(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113165346 B
(45)授权公告日 2023.03.24

(21)申请号 201980078516.9
(22)申请日 2019.11.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113165346 A
(43)申请公布日 2021.07.23
(30)优先权数据
2018-222871 2018.11.28 JP
2018-222872 2018.11.28 JP
2019-089666 2019.05.10 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.05.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/046025 2019.11.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/111010 JA 2020.06.04
(73)专利权人 AGC株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 松浦启吾 安乐英一郎 高下隆太 渡边弘毅 宇野诚人 村田浩一 川上贵史
(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 李茂家
(51)Int.Cl.
B32B 27/00(2006.01)
C09D 201/04(2006.01)
C09D 201/10(2006.01)
C09K 3/18(2006.01)
C07B 61/00(2006.01)
C07F 7/18(2006.01)
(56)对比文件
CN 107922445 A,2018.04.17
CN 101563383 A,2009.10.21
JP 2003019803 A,2003.01.21
CN 106633782 A,2017.05.10
CN 104114564 A,2014.10.22
审查员 陈蕾
权利要求书1页 说明书37页

(54)发明名称

含氟醚化合物、组合物及物品

(57)摘要

提供能够形成耐光性优异的表面层的含氟醚化合物、组合物及物品。本发明的含氟醚化合物具有:聚(氧氟亚烷基)链、反应性甲硅烷基、和-NR-C(O)-所示的基团(A)(式中,R为氢原子或烷基。),基团(A)中的-C(O)-的碳原子与碳原子键合,聚(氧氟亚烷基)链位于基团(A)中的氮原子侧。

CN 113165346 B

1.一种含氟醚化合物,其特征在于,其为式(1)所示的化合物,

$Z[-R^f-R^1-NR-C(O)-Y-\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g]_j\cdots(1)$

其中,式(1)中,

R^f为氟亚烷基,其中,R^f中,至少1个氟原子键合在与R^1键合的碳原子上,

R^1为碳数1～10的亚烷基,该亚烷基不具有氟原子,

R为氢原子、烷基、或具有反应性甲硅烷基的烷基,

Y为(g+1)价的有机基团,具有与式(1)中的-C(O)-的碳原子键合的碳原子,

R^2为1价的烃基,

L为水解性基团或羟基,

n为0～2的整数,

g为1以上的整数,

j为1或2,

j为1时,Z为$R^{f1}-(OX)_m-O-$所示的1价的基团,j为2时,Z为$-(OX)_m-O-$所示的2价的基团,R^{f1}为全氟烷基,X为氟亚烷基,m为2以上的整数。

2.根据权利要求1所述的含氟醚化合物,其中,所述式(1)中的Y中的有机基团为任选具有杂原子的烃基。

3.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,其中,所述Y具有与式(1)中的$\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g$的硅原子键合的碳原子。

4.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,其中,式(1)所示的化合物是如下所述的化合物:Z为$R^{f1}-(OX)_m-O-$所示的1价的基团,X为碳数1～6的氟亚烷基,且$(OX)_m$包含2种以上的(OX)。

5.根据权利要求3所述的含氟醚化合物,其中,式(1)所示的化合物是如下所述的化合物:Z为$R^{f1}-(OX)_m-O-$所示的1价的基团,X为碳数1～6的氟亚烷基,且$(OX)_m$包含2种以上的(OX)。

6.根据权利要求1或2所述的含氟醚化合物,其中,式(1)所示的化合物是如下所述的化合物:Z为$-(OX)_m-O-$所示的2价的基团,X为碳数1～6的氟亚烷基,且$(OX)_m$包含2种以上的(OX)。

7.根据权利要求3所述的含氟醚化合物,其中,式(1)所示的化合物是如下所述的化合物:Z为$-(OX)_m-O-$所示的2价的基团,X为碳数1～6的氟亚烷基,且$(OX)_m$包含2种以上的(OX)。

8.一种组合物,其特征在于,其包含2种以上权利要求1～7中任一项所述的含氟醚化合物、或包含权利要求1～7中任一项所述的含氟醚化合物中的1种以上和除权利要求1～7中任一项所述的含氟醚化合物以外的含氟醚化合物。

9.根据权利要求8所述的组合物,其包含式(1)中的j为1的含氟醚化合物和式(1)中的j为2的含氟醚化合物。

10.一种涂布用组合物,其特征在于,包含:

权利要求1～7中任一项所述的含氟醚化合物或权利要求8或9所述的组合物、以及

液体介质。

11.一种物品,其特征在于,具有:基材、和在所述基材上形成的表面层,所述表面层由权利要求1～7中任一项所述的含氟醚化合物或权利要求8或9所述的组合物形成。

含氟醚化合物、组合物及物品

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟醚化合物、组合物及物品。

背景技术

[0002] 含氟化合物具有高的润滑性、拒水拒油性等，因此适合用于表面处理剂。若通过表面处理剂对基材的表面赋予拒水拒油性，则变得容易擦掉基材的表面的污迹，污迹的去除性提高。上述含氟化合物中，在氟亚烷基链的中途具有存在醚键(-O-)的聚(氧氟亚烷基)链的含氟醚化合物为柔软性优异的化合物，特别是油脂等污迹的去除性优异。

[0003] 作为上述含氟醚化合物，正在广泛使用具有聚(氧全氟亚烷基)链、且在末端具有水解性甲硅烷基的化合物(专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：国际公开第2017/038830号

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 近年来，对使用含氟醚化合物形成的表面层的要求性能变高，例如要求耐光性优异的表面层。

[0009] 本发明人等对在基材的表面具有使用专利文献1中所记载那样的含氟醚化合物形成的表面层的物品进行了评价，结果发现耐光性有改善的余地。

[0010] 本发明是鉴于上述课题而作出的，其目的在于，提供能够形成耐光性优异的表面层的含氟醚化合物、组合物及具有耐光性优异的表面层的物品。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等对上述课题进行了深入研究，结果发现使用下述结构的含氟醚化合物时，能够形成耐光性优异的表面层，从而完成了本发明，所述含氟醚化合物具有：聚(氧氟亚烷基)链、反应性甲硅烷基、和-NR-C(O)-所示的基团(A)，基团(A)中的-C(O)-的碳原子与碳原子键合，上述聚(氧氟亚烷基)链位于上述基团(A)的氮原子侧。

[0013] 即，发明人等发现，通过以下的构成能够解决上述课题。

[0014] [1]一种含氟醚化合物，其特征在于，具有：聚(氧氟亚烷基)链、反应性甲硅烷基、和-NR-C(O)-所示的基团(A)(式中，R为氢原子、烷基、或具有反应性甲硅烷基的烷基。)，

[0015] 前述基团(A)中的-C(O)-的碳原子与碳原子键合，

[0016] 前述聚(氧氟亚烷基)链位于前述基团(A)中的氮原子侧。

[0017] [2]根据[1]所述的含氟醚化合物，其中，还具有-R^1-所示的基团(B)(式中，R^1为碳数1～10的亚烷基，该亚烷基不具有氟原子。)，前述基团(B)与前述基团(A)的氮原子键合。

[0018] [3]根据[1]或[2]所述的含氟醚化合物，其为式(1)所示的化合物，

[0019] $Z[-R^f-R^1-NR-C(O)-Y-\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g]_j\cdots(1)$

[0020] 其中,式(1)中,

[0021] R^f为氟亚烷基,其中,R^f中,至少1个氟原子键合在与R^1键合的碳原子上,

[0022] R^1为碳数1～10的亚烷基,该亚烷基不具有氟原子,

[0023] R为氢原子、烷基、或具有反应性甲硅烷基的烷基,

[0024] Y为(g+1)价的有机基团,具有与式(1)中的-C(O)-的碳原子键合的碳原子,

[0025] R^2为1价的烃基,

[0026] L为水解性基团或羟基,

[0027] n为0～2的整数,

[0028] g为1以上的整数,

[0029] j为1或2,

[0030] j为1时,Z为R^{f1}-$(OX)_m$-O-所示的1价的基团,j为2时,Z为-$(OX)_m$-O-所示的2价的基团,R^{f1}为全氟烷基,X为氟亚烷基,m为2以上的整数。

[0031] [4]根据[3]所述的含氟醚化合物,其中,前述式(1)中的Y中的有机基团为任选具有杂原子的烃基。

[0032] [5]根据[3]或[4]所述的含氟醚化合物,其中,前述Y具有与式(1)中的$\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g$的硅原子键合的碳原子。

[0033] [6]根据[3]～[5]中任一项所述的含氟醚化合物,其中,式(1)所示的化合物是如下所述的化合物:Z为R^{f1}-$(OX)_m$-O-所示的1价的基团,X为碳数1～6的氟亚烷基,且$(OX)_m$包含2种以上的(OX)。

[0034] [7]根据[3]～[5]中任一项所述的含氟醚化合物,其中,式(1)所示的化合物是如下所述的化合物:Z为-$(OX)_m$-O-所示的2价的基团,X为碳数1～6的氟亚烷基,且$(OX)_m$包含2种以上的(OX)。

[0035] [8]一种组合物,其特征在于,其包含2种以上前述[1]～[7]中任一项所述的含氟醚化合物、或包含[1]～[7]中任一项所述的含氟醚化合物的1种以上和除[1]～[7]中任一项所述的含氟醚化合物以外的含氟醚化合物。

[0036] [9]根据[8]所述的组合物,其包含具有1个前述基团(A)的前述含氟醚化合物和具有2个前述基团(A)的前述含氟醚化合物。

[0037] [10]根据[9]所述的组合物,其中,具有1个前述基团(A)的前述含氟醚化合物是式(1)中的j为1的含氟醚化合物,

[0038] 具有2个前述基团(A)的前述含氟醚化合物是式(1)中的j为2的含氟醚化合物。

[0039] $Z[-R^f-R^1-NR-C(O)-Y-\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g]_j$…(1)

[0040] 其中,式(1)中,

[0041] R^f为氟亚烷基,其中,R^f中,至少1个氟原子键合在与R^1键合的碳原子上,

[0042] R^1为碳数1～10的亚烷基,该亚烷基不具有氟原子,

[0043] R为氢原子、烷基、或具有反应性甲硅烷基的烷基,

[0044] Y为(g+1)价的有机基团,具有与式(1)中的-C(O)-的碳原子键合的碳原子,

[0045] R^2为1价的烃基,

[0046] L为水解性基团或羟基,

[0047] n为0～2的整数,

[0048] g为1以上的整数，

[0049] j为1或2，

[0050] j为1时，Z为R^{f1}-(OX)$_m$-O-所示的1价的基团，j为2时，Z为-(OX)$_m$-O-所示的2价的基团，R^{f1}为全氟烷基，X为氟亚烷基，m为2以上的整数。

[0051] [11]一种涂布用组合物，其特征在于，包含：前述[1]～[7]中任一项所述的含氟醚化合物或[8]～[10]中任一项所述的组合物、以及液体介质。

[0052] [12]一种物品，其特征在于，具有：基材、和前述基材上形成的表面层，所述表面层由[1]～[7]中任一项所述的含氟醚化合物或[8]～[10]中任一项所述的组合物形成。

[0053] 发明的效果

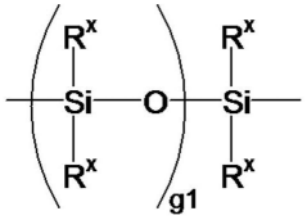
[0054] 根据本发明，可以提供能够形成耐光性优异的表面层的含氟醚化合物、组合物及具有耐光性优异的表面层的物品。

具体实施方式

[0055] 本说明书中，将单体进行聚合而直接形成的基于1分子上述单体的原子团、及对上述原子团的一部分进行化学转化而得到的原子团记作“单元”。另外，将构成聚(氧氟亚烷基)链的氧氟亚烷基也记作“单元”。需要说明的是，有时将源自1分子单体的二(氧氟亚烷基)基等聚(氧氟亚烷基)基也记作“单元”。将式(1)所示的化合物记作化合物(1)。其他式所示的化合物也同样地记载。将式(A)所示的基团记作基团(A)。其他式所示的基团也同样地记载。

[0056] 本说明书中，“亚烷基可以具有A基团”这样的情况下，亚烷基可以在亚烷基中的碳-碳原子间具有A基团，也可以如亚烷基-A基团-那样在末端具有A基团。

[0057] “2价的有机聚硅氧烷残基”为下式所示的基团。下式中的R^x为烷基(优选碳数1～10)或苯基。另外，g1为1以上的整数，优选1～9的整数、特别优选1～4的整数。

[0058] 

[0059] “硅亚苯基骨架基团”为-Si(R^y)$_2$PhSi(R^y)$_2$-(其中，Ph为亚苯基，R^y为1价的有机基团。)所示的基团。作为R^y，优选烷基(优选碳数1～10)。

[0060] “二烷基亚甲硅烷基”为-Si(R^z)$_2$-(其中，R^z为烷基(优选碳数1～10)。)所示的基团。

[0061] 化合物的“数均分子量”通过利用^{1}H-NMR及^{19}F-NMR、以末端基团为基准求出氧氟亚烷基的数量(平均值)来算出。

[0062] [含氟醚化合物]

[0063] 本发明的含氟醚化合物为如下所述的化合物(以下，也称为“特定含氟醚化合物”。)，其具有：聚(氧氟亚烷基)链、反应性甲硅烷基、和-NR-C(O)-所示的基团(A)(式中，R为氢原子、烷基、或具有反应性甲硅烷基的烷基。)，上述基团(A)中的-C(O)-的碳原子与碳原子键合，上述聚(氧氟亚烷基)链位于上述基团(A)的氮原子侧。

[0064] 本发明人等发现，使用基团(A)的氮原子的键合位置位于聚(氧氟亚烷基)链侧的特定含氟醚化合物的情况下，与使用基团(A)的碳原子位于聚(氧氟亚烷基)链侧的含氟醚化合物的情况相比，可得到耐光性优异的表面层。

[0065] 该理由的详情尚不明确，但推测如下：使用特定含氟醚化合物的情况下，基团(A)的可见光的吸收区域向短波长侧偏移，可见光的透过率变高，结果抑制表面层的分解，从而表面层的耐光性提高。

[0066] 基团(A)为式(A)所示的基团，基团(A)中的-C(O)-的碳原子与碳原子键合，聚(氧氟亚烷基)链位于基团(A)的氮原子侧。即，聚(氧氟亚烷基)链与基团(A)直接键合或借助连接基团键合，基团(A)的氮原子位于聚(氧氟亚烷基)链侧。

[0067] -NR-C(O)-…(A)

[0068] R为氢原子、烷基或具有反应性甲硅烷基的烷基，从特定含氟醚化合物的制造容易性的方面出发，优选氢原子。

[0069] 烷基的碳数优选1～10、特别优选1～6。

[0070] 烷基可以为直链状及支链状中的任意者。

[0071] 具有反应性甲硅烷基的烷基的反应性甲硅烷基的数量优选1～3个、特别优选1～2个。具有反应性甲硅烷基的烷基的碳数优选1～20、特别优选1～15。

[0072] 特定含氟醚化合物所具有的基团(A)的数量为1个以上，优选1～2个。

[0073] 1分子中具有多个基团(A)的情况下，多个基团(A)任选相同或不同。从原料的获得容易性、特定含氟醚化合物的制造容易性的方面出发，优选彼此相同。

[0074] 从表面层的耐光性更优异的方面出发，特定含氟醚化合物优选具有与基团(A)的氮原子键合的基团(B)。

[0075] $-R^1-\cdots$(B)

[0076] R^1为碳数1～10的亚烷基，不具有氟原子。

[0077] 对于亚烷基的碳数，从表面层的耐光性更优异的方面及原料的获得容易性、含氟醚化合物的制造容易性的方面出发，优选1～6、特别优选1～4。

[0078] 亚烷基可以为直链状及支链状中的任意者。

[0079] 特定含氟醚化合物具有基团(B)的情况下，基团(B)的数量优选与基团(A)的数量相同。

[0080] 1分子中具有多个基团(B)的情况下，多个基团(B)任选相同或不同。从原料的获得容易性、含氟醚化合物的制造容易性的方面出发，优选彼此相同。

[0081] 聚(氧氟亚烷基)链包含多个式(C)所示的单元。

[0082] (OX)…(C)

[0083] X为氟亚烷基。

[0084] 对于氟亚烷基的碳数，从表面层的耐光性更优异的方面出发，特别优选1～6。

[0085] 氟亚烷基可以为直链状、支链状及环状中的任意者。

[0086] 作为氟亚烷基中的氟原子的数量，从表面层的耐蚀性更优异的方面出发，优选碳原子的数量的1～2倍、特别优选1.7～2倍。

[0087] 氟亚烷基可以是氟亚烷基中的所有氢原子被取代为氟原子的基团(全氟亚烷基)，从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发，优选全氟亚烷基。

[0088] 作为(OX)的具体例，可列举出-OCHF-、-OCF_2CHF-、-$OCHFCF_2$-、-OCF_2CH_2-、-OCH_2CF_2-、-OCF_2CF_2CHF-、-$OCHFCF_2CF_2$-、-$OCF_2CF_2CH_2$-、-$OCH_2CF_2CF_2$-、-$OCF_2CF_2CF_2CH_2$-、-$OCH_2CF_2CF_2CF_2$-、-$OCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$-、-$OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-、-$OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$-、-$OCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-、-$OCF_2$-、-$OCF_2CF_2$-、-$OCF_2CF_2CF_2$-、-$OCF(CF_3)CF_2$-、-$OCF_2CF_2CF_2CF_2$-、-$OCF(CF_3)CF_2CF_2$-、-$OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-、-$OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-、-O-cyclo$C_4F_6$-。

[0089] 此处，-cycloC_4F_6-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。

[0090] (OX)的重复数m为2以上的整数，更优选2～200的整数、进一步优选5～150的整数、特别优选5～100的整数、最优选10～50的整数。

[0091] $(OX)_m$可以包含2种以上的(OX)。2种以上的(OX)的键合顺序没有限定，可以无规、交替、嵌段地配置。

[0092] 包含2种以上的(OX)是指，在特定含氟醚化合物中，存在碳数不同的2种以上的(OX)；存在氢原子数不同的2种以上的(OX)；存在氢原子的位置不同的2种以上的(OX)；及存在即使碳数相同但侧链的有无、侧链的种类(侧链的数量、侧链的碳数等)也不同的2种以上的(OX)。

[0093] 对于聚(氧氟亚烷基)链，为了制成指纹污迹去除性优异的表面层，优选为以作为氧全氟亚烷基的(OX)为主的聚(氧氟亚烷基)链。$(OX)_m$所示的聚(氧氟亚烷基)链中，作为氧全氟亚烷基的(OX)的数量相对于(OX)的总数m个的比例优选为50～100％、更优选为80～100％、特别优选90～100％。

[0094] 作为聚(氧氟亚烷基)链，更优选聚(氧全氟亚烷基)链、及在单末端或两末端分别具有1个或2个具有氢原子的氧氟亚烷基单元的聚(氧全氟亚烷基)链。

[0095] 关于2种以上的(OX)的配置，例如，$\{(OCF_2)_{m21}(OCF_2CF_2)_{m22}\}$所示的结构表示m21个$(OCF_2)$与m22个$(OCF_2CF_2)$无规地配置。另外，$(OCF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25}$所示的结构表示m25个$(OCF_2CF_2)$与m25个$(OCF_2CF_2CF_2CF_2)$交替地配置。

[0096] 作为$(OX)_m$，优选$(OCH_{ma}F_{(2-ma)})_{m11}$·$(OC_2H_{mb}F_{(4-mb)})_{m12}$·$(OC_3H_{mc}F_{(6-mc)})_{m13}$·$(OC_4H_{md}F_{(8-md)})_{m14}$·$(OC_5H_{me}F_{(10-me)})_{m15}$·$(OC_6H_{mf}F_{(12-mf)})_{m16}$·$(O\text{-cyclo}C_4H_{mg}F_{(6-mg)})_{m17}$。此处，-cyclo$C_4H_{mg}F_{(6-mg)}$表示氟环丁烷-二基，优选氟环丁烷-1,2-二基。

[0097] ma为0或1，mb为0～3的整数，mc为0～5的整数，md为0～7的整数，me为0～9的整数，mf为0～11的整数，mg为0～5的整数。

[0098] m11、m12、m13、m14、m15、m16及m17各自独立地为0以上的整数，优选100以下。

[0099] m11+m12+m13+m14+m15+m16+m17为2以上的整数，更优选2～200的整数、更优选5～150的整数、进一步优选5～100的整数、特别优选10～50的整数。

[0100] 其中，m12优选2以上的整数、特别优选2～200的整数。

[0101] 另外，$C_3H_{mc}F_{(6-mc)}$、$C_4H_{md}F_{(8-md)}$、$C_5H_{me}F_{(10-me)}$及$C_6H_{mf}F_{(12-mf)}$可以为直链状，也可以为支链状，从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发，优选直链状。

[0102] 需要说明的是，上述式表示单元的种类和其数量，不表示单元的排列。即，m11～m16表示单元的数量，例如，$(OCH_{ma}F_{(2-ma)})_{m11}$并不是表示m11个$(OCH_{ma}F_{(2-ma)})$单元连续的嵌段。同样地，$(OCH_{ma}F_{(2-ma)})$～$(O\text{-cyclo}C_4H_{mg}F_{(6-mg)})$的记载顺序并不表示它们按该记载顺序排列。

[0103] 上述式中，m11～m17中的2个以上不为0的情况下(即，$(OX)_m$由2种以上的单元构成的情况下)，不同单元的排列可以为无规排列、交替排列、嵌段排列及这些排列的组合中的任意者。

[0104] 进而，另外，对于上述各单元，在包含2个以上该单元的情况下，这些单元也可以不同。例如，m11为2以上的情况下，多个$(OCH_{ma}F_{(2-ma)})$任选相同或不同。

[0105] 作为$(OX)_m$，优选具有下述的结构。

[0106] $\{(OCF_2)_{m21}(OCF_2CF_2)_{m22}\}$、

[0107] $(OCF_2CF_2)_{m23}$、

[0108] $(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$、

[0109] $(OCF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25}$、

[0110] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26}(OCF_2)_{m27}$、

[0111] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26}(OCF_2CF_2)_{m27}$、

[0112] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26}(OCF_2)_{m27}$、

[0113] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m26}(OCF_2CF_2)_{m27}$、

[0114] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2\text{-}OCF_2)_{m28}$、

[0115] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2)_{m28}$、

[0116] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2\text{-}OCF_2)_{m28}$、

[0117] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2)_{m28}$、

[0118] $(OCF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$、

[0119] $(OCF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$、

[0120] $(OCF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$、

[0121] $(OCF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28}$。

[0122] 其中，m21为1以上的整数，m22为1以上的整数，m21+m22为2～500的整数，m23及m24各自独立地为2～500的整数，m25为1～250的整数，m26及m27各自独立地为1以上的整数，m26+m27为2～500的整数，m28为1～250的整数。

[0123] 作为$(OX)_m$，从容易制造特定含氟醚化合物的方面出发，优选下述。

[0124] $\{(OCF_2)_{m21}(OCF_2CF_2)_{m22}\}$、

[0125] $(OCF_2CF_2CF_2)_{m24}$、

[0126] $(OCF_2CF_2)_2\{(OCF_2)_{m21}(OCF_2CF_2)_{m22\text{-}2}\}$、

[0127] $(OCF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2)_{m25\text{-}1}OCF_2CF_2$、

[0128] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2\text{-}OCF_2)_{m28}$、

[0129] $(OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2\text{-}OCF_2)_{m28}$、

[0130] $(OCF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28\text{-}1}OCF_2CF_2$、$(OCF_2CF_2\text{-}OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2)_{m28\text{-}1}OCF_2CF_2$。

[0131] 其中，对于m22-2、m25-1及m28-1，以成为1以上的整数的方式选择m22、m25及m28的数量。

[0132] 特别是从表面层的耐摩擦性及指纹污迹去除性更优异的方面出发，$\{(OCF_2)_{m21}(OCF_2CF_2)_{m22}\}$中，m22/m21优选0.1～10、更优选0.2～5.0、进一步优选0.2～2.0、特别优选0.2～1.5、最优选0.2～0.85。

[0133] 反应性甲硅烷基是指水解性甲硅烷基及硅烷醇基团(Si-OH)。作为水解性甲硅烷基的具体例,可列举出后述的式(D)所示的基团的L为水解性基团的基团。

[0134] 水解性甲硅烷基通过水解反应会成为Si-OH所示的硅烷醇基。硅烷醇基进而在硅烷醇基间进行脱水缩合反应而形成Si-O-Si键。另外,硅烷醇基可以与存在于基材的表面的硅烷醇基进行脱水缩合反应从而形成Si-O-Si键。

[0135] 反应性甲硅烷基优选基团(D)。

[0136] $-Si(R^2)_nL_{3-n}\cdots(D)$

[0137] 特定含氟醚化合物所具有的基团(D)的数量为1个以上,从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发,优选2个以上、更优选2～10个、特别优选2～6个。

[0138] 1分子中具有多个基团(D)的情况下,多个基团(D)任选相同或不同。从原料的获得容易性、含氟醚化合物的制造容易性的方面出发,优选彼此相同。

[0139] R^2为1价的烃基,优选1价的饱和烃基。R^2的碳数优选1～6、更优选1～3、特别优选1～2。

[0140] L为水解性基团或羟基。

[0141] L的水解性基团为通过水解反应成为羟基的基团。即,Si-L所示的具有水解性的甲硅烷基通过水解反应成为Si-OH所示的硅烷醇基。硅烷醇基进而在硅烷醇基间进行反应而形成Si-O-Si键。另外,硅烷醇基可以与源自基材中包含的氧化物的硅烷醇基进行脱水缩合反应而形成Si-O-Si键。

[0142] 对于作为水解性基团的L的具体例,可列举出烷氧基、芳基氧基、卤素原子、酰基、酰基氧基、异氰脲酸酯基(-NCO)。作为烷氧基,优选碳数1～4的烷氧基。作为芳基氧基,优选碳数3～10的芳基氧基。其中,作为芳基氧基的芳基,包含杂芳基。作为卤素原子,优选氯原子。作为酰基,优选碳数1～6的酰基。作为酰基氧基,优选碳数1～6的酰基氧基。

[0143] 作为L,从含氟醚化合物的制造更容易的方面出发,优选碳数1～4的烷氧基及卤素原子。作为L,从涂布时的排气少、含氟醚化合物的保存稳定性更优异的方面出发,优选碳数1～4的烷氧基,需要含氟醚化合物的长期的保存稳定性的情况下特别优选乙氧基,将涂布后的反应时间设为短时间的情况下特别优选甲氧基。

[0144] n为0～2的整数。

[0145] n优选0或1,特别优选0。通过存在多个L,从而表面层对基材的密合性变得更牢固。

[0146] n为1以下的情况下,存在于1分子中的多个L任选相同或不同。从原料的获得容易性、含氟醚化合物的制造容易性的方面出发,优选彼此相同。n为2的情况下,存在于1分子中的多个R^2任选相同或不同。从原料的获得容易性、含氟醚化合物的制造容易性的方面出发,优选彼此相同。

[0147] 从表面层的耐光性及耐摩擦性更优异的方面出发,含氟醚化合物优选为聚(氧亚烷基)链位于基团(A)的氮原子侧、并且反应性甲硅烷基位于基团(A)的碳原子侧的结构,特别优选为基团(B)位于基团(A)与聚(氧亚烷基)链之间的结构。

[0148] 从表面层的耐光性更优异的方面出发,特定含氟醚化合物优选为化合物(1)。

[0149] $Z[-R^f-R^1-NR-C(O)-Y-\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g]_j\cdots(1)$

[0150] R^f为氟亚烷基。其中,R^f中,至少1个氟原子键合在与R^1键合的碳原子上。

[0151] 氟亚烷基的碳数优选1～6、特别优选1～3。

[0152] 氟亚烷基可以为直链状，也可以为支链状，从本发明的效果更优异的方面出发，优选直链状。

[0153] 氟亚烷基具有1个以上氟原子，从表面层的耐光性更优异的方面出发，优选1～10个、特别优选1～6个。

[0154] 氟亚烷基可以为氟亚烷基中的所有氢原子被取代为氟原子的基团(全氟亚烷基)。

[0155] 作为R^f的具体例，可列举出$-CF_2CHF-$、$-CHFCF_2-$、$-CH_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CHF-$、$-CHFCF_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2-$、$-CF(CF_3)CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF(CF_3)CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$。

[0156] j为2时，多个R^f任选相同或不同。

[0157] R^1、R、R^2、L及n的定义如上述。j为2时，多个R^1、R、R^2、L及n各自任选相同或不同。

[0158] Y为(g+1)价的有机基团，具有与式(1)中的-C(O)-的碳原子键合的碳原子。

[0159] 作为有机基团，例如，可列举出碳原子、任选具有杂原子的烃基、有机聚硅氧烷残基，优选任选具有杂原子的烃基。

[0160] 进而，Y为具有杂原子的烃基的情况下，杂原子优选存在于碳原子间。即，对于Y，无论杂原子的有无，都优选为具有与式(1)中的$\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g$的硅原子键合的碳原子的烃基。进而，Y特别优选在与式(1)中的$\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g$的硅原子键合的末端侧具有三亚甲基。

[0161] 作为烃基，可列举出饱和烃基、不饱和烃基，可以为直链状、支链状或环状。需要说明的是，环状的不饱和烃基的范畴也包括芳香族烃基。

[0162] 烃基的碳数优选1～20、特别优选1～10。

[0163] 作为杂原子，例如，可列举出醚性氧原子、氮原子、硅原子、硫原子，优选醚性氧原子、氮原子、硅原子。

[0164] j为2时，多个Y任选相同或不同。

[0165] g为1以上的整数，从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发，优选2～4的整数、更优选为2或3、特别优选3。

[0166] g为2以上的情况下，多个$\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}$任选相同或不同。

[0167] j为1或2。

[0168] j为1时，Z为$R^{f1}-(OX)_m-O-$所示的1价的基团。

[0169] j为2时，Z为$-(OX)_m-O-$所示的2价的基团。

[0170] X及m的定义如上述。

[0171] R^{f1}为全氟烷基。

[0172] 对于全氟烷基中的碳数，从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发，优选1～20、更优选1～10、特别优选1～6。

[0173] 全氟烷基可以为直链状、支链状及环状中的任意者。

[0174] 作为全氟烷基的具体例，可列举出CF_3-、CF_3CF_2-、$CF_3CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF(CF_3)-$，从表面层的拒水拒油性更优异的方面出发，优选$CF_3-$、$CF_3CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2-$。

[0175] 式(1)中的$-Y-\{Si(R^2)_nL_{3-n}\}_g$所示的基团优选基团(1-1A)。

[0176] $-Q^a-X^{11}(-Q^b-Si(R^2)_nL_{3-n})_h(-R^{11})_i\cdots(1-1A)$

[0177] R^2、L及n的定义如上述。

[0178] Q^a为单键或2价的有机基团。

[0179] 作为2价的有机基团，例如，可列举出2价的烃基、2价的杂环基、及具有-O-、-S-、-SO_2-、-C(O)-或-Si(R^a)$_2$-、且具有与式(1)中的-C(O)-的碳原子键合的碳原子的2价的烃基及杂环基。此处，R^a为烷基(优选碳数1～10)或苯基。R^d为氢原子或烷基(优选碳数1～10)。

[0180] 作为上述2价的烃基，可列举出2价的饱和烃基、2价的芳香族烃基、亚烯基、亚炔基。2价的饱和烃基可以为直链状、支链状或环状，例如，可列举出亚烷基。2价的饱和烃基的碳数优选1～20。另外，作为2价的芳香族烃基，优选碳数5～20，例如，可列举出亚苯基。作为亚烯基，优选碳数2～20的亚烯基，作为亚炔基，优选碳数2～20的亚炔基。

[0181] 需要说明的是，作为上述将它们中的2种以上组合而成的基团，例如，可列举出-OC(O)-、具有醚性氧原子的亚烷基、具有-OC(O)-的亚烷基、亚烷基-Si(R^a)$_2$-亚苯基-Si(R^a)$_2$。

[0182] X^{11}为单键、亚烷基、碳原子、氮原子、硅原子或2～8价的有机聚硅氧烷残基。其中，Q^a为单键的情况下，X^{11}为亚烷基或碳原子。

[0183] 需要说明的是，上述亚烷基可以具有-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基或二烷基亚甲硅烷基。亚烷基可以具有多个选自由-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基及二烷基亚甲硅烷基组成的组中的基团。

[0184] X^{11}所示的亚烷基的碳数优选1～20、特别优选1～10。

[0185] 作为2～8价的有机聚硅氧烷残基，可列举出2价的有机聚硅氧烷残基及后述的(w2+1)价的有机聚硅氧烷残基。

[0186] Q^b为单键或2价的有机基团。

[0187] 2价的有机基团的定义与上述的Q^a中说明的定义含义相同。

[0188] R^{11}为羟基、烷基或氟烷基。

[0189] 烷基的碳数优选1～5、更优选1～3、特别优选1。

[0190] 氟烷基的碳数优选1～5、更优选1～3、特别优选1。氟烷基可以为氟烷基中的所有氢原子被取代为氟原子的基团(全氟烷基)。

[0191] X^{11}为单键或亚烷基的情况下，h为1，i为0，

[0192] X^{11}为氮原子的情况下，h为1～2的整数，i为0～1的整数，满足h+i＝2，

[0193] X^{11}为碳原子或硅原子的情况下，h为1～3的整数，i为0～2的整数，满足h+i＝3，

[0194] X^{11}为2～8价的有机聚硅氧烷残基的情况下，h为1～7的整数，i为0～6的整数，满足h+i＝1～7。

[0195] 具有2个以上(-Q^b-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$)的情况下，2个以上的(-$Q^b$-Si($R^2$)$_n$$L_{3-n}$)任选相同或不同。具有2个以上$R^{11}$的情况下，2个以上的(-$R^{11}$)任选相同或不同。

[0196] 作为基团(1-1A)，优选基团(1-1A-1)～(1-1A-6)。

[0197] -Q^{b1}-Si$R^2_n$$L_{3-n}$…(1-1A-1)

[0198] -Q^{a2}-N[-Q^{b2}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]$_2$…(1-1A-2)

[0199] -Q^{a3}-G(R^g)[-Q^{b3}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]$_2$…(1-1A-3)

[0200] -Q^{a4}-(O)$_{t4}$-C[-(O)$_{u4}$-Q^{b4}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]$_{3-w1}$(-$R^{11}$)$_{w1}$…(1-1A-4)

[0201] -Q^{a5}-Si[-Q^{b5}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]$_3$…(1-1A-5)

[0202] -Q^{a6}-Z^a[-Q^{b6}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]$_{w2}$…(1-1A-6)

[0203] 需要说明的是，式(1-1A-1)～(1-1A-6)中，R^2、L及n的定义如上所述。

[0204] Q^{b1}为亚烷基。需要说明的是，亚烷基可以具有-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基或二烷基亚甲硅烷基。亚烷基可以具有多个选自由-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基及二烷基亚甲硅烷基组成的组中的基团。

[0205] 需要说明的是，亚烷基具有-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基或二烷基亚甲硅烷基的情况下，在碳原子-碳原子间具有这些基团。

[0206] Q^{b1}所示的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0207] 作为Q^{b1}，优选-$CH_2OCH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$-(其中，右侧与Si键合。)。$Q^{b1}$为这些基团时，容易制造化合物。

[0208] Q^{a2}为亚烷基、-C(O)-、或者在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子、-C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-或-NH-的基团。

[0209] Q^{a2}所示的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选1～6。

[0210] Q^{a2}所示的在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子、-C(O)-、-C(O)O-、-OC(O)-或-NH-的基团的碳数优选2～10、特别优选2～6。

[0211] 作为Q^{a2}，从容易制造化合物的方面出发，优选-CH_2-、-CH_2CH_2-、-$CH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2OCH_2CH_2$-、-$CH_2NHCH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2OC(O)CH_2CH_2$-、-C(O)-(其中，右侧与N键合。)。

[0212] Q^{b2}为亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有2价的有机聚硅氧烷残基、醚性氧原子或-NH-的基团。

[0213] Q^{b2}所示的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0214] Q^{b2}所示的在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有2价的有机聚硅氧烷残基、醚性氧原子或-NH-的基团的碳数优选2～10、特别优选2～6。

[0215] 作为Q^{b2}，从容易制造化合物的方面出发，优选-$CH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$-(其中，右侧与Si键合。)。

[0216] 2个[-Q^{b2}-$Si(R^2)_nL_{3-n}$]任选相同或不同。

[0217] Q^{a3}为单键、或任选具有醚性氧原子的亚烷基，从容易制造化合物的方面出发，优选单键。其中，亚烷基具有醚性氧原子的情况下，醚性氧原子不与上述式(1)中的-C(O)-的碳原子直接键合。

[0218] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0219] G为碳原子或硅原子。其中，Q^{a3}为单键的情况下，G为碳原子。

[0220] R^g为羟基或烷基。R^g所示的烷基的碳数优选1～4。

[0221] 作为$G(R^g)$，从容易制造化合物的方面出发，优选C(OH)或$Si(R^{ga})$(其中，R^{ga}为烷基。烷基的碳数优选1～10、特别优选甲基。)。

[0222] Q^{b3}为亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的基团。

[0223] Q^{b3}所示的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0224] Q^{b3}所示的在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的基团的碳数优选2～10、特别优选2～6。

[0225] 作为Q^{b3}，从容易制造化合物的方面出发，优选-CH_2CH_2-、-$CH_2CH_2CH_2$-、-

$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-。

[0226] 2个[-Q^{b3}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]任选相同或不同。

[0227] Q^{a4}为单键、或任选具有醚性氧原子的亚烷基。其中，t4为1的情况下，Q^{a4}为任选具有醚性氧原子的亚烷基。亚烷基具有醚性氧原子的情况下，醚性氧原子不与上述式(1)中的-C(O)-的碳原子直接键合。

[0228] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0229] t4为0或1(其中，Q^{a4}为单键时为0。)。

[0230] 作为-Q^{a4}-(O)$_{t4}$-，从容易制造化合物的方面出发，优选单键、-CH_2-、-CH_2CH_2-。

[0231] Q^{b4}为亚烷基，上述亚烷基可以具有-O-、硅亚苯基骨架基团、2价的有机聚硅氧烷残基或二烷基亚甲硅烷基。

[0232] 需要说明的是，亚烷基具有-O-或硅亚苯基骨架基团的情况下，优选在碳原子-碳原子间具有-O-或硅亚苯基骨架基团。另外，亚烷基具有二烷基亚甲硅烷基或2价的有机聚硅氧烷残基的情况下，优选在碳原子-碳原子间或与(O)$_{u4}$键合的一侧的末端具有这些基团。

[0233] Q^{b4}所示的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0234] u4为0或1。

[0235] 作为-(O)$_{u4}$-Q^{b4}-，从容易制造化合物的方面出发，优选-CH_2CH_2-、-$CH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2OCH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$-、-$OCH_2CH_2CH_2$-、-$OSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2$-、-$OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2PhSi(CH_3)_2CH_2CH_2$-(其中，右侧与Si键合。)。

[0236] w1为0～2的整数，优选0或1、特别优选0。

[0237] 具有2个以上[-(O)$_{u4}$-Q^{b4}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]的情况下，2个以上的[-(O)$_{u4}$-$Q^{b4}$-Si($R^2$)$_n$$L_{3-n}$]任选相同或不同。

[0238] 具有2个以上R^{11}的情况下，2个以上的(-R^{11})任选相同或不同。R^{11}的定义如上述。

[0239] Q^{a5}为任选具有醚性氧原子的亚烷基。其中，亚烷基具有醚性氧原子的情况下，醚性氧原子不与上述式(1)中的-C(O)-的碳原子直接键合。

[0240] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0241] 作为Q^{a5}，从容易制造化合物的方面出发，优选-$CH_2OCH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2CH_2$-(其中，右侧与Si键合。)。

[0242] Q^{b5}为亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的基团。

[0243] Q^{b5}所示的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0244] Q^{b5}所示的在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的基团的碳数优选2～10、特别优选2～6。

[0245] 作为Q^{b5}，从容易制造化合物的方面出发，优选-$CH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$-(其中，右侧与Si键合。)。

[0246] 3个[-Q^{b5}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]任选相同或不同。

[0247] Q^{a6}为任选具有醚性氧原子的亚烷基。其中，亚烷基具有醚性氧原子的情况下，醚性氧原子不与上述式(1)中的-C(O)-的碳原子直接键合。

[0248] 任选具有醚性氧原子的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0249] 作为Q^{a6}，从容易制造化合物的方面出发，优选-$CH_2OCH_2CH_2CH_2$-、-

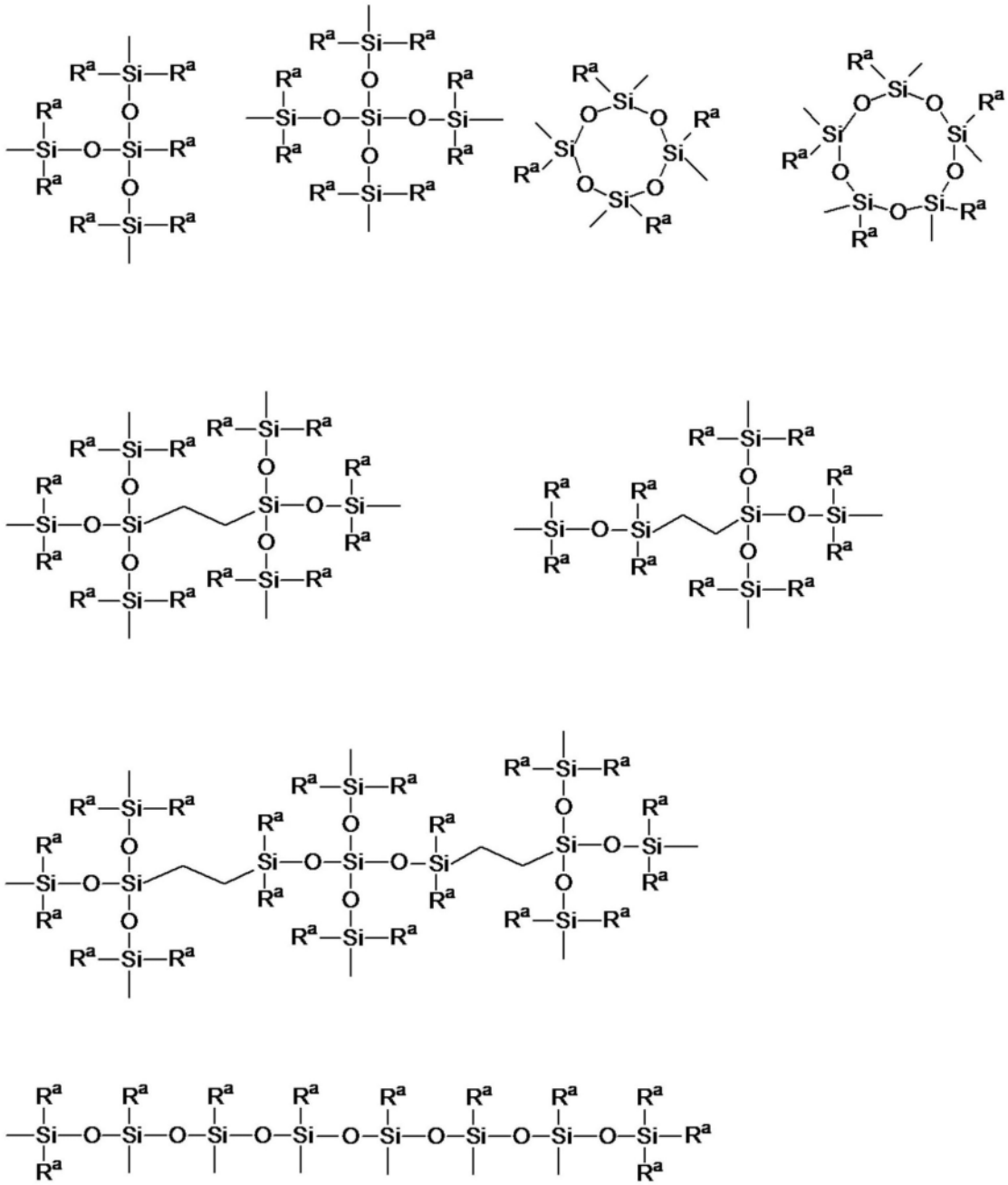
$CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2$-、-$CH_2CH_2CH_2$-(其中,右侧与$Z^a$键合。)。

[0250] Z^a为(w2+1)价的有机聚硅氧烷残基。

[0251] w2为2～7的整数。

[0252] 作为(w2+1)价的有机聚硅氧烷残基,可列举出下述的基团。其中,下式中的R^a如上述。

[0253]



[0254] Q^{b6}为亚烷基、或者在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的基团。

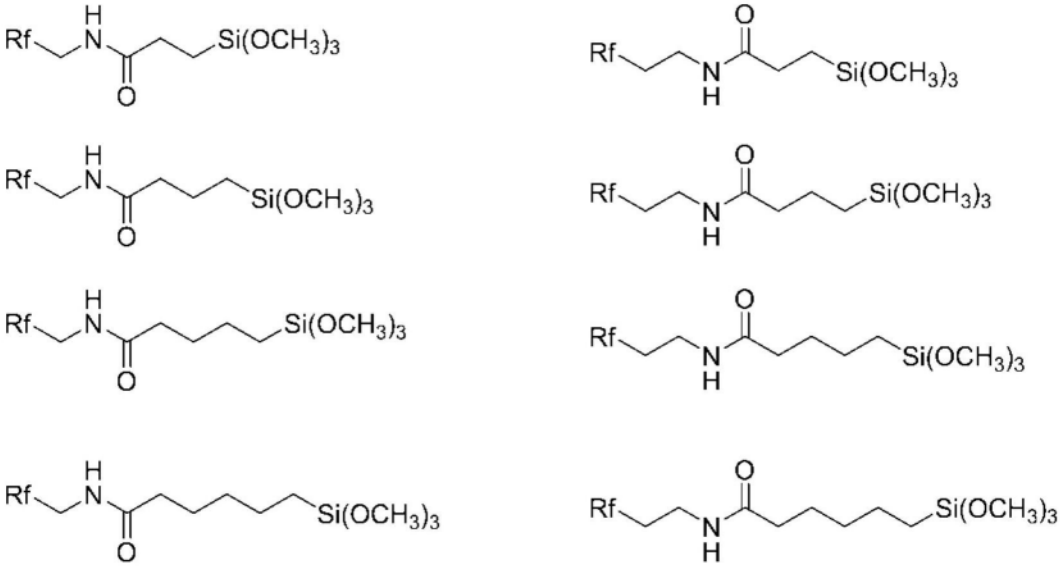
[0255] Q^{b6}所示的亚烷基的碳数优选1～10、特别优选2～6。

[0256] Q^{b6}所示的在碳数2以上的亚烷基的碳原子-碳原子间具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的基团的碳数优选2～10、特别优选2～6。

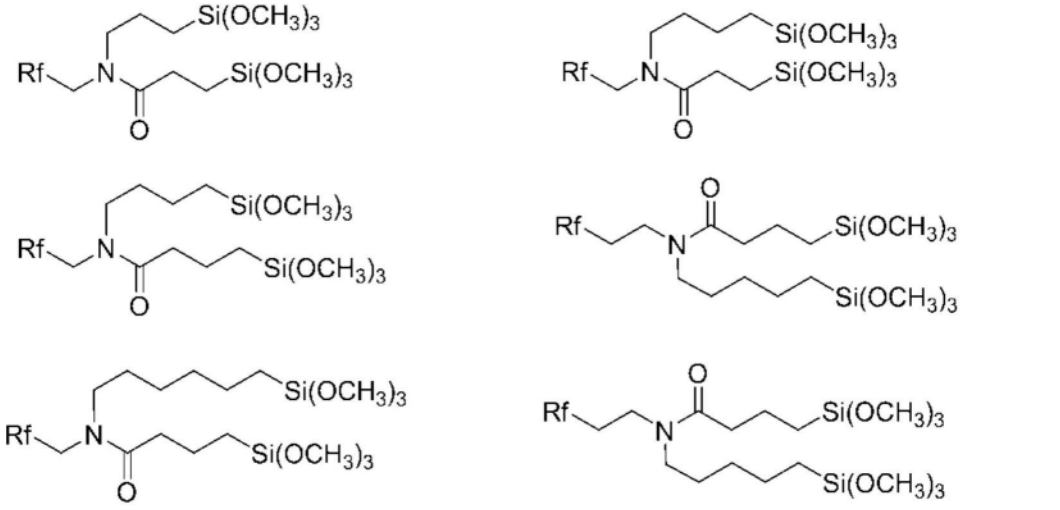
[0257] 作为Q^{b6},从容易制造化合物的方面出发,优选-CH_2CH_2-、-$CH_2CH_2CH_2$-。

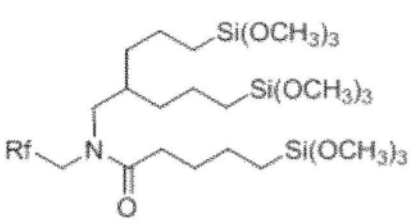
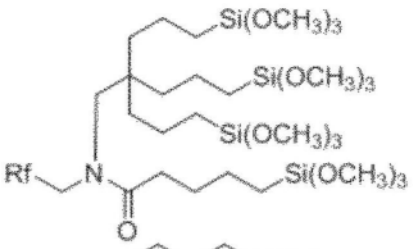
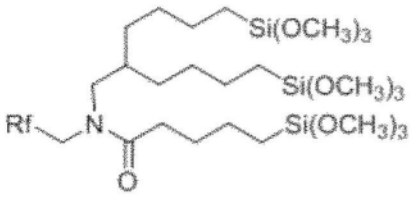
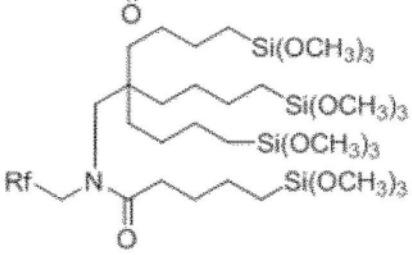
[0258] w2个[-Q^{b6}-Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$]任选相同或不同。

[0259] 在以下,以下示出式(1)中的R^f-R^1-NR-C(O)-Y-{Si(R^2)$_n$$L_{3-n}$}$_g$所示的部分结构的具体例。需要说明的是,下式中,Rf的定义与上述的R^f含义相同。

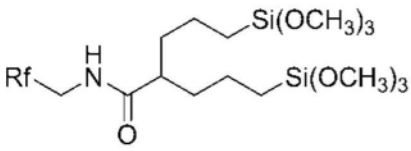
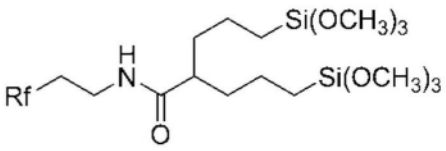
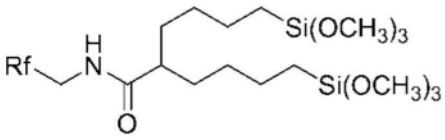
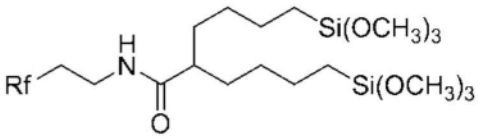
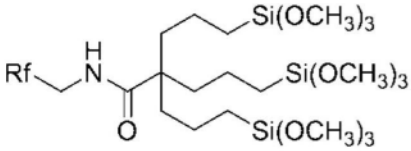
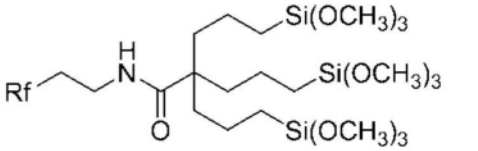
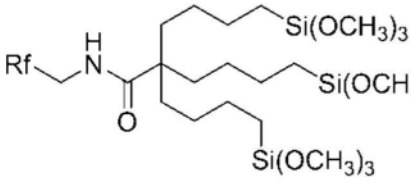
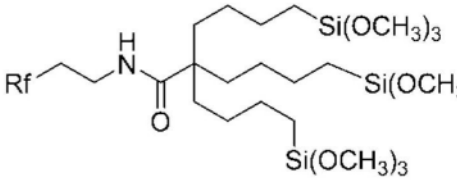


[0260]

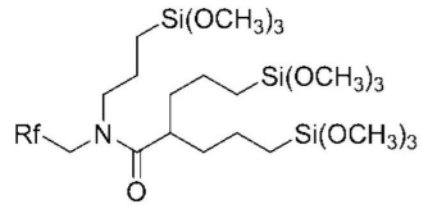


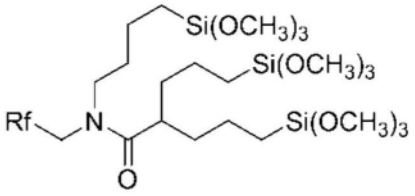





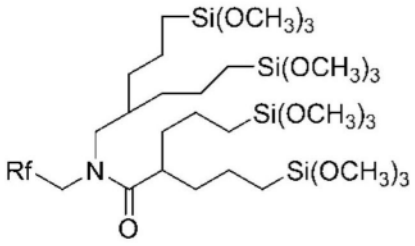
[0261]

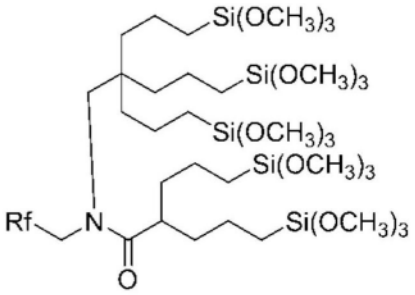









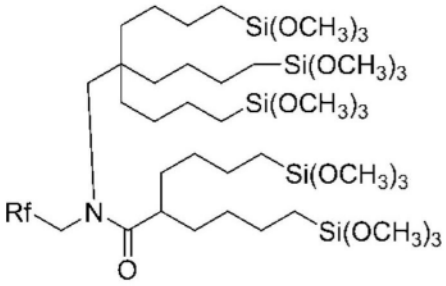
[0262]

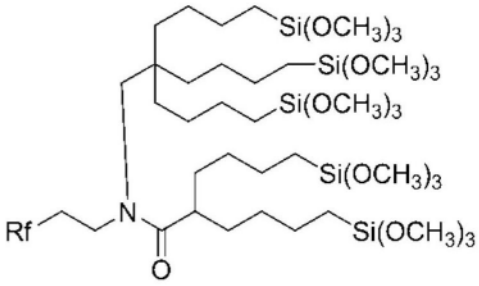


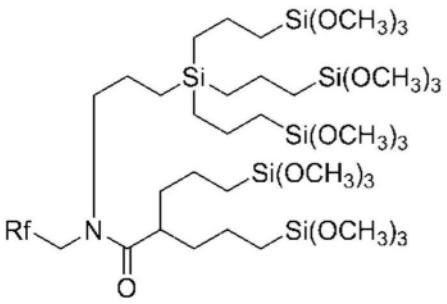


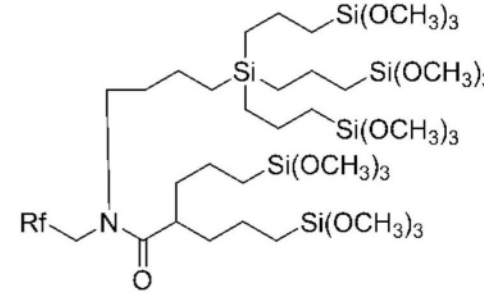


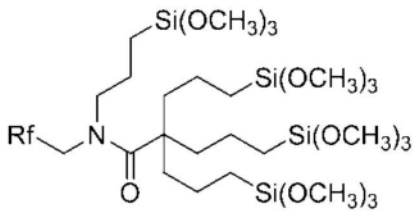


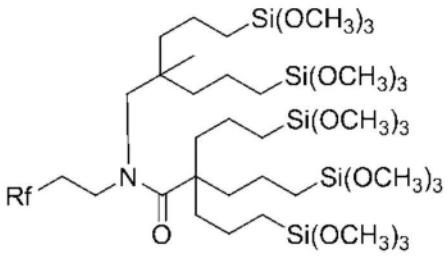


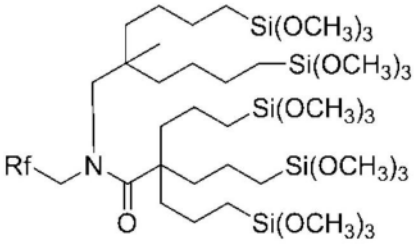


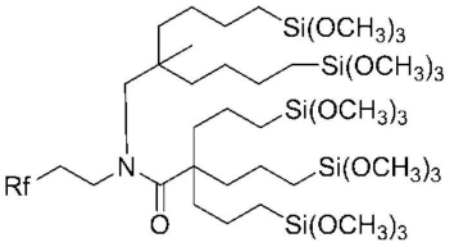




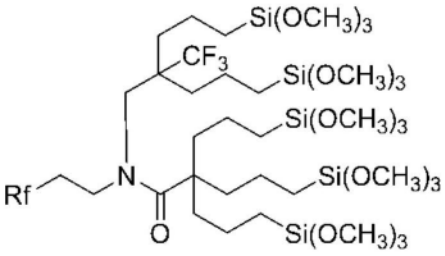


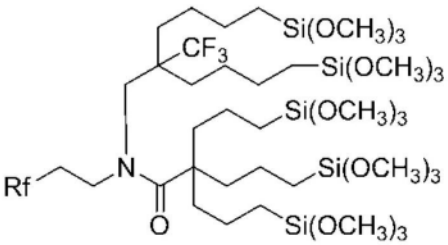


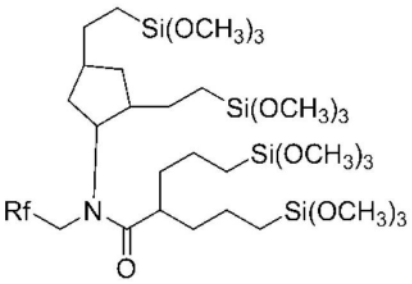


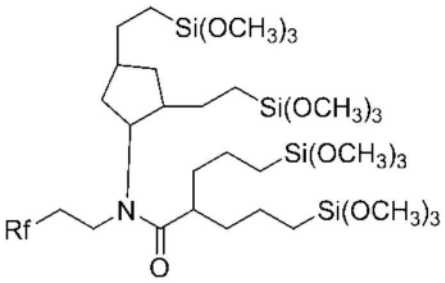


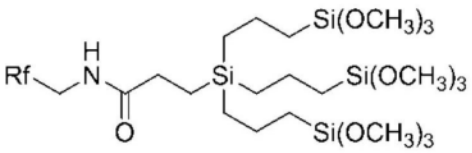
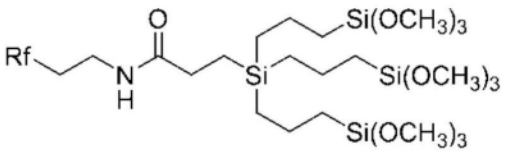
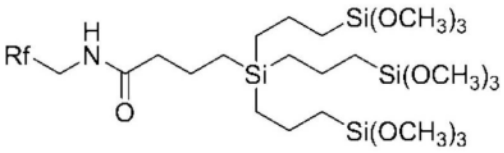
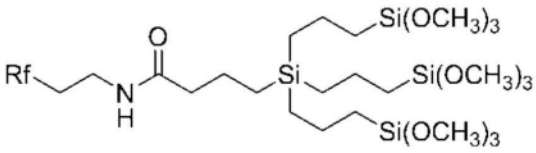
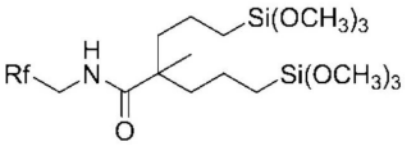
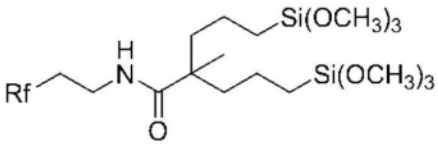
[0263]



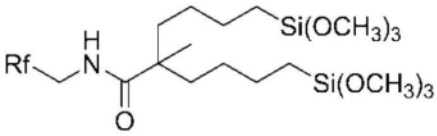
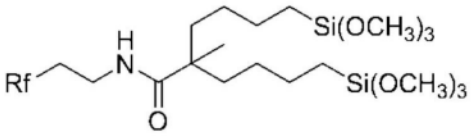
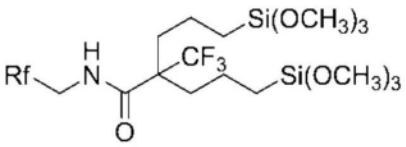
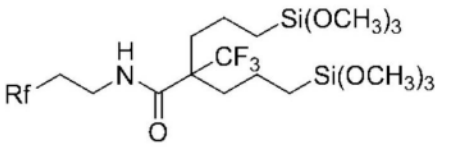
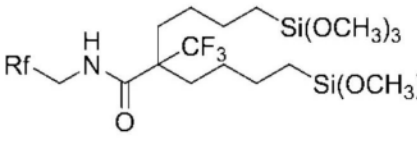
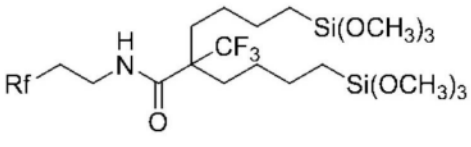
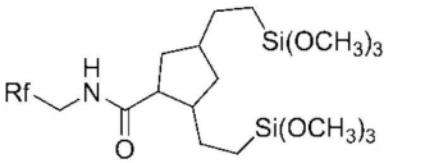
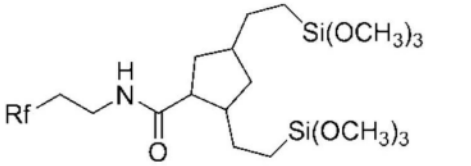




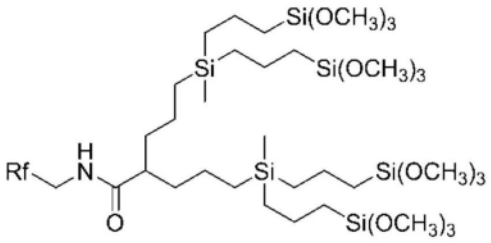


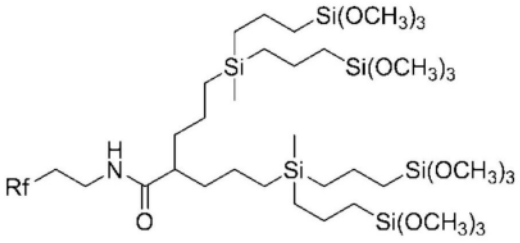







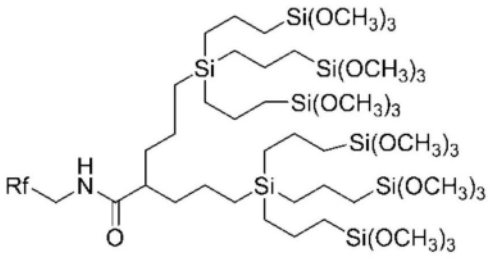
[0264]

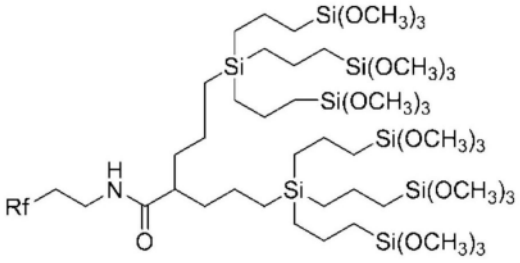









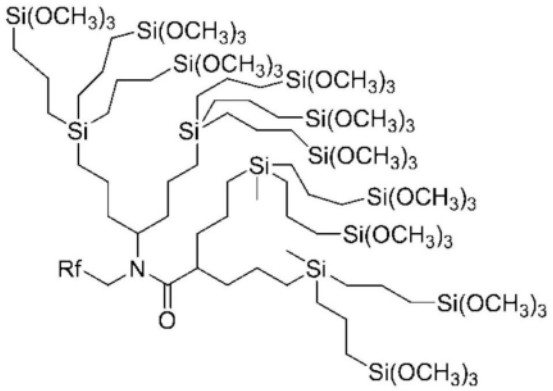
[0265]

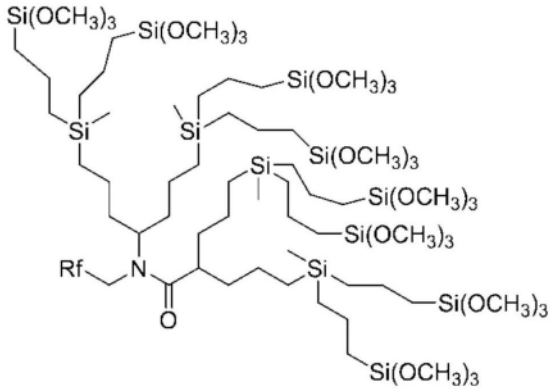




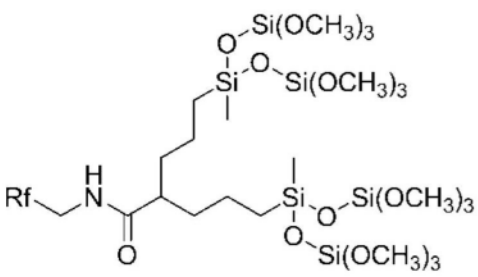


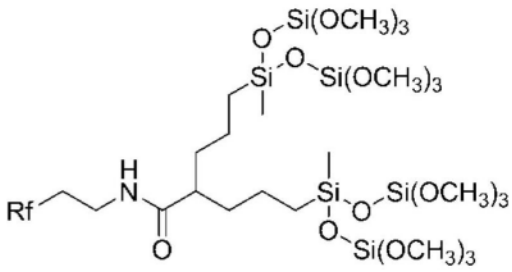


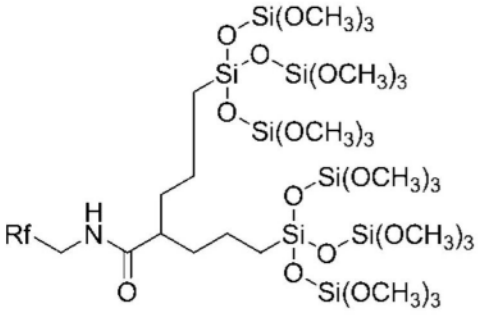


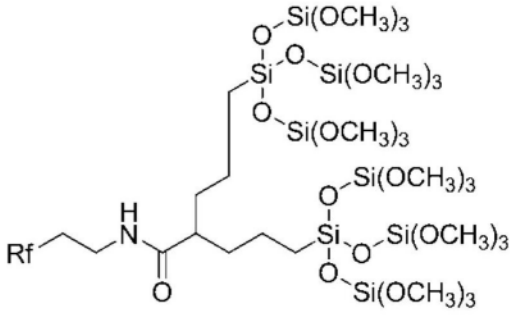


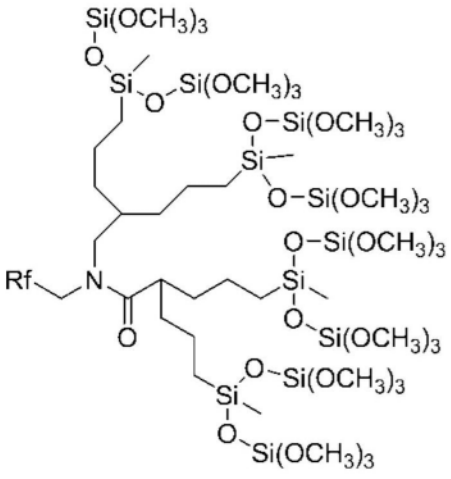
[0266]

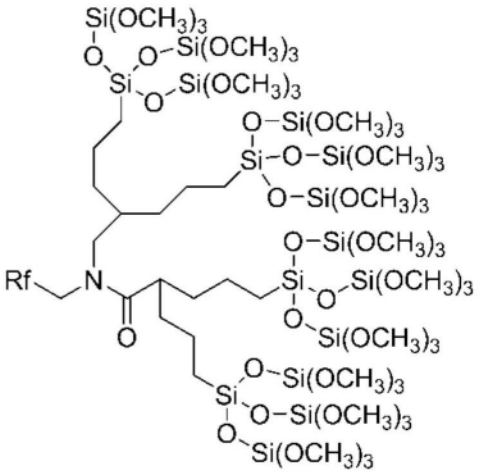












[0267] 作为化合物(1)的适宜的方式的一例,可列举出如下所述的化合物(以下,也称为“化合物(1-X)”。):上述式(1)的Z为R^{f1}-(OX)$_m$-O-所示的1价的基团,X为碳数1～6的氟亚烷基,且(OX)$_m$包含2种以上的(OX)。使用化合物(1-X)时,可得到耐摩擦性及拒水拒油性更优异的表面层。

[0268] 作为化合物(1)的适宜的方式的其他例,可列举出如下所述的化合物(以下,也称为“化合物(1-Y)”。):上述式(1)的Z为-(OX)$_m$-O-所示的2价的基团,X为碳数1～6的氟亚烷基,(OX)$_m$包含2种以上的(OX)。使用化合物(1-Y)时,可得到耐摩擦性及拒水拒油性更优异的表面层。

[0269] 从得到耐摩擦性及拒水拒油性更优异的表面层的方面出发,化合物(1-X)及化合物(1-Y)优选具有式(1)的(OX)中的X为碳数5或6的全氟亚烷基的单元(以下,也称为“单元α”。)和式(1)的(OX)中的X为碳数1～4的全氟亚烷基的单元(以下,也称为“单元β”。)。

[0270] 从得到耐摩擦性及拒水拒油性更优异的表面层的方面出发,单元α优选为-$OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-及-$OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-中的至少一者。

[0271] 从得到耐摩擦性及拒水拒油性更优异的表面层的方面出发，单元β优选为-OCF_2-及-OCF_2CF_2-中的至少一者。

[0272] 化合物(1-X)及化合物(1-Y)具有单元α及单元β的情况下，单元α的重复数相对于单元α的重复数和单元β的重复数的合计数的比例(单元α的重复数/(单元α的重复数+单元β的重复单元数))优选为0.002～0.5、特别优选为0.005～0.2。使用上述比例处于上述范围内的化合物时，可得到耐摩擦性及拒水拒油性更优异的表面层。

[0273] 从得到耐摩擦性及拒水拒油性更优异的表面层的方面出发，单元α的重复数优选为1。

[0274] 化合物(1-X)具有单元α及单元β的情况下，全部的单元α的位置优选从上述式(1)的Z表示的R^{f1}-$(OX)_m$-O-的R^{f1}侧开始数，比第[0.5×m]个更靠近R^{f1}侧。即，优选从R^{f1}侧数，位于第1个到第0.5×m个之间。其中，m为奇数的情况下，为不超过m的0.5倍的自然数。

[0275] 需要说明的是，第[0.5×m]个中的m是指(OX)m中的m的数量。

[0276] [组合物]

[0277] 本发明的组合物(以下，也称为“本组合物(X)”。)为包含2种以上上述的特定含氟醚化合物、或包含上述的特定含氟醚化合物中的1种以上和除上述的特定含氟醚化合物以外的含氟醚化合物的组合物。本组合物(X)包含1种以上特定含氟醚化合物，因此能够形成耐光性优异的表面层。

[0278] 从表面层的耐光性更优异的方面出发，本组合物(X)可以包含具有1个基团(A)的特定含氟醚化合物(以下，也称为“特定含氟醚化合物(A1)”。)和具有2个基团(A)的特定含氟醚化合物(以下，也称为“特定含氟醚化合物(A2)”。)。

[0279] 特定含氟醚化合物(A1)及特定含氟醚化合物(A2)各自可以单独使用1种也可以组合使用2种以上。

[0280] 作为特定含氟醚化合物(A1)的具体例，可列举出上述的式(1)中的j为1的特定含氟醚化合物。

[0281] 另外，作为特定含氟醚化合物(A2)的具体例，可列举出上述式(1)中的j为2的特定含氟醚化合物。

[0282] 本组合物(X)可以包含除特定含氟醚化合物以外的含氟醚化合物(以下，也称为“其他含氟醚化合物”。)。

[0283] 其他含氟醚化合物可列举出具有下述结构的化合物：即使在具有聚(氧氟亚烷基)链和反应性甲硅烷基、且具有上述基团(A)的情况下，基团(A)的氮原子也不位于聚(氧氟亚烷基)链侧的结构。

[0284] 其他含氟醚化合物可以单独使用1种也可以组合使用2种以上。

[0285] 从得到耐摩擦性及拒水拒油性更优异的表面层的方面出发，其他含氟醚化合物优选为化合物(2)。

[0286] $[A^2\text{-}(OX^2)_{m2}\text{-}]_{j2}Z^2[\text{-}Si(R^3)_{n2}L^2{}_{3-n2}]_{g2}$…(2)

[0287] 式(2)的R^3、L^2及n2的定义分别与式(1)的R^2、L及n含义相同。

[0288] 式(2)的X^2及m2的定义分别与式(1)的Z表示的R^{f1}-$(OX)_m$-O-中的X及m含义相同。

[0289] A^2为全氟烷基或-$Q^2[\text{-}Si(R^3)_{n2}L^2{}_{3-n2}]_{k2}$。

[0290] 从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发，全氟烷基中的碳数优选1～20、更优选1

～10、进一步优选1～6、特别优选1～3。

[0291] 全氟烷基可以为直链状，也可以为支链状。

[0292] 其中，A为$-Q^2[-Si(R^3)_{n2}L^2_{3-n2}]_{k2}$的情况下，j2为1。

[0293] 作为全氟烷基，可列举出CF_3-、CF_3CF_2-、$CF_3CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$、$CF_3CF(CF_3)-$等。

[0294] 作为全氟烷基，从表面层的拒水拒油性更优异的方面出发，优选CF_3-、CF_3CF_2-、$CF_3CF_2CF_2-$。

[0295] Q^2为(k2+1)价的连接基团。如后所述，k2为1～10的整数。因此，作为Q^2，可列举出2～11价的连接基团。

[0296] 作为Q^2，只要为不损害本发明效果的基团即可，例如，可列举出可以具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的亚烷基、碳原子、氮原子、硅原子、2～8价的有机聚硅氧烷残基。

[0297] 其中，Q^2包含-NR-C(O)-所示的基团(A)(式中，R为氢原子或烷基。)的情况下，基团(A)的氮原子与$-[-Si(R^3)_{n2}L^2_{3-n2}]_{k2}$侧键合。

[0298] Z^2为(j2+g2)价的连接基团。

[0299] Z^2只要为不损害本发明效果的基团即可，例如，可列举出可以具有醚性氧原子或2价的有机聚硅氧烷残基的亚烷基、碳原子、氮原子、硅原子、2～8价的有机聚硅氧烷残基。

[0300] 其中，Z^2包含-NR-C(O)-所示的基团(A)(式中，R为氢原子或烷基。)的情况下，基团(A)的氮原子与$-[-Si(R^3)_{n2}L^2_{3-n2}]_{g2}$侧键合。

[0301] j2为1以上的整数，从表面层的拒水拒油性更优异的方面出发，优选1～5的整数，从容易制造化合物(2)的方面出发，特别优选1。

[0302] g2为1以上的整数，从表面层的耐摩擦性更优异的方面出发，优选2～4的整数、更优选2或3、特别优选3。

[0303] 作为其他含氟醚化合物的具体例，例如，可列举出下述的文献中记载的化合物。

[0304] 日本特开平11-029585号公报及日本特开2000-327772号公报中记载的全氟聚醚改性氨基硅烷、

[0305] 日本特许第2874715号公报中记载的含硅有机含氟聚合物、

[0306] 日本特开2000-144097号公报中记载的有机硅化合物、

[0307] 日本特表2002-506887号公报中记载的氟化硅氧烷、

[0308] 日本特表2008-534696号公报中记载的有机硅化合物、

[0309] 日本特许第4138936号公报中记载的含氟化改性氢的聚合物、美国专利申请公开第2010/0129672号说明书、国际公开第2014/126064号及日本特开2014-070163号公报中记载的化合物、

[0310] 国际公开第2011/060047号及国际公开第2011/059430号中记载的有机硅化合物、

[0311] 国际公开第2012/064649号中记载的含氟有机硅烷化合物、

[0312] 日本特开2012-72272号公报中记载的含氟代氧亚烷基的聚合物、

[0313] 国际公开第2013/042732号、国际公开第2013/121984号、国际公开第2013/121985号、国际公开第2013/121986号、国际公开第2014/163004号、日本特开2014-080473号公报、国际公开第2015/087902号、国际公开第2017/038830号、国际公开第2017/038832号、国际

公开第2017/187775号、国际公开第2018/216630号、国际公开第2019/039186号、国际公开第2019/039226号、国际公开第2019/039341号、国际公开第2019/044479号、国际公开第2019/049753号、国际公开第2019/163282号及日本特开2019-044158号公报中记载的含氟醚化合物、

[0314] 日本特开2014-218639号公报、国际公开第2017/022437号、国际公开第2018/079743号、国际公开第2018/143433号中记载的含全氟(聚)醚的硅烷化合物、

[0315] 国际公开第2018/169002号中记载的含全氟(聚)醚基的硅烷化合物、国际公开第2019/151442号中记载的含氟(聚)醚基的硅烷化合物、

[0316] 国际公开第2019/151445号中记载的含(聚)醚基的硅烷化合物、国际公开第2019/098230号中记载的含全氟聚醚基的化合物、

[0317] 日本特开2015-199906号公报、日本特开2016-204656号公报、日本特开2016-210854号公报及日本特开2016-222859号公报中记载的含氟聚醚基的聚合物改性硅烷

[0318] 国际公开第2019/039083号及国际公开第2019/049754号中记载的含氟化合物。

[0319] 作为其他含氟醚化合物的市售品,可列举出信越化学工业株式会社制的KY-100系列(KY-178、KY-185、KY-195等)、AGC株式会社制的Afluid(注册商标)S550、DAIKIN INDUSTRIES,Ltd.制的Optool(注册商标)DSX、Optool(注册商标)AES、Optool(注册商标)UF503、Optool(注册商标)UD509等。

[0320] 特定含氟醚化合物的含量相对于本组合物(X)的总质量优选50～100质量%、特别优选80～100质量%。

[0321] 本组合物(X)包含特定含氟醚化合物(A1)及特定含氟醚化合物(A2)的情况下,特定含氟醚化合物(A2)的含量相对于特定含氟醚化合物(A1)的含量的质量比(特定含氟醚化合物(A2)/特定含氟醚化合物(A1))优选超过0且为100以下、特别优选超过0且为20以下。

[0322] 本组合物(X)包含其他含氟醚化合物的情况下,其他含氟醚化合物的含量相对于特定含氟醚化合物的含量的质量比(其他含氟醚化合物/特定含氟醚化合物)优选超过0且为50以下、特别优选超过0且为10以下。

[0323] <涂布用组合物>

[0324] 为了在基材上形成表面层,特定含氟醚化合物、本组合物(X)它们可以单独使用(后述的干涂法),另外,也可以使用包含除它们以外的成分的组合物(后述的干涂法、湿涂法)。将后者的具有其他成分的涂布用的组合物也称为以下组合物(Y)。

[0325] 作为组合物(Y),可列举出包含特定含氟醚化合物或本组合物(X)且包含液体介质的组合物。作为液体介质的具体例,可列举出水、有机溶剂。

[0326] 液体介质优选包含有机溶剂,从涂布性优异的方面出发,更优选包含沸点为35～250℃的有机溶剂。此处,沸点是指标准沸点。

[0327] 作为有机溶剂的具体例,可列举出氟系有机溶剂及非氟系有机溶剂,从溶解性优异的方面出发,优选氟系有机溶剂。有机溶剂可以单独使用1种也可以组合使用2种以上。

[0328] 作为氟系有机溶剂的具体例,可列举出氟化烷烃、氟化芳香族化合物、氟烷基醚、氟化烷基胺、氟醇。

[0329] 氟化烷烃优选碳数4～8的化合物,例如,可列举出$C_6F_{13}H$(AC-2000:制品名、AGC株式会社制)、$C_6F_{13}C_2H_5$(AC-6000:制品名、AGC株式会社制)、$C_2F_5CHFCHFCF_3$(Vertrel:制品名、

DuPont公司制)。

[0330] 作为氟化芳香族化合物的具体例,可列举出六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、1,3-双(三氟甲基)苯、1,4-双(三氟甲基)苯。

[0331] 氟烷基醚优选碳数4～12的化合物,例如,可列举出$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$(AE-3000:制品名、AGC株式会社制)、$C_4F_9OCH_3$(Novec-7100:制品名、3M公司制)、$C_4F_9OC_2H_5$(Novec-7200:制品名、3M公司制)、$C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$(Novec-7300:制品名、3M公司制)。

[0332] 作为氟化烷基胺的具体例,可列举出全氟三丙基胺、全氟三丁基胺。

[0333] 作为氟醇的具体例,可列举出2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟异丙醇。

[0334] 作为非氟系有机溶剂,优选仅包含氢原子及碳原子的化合物、及仅包含氢原子、碳原子及氧原子的化合物,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。

[0335] 作为烃系有机溶剂的具体例,可列举出己烷、庚烷、环己烷。

[0336] 作为酮系有机溶剂的具体例,可列举出丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮。

[0337] 作为醚系有机溶剂的具体例,可列举出乙醚、四氢呋喃、四乙二醇二甲基醚。

[0338] 作为酯系有机溶剂的具体例,可列举出乙酸乙酯、乙酸丁酯。

[0339] 作为醇系有机溶剂的具体例,可列举出异丙醇、乙醇、正丁醇。

[0340] 组合物(Y)包含液体介质的情况下,液体介质的含量相对于特定含氟醚化合物或本组合物(X)的总质量优选70～99.99质量%、特别优选80～99.9质量%。

[0341] 组合物(Y)在不损害本发明效果的范围内可以包含除上述液体介质以外的成分。

[0342] 作为其他成分,可列举出特定含氟醚化合物及其他含氟醚化合物的制造工序中生成的副产物、未反应的原料等制造上不可避免的化合物。

[0343] 另外,可列举出促进水解性甲硅烷基的水解和缩合反应的酸催化剂、碱性催化剂等添加剂。作为酸催化剂的具体例,可列举出盐酸、硝酸、乙酸、硫酸、磷酸、磺酸、甲磺酸、对甲苯磺酸。作为碱性催化剂的具体例,可列举出氢氧化钠、氢氧化钾、氨。

[0344] 其他成分的含量相对于组合物(Y)中的特定含氟醚化合物的含量优选0～10质量%、更优选0～5质量%、特别优选0～1质量%。

[0345] [物品]

[0346] 本发明的物品具有:基材、和在基材上形成的表面层,所述表面层由上述的特定含氟醚化合物或本组合物(X)形成。

[0347] 表面层包含通过特定含氟醚化合物的水解反应及缩合反应得到的化合物。

[0348] 表面层的厚度优选1～100nm、特别优选1～50nm。表面层的厚度为下限值以上时,可充分得到由表面层带来的效果。表面层的厚度为上述上限值以下时,利用效率高。

[0349] 对于表面层的厚度,可以使用薄膜解析用X射线衍射计,通过X射线反射率法(XRR)得到反射X射线的干涉图案,根据该干涉图案的振动周期算出。

[0350] 作为基材,优选有时使其他物品(例如,触笔)、人的手指接触而使用的基材、在操作时有时用人的手指拿着的基材、和/或、有时放置于其他物品(例如,载置台)上的基材。由于能够赋予拒水拒油性,因此特别优选要求赋予拒水拒油性的基材。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、石头、及它们的复合材料。玻璃可以进行了化学强化。

[0351] 作为基材，优选触摸面板用基材及显示器基材，特别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”是指基于JIS R3106:1998(ISO9050:1990)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，优选玻璃及透明树脂。

[0352] 另外，作为基材，可列举出下述的例子。建材、装饰建材、内饰用品、运输设备(例如，汽车)、看板・公告板、饮水用设备・餐具、水槽、观赏用器具(例如，框、箱)、实验器具、家具、艺术・体育・游戏中使用的玻璃或树脂。作为基材，还优选手机(例如，智能电话)、移动信息终端、游戏机、遥控器等设备中的外装部分(显示部除外)的玻璃或树脂。基材的形状可以为板状、薄膜状。

[0353] 表面层可以在基材的表面上直接形成，也可以借助于形成于基材的表面的其他膜在基材上形成。作为上述其他膜的具体例，可列举出用国际公开第2011/016458号的0089～0095段中记载的化合物、SiO_2等对基材进行基底处理而在基材的表面形成的基底膜。

[0354] 上述物品例如可以通过下述的方法来制造。

[0355] ・通过使用特定含氟醚化合物或本组合物(X)的干涂法对基材的表面进行处理，得到上述物品的方法。

[0356] ・通过湿涂法将包含液体介质的组合物(Y)涂布于基材的表面并使其干燥，得到上述物品的方法。

[0357] 需要说明的是，在湿涂法中，也可以使用酸催化剂、碱性催化剂等预先将特定含氟醚化合物水解，使用包含水解的化合物和液体介质的组合物。

[0358] 作为干涂法的具体例，可列举出真空蒸镀法、CVD法、溅射法。这些之中，从抑制特定含氟醚化合物的分解的方面及装置的简便性的方面出发，真空蒸镀法是适当的。在真空蒸镀时可以使用使包含液体介质的组合物(Y)浸渗于铁、钢等金属多孔体并干燥而成的粒料状物质。

[0359] 作为湿涂法的具体例，可列举出旋涂法、揩涂(wipe coat)法、喷雾涂布法、挤压涂布(squeeze coat)法、浸渍涂布法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、Langmuir-Blodgett法、凹版涂布法。

[0360] 实施例

[0361] 以下，举出实施例详细地对本发明进行说明。但是本发明不限定于这些实施例。需要说明的是，各成分的配混量表示质量基准。例1～例16中，例1～12为实施例，例13～16为比较例。

[0362] 〔评价方法〕

[0363] (水接触角的测定方法)

[0364] 使用接触角测定装置(DM-500:制品名、协和界面科学株式会社制)测定放置于表面层的表面的约2μL的蒸馏水的接触角(水接触角)。在表面层的表面中不同的5个部位进行测定并算出其平均值，作为初始接触角。接触角的算出中使用2θ法。以下示出判定基准。

[0365] ○(良):初始接触角为100度以上。

[0366] ×(不良):初始接触角小于100度。

[0367] (耐光性的试验方法)

[0368] 对表面层，使用台式氙弧灯式促进耐光性试验机(SUNTESTXLS+:制品名、东洋精机株式会社制)，以黑板温度:63℃照射光线(650W/m^2、300～700nm)2,000小时后，按上述的方

法测定表面层的水接触角。

[0369] 促进耐光试验后的水接触角的降低越小，由光带来的性能的降低越小，表面层的耐光性越优异。评价基准如下所述。

[0370] ○(良)：促进耐光试验后的水接触角的变化为5度以下。

[0371] ×(不良)：促进耐光试验后的水接触角的变化超过5度。

[0372] [合成例1]

[0373] (合成例1-1)

[0374] 按照国际公开第2013/121984号的实施例的例2中记载的方法(具体而言为例2-3)中记载的方法得到化合物(A-1)。

[0375] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-C(=O)$OCH_3$…(A-1)

[0376] m的平均值：13

[0377] (合成例1-2)

[0378] 在100mL的耐压反应器中放入化合物(A-1)15g、ASAHIKLIN AK-225(制品名、AGC株式会社制)50g、2.0M氨-甲醇溶液7.5g，室温下进行6小时搅拌。其后，将溶剂蒸馏去除，得到目标化合物(A-2)14.8g(收率99％)。

[0379] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-C(=O)$NH_2$…(A-2)

[0380] 化合物(A-2)的NMR波谱：

[0381] ^{19}F-NMR：-55(3F)、-82(53F)、-87(53F)、-90(2F)、-119(2F)、-123～-128(55F)

[0382] (合成例1-3)

[0383] 在300mL的茄形烧瓶中加入化合物(A-2)15g、75g AK-225、乙醚30g，在冰浴下进行搅拌。其后，缓慢加入氢化锂铝0.31g，室温下进行20小时搅拌。其后加入硫酸钠饱和水溶液0.3mL，将析出的固体通过硅藻土过滤去除。将得到的滤液浓缩后，通过硅胶柱色谱法进行纯化，得到目标化合物(A-3)6.8g(收率45％)。

[0384] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2NH_2$…(A-3)

[0385] 化合物(A-3)的NMR波谱：

[0386] ^{1}H-NMR：3.2(2H)

[0387] ^{19}F-NMR：-55(3F)、-82(59F)、-87(59F)、-90(2F)、-122(2F)、-123～-128(61F)

[0388] (合成例1-4)

[0389] 在50mL的茄形烧瓶中加入0.2g HO(C=O)C($CH_2CH=CH_2$)$_3$、二氯甲烷10mL、草酰氯0.2mL，在冰冷下进行搅拌，其后添加DMF(N,N-二甲基甲酰胺)0.0118g。其后在室温下进行3小时搅拌后，浓缩，得到0.18g Cl(C=O)C($CH_2CH=CH_2$)$_3$。

[0390] 另外在50mL的茄形烧瓶中加入化合物(A-3)3.0g、三乙胺0.35mL，添加上述Cl(C=O)C($CH_2CH=CH_2$)$_3$和1,3-双三氟甲基苯2mL。进行1小时搅拌，将溶剂蒸馏去除。通过硅胶柱色谱法对得到的粗体进行纯化，得到化合物(A-4)1.7g(收率54％)。

[0391] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2$NH(C=O)C($CH_2CH=CH_2$)$_3$…(A-4)

[0392] 化合物(A-4)的NMR波谱：

[0393] ^{1}H-NMR：6.1(1H)、5.8(3H)、5.2(6H)、4.1(2H)、2.4(6H)

[0394] ^{19}F-NMR：-55(3F)、-82(49F)、-87(51F)、-120(2F)、-126(49F)

[0395] (合成例1-5)

[0396] 在经氮气置换的50mL的茄形烧瓶中加入化合物(A-4)1.0g、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质量%)0.003g、苯胺0.0009g、AC-6000(制品名、AGC株式会社制)1.0g后、三甲氧基硅烷0.11g,在40℃下进行4小时搅拌。其后,进而加入同量的铂/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质量%)、苯胺、AC-6000进行7小时搅拌后,将溶剂蒸馏去除,得到化合物(1-A)1.1g(收率95%)。

[0397] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2NH(C=O)C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$…(1-A)

[0398] 化合物(1-A)的NMR波谱:

[0399] ^{1}H-NMR:6.0(1H)、4.1(2H)、3.6(27H)、1.7(6H)、1.4(6H)、0.7(6H)

[0400] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(49F)、-87(51F)、-120(2F)、-126(49F)

[0401] m约为13。

[0402] [合成例2]

[0403] 对于化合物(1-B),将$HO(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$变更为$HO(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$,除此以外,通过与合成例1同样的方法进行合成。

[0404] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2NH(C=O)CH[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$…(1-B)

[0405] m约为13

[0406] [合成例3]

[0407] 按照国际公开第2017/038830号的实施例的例1中记载的方法(具体而言为例1-1～例1-4)中记载的方法得到化合物(C-1)。

[0408] $CF_3CF_2CF_2(OCF_2CF_2)(OCF_2CF_2)\{(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_p\}OCF_2C(=O)OCH_3$…(C-1)

[0409] n约为21、p约为20。

[0410] (合成例3-1)

[0411] 对于化合物(1-C),将化合物(A-1)变更为化合物(C-1),除此以外,通过与合成例1同样的方法进行合成。

[0412] $CF_3CF_2CF_2(OCF_2CF_2)(OCF_2CF_2)\{(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_p\}OCF_2CH_2NH(C=O)C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$…(1-C)

[0413] n约为21、p约为20。

[0414] [合成例4]

[0415] 对于化合物(1-D),将$HO(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$变更为$HO(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$,除此以外,通过与合成例2同样的方法来合成。

[0416] $CF_3CF_2CF_2(OCF_2CF_2)(OCF_2CF_2)\{(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_p\}OCF_2CH_2NH(C=O)CH[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$…(1-D)

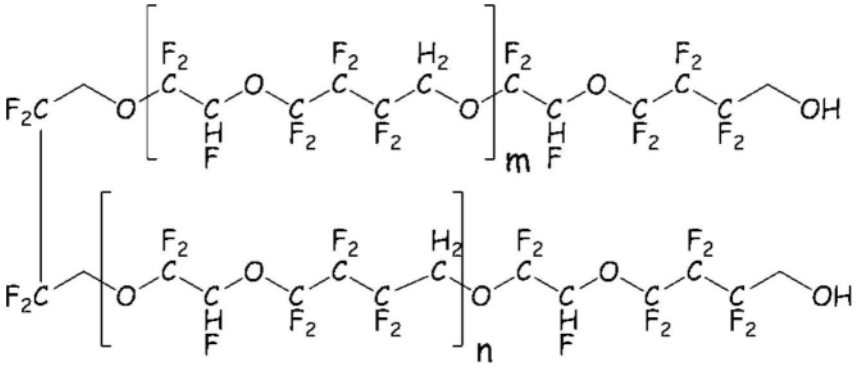
[0417] n约为21、p约为20。

[0418] [合成例5]

[0419] (合成例5-1)

[0420] 在200mL的茄形烧瓶中加入HO-$CH_2CF_2CF_2CH_2$-OH 16.2g、碳酸钾13.8g,在120℃下

进行搅拌，加入按照国际公开第2013/121984号的实施例的例1-1中记载的方法得到的CF_2＝CFO-$CF_2CF_2CF_2CH_2OH$ 278g，在120℃下进行2小时搅拌。恢复至25℃，放入AC-2000(制品名、AGC株式会社制、$C_6F_{13}H$)及盐酸各50g，进行分液，将有机相浓缩。通过柱色谱法对得到的反应粗液进行纯化，得到化合物(E-2)117.7g(收率40％)。

[0421] 

（E-2）

[0422] 化合物(E-2)的NMR波谱：

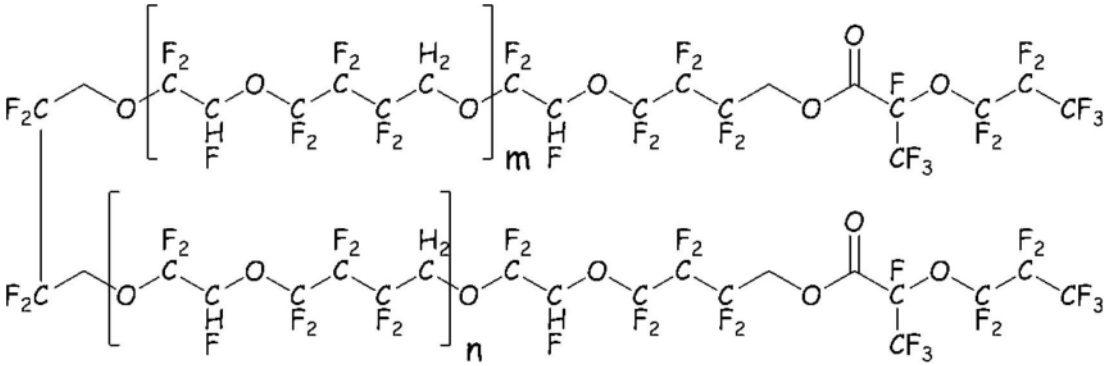
[0423] ^{1}H-NMR(300.4MHz、溶剂：$CDCl_3$、基准：四甲基硅烷(TMS))δ(ppm)：6.0(12H)、4.6(20H)、4.2(4H)、4.1(4H)。

[0424] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂：$CDCl_3$、基准：$CFCl_3$)δ(ppm)：-85(24F)、-90(24F)、-120(20F)、-122(4F)、-123(4F)、-126(24F)、-144(12F)

[0425] 单元数m+n的平均值为10。

[0426] (合成例5-2)

[0427] 在连接有回流冷凝器的50mL的茄形烧瓶中，加入化合物(E-2)20g、氟化钠的粉末2.4g、20g AC-2000、18.8g $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$。在氮气气氛下、在50℃下进行24小时搅拌。冷却至室温后，通过加压过滤机将氟化钠粉末去除后，将过剩的$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$和AC-2000减压蒸馏去除，得到化合物(E-3)24g(收率100％)。

[0428] 

（E-3）

[0429] 化合物(E-3)的NMR波谱：

[0430] ^{1}H-NMR(300.4MHz、溶剂：$CDCl_3$、基准：四甲基硅烷(TMS))δ(ppm)：6.0(12H)、5.0(4H)、4.6(20H)、4.2(4H)。

[0431] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂：$CDCl_3$、基准：$CFCl_3$)δ(ppm)：-79(4F)、-81(6F)、-82

(6F)、-85(24F)、-90(24F)、-119(4F)、-120(20F)、-122(4F)、-126(24F)、-129(4F)、-131(2F)、-144(12F)

[0432] 单元数m+n的平均值为10。

[0433] (合成例5-3)

[0434] 在500mL的镍制反应器中加入$ClCF_2CFClCF_2OCF_2CF_2Cl$(以下,记作“CFE-419”。)250mL,用氮气进行鼓泡。氧气浓度充分降低后,对用氮气进行了稀释的20体积%的氟气进行1小时鼓泡。用6小时投入化合物(E-3)的CFE-419溶液(浓度:10质量%、化合物(E-3):24g)。进行控制以使氟气的导入速度(mol/小时)与化合物(E-3)中的氢原子的导入速度(mol/小时)的比成为2:1。结束化合物(E-3)的投入后,断续地投入苯的CFE-419溶液(浓度:0.1质量%、苯:0.1g)。结束苯的投入后,用氟气进行1小时鼓泡,最后用氮气对反应器内进行充分置换。将溶剂蒸馏去除,得到化合物(E-4)25.3g(收率90%)。

[0435] $CF_3CF_2CF_2-OCF(CF_3)-C(=O)-O-CF_2CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_1-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2-O-C(=O)-CF(CF_3)O-CF_2CF_2CF_3\cdots$(E-4)

[0436] 化合物(E-4)的NMR波谱:

[0437] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:$CFCl_3$)δ(ppm):-79(4F)、-81(6F)、-82(6F)、-83(48F)、-87(44F)、-124(48F)、-129(4F)、-131(2F)。

[0438] 单元数1的平均值为10。

[0439] (合成例5-4)

[0440] 在50mL的茄形烧瓶中,加入化合物(E-4)25.3g、氟化钠2.2g、25mL AC-2000,在冰浴中进行搅拌。加入甲醇1.7g,在25℃下进行1小时搅拌。过滤后,通过柱色谱法对滤液进行纯化。得到化合物(E-5)15g(收率80%)。

[0441] $CH_3-O-C(=O)-CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_1-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2-C(=O)-O-CH_3\cdots$((E-5)

[0442] 化合物(E-5)的NMR波谱:

[0443] ^{1}H-NMR(300.4MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:四甲基硅烷(TMS))δ(ppm):4.2(6H)。

[0444] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:$CFCl_3$)δ(ppm):-83(44F)、-87(44F)、-119(4F)、-124(44F)。

[0445] (合成例5-5)

[0446] 在100mL的耐压反应器中放入化合物(E-5)15g、50g AK-225、2.0M氨-甲醇溶液7.5g,在室温下进行6小时搅拌。其后,将溶剂蒸馏去除,得到目标化合物(E-6)15.0g(收率100%)。

[0447] $H_2NC(=O)CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_1-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2C(=O)NH_2\cdots$(E-6)

[0448] 化合物(E-6)的NMR波谱:

[0449] ^{19}F-NMR:-83(44F)、-87(44F)、-120(4F)、-124(44F)

[0450] (合成例5-6)

[0451] 在300mL的茄形烧瓶中加入化合物(E-6)15g、75g AK-225、乙醚30g,在冰浴下进行搅拌。其后,缓慢加入氢化锂铝0.70g,室温下进行20小时搅拌。其后加入硫酸钠饱和水溶液0.3mL,通过硅藻土过滤将析出的固体去除。将得到的滤液浓缩后,通过硅胶柱色谱法进行

纯化，得到目标化合物(E-7)9.8g(收率65％)。

[0452] $H_2NCH_2CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_1-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CH_2NH_2$…(E-7)

[0453] 化合物(E-7)的NMR波谱：

[0454] ^{1}H-NMR:3.2(4H)

[0455] ^{19}F-NMR:-83(44F)、-87(44F)、-122(4F)、-124(44F)

[0456] (合成例5-7)

[0457] 在50mL的茄形烧瓶中加入0.5g $HO(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$、二氯甲烷20mL、草酰氯0.5mL，在冰冷下进行搅拌，其后添加DMF 0.01g。其后在室温下进行3小时搅拌后，浓缩，得到0.45g $Cl(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$。

[0458] 另外在50mL的茄形烧瓶中加入化合物(E-7)3.0g、三乙胺0.7mL，添加上述$Cl(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$和1,3-双三氟甲基苯2mL。进行1小时搅拌，将溶剂蒸馏去除。通过硅胶柱色谱法对得到的粗体进行纯化，得到化合物(E-8)2.2g(收率70％)。

[0459] $(CH_2=CHCH_2)_3C(C=O)NHCH_2CF_2CF_2CF_2O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_1-CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CH_2NH(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$…(E-8)

[0460] 化合物(E-8)的NMR波谱：

[0461] ^{1}H-NMR:6.1(2H)、5.8(6H)、5.2(12H)、4.1(4H)、2.4(12H)

[0462] ^{19}F-NMR:-83(44F)、-87(44F)、-120(4F)、-124(44F)

[0463] (合成例5-8)

[0464] 在经氮气置换的50mL的茄形烧瓶中加入化合物(E-8)1.0g、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质量％)0.003g、苯胺0.001g、1.0g AC-6000后，加入三甲氧基硅烷0.21g，在40℃下搅拌一晚。其后，将溶剂蒸馏去除，得到化合物(1-E)1.2g(收率100％)。

[0465] $[(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2]_3C-C(=O)-NH-CH_2-CF_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CF_2)_1-OCF_2CF_2-OCF_2CF_2CF_2CH_2-NH-(C=O)-C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$…(1-E)

[0466] 化合物(1-E)的NMR波谱：

[0467] ^{1}H-NMR:6.0(2H)、4.1(4H)、3.6(54H)、1.7(12H)、1.4(12H)、0.7(12H)

[0468] ^{19}F-NMR:-83(44F)、-87(44F)、-120(4F)、-124(44F)

[0469] 单元数1的平均值为10。

[0470] [合成例6]

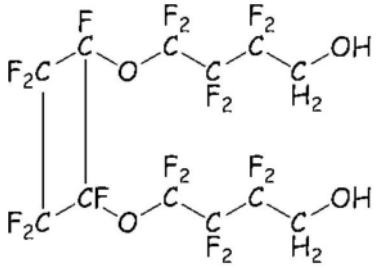
[0471] (合成例6-1)

[0472] 按照国际公开第2013-121984号的实施例的例1-1中记载的方法得到化合物(F-1)。

[0473] $CF_2=CFO-CF_2CF_2CF_2CH_2OH$…(F-1)

[0474] (合成例6-2)

[0475] 在100mL的不锈钢制反应器中加入化合物(F-1)10g，在175℃下进行200小时搅拌。将得到的有机相浓缩，得到化合物(F-2)6g。

[0476] 

（F-2）

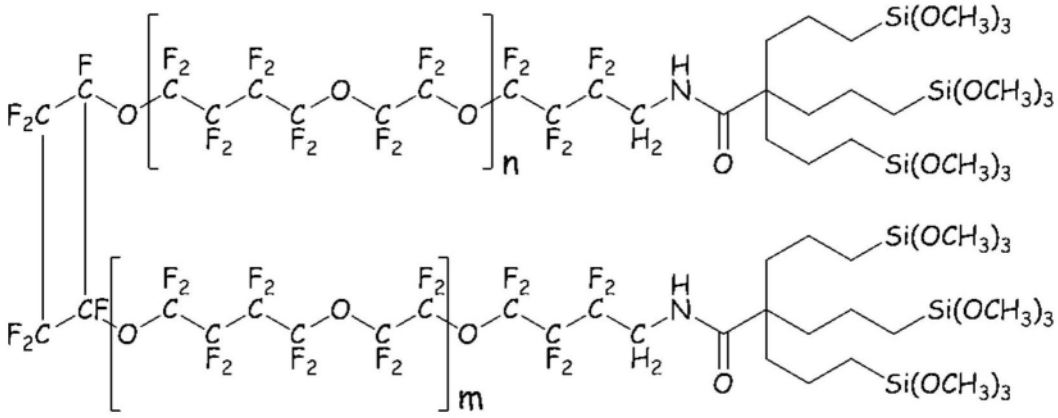
[0477] 化合物(F-2)的NMR波谱：

[0478] ^{1}H-NMR(300.4MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:四甲基硅烷(TMS))δ(ppm):4.1(4H)。

[0479] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:$CFCl_3$)δ(ppm):-80(2F)、-85(2F)、-123(4F)、-126(4F)、-128(2F)、-131(2F)、-137(1F)、-139(1F)

[0480] (合成例6-3)

[0481] 将$HO\text{-}CH_2CF_2CF_2CH_2\text{-}OH$变更为化合物(F-2)，除此以外，通过与例5同样的方法，合成化合物(1-F)。

[0482] 

（1-F）

[0483] 式(1-F)中，单元数m+n的平均值为10。

[0484] [合成例7]

[0485] (合成例7-1)

[0486] 通过与日本特许第6024816号的合成例1～4中记载的方法同样的合成方法合成化合物(G-1)、(I-1)。

[0487] $CH_3OCOCF_2\text{-}\{(OCF_2)_{x1}\text{-}(OCF_2CF_2)_{x2}\}\text{-}OCF_2CO_2CH_3$

[0488] 化合物(G-1)：上述式中x1为平均42、x2为平均10的化合物

[0489] 化合物(I-1)：上述式中x1为平均26、x2为平均22的化合物

[0490] (合成例7-2)

[0491] 按照国际公开第2018/216630号的(例13-1)～(例13-2)中记载的方法，合成化合物(G-2)。

[0492] $CF_3CF_2CF_2\text{-}O\text{-}CHF\text{-}CF_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OTs$…(G-2)

[0493] (Ots表示$\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}Ph\text{-}CH_3$，Ph表示亚苯基。)

[0494] (合成例7-3)

[0495] 在300mL的3口烧瓶中加入化合物(G-2)4g、化合物(G-1)30g、1,3-双(三氟甲基)苯160g,加入碳酸铯12g。在氮气气氛下、于70℃进行搅拌。将固体过滤后,用水进行清洗,回收有机相。在减压下浓缩后,用硅胶柱色谱进行纯化,得到化合物(G-3)12g。

[0496] $CF_3CF_2CF_2$-O-CHF-$CF_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O$-$CH_2$-$CF_2$-{$(OCF_2)_{x1}(OCF_2CF_2)_{x2}$}-$OCF_2$-$CH_2$-OH…(G-3)

[0497] 化合物(G-3)的NMR波谱:

[0498] ^{1}H-NMR(300.4MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:TMS)δ(ppm):1.3(4H)、1.7(4H)、2.5(1H)、3.5(2H)、3.8(2H)、4.0(2H)、4.2(2H)、5.8(1H)。

[0499] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:$CFCl_3$)δ(ppm):-52～-56(84F)、-79(1F)、-80(1F)、-81(1F)、-82(3F)、-84(1F)、-85～-88(2F)、-89～-91(40F)、-130(2F)、-146(1F)。

[0500] 单元数x1的平均值:42、单元数x2的平均值:10。

[0501] (合成例7-4)

[0502] 在100mL的茄形烧瓶中加入化合物(G-3)12g、氟化钠粉末2.3g,加入11g $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)C(O)F$。在氮气气氛下进行搅拌。通过过滤将氟化钠粉末去除后,将过剩的$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)C(O)F$减压蒸馏去除,得到化合物(G-4)12g。

[0503] $CF_3CF_2CF_2$-O-CHF-$CF_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O$-$CH_2$-$CF_2$-{$(OCF_2)_{x1}(OCF_2CF_2)_{x2}$}-$OCF_2$-$CH_2$-OC(O)$CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$…(G-4)

[0504] 化合物(G-4)的NMR波谱:

[0505] ^{1}H-NMR(300.4MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:TMS)δ(ppm):1.3(4H)、1.7(4H)、2.5(1H)、3.5(2H)、4.0(2H)、4.2(2H)、4.7(2H)、5.8(1H)。

[0506] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂:$CDCl_3$、基准:$CFCl_3$)δ(ppm):-52～-56(84F)、-79～-88(16F)、-89～-91(40F)、-130(4F)、-133(2F)、-146(1F)。

[0507] 单元数x1的平均值:42、单元数x2的平均值:10。

[0508] (合成例7-5)

[0509] 在1L的镍制高压釜的气体出口串联设置保持为20℃的冷凝器、NaF粒料填充层及保持为0℃的冷凝器。设置使从保持为0℃的冷凝器凝集的液体返回到高压釜的液体返送线。

[0510] 在高压釜中加入$ClCF_2CFClCF_2OCF_2CF_2Cl$(以下,也记为CFE-419。)750g,保持为25℃并进行搅拌。在25℃下向高压釜中吹入氮气1小时后,以25℃、流速2.0L/小时吹入20%氟气1小时。一边以相同流速吹入20%氟气,一边用1小时向高压釜中注入将化合物(G-4)6.0g溶解于54g CFE-419而成的溶液。一边以相同流速吹入20%氟气,一边对高压釜的内压进行加压至0.15MPa(表压)。一边将在CFE-419中包含0.05g/mL苯的苯溶液的4mL从25℃加热至40℃,一边注入至高压釜内,关闭高压釜的苯溶液注入口。进行15分钟搅拌后,再次将苯溶液4mL边保持40℃边注入,关闭注入口。进一步重复3次同样的操作。苯的注入总量为0.17g。一边以相同流速吹入20%氟气,一边继续搅拌1小时。使高压釜内的压力为大气压,吹入氮气1小时。用蒸发器将高压釜的内容物浓缩,得到化合物(G-5)6.1g。

[0511] $CF_3CF_2CF_2$-O-CF_2-$CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O$-$CF_2$-$CF_2$-{$(OCF_2)_{x1}(OCF_2CF_2)_{x2}$}-$OCF_2$-$CF_2$-OC(O)$CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$…(G-5)

[0512] 化合物(G-5)的NMR波谱：

[0513] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂：$CDCl_3$、基准：$CFCl_3$)δ(ppm)：-52～-56(84F)、-79～-88(20F)、-89～-91(48F)、-121(4F)、-124(4F)、-130(4F)、-133(1F)。

[0514] 单元数x1的平均值：42、单元数x2的平均值：10。

[0515] (合成例7-6)

[0516] 在PFA制圆底烧瓶中放入化合物(G-5)6.1g及10gAK-225。边在冰浴中冷却边进行搅拌，在氮气气氛下、缓慢从滴液漏斗滴加甲醇10g。进行12小时搅拌。用蒸发器将反应混合物浓缩，得到化合物(G-6)5.5g。

[0517] $CF_3CF_2CF_2$-O-CF_2-$CF_2O(CF_2)_{x1}(OCF_2CF_2)_{x2}$}-$OCF_2$-C(O)$OCH_3$…(G-6)

[0518] 化合物(G-6)的NMR波谱：

[0519] ^{1}H-NMR(300.4MHz、溶剂：$CDCl_3$、基准：TMS)δ(ppm)：3.9(3H)。

[0520] ^{19}F-NMR(282.7MHz、溶剂：$CDCl_3$、基准：$CFCl_3$)δ(ppm)：-52～-56(84F)、-79～-88(10F)、-89～-91(48F)、-121(4F)、-124(4F)、-130(2F)。

[0521] 单元数x1的平均值：42、单元数x2的平均值：10。

[0522] (合成例7-7)

[0523] 对于化合物(1-G)，将化合物(A-1)变更为化合物(G-6)，除此以外，通过与合成例1同样的方法进行合成。

[0524] $CF_3CF_2CF_2$-O-CF_2-$CF_2O(CF_2)_{x1}(OCF_2CF_2)_{x2}$}-$OCF_2$-$CH_2NH(C=O)C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$…(1-G)

[0525] 单元数x1的平均值：58、单元数x2的平均值：13。

[0526] [合成例8]

[0527] 对于化合物(1-H)，将$HO(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$变更为$HO(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$，除此以外，通过与合成例7同样的方法进行合成。

[0528] $CF_3CF_2CF_2$-O-CF_2-$CF_2O(CF_2)_{x1}(OCF_2CF_2)_{x2}$}-$OCF_2$-$CH_2NH(C=O)CH[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$…(1-H)

[0529] 单元数x1的平均值：58、单元数x2的平均值：13。

[0530] [合成例9]

[0531] 对于化合物(1-I)，将化合物(G-1)变更为化合物(I-1)，除此以外，通过与合成例7同样的方法进行合成。

[0532] $CF_3CF_2CF_2$-O-CF_2-$CF_2O(CF_2)_{x1}(OCF_2CF_2)_{x2}$}-$OCF_2$-$CH_2NH(C=O)C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$…(1-I)

[0533] 单元数x1的平均值：26、单元数x2的平均值：22。

[0534] [合成例10]

[0535] 对于化合物(1-J)，将$HO(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$变更为$HO(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$，除此以外，通过与合成例7同样的方法进行合成。

[0536] $CF_3CF_2CF_2$-O-CF_2-$CF_2O(CF_2)_{x1}(OCF_2CF_2)_{x2}$}-$OCF_2$-$CH_2NH(C=O)CH[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$…(1-J)

[0537] 单元数x1的平均值：26、单元数x2的平均值：22。

[0538] [合成例11]

[0539] 按照国际公开第2017/038830号的例11中记载的方法得到化合物(2-A)。

[0540] CF_3-(OCF_2CF_2-$OCF_2CF_2CF_2CF_2$)$_n$$OCF_2CF_2$-$OCF_2CF_2CF_2$(C=O)NH-$CH_2$-C[$CH_2CH_2CH_2$-Si($OCH_3$)$_3$]$_3$…(2-A)

[0541] 单元数n的平均值:13

[0542] [合成例12]

[0543] 对于化合物(2-B),将$H_2NCH_2C(CH_2CH=CH_2)_3$变更为$H_2NCH_2CH(CH_2CH=CH_2)_2$,除此以外,通过与合成例7同样的方法进行合成。

[0544] CF_3-(OCF_2CF_2-$OCF_2CF_2CF_2CF_2$)$_n$$OCF_2CF_2$-$OCF_2CF_2CF_2$(C=O)NH-$CH_2$-CH[$CH_2CH_2CH_2$-Si($OCH_3$)$_3$]$_2$…(2-B)

[0545] [合成例13]

[0546] 对于化合物(2-C),将使用的CF_3-(OCF_2CF_2-$OCF_2CF_2CF_2CF_2$)$_n$$OCF_2CF_2$-$OCF_2CF_2CF_2$(C=O)$OCH_3$(单元数n的平均值13)变更为化合物(G-6),除此以外,通过与合成例11同样的方法进行合成。

[0547] $CF_3CF_2CF_2$-O-CF_2-$CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O$-$CF_2$-$CF_2$-{($OCF_2$)$_{x1}$($OCF_2CF_2$)$_{x2}$}-$OCF_2$-(C=O)$NHCH_2C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$…(2-C)

[0548] 单元数x1的平均值:58、单元数x2的平均值:13。

[0549] [合成例14]

[0550] 对于化合物(2-D),将$H_2NCH_2C(CH_2CH=CH_2)_3$变更为$H_2NCH_2CH(CH_2CH=CH_2)_2$,除此以外,通过与合成例10同样的方法进行合成。

[0551] $CF_3CF_2CF_2$-O-CF_2-$CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O$-$CF_2$-$CF_2$-{($OCF_2$)$_{x1}$($OCF_2CF_2$)$_{x2}$}-$OCF_2$-(C=O)$NHCH_2CH[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$…(2-D)

[0552] 单元数x1的平均值:58、单元数x2的平均值:13。

[0553] [合成例15]

[0554] (合成例15-1)

[0555] 在100mL的茄形烧瓶中放入化合物(A-1)50g、50g AC2000、烯丙基胺0.7g,在40℃下进行6小时搅拌。其后,用硅胶柱色谱法对反应粗液进行纯化,得到目标化合物(K-1)33g(收率66%)。

[0556] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-C(=O)$NHCH_2CH=CH_2$…(K-1)

[0557] 化合物(K-1)的NMR波谱:

[0558] ^{1}H-NMR:6.0(1H)、5.8(1H)、5.2(2H)、4.0(2H)

[0559] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-90(2F)、-120(2F)、-123～-128(54F)

[0560] (合成例15-2)

[0561] 在具备迪姆罗冷凝器的300mL的三口烧瓶中,在干燥氮气气氛下加入化合物(K-1)33g、1,3-双三氟甲基苯49g,在冰浴下进行搅拌。其后,缓慢加入2.5M氢化锂铝-四氢呋喃溶液15mL,室温下进行30分钟后,在100℃下进行5小时搅拌。其后加入硫酸钠十水合物直到发泡消失,通过硅藻土过滤将固体去除。将得到的滤液浓缩,得到目标化合物(K-2)31g(收率93%)。

[0562] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2NHCH_2CH=CH_2$…(K-2)

[0563] 化合物(K-2)的NMR波谱：

[0564] ^{1}H-NMR:5.8(1H)、5.2(2H)、3.4(2H)、3.2(2H)

[0565] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-90(2F)、-118(2F)、-123～-128(54F)

[0566] (合成例15-3)

[0567] 在具备迪姆罗冷凝器的50mL的三口烧瓶中，在干燥氮气气氛下加入化合物(K-2)10g、三乙胺7.4g、N,N-二甲基氨基吡啶0.3g、1,3-双三氟甲基苯10g，边在室温下搅拌边加入7.4g $Cl(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$。在100℃下搅拌4天。其后，通过硅胶柱色谱法对反应粗液进行纯化，得到目标化合物(K-3)2.6g(收率25%)。

[0568] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-CH_2N(CH_2CH=CH_2)(C=O)C(CH_2CH=CH_2)_3$…(K-3)

[0569] 化合物(K-3)的NMR波谱：

[0570] ^{1}H-NMR:5.8(4H)、5.3(2H)、5.2(6H)、4.4(2H)、4.4(2H)、4.2(2H)、1.4(6H)

[0571] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-115(2F)、-126(54F)

[0572] (合成例15-4)

[0573] 在经氮气置换的10mL的茄形烧瓶中加入化合物(K-3)0.9g、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质量%)0.003g、苯胺0.002g、0.9g AC-6000后，加入三甲氧基硅烷0.11g，在40℃下进行4小时搅拌。其后，将溶剂蒸馏去除，得到化合物(1-K)1.1g(收率98%)。

[0574] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-CH_2N[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3](C=O)C[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_3$…(1-K)

[0575] 化合物(1-K)的NMR波谱：

[0576] ^{1}H-NMR:4.2(2H)、3.8(2H)、3.6(36H)、1.7(8H)、1.4(8H)、0.7(8H)

[0577] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-115(2F)、-126(54F)

[0578] m约为13。

[0579] [合成例16]

[0580] (合成例16-1)

[0581] 在50mL的三口烧瓶中，在干燥氮气气氛下加入化合物(K-2)10g、三乙胺1.2g、1,3-双三氟甲基苯10g，边在室温下进行搅拌边加入0.9g $Cl(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$。室温下进行1小时搅拌。其后，通过硅胶柱色谱法对反应粗液进行纯化，得到目标化合物(L-1)2.3g(收率23%)。

[0582] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-CH_2N(CH_2CH=CH_2)(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$…(L-1)

[0583] 化合物(L-1)的NMR波谱：

[0584] ^{1}H-NMR:5.8(3H)、5.2(2H)、5.0(4H)、4.2(6H)、2.8(1H)、2.3(4H)

[0585] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-116(2F)、-126(54F)

[0586] (合成例16-2)

[0587] 在经氮气置换的10mL的茄形烧瓶中加入化合物(L-1)1.0g、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质量%)0.004g、苯胺0.001g、1.0g AC-6000后，加入三甲氧基硅烷0.10g，在40℃下进行4小时搅拌。其后，将溶剂蒸馏去除，得

到化合物(1-L)1.1g(收率99%)。

[0588] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2N[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3](C=O)CH[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$…(1-L)

[0589] 化合物(1-L)的NMR波谱：

[0590] ^{1}H-NMR:4.2(2H)、3.6(27H)、2.8(1H)、1,8(4H)、1.4(6H)、0.7(6H)

[0591] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-115(2F)、-126(54F)

[0592] m约为13。

[0593] [合成例17]

[0594] (合成例17-1)

[0595] 在100mL的茄形烧瓶中加入化合物(A-1)50g、50g AC-2000、1.5g $H_2NCH_2(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$，在40℃下进行6小时搅拌。其后，通过硅胶柱色谱法对反应粗液进行纯化，得到目标化合物(M-1)26g(收率52%)。

[0596] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2NHCH_2(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$…(M-1)

[0597] 化合物(M-1)的NMR波谱：

[0598] ^{1}H-NMR:6.4(1H)、5.6(2H)、4.9(4H)、3.2(2H)、2.0(4H)、1.6(1H)

[0599] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-120(2F)、-126(54F)

[0600] (合成例17-2)

[0601] 在具备迪姆罗冷凝器的300mL的三口烧瓶中，在干燥氮气气氛下加入化合物(M-1)26g、1,3-双三氟甲基苯46g，在冰浴下进行搅拌。其后，缓慢加入2.5M氢化锂铝-四氢呋喃溶液7mL，在室温下进行30分钟搅拌后，在100℃下进行5小时搅拌。其后加入硫酸钠十水合物直到发泡消失，通过硅藻土过滤将固体去除。将得到的滤液浓缩，得到目标化合物(M-2)25g(收率95%)。

[0602] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2NHCH_2CH_2CH(CH_2CH=CH_2)_2$…(M-2)

[0603] 化合物(M-2)的NMR波谱：

[0604] ^{1}H-NMR:6.0(2H)、5.3(4H)、3.5(2H)、2.9(2H)、2.3(4H)、1.8(1H)

[0605] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-118(2F)、-126(54F)

[0606] (合成例17-3)

[0607] 在50mL的三口烧瓶中，在干燥氮气气氛下加入化合物(M-2)10g、三乙胺1.1g、1,3-双三氟甲基苯10g，边在室温下进行搅拌边加入1.0g $Cl(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$。室温下进行24小时搅拌。其后，通过硅胶柱色谱法对反应粗液进行纯化，得到目标化合物(M-3)2.7g(收率27%)。

[0608] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2N[CH_2CH_2CH(CH_2CH=CH_2)_2](C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$…(M-3)

[0609] 化合物(M-3)的NMR波谱：

[0610] ^{1}H-NMR:5.8(4H)、5.0(8H)、4.3(2H)、3.5(2H)、3.0(1H)、2.5(2H)、2.3(2H)、2.2(2H)

[0611] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-117(2F)、-126(54F)

[0612] (合成例17-4)

[0613] 在经氮气置换的10mL的茄形烧瓶中加入化合物(M-3)1.0g、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质量%)0.004g、苯胺0.009g、1.0g AC-6000后,加入三甲氧基硅烷0.14g,在40℃下进行4小时搅拌。其后,将溶剂蒸馏去除,得到化合物(1-M)1.1g(收率98%)。

[0614] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2N[CH_2CH(CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3)_2](C=O)CH[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$…(1-M)

[0615] 化合物(1-M)的NMR波谱:

[0616] ^{1}H-NMR:4.5(2H)、3.8(36H)、3.0(1H)、2.0(3H)、1.7(8H)、1.5(8H)、0.7(8H)

[0617] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-115(2F)、-126(54F)

[0618] m约为13。

[0619] [合成例18]

[0620] (合成例18-1)

[0621] 在50mL的三口烧瓶中,在干燥氮气气氛下加入化合物(M-2)10g、三乙胺1.0g、1,3-双三氟甲基苯10g,边在室温下进行搅拌边加入0.9g Cl(C=O)$CH_2CH_2CH=CH_2$。室温下进行24小时搅拌。其后,通过硅胶柱色谱法对反应粗液进行纯化,得到目标化合物(N-1)1.3g(收率13%)。

[0622] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2N(CH_2CH_2CH=CH_2)(C=O)CH(CH_2CH=CH_2)_2$…(N-1)

[0623] 化合物(N-1)的NMR波谱;

[0624] ^{1}H-NMR:5.8(3H)、5.0(6H)、4.4(2H)、3.6(2H)、2.1(9H)

[0625] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-115(2F)、-126(54F)

[0626] (合成例18-2)

[0627] 在经氮气置换的10mL的茄形烧瓶中加入化合物(N-1)0.6g、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质量%)0.003g、苯胺0.0006g、0.6g AC-6000后,加入三甲氧基硅烷0.07g,在40℃下进行4小时搅拌。其后,将溶剂蒸馏去除,得到化合物(1-N)0.6g(收率98%)。

[0628] $CF_3(OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2)_mOCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2$-$CH_2N[CH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3](C=O)CH[CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3]_2$…(1-N)

[0629] 化合物(1-N)的NMR波谱;

[0630] ^{1}H-NMR:4.5(2H)、3.8(27H)、2.1(1H)、1.7(8H)、1.5(6H)、0.7(6H)

[0631] ^{19}F-NMR:-55(3F)、-82(54F)、-87(52F)、-115(2F)、-126(54F)

[0632] [例1～16]

[0633] 将各合成例中得到的化合物和作为有机溶剂的Novec-7200(制品名、3M公司制、$C_4F_9OC_2H_5$、沸点76℃)以按照质量比计成为1/9(化合物/有机溶剂)的方式混合,得到例1～16的涂布用组合物。

[0634] [评价样品的制作]

[0635] 使用合成例中得到的各化合物和前述中得到的各涂布用组合物,通过以下的干涂法或湿涂法进行基材的表面处理,得到在基材(化学强化玻璃)的表面形成有表面层的评价

样品(物品)。将评价结果示于表1、2。

[0636] (干涂法)

[0637] 对基材的干涂使用真空蒸镀装置(ULVAC株式会社制、VTR-350M)来进行。具体而言,首先,将通过各合成例得到的化合物0.5g填充至真空蒸镀装置内的钼性舟皿中,对真空蒸镀装置内进行排气至1×10^{-3}Pa以下。对配置有化合物的舟皿以升温速度为10℃/分钟以下的速度进行加热,在基于晶体振荡式膜厚计的蒸镀速度超过1nm/秒的时刻打开挡板开始在基材的表面上的成膜。在膜厚变为约50nm的时刻关闭挡板,结束在基材表面上的成膜。对堆积有化合物的基材在200℃下进行30分钟加热处理后,用ASAHIKLIN AK-225(制品名、AGC株式会社制)进行清洗,得到在基材的表面具有表面层的评价样品(物品)。

[0638] (湿涂法)

[0639] 将基材浸渍于各涂布用组合物中,放置30分钟后,提起基材(浸渍涂布法)。使涂膜在200℃下干燥30分钟,用AK-225进行清洗,由此得到在基材的表面具有表面层的评价样品(物品)。

[0640] [表1]

[0641]

例		1	2	3	4	5	6	7	8
含氟醚化合物	种类	1-A	1-B	1-C	1-D	1-G	1-H	1-I	1-J
干涂	初始接触角(水)	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐光性	○	○	○	○	○	○	○	○
湿涂	初始接触角(水)	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐光性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0642] [表2]

[0643]

例		9	10	11	12	13	14	15	16
含氟醚化合物	种类	1-K	1-L	1-M	1-N	2-A	2-B	2-C	2-D
干涂	初始接触角(水)	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐光性	○	○	○	○	×	×	×	×
湿涂	初始接触角(水)	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐光性	○	○	○	○	×	×	×	×

[0644] 如表1、2所示,可知:使用特定含氟醚化合物时,与不使用特定含氟醚化合物的情况相比,能够形成耐光性优异的表面层。

[0645] 需要说明的是,将2018年11月28日申请的日本专利申请2018-222871号、2018年11月28日申请的日本专利申请2018-222872号及2019年05月10日申请的日本专利申请2019-089666号的说明书、权利要求书及摘要的全部内容引用至此处,作为本发明的说明书的公开而并入。