

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6264371号
(P6264371)

(45) 発行日 平成30年1月24日(2018.1.24)

(24) 登録日 平成30年1月5日(2018.1.5)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 65/336	(2006.01)	CO8G 65/336	
CO8L 71/00	(2006.01)	CO8L 71/00	Z
CO9D 171/00	(2006.01)	CO9D 171/00	
CO9D 183/04	(2006.01)	CO9D 183/04	

請求項の数 15 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2015-510056 (P2015-510056)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成26年3月28日 (2014.3.28)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/059140		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02014/163004	(74) 代理人	100106909
(87) 国際公開日	平成26年10月9日 (2014.10.9)		弁理士 棚井 澄雄
審査請求日	平成28年7月21日 (2016.7.21)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	特願2013-78662 (P2013-78662)		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成25年4月4日 (2013.4.4)	(74) 代理人	100094400
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057
			弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	星野 泰輝
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

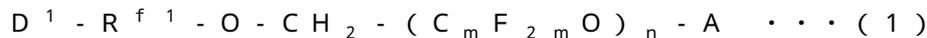
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素エーテル化合物、含フッ素エーテル組成物およびコーティング液、ならびに表面層を有する基材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式(1)で表される、含フッ素エーテル化合物。



ただし、

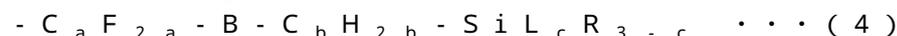
D¹はCF₃-またはCF₃-O-であり、

R^{f1}は、水素原子を1個以上含む炭素数1~20のフルオロアルキレン基、水素原子を1個以上含み、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2~20のフルオロアルキレン基、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2~20のアルキレン基であり、

Aは下式(4)で表される基であり、

mは1~6の整数であり、

nは1~200の整数であり、nが2以上のとき、(C_mF_{2m}O)_nは、mの異なる2種以上のC_mF_{2m}Oからなるものであってもよい。



Bは単結合または-C_gH_{2g}O-、-C_hH_{2h}O-C(=O)NH-、-C(=O)-NH-であり、

Lは加水分解性基であり、

Rは水素原子または1価の炭化水素基であり、

aは1~5の整数であり、

b は 1 ~ 10 の整数であり、
 c は 1 ~ 3 の整数であり、
 g は 1 ~ 5 の整数であり、
 h は 1 ~ 5 の整数である。

【請求項 2】

前記 $-CH_2 - (C_m F_{2m} O)_n$ が、 $-CH_2 CF_2 - O \{ (CF_2 O)_{n_1} (CF_2 CF_2 O)_{n_2} \}$ である (ただし、 n_1 は 1 以上の整数であり、 n_2 は 1 以上の整数であり、 $n_1 + n_2$ は 2 ~ 199 の整数であり、 n_1 個の $CF_2 O$ および n_2 個の $CF_2 CF_2 O$ の結合順序は限定されない。)、請求項 1 に記載の含フッ素エーテル化合物。

【請求項 3】

前記 R^{f1} が、下式 (3-1) で表される基、下式 (3-2) で表される基または下式 (3-3) で表される基である、請求項 1 または 2 に記載の含フッ素エーテル化合物。

$-R^F - O - CHF CF_2 - \dots (3-1)$

$-R^F - CHF CF_2 - \dots (3-2)$

$-R^F - C_z H_{2z} - \dots (3-3)$

ただし、

R^F は、単結合、炭素数 1 ~ 15 のペルフルオロアルキレン基、または炭素 - 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 15 のペルフルオロアルキレン基であり、

z は 1 ~ 4 の整数である。

【請求項 4】

数平均分子量が 2,000 ~ 10,000 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物と前記式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物とを含むことを特徴とする含フッ素エーテル組成物。

【請求項 6】

前記式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物の含有量が、含フッ素エーテル組成物 (100 質量%) 中、70 質量% 以上である、請求項 5 に記載の含フッ素エーテル組成物。

【請求項 7】

前記式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物として、下式 (2) で表される含フッ素エーテル化合物を含む、請求項 5 または 6 に記載の含フッ素エーテル組成物。

$D^2 - R^{f2} - O - CH_2 - (C_p F_{2p} O)_q - C_d F_{2d} - CH_2 - O - R^{f3} - D^3 \dots (2)$

ただし、

D^2 および D^3 は、それぞれ独立に、 CF_3 - または $CF_3 - O -$ であり、

R^{f2} および R^{f3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキレン基、または炭素 - 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 20 のフルオロアルキレン基であり、

d は 1 ~ 5 の整数であり、

p は 1 ~ 6 の整数であり、

q は 1 ~ 200 の整数であり、 q が 2 以上のとき、 $(C_p F_{2p} O)_q$ は、 p の異なる 2 種以上の $C_p F_{2p} O$ からなるものであってもよい。

【請求項 8】

前記式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物として、下式 (6) で表される含フッ素エーテル化合物を含む、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル組成物。

$R^{F1} - O - (C_s F_{2s} O)_t - R^{F2} \dots (6)$

ただし、

R^{F1} および R^{F2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基であり、

s は 1 ~ 6 の整数であり、

t は 1 ~ 200 の整数であり、 t が 2 以上のとき、 $(C_s F_{2s} O)_t$ は、 s の異なる 2 種以上の $C_s F_{2s} O$ からなるものであってもよい。

【請求項 9】

前記式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物と前記式 (2) で表される含フッ素エーテル化合物との合計の含有量 (前記式 (6) で表される含フッ素エーテル化合物を含む場合は、式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物と式 (2) で表される含フッ素エーテル化合物と式 (6) で表される含フッ素エーテル化合物との合計の含有量) が、含フッ素エーテル組成物 (100 質量%) 中、80 質量% 以上である、請求項 7 または 8 に記載の含フッ素エーテル組成物。

10

【請求項 10】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物または請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル組成物と、媒体とを含むことを特徴とするコーティング液。

【請求項 11】

前記媒体が、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物およびフルオロアルキルエーテルからなる群から選択される少なくとも 1 種の有機溶媒である、請求項 10 に記載のコーティング液。

20

【請求項 12】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物または請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル組成物を基材の表面に真空蒸着することを特徴とする、表面層を有する基材の製造方法。

【請求項 13】

請求項 10 または 11 に記載のコーティング液を基材の表面に塗布し、乾燥させることを特徴とする、表面層を有する基材の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物または請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル組成物から形成されてなることを特徴とする、表面層を有する基材。

30

【請求項 15】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル化合物または請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の含フッ素エーテル組成物から形成されてなる表面層を有する基材を入力面に有することを特徴とする、タッチパネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材の表面に撥水撥油性を付与する表面処理に好適に用いることができる含フッ素エーテル化合物、該含フッ素エーテル化合物を含む含フッ素エーテル組成物またはコーティング液に関する。本発明は、該含フッ素エーテル化合物、含フッ素エーテル組成物またはコーティング液を用いて、表面層を有する基材を製造する方法および該方法によって製造された表面層を有する基材に関する。

40

【背景技術】

【0002】

含フッ素化合物は、高い潤滑性、撥水撥油性等を示すため、表面処理剤に好適に用いられる。該表面処理剤によって基材の表面に撥水撥油性を付与すると、基材の表面の汚れを拭き取りやすくなり、汚れの除去性が向上する。該含フッ素化合物の中でも、ペルフルオロアルキル鎖の途中にエーテル結合 (-O-) が存在するポリ(オキシペルフルオロアル

50

キレン)鎖を有する含フッ素エーテル化合物は、特に油脂等の汚れの除去性に優れる。

【0003】

該含フッ素エーテル化合物を含む表面処理剤は、指で繰り返し摩擦されても撥水撥油性が低下しにくい性能(耐摩擦性)および拭き取りによって表面に付着した指紋を容易に除去できる性能(指紋汚れ除去性)が長期間維持されることが求められる用途、たとえば、タッチパネルの、指で触れる面を構成する部材の表面処理剤として用いられる。

【0004】

含フッ素エーテル化合物としては、具体的には、下記(1)~(3)の含フッ素エーテル化合物が知られている。

(1)ポリ(オキシペルフルオロアルキレン)鎖を有し、一方の末端にペルフルオロアルキル基を有し、他方の末端に加水分解性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物(特許文献1、2)。

(2)ポリ(オキシペルフルオロアルキレン)鎖を有し、両末端に加水分解性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物(特許文献3)。

(3)ポリ(オキシペルフルオロアルキレン)鎖を有し、一方の末端にペルフルオロアルキル基を有し、他方の末端に加水分解性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物と、ポリ(オキシペルフルオロアルキレン)鎖を有し、両末端に加水分解性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物との混合物(特許文献4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-143991号公報

【特許文献2】特許第2874715号公報

【特許文献3】特開2003-238577号公報

【特許文献4】特開2011-116947号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らの知見によれば、(1)の含フッ素エーテル化合物は、媒体への溶解性が低く、コーティング液中で凝集しやすい、または、媒体に溶解しても、基材の表面に塗布した後、乾燥させる途中に塗膜中で凝集しやすいため、表面層の均一性(透明性、平滑性、ムラの少なさ)が不十分である。

(2)、(3)の含フッ素エーテル化合物では、表面層の潤滑性(表面層を指で触った際の滑らかさ)や耐摩擦性が不十分である。

【0007】

本発明は、初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れる表面層を形成できる含フッ素エーテル化合物、該含フッ素エーテル化合物を含む含フッ素エーテル組成物およびコーティング液の提供を目的とする。

本発明は、初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れる表面層を有する基材およびその製造方法の提供を目的とする。

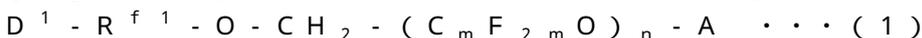
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、下記[1]~[15]の構成を有する含フッ素エーテル化合物、含フッ素エーテル組成物およびコーティング液、ならびに表面層を有する基材およびその製造方法を提供する。

【0009】

[1]下式(1)で表される、含フッ素エーテル化合物。



ただし、

D^1 は CF_3 -または CF_3-O- であり、

10

20

30

40

50

R^{f1} は、水素原子を 1 個以上含む炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキレン基、水素原子を 1 個以上含み、炭素 - 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 20 のフルオロアルキレン基、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、または炭素 - 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基であり、

A は下式 (4) で表される基であり、

m は 1 ~ 6 の整数であり、

n は 1 ~ 200 の整数であり、n が 2 以上のとき、 $(C_m F_{2m} O)_n$ は、m の異なる 2 種以上の $C_m F_{2m} O$ からなるものであってもよい。

$-C_a F_{2a} - B - C_b H_{2b} - Si L_c R_{3-c} \cdots (4)$

B は単結合または $-C_g H_{2g} O -$ 、 $-C_h H_{2h} O - C(=O)NH -$ 、 $-C(=O)NH -$ であり、

L は加水分解性基であり、

R は水素原子または 1 価の炭化水素基であり、

a は 1 ~ 5 の整数であり、

b は 1 ~ 10 の整数であり、

c は 1 ~ 3 の整数であり、

g は 1 ~ 5 の整数であり、

h は 1 ~ 5 の整数である。

【0010】

[2] 前記 $-CH_2 - (C_m F_{2m} O)_n$ が、 $-CH_2 CF_2 - O \{ (CF_2 O)_{n1} (CF_2 CF_2 O)_{n2} \}$ である (ただし、 $n1$ は 1 以上の整数であり、 $n2$ は 1 以上の整数であり、 $n1 + n2$ は 2 ~ 199 の整数であり、 $n1$ 個の $CF_2 O$ および $n2$ 個の $CF_2 CF_2 O$ の結合順序は限定されない。)、[1] の含フッ素エーテル化合物。

【0011】

[3] 前記 R^{f1} が、下式 (3-1) で表される基、下式 (3-2) で表される基または下式 (3-3) で表される基である、[1] または [2] の含フッ素エーテル化合物。

$-R^F - O - CHFCF_2 - \cdots (3-1)$

$-R^F - CHFCF_2 - \cdots (3-2)$

$-R^F - C_z H_{2z} - \cdots (3-3)$

ただし、

R^F は、単結合、炭素数 1 ~ 15 のペルフルオロアルキレン基、または炭素 - 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 15 のペルフルオロアルキレン基であり、

z は 1 ~ 4 の整数である。

【0012】

[4] 数平均分子量が 2,000 ~ 10,000 である、[1] ~ [3] のいずれかの含フッ素エーテル化合物。

[5] 前記 [1] ~ [4] のいずれかの含フッ素エーテル化合物と前記式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物とを含むことを特徴とする含フッ素エーテル組成物。

[6] 前記式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物の含有量が、含フッ素エーテル組成物 (100 質量%) 中、70 質量% 以上である、[5] の含フッ素エーテル組成物。

【0013】

[7] 前記式 (1) で表される含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物として、下式 (2) で表される含フッ素エーテル化合物を含む、[5] または [6] の含フッ素エーテル組成物。

$D^2 - R^{f2} - O - CH_2 - (C_p F_{2p} O)_q - C_d F_{2d} - CH_2 - O - R^{f3} - D^3 \cdots (2)$

ただし、

D^2 および D^3 は、それぞれ独立に、 $CF_3 -$ または $CF_3 - O -$ であり、

R^{f2} および R^{f3} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルキレン基、ま

たは炭素 - 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数 2 ~ 20 のフルオロアルキレン基であり、

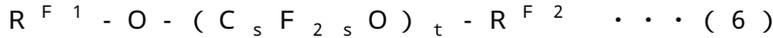
d は 1 ~ 5 の整数であり、

p は 1 ~ 6 の整数であり、

q は 1 ~ 200 の整数であり、q が 2 以上のとき、 $(C_p F_{2p} O)_q$ は、p の異なる 2 種以上の $C_p F_{2p} O$ からなるものであってもよい。

【0014】

[8] 前記式(1)で表される含フッ素エーテル化合物以外の含フッ素エーテル化合物として、下式(6)で表される含フッ素エーテル化合物を含む、[5] ~ [7]のいずれかの含フッ素エーテル組成物。



ただし、

R^{F1} および R^{F2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基であり、

s は 1 ~ 6 の整数であり、

t は 1 ~ 200 の整数であり、t が 2 以上のとき、 $(C_s F_{2s} O)_t$ は、s の異なる 2 種以上の $C_s F_{2s} O$ からなるものであってもよい。

[9] 前記式(1)で表される含フッ素エーテル化合物と前記式(2)で表される含フッ素エーテル化合物との合計の含有量(前記式(6)で表される含フッ素エーテル化合物を含む場合は、式(1)で表される含フッ素エーテル化合物と式(2)で表される含フッ素エーテル化合物と式(6)で表される含フッ素エーテル化合物との合計の含有量)が、含フッ素エーテル組成物(100質量%)中、80質量%以上である、[7]または[8]の含フッ素エーテル組成物。

[10] 前記[1] ~ [4]のいずれかの含フッ素エーテル化合物または[5] ~ [9]のいずれかの含フッ素エーテル組成物と、媒体とを含むことを特徴とするコーティング液。

[11] 前記媒体が、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物およびフルオロアルキルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒である、[10]のコーティング液。

【0015】

[12] 前記[1] ~ [4]のいずれかの含フッ素エーテル化合物または[5] ~ [9]のいずれかの含フッ素エーテル組成物を基材の表面に真空蒸着することを特徴とする、表面層を有する基材の製造方法。

[13] 前記[10]または[11]のコーティング液を基材の表面に塗布し、乾燥させることを特徴とする、表面層を有する基材の製造方法。

【0016】

[14] 前記[1] ~ [4]のいずれかの含フッ素エーテル化合物または[5] ~ [9]のいずれかの含フッ素エーテル組成物から形成されてなることを特徴とする、表面層を有する基材。

[15] 前記[1] ~ [4]のいずれかの含フッ素エーテル化合物または[5] ~ [9]のいずれかの含フッ素エーテル組成物から形成されてなる表面層を有する基材を入力面に有することを特徴とする、タッチパネル。

【発明の効果】

【0017】

本発明の含フッ素エーテル化合物、該含フッ素エーテル化合物を含む含フッ素エーテル組成物およびコーティング液によれば、初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れた表面層を形成できる。

本発明の表面層を有する基材は、初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れた表面層を有する。

本発明の表面層を有する基材の製造方法によれば、初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性

10

20

30

40

50

、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れる表面層を有する基材を製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

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

以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「加水分解性シリル基」とは、加水分解反応することによってシラノール基(Si-OH)を形成し得る基を意味する。たとえば、式(1)中の-SiL_cR_{3-c}である。

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

含フッ素エーテル化合物の数平均分子量は、NMR分析法を用い、下記の方法で算出される。

¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRによって、末端基を基準にしてオキシペルフルオロアルキレン基の数(平均値)を求めることによって算出される。末端基は、たとえば式(1)中のR^{f1}またはAである。

「フルオロアルキレン基」とは、アルキレン基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換された基を意味し、「ペルフルオロアルキレン基」とは、アルキレン基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

「ペルフルオロアルキル基」とは、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換された基を意味する。

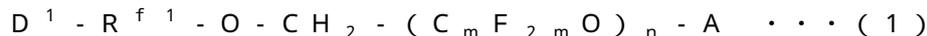
オキシペルフルオロアルキレン基の化学式は、その酸素原子をペルフルオロアルキレン基の右側に記載して表すものとする。

「表面層」とは、本発明の含フッ素エーテル化合物または含フッ素エーテル組成物から、基材の表面に形成される層を意味する。

【0019】

[式(1)で表される含フッ素エーテル化合物]

本発明の含フッ素エーテル化合物は、下式(1)で表される化合物(1)である。



ただし、

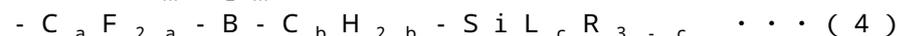
D¹はCF₃-またはCF₃-O-であり、

R^{f1}は、水素原子を1個以上含む炭素数1~20のフルオロアルキレン基、水素原子を1個以上含み、炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2~20のフルオロアルキレン基、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2~20のアルキレン基であり、

Aは下式(4)で表される基であり、

mは1~6の整数であり、

nは1~200の整数であり、nが2以上のとき、(C_mF_{2m}O)_nは、mの異なる2種以上のC_mF_{2m}Oからなるものであってもよい。



Bは単結合または-C_gH_{2g}O-、-C_hH_{2h}O-C(=O)NH-、-C(=O)

-NH-であり、

Lは加水分解性基であり、

Rは水素原子または1価の炭化水素基であり、

aは1~5の整数であり、

bは1~10の整数であり、

cは1~3の整数であり、

gは1~5の整数であり、

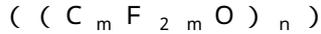
hは1~5の整数である。

【0020】

(D¹基)

D¹が末端にCF₃-を有するため、化合物(1)の一方の末端がCF₃-となり、他方の末端が加水分解性シリル基となる。該構造の化合物(1)によれば、低表面エネルギーの表面層が形成できるため、該表面層は潤滑性や耐摩擦性に優れる。一方、両末端に加水分解性シリル基を有する従来の含フッ素エーテル化合物では、表面層の潤滑性や耐摩擦性が不十分である。

【0021】



mは、表面層に耐摩擦性、指紋汚れ除去性を十分に付与する点からは、1~3の整数が好ましく、表面層に潤滑性を十分に付与する点からは、1または2がより好ましい。

mが2以上の場合、C_mF_{2m}は直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。表面層に指紋汚れ除去性、潤滑性を十分に付与する点からは、直鎖状が好ましい。

10

【0022】

nは、表面層に初期の撥水撥油性を十分に付与する点からは、nは、2以上の整数が好ましく、10以上の整数がより好ましく、20以上の整数が特に好ましい。化合物(1)の数平均分子量が大きすぎると、単位分子量当たり存在する加水分解性シリル基の数が減少し、耐摩擦性が低下する点から、nは、150以下の整数が好ましく、100以下の整数がより好ましく、80以下の整数が特に好ましい。

【0023】

nが2以上のとき、(C_mF_{2m}O)_nは、mの異なる2種以上のC_mF_{2m}Oからなるものであってもよい。

20

(C_mF_{2m}O)_nにおいて、mの異なる2種以上のC_mF_{2m}Oが存在する場合、各C_mF_{2m}Oの結合順序は限定されない。たとえば、CF₂OとCF₂CF₂Oが存在する場合、CF₂OとCF₂CF₂Oがランダムに配置されてもよく、CF₂OとCF₂CF₂Oが交互に配置されてもよく、複数のCF₂Oからなるブロックと複数のCF₂CF₂Oからなるブロックが連結してもよい。

【0024】

(C_mF_{2m}O)_nが1種のC_mF_{2m}Oからなるものである場合、表面層に耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性を十分に付与する点からは、(C_mF_{2m}O)_nは(CF₂CF₂O)_n、(CF₂CF₂CF₂O)_nまたは(CF₂CF₂CF₂CF₂O)_nが好ましく、特に(CF₂CF₂O)_nが好ましい。

30

【0025】

(C_mF_{2m}O)_nは、表面層に耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性を十分に付与する点からは、 $\frac{CF_2-O}{O} \{ (CF_2O)_{n_1} (CF_2CF_2O)_{n_2} \}$ である(ただし、n₁は1以上の整数であり、n₂は1以上の整数であり、n₁+n₂は2~199の整数であり、n₁個のCF₂Oおよびn₂個のCF₂CF₂Oの結合順序は限定されない。)ことが好ましい。

【0026】

n₁は1以上の整数である。表面層に初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性を十分に付与する点からは、n₁は、2の整数以上が好ましく、5以上の整数がより好ましく、10以上の整数が特に好ましい。化合物(1)の数平均分子量が大きすぎると、単位分子量当たり存在する加水分解性シリル基の数が減少し、耐摩擦性が低下する点から、n₁は、100以下の整数が好ましく、80以下の整数がより好ましく、50以下の整数が特に好ましい。

40

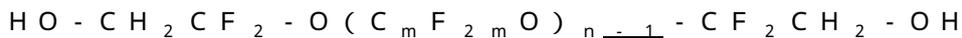
【0027】

n₂は1以上の整数である。表面層に初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性を十分に付与する点からは、n₂は、2の整数以上が好ましく、5以上の整数がより好ましく、10以上の整数が特に好ましい。化合物(1)の数平均分子量が大きすぎると、単位分子量当たり存在する加水分解性シリル基の数が減少し、耐摩擦性が低下する点から、n₂は、100以下の整数が好ましく、80以下の整数がより好ましく、50以下の整数が特に好ましい。

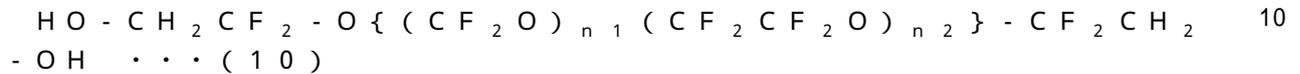
50

【0028】

化合物(1)としては、その製造のしやすさから、下記含フッ素ジオールの誘導体であることが好ましい。下記含フッ素ジオールの誘導体とは、両末端基 -CF₂CH₂-OH の少なくとも一方の基が他の基に変換された化合物を意味する。特に水酸基の水素原子が他の基に変換された誘導体が好ましい。



たとえば、(C_mF_{2m}O)_{n-1}が{(CF₂O)_{n1}(CF₂CF₂O)_{n2}}である場合、化合物(1)の製造のしやすさの点から、化合物(1)は下記化合物(10)の誘導体であることが好ましい。



化合物(10)は市販されている化合物であり、また末端基が-CF₂C(O)F等である公知の含フッ素ポリエーテル化合物から還元反応等で末端基を-CF₂CH₂OHに変換して合成することができる。

なお、化合物(1)が化合物(10)の誘導体の場合、-CH₂-(C_mF_{2m}O)_n-は、-CH₂CF₂-O{(CF₂O)_{n1}(CF₂CF₂O)_{n2}}-である。また、A中の-C_aF_{2a}-は-CF₂-であり、Bにおけるgおよびhはいずれも1である。

【0029】

化合物(1)は、(C_mF_{2m}O)_nを有するため、フッ素原子の含有量が多い。そのため、初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性、指紋汚れ除去性に優れた表面層を形成できる。 20

【0030】

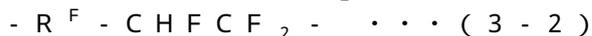
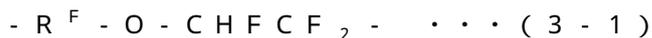
(R^{f1}基)

R^{f1}における水素原子の数は、表面層の均一性に優れる点から、1以上であり、2以上が好ましく、3以上が特に好ましい。R^{f1}における水素原子の数は、(R^{f1}の炭素数)×2以下であり、表面層に初期の撥水撥油性を十分に付与する点からは、(R^{f1}の炭素数)以下が好ましい。

R^{f1}が水素原子を有することによって、化合物(1)の媒体への溶解性が高くなる。そのため、コーティング液中で化合物(1)が凝集しにくく、また、基材の表面に塗布した後、乾燥させる途中で塗膜中で化合物(1)が凝集しにくい点から、表面層の均一性に優れる。一方、R^{f1}が水素原子を有しない従来の含フッ素エーテル化合物では、表面層の均一性が不十分である。 30

【0031】

R^{f1}は、化合物(1)の製造のしやすさの点からは、下式(3-1)で表される基、下式(3-2)で表される基または下式(3-3)で表される基が好ましい。なお、R^FはD¹に結合する基である。



ただし、

R^Fは、単結合、炭素数1~15のペルフルオロアルキレン基、または炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2~15のペルフルオロアルキレン基であり、

zは1~4の整数である。

【0032】

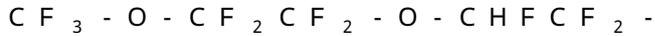
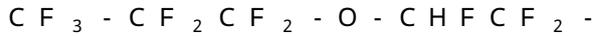
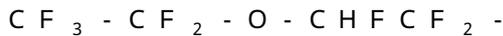
R^Fは、表面層に初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性を十分に付与する点からは、炭素数1~9のペルフルオロアルキレン基、または炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2~13のペルフルオロアルキレン基が好ましい。ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

zは、1~3の整数が好ましい。zが3または4の場合、C_zH_{2z}は直鎖であっても 50

分岐であってよく、直鎖が好ましい。

【0033】

R^{f1} が式(3-1)で表される場合の $D^1 - R^{f1}$ - 基の具体例としては、下記基が挙げられる。



10

【0034】

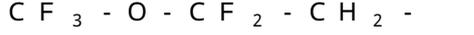
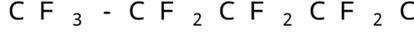
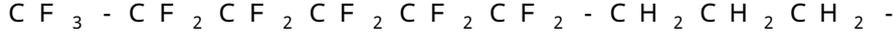
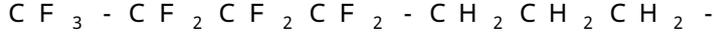
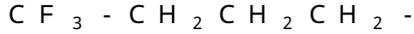
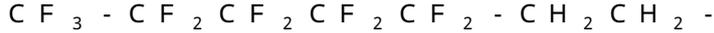
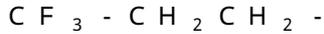
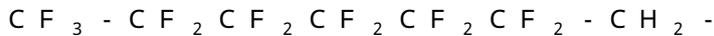
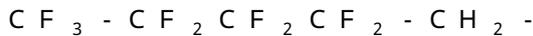
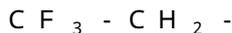
R^{f1} が式(3-2)で表される場合の $D^1 - R^{f1}$ - 基の具体例としては、下記基が挙げられる。



20

【0035】

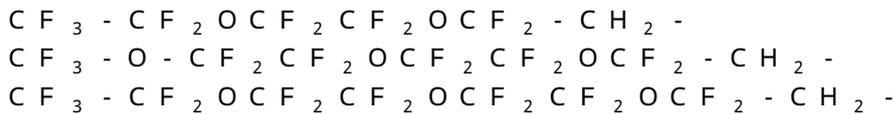
R^{f1} が式(3-3)で表される場合の $D^1 - R^{f1}$ - 基の具体例としては、下記基が挙げられる。



30

40

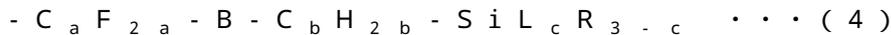
50



【0036】

(A基)

Aは下式(4)で表される基である。



Bは単結合または $-\text{C}_g \text{H}_{2g} \text{O}-$ 、 $-\text{C}_h \text{H}_{2h} \text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ であり、

Lは加水分解性基であり、

Rは水素原子または1価の炭化水素基であり、

aは1~5の整数であり、

bは1~10の整数であり、

cは1~3の整数であり、

gは1~5の整数であり、

hは1~5の整数である。

10

【0037】

Lは加水分解性基である。加水分解性基は、加水分解反応により水酸基となる基である。すなわち、化合物(1)の末端のSi-Lは、加水分解反応によりシラノール基(Si-OH)となる。シラノール基は、さらに分子間で反応してSi-O-Si結合を形成する。また、シラノール基は、基材の表面の水酸基(基材-OH)と脱水縮合反応して、化学結合(基材-O-Si)を形成する。化合物(1)は、末端に加水分解性シリル基を有するため、基材との密着性に優れ、かつ耐摩擦性に優れ、基材の表面の撥水撥油性化が可能な化合物である。

20

【0038】

Lとしては、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、イソシアナート基(-NCO)等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1~4のアルコキシ基が好ましい。アシル基としては、炭素数2~5のアシル基が好ましい。

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

30

【0039】

Rは水素原子または1価の炭化水素基である。1価の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基等が挙げられる。

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

Rとしては、工業的な製造が容易である点から、炭素数が1~6のアルキル基が好ましく、炭素数が1~3のアルキル基がより好ましく、炭素数が1~2のアルキル基が特に好ましい。

40

【0040】

aは、 $\text{C}_m \text{F}_{2m} \text{O}$ のmの数に依存し、1~5の整数となる。たとえば、化合物(1)が化合物(10)の誘導体である場合である場合は、aは1である。

bは、1~6の整数が好ましく、3~5が特に好ましい。bが3以上の場合、 $\text{C}_b \text{H}_{2b}$ は直鎖であっても分岐であってもよく、直鎖が好ましい。

cは、2または3が好ましく、3が特に好ましい。分子中にLが複数存在することによって、基材の表面との結合がより強固になる。

cが2以上である場合、1分子中に存在する複数のLは互いに同じであってもよく、異

50

なっている点から、互いに同じであることが好ましい。

g は 1 ~ 3 の整数が好ましく、g が 3 以上の場合、 $C_g H_{2g}$ は直鎖であっても分岐であってよく、直鎖が好ましい。

h は 1 ~ 3 の整数が好ましく、h が 3 以上の場合、 $C_h H_{2h}$ は直鎖であっても分岐であってよく、直鎖が好ましい。

なお、化合物 (1) が化合物 (1 0) の誘導体である場合である場合は、g および h はいずれも 1 である。

【 0 0 4 1 】

- Si L_c R_{3-c} としては、- Si (OCH₃)₃、- Si CH₃ (OCH₃)₂、
- Si (OCH₂ CH₃)₃、- Si Cl₃、- Si (OCOCH₃)₃、- Si (NCO)₃ が好ましい。工業的な製造における取扱いやすさの点から、- Si (OCH₃)₃ が特に好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

(化合物 (1) の好ましい態様)

化合物 (1) としては、上述した好ましい D¹ - R^{f 1} 基と、好ましい (C_m F_{2m} O)_n と、好ましい A 基とを組み合わせる化合物が好ましく、下式 (1 1 1)、下式 (1 1 2)、下式 (1 1 3)、下式 (1 2 1)、下式 (1 2 2)、下式 (1 2 3)、下式 (1 3 1)、下式 (1 3 2)、下式 (1 3 3) で表される化合物が特に好ましい。化合物 (1 1 1)、化合物 (1 1 2)、化合物 (1 1 3)、化合物 (1 2 1)、化合物 (1 2 2)、化合物 (1 2 3)、化合物 (1 3 1)、化合物 (1 3 2)、化合物 (1 3 3) は、化合物 (1 0) の誘導体であることにより工業的に製造しやすく、取扱いやすく、表面層に初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性を十分に付与できる。

20

【 0 0 4 3 】

D¹ - R^F - O - CHF₂CF₂ - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂CH₂ - O - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 1 1)

D¹ - R^F - O - CHF₂CF₂ - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂CH₂ - O - C (= O) NH - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 1 2)

D¹ - R^F - O - CHF₂CF₂ - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂C (= O) - NH - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 1 3)

30

【 0 0 4 4 】

D¹ - R^F - CHF₂CF₂ - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂CH₂ - O - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 2 1)

D¹ - R^F - CHF₂CF₂ - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂CH₂ - O - C (= O) NH - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 2 2)

D¹ - R^F - CHF₂CF₂ - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂C (= O) - NH - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 2 3)

40

【 0 0 4 5 】

D¹ - R^F - C_zH_{2z} - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂CH₂ - O - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 3 1)

D¹ - R^F - C_zH_{2z} - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂CH₂ - O - C (= O) NH - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 3 2)

D¹ - R^F - C_zH_{2z} - O - CH₂CF₂ - O { (CF₂O)_{n1} (CF₂CF₂O)_{n2} } - CF₂C (= O) - NH - C_bH_{2b} - Si L_cR_{3-c} . . . (1 3 3)

50

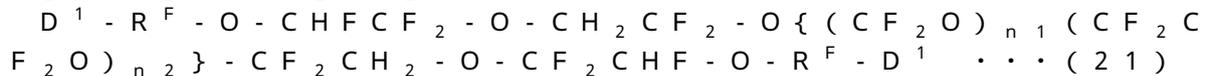
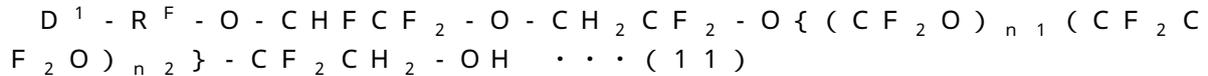
【0046】

(化合物(1)の製造方法)

化合物(111)の製造方法:

<方法i>化合物(111)は、bが3以上の場合、下記のようにして製造できる。

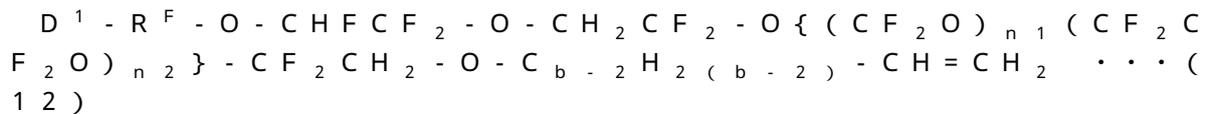
塩基性化合物の存在下、化合物(10)に $D^1 - R^F - O - CF = CF_2$ を反応させて、化合物(11)、化合物(21)および未反応の化合物(10)の混合物を得る。



10

【0047】

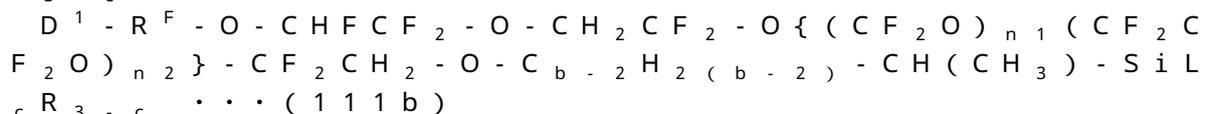
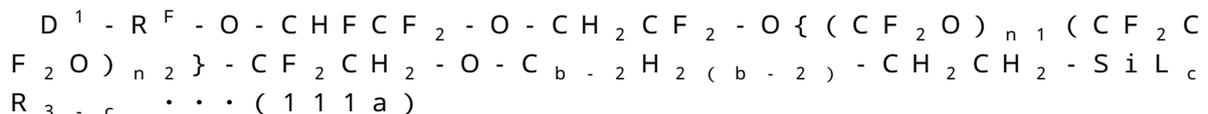
混合物から化合物(11)を単離し、塩基性化合物の存在下、化合物(11)に $X - C_{b-2}H_{2(b-2)} - CH = CH_2$ を反応させて、化合物(12)を得る。Xは、脱離基であり、I、Br、Cl等である。



20

【0048】

化合物(12)と $HSiL_cR_{3-c}$ とをヒドロシリル化反応して、化合物(111a)、または化合物(111a)および化合物(111b)の混合物を得る。ヒドロシリル化反応は、白金等の遷移金属触媒または有機過酸化物等のラジカル発生剤を用いて行うことが好ましい。

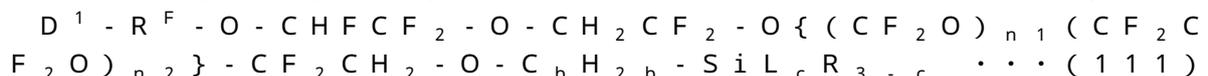


30

【0049】

<方法ii>化合物(111)は、bが1以上の場合、下記のようにして製造できる。

塩基性化合物の存在下、化合物(11)に $X - C_bH_{2b} - SiL_cR_{3-c}$ を反応させて、化合物(111)を得る。Xは、脱離基であり、I、Br、Cl等である。

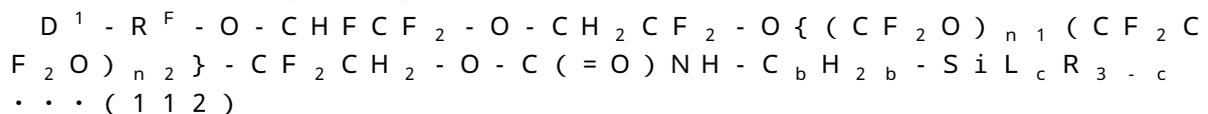


【0050】

化合物(112)の製造方法:

化合物(112)は、下記のようにして製造できる。

ウレタン化触媒の存在下、化合物(11)に $OCN - C_bH_{2b} - SiL_cR_{3-c}$ を反応させて、化合物(112)を得る。



40

【0051】

化合物(113)の製造方法:

化合物(113)は、下記のようにして製造できる。

化合物(11)を酸化して、化合物(13a)を得る。場合によっては、化合物(13a)をエステル化して化合物(13b)を得る。 R^1 は、アルキル基等である。

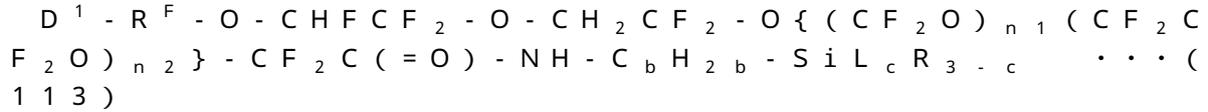


50



【0052】

化合物(13a)または化合物(13b)に $H_2N - C_bH_{2b} - SiL_cR_{3-c}$ を反応させて、化合物(113)を得る。

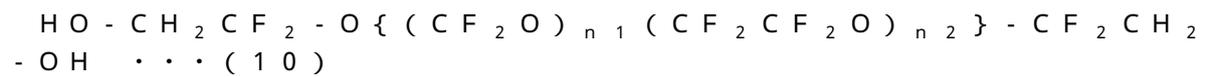


【0053】

化合物(121)の製造方法：

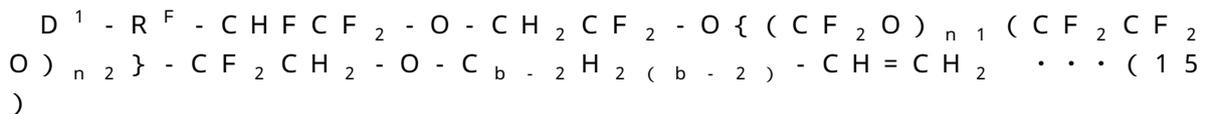
<方法i>化合物(121)は、bが3以上の場合、下記のようにして製造できる。

塩基性化合物の存在下、化合物(10)に $D^1 - R^F - CF = CF_2$ を反応させて、化合物(14)、化合物(22)および未反応の化合物(10)の混合物を得る。



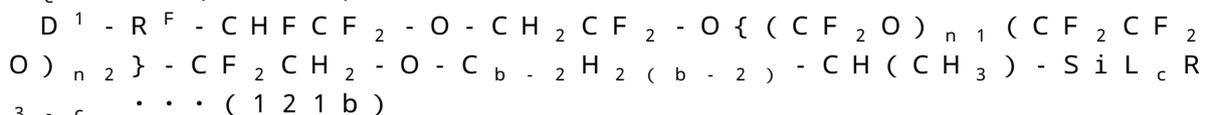
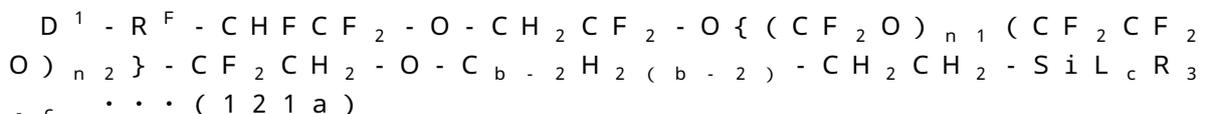
【0054】

混合物から化合物(14)を単離し、塩基性化合物の存在下、化合物(14)に $X - C_{b-2}H_{2(b-2)} - CH = CH_2$ を反応させて、化合物(15)を得る。Xは、脱離基であり、I、Br、Cl等である。



【0055】

化合物(15)と $HSiL_cR_{3-c}$ とをヒドロシリル化反応して、化合物(121a)、または化合物(121a)および化合物(121b)の混合物を得る。ヒドロシリル化反応は、白金等の遷移金属触媒または有機過氧化物等のラジカル発生剤を用いて行うことが好ましい。



【0056】

<方法ii>化合物(121)は、bが1以上の場合、下記のようにして製造できる。

塩基性化合物の存在下、化合物(14)に $X - C_bH_{2b} - SiL_cR_{3-c}$ を反応させて、化合物(121)を得る。Xは、脱離基であり、I、Br、Cl等である。

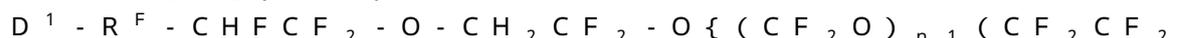


【0057】

化合物(122)の製造方法：

化合物(122)は、下記のようにして製造できる。

ウレタン化触媒の存在下、化合物(14)に $OCN - C_bH_{2b} - SiL_cR_{3-c}$ を反応させて、化合物(122)を得る。



10

20

30

40

50



【0058】

化合物(123)の製造方法：

化合物(123)は、下記のようにして製造できる。

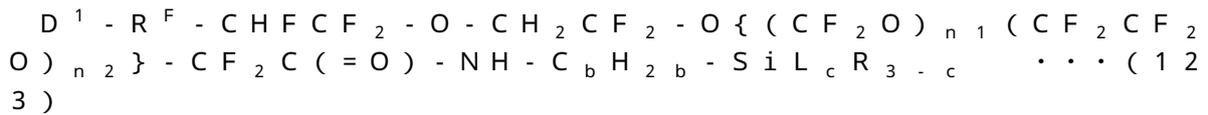
化合物(14)を酸化して、化合物(16a)を得る。場合によっては、化合物(16a)をエステル化して化合物(16b)を得る。R¹は、アルキル基等である。



10

【0059】

化合物(16a)または化合物(16b)にH₂N - C_bH_{2b} - SiL_cR_{3-c}を反応させて、化合物(123)を得る。



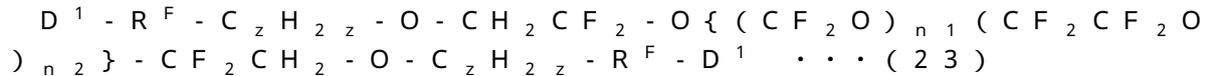
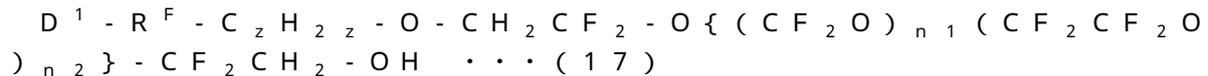
【0060】

化合物(131)の製造方法：

<方法i>化合物(131)は、bが3以上の場合、下記のようにして製造できる。

20

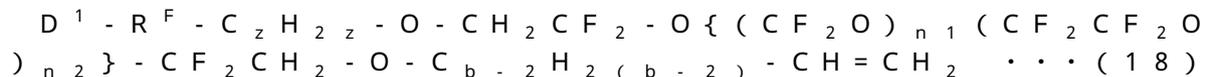
塩基性化合物の存在下、化合物(10)にD¹ - R^F - C_zH_{2z} - Zを反応させて、化合物(17)、化合物(23)および未反応の化合物(10)の混合物を得る。Zは、脱離基であり、I、Br、Cl、OC(=O)CF₃、OSO₂CH₃、OSO₂Ph(Phはフェニル基である。)等である。



30

【0061】

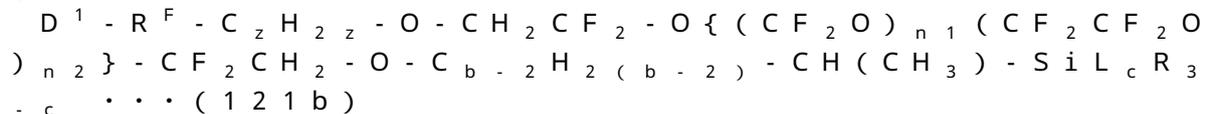
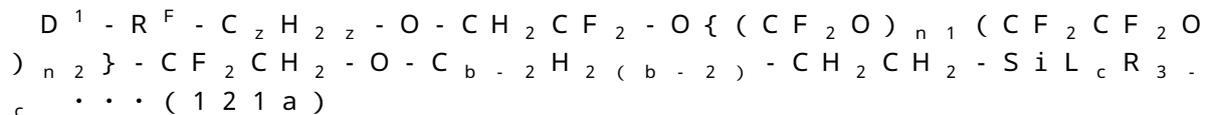
混合物から化合物(17)を単離し、塩基性化合物の存在下、化合物(17)にX - C_{b-2}H_{2(b-2)}} - CH=CH₂を反応させて、化合物(18)を得る。Xは、脱離基であり、I、Br、Cl等である。



【0062】

化合物(18)とHSiL_cR_{3-c}とをヒドロシリル化反応して、化合物(131a)、または化合物(131a)および化合物(131b)の混合物を得る。ヒドロシリル化反応は、白金等の遷移金属触媒または有機過酸化物等のラジカル発生剤を用いて行うことが好ましい。

40



【0063】

<方法ii>化合物(131)は、bが1以上の場合、下記のようにして製造できる。

塩基性化合物の存在下、化合物(17)にX - C_bH_{2b} - SiL_cR_{3-c}を反応さ

50

せて、化合物(131)を得る。Xは、脱離基であり、I、Br、Cl等である。

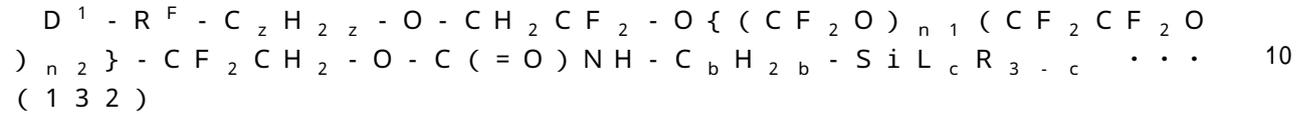


【0064】

化合物(132)の製造方法：

化合物(132)は、下記のようにして製造できる。

ウレタン化触媒の存在下、化合物(17)にOCN-C_bH_{2b}-SiL_cR_{3-c}を反応させて、化合物(132)を得る。

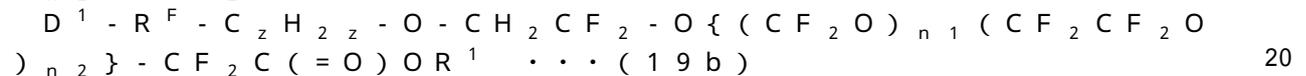
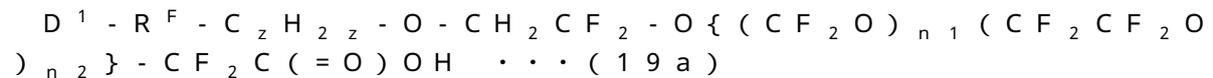


【0065】

化合物(133)の製造方法：

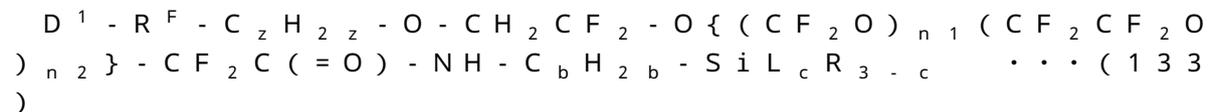
化合物(133)は、下記のようにして製造できる。

化合物(17)を酸化して、化合物(19a)を得る。場合によっては、化合物(19a)をエステル化して化合物(19b)を得る。R¹は、アルキル基等である。



【0066】

化合物(19a)または化合物(19b)にH₂N-C_bH_{2b}-SiL_cR_{3-c}を反応させて、化合物(133)を得る。



【0067】

以上の化合物(1)の製造方法によれば、市販の化合物(10)を原料として用い、温和な条件による付加反応や置換反応によって、目的とする化合物(1)を簡便に得ることができる。

また、化合物(1)を得るための中間体である、化合物(11)、化合物(14)、化合物(17)は、末端が適度な極性を有するアルコールであるため、シリカゲルを用いた通常のカラム精製によって容易に単離できる。よって、化合物(11)、化合物(21)および未反応の化合物(10)の混合物、化合物(14)、化合物(22)および未反応の化合物(10)の混合物、または化合物(17)、化合物(23)および未反応の化合物(10)の混合物から、目的とする化合物(11)、化合物(14)または化合物(17)を単離でき、該化合物に未反応の化合物(10)が残らない、または残ったとしてもわずかである。よって、未反応の化合物(10)から得られる両末端が加水分解性シリル基である含フッ素エーテル化合物が、最終的に得られる化合物(1)に含まれない、または含まれたとしてもわずかである。また、化合物(2)である化合物(21)、化合物(22)または化合物(23)を単離することによって、化合物(2)を後述する含フッ素エーテル組成物に添加される一成分として有効に利用することができる。

【0068】

本発明の化合物(1)は、1種の化合物(1)からなる単一化合物であってもよく、D¹、R^{f1}、(C_mF_{2m}O)_n、A等が異なる2種類以上の化合物(1)からなる混合物であってもよい。

本発明において単一化合物である化合物(1)とは、nの数に分布を有する以外は同一の化合物群を意味する。(C_mF_{2m}O)_nが{(CF₂O)_{n1}(CF₂CF₂O)_{n2}}の場合、n1とn2に分布を有する以外は同一の化合物群および{(CF₂O)_{n1}/n(CF₂CF₂O)_{n2}/n}で表した場合にnの数に分布を有する以外は同一の

10

20

30

40

50

化合物群を意味する。市販の化合物(10)は通常上記の意味で単一化合物とみなしうる化合物であることより、その $\{(CF_2O)_{n_1}(CF_2CF_2O)_{n_2}\}$ 部分に変化を生じていない誘導体は、他の部分(D^1 、 R^{f1} 、A等)が同一である限り、単一化合物とみなしうる。

【0069】

化合物(1)の数平均分子量は、2,000~10,000が好ましい。数平均分子量が該範囲内であれば、耐摩擦性に優れる。化合物(1)の数平均分子量は、2,100~9,000が好ましく、2,400~8,000が特に好ましい。

通常、含フッ素エーテル化合物においては、数平均分子量が小さいほど、基材との化学結合が強固となると考えられる。この理由は、単位分子量当たり存在する加水分解性シリル基の数が多くなるためと考えられる。しかしながら、数平均分子量が前記範囲の下限値未満であると、耐摩擦性が低下しやすいことを、本発明者等は確認した。また、数平均分子量が前記範囲の上限値を超えると、耐摩擦性が低下する。この理由は、単位分子量当たり存在する加水分解性シリル基の数の減少による影響が大きくなるためであると考えられる。

【0070】

[含フッ素エーテル組成物]

本発明の含フッ素エーテル組成物(以下、本組成物と記す。)は、化合物(1)と化合物(1)以外の含フッ素エーテル化合物とを含む組成物である。化合物(1)以外の含フッ素エーテル化合物(以下、他の含フッ素エーテル化合物と記す。)としては、化合物(1)の製造過程で副生する含フッ素エーテル化合物や化合物(1)と同様の用途に使用される公知の(特に市販の)含フッ素エーテル化合物等が挙げられる。他の含フッ素エーテル化合物は、化合物(1)の特性を低下させるおそれが少ない化合物であって、かつ組成物中の化合物(1)に対する相対的な含有量が化合物(1)の特性を低下させるおそれが少ない量であることが好ましい。

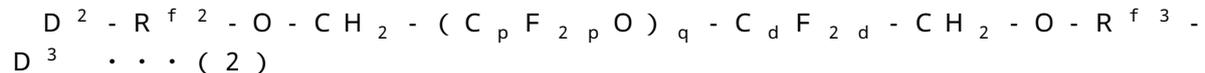
他の含フッ素エーテル化合物が化合物(1)の製造過程で副生する含フッ素エーテル化合物の場合、化合物(1)製造における化合物(1)の精製が容易となり、また精製工程を簡略化することができる。他の含フッ素エーテル化合物が化合物(1)と同様の用途に使用される公知の含フッ素エーテル化合物の場合、化合物(1)の特性を補う等の新たな作用効果が発揮される場合がある。

他の含フッ素エーテル化合物としては、化合物(1)の特性を低下させるおそれが少ないことより、下記化合物(2)や化合物(6)が好ましい。

【0071】

(化合物(2))

化合物(2)は、下式(2)で表される含フッ素エーテル化合物である。



ただし、

D^2 および D^3 は、それぞれ独立に、 CF_3 - または $CF_3 - O -$ であり、

R^{f2} および R^{f3} は、それぞれ独立に、炭素数1~20のフルオロアルキレン基、または炭素-炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する炭素数2~20のフルオロアルキレン基であり、

dは1~5の整数であり、

pは1~6の整数であり、

qは1~200の整数であり、qが2以上のとき、 $(C_p F_{2p} O)_q$ は、pの異なる2種以上の $C_p F_{2p} O$ からなるものであってもよい。

【0072】

$(C_p F_{2p} O)_q$

pは、化合物(1)の製造過程で副生する化合物を有効に利用できる点から、式(1)におけるmと同じであることが好ましい。

p が 2 以上の場合、 $C_p F_{2p}$ は直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。表面層に指紋汚れ除去性、潤滑性を十分に付与する点からは、直鎖状が好ましい。

【0073】

q は、化合物(1)の製造過程で副生する化合物を有効に利用できる点から、式(1)における n と同じであることが好ましい。

【0074】

q が 2 以上のとき、 $(C_p F_{2p} O)_q$ は、p の異なる 2 種以上の $C_p F_{2p} O$ からなるものであってもよい。

$(C_p F_{2p} O)_q$ において、p の異なる 2 種以上の $C_p F_{2p} O$ が存在する場合、各 $C_p F_{2p} O$ の結合順序は限定されない。

10

【0075】

$(C_p F_{2p} O)_q$ は、化合物(1)の製造過程で副生する化合物を有効に利用できる点から、式(1)における $(C_m F_{2m} O)_n$ と同じであることが好ましい。たとえば、化合物(1)が $\{(CF_2O)_{n_1} (CF_2CF_2O)_{n_2}\}$ を有する化合物である場合は、化合物(2)も $\{(CF_2O)_{n_1} (CF_2CF_2O)_{n_2}\}$ を有する化合物であることが特に好ましい。

化合物(2)が $\{(CF_2O)_{n_1} (CF_2CF_2O)_{n_2}\}$ を有する化合物である場合、化合物(2)の製造のしやすさの点から、また化合物(1)の製造過程で副生する化合物を有効に利用できる点から、化合物(2)は前記化合物(10)の誘導体であることが好ましい。化合物(2)が化合物(10)の誘導体の場合、 $-CH_2-(C_p F_{2p} O)_q-$ は、 $-CH_2CF_2-O\{(CF_2O)_{n_1} (CF_2CF_2O)_{n_2}\}-$ であり、 $-C_d F_{2d}-$ は $-CF_2-$ である。

20

【0076】

(R^{f2} および R^{f3} 基)

R^{f2} および R^{f3} の例示および好ましい例は前記 R^{f1} と同様である。

【0077】

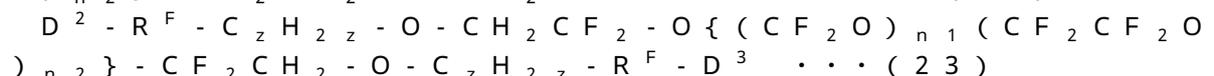
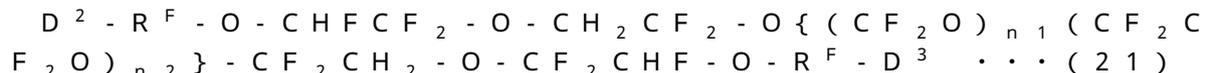
R^{f2} および R^{f3} は、化合物(1)の製造過程で副生する化合物を有効に利用できる点からは、上述した式(3-1)で表される基、式(3-2)で表される基または式(3-3)で表される基が好ましい。なお、 R^{f2} においては、 R^F は D^2 に結合する基であり、 R^{f3} においては、 R^F は D^3 に結合する基である。

30

【0078】

(化合物(2)の好ましい態様)

化合物(2)としては、化合物(1)の好ましい態様の製造過程で副生する化合物を有効に利用できる点から、化合物(21)、化合物(22)、化合物(23)が好ましい。なお、式中の 2 つの R^F 基の種類は同じでも異なってもよい。

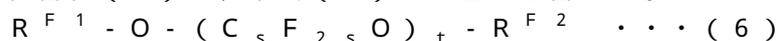


40

【0079】

(化合物(6))

化合物(6)は、下式(6)で表される含フッ素エーテル化合物である。



ただし、

R^{F1} および R^{F2} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のペルフルオロアルキル基であり、

s は 1 ~ 6 の整数であり、

t は 1 ~ 200 の整数であり、t が 2 以上のとき、 $(C_s F_{2s} O)_t$ は、s の異なる

50

2種以上の $C_s F_{2s} O$ からなるものであってもよい。

【0080】

化合物(6)は、化合物(2)をフッ素ガスでフッ素化することで得られる。また、市販品を用いることができる。市販品としては、FOMBLIN M、FOMBLIN Y、FOMBLIN Z(以上、ソルベイソレクス社製)、Krytox(デュポン社製)、デムナム(ダイキン工業社製)等が挙げられる。 $(C_s F_{2s} O)_t$ が (CF_2O) と (CF_2CF_2O) とを含むFOMBLIN MおよびFOMBLIN Zが、潤滑性に優れる点で好ましい。

【0081】

本発明の含フッ素エーテル組成物は、化合物(1)および他の含フッ素エーテル化合物以外の不純物を含んでいてもよい。化合物(1)および他の含フッ素エーテル化合物以外の不純物とは、化合物(1)および他の含フッ素エーテル化合物の製造上不可避の化合物を意味し、 $(C_m F_{2m} O)_n$ 等の含フッ素エーテル鎖を含まない化合物である。具体的には、化合物(1)および他の含フッ素エーテル化合物の製造過程で生成した副生成物、化合物(1)および他の含フッ素エーテル化合物の製造過程で混入した成分である。

【0082】

本組成物中の化合物(1)の含有量は、70質量%以上が好ましく、80質量%以上が特に好ましい。本組成物中の化合物(1)の含有量とは、本組成物中の化合物(1)と他の含フッ素エーテル化合物と前記副生成物等の不純物の合計に対する化合物(1)の含有量をいう。

すなわち、本組成物中の化合物(1)と他の含フッ素エーテル化合物と前記不純物の合計に対する他の含フッ素エーテル化合物と前記不純物の合計の含有量は、30質量%以下が好ましく、20質量%以下が特に好ましい。化合物(1)の含有量が前記範囲であれば、表面層の初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れる。

ただし、他の含フッ素エーテル化合物が化合物(2)と化合物(6)の場合は、前記のようにこれらが化合物(1)の特性を低下させるおそれが少ない化合物であることより、本組成物中の化合物(1)の好ましい含有量は上記含有量の下限よりも低い場合があってもよい。

【0083】

本組成物が化合物(2)と化合物(6)少なくとも一方を含む場合、本組成物中の化合物(1)、化合物(2)および化合物(6)の合計の含有量は、80質量%以上が好ましく、85質量%以上が特に好ましい。本組成物中の化合物(1)、化合物(2)および化合物(6)の合計の含有量とは、本組成物中の化合物(1)と他の含フッ素エーテル化合物と前記副生成物等の不純物の合計に対する化合物(1)、化合物(2)および化合物(6)の合計の含有量をいう。

すなわち、前記化合物(2)および化合物(6)以外の他の含フッ素エーテル化合物と前記不純物の合計の含有量は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下が特に好ましい。化合物(1)、化合物(2)および化合物(6)の合計の含有量が前記範囲であれば、表面層の初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れる。

【0084】

本組成物が化合物(2)を含む場合、本組成物中の化合物(1)と化合物(2)との質量比(化合物(1)/化合物(2))は、40/60以上100/0未満が好ましく、50/50以上100/0未満が特に好ましい。化合物(1)/化合物(2)が該範囲内であれば、表面層の初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れる。

本組成物が化合物(6)を含む場合、本組成物中の化合物(1)と化合物(6)との質量比(化合物(1)/化合物(6))は、40/60以上100/0未満が好ましく、50/50以上100/0未満が特に好ましい。化合物(1)/化合物(6)が該範囲内であれば、表面層の初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れる。

10

20

30

40

50

本組成物が化合物(2)と化合物(6)とを含む場合、本組成物中の化合物(1)と化合物(2)および化合物(6)の合計量との質量比(化合物(1)/[化合物(2)+化合物(6)])は、40/60以上100/0未満が好ましく、50/50以上100/0未満が特に好ましい。化合物(1)/[化合物(2)+化合物(6)]が該範囲内であれば、表面層の初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性に優れる。

【0085】

[コーティング液]

本発明のコーティング液(以下、本コーティング液と記す。)は、化合物(1)または本組成物と媒体とを含む。媒体は、液状であることが好ましい。本コーティング液は、液状であればよく、溶液であってもよく、分散液であってもよい。以下、本化合物(1)と本組成物を総称して化合物(1)等と記す。

本コーティング液は、化合物(1)等を含んでいればよく、化合物(1)の製造工程で生成した副生成物等の不純物を含んでもよい。

化合物(1)等の濃度は、本コーティング液中、0.001~10質量%が好ましく、0.1~1質量%が特に好ましい。

【0086】

(媒体)

媒体としては、有機溶媒が好ましい。有機溶媒は、フッ素系有機溶媒であってもよく、非フッ素系有機溶媒であってもよく、両溶媒を含んでもよい。

【0087】

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

フッ素化アルカンとしては、炭素数4~8の化合物が好ましい。市販品としては、たとえば $C_6F_{13}H$ (AC-2000:製品名、旭硝子社製)、 $C_6F_{13}C_2H_5$ (AC-6000:製品名、旭硝子社製)、 $C_2F_5CHFCHFCF_3$ (パートレル:製品名、デュボン社製)等が挙げられる。

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

フルオロアルキルエーテルとしては、炭素数4~12の化合物が好ましい。市販品としては、たとえば $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ (AE-3000:製品名、旭硝子社製)、 $C_4F_9OCH_3$ (ノベック-7100:製品名、3M社製)、 $C_4F_9OC_2H_5$ (ノベック-7200:製品名、3M社製)、 $C_6F_{13}OCH_3$ (ノベック-7300:製品名、3M社製)等が挙げられる。

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

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

フッ素系有機溶媒としては、化合物(1)の溶解性の点で、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテルが好ましく、フルオロアルキルエーテルが特に好ましい。

【0088】

非フッ素系有機溶媒としては、水素原子および炭素原子のみからなる化合物と、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物が好ましく、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒が挙げられる。

炭化水素系有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等が好ましい。

アルコール系有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等が好ましい。

10

20

30

40

50

ケトン系有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が好ましい。

エーテル系有機溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等が好ましい。

エステル系有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が好ましい。

非フッ素系有機溶媒としては、化合物(1)の溶解性の点で、ケトン系有機溶媒が特に好ましい。

【0089】

媒体としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、水素原子および炭素原子のみからなる化合物、ならびに、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒が好ましい。特に、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物およびフルオロアルキルエーテルから選ばれるフッ素系有機溶媒が好ましい。

10

媒体としては、フッ素系有機溶媒であるフッ素化アルカン、フッ素化芳香族化合物、フルオロアルキルエーテル、非フッ素系有機溶媒である水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物からなる群から選択される少なくとも1種の有機溶媒を、合計で媒体全体の90質量%以上含むことが、化合物(1)の溶解性を高める点で好ましい。

本コーティング液は、媒体を90~99.999質量%含むことが好ましく、99~99.9質量%で含むことが特に好ましい。

【0090】

20

本コーティング液は、化合物(1)等および媒体の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、たとえば、加水分解性シリル基の加水分解と縮合反応を促進する酸触媒や塩基性触媒等の公知の添加剤が挙げられる。

酸触媒としては、塩酸、硝酸、酢酸、硫酸、燐酸、スルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられる。

本コーティング液における、その他の成分の含有量は、10質量%以下が好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

30

【0091】

本コーティング液の固形分濃度は、0.001~10質量%が好ましく、0.01~1質量%が特に好ましい。コーティング液の固形分濃度は、加熱前のコーティング液の質量と、120の対流式乾燥機にて4時間加熱した後の質量とから算出する値である。また、本組成物の濃度は、固形分濃度と、本組成物および溶媒等の仕込み量とから算出可能である。

【0092】

[表面層を有する基材]

本発明の表面層を有する基材は、化合物(1)等から形成されてなる表面層を有する。

【0093】

40

(表面層)

化合物(1)等においては、化合物(1)中の加水分解性シリル基(-SiL_cR_{3-c})が加水分解反応することによってシラノール基(Si-OH)が形成され、該シラノール基は分子間で脱水縮合反応してSi-O-Si結合が形成され、または該シラノール基が基材の表面の水酸基(基材-OH)と脱水縮合反応して化学結合(基材-O-Si)が形成される。すなわち、本発明における表面層は、化合物(1)を、化合物(1)の加水分解性シリル基の一部または全部がシラノール基になった状態や脱水縮合反応した状態で含む。

【0094】

(基材)

50

本発明における基材は、撥水撥油性の付与が求められている基材であれば特に限定されない。基材の材料としては、金属、樹脂、ガラス、セラミック、石、これらの複合材料が挙げられる。

【0095】

(タッチパネル)

化合物(1)等から表面層が形成されることによって、優れた初期の撥水撥油性が付与されるとともに、該表面が繰り返し摩擦されても撥水撥油性が低下しにくい優れた耐摩擦性、該表面の指紋汚れを容易に除去できる性能(指紋汚れ除去性)、該表面を指で触った際の滑らかさ(潤滑性)、表面層の均一性(透明性、平滑性、ムラの少なさ)が得られる。したがって、このようにして得られる、表面層を有する基材は、表面層が優れた初期の撥水撥油性を有するとともに、優れた耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性を有するため、タッチパネルを構成する部材として好適である。タッチパネルとは、指等による接触によってその接触位置情報を入力する装置と表示装置とを組み合わせた入力/表示装置(タッチパネル装置)の、入力装置を意味する。タッチパネルは、基材と、入力検出方式に応じて、透明導電膜、電極、配線、IC等とから構成されている。基材の表面層を有する面をタッチパネルの入力面とすることにより、表面層が優れた耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性を有するタッチパネルが得られる。

タッチパネル用基材の材質は、透光性を有する。「透光性を有する」とは、JIS R 3106に準じた垂直入射型可視光透過率が25%以上であることを意味する。

【0096】

タッチパネル用基材の材質としては、ガラスまたは透明樹脂が好ましい。ガラスとしては、ソーダライムガラス、アルカリアルミノケイ酸塩ガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス、クリスタルガラス、石英ガラスが好ましく、化学強化したソーダライムガラス、化学強化したアルカリアルミノケイ酸塩ガラス、および化学強化したホウ珪酸ガラスが特に好ましい。透明樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネートが好ましい。

また、本発明における基材として、液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プロジェクションディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種ディスプレイの最表面を構成するディスプレイ用基材も好適であり、化合物(1)等または本コーティング液を用いた表面処理によって表面層を形成することによって、表面層が優れた耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、均一性を有するディスプレイが得られる。

【0097】

[表面層を有する基材の製造方法]

(ドライコーティング法)

化合物(1)等は、ドライコーティング法によって基材の表面を処理して、表面層を有する基材を製造する方法に、そのまま用いることができる。化合物(1)等は、ドライコーティング法によって密着性に優れた表面層を形成するのに好適である。ドライコーティング法としては、真空蒸着、CVD、スパッタリング等の手法が挙げられる。化合物(1)の分解を抑える点、および装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好適に利用できる。真空蒸着法は、抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法、反応性蒸着、分子線エピタキシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法等に細分することができるが、いずれの方法も適用できる。化合物(1)の分解を抑制する点、および装置の簡便さの点から、抵抗加熱法が好適に利用できる。真空蒸着装置は特に制限なく、公知の装置が利用できる。

【0098】

真空蒸着法を用いる場合の成膜条件は、適用する真空蒸着法の種類によって異なるが、抵抗加熱法の場合、蒸着前真空度は 1×10^{-2} Pa以下が好ましく、 1×10^{-3} Pa以下が特に好ましい。蒸着源の加熱温度は、化合物(1)等の蒸着源が十分な蒸気圧を有する温度であれば特に制限はない。具体的には30~400℃が好ましく、50~300℃が特に好ましい。加熱温度が前記範囲の下限値以上であれば、成膜速度が良好になる。

前記範囲の上限値以下であれば、化合物(1)の分解が生じることなく、基材の表面に初

10

20

30

40

50

期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性を付与できる。真空蒸着時、基材温度は室温（20～25）から200までの範囲であることが好ましい。基材温度が200以下であれば、成膜速度が良好になる。基材温度の上限値は150以下がより好ましく、100以下が特に好ましい。

【0099】

化合物（1）等を用い、ドライコーティング法によって基材の表面を処理する場合、該処理によって基材の表面に形成される表面層は、膜厚として、1～100nmが好ましく、1～50nmが特に好ましい。該表面層の膜厚が前記範囲の下限値以上であれば、表面処理による効果が十分に得られやすい。前記範囲の上限値以下であれば、利用効率が高い。なお、膜厚は、たとえば薄膜解析用X線回折計ATX-G（RIGAKU社製）を用いて、X線反射率法によって反射X線の干渉パターンを得て、該干渉パターンの振動周期から算出できる。

10

【0100】

特に、真空蒸着法においては、本組成物中の化合物（1）の含有量が多く、不純物の含有量が少ないため、初期の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性の向上効果が大きい。これは、不純物である分子量が小さい副生成物が、化合物（1）よりも先に基材の表面に蒸着し、その結果、性能の発現を担う化合物（1）と基材の表面との化学結合が妨げられるのが、抑えられるためと考えられる。

【0101】

（ウェットコーティング法）

20

本コーティング液を基材の表面に塗布し、乾燥させることによって、表面層を有する基材を製造することができる。

コーティング液の塗布方法としては、公知の手法を適宜用いることができる。

塗布方法としては、スピンコート法、ワイブコート法、スプレーコート法、スキージコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、フローコート法、ロールコート法、キャスト法、ラングミュア・プロジェクト法またはグラビアコート法が好ましい。

乾燥させる方法は、媒体を乾燥除去できる方法であればよく、公知の手法を適宜用いることができる。乾燥温度は10～300が好ましく、20～200が特に好ましい。

【0102】

30

媒体を乾燥除去した後に、基材の表面に形成される表面層は、膜厚として、1～100nmが好ましく、1～50nmが特に好ましい。該表面層の膜厚が前記範囲の下限値以上であれば、表面処理による効果が十分に得られやすい。前記範囲の上限値以下であれば、利用効率が高い。なお、膜厚の測定は、ドライコーティング法で形成される表面層の膜厚の測定方法と同様に行うことができる。

【0103】

（後処理）

前記ドライコーティング法やウェットコーティング法により基材表面に表面層を形成した後に、該表面層の摩擦に対する耐久性を向上させるために、必要に応じて、化合物（1）と基材との反応を促進するための操作を行ってもよい。該操作としては、加熱、加湿、光照射等が挙げられる。たとえば、水分を有する大気中で表面層が形成された基材を加熱して、加水分解性シリル基のシラノール基への加水分解反応、基材表面の水酸基等とシラノール基との反応、シラノール基の縮合反応によるシロキサン結合の生成、等の反応を促進することができる。

40

表面処理後、表面層中の化合物であって他の化合物や基材と化学結合していない化合物は、必要に応じて除去してもよい。具体的な方法としては、たとえば、表面層に溶媒をかけ流す方法や、溶媒をしみ込ませた布でふき取る方法が挙げられる。

【実施例】

【0104】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定

50

されるものではない。

以下、「%」は特に断りのない限り「質量%」である。また、2種以上の化合物(1)からなる混合物を「化合物」、化合物(1)と他の含フッ素エーテル化合物とからなるものを「組成物」と記す。

例1~2、5~6、11~12、15~16、21~24は実施例、例3~4、7、13~14、17は比較例である。

【0105】

[例1：化合物(A)の製造]

(例1-1)

300mLの3つ口フラスコに、20% KOH水溶液の2.9g、tert-ブチルアルコールの33g、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンの110g、化合物(10)(FLUOROLINK D4000：製品名、ソルベイソレクス社製)の220gを入れ、CF₃CF₂CF₂-O-CF=CF₂の14.6gを加えた。窒素雰囲気下、40℃で20時間攪拌した。希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収し、エバポレータで濃縮することによって、粗生成物(a)の233gを得た。粗生成物(a)をC₆F₁₃H(AC-2000：製品名、旭硝子社製)の115gで希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィに展開して分取した。展開溶媒としては、AC-2000、AC-2000/CF₃CH₂O-CF₂CF₂H(AE-3000：製品名、旭硝子社製)(質量比1/2)、AE-3000/アセトン(質量比2/1)を順に用いた。各フラクションについて、末端基の構造および構成単位の単位数(n₁-1、n₂)の平均値を¹H-NMRおよび¹⁹F-NMRの積分値から求めた。これにより、粗生成物(a)中には化合物(11-1)、化合物(21-1)および化合物(10)がそれぞれ、50モル%、25モル%および25モル%含まれていたことがわかった。また、化合物(11-1)の105.1g(収率44.8%)および化合物(21-1)の55.4g(収率23.6%)が得られた。

CF₃-CF₂CF₂-O-CHF-CF₂-O-CH₂CF₂-O{(CF₂O)_{n₁}(CF₂CF₂O)_{n₂}} - CF₂CH₂-OH ··· (11-1)

CF₃-CF₂CF₂-O-CHF-CF₂-O-CH₂CF₂-O{(CF₂O)_{n₁}(CF₂CF₂O)_{n₂}} - CF₂CH₂-O-CF₂CHF-O-CF₂CF₂-CF₃ ··· (21-1)

HO-CH₂CF₂-O{(CF₂O)_{n₁}(CF₂CF₂O)_{n₂}} - CF₂CH₂-OH ··· (10)

【0106】

化合物(11-1)のNMRスペクトル；

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

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

単位数n₁の平均値：21。

単位数n₂の平均値：20。

数平均分子量：4,200。

【0107】

化合物(21-1)のNMRスペクトル；

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

¹⁹F-NMR(282.7MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃) (ppm)：-52.4~-55.8(42F)、-78.8(2F)、-80.7(2F)

、 - 82.2 (6F)、 - 85.3 ~ - 88.2 (4F)、 - 89.4 ~ - 91.1 (84F)、 - 130.5 (4F)、 - 145.1 (2F)。

単位数 n 1 の平均値：21。

単位数 n 2 の平均値：20。

数平均分子量：4,400。

【0108】

(例1-2)

100 mL の 2 つ口ナスフラスコ内に、例1-1で得た化合物(11-1)の52.0 g、硫酸水素テトラブチルアンモニウムの0.52 g、臭化アリルの4.4 g、および30%水酸化ナトリウム水溶液の6.5 gを加え、60 で8時間攪拌した。反応終了後、AC-2000の50 gを加え、希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相をシリカゲルカラムに通し、回収した溶液をエバポレータで濃縮し、化合物(12-1)の52.4 g (収率99.9%)を得た。

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CF}_2 - \text{O} \{ (\text{CF}_2 \text{O})_{n_1} (\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O})_{n_2} \} - \text{CF}_2 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \cdots (12-1)$

【0109】

化合物(12-1)のNMRスペクトル；

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm) : 3.7 (2H)、4.1 (2H)、4.2 (2H)、5.2 ~ 5.3 (2H)、5.8 ~ 6.0 (2H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm) : -52.3 ~ -55.7 (42F)、-78.1 (1F)、-78.7 (1F)、-80.2 (1F)、-80.7 (1F)、-82.2 (3F)、-85.4 ~ -88.2 (2F)、-89.4 ~ -91.1 (82F)、-130.5 (2F)、-145.1 (1F)。

単位数 n 1 の平均値：21。

単位数 n 2 の平均値：20。

数平均分子量：4,200。

【0110】

(例1-3)

50 mL のポリテトラフルオロエチレン製密閉式耐圧容器に、例1-2で得た化合物(12-1)の5.0 g、ジ-tert-ブチルペルオキシドの0.034 g、トリクロロシランの1.26 gおよびAC-2000の2.5 gを入れ、120 で8時間攪拌した。減圧濃縮して未反応物や溶媒等を留去した後、滴下ロートを備えたフラスコに入れ、オルト蟻酸トリメチルとメタノールの混合溶液1.0 g (オルト蟻酸トリメチル/メタノール = 25/1モル比)を滴下し、60 にて3時間反応させた。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、残渣に0.05 gの活性炭を加えて1時間攪拌した後、0.5 μm孔径のメンブランフィルタでろ過し、化合物(111a-1)と化合物(111b-1)との混合物である化合物(A)の5.0 g (収率97.2%)を得た。化合物(111a-1)と化合物(111b-1)とのモル比は、NMRより92:8であった。

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CF}_2 - \text{O} \{ (\text{CF}_2 \text{O})_{n_1} (\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O})_{n_2} \} - \text{CF}_2 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{Si} (\text{OCH}_3)_3 \cdots (111a-1)$

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CF}_2 - \text{O} \{ (\text{CF}_2 \text{O})_{n_1} (\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O})_{n_2} \} - \text{CF}_2 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH} (\text{CH}_3) - \text{Si} (\text{OCH}_3)_3 \cdots (111b-1)$

【0111】

化合物(111a-1)のNMRスペクトル；

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)

10

20

30

40

50

: 0.7 (2H)、1.7 (2H)、3.6 (11H)、3.8 (2H)、4.2 (2H)、5.8 ~ 6.0 (1H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm): -52.3 ~ -55.7 (42F)、-78.2 (1F)、-78.7 (1F)、-80.3 (1F)、-80.7 (1F)、-82.2 (3F)、-85.4 ~ -88.2 (2F)、-89.4 ~ -91.1 (82F)、-130.5 (2F)、-145.1 (1F)。

単位数 n 1 の平均値: 21。

単位数 n 2 の平均値: 20。

数平均分子量: 4,300。

10

【0112】

化合物 (111b-1) の NMR スペクトル;

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm): 1.1 (3H)、1.8 (1H)、3.6 (11H)、3.8 (2H)、4.2 (2H)、5.8 ~ 6.0 (1H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm): -52.3 ~ -55.7 (42F)、-78.1 (1F)、-78.7 (1F)、-80.2 (1F)、-80.7 (1F)、-82.2 (3F)、-85.4 ~ -88.2 (2F)、-89.4 ~ -91.1 (82F)、-130.5 (2F)、-145.1 (1F)。

20

単位数 n 1 の平均値: 21。

単位数 n 2 の平均値: 20。

数平均分子量: 4,300。

【0113】

[例2: 組成物 (B) の製造]

(例2-1)

100 mL のテトラフルオロエチレン-ペルフルオロ(アルコキシビニルエーテル)共重合体 (PFA) 製ナスフラスコに、例1-2で得た化合物 (12-1) の 25.0 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金含有量: 2%) の 0.16 g、トリメトキシシランの 2.84 g および AC-2000 の 12.5 g を入れ、70 で 10 時間 攪拌 した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、残渣に 0.2 g の活性炭を加えて 1 時間 攪拌 した後、0.5 μm 孔径のメンブランフィルタでろ過し、化合物 (111a-1) と化合物 (30) との組成物 (B) の 24.5 g (収率 95.3%) を得た。化合物 (111a-1) と化合物 (30) とのモル比は、NMR より 83:17 であった。

30

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF}(\text{CF}_2) - \text{O} - \text{CH}_2\text{CF}_2 - \text{O} \{ (\text{CF}_2\text{O})_{n1} (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{n2} \} - \text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \cdots (111a-1)$

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF}(\text{CF}_2) - \text{O} - \text{CH}_2\text{CF}_2 - \text{O} \{ (\text{CF}_2\text{O})_{n1} (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{n2} \} - \text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}=\text{CHCH}_3 \cdots (30)$

40

【0114】

化合物 (111a-1) の NMR スペクトル;

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm): 0.7 (2H)、1.7 (2H)、3.6 (11H)、3.8 (2H)、4.2 (2H)、5.8 ~ 6.0 (1H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm): -52.3 ~ -55.7 (42F)、-78.2 (1F)、-78.7 (1F)、-80.3 (1F)、-80.7 (1F)、-82.2 (3F)、-85.4 ~ -88.2 (2F)、-89.4 ~ -91.1 (82F)、-130.5 (2F)、-145.1 (1F)。

50

単位数 n 1 の平均値：21。

単位数 n 2 の平均値：20。

数平均分子量：4,300。

【0115】

化合物(30)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
：1.6(3H)、4.0(2H)、4.2(2H)、4.5~5.0(1H)、5.8~6.2(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
：-52.3~-55.7(42F)、-78.1(1F)、-78.7(1F)、
-80.2(1F)、-80.7(1F)、-82.2(3F)、-85.4~-88.2(2F)、
-89.4~-91.1(82F)、-130.5(2F)、-145.1(1F)。

10

単位数 n 1 の平均値：21。

単位数 n 2 の平均値：20。

数平均分子量：4,200。

【0116】

[例3：組成物(C)の製造]

(例3-1)

100mLの2つ口ナスフラスコ内に、化合物(10)の30.0g、硫酸水素テトラブチルアンモニウムの0.64g、臭化アリルの4.5g、および30%水酸化ナトリウム水溶液の6.0gを加え、60で8時間攪拌した。反応終了後、AC-2000の30gを加え、希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相をシリカゲルカラムに通し、回収した溶液をエバポレータで濃縮し、化合物(31)の29.7g(収率97.1%)を得た。

20

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{n1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{n2}\}-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdots (31)$

【0117】

化合物(31)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
：3.7(4H)、4.1(4H)、5.2~5.3(4H)、5.9(2H)。

30

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
：-52.3~-55.7(42F)、-78.1(2F)、-80.2(2F)、
-89.4~-91.1(80F)。

単位数 n 1 の平均値：21。

単位数 n 2 の平均値：20。

数平均分子量：4,000。

【0118】

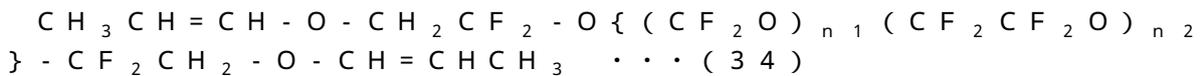
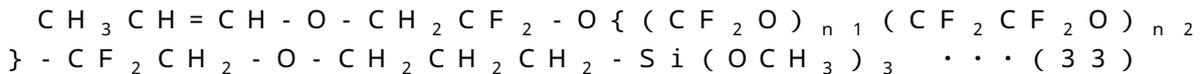
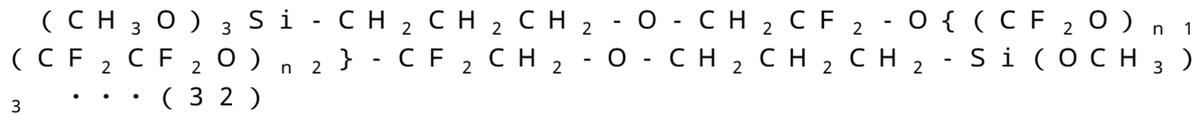
(例3-2)

100mLのPFA製ナスフラスコに、例3-1で得た化合物(31)の29.6g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量：2%)の0.42g、トリメトキシシランの5.34gおよびAC-2000の15gを入れ、70で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、残渣に0.1gの活性炭を加えて1時間攪拌した後、0.5μm孔径のメンブランフィルタでろ過し、組成物(C)の29.1g(収率92.1%)を得た。組成物(C)の末端基構造は ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの積分値から求めると、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ および $-\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ がそれぞれ84モル%および16モル%含まれていた。すなわち、組成物(C)中には、化合物(32)が71モル%、化合物(33)が26モル%および化合物(34)が3モル%含まれていると考えられる。

40

【0119】

50



【0120】

組成物(C)のNMRスペクトル;

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm) 10
: 0.7 (3.36 H)、1.6 (0.96 H)、1.7 (3.36 H)、3.6 (18.5 H)、3.8 (3.36 H)、4.0 (0.64 H)、4.5~5.0 (0.32 H)、5.8~6.2 (0.32 H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm) : -52.3~-55.7 (42 F)、-78.2 (2 F)、-80.3 (2 F)、-89.1~-91.0 (80 F)。

単位数 n_1 の平均値: 21。

単位数 n_2 の平均値: 20。

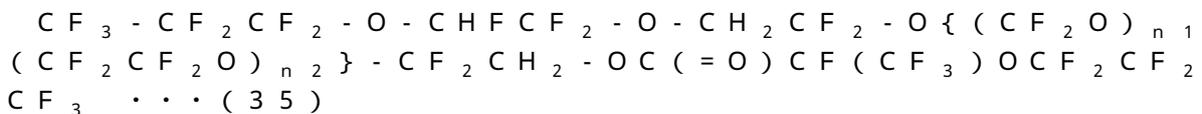
数平均分子量: 4,200。

【0121】

[例4: 組成物(D)の製造]

(例4-1)

100 mL のナスフラスコに、例1-1で得た化合物(11-1)の30.0 g、フッ化ナトリウム粉末の0.9 g、ジクロロペンタフルオロプロパン(AK-225: 製品名、旭硝子社製)の30 gを取り入れ、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ の3.5 gを加えた。窒素雰囲気下、50 で24時間攪拌した。加圧ろ過器でフッ化ナトリウム粉末を除去した後、過剰の $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ とAK-225を減圧留去した。得られた粗生成物をAC-2000で希釈し、シリカゲルカラムに通し、回収した溶液をエバポレータで濃縮し、化合物(35)の31.8 g(収率98.8%)を得た。 30



【0122】

化合物(35)のNMRスペクトル;

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm) : 4.2 (2 H)、4.7 (2 H)、5.8~6.0 (1 H)。

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

単位数 n_1 の平均値: 21。

単位数 n_2 の平均値: 20。

数平均分子量: 4,500。

【0123】

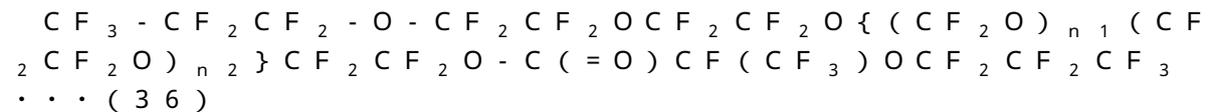
(例4-2)

オートクレーブ(ニッケル製、内容積1 L)を用意し、オートクレーブのガス出口に、20 に保持した冷却器、NaFペレット充填層、および0 に保持した冷却器を直列に設置した。また0 に保持した冷却器から凝集した液をオートクレーブに戻す液体返送ラインを設置した。 50

オートクレーブに $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (以下、CFE-419と記す。)の750gを投入し、25℃に保持しながら撹拌した。オートクレーブに窒素ガスを25℃で1時間吹き込んだ後、20%フッ素ガスを、25℃、流速2.0L/時間で1時間吹き込んだ。次いで、20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブに、例4-1で得た化合物(35)の31.0gをCFE-419の124gに溶解した溶液を、4.3時間かけて注入した。

次いで、20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、オートクレーブの内圧を0.15MPa(ゲージ圧)まで加圧した。オートクレーブ内に、CFE-419中に0.05g/mLのベンゼンを含むベンゼン溶液の4mLを、25℃から40℃にまで加熱しながら注入し、オートクレーブのベンゼン溶液注入口を閉めた。15分撹拌した後、再びベンゼン溶液の4mLを、40℃を保持しながら注入し、注入口を閉めた。同様の操作をさらに3回繰り返した。ベンゼンの注入総量は0.17gであった。

さらに、20%フッ素ガスを同じ流速で吹き込みながら、1時間撹拌を続けた。次いで、オートクレーブ内の圧力を大気圧にして、窒素ガスを1時間吹き込んだ。オートクレーブの内容物をエバポレータで濃縮し、化合物(36)の31.1g(収率98.5%)を得た。



【0124】

化合物(36)のNMRスペクトル；

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

単位数n1の平均値：21。

単位数n2の平均値：20。

数平均分子量：4,600。

【0125】

(例4-3)

PFA製丸底フラスコに、例4-2で得た化合物(36)の30.0gおよびAK-225の60gを入れた。氷浴で冷却しながら撹拌し、窒素雰囲気下、メタノールの2.0gを滴下漏斗からゆっくり滴下した。窒素でバブリングしながら12時間撹拌した。反応混合物をエバポレータで濃縮し、化合物(37)の27.6g(収率98.8%)を得た。



【0126】

化合物(37)のNMRスペクトル；

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

^1F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)：-52.4~-55.8(42F)、-82.2(3F)、-89.4~-91.1(92F)、-130.5(2F)。

単位数n1の平均値：21。

単位数n2の平均値：20。

数平均分子量：4,200。

【0127】

(例4-4)

100mLの3つ口ナスフラスコ中にて、塩化リチウムの0.18gをエタノールの1

10

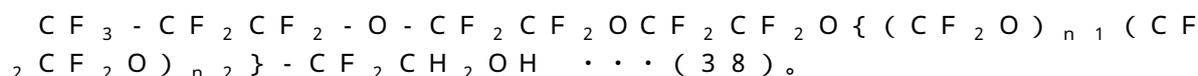
20

30

40

50

8.3 gに溶解させた。これに、例4-3で得た化合物(37)の25.0 gを加えて氷浴で冷却しながら、水素化ホウ素ナトリウムの0.75 gをエタノールの22.5 gに溶解した溶液をゆっくり滴下した。その後、氷浴を取り外し、室温までゆっくり昇温しながら攪拌を続けた。室温で12時間攪拌後、液性が酸性になるまで塩酸水溶液を滴下した。AC-2000の20 mLを添加し、水で1回、飽和食塩水で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相をエバポレータで濃縮し、化合物(38)の24.6 g(収率99.0%)を得た。



【0128】

化合物(38)のNMRスペクトル；

¹H-NMR(300.4 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：TMS) (ppm) : 3.9(2H)。

¹⁹F-NMR(282.7 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃) (ppm) : -52.4 ~ -55.7(42F)、-81.4(1F)、-82.2(3F)、-83.4(1F)、-89.4 ~ -91.1(90F)、-130.5(2F)。

単位数n₁の平均値：21。

単位数n₂の平均値：20。

数平均分子量：4,200。

【0129】

(例4-5)

100 mLの2つ口ナスフラスコ内に、例4-4で得た化合物(38)の20.0 g、硫酸水素テトラブチルアンモニウムの0.21 g、臭化アリルの1.76 g、および30%水酸化ナトリウム水溶液の2.6 gを加え、60℃で8時間攪拌した。反応終了後、AC-2000の20 gを加え、希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相をシリカゲルカラムに通し、回収した溶液をエバポレータで濃縮し、化合物(39)の19.8 g(収率98.2%)を得た。



【0130】

化合物(39)のNMRスペクトル；

¹H-NMR(300.4 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：TMS) (ppm) : 3.7(2H)、4.1(2H)、5.2~5.3(2H)、5.9(1H)。

¹⁹F-NMR(282.7 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：CFCl₃) (ppm) : -52.3 ~ -55.7(42F)、-78.1(1F)、-80.1(1F)、-82.1(3F)、-89.4 ~ -91.1(90F)、-130.5(2F)。

単位数n₁の平均値：21。

単位数n₂の平均値：20。

数平均分子量：4,300。

【0131】

(例4-6)

100 mLのPFA製ナスフラスコに、例4-5で得た化合物(39)の10.0 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量：2%)の0.09 g、トリメトキシシランの1.48 gおよびAC-2000の5.0 gを入れ、70℃で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、残渣に0.1 gの活性炭を加えて1時間攪拌した後、0.5 μm孔径のメンブランフィルタでろ過し、化合物(40)と化合物(41)との組成物(D)の9.9 g(収率96.4%)を得た。化合物(40)と化合物(41)とのモル比は、NMRより82:18であった。



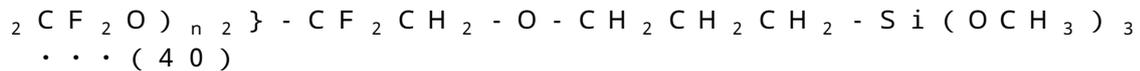
10

20

30

40

50



【0132】

化合物(40)のNMRスペクトル；

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
: 0.7 (2H)、1.7 (2H)、3.6 (1H)、3.8 (2H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
: -52.4 ~ -55.8 (42F)、-78.2 (1F)、-80.2 (1F)、
-82.2 (3F)、-89.4 ~ -91.1 (90F)、-130.5 (2F)。

単位数 n_1 の平均値：21。

単位数 n_2 の平均値：20。

数平均分子量：4,400。

【0133】

化合物(41)のNMRスペクトル；

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
: 1.6 (3H)、4.0 (2H)、4.5 ~ 5.0 (1H)、5.9 ~ 6.2 (1H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
: -52.4 ~ -55.8 (42F)、-78.2 (1F)、-80.2 (1F)、
-82.2 (3F)、-89.4 ~ -91.1 (90F)、-130.5 (2F)。

単位数 n_1 の平均値：21。

単位数 n_2 の平均値：20。

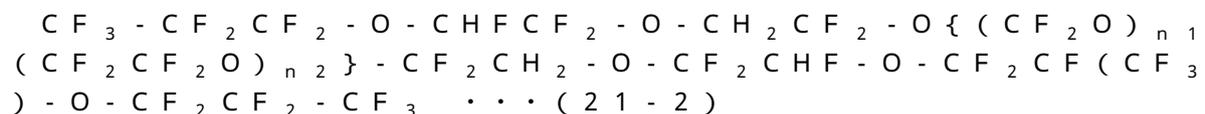
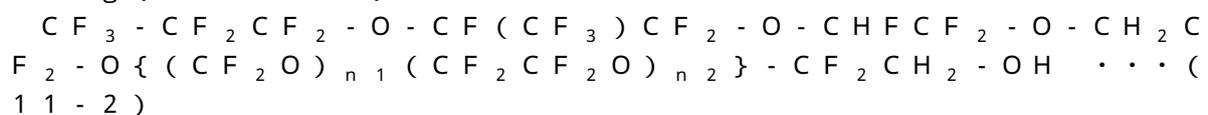
数平均分子量：4,300。

【0134】

[例5：組成物(E)の製造]

(例5-1)

200 mLの3つ口フラスコに、20% KOH水溶液の1.5 g、tert-ブチルアルコールの15 g、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンの50 g、化合物(10)の100 gを入れ、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}=\text{CF}_2$ の11.6 gを加えた。窒素雰囲気下、40℃で20時間攪拌した。希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収し、エバポレータで濃縮することによって、粗生成物(b)の109 gを得た。粗生成物(b)をAC-2000の55 gで希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィに展開して分取した。展開溶媒としては、AC-2000、AC-2000/AE-3000(質量比1/2)、AE-3000/アセトン(質量比2/1)を順に用いた。各フラクションについて、末端基の構造および構成単位の単位数(n_1 - 1、 n_2)の平均値を ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMRの積分値から求めた。これにより、粗生成物(b)中には化合物(11-2)、化合物(21-2)および化合物(10)がそれぞれ、50モル%、25モル%および25モル%含まれていたことがわかった。また、化合物(11-2)の43.6 g(収率39.1%)および化合物(21-2)の27.0 g(収率24.2%)が得られた。



10

20

30

40

50

化合物(11-2)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
：3.9(2H)、4.2(2H)、5.8~6.0(1H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
：-52.4~-55.8(42F)、-78.9(1F)、-80.9(4F)、
-81.4(1F)、-82.2(5F)、-83.5(1F)、-84.4~-87.2(2F)、
-89.1~-90.7(86F)、-130.2(2F)、-145.5(2F)。

単位数n1の平均値：21。

単位数n2の平均値：21。

数平均分子量：4,400。

化合物(21-2)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
：4.2(4H)、5.8~6.0(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
：-52.4~-55.8(42F)、-78.9(2F)、-80.9(8F)、
-82.2(10F)、-84.3~-87.2(4F)、-89.1~-90.8(88F)、
-130.2(4F)、-145.5(4F)。

単位数n1の平均値：21。

単位数n2の平均値：21。

数平均分子量：4,600。

【0135】

(例5-2)

100mLの3つ口ナスフラスコ内に、例5-1で得た化合物(11-2)の30.0g、硫酸水素テトラブチルアンモニウムの0.30g、臭化アリルの4.1g、および30%水酸化ナトリウム水溶液の3.6gを加え、60℃で8時間攪拌した。反応終了後、AC-2000の50gを加え、希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相をシリカゲルカラムに通し、回収した溶液をエバポレータで濃縮し、化合物(12-2)の28.6g(収率94.5%)を得た。

$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{-O-CHFCF}_2\text{-O-CH}_2\text{CF}_2\text{-O}\{(\text{CF}_2\text{O})_{n_1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{n_2}\}\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ (12-2)

化合物(12-2)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
：3.7(2H)、4.1(2H)、4.2(2H)、5.2~5.3(2H)、5.8~6.0(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
：-52.3~-55.7(42F)、-78.1(1F)、-78.7(1F)、
-80.2(1F)、-80.7(4F)、-82.2(5F)、-84.4~-87.2(2F)、
-89.1~-91.0(86F)、-130.2(2F)、-145.51(2F)。

単位数n1の平均値：21。

単位数n2の平均値：21。

数平均分子量：4,500。

【0136】

(例5-3)

例5-2で得た化合物(12-2)の10.0g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量：2%)の0.19g、トリメトキシシランの1.37gおよびAC-2000の5.0gを入れ、70℃で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、残渣に0.2gの活性炭を加え

10

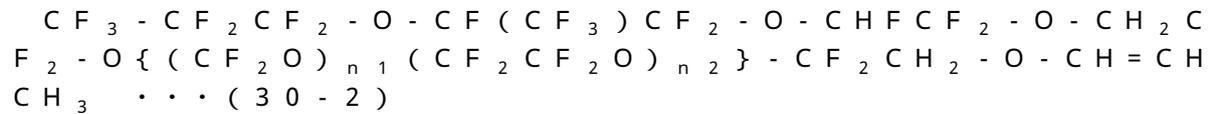
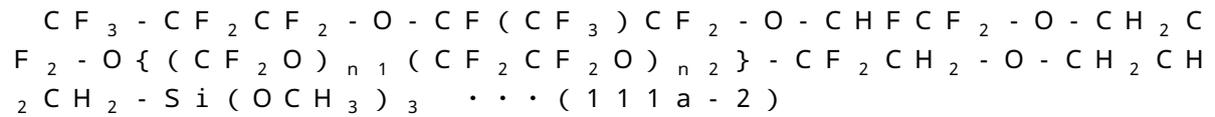
20

30

40

50

て1時間攪拌した後、0.5 μm孔径のメンブランフィルタでろ過し、化合物(111a-2)と化合物(30-2)との組成物(E)の10.1g(収率98.3%)を得た。化合物(111a-2)と化合物(30-2)とのモル比は、NMRより81:19であった。



10

化合物(111a-2)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm) : 0.7(2H)、1.7(2H)、3.6(1H)、3.8(2H)、4.2(2H)、5.8~6.0(1H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm) : -52.0~-55.8(42F)、-78.2(1F)、-78.8(1F)、-80.4(1F)、-80.9(4F)、-82.2(5F)、-84.4~-87.1(2F)、-89.1~-91.7(86F)、-130.2(2F)、-145.5(2F)。

単位数n1の平均値：21。

単位数n2の平均値：21。

数平均分子量：4,600。

化合物(30-2)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm) : 1.6(3H)、4.0(2H)、4.2(2H)、4.5~5.0(1H)、5.8~6.2(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm) : -52.0~-55.8(42F)、-78.2(1F)、-78.8(1F)、-80.4(1F)、-80.9(4F)、-82.2(5F)、-84.4~-87.1(2F)、-89.1~-91.7(86F)、-130.2(2F)、-145.5(2F)。

20

30

単位数n1の平均値：21。

単位数n2の平均値：21。

数平均分子量：4,500。

【0137】

[例6：組成物(F)の製造]

(例6-1)

国際公開第2004/035656号の例1~4に記載の方法で下記化合物(10-3)を得た。



40

化合物(10-3)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm) : 3.9(4H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm) : -81.4(4F)、-89.5(80F)。

単位数nの平均値：20。

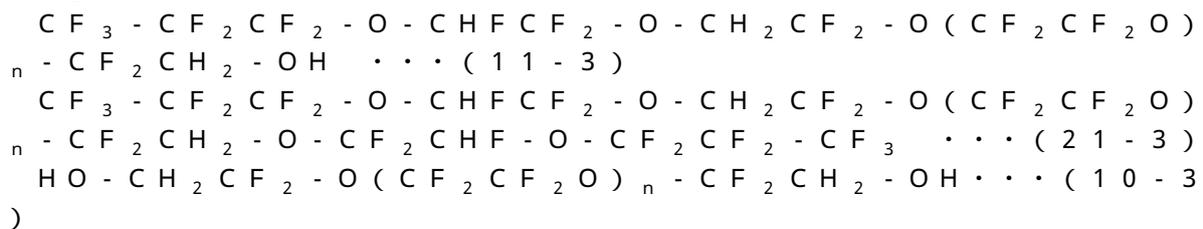
数平均分子量：2,500。

【0138】

(例6-2)

50

100 mLの3つ口フラスコに、20% KOH水溶液の0.72 g、tert-ブチルアルコールの7.5 g、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンの25 g、例6-1で得た化合物(10-3)の50.0 gを入れ、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ の5.40 gを加えた。窒素雰囲気下、40℃で20時間攪拌した。希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収し、エバポレータで濃縮することによって、粗生成物(c)の53.8 gを得た。粗生成物(c)をAC-2000の115 gで希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィに展開して分取した。展開溶媒としては、AC-2000、AC-2000/AE-3000(質量比1/4)、AE-3000/アセトン(質量比2/1)を順に用いた。各フラクションについて、末端基の構造および構成単位の単位数(n)の平均値を $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ の積分値から求めた。これにより、粗生成物(c)中には化合物(11-3)、化合物(21-3)および化合物(10-3)がそれぞれ、52モル%、24モル%および24モル%含まれていたことがわかった。また、化合物(11-3)の24.0 g(収率44.0%)および化合物(21-3)の13.1 g(収率24.0%)が得られた。



化合物(11-3)のNMRスペクトル;

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm)
: 3.9(2H)、4.2(2H)、5.8~6.0(1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm)
: -78.8(2F)、-81.4(2F)、-82.2(3F)、-85.3~-88.2(2F)、-89.5(80F)、-90.0~-91.5(2F)、-130.5(2F)、-145.1(1F)。

単位数nの平均値: 20。

数平均分子量: 2,800。

化合物(21-3)のNMRスペクトル;

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm)
: 4.2(4H)、5.8~6.0(2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm)
: -78.8(4F)、-82.2(6F)、-85.3~-88.2(4F)、-89.5(80F)、-90.0~-91.5(4F)、-130.5(4F)、-145.1(2F)。

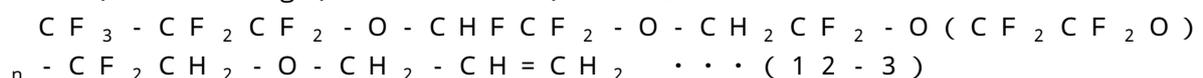
単位数nの平均値: 20。

数平均分子量: 3,000。

【0139】

(例6-3)

100 mLの2つ口ナスフラスコ内に、例6-2で得た化合物(11-3)の20.0 g、硫酸水素テトラブチルアンモニウムの0.31 g、臭化アリルの4.4 g、および30%水酸化ナトリウム水溶液の3.2 gを加え、60℃で8時間攪拌した。反応終了後、AC-2000の20 gを加え、希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相をシリカゲルカラムに通し、回収した溶液をエバポレータで濃縮し、化合物(12-3)の20.0 g(収率98.6%)を得た。



化合物(12-3)のNMRスペクトル;

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm)

10

20

30

40

50

: 3.7 (2H)、4.1 (2H)、4.2 (2H)、5.2 ~ 5.3 (2H)、5.8 ~ 6.0 (2H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm): -78.1 (2F)、-78.7 (2F)、-82.2 (3F)、-85.4 ~ -88.2 (2F)、-89.5 (80F)、-90.0 ~ -91.5 (2F)、-130.5 (2F)、-145.1 (1F)。

単位数 n の平均値: 20。

数平均分子量: 2,800。

【0140】

(例6-4)

100 mL の PFA 製ナスフラスコに、例6-3で得た化合物(12-3)の18.0 g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量: 2%)の0.13 g、トリメトキシシランの2.27 g および AC-2000 の10.0 g を入れ、70 で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、残渣に0.1 g の活性炭を加えて1時間攪拌した後、0.5 μm 孔径のメンブランフィルタでろ過し、化合物(111a-3)と化合物(30-3)との組成物(F)の18.2 g (収率96.9%)を得た。化合物(111a-3)と化合物(30-3)とのモル比は、NMRより80:20であった。

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CF}_2 - \text{O} (\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O})_n - \text{CF}_2 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{Si} (\text{OCH}_3)_3 \cdots (111a-3)$

$\text{CF}_3 - \text{CF}_2 \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CHF} \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \text{CF}_2 - \text{O} (\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O})_n - \text{CF}_2 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} = \text{CH} \text{CH}_3 \cdots (30-3)$

化合物(111a-3)のNMRスペクトル;

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm): 0.7 (2H)、1.7 (2H)、3.6 (1H)、3.8 (2H)、4.2 (2H)、5.8 ~ 6.0 (1H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm): -78.1 (2F)、-78.7 (2F)、-82.2 (3F)、-85.4 ~ -88.2 (2F)、-89.5 (80F)、-90.0 ~ -91.5 (2F)、-130.5 (2F)、-145.1 (1F)。

単位数 n の平均値: 20。

数平均分子量: 2,900。

化合物(30)のNMRスペクトル;

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: TMS) (ppm): 1.6 (3H)、4.0 (2H)、4.2 (2H)、4.5 ~ 5.0 (1H)、5.8 ~ 6.2 (2H)。

^{19}F -NMR (282.7 MHz、溶媒: CDCl_3 、基準: CFCl_3) (ppm): -78.1 (2F)、-78.7 (2F)、-82.2 (3F)、-85.4 ~ -88.2 (2F)、-89.5 (80F)、-90.0 ~ -91.5 (2F)、-130.5 (2F)、-145.1 (1F)。

単位数 n の平均値: 20。

数平均分子量: 2,800。

【0141】

[例7: 組成物(G)の製造]

(例7-1)

下記化合物(42)(ユニオックスM-1000: 製品名、日油社製。n2の平均値: 21)を用い、国際公開第2004/008380号の例1に記載の方法と同様にして下記化合物(43)を得た。

$\text{CH}_3 \text{O} (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_n - \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{OH} \cdots (42)$

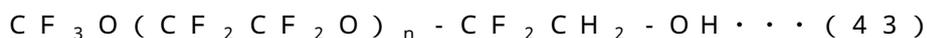
10

20

30

40

50



化合物(43)のNMRスペクトル；

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

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
: -56.2(3F)、-81.4(2F)、-89.5(82F)、-91.4(2F)。

単位数nの平均値：21。

数平均分子量：2,600。

【0142】

(例7-2)

100mLの2つ口ナスフラスコ内に、例7-1で得た化合物(43)の25.0g、硫酸水素テトラブチルアンモニウムの0.40g、臭化アリルの5.8g、および30%水酸化ナトリウム水溶液の4.0gを加え、60℃で8時間攪拌した。反応終了後、AC-2000の20gを加え、希塩酸水溶液で1回洗浄し、有機相を回収した。回収した有機相をシリカゲルカラムに通し、回収した溶液をエバポレータで濃縮し、化合物(44)の24.5g(収率96.4%)を得た。



化合物(44)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
: 3.8(2H)、4.1(2H)、5.2~5.3(2H)、5.9(1H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
: -56.3(3F)、-78.3(2F)、-89.5(82F)、-91.5(2F)。

単位数nの平均値：21。

数平均分子量：2,600。

【0143】

(例7-3)

100mLのPFA製ナスフラスコに、例7-3で得た化合物(44)の20.0g、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金含有量：2%)の0.14g、トリメトキシシランの2.50gおよびAC-2000の10.0gを入れ、70℃で10時間攪拌した。反応終了後、溶媒等を減圧留去し、残渣に0.1gの活性炭を加えて1時間攪拌した後、0.5μm孔径のメンブランフィルタでろ過し、化合物(45)と化合物(46)との組成物(G)の20.0g(収率95.6%)を得た。化合物(45)と化合物(46)とのモル比は、NMRより83:17であった。



化合物(45)のNMRスペクトル；

^1H -NMR(300.4MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
: 0.7(2H)、1.7(2H)、3.6(11H)、3.8(2H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
: -56.3(3F)、-78.3(2F)、-89.5(82F)、-91.5(2F)。

単位数nの平均値：21。

数平均分子量：2,800。

化合物(45)のNMRスペクトル；

10

20

30

40

50

^1H -NMR (300.4 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準：TMS) (ppm)
: 1.6 (3H)、4.0 (2H)、4.5~5.0 (1H)、5.8~6.2 (1H)

^19F -NMR (282.7 MHz、溶媒： CDCl_3 、基準： CFCl_3) (ppm)
: -56.3 (3F)、-78.3 (2F)、-89.5 (82F)、-91.5 (2F)。

単位数 n の平均値：21。

数平均分子量：2,600。

【0144】

[例11~17：表面層を有する基材の製造および評価]

例1~7で得られた各化合物、組成物を用いて基材の表面処理を行い、例11~17とした。各例について下記のドライコーティング法、ウェットコーティング法、スピンコーティング法およびスプレーコーティング法をそれぞれ用いて表面層を有する基材を製造した。基材としては化学強化ガラスを用いた。得られた表面層を有する基材について、下記の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0145】

(ドライコーティング法)

ドライコーティングは、真空蒸着装置(ULVAC社製、VTR-350M)を用いて行った(真空蒸着法)。例1~7で得られた化合物または組成物の0.5gを真空蒸着装置内のモリブデン製ポートに充填し、真空蒸着装置内を 1×10^{-3} Pa以下に排気した。化合物または組成物を配置したポートを昇温速度10 /分以下の速度で加熱し、水晶発振式膜厚計による蒸着速度が1nm/秒を超えた時点でシャッターを開けて基材の表面への成膜を開始させた。膜厚が約50nmとなった時点でシャッターを閉じて基材の表面への成膜を終了させた。化合物または組成物が堆積された基材を、200 で30分間加熱処理し、その後、AK-225にて洗浄することにより、表面層を有する基材を得た。

【0146】

(ウェットコーティング法)

例1~7で得られた化合物または組成物と、媒体としての $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ (ノベック-7200：製品名、3M社製)とを混合して、固形分濃度0.05%のコーティング液を調製した。基材を該コーティング液にディッピングし(ディップコート法)、30分間放置後、基材を引き上げた。基材を200 で30分間乾燥させ、AK-225にて洗浄することにより、表面層を有する基材を得た。

【0147】

(ドライコーティング法およびウェットコーティング法における評価方法)

<水接触角および n -ヘキサデカン接触角の測定方法>

表面層の表面に置いた、約2 μL の蒸留水あるいは n -ヘキサデカンの接触角を、接触角測定装置DM-500(協和界面科学社製)を用いて測定した。基材の表面層の表面における異なる5箇所測定を行い、その平均値を算出した。接触角の算出には2法を用いた。

【0148】

<初期の水および n -ヘキサデカン接触角>

表面層を有する基材について、初期の水接触角および n -ヘキサデカン接触角を前記測定方法で測定した。

【0149】

<耐摩擦性>

表面層を有する基材について、JIS L 0849に準拠して往復式トラバース試験機(ケイエヌテ社製)を用い、セルロース製不織布(ベンコットM-3、旭化成社製)を荷重1kgで10万回往復させた後、水接触角および n -ヘキサデカン接触角を測定した。

摩擦回数を増大させたときの撥水性(水接触角)および撥油性(n -ヘキサデカン接触

10

20

30

40

50

角)の低下が小さいほど摩擦による性能の低下が小さく、耐摩擦性に優れる。

【0150】

<指紋汚れ除去性>

人工指紋液(オレイン酸とスクアレンとからなる液)を、シリコンゴム栓の平坦面に付着させた後、余分な油分を不織布(ベンコットM-3、旭化成社製)にて拭き取ることによって、指紋のスタンプを準備した。該指紋スタンプを表面層を有する基材上に乗せ、1kgの荷重にて10秒間押しつけた。この時に、指紋が付着した箇所へのヘーズをヘーズメータ(東洋精機社製)にて測定した。この時の値を初期値とした。次に、指紋が付着した箇所について、ティッシュペーパーを取り付けた、往復式トラバース試験機(ケイエヌテ社製)を用い、荷重500gにて拭き取りを行った。拭き取り一往復毎にヘーズの値を測定し、10往復拭き取るまでの間に、ヘーズが目視で確認できない数値に達したら合格とした。

10

【0151】

<動摩擦係数>

表面層を有する基材の人工皮膚(PBZ13001、出光テクノファイン社製)に対する動摩擦係数を、荷重変動型摩擦摩耗試験システムHHS2000(新東科学社製)を用い、接触面積3cm×3cm、荷重100gの条件で測定した。

動摩擦係数が小さいほど潤滑性に優れる。

【0152】

(スピナーコーティング法)

例1~7で得た化合物または組成物と、媒体としてのC₄F₉O C₂H₅(ノベック-7200:製品名、3M社製)とを混合して、固形分濃度0.05%のコーティング液を調製した。基材に該コーティング液をスピナーコート法にて、毎分1,500回転の条件で30秒間塗布した。基材を120℃で30分間乾燥させ、AK-225にて洗浄することにより、表面層を有する基材を得た。

20

【0153】

(スプレーコーティング法)

例1~7で得た化合物または組成物と、媒体としてのノベック-7200とを混合して、固形分濃度0.1%のコーティング液を調製した。基材に該コーティング液をスプレー塗布システム(ノードソン社製)を用いてスプレーコートした。基材を120℃で30分間乾燥させ、AK-225にて洗浄することにより、表面層を有する基材を得た。

30

【0154】

(スピナーコーティング法およびスプレーコーティング法における評価方法)

<ヘーズの測定方法>

表面層を有する基材のヘーズをヘーズメータ(東洋精機社製)を用いて測定した。ヘーズが小さいほど、表面層の均一性に優れる。

【0155】

<表面粗さの測定方法>

表面層を有する基材の表面粗さ(Ra)を、走査型プローブ顕微鏡SPM400(SIIナノテクノロジー社製)を用いて測定した。

表面粗さ(Ra)が小さいほど、表面層の均一性に優れる。

40

【0156】

<水接触角の測定方法>

表面層の表面に置いた、約2μLの蒸留水の接触角を、接触角測定装置DM-500(協和界面科学社製)を用いて測定した。基材の表面層の表面における異なる10箇所を測定を行い、その平均値と標準偏差を算出した。

標準偏差が小さいほど各測定点における接触角の差が小さく、表面層の均一性に優れる。

【0157】

【表 1】

例			11	12	13	14	15	16	17	
含フッ素エーテル化合物 または組成物			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	
ドライ コーティ ング法	水接触角 (度)	初期	110.9	112.3	109.5	112.8	112.7	112.4	113.3	
		摩擦回数 10万回後	110.3	111.6	102.9	108.6	112.0	111.8	110.1	
	n-ヘキサ デカン接触 角(度)	初期	65.2	65.4	65.9	66.3	65.6	66.1	67.0	
		摩擦回数 10万回後	64.8	65.0	63.3	67.2	65.6	65.0	66.7	
	指紋汚れ除去性		合格	合格						
	動摩擦係数		0.26	0.25	0.40	0.22	0.27	0.41	0.38	
ウェット コーティ ング法	水接触角 (度)	初期	110.1	112.7	109.4	113.4	112.2	112.3	113.2	
		摩擦回数 10万回後	109.8	109.4	97.2	108.5	110.1	109.9	108.9	
	n-ヘキサ デカン接触 角(度)	初期	65.4	65.3	65.7	66.5	65.9	66.5	67.0	
		摩擦回数 10万回後	64.8	64.1	56.0	66.1	65.4	66.0	65.9	
	指紋汚れ除去性		合格							
	動摩擦係数		0.32	0.31	0.53	0.29	0.32	0.42	0.43	
スピン コーティ ング法	ヘーズ(%)		0.03	0.04	0.33	0.19	0.03	0.04	0.22	
	表面粗さ(Ra) (nm)		0.43	0.47	3.16	1.57	0.39	0.41	1.80	
	水接触角	平均値(度)	112.29	111.49	109.82	112.90	112.47	112.33	113.11	
		標準偏差	0.43	0.47	0.70	0.94	0.41	0.40	0.99	
スプレー コーティ ング法	ヘーズ(%)		0.04	0.04	0.48	0.24	0.04	0.03	0.21	
	表面粗さ(Ra) (nm)		0.79	0.58	7.01	2.02	0.70	0.66	1.81	
	水接触角	平均値(度)	111.78	111.60	110.09	113.01	112.10	112.05	113.42	
		標準偏差	0.43	0.36	0.64	0.92	0.40	0.33	0.88	

10

20

【0158】

化合物(1)である化合物(A)を用いた例11、本組成物である組成物(B)、(E)および(F)を用いた例12、15~16は、表面層の初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性に優れ、さらに、均一性に優れる。

30

一方、両末端に加水分解性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物を含む組成物(C)(例3)を用いた例13は、表面層の耐摩擦性、潤滑性に劣る。

式(1)におけるR^fが水素原子を有しない含フッ素エーテル化合物を含む組成物(D)および(G)を用いた例14および17は、表面層の表面粗さ(Ra)が大きく、また、水接触角の標準偏差が大きく、均一性に劣る。ヘーズも高い。

【0159】

[例21~24:表面層を有する基材の製造および評価]

例2で得た組成物(B)と、加水分解性シリル基を有しない例1で得た化合物(21-1)または化合物(6-1)(FOMBLIN M03:製品名、ソルベイソレクス社製)とを表2の混合比で混合して得た組成物を用いて基材の表面処理を行い、例21~24とした。各例について例11~14と同様に、ドライコーティング法とウェットコーティング法とをそれぞれ用いて表面層を有する基材を製造し、同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

40

【0160】

【表 2】

例			12	21	22	23	24
混合比(質量比) 例 12,21-23:組成物(B)/化合物(21-1) 例 24:組成物(B)/化合物(6-1)			100/0	90/10	70/30	50/50	70/30
ドライ コーティング法	水接触角(度)	初期	112.3	108.6	106.1	111.7	112.4
		摩擦回数 10万回後	111.6	106.5	106.9	111.6	108.1
	n-ヘキサデカン 接触角(度)	初期	65.4	63.7	63.2	64.4	66.0
		摩擦回数 10万回後	65.0	63.9	62.8	64.2	65.8
	指紋汚れ除去性		合格	合格	合格	合格	合格
	動摩擦係数		0.25	0.22	0.24	0.25	0.22
ウェット コーティング法	水接触角(度)	初期	112.7	111.5	111.5	109.4	113.1
		摩擦回数 10万回後	109.4	109.6	110.8	109.3	108.2
	n-ヘキサデカン 接触角(度)	初期	65.3	66.3	66.2	65.0	66.3
		摩擦回数 10万回後	64.1	64.4	64.0	64.0	65.4
	指紋汚れ除去性		合格	合格	合格	合格	合格
	動摩擦係数		0.31	0.35	0.31	0.33	0.29

10

20

【0161】

本組成物である組成物(B)(例2)に化合物(2)または化合物(6-1)を加えた組成物を用いた例21~24は、本組成物である組成物(B)(例2)を用いた例12と同様に、表面層の初期の撥水撥油性が高く、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性に優れる。

30

【産業上の利用可能性】

【0162】

本発明の含フッ素エーテル化合物は、タッチパネルの、指で触れる面を構成する部材等の基材の表面に撥水撥油性を付与する表面処理に好適に用いることができる。

なお、2013年4月4日に出願された日本特許出願2013-078662号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 音澤 信行
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 特開平07-000793(JP,A)
特開2000-169481(JP,A)
特開2006-254400(JP,A)
特表2008-534696(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 65/00-67/04
C08L 71/00
C09D 171/00
C09D 183/04
CAplus/REGISTRY(STN)