



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117545732 A

(43) 申请公布日 2024.02.09

(21) 申请号 202280042592.6

岸川洋介 山内昭佳

(22) 申请日 2022.06.16

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(30) 优先权数据

2021-101149 2021.06.17 JP

专利代理师 龙淳 王磊

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.14

(51) Int.Cl.

C07C 43/205 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/024222 2022.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/265084 JA 2022.12.22

(71) 申请人 国立大学法人京都大学

地址 日本京都府

申请人 大金工业株式会社

(72) 发明人 生越友树 大西克知 山口修平

盐谷优子 小森政二 青山博一

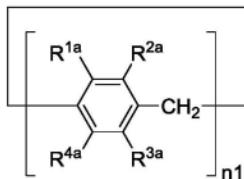
权利要求书6页 说明书23页

(54) 发明名称

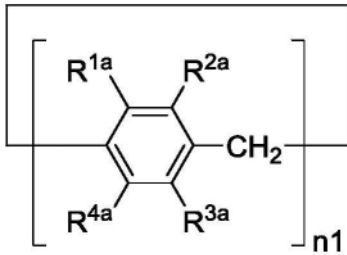
含氟柱芳烃

(57) 摘要

本发明提供下述式(1A)(式中,各符号如说明书中所述。)所示的化合物。



1. 下述式 (1A) 所示的化合物:



式中:

R^{1a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

R^{2a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

R^{3a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

R^{4a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

其中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 中的至少 1 个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数 2 以上的有机基团,

n_1 为 4 ~ 20 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于:

R^{1a} 和 R^{3a} 分别独立地为有机基团,

其中, R^{1a} 和 R^{3a} 中的至少 1 个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数 2 以上的有机基团,

或者

R^{2a} 和 R^{4a} 分别独立地为有机基团,

其中, R^{2a} 和 R^{4a} 中的至少 1 个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数 2 以上的有机基团。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其特征在于:

R^{1a} 和 R^{3a} 分别独立地为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数 2 以上的有机基团, 或者

R^{2a} 和 R^{4a} 分别独立地为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数 2 以上的有机基团。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的化合物, 其特征在于:

R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子, 或者

R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的化合物, 其特征在于:

n_1 为 4 ~ 6 的整数。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的化合物, 其特征在于:

所述具有氟代烷基的碳原子数 2 以上的有机基团为 $-(O_{p1}-R^{11a}_{q1})-Rf^a$,

R^{11a} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基或 $-CONH-$,

Rf^a 为 C_{1-10} 氟代烷基,

p_1 为 0 ~ 2 的整数,

q_1 为 0 ~ 3 的整数,

$(O_{p1}-R^{11a}_{q1})$ 中, 0 和 R^{11a} 的存在顺序不受限定。

7. 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的化合物, 其特征在于:

所述具有氟代烷基的碳原子数 2 以上的有机基团为 $-O-R^{11a}-(O-R^{11a})_{r1}-Rf^a$,

R^{11a} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基或 $-CONH-$,

Rf^a为C₁₋₁₀氟代烷基,

r1为0或1。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的化合物,其特征在于:

所述氟代烷基为全氟烷基。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的化合物,其特征在于:

R^{1a}和R^{3a}为 $-O-R^{11a}-(O-R^{11a})_{r1}-Rf^a$, R^{2a}和R^{4a}为氢原子,或者

R^{2a}和R^{4a}为 $-O-R^{11a}-(O-R^{11a})_{r1}-Rf^a$, R^{1a}和R^{3a}为氢原子,

R^{11a}分别独立地为C₁₋₁₀亚烷基或 $-CONH-$,

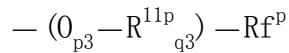
Rf^a为C₁₋₁₀全氟烷基,

r1为0或1,

n1为4~6的整数。

10. 如权利要求1~5中任一项所述的化合物,其特征在于:

所述具有氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团为下述式所示的基团:



式中:

R^{11p}在每次出现时分别独立地为C₁₋₁₀亚烷基,

Rf^p为1~5个苯基,

p3为0~2的整数,

q3为0~3的整数,

(O_{p3}-R^{11p}_{q3})中,0和R^{11p}的存在顺序不受限定。

11. 如权利要求1~5中任一项所述的化合物,其特征在于:

所述具有氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团为下述式所示的基团:



式中:

R^{11p}在每次出现时分别独立地为C₁₋₁₀亚烷基,

Rf^p为取代有1~5个氟的苯基。

12. 如权利要求1~5中任一项所述的化合物,其特征在于:

R^{1a}和R^{3a}为 $-O-R^{11p}-Rf^p$, R^{2a}和R^{4a}为氢原子,或者

R^{2a}和R^{4a}为 $-O-R^{11p}-Rf^p$, R^{1a}和R^{3a}为氢原子,

R^{11p}分别独立地为C₁₋₆亚烷基,

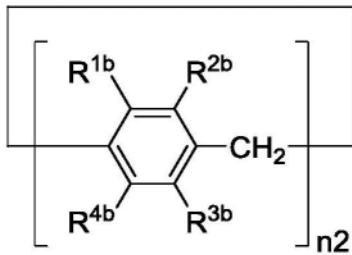
Rf^p为取代有1~5个氟的苯基,

n1为4~6的整数。

13. 如权利要求1~12中任一项所述的化合物,其特征在于:

成膜时膜对水的静态接触角为80°以上。

14. 下述式(1B)所示的化合物:



式中：

R^{1b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

R^{2b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

R^{3b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

R^{4b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

其中， R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 中的至少1个为具有氟原子的有机基团，该具有氟原子的有机基团的SP值为8.0以下，

n_2 为4~20的整数。

15. 如权利要求14所述的化合物，其特征在于：

R^{1b} 和 R^{3b} 分别独立地为有机基团，

其中， R^{1b} 和 R^{3b} 中的至少1个是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团，或者

R^{2b} 和 R^{4b} 分别独立地为有机基团，

其中， R^{2b} 和 R^{4b} 中的至少1个是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团。

16. 如权利要求14或15所述的化合物，其特征在于：

R^{1b} 和 R^{3b} 分别独立地是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团，或者

R^{2b} 和 R^{4b} 分别独立地是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团。

17. 如权利要求14~16中任一项所述的化合物，其特征在于：

R^{2b} 和 R^{4b} 为氢原子，或者

R^{1b} 和 R^{3b} 为氢原子。

18. 如权利要求14~17中任一项所述的化合物，其特征在于：

n_2 为4~6的整数。

19. 如权利要求14~18中任一项所述的化合物，其特征在于：

所述具有氟原子的有机基团的SP值为4.0~7.5。

20. 如权利要求14~19中任一项所述的化合物，其特征在于：

所述具有氟原子的有机基团具有 C_{1-10} 氟代烷基。

21. 如权利要求20所述的化合物，其特征在于：

所述 C_{1-10} 氟代烷基为 C_{1-10} 全氟烷基。

22. 如权利要求14~21中任一项所述的化合物，其特征在于：

R^{1b} 和 R^{3b} 为 $-O-R^{11b}-(O-R^{11b})_{r_2}-Rf^b$ ， R^{2b} 和 R^{4b} 为氢原子，或者

R^{2b} 和 R^{4b} 为 $-O-R^{11b}-(O-R^{11b})_{r_2}-Rf^b$ ， R^{1b} 和 R^{3b} 为氢原子，

R^{11b} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基，

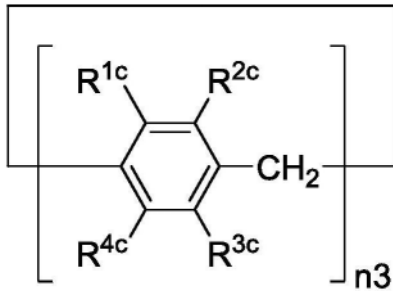
Rf^b 为 C_{1-10} 全氟烷基，

r_2 为0或1，

n_2 为4~6的整数。

23. 如权利要求14~22中任一项所述的化合物,其特征在于:
成膜时膜对水的静态接触角为 80° 以上。

24. 下述式(1C)所示的化合物:



式中:

R^{1c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

R^{2c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

R^{3c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

R^{4c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

其中, R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 和 R^{4c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团,
 n_3 为4~20的整数。

25. 如权利要求24所述的化合物,其特征在于:

R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为有机基团,

其中, R^{1c} 和 R^{3c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团,或者

R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为有机基团,

其中, R^{2c} 和 R^{4c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团。

26. 如权利要求24或25所述的化合物,其特征在于:

R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团,

R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团。

27. 如权利要求24~26中任一项所述的化合物,其特征在于:

所述长链烷基的碳原子数为17~30。

28. 如权利要求24~27中任一项所述的化合物,其特征在于:

R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为 $-O-R^{12c}$,或者

R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为 $-O-R^{12c}$,

R^{12c} 为 C_{17-30} 烷基。

29. 如权利要求24~28中任一项所述的化合物,其特征在于:

R^{2c} 和 R^{4c} 为氢原子,或者

R^{1c} 和 R^{3c} 为氢原子。

30. 如权利要求24~29中任一项所述的化合物,其特征在于:

n_3 为4~6的整数。

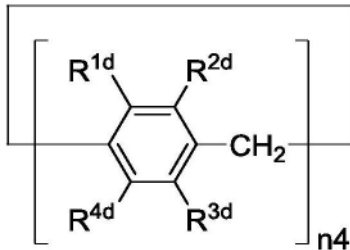
31. 如权利要求24~30中任一项所述的化合物,其特征在于:

R^{1c} 和 R^{3c} 为 $-O-R^{12c}$, R^{2c} 和 R^{4c} 为氢原子,或者

R^{2c} 和 R^{4c} 为 $-O-R^{12c}$, R^{1c} 和 R^{3c} 为氢原子,
 R^{12c} 为 C_{17-30} 烷基,
 n_3 为4~6的整数。

32. 如权利要求24~31中任一项所述的化合物,其特征在于:
 成膜时膜对水的静态接触角为 80° 以上。

33. 下述式(1D)所示的化合物:



式中:

R^{1d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
 R^{2d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
 R^{3d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
 R^{4d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
 其中, R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 、和 R^{4d} 中的至少1个为具有烷基的有机基团,该烷基的SP值为8.2以上,
 n_4 为4~20的整数。

34. 如权利要求33所述的化合物,其特征在于:

R^{1d} 和 R^{3d} 分别独立地为有机基团,
 其中, R^{1d} 和 R^{3d} 中的至少1个是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团,或者
 R^{2d} 和 R^{4d} 分别独立地为有机基团,
 其中, R^{2d} 和 R^{4d} 中的至少1个是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团。

35. 如权利要求33或34所述的化合物,其特征在于:

R^{1d} 和 R^{3d} 分别独立地是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团,或者
 R^{2d} 和 R^{4d} 分别独立地是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团。

36. 如权利要求33~35中任一项所述的化合物,其特征在于:

R^{2d} 和 R^{4d} 为氢原子,或者
 R^{1d} 和 R^{3d} 为氢原子。

37. 如权利要求33~36中任一项所述的化合物,其特征在于:
 n_4 为4~6的整数。

38. 如权利要求33~37中任一项所述的化合物,其特征在于:
 所述烷基的SP值为8.2~8.4。

39. 如权利要求33~38中任一项所述的化合物,其特征在于:

R^{1d} 和 R^{3d} 为 $-O-R^{12d}$, R^{2d} 和 R^{4d} 为氢原子,或者
 R^{2d} 和 R^{4d} 为 $-O-R^{12d}$, R^{1d} 和 R^{3d} 为氢原子,
 R^{12d} 为 C_{17-30} 烷基,
 n_4 为4~6的整数。

40. 如权利要求33~39中任一项所述的化合物,其特征在于:
成膜时膜对水的静态接触角为80°以上。

41. 含有权利要求1~40中任一项所述的化合物中的至少1种的组合物。

42. 权利要求1~40中任一项所述的化合物的成型体。

43. 由权利要求41所述的组合物形成的成型体。

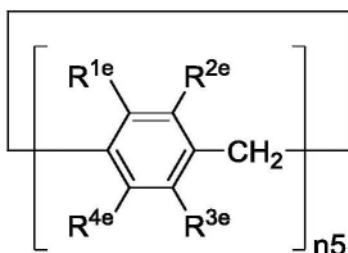
44. 如权利要求42或43所述的成型体,其为膜。

45. 一种材料,其特征在于:

包含用权利要求1~40中任一项所述的化合物、或权利要求41所述的组合物进行了处理的基材。

46. 一种拨液性组合物,其特征在于:

含有下述式(1E)所示的柱芳烃和烃化合物:



式中:

R^{1e}、R^{2e}、R^{3e}和R^{4e}分别独立地为氢原子或有机基团,

n5为5或6。

47. 如权利要求46所述的拨液性组合物,其特征在于:

所述有机基团为碳原子数1~30的有机基团。

48. 如权利要求46或47所述的拨液性组合物,其特征在于:还含有溶剂。

含氟柱芳烃

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟柱芳烃。

背景技术

[0002] 作为环状化合物,已知有柱芳烃、冠醚、环糊精、杯芳烃、葫芦脲这样的化合物。其中,具有对称的柱状结构的柱芳烃由于具有可以作为能够掺入客体分子的主体分子发挥作用等各种特性而受到关注(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2015—221893号公报

发明内容

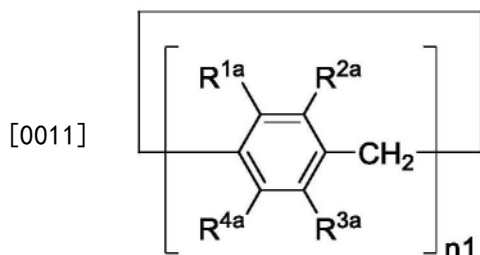
[0006] 发明所要解决的技术问题

[0007] 本发明的目的在于提供一种具有良好的拨水性的新型的柱芳烃、特别是具有氟原子的新型的柱芳烃。

[0008] 用于解决技术方案的技术方案

[0009] 本发明包括以下方案。

[0010] [1]下述式(1A)所示的化合物:



[0012] [式中:

[0013] R^{1a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0014] R^{2a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0015] R^{3a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0016] R^{4a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0017] 其中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 中的至少1个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团,

[0018] n_1 为4~20的整数。]

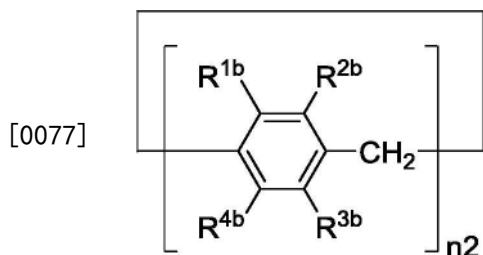
[0019] [2]如上述[1]所述的化合物,其中,

[0020] R^{1a} 和 R^{3a} 分别独立地为有机基团,

[0021] 其中, R^{1a} 和 R^{3a} 中的至少1个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团,或者

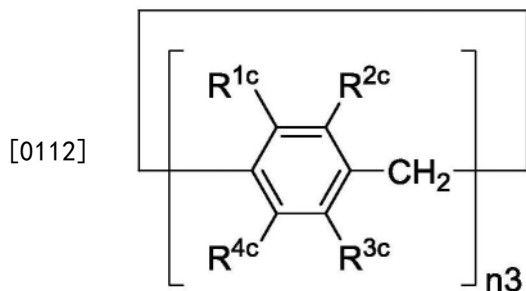
- [0022] R^{2a} 和 R^{4a} 分别独立地为有机基团，
- [0023] 其中， R^{2a} 和 R^{4a} 中的至少1个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团。
- [0024] [3]如上述[1]或[2]所述的化合物，其中，
- [0025] R^{1a} 和 R^{3a} 分别独立地为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团，或者
- [0026] R^{2a} 和 R^{4a} 分别独立地为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团。
- [0027] [4]如上述[1]～[3]中任一项所述的化合物，其中，
- [0028] R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子，或者
- [0029] R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子。
- [0030] [5]如上述[1]～[4]中任一项所述的化合物，其中，
- [0031] n_1 为4～6的整数。
- [0032] [6]如上述[1]～[5]中任一项所述的化合物，其中，
- [0033] 上述具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团为 $-(O_{p_1}-R^{11a}_{q_1})-Rf^a$ ，
- [0034] R^{11a} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基或 $-CONH-$ ，
- [0035] Rf^a 为 C_{1-10} 氟代烷基，
- [0036] p_1 为0～2的整数，
- [0037] q_1 为0～3的整数，
- [0038] $(O_{p_1}-R^{11a}_{q_1})$ 中，0和 R^{11a} 的存在顺序不受限定。
- [0039] [7]如上述[1]～[6]中任一项所述的化合物，其中，
- [0040] 上述具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团为 $-O-R^{11a}-(O-R^{11a})_{r_1}-Rf^a$ ，
- [0041] R^{11a} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基或 $-CONH-$ ，
- [0042] Rf^a 为 C_{1-10} 氟代烷基，
- [0043] r_1 为0或1。
- [0044] [8]如上述[1]～[7]中任一项所述的化合物，其中，
- [0045] 上述氟代烷基为全氟烷基。
- [0046] [9]如上述[1]～[8]中任一项所述的化合物，其中，
- [0047] R^{1a} 和 R^{3a} 为 $-O-R^{11a}-(O-R^{11a})_{r_1}-Rf^a$ ， R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子，或者
- [0048] R^{2a} 和 R^{4a} 为 $-O-R^{11a}-(O-R^{11a})_{r_1}-Rf^a$ ， R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子，
- [0049] R^{11a} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基或 $-CONH-$ ，
- [0050] Rf^a 为 C_{1-10} 全氟烷基，
- [0051] r_1 为0或1，
- [0052] n_1 为4～6的整数。
- [0053] [10]如上述[1]～[5]中任一项所述的化合物，其中，
- [0054] 上述具有氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团为下述式所示的基团：
- [0055] $-(O_{p_3}-R^{11p}_{q_3})-Rf^p$
- [0056] [式中：
- [0057] R^{11p} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基，
- [0058] Rf^p 为1～5个苯基，

- [0059] p3为0~2的整数,
 [0060] q3为0~3的整数,
 [0061] ($O_{p3}-R^{11p}_{q3}$)中,0和 R^{11p} 的存在顺序不受限定。]
 [0062] [11]如上述[1]~[5]中任一项所述的化合物,其中,
 [0063] 上述具有氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团为下述式所示的基团:
 [0064] $-O-R^{11p}-Rf^p$
 [0065] [式中:
 [0066] R^{11p} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基,
 [0067] Rf^p 为取代有1~5个氟的苯基。]
 [0068] [12]如上述[1]~[5]中任一项所述的化合物,其中,
 [0069] R^{1a} 和 R^{3a} 为 $-O-R^{11p}-Rf^p$, R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子,或者
 [0070] R^{2a} 和 R^{4a} 为 $-O-R^{11p}-Rf^p$, R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子,
 [0071] R^{11p} 分别独立地为 C_{1-6} 亚烷基,
 [0072] Rf^p 为取代有1~5个氟的苯基,
 [0073] n1为4~6的整数。
 [0074] [13]如上述[1]~[12]中任一项所述的化合物,其中,
 [0075] 成膜时膜对水的静态接触角为 80° 以上。
 [0076] [14]下述式(1B)所示的化合物:



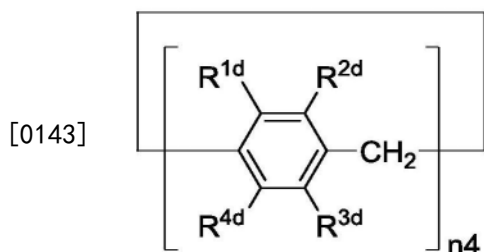
- [0078] [式中:
 [0079] R^{1b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
 [0080] R^{2b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
 [0081] R^{3b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
 [0082] R^{4b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
 [0083] 其中, R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 中的至少1个为具有氟原子的有机基团,该具有氟原子的有机基团的SP值为8.0以下,
 [0084] n2为4~20的整数。]
 [0085] [15]如上述[14]所述的化合物,其中,
 [0086] R^{1b} 和 R^{3b} 分别独立地为有机基团,
 [0087] 其中, R^{1b} 和 R^{3b} 中的至少1个是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团,或者
 [0088] R^{2b} 和 R^{4b} 分别独立地为有机基团,
 [0089] 其中, R^{2b} 和 R^{4b} 中的至少1个是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团。
 [0090] [16]如上述[14]或[15]所述的化合物,其中,
 [0091] R^{1b} 和 R^{3b} 分别独立地是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团,或者

- [0092] R^{2b} 和 R^{4b} 分别独立地是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团。
- [0093] [17]如上述[14]~[16]中任一项所述的化合物,其中, R^{2b} 和 R^{4b} 为氢原子,或者
- [0094] R^{1b} 和 R^{3b} 为氢原子。
- [0095] [18]如上述[14]~[17]中任一项所述的化合物,其中, n_2 为4~6的整数。
- [0096] [19]如上述[14]~[18]中任一项所述的化合物,其中,
- [0097] 上述具有氟原子的有机基团的SP值为4.0~7.5。
- [0098] [20]如上述[14]~[19]中任一项所述的化合物,其中,
- [0099] 上述具有氟原子的有机基团具有 C_{1-10} 氟代烷基。
- [0100] [21]如上述[30]所述的化合物,其中,
- [0101] 上述 C_{1-10} 氟代烷基为 C_{1-10} 全氟烷基。
- [0102] [22]如上述[14]~[21]中任一项所述的化合物,其中,
- [0103] R^{1b} 和 R^{3b} 为 $-O-R^{11b}-(O-R^{11b})_{r_2}-Rf^b$, R^{2b} 和 R^{4b} 为氢原子,或者
- [0104] R^{2b} 和 R^{4b} 为 $-O-R^{11b}-(O-R^{11b})_{r_2}-Rf^b$, R^{1b} 和 R^{3b} 为氢原子,
- [0105] R^{11b} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基,
- [0106] Rf^b 为 C_{1-10} 全氟烷基,
- [0107] r_2 为0或1,
- [0108] n_2 为4~6的整数。
- [0109] [23]如上述[14]~[22]中任一项所述的化合物,其中,
- [0110] 成膜时膜对水的静态接触角为 80° 以上。
- [0111] [24]下述式(1C)所示的化合物:



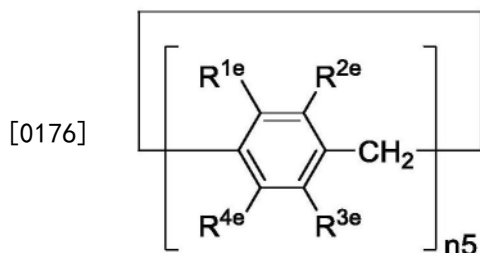
- [0113] [式中:
- [0114] R^{1c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
- [0115] R^{2c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
- [0116] R^{3c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
- [0117] R^{4c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,
- [0118] 其中, R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 和 R^{4c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团,
- [0119] n_3 为4~20的整数。]
- [0120] [25]如上述[24]所述的化合物,其中,
- [0121] R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为有机基团,
- [0122] 其中, R^{1c} 和 R^{3c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团,或者

- [0123] R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为有机基团，
 [0124] 其中， R^{2c} 和 R^{4c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团。
 [0125] [26]如上述[24]或[25]所述的化合物，其中，
 [0126] R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团，
 [0127] R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团。
 [0128] [27]如上述[24]~[26]中任一项所述的化合物，其中，
 [0129] 上述长链烷基的碳原子数为17~30。
 [0130] [28]如上述[24]~[27]中任一项所述的化合物，其中， R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为— $O-R^{12c}$ ，或者
 [0131] R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为— $O-R^{12c}$ ，
 [0132] R^{12c} 为 C_{17-30} 烷基。
 [0133] [29]如上述[24]~[28]中任一项所述的化合物，其中， R^{2c} 和 R^{4c} 为氢原子，或者
 [0134] R^{1c} 和 R^{3c} 为氢原子。
 [0135] [30]如上述[24]~[29]中任一项所述的化合物，其中， n_3 为4~6的整数。
 [0136] [31]如上述[24]~[30]中任一项所述的化合物，其中， R^{1c} 和 R^{3c} 为— $O-R^{12c}$ ， R^{2c} 和 R^{4c} 为氢原子，或者
 [0137] R^{2c} 和 R^{4c} 为— $O-R^{12c}$ ， R^{1c} 和 R^{3c} 为氢原子，
 [0138] R^{12c} 为 C_{17-30} 烷基，
 [0139] n_3 为4~6的整数。
 [0140] [32]如上述[24]~[31]中任一项所述的化合物，其中，
 [0141] 成膜时膜对水的静态接触角为 80° 以上。
 [0142] [33]下述式(1D)所示的化合物：



- [0144] [式中：
 [0145] R^{1d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，
 [0146] R^{2d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，
 [0147] R^{3d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，
 [0148] R^{4d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，
 [0149] 其中， R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 和 R^{4d} 中的至少1个为具有烷基的有机基团，该烷基的SP值为8.2以上，
 [0150] n_4 为4~20的整数。]
 [0151] [34]如上述[33]所述的化合物，其中，
 [0152] R^{1d} 和 R^{3d} 分别独立地为有机基团，
 [0153] 其中， R^{1d} 和 R^{3d} 中的至少1个是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团，或者

- [0154] R^{2d} 和 R^{4d} 分别独立地为有机基团，
- [0155] 其中， R^{2d} 和 R^{4d} 中的至少1个是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团
- [0156] [35]如上述[33]或[34]所述的化合物，其中，
- [0157] R^{1d} 和 R^{3d} 分别独立地是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团，或者
- [0158] R^{2d} 和 R^{4d} 分别独立地是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团。
- [0159] [36]如上述[33]~[35]中任一项所述的化合物，其中， R^{2d} 和 R^{4d} 为氢原子，或者
- [0160] R^{1d} 和 R^{3d} 为氢原子。
- [0161] [37]如上述[33]~[36]中任一项所述的化合物，其中， n_4 为4~6的整数。
- [0162] [38]如上述[33]~[37]中任一项所述的化合物，其中，
- [0163] 上述烷基的SP值为8.2~8.4。
- [0164] [39]如上述[33]~[38]中任一项所述的化合物，其中， R^{1d} 和 R^{3d} 为 $-O-R^{12d}$ ， R^{2d} 和 R^{4d} 为氢原子，或者
- [0165] R^{2d} 和 R^{4d} 为 $-O-R^{12d}$ ， R^{1d} 和 R^{3d} 为氢原子，
- [0166] R^{12d} 为 C_{17-30} 烷基，
- [0167] n_4 为4~6的整数。
- [0168] [40]如上述[33]~[39]中任一项所述的化合物，其中，
- [0169] 成膜时膜对水的静态接触角为 80° 以上。
- [0170] [41]含有上述[1]~[40]中任一项所述的化合物中的至少1种的组合物。
- [0171] [42]上述[1]~[40]中任一项所述的化合物的成型体。
- [0172] [43]由上述[41]所述的组合物形成的成型体。
- [0173] [44]如上述[42]或[43]所述的成型体，其为膜。
- [0174] [45]一种材料，其包含用上述[1]~[40]中任一项所述的化合物、或上述[41]所述的组合物进行了处理的基材。
- [0175] [46]一种拨液性组合物，其含有下述式(1E)所示的柱芳烃和烃化合物：



- [0177] [式中：
- [0178] R^{1e} 、 R^{2e} 、 R^{3e} 和 R^{4e} 分别独立地为氢原子或有机基团，
- [0179] n_5 为5或6。]
- [0180] [47]如上述[46]所述的拨液性组合物，其中，
- [0181] 上述有机基团为碳原子数1~30的有机基团。
- [0182] [48]如上述[46]或[47]所述的拨液性组合物，其还含有溶剂。
- [0183] 发明的效果
- [0184] 根据本发明，能够提供含氟柱芳烃。

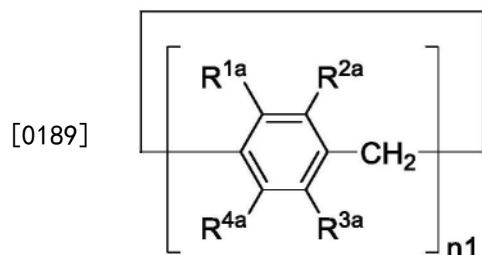
具体实施方式

[0185] 在本说明书中使用“一价的有机基团”是指含有碳的1价基团。作为1价的有机基团,没有特别限定,可以为烃基或其衍生物。烃基的衍生物是指在烃基的末端或分子链中具有1个或1个以上的N、O、S、Si、酰胺、磺酰基、硅氧烷基、羰基、羧基等的基团。另外,单独表示为“有机基团”时,是指1价的有机基团。

[0186] 在本说明书中使用“烃基”是包含碳和氢的基团,是指从烃脱离了1个氢原子的基团。作为这样的烃基,没有特别限定,可以列举可以被1个或1个以上的取代基取代的、 C_{1-20} 烃基、例如脂肪族烃基、芳香族烃基等。上述“脂肪族烃基”可以是直链状、支链状或环状的任一种,也可以为饱和或不饱和的任一种。另外,烃基可以包含1个或1个以上的环结构。

[0187] 在本说明书中使用,作为“烃基”的取代基,没有特别限定,例如,可以列举卤素原子、可以被1个或1个以上的卤素原子取代的、选自 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 不饱和环烷基、5~10元的杂环基、5~10元的不饱和杂环基、 C_{6-10} 芳基和5~10元的杂芳基中的1个或1个以上的基团。

[0188] 在第一方式中,本发明提供下述式(1A)所示的化合物:



[0190] [式中:

[0191] R^{1a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0192] R^{2a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0193] R^{3a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0194] R^{4a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0195] 其中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 中的至少1个为具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团,

[0196] n_1 为4~20的整数。]

[0197] 上述式(1A)中, R^{1a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^{2a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^{3a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^{4a} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 中的至少1个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团。在一个方式中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 中的至少1个为具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团。

[0198] 通过使式(1A)所示的化合物包含具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团,可以具有高的相容性、耐热性和拨水拨油性。

[0199] 作为上述有机基团,可以列举包含可以被取代基取代的、烷基、烷基氧基、烷基醚基、甲苯磺酰基、三氟甲磺酰基或苯基等的基团。

[0200] 作为上述取代基,没有特别限定,例如,可以列举卤素原子、可以被1个或1个以上的卤素原子取代的、选自 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 不饱和环烷基、5~

10元的杂环基、5~10元的不饱和杂环基、 C_{6-10} 芳基和5~10元的杂芳基以及反应性官能团中的1个或1个以上的基团。

[0201] 作为上述反应性官能团,没有特别限定,例如,可以列举羟基、氨基、羧基、硫醇基、异氰酸酯基、乙烯基、乙炔基、腈基、环氧基等。

[0202] 上述烷基优选为 C_{1-30} 烷基。这样的烷基可以为直链,也可以为支链。在一个方式中, C_{1-30} 烷基可以为 C_{1-20} 烷基、优选为 C_{1-10} 烷基、更优选为 C_{1-30} 烷基。在另外的方式中, C_{1-30} 烷基可以为 C_{17-30} 烷基、优选为 C_{18-30} 烷基、更优选为 C_{26-30} 烷基。

[0203] 上述烷基氧基典型地为 $-O-R^{31}$ (式中, R^{31} 为烷基。)所示的基团。

[0204] R^{31} 中的烷基可以被上述取代基取代,优选可以被氟原子取代。这样的烷基优选为可以被氟原子取代的 C_{1-30} 烷基。这样的烷基可以为直链,也可以为支链。在一个方式中, C_{1-30} 烷基可以为 C_{1-20} 烷基、优选为 C_{1-10} 烷基、更优选为 C_{1-30} 烷基。

[0205] R^{31} 优选为 $-R^{32}-R^{33}$ (式中, R^{32} 为非取代的 C_{1-30} 亚烷基、优选为 C_{1-20} 亚烷基、更优选为 C_{1-10} 亚烷基, R^{33} 为 C_{1-10} 全氟烷基、优选为 C_{1-6} 全氟烷基。)所示的基团。

[0206] 上述烷基醚基为在上述烷基的分子链中具有1个以上的醚性氧原子的化合物。这样的烷基醚基典型地为 $-R^{36}-R^{37}-(O-R^{38})_m-R^{39}$ 所示的基团。式中, R^{36} 为单键或氧原子。 R^{37} 为单键或 C_{1-10} 亚烷基。 R^{38} 为 C_{1-10} 亚烷基。 R^{39} 为可以被氟原子取代的 C_{1-10} 烷基。

[0207] 在一个方式中,上述有机基团可以为末端被反应性官能团取代的烷基、烷基氧基或烷基醚基。此外,这样的基团可以进一步由其它取代基取代。

[0208] 在一个方式中, R^{1a} 和 R^{3a} 分别独立地为有机基团, R^{1a} 和 R^{3a} 中的至少1个为具有氟代烷基或氟代苯基、优选具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团,或者, R^{2a} 和 R^{4a} 分别独立地为有机基团, R^{2a} 和 R^{4a} 中的至少1个为具有氟代烷基或氟代苯基、优选具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团。

[0209] 在一个方式中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 的至少2个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团。在一个方式中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 的至少2个为具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团。

[0210] 在一个方式中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 之中的2个为具有氟代烷基或氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团。在一个方式中, R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 和 R^{4a} 之中的2个为具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团。

[0211] 在一个方式中, R^{1a} 和 R^{3a} 分别独立地为具有氟代烷基或氟代苯基、优选具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团,或者, R^{2a} 和 R^{4a} 分别独立地为具有氟代烷基或氟代苯基、优选具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团。

[0212] 在一个方式中, R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子,或者, R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子。

[0213] 在优选的方式中, R^{1a} 和 R^{3a} 分别独立地为具有氟代烷基或氟代苯基、优选具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团, R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子,或者, R^{2a} 和 R^{4a} 分别独立地为具有氟代烷基或氟代苯基、优选具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团, R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子。

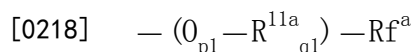
[0214] 在更优选的方式中, R^{1a} 和 R^{3a} 为具有氟代烷基或氟代苯基、优选具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团, R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子,或者, R^{2a} 和 R^{4a} 为具有氟代烷基或氟代苯基、优选具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团, R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子。

[0215] 上述氟代烷基优选为 C_{1-10} 氟代烷基、更优选为 C_{1-6} 氟代烷基。这样的氟代烷基可以

为直链状的,也可以为支链状的,优选为直链状。这样的氟代烷基优选为全氟烷基。

[0216] 上述氟代苯基可以为取代有1~5个氟的苯基,优选为取代有5个氟的苯基。

[0217] 在一个方式中,上述具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团为下述式所示的基团:



[0219] [式中:

[0220] R^{11a} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基或 $-CONH-$,

[0221] Rf^a 为 C_{1-10} 氟代烷基,

[0222] $p1$ 为0~2的整数,

[0223] $q1$ 为0~3的整数,

[0224] ($O_{p1} - R^{11a}_{q1}$)中, 0 和 R^{11a} 的存在顺序不受限定。]

[0225] R^{11a} 中的 C_{1-10} 亚烷基优选为 C_{1-6} 亚烷基、更优选为 C_{2-6} 亚烷基。这样的亚烷基可以为直链状的,也可以为支链状的,优选为直链状。

[0226] 在一个方式中, R^{11a} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基。

[0227] 在另外的方式中, R^{11a} 在每次出现时分别独立地为 $-CONH-$ 。

[0228] Rf^a 中的 C_{1-10} 氟代烷基优选为 C_{1-6} 氟代烷基。这样的氟代烷基可以为直链状的,也可以为支链状的,优选为直链状。这样的氟代烷基优选为全氟烷基。

[0229] $p1$ 为0~2的整数、优选为1或2。在一个方式中, $p1$ 为1。在另外的方式中, $p1$ 为2。

[0230] $q1$ 为0~3的整数、优选为1~3的整数、更优选为1或2。在一个方式中, $q1$ 为1。在另外的方式中, $q1$ 为2。

[0231] 在优选的方式中,上述具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团为 $-O - R^{11a} - (O - R^{11a})_{r1} - Rf^a$ 所示的基团,

[0232] [式中:

[0233] R^{11a} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基或 $-CONH-$,

[0234] Rf^a 为 C_{1-10} 氟代烷基,

[0235] $r1$ 为0或1。]

[0236] 在更优选的方式中,上述具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团为 $-O - R^{11a} - (O - R^{11a})_{r1} - Rf^a$ 所示的基团,

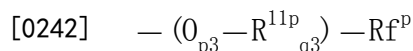
[0237] [式中:

[0238] R^{11a} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基或 $-CONH-$,

[0239] Rf^a 为 C_{1-10} 全氟烷基,

[0240] $r1$ 为0或1。]

[0241] 在一个方式中,上述具有氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团为下述式所示的基团:

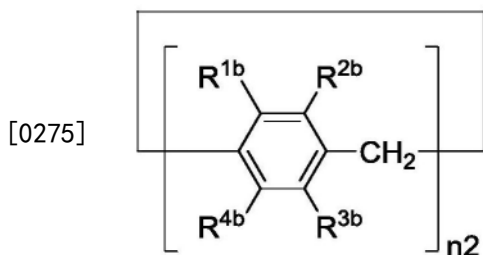


[0243] [式中:

[0244] R^{11p} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基、优选为 C_{1-6} 亚烷基、更优选为 C_{1-3} 亚烷基,

[0245] Rf^p 为取代有1~5个氟、优选取代有5个氟的苯基,

- [0246] p3为0~2的整数,
- [0247] q3为0~3的整数,
- [0248] ($O_{p_3}-R^{11p}_{q_3}$)中,0和 R^{11p} 的存在顺序不受限定。]
- [0249] R^{11p} 中的 C_{1-10} 亚烷基优选为 C_{1-6} 亚烷基、更优选为 C_{1-6} 亚烷基。这样的亚烷基可以为直链状的,也可以为支链状的,优选为直链状。
- [0250] p3为0~2的整数、优选为1或2。在一个方式中,p1为1。在另外的方式中,p1为2。
- [0251] q3为0~3的整数、优选为1~3的整数、更优选为1或2。在一个方式中,q1为1。在另外的方式中,q1为2。
- [0252] 在优选的方式中,上述具有氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团为下述式所示的基团:
- [0253] $-O-R^{11p}-Rf^p$
- [0254] [式中:
- [0255] R^{11p} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基、优选为 C_{1-6} 亚烷基、更优选为 C_{1-3} 亚烷基,
- [0256] Rf^p 为取代有1~5个氟、优选取代有5个氟的苯基。]
- [0257] n1为4~20的整数,优选为4~6的整数,更优选为5或6。
- [0258] 在特别优选的方式中,
- [0259] R^{1a} 和 R^{3a} 为 $-O-R^{11a}-(O-R^{11a})_{r1}-Rf^a$, R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子,或者
- [0260] R^{2a} 和 R^{4a} 为 $-O-R^{11a}-(O-R^{11a})_{r1}-Rf^a$, R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子,
- [0261] R^{11a} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基、优选为 C_{1-6} 亚烷基,
- [0262] Rf^a 为 C_{1-10} 全氟烷基、优选为 C_{1-6} 全氟烷基,
- [0263] r1为0或1、
- [0264] n1为4~6的整数、优选为5或6。
- [0265] 在另外的特别优选的方式中,
- [0266] R^{1a} 和 R^{3a} 为 $-O-R^{11p}-Rf^p$, R^{2a} 和 R^{4a} 为氢原子,或者
- [0267] R^{2a} 和 R^{4a} 为 $-O-R^{11p}-Rf^p$, R^{1a} 和 R^{3a} 为氢原子,
- [0268] R^{11p} 分别独立地为 C_{1-6} 亚烷基、优选为 C_{1-3} 亚烷基,
- [0269] Rf^p 为取代有1~5个氟、优选取代有5个氟的苯基,
- [0270] n1为4~6的整数、优选为5或6。
- [0271] 上述式(1A)所示的化合物的分子量可以优选为500~10,000、更优选为1,000~5,000。
- [0272] 将上述式(1A)所示的化合物成膜时,所得到的膜对水的静态接触角为 80° 以上,优选为 90° 以上。
- [0273] 上述式(1A)所示的化合物能够通过将柱[n]芳烃的取代基变换为具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团来得到。典型而言,上述式(1A)所示的化合物能够通过将柱[n]芳烃的规定的位点导入羟基并使该羟基与具有氟代烷基的碳原子数2以上的有机基团的甲苯磺酰化物、卤化物等反应来得到。
- [0274] 在第二方式中,本发明提供下述式(1B)所示的化合物:



[0276] [式中：

[0277] R^{1b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

[0278] R^{2b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

[0279] R^{3b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

[0280] R^{4b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

[0281] 其中， R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 中的至少1个为具有氟原子的有机基团，该具有氟原子的有机基团的SP值为8.0以下，

[0282] n_2 为4~20的整数。]

[0283] 在本说明书中，SP值是溶解度参数 (Solubility Parameter)，成为溶解性的尺度。SP值是物质所固有的值，数值越大表示极性越高，数值越小表示极性越低。SP值是使用Fedors方法 (R.F.Fedors.Polyme.Eng.Sic.,14,147(1974)) 求出蒸发能 (Δe_i) 和摩尔体积 (Δv_i)，从下述式算出的值 δ (cal/cm³)^{1/2}。

[0284]
$$\delta = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

[0285] 上述式(1B)中， R^{1b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团， R^{2b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团， R^{3b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团， R^{4b} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团， R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 中的至少1个为具有氟原子的有机基团，该具有氟原子的有机基团的SP值为8.0以下。

[0286] 通过使式(1B)所示的化合物包含SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团，可以具有高的相容性、耐热性和拨水拨油性。

[0287] 上述有机基团与上述的式(1A)中的有机基团意义相同。

[0288] 在一个方式中， R^{1b} 和 R^{3b} 分别独立地为有机基团，且 R^{1b} 和 R^{3b} 中的至少1个是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团，或者， R^{2b} 和 R^{4b} 分别独立地为有机基团，且 R^{2b} 和 R^{4b} 中的至少1个是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团。

[0289] 在一个方式中， R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 的至少2个是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团。

[0290] 在一个方式中， R^{1b} 、 R^{2b} 、 R^{3b} 和 R^{4b} 之中的2个是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团。

[0291] R^{1b} 和 R^{3b} 分别独立地是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团，或者， R^{2b} 和 R^{4b} 分别独立地是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团。

[0292] 在一个方式中， R^{2b} 和 R^{4b} 为氢原子，或者， R^{1b} 和 R^{3b} 为氢原子。

[0293] 在优选的方式中， R^{1b} 和 R^{3b} 分别独立地是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团， R^{2b} 和 R^{4b} 为氢原子，或者， R^{2b} 和 R^{4b} 分别独立地是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团， R^{1b} 和 R^{3b} 为氢原子。

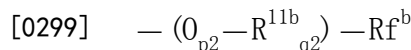
[0294] 在更优选的方式中, R^{1b} 和 R^{3b} 是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团, R^{2b} 和 R^{4b} 为氢原子, 或者, R^{2b} 和 R^{4b} 是SP值为8.0以下的具有氟原子的有机基团, R^{1b} 和 R^{3b} 为氢原子。

[0295] 上述具有氟原子的有机基团的SP值优选为4.0~7.5、更优选为6.0~7.5。

[0296] 在优选的方式中, 上述具有氟原子的有机基团具有 C_{1-10} 氟代烷基。这样的氟代烷基优选为 C_{1-6} 氟代烷基。这样的氟代烷基可以为直链状的, 也可以为支链状的, 优选为直链状。这样的氟代烷基优选为全氟烷基。

[0297] 在另外的优选的方式中, 上述具有氟原子的有机基团具有氟代苯基。这样的氟代苯基为取代有1~5个氟的苯基, 优选为取代有5个氟的苯基。

[0298] 在一个方式中, 上述具有氟原子的有机基团为下述式所示的基团:



[0300] [式中:

[0301] R^{11b} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基,

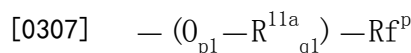
[0302] Rf^b 为 C_{1-10} 氟代烷基,

[0303] $p2$ 为0~2的整数,

[0304] $q2$ 为0~3的整数,

[0305] ($O_{p2} - R^{11b}_{q2}$)中, 0和 R^{11b} 的存在顺序不受限定。]

[0306] 在一个方式中, 上述具有氟代苯基的碳原子数2以上的有机基团为下述式所示的基团:



[0308] [式中:

[0309] R^{11a} 在每次出现时分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基,

[0310] Rf^p 为取代有1~5个氟、优选取代有5个氟的苯基,

[0311] $p1$ 为0~2的整数,

[0312] $q1$ 为0~3的整数,

[0313] ($O_{p1} - R^{11a}_{q1}$)中, 0和 R^{11a} 的存在顺序不受限定。]

[0314] R^{11b} 中的 C_{1-10} 亚烷基优选为 C_{1-6} 亚烷基、更优选为 C_{2-6} 亚烷基。这样的亚烷基可以为直链状的, 也可以为支链状的, 优选为直链状。

[0315] Rf^b 中的 C_{1-10} 氟代烷基优选为 C_{1-6} 氟代烷基。这样的氟代烷基可以为直链状的, 也可以为支链状的, 优选为直链状。这样的氟代烷基优选为全氟烷基。

[0316] $p2$ 为0~2的整数、优选为1或2。在一个方式中, $p2$ 为1。在另外的方式中, $p2$ 为2。

[0317] $q2$ 为0~3的整数、优选为1~3的整数、更优选为1或2。在一个方式中, $q2$ 为1。在另外的方式中, $q2$ 为2。

[0318] 在优选的方式中, 上述具有氟原子的有机基团为 $-O - R^{11b} - (O - R^{11b})_{r2} - Rf^b$ 所示的基团:

[0319] [式中:

[0320] R^{11b} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基,

[0321] Rf^b 为 C_{1-10} 氟代烷基,

[0322] $r2$ 为0或1。]

[0323] 在更优选的方式中, 上述具有氟原子的有机基团为 $-O - R^{11b} - (O - R^{11b})_{r2} - Rf^b$ 所

示的基团

[0324] [式中:

[0325] R^{1b} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基,

[0326] Rf^b 为 C_{1-10} 全氟烷基,

[0327] r_2 为0或1.]。

[0328] n_2 为4~20的整数、优选为4~6的整数、更优选为5或6。

[0329] 在特别优选的方式中,

[0330] R^{1b} 和 R^{3b} 为 $-O-R^{11b}-(O-R^{11b})_{r_2}-Rf^b$, R^{2b} 和 R^{4b} 为氢原子,或者

[0331] R^{2b} 和 R^{4b} 为 $-O-R^{11b}-(O-R^{11b})_{r_2}-Rf^b$, R^{1b} 和 R^{3b} 为氢原子,

[0332] R^{1b} 分别独立地为 C_{1-10} 亚烷基、优选为 C_{1-6} 亚烷基,

[0333] Rf^b 为 C_{1-10} 全氟烷基、优选为 C_{1-6} 全氟烷基,

[0334] r_2 为0或1,

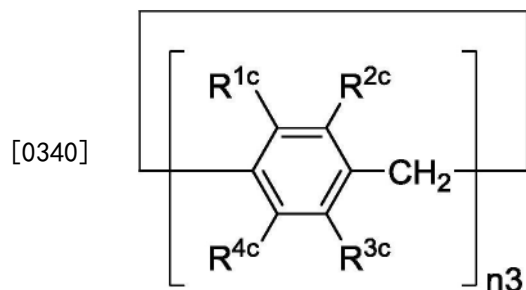
[0335] n_2 为4~6的整数、优选为5或6。

[0336] 上述式(1B)所示的化合物的分子量可以优选为500~10,000、更优选为1,000~5,000。

[0337] 将上述式(1B)所示的化合物成膜时,所得到的膜对水的静态接触角为 80° 以上、优选为 90° 以上。

[0338] 上述式(1B)所示的化合物能够通过上述式(1A)所示的化合物同样的方法来制造。例如,上述式(1B)所示的化合物能够通过柱[n]芳烃的规定位置导入羟基并使该羟基与具有氟原子的有机基团的甲苯磺酰化物、卤化物等反应来得到。

[0339] 在第三方式中,本发明提供下述式(1C)所示的化合物:



[0341] [式中:

[0342] R^{1c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0343] R^{2c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0344] R^{3c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

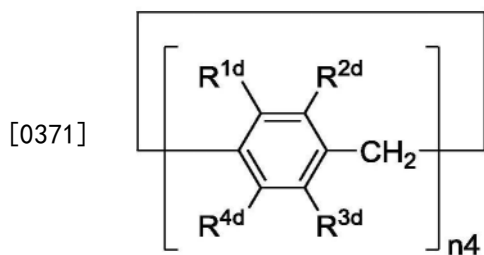
[0345] R^{4c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团,

[0346] 其中, R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 和 R^{4c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团,

[0347] n_3 为4~20的整数.]。

[0348] 上述式(1C)中, R^{1c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^{2c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^{3c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^{4c} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 和 R^{4c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团。

- [0349] 通过使式(1C)所示的化合物包含具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团,可以具有高的相容性、耐热性和拨水性。
- [0350] 上述有机基团与上述的式(1A)中的有机基团意义相同。
- [0351] 上述长链烷基的碳原子数优选为17~30、更优选为18~30、进一步优选为26~30。
- [0352] 具有上述长链烷基的有机基团优选为 $-O-R^{12c}$ (式中, R^{12c} 为碳原子数为17以上的长链烷基、优选为 C_{17-30} 烷基、优选为 C_{18-30} 烷基、 C_{26-30} 烷基)所示的基团。
- [0353] 上述长链烷基可以为直链状的,也可以为支链状的,优选为直链状。
- [0354] 在一个方式中, R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为有机基团,且 R^{1c} 和 R^{3c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团,或者, R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为有机基团,且 R^{2c} 和 R^{4c} 中的至少1个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团。
- [0355] 在一个方式中, R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 和 R^{4c} 的至少2个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团。
- [0356] 在一个方式中, R^{1c} 、 R^{2c} 、 R^{3c} 和 R^{4c} 之中的2个为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团。
- [0357] 在一个方式中, R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团、优选为 $-O-R^{12c}$,或者, R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团、优选为 $-O-R^{12c}$ 。
- [0358] 在一个方式中, R^{2c} 和 R^{4c} 为氢原子,或者, R^{1c} 和 R^{3c} 为氢原子。
- [0359] 在优选的方式中, R^{1c} 和 R^{3c} 分别独立地为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团, R^{2c} 和 R^{4c} 为氢原子,或者, R^{2c} 和 R^{4c} 分别独立地为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团, R^{1c} 和 R^{3c} 为氢原子。
- [0360] 在更优选的方式中, R^{1c} 和 R^{3c} 为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团, R^{2c} 和 R^{4c} 为氢原子,或者, R^{2c} 和 R^{4c} 为具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团, R^{1c} 和 R^{3c} 为氢原子。
- [0361] n_3 为4~20的整数、优选为4~6的整数、更优选为5或6。
- [0362] 在特别优选的方式中,
- [0363] R^{1c} 和 R^{3c} 为 $-O-R^{12c}$, R^{2c} 和 R^{4c} 为氢原子,或者,
- [0364] R^{2c} 和 R^{4c} 为 $-O-R^{12c}$, R^{1c} 和 R^{3c} 为氢原子,
- [0365] R^{12c} 为 C_{17-30} 烷基、优选为 C_{18-30} 烷基、 C_{26-30} 烷基,
- [0366] n_3 为4~6的整数、优选为5或6。
- [0367] 上述式(1C)所示的化合物的分子量可以优选为500~10,000、更优选为1,000~5,000。
- [0368] 将上述式(1C)所示的化合物成膜时,所得到的膜对水的静态接触角为 80° 以上、优选为 90° 以上。
- [0369] 上述式(1C)所示的化合物能够通过上述式(1A)所示的化合物同样的方法来制造。例如,上述式(1C)所示的化合物能够通过向柱[n]芳烃的规定位置导入羟基并使该羟基与具有碳原子数为17以上的长链烷基的有机基团的甲苯磺酰化物、卤化物等反应来得到。
- [0370] 在第四方式中,本发明提供下述式(1D)所示的化合物:



[0372] [式中：

[0373] R^{1d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

[0374] R^{2d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

[0375] R^{3d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

[0376] R^{4d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团，

[0377] 其中， R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 和 R^{4d} 中的至少1个为具有烷基的有机基团，该烷基的SP值为8.2以上，

[0378] n_4 为4~20的整数。]

[0379] 上述式(1D)中， R^{1d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团， R^{2d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团， R^{3d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团， R^{4d} 在每次出现时分别独立地为氢原子或有机基团， R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 和 R^{4d} 中的至少1个为具有烷基的有机基团，该烷基的SP值为8.2以上。

[0380] 通过使式(1D)所示的化合物包含具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团，可以具有高的相容性、耐热性和拨水性。

[0381] 上述有机基团与上述的式(1A)中的有机基团意义相同。

[0382] 在一个方式中， R^{1d} 和 R^{3d} 分别独立地为有机基团，且 R^{1d} 和 R^{3d} 中的至少1个是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团，或者， R^{2d} 和 R^{4d} 分别独立地为有机基团， R^{2d} 和 R^{4d} 中的至少1个是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团。

[0383] 在一个方式中， R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 和 R^{4d} 的至少2个是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团。

[0384] 在一个方式中， R^{1d} 、 R^{2d} 、 R^{3d} 和 R^{4d} 之中的2个是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团。

[0385] 在一个方式中， R^{1d} 和 R^{3d} 分别独立地是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团，或者， R^{2d} 和 R^{4d} 分别独立地是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团。

[0386] 在一个方式中， R^{2d} 和 R^{4d} 为氢原子，或者， R^{1d} 和 R^{3d} 为氢原子。

[0387] 在优选的方式中， R^{1d} 和 R^{3d} 分别独立地是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团， R^{2d} 和 R^{4d} 为氢原子，或者， R^{2d} 和 R^{4d} 分别独立地为具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团， R^{1d} 和 R^{3d} 为氢原子。

[0388] 在更优选的方式中， R^{1d} 和 R^{3d} 是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团， R^{2d} 和 R^{4d} 为氢原子，或者， R^{2d} 和 R^{4d} 是具有SP值为8.2以上的烷基的有机基团， R^{1d} 和 R^{3d} 为氢原子。

[0389] 上述烷基的SP值优选为8.2~8.4。

[0390] 在优选的方式中，具有烷基的有机基团优选为 $-O-R^{12d}$ (式中， R^{12d} 为碳原子数为17以上的长链烷基、优选为 C_{17-30} 烷基、优选为 C_{18-30} 烷基、 C_{26-30} 烷基)所示的基团。

- [0391] 上述长链烷基可以为直链状的,也可以为支链状的,优选为直链状。
- [0392] n_4 为4~20的整数、优选为4~6的整数、更优选为5或6。
- [0393] 在特别优选的方式中,为项30~35中任一项所述的化合物,其中, R^{1d} 和 R^{3d} 为 $-O-R^{12d}$, R^{2d} 和 R^{4d} 为氢原子,或者
- [0394] R^{2d} 和 R^{4d} 为 $-O-R^{12d}$, R^{1d} 和 R^{3d} 为氢原子,
- [0395] R^{12d} 为 C_{17-30} 烷基、优选为 C_{18-30} 烷基、 C_{26-30} 烷基,
- [0396] n_4 为4~6的整数、优选为5或6。
- [0397] 上述式(1D)所示的化合物的分子量可以优选为500~10,000、更优选为1,000~5,000。
- [0398] 将上述式(1D)所示的化合物成膜时,所得到的膜对水的静态接触角为 80° 以上、优选为 90° 以上。
- [0399] 上述式(1D)所示的化合物能够通过上述式(1A)所示的化合物同样的方法来制造。例如,上述式(1D)所示的化合物通过在柱[n]芳烃的规定位置导入羟基并使该羟基与具有烷基的有机基团的甲苯磺酰化物、卤化物等反应来得到。
- [0400] 本发明提供包含上述式(1A)、(1B)、(1C)、或(1D)所示的化合物的组合物。
- [0401] 本发明的组合物可以单独包含本发明的化合物,也可以组合包含2种以上本发明的化合物。
- [0402] 本发明的组合物可以为液体,也可以为固体。
- [0403] 在本发明的组合物中,各成分可以作为在本发明的柱芳烃内含有其它成分的、所谓内含物包含,或者也可以是在本发明的柱芳烃上附着有其它成分的、所谓表面附着物。
- [0404] 本发明的组合物中,除了本发明的化合物以外还可以包含溶剂。
- [0405] 作为上述溶剂,例如,可以列举:水;己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿油精等的脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、萘、溶剂石油脑等的芳香族烃类;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇甲醚乙酸酯、乙酸卡必醇、草酸二乙酯、丙酮酸乙酯、乙基-2-羟基丁酸酯、乙酰乙酸乙酯、乙酸戊酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯等的酯类;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、2-己酮、环己酮、甲基氨基酮、2-庚酮等的酮类;乙基溶纤剂、甲基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯、二丙二醇二甲醚、乙二醇单烷基醚等的二醇醚类;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、3-戊醇、辛醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、叔戊醇等的醇类;乙二醇、丙二醇等的二醇类;四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷等的环状醚类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等的酰胺类;甲基溶纤剂、溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二乙二醇单甲醚等的醚醇类;二乙二醇单乙醚乙酸酯;1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷、二甲亚砜、1,1-二氯-1,2,2,3,3-五氟丙烷(HCFC225)、ZEORORA H、HFE7100、HFE7200、HFE7300、 CF_3CH_2OH 、 $CF_3CF_2CH_2OH$ 、 $(CF_3)_2CHOH$ 等的含氟溶剂等。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。
- [0406] 上述组合物中包含溶剂时,上述式(1A)、(1B)、(1C)或(1D)所示的化合物可以是利用溶剂得到的膨润物。

[0407] 上述溶剂可以为气体。即,本发明的组合物可以包含上述式(1A)、(1B)、(1C)或(1D)所示的化合物与上述溶剂的气体的混合物。

[0408] 作为上述气体的溶剂优选为烃、更优选为 C_{4-10} 烃、例如可以为丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、或癸烷,进一步优选为戊烷或己烷。通过包含这样的溶剂的气体,能够提高使用本发明的组合物得到的膜的接触角。

[0409] 本发明的组合物可以包含非氟树脂、氟树脂等的热塑性树脂。

[0410] 作为上述非氟树脂,例如,可以列举聚乙烯(例如,直链型低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯等)、包括各种结构异构体(间同立构、全同立构、无规立构结构)的聚丙烯、聚-(4-甲基戊烯-1)、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、氯化聚乙烯系树脂、改性聚烯烃等的聚烯烃系树脂、环烯烃树脂、聚氯乙烯等的聚氯乙烯系树脂、聚偏氯乙烯、包括各种结构异构体的聚苯乙烯或聚苯乙烯衍生物系树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯、离聚物、包括各种结构异构体的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等的丙烯酸系树脂、丙烯酸-苯乙烯共聚物(AS树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、丁二烯-苯乙烯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸环己酯(PCT)等的聚酯、聚苯硫醚(PPS)、聚醚砜、聚醚、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)聚醚酰亚胺、聚缩醛(POM)、聚苯醚、改性聚苯醚、聚芳酯、芳香族聚酯(液晶聚合物)、聚氨酯系树脂、环氧树脂、酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯、有机硅树脂、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨酯、聚乳酸(PLA)、聚己内酯等的生物分解性树脂等、或者包括它们的共聚物、混合物、聚合物合金等。

[0411] 作为上述氟树脂,例如,可以列举聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯(TFE)/全氟烷基乙烯基醚(PAVE)共聚物[PFA]、TFE/六氟丙烯(HFP)共聚物[FEP]、乙烯[Et]/TFE共聚物[ETFE]、Et/TFE/HFP共聚物、聚氯三氟乙烯[PCTFE]、氯三氟乙烯(CTFE)/TFE共聚物、Et/CTFE共聚物、聚偏氟乙烯[PVDF]、偏氟乙烯(VDF)/TFE共聚物、聚氟乙烯[PVF]等。

[0412] 本发明的组合物可以包含填料。

[0413] 作为上述填料,例如,作为填料,除了氧化硅和炭黑以外,还可以列举:氧化钙、氧化钛、氧化铝、氧化镁等的金属氧化物;氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钙等的金属氢氧化物;碳酸镁、碳酸铝、碳酸钙、碳酸钡等的碳酸盐;硅酸镁、硅酸钙、硅酸钠、硅酸铝等的硅酸盐;硫酸铝、硫酸钙、硫酸钡等的硫酸盐;合成水滑石;二硫化钼、硫化铁、硫化铜等的金属硫化物;硅藻土、石棉、锌钡白(硫化锌/硫化钡)、石墨、氟化碳、氟化钙、焦炭、石英微粉末、滑石、云母粉末、硅灰石、碳纤维、芳纶纤维、各种金属须、玻璃纤维、有机强化剂、有机填充材料、聚四氟乙烯、云母、才利特(Celite)、粘土等。这些可以单独或混合2种以上使用。

[0414] 本发明的化合物和组合物能够用于增容剂、粘接剂、表面处理剂(例如,拨水剂)、高耐热性材料、吸附分离材料、成型体的材料等广泛的用途。

[0415] 本发明的化合物和组合物能够成型为成型体。因此,本发明也提供由本发明的化合物和组合物形成的成型体。

[0416] 本发明的化合物和组合物的成型方法没有特别限定,能够使用通常的成型方法、例如挤出成型、注射成型、压制成型、真空成型、转印成型、流铸成型等。

[0417] 所得到的成型体的形状没有特别限定,可以是期望的任意形状、例如块状、片状、

膜状、棒状、根据其它用途的各种形状。

[0418] 例如,得到膜的情况下,能够通过使本发明的柱芳烃在良溶剂中溶解,在基材上流铸,加热至溶剂的沸点以上使溶剂挥发,由此来进行成膜。

[0419] 本发明的化合物或组合物的成型体的耐热性和拨水性高。

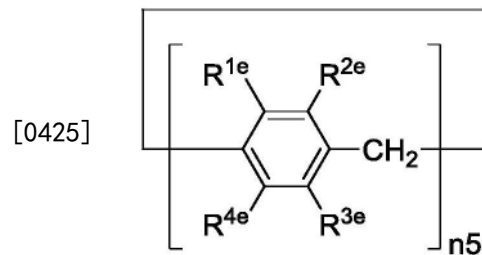
[0420] 将本发明的化合物或组合物进行流铸成型得到的膜能够用烃、优选为 C_{4-10} 烃、例如丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、或癸烷、更优选为戊烷或己烷的气体进行处理,由此提高耐水接触角。

[0421] 将本发明的化合物或组合物用作表面处理剂时,能够对各种基材进行处理。因此,本发明提供包括用本发明的化合物和或组合物进行了处理的基材的材料。

[0422] 能够用本发明的化合物和组合物处理的基材例如可以由玻璃、树脂(天然或合成树脂、例如可以为通常的塑料材料)、金属、陶瓷、半导体(硅、锗等)、纤维(织物、无纺布等)、毛皮、皮革、木材、陶器和瓷器、石材、建筑部件、卫生用品、吸附分离材料、任意适当材料构成。

[0423] 用本发明的化合物或组合物进行了处理基材的耐热性和拨水性高。

[0424] 本发明提供含有下述式(1E)所示的柱芳烃和烃化合物的拨液性组合物:



[0426] [式中:

[0427] R^{1e} 、 R^{2e} 、 R^{3e} 和 R^{4e} 分别独立地为氢原子或有机基团,

[0428] n_5 为5或6。]

[0429] 上述拨液性组合物的成型体的拨水性高。

[0430] 上述有机基团优选为碳原子数1~30、更优选为碳原子数1~20的有机基团。

[0431] 上述拨液性组合物可以还包含溶剂。

[0432] 作为上述溶剂,可以列举与关于包含上述式(1A)、(1B)、(1C)或(1D)所示的化合物的组合物所记载的溶剂同样的溶剂。上述拨液性组合物中所含的溶剂可以为 C_{4-10} 烃,例如为丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、或癸烷,进一步优选为戊烷或己烷。

[0433] 上述拨液性组合物中所含的烃化合物可以优选为 C_{4-10} 烃,例如为丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、或癸烷,进一步优选为戊烷或己烷。

[0434] 上述拨液性组合物中所含的烃化合物可以与上述溶剂相同也可以不同。

[0435] 在上述拨液性组合物中,式(1E)所示的柱芳烃和烃化合物可以作为在式(1E)所示的柱芳烃中内含烃化合物的、所谓内含物包含,或者也可以是在柱芳烃上附着烃化合物的、所谓表面附着物。

[0436] 上述拨液性组合物中包含溶剂时,式(1E)所示的柱芳烃可以是由溶剂得到的膨润物。

[0437] 上述内含物和表面附着物能够通过对式(1E)所示的柱芳烃用烃化合物的气体进

行处理来得到。

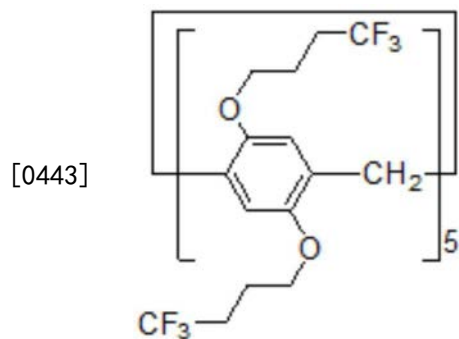
[0438] 以上,对本发明的化合物进行了详述。此外,本发明的化合物的制造方法等不限于上述所例示的方法。

[0439] 实施例

[0440] 对于本发明的化合物,通过以下的实施例进行更具体的说明,但是本发明不限于这些实施例。

[0441] 合成例1

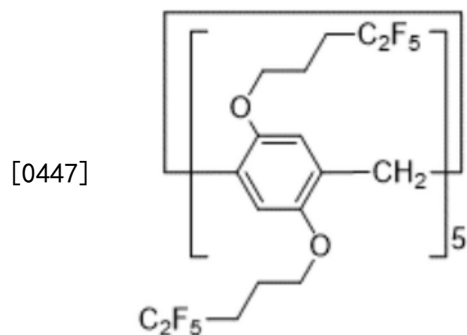
[0442] 在对苯二酚体的柱[5]芳烃(1.30g,2.13mmol)中,添加脱水二甲基甲酰胺(30mL)和脱水四氢呋喃(30mL)后,添加NaH(1.33g,66.7mmol)。在添加1-甲苯磺酰氧基-4,4,4-三氟丁烷(12.1g,42.9mmol)后,在60℃进行72小时反应。恢复到室温之后,添加甲醇,将反应猝灭。浓缩之后,用二氯甲烷和饱和食盐水进行分液,在氯仿层中添加Na₂SO₄进行脱水。通过过滤除去Na₂SO₄,进行浓缩。用硅胶柱色谱法(己烷:二氯甲烷=2:1)进行纯化,得到下述的取代柱[5]芳烃(收率15%)。



[0444] CF₃[5]: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6.75 (s, 10H), 3.89 (t, J=10.8Hz, 20H), 3.74 (s, 10H), 2.29-2.41 (m, 20H), 2.01-2.08 (m, 20H)

[0445] 合成例2

[0446] 代替1-甲苯磺酰氧基-4,4,4-三氟丁烷,使用4,4,5,5,5-五氟戊基-对甲苯磺酸酯(14.3g,42.9mmol),除此以外,与合成例1同样操作,得到下述的取代柱[5]芳烃(收率13%)。

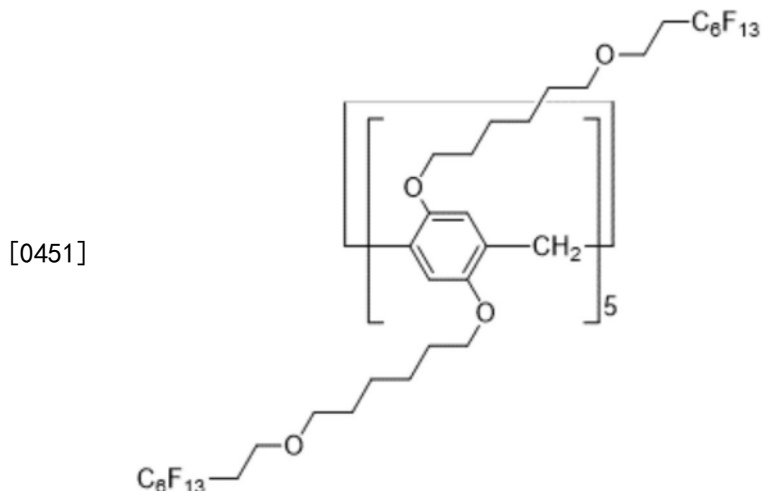


[0448] C₂F₅[5]: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 6.76 (s, 10H), 3.75-4.03 (m, 20H), 3.73 (s, 10H), 2.25-2.34 (m, 20H), 2.08-2.11 (m, 20H)

[0449] 合成例3

[0450] 代替1-甲苯磺酰氧基-4,4,4-三氟丁烷,使用8-[(6-溴己基)氧基]-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟-辛烷(22.6g,42.9mmol),除此以外,与合成例1同样操作,

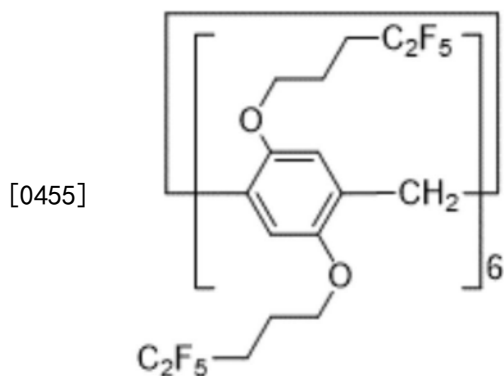
得到下述的取代柱[5]芳烃(收率5.3%)。



[0452] C_6F_{13} [5]: 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 6.86 (bs, 10H), 3.24-4.21 (m, 89H), 2.38 (bs, 22H), 1.51-2.10 (m, 31H), 1.45 (bs, 28H)

[0453] 合成例4

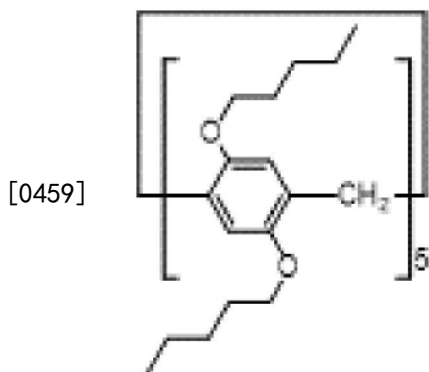
[0454] 代替对苯二酚体的柱[5]芳烃,使用对苯二酚体的柱[6]芳烃(1.30g, 1.77mmol), 代替1-甲苯磺酰氧基-4,4,4-三氟丁烷,使用4,4,5,5,5-五氟戊基-对甲苯磺酸酯(14.3g, 42.9mmol),除此以外,与合成例1同样操作,得到下述的取代柱[6]芳烃(收率24%)。



[0456] C_2F_5 [6]: 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 6.66 (s, 12H), 3.78-3.82 (m, 36H), 2.14-2.27 (m, 24H), 1.93-2.04 (m, 24H)

[0457] 合成例5

[0458] 在氮气气氛下,在1,2-二氯乙烷(20mL)中溶解有1,4-二戊基氧代苯(1.66g, 10mmol)的溶液中添加多聚甲醛(0.31g, 10mmol)。接着,添加三氟化硼二乙醚合物(1.25mL, 10mmol),在30°C的温度搅拌3小时。将溶液注入甲醇,通过过滤收集沉淀物。将沉淀物溶解于三氯甲烷,通过过滤除去不溶部分。在减压下除去三氯甲烷,利用丙酮使目标化合物(0.413g, 收率23.2%)晶析。



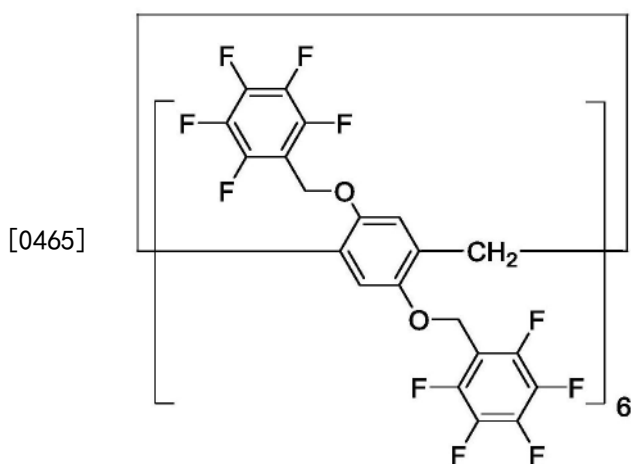
[0460] ^1H NMR (CDCl₃, 400MHz, TMS) δ 6.72 (s, 10H) , 3.82 (q, J=7.1Hz, 20H) , 3.76 (s, 10H) , 1.25 (t, J=7.1Hz, 30H)

[0461] ^{13}C NMR (CDCl₃, 100MHz, TMS) δ 149.8, 128.5, 115.1, 63.8, 29.8, 15.0

[0462] 合成例6

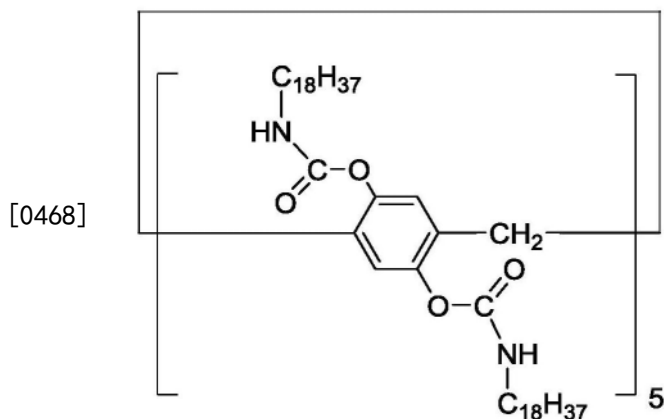
[0463] 使对苯二酚体的柱[6]芳烃 (0.582g, 0.795mmol) 溶解于乙腈 (60mL)。接着, 添加五氟溴化苯 (5.00g, 19.2mmol), 进一步添加K₂CO₃ (1.65g, 11.9mmol)、KI (0.319g, 1.92mmol)。将混合液在60℃加热, 使其反应72小时。通过硅胶柱色谱层析 (二氯甲烷: 己烷=20~25:80~75) 分离目标物。通过 ^1H NMR和HPLC确认得到了目标化合物。

[0464] ^1H NMR (CDCl₃, 400MHz, TMS) δ 6.71 (s, 12H) , 4.80 (s, 24H) , 3.70 (s, 12H)



[0466] 合成例7

[0467] 将对苯二酚体的柱[5]芳烃 (0.305g, 0.5mmol) 溶解于二甲亚砜 (5mL)。此后, 添加异氰酸硬脂酯 (1.478g, 5mmol), 作为催化剂滴加1滴二月桂酸二丁基锡。将混合物在40℃加热, 使其反应6小时。对反应溶液和析出物用己烷、水依次进行清洗, 得到目标化合物。对于所得到的化合物, 通过FT-IR确认了在3000~3500cm⁻¹附近出现宽峰的源自对苯二酚体柱芳烃的峰的消失、2266cm⁻¹的源自异氰酸硬脂酯的C=O的峰的消失、1708cm⁻¹附近的源自氨基甲酸酯键的C=O的峰的生成。



[0469] <SP值、相容性>

[0470] (SP值)

[0471] 通过上述Fedors的方法算出合成例1~4的柱芳烃的侧链的SP值。将结果示于下述表中。

[0472] (相容性)

[0473] 如下表所示,合成例1~4的侧链结构的SP值在6.9~7.4的范围。对此,在选择例如SP值为5.9的氟树脂时,两者的SP值接近,因此,可以认为柱芳烃化合物与氟树脂的相容性良好。

[0474] [表1]

[0475]

	侧链结构	SP值
合成例1	-O-(CH ₂) ₃ -CF ₃	7.0
合成例2	-O-(CH ₂) ₃ -C ₂ F ₅	6.9
合成例3	-O-(CH ₂) ₆ -O-(CH ₂) ₂ -C ₆ F ₁₃	7.4
合成例4	-O-(CH ₂) ₃ -C ₂ F ₅	6.9

[0476] (SP值)

[0477] 通过上述Fedors的方法算出侧链结构为长链烷基氧基: -O-C₁₇H₃₅、-O-C₂₀H₄₁、-O-C₂₆H₅₃、-O-C₃₀H₆₁(全部为直链)时的SP值。将结果示于下述表中。

[0478] (相容性)

[0479] 如下表所示,参考例1~4的侧链结构的SP值为8.4~8.5。对此,在选择例如SP值为8.1的非氟树脂时,两者的SP值接近,因此,可以认为柱芳烃化合物与氟树脂的相容性良好。

[0480] [表2]

[0481]

	侧链结构	SP值
参考例1	-O-C ₁₇ H ₃₅	8.4
参考例2	-O-C ₂₀ H ₄₁	8.4
参考例3	-O-C ₂₆ H ₅₃	8.4
参考例4	-O-C ₃₀ H ₆₁	8.5

[0482] <膜形成>

[0483] (流铸膜的形成)

[0484] 将上述合成例1、2、4和5中所得到的柱芳烃溶解于二氯甲烷。将所得到的溶液在玻

璃基板上流铸,在室温使二氯甲烷挥发之后,加热到160度使其熔融。接着,冷却到室温,得到柱芳烃的流铸膜。

[0485] (后处理)

[0486] 使用加入了溶剂的样品瓶和上述所得到的流铸膜,将流铸膜在溶剂的蒸气中暴露17小时,此后,在通风橱内风干2小时,得到溶剂处理膜。流铸膜和溶剂的组合如下所述。

[0487] 合成例2的流铸膜:戊烷、己烷、庚烷、辛烷

[0488] 合成例4的流铸膜:环己烷

[0489] 合成例5的流铸膜:戊烷、己烷

[0490] 使上述风干后的样品溶解于氘代氯仿,根据柱芳烃和烷基部的¹H NMR的峰的积分值确认溶剂与柱芳烃包合。

[0491] (接触角的测定)

[0492] 在上述暴露前后测定从合成例1、2、4和5的化合物得到的流铸膜、和上述所得到的溶剂处理膜的接触角。通过使用水、利用全自动小型接触角测定计(MEIWAFOSIS、P200A—HSM)测定接触角。将结果示于下述表中。

[0493] [表3]

	初期接触角(°)	溶剂蒸气处理后的接触角(°)				
		戊烷	己烷	环己烷	庚烷	辛烷
[0494] 合成例1	99	—	—	—	—	—
合成例2	101	121	113	—	101	102
合成例4	108	—	—	110	—	—
合成例5	97	102	106	—	—	—

[0495] 根据上述结果确认了合成例1、2、4和5的柱芳烃的膜具有良好的拨水性。特别是确认了在用溶剂的蒸气进行了处理时,具有更良好的拨水性。

[0496] <熔点>

[0497] 通过DSC7020(Hitachi High-Tech Science Co.,Tokyo,Japan)测定由合成例1、2、4和5的化合物得到的流铸膜的熔点。将结果示于下述表中。

[0498] [表4]

	熔点(°C)
[0499] 合成例1	148
合成例2	117
合成例4	87
合成例5	83

[0500] 根据上述结果,确认了合成例1、2和4、特别是合成例1~2的柱芳烃的熔点高、耐热性优异。通过使化合物的熔点高,能够抑制作为树脂中的添加剂使用时的树脂的软化。因此,本发明的柱芳烃能够用于要求耐热性的用途等广泛的用途。

[0501] 工业上的可利用性

[0502] 本发明的化合物能够用于增容剂、粘接剂、表面处理剂、高耐热性材料、吸附分离材料、成型体的材料等广泛的用途。