(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116194226 A
(43)申请公布日 2023.05.30

(21)申请号 202180063695.6

(22)申请日 2021.09.10

(30)优先权数据
2020-155248 2020.09.16 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/033352 2021.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/059620 JA 2022.03.24

(71)申请人 AGC株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 高下隆太 远田丰和

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李恩华

(51)Int.Cl.
*B05D 5/00*(2006.01)

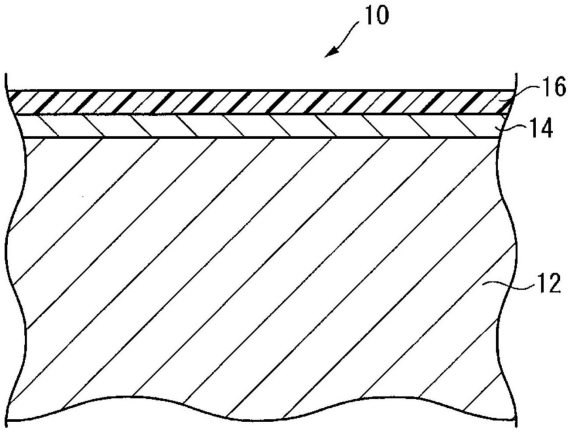
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

带拒水拒油层的基材和带拒水拒油层的基材的制造方法

(57)摘要

提供一种耐磨耗性优异的带拒水拒油层的基材和带拒水拒油层的基材的制造方法。一种带拒水拒油层的基材，其具有：基材；基底层，其形成在基材的表面；以及拒水拒油层，其形成在基底层的表面，基底层包含氧化物，所述氧化物包含硅和特定元素，拒水拒油层由选自由式(A1)所示的化合物和式(A2)所示的化合物组成的组中的含氟醚化合物的水解缩合物形成。$R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A1)[(T-$R^{2}$-)$_{a}$($R^{3}$-)$_{3-a}$C-$R^{1}$-]$_{b}$$R^{f2}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A2)。




CN 116194226 A

1.一种带拒水拒油层的基材,其具有:

基材;

基底层,其形成在所述基材的表面;以及

拒水拒油层,其形成在所述基底层的表面,

所述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅、以及选自由元素周期表的第1族元素、第2族元素、第4族元素、第5族元素、第13族元素和第15族元素组成的组中的至少1种特定元素,

所述拒水拒油层由选自由式(A1)所示的化合物和式(A2)所示的化合物组成的组中的含氟醚化合物的水解缩合物形成,

$R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A1)

[(T-$R^{2}$-)$_{a}$($R^{3}$-)$_{3-a}$C-$R^{1}$-]$_{b}$$R^{f2}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A2)

其中,

$R^{f}$为碳原子数1～20的氟烷基;

$R^{f1}$为碳原子数1～6的氟亚烷基;

$R^{f2}$为(1+b)价的具有氟原子的烃基,至少与$R^{1}$键合的碳原子具有氟原子,在存在多个$R^{f2}$的情况下,该$R^{f2}$任选相同或不同;

$R^{1}$是碳原子数为1～20的亚烷基;

$R^{2}$为碳原子数2～20的任选具有氟原子的亚烷基,存在的多个$R^{2}$任选相同或不同;

$R^{3}$为氢原子或碳原子数1～10的任选具有氟原子的烷基,在存在多个$R^{3}$的情况下,该存在的多个$R^{3}$任选相同或不同;

T为-Si(R)$_{3-c}$(L)$_{c}$,存在的多个T任选相同或不同;

R为烷基;

L为水解性基团或羟基,T中的2个以上的L任选相同或不同;

m为1～20的整数;

a为1～3的整数,在存在多个a的情况下,存在的多个a任选相同或不同;

b为1以上的整数,在存在多个b的情况下,存在的多个b任选相同或不同;

c为2或3,存在的多个c任选相同或不同;

在b为1的情况下,a为2或3。

2.根据权利要求1所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述$R^{f2}$为具有b个部分结构“-CQF-*”的烃基,其中,Q为氢原子、氟原子或$CF_{3}$,-*为与$R^{1}$键合的原子键。

3.根据权利要求1或2所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述b为1,所述$R^{f2}$为碳原子数1～6的全氟亚烷基。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述特定元素为选自由元素周期表的第1族元素、第2族元素和第13族元素组成的组中的至少1种。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述特定元素为元素周期表的第1族元素。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述b为1。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述a为3。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的带拒水拒油层的基材,其中,所述基底层中的特定元素的总摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为0.02～2.90。

9.一种带拒水拒油层的基材的制造方法，其中，所述带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层，在所述制造方法中，

在所述基材上形成包含氧化物的基底层，所述氧化物包含硅、以及选自由元素周期表的第1族元素、第2族元素、第4族元素、第5族元素、第13族元素和第15族元素组成的组中的至少1种特定元素，

接着，在所述基底层上形成拒水拒油层，所述拒水拒油层由选自由式(A1)所示的化合物和式(A2)所示的化合物组成的组中的含氟醚化合物的水解缩合物形成，

$R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A1)

[(T-$R^{2}$-)$_{a}$($R^{3}$-)$_{3-a}$C-$R^{1}$-]$_{b}$$R^{f2}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A2)

其中，

$R^{f}$为碳原子数1～20的氟烷基；

$R^{f1}$为碳原子数1～6的氟亚烷基；

$R^{f2}$为(1+b)价的具有氟原子的烃基，至少与$R^{1}$键合的碳原子具有氟原子，在存在多个$R^{f2}$的情况下，该$R^{f2}$任选相同或不同；

$R^{1}$是碳原子数为1～20的亚烷基；

$R^{2}$为碳原子数2～20的任选具有氟原子的亚烷基，存在的多个$R^{2}$任选相同或不同；

$R^{3}$为氢原子或碳原子数1～10的任选具有氟原子的烷基，在存在多个$R^{3}$的情况下，该存在的多个$R^{3}$任选相同或不同；

T为-Si(R)$_{3-c}$(L)$_{c}$，存在的多个T任选相同或不同；

R为烷基；

L为水解性基团或羟基，T中的2个以上的L任选相同或不同；

m为1～20的整数；

a为1～3的整数，在存在多个a的情况下，存在的多个a任选相同或不同；

b为1以上的整数，在存在多个b的情况下，存在的多个b任选相同或不同；

c为2或3，存在的多个c任选相同或不同；

在b为1的情况下，a为2或3。

10.根据权利要求9所述的带拒水拒油层的基材的制造方法，其中，所述$R^{f2}$为具有b个部分结构“-CQF-*”的烃基，其中，Q为氢原子、氟原子或$CF_{3}$，-*为与$R^{1}$键合的原子键。

11.根据权利要求9或10所述的带拒水拒油层的基材的制造方法，其中，所述b为1，所述$R^{f2}$为碳原子数1～6的全氟亚烷基。

12.根据权利要求1～8中任一项所述的带拒水拒油层的基材，其被用作光学构件。

# 带拒水拒油层的基材和带拒水拒油层的基材的制造方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及带拒水拒油层的基材和带拒水拒油层的基材的制造方法。

## 背景技术

[0002] 已知的是:为了对基材的表面赋予拒水拒油性、指纹污垢去除性、润滑性(用手指触碰时的顺滑度)等,通过使用含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物进行表面处理,从而在基材的表面形成由含氟化合物的水解缩合物形成的拒水拒油层(参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开2017/022437号公报

## 发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 近年来,对于拒水拒油层的要求性能变得更高,寻求拒水拒油性和耐磨耗性更优异的拒水拒油层。

[0008] 使用专利文献1中记载的含有全氟(聚)醚基的硅烷化合物而形成的拒水拒油层的耐磨耗性不充分。

[0009] 本发明是鉴于上述问题而进行的,其课题在于,提供耐磨耗性优异的带拒水拒油层的基材和带拒水拒油层的基材的制造方法。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明为以下的[1]～[12]。

[0012] [1]一种带拒水拒油层的基材,其具有:

[0013] 基材;

[0014] 基底层,其形成在前述基材的表面;以及

[0015] 拒水拒油层,其形成在前述基底层的表面,

[0016] 前述基底层包含氧化物,所述氧化物包含硅、以及选自由元素周期表的第1族元素、第2族元素、第4族元素、第5族元素、第13族元素和第15族元素组成的组中的至少1种特定元素,

[0017] 前述拒水拒油层由选自由式(A1)所示的化合物和式(A2)所示的化合物组成的组中的含氟醚化合物的水解缩合物形成。

[0018] $R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A1)

[0019] [(T-$R^{2}$-)$_{a}$($R^{3}$-)$_{3-a}$C-$R^{1}$-]$_{b}$$R^{f2}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A2)

[0020] 其中,

[0021] $R^{f}$为碳原子数1～20的氟烷基;

[0022] $R^{f1}$为碳原子数1～6的氟亚烷基;

[0023] $R^{f2}$为(1+b)价的具有氟原子的烃基,至少与$R^{1}$键合的碳原子具有氟原子,在存在多

个$R^{f2}$的情况下，该$R^{f2}$任选相同或不同；

[0024] $R^1$是碳原子数为1～20的亚烷基；

[0025] $R^2$为碳原子数2～20的任选具有氟原子的亚烷基，存在的多个$R^2$任选相同或不同；

[0026] $R^3$为氢原子或碳原子数1～10的任选具有氟原子的烷基，在存在多个$R^3$的情况下，该存在的多个$R^3$任选相同或不同；

[0027] T为$-Si(R)_{3-c}(L)_c$，存在的多个T任选相同或不同；

[0028] R为烷基；

[0029] L为水解性基团或羟基，T中的2个以上的L任选相同或不同；

[0030] m为1～20的整数；

[0031] a为1～3的整数，在存在多个a的情况下，存在的多个a任选相同或不同；

[0032] b为1以上的整数，在存在多个b的情况下，存在的多个b任选相同或不同；

[0033] c为2或3，存在的多个c任选相同或不同；

[0034] 在b为1的情况下，a为2或3。

[0035] [2]根据[1]所述的带拒水拒油层的基材，其中，前述$R^{f2}$为具有b个部分结构“-CQF-*(其中，Q为氢原子、氟原子或$CF_3$，-*为与$R^1$键合的原子键)”的烃基。

[0036] [3]根据[1]或[2]所述的带拒水拒油层的基材，其中，前述b为1，前述$R^{f2}$为碳原子数1～6的全氟亚烷基。

[0037] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的带拒水拒油层的基材，其中，前述特定元素为选自由元素周期表的第1族元素、第2族元素和第13族元素组成的组中的至少1种。

[0038] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的带拒水拒油层的基材，其中，前述特定元素为元素周期表的第1族元素。

[0039] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的带拒水拒油层的基材，其中，前述b为1。

[0040] [7]根据[1]～[6]中任一项所述的带拒水拒油层的基材，其中，前述a为3。

[0041] [8]根据[1]～[7]中任一项所述的带拒水拒油层的基材，其中，前述基底层中的特定元素的总摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为0.02～2.90。

[0042] [9]一种带拒水拒油层的基材的制造方法，其中，所述带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层，在所述制造方法中，

[0043] 在前述基材上形成包含氧化物的基底层，所述氧化物包含硅、以及选自由元素周期表的第1族元素、第2族元素、第4族元素、第5族元素、第13族元素和第15族元素组成的组中的至少1种特定元素，

[0044] 接着，在前述基底层上形成拒水拒油层，所述拒水拒油层由选自由式(A1)所示的化合物和式(A2)所示的化合物组成的组中的含氟醚化合物的水解缩合物形成。

[0045] $R^f-O-(R^{f1}O)_m-R^{f2}[-R^1-C(-R^2-T)_a(-R^3)_{3-a}]_b\cdots(A1)$

[0046] $[(T-R^2-)_a(R^3-)_{3-a}C-R^1-]_bR^{f2}-O-(R^{f1}O)_m-R^{f2}[-R^1-C(-R^2-T)_a(-R^3)_{3-a}]_b\cdots(A2)$

[0047] 其中，

[0048] $R^f$为碳原子数1～20的氟烷基；

[0049] $R^{f1}$为碳原子数1～6的氟亚烷基；

[0050] $R^{f2}$为(1+b)价的具有氟原子的烃基，至少与$R^1$键合的碳原子具有氟原子，在存在多个$R^{f2}$的情况下，该$R^{f2}$任选相同或不同；

[0051] $R^1$是碳原子数为1～20的亚烷基；

[0052] $R^2$为碳原子数2～20的任选具有氟原子的亚烷基，存在的多个$R^2$任选相同或不同；

[0053] $R^3$为氢原子或碳原子数1～10的任选具有氟原子的烷基，在存在多个$R^3$的情况下，该存在的多个$R^3$任选相同或不同；

[0054] T为$-Si(R)_{3-c}(L)_c$，存在的多个T任选相同或不同；

[0055] R为烷基；

[0056] L为水解性基团或羟基，T中的2个以上的L任选相同或不同；

[0057] m为1～20的整数；

[0058] a为1～3的整数，在存在多个a的情况下，存在的多个a任选相同或不同；

[0059] b为1以上的整数，在存在多个b的情况下，存在的多个b任选相同或不同；

[0060] c为2或3，存在的多个c任选相同或不同；

[0061] 在b为1的情况下，a为2或3。

[0062] [10]根据[9]所述的带拒水拒油层的基材的制造方法，其中，前述$R^{f2}$为具有b个部分结构“-CQF-*(其中，Q为氢原子、氟原子或$CF_3$，-*为与$R^1$键合的原子键)”的烃基。

[0063] [11]根据[9]或[10]的带拒水拒油层的基材的制造方法，其中，前述b为1，前述$R^{f2}$为碳原子数1～6的全氟亚烷基。

[0064] [12]根据[1]～[8]中任一项所述的带拒水拒油层的基材，其被用作光学构件。

[0065] 发明的效果

[0066] 根据本发明，可提供耐磨耗性优异的带拒水拒油层的基材和带拒水拒油层的基材的制造方法。

## 附图说明

[0067] 图1是示意性地示出本发明的带拒水拒油层的基材的一例的剖视图。

## 具体实施方式

[0068] 本说明书中，将式(A1)所示的化合物记作化合物(A1)。其它式所示的化合物等也基于此。

[0069] 本说明书中的下述术语的含义如下所示。

[0070] “反应性甲硅烷基”是指水解性甲硅烷基和硅烷醇基(Si-OH)的总称。反应性甲硅烷基例如为式(A1)或式(A2)中的T、即$-Si(R)_{3-c}(L)_c$。

[0071] “水解性甲硅烷基”是指能够发生水解反应而形成硅烷醇基的基团。

[0072] 在含氟醚化合物为聚氟聚醚链的链长不同的多种含氟醚化合物的混合物的情况下，聚氟聚醚链的“分子量”是通过$^1$H-NMR和$^{19}$F-NMR，以末端基团作为基准，求出氧氟亚烷基单元的数量(平均值)而算出的数均分子量。末端基团例如为式(A1)中的$R^f$或式(A1)或式(A2)中的T。

[0073] 在含氟醚化合物为聚氟聚醚链的链长单一的含氟醚化合物的情况下，聚氟聚醚链的“分子量”是通过$^1$H-NMR和$^{19}$F-NMR来决定$R^f$的结构而算出的分子量。

[0074] [带拒水拒油层的基材]

[0075] 本发明的带拒水拒油层的基材依次具有基材、基底层和拒水拒油层。

[0076] 图1是示意性地示出本发明的带拒水拒油层的基材的一例的剖视图。带拒水拒油层的基材10具有基材12、在基材12的一个表面形成的基底层14、以及在基底层14的表面形成的拒水拒油层16。

[0077] 在图1的例子中，基材12与基底层14接触，但不限定于此，带拒水拒油层的基材可以在基材12与基底层14之间具有未图示的其它层。另外，在图1的例子中，基底层14与拒水拒油层16接触，但带拒水拒油层的基材可以在基底层14与拒水拒油层16之间具有未图示的其它层。

[0078] 在图1的例子中，在基材12的一个表面的整体形成有基底层14，但不限定于此，可以仅在基材12的一部分区域形成基底层14。另外，在图1的例子中，在基底层14的表面整体形成有拒水拒油层16，但不限定于此，可以仅在基底层14的一部分区域形成拒水拒油层16。

[0079] 在图1的例子中，仅在基材12的一个面形成有基底层14和拒水拒油层16，但不限定于此，可以在基材12的两面形成有基底层14和拒水拒油层16。

[0080] (基材)

[0081] 基材只要是寻求赋予拒水拒油性的基材就没有特别限定。作为基材材料的具体例，可列举出金属、树脂、玻璃、蓝宝石、陶瓷、石和它们的复合材料。玻璃可以经化学强化。

[0082] 作为基材，优选为触摸面板用基材、显示器用基材，特别优选为触摸面板用基材。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(ISO 9050:1990)的垂直入射型可见光透射率为25％以上。作为触摸面板用基材的材料，优选为玻璃或透明树脂。

[0083] 另外，作为基材，可列举出下述例子。优选在建材、装潢建材、室内装饰用品、运输机器(例如汽车)、广告牌/公告栏、饮水器/餐具、水槽、观赏用器具(例如匾额、箱子)、实验器具、家具、艺术/体育/游戏中使用的玻璃或树脂；在便携电话(例如智能手机)、便携信息终端、游戏机、遥控器等机器中的外包装部分(除显示部之外)中使用的玻璃或树脂。基材的形状可以为板状、薄膜状。

[0084] 基材可以为一个表面或两面实施了电晕放电处理、等离子体处理、等离子体接枝聚合处理等表面处理的基材。关于实施了表面处理的表面，基材与基底层的粘接性更优异，其结果，拒水拒油层的耐磨耗性更优异。因此，优选对基材的与基底层接触的一侧表面实施表面处理。

[0085] (基底层)

[0086] 基底层为包含氧化物的层，所述氧化物包含硅、以及选自由元素周期表的第1族元素、第2族元素、第4族元素、第5族元素、第13族元素和第15族元素组成的组中的至少1种特定元素。

[0087] 元素周期表的第1族元素(以下也称为“第1族元素”)是指锂、钠、钾、铷和铯。作为第1族元素，从能够在基底层上无缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的观点、或者进一步抑制样品之间的基底层的组成偏差的观点出发，优选为锂、钠、钾，特别优选为钠、钾。基底层可以包含2种以上的第1族元素。

[0088] 元素周期表的第2族元素(以下也称为“第2族元素”)是指铍、镁、钙、锶和钡。作为第2族元素，从能够在基底层上无缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的观点、或者进一步抑制样品之间的基底层的组成偏差的观点出发，优选为镁、钙、钡，特别优选为镁、钙。基底层可

以包含2种以上的第2族元素。

[0089] 元素周期表的第4族元素(以下也称为“第4族元素”)是指钛、锆和铪。作为第4族元素,从能够在基底层上无缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的观点、或者进一步抑制样品之间的基底层的组成偏差的观点出发,优选为钛、锆,特别优选为钛。基底层可以包含2种以上的第4族元素。

[0090] 元素周期表的第5族元素(以下也称为“第5族元素”)是指钒、铌和钽。作为第5族元素,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,特别优选为钒。基底层可以包含2种以上的第5族元素。

[0091] 元素周期表的第13族元素(以下也称为“第13族元素”)是指硼、铝、镓和铟。作为第13族元素,从能够在基底层上无缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的观点、或者进一步抑制样品之间的基底层的组成偏差的观点出发,优选为硼、铝、镓,特别优选为硼、铝。基底层可以包含2种以上的第13族元素。

[0092] 元素周期表的第15族元素(以下也称为“第15族元素”)是指氮、磷、砷、锑和铋。作为第15族元素,从能够在基底层上无缺陷且更均匀地形成拒水拒油层的观点、或者进一步抑制样品之间的基底层的组成偏差的观点出发,优选为磷、锑、铋,特别优选为磷、铋。基底层可以包含2种以上的第15族元素。

[0093] 作为基底层中包含的特定元素,从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的方面出发,优选为第1族元素、第2族元素、第13族元素,更优选为第1族元素、第2族元素,特别优选为第1族元素。

[0094] 作为特定元素,可以仅包含1种元素,也可以包含2种以上的元素。

[0095] 基底层中包含的氧化物可以为上述元素(硅和特定元素)单独的氧化物的混合物(例如氧化硅与特定元素的氧化物的混合物),也可以为包含2种以上上述元素的复合氧化物,还可以为上述元素单独的氧化物与复合氧化物的混合物。

[0096] 从拒水拒油层的耐磨耗性更优异的观点出发,基底层中的特定元素的总摩尔浓度相对于基底层中的硅的摩尔浓度之比(特定元素/硅)优选为0.02～2.90,更优选为0.10～2.00,特别优选为0.20～1.80。

[0097] 基底层中的各元素的摩尔浓度(摩尔%)可通过例如基于使用离子溅射的X射线光电子能谱法(XPS)的深度方向分析来进行测定。

[0098] 基底层可以为单层,也可以为多层。基底层可以在表面具有凹凸。

[0099] 作为基底层的厚度,优选为1～100nm,更优选为1～50nm,特别优选为2～20nm。如果基底层的厚度为上述下限值以上,则基于基底层的拒水拒油层的粘接性进一步提高,拒水拒油层的耐磨耗性更优异。如果基底层的厚度为上述上限值以下,则基底层自身的耐磨耗性优异。

[0100] 基底层的厚度通过基于透射电子显微镜(TEM)的基底层的截面观察来测定。

[0101] (拒水拒油层)

[0102] 拒水拒油层由选自由化合物(A1)和化合物(A2)组成的组中的含氟醚化合物的水解缩合物形成。

[0103] 上述含氟醚化合物为具有反应性甲硅烷基的含氟化合物。即,拒水拒油层包含含氟化合物的一部分或全部反应性甲硅烷基发生水解反应和脱水缩合反应而得到的缩合物。

[0104] 更具体而言，拒水拒油层可以由化合物(A1)的水解缩合物构成，也可以由化合物(A2)的水解缩合物构成，还可以由化合物(A1)的水解缩合物和化合物(A2)的水解缩合物这两者构成。

[0105] $R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A1)

[0106] [(T-$R^{2}$-)$_{a}$($R^{3}$-)$_{3-a}$C-$R^{1}$-]$_{b}$$R^{f2}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-T)$_{a}$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_{b}$…(A2)

[0107] 其中，

[0108] $R^{f}$为碳原子数1～20的氟烷基；

[0109] $R^{f1}$为碳原子数1～6的氟亚烷基；

[0110] $R^{f2}$为(1+b)价的具有氟原子的烃基，至少与$R^{1}$键合的碳原子具有氟原子，在存在多个$R^{f2}$的情况下，该$R^{f2}$任选相同或不同；

[0111] $R^{1}$是碳原子数为1～20的亚烷基；

[0112] $R^{2}$为碳原子数2～20的任选具有氟原子的亚烷基，存在的多个$R^{2}$任选相同或不同；

[0113] $R^{3}$为氢原子或碳原子数1～10的任选具有氟原子的烷基，在存在多个$R^{3}$的情况下，该存在的多个$R^{3}$任选相同或不同；

[0114] T为-Si(R)$_{3-c}$(L)$_{c}$，存在的多个T任选相同或不同；

[0115] R为烷基；

[0116] L为水解性基团或羟基，T中的2个以上的L任选相同或不同；

[0117] m为1～20的整数；

[0118] a为1～3的整数，在存在多个a的情况下，存在的多个a任选相同或不同；

[0119] b为1以上的整数，在存在多个b的情况下，存在的多个b任选相同或不同；

[0120] c为2或3，存在的多个c任选相同或不同；

[0121] 在b为1的情况下，a为2或3。

[0122] 上述化合物(A1)和化合物(A2)均具有聚氟聚醚链[$R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-]或[-O-$(R^{f1}O)_{m}$-]，且具有将反应性甲硅烷基、聚氟聚醚链和反应性甲硅烷基加以连接的特定连接基团-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{2}$-)$_{a}$]$_{b}$。

[0123] 化合物(A1)为具有“一价聚氟聚醚链-连接基团-反应性甲硅烷基”结构的化合物，化合物(A2)为具有“反应性甲硅烷基-连接基团-二价聚氟聚醚链-连接基团-反应性甲硅烷基”结构的化合物。

[0124] 化合物(A1)和化合物(A2)中，上述连接基团由烃基构成。因此，对于以往广泛使用的化合物中包含的、包含醚键等的连接基团而言，化学稳定性提高。

[0125] $R^{f}$为碳原子数1～20的氟烷基。

[0126] 作为$R^{f}$的氟烷基的碳原子数，从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，优选为1～6，更优选为1～4，特别优选为1～3。

[0127] 作为$R^{f}$的氟烷基，从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，优选为全氟烷基。$R^{f}$为全氟烷基的化合物(A1)的末端成为$CF_3$-。根据末端为$CF_3$-的化合物(A1)，能够形成表面能量低的拒水拒油层，因此，拒水拒油层的拒水拒油性和耐摩擦性更优异。

[0128] 作为$R^{f}$的氟烷基，可列举出例如$CF_3$-、$CF_3CF_2$-、$CF_3CF_2CF_2$-、$CF_3CF_2CF_2CF_2$-、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2$-、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-、$CF_3CF(CF_3)$-。

[0129] 作为$(R^{f1}O)_m$，从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，优选为下式(D1)所示的结构。

[0130] $(R^{f11}O)_{m1}(R^{f12}O)_{m2}(R^{f13}O)_{m3}(R^{f14}O)_{m4}(R^{f15}O)_{m5}(R^{f16}O)_{m6}\cdots(D1)$

[0131] 其中，

[0132] $R^{f11}$为碳原子数1的氟亚烷基；

[0133] $R^{f12}$为碳原子数2的氟亚烷基；

[0134] $R^{f13}$为碳原子数3的氟亚烷基；

[0135] $R^{f14}$为碳原子数4的氟亚烷基；

[0136] $R^{f15}$为碳原子数5的氟亚烷基；

[0137] $R^{f16}$为碳原子数6的氟亚烷基；

[0138] m1、m2、m3、m4、m5、m6各自独立地表示0或1以上的整数，m1+m2+m3+m4+m5+m6为1～200的整数，在存在多个$R^{f11}$～$R^{f16}$的情况下，该存在的多个$R^{f11}$～$R^{f16}$任选相同或不同。

[0139] 需要说明的是，式(D1)中的$(R^{f11}O)$～$(R^{f16}O)$的键合顺序是任意的。式(D1)的m1～m6分别表示$(R^{f11}O)$～$(R^{f16}O)$的个数，不表示配置。例如，$(R^{f15}O)_{m5}$表示$(R^{f15}O)$的数量为m5个，不表示$(R^{f5}O)_{m5}$的嵌段配置结构。同样地，$(R^{f11}O)$～$(R^{f16}O)$的记载顺序不表示各个单元的键合顺序。

[0140] 另外，碳原子数3～6的氟亚烷基可以为直链氟亚烷基，也可以为支链或具有环结构的氟亚烷基。

[0141] 作为$R^{f1}$，以其总数m个之中的数量计，优选50～100％为全氟亚烷基，更优选80～100％为全氟亚烷基，特别优选其全部为全氟亚烷基。

[0142] 作为$R^{f11}$的具体例，可列举出CHF、$CF_2$。作为$R^{f12}$的具体例，可列举出$CF_2CF_2$、$CF_2CHF$、$CF_2CH_2$。作为$R^{f13}$的具体例，可列举出$CF_2CF_2CF_2$、$CF_2CF_2CHF$、$CF_2CHFCF_2$、$CF_2CF_2CH_2$、$CF_2CH_2CF_2$、$CF(CF_3)CF_2$。作为$R^{f14}$的具体例，可列举出$CF_2CF_2CF_2CF_2$、$CF_2CF_2CF_2CH_2$、$CHFCF_2CF_2CF_2$、$CF_2CH_2CF_2CF_2$、$CF(CF_3)CF_2CF_2$、全氟环丁烷-1,2-二基。作为$R^{f15}$的具体例，可列举出$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$、$CHFCF_2CF_2CF_2CF_2$、$CF_2CF_2CH_2CF_2CF_2$。作为$R^{f16}$的具体例，可列举出$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$、$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CHF$。

[0143] $R^{f2}$为(1+b)价的具有氟原子的烃基，至少与$R^1$键合的碳原子具有氟原子。作为$R^{f2}$，优选为具有b个部分结构“-CQF-*(其中，Q为氢原子、氟原子或$CF_3$，-*为与$R^1$键合的原子键)”的烃基。

[0144] 作为上述烃基，可列举出直链状或支链状的链状烃基、脂肪族烃环、芳香族烃环和它们的组合。烃基任选在碳链中具有双键或三键。作为组合，可列举出例如链状烃基与脂肪族烃环进行键合的组合、链状烃基与芳香族烃环进行键合的组合。

[0145] $R^{f2}$的碳原子数优选为1～18，更优选为1～16。

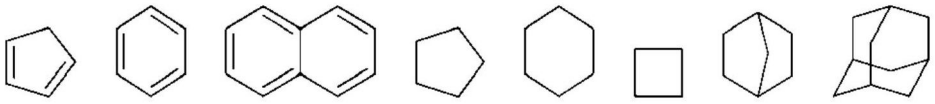
[0146] 在b为1的情况下，$R^{f2}$为二价基团。作为此时的$R^{f2}$，可列举出氟亚烷基。从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，其中，b为1时的$R^{f2}$优选为碳原子数1～6的氟亚烷基，特别优选为碳原子数1～6的全氟亚烷基。作为此时的$R^{f2}$的具体例，可列举出-CHF-*、$-CF_2-$*、$CF_2CF_2-$*、$CF_2CHF-$*、$CH_2CF_2-$*、$CF_2CF_2CF_2-$*、$CF_2CF_2CHF-$*、$CF_2CHFCF_2-$*、$CH_2CF_2CF_2-$*、$CF_2CH_2CF_2-$*、$CF(CF_3)CF_2-$*、$CF_2CF_2CF_2CF_2-$*、$CH_2CF_2CF_2CF_2-$*、$CHFCF_2CF_2CF_2-$*、$CF_2CH_2CF_2CF_2-$*、$CF(CF_3)CF_2CF_2-$*、$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$*、$CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$*、

$CHFCF_2CF_2CF_2CF_2$-*、$CF_2CF_2CH_2CF_2CF_2$-*、$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-*、$CH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2$-*、$CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CHF$-*。

[0147] 在b为2以上的情况下，$R^{f2}$为具有选自叔碳原子、季碳原子和环结构中的1种以上的分支点P的(1+b)价基团。

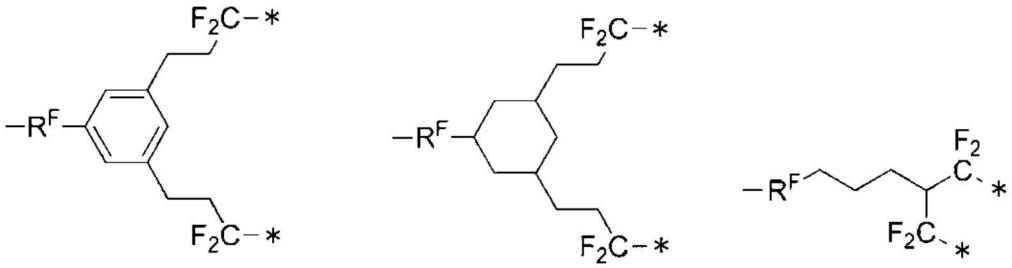
[0148] 作为构成分支点的碳原子，从容易制造化合物的观点以及拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，优选为叔碳原子、季碳原子。

[0149] 作为构成分支点的环结构，从容易制造化合物的观点以及拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，可列举出3～8元环的脂肪族环、6～8元环的芳香族环、以及由这些环之中的2个以上形成的稠环等。作为构成分支点的环结构，可列举出下式所示的环结构。下述环结构任选被氟原子取代。另外，环结构可以具有任选具有卤素原子的烷基、环烷基、烯基、芳基等来作为取代基。

[0150] 

[0151] 作为$R^{f2}$，优选为2个以上的二价氟亚烷基与1个以上的分支点P的组合。在$R^{f2}$具有烃环的情况下，优选为具有3个以上的分支点P的烃环与2个以上的二价氟亚烷基的组合。

[0152] 下述示出$R^{f2}$为3价以上时的优选具体例。需要说明的是，下式中，$R^F$表示$(R^{f1}O)_m$，-*表示与$R^1$键合的原子键，$R^F$不构成$R^{f2}$。

[0153] 


[0154] $R^1$为碳原子数为1～20的亚烷基。$R^1$不具有氟原子。作为$R^1$的碳原子数，从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，优选为5～20，特别优选为7～10。另外，从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，$R^1$的碳原子数优选为奇数个，特别优选为3、5、7或9个。

[0155] $R^2$为碳原子数2～20的任选具有氟原子的亚烷基。作为$R^2$的碳原子数，从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，优选为3～20，更优选为3～10。需要说明的是，从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，优选存在的多个$R^2$之中至少一个碳原子数为3～10。

[0156] $R^3$为氢原子或碳原子数1～10的任选具有氟原子的烷基。作为$R^3$，从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发，优选为氢原子和碳原子数1～8的任选具有氟原子的烷基，更优选为氢原子。

[0157] T为$-Si(R)_{3-c}(L)_c$，是反应性甲硅烷基。

[0158] 反应性甲硅烷基是水解性基团和羟基中的任一者或两者键合于硅原子而得到的基团。

[0159] 水解性基团是通过水解反应而形成羟基的基团。即，水解性甲硅烷基通过水解反

应而形成硅烷醇基(Si-OH)。硅烷醇基进一步在分子之间发生脱水缩合反应而形成Si-O-Si键。另外,硅烷醇基与基材表面的羟基(基材-OH)发生脱水缩合反应,从而形成化学键(基材-O-Si)。

[0160] 作为水解性基团的具体例,可列举出烷氧基、芳氧基、卤素原子、酰基、酰氧基、异氰酰基。作为烷氧基,优选为碳原子数1～6的烷氧基。作为卤素原子,优选为氯原子。作为酰基,优选为碳原子数1～6的酰基。作为酰氧基,优选为碳原子数1～6的酰氧基。

[0161] 作为水解性基团,从容易制造化合物的观点出发,优选为烷氧基和卤素原子。作为水解性基团,从涂布时的脱气少、化合物的保存稳定性优异的观点出发,优选为碳原子数1～4的烷氧基,在需要化合物的长期保存稳定性的情况下,特别优选为乙氧基,在将涂布后的反应时间设为短时间的情况下,特别优选为甲氧基。

[0162] 作为R的烷基的碳原子数,从容易制造化合物的观点出发,优选为1～6,更优选为1～3,特别优选为1～2。

[0163] 作为c,从拒水拒油层的密合性变得更牢固的观点出发,优选为2和3,更优选为3。

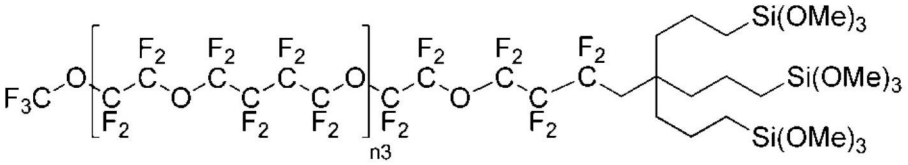
[0164] 多个T任选相同或不同。从容易制造化合物的观点出发,优选多个T为相同的基团。

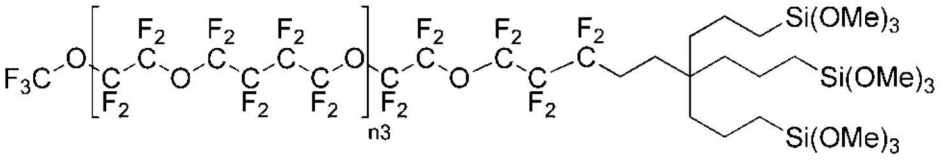
[0165] 另外,从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发,优选在各末端配置2个以上的T。从这种观点出发,在b为1的情况下,a为2或3。

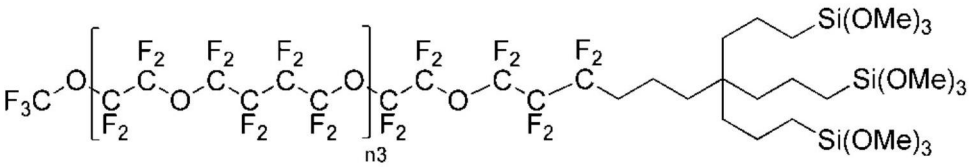
[0166] 另外,从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发,b优选为1。在存在多个b的情况下,优选全部b为1。

[0167] 另外,从拒水拒油层的拒水拒油性或耐摩擦性更优异的观点出发,a优选为3。在存在多个a的情况下,全部a优选为3。

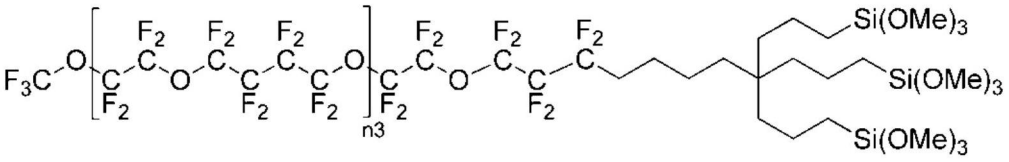
[0168] 作为化合物(A1)和化合物(A2),可列举出例如下式的化合物。另外,从耐久性的观点出发,本化合物的重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)优选为1.2以下。

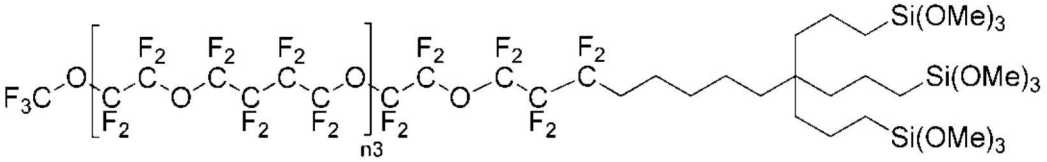

F3C
O
F2
C
O
n3
Si(OMe)3
Si(OMe)3
Si(OMe)3

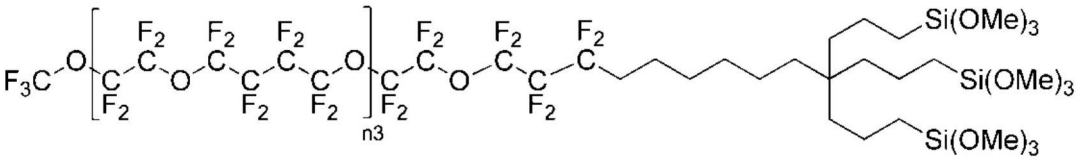

F3C
O
F2
C
O
n3
Si(OMe)3
Si(OMe)3
Si(OMe)3

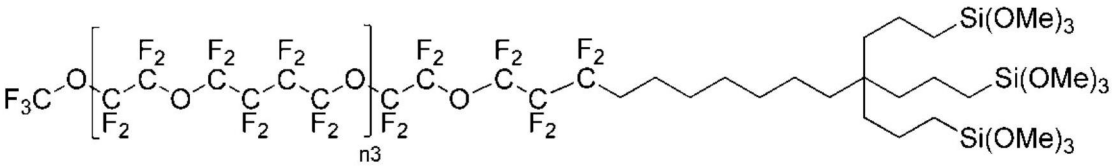

F3C
O
F2
C
O
n3
Si(OMe)3
Si(OMe)3
Si(OMe)3

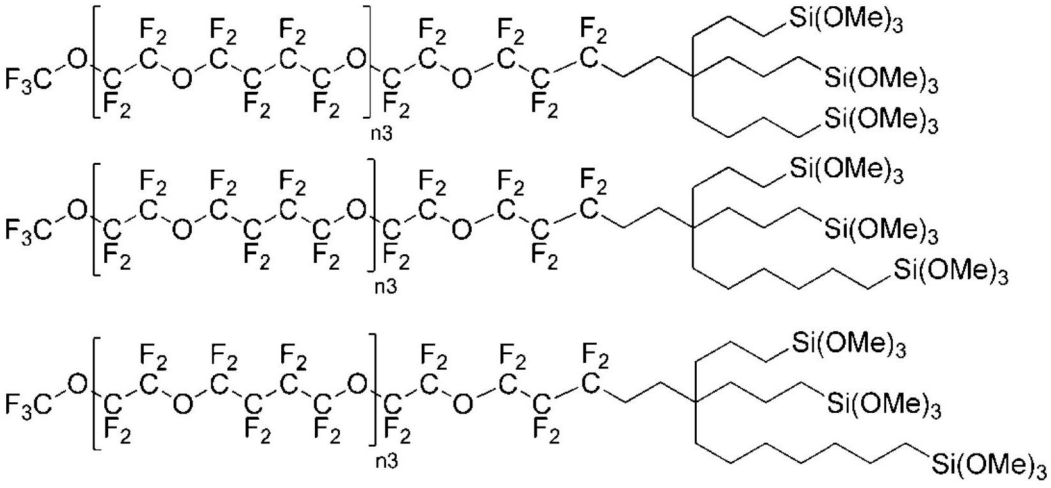
[0169]


F3C
O
F2
C
O
n3
Si(OMe)3
Si(OMe)3
Si(OMe)3

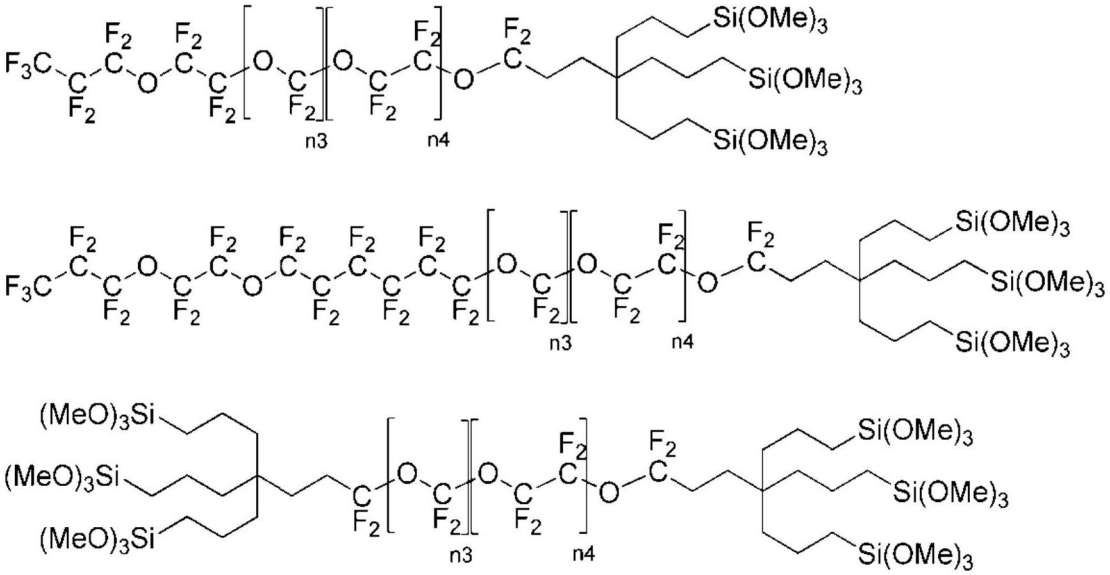

F3C
O
F2
C
O
n3
Si(OMe)3
Si(OMe)3
Si(OMe)3


F3C
O
F2
C
O
n3
Si(OMe)3
Si(OMe)3
Si(OMe)3


F3C
O
F2
C
O
n3
Si(OMe)3
Si(OMe)3
Si(OMe)3



[0170]



[0171] 需要说明的是，式中的n3和n4表示重复单元数，分别独立地为1～100的整数。

[0172] (化合物(A1)和化合物(A2)的制造方法)

[0173] 化合物(A1)可通过例如使下述化合物(A11)与化合物(1a)发生硅氢化反应的方法来制造。化合物(A2)可通过例如使下述化合物(A21)与化合物(1a)发生硅氢化反应的方法来制造。这些硅氢化反应可利用公知的方法来进行。

[0174] $R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{20}$-CH=$CH_2$)$_a$($-R^{3}$)$_{3-a}$]$_b$…(A11)

[0175] [($CH_2$=CH-$R^{20}$-)$_a$($R^{3}$-)$_{3-a}$C-$R^{1}$-]$_b$$R^{f2}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$[-$R^{1}$-C(-$R^{20}$-CH=$CH_2$)$_a$(-$R^{3}$)$_{3-a}$]$_b$…(A21)

[0176] HSi(R)$_{3-c}$(L)$_c$…(1a)

[0177] 其中，式中的$R^{20}$为单键或者碳原子数1～8的任选具有氟原子的亚烷基，除$R^{20}$之外的符号与上述式(A1)或式(A2)中的符号相同。

[0178] -$R^{20}$-CH=$CH_2$在硅氢化后形成$R^{2}$。作为$R^{20}$，可列举出与$R^{2}$相同的基团，优选形态也相同。

[0179] (化合物(A11)和化合物(A21)的制造方法)

[0180] 化合物(A11)可通过例如使下述化合物(A12)与下述化合物(B2)发生反应的方法

来制造。化合物(A21)可通过例如使下述化合物(A22)与下述化合物(B2)发生反应的方法来制造。

[0181] $R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$-$CH_2$-$L^2$…(A12)

[0182] $L^2$-$CH_2$-$R^{f2}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$-$CH_2$-$L^2$…(A22)

[0183] $(CH_2=CH-R^{20}-)_a(R^3-)_{3-a}C-R^{21}-MgX$…(B2)

[0184] 其中，

[0185] $L^2$为磺酸酯基；

[0186] $R^{21}$为单键或碳原子数为1～19的亚烷基；

[0187] X为氯原子、溴原子或碘原子；

[0188] 其它符号与上述式(A1)或式(A2)中的符号相同。

[0189] 化合物(A12)或化合物(A22)与化合物(B2)如下述路线(1)那样地发生反应。

[0190] 路线(1)

[0191] $-R^{f2}-CH_2-L^2+XMg-R^{21}-\rightarrow-R^{f2}-CH_2-R^{21}-$

[0192] 其中，路线(1)中的各符号如上所述。

[0193] 需要说明的是，上述反应后的$CH_2-R^{21}$相当于化合物的$R^1$。

[0194] 由于$L^2$为磺酸酯基(-O-$SO_2$-$R^{22}$)，因此发生反应。需要说明的是，$R^{22}$为有机基团。通过选择磺酸酯基作为$L^2$，从而能够在比较温和的条件下且以高收率实施上述路线(1)的反应。

[0195] 作为磺酸酯基的具体例，可列举出对甲苯磺酰基(OTs)、甲磺酸酯基(OMs)、三氟甲磺酸酯基(OTf)、全氟丁基磺酸酯基(ONf)。其中，从路线(1)的反应收率的观点出发，优选为三氟甲磺酸酯基。

[0196] 化合物(A12)或化合物(A22)可通过在三乙基胺、吡啶等有机胺化合物的存在下使下述化合物(A13)或化合物(A23)所示的化合物与三氟甲烷磺酸酐、甲苯磺酰氯、甲磺酰氯等发生反应而进行磺酸酯化的方法等来制造。

[0197] $R^{f}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$-$CH_2$-OH…(A13)

[0198] $L^2$-$CH_2$-$R^{f2}$-O-$(R^{f1}O)_{m}$-$R^{f2}$-$CH_2$-OH…(A23)

[0199] 其中，式中的$A^1$、$A^2$和n如上所述。

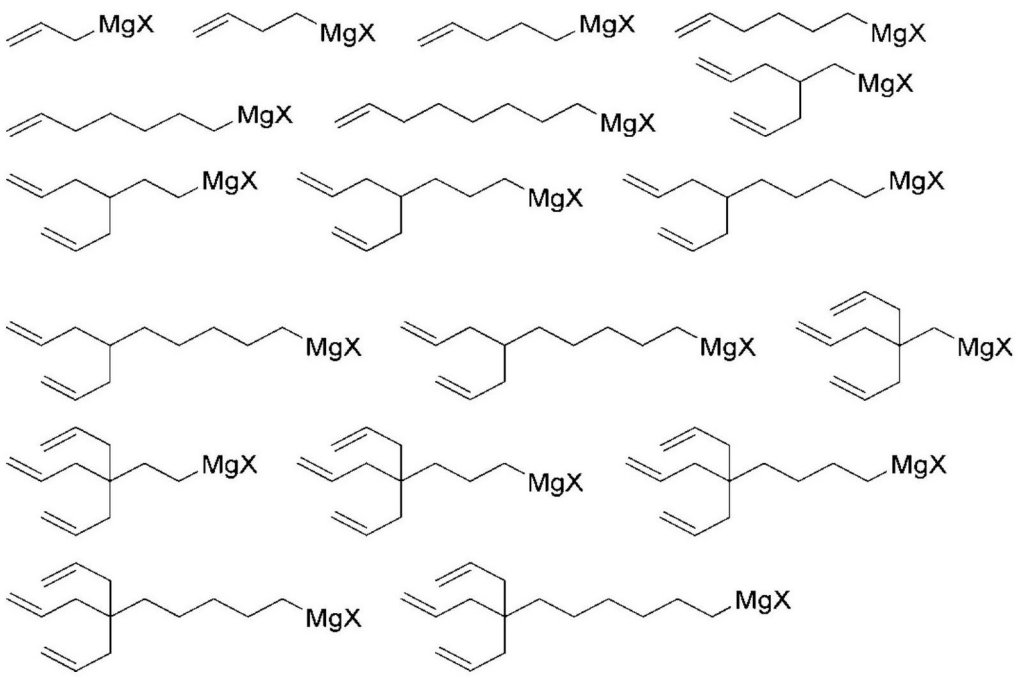
[0200] 化合物(A13)和化合物(A23)可参照例如国际公开第2017/038830号等来制造。

[0201] 化合物(B2)可通过例如使下述化合物(B1)与金属镁发生反应的方法来制造。

[0202] $(CH_2=CH-R^{20}-)_a(R^3-)_{3-a}C-R^{21}-X$…(B1)

[0203] 其中，式中的$R^{20}$、$R^{21}$、$R^3$、X和a与化合物(B2)相同。

[0204] 作为化合物(B2)的适合具体例，可列举出下述的例子。

[0205] 


[0206] 在路线(1)的反应中,从提高目标物收率的观点出发,化合物(B2)的用量相对于化合物(A12)或化合物(A12)所具有的磺酸酯基$L^2$的总数优选为1～30当量、更优选为3～20当量、特别优选为5～15当量。

[0207] 在路线(1)的反应中,从提高反应性、能够实现高收率化的观点出发,作为催化剂,优选使用过渡金属化合物。过渡金属化合物可以从格氏反应所使用的公知催化剂中适当选择来使用。作为过渡金属化合物,优选为包含元素周期表第3族元素～第12族元素作为过渡金属的化合物,其中,优选为包含第8族元素～第11族元素的化合物。作为第8族元素～第11族元素,其中,优选包含选自由铜、镍、钯、钴和铁组成的组中的1种以上的元素,进而,特别优选包含铜。

[0208] 在过渡金属化合物包含铜的情况下,该铜可以为0价、1价、2价、3价的任意化合物,从催化能力的观点出发,优选为一价铜或二价铜的盐或络合盐。进而,从获取容易性的观点出发,更优选为氯化铜。

[0209] 过渡金属化合物的用量相对于磺酸酯基$L^2$的总数优选为0.1～50摩尔%、更优选为1～30摩尔%、特别优选为2～20摩尔%。

[0210] 另外,可以在过渡金属化合物中组合使用配体。通过使用配体,从而目标物的收率提高。另一方面,在本制造方法中,即便不使用配体也能够得到充分的收率,因此,可以不使用该配体。

[0211] 作为上述配体的具体例,可列举出1,3-丁二烯、苯基丙炔、四甲基乙二胺(TMEDA)。在使用配体的情况下,关于用量,从提高目标物收率的观点出发,相对于磺酸酯基$L^2$的总数,优选使用0.01～2.0当量,更优选为0.1～1.2当量。

[0212] 另外,路线(1)的反应通常在溶剂中进行。溶剂可以从能够溶解上述化合物(A12)、化合物(A13)和化合物(B2)的溶剂中适当选择来使用。溶剂可以为单独1种或组合有2种以上的混合溶剂。

[0213] 例如,在化合物(A12)或化合物(A13)为氟原子含量(氟原子在化合物分子的分子

量中所占的比例)较低的化合物时,作为溶剂,只要是对反应为非活性的溶剂就没有特别限定。作为对反应为非活性的溶剂,其中,优选为二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂,更优选为四氢呋喃。

[0214] 另外,化合物(A12)或化合物(A13)为氟原子含量较高的化合物时,优选为将醚系溶剂和氟系溶剂组合而得到的混合溶剂。

[0215] 作为氟系溶剂的具体例,可列举出氢氟烃类(1H,4H-全氟丁烷、1H-全氟己烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷、1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷、2H,3H-全氟戊烷等)、氢氯氟烃类(3,3-二氯-1,1,1,2,2-五氟丙烷、1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷(HCFC-225cb)等)、氢氟醚类($CF_3CH_2OCF_2CF_2H$(AE3000)、(全氟丁氧基)甲烷、(全氟丁氧基)乙烷等)、氢氯氟烯烃类((Z)-1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯(HCFO-1437dycc(Z)体)、(E)-1-氯-2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯(HCFO-1437dycc(E)体)、(Z)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯(HCFO-1233yd(Z)体)、(E)-1-氯-2,3,3-三氟-1-丙烯(HCFO-1233yd(E)体)等)、含氟芳香族化合物类(全氟苯、间双(三氟甲基)苯(SR-溶剂)、对双(三氟甲基)苯等)。

[0216] 路线(1)的反应可通过例如准备包含化合物(A12)或化合物(A13)的溶液,在添加过渡金属化合物和根据需要的配体后,添加另行制备的化合物(B2)溶液来实施。

[0217] 路线(1)的反应温度只要设为例如-20℃～66℃(四氢呋喃的沸点)即可,优选设为-20℃～40℃。

[0218] 拒水拒油层的厚度优选为1～100nm、特别优选为1～50nm。如果拒水拒油层的厚度为下限值以上,则充分获得由拒水拒油层带来的效果。如果拒水拒油层的厚度为上述上限值以下,则利用效率高。

[0219] 拒水拒油层的厚度可如下计算:使用薄膜分析用X射线衍射计,通过X射线反射率法(XRR)而得到反射X射线的干涉图案,根据该干涉图案的振动周期来计算。

[0220] [带拒水拒油层的基材的制造方法]

[0221] 本发明的带拒水拒油层的基材的制造方法中,在基材上形成包含氧化物且该氧化物包含硅和上述特定元素的基底层,接着,在基底层上形成拒水拒油层,所述拒水拒油层由选自由化合物(A1)和化合物(A2)组成的组中的含氟醚化合物的水解缩合物形成。

[0222] (基底层的形成)

[0223] 基底层通过使用蒸镀材料的蒸镀法或湿式涂布法来形成。

[0224] <蒸镀法>

[0225] 蒸镀法中使用的蒸镀材料包含氧化物,所述氧化物包含硅和特定元素。

[0226] 作为蒸镀材料的形态的具体例,可列举出粉体、熔融体、烧结体、造粒体、破碎体,从处理性的观点出发,优选为熔融体、烧结体、造粒体。

[0227] 此处,熔融体是指:使蒸镀材料的粉体在高温下发生熔融后,进行冷却固化而得到的固体物。烧结体是指:将蒸镀材料的粉体进行煅烧而得到的固体物,根据需要,代替蒸镀材料的粉体,可以对粉体进行加压成形而使用成形体。造粒体是指:在将蒸镀材料的粉体与液体介质(例如水、有机溶剂)进行混炼而得到颗粒后,使颗粒干燥而得到的固体物。

[0228] 蒸镀材料可利用例如以下的方法来制造。

[0229] •将氧化硅的粉体与特定元素的氧化物的粉体进行混合,得到蒸镀材料的粉体的方法。

[0230] • 将上述蒸镀材料的粉体与水进行混炼而得到颗粒后，使颗粒干燥而得到蒸镀材料的造粒体的方法。

[0231] • 使将包含硅的粉体(例如由氧化硅形成的粉体、硅砂、硅胶)、包含特定元素的粉体(例如特定元素的氧化物的粉体、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、氢氧化物)和水混合而得到的混合物干燥后，将干燥后的混合物或对其进行加压成形而得到的成形体加以煅烧，得到烧结体的方法。

[0232] • 使包含硅的粉体(例如由氧化硅形成的粉体、硅砂、硅胶)和包含特定元素的粉体(例如特定元素的氧化物的粉体、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、氢氧化物)在高温下发生熔融后，对熔融物进行冷却固化，得到熔融体的方法。

[0233] 作为使用蒸镀材料的蒸镀法的具体例，可列举出真空蒸镀法。真空蒸镀法是使蒸镀材料在真空槽内发生蒸发而附着于基材表面的方法。

[0234] 作为蒸镀时的温度(例如使用真空蒸镀装置时，是配置蒸镀材料的舟的温度)，优选为100～3000℃，特别优选为500～3000℃。

[0235] 作为蒸镀时的压力(例如使用真空蒸镀装置时，是配置蒸镀材料的槽内的压力)，优选为1Pa以下，特别优选为0.1Pa以下。

[0236] 在使用蒸镀材料来形成基底层的情况下，可以使用1种蒸镀材料，也可以使用包含不同元素的2种以上的蒸镀材料。

[0237] 作为蒸镀材料的蒸发方法的具体例，可列举出：在高熔点金属制的电阻加热用舟上，将蒸镀材料熔融而使其蒸发的电阻加热法；对蒸镀材料照射电子束，将蒸镀材料直接加热而使表面熔融、蒸发的电子枪法。作为蒸镀材料的蒸发方法，从因能够局部加热而还能够使高熔点物质蒸发的观点、因不接触电子束的部位为低温而没有与容器发生反应、混入杂质的风险的观点出发，优选为电子枪法。

[0238] 作为蒸镀材料的蒸发方法，可以使用多个舟，也可以向单独的舟中放入全部蒸镀材料来使用。蒸镀方法可以为共蒸镀，也可以为交替蒸镀等。具体而言，可列举出：将二氧化硅和特定源在同一个舟中混合使用的例子；将二氧化硅和特定元素源投入至各自的舟中并进行共蒸镀的例子；同样地放入各自的舟中并进行交替蒸镀的例子。蒸镀的条件、顺序等根据基底层的构成来适当选择。

[0239] <湿式涂布法>

[0240] 在湿式涂布法中，通过使用涂布液的湿式涂布法，在基材上形成基底层，所述涂布液包含：含有硅的化合物、含有特定元素的化合物和液体介质。

[0241] 作为硅化合物的具体例，可列举出氧化硅、硅酸、硅酸的部分缩合物、烷氧基硅烷、烷氧基硅烷的部分水解缩合物。

[0242] 作为包含特定元素的化合物的具体例，可列举出特定元素的氧化物、特定元素的烷氧化物、特定元素的碳酸盐、特定元素的硫酸盐、特定元素的硝酸盐、特定元素的草酸盐、特定元素的氢氧化物。

[0243] 作为液体介质的具体例，可列举出水、有机溶剂。作为有机溶剂的具体例，可列举出氟系有机溶剂和非氟系有机溶剂。有机溶剂可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0244] 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。

[0245] 氟化烷烃优选为碳原子数4～8的化合物，可列举出例如$C_6F_{13}H$(AC-2000：制品名、AGC公司制)、$C_6F_{13}C_2H_5$(AC-6000：制品名、AGC公司制)、$C_2F_5CHFCHFCF_3$(Vertrel：制品名、杜邦公司制)。

[0246] 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。

[0247] 作为氟烷基醚，优选为碳原子数4～12的化合物，可列举出例如$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$(AE-3000：制品名、AGC公司制)、$C_4F_9OCH_3$(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)。

[0248] 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。

[0249] 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。

[0250] 作为非氟系有机溶剂，优选为仅由氢原子和碳原子形成的化合物以及仅由氢原子、碳原子和氧原子形成的化合物，具体而言，可列举出烃系有机溶剂、酮系有机溶剂、醚系有机溶剂、酯系有机溶剂、醇系有机溶剂。

[0251] 作为烃系有机溶剂的具体例，可列举出己烷、庚烷、环己烷。

[0252] 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。

[0253] 作为醚系有机溶剂的具体例，可列举出二乙基醚、四氢呋喃、四乙二醇二甲基醚。

[0254] 作为酯系有机溶剂的具体例，可列举出乙酸乙酯、乙酸丁酯。

[0255] 作为醇系有机溶剂的具体例，可列举出异丙醇、乙醇、正丁醇。

[0256] 液体介质的含量相对于用于形成基底层的涂布液的总质量优选为0.01～20质量%、特别优选为0.1～10质量%。

[0257] 作为用于形成基底层的湿式涂布法的具体例，可列举出旋涂法、揩涂法、喷涂法、挤涂法、浸涂法、模涂法、喷墨法、流涂法、辊涂法、流延法、Langmuir-Blodgett法、凹版涂布法。

[0258] 在实施涂布了涂布液后，优选使涂膜干燥。作为涂膜的干燥温度，优选为20～200℃，特别优选为80～160℃。

[0259] (拒水拒油层的形成)

[0260] 拒水拒油层也可以使用化合物(A1)或化合物(A2)、或者包含化合物(A1)或化合物(A2)且包含液体介质的组合物(以下也称为“组合物”)，并通过干式涂布和湿式涂布中的任意制造方法来形成。

[0261] 组合物中包含的液体介质的具体例与在用于形成基底层的涂布液中列举出的液体介质相同，因此省略其说明。

[0262] 拒水拒油层可利用例如以下的方法来制造。

[0263] •通过使用化合物(A1)或化合物(A2)或组合物的干式涂布法，对基底层的表面进行处理，在基底层的表面形成拒水拒油层的方法。

[0264] •通过湿式涂布法将组合物涂布于基底层的表面，并使其干燥，在基底层的表面形成拒水拒油层的方法。

[0265] 作为干式涂布法的具体例，可列举出真空蒸镀法、CVD法、溅射法。这些之中，从抑制含氟化合物分解的观点和装置简便度的观点出发，优选为真空蒸镀法。在真空蒸镀时，可以使用在铁、钢等金属多孔体中浸渗有化合物(A1)或化合物(A2)或组合物的粒料状物质。

[0266] 湿式涂布法的具体例与利用湿式涂布法来形成基底层的情况相同，因此，省略其说明。

[0267] 作为湿式涂布组合物后的干燥温度，优选为20～200℃，特别优选为80～160℃。

[0268] 组合物中的化合物(A1)或化合物(A2)的含量相对于组合物的总质量优选为0.01～50质量%，特别优选为1～30质量%。

[0269] 组合物中的液体介质的含量相对于组合物的总质量优选为50～99.99质量%、特别优选为70～99质量%。

[0270] 为了提高拒水拒油层的耐磨耗性，可根据需要进行用于促进化合物(A1)或化合物(A2)与基底层的反应的操作。作为该操作，可列举出加热、加湿、光照射等。例如，能够在具有水分的大气中将形成有拒水拒油层的带基底层的基材加热，促进化合物(A1)或化合物(A2)中包含的反应性甲硅烷基水解成硅烷醇基的水解反应、通过硅烷醇基的缩合反应来生成硅氧烷键、基底层表面的硅烷醇基与含氟化合物的硅烷醇基的缩合反应等反应。

[0271] 在表面处理后，可根据需要来去除拒水拒油层中的化合物，该化合物未与其它化合物、氧化硅层进行化学键合。作为具体方法，可列举出例如对拒水拒油层流通溶剂的方法、用浸渗有溶剂的布进行擦拭的方法、对拒水拒油层表面进行酸清洗的方法等。

[0272] 本发明的带拒水拒油层的基材作为可作为下述制品的部件的一部分而使用的光学构件、触摸面板、防反射薄膜、防反射玻璃、$SiO_2$处理玻璃、强化玻璃、蓝宝石玻璃、石英基板、模具金属等是有用的。

[0273] 制品：汽车导航、便携电话、数码照相机、数码摄像机、便携信息终端(PDA)、手提音响播放器、汽车音响、游戏机、眼镜镜片、照相机镜头、镜头过滤器、太阳镜、医疗用器械(胃镜等)、复印机、个人电脑(PC)、液晶显示器、有机EL显示器、等离子体显示器、触摸面板显示器、保护薄膜、防反射薄膜、防反射玻璃、纳米压印的模板、模具等。

[0274] 实施例

[0275] 以下，列举出例子来详细说明本发明。例1、例8～11为比较例，例2～7、12为实施例。其中，本发明不限定于这些例子。需要说明的是，后述表中的各成分的配混量表示质量基准。

[0276] [合成例1：化合物(1-1)的合成]

[0277] 按照国际公开2013/121984号的实施例7中记载的方法，得到下述化合物(1-1)。

[0278] $CF_3$-O-($CF_2CF_2O$-$CF_2CF_2CF_2CF_2O$)$_n$($CF_2CF_2O$)-$CF_2CF_2CF_2$-$CH_2OH$…(1-1)

[0279] 重复单元数n的平均值为13。

[0280] [合成例2：化合物(1-2)的合成]

[0281] 将上述化合物(1-1)(6.80g、1.48mmol)、2,6-二甲基吡啶(0.759g、7.08mmol)、AE3000(28.0g)混合，将所得溶液在0℃下搅拌。向所得溶液中添加三氟甲磺酸酐(0.987g、3.50mol)后，在室温下搅拌。将所得溶液用水清洗后，馏去溶剂，通过使用硅胶进行闪蒸柱层析，从而得到下述化合物(1-2)6.81g。

[0282] $CF_3$-O-($CF_2CF_2O$-$CF_2CF_2CF_2CF_2O$)$_n$($CF_2CF_2O$)-$CF_2CF_2CF_2$-$CH_2OTf$…(1-2)

[0283] 重复单元数n的平均值为13，OTf为三氟甲磺酸酯：-O-S(=O)$_2$(-$CF_3$)。

[0284] 化合物(1-2)的NMR光谱；

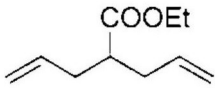
[0285] $^1$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm)：4.78(t,J=12.3Hz,2H).

[0286] $^{19}$F-NMR(376MHz,Chloroform-d)δ(ppm):-55.28,-74.11,-82.86,-88.07,-90.20,-119.84,-125.28,-126.16.

[0287] [合成例3:化合物(2-1)的合成]

[0288] 将二烯丙基丙二酸二乙酯(60.0g、250mmol)、氯化锂(23.7g、559mmol)、水(6.45g、360mmol)、二甲基亚砜(263g)混合,将所得溶液在160℃下搅拌。将所得溶液冷却至室温后,添加水,利用乙酸乙酯进行萃取。将己烷添加至所得有机层后,用饱和食盐水进行清洗,进一步用硫酸钠进行干燥。

[0289] 将所得溶液过滤后,从滤液中馏去溶剂,由此得到下述化合物(2-1)39.5g。

[0290] 

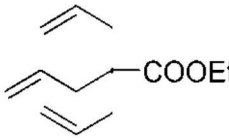
···(2-1)

[0291] 化合物(2-1)的NMR光谱;

[0292] $^{1}$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):(ddt,J=17.1,10.1,7.0Hz,2H),5.06~4.94(m,4H),4.09(q,J=7.1Hz,2H),2.47(ddd,J=14.0,8.0,6.1Hz,1H),2.33(dt,J=14.9,7.5Hz,2H),2.22(dt,J=14.1,6.5Hz,2H),1.21(t,J=7.1Hz,3H).

[0293] [合成例4:化合物(2-2)的合成]

[0294] 在将THF(260mL)、二异丙基胺(41.5mL、294mmol)混合后,讲溶液冷却至-78℃。向所得溶液中添加正丁基锂己烷溶液(2.76M、96.6mL、294mmol),升温至0℃。在将溶液搅拌后,冷却至-78℃,制备二异丙基酰胺锂(LDA)的THF溶液。将上述化合物(2-1)(39.5g、235mmol)添加至THF溶液并搅拌后,向所得溶液中添加烯丙基溴(24.1mL、278mmol)。将所得溶液升温至0℃,添加1M盐酸(100mL),减压馏去THF。将所得成分用二氯甲烷进行萃取后,向所得溶液中添加硫酸钠。将所得溶液过滤后,从滤液中馏去溶剂,使用硅胶进行闪蒸柱层析,由此得到化合物(2-2)45.0g。

[0295] 

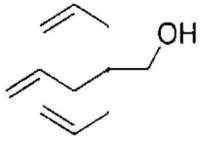
···(2-2)

[0296] 化合物(2-2)的NMR光谱;

[0297] $^{1}$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):5.74~5.62(m,3H),5.04(dd,J=13.6,1.9Hz,6H),4.10(q,J=7.1Hz,2H),2.29(d,J=7.4Hz,6H),1.22(t,J=7.1Hz,3H).

[0298] [合成例5:化合物(2-3)的合成]

[0299] 使上述化合物(2-2)(45.0g、216mmol)溶解于THF(620mL),将所得溶液冷却至0℃。向所得溶液中添加氢化锂铝的THF溶液(104mL、260mmol)并进行搅拌。向所得溶液中添加水、15%氢氧化钠水溶液,在室温下搅拌后,用二氯甲烷进行稀释。将所得溶液过滤后,从滤液中馏去溶剂,使用硅胶进行闪蒸柱层析,由此得到下述化合物(2-3)31.3g。

[0300] 

···(2-3)

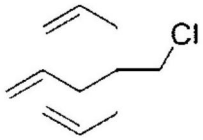
[0301] 化合物(2-3)的NMR光谱;

[0302] $^{1}$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):5.90~5.76(m,3H),5.10~5.02(m,6H),

3.38(s,2H),2.03(dt,J＝7.5,1.2Hz,6H),1.45(s,1H).

[0303] [合成例6:化合物(B1-1)的合成]

[0304] 将乙腈(380mL)、上述化合物(2-3)(31.3g、188mmol)、三苯基膦(64.3g、245mmol)、四氯化碳(33.9g、221mmol)混合,将所得溶液在90℃下进行搅拌。在将所得溶液浓缩后,添加乙酸乙酯/己烷并进行搅拌。将所得溶液过滤,并将滤液浓缩后,通过蒸馏(70℃、3hPa)而得到下述化合物(B1-1)28.2g。

[0305] 

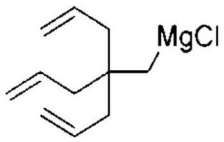
···(B1－1)

[0306] 化合物(B1-1)的NMR光谱;

[0307] $^{1}$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):5.83～5.67(m,3H),5.16～5.01(m,6H),3.32(s,2H),2.05(dt,J＝7.5,1.1Hz,6H).

[0308] [合成例7:化合物(B2-1)的合成]

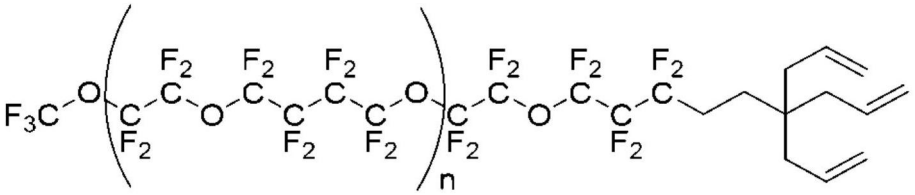
[0309] 向镁(2.36g、97.2mmol)中添加THF(35mL)、碘(0.180g、0.71mmol),将所得溶液在室温下搅拌。向所得溶液中添加上述化合物(B1-1)(14.0g、75.9mmol)的THF(35mL)溶液,并加热回流2小时,由此制备下述化合物(B2-1)的溶液(1.0M)。

[0310] 

···(B2－1)

[0311] [合成例8:化合物(A-1')的合成]

[0312] 将$CuCl_2$(16.0mg、0.119mmol)、1-苯基-1-丙炔(0.052g、0.45mmol)、1,3-双三氟甲基苯(24mL)、上述化合物(1-2)(4.00g)混合后,向所得溶液中添加上述化合物(B2-1)(5.0mL、1.0M、5.0mmol)。将所得溶液在室温下搅拌后,用1M盐酸进行清洗,并用硫酸钠进行干燥。在将溶液过滤后,从滤液中馏去溶剂,添加AC6000。将所得溶液用甲醇清洗后,使用硅胶进行闪蒸柱层析,由此得到成为化合物(A-1)的前体的下述化合物(A-1')0.139g。

[0313] 


···(A－1′)

[0314] 重复单元数n的平均值为10。

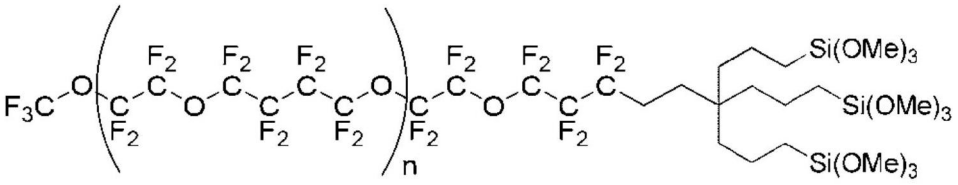
[0315] 化合物(A-1')的NMR光谱;

[0316] $^{1}$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):5.77(ddt,J＝14.9,10.7,7.4Hz,3H),5.07～4.99(m,6H),2.19～2.05(m,2H),1.97(d,J＝7.4Hz,6H),1.59～1.50(m,2H).

[0317] $^{19}$F-NMR(376MHz,Chloroform-d)δ(ppm):-55.29,-82.90,-88.13,-90.24(d,J＝8.0Hz),-114.62,-125.34,-126.49.

[0318] [合成例9:化合物(A-1)的合成]

[0319] 将AC2000(0.89g)、上述化合物(A-1')(0.139g)、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(铂含量为2%、5.5mg)、苯胺(0.8mg)、三甲氧基硅烷(22.7mg、0.185mmol)混合,将所得溶液在40℃下搅拌。其后,通过从所得溶液中减压馏去溶剂,从而得到下述化合物(A-1)0.140g。

[0320] 

···(A-1)

[0321] 重复单元数n的平均值为10。

[0322] 化合物(A-1)的NMR光谱;

[0323] $^{1}$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ3.60(s,27H),2.23～1.95(m,2H),1.63～1.28(m,14H),0.67(t,J＝7.6Hz,6H).

[0324] $^{19}$F-NMR(376MHz,Chloroform-d)δ-55.33,-82.95,-88.17,-90.13～-90.40(m),-114.07～-114.32(m),-125.38,-126.04.

[0325] [合成例10:化合物(A-2)的合成]

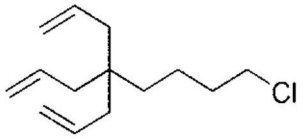
[0326] 按照国际公开2017/038830号的实施例6中记载的方法,得到下述化合物(A-2)。

[0327] $CF_3$-O-($CF_2CF_2O$-$CF_2CF_2CF_2CF_2O$)$_n$($CF_2CF_2O$)-$CF_2CF_2CF_2$-$CH_2OCH_2$-C[$CH_2CH_2CH_2$-Si($OCH_3$)$_3$]$_3$···(A-2)

[0328] 重复单元数n的平均值为13。

[0329] [合成例11:化合物(B1-2)的合成]

[0330] 将1-溴-3-氯丙烷(2.90g、18.3mmol)、1-苯基-1-丙炔(0.220g、1.89mmol)、$CuCl_2$(0.051g、0.38mmol)混合,将所得溶液在0℃下搅拌。向所得溶液中添加化合物(B2-1)(0.80M、26.0mL、20.9mmol),并进一步搅拌。向所得溶液中添加1M盐酸,用二氯甲烷进行萃取,添加硫酸钠。将所得溶液过滤,并将滤液浓缩后,通过蒸馏(100℃、3hPa)而得到下述化合物(B1-2)3.29g。

[0331] 

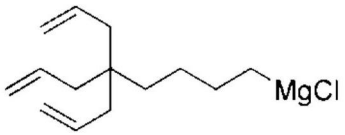
···(B1-2)

[0332] 化合物(B1-2)的NMR光谱;

[0333] $^{1}$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):5.76(ddt,J＝16.6,10.6,7.4Hz,3H),5.09～4.93(m,6H),3.50(t,J＝6.7Hz,2H),1.96(dt,J＝7.4,1.2Hz,6H),1.76～1.61(m,2H),1.45～1.29(m,2H),1.24～1.08(m,2H).

[0334] [合成例12:化合物(B2-2)的合成]

[0335] 向镁(0.174g、7.16mmol)中添加THF(2.6mL)、碘(12.7mg、0.050mmol),将所得溶液在室温下搅拌。向所得溶液中添加上述化合物(B1-2)(1.30g、5.74mmol)的THF(2.6mL)溶液,并加热回流,由此制备下述化合物(B2-2)的溶液(1.0M)。

[0336] 

…(B2-2)

[0337] [合成例13:化合物(3-1)的合成]

[0338] 将FLUOROLINK D4000(Solvay Speciailty Polymers公司制)(4.03g)、2,6-二甲基吡啶(0.759g、7.08mmol)、AE3000(28.0g)混合,将所得溶液在0℃下搅拌。向所得溶液中添加三氟甲磺酸酐(0.987g、3.50mol)后,进一步在室温下进行搅拌。将所得溶液用水清洗后,馏去溶剂,使用硅胶进行闪蒸柱层析,由此得到下述化合物(3-1)3.56g。

[0339] $TfOCH_2CF_2(OCF_2)_p(OCF_2CF_2)_q-OCF_2CH_2OTf$…(3-1)

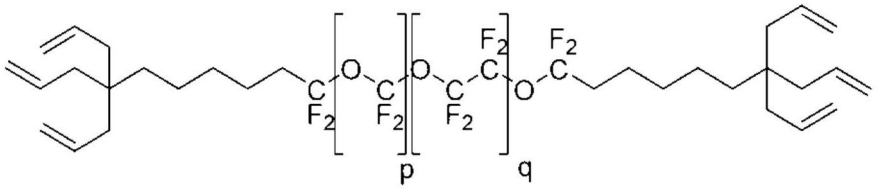
[0340] 重复单元数p的平均值为22,q的平均值为25,OTf为三氟甲磺酸酯。

[0341] 化合物(3-1)的NMR光谱;

[0342] $^1$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):4.89(q,J=8.4Hz,1H).

[0343] [合成例14:化合物(A-3')的合成]

[0344] 将$CuCl_2$(7.0mg、0.052mmol)、1-苯基-1-丙炔(0.026g、0.22mmol)、1,3-双三氟甲基苯(15mL)、上述化合物(1-2)(1.62g)混合后,向所得溶液中添加上述化合物(3-1)(4.0mL、1.0M、4.0mmol)。将所得溶液在室温下搅拌后,用1M盐酸进行清洗,并用硫酸钠干燥。在将所得溶液过滤后,从滤液中馏去溶剂,添加AC6000。将所得溶液用甲醇清洗后,使用硅胶进行闪蒸柱层析,由此得到成为化合物(A-3)的前体的下述化合物(A-3')0.202g。

[0345] 

…(A-3')

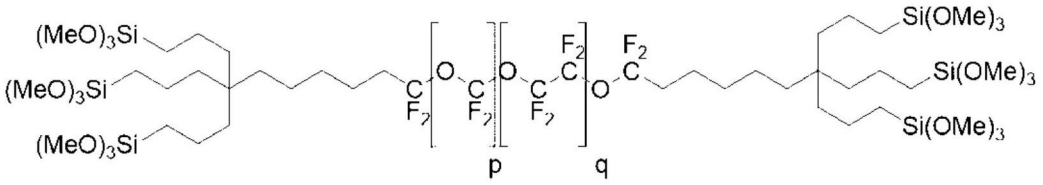
[0346] 重复单元数p的平均值为22、q的平均值为25。

[0347] 化合物(A-3')的NMR光谱;

[0348] $^1$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):5.90～5.66(m,6H),5.07～4.90(m,12H),2.19～1.92(m,16H),1.70～1.10(m,16H).

[0349] [合成例15:化合物(A-3)的合成]

[0350] 将AC2000(1.2g)、上述化合物(A-3')(0.202g)、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(铂含量为2%、7.0mg)、苯胺(1.4mg)、三甲氧基硅烷(51.7mg、0.423mmol)混合,将所得溶液在40℃下搅拌18小时。其后,减压馏去溶剂,由此得到下述所示的化合物(A-3)0.188g。

[0351] 

…(A-3)

[0352] 重复单元数p的平均值为22、q的平均值为25。

[0353] 化合物(A-3)的NMR光谱;

[0354] $^{1}$H-NMR(400MHz,Chloroform-d)δ(ppm):3.61(s,54H),2.17～1.90(m,4H),1.70～1.14(m,40H),0.74～0.59(m,12H).

[0355] [例1]

[0356] 在真空蒸镀装置(ULVAC机工公司制、VTR-350M)内的钼制舟中,配置氧化硅(CANON OPTRON公司制)30g和化合物(A-1)0.11g来作为蒸镀材料(蒸镀源)。在真空蒸镀装置内配置玻璃基材,将真空蒸镀装置内排气至压力达到$5\times10^{-3}$Pa以下为止。

[0357] 将载置有氧化硅的舟加热至2,000℃为止,使其真空蒸镀于玻璃基材,形成厚度10nm的基底层。

[0358] 进而,将载置有化合物(A-1)的舟加热至700℃,在基底层的表面真空蒸镀化合物(A-1),在形成厚度10nm的拒水拒油层后,在140℃下热处理30分钟。如此操作,得到例1的带拒水拒油层的基材。

[0359] [例2]

[0360] 作为基底层的蒸镀材料,使用按照以下的步骤而得到的烧结体1,除此之外,实施与例1相同的步骤,得到例2的带拒水拒油层的基材。

[0361] 向EIRICH强力搅拌器EL-1(日本EIRICH公司制、以下称为"EL-1")中添加碱灰(Soda Ash Japan公司制)2.5g、二氧化硅颗粒SC5500-SQ(商品名、ADMATECH公司制)250g,以2400rpm搅拌混合30秒钟。将搅拌速度变更为4800rpm,边搅拌边添加蒸馏水40.2g,进而以4800rpm搅拌60秒钟。最后以1200rpm搅拌60秒钟。将所得颗粒从EL-1中取出,在150℃下干燥30分钟后,在1,150℃下煅烧1小时而得到烧结体1。

[0362] [例3]

[0363] 将碱灰(Soda Ash Japan公司制)的添加量设为7.5g,将二氧化硅颗粒SC5500-SQ(商品名、ADMATECH公司制)的添加量设为250g,实施与例2相同的步骤,得到烧结体2。使用烧结体2,除此之外,实施与例1相同的步骤,得到例3的带拒水拒油层的基材。

[0364] [例4]

[0365] 将碱灰(Soda Ash Japan公司制)的添加量设为25g,将二氧化硅颗粒SC5500-SQ(商品名、ADMATECH公司制)的添加量设为250g,实施与例2相同的步骤,得到烧结体3。使用烧结体3,除此之外,实施与例1相同的步骤,得到例4的带拒水拒油层的基材。

[0366] [例5]

[0367] 将碱灰(Soda Ash Japan公司制)的添加量设为50g,将二氧化硅颗粒SC5500-SQ(商品名、ADMATECH公司制)的添加量设为250g,实施与例2相同的步骤,得到烧结体4。使用烧结体3,除此之外,实施与例1相同的步骤,得到例5的带拒水拒油层的基材。

[0368] [例6]

[0369] 作为基底层的蒸镀材料,使用按照以下的步骤而得到的烧结体5,除此之外,实施与例1相同的步骤,得到例6的带拒水拒油层的基材。

[0370] 向EL-1中添加氧化镁(和光纯药工业公司制、MgO)7.5g、二氧化硅颗粒SC5500-SQ(商品名、ADMATECH公司制)250g,以2400rpm搅拌混合30秒钟。将搅拌速度变更为4800rpm,边搅拌边添加蒸馏水40.2g,进而以4800rpm搅拌60秒钟。最后以1200rpm搅拌60秒钟。将所

得颗粒从EL-1中取出，在150℃下干燥30分钟后，在1,150℃下烧成1小时，得到烧结体5。

[0371] [例7]

[0372] 作为基底层的蒸镀材料，使用按照以下的步骤而得到的烧结体6，除此之外，实施与例1相同的步骤，得到例7的带拒水拒油层的基材。

[0373] 向EL-1中添加硼酸颗粒(Optibor：制品名、早川商事公司制)7.5g、二氧化硅颗粒SC5500-SQ(商品名、ADMATECH公司制)250g，以2400rpm搅拌混合30秒钟。将搅拌速度变更为4800rpm，边搅拌边添加蒸馏水40.2g，进而以4800rpm搅拌60秒钟。最后以1200rpm搅拌60秒钟。将所得颗粒从EL-1中取出，在150℃下干燥30分钟后，在1150℃下煅烧1小时而得到烧结体6。

[0374] [例8]

[0375] 作为蒸镀材料(蒸镀源)，配置化合物(A-2)0.12g，除此之外，与例1同样操作，形成例8的带拒水拒油层的基材。

[0376] [例9]

[0377] 作为蒸镀材料(蒸镀源)，配置化合物(A-2)0.15g，除此之外，与例3同样地使用烧结体2，形成例9的带拒水拒油层的基材。

[0378] [例10]

[0379] 作为蒸镀材料(蒸镀源)，配置化合物(A-2)0.15g，除此之外，与例7同样地使用烧结体7，形成例10的带拒水拒油层的基材。

[0380] [例11]

[0381] 作为蒸镀材料(蒸镀源)，配置化合物(A-3)0.16g，除此之外，与例1同样操作，形成例11的带拒水拒油层的基材。

[0382] [例12]

[0383] 作为蒸镀材料(蒸镀源)，配置化合物(A-3)0.14g，除此之外，与例3同样操作，形成例12的带拒水拒油层的基材。

[0384] [物性和评价]

[0385] (基底层中的各元素的含量)

[0386] 通过使用$C_{60}$离子溅射的X射线光电子能谱法(XPS)，获取各元素的摩尔浓度(摩尔%)的深度方向曲线。此处，关于通过XPS分析而检测到的源自拒水拒油层的氟相对于全部元素的摩尔浓度(摩尔%)，从带拒水拒油层的基材的深度方向曲线的表面侧考虑，将氟的摩尔浓度成为10摩尔%以下的点作为起点A。另外，通过XPS分析而检测到的仅存在于基材的任意元素相对于全部元素的摩尔浓度(摩尔%)以首次超过基材中的摩尔浓度(摩尔%)的30%的点作为终点B。将从该起点A起至终点B为止定义为基底层，计算基底层中的对象元素的摩尔浓度(摩尔%)的平均值相对于硅的摩尔浓度(摩尔%)的平均值之比。

[0387] <装置>

[0388] X射线光电子能谱分析装置：ULVAC-PHI公司制的ESCA-5500

[0389] <测定条件>

[0390] X射线源：单色化AlKα射线

[0391] 光电子检测角度：相对于试样面为75度

[0392] 通能：117.4eV

[0393] 步骤能量(step energy):0.5eV/step

[0394] 溅射离子:加速电压为10kV的$C_{60}$离子

[0395] 溅射枪的光栅尺寸:$3\times3mm^2$

[0396] 溅射间隔:0.4分钟

[0397] 溅射枪的硅晶片上的热氧化膜($SiO_2$膜)的溅射速率:2.20nm/分钟

[0398] 测定间距:0.88nm(硅晶片上的热氧化膜换算)

[0399] <接触角的测定方法>

[0400] 针对放置在拒水拒油层表面上的约2μL蒸馏水的接触角,使用接触角测定装置(协和界面科学公司制、DM-500)进行测定。在拒水拒油层表面上的5个不同部位进行测定,计算其平均值。在接触角的计算中,使用2θ法。

[0401] <初始接触角>

[0402] 关于拒水拒油层,利用上述测定方法来测定初始水接触角。评价基准如下所示。

[0403] 初始水接触角:

[0404] ○(优):115度以上。

[0405] △(合格):105度以上且小于115度。

[0406] ×(不合格):小于105度。

[0407] <耐摩擦性(钢丝棉)>

[0408] 针对拒水拒油层,按照JIS L0849:2013(ISO 105-X12:2001),使用往复式横动试验机(KNT公司制),使钢丝棉BONSTAR(#0000)在压力:98.07kPa、速度:320cm/分钟的条件下往返1万次后,测定水接触角。摩擦后的拒水性(水接触角)的降低越小,则由摩擦导致的性能降低越小,耐摩擦性越优异。评价基准如下所述。

[0409] ◎(极好):往返1万次后的水接触角的变化小于1度。

[0410] ○(优):往返1万次后的水接触角的变化为1度以上且小于2度。

[0411] □(良):往返1万次后的水接触角的变化为2度以上且小于3度。

[0412] △(合格):往返1万次后的水接触角的变化为3度以上且小于4度。

[0413] ×(不合格):往返1万次后的水接触角的变化为4度以上。

[0414] 针对上述各例,进行上述物性测定和评价试验。将评价结果示于表1-1和表1-2。

[0415] [表1-1]

[0416]

| 例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 拒水拒油层 | | | | | | |
| 化合物 | (A-1) | (A-1) | (A-1) | (A-1) | (A-1) | (A-1) |
| 基底层 | | | | | | |
| 特定元素 | — | Na | Na | Na | Na | Mg |
| 特定元素/硅（摩尔比） | 检测下限以下 | 0.01 | 0.43 | 1.60 | 2.92 | 0.43 |
| 初始接触角 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐摩擦性 | × | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |

[0417] [表1-2]

[0418]

| 例 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 拒水拒油层 | | | | | | |
| 化合物 | (A-1) | (A-2) | (A-2) | (A-2) | (A-3) | (A-3) |
| 基底层 | | | | | | |
| 特定元素 | B | — | Na | B | — | Na |
| 特定元素/硅（摩尔比） | 0.41 | 检测下限以下 | 0.43 | 0.41 | 检测下限以下 | 0.43 |
| 初始接触角 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 耐摩擦性 | □ | × | △ | △ | × | ◎ |

[0419] 如表1所示那样，基底层包含特定元素、拒水拒油层由化合物(A1)(即化合物(A-1))或化合物(A2)(即化合物(A-3))的水解缩合物形成的例2～7、12均是初始水接触角为合格以上，耐磨耗性为良以上。基底层不含特定元素的例1、8、11均是耐磨耗性不合格。基底层包含特定元素，但拒水拒油层使用除化合物(A1)和化合物(A2)之外的化合物(即化合物(A-2))而形成的例9、10的耐磨耗性合格，但不充分。基底层包含第1族元素(Na)、第2族元素(Mg)作为特定元素的例2～6、12的耐磨耗性为优以上。基底层包含第1族元素(Na)作为特定元素，且基底层中的特定元素的总摩尔浓度相对于硅的摩尔浓度之比为0.02～2.90的例3、4、12的耐磨耗性极好。拒水拒油层由化合物(A1)的水解缩合物形成的例2～7的初始水接触角为优。

[0420] 需要说明的是，将2020年09月16日申请的日本专利申请2020-155248号的说明书、权利要求书、摘要和附图的全部内容援引至此，作为本发明说明书的公开内容而引入。

[0421] 附图标记说明

[0422] 10 带拒水拒油层的基材

[0423] 12 基材

[0424] 14 基底层

[0425] 16 拒水拒油层

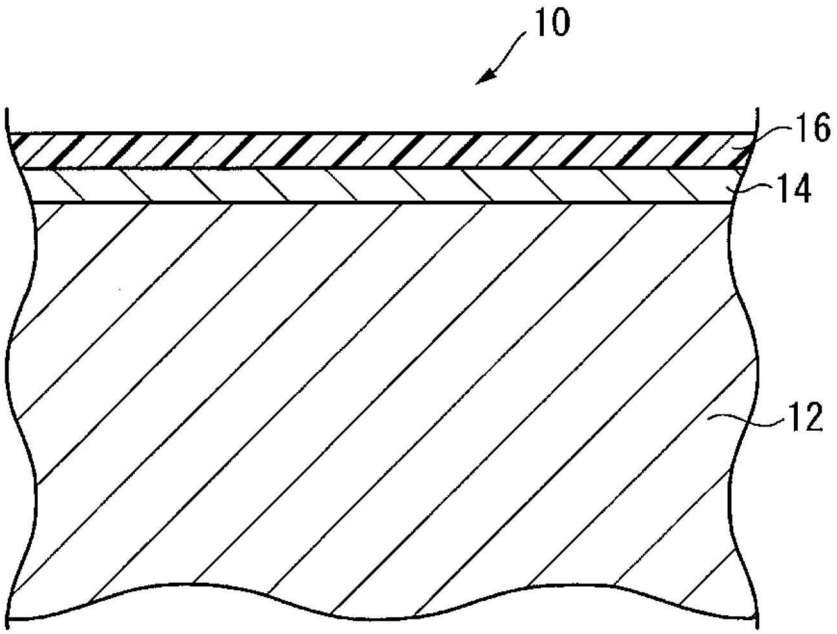



图1