$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{21}$ 时,存在的多个 $R^{21}$ 任选彼此相同或不同,

$R^{31}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^3$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{31}$ 时,存在的多个 $R^{31}$ 任选彼此相同或不同,

$T^{21}$ 和 $T^{31}$ 各自独立地为 $-\text{SiR}^{a21}_{z21}\text{R}^{a22}_{3-z21}$ ,存在多个 $T^{21}$ 时,存在的多个 $T^{21}$ 任选彼此相同或不同,存在多个 $T^{31}$ 时,存在的多个 $T^{31}$ 任选彼此相同或不同,

$R^{a21}$ 为羟基或水解性基团,存在多个 $R^{a21}$ 时,存在的多个 $R^{a21}$ 任选彼此相同或不同,

$R^{a22}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a22}$ 时,存在的多个 $R^{a22}$ 任选彼此相同或不同,  
 $z21$ 为1~3的整数,  
 $x2$ 和 $x3$ 各自独立地为1以上的整数,  
 $y2$ 为1以上的整数, $y2$ 为1时, $R^2$ 为氟亚烷基,  
 式(A3)中,  
 $Q^1$ 为具有分支点的 $r1$ 价的基团,  
 $R^{f13}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在的多个 $R^{f13}$ 任选彼此相同或不同,  
 $R^4$ 各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,存在的多个 $R^4$ 任选彼此相同或不同, $L^4$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x4$ 价的基团,键合于 $R^4$ 和 $R^{41}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,存在的多个 $L^4$ 任选彼此相同或不同,  
 $R^{41}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^4$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在的多个 $R^{41}$ 任选彼此相同或不同,  
 $T^{41}$ 为 $-\text{SiR}^{a41}_{z41}\text{R}^{a42}_{3-z41}$ ,存在的多个 $T^{41}$ 任选彼此相同或不同,  
 $R^{a41}$ 为羟基或水解性基团,存在的多个 $R^{a41}$ 任选彼此相同或不同,  
 $R^{a42}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a42}$ 时,存在的多个 $R^{a42}$ 任选彼此相同或不同,  
 $z41$ 为1~3的整数,  
 $x4$ 为1以上的整数,存在多个 $x4$ 时,存在的多个 $x4$ 任选彼此相同或不同,  
 $y3$ 为1以上的整数,存在多个 $y3$ 时,存在的多个 $y3$ 任选彼此相同或不同,  
 $r1$ 为3或4,  
 式(B1)中,  
 $R^{f14}$ 为碳数1~20的氟烷基,  
 $R^{f15}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f15}$ 时,存在的多个 $R^{f15}$ 任选彼此相同或不同,  
 $R^5$ 为任选具有取代基的亚烷基,  
 $R^{b1}$ 为氢原子、氯原子、溴原子或碘原子,  
 $y4$ 为1以上的整数,  
 式(B2)中,  
 $R^{f17}$ 和 $R^{f19}$ 各自独立地为碳数1~20的氟烷基,  
 $R^{f16}$ 和 $R^{f18}$ 各自独立地为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f16}$ 时,存在的多个 $R^{f16}$ 任选彼此相同或不同,存在多个 $R^{f18}$ 时,存在的多个 $R^{f18}$ 任选彼此相同或不同,  
 $R^6$ 和 $R^7$ 各自独立地为任选具有取代基的亚烷基,  
 $L^{b1}$ 为单键或二价连接基团,其中,所述二价连接基团不包括 $(\text{OR}^{f18})_{y7}$ 和 $(\text{R}^{f16}\text{O})_{y8}$ , $y7$ 和 $y8$ 各自独立地为1以上的整数,  
 $y5$ 和 $y6$ 各自独立地为1以上的整数。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,在所述式(A1)中, $R^{11}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{11}$ 相连接,

所述式(A2)中,为以下的至少一者: $R^{21}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{21}$ 相连接;以及 $R^{31}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{31}$ 相连接,

所述式(A3)中, $R^{41}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{41}$ 连接。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述第2成分的含量相对于所述第1成分的含量质量比为0.01~0.50。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,式(B1)中, $R^5$ 为氟亚烷基,式(B2)中, $R^6$ 和 $R^7$ 均为氟亚烷基,且 $L^{b1}$ 为单键。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中,式(B1)中, $R^5$ 所示的所述氟亚烷基的碳数为1~20,

式(B2)中, $R^6$ 所示的所述氟亚烷基的碳数与 $R^7$ 所示的所述氟亚烷基的碳数的总和为2~40。

6. 一种带表面层的基材,其具有:基材,以及在所述基材上由权利要求1~3中任一项所述的组合物形成的表面层。

7. 一种带表面层的基材的制造方法,其中,使用权利要求1~3中任一项所述的组合物通过干涂法或湿涂法在基材上形成表面层。

## 组合物、带表面层的基材、带表面层的基材的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及组合物、带表面层的基材以及带表面层的基材的制造方法。

### 背景技术

[0002] 为了赋予基材表面拒水拒油性、指纹去除性、润滑性(用手指触摸时的平滑性)等,已知通过使用具有聚(氧全氟亚烷基)链和水解性甲硅烷基的含氟醚化合物的表面处理,在基材表面上形成由含氟醚化合物的缩合物形成的表面层(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2017/022437号

### 发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 近年来,对于使用含氟醚化合物形成的表面层的性能要求不断提高。例如,当表面层应用于构成用手指接触的表面的构件时,需要即使反复磨耗,性能(例如拒水性)也不易降低的表面层,即耐磨耗性优异的表面层。

[0008] 本发明人等对如专利文献1中记载的使用含氟醚化合物形成的表面层进行了评价,结果发现表面层的耐磨耗性还有改良的余地。

[0009] 为此,本发明的课题在于提供一种能够形成耐磨耗性优异的表面层的组合物、带表面层的基材以及带表面层的基材的制造方法。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 发明人等发现通过以下技术特征能够解决上述课题。

[0012] (1)

[0013] 一种组合物,其包含第1成分和第2成分,所述第1成分由选自自由式(A1)所示的化合物、式(A2)所示的化合物和式(A3)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物构成,

[0014] 所述第2成分由选自自由式(B1)所示的化合物和式(B2)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物构成,

[0015]  $[R^{f1} - (OR^{f11})_{y1} - O - R^1]_j - L^1 - (R^{11} - T^{11})_{x1} \cdots (A1)$

[0016]  $(T^{31} - R^{31})_{x3} - L^3 - R^3 - (OR^{f12})_{y2} - O - R^2 - L^2 - (R^{21} - T^{21})_{x2} \cdots (A2)$

[0017]  $Q^1 [- (OR^{f13})_{y3} - O - R^4 - L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}]_{r1} \cdots (A3)$

[0018]  $R^{f14} - (OR^{f15})_{y4} - O - R^5 - R^{b1} \cdots (B1)$

[0019]  $R^{f19} - (OR^{f18})_{y6} - O - R^7 - L^{b1} - R^6 - O - (R^{f16}O)_{y5} - R^{f17} \cdots (B2)$

[0020] 式(A1)中,

[0021]  $R^{f1}$ 为碳数1~20的氟烷基,存在多个 $R^{f1}$ 时,存在的多个 $R^{f1}$ 任选彼此相同或不同,

[0022]  $R^{f11}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f11}$ 时,存在的多个 $R^{f11}$ 任选彼此相同或不

同,

[0023]  $R^1$ 为亚烷基或氟亚烷基,存在多个 $R^1$ 时,存在的多个 $R^1$ 任选彼此相同或不同,

[0024]  $L^1$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $j+x1$ 价的基团,键合于 $R^1$ 和 $R^{11}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基(=O)的碳原子,

[0025]  $R^{11}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,键合于 $L^1$ 的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{11}$ 时,存在的多个 $R^{11}$ 任选彼此相同或不同,

[0026]  $T^{11}$ 为 $-\text{SiR}^{a11}_{z11}\text{R}^{a12}_{3-z11}$ ,存在多个 $T^{11}$ 时,存在的多个 $T^{11}$ 任选彼此相同或不同,

[0027]  $R^{a11}$ 为羟基或水解性基团,存在多个 $R^{a11}$ 时,存在的多个 $R^{a11}$ 任选彼此相同或不同,

[0028]  $R^{a12}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a12}$ 时,存在的多个 $R^{a12}$ 任选彼此相同或不同,

[0029]  $j$ 为1以上的整数, $j$ 为1时, $y1$ 为2以上的整数,或者 $R^1$ 为氟亚烷基,

[0030]  $z11$ 为1~3的整数,

[0031]  $x1$ 为1以上的整数,

[0032]  $y1$ 为1以上的整数,存在多个 $y1$ 时,存在的多个 $y1$ 任选彼此相同或不同,

[0033] 式(A2)中,

[0034]  $R^{f12}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f12}$ 时,存在的多个 $R^{f12}$ 任选彼此相同或不同,

[0035]  $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,

[0036]  $L^2$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x2$ 价的基团,键合于 $R^2$ 和 $R^{21}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,

[0037]  $L^3$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x3$ 价的基团,键合于 $R^3$ 和 $R^{31}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,

[0038]  $R^{21}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^2$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{21}$ 时,存在的多个 $R^{21}$ 任选彼此相同或不同,

[0039]  $R^{31}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^3$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{31}$ 时,存在的多个 $R^{31}$ 任选彼此相同或不同,

[0040]  $T^{21}$ 和 $T^{31}$ 各自独立地为 $-\text{SiR}^{a21}_{z21}\text{R}^{a22}_{3-z21}$ ,存在多个 $T^{21}$ 时,存在的多个 $T^{21}$ 任选彼此相同或不同,存在多个 $T^{31}$ 时,存在的多个 $T^{31}$ 任选彼此相同或不同,

[0041]  $R^{a21}$ 为羟基或水解性基团,存在多个 $R^{a21}$ 时,存在的多个 $R^{a21}$ 任选彼此相同或不同,

[0042]  $R^{a22}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a22}$ 时,存在的多个 $R^{a22}$ 任选彼此相同或不同,

[0043]  $z21$ 为1~3的整数,

[0044]  $x2$ 和 $x3$ 各自独立地为1以上的整数,

[0045]  $y2$ 为1以上的整数, $y2$ 为1时, $R^2$ 为氟亚烷基,

[0046] 式(A3)中,

[0047]  $Q^1$ 为具有分支点的 $r1$ 价的基团,

[0048]  $R^{f13}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在的多个 $R^{f13}$ 任选彼此相同或不同,

[0049]  $R^4$ 各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,存在的多个 $R^4$ 任选彼此相同或不同,

[0050]  $L^4$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x4$ 价的基团,键合于 $R^4$ 和 $R^{41}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,存

在的多个 $L^4$ 任选彼此相同或不同,

[0051]  $R^{41}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^4$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在的多个 $R^{41}$ 任选彼此相同或不同,

[0052]  $T^{41}$ 为 $-\text{SiR}^{a41}_{z41}\text{R}^{a42}_{3-z41}$ ,存在的多个 $T^{41}$ 任选彼此相同或不同,

[0053]  $R^{a41}$ 为羟基或水解性基团,存在的多个 $R^{a41}$ 任选彼此相同或不同,

[0054]  $R^{a42}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a42}$ 时,存在的多个 $R^{a42}$ 任选彼此相同或不同,

[0055]  $z41$ 为1~3的整数,

[0056]  $x4$ 为1以上的整数,存在多个 $x4$ 时,存在的多个 $x4$ 任选彼此相同或不同,

[0057]  $y3$ 为1以上的整数,存在多个 $y3$ 时,存在的多个 $y3$ 任选彼此相同或不同,

[0058]  $r1$ 为3或4,

[0059] 式(B1)中,

[0060]  $R^{f14}$ 为碳数1~20的氟烷基,

[0061]  $R^{f15}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f15}$ 时,存在的多个 $R^{f15}$ 任选彼此相同或不同,

[0062]  $R^5$ 为任选具有取代基的亚烷基,

[0063]  $R^{b1}$ 为氢原子、氯原子、溴原子或碘原子,

[0064]  $y4$ 为1以上的整数,

[0065] 式(B2)中,

[0066]  $R^{f17}$ 和 $R^{f19}$ 各自独立地为碳数1~20的氟烷基,

[0067]  $R^{f16}$ 和 $R^{f18}$ 各自独立地为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f16}$ 时,存在的多个 $R^{f16}$ 任选彼此相同或不同,存在多个 $R^{f18}$ 时,存在的多个 $R^{f18}$ 任选彼此相同或不同,

[0068]  $R^6$ 和 $R^7$ 各自独立地为任选具有取代基的亚烷基,

[0069]  $L^{b1}$ 为单键或二价连接基团,其中,所述二价连接基团不包括 $(\text{OR}^{f18})_{y7}$ 和 $(\text{R}^{f16}\text{O})_{y8}$ , $y7$ 和 $y8$ 各自独立地为1以上的整数,

[0070]  $y5$ 和 $y6$ 各自独立地为1以上的整数。

[0071] (2)

[0072] 根据(1)所述的组合物,其中,上述式(A1)中, $R^{11}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{11}$ 相连接,

[0073] 上述式(A2)中,为以下的至少一者: $R^{21}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{21}$ 相连接;以及 $R^{31}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{31}$ 相连接,

[0074] 上述式(A3)中, $R^{41}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{41}$ 相连接。

[0075] (3)

[0076] 根据(1)或(2)所述的组合物,其中,上述第2成分的含量相对于上述第1成分的含量质量比为0.01~0.50。

[0077] (4)

[0078] 根据(1)~(3)中任一项所述的组合物,其中,式(B1)中, $R^5$ 为氟亚烷基,

[0079] 式(B2)中, $R^6$ 和 $R^7$ 均为氟亚烷基,且 $L^{b1}$ 为单键。

[0080] (5)

[0081] 根据(4)所述的组合物,其中,式(B1)中, $R^5$ 所示的上述氟亚烷基的碳数为1~20,

[0082] 式(B2)中, $R^6$ 所示的上述氟亚烷基的碳数与 $R^7$ 所示的上述氟亚烷基的碳数的总和为2~40。

[0083] (6)

[0084] 一种带表面层的基材,其具有:基材,以及在上述基材上由(1)~(5)中任一项所述的组合物形成的表面层。

[0085] (7)

[0086] 一种带表面层的基材的制造方法,其中,使用(1)~(5)中任一项所述的组合物通过干涂法或湿涂法在基材上形成表面层。

[0087] 发明的效果

[0088] 根据本发明,能够提供能够形成耐磨耗性优异的表面层的组合物、带表面层的基材和带表面层的基材的制造方法。

### 具体实施方式

[0089] 本说明书中,将式(B1)所示的化合物记作化合物(B1)。其它式子所示的化合物也同样记载。将式(f1)所示的重复单元记作单元(f1)。其它式子所示的重复单元也同样记载。将式(g1)所示的基团记作基团(g1)。其它式子所示的基团也同样记载。

[0090] 氟烷基是指全氟烷基和部分氟烷基合在一起的总称。全氟烷基是指烷基的氢原子全部被氟原子所取代的基团。另外,部分氟烷基是指氢原子的1个以上被氟原子所取代且具有1个以上氢原子的烷基。即,氟烷基为具有1个以上氟原子的烷基。

[0091] “反应性甲硅烷基”是指水解性甲硅烷基和硅烷醇基(Si-OH)的总称,“水解性甲硅烷基”是指能够进行水解反应而形成硅烷醇基的基团。

[0092] “有机基团”是指任选具有取代基,且在碳链中任选具有杂原子或其它键的烃基。

[0093] “烃基”是指由碳原子和氢原子构成的基团,是包括脂肪族烃基(例如,作为二价脂肪族烃基的直链亚烷基、具有支链的亚烷基、亚环烷基等)、芳香族烃基(例如,作为二价芳香族烃基的亚苯基等)以及它们的组合的基团。

[0094] “表面层”是指形成于基材的表面的层。

[0095] 氟醚链、氟聚醚链等的部分结构和含氟醚化合物的“分子量”是指通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 以末端基团为基准求出氧氟亚烷基单元的数量(平均值)而算出的数均分子量。

[0096] 表示数值范围的“~”是指包含其前后记载的数值作为下限值和上限值。

[0097] [组合物]

[0098] 本发明的组合物包含第1成分和第2成分,所述第1成分由选自自由后述式(A1)所示的化合物、后述式(A2)所示的化合物和后述式(A3)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物构成,

[0099] 所述第2成分由选自自由后述式(B1)所示的化合物和后述式(B2)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物构成。

[0100] 本发明人等发现,当在基材上使用本发明的组合物形成表面层时,表面层的拒水性和耐磨耗性提高。其详细原因尚不明确,但可推测包含特定的第1成分和特定的第2成分

对效果的显现有很大贡献。

[0101] <第1成分>

[0102] 本发明的组合物中所含的第1成分为选自由式(A1)所示的化合物、式(A2)所示的化合物和式(A3)所示的化合物组成的组中的至少一种含氟醚化合物。

[0103]  $[R^{f1} - (OR^{f11})_{y1} - O - R^1]_j - L^1 - (R^{11} - T^{11})_{x1} \cdots$  (A1)

[0104]  $(T^{31} - R^{31})_{x3} - L^3 - R^3 - (OR^{f12})_{y2} - O - R^2 - L^2 - (R^{21} - T^{21})_{x2} \cdots$  (A2)

[0105]  $Q^1 [- (OR^{f13})_{y3} - O - R^4 - L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}]_{r1} \cdots$  (A3)

[0106] 式(A1)中,

[0107]  $R^{f1}$ 为碳数1~20的氟烷基,存在多个 $R^{f1}$ 时,存在的多个 $R^{f1}$ 任选彼此相同或不同,

[0108]  $R^{f11}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f11}$ 时,存在的多个 $R^{f11}$ 任选彼此相同或不同,

[0109]  $R^1$ 为亚烷基或氟亚烷基,存在多个 $R^1$ 时,存在的多个 $R^1$ 任选彼此相同或不同,

[0110]  $L^1$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $j+x1$ 价的基团,键合于 $R^1$ 和 $R^{11}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基(=O)的碳原子,

[0111]  $R^{11}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,键合于 $L^1$ 的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{11}$ 时,存在的多个 $R^{11}$ 任选彼此相同或不同,

[0112]  $T^{11}$ 为 $-\text{SiR}^{a11}_{z11} \text{R}^{a12}_{3-z11}$ ,存在多个 $T^{11}$ 时,存在的多个 $T^{11}$ 任选彼此相同或不同,

[0113]  $R^{a11}$ 为羟基或水解性基团,存在多个 $R^{a11}$ 时,存在的多个 $R^{a11}$ 任选彼此相同或不同,

[0114]  $R^{a12}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a12}$ 时,存在的多个 $R^{a12}$ 任选彼此相同或不同,

[0115]  $j$ 为1以上的整数, $j$ 为1时, $y1$ 为2以上的整数,或者 $R^1$ 为氟亚烷基,

[0116]  $z11$ 为1~3的整数,

[0117]  $x1$ 为2以上的整数,

[0118]  $y1$ 为1以上的整数,存在多个 $y1$ 时,存在的多个 $y1$ 任选彼此相同或不同。

[0119] 式(A2)中,

[0120]  $R^{f12}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个 $R^{f12}$ 时,存在的多个 $R^{f12}$ 任选彼此相同或不同,

[0121]  $R^2$ 和 $R^3$ 各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,

[0122]  $L^2$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x2$ 价的基团,键合于 $R^2$ 和 $R^{21}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,

[0123]  $L^3$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x3$ 价的基团,键合于 $R^3$ 和 $R^{31}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,

[0124]  $R^{21}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^2$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{21}$ 时,存在的多个 $R^{21}$ 任选彼此相同或不同,

[0125]  $R^{31}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^3$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在多个 $R^{31}$ 时,存在的多个 $R^{31}$ 任选彼此相同或不同,

[0126]  $T^{21}$ 和 $T^{31}$ 各自独立地为 $-\text{SiR}^{a21}_{z21} \text{R}^{a22}_{3-z21}$ ,存在多个 $T^{21}$ 时,存在的多个 $T^{21}$ 任选彼此相同或不同,存在多个 $T^{31}$ 时,存在的多个 $T^{31}$ 任选彼此相同或不同,

[0127]  $R^{a21}$ 为羟基或水解性基团,存在多个 $R^{a21}$ 时,存在的多个 $R^{a21}$ 任选彼此相同或不同,

- [0128]  $R^{a22}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a22}$ 时,存在的多个 $R^{a22}$ 任选彼此相同或不同,
- [0129]  $z_{21}$ 为1~3的整数,
- [0130]  $x_2$ 和 $x_3$ 各自独立地为2以上的整数,
- [0131]  $y_2$ 为1以上的整数, $y_2$ 为1时, $R^2$ 为氟亚烷基。
- [0132] 式(A3)中,
- [0133]  $Q^1$ 为具有分支点的 $r_1$ 价的基团,
- [0134]  $R^{f13}$ 为碳数1~6的氟亚烷基,存在的多个 $R^{f13}$ 任选彼此相同或不同,
- [0135]  $R^4$ 各自独立地为亚烷基或氟亚烷基,存在的多个 $R^4$ 任选彼此相同或不同,
- [0136]  $L^4$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $1+x_4$ 价的基团,键合于 $R^4$ 和 $R^{41}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基的碳原子,存在的多个 $L^4$ 任选彼此相同或不同,
- [0137]  $R^{41}$ 为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,与 $L^4$ 相邻的原子任选为醚性氧原子,存在的多个 $R^{41}$ 任选彼此相同或不同,
- [0138]  $T^{41}$ 为 $-\text{SiR}^{a41}_{z41} \text{R}^{a42}_{3-z41}$ ,存在的多个 $T^{41}$ 任选彼此相同或不同,
- [0139]  $R^{a41}$ 为羟基或水解性基团,存在的多个 $R^{a41}$ 任选彼此相同或不同,
- [0140]  $R^{a42}$ 为非水解性基团,存在多个 $R^{a42}$ 时,存在的多个 $R^{a42}$ 任选彼此相同或不同,
- [0141]  $z_{41}$ 为1~3的整数,
- [0142]  $x_4$ 为2以上的整数,存在的多个 $x_4$ 任选彼此相同或不同,
- [0143]  $y_3$ 为1以上的整数,存在的多个 $y_3$ 任选彼此相同或不同,
- [0144]  $r_1$ 为3或4。
- [0145] 以下,对各化合物的构成进行说明,但对于具有相同结构的符号也将如此表示,可以适当替换理解来进行参照。
- [0146] 末端具有反应性甲硅烷基的第1成分由于反应性甲硅烷基与基材牢固地化学键合,因此使用第1成分形成的表面层的摩擦耐久性等耐久性优异。
- [0147] 氟聚醚链为具有2个以上氧氟亚烷基单元的基团。
- [0148] 氟聚醚链任选具有氢原子。从表面层的耐摩擦性和指纹去除性更加优异的观点出发,氟聚醚链的下述数学式(I)所示的氟原子的比例优选为60%以上,更优选为80%以上,进一步优选为实质上100%,即,全氟聚醚链。若氟原子为60%以上,则氟聚醚链的氟量增大,从而润滑性、指纹去除性进一步提高。
- [0149] 数学式(I):氟原子的比例(%) = (氟原子的数量) / {(氟原子的数量) + (氢原子的数量)} × 100
- [0150] 从兼顾表面层的指纹去除性和润滑性的观点出发,每个氟聚醚链的分子量优选为2000~20000,更优选为2500~15000,进一步优选为3000~10000。若氟聚醚链的分子量为2000以上,则氟聚醚链的柔软性提高,并且分子中的氟量增加,润滑性、指纹去除性进一步提高。另一方面,若氟聚醚链的分子量为20000以下,则表面层的耐摩擦性更加优异。
- [0151] (化合物(A1))
- [0152] 化合物(A1)具有下述式(A1)所示的结构。
- [0153]  $[\text{R}^{f1} - (\text{OR}^{f11})_{y1} - \text{O} - \text{R}^1]_j - \text{L}^1 - (\text{R}^{11} - \text{T}^{11})_{x1} \cdots$  (A1)
- [0154] 其中,式(A1)中的各符号如上所述。



CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CHFCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-cycloC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>-等。

[0174] 作为G<sup>f6</sup>的具体例,可列举出-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CHFCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CHFCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-cycloC<sub>6</sub>F<sub>10</sub>-等。

[0175] 在此,-cycloC<sub>4</sub>F<sub>6</sub>-是指全氟环丁烷二基,作为其具体例,可列举出全氟环丁烷-1,2-二基。-cycloC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>-是指全氟环戊烷二基,作为其具体例,可列举出全氟环戊烷-1,3-二基。-cycloC<sub>6</sub>F<sub>10</sub>-是指全氟环己烷二基,作为其具体例,可列举出全氟环己烷-1,4-二基。

[0176] 对于(OR<sup>f11</sup>)<sub>y1</sub>,从拒水拒油性、摩擦耐久性、指纹污染物去除性更加优异的观点出发,其中,优选具有下述式(G2)~下述式(G4)所示的结构。

[0177] (OG<sup>f1</sup>)<sub>m1</sub> - (OG<sup>f2</sup>)<sub>m2</sub> 式(G2)

[0178] (OG<sup>f2</sup>)<sub>m2</sub> - (OG<sup>f4</sup>)<sub>m4</sub> 式(G3)

[0179] (OG<sup>f3</sup>)<sub>m3</sub> 式(G4)

[0180] 其中,式(G2)~式(G4)的各符号与上述式(G11)相同。

[0181] 式(G2)和式(G3)中,(OG<sup>f1</sup>)与(OG<sup>f2</sup>)、(OG<sup>f2</sup>)与(OG<sup>f4</sup>)的键合顺序分别为任意的。例如式(G2)中(OG<sup>f1</sup>)与(OG<sup>f2</sup>)可以交替配置,(OG<sup>f1</sup>)与(OG<sup>f2</sup>)可以分别嵌段配置,另外,也可以为无规。

[0182] 式(G2)中,m1优选为1~30,更优选为1~20。另外,m2优选为1~30,更优选为1~20。

[0183] 式(G3)中,m2优选为1~30,更优选为1~20。另外,m4优选为1~30,更优选为1~20。

[0184] 式(G4)中,m3优选为1~30,更优选为1~20。

[0185] 从拒水拒油性和指纹去除性优异的观点出发,上述氟醚链或氟聚醚链(OR<sup>f11</sup>)<sub>y1</sub>中的氟原子的比例[ {氟原子数/(氟原子数+氢原子数)} × 100 (%) ] 优选为60%以上,更优选为70%以上,进一步优选为80%以上。上限例如为100%。

[0186] 另外,从摩擦耐久性的观点出发,氟醚链或氟聚醚链(OR<sup>f11</sup>)<sub>y1</sub>部分的分子量优选为2000~20000,更优选为2500~15000,进一步优选为3000~10000。

[0187] R<sup>1</sup>为亚烷基或氟亚烷基。R<sup>1</sup>中的亚烷基和氟亚烷基可以为直链,也可以具有支链和/或环结构。从合成的容易性等观点出发,优选为直链或具有支链的亚烷基或氟亚烷基,更优选为直链或具有亚甲基或氟亚甲基作为支链的亚烷基或氟亚烷基。R<sup>1</sup>的碳数优选为1~30,更优选为1~30,进一步优选为1~10。

[0188] j表示1分子中的[R<sup>f1</sup>-(OR<sup>f11</sup>)<sub>y1</sub>-O-R<sup>1</sup>]的数量,为1以上的整数即可,优选为1~20,更优选为1~10,进一步优选为1~4。

[0189] R<sup>11</sup>为任选在碳-碳原子间具有醚性氧原子的亚烷基,其中,键合于L<sup>1</sup>的原子任选为醚性氧原子。

[0190] R<sup>11</sup>中的亚烷基可以为直链,也可以具有支链和/或环结构。从化合物(A1)在形成表面层时容易紧密配置的观点出发,优选为直链或具有支链的亚烷基,更优选为直链亚烷基。

[0191] 从表面层的拒水拒油性、指纹去除性更加优异,摩擦耐久性等耐久性也优异的观点出发,R<sup>11</sup>中的亚烷基优选具有2个以上碳原子相连接的碳链。

[0192]  $R^{11}$ 中的亚烷基优选具有3个以上碳原子相连接的碳链,进一步优选具有4个以上碳原子相连接的碳链,特别优选具有9个以上碳原子相连接的碳链,最特别优选具有11个以上碳原子相连接的碳链。具有上述碳数的碳链的亚烷基与水解性甲硅烷基相邻,因而作为表面层的摩擦耐久性进一步提高。

[0193] 另外,上述碳数的上限没有特别限定,从拒水拒油性、指纹去除性更加优异的观点出发,上述碳数优选为20个以下,更优选为19个以下。

[0194] 其中,作为 $R^{11}$ ,优选为碳数3~20的直链亚烷基,更优选为碳数4~20的直链亚烷基,进一步优选为碳数9~20的直链亚烷基,特别优选为碳数11~20的直链亚烷基。

[0195] 在此,具有X个以上碳原子相连接的碳链是指在 $R^{11}$ 中包含碳数为X个以上的亚烷基。在具有支链和/或环结构的亚烷基的情况下,设为也包括上述支链和环结构的碳原子。具体而言,例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(-\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 包括支链的碳原子在内,具有9个碳原子相连接的碳链。

[0196] 优选 $R^{11}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{11}$ 相连接,存在多个 $R^{11}$ 时,更优选存在的多个 $R^{11}$ 均具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{11}$ 相连接。与上述碳链相连接的碳原子的数量的优选方式如上所述。

[0197] 具体而言, $R^{11}$ 可以由式(g2)表示。

[0198]  $*-(O)_{a1}-(R^{g2}O)_{a2}-R^{g2}-**\cdots(g2)$

[0199] 其中,

[0200]  $R^{g2}$ 为碳数1以上的亚烷基,存在的多个 $R^{g2}$ 任选彼此相同或不同,

[0201]  $a1$ 为0或1,

[0202]  $a2$ 为0以上的整数,

[0203] \*是键合于 $L^1$ 的连接键,

[0204] \*\*是键合于 $T^{11}$ 的连接键。

[0205]  $a1$ 为0时,具有连接键\*的原子成为碳原子, $a1$ 为1时,具有连接键\*的原子成为氧原子。化合物(A1)中, $a1$ 可以为0或1中的任一者,从合成等方面而言适当选择即可。

[0206]  $a2$ 为 $R^{g2}O$ 的重复数,从作为表面层的耐久性等观点出发,优选为0~6,更优选为0~3,进一步优选为0~1。

[0207]  $R^{g2}$ 所示的亚烷基与上述 $R^{11}$ 中的亚烷基相同,优选方式也相同。

[0208] 从作为表面层的拒水拒油性、指纹去除性更加优异,耐摩擦性等耐久性也优异的观点出发, $R^{11}$ 进一步优选为式(g3)所示的基团。

[0209]  $*-(O)_{a1}-R^{g3}-**\cdots(g3)$

[0210] 其中,

[0211]  $R^{g3}$ 为亚烷基,

[0212]  $a1$ 、\*和\*\*与式(g2)相同。

[0213]  $R^{g3}$ 所示的亚烷基与上述 $R^{11}$ 中的亚烷基相同,优选方式也相同。

[0214]  $T^{11}$ 为 $-\text{SiR}^{a11}_{z11}\text{R}^{a12}_{3-z11}$ 所示的基团。

[0215]  $R^{a11}$ 、 $R^{a12}$ 、 $z11$ 各自独立地与构成上述式(A1)的 $T^{11}$ 的 $R^{a11}$ 、 $R^{a12}$ 、 $z11$ 相同,优选方式也相同。

[0216]  $x1$ 表示1分子中的 $R^{11}-T^{11}$ 的数量,为1以上的整数即可,可以是2以上的整数,优选

为2~32的整数,更优选为2~18的整数,进一步优选为2~12的整数。

[0217]  $L^1$ 为单键,或者为任选具有N、O、S、Si且任选具有分支点的 $j+x+1$ 价的基团,键合于 $R^1$ 和 $R^{11}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基(=O)的碳原子。需要说明的是,键合于 $R^1$ 和 $R^{11}$ 的原子可以是相同原子,也可以是不同原子。

[0218]  $L^1$ 为单键的情况下,式(A1)的 $R^1$ 与 $R^{11}$ 直接键合,化合物(A1)由下述式(A1')表示。

[0219]  $R^{f1} - (OR^{f11})_{y1} - O - R^1 - R^{11} - T^{11} \dots (A1')$

[0220] 其中,式(A1')中的各符号与式(A1)相同。

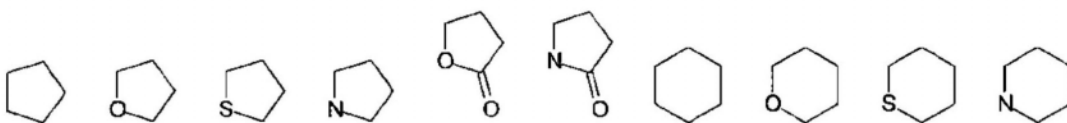
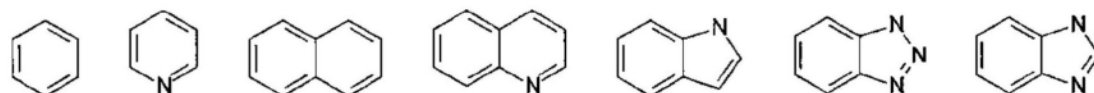
[0221]  $L^1$ 为三价以上的基团时, $L^1$ 具有选自由C、N、Si、环结构和( $j+x+1$ )价的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少一种分支点(以下也称为“分支点 $P^1$ ”)。

[0222] N成为分支点 $P^1$ 时,分支点 $P^1$ 例如由 $*-N(-**)_{2}$ 或 $(*)_{2}N-**$ 表示。其中,\*为 $R^1$ 侧的连接键,\*\*为 $R^{11}$ 侧的连接键。

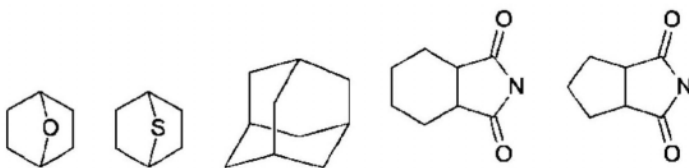
[0223] C成为分支点 $P^1$ 时,分支点 $P^1$ 例如由 $*-C(-**)_{3}$ 、 $(*)_{2}C(-**)_{2}$ 、 $(*)_{3}C-**$ 、 $*-CR^{29}(-**)_{2}$ 或 $(*)_{2}CR^{29}-**$ 表示。其中,\*为 $R^1$ 侧的连接键,\*\*为 $R^{11}$ 侧的连接键, $R^{29}$ 为一价基团,例如,可列举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基。作为烷基,可列举出直链烷基、具有支链的烷基、环烷基等脂肪族烷基、苯基等芳香族烷基、或由它们的组合构成的基团。

[0224] Si成为分支点 $P^1$ 时,分支点 $P^1$ 例如由 $*-Si(-**)_{3}$ 、 $(*)_{2}Si(-**)_{2}$ 、 $(*)_{3}Si-**$ 、 $*-SiR^{29}(-**)_{2}$ 、 $(*)_{2}SiR^{29}-**$ 表示。其中,\*为 $R^1$ 侧的连接键,\*\*为 $R^{11}$ 侧的连接键, $R^{29}$ 为一价基团,例如,可列举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基。作为烷基,可列举出直链烷基、具有支链的烷基、环烷基等脂肪族烷基、苯基等芳香族烷基、或由它们的组合构成的基团。

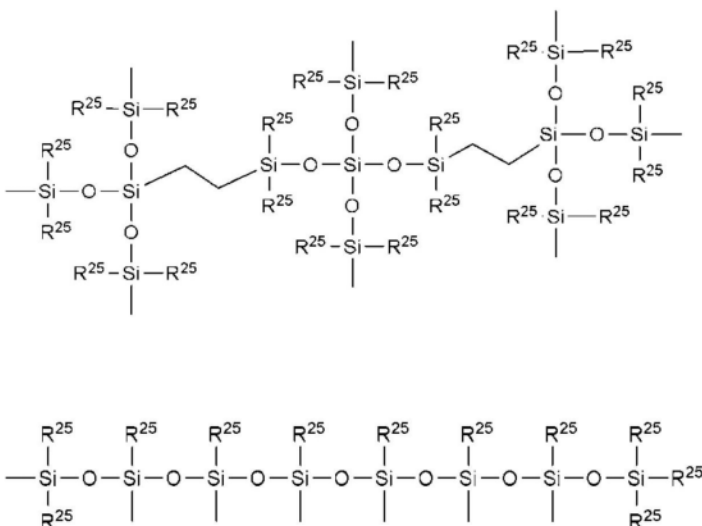
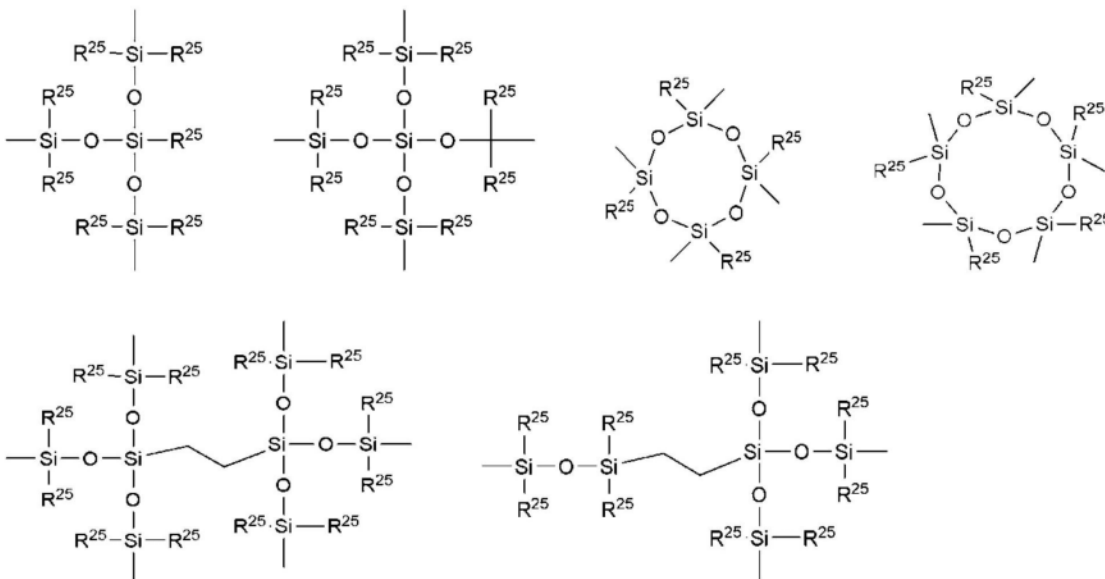
[0225] 作为构成分支点 $P^1$ 的环结构,从易于制造化合物(A1)的观点和表面层的耐摩擦性、耐光性和耐化学药品性更加优异的观点出发,优选为选自由3~8元环的脂肪族环、3~8元环的芳香族环、3~8元环的杂环以及这些环中的2个以上所形成的稠环组成的组中的一种,更优选下式所列举出的环结构。环结构可以具有卤素原子、烷基(在碳-碳原子间任选包含醚性氧原子)、环烷基、烯基、烯丙基、烷氧基、氧代基(=O)等取代基。



[0226]



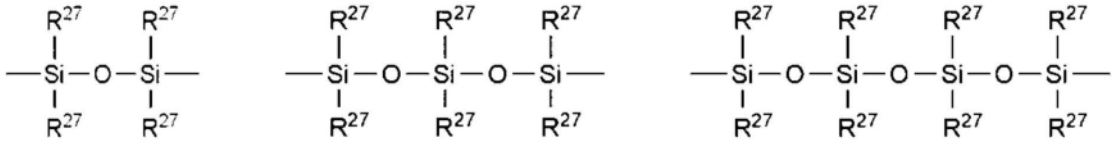
[0227] 作为构成分支点P<sup>1</sup>的有机聚硅氧烷残基,可列举出下述基团。其中,下述式中的R<sup>25</sup>为氢原子、烷基、烷氧基或苯基。R<sup>25</sup>的烷基和烷氧基的碳数优选为1~10,更优选为1。存在的多个R<sup>25</sup>任选彼此相同或不同。



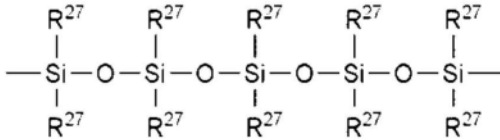
[0229] 二价以上的L<sup>1</sup>可以具有选自自由-C(O)N(R<sup>26</sup>)-、-N(R<sup>26</sup>)C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-、-C(O)-、-C(OH)-、-O-、-N(R<sup>26</sup>)-、-S-、-OC(O)O-、-NHC(O)O-、-OC(O)NH-、-NHC(O)N(R<sup>26</sup>)-、-SO<sub>2</sub>N(R<sup>26</sup>)-、-N(R<sup>26</sup>)SO<sub>2</sub>-、-Si(R<sup>26</sup>)<sub>2</sub>-、-OSi(R<sup>26</sup>)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-和二价的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少一种键(以下也称为“键B<sup>1</sup>)。

[0230] 其中,R<sup>26</sup>为氢原子、碳数1~6的烷基或苯基,Ph为亚苯基。从易于制造化合物(A1)的观点出发,R<sup>26</sup>的烷基的碳数优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1~2。

[0231] 作为二价的有机聚硅氧烷残基,例如,可列举出下式的基团。其中,下述式中的R<sup>27</sup>为氢原子、烷基、烷氧基或苯基。R<sup>27</sup>的烷基和烷氧基的碳数优选为1~10,更优选为1。存在的多个R<sup>27</sup>任选彼此相同或不同。



[0232]



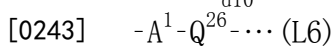
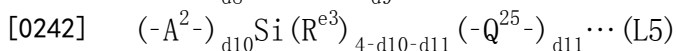
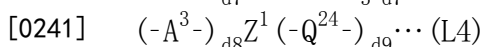
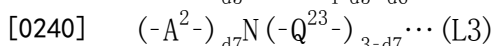
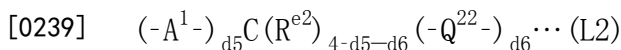
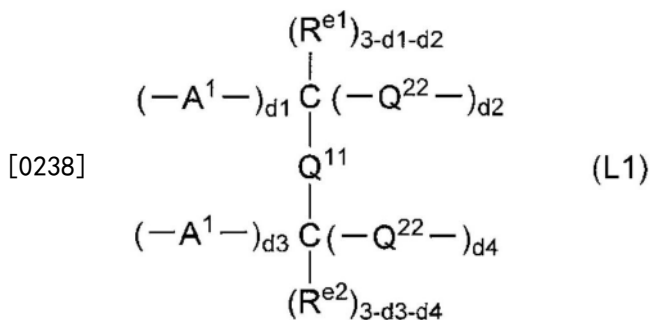
[0233] 作为键 $B^1$ ,从易于制造化合物(A1)的观点出发,优选为选自自由 $-C(O)NR^{26}$ -、 $-N(R^{26})C(O)$ -、 $-C(O)$ -和 $-NR^{26}$ -组成的组中的至少一种键,从表面层的耐光性和耐化学药品性更加优异的观点出发,更优选为 $-C(O)NR^{26}$ -、 $-N(R^{26})C(O)$ -或 $-C(O)$ -。

[0234] 作为二价的 $L^1$ ,键合于 $R^1$ 和 $R^{11}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、或者具有羟基或氧代基(=O)的碳原子。即,与 $R^1$ 和 $R^{11}$ 相邻的原子分别为键 $B^1$ 的构成元素。作为二价的 $L^1$ 的具体例,可列举出一个以上的键 $B^1$ (例如, $*-B^1-**-B^1-R^{28}-B^1-*$ )。其中, $R^{28}$ 为单键或二价的有机基团,\*为 $R^1$ 侧的连接键,\*\*为 $R^{11}$ 侧的连接键。

[0235] 三价以上的 $L^1$ 中,键合于 $R^1$ 和 $R^{11}$ 的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基(=O)的碳原子。即,与 $R^1$ 和 $R^{11}$ 相邻的原子分别为键 $B^1$ 或分支部点 $P^1$ 的构成元素。作为三价以上的 $L^1$ 的具体例,可列举出一个以上的分支部点 $P^1$ (例如 $\{(*-)_j P^1(-**)_{x1}\}$ 、 $\{(*-)_j P^1-R^{28}-P^1(-**)_{x1}\}$ 等)、一个以上分支部点 $P^1$ 与一个以上键 $B^1$ 的组合(例如, $\{*-B^1-R^{28}-P^1(-**)_{x1}\}$ 、 $\{*-B^1-R^{28}-P^1(-R^{28}-B^1-**)_{x1}\}$ )。其中, $R^{28}$ 为单键或二价的有机基团,\*为 $R^1$ 侧的连接键,\*\*为 $R^{11}$ 侧的连接键。

[0236] 作为上述 $R^{28}$ 中的二价的有机基团,可列举出二价脂肪族烃基(亚烷基、亚环烷基等)、二价芳香族烃基(亚苯基等)等烃基,任选在该烃基的碳-碳原子间具有键 $B^1$ 。二价的有机基团的碳数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4。

[0237] 从易于制造化合物(A1)的观点出发,作为上述 $L^1$ ,优选为式(L1)~式(L7)中任一项所示的基团。



[0244]  $-A^1-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-d_{12}}(-Q^{25}-)_{d_{12}}\cdots(L7)$

[0245] 其中,式(L1)~式(L7)中, $A^1$ 、 $A^2$ 或 $A^3$ 侧与式(A1)的 $R^1$ 相连接, $Q^{22}$ 、 $Q^{23}$ 、 $Q^{24}$ 、 $Q^{25}$ 或 $Q^{26}$ 侧与 $R^1$ 相连接。

[0246] 在此, $A^1$ 为单键、 $-B^3-$ 、 $-B^3-R^{30}-$ 或 $-B^3-R^{30}-B^2-$ , $R^{30}$ 为亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有 $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 或 $-O-$ 的基团, $B^2$ 为 $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 或 $-O-$ , $B^3$ 为 $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 或 $-NR^{e6}-$ ,

[0247]  $A^2$ 为单键或 $-B^3-R^{30}-$ ,

[0248]  $A^3$ 所键合的 $Z^1$ 中的原子为碳原子的情况下, $A^3$ 为 $A^1$ , $A^3$ 所键合的 $Z^1$ 中的原子为氮原子的情况下, $A^3$ 为 $A^2$ ,

[0249]  $Q^{11}$ 为单键、 $-O-$ 、亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有 $-C(O)NR^{e6}-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-NR^{e6}-$ 或 $-O-$ 的基团,

[0250]  $Q^{22}$ 为单键、 $-B^3-$ 、 $-R^{30}-B^3-$ 或 $-B^2-R^{30}-B^3-$ ,

[0251]  $Q^{23}$ 为单键或 $-R^{30}-B^3-$ ,

[0252]  $Q^{24}$ 所键合的 $Z^1$ 中的原子为碳原子的情况下, $Q^{24}$ 为 $Q^{22}$ , $Q^{24}$ 所键合的 $Z^1$ 中的原子为氮原子的情况下, $Q^{24}$ 为 $Q^{23}$ ,

[0253]  $Q^{25}$ 为单键或 $-R^{30}-B^3-$ ,

[0254]  $Q^{26}$ 为单键或 $-R^{30}-B^3-$ ,

[0255]  $Z^1$ 为(d8+d9)价的具有环结构的基团,所述(d8+d9)价的具有环结构的基团具有 $A^3$ 所直接键合的碳原子或氮原子且具有 $Q^{24}$ 所直接键合的碳原子或氮原子,

[0256]  $R^{e1}$ 为氢原子或烃基(烷基、苯基等芳香族烃基等),

[0257]  $R^{e2}$ 为氢原子、羟基、烃基(烷基、苯基等芳香族烃基等)或酰氧基,

[0258]  $R^{e3}$ 为烃基(烷基、苯基等芳香族烃基等),

[0259]  $R^{e6}$ 为氢原子、碳数1~6的烷基或苯基,

[0260]  $d_1$ 为0~3的整数, $d_2$ 为0~3的整数, $d_1+d_2$ 为1~3的整数,

[0261]  $d_3$ 为0~3的整数, $d_4$ 为0~3的整数, $d_3+d_4$ 为1~3的整数,

[0262]  $d_1+d_3$ 为1~5的整数,

[0263]  $d_2+d_4$ 为2~5的整数,

[0264]  $d_5$ 为1~3的整数, $d_6$ 为2~3的整数, $d_5+d_6$ 为3~4的整数,

[0265]  $d_7$ 为1,

[0266]  $d_8$ 为1以上的整数,

[0267]  $d_9$ 为2以上的整数,

[0268]  $d_{10}$ 为1~3的整数, $d_{11}$ 为2~3的整数, $d_{10}+d_{11}$ 为3~4的整数,

[0269]  $d_{12}$ 为1~3的整数。

[0270] 需要说明的是, $B^2$ 和 $B^3$ 的方向不作要求。存在多个 $A^1$ 时,存在的多个 $A^1$ 任选彼此相同或不同。 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Q^{22}$ 、 $Q^{23}$ 、 $Q^{24}$ 、 $Q^{25}$ 、 $R^{e1}$ 、 $R^{e2}$ 和 $R^{e3}$ 也同样。

[0271] 另外, $d_1+d_3$ 、 $d_5$ 、 $d_7$ 、 $d_8$ 和 $d_{10}$ 为j, $d_2+d_4$ 、 $d_6$ 、 $3-d_7$ 、 $d_9$ 、 $d_{11}$ 和 $1+d_{12}$ 为x1。

[0272] 从易于制造化合物(A1)的观点和表面层的耐摩擦性、耐光性和耐化学药品性更加优异的观点出发, $R^{30}$ 的亚烷基的碳数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4。其中,在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳数的下限值为2。

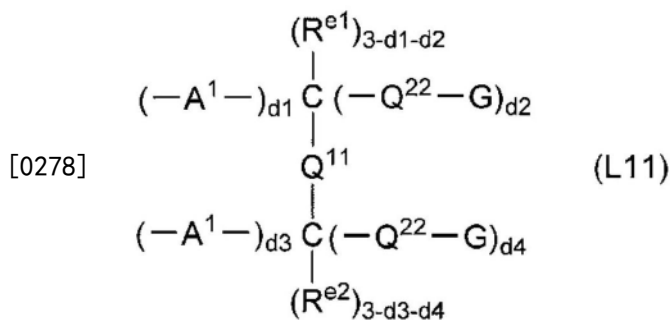
[0273] 作为Z<sup>1</sup>中的环结构,可列举出上述的环结构,优选方式也相同。

[0274] 从易于制造化合物(A1)的观点出发,R<sup>e1</sup>、R<sup>e2</sup>或R<sup>e3</sup>的烷基的碳数优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1~2。

[0275] 从易于制造化合物(A1)的观点出发,R<sup>e2</sup>的酰氧基的烷基部分的碳数优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1~2。

[0276] 从易于制造化合物(A1)的观点和表面层的耐摩擦性和指纹去除性更加优异的观点出发,d<sub>9</sub>优选为2~6,更优选为2~4,进一步优选为2或3。

[0277] 作为上述L<sup>1</sup>的其它方式,可列举出式(L11)~式(L17)中任一项所示的基团。



[0279]  $(-\text{A}^1-)_{\text{d}5} \text{C} (\text{R}^{\text{e}2})_{4-\text{d}5-\text{d}6} (-\text{Q}^{22}-\text{G})_{\text{d}6} \cdots$  (L12)

[0280]  $(-\text{A}^2-)_{\text{d}7} \text{N} (-\text{Q}^{23}-\text{G})_{3-\text{d}7} \cdots$  (L13)

[0281]  $(-\text{A}^3-)_{\text{d}8} \text{Z}^1 (-\text{Q}^{24}-\text{G})_{\text{d}9} \cdots$  (L14)

[0282]  $(-\text{A}^2-)_{\text{d}10} \text{Si} (\text{R}^{\text{e}3})_{4-\text{d}10-\text{d}11} (-\text{Q}^{25}-\text{G})_{\text{d}11} \cdots$  (L15)

[0283]  $-\text{A}^1-\text{Q}^{26}-\text{G} \cdots$  (L16)

[0284]  $-\text{A}^1-\text{CH}(-\text{Q}^{22}-) -\text{Si} (\text{R}^{\text{e}3})_{3-\text{d}12} (-\text{Q}^{25}-\text{G})_{\text{d}12} \cdots$  (L17)

[0285] 其中,式(L11)~式(L17)中,

[0286] A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>或A<sup>3</sup>侧与式(A1)的R<sup>1</sup>相连接,Q<sup>22</sup>、Q<sup>23</sup>、Q<sup>24</sup>、Q<sup>25</sup>或Q<sup>26</sup>侧与R<sup>11</sup>相连接。G为下述基团(G21),L<sup>1</sup>所具有的2个以上的G任选相同或不同。G以外的符号与式(L11)~式(L17)中的符号相同。

[0287]  $-\text{Si} (\text{R}^{\text{e}1})_{3-\text{k}} (-\text{Q}^3-)_{\text{k}} \cdots$  (G21)

[0288] 其中,上述的基团(G21)中,

[0289] Si侧与Q<sup>22</sup>、Q<sup>23</sup>、Q<sup>24</sup>、Q<sup>25</sup>或Q<sup>26</sup>相连接,Q<sup>3</sup>侧与R<sup>11</sup>相连接。R<sup>51</sup>为烷基。Q<sup>3</sup>为单键或-R<sup>31</sup>-B<sup>3</sup>-,R<sup>31</sup>为亚烷基或为在碳数2以上的亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>32</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>32</sup>-或-O-的基团、或为-(OSi(R<sup>22</sup>)<sub>2</sub>)<sub>p11</sub>-O-,2个以上的Q<sup>3</sup>任选相同或不同。k为2或3。R<sup>32</sup>为氢原子、碳数1~6的烷基或苯基。R<sup>22</sup>为烷基、苯基或烷氧基,2个R<sup>22</sup>任选相同或不同。p11为0~5的整数,p11为2以上时,2个以上的(OSi(R<sup>22</sup>)<sub>2</sub>)任选相同或不同。

[0290] Q<sup>3</sup>为-R<sup>31</sup>-B<sup>3</sup>-时,从易于制造化合物(A1)的观点和表面层的耐摩擦性、耐光性和耐化学药品性更加优异的观点出发,R<sup>31</sup>的亚烷基的碳数优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4。其中,在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳数的下限值为2。

[0291] 从易于制造化合物(A1)的观点出发,R<sup>51</sup>的烷基的碳数优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1~2。

[0292] 从易于制造化合物(A1)的观点出发,R<sup>22</sup>的烷基的碳数优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1~2。

[0293] 从化合物(A1)的保存稳定性优异的观点出发,  $R^{22}$ 的烷氧基的碳数优选为1~6, 更优选为1~3, 进一步优选为1~2。

[0294] p11优选为0或1。

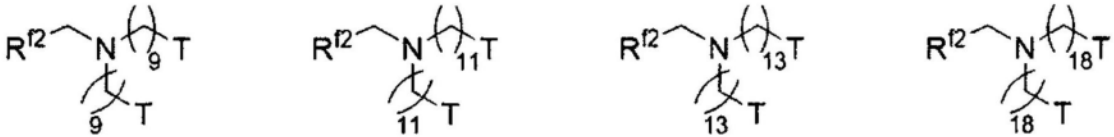
[0295] 从表面层的摩擦耐久性进一步提高的观点出发,  $L^1-(R^{11}-T^{11})_{x1}$ 所示的基团的分子量优选为300以上, 更优选为450以上, 进一步优选为600以上。

[0296] 另一方面, 从防污性更加优异的观点出发, 上述分子量优选为2000以下, 更优选为1500以下, 进一步优选为1000以下。

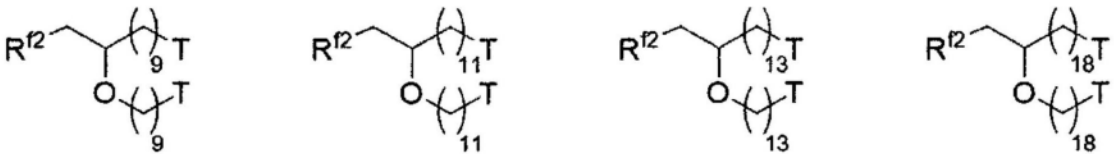
[0297] 另外, 从表面层的摩擦耐久性进一步提高的观点出发,  $[R^{f1}-(OR^{f11})_{y1}-O-R^1]_j$ 所示的氟聚醚链的分子量相对于  $L^1-(R^{11}-T^{11})_{x1}$ 所示的基团的分子量的比率优选为10%以上, 更优选为12%以上, 进一步优选为13%以上。

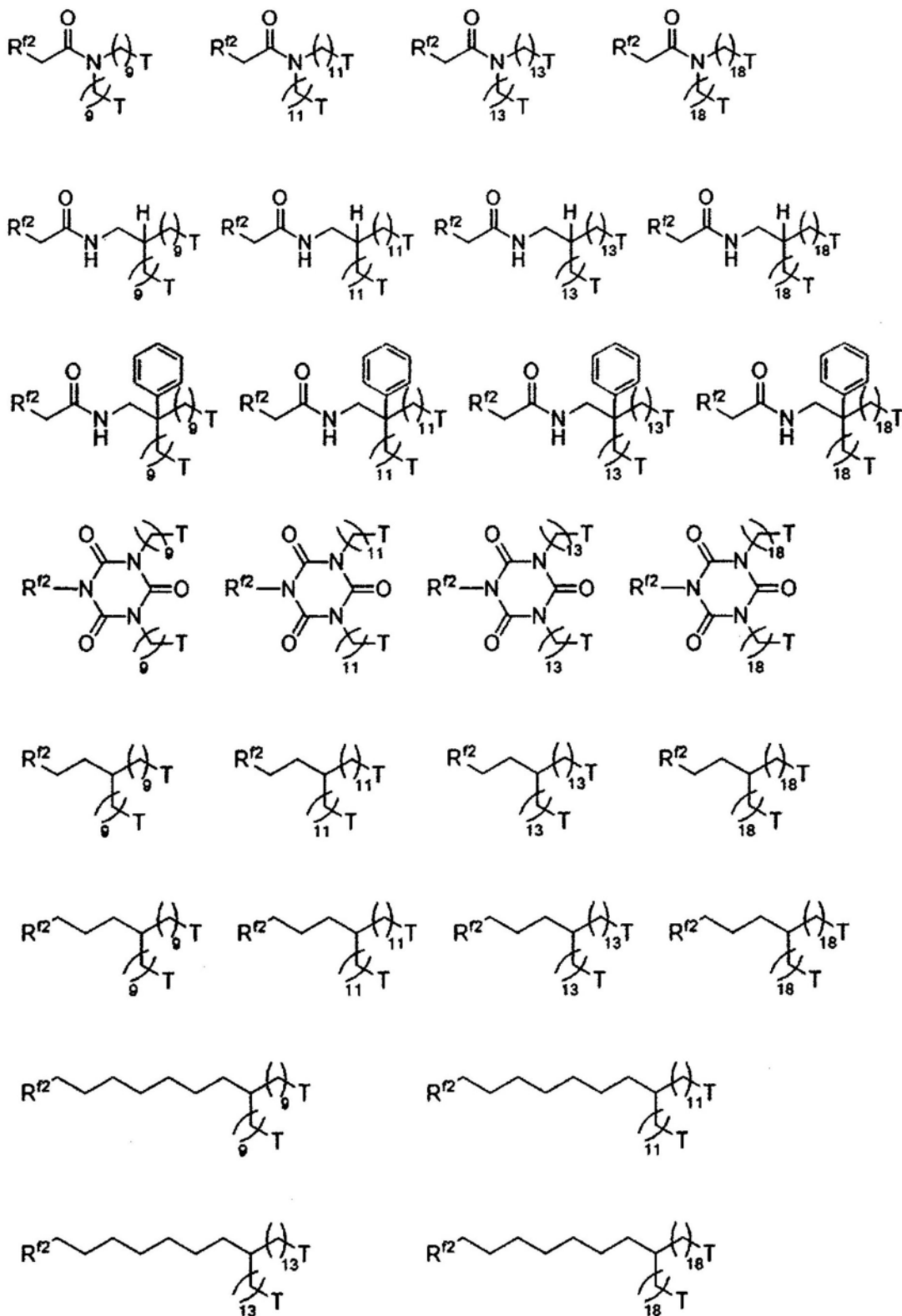
[0298] 从防污性更加优异的观点出发, 上述比率的上限值优选为40%以下, 更优选为25%以下。

[0299] 作为化合物(A1), 例如, 可列举如下。

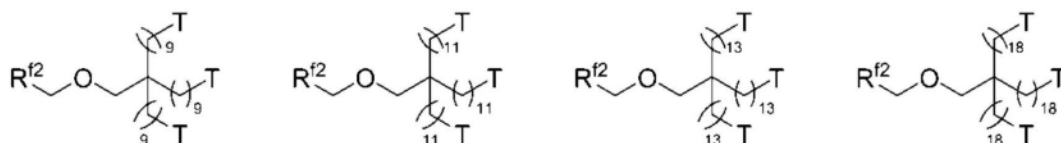
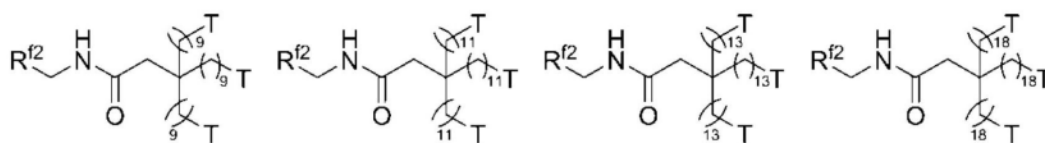
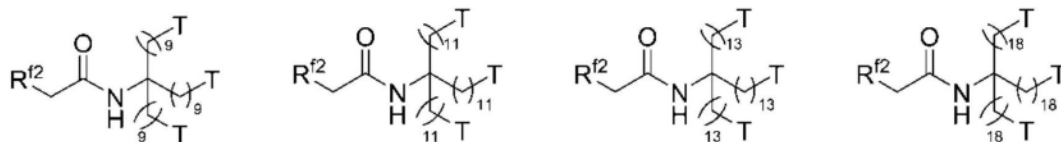
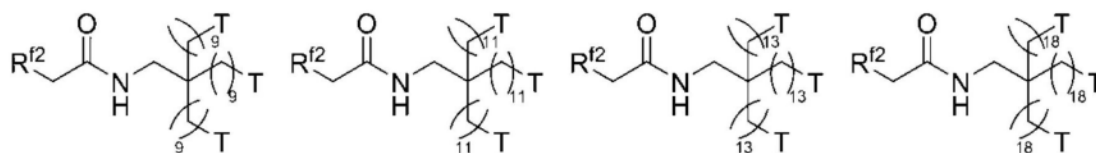


[0300]

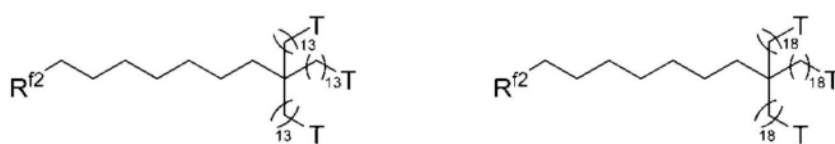
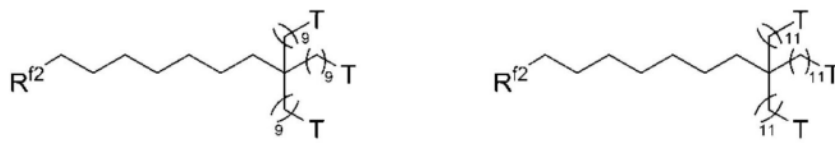
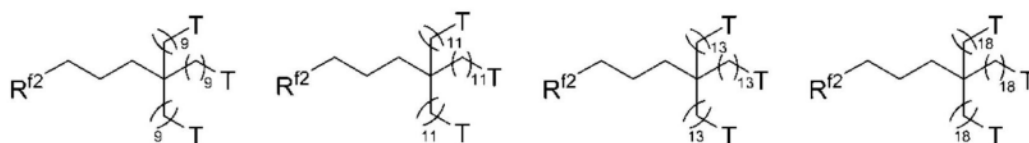
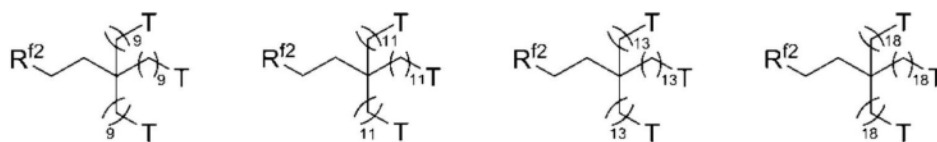
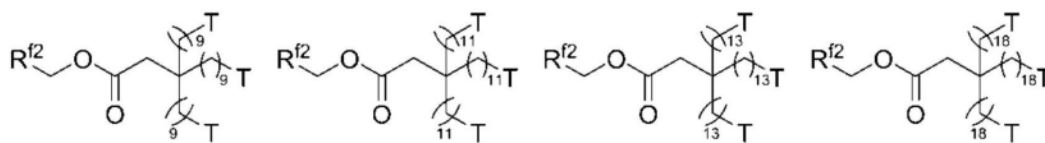


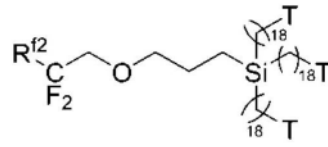
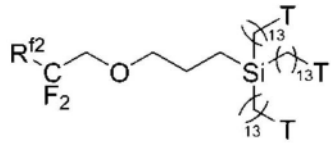
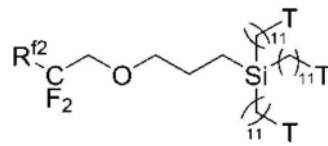
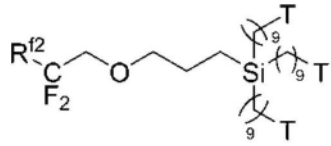


[0301]

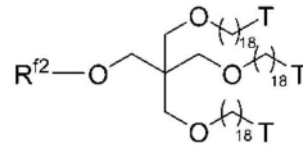
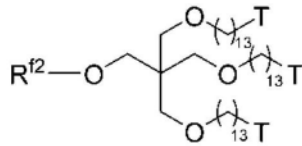
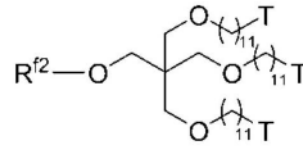
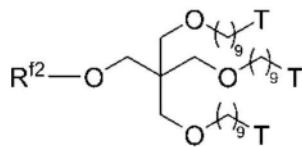
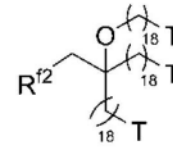
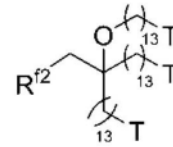
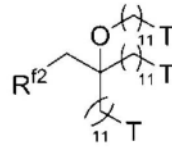
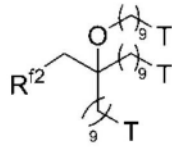


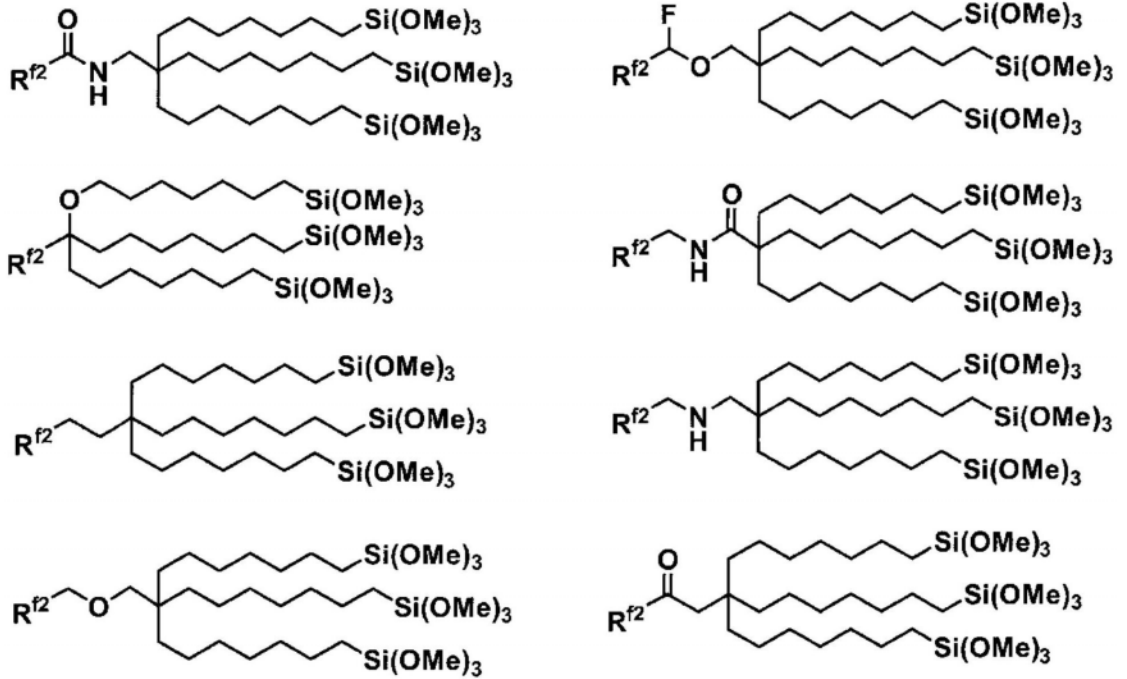
[0302]



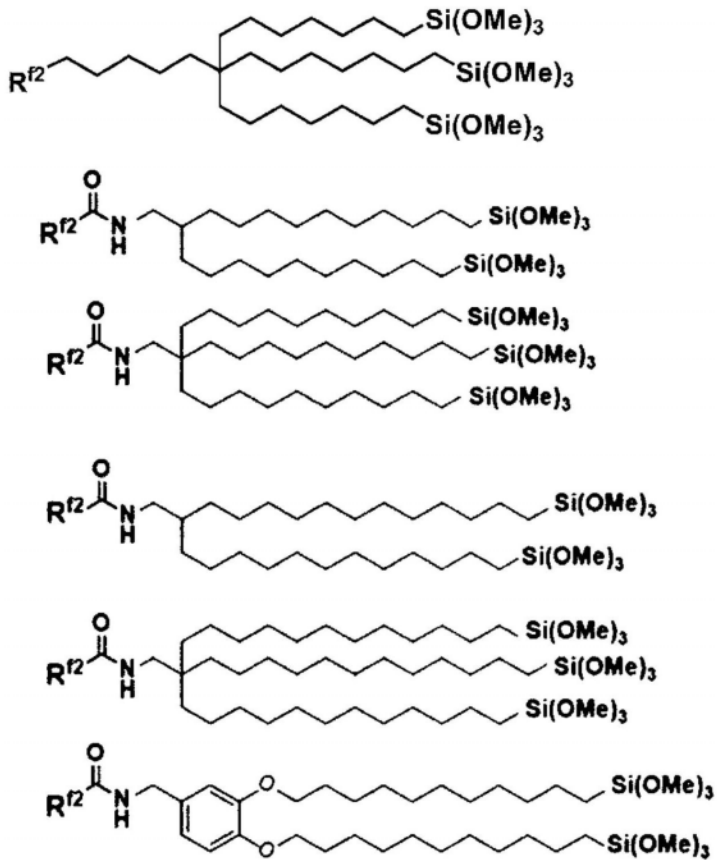


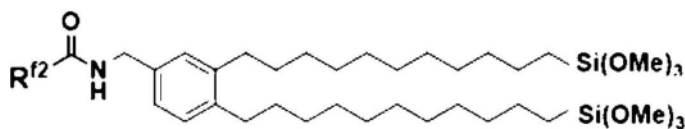
[0303]



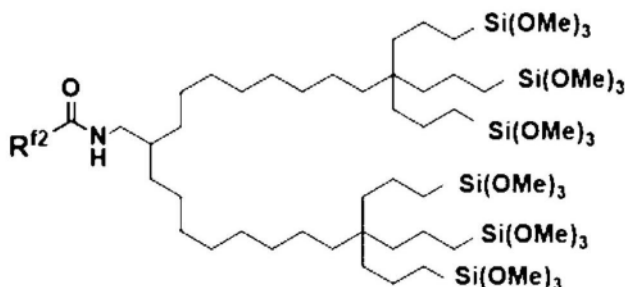


[0304]





[0305]



[0306] 其中,  $R^{f2}$  各自独立地与  $[R^{f1} - (OR^{f11})_{y1} - O - R^1]$  或  $[R^{f1} - (OR^{f11})_{y1} - O - ]$  相同,  $T$  与  $T^{11}$  相同, Me 为甲基。

[0307] (化合物 (A2))

[0308] 化合物 (A2) 具有下述式 (A2) 所示的结构。

[0309]  $(T^{31} - R^{31})_{x3} - L^3 - R^3 - (OR^{f12})_{y2} - O - R^2 - L^2 - (R^{21} - T^{21})_{x2} \cdots$  (A2)

[0310] 其中, 式 (A2) 中的各符号如上所述。

[0311]  $R^{f12}$  和  $(OR^{f12})_{y2}$  与上述  $R^{f11}$  和  $(OR^{f11})_{y1}$  相同, 优选方式也相同。

[0312]  $R^2$  和  $R^3$  各自独立地与上述  $R^1$  相同, 优选方式也相同。

[0313]  $R^{21}$  和  $R^{31}$  与上述  $R^{11}$  相同, 优选方式也相同。其中, “键合于  $L^1$ ” 在  $R^{21}$  的情况下, 替换为 “键合于  $L^2$ ” 来理解, 在  $R^{31}$  的情况下, 替换为 “键合于  $L^3$ ” 来理解。另外, “键合于  $T^{11}$ ” 在  $R^{21}$  的情况下, 替换为 “键合于  $T^{21}$ ” 来理解,  $R^{31}$  的情况下替换为 “键合于  $T^{31}$ ” 来理解。

[0314] 作为  $R^{21}$  和  $R^{31}$  的优选方式的具体例, 优选为以下的至少一者:  $R^{21}$  中的至少一个具有 4 个以上的碳原子相连接的碳链, 该碳链与  $T^{21}$  相连接; 以及  $R^{31}$  中的至少一个具有 4 个以上的碳原子相连接的碳链, 该碳链与  $T^{31}$  相连接。另外, 存在多个  $R^{21}$  时, 更优选存在的多个  $R^{21}$  均具有 4 个以上的碳原子相连接的碳链, 该碳链与  $T^{21}$  相连接。另外, 存在多个  $R^{31}$  时, 更优选存在的多个  $R^{31}$  均具有 4 个以上的碳原子相连接的碳链, 该碳链与  $T^{31}$  相连接。与上述碳链相连接的碳原子的数量的优选方式如上所述。

[0315]  $T^{21}$  和  $T^{31}$  各自独立地为  $-SiR^{a21}_{z21}R^{a22}_{3-z21}$ ,  $R^{a21}$ 、 $R^{a22}$  和  $z21$  各自独立地与构成  $T^{11}$  的  $R^{a11}$ 、 $R^{a12}$  和  $z11$  相同, 优选方式也相同。

[0316]  $x2$  和  $x3$  各自独立地与  $x1$  相同, 优选方式也相同。

[0317]  $L^2$  和  $L^3$  各自独立地与上述  $L^1$  中  $j$  为 1 的情况相同。

[0318] 例如  $L^2$  和  $L^3$  为单键时, 化合物 (A2) 由下述式 (A2') 表示。

[0319]  $T^{31} - R^{31} - R^3 - (OR^{f12})_{y2} - O - R^2 - L^2 - R^{21} - T^{21} \cdots$  (A2')

[0320] 其中, 式 (A2') 中的各符号与式 (A2) 相同。

[0321]  $L^2$  或  $L^3$  为三价以上的基团时, 三价以上的  $L^2$  或  $L^3$  具有选自由 C、N、Si、环结构和  $(1+x2)$  价或  $(1+x3)$  价的有机聚硅氧烷残基组成的组中的至少一种分支点 (以下也称为 “分支点  $P^2$ ”)。

[0322] N 成为分支点  $P^2$  时, 分支点  $P^2$  例如由  $*-N(-**)_{2}$  表示。其中,  $*$  为  $R^2$  或  $R^3$  侧的连接键,  $**$  为  $R^{21}$  或  $R^{31}$  侧的连接键。

[0323] C成为分支点P<sup>2</sup>时,分支点P<sup>2</sup>例如由\*-C(-\*\*) <sub>3</sub>、或\*-CR<sup>29</sup>(-\*\*) <sub>2</sub>表示。其中,\*为R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>侧的连接键,\*\*为R<sup>21</sup>或R<sup>31</sup>侧的连接键,R<sup>29</sup>为一价基团。作为R<sup>29</sup>,可列举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基。

[0324] Si成为分支点P<sup>2</sup>时,分支点P<sup>2</sup>例如由\*-Si(-\*\*) <sub>3</sub>、或\*-SiR<sup>29</sup>(-\*\*) <sub>2</sub>表示。

[0325] 其中,\*为R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>侧的连接键,\*\*为R<sup>21</sup>或R<sup>31</sup>侧的连接键,R<sup>29</sup>为一价基团。作为R<sup>29</sup>,可列举出氢原子、羟基、烷基、烷氧基。

[0326] 构成分支点P<sup>2</sup>的环结构、有机聚硅氧烷残基与上述分支点P<sup>1</sup>相同,优选方式也相同。

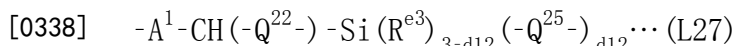
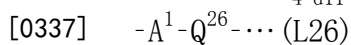
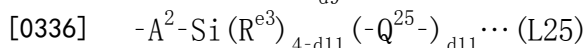
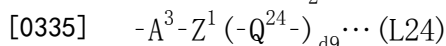
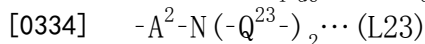
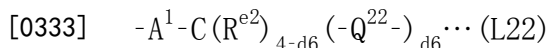
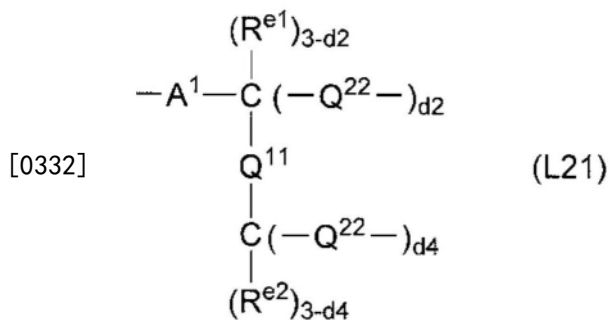
[0327] 另外,2价以上的L<sup>2</sup>或L<sup>3</sup>各自独立地任选具有上述键B<sup>1</sup>。键B<sup>1</sup>的方式如上所述,优选方式也相同。

[0328] 对于二价的L<sup>2</sup>或L<sup>3</sup>,键合于R<sup>2</sup>和R<sup>21</sup>或者键合于R<sup>3</sup>和R<sup>31</sup>的原子各自独立地为N、O、S、Si、或者具有羟基或氧代基(=O)的碳原子。即,与R<sup>2</sup>和R<sup>21</sup>相邻或者与R<sup>3</sup>和R<sup>31</sup>相邻的原子分别为键B<sup>1</sup>的构成元素。作为二价的L<sup>2</sup>或L<sup>3</sup>的具体例,可列举出一个以上的键B<sup>1</sup>(例如,\*-B<sup>1</sup>-\*\*、\*-B<sup>1</sup>-R<sup>28</sup>-B<sup>1</sup>-\*\*)。其中,R<sup>28</sup>为单键或二价的有机基团,\*为R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>侧的连接键,\*\*为R<sup>21</sup>或R<sup>31</sup>侧的连接键。

[0329] 对于三价以上的L<sup>2</sup>或L<sup>3</sup>,键合于R<sup>2</sup>和R<sup>21</sup>或者键合于R<sup>3</sup>和R<sup>31</sup>的原子各自独立地为N、O、S、Si、构成分支点的碳原子、具有羟基或氧代基(=O)的碳原子。即,与R<sup>2</sup>和R<sup>21</sup>相邻或者与R<sup>2</sup>和R<sup>31</sup>相邻的原子分别为键B<sup>1</sup>或分支点P<sup>2</sup>的构成元素。作为三价以上的L<sup>2</sup>或L<sup>3</sup>的具体例,可列举出一个以上的分支点P<sup>2</sup>(例如{\* -P<sup>2</sup>(-\*\*) <sub>x</sub> }、{\* -P<sup>2</sup>-R<sup>28</sup>-P<sup>2</sup>-\*\* <sub>x</sub> }等)、一个以上分支点P<sup>2</sup>与一个以上键B<sup>1</sup>的组合(例如{\* -B<sup>1</sup>-R<sup>28</sup>-P<sup>2</sup>(-\*\*) <sub>x</sub> }、{\* -B<sup>2</sup>-R<sup>28</sup>-P<sup>2</sup>(-R<sup>28</sup>-B<sup>1</sup>-\*\*) <sub>x</sub> }等)。其中,L<sup>2</sup>的情况下,X为x2,L<sup>3</sup>的情况下,X为x3。R<sup>28</sup>为单键或二价的有机基团,\*为R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>侧的连接键,\*\*为R<sup>21</sup>或R<sup>31</sup>侧的连接键。

[0330] 上述R<sup>28</sup>的方式如上所述,优选方式也相同。

[0331] 从易于制造化合物(A2)的观点出发,作为上述L<sup>2</sup>或L<sup>3</sup>,优选各自独立地为式(L21)~式(L27)中任一项所示的基团。



[0339] 其中,式(L21)~式(L27)中,A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>或A<sup>3</sup>侧与式R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>相连接,Q<sup>22</sup>、Q<sup>23</sup>、Q<sup>24</sup>、Q<sup>25</sup>或Q<sup>26</sup>侧

与R<sup>21</sup>或R<sup>31</sup>相连接。

[0340] 在此,A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>、Q<sup>11</sup>、Q<sup>22</sup>、Q<sup>23</sup>、Q<sup>24</sup>、Q<sup>25</sup>、Q<sup>26</sup>、R<sup>e1</sup>、R<sup>e2</sup>、R<sup>e3</sup>、R<sup>e6</sup>与上述L<sup>1</sup>中说明的相同,优选方式也相同。

[0341] Z<sup>1</sup>为(1+d<sub>9</sub>)价的具有环结构的基团,所述(1+d<sub>9</sub>)价的具有环结构的基团具有A<sup>3</sup>所直接键合的碳原子或氮原子且具有Q<sup>24</sup>所直接键合的碳原子或氮原子,

[0342] d<sub>2</sub>为0~3的整数,d<sub>4</sub>为0~3的整数,d<sub>2</sub>+d<sub>4</sub>为2~5的整数,

[0343] d<sub>6</sub>为2~3的整数,

[0344] d<sub>9</sub>为2以上的整数,

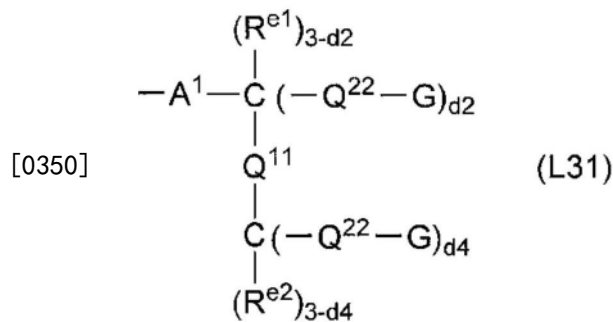
[0345] d<sub>11</sub>为2~3的整数,

[0346] d<sub>12</sub>为1~3的整数。

[0347] 需要说明的是,d<sub>2</sub>+d<sub>4</sub>、d<sub>6</sub>、d<sub>9</sub>、d<sub>11</sub>、1+d<sub>12</sub>为x<sub>2</sub>或x<sub>3</sub>。

[0348] 从易于制造化合物(A2)的观点,以及表面层的摩擦耐久性和指纹去除性更加优异的观点出发,d<sub>9</sub>优选为2~6,更优选为2~4,进一步优选为2或3。

[0349] 作为上述L<sup>2</sup>或L<sup>3</sup>的其它方式,可列举出式(L31)~式(L37)中任一项所示的基团。



[0351]  $-\text{A}^1-\text{C}(\text{R}^{\text{e}2})_{4-\text{d}6}(-\text{Q}^{22}-\text{G})_{\text{d}6} \cdots$  (L32)

[0352]  $-\text{A}^2-\text{N}(-\text{Q}^{23}-\text{G})_2 \cdots$  (L33)

[0353]  $-\text{A}^3-\text{Z}^1(-\text{Q}^{24}-\text{G})_{\text{d}9} \cdots$  (L34)

[0354]  $-\text{A}^2-\text{Si}(\text{R}^{\text{e}3})_{4-\text{d}11}(-\text{Q}^{25}-\text{G})_{\text{d}11} \cdots$  (L35)

[0355]  $-\text{A}^1-\text{Q}^{26} \cdots$  (L26)

[0356]  $-\text{A}^1-\text{CH}(-\text{Q}^{22}-\text{G})-\text{Si}(\text{R}^{\text{e}3})_{3-\text{d}12}(-\text{Q}^{25}-\text{G})_{\text{d}12} \cdots$  (L37)

[0357] 其中,式(L31)~式(L37)中,A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>或A<sup>3</sup>侧与式的R<sup>2</sup>或R<sup>3</sup>相连接,Q<sup>22</sup>、Q<sup>23</sup>、Q<sup>24</sup>、Q<sup>25</sup>或Q<sup>26</sup>侧与R<sup>21</sup>或R<sup>31</sup>相连接。G为上述基团(G21),优选方式也相同。G以外的符号与式(L21)~式(L27)中的符号相同,优选方式也相同。

[0358] 化合物(A2)中,从表面层的摩擦耐久性进一步提高的观点出发,L<sup>2</sup>-(R<sup>21</sup>-T<sup>21</sup>)<sub>x<sub>2</sub></sub>所示的基团和(T<sup>31</sup>-R<sup>31</sup>)<sub>x<sub>3</sub></sub>-L<sup>3</sup>所示的基团的分子量中的至少一者的分子量优选为300以上,更优选为450以上,进一步优选为600以上。

[0359] 另一方面,从防污性更加优异的观点出发,上述分子量优选为2000以下,更优选为1500以下,进一步优选为1000以下。

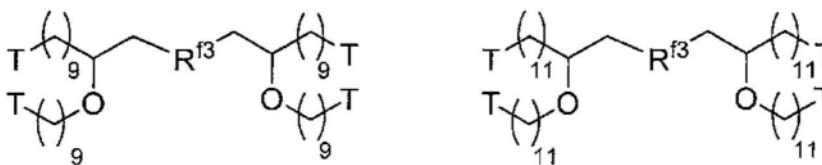
[0360] 另外,L<sup>2</sup>-(R<sup>21</sup>-T<sup>21</sup>)<sub>x<sub>2</sub></sub>所示的基团的分子量和(T<sup>31</sup>-R<sup>31</sup>)<sub>x<sub>3</sub></sub>-L<sup>3</sup>所示的基团的分子量这两者为上述范围的分子量是优选的。

[0361] 另外,从表面层的摩擦耐久性进一步提高的观点出发,R<sup>3</sup>-(OR<sup>f12</sup>)<sub>y<sub>2</sub></sub>-O-R<sup>2</sup>所示的基团的分子量相对于L<sup>2</sup>-(R<sup>21</sup>-T<sup>21</sup>)<sub>x<sub>2</sub></sub>所示的基团的分子量与(T<sup>31</sup>-R<sup>31</sup>)<sub>x<sub>3</sub></sub>-L<sup>3</sup>所示的基团的分子量

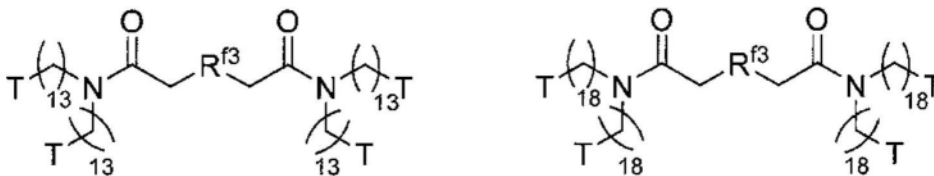
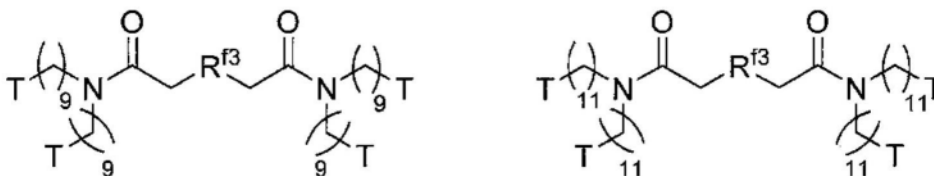
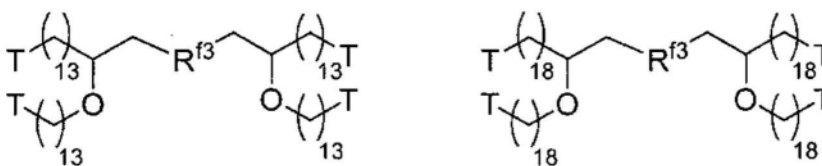
的总和的比率优选为10%以上,更优选为12%以上,进一步优选为13%以上。

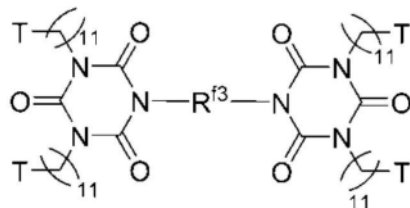
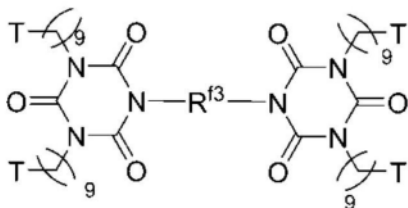
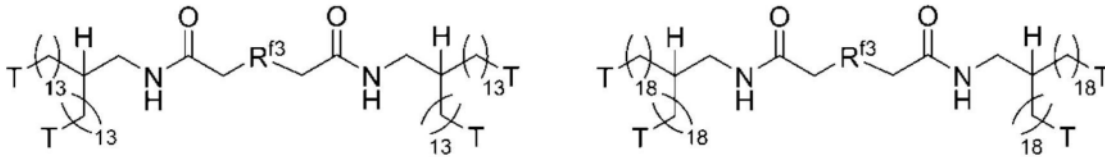
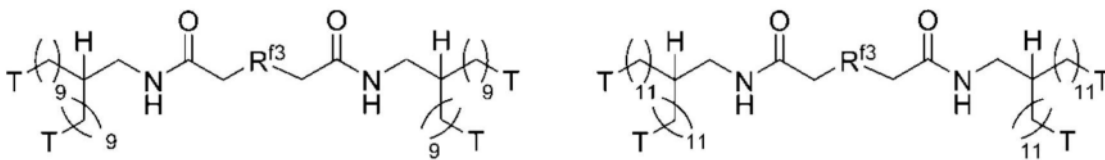
[0362] 从防污性更加优异的观点出发,上述比率的上限值优选为40%以下,更优选为25%以下。

[0363] 作为化合物(A2),例如,可列举如下。

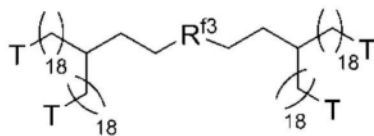
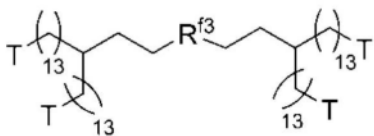
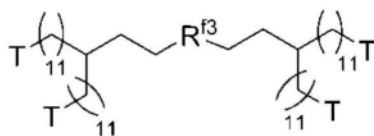
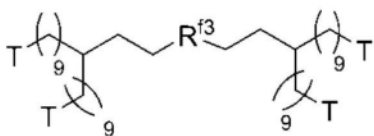
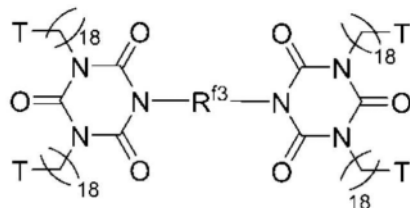
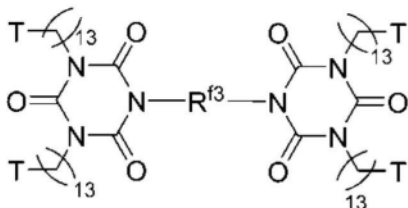


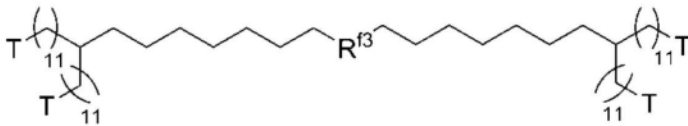
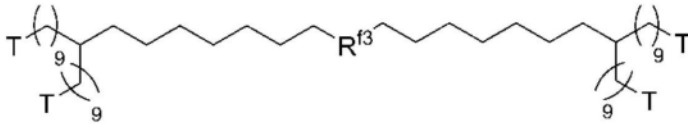
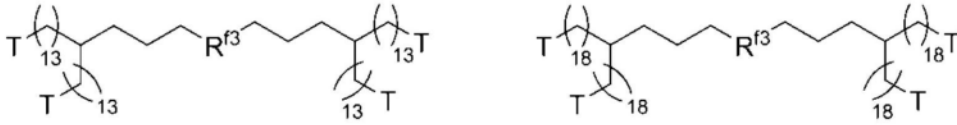
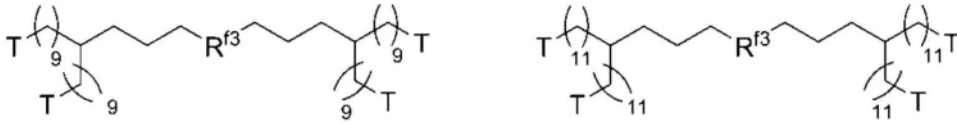
[0364]



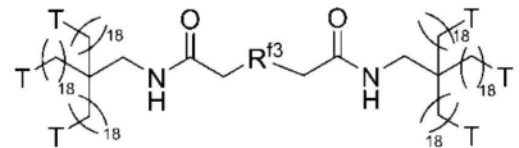
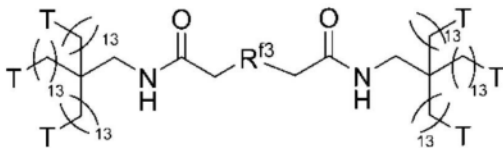
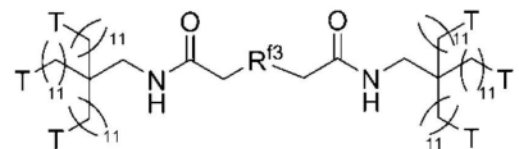
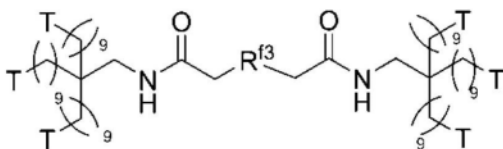
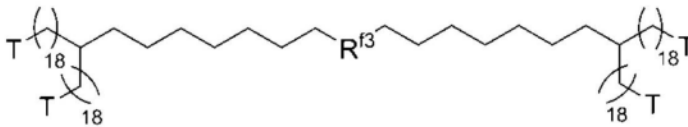
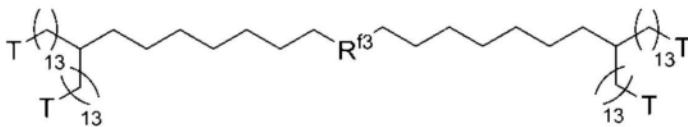


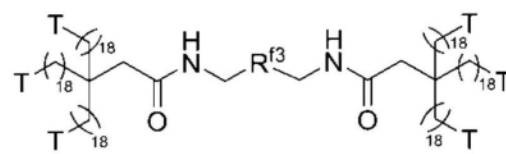
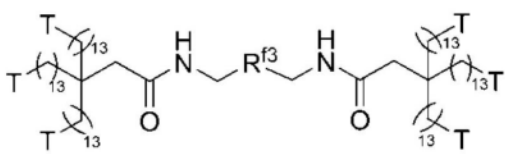
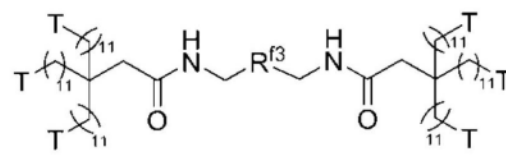
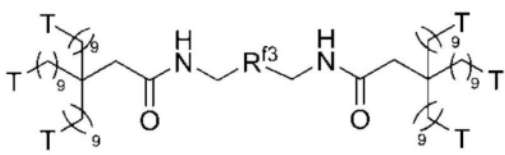
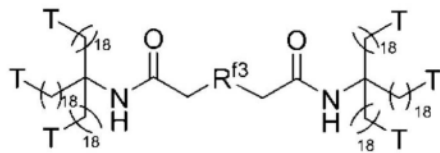
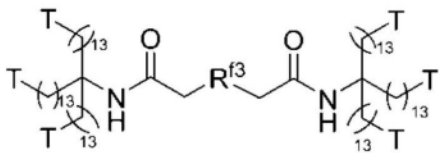
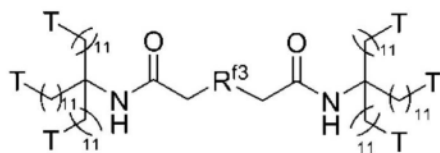
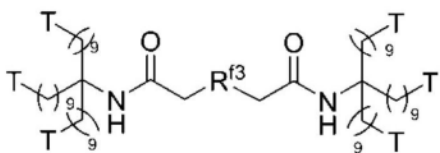
[0365]



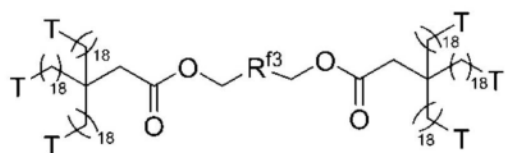
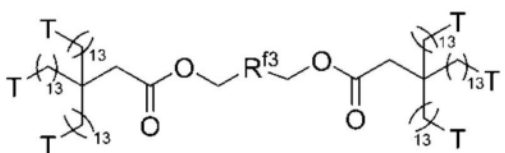
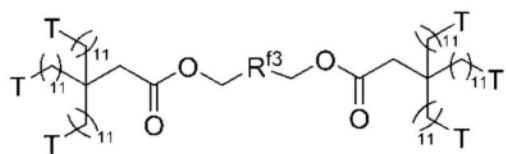
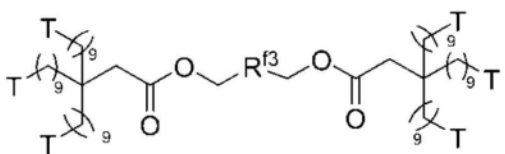
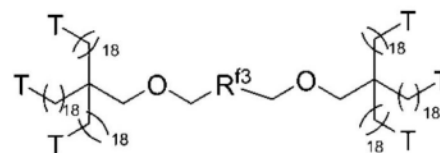
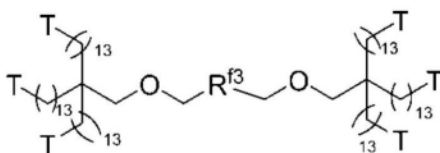
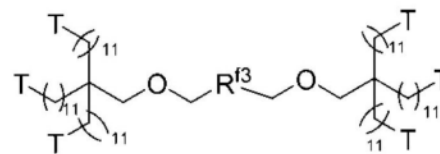
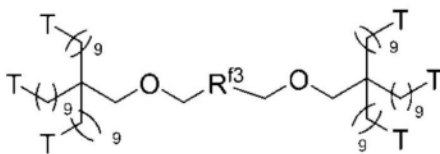


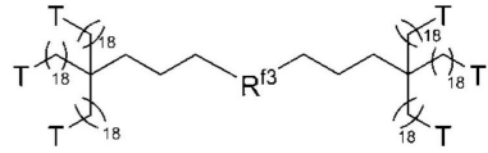
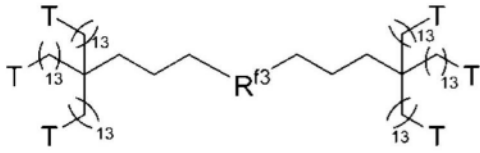
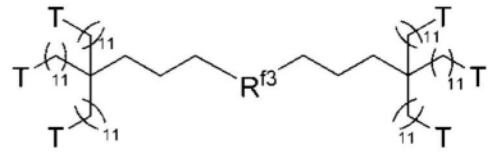
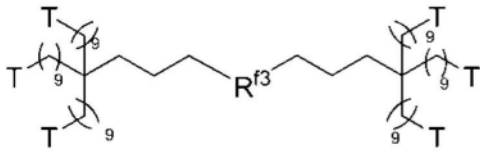
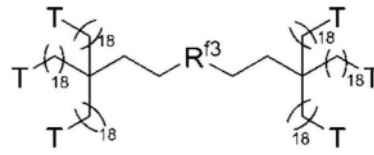
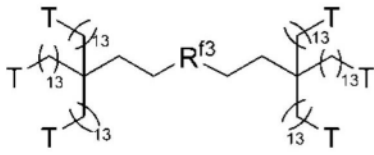
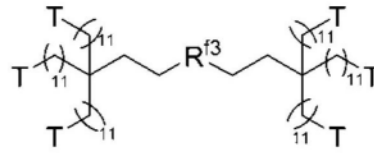
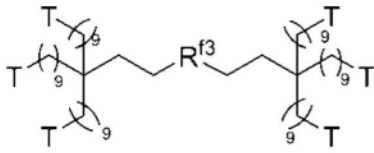
[0366]



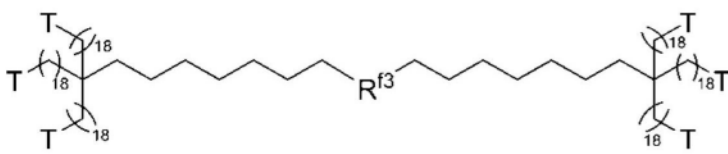
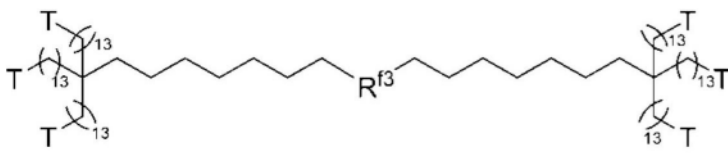
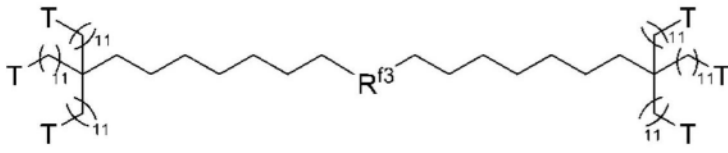
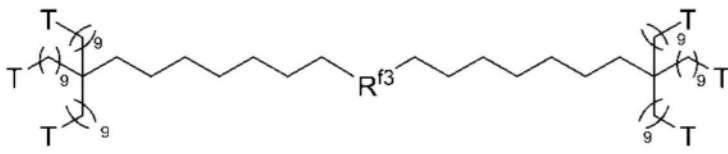


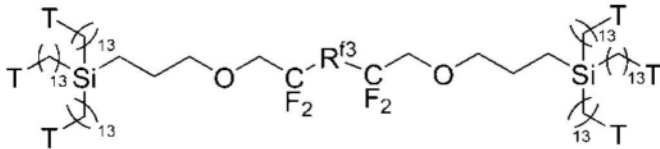
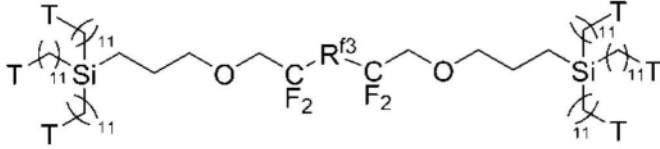
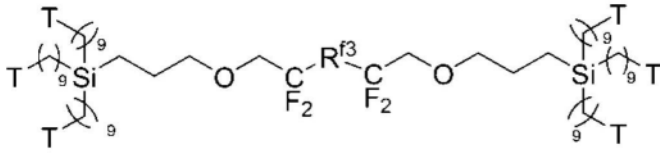
[0367]



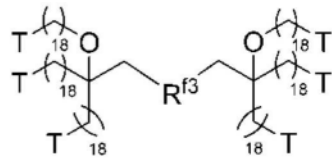
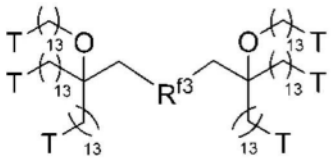
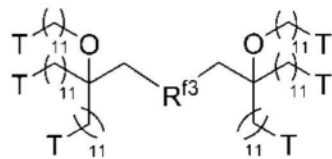
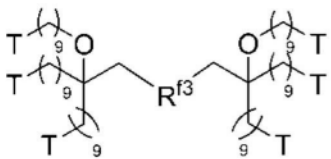
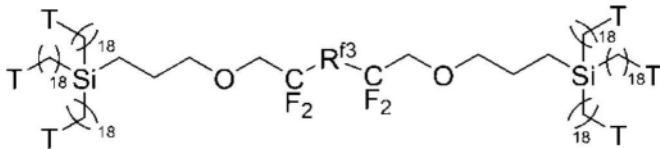


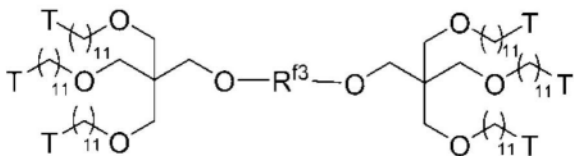
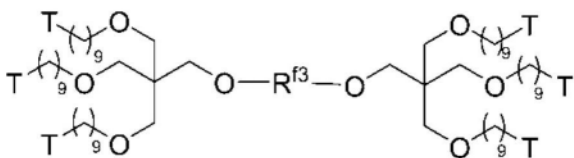
[0368]



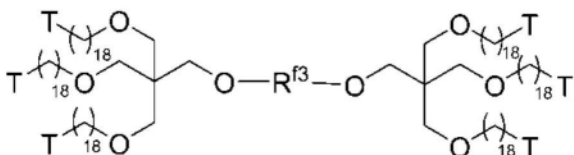
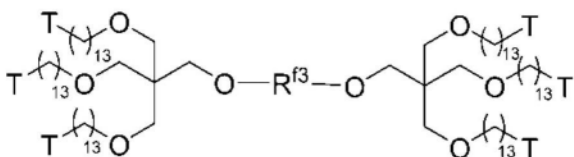


[0369]





[0370]



[0371] 其中,  $R^{f3}$  各自独立地与  $[R^3 - (OR^{f12})_{y2} - O - R^2]$  或  $[(OR^{f12})_{y2} - O]$  相同,  $T$  与  $T^{21}$  或  $T^{31}$  相同。

[0372] (化合物 (A3))

[0373] 化合物 (A3) 具有下述式 (A3) 所示的结构。

[0374]  $Q^1[-(OR^{f13})_{y3} - O - R^4 - L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}]_{r1} \cdots$  (A3)

[0375] 其中, 式 (A3) 中的各符号如上所述。

[0376]  $R^{f13}$  和  $(OR^{f13})_{y3}$  与上述  $R^{f11}$  和  $(OR^{f11})_{y1}$  相同, 优选方式也相同。

[0377]  $R^4$  与上述  $R^1$  相同, 优选方式也相同。

[0378]  $R^{41}$  与上述  $R^{11}$  相同, 优选方式也相同。其中, “键合于  $L^1$ ” 替换为 “键合于  $L^4$ ” 来理解。另外, “键合于  $T^{11}$ ” 替换为 “键合于  $T^{41}$ ” 来理解。

[0379] 作为  $R^{41}$  的优选方式的具体例, 优选  $R^{41}$  中的至少一个具有 4 个以上的碳原子相连接的碳链, 该碳链与  $T^{41}$  相连接, 存在多个  $R^{41}$  时, 更优选存在的多个  $R^{41}$  均具有 4 个以上的碳原子相连接的碳链, 该碳链与  $T^{41}$  相连接。与上述碳链相连接的碳原子的数量的优选方式如上所述。

[0380]  $T^{41}$  为  $-SiR^{a41}_{z41}R^{a42}_{3-z41}$ ,  $R^{a41}$ 、 $R^{a42}$  和  $z41$  各自独立地与构成  $T^{11}$  的  $R^{a11}$ 、 $R^{a12}$  和  $z11$  相同, 优选方式也相同。

[0381]  $Q^1$  为具有分支点的  $r1$  价的基团,  $r1$  为 3 或 4。

[0382] 作为构成  $Q^1$  的分支点 (以下记作 “分支点  $P^3$ ”), 可列举出 N、C、Si、环结构。分支点  $P^3$  可以为 1 个, 也可以具有 2 个以上。

[0383] N 成为分支点  $P^3$  时, 分支点  $P^3$  例如由  $N(-*)_3$ 、 $NR^{29}(-*)_2$  表示。

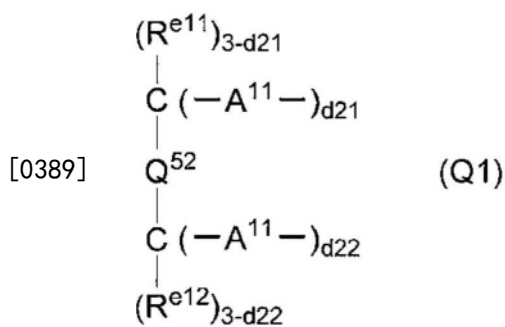
[0384] C 成为分支点  $P^3$  时, 分支点  $P^3$  例如可列举出  $C(-*)_4$ 、 $CR^{29}(-*)_2$ 、 $C(R^{29})_2(-*)_2$ 。

[0385] Si成为分支点P<sup>3</sup>时,分支点P<sup>3</sup>例如可列举出Si(-\*)<sub>4</sub>、SiR<sup>29</sup>(-\*)<sub>3</sub>、Si(R<sup>29</sup>)<sub>2</sub>(-\*)<sub>2</sub>。

[0386] 其中,\*为OR<sup>f13</sup>侧的连接键,R<sup>29</sup>为一价基团。作为R<sup>29</sup>,例如,可列举出氢原子、氟原子、羟基、烷基、氟烷基、不具有R<sup>41</sup>-T<sup>41</sup>的氟聚醚链。

[0387] 作为构成分支点P<sup>3</sup>的环结构,可列举出与构成分支点P<sup>1</sup>的环结构相同的环结构,作为环结构的取代基,除了上述取代基之外,还可以具有选自由氟原子、氟烷基和不具有R<sup>41</sup>-T<sup>41</sup>的氟聚醚链组成的组中的至少一个基团。

[0388] 从易于制造化合物(A3)的观点出发,作为上述Q<sup>1</sup>,优选为式(Q1)~式(Q6)中任一项所示的基团。



[0390] C(-A<sup>11</sup>-)<sub>d23</sub>(R<sup>e12</sup>)<sub>4-d23</sub>... (Q2)

[0391] N(-A<sup>12</sup>-)<sub>3</sub>... (Q3)

[0392] Z<sup>1</sup>(-A<sup>13</sup>-)<sub>d24</sub>... (Q4)

[0393] Si(-A<sup>12</sup>-)<sub>d25</sub>(R<sup>e13</sup>)<sub>4-d25</sub>... (Q5)

[0394] CH(-A<sup>11</sup>-)<sub>3</sub>-Si(R<sup>e13</sup>)<sub>3-d26</sub>(-A<sup>11</sup>-)<sub>d26</sub>... (Q6)

[0395] 其中,式(Q1)~式(Q6)中,A<sup>11</sup>、A<sup>12</sup>或A<sup>13</sup>与(OR<sup>f13</sup>)相连接。

[0396] 在此,A<sup>11</sup>为单键、-R<sup>40</sup>-、-B<sup>13</sup>-R<sup>40</sup>- ,R<sup>40</sup>为亚烷基、氟亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基或氟亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>e16</sup>-、-C(O)-、-CO(O)-、-NR<sup>e16</sup>-或-O-的基团,B<sup>13</sup>为-C(O)NR<sup>e16</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>e16</sup>-或-O- ,

[0397] A<sup>12</sup>为单键或-R<sup>40</sup>- ,

[0398] A<sup>13</sup>所键合的Z<sup>1</sup>中的原子为碳原子的情况下,A<sup>13</sup>为A<sup>11</sup> ,A<sup>13</sup>所键合的Z<sup>1</sup>中的原子为氮原子的情况下,A<sup>13</sup>为A<sup>12</sup> ,

[0399] Z<sup>1</sup>为r1价的具有环结构的基团,所述r1价的具有环结构的基团具有A<sup>13</sup>所直接键合的碳原子或氮原子 ,

[0400] Q<sup>52</sup>为单键、-O-、亚烷基、氟亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基或氟亚烷基的碳-碳原子间具有-C(O)NR<sup>e16</sup>-、-C(O)-、-NR<sup>e16</sup>-或-O-的基团 ,

[0401] R<sup>e11</sup>为氢原子、氟原子、烷基、氟烷基、不具有R<sup>41</sup>-T<sup>41</sup>的氟聚醚链、或在r1为3~4的范围内具有-Q<sup>52</sup>-C(R<sup>e11</sup>)<sub>3-d21</sub>(-A<sup>11</sup>-)<sub>d21</sub>的重复结构的基团 ,

[0402] R<sup>e12</sup>为氢原子、氟原子、羟基、烷基、氟烷基、或不具有R<sup>41</sup>-T<sup>41</sup>的氟聚醚链 ,

[0403] R<sup>e13</sup>为烷基或氟烷基 ,

[0404] R<sup>e16</sup>为氢原子、碳数1~6的烷基、氟烷基或任选被氟取代的苯基 ,

[0405] d21为0~3的整数,d22为0~3的整数,d21+d22为3~4的整数 ,

[0406] d23为3或4 ,

[0407] d24为3或4 ,

[0408] d25为3或4,

[0409] d26为1或2。

[0410] 需要说明的是,  $B^{13}$  的方向不作要求。存在多个  $A^{11}$  时, 存在的多个  $A^{11}$  任选彼此相同或不同。 $A^{12}$ 、 $A^{13}$ 、 $R^{e11}$ 、 $R^{e12}$  和  $R^{e13}$  也同样。

[0411] 从易于制造化合物 (A3) 的观点以及表面层的摩擦耐久性、耐光性和耐化学药品性更加优异的观点出发,  $R^{40}$  的亚烷基或氟亚烷基的碳数优选为 1 ~ 10, 更优选为 1 ~ 6, 进一步优选为 1 ~ 4。其中, 在碳-碳原子间具有特定键时的亚烷基的碳数的下限值为 2。

[0412] 作为  $Z^1$  中的环结构, 可列举出上述的构成分支点  $P^3$  的环结构, 优选方式也相同。

[0413] 从易于制造化合物 (A3) 的观点出发,  $R^{e11}$ 、 $R^{e12}$  或  $R^{e13}$  的烷基或氟亚烷基的碳数优选为 1 ~ 6, 更优选为 1 ~ 3, 进一步优选为 1 ~ 2。

[0414] 化合物 (A3) 中, 从表面层的摩擦耐久性进一步提高的观点出发,  $L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}$  所示的基团的至少一个的分子量优选为 300 以上, 更优选为 450 以上, 进一步优选为 600 以上。

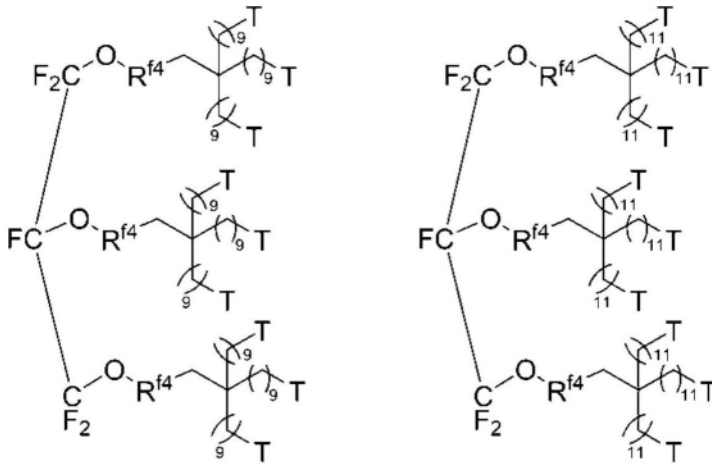
[0415] 另一方面, 从防污性更加优异的观点出发, 上述分子量优选为 2000 以下, 更优选为 1500 以下, 进一步优选为 1000 以下。

[0416] 另外,  $L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}$  所示的基团的分子量优选均为上述范围的分子量。

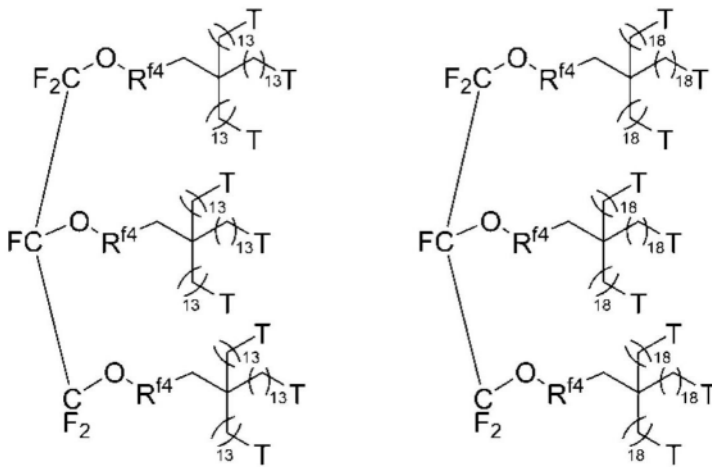
[0417] 另外, 从表面层的摩擦耐久性进一步提高的观点出发,  $r1$  个的  $(OR^{f13})_{y3} - O - R^4$  所示的基团的分子量的总和与  $Q^1$  所示的基团的分子量的总和相对于  $r1$  个的  $L^4 - (R^{41} - T^{41})_{x4}$  所示的基团的分子量的总和的比率优选为 10% 以上, 更优选为 12% 以上, 进一步优选为 13% 以上。

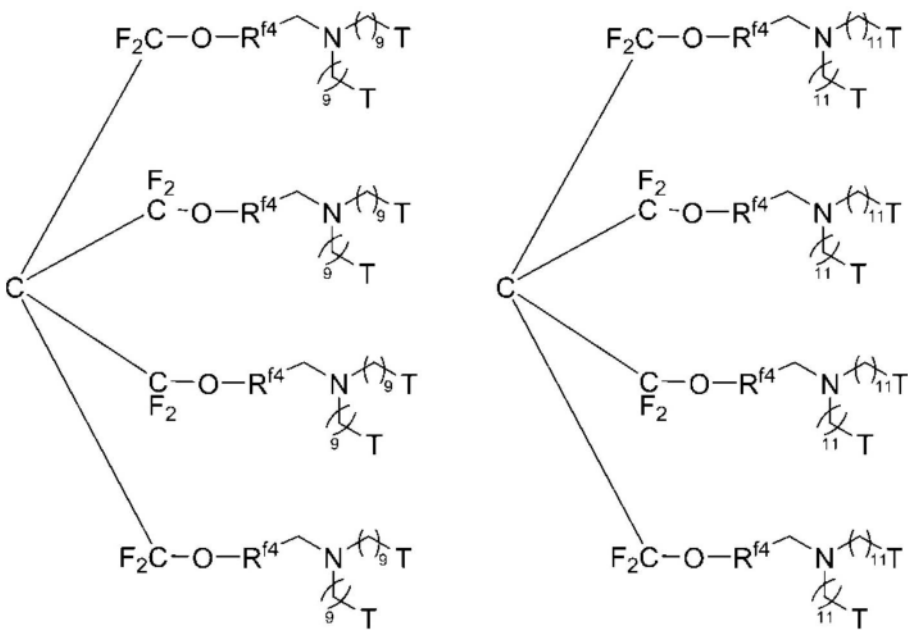
[0418] 从防污性更加优异的观点出发, 上述比率的上限值优选为 40% 以下, 更优选为 25% 以下。

[0419] 作为化合物 (A3), 例如, 可列举如下。

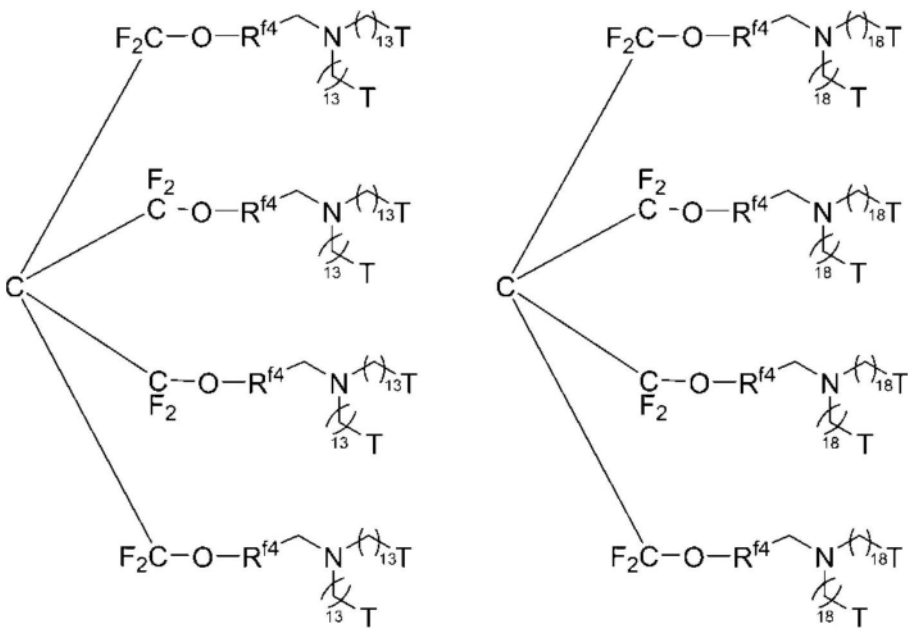


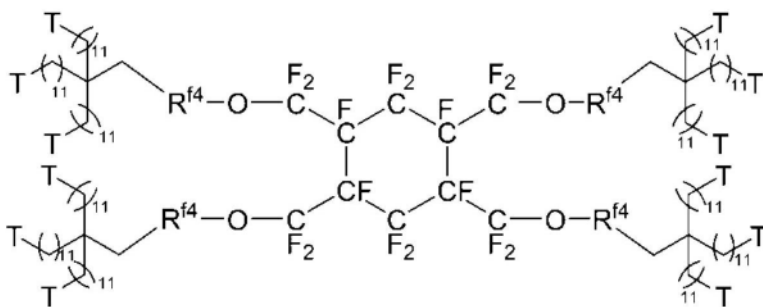
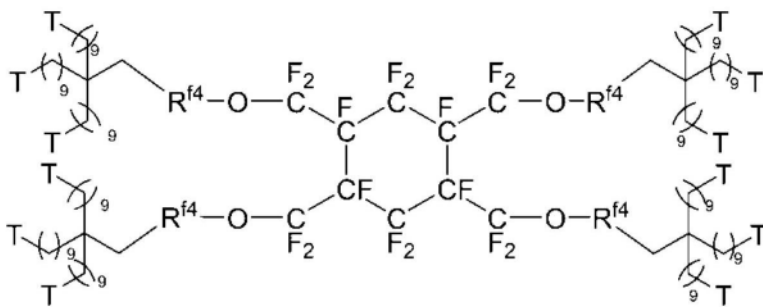
[0420]



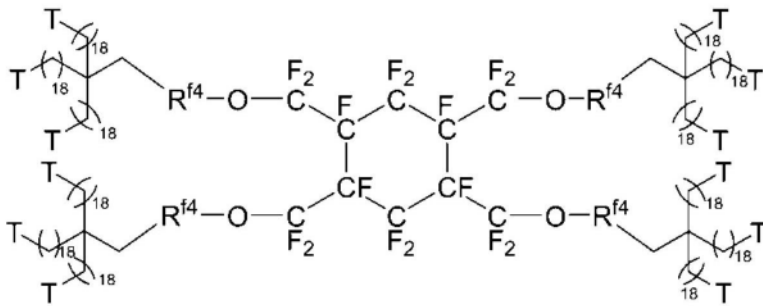
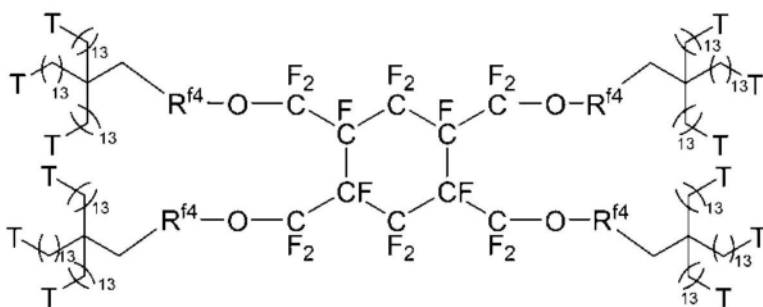


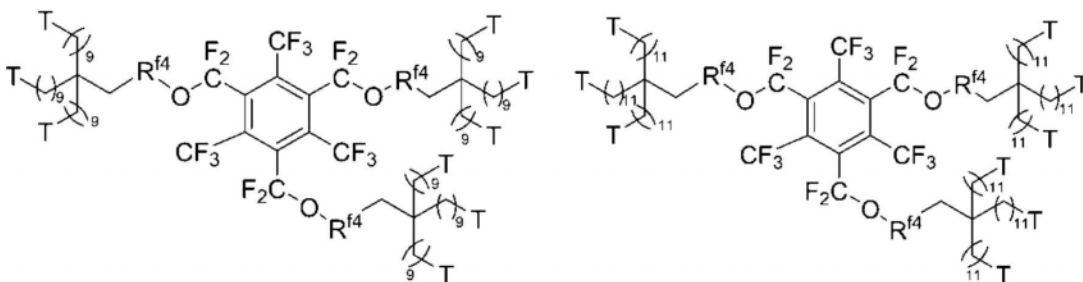
[0421]



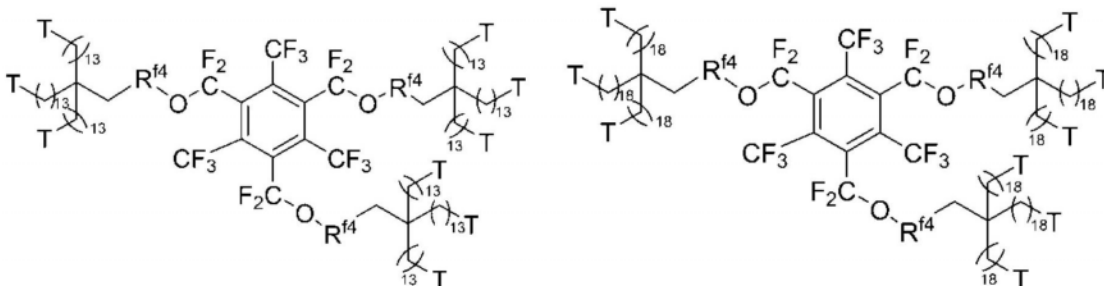


[0422]





[0423]



[0424] 其中,上述化合物中的{-O-R<sup>f4</sup>-}各自独立地与[-(OR<sup>f13</sup>)<sub>y3</sub>-O-R<sup>4</sup>-]<sub>r1</sub>或[-(OR<sup>f13</sup>)<sub>y3</sub>-O-]<sub>r1</sub>相同,T与T<sup>41</sup>相同。

[0425] 本组合物可以单独包含一种第1成分,也可以包含两种以上。

[0426] 相对于本组合物的总质量,第1成分的含量优选为1~99质量%,更优选为5~95质量%,进一步优选为10~90质量%。

[0427] 第1成分的浓度相对于本组合物中所含的第1成分和第2成分的总摩尔量,优选为5~95mol%,更优选为10~90mol%。

[0428] <第2成分>

[0429] 本发明的组合物中所含的第2成分为选自由化合物(B1)和化合物(B2)组成的组中的至少一种含氟醚化合物。第2成分可以包含化合物(B1)和化合物(B2)两者,也可以仅包含一者。

[0430] R<sup>f14</sup>-(OR<sup>f15</sup>)<sub>y4</sub>-O-R<sup>5</sup>-R<sup>b1</sup>... (B1)

[0431] R<sup>f19</sup>-(OR<sup>f18</sup>)<sub>y6</sub>-O-R<sup>7</sup>-L<sup>b1</sup>-R<sup>6</sup>-O-(R<sup>f16</sup>O)<sub>y5</sub>-R<sup>f17</sup>... (B2)

[0432] 式(B1)中,

[0433] R<sup>f14</sup>为碳数1~20的氟烷基,

[0434] R<sup>f15</sup>为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个R<sup>f15</sup>时,存在的多个R<sup>f15</sup>任选彼此相同或不同,

[0435] R<sup>5</sup>为任选具有取代基的亚烷基,

[0436] R<sup>b1</sup>为氢原子、氯原子、溴原子或碘原子,

[0437] y<sub>4</sub>为1以上的整数。

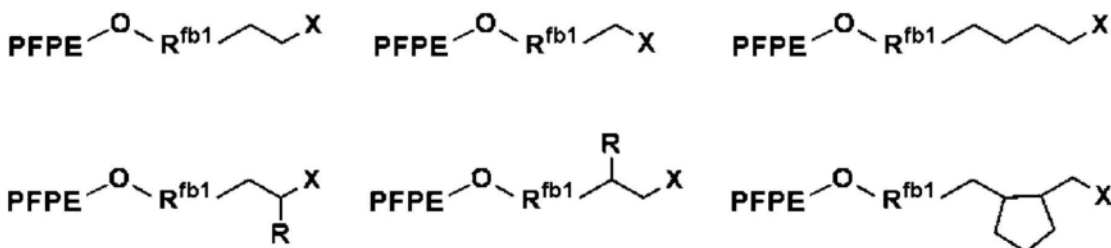
[0438] 式(B2)中,

[0439] R<sup>f17</sup>和R<sup>f19</sup>各自独立地为碳数1~20的氟烷基,

[0440] R<sup>f16</sup>和R<sup>f18</sup>各自独立地为碳数1~6的氟亚烷基,存在多个R<sup>f16</sup>时,存在的多个R<sup>f16</sup>任选彼此相同或不同,存在多个R<sup>f18</sup>时,存在的多个R<sup>f18</sup>任选彼此相同或不同,

[0441] R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>各自独立地为任选具有取代基的亚烷基,

- [0442]  $L^{b1}$ 为单键或二价连接基团(其中,所述二价连接基团不包括 $(OR^{f18})_{y7}$ 和 $(R^{f16}O)_{y8}$ , $y7$ 和 $y8$ 各自独立地为1以上的整数),
- [0443]  $y5$ 和 $y6$ 各自独立地为1以上的整数。
- [0444] (化合物(B1))
- [0445] 化合物(B1)为式(B1)所示的化合物。
- [0446]  $R^{f14}-(OR^{f15})_{y4}-O-R^5-R^{b1}\cdots$ (B1)
- [0447] 其中,式(B1)中的各符号如上所述。
- [0448]  $R^{f14}$ 为碳数1~20的氟烷基。
- [0449] 从表面层的拒水性更加优异的观点出发,氟烷基的碳数优选为1~10,更优选为1~6,特别优选为1~3。
- [0450] 氟烷基可以为直链状、支链状和环状中的任意者。
- [0451] 作为氟烷基,优选氟烷基中的所有氢原子均被氟原子取代的基团(全氟烷基)。
- [0452]  $R^{f15}$ 为碳数1~6的氟亚烷基。
- [0453]  $R^{f15}$ 的优选方式与上述的式(A1)中的 $R^{f11}$ 相同。另外, $(OR^{f15})$ 的优选方式与上述的式(A1)中的 $(OR^{f11})$ 相同。
- [0454]  $(OR^{f15})$ 的重复数 $y4$ 为1以上的整数。 $y4$ 的优选方式与上述的 $(OR^{f11})$ 的重复数 $y1$ 相同。
- [0455]  $R^5$ 为任选具有取代基的亚烷基。
- [0456] 任选具有取代基的亚烷基的碳数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~10,特别优选为1~6。需要说明的是,当取代基具有碳原子时,取代基的碳数不计入任选具有取代基的亚烷基的碳数中。
- [0457] 任选具有取代基的亚烷基可以为直链状、支链状和环状中的任意者。
- [0458] 作为亚烷基可具有取代基,例如,可列举出卤素原子、羟基、氨基。作为卤素原子,例如,可列举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子,优选为氟原子。在亚烷基具有氟原子的情况下,即氟亚烷基可以是氟亚烷基中的所有氢原子均被氟原子取代的基团(全氟亚烷基)。
- [0459] 作为 $R^5$ ,优选为氟亚烷基,更优选为具有氢原子的氟亚烷基(即,除全氟亚烷基之外的氟亚烷基),进一步优选为 $-R^{fb1}-R^{b11}-$ 。 $R^{fb1}$ 为碳数1~6的全氟亚烷基, $R^{b11}$ 为碳数1~6的未取代的亚烷基, $R^{b11}$ 与 $R^{b1}$ 键合。其中, $R^{fb1}$ 的碳数和 $R^{b11}$ 的碳数的总和与上述 $R^5$ 的碳数相同。
- [0460]  $R^{b1}$ 为氢原子、氯原子、溴原子或碘原子。
- [0461] 作为 $R^{b1}$ ,优选为氢原子或碘原子,更优选为氢原子。
- [0462] 化合物(B1)可以组合使用两种以上。
- [0463] 化合物(B1)的具体例如下所示。需要说明的是,下述化合物中的PFPE与式(B1)中的 $R^{f14}-(OR^{f15})_{y4}-$ 相同,优选方式也相同。另外, $R^{fb1}$ 为碳数1~6的全氟亚烷基,表示式(B1)中的 $R^5$ 的部分结构。另外,下述化合物中的X与式(B1)中的 $R^{b1}$ 相同,优选方式也相同。下述化合物中的R与式(B1)中的 $R^5$ 所示的任选具有取代基的亚烷基可具有的取代基相同,优选方式也相同。



[0464]

[0465] 化合物(B1)的制造方法没有特别限定,可列举出国际公开第2013/121984号中记载的方法。

[0466] (化合物(B2))

[0467] 化合物(B2)为式(B2)所示的化合物。

[0468]  $R^{f19}-(OR^{f18})_{y6}-O-R^7-L^{b1}-R^6-O-(R^{f16}O)_{y5}-R^{f17}\dots$  (B2)

[0469] 其中,式(B2)中的各符号如上所述。

[0470]  $R^{f17}$ 和 $R^{f19}$ 各自独立地为碳数1~20的氟烷基。 $R^{f17}$ 和 $R^{f19}$ 的优选方式与上述的式(B1)中的 $R^{f14}$ 相同。

[0471]  $R^{f16}$ 和 $R^{f18}$ 各自独立地为碳数1~6的氟亚烷基。 $R^{f16}$ 和 $R^{f18}$ 的优选方式与上述的式(B1)中的 $R^{f15}$ 相同。

[0472] ( $R^{f16}O$ )的重复数 $y5$ 为1以上的整数。 $y5$ 的优选方式与上述的( $OR^{f15}$ )的重复数 $y4$ 相同。

[0473] ( $OR^{f18}$ )的重复数 $y6$ 为1以上的整数。 $y6$ 的优选方式与上述的( $OR^{f15}$ )的重复数 $y4$ 相同。

[0474] 从本发明的效果更加优异的观点出发,式(B2)中的 $R^{f16}$ 和 $R^{f18}$ 优选为与第1成分的式(A1)中的 $R^{f11}$ 、式(A2)中的 $R^{f12}$ 和式(A3)中的 $R^{f13}$ 相同的基团。

[0475]  $R^6$ 和 $R^7$ 为任选具有取代基的亚烷基。 $R^6$ 和 $R^7$ 的优选方式与上述的式(B1)中的 $R^5$ 相同。

[0476]  $R^6$ 所示的任选具有取代基的亚烷基与 $R^7$ 所示的任选具有取代基的亚烷基的碳数的总和优选为2~40,更优选为2~20,进一步优选为2~16。需要说明的是,当取代基具有碳原子时,取代基的碳数不计入任选具有取代基的亚烷基的碳数中。

[0477]  $R^6$ 和 $R^7$ 可以为相同基团,也可以为不同基团,但优选为相同基团。

[0478] 作为 $R^6$ ,优选为氟亚烷基,更优选为具有氢原子的氟亚烷基(即,除全氟亚烷基之外的氟亚烷基),进一步优选为 $-R^{fb2}-R^{b12}-$ 。 $R^{fb2}$ 为碳数1~6的全氟亚烷基, $R^{b12}$ 为碳数1~6的未取代的亚烷基, $R^{b12}$ 与 $L^{b1}$ ( $L^{b1}$ 为单键时是 $R^6$ )键合。其中, $R^{fb2}$ 的碳数和 $R^{b12}$ 的碳数的总和与上述 $R^6$ 的碳数相同。

[0479] 作为 $R^7$ ,优选为氟亚烷基,更优选为具有氢原子的氟亚烷基(即,除全氟亚烷基之外的氟亚烷基),进一步优选为 $-R^{b13}-R^{fb3}-$ 。 $R^{fb3}$ 为碳数1~6的全氟亚烷基, $R^{b13}$ 为碳数1~6的未取代的亚烷基, $R^{b13}$ 与 $L^{b1}$ ( $L^{b1}$ 为单键时是 $R^7$ )键合。其中, $R^{fb3}$ 的碳数和 $R^{b13}$ 的碳数的总和与上述 $R^7$ 的碳数相同。

[0480]  $L^{b1}$ 为单键或二价连接基团(其中,所述二价连接基团不包括( $OR^{f18}$ ) <sub>$y7$</sub> 和( $R^{f16}O$ ) <sub>$y8$</sub> , $y7$ 和 $y8$ 各自独立地为1以上的整数)。

[0481] 作为二价连接基团的具体例,可列举出亚烷基、醚性氧原子、酰胺键以及它们组合

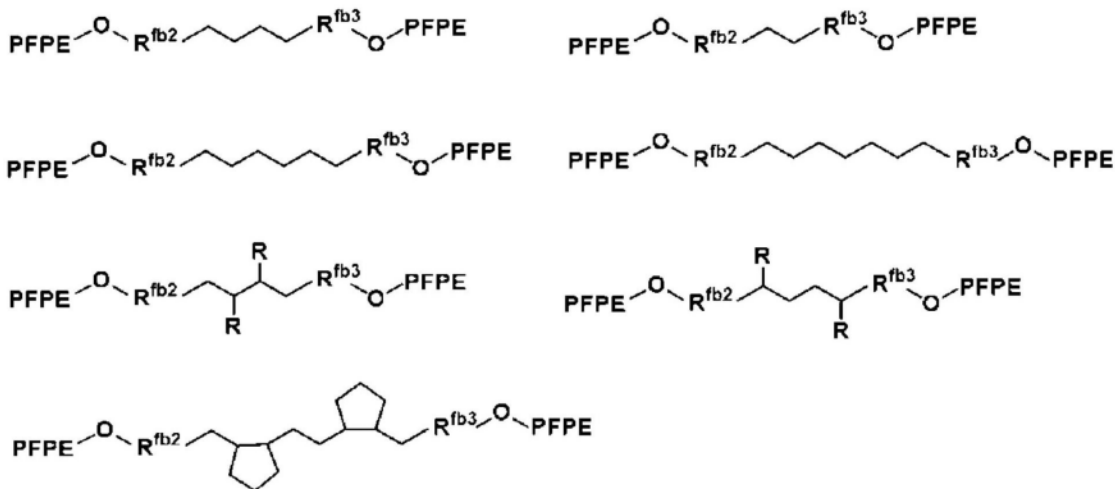
而成的基团。从易于制造化合物(B2)的观点以及热稳定性和化学稳定性的观点出发,二价连接基团中,优选为亚烷基、亚烷基与醚性氧原子组合而成的基团、以及亚烷基与酰胺键组合而成的基团。

[0482]  $L^{b1}$ 中的二价连接基团中不包括 $(OR^{f18})_{y7}$ 和 $(R^{f16}O)_{y8}$ 。 $(OR^{f18})$ 和 $(R^{f16}O)$ 的定义如上所述, $y7$ 和 $y8$ 各自独立地为1以上的整数。

[0483] 从本发明的效果更加优异的观点出发, $L^{b1}$ 优选为单键。

[0484] 化合物(B2)可以组合使用两种以上。

[0485] 化合物(B2)的具体例如下所示。需要说明的是,下述化合物中的PFPE与式(B2)中的 $R^{f19}$ - $(OR^{f18})_{y6}$ -或- $(R^{f16}O)_{y5}$ - $R^{f17}$ 相同,优选方式也相同。另外, $R^{fb2}$ 为碳数1~6的全氟亚烷基,表示式(B2)中的 $R^6$ 的部分结构。另外, $R^{fb3}$ 为碳数1~6的全氟亚烷基,表示式(B2)中的 $R^7$ 的部分结构。另外,下述化合物中的R与式(B2)中的 $R^6$ 和 $R^7$ 所示的任选具有取代基的亚烷基可具有的取代基相同,优选方式也相同。



[0487] 化合物(B2)的制造方法没有特别限定,可列举出使化合物(B1)彼此进行公知的偶联反应的方法。

[0488] <液态介质>

[0489] 本发明的组合物可以是干涂法中使用的组合物,也可以是湿涂法中使用的组合物。

[0490] 本发明的组合物为湿涂法中使用的组合物时,本发明的组合物优选包含液态介质。

[0491] 作为液态介质的具体例,可列举出水、有机溶剂。

[0492] 液态介质优选包含有机溶剂,从涂布性优异的观点出发,更优选包含沸点为35~250°C的有机溶剂。在此,沸点是指标准沸点。

[0493] 作为有机溶剂的具体例,可列举出氟系有机溶剂、非氟系有机溶剂,从溶解性优异的方面而言,优选氟系有机溶剂。有机溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0494] 作为氟系有机溶剂,可列举出氟化烷烃、氟化芳香族化合物、氟烷基醚、氟烷基胺、氟醇、氢氟烯烃等。

[0495] 作为氟化烷烃,优选碳数4~8的化合物。作为市售品,例如可列举出 $C_6F_{13}H$ (AGC公司制、ASAHIKLIN(注册商标)AC-2000)、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (AGC公司制、ASAHIKLIN(注册商标)AC-

6000)、 $C_2F_5CH_2CF_2CF_3$  (Chemours公司制、Vertrel (注册商标)XF) 等。

[0496] 作为氟化芳香族化合物,例如可列举出六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、双(三氟甲基)苯等。

[0497] 作为氟烷基醚,优选碳数4~12的化合物。作为市售品,例如可列举出 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$  (AGC公司制、ASAHIKLIN (注册商标)AE-3000)、 $C_4F_9OCH_3$  (3M公司制、Novec (注册商标)7100)、 $C_4F_9OC_2H_5$  (3M公司制、Novec (注册商标)7200)、 $C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$  (3M公司制、Novec (注册商标)7300) 等。

[0498] 作为氟化烷基胺,例如可列举出全氟三丙胺、全氟三丁胺等。

[0499] 作为氟醇,例如可列举出2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟异丙醇等。

[0500] 作为氢氟烯烃的具体例,可列举出1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯 (HCF0-1233yd)、甲醇与1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-3-庚烯的反应物、甲醇与1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-3-庚烯的反应物。作为市售品,可列举出AGC公司制的AMOLEA (注册商标)AS-300、Chemours公司制的Opteon (注册商标) (SF01、SF05、SF10、SF30、SF33、SF70、SF79、SF80)。

[0501] 作为非氟系有机溶剂,优选仅由氢原子和碳原子组成的化合物、以及仅由氢原子、碳原子和氧原子组成的化合物,具体而言,可列举出烃系有机溶剂、酮系有机溶剂、醚系有机溶剂、酯系有机溶剂、醇系有机溶剂、酰胺系有机溶剂和亚砷系有机溶剂。

[0502] 烃系有机溶剂为仅由氢原子和碳原子组成的化合物,可以使用芳香族烃、脂肪族烃和不饱和烃中的任意种。

[0503] 作为芳香族烃,例如,可列举出苯、甲苯和二甲苯。

[0504] 作为脂肪族烃,例如,可列举出正己烷、正庚烷、正辛烷和正癸烷。

[0505] 作为不饱和烃,例如,可列举出环戊烯、己烯、庚烯和丁烯。

[0506] 作为酮系有机溶剂的具体例,可列举出丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、2-己酮、环己酮、甲基氨基酮、2-庚酮、二异丁基酮和双丙酮醇。

[0507] 作为醚系有机溶剂的具体例,可列举出乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、环戊基甲基醚、4-甲基四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和二醇系溶剂。

[0508] 作为二醇系溶剂,例如,可列举出单或二亚烷基二醇单或二烷基醚以及单或二亚烷基二醇单或二烷基醚乙酸酯。上述亚烷基优选为亚乙基或亚丙基。上述烷基优选为碳数1~4的烷基,更优选为甲基或乙基。作为更具体的二醇系溶剂,可列举出乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚和丙二醇单丁醚。

[0509] 作为酯系有机溶剂的具体例,可列举出乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、甲酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯和2-羟基异丁酸乙酯、以及上述二醇系溶剂与乙酸等羧酸的酯化合物。

[0510] 作为醇系有机溶剂的具体例,例如,可列举出甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇。需要说明的是,下述二醇系溶剂不包括在醇系溶剂中。

[0511] 作为酰胺系有机溶剂,例如,可列举出N,N-二甲基甲酰胺。

[0512] 作为亚砷系有机溶剂,例如,可列举出二甲基亚砷。

[0513] <其它成分>

[0514] 本发明的组合物在不损害本发明的效果的范围内,可以包含除上述以外的成分。

[0515] 作为其它成分,可列举出第1成分、第2成分的制造工序中生成的副产物、未反应的原料等制造过程中的不可避免的化合物。

[0516] <含量>

[0517] 从本发明的效果更加优异的观点出发,相对于本发明的组合物的总固体成分质量,第1成分的含量优选为20~99质量%,更优选为30~90质量%,进一步优选为40~80质量%,特别优选为50~80质量%。

[0518] 从本发明的效果更加优异的观点出发,相对于本发明的组合物的总固体成分质量,第2成分的含量优选为1~80质量%,更优选为10~70质量%,进一步优选为20~60质量%,特别优选为20~50质量%。需要说明的是,第2成分的含量是指化合物(B1)与化合物(B2)的总含量,当仅含有其中一者时是指该化合物的含量。

[0519] 组合物的固体成分的质量是指当组合物包含液态介质时,从组合物去除了液态介质的质量。

[0520] 第2成分的含量相对于第1成分的含量质量比(第2成分的含量/第1成分的含量)优选为0.01~4.00,更优选为0.01~1.50,进一步优选为0.01~1.00,特别优选为0.01~0.50。若质量比在上述范围内,则表面层的耐磨耗性更加优异。

[0521] 当本发明的组合物包含上述的液态介质时,相对于本发明的组合物的总质量,液态介质的含量优选为70~99.99质量%,特别优选为80~99.9质量%。

[0522] 相对于特定含氟醚化合物的含量,本发明的组合物中的其它成分的含量优选为0~10质量%,更优选为0~5质量%,进一步优选为0~1质量%。

[0523] [带表面层的基材]

[0524] 本发明的带表面层的基材具有基材以及由上述组合物形成的表面层。本发明的带表面层的基材具有由上述组合物形成的表面层,因此耐磨耗性优异,并且拒水拒油性也优异。

[0525] (基材)

[0526] 作为基材,只要是可通过与其它物品(例如触笔)、人的手指接触来使用的基材、在操作过程中可由人的手指握住的基材和/或放置在其物品(例如载置台)上的基材,且是需要赋予拒水拒油性的基材,就没有特别限定。作为基材的材料的具体例,可列举出金属、树脂、玻璃、蓝宝石、陶瓷、石材、它们的复合材料。玻璃可以经过化学强化。

[0527] 作为基材,优选触摸面板用基材和显示器基材,更优选触摸面板用基材。触摸面板用基材优选具有透光性。“具有透光性”是指依据JIS R3106:1998(ISO 9050:1990)的垂直入射型可见光透过率为25%以上。作为触摸面板用基材的材料,优选玻璃和透明树脂。

[0528] 另外,作为基材,还优选用于建筑材料、装饰建筑材料、室内装饰、运输设备(例如汽车)、标识/公告、饮水器皿/餐具、水槽、观赏用设备(例如,框架、盒子)、实验器具、家具、艺术品/体育/游戏的玻璃或树脂薄膜;以及用于移动电话(例如智能手机)、个人数字助理、游戏机、遥控器等设备的外壳部分(显示部除外)中使用的玻璃片或树脂薄膜。

[0529] 基材可以是在一个表面或两面上施加了电晕放电处理、等离子体处理、等离子接枝聚合处理等表面处理的基材。

[0530] 表面层可以直接形成在基材的表面上,也可以介由基材表面上形成的其它膜而形成在基材上。作为上述其它膜的具体例,可列举出用国际公开第2011/016458号的第0089~0095段记载的化合物、SiO<sub>2</sub>等对基材进行基底处理,而在基材的表面上形成的基底膜。

[0531] (表面层)

[0532] 表面层是由上述组合物形成的层。

[0533] 如上所述,表面层包含作为第1成分的特定含氟醚化合物的反应性甲硅烷基的一部分或全部进行水解反应和脱水缩合反应而得到的缩合物。另外,表面层包含上述第2成分或源自其的成分。

[0534] 表面层的厚度优选为1~100nm,更优选为1~50nm。若表面层的厚度在下限值以上,则能充分获得由表面层带来的效果。若表面层的厚度在上述上限值以下,则利用效率高。

[0535] 表面层的厚度可以使用薄膜分析用X射线衍射仪,通过X射线反射率法(XRR)得到反射X射线的干涉图案,由该干涉图案的振动周期计算得出。

[0536] [带表面层的基材的制造方法]

[0537] 作为本发明的带表面层的基材的制造方法,是使用上述组合物通过干涂法或湿涂法在基材上形成表面层的方法。

[0538] 本发明的带表面层的基材例如可以通过下述方法制造。

[0539] • 通过使用不含液态介质的上述组合物(以下也称为“干涂用组合物”)的干涂法对基材的表面进行处理,得到在基材的表面上形成有表面层的带表面层的基材的方法。

[0540] • 通过湿涂法将包含液态介质的上述组合物(以下也称为“湿涂用组合物”)涂布在基材的表面上,使其干燥,得到在基材的表面上形成有表面层的带表面层的基材的方法。

[0541] 作为干涂法的具体例,可列举出真空蒸镀法、CVD法、溅射法。其中,从抑制特定含氟醚化合物的分解的观点和装置的简便性的观点出发,优选真空蒸镀法。真空蒸镀时,可以使用在铁、钢等金属多孔体中负载有干涂用组合物的粒料状物质或浸渗湿涂用组合物并将其干燥而得到的粒料状物质。

[0542] 作为湿涂法的具体例,可列举出旋涂法、擦涂法、喷涂法、刮板涂布法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、朗缪尔-布劳杰特(Langmuir-Blodgett)法、凹版涂布法。

[0543] 湿涂组合物后的干燥温度优选为20~200°C,特别优选为80~160°C。

[0544] 实施例

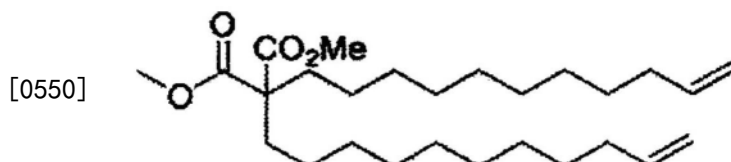
[0545] 以下,举例对本发明进行详细地说明。例1-1~例1-12和例2-1~例2-12为实施例,例1-13和例2-13为比较例。但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,后述表中的各成分的配混量表示质量基准。

[0546] [化合物A1-1的合成]

[0547] <化合物X1的合成>

[0548] 在反应容器中放入丙二酸二甲酯2.0g、11-溴-1-十一碳烯(CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-Br) 10.6g、碳酸钾8.4g、二甲基甲酰胺(DMF) 50.0g,在氮气气氛下、85°C下进行搅拌。反应结束后,加入盐酸,回收有机相后,将回收的有机相用蒸发器浓缩,从而得到6.1g的化合物X1。

[0549] 化合物X1

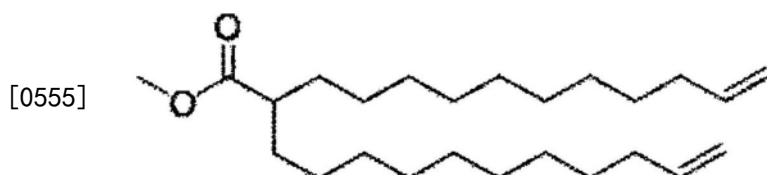


[0551] (式中, Me表示甲基。)

[0552] <化合物X2的合成>

[0553] 在反应容器中加入6.1g的化合物X1、二甲基亚砜(DMSO) 24.4g、氯化锂2.4g、水3.27g,在氮气气氛下、180°C下进行搅拌。反应结束后,加入盐酸,回收有机相后,将回收的有机相用蒸发器浓缩,进行硅胶柱层析,从而得到4.0g的化合物X2。

[0554] 化合物X2



[0556] <化合物X3的合成>

[0557] 在反应容器中加入2.0g的化合物X2、脱水四氢呋喃(THF) 20.0g、2.0M二异丙基氨基锂(THF溶液) 6.6mL、11-溴-1-十一碳烯( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{-Br}$ ) 3.1g,在氮气气氛下、约-70°C下进行搅拌。反应结束后,加入盐酸,回收有机相后,将回收的有机相用蒸发器浓缩,进行硅胶柱层析,从而得到2.1g的化合物X3。

[0558] 化合物X3



[0560] <化合物X4的合成>

[0561] 在反应容器中加入氢化铝锂0.89g、脱水THF 25g,在氮气气氛下、0°C下进行搅拌。接着,放入2.5g的化合物X3,在氮气气氛下、0°C下进行搅拌。反应结束后,加入水和1M氢氧化钠,回收有机相后,将回收的有机相用蒸发器浓缩,进行硅胶柱层析,从而得到2.0g的化合物X4。

[0562] 化合物X4



[0564] <化合物X5的合成>

[0565] 使用上述化合物X4,参照国际公开第2021/054413号的例1~2的方法,得到下述化合物X5。

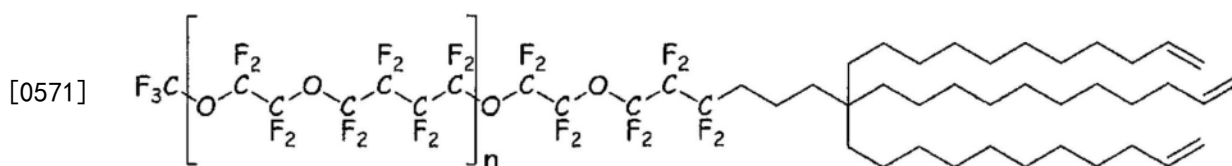
[0566] 化合物X5



[0568] <化合物X7的合成>

[0569] 将1.03g的下述化合物B1-1悬浮于5mL的脱水THF中,加入氯化铜0.0025g并在室温(25°C)下搅拌。对该混合溶液,缓慢滴加调整为17质量%的1.15g的上述化合物X5后,在55°C下搅拌。将混合溶液冷却至室温(25°C)后,加入水,用AE-3000(AGC公司制、ASAHIKLIN(注册商标)AE-3000)5mL提取后,加入硫酸钠。过滤后,蒸馏去除溶剂。进行使用硅胶的快速柱层析,从而得到包含化合物Y6的混合物。通过NMR测定确认以79%的选择率得到了化合物X7。式中,重复单元数n的平均值为13。

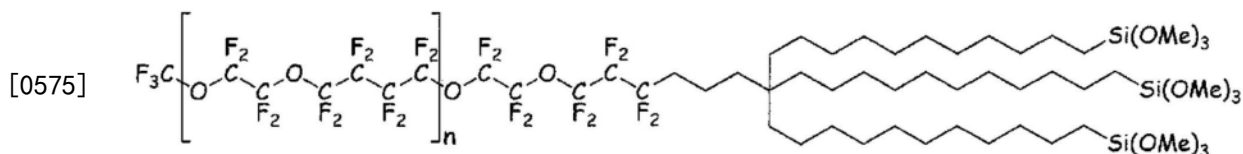
[0570] 化合物X7



[0572] <化合物A1-1的合成>

[0573] 在进行了氮气置换的反应容器中放入2.0g的化合物X7、2.0g的AC-6000、铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的二甲苯溶液(铂含量:3%)0.12g、HSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>0.28g和苯胺0.02g,在40°C下进行搅拌。反应结束后,减压蒸馏去除溶剂等,用孔径0.2μm的膜滤器过滤,从而得到2.1g的化合物A1-1。式中,重复单元数n的平均值为13。

[0574] 化合物A1-1



[0576] (式中,Me表示甲基。)

[0577] [化合物B1-1的合成]

[0578] 按照国际公开第2013/121984号的例11中记载的方法,得到化合物B1-1。

[0579] CF<sub>3</sub>-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I... (B1-1)

[0580] 式中,重复单元数n的平均值为13。

[0581] [化合物B1-2的合成]

[0582] 在烧瓶中放入3.0g的上述化合物B1-1、偶氮二异丁腈22mg、1,3-双(三氟甲基)苯6.0g和三丁基氢化锡574mg,在70°C下搅拌2小时。冷却至室温(25°C)后,将得到的反应溶液用硅胶柱层析纯化,从而得到2.3g的化合物B1-2。

[0583] 化合物B1-2的NMR谱;

[0584] <sup>1</sup>H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):2.30~2.13(m,2H),1.27(t,J=7.1Hz,3H)。

[0585] <sup>19</sup>F-NMR(376MHz,Chloroform-d)δ(ppm):-55.25,-82.83,-88.06,-90.16(d,J=8.1Hz),-116.52,-125.26,-126.59。

[0586]  $\text{CF}_3 - (\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n (\text{OCF}_2\text{CF}_2) - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_3 \cdots$  (B1-2)

[0587] 式中,重复单元数n的平均值为13。

[0588] [化合物B2-1的合成]

[0589] 在氩气氛下,向烧瓶中放入上述化合物B1-13.0g、金属铜104mg和DMSO 3.0mL,在150°C下搅拌16小时。

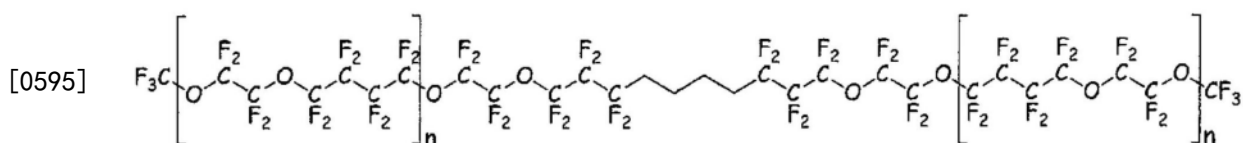
[0590] 冷却至室温(25°C)后,将得到的反应溶液用硅胶柱层析纯化,从而得到化合物B2-12.1g。式中,重复单元数n的平均值为13。

[0591] 化合物B2-1的NMR谱;

[0592]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : 2.31 ~ 2.14 (m, 4H) , 1.91 ~ 1.78 (m, 4H) .

[0593]  $^{19}\text{F-NMR}$  (376MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : -55.25, -82.83, -88.06, -90.16 (d, J = 8.1Hz) , -114.33, -125.26, -126.59.

[0594] 化合物B2-1

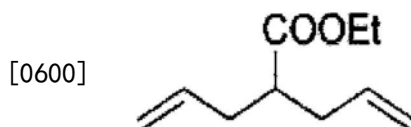


[0596] [化合物C1-1的合成]

[0597] <化合物Y1的合成>

[0598] 加入二烯丙基丙二酸二乙酯(Diethyl Diallylmalonate) 60.0g、氯化锂23.7g (559mmol)、水6.45g (360mmol)、DMSO 263g,在160°C下搅拌。冷却至室温(25°C)后,加入水,用乙酸乙酯提取。将己烷加入有机层中,用饱和盐水清洗,并用硫酸钠干燥。过滤后,蒸馏去除溶剂,从而得到39.5g的所述化合物Y1。式中,Et表示乙基。

[0599] 化合物Y1



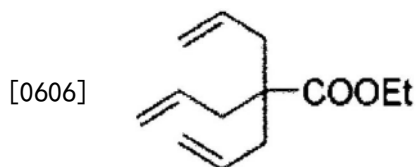
[0601] 化合物Y1的NMR谱;

[0602]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : (ddt, J = 17.1, 10.1, 7.0Hz, 2H) , 5.06 ~ 4.94 (m, 4H) , 4.09 (q, J = 7.1Hz, 2H) , 2.47 (ddd, J = 14.0, 8.0, 6.1Hz, 1H) , 2.33 (dt, J = 14.9, 7.5Hz, 2H) , 2.22 (dt, J = 14.1, 6.5Hz, 2H) , 1.21 (t, J = 7.1Hz, 3H) .

[0603] <化合物Y2的合成>

[0604] 加入THF 260mL、二异丙胺29.8mL后,将溶液冷却至-78°C。加入正丁基锂己烷溶液(2.76M) 96.6mL,升温至0°C。搅拌后,冷却至-78°C,制备二异丙基氨基锂(LDA)的THF溶液。将39.5g的上述化合物Y1加入THF溶液中,搅拌后,加入烯丙基溴24.1mL。升温至0°C,加入1M盐酸100mL,减压蒸馏去除THF。用二氯甲烷提取后,加入硫酸钠。过滤后,将溶剂蒸馏去除,进行使用硅胶的快速柱层析,从而得到45.0g的化合物Y2。式中,Et表示乙基。

[0605] 化合物Y2



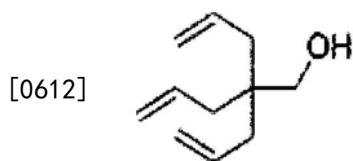
[0607] 化合物Y2的NMR谱;

[0608]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : 5.74 ~ 5.62 (m, 3H) , 5.04 (dd,  $J=13.6$ , 1.9Hz, 6H) , 4.10 (q,  $J=7.1\text{Hz}$ , 2H) , 2.29 (d,  $J=7.4\text{Hz}$ , 6H) , 1.22 (t,  $J=7.1\text{Hz}$ , 3H) .

[0609] <化合物Y3的合成>

[0610] 将上述45.0g的化合物Y2溶解于THF 620mL,冷却至0°C.加入氢化锂铝的THF溶液104mL,搅拌.加入水、15%氢氧化钠水溶液,在室温(25°C)下搅拌后,用二氯甲烷稀释.过滤后,将溶剂蒸馏去除,进行使用硅胶的快速柱层析,从而得到31.3g的下述化合物Y3.

[0611] 化合物Y3



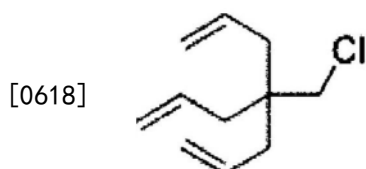
[0613] 化合物Y3的NMR谱;

[0614]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : 5.90 ~ 5.76 (m, 3H) , 5.10 ~ 5.02 (m, 6H) , 3.38 (s, 2H) , 2.03 (dt,  $J=7.5$ , 1.2Hz, 6H) , 1.45 (s, 1H) .

[0615] <化合物Y4的合成>

[0616] 加入乙腈380mL、31.3g的上述化合物Y3、三苯基膦64.3g、四氯化碳33.9g,在90°C下搅拌.浓缩后,加入乙酸乙酯/己烷,搅拌.过滤后,将滤液浓缩、蒸馏,从而得到28.2g的下述化合物Y4.

[0617] 化合物Y4



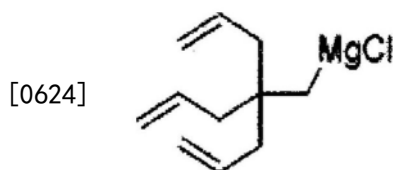
[0619] 化合物Y4的NMR谱;

[0620]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : 5.83 ~ 5.67 (m, 3H) , 5.16 ~ 5.01 (m, 6H) , 3.32 (s, 2H) , 2.05 (dt,  $J=7.5$ , 1.1Hz, 6H) .

[0621] <化合物Y5的合成>

[0622] 在2.36g的镁中加入THF 35mL、碘0.180g,并在室温(25°C)下搅拌.加入上述化合物Y414.0g、THF 35mL,加热回流,从而得到下述化合物Y5的溶液(0.80M)。

[0623] 化合物Y5



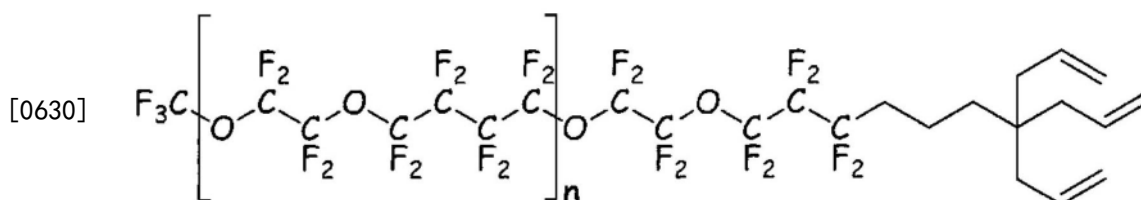
[0625] 化合物Y5的NMR谱;

[0626]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : 5.88 (m, 3H) , 5.11 (m, 6h) , 1.85 (m, 6h) , 1.22 (s, 2h) .

[0627] <化合物Y6的合成>

[0628] 将1.03g的上述化合物B1-1悬浮于5mL的脱水THF中,加入氯化铜0.0025g,并在室温(25°C)下搅拌.对该混合溶液,缓慢滴加调整为17质量%的0.31g的上述化合物Y5后,在55°C下搅拌.将混合溶液冷却至室温(25°C)后,加入水,用5mL的AE-3000提取后,加入硫酸钠.过滤后,蒸馏去除溶剂.进行使用硅胶的快速柱层析,从而得到包含化合物Y6的混合物.通过NMR测定,确认以84%的选择率得到了化合物Y6.式中,重复单元数n的平均值为13.

[0629] 化合物Y6



[0631] 化合物Y6的NMR谱;

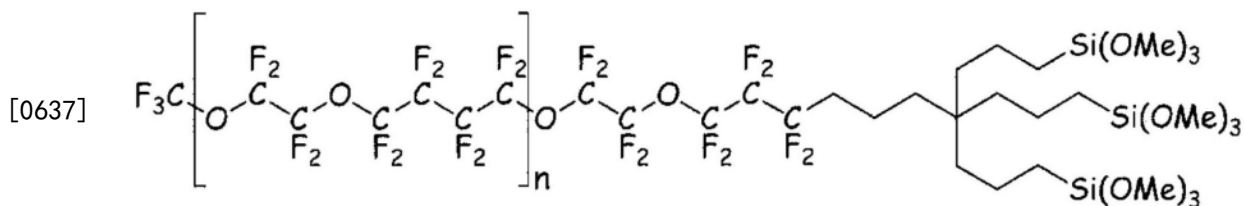
[0632]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : 5.80 (ddt,  $J=20.3, 9.3, 7.4\text{Hz}$ , 3H) , 5.01 (dd,  $J=13.5, 1.7\text{Hz}$ , 6H) , 2.13 ~ 2.01 (m, 2H) , 1.97 (d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 6H) , 1.67 ~ 1.55 (m, 2H) , 1.27 ~ 1.18 (m, 2H) .

[0633]  $^{19}\text{F-NMR}$  (376MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : -55.25, -82.83, -88.06, -90.16 (d,  $J=8.1\text{Hz}$ ) , -114.18, -125.26, -126.59.

[0634] <化合物C1-1的合成>

[0635] 加入0.89g的AC-2000、0.139g的化合物Y6、铂/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的二甲苯溶液(铂含量2%) 5.5mg、苯胺0.8mg、三甲氧基硅烷22.7mg (0.185mmol),在40°C下进行搅拌后,减压蒸馏去除溶剂,从而得到0.140g的化合物C1-1.式中,重复单元数n的平均值为13.

[0636] 化合物C1-1



[0638] (式中,Me表示甲基。)

[0639] 化合物C1-1的NMR谱;

[0640]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : 3.60 (s, 27H) , 2.23-1.95 (m, 2H) , 1.63-1.28 (m, 14H) , 0.67 (t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 6H) .

[0641]  $^{19}\text{F-NMR}$  (376MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm) : -55.33, -82.95, -88.17, -90.13--90.40 (m) , -114.07--114.32 (m) , -125.38, -126.04.

[0642] [例1-1]

[0643] 将99质量份的作为第1成分的化合物A1-1与1质量份的作为第2成分的化合物B1-1

混合而得到组合物(1-1)。

[0644] 在真空蒸镀装置(ULVAC KIKO, Inc.制VTR-350M)内的钼制舟皿中填充组合物(1-1)(0.14g)作为蒸镀源,将真空蒸镀装置内排气至 $1 \times 10^{-3}$ Pa以下。以升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 以下的速度加热配置有组合物(1-1)的舟皿,在利用石英振荡式膜厚计得到的蒸镀速度超过 $1\text{nm}/\text{秒}$ 的时刻打开挡板(shutter),开始对基材(化学强化玻璃)的表面制膜。在膜厚达到约 $50\text{nm}$ 的时刻关闭挡板,结束对基材表面的制膜。将堆积有组合物(1-1)的基材在 $200^{\circ}\text{C}$ 下进行加热处理30分钟,用二氯五氟丙烷(AGC公司制、AK-225)清洗,得到在基材的表面具有表面层的带表面层的基材。

[0645] [例1-2~例1-13]

[0646] 除了将第1成分和第2成分的种类和含量如表1和表2的记载进行变更之外,与例1-1同样地操作,得到各例中的带表面层的基材。

[0647] [评价试验]

[0648] 使用例1-1~例1-13和例2-1~例2-13的带表面层的基材,实施以下评价试验。

[0649] <初始水接触角>

[0650] 使用接触角测定装置(协和界面科学公司制DM-701)在 $20^{\circ}\text{C}$ 下测定放置于表面层的表面的约 $2\mu\text{L}$ 的蒸馏水的接触角。在表面层的表面上不同的3处进行测定,算出其平均值作为初始水接触角。接触角的计算使用2 $\theta$ 法。基于得到的初始水接触角的值,按照以下评价标准评价拒水性。

[0651] A:接触角为 $115^{\circ}$ 以上

[0652] B:接触角为 $105^{\circ}$ 以上且小于 $115^{\circ}$

[0653] C:接触角小于 $105^{\circ}$

[0654] <耐磨耗性>

[0655] 对于表面层,依据JIS L0849:2013(ISO 105-X12:2001)使用往复横移试验机(KNT公司制),将钢丝绒Bonstar(番手:#0000)在压力: $98.07\text{kPa}$ 下以速度: $320\text{cm}/\text{分钟}$ 进行往复。往复10000次的钢丝绒磨耗后,测定表面层的水的接触角,按照以下评价标准评价耐磨耗性。磨耗试验前后的水的接触角的变化越小,磨耗引起的性能降低越小,耐磨耗性越优异。若评价结果为B以上,则可以说耐磨耗性优异。

[0656] A:水接触角的变化小于 $2^{\circ}$

[0657] B:水接触角的变化为 $2^{\circ}$ 以上且小于 $4^{\circ}$

[0658] C:水接触角的变化为 $4^{\circ}$ 以上且小于 $6^{\circ}$

[0659] D:水接触角的变化为 $6^{\circ}$ 以上

[0660] <评价结果>

[0661] 以上的评价试验的结果如表1和表2所示。

[0662] “第2成分/第1成分”栏表示第2成分的含量相对于第1成分的含量的质量比。

[0663] [表1]

			例													
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	
[0664]	第1成分	化合物 A1-1 含量 (质量份)	99	99	80	60	40	99	80	60	40	98	98	60	100	
	第2成分	化合物 B1-1 含量 (质量份)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
		化合物 B1-2 含量 (质量份)	0	1	20	40	60	0	0	0	0	0	1	1	20	0
		化合物 B2-1 含量 (质量份)	0	0	0	0	0	1	20	40	60	0	1	20	0	0
第2成分/第1成分			0.01	0.01	0.25	0.67	1.50	0.01	0.25	0.67	1.50	0.02	0.02	0.67	0.00	
评价结果	初始水接触角		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	耐磨耗性		A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	D	

[0665] [表2]

			例													
			2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	
[0666]	第1成分	化合物 C1-1 含量 (质量份)	99	99	80	60	40	99	80	60	40	98	98	60	100	
	第2成分	化合物 B1-1 含量 (质量份)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
		化合物 B1-2 含量 (质量份)	0	1	20	40	60	0	0	0	0	0	1	1	20	0
		化合物 B2-1 含量 (质量份)	0	0	0	0	0	1	20	40	60	0	1	20	0	0
第2成分/第1成分			0.01	0.01	0.25	0.67	1.50	0.01	0.25	0.67	1.50	0.02	0.02	0.67	0.00	
评价结果	初始水接触角		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	耐磨耗性		A	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	B	D	

[0667] 如表1和表2所示,确认了如果使用包含第1成分和第2成分的组合,能够形成初始的水接触角优异,且耐磨耗性也优异的表面层,其中,所述第1成分由选自自由化合物(A1)、化合物(A2)和化合物(A3)所示的化合物组成的组中的至少一种构成,所述第2成分由选自自由化合物(B1)和化合物(B2)组成的组中的至少一种构成。

[0668] 确认了当第2成分的含量相对于第1成分的含量质量比为0.01~0.50时,耐磨耗性更加优异(例1-1~例1-12、例2-1~例2-12)。

[0669] 确认了当式(A1)中, $R^{11}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{11}$ 相连接,

[0670] 式(A2)中,为以下的至少一者: $R^{21}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{21}$ 相连接;以及 $R^{31}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{31}$ 相连接,

[0671] 式(A3)中, $R^{41}$ 中的至少一个具有4个以上的碳原子相连接的碳链,该碳链与 $T^{41}$ 相连接时,耐磨耗性更加优异(例1-4、例2-4)。

[0672] 需要说明的是,将2022年10月13日申请的日本专利申请2022-164546号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容通过引用并入至此,作为本发明的说明书的公开内容而引入。